



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102002121 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010269819.X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.08.31

C08F 20/52 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 220/32 (2006.01)

2009-200637 2009.08.31 JP

C08F 220/18 (2006.01)

2009-289085 2009.12.21 JP

C08F 220/28 (2006.01)

2009-289084 2009.12.21 JP

C08F 220/52 (2006.01)

2009-289083 2009.12.21 JP

G03F 7/004 (2006.01)

2009-289082 2009.12.21 JP

G03F 7/039 (2006.01)

2009-288800 2009.12.21 JP

G03F 7/00 (2006.01)

2010-121139 2010.05.27 JP

H01L 21/027 (2006.01)

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 市川幸司 釜渊明 向井优一

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 柳春琦

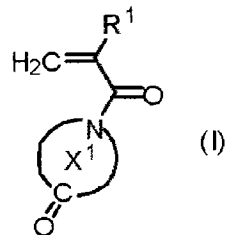
权利要求书 5 页 说明书 128 页

(54) 发明名称

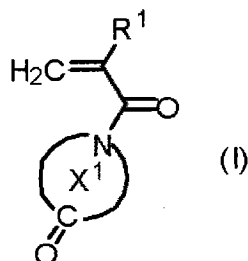
树脂, 抗蚀剂组合物和用于制造抗蚀剂图案的方法

(57) 摘要

本发明提供一种树脂, 所述树脂包含衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元, 其中 R¹ 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C₁ 至 C₆ 烷基; X¹ 表示 C₂ 至 C₃₆ 杂环基, 包含在所述杂环基中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C₁ 至 C₂₄ 烃, C₁ 至 C₁₂ 烷氧基, C₂ 至 C₄ 酰基, C₂ 至 C₄ 酰氧基代替, 并且包含在所述杂环基中的一个或多个 -CH₂- 可以被 -CO- 或 -O- 代替。



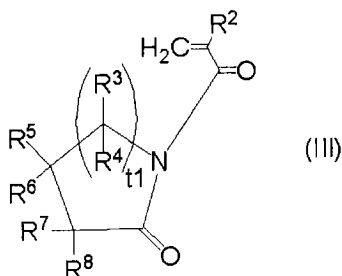
1. 一种树脂,所述树脂包含衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元;



其中 R^1 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

X^1 表示 C_2 至 C_{36} 杂环基, 包含在所述杂环基中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{24} 烃基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基或 C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在所述杂环基中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 或 $-O-$ 代替。

2. 根据权利要求 1 所述的树脂, 其中由式 (I) 表示的化合物是由式 (III) 表示的化合物;

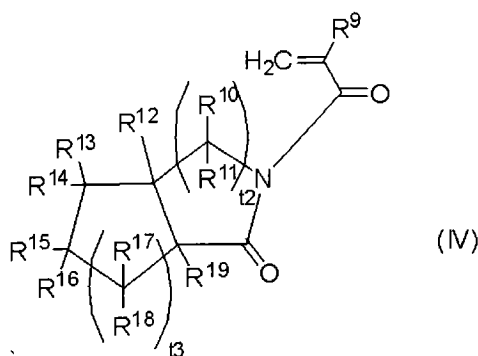


其中 R^2 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

R^3 至 R^8 独立地表示氢原子, 或 C_1 至 C_{24} 烃基, 并且 R^3 至 R^8 中的至少两个可以结合在一起形成 C_3 至 C_{30} 环, 包含在所述烃基或所述环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基或 C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在所述烃基或所述环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 或 $-O-$ 代替;

t_1 表示 0 至 3 的整数。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂, 其中所述由式 (I) 表示的化合物是由式 (IV) 表示的化合物;



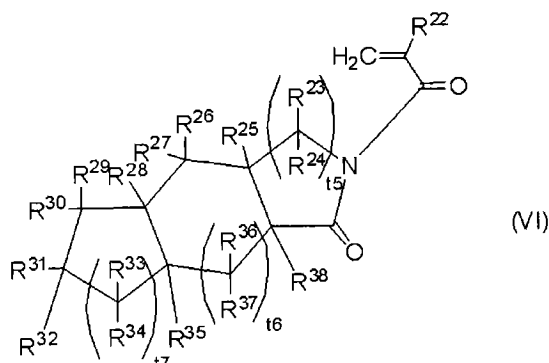
其中 R^9 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

R^{10} 至 R^{19} 独立地表示氢原子, 或 C_1 至 C_{12} 烃基, 并且 R^{10} 至 R^{19} 中的至少两个可以结合在一起形成 C_3 至 C_{24} 环, 包含在所述烃基或所述环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基或 C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在所述烃

基或所述环中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{O}-$ 代替；

t_2 和 t_3 独立地表示 0 至 3 的整数。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的树脂, 其中所述由式 (I) 表示的化合物是由式 (VI) 表示的化合物；

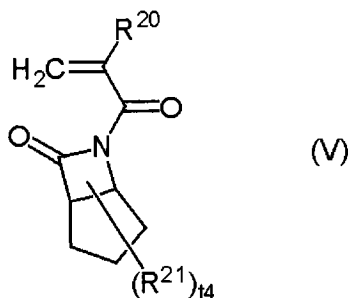


其中 R^{22} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基；

R^{23} 至 R^{38} 独立地表示氢原子, 或 C_1 至 C_{12} 烷基, 并且 R^{23} 至 R^{38} 中的至少两个可以结合在一起形成 C_3 至 C_{18} 环, 包含在所述烃基或所述环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基或 C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在所述烃基或所述环中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{O}-$ 代替；

t_5 , t_6 和 t_7 独立地表示 0 至 3 的整数。

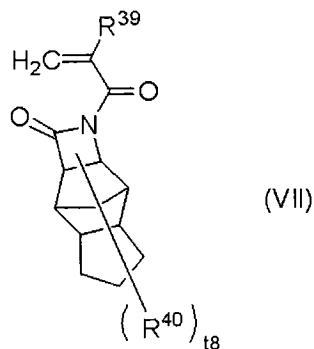
5. 根据权利要求 1 所述的树脂, 其中由式 (I) 表示的化合物是由式 (V) 表示的化合物；



其中 R^{20} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基；

R^{21} 表示卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基或 C_2 至 C_4 酰氧基；
 t_4 表示 0 至 8 的整数。

6. 根据权利要求 1 所述的树脂, 其中由式 (I) 表示的化合物是由式 (VII) 表示的化合物；

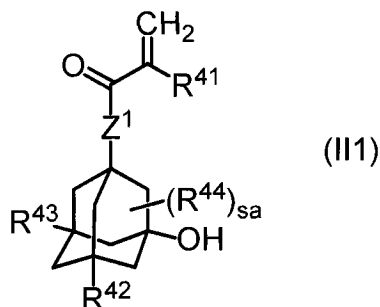


其中 R^{39} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基；

R^{40} 表示卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基或 C_2 至 C_4 酰氧基;
t8 表示 0 至 14 的整数。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的树脂, 所述树脂包含酸不稳定基团, 并且不溶或难溶于碱水溶液, 但是通过酸的作用变得可以溶于碱水溶液。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的树脂, 其中所述树脂包含衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元和衍生自由式 (II1) 表示的化合物的结构单元;



其中 R^{41} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

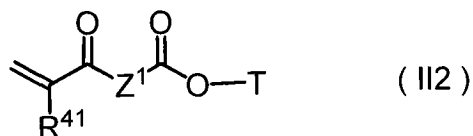
Z^1 表示二价 C_1 至 C_{17} 饱和烃基, 并且包含在所述饱和烃基中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$, $-CO-$ 或 $-S-$ 代替;

R^{42} 和 R^{43} 独立地表示氢原子, 甲基或羟基, 条件是 R^{42} 和 R^{43} 中至少一个表示羟基;

R^{44} 表示 C_1 至 C_6 烷基;

sa 表示 0 至 10 的整数。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的树脂, 其中所述树脂包含衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元和衍生自由式 (II2) 表示的化合物的结构单元;



其中 R^{41} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

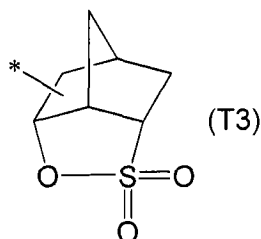
Z^1 表示二价 C_1 至 C_{17} 饱和烃基, 并且包含在所述饱和烃基中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$, $-CO-$, $-S-$ 或 $-N(R^{45})-$ 代替;

R^{45} 表示氢原子或 C_1 至 C_6 烷基;

T 表示含有 $-SO_2-$ 作为骨架的杂环基, 包含在所述杂环基中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_6 至 C_{12} 芳基, C_7 至 C_{13} 芳烷基, 缩水甘油基氧基或 C_2 至 C_4 酰基代替, 并且包含在所述杂环基中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ 或 $-N(R^{45})-$ 代替。

10. 根据权利要求 9 所述的树脂, 其中 T 是具有降冰片烷骨架的基团。

11. 根据权利要求 9 所述的树脂, 其中 T 是由式 (T3) 表示的基团;

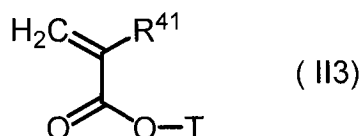


其中包含在所述环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子,羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_6 至 C_{12} 芳基, C_7 至 C_{13} 芳烷基, 缩水甘油基氧基或 C_2 至 C_4 酰基代替, 并且包含在所述环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ 或 $-N(R^{45})-$ 代替;

R^{45} 表示氢原子或 C_1 至 C_6 烷基;

* 表示与 $-O-$ 的结合位置。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的树脂, 其中所述树脂包含衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元和衍生自由式 (II3) 表示的化合物的结构单元;



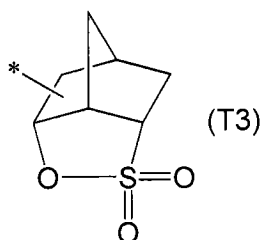
其中 R^{41} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

T 表示含有 $-SO_2-$ 作为骨架的杂环基, 包含在所述杂环基中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_6 至 C_{12} 芳基, C_7 至 C_{13} 芳烷基, 缩水甘油基氧基或 C_2 至 C_4 酰基代替, 并且包含在所述杂环基中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ 或 $-N(R^{45})-$ 代替;

R^{45} 表示氢原子或 C_1 至 C_6 烷基。

13. 根据权利要求 12 所述的树脂, 其中 T 是具有降冰片烷骨架的基团。

14. 根据权利要求 12 所述的树脂, 其中 T 是由式 (T3) 表示的基团;

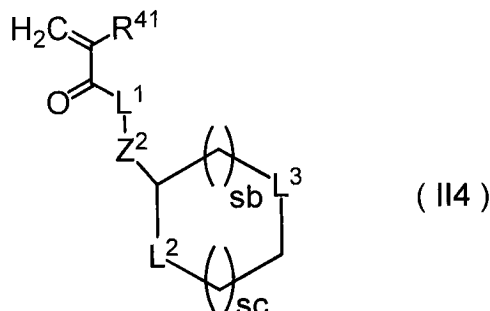


其中包含在所述环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_6 至 C_{12} 芳基, C_7 至 C_{13} 芳烷基, 缩水甘油基氧基或 C_2 至 C_4 酰基代替, 并且包含在所述环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ 或 $-N(R^{45})-$ 代替;

R^{45} 表示氢原子或 C_1 至 C_6 烷基;

* 表示与 $-O-$ 的结合位置。

15. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的树脂, 其中所述树脂包含衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元和衍生自由式 (II4) 表示的化合物的结构单元;



其中 R^{41} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

Z^2 表示单键或 $-(CH_2)_{sd}-CO-L^4-$;

L^1, L^2, L^3 和 L^4 独立地表示 $-O-$ 或 $-S-$;

sb 表示 1 至 3 的整数 ;

sc 表示 0 至 3 的整数 ;

sd 表示 1 至 4 的整数 ;

* 表示与 L^1 的结合位置。

16. 一种抗蚀剂组合物,所述抗蚀剂组合物包含根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的树脂,以及酸生成剂。

17. 根据权利要求 16 所述的抗蚀剂组合物,所述抗蚀剂组合物还包含碱性化合物。

18. 一种用于制造抗蚀剂图案的方法,所述方法包括以下步骤 :

- (1) 将根据权利要求 16 或 17 所述的抗蚀剂组合物涂覆到基底上 ;
- (2) 干燥涂覆的组合物以形成组合物层 ;
- (3) 使用曝光装置将所述组合物层曝光 ;
- (4) 烘焙经曝光的组合物层,和
- (5) 使用显影设备将经烘焙的组合物层显影。

树脂, 抗蚀剂组合物和用于制造抗蚀剂图案的方法

技术领域

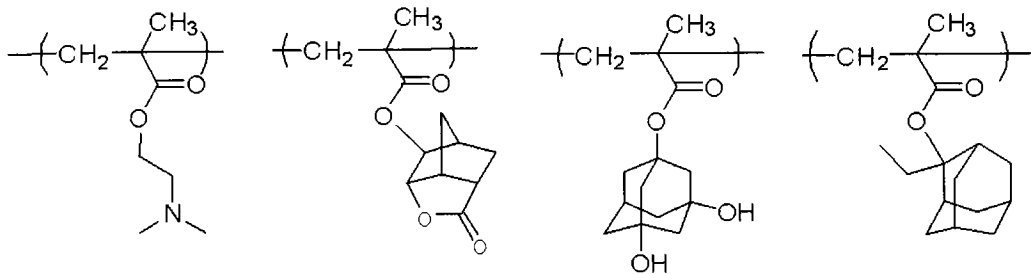
[0001] 本发明涉及树脂, 抗蚀剂组合物和用于制造抗蚀剂图案的方法。

背景技术

[0002] 在采用光刻技术的半导体的微制造中使用的抗蚀剂组合物含有树脂。

[0003] 在专利文献 JP2006-276851-A 中描述了一种具有下面的结构单元的树脂和一种含有该树脂的化学放大型光致抗蚀剂组合物。

[0004]



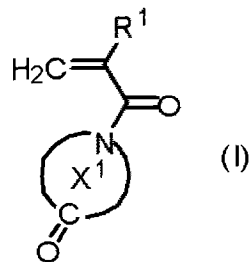
发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种树脂和提供令人满意的图案形状和聚焦边缘的抗蚀剂组合物。

[0006] 本发明提供下面的 <1> 至 <18> 的方面。

[0007] <1> 一种树脂, 所述树脂包含衍生自自由式 (I) 表示的化合物的结构单元;

[0008]

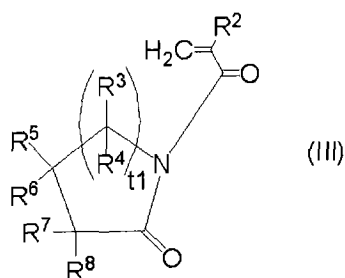


[0009] 其中 R¹ 表示氢原子, 卤素原子或任选含有一个或多个卤素原子的 C₁ 至 C₆ 烷基;

[0010] X¹ 表示 C₂ 至 C₃₆ 杂环基, 包含在所述杂环基中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C₁ 至 C₂₄ 烃, C₁ 至 C₁₂ 烷氧基, C₂ 至 C₄ 酰基, C₂ 至 C₄ 酰氧基代替, 或包含在所述杂环基中的一个或多个 -CH₂- 可以被 -CO- 或 -O- 代替。

[0011] <2> 根据 <1> 所述的树脂, 其中由式 (I) 表示的化合物是由式 (III) 表示的化合物;

[0012]



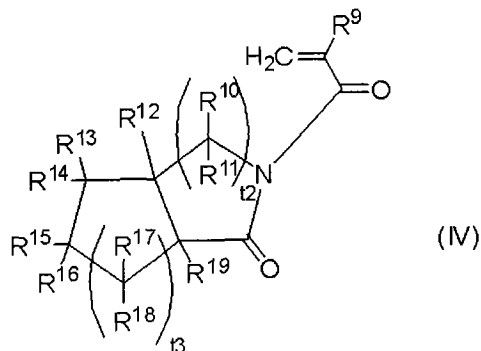
[0013] 其中 R^2 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0014] R^3 至 R^8 独立地表示氢原子, 或 C_1 至 C_{24} 烷基, 并且 R^3 至 R^8 中的至少两个可以结合在一起形成 C_3 至 C_{30} 环, 包含在所述烷基或所述环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基, 或 C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在所述烷基或所述环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 或 $-O-$ 代替;

[0015] t_1 表示 0 至 3 的整数。

[0016] <3> 根据 <1> 或 <2> 中任一项所述的树脂, 其中所述由式 (I) 表示的化合物是由式 (IV) 表示的化合物;

[0017]



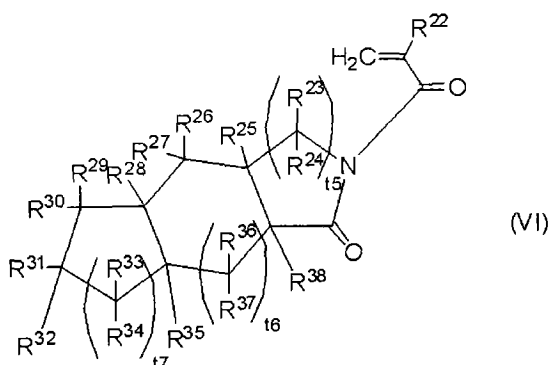
[0018] 其中 R^9 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0019] R^{10} 至 R^{19} 独立地表示氢原子, 或 C_1 至 C_{12} 烷基, 并且 R^{10} 至 R^{19} 中的至少两个可以结合在一起形成 C_3 至 C_{24} 环, 包含在所述烷基或所述环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基, 或 C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在所述烷基或所述环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 或 $-O-$ 代替;

[0020] t_2 和 t_3 独立地表示 0 至 3 的整数。

[0021] <4> 根据 <1> 至 <3> 中任一项所述的树脂, 其中所述由式 (I) 表示的化合物是由式 (VI) 表示的化合物;

[0022]



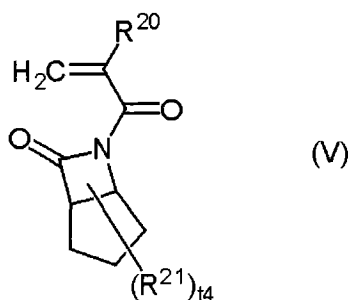
[0023] 其中 R^{22} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0024] R^{23} 至 R^{38} 独立地表示氢原子, 或 C_1 至 C_{12} 烷基, 并且 R^{23} 至 R^{38} 中的至少两个可以结合在一起形成 C_3 至 C_{18} 环, 包含在所述烷基或所述环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基, 或 C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在所述烷基或所述环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 或 $-O-$ 代替;

[0025] t_5 , t_6 和 t_7 独立地表示 0 至 3 的整数。

[0026] <5> 根据 <1> 所述的树脂, 其中由式 (I) 表示的化合物是由式 (V) 表示的化合物;

[0027]



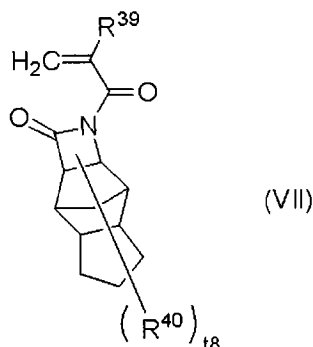
[0028] 其中 R^{20} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0029] R^{21} 表示卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基或 C_2 至 C_4 酰氧基;

[0030] t_4 表示 0 至 8 的整数。

[0031] <6> 根据 <1> 所述的树脂, 其中由式 (I) 表示的化合物是由式 (VII) 表示的化合物;

[0032]



[0033] 其中 R^{39} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

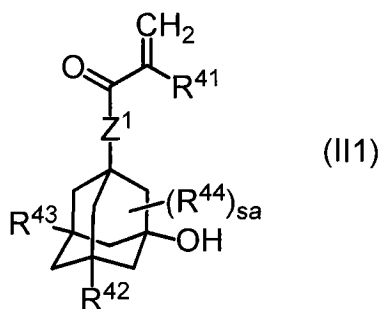
[0034] R^{40} 表示卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基或 C_2 至 C_4 酰氧基;

[0035] t_8 表示 0 至 14 的整数。

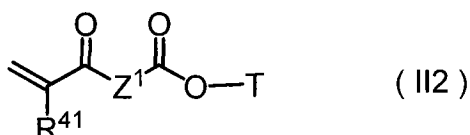
[0036] <7> 根据 <1> 至 <6> 中任一项所述的树脂, 所述树脂包含酸不稳定基团, 并且不溶或难溶于碱水溶液, 但是通过酸的作用变得可以溶于碱水溶液。

[0037] <8> 根据 <1> 至 <7> 中任一项所述的树脂, 其中所述树脂包含衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元和衍生自由式 (III) 表示的化合物的结构单元;

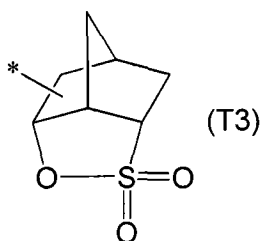
[0038]



- [0039] 其中 R^{41} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;
- [0040] Z^1 表示二价 C_1 至 C_{37} 饱和烃基, 并且包含在所述饱和烃基中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$, $-CO-$ 或 $-S-$ 代替;
- [0041] R^{42} 和 R^{43} 独立地表示氢原子, 甲基或羟基, 条件是 R^{42} 和 R^{43} 中的至少一个表示羟基;
- [0042] R^{44} 表示 C_1 至 C_6 烷基;
- [0043] sa 表示 0 至 10 的整数。
- [0044] <9> 根据 <1> 至 <8> 中任一项所述的树脂, 其中所述树脂包含衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元和衍生自由式 (II2) 表示的化合物的结构单元;
- [0045]



- [0046] 其中 R^{41} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;
- [0047] Z^1 表示二价 C_1 至 C_{17} 饱和烃基, 并且包含在所述饱和烃基中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$, $-CO-$, $-S-$ 或 $-N(R^{45})-$ 代替;
- [0048] R^{45} 表示氢原子或 C_1 至 C_6 烷基;
- [0049] T 表示含有 $-SO_2-$ 作为骨架的杂环基, 包含在所述杂环基中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_6 至 C_{12} 芳基, C_7 至 C_{13} 芳烷基, 缩水甘油基氧基或 C_2 至 C_4 酰基代替, 并且包含在所述杂环基中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ 或 $-N(R^{45})-$ 代替。
- [0050] <10> 根据 <9> 所述的树脂, 其中 T 是具有降冰片烷骨架的基团。
- [0051] <11> 根据 <9> 所述的树脂, 其中 T 是由式 (T3) 表示的基团;
- [0052]



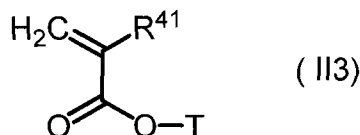
- [0053] 其中包含在所述环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_6 至 C_{12} 芳基, C_7 至 C_{13} 芳烷基, 缩水甘油基氧基或 C_2 至 C_4 酰基代替, 并且包含在所述环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ 或 $-N(R^{45})-$ 代替;

[0054] R^{45} 表示氢原子或 C_1 至 C_6 烷基；

[0055] * 表示与 -O- 的结合位置。

[0056] <12> 根据 <1> 至 <11> 中任一项所述的树脂，其中所述树脂包含衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元和衍生自由式 (II3) 表示的化合物的结构单元；

[0057]



[0058] 其中 R^{41} 表示氢原子，卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基；

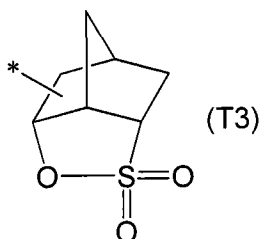
[0059] T 表示含有 $-\text{SO}_2-$ 作为骨架的杂环基，包含在所述杂环基中的一个或多个氢原子可以被卤素原子，羟基， C_1 至 C_{12} 烷基， C_1 至 C_{12} 烷氧基， C_6 至 C_{12} 芳基， C_7 至 C_{13} 芳烷基，缩水甘油基氧基或 C_2 至 C_4 酰基代替，并且包含在所述杂环基中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$ ， $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{45})-$ 代替；

[0060] R^{45} 表示氢原子或 C_1 至 C_6 烷基。

[0061] <13> 根据 <12> 所述的树脂，其中 T 是具有降冰片烷骨架的基团。

[0062] <14> 根据 <12> 所述的树脂，其中 T 是由式 (T3) 表示的基团；

[0063]



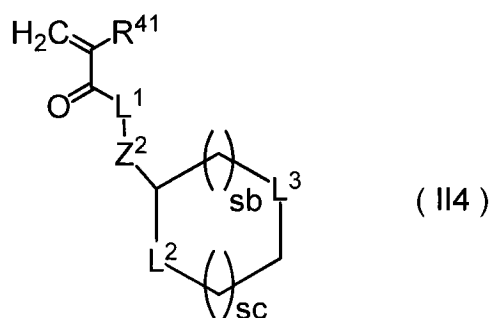
[0064] 其中包含在所述环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子，羟基， C_1 至 C_{12} 烷基， C_1 至 C_{12} 烷氧基， C_6 至 C_{12} 芳基， C_7 至 C_{13} 芳烷基，缩水甘油基氧基或 C_2 至 C_4 酰基代替，并且包含在所述环中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$ ， $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{45})-$ 代替；

[0065] R^{45} 表示氢原子或 C_1 至 C_6 烷基；

[0066] * 表示与 -O- 的结合位置。

[0067] <15> 根据 <1> 至 <14> 中任一项所述的树脂，其中所述树脂包含衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元以及衍生自由式 (II4) 表示的化合物的结构单元；

[0068]



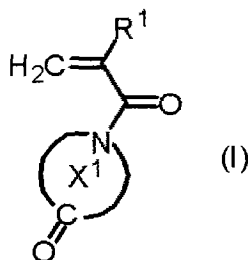
[0069] 其中 R^{41} 表示氢原子，卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基；

[0070] Z^2 表示单键或 $-(\text{CH}_2)_{\text{sd}}-\text{CO}-\text{L}^4-$ ；

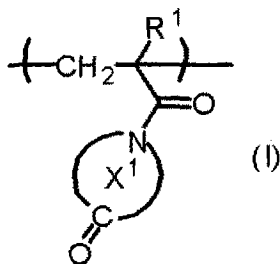
- [0071] L^1, L^2, L^3 和 L^4 独立地表示 $-O-$ 或 $-S-$;
- [0072] sb 表示 1 至 3 的整数 ;
- [0073] sc 表示 0 至 3 的整数 ;
- [0074] sd 表示 1 至 4 的整数 ;
- [0075] * 表示与 L^1 的结合位置。
- [0076] <16> 一种抗蚀剂组合物, 所述抗蚀剂组合物包含根据 <1> 至 <15> 中任一项所述的树脂, 以及酸生成剂。
- [0077] <17> 根据 <16> 所述的抗蚀剂组合物, 所述抗蚀剂组合物还包含碱性化合物。
- [0078] <18> 一种用于制造抗蚀剂图案的方法, 所述方法包括以下步骤 :
- [0079] (1) 将根据 <16> 或 <17> 所述的抗蚀剂组合物涂覆到基底上 ;
- [0080] (2) 干燥涂覆的组合物以形成组合物层 ;
- [0081] (3) 使用曝光装置将所述组合物层曝光 ;
- [0082] (4) 烘焙经曝光的组合物层, 和
- [0083] (5) 使用显影设备将经烘焙的组合物层显影。
- [0084] 根据本发明的树脂和抗蚀剂组合物, 可以在所形成的图案中实现令人满意的图像形状和宽的聚焦边缘 (DOF)。

具体实施方式

- [0085] “(甲基)丙烯酸单体”是指具有“ $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-$ ”或“ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ ”结构的至少一种单体, 而“(甲基)丙烯酸酯”和“(甲基)丙烯酸”分别是指“至少一种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”以及“至少一种丙烯酸或甲基丙烯酸”。
- [0086] 本发明的树脂具有衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元。
- [0087] <由式 (I) 表示的化合物>
- [0088]



- [0089] 其中 R^1 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基 ;
- [0090] X^1 表示 C_2 至 C_{36} 杂环基, 包含在杂环基中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{24} 烃, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基, C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在杂环基中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{O}-$ 代替。
- [0091] 衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元是下面的结构单元。
- [0092]



[0093] 卤素原子的实例包括氟, 氯, 溴和碘原子。

[0094] 烷基的实例包括甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 叔丁基, 异丁基, 正戊基, 异戊基, 叔戊基, 新戊基, 1-甲基丁基, 2-甲基丁基, 正己基, 1-甲基戊基, 1,2-二甲基丙基和 1-乙基丙基。

[0095] 可以具有卤素原子的烷基的实例包括全氟甲基, 全氟乙基, 全氟丙基, 全氟异丙基, 全氟丁基, 全氟仲丁基, 全氟叔丁基, 全氟戊基和全氟己基。

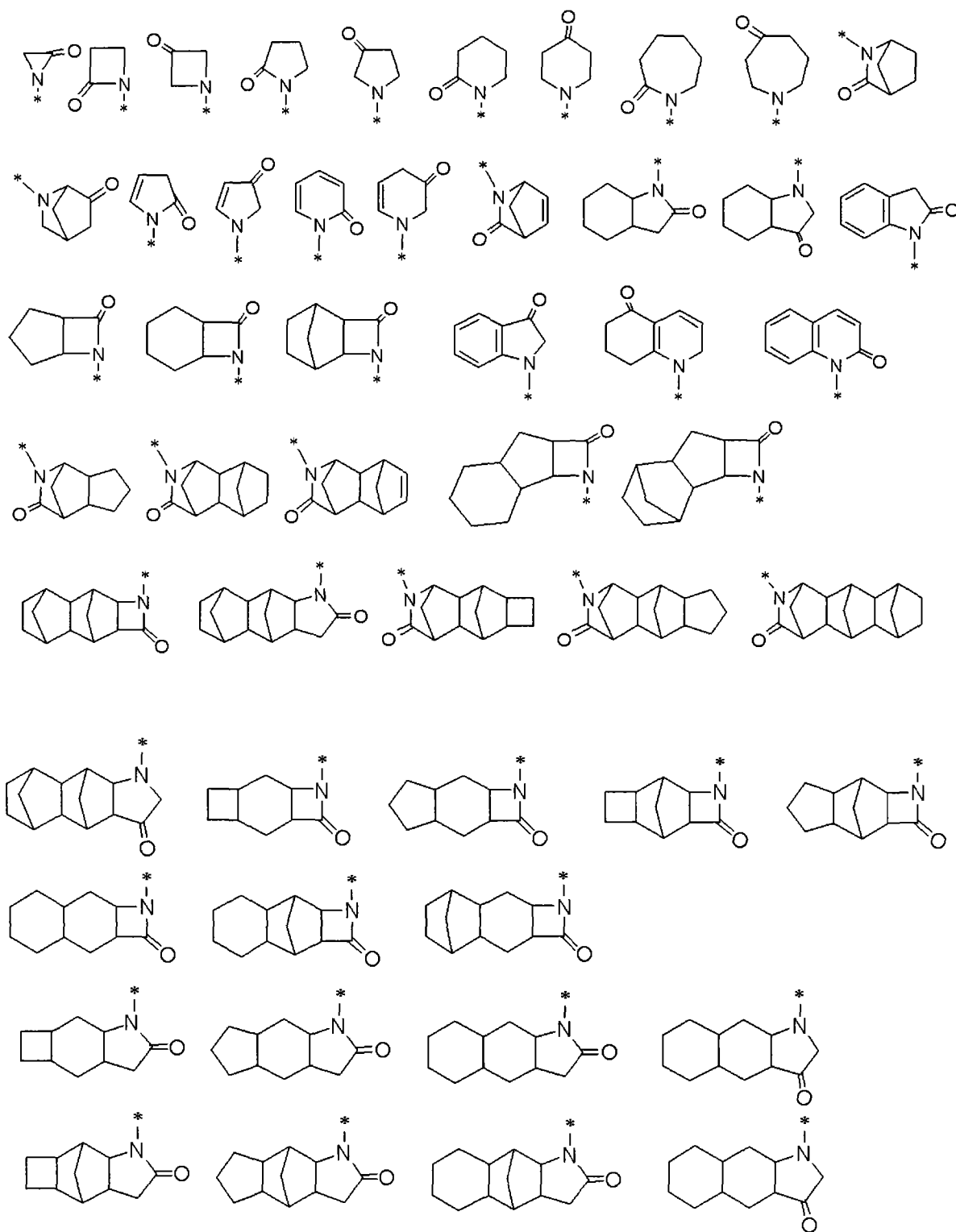
[0096] 杂环基可以是含有 -CO- 和氮原子的基团, 它可以是芳族杂环基或非芳族杂环基中的任何一种, 并且可以是单环化合物或多环化合物中的任何一种。

[0097] 下面基团的具体实例包括如下。

[0098]



[0099]



[0100] 烃基可以是脂族烃基, 饱和环状烃基和芳族烃基中的任一种。

[0101] 烃基的实例包括: 脂族烃基, 比如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 庚基, 2-乙基己基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基和十二烷基;

[0102] 单环或多环饱和烃基, 比如环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 环壬基, 环癸基, 降冰片基, 1-金刚烷基, 2-金刚烷基 (2-adamantyl) 和异冰片基; 以及

[0103] 芳族烃基, 比如苯基, 萘基, 蒽基, 对-甲基苯基, 对-叔丁基苯基, 对-金刚烷基苯基, 甲苯基, 二甲苯基, 枯烯基, 茞基, 联苯基, 蒽基, 菲基, 2,6-二乙基苯基和 2-甲基-6-乙

基苯基。这些基团可以进行结合。

[0104] 在这些中, 烃基优选是 C_1 至 C_{12} 的烷基。

[0105] 烷氧基的实例包括甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 仲丁氧基, 叔丁氧基, 正戊氧基, 正己氧基, 庚氧基, 辛氧基, 2-乙基己基氧基, 壬氧基, 癸氧基, 十一烷氧基和十二烷氧基。

[0106] 酰基的实例包括乙酰基, 丙酰基和丁酰基。

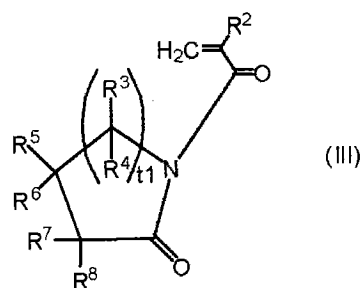
[0107] 酰氧基的实例包括乙酰氧基 (acethyloxy), 丙酰氧基 (propyonyloxy), 丁酰氧基 (butylyloxy) 和异丁酰氧基 (iso-butylyloxy)。

[0108] 式 (I) 中, R^1 优选为氢原子或甲基。

[0109] X^1 优选为含氮原子的 4 至 6-元杂环基或含 4 至 6-元杂环基的基团。-CO- 优选与氮原子相邻布置。

[0110] 作为由式 (I) 表示的化合物, 优选由式 (III) 表示的化合物;

[0111]



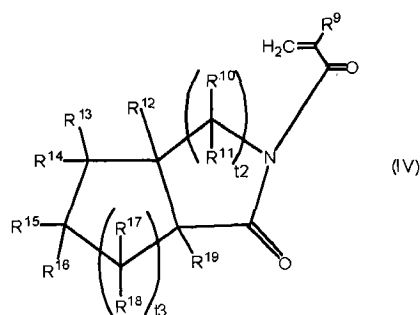
[0112] 其中 R^2 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0113] R^3 至 R^8 独立地表示氢原子, C_1 至 C_{24} 烃基, 或 R^3 至 R^8 中至少两个可以结合在一起形成 C_3 至 C_{30} 环, 包含在烃基或环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基, C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在烃基或环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 或 $-O-$ 代替;

[0114] t_1 表示 0 至 3 的整数。

[0115] 作为由式 (I) 表示的化合物, 优选由式 (IV) 表示的化合物;

[0116]



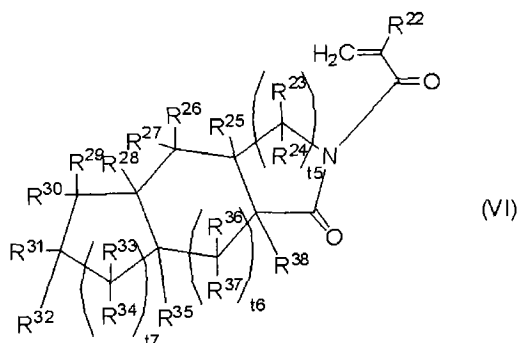
[0117] 其中 R^9 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0118] R^{10} 至 R^{19} 独立地表示氢原子, C_1 至 C_{12} 烃基, 或 R^{10} 至 R^{19} 中至少两个可以结合在一起形成 C_3 至 C_{24} 环, 包含在所述烃基或环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基, C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在烃基或环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 或 $-O-$ 代替;

[0119] t2 和 t3 独立地表示 0 至 3 的整数。

[0120] 作为由式 (I) 表示的化合物, 优选由式 (VI) 表示的化合物;

[0121]



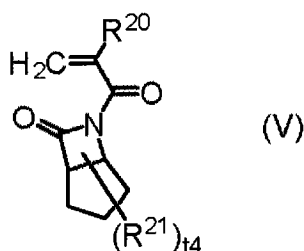
[0122] 其中 R^{22} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0123] R^{23} 至 R^{38} 独立地表示氢原子, C_1 至 C_{12} 烷基, 或 R^{23} 至 R^{38} 中至少两个可以结合在一起形成 C_3 至 C_{18} 环, 包含在烷基或环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基, C_2 至 C_4 酰氧基代替, 并且包含在烷基或环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 或 $-O-$ 代替;

[0124] t5, t6 和 t7 独立地表示 0 至 3 的整数。

[0125] 作为由式 (I) 表示的化合物, 优选由式 (V) 表示的化合物;

[0126]



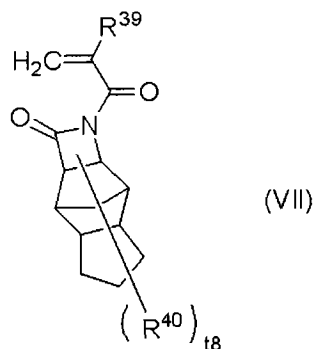
[0127] 其中 R^{20} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0128] R^{21} 表示卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基和 C_2 至 C_4 酰氧基;

[0129] t4 表示 0 至 8 的整数。

[0130] 作为由式 (I) 表示的化合物, 优选由式 (VII) 表示的化合物;

[0131]



[0132] 其中 R^{39} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0133] R^{40} 表示卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_2 至 C_4 酰基和 C_2 至 C_4 酰

氧基；

[0134] t8 表示 0 至 14 的整数。

[0135] 由 R^3 至 R^8 , R^{10} 至 R^{19} 或 R^{23} 至 R^{38} 中至少两个结合而形成的环的实例包括与下面所述相同的杂环基。

[0136] t1 优选为 0 或 1, 并且更优选为 0。

[0137] t2 优选为 0 或 1, 并且更优选为 0。

[0138] t3 优选为 1 或 2, 并且更优选为 1。

[0139] t4 优选为 0 或 1, 并且更优选为 0。

[0140] t5 优选为 0 或 1, 并且更优选为 0。

[0141] t6 优选为 0 或 1, 并且更优选为 1。

[0142] t7 优选为 0 或 1, 并且更优选为 0。

[0143] t8 优选为 0 或 1, 并且更优选为 0。

[0144] C_1 - C_{12} 烷基的实例包括甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 叔丁基, 异丁基, 正戊基, 异戊基, 叔戊基, 新戊基, 1- 甲基丁基, 2- 甲基丁基, 正己基, 1- 甲基戊基, 1, 2- 二甲基丙基和 1- 乙基丙基。

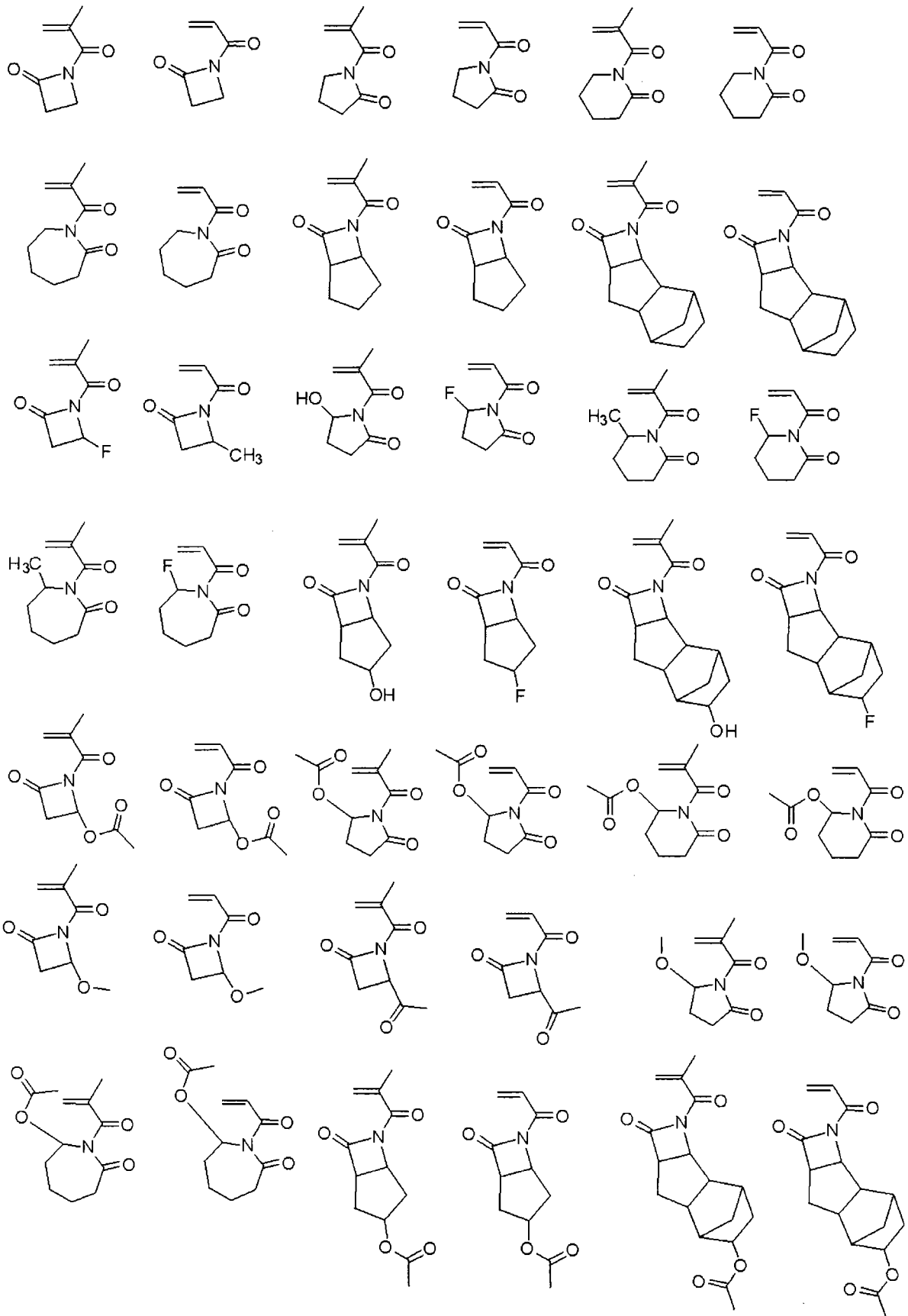
[0145] C_1 - C_{12} 烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、庚氧基、辛氧基、2- 乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基和十二烷氧基。

[0146] C_2 - C_4 酰基的实例包括乙酰基、丙酰基和丁酰基。

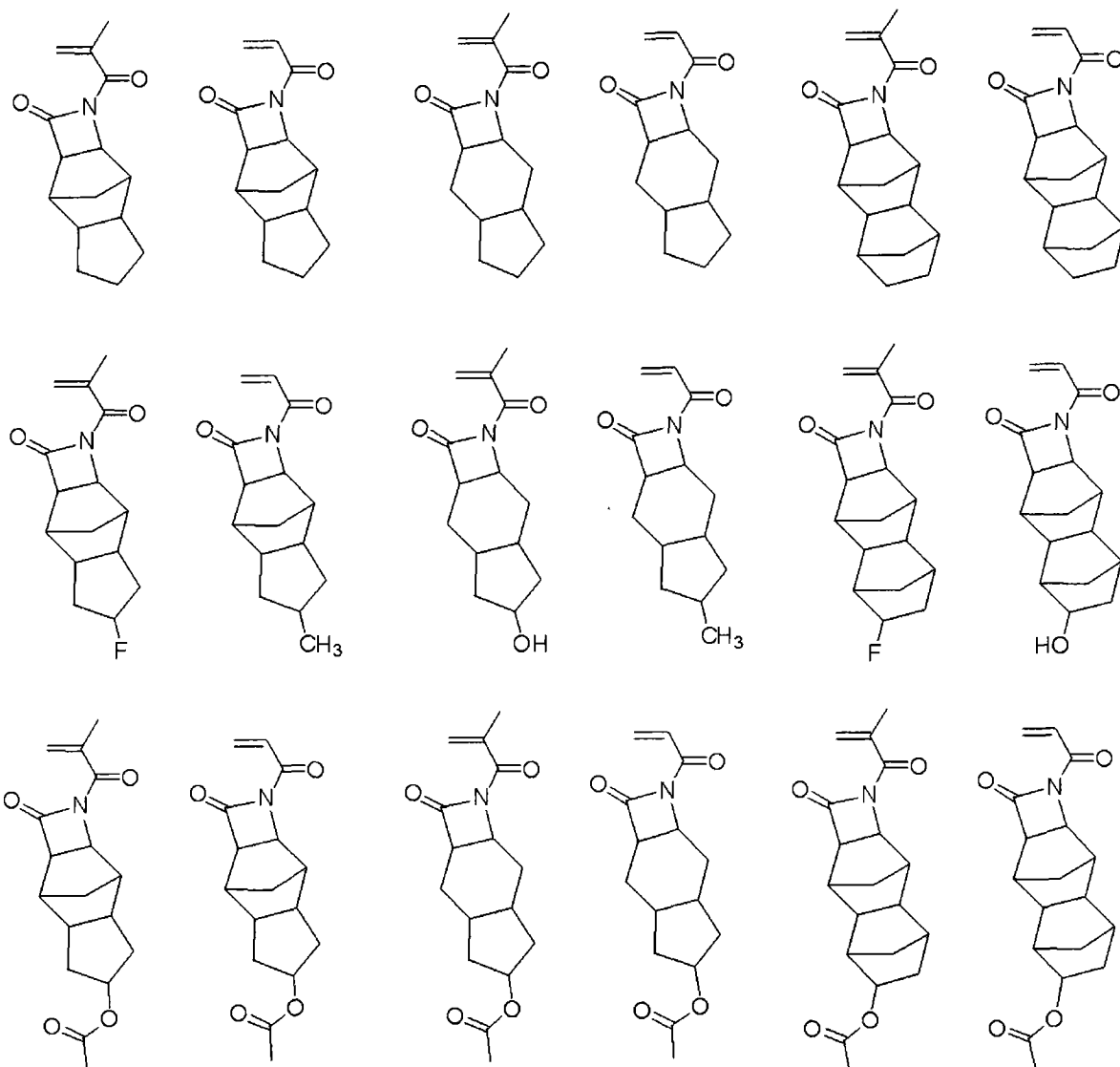
[0147] C_2 - C_4 酰氧基的实例包括乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基和异丁酰氧基。

[0148] 由式 (I) 表示的化合物的实例包括下面的化合物。

[0149]



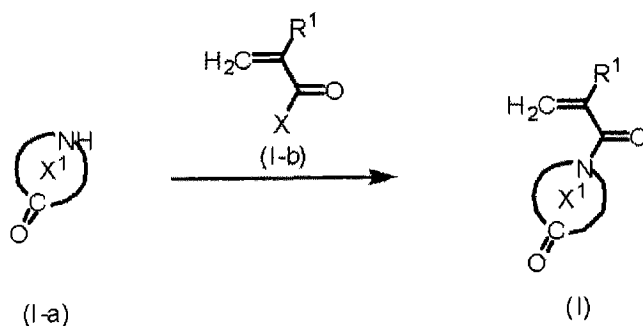
[0150]



[0151] 由式 (I) 表示的化合物可以通过本领域中已知的方法例如下面的方法进行制备。

[0152] 由式 (I) 表示的化合物可以通过下列方法获得：在催化剂的存在下，在溶剂中将由式 (I-a) 表示的化合物与由式 (I-b) 表示的化合物反应。所述催化剂的优选实例优选包括 N-甲基吡咯烷。溶剂的优选实例优选包括 N,N-二甲基甲酰胺。

[0153]



[0154] 其中 X^1 和 R^1 表示与上述定义相同的含义；

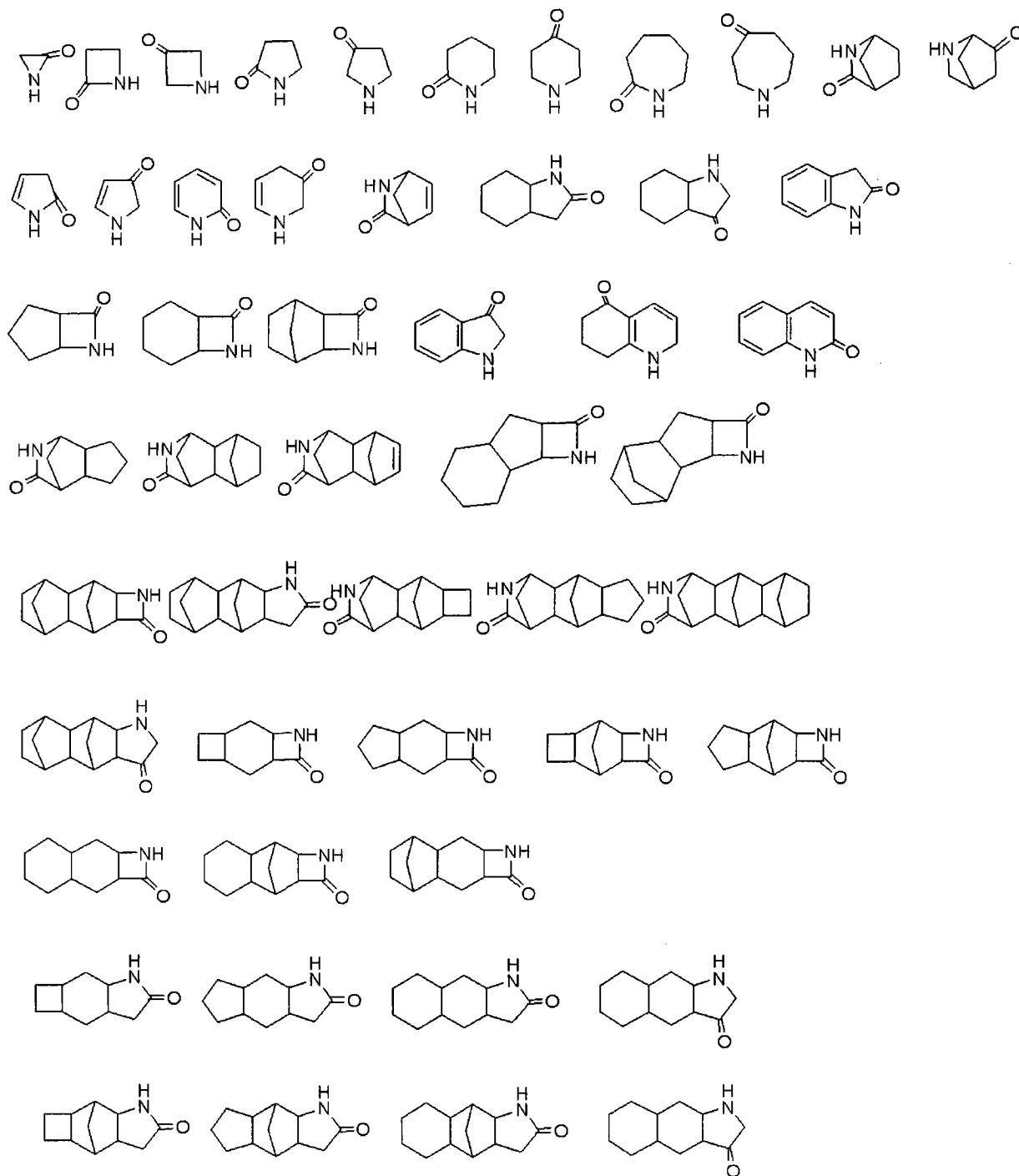
[0155] X 表示卤素原子或 (甲基) 丙烯酰氧基。

[0156] 卤素原子的实例包括氟, 氯, 溴或碘原子。优选氯原子。

[0157] 由式 (I-a) 表示的化合物的实例包括例如下面的化合物。商购的化合物优选是如

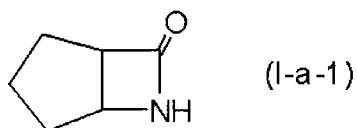
下这些。

[0158]



[0159] 由式 (I-a-1) 表示的化合物可以通过将环戊烯 (cyclopentene) 与氯磺酰异氰酸酯反应而获得 (参见, JP2007-514775-A)。

[0160]



[0161] 由式 (I-b) 表示的化合物的实例包括甲基丙烯酰氯和甲基丙烯酸酐 (methacrylic anhydride)。

乙酯基,1-异丙氧基乙酯基,1-乙氧基丙氧基酯基,1-(2-甲氧基乙氧基)乙酯基,1-(2-乙酰氧基乙氧基)乙酯基,1-[2-(1-金刚烷基氧基)乙氧基]乙酯基,1-[2-(1-金刚烷基羰氧基)乙氧基]乙酯基,四氢-2-咪喃酯基和四氢-2-吡喃基酯基;和

[0174] 饱和烃酯基,比如异冰片基酯基,1-烷基环烷基酯基,2-烷基-2-金刚烷基酯基和1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯基。

[0175] 含有衍生自具有酸不稳定基团的单体的结构单元的树脂可以通过使一种或多种具有酸不稳定基团的单体和烯属双键进行加聚反应而制备。

[0176] 作为酸不稳定基团,优选具有大体积基团比如2-烷基-2-金刚烷基和1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基的那些,因为当使用所获得的抗蚀剂组合物时,趋向于获得优异的分辨率。

[0177] 这样的具有酸不稳定基团的单体的实例包括(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯,(甲基)丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-2-烷基-2-金刚烷基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯, α -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯, α -氯丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯,5-降冰片烯-2-甲酸叔丁基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-环己基-1-甲基乙基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-甲基环己基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-2-甲基-2-金刚烷基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-2-乙基-2-金刚烷基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-(4-甲基环己基)-1-甲基乙基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-(4-羟基环己基)-1-甲基乙基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-甲基-(4-氧代环己基)乙基酯,和5-降冰片烯-2-甲酸-1-(1-金刚烷基)-1-甲基乙基酯。

[0178] 特别是,当采用(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或 α -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯作为单体时,趋向于获得具有优异分辨率的抗蚀剂组合物。

[0179] (甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯的具体实例包括丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯,甲基丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯,丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯,甲基丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯,丙烯酸-2-正丁基-2-金刚烷基酯,甲基丙烯酸-2-正丁基-2-金刚烷基酯。 α -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯的具体实例包括 α -氯丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯和 α -氯丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯。

[0180] 这些中,优选(甲基)丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯或(甲基)丙烯酸-2-异丙基-2-金刚烷基酯,因为趋向于获得具有优异灵敏度和耐热性的抗蚀剂组合物。

[0181] 相对于构成树脂的总的结构单元,衍生自具有酸不稳定基团的单体的结构单元在树脂中的含量通常是10至95摩尔%,优选为15至90摩尔%,并且更优选为20至85摩尔%。

[0182] (甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯通常可以通过将2-烷基-2-金刚烷基醇或其金属盐与丙烯酰卤或甲基丙烯酰卤反应而制备。

[0183] 当衍生自(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或(甲基)丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯的结构单元被包括作为衍生自具有酸不稳定基团的单体的结构单元时,将该含量调节至相对于构成树脂的总结构单元的约15摩尔%以上将产生牢固的结构,因为树脂将具有脂环基,而脂环基在所得抗蚀剂的耐干蚀刻性方面是有利的。

[0184] 具有酸不稳定基团的单体可以是具有相同烯属双键部分但具有不同酸不稳定基团的单体的组合,具有相同酸不稳定基团和不同烯属双键部分的单体的组合,以及具有不

同酸不稳定基团和不同烯属双键部分的单体的组合。

[0185] 除了衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元和衍生自具有酸不稳定基团的单体的结构单元之外,在本发明的树脂中还可以包括衍生自酸稳定单体的结构单元。酸稳定单体是指不含有酸不稳定基团的单体。

[0186] 具体实例包括:衍生自游离羧基比如丙烯酸和甲基丙烯酸的结构单元;

[0187] 衍生自脂族饱和和二羧酸酐比如马来酸酐和衣康酸酐的结构单元;

[0188] 衍生自 2-降冰片烯的结构单元;

[0189] 衍生自(甲基)丙烯腈的结构单元;

[0190] 衍生自(甲基)丙烯酸酯的结构单元,其中氢原子被 $-\text{CH}(\text{R}^{\text{a}4})$ ($\text{R}^{\text{a}5}$), $-\text{CH}_2$ ($\text{R}^{\text{a}6}$) (在此, $\text{R}^{\text{a}4}$ 和 $\text{R}^{\text{a}6}$ 具有与 $\text{R}^{\text{a}1}$ 相同的含义,而 $\text{R}^{\text{a}5}$ 具有与 $\text{R}^{\text{a}2}$ 相同的含义) 或 1-金刚烷基基代替;

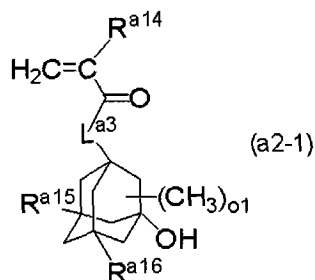
[0191] 衍生自苯乙烯单体比如对-或间-羟基苯乙烯的结构单元;以及

[0192] 衍生自具有内酯环的(甲基)丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元,其中内酯环可以被烷基取代。1-金刚烷基可以被至少一个羟基取代。

[0193] 这些中,优选使用具有羟基金刚烷基的酸稳定单体或具有内酯环的酸稳定单体作为酸稳定单体,因为抗蚀剂与基底的粘合性以及抗蚀剂的分辨率均趋向于得到改善。这些可以单独使用或以两种以上的单体的混合物使用。

[0194] 具有羟基金刚烷基的酸稳定单体的实例是由式 (a2-1) 表示的单体。

[0195]



[0196] 其中 $\text{L}^{\text{a}3}$ 表示 $-\text{O}-$ 或 $^*-\text{O}-(\text{CH}_2)_{\text{k}2}-\text{CO}-\text{O}-$;

[0197] $\text{k}2$ 表示 1 至 7 的整数;

[0198] $*$ 表示与 $-\text{CO}-$ 的结合位置;

[0199] $\text{R}^{\text{a}14}$ 表示氢原子或甲基;

[0200] $\text{R}^{\text{a}15}$ 和 $\text{R}^{\text{a}16}$ 独立地表示氢原子,甲基或羟基;

[0201] $\text{o}1$ 表示 0 至 10 的整数。

[0202] 在式 (a2-1) 中, $\text{L}^{\text{a}3}$ 优选为 $-\text{O}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{\text{f}1}-\text{CO}-\text{O}-$, 此处 $\text{f}1$ 表示 1 至 4 的整数,并且更优选为 $-\text{O}-$ 。

[0203] $\text{R}^{\text{a}14}$ 优选为甲基。

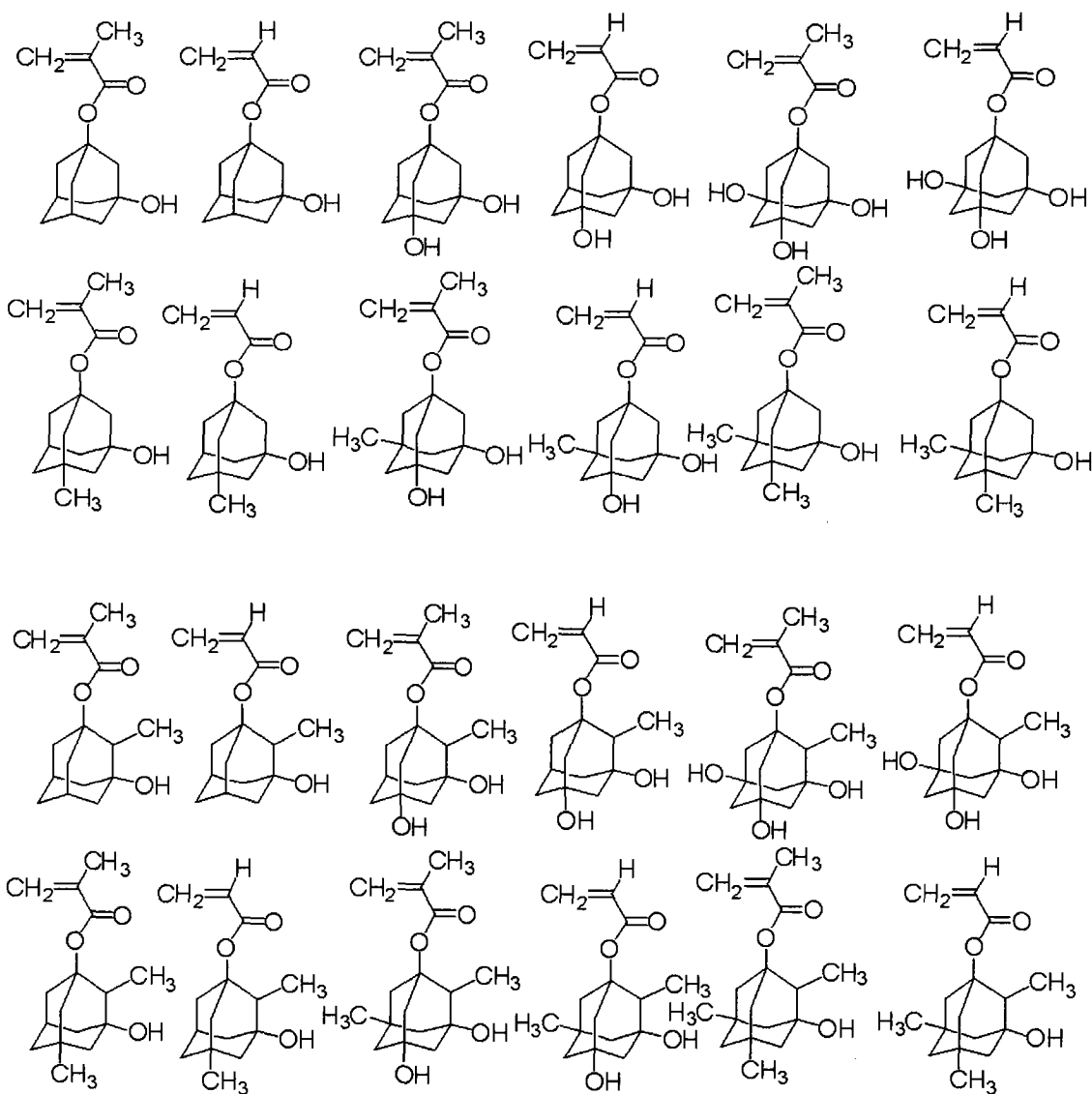
[0204] $\text{R}^{\text{a}15}$ 优选为氢原子。

[0205] $\text{R}^{\text{a}16}$ 优选为氢原子或羟基。

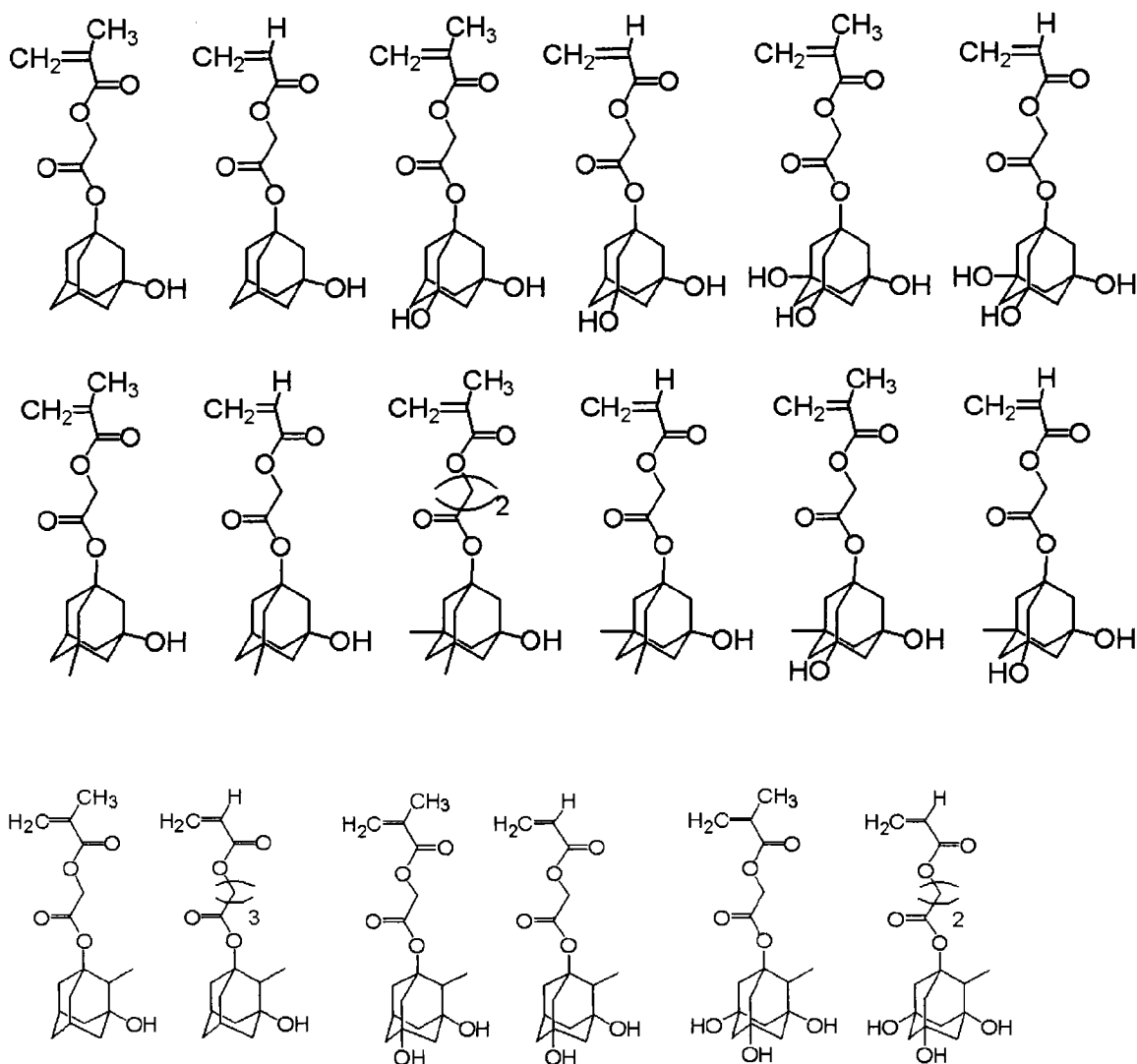
[0206] $\text{o}1$ 优选为 0 至 3 的整数,并且更优选为 0 或 1 的整数。

[0207] 由式 (a2-1) 表示的具有羟基金刚烷基的酸稳定单体的实例包括如下的化合物。

[0208]



[0209]



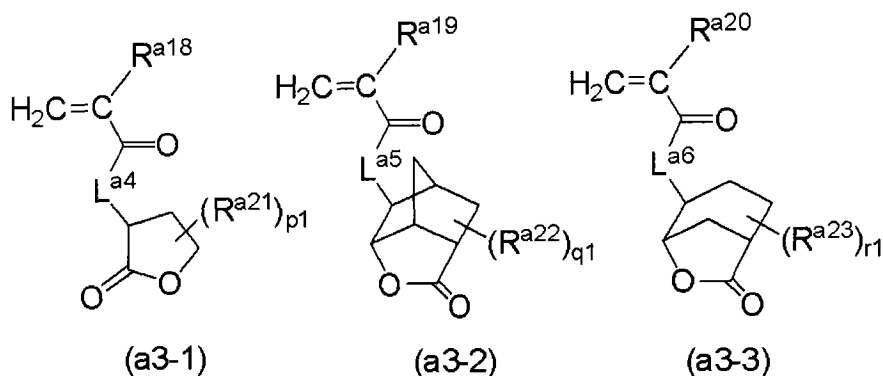
[0210] 这些中, 优选 (甲基) 丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯, (甲基) 丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯和 (甲基) 丙烯酸-1-(3,5-二羟基-1-金刚烷基氧基羰基) 甲酯, 更优选 (甲基) 丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯和 (甲基) 丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯, 并且还更优选丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯和丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯。

[0211] 单体比如 (甲基) 丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯和 (甲基) 丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯可以通过例如将相应的羟基金刚烷与 (甲基) 丙烯酸或其卤化物反应而制备, 并且它们还可商购。

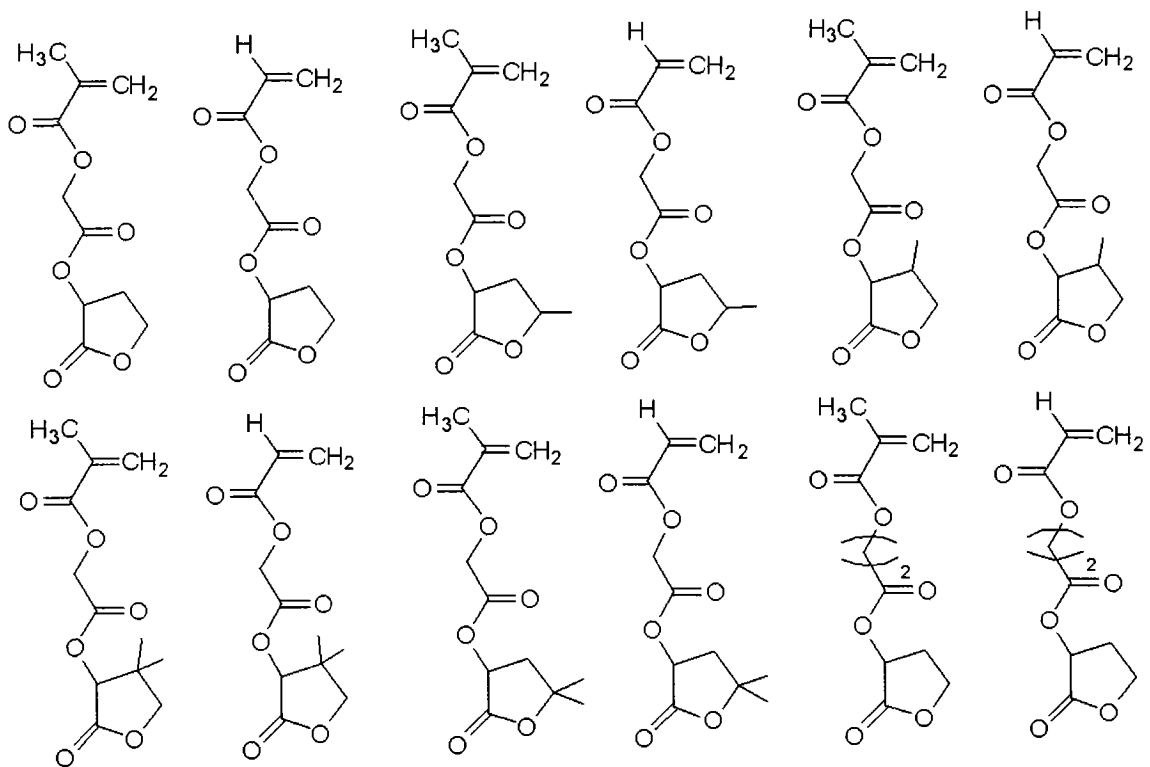
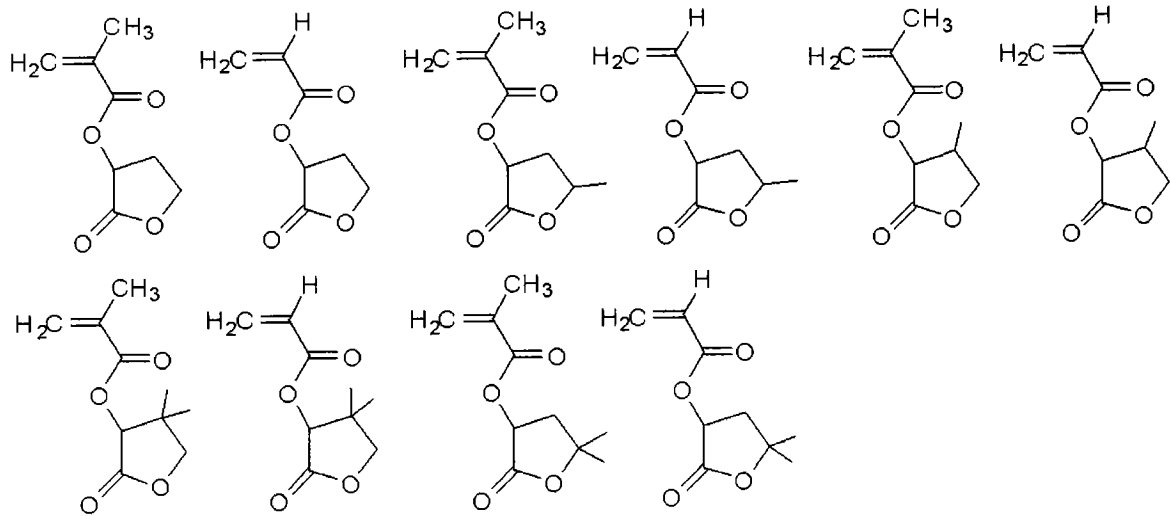
[0212] 相对于构成树脂的总的结构单元, 衍生自由式 (a2-1) 表示的单体的结构单元在树脂中的含量通常是 3 至 40 摩尔%, 优选 5 至 35 摩尔%, 并且更优选为 5 至 30 摩尔%。

[0213] 具有内酯环的酸稳定单体的实例包括由式 (a3-1), 式 (a3-2) 和式 (a3-3) 表示的单体。

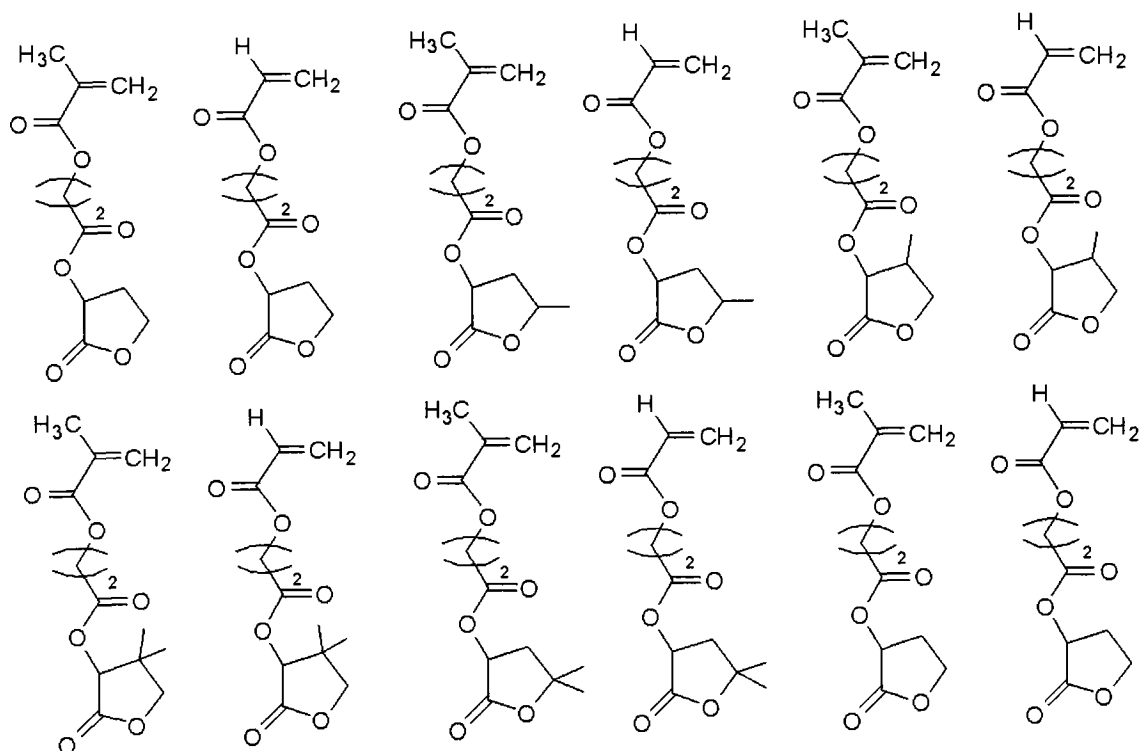
[0214]



- [0215] 其中 $\text{L}^{\text{a}4}$ 至 $\text{L}^{\text{a}6}$ 独立地表示 $-\text{O}-$ 或 $^*\text{-O}-(\text{CH}_2)_{\text{k}3}-\text{CO}-\text{O}-$;
- [0216] $\text{k}3$ 表示 1 至 7 的整数, $*$ 表示与 $-\text{CO}-$ 的结合位置 ;
- [0217] $\text{R}^{\text{a}18}$ 至 $\text{R}^{\text{a}20}$ 独立地表示氢原子或甲基 ;
- [0218] $\text{R}^{\text{a}21}$ 表示 C_1 至 C_4 脂族烃基 ;
- [0219] $\text{p}1$ 表示 0 至 5 的整数 ;
- [0220] $\text{R}^{\text{a}22}$ 至 $\text{R}^{\text{a}23}$ 独立地表示羧基, 氰基和 C_1 至 C_4 脂族烃基 ;
- [0221] $\text{q}1$ 和 $\text{r}1$ 独立地表示 0 至 3 的整数。
- [0222] 在式 (a3-1) 至 (a3-3) 中, $\text{L}^{\text{a}4}$ 至 $\text{L}^{\text{a}6}$ 包括与上述 $\text{L}^{\text{a}3}$ 中描述的基团相同的基团, 并且独立地优选为 $-\text{O}-$, $^*\text{-O}-(\text{CH}_2)_{\text{d}1}-\text{CO}-\text{O}-$, 此处 $\text{d}1$ 表示 1 至 4 的整数, 并且更优选为 $-\text{O}-$;
- [0223] $\text{R}^{\text{a}18}$ 至 $\text{R}^{\text{a}21}$ 独立地优选为甲基。
- [0224] $\text{R}^{\text{a}22}$ 和 $\text{R}^{\text{a}23}$ 独立地优选为羧基, 氰基或甲基 ;
- [0225] $\text{p}1$ 至 $\text{r}1$ 独立地优选为 0 至 2 的整数, 并且更优选为 0 或 1 的整数。
- [0226] 由式 (a3-1) 表示的具有 γ -丁内酯环的酸稳定单体的实例包括如下。
- [0227]

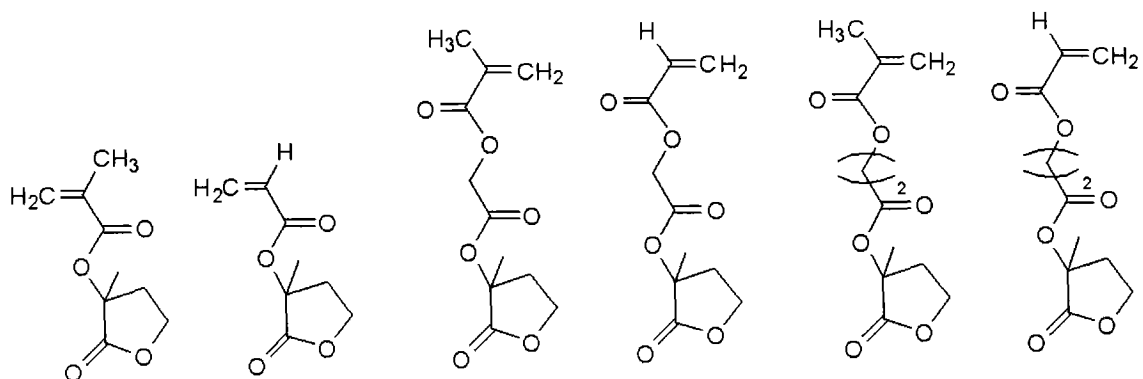


[0228]



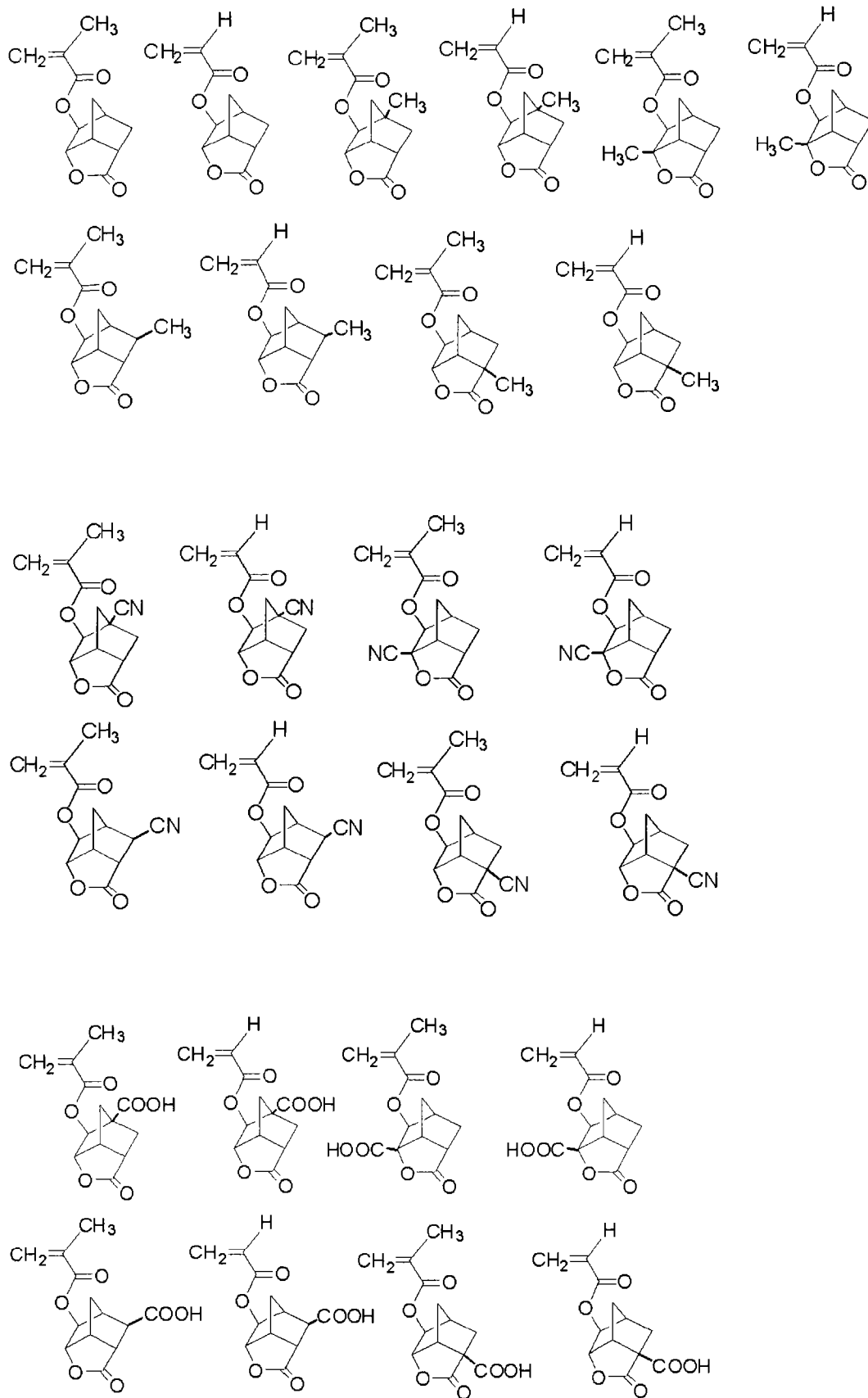
[0229] 由式 (a3-1) 表示的具有 γ -丁内酯环的酸稳定单体的实例还包括下面的酸不稳定单体。

[0230]

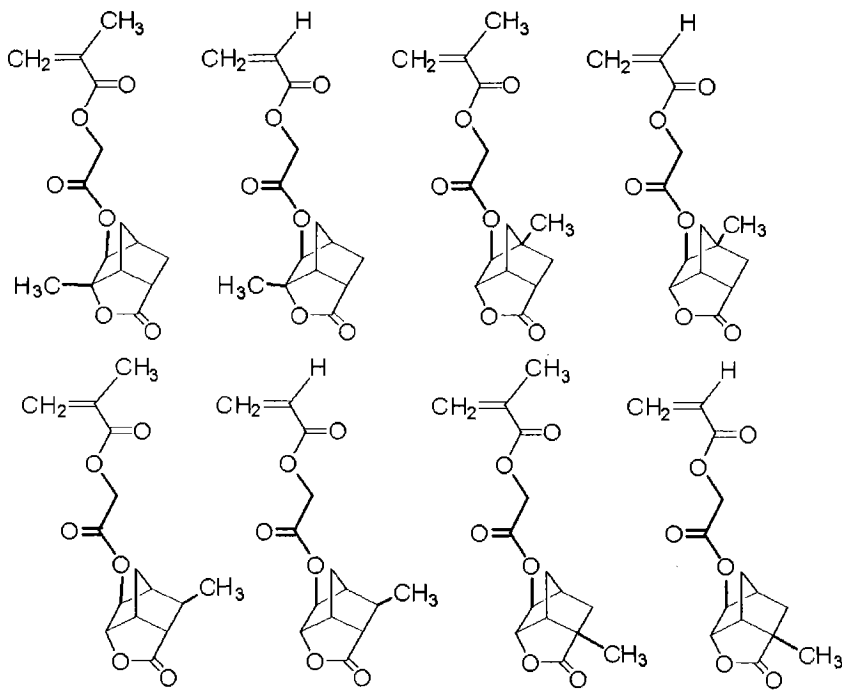
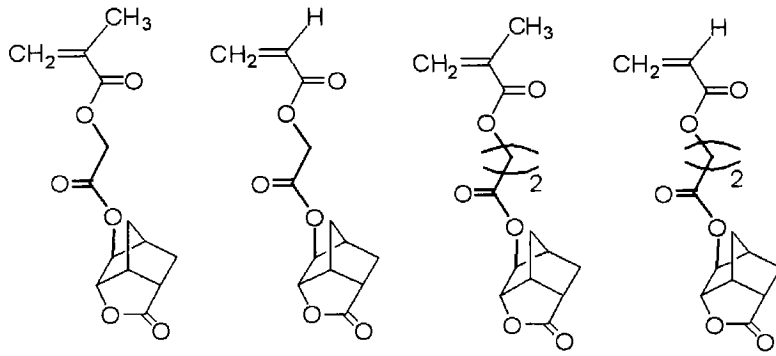


[0231] 由式 (a3-2) 表示的具有带 γ -丁内酯环和降冰片烯环的稠环的酸稳定单体的实例包括如下。

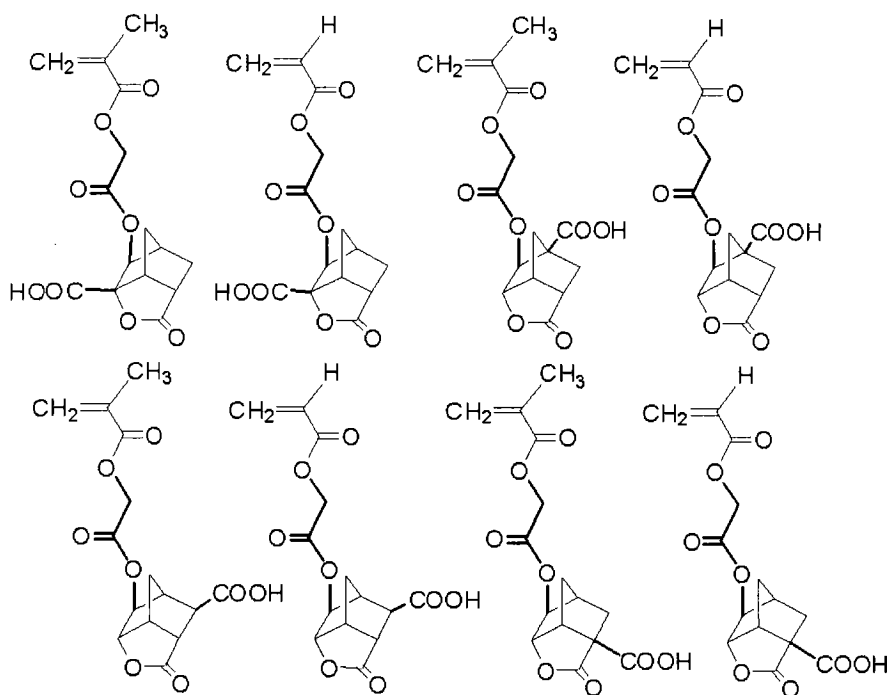
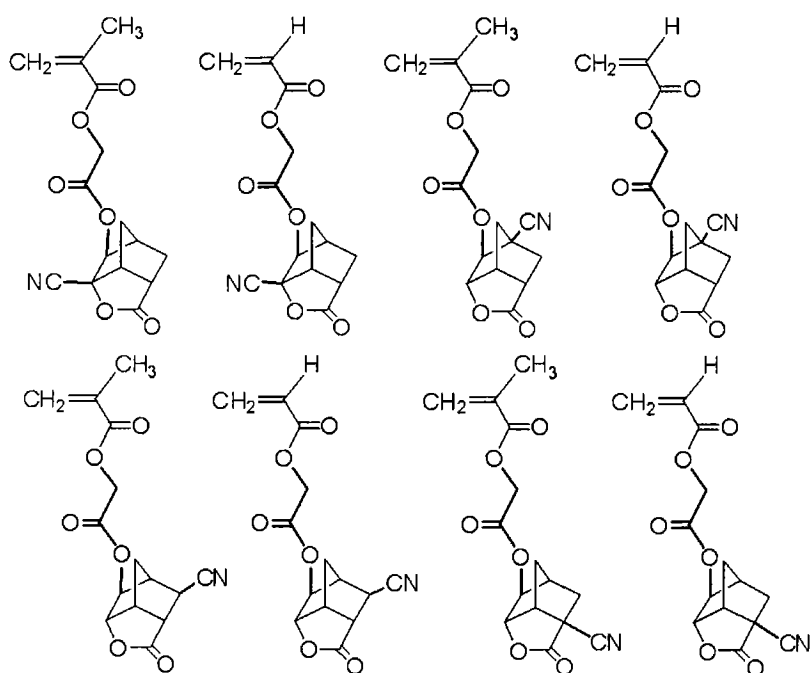
[0232]



[0233]

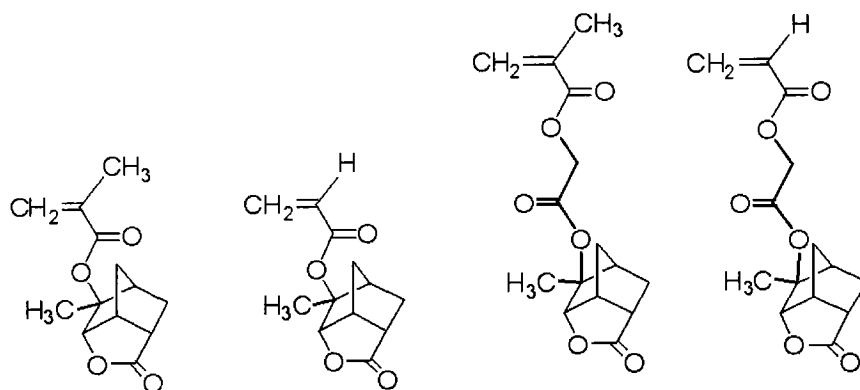


[0234]



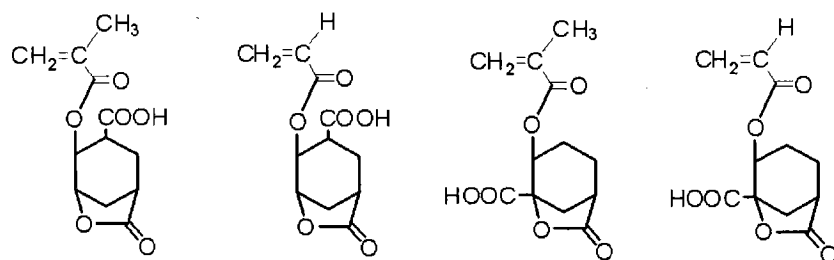
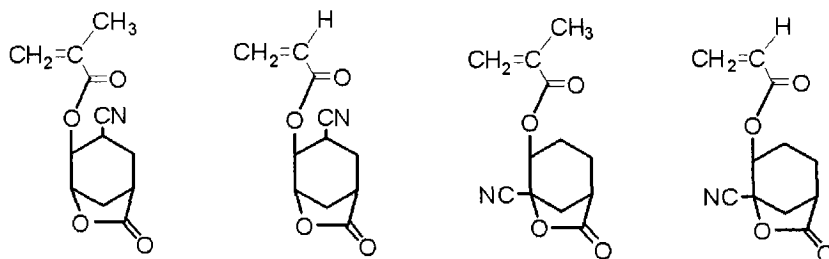
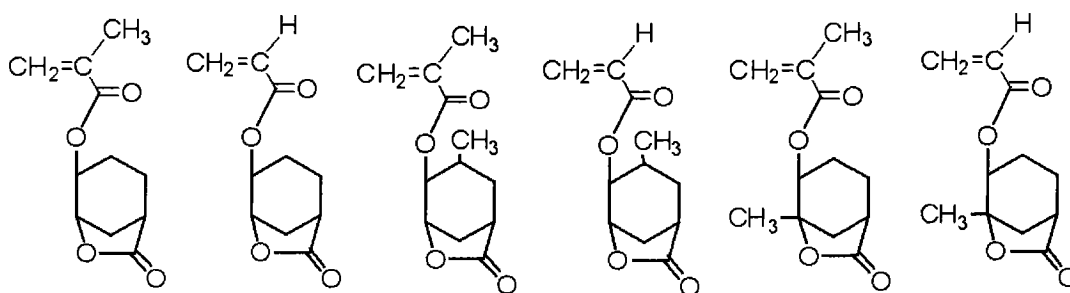
[0235] 由式 (a3-2) 表示的具有带 γ -丁内酯环和降冰片烯环的稠环的酸稳定单体的实例还包括如下的酸不稳定单体。

[0236]

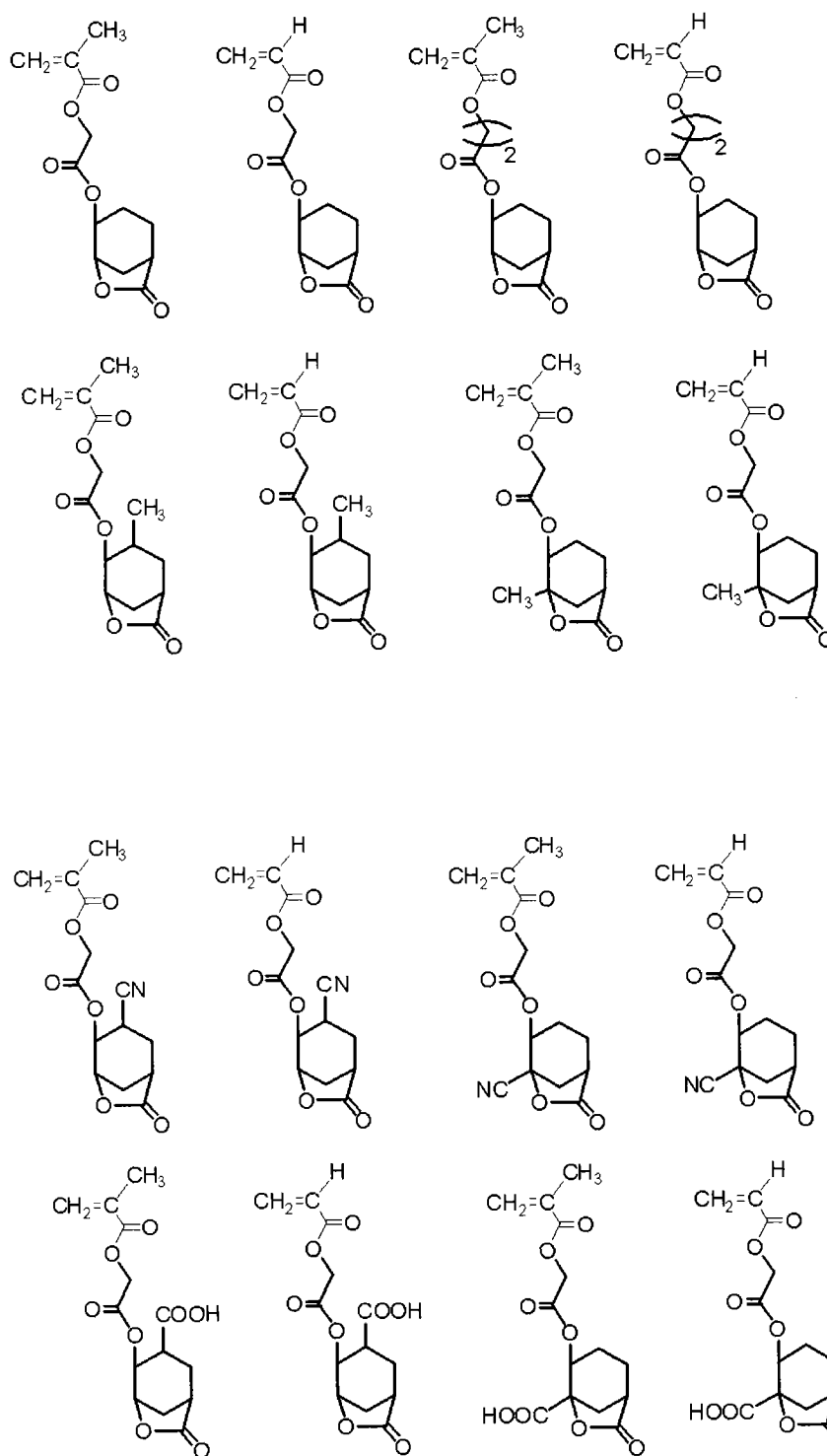


[0237] 由式 (a3-3) 表示的带 γ -丁内酯环和环己烷环的稠环的酸稳定单体的实例还包括如下。

[0238]

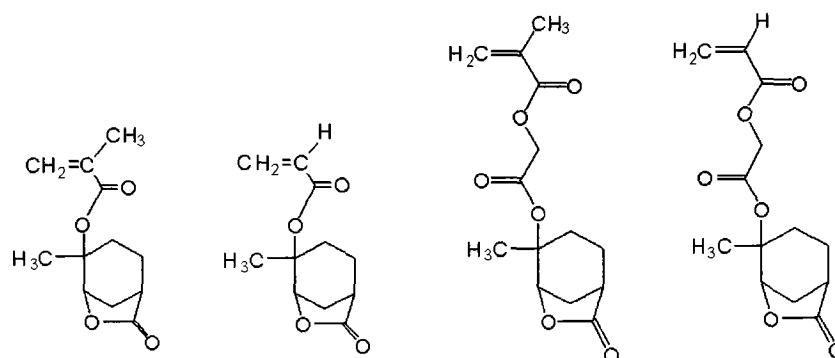


[0239]



[0240] 由式 (a3-3) 表示的具有带 γ -丁内酯环和环己烷环的稠环的酸稳定单体的实例还包括下面的酸不稳定单体。

[0241]



[0242] 在由式 (a3) 表示的具有内酯环的酸稳定单体中, 优选 (甲基) 丙烯酸-(5-氧代-4-氧杂三环 [4.2.1.0^{3,7}] 壬烷-2-基) 酯, (甲基) 丙烯酸-四氢-2-氧代-3-呋喃基酯和 (甲基) 丙烯酸-2-(5-氧代-4-氧杂三环 [4.2.1.0^{3,7}] 壬烷-2-基氧基)-2-氧代乙酯, 并且更优选 (甲基) 丙烯酸酯化合物。

[0243] 通过将 (甲基) 丙烯酸与其中内酯环可以被烷基取代的 α -或 β -溴- γ -丁内酯反应, 或将 (甲基) 丙烯酰卤与其中内酯环可以被烷基取代的 α -或 β -羟基- γ -丁内酯反应, 可以制备由式 (a3-1) 表示的单体。

[0244] 相对于构成树脂的总结构单元, 由式 (a3-1) 表示的结构单元, 由式 (a3-2) 表示的结构单元或由式 (a3-3) 表示的结构单元在树脂中的含量通常为 5 至 50 摩尔%, 优选为 10 至 45 摩尔%, 并且更优选为 15 至 40 摩尔%。

[0245] 不同于上述的酸稳定单体的具体实例包括:

[0246] 苯乙烯单体, 比如对-或间-羟基苯乙烯;

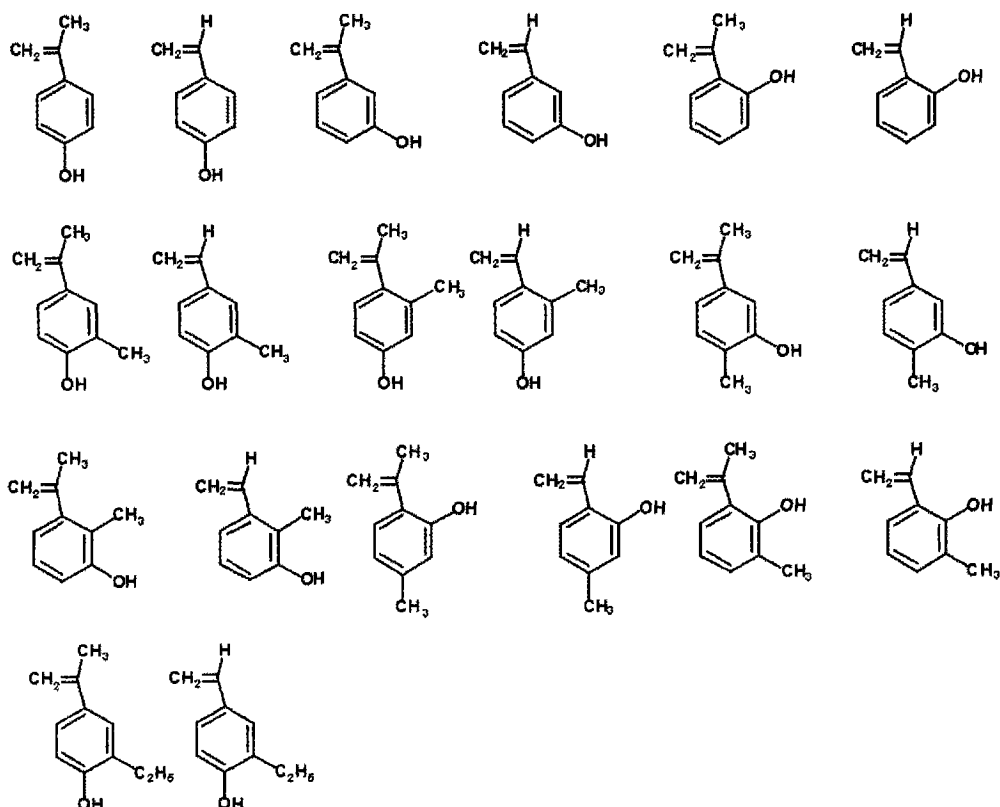
[0247] 具有烯属分子内双键 (double bond inner molecular) 的脂环族化合物, 比如降冰片烯;

[0248] 脂环族不饱和二羧酸酐 (dicarboxylic anhydride), 比如马来酸酐和衣康酸酐。

[0249] 当使用 KrF 受激准分子激光光刻法和 EUV 光刻法时, 即使在使用衍生自苯乙烯单体比如对-或间-羟基苯乙烯的结构单元作为树脂的结构单元的情况下, 也可以获得具有足够透明度的抗蚀剂组合物。这样的共聚物树脂可以通过下列方法得到: 将相应的 (甲基) 丙烯酸酯单体与乙酰氧基苯乙烯和苯乙烯自由基聚合, 随后用酸将它们脱乙酰基。

[0250] 产生来自苯乙烯单体的结构单元的单体的具体实例包括下面的化合物。

[0251]

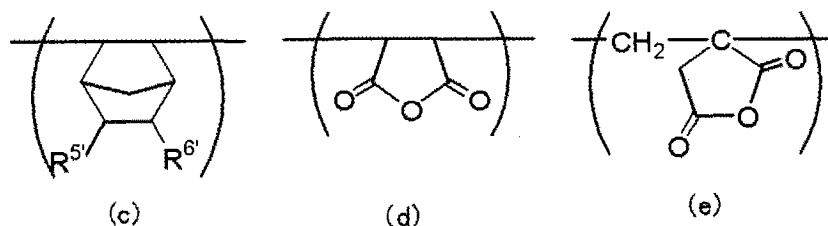


[0252] 在苯乙烯单体中,特别优选 4-羟基苯乙烯或 4-羟基- α -甲基苯乙烯。

[0253] 含衍生自 2-降冰片烯的结构单元的树脂表示出牢固的结构,原因在于脂环族基团直接出现在其主链上,并且显示优异的耐干蚀刻性的性质。

[0254] 除相应的 2-降冰片烯以外,还可以一起使用脂族不饱和二羧酸酐例如马来酸酐和衣康酸酐通过自由基聚合将衍生自 2-降冰片烯的结构单元引入到主链中。因此,通过打开降冰片烯的双键而形成的结构单元可以由式 (c) 表示,而通过打开马来酸酐和衣康酸酐的双键而形成的结构单元可以分别由式 (d) 和 (e) 表示。

[0255]



[0256] 其中 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 独立地表示氢原子, C_1 至 C_3 烷基,羧基,氰基或 $-COOU$, 其中 U 表示醇残基,或 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 结合在一起形成由 $-C(=O)OC(=O)-$ 表示的羧酸酐残基。

[0257] 当 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 形成 $-COOU$ 基时,它是由羧基形成的酯,并且对应于 U 的醇残基的实例包括任选被取代的 C_1 至 C_8 烷基和 2-氧代氧杂环戊烷 (oxoxolan)-3-基或 2-氧代氧杂环戊烷-4-基。烷基可以被羟基和脂环族烃残基取代。

[0258] 对于当 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 为烷基时,具体实例包括甲基,乙基和丙基,并且与羟基结合的烷基的具体实例包括羟基甲基和 2-羟基乙基。

[0259] 产生作为由式 (c) 表示的降冰片烯结构的酸稳定结构单元的单体的具体实例包括下面的化合物:

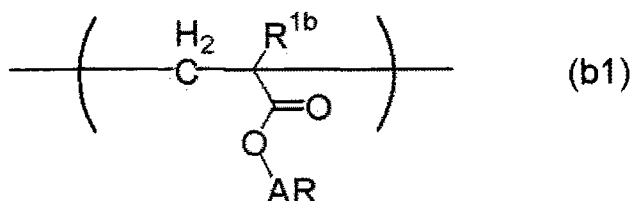
- [0260] 2-降冰片烯,
 [0261] 2-羟基-5-降冰片烯,
 [0262] 5-降冰片烯-2-甲酸,
 [0263] 5-降冰片烯-2-甲酸甲酯,
 [0264] 5-降冰片烯-2-甲酸-2-羟基-1-乙酯,
 [0265] 5-降冰片烯-2-甲醇,和
 [0266] 5-降冰片烯-2,3-二甲酸酐。

[0267] 只要式 (c) 中的 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 的 $-COOU$ 中的 U 是酸不稳定基团,比如其中与 $-O-$ 相邻的碳原子是季碳原子的脂族酯,结构单元就将具有酸不稳定基团,尽管具有降冰片烯结构。

[0268] 具有降冰片烯结构和酸不稳定基团的单体的具体实例包括 5-降冰片烯-2-甲酸叔丁酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-环己基-1-甲基乙酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-甲基环己基-酯,5-降冰片烯-2-甲酸-2-甲基-2-金刚烷基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-2-乙基-2-金刚烷基酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-(4-甲基环己基)-1-甲基乙酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-(4-羟基环己基)-1-甲基乙酯,5-降冰片烯-2-甲酸-1-甲基-1-(4-氧代环己基)乙酯和 5-降冰片烯-2-甲酸-1-(1-金刚烷基)-1-甲基乙酯。

[0269] 而且,酸稳定基团可以包括由式 (b1) 表示的具有氟原子的结构单元。

[0270]



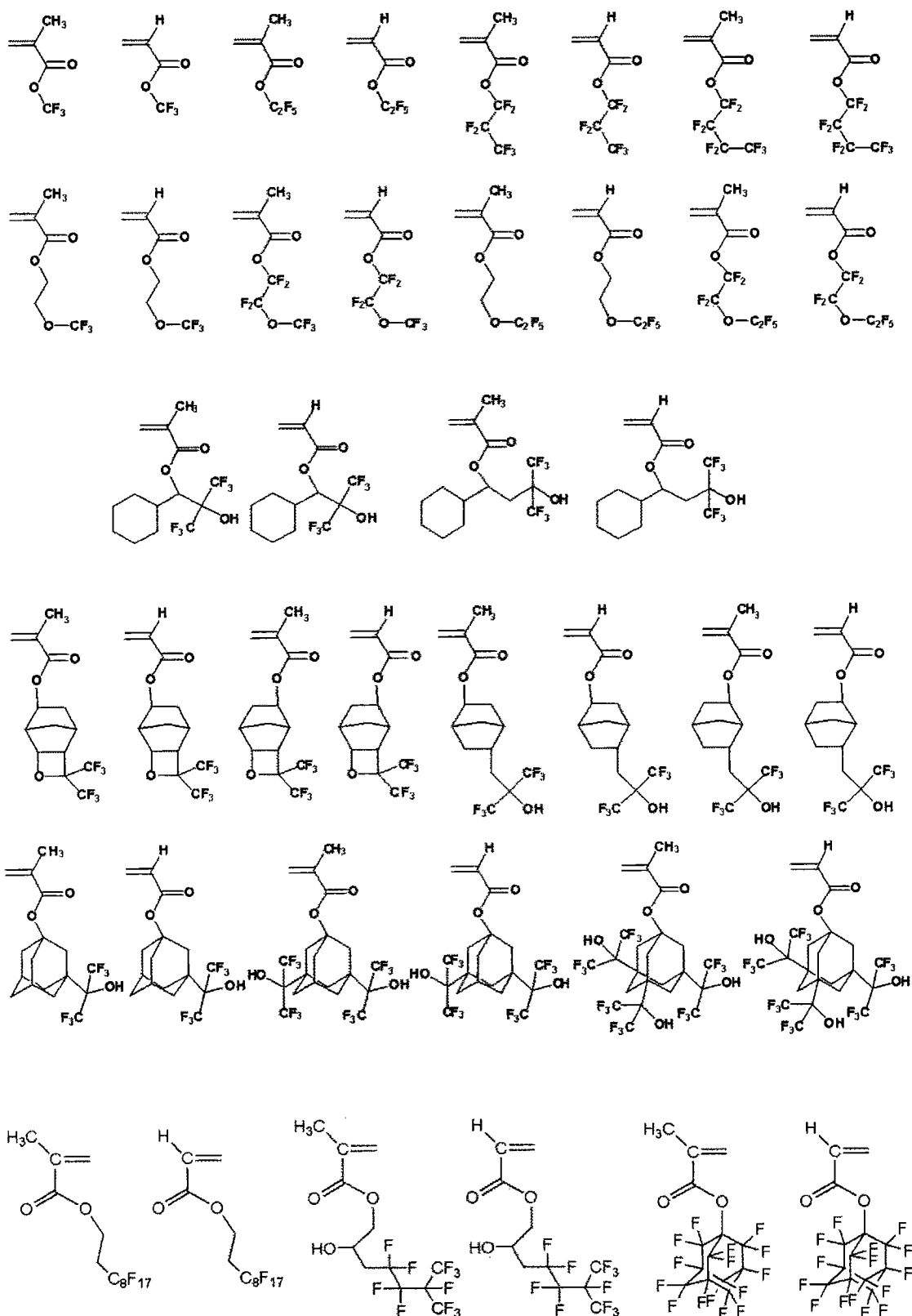
[0271] 其中 R^{1b} 表示氢原子,甲基或三氟甲基;

[0272] AR 表示 C_1 至 C_{30} 烷基,并且包含在所述烷基中的一个或多个氢原子被氟原子代替,包含在烷基中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$, $-S-$ 或 $-N(R^c)-$ 代替,并且包含在烷基中的氢原子可以被羟基或 C_1 至 C_6 脂族烷基代替;

[0273] R^c 表示氢原子或 C_1 至 C_6 脂族烷基。

[0274] 产生由式 (b1) 表示的结构单元的单体的具体实例包括下面的单体。

[0275]

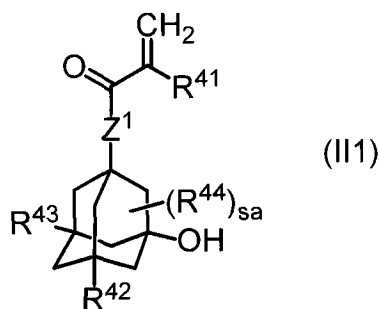


[0276] 树脂的重均分子量优选为 2,500 至 100,000, 更优选为 2,700 至 50,000, 并且还更优选为 3,000 至 40,000。重均分子量是使用聚苯乙烯作为标准物, 通过凝胶渗透色谱测量出的值。此分析的详细条件在实施例中进行描述。

[0277] 除衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元之外, 本发明的树脂可以包含衍生自由式 (III1), 式 (II2), 式 (II3) 或式 (II4) 表示的化合物的结构单元。

[0278] < 由式 (II1) 表示的化合物 >

[0279]



[0280] 其中 R^{41} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0281] Z^1 表示二价 C_1 至 C_{17} 饱和烃基, 并且饱和烃基中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$, $-CO-$ 或 $-S-$ 代替;

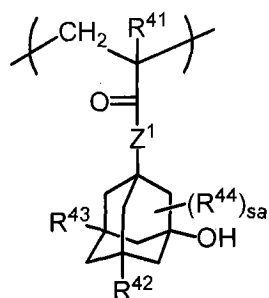
[0282] R^{42} 和 R^{43} 独立地表示氢原子, 甲基或羟基, 条件是 R^{42} 和 R^{43} 中的至少一个表示羟基;

[0283] R^{44} 表示 C_1 至 C_6 烷基;

[0284] sa 表示 0 至 10 的整数。

[0285] 衍生自由式 (II1) 表示的化合物的结构单元是如下描述的结构单元。

[0286]



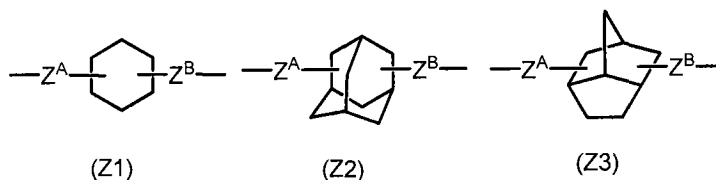
[0287] 在式 (III) 中, R^{41} 优选为氢原子和甲基。

[0288] 二价饱和烃基的实例包括例如包括亚烷基和二价饱和环状烃基的二价基团。

[0289] 亚烷基的实例包括亚甲基, 二亚甲基, 三亚甲基, 四亚甲基, 五亚甲基, 六亚甲基, 七亚甲基, 八亚甲基, 九亚甲基, 十亚甲基, 十一亚甲基, 十二亚甲基, 十三亚甲基, 十四亚甲基, 十五亚甲基, 十六亚甲基, 十七亚甲基, 亚乙基, 1,2-亚丙基, 亚异丙基, 亚仲丁基, 亚叔丁基和亚丙基。

[0290] 包括二价饱和和环状烃基的二价基团的实例包括由式 (Z1) 至式 (Z3) 表示的基团;

[0291]



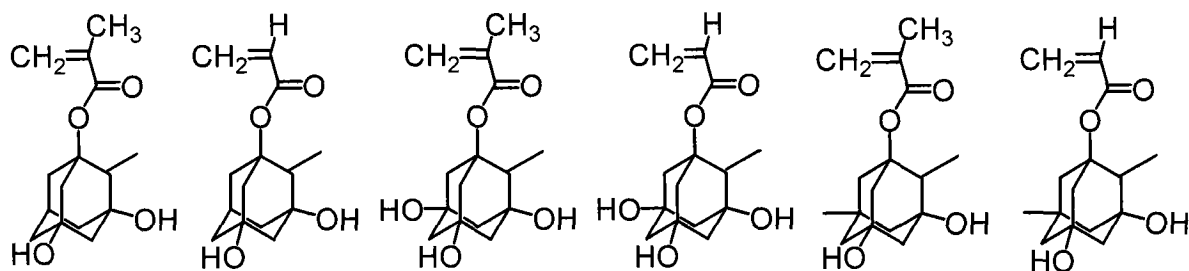
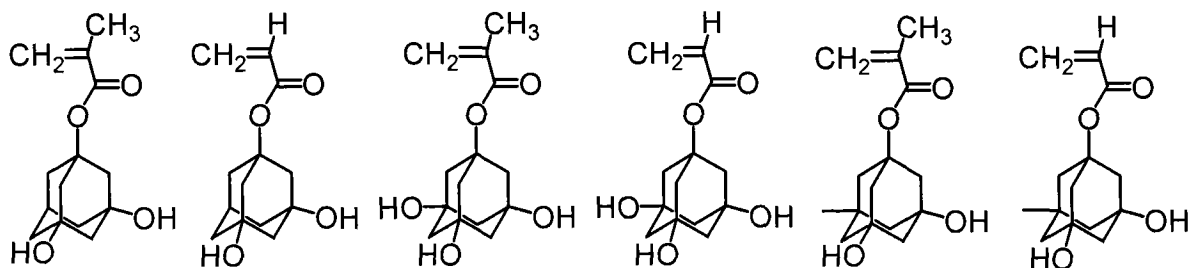
[0292] 其中 Z^A 和 Z^B 独立地表示单键或 C_1 至 C_6 亚烷基, 条件是由式 (Z1) 至式 (Z3) 表示的基团具有 C_1 至 C_{17} 。

[0293] Z^1 优选为其中包含在亚烷基中的一个或多个 $-CH_2-$ 被 $-O-$, $-S-$ 或 $-CO-$ 代替的基团, 例如 $-O-$, $-O-Z^2-CO-$, $-O-Z^2-CO-O-$, $-O-Z^2-$ 。 Z^2 表示 C_1 至 C_6 亚烷基。这些中, 优

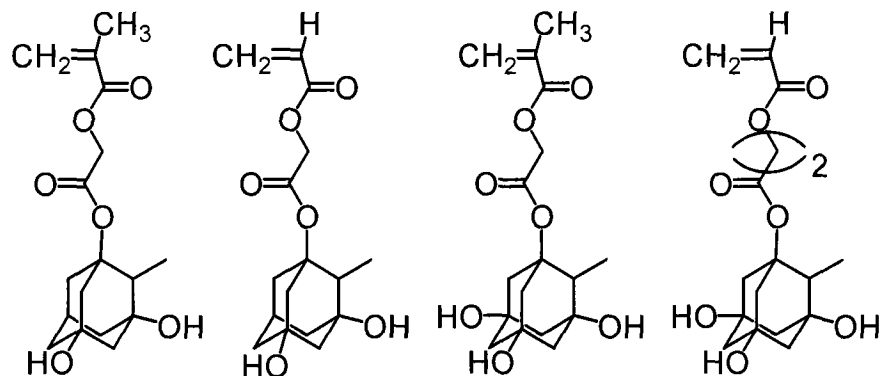
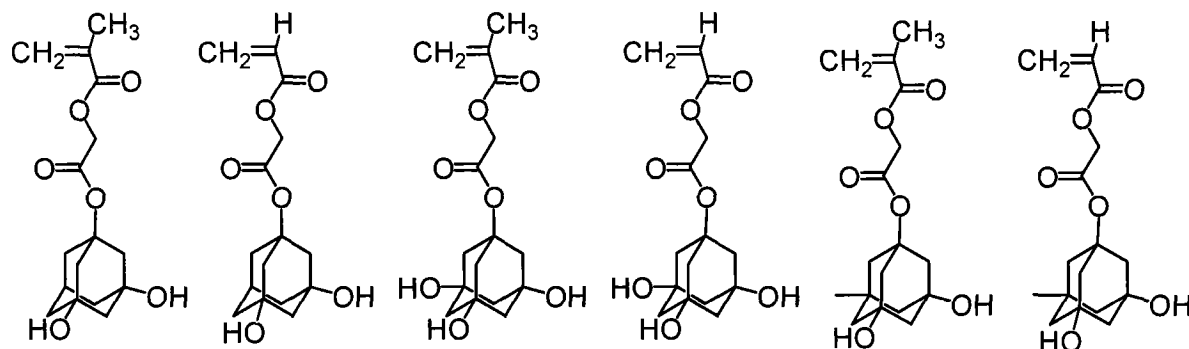
选 -O- 和 $-O-Z^2-CO-O-$ 。

[0294] 由式 (III) 表示的化合物的实例包括下面的化合物。

[0295]



[0296]



[0297] 这些中, (甲基)丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯和(甲基)丙烯酸-1-(3,5-二羟基-1-金刚烷氧基羰基)甲酯是优选的,并且(甲基)丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯是更优选的,并且丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯是还更优选的。

[0298] 由式 (III) 表示的化合物可以通过已知的方法制备。

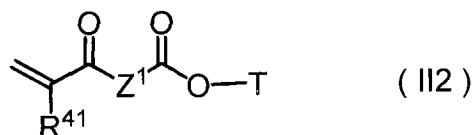
[0299] 衍生自由式 (I) 和式 (III) 表示的化合物的结构单元在树脂中的摩尔比(衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元: 衍生自由式 (III) 表示的化合物的结构单元) 通常是

1 : 0.2 至 1 : 10, 优选是 1 : 0.4 至 1 : 8, 并且更优选为 1 : 0.5 至 1 : 5。

[0300] 相对于构成树脂的总结构单元, 衍生自由式 (I) 和式 (II1) 表示的化合物中的结构单元在树脂中的总含量通常是 5 至 100 摩尔%, 优选为 10 至 70 摩尔%, 并且更优选为 15 至 50 摩尔%。

[0301] < 由式 (II2) 表示的化合物 >

[0302]



[0303] 其中 R^{41} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

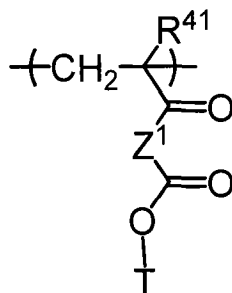
[0304] Z^1 表示二价 C_1 至 C_{17} 饱和烃基, 并且包含在饱和烃基中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{45})-$ 代替;

[0305] R^{45} 表示氢原子或 C_1 至 C_6 烷基;

[0306] T 表示含有 $-\text{SO}_2-$ 作为骨架的杂环基, 包含在杂环基中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_6 至 C_{12} 芳基, C_7 至 C_{13} 芳烷基, 缩水甘油基氧基或 C_2 至 C_4 酰基代替, 并且包含在杂环基中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{45})-$ 代替。

[0307] 衍生自由式 (II2) 表示的化合物的结构单元是下面描述的结构单元。

[0308]



[0309] 在式 (II2) 中, R^{41} 优选为氢原子和甲基。

[0310] 二价饱和烃基的实例包括例如上面所述的含有亚烷基和二价饱和环状烃基的二价基团。

[0311] Z^1 优选为其中包含在亚烷基中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{45})-$ 代替的二价饱和烃基。

[0312] R^{45} 优选为氢原子。

[0313] Z^1 的实例包括 $-\text{O}-\text{X}^{11}-$, $-\text{X}^{11}-\text{O}-$, $-\text{X}^{11}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{X}^{11}-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{X}^{11}-\text{O}-\text{X}^{12}-$, $-\text{NH}-\text{X}^{11}-$ 和 $-\text{X}^{11}-\text{NH}-$, 优选 $-\text{O}-\text{X}^{11}-$, $-\text{X}^{11}-\text{O}-$, $-\text{X}^{11}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{NH}-\text{X}^{11}-$ 和 $-\text{X}^{11}-\text{NH}-$, 并且更优选为 $-\text{O}-\text{X}^{11}-$ 和 $-\text{NH}-\text{X}^{11}-$ 。这些中, $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 还更优选作为 Z^1 。 X^{11} 和 X^{12} 独立地表示单键或 C_1 至 C_6 亚烷基, 条件是构成其中包含在亚烷基中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{45})-$ 代替的基团的主链适当地具有 1 至 17 个原子, 优选 1 至 11 个原子, 并且更优选为 1 至 5 个原子。

[0314] 芳烷基的实例包括例如苄基, 苯乙基, 苯丙基, 三苯甲基, 萘甲基和萘乙基。

[0315] 芳基的实例包括苯基, 萘基, 蒽基, 对-甲基苯基, 对-叔丁基苯基, 对-金刚烷

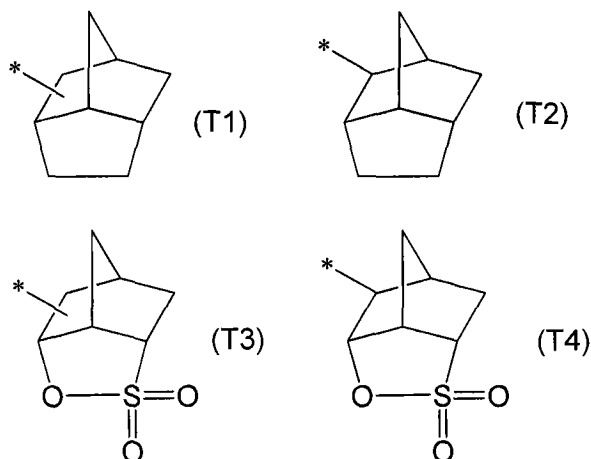
基苯基；甲苯基，二甲苯基，枯烯基，茚基，联苯基，蒽基、菲基、2,6-二乙基苯基和 2-甲基-6-乙基苯基。

[0316] 在由式 (II2) 表示的化合物中，T 优选为具有降冰片烷骨架的基团。

[0317] T 优选由式 (T1) 表示，并且特别地，优选由式 (T2) 表示的基团。

[0318] 此外，T 优选为由式 (T3) 表示的基团，并且特别地，更优选由式 (T4) 表示的基团。

[0319]



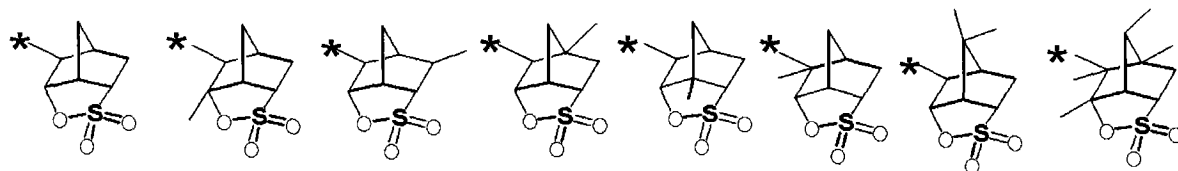
[0320] 其中包含在环中的一个或多个氢原子可以被卤素原子，羟基， C_1 至 C_{12} 烷基， C_1 至 C_{12} 烷氧基， C_6 至 C_{12} 芳基， C_7 至 C_{13} 芳烷基，缩水甘油基氧基， C_2 至 C_4 酰基代替，并且包含在环中的一个或多个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ ， $-O-$ ， $-S-$ ， $-SO_2-$ 或 $-N(R^{45})-$ 代替；

[0321] R^{45} 表示与上述相同的含义；

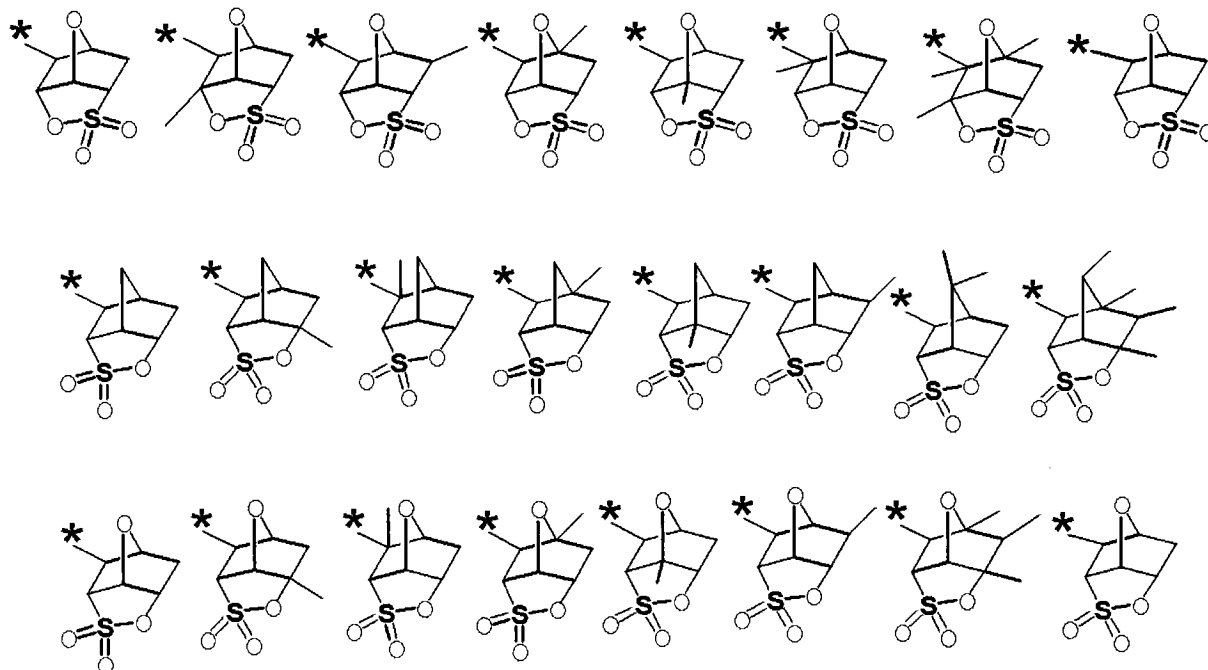
[0322] * 表示单键。

[0323] T 的具体实例包括如下。* 表示至氧原子的键。

[0324]

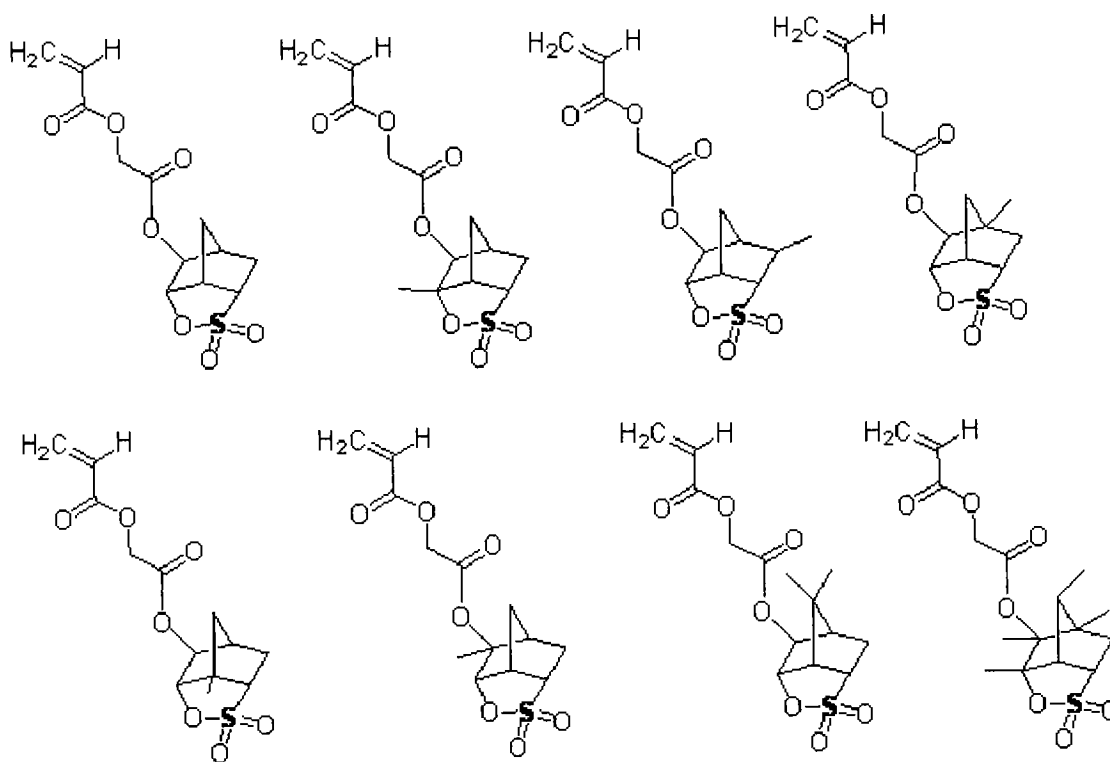


[0325]

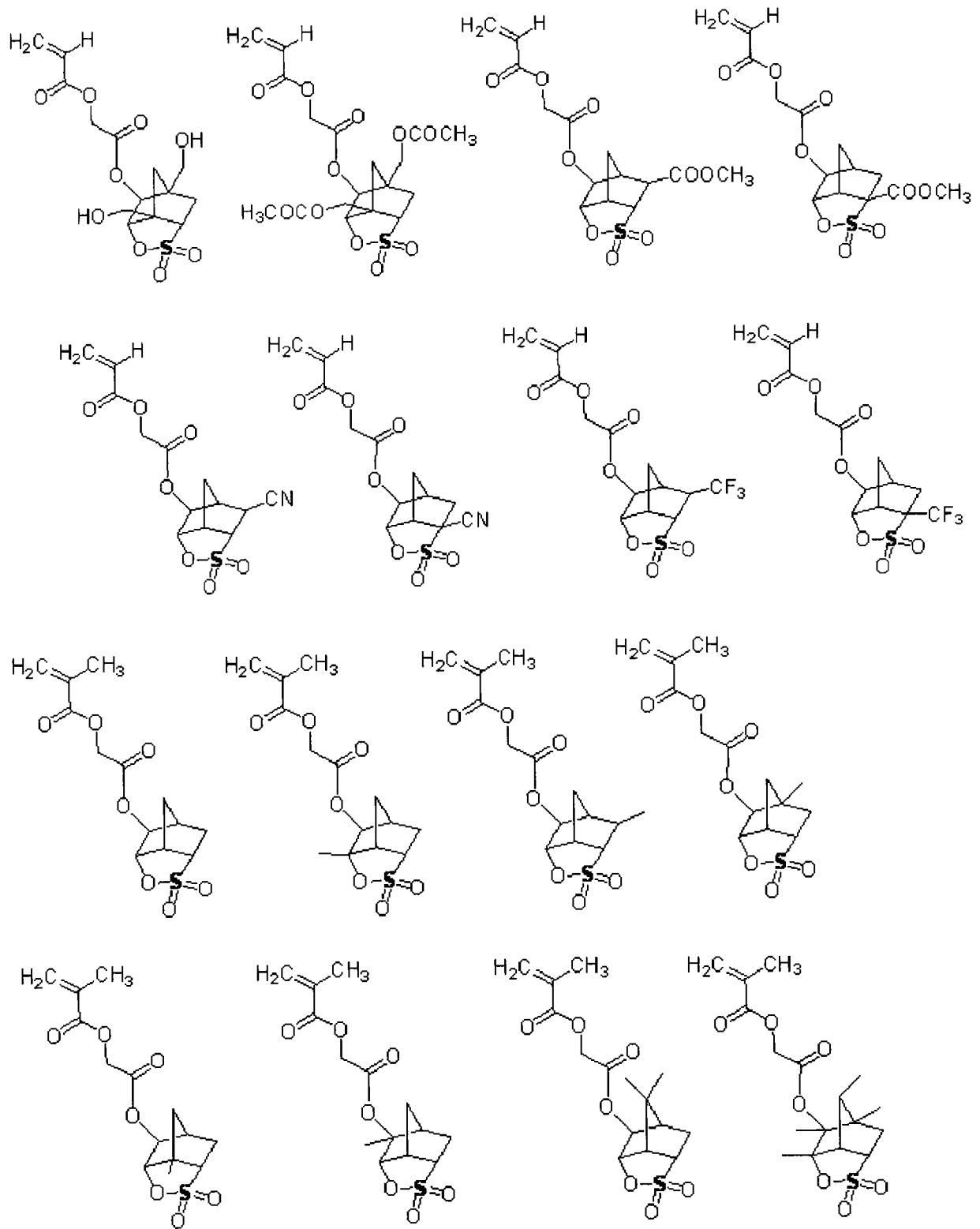


[0326] 由式 (II2) 表示的化合物的实例包括下面的化合物。

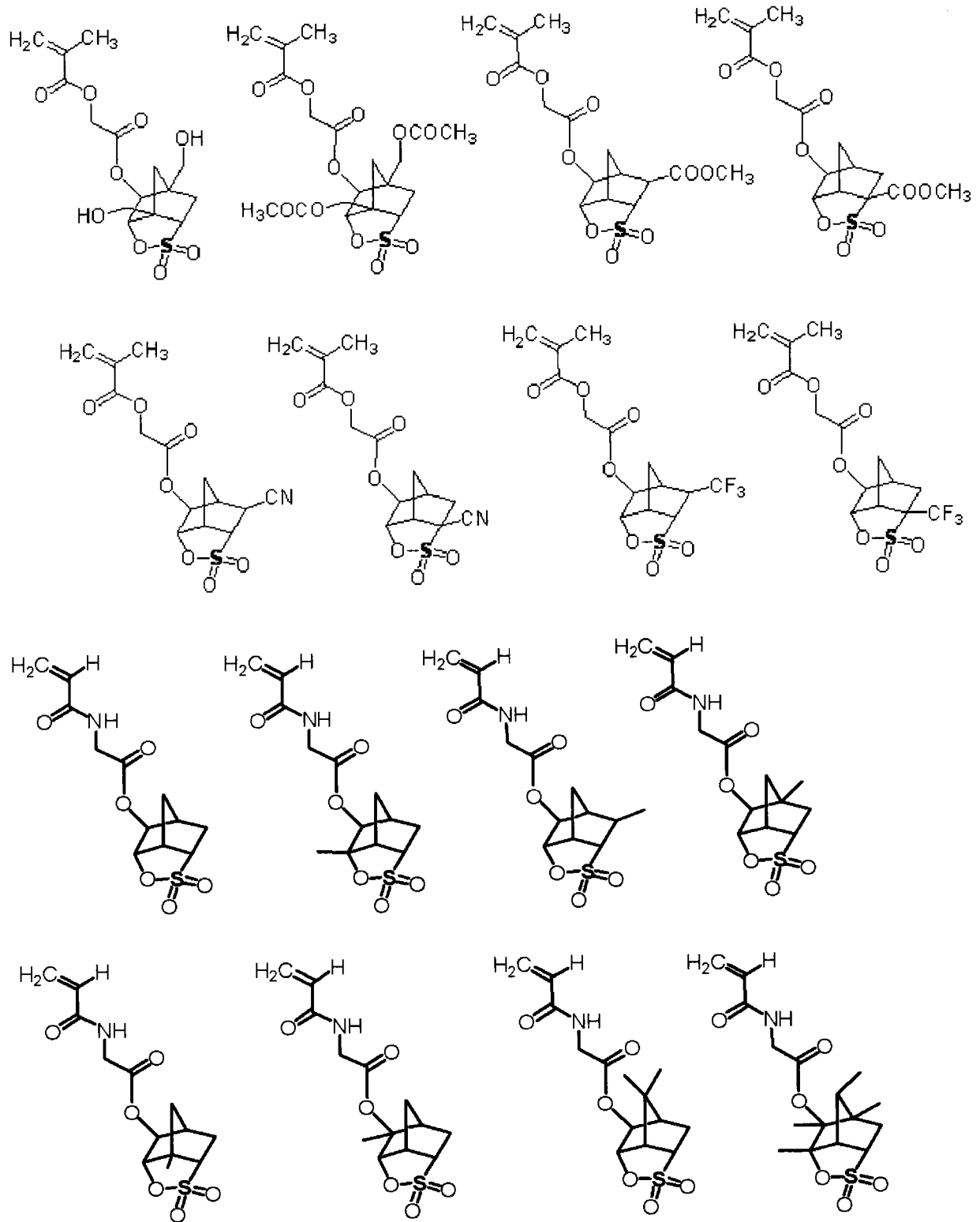
[0327]



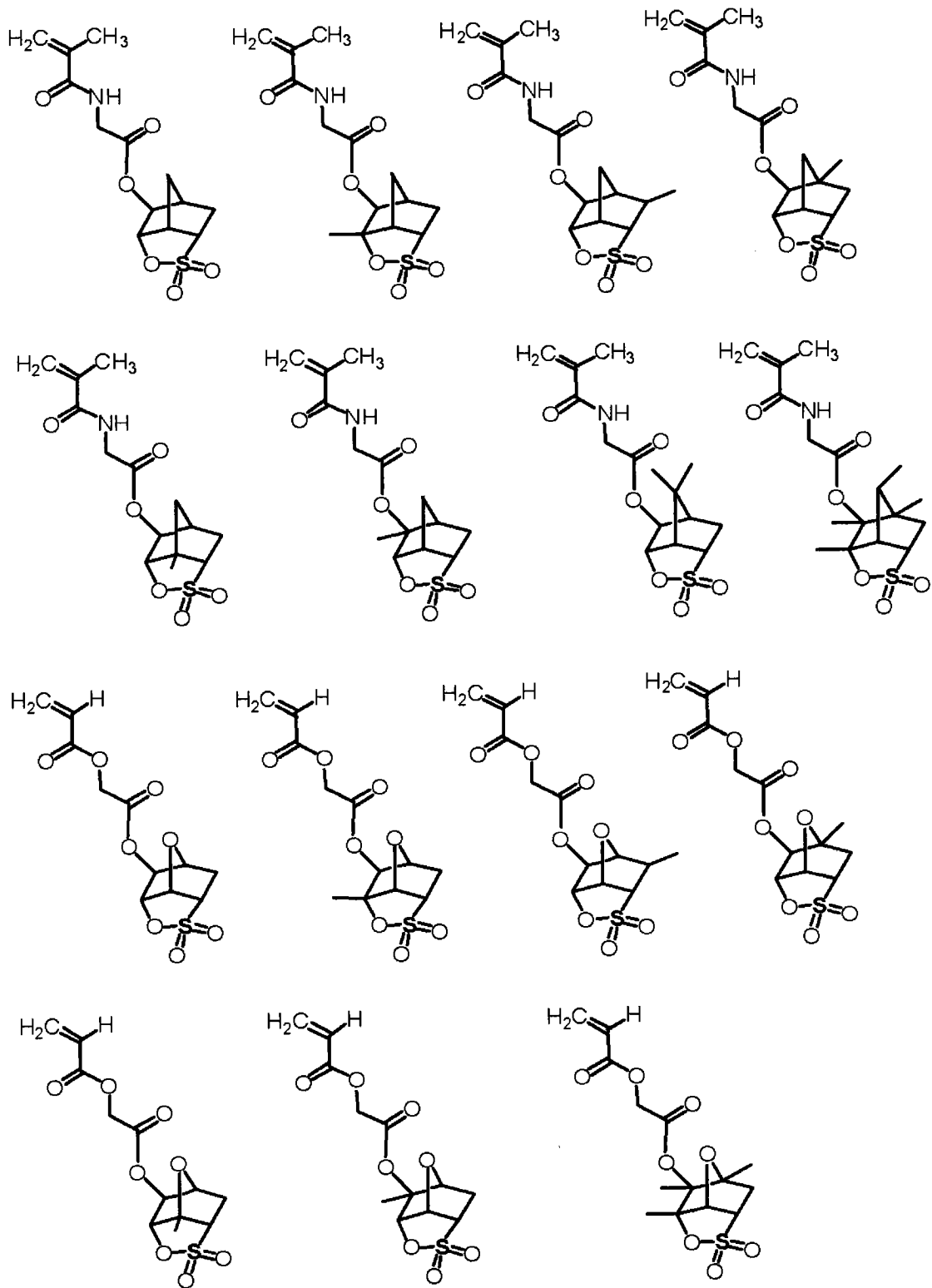
[0328]



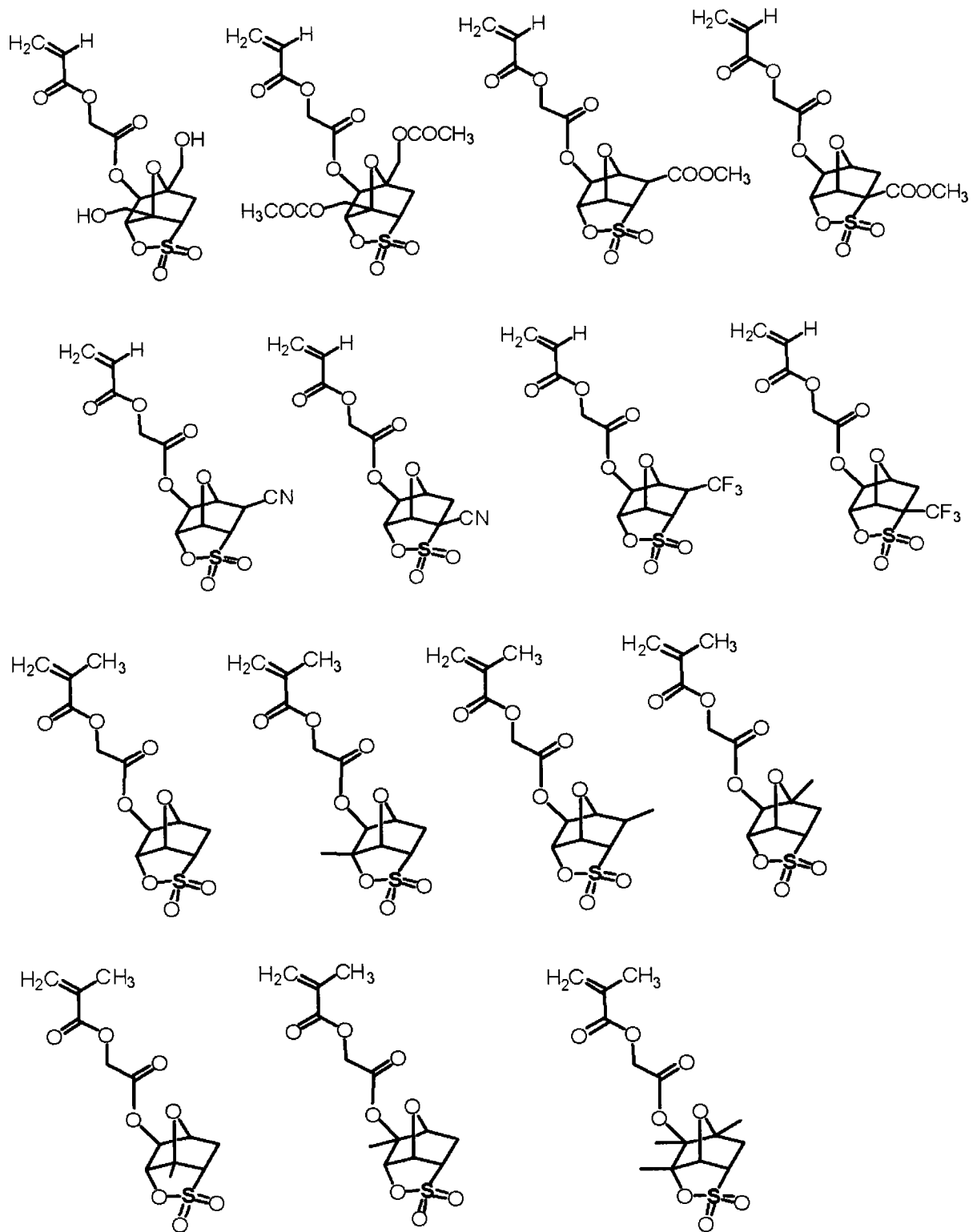
[0329]



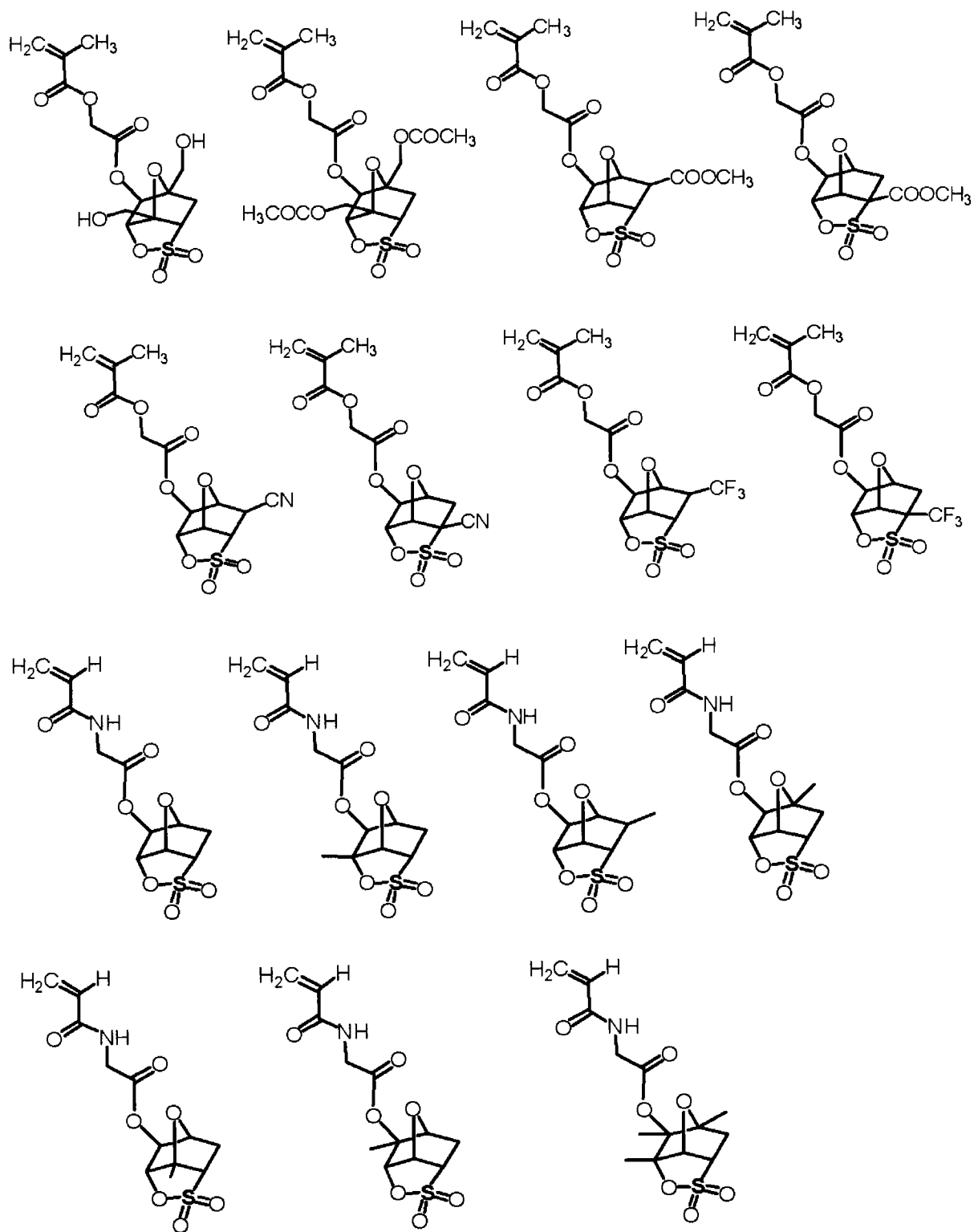
[0330]



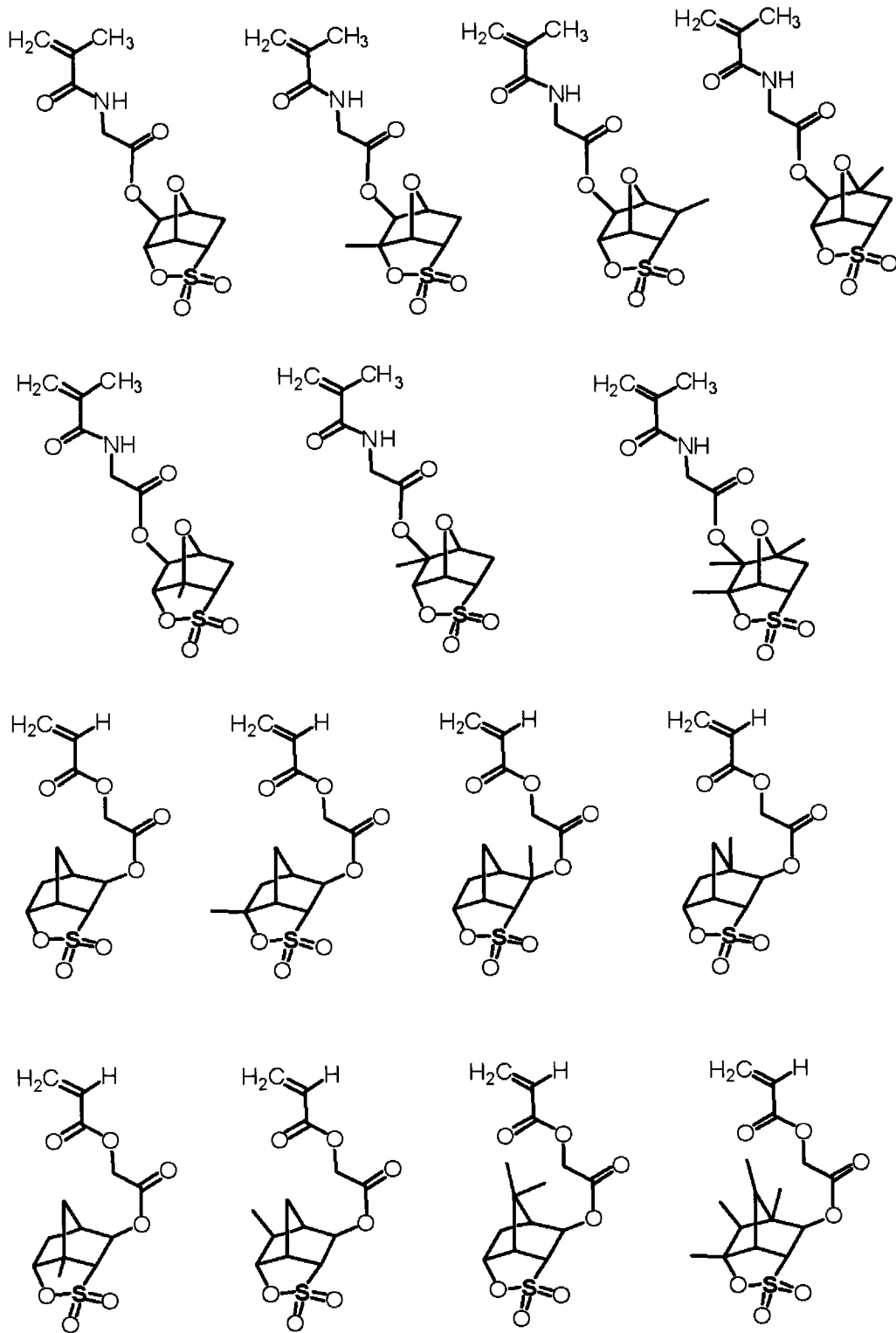
[0331]



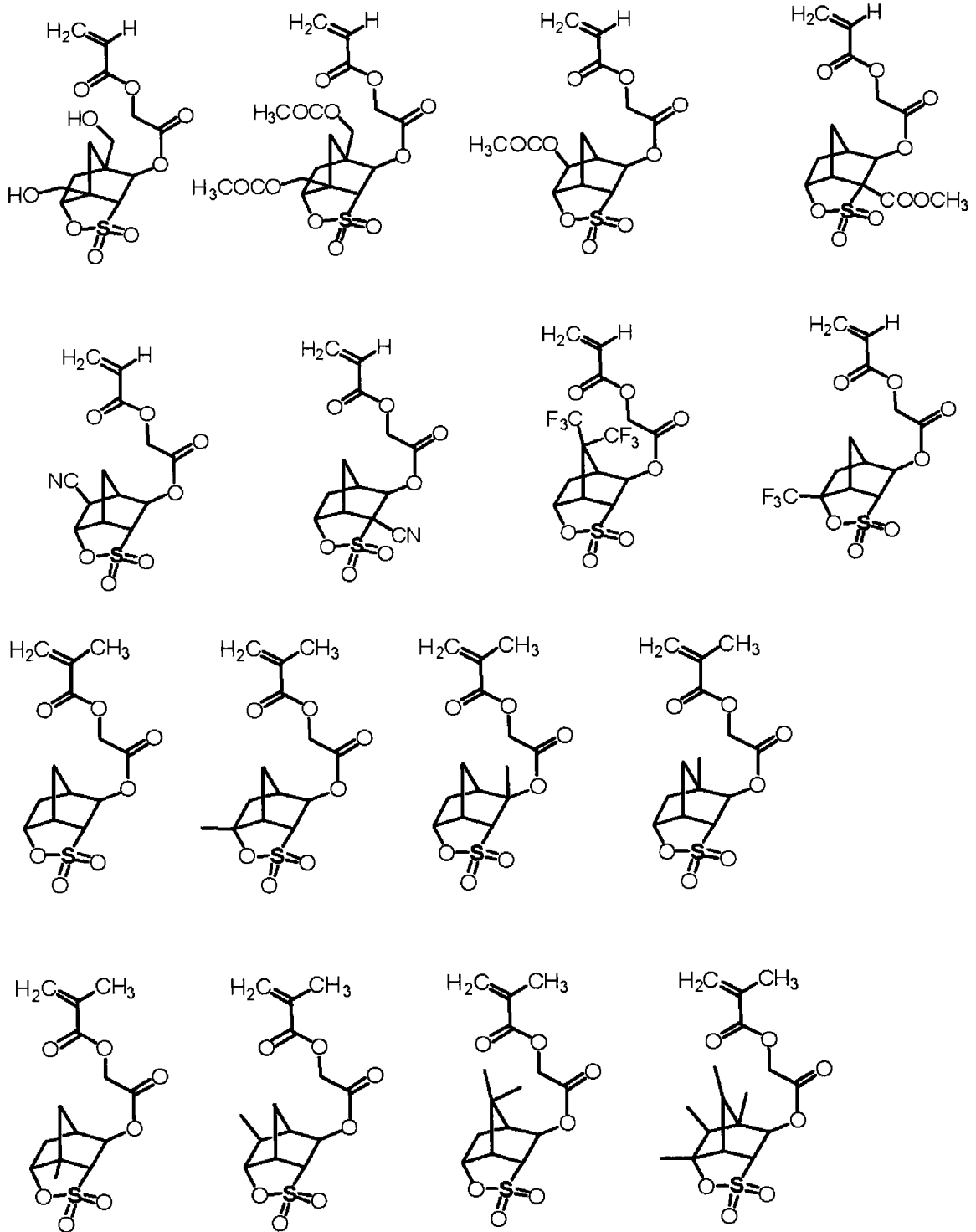
[0332]



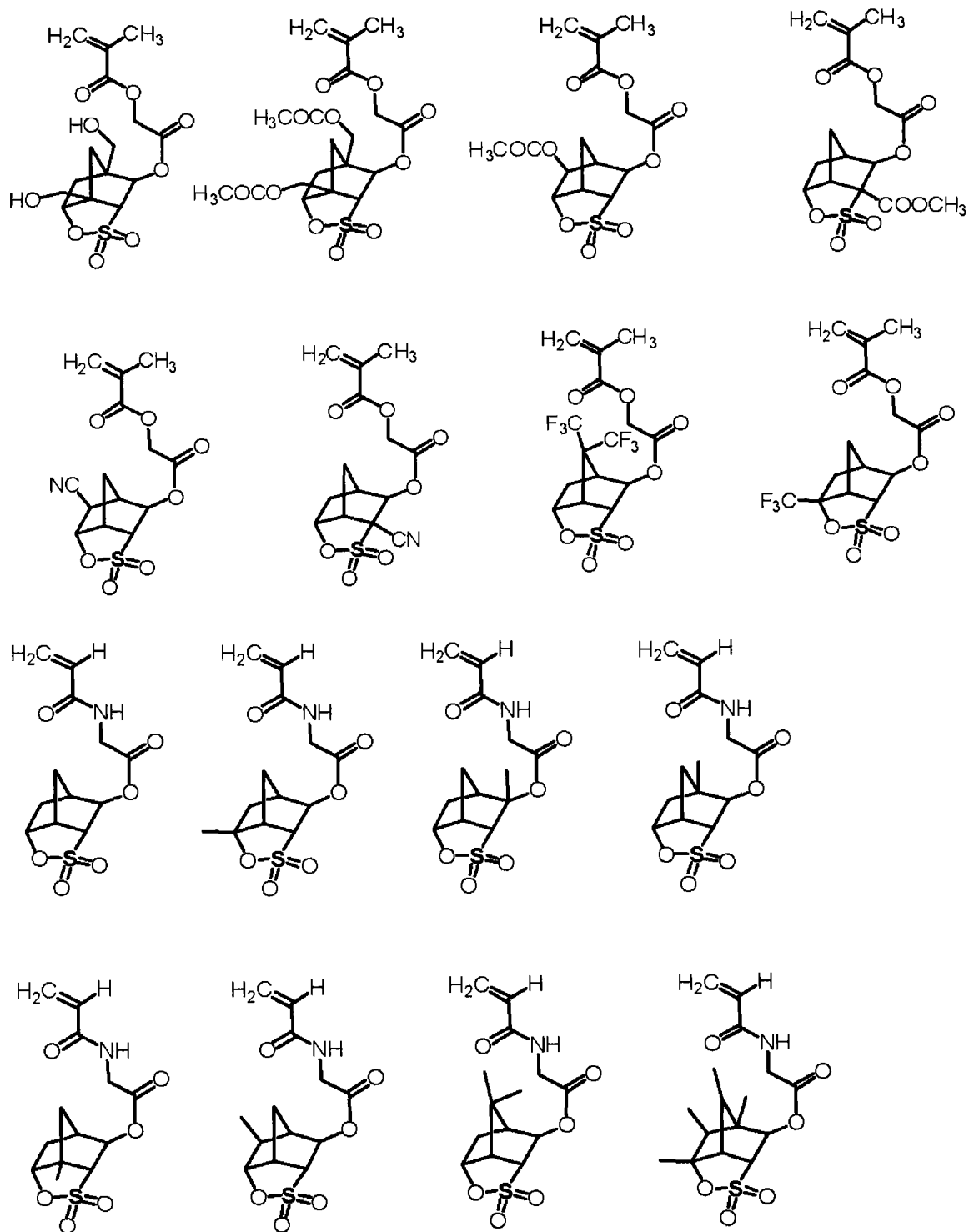
[0333]



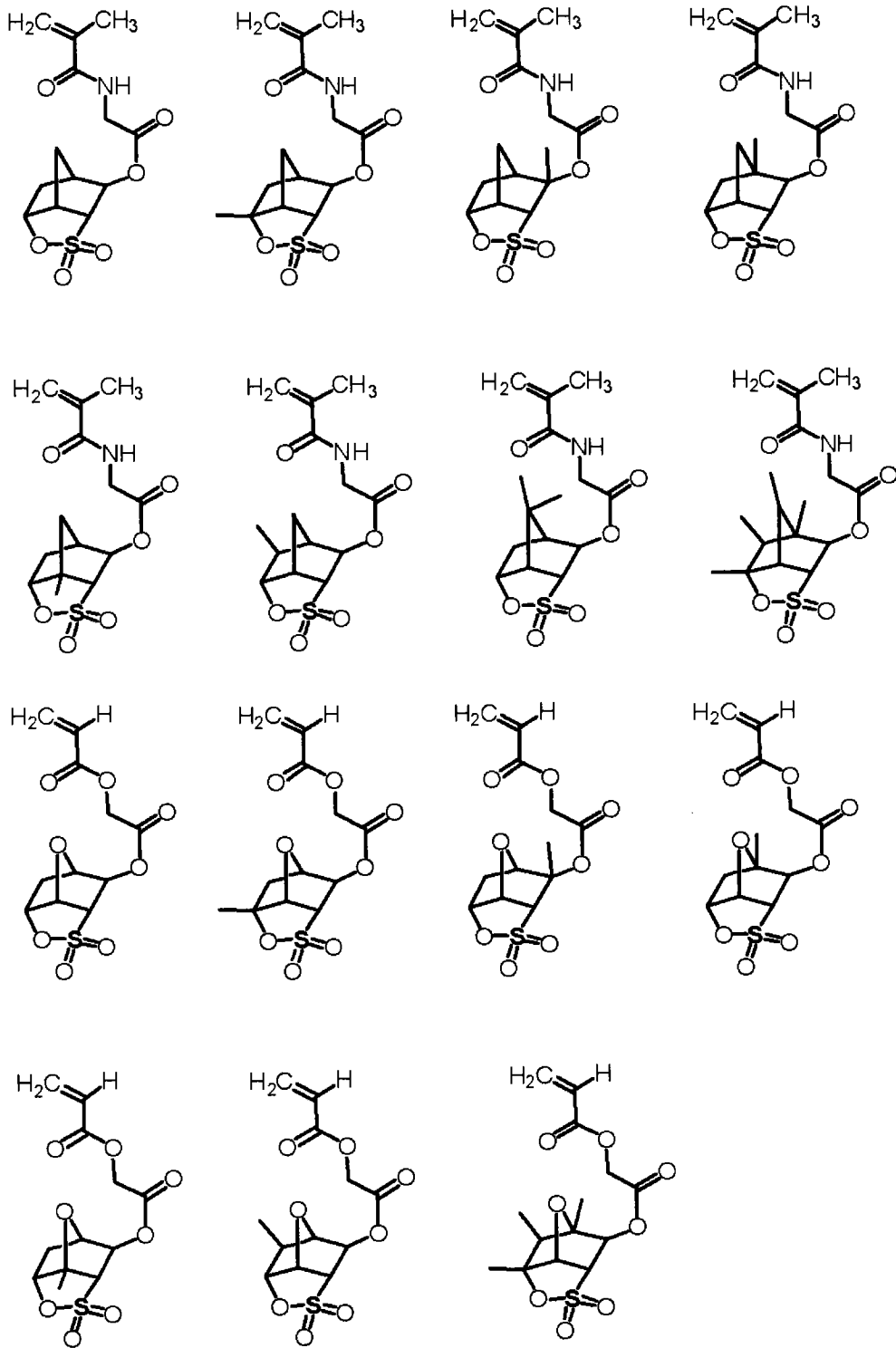
[0334]



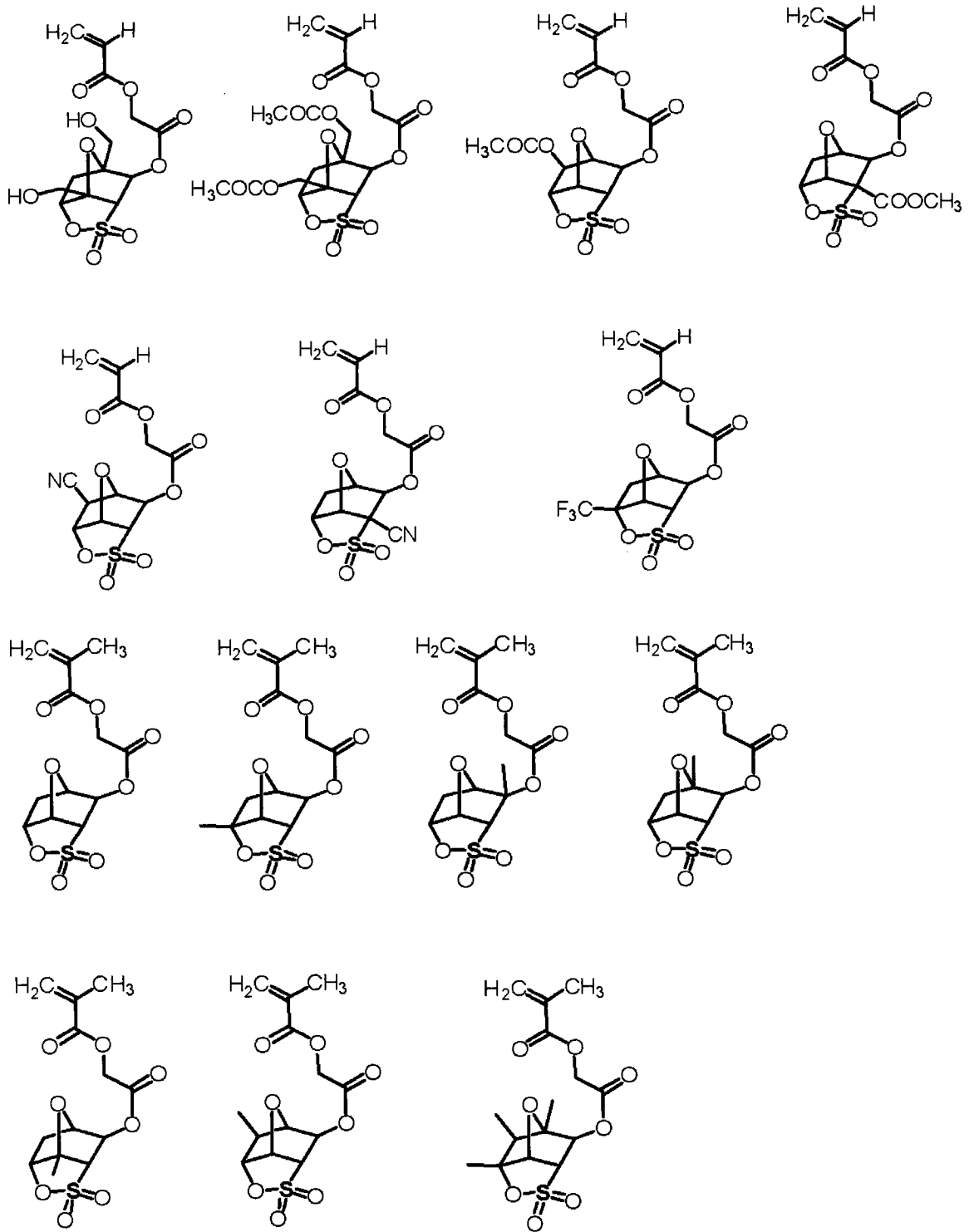
[0335]



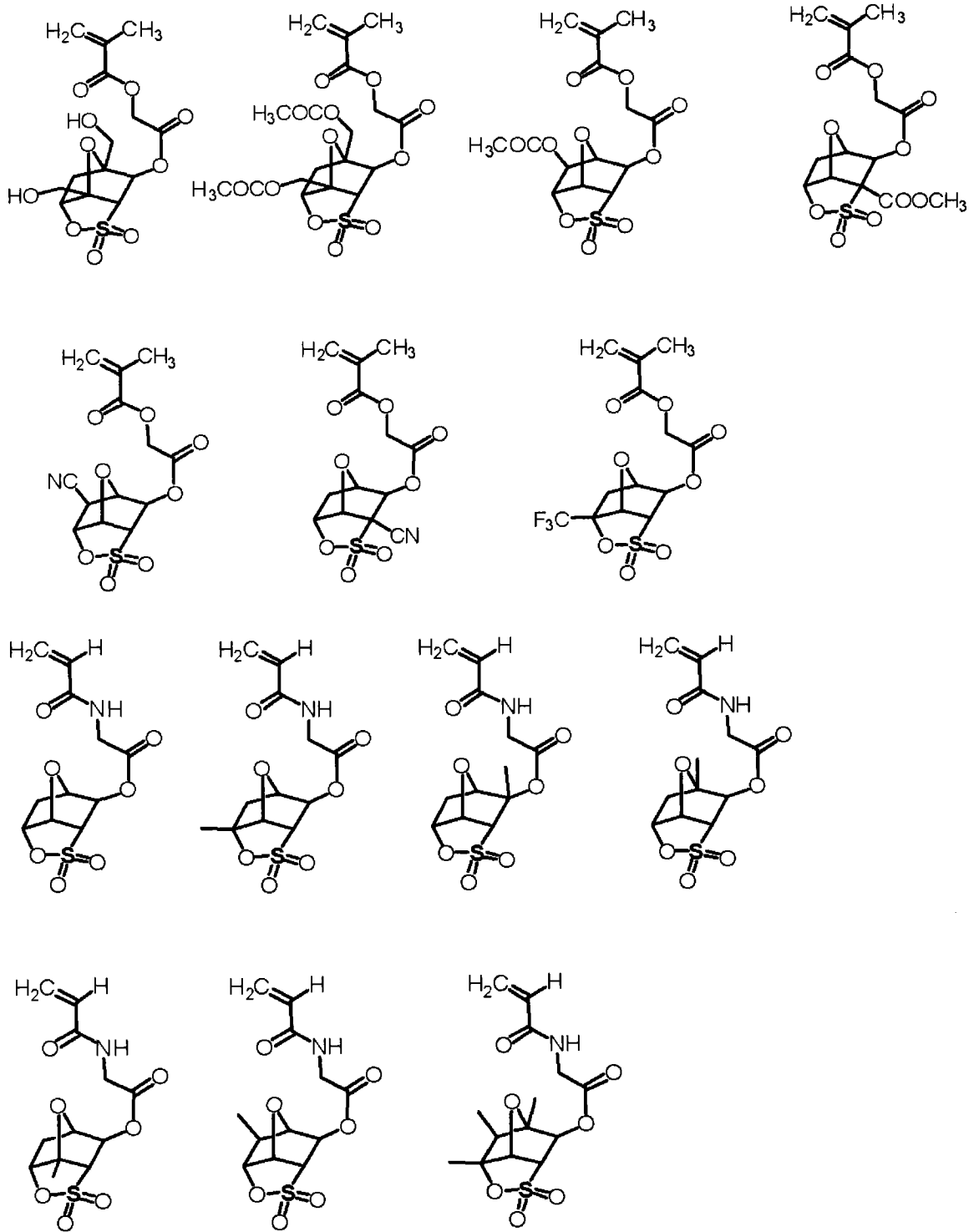
[0336]



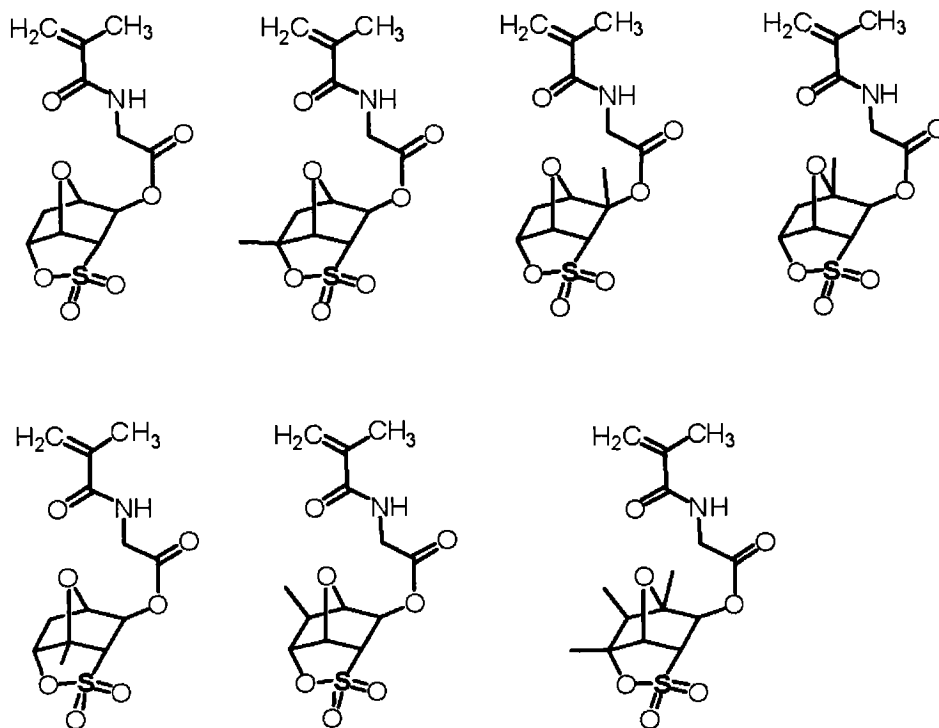
[0337]



[0338]



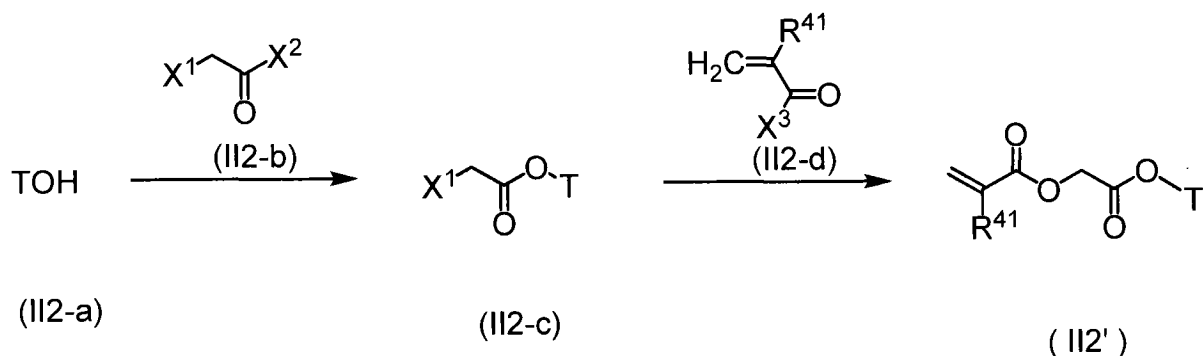
[0339]



[0340] 由式 (II2) 表示的化合物可以通过已知的方法制备。

[0341] 由式 (II2-c) 表示的化合物可以通过将式 (II2-a) 表示的化合物与由式 (II2-b) 表示的化合物在碱性催化剂的存在下于溶剂中的反应而制备。在此,碱性催化剂的实例包括吡啶,而溶剂的实例包括四氢呋喃。而其中 Z^1 为 $-O-CH_2-$ 的化合物 (II2') 可以通过将由式 (II2-c) 表示的化合物与由式 (II2-d) 表示的化合物在催化剂的存在下于溶剂中反应而制备。在此,催化剂的优选实例包括 N-甲基吡咯烷。溶剂的优选实例包括 N,N-二甲基甲酰胺。

[0342]



[0343] 其中 T 和 R^{41} 表示与上述相同的含义;

[0344] X^1 和 X^2 独立地表示卤素原子, X^3 表示卤素原子或 (甲基) 丙烯酰氧基。

[0345] 卤素原子的实例优选包括氯原子。

[0346] 由式 (II2-a) 表示的化合物的实例包括在 JP-2007-119696-A 中描述的 5-羟基-3-氧杂-2-噻三环 (thiatricyclo) [4.2.1.0.^{4,8}] 壬烷-2,2-二酮。

[0347] 由式 (II2-b) 表示的化合物的实例包括氯乙酰氯。

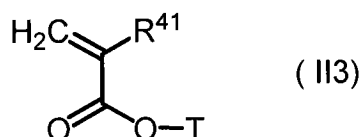
[0348] 由式 (II2-d) 表示的化合物的实例包括甲基丙烯酰氯和甲基丙烯酸酐 (methacrylate anhydride)。

[0349] 衍生自由式 (I) 和式 (II2) 表示的化合物的结构单元的摩尔比 (衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元 : 衍生自由式 (II2) 表示的化合物的结构单元) 通常为 1 : 0.2 至 1 : 10, 优选为 1 : 0.4 至 1 : 8, 并且更优选为 1 : 0.5 至 1 : 5。

[0350] 相对于构成树脂的总结构单元, 衍生自由式 (I) 和式 (II2) 表示的化合物的结构单元的总含量通常为 5 至 100 摩尔%, 优选为 10 至 70 摩尔%, 并且更优选为 15 至 50 摩尔%。

[0351] < 由式 (II3) 表示的化合物 >

[0352]



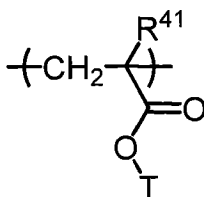
[0353] 其中 R^{41} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0354] T 表示含有 $-\text{SO}_2-$ 作为骨架的杂环基, 包含在杂环基中的一个或多个氢原子可以被卤素原子, 羟基, C_1 至 C_{12} 烷基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_6 至 C_{12} 芳基, C_7 至 C_{13} 芳烷基, 缩水甘油基氧基或 C_2 至 C_4 酰基代替, 并且包含在杂环基中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{45})-$ 代替;

[0355] R^{45} 表示氢原子或 C_1 至 C_6 烷基。

[0356] 衍生自由式 (II3) 表示的化合物的结构单元是下面描述的结构单元。

[0357]



[0358] 在式 (II3) 中, R^{41} 优选为氢原子和甲基。

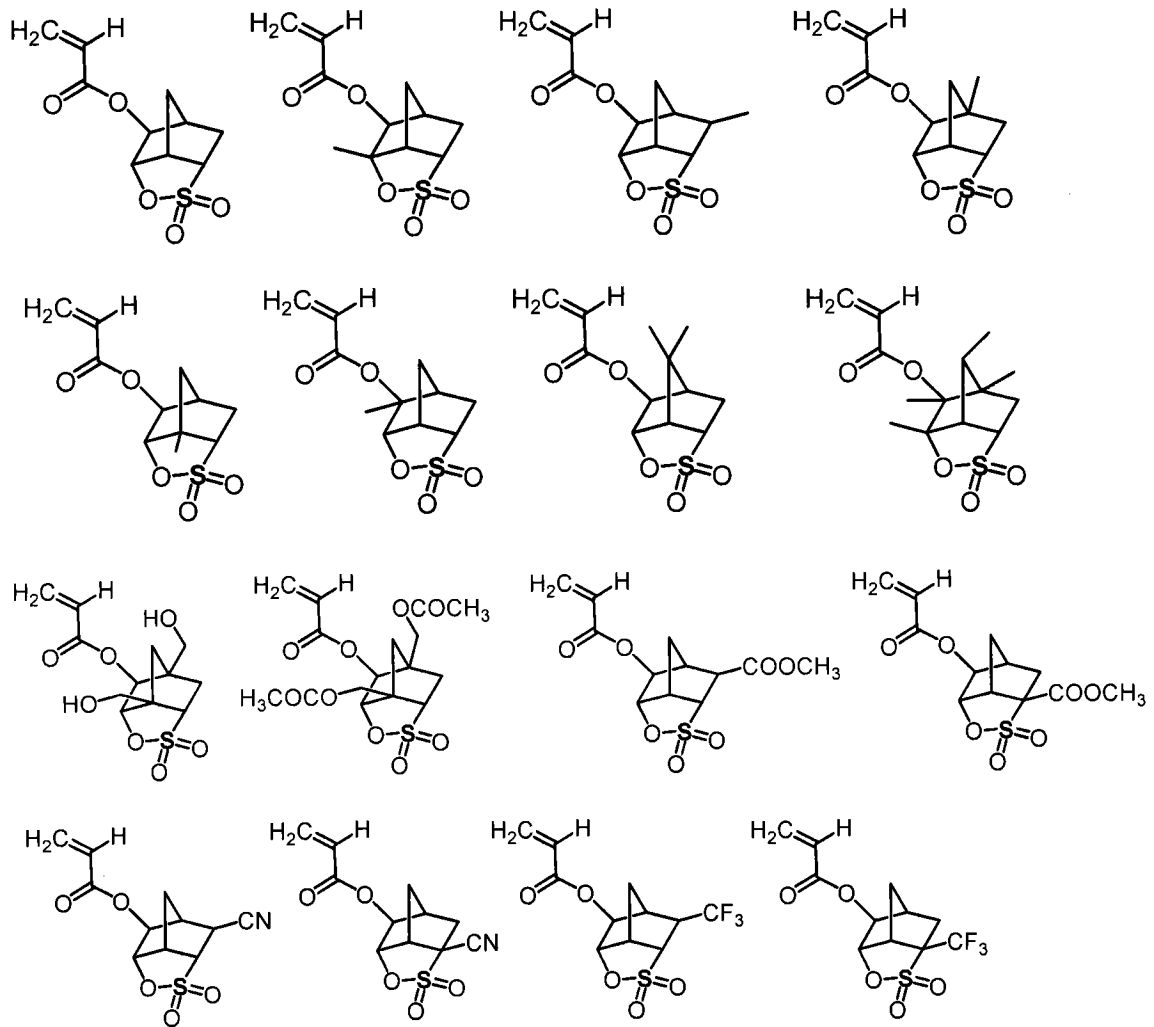
[0359] 在由式 (II3) 表示的化合物中, T 优选为具有降冰片烷骨架的基团。

[0360] T 优选由上述式 (T1) 表示, 并且特别地, 优选由上述的式 (T2) 表示的基团。

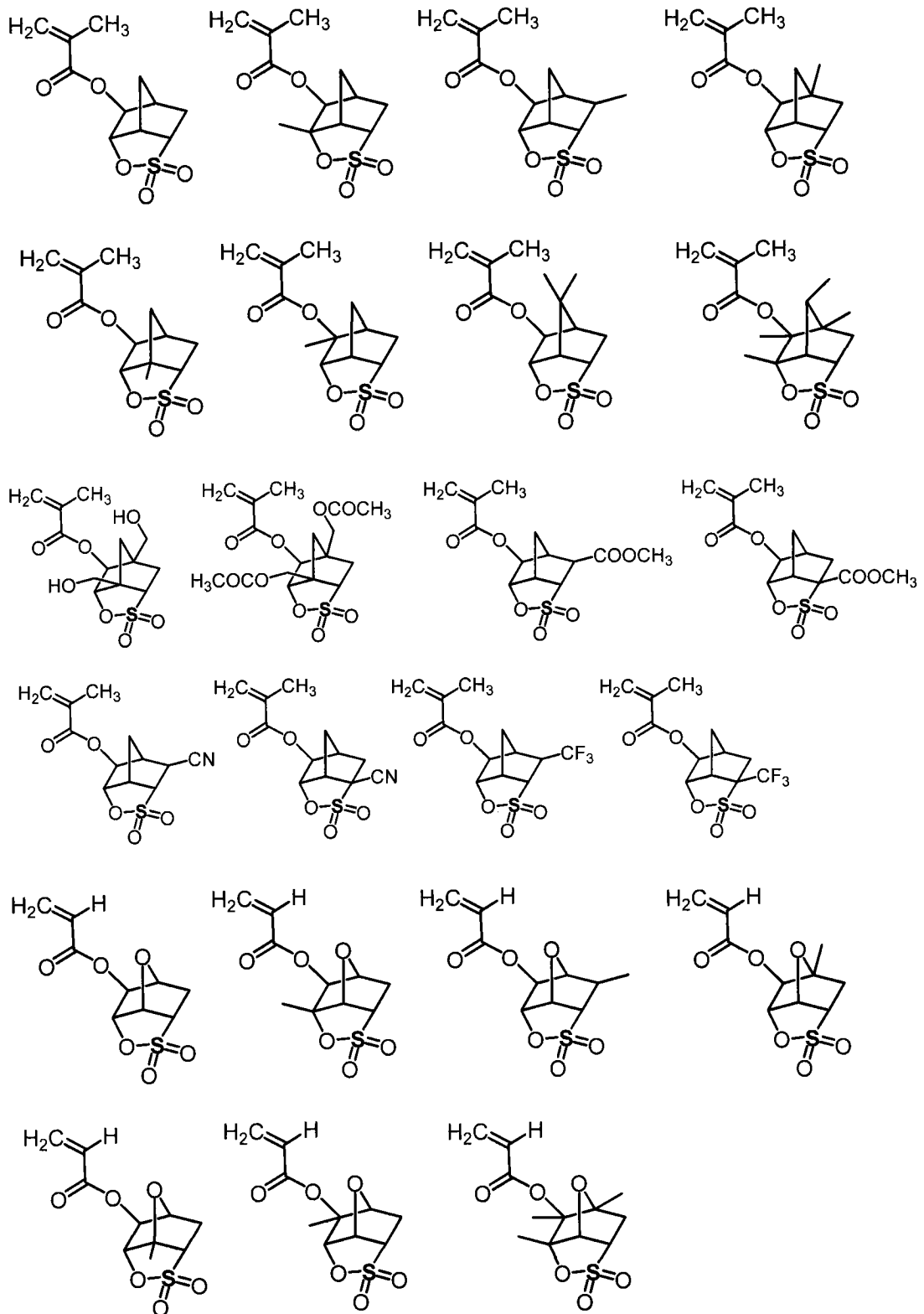
[0361] 此外, T 优选为由上述的式 (T3) 表示的基团, 并且特别地, 更优选为由上述的式 (T4) 表示的基团。

[0362] 由式 (II3) 表示的化合物的实例包括下面的化合物。

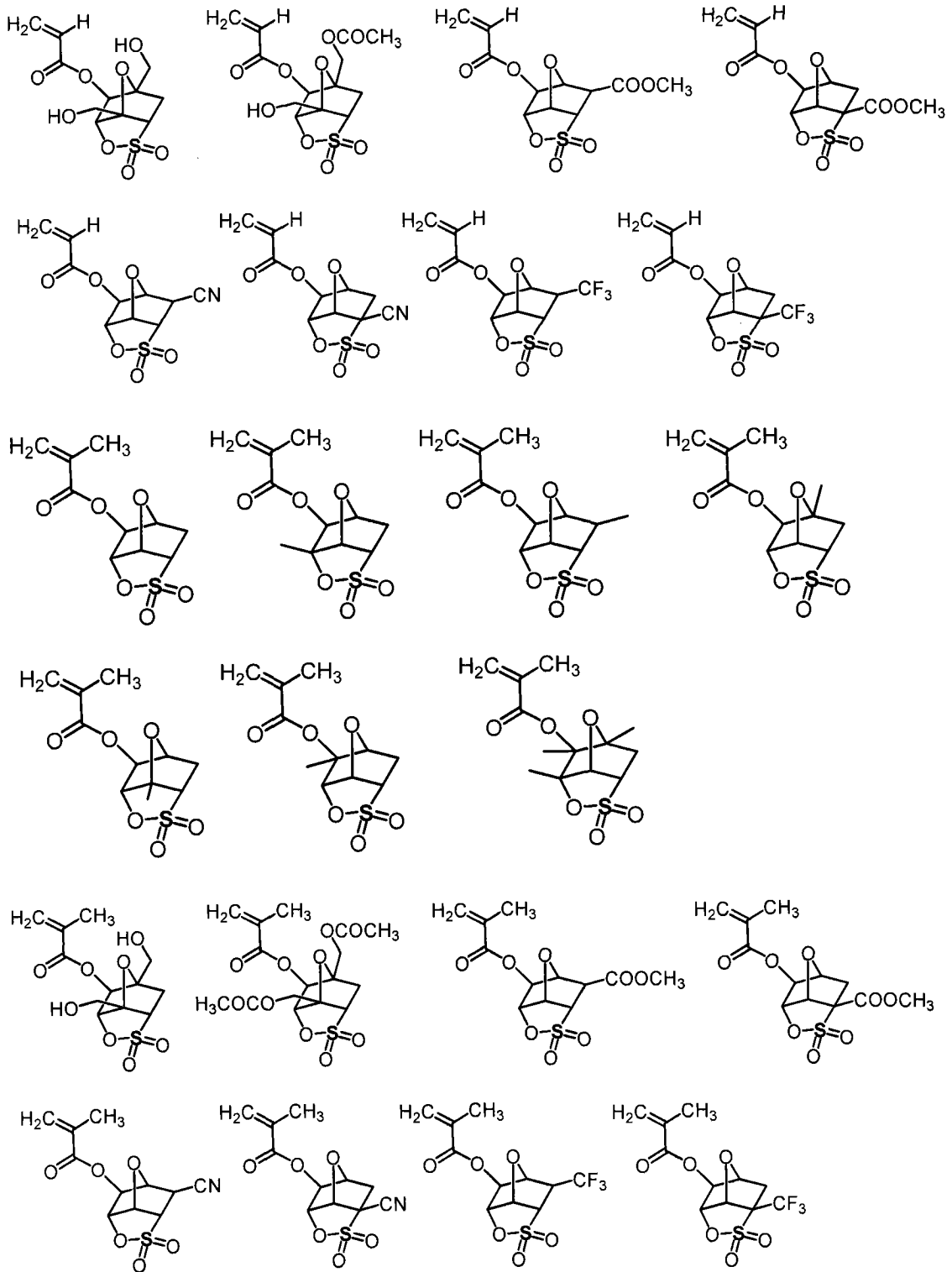
[0363]



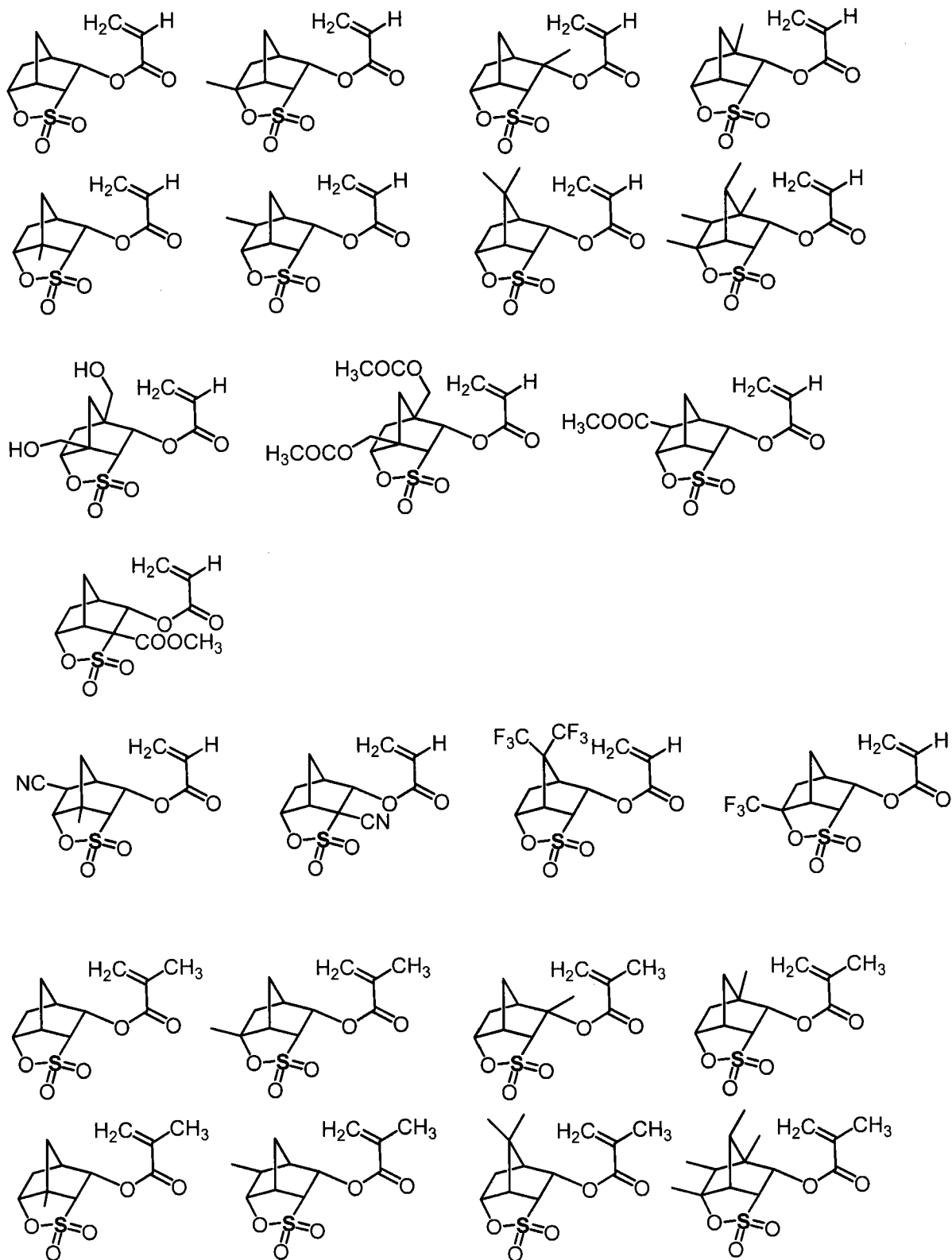
[0364]



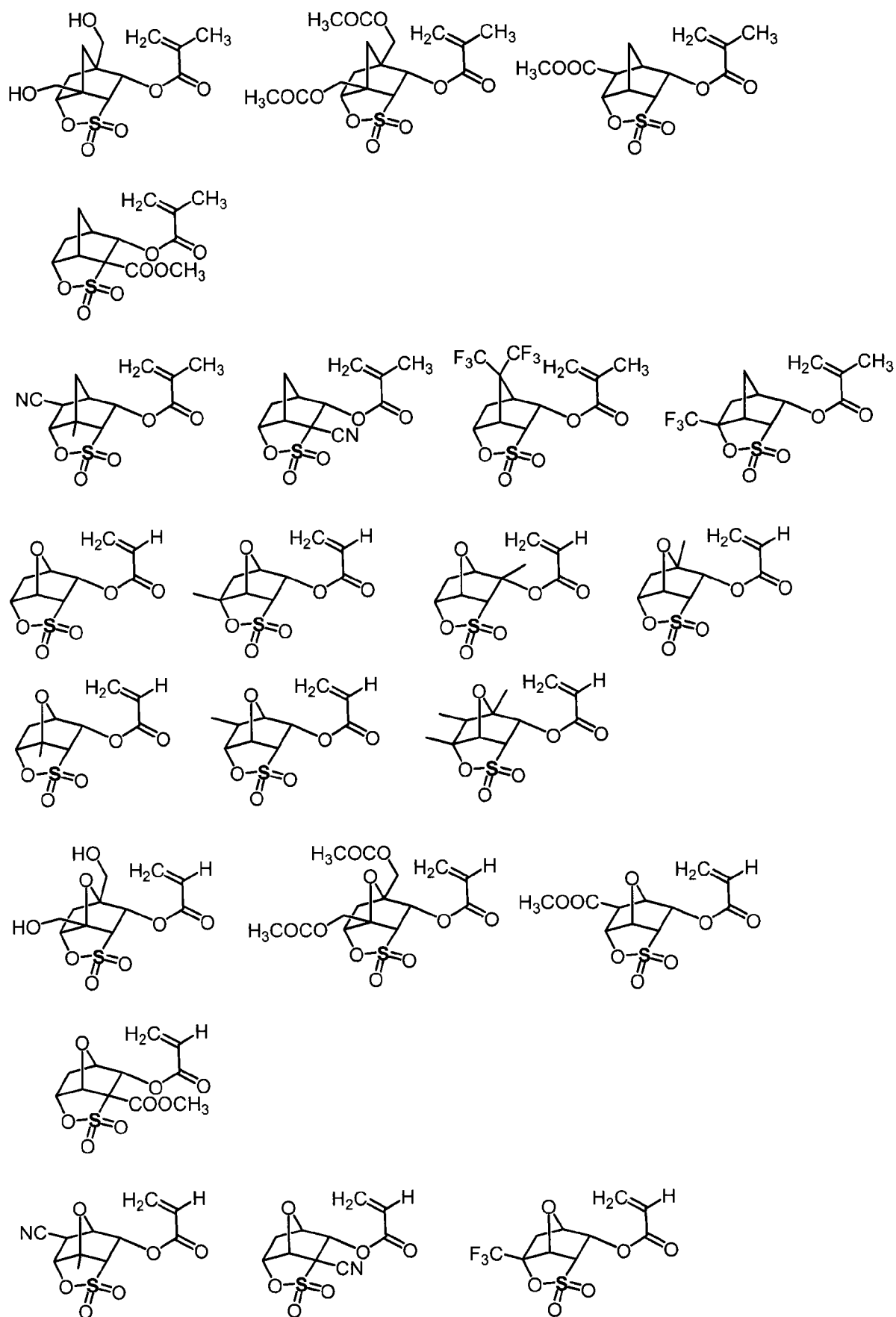
[0365]



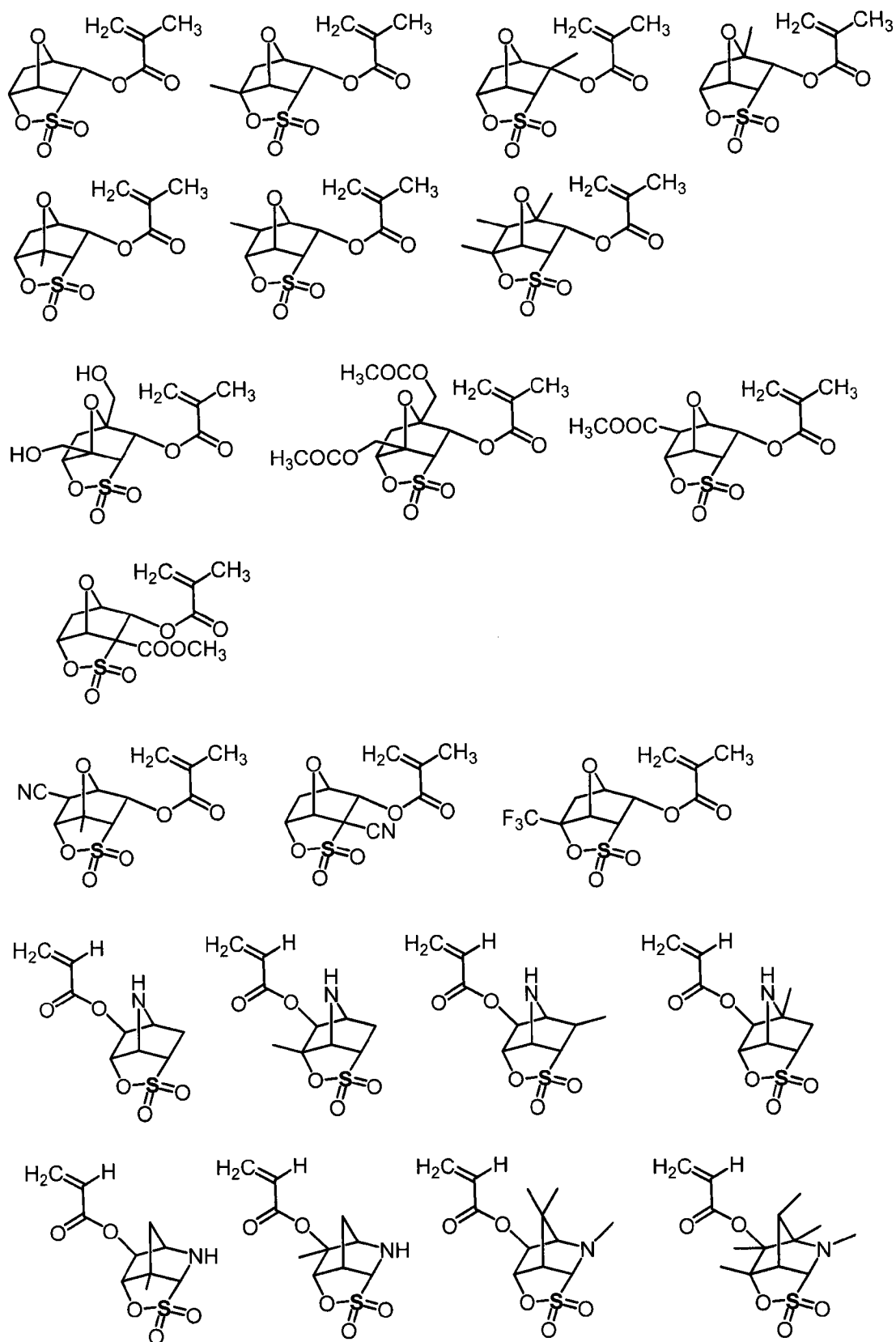
[0366]



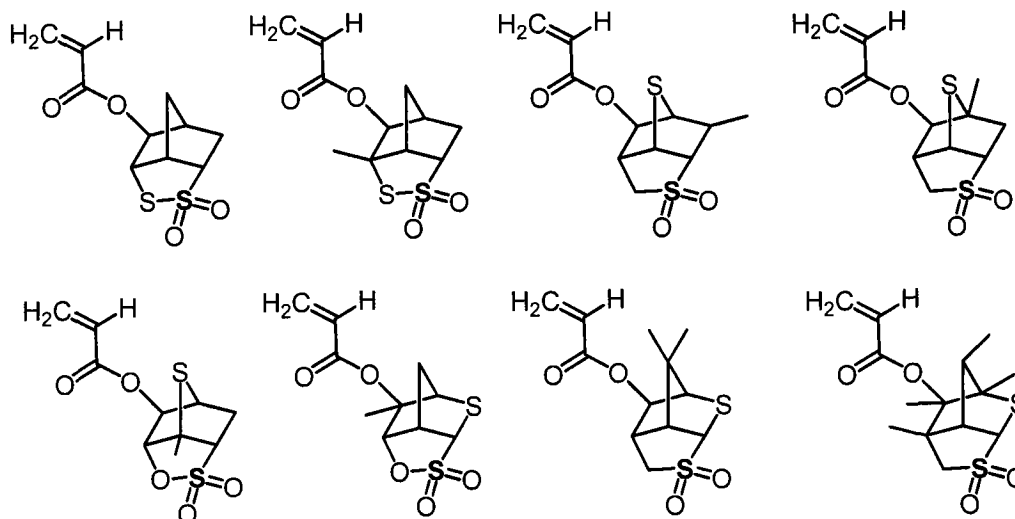
[0367]



[0368]



[0369]

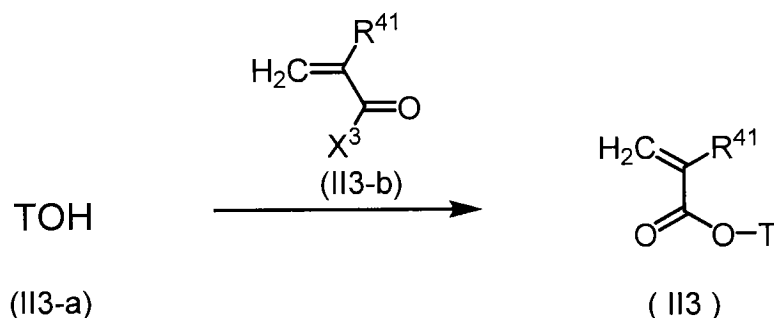


[0370] 由式 (II3) 表示的化合物可以通过已知的方法制备。

[0371] 方法的示例包括下面的方法。

[0372] 由式 (II3) 表示的化合物可以通过将由式 (II3-a) 表示的化合物与由式 (II3-b) 表示的化合物在催化剂的存在下于溶剂中反应而制备。在此, 催化剂的优选实例包括 N-甲基吡咯烷。溶剂的优选实例包括 N, N-二甲基甲酰胺。

[0373]



[0374] 其中 T 和 R⁴¹ 表示与上述相同的含义；

[0375] X³ 表示卤素原子或 (甲基) 丙烯酰氧基。

[0376] 卤素原子的实例优选包括氯原子。

[0377] 由式 (II3-a) 表示的化合物的实例包括在 JP-2007-119696-A 中描述的 5-羟基-3-氧杂-2-噻三环 [4.2.1.0^{4,8}] 壬烷-2,2-二酮 (dion)。

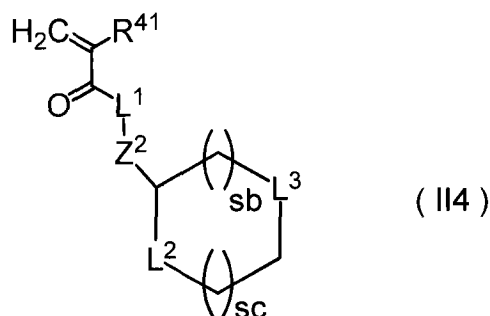
[0378] 由式 (II3-b) 表示的化合物的实例包括甲基丙烯酰氯和甲基丙烯酸酐。

[0379] 衍生自由式 (I) 和式 (II3) 表示的化合物的结构单元的摩尔比 (衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元 : 衍生自由式 (II3) 表示的化合物的结构单元) 通常是 1 : 0.2 至 1 : 10, 优选为 1 : 0.4 至 1 : 8, 并且更优选为 1 : 0.5 至 1 : 5。

[0380] 相对于构成树脂的总结构单元, 衍生自由式 (I) 和式 (II3) 表示的化合物的结构单元的总含量通常为 5 至 100 摩尔%, 优选为 10 至 70 摩尔%, 并且更优选为 15 至 50 摩尔%。

[0381] < 由式 (II4) 表示的化合物 >

[0382]



[0383] 其中 R^{41} 表示氢原子, 卤素原子或任选具有一个或多个卤素原子的 C_1 至 C_6 烷基;

[0384] Z^2 表示单键或 $^*-(CH_2)_{sd}-CO-L^4-$;

[0385] L^1, L^2, L^3 和 L^4 独立地表示 $-O-$ 或 $-S-$;

[0386] sb 表示 1 至 3 的整数;

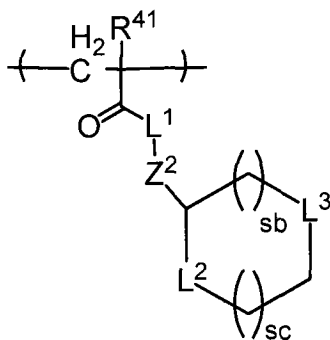
[0387] sc 表示 0 至 3 的整数;

[0388] sd 表示 1 至 4 的整数;

[0389] * 表示至 L^1 的单键。

[0390] 衍生自由式 (II4) 表示的化合物的结构单元是下面描述的结构单元。

[0391]



[0392] 在式 (II3) 中, R^{41} 优选为氢原子和甲基。

[0393] L^1, L^2 和 L^4 独立地优选为 $-O-$ 。

[0394] L^3 优选为 $-S-$ 。

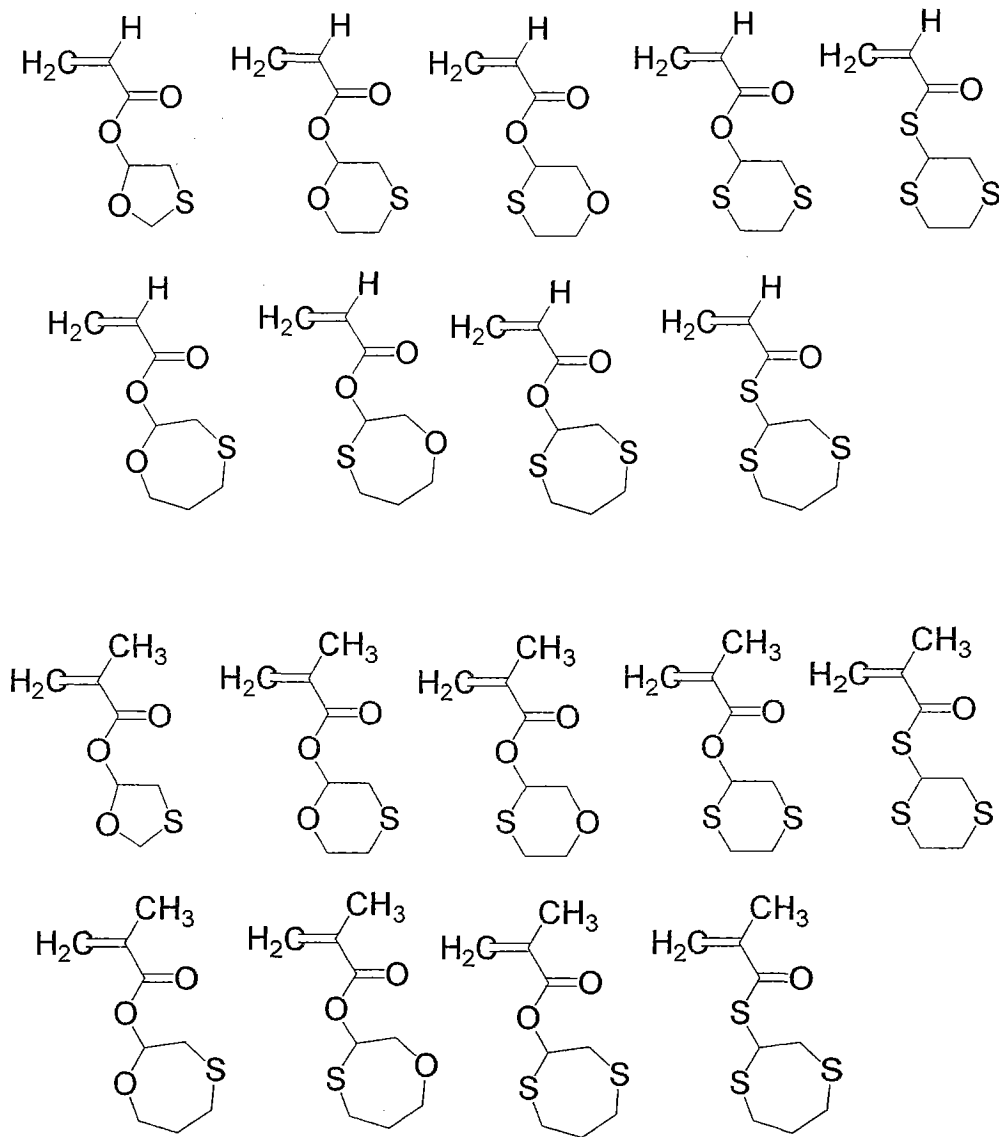
[0395] sb 优选为 1。

[0396] sc 优选为 0 至 2 的整数。

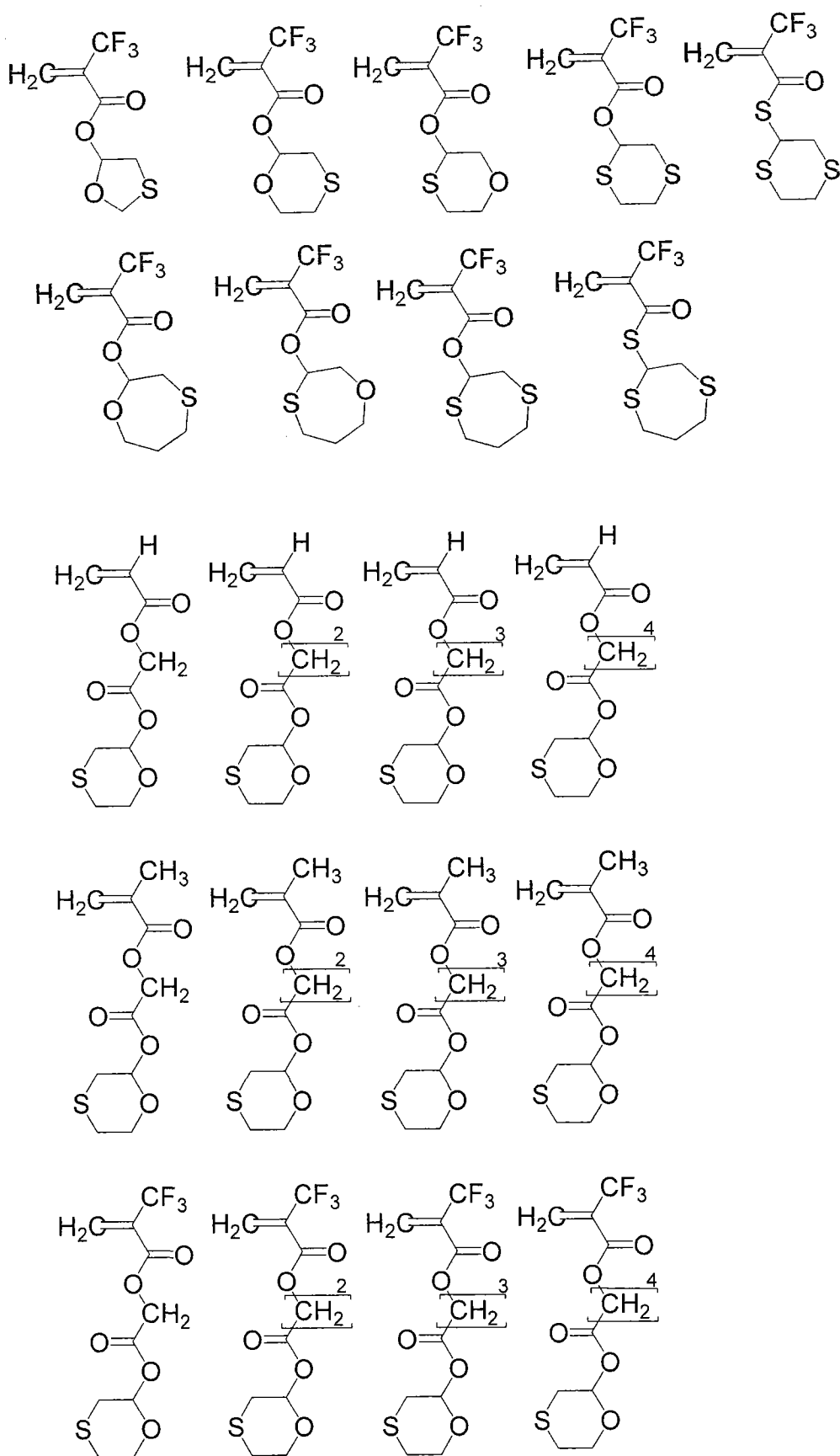
[0397] Z^2 优选为单键。

[0398] 由式 (II4) 表示的化合物的实例包括下面的化合物。

[0399]



[0400]



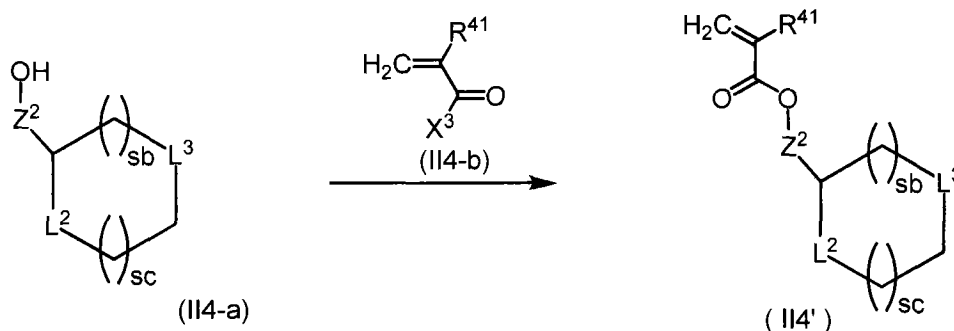
[0401] 由式 (II4) 表示的化合物可以通过已知的方法制备。

[0402] 所述方法的实例包括下面的方法。

[0403] 由其中 L¹ 为 -O- 的式 (II4') 表示的化合物可以通过将由式 (II4-a) 表示的化

合物与由式 (II4-b) 表示的化合物在碱性催化剂的存在下于溶剂中反应而制备。在此,所述催化剂的优选实例包括 N- 甲基吡咯烷。溶剂的优选实例包括 N, N- 二甲基甲酰胺。

[0404]



[0405] 其中 R⁴¹, Z², L², L³, sb 和 sc 表示与上述相同的含义。

[0406] X³ 表示卤素原子或 (甲基) 丙烯酰氧基。

[0407] 卤素原子的实例优选包括氯原子。

[0408] 由式 (II4-a) 表示的化合物的实例包括 W02009/104726-A 中所描述的 1,4- 氧硫杂环己烷 (oxathian)-2- 醇。

[0409] 由式 (II4-b) 表示的化合物的实例包括甲基丙烯酰氯和甲基丙烯酸酐。

[0410] 衍生自由式 (I) 和式 (II4) 表示的化合物的结构单元的摩尔比 (衍生自由式 (I) 表示的化合物的结构单元 : 衍生自由式 (II4) 表示的化合物的结构单元) 通常是 1 : 0.2 至 1 : 10, 优选为 1 : 0.4 至 1 : 8, 并且更优选为 1 : 0.5 至 1 : 5。

[0411] 相对于构成树脂的总结构单元, 衍生自由式 (I) 和式 (II4) 表示的化合物的结构单元的总含量通常是 5 至 100 摩尔%, 优选为 10 至 70 摩尔%, 并且更优选为 15 至 50 摩尔%。

[0412] < 酸生成剂 (下文中可以称作 " 酸生成剂 (B) ") >

[0413] 酸生成剂 (B) 被分类成非离子基或离子基的酸生成剂。

[0414] 非离子基酸生成剂的实例包括有机卤代化合物; 磺酸酯, 比如 2- 硝基苯酯, 芳族磺酸酯, 脲磺酸酯, N- 磺酰氧亚胺 (N-sulfonyl oxyimide), 磺酰氧酮 (sulfonyl oxyketone) 和 DNQ 4- 磺酸酯; 砷, 比如二砷, 酮砷和砷重氮甲烷。

[0415] 离子酸生成剂的实例包括含镱阳离子的镱盐 (比如, 重氮盐, 磷盐, 铈盐, 碘镱盐)。

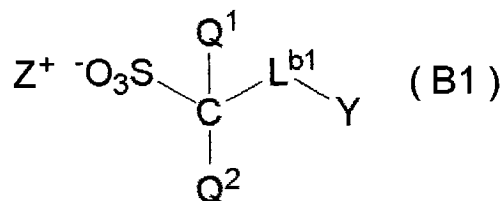
[0416] 镱盐的阴离子的实例包括磺酸根阴离子, 磺酰基亚胺阴离子和磺酰基甲基 (sulfonylmethide) 阴离子。

[0417] 对于酸生成剂 (B), 不仅可以相应地使用在抗蚀剂领域中使用的酸生成剂 (尤其是光-酸生成剂), 而且可以相应地使用已知的通过辐照 (光) 而产生酸的化合物, 比如光阳离子聚合的光引发剂, 光-消色剂比如着色剂, 或光-脱色剂, 以及上述这些的混合物。

[0418] 例如, 可以使用在下面文献中描述的通过辐照产生酸的化合物: JPS63-26653-A, JP S55-164824-A, JP S62-69263-A, JP S63-146038-A, JPS63-163452-A, JP S62-153853-A, JP S63-146029-A, US3, 779, 778-B, US3, 849, 137-B, DE3, 914, 407-B 和 EP-126, 712-A。

[0419] 含氟酸生成剂被优选用于酸生成剂 (B), 并且更优选由式 (B1) 表示的磺酸盐。

[0420]



[0421] 其中 Q^1 和 Q^2 独立地表示氟原子或 C_1 至 C_6 全氟烷基；

[0422] L^{b1} 表示单键或任选被取代的 C_1 至 C_{17} 二价饱和烃基。

[0423] Y 表示 C_1 至 C_{36} 脂族烃基或 C_3 至 C_{36} 饱和环状烃基，并且包含在环状烃基中的一个或多个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 代替。

[0424] Z^+ 表示有机抗衡离子。

[0425] 全氟烷基的实例包括全氟甲基，全氟乙基，全氟丙基，全氟-异丙基，全氟丁基，全氟-仲丁基，全氟-叔丁基，全氟戊基和全氟己基。

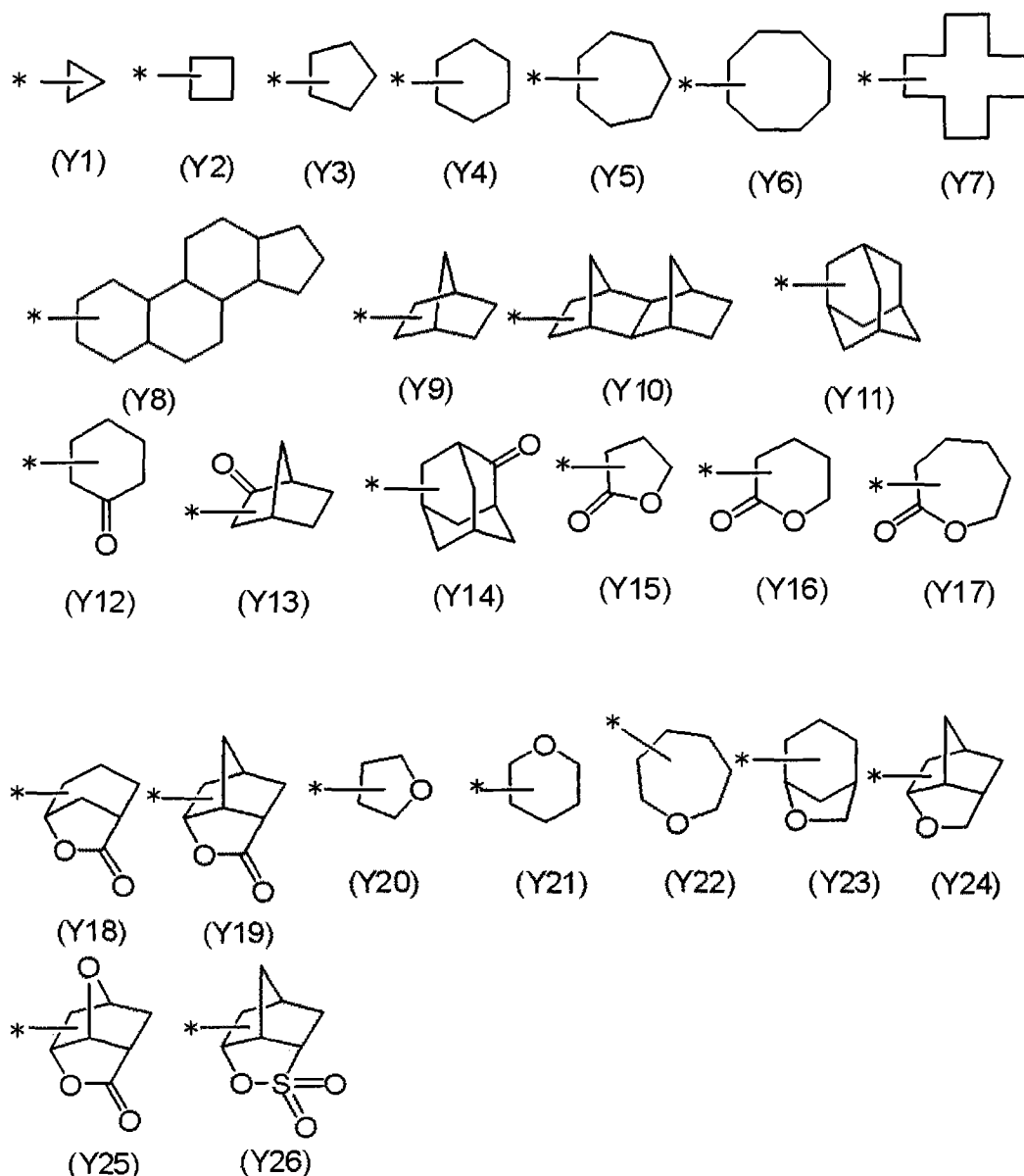
[0426] 这些中， Q^1 和 Q^2 独立地优选为全氟甲基或氟原子，并且更优选为氟原子。

[0427] Y 可以是例如环状醚基团 ($-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 代替后的基团)，具有桥氧基的饱和环状烃基 ($-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{CO}-$ 代替后的基团)，磺内酯环基 (相邻的两个 $-\text{CH}_2-$ 分别被 $-\text{O}-$ 和 $-\text{SO}_2-$ 代替后的基团)，或内酯环基 (相邻的两个 $-\text{CH}_2-$ 分别被 $-\text{O}-$ 和 $-\text{CO}-$ 代替后的基团)。

[0428] Y 的脂族烃基的实例包括 C_1 至 C_6 烷基。

[0429] Y 的饱和环状烃基的实例例如包括由式 (Y1) 至式 (Y26) 表示的基团。

[0430]



[0431] 在这些中,饱和环状基团优选为由式(Y1)至式(Y19)表示的基团,更优选为由式(Y11), (Y14), (Y15) 或 (Y19) 表示的基团,并且还更优选为由式(Y11) 或 (Y14) 表示的基团。

[0432] Y 可以具有取代基。

[0433] Y 的取代基的实例包括卤素原子(除氟原子之外),羟基,桥氧基, C_1 至 C_{12} 脂族烃基,含羟基的 C_1 至 C_{12} 脂族烃基, C_3 至 C_{16} 饱和环状烃基, C_1 至 C_{12} 烷氧基, C_6 至 C_{18} 芳族烃基, C_7 至 C_{21} 芳烷基, C_2 至 C_4 酰基,缩水甘油基氧基或 $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ 基,其中 R^{b1} 表示 C_1 至 C_{16} 脂族烃基, C_3 至 C_{16} 饱和环状烃基或 C_6 至 C_{18} 芳族烃基, j_2 表示 0 至 4 的整数。

[0434] 含羟基的脂族烃基的实例包括羟基甲基。

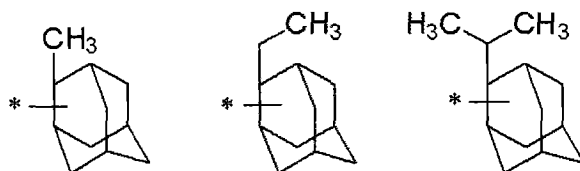
[0435] 芳烷基的实例包括例如苄基,苯乙基,苯基丙基,三苯甲基,萘甲基和萘乙基。

[0436] 多个取代基可以彼此相同或不同。

[0437] 脂族烃基,饱和环状烃基,芳族烃基和芳烷基可以具有另外的取代基。该取代基的实例包括例如 C_1 至 C_6 烷基,卤素原子,羟基和桥氧基。

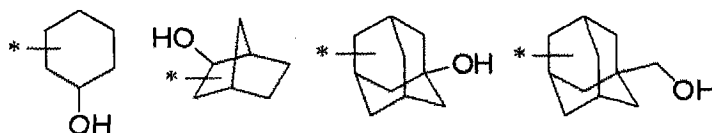
[0438] 含有脂族烃基的 Y 的实例包括下面的基团。

[0439]



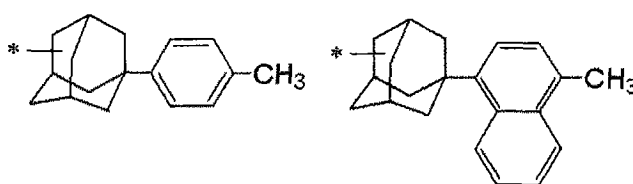
[0440] 具有羟基或含羟基的脂族烃基的 Y 的实例包括下面的基团。

[0441]

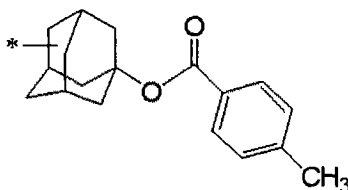


[0442] 具有芳族烃基的 Y 的实例包括下面的基团。

[0443]

[0444] 具有 $-(CH_2)_{j_2}-O-CO-R^{b1}$ 的 Y 的实例包括下面的基团。

[0445]



[0446] Y 优选为被例如桥氧基任选取代的金刚烷基, 并且更优选为金刚烷基和氧代金刚烷基。

[0447] 二价饱和烃基的实例包括:

[0448] 直链烷烃二基, 比如亚甲基, 亚乙基, 丙烷-1,3-二基, 丁烷-1,4-二基, 戊烷-1,5-二基, 己烷-1,6-二基, 庚烷-1,7-二基, 辛烷-1,8-二基, 壬烷-1,9-二基, 癸烷-1,10-二基, 十一烷-1,11-二基, 十二烷-1,12-二基, 十三烷-1,13-二基, 十四烷-1,14-二基, 十五烷-1,15-二基, 十六烷-1,16-二基和十七烷-1,17-二基;

[0449] 支链烷烃二基, 比如其中直链烷烃二基与 C_1 至 C_4 烷基 (比如, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 仲丁基, 叔丁基) 的侧链结合的基团;

[0450] 环状二价饱和烃基, 比如环状烷烃二基 (例如, 环己烷二基), 二价桥联环状烃基 (例如, 金刚烷二基 (adamantinediyl)) 和两种以上基团的组合。

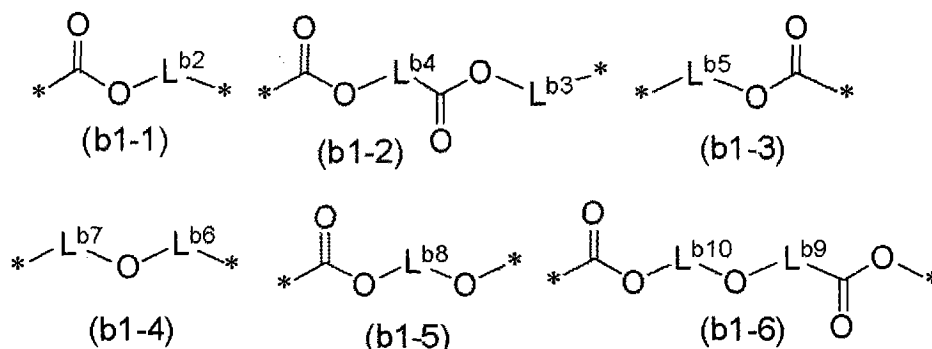
[0451] 这些二价饱和烃基可以组合两种以上。

[0452] L^{b1} 的二价饱和烃基的取代基的实例包括例如卤素原子, 羟基, 羧基, C_6 至 C_{18} 芳族烃基, C_7 至 C_{21} 芳烷基, C_2 至 C_4 酰基或缩水甘油基氧基。[0453] 其中包含在饱和烃基中的一个 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 或 $-CO-$ 代替的 L^{b1} 的实例包括例如由式 (b1-1) 至式 (b1-6) 表示的基团。这些中, 优选由式 (b1-1) 至式 (b1-4) 表示的基团, 并且更优选由式 (b1-1) 或式 (b1-2) 表示的基团。

[0454] 在式 (b1-1) 至式 (b1-6) 中, 所述基团表示为与式 (B1) 的两侧一致, 即, 所述基团

的左侧与 C(Q¹)(Q²)- 结合, 并且所述基团的右侧与 -Y 结合 (式 (b1-1) 至式 (b1-6) 的实例具有与上述相同的含义)。

[0455]



[0456] 其中 L^{b2} 表示单键或 C₁ 至 C₁₅ 饱和烃基;

[0457] L^{b3} 表示单键或 C₁ 至 C₁₂ 饱和烃基;

[0458] L^{b4} 表示 C₁ 至 C₁₃ 饱和烃基;

[0459] L^{b5} 表示 C₁ 至 C₁₅ 饱和烃基;

[0460] L^{b6} 和 L^{b7} 独立地表示 C₁ 至 C₁₅ 饱和烃基;

[0461] L^{b8} 表示 C₁ 至 C₁₄ 饱和烃基;

[0462] L^{b9} 和 L^{b10} 独立地表示 C₁ 至 C₁₁ 饱和烃基。

[0463] 饱和烃基优选为直链或支链亚烷基, 并且可以是直链, 支链或环状饱和烃基的混合 (mixed)。

[0464] 这些中, 优选由式 (b1-1) 表示的二价基团, 并且更优选由其中 L^{b2} 表示单键或 -CH₂- 的式 (b1-1) 表示的二价基团。

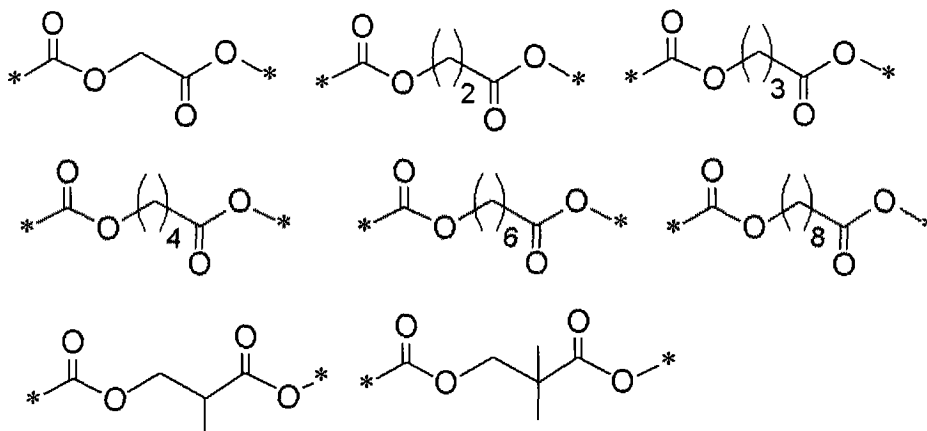
[0465] 由式 (b1-1) 表示的二价基团的实例包括下面的基团。

[0466]



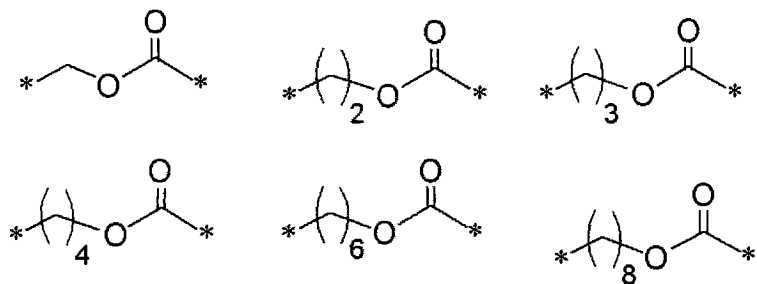
[0467] 由式 (b1-2) 表示的二价基团的实例包括下面的基团。

[0468]



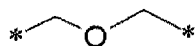
[0469] 由式 (b1-3) 表示的二价基团的实例包括下面的基团。

[0470]



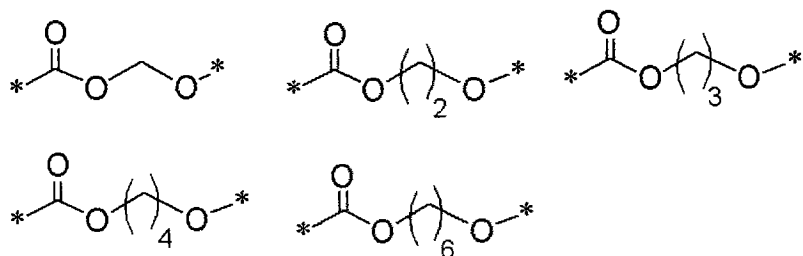
[0471] 由式 (b1-4) 表示的二价基团的实例包括下面的基团。

[0472]



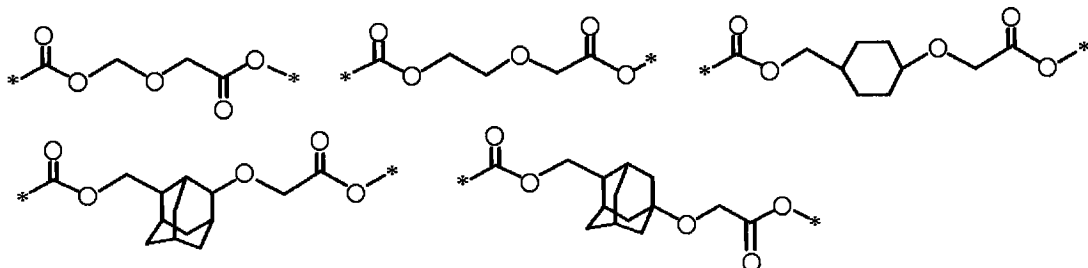
[0473] 由式 (b1-5) 表示的二价基团的实例包括下面的基团。

[0474]



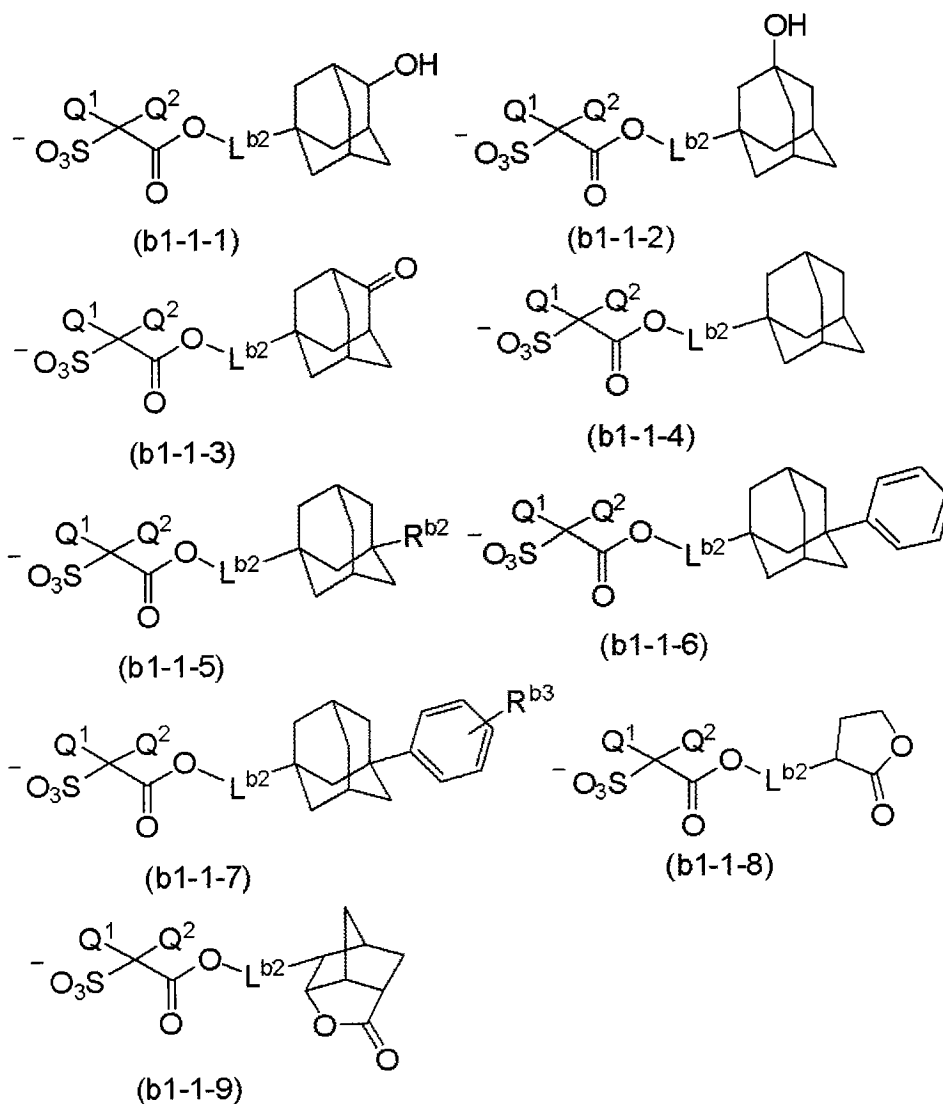
[0475] 由式 (b1-6) 表示的二价基团的实例包括下面的基团。

[0476]



[0477] 磺酸根阴离子优选为由式 (b1-1) 表示的二价基团, 并且更优选为由式 (b1-1-1) 至式 (b1-1-9) 表示的基团。

[0478]

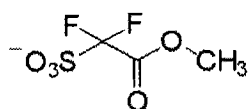


[0479] 在式 (b1-1-1) 至式 (b1-1-9) 中, Q^1 , Q^2 和 L^{b2} 表示与上述定义相同的含义。 R^{b2} 和 R^{b3} 独立地表示 C_1 至 C_4 脂族烃基 (优选甲基)。

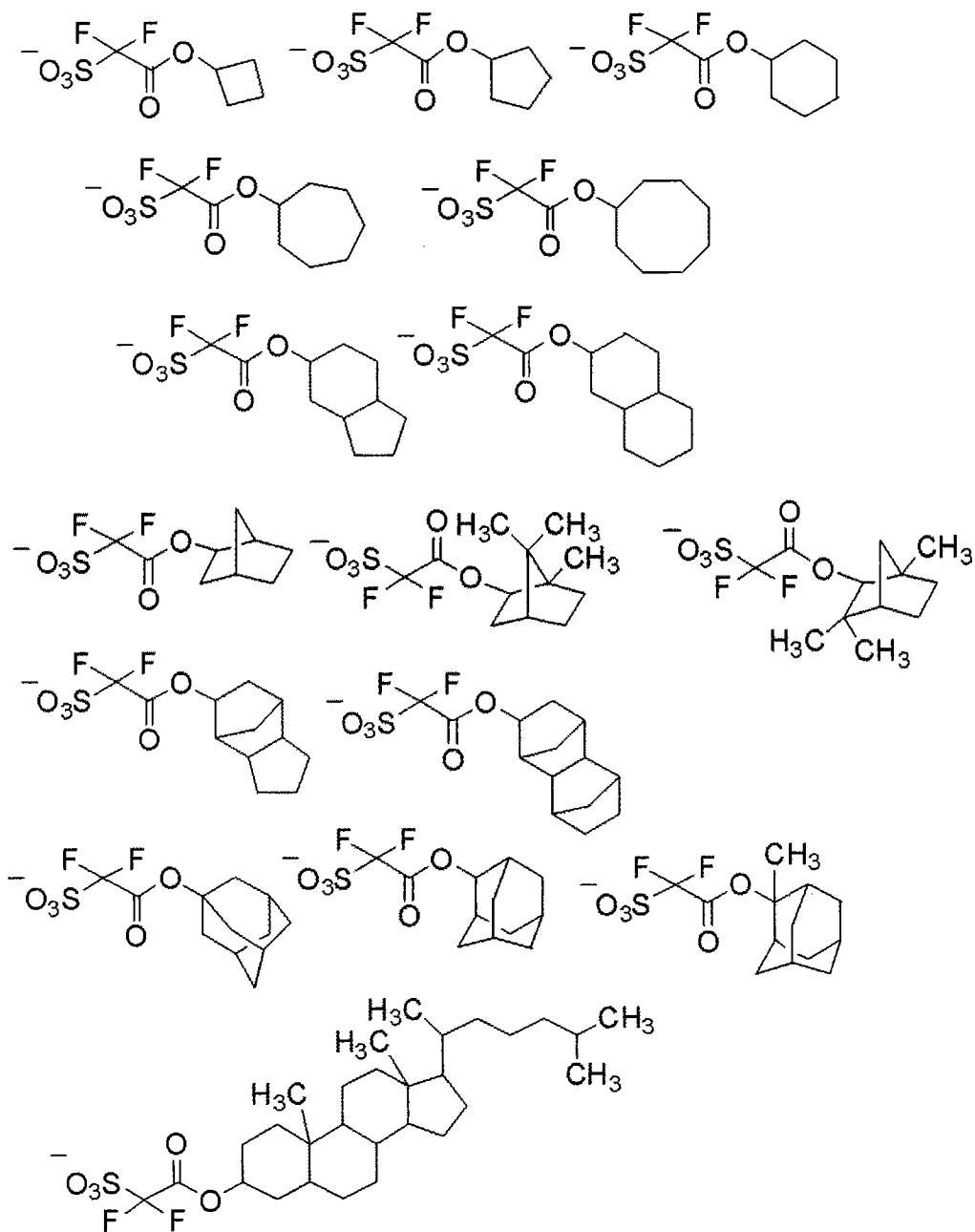
[0480] 示出了磺酸根阴离子的具体实例。

[0481] 具有非 - 取代的 Y 和由式 (b1-1) 表示的二价基团的磺酸根阴离子, 或具有被脂族烃基取代的 Y 和由式 (b1-1) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

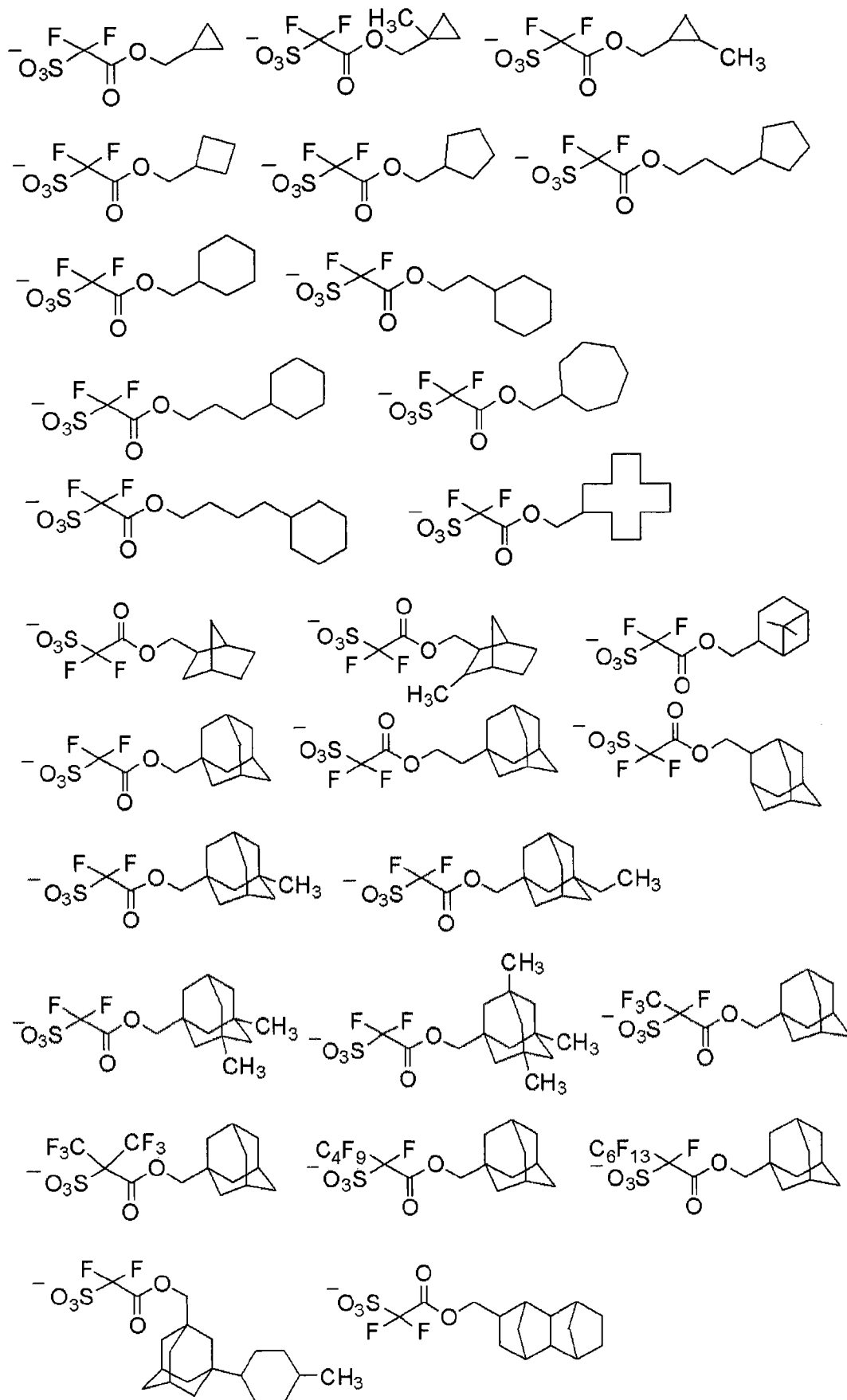
[0482]



[0483]

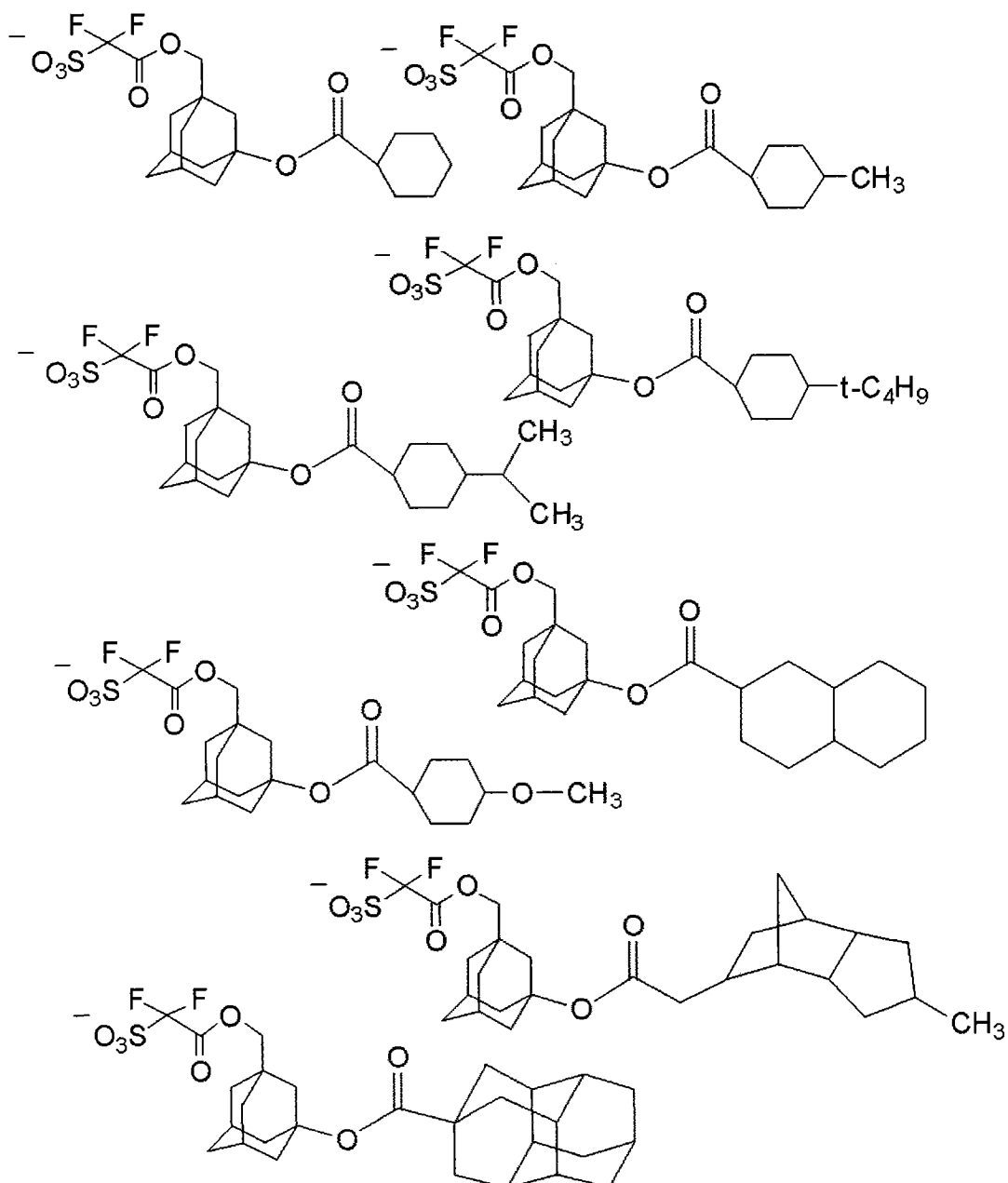


[0484]



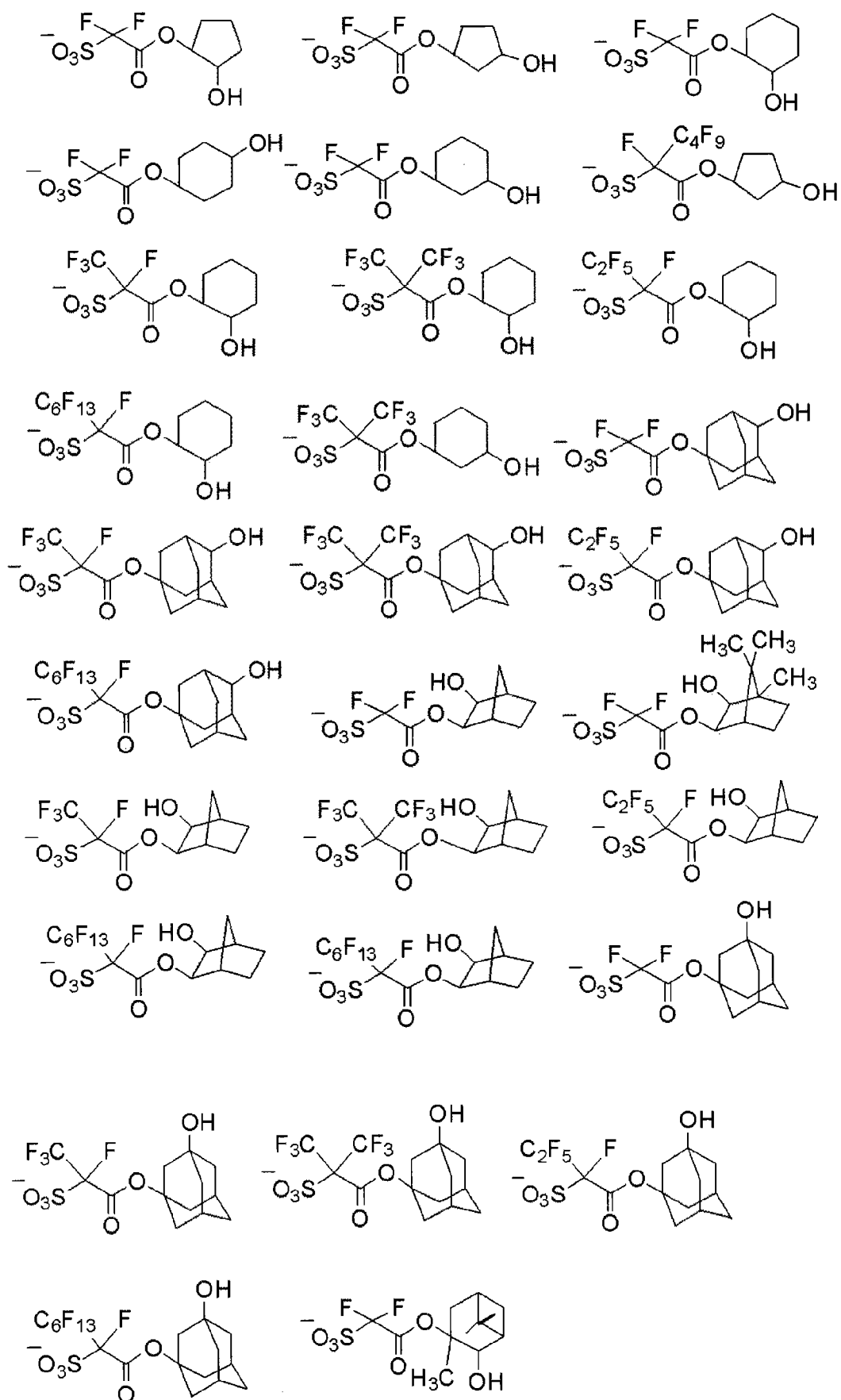
[0485] 具有 $-(\text{CH}_2)_{j_2}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{\text{b1}}$ 基团取代的 Y 和由式 (b1-1) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0486]

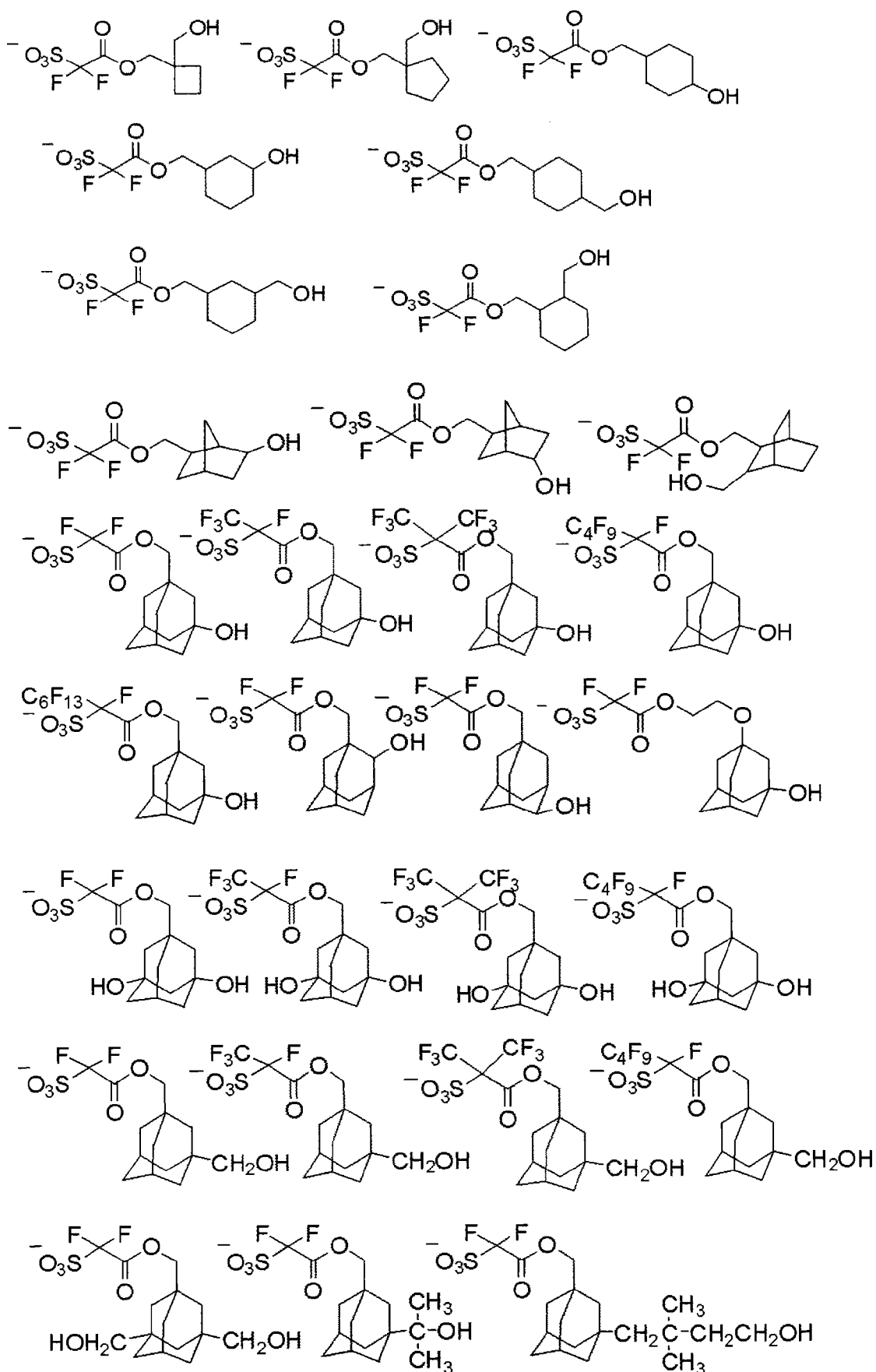


[0487] 具有被羟基或含羟基的脂族烃基取代的 Y 以及由式 (b1-1) 表示的二价基团的实例包括下面的阴离子。

[0488]

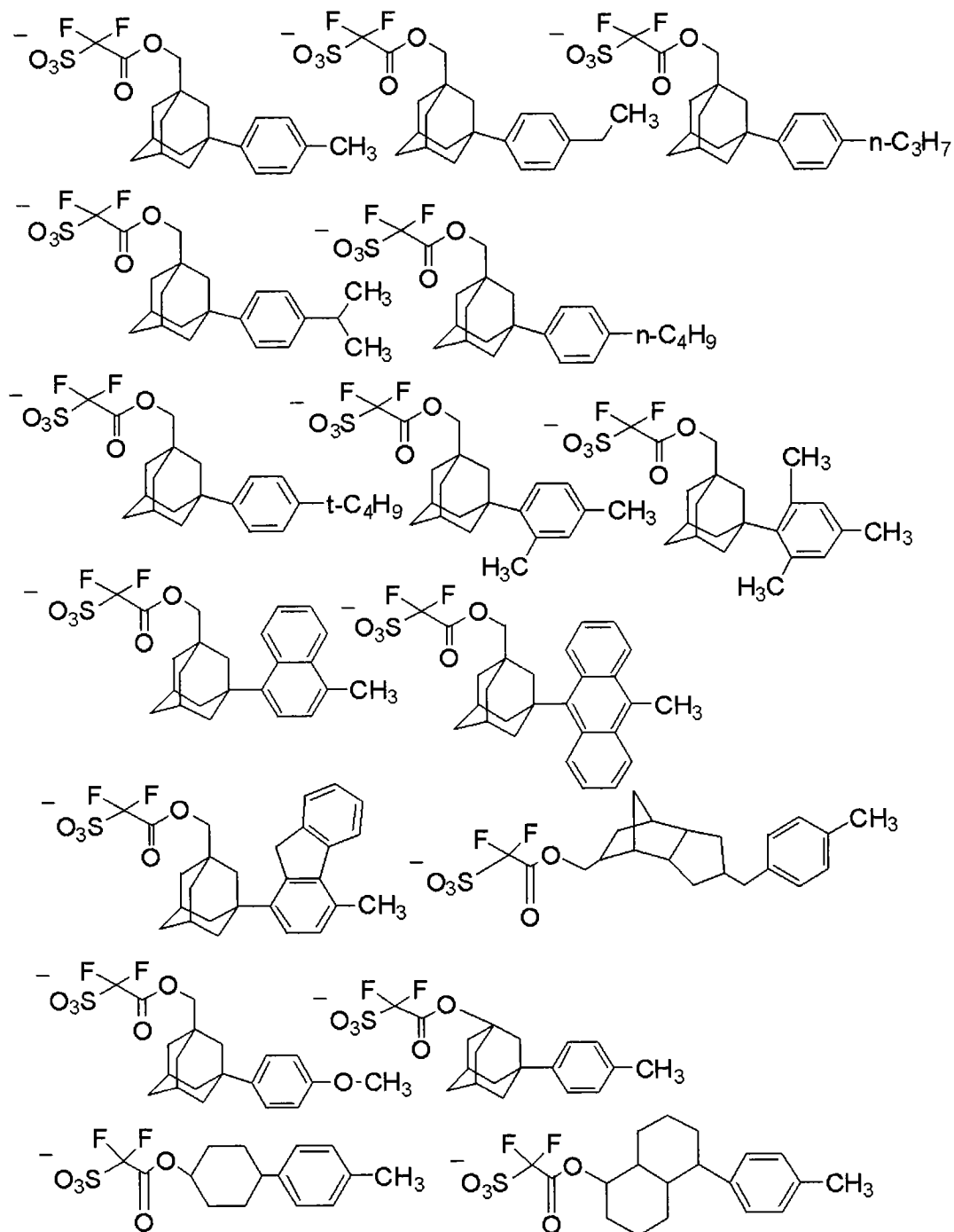


[0489]



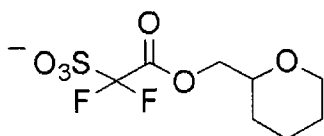
[0490] 具有被芳族烃基或芳烷基取代的 Y 和由式 (b1-1) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0491]



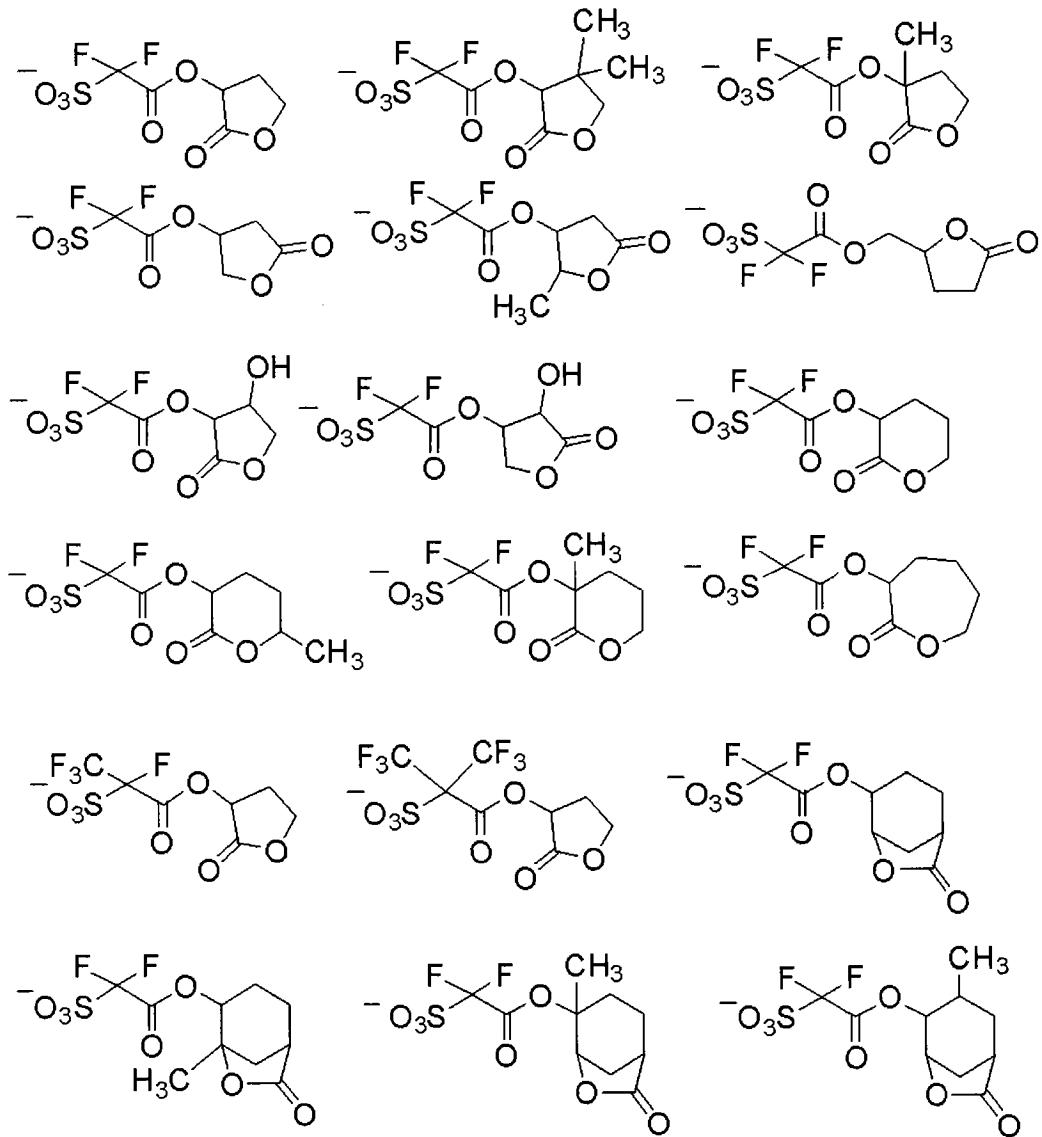
[0492] 具有作为环状醚的 Y 和由式 (b1-1) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0493]

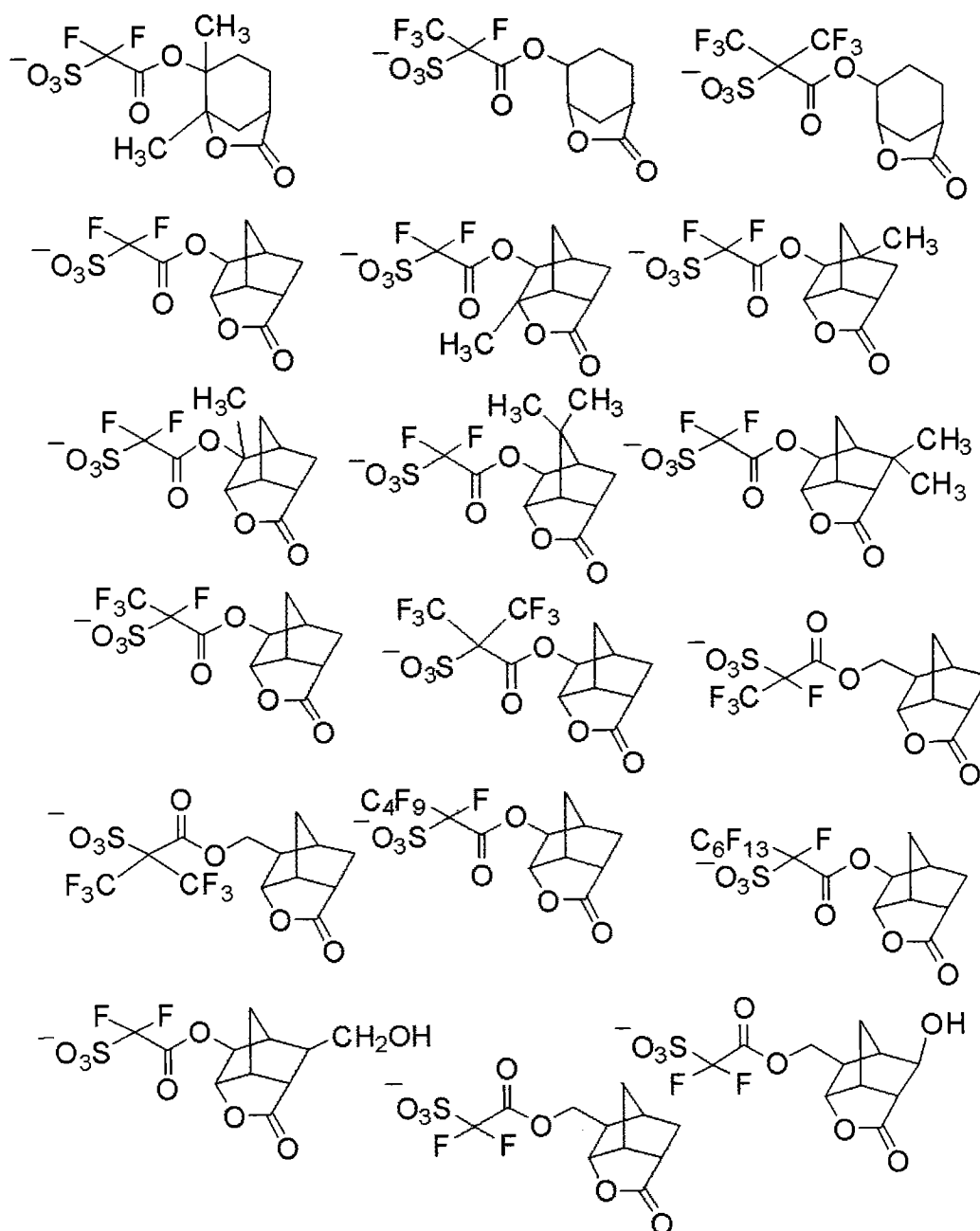


[0494] 具有作为内酯环的 Y 和由式 (b1-1) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0495]

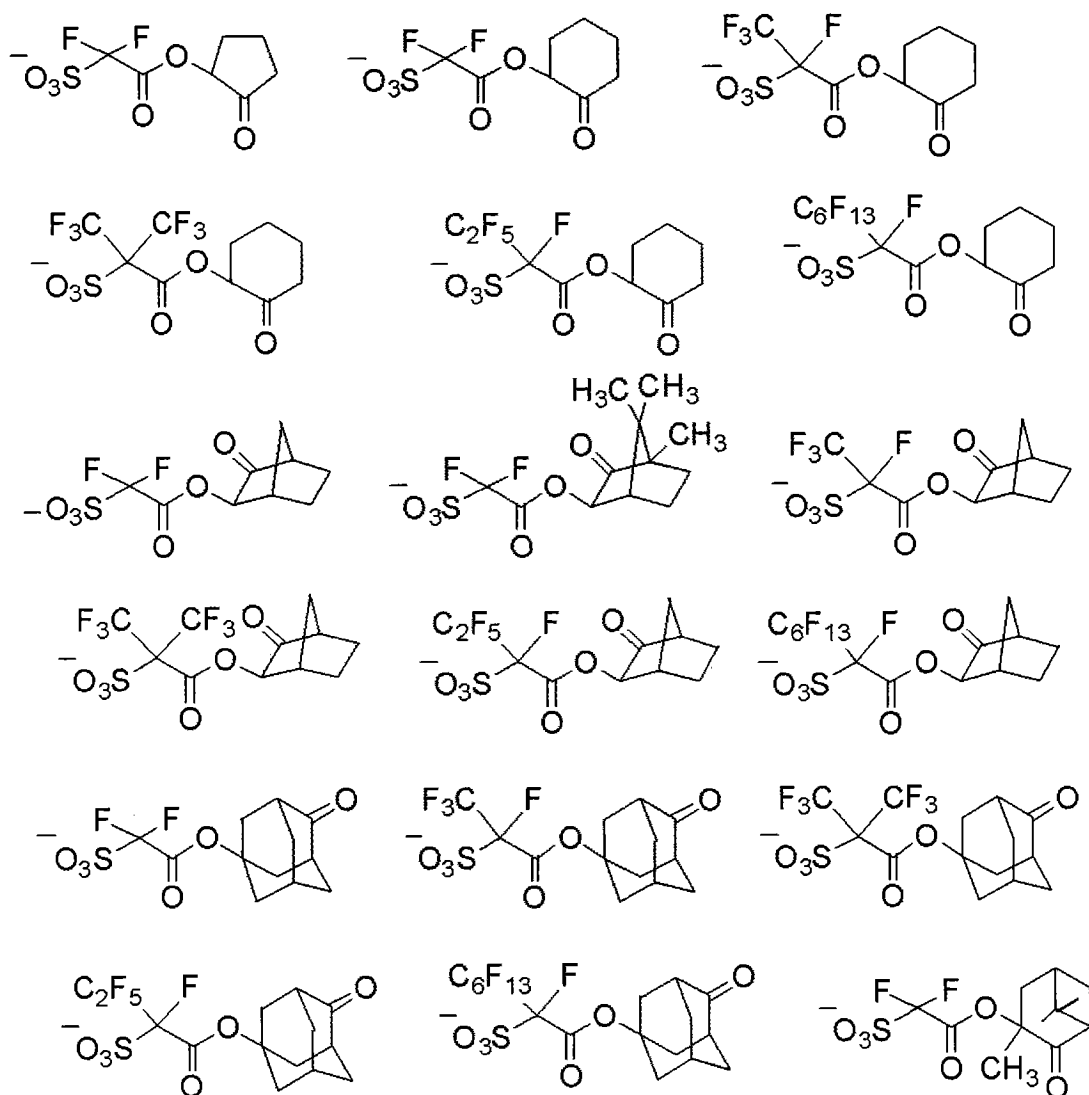


[0496]



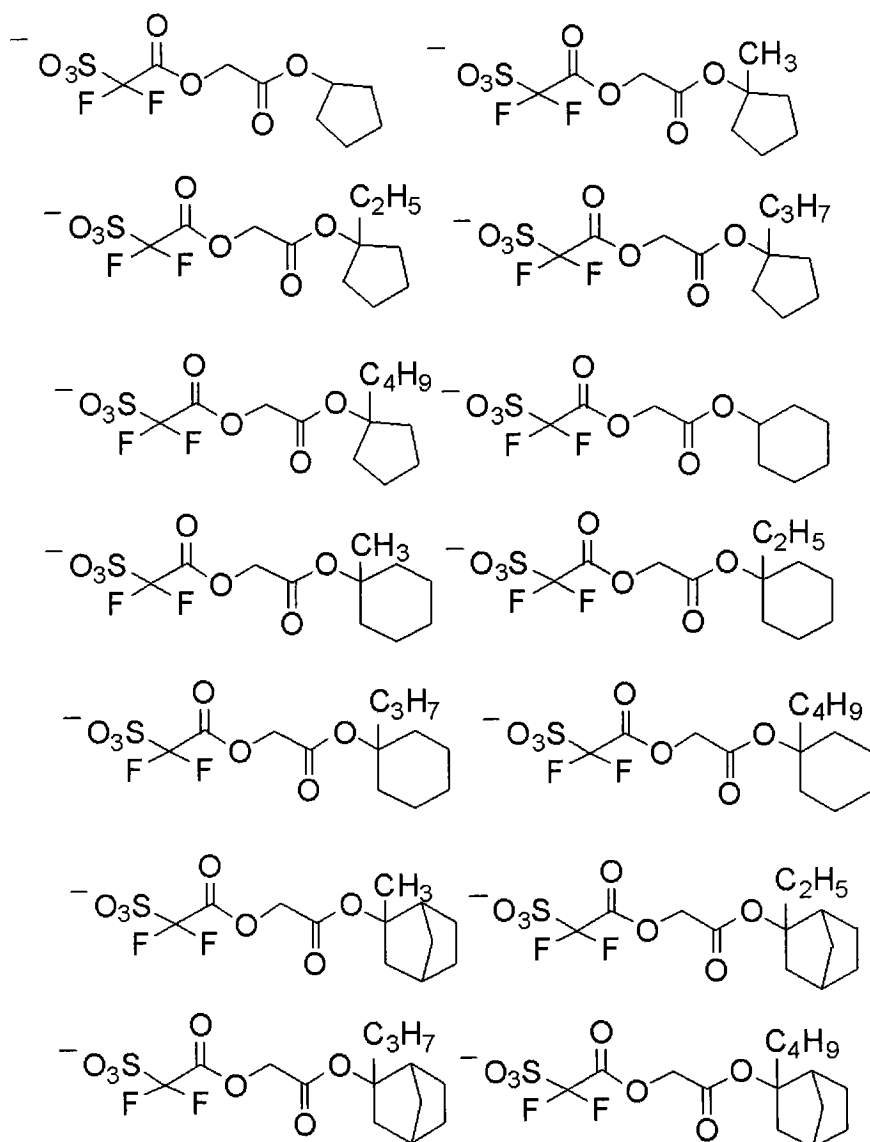
[0497] 具有含有桥氧基的 Y 和由式 (b1-1) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0498]

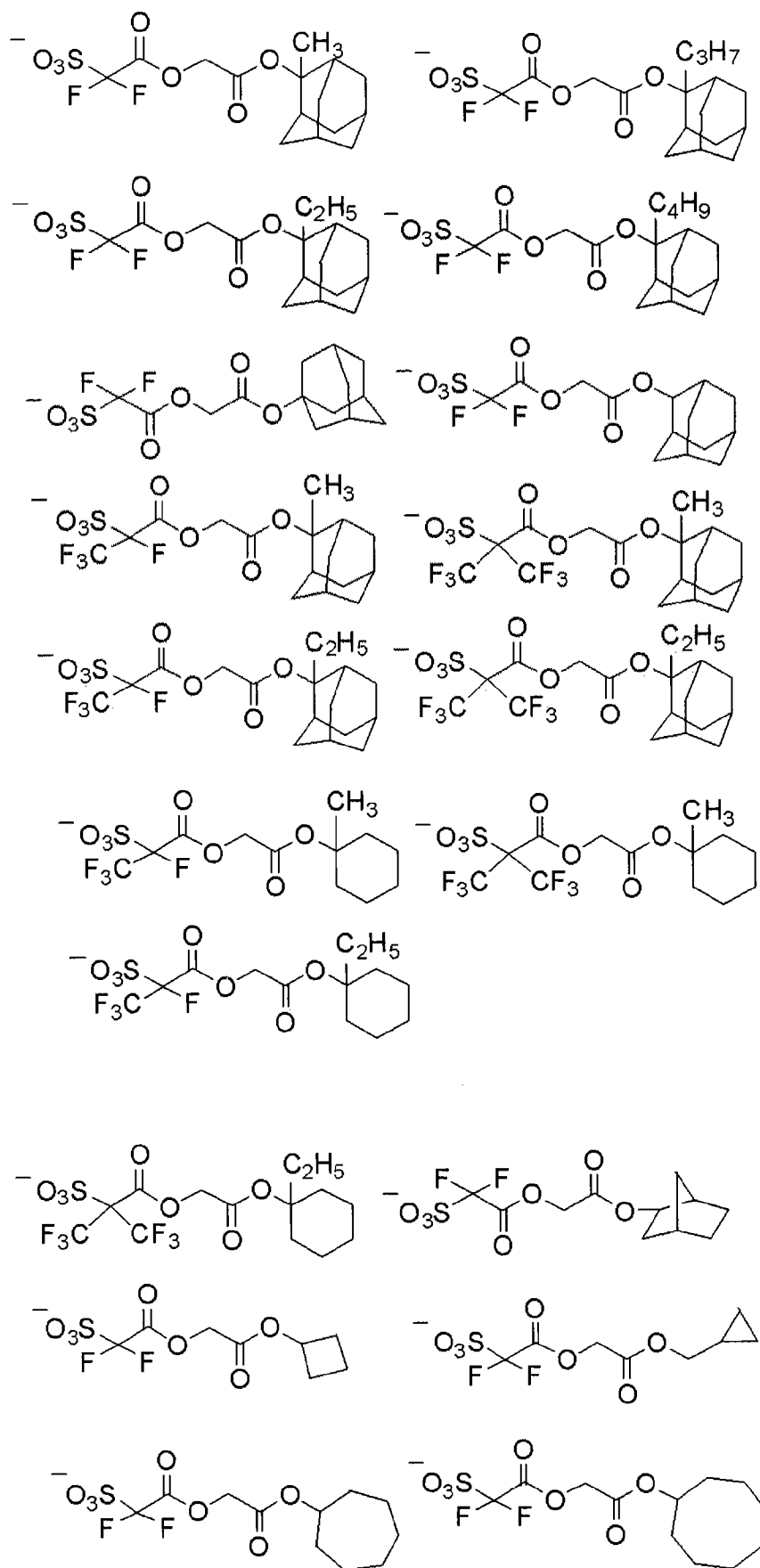


[0499] 具有非-取代的Y和由式(b1-2)表示的二价基团的磺酸根阴离子,或具有被脂族烃基取代的Y和由式(b1-2)表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

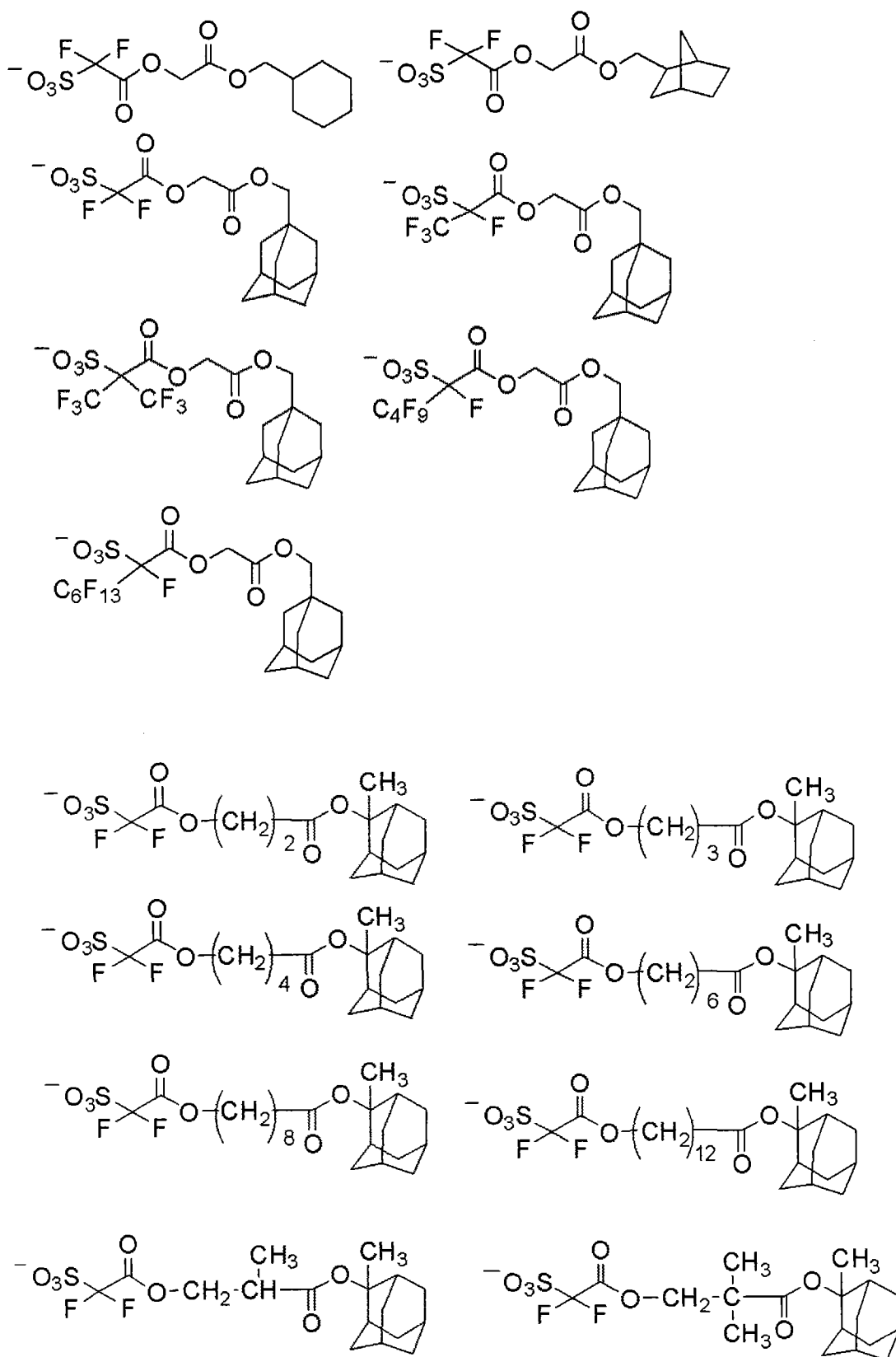
[0500]



[0501]

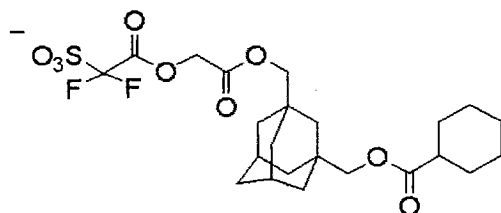


[0502]



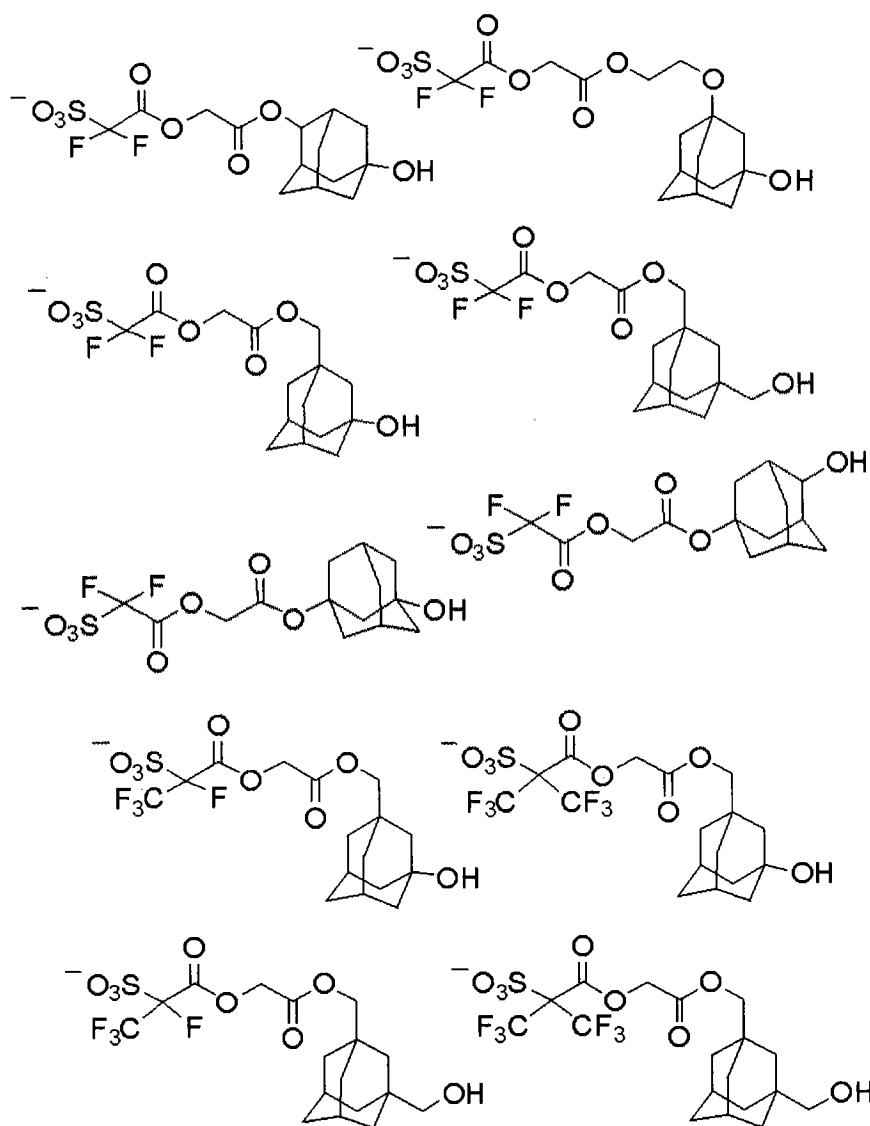
[0503] 具有被 $-(\text{CH}_2)_{j_2}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{\text{b1}}$ 基团取代的 Y 和由式 (b1-2) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0504]

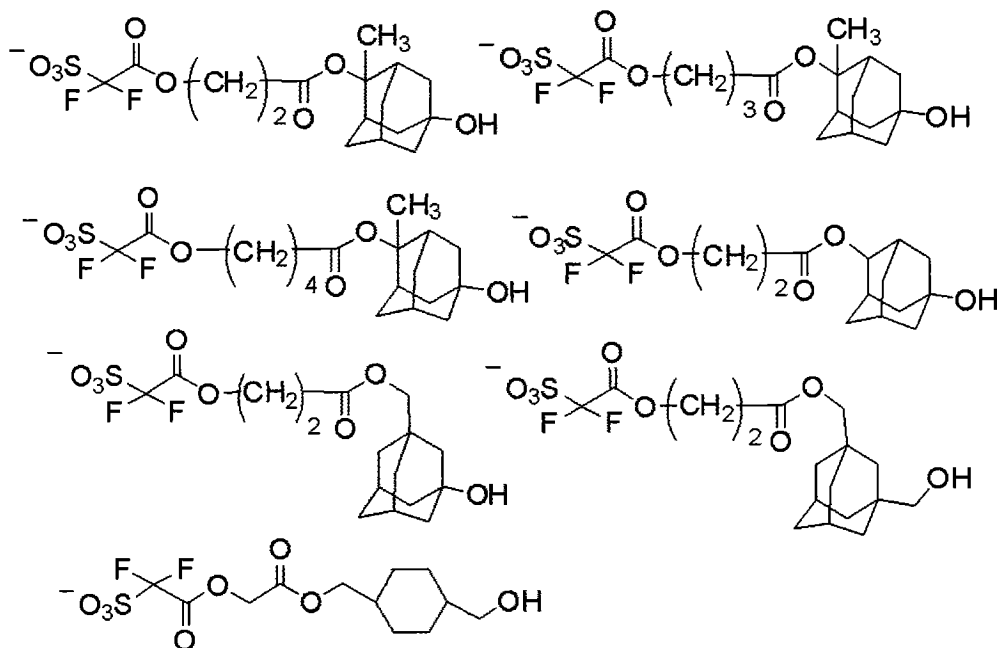


[0505] 具有被羟基或含羟基的脂族烃基取代的 Y 和由式 (b1-2) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0506]

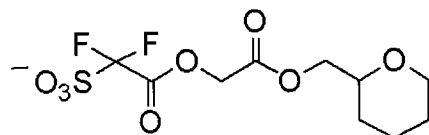


[0507]



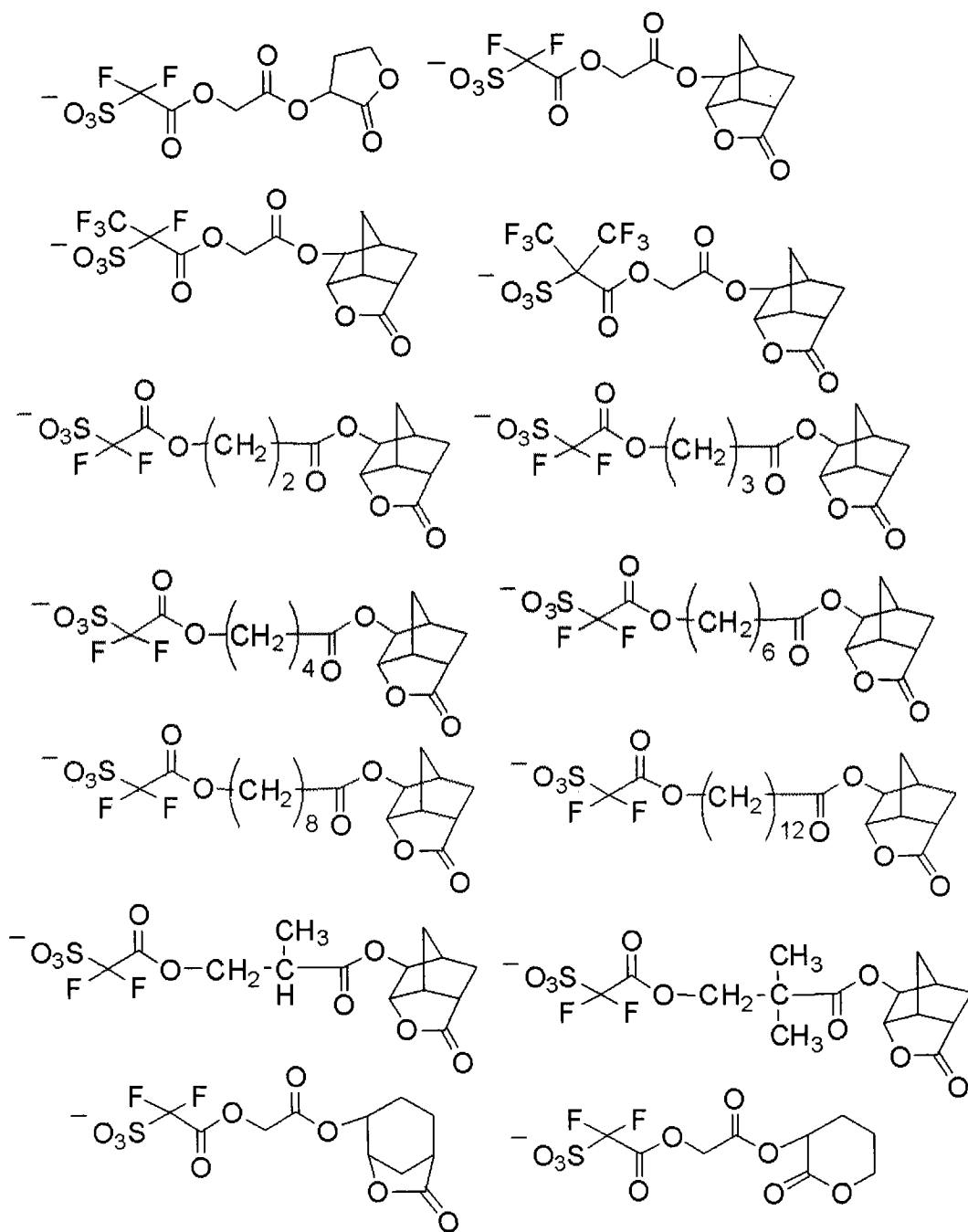
[0508] 具有作为环状醚的 Y 和由式 (b1-2) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0509]



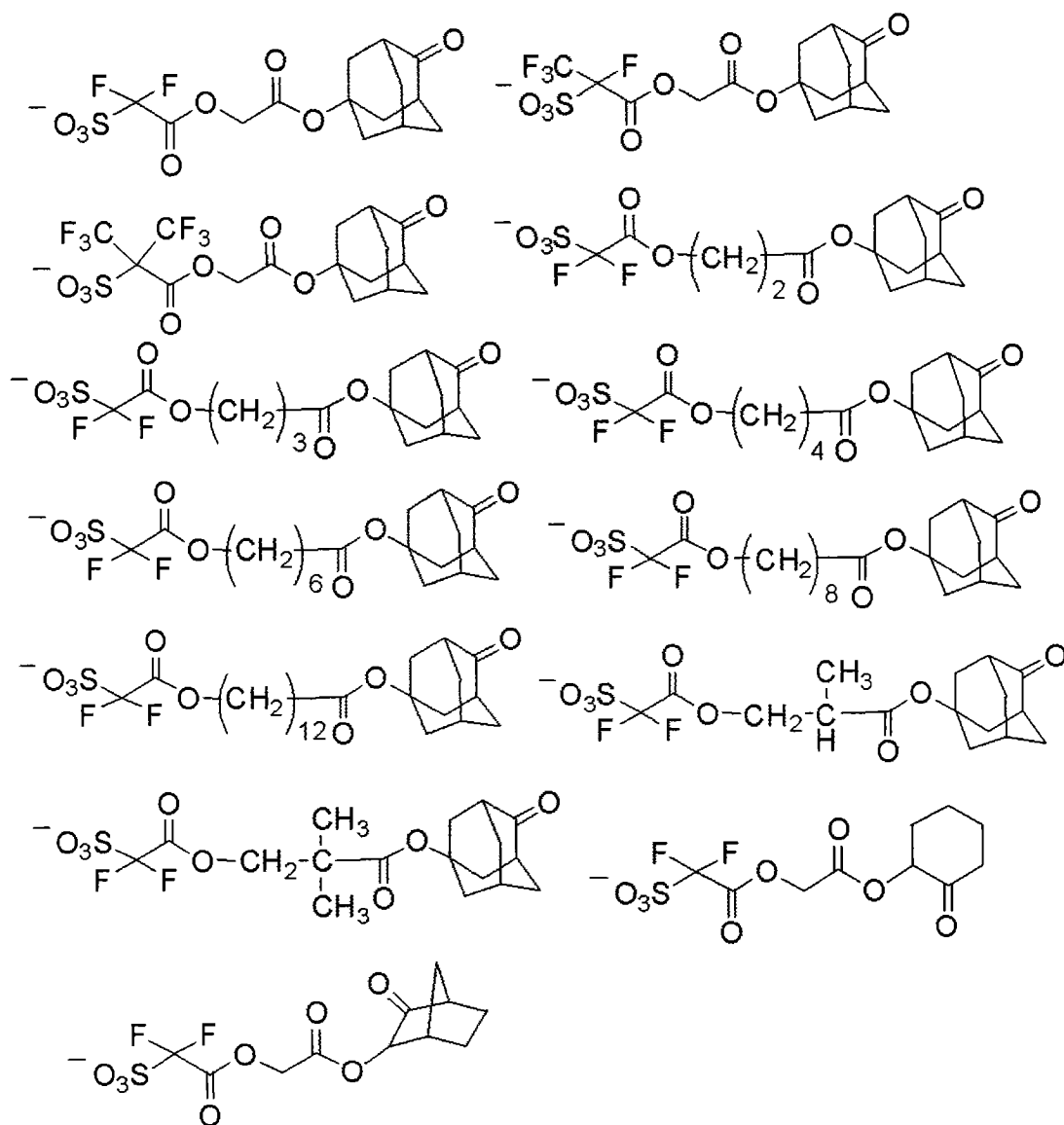
[0510] 具有作为内酯环的 Y 和由式 (b1-2) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0511]



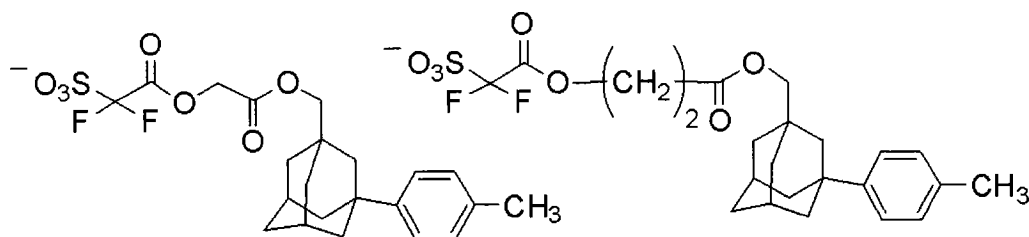
[0512] 具有含桥氧基的 Y 和由式 (b1-2) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0513]



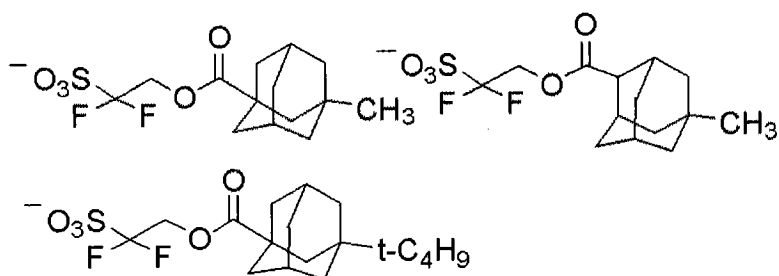
[0514] 具有被芳族烃基取代的 Y 和由式 (b1-2) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0515]



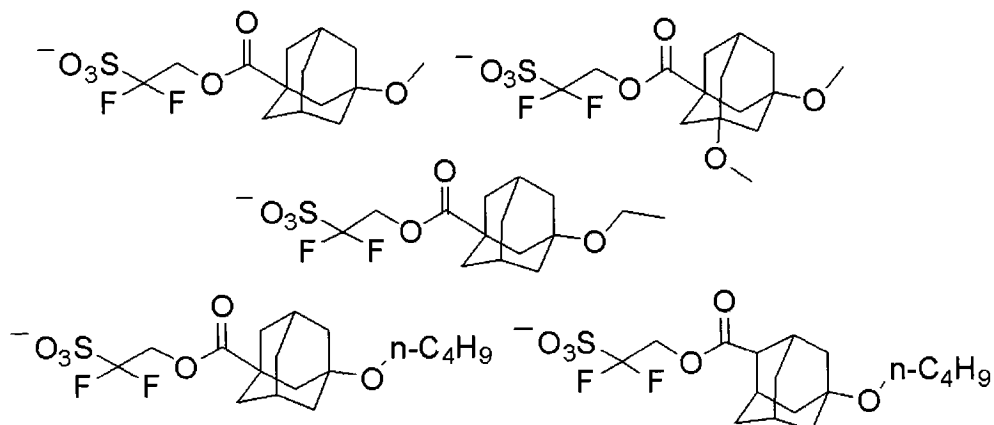
[0516] 具有非取代的 Y 和由式 (b1-3) 表示的二价基团的磺酸根阴离子, 或具有被脂族烃基取代 Y 和由式 (b1-3) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0517]



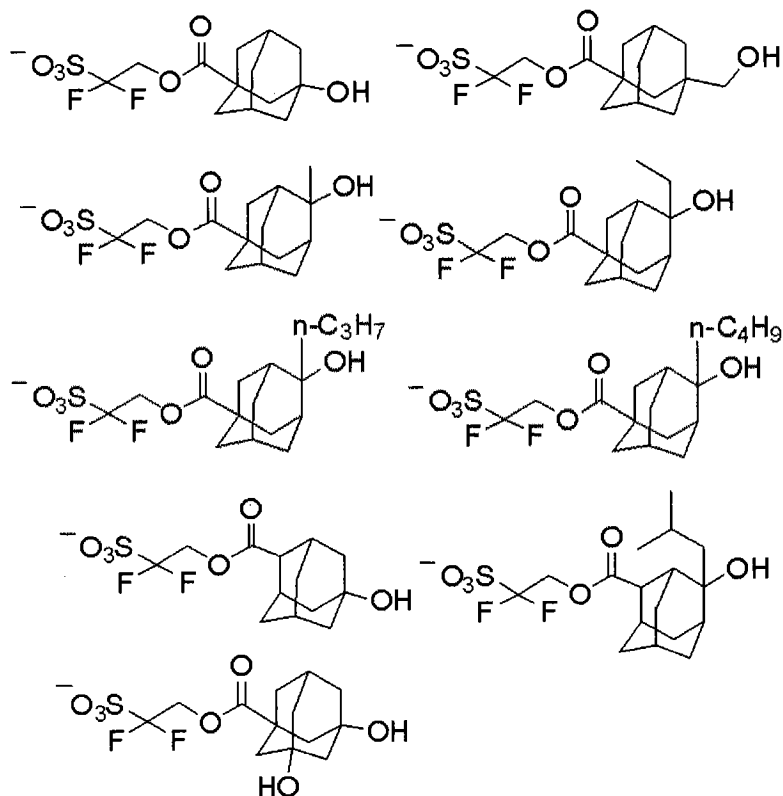
[0518] 具有被烷氧基取代的 Y 和由式 (b1-3) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0519]



[0520] 具有被羟基或含羟基的脂族烃基取代的 Y 和由式 (b1-3) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

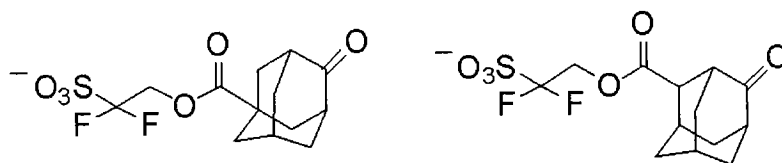
[0521]



[0522] 具有含桥氧基的 Y 和由式 (b1-3) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下

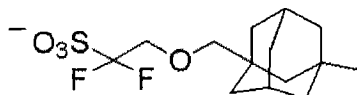
面的阴离子。

[0523]



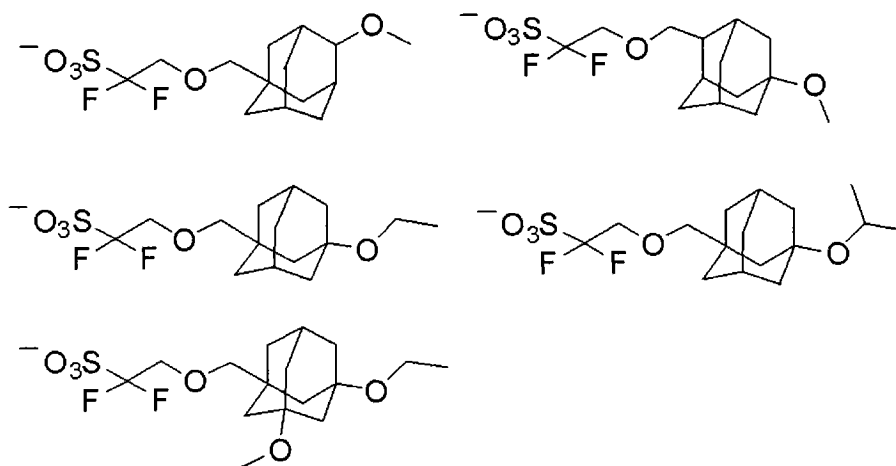
[0524] 具有被脂族烃基取代的 Y 和由式 (b1-4) 表示的二价基团的磺酸根阴离子包括下面的阴离子。

[0525]



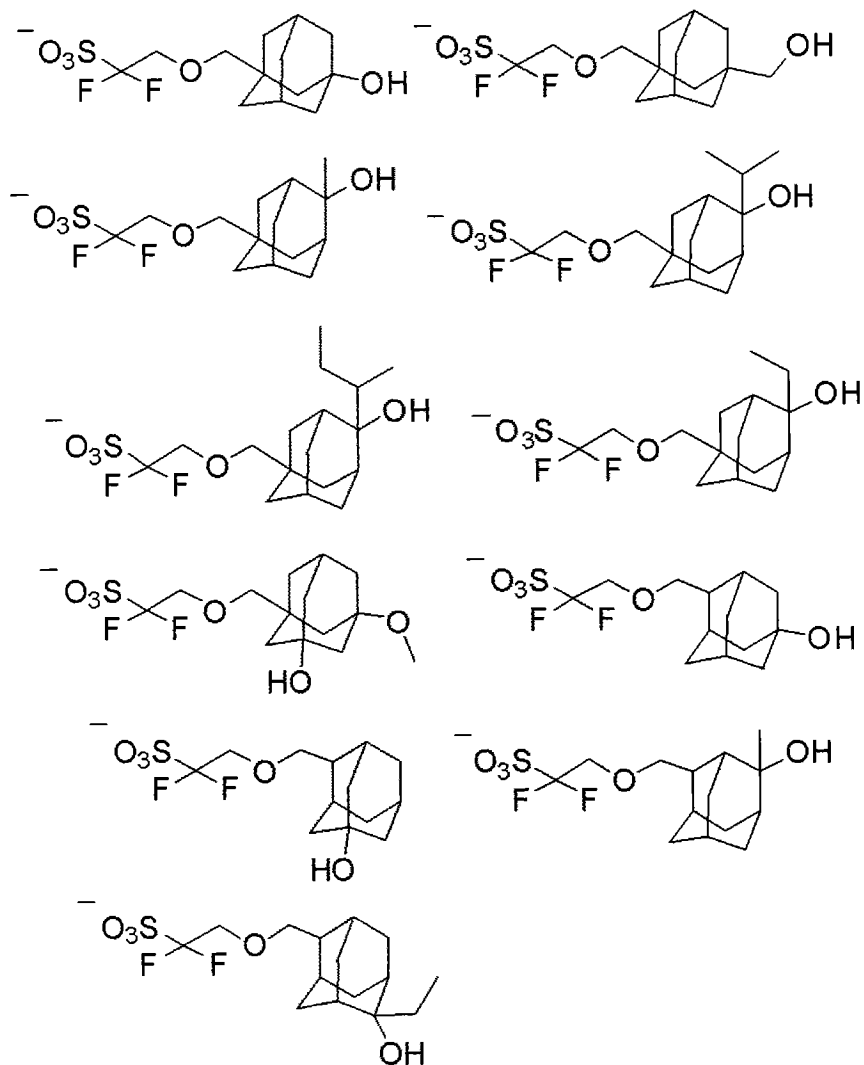
[0526] 具有被烷氧基取代的 Y 和由式 (b1-4) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0527]



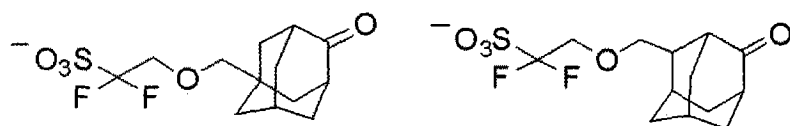
[0528] 具有被羟基或含羟基的脂族烃基取代的 Y 和由式 (b1-4) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0529]



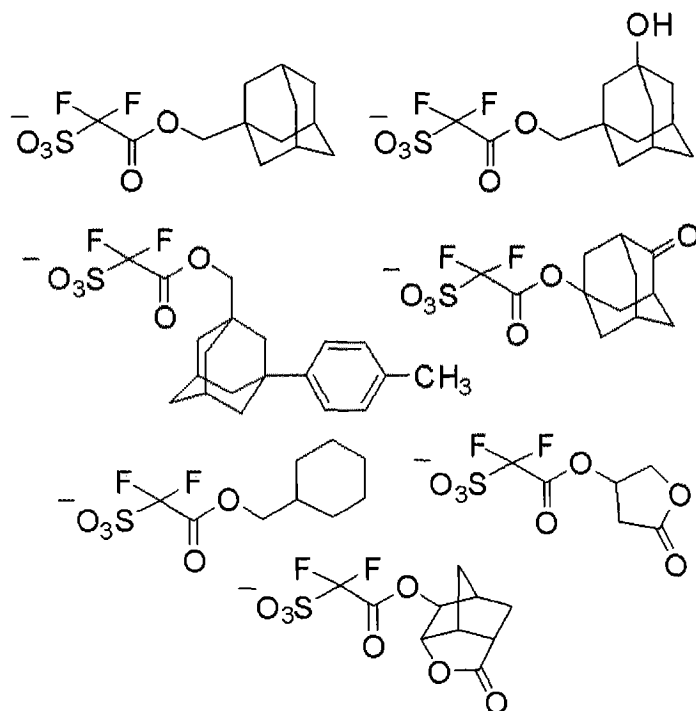
[0530] 具有含桥氧基的 Y 和由式 (b1-4) 表示的二价基团的磺酸根阴离子的实例包括下面的阴离子。

[0531]



[0532] 这些中, 优选如下描述的含由式 (b1-1) 表示的二价基团的磺酸根阴离子。

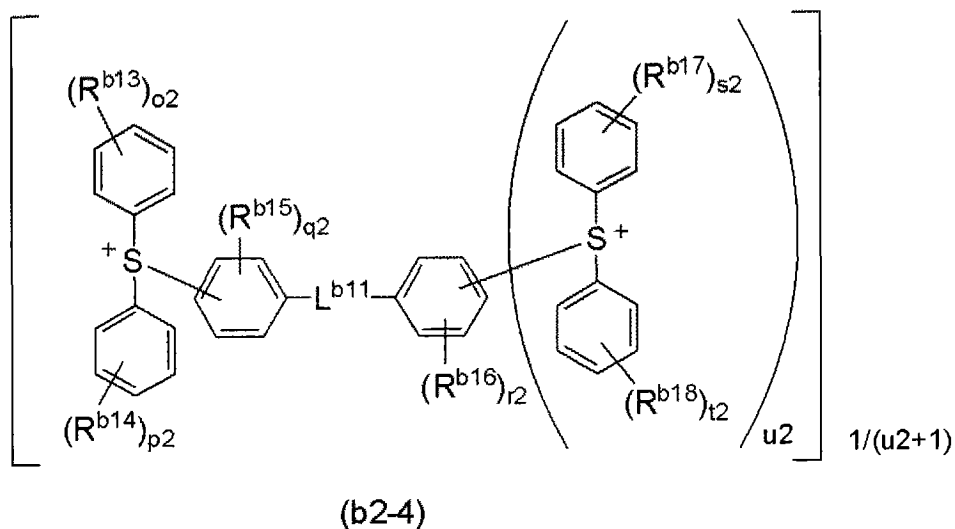
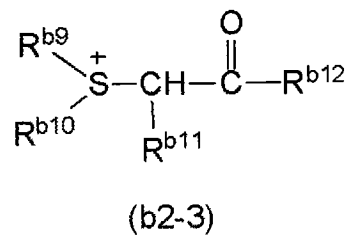
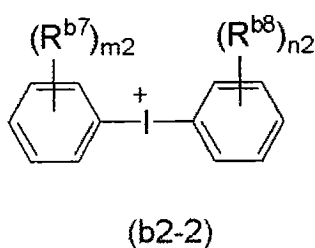
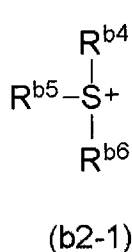
[0533]



[0534] 酸生成剂 (B) 的阳离子的实例包括鎇阳离子, 例如铈阳离子, 碘鎇阳离子, 铵阳离子, 苯并噻唑鎇 (benzothiazolium) 阳离子和磷鎇阳离子。在这些中, 铈阳离子和碘鎇阳离子是优选的, 并且芳基铈阳离子是更优选的。

[0535] 式 (B1) 的 Z⁺ 优选由式 (b2-1) 至式 (b2-4) 中的任一项表示。

[0536]



[0537] 其中 R^{b4} 至 R^{b6} 独立地表示 C₁ 至 C₃₀ 脂族烃基, C₃ 至 C₃₆ 饱和环状烃基或 C₆ 至 C₁₈ 芳族烃基, 所述脂族烃基可以被羟基, 羟基, C₁ 至 C₁₂ 烷氧基或 C₆ 至 C₁₈ 芳族烃基取代, 所述饱

和环状烃基可以被卤素原子, C₂ 至 C₄ 酰基和缩水甘油基氧基取代, 所述芳族烃基可以被卤素原子, 羟基, C₁ 至 C₃₆ 脂族烃基, C₃ 至 C₃₆ 饱和环状烃基或 C₁ 至 C₁₂ 烷氧基取代;

[0538] R^{b7} 和 R^{b8} 独立地表示羟基, C₁ 至 C₁₂ 脂族烃或 C₁ 至 C₁₂ 烷氧基;

[0539] m2 和 n2 独立地表示 0 至 5 的整数;

[0540] R^{b9} 和 R^{b10} 独立地表示 C₁ 至 C₃₆ 脂族烃基或 C₃ 至 C₃₆ 饱和环状烃基;

[0541] R^{b11} 表示氢原子, C₁ 至 C₃₆ 脂族烃基, C₃ 至 C₃₆ 饱和环状烃基或 C₆ 至 C₁₈ 芳族烃基;

[0542] R^{b12} 表示 C₁ 至 C₁₂ 脂族烃基, C₃ 至 C₁₈ 饱和环状烃基或 C₆ 至 C₁₈ 芳族烃基, 所述芳族烃基可以被 C₁ 至 C₁₂ 脂族烃基, C₁ 至 C₁₂ 烷氧基, C₃ 至 C₁₈ 饱和环状烃或烷基羰基氧基取代;

[0543] R^{b9} 和 R^{b10}, R^{b11} 和 R^{b12} 可以分别独立地结合形成 C₃ 至 C₁₂ 环 (优选 C₃ 至 C₇ 环), 并且包含在所述环 (rig) 中的一个或多个 -CH₂- 可以被 -O-, -S- 或 -CO- 代替;

[0544] R^{b13} 至 R^{b18} 独立地表示羟基, C₁ 至 C₁₂ 脂族烃基或 C₁ 至 C₁₂ 烷氧基;

[0545] L^{b11} 表示 -S- 或 -O-;

[0546] o2, p2, s2 和 t2 独立地表示 0 至 5 的整数;

[0547] q2 或 r2 独立地表示 0 至 4 的整数;

[0548] u2 表示 0 或 1 的整数。

[0549] 在式 (b2-1) 至式 (b2-4) 中,

[0550] 脂族烃基优选具有 C₁ 至 C₁₂, 并且饱和环状烃基优选具有 C₃ 至 C₃₆, 更优选 C₄ 至 C₁₂;

[0551] 优选的脂族烃基包括甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 己基, 辛基和 2-乙基己基,

[0552] 优选的饱和环状烃基包括环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环癸基, 2-烷基-2-金刚烷基, 1-(1-金刚烷基)-1-烷基和异冰片基。

[0553] 优选的芳族烃基包括苯基, 4-甲基苯基, 4-乙基苯基, 4-叔丁基苯基, 4-环己基苯基, 4-甲氧基苯基, 联苯基和萘基。

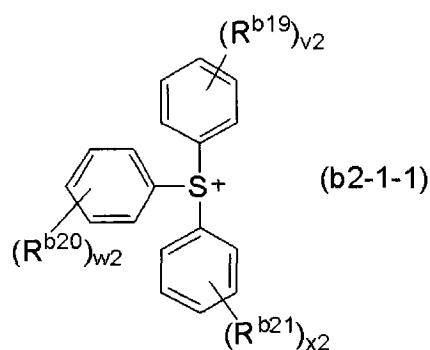
[0554] 被芳族烃基即芳烷基取代的脂族烃基的实例包括苄基。

[0555] 由 R^{b9} 和 R^{b10} 结合在一起而形成的环的实例包括硫代氧杂环戊烷 (thiolane)-1-鎓环 (四氢噻吩鎓环), 噻烷-1-鎓 (thian-1-ium) 环和 1,4-氧硫杂环己烷-4-鎓环。

[0556] 通过 R^{b11} 和 R^{b12} 结合在一起形成的环的实例包括氧代环庚环, 氧代环己烷环, 氧代降冰片烷环和氧代金刚烷环。

[0557] 在由式 (b2-1) 至式 (b2-4) 表示的阳离子中, 优选由式 (b2-1-1) 表示的阳离子, 并且更优选三苯基鎓阳离子 (在式 (b2-1-1) 中, v2 = w2 = x2 = 0)。

[0558]



[0559] 其中 R^{b19} 至 R^{b21} 独立地表示卤素原子, 羟基, C₁ 至 C₃₆ 脂族烃基, C₃ 至 C₃₆ 饱和环状

烃基或 C_1 至 C_{12} 烷氧基；

[0560] 所述脂族烃基可以被羟基， C_1 至 C_{12} 烷氧基或 C_6 至 C_{18} 芳族烃基取代，所述饱和环状烃基可以被卤素原子， C_2 至 C_4 酰基和缩水甘油基氧基取代；

[0561] v_2 至 x_2 独立地表示 0 至 5 (优选 0 或 1) 的整数；

[0562] 脂族烃基优选具有 C_1 至 C_{12} 。

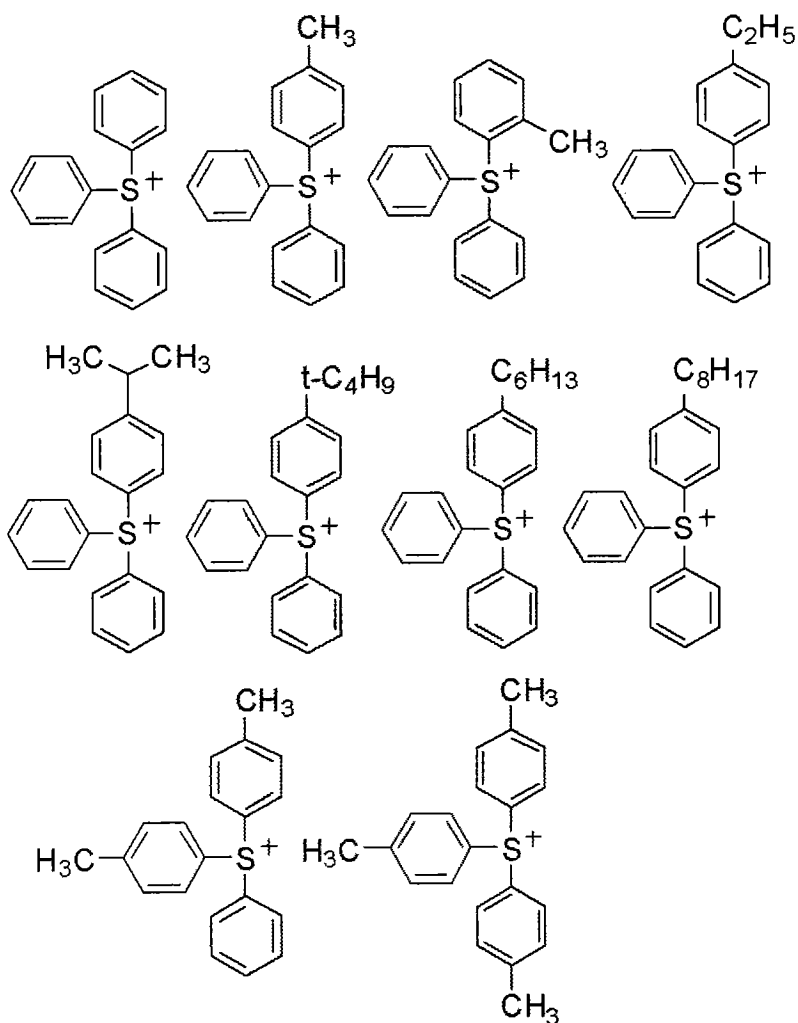
[0563] 饱和环状烃基优选具有 C_4 至 C_{36} 。

[0564] 在式 (b2-1-1) 中， R^{b19} 至 R^{b21} 独立地优选表示卤素原子 (并且更优选氟原子)，羟基， C_1 至 C_{12} 烷基或 C_1 至 C_{12} 烷氧基；和

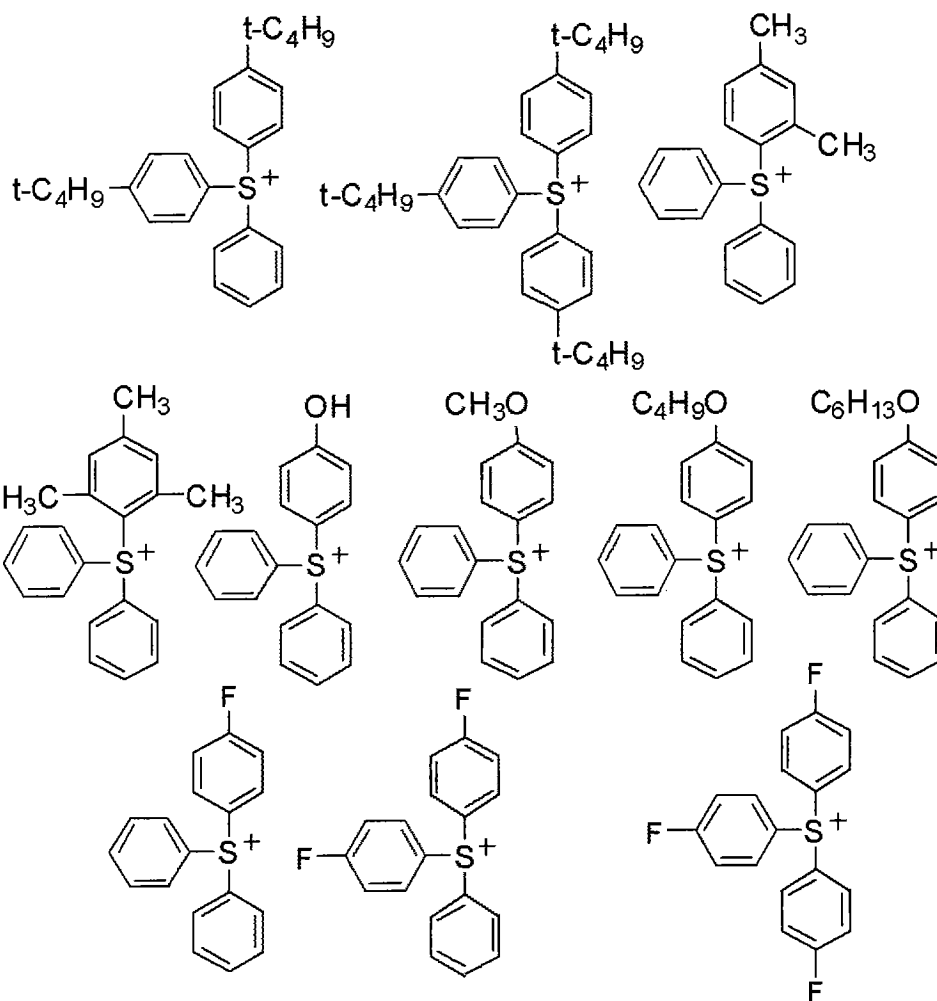
[0565] v_2 至 x_2 独立地表示 0 至 5 (优选 0 或 1) 的整数。

[0566] 式 (b2-1-1) 的阳离子的具体实例包括下面的阳离子。

[0567]

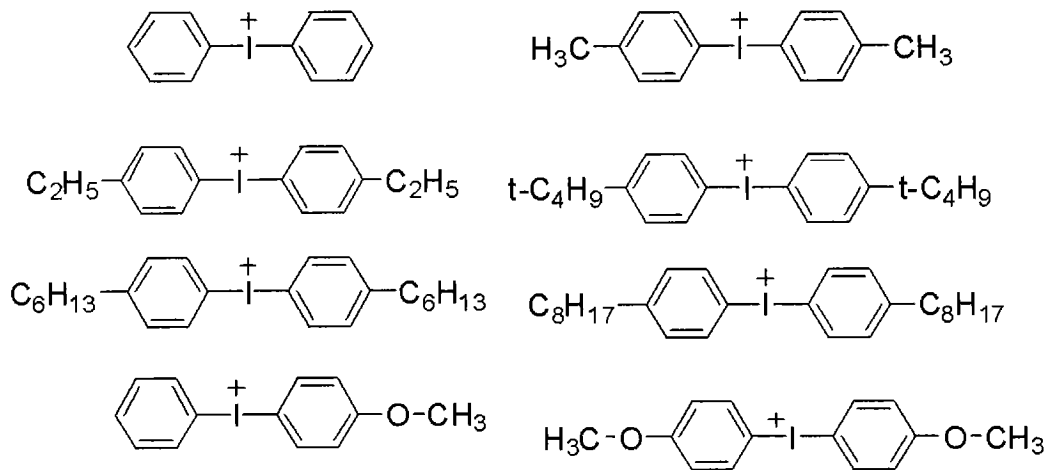


[0568]



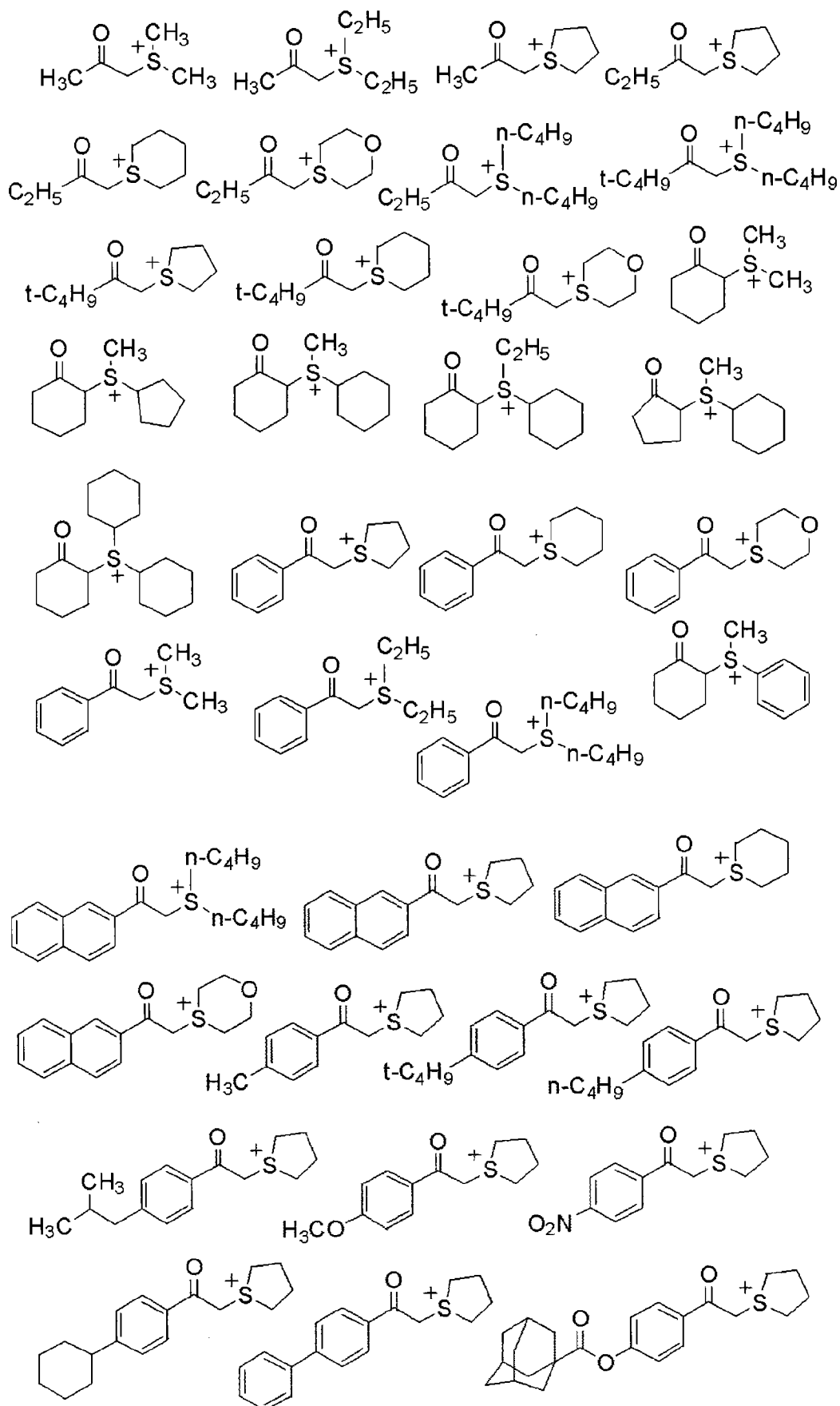
[0569] 式 (b2-2) 的阳离子的具体实例包括下面的阳离子。

[0570]



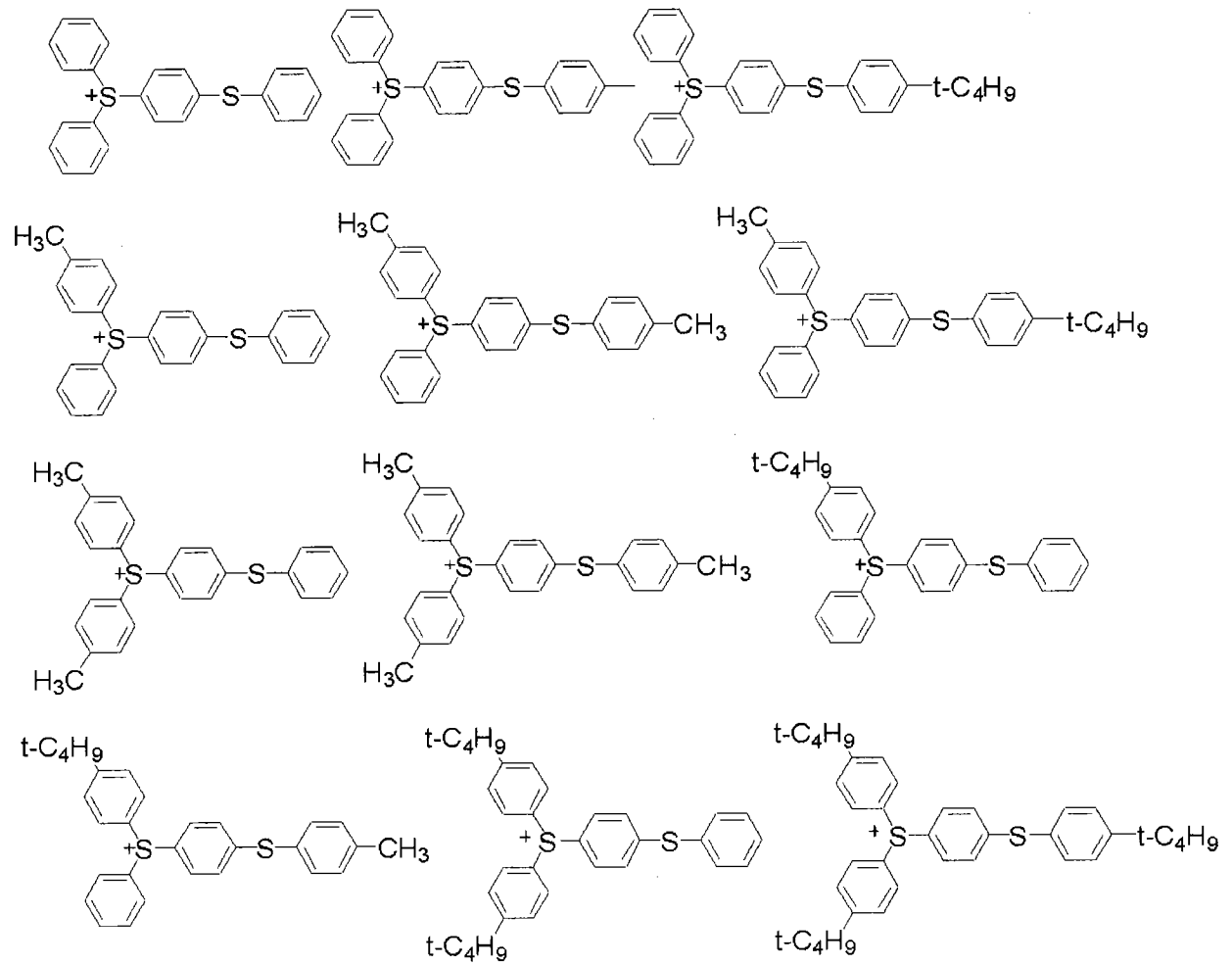
[0571] 式 (b2-3) 的阳离子的具体实例包括下面的阳离子。

[0572]

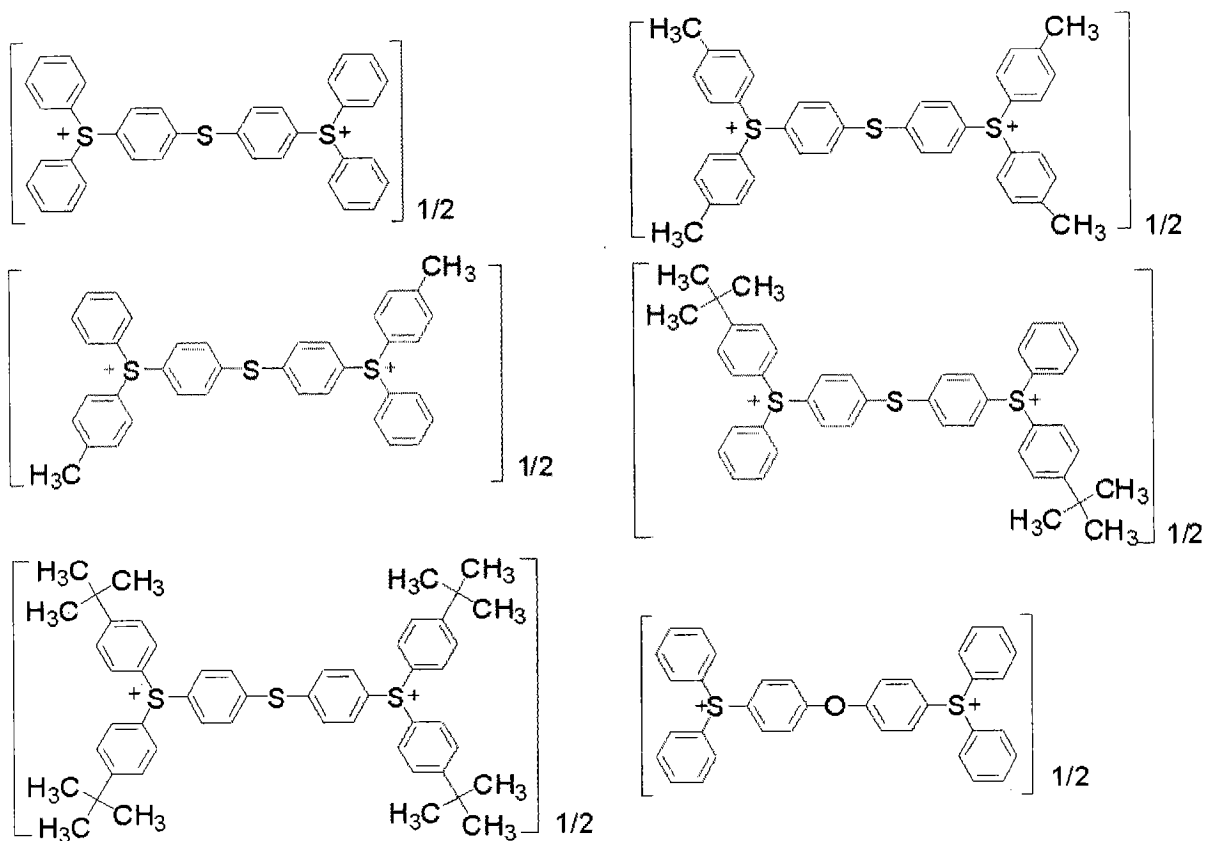
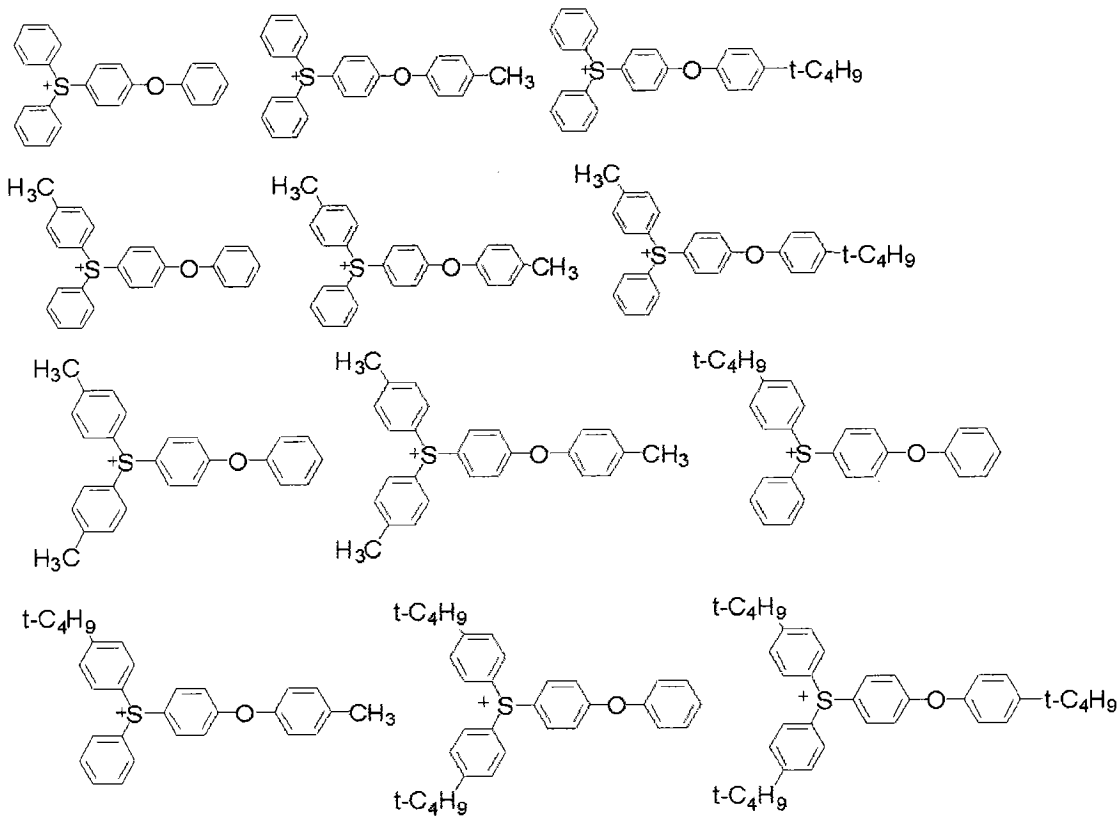


[0573] 式 (b2-4) 的阳离子的具体实例包括下面的阳离子。

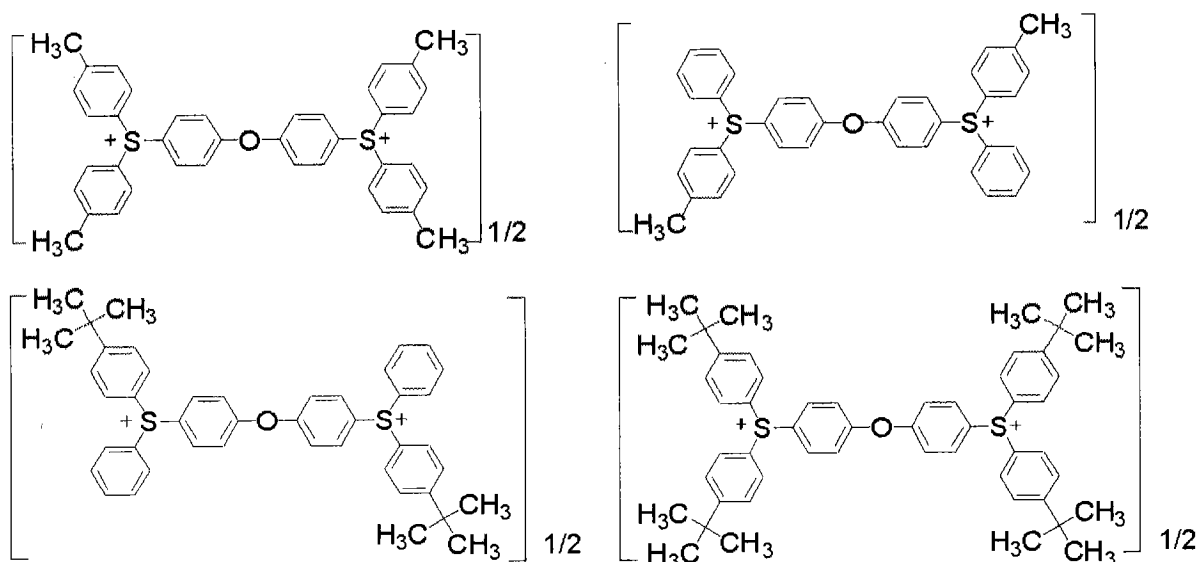
[0574]



[0575]



[0576]

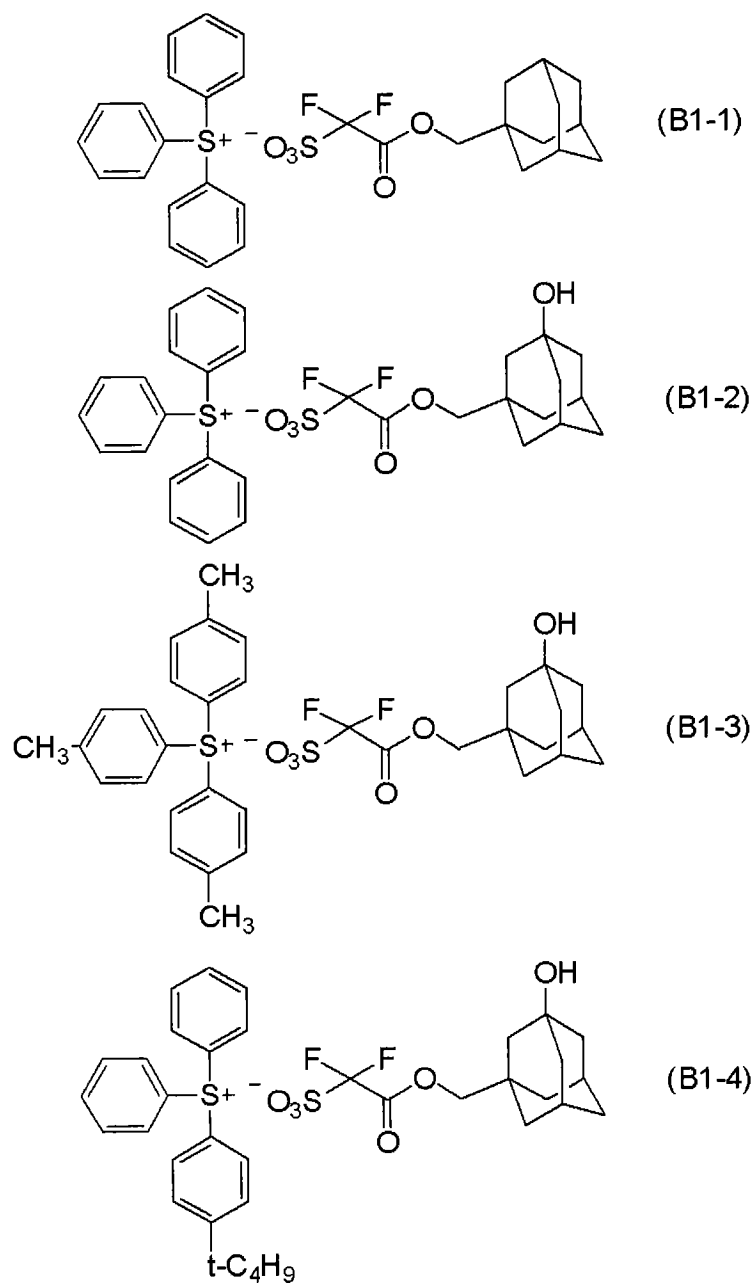


[0577] 酸生成剂 (B1) 是上述磺酸根阴离子与有机阳离子结合而成的化合物。

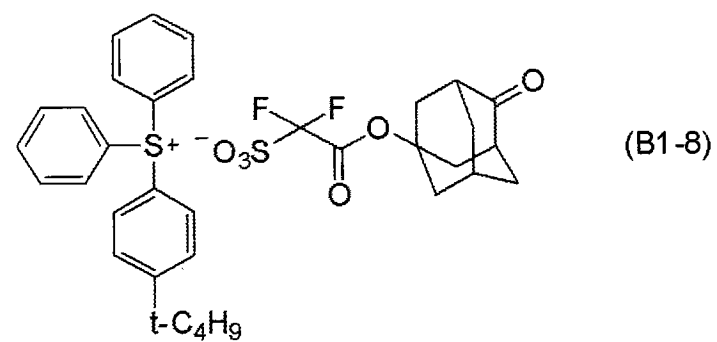
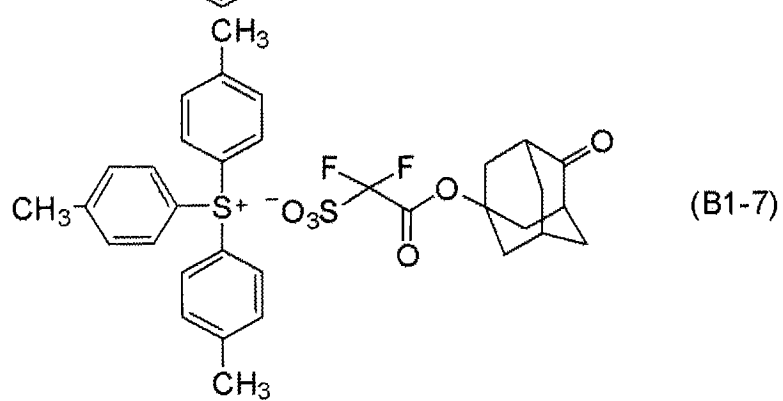
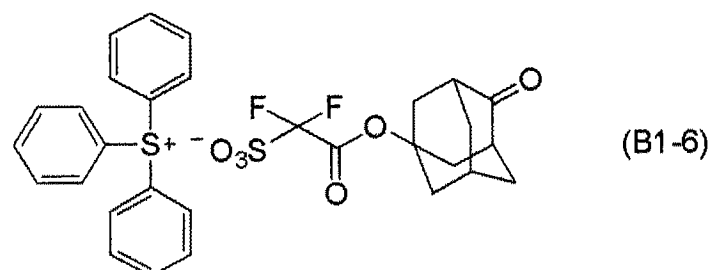
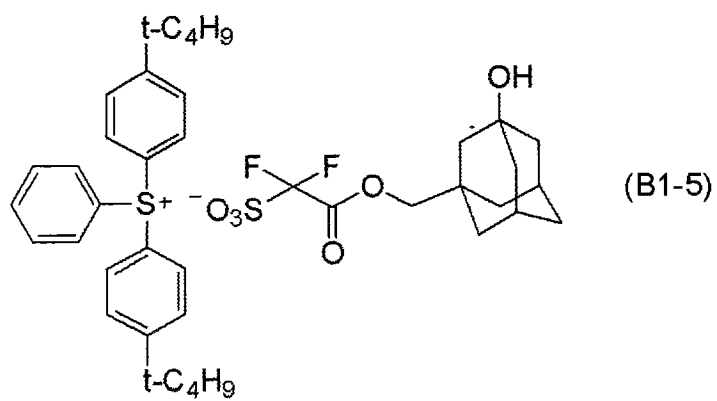
[0578] 上述磺酸根阴离子和有机阳离子可以任选结合, 优选由式 (b1-1-1) 至式 (b1-1-9) 表示的阴离子中的任一个和由式 (b2-1-1) 表示的阳离子的结合, 以及由式 (b1-1-3) 至式 (b1-1-5) 的阴离子中的任一个和由式 (b2-3) 表示的阳离子的结合。

[0579] 优选的酸生成剂 (B1) 是由式 (B1-1) 至式 (B1-17) 表示的。这些中, 含有三苯基硫阳离子的式 (B1-1), (B1-2), (B1-6), (B1-11), (B1-12), (B1-13), (B1-14) 和 (B1-18) 是优选的。

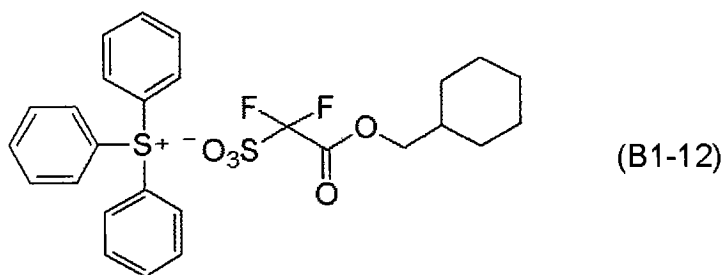
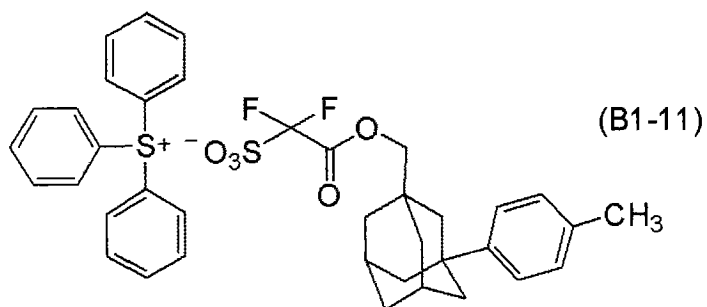
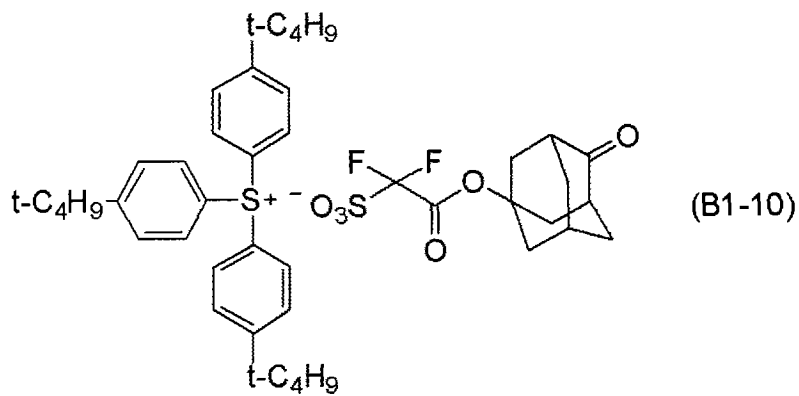
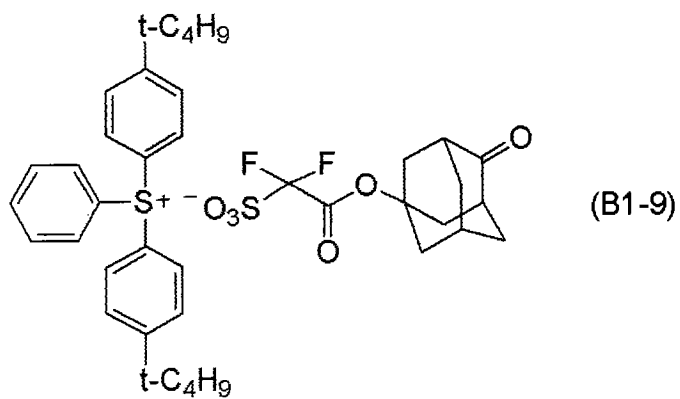
[0580]



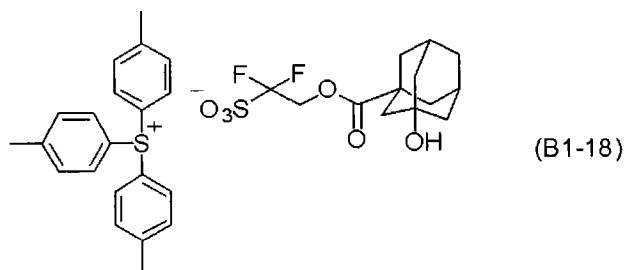
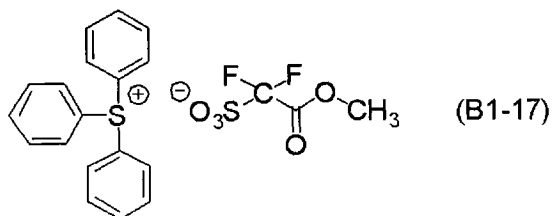
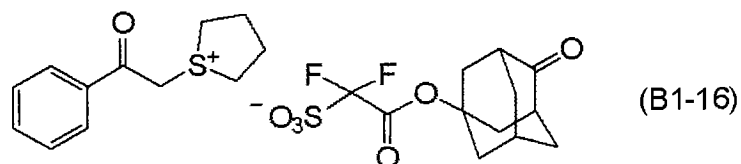
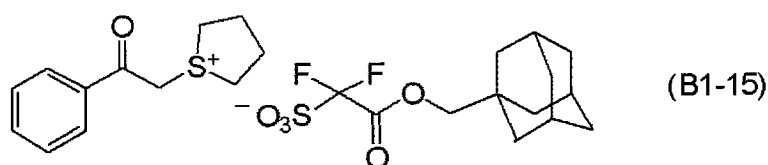
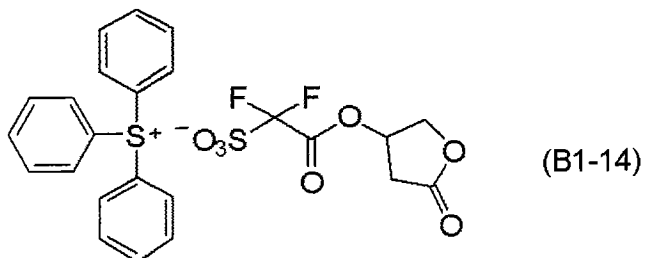
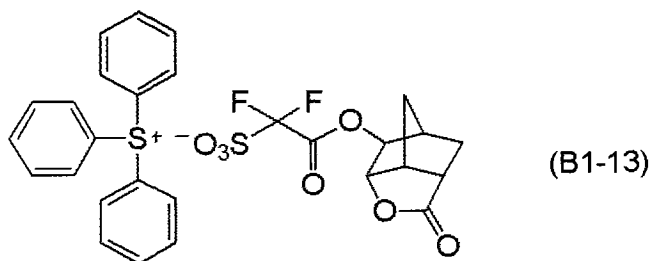
[0581]



[0582]



[0583]



[0584] 在本发明的抗蚀剂组合物中,相对于 100 重量份的树脂 (A),酸生成剂 (B) 的含量优选为不少于 1 重量份 (并且更优选不少于 3 重量份),并且不多于 30 重量份 (并且更优选不多于 25 重量份)。

[0585] < 碱性化合物 (下面可以称作“碱性化合物 (C)”) >

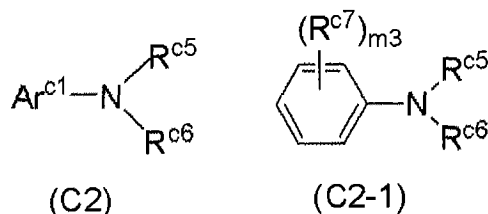
[0586] 本发明的抗蚀剂组合物可以包含碱性化合物 (C)。基于抗蚀剂组合物的固体含量,

碱性化合物 (C) 的含量优选为 0.01 至 1 重量%。

[0587] 作为碱性化合物 (C), 含氮的碱性化合物 (例如, 胺) 是优选的。胺可以是脂族胺或芳族胺。脂族胺包括伯胺, 仲胺和叔胺中的任一种。芳族胺包括其中氨基结合到芳族环上的胺比如苯胺; 和, 杂芳族胺比如吡啶。

[0588] 优选的碱性化合物 (C) 包括由式 (C2) 表示的芳族胺, 尤其是由式 (C2-1) 表示的芳族胺。

[0589]



[0590] 其中 $\text{Ar}^{\text{c}1}$ 表示芳族烃基;

[0591] $\text{R}^{\text{c}5}$ 和 $\text{R}^{\text{c}6}$ 独立地表示氢原子, 脂族烃基 (优选烷基或环烷基), 饱和环状烃基或芳族烃基, 包含在所述脂族烃基, 所述饱和环状烃基和所述芳族烃基中的一个或多个氢原子可以由烷基, 氨基或 C_1 至 C_6 烷氧基代替, 包含在氨基中的一个或多个氢原子可以由 C_1 至 C_4 烷基代替;

[0592] $\text{R}^{\text{c}7}$ 表示脂族烃基 (优选烷基或环烷基), 烷氧基, 饱和环状烃基或芳族烃基, 包含在所述脂族烃基, 所述烷氧基, 所述饱和环状烃基和所述芳族烃基中的一个或多个氢原子可以被与 $\text{R}^{\text{c}5}$ 和 $\text{R}^{\text{c}6}$ 中限定的相同取代基代替;

[0593] $\text{m}3$ 表示 0 至 3 的整数。

[0594] 脂族烃基优选具有 C_1 至 C_6 ,

[0595] 饱和环状烃基优选具有 C_5 至 C_{10} ,

[0596] 芳族烃基优选具有 C_6 至 C_{10} ; 以及

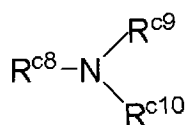
[0597] 烷氧基优选具有 C_1 至 C_6 。

[0598] 由式 (C2) 表示的芳族胺的具体实例包括 1- 萘胺和 2- 萘胺。

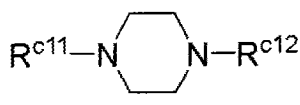
[0599] 由式 (C2-1) 表示的苯胺的具体实例包括苯胺, 二异丙基苯胺, 2-, 3- 或 4- 甲基苯胺, 4- 硝基苯胺, N- 甲基苯胺, N, N- 二甲基苯胺和二苯胺。这些中, 优选二异丁基苯胺 (尤其是 2, 6- 二异丙基苯胺)。

[0600] 而且, 碱性化合物 (C) 的实例包括由式 (C3) 至式 (C11) 表示的化合物;

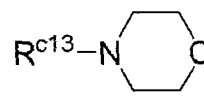
[0601]



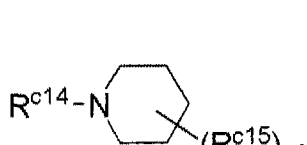
(C3)



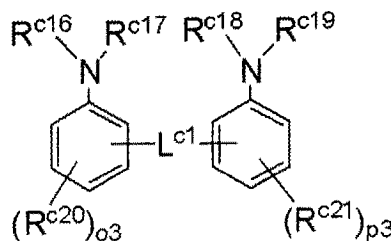
(C4)



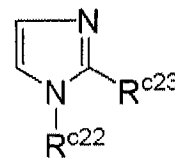
(C5)



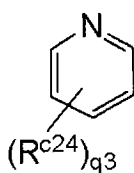
(C6)



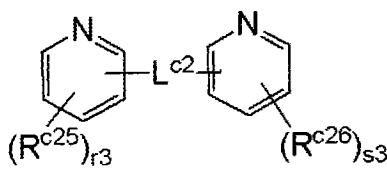
(C7)



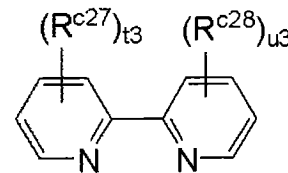
(C8)



(C9)



(C10)



(C11)

[0602] 其中 R^{c8} 表示如在 R^{c7} 中所描述的基团中的任一个；

[0603] 与氮原子结合的 R^{c9} , R^{c10} , R^{c11} 至 R^{c14} , R^{c16} 至 R^{c19} 和 R^{c22} 独立地表示如在 R^{c5} 和 R^{c6} 中描述的基团中的任一个；

[0604] 与芳族碳原子结合的 R^{c20} , R^{c21} 和 R^{c23} 至 R^{c28} 独立地表示如在 R^{c7} 中描述的基团中的任一个；

[0605] o_3 至 u_3 独立地表示 0 至 3 的整数；

[0606] R^{c15} 表示脂族烷基, 饱和环状烷基或烷酰基；

[0607] n_3 表示 0 至 8 的整数；

[0608] L^{c1} 和 L^{c2} 独立地表示二价脂族烷基 (优选亚烷基), $-CO-$, $-C(=NH)-$, $-C(=NR^{c3})-$, $-S-$, $-S-S-$ 或它们的组合；

[0609] R^{c3} 表示 C_1 至 C_4 烷基。

[0610] 脂族烷基优选具有 C_1 至 C_6 ,

[0611] 饱和环状烷基优选具有 C_3 至 C_6 ,

[0612] 烷酰基优选具有 C_2 至 C_6 ; 以及

[0613] 二价脂族烷基优选具有 C_1 至 C_6 。

[0614] 由式 (C3) 表示的化合物的具体实例包括例如己胺, 庚胺, 辛胺, 壬胺, 癸胺, 二丁基胺, 二戊胺, 二己胺, 二庚胺, 二辛胺, 二壬胺, 二癸胺, 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, 甲基二丁基胺, 甲基二戊基胺, 甲基二己基胺, 甲基二庚基胺, 甲基二辛基胺, 甲基二壬基胺, 甲基二癸基胺, 乙基二丁基胺, 乙基二戊基胺, 乙基二己基胺, 乙基二庚基胺, 乙基二辛基胺, 乙基二壬基胺, 乙基二癸基胺, 二环己基甲胺, 三 [2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺, 三异丙醇胺, 乙二胺, 四亚甲基二胺, 六亚甲基二胺, 4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷, 4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷和 4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷。

- [0615] 由式 (C4) 表示的化合物的具体实例包括例如哌嗪。
- [0616] 由式 (C5) 表示的化合物的具体实例包括例如吗啉。
- [0617] 由式 (C6) 表示的化合物的具体实例包括例如哌嗪, 在 JP H11-52575-A 中描述的具有哌嗪骨架的受阻胺化合物。
- [0618] 由式 (C7) 表示的化合物的具体实例包括例如 2,2' - 亚甲基二苯胺。
- [0619] 由式 (C8) 表示的化合物的具体实例包括例如咪唑和 4- 甲基咪唑。
- [0620] 由式 (C9) 表示的化合物的具体实例包括例如吡啶和 4- 甲基吡啶。
- [0621] 由式 (C10) 表示的化合物的具体实例包括例如 1,2- 二 (2- 吡啶基) 乙烷, 1,2- 二 (4- 吡啶基) 乙烷, 1,2- 二 (2- 吡啶基) 乙烯, 1,2- 二 (4- 吡啶基) 乙烯, 1,3- 二 (4- 吡啶基) 丙烷, 1,2- 二 (4- 吡啶氧基) 乙烷, 二 (2- 吡啶基) 酮, 4,4' - 二吡啶基硫醚 (sulfide), 4,4' - 二吡啶基二硫醚 (disulfide), 2,2' - 二吡啶基胺和 2,2' - 二吡啶甲基胺。
- [0622] 由式 (C11) 表示的化合物的具体实例包括例如联吡啶。
- [0623] < 溶剂 (下文中可以称作 " 溶剂 (E) ") >
- [0624] 本发明的抗蚀剂组合物可以包括其量在组合物中占不低于 90 重量% 的溶剂 (E)。如果抗蚀剂组合物包含溶剂, 则它适合于制备薄抗蚀剂膜。在组合物中, 溶剂的含量可以不少于 90 重量% (优选不少于 92 重量%, 并且更优选为不低于 94 重量%), 并且不多于 99.9 重量% (并且优选不多于 99 重量%)。溶剂 (E) 的含量可以采用已知的分析方法比如例如液相色谱法和气相色谱法进行测量。
- [0625] 溶剂 (E) 的实例包括二元醇醚酯, 比如乙基溶纤剂乙酸酯, 甲基溶纤剂乙酸酯和丙二醇单甲醚乙酸酯; 二元醇醚, 比如丙二醇单甲醚; 酯, 比如乳酸乙酯, 乙酸丁酯, 乙酸戊酯和丙酮酸乙酯; 酮, 比如丙酮, 甲基异丁基酮, 2- 庚酮和环己酮; 以及环酯, 比如 γ - 丁内酯。这些溶剂 (E) 可以单独使用或以两种以上组合使用。
- [0626] < 其它成分 (下面可以称作 " 其它成分 (F) ") >
- [0627] 根据需要, 抗蚀剂组合物还可以包括少量的各种添加剂, 比如敏化剂, 溶解抑制剂, 表面活性剂, 稳定剂和染料。
- [0628] < 用于制造抗蚀剂图案的方法 >
- [0629] 本发明的用于制造抗蚀剂图案的方法包括下面的步骤:
- [0630] (1) 将本发明的上述抗蚀剂组合物涂覆到基底上;
- [0631] (2) 从涂覆的组合物移除溶剂以形成抗蚀剂层;
- [0632] (3) 使用曝光装置对组合物层曝光;
- [0633] (4) 加热经曝光的组合物层, 和
- [0634] (5) 使用显影设备将经加热的组合物层显影。
- [0635] 将抗蚀剂组合物涂覆到基底上通常可以通过使用比如旋涂器的装置进行。
- [0636] 例如, 干燥可以通过使用加热装置比如电热板烘焙已涂覆的组合物而进行, 或可以使用减压装置进行, 并且形成组合物层。在这种情况下的温度通常在 50 至 200°C 的范围内。而且, 压力通常是在 1 至 1.0×10^5 Pa 的范围内。
- [0637] 使用曝光装置或液体浸渍曝光装置将所得到的组合物层曝光。曝光通常通过对应于所需图案的掩模进行。可以使用各种类型的曝光光源, 比如使用紫外激光器比如 KrF 受激准分子激光器 (波长: 248nm), ArF 受激准分子激光器 (波长: 193nm), F₂ 激光器 (波长:

157nm) 的辐照,或使用来自固态激光器源(YAG 或半导体激光器等)的远紫外波长-转换的激光或真空紫外谐波激光等的辐照。

[0638] 在曝光之后,将组合物层进行烘焙处理以促进脱保护反应。烘焙温度通常在 50 至 200°C 的范围内,优选在 70 至 150°C 的范围内。

[0639] 将组合物层在加热处理之后显影,通常通过使用显影设备利用碱性显影液显影。本文中,对于碱性显影液,在本领域中使用的各种类型的碱性水溶液均可以令人满意。实例包括氢氧化四甲铵和氢氧化(2-羟乙基)三甲铵(常用名:胆碱)的水溶液。

[0640] 在显影之后,优选使用超纯水漂洗,并且优选移除任何残留在基底和图案上的水。

[0641] <应用>

[0642] 本发明的树脂和使用其的树脂的组合物可用于抗蚀剂组合物中,并且特别是用于化学放大型光致抗蚀剂组合物中,并且可以用于半导体的微型制造中以及用于液晶,电路板用热印刷头等的制造,而且可用于其它光制造工艺,并且它们可以适当地在广泛的应用中使用。尤其是,它们可以被用作合适的采用比如 ArF、KrF 等的受激准分子激光器光刻法用的化学放大型光致抗蚀剂组合物,以及 ArF 液体浸渍曝光光刻法和 EUV 曝光光刻法用的化学放大型光致抗蚀剂组合物。而且,除了液体浸渍曝光之后,它们还可以在干法曝光等中使用。而且,它们还可以在双成像中使用,并且具有工业实用性。

[0643] 实施例

[0644] 本发明将通过实施例进行更详细的描述,但是这些实施例不应当被认为是对本发明的范围的限制。

[0645] 表示在实施例和比较例中使用的含量或量的所有百分比和份均是基于重量计的,除非有另外说明。

[0646] 重均分子量是采用凝胶渗透色谱(Toso Co. Ltd. HLC-8120GPC型,柱:三根 TSK gel Multipore HXL-M,溶剂:四氢呋喃(tetrahydroflun)),使用聚苯乙烯作为标准物的情况下测量出的值。

[0647] 柱:三根 TSKgel Multipore HXL-M 连接+保护柱(Toso Co. Ltd.)

[0648] 洗脱剂:四氢呋喃(tetrahydroflun)

[0649] 流量:1.0mL/min

[0650] 检测装置:RI 检测器

[0651] 柱温:40°C

[0652] 注射量:100 μL

[0653] 用于计算分子量的标准物:标准聚苯乙烯(Toso Co. Ltd.)

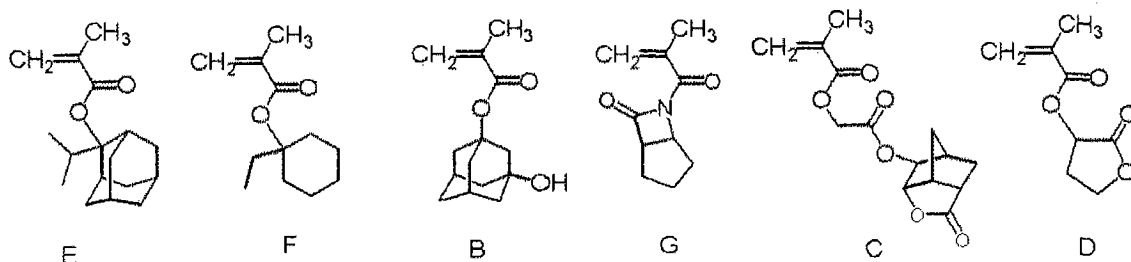
[0654] 化合物的结构通过 NMR(Nippon electric, GX-270 型或 EX-270 型)和质谱(mass)分析(LC:Agilent 1100 型, MASS:Agilent LC/MSD 型或 LC/MSD TOF 型)鉴定。

[0655] 实施例 1a:树脂 A1a 的合成

[0656] 将单体 E, 单体 F, 单体 B, 单体 G, 单体 C 和单体 D 以摩尔比 28 : 14 : 6 : 5 : 16 : 31 混合,并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷,从而获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量,向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂,并且将所得混合物在 73°C 加热约 5 小时。之后,将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操

作重复 3 次以进行纯化,由此产生重均分子量为约 7600 的共聚物,收率为 81%。此共聚物被称为树脂 A1a,并且具有衍生自下式单体的结构单元。

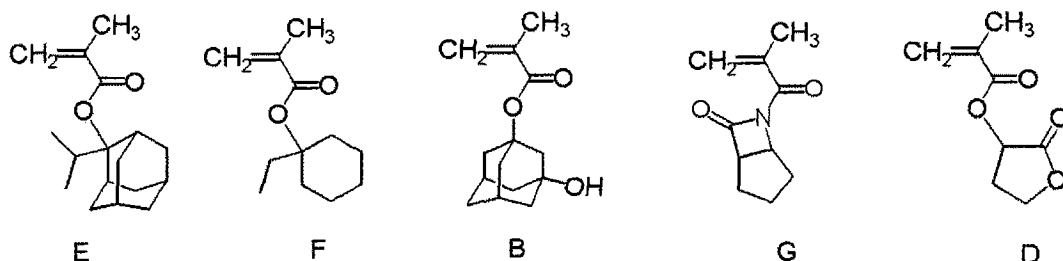
[0657]



[0658] 实施例 2a :树脂 A2a 的合成

[0659] 将单体 E, 单体 F, 单体 B, 单体 G 和单体 D 以摩尔比 28 : 14 : 10 : 10 : 38 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 从而获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7200 的共聚物, 收率为 76%。此共聚物被称为树脂 A2a, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

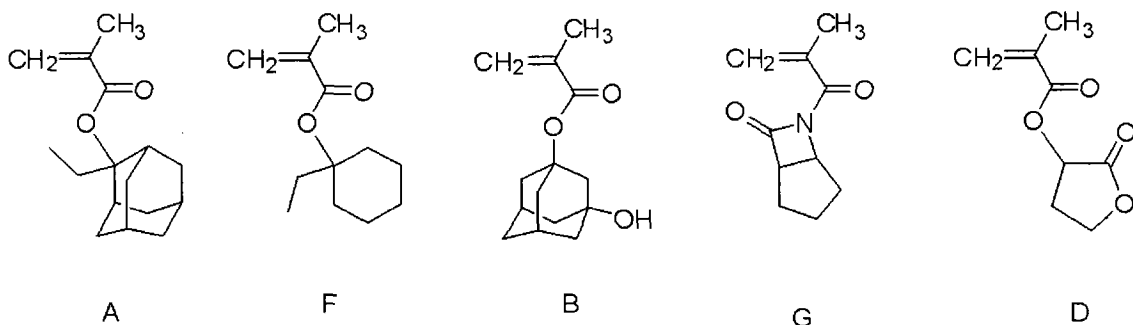
[0660]



[0661] 实施例 3a :树脂 A3a 的合成

[0662] 将单体 A, 单体 F, 单体 B, 单体 G 和单体 D 以摩尔比 25 : 18 : 3 : 9 : 45 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 从而获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7600 的共聚物, 收率为 70%。此共聚物被称为树脂 A3a, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

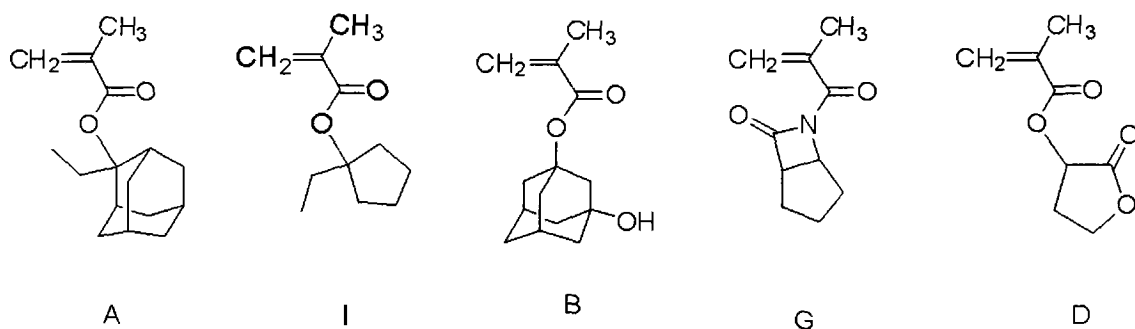
[0663]



[0664] 实施例 4a :树脂 A4a 的合成

[0665] 将单体 A, 单体 I, 单体 B, 单体 G 和单体 D 以摩尔比 25 : 14 : 10 : 8 : 43 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 从而获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 70℃加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 8600 的共聚物, 收率为 85%。此共聚物被称为树脂 A4a, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

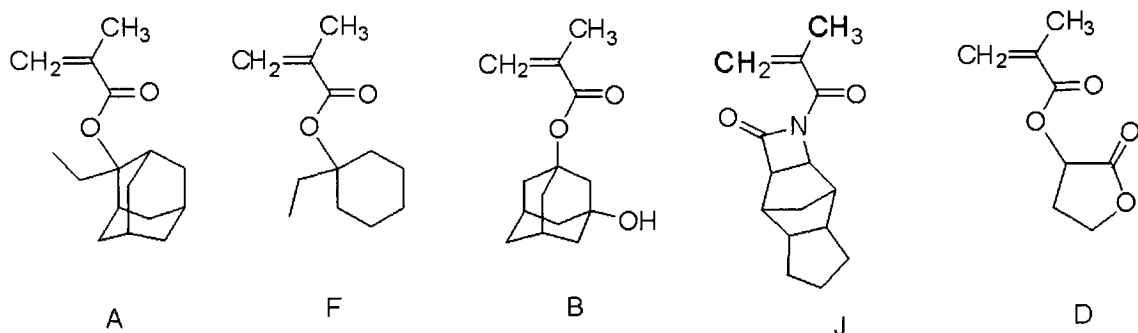
[0666]



[0667] 实施例 5a :树脂 A5a 的合成

[0668] 将单体 A, 单体 F, 单体 B, 单体 J 和单体 D 以摩尔比 25 : 18 : 3 : 9 : 45 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 从而获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75℃加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 8000 的共聚物, 收率为 76%。此共聚物被称为树脂 A5a, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

[0669]

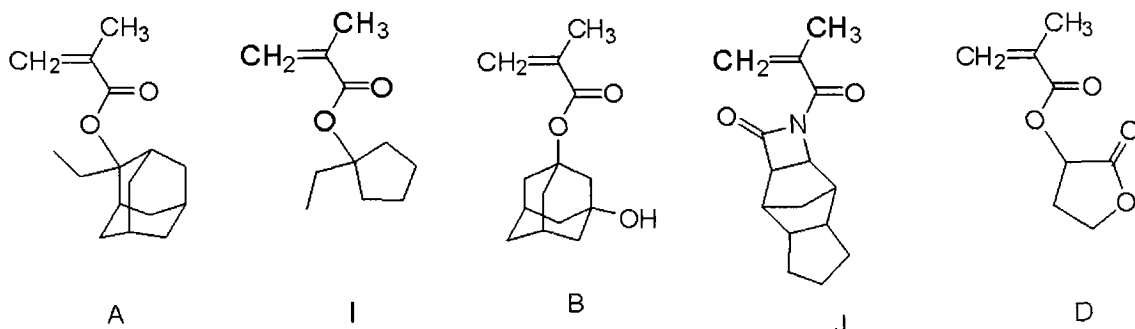


[0670] 实施例 6a :树脂 A6a 的合成

[0671] 将单体 A, 单体 I, 单体 B, 单体 J 和单体 D 以摩尔比 25 : 14 : 10 : 8 : 43 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 从而获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 70℃加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重

均分子量为约 8700 的共聚物,收率为 84%。此共聚物被称为树脂 A6a,并且具有衍生自下式单体的结构单元。

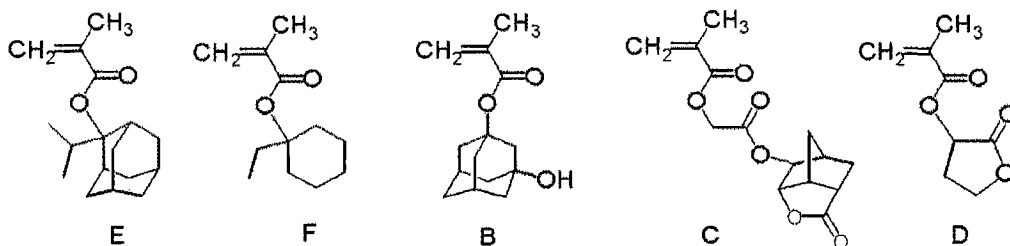
[0672]



[0673] (树脂 X1a 的合成)

[0674] 将单体 E, 单体 F, 单体 B, 单体 C 和单体 D 以摩尔比 28 : 14 : 6 : 21 : 31 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量,向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂,并且将所得混合物在 75℃加热约 5 小时。之后,将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化,由此产生重均分子量为约 8500 的共聚物,收率为 74%。这个共聚物被称为树脂 X1a,并且具有衍生自下式单体的结构单元。

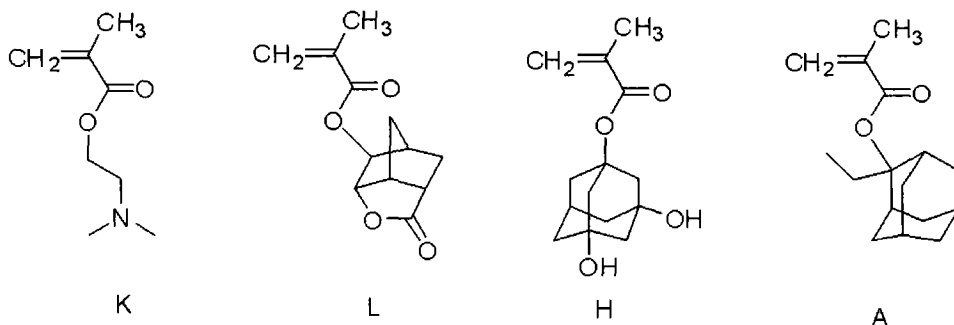
[0675]



[0676] (树脂 X2a 的合成)

[0677] 将单体 K, 单体 L, 单体 H 和单体 A 以摩尔比 0.3 : 39 : 20.7 : 40 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷。分别以相对于单体总量的 0.9 摩尔%和 2.7 摩尔%的量,向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂,并且将所得混合物在 70℃加热约 5 小时。之后,将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化,由此产生重均分子量为约 10000 的共聚物,收率为 68%。此共聚物被称为树脂 X2a,并且具有衍生自下式单体的结构单元。

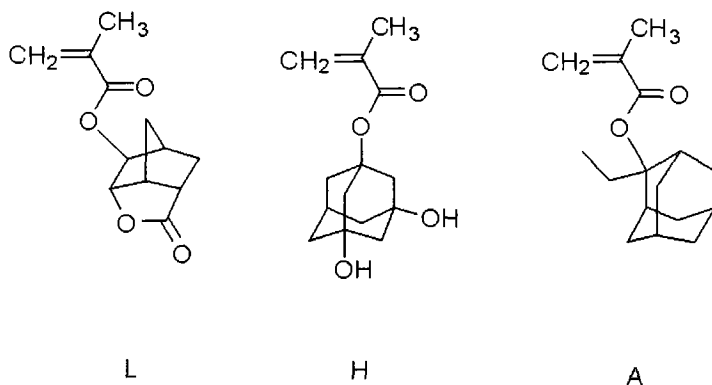
[0678]



[0679] (树脂 X3a 的合成)

[0680] 将单体 L, 单体 H 和单体 A 以摩尔比 40 : 20 : 40 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 70°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 8800 的共聚物, 收率为 82%。此共聚物被称为树脂 X3a, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

[0681]



[0682] (A) 实施例和比较例

[0683] 通过下列方法制备抗蚀剂组合物: 混合并溶解表 1 中所示的组分中的每一种, 然后通过孔径为 0.2 μm 的氟树脂过滤器过滤。

[0684] [表 1]

[0685] (单位: 份)

[0686]

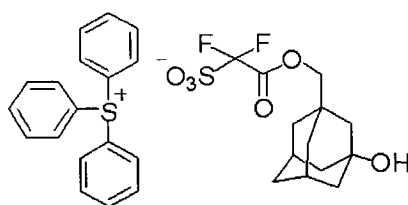
(A)	树脂	酸生成剂	猝灭剂	PB/PEB(°C)
实施例 7a	A1a = 10	B1a = 0.70	C1 = 0.065	95/95
实施例 8a	A2a = 10	B1a = 0.70	C1 = 0.065	95/95
实施例 9a	X1a/A2a = 5/5	B1a = 0.70	C1 = 0.065	95/95
实施例 10a	A1a = 10	B2a = 0.70	C1 = 0.065	95/95
实施例 11a	A1a = 10	B3a = 0.70	C1 = 0.065	95/95
实施例 12a	A3a = 10	B2a = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 13a	A4a = 10	B2a = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 14a	A5a = 10	B2a = 0.70	C1 = 0.065	105/105

实施例 15a	A6a = 10	B2a = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 16a	A3a = 10	B1a/B2a = 0.20/0.50	C1 = 0.065	105/105
实施例 17a	X1a/A3a = 5/5	B4a = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 18a	X3a/A3a = 5/5	B4a = 0.70	C1 = 0.065	105/105
比较例 1a	X2a/Xa3 = 5/5	B4a = 0.70	C1 = 0.065	105/105

[0687] < 酸生成剂 >

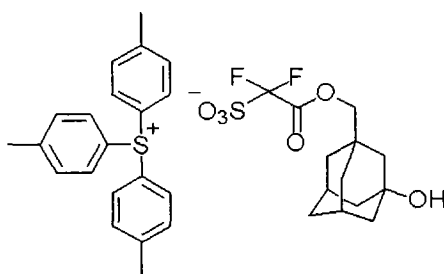
[0688] B1a :

[0689]



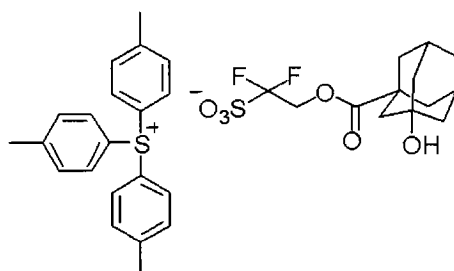
[0690] B2a :

[0691]



[0692] B3a :

[0693]



[0694] B4a : 九氟丁烷磺酸三苯基铈

[0695] < 碱性化合物 : 猝灭剂 >

[0696] C1 : 2,6-二异丙基苯胺,

[0697] < 抗蚀剂组合物的溶剂 >

[0698] 丙二醇单甲醚乙酸酯 265 份

[0699] 2-庚酮 20 份

[0700] 丙二醇单甲醚 20 份

[0701] γ -丁内酯 3.5 份

[0702] 将用于有机抗反射膜的组合物 (“ARC-29”, 由 Nissan Chemical Co. Ltd. 提供) 涂覆到 12-英寸的硅晶片上, 并且在 205°C 烘焙 60 秒, 形成 78nm 厚的有机抗反射膜。

[0703] 然后将上述抗蚀剂组合物通过旋涂涂覆到其上, 使得所得膜在干燥之后的厚度变为 85nm。

[0704] 然后, 将得到的晶片在直接电热板上在表 1 中的 “P B” 栏中给定的温度下预烘焙 60 秒。

[0705] 然后, 使用用于浸渍光刻法的 ArF 受激准分子分档器 (由 ASML Ltd 制造的 “XT: 1900Gi”, NA = 1.35, 3/4 环形, X-Y 偏差 (deflection)), 通过曝光量逐步改变, 对其上已如此形成有抗蚀剂膜的晶片进行线和空间图案曝光。

[0706] 曝光后, 在表 1 中给出的 “PEB” 栏中温度下进行 60 秒的后曝光烘焙。

[0707] 这之后使用 2.38 重量%的氢氧化四甲铵水溶液进行踏板 (paddlepuddle) 显影 60 秒。

[0708] 有效灵敏度表示为对于每一个抗蚀剂膜在 50nm 的线和空间图案被分辨为 1 : 1 时的曝光量。

[0709] 形状评价: 使用扫描电子显微镜观察 50nm 线和空间图案。顶部形状和底脚形状均满意地接近矩形时被评判为 0, 而当顶部形状为圆形或接近于字母 T 形时, 或当观察到拖尾时, 评判为 ×。

[0710] 聚焦边缘 (DOF) 评价: 对于有效灵敏度, 当焦距以作为 $50\text{nm} \pm 5\%$ (47.5 至 52.5nm) 的线宽度的范围的标准宽度波动时, 当 $\text{DOF} \geq 0.15 \mu\text{m}$ 时, 给出 “○”, 而如果 $\text{DOF} < 0.15 \mu\text{m}$, 则其接受 “×”。

[0711] 表 2 给出了这些结果。

[0712] [表 2]

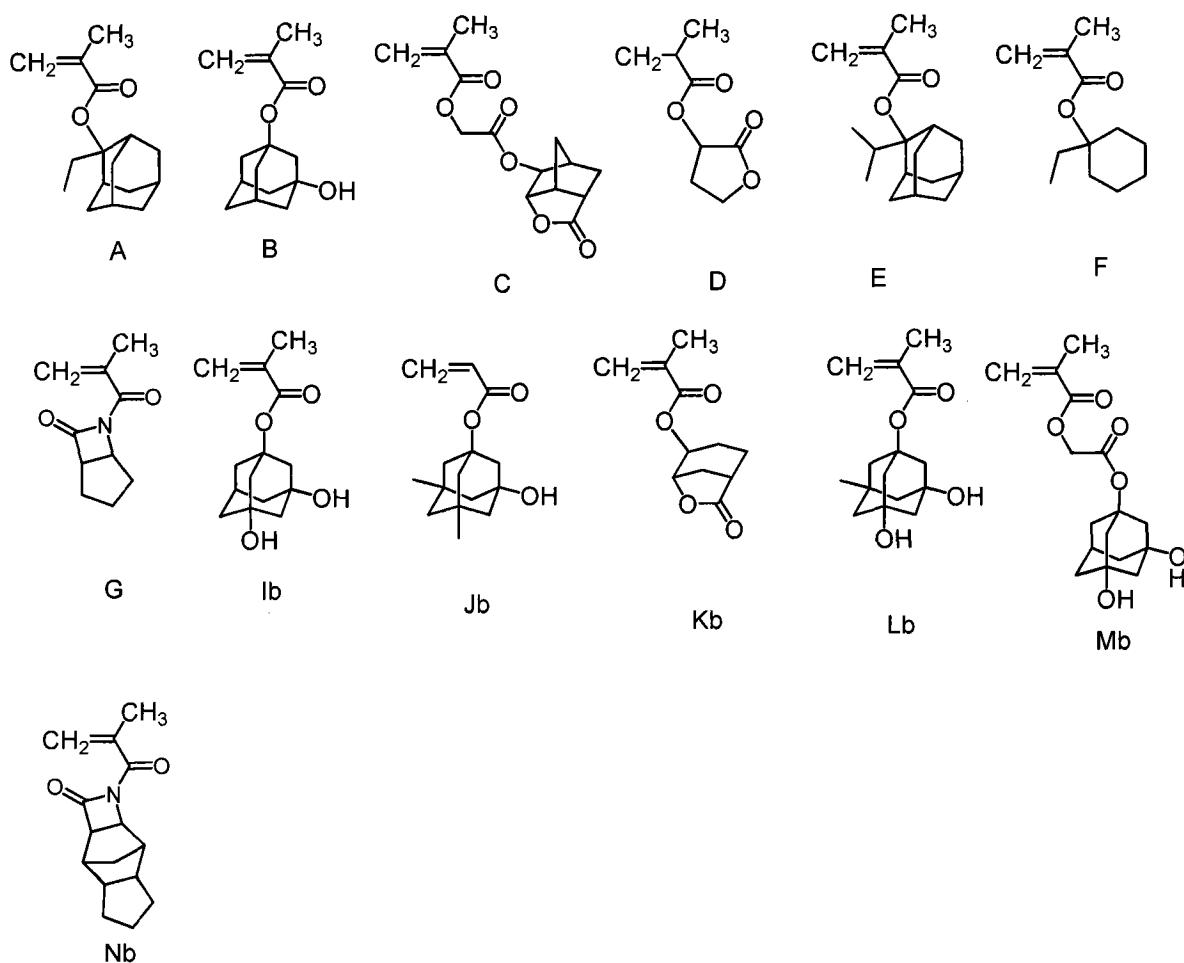
[0713]

	形状	DOF
实施例 7a	0	0
实施例 8a	0	0
实施例 9a	0	0
实施例 10a	0	0
实施例 11a	0	0
实施例 12a	0	0
实施例 13a	0	0
实施例 14a	0	0

实施例 15a	0	0
实施例 16a	0	0
实施例 17a	0	0
实施例 18a	0	0
比较例 1a	×	×

[0714] 在实施例和比较例中使用的单体的具体实例包括下面提及的单体。

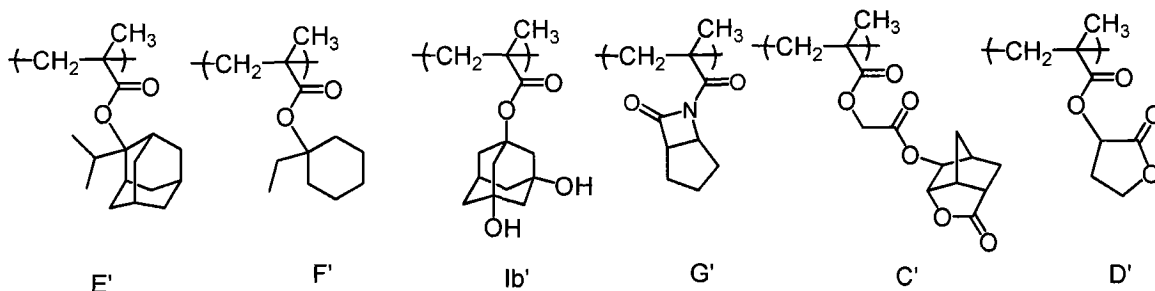
[0715]



[0716] 实施例 1b:树脂 A1b 的合成

[0717] 将单体 E, 单体 F, 单体 Ib, 单体 G, 单体 C 和 单体 D 以摩尔比 30 : 15 : 5 : 5 : 15 : 30 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 73°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7200 的共聚物, 收率为 76%。此共聚物被称为树脂 A1b, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

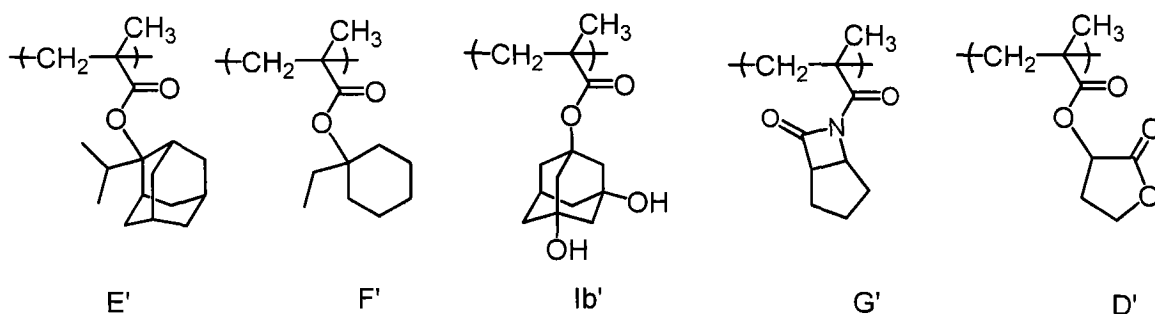
[0718]



[0719] 实施例 2b :树脂 A2b 的合成

[0720] 将单体 E, 单体 F, 单体 Ib, 单体 G 和单体 D 以摩尔比 28 : 14 : 8 : 7 : 43 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7400 的共聚物, 收率为 72%。此共聚物被称为树脂 A2b, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

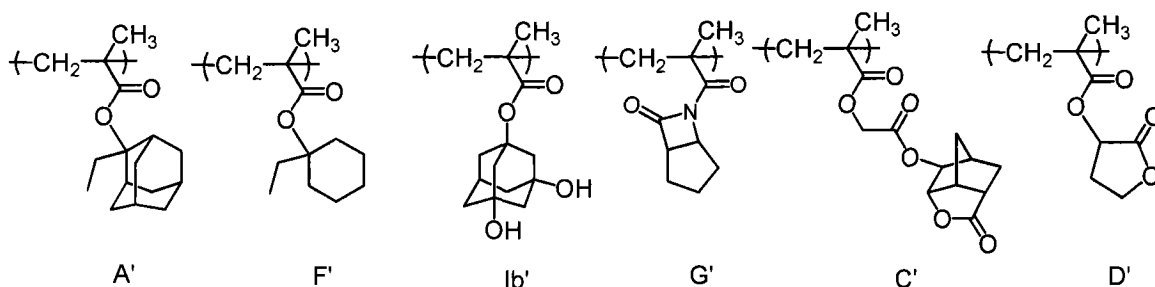
[0721]



[0722] 实施例 3b :树脂 A3b 的合成

[0723] 将单体 A, 单体 F, 单体 Ib, 单体 G, 单体 C 和单体 D 以摩尔比 32 : 12 : 5 : 6 : 15 : 30 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7000 的共聚物, 收率为 70%。此共聚物被称为树脂 A3b, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

[0724]

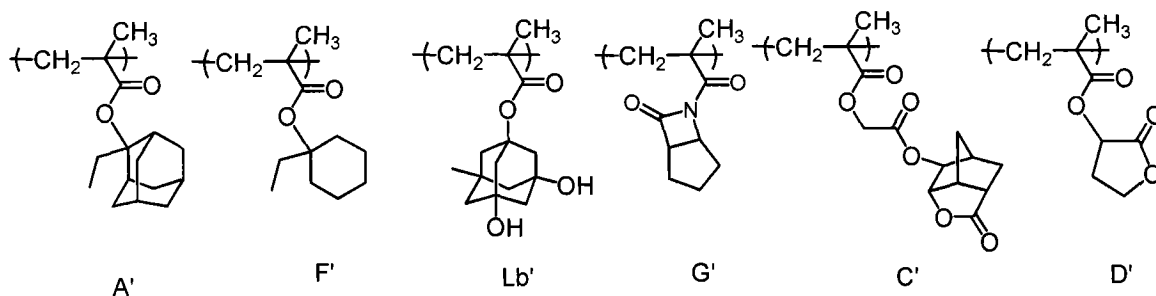


[0725] 实施例 4b :树脂 A4b 的合成

[0726] 将单体 A, 单体 F, 单体 Ib, 单体 G, 单体 C 和单体 D 以摩尔比

32 : 12 : 5 : 6 : 15 : 30 混合,并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷,以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量,向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂,并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后,将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化,由此产生重均分子量为约 7200 的共聚物,收率为 68%。此共聚物被称为树脂 A4b,并且具有衍生自下式单体的结构单元。

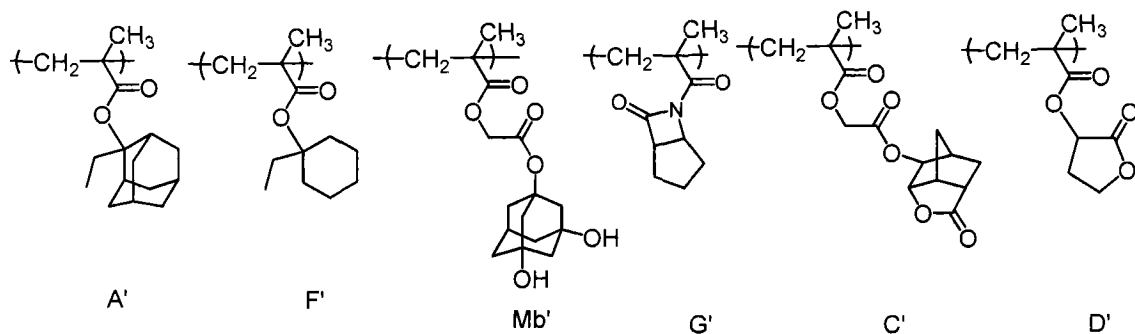
[0727]



[0728] 实施例 5b :树脂 A5b 的合成

[0729] 将单体 A, 单体 F, 单体 Mb, 单体 G, 单体 C 和单体 D 以摩尔比 32 : 12 : 5 : 6 : 15 : 30 混合,并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷,以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量,向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂,并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后,将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化,由此产生重均分子量为约 6900 的共聚物,收率为 65%。此共聚物被称为树脂 A5b,并且具有衍生自下式单体的结构单元。

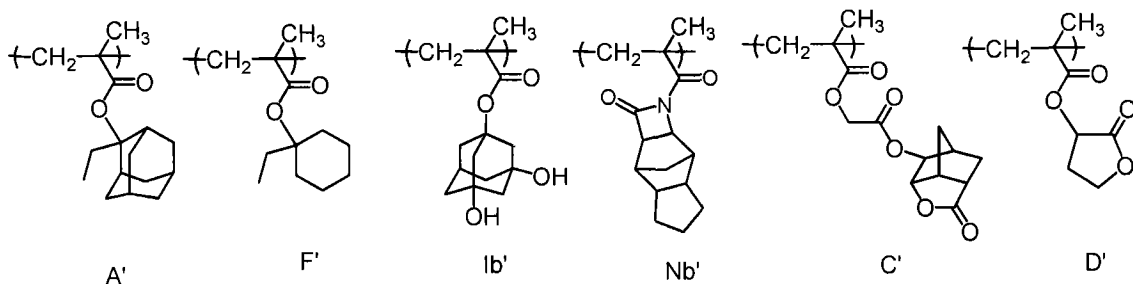
[0730]



[0731] 实施例 6b :树脂 A6b 的合成

[0732] 将单体 A, 单体 F, 单体 Ib, 单体 Nb, 单体 C 和单体 D 以摩尔比 32 : 12 : 5 : 6 : 15 : 30 混合,并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷,以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量,向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂,并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后,将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化,由此产生重均分子量为约 7300 的共聚物,收率为 62%。此共聚物被称为树脂 A6b,并且具有衍生自下式单体的结构单元。

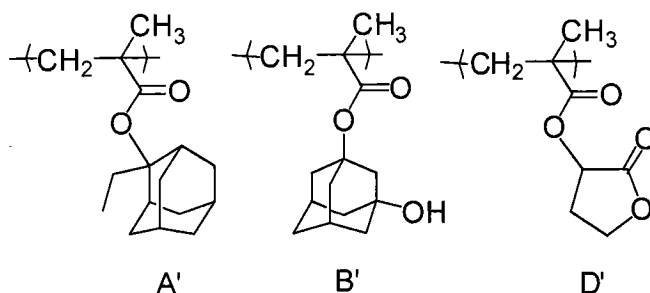
[0733]



[0734] (树脂 X1b 的合成)

[0735] 将单体 A, 单体 B 和单体 D 以摩尔比 50 : 25 : 25 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 77°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 8100 的共聚物, 收率为 55%。此共聚物被称为树脂 X1b, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

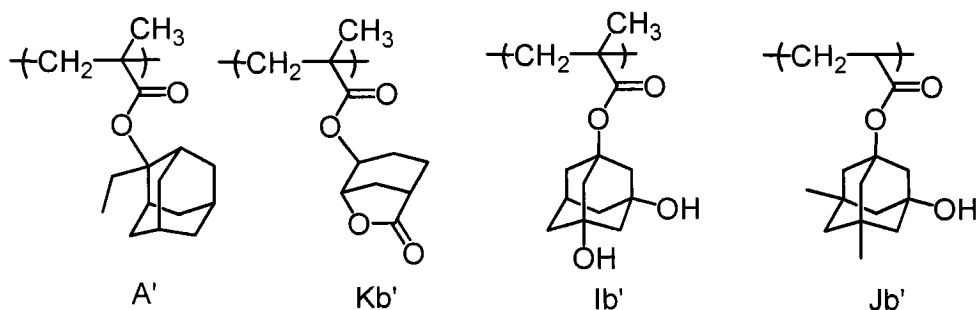
[0736]



[0737] (树脂 X2b 的合成)

[0738] 将单体 A, 单体 Kb, 单体 Ib 和单体 Jb 以摩尔比 40 : 25 : 8 : 27 混合, 并且以等于单体总量的 1.2 重量倍的量向其中添加二噁烷。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 70°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 10000 的共聚物, 收率为 65%。此共聚物被称为树脂 X2b, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

[0739]



[0740] (B) 实施例和比较例

[0741] 通过下列方法制备抗蚀剂组合物: 混合并溶解表 3 中所示的组分中的每一种, 然后通过孔径为 0.2 μm 的氟树脂过滤器过滤。

[0742] [表 3]

[0743] (单位:份)

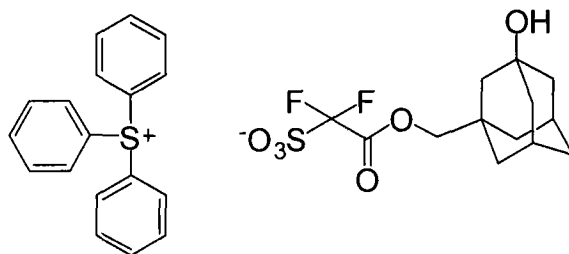
[0744]

(B)	树脂	酸生成剂	猝灭剂	PB/PEB(°C)
实施例 7b	A1b = 10	B1b = 0.70	C1 = 0.065	95/95
实施例 8b	A2b = 10	B1b = 0.70	C1 = 0.065	95/95
实施例 9b	A3b = 10	B1b = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 10b	A4b = 10	B1b = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 11b	A5b = 10	B1b = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 12b	A6b = 10	B1b = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 13b	A3b = 10	B2b/B3b = 0.10/0.15	C2 = 0.020	105/105
比较例 1b	X1b = 10	B1b = 0.70	C1 = 0.065	105/105
比较例 2b	X2b/10	B2b/B3b = 0.10/0.15	C2/0.020	105/105

[0745] < 酸生成剂 >

[0746] B1b :

[0747]



[0748] B2b :全氟辛烷磺酸三苯基铯

[0749] B3b :全氟丁烷磺酸 1-(2-氧代-2-苯基乙基)四氢噻吩鎓

[0750] < 碱性化合物:猝灭剂 >

[0751] C1 :2,6-二异丙基苯胺,

[0752] C2 :三苯基咪唑

[0753] < 抗蚀剂组合物的溶剂 >

[0754] 丙二醇单甲醚乙酸酯 265 份

[0755] 2-庚酮 20 份

[0756] 丙二醇单甲醚 20 份

[0757] γ -丁内酯 3.5 份

[0758] 将用于有机抗反射膜的组合物 ("ARC-29", 由Nissan Chemical Co.Ltd. 提供) 涂覆到 12-英寸的硅晶片上, 并且在 205°C 烘焙 60 秒, 形成 78nm 厚的有机抗反射膜。

[0759] 然后将上述抗蚀剂组合物通过旋涂涂覆到其上,使得所得膜的厚度在干燥之后变为 85nm。

[0760] 然后,将得到的晶片在直接电热板上在表 3 中的“PB”栏中给定的温度下预烘焙 60 秒。

[0761] 然后,使用用于浸渍光刻法的 ArF 受激准分子分档器(由 ASML Ltd 制造的“XT:1900Gi”, NA = 1.35, 3/4 环形, X-Y 偏差),通过曝光量逐步改变,对其上已如此形成有抗蚀剂膜的晶片,进行线和空间图案的再现-曝光(emersion-exposed)。

[0762] 曝光后,在表 3 中给出的“PEB”栏温度下,进行 60 秒的后曝光烘焙。

[0763] 这之后使用 2.38 重量%的氢氧化四甲铵水溶液进行踏板显影 60 秒。

[0764] 有效灵敏度表示为对于每一个抗蚀剂膜在 50nm 的线和空间图案被分辨为 1 : 1 时的曝光量。

[0765] 分辨率评价:使用扫描电子显微镜观测以有效灵敏度曝光的抗蚀剂图案,具有大于 45nm 的分辨率的抗蚀剂图案被评价为“O”,而分辨率达不到 45nm 的抗蚀剂图案或对于具有大于 45nm 的分辨率但是观察到凹陷图案(fallen pattern)的抗蚀剂图案被评价为“X”。

[0766] 曝光宽容度(EL):在有效灵敏度 $\pm 10\%$ 的曝光量的范围内,绘制出在该曝光量下的 50nm- 线和空间图案的线宽度,并且找到所得线的倾斜度的绝对值。当该倾斜度的绝对值为 $1.3\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 以下时评价为“O”,并且如果所得线的倾斜度的绝对值为大于 $1.3\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 时,则评价为“X”。表 4 示出了这些结果。

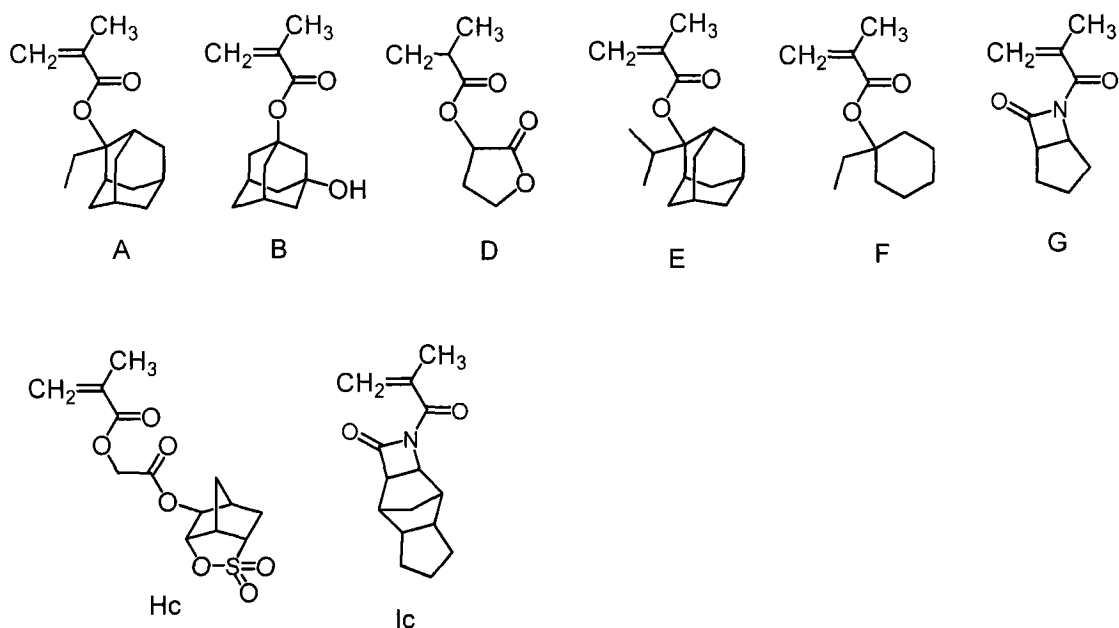
[0767] [表 4]

[0768]

(B)	分辨率	EL
实施例 7b	O	O (1.20)
实施例 8b	O	O (1.21)
实施例 9b	O	O (1.12)
实施例 10b	O	O (1.13)
实施例 11b	O	O (1.18)
实施例 12b	O	O (1.25)
实施例 13b	O	O (1.30)
比较例 1b	X	X (1.35)
比较例 2b	X	X (1.48)

[0769] 在实施例和比较例中使用的单体的具体实例包括下面的单体。

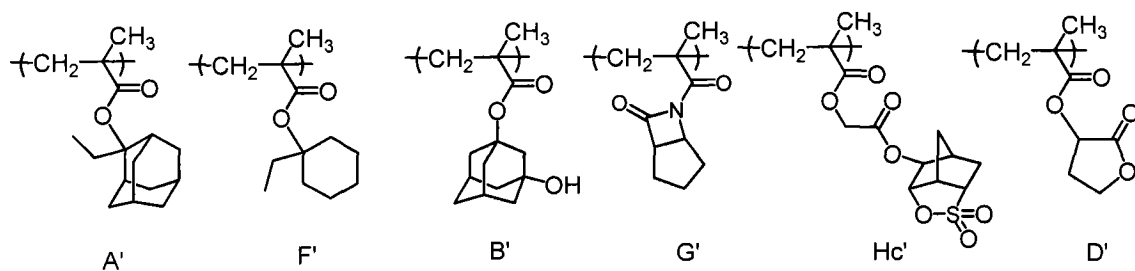
[0770]



[0771] 实施例 1c :树脂 A1c 的合成

[0772] 将单体 A, 单体 F, 单体 B, 单体 G, 单体 Hc 和单体 D 以摩尔比 31 : 7 : 8 : 5 : 5 : 44 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 73°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7200 的共聚物, 收率为 76%。此共聚物被称为树脂 A1c, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

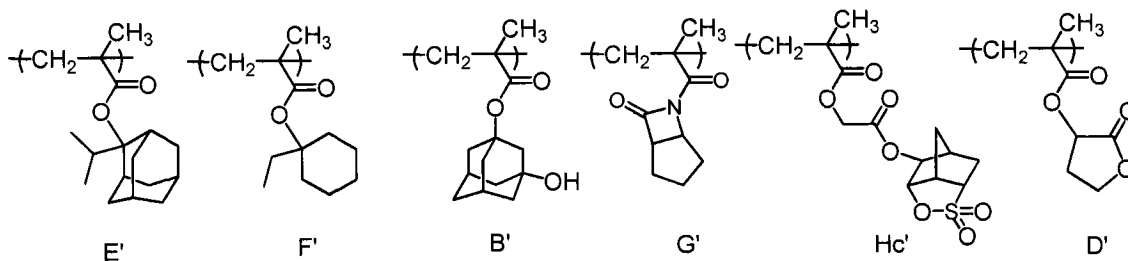
[0773]



[0774] 实施例 2c :树脂 A2c 的合成

[0775] 将单体 E, 单体 F, 单体 B, 单体 G, 单体 Hc 和单体 D 以摩尔比 28 : 10 : 8 : 5 : 5 : 44 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7400 的共聚物, 收率为 72%。此共聚物被称为树脂 A2c, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

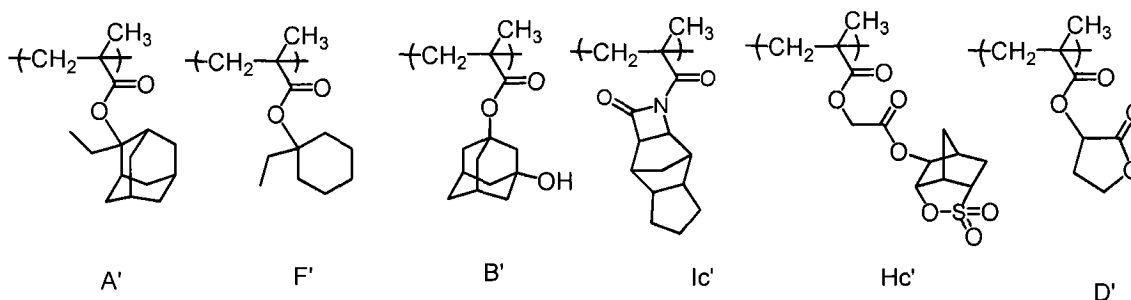
[0776]



[0777] 实施例 3c:树脂 A3c 的合成

[0778] 将单体 A, 单体 F, 单体 B, 单体 Ic, 单体 Hc 和 单体 D 以摩尔比 31 : 7 : 8 : 5 : 5 : 44 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7000 的共聚物, 收率为 70%。此共聚物被称为树脂 A3c, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

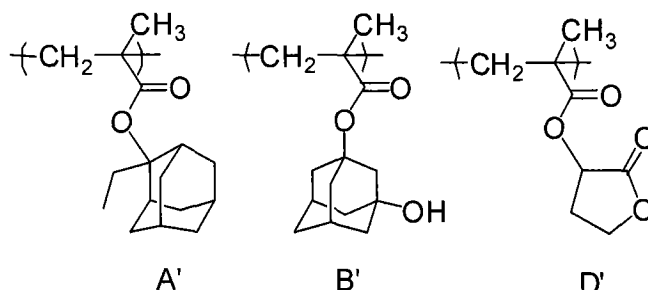
[0779]



[0780] (树脂 X1c 的合成)

[0781] 将单体 A, 单体 B 和 单体 D 以摩尔比 50 : 25 : 25 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 77°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 8100 的共聚物, 收率为 55%。此共聚物被称为树脂 X1c, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

[0782]



[0783] (C) 实施例和比较例

[0784] 通过下列方法制备抗蚀剂组合物: 混合并溶解表 5 中所示的组分中的每一种, 然后通过孔径为 0.2 μm 的氟树脂过滤器过滤。

[0785] [表 5]

[0786] (单位:份)

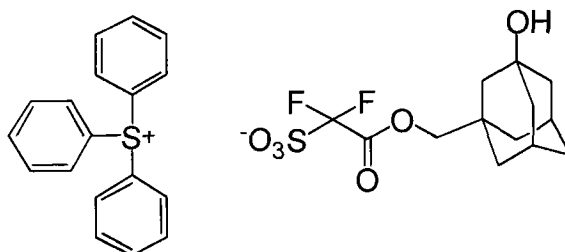
[0787]

(C)	树脂	酸生成剂	猝灭剂	PB/PEB(°C)
实施例 4c	A1c = 10	B1c = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 5c	A2c = 10	B1c = 0.70	C1 = 0.065	95/95
实施例 6c	A3c = 10	B1c = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 7c	A1c = 10	B2c = 0.70	C1 = 0.065	105/105
比较例 1c	X1c = 10	B1c = 0.70	C1 = 0.065	105/105

[0788] < 酸生成剂 >

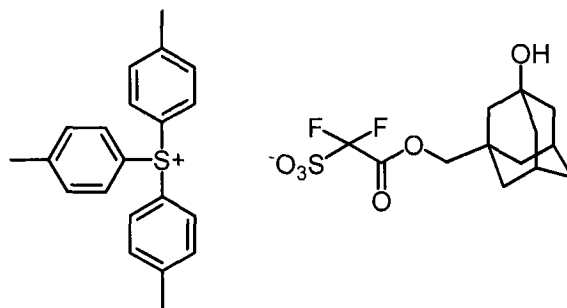
[0789] B1c :

[0790]



[0791] B2c :

[0792]



[0793] < 碱性化合物 :猝灭剂 >

[0794] C1 :2,6- 二异丙基苯胺,

[0795] < 抗蚀剂组合物的溶剂 >

[0796] 丙二醇单甲醚乙酸酯 265 份

[0797] 2-庚酮 20 份

[0798] 丙二醇单甲醚 20 份

[0799] γ-丁内酯 3.5 份

[0800] 将用于有机抗反射膜的组合物 ("ARC-29", 由Nissan Chemical Co.Ltd. 提供) 涂覆到 12-英寸的硅晶片上, 并且在 205°C 烘焙 60 秒, 形成 78nm 厚的有机抗反射膜。

[0801] 然后将上述抗蚀剂组合物通过旋涂涂覆到其上, 使得所得膜在干燥之后的厚度变

为 85nm。

[0802] 然后,将得到的晶片在直接电热板上在表 5 中的“PB”栏中给定的温度下预烘焙 60 秒。

[0803] 然后,使用用于浸渍光刻法的 ArF 受激准分子分档器(由 ASML Ltd 制造的“XT:1900Gi”, NA = 1.35, 3/4 环形, X-Y 偏差),通过曝光量逐步改变,对其上已如此形成有抗蚀剂膜的晶片进行线和空间图案曝光。

[0804] 曝光后,在表 5 中给出的“PEB”栏温度下,进行 60 秒的后曝光烘焙。

[0805] 这之后使用 2.38 重量%的氢氧化四甲铵水溶液进行踏板显影 60 秒。

[0806] 有效灵敏度表示为对于每一个抗蚀剂膜在 50nm 的线和空间图案被分辨为 1 : 1 时的曝光量。

[0807] 分辨率评价:使用扫描电子显微镜观察以有效灵敏度曝光的抗蚀剂图案,具有大于 45nm 的分辨率的抗蚀剂图案被评价为“○”,而分辨率达不到 45nm 的抗蚀剂图案被评价为“×”。

[0808] 聚焦边缘 (DOF) 评价:对于有效灵敏度,当焦距以作为 $50\text{nm} \pm 5\%$ (47.5 至 52.5nm) 的线宽度的范围的标准宽度波动时,当 $\text{DOF} \geq 0.15 \mu\text{m}$ 时,给出“○”,而如果 $\text{DOF} < 0.15 \mu\text{m}$, 则其接受“×”。

[0809] 曝光宽容度 (EL):在有效灵敏度 $\pm 10\%$ 的曝光量的范围内,绘制出在该曝光量下的 50nm- 线和空间图案的线宽度,并且找到所得线的倾斜度的绝对值。当该倾斜度的绝对值为 $1.3\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 以下时评价为“○”,并且如果所得线的倾斜度的绝对值为大于 $1.3\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 时,则评价为“×”。

[0810] 表 6 示出了这些结果。

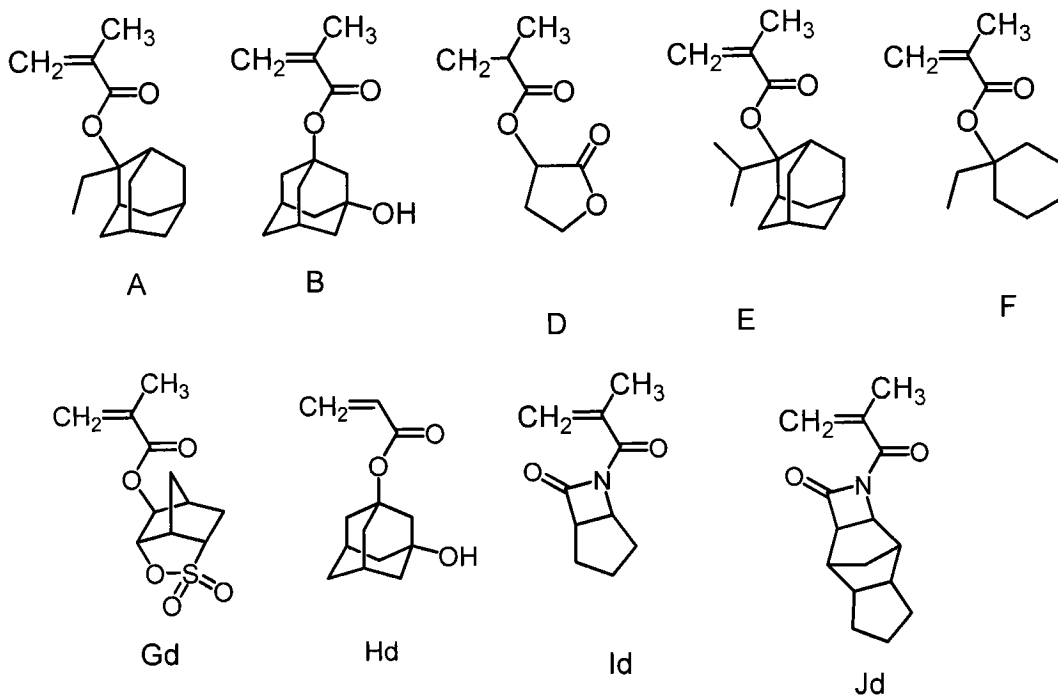
[0811] [表 6]

[0812]

	分辨率	DOF	EL
实施例 4c	○	○ (0.21)	○ (1.15)
实施例 5c	○	○ (0.18)	○ (1.23)
实施例 6c	○	○ (0.15)	○ (1.28)
实施例 7c	○	○ (0.24)	○ (1.12)
比较例 1c	×	× (0.06)	× (1.35)

[0813] 在实施例和比较例中使用的单体的具体实例包括下面提及的单体。

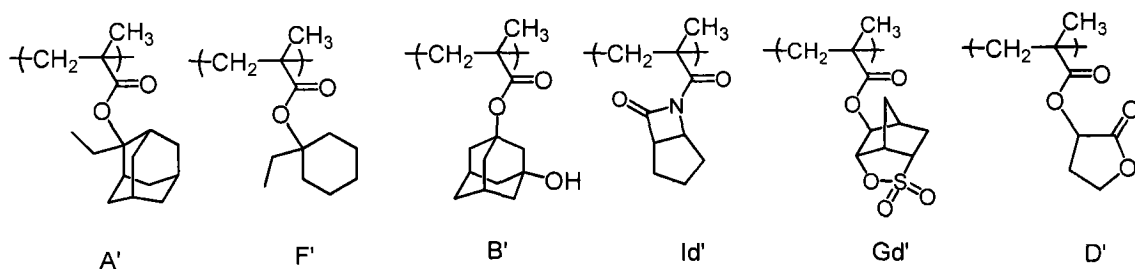
[0814]



[0815] 实施例 1d:树脂 A1d 的合成

[0816] 将单体 A, 单体 F, 单体 B, 单体 Id, 单体 Gd 和单体 D 以摩尔比 31 : 7 : 8 : 5 : 5 : 44 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7600 的共聚物, 收率为 79%。此共聚物被称为树脂 A1d, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

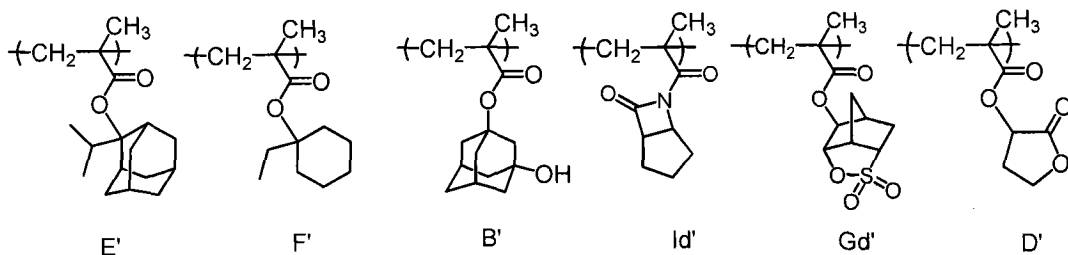
[0817]



[0818] 实施例 2d:树脂 A2d 的合成

[0819] 将单体 A, 单体 F, 单体 B, 单体 Id, 单体 Gd 和单体 D 以摩尔比 28 : 10 : 8 : 5 : 5 : 44 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7500 的共聚物, 收率为 75%。此共聚物被称为树脂 A2d, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

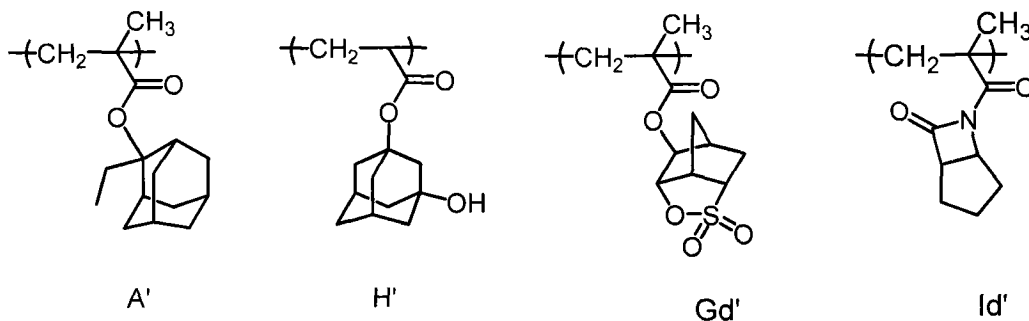
[0820]



[0821] 实施例 3d :树脂 A3d 的合成

[0822] 将单体 A, 单体 Hd, 单体 Gd 和单体 Id 以摩尔比 45 : 10 : 35 : 10 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75℃加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7500 的共聚物, 收率为 75%。此共聚物被称为树脂 A3d, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

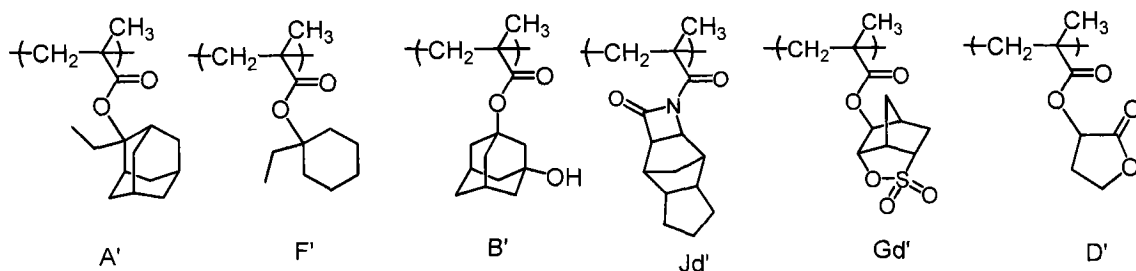
[0823]



[0824] 实施例 4d :树脂 A4d 的合成

[0825] 将单体 A, 单体 F, 单体 B, 单体 Jd, 单体 Gd 和单体 D 以摩尔比 31 : 7 : 8 : 5 : 5 : 44 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75℃加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7200 的共聚物, 收率为 79%。此共聚物被称为树脂 A4d, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

[0826]

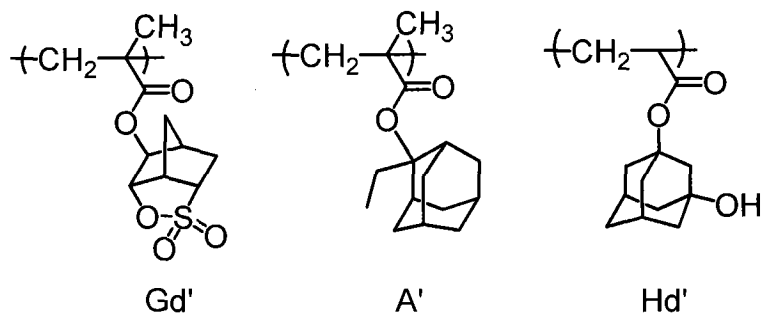


[0827] (树脂 X1d 的合成)

[0828] 将等于单体总量的 1.7 重量倍量的甲基乙基酮升高到 75℃的温度。之后, 将单体 Gd, 单体 A 和单体 Hd 以摩尔比 31.6 : 52.6 : 15.8 混合, 并且向其中添加混合溶液达 2

小时,该混合溶液是等于单体总量的 4.0 重量倍的量的甲基乙基酮和相对于单体总量为 5 摩尔%的量的 V-601(Wako PureChemical Industries, Ltd.) 的混合溶液,并且将所得混合物在 75°C 加热约 4 小时。然后,将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化,由此产生重均分子量为约 7300 的共聚物,收率为 59%。此共聚物被称为树脂 X1d,并且具有衍生自下式单体的结构单元。

[0829]



[0830] (D) 实施例和比较例

[0831] 通过下列方法制备抗蚀剂组合物:混合并溶解表 7 中所示的组分中的每一种,然后通过孔径为 0.2 μm 的氟树脂过滤器过滤。

[0832] [表 7]

[0833] (单位:份)

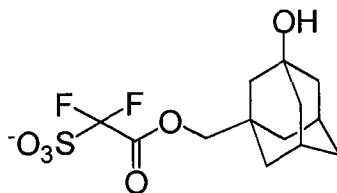
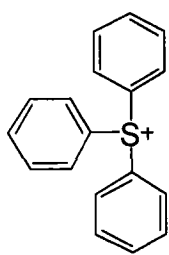
[0834]

(D)	树脂	酸生成剂	猝灭剂	PB/PEB(°C)
实施例 5d	A1d = 10	B1d = 0.70	C1 = 0.065	100/95
实施例 6d	A2d = 10	B1d = 0.70	C1 = 0.065	100/95
实施例 7d	A3d = 10	B1d = 0.70	C1 = 0.065	100/95
实施例 8d	A4d = 10	B1d = 0.70	C1 = 0.065	100/95
实施例 9d	A1d = 10	B2d = 0.70	C1 = 0.065	100/95
实施例 10d	A1d = 10	B3d = 0.70	C2 = 0.1	100/95
比较例 1d	X1d = 10	B3d = 0.70	C2 = 0.1	100/95

[0835] < 酸生成剂 >

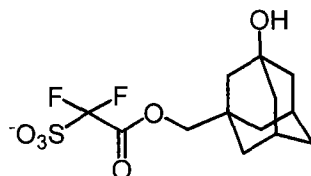
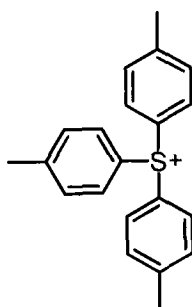
[0836] B1d:

[0837]



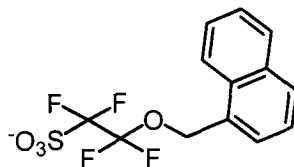
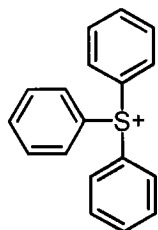
[0838] B2d :

[0839]



[0840] B3d :

[0841]



[0842] < 碱性化合物 : 猝灭剂 >

[0843] C1 : 2,6-二异丙基苯胺,

[0844] C2 : 三-正戊基胺

[0845] < 抗蚀剂组合物的溶剂 >

[0846] 丙二醇单甲醚乙酸酯 265 份

[0847] 2-庚酮 20 份

[0848] 丙二醇单甲醚 20 份

[0849] γ-丁内酯 3.5 份

[0850] 将用于有机抗反射膜的组合物 ("ARC-29", 由Nissan Chemical Co.Ltd. 提供) 涂覆到 12-英寸的硅晶片上, 并且在 205°C 烘焙 60 秒, 形成 78nm 厚的有机抗反射膜。

[0851] 然后将上述抗蚀剂组合物通过旋涂涂覆到其上, 使得所得膜在干燥之后的厚度变为 85nm。

[0852] 然后, 将得到的晶片在直接电热板上在表 7 中的 "PB" 栏中给定的温度下预烘焙 60 秒。

[0853] 然后, 使用用于浸渍光刻法的 ArF 受激准分子分档器 (由 ASML Ltd 制造的 "XT : 1900Gi", NA = 1.35, 3/4 环形, X-Y 偏差), 通过曝光量逐步改变, 对其上已如此形成有抗蚀剂膜的晶片进行线和空间图案曝光。

[0854] 曝光后, 在表 7 中给出的 "PEB" 栏温度下, 进行 60 秒的后曝光烘焙。

[0855] 这之后使用 2.38 重量%的氢氧化四甲铵水溶液进行踏板显影 60 秒。

[0856] 有效灵敏度表示为对于每一个抗蚀剂膜在 50nm 的线和空间图案被分辨为 1 : 1 时的曝光量。

[0857] 聚焦边缘 (DOF) 评价:对于有效灵敏度,当焦距以作为 $50\text{nm} \pm 5\%$ (47.5 至 52.5nm) 的线宽度的范围的标准宽度波动时,在 $\text{DOF} \geq 0.17 \mu\text{m}$ 的情况下,判定为"○○",当 $\text{DOF} \geq 0.09 \mu\text{m}$ 的情况下,判定为"○",而在 $\text{DOF} < 0.09 \mu\text{m}$ 的情况下,它被判定为"×"。

[0858] 曝光宽容度 (EL):在有效灵敏度 $\pm 10\%$ 的曝光量的范围内,绘制出在该曝光量下的 50nm- 线和空间图案的线宽度,并且找到所得线的倾斜度的绝对值。当该倾斜度的绝对值为 $1.1\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 以下时评价为"○○",当该倾斜度的绝对值为 $1.3\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 以下时评价为"○",并且如果所得线的斜度的绝对值为大于 $1.3\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 时,则评价为"×"。

[0859] 表 8 示出了这些结果。

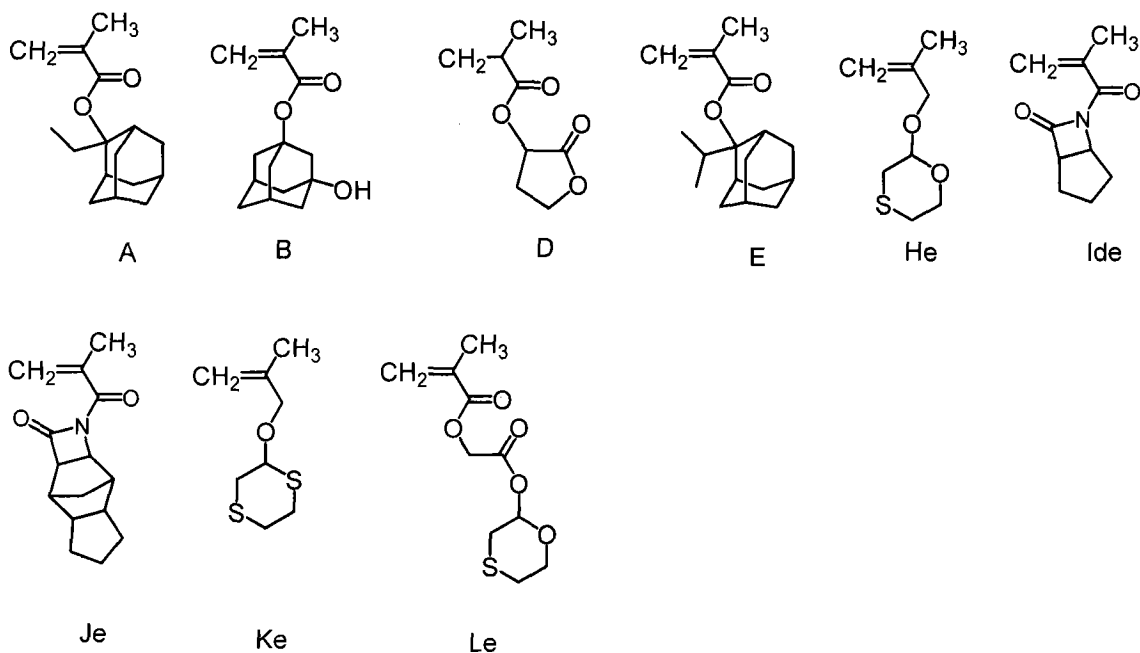
[0860] [表 8]

[0861]

(D)	DOF	EL
实施例 5d	○○ (0.21)	○○ (1.12)
实施例 6d	○○ (0.18)	○○ (1.14)
实施例 7d	○ (0.15)	○ (1.23)
实施例 8d	○ (0.15)	○ (1.26)
实施例 9d	○○ (0.24)	○○ (1.08)
实施例 10d	○ (0.09)	○ (1.29)
比较例 1d	× (0.03)	× (1.42)

[0862] 在实施例和比较例中使用的单体的具体实例包括下面的单体。

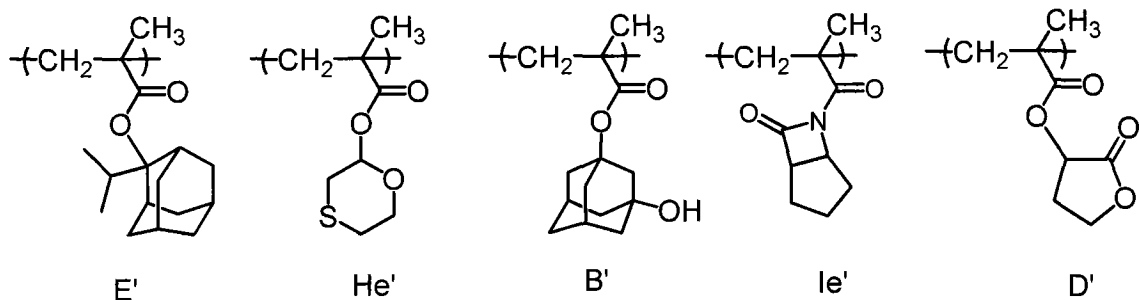
[0863]



[0864] 实施例 1e :树脂 A1e 的合成

[0865] 将单体 E, 单体 He, 单体 B, 单体 Ie 和单体 D 以摩尔比 31 : 10 : 12 : 10 : 38 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75℃加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 6900 的共聚物, 收率为 70%。此共聚物被称为树脂 A1e, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

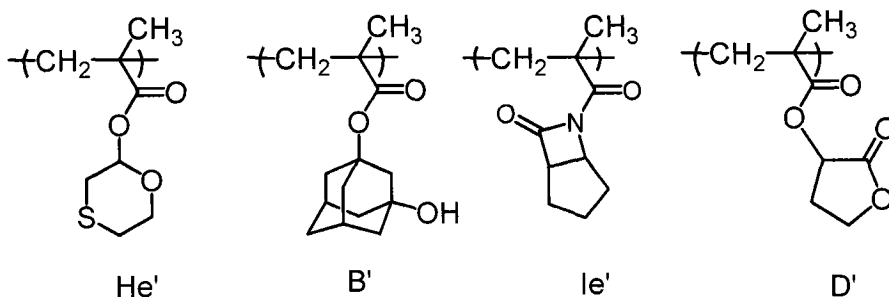
[0866]



[0867] 实施例 2e :树脂 A2e 的合成

[0868] 将单体 He, 单体 B, 单体 Ie 和单体 D 以摩尔比 37.5 : 15 : 10 : 37.5 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75℃加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 6900 的共聚物, 收率为 70%。此共聚物被称为树脂 A2e, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

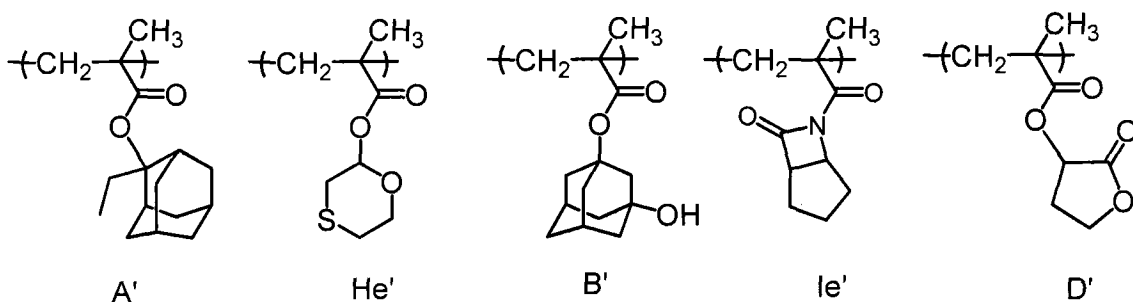
[0869]



[0870] 实施例 3e :树脂 A3e 的合成

[0871] 将单体 A, 单体 He, 单体 B, 单体 Ie 和单体 D 以摩尔比 32 : 12 : 8 : 10 : 38 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7200 的共聚物, 收率为 75%。此共聚物被称为树脂 A3e, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

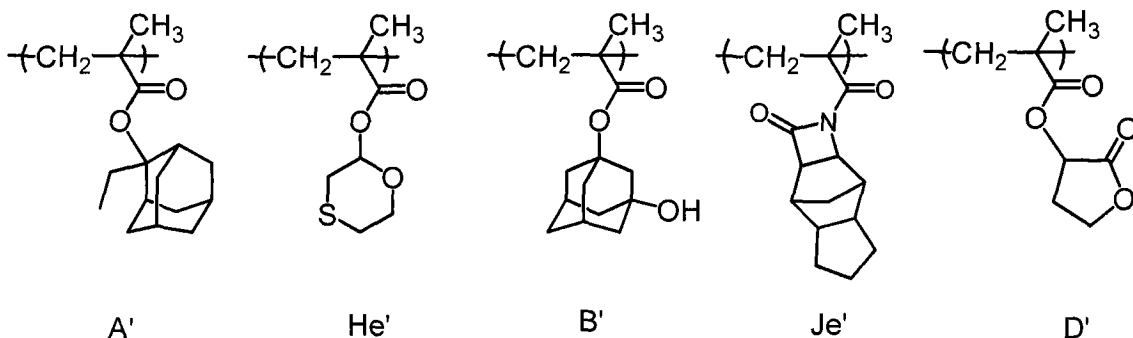
[0872]



[0873] 实施例 4e :树脂 A4e 的合成

[0874] 将单体 A, 单体 He, 单体 B, 单体 Je 和单体 D 以摩尔比 32 : 12 : 8 : 10 : 38 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 7300 的共聚物, 收率为 68%。此共聚物被称为树脂 A4e, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

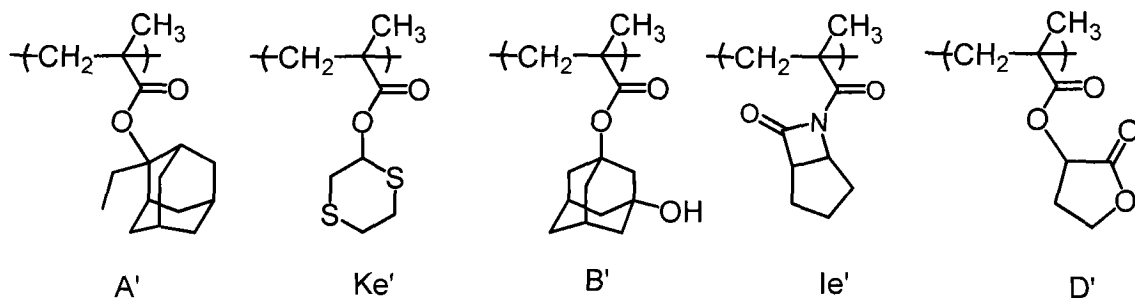
[0875]



[0876] 实施例 5e :树脂 A5e 的合成

[0877] 将单体 A, 单体 Ke, 单体 B, 单体 Ie 和单体 D 以摩尔比 32 : 12 : 8 : 10 : 38 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 6900 的共聚物, 收率为 72%。此共聚物被称为树脂 A5e, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

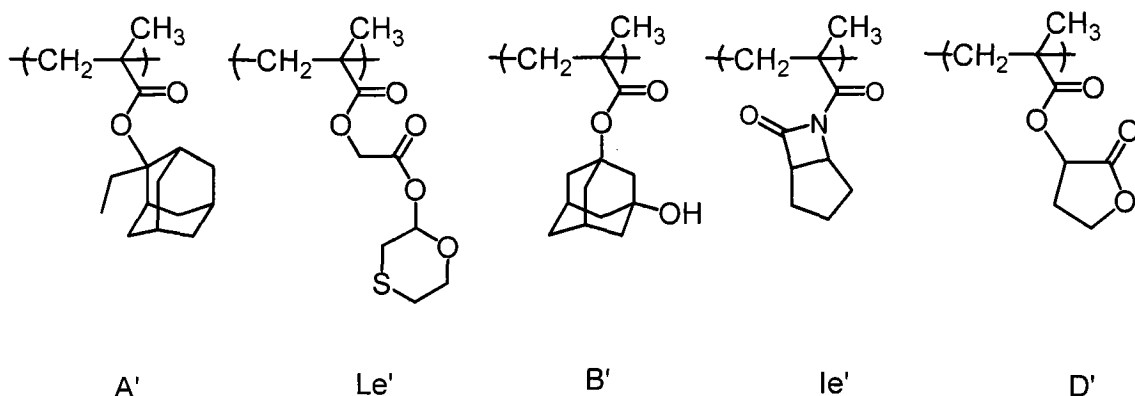
[0878]



[0879] 实施例 6e :树脂 A6e 的合成

[0880] 将单体 A, 单体 Le, 单体 B, 单体 Ie 和单体 D 以摩尔比 32 : 12 : 8 : 10 : 38 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷, 以获得溶液。分别以相对于单体总量的 1 摩尔%和 3 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 75°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 6800 的共聚物, 收率为 70%。此共聚物被称为树脂 A6e, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

[0881]

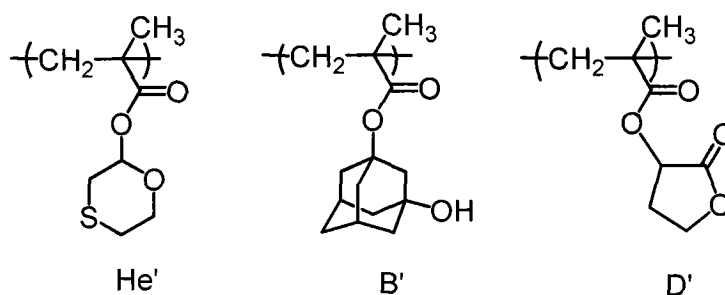


[0882] (树脂 X1e 的合成)

[0883] 将单体 He, 单体 B 和单体 D 以摩尔比 50 : 25 : 25 混合, 并且以等于单体总量的 1.5 重量倍的量向其中添加二噁烷。分别以相对于单体总量的 0.8 摩尔%和 2.5 摩尔%的量, 向其中添加偶氮二异丁腈和偶氮二(2,4-二甲基戊腈)作为引发剂, 并且将所得混合物在 70°C 加热约 5 小时。之后, 将反应溶液倒入到大量的甲醇和离子交换水的混合物中以进行沉淀。将这些操作重复 3 次以进行纯化, 由此产生重均分子量为约 12000 的共聚物, 收率

为 48%。此共聚物被称为树脂 X1e, 并且具有衍生自下式单体的结构单元。

[0884]



[0885] (E) 实施例和比较例

[0886] 通过下列方法制备抗蚀剂组合物: 混合并溶解表 9 中所示的组分中的每一种, 然后通过孔径为 0.2 μm 的氟树脂过滤器过滤。

[0887] [表 9]

[0888] (单位: 份)

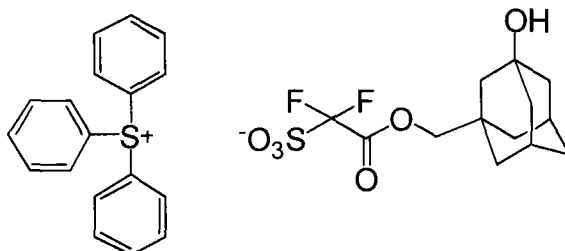
[0889]

(E)	树脂	酸生成剂	猝灭剂	PB/PEB(°C)
实施例 7e	A1e = 10	B1e = 0.70	C1 = 0.065	100/100
实施例 8e	A2e = 10	B1e = 0.70	C1 = 0.065	100/100
实施例 9e	A2e = 10	B2e = 0.70	C1 = 0.065	100/100
实施例 10e	A3e = 10	B1e = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 11e	A4e = 10	B1e = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 12e	A5e = 10	B1e = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 13e	A6e = 10	B1e = 0.70	C1 = 0.065	105/105
实施例 14e	A3e = 10	B3e = 0.70	C1 = 0.065	105/105
比较例 1e	X1e = 10	B2e = 0.70	C1 = 0.065	100/100

[0890] < 酸生成剂 >

[0891] B1e :

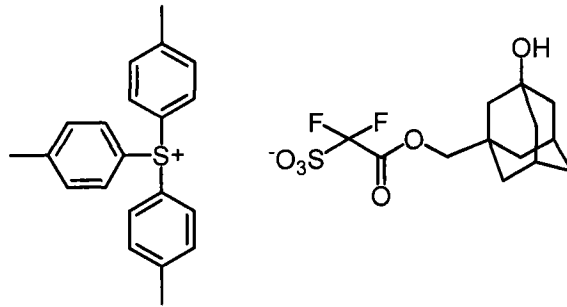
[0892]



[0893] B2e :全氟丁烷磺酸三苯基硫,商品名: " TPS-109" ,midori-kagakuCo.,Ltd.

[0894] B3e :

[0895]



[0896] < 碱性化合物 :猝灭剂 >

[0897] C1 :2,6-二异丙基苯胺,

[0898] < 抗蚀剂组合物的溶剂 >

[0899] 丙二醇单甲醚乙酸酯 265 份

[0900] 2-庚酮 20 份

[0901] 丙二醇单甲醚 20 份

[0902] γ -丁内酯 3.5 份

[0903] 将用于有机抗反射膜的组合物 (" ARC-29" ,由Nissan Chemical Co.Ltd. 提供) 涂覆到 12- 英寸的硅晶片上,并且在 205°C 烘焙 60 秒,形成 78nm 厚的有机抗反射膜。

[0904] 然后将上述抗蚀剂组合物通过旋涂涂覆到其上,使得所得膜在干燥之后的厚度变为 85nm。

[0905] 然后,将得到的晶片在直接电热板上在表 9 中的 " PB" 栏中给定的温度下预烘焙 60 秒。

[0906] 然后,使用用于浸渍光刻法的 ArF 受激准分子分档器 (由 ASML Ltd 制造的 " XT : 1900Gi" , NA = 1.35, 3/4 环形, X-Y 偏差),通过曝光量逐步改变,对其上已如此形成有抗蚀剂膜的晶片进行线和空间图案的再现 - 曝光。

[0907] 曝光后,在表 9 中给出的 " PEB" 栏温度下,进行 60 秒的后曝光烘焙。

[0908] 这之后使用 2.38 重量%的氢氧化四甲铵水溶液进行踏板显影 60 秒。

[0909] 有效灵敏度表示为对于每一个抗蚀剂膜在 50nm 的线和空间图案被分辨为 1 : 1 时的曝光量。

[0910] 曝光宽容度 (EL) :在有效灵敏度 $\pm 10\%$ 的曝光量的范围内,绘制出在该曝光量下的 50nm- 线和空间图案的线宽度,并且找到所得线的倾斜度的绝对值。

[0911] 当倾斜度的绝对值为 $1.3\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 以下时评价为 " $\bigcirc\bigcirc\bigcirc$ " ,

[0912] 当倾斜度的绝对值为 $1.5\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 以下并且大于 $1.3\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 时,评价为 " $\bigcirc\bigcirc$ " ,

[0913] 当倾斜度的绝对值为 $2.0\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 以下并且大于 $1.5\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 时,评价为 " \bigcirc " ,并且

[0914] 当得到的线的斜度的绝对值为大于 $2.0\text{nm}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ 时,则评价为 " \times " 。

[0915] 表 10 给出了这些结果。

[0916] [表 10]

[0917]

	EL
实施例 7e	○○○ (1.22)
实施例 8e	○○ (1.48)
实施例 9e	○ (1.92)
实施例 10e	○○○ (1.12)
实施例 11e	○○○ (1.28)
实施例 12e	○○○ (1.25)
实施例 13e	○○○ (1.16)
实施例 14e	○○○ (1.08)
比较例 1e	× (2.24)

[0918] 根据本发明的树脂,能够使用含有所述树脂的抗蚀剂组合物形成具有令人满意的形状和宽 DOF 的图案。

[0919] 本申请要求日本专利申请 JP 2009-200637, JP 2009-288800, JP2010-121139, JP 2009-289082, JP 2009-289083, JP 2009-289084 和 JP2009-289085 的优先权。日本专利申请 JP 2009-200637, JP 2009-288800, JP 2010-121139, JP 2009-289082, JP 2009-289083, JP 2009-289084 和 JP2009-289085 的全部公开内容都通过引用结合在此。尽管已经选择了仅有的所选出的实施方案来解释本发明,但是从此公开内容对于本领域的技术人员而言显然的是,在不背离如后附权利要求书中限定的本发明的范围的情况下,可以在此作出各种变化和改变。而且,根据本发明的实施方案的前述描述仅是为了说明而提供的,并不是为了限制本发明的目的提供的,本发明是由后附权利要求书和它们的等价内容限定的。因此,本发明的范围不限于所公开的实施方案。