



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104508557 B

(45)授权公告日 2019.05.31

(21)申请号 201380039975.9

(22)申请日 2013.09.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104508557 A

(43)申请公布日 2015.04.08

(30)优先权数据

2012-217564 2012.09.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/076178 2013.09.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/051018 EN 2014.04.03

(73)专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 上村聪 高桥秀知 加藤启太

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51)Int.Cl.

G03F 7/038(2006.01)

C08F 212/14(2006.01)

C08F 220/04(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C08F 220/26(2006.01)

C08F 220/28(2006.01)

C08F 220/58(2006.01)

C08F 232/00(2006.01)

G03F 7/039(2006.01)

H01L 21/027(2006.01)

(56)对比文件

TW 200839467 A, 2008.10.01, 权利要求1-18, 说明书第9页倒数第1段至第126页第1段, 实施例16.

US 5738975 A, 1998.04.14, 全文.

JP 2012133329 A, 2012.07.12, 全文.

审查员 罗联源

权利要求书4页 说明书46页

(54)发明名称

图案形成方法、光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物、抗蚀剂膜和制造电子器件的方法

(57)摘要

本发明的图案形成方法包括(i)使用光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成膜,所述光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物含有具有包含能够通过归因于酸的作用的分解而生成极性基团的基团的重复单元和包含羧基的重复单元的树脂(A),根据使用光化射线或放射线的照射生成酸的化合物(B),以及溶剂(C);(ii)使用KrF准分子激光、极紫外线或电子束将所述膜曝光;以及(iii)通过使用包含有机溶剂的显影液将已曝光的膜显影而形成阴图型色调图案。

1. 一种图案形成方法,所述图案形成方法包括:

(i) 使用光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成膜,所述光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物含有:

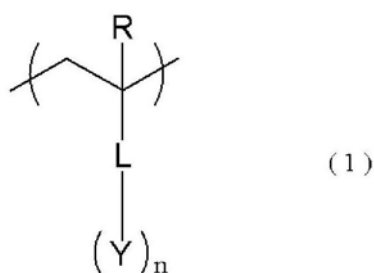
具有包含能够通过归因于酸的作用的分解而生成极性基团的基团的重复单元、包含羧基的重复单元、和与所述包含羧基的重复单元不同的由以下通式 (1) 表示的非酸分解性重复单元的树脂 (A),

根据使用光化射线或放射线的照射生成酸的化合物 (B), 以及  
溶剂 (C);

(ii) 使用KrF准分子激光、极紫外线或电子束将所述膜曝光; 以及

(iii) 通过使用包含有机溶剂的显影液将已曝光的膜显影而形成阴图型色调图案,

所述树脂 (A) 包含由以下通式 (AI) 表示的重复单元作为所述包含能够通过归因于酸的作用的分解而生成极性基团的基团的重复单元,



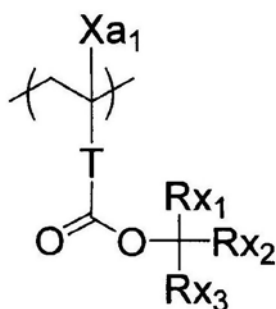
在所述通式 (1) 中,

R表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子或烷氧基羰基,

L表示单键或 (n+1) 价连接基团,

Y表示芳族基团, 并且

n表示1以上的整数。



(A I)

在所述通式 (AI) 中,

Xa<sub>1</sub>表示氢原子、烷基、氰基或卤素原子,

T表示单键或二价连接基团,

Rx<sub>1</sub>至Rx<sub>3</sub>各自独立地表示烷基。

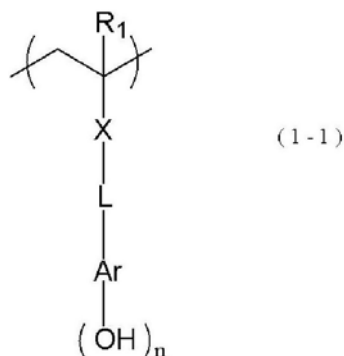
2. 根据权利要求1所述的图案形成方法, 其中 (ii) 中的所述曝光是使用KrF准分子激光的曝光。

3. 根据权利要求1所述的图案形成方法, 其中在所述通式 (1) 中, L表示单键、亚烷基、芳

环基、亚环烷基、-COO-L<sub>1</sub>'-、-O-L<sub>1</sub>'-、-CONH-、或通过结合它们中的两个以上形成的基团，L<sub>1</sub>'表示亚烷基、亚环烷基、芳环基、或通过结合亚烷基和芳环基形成的基团。

4. 根据权利要求1所述的图案形成方法, 其中所述通式(AI)中的 $R_{X1}$ 至 $R_{X3}$ 表示甲基。

5. 根据权利要求1所述的图案形成方法, 其中所述由通式(1)表示的重复单元是由以下通式(1-1)表示的重复单元,



在所述通式(1-1)中,

R<sub>1</sub>表示氢原子、烷基、卤素原子或烷氧基羰基,

X表示单键、亚烷基、-COO-、或-CONR<sub>64</sub>-，

R<sub>64</sub>表示氢原子或烷基，

L表示单键、-COO-或亚烷基，

Ar表示 (n+1) 价芳环基, 并且

n表示1至4的整数。

6. 根据权利要求1或2所述的图案形成方法,其中所述树脂(A)还含有包含内酯结构的重复单元,并且相对于所述树脂(A)中的全部重复单元,所述包含内酯结构的重复单元的含量是25摩尔%以下。

7.一种光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物,所述光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物被用于图案形成方法,所述图案形成方法包括:

(i) 使用所述光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成膜,

(ii) 使用KrF准分子激光、极紫外线或电子束将所述膜曝光,以及

(iii) 通过使用包含有机溶剂的显影液将已曝光的膜显影而形成阴图型色调图案,

所述光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物包含：

树脂 (A), 其具有:

包含能够通过归因于酸的作用的分解而生成极性基团的基团的重复单元,

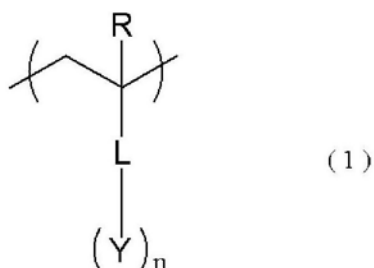
包含羧基的重复单元,和

由以下通式(1)表示的非酸分解性重复单元,所述非酸分解性重复单元与所述包含羧基的重复单元不同:

根据使用光化射线或放射线的照射生成酸的化合物(B);以及

溶剂 (C) ,

所述树脂(A)包含由以下通式(AI)表示的重复单元作为所述包含能够通过归因于酸的作用的分解而生成极性基团的基团的重复单元,



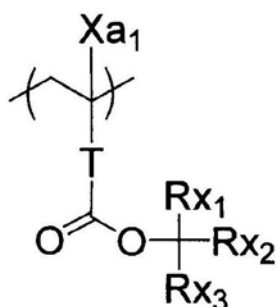
在所述通式(1)中,

R表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子、或烷氧基羰基,

L表示单键或(n+1)价连接基团,

Y表示芳族基团,并且

n表示1以上的整数。



在所述通式(AI)中,

Xa1表示氢原子、烷基、氰基或卤素原子,

T表示单键或二价连接基团,

Rx1至Rx3各自独立地表示烷基。

8. 根据权利要求7所述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物,其中在所述通式(1)中,

L表示单键、亚烷基、芳环基、亚环烷基、-C(=O)-L<sub>1</sub>'-、-O-L<sub>1</sub>'-、-CONH-、或通过结合它们中的两个以上形成的基团,

L<sub>1</sub>'表示亚烷基、亚环烷基、芳环基、或通过结合亚烷基和芳环基形成的基团。

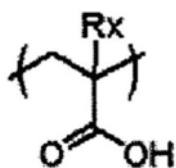
9. 根据权利要求8所述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物,其中在所述通式(1)中,

L表示单键、亚烷基、-C(=O)-L<sub>1</sub>'-、或通过结合它们中的两个以上形成的基团,

L<sub>1</sub>'表示亚烷基、亚环烷基、芳环基、或通过结合亚烷基和芳环基形成的基团。

10. 根据权利要求7或8所述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物,其中所述包含羧基的重复单元是由下式表示的重复单元,

[化学式5]

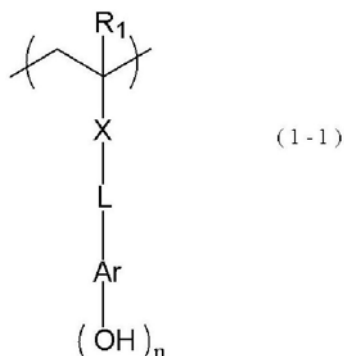


在所述式中,  $R_x$  表示 H、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$  或  $CF_3$ 。

11. 根据权利要求 7 或 8 所述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物, 其中在所述通式 (AI) 中的 T 表示单键。

12. 根据权利要求 7 或 8 所述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物, 其中在所述通式 (AI) 中的  $R_{x1}$  至  $R_{x3}$  各自独立地表示甲基。

13. 根据权利要求 7 或 8 所述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物, 其中所述由通式 (1) 表示的重复单元是由以下通式 (1-1) 表示的重复单元,



在所述通式 (1-1) 中,

$R_1$  表示氢原子、烷基、卤素原子、或烷氧基羰基,

X 表示单键、亚烷基、 $-COO-$ 、或  $-CONR_{64}-$ ,

$R_{64}$  表示氢原子或烷基,

L 表示单键、 $-COO-$ 、或亚烷基,

Ar 表示  $(n+1)$  价芳环基, 并且

n 表示 1 至 4 的整数。

14. 根据权利要求 7 或 8 所述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物, 其中所述树脂 (A) 还含有包含内酯结构的重复单元, 并且相对于所述树脂 (A) 中的全部重复单元, 所述包含内酯结构的重复单元的含量是 25 摩尔% 以下。

15. 根据权利要求 7 或 8 所述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物, 所述光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物还包含碱性化合物 (D)。

16. 一种抗蚀剂膜, 所述抗蚀剂膜使用根据权利要求 7 所述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成。

17. 一种用于制造电子器件的方法, 所述方法包括根据权利要求 1 或 2 所述的图案形成方法。

## 图案形成方法、光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物、抗蚀剂膜和制造电子器件的方法

[0001] 发明背景

### 1. 发明领域

[0002] 本发明涉及图案形成方法、光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物、抗蚀剂膜、用于制造电子器件的方法、以及电子器件，其中的每一个适合在用于制造半导体如ICs的工艺、用于制造液晶或电路板如感热头的工艺、以及除了这些之外的光加工中的光刻工艺中使用。尤其是，本发明涉及有利地用于使用KrF曝光装置的曝光的图案形成方法、光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物、抗蚀剂膜、用于制造电子器件的方法、和电子器件。

### [0003] 2. 相关技术描述

[0004] 自从开发用于与KrF准分子激光(248nm)一起使用的抗蚀剂以来，被称为化学增幅的图像形成方法就已经被用作抗蚀剂的图像形成方法，以便补偿由光吸收导致的灵敏度劣化。作为一个实例，将给出阳图型化学增幅图像形成方法的描述，其为这样的图像形成方法，其中通过使用准分子激光、电子束、极紫外光等的曝光，酸生成剂在曝光部分分解以生成酸，使用生成的酸作为曝光后烘烤(PEB:Post Exposure Bake)中的反应催化剂以将碱不溶性基团转化为碱溶性基团，并且使用碱性显影液移除曝光部分。

[0005] 在上述方法中，已经提出了各种碱性显影液；然而，通常使用具有2.38质量%的TMAH(氢氧化四甲铵)水溶液的水性碱性显影液。

[0006] 另一方面，除了当前主流的阳图型方法之外，还开发了使用阴图型图像的精细图案形成。这是因为，在半导体元件等的制造中，尽管对具有各种形状如线、沟道、和孔的图案形成存在需求，但是存在难以在当前的阳图型抗蚀剂中形成的图案。此外，近年来，作为正在开发的切削边缘图案形成方法，除了阳图型方法之外，还有其中可以利用阴图型色调方法通过使用ArF准分子激光的曝光形成具有高分辨率的图案的方法(例如，参见JP2715881B)。

### [0007] 发明概述

[0008] 然而，在半导体制造中，除了对极度小型化的需求之外，还在有效使用现有设备方面研究用KrF曝光代替通过常规ArF曝光进行的工艺的一部分，这与开发ArF曝光技术以便克服KrF曝光的局限性的历史趋势相反。此外，就使用KrF曝光代替ArF曝光工艺的一部分而言，除了上述小型化的问题之外，还存在各种技术上难以解决的问题，如所使用的材料(树脂等)的改进和与曝光机制的差异相关的挑战。

[0009] 此外，作为上述抗蚀剂技术的用途，正在继续开发微加工用途，如在作为逻辑器件等的制造期间的一个步骤的离子注入(电荷注入)中使用抗蚀剂组合物的离子注入用途。

[0010] 在作为离子注入用途使用抗蚀剂组合物的情况下，可以在事先图案化的基板(以下称为不平坦基板)上将抗蚀剂组合物涂布、曝光、和显影，并且存在对在不平坦基板上微细加工的需求。

[0011] 然而，根据归因于曝光用光从基板的反射的驻波和归因于上述不平坦基板中不平

坦部分的曝光用光的漫透射的影响,可能会对得到的图案的形状造成负面影响。

[0012] 考虑到上述问题,本发明的目的是提供一种图案形成方法,其尤其有利于用于KrF曝光,其中抑制了驻波的产生并且可以形成几乎没有浮渣的具有高矩形性的图案,尤其是在不平坦基板上的图案形成中,并且可以实现优异的曝光宽容度;并且提供其中使用该图案形成方法的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物、抗蚀剂膜、用于制造电子器件的方法以及电子器件。

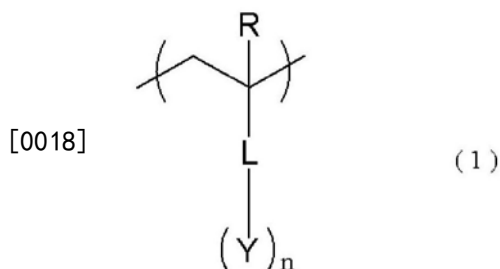
[0013] 本发明具有以下方案,从而实现本发明的上述目的。

[0014] (1) 一种图案形成方法,所述图案形成方法包括:(i) 使用光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成膜,所述光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物含有:具有包含能够通过归因于酸的作用的分解而生成极性基团的基团的重复单元和包含羧基的重复单元的树脂(A),根据使用光化射线或放射线的照射生成酸的化合物(B),以及溶剂(C);(ii) 使用KrF准分子激光、极紫外线或电子束将所述膜曝光;以及(iii) 通过使用包含有机溶剂的显影液将已曝光的膜显影而形成阴图型色调图案。

[0015] (2) 根据(1)所述的图案形成方法,其中(ii)中的所述曝光是使用KrF准分子激光的曝光。

[0016] (3) 根据(1)或(2)所述的图案形成方法,其中所述树脂(A)还含有由以下通式(1)表示的非酸分解性重复单元,所述非酸分解性重复单元与所述包含羧基的重复单元不同。

[0017] [化学式1]



[0019] R表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子或烷氧基羰基。

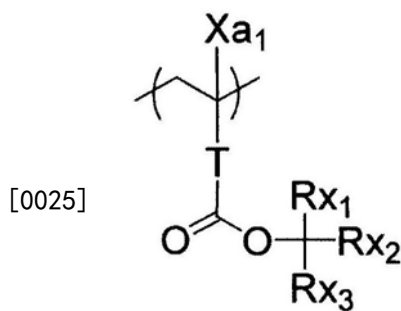
[0020] L表示单键或(n+1)价连接基团。

[0021] Y表示脂环族基团或芳族基团。

[0022] n表示1以上的整数。

[0023] (4) 根据(1)至(3)中任一项所述的图案形成方法,其中所述树脂(A)包含由以下通式(A1)表示的重复单元作为上述包含能够通过归因于酸的作用的分解而生成极性基团的基团的重复单元。

[0024] [化学式2]



(A I)

[0026] 在所述通式(AI)中, $\text{Xa}_1$ 表示氢原子、烷基、氰基或卤素原子。

[0027] T表示单键或二价连接基团。

[0028]  $\text{Rx}_1$ 至 $\text{Rx}_3$ 各自独立地表示烷基或环烷基。

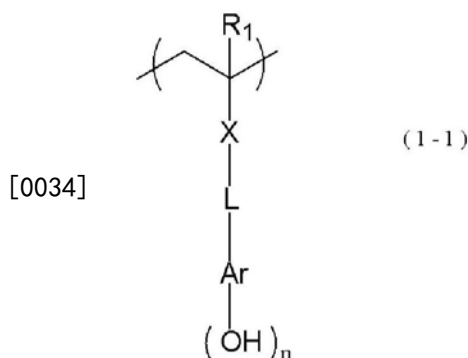
[0029]  $\text{Rx}_1$ 至 $\text{Rx}_3$ 中的两个可以结合以形成环结构。

[0030] (5) 根据(4)所述的图案形成方法,其中所述通式(AI)中的 $\text{Rx}_1$ 至 $\text{Rx}_3$ 表示烷基。

[0031] (6) 根据(4)或(5)所述的图案形成方法,其中所述通式(AI)中的 $\text{Rx}_1$ 至 $\text{Rx}_3$ 表示甲基。

[0032] (7) 根据(3)至(6)中任一项所述的图案形成方法,其中所述由通式(1)表示的重复单元是由以下通式(1-1)表示的重复单元。

[0033] [化学式3]



[0035] 在所述通式(1-1)中, $\text{R}_1$ 表示氢原子、烷基、卤素原子或烷氧基羰基。

[0036]  $\text{X}$ 表示单键、亚烷基、 $-\text{COO}-$ 、或 $-\text{CONR}_{64}-$ 。 $\text{R}_{64}$ 表示氢原子或烷基。

[0037]  $\text{L}$ 表示单键、 $-\text{COO}-$ 或亚烷基。

[0038]  $\text{Ar}$ 表示 $(n+1)$ 价芳环基。

[0039]  $n$ 表示1至4的整数。

[0040] (8) 根据(1)至(7)中任一项所述的图案形成方法,其中所述树脂(A)还含有包含内酯结构的重复单元,并且相对于所述树脂(A)中的全部重复单元,所述包含内酯结构的重复单元的含量是25摩尔%以下。

[0041] (9) 一种光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物,所述光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物被用于(subjected to)根据(1)至(8)中任一项所述的图案形成方法。

[0042] (10) 一种抗蚀剂膜,所述抗蚀剂膜使用根据(9)所述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成。

[0043] (11) 一种用于制造电子器件的方法,所述方法包括根据(1)至(8)中任一项所述的



图案形成方法。

[0044] (12) 一种电子器件,所述电子器件使用根据(11)所述的用于制造电子器件的方法制造。

[0045] 根据本发明,可以提供一种图案形成方法,其尤其有利于用于KrF曝光,其中抑制了驻波的产生,并且可以形成几乎没有浮渣的具有高矩形性的图案,尤其是在不平坦基板上的图案形成中,并且可以实现优异的曝光宽容度;并且提供用于该图案形成方法的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物、抗蚀剂膜、用于制造电子器件的方法、以及电子器件。

[0046] 优选实施方案的描述

[0047] 在下文中,将详细地描述本发明的实施方案。

[0048] 在本说明书中的基团(原子团)的表述中,在其中未指出取代的或未取代的表述包括不具有取代基的基团和具有取代基的基团。例如,术语“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(未取代的烷基),而且也包括具有取代基的烷基(取代的烷基)。

[0049] 在本发明中,术语“光化射线”或“放射线”是指,例如,汞灯的亮线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束(EB)等。此外,本发明中的光是指光化射线或放射线。

[0050] 此外,除非另外具体指出,本说明书中的术语“曝光”不仅包括用汞灯、以准分子激光为代表的远紫外线、X射线、EUV光等曝光,而且还包括用粒子束如电子束和离子束光刻。

[0051] 本发明的图案形成方法包括(i)使用光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成膜,所述光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物含有具有包含能够通过归因于酸的作用的分解而生成极性基团的基团的重复单元和包含羧基的重复单元的树脂(A),根据使用光化射线或放射线的照射生成酸的化合物(B),以及溶剂(C);(ii)使用KrF准分子激光、极紫外线或电子束将所述膜曝光;以及(iii)通过使用包含有机溶剂的显影液将已曝光的膜显影而形成阴图型色调图案。

[0052] 本发明的图案形成方法使用(i)光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物,所述光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物含有具有包含能够通过归因于酸的作用的分解而生成极性基团的基团的重复单元和包含羧基的重复单元的树脂(A),根据使用光化射线或放射线的照射生成酸的化合物(B),以及溶剂(C)。

[0053] 本发明的图案形成方法抑制驻波的产生,并且可以形成几乎没有浮渣的具有高矩形性的图案,尤其是在不平坦基板上的图案形成中,并且可以实现优异的曝光宽容度,尤其是在利用KrF曝光和使用包含有机溶剂的显影液的显影的阴图型色调图案形成中;其原因不确定,但是据认为如下。

[0054] 首先,被用于根据本发明的图案形成方法的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物包含含有具有高极性的羧基的重复单元的树脂。因此,据认为充分降低了在曝光部分中对于包含有机溶剂的显影液的溶解度,并且在不平坦基板上的图案形成中可以实现宽曝光宽容度。此外,通过如上所述充分降低在曝光部分中对于有机系显影液的溶解度,可以抑制图案形成期间对于抗蚀剂膜的有机系显影液的过度溶解,并且据认为作为结果改善了图案形状。

[0055] 此外,根据本发明的图案形成方法包括通过使用有机系显影液将已曝光的膜显影而形成阴图型色调图案。

[0056] 因此,在不平坦基板中,防止抗蚀剂膜在未充分曝光的部分熔融和残留,并且据认为作为结果改善了不平坦基板上的图案形状并且抑制了浮渣的产生。

[0057] 对于本发明的图案形成方法来说,显影液优选为包含选自酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂和醚系溶剂组成的组的至少一种有机溶剂的显影液。

[0058] 本发明的图案形成方法优选还包括(iv)用包含有机溶剂的冲洗液洗涤。

[0059] 冲洗液优选为含有选自烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂和醚系溶剂组成的组的至少一种有机溶剂的冲洗液。

[0060] 本发明的图案形成方法优选包括(v)在(ii)曝光后加热。

[0061] 对于本发明的图案形成方法来说,树脂(A)是具有通过酸的作用而增加的极性并且因此具有在碱性显影液中增加的溶解度的树脂,并且图案形成方法还可以包括(vi)使用碱性显影液显影。

[0062] 本发明的图案形成方法可以包括(ii)多次曝光。

[0063] 本发明的图案形成方法可以包括(v)多次加热。

[0064] 本发明的抗蚀剂膜是由光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成的膜,并且也是通过例如用光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物涂布基板形成的膜。

[0065] 在下文中,将描述在本发明中使用和得到的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物。

[0066] 此外,本发明还涉及如稍后描述的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物。

[0067] 根据本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物用于阴图型色调显影(其中在显影液中的溶解度通过曝光降低,并且因此曝光区作为图案留下并且将非曝光区移除的显影)。也就是说,可以根据本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物用于有机溶剂显影(即用于使用包含有机溶剂的显影液的显影)的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物。在这里,用于有机溶剂显影是指,用于至少使用包含有机溶剂的显影液的显影。

[0068] 本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物典型地为抗蚀剂组合物,并且从获得特别优异的效果的观点来看,优选为阴图型色调抗蚀剂组合物(即用于有机溶剂显影的抗蚀剂组合物)。此外,根据本发明的组合物典型地是化学增幅型抗蚀剂组合物。

[0069] [1]具有包含能够通过归因于酸的作用的分解而生成极性基团的基团(以下简称为“酸分解性基团”)的重复单元和包含羧基的重复单元的树脂(A)(以下简称为“树脂(A)”)。

[0070] 在根据本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物中使用的树脂(A)是具有酸分解性基团的树脂(以下简称为“酸分解性树脂”),并且是在其中通过利用酸的作用增加极性而降低对包含有机溶剂的显影液的溶解度的树脂。

[0071] 在根据本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物中使用的树脂(A)的实例可以包括在树脂的主链或侧链或者主链和侧链二者处具有至少一种酸分解性基团的树脂。

[0072] 在这里,树脂(A)也是其中通过借助酸的作用增加极性而增加对碱性显影液的溶解度的树脂。

[0073] 酸分解性基团优选具有被通过酸的作用而离去并分解极性基团的基团保护的结构。

[0074] 对极性基团没有特别地限定,只要其为难溶或不溶于包含有机溶剂的显影液的基团即可,但是其实例包括酸性基团如羧基和磺酸基(在用作抗蚀剂用显影液的2.38质量%

氢氧化四甲铵水溶液中解离的基团),以及醇羟基。

[0075] 在本文中,醇羟基是指作为与烃骨架结合的羟基的直接与芳环结合的羟基(酚羟基)之外的羟基,不包括具有被吸电子基团如氟原子取代的 $\alpha$ 位的脂族醇(例如,氟化醇基(六氟异丙醇基等))。作为醇羟基,具有12至20的pKa的羟基是优选的。

[0076] 酸分解性基团优选为通过取代通过酸的作用使基团的氢原子离去的基团而形成的基团。

[0077] 通过酸的作用而离去的基团的实例包括 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 和 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 。

[0078] 在通式中, $R_{36}$ 至 $R_{39}$ 各自独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、或烯基。 $R_{36}$ 和 $R_{37}$ 可以彼此结合以形成环。

[0079]  $R_{01}$ 和 $R_{02}$ 各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0080]  $R_{36}$ 至 $R_{39}$ 、 $R_{01}$ 和 $R_{02}$ 的烷基优选为具有1至8个碳原子的烷基,并且其实例包括甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、己基和辛基。

[0081]  $R_{36}$ 至 $R_{39}$ 、 $R_{01}$ 和 $R_{02}$ 的环烷基可以是单环的或多环的。单环环烷基优选为具有3至8个碳原子的环烷基,并且其实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基和环辛基。多环环烷基优选为具有6至20个碳原子的环烷基,并且其实例包括金刚烷基、降冰片基、异冰片基、蒎基、二环戊基、 $\alpha$ 蒎基、三环癸基、四环十二烷基和雄甾烷基。此外,环烷基中的至少一个碳原子可以被杂原子如氧原子取代。

[0082]  $R_{36}$ 至 $R_{39}$ 、 $R_{01}$ 和 $R_{02}$ 的芳基优选为具有6至10个碳原子的芳基,并且其实例包括苯基、萘基和蒽基。

[0083]  $R_{36}$ 至 $R_{39}$ 、 $R_{01}$ 和 $R_{02}$ 的芳烷基优选为具有7至12个碳原子的芳烷基,并且其实例包括苄基、苯乙基和萘甲基。

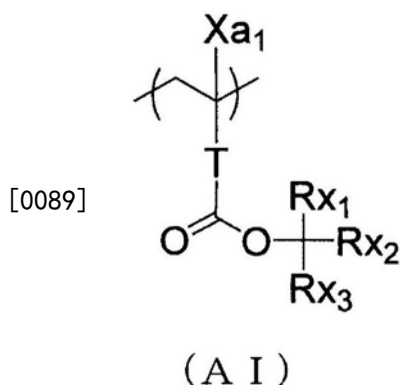
[0084]  $R_{36}$ 至 $R_{39}$ 、 $R_{01}$ 和 $R_{02}$ 的烯基优选为具有2至8个碳原子的烯基,并且其实例包括乙烯基、烯丙基、丁烯基和环己烯基。

[0085] 通过 $R_{36}$ 和 $R_{37}$ 的彼此结合形成的环优选为环烷基(单环的或多环的)。环烷基优选为单环环烷基如环戊基和环己基,或多环环烷基如降冰片基、四环癸基、四环十二烷基和金刚烷基。具有5或6个碳原子的单环环烷基是更优选的,并且具有5个碳原子的单环环烷基是特别优选的。

[0086] 具有酸分解性基团的重复单元

[0087] 作为在树脂(A)中包含的具有酸分解性基团的重复单元,由以下通式(AT)表示的重复单元是优选的。

[0088] [化学式4]



[0090] 在通式(AI)中,  $X_{a1}$ 表示氢原子、烷基、氰基、或卤素原子(优选氟原子),并且优选表示甲基。

[0091] T表示单键或二价连接基团。

[0092]  $R_{x1}$ 至 $R_{x3}$ 各自独立地表示烷基或环烷基。

[0093]  $R_{x1}$ 至 $R_{x3}$ 中的两个可以结合以形成环结构。

[0094] 作为 $X_{a1}$ 的直链或支链烷基,可以具有取代基的具有1至4个碳原子的直链或支链烷基是优选的,并且其实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、和叔丁基。作为取代基,实例包括羟基、和卤素原子(例如,氟原子)。

[0095]  $X_{a1}$ 优选为氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0096] T的二价连接基团的实例包括亚烷基(优选1至4个碳原子)、 $-COO-R_t-$ 基团、 $-O-R_t-$ 基团、亚苯基等。在式中, $R_t$ 表示亚烷基或亚环烷基。

[0097] T优选为单键或 $-COO-R_t-$ 基团。 $R_t$ 优选为具有1至5个碳原子的亚烷基,更优选 $-CH_2-$ 基团、 $-(CH_2)_2-$ 基团、和 $-(CH_2)_3-$ 基团。T更优选为单键。

[0098]  $R_{x1}$ 至 $R_{x3}$ 的烷基优选为具有1至4个碳原子的烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。

[0099]  $R_{x1}$ 至 $R_{x3}$ 的烷基中的碳原子总数优选为3至8,更优选3或4,并且再更优选4。

[0100]  $R_{x1}$ 至 $R_{x3}$ 的环烷基优选为单环环烷基如环戊基和环己基,或多环环烷基如降冰片基、四环癸基、四环十二烷基和金刚烷基。

[0101] 通过结合 $R_{x1}$ 至 $R_{x3}$ 中的两个形成的环结构可以是环烷基,并且环烷基优选为单环环烷基如环戊基、或环己基,或者多环环烷基如降冰片基、四环癸基、四环十二烷基、或金刚烷基。具有5或6个碳原子的单环环烷基是特别优选的。

[0102] 作为优选的实施方案,实例包括在其中 $R_{x1}$ 是甲基或乙基并且 $R_{x2}$ 和 $R_{x3}$ 彼此结合以形成上述环烷基的实施方案。

[0103] 以上基团中的每一个可以具有取代基,并且取代基的实例包括羟基、卤素原子(例如,氟原子)、烷基(具有1至4个碳原子)、环烷基(具有3至8个碳原子)、烷氧基(具有1至4个碳原子)、羧基、和烷氧基羰基(具有2至6个碳原子),并且取代基优选具有8个以下碳原子。

[0104] 由通式(AI)表示的重复单元的优选实施方案是在其中 $R_{x1}$ 、 $R_{x2}$ 、和 $R_{x3}$ 各自独立地表示烷基(可以为直链的或支链的)的实施方案,并且更优选的实施方案是在其中 $R_{x1}$ 至 $R_{x3}$ 表示直链烷基的实施方案。 $R_{x1}$ 至 $R_{x3}$ 的烷基中的碳原子总数优选为3至8,更优选3或4,并且再更优选4。

[0105] 在该实施方案中,作为 $R_{x1}$ 、 $R_{x2}$ 和 $R_{x3}$ 的直链或支链烷基,具有1至4个碳原子的烷基

是优选的,并且其实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。

[0106] 作为 $R_{X1}$ ,甲基、乙基、正丙基和正丁基是优选的,甲基和乙基是更优选的,并且甲基是特别优选的。

[0107] 作为 $R_{X2}$ ,甲基、乙基、正丙基、异丙基和正丁基是优选的,甲基和乙基是更优选的,并且甲基是特别优选的。

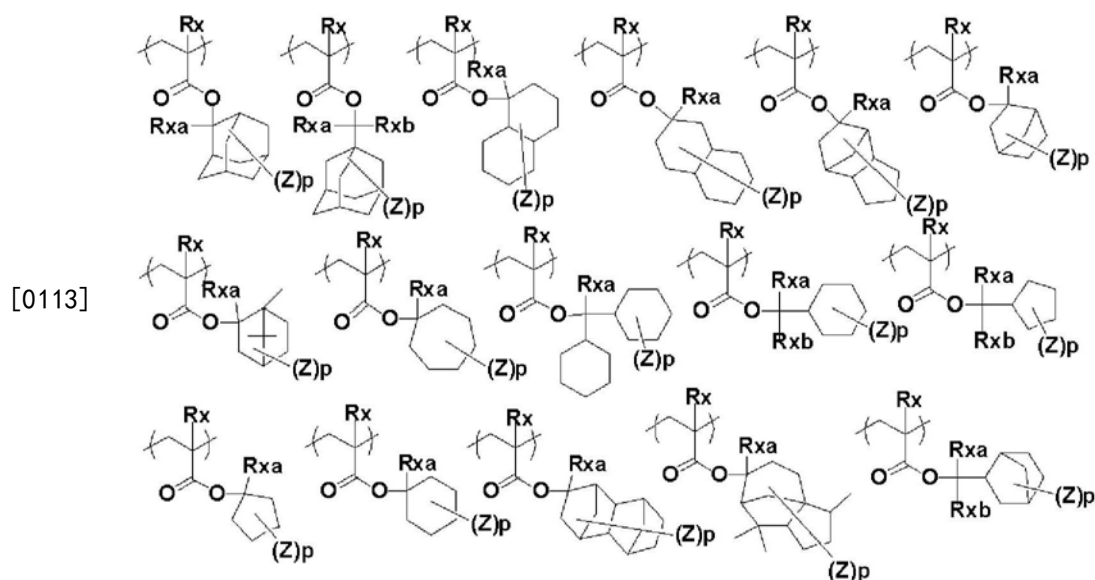
[0108] 作为 $R_{X3}$ ,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基是优选的,甲基、乙基、异丙基和异丁基是更优选的,并且甲基、乙基和异丙基是特别优选的。

[0109] 由通式(AI)表示的重复单元的最优选的实施方案是在其中 $R_{X1}$ 、 $R_{X2}$ 、和 $R_{X3}$ 是甲基的实施方案。

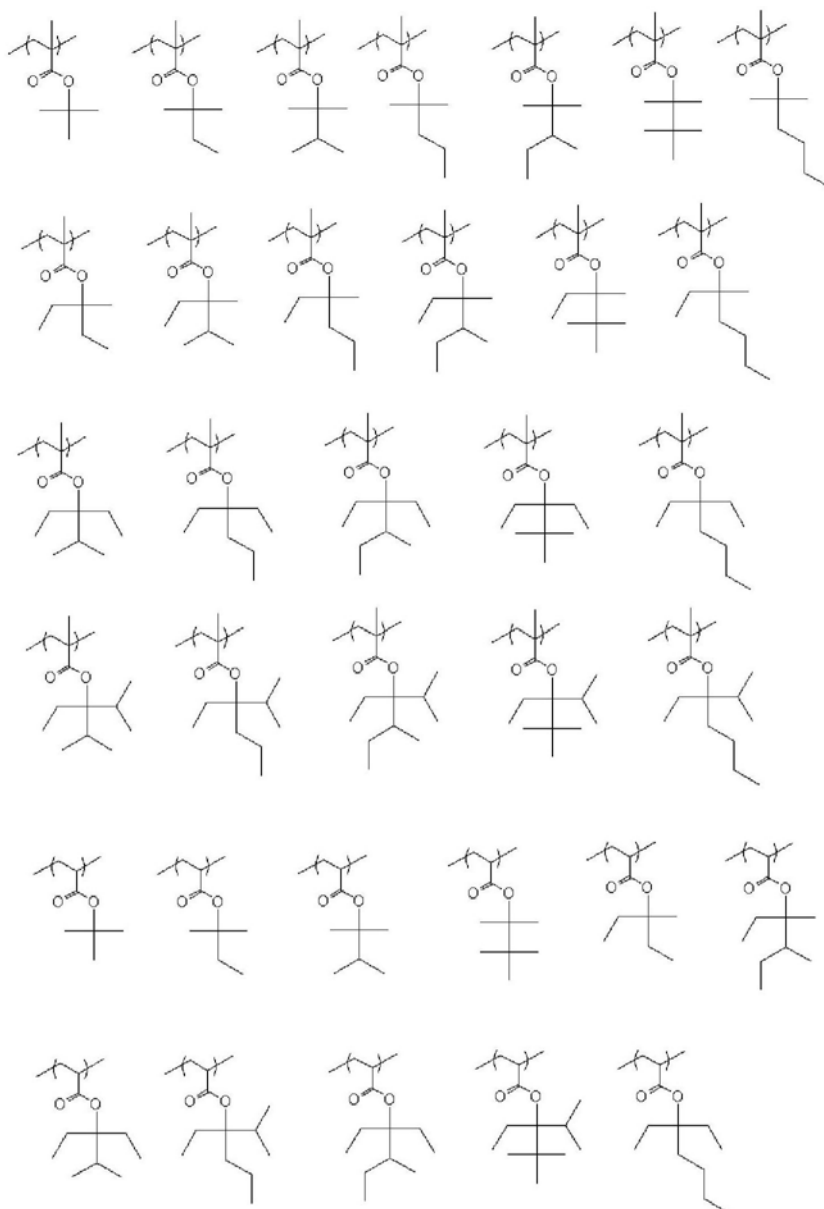
[0110] 下面说明具有酸分解性基团的重复单元的优选的具体实例,但是本发明不限于此。

[0111] 在具体实例中, $R_x$ 表示氢原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 或 $CH_2OH$ 。 $R_{xa}$ 和 $R_{xb}$ 各自表示具有1至4个碳原子的烷基。 $Z$ 表示取代基,并且当存在多个 $Z'$ 时,它们可以是彼此相同的或不同的。 $p$ 表示0或正整数。 $Z$ 的具体实例和优选实例与 $R_1$ 至 $R_3$ 等中的每个基团可以具有的取代基的具体实例和优选实例相同。

[0112] [化学式5]



[0114] [化学式6]



[0116] 树脂(A)的具有酸分解性基团的重复单元可以单独使用或者其两种以上组合使用。

[0117] 在本发明的树脂(A)中,从充分降低在曝光部分中对有机系显影液的溶解度,同时充分维持未曝光部分的溶解度并提高溶解对比度的观点来看,相对于树脂(A)中的全部重复单元,具有酸分解性基团的重复单元(优选由通式(AI)表示的重复单元)的含量(在包含多种类型的情况下,为它们的总和)优选为30至80摩尔%,并且更优选40至70摩尔%。

[0118] 具有羧基的重复单元

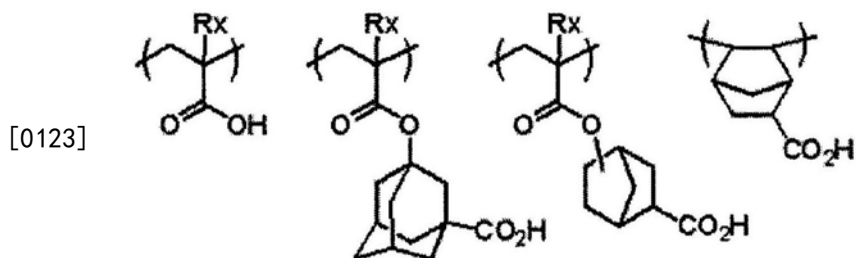
[0119] 在根据本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物中使用的树脂(A)含有具有羧基的重复单元。具有羧基的重复单元优选为下列各项中的任一种:其中酸基直接与树脂的主链结合的重复单元,如使用丙烯酸或甲基丙烯酸的重复单元;其中酸基通过连接基团与树脂的主链结合的重复单元,如使用对羧基苯乙烯的重复单元;或具有在聚合期间使用具有酸基的聚合引发剂或链转移剂引入至聚合物链末端的酸基的重复单元,并且连接基团可以具有单环或多环烃结构。具有羧基的重复单元优选为使用丙烯酸、甲基丙烯酸、或对

羧基苯乙烯的重复单元,并且更优选使用甲基丙烯酸酸的重复单元。

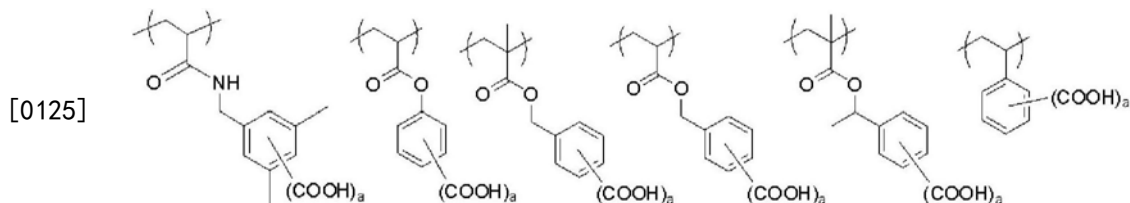
[0120] 以下示出具有酸基的重复单元的具体实例;然而,本发明不限于此。

[0121] 在具体实例中,Rx表示H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>。a表示1或2。

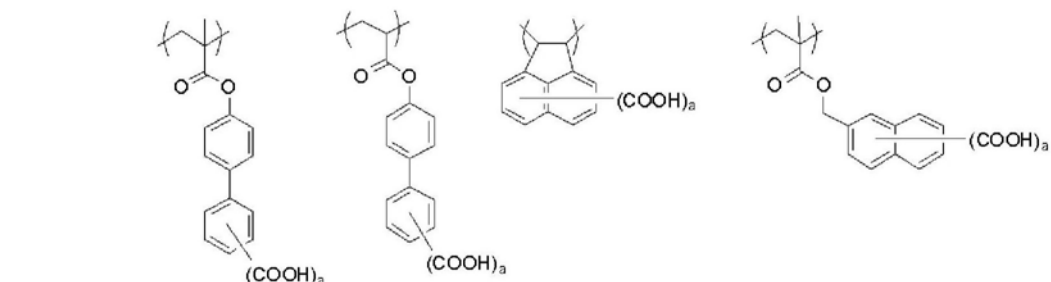
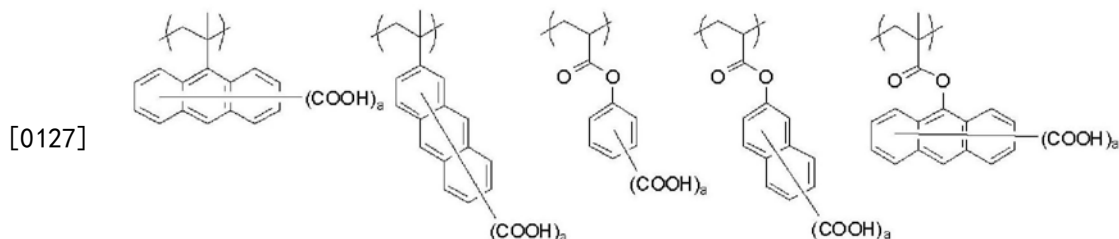
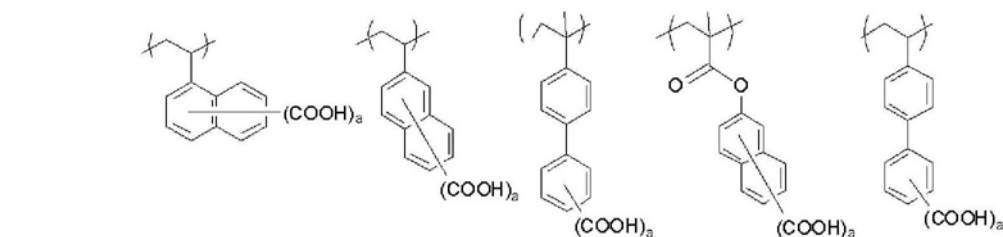
[0122] [化学式7]



[0124] [化学式8]



[0126] [化学式9]



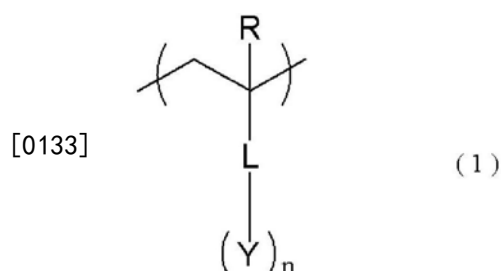
[0128] 在本发明中,树脂(A)可以包含仅一种类型的具有羧基的重复单元,或者也可以包含两种以上。

[0129] 相对于树脂(A)中的全部重复单元,具有羧基的重复单元的含量优选为1至40摩尔%,更优选1至30摩尔%,并且再更优选1至20摩尔%。

[0130] 由通式(1)表示的重复单元

[0131] 树脂(A)优选具有由以下通式(1)表示的非酸分解性重复单元。

[0132] [化学式10]



[0134] R表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子或烷氧基羰基。

[0135] L表示单键或(n+1)价连接基团。

[0136] Y表示脂环族基团或芳族基团。

[0137] n表示1以上的整数。

[0138] 通式(1)中的R的烷基的实例优选包括可以具有取代基的甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、2-乙基己基、辛基、或具有20个以下碳原子的烷基如十二烷基,更优选具有8个以下碳原子的烷基,并且特别优选具有3个以下碳原子的烷基。

[0139] 在烷氧基羰基中包含的烷基的实例优选与在上述R<sub>X1</sub>至R<sub>X3</sub>中的烷基相同。

[0140] 环烷基可以是单环的或多环的。优选实例包括具有3至8个碳原子的单环环烷基如可以具有取代基的环丙基、环戊基、或环己基。

[0141] 卤素原子的实例包括氟原子、氯原子、溴原子、和碘原子,并且氟原子是特别优选的。

[0142] 上述每个基团中的优选的取代基的实例包括烷基、环烷基、芳基、氨基、酰胺基、脲基、氨基甲酸酯基、羟基、卤素原子(优选氟原子)、烷氧基、硫醚基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、和硝基,并且氟原子是特别优选的。取代基优选具有8个以下碳原子。

[0143] R更优选为氢原子或烷基,再更优选氢原子或甲基,特别优选甲基。

[0144] 由L表示的二价连接基团的实例包括亚烷基、芳环基、亚环烷基、-C(=O)-L<sub>1</sub>'-、-O-L<sub>1</sub>'-、-CONH-、或通过结合这些中的两个以上形成的基团等。在这里,L<sub>1</sub>'表示亚烷基(优选具有1至20个碳原子)、亚环烷基(优选具有3至20个碳原子)、芳环基、或通过结合亚烷基和芳环基形成的基团。

[0145] 作为由L表示的二价连接基团的亚烷基的实例优选包括具有1至8个碳原子的亚烷基如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、亚辛基等。具有1至4个碳原子的亚烷基是更优选的,并且具有1或2个碳原子的亚烷基是特别优选的。

[0146] 作为由L表示的二价连接基团的亚环烷基的实例优选包括具有3至20个碳原子的亚环烷基,例如,亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚环辛基、亚降冰片基、或亚金刚烷基。

[0147] 作为由L表示的二价连接基团的芳环基的优选实例包括苯环基团,具有6至18个碳原子(更优选6至10个碳原子)的芳环基如萘环基,或者例如,包含杂环如噻吩环、呋喃环、吡咯环、苯并噻吩环、苯并呋喃环、苯并吡咯环、三嗪环、咪唑环、苯并咪唑环、三唑环、噻二唑环、或噻唑环的芳环基,并且苯环基是特别优选的。

[0148] L优选为由单键、亚烷基、-C(=O)-L<sub>1</sub>'-、或其组合,更优选单键、亚烷基、或-C(=O)-L<sub>1</sub>'-,

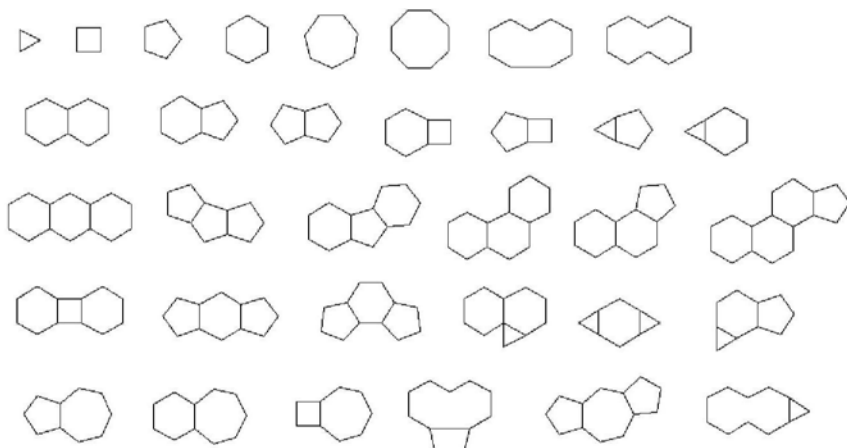


再更优选亚烷基或 $-COO-L_1'$ -形成的基团。

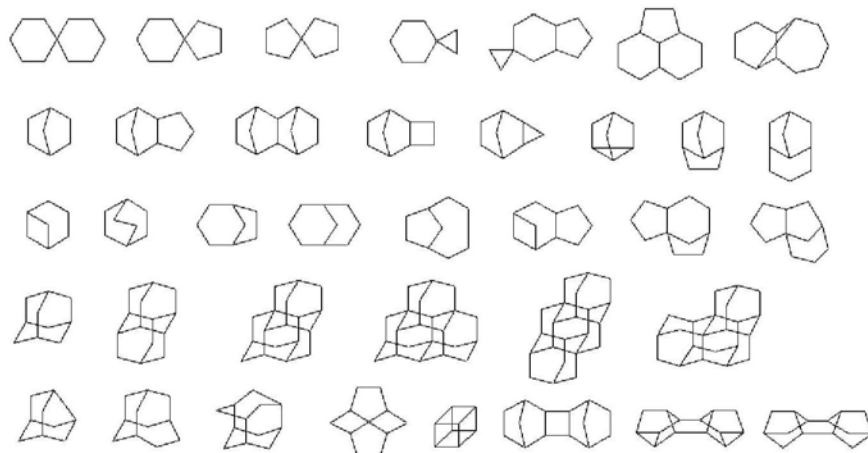
[0149] 在Y是脂环族基团的情况下,脂环族基团可以是单环的或者可以是多环的。例如,这种脂环族烃基可以具有单环、双环、三环、或四环结构。脂环族烃基的碳原子数通常为5以上,优选6至30,并且更优选7至25。

[0150] 脂环族基团的实例包括例如,具有以下列出的部分结构的基团。这些部分结构中的每一个可以具有取代基,并且取代基的实例包括与可以属于通式(1)中的上述每个基团的取代基相同的实例。此外,在这些部分结构中的每一个中,亚甲基( $-CH_2-$ )优选不被杂原子取代。

[0151] [化学式11]



[0152]



[0153] Y优选为金刚烷基、降金刚烷基、十氢化萘基、三环癸基、四环十二烷基、降冰片基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环癸基、或环十二烷基,更优选金刚烷基、降冰片基、环己基、环戊基、四环十二烷基、或三环癸基,并且再更优选环己基、三环癸基、降冰片基或金刚烷基。

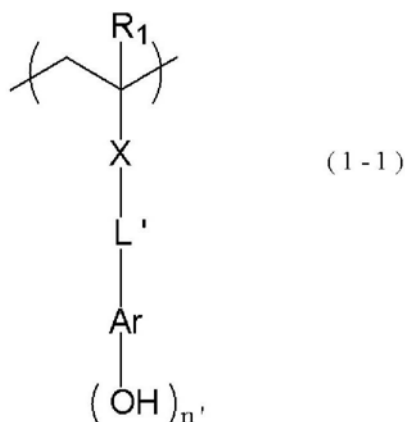
[0154] 在Y是芳族基团的情况下,Y的芳族基团的实例优选包括具有6至18个碳原子的芳基如苯基、甲苯基、萘基、或蒽基,或者例如,包含杂环如噻吩、呋喃、吡咯、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡咯、三嗪、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻二唑、或噻唑的芳环基。Y的芳族基团可以具有取代基,并且可以属于Y的芳族基团的取代基与可以属于如上所述的Y的脂环族基团的取代基相同。

[0155] Y的芳族基团优选为苯基或萘基。

[0156] Y优选为金刚烷基、降冰片基、环己基、环戊基、四环十二烷基、苯基、萘基、或三环癸基,更优选环己基、降冰片基、苯基、或萘基。

[0157] 由通式(1)表示的重复单元优选为由以下通式(1-1)表示的重复单元。

[0158] [化学式12]



[0160] 在通式(1-1)中,  $\text{R}_1$ 表示氢原子、烷基、卤素原子或烷氧基羰基。

[0161] X表示单键、亚烷基、 $-\text{COO}-$ 、或 $-\text{CONR}_{64}-$ 。 $\text{R}_{64}$ 表示氢原子或烷基。

[0162]  $\text{L}'$ 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、或亚烷基。

[0163] Ar表示 $(n+1)$ 价芳环基。

[0164]  $n'$ 表示1至4的整数。

[0165] 式(1-1)中 $\text{R}_1$ 的烷基、卤素原子、和烷氧基羰基和可以属于这些基团的取代基的具体实例与对于上述通式(1)中由R表示的每个基团所描述的具体实例相同。

[0166] Ar的具体实例和优选实例包括其中从上述通式(1)中的Y的芳族基团的具体实例和优选实例中去除 $n$ 个氢原子的那些。

[0167] 由X表示的亚烷基与作为通式(1)中由L表示的二价连接基团的亚烷基相同,并且优选范围也是相同的。

[0168] 由X表示的 $-\text{CONR}_{64}-$  ( $\text{R}_{64}$ 表示氢原子或烷基)中的 $\text{R}_{64}$ 的烷基的实例包括与R的烷基相同的实例。

[0169] X优选为单键、亚烷基、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONH}-$ ,更优选单键、或 $-\text{COO}-$ 。

[0170] 可以属于上述烷基、烷氧基羰基、亚烷基、和 $(n+1)$ 价芳环基的取代基的实例包括与可以属于通式(1)中的每个基团的取代基相同的实例。

[0171]  $\text{L}'$ 中的亚烷基的实例优选包括具有1至8个碳原子的亚烷基如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、或亚辛基,其可以具有取代基,并且可以属于这些基团的取代基与可以属于上述通式(1)中的每个基团的取代基相同。

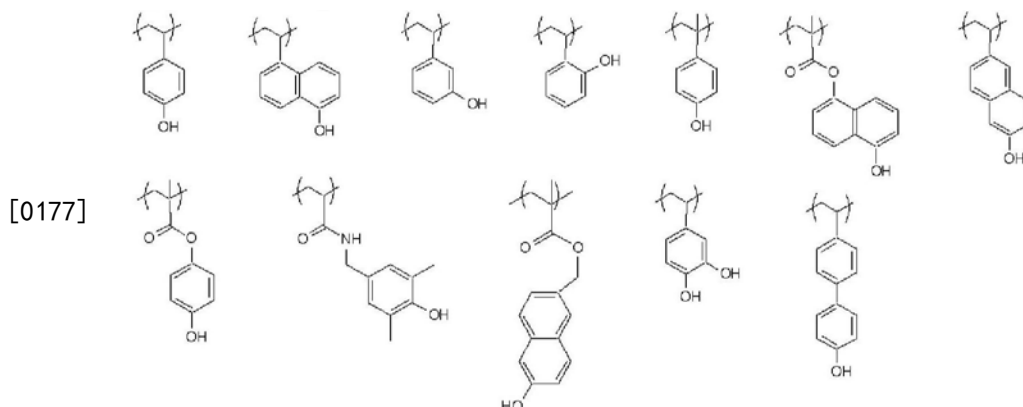
[0172]  $\text{L}'$ 优选为单键。

[0173] Ar更优选为具有6至18个碳原子的芳环基或具有3至20个碳原子的脂环族基团,其可以具有取代基,并且特别优选苯环基、萘环基、联苯撑(biphenylene)环基、或金刚烷环基。可以属于这些基团的取代基与可以属于上述通式(1)中的每个基团的取代基相同。

[0174] 重复单元(b)优选具有羟基苯乙烯结构。也就是说,Ar优选为苯环基。

[0175] 以下示出由通式(1-1)表示的重复单元的具体实例;然而,本发明不限于这些。

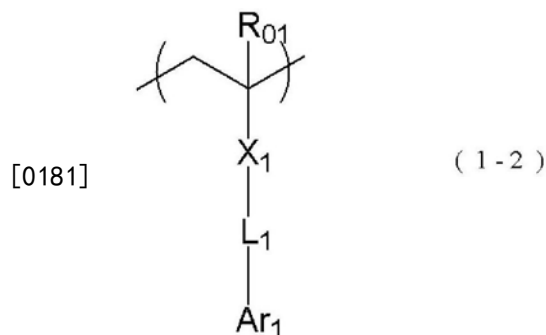
[0176] [化学式13]



[0178] 在本发明中,树脂(A)可以包含一种类型的由通式(1-1)表示的重复单元或者可以包含两种以上类型。相对于树脂(A)中的全部重复单元,由通式(1-1)表示的重复单元的含(在包含多种类型的重复单元的情况下,为它们的总和)优选为10至60摩尔%以上,并且更优选20至50摩尔%。

[0179] 由通式(1)表示的重复单元优选为由以下通式(1-2)表示的重复单元。

[0180] [化学式14]



[0182] 在所述通式(1-2)中, $R_{01}$ 表示氢原子、烷基、卤素原子或烷氧基羰基。

[0183]  $X_1$ 表示单键、亚烷基、 $-COO-$ 、或 $-CONR_{64}-$ 。 $R_{64}$ 表示氢原子或烷基。

[0184]  $Ar_1$ 表示非酚类芳族基团。

[0185]  $L_1$ 表示单键或亚烷基。

[0186]  $R_{01}$ 的烷基、卤素原子、和烷氧基羰基和可以属于这些基团的取代基的具体实例与对于上述通式(1)中由R表示的每个基团所描述的具体实例相同。

[0187]  $X_1$ 的每个基团的具体实例和优选实例与通式(1-1)中的X的每个基团的具体实例和优选实例相同,并且优选范围也是相同的。

[0188]  $Ar_1$ 的非酚类芳族基团是不具有羟基作为取代基的芳族基团,并且非酚类芳族基团优选为具有6至12个碳原子的芳基,更优选具有6至10个碳原子的芳基,例如,苯基、或萘基。

[0189]  $Ar_1$ 的非酚类芳族基团可以具有除羟基外的取代基,并且取代基的实例包括具有1至4个碳原子的直链或支链烷基、具有3至10个碳原子的环烷基、具有6至10个碳原子的芳基、卤素原子如氟原子、氰基、氨基、硝基、和羧基。

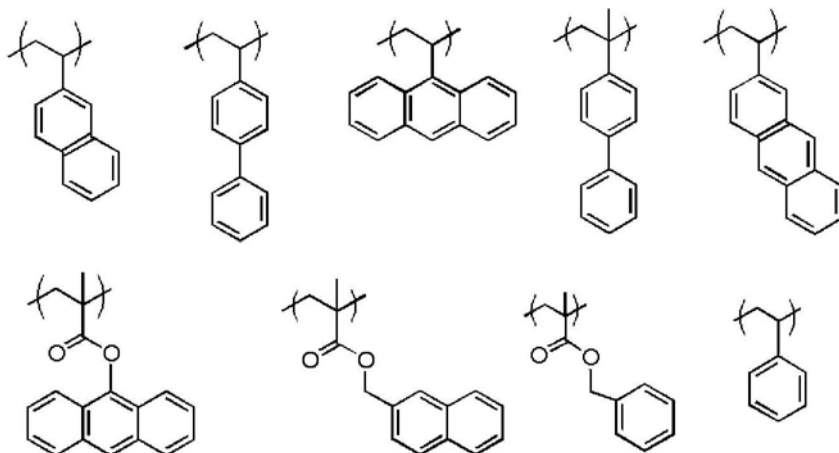
[0190]  $L_1$ 的亚烷基可以具有取代基,并且优选为具有1至4个碳原子的亚烷基,并且其实例包括亚甲基、亚乙基、和亚丙基。作为 $L_1$ 的亚烷基可以具有的取代基,实例包括具有1至4个碳原子的烷基、或卤素原子如氟原子。

[0191]  $L_1$ 的亚烷基可以具有的取代基和芳族基团 $Ar_1$ 可以具有的取代基可以结合以形成环,并且形成环的基团的实例包括亚烷基(例如,亚乙基、和亚丙基)。

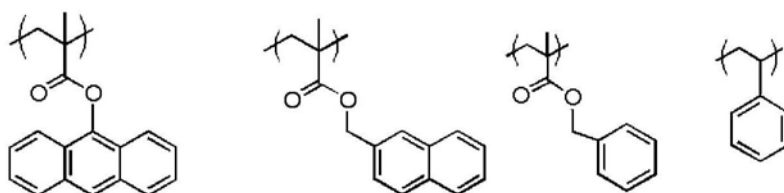
[0192] 从在图案形成中树脂的适合的玻璃化转变温度( $T_g$ )的观点来看, $L_1$ 优选为可以被单键或取代基取代的亚甲基。

[0193] 以下示出由通式(1-2)表示的重复单元的具体实例;然而,本发明不限于这些。

[0194] [化学式15]



[0195]

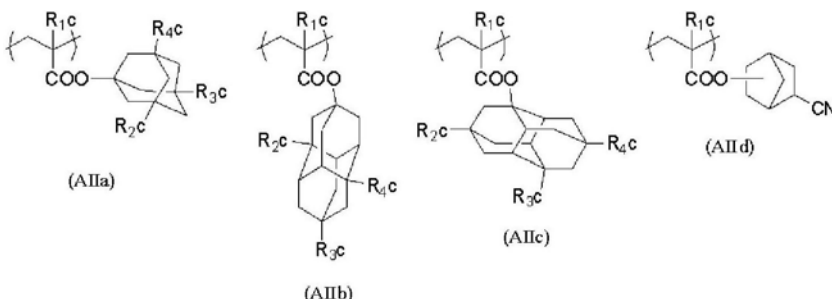


[0196] 在本发明中,树脂(A)可以包含仅一种类型的由通式(1-2)表示的重复单元并且也可以包含两种以上类型。相对于树脂(A)中的全部重复单元,由通式(1-2)表示的重复单元的含量(在包含多种类型的重复单元的情况下,为它们的总和)优选为50摩尔%以下,更优选1至40摩尔%,并且更优选1至25摩尔%。

[0197] 树脂(A)可以具有以下所述的含有具有羟基或氰基的脂环族烃的重复单元作为由通式(1)表示的重复单元。这种重复单元可以提高对基板的粘附性和对显影液的亲和性。含有具有羟基或氰基的脂环族烃的重复单元优选为具有被羟基或氰基取代的脂环族烃结构的重复单元并且优选不具有酸分解性基团。在被羟基或氰基取代的脂环族烃结构中,脂环族烃结构优选为金刚烷基、二金刚烷基或降冰片烷基,更优选金刚烷基。

[0198] 尤其是,从抑制生成的酸的扩散的观点来看,最优选的是,树脂(A)含有具有羟基金刚烷基或二羟基金刚烷基的重复单元。被羟基或氰基取代的脂环族烃结构的实例包括由以下通式(AIIa)至(AIIId)表示的重复单元。

[0199] [化学式16]



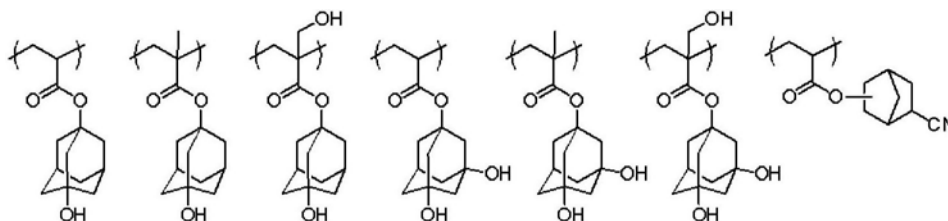
[0200]

[0201] 在通式(AIIa)至(AIIId)中, $R_{1c}$ 表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

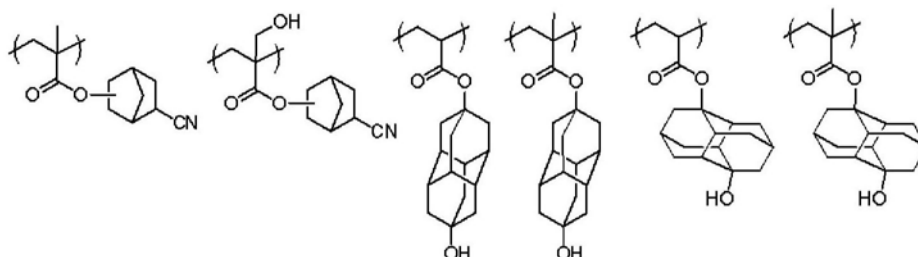
[0202]  $R_{2c}$ 至 $R_{4c}$ 各自独立地表示氢原子、羟基或氰基,条件是 $R_{2c}$ 至 $R_{4c}$ 中的至少一个表示羟基或氰基。在其中 $R_{2c}$ 至 $R_{4c}$ 中的一个或两个成员是羟基而其余的是氢原子的结构是优选的。在通式(VIIa)中,更优选的是, $R_{2c}$ 至 $R_{4c}$ 中的两个成员是羟基并且其余的是氢原子。

[0203] 以下给出含有具有羟基的脂环族烃的重复单元的具体实例；然而，本发明不限于此。

[0204] [化学式17]



[0205]

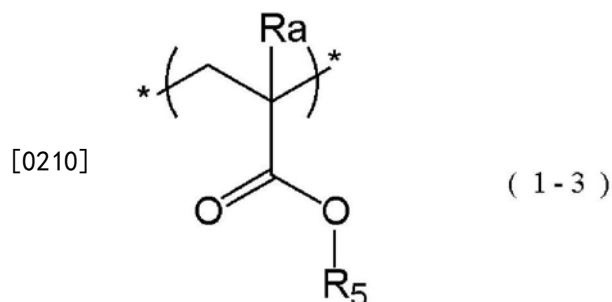


[0206] 树脂(A)可以包含仅一种类型的含有具有羟基的脂环族烃的重复单元，并且可以包含两种以上类型。

[0207] 在树脂(A)含有具有羟基的重复单元的情况下，相对于树脂(A)中的全部重复单元，该重复单元的含量(在包含多种类型的情况下，为它们的总和)优选为1至40摩尔%，更优选1至30摩尔%，并且再更优选3至20摩尔%。

[0208] 对于本发明中的树脂(A)来说，可以具有不展现出酸分解性并且含有不具有极性基团(例如，酸基、羟基、或氰基)的脂环族烃结构的重复单元作为由通式(1)表示的重复单元。以这种方式，当使用包含有机溶剂的显影液时，可以适宜地调节树脂的溶解度。重复单元的实例包括由通式(1-3)表示的重复单元。

[0209] [化学式18]



[0211] 在通式(1-3)中，R<sub>5</sub>表示具有至少一个环结构并且不具有极性基团的烃基。

[0212] Ra表示氢原子、烷基或-CH<sub>2</sub>-O-Ra<sub>2</sub>基团，其中Ra<sub>2</sub>表示氢原子、烷基或酰基。Ra优选为氢原子、甲基、羟甲基、或三氟甲基，并且特别优选氢原子或甲基。

[0213] 在R<sub>5</sub>中包含的环结构包括单环烃基和多环烃基。单环烃基的实例包括具有3至12个碳原子的环烷基，如环戊基、环己基、环庚基或环辛基，以及具有3至12个碳原子的环烯基，如环己烯基。单环烃基优选为具有3至7个碳原子的单环烃基，并且更优选环戊基或环己基。

[0214] 多环烃基包括环系烃基和交联环烃基。环系烃基的实例包括双环己基和全氢萘

基。交联环烃环的实例包括双环环如蒎烷环、蒎烷环、降蒎烷环、降冰片烷环或双环辛烷环(例如,双环[2.2.2]辛烷环、或双环[3.2.1]辛烷环),三环环如高布雷烷(homobrendane)环、金刚烷环、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷环或三环[4.3.1.1<sup>2,5</sup>]十一烷环,以及四环环如四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>,10]十二烷环和全氢-1,4-桥亚甲基-5,8-桥亚甲基萘环。此外,交联环烃环还包括稠合的环烃环,例如,通过稠合多个5至8元环烷烃环形成的稠合环,如全氢萘(十氢化萘)环、全氢蒎环、全氢菲环、全氢茚环、全氢茱环、全氢茚环和全氢非那烯环。

[0215] 交联环烃环的优选实例包括降冰片基、金刚烷基、双环辛基和三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基。交联环烃环的更优选的实例包括降冰片基和金刚烷基。

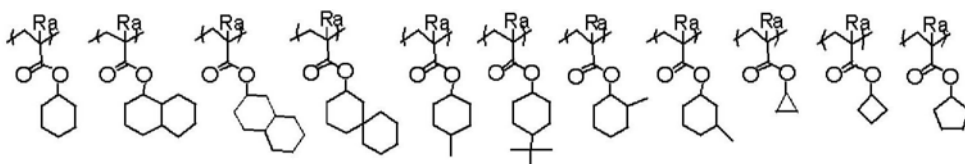
[0216] 这些脂环烃基可以具有取代基,并且取代基的优选实例包括卤素原子、烷基、氢原子被取代的羟基、和氢原子被取代的氨基。卤素原子优选为溴原子、氯原子、或氟原子,并且烷基优选为甲基、乙基、丁基、或叔丁基。烷基还可以具有取代基,并且烷基还可以具有的取代基包括卤素原子、烷基、氢原子被取代的羟基、和氢原子被取代的氨基。

[0217] 氢原子的取代基的实例包括烷基、环烷基、芳烷基、取代的甲基、取代的乙基、烷氧基羰基、和芳烷氧基羰基。烷基优选为具有1至4个碳原子的烷基,取代的甲基优选为甲氧基甲基、甲氧基甲硫基、苄氧基甲基、叔丁氧基甲基或2-甲氧基乙氧基甲基;取代的乙基优选为1-乙氧基乙基或1-甲基-1-甲氧基乙基;酰基优选为具有1至6个碳原子的脂族酰基,如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、和新戊酰基;并且烷氧基羰基优选为具有1至4个碳原子的烷氧基羰基。

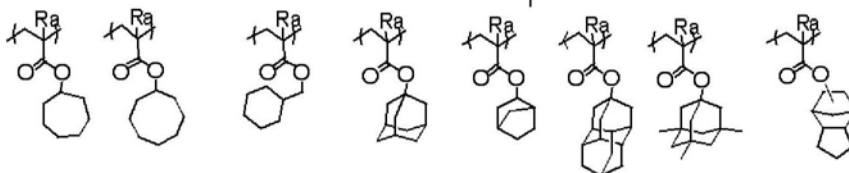
[0218] 树脂(A)可以含有或可以不含有具有不含极性基团的脂环族烃结构并且不展现出酸分解性的重复单元,但是在树脂(A)含有具有不含极性基团的脂环族烃结构并且不展现出酸分解性的重复单元的情况下,基于树脂(A)中的全部重复单元,该重复单元的含量优选为1至40摩尔%,并且更优选1至25摩尔%。

[0219] 以下示出具有不含极性基团的脂环族烃结构并且不展现出酸分解性的重复单元的具体实例;然而,本发明不限于此。在式中,Ra表示H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>。

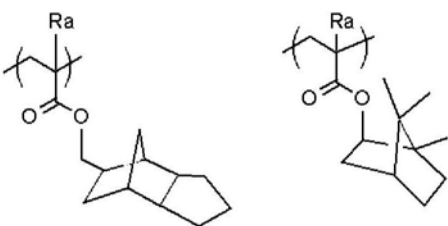
[0220] [化学式19]



[0221]



[0222] [化学式20]



[0223]

[0224] 在本发明中,树脂(A)含有不具有极性基团(例如,酸基、羟基、或氰基)的脂环族烃结构并且可以包含仅一种类型的不展现出酸分解性的重复单元,或者可以包含两种以上类型。

[0225] 从充分降低在曝光部分中对有机系显影液的溶解度,同时充分维持未曝光部分的溶解度并提高溶解对比度的观点来看以及从赋予耐蚀刻性的观点来看,相对于树脂(A)中的全部重复单元,含有不具有极性基团(例如,酸基、羟基、或氰基)的脂环族烃结构并且不展现出酸分解性的重复单元的含量(在包含多种类型的情况下,为它们的总和)优选为10至60摩尔%以上,并且再更优选20至50摩尔%。

[0226] 在本发明中,树脂(A)可以包含仅一种类型的由通式(1)表示的重复单元并且可以包含两种以上类型。

[0227] 从充分降低在曝光部分中对有机系显影液的溶解度,同时充分维持未曝光部分的溶解度并提高溶解对比度的观点来看以及从赋予耐蚀刻性的观点来看,相对于树脂(A)中的全部重复单元,由通式(1)表示的重复单元的含量(在包含多种类型的情况下,为它们的总和)优选为70摩尔%以下,更优选1至60摩尔%,并且再更优选1至50摩尔%,并且特别优选1至40摩尔%。

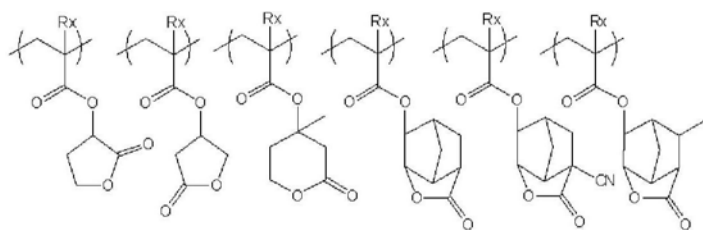
[0228] 其他重复单元

[0229] 树脂(A)还可以含有具有内酯结构的重复单元。

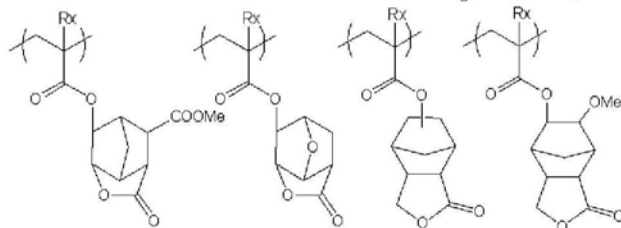
[0230] 树脂(A)可以含有或可以不含有具有内酯结构的重复单元;然而,在实践中,不含有该重复单元的树脂(A)是优选的。更具体地,相对于树脂(A)中的全部重复单元,在树脂(A)中具有内酯结构的重复单元的含量优选为40摩尔%以下,更优选25摩尔%以下,再更优选10摩尔%以下,理想的是0摩尔%,即不含有具有内酯结构的重复单元是特别优选的。

[0231] 下面,示出在树脂(A)中具有内酯结构的重复单元的具体实例;然而,本发明不限于此。在式中,R<sub>x</sub>表示H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、或CF<sub>3</sub>。

[0232] [化学式21]

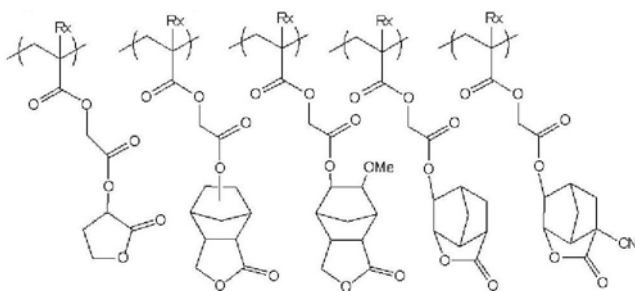


[0233]



[0234] [化学式22]

[0235]



[0236] 除了上述重复结构单元之外,在本发明的组合物中使用的树脂(A)还可以含有各种重复结构单元,用于控制耐干蚀刻性、对标准显影液的适用性、对基板的粘附性、抗蚀剂轮廓、以及光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物通常所需的特性如分辨能力、耐热性和灵敏度的目的。

[0237] 这种重复结构单元的实例包括,但不限于,与以下所述单体相对应的重复结构单元。

[0238] 因此,可以精细地调节在本发明的组合物中使用的树脂中所需的性能,尤其是,

[0239] (1) 对涂布溶剂的溶解度,

[0240] (2) 成膜性能(玻璃化转变点),

[0241] (3) 碱显影性,

[0242] (4) 膜损失(亲水性和疏水性、碱溶性基团选择),

[0243] (5) 在未曝光区中对基板的粘附性,

[0244] (6) 耐干蚀刻性。

[0245] 单体的实例包括具有一个可加成聚合不饱和键的化合物,其选自丙烯酸酯、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、乙烯基酯、苯乙烯、巴豆酸酯等。

[0246] 除了以上之外,可以将可与对应于上述各种重复结构单元的单体共聚的可加成聚合不饱和化合物共聚。

[0247] 在本发明的组合物中使用的树脂(A)中,适当地设定各个重复结构单元的摩尔比,用于控制光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物的耐干蚀刻性或对标准显影液的适用性、对基板的粘附性、抗蚀剂轮廓、和抗蚀剂通常所需的性能如分辨能力、耐热性、和灵敏度的目的。

[0248] 本发明中的树脂(A)的类型可以是无规型、嵌段型、梳型和星型中的任何一种。树脂(A)可以通过下列方式合成:例如,与各个结构相对应的不饱和单体的自由基、阳离子或阴离子聚合。此外,还可以使用与各个结构的前体相对应的不饱和单体进行聚合,并且之后进行聚合物反应,从而获得所需的树脂。

[0249] 可以通过常规方法(例如,自由基聚合)合成本发明的树脂(A)。常规合成方法的实例包括在其中将单体物种和引发剂溶解于溶剂中并且加热从而完成聚合的分批聚合法以及在其中在1至10小时的时间段内通过逐滴加入将单体物种和引发剂的溶液加入至加热的溶剂的滴加聚合法。滴加聚合法是优选的。反应溶剂的实例包括四氢呋喃、1,4-二烷、醚如二异丙基醚;酮如甲基乙基酮和甲基异丁基酮;酯溶剂如乙酸乙酯;酰胺溶剂如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺;以及后面描述的能够溶解本发明的组合物的溶剂,如丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚和环己酮。更优选使用与在本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂



组合物中所使用的溶剂相同的溶剂进行聚合。通过使用相同的溶剂,可以抑制在储存过程中粒子的生成。

[0250] 优选在惰性气氛如氮和氩中进行聚合反应。就聚合引发剂而言,使用可商购的自由基引发剂(例如,偶氮系引发剂或过氧化物)开始聚合。自由基引发剂优选为偶氮系引发剂,并且具有酯基、氰基或羧基的偶氮系引发剂是优选的。引发剂的优选实例包括偶氮二异丁腈、偶氮双二甲基戊腈和2,2'-氮杂双(2-甲基丙酸)二甲酯。如果需要,加入或按份加入引发剂。在反应完成之后,将反应溶液倒入溶剂中,并且通过粉末或固体回收或其他方法收集所需的聚合物。反应期间的浓度在5至50质量%、优选10至30质量%的范围内,并且反应温度通常在10至150℃、优选30至120℃、更优选60至100℃的范围内。

[0251] 在反应完成后,使反应溶液冷却至室温并且纯化。纯化可以通过常规方法进行,例如,应用水洗涤或组合适当的溶剂以移除残留的单体或低聚物组分的液体-液体萃取法;在溶液状态下的纯化方法,如仅萃取并移除分子量不高于特定值的聚合物的超滤;将树脂溶液滴加至不良溶剂以使树脂在不良溶剂中凝固并从而移除残留单体等的再沉淀法;以及在固态下的纯化方法,如在浆液通过过滤分离之后用不良溶剂洗涤树脂浆液。例如,可以通过将反应溶液与树脂在其中难溶或不溶的溶剂(不良溶剂)接触使树脂作为固体沉淀,所述溶剂具有反应溶液的10倍以下、优选10至5倍的体积量。

[0252] 在从聚合物溶液沉淀或再沉淀的操作期间所使用的溶剂(沉淀或再沉淀溶剂)只要对聚合物是不良溶剂就可以足够了,并且可以使用的溶剂可以根据聚合物的种类适当地选自:烃、卤代烃、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等。

[0253] 可以通过考虑效率、产率等适当地选择所使用的沉淀或再沉淀溶剂的量,但是通常,基于100质量份的聚合物溶液,所使用的量为100至10,000质量份,优选200至2,000质量份,并且更优选300至1,000质量份。

[0254] 可以通过考虑效率或可操作性适当地选择在沉淀或再沉淀期间的温度,但是其通常为大约0至50℃,并且优选在室温附近(例如,大约20至35℃)。可以使用常用的混合容器如搅拌槽通过已知方法如间歇系统或连续系统进行沉淀或再沉淀操作。

[0255] 通常对沉淀的或再沉淀的聚合物进行常用的固-液分离如过滤和离心,之后干燥并使用。使用耐溶剂过滤元件优选在压力下进行过滤。在大气压或减压下(优选在减压下),在大约30至100℃、优选大约30至50℃的温度进行干燥。

[0256] 顺便提及,一旦在将树脂沉淀并分离后,就可以将树脂再次溶解在溶剂中,并且之后与树脂在其中难溶或不溶的溶剂接触。也就是说,可以使用包括以下步骤的方法:在自由基聚合反应完成之后,使聚合物与聚合物在其中难溶或不溶的溶剂接触,以沉淀树脂(步骤a),将树脂从溶液中分离(步骤b),将树脂再次溶解于溶剂中以制备树脂溶液A(步骤c),使树脂溶液A与所述树脂在其中难溶或不溶并且体积量少于树脂溶液A的10倍(优选5倍以下)的溶剂接触,从而使树脂固体沉淀(步骤d),以及将所沉淀的树脂分离(步骤e)。

[0257] 此外,为了抑制组合物制备后树脂的聚集等,例如,如在JP2009-037108A中描述的,可以增加将合成树脂在溶剂中溶解以形成溶液以及将所得到的溶液在约30℃至90℃的温度下加热约30分钟至4小时的步骤。

[0258] 借助GPC方法,以聚苯乙烯换算,在本发明的组合物中使用的树脂(A)的重均分子

量优选为50,000以下,更优选30,000以下,并且再更优选1,000至20,000。

[0259] 分散度(分子量分布,Mw/Mn)通常为1.0至3.0,并且可以优选地以1.0至2.6,更优选1.0至2.4,并且特别优选在1.0至2.2的范围内使用。当分子量分布在上述范围内时,分辨率和抗蚀剂形状优异,抗蚀剂图案的侧壁更平滑,并且更大程度地改善了粗糙度。

[0260] 在本发明中的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物中,基于总固体含量,全部组合物中树脂(A)的含量优选为30至99质量%,并且更优选60至95质量%。在本发明中,可以通过使用,例如,HLC-8120(由Tosoh Corporation制造),使用TSK凝胶Multipore HXL-M柱(由Tosoh Corporation制造,7.8mm ID×30.0em)和THF(四氢呋喃)作为洗脱液,计算树脂(A)的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)。

[0261] 此外,在本发明中,可以单独使用或者以其多种类型的组合使用树脂(A)。

[0262] 此外,本发明中的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物还可以含有树脂(A)以及除树脂(A)外的酸分解性树脂(具有通过酸的作用而增加的极性并且具有在包含有机溶剂的显影液中降低的溶解度的树脂)。除树脂(A)外的酸分解性树脂是包含与可以在树脂(A)中包含的那些相同的重复单元的酸分解性树脂,并且树脂中所述重复单元的优选的范围或含量与对于树脂(A)所描述的那些相同。

[0263] 在包含除树脂(A)外的酸分解性树脂的情况下,根据本发明的组合物中酸分解性树脂的含量需要满足以下条件:树脂(A)和除树脂(A)外的酸分解性树脂的总含量在上述范围内。可以将树脂(A)和除树脂(A)外的酸分解性树脂的质量比适宜地调节为其中展现出本发明的优良效果的范围,但是[树脂(A)/除树脂(A)外的酸分解性树脂]的范围优选为99.9/0.1至10/90,并且更优选99.9/0.1至60/40。

[0264] 从提供抗蚀剂图案中的高分辨率和矩形轮廓并且赋予干蚀刻期间的耐蚀刻性的观点来看,优选的是本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物仅含有树脂(A)作为酸分解性树脂。

[0265] [2]在用光化射线或放射线照射时生成有机酸的化合物(B)

[0266] 本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物含有(B)在用光化射线或放射线照射时生成酸的化合物(以下被称为“酸生成剂(B)”)。作为这种酸生成剂(B),可以适当地选择并使用用于光阳离子聚合的光引发剂、用于光自由基聚合的光引发剂、染料的光脱色剂、光变色剂、在微抗蚀剂中使用的通过用光化射线或放射线照射生成酸的已知化合物等,以及它们的混合物。

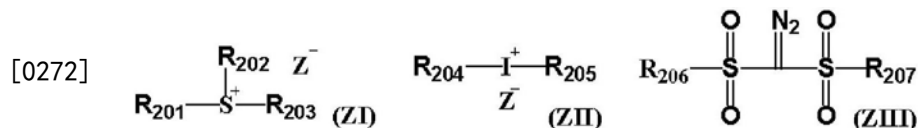
[0267] 其实例包括重氮盐、盐、铊盐、碘盐、酰亚胺磺酸盐、胍磺酸盐、重氮二砷、二砷、和邻硝基苄基磺酸盐,并且酸生成剂(B)优选包含铊盐或碘盐。

[0268] 此外,可以使用通过将当用光化射线或放射线照射时生成酸的这些基团或化合物中的任何一种引入至聚合物主链或侧链中得到的化合物;例如,US3849137A、DE3914407、JP1988-26653A(JP-S63-26653A)、JP1980-164824A(JP-S55-164824A)、JP1987-69263A(JP-S62-69263A)、JP1988-146038A(JP-S63-146038A)、JP1988-163452A(JP-S63-163452A)、JP1987-153853A(JP-S62-153853A)、JP1988-146029A(JP-S63-146029A)等中描述的化合物。

[0269] 此外,还可以使用US3779778A和EP 126,712B中描述的在用光照射时生成酸的化合物。

[0270] 作为酸生成剂(B),通过由用光化射线或放射线照射引起的分解生成酸的化合物中的优选的化合物的实例包括由以下通式(ZI)、(ZII)、和(ZIII)表示的化合物。

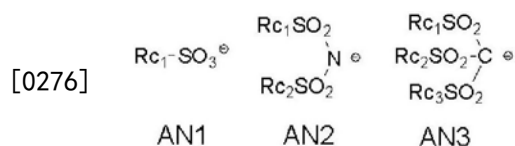
[0271] [化学式23]



[0273] 在上述通式(ZI)中,R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>和R<sub>203</sub>各自独立地表示有机基团。

[0274] Z<sup>-</sup>表示非亲核性阴离子,其优选实例包括磺酸根阴离子、双(烷基磺酰基)酰胺阴离子、三(烷基磺酰基)甲基化物阴离子、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>等,并且优选为含有碳原子的有机阴离子。有机阴离子的优选实例包括以下式AN1至AN3中所示的有机阴离子。

[0275] [化学式24]



[0277] 在式AN1至AN3中,Rc<sub>1</sub>至Rc<sub>3</sub>各自独立地表示有机基团。Rc<sub>1</sub>至Rc<sub>3</sub>的有机基团包括具有1至30个碳原子的有机基团,优选可以被取代的烷基、单环或多环烷基、含有杂原子的环状基团、芳基、或其中通过单键或连接基团如-O-、-CO<sub>2</sub>-、-S-、-SO<sub>3</sub>-、或-SO<sub>2</sub>N(Rd<sub>1</sub>)-连接这些中的多个的基团。此外,有机基团可以与其他结合的烷基和芳基形成环结构。

[0278] Rd<sub>1</sub>表示氢原子、或烷基,并且可以与结合的烷基和芳基形成环结构。

[0279] Rc<sub>1</sub>至Rc<sub>3</sub>的有机基团可以是在其中1位被氟原子或氟代烷基取代的烷基,或者被氟原子或氟代烷基取代的苯基。由于含有氟原子或氟代烷基,通过光照射产生的酸的酸度增加并且提高了灵敏度。当Rc<sub>1</sub>至Rc<sub>3</sub>中的碳原子数量是5以上时,至少单个碳原子优选被氢原子取代,并且氢原子的数量更优选为大于氟原子的数量。由于不含有具有5个以上碳原子的全氟烷基,降低了生态毒性。

[0280] 作为R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>和R<sub>203</sub>的有机基团通常具有1至30个碳原子,并且优选1至20个碳原子。

[0281] 此外,R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>中的两个成员可以彼此结合以形成环结构,并且环可以含有氧原子、硫原子、酯键、酰胺键或羰基。

[0282] 通过R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>的两个成员的组合形成的基团的实例包括亚烷基(例如,亚丁基和亚戊基)。

[0283] 作为R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>和R<sub>203</sub>的有机基团的具体实例包括稍后将描述的化合物(ZI-1)和(ZI-2)中相应的基团。

[0284] 此外,所述化合物可以是具有多个由通式(ZI)表示的结构的化合物。例如,所述化合物可以是具有在其中由通式(ZI)表示的化合物中的R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>中的至少一个与另一个由通式(ZI)表示的化合物中的R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>中的至少一个结合的结构化合物。

[0285] 作为组分(Z1),以下所述的化合物(ZI-1)和(ZI-2)是更优选的。

[0286] 化合物(ZI-1)是在其中通式(ZI)中的R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>中的至少一个是芳基的芳基钼化合物,即具有芳基钼作为阳离子的化合物。

[0287] 在芳基钼化合物中,所有R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>都可以是芳基,或者R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>中的一部分

可以是芳基,并且其余的是烷基。

[0288] 芳基硫化合物的实例包括三芳基硫化合物、二芳基烷基硫化合物、和芳基二烷基硫化合物。

[0289] 芳基硫化合物的芳基优选为如苯基、萘基、或茚基的芳基,杂芳基如吡啶残基、或吡咯残基是优选的,并且苯基或吡啶残基是更优选的。在芳基硫化合物具有两个以上芳基的情况下,这些两个以上芳基可以是彼此相同的或不同的。

[0290] 在芳基硫化合物中必要时存在的烷基优选为具有1至15个碳原子的直链、支链或环状烷基,并且其实例包括甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环丁基和环己基。

[0291]  $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 的芳基和烷基可以具有烷基(例如,具有1至15个碳原子)、芳基(例如,具有6至14个碳原子)、烷氧基(例如,具有1至15个碳原子)、卤素原子、羟基或苯硫基作为取代基。取代基优选为具有1至12个碳原子的直链、支链或环状烷基,具有1至12个碳原子的直链、支链或环状烷氧基,并且最优选具有1至4个碳原子的烷基,或具有1至4个碳原子的烷氧基。取代基可以在三个成员 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 中的任一个上取代,或者可以在所有这三个成员上取代。在 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 是芳基的情况下,取代基优选在芳基的对位上取代。

[0292] 接下来,将描述化合物(ZI-2)。

[0293] 化合物(ZI-2)是在其中式(ZI)中的 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 各自独立地表示不含芳环的有机基团的情况的化合物。在这里,芳环还包括含有杂原子的芳环。

[0294] 作为 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 的不含芳环的有机基团通常含有1至30个碳原子,并且优选1至20个碳原子。

[0295]  $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 各自独立地优选表示烷基、环烷基、2-氧代烷基、2-氧代环烷基、烷氧基羰基甲基、烯丙基或乙烯基,更优选直链或支链2-氧代烷基、2-氧代环烷基或烷氧基羰基甲基,并且最优选直链或支链2-氧代烷基。

[0296]  $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 的烷基和环烷基的优选实例包括具有1至10个碳原子的直链或支链烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基和戊基)以及具有3至10个碳原子的环烷基(环戊基、环己基和降冰片基)。

[0297] 作为 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 的2-氧代烷基可以是直链的或支链的,并且优选为在上述烷基的2位处具有 $>C=O$ 的基团。

[0298] 作为 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 的2-氧代环烷基优选为在上述环烷基的2位处具有 $>C=O$ 的基团。

[0299] 作为 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 的烷氧基羰基甲基中的烷氧基优选为具有1至5个碳原子的烷氧基(例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、或戊氧基)。

[0300]  $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 可以进一步被卤素原子、烷氧基(例如,具有1至5个碳原子)、羟基、氰基或硝基取代。

[0301]  $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 中的两个成员可以彼此结合以形成环结构,并且环可以含有氧原子、硫原子、酯键、酰胺键或羰基。通过 $R_{201}$ 至 $R_{203}$ 的两个成员的组合形成的基团的实例包括亚烷基(例如,亚丁基和亚戊基)。

[0302] 接下来,将描述通式(ZII)和(ZIII)。

[0303] 在通式(ZII)和(ZIII)中, $R_{204}$ 至 $R_{207}$ 各自独立地表示可以被取代的芳基、可以被取代的烷基或可以被取代的环烷基。

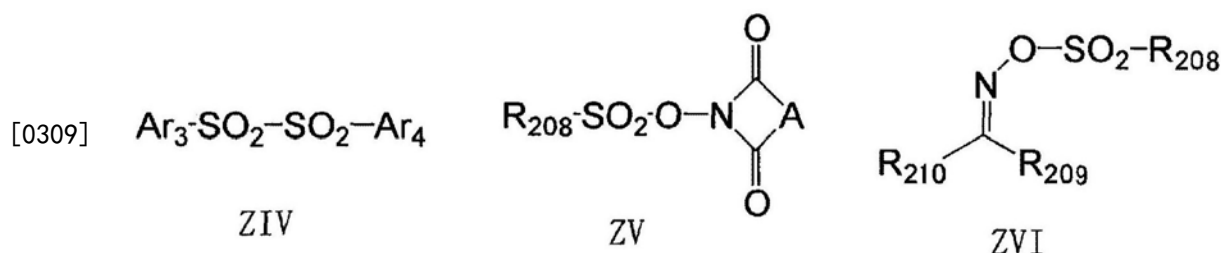
[0304] R<sub>204</sub>至R<sub>207</sub>的芳基的具体实例和优选实例与作为化合物(ZI-1)中R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>的芳基而描述的那些相同。

[0305] R<sub>204</sub>至R<sub>207</sub>的烷基和环烷基的具体实例和优选实例与作为化合物(ZI-2)中R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>的直链、支链或环状烷基而描述的那些相同。

[0306] Z<sup>-</sup>具有与通式(ZI)中的Z<sup>-</sup>相同的含义。

[0307] 作为酸生成剂(B),在用光化射线或放射线照射时生成酸的化合物中的优选的化合物的实例还包括由以下通式(ZIV)、(ZV)、和(ZVI)表示的化合物。

[0308] [化学式25]



[0310] 在通式(ZIV)至(ZVI)中,Ar<sub>3</sub>和Ar<sub>4</sub>各自独立地表示取代的或未取代的芳基。

[0311] 通式(ZV)和(ZVI)中的R<sub>208</sub>各自独立地表示取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的环烷基、或取代的或未取代的芳基。就增加所产生的酸的强度而言,R<sub>208</sub>优选被氟原子取代。

[0312] R<sub>209</sub>和R<sub>210</sub>各自独立地表示取代的或未取代的烷基、取代的或未取代的环烷基、取代的或未取代的芳基、烷基硫基或吸电子基团。

[0313] 此外,R<sub>209</sub>和R<sub>210</sub>可以结合以形成环结构。这些环结构可以包括氧原子、硫原子、亚烷基、亚烯基、亚芳基等。

[0314] R<sub>209</sub>优选为取代的或未取代的芳基。R<sub>210</sub>优选为吸电子基团,更优选氰基或氟代烷基。

[0315] A表示取代的或未取代的亚烷基、取代的或未取代的亚环烷基、取代的或未取代的亚烯基、或取代的或未取代的亚芳基。

[0316] Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>、R<sub>208</sub>、R<sub>209</sub>、和R<sub>210</sub>的芳基的具体实例与通式(ZI-1)中R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>的芳基的具体实例相同。

[0317] R<sub>208</sub>、R<sub>209</sub>和R<sub>210</sub>的烷基和环烷基的具体实例分别与通式(ZI-2)中的R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>的烷基和环烷基的具体实例相同。

[0318] R<sub>209</sub>和R<sub>210</sub>的烷基硫基的烷基部分的实例包括与上述通式(ZI-2)中R<sub>201</sub>至R<sub>203</sub>的烷基的具体实例相同的实例。

[0319] 分别地,A的亚烷基的实例包括具有1至12个碳原子的亚烷基(例如,亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基、和亚异丁基),A的亚环烷基的实例包括具有3至12个碳原子的单环或多环亚环烷基(例如,亚环己基、亚降冰片基、和亚金刚烷基),A的亚烯基的实例包括具有2至12个碳原子的亚烯基(例如,亚乙烯基、亚丙烯基、和亚丁烯基),并且A的亚芳基的实例包括具有6至10个碳原子的亚芳基(例如,亚苯基、亚甲苯基、和亚萘基)。

[0320] 此外,具有多个由通式(ZVI)表示的结构化合物在本发明中也是优选的。例如,由通式(ZVI)表示的化合物的R<sub>209</sub>或R<sub>210</sub>的任一个可以是具有与另一个由通式(ZVI)表示的

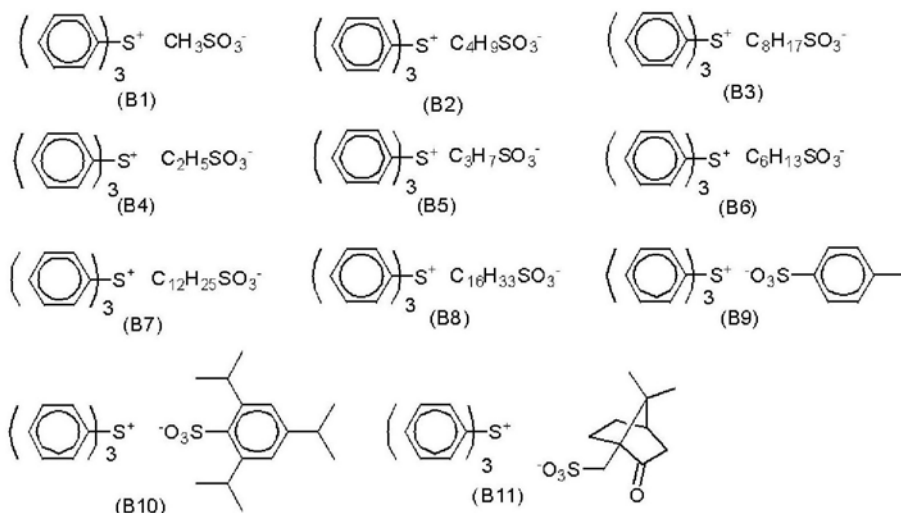
化合物的R<sub>209</sub>或R<sub>210</sub>的任一个结合的结构化合物。

[0321] 在通过由用光化射线或放射线照射引起的分解生成酸的化合物中,从未曝光部分的对含有有机溶剂的显影液的良好溶解度和不生成显影缺陷的倾向的观点来看,酸生成剂(B)更优选为由通式(ZIII)至(ZVI)表示的化合物,即优选非离子化合物。在这些中,所述化合物更优选为由通式(ZV)或(ZVI)表示的化合物。

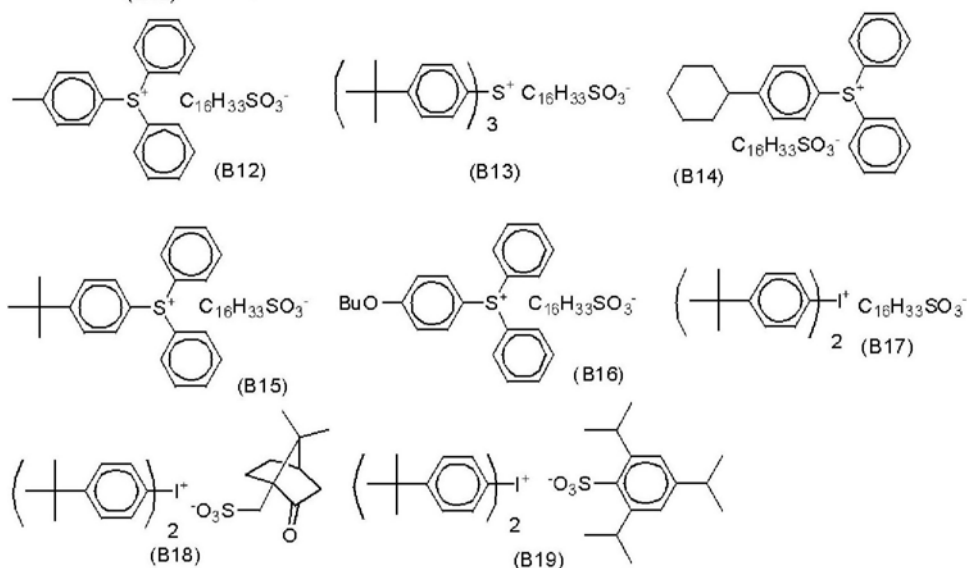
[0322] 此外,从提高酸生成效率和酸强度的观点来看,酸生成剂(B)优选具有生成含有氟原子的酸的结构。

[0323] 以下示出酸生成剂(B)的具体实例;然而,本发明不限于此。

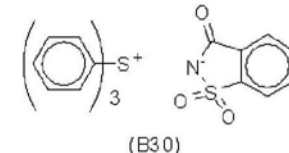
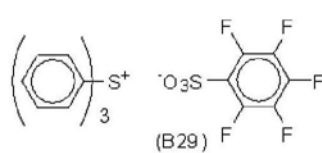
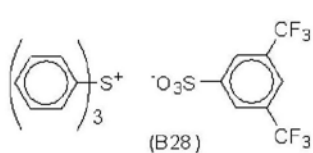
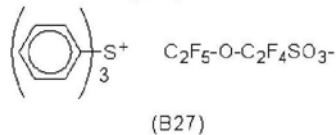
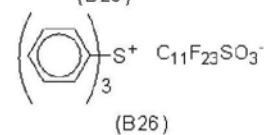
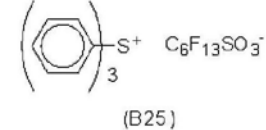
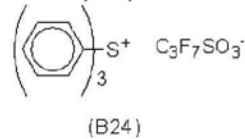
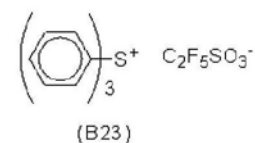
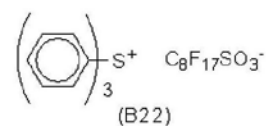
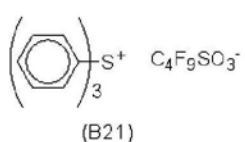
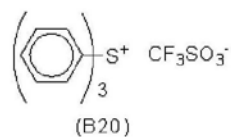
[0324] [化学式26]



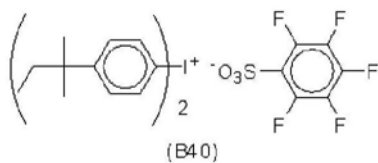
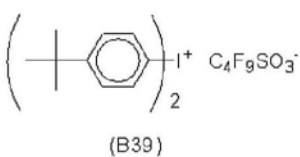
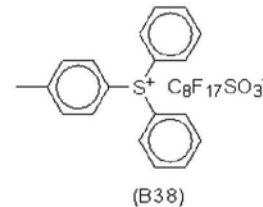
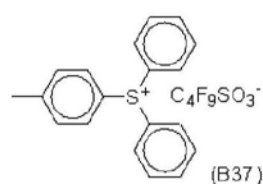
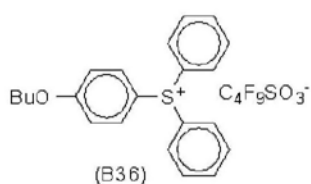
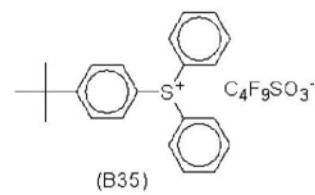
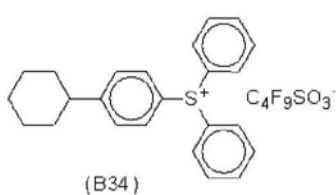
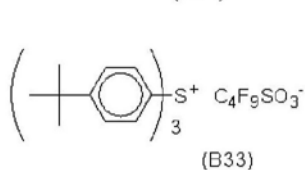
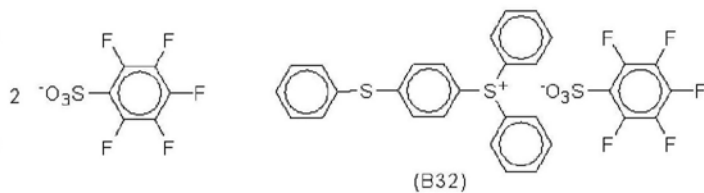
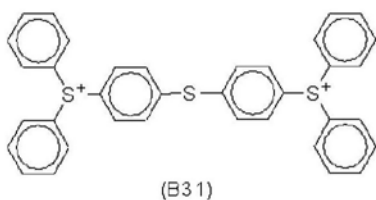
[0325]



[0326] [化学式27]

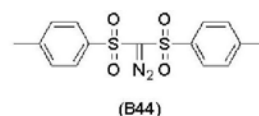
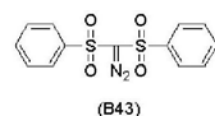
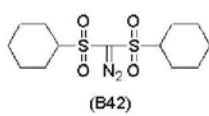
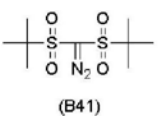


[0327]

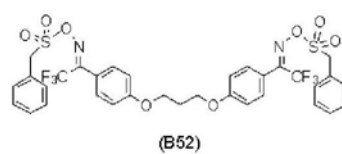
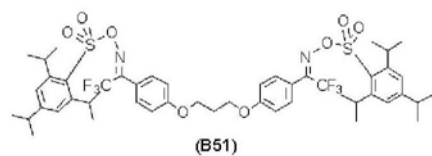
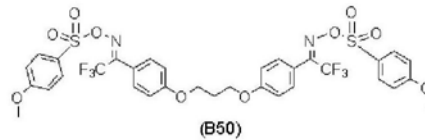
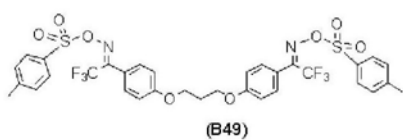
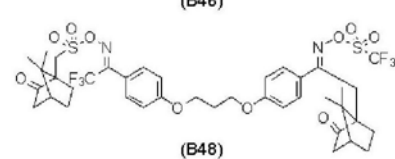
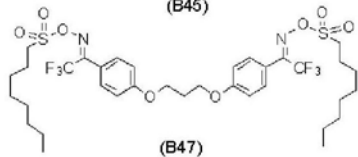
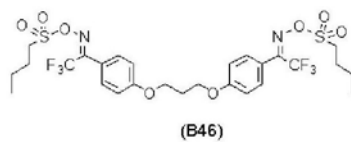
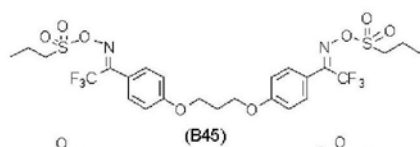


[0328] [化学式28]

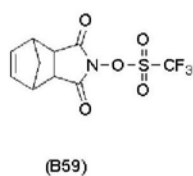
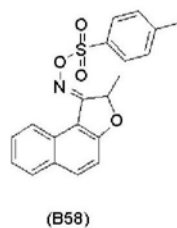
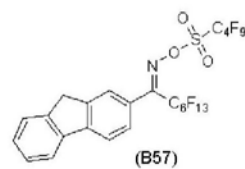
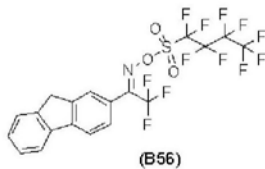
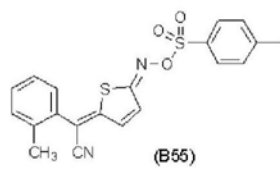
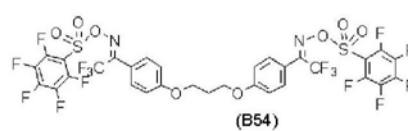
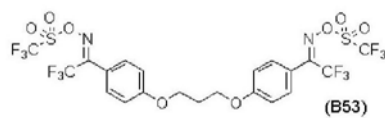
[0329]



[0330] [化学式29]

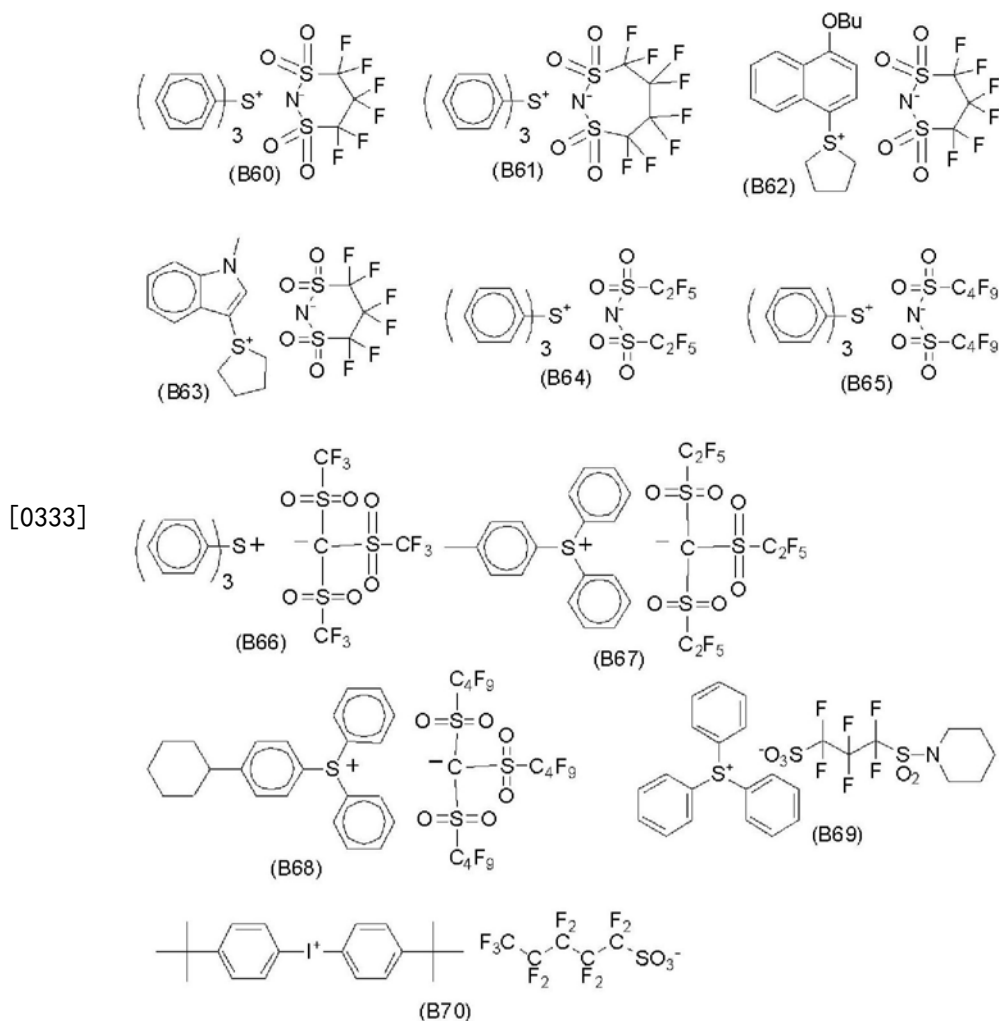


[0331]



[0332] [化学式30]





[0334] 可以单独使用或者以其两种以上的组合使用酸生成剂(B)。当以两种以上的组合使用时,生成两种不同类型的除氢原子外具有两个以上总原子的有机酸的化合物的组合是优选的。

[0335] 例如,从提高酸生成效率和酸强度的观点来看,实例包括在其中组合具有生成含有氟原子的酸的结构化合物和不含这样的结构的化合物的实施方案。

[0336] 基于光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物的总固体含量,组合物中酸生成剂(B)的含量(在包含多种类型的情况下,为它们的总和)优选为0.1至20质量%,更优选0.5至15质量%,并且再更优选1至10质量%。

[0337] [3]溶剂(C)

[0338] 在制备本发明中的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物时可以使用溶剂的实例包括有机溶剂如亚烷基二醇单烷基醚羧酸酯、亚烷基二醇单烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、环内酯(优选具有4至10个碳原子)、可以含有环的单酮化合物(优选具有4至10个碳原子)、碳酸亚烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯和丙酮酸烷基酯。

[0339] 这些溶剂的具体实例与US2008/0187860A的第[0441]至[0455]段中描述的那些相同。

[0340] 在本发明中,可以使用通过将在结构中含有羟基的溶剂与不含羟基的溶剂混合制备的混合溶剂作为有机溶剂。

[0341] 含有羟基的溶剂和不含羟基的溶剂可以适当地选自以上例示出的化合物,但是含有羟基的溶剂优选为,例如,亚烷基二醇单烷基醚或乳酸烷基酯,更优选丙二醇单甲醚(PGME,别名1-甲氧基-2-丙醇)或乳酸乙酯。此外,不含羟基的溶剂优选为,例如,亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯、烷氧基丙酸烷基酯、可以含有环的单酮化合物、环内酯或乙酸烷基酯,更优选丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA,别名1-甲氧基-2-乙酰氧基丙醇)、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、-丁内酯、环己酮或乙酸丁酯,并且最优选丙二醇单甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯或2-庚酮。

[0342] 含有羟基的溶剂与不含羟基的溶剂的混合比(以质量计)为1/99至99/1,优选10/90至90/10,并且更优选20/80至60/40。考虑到涂布均匀性,在其中包含50质量%以上的量的不含羟基的溶剂的混合溶剂是特别优选的。

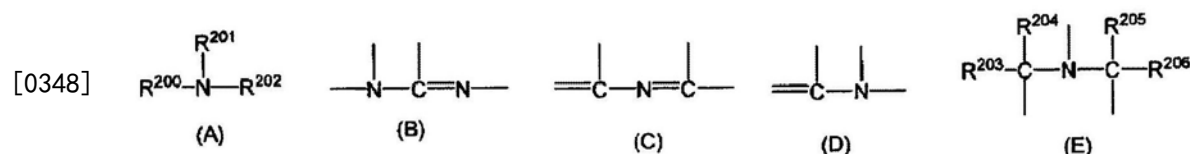
[0343] 溶剂优选为含有丙二醇单甲醚乙酸酯的两种以上溶剂的混合溶剂,并且更优选单独的丙二醇单甲醚乙酸酯的溶剂或者含有丙二醇单甲醚乙酸酯的两种以上的混合溶剂。

[0344] [4]碱性化合物(D)

[0345] 本发明中的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物可以含有碱性化合物(D)以便减少性能随着从曝光到加热老化而改变。

[0346] 碱性化合物的优选实例包括具有由下列式(A)至(E)表示的结构的化合物。

[0347] [化学式31]



[0349] 在通式(A)和(E)中, $R^{200}$ 、 $R^{201}$ 和 $R^{202}$ 可以是彼此相同的或不同的,并且各自独立地表示氢原子、烷基(优选1至20个碳原子)、环烷基(优选3至20个碳原子)或芳基(具有6至20个碳原子),其中 $R^{201}$ 和 $R^{202}$ 可以彼此结合以形成环;并且 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ 和 $R^{206}$ 可以是彼此相同的或不同的,并且各自独立地表示具有1至20个碳原子的烷基。

[0350] 作为烷基的具有取代基的烷基优选为具有1至20个碳原子的氨基烷基、具有1至20个碳原子的羟基烷基或具有1至20个碳原子的环烷基。

[0351] 通式(A)和(E)中的烷基更优选为未取代的。

[0352] 所述化合物的优选实例包括胍、氨基吡咯烷、吡唑、吡唑啉、哌嗪、氨基吗啉、氨基烷基吗啉和哌啶;并且所述化合物的更优选的实例包括具有咪唑结构、二氮杂双环结构、氢氧化结构、羧酸结构、三烷基胺结构、苯胺结构或吡啶结构的化合物;具有羟基和/或醚键的烷基胺衍生物;和具有羟基和/或醚键的苯胺衍生物。

[0353] 具有咪唑结构的化合物的实例包括咪唑、2,4,5-三苯基咪唑和苯并咪唑。具有二氮杂双环结构的化合物的实例包括1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷、1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯和1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯。具有氢氧化结构的化合物的实例包括氢氧化三芳基硫、氢氧化苯甲酰甲基硫、和具有2-氧代烷基的氢氧化硫,具体地,氢氧化三苯基硫、氢氧化三(叔丁基苯基)硫、氢氧化双(叔丁基苯基)碘、氢氧化苯甲酰甲基噻吩、和氢氧化2-氧代丙基噻吩。具有羧酸结构的化合物是其中具有氢氧化结构的化合物的阴离子部分为羧酸根的化合物,并且其实例包括乙酸盐、金刚烷-1-羧酸盐和全氟烷基羧酸盐。具有

三烷基胺结构的化合物的实例包括三(正丁基)胺和三(正辛基)胺。具有苯胺结构的化合物的实例包括2,6-二异丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺和N,N-二己基苯胺。具有羟基和/或醚键的烷基胺衍生物的实例包括乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和三(甲氧基乙氧基乙基)胺。具有羟基和/或醚键的苯胺衍生物的实例包括N,N-双(羟乙基)苯胺。

[0354] 碱性化合物的优选实例还包括含苯氧基的胺化合物、含苯氧基的铵盐化合物、含磺酸酯基的胺化合物和含磺酸酯基的铵盐化合物。

[0355] 对于含苯氧基的胺化合物、含苯氧基的铵盐化合物、含磺酸酯基的胺化合物和含磺酸酯基的铵盐化合物来说,优选的是至少一个烷基与氮原子结合。此外,优选的是,所述化合物在烷基链中具有氧原子以形成氧亚烷基。分子内的氧亚烷基的数量为1以上,优选3至9,并且更优选4至6。在氧亚烷基中, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的结构是优选的。

[0356] 具有含苯氧基的胺化合物、含苯氧基的铵盐化合物、含磺酸酯基的胺化合物和含磺酸酯基的铵盐化合物的铵盐化合物的具体实例包括,但不限于,US2007/0224539A的说明书中的第[0066]段中所示的化合物(C1-1)至(C3-3)。

[0357] 本发明中的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物可以含有或不含有碱性化合物,但是在包含碱性化合物的情况下,基于光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物的固体含量,所使用的碱性化合物的量通常为0.001至10质量%,并且优选0.01至5质量%。

[0358] 在组合物中使用的酸生成剂和碱性化合物之间的比率优选为:酸生成剂/碱性化合物的比率(摩尔比)=2.5至300。也就是说,从灵敏度和分辨率的观点来看,摩尔比优选为2.5以上,并且从抑制因随着在曝光后直到热处理的老化使抗蚀剂图案变厚而导致的分辨率降低的观点来看,优选300以下。酸生成剂/碱性化合物(摩尔比)更优选为5.0至200,并且再更优选7.0至150。

[0359] [5]表面活性剂(E)

[0360] 本发明中的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物可以另外含有或者可以不另外含有表面活性剂,并且在含有表面活性剂的情况下,优选的是包含任何一种氟系和/或硅(silicone)系表面活性剂(氟系表面活性剂、硅系表面活性剂或含有氟原子和硅原子二者的表面活性剂)或其两种以上。

[0361] 当本发明中的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物含有表面活性剂时,可以使用250nm以下并且尤其是220nm以下的曝光光源得到具有良好灵敏度、分辨率和粘附性以及很少显影缺陷的抗蚀剂图案。

[0362] 氟系和/或硅系表面活性剂的实例包括US2008/0248425A的说明书中第[0276]段中描述的表面活性剂,如EFtop EF301和EF303(由Shin-Akita Kasei K.K.制造);Florad FC430、431和4430(由Sumitomo 3M Inc.制造);Megaface F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120和R08(由Dainippon Ink&Chemicals, Inc.制造);Surflon S-382、SC101、102、103、104、105和106和KH-20(由Asahi Glass Co., Ltd.制造);Troysol S-366(由Troy Chemical制造);GF-300和GF-150(由Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.制造);Surflon S-393(由Seimi Chemical Co., Ltd.制造);EFtop EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802和EF601(由JEMCO Inc.制造);PF636、PF656、PF6320和PF6520(由OMNOVA制造);和FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、

218D和222D(由NEOS Co.,Ltd.制造)。此外,也可以使用聚硅氧烷聚合物KP-341(由Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)作为硅系表面活性剂。

[0363] 此外,除以上那些已知的表面活性剂外,也可以使用利用具有衍生自氟代脂族化合物的氟代脂族基的聚合物的表面活性剂,所述聚合物通过调聚法(也被称为调聚物法)或低聚方法(也被称为低聚物法)制备。可以通过JP2002-90991A中描述的方法合成氟代脂族化合物。

[0364] 上述类型的表面活性剂的实例包括Megaface F178、F-470、F-473、F-475、F-476和F-472(由Dainippon Ink&Chemicals,Inc.制造)、含有C6F13基团的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧化烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物以及含C3F7基团的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧乙烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)和(聚(氧丙烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物。

[0365] 此外,在本发明中也可以使用US2008/0248425A的说明书中第[0280]段中描述的除氟系和/或硅系表面活性剂外的表面活性剂。

[0366] 可以单独或者以其多种类型的组合使用表面活性剂。

[0367] 本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物可以含有或可以不含有表面活性剂;然而,在光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物含有表面活性剂的情况下,基于光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物的总含量(不包括溶剂),表面活性剂的用量优选为0.0001至2质量%,并且更优选0.0005至1质量%。

[0368] [6]其他添加剂(F)

[0369] 本发明中的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物可以含有或可以不含有羧酸。羧酸的实例包括US2008/0187860A的说明书中第[0605]至[0606]段中描述的那些。

[0370] 可以通过使氢氧化铊、氢氧化碘、氢氧化铵和羧酸与氧化银在适合的溶剂中反应来合成这些羧酸。

[0371] 在光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物含有羧酸的情况下,基于组合物的全部固体含量,羧酸的含量通常为0.1至20质量%,优选0.5至10质量%,并且再更优选1至7质量%。

[0372] 如果需要,本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物还可以含有,例如,染料、增塑剂、光增感剂、光吸收剂、碱溶性树脂、溶解抑制剂、用于加速在显影液中的溶解的化合物(例如,具有1000以下的分子量的酚化合物,或含羧基的脂环族或脂族化合物)等。

[0373] 通过参考例如JP1992-122938A(JP-H04-122938A)、JP1990-28531A(JP-H02-28531A)、US 4,916,210 B、EP 219,294 B等中描述的方法,可以容易地由本领域技术人员合成具有1000以下的分子量的酚化合物。

[0374] 含羧基的脂环族或脂族化合物的实例包括具有类固醇结构的羧酸衍生物(如胆酸、脱氧胆酸和石胆酸)、金刚烷羧酸衍生物、金刚烷二羧酸、环己烷羧酸和环己烷二羧酸;然而,本发明不限于此。

[0375] 从提高分辨能力的观点来看,优选以30至250nm并且更优选30至200nm的膜厚度使用本发明中的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物。可以通过将光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物中的固体浓度设定为适当的范围从而赋予适当的粘度并且提高可涂布性和成膜性,得到这种膜厚度。

[0376] 另一方面,在本发明中,当在使用稍后描述的不平坦基板等的离子注入用途中使用,从获得足够的离子阻断性(ion interruption property)的观点来看,通过光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成的膜的膜厚度优选为150nm以上,更优选200nm以上,并且再更优选250nm以上。此外,从矩形性和分辨率的观点来看,膜厚度优选为500nm以下,并且再更优选400nm以下。

[0377] 在这里,不平坦基板是指在其上形成至少一种不平坦形状的基板。

[0378] 在将光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物涂布在上述不平坦基板上的情况下,通过光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成的膜的膜厚度是指从不平坦基板上的不平坦沟槽部分的底表面至形成的膜的上表面的高度。因此,在不平坦基板上进行涂布的情况下,膜的膜厚度优选为200nm以上。

[0379] 从不平坦基板上的不平坦沟槽部分的底表面至不平坦形状的上表面的高度优选小于抗蚀剂膜的膜厚度,例如,优选小于200nm。

[0380] 从不平坦基板上的不平坦沟槽部分的底表面至不平坦形状的上表面的高度优选为10nm以上(即优选具有高度为10nm以上的阶梯的不平坦基板)。

[0381] 不平坦基板的实例包括具有以均匀间隔重复的间隙为20nm至200nm、节距为40nm至700nm、并且高度为10nm至200nm的阶梯的不平坦基板等。

[0382] 用于在本发明中使用的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物的固体含量浓度通常为1.0至15质量%,优选2.5至13质量%,并且更优选3.0至12质量%。通过将固体含量浓度设定在此范围内,可以将抗蚀剂溶液均匀地涂布在基板上,并且此外可以形成具有高分辨率和矩形轮廓并且耐蚀刻性优异的抗蚀剂图案。其原因并未清楚知晓,但是认为是通过将固体含量浓度设定为10质量%以下,并且优选5.7质量%以下,抑制了抗蚀剂溶液中的材料,尤其是光致酸生成剂聚集,并且作为结果,可以形成均匀的抗蚀剂膜。

[0383] 基于光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物的总重量,固体含量浓度是不包括溶剂的抗蚀剂组分的重量的重量百分数。

[0384] 例如,在以上组分溶解于预定的有机溶剂中,使用过滤器过滤并且之后涂覆在预定的支撑体(基板)上之后,使用本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物。在过滤中使用的过滤器优选由聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙制成,具有0.1 $\mu$ m以下、更优选0.05 $\mu$ m以下并且再更优选0.03 $\mu$ m以下的孔径。在使用过滤器的过滤中,例如,可以如在JP2002-62667A中描述进行循环过滤,或者可以进行利用串联或并联的多个过滤器的过滤。此外,可以将组合物过滤多次。除了使用过滤器的过滤之外,可以对组合物进行脱气处理等。

[0385] [7]图案形成方法

[0386] 本发明的图案形成方法(阴图型图案形成方法)至少包括(i)使用光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成膜(抗蚀剂膜), (ii)将膜曝光,以及(iii)使用显影液显影。

[0387] (ii)中的曝光可以是液体浸渍曝光。

[0388] 本发明的图案形成方法优选包括(iv)在(ii)曝光后加热。

[0389] 本发明的图案形成方法还可以包括(v)使用碱性显影液显影。

[0390] 本发明的图案形成方法可以包括(ii)多次曝光。

[0391] 本发明的图案形成方法可以包括(v)多次加热。

[0392] 抗蚀剂膜由根据本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成,并且更具

体地,其优选在基板上形成。在本发明的图案形成方法中,可以通过通常已知的方法进行在基板上由光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物形成膜的步骤;将膜曝光的步骤;和显影的步骤。

[0393] 在制备膜后和曝光前,还优选包括预烘烤步骤(PB;预烘烤)。

[0394] 此外,在曝光后和显影前,还优选包括加热(PEB;曝光后烘烤(Post Exposure Bake))。

[0395] 就加热温度而言,PB和PEB中的任何一个的加热优选在70至130℃的温度,并且更优选在80至120℃的温度进行。

[0396] 加热时间优选为30至300秒,更优选30至180秒,并且再更优选30至90秒。

[0397] 可以通过在普通曝光/显影装置中包括的单元进行加热,并且也可以使用热板等进行加热。

[0398] 借助烘烤,加速了曝光部分的反应并且改善了灵敏度或图案轮廓。

[0399] 在本发明的曝光装置中使用的光源的波长的实例包括KrF准分子激光(248nm)、EUV(13nm)、电子束等,并且KrF准分子激光是优选的。

[0400] 在本发明中,对在其上形成膜的基板没有特别地限定,并且可以使用通常用于在半导体器件(如IC)、液晶装置或电路板如感热头的生产中以及另外在其他光加工工艺中的光刻的基板,如无机基板,例如硅、SiN、SiO<sub>2</sub>和SiN以及涂布型无机基板,例如,SOG。

[0401] 例如,本发明的图案形成方法可以使用不平坦基板作为微细加工如离子注入中的用途中的基板。

[0402] 例如,在微细加工如离子注入中的用途的情况下,可以使用在其中将翅片(fin)和栅极(gate)在平坦基板上图案化的基板作为不平坦基板。以这种方式用光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物涂布并且形成在图案化有翅片和栅极的不平坦基板上的抗蚀剂膜的膜厚度是指从如上所述的不平坦基板上的底表面至形成的抗蚀剂膜的上表面的高度,而不是指从翅片或栅极的上表面至形成的抗蚀剂膜的上表面的高度。

[0403] 作为翅片和栅极的尺寸(宽度、长度、高度等)、间距、结构、构造等,例如,可以适当地应用在Journal of the institute of Electronics,Information and Communication Engineers Vol.91 No.12008,“切削边缘FinFET加工集成技术(Cutting-edge FinFET processing and integration technology)”的第25至29页,或Jpn.J.Appl.Phys.Vol.42(2003)第4142-4146页第1部分No.6B,2003年6月,“通过取向依赖性蚀刻和电子束光刻制造的翅片型双栅极金属氧化物半导体场效应晶体管(Fin-Type Double-Gate Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors Fabricated by Orientation-Dependent Etching and Electron Beam Lithography)”中描述的那些。

[0404] 从实现本发明的效果的观点来看,本发明的图案形成方法不需要抗反射膜;然而,可以按需要在膜和基板之间形成有机抗反射膜。

[0405] 例如,可以在抗蚀剂的下层设置抗反射膜。所使用的抗反射膜可以是无机膜类型如钛、二氧化钛、氮化钛、氧化铬、碳或非晶态硅,或者由光吸收剂和聚合物材料形成的有机膜类型。在前一种情况下,需要在膜形成中提供真空沉积装置、CVD装置、溅射装置等。作为有机抗反射膜,实例包括JP1995-69611B(JP-H07-69611B)中描述的由二苯基胺衍生物和甲醛改性的三聚氰胺树脂的缩合物、碱溶性树脂、和光吸收剂形成的有机抗反射膜;

US5294680A中描述的马来酸酐共聚物和二胺型光吸收剂的反应物;JP1994-118631A (JP-H06-118631A) 中描述的含有树脂粘结剂和羟甲基三聚氰胺系热交联剂的有机抗反射膜;JP1994-118656A (JP-H06-118656A) 中描述的在同一分子中具有羧酸基、环氧基、和光吸收基团的丙烯酸类树脂型抗反射膜;JP1996-87115A (JP-H08-87115A) 中描述的由羟甲基三聚氰胺和二苯甲酮系光吸收剂形成的有机抗反射膜;以及JP1996-179509A (JP-H08-179509A) 中描述的在其中低分子量光吸收剂连接至聚乙烯醇树脂的有机抗反射膜;

[0406] 此外,作为有机抗反射膜,还可以使用可商购的有机抗反射膜,如由Brewer Science, Inc.制造的DUV30 Series和DUV-40 Series以及由Shipley Co., Ltd.制造的AR-2、AR-3和AR-5。

[0407] 此外,按需要,可以在抗蚀剂的上层上使用抗反射膜。

[0408] 抗反射膜的实例包括由AZ Electronic Materials Corp.制造的AQUATAR-II、AQUATAR-III、AQUATAR-VII等。

[0409] 可以使用极性溶剂如酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂和醚系溶剂或者烃系溶剂,作为在本发明的图案形成方法中利用包含有机溶剂的显影液的显影中的显影液(在下文中也被称为有机显影液)。

[0410] 酮系溶剂的实例包括1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮(甲基戊基酮)、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、甲基异丁基酮、乙酰丙酮、丙酮基丙酮、紫罗兰酮、双丙酮醇、乙酰甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、异佛尔酮和碳酸亚丙酯。

[0411] 酯系溶剂的实例包括乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯(pentyl acetate)、乙酸异戊酯、乙酸戊酯(amy1 acetate)、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、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、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯和乳酸丙酯。

[0412] 醇系溶剂的实例包括醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇和正癸醇;二醇系溶剂如乙二醇、二甘醇和三甘醇;和二醇醚系溶剂如乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、二甘醇单甲醚、三甘醇单乙醚和甲氧基甲基丁醇。

[0413] 除了以上二醇醚系溶剂之外,醚系溶剂的实例还包括二烷和四氢呋喃。

[0414] 酰胺系溶剂的实例包括N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺和1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

[0415] 烃系溶剂的实例包括芳族烃系溶剂如甲苯和二甲苯,以及脂族烃系溶剂如戊烷、己烷、辛烷和癸烷。

[0416] 可以将多种这些溶剂混合,也可以将溶剂通过与除上述那些外的溶剂或与水混合使用。然而,为了充分地给出本发明的效果,全部显影液的水含量优选小于10质量%,并且更优选的是基本上不包含水。

[0417] 也就是说,基于显影液的总量,有机显影液中有机溶剂的含量优选为90质量%至100质量%,并且更优选95质量%至100质量%。

[0418] 尤其是,有机显影液优选为这样的显影液:其含有选自由酮系溶剂、酯系溶剂、醇

系溶剂、酰胺系溶剂和醚系溶剂组成的组的至少一种有机溶剂。

[0419] 有机显影液在20℃的蒸气压优选5kPa以下,更优选3kPa以下,并且特别优选2kPa以下。通过将有机显影液的蒸气压设定为5kPa以下,抑制了基板上或显影杯中显影液的蒸发并且晶片平面中的温度均匀性提高,作为结果,景片平面中的尺寸均匀性提高。

[0420] 具有5kPa以下的蒸气压的具体实例包括酮系溶剂,如1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、2-庚酮(甲基戊基酮)、4-庚酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮和甲基异丁基酮;酯系溶剂,如乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、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;醇系溶剂,如正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇和正癸醇;二醇系溶剂,如乙二醇、二甘醇和三甘醇;二醇醚溶剂,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、二甘醇单甲醚、三甘醇单乙醚和甲氧基甲基丁醇;醚系溶剂,如四氢呋喃;酰胺系溶剂,如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺和N,N-二甲基甲酰胺;芳族烃系溶剂,如甲苯和二甲苯;脂族烃系溶剂,如辛烷、癸烷等。

[0421] 具有作为特别优选的范围的2kPa以下的蒸气压的具体实例包括酮系溶剂,如1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮和苯基丙酮;酯溶剂,如乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯和乳酸丙酯;醇系溶剂,如正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇和正癸醇;二醇系溶剂,如乙二醇、二甘醇和三甘醇;二醇醚溶剂,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、二甘醇单甲醚、三甘醇单乙醚和甲氧基甲基丁醇;酰胺溶剂,如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺和N,N-二甲基甲酰胺;芳族烃溶剂,如二甲苯;脂族烃溶剂,如辛烷、癸烷等。

[0422] 如果需要,可以将适量的表面活性剂加入至有机显影液。

[0423] 表面活性剂没有特别地限定,但是可以使用例如,离子或非离子氟系和/或硅系表面活性剂。这种氟系和/或硅系表面活性剂的实例包括在下列各项中描述的表面活性剂:JP1987-36663A(JP-S62-36663A)、JP1986-226746A(JP-S61-226746A)、JP1986-226745A(JP-S61-226745A)、JP1987-170950A(JP-S62-170950A)、JP1988-34540A(JP-S63-34540A)、JP1995-230165A(JP-H07-230165A)、JP1996-62834A(JP-H08-62834A)、JP1997-54432A(JP-H09-54432A)、JP1997-5988A(JP-H09-5988A)、US5405720B、US5360692B、US5529881B、US5296330B、US5436098B、US5576143B、US5294511B和US5824451B。非离子表面活性剂是优选的。非离子表面活性剂没有特别地限定,但是使用氟系表面活性剂或硅系表面活性剂是更优选的。

[0424] 基于显影液的总量,所使用的表面活性剂的量通常为0.001至5质量%,优选0.005至2质量%,并且更优选0.01至0.5质量%。

[0425] 就显影方法而言,可以应用,例如,将基板在填充有显影液的浴中浸渍固定时间的方法(浸渍法),通过表面张力的作用使显影液升高至基板表面上并将其再保持固定时间,从而进行显影的方法(浸置法),将显影液喷雾在基板表面上的方法(喷雾法),以及在以恒定速度旋转的基板上连续排出显影液同时将显影液排出喷嘴以恒定速率扫描的方法(动态



分配法)等。

[0426] 在上述多种显影方法包括将显影液从显影装置的显影喷嘴排出至抗蚀剂膜的步骤的情况下,排出的显影液的排出压力(每单位面积的排出的显影液的流速)优选为 $2\text{mL}/\text{秒}/\text{mm}^2$ 以下,更优选 $1.5\text{mL}/\text{秒}/\text{mm}^2$ 以下,并且再更优选 $1\text{mL}/\text{秒}/\text{mm}^2$ 以下。流速的下限没有特别地限定,但是从生产量的观点来看,优选为 $0.2\text{mL}/\text{秒}/\text{mm}^2$ 以上。

[0427] 通过将排出的显影液的排出压力设定为以上范围,可以大幅减少归因于显影后的抗蚀剂残留的图案缺陷。

[0428] 这种机制的细节并未清楚知晓,但是认为可能是,由于排出压力在上述范围内,由显影液施加在抗蚀剂膜上的压力小并且保持抗蚀剂膜或抗蚀剂图案免于无意破碎或倒塌。

[0429] 在这里,显影液的排出压力( $\text{mL}/\text{秒}/\text{mm}^2$ )是在显影装置中的显影喷嘴的出口处的值。

[0430] 用于调节显影液的排出压力的方法的实例包括通过泵等调节排出压力的方法,以及从加压槽供给显影液并调节压力以改变排出压力的方法。

[0431] 此外,在使用包含有机溶剂的显影液的显影步骤后,可以通过更换为另一种溶剂来停止显影。

[0432] 在使用包含有机溶剂的显影液的显影步骤之后,优选包括用冲洗液洗涤。

[0433] 用于在使用包含有机溶剂的显影液显影之后的用包含有机溶剂的冲洗液的冲洗步骤中的冲洗液没有特别地限定,只要其不使抗蚀剂图案溶解即可,并且可以使用包含常规有机溶剂的溶液。作为冲洗液,优选使用包含选自自由烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂和醚系溶剂组成的组的至少一种有机溶剂的冲洗液。

[0434] 烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂和醚系溶剂的具体实例包括以上对于包含有机溶剂的显影液描述的那些。

[0435] 在使用包含有机溶剂的显影液的显影步骤之后,更优选地,利用含有选自自由酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂和酰胺系溶剂组成的组的至少一种有机溶剂的冲洗液进行洗涤;再更优选地,利用含有醇系溶剂或酯系溶剂的冲洗液进行洗涤;特别优选地,利用含有单羟基醇的冲洗液进行洗涤;并且最优选地,利用含有具有5个以上碳原子的单羟基醇的冲洗液进行洗涤。

[0436] 在这里,在冲洗中使用的单羟基醇包括直链、支链和环状单羟基醇,并且具体地,可以使用1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、叔丁醇、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、4-辛醇等。作为特别优选的具有5个以上碳原子的单羟基醇,可以使用1-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇等。

[0437] 可以将多种这些各个组分混合,也可以将溶剂通过将其与除上述那些外的有机溶剂混合使用。

[0438] 冲洗液中的水含量优选为10质量%以下,更优选5质量%以下,并且特别优选3质量%以下。通过将水含量设定为10质量%以下,可以获得良好的显影特性。

[0439] 在使用包含有机溶剂的显影液显影之后使用的冲洗液在 $20^\circ\text{C}$ 的蒸气压优选为 $0.05\text{kPa}$ 至 $5\text{kPa}$ ,更优选 $0.1\text{kPa}$ 至 $5\text{kPa}$ ,并且最优选 $0.12\text{kPa}$ 至 $3\text{kPa}$ 。通过将冲洗液的蒸气压设定为范围为 $0.05\text{kPa}$ 至 $5\text{kPa}$ 的值,提高了晶片平面中的温度均匀性,并且此外,抑制了归

因于冲洗液透过的溶胀,作为结果,提高了景片平面中的尺寸均匀性。

[0440] 也可以在加入适量的表面活性剂之后使用冲洗液。

[0441] 在冲洗中,使用上述包含有机溶剂的冲洗液洗涤已经接受了使用包含有机溶剂的显影液的显影的晶片。用于洗涤处理的方法没有特别地限定,但是可以应用的方法的实例包括在以固定速度旋转的基板上连续排出冲洗液的方法(旋涂法),将基板在填充有冲洗液的浴中浸渍固定时间的方法(浸渍法),以及将冲洗液喷雾在基板表面上的方法(喷雾法)。在以上所有中,优选的是通过旋涂法进行洗涤处理,并且在洗涤之后,通过使基板以2000rpm至4000rpm的转速旋转将冲洗液从基板表面移除。此外,还优选的是在冲洗之后包括加热(后烘焙)。通过烘焙移除在图案之间和图案内部残留的显影液和冲洗液。通常在40至160℃,并且优选70至95℃,使冲洗之后的加热进行通常10秒至3分钟,并且优选30秒至90秒。

[0442] 在本发明的图案形成方法还包括使用碱性显影液的显影的情况下,碱性显影液的实例包括无机碱如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠和氨水,伯胺如乙胺和正丙胺,仲胺如二乙胺和二正丁胺,叔胺如三乙胺和甲基二乙胺,醇胺如二甲基乙醇胺和三乙醇胺,季铵盐如氢氧化四甲铵和氢氧化四乙铵,以及环胺如吡咯和哌啶的碱性水溶液。

[0443] 此外,可以将适量的醇和表面活性剂各自加入至碱性水溶液中并且使用。

[0444] 碱性显影液的碱浓度通常为0.1至20质量%。

[0445] 碱性显影液的pH通常为10.0至15.0。

[0446] 尤其是,2.38质量%的氢氧化四甲铵水溶液是优选的。

[0447] 对于在碱性显影之后进行的冲洗处理中的冲洗液来说,使用纯水,并且可以在向其中加入适量的表面活性剂之后使用纯水。

[0448] 此外,在显影处理或冲洗处理之后,可以通过超临界流体进行移除在图案上附着的显影液或冲洗液的处理。

[0449] 此外,本发明涉及用于制造电子器件的方法,其包括如上所述的本发明的图案形成方法;以及通过该制造方法制造的电子器件。

[0450] 本发明的电子器件适合安装在电气装置/电子器件(家用电器、OA媒体相关的装置、光学器件、通信设备等)上。

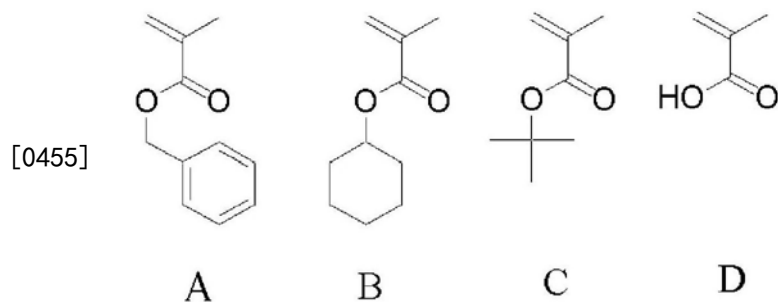
## [实施例]

[0451] 在下文中,将根据本发明的实施例给出更详细的描述,但是本发明不限于以下实施例。

[0452] 合成例(树脂P-01的合成)

[0453] 将141.8质量份的环己酮在氮流下加热至80℃。在将溶液搅拌的同时,在4小时期间逐滴加入13.2质量份的由以下结构式A表示的单体、12.6质量份的由以下结构式B表示的单体、17.1质量份的由以下结构式C表示的单体、2.6质量份的由以下结构式D表示的单体、116.0质量份的环己酮、和2.76质量份的2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯[V-601,由Wako Pure Chemical Industries (Ltd.) 制造]的混合溶液。在逐滴加入完成后,在80℃下进一步进行搅拌两小时。在将反应溶液冷却后,通过将经由在大量的甲醇/水(质量比6:4)中再沉淀并过滤得到的固体真空干燥,得到40.4质量份的本发明的树脂(P-01)。

[0454] [化学式32]

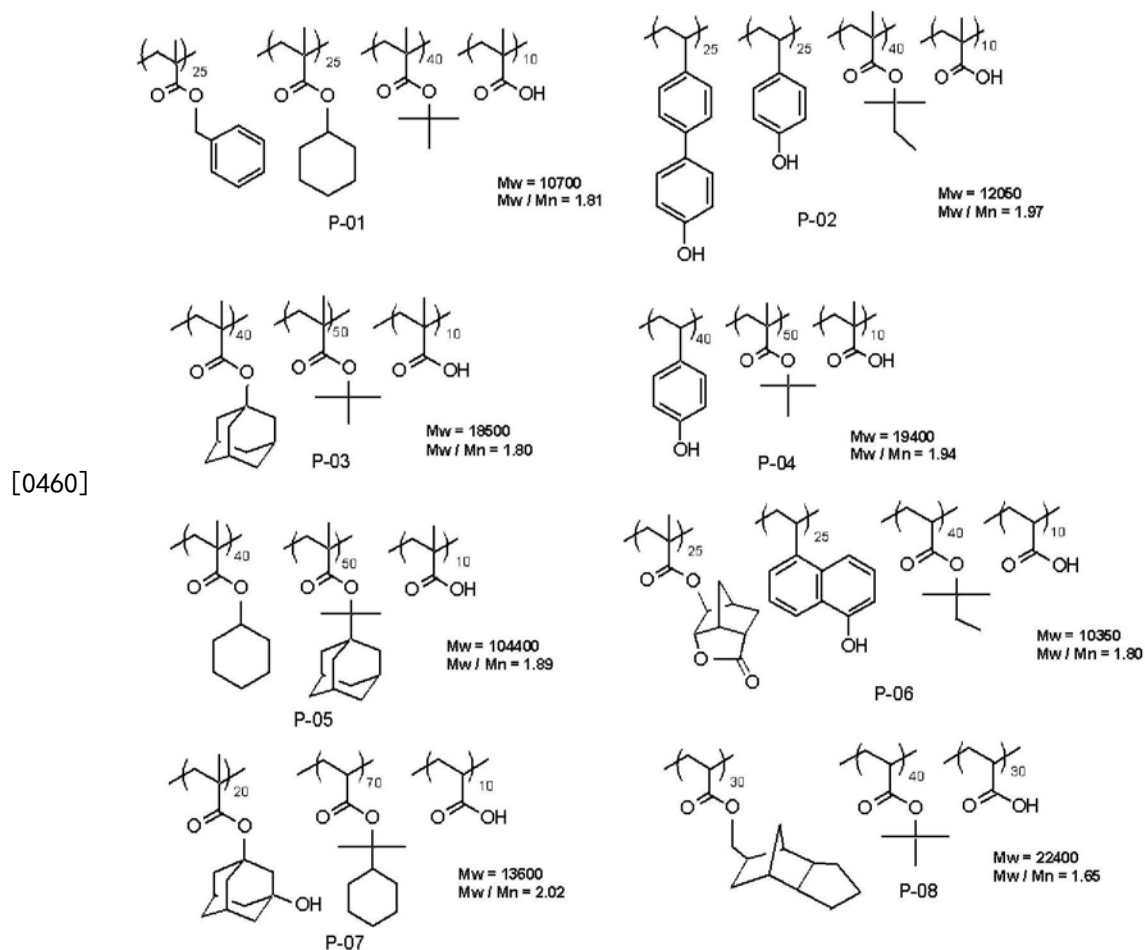


[0456] 由GPC(载体:四氢呋喃(THF))测定的所得到的树脂的重均分子量( $M_w$ :聚苯乙烯换算)为 $M_w=10700$ 并且分散度为 $M_w/M_n=1.81$ 。通过 $^{13}\text{C}$ -NMR测量的组成比(摩尔比)为25/25/40/10。

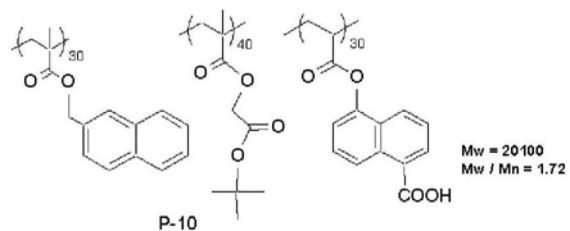
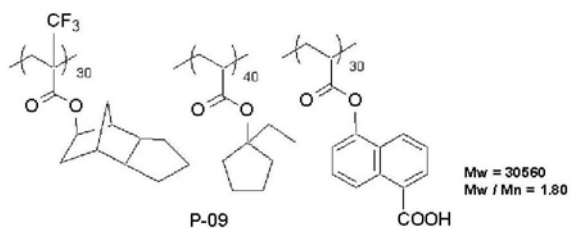
[0457] 进行与对于树脂(P-01)的合成相同的操作并且合成树脂(P-02)至(P-12)和(R-01)。

[0458] 在以下描述中给出了树脂(P-01)至(P-12)和(R-01)的重复单元、组成比(摩尔比)、重均分子量、和分散度。

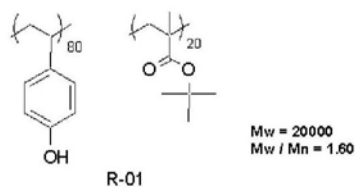
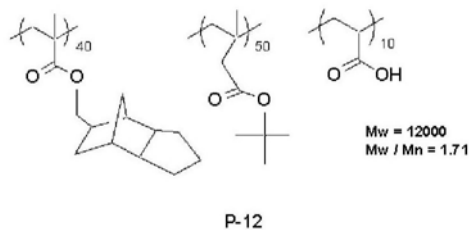
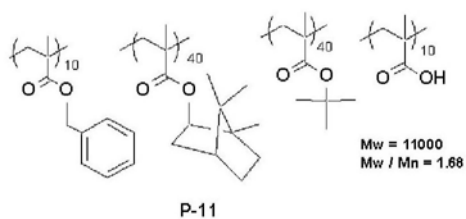
[0459] [化学式33]



[0461] [化学式34]



[0462]



[0463] 光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物的制备

[0464] 将以下表1中所示的组分溶解于溶剂中以制备用于各个实施例的抗蚀剂溶液。通过孔径为0.03 $\mu$ m的聚乙烯过滤器将各个溶液过滤以制备固体含量密度为6.0质量%的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物(树脂组合物)。

[0465] [表1]

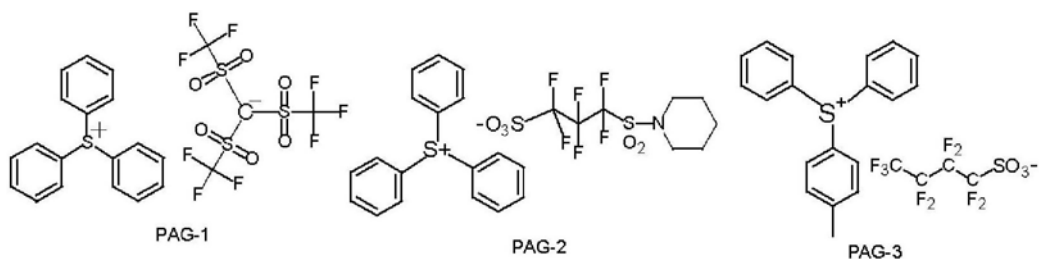
[0466]

	树脂(A) (质量%)	酸生成剂 (质量%)	碱性化合物 (质量%)	添加剂 (质量%)	溶剂 (质量比)
抗蚀剂-1	P-01 (91.97)	PAG-3 (7.552)	胺-2 (0.178)	W-4 (0.3)	A1/A3 (50/50)
抗蚀剂-2	P-02 (91.97)	PAG-3 (7.552)	胺-2 (0.178)	W-4 (0.3)	A1 (100)
抗蚀剂-3	P-03 (91.97)	PAG-3 (7.552)	胺-2 (0.178)	W-1 (0.3)	A1/B1 (80/20)
抗蚀剂-4	P-04 (91.8)	PAG-3/PAG-4 (3.67/4.052)	胺-1/胺-2 (0.008/0.17)	W-2 (0.3)	A1/B2 (80/20)
抗蚀剂-5	P-05 (91.91)	PAG-3/PAG-4 (5.051/2.561)	胺-1/胺-3 (0.118/0.06)	W-3 (0.3)	A1/A2 (99.99/0.01)
抗蚀剂-6	P-06 (91.87)	PAG-3/PAG-5 (5.531/2.121)	胺-3/胺-1 (0.078/0.1)	W-4 (0.3)	A1/B1 (80/20)
抗蚀剂-7	P-07 (91.87)	PAG-1 (7.652)	胺-3/胺-1 (0.078/0.1)	W-4 (0.3)	A1/B1 (80/20)
抗蚀剂-8	P-08 (91.97)	PAG-1 (7.552)	胺-3 (0.178)	W-4 (0.3)	A1/B1 (80/20)
抗蚀剂-9	P-09 (91.97)	PAG-1 (7.552)	胺-3 (0.178)	W-4 (0.3)	A1/B1 (80/20)
抗蚀剂-10	P-10/P-09 (47.27/45)	PAG-1 (7.552)	胺-3 (0.178)		A1/B1 (80/20)
抗蚀剂-11	P-11 (91.97)	PAG-3 (7.552)	胺-2 (0.178)	W-4 (0.3)	A1/A3 (50/50)
抗蚀剂-12	P-12 (91.116)	PAG-2 (8.406)	胺-2 (0.178)	W-4 (0.3)	A1/A3 (50/50)
抗蚀剂-R01	R-01 (91.97)	PAG-3 (7.552)	胺-2 (0.178)	W-4 (0.3)	A1/A3 (50/50)

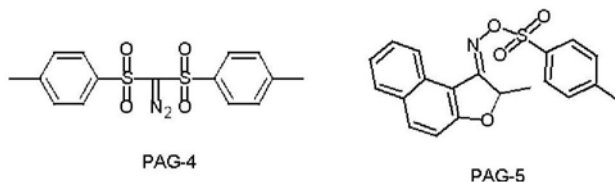
[0467] 以上表1中的组分和参考标记如下。

[0468] 酸生成剂

[0469] [化学式35]



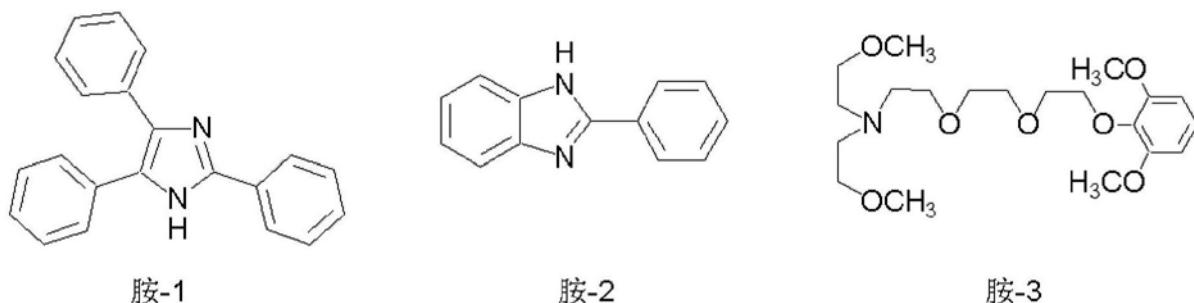
[0470]



[0471] [碱性化合物]

[0472] [化学式36]

[0473]



[0474] 添加剂 (表面活性剂)

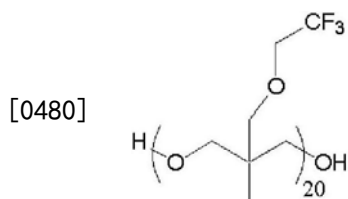
[0475] W-1: Megaface F176 (由Dainippon Ink&amp;Chemicals, Inc. 制造; 氟系)

[0476] W-2: Megaface R08 (由Dainippon Ink&amp;Chemicals, Inc. 制造; 氟系和硅系)

[0477] W-3: 聚硅氧烷聚合物 (Polysiloxane Polymer) KP-341 (由Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造; 硅系)

[0478] W-4: 具有以下结构的化合物

[0479] [化学式37]



[0481] [溶剂]

[0482] A1: 丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)

[0483] A2:  $\gamma$ -丁内酯

[0484] A3: 环己酮

[0485] B1: 丙二醇单甲醚 (PGME)

[0486] B2: 乳酸乙酯

[0487] 显影液和冲洗液

- [0488] ND-1:乙酸丁酯
- [0489] ND-2:EEP (丙酸3-乙氧基乙酯)
- [0490] ND-3:MAK (2-庚酮)
- [0491] NR-1:1-己醇
- [0492] NR-2:4-甲基-2-戊醇
- [0493] PD-1:2.38质量%的氢氧化四甲铵水溶液
- [0494] PR-1:纯水
- [0495] 实施例1至实施例12和比较例1至比较例2
- [0496] 评价方法 (不平坦基板上的实施方法)
- [0497] 使用制备的抗蚀剂组合物,将抗蚀剂组合物涂布在具有以均匀间隔重复的间隙为100nm、节距为500nm、并且高度为100nm的阶梯的基板 (由Advanced Materials Technology Co.,Ltd.制造) 上,在以下表2中所示的温度下进行烘烤 (PreBake;PB) 60秒,并且形成膜厚度为200nm的膜。在得到的晶片上使用KrF准分子激光扫描器 (NA 0.80) 通过曝光掩模进行图案曝光。随后,在以下表2中所示的温度下烘烤 (曝光后烘烤 (Post Exposure Bake) ;PEB) 60秒后通过用表2中所示的有机系显影液浸置 (paddling) 来进行显影,之后,在通过用表2中所示的冲洗液浸置进行冲洗后,通过将晶片以4000rpm的转速旋转30秒得到具有400nm的线和600nm的节距的线与间隔图案。
- [0498] 评价方法 (不平坦基板的形状)
- [0499] 使用扫描电子显微镜 (由Hitachi,Ltd.制造的S-4800) 观察具有400nm的线和600nm的节距的线与间隔图案的线的横截面形状,并且评价为矩形、锥形、或倒锥形。矩形的形状是最优选的。
- [0500] 评价方法 (不平坦基板上的浮渣)
- [0501] 在具有400nm的线和600nm的节距的线与间隔图案中,在横截面处观察在不平坦基板上的沟槽部分中残留的溶解的抗蚀剂 (浮渣),并且使用五个等级评价浮渣的水平。值越低,浮渣性能越好。
- [0502] (确定标准)
- [0503] A:沟槽部分中存在的残留物的高度相对于沟槽部分的深度为0%以上且小于20%的情况
- [0504] B:沟槽部分中存在的残留物的高度相对于沟槽部分的深度为20%以上且小于40%的情况
- [0505] C:沟槽部分中存在的残留物的高度相对于沟槽部分的深度为40%以上且小于60%的情况
- [0506] D:沟槽部分中存在的残留物的高度相对于沟槽部分的深度为60%以上且小于80%的情况
- [0507] E:沟槽部分中存在的残留物的高度相对于沟槽部分的深度为80%以上的情况
- [0508] 评价方法 (不平坦基板上的图案形成中的EL)
- [0509] 将形成具有400nm的线和600nm的节距的线与间隔图案的曝光量设定为最佳曝光量,确定当改变曝光量时允许400nm $\pm$ 10%的图案尺寸的曝光量宽度,并且通过除以最佳曝光量将该值以百分率显示。值越高,归因于曝光量变化的性能变化越小,从而曝光宽容度

(EL) 变得有利。

[0510] 评价方法 (平坦基板上的实施方法)

[0511] 将抗蚀剂组合物涂布在其中在110℃的条件下进行六甲基二硅氮烷 (HMDS) 处理35秒而不提供抗反射层的硅晶片上,在以下表2中所示的温度下进行烘烤 (PreBake; PB) 60秒,并且形成膜厚度为200nm的抗蚀剂膜。在得到的晶片上使用KrF准分子激光扫描器 (NA 0.80) 通过曝光掩模进行图案曝光。随后,在以下表2中所示的温度下烘烤 (曝光后烘烤 (Post Exposure Bake); PEB) 60秒后通过用显影液浸置来进行显影,之后,在通过用冲洗液浸置进行冲洗后,通过将晶片以4000rpm的转速旋转30秒得到具有400nm的线和600nm的节距的线与间隔图案。

[0512] 评价方法 (驻波)

[0513] 观察具有400nm的线和600nm的节距的线与间隔图案的线的横截面形状,并且使用五个等级评价驻波的程度。在将其中由于驻波的影响而线宽最窄的部分中的线宽设定为a并且将其中看不到线宽的降低的部分的线宽设定为b的情况下,使用由  $\{(b-a)/b\} \times 100$  表示的比率 (以下被称为“比率C”,以“%”为单位) 进行评价。值越小,驻波的程度越小,这是优选的。

[0514] (确定标准)

[0515] A: 比率C为0%以上且小于20%的情况

[0516] B: 比率C为20%以上且小于40%的情况

[0517] C: 比率C为40%以上且小于60%的情况

[0518] D: 比率C为60%以上且小于80%的情况

[0519] E: 比率C为80%以上的情况

[0520] 在以下表2中示出上述评价结果。

[0521] [表2]



[0522]

	抗蚀剂 组合物	PB	PEB	显影液	冲洗液	形状	浮渣	EL/%	驻波
实施例 1	抗蚀剂-1	100 °C 60s	100°C 60s	ND-1	无	矩形	A	22	A
实施例 2	抗蚀剂-2	100 °C 60s	100°C 60s	ND-1	无	矩形	A	22	A
实施例 3	抗蚀剂-3	100 °C 60s	110°C 60s	ND-1	NR-1	矩形	A	19	B
实施例 4	抗蚀剂-4	100 °C 60s	100°C 60s	ND-1	无	矩形	A	19	A
实施例 5	抗蚀剂-5	100 °C 60s	100°C 60s	ND-1	NR-2	矩形	B	19	A
实施例 6	抗蚀剂-6	100 °C 60s	100°C 60s	ND-1	NR-2	矩形	B	17	C
实施例 7	抗蚀剂-7	100 °C 60s	110°C 60s	ND-2	NR-2	矩形	C	17	C
实施例 8	抗蚀剂-8	100 °C 60s	100°C 60s	ND-2	无	矩形	C	17	C
实施例 9	抗蚀剂-9	100 °C 60s	110°C 60s	ND-3	无	矩形	C	17	C
实施例 10	抗蚀剂-10	100 °C 60s	110°C 60s	ND-3	无	矩形	C	17	C
实施例 11	抗蚀剂-11	100 °C 60s	100°C 60s	ND-1	无	矩形	A	25	A
实施例 12	抗蚀剂-12	90°C 60s	95 °C 60s	ND-1	无	矩形	A	17	B
比较例 1	抗蚀剂-6	100 °C 60s	100°C 60s	PD-1	PR-1	锥形	E	12	E
比较例 2	抗蚀剂 -R01	100 °C 60s	100°C 60s	ND-1	无	不能形成图案	-	0	-

[0523] 根据表2,发现通过使用包含有机溶剂的显影液将本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物显影,可以稳定地形成其中图案形状和曝光宽容度优异并且浮渣和驻波减少的图案。

[0524] 实施例101至实施例112以及比较例101和比较例102

[0525] 使用EB曝光的图案制造和评价

[0526] 使用旋涂将如上所述制备的抗蚀剂溶液均匀地涂布在经过六甲基二硅氮烷处理的硅晶片上,在以下表3中所示的温度下进行烘烤60秒(PB),并且形成膜厚度为200nm的抗蚀剂膜。使用电子束光刻装置(由Hitachi,Ltd.制造的HL 750,加速电压为50KeV)对抗蚀剂膜进行电子束照射。在照射后,在以下表3中所示的温度下进行烘烤60秒(PEB)并且通过使用表3中所示的显影液浸置来进行显影,之后,在通过用表3中所示的冲洗液浸置进行冲洗后,通过将晶片以4000rpm的转速旋转30秒得到具有100nm的线和200nm的节距的线与间隔图案。

[0527] 评价方法(平坦基板上的形状)

[0528] 使用扫描型电子显微镜(由Hitachi,Ltd.制造的S-4800)观察具有100nm的线和200nm的节距的线与间隔图案的线的横截面形状,并且评价为矩形、锥形、或倒锥形。矩形的

形状是最优选的。

[0529] 评价方法(平坦基板的图案制造中的EL)

[0530] 将形成具有100nm的线和200nm的节距的线与间隔图案的曝光量设定为最佳曝光量,并且确定当改变曝光量时允许 $100\text{nm} \pm 10\%$ 的图案尺寸的曝光量宽度,并且通过除以最佳曝光量将该值以百分率显示。值越高,归因于曝光量变化的性能变化越小,从而曝光宽容度(EL)变得有利。

[0531] [表3]

[0532]

	抗蚀剂组合物	PB	PEB	显影液	冲洗液	形状	EL/%
实施例 101	抗蚀剂-1	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	无	矩形	24
实施例 102	抗蚀剂-2	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	无	矩形	24
实施例 103	抗蚀剂-3	100℃ 60s	110℃ 60s	ND-1	NR-1	矩形	21
实施例 104	抗蚀剂-4	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	无	矩形	21
实施例 105	抗蚀剂-5	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	NR-2	矩形	21
实施例 106	抗蚀剂-6	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	NR-2	矩形	17
实施例 107	抗蚀剂-7	100℃ 60s	110℃ 60s	ND-2	NR-2	矩形	17
实施例 108	抗蚀剂-8	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-2	无	矩形	17
实施例 109	抗蚀剂-9	100℃ 60s	110℃ 60s	ND-3	无	矩形	17
实施例 110	抗蚀剂-10	100℃ 60s	110℃ 60s	ND-3	无	矩形	17
实施例 111	抗蚀剂-11	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	无	矩形	25
实施例 112	抗蚀剂-12	90℃ 60s	95℃ 60s	ND-1	无	矩形	17
比较例 101	抗蚀剂-6	100℃ 60s	100℃ 60s	PD-1	PR-1	锥形	11
比较例 102	抗蚀剂-R01	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	无	不能形成图案	0

[0533] 根据表3,发现通过使用电子束将本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物曝光并且使用包含有机溶剂的显影液进行显影,可以稳定地形成其中图案形状和曝光宽容度优异的图案。

[0534] 实施例201至实施例212和比较例201

[0535] 在使用EUV曝光的图案制造和在平坦基板上的图案制造中的灵敏度评价

[0536] 使用旋涂将如上所述制备的抗蚀剂溶液均匀地涂布在经过六甲基二硅氮烷处理的硅晶片上,在以下表4中所示的温度下进行烘烤60秒(PB),并且形成膜厚度为200nm的抗蚀剂膜。在将曝光量在0至 $10.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内以 $0.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 改变的同时,使用EUV光(波长13nm)对抗蚀剂膜进行表面曝光。在照射后,在以下表4中所示的温度下进行烘烤60秒(PEB)。随后,通过使用表4中所示的显影液浸置来进行显影,之后,在通过用表4中所示的冲洗液浸置来冲洗后,将晶片以4000rpm的转速旋转30秒并且干燥。之后,针对每个曝光量,测量膜厚度,得到灵敏度-残留膜比率的曲线,并且评价开始产生残留膜的曝光量(Eth)。

[0537] [表4]

[0538]

	抗蚀剂组合物	PB	PEB	显影液	冲洗液	灵敏度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
实施例 201	抗蚀剂-1	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	无	8
实施例 202	抗蚀剂-2	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	无	8
实施例 203	抗蚀剂-3	100℃ 60s	110℃ 60s	ND-1	NR-1	9
实施例 204	抗蚀剂-4	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	无	9
实施例 205	抗蚀剂-5	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	NR-2	8.5
实施例 206	抗蚀剂-6	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	NR-2	8.5
实施例 207	抗蚀剂-7	100℃ 60s	110℃ 60s	ND-2	NR-2	8.5
实施例 208	抗蚀剂-8	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-2	无	8.5
实施例 209	抗蚀剂-9	100℃ 60s	110℃ 60s	ND-3	无	9
实施例 210	抗蚀剂-10	100℃ 60s	110℃ 60s	ND-3	无	9.5
实施例 211	抗蚀剂-11	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	无	9.5
实施例 212	抗蚀剂-12	90℃ 60s	95℃ 60s	ND-1	无	8.5
比较例 201	抗蚀剂-R01	100℃ 60s	100℃ 60s	ND-1	无	无(无残留)

[0539] 根据表4,发现通过使用紫外线将本发明的光化射线敏感或放射线敏感树脂组合物曝光并且使用包含有机溶剂的显影液进行显影,可以稳定地形成具有高灵敏度的图案。