



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109804311 B

(45) 授权公告日 2023.06.06

(21) 申请号 201780062691.X

(72) 发明人 高市哲正 河户俊二 铃木理人

(22) 申请日 2017.10.10

明石一通 片山朋英

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

申请公布号 CN 109804311 A

(普通合伙) 11216

(43) 申请公布日 2019.05.24

专利代理人 刘卓然

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

16002196.0 2016.10.12 EP

G03F 7/039 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G03F 7/38 (2006.01)

2019.04.10

G03F 7/40 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2017/075738 2017.10.10

CN 101218541 A, 2008.07.09

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2009291393 A1, 2009.11.26

W02018/069274 EN 2018.04.19

审查员 陈雪红

(73) 专利权人 默克专利有限公司

权利要求书3页 说明书15页

地址 德国达姆施塔特

(54) 发明名称

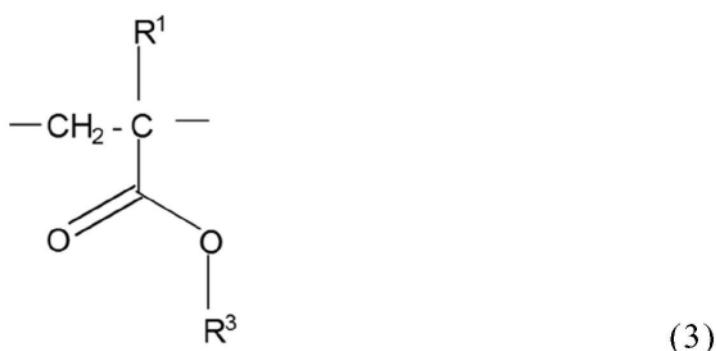
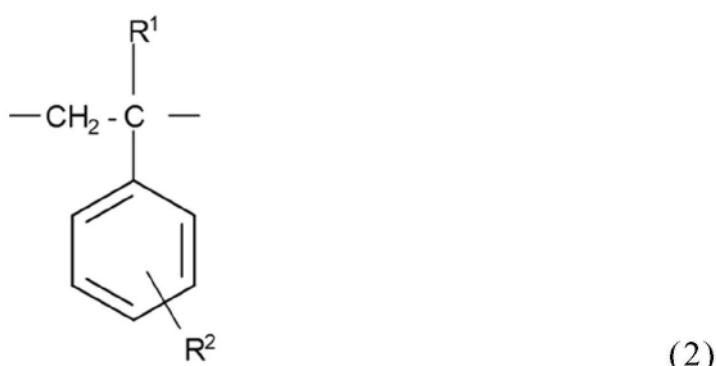
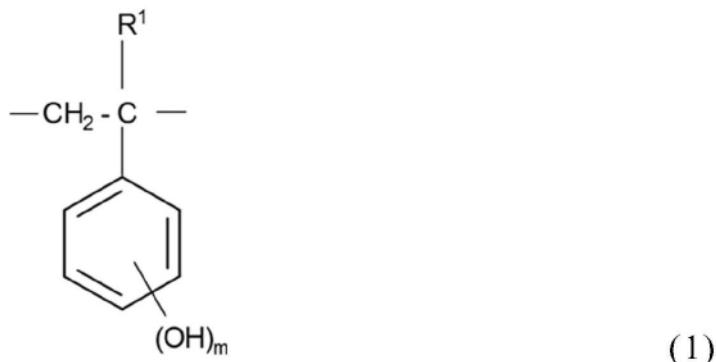
化学放大型正性光致抗蚀剂组合物和使用
它的图案形成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种适用于形成厚膜的光敏树
脂组合物,其包含(A)碱溶性树脂,(B)至少一种
从由碱溶性乙烯基树脂和含酸可离解基团的乙
烯基树脂构成的群组中选出的增塑剂,(C)产酸
剂,和(D)有机溶剂。

1. 一种化学放大型正性光致抗蚀剂组合物, 含有 (A) 碱溶性树脂, (B) 至少一种从由碱溶性乙烯基树脂和含酸可离解基团的乙烯基树脂构成的群组中选出的增塑剂, (C) 光致产酸剂, (D) 有机溶剂, 和 (E) 碱性化合物;

其中该碱溶性树脂 (A) 包含含有由通式 (1)、通式 (2) 和通式 (3) 表示的重复单元并且重均分子量为1,000至200,000的聚合物,



其中R1为氢、烷基或卤素, R2为氢或烷基, R3为C4-C12叔烷基, m是1至5的正整数;

相对于每100质量份的碱溶性树脂 (A), 增塑剂 (B) 在该组合物中的含量为2~10质量份;

相对于每100质量份的碱溶性树脂 (A), 光致产酸剂 (C) 在该组合物中的含量为1~10质量份;

相对于每100质量份的碱溶性树脂 (A), 碱性化合物 (E) 在该组合物中的含量为0.01~1质量份; 并且

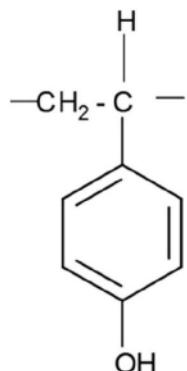
有机溶剂 (D) 选自丙二醇单甲醚和丙二醇二甲醚的混合物、丙二醇单甲醚和甲基异丁基酮的混合物、丙二醇单甲醚和甲乙酮的混合物、丙二醇单甲醚和乙酸正丁酯的混合物、丙二醇单甲醚和环戊基甲醚的混合物、以及丙二醇单甲醚和丙酸丙酯的混合物。

2. 根据权利要求1所述的化学放大型正性光致抗蚀剂组合物,其中碱溶性乙烯基树脂和含酸可离解基团的乙烯基树脂(B)的重均分子量为500~200,000。

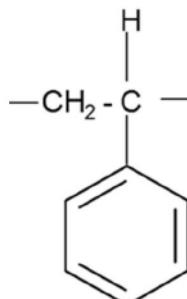
3. 根据权利要求1所述的化学放大型正性光致抗蚀剂组合物,其中碱溶性乙烯基树脂和含酸可离解基团的乙烯基树脂(B)从聚乙烯醚、聚乙烯醇缩丁醛和聚醚酯以及它们的混合物中选出。

4. 根据权利要求1所述的化学放大型正性光致抗蚀剂组合物,其中该有机溶剂包含在25℃下粘度小于1.0mPa·s的溶剂。

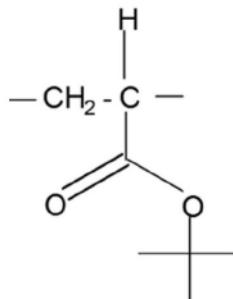
5. 根据权利要求1所述的化学放大型正性光致抗蚀剂组合物,其中,包含在碱溶性树脂(A)中的、含有由通式(1)、通式(2)和通式(3)表示的重复单元的该聚合物是包含由式(4)、式(5)和式(6)表示的重复单元并且重均分子量为4,000至200,000的聚合物,



(4)



(5)



(6)。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的化学放大型正性光致抗蚀剂组合物的用途,用于制造半导体器件。

7. 一种形成抗蚀图案的方法,包括:

a) 将根据权利要求1所述的化学放大型正性光致抗蚀剂组合物涂覆到基板上并预烘烤以形成抗蚀剂膜;

b) 通过光掩模将抗蚀剂膜暴露于波长最高达500nm的UV辐射;并且

- c) 可选地,进行烘烤,并用显影剂显影以形成抗蚀图案。
- 8. 根据权利要求7所述的形成抗蚀图案的方法,其中UV辐射具有248nm的波长。
- 9. 根据权利要求7或8所述的形成抗蚀图案的方法,其中该化学放大型正性光致抗蚀剂组合物的粘度小于100mPa • s,并且
该抗蚀剂膜的厚度为2至20μm。
- 10. 一种半导体器件制造方法,包括根据权利要求7至9中任一项所述的形成抗蚀图案的方法。

化学放大型正性光致抗蚀剂组合物和使用它的图案形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学放大型正性光致抗蚀剂组合物,更具体而言,适用于形成适用于制造半导体器件的厚膜、平板显示器(FPD)、电路板和磁头,特别是在形成磁头的磁极和称为“凸块”的突起电极时用作大规模集成电路(LSI)中的连接端子。

背景技术

[0002] 光刻技术已经用于形成微型元件或在各种领域中进行精细加工,例如,用于生产诸如LSI的半导体集成电路、FPD的显示屏,用于热敏头的电路板等。在要求诸如磁头和凸块的厚膜处理的领域中,必须形成具有高纵横比和垂直壁的抗蚀图案。此外,当处理硅衬底以进行蚀刻和/或离子注入时,光致抗蚀剂膜用作离子束的掩模。较厚的光致抗蚀剂膜显示出更好的屏蔽效果。用于硅衬底的这些工艺在互补金属氧化物半导体(CMOS)图像传感器和闪存的生产中实施。

[0003] 光致抗蚀剂组合物需要一定的粘度值以形成厚膜。对用于厚膜形成的低粘度光致抗蚀剂组合物的需求正在增加。由高粘度组合物形成的厚光致抗蚀剂膜在膜厚度的大变化和平面均匀性方面存在问题。高粘度光致抗蚀剂组合物由于一定量的废弃组合物和难以调节涂布条件而在处理方面也存在问题。此外,在大规模生产涂布机中使用高粘度光致抗蚀剂组合物需要对管道、泵和喷嘴进行设备改造。

[0004] 已知包含酚醛清漆树脂和含萘醌二叠氮化合物的正性光致抗蚀剂组合物形成几十微米的膜厚度(日本专利申请公开(JP-A)No.2004-198915)。然而,由于灵敏度不足,该组合物存在侧壁的锥形轮廓的问题。已知包含有机溶剂混合物的用于厚膜抗蚀剂膜形成的化学放大正性光致抗蚀剂组合物能够降低粘度(日本专利申请公开(JP-A)No.2007-248727)。然而,源自包含有机溶剂混合物的组合物的膜厚度是不够的。在US2012/0184101A1中公开了一种化学放大型正性光致抗蚀剂组合物,包含在溶剂中的基础树脂和产酸剂,该基础树脂含有具有酸不稳定基团保护的酸性官能团的碱不溶性或基本上不溶于碱的聚合物和烷基乙烯基醚聚合物。然而,源自该组合物的膜性质取决于曝光后延迟时间。对于光刻工艺的稳定性,已经要求改善工艺余量。

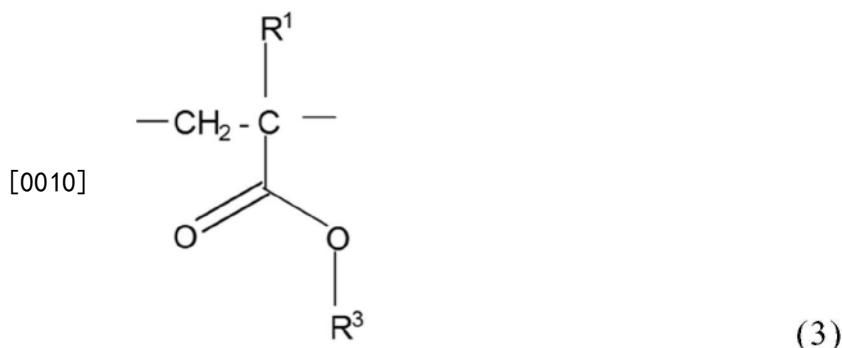
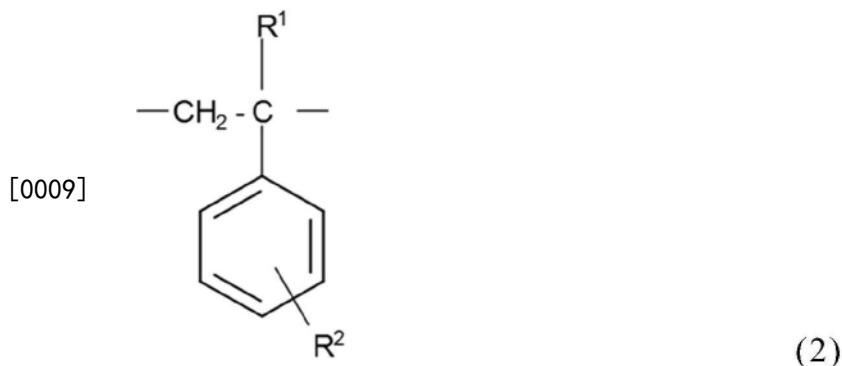
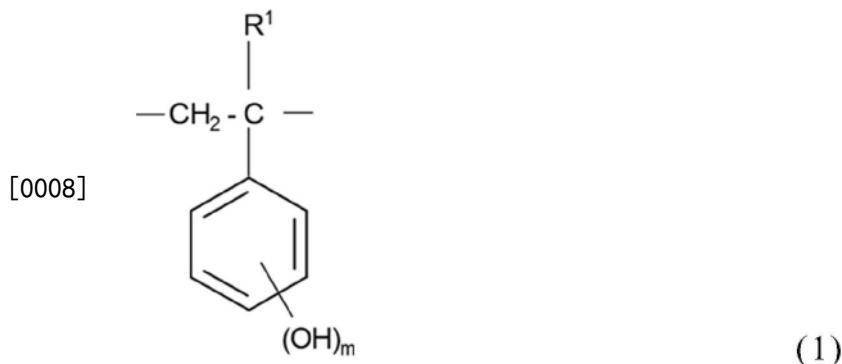
[0005] 因此,需要制备厚的化学放大型正性光致抗蚀剂膜,其可以被研发以高灵敏度、高分辨率、垂直轮廓和短的显影时间形成图案,并且在曝光工艺之后稳定。特别是,提供具有低粘度的组合物将是有利的。本公开解决了这些需求。

发明内容

[0006] 本发明的一个目的是提供一种具有低粘度的化学放大型正性光致抗蚀剂组合物,其可用于经受随后的图案形成过程的厚膜光致抗蚀剂材料,其形成的图案的优点包括高灵敏度、高分辨率、垂直轮廓和短的显影时间,其中该图案具有抗裂性,并且在图案形成过程中或之后没有变形。

[0007] 在一个形态中,本发明提供化学放大型正性光致抗蚀剂组合物,其包含(A)碱溶性

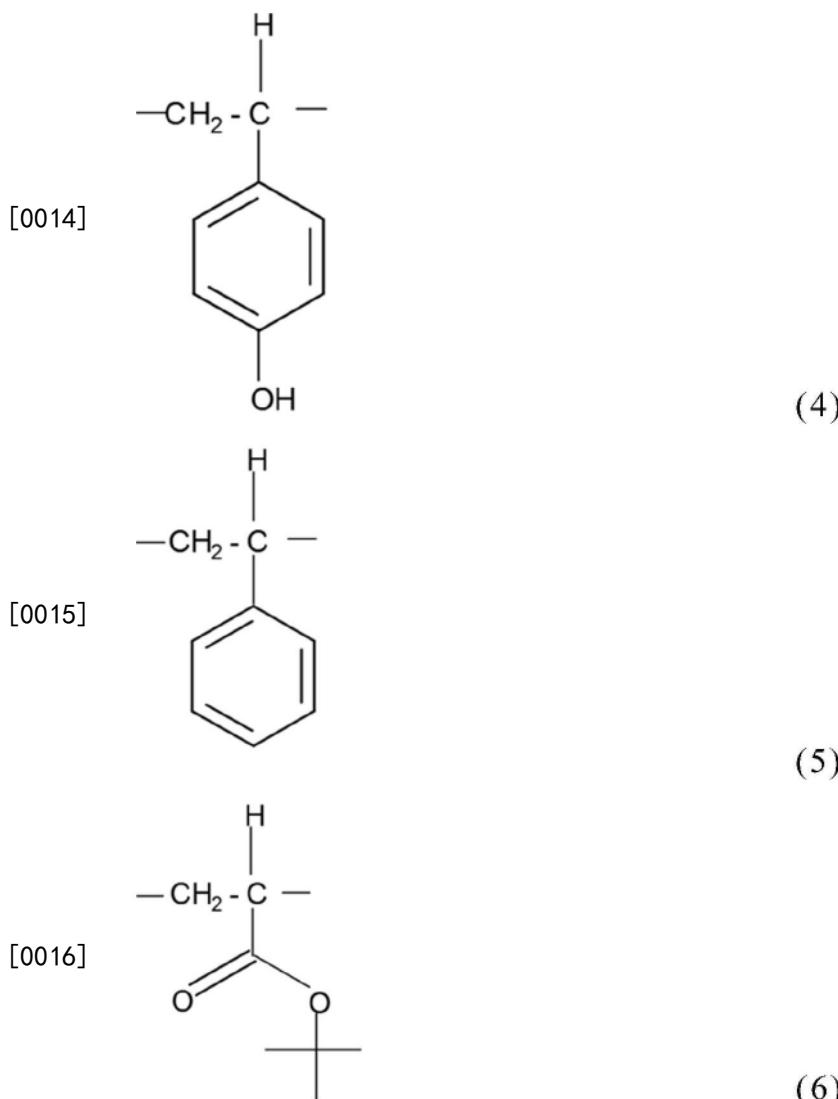
树脂, (B) 至少一种从由碱溶性乙烯基树脂和含酸可离解基团的乙烯基树脂构成的群组中选出的增塑剂, (C) 产酸剂, 和 (D) 有机溶剂。碱溶性树脂 (A) 选自嵌段共聚物、无规共聚物和这些的组合, 包含含有由下列通式 (1)、下列通式 (2) 和下述通式 (3) 表示的重复单元并且重均分子量为1,000~200,000的聚合物。在本发明的一个实施方案中, 碱溶性乙烯基树脂和含酸可离解基团的乙烯基树脂 (B) 的重均分子量为500至200,000。在本发明的一个实施方案中, 相对于每100质量份组分 (A), 组分 (B) 的含量为2~10质量份。



[0011] 这里, R1为氢、烷基或卤素, R2为氢或烷基, R3为C4-C12叔烷基, m为1至5的正整数。

[0012] 在本发明的一个实施方案中, 基于碱溶性树脂 (A) 的质量, 碱溶性树脂 (A) 包含5至80质量%的由上述通式 (1) 表示的重复单元, 1至35质量%的上述通式 (2) 表示的重复单元, 5至55质量%的由上述通式 (3) 表示的重复单元。

[0013] 在一个优选的实施方案中, 包含在碱溶性树脂 (A) 中的、含有由上述通式 (1)、上述通式 (2) 和上述通式 (3) 表示的重复单元的聚合物是包含由下式 (4)、下式 (5) 和下式 (6) 表示的重复单元并且重均分子量为4,000至200,000的聚合物。



[0017] 可选地,化学放大型正性光致抗蚀剂组合物可进一步包含(E)碱性化合物。

[0018] 在本发明的一个实施方案中,化学放大型正性光致抗蚀剂组合物的有机溶剂包含在25°C下粘度小于1.0mPa·s的溶剂。

[0019] 在另一形态中,本发明提供一种形成抗蚀图案的方法,包括:

[0020] a) 将根据权利要求1所述的化学放大型正性光致抗蚀剂组合物涂覆到基板上并预烘烤以形成抗蚀剂膜;

[0021] b) 通过光掩模将抗蚀剂膜暴露于波长最高达500nm的UV辐射;并且

[0022] c) 可选地,进行烘烤,并用显影剂显影以形成抗蚀图案。

[0023] 通常,UV辐射的波长是248nm。

[0024] 在另一形态中,本发明提供一种形成半导体器件制造方法的方法,包括由化学放大正性抗蚀剂组合物形成抗蚀图案的方法。

[0025] 将粘度小于100mPa·s的本发明的化学放大型正性抗蚀剂组合物涂覆到基板上,形成厚度为2到20μm的相对厚的抗蚀剂膜,具有优异的平面均匀性,其可以被研发用于以高灵敏度、高分辨率、垂直轮廓和短的显影时间形成图案,并且其中图案显示出抗裂性并且在图案形成过程期间或之后没有变形。

[0026] 定义

[0027] 除非另有说明,否则说明书和权利要求书中使用的下列术语对于本申请的目的应具有以下含义。

[0028] 在本申请中,除非另外特别说明,否则单数的使用包括复数,并且词语“一”,“一个”和“该”意味着“至少一个”。此外,术语“包括”的使用以及诸如“包含”和“含有”的其他形式的使用不是限制性的。此外,除非另外特别说明,否则诸如“元件”或“组件”的术语包括:包含一个单元的元件或组件,以及包含多于一个单元的元件或组件。如本文所用,除非另有说明,否则连词“和”旨在包括在内,并且连词“或”不旨在是排他性的。例如,短语“或者,替代地”旨在是排他性的。如本文所用,术语“和/或”是指前述元素的任何组合,包括使用单一元素。

[0029] 当与可测量的数值变量结合使用时,术语“约”或“近似”指的是变量的指示值以及在该指示值的实验误差内(例如,在平均值的95%置信区间内)或该指示值的±10%以内的变量的所有值,以较大者为准。

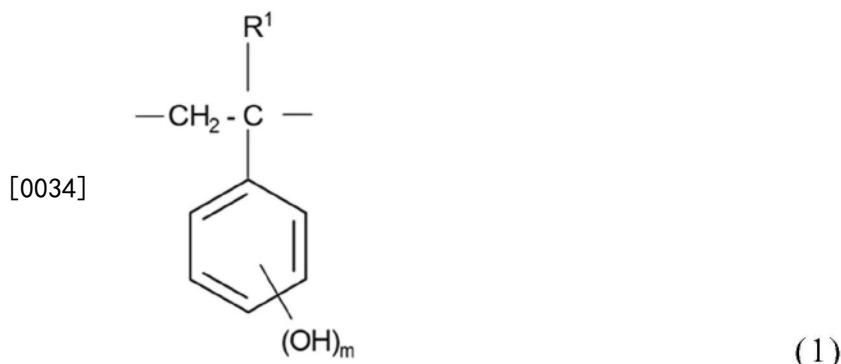
[0030] 如本文所用,“Cx-y”表示链中的碳原子数。例如,C₁₋₆烷基是指具有1至6个碳的链的烷基链(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基)。

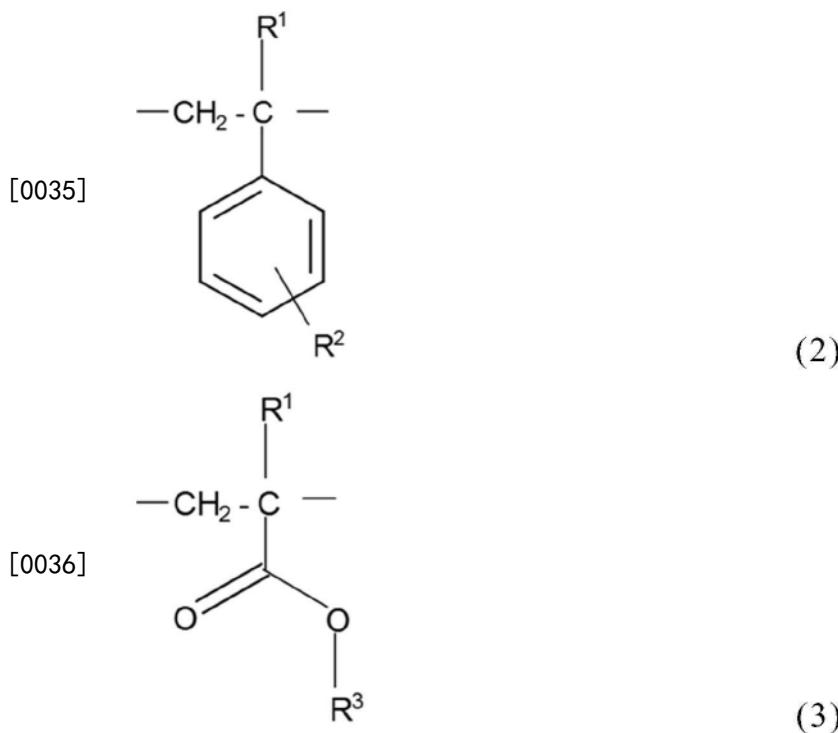
[0031] 这里使用的章节标题是出于组织目的,不应被解释为限制所描述的主题。本申请中引用的所有文件或文件的部分,包括但不限于专利、专利申请、文章、书籍和论文,在此通过引用明确地并入于此用于任何目的。如果所并入的文献和类似材料中的一篇或多篇以与本申请中术语的定义相矛盾的方式定义该术语,则以本申请为准。

具体实施方式

[0032] 应当理解,前面的一般性描述和下面的详细描述都是说明性和解释性的,并不是对所要求保护的主题的限制。

[0033] 本发明的一个实施方案是化学放大型正性光致抗蚀剂组合物,其包含(A)碱溶性树脂,(B)至少一种从由碱溶性乙烯基树脂和含酸可离解基团的乙烯基树脂构成的群组中选出的增塑剂,(C)产酸剂,和(D)有机溶剂。碱溶性树脂(A)选自嵌段共聚物、无规共聚物和这些的组合,包含含有由下列通式(1)、下列通式(2)和下述通式(3)表示的重复单元并且重均分子量为1,000~200,000的聚合物。碱溶性乙烯基树脂和含酸可解离基团的乙烯基树脂(B)的重均分子量为500至200,000。相对于每100质量份组分(A),组分(B)的含量为2~10质量份。





[0037] 这里, R1为氢、烷基或卤素, R2为氢或烷基, R3为C4-C12叔烷基, m 为1至5的正整数。

[0038] 由R1和R2表示的烷基通常是具有1至6个碳原子, 优选1至4个碳原子的烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。R1可以是卤素。示例性的卤素是氟、氯和溴。

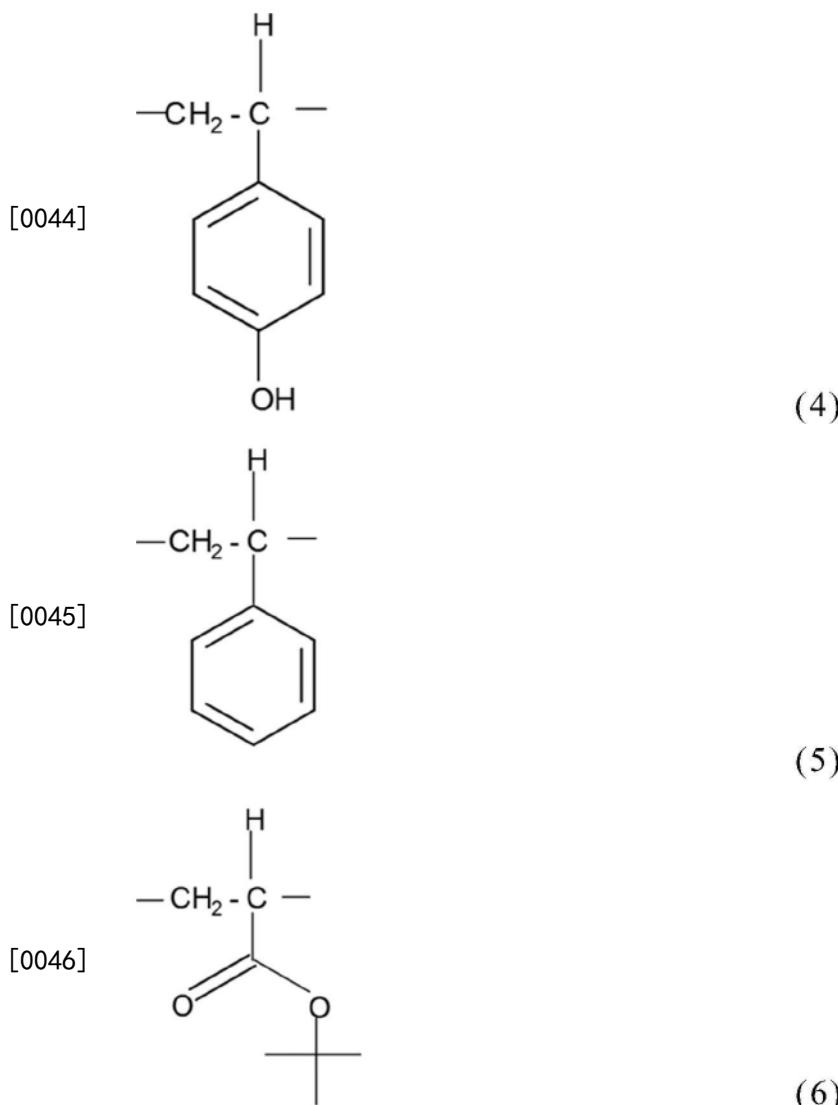
[0039] 由R3表示的叔烷基的例子包括叔丁基、叔戊基、叔己基、叔庚基、叔辛基、叔壬基、叔癸基、叔十一烷基和叔十二烷基。

[0040] 基于碱溶性树脂(A)的质量, 碱溶性树脂(A)包含5至80质量%, 优选5至75质量%的由上述通式(1)表示的重复单元, 1至35质量%, 优选1至30质量%的由上述通式(2)表示的重复单元, 5至55质量%, 优选5至50质量%的由上述通式(3)表示的重复单元。

[0041] 如果由上述通式(1)表示的重复单元超过80wt%, 则光致抗蚀剂膜的未曝光区域会具有太大的碱溶解速率。如果由上述通式(2)表示的重复单元超过35wt%, 则光致抗蚀剂膜的曝光区域会具有太小的碱溶解速率并导致分辨率降低。如果由上述通式(3)表示的重复单元超过55wt%, 则光致抗蚀剂膜会显示出低的耐干蚀刻性。

[0042] 碱溶性树脂(A)的重均分子量(M_w)应为1,000至200,000, 优选2,000至200,000, 通过使用GPC柱用凝胶渗透色谱法(GPC)并在包括流速为1.0mL/min, 四氢呋喃作为洗脱溶剂, 柱温40°C, 使用单分散聚苯乙烯作为标准的分析条件下测定。当 M_w 太小时, 光致抗蚀剂膜会显示出低耐热性。当 M_w 太大时, 光致抗蚀剂膜会显示出小的碱溶解速率并且在图案形成后导致基脚(footing)现象。

[0043] 包含通式(1)、通式(2)和通式(3)的重复单元的聚合物优选是包含由式(4)、式(5)和式(6)表示的重复单元并且 M_w 为4,000到200,000的聚合物。



[0047] 包含含有通式(1)、通式(2)和通式(3)表示的重复单元的聚合物的碱溶性树脂(A)可以通过任何所需的方法合成,例如通过将羟基苯乙烯、丙烯酸叔酯和苯乙烯单体溶解在有机溶剂中,向其中加入自由基引发剂,并进行热聚合。可用于聚合的有机溶剂的例子包括甲苯、苯、四氢呋喃、二乙醚和二恶烷。这里使用的聚合引发剂的例子包括2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰。优选将体系加热至50至80℃以进行聚合。反应时间为2至100小时,优选5至20小时。

[0048] 值得注意的是,聚合物的合成方法不限于前述。

[0049] 用作增塑剂(B)的碱溶性乙烯基树脂和含酸可解离基团的乙烯基树脂可由乙烯基类化合物获得。这种聚合物的例子包括聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚羟基苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚乙烯醚、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇、聚醚酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚马来酸酰亚胺、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚乙烯基苯酚及它们的共聚物等。在这些碱溶性乙烯基树脂中,特别优选聚乙烯醚、聚乙烯醇缩丁醛和聚醚酯,因为这些树脂在分子中含有柔性醚键。

[0050] 此外,在本发明中,相对于每100质量份组分(A),组分(B)的含量优选为不小于2质

量份。特别地,优选相对于每100质量份组分(A),包含2至10质量份的组分(B)。

[0051] 作为产酸剂(C),通常使用光致产酸剂(PAG)。它是任何能够在暴露于高能辐射时产生酸的化合物。合适的PAG包括锍盐、碘鎓盐、磺酰基重氮甲烷和N-磺酰基酰亚胺产酸剂。以下给出示例性的产酸剂,它们可以单独使用或以两种或更多种的混合物形式使用。

[0052] 铌盐是锍阳离子的盐,其阴离子包括磺酸根和酰亚胺。示例性的锍阳离子包括三苯基锍,(4-甲基苯基)二苯基锍,(4-甲氧基苯基)二苯基锍,三(4-甲氧基苯基)锍,(4-叔丁基苯基)二苯基锍,(4-叔丁氧基苯基)二苯基锍,双(4-叔丁氧基苯基)苯基锍,三(4-叔丁基苯基)锍,三(4-叔丁氧基苯基)锍,三(4-甲基苯基)锍,(4-甲氧基-3,5-二甲基苯基)二甲基锍,(3-叔丁氧基苯基)二苯基锍,双(3-叔丁氧基苯基)苯基锍,三(3-叔丁氧基苯基)锍,(3,4-二叔丁氧基苯基)二苯基锍,双(3,4-二叔丁氧基苯基)苯基锍,三(3,4-二叔丁氧基苯基)锍,(4-苯氧基苯基)二苯基锍,(4-环己基苯基)二苯基锍,双(对亚苯基)双(二苯基锍),二苯基(4-硫代苯氧基苯基)锍,二苯基(4-硫代苯基苯基)锍,二苯基(8-硫代苯基联苯)锍,(4-叔丁氧基羰基甲氧基苯基)二苯基锍,三(4-叔丁氧基羰基甲氧基苯基)锍,(4-叔丁氧基苯基)双(4-二甲基氨基苯基)锍,三(4-二甲基氨基苯基)锍,2-萘基二苯基锍,二甲基(2-萘基)锍,4-羟基苯基二甲基锍,4-甲氧基苯基二甲基锍,三甲基锍,2-氧代环己基环己基甲基锍,三萘基锍和三苯基锍。示例性的磺酸根(盐)包括三氟甲磺酸根,九氟丁磺酸根,十七氟辛磺酸根,2,2,2-三氟乙磺酸根,五氟苯磺酸根,4-(三氟甲基)苯磺酸根,4-氟苯磺酸根,甲苯磺酸根,苯磺酸根,4-(4-甲苯磺酰氧基)苯磺酸根,萘磺酸根,樟脑磺酸根,辛磺酸根,十二烷基苯磺酸根,丁磺酸根和甲磺酸根。示例性的酰亚胺包括双(全氟甲磺酰基)酰亚胺,双(全氟乙磺酰基)酰亚胺,双(全氟丁烷磺酰基)酰亚胺,双(全氟丁烷磺酰氧基)酰亚胺,双[全氟(2-乙氧基乙烷)磺酰基]酰亚胺和N,N-六氟丙烷-1,3-二磺酰亚胺。示例性的其他阴离子包括3-氧代-3H-1,2-苯并噻唑-2-阴离子(2-ide)1,1-二氧化物,三[(三氟甲基)磺酰基]甲烷和三[(全氟丁基)磺酰基]甲烷阴离子(methaneide)。含有碳氟化合物的阴离子是优选的。包括基于前述例子的组合的锍盐。

[0053] 碘鎓盐是碘鎓阳离子的盐,阴离子包括磺酸根和酰亚胺。示例性的碘鎓阳离子包括芳基碘阳离子,例如二苯基碘鎓,双(4-叔丁基苯基)碘鎓,双(4-叔戊基苯基)碘鎓,4-叔丁氧基苯基苯基碘鎓和4-甲氧基苯基苯基碘鎓。示例性的磺酸根(盐)包括三氟甲磺酸根,九氟丁磺酸根,十七氟辛磺酸根,2,2,2-三氟乙磺酸根,五氟苯磺酸根,4-(三氟甲基)苯磺酸根,4-氟苯磺酸根,甲苯磺酸根,苯磺酸根,4-(4-甲苯磺酰氧基)苯磺酸根,萘磺酸根,樟脑磺酸根,辛磺酸根,十二烷基苯磺酸根,丁磺酸根和甲磺酸根。示例性的酰亚胺包括双(全氟甲磺酰基)酰亚胺,双(全氟乙磺酰基)酰亚胺,双(全氟丁烷磺酰基)酰亚胺,双(全氟丁烷磺酰氧基)酰亚胺,双[全氟(2-乙氧基乙烷)磺酰基]酰亚胺和N,N-六氟丙烷-1,3-二磺酰亚胺。示例性的其他阴离子包括3-氧代-3H-1,2-苯并噻唑-2-阴离子1,1-二氧化物,三[(三氟甲基)磺酰基]甲烷和三[(全氟丁基)磺酰基]甲烷阴离子。含有碳氟化合物的阴离子是优选的。包括基于前述例子的组合的碘鎓盐。

[0054] 示例性的磺酰基重氮甲烷化合物包括二磺酰基重氮甲烷化合物和磺酰基-羰基重氮甲烷化合物,例如双(乙基磺酰基)重氮甲烷,双(1-甲基丙基磺酰基)重氮甲烷,双(2-甲基丙基磺酰基)重氮甲烷,双(1,1-二甲基乙基磺酰基)重氮甲烷,双(环己基磺酰基)重氮甲烷,双(全氟异丙基磺酰基)重氮甲烷,双(苯基磺酰基)重氮甲烷,双(4-甲基苯磺酰基)重氮

甲烷,双(2,4-二甲基苯基甲酰基)重氮甲烷,双(2-萘基磺酰基)重氮甲烷,4-甲基苯基磺酰基苯甲酰基重氮甲烷,叔丁基羰基-4-甲基苯基磺酰基重氮甲烷,2-萘基磺酰基苯甲酰基重氮甲烷,4-甲基苯基磺酰基-2-萘酰基重氮甲烷,甲基磺酰基苯甲酰基重氮甲烷,和叔丁氧基羰基-4-甲基苯基磺酰基重氮甲烷。

[0055] N-磺酰氧基酰亚胺光致产酸剂包括酰亚胺骨架与磺酸根(盐)的组合。示例性的酰亚胺骨架是琥珀酰亚胺,萘二甲酰亚胺,邻苯二甲酰亚胺,环己基二甲酰亚胺,5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺和7-氧杂二环[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二甲酰亚胺。示例性的磺酸根(盐)包括三氟甲磺酸根,九氟丁磺酸根,十七氟辛磺酸根,2,2,2-三氟乙磺酸根,五氟苯磺酸根,4-三氟甲基苯磺酸根,4-氟苯磺酸根,甲苯磺酸根,苯磺酸根,萘磺酸根,樟脑磺酸根,辛磺酸根,十二烷基苯磺酸根,丁磺酸根和甲磺酸根。

[0056] 苯偶姻磺酸盐光致产酸剂包括苯偶姻甲苯磺酸盐,苯偶姻甲磺酸盐和苯偶姻丁磺酸盐。

[0057] 邻苯三酚三磺酸盐光致产酸剂包括连苯三酚,间苯三酚,儿茶酚,间苯二酚和氢醌,其中所有羟基被三氟甲磺酸根,九氟丁磺酸根,十七氟辛磺酸根,2,2,2-三氟乙磺酸根,五氟苯磺酸根,4-三氟甲基苯磺酸根,4-氟苯磺酸根,甲苯磺酸根,苯磺酸根,萘磺酸根,樟脑磺酸根,辛磺酸根,十二烷基苯磺酸根,丁磺酸根或甲磺酸根取代。

[0058] 硝基苄基磺酸盐光致产酸剂包括2,4-二硝基苄基磺酸盐,2-硝基苄基磺酸盐和2,6-二硝基苄基磺酸盐,其中示例性的磺酸根(盐)包括三氟甲磺酸盐,九氟丁磺酸盐,十七氟辛磺酸盐,2,2,2-三氟乙磺酸盐,五氟苯磺酸盐,4-三氟甲基苯磺酸盐,4-氟苯磺酸盐,甲苯磺酸盐,苯磺酸盐,萘磺酸盐,樟脑磺酸盐,辛磺酸盐,十二烷基苯磺酸盐,丁磺酸盐和甲磺酸盐。同样有用的是类似的硝基苄基磺酸盐化合物,其中苄基侧的硝基被三氟甲基取代。

[0059] 砣光致产酸剂包括双(苯磺酰基)甲烷,双(4-甲基苯磺酰基)甲烷,双(2-萘基磺酰基)甲烷,2,2-双(苯基磺酰基)丙烷,2,2-双(4-甲基苯基磺酰基)丙烷,2,2-双(2-萘基磺酰基)丙烷,2-甲基-2-(对甲苯磺酰基)苯丙酮,2-环己基羰基-2-(对甲苯磺酰基)丙烷和2,4-二甲基-2-(对甲苯磺酰基)戊-3-酮。

[0060] 乙二肟衍生物形式的光致产酸剂包括双-0-(对甲苯磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(对甲苯磺酰基)- α -二苯基乙二肟,双-0-(对甲苯磺酰基)- α -二环己基乙二肟,双-0-(对甲苯磺酰基)-2,3-戊二酮乙二肟,双-0-(对甲苯磺酰基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二肟,双-0-(正丁磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(正丁磺酰基)- α -二苯基乙二肟,双-0-(正丁磺酰基)- α -二环己基乙二肟,双-0-(正丁磺酰基)-2,3-戊二酮乙二肟,双-0-(正丁磺酰基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二肟,双-0-(甲磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(三氟甲磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(1,1,1-(三氟乙磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(叔丁烷磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(全氟辛烷磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(环己基磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(苯磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(对氟苯磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(对叔丁基苯磺酰基)- α -二甲基乙二肟,双-0-(二甲苯磺酰基)- α -二甲基乙二肟和双-0-(樟脑磺酰基)- α -二甲基乙二肟。

[0061] 其中,优选的PAG是锍盐、碘鎓盐和N-磺酰氧基酰亚胺。

[0062] 尽管所产生的酸的最佳阴离子随着诸如聚合物中酸不稳定基团易于断裂的因素而变化,但通常选择非挥发性且不具有极高扩散性的阴离子。合适的阴离子包括苯磺酸,甲

苯磺酸,4-(4-甲苯磺酰氧基)苯磺酸,五氟苯磺酸,2,2,2-三氟乙磺酸,九氟丁磺酸,十七氟辛磺酸,樟脑磺酸,二磺酸,磺酰亚胺和磺酰基甲烷阴离子的阴离子。

[0063] 将光致产酸剂(C)以组分(A)的质量计为0.5至20质量份,优选1至10质量份的量加入到化学放大型正性抗蚀剂组合物中。PAG可以单独使用,也可以两种或更多种的混合物形式使用。

[0064] 化学放大型正性光致抗蚀剂组合物的有机溶剂的例子包括乙二醇单烷基醚,如乙二醇单甲醚和乙二醇单乙醚;乙二醇单烷基醚乙酸酯,如乙二醇单甲醚乙酸酯和乙二醇单乙醚乙酸酯;丙二醇单烷基醚,如丙二醇单甲醚(PGME)和丙二醇单乙醚;丙二醇单烷基醚乙酸酯,如丙二醇单甲醚乙酸酯和丙二醇单乙醚乙酸酯;丙二醇二烷基醚,如丙二醇二甲醚(PGDME),丙二醇二乙醚,丙二醇二丙醚,丙二醇二丁醚;乳酸酯类,如乳酸甲酯,乳酸乙酯,乳酸正丙酯,乳酸异丙酯,乳酸正丁酯,乳酸异丁酯;芳烃类,如甲苯和二甲苯;脂肪族羧酸酯类,如甲酸甲酯,甲酸乙酯,甲酸正丙酯,甲酸异丙酯,甲酸正丁酯,甲酸异丁酯,甲酸正戊酯,甲酸异戊酯,乙酸甲酯,乙酸乙酯,乙酸正丙酯,乙酸异丙酯,乙酸正丁酯(nBA),乙酸异丁酯(IBA),乙酸正戊酯,乙酸异戊酯,乙酸正己酯,丙酸甲酯,丙酸乙酯,丙酸正丙酯(PP),丙酸异丙酯,丙酸正丁酯,丙酸异丁酯,丁酸甲酯,丁酸乙酯,丁酸正丙酯,丁酸异丙酯,丁酸正丁酯,丁酸异丁酯;酮类,如甲乙酮,2-庚酮,甲基异丁基酮(MIBK),乙基丙基酮,正丁基乙基酮,叔丁基乙基酮和环己酮;醚类,如异丙醚,正丁醚,环戊基甲基醚(CPME),糠醛,四氢呋喃,二恶烷和苯并呋喃;酰胺类,如N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮;和内酯类,如 γ -丁内酯。这些溶剂可以单独使用,也可以两种或更多种溶剂的混合物形式使用。

[0065] 化学放大型正性光致抗蚀剂组合物的至少一种有机溶剂在25°C下的粘度小于1.0mPa·s。在25°C下粘度小于1.0mPa·s的有机溶剂的例子包括酮类溶剂,如丙酮,甲乙酮,甲基异丁基酮,甲基正丁基酮,甲基正戊基酮,二异丁基酮;醚类溶剂,如二乙醚,环戊基甲醚,二丁醚;脂族烃类溶剂,如戊烷,己烷,庚烷,辛烷;环脂族烃类溶剂,如环己烷,甲基环己烷;芳烃类溶剂,如苯,甲苯,二甲苯;酯类溶剂,如乙酸甲酯,乙酸乙酯,乙酸正丙酯,乙酸异丙酯,乙酸正丁酯,乙酸异丁酯,乙酸正戊酯,丙酸丙酯;乙二醇类溶剂,如乙二醇二甲醚;丙二醇二甲醚;碳酸二乙酯。

[0066] 有机溶剂的优选组合是丙二醇单甲醚和丙二醇二甲醚,丙二醇单甲醚和甲基异丁基酮,丙二醇单甲醚和甲乙酮,丙二醇单甲醚和乙酸正丁酯,丙二醇单甲醚和环戊基甲醚,丙二醇单甲醚和丙酸丙酯。

[0067] 所用有机溶剂的量理想地是基于重量的总固体量的1至20倍,更理想的是1至15倍。

[0068] 碱性化合物(E)的例子包括伯、仲和叔脂族胺,混合胺,芳族胺,杂环胺,具有羧基的含氮化合物,具有磺酰基的含氮化合物,具有羟基的含氮化合物,具有羟基苯基的含氮化合物,含醇性氮的化合物,酰胺衍生物和酰亚胺衍生物。

[0069] 合适的脂族伯胺的例子包括氨,甲胺,乙胺,正丙胺,异丙胺,正丁胺,异丁胺,仲丁胺,叔丁胺,戊胺,叔胺,环戊胺,己胺,环己胺,庚胺,辛胺,壬胺,癸胺,十二烷基胺,十六烷基胺,亚甲基二胺,亚乙基二胺和四亚乙基五胺。合适的脂族仲胺的例子包括二甲胺,二乙胺,二正丙胺,二异丙胺,二正丁胺,二异丁胺,二仲丁胺,二戊胺,二环戊胺,二己胺,二环己胺,二庚胺,二辛胺,二壬胺,二癸胺,二(十二烷基)胺,二(十六烷基)胺,N,N-二甲基亚甲基

二胺, N,N-二甲基亚乙基二胺和N,N-二甲基四亚乙基五胺。合适的叔胺的例子包括三甲胺, 三乙胺, 三正丙胺, 三异丙胺, 三正丁胺, 三异丁胺, 三仲丁胺, 三戊胺, 三环戊胺, 三己胺, 三环己胺, 三庚胺, 三辛胺, 三壬胺, 三癸胺, 三(十二烷基)胺, 三(十六烷基)胺, N,N,N',N'-四甲基亚甲基二胺, N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺, N,N,N',N'-四甲基四亚乙基五胺, 三[2-(二甲基氨基)乙基]胺, 三[2-(异丙基氨基)乙基]胺, N,N-二异丙基-N-甲胺, N,N,N,N,N-五甲基二亚乙基三胺, 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺, 三-(2-(3-甲基-丁氧基)-乙基)-胺, 三-(2-己氧基-乙基)-胺, 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺。

[0070] 合适的混合胺的例子包括二甲基乙胺, 甲基乙基丙胺, 二异丙基甲胺, N-乙基-N-异丙基-2-丙胺, N-甲基二环己胺, 苯胺, 苯乙胺和苯基二甲基胺。合适的芳族和杂环胺的例子包括苯胺衍生物(例如苯胺, N-甲基苯胺, N-乙基苯胺, N-丙基苯胺, N,N-二甲基苯胺, 2-甲基苯胺, 3-甲基苯胺, 4-甲基苯胺, 乙基苯胺, 丙基苯胺, 三甲基苯胺, 2-硝基苯胺, 3-硝基苯胺, 4-硝基苯胺, 2,4-二硝基苯胺, 2,6-二硝基苯胺, 3,5-二硝基苯胺和N,N-二甲基甲苯胺), 二苯基(对甲苯基)胺, 甲基二苯胺, 三苯胺, 苯二胺, 三-(2-苯氧基-乙基)-胺, 萘胺, 二氨基萘, 吡咯衍生物(例如吡咯, 2H-吡咯, 1-甲基吡咯, 2,4-二甲基吡咯, 2,5-二甲基吡咯, 和N-甲基吡咯), 恶唑衍生物(例如恶唑和异恶唑), 嘻唑衍生物(例如噻唑和异噻唑), 咪唑衍生物(例如咪唑, 4-甲基咪唑和4-甲基-2-苯基咪唑), 吡唑衍生物, 呋咱衍生物, 吡咯啉衍生物(例如吡咯啉和2-甲基-1-吡咯啉), 吡咯烷衍生物(例如吡咯烷, N-甲基吡咯烷, 吡咯烷酮和N-甲基吡咯烷酮), 咪唑啉衍生物, 咪唑烷衍生物, 吡啶衍生物(例如吡啶, 甲基吡啶, 乙基吡啶, 丙基吡啶, 丁基吡啶, 4-(1-丁基戊基)吡啶, 二甲基吡啶, 三甲基吡啶, 三乙基吡啶, 苯基吡啶, 3-甲基-2-苯基吡啶, 4-叔丁基吡啶, 二苯基吡啶, 苯基吡啶, 甲氧基吡啶, 丁氧基吡啶, 二甲氧基吡啶, 1-甲基-2-吡啶, 4-吡咯烷基吡啶, 1-甲基-4-苯基吡啶, 1-甲基-4-苯基吡啶, 2-(1-乙基丙基)吡啶, 氨基吡啶和二甲基氨基吡啶), 吡嗪衍生物, 噻啶衍生物, 吡嗪衍生物, 吡唑啉衍生物, 吡唑烷衍生物, 呋啶衍生物(例如N-(2-丙醇)-3,5-二羟基呋啶), 呋啶衍生物, 吡嗪衍生物, 吡啶衍生物, 异吡啶衍生物, 1H-吡唑衍生物, 二氢吡啶衍生物, 噻唑衍生物(例如噻唑和3-噻唑碳腈), 异噻唑衍生物, 噻唑(cinnoline)衍生物, 噻唑啉衍生物, 噻唑啉衍生物, 2,3-二氮杂萘衍生物, 嘌呤衍生物, 蝶啶衍生物, 吡唑衍生物, 菲啶衍生物, 吡啶衍生物, 吡嗪衍生物, 1,10-菲咯啉衍生物, 腺嘌呤衍生物, 腺苷衍生物, 鸟嘌呤衍生物, 鸟苷衍生物, 尿嘧啶衍生物和尿苷衍生物。

[0071] 合适的具有羧基的含氮化合物的例子包括氨基苯甲酸, 吡啶羧酸和氨基酸衍生物(例如烟酸, 丙氨酸, 精氨酸, 天冬氨酸, 谷氨酸, 甘氨酸, 组氨酸, 异亮氨酸, 甘氨酸亮氨酸, 亮氨酸, 甲硫氨酸, 苯丙氨酸, 苏氨酸, 赖氨酸, 3-氨基吡嗪-2-甲酸和甲氧基丙氨酸)。合适的具有磺酰基的含氮化合物的例子包括3-吡啶磺酸和对甲苯磺酸吡啶鎓盐。合适的具有羟基的含氮化合物、具有羟基苯基的含氮化合物和含醇性氮的化合物的例子包括2-羟基吡啶, 氨基甲酚, 2,4-喹啉二醇, 3-吡啶甲醇水合物, 单乙醇胺, 二乙醇胺, 三乙醇胺, N-乙基二乙醇胺, N,N-二乙基乙醇胺, 三异丙醇胺, 2,2'-亚氨基二乙醇, 2-氨基乙醇, 3-氨基-1-丙醇, 4-氨基-1-丁醇, 4-(2-羟乙基)吗啉, 2-(2-羟乙基)吡啶, 1-(2-羟乙基)哌嗪, 1-[2-(2-羟基乙氧基)乙基]哌嗪, 哌啶乙醇, 1-(2-羟乙基)吡咯烷, 1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮, 3-哌啶子基-1,2-丙二醇, 3-吡咯烷基-1,2-丙二醇, 8-羟基久洛尼定(julolidine), 3-奎宁环

醇,3-托品醇(3-tropanol),1-甲基-2-吡咯烷乙醇,1-氮丙啶乙醇,N-(2-羟乙基)邻苯二甲酰亚胺和N-(2-羟乙基)异烟酰胺。合适的酰胺衍生物的例子包括甲酰胺,N-甲基甲酰胺,N,N-二甲基甲酰胺,乙酰胺,N-甲基乙酰胺,N,N-二甲基乙酰胺,丙酰胺和苯甲酰胺。合适的酰亚胺衍生物包括邻苯二甲酰亚胺,琥珀酰亚胺和马来酰亚胺。

[0072] 碱性化合物可以单独使用,也可以两种或更多种的混合物形式使用。相对于每100质量份组分(A),碱性化合物(E)的配制量优选为0至2质量份,更优选0.01至1质量份。超过2份的碱性化合物会导致灵敏度太低。

[0073] 如果需要,本发明的化学放大型正性抗蚀剂组合物还可含有其它添加剂,如染料、流平剂、粘合助剂和表面活性剂。表面活性剂的例子包括非离子表面活性剂,例如,聚氧乙烯基醚如聚氧乙烯月桂基醚,聚氧乙烯硬脂基醚,聚氧乙烯十六烷基醚和聚氧乙烯油基醚;聚氧乙烯烷基芳基醚如聚氧乙烯辛基酚醚和聚氧乙烯壬基酚醚;聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物;脱水山梨糖醇脂肪酸酯如脱水山梨糖醇单月桂酸酯,脱水山梨糖醇单棕榈酸酯和脱水山梨糖醇单硬脂酸酯;和聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯如聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯,聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯,聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯,聚氧乙烯脱水山梨糖醇三油酸酯和聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯;含氟化合物表面活性剂如EFTOP EF301,EF303和EF352(Tohkem Products Co.,Ltd.),Megafac F171,F172,F173和F-563(DIC Corp.),Fluorad FC-430和FC-431(Sumitomo 3M Co.,Ltd.),Surfynol E1004(Nissin Chemical Industry Co.,Ltd.),Asahiguard AG710,Surflon S-381,S-382,SC101,SC102,SC103,SC104,SC105,SC106,KH-10,KH-20,KH-30和KH-40(AGC Seimi Chemical Co.,Ltd.);有机硅氧烷聚合物KP341,X-70-092,X-70-093和KF-53(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.),丙烯酸或甲基丙烯酸Polyflow No.75和No.95(Kyoeisha Ushi Kagaku Kogyo Co.,Ltd.)。其中,优选FC-430,Surflon S-381,Surfynol E1004,KH-20和F-563。这些表面活性剂可以单独使用或混合使用。

[0074] 在化学放大型抗蚀剂组合物中,相对于每100质量份的组分(A),表面活性剂的配制量为最多2质量份,优选最多1质量份。

[0075] 实施例

[0076] 以下实施例用于说明本发明而不是限制本发明。无需进一步详细说明,相信本领域技术人员可以使用前面的描述最大限度地利用本发明。因此,以下优选的具体实施方案仅被解释为说明性的,并且不以任何方式限制本公开的其余部分。除非另有说明,否则“份”表示质量份,“%”表示质量%。

[0077] 实施例1至18

[0078] 通过选择作为基础树脂的聚合物、产酸剂、碱性化合物和表面活性剂,将它们溶解在有机溶剂中,并通过孔径为0.05μm的膜过滤来制备化学放大型正性光致抗蚀剂组合物。将化学放大型正性光致抗蚀剂组合物旋涂在8英寸硅晶片(Mark-8,Tokyo Electron Ltd.)上,并在150℃下预烘烤180秒以除去溶剂,形成膜厚度为9μm的化学放大型正性光致抗蚀剂膜。

[0079] 通过将化学放大型正性光致抗蚀剂组合物分配到8英寸硅晶片(Mark-8,Tokyo Electron Ltd.)上并在150℃下预烘烤180秒以除去溶剂,形成膜厚度为7.5μm的光致抗蚀剂膜。使用KrF步进式光刻机FPA 3000-EX5(Canon Inc.),通过掩模版将光致抗蚀剂膜暴露

于KrF射线。将光致抗蚀剂膜在110℃下烘烤(PEB)180秒,并用2.38wt%的四甲基氢氧化铵水溶液(AZ300MIF显影剂)显影。具体地,通过在旋转基板的同时将显影剂分配到基板上5秒并且将显影剂保持在光致抗蚀剂膜上90秒来进行显影。然后进行去离子水漂洗和干燥。在扫描电子显微镜(SEM)下观察由显影得到的光致抗蚀图案。确认图案是否变形和/或塌陷以及浮渣的存在和图案轮廓。

[0080] 对比例1至9

[0081] 除了使用不同聚合物或不同配方,将它们溶解在有机溶剂中,并通过孔径为0.05μm的膜过滤之外,如实施例中那样制备化学放大型正性光致抗蚀剂组合物。将化学放大型正性光致抗蚀剂组合物旋涂在8英寸硅晶片(Mark-8,Tokyo Electron Ltd.)上,并在150℃下预烘烤180秒以除去溶剂,形成膜厚度为9μm的化学放大型正性光致抗蚀剂膜。

[0082] 如实施例中那样进行光致抗蚀图案的制备及其观察。

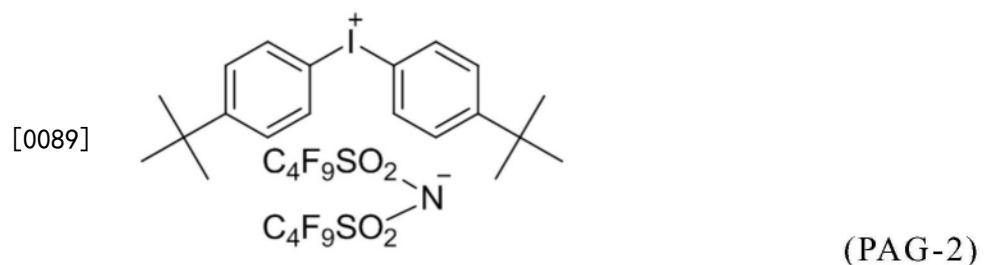
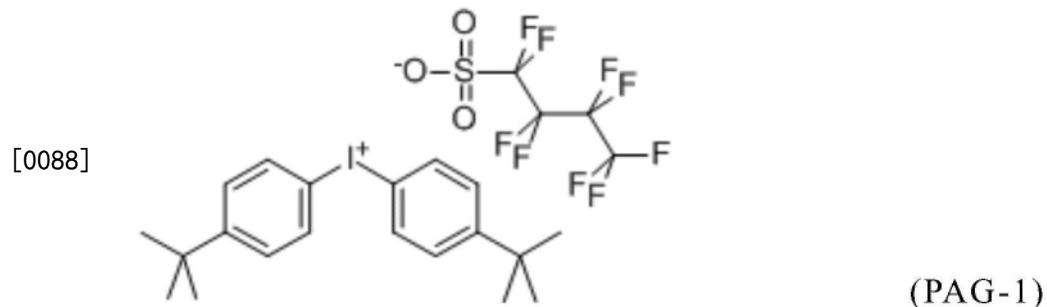
[0083] 实施例19至24和对比例10

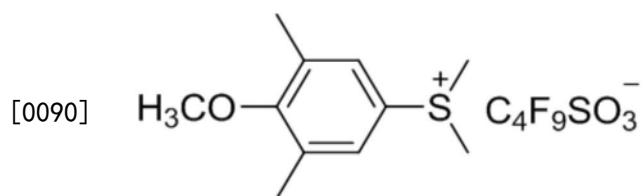
[0084] 通过选择作为基础树脂的聚合物、产酸剂、碱性化合物和表面活性剂,将它们溶解在有机溶剂中,并通过孔径为0.05μm的膜过滤,来制备化学放大型正性光致抗蚀剂组合物。将组合物的粘度调节至在25℃下为98mPa·s。将化学放大型正性光致抗蚀剂组合物以1000rpm旋涂在8英寸硅晶片(Mark-8,Tokyo Electron Ltd.)上,并在150℃下预烘烤180秒以除去溶剂,形成化学放大型正性光致抗蚀剂膜。通过使用光谱膜厚度测量系统VM-1210(Screen Semiconductor Solutions Co.,Ltd.)来测量膜厚度。

[0085] 实施例25和对比例11

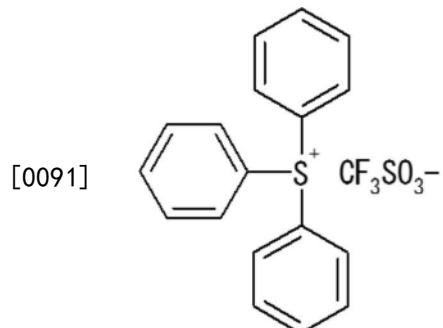
[0086] 通过将化学放大型正性光致抗蚀剂组合物分配到8英寸硅晶片(Mark-8,Tokyo Electron Ltd.)上并在150℃下预烘烤180秒以除去溶剂,形成光致抗蚀剂膜。

[0087] 通过使用VM-1210(Screen Semiconductor Solutions Co.,Ltd.)来测量膜厚度。使用KrF步进式光刻机FPA 3000-EX5(Canon Inc.),将7.5μm光致抗蚀剂膜通过掩模版暴露于KrF射线。将暴露的硅晶片在洁净室(25℃,50%RH)中静置1分30分钟。将7.5μm光致抗蚀剂膜在110℃下烘烤(PEB)180秒,并用2.38wt%氢氧化四甲基铵水溶液(AZ300MIF显影剂)显影。在SEM下进行图案轮廓的观察和图案的线与空间尺寸的测量。

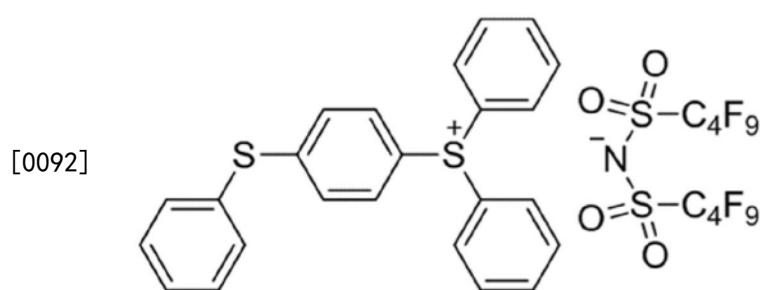




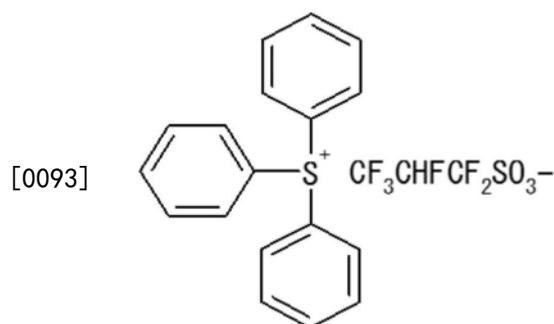
(PAG-3)



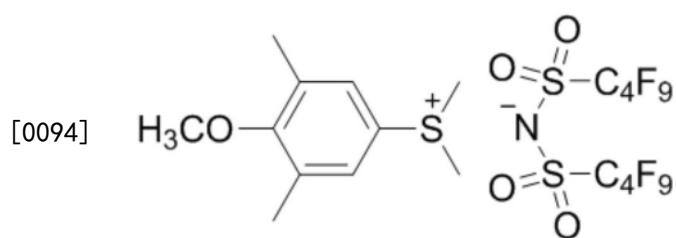
(PAG-4)



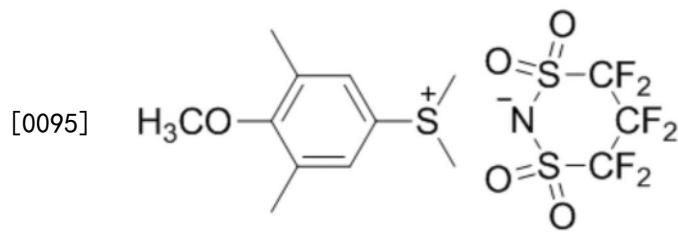
(PAG-5)



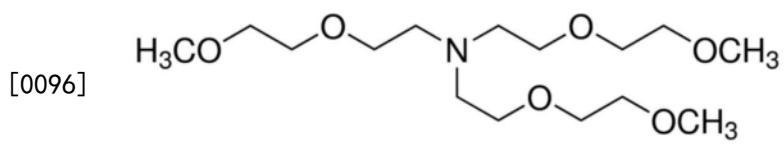
(PAG-6)



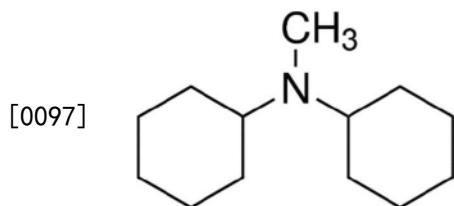
(PAG-7)



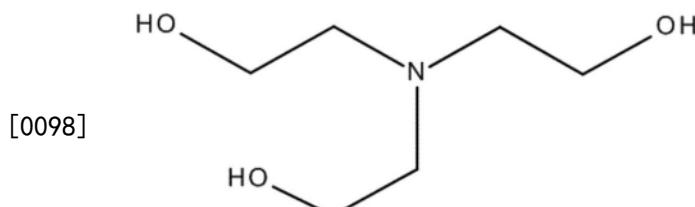
(PAG-8)



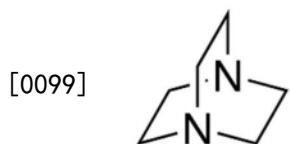
(Base-1)



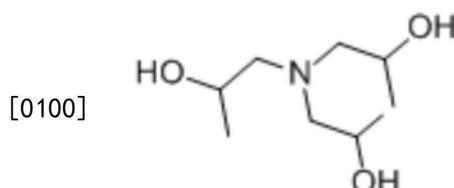
(Base-2)



(Base-3)



(Base-4)



(Base-5)

[0101] Lutonal M40:聚乙烯基甲基醚Mw 50,000 (BASF)

[0102] Mowital B16H:聚乙烯醇缩丁醛Mw 10,000~20,000 (Kuraray Co.Ltd.)

[0103] RS700:聚醚酯Mw 550 (ADEKA Co.)

[0104] 合成例1

[0105] 在100g二恶烷中溶解60g乙烯基苯酚、21.3g丙烯酸叔丁酯和17.3g苯乙烯,然后向其中加入8.3g的2,2'-偶氮二异丁腈,然后将所得溶液用氮气鼓泡30分钟。此后,将溶液加热至60℃,同时继续鼓泡以进行聚合7小时。聚合后,将溶液倒入到大量己烷中以使聚合物凝固,然后回收聚合物。将聚合物溶解在丙酮中,然后将所得溶液再次倒入到己烷中以使聚合物凝固。重复该操作数次以完全除去未反应的单体,然后将聚合物在50℃下真空干燥过夜。由此获得的聚合物是白色的,收率为58%。通过¹H-NMR和¹³C-NMR分析的结果,发现聚合物的组成使得乙烯基苯酚、丙烯酸叔丁酯和苯乙烯以约3:1:1的比例共聚。Mw为12,000,而Mw/Mn为2.8。该聚合物在下文中称为聚合物(1)。

[0106] 合成例2

[0107] 在100g二恶烷中溶解50g乙烯基苯酚、14.8g甲基丙烯酸叔丁酯和21.7g苯乙烯,然后向其中加入7.7g的2,2'-偶氮二异丁腈,然后将所得溶液用氮气鼓泡30分钟。此后,将溶液加热至60℃,同时继续鼓泡以进行聚合10小时。聚合后,将溶液倒入到大量己烷中以使聚合物凝固,然后回收聚合物。将聚合物溶解在丙酮中,然后将所得溶液再次倒入到己烷中以

使聚合物凝固。重复该操作数次以完全除去未反应的单体,然后将聚合物在50℃下真空干燥过夜。由此获得的聚合物是白色的,收率为58%。通过1H-NMR和13C-NMR分析的结果,发现聚合物的组成使得乙烯基苯酚、甲基丙烯酸叔丁酯和苯乙烯以约4:1:2的比例共聚。Mw为36,000,而Mw/Mn为3.2。该聚合物在下文中称为聚合物(2)。

[0108] 合成例3

[0109] 在100g二恶烷中溶解60g乙烯基苯酚、9.1g丙烯酸叔丁酯和25.2g的4-叔丁氧基苯乙烯,然后向其中加入8.3g的2,2'-偶氮二异丁腈,然后将所得溶液用氮气鼓泡30分钟。此后,将溶液加热至60℃,同时继续鼓泡以进行聚合7小时。聚合后,将溶液倒入到大量己烷中以使聚合物凝固,然后回收聚合物。将聚合物溶解在丙酮中,然后将所得溶液再次倒入到己烷中以使聚合物凝固。重复该操作数次以完全除去未反应的单体,然后将聚合物在50℃下真空干燥过夜。由此获得的聚合物是白色的,收率为62%。通过1H-NMR和13C-NMR分析的结果,发现聚合物的组成使得乙烯基苯酚、丙烯酸叔丁酯和4-叔丁氧基苯乙烯以约7:1:2的比例共聚。Mw为12,200,而Mw/Mn为2.9。该聚合物在下文中称为聚合物(3)。

[0110] 分子量测量

[0111] 重均分子量通过使用GPC柱用凝胶渗透色谱法(GPC)并在包括流速为1.0mL/min,四氢呋喃作为洗脱溶剂,柱温40℃,使用单分散聚苯乙烯作为标准的分析条件下测定。

[0112] 粘度测量

[0113] 通过Cannon-Fenske粘度计(VMC-45,Rigo Co.,Ltd.)在25℃下测量粘度。

[0114] 抗裂性测试

[0115] 通过将化学放大型正性光致抗蚀剂组合物分配到8英寸硅晶片(Mark-8,Tokyo Electron Ltd.)上并在150℃下预烘烤180秒以除去溶剂,形成光致抗蚀剂膜。通过光谱膜厚度测量系统VM-1210(Screen Semiconductor Solutions Co.,Ltd.)测量膜厚度。在光学显微镜下观察光致抗蚀剂膜表面。