[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510137592.2

[51] Int. Cl.
G01N 33/00 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100533143C

[22] 申请日 2004.1.27

[21] 申请号 200510137592.2

分案原申请号 200480002955.5

[30] 优先权

[32] 2003.1.31 [33] JP [31] 2003-25152
[32] 2003.2.21 [33] JP [31] 2003-45000
[32] 2003.3.7 [33] JP [31] 2003-62531
[32] 2003.4.30 [33] JP [31] 2003-125244
[32] 2003.6.2 [33] JP [31] 2003-157257
[32] 2003.7.10 [33] JP [31] 2003-195403
[32] 2003.12.24 [33] JP [31] 2003-426939
[32] 2004.1.26 [33] JP [31] 2004-17355

[73] 专利权人 东京应化工业株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 平山拓 羽田英夫 藤村悟史
岩井武 佐藤充 高须亮一
立川俊和 岩下淳 石塚启太
山田知孝 高山寿一 吉田正昭

[56] 参考文献

US20010049073A 2001.12.6

US20010014428A 2001.8.16

Immersion lithography at 157 nm. M. Switkes, M. Rothschild. Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 19 No. 6. 2001

审查员 郑 瑜

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈长会

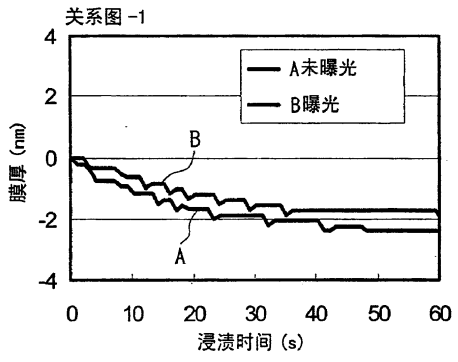
权利要求书 1 页 说明书 74 页 附图 5 页

[54] 发明名称

采用浸渍溶剂的抗蚀剂组合物评价方法

[57] 摘要

一种在包括浸渍曝光的抗蚀剂图案形成方法中使用的抗蚀剂组合物的评价方法，该方法包括：由抗蚀剂组合物形成抗蚀剂膜，将该膜选择性曝光，其后使在浸渍曝光中使用的浸渍溶剂与膜接触，将如此得到的膜曝光后烘焙，接着将膜显影，以及评价得到的抗蚀剂图案。



1.一种在包括浸渍曝光的抗蚀剂图案形成方法中使用的抗蚀剂组合物的评价方法，该方法包括：由抗蚀剂组合物形成抗蚀剂膜，在该膜上没有浸渍溶剂的情况下将该膜选择性曝光，其后使在浸渍曝光中使用的浸渍溶剂与膜接触，将如此得到的膜曝光后烘焙，接着将膜显影，以及评价如此得到的抗蚀剂图案。

2. 如权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物的评价方法，其中所述溶剂的折射率大于空气的折射率，但小于所述抗蚀剂图案的折射率。

3. 如权利要求2所述的抗蚀剂组合物的评价方法，其中所述溶剂为水。

采用浸渍溶剂的抗蚀剂组合物评价方法

本申请是申请日为2004年1月27日的题目为“抗蚀剂组合物”的中国发明专利申请200480002955.5（国际申请号PCT/JP2004/000704；最早优先权日2003年1月31日）的分案申请。

技术领域

本发明涉及正性或负性抗蚀剂组合物以及使用该抗蚀剂组合物形成抗蚀剂图案的方法，所述组合物在包括浸渍光刻技术(浸渍曝光)步骤的抗蚀剂图案形成方法中使用。

背景技术

光刻技术广泛用于在各种电子设备如半导体设备和液晶设备中制备微观结构，而这些设备结构发展的小型化引起了人们对于在这些光刻法中使用的抗蚀剂图案进一步小型化的需求。

对于当前的光刻技术，使用最新的ArF准分子激光，可以形成线宽约为90nm的精细抗蚀剂图案，但是，将来需要形成更精细的图案。

为了能够形成小于90nm的超细图案，首要需求是发展合适的曝光仪器和相应的抗蚀剂。在曝光仪器方面，普通的仪器是带有更短波长光源的仪器如F_2激光、EUV(远紫外线)、电子束和X-射线，或者具有更大透镜数值孔径(NA)的仪器。

然而，光源波长的减小需要新的并且昂贵的曝光仪器，而且如果NA值增加，则由于分辨率和焦距之间存在平衡关系，因此即使分辨率提高，焦距也会减小。

针对该背景，报道了一种被称为浸渍光刻技术的方法(例如，参见非专利文献1、非专利文献2、非专利文献3)。在曝光过程中，透镜和安置于晶片之上的抗蚀剂层之间的区域通常填充有空气或惰性气体如氮气，然而在该方法中，所述区域填充有诸如纯水或氟基惰性液体之类的溶剂，这些溶剂的折射率比空气的折射率更大。通过用这类溶剂填充该区域，据称使用相同的曝光光源波长，在不减小景深范围的情况下可以获得更大的分辨

率，该分辨率相当于使用更短波长光源或更大 NA 透镜获得的分辨率。

使用这种类型的浸渍光刻技术和使用安置在传统仪器中的透镜，可以以低成本形成具有更高分辨率和更大景深的抗蚀剂图案，因此该方法引起了相当大的关注。

(非专利文献 1) Journal of Vacuum Science and Technology B (U.S.), 1999, 17 卷,第 6 版, 3306-3309 页。

(非专利文献 2) Journal of Vacuum Science and Technology B (U.S.), 2001, 19 卷, 第 6 版, 2353-2356 页。

(非专利文献 3)Proceedings of SPIE (U.S.), 2002, 4691 卷, 459-465 页。

如上所述，浸渍光刻技术的优点是在需要大量装置和设备投资的半导体元件的生产中，预期在半导体工业中将能够实现大的成本收益和大的光刻技术好处比如改善的分辨率。然而，因为如上面描述，在曝光过程中抗蚀剂层与溶剂接触，因此会产生各种问题，如抗蚀剂层的变质，从抗蚀剂中泄漏对溶剂有不良影响的组分，因此改变了溶剂的折射率，并损害了浸渍光刻技术法提供的原有优势。因此，仍然不清楚浸渍光刻技术是否能够形成其质量与传统曝光法制备的抗蚀剂图案质量相当的抗蚀剂图案。当尝试将传统的 KrF 抗蚀剂和 ArF 抗蚀剂组合物应用于浸渍光刻技术时，由于溶剂效应而出现了各种问题，这些问题包括灵敏度降低；抗蚀剂图案表面粗糙度增大(轮廓形状变差)，比如形成 T-顶形状(T-top shaped)抗蚀剂图案；或抗蚀剂图案膨胀。

发明内容

本发明考虑了与传统技术相关的这些问题，目的在于提供正性或负性抗蚀剂组合物以及使用该抗蚀剂组合物形成抗蚀剂图案的方法，所述正性或负性抗蚀剂组合物用于包括浸渍光刻步骤的抗蚀剂图案形成方法中，该组合物可以抵制在浸渍光刻步骤中使用的溶剂的有害效应，并且表现出优异的灵敏度和抗蚀剂图案的轮廓，而且保持由具有改善的分辨率和景深的浸渍光刻技术所提供的优点。

作为旨在解决上述问题的深入研究结果，本发明的发明人发现使用下面描述的装置，他们能够解决这些问题，因而完成了本发明。

换句话说，本发明的第一方面是抗蚀剂组合物，其用于包括浸渍曝光步骤的抗蚀剂图案形成方法中，其中当使用抗蚀剂组合物形成的膜在曝光之后或以未曝光状态浸入在水中时，在膜处于浸渍状态时由石英振荡器法测定膜厚度的变化，对于曝光膜和未曝光膜两者而言，在膜开始测定的 10 秒之内，膜厚度最大增加不超过 1.0 nm。

此外，本发明的第二方面是正性抗蚀剂组合物，其用于包括浸渍曝光步骤的抗蚀剂图案形成方法中，其中如果当使用波长为 193nm 的光源通过通常的曝光光刻法形成 130 nm 的 1:1 线和间隔的抗蚀剂图案时，其灵敏度称为 X1，并且当使用波长为 193nm 的光源通过模拟浸渍光刻法形成相同的 130nm 的 1:1 线和间隔抗蚀剂图案时，其灵敏度称为 X2， 那么 [(X2/X1)-1]×100 的绝对值不超过 8.0，在所述模拟浸渍光刻法中，在常规曝光光刻法的选择性曝光步骤和曝光后烘焙(PEB)步骤之间插入有使用于上述浸渍光刻的溶剂与抗蚀剂膜接触的步骤。

此外，本发明的第三方面是负性抗蚀剂组合物，其用于包括浸渍曝光步骤的抗蚀剂图案形成方法中，其中如果当使用波长为 193nm 的光源通过通常的曝光光刻法形成 160nm 的 1:1 线和间隔的抗蚀剂图案时，其灵敏度称为 X1'，并且当使用波长为 193nm 的光源通过模拟浸渍光刻法形成相同的 160nm 的 1:1 线和间隔抗蚀剂图案时，其灵敏度称为 X2'， 那么 [(X2'/X1')-1]×100 的绝对值不超过 8.0，在所述模拟浸渍光刻法中，在常规曝光光刻法的选择性曝光步骤和曝光后烘焙(PEB)步骤之间插入有使用于上述浸渍光刻的溶剂与抗蚀剂膜接触的步骤。

此外，本发明的第四方面是正性抗蚀剂组合物，其用于包括浸渍曝光步骤的抗蚀剂图案形成方法中，所述组合物包括含有可酸解溶解抑制基团并在酸作用下表现出碱溶解性增加的树脂组分(A)、曝光时生成酸的酸生成剂组分(B)以及能够溶解组分(A)和组分(B)的有机溶剂(C)，其中所述组分(A)包括衍生自含可酸解溶解抑制基团的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(a1)，但其不包括结构单元(a0)，所述结构单元(a0)又包括含二元羧酸酐的结构单元(a0-1)和含酚羟基的结构单元(a0-2)。

此外，本发明是根据上面所述的第一～第四方面中的任一方面使用抗蚀剂组合物形成抗蚀剂图案的方法，所述方法包括浸渍曝光步骤。

在本发明研发中，本发明的发明人使用下面描述的工艺分析用于评价在包括浸渍曝光步骤的抗蚀剂图案形成方法内使用的抗蚀剂膜的适合性的方法，然后基于这些分析结果评价抗蚀剂组合物以及使用抗蚀剂组合物的抗蚀剂图案形成方法。

换句话说，为了评价使用浸渍曝光形成抗蚀剂图案的性能，确定下面三个因素需要考虑：即

(i)使用浸渍光刻术的光学系统的性能，(ii)抗蚀剂膜对浸渍溶剂的影响，和(iii)由浸渍溶剂引起的抗蚀剂膜的劣化。

(i)在光学系统的性能方面，如果考虑的情况是用于照相的表面耐水性光敏板浸入在水中，然后该板表面用被形成图案的光照射，那么理论上必然不会在水表面上以及水和光敏板之间的界面上形成光传导损失如反射等，也必定不会产生随后的问题。在这种情形中的光传导损失通过使曝光光源的入射角最佳化而能够容易解决。因此，无论被照射的物体是否为抗蚀剂膜、照相光敏板或成像屏幕，如果该物体对于浸渍溶剂不活泼，即如果被照射的物体既不受溶剂的影响，也不会对溶剂有任何影响，那么就可以认为光学系统的性能没有改变。因此，这种因素不需要新的检验。

(ii)抗蚀剂膜对于浸渍溶剂的影响具体指的是组分从抗蚀剂膜中泄漏出来浸入溶剂中，由此改变浸渍溶剂的折射率。如果浸渍溶剂的折射率改变，那么即使没有进行测试，从理论上讲被形成图案的曝光光源的光学分辨率被改变也是绝对明显的。这种因素既可以通过证实浸渍溶剂组成的改变或溶剂折射率的改变恰当地确定为是抗蚀剂膜浸渍时抗蚀剂组分漏出进入浸渍溶剂中的结果，并且不需要把形成图案的光真正照射在抗蚀剂上，以及不需要显影抗蚀剂和确定分辨率。

相反，如果被形成图案的光照射到在浸渍溶剂中的抗蚀剂膜上，则抗蚀剂随后显影，且分辨率被确定，然后，即使分辨率的改变被确定，那么也没有办法区分这种改变是在影响分辨率的浸渍溶剂中劣化的结果，还是在影响分辨率的抗蚀剂膜中变差的结果，或者是这两种因素结合的结果。

(iii)在分析由浸渍溶剂引起抗蚀剂膜劣化导致的分辨率变差方面，可以进行简单的评价测试，该方法是“使浸渍溶剂以例如喷淋形式与抗蚀剂膜

接触的步骤在抗蚀剂选择性曝光和曝光后烘焙(PEB)之间进行，抗蚀剂膜随后显影，并检查所得抗蚀剂图案的分辨率”。而且，在评价测试中，浸渍溶剂直接喷洒到抗蚀剂膜上，使浸渍条件更苛刻。如果曝光对完全浸渍状态的抗蚀剂膜进行，则不可能确定分辨率的任何改变是在浸渍溶剂中变差的效果，还是在由浸渍溶剂引起的在抗蚀剂组合物中变差的结果，或者是两者因素的结合。

上述(ii)和(iii)中描述的现象是同一事物的两个方面，把握它可以通过确定在由浸渍溶剂引起的抗蚀剂膜图案形状的劣化以及灵敏度的劣化进行。因此，只验证上面所述的因素(iii)，就合并验证了因素(ii)。

基于这些分析，发现由在浸渍光刻法内使用的新抗蚀剂组合物形成的抗蚀剂膜的适合性可以通过评价测试确定，在所述评价测试中，“使浸渍溶剂以例如喷淋形式与抗蚀剂膜接触的步骤在抗蚀剂选择性曝光和曝光后烘焙(PEB)之间进行，抗蚀剂膜随后显影，并检查所得抗蚀剂图案的分辨率”(下面称作“评价测试 1”)。

此外，验证也可以使用表示评价测试 1 的进一步发展的另一种测试方法进行，其中进行表示模拟实际生产过程的评价测试，其中“来自棱镜的干涉光代替了被形成图案的曝光光源，样品放置在实际的浸渍状态中并曝光(双束干涉曝光法)”(下面称作“评价测试 2”)。

此外，抗蚀剂膜和浸渍溶剂之间的关系可以通过“评价测试 3” 确定，它使用石英振荡器法(使用石英晶体微天平的膜厚度测试法)，该方法提供了测定膜厚度微观变化的方法。

在本发明中，术语“通常曝光”指的是传统进行的曝光，在该曝光中曝光仪的透镜和安置于晶片上的抗蚀剂层之间的区域填充有空气或惰性气体比如氮气。术语“(甲基)丙烯酸”指的是甲基丙烯酸和丙烯酸中的一种或两种。术语“结构单元”指的是有助于形成聚合物的单体单元。术语“内酯单元”指的是从单环或多环内酯中失去一个氢原子的基团。“光刻法”通常包括抗蚀剂涂敷、预烘焙、选择性曝光、曝光后烘焙和碱显影的顺序步骤，但是在一些情况下也可以在碱显影之后提供烘焙后步骤。

根据本发明，使用浸渍光刻术可以制备高精确度的抗蚀剂图案，该图

案没有表现出抗蚀剂图案的表面粗糙性(例如形成 T-顶形状图案)，并且表现为灵敏度降低小、膨胀小以及抗蚀剂图案轮廓优异。因此，通过使用本发明的抗蚀剂组合物，可以有效进行包括浸渍光刻步骤的抗蚀剂图案的形成。

附图说明

图 1 所示为实施例 14 的结果。

图 2 所示为实施例 15 的结果。

图 3 所示为实施例 16 的结果。

图 4 所示为实施例 17 的结果。

图 5 所示为实施例 18 的结果。

图 6 所示为比较实施例 7 的结果。

图 7 所示为比较实施例 8 的结果。

图 8 所示为比较实施例 9 的结果。

图 9 所示为参考实施例 1 的结果。

图 10 所示为参考实施例 2 的结果。

具体实施方式

下面是本发明的更具体的描述。

[本发明第一方面的抗蚀剂组合物]

如上所述，本发明的第一方面是抗蚀剂组合物，其用于包括浸渍曝光步骤的抗蚀剂图案形成方法中，其中当使用抗蚀剂组合物形成的膜在曝光后或以未曝光状态浸入水中时，膜处于浸渍状态时，由石英振荡器法测定膜厚度的变化，对于曝光膜和未曝光膜而言，在膜开始测定的 10 秒之内，膜厚度最大增加不超过 1.0 nm。

从下面描述的实施例、比较实施例和图中可明显看出，其中上面所述膜厚度最大增加不超过 1.0 nm 的抗蚀剂组合物完全适合作为在浸渍光刻法中使用的抗蚀剂组合物，该组合物对于浸渍光刻法中使用的溶剂作用有很好的抵制性，并表现出优异的光敏性和极好的抗蚀剂图案轮廓。膜厚度的最大增加优选不超过 0.8nm，还更优选不超过 0.5nm，增加值越接近 0，

该组合物越适合于浸渍光刻法。

下面根据用于测定膜厚度值的过程，具体描述第一方面。

“使用抗蚀剂组合物形成的膜”指的是通过旋转涂敷法在基材如硅晶片上涂敷预定厚度的抗蚀剂组合物，然后干燥所涂敷的组合物形成的膜。这里“干燥”指的是用于使溶剂从抗蚀剂组合物内挥发出来的加热，它与光刻法中的预烘焙步骤相同。上面所述的预定厚度并没有特殊的限制，但是在本发明的实施例中，厚度测定为 150 nm。

对一张膜进行曝光，而其他膜保持未曝光，并且它们都浸入水中。测定由水对曝光部分和未曝光部分作用引起的膜厚度变化。具体抗蚀剂使用对其最合适的光源，因此，KrF 抗蚀剂使用 KrF 准分子激光器(248 m)，ArF 抗蚀剂使用 ArF 准分子激光器(193 nm)，而 F_2 抗蚀剂使用 F_2 准分子激光器(157nm)。在曝光过程中曝光剂量并没有特别的限制，但是作为一种指示器，在光刻法中可以对大的、明显可见区域进行曝光和显影，并且可以使用的最小量需要能够使显影步骤除去大区域中的抗蚀剂膜，以使基材曝光。

随后，在其上安置有带曝光部分的膜的基材和在其上安置有带未曝光部分的膜的基材各自浸入水中，通过石英振荡器法和浸渍状态的基材测定膜厚度的变化。石英振荡器法是使用传统石英晶体微天平测定膜厚的方法。对于浸渍在水中的抗蚀剂图案的曝光部分和未曝光部分，该方法能够测定膜厚的非常细微变化，该细微变化属于纳米级的变化。在本发明中，所使用的测定装置是 Litho Tech Japan Corporation 制造的 RDA-QZ3 设备。

从下面描述的比较实施例和表示这些比较实施例结果的图(图 6～图 8)明显看出，在不适合作为浸渍光刻法中使用的抗蚀剂组合物的抗蚀剂中，曝光膜或未曝光膜中的至少一种，即这两种膜中的一种或两种，表现为在开始测量到 10 秒之内的膜厚的最大增加超过 1.0 nm。

相反，在根据第一方面的情况下（其中对于上述膜中的两种膜，其从开始测量到 10 秒之内膜厚的最大增加都不超过 1.0nm），能够形成带有小至 45nm 图案的超精细抗蚀剂图案。

选择从测量开始到 10 秒作为时帧的原因是因为实际浸渍光刻法所需

要的时间非常短，因此基于 10 秒期间内的行为可以进行满意的判断。实际上，如果经过更长时间进行判断，则该判断变得进一步偏离了实际的浸渍法，使得所得测量结果没有意义。

以浸渍时间为水平轴，曝光膜和未曝光膜两者的膜厚变化为垂直轴作图，从该图中很容易明白膜厚的最大增加量是不超过 1.0nm 的。基于该图，从表示每一种膜的曲线可以测定膜厚的最大增加，该值必需不大于 1.0nm。

此外，膜厚增加由位于图的 0 参考点之上的曲线确定，而膜厚减小由位于 0 点之下的曲线确定。

从该类型的图可以看出，曝光膜和未曝光膜的膜厚增加或减小优选较小，相应于时间轴，其基本上是水平的，因此即使 20 秒之后、优选即使 60 秒之后，曝光膜和未曝光膜的膜厚增加或减小也优选不超过 2nm。

从实施例 17 和实施例 18 的结果明显看出，特别优选使用含降莰烷内酯的(甲基)丙烯酸酯单元的三元聚合物或含γ-丁内酯的(甲基)丙烯酸酯单元的四元聚合物的抗蚀剂组合物。

[本发明第二方面的正性抗蚀剂组合物和第三方面的负性抗蚀剂组合物]

如上所述，本发明第二方面是在抗蚀剂图案形成方法中使用的正性抗蚀剂组合物，所述抗蚀剂图案形成方法包括浸渍曝光步骤，其中如果当使用波长为 193nm 的光源通过常规曝光光刻法形成 130nm 的 1:1 线和间隔的抗蚀剂图案时，其灵敏度称为 X1，并且当使用波长为 193nm 的光源通过模拟浸渍光刻法形成相同的 130nm 的 1:1 线和间隔抗蚀剂图案时，其灵敏度称为 X2， 那么[(X2/X1)-1]×100 的绝对值不超过 8.0，在所述模拟浸渍光刻法中，在常规曝光光刻法的选择性曝光步骤和曝光后烘焙(PEB)步骤之间插入有使用于上述浸渍光刻法的溶剂与抗蚀剂膜接触的步骤。

此外，本发明的第三方面是在抗蚀剂图案形成方法中使用的负性抗蚀剂组合物，所述抗蚀剂图案形成方法包括浸渍曝光步骤，其中如果当使用波长为 193nm 的光源通过通常的曝光光刻法形成 160nm 的 1:1 线和间隔的抗蚀剂图案时，其灵敏度称为 X1'，并且当使用波长为 193nm 的光源通过模拟浸渍光刻法形成相同的 160nm 的 1:1 线和间隔抗蚀剂图案时，其灵敏

度称为 X2'， 那么[(X2'/X1')-1]×100 的绝对值不超过 8.0，在所述模拟浸渍光刻法中，在常规曝光光刻法的选择性曝光步骤和曝光后烘焙(PEB)步骤之间插入有使用于上述浸渍光刻法的溶剂与抗蚀剂膜接触的步骤。对于正性和负性抗蚀剂组合物两者而言，上述限定的绝对值通常为不大于 8.0，并优选不大于 5.0，还更优选不大于 3，最优选尽可能接近于 0。

如上所述，从评价测试 1、评价测试 2 和评价测试 3 的结果看出，本发明的发明人发现满足第一方面限定的膜厚最大增加以及第二方面与第三方面分别限定的绝对值的抗蚀剂组合物非常适合作为用于浸渍光刻法的抗蚀剂组合物，非常耐浸渍光刻法中使用的溶剂的作用，并且表现出优异的灵敏度和精美的抗蚀剂图案轮廓。

在第二和第三方面所述使用波长为 193 nm 的光源的常规曝光光刻法指的是常规光刻法，即，抗蚀剂涂敷、预烘焙、选择性曝光、曝光后烘焙和碱显影的顺序步骤，常规曝光光刻法是进行进行的：使用波长为 193 nm 的 ArF 准分子激光器作为光源，对曝光仪的透镜和位于晶片上的抗蚀剂层之间的区域进行常规曝光，其中所述区域内填充有空气或惰性气体，比如氮。在某些情况下，碱显影之后也可以提供曝光后步骤，在基材和抗蚀剂组合物涂敷层之间也可以安置有机或无机抗反射膜。

当通过这种常规曝光光刻法形成 130 nm 的 1:1 线和间隔的抗蚀剂图案(下面简称作“130 nm L&S”)时，灵敏度 X1 是用于形成 130nm L&S 的曝光剂量，这种定义广泛用于工业中，并且是很显然的。

为了简短、完全地描述这种灵敏度，曝光剂量沿着水平轴放置，使用该曝光剂量形成的抗蚀剂线宽放置在垂直轴，使用最小二乘法从该图中获得对数近似曲线图。

公式表示为 Y = aLoge(X1) + b，其中 X1 表示曝光剂量，Y 表示抗蚀剂线宽，而 a 和 b 为常数。如果重新整理该公式，转变成表示 X1 的公式，则获得公式 X1= Exp[(Y-b)/a]。如果将 Y=130(nm)的值代入该式中，那么可以测定计算出的理想灵敏度 X1。

在该过程中的条件，即抗蚀剂涂敷过程中的旋转速度、预烘焙温度、曝光条件、曝光后烘焙条件以及碱显影条件这 5 种条件都可以设置为常规

使用的条件，并且对于形成 130nm L&S，这些条件都是不言而喻的。具体而言，旋转速度设定为约 2000rpm，或更具体设定为约 1000～4000rpm，预烘焙温度设定在 70～140°C 之内，这样可以使抗蚀剂膜厚为 80～250nm。曝光条件包括穿过掩膜的曝光，它使用 Nikon Corporation 或 Canon Inc.等制造的波长为 193nm 的 ArF 准分子激光曝光仪 (NA = 0.60)。通常的二元掩膜用作选择性曝光中的掩膜。相位移掩膜(phase shift mask)也可以用于这种掩膜。曝光后烘焙使用在 90～140°C 范围之内的温度，而碱显影条件涉及由 2.38 重量%的 TMAH(四甲基氢氧化铵)显影溶液在 23°C 进行 15～90 分钟的显影，然后用水漂洗基材。

此外，在第二方面描述的模拟浸渍光刻法指的是在常规曝光光刻法中选择性曝光步骤和曝光后烘焙(PEB)步骤之间插入使浸渍曝光溶剂与抗蚀剂膜接触步骤的方法，所述常规曝光光刻法是使用上面所述相同的 193nm ArE 准分子激光器作为光源。

具体而言，该模拟方法涉及抗蚀剂涂敷、预烘焙、选择性曝光、使浸渍曝光溶剂与抗蚀剂膜接触的步骤、曝光后烘焙和碱显影的顺序步骤。在某些情况下，碱显影之后也可以进行烘焙后步骤。

所述接触可以通过浸渍选择性曝光后在基材上的抗蚀剂膜或通过喷溅实现。

当使用这种模拟浸渍光刻法形成 130 nm L&S 抗蚀剂图案时，灵敏度 X2 因为它表示形成 130 nm L&S 的曝光剂量，因此与上面描述的 X1 的值相似，这种情况广泛用于工业中。

在该过程中的条件(抗蚀剂涂敷过程中的旋转速度、预烘焙温度、曝光条件、曝光后烘焙条件以及碱显影条件)也都与上面描述的 X1 的情况类似。

在第二方面，[(X2/X1)-1] ×100 的绝对值必需不大于 8.0，而且如果 X2 和 X1 的值都以上面描述的方式测定，则该绝对值是显而易见的。类似地，在只有抗蚀剂图案线宽不同的第三方面中 X1'和 X2'值改变成 160 nm，否则它们与 X1 和 X2 相同。自然地，[(X2'/Xl') - 1] ×100 也是相同。

如果该绝对值超过 8.0，则抗蚀剂组合物变成不能用于浸渍光刻法中，并且导致了一些问题，如抗蚀剂图案发展为 T-顶形状，或抗蚀剂图案坍塌。

如果使用波长为 248nm 的 KrF 准分子激光评价，则如下面所述，除了改变曝光波长以及线和间隔图案大小之外，通过确保同一绝对值不大于 8.0 可以实现与本发明第二方面相同的作用。

换句话说，如果是 KrF 准分子激光，则本发明提供在抗蚀剂图案形成方法中使用的正性抗蚀剂组合物，所述抗蚀剂图案形成方法包括浸渍曝光步骤，其中如果当使用波长为 248 nm 的光源通过常规曝光光刻法形成 150nm 的 1:1 线和间隔的抗蚀剂图案时，其灵敏度称为 X1，并且当使用波长为 248nm 的光源通过模拟浸渍光刻法形成相同的 150nm 的 1:1 线和间隔抗蚀剂图案时，其灵敏度称为 X2， 那么[(X2/X1)-1]×100 的绝对值不超过 8.0，在所述模拟浸渍光刻法中，常规曝光光刻法的选择性曝光步骤和曝光后烘焙(PEB)步骤之间插入有使用于上述浸渍光刻法的溶剂与抗蚀剂膜接触的步骤。该绝对值优选不超过 5，还更优选不超过 3，最优选尽可能接近 0。

除了在线和间隔图案形成过程中抗蚀剂膜厚度改变成 300～400nm 范围之内的值以及曝光光源改变成 KrF 光源之外，在光刻法中顺序进行的抗蚀剂涂敷、预烘焙、选择性曝光、曝光后烘焙和碱显影都与第二方面所描述的相同。

对于本发明的第一方面的抗蚀剂组合物、本发明第二方面的正性抗蚀剂组合物、本发明第三方面的负性抗蚀剂组合物都没有特殊的限制，但是优选包括酸作用下可碱溶性改变的树脂组分和曝光时能够产生酸的酸生成剂组分的化学放大抗蚀剂组合物。很多种这些化学放大抗蚀剂都建议使用 KrF、ArF、F_2、电子束和 X-射线曝光，对于提供满足上述绝对值的具体范围的抗蚀剂没有特殊限制。

作为上述树脂组分，可以使用一种或多种可碱溶树脂或能够转变成可碱溶状态的树脂，这些树脂通常用作化学放大抗蚀剂的基础树脂。前者描述所谓的负性抗蚀剂组合物，后者描述正性抗蚀剂组合物。

如果是负性组合物，则交联剂与酸生成剂组分加入。然后，在抗蚀剂图案形成中，当酸通过酸生成剂曝光产生时，这种酸作用引起可碱溶树脂组分和交联剂之间的交联，使得组合物不能碱溶。包括衍生自从α-(羟烷基)丙烯酸和α-(羟烷基)丙烯酸的低级烷基酯组成的组中至少一种化合物的单

元的树脂在浸渍光刻法中能够形成略带膨胀的令人满意的抗蚀剂图案，并且因此而优选该树脂作为可碱溶树脂。

此外，使用基本上在浸渍曝光溶剂中不溶的基于氨基的交联剂，比如包含羟甲基或烷氧甲基(尤其是丁氧甲基)的甘脲，能够在浸渍光刻法中形成略带膨胀的有利抗蚀剂图案，因此其优选作为交联剂。以 100 重量份的可碱溶树脂计，该交联剂的所加入量优选在 1～50 重量份。

如果是正性组合物，则树脂组分为带有所谓可酸解溶解抑制基团的不可碱溶的化合物，并且当酸生成剂组分曝光产生酸时，这种酸会引起可酸解溶解抑制基团离解，而使该树脂组分可碱溶。

无论该组合物是正性或负性，在本发明第四方面的正性抗蚀剂组合物中，该树脂组分优选不包含下面详述的任何结构单元(a0)(下面称作(a0)或(a0)单元)，所述结构单元(a0)包括含二元羧酸酐的结构单元(a0-1)和含酚羟基的结构单元(a0-2)。通过不包括这些结构单元，在第一方面描述的膜厚的最大增加可以保持在不超过 1.0nm，而第二方面和第三方面描述的绝对值可以调节到不超过 8.0 的值。

[正性抗蚀剂组合物]

根据本发明第四方面的正性抗蚀剂组合物为在抗蚀剂图案形成方法中使用的正性抗蚀剂组合物，所述抗蚀剂图案形成方法包括浸渍曝光步骤，该组合物包括含有可酸解溶解抑制基团并在酸作用下表现出碱溶解性增加的树脂组分(A)、曝光时生成酸的酸生成剂组分(B)以及能够溶解组分(A)和组分(B)的有机溶剂(C)，其中所述组分(A)包含衍生自含可酸解溶解抑制基团的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(a1)，但其不包括结构单元(a0)，所述结构单元(a0)又包括含二元羧酸酐的结构单元(a0-1)和含酚羟基的结构单元(a0-2)。

在这种类型的正性抗蚀剂组合物中，当组分(B)产生的酸作用于树脂时，包含组分(A)在内的可酸解溶解抑制基团离解，整个组分(A)由不可碱溶状态转变成可碱溶状态。

因此，在抗蚀剂图案形成过程中，通过穿过掩膜图案选择性照射涂敷在基材上的正性抗蚀剂组合物，曝光部分的碱溶解性增加，使得可以进行

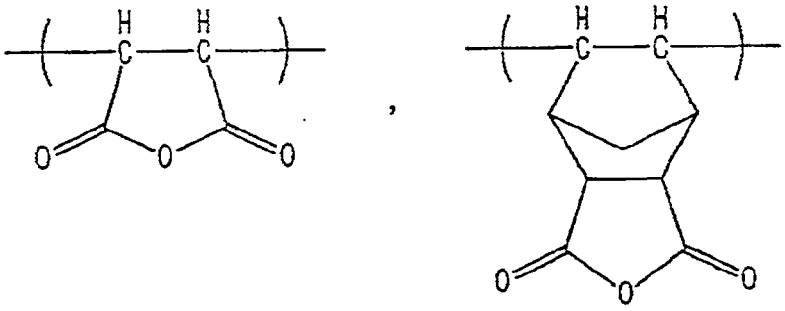
碱显影。

[树脂组分(A)]

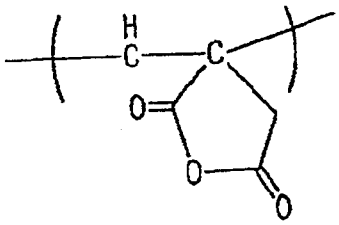
在本发明第四方面的正性抗蚀剂组合物中，组分(A)必需不包含下面详述的任何结构单元(a0)(下面称作(a0)或(a0)单元)，所述结构单元(a0)包括含二元羧酸酐的结构单元(a0-1)和含酚羟基的结构单元(a0-2)。

在该描述中，含二元羧酸酐的结构单元(a0-1)指的是带有-C(O)-O-C(O)-结构的结构单元。这种单元的实例包括含单环或多环马来酸酐的结构单元，具体实例包括下面[式 1]所示的衍生自单环和多环马来酸酐的单元和下面[式 2]所示的衍生自衣康酸酐的单元。

[式 1]



[式 2]



此外，含酚羟基的结构单元(a0-2)指的是含有至少一个被结合到芳香烃环如苯或萘环上的羟基的结构单元。这种单元的实例包括羟苯乙烯单元和(α-甲基)羟苯乙烯单元。

通过确保组分(A)不含(a0)单元，即(a0-1)和(a0-2)单元，根据第四方面的正性抗蚀剂组合物即使在浸渍曝光(浸渍光刻)过程中也能够形成具有优

异灵敏度和轮廓的抗蚀剂图案。

含有上述种类的(a0)单元的抗蚀剂组合物在浸渍光刻法中会导致诸如抗蚀剂层变差之类的问题，据信这些问题又导致抗蚀剂图案的灵敏度和轮廓变差。

如上面所述，在根据第四方面的正性抗蚀剂组合物中，如果组分(A)不含(a0)单元但含有衍生自含可酸解溶解抑制基团的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(下面称作(a1)或(a1)单元)，则组分(A)没有特别的限制。

在改善分辨率和获得最适合于使用 ArF 准分子激光器进行曝光的应用的性质方面，组分(A)优选混入至少 80 摩尔%、还更优选至少 90 摩尔%(并且最优选 100 摩尔%)的衍生自(甲基)丙烯酸酯的结构单元。

而且，为了确保满意的分辨率、耐干蚀刻性和超精细图案形状，组分(A)优选包括除(a1)单元之外具有不同功能的多个单体单元，比如下面所述的结构单元的组合。

衍生自含内酯单元的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(下面称作(a2)或(a2)单元)。

衍生自含带醇羟基的多环基团的(甲基)丙烯酸酯的结构单元(下面称作(a3)或(a3)单元)。

含有(a1)单元的不同于可酸解溶解抑制基团的多环基团、(a2)单元的内酯单元和(a3)单元的带有醇羟基的多环基团的结构单元(下面称作(a4)或(a4)单元)。

(a2)、(a3)和/或(a4)单元可以适当结合以获得所需性质。

组分(A)优选包括(a1)和(a2)单元，由于这样改善了耐浸渍光刻法中所使用溶剂的溶解作用，因此得到有利的分辨率和抗蚀剂图案形状。此外，这两种结构单元优选至少占组分(A)的 40 摩尔%，还更优选至少 60 摩尔%。

单元(a1)～(a4)中的每个单元也都可以与多个不同单元结合。

在掺入组分(A)内的衍生自(甲基)丙烯酸酯的结构单元比如单元(a1)～(a4)中，优选应用包含衍生自甲基丙烯酸甲酯的结构单元和衍生自丙烯酸酯的结构单元这两者的结合物，因为该结合物制备出的正性抗蚀剂组合物表现出很小的蚀刻产生的表面粗糙度、最小的线边缘粗糙度、优异的分辨

率和宽的景深范围。

术语“蚀刻产生的表面粗糙度”不同于由溶剂效应引起的上述抗蚀剂图案表面粗糙度(轮廓变差)或传统耐干蚀刻性，并且它出现于抗蚀剂图案显影和形成之后的已蚀刻抗蚀剂图案上，既可以是在接触孔图案内孔图案周围的变形，又可以是在线和间隔图案中的线边缘粗糙度。

线边缘粗糙度出现于显影之后的抗蚀剂图案中。线边缘粗糙度以在孔抗蚀剂图案中孔图案周围的变形或以在线和间隔图案中侧表面内的不均匀的不规则性出现。

而且，如上面所述，前沿的边缘技术永远不断要求更精细的分辨率、约 90nm、约 65nm、约 45nm，甚至更窄的分辨率，预期浸渍光刻术将能够提供这些种类的分辨率改进。

此外，也需要加宽景深范围的特性。

在组分(A)中，通过混入衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元和衍生自丙烯酸酯的结构单元，可以改进上述几种性质。

此外，通过混入这两种结构单元，也可以实现减少缺陷的作用。在本说明书中，术语缺陷指的是常规问题，例如浮渣(scum)和抗蚀剂图案问题，这些问题是通过使用KLA Tencor Corporation制造的表面缺陷检测仪(商品名“KLA”)检测直接从顶上显影的抗蚀剂图案而发现的。

在这种情况下，如果组分(A)掺入衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元和衍生自丙烯酸酯的结构单元，则组分(A)的形式没有特殊的限制，而组分(A)的合适形式包括：共聚物(A1)，其中该组合物包括含有衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元和衍生自丙烯酸酯的结构单元的共聚物；以及混合树脂(A2)，其中该组合物包括由至少含衍生自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的聚合物和至少含衍生自丙烯酸酯的结构单元的聚合物组成的混合树脂。构成该混合树脂(A2)的聚合物中的任一种或者两种可以是前述共聚物(A1)。

组分(A)也可以包含其它树脂组分，但是优选由上述共聚物(A1)和/或混合树脂(A2)形成的组分。

共聚物(A1)和混合树脂(A2)各自也可以使用两种或更多种不同材料的

结合物。

优选调节组分(A)内衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元和衍生自丙烯酸酯结构单元的相应量，使得相应于衍生自甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯的结构单元摩尔总数计，衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元占 10～85 摩尔%，优选 20～80 摩尔%，而衍生自丙烯酸酯的结构单元占 5～90 摩尔%、更优选 20～80 摩尔%。

如果衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元的量太高，则表面粗糙度的改进效果减小，如果衍生自丙烯酸酯的结构单元的量太高，则有降低分辨率的危险。

下面更详细地描述前述单元(a1)-(a4)。

[(al) 单元]

(a1)单元是衍生自含可酸解溶解抑制基团的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。

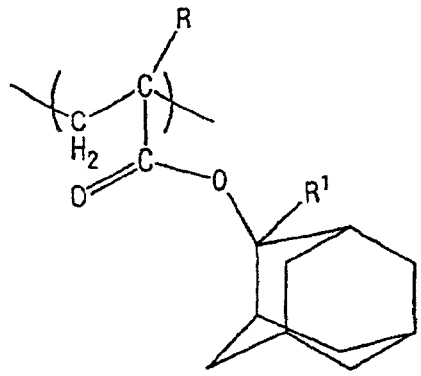
如果结构单元(a1)的可酸解溶解抑制基团表现出碱溶抑制作用，即曝光之前整个组分(A)是不可碱溶的，但曝光后在上述组分(B)产生的酸作用下离解，从而使整个组分(A)变成碱溶的，则对于结构单元(a1)的可酸解溶解抑制基团没有特别的限制。通常，最广泛使用在(甲基)丙烯酸的羧基、叔烷氧羰基或链式烷氧烷基上形成环状或链式叔烷基酯的基团。

作为(a1)的可酸解溶解抑制基团，理想的是含脂肪族多环基团的可酸解溶解抑制基团。

这种多环基团的实例包括由二环烷烃、三环烷烃或四环烷烃等失去一个氢原子形成的基团，而这些环烷烃可以被氟原子或氟化烷基取代或未取代。具体实例包括其中从诸如金刚烷、降莰烷、异冰片烷、三环癸烷或四环十二烷之类的多环烷烃失去一个氢原子的基团。这些种类的多环基团可以适当从被建议用于 ArF 抗蚀剂的大量基团中选择。这些基团中，从工业可获得性考虑，优选金刚烷基、降冰片基和四环十二烷基。

用于(a1)的理想单体单元在下面[式 3]～[式 11]中示出。

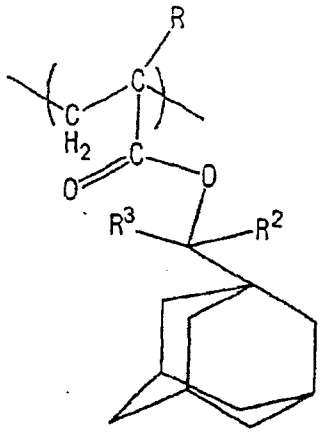
[式 3]



…(I)

(其中，R 表示氢原子或甲基，而 R^1 表示低级烷基)

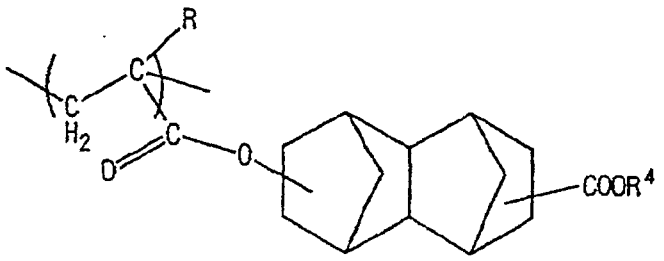
[式 4]



…(II)

(其中，R 表示氢原子或甲基，而 R^2 和 R^3 各自独立地表示低级烷基)

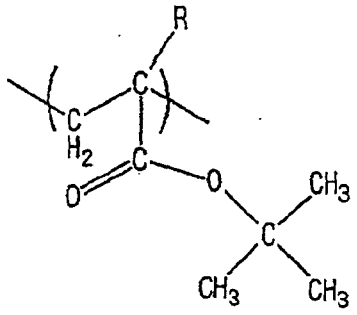
[式 5]



…(III)

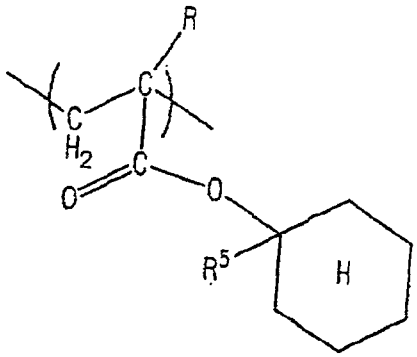
(其中，R 表示氢原子或甲基，而 R^4 表示叔烷基)

[式 6]



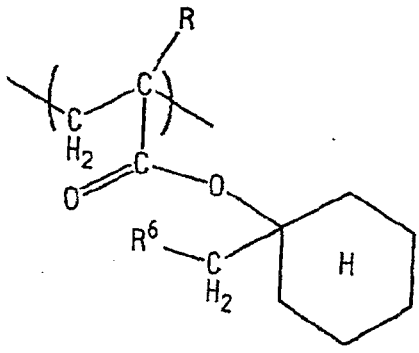
(其中，R 表示氢原子或甲基)

[式 7]



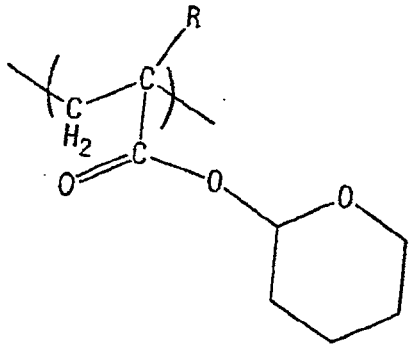
(其中，R 表示氢原子或甲基，而 R^5 表示甲基)

[式 8]



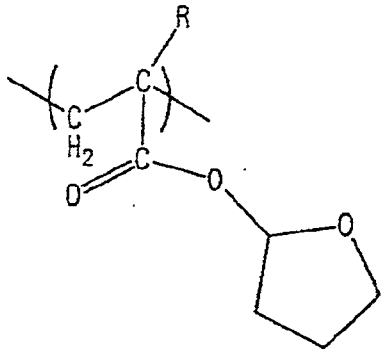
(其中，R 表示氢原子或甲基，而 R^6 表示低级烷基)

[式 9]



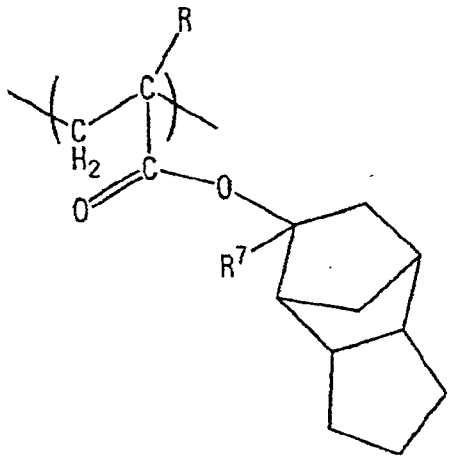
(其中，R 表示氢原子或甲基)

[式 10]



(其中，R 表示氢原子或甲基)

[式 11]



(其中，R 表示氢原子或甲基，而 R^7 表示低级烷烃)

在上述式中，基团 R^1～R^3 和 R^6～R^7 各自优选表示 1～5 个碳原子的直链烷基或支链烷基，具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基和新戊基。从工业可获得性考虑，优选甲基或乙基。

此外，R^4 表示叔烷基，如叔丁基或叔戊基，但是根据工业可获得性考虑，优选叔丁基。

在上述的所有单元中，由通式(I)、(II)和(III)表示的结构单元表现出特别有利的耐浸渍光刻法中所使用溶剂的离解，并且能够形成具有优异分辨率的图案，因此最优选作为(a1)单元。

[(a2)单元]

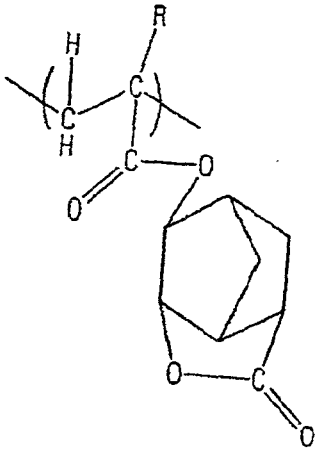
(a2)单元包含内酯单元，因此可有效增加抗蚀剂膜和基材之间的粘附力，有效改善对于显影液的亲和力，而且(a2)单元也表现出优异的耐浸渍光刻法中所使用溶剂的离解作用。

本发明的(a2)单元可以是包含内酯单元的任一单元，并且可与组分(A)的其它结构单元进行共聚合。

单环内酯单元的实例包括其中由γ-丁内酯除去一个氢原子的基团。此外，多环内酯的实例包括其中由含内酯的多环烷烃中除去一个氢原子的基团。在内酯单元中，含有 -O-C(O)-结构的环看作第一环。因此，只有其中环结构为含有-O-C(O)-结构的环的情况称作单环基团，而不管其它环的结构怎样，含有其它环结构的基团描述作多环基团。

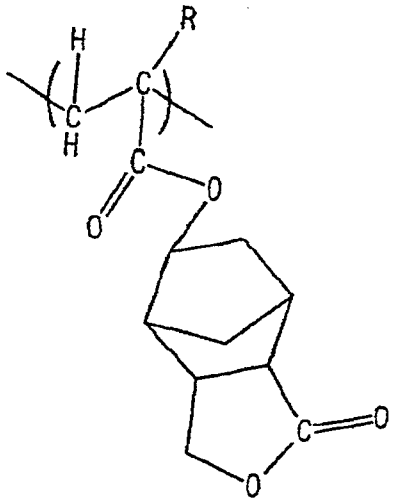
用于(a2)的理想单体单元在[式 12]～[式 14]中示出。

[式 12]



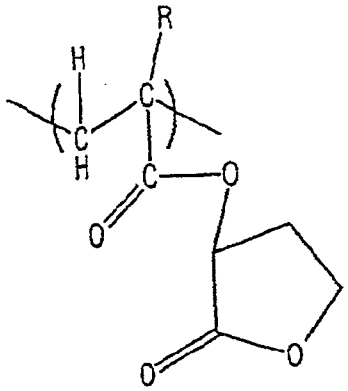
(其中，R 表示氢原子或甲基)

[式 13]



(其中，R 表示氢原子或甲基)

[式 14]



(其中，R 表示氢原子或甲基)

在上述结构单元中，根据工业可获得性，特别优选在α-碳原子上带有酯键的(甲基)丙烯酸的γ-丁内酯如[式 14]表示的酯；或降莰烷内酯，如[式 12]和[式 13]表示的酯。

[(a3)单元]

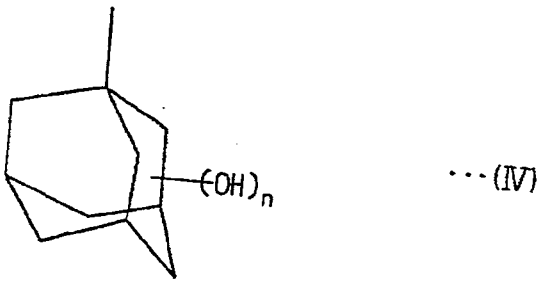
(a3)单元是衍生自含有带醇羟基多环基团的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。因为含醇羟基的多环基团的羟基为极性基团，因此使用结构单元(a3)会导致整个组分(A)相对于显影剂的亲和力增加，并导致抗蚀剂曝光部分的碱溶解性的改进，而且也提供了优异的耐浸渍光刻法中所使用溶剂的离解作用。因此，如果组分(A)包含(a3)单元，则可有利改进分辨率。

从上述对结构单元(a1)描述所例举的各种多环基团中适当选择出脂肪族多环基团作为(a3)单元中的多环基团。

含多环基团的醇羟基没有特殊的限制，例如，可优选使用含羟基的金刚烷基(adamantyl)。

如果这种含羟基的金刚烷基是下面所示通式(IV)表示的基团，则耐干蚀刻性提高，图案横截面的垂直性提高，这是两种理想的性能变化。

[式 15]



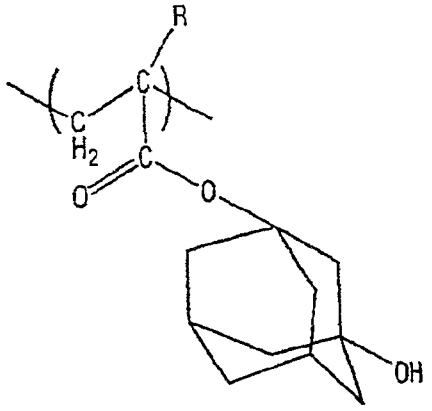
···(IV)

(其中，n 表示 1～3 的整数)

(a3)单元可以是包含上述含醇羟基的多环基团的任一单元，它可与组分(A)的其它结构单元共聚合。

具体地，优选下面所示通式(V)表示的结构单元。

[式 16]



···(V)

(其中，R 表示氢原子或甲基)

[(a4)单元]

在单元(a4)中，“不同于上述可酸解溶解抑制基团、上述内酯单元和上述含醇羟基的多环基团”的多环基团表示在组分(A)中，单元(a4)的多环基团是不能重复如下基团的多环基团：(a1)单元的可酸解溶解抑制基团、(a2)单元的内酯单元或(a3)单元的含醇羟基多环基团；而且也意味着(a4)单元不能拥有构成组分 A 的如下基团：(a1)单元的可酸解溶解抑制基团、(a2)单元的内酯单元或(a3)单元的含醇羟基的多环基团。

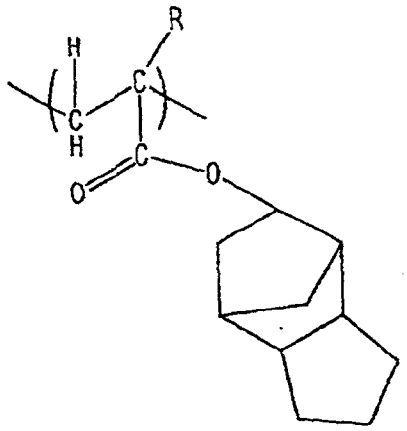
如果选择(a4)单元的多环基团使其与单元(a1)～(a3)中使用的任一结构单元没有重复，则(a4)单元的多环基团并没有特别的限制。例如，作为(a4)单元中的多环基团，可以使用在用于结构单元(a1)的上述描述中所列举的类似脂肪族多环基团，可以使用通常用于 ArF 正性抗蚀剂材料的很多种材料中的任一种。

从工业可获得性考虑，优选选自三环癸烷基、金刚烷基或四环十二烷基中的一种或多种。

(a4)单元可以是包含上述多环基团的任一单元，并且可与组分(A)的其它结构单元共聚合。

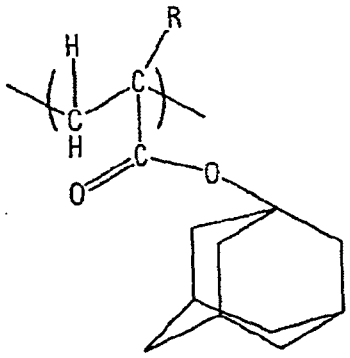
(a4)单元的优选实例在下面[式 17]～[式 19]示出。

[式 17]



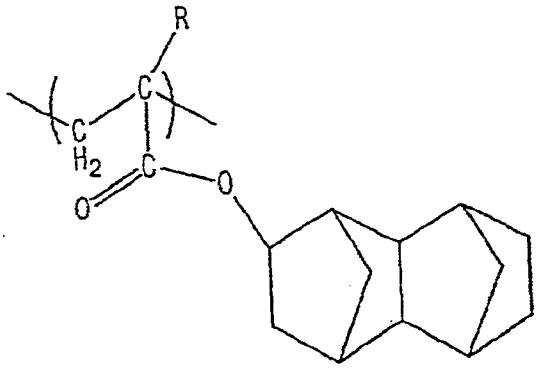
(其中，R 表示氢原子或甲基)

[式 18]



(其中，R 表示氢原子或甲基)

[式 19]



(其中，R 表示氢原子或甲基)

在根据本发明第四方面的正性抗蚀剂组合物中，以组分(A)的所有结构单元的结合总数计，(a1)单元占 20～60 摩尔%、优选 30～50 摩尔%的组分(A)组合物表现出优异的分辨率，因此优选这样的组分(A)组合物。

此外，以组分(A)的所有结构单元的结合总数计，(a2)单元占 20～60 摩尔%、优选 30～50 摩尔%的组合物表现出优异的分辨率和粘附力，因此优选这样的组合物。

此外，在使用(a3)单元的情况中，以组分(A)的所有结构单元的结合总数计，(a3)单元占 5～50 摩尔%、优选 10～40 摩尔%的组合物表现出优异的抗蚀剂图案形状，因此优选这样的组合物。

在使用(a4)单元的情况中，以组分(A)的所有结构单元的结合总数计，(a4)单元占 1～30 摩尔%、优选 5～20 摩尔%的组合物提供用于从单独图案到半稠密图案的优良分辨率，因此优选该组合物。

在这些组合物中，使用三元共聚物(在该三元共聚物中组分(A)中(a1)～(a3)的各个结构单元的相应量为(a1)占 20～60 摩尔%、(a2)占 20～60 摩尔%、(a3)占 5～50 摩尔%)或使用四元共聚物(在该四元共聚物中组分(A)中(a1)～(a4)的各个结构单元的相应量为(a1)占 25～50 摩尔%、(a2)占 25～50 摩尔%、(a3)占 10～30 摩尔%、(a4)占 3～25 摩尔%)的正性抗蚀剂组合物即使在浸渍曝光(浸渍光刻术)的情况下，这两种共聚物也表现出良好的光敏性和轮廓，因此优选这两种共聚物。

此外，在本发明中，如果，用于 F_2 准分子激光器的抗蚀剂的树脂组分包含上述(a1)单元，并且不包含(a0)单元，则该组合物也可以很好使用。这种 F_2 抗蚀剂树脂组分包括含有带如下基团的单元的共聚物：该基团在(甲基)丙烯酸酯单元的侧链上含有氟原子或氟烷基。

相应于结构单元(a1)的单体以及所需要的相应于结构单元(a2), (a3)和/或(a4)中各个单元的单体使用自由基聚合引发剂如偶氮二异丁腈(AIBN)进行常规自由基聚合反应，易于生产出本发明第四方面的树脂组分(A)。此外，也可以使用由链转移剂 $HS\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(CF_3)_2\text{-}OH$ 将 $-C(CF_3)_2\text{-}OH$ 基团引入到共聚物末端上的共聚物。

此外，对于本发明第一到第四方面中任一方面的组分(A)，其重均分子

量(聚苯乙烯的等效值，这也应用于以后的分子量值)没有特别限制，但是该值通常在 2,000～30,000 范围内，如果是负性组合物，则为 2,000～20,000，优选 4,000～15,000，如果是正性组合物，则为 5,000～30,000，优选 8,000～20,000。如果分子量大于该范围，则组合物在抗蚀剂溶剂中的溶解性会变差，如果分子量太小，则耐干蚀刻性和抗蚀剂图案的横截面形状会有变差的可能。

尽管至此已经对树脂组分(A)相对于第四方面正性抗蚀剂组合物进行了详细描述，但该树脂组分(A)也可以理想用于根据第一方面或第二方面的正性抗蚀剂组合物中。

[酸生成剂组分(B)]

在本发明的第一～第四方面中，可以使用从传统化学放大抗蚀剂中用作酸生成剂的已知材料中适当选择的化合物作为酸生成剂组分(B)。

在这些可能的酸生成剂中，优选带有氟化烷基磺酸盐离子的鎓盐作为阴离子。优选酸生成剂的实例包括鎓盐，例如二苯基碘鎓三氟甲烷磺酸盐、4-(甲氧苯基)苯基碘鎓三氟甲烷磺酸盐、双(对-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、三苯基锍三氟甲烷磺酸盐、(4-甲氧苯基)二苯基锍三氟甲烷磺酸盐、(4-甲基苯基)二苯基锍九氟丁烷磺酸盐、(4-甲基苯基)二苯基锍三氟甲烷磺酸盐、(对-叔丁基苯基)二苯基锍三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘鎓九氟丁烷磺酸盐、双(对-叔丁基苯基)碘鎓九氟丁烷磺酸盐、三苯基锍九氟丁烷磺酸盐、三苯基锍全氟辛烷磺酸盐、(4-三氟甲基苯基)二苯基锍三氟甲烷磺酸盐、(4-三氟甲基苯基)二苯基锍九氟丁烷磺酸盐、三(对-叔丁基苯基)锍三氟甲烷磺酸盐和三(对-叔丁基苯基)锍九氟丁烷磺酸盐。

其中，优选锍盐，而在锍盐中，又特别优选含有至少 3 个碳原子的氟化烷基磺酸盐离子的鎓盐作为阴离子。

作为组分(B)，可以使用单个酸生成剂或结合使用两个或更多个酸生成剂。

以每 100 重量份的组分(A)计，组分(B)的量通常为 0.5～30 重量份，优选 1～10 重量份。该含量小于 0.5 重量份时，图案形成不能满意进行，而如果该含量超过 30 重量份时，获得均匀溶液变得困难，并且存在储存稳

定性变差的危险。

[有机溶剂(C)]

根据本发明第一到第四方面中任一方面的抗蚀剂组合物可以通过在有机溶剂(C)中溶解上述树脂组分或组分(A)和上述组分(B)，以及下面描述的任选组分(D)和/或组分(E)而获得。

有机组分(C)可以是能够溶解上述树脂组分或组分(A)和上述组分(B)产生均匀溶液的任一溶剂，可以使用选自用作传统化学放大抗蚀剂溶剂的已知材料中的一种或更多种溶剂。

溶剂(C)的具体实例包括酮类如丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基异戊基酮和2-庚酮；多元醇及其衍生物，比如乙二醇、乙二醇单乙酸酯、二甘醇、二甘醇单乙酸酯、丙二醇、丙二醇单乙酸脂、二丙二醇，或二丙二醇单乙酸酯的单甲基醚、单乙基醚、单丙基醚、单丁基醚或单苯基醚；环醚，比如二氧六环；和酯，比如乳酸甲酯、乳酸乙酯、醋酸甲酯、乙酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯和乙氧基丙酸乙酯。这些有机溶剂可以单独使用，或以两种或更多种不同溶剂的混合溶剂使用。

更具体而言，丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)和含羟基或内酯的极性溶剂如丙二醇单甲基醚 (PGME)、乳酸乙酯(EL)或γ-丁内酯的混合溶剂可以改善正性抗蚀剂组合物的储存稳定性，因此优选这样的混合溶剂。如果是 EL 与 PGMEA 混合，则 PGMEA:EL 的重量比优选在 6:4～4:6 范围之内。

如果是 PGME 与 PGMEA 混合，则 PGMEA:PGME 的重量比通常在 8:2～2:8 范围内，优选 8:2～5:5。

在根据本发明的第一到第四方面的任一方面的抗蚀剂组合物中，有机溶剂(C)的量足以使抗蚀剂组合物的固体部分浓度为 3～30 重量%，而其实际用量根据所需抗蚀剂的膜厚进行设定。

[其它组分]

此外，在根据本发明第一到第四方面中任一方面的抗蚀剂组合物中，

为了改善抗蚀剂图案形状和长时期稳定性(通过抗蚀剂层的图案成影像曝光形成的潜像曝光后稳定性)，可以加入含氮有机化合物(D)作为单独、任选组分。已经提出了大量化合物用于这种含氮有机化合物，在这些已知化合物中的任一种都可以使用，但是优选二元低级脂肪胺或三元低级脂肪胺。

这里，低级脂肪胺指的是碳原子不超过 5 个的烷基或烷基醇胺，这些二元或三元胺的实例包括三甲胺、二乙胺、三乙胺、二正丙胺、三正丙胺、三苯胺、三（十二烷基）胺、三辛胺、二乙醇胺、三乙醇胺和三异丙醇胺，但是特别优选烷基醇胺，比如三乙醇胺。

此外，也可以满意使用下面通式(VI)所示的含氮有机化合物。

[式 20]

$$N\left(-R^{11}-O-R^{12}-O-R^{13}\right)_3 \quad \cdots (VI)$$

(其中，R^{11} 和 R^{12} 各自独立表示低级链烷烯基，而 R^{13} 表示低级烷基)

R^{11}、R^{12} 和 R^{13} 可以是直链、支链或环结构，但是优选直链和支链。

从调节分子量考虑，在 R^{11}、R^{12} 和 R^{13} 中每个基团之内的碳原子数通常在 1～5 范围之内，优选在 1～3 之内。在 R^{11}、R^{12} 和 R^{13} 中碳原子数可以相同或不同，而 R^{11} 和 R^{12} 的结构也可以相同或不同。

通式(VI)表示的化合物实例包括三-(2-甲氧基甲氧乙基)胺、三-2-(2-甲氧基(乙氧基))乙胺和三-(2-(2-甲氧基乙氧基)甲氧乙基)胺。其中，优选三-2-(2-甲氧(乙氧基))乙胺。

上述含氮有机化合物中，优选通式(VI)表示的化合物，尤其是三-2-(2-甲氧(乙氧基))乙胺在浸渍光刻法所使用溶剂中具有最小的溶解性，因此优选该化合物。这些化合物可以单独使用，或者两种或更多种化合物结合使用。

相对于树脂组分或组分(A)的量，这些胺通常以 0.01～2.0 重量%加入。

此外，为了防止由于加入上述组分(D)导致灵敏度变差以及改善抗蚀剂图案的形状和长时期稳定性，也可以加入有机羧酸或磷含氧酸(phosphorus oxo acids)或其衍生物作为任选组分(E)。可以使用组分(D)和组分(E)中的一种或两种。

适合的有机酸酸实例包括丙二酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、苯甲酸和水杨酸。

适合的磷含氧酸或其衍生物的实例包括磷酸或其衍生物如酯，包括磷酸、磷酸二正丁基酯和磷酸二苯酯；膦酸或其衍生物比如酯，包括膦酸、膦酸二甲酯、膦酸二正丁基酯、苯膦酸、联苯膦酸酯和膦酸二苄基酯；和次膦酸或其衍生物比如酯，包括次膦酸和苯基次膦酸，其中、特别优选膦酸。

以每 100 重量份的树脂组分或组分(A)计，组分(E)通常以 0.01～5.0 重量份的量使用。

根据需要，也可以向根据本发明第一到第四方面中任一方面的抗蚀剂组合物中，加入可混溶添加剂，可混溶添加剂实例包括用于改善抗蚀剂膜性质的添加剂树脂、用于改善涂敷容易性的表面活性剂、溶解抑制剂、增塑剂、稳定剂、着色剂和防晕光试剂。

制备根据第一方面到第四方面中任一方面的抗蚀剂组合物可以使用传统方法将各个组分简单混合并搅拌在一起，而且需要时，该组合物也可以使用分散器如溶解器、均化器或三辊磨机进行混合和分散。此外，混合之后，组合物也可以使用筛子或膜过滤器等过滤。

[图案形成方法]

下面描述根据本发明的形成抗蚀剂图案的方法。

首先，使用旋涂器等将本发明抗蚀剂组合物涂敷到基材如硅晶片上，然后进行预烘焙(PAB 处理)。

在基材和抗蚀剂组合物涂层之间也可以安置有机或无机抗反射膜，形成 2-层层压物。

此外，也可以形成其中在抗蚀剂组合物的涂层上安置有机抗反射膜的 2-层层压物，还可以形成包括另外底层抗反射膜的 3-层层压物。

直到此时的步骤都可以使用传统技术进行。操作条件优选根据所使用抗蚀剂组合物的构成和特性设置。

随后，由抗蚀剂组合物的涂敷膜形成的抗蚀剂层通过所需掩膜图案进行选择性液体浸渍光刻术。此时，抗蚀剂层与在曝光仪最底点的透镜之间的区域填充有溶剂，该溶剂的折射率比空气折射率大，曝光优选在填充有折射率比空气折射率大但比抗蚀剂层折射率小的溶剂的区域内进行。用于曝光的波长并没有特别的限制，可以使用 ArF 准分子激光、KrF 准分子激光、F_2 激光或其它辐射比如，EUV (远紫外线)、VUV (真空紫外线)、电子束、X-射线或软 X-射线辐射。根据本发明的抗蚀剂组合物对于 KrF 或 ArF 准分子激光是有益的，尤其对 ArF 准分子激光有益。

如上面所述，在本发明的图案形成方法中，曝光过程中，抗蚀剂层和曝光仪最底点上的透镜之间的区域优选填充其折射率比空气折射率大但比所使用抗蚀剂组合物的折射率小的溶剂。

溶剂 (其折射率比空气折射率大但比所使用抗蚀剂组合物的折射率小)实例包括水和氟基惰性液体。这些氟基惰性液体的具体实例包括含有作为基本组分的氟基化合物诸如 $C_3HCl_2F_5$, $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$ 和 $C_5H_3F_7$ 或沸点为 70～180°C、优选 80～160°C 的全氟烷基化合物的液体。这些全氟烷基化合物的实例包括全氟烷基醚化合物和全氟烷基胺化合物。

具体而言，合适的全氟烷基醚化合物为全氟(2-丁基-四氢呋喃)(沸点 102°C)，而合适的全氟烷基胺化合物为全氟三丁基胺(沸点为 174°C)。在上述氟基惰性液体中，沸点在上述范围之内液体能够在曝光完成之后使用简单方法除去浸渍液体，因此优选这样的液体。本发明的抗蚀剂组合物特别耐水引起的任何不良作用，并表现出优异的灵敏度和抗蚀剂图案轮廓。此外，从成本、安全性、环境友好性和灵活性考虑，优选水。

此外，如果溶剂折射率比空气折射率大但比所使用抗蚀剂组合物的折射率小，则溶剂的折射率没有特别限制。

其次，曝光步骤完成之后，进行 PEB(曝光后烘焙)，然后使用包括含水碱溶液的碱显影液进行显影。然后，该基材优选用纯水漂洗。水漂洗是通过基材边旋转边将水滴落或喷射到基材表面上进行，显影液和被显影液溶解的抗蚀剂组合物部分从基材表面上冲洗并除去。通过随后的干燥处

理，获得抗蚀剂图案，其中抗蚀剂组合物膜被形成相应于掩膜图案形状的图案。

通过以这种方式形成抗蚀剂图案，能够制备出具有良好分辨率的带超细线宽的抗蚀剂图案，尤其是能够制备出具有良好分辨率的带小间距(pitch)的线和间隔(L&S)图案。

在本说明书中，线和间隔图案的间距是在横过抗蚀剂线宽方向上抗蚀剂图案宽度和间隔宽度的加合距离(combined distance)。

由于根据本发明第一方面的抗蚀剂组合物具有上述不超过 1.0nm 的最大膜厚增加值，因为根据本发明第二或第三方面的正性抗蚀剂组合物表现出[(X2/X1) - 1] ×100 或[(X2'/Xl') - 1]×100 的绝对值不大于 8.0，以及因为根据本发明第四方面的正性抗蚀剂组合物包括含有上述结构单元(a1)但不含单元(a0)的树脂组分(A)，因此即使该抗蚀剂组合物接触其折射率比空气折射率大但比所使用抗蚀剂组合物折射率小的溶剂，也可以获得高精确性抗蚀剂图案，该图案没有表现出抗蚀剂图案的表面粗糙度如形成 T-顶形状图案，并且该图案表现出最小的灵敏度变差，小的膨胀以及优异的抗蚀剂图案轮廓。

实施例

下面描述本发明的实施例，但本发明绝不是限制于下面表示的这些实施例。

在下面描述的实施例和比较实施例中，除非特别说明，否则模拟浸渍光刻术和灵敏度测量都以下列方式进行。

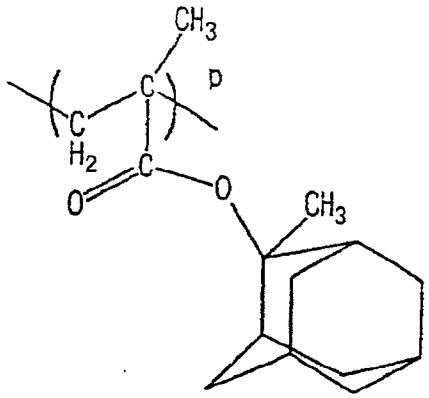
[实施例 1]

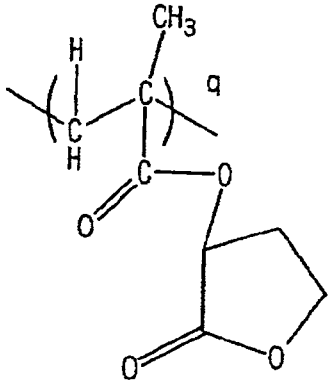
下面描述的组分(A)、组分(B)和组分(D)均匀溶解在组分(C)中，以制备正性抗蚀剂组合物 1。

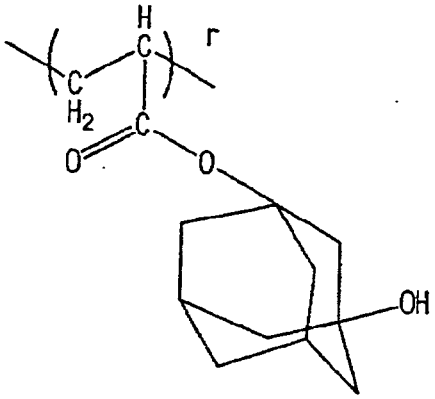
作为组分(A)，使用 100 重量份包括[式 21]示出的三结构单元的甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯共聚物。在制备组分(A)中使用的各个结构单元的比例 p、q 和 r 分别为 p=50 摩尔%、q=30 摩尔%和 r=20 摩尔%。该共聚物不包括

含二羧酸酐的结构单元，也没有含酚羟基的结构单元。这样制备的组分(A)的重均分子量为 10,000。

[式 21]







作为组分(B)，使用 3.5 重量份的三苯基锍九氟丁烷磺酸盐和 1.0 重量份的(4-甲基苯基)二苯基锍三氟甲烷磺酸盐。

作为组分(C)，使用 1900 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯和乳酸乙酯(重量比为 6:4)的混合溶剂。

作为组分(D)，使用 0.3 重量份的三乙醇胺。

然后，使用这样获得的抗蚀剂组合物 1，形成抗蚀剂图案。

首先，使用旋涂器将有机抗-反射膜组合物 AR-19 (Shipley Co., Ltd.生产)涂敷在硅晶片表面上，然后在 215°C 热盘上烘焙并干燥 60 秒，由此形成膜厚为 82nm 的抗反射膜层。使用旋涂器，将上述获得的正性抗蚀剂组合物 1 涂敷到抗反射膜上，然后在 115°C 热盘上预烘焙并干燥 90 秒，在抗反射膜上形成膜厚为 150nm 的抗蚀剂层。

然后，使用曝光仪 NSR-S302B (Nikon Corporation 生产, NA (数值孔径) = 0.60、σ= 0.75)，用穿过掩膜图案的 ArF 准分子激光 (193 nm)选择性辐照该层。然后，通过旋转包括曝光抗蚀剂层的硅晶片进行模拟浸渍光刻处理，同时在 23°C 将纯水滴落到表面上，持续 5 分钟。

然后，在 115°C 进行 PEB 处理 90 秒，抗蚀剂层再在 23°C 的碱显影液中显影 60 秒。使用 2.38 重量%的四甲基氢氧化铵水溶液作为碱显影液。

使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得抗蚀剂图案，该图案具有 130nm 1:1 线和间隔图案，并且也测定在点(Eop)上的灵敏度。

对于本实施例的抗蚀剂组合物 1，其 Eop 值为 12.7 mJ/cm^2。该值为 X2。此外，抗蚀剂图案是有利的不带 T-顶形状的形状，并且没有明显的表面粗糙度。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的抗蚀剂组合物 1 用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 的值为 12.4 mJ/cm^2。该值为 X1。

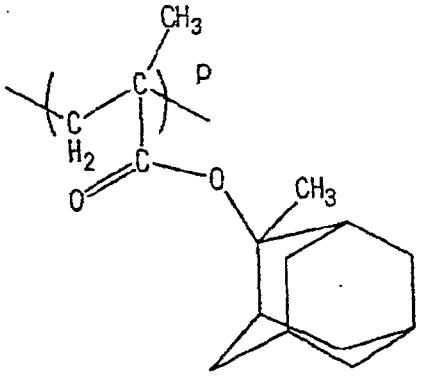
从式[(X2/X1) - 1] ×100 测定的绝对值为 2.4。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 12.7/12.4 或 1.02。此外，抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显表面粗糙度的有利形状。

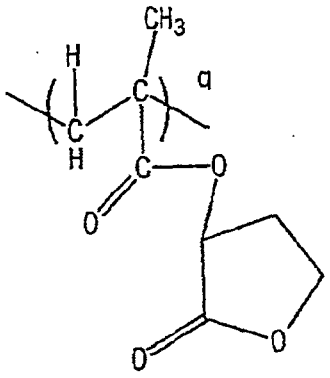
[实施例 2]

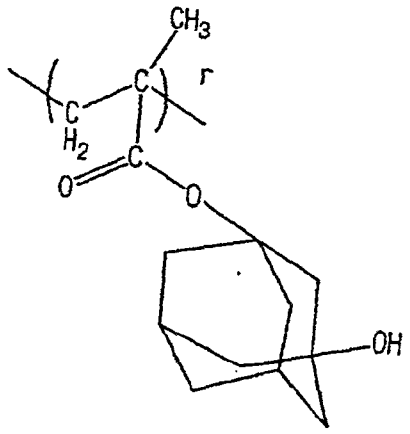
下面描述的组分(A)、组分(B)、组分(D)和其它组分均匀溶解在组分(C)中，以制备正性抗蚀剂组合物 2。

作为组分(A)，使用 100 重量份包括[式 22]示出的三个结构单元的甲基丙烯酸酯共聚物。在制备组分(A)中使用的各个结构单元的比例 p、q 和 r 分别为 p=40 摩尔%、q=40 摩尔%和 r=20 摩尔%。该共聚物不包括含二羧酸酐的结构单元，也没有含酚羟基的结构单元。这样制备的组分(A)的重均分子量为 10,000。

[式 22]







作为组分(B)，使用 2.0 重量份的(4-甲基苯基)二苯基锍九氟丁烷磺酸盐和 0.8 重量份的三(对叔丁基苯基)锍三氟甲烷磺酸盐。

作为组分(C)，使用 700 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯和丙二醇单甲醚(重量比为 6:4)的混合溶剂。

作为组分(D)，使用 0.3 重量份的三乙醇胺。

此外，作为其它组分，使用 25 重量份的γ-丁内酯。

使用这样获得的抗蚀剂组合物 2，以与实施例 1 相同的方式形成抗蚀剂图案，所述方式包括模拟浸渍光刻处理。使用扫描电子显微镜(SEM)检测具有 130nm 1:1 线和间隔图案的所得抗蚀剂图案，并且也测定在点(Eop)上的灵敏度。该 Eop 值为 20.3 mJ/cm^2。该值为 X2。此外，抗蚀剂图案是有利的不带 T-顶形状的形状，并且没有明显的表面粗糙度。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的抗蚀剂组合物 2 用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 值为 20.1 mJ/cm^2。该值为 X1。

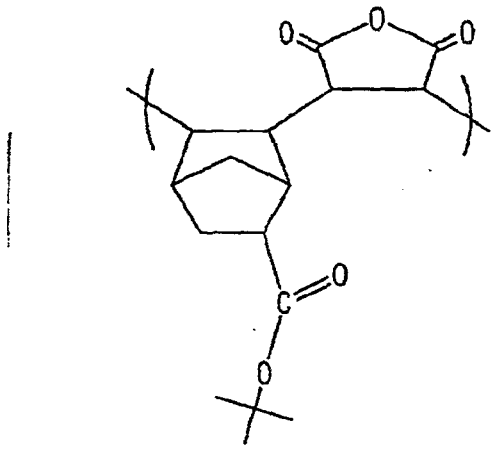
从式[(X2/X1) - 1] ×100 测定的绝对值为 1.0。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，结果为 20.3/20.1 或 1.01。此外，抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显表面粗糙度的有利形状。

[比较实施例 1]

下面描述的组分(A)、组分(B)和组分(D)均匀溶解在组分(C)中，以制备正性抗蚀剂组合物 10。

作为组分(A)，使用 100 重量份由[式 23]所示结构单元形成的聚合物。这样制备的组分(A)的重均分子量为 10,000。

[式 23]



作为组分(B)，使用 3.5 重量份的三苯基锍九氟丁烷磺酸盐和 1.0 重量份的 (4-甲基苯基)二苯基锍三氟甲烷磺酸盐。

作为组分(C)，使用 1900 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯和乳酸乙酯(重量比为 6:4)的混合溶剂。

作为组分(D)，使用 0.3 重量份的三乙醇胺。

使用这样获得的正性抗蚀剂组合物 10，以与实施例 1 相同的方式形成抗蚀剂图案，所述方式包括模拟浸渍光刻处理。使用扫描电子显微镜(SEM)检测具有 130nm 1:1 线和间隔图案的所得抗蚀剂图案，并且也测定在点(Eop)上的灵敏度。该 Eop 值为 9.1 mJ/cm^2。该值为 X2。此外，虽然抗蚀剂图案没有表现出 T-顶形状，但一些表面粗糙度明显，因而抗蚀剂图案不理想。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本比较实施例的抗蚀剂组合物 10 用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗

蚀剂图案形成时，Eop 值为 8.4 mJ/cm^2。该值为 X1。

从式[(X2/X1) - 1] ×100 测定的绝对值为 8.3。计算模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值，其结果为 9.1/8.4 或 1.08。此外，虽然抗蚀剂图案没有表现出 T-顶形状，但一些表面粗糙度明显，因而抗蚀剂图案不理想。

从实施例1和实施例2的结果看出，使用本发明的抗蚀剂组合物，并比较模拟浸渍光刻处理的灵敏度(Eop)与通常曝光处理的灵敏度，本发明第二方面的描述的绝对值在两种情况下都小于2。换句话说，很明显即使当本发明的抗蚀剂组合物与水接触时，其灵敏度降低也很小，并且表现出优异的分辨率和不带T-顶形状、没有表面粗糙度的抗蚀剂图案，因此使用浸渍光刻技术形成抗蚀剂图案是有利的。

相反，从比较实施例1的结果看出，对于使用带包含二羧酸酐的结构单元的树脂的抗蚀剂组合物，模拟浸渍光刻处理的情形与通常曝光处理情形的灵敏度比较表明[(X2/X1) - 1] ×100的绝对值为8.3。这表明灵敏度的降低很大，表面粗糙度发展，抗蚀剂图案不令人满意，因而该抗蚀剂组合物不能用于浸渍光刻术。

[比较实施例 2]

下面描述的组分(A)、组分(B) 和组分(D)均匀溶解在组分(C)中，以制备正性抗蚀剂组合物 11。

使用 100 重量份共聚物作为组分(A)，所述共聚物包括作为结构单元的 63 摩尔％的羟基苯乙烯单元、24 摩尔％的苯乙烯单元和 13 摩尔％的叔丁基丙烯酸酯单元。这样制备的组分(A)的重均分子量为 12,000。

作为组分(B)，使用 2.8 重量份的双(叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐和 1.0 重量份的二甲基单苯基锍三氟甲烷磺酸盐。

作为组分(C)，使用 600 重量份乳酸乙酯。

作为组分(D)，使用 0.26 重量份的三乙醇胺，作为组分(E)，使用 0.28 重量份的苯基磷酸。

使用这样获得正性抗蚀剂组合物 11，形成抗蚀剂图案。

首先，使用旋涂器将有机抗-反射膜组合物 AR-3 (Shipley Co., Ltd.生产)

涂敷在硅晶片表面上，然后在 220°C 热盘上烘焙和干燥 60 秒，由此形成膜厚为 62nm 的有机抗反射膜。使用旋涂器，将上述获得的正性抗蚀剂组合物 11 涂敷到抗反射膜上，然后在 110°C 热盘上预烘焙并干燥 90 秒，在抗反射膜上形成膜厚为 280nm 的抗蚀剂层。

其次，使用曝光仪 NSR-S203B (Nikon Corporation 生产, NA (数值孔径) = 0.60)，用穿过掩膜图案的 KrF 准分子激光 (248 nm)选择性辐照该层。

然后，通过旋转包括曝光抗蚀剂层的硅晶片进行模拟浸渍光刻处理，同时在 23°C 将纯水滴落到表面上，并持续 5 分钟。

在 110°C 进行 PEB 处理 90 秒，该抗蚀剂层再在 23°C 的碱显影液中显影 60 秒。使用 2.38 重量%的四甲基氢氧化铵水溶液作为碱显影液。

使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得抗蚀剂图案，该图案具有 140nm 1:1 线和间隔图案，并且也测定在点(Eop)上的灵敏度。

所得 Eop 值为 22.0 mJ/cm^2。该值为 X2。此外，抗蚀剂图案为 T-顶形状，并且表面粗糙度明显。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的抗蚀剂组合物 11 用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 值为 20.0 mJ/cm^2。该值为 X1。

从式[(X2/X1) - 1] ×100 测定的绝对值为 10。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 22.0/20.0 或 1.1。此外，抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显表面粗糙度的有利形状。

[比较实施例 3]

下面描述的组分(A)、组分(B)、组分(D)和组分(E)均匀溶解在组分(C)中，以制备正性抗蚀剂组合物 12。

使用混合树脂作为组分(A)，所述混合树脂包括 70 重量份的含 64 摩尔%羟基苯乙烯单元和 36 摩尔%的 1-乙氧基-1-乙氧基苯乙烯单元的共聚物；以及 30 重量份的另一共聚物，其含有 67 摩尔%的羟基苯乙烯单元和

33 摩尔%的四氢吡喃基氧苯乙烯作为结构单元。这样制备的组分(A)的重均分子量为 8,000。

作为组分(B)，使用 4 重量份的二(环己基磺酰基)重氮甲烷和 1 重量份的叔丁基苯基碘鎓三氟甲烷磺酸盐。

作为组分(C)，使用 600 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯和乳酸乙酯(重量比为 6:4)的混合溶剂。

作为组分(D)，使用 0.52 重量份的三异丙醇胺，作为组分(E)，使用 0.54 重量份的十二烷酸。

使用这样获得的正性抗蚀剂组合物 12，形成抗蚀剂图案。

首先，使用旋涂器将有机抗-反射膜组合物 DUV-44 (商品名，Brewer Science Co., Ltd.生产)涂敷在硅晶片表面上，然后在 225°C 热盘上烘焙和干燥 90 秒，由此形成膜厚为 65nm 的有机抗反射膜。使用旋涂器，将上述获得的正性抗蚀剂组合物涂敷到抗反射膜上，然后在 90°C 热盘上预烘焙并干燥 90 秒，在抗反射膜上形成膜厚为 280nm 的抗蚀剂层。

其次，使用曝光仪 NSR-S203B (Nikon Corporation 生产, NA (数值孔径) = 0.60)，用穿过掩膜图案的 KrF 准分子激光 (248 nm)选择性辐照该层。

然后，通过旋转包括曝光抗蚀剂层的硅晶片进行模拟浸渍光刻处理，同时在 23°C 将纯水滴落到表面上，并持续 5 分钟。

然后，在 110°C 进行 PEB 处理 90 秒，该抗蚀剂层再在 23°C 的碱显影液中显影 60 秒。使用 2.38 重量%的四甲基氢氧化铵水溶液作为碱显影液。

使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得抗蚀剂图案，该图案具有 140nm 1:1 线和间隔图案，并且也测定在点(Eop)上的灵敏度。

所得 Eop 值为 26.3 mJ/cm^2。该值为 X2。此外，虽然抗蚀剂图案不是 T-顶形状，但表面粗糙度明显。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的抗蚀剂组合物 12 用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 值为 16.8 mJ/cm^2。该值为 X1。

从式[(X2/X1) - 1] ×100 测定的绝对值为 56.5。当求出模拟浸渍光刻处

理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 26.3/16.8 或 1.57。此外，抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显表面粗糙度的有利形状。

从比较实施例2和比较实施例3的结果看出，虽然抗蚀剂图案形成是使用KrF准分子激光而不是使用ArF 准分子激光，形成图案所使用的抗蚀剂组合物使用了包括含酚羟基的结构单元的树脂，并且比较了模拟浸渍光刻处理与通常曝光处理情况的Eop值，但是[(X2/X1) - 1] ×100的绝对值分别为10和56.5。很明显，这两种组合物的灵敏度有较大的降低，并且在抗蚀剂图案中形成了T-顶形状和表面粗糙度，这使得它们完全不适合用于浸渍光刻术。

此外，在背景技术部分中提到的非专利文献1中测试的产品“UVII-HS”与分别在比较实施例2和3中使用的正性抗蚀剂组合物11和12相似，因为这三种组合物在树脂内都含有酚羟基。

在实施例1和2以及比较实施例1～3中，进行的评价测试1都是通过简单地将水滴落到抗蚀剂上来进行模拟浸渍光刻处理，但并没有进行真正的浸渍曝光(浸渍光刻术)。然而，这种评价测试1包括旋转硅晶片的同时，在23°C将纯水滴落到表面上，并持续5分钟，实际上该评价测试1表示了浸入状态的更苛刻的条件，因此如果在这种评价测试1中没有观察到灵敏度或图案形状的问题，则很明显当进行实际浸渍光刻术时，可以实现改善浸渍光刻术的分辨率和更宽的景深范围。

[实施例 3，比较实施例 4]

除了改变抗蚀剂膜厚为140nm以外，使用与实施例1相同的方法在基材(硅晶片)上形成上述AR-19的厚度为82 nm的膜，再使用与实施例1相同的抗蚀剂组合物1在其顶上形成抗蚀剂层。

然后，作为评价测试2，用Nikon Corporation制造的测试仪进行浸渍曝光，该曝光是通过使用棱镜、水和两束光束的干涉(双光束干涉测试)进行的。在上述非专利文献2中公开了相同的方法，该方法以在实验室水平获得L&S图案的简单方法而著称。

在实施例3的浸渍曝光中，在抗蚀剂层和棱镜下表面之间形成作为浸渍溶剂的水溶剂层。

选择曝光剂量，以使L&S图案稳定形成。此外，在抗反射膜顶上形成抗蚀剂膜之后，进行约1小时的PCD(涂敷后延迟(post coating delay))，曝光后，再进行至少30分钟的PED (曝光后延迟(post exposure delay))。

相反，在比较实施例4中，除了不使用水溶剂作为浸渍溶剂，而是使棱镜直接与抗蚀剂层接触之外，以与实施例3相同的方式进行测试。

显影以实施例1中描述的相同方式进行。

这种评价测试2用于研究水溶剂层对于抗蚀剂层、抗蚀剂图案的分辨率和图案轮廓的作用。因此，如果实施例3获得的结果与比较实施例4(使用空气)获得的结果相同，则这说明在没有水溶剂对抗蚀剂层的作用的情况下，抗蚀剂层的分辨率是可以的，并且如果使用浸渍光刻术，则可以实现改善分辨率的和获得更宽的景深范围，从而能够生产超精细的图案。

这些结果在表 1 示出。

表 1

	实施例 3		比较实施例 4
溶剂	纯水	纯水	无(空气)
目标线宽(nm)	90.0	65.0	90.0
目标间距(nm)	180.0	130.0	180.0
所得图案的线宽(nm)	91.5	65.3	90.0
所得图案的间距(nm)	184.5	128.4	177.3
LER(线边缘粗糙度 nm)	5.5	4.4	7.5
曝光剂量(mJ/cm^2)	3.7	6.2	3.7

从表1所示结果看出，实施例3使用与实施例1相同的抗蚀剂组合物1，并且对于该种抗蚀剂组合物，当以90nm的线宽和180nm的间距为目标时，使用纯水获得的线宽和间距结果与使用空气的比较实施例4获得的结果相同。当以65nm的线宽和130nm的间距为目标时，不能进行使用空气介质的比较测试，但即使使用水时，也获得接近目标的值，表明在没有溶剂的作用下是可以分辩的。

此外，在两种情况中的轮廓良好。此外，LER(线边缘粗糙度)在使用

纯水时的问题比在使用空气的比较实施例 4 的问题少。

此外，在双光束干涉测试中，测试环境中控制胺等污染的满意程度远不及用于通常抗蚀剂形成图案评价的该类清洁室，但是即使在这些较差的环境条件下，即使进行约1小时的PCD和至少30分钟的PED处理，还是能获得上面所述的满意结果。

因此，如果抗蚀剂组合物应用于浸渍光刻法，则很清楚分辨率将能够降低到约50nm的线宽和约100nm的间距。

[比较实施例5和6]

在比较实施例5中，使用与比较实施例1相同的抗蚀剂组合物10，并且除了改变抗蚀剂膜厚为140nm以外，使用以与比较实施例1相同的方法在基材(硅晶片)上形成厚度为82nm的上述AR-19的膜，然后在其顶上形成抗蚀剂层。

然后，以与实施例3相同的方式作为评价测试2，使用Nikon Corporation制造的测试仪进行浸渍曝光，所述浸渍曝光是通过使用棱镜、水和两束193nm的光束的干涉进行测试的。

在比较实施例的浸渍曝光中，以与实施例3相同的方式，在抗蚀剂层和棱镜下表面之间形成作为浸渍溶剂的水溶剂层。

选择曝光剂量，以使L&S图案稳定形成。

相反，在比较实施例6中，除了不使用水溶剂作为浸渍溶剂，而是使棱镜直接与抗蚀剂层接触之外，以与比较实施例5相同的方式进行测试。

显影以比较实施例1中描述的相同方式进行。

这些结果在表 2 示出。

表 2

	比较实施例 5	比较实施例 6
溶剂	纯水	无(空气)
目标线宽(nm)	90.0	90.0
目标间距(nm)	180.0	180.0
所得图案的线宽(nm)	图案坍塌和 T-顶形	85.2

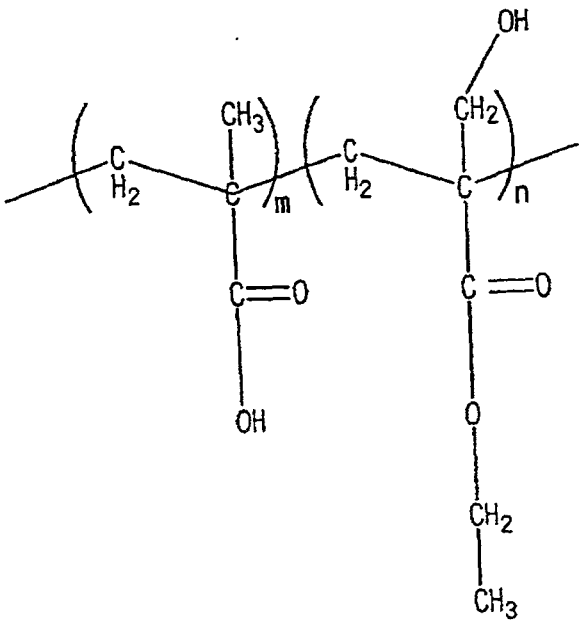
	状，不可分辨	
所得图案的间距(nm)	同上，不可分辨	179.9
曝光剂量(mJ/cm^2)	不能计算	3.7

从比较实施例 5 和 6、比较实施例 1、实施例 1 和 2、实施例 3 和比较实施例 4 的上述结果明显看出，式[(X2/X1) - 1]× 100 结果的绝对值不大于 8.0，即使使用浸渍曝光，也可以获得理想的抗蚀剂图案，但是如果该值过大，则使用浸渍曝光根本不能形成抗蚀剂图案。

[实施例 4]

含有下面所示化学式表示的重复单元的树脂组分，

[式 24]



(其中，m:n 为 84:16(摩尔%))，以树脂组分计，它包括 10 重量%的由四丁氧基甲基化甘脲形成的水不溶性交联剂、1 重量%的由三苯基锍九氟丁烷磺酸盐形成的酸生成剂、0.6 重量%的由 4-苯基吡啶形成的胺组分，该树脂组合物溶解在丙二醇单甲醚中，形成固体含量组分为 8.1 重量%的负性抗蚀剂组合物。

其间，使用旋涂器将有机抗反射膜组合物AR-19(Shipley Co., Ltd.生产)涂敷到硅晶片的表面上，然后在215°C的热盘中烘焙并干燥60秒，由此形成膜厚为82nm的抗反射膜层。使用旋涂器将上面获得的负性抗蚀剂组合物

涂敷到抗反射膜上，再在110°C预烘焙并干燥60秒，在抗反射膜上形成膜厚为250nm的抗蚀剂层。

使用以实施例3和比较实施例5中使用的双光束干涉曝光仪相同的双光束干涉曝光仪(Nikon Corporation生产的测试仪)，它通过辐照穿过棱镜的双光束干涉光来模拟图案曝光光源，并且使用纯水作为浸渍溶剂和波长为193nm的ArF准分子激光器作为光源进行浸渍曝光(评价测试2)。设备棱镜的下表面通过纯水接触抗蚀剂膜。

上述曝光之后，再在110°C进行PEB处理60秒，然后抗蚀剂层在23°C的碱显影液中显影40秒。作为碱显影液，使用2.38重量%的四甲基氢氧化铵的水溶液。

使用电子扫描显微镜(SEM)检测所得带有90nm的1:1线和间隔图案的抗蚀剂图案，该图案理想，表面粗糙度小或图案轮廓膨胀小。

[实施例 5]

进行与实施例4相同的步骤，而不进行浸渍曝光(评价测试 2)，进行包括与实施例1相同的模拟浸渍光刻处理。

具体而言，首先使用旋涂器将有机抗反射膜组合物AR-19(Shipley Co., Ltd.生产)涂敷到硅晶片的表面上，然后在215°C的热盘中烘焙并干燥60秒，由此形成膜厚为82nm的抗反射膜层。使用旋涂器将实施例4中使用的负性抗蚀剂组合物涂敷到抗反射膜上，再在110°C热盘上预烘焙并干燥60秒，在抗反射膜上形成膜厚为300nm的抗蚀剂层。

其次，使用 ArF 曝光仪 NSR-S302B (Nikon Corporation 生产, NA (数值孔径) = 0.60，2/3 环形照明)，用穿过相位移掩膜的 ArF 准分子激光 (193 nm)选择性辐照该层。然后，通过旋转包括曝光抗蚀剂层的硅晶片进行模拟浸渍光刻处理，同时在 23°C 将纯水滴落到表面上，持续 2 分钟。

然后，在 110°C 进行 PEB 处理 60 秒，抗蚀剂层再在 23°C 的碱显影液中显影 30 秒。使用 2.38 重量%的四甲基氢氧化铵水溶液作为碱显影液。

使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得抗蚀剂图案，该图案具有 160nm 1:1 线和间隔图案，并测定在(Eop)点上的灵敏度。

对于本实施例的负性抗蚀剂组合物，其 Eop 值为 30.7 mJ/cm^2。该值为 X2'。此外，抗蚀剂图案是有利的形状，没有明显的表面粗糙度或膨胀。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的负性抗蚀剂组合物用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 的值为 30.1 mJ/cm^2。该值为 X1'。

从式[(X2'/X1') - 1] ×100 测定的绝对值为 2。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 30.7/30.1 或 1.02。此外，抗蚀剂图案为没有明显的表面粗糙度或膨胀的有利形状。

从实施例 4 和 5 的结构证实，即使对于负性抗蚀剂组合物，如果上述绝对值不超过 8.0(比如实施例 5 中测定为 2)，那么从实施例 4 的评价测试 2 的结果可以看出，使用浸渍曝光可以形成有利的的抗蚀剂图案。

[实施例 6(目标分辨率 60nm 和 55nm)]

以与实施例1相同的方式在基材(硅晶片)上形成82nm的上述AR- 19的膜，然后使用抗蚀剂组合物1-(1)，在其上形成抗蚀剂层，在所述抗蚀剂组合物1-(1)中除了将组分(D)从三乙醇胺改变成0.65重量份的三-2-(2-甲氧基(乙氧基))乙基胺之外以及另外除了将膜厚改变成140nm之外，其它与实施例1的抗蚀剂组合物1相同。

然后进行与实施例3相同的评价测试2(使用Nikon Corporation制造的测试仪，通过使用棱镜、水和两束193nm的光束干涉进行曝光以进行浸渍曝光测试)。以与实施例3相同的浸渍曝光，在抗蚀剂层和棱镜下表面之间形成作为浸渍溶剂的水溶剂层。

选择曝光剂量，以使稳定形成L&S图案。显影以与实施例1相同的方式进行。这些结果在表3示出。

[实施例 7(目标分辨率 50nm 和 45nm)]

除了改变实施例 6 的预烘焙温度为 125°C 并改变抗蚀剂膜厚为 110nm 之外，使用以与实施例 6 相同的方法在 82nm 的 AR-19 膜上形成抗蚀剂层，而 AR-19 膜安置于基材(硅晶片)上。然后，与实施例 6 相同的评价测试 2 完成之后，以与实施例 6 相同的方式形成抗蚀剂图案。这些结果在表 3 示出。

[实施例 8(目标分辨率 60nm 和 55nm)]

使用抗蚀剂组合物 1-(2)(其中，除了组分(B)由三苯基锍九氟丁烷磺酸盐和(4-甲基苯基)二苯基锍三氟甲烷磺酸盐的混合物改变成 5.0 重量份的三苯基锍全氟辛烷磺酸盐之外，以及另外除了膜厚改变成 140nm 之外，其它与实施例 1 的抗蚀剂组合物 1 相同)，使用以与实施例 6 相同的方法在 82nm 的 AR-19 膜上形成抗蚀剂层，而所述 AR-19 膜安置于基材(硅晶片)上。然后，与实施例 6 相同的评价测试 2 完成之后，以与实施例 6 相同的方式形成抗蚀剂图案。这些结果在表 3 示出。

[实施例 9(目标分辨率 50nm 和 45nm)]

除了改变实施例 8 的预烘焙温度为 125°C 并改变抗蚀剂膜厚为 110nm 之外，使用以与实施例 6 相同的方法在 82nm 的 AR-19 膜上形成抗蚀剂层，而所述 AR-19 膜安置于基材(硅晶片)上。然后，与实施例 6 相同的评价测试 2 完成之后，以与实施例 6 相同的方式形成抗蚀剂图案。这些结果在表 3 示出。

表 3

	实施例 6		实施例 7		实施例 8		实施例 9	
溶剂	水		水		水		水	
目标线宽度(分辨率 nm)	60	55	50	45	60	55	50	45
目标间隔(nm)	120	110	100	90	120	110	100	90
所得图案的线宽(分辨率 nm)	59.9	57.9	56.8	51.3	59.7	57.9	54.5	50.9
所得图案的间隔(nm)	121.5	109.7	101.6	87.7	119.4	110.1	102.5	94.7
LER(线边缘粗糙度 nm)	2.1	3.8	3.8	4.4	2.9	2.1	2.7	3.6
曝光剂量(mJ/cm^2)	3.2	4.6	7.9	2.5	6.4	4.6	5.3	5.0

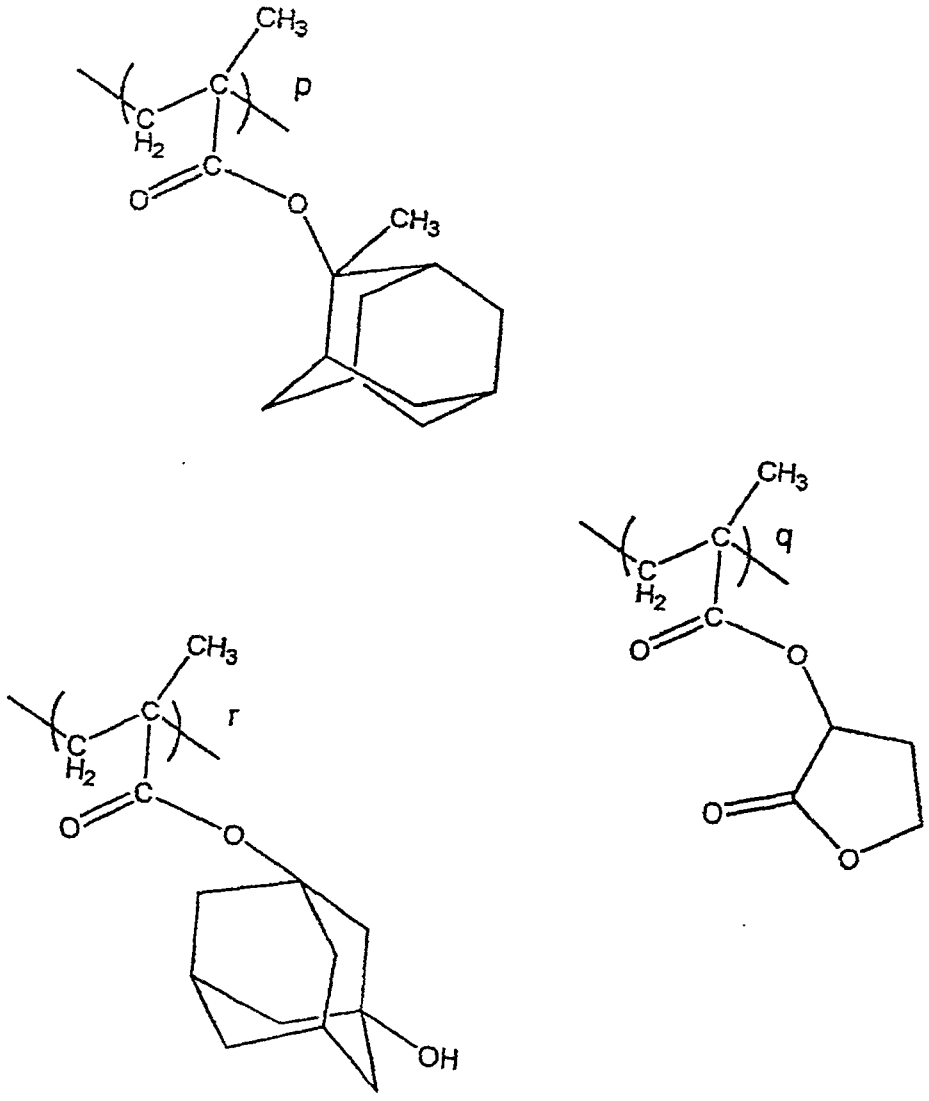
从表3所示结果明显看出，将本发明的抗蚀剂组合物应用到浸渍光刻法中，分辨率能够降低到45nm的目标线宽和90nm的间隔。

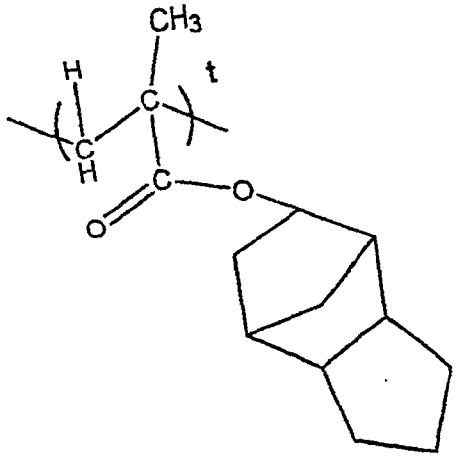
[实施例10]

下面描述的组分(A)、组分(B)和组分(D)均匀溶解在组分(C)中，以制备正性抗蚀剂组合物 3。

作为组分(A)，使用 100 重量份包括[式 25]示出的四种结构单元的甲基丙烯酸酯共聚物。在制备组分(A)中使用的各个结构单元的比例 p、q、r 和 t 分别为 p=40 摩尔%、q=40 摩尔%、r=15 摩尔%和 t=5 摩尔%。该共聚物不包括含二羧酸酐的结构单元，也没有含酚羟基的结构单元。这样制备的组分(A)的重均分子量为 10,000。

[式 25]





作为组分(B)，使用 5.0 重量份的三苯基锍九氟丁烷磺酸盐。

作为组分(C)，使用 1900 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯和乳酸乙酯的混合溶剂(重量比为 6:4)。

作为组分(D)，使用 0.3 重量份的三乙醇胺。

然后，使用这样获得的抗蚀剂组合物 3，以与实施例 1 相同的方式形成抗蚀剂图案。

换句话说，首先，将有机抗-反射膜组合物 AR-19 (Shipley Co., Ltd.生产)以与实施例 1 相同的方式形成膜厚为 82nm 的抗反射膜层。然后，使用上述获得的正性抗蚀剂组合物 3 在抗反射膜上形成膜厚为 150nm 的抗蚀剂层，使用与实施例 1 相同的预烘焙工艺。

其次，使用 ArF 曝光仪 NSR-S302B (Nikon Corporation 生产, NA (数值孔径) = 0.60、σ= 0.75)，用穿过掩膜图案的 ArF 准分子激光器 (193 nm) 选择性辐照该层。然后，通过旋转包括曝光抗蚀剂层的硅晶片进行模拟浸渍光刻处理，同时在 23°C 将纯水滴落到表面上，持续 2 分钟。在实施例 1 中，滴落持续 5 分钟，但是不管滴落是进行 2 分钟还是 5 分钟，发现并不存在时间依赖关系，因此为了效率的缘故，使用 2 分钟的时间。

然后，在 115°C 进行 PEB 处理 90 秒，该抗蚀剂层再在 23°C 的碱显影液中显影 60 秒。作为碱显影液，使用 2.38 重量%的四甲基氢氧化铵水溶液。

使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得抗蚀剂图案，该图案具有 130nm 1:1 线和间隔图案，并且也测定在(Eop)点上的灵敏度。

对于本实施例的抗蚀剂组合物 3，其 Eop 值为 14.32 mJ/cm^2。该值为 X2。此外，抗蚀剂图案是有利的不带 T-顶形状的形状，并且没有明显的

表面粗糙度。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的抗蚀剂组合物 3 用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 值为 14.37mJ/cm^2。该值为 X1。

从式[(X2/X1) - 1] ×100 测定的绝对值为 0.3。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 14.32/14.37 或 0.997。此外，抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显表面粗糙度的有利形状。

[实施例 11]

除了将实施例 10 中正性抗蚀剂组合物 3 的组分(D)由三乙醇胺改变成 0.46 重量份的三苯基胺之外，以与实施例 10 的相同方式制备正性抗蚀剂组合物 3-(1)。

使用以这种方式制备的正性抗蚀剂组合物 3-(1)，以与实施例 10 相同的方式进行包括模拟浸渍光刻处理的图案形成。使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得的 130nm 1:1 线和间隔图案，并且也测定在(Eop)点上的灵敏度。求出 Eop 值为 12.79 mJ/cm^2。该值为 X2。此外，抗蚀剂图案是有利的不带 T-顶形状的形状，并且没有明显的表面粗糙度。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的正性抗蚀剂组合物 3-(1)用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 值为 12.91mJ/cm^2。该值为 X1。

从式[(X2/X1) - 1] ×100 测定的绝对值为 0.9。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 12.79/12.91 或 0.991。此外，抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显表面粗糙度的有利形状。

[实施例 12]

除了将实施例 10 中正性抗蚀剂组合物 3 的组分(D)由三乙醇胺改变成

1.05 重量份的三（十二烷基）胺之外，以与实施例 10 的相同方式制备正性抗蚀剂组合物 3-(2)。

使用以这种方式制备的正性抗蚀剂组合物 3-(2)，以与实施例 10 相同的方式进行包括模拟浸渍光刻处理的图案形成。使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得的 130nm 1:1 线和间隔图案，并且也测定在(Eop)点上的灵敏度。求出 Eop 值为 13.81mJ/cm^2。该值为 X2。此外，抗蚀剂图案是有利的不带 T-顶形状的形状，并且没有明显的表面粗糙度。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的正性抗蚀剂组合物 3-(2)用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 值为 13.93mJ/cm^2。该值为 X1。

从式[(X2/X1) - 1] ×100 测定的绝对值为 0.86。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 13.81/13.93 或 0.991。此外，抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显表面粗糙度的有利形状。

[实施例 13]

除了将实施例 1 中正性抗蚀剂组合物 1 的组分(B)由三苯基锍九氟丁烷磺酸盐和(4-甲基苯基)二苯基锍三氟甲烷磺酸盐的混合物改变成 6.5 重量份的(对叔丁基苯基)锍九氟丁烷磺酸盐之外，以与实施例 1 的相同方式制备正性抗蚀剂组合物 1-(3)。

使用以这种方式制备的正性抗蚀剂组合物 1-(3)，以与实施例 10 相同的方式进行包括模拟浸渍光刻处理的图案形成。使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得的 130nm 1:1 线和间隔的图案，并且也测定在(Eop)点上的灵敏度。求出 Eop 值为 22.18mJ/cm^2。该值为 X2。此外，抗蚀剂图案是有利的不带 T-顶形状的形状，并且没有明显的表面粗糙度。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的正性抗蚀剂组合物 1-(3)用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行

抗蚀剂图案形成时，Eop 值为 22.56mJ/cm^2。该值为 X1。

从式[(X2/X1) - 1] ×100 测定的绝对值为 1.68。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 22.18/22.56 或 0.983。此外，抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显表面粗糙度的有利形状。

从上述实施例 10～12 的结果清楚看出，即使使用四元共聚物，该组合物仍然适用于浸渍光刻法。此外，从实施例 1 和实施例 13 的结果看出，即使使用不同的酸生成剂，该组合物仍然理想适用于浸渍光刻法。

[实施例 14]

将实施例 8 中使用的正性抗蚀剂组合物 1-(2)涂敷到旋转硅晶片上，然后在 115°C 加热 90 秒，以形成膜厚为 150nm 的抗蚀剂膜。这样获得的抗蚀剂膜称作为未曝光膜。

另一方面，使用曝光仪NSR-S302B(Nikon Corporation 生产，(NA (数值孔径) = 0.60、σ= 0.75)，以上述方式制备的抗蚀剂膜的大且明显可检测区域(约10mm^2)进行ArF准分子激光 (193 nm)曝光。曝光剂量为6mJ/cm^2。然后，在115°C进行PEB处理90秒。该膜就称作曝光膜。

随后，上述未曝光膜和曝光膜浸渍在已进行过离子交换的纯水中，使用Litho Tech Japan Corporation生产的RDA-QZ3装置，并对浸渍状态的膜，测定300秒的最大测量期间的膜厚变化，所述RDA-QZ3装置是包括石英晶体微天平(下面称作QCM)的膜厚度测定装置。

测定石英基材的频率波动，并且所得数据用提供的分析软件处理以建立浸渍时间对膜厚度的关系图。本实施例的关系图为关系图-1(参见图1)。

为了解释曝光和未曝光样品的膜厚变化的差异，关系图中的每个曲线都是以浸渍时间为0的膜厚为参考的，并且表示和画出从该点的膜厚变化。换句话说，如果膜厚从初始膜厚降低，则表现为负值，如果膜厚增加，则表现为正值。对于每个膜，都测定在正向的最大膜厚变化以及在负向的最大变化。如果在正或负向中没有变化，则该方向的值记录为0 nm。

对于未曝光膜和曝光膜，在膜开始测量的 10 秒之内，膜厚的最大增加都为 0 nm，未曝光膜的膜厚在 10 秒内的最大降低为 1.16 nm，而曝光膜的

膜厚在 10 秒内的最大降低为 0.66 nm。

[实施例 15]

除了用 0.46 重量份的三戊基胺代替三乙醇胺之外，以与正性抗蚀剂组合物 1-(2)的相同方式制备正性抗蚀剂组合物 1-(4)。

随后，以实施例 14 的相同方式，使用 QCM 测定未曝光膜和曝光膜的膜厚变化，制出类似的浸渍时间与膜厚的关系图。本实施例的关系图为关系图-2(见图 2)。

此外，当以实施例 14 相同的方式测定开始测试 10 秒之内的膜厚的最大增加时，未曝光膜和曝光膜两者的结果都为 0 nm，然而，在 10 秒内未曝光膜膜厚的最大减小为 1.00 nm，曝光膜膜厚的最大减小为 0.52 nm。

[实施例 16]

除了用 0.71 重量份的三辛基胺代替三乙醇胺之外，以与正性抗蚀剂组合物 1-(2)的相同方式制备正性抗蚀剂组合物 1-(5)。

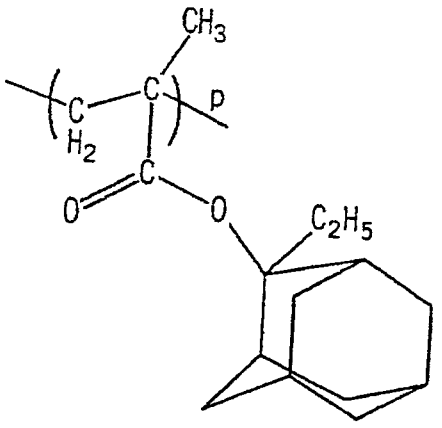
随后，以实施例 14 的相同方式，使用 QCM 测定未曝光膜和曝光膜的膜厚变化，制备出类似的浸渍时间与膜厚的关系图。本实施例的关系图为关系图-3(见图 3)。

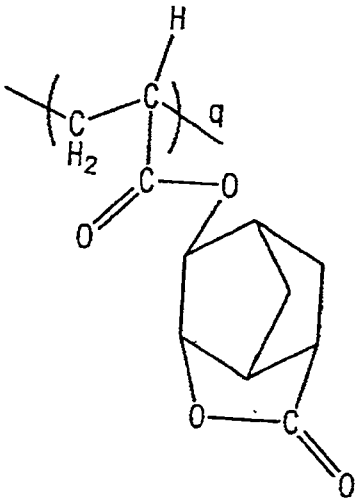
此外，当以实施例 14 相同的方式测定开始测试 10 秒之内的膜厚的最大增加时，未曝光膜和曝光膜两者的结果都为 0 nm，然而，在 10 秒内未曝光膜膜厚的最大减小为 0.81 nm，曝光膜膜厚的最大减小为 1.75 nm。

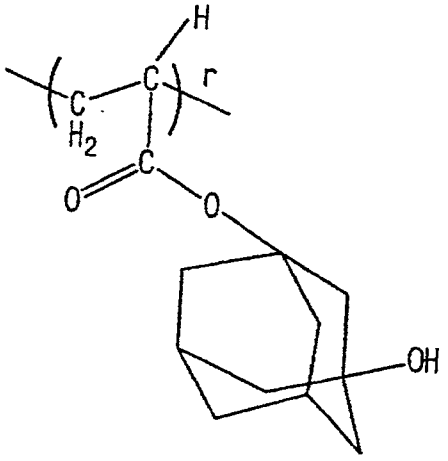
[实施例 17]

除了用 0.71 重量份的三辛基胺代替三乙醇胺以及用[式 26]所示的共聚物代替组分(A)之外，以与正性抗蚀剂组合物 1-(2)的相同方式制备正性抗蚀剂组合物 4。该共聚物的重均分子量为 10,000，而比例 p, q 和 r 分别为 30 摩尔%、50 摩尔%和 20 摩尔%。

[式 26]







随后，以实施例 14 的相同方式，使用 QCM 测定未曝光膜和曝光膜膜厚的变化，制备出类似的浸渍时间与膜厚的关系图。本实施例的关系图为

关系图-4(见图 4)。

此外，当以与实施例 14 相同的方式测定开始测试 10 秒之内膜厚的最大增加时，未曝光膜的所得结果为 0.02 nm，曝光膜所得结果为 0.13nm，然而，在 10 秒内未曝光膜膜厚的最大减小为 0.26 nm，曝光膜膜厚的最大减小为 0.15nm。

[实施例 18]

除了用 0.71 重量份的三辛基胺代替三乙醇胺之外，以与实施例 10 中正性抗蚀剂组合物 3 的相同方式制备正性抗蚀剂组合物 3-(3)。

随后，以实施例 14 相同的方式，使用 QCM 测定未曝光膜和曝光膜的膜厚变化，制备出类似的浸渍时间与膜厚的关系图。本实施例的关系图为关系图-5(见图 5)。

此外，当以实施例 14 相同的方式测定开始测试 10 秒之内的膜厚的最大增加时，未曝光膜的所得结果为 0.50 nm，曝光膜所得结果为 0.44nm，然而，在 10 秒内未曝光膜膜厚的最大减小为 0.04 nm，曝光膜膜厚的最大减小为 0 nm。

[比较实施例 7]

下面描述的组分(A)、组分(B)和组分(D)均匀溶解在组分(C)中，以制备正性抗蚀剂组合物 13。

作为组分(A)，使用包括作为结构单元的 64 摩尔%羟基苯乙烯单元和 36 摩尔%1-乙氧基-1-乙基氧苯乙烯单元的共聚物。这样制备的组分(A)的重均分子量为 8,000。

作为组分(B)，使用 5 重量份的三苯基锍九氟丁烷磺酸盐。

作为组分(C)，使用 1900 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯和乳酸乙酯(重量比为 6:4)的混合溶剂。

作为组分(D)，使用 0.71 重量份的三辛基胺。

接着，该正性抗蚀剂组合物 13 涂敷在旋转的硅晶片表面上，然后在 90°C 加热 90 秒，由此形成膜厚为 150nm 的抗蚀剂膜。这种膜称作未曝光膜。另一方面，使用曝光仪 NSR-S203B(Nikon Corporation 生产，(NA (数

值孔径) = 0.60)，对上述方式制备的抗蚀剂膜的大且明显可检测区域(约 10mm^2)进行 KrF 准分子激光(248 nm)曝光。曝光剂量为 12mJ/cm^2。然后，在 110°C 进行 PEB 处理 90 秒。

随后，以实施例 14 相同的方式，使用 QCM 测定未曝光膜和曝光膜的膜厚变化，制备出类似的浸渍时间与膜厚的关系图。本比较实施例的关系图为关系图-6(见图 6)。

此外，当以实施例 14 相同的方式测定膜厚在开始测试 10 秒之内的最大增加时，未曝光膜的所得结果为 0 nm，曝光膜所得结果为 1.55 nm，然而，在 10 秒内未曝光膜膜厚的最大减小为 0.27 nm，曝光膜膜厚的最大减小为 0 nm。

[比较实施例 8]

下面描述的组分(A)、组分(B)和组分(D)均匀溶解在组分(C)中，以制备正性抗蚀剂组合物 14。

作为组分(A)，使用包括作为结构单元的 60 摩尔%羟基苯乙烯单元、15 摩尔%苯乙烯单元和 25 摩尔%叔丁基丙烯酸酯单元的共聚物。这样制备的组分(A)的重均分子量为 12,000。

作为组分(B)，使用 5 重量份的三苯基锍九氟丁烷磺酸盐。

作为组分(C)，使用 1900 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯和乳酸乙酯(重量比为 6:4)的混合溶剂。

作为组分(D)，使用 0.71 重量份的三辛基胺。

接着，该正性抗蚀剂组合物 14 涂敷在旋转的硅晶片上，然后在 115°C 加热 90 秒，由此形成膜厚为 150nm 的抗蚀剂膜。这种膜称作未曝光膜。另一方面，使用曝光仪 NSR-S203B(Nikon Corporation 生产，(NA (数值孔径) = 0.60)，对上述方式制备的抗蚀剂膜的大且明显可检测区域(约 10 mm^2)进行 KrF 准分子激光(248 nm)曝光。曝光剂量为 12mJ/cm^2。然后，在 115°C 进行 PEB 处理 90 秒。

随后，以实施例 14 相同的方式，使用 QCM 测定未曝光膜和曝光膜的膜厚变化，制备出类似的浸渍时间与膜厚的关系图。本比较实施例的关系图为关系图-7(见图 7)。

此外，当以实施例 14 相同的方式测定膜厚在开始测试 10 秒之内的最大增加时，未曝光膜的所得结果为 1.13 nm，曝光膜所得结果为 0.22nm，然而，在 10 秒内未曝光膜和曝光膜两者膜厚的最大减小都为 0 nm。

[比较实施例 9]

除了使用 0.71 重量份的三辛基胺代替三乙醇胺以及使用只含 5 重量份的三苯基锍九氟丁烷磺酸盐的单一组分代替混合组分(B)之外，以与比较实施例 10 中使用的正性抗蚀剂组合物 10 的相同方式制备正性抗蚀剂组合物 10-(1)。

随后，以实施例 14 相同的方式，使用 QCM 测定未曝光膜和曝光膜的膜厚变化，制备出类似的浸渍时间与膜厚的关系图。本比较实施例的关系图为关系图-8(见图 8)。此外，当以实施例 14 相同的方式测定膜厚在开始测试 10 秒之内的最大增加时，未曝光膜的所得结果为 0.61nm，曝光膜所得结果为 1.49nm，然而，在 10 秒内未曝光膜和曝光膜两者膜厚的最大减小都为 0 nm。

[实施例 19]

除了使组份(B)由实施例 2 中使用的鎓盐混合物改变成 5.0 重量份%的三苯基锍九氟丁烷磺酸盐、除去γ-丁内酯以及使用 1900 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯和乳酸乙酯(重量比为 6:4)的混合溶剂之外，以与实施例 2 中使用的正性抗蚀剂组合物 2 相同的方式制备正性抗蚀剂组合物 2-(1)。

随后，使用这样制备的正性抗蚀剂组合物 2-(1)形成抗蚀剂图案。

首先，使用旋涂器将有机抗反射膜组合物AR-19(Shipley Co., Ltd.生产)涂敷到硅晶片的表面上，然后在215°C的热盘中烘焙并干燥60秒，由此形成膜厚为82nm的抗反射膜层。使用旋涂器将上述获得的正性抗蚀剂组合物2-(1)涂敷到抗反射膜上，再在115°C热盘中预烘焙并干燥90秒，在抗反射膜顶上形成膜厚为200nm的抗蚀剂层。

其次，使用曝光仪 NSR-S302B (Nikon Corporation 生产, NA (数值孔径) = 0.60，2/3 环形照明)，用穿过掩膜图案的 ArF 准分子激光 (193 nm)选择性辐照该层。然后，通过旋转包括曝光抗蚀剂层的硅晶片进行模拟浸渍光

刻处理，同时在 23°C 将纯水滴落到表面上，持续 2 分钟。

然后，在 115°C 进行 PEB 处理 90 秒，抗蚀剂层再在 23°C 的碱显影液中显影 60 秒。使用 2.38 重量%的四甲基氢氧化铵水溶液作为碱显影液。

使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得抗蚀剂图案，该图案具有 130nm 1:1 线和间隔图案，而且也测定在(Eop)点上的灵敏度。

对于本实施例的抗蚀剂组合物 2-(1)，其 Eop 值为 18.77 mJ/cm^2。该值为 X2。此外，抗蚀剂图案是有利的形状，没有 T-顶形状，没有明显的表面粗糙度。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的抗蚀剂组合物 2-(1)用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外的上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 的值为 19.03 mJ/cm^2。该值为 X1。

由式[(X2/X1) - 1] ×100 求出的绝对值为 1.4。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 19.03/18.77 或 1.01。此外，抗蚀剂图案为没有 T-顶形状，没有明显的表面粗糙度的有利形状。

[实施例 20～25]

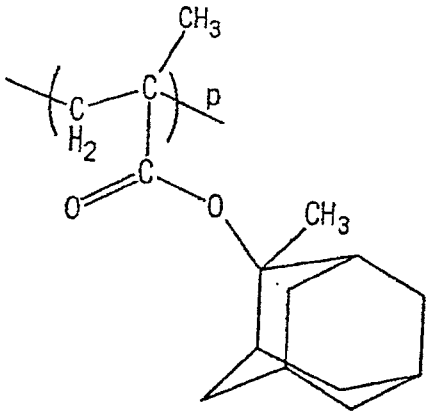
除了将组分(A)改变成表 4 所示的各种树脂之外，以与实施例 19 的相同方式制备正性抗蚀剂组合物。

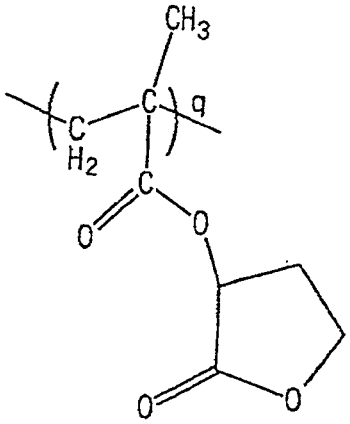
随后，除了将预烘焙和 PEB 温度改变成表 4 所示的值之外，各个实施例都以与实施例 19 相同的方式获得灵敏度 X2(通过进行模拟浸渍光刻处理获得)和灵敏度 X1(在不进行模拟浸渍光刻处理的情况下获得)。然后，由式[(X2/X1) - 1] ×100 求出绝对值。所得结果在表 4 示出。此外，当进行模拟浸渍光刻处理时，尽管每个实施例中的抗蚀剂图案形状有小的改变，但是这些图案形状都是比较有利的形状，它们没有 T-顶形状，也没有明显的表面粗糙度。

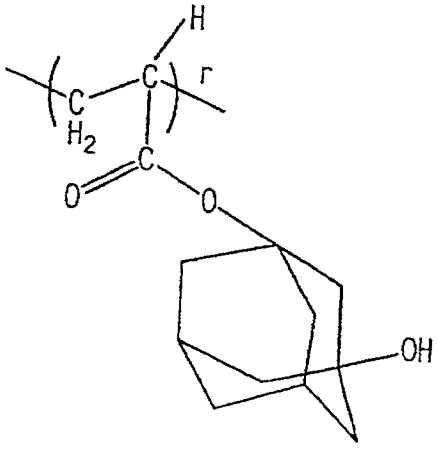
表 4

	组分(A)聚合物	预烘焙/PEB(°C)	X2	X1	绝对值
实施例 20	[式 27] 重均分子量 10,000 p, q, r= 40, 40, 20(摩尔%)	115/115	11.87	11.51	3.1
实施例 21	[式 28] 重均分子量 10,000 p, q, r= 40, 40, 20(摩尔%)	90/85	26.25	25.86	1.5
实施例 22	[式 29] 重均分子量 10,000 p, q, r= 40, 40, 20(摩尔%)	130/130	10.57	10.51	0.6
实施例 23	[式 30] 重均分子量 10,000 p, q, r= 40, 40, 20(摩尔%)	90/80	21.21	21.49	1.3
实施例 24	[式 31] 重均分子量 10,000 p, q, r= 40, 30, 30(摩尔%)	95/90	17.54	17.02	3.0
实施例 25	[式 32] 重均分子量 10,000 p, q, r= 50, 30, 20(摩尔%)	105/100	10.19	10.36	1.6

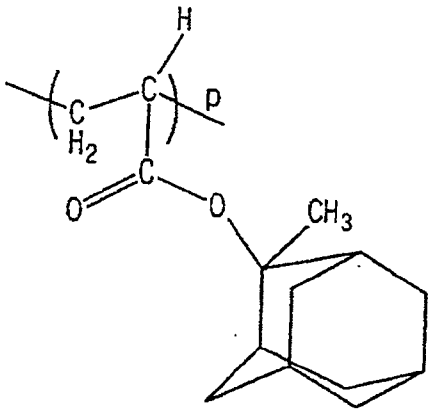
[式 27]

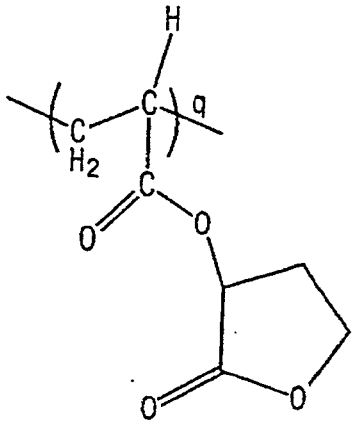


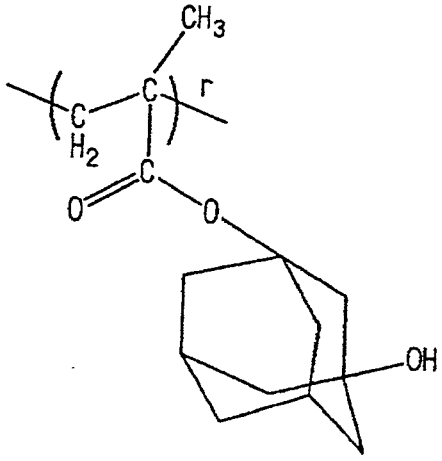




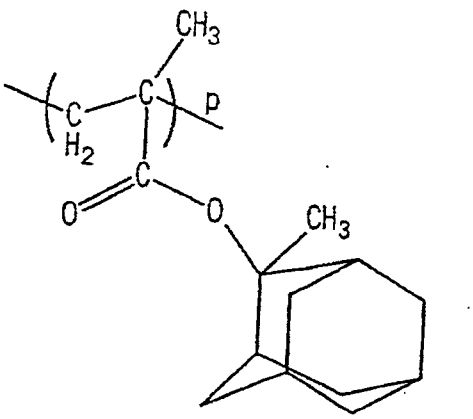
[式 28]

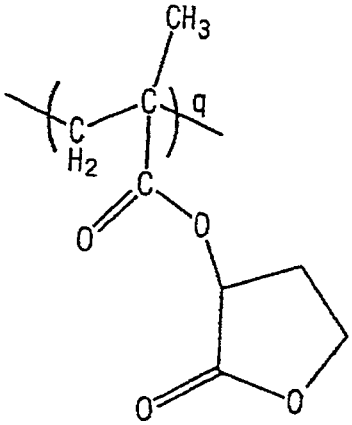


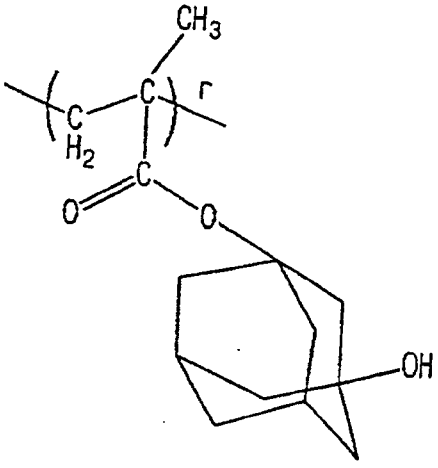




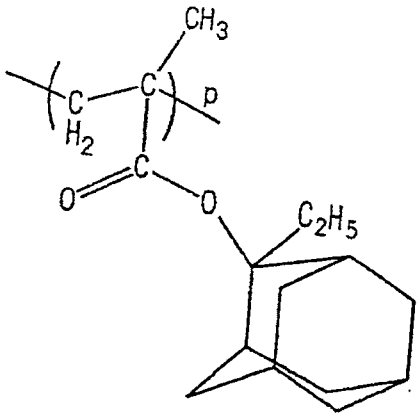
[式 29]

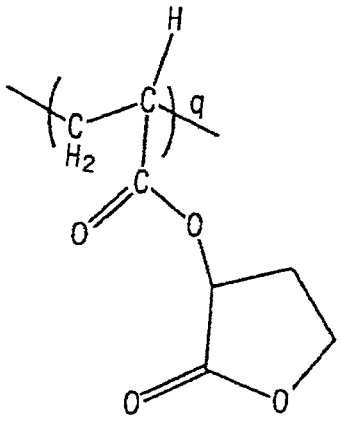


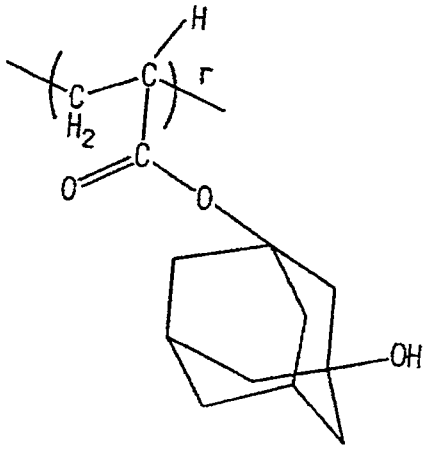




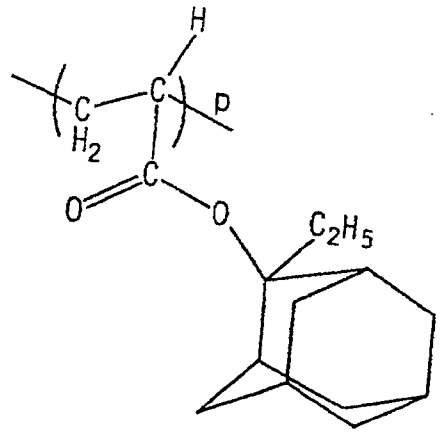
[式 30]

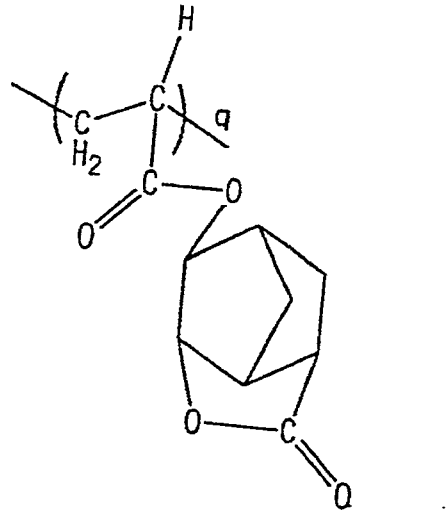


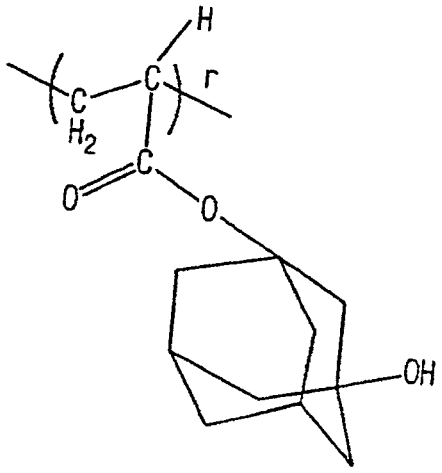




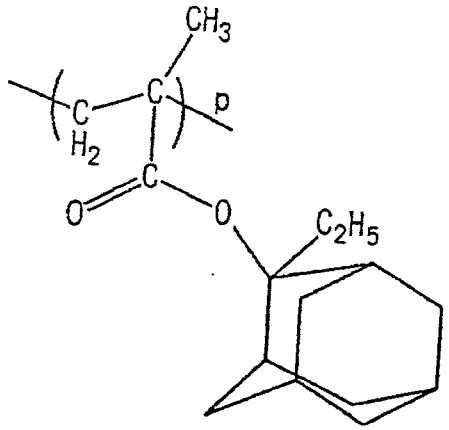
[式 31]

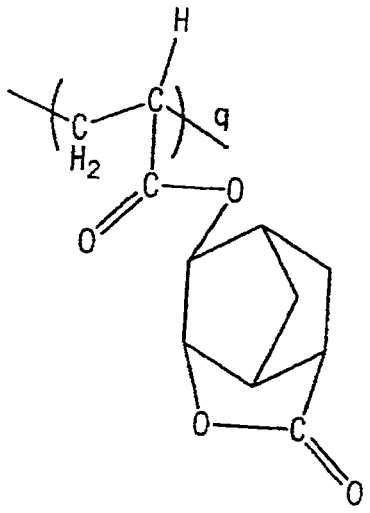


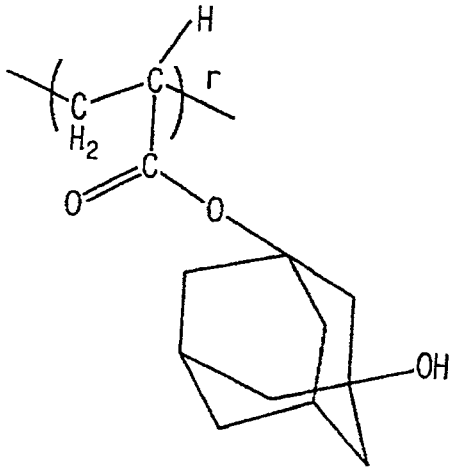




[式 32]





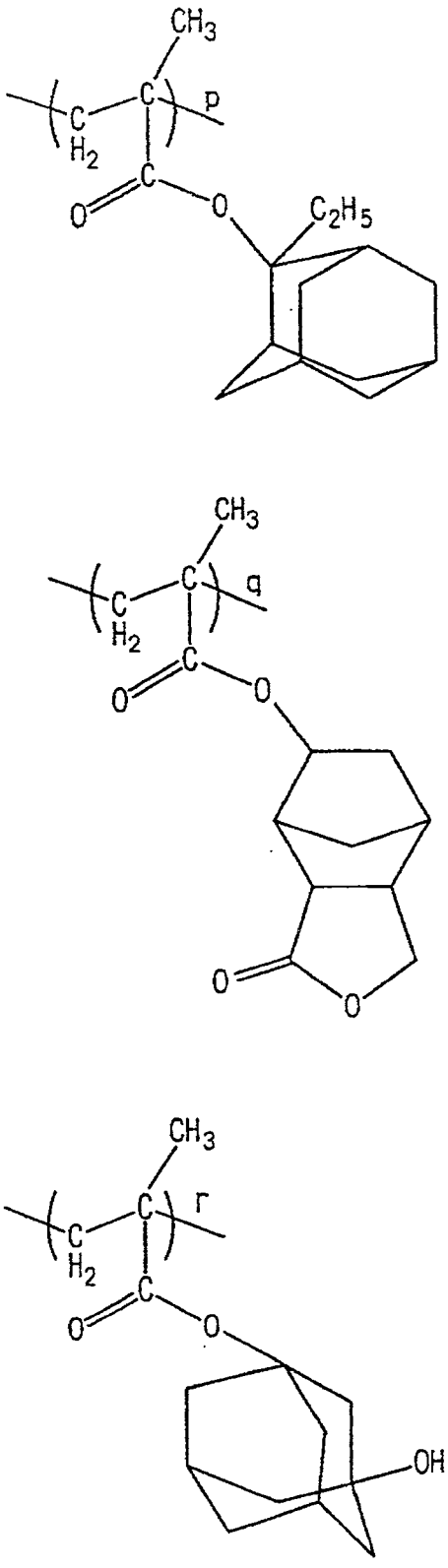


[实施例 26]

下面描述的组分(A)、组分(B)和组分(D)均匀溶解在组分(C)中，以制备正性抗蚀剂组合物。

作为组分(A)，使用 100 重量份包括[式 33]示出的三种结构单元的甲基丙烯酸酯共聚物，其中 $HS-CH_2-CH_2-CH_2-C(CF_3)_2-OH$ 用作链转移剂，以使在共聚物末端产生 $-C(CF_3)_2-OH$。在制备组分(A)中使用的各个结构单元的比例 p、q 和 r 分别为 p=40 摩尔%、q=40 摩尔%和 r=20 摩尔%。该共聚物不包括含二羧酸酐的结构单元，也没有含酚羟基的结构单元。这样制备的组分(A)的重均分子量为 6,400。

[式 33]



作为组分(B)，使用 3.7 重量份的三苯基锍九氟丁烷磺酸盐和 1.0 重量份的三苯基锍三氟甲烷磺酸盐。

作为组分(C)，使用 900 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯和乳酸乙酯(重量比为 6:4)的混合溶剂。

作为组分(D)，使用 0.8 重量份的三-2-(2-甲氧基(乙氧基))乙基胺。

然后，使用这样获得的正性抗蚀剂组合物，形成抗蚀剂图案。

首先，使用旋涂器将有机抗-反射膜组合物 DUV-42 (商品名，Brewer Science Co., Ltd.生产)涂敷在硅晶片表面上，然后在 185°C 热盘上烘焙并干燥 60 秒，由此形成膜厚为 65 nm 的有机抗反射膜。使用旋涂器，将上述获得的正性抗蚀剂组合物涂敷到抗反射膜上，然后在 125°C 热盘上预烘焙并干燥 90 秒，在抗反射膜上形成膜厚为 350nm 的抗蚀剂层。

然后，使用曝光仪 NSR-S203B (Nikon Corporation 生产, NA (数值孔径) = 0.68、2/3 环形照明)，用穿过双掩膜图案的 KrF 准分子激光 (248 nm)选择性辐照该层。然后，通过旋转包括曝光抗蚀剂层的硅晶片进行模拟浸渍光刻处理，同时在 23°C 将纯水滴落到表面上，持续 2 分钟。

然后，在 110°C 进行 PEB 处理 90 秒，抗蚀剂层再在 23°C 的碱显影液中显影 60 秒。使用 2.38 重量%的四甲基氢氧化铵水溶液作为碱显影液。

使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得抗蚀剂图案，该图案具有 150nm 1:1 线和间隔图案，并且也测定在(Eop)点上的灵敏度。

对于本实施例的正性抗蚀剂组合物，其 Eop 值为 33.2 mJ/cm^2。该值为 X2。此外，抗蚀剂图案是有利的不带 T-顶形状的形状，并且没有明显的表面粗糙度。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的正性抗蚀剂组合物用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 的值为 32.1 mJ/cm^2。该值为 X1。

由式[(X2/X1) - 1] ×100 求出的绝对值为 3.4。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 33.2/32.1 或 1.03。此外，抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显表面粗糙度的有利形状。

此外，当除了用半色调掩膜代替掩膜之外，以相同方式形成接触孔图

案时，那么不论是否进行了模拟浸渍光刻处理，都能形成孔直径为 160nm 的孔抗蚀剂图案，该抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显可见表面粗糙度的有利形状。

[实施例 27～31]

在实施例 27～31 中的各个实施例中，用表 5 所示的组合物制备正性抗蚀剂组合物，然后，除了改变表 6 所示的条件外，使用以与实施例 4 相同的方法进行浸渍曝光(评价测试 2)，即，使用双光束干涉曝光仪(Nikon Corporation 生产的测试仪)，并且同时使用纯水作为浸渍溶剂以及使用波长为 193nm 的 ArF 准分子激光作为光源，所述双光束干涉曝光仪通过穿过棱镜发射出双光束干涉光来模拟图案曝光的光。这些结果在表 7 示出。

表 5

	组分(A)	组分(B)	组分(C)	组分(D)
实施例27	[式 21]的树脂，重均分子量为 10,000 p, q, r = 50、30、20(摩尔比)(100 重量份)	三苯基锍九氟丁烷磺酸盐(3.5 重量份) 4-甲基苯基二苯基锍三氟甲烷磺酸盐(1.0 重量份)	EL/PGMEA=4/6(重量比)（2400 重量份）	三乙醇胺(0.3 重量份)
实施例28	[式 33]的树脂，重均分子量为 6,400 p, q, r = 40、40、20(摩尔比)(100 重量份)	三苯基锍九氟丁烷磺酸盐(3.5 重量份) 三苯基锍三氟甲烷磺酸盐(0.75 重量份)	EL/PGMEA=4/6(重量比)（2400 重量份）	三-2(2-甲氧基(乙氧基))乙基胺(1.2 重量份)
实施例29	[式 21]的树脂，重均分子量为 10,000 p, q, r = 50、30、20(摩尔比)(100 重量份)	三苯基锍九氟丁烷磺酸盐(10 重量份)	EL/PGMEA=4/6(重量比)（2400 重量份）	三辛基胺(1.42 重量份)
实施例30	[式 34]的树脂，重均分子量为 8,900 p, q, r = 40、40、20(摩尔比)(100 重量份)	三苯基锍九氟丁烷磺酸盐(7 重量份)	EL/PGMEA=4/6(重量比)（2400 重量份）	三-2(2-甲氧基(乙氧基))乙基胺(1.0 重量份)
实施例31	[式 34]的树脂，重均分子量为 14,000 p, q, r = 50、30、20(摩尔比)(100 重量份)	三苯基锍九氟丁烷磺酸盐(7 重量份)	EL/PGMEA=4/6(重量比)（2400 重量份）	三-2(2-甲氧基(乙氧基))乙基胺(1.0 重量份)

表 6

	基材	有机抗反射膜	抗反射膜形成条件	抗蚀剂膜的厚度	PAB	PEB	显影
实施例 27	8 英寸硅晶片	ARC29(膜厚 77nm)	205°C/60 秒	110 nm	125°C/90 秒	115°C/90 秒	2.38%TMAH (23°C/60 秒)
实施例 28	8 英寸硅晶片	ARC29(膜厚 77nm)	205°C/60 秒	110 nm	125°C/90 秒	115°C/90 秒	2.38%TMAH (23°C/60 秒)
实施例 29	8 英寸硅晶片	ARC29(膜厚 77nm)	205°C/60 秒	110 nm	90°C/90 秒	115°C/90 秒	2.38%TMAH (23°C/60 秒)
实施例 30	8 英寸硅晶片	ARC29(膜厚 77nm)	205°C/60 秒	110 nm	100°C/90 秒	115°C/90 秒	2.38%TMAH (23°C/60 秒)
实施例 31	8 英寸硅晶片	ARC29(膜厚 77nm)	205°C/60 秒	110 nm	100°C/90 秒	115°C/90 秒	2.38%TMAH (23°C/60 秒)

表 7

	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31
溶剂	水	水	水	水	水
目标线宽(分辨率，nm)	55	55	55	55	55
目标间距（nm）	110	110	110	110	110
所得图案的线宽(分辨率，nm)	47.9	54.5	56.7	71.8	56
所得图案的间距（nm）	109.5	111.5	110.8	111.6	108.7
LER（线边缘粗糙度）	3.6	3.1	2.4	5.4	3.8
曝光剂量（mJ/cm^2）	3.2	6.4	3.2	3.2	3.2

从表 7 所示结果看出，当这些抗蚀剂组合物用于浸渍光照时，很明显分辨率可能下降到约 55nm 的线宽和约 110nm 的间距。此外，抗蚀剂图案形状也表现出良好的矩形性水平，而且 LER 也是良好的。

[实施例 32]

使用实施例1的抗蚀剂组合物，而且除了没有形成抗反射膜之外，以与实施例1相同的方式形成150nm膜厚的抗蚀剂膜。对于完全浸渍在水中的这种抗蚀剂膜，使用简单曝光仪VUVES4500 (Litho Tech Japan Corporation生产)，利用ArF准分子激光(193 nm)进行开放框架曝光(没有掩膜下的曝光)。然后在115°C热盘中进行PEB处理90秒，抗蚀剂层再在23°C的碱显影液中显影60秒。作为碱显影液，使用2.38重量%的四甲基氢氧化铵水溶液。灵敏度为4.5mJ/cm^2，并且完全除去被光曝光的部分。

[比较实施例10]

除了抗蚀剂膜没有在水中浸渍外，以与实施例32相同的方式形成抗蚀剂膜、曝光该膜，进行PEB处理，然后显影抗蚀剂。灵敏度为4.5mJ/cm^2，并且完全除去被光曝光的部分。

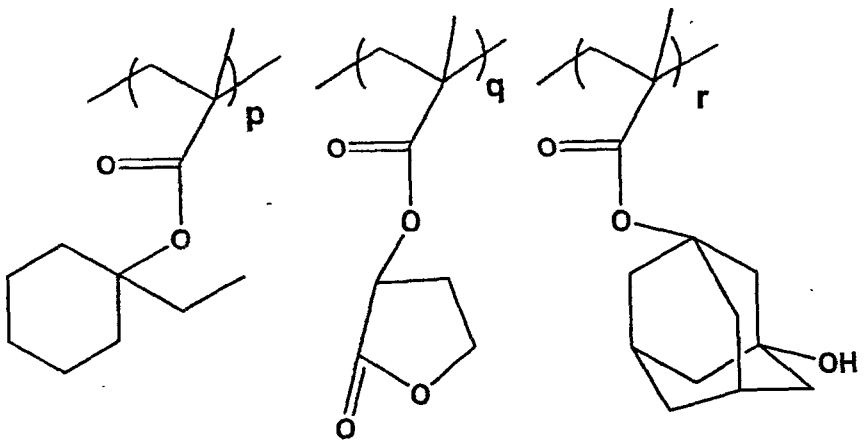
从实施例32和比较实施例10的结果明显看出，对在水中浸渍过的抗蚀剂曝光并不会产生与普通曝光非常明显的差别。因此，可以预期即使当使用真正的浸渍曝光仪，抗蚀剂也不会受浸渍溶剂的影响。

[实施例 33]

下面描述的组分(A)、组分(B)和组分(D)均匀溶解在组分(C)中，以制备正性抗蚀剂组合物。

作为组分(A)，使用 100 重量份包括[式 34]示出的三种结构单元的甲基丙烯酸酯共聚物。在制备组分(A)中使用的各个结构单元的比例 p、q 和 r 分别为 p=40 摩尔%、q=40 摩尔%和 r=20 摩尔%。该共聚物不包括含二羧酸酐的结构单元，也没有含酚羟基的结构单元。这样制备的组分(A)的重均分子量为 8,900。

[式 34]



作为组分(B)，使用 5.0 重量份的三苯基锍九氟丁烷磺酸盐。

作为组分(D)，使用 0.3 重量份的三乙醇胺。

作为组分(C)，使用乳酸乙酯和丙二醇单甲醚乙酸酯(重量比为 4:6)的混合溶剂，加入足够量的该混合溶剂以使抗蚀剂固体部分浓度为 4.3 重量%。

然后，使用这样获得的正性抗蚀剂组合物，除了预烘焙(PAB)改变为在 100°C 预烘焙 90 秒，以及 PEB 改变为在 110°C 曝光后处理 90 秒之外，以与实施例 1 相同的方式进行结合有模拟浸渍光刻处理的抗蚀剂图案形成。使用扫描电子显微镜(SEM)检测所得抗蚀剂图案，该图案具有 130nm 1:1 线和间隔图案，并且也测定在(Eop)点上的灵敏度。所得 Eop 值为 15.3mJ/cm^2。该值为 X2。此外，抗蚀剂图案是没有明显的表面粗糙度的有利形状。

另一方面，当使用通常的曝光光刻法(其中没有进行上述的模拟浸渍光刻处理)将本实施例的抗蚀剂组合物用于形成抗蚀剂图案时，换句话说，使用除不进行模拟浸渍光刻处理之外与上述方法相同的方法进行抗蚀剂图案形成时，Eop 的值为 14.7 mJ/cm^2。该值为 X1。

从式[(X2/X1) - 1] ×100 测定的绝对值为 4.0。当求出模拟浸渍光刻处理的灵敏度与通常曝光的灵敏度的比值时，该结果为 15.3/14.7 或 1.04。此外，抗蚀剂图案为不带有 T-顶形状并且没有明显表面粗糙度的有利形状。

[参考实施例 1]

使用没有涂敷抗蚀剂组合物的石英基材，以与实施例 14 描述的相同方式利用 QCM 进行测量，获得关系图(图 9)。

[参考实施例 2]

使用通过将聚苯乙烯和甲基丙烯酸叔丁基酯溶解在溶剂中获得的溶液，以与实施例 14 描述的相同方式利用 QCM 进行测量，获得关系图(图 10)。

膜厚存在轻微变化，这有助于证实本发明发现的结果。

从上面描述的所有实施例和比较实施例的结果，即，从评价测试 1、2 和 3 可以明显看出，本发明完全适合于浸渍光刻术。

尽管上面描述并解释了本发明的优选实施方案，但应当理解这些实施例是本发明举例性的，而不应当理解为对本发明的限制。此外，在没有背离本发明的精神或范围的情况下，可以进行省略、代替和其它的改进。因此，本发明不受前面描述限制，而只受所附权利要求的范围限制。

工业可使用性

本发明提供了抗蚀剂组合物，它在用于浸渍光刻步骤中的溶剂中是稳定的，而且有优异的灵敏性和抗蚀剂图案轮廓，并且本发明也提供了使用上述抗蚀剂组合物的抗蚀剂图案形成方法。

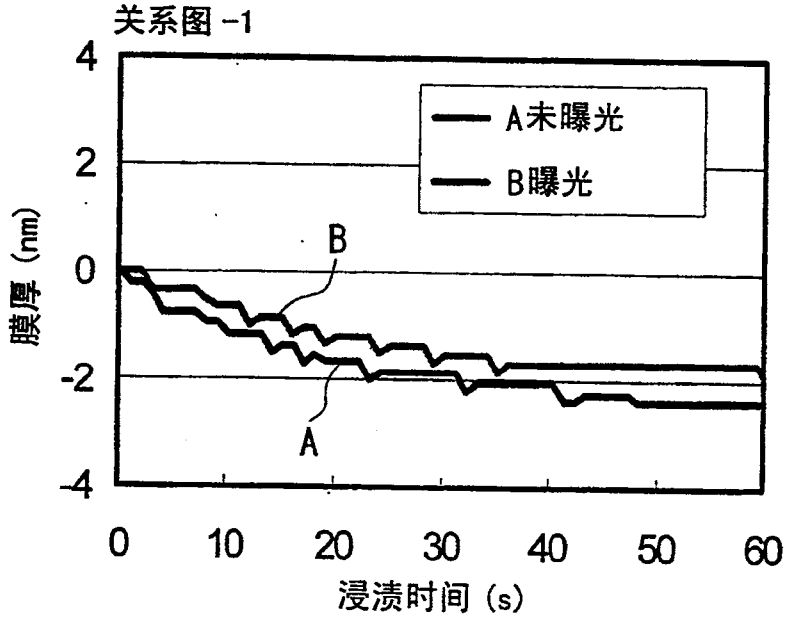

关系图-1
4
2
0
-2
-4
膜厚（nm）
A未曝光
B曝光
B
A
0
10
20
30
40
50
60
浸渍时间（s）

图 1

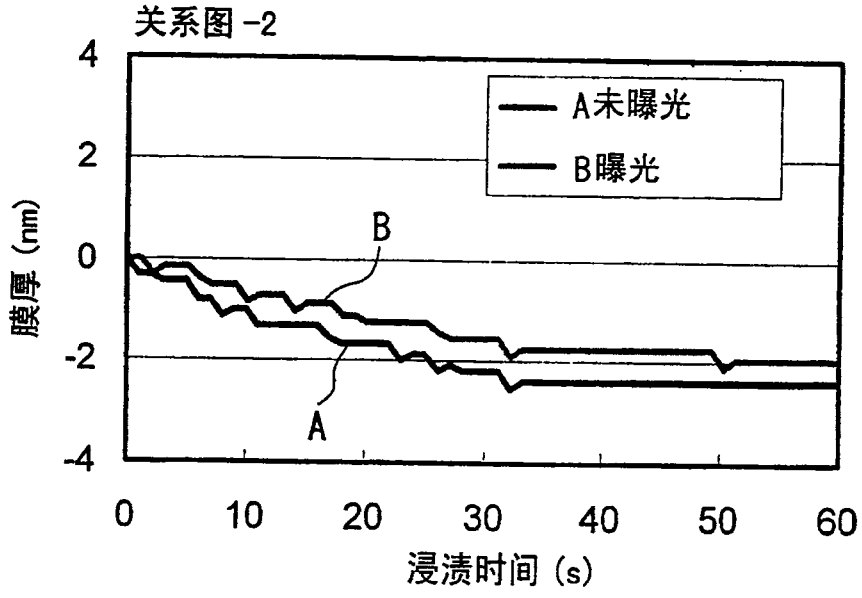

关系图-2
4
2
0
-2
-4
膜厚（nm）
A未曝光
B曝光
B
A
0
10
20
30
40
50
60
浸渍时间（s）

图 2

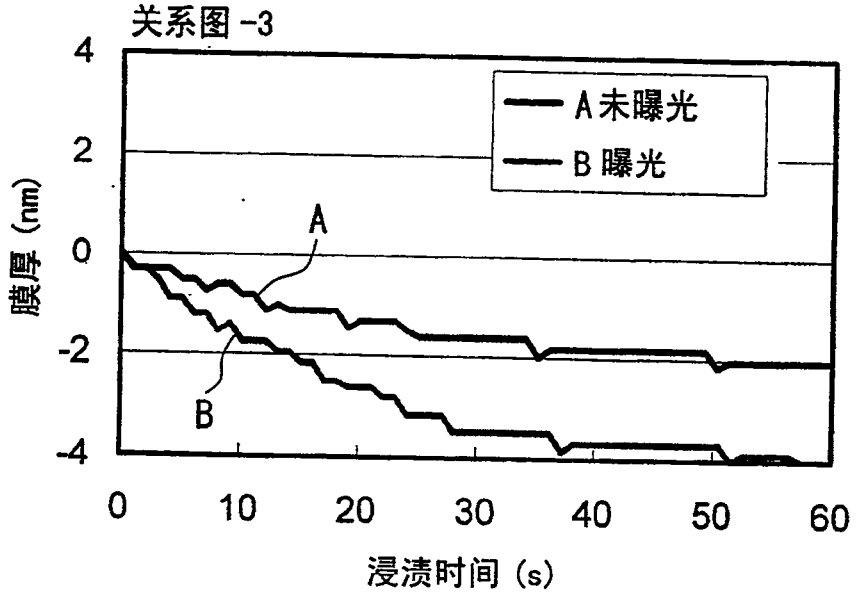

关系图-3
A未曝光
B曝光
A
B
膜厚 (nm)
4
2
0
-2
-4
0
10
20
30
40
50
60
浸渍时间 (s)

图 3

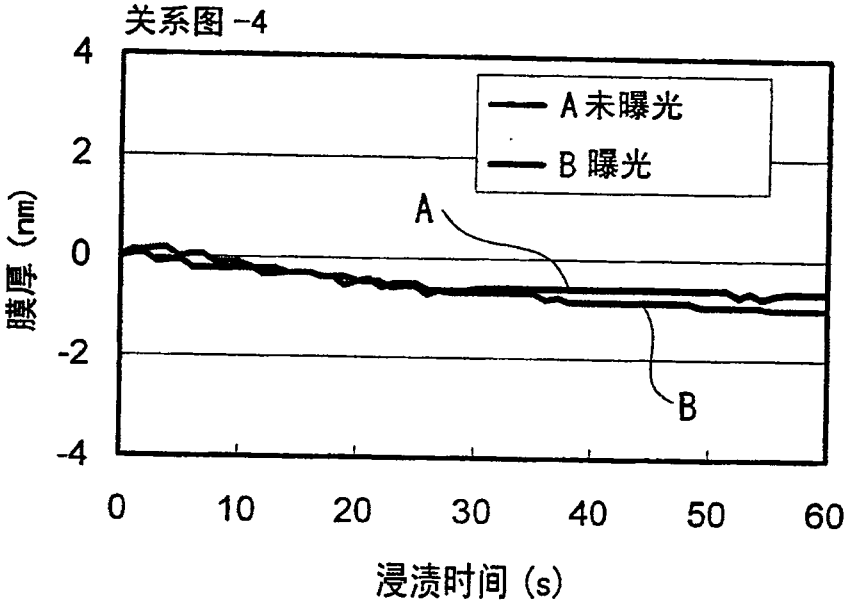

关系图-4
A未曝光
B曝光
A
B
膜厚 (nm)
4
2
0
-2
-4
0
10
20
30
40
50
60
浸渍时间 (s)

图 4

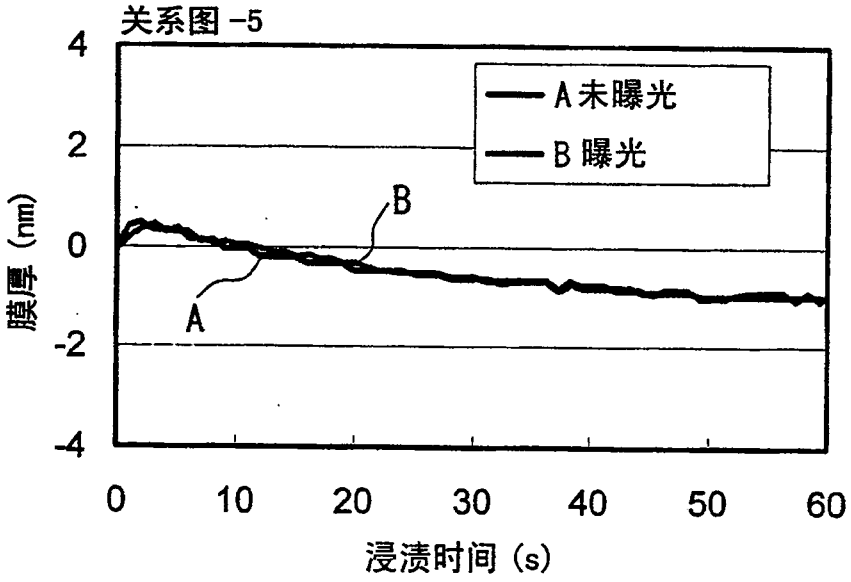

关系图-5
A未曝光
B曝光
膜厚（nm）
浸渍时间（s）
A
B
4
2
0
-2
-4
0
10
20
30
40
50
60

图 5

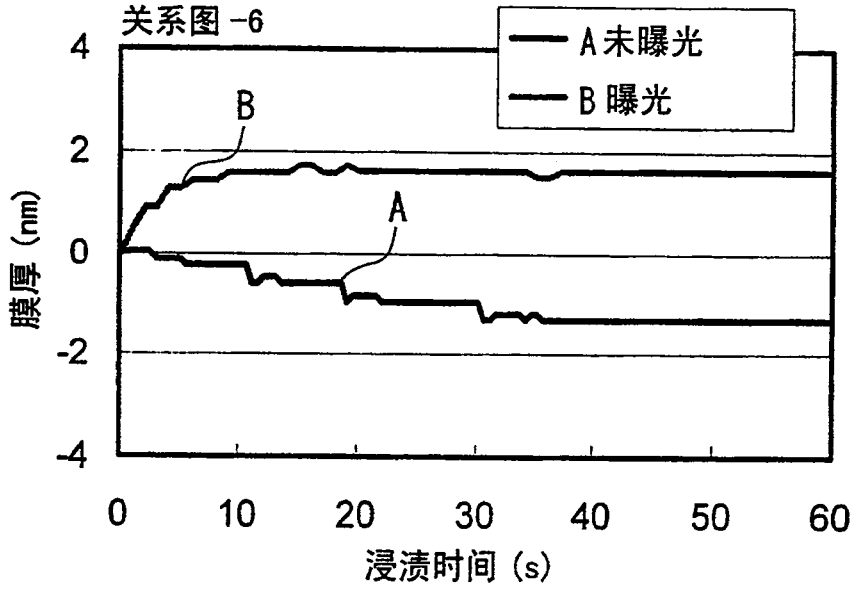

关系图-6
A未曝光
B曝光
膜厚（nm）
浸渍时间（s）
A
B
4
2
0
-2
-4
0
10
20
30
40
50
60

图 6

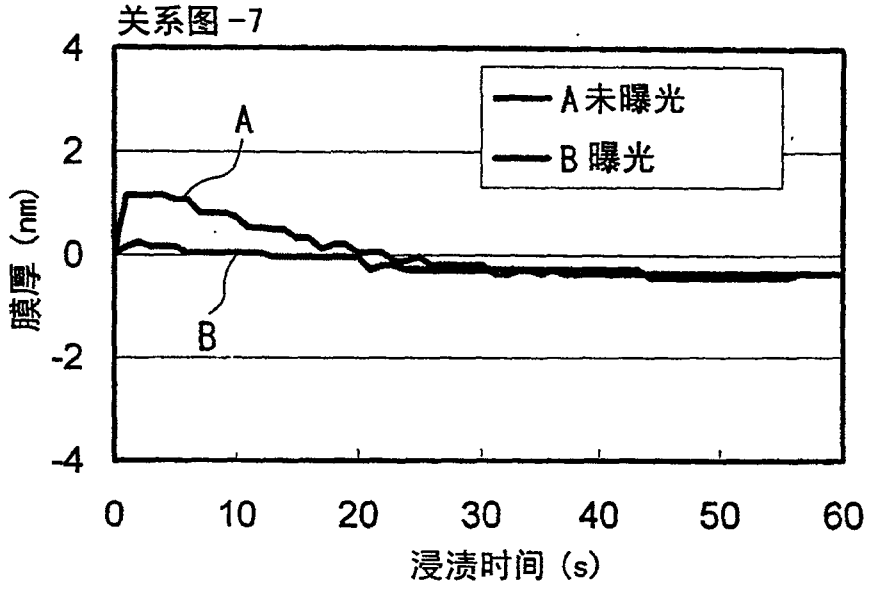

关系图-7
4
2
0
-2
-4
膜厚（nm）
A
B
A未曝光
B曝光
0
10
20
30
40
50
60
浸渍时间（s）

图 7

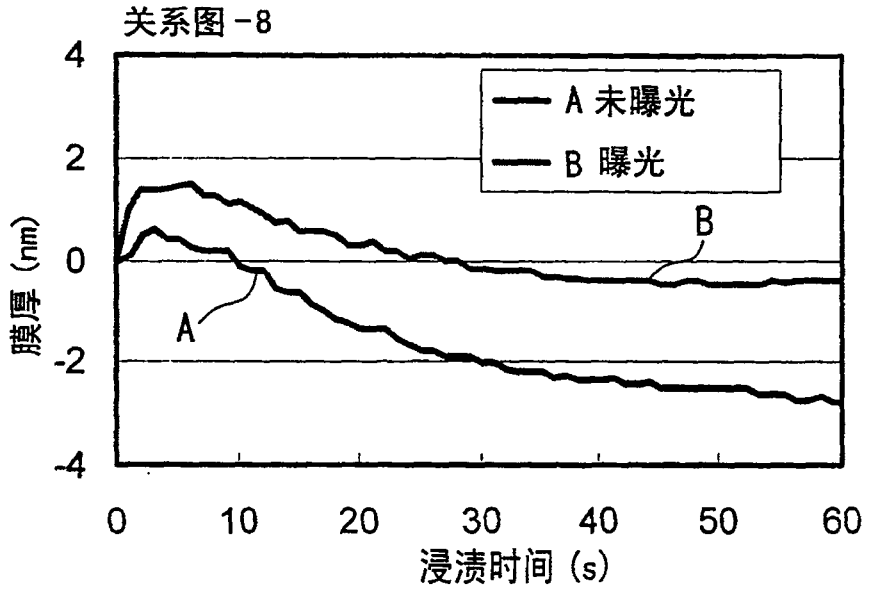
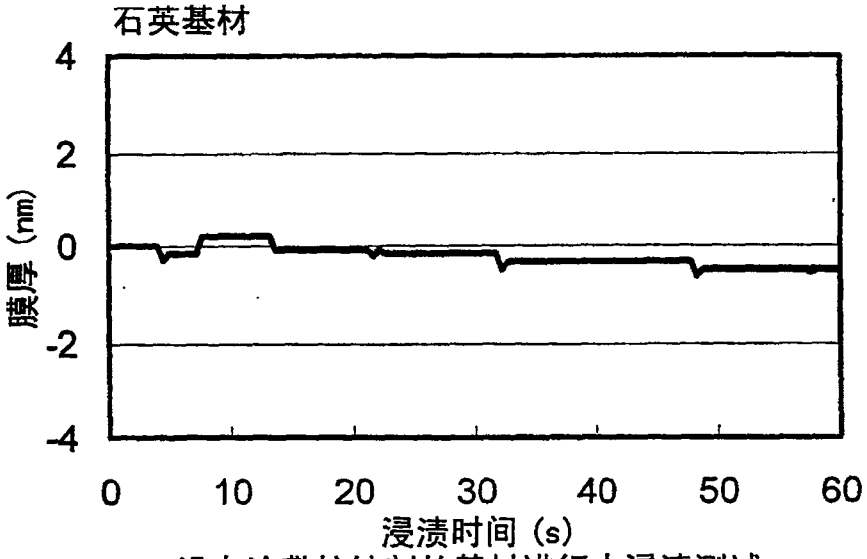
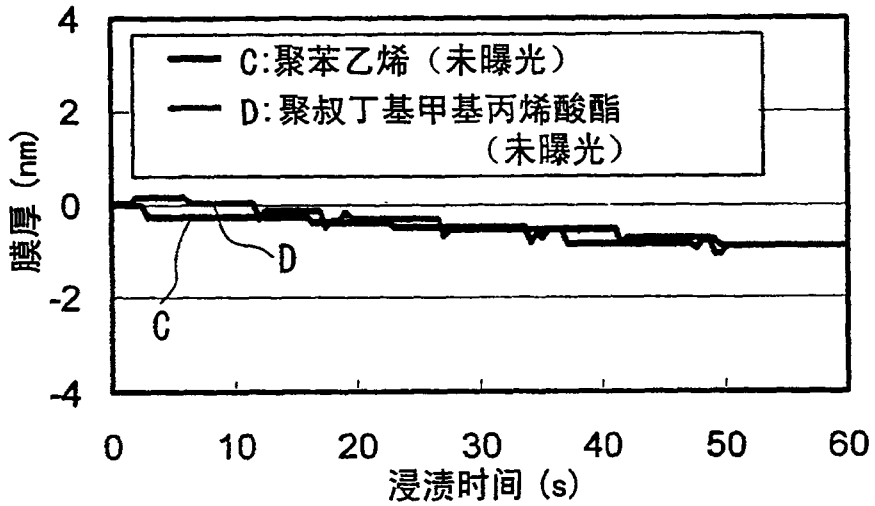

关系图-8
4
2
0
-2
-4
膜厚（nm）
A
B
A 未曝光
B 曝光
0
10
20
30
40
50
60
浸渍时间（s）

图 8



没有涂敷抗蚀剂的基材进行水浸渍测试

图 9



涂敷有聚苯乙烯或聚叔丁基甲基丙烯酸酯的基材进行水浸渍测试。用于该样品溶液的溶剂与用于其它样品的溶剂相同，是乳酸乙酯和PGMEA的混合溶剂。所有的其它条件与用于其它测试的条件相同。

图 10