

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99106272.8

[43]公开日 1999年11月17日

[11]公开号 CN 1235281A

[22]申请日 99.5.7 [21]申请号 99106272.8

[30]优先权

[32]98.5.8 [33]JP [31]126023/98

[32]98.12.18[33]JP [31]360756/98

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 市川幸司 福井信人 落合钢志郎

[74]专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 严 舫

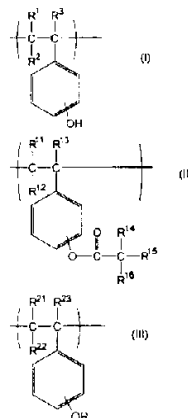
权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 光刻胶组合物

[57]摘要

有下述式(I)、(II)和(III)表示的结构单元组成的光刻胶组合物:

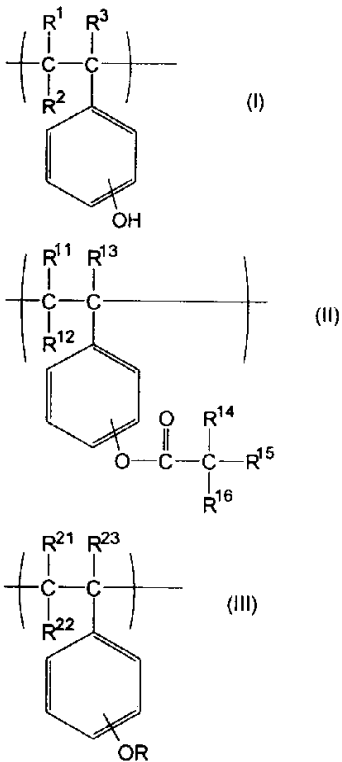
其中,R¹、R²、R³、R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²和 R²³各自单独表示氢原子或烷基;R¹⁴、R¹⁵和 R¹⁶中的一个表示脂肪碳氢残基和其余各自独立表示氢或脂肪碳氢残基,或R¹⁴、R¹⁵和 R¹⁶中的两个或三个形成碳氢环;R表示一个可由酸的作用而裂解的基团;此光刻胶组合物即使在基片上带有有机抗反射膜的情况下仍提供极好的分辨率、极好的轮廓和宽聚焦界限。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种光刻胶组合物，其特征在于含有一种树脂，该树脂在一个分子中有由以下述式(I)、(II)和(III)表示的各结构单元：



其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 各自单独表示氢原子或 1 至 4 个碳原子的烷基； R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的一个表示脂肪碳氢残基和其余各自独立表示氢或脂肪碳氢残基，或 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的两个或三个是彼此以一个碳原子结合在一起键合成碳氢环；R 表示一个可由酸的作用而裂解的基团。

2. 如权利要求 1 所述的光刻胶组合物，其特征在于其中的 R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 和 R^{22} 表示氢和 R^3 、 R^{13} 及 R^{23} 各自独立表示氢或甲基。

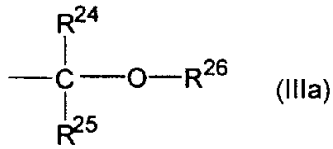
3. 如权利要求 1 所述的光刻胶组合物，其特征在于其中式(II)中的 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各表示甲基。

4. 如权利要求 1 所述的光刻胶组合物，其特征在于其中的以式(II)表



示的结构单元的比例在 1 至 30 摩尔百分数范围内。

5. 如权利要求 1 所述的光刻胶组合物, 其特征在于其中式 (III) 中的 R 为由下述式 (IIIa) 所表示:



其中 R^{24} 表示氢或 1 至 4 个碳原子的烷基; R^{25} 表示 1 至 4 个碳原子的烷基; 和 R^{26} 表示烷基或环烷基或 R^{25} 与 R^{26} 彼此结合形成可为烷氧基取代的亚烷基链。

6. 如权利要求 1 所述的光刻胶组合物, 其特征在于其中式 (III) 表示的结构单元的比例在 10 至 70 摩尔百分数范围内。

7. 如权利要求 1 所述的光刻胶组合物, 其特征在于它还进一步包含一种酸产生剂而且它是化学放大型正性光刻胶。

8. 如权利要求 7 所述的光刻胶组合物, 其特征在于其中的酸产生剂包含有具有重氮甲烷二磺酰基骨架的化合物。

9. 如权利要求 8 所述的光刻胶组合物, 其特征在于其中含有重氮甲烷二磺酰基骨架的化合物是双(环烷磺酰基)重氮甲烷。

10. 如权利要求 8 所述的光刻胶组合物, 其特征在于其中的酸产生剂还进一步含有鎓盐。

11. 如权利要求 10 所述的光刻胶组合物, 其特征在于其中的 盐是对甲苯磺酸对甲苯二苯基硫鎓或三氟甲烷磺酸对甲苯二苯基硫鎓。

12. 如权利要求 7 所述的光刻胶组合物, 其特征在于其组分中还含有有机碱化合物。

说明书

光刻胶组合物

本发明涉及适合于诸如包括受激准分子激光等在内的远紫外线、电子束、X-射线或辐射光等高能辐射的光刻术使用的光刻胶组合物。

随着集成电路的更高集成度，最近已要求形成 $0.25\mu\text{m}$ 量级的图案。为满足这种要求，一种能生产 64 兆和 256 兆 DRAM 的受激准分子激光光刻术已引起特别的兴趣。作为适合于这种受激准分子激光光刻过程使用的光刻胶，已经应用一种利用酸催化剂和化学放大效应的称之为化学放大型光刻胶的光刻胶。对于化学放大型光刻胶，曝光部分在碱显影液中的溶解度随用作催化剂而存在的酸之反应而改变，此酸催化剂是由辐射而在曝光部分之酸产生剂所产生的，因而给出了正性或负性图案。

对更高集成度的半导体集成电路，光刻加工尺寸已迅速减小，对可获得更精细光刻图案的化学放大型光刻胶的需求也日增。随着光刻图案尺寸的减小，对光刻图案形状的要求已变得更严格，并要求要能提供近乎直角的光刻图案。

进一步说，这要求光刻胶对所用的辐射是高度透明且光刻可以在不同的基片上进行。当在一种对光有高反射的基片上进行光刻时，容易发生诸如图案有薄轮廓和塌陷之类问题。因此，为避免光刻胶因受来自于基片反射光之不必要的曝光，有些时候要求提供表面有抗反射膜的基片。然而，当在这种表面有抗反射膜的基片上进行光刻时，就会出现所形成的轮廓的形状在光刻胶图案和抗反射膜之间的界面被延伸了的底部延伸问题，或出现光刻胶图案和抗反射膜之间的界面被压缩成颈形的颈形轮廓问题。

有宽聚焦界限的光刻胶也是所要求的。也就是说，要求光刻胶即使在焦点稍稍移动的情况下光刻胶所形成的图案也接近于原来的掩模图案。尤其是，对形成超精细图案时，为防止由反射光造成的图案的塌陷，上述抗反射膜常常是需要的，因而，即使在有此种抗反射膜的基片上也要求有宽聚



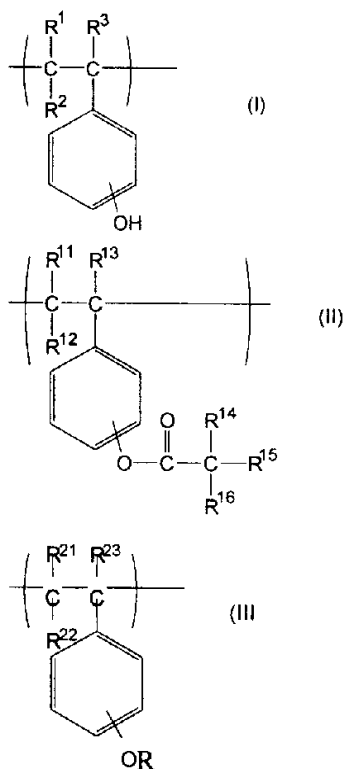
焦界限的光刻胶。然而，普通的光刻胶组合物其聚焦界限是有限的。

本发明的目标是提供一种诸如灵敏度、分辨率、耐热性、膜保留比、涂敷性、轮廓等性能优异，特别是图案形状优异的光刻胶组合物。

本发明的另一目标是提供一种即使在带有抗反射膜的基片上仍有宽聚焦界限和可提供好的近乎于直角图案轮廓的光刻胶组合物。

本发明人为达此目标进行了大量研究。作为结果，他们已发现了一种采用特殊树脂得到的性能优异的光刻胶组合物，因此完成了本发明。

本发明提供了一种在一个分子中有以下述式(I)、(II)和(III)表示的结构单元的树脂组成的光刻胶组合物：



其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 各自单独表示氢原子或1至4个碳原子的烷基； R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的一个表示脂肪碳氢残基而其余各自独立表示氢或脂肪碳氢残基，或 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的两个或三个是彼此以一个碳原子结合在一起键合成碳氢环；R表示一个可由酸的作用而裂解的基团。用含这种树脂为组分的光刻胶，图案形状的直角性得到特别的改进。

图1是部分放大的实施例9中所形成的接触孔图案的平面视图。

本发明的光刻胶涉及一种通过加工而在基片上形成精细图案所使用的



辐照敏感膜材料，加工包括的步骤有：在基片上形成薄膜、用射线(光照)选择性辐照膜和辐照膜的显影。光刻胶含有一作为粘合剂的树脂组分和辐照敏感组分或含有其本身就有辐照敏感基团的树脂。光刻胶包括正性光刻胶和负性光刻胶，在正性胶中，辐射曝光部分溶于显影剂中而未照光部分保留下来作为图案，负性胶则是未照光部分溶于显影剂中而曝光部分保留下来作为图案。虽然有上述式(I)、(II)和(III)表示的结构单元的树脂在这两种光刻胶中都可使用，但这种树脂作为所谓化学放大型光刻胶(指含有酸产生剂并利用在曝光部分的酸产生剂所产生的酸的催化作用之光刻胶)的粘合剂树脂特别有效。

化学放大型光刻胶含有树脂组分和酸产生剂，它利用了酸产生剂在曝光部分所产生的酸的催化作用。在化学放大型正性光刻胶中，曝光部分产生之酸通过其后的热处理(曝光后焙烧，本专利中后面有时缩写为PEB)而分散开来，消除树脂的保护基团并重新产生酸以使曝光部分可溶于碱中。化学放大型正性光刻胶包括：

(1)一种光刻胶含有一种溶解抑制剂，后者有一个在酸作用下可裂解的保护基团，以及可溶于碱的树脂组分和酸产生剂，其中所述的溶解抑制剂本身具有抑制碱溶性树脂溶解性的能力，但当受酸作用使保护基团裂解后这种抑制能力又失去了，即碱溶性树脂又恢复其碱溶解性；和

(2)一种光刻胶其中树脂组分有一可在酸作用下裂解的保护基团，且此组分本身在碱中不溶或溶解性很差，但当上述保护基团受酸作用裂解后，它又变成可溶于碱的了。

对于化学放大型负性光刻胶，其树脂组分通常是可溶于碱的，而且除此树脂组分和酸产生剂外，还含有一种交联剂。在化学放大型负性光刻胶中，曝光部分产生的酸经PEB处理而分散开来，作用于交联剂而使曝光部分的粘合剂树脂固化。化学放大型正性或负性光刻胶的例子还包括其在光作用下可裂解产生酸而相当于酸产生剂的基团键合于树脂侧链的光刻胶。

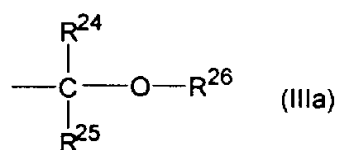
具有上述式(I)、(II)和(III)表示的结构单元的树脂对碱显影剂有溶解抑制能力，特别是存在式(III)结构单元和酸作用而裂解的基团R的树脂。当此式(III)结构单元的数量相对增加时，树脂本身在碱中不溶或微溶，但当式(III)中的R基团受酸作用而裂解后它又变成可溶于碱的了。因而，这

种树脂作为化学放大型正性光刻胶的树脂组分特别有效。

式(I)中的羟基、(II)中的基团 $-OC(=O)CR^{14}R^{15}R^{16}$ 和式(III)中的基团 $-OR$ 在苯环上的位置是任意的,不过一般为连接与聚合物主链的位置之对位。在这些式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 各自单独表示氢原子或1至4个碳原子的烷基,但以各自表示氢或甲基为优选。考虑到原料情况, R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 和 R^{22} 表示氢与 R^3 、 R^{13} 和 R^{23} 各自表示氢或甲基为好。

在式(II)中, R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的一个可以表示脂肪碳氢残基和其余各自独立表示氢或脂肪碳氢残基。脂肪碳氢残基的例子包括烷基、烯基、炔基等,不过一般以烷基为好。脂肪碳氢残基的碳原子数可以较大,比如约20,不过一般为1至4。作为变化, R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的两个或三个可以彼此以一个碳原子结合在一起键合成碳氢环。当由 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 形成这样的环且碳原子是键合时便获得交联多环。当由 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的两个形成这样的环且碳原子是键合时便获得单环。成环的碳原子数为约5至10。其中, R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 中的两个或三个表示烷基,特别是甲基的情况以及其中的两个彼此以一个碳原子结合在一起键合成环者为好。对应于 $-OC(=O)CR^{14}R^{15}R^{16}$ 的基团的特殊例子包括异丁酰基、新戊酰基、环己烷羧基、环戊烷羧基等。

在式(III)中,R是在酸作用下可裂解的基团。它可是已知的各种有抑制碱显影剂的溶解能力但对酸不稳定的保护基团,其例子包括叔丁氧羰基,叔丁氧羰甲基,1-烷氧烷基诸如1-乙氧乙基、1-甲氧乙基、1-丙氧乙基、1-异丙氧乙基、1-叔丁氧乙基、1-异丁氧乙基、1-丁氧乙基、1-戊氧乙基、1-环戊氧乙基、1-己氧乙基、1-环己氧乙基、1-庚氧乙基、1-环庚氧乙基、1-甲氧丙基、1-乙氧丙基和1-甲氧-1-甲乙基,以及环状饱和醚的2-残基诸如四氢-2-吡喃基、6-甲氧四氢-2-吡喃基、6-乙氧四氢-2-吡喃基、四氢-2-呋喃基、5-甲氧四氢-2-呋喃基和5-乙氧四氢-2-呋喃基。这些保护基团中,特别以1-烷氧烷基或环饱和醚的2-残基为特别优选。这些优选的保护基团R可以专门以下述式(IIIa)来表示:

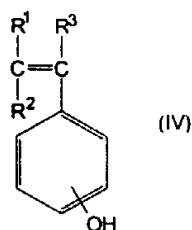


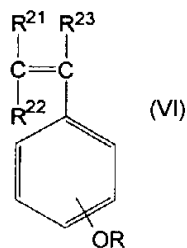
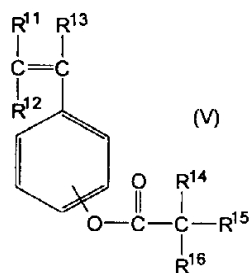
其中 R^{24} 表示氢或 1 至 4 个碳原子的烷基； R^{25} 表示 1 至 4 个碳原子的烷基；和 R^{26} 表示烷基或环烷基或 R^{25} 与 R^{26} 彼此结合形成可为烷氧基取代的亚烷基链。

在式 (IIIa) 中，当 R^{26} 为烷基，其碳原子数可较大，如约 20，不过一般为 1 至 4，即较低级的烷基。当 R^{26} 为 C_3 - C_8 环烷基时，其例子包括环戊基、环己基、环庚基等。由 R^{25} 和 R^{26} 形成的亚烷基链包括三亚甲基和四亚甲基（每一个由一个碳原子与 R^{25} 或由一个氧原子与 R^{26} 结合形成四氢呋喃环或四氢吡喃环）以及有约 4 至 10 个碳原子的部分支化的亚烷基链。亚烷基链也可为如甲氧基、乙氧基等有 1 至 4 个碳原子的烷氧基所取代。以式 (IIIa) 表示的基团的优选例子包括那些其 R^{24} 为氢和 R^{25} 与 R^{26} 分别为烷基的基团，例如 1-乙氧乙基，1-乙氧丙基等。

本发明中，由式 (I)、(II) 和 (III) 表示的结构单元的优选比例随光刻胶的种类而变。一般，按照光刻胶的种类其式 (II) 表示的结构单元的比例选择在 1 至 30 摩尔百分数范围内，而式 (III) 表示的结构单元的比例选择在 10 至 70 摩尔百分数范围内。当作为化学放大型正性光刻胶组合物的树脂组分使用时，以式 (II) 表示的结构单元的比例优选在 2 至 20 摩尔百分数范围内，不低于 5 摩尔百分数、不高于 15 摩尔百分数的范围为更优选；而以式 (III) 表示的结构单元的比例优选为约 15 至 50 摩尔百分数范围内。当式 (III) 中的 R 为诸如 1-乙氧乙基、1-乙氧丙基等 1-烷氧烷基时，树脂中式 (III) 结构单元的优选比例是不低于 15 摩尔百分数和不高于 40 摩尔百分数，而以不高于 35 摩尔百分数为更优选。在此情况下，式 (II) 结构单元和式 (III) 结构单元的总比例以相对于树脂的全部单元不超过 45 摩尔百分数为优选。

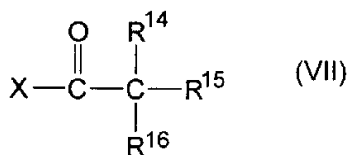
有分别为上述式 (I)、(II) 和 (III) 结构单元的树脂可以通过比如由下述式 (IV)、(V) 和 (VI) 表示的各取代苯乙烯化合物的共聚来得到：





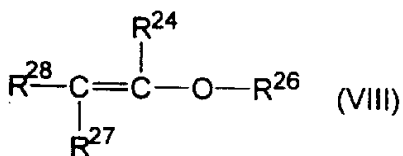
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R 的定义同上。

作为一个变化,树脂可由带有下述式(VII)表示的酰卤与有式(I)表示的结构单元之聚乙烯苯酚类和带有基团 R 的式(III)化合物的反应来生产,反应次序是任意的:



其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 的定义同上; X 表示卤原子。一般,此方法是好的。当用此方法时,式(II)的 R^{11} 和式(III)的 R^{21} 是与式(I)的 R^1 一样的。同样, R^{12} 和 R^{22} 是与 R^2 一样的,而 R^{13} 和 R^{23} 是与 R^3 一样的。

当 R 为叔丁氧羰基时,为得到上述式(III)中带有基团 R 的化合物是二叔丁基二碳酸酯,而当 R 为叔丁氧羰甲基时则为氯乙酸叔丁酯。当 R 为由上述式(IIIa)表示的基团时,它则由下述式(VIII)表示的不饱和醚化合物:





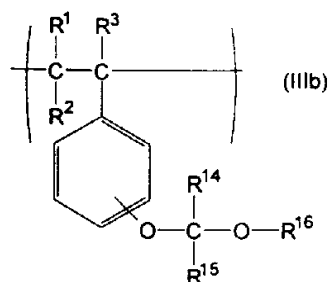
其中 R^{24} 的定义同上, R^{26} 表示烷基或环烷基; 和 R^{27} 与 R^{28} 各自独立表示氢或它们的碳原子总数为 0 至 3 的烷基; 或 R^{26} 和 R^{27} 彼此结合在一起形成可为烷氧基取代的亚烷基链。

具有式 (I) 表示的结构单元的聚乙烯苯酚类的例子包括聚乙烯苯酚和聚异丙烯苯酚。由式 (VII) 表示的酰卤的例子包括异丁酰氯、新戊酰氯、环己甲酰氯、环戊甲酰氯等。

式 (VII) 酰卤的用量是要能把构成聚乙烯苯酚类的式 (I) 单元转换为式 (II) 单元。例如, 当聚乙烯苯酚类中的羟基的 1-30% 被转换为式 (II) 中的酯时, 式 (VII) 酰卤的用量要为相当于聚乙烯苯酚类中羟基量的 0.01 至 0.3 当量范围。要定量决定式 (II) 单元的量特别是酯基部分的量则需要非常复杂的操作。按照试验的结果, 当式 (VII) 酰卤与聚乙烯苯酚类反应, 若酰卤的量不太大的话他们的反应近乎定量。因此, 可以把加入的酰卤量看作为转换为式 (II) 结构单元的量。

在式 (VIII) 表示的不饱和醚中, 把相当于 $R^{27}R^{28}C=$ 的份量加入到聚乙烯苯酚类的羟基中使变成相当于式 (IIIa) 中的基团 R^{25} 之烷基。在式 (VIII) 中, 当 R^{26} 和 R^{27} 结合而形成亚烷基链时, 此亚烷基链和同式中的 R^{28} 的碳原子总数仅比由式 (IIIa) 中的 R^{25} 和 R^{26} 形成的亚烷基链小 1。由式 (VIII) 表示的不饱和醚化合物的特殊例子包括乙基乙烯基醚、甲基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、仲丁基乙烯基醚、正戊基乙烯基醚、环戊基乙烯基醚、正己基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、乙基丙烯-1-基醚、甲基丙烯-1-基醚、甲基异丙烯基醚、乙基 2-甲基丙烯-1-基醚、2, 3-二氢咪喃、3, 4-二氢-2H-吡喃、4, 5-二氢-2-甲基咪喃、3, 4-二氢-2-甲氧基-2H-吡喃、3, 4-二氢-2-乙氧基-2H-吡喃等。

式 (VIII) 表示的不饱和醚化合物的用量要能转换构成聚乙烯苯酚类的式 (I) 单元成为式 (IIIb) 单元:





其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 的定义同上。例如，当 10-50 摩尔百分数的构成聚乙烯苯酚的式 (I) 单元被转换为式 (IIIb) 单元时，式 (VIII) 不饱和醚化合物的用量为相当或稍大于 0.1 至 0.5 当量的范围。由于此反应并非定量进行，必须的话，式 (IIIa) 表示的基团的加入比例要由分析来决定。

聚乙烯苯酚类与酰卤的反应可通过把由式 (I) 表示的结构单元的聚乙烯苯酚类溶于适当的溶剂并在碱性催化剂存在下加入式 (VII) 的酰卤来进行。

这个反应中用的溶剂的例子包括二醇醚酯类诸如乙酸溶纤剂乙酯、乙酸溶纤剂甲酯、乙酸丙二醇单甲醚酯和乙酸丙二醇单乙醚酯；二醇单和二醚类诸如溶纤剂乙酯、溶纤剂甲酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚和二乙二醇二甲醚；醚类诸如乙醚、四氢呋喃、1,4-二氧六环、1,3-二氧六环和二异丙醚；酯类如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、丙酸甲酯和丙酸乙酯；酮类诸如丙酮、甲乙酮、戊酮-2、环己酮和甲异丁酮；以及芳烃类诸如甲苯和二甲苯。溶剂用量合适选择在每一份聚乙烯苯酚类重量的约 1 至 100 份重量范围。

碱性催化剂的例子包括伯胺类诸如己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、苯胺、2-、3-和 4-甲基苯胺、对硝基苯胺、萘胺-1 和萘胺-2；仲胺类诸如二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、N-甲基苯胺、哌啶和二苯胺；叔胺类诸如三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲二丁胺、甲二戊胺、甲二己胺、甲二环己胺、甲二庚胺、甲二辛胺、甲二壬胺、甲二癸胺、乙二丁胺、乙二戊胺、乙二己胺、乙二庚胺、乙二辛胺、乙二壬胺、乙二癸胺、三[2-(2-甲氧乙氧)乙基]胺、三异丙醇胺和 N,N-二甲苯胺；二胺类诸如乙二胺、四亚甲基二胺和六亚甲基二胺之类二胺；和不饱和环胺类诸如咪唑、吡啶、4-甲基吡啶、4-甲基咪唑和联吡啶。碱性催化剂的用量选择在每摩尔酰卤约 1 至 100 摩尔的范围。

这个反应可在常压下进行，不过也可在减压或加压下进行。这个反应通常是在低于溶剂和酰卤沸点的温度下进行约 1 至 96 小时。有式 (I) 和 (II) 结构单元的树脂是在反应完全后通过把反应产物经通常的抽提、结晶等后

处理而以溶液状态得到的。作为变化，在反应完全后树脂可以固体状态分离出来。

进一步说，聚乙烯苯酚类与上述式(VIII)表示的不饱和醚化合物的反应可在酸催化剂存在下于适当溶剂中进行。在此反应中，也可以用与上述酰卤反应所示出的同样溶剂。溶剂的用量合适选择在每份粗树脂重量的约 1 至 100 份范围。

在此反应中使用的酸催化剂的例子包括无机酸类诸如盐酸和硫酸；无机酸胺盐诸如三乙胺盐酸盐和吡啶盐酸盐；有机羧酸类诸如草酸；有机磺酸类诸如对甲苯磺酸、樟脑磺酸、正丙磺酸和正丁磺酸；有机酸季胺盐诸如对甲苯磺酸吡啶盐和对甲苯磺酸三乙胺盐。有机酸催化剂的用量合适选择在以式(VIII)的不饱和醚化合物为基准的 0.001 至 100 摩尔百分数范围。

这个反应可在常压下进行，不过也可在减压或加压下进行。这个反应通常是在低于不饱和醚化合物沸点的温度下进行约 1 至 96 小时。部分式(I)单元转换为式(IIIb)单元的树脂是在反应完全后通过把反应产物经通常的抽提、结晶等后处理而以溶液状态来得到的。作为变化，在反应完全后树脂可以固体状态分离出来。

有以式(I)、(II)和(III)表示的各结构单元的树脂可通过聚乙烯苯酚类与由式(VII)表示的酰卤的反应以及与带有式(III)中 R 基团的化合物，比如式(VIII)表示的不饱和醚，反应来得到，反应的次序是任意的。一般，聚乙烯苯酚先与式(VII)表示的酰卤反应然后再与带有式(III)中的 R 基团的化合物反应为好。

根据上面说明的方法，可以得到含任意比例式(II)和(III)表示的结构单元的树脂。由此得到的树脂可用作为光刻胶的树脂组分。引入的保护基团的比例可通过制备复合树脂来调节，此复合树脂是由式(II)单元和式(III)单元中的一种或两种的引入比例不同的树脂混合而成。在后一种情况下，用引入比例较接近的树脂混合而成为好。因此而得到的树脂可单独作为光刻胶的树脂组分，也可与其他树脂结合使用，其中此所得树脂的用量以不低于构成光刻胶树脂组分的重量的 50% 为优选。

可用于本发明的其他树脂的例子包括不同的在碱中可溶的树脂和酚型羟基对碱性显影剂有抑制溶解能力且部分为一对酸不稳定的基团所保护的

树脂。碱中可溶的树脂的例子包括酚醛清漆树脂；聚乙烯苯酚树脂；聚异丙烯苯酚树脂；乙烯苯酚与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、马来酸、马来酸酐、异丙烯苯酚、苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的共聚物；和异丙烯苯酚与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、马来酸、马来酸酐、苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的共聚物。这些树脂也可以是部分氢化的以改善透明性。只要所得树脂可溶于碱，其酚核上也可引入烷基、烷氧基等。用来保护这些碱溶性树脂中酚型羟基的基团可以是与上面列举的式(III)中的R一样的各种基团。

化学放大型光刻胶通常除了上述树脂外还含有酸产生剂。这种酸产生剂可以通过辐照其本身或含某种辐射物质的光刻胶组合物而产生酸的各种化合物。它也可能是两种或多种化合物的混合物。例子包括 鎗盐、有机卤化物、有重氮甲烷二磺酰基骨架的化合物、二砷化合物、邻醌二叠氮化合物、磺酸化合物等。鎗盐的例子包括碘鎗盐、硫鎗盐等、这些鎗盐组成的阴离子包括对甲苯磺酸根($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$)、三氟甲磺酸根(CF_3SO_3^-)、四氟硼酸根(BF_4^-)、六氟磷酸根(PF_6^-)、六氟锑酸根(SbF_6^-)等。有机卤化物包括了各种卤烷基三嗪化合物。有重氮甲烷二磺酰基骨架的化合物是指重氮甲烷为二个芳磺酰基、烷磺酰基和环烷磺酰基等取代的化合物。二砷化合物是有 $-\text{SO}_2\text{SO}_2-$ 的化合物。邻醌二叠氮化合物的例子包括 1,2-萘醌二叠氮-(2)-4-磺酸酯、1,2-萘醌二叠氮-(2)-4-或-5-磺酸酯。磺酸化合物的例子包括烷磺酸酯、卤烷磺酸酯、芳磺酸酯、樟脑磺酸酯等，构成这些酯的醇组分之例子包括焦橐酚、2-或 4-硝基苯甲醇、2,6-二硝基苯甲醇、N-羟亚胺化合物、脞化合物等。在本发明中，酸产生剂优选的是 鎗盐、有重氮甲烷二磺酰基骨架的化合物、二砷化合物、磺酸化合物等。

鎗盐作为酸产生剂的特殊例子包括对甲苯磺酸对甲苯二苯磺酸盐、三氟甲磺酸对甲苯二苯磺酸盐等。有重氮甲烷二磺酰基骨架的化合物的特殊例子包括双(环己磺酰基)重氮甲烷、双(苯磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲苯磺酰基)重氮甲烷等。二砷化合物的特殊例子包括二苯二砷、二对甲苯二砷、苯对甲苯二砷、苯对甲氧苯二砷等。磺酸化合物的特殊例子包括 N-(苯磺酰氧基)丁二酰亚胺、N-(甲磺酰氧基)丁二酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)丁二酰亚胺、N-(丁磺酰氧基)丁二酰亚胺、

N-(10-樟脑磺酰氧基)丁二酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、对甲苯磺酸 2-硝基苄酯、对甲苯磺酸 4-硝基苄酯、对甲苯磺酸 2,6-二硝基苄酯、对甲苯磺酸 1,2,3-苯三甲甲酯、对甲苯磺酸 1-苯甲酰-1-苯基甲酯(普通称之为对甲苯磺酸安息香酯)、对甲苯磺酸 2-苯甲酰-2-羟-2-苯基乙酯(普通称之为对甲苯磺酸 α -羟甲基安息香酯)、 α -(对甲苯磺酰氧亚基)-4-甲氧苯基乙腈等。

在这些当中,有重氮甲烷二磺酰基骨架的化合物,特别以诸如双(环己磺酰基)重氮甲烷之双(环烷磺酰基)重氮甲烷为优选,因为用含它作为酸产生剂的光刻胶组合物具有好的分辨率并提供近乎直角的轮廓。另一方面,诸如对甲苯磺酸对甲苯二苯硫 翁之类 翁盐在光照作用下裂解产生比如对甲苯磺酸之类强酸,因此可能增强光刻胶组合物的灵敏度,故它也是优选的。

在化学放大型正性光刻胶中,由于曝光后放置而使酸失活造成的性能变坏一般可通过加入诸如淬灭剂之类的有机碱化合物来改进。本发明配方中也优选含这种有机碱化合物。在这里使用的有机碱化合物的特殊例子包括伯胺类诸如己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、苯胺、2-、3-和 4-甲基苯胺、对硝基苯胺、萘胺-1 和萘胺-2;仲胺类诸如二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、N-甲基苯胺、哌啶和二苯胺;叔胺类诸如三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲二丁胺、甲二戊胺、甲二己胺、甲二环己胺、甲二庚胺、甲二辛胺、甲二壬胺、甲二癸胺、乙二丁胺、乙二戊胺、乙二己胺、乙二庚胺、乙二辛胺、乙二壬胺、乙二癸胺、三[2-(2-甲氧乙氧基)乙基]胺、三异丙醇胺和 N-,N-二甲苯胺;季铵盐类如四丁基氢氧化铵盐;二胺类如乙二胺、四亚甲基二胺和六亚甲基二胺;以及不饱和环胺类诸如咪唑、吡啶、4-甲基吡啶、4-甲基咪唑和联吡啶。这些有机碱化合物可单独使用,或两或多种结合使用。在本发明中,使用叔胺为特别优选。在这些有机碱化合物中,以在预焙烧温度下不蒸发的有机碱化合物为优选,以致即使在光刻胶膜预焙烧后他们仍可留在基片上而生效,即优选的是那些沸点不低于 150°C 的有机碱化合物。

本发明中,对于由酸产生剂和树脂组分一起配制成的化学放大型正性光



刻胶组合物，以此组合物中总固体重量为基准，其树脂组分的量为 50 至 98 重量百分数为优选，75 至 98 重量百分数为更优选，而酸产生剂的量为 0.05 至 20 重量百分数为优选，0.2 至 20 重量百分数为更优选。当配方中含有作为淬灭剂的有机碱化合物时，其用量以总固体重量的 0.001 至 10 重量百分数范围为优选。通过把淬灭剂的量调节到上述范围的较高值就可以改进轮廓的粗糙程度，加宽聚焦界限，而且使分辨率得到改进。当淬灭剂的量调节到组合物中总固体重量的 0.2 重量百分数或更高时，这种效应变得惊人之好。

另一方面，增加淬灭剂的量，由光照产生的酸为淬灭剂所俘获，结果常常是降低了灵敏度。当用诸如双(环烷磺酰基)重氮甲烷之类有重氮甲烷二磺酰基骨架的化合物作为酸产生剂时，把诸如对甲苯磺酸对甲苯二苯硫磺、三氟甲磺酸对甲苯二苯硫磺等磺盐与其他酸产生剂结合使用则对改进灵敏度是有效的。因此，结合使用有重氮甲烷二磺酰基骨架的化合物和磺盐并增加淬灭剂的量时，就可改善其粗糙度、改进分辨率和增加聚焦界限，并进一步伴随抑制了灵敏度的下降。当这些两种酸产生剂结合使用时，把有重氮甲烷二磺酰基骨架的化合物和磺盐的比例调节为约 100:1-50 为优选。

如果需要的话，本发明的光刻胶组合物可包含在这方面常用的各种添加剂，比如溶解抑制剂、增感剂、染料、粘合改进剂、基片依赖性改进剂、水保留剂等。有些时候，被移去的部分也许会随涂敷光刻胶的基片的种类而薄薄的留在基片上，这种薄膜之保留可通过在配方中加入小量的基片依赖性改进剂，比如丁二酰亚胺来调节。在化学放大型光刻胶中由于为产生酸而要求要有水存在，加入水保留剂就可有效产生酸。当使用这些添加剂时，它们的总量为小于组合物中总固体含量的约 20 重量百分数。

上述各组分与溶剂混合成总固体浓度为 10 至 50 重量百分数的光刻胶溶液，涂于比如硅片之类基片上。这里所用的溶剂可以是任何一种能溶解各组分且在此领域方便使用的溶剂。其例子包括二醇醚酯类诸如乙酸溶纤剂乙酯、乙酸溶纤剂甲酯、乙酸丙二醇单甲醚酯和乙酸丙二醇单乙醚酯；二醇单和二醚类诸如溶纤剂乙酯、溶纤剂甲酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚和二乙二醇二甲醚；酯类如乳酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸乙酯；酮类

诸如戊酮-2、环己酮和甲异丁酮；内酯类如 γ -丁内酯；和芳烃类如二甲苯。这些溶剂可单独使用或两或多种结合使用。

涂敷于基片上的光刻胶，通常通过比如预焙烧、图案曝光、PEB和用碱显影剂显影等步骤来形成图案。

下述示例进一步详细说明了本发明，不过它并不限于本发明于所述范围。在示例中，百分数和份均指含量与用量，除非另外说明，否则都指重量。

合成例 1

(1a) 聚乙烯苯酚的部分新戊酰化

在烧瓶中加入聚对乙烯苯酚 100g (0.83 摩尔对乙烯苯酚单元) 和乙酸丙二醇单甲醚酯 1.2 公斤，搅拌使树脂溶解。溶解完全后，在 60°C 的温度和 20 托压力条件下真空蒸馏蒸去溶剂 524 克。向此树脂溶液加入三乙胺 12.6 克 (0.12 摩尔，相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.15 当量)。把溶液加热到 50°C，再滴加入新戊酰氯 10.4 克 (0.083 摩尔，相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.1 当量)。在 50°C 下搅拌 3 小时，再加入乙酸丙二醇单甲醚酯 224 克、甲异丁酮 800 克和 0.5% 草酸水溶液 608 克，使所形成的溶液分相。向分出的有机层加入 0.5% 草酸水溶液 608 克使其再分相，此操作进行 2 次，然后洗涤。接着，用去离子水 608 克洗涤形成的有机层 3 次并分相。然后，蒸去有机层的溶剂使之浓缩，得到了树脂溶液 388 克。

把此树脂溶液蒸干，测得其固体含量为 29.3%。此树脂的聚对乙烯苯酚中的约 10% 的羟基被转换为新戊酰基。

(1b) 部分新戊酰化的聚乙烯苯酚之部分 1-乙氧乙基化

在烧瓶中加入由上面 (1a) 得到的树脂溶液 85.2 克 (相当于原来的对乙烯苯酚的 0.19 摩尔)、对甲苯磺酸单水合物 0.023 克和乙酸丙二醇单甲醚酯 315 克，搅拌，然后在 65°C 的温度和 20 托减压条件下浓缩。把由浓缩得到的树脂溶液 159 克冷却至 20°C，用滴液漏斗滴加入乙基乙烯基醚 5.9 克 (0.082 摩尔，相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.42 当量)，滴加时间在 10 分钟以上。在 25°C 下搅拌 3 小时后，加入甲异丁酮 141 克、乙酸丙二醇单甲醚酯 47 克和去离子水 118 克，使之分相。在用 118 克去离子水洗涤所得

有机层后分相，重复操作 3 次。蒸去有机层中的溶剂使之浓缩，在残余物中加入乙酸丙二醇单甲醚酯 137 克进行溶剂替换，再蒸去溶剂，就得到了树脂的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液 91 克。

把此树脂溶液蒸干，测得其固体含量为 28.7%。此外，用核磁共振 (NMR) 谱仪测定聚对乙烯苯酚中已 1-乙氧乙基化的羟基比例为 36.9%。

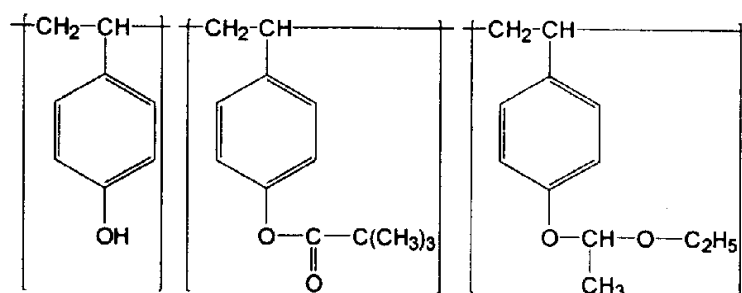
(1c) 部分新戊酰化的聚对乙烯苯酚之部分 1-乙氧乙基化

在烧瓶中加入由上面 (1a) 得到的树脂溶液 85.2 克 (相当于原来的对乙烯苯酚的 0.19 摩尔)、对甲苯磺酸单水合物 0.013 克和乙酸丙二醇单甲醚酯 315 克，搅拌，然后在 65°C 的温度和 20 托减压条件下浓缩。把由浓缩得到的树脂溶液 157 克冷却至 20°C，用滴液漏斗滴加入乙基乙烯基醚 3.2 克 (0.045 摩尔，相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.23 当量)，滴加时间在 10 分钟以上。在 25°C 下搅拌 3 小时后，加入甲异丁酮 138 克、乙酸丙二醇单甲醚酯 46 克和去离子水 115 克，使之分相。在用 115 克去离子水洗涤所得有机层后分相，重复操作 3 次。蒸去有机层中的溶剂使之浓缩，在残余物中加入乙酸丙二醇单甲醚酯 156 克进行溶剂替换，再蒸去溶剂，就得到了树脂的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液 85 克。

把此树脂溶液蒸干，测得其固体含量为 30.6%。此外，用核磁共振 (NMR) 谱仪测定聚对乙烯苯酚中已 1-乙氧乙基化的羟基比例为 20.8%。

(1d) 1-乙氧乙基化比例的调节

把由上面 (1b) 得到的树脂溶液 2.61 克和由 (1c) 得到的树脂溶液 7.39 克混合得到固体含量为 30.1% 的树脂溶液 10 克。此树脂是由下式所示结构单元所构成，在聚对乙烯苯酚中已新戊酰化的羟基约占 10%，而已 1-乙氧乙基化的羟基约占 25%。我们称此树脂为树脂 R1。



合成例 2

(2a) 聚乙烯苯酚的部分、环己烷羰基化

在烧瓶中加入聚对乙烯苯酚 100 克 (0.83 摩尔对乙烯苯酚单元) 和乙酸丙二醇单甲醚酯 1.2 公斤并搅拌使树脂溶解。在溶解完全后, 在 60°C 的温度和 20 托压力条件下真空蒸馏蒸去溶剂 467 克。向此树脂溶液加入三乙胺 12.6 克 (0.12 摩尔, 相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.15 当量)。把溶液加热到 50°C, 再滴加入环己甲酰氯 12.2 克 (0.083 摩尔, 相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.1 当量)。在 50°C 下搅拌 3 小时, 再加入乙酸丙二醇单甲醚酯 167 克、甲异丁酮 800 克和 0.5% 草酸水溶液 608 克, 使所形成的溶液分相。向分出的有机层加入 0.5% 草酸水溶液 608 克使其再分相, 此操作进行 2 次, 然后洗涤。接着, 用去离子水 608 克洗涤形成的有机层 3 次并分相。然后, 蒸去有机层的溶剂使之浓缩, 得到了树脂溶液 379 克。

把此树脂溶液蒸干, 测得其固体含量为 29.9%。此树脂的聚(对乙烯苯酚)的约 10% 的羟基被转换为环己甲酰基。

(2b) 部分环己甲酰基化的聚乙烯苯酚之部分 1-乙氧乙基化

在烧瓶中加入由上面 (2a) 得到的树脂溶液 83.8 克 (相当于原来的对乙烯苯酚的 0.19 摩尔)、对甲苯磺酸单水合物 0.023 克和乙酸丙二醇单甲醚酯 316 克, 搅拌, 然后在 65°C 的温度和 20 托减压条件下浓缩。把由浓缩得到的树脂溶液 151 克冷却至 20°C, 用滴液漏斗滴加入乙基乙烯基醚 5.8 克 (0.08 摩尔, 相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.42 当量), 滴加时间在 10 分钟以上。在 25°C 下搅拌 3 小时后, 加入甲异丁酮 141 克、乙酸丙二醇单甲醚酯 55 克和去离子水 118 克, 使之分相。在用 118 克去离子水洗涤所得有机层后分相, 重复操作 3 次。蒸去有机层中的溶剂使之浓缩, 在残余物中加入乙酸丙二醇单甲醚酯 122 克进行溶剂替换, 再蒸去溶剂, 就得到了树脂的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液 87 克。

把此树脂溶液蒸干, 测得其固体含量为 30.7%。此外, 用核磁共振 (NMR) 谱仪测定聚对乙烯苯酚中已 1-乙氧乙基化的羟基比例为 36.8%。

(2c) 另外部分环己甲酰基化的聚乙烯苯酚之部分 1-乙氧乙基化

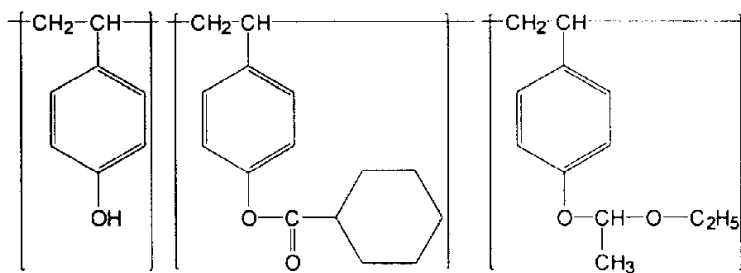
在烧瓶中加入由上面 (2a) 得到的树脂溶液 83.8 克 (相当于原来的对乙

烯苯酚的 0.19 摩尔)、对甲苯磺酸单水合物 0.012 克和乙酸丙二醇单甲醚酯 316 克, 搅拌, 然后在 65°C 的温度和 20 托减压条件下浓缩。把由浓缩得到的树脂溶液 157 克冷却至 20°C, 用滴液漏斗滴加入乙基乙烯基醚 3.2 克 (0.044 摩尔, 相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.23 当量), 滴加时间在 10 分钟以上。在 25°C 下搅拌 3 小时后, 加入甲异丁酮 138 克、乙酸丙二醇单甲醚酯 32 克和去离子水 115 克, 使之分相。在用 115 克去离子水洗涤所得有机层后分相, 重复操作 3 次。蒸去有机层中的溶剂使之浓缩, 在残余物中加入乙酸丙二醇单甲醚酯 95 克进行溶剂替换, 再蒸去溶剂, 就得到了树脂的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液 92 克。

把此树脂溶液蒸干, 测得其固体含量为 28.0%。此外, 用核磁共振 (NMR) 谱仪测定聚对乙烯苯酚中已 1-乙氧乙基化的羟基比例为 18.3%。

(2d) 1-乙氧乙基化比例的调节

把由上面 (2b) 得到的树脂溶液 3.62g 和由 (2c) 得到的树脂溶液 6.38g 混合得到固体含量为 29.0% 的树脂溶液 10g。此树脂是由下式所示结构单元所构成, 其中已环己烷羰基化的羟基约 10%, 而已 1-乙氧乙基化的羟基约 25%。我们称此树脂为树脂 R2。



合成例 3

(3a) 聚乙烯苯酚的部分 1-乙氧乙基化

在烧瓶中加入聚对乙烯苯酚 40.0 克 (相当于对乙烯苯酚单元的 0.33 摩尔)、对甲苯磺酸单水合物 0.052 克和乙酸丙二醇单甲醚酯 480 克, 搅拌, 然后在 65°C 的温度和 20 托减压条件下浓缩。把由浓缩得到的树脂溶液 194 克冷却至 20°C, 用滴液漏斗滴加入乙基乙烯基醚 13.2 克 (0.18 摩尔, 相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.55 当量), 滴加时间在 10 分钟以上。在 25°C 下搅拌 3 小时后, 加入甲异丁酮 320 克、乙酸丙二醇单甲醚酯 87 克和去离

子水 200 克，使之分相。在用 200 克去离子水洗涤所得有机层后分相，重复操作 3 次。蒸去有机层中的溶剂使之浓缩，在残余物中加入乙酸丙二醇单甲醚酯 330 克进行溶剂替换，再蒸去溶剂，就得到了树脂的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液 158 克。

把此树脂溶液蒸干，测得其固体含量为 30.0%。此外，用核磁共振 (NMR) 谱仪测定聚对乙烯苯酚中已 1-乙氧乙基化的羟基比例为 41.6%。此树脂称之为 RX1。

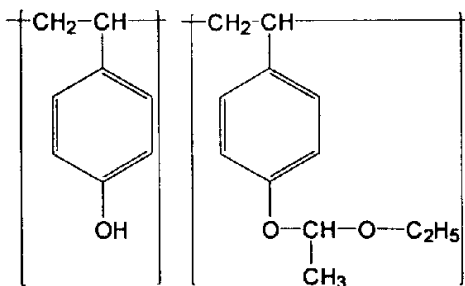
(3b) 聚对乙烯苯酚的部分 1-乙氧乙基化

在烧瓶中加入聚对乙烯苯酚 40.0 克 (相当于对乙烯苯酚的 0.33 摩尔)、对甲苯磺酸单水合物 0.033 克和乙酸丙二醇单甲醚酯 480 克，搅拌，然后在 65°C 的温度和 20 托减压条件下浓缩。把由浓缩得到的树脂溶液 152 克冷却至 20°C，用滴液漏斗滴加入乙基乙烯基醚 8.4 克 (0.12 摩尔，相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.35 当量)，滴加时间在 10 分钟以上。在 25°C 下搅拌 3 小时后，加入甲异丁酮 320 克、乙酸丙二醇单甲醚酯 128 克和去离子水 200 克，使之分相。在用 200 克去离子水洗涤所得有机层后分相，重复操作 3 次。蒸去有机层中的溶剂使之浓缩，在残余物中加入乙酸丙二醇单甲醚酯 300 克进行溶剂替换，再蒸去溶剂，就得到了树脂的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液 159 克。

把此树脂溶液蒸干，测得其固体含量为 27.6%。此外，用核磁共振 (NMR) 谱仪测定聚对乙烯苯酚中已 1-乙氧乙基化的羟基比例为 21.9%。此树脂称之为 RX2。

(3c) 1-乙氧乙基化比例的调节

把由上面 (3a) 得到的树脂 RX1 溶液 6.65 克和由 (3b) 得到的树脂 RX2 溶液 3.35 克混合得到固体含量为 29.2% 的树脂溶液 10 克。此树脂是由下式所示结构单元所构成，其中已 1-乙氧乙基化的羟基约 35%。我们称此树脂为树脂 RX。



实施例 1

由合成例 1 的 (1d) 所得的树脂 R1 的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液 13.5 份 (以树脂固体为基准计算)、酸产生剂双(环己磺酰基)重氮甲烷 0.5 份和 0.02 份甲二辛胺与乙酸丙二醇单甲醚酯混合并溶解, 致使乙酸丙二醇单甲醚酯的总量为 69 份。把此溶液用孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 的氟树脂过滤器过滤, 制得了光刻胶溶液。

把上述溶液用旋转涂布设备涂敷在经普通方法清洗过的硅片上, 干燥后的膜厚为 $0.72\mu\text{m}$ 。然后, 把此硅片在 90°C 的热板上预焙烧 90 秒钟。预焙烧后的涂膜用一带图案的铬掩膜分步改变剂量曝光, 所用光源为曝光波长是 248nm 的 KrF 准分子激光器[“NSR-1755 EX8A”, 日本尼康公司制造, $\text{NA}=0.45$]。曝光后的硅片在 100°C 的热板上加热 90 秒钟, 接着进行 PEB, 然后进行曝光部分的解封反应。反应产物用 2.38% 四甲基氢氧化铵水溶液显影, 得到了正图案。

用电子显微镜观察所形成的图案。在 $76\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量下可分辨出有很好轮廓的 $0.24\mu\text{m}$ 的精细图案。此图案无圆顶且几乎是直角的。 $76\text{mJ}/\text{cm}^2$ 相当于 $0.25\mu\text{m}$ 的线和间隔图案为 1:1 的剂量(有效灵敏度), 而 $0.24\mu\text{m}$ 相当于在有效灵敏度剂量下线与间隔分离的最小尺寸(分辨率)。

实施例 2

用由合成例 2 的 (2d) 得到的树脂 R2 的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液进行与实施例 1 同样的试验。结果是, 在 $86\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量下可分辨出有很好轮廓的 $0.24\mu\text{m}$ 的精细图案。此图案也是无圆顶且几乎是直角的。

比较例 1

用由合成例 3 的 (3c) 得到的树脂 RX 的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液进行与实施例 1 同样的试验。结果是, 在 $63\text{mJ}/\text{cm}^2$ 剂量下可分辨出 $0.24\mu\text{m}$ 的精细图案。不过此图案有圆顶且轮廓不好。

合成例 4

(4a) 聚乙烯苯酚的部分新戊酰化

在一充氮 10 分钟的圆底烧瓶中加入聚对乙烯苯酚 1.3 公斤 (10.82 摩尔对乙烯苯酚单元) 和丙酮 5.2 公斤, 搅拌使树脂溶解。然后, 加入三乙胺 164.2 克 (1.623 摩尔) 并把溶液加热到 35-40°C。向此树脂溶液滴加入新戊酰氯 130.5 克 (1.082 摩尔, 相当于聚对乙烯苯酚中羟基的 0.1 当量), 滴加时间为约 10 分钟以上。在 40°C 下搅拌约 3 小时, 再加入甲异丁酮 10.4 公斤, 溶液用 0.5% 草酸水溶液洗涤 3 次。用去离子水洗涤分出的有机层 5 次后分相。蒸去有机层中的溶剂使之浓缩, 得到树脂溶液 4.994 公斤。

把此树脂溶液蒸干, 测得其固体含量为 27.5%。此树脂中的聚对乙烯苯酚的约 10% 的羟基已转换为新戊酰酯。

(4b) 部分新戊酰化聚乙烯苯酚的部分 1-乙氧乙基化

在一充氮 10 分钟的圆底烧瓶中加入由上述 (4a) 所得到的树脂溶液 150 克 (相当与原对乙烯苯酚单元的 0.32 摩尔)、甲异丁酮 138.7 克和对甲苯磺酸单水合物 0.012 克并搅拌。在把此溶液的温度调节到约 20°C 后, 用滴液漏斗滴加入乙基乙烯基醚 7.5 克 (0.104 摩尔), 滴加时间约 10 分钟以上。在溶液保持于 25°C 或略低的温度下搅拌约 3 小时, 再加入甲异丁酮 165 克。然后, 用去离子水洗涤分出的有机层 4 次。蒸去此有机层中的溶剂使之浓缩后, 加入 3 倍于浓缩溶液重量的乙酸丙二醇单甲醚酯。接着, 用共沸蒸馏蒸去甲异丁酮而得到了树脂的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液 167.5 克。

把此树脂溶液蒸干, 测得其固体含量为 28.7%。此外, 用核磁共振 (NMR) 谱仪测定聚对乙烯苯酚中已 1-乙氧乙基化的羟基比例为 22.3%。此树脂称之为 R41。

(4c) 另外部分新戊酰化聚乙烯苯酚的部分 1-乙氧乙基化

除改变所用的乙基乙烯基醚的用量以及当由 (4a) 所得到的树脂溶液的用量改变时其他原料和溶剂的用量也作相应改变以保持它们的比例不变和加入乙基乙烯基醚后的搅拌时间适当改变外, 进行与上述 (4b) 同样的操作。表 1 给出了所得每种树脂溶液的固体含量和聚对乙烯苯酚中羟基已 1-乙氧乙基化的百分数, 表中也给出了由上述 (4b) 所得树脂 R41 的相应值。

表 1

树脂名称	固体含量	新戊酰化百分数(以 装入量为基准)	1-乙氧乙基化百 分数(实测值)
R41	28.7%	10%	22.8%
R42	28.7%	10%	26.5%
R43	31.6%	10%	35.7%
R44	27.8%	10%	40.5%
R45	29.9%	10%	18.0%
R46	32.1%	10%	13.2%
R47	30.4%	10%	11.4%
R48	25.0%	10%	27.9%
R49	30.8%	10%	16.2%

实施例 3

把由合成例 4 的 (4b) 和 (4c) 所得到的树脂 R41 至 R47 按表 2 所示量(以固体为基准计算)混合以使平均保护百分数(新戊酰化与 1-乙氧乙基化百分数)变成同表所示值。每种树脂溶液的固体含量为 13.5 份,把它与酸产生剂双(环己磺酰基)重氮甲烷 0.5 份、淬灭剂三[2-(2-甲氧乙氧)乙基]胺 0.01 份、另一淬灭剂四丁基氢氧化铵 0.01 份、水保留剂聚丙二醇 0.135 份和乙酸丙二醇单甲醚酯(包括树脂溶液中的量)80 份相混合。此溶液用孔径为 0.1 μm 的氟树脂过滤器过滤,制得了光刻胶溶液。

把 Brewer 科学公司生产的"DUV-42"(中性)作为有机抗反射膜组分涂在用普通方法清洗的硅片上,然后焙烧以形成厚度为 600 \AA 的抗反射膜。用旋涂设备把上述光刻胶溶液涂在其上,干燥后的膜厚为 0.52 μm 。然后,把此硅片在 90 $^{\circ}\text{C}$ 的热板上预焙烧 90 秒钟。预焙烧后的涂膜用一带线与间隔宽度比例为 1:1.5 的半稠图案的铬掩膜分步改变剂量曝光,所用光源为曝光波长是 248nm 的 KrF 准分子激光器["NSR-2205 EX12B",日本尼康公司制造,NA=0.55, $\sigma=0.8$]。曝光后的硅片在 100 $^{\circ}\text{C}$ 的热板上加热 90 秒钟,接着进行 PEB,然后进行曝光部分的解封反应。反应产物用 2.38% 四甲基氢氧化铵水溶液显影,得到了正图案。

用电子显微镜观察所形成的图案，并用下面的方法评估有效灵敏度、聚焦深度和轮廓。结果列于表 2。

有效灵敏度：它是以有线宽为 $0.18\mu\text{m}$ 的半稠线与间隔图案的交叉部分精确变成 1:1.5 的最小剂量来表示。

聚焦深度：它是以通过上下移动聚焦位置使在有效灵敏度剂量下曝光时线宽为 $0.18\mu\text{m}$ 和间隔宽度为 $0.27\mu\text{m}$ （空间宽度为半稠线的 1.5 倍，即 $0.27\mu\text{m}$ ）的半稠线与间隔图案的分辨率变成 1:1.5 的聚焦范围来表示。可以认为，如果聚焦深度不小于 $1\mu\text{m}$ 的话，那么聚焦界限是宽的，也就是好的。

轮廓：它是由在有效灵敏度剂量下形成线宽为 $0.18\mu\text{m}$ 和间隔宽度为 $0.27\mu\text{m}$ 的半稠线与间隔图案的截面形状来评判的。

表 2

试验号	树脂组合物 (固体含量)	新戊酰化 百分数	1-乙氧乙基 化百分数	有效 灵敏度	聚焦深度	轮廓
1	R41/6.279 份	10%	20%	28mJ/cm ²	1.35 μm	直角
	R45/7.221 份					
2	R42/6.903 份	10%	20%	28mJ/cm ²	1.35 μm	直角
	R46/6.579 份					
3	R43/4.778 份	10%	20%	26mJ/cm ²	1.35 μm	直角， 微圆顶
	R47/8.722 份					
4	R44/3.989 份	10%	20%	24mJ/cm ²	1.35 μm	直角，圆顶
	R47/9.511 份					

实施例 4

由合成例 4 的 (4c) 得到的树脂 R48 和 R49 各自以 4.385 份和 9.115 份（均以固体为基准计算）相混合得到平均新戊酰化百分数为 10% 和平均 1-乙氧乙基化百分数为 20% 且固体含量为 13.5 份的树脂溶液。把此树脂溶液与酸产生剂双（环己磺酰基）重氮甲烷 0.5 份、另一酸产生剂对甲苯磺酸对甲苯二苯硫 翁 0.05 份、淬灭剂三 [2-2 (2-甲氧乙氧) 乙基] 胺 0.01125 份、另

一淬灭剂四丁基氢氧化铵 0.03375 份、水保留剂聚丙二醇 0.135 份及乙酸丙二醇单甲醚酯(包括树脂溶液中的量)85 份相混合。此溶液用孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 的氟树脂过滤器过滤, 制得了光刻胶溶液。

用此光刻胶溶液进行与实施例 3 同样的试验。结果是有效灵敏度为 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$, 聚焦深度为 $1.8\mu\text{m}$, 轮廓几乎为直角。

实施例 5

把两种按合成例 4 所合成的树脂混合制得聚对乙烯苯酚中羟基的新戊酰化百分数为 10% 及 1-乙氧乙基化百分数为 20% 的树脂混合物。除了把实施例 3 中的树脂用此树脂混合物代替和淬灭剂用表 3 所示的每一淬灭剂所代替外, 进行与实施例 3 同样的试验。结果示于表 3 中。表 3 中的淬灭剂由下述缩写来表示。

淬灭剂的种类

TMEA: 三[2-2(2-甲氧乙氧)乙基]胺

TBAH: 四丁基氢氧化铵

DCMA: 甲二环己胺

表 3

试验号	淬灭剂	有效灵敏度	聚焦深度	轮廓
1	TMEA 0.01 份 + TBAH 0.01 份	$26\text{mJ}/\text{cm}^2$	$1.35\mu\text{m}$	直角
2	TMEA 0.01 份 + DCMA 0.01 份	$26\text{mJ}/\text{cm}^2$	$1.35\mu\text{m}$	直角
3	TBAH 0.01 份 + DCMA 0.01 份	$36\text{mJ}/\text{cm}^2$	$1.35\mu\text{m}$	直角, 微圆顶
4	TBAH 0.02 份	$30\text{mJ}/\text{cm}^2$	$1.2\mu\text{m}$	直角, 微圆顶
5	DCMA 0.02 份	$36\text{mJ}/\text{cm}^2$	$1.2\mu\text{m}$	直角, 微圆顶

合成例 5

(5a) 聚对乙烯苯酚部分新戊酰化

在烧瓶中加入聚对乙烯苯酚 1.2 公斤(10.0 摩尔对乙烯苯酚单元)和丙

酮 6.0 公斤，搅拌使树脂溶解。在溶解完全后，加入三乙胺 151.6 克 (1.5 摩尔，相当于聚对乙烯苯酚中的羟基的 0.15 当量)。在溶液加热到 35°C 后，滴加入新戊酰氯 120.4 克 (1.0 摩尔，相当于聚对乙烯苯酚中的羟基的 0.1 当量)。在 35°C 下搅拌 3 小时后，加入乙酸乙酯 6 公斤和 0.5% 草酸水溶液 4 公斤使所成溶液分相。在有机层中加入 0.5% 草酸水溶液 4 公斤再分相，共进行 2 次。接着洗涤。再在有机层中加入乙酸乙酯 6 公斤。再用 3 公斤去离子水洗涤分出的有机层 5 次。分出的有机层蒸去溶剂而浓缩使溶液量减少为 2.8 公斤。在加入 7.2 公斤乙酸乙酯后，再次蒸去溶剂而使溶液浓缩，得到树脂溶液 4.5 公斤。

把此树脂溶液蒸干，测得其固体含量为 31.0%。此树脂的聚对乙烯苯酚中的羟基约 10% 转换成新戊酰基。

(5b) 部分新戊酰化聚乙烯苯酚的部分 1-乙氧乙基化

在烧瓶中加入由上述 (5a) 所得到的树脂溶液 1.5 公斤 (相当与原对乙烯苯酚单元的 3.6 摩尔)、10-樟脑磺酸 0.21 克和乙酸乙酯 1.2 公斤并搅拌和在 35°C 加热。用滴液漏斗滴加入乙基丙烯-1-基醚 194.5 克 (2.26 摩尔，相当于聚对乙烯苯酚中的羟基的 0.63 当量)，滴加时间约 20 分钟以上。在溶液于 35°C 下搅拌约 3 小时后，再加入乙酸乙酯和去离子水各 929 克，使溶液分相。然后，用去离子水 929 克洗涤分出的有机层 4 次。蒸去此有机层中的溶剂使之浓缩后，加入乙酸丙二醇单甲醚酯 2.1 公斤以进行溶剂替换。接着，蒸去溶剂而得到了树脂的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液 1.62 公斤。

把此树脂溶液蒸干，测得其固体含量为 33.8%。用核磁共振 (NMR) 谱仪测定聚对乙烯苯酚中已 1-乙氧乙基化的羟基比例为 26.1%。

(5c) 部分新戊酰化聚乙烯苯酚的部分 1-乙氧乙基化

在烧瓶中加入由上述 (5a) 所得到的树脂溶液 1.5 公斤 (相当与原对乙烯苯酚单元的 3.6 摩尔)、10-樟脑磺酸 0.21 克和乙酸乙酯 1.2 公斤并搅拌和在 35°C 加热。用滴液漏斗滴加入乙基丙烯-1-基醚 166 克 (1.93 摩尔，相当于聚对乙烯苯酚中的羟基的 0.53 当量)，滴加时间约 20 分钟以上。在溶液于 35°C 下搅拌约 3 小时后，再加入乙酸乙酯和去离子水各 929 克，使溶液分相。然后，用去离子水 929 克洗涤分出的有机层 4 次。蒸去此有机层中的溶剂使之浓缩后，加入乙酸丙二醇单甲醚酯 2.3 公斤以进行溶剂替

换。接着，蒸去溶剂而得到了树脂的乙酸丙二醇单甲醚酯溶液 1.46 公斤。

把此树脂溶液蒸干，测得其固体含量为 36.8%。用核磁共振 (NMR) 谱仪测定聚对乙烯苯酚中已 1-乙氧乙基化的羟基比例为 18.4%。

(5d) 1-乙氧乙基化比例的调节

把由上面 (5b) 得到的树脂溶液和由 (5c) 得到的树脂溶液以重量比 2.22:7.78 混合得到固体含量为 36.1% 的树脂溶液。此树脂中，聚对乙烯苯酚中的羟基已新戊酰化的百分数为约 10%，而已 1-乙氧乙基化的羟基百分数为约 20%。我们称此树脂为树脂 R5。

实施例 6

把由合成例 5 中 (5d) 得到的树脂 R5 进行实施例 3 同样的试验。结果是，有效灵敏度为 $28\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，聚焦深度为 $1.5\mu\text{m}$ ，轮廓几乎为直角。

实施例 7

把由合成例 5 中 (5d) 得到的树脂 R5 进行实施例 4 同样的试验。结果是，有效灵敏度为 $44\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，聚焦深度为 $1.8\mu\text{m}$ ，轮廓几乎为直角。

实施例 8

把由合成例 5 中 (5d) 得到的树脂 R5 进行实施例 5 同样的试验。结果列于表 4。表 4 中淬灭剂的缩写与实施例 5 同。

表 4

试验号	淬灭剂	有效灵敏度	聚焦深度	轮廓
1	TMEA 0.01 份 + TBAH 0.01 份	$28\text{mJ}/\text{cm}^2$	$1.5\mu\text{m}$	直角
2	TMEA 0.01 份 + DCMA 0.01 份	$30\text{mJ}/\text{cm}^2$	$1.5\mu\text{m}$	直角
3	TBAH 0.01 份 + DCMA 0.01 份	$36\text{mJ}/\text{cm}^2$	$1.5\mu\text{m}$	直角，微圆顶
4	TBAH 0.02 份	$30\text{mJ}/\text{cm}^2$	$1.2\mu\text{m}$	直角，微圆顶
5	DCMA 0.02 份	$36\text{mJ}/\text{cm}^2$	$1.2\mu\text{m}$	直角，微圆顶

实施例 9

由合成例 4 的 (4c) 得到的树脂 R48 和 R49 的溶液和由合成例 3 的 (3a) 得到的树脂 RX1 与 (3b) 得到的树脂 RX2 按表 5 的量 (以固体为基准计算) 混合使其平均保护百分数变成同表所示的值。每一固体含量为 13.5 份的树脂溶液与酸产生剂双 (环己磺酰基) 重氮甲烷 0.2 份、另一酸产生剂双 (对甲苯磺酰基) 重氮甲烷 0.1 份、淬灭剂甲二环己胺 0.01 份、另一淬灭剂四丁基氢氧化铵 0.006 份、水保留剂聚丙二醇 0.135 份、基片依赖性修饰剂丁二酰亚胺 0.01 份及乙酸丙二醇单甲醚酯 (包括树脂溶液中的量) 65 份相混合。此溶液用孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 的氟树脂过滤器过滤, 制得了光刻胶溶液。

用旋涂设备把上述光刻胶溶液涂在用普通方法清洗的硅片上, 干燥后的膜厚为 $0.66\mu\text{m}$ 。然后, 把此硅片在 90°C 的热板上预焙烧 60 秒钟。预焙烧后的涂膜用一带接触孔图案的铬掩膜分步改变剂量曝光, 所用光源为曝光波长是 248nm 的 KrF 准分子激光器 [“NSR-2205 EX12B”, 日本尼康公司制造, $\text{NA}=0.55$, $\sigma=0.8$]。完全曝光后的硅片在 105°C 的热板上加热 60 秒钟, 接着进行 PEB, 然后进行曝光部分的解封反应。反应产物用 2.38% 四甲基氢氧化铵水溶液显影, 得到了正图案。虽然铬掩膜曝光部分是正方形的, 但在因此所得的正图案中曝光部分已变为如图 1 所示的柱状孔 1, 而周围的未曝光部分仍保留如图象 2。在此例子中, 孔 1 的直径“a”与邻近孔壁间的最近距离“b”的比例 (间距 a:b) 为 1:2。

用电子显微镜观察所形成的图案, 并用下面的方法评估有效灵敏度、聚焦深度和轮廓。结果列于表 5。

有效灵敏度: 它是以形成间距 (a:b) 1:2 的孔径为 $0.25\mu\text{m}$ 接触孔的最小剂量来表示。

聚焦深度: 它是以通过上下移动聚焦位置使在有效灵敏度剂量下曝光时精确分辨间距 (a:b) 1:2 的孔径为 $0.25\mu\text{m}$ 接触孔的聚焦范围来表示。可以认为, 如果聚焦深度不小于 $1\mu\text{m}$ 的话, 那么聚焦界限是宽的, 也就是好的。

轮廓: 它是由在有效灵敏度剂量下形成孔径为 $0.25\mu\text{m}$ 的接触孔图案的截面形状来评判的。



表 5

试验号	树脂组分 (固体含量)	新戊酰化 百分数	1-乙氧乙基化 百分数	有效 灵敏度	聚焦深度	轮廓
1	R48/6.750 份 RX1/6.373 份 RX2/0.377 份	5 %	34 %	42mJ/cm ²	1.05μm	直角
2	R49/4.050 份 RX1/9.450 份	3 %	34 %	40mJ/cm ²	1.05μm	直角
3(比较)	RX1/8.292 份 RX2/5.20 份	-	34 %	35mJ/cm ²	0.75μm	圆顶

用具有上述式(I)、(II)和(III)表示的结构单元的树脂之本发明的光刻胶组合物在高能辐射的曝光区提供了极好分辨率和极好的轮廓。对在有机抗反射膜的基片上它也提供极好的轮廓而且聚焦界限宽。据此,使用本发明的组合物可以形成高精度的精细光刻胶图案。

说明书附图

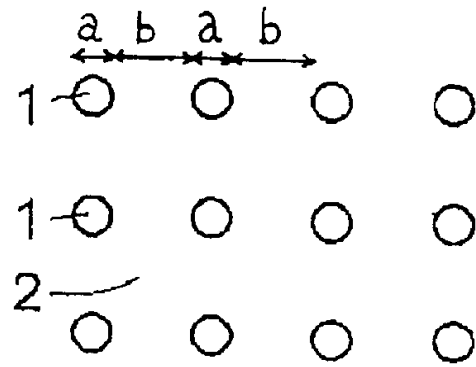


图 1