[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/016 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510106370.4

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100507716C

[22] 申请日 2002.6.28

[21] 申请号 200510106370.4

分案原申请号 02812972.5

[30] 优先权

[32] 2001. 6.28 [33] JP [31] 2001 - 196069

[32] 2001. 8. 7 [33] JP [31] 2001 - 239110

[32] 2001.10.12 [33] JP [31] 2001 - 316025

[32] 2001.11.13 [33] JP [31] 2001 - 347737

[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 新田和行 三村岳由 嶋谷聪
大久保和喜 松海达也

[56] 参考文献

JP9 - 160246A 1997.6.20

EP1024406A1 2000.8.2

CN1159453A 1997.9.17

US6117621A 2000.9.12

CN1159459A 1997.9.17

审查员 樊耀峰

[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 28 页

[54] 发明名称

光刻胶组合物、层压材料、图案形成方法和制造半导体器件的方法

[57] 摘要

本发明提供一种光刻胶组合物，其包括(A)聚羟基苯乙烯，其中至少一部分羟基氢原子被可酸离解的溶解抑制基团取代，并且当可酸离解的溶解抑制基团被酸的作用消除时，聚羟基苯乙烯在碱性溶液中的溶解度增大，和(B)通过使用放射线照射能够产生酸的组分，其中在使用盐酸的离解试验后，组分(A)的可酸离解的溶解抑制基团的保留率为40％或更小，还提供一种含有聚羟基苯乙烯的化学放大型阳性光刻胶组合物，所述代替组分(A)的聚羟基苯乙烯中至少一部分羟基氢原子被含有直链或支链烷氧基的低级烷氧基 - 烷基取代，并且当所述低级烷氧基 - 烷基被酸的作用消除时，聚羟基苯乙烯在碱性溶液中的溶解度增大。

1. 一种化学放大型阳性光刻胶组合物，其包含组分（A）和（B）：

（A）聚羟基苯乙烯，其中 10-60%的羟基氢原子被含有直链或支链烷氧基的低级烷氧基-烷基所取代，且所述低级烷氧基-烷基被酸的作用消除，并且当消除发生时，聚羟基苯乙烯在碱性溶液中的溶解度增大，

其中包括在低级烷氧基烷基中的烷氧基含有 5 个或更少碳原子，同样烷基含有 5 个或更少碳原子，其中所述聚羟基苯乙烯的重均分子量为 3000 至 30000，并且由数均分子量/重均分子量表示的分散度为 1.0 至 6.0，和

（B）能够通过使用放射线照射产生酸的组分，

其中将两种或多种彼此不同的低级烷氧基-烷基用作组分（A）的低级烷氧基-烷基，并且

所述组分（B）包含作为主要组分的二烷基磺酰基重氮甲烷并且包含基于二烷基磺酰基重氮甲烷为 2-5%重量的量的鎓盐。

2. 按照权利要求 1 的化学放大型阳性光刻胶组合物，其中所述低级烷氧基-烷基中的至少一种是含有直链烷氧基的低级烷氧基-烷基，并且其它低级烷氧基-烷基中的至少一种是含有支链烷氧基的低级烷氧基-烷基。

3. 按照权利要求 2 的化学放大型阳性光刻胶组合物，其中所述直链低级烷氧基-烷基是选自 1-乙氧基乙基，1-甲氧基-1-甲基乙基，1-甲氧基丙基和 1-正丁氧基乙基中的一种，两种或多种，并且所述支链低级烷氧基-烷基是选自 1-异丙氧基乙基，1-异丁氧基乙基和 1-仲丁氧基乙基中的一种，两种或多种。

4. 按照权利要求 2 的化学放大型阳性光刻胶组合物，其中所述组分（A）包含：

（A1）聚羟基苯乙烯，其中至少一部分羟基氢原子被 1-直链烷氧基-烷基取代，和

（A2）聚羟基苯乙烯，其中至少一部分羟基氢原子被 1-支链烷氧基烷基取代。

5. 按照权利要求 4 的化学放大型阳性光刻胶组合物，其中所述组分

（A）包含：

（A1'）具有 3000-30000 的重均分子量和 1.0-6.0 的由数均分子量/重均分子量表示的分散度的聚羟基苯乙烯，其中聚羟基苯乙烯的 10-60%的羟基氢原子被 1-直链烷氧基-烷基所取代，和

（A2'）具有 3000-30000 的重均分子量和 1.0-6.0 的由数均分子量/重均分子量表示的分散度的聚羟基苯乙烯，其中聚羟基苯乙烯的 10-60%的羟基氢原子被 1-支链烷氧基-烷基所取代。

6. 按照权利要求 4 的化学放大型阳性光刻胶组合物，其中所述组分（A）是通过将组分（A1）与组分（A2）以 1:9 至 9:1 的重量比混合而获得的混合物。

7. 按照权利要求 1 的化学放大型阳性光刻胶组合物，其中所述二烷基磺酰基重氮甲烷是二（异丙基磺酰基）重氮甲烷，二（叔丁基磺酰基）重氮甲烷或其混合物。

8. 按照权利要求 1 的化学放大型阳性光刻胶组合物，其中将叔脂族胺与所述化学放大型阳性光刻胶组合物混合。

9. 按照权利要求 1 至 8 中任何一项的化学放大型阳性光刻胶组合物用于通过通路优先双重镶嵌方法制造半导体器件的用途。

10. 一种光刻胶层压材料，其包含通过顺序层压第一层间绝缘膜层，蚀刻终止层和第二层间绝缘层而获得的基材，和所述基材上形成的权利要求 1 的化学放大型阳性光刻胶组合物的涂层。

11. 一种光刻胶图案形成方法，其包含将化学放大型阳性光刻胶组合物涂布在基材上，并将涂布的基材顺序进行选择性曝露和显影以形成光刻胶图案，其中所述化学放大型阳性光刻胶组合物是权利要求 1 的化学放大型阳性光刻胶组合物。

12. 按照权利要求 11 的光刻胶图案形成方法，其中所述基材是通过将第一层间绝缘层，蚀刻终止层和第二层间绝缘层顺序层压在基底上获得的。

13. 按照权利要求 12 的光刻胶图案形成方法，其中第一层间绝缘层和第二层间绝缘层中的一种或两种是具有 3.0 或更小介电常数的氧化硅层。

14. 按照权利要求 12 的光刻胶图案形成方法，其中所述蚀刻终止层是

由氮化硅，碳化硅或氮化钽形成。

15. 按照权利要求 11 的光刻胶图案形成方法，其中所述基材是通过将绝缘层和硬质掩蔽层顺序层压在基底上获得的。

16. 按照权利要求 15 的光刻胶图案形成方法，其中所述绝缘层是具有 3.0 或更小介电常数的氧化硅层。

17. 一种使用在基材上形成通路孔和在上部形成线路槽的通路优先双重镶嵌方法制备半导体器件的方法，其包含通过权利要求 11 的光刻胶图案形成方法至少形成线路槽。

18. 按照权利要求 17 制造半导体器件的方法，其中通过权利要求 11 的光刻胶图案形成方法在通路孔的下部形成有机膜，然后形成所述线路槽。

光刻胶组合物、层压材料、图案形成方法和制造半导体器件的方法

本申请是国际申请日为 2002 年 6 月 28 日、发明名称为《光刻胶组合物、层压材料、图案形成方法和制造半导体器件的方法》、国家申请号为 02812972.5 的申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及化学放大型阳性光刻胶组合物，其可以产生能够应付通过通路优先双重镶嵌法（via-first dual damascene method）制造半导体器件所要求的精密图案的高分辨率光刻胶图案。

背景技术

根据半导体器件更高集成的近来发展，以大约 0.20 μm 为设计标准的 LSI 的大批生产已经开始，并且将在不久的将来实现以大约 0.15 μm 为设计标准的 LSI 的大批生产。

另外，化学放大型阳性光刻胶组合物在分辨率和感光度方面优于使用酚醛清漆树脂作为基础树脂（basic resin）和 α-萘醌二叠氮基磺酸酯作为光敏试剂的常规非化学放大型阳性光刻胶组合物。因此，最近已经用化学放大型阳性光刻胶组合物替换常规非化学放大型阳性光刻胶组合物。

目前，普遍使用化学放大型阳性光刻胶组合物，其使用共聚物或混合树脂作为基础树脂，其中可被比较弱的酸离解的缩醛基，和可被弱酸不容易离解但用强酸离解的可酸离解的基团如叔丁氧基羰基，叔丁基或四氢吡喃基共存，并且还使用磺酰基重氮甲烷产酸剂作为产酸剂（日本专利申请，首次公开号 Hei 8-15864，日本专利申请，首次公开号 Hei 8-262721，日本专利申请，首次公开号 Hei 9-160246，日本专利申请，首次公开号 Hei 9-211868，日本专利申请，首次公开号 Hei 9-274320，日本专利申请，首次公开号 Hei 9-311452）。

因为在上述技术之前已知的现有技术被公开显示给公众，例如已经有使用对-(1-乙氧乙氧基)苯乙烯和对-羟基苯乙烯的共聚物作为基础树脂，和磺酰基重氮甲烷产酸剂如二（环己基磺酰基）重氮甲烷作为产酸剂的那些（日本专利申请，首次公开号 Hei 5-249682）。该光刻胶组合物

包含作为离解抑制基团的缩醛基（烷氧基烷基）基团的组合物，其用比较弱的酸离解，并且能够产生弱酸的磺酰基重氮甲烷化合物形成具有高分辨率的光刻胶图案。然而，由光刻胶组合物形成的该光刻胶图案随时间的过去倾向于变窄，并且不是令人满意的因为不充分的耐热性和依赖于基底。因此，如上所述，提出一种技术，通过其中可被比较弱的酸离解的缩醛基和可被强酸离解的可酸离解的基团共存的基础树脂解决其缺点。

随着半导体器件的改进，在半导体器件制造过程中使用镶嵌技术形成 Al·Cu 线路或 Cu 线路的方法已经在替代使用活性离子蚀刻 （reactive ion etching） (RIE)技术形成 Al 线路的常规方法。

据预计镶嵌方法将在下一代或随后一代的半导体制造过程中变得普遍。

在镶嵌技术中，形成两种类型的待蚀刻部分如通路孔和线路槽的方法被称作双重镶嵌方法。

在双镶嵌方法中，存在先形成线路槽的槽优先（trench-first）技术和先形成通路孔的通路优先（via-first）技术两种类型。（“Cu 线路技术的最新发展”，202-205 页，5 月 30 号，1998，Realize Co., Ltd.出版，Katsuro FUKAMI 编辑）。

在制造半导体器件的通路优先方法中，制备例如一种基材，其是通过将第一层间绝缘层，蚀刻终止(stopper)层和第二层间绝缘层顺序层压在基底上获得的。然后，将化学放大型阳性光刻胶组合物涂布在基材上并将涂布基材依照预定的图案进行曝露，由此使曝露的部分成为碱溶性的。使用碱性显影液（developing solution）去除曝露部分，蚀刻没有光刻胶图案的下层以形成通路孔，其穿透第一层间绝缘层，蚀刻终止层和第二层间绝缘层。然后，进一步涂布化学放大型阳性光刻胶组合物，将涂布的基材进行曝露，由此使曝露的部分成为碱溶性的。使用碱性显影液去除曝露部分，蚀刻没有光刻胶图案的下层以扩展在第二层绝缘层上形成的通路孔的槽宽度，由此形成线路槽。最后，将铜，或铜和铝包埋在第一层间绝缘层，蚀刻终止层上形成的通路孔以及其上第二层间绝缘层中形成的线路槽中，由此完成通常具有 T-形横截面外形（profile）的线路。

然而，在形成通路孔后形成线路槽的通路优先双重镶嵌方法具有可能在通路孔的上部（第二层间绝缘层线路槽的底部）邻近产生光刻胶残渣的缺点，因此当使用上述化学放大型阳性光刻胶组合物形成光刻胶图案时显影不好，所述化学放大型阳性光刻胶组合物使用一种基础树脂，其中可被比较弱的酸容易离解的可酸离解的溶解抑制基团和不容易被弱酸离解而可被强酸离解的可酸离解的溶解抑制基团共存。结果，产生不能形成预期精密图案的问题。

发明内容

在这些情况下，已经完成本发明，其一个目的是提供一种化学放大型阳性光刻胶组合物，其可以产生能够应付通过通路优先双重镶嵌方法制造半导体器件所要求的精密图案的高分辨率光刻胶图案，而不产生光刻胶残渣，光刻胶图案的形成方法和用它制造半导体器件的方法。

本发明人已经充分研究来实现上述目的，并且发现通过使用一种化学放大型阳性光刻胶组合物可以获得具有高分辨率，高感光度和更少光刻胶残渣的光刻胶图案，所述化学放大型阳性光刻胶组合物包含聚羟基苯乙烯，其中至少一部分羟基氢原子被可酸离解的溶解抑制基团所取代，并且在使用盐酸的离解试验后可酸离解的溶解抑制基团的保留率为 40%或更小，和通过使用放射线照射能够产生酸的组分。因此，已经完成本发明的第一种化学放大型阳性光刻胶组合物。

即，本发明的第一种化学放大型阳性光刻胶组合物包含下列组分（A）和（B）：

（A）聚羟基苯乙烯，其中至少一部分羟基的氢原子被可酸离解的溶解抑制基团所取代，并且当可酸离解的溶解抑制基团被酸的作用消除时聚羟基苯乙烯在碱性溶液中的溶解度增大，和

（B）通过使用放射线照射能够产生酸的组分，其中在使用盐酸的离解试验后，组分（A）的可酸离解的溶解抑制基团的保留率为 40%或更小。

此外本发明人已经发现通过使用化学放大型阳性光刻胶组合物可以获得具有极好截面外形的光刻胶图案而不产生光刻胶残渣，所述化学放大型阳性光刻胶组合物包含聚羟基苯乙烯，其中至少一部分羟基氢原子被含

有直链或支链烷氧基的低级烷氧基-烷基所取代，且所述低级烷氧基烷基被酸的作用消除，并且当消除发生时，聚羟基苯乙烯在碱性溶液中的溶解度增大，和能够通过使用放射线照射产生酸的组分，其中将两种或多种彼此不同的低级烷氧基烷基用作所述组分的低级烷氧基烷基。因此，基于此发现已经完成本发明的第二种化学放大型阳性光刻胶组合物。

本发明的第二种化学放大型阳性光刻胶组合物包含下列组分（A）和（B）：

（A）聚羟基苯乙烯，其中至少一部分羟基的氢原子被含有直链或支链烷氧基的低级烷氧基-烷基所取代，且所述低级烷氧基烷基被酸的作用消除，并且当消除发生时，聚羟基苯乙烯在碱性溶液中的溶解度增大，和

（B）通过使用放射线照射能够产生酸的组分，其中将两种或多种彼此不同的低级烷氧基烷基用作组分（A）的低级烷氧基烷基。

本发明提供光刻胶层压材料，其包含通过将第一层间绝缘层，蚀刻终止层和第二层间绝缘层顺序层压而获得的基材，和在基材上的所提供第一种或第二种化学放大型阳性光刻胶组合物涂层。

此外本发明提供一种光刻胶图案的形成方法，其包含顺序将化学放大型阳性光刻胶组合物涂布在基材上，将涂布基材进行选择性的曝露和显影来形成光刻胶图案，其中所述化学放大型阳性光刻胶组合物是第一种或第二种化学放大型阳性光刻胶组合物。

此外本发明提供一种制备半导体器件的方法，其使用在基材上形成通路孔和在上部形成线路槽的通路优先双重镶嵌方法，其包含通过光刻胶图案形成方法形成至少所述线路槽。

实施本发明的最好模式

现在将通过实施例详细描述本发明的化学放大型阳性光刻胶组合物。

（1）第一种化学放大型阳性光刻胶组合物

在本发明中，使用作为化学放大型阳性光刻胶组合物的一种化学放大型阳性光刻胶组合物，其包含：

（A）聚羟基苯乙烯（基础树脂），其中至少一部分羟基的氢原子被可酸离解的溶解抑制基团所取代，并且当可酸离解的溶解抑制基团被酸的作

用消除时，聚羟基苯乙烯在碱性溶液中的溶解度增大，和

（B）能够通过使用放射线照射产生酸的组分（产酸剂）

（i）关于组分（A）

组分（A）其特征在于在使用盐酸的离解试验后可酸离解的溶解抑制基团的保留率为40%或更小，优选30%或更小。

以下列方法进行使用盐酸的离解试验。即将10重量份具有10 %(重量)浓度的盐酸加至液体温度保持在10-30℃的100重量份的10重量%的组分（A）丙二醇单甲醚乙酸酯溶液中，搅拌10分钟后，可酸离解的溶解抑制基团被离解。然后，通过 ^{13}C-NMR 方法测量酸处理之后和之前可酸离解的溶解抑制基团的取代率（substitution rate），通过下列等式由测量值确定保留率。

$$\text{保留率}=\frac{\text{酸处理后的取代率}}{\text{酸处理前的取代率}}\times 100$$

确定在其中可酸离解的溶解抑制基团的保留率是 40%或更小的组分和其中可酸离解的溶解抑制基团的保留率超过 40%的组分的混合物中保留率超过40%。可以将每个具有不同保留率的一种，两种或多种结合用作组分（A）。然而，当大量含有保留率超过40%的组分时，不能防止光刻胶残渣，因此它是不利的。

因此，只要本发明的操作和效果不受不利影响可以极其少量地包含保留率超过40%的组分。优选组分（A）基本上只包括具有40%或更小保留率的组分或多种组分。

如上所述，为了防止光刻胶残渣必须使用具有小的保留率的组分（A）。因此，必须使用基本上不含只能被强酸离解的可酸离解的溶解抑制基团的组分（A）（例如与低级烷氧基-烷基相比不容易离解的可酸离解的溶解抑制基团）。

如在背景技术中所述，在常规应用的化学放大型阳性光刻胶组合物中，将同时含有即使用比较弱的酸也可被离解的可酸离解的溶解抑制基团和只能用强酸离解的可酸离解的溶解抑制基团的聚羟基苯乙烯用作基础

树脂。

相反，在本发明中，基本上不包括只能被强酸离解的可酸离解的溶解抑制基团。具有只能被强酸离解的可酸离解的溶解抑制基团的组分不满足本发明这样的基本条件，以使在使用盐酸的离解试验后可酸离解的溶解抑制基团的保留率为40%或更小，因此可能产生光刻胶残渣。

只能被强酸离解的可酸离解的溶解抑制基团是例如与低级烷氧基烷基相比不容易被离解的可酸离解的溶解抑制基团。其具体实例包括叔烷氧基羰基，叔烷基和环醚基团。更具体地，列出叔丁氧基羰基，叔丁基和四氢吡喃基。

组分（A）包括例如聚羟基苯乙烯，其包含：

（a_1）羟基苯乙烯单元，和

（a_2）这样的单元，其中至少一部分羟基苯乙烯的羟基氢原子被可酸离解的溶解抑制基团所取代，并且可酸离解的溶解抑制基团只是低级烷氧基-烷基，或者低级烷氧基-烷基和与低级烷氧基-烷基相比容易离解的基团的组合。

单元（a_1）是给予碱性溶解度和与基底粘合的单元，并且是通过裂解羟基苯乙烯或羟基α-甲基苯乙烯的烯属双键衍生得到的。羟基的位置可以是邻位，间位或对位，考虑到可用性和低成本最优选对位。

单元（a_2）是通过曝露使组分（A）从碱不溶性成为碱溶性的部分。

当用预定的放射线照射涂布在基材上的化学放大型阳性光刻胶组合物时，由作为组分（B）的产酸剂产生酸，并且通过酸的作用消除单元（a_2）的可酸离解的溶解抑制基团，因此将消除部分转变为酚式羟基。结果，使在曝露前是碱不溶性的组分（A）在曝露后成为碱溶性的。

如上所述，低级烷氧基烷基优选是满足在组分（A）中40%或更小保留率的条件的可酸离解的溶解抑制基团。其具体的实例包括1-乙氧基乙基，1-甲氧基-1-甲基乙基，1-异丙氧基乙基，1-甲氧基丙基和1-正丁氧基乙基。

组分（A）可包含除了单元（a_1）和（a_2）之外的可共聚单元，考虑到抑制光刻胶残渣优选包括单元（a_1）和（a_2）

组分（A）可以是例如只含有低级烷氧基-烷基作为可酸离解的溶解抑

制基团的树脂，即其中聚羟基苯乙烯的一部分羟基氢原子只被低级烷氧基-烷基所取代的聚合物。

此外它可以是两种或多种类型的聚羟基苯乙烯的混合物，其中聚羟基苯乙烯的一部分羟基氢原子被不同低级烷氧基-烷基所取代。

组分（A）的重均分子量优选是3000-30000，更优选5000-15000。当重均分子量小于3000，产生的组合物成膜特性差。在另一方面，当它超过30000时，在碱性溶液，特别是碱性水溶液中它变得难以溶解。

此外，聚羟基苯乙烯10-60%，优选15-50%的羟基氢原子优选被可酸离解的溶解抑制基团所取代。当该比例小于10%时，在碱性溶液中，特别是碱性水溶液中的溶解没有被充分抑制。在另一方面，当它超过60%时，在碱性溶液，特别是碱性水溶液中它变得难以溶解。

具体地，组分（A）优选是具有3000-30000的重均分子量和1.0-6.0的分散度（数均分子量/重均分子量）的聚羟基苯乙烯，其中因为极好的分辨率和极好的光刻胶图案外形，聚羟基苯乙烯10-60%的羟基氢原子被1-乙氧基乙基或1-异丙氧基乙基所取代。

特别是，为了防止光刻胶图案的拖尾和取得高分辨率，优选使用通过将其中被1-乙氧基乙基取代氢原子的聚羟基苯乙烯和其中被1-异丙氧基乙基取代氢原子的聚羟基苯乙烯以1:9至9:1，优选5:5至1:9的重量比混合而获得的混合物。当使用含有该组合物的组分（A）时，通过使用放射线的照射容易提高碱性溶解度并可以精确地解决诸如光刻胶残渣问题。

（ii）关于组分（B）

不具体地限制组分（B），只要通过曝露它能够产生酸。可以使用例如磺酰基重氮甲烷产酸剂，鎓盐产生试剂和肟磺酸产酸剂。

鎓盐产酸剂的实例包括二（4-叔丁基苯基）碘鎓的三氟甲烷磺酸盐或九氟丁烷磺酸盐；三苯基锍的三氟甲烷磺酸盐或九氟丁烷磺酸盐；二甲基一苯基锍的三氟甲烷磺酸盐或九氟丁烷磺酸盐；一甲基二苯基锍的三氟甲烷磺酸盐或九氟丁烷磺酸盐；和4-叔丁氧基羰基甲氧基苯基二苯基锍的三氟甲烷磺酸盐或九氟丁烷磺酸盐。

肟磺酸产酸剂的实例包括

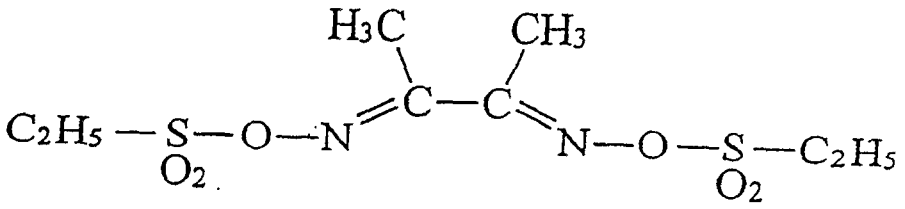
α-(甲磺酰氧亚氨基)-苯基乙腈，

α-(甲磺酰氧亚氨基)-4-甲氧基苯基乙腈，

α-(三氟甲磺酰氧亚氨基)-4-甲氧基苯基乙腈，

α-(丙磺酰氧亚氨基)-4-甲基苯基乙腈，

α-(甲磺酰氧亚氨基)-4-溴苯基乙腈，和由下列化学式（1）表示的化合物：



(1)

磺酰基重氮甲烷产酸剂的实例包括含有直链或支链烷基基团的二甲磺酰基重氮甲烷，如二（正丙磺酰基）重氮甲烷，二（异丙磺酰基）重氮甲烷，二（正丁磺酰基）重氮甲烷，二（异丙磺酰磺酰基）重氮甲烷和二（叔丁磺酰基）重氮甲烷。

可以单独使用组分（B），或者可以组合使用它们的两种或多种。

在这些化合物中，考虑到透明度，适当的酸度和碱性溶解度，优选含有直链或支链 C_{14} 烷基的二烷磺酰基重氮甲烷。

此外，优选二（异丁磺酰基）重氮甲烷，二（叔丁磺酰基）重氮甲烷或其混合物，因为可以获得具有高分辨率的光刻胶图案并且抑制光刻胶残渣。

当使用二烷基磺酰基重氮甲烷作为组分（B）时，在组分（B）包含二烷基磺酰基重氮甲烷作为主要组分和另外包含基于二烷基磺酰基重氮甲烷 2-5%重量的量的鎓盐的情形中，可以达到更高的分辨率，因此它是优选的。

鎓盐优选是二（4-叔丁基苯基）碘鎓的三氟甲烷磺酸盐或九氟丁烷磺酸盐。

基于组分（A）的 100 重量份，组分（B）的量是 0.5-30 重量份，优选 1-10 重量份。当该量小于 0.5 重量份时，有时图案的形成进行不充分。

在另一方面，当该量超过 30 重量份时，难以获得均匀溶液并且保存稳定性可能降低。

（iii）关于其它组分

如果需要，除了组分（A）和（B）之外化学放大型阳性光刻胶组合物可以包含其它组分。

可以加入的其它组分的实例包括已知的添加剂，例如有机胺，其发挥改善随时间的稳定性（通过光刻胶层图案方式的（pattern-wise）曝露形成的潜像的曝露后稳定性）和防止酸的过度扩散的作用；有机羧酸，其发挥改善光刻胶组合物的感光度的作用，由此消除对基底的依赖性；抗晕试剂；和用于防止辉纹的表面活性剂。

作为有机胺，使用例如仲或叔脂族胺如三甲胺，二乙胺，三乙胺，二-正丙胺，三-正丙胺，三戊胺，二乙醇胺或三乙醇胺。特别地，因为高添加效果优选三烷基胺或三烷醇胺。

可以单独使用这些有机胺，或者可以组合使用它们的两种或多种。通常以基于组分（A）0.01-5%重量的量使用有机胺。当该量小于 0.01%重量时，难以获得添加效果。在另一方面，当该量超过 5%重量时，感光度降低。

作为有机羧酸，使用例如脂族羧酸如乙酸，柠檬酸，琥珀酸，丙二酸或顺丁烯二酸；和芳香羧酸如苯甲酸或水杨酸。

可以单独使用这些有机羧酸，或者可以组合使用的两种或多种。通常以基于组分（A）0.01-5%重量的量使用有机羧酸。当该量小于 0.01%重量时，难以获得添加效果。在另一方面，当该量超过 5%重量时，效果不增加。

（iv）用来形成光刻胶图案的化学放大型阳性光刻胶组合物的形式

以涂渍溶液的形式使用化学放大型阳性光刻胶组合物来形成光刻胶图案，所述涂渍溶液是通过将组分（A）和组分（B）以及任选添加的另外组分溶解在有机溶剂中来制备。

不具体限制用来形成涂渍溶液的有机溶剂，只要它可以溶解组分（A）和（B）形成均匀溶液，并且可以使用选自常规已知为化学放大类型光刻胶溶剂的那些的一种，两种或多种。

有机溶剂的具体实例包括：

酮类，如丙酮，甲基乙基酮，环己酮，甲基异戊基酮和2-庚酮；

多元醇衍生物，如乙二醇，乙二醇单醋酸酯，二甘醇，二甘醇单醋酸酯，丙二醇，丙二醇单醋酸酯，二丙二醇和二丙二醇单醋酸酯的一甲基醚，一乙基醚，一丙基醚，一丁基醚或一苯基醚；二噁烷的环醚；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。

（2）第二种化学放大型阳性光刻胶组合物

（i）关于组分（A）

作为组分（A）的低级烷氧基烷基，使用两种或多种类型含有直链或支链烷基的彼此不同的低级烷氧基-烷基。

作为组分（A），可以使用混合树脂，其是通过混合两种或多种含有不同低级烷氧基-烷基的聚羟基苯乙烯而获得，或者包含两种或多种彼此不同的含有低级烷氧基烷基基团的羟基苯乙烯单元的共聚物。

作为混合树脂，可以使用包含第一种聚羟基苯乙烯和第二种聚羟基苯乙烯的混合物，所述第一种聚羟基苯乙烯中至少一部分羟基的氢原子被第一种低级烷氧基-烷基所取代，所述第二种聚羟基苯乙烯中至少一部分羟基的氢原子被不同于第一种低级烷氧基-烷基的第二种低级烷氧基-烷基所取代。

作为共聚物，可以使用包含第一种羟基苯乙烯单元和第二种羟基苯乙烯单元的聚羟基苯乙烯，所述第一种羟基苯乙烯中至少一部分羟基的氢原子被第一种低级烷氧基-烷基所取代，所述第二种羟基苯乙烯中至少一部分羟基的氢原子被不同于第一种低级烷氧基-烷基的第二种低级烷氧基-烷基所取代。

包括在低级烷氧基烷基中的烷氧基优选含有5个或更少碳原子，同样烷基优选含有5个或更少碳原子。

在组分（A）中，在这些低级烷氧基烷基中至少一种是含有直链烷氧基的低级烷氧基烷基（以下将含有直链烷氧基的烷氧基烷基称为“直链烷氧基烷基”，而将含有与烷基 1-位置的碳结合的直链烷氧基的烷氧基烷基

称为“1-直链烷氧基烷基”），并且其它低级烷氧基烷基中至少一种是支链烷氧基烷基（以下将含有支链烷氧基的烷氧基烷基称为“支链烷氧基烷基”，而将含有与烷基1-位置的碳结合的支链烷氧基的烷氧基烷基称为“1-支链烷氧基烷基”）的情形中，可以良好平衡地改善光刻胶图案的外形和分辨率，因此它是优选的。

组分（A）的实例包括混合树脂或共聚物，其中第一种低级烷氧基烷基是低级直链烷氧基烷基，并且第二种低级烷氧基烷基是低级支链烷氧基烷基。

低级直链烷氧基烷基的实例包括选自1-乙氧基乙基，1-甲氧基-1-甲基乙基，1-甲氧基丙基和1-正丁氧基乙基的一种，两种或多种。

低级支链烷氧基烷基的实例包括选自1-异丙氧基乙基，1-异丁氧基乙基和1-仲丁氧基乙基的一种，两种或多种。

组分（A）优选包含：

（A1）聚羟基苯乙烯，其中至少一部分羟基氢原子被1-直链烷氧基烷基所取代，和

（A2）聚羟基苯乙烯，其中至少一部分羟基氢原子被1-支链烷氧基烷基所取代。

1-直链烷氧基烷基的实例包括与列出的上述低级直链烷氧基烷基相同的基团。

1-支链烷氧基烷基的实例包括与列出的上述低级支链烷氧基烷基相同的基团。

在组分（A）中使用的聚羟基苯乙烯的实例包括含有：

（a1）羟基苯乙烯单元，和

（a2）其中羟基苯乙烯的羟基氢原子被低级烷氧基烷基所取代的单元。

单元（a1）是给予碱性溶解度和与基底粘合的单元，并且是通过裂解羟基苯乙烯或羟基α-甲基苯乙烯的烯双键衍生得到的。

羟基的位置可以是邻位，间位或对位，考虑到可用性和低成本最优选对位。

单元（a2）是通过曝露使组分（A）从碱不溶性成为碱溶性的部分。

当用预定的放射线照射涂布在基材上的化学放大型阳性光刻胶组合物时，由作为组分（B）的产酸剂产生一种酸，并且通过酸的作用消除单元（a2）的可酸离解的溶解抑制基团，因此将消除部分转变为酚式羟基。结果，使在曝露前是碱不溶性的组分（A）在曝露后成为碱溶性的。

组分（A）可包含除了单元（a1）和（a2）之外的可共聚单元，考虑到抑制光刻胶残渣优选包括单元（a1）和（a2）。

组分（A）的重均分子量优选是 3000-30000，更优选 5000-15000。当重均分子量小于 3000，产生的组合物成膜特性差。在另一方面，当它超过 30000 时，在碱性溶液，特别是碱性水溶液中它变得难以溶解。

在组分（A）中，聚羟基苯乙烯 10-60%，优选 15-50%的羟基氢原子优选被每种低级烷氧基烷基（含有直链烷氧基的低级烷氧基烷基和含有支链烷氧基的低级烷氧基）所取代。当该比例小于 10%时，在碱性溶液中，特别是碱性水溶液中的溶解没有被充分抑制。在另一方面，当它超过 60%时，在碱性溶液，特别是碱性水溶液中它变得难以溶解。

组分（A）优选包含：

（A1’）具有 3000-30000 的重均分子量和 1.0-6.0 的分散度（数均分子量/重均分子量）的聚羟基苯乙烯，其中 10-60%聚羟基苯乙烯的羟基氢原子被 1-直链烷氧基烷基（特别是 1-乙氧基乙基）取代，和

（A2’） 具有 3000-30000 的重均分子量和 1.0-6.0 的分散度（数均分子量/重均分子量）的聚羟基苯乙烯，其中 10-60%聚羟基苯乙烯的羟基氢原子被 1-支链烷氧基烷基（特别是 1-异丙氧基乙基）取代，因为极好的分辨率和极好的光刻胶图案外形。

当分散度超过 6.0 时，分辨率和光刻胶图案外形降低，因此它不是优选的。

为了防止光刻胶图案的拖尾和取得高分辨率，优选使用通过将（A1），即其中至少一部分羟基的氢原子被 1-直链烷氧基烷基（特别是 1-乙氧基乙基）取代的聚羟基苯乙烯和（A2），即其中至少一部分羟基的氢原子被 1-支链烷氧基烷基（特别是 1-异丙氧基乙基）取代的聚羟基苯乙烯以 1:9 至 9:1，优选 5:5 至 1:9 的重量比混合而获得的混合物。

当这两种聚羟基苯乙烯的混合比率偏离上述范围时，分辨率和光刻

胶图案外形降低，因此它不是优选的。

当使用含有该组合物的组分（A）时，通过使用放射线的照射容易提高碱性溶解度并可以精确地解决诸如光刻胶残渣问题。

在组分（A）中，在使用盐酸的离解试验后可酸离解的溶解抑制基团的保留率为 40%或更小，优选 30%或更小。

当保留率超过 40%时，光刻胶残渣可能产生，因此它不是优选的。

以与第一种化学放大型阳性光刻胶组合物组分（A）使用盐酸的离解试验相同的方式定义使用盐酸的离解试验。

关于（ii）组分（B），（iii）其它组分和（iv）用来形成光刻胶图案的化学放大型阳性光刻胶组合物的形式，可以陈述与上述第一种化学放大型阳性光刻胶组合物的情形中几乎相同的描述。

本发明第一种或第二种化学放大型阳性光刻胶组合物适合于在通过通路优先双重镶嵌法制造半导体器件中使用。

(3) 基材

在本发明中，基材，其用于光刻胶层压材料并且还用于形成光刻胶图案，优选包括基底，和第一层间绝缘层，蚀刻终止层和第二层间绝缘层，其以该顺序被层压在基底上。

作为基底，可以使用在半导体器件的制造中常规使用的基底，例如硅片。

在第一层间绝缘层和第二层间绝缘层中使用由低介电常数材料制成的绝缘膜。如在此使用，所述低介电常数材料优选是具有 3.0 或更小介电常数的材料，因为它是用于通过双重镶嵌法的制造。

例如通过 CVD 方法，有机或无机 SOG 方法，或有机聚合物的旋转涂布法可以形成这些第一和第二层间绝缘层。

第一和第二层间绝缘层的实例包括通过等离子体 CVD 方法获得的氧化硅层（具体地，可能提及由 Applied Materials Inc.制造的“BLACK DIAMOND”和由 Novellus Inc.制造的“CORAL”）；具有 Si-H 基团的含氢的氧化硅层，所述 Si-H 基团是通过将氧化硅层的硅与氢原子组合而获得；聚酰亚胺膜；苯并环丁烯聚合物膜；通过将氧化硅层中的硅原子与

烷基如甲基组合而获得的含烷基的氧化硅膜；含氟氧化硅层，氟基树脂膜；由硅多孔材料和氟基树脂制成的混合膜；亚芳基聚合物膜；由氟基树脂和硅氧烷基树脂制成的混合膜；聚喹啉基树脂膜；和富勒烯（fullerene）膜。

在这些膜中，优选氧化硅膜，因为其极好的实用性。

形成蚀刻终止层以抑制在高准确度蚀刻线路槽或通路孔的情形中的过度蚀刻。

蚀刻终止层的优选实例包括通过将材料如氮化硅（SiN），碳化硅（SiC）或氮化钽（TaN）通过 CVD 方法形成膜而获得的那些。

第一和第二层间绝缘层的厚度为 100-300 nm，优选 200-300 nm。

蚀刻终止层的厚度为 50-120 nm，优选 50-100 nm。

按照该目的，本发明中使用的基材在第二层间绝缘层上可以形成有硬质掩蔽层，其是由碳氧化硅（SiOC）或氮化硅（SiN）制成。当形成硬质掩蔽层时，可以获得防止过度蚀刻的效果。

硬质掩蔽层的厚度是 50-120 nm，优选 500-100 nm。

在本发明中可以使用下列基材。

在上述基材中，所述蚀刻终止层有时增大在其上和其下形成的第一和第二层间绝缘膜的介电常数，而导致依照目的的问题。如果是那样的话，可以使用通过在基底上形成单层结构的层间绝缘膜和如上所述相同的硬质掩蔽层而不形成蚀刻终止层获得的基材。单层结构的层间绝缘膜的厚度是 300-700 nm，优选 400-600 nm。层间绝缘层的介电常数优选是 3.0 或更小，层间绝缘层优选是由氧化硅制成，因为极好的实用性。

（4）光刻胶层压材料

本发明的光刻胶层压材料是通过将如上所述制备的第一种或第二种化学放大型阳性光刻胶组合物涂布在基材上形成涂层而获得的。涂层的厚度是例如 0.3-0.7 μm。

层压材料优选是光刻胶层压材料，其是通过在基材上形成由本发明第一种或第二种化学放大型阳性光刻胶组合物制成的涂层而获得的，所述基材是通过顺序层压第一层间绝缘膜，蚀刻终止层和第二层间绝缘层

获得的。

备选地，它可以是其中在基材和光刻胶涂层之间形成有机膜的光刻胶层压材料。所述有机膜是通过涂布用来形成有机膜的组合物形成的膜，并发挥使基材光滑和防止从基材反射的作用，或者作为蚀刻终止层，如在下列光刻胶图案形成方法（5）中所详细描述。

（5）光刻胶图案形成方法

光刻胶图案可以以下列方法形成。

制备光刻胶层压材料，然后按照标准方法通过使用自涂层侧面通过所需的掩蔽图案的放射线照射加热。然后，使用碱性显影液，例如 0.1-10 重量%四氢氢氧化铵（tetrahydroammonium hydroxide）将曝露的光刻胶层压材料显影。结果，曝露部分被溶解在显影液中，因此可以形成忠实于掩蔽图案的光刻胶图案。

作为放射线，通常使用 KrF 或 ArF 激发激光（excimer laser），此外可以使用具有较短波长的放射线如 F2 激光，EUV（远紫外线），VUV（真空紫外线），电子束，X-射线或软 X-射线。

如果需要，在使用放射线照射之前通过在基材上和化学放大型阳性光刻胶组合物的涂层下涂布形成有机膜的组合物，可以形成有机膜。有机膜是由具有成膜特性的有机化合物制成，发挥使基材光滑和防止从基材反射的作用，或者在形成槽的情形中作为通路最内层的蚀刻终止层。

可以通过下列方法形成有机膜。这里，将描述具有防止有机反射能力的有机膜。

将其中氨基的至少两个氢原子被羟甲基和低级烷氧基甲基，例如苯胍胺、三聚氰胺或脲的一种或两种取代的氨基交联剂和酸性化合物溶解在有机溶剂中，来制备用于形成防反射膜的组合物。将产生的用于形成防反射膜的组合物涂布在基材上，干燥，然后加热至 100-300℃以获得有机防反射膜。

酸性化合物的实例包括有机酸如硫酸，亚硫酸或硫代硫酸；有机磺酸；有机磺酸酯；和通过激发光（activating light）能够产生酸的产酸剂。

特别优选的用于本发明的有机膜是由用于形成有机膜的组合物形

成，其中将交联剂的低聚物如三聚体，二聚体或单体的比例控制在基于氨基交联剂的 15%重量或更小。

有机膜的厚度是 0.03-0.5 μm。

（6）制造半导体器件的方法

例如通过将上述光刻胶图案形成方法应用于使用通路优先双重镶嵌方法的半导体器件的制造中，可以实施制造本发明半导体器件的方法。

例如，通过将第一层间绝缘层，蚀刻终止层和第二层间绝缘层顺序层压在基底上制备基材。将本发明的第一种或第二种化学放大型阳性光刻胶组合物涂布在基材上，通过掩蔽图案（选择性曝露）将涂布的基材曝露，由此使曝露部分成为碱溶性，然后用碱性显影液去除（显影）曝露部分。因此，可以形成忠实于掩蔽图案的图案。蚀刻没有光刻胶图案的下层以形成通路孔，其穿透第一层间绝缘层，蚀刻终止层和第二层间绝缘层。然后，进一步涂布含有组分（A）和（B）的第一种或第二种化学放大型阳性光刻胶组合物，将涂布的基材选择性曝露，由此使曝露的部分成为碱溶性的。使用碱性显影液去除曝露部分，蚀刻没有光刻胶图案的下层以扩展在第二层绝缘层上形成的通路孔的槽宽度，由此形成线路槽。

当在第一层间绝缘层中形成的通路孔的底部形成有机膜以便确保与在第一层间绝缘层的上部形成的线路槽的底部相同的水平，并且涂布化学放大型阳性光刻胶组合物，接着以如上所述的同样方法曝露和进一步显影，然后蚀刻线路槽的时候，通过有机膜可以防止过度蚀刻，因此它是优选的。

在其中在通路孔上形成有机膜的情形中，去除有机膜，最后将铜包埋在第一层间绝缘层中形成的通路孔以及通过蚀刻终止层在第一层间绝缘层上的第二层间绝缘层上形成的线路槽中，由此完成线路，并从而获得半导体器件。

当使用基材(所述基材是在形成穿透绝缘层和硬质涂层的通路孔之后通过将绝缘层和硬质涂层顺序层压在基底上获得的)时，优选以同样的方式在通路孔中的底部形成有机膜，并涂布化学放大型阳性光刻胶组合物。

将涂布基层进行选择性曝露和碱性显影以形成光刻胶图案，然后进行蚀刻以扩展通路孔上部的槽的宽度，由此形成线路槽。在其中线路槽中形成有机膜的情形中，去除有机膜并且将铜包埋在这些通路孔和线路槽中，从而可以制造半导体器件。

具体实施方式

现在将通过实施例详细描述本发明。以下列方法测定下列实施例中的各种物理性质。

（1）可酸离解的溶解抑制基团的保留率

将 10 重量份的组分（A）溶解在 90 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯溶液中以制备具有 10%(重量)浓度的溶液。对于产生的溶液，加入 10 重量份具有 10%(重量)浓度的盐酸以制备均匀溶液，将其在 23℃搅拌 10 分钟，由此离解可酸离解的溶解抑制基团。通过 ^{13}C-NMR 方法测量酸处理之后和之前可酸离解的溶解抑制基团的取代率。通过上文描述的等式由测量值确定（可酸离解的溶解抑制基团的）保留率。

（2）感光度

为了在下文描述的拥有通路孔的基材的通路孔上部形成线路槽，使用缩小投射曝露机器（minifying projection exposure machine, Model FPA-3000EX3，由 Canon 公司制造）在增加 1 mJ/cm^2 剂量的同时将基材通过预定的光罩（photomask）曝露于光，并在 110℃进行 PEB（曝露后烘烤）60 秒，接着在 2.38 重量%的四甲基氢氧化铵水溶液中 23℃显影 30 秒，用水洗涤 30 秒并进一步干燥。然后，测量曝露时间作为感光度，所述曝露时间确保在表 1 或表 2 中显示的 0.25 μm 或 0.18 μm 的光刻胶图案与空间图案（space pattern）的比率为 1:1。将测量值表示为曝露能量的量（mJ/cm^2）。

（3）通路孔中光刻胶残渣的存在或不存在

通过观察具有布线间距(line-and-space)（在表 1 或表 2 中描述的 0.25 μm 或 0.18 μm）的光刻胶图案的 SEM（扫描电子显微镜）显微照片检验在通路孔上是否产生残渣，所述光刻胶图案是通过与（2）中相同操作获得的。将其中未观察到光刻胶残渣的样品评定为“○”，将其中观察到少

量残渣的样品评定为“△”，将观察到严重残渣的样品评定为“×”。

（4）分辨率

检验通过与（2）中相同操作获得的布线间距图案的极限分辨率。

（5）光刻胶图案的截面外形

从 SEM 显微相片观察（3）中获得的布线间距图案的截面外形。将显示长方形图案或接近长方形的图案评定为“A”，而将显示具有圆顶部分（曲线形式）的图案评定为“B”。

（基材和通路孔的形成）

在通过等离子体 CVD 方法在硅片上形成第一氧化硅膜（具有 2.7 的介电常数的第一层间绝缘层）之后，通过 CVD 方法形成由 SiN 制成的薄膜（蚀刻终止层），并且通过等离子体 CVD 方法在其上另外形成第二氧化硅膜（具有 2.7 的介电常数的第二层间绝缘层），以制备基材。

然后，形成穿透第一氧化硅膜，SiN 膜和第二氧化硅膜的通路孔。

（实施例 1）

在通过等离子体 CVD 方法在硅片上形成第一氧化硅膜（具有 2.7 的介电常数的第一层间绝缘层）之后，通过 CVD 方法形成由 SiN 制成的薄膜（蚀刻终止层），并且通过等离子体 CVD 方法在其上另外形成第二氧化硅膜（具有 2.7 的介电常数的第二层间绝缘层），以制备基材。

然后制备下列组分（A）和（B）。

组分（A）：100 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

组分（B）：10 重量份的二（异丙磺酰基）重氮甲烷。

对于这些组分（A）和（B），加入 0.40 重量份作为胺的三异丙醇胺并将它们溶解在 500 重量份作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯，然后将产生的溶液通过膜滤器（孔径：0.2 μm）过滤，以制备化学放大型阳性光刻胶组合物的涂渍溶液。

使用旋转器将涂渍溶液涂布在如上所述制备的基材上，并在电热板上 90℃干燥 60 秒以形成厚度为 0.53 μm 的光刻胶膜，从而制备光刻胶层压材料。

（实施例 2）

制备下列组分（A）和（B）。

组分（A）：100 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

组分（B）：10 重量份的二（异丙磺酰基）重氮甲烷。

对于这些组分（A）和（B），加入 0.40 重量份作为胺的三异丙醇胺，并将它们溶解在 500 重量份作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯，然后将产生的溶液通过膜滤器（孔径：0.2 μm）过滤，以制备化学放大型阳性光刻胶组合物的涂渍溶液。

然后在如上所述制备的基材通路孔的下部形成厚度为 110 nm 的有机膜（由 Tokyo Ohka Kogyo Co.，Ltd 制造，商标名为 SWK-EX9）。

使用旋转器在其上涂布涂渍溶液并在电热板上 90℃干燥 60 秒以形成厚度为 0.53 μm 的光刻胶膜，从而制备光刻胶层压材料。如（2）中所述，将光刻胶层压材料通过预定的掩蔽曝露于光并进行 PEB，然后用碱性显影液去除曝露部分以形成光刻胶图案。蚀刻在下面形成的第二氧化硅膜以形成线路槽。

在表 1 中显示产生的半导体器件的物理性质。

（实施例 3）

以与实施例 2 相同的方式，除了下列组分（A）和（B）不同于实施例 2 中的那些之外，制造半导体器件。在表 1 中显示其物理性质。

组分（A）：100 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-乙氧基乙基取代。

组分（B）：15 重量份的二（异丙磺酰基）重氮甲烷。

（实施例 4）

以与实施例 2 相同的方式，除了下列组分（A）和（B）不同于实施例 2 中的那些之外，制造半导体器件。在表 1 中显示其物理性质。

组分（A）：50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-乙氧基乙基取代，和 50 重量

份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代，的混合物。

组分（B）：5 重量份的二（异丙磺酰基）重氮甲烷和 10 重量份二（叔丁磺酰基）重氮甲烷的混合物。

（实施例 5）

以与实施例 2 相同的方式，除了下列组分（A）和（B）不同于实施例 2 中的那些之外，制造半导体器件。在表 1 中显示其物理性质。

组分（A）：50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-乙氧基乙基取代，和 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代，的混合物。

组分（B）：5 重量份二（异丙磺酰基）重氮甲烷，10 重量份二（叔丁磺酰基）重氮甲烷和 0.5 重量份二（4-叔丁基苯基）碘鎓的三氟甲烷磺酸盐的混合物。

（实施例 6）

以与实施例 2 相同的方式，除了下列组分（A）和（B）不同于实施例 2 中的那些之外，制造半导体器件。在表 1 中显示其物理性质。

组分（A）：50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-乙氧基乙基取代，和 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代，的混合物。

组分（B）：5 重量份二（异丙磺酰基）重氮甲烷，10 重量份二（叔丁磺酰基）重氮甲烷和 0.5 重量份二（4-叔丁基苯基）碘鎓的三氟甲烷磺酸盐和 0.5 重量份由化学式（1）表示的化合物的混合物。

（比较例 1）

以与实施例 2 相同的方式，除了将下列用作组分（A）之外，制造半导体器件。在表 1 中显示其物理性质。

组分（A）：混合物，其包含 30 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被叔丁氧基羰基取代，和 70 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

（比较例 2）

以与实施例 2 相同的方式，除了将下列用作组分（A）之外，制造半导体器件。在表 1 中显示其物理性质。

组分（A）：混合物，其包含 30 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 30%存在的羟基氢原子被叔丁基取代，和 70 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

（比较例 3）

以与实施例 2 相同的方式，除了将下列用作组分（A）之外，制造半导体器件。在表 1 中显示其物理性质。

组分（A）：混合物，其包含 20 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 30%存在的羟基氢原子被四氢吡喃基取代，和 80 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

（比较例 4）

以与实施例 2 相同的方式，除了将下列用作组分（A）之外，制造半导体器件。在表 1 中显示其物理性质。

组分（A）：100 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被叔丁氧基羰基取代。

（比较例 5）

以与实施例 2 相同的方式，除了将下列用作组分（A）之外，制造半导体器件。在表 1 中显示其物理性质。

组分（A）：混合物，其包含 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被四氢吡喃基取代，和 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

表 1

		可酸离解的溶解抑制基团的保留率（%）	感光度（mJ/cm^2）	残渣的存在或不存在	分辨率（μm）
实施例	2	29	42（0.25 μm）	○	0.18
	3	29	45（0.25 μm）	○	0.18
	4	29	42（0.25 μm）	○	0.18
	5	29	39（0.18 μm）	○	0.15
	6	29	35（0.18 μm）	○	0.15
比较例	1	100	41（0.25 μm）	△	0.18
	2	100	40（0.25 μm）	×	0.18
	3	57	45（0.25 μm）	△	0.18
	4	100	无法分辨的（0.25 μm）	不可评估	无法分辨的
	5	57	52（0.25 μm）	×	0.20

在表 1 中，在其中组分（A）是两个种类的混合物且具有两种可酸离解的溶解抑制基团的情形中，描述了可酸离解的溶解抑制基团的更高保留率。

如从表中显示的结果很明显地发现，在使用其中可酸离解的溶解抑制基团的保留率是 40%或更小的本发明组分（A）的实施例中未观察到光刻胶残渣，因此使本发明的效果是显著的。相反，在比较例中观察到光刻胶残渣，尽管有一些不同。

（实施例 7）

在通过等离子体 CVD 方法在硅片上形成第一氧化硅膜（具有 2.7 的介

电常数的第一层间绝缘层）之后，通过 CVD 方法形成由 SiN 制成的薄膜（蚀刻终止层），并且通过等离子体 CVD 方法在其上另外形成第二氧化硅膜（具有 2.7 的介电常数的第二层间绝缘层），以制备基材。

然后制备下列组分（A）和（B）。

组分（A）：混合物，其包含 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-乙氧基乙基取代，和 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

组分（B）：5 重量份二（异丙基磺酰基）重氮甲烷，10 重量份二（叔丁磺酰基）重氮甲烷和 0.5 重量份二（4-叔丁基苯基）碘鎓三氟甲烷磺酸盐和 0.5 重量份由化学式（1）表示的化合物的混合物。

对于这些组分（A）和（B），加入 0.40 重量份作为胺的三异丙醇胺，并将它们溶解在 500 重量份作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯，然后将产生的溶液通过膜滤器（孔径：0.2 μm）过滤以制备化学放大型阳性光刻胶组合物的涂渍溶液。

使用旋转器将涂渍溶液涂布在如上所述制备的基材上并在电热板上 90℃干燥 60 秒以形成厚度为 0.53 μm 的光刻胶膜，从而制备光刻胶层压材料。

（实施例 8）

制备下列组分（A）和（B）。

组分（A）：混合物，其包含 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-乙氧基乙基取代，和 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

组分（B）：5 重量份二（异丙磺酰基）重氮甲烷，10 重量份二（叔丁磺酰基）重氮甲烷和 0.5 重量份二（4-叔丁基苯基）碘鎓三氟甲烷磺酸盐和 0.5 重量份由化学式（1）表示的化合物的混合物。

对于这些组分（A）和（B），加入 0.40 重量份作为胺的三异丙醇胺，并将它们溶解在 500 重量份作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯，然后将产生

的溶液通过膜滤器（孔径：0.2 μm）过滤以制备化学放大型阳性光刻胶组合物的涂渍溶液。

然后在如上所述制备的基材通路孔的下部形成厚度为 110 nm 的有机膜（由 Tokyo Ohka Kogyo Co.，Ltd 制造，商标名为 SWK-EX9）。

使用旋转器在其上涂布涂渍溶液，并在电热板上 90℃干燥 60 秒以形成厚度为 0.53 μm 的光刻胶膜，从而制备光刻胶层压材料。

如（2）中所述，将光刻胶层压材料通过预定的掩蔽曝露于光并进行 PEB，然后用碱性显影液去除曝露部分以形成光刻胶图案。蚀刻在下面形成的第二氧化硅膜以形成线路槽。

在表 2 中显示产生的半导体器件的物理性质。

（实施例 9）

以与实施例 8 相同的方式，除了下列组分（A）和（B）不同于实施例 2 中的那些之外，制造半导体器件。在表 2 中显示其物理性质。

组分（A）：混合物，其包含 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-乙氧基乙基取代，和 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

组分（B）：5 重量份二（异丙磺酰基）重氮甲烷，10 重量份二（叔丁磺酰基）重氮甲烷和 0.5 重量份二（4-叔丁基苯基）碘鎓三氟甲烷磺酸盐的混合物。

（实施例 10）

以与实施例 8 相同的方式，除了下列组分（A）和（B）不同于实施例 2 中的那些之外，制造半导体器件。在表 2 中显示其物理性质。

组分（A）：混合物，其包含 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-乙氧基乙基取代，和 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

组分（B）：5 重量份二（异丙磺酰基）重氮甲烷，10 重量份二（叔丁

磺酰基）重氮甲烷的混合物。

（实施例 11）

以与实施例 8 相同的方式，除了下列组分（A）和（B）不同于实施例 2 中的那些之外，制造半导体器件。在表 2 中显示其物理性质。

组分（A）：100 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-乙氧基乙基取代。

组分（B）：15 重量份二（异丙磺酰基）重氮甲烷。

（比较例 6）

以与实施例 11 相同的方式，除了将下列用作组分（A）之外，制造半导体器件。在表 2 中显示其物理性质。

组分（A）：混合物，其包含 30 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被叔丁氧基羰基取代，和 70 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

（比较例 7）

以与实施例 11 相同的方式，除了将下列用作组分（A）之外，制造半导体器件。在表 2 中显示其物理性质。

组分（A）：混合物，其包含 30 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被叔丁基取代，和 70 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

（比较例 8）

以与实施例 11 相同的方式，除了将下列用作组分（A）之外，制造半导体器件。在表 2 中显示其物理性质。

组分（A）：混合物，其包含 20 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被四氢吡喃基取

代，和 80 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

（比较例 9）

以与实施例 11 相同的方式，除了将下列用作组分（A）之外，制造半导体器件。在表 2 中显示其物理性质。

组分（A）：100 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被叔丁氧基羰基取代。

（比较例 10）

以与实施例 11 相同的方式，除了将下列用作组分（A）之外，制造半导体器件。在表 2 中显示其物理性质。

组分（A）：混合物，其包含 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被四氢吡喃基取代，和 50 重量份具有 8000 的重均分子量和 1.2 的分散度的聚羟基苯乙烯，其中 35%存在的羟基氢原子被 1-异丙氧基乙基取代。

表 2

	可酸离解的溶解抑制基团	感光度（mJ/cm^2）	光刻胶残渣的存在或不存在	分辨率（μm）	保留率（%）	光刻胶图案的截面外形
实施例 8	1-乙氧基乙基 1-异丙氧基乙基	35 （0.18 μm）	○	0.15	29	A
实施例 9	1-乙氧基乙基 1-异丙氧基乙基	39 （0.18 μm）	○	0.15	29	A
实施例 10	1-乙氧基乙基 1-异丙氧基乙基	42 （0.25 μm）	○	0.18	29	A
实施例 11	1-乙氧基乙基	45 （0.25 μm）	○	0.18	29	B
比较例 6	叔-丁氧基羰基 1-异丙氧基乙基	41 （0.25 μm）	△	0.18	100	A
比较例 7	叔丁基 1-异丙氧基乙基	40 （0.25 μm）	×	0.18	100	A
比较例 8	四氢吡喃基 1-异丙氧基乙基	45 （0.25 μm）	△	0.18	57	A
比较例 9	叔-丁氧基羰基	无法分辨 （0.25 μm）	不可评估	无法分辨	100	-
比较例 10	四氢吡喃基 1-异丙氧基乙基	52 （0.25 μm）	×	0.20	57	A

如从表 2 中显示的结果很明显地发现，使用两种或多种彼此不同的直链或支链低级烷氧基烷基作为组分（A）的实施例 8 和 10 在光刻胶图案的感光度和截面外形方面优于实施例 11，并且还在光刻胶图案的感光度，分辨率，不存在光刻胶残渣的存在率和截面外形方面优于比较例。

工业适用性

按照本发明，可以提供化学放大型阳性光刻胶组合物，其可以产生能够应付通过通路优先双重镶嵌方法制造半导体器件所要求的精密图案的高分辨率光刻胶图案，和使用它制造半导体器件的方法。