



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102150083 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 10

(21) 申请号 200980135701. 3

(22) 申请日 2009. 09. 10

(30) 优先权数据

2008-235509 2008. 09. 12 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 03. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/065875 2009. 09. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02010/029982 JA 2010. 03. 18

(71) 申请人 JSR 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 西村幸生 松田恭彦 中川大树

藤泽友久 滨友香里 笠原一树

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 左嘉勋 顾晋伟

(51) Int. Cl.

G03F 7/039 (2006. 01)

G03F 7/004 (2006. 01)

G03F 7/38 (2006. 01)

H01L 21/027 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 44 页

(54) 发明名称

放射线敏感性树脂组合物及抗蚀剂图案形成方法

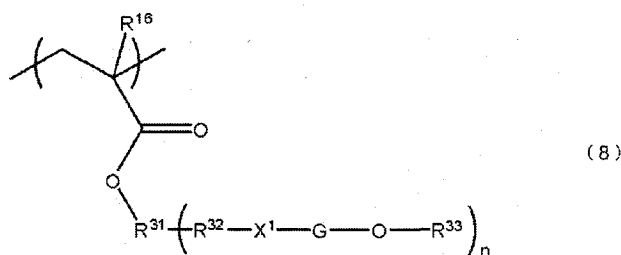
(57) 摘要

本发明的目的在于,提供一种放射线敏感性树脂组合物及使用有该树脂组合物的抗蚀剂图案形成方法,其中,所述放射线敏感性树脂组合物得到的图案形状良好,灵敏度、析像度、LWR、显影缺陷、图案抗坍塌性等抗蚀剂基本性能优异,且在液浸曝光时显现出可以抑制水纹缺陷及气泡缺陷的充分的抗蚀剂膜表面的防水性。本发明的树脂组合物含有:包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元且不包含含有氟原子的重复单元的树脂(A)、放射线敏感性产酸剂(B)、包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元及含有氟原子的重复单元的含氟树脂(C)、内酯化合物(D),在将树脂(A)设定为100质量份的情况下,内酯化合物(D)的含量为31~200质量份。

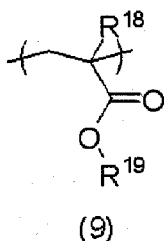
1. 一种放射线敏感性树脂组合物,其特征在于,含有树脂 (A)、放射线敏感性产酸剂 (B)、含氟树脂 (C) 和内酯化合物 (D),在将所述树脂 (A) 设定为 100 质量份的情况下,所述内酯化合物 (D) 的含量为 31 ~ 200 质量份,其中,所述树脂 (A) 包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元且不包含含有氟原子的重复单元,所述含氟树脂 (C) 包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元及含有氟原子的重复单元。

2. 如权利要求 1 所述的放射线敏感性树脂组合物,其中,在将所述树脂 (A) 设定为 100 质量份的情况下,所述含氟树脂 (C) 的含量为 0.1 ~ 20 质量份。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的放射线敏感性树脂组合物,其中,所述含氟树脂 (C) 包含下述通式 (8) 表示的重复单元及下述通式 (9) 表示的重复单元中的至少一个,

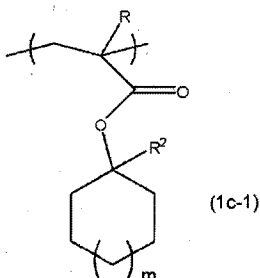


通式 (8) 中, R^{16} 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基、三氟甲基或羟甲基, R^{31} 表示单键或 (n+1) 价的链状或环状的烃基, R^{32} 表示单键或 2 价的链状或环状的烃基, X^1 表示被氟原子取代的亚甲基或者碳原子数 2 ~ 20 的直链状或支链状的氟代亚烷基, G 表示单键或 -CO-, n 表示 1 ~ 3 的整数, R^{33} 表示氢原子或酸离解性基团,



通式 (9) 中, R^{18} 互相独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基、三氟甲基或羟甲基, R^{19} 表示至少一个氢原子被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 12 的直链状、支链状或环状的烷基。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的放射线敏感性树脂组合物,其中,所述含氟树脂 (C) 包含下述式 (1c-1) 表示的重复单元,



通式 (1c-1) 中, R 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状的烷基、三氟甲基或者羟甲基, R^2 表示碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状的烷基, m 表示 0 ~ 4 的整数。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的放射线敏感性树脂组合物,其中,所述树脂 (A) 进一步包含含有内酯骨架的重复单元。

6. 一种放射线敏感性树脂组合物,其特征在于,含有树脂(P)、树脂(Q)、放射线敏感性产酸剂(B)和内酯化合物(D),在将所述树脂(P)设定为100质量份的情况下,所述内酯化合物(D)的含量为31~200质量份,其中,所述树脂(P)包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元且氟含量低于3atom%,所述树脂(Q)包含含有氟原子的重复单元且氟含量为3atom%以上。

7. 如权利要求6所述的放射线敏感性树脂组合物,其中,在将所述树脂(P)设定为100质量份的情况下,所述树脂(Q)的含量为0.1~20质量份。

8. 如权利要求6或7所述的放射线敏感性树脂组合物,其中,所述树脂(P)进一步包含含有内酯骨架的重复单元。

9. 一种抗蚀剂图案形成方法,其特征在于,具备以下工序(1)~(3):

工序(1):使用权利要求1~8中任一项所述的放射线敏感性树脂组合物,在基板上形成光致抗蚀剂膜;

工序(2):将所述光致抗蚀剂膜进行液浸曝光;

工序(3):将经液浸曝光的光致抗蚀剂膜显影,形成抗蚀剂图案。

放射线敏感性树脂组合物及抗蚀剂图案形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于 IC 等半导体制造工序、液晶、热能头等的电路基板的制造、其它光刻工序的放射线敏感性树脂组合物及抗蚀剂图案形成方法。更详细而言,本发明涉及一种适用于将波长 220nm 以下的远紫外线等曝光光源、例如 ArF 准分子激光或电子束等作为光源的光刻工序的放射线敏感性树脂组合物及抗蚀剂图案形成方法。

背景技术

[0002] 化学增幅型放射线敏感性树脂组合物为如下所述的组合物,即,通过照射以 KrF 准分子激光或 ArF 准分子激光为代表的远紫外光等放射线使曝光部生成酸,通过将该酸作为催化剂的反应,使曝光部和未曝光部在显影液中的溶解速度发生变化,在基板上形成抗蚀剂图案。

[0003] 在将 KrF 准分子激光用作光源的情况下,通过使用在 248nm 区域的吸收小、将以聚羟基苯乙烯(以下,也称为“PHS”。)为基本骨架的树脂作为主要成分的化学增幅型放射线敏感性树脂组合物,可以实现高灵敏度、高析像度、且良好的图案形成。

[0004] 另一方面,面向更精细加工,作为更短波长的光源,例如可以使用 ArF 准分子激光(波长 193nm)。由于所述具有芳香族基团的 PHS 之类的化合物在位于 ArF 准分子激光波长的 193nm 区域显示出大的吸收,因此,存在在使用 ArF 准分子激光作为光源的情况下不能很好地使用的问题。因此,含有在 193nm 区域不具有大的吸收的具有脂环式烃骨架的树脂的放射线敏感性树脂组合物可以用作使用 ArF 准分子激光的光刻材料。

[0005] 进而发现,通过使所述具有脂环式烃骨架的树脂中包含例如具有内酯骨架的重复单元,可提高作为抗蚀剂的性能,具体而言,析像性能飞跃性地提高(例如,参照专利文献 1~13)。

[0006] 例如,在专利文献 1 及 2 中记载有使用含有具有甲瓦龙酸内酯骨架、 γ -丁内酯骨架的重复单元的树脂的放射线敏感性树脂组合物。

[0007] 另外,在专利文献 3~13 中记载有使用含有具有脂环式内酯骨架的重复单元的树脂的放射线敏感性树脂组合物。

[0008] 专利文献 1:日本特开平 9-73173 号公报

[0009] 专利文献 2:美国专利第 6388101 号说明书

[0010] 专利文献 3:日本特开 2000-159758 号公报

[0011] 专利文献 4:日本特开 2001-109154 号公报

[0012] 专利文献 5:日本特开 2004-101642 号公报

[0013] 专利文献 6:日本特开 2003-113174 号公报

[0014] 专利文献 7:日本特开 2003-147023 号公报

[0015] 专利文献 8:日本特开 2002-308866 号公报

[0016] 专利文献 9:日本特开 2002-371114 号公报

[0017] 专利文献 10:日本特开 2003-64134 号公报

- [0018] 专利文献 11 :日本特开 2003-270787 号公报
[0019] 专利文献 12 :日本特开 2000-26446 号公报
[0020] 专利文献 13 :日本特开 2000-122294 号公报

发明内容

[0021] 但是,为了对应线宽 90nm 以下的更精细化,所述专利文献所示的那样的仅单纯使析像性能提高的放射线敏感性树脂组合物难以满足现在的抗蚀剂所要求的多种性能。

[0022] 今后,由于更精细化的发展,要求开发如下所述的材料,即,不仅析像性能提高,而且还适用于目前可实用化的液浸曝光工序,其性能满足例如线宽粗糙度(Line Width Roughness,以下也称为“LWR”。)低、减少斑点(ブロッブ)等显影缺陷的产生、曝光后烘烤(Post Exposure Bake,以下也称为“PEB”。)温度依赖性低、图案抗坍塌性等多种要求。特别是要求开发一种在液浸曝光工序中可以抑制作为源自液浸曝光的缺陷的水纹缺陷、气泡(バブル)缺陷的产生的材料。

[0023] 需要说明的是,这些源自液浸曝光的缺陷可以通过使其形成如下所述的抗蚀剂膜来解决,即,利用含有通过酸的作用成为可溶于碱且不含氟原子的第一树脂、和包含由特定的通式表示的重复单元及含氟原子的重复单元的第二树脂的放射线敏感性树脂组合物形成防水性高的表面的抗蚀剂膜。

[0024] 但是,对添加所述含有包含氟原子的重复单元的第二树脂而言,存在抗蚀剂性能、例如 LWR、显影缺陷、图案抗坍塌性等劣化、损害放射线敏感性树脂组合物原本具有的抗蚀剂性能的课题。

[0025] 本发明是鉴于所述实际情况而完成的,其目的在于,提供一种得到的图案形状良好、灵敏度、析像度、LWR、显影缺陷、图案抗坍塌性等抗蚀剂基本性能优异、且在液浸曝光时显现出可以抑制水纹缺陷及气泡缺陷的充分的抗蚀剂膜表面防水性的放射线敏感性树脂组合物及使用该树脂组合物的抗蚀剂图案形成方法。

[0026] 本发明人等为了解决如上所述的现有技术的课题而进行了潜心研究,结果发现,通过添加内酯化合物可以解决所述课题,从而完成了本发明。

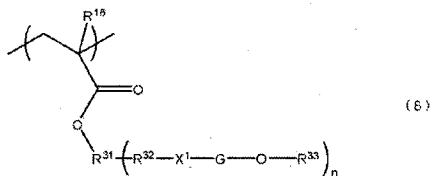
[0027] 本发明的内容如下所述。

[0028] [1] 一种放射线敏感性树脂组合物,其特征在于,含有:树脂(A)、放射线敏感性产酸剂(B)、含氟树脂(C)和内酯化合物(D),在将所述树脂(A)设定为 100 质量份的情况下,所述内酯化合物(D)的含量为 31 ~ 200 质量份,其中,所述树脂(A)包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元且不包含含有氟原子的重复单元,所述含氟树脂(C)包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元及含有氟原子的重复单元。

[0029] [2] 上述[1]所述的放射线敏感性树脂组合物,其中,在将所述树脂(A)设定为 100 质量份的情况下,所述含氟树脂(C)的含量为 0.1 ~ 20 质量份。

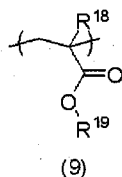
[0030] [3] 如上述[1]或[2]所述的放射线敏感性树脂组合物,其中,所述含氟树脂(C)包含下述通式(8)表示的重复单元及下述通式(9)表示的重复单元中的至少一个。

[0031]



[0032] [通式(8)中, R^{16} 表示氢原子、碳原子数 1~4 的烷基、三氟甲基或羟甲基, R^{31} 表示单键或 $(n+1)$ 价的链状或环状的烃基。 R^{32} 表示单键或 2 价的链状或环状的烃基。 X^1 表示被氟原子取代的亚甲基或碳原子数 2~20 的直链状或支链状的氟代亚烷基。 G 表示单键或 $-CO-$ 。 n 表示 1~3 的整数。 R^{33} 表示氢原子或酸离解性基团。]

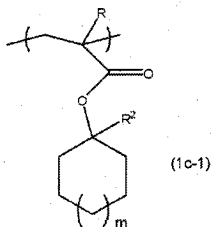
[0033]



[0034] [通式(9)中, R^{18} 互相独立地表示氢原子、碳原子数 1~4 的烷基、三氟甲基或羟甲基, R^{19} 表示至少一个氢原子被氟原子取代的碳原子数 1~12 的直链状、支链状或环状的烷基。]

[0035] [4] 如上述 [1]~[3] 中任一项所述的放射线敏感性树脂组合物, 其中, 所述含氟树脂 (C) 包含下述式 (1c-1) 表示的重复单元。

[0036]



[0037] [通式(1c-1)中, R 表示氢原子、碳原子数 1~4 的直链状或支链状的烷基、三氟甲基、或羟甲基, R^2 表示碳原子数 1~4 的直链状或支链状的烷基, m 表示 0~4 的整数。]

[0038] [5] 如上述 [1]~[4] 中任一项所述的放射线敏感性树脂组合物, 其中, 所述树脂 (A) 进一步包含含有内酯骨架的重复单元。

[0039] [6] 一种放射线敏感性树脂组合物, 其特征在于, 含有: 树脂 (P)、树脂 (Q)、放射线敏感性产酸剂 (B) 和内酯化合物 (D), 在将所述树脂 (P) 设定为 100 质量份的情况下, 所述内酯化合物 (D) 的含量为 31~200 质量份, 其中, 所述树脂 (P) 包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元且氟含量低于 3atom%, 所述树脂 (Q) 包含含有氟原子的重复单元且氟含量为 3atom% 以上。

[0040] [7] 如上述 [6] 所述的放射线敏感性树脂组合物, 其中, 在将所述树脂 (P) 设定为 100 质量份的情况下, 所述树脂 (Q) 的含量为 0.1~20 质量份。

[0041] [8] 如上述 [6] 或 [7] 所述的放射线敏感性树脂组合物, 其中, 所述树脂 (P) 进一步包含含有内酯骨架的重复单元。

[0042] [9] 一种抗蚀剂图案形成方法,其特征在于,具备以下工序(1)~(3):

[0043] 工序(1):使用上述[1]~[8]中任一项所述的放射线敏感性树脂组合物,在基板上形成光致抗蚀剂膜;

[0044] 工序(2):将所述光致抗蚀剂膜进行液浸曝光;

[0045] 工序(3):将经液浸曝光的光致抗蚀剂膜显影,形成抗蚀剂图案。

[0046] 对于本发明的各放射线敏感性树脂组合物而言,由于得到的图案形状良好、灵敏度、析像度、LWR、显影缺陷、图案抗坍塌性等抗蚀剂基本性能优异、且在液浸曝光时显现出可以抑制水纹缺陷及气泡缺陷的充分的抗蚀剂膜表面防水性,因此,可以适宜用作化学增幅型抗蚀剂。因此,本发明中的放射线敏感性树脂组合物可以适用于光刻工序(特别是具备液浸曝光工艺的光刻工序)、更优选将 ArF 准分子激光作为光源的光刻工序。

具体实施方式

[0047] 下面,对用于实施本发明的优选方式进行说明,但本发明并不限于以下的实施方式。即,可以理解为,在不脱离本发明的主旨的范围内,所属领域的技术人员基于常识对以下的实施方式加以适当变更、改良等的技术方案也属于本发明的范围。

[0048] 另外,本说明书中的“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”或“甲基丙烯酸”,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”或“甲基丙烯酸酯”。

[0049] [1] 放射线敏感性树脂组合物(I)

[0050] 本发明的放射线敏感性树脂组合物为含有:包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元且不包含含有氟原子的重复单元的树脂(A)、放射线敏感性产酸剂(B)、包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元及含有氟原子的重复单元的含氟树脂(C)、和内酯化合物(D)的树脂组合物(以下也称为“放射线敏感性树脂组合物(I)”)。

[0051] 需要说明的是,对于本发明的放射线敏感性树脂组合物,除了所述树脂(A)、所述放射线敏感性产酸剂(B)、所述含氟树脂(C)及所述内酯化合物(D)以外,也可以进一步含有酸扩散控制剂(以下也称为“酸扩散控制剂(E)”)、各种添加剂(以下也称为“添加剂(F)”)、溶剂(以下也称为“溶剂(G)”)等。

[0052] 下面,对构成本发明的放射线敏感性树脂组合物(I)的各成分进行具体说明。

[0053] [1-1] 树脂(A)

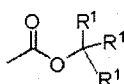
[0054] 所述树脂(A)为包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元且不包含含有氟原子的重复单元的树脂。即,是通过酸的作用成为可溶于碱的不溶于碱或难溶于碱的树脂,且是不含有氟原子的树脂。需要说明的是,在此所谓的“不溶于碱或难溶于碱”,是指在通过由含有树脂(A)的放射线敏感性树脂组合物形成的光致抗蚀剂膜形成抗蚀剂图案时采用的碱性显影条件下,代替该光致抗蚀剂膜对仅使用了树脂(A)的被膜进行显影时,该被膜的初期膜厚的50%以上在显影后残留的性质。另外,在此所谓的“不含有氟原子”是指在制备树脂(A)时不主动地含有氟原子。

[0055] 对于所述树脂(A)所包含的通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元(以下也称为“重复单元(a1)”)。),没有特别限制,可以举出目前公知的构成放射线敏感性树脂组合物的树脂中所包含的重复单元。

[0056] 对于本发明中的树脂(A),作为重复单元(a1),优选包含含有下述通式(1)表示的

基团的重复单元（以下也称为“重复单元(1)”）。

[0057]



(1)

[0058] 在所述通式(1)中, R^1 互相独立地表示碳原子数 4 ~ 20 的 1 价脂环式烃基或其衍生物或碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状的烷基。

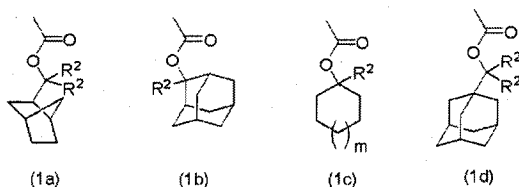
[0059] 在所述通式(1)中, 作为 R^1 的碳原子数 4 ~ 20 的 1 价的脂环式烃基的具体例, 可以举出: 包含源自降冰片烷、三环癸烷、四环十二烷、金刚烷或环丁烷、环戊烷、环己烷、环庚烷及环辛烷等环烷烃类等的脂环族环的基团; 用例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等碳原子数 1 ~ 4 的直链状、支链状或环状的烷基的 1 种以上或 1 个以上取代这些包含脂环族环的基团而成的基团等。另外, 任意 2 个 R^1 可以互相键合而与各自所键合的碳原子一起形成 2 价的脂环式烃基或其衍生物。其中, 优选包含源自降冰片烷、三环癸烷、四环十二烷、金刚烷、环戊烷或环己烷的脂环族环的基团、用所述烷基取代这些基团而成的基团。

[0060] 另外, 在通式(1)中, 作为 R^1 表示的碳原子数 4 ~ 20 的 1 价的脂环式烃基的衍生物的具体例, 可以举出具有 1 种以上或 1 个以上的羟基; 羧基; 氧代基(即 = O 基); 羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、1-羟丙基、2-羟丙基、3-羟丙基、1-羟丁基、2-羟丁基、3-羟丁基、4-羟丁基等碳原子数 1 ~ 4 的羟烷基; 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、叔丁氧基等碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基; 氰基; 氰甲基、2-氰乙基、3-氰丙基、4-氰丁基等碳原子数 2 ~ 5 的氰烷基等取代基的基团。其中, 优选羟基、羧基、羟甲基、氰基、氰甲基等。

[0061] 另外, 在所述通式(1)中, 作为 R^1 表示的碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状的烷基的具体例, 可以举出: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等。其中, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基。

[0062] 作为所述重复单元(1)含有的所述通式(1)表示的具体的基团, 优选例如下述通式(1a) ~ (1d) 表示的基团。

[0063]



[0064] 在所述通式(1a) ~ (1d)中, R^2 互相独立地表示碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状的烷基, m 表示 0 ~ 4 的整数。

[0065] 在所述通式(1a) ~ (1d)中, 作为 R^2 表示的碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状的烷基的具体例, 可以举出: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等。其中, 优选甲基、乙基、正丙基及异丙基。

[0066] 在所述通式(1a)表示的基团中, 特别优选 2 个 R^2 均为甲基的基团。

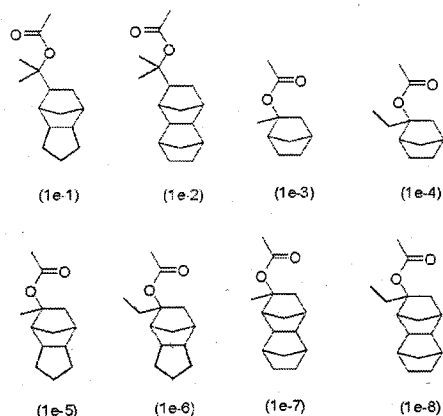
[0067] 在所述通式 (1b) 表示的基团中,特别优选 R^2 为甲基、乙基、正丙基或异丙基的基团。

[0068] 在所述通式 (1c) 表示的基团中,特别优选 m 为 0 且 R^2 为甲基的基团、 m 为 0 且 R^2 为乙基的基团、 m 为 1 且 R^2 为甲基的基团或 m 为 1 且 R^2 为乙基的基团。

[0069] 在所述通式 (1d) 表示的基团中,特别优选 2 个 R^2 均为甲基的基团。

[0070] 另外,作为重复单元 (1) 含有的所述通式 (1) 表示的基团,除前述通式 (1a) ~ (1d) 以外,例如还可以举出:叔丁氧基羰基、下述式 (1e-1) ~ (1e-8) 表示的基团等。

[0071]



[0072] 另外,重复单元 (1) 的主链骨架没有特别限制,优选为具有 (甲基) 丙烯酸酯或 α -三氟丙烯酸酯结构的主链骨架。

[0073] 作为提供所述重复单元 (1) 的优选的单体,可以举出:(甲基) 丙烯酸 2-甲基金刚烷基-2-基酯、(甲基) 丙烯酸 2-甲基-3-羟基金刚烷基-2-基酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基金刚烷基-2-基酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基-3-羟基金刚烷基-2-基酯、(甲基) 丙烯酸 2-正丙基金刚烷基-2-基酯、(甲基) 丙烯酸 2-异丙基金刚烷基-2-基酯;

[0074] (甲基) 丙烯酸-2-甲基双环 [2.2.1] 庚-2-基酯、(甲基) 丙烯酸-2-乙基双环 [2.2.1] 庚-2-基酯、(甲基) 丙烯酸-8-甲基三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基酯、(甲基) 丙烯酸-8-乙基三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基酯、(甲基) 丙烯酸-4-甲基四环 [6.2.1^{3,6}.0^{2,7}] 十二烷-4-基酯、(甲基) 丙烯酸-4-乙基四环 [6.2.1^{3,6}.0^{2,7}] 十二烷-4-基酯、(甲基) 丙烯酸 1-(双环 [2.2.1] 庚-2-基)-1-甲基乙酯、(甲基) 丙烯酸 1-(三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基)-1-甲基乙酯、(甲基) 丙烯酸 1-(四环 [6.2.1^{3,6}.0^{2,7}] 十二烷-4-基)-1-甲基乙酯;

[0075] (甲基) 丙烯酸 1-(金刚烷-1-基)-1-甲基乙酯、(甲基) 丙烯酸 1-(3-羟基金刚烷-1-基)-1-甲基乙酯、(甲基) 丙烯酸 1,1-二环己基乙酯、(甲基) 丙烯酸 1,1-二(双环 [2.2.1] 庚-2-基)乙酯、(甲基) 丙烯酸 1,1-二(三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基)乙酯、(甲基) 丙烯酸 1,1-二(四环 [6.2.1^{3,6}.0^{2,7}] 十二烷-4-基)乙酯、(甲基) 丙烯酸 1,1-二(金刚烷-1-基)乙酯、(甲基) 丙烯酸 1-甲基-1-环戊酯、(甲基) 丙烯酸 1-乙基-1-环戊酯、(甲基) 丙烯酸 1-甲基-1-环己酯、(甲基) 丙烯酸 1-乙基-1-环己基等。

[0076] 在这些单体中,特别优选 (甲基) 丙烯酸 2-甲基金刚烷基-2-基酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基金刚烷基-2-基酯、(甲基) 丙烯酸-2-甲基双环 [2.2.1] 庚-2-基酯、(甲基) 丙烯酸-2-乙基双环 [2.2.1] 庚-2-基酯、(甲基) 丙烯酸 1-(双环 [2.2.1] 庚-2-基)-1-甲

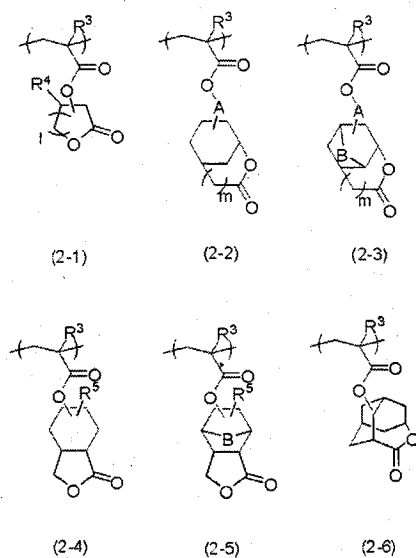
基乙酯、(甲基)丙烯酸 1-(金刚烷-1-基)-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-1-环戊酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基-1-环戊酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-1-环己酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基-1-环己酯等。

[0077] 所述树脂 (A) 可以仅包含 1 种、也可以包含 2 种以上迄今说明的重复单元 (1)。

[0078] 另外,对于树脂 (A),为了提高碱溶解性,优选进一步包含含有内酯骨架的重复单元(以下也称为“重复单元 (2)”)。

[0079] 作为该重复单元 (2),例如可以举出下述通式 (2-1) ~ (2-6) 表示的重复单元等。

[0080]



[0081] 需要说明的是,在通式 (2-1) ~ (2-6) 的各式中, R³ 互相独立地表示氢原子、甲基或三氟甲基, R⁴ 表示氢原子或可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 4 的烷基, R⁵ 表示氢原子或甲氧基。另外, A 表示单键或亚甲基、B 表示氧原子或亚甲基。l 表示 1 ~ 3 的整数、m 表示 0 或 1。

[0082] 作为提供所述重复单元 (2) 的优选的单体的具体例,可以举出:(甲基)丙烯酸-5-氧代-4-氧杂-三环 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基酯、(甲基)丙烯酸-9-甲氧基羰基-5-氧代-4-氧杂-三环 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基酯、(甲基)丙烯酸-5-氧代-4-氧杂-三环 [5.2.1.0^{3,8}] 癸-2-基酯、(甲基)丙烯酸-10-甲氧基羰基-5-氧代-4-氧杂-三环 [5.2.1.0^{3,8}] 癸-2-基酯;

[0083] (甲基)丙烯酸-6-氧代-7-氧杂双环 [3.2.1] 辛-2-基酯、(甲基)丙烯酸-4-甲氧基羰基-6-氧代-7-氧杂-双环 [3.2.1] 辛-2-基酯、(甲基)丙烯酸-7-氧代-8-氧杂-双环 [3.3.1] 辛-2-基酯、(甲基)丙烯酸-6-氧杂-5-氧代 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-2-基酯、(甲基)丙烯酸-3-甲氧基-6-氧杂-5-氧代 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-2-基酯、(甲基)丙烯酸-6-氧杂-5-氧代 [4.3.0] 壬-2-基酯、(甲基)丙烯酸-3-甲氧基-6-氧杂-5-氧代 [4.3.0] 壬-2-基酯、(甲基)丙烯酸-4-甲氧基羰基-7-氧代-8-氧杂双环 [3.3.1] 辛-2-基酯;

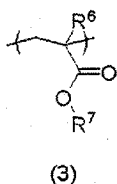
[0084] (甲基)丙烯酸-2-氧代四氢吡喃-4-基酯、(甲基)丙烯酸-4-甲基-2-氧代四氢吡喃-4-基酯、(甲基)丙烯酸-4-乙基-2-氧代四氢吡喃-4-基酯、(甲基)丙烯

酸-4-丙基-2-氧代四氢吡喃-4-基酯、(甲基)丙烯酸-2-氧代四氢呋喃-4-基酯、(甲基)丙烯酸-5,5-二甲基-2-氧代四氢呋喃-4-基酯、(甲基)丙烯酸-3,3-二甲基-2-氧代四氢呋喃-4-基酯、(甲基)丙烯酸-2-氧代四氢呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸-4,4-二甲基-2-氧代四氢呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸-5,5-二甲基-2-氧代四氢呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸-5-氧代四氢呋喃-2-基甲酯、(甲基)丙烯酸-3,3-二甲基-5-氧代四氢呋喃-2-基甲酯、(甲基)丙烯酸-4,4-二甲基-5-氧代四氢呋喃-2-基甲酯。

[0085] 所述树脂(A)可以仅包含1种、也可以包含2种以上这样的重复单元(2)。

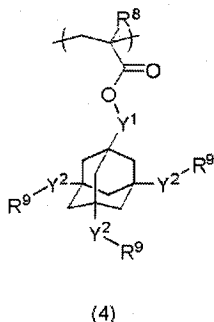
[0086] 另外,对于所述树脂(A),除了所述的重复单元(1)及(2)以外,优选含有下述通式(3)表示的重复单元(以下也称为“重复单元(3)”)及下述通式(4)表示的重复单元(以下也称为“重复单元(4)”)中的至少一个。

[0087]



[0088] [通式(3)中, R^6 表示氢原子、甲基或三氟甲基, R^7 表示碳原子数7~20的多环型脂环式烃基。]

[0089]



[0090] [通式(4)中, R^8 表示氢原子或甲基, Y^1 表示单键或碳原子数1~3的2价的有机基团, Y^2 互相独立地表示单键或碳原子数1~3的2价的有机基团, R^9 互相独立地表示氢原子、羟基、氰基或 $COOR^{10}$ 基团。其中, R^{10} 表示氢原子、碳原子数1~4的直链状或支链状的烷基或者碳原子数3~20的脂环式的烷基。]

[0091] 所述通式(3)中的 R^6 优选为碳原子数7~20的多环型脂环式烃基。需要说明的是,多环型脂环式烃基可以被选自碳原子数1~烷基、羟基、氰基及碳原子数1~10的羟基烷基中的至少1种取代。

[0092] 作为该多环型脂环式烃基的具体例,可以举出包含源自双环[2.2.1]庚烷、双环[2.2.2]辛烷、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷、三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷等环烷烃类的脂环族环的烃基。

[0093] 另外,所述源自环烷烃的脂环族环可以具有取代基,可以用例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等碳原子数1~4的直链状、支链状或环状的烷基的一种以上或1个以上取代。

[0094] 这些脂环族环可以用例如以下那样的具体例表示,但并不限于被这些烷基取代而成的脂环族环,也可以为被羟基、氰基、碳原子数 1~10 的羟基烷基、羧基、氧取代而成的脂环族环。

[0095] 另外,作为提供所述重复单元 (3) 的优选的单体,可以举出:(甲基)丙烯酸-双环 [2.2.1] 庚酯、(甲基)丙烯酸-环己酯、(甲基)丙烯酸-双环 [4.4.0] 癸酯、(甲基)丙烯酸-双环 [2.2.2] 辛酯、(甲基)丙烯酸-三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸酯、(甲基)丙烯酸-四环 [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] 十二烷基酯、(甲基)丙烯酸-三环 [3.3.1.1^{3,7}] 癸酯等。

[0096] 所述树脂 (A) 可以仅含有 1 种、也可以含有 2 种以上这样的重复单元 (3)。

[0097] 在所述通式 (4) 中,3 个 R⁹ 中的至少一个不是氢原子且 Y¹ 为单键时,优选 3 个 Y² 中的至少一个为碳原子数 1~3 的 2 价的有机基团。

[0098] 作为通式 (4) 的 Y¹ 及 Y² 中的碳原子数 1~3 的 2 价的有机基团,可以分别举出亚甲基、亚乙基、亚丙基。

[0099] 作为通式 (4) 的 R¹⁰ 中的碳原子数 1~4 的直链状或支链状的烷基,可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基。

[0100] 另外,作为所述 R¹⁰ 中的碳原子数 3~20 的脂环式的烷基,可以举出:-C_nH_{2n-1} (n 为 3~20 的整数) 表示的环烷基、多环型脂环式烷基等。

[0101] 作为所述环烷基,例如可以举出:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。

[0102] 另外,作为多环型脂环式烷基,例如可以举出:双环 [2.2.1] 庚基、三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸基、四环 [6.2.1^{3,6}.0^{2,7}] 十二烷基、金刚烷基等。

[0103] 需要说明的是,这些环烷基及多环型脂环式烷基可以被直链状、支链状或环状的烷基的一种以上或 1 个以上取代。

[0104] 另外,作为提供所述重复单元 (4) 的优选的单体,可以举出:(甲基)丙烯酸 3-羟基金刚烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3,5-二羟基金刚烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基金刚烷-1-基甲酯、(甲基)丙烯酸 3,5-二羟基金刚烷-1-基甲酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基-5-甲基金刚烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3,5-二羟基-7-甲基金刚烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基-5,7-二甲基金刚烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基-5,7-二甲基金刚烷-1-基甲酯等。

[0105] 所述树脂 (A) 可以仅含有 1 种、也可以含有 2 种以上这样的重复单元 (4)。

[0106] 另外,所述树脂 (A) 可以进一步含有前述重复单元 (1)~(4) 以外的重复单元 (以下也称为“其它重复单元”)。

[0107] 作为所述其它重复单元,例如可以举出:(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基甲酯等具有桥连烃骨架的(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酸羧基降冰片烯酯、(甲基)丙烯酸羧基三环癸酯、(甲基)丙烯酸羧基四环十一烷基酯等不饱和羧酸的具有桥连烃骨架的含羧基酯类;

[0108] (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基丙酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基丙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸环丙酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 4-甲

氧基环己酯、(甲基)丙烯酸 2-环戊基氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-环己基氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(4-甲氧基环己基)氧基羰基乙酯等不具有桥连烃骨架的(甲基)丙烯酸酯类;

[0109] α -羟基甲基丙烯酸甲酯、 α -羟基甲基丙烯酸乙酯、 α -羟基甲基丙烯酸正丙酯、 α -羟基甲基丙烯酸正丁酯等 α -羟基甲基丙烯酸酯类;(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、巴豆腈、马来腈、富马腈、甲基富马腈、柠康腈、衣康腈等不饱和腈化合物;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、巴豆酰胺、马来酰胺、富马酰胺、甲基富马酰胺、柠康酰胺、衣康酰胺等不饱和酰胺化合物;N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N-乙烯基- ϵ -己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑等其它含氮乙烯基化合物;(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、甲基富马酸等不饱和羧酸(酐)类;(甲基)丙烯酸 2-羧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羧基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羧基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羧基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羧基环己酯等不饱和羧酸的不具有桥连烃骨架的含羧基酯类;

[0110] 1,2-金刚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金刚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-金刚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸基二羟甲基二(甲基)丙烯酸酯等具有桥连烃骨架的多官能性单体;

[0111] 亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,5-二甲基-2,5-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-双(2-羟丙基)苯二(甲基)丙烯酸酯、1,3-双(2-羟丙基)苯二(甲基)丙烯酸酯等不具有桥连烃骨架的多官能性单体等多官能性单体的聚合性不饱和键断裂的单元。

[0112] 所述树脂(A)可以仅含有1种、也可以含有2种以上所述其它重复单元。

[0113] 另外,对于所述树脂(A)中的所述重复单元(a1)的含有比例,在将树脂(A)包含的所有重复单元的总和设定为100摩尔%的情况下,优选为10~90摩尔%,更优选为20~80摩尔%,进一步优选为30~70摩尔%。该重复单元(a1)的含有比例为10~90摩尔%时,可以提高作为抗蚀剂的显影性、缺陷性、LWR、PEB温度依赖性等,故优选。另外,当该重复单元(a1)的含有比例低于10摩尔%时,可能会使作为抗蚀剂的显影性、LWR、PEB温度依赖性变差。另一方面,当该含有比例超过90摩尔%时,可能会使作为抗蚀剂的显影性、缺陷性变差。

[0114] 对于所述重复单元(2)的含有比例,在将树脂(A)包含的所有重复单元的总和设定为100摩尔%的情况下,优选为10~70摩尔%,更优选为15~65摩尔%,进一步优选为20~60摩尔%。当该重复单元(2)的含有比例为10~70摩尔%时,可以提高作为抗蚀剂的显影性,故优选。另外,当该重复单元(2)的含有比例低于10摩尔%时,可能会使作为抗蚀剂的显影性下降。另一方面,该含有比例超过70摩尔%时,可能会使抗蚀剂在溶剂中的溶解性下降或析像度下降。

[0115] 对于所述重复单元(3)的含有比例,在将树脂(A)包含的所有重复单元的总和设定为100摩尔%的情况下,优选为30摩尔%以下,更优选为25摩尔%以下。当该重复单元(3)的含有比例超过30摩尔%时,有可能会使抗蚀剂被膜因碱性显影液而容易溶胀或作为抗蚀剂的显影性下降。

[0116] 对于所述重复单元 (4) 的含有比例,在将树脂 (A) 包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔%的情况下,优选为 30 摩尔%以下,更优选为 25 摩尔%以下。当该重复单元 (4) 的含有比例超过 30 摩尔%时,有可能会使抗蚀剂被膜因碱性显影液而容易溶胀或作为抗蚀剂的显影性下降。

[0117] 对于所述其它重复单元的含有比例,在将树脂 (A) 包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔%的情况下,优选为 50 摩尔%以下,更优选为 40 摩尔%以下。

[0118] 需要说明的是,如上所述,由于所述树脂 (A) 为不含有氟原子的树脂,因此,在迄今说明的各重复单元(重复单元(1)~(4)及其它重复单元)含有的基团中不含有氟原子。

[0119] 另外,这样的树脂 (A) 的制造方法没有特别限制,可以根据自由基聚合等常用方法进行合成。特别优选:(1)将含有各单体和自由基引发剂的反应溶液滴加于反应溶剂或含有单体的反应溶液中使其进行聚合反应的方法、(2)将含有各单体的反应溶液和含有自由基引发剂的反应溶液分别滴加于反应溶剂或含有单体的反应溶液中使其进行聚合反应的方法、(3)将对各单体制备的反应溶液和含有自由基引发剂的反应溶液分别滴加于反应溶剂或含有单体的反应溶液中使其进行聚合反应的方法等。

[0120] 各反应中的反应温度可以根据使用的引发剂的种类适当设定,例如,通常为 30°C~180°C。需要说明的是,各反应中的反应温度优选为 40°C~160°C、更优选为 50°C~140°C。

[0121] 滴加需要的时间可以根据反应温度、引发剂的种类、使其反应的单体而适当设定,优选为 30 分钟~8 小时,更优选为 45 分钟~6 小时,进一步优选为 1 小时~5 小时。

[0122] 另外,包括滴加时间的总反应时间可以根据反应温度、引发剂的种类、使其反应的单体而适当设定,优选为 30 分钟~8 小时,更优选为 45 分钟~7 小时,进一步优选为 1 小时~6 小时。

[0123] 向含有单体的溶液中滴加时,待滴加的溶液中的单体的含有比例相对于用于聚合的总单体量优选为 30 摩尔%以上、更优选为 50 摩尔%以上、进一步优选为 70 摩尔%以上。

[0124] 作为用于所述树脂 (A) 的聚合的自由基引发剂,例如可以举出:2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-环丙基丙腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-苯基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-2-丙烯基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}、二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(2-(羟基甲基)丙腈)等。这些自由基引发剂可以单独使用 1 种,也可以组合使用 2 种以上。

[0125] 另外,作为用于聚合的溶剂,只要溶解使用的单体且不是阻碍聚合之类的溶剂就可以使用。需要说明的是,作为阻碍聚合的溶剂,可以举出阻止聚合的溶剂,例如硝基苯类;使其发生链转移的溶剂,例如巯基化合物。

[0126] 作为所述可适用于聚合的溶剂,例如可以举出:醇类、醚类、酮类、酰胺类、酯及内酯类、腈类以及这些溶剂的混合液。

[0127] 作为所述醇类,例如可以举出:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、1-甲氧基-2-丙醇等。

- [0128] 作为所述醚类,例如可以举出:丙醚、异丙醚、丁基甲醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷等。
- [0129] 作为所述酮类,例如可以举出:丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮等。
- [0130] 作为所述酰胺类,例如可以举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等。
- [0131] 作为所述酯及内酯类;例如可以举出:乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸异丁酯、 γ -丁内酯等。
- [0132] 作为所述腈类,例如可以举出:乙腈、丙腈、丁腈。
- [0133] 需要说明的是,这些溶剂可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。
- [0134] 所述聚合反应后,对于得到的树脂,优选利用再沉淀法进行回收。即,聚合完成后,反应液投入于再沉淀溶剂中,目标树脂可以粉体的形式回收。
- [0135] 作为该再沉淀溶剂,例如可以举出:水、醇类、醚类、酮类、酰胺类、酯及内酯类、腈类以及这些溶剂的混合液。
- [0136] 作为所述醇类,例如可以举出:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、1-甲氧基-2-丙醇。
- [0137] 作为所述醚类,例如可以举出:丙醚、异丙醚、丁基甲醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷。
- [0138] 作为所述酮类,例如可以举出:丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮。
- [0139] 作为所述酰胺类,例如可以举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺。
- [0140] 作为所述酯及内酯类,例如可以举出:乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸异丁酯、 γ -丁内酯。
- [0141] 作为所述腈类,例如可以举出:乙腈、丙腈、丁腈。
- [0142] 另外,树脂(A)中可含有源自迄今说明的单体的低分子量成分,其含有比例相对于树脂(A)的总量(100质量%)优选为0.1质量%以下、更优选为0.07质量%以下、进一步优选为0.05质量%以下。当该低分子量成分的含有比例为0.1质量%以下时,在使用树脂(A)制作抗蚀剂膜、进行液浸曝光时,可以减少接触抗蚀剂膜的水中的溶出物的量。进而,在保存抗蚀剂时抗蚀剂中不会产生杂质,即使在涂布抗蚀剂时也不会产生涂布不均,可以充分抑制形成抗蚀剂图案时的缺陷的产生。
- [0143] 需要说明的是,在本发明中,对于所述源自单体的低分子量成分,可以举出:单体、二聚物、三聚物、低聚物,为通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算重均分子量(以下有时称为“Mw”)为500以下的成分。对于该Mw为500以下的成分,可以利用例如水洗、液液萃取等化学精制法或这些化学精制法和超滤、离心分离等物理精制法的组合等来除去。
- [0144] 另外,该低分子量成分可以利用树脂(A)的高效液相色谱(HPLC)进行分析。需要说明的是,树脂(A)优选卤素、金属等杂质越少越好,由此,可以进一步改善制成抗蚀剂时的灵敏度、析像度、工艺稳定性、图案形状等。
- [0145] 另外,树脂(A)通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算重均分子量(Mw)没有特别限制,优选为1000~100000,更优选为1000~30000,进一步优选为1000~20000。当该树脂(A)的Mw低于1000时,有作为抗蚀剂时的耐热性下降的趋势。另一方面,当该Mw

超过 100000 时,有作为抗蚀剂时的显影性下降的趋势。

[0146] 另外,树脂 (A) 的 M_w 与通过 GPC 测定的聚苯乙烯换算数均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 优选为 1.0 ~ 5.0、更优选为 1.0 ~ 3.0、进一步优选为 1.0 ~ 2.0。

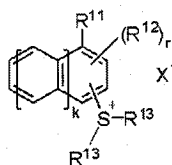
[0147] 另外,在本发明中的放射线敏感性树脂组合物中,可以仅含有 1 种、也可以含有 2 种以上所述树脂 (A)。

[0148] [1-2] 放射线敏感性产酸剂 (B)

[0149] 所述放射线敏感性产酸剂 (B) (以下也简称为“产酸剂 (B)”) 通过曝光产生酸,作为光产酸剂发挥作用。对于该产酸剂,利用通过曝光产生的酸,使放射线敏感性树脂组合物中含有的树脂 (树脂 (A) 及含氟树脂 (C)) 中存在的酸离解性基团离解 (使保护基脱离),使树脂可溶于碱。而且,其结果,抗蚀剂被膜的曝光部在碱性显影液中成为易溶性,由此,形成正型抗蚀剂图案。

[0150] 作为所述产酸剂 (B),优选为含有下述通式 (5) 表示的化合物的产酸剂。

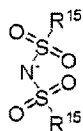
[0151]



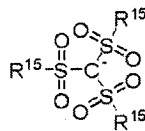
(5)

[0152] 通式 (5) 中, R^{11} 表示氢原子、氟原子、羟基、碳原子数 1 ~ 10 的直链状或支链状的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的直链状或支链状的烷氧基、碳原子数 2 ~ 11 的直链状或支链状的烷氧基羰基。 R^{12} 表示碳原子数 1 ~ 10 的直链状或支链状的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的直链状或支链状的烷氧基或碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷烃磺酰基。 R^{13} 互相独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的直链状或支链状的烷基、可以被取代的苯基或可以被取代的萘基,或表示 2 个 R^{13} 互相键合而形成的碳原子数 2 ~ 10 的 2 价的基团 (需要说明的是,该 2 价的基团可以被取代。)。 k 为 0 ~ 2 的整数。 X^- 表示式 $:R^{14}C_nF_{2n}SO_3^-$ (式中, R^{14} 表示氢原子、氟原子或可以取代的碳原子数 1 ~ 12 的烃基, n 为 1 ~ 10 的整数。) 表示的阴离子、 $R^{14}SO_3^-$ 表示的阴离子或下述通式 (6-1) 或 (6-2) 表示的阴离子。 r 为 0 ~ 10 的整数。

[0153]



(6-1)



(6-2)

[0154] 通式 (6-1) 及 (6-2) 中, R^{15} 互相独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的直链状或支链状的含有氟原子的烷基,或表示 2 个 R^{15} 互相键合形成的碳原子数 2 ~ 10 的 2 价的含有氟原子的基团 (需要说明的是,该 2 价的基团可以被取代。)

[0155] 所述通式 (5) 中,作为 R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 的碳原子数 1 ~ 10 的直链状或支链状的烷基,例如可以分别举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等。在这些烷基中,优选甲基、乙基、正丁基、叔丁基等。

[0156] 另外,作为 R^{11} 及 R^{12} 的碳原子数 1 ~ 10 的直链状或支链状的烷氧基,例如可以分别举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、叔丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基、正壬氧基、正癸氧基等。在这些烷氧基中,优选甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基等。

[0157] 另外,作为 R^{11} 的碳原子数 2 ~ 11 的直链状或支链状的烷氧基羰基,例如可以举出:甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、2-甲基丙氧基羰基、1-甲基丙氧基羰基、叔丁氧基羰基、正戊氧基羰基、新戊氧基羰基、正己氧基羰基、正庚氧基羰基、正辛氧基羰基、2-乙基己氧基羰基、正壬氧基羰基、正癸氧基羰基等。在这些烷氧基羰基中,优选甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丁氧基羰基等。

[0158] 另外,作为 R^{12} 的碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状、环状的烷烃磺酰基,例如可以举出:甲烷磺酰基、乙烷磺酰基、正丙烷磺酰基、正丁烷磺酰基、叔丁烷磺酰基、正戊烷磺酰基、新戊烷磺酰基、正己烷磺酰基、正庚烷磺酰基、正辛烷磺酰基、2-乙基己烷磺酰基、正壬烷磺酰基、正癸烷磺酰基、环戊烷磺酰基、环己烷磺酰基等。在这些烷烃磺酰基中,优选甲烷磺酰基、乙烷磺酰基、正丙烷磺酰基、正丁烷磺酰基、环戊烷磺酰基、环己烷磺酰基等。

[0159] 另外,所述通式 (5) 中的 r 为 0 ~ 10 的整数、优选为 0 ~ 2 的整数。

[0160] 通式 (5) 中,作为 R^{13} 的可以取代的苯基,例如可以举出:苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、4-乙基苯基、4-叔丁基苯基、4-环己基苯基、4-氟苯基等苯基或用碳原子数 1 ~ 10 的直链状、支链状或环状的烷基取代的苯基(烷基取代苯基);将这些苯基或烷基取代苯基用羟基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基等中的至少一种基团取代而成的基团等。

[0161] 在对苯基及烷基取代苯基的取代基中,作为所述烷氧基,例如可以举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、叔丁氧基、环戊氧基、环己氧基等碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的烷氧基等。

[0162] 另外,作为所述烷氧基烷基,例如可以举出:甲氧基甲基、乙氧基甲基、1-甲氧基乙基、2-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、2-乙氧基乙基等碳原子数 2 ~ 21 的直链状、支链状或环状的烷氧基烷基等。

[0163] 进而,作为所述烷氧基羰基,例如可以举出:甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、2-甲基丙氧基羰基、1-甲基丙氧基羰基、叔丁氧基羰基、环戊氧基羰基、环己氧基羰基等碳原子数 2 ~ 21 的直链状、支链状或环状的烷氧基羰基等。

[0164] 另外,作为所述烷氧基羰基氧基,例如可以举出:甲氧基羰基氧基、乙氧基羰基氧基、正丙氧基羰基氧基、异丙氧基羰基氧基、正丁氧基羰基氧基、叔丁氧基羰基氧基、环戊氧基羰基、环己氧基羰基等碳原子数 2 ~ 21 的直链状、支链状或环状的烷氧基羰基氧基等。

[0165] 在这些可以被取代的苯基中,特别优选苯基、4-环己基苯基、4-叔丁基苯基、4-甲氧基苯基、4-叔丁氧基苯基等。

[0166] 另外,作为 R^{13} 的可以被取代的萘基,例如可以举出:1-萘基、2-甲基-1-萘基、3-甲基-1-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-萘基、5-甲基-1-萘基、6-甲基-1-萘基、7-甲基-1-萘基、8-甲基-1-萘基、2,3-二甲基-1-萘基、2,4-二甲基-1-萘基、2,5-二甲基-1-萘基、2,6-二甲基-1-萘基、2,7-二甲基-1-萘基、2,8-二甲基-1-萘基、3,4-二甲

基-1-萘基、3,5-二甲基-1-萘基、3,6-二甲基-1-萘基、3,7-二甲基-1-萘基、3,8-二甲基-1-萘基、4,5-二甲基-1-萘基、5,8-二甲基-1-萘基、4-乙基-1-萘基、2-萘基、1-甲基-2-萘基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-2-萘基等萘基、或用碳原子数 1~10 的直链状、支链状或环状的烷基取代的萘基(烷基取代萘基);将这些萘基或烷基取代萘基用羟基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基等中的至少一种基团取代而成的基团等。

[0167] 对于所述作为取代基的烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基及烷氧基羰基氧基,可以直接应用对于所述苯基及烷基取代苯基例示的基团的说明。

[0168] 在这些可以取代的萘基中,优选 1-萘基、1-(4-甲氧基萘基)、1-(4-乙氧基萘基)、1-(4-正丙氧基萘基)、1-(4-正丁氧基萘基)、2-(7-甲氧基萘基)、2-(7-乙氧基萘基)、2-(7-正丙氧基萘基)、2-(7-正丁氧基萘基)等。

[0169] 另外,作为 2 个 R^{13} 互相键合而形成的碳原子数 2~10 的 2 价的基团,优选与所述通式 (5) 中的硫原子一起形成 5 元环或 6 元环、特别优选形成 5 元环(即,四氢噻吩环)的基团。

[0170] 另外,作为对所述 2 价的基团的取代基,例如可以举出作为所述对苯基及烷基取代苯基的取代基例示的羟基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基等。

[0171] 作为通式 (5) 中的 R^{13} , 优选甲基、乙基、苯基、4-甲氧基苯基、1-萘基、2 个 R^{13} 互相键合与硫原子一起形成四氢噻吩环结构的 2 价的基团等。

[0172] 另外,作为所述通式 (5) 的优选的阳离子部位,可以举出:三苯基铯阳离子、三-1-萘基铯阳离子、三叔丁基苯基铯阳离子、4-氟苯基-二苯基铯阳离子、二-4-氟苯基-苯基铯阳离子、三-4-氟苯基铯阳离子、4-环己基苯基-二苯基铯阳离子、4-甲烷磺酰基苯基-二苯基铯阳离子、4-环己烷磺酰基-二苯基铯阳离子、1-萘基二甲基铯阳离子、1-萘基二乙基铯阳离子;

[0173] 1-(4-羟基萘-1-基)二甲基铯阳离子、1-(4-甲基萘-1-基)二甲基铯阳离子、1-(4-甲基萘-1-基)二乙基铯阳离子、1-(4-氰基萘-1-基)二甲基铯阳离子、1-(4-氰基萘-1-基)二乙基铯阳离子、1-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)四氢噻吩铯阳离子、1-(4-甲氧基萘-1-基)四氢噻吩铯阳离子、1-(4-乙氧基萘-1-基)四氢噻吩铯阳离子、1-(4-正丙氧基萘-1-基)四氢噻吩铯阳离子、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氢噻吩铯阳离子、2-(7-甲氧基萘-2-基)四氢噻吩铯阳离子、2-(7-乙氧基萘-2-基)四氢噻吩铯阳离子、2-(7-正丙氧基萘-2-基)四氢噻吩铯阳离子、2-(7-正丁氧基萘-2-基)四氢噻吩铯阳离子等。

[0174] 所述通式 (5) 的 X^- 表示的 $R^{14}C_nF_{2n}SO_3^-$ 阴离子中的 C_nF_{2n} -基团为碳原子数 n 的全氟亚烷基,该基团可以为直链状,也可以为支链状。在此, n 优选为 1、2、4 或 8。

[0175] 另外,作为 $R^{14}C_nF_{2n}SO_3^-$ 及 $R^{14}SO_3^-$ 阴离子中的 R^{14} 中的可以取代的碳原子数 1~12 的烃基,优选碳原子数 1~12 的烷基、环烷基、桥连脂环式烃基。具体而言,可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、降冰片基、降冰片基甲基、羟基降冰片基、金刚烷基等。

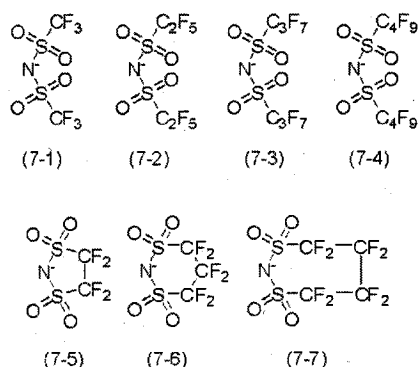
[0176] 对于所述通式 (6-1) 及通式 (6-2) 中的 R^{15} 的独立的碳原子数 1~10 的直链状或

支链状的含有氟原子的烷基,可以举出:三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基、十二氟戊基、全氟辛基等。

[0177] 另外,作为所述通式(6-1)及通式(6-2)中的2个 R^{15} 互相键合而形成的碳原子数2~10的2价的含有氟原子的基团,可以举出:四氟亚乙基、六氟亚丙基、八氟亚丁基、十氟亚戊基、十一氟亚己基等。

[0178] 作为所述通式(5)的优选的阴离子部位,可以举出:三氟甲烷磺酸盐阴离子、全氟正丁烷磺酸盐阴离子、全氟正辛烷磺酸盐阴离子、2-(双环[2.2.1]庚-2-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸盐阴离子、2-(双环[2.2.1]庚-2-基)-1,1-二氟乙烷磺酸盐阴离子、1-金刚烷基磺酸盐阴离子及下述式(7-1)~(7-7)表示的阴离子等。

[0179]



[0180] 另外,产酸剂(B)可通过如上所述示例的阳离子及阴离子的组合而得到,其组合没有特别限制。

[0181] 其中,作为通式(5)表示的产酸剂(B),不包括用1-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)四氢噻吩鎓阳离子、1-(4-甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓阳离子、1-(4-乙氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓阳离子、1-(4-正丙氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓阳离子、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓阳离子、2-(7-甲氧基萘-2-基)四氢噻吩鎓阳离子、2-(7-乙氧基萘-2-基)四氢噻吩鎓阳离子、2-(7-正丙氧基萘-2-基)四氢噻吩鎓阳离子、2-(7-正丁氧基萘-2-基)四氢噻吩鎓阳离子等特定的阳离子与三氟甲烷磺酸盐阴离子、全氟正丁烷磺酸盐阴离子、全氟正辛烷磺酸盐阴离子等特定的阴离子组合的放射线敏感性产酸剂。

[0182] 另外,本发明中,除所述通式(5)表示的产酸剂以外,可以将鎓盐化合物、含卤素化合物、重氮酮化合物、砷化合物、磺酸化合物等产酸剂(以下称为“其它产酸剂”)用作所述产酸剂(B)。

[0183] 作为所述鎓盐化合物,例如可以举出:碘鎓盐、铊盐、镆盐、重氮鎓盐、吡啶鎓盐等。作为鎓盐化合物的具体例,可以举出:二苯基碘鎓三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘鎓2-双环[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓2-双环[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸盐、环己基·2-氧代环己基·甲基铊三氟甲烷磺酸盐、二环己基·2-氧代环己基铊三氟甲烷磺酸盐、2-氧代环己基二甲基铊三氟甲烷磺酸盐等。

[0184] 作为所述含卤素化合物,例如可以举出,含卤代烷基的烃化合物、含卤代烷基的杂

环式化合物等。作为含卤素化合物的具体例,可以举出:苯基双(三氯甲基)均三嗪、4-甲氧基苯基双(三氯甲基)均三嗪、1-萘基双(三氯甲基)均三嗪等(三氯甲基)均三嗪衍生物、1,1-双(4-氯苯基)-2,2,2-三氯乙烷等。

[0185] 作为所述重氮酮化合物,例如可以举出:1,3-二酮-2-重氮化合物、重氮苯醌化合物、重氮萘醌化合物等。作为重氮酮的具体例,可以举出:1,2-重氮萘醌-4-磺酰氯、1,2-重氮萘醌-5-磺酰氯、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮的1,2-重氮萘醌-4-磺酸酯或1,2-重氮萘醌-5-磺酸酯、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷的1,2-重氮萘醌-4-磺酸酯或1,2-重氮萘醌-5-磺酸酯等。

[0186] 作为所述砜化合物,例如可以举出: β -酮砜、 β -磺酰基砜或这些化合物的 α -重氮化合物等。作为砜化合物的具体例,可以举出:4-三苯甲酰甲基砜、均三甲苯基苯甲酰甲基砜、双(苯基磺酰基)甲烷等。

[0187] 作为所述磺酸化合物,例如可以举出:烷基磺酸酯、烷基磺酰亚胺、卤代烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、亚氨基磺酸酯等。作为磺酸化合物的具体例,可以举出:苯偶姻甲苯磺酸酯、连苯三酚的三(三氟甲烷磺酸酯)、硝基苄基-9,10-二乙氧基蒽-2-磺酸酯、三氟甲烷磺酰基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳二亚胺、九氟正丁烷磺酰基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳二亚胺、全氟正辛烷磺酰基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳二亚胺、2-双环[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酰基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳二亚胺、N-(三氟甲烷磺酰基氧基)琥珀酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰基氧基)琥珀酰亚胺、N-(全氟正辛烷磺酰基氧基)琥珀酰亚胺、N-(2-双环[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酰基氧基)琥珀酰亚胺、1,8-萘二甲酰亚胺三氟甲烷磺酸酯、1,8-萘二甲酰亚胺九氟正丁烷磺酸酯、1,8-萘二甲酰亚胺全氟正辛烷磺酸酯等。

[0188] 这样的产酸剂(B)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0189] 在本发明的放射线敏感性树脂组合物中,对于产酸剂(B)的含量,从确保作为抗蚀剂的灵敏度及显影性的观点考虑,在将树脂(A)设定为100质量份的情况下,优选为0.1~20质量份,更优选为0.5~15质量份。当该用量低于0.1质量份时,可能会使灵敏度及显影性下降。另一方面,当该用量超过20质量份时,有相对于放射线的透明性下降,难以得到矩形的抗蚀剂图案的趋势。

[0190] 另外,使用所述其它产酸剂时,对于该其它产酸剂的含有比例,在将产酸剂(B)整体设定为100质量%的情况下,优选为80质量%以下,更优选为60质量%以下。

[0191] [1-3]含氟树脂(C)

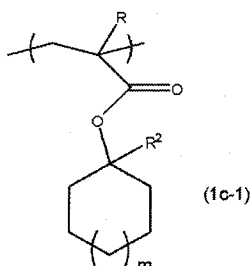
[0192] 所述含氟树脂(C)包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元及含有氟原子的重复单元。即,是通过酸的作用成为可溶于碱的不溶于碱或难溶于碱的树脂,且是含有氟原子的树脂。需要说明的是,在此所谓的“不溶于碱或难溶于碱”,是指在通过由含有含氟树脂(C)的放射线敏感性树脂组合物形成的光致抗蚀剂膜形成抗蚀剂图案时采用的碱性显影条件下,代替该光致抗蚀剂膜对仅使用了含氟树脂(C)的被膜进行显影时,该被膜的初期膜厚的50%以上在显影后残留的性质。

[0193] 另外,所述含氟树脂(C)在液浸曝光时显示出使抗蚀剂膜表面显现防水性的作用,可抑制成分从抗蚀剂膜向液浸液溶出,或即使通过高速扫描进行液浸曝光也不会残留液滴,结果可以抑制水纹缺陷等源自液浸的缺陷。

[0194] 对于所述含氟树脂 (C) 所包含的通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元 (以下称为“重复单元 (a2)”), 可以直接应用所述树脂 (A) 中的“重复单元 (a1)”的说明。

[0195] 作为该含氟树脂 (C) 中包含的重复单元 (a2), 特别优选上述重复单元 (1) 中含有上述通式 (1a) ~ (1d) 表示的基团的重复单元, 更优选如下述通式 (1c-1) 所示的那样含有通式 (1c) 表示的基团的重复单元。

[0196]



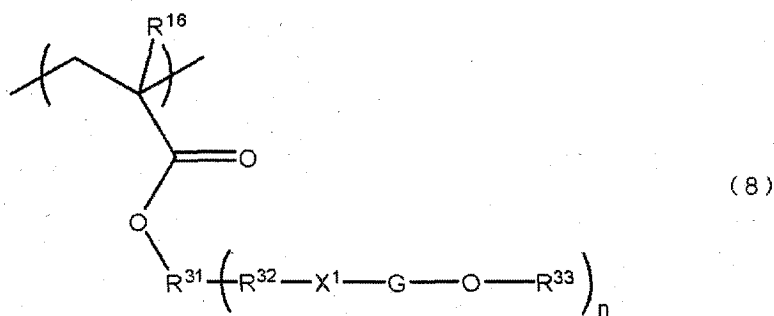
[0197] [通式 (1c-1) 中, R 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状的烷基、三氟甲基或羟甲基, R² 表示碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状的烷基, m 为 0 ~ 4 的整数。]

[0198] 作为通式 (1c-1) 的 R 及 R² 中的碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状的烷基, 可以举出: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等。

[0199] 另外, 通式 (1c-1) 中的 m 为 0 ~ 4 的整数、更优选为 0 ~ 3 的整数。

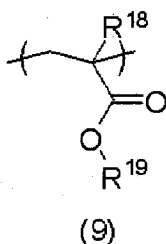
[0200] 另外, 对于所述含氟树脂 (C), 作为含有氟原子的重复单元, 优选含有下述通式 (8) 表示的重复单元 (以下称为“重复单元 (8)”) 及下述通式 (9) 表示的重复单元 (以下称为“重复单元 (9)”) 中的至少一个。

[0201]



[0202] [通式 (8) 中, R¹⁶ 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基、三氟甲基或羟甲基, R³¹ 表示单键或 (n+1) 价的链状或环状的烃基。R³² 表示单键或 2 价的链状或环状的烃基。X¹ 表示被氟原子取代的亚甲基或碳原子数 2 ~ 20 的直链状或支链状的氟代亚烷基。G 表示单键或 -CO-。n 表示 1 ~ 3 的整数。R³³ 表示氢原子或酸离解性基团。]

[0203]



[0204] [通式(9)中, R^{18} 互相独立地表示氢原子、碳原子数 1~4 的烷基、三氟甲基或羟甲基, R^{19} 表示至少一个氢原子被氟原子取代的碳原子数 1~12 的直链状、支链状或环状的烷基。]

[0205] 作为所述通式(8)及(9)中的 R^{16} 及 R^{18} 的碳原子数 1~4 的烷基,例如可以分别举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等。

[0206] 所述通式(8)中的 R^{31} 的 $(n+1)$ 价的链状或环状的烃基可以为饱和烃基,也可以为不饱和烃基,优选为碳原子数 1~10。

[0207] 作为 R^{31} 中的 2 价 ($n=1$ 的情况)的直链状或支链状的饱和或不饱和烃基,可以举出源自例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等碳原子数 1~10 的直链状或支链状的烷基的 2 价的烃基等。

[0208] 另外,作为 R^{31} 中的 2 价 ($n=1$ 的情况)的环状的饱和或不饱和烃基,可以举出源自碳原子数 3~10 的脂环式烃及芳香族烃的基团。

[0209] 作为脂环式烃,例如可以举出:环丁烷、环戊烷、环己烷、双环[2.2.1]庚烷、双环[2.2.2]辛烷、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷等环烷烃类等。

[0210] 另外,作为芳香族烃,例如可以举出:苯、萘等。

[0211] 需要说明的是,所述 R^{31} 中的烃基可以为用甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等碳原子数 1~4 的直链状、支链状或环状的烷基、羟基、氰基、碳原子数 1~10 的羟基烷基、羧基、氧原子等的 1 种或 2 种以上取代上述非取代的烃基中的至少一个氢原子而成的基团。

[0212] 需要说明的是,所述 R^{31} 为 3 价 ($n=2$ 的情况)及 4 价 ($n=3$ 的情况)时,分别可以举出:从所述 2 价的烃基中脱离 1 个氢原子而成的基团及从所述 2 价的烃基中脱离 2 个氢原子而成的基团等。

[0213] 所述通式(8)中的 R^{32} 的 2 价的链状或环状的烃基可以为饱和烃基,也可以为不饱和烃基,优选为碳原子数 1~20。

[0214] 作为该 2 价的链状或环状的烃基,可以举出源自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等烷基的 2 价的烃基、烷撑二醇基、烷撑酯基等。

[0215] 需要说明的是,所述 R^{32} 中的烃基可以为用甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等碳原子数 1~4 的直链状、支链状或环状的烷基、羟基、氰基、碳原子数 1~10 的羟基烷基、羧基、氧原子等的 1 种或 2 种以上取代上述非取代的烃基中的至少 1 个氢原子而成的基团。

[0216] 作为具体的 R^{32} ,可以举出:亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基或 1,2-亚丙基等亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十三烷基、亚十四烷基、亚十五烷基、亚十六烷基、亚十七烷基、亚十八烷基、亚十九烷基、亚二十烷基、1-甲基-1,3-亚丙基、2-甲基-1,3-亚丙基、2-甲基-1,2-亚丙基、1-甲基-1,4-亚丁基、2-甲基-1,4-亚丁基、甲叉基、乙叉基、丙叉基或 2-丙叉基等饱和链状烃基;1,3-亚环丁基等亚环丁基、1,3-亚环戊基等亚环戊基、1,4-亚环己基等亚环己基、1,5-亚环辛基等亚环辛基等碳原子数 3~10 的亚环烷基等的单环式烃环基;1,4-亚降冰片基或 2,5-亚

降冰片基等亚降冰片基、1,5-亚金刚烷基、2,6-亚金刚烷基等亚金刚烷基等 2~4 环式碳原子数 4~30 的烃环基等交联环式烃环基等。

[0217] 另外,通式 (8) 的 n 为 2 或 3 时,所述 R^{32} 可以为全部相同的基团,也可以为一部分不同或全部不同的基团。

[0218] 所谓所述通式 (8) 中的 R^{33} 的酸离解性基团,是指例如为取代羟基、羧基、磺酸基等酸性官能团中的氢原子的基团,是在酸的存在下进行离解的基团。

[0219] 作为这样的酸离解性基团,例如可以举出:叔丁氧基羰基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、(硫代四氢吡喃硫基)甲基、(硫代四氢呋喃硫基)甲基或烷氧基取代甲基、烷基硫基取代甲基等。

[0220] 需要说明的是,作为烷氧基取代甲基中的烷氧基(取代基),可以举出碳原子数 1~4 的烷氧基。另外,作为烷基硫基取代甲基中的烷基(取代基),可以举出碳原子数 1~4 的烷基。

[0221] 进而,作为所述酸离解性基团,可以举出通式 $[-C(R)_3]$ 表示的基团[需要说明的是,式中,3 个 R 互相独立地表示碳原子数 1~4 的直链状或支链状的烷基、碳原子数 4~20 的 1 价的脂环式烃基或由其衍生的基团,或任意 2 个 R 互相键合而与各自键合的碳原子一起形成碳原子数 4~20 的 2 价的脂环式烃基或由其衍生的基团,剩余的 1 个 R 表示碳原子数 1~4 的直链状或支链状的烷基、碳原子数 4~20 的 1 价的脂环式烃基或由其衍生的基团。]。

[0222] 作为所述通式 $[-C(R)_3]$ 表示的酸离解性基团中的 R 的碳原子数 1~4 的直链状或支链状的烷基,例如可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等。

[0223] 作为所述 R 的碳原子数 4~20 的 1 价的脂环式烃基,例如可以举出由源自降冰片烷、三环癸烷、四环十二烷、金刚烷或环丁烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷等环烷烃类等的脂环族环构成的基团等。

[0224] 另外,作为由该脂环式烃基衍生的基团,可以举出用例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等碳原子数 1~4 的直链状、支链状或环状的烷基的 1 种以上或 1 个以上取代上述 1 价的脂环式烃基而成的基团等。

[0225] 其中, R 的脂环式烃基优选由源自降冰片烷、三环癸烷、四环十二烷、金刚烷、环戊烷或环己烷的脂环族环构成的脂环式烃基或用所述烷基取代该脂环式烃基而成的基团等。

[0226] 另外,作为任意 2 个 R 互相键合与各自键合的碳原子(键合于氧原子的碳原子)一起形成的碳原子数 4~20 的 2 价的脂环式烃基,例如可以举出:亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环辛基那样的单环式烃基、亚降冰片基、亚三环癸烷基、亚四环癸烷基那样的多环式烃基、亚金刚烷基那样的交联多环式烃基。

[0227] 进而,作为由 R 互相键合而形成的 2 价的脂环式烃基衍生的基团,可以举出用例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等碳原子数 1~4 的直链状、支链状或环状的烷基的 1 种以上或 1 个以上取代上述 2 价的脂环式烃基而成的基团等。

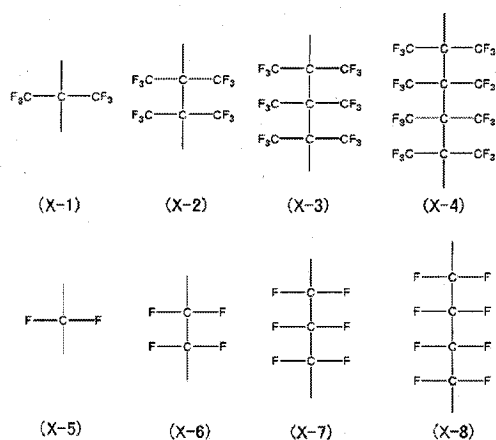
[0228] 其中,优选亚环戊基、亚环己基那样的单环式烃基或用所述烷基取代该 2 价的脂环式烃基(单环式烃基)而成的基团等。

[0229] 在此,作为通式 $[-C(R)_3]$ 表示的酸离解性基团的优选的例子,可以举出:叔丁基、1-正-(1-乙基-1-甲基)丙基、1-正-(1,1-二甲基)丙基、1-正-(1,1-二甲基)丁基、1-正-(1,1-二甲基)戊基、1-(1,1-二乙基)丙基、1-正-(1,1-二乙基)丁基、1-正-(1,1-二乙基)戊基、1-(1-甲基)环戊基、1-(1-乙基)环戊基、1-(1-正丙基)环戊基、1-(1-异丙基)环戊基、1-(1-甲基)环己基、1-(1-乙基)环己基、1-(1-正丙基)环己基、1-(1-异丙基)环己基、1-{1-甲基-1-(2-降冰片基)}乙基、1-{1-甲基-1-(2-四环癸烷基)}乙基、1-{1-甲基-1-(1-金刚烷基)}乙基、2-(2-甲基)降冰片基、2-(2-乙基)降冰片基、2-(2-正丙基)降冰片基、2-(2-异丙基)降冰片基、2-(2-甲基)四环癸基、2-(2-乙基)四环癸烷基、2-(2-正丙基)四环癸烷基、2-(2-异丙基)四环癸烷基、1-(1-甲基)金刚烷基、1-(1-乙基)金刚烷基、1-(1-正丙基)金刚烷基、1-(1-异丙基)金刚烷基或用例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基等碳原子数1~4的直链状、支链状或环状的烷基的1种以上或1个以上取代这些由脂环族环构成的基团而成的基团等。

[0230] 另外,在这些酸离解性基团中,优选所述 $[-C(R)_3]$ 表示的基团、叔丁氧基羰基、烷氧基取代甲基等。(1)在保护羟基的情况下,特别优选叔丁氧基羰基或烷氧基取代甲基,(2)在保护羧基的情况下,特别优选 $[-C(R)_3]$ 表示的基团。

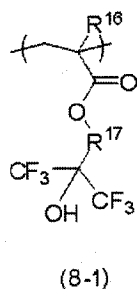
[0231] 作为所述通式(8)中的 X^1 的被氟原子取代的亚甲基或碳原子数2~20的直链状或支链状的氟代亚烷基,例如可以举出下述(X-1)~(X-8)等的结构。

[0232]



[0233] 作为所述通式(8)表示的重复单元,例如可以举出下述通式(8-1)表示的重复单元。

[0234]



[0235] 所述通式(8-1)中, R^{16} 互相独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、三氟甲基

或羟甲基, R^{17} 表示 2 价的链状或环状的烃基。

[0236] 对于所述通式 (8-1) 中的 R^{17} 的 2 价的链状或环状的烃基, 可以直接应用所述通式 (8) 中的 R^{32} 的说明。

[0237] 另外, 作为提供所述通式 (8-1) 表示的重复单元 (8-1) 的优选的单体, 可以举出: (甲基)丙烯酸 (1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羟基-3-丙基)酯、(甲基)丙烯酸 (1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羟基-4-丁基)酯、(甲基)丙烯酸 (1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羟基-5-戊基)酯、(甲基)丙烯酸 (1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羟基-4-戊基)酯、(甲基)丙烯酸 2-[[5-(1',1',1'-三氟-2'-三氟甲基-2'-羟基)丙基]双环 [2.2.1]庚基]酯、(甲基)丙烯酸 4-[[9-(1',1',1'-三氟-2'-三氟甲基-2'-羟基)丙基]四环 [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷基]酯等。

[0238] 作为所述通式 (9) 中的 R^{19} 的至少一个氢原子被氟原子取代的碳原子数 1 ~ 12 的直链状、支链状或环状的烷基, 例如可以举出: 三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、全氟乙基、全氟正丙基、全氟异丙基、全氟正丁基、全氟异丁基、全氟叔丁基、全氟环己基、2-(1,1,1,3,3,3-六氟)丙基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己基、全氟环己基甲基、2,2,3,3,3-五氟丙基、2,2,3,3,4,4,4-七氟戊基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基、5-三氟甲基-3,3,4,4,5,6,6,6-八氟己基等。

[0239] 另外, 作为提供所述通式 (9) 表示的重复单元 (9) 的优选的单体, 可以举出: (甲基)丙烯酸三氟甲酯、(甲基)丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟正丙酯、(甲基)丙烯酸全氟异丙酯、(甲基)丙烯酸全氟正丁酯、(甲基)丙烯酸全氟异丁酯、(甲基)丙烯酸全氟叔丁酯、(甲基)丙烯酸全氟环己酯、(甲基)丙烯酸 2-(1,1,1,3,3,3-六氟)丙酯、(甲基)丙烯酸 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟)戊酯、(甲基)丙烯酸 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟)己酯、(甲基)丙烯酸全氟环己基甲酯、(甲基)丙烯酸 1-(2,2,3,3,3-五氟)丙酯、(甲基)丙烯酸 1-(2,2,3,3,4,4,4-七氟)五酯、(甲基)丙烯酸 1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟)癸酯、(甲基)丙烯酸 1-(5-三氟甲基-3,3,4,4,5,6,6,6-八氟)己酯等。

[0240] 另外, 在所述含氟树脂 (C) 中, 除前述重复单元 (a2)、重复单元 (8) 及重复单元 (9) 以外, 作为“另外的其它重复单元”, 可以含有所述树脂 (A) 中的重复单元 (2)、重复单元 (3)、重复单元 (4) 及其它重复单元中的至少 1 种。

[0241] 对于所述含氟树脂 (C) 中的所述重复单元 (a2) 的含有比例, 在将含氟树脂 (C) 中包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔%的情况下, 优选为 95 摩尔%以下, 更优选为 10 ~ 90 摩尔%, 进一步优选为 10 ~ 85%。当该重复单元 (a2) 的含有比例低于 10 摩尔%时, 可能会导致不能显现充分的显影性。另一方面, 当该含有比例为 95 摩尔%以下时, 在液浸曝光时, 在可以实现高后退接触角、可以抑制产酸剂等从抗蚀剂被膜溶出的方面优选。

[0242] 另外, 对于所述重复单元 (8) 及 (9) 的含有比例的总和, 在将含氟树脂 (C) 中包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔%的情况下, 优选为 5 ~ 90 摩尔%, 更优选为 10 ~ 90 摩尔%, 进一步优选为 15 ~ 90 摩尔%。当重复单元 (8) 及 (9) 的含有比例的总和低于 5 摩尔%时, 在液浸曝光时, 有可能会不能实现高后退接触角或不能抑制产酸剂等从抗蚀剂被膜溶出。另一方面, 当这些的含有比例的总和超过 90 摩尔%时, 有可能会不能显现充分的显影性。

[0243] 进而,对于所述另外的其它重复单元的含有比例,在将含氟树脂(C)中包含的所有重复单元的总和设定为100摩尔%的情况下,优选为70摩尔%以下,更优选为65摩尔%以下,进一步优选为60%以下。当该另外的其它重复单元的含有比例超过70摩尔%时,在液浸曝光时,有可能会产生导致不能实现高后退接触角或不能抑制产酸剂等从抗蚀剂被膜溶出,故优选。

[0244] 对于所述含氟树脂(C),可以使用提供各重复单元的单体、利用与前述树脂(A)的制造方法同样的方法来合成。

[0245] 另外,对于所述含氟树脂(C)中的氟含量,在将含氟树脂(C)中包含的原子总体设定为100atom%时,通常为3atom%以上,优选为3~50atom%,进一步优选为5~30atom%。

[0246] 需要说明的是,该氟含量可以利用 ^{13}C -NMR进行测定。

[0247] 另外,含氟树脂(C)的利用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算重均分子量(M_w)没有特别限制,优选为1000~100000,更优选为1000~30000,进一步优选为1000~20000。当该含氟树脂(C)的 M_w 低于1000时,有制成抗蚀剂时的耐热性下降的趋势。另一方面,当该 M_w 超过100000时,有制成抗蚀剂时的显影性下降的趋势。

[0248] 另外,含氟树脂(C)的 M_w 与利用GPC测定的聚苯乙烯换算数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)优选为1.0~5.0、更优选为1.0~3.0、进一步优选为1.0~2.0。

[0249] 另外,在本发明中的放射线敏感性树脂组合物中,可以仅含有1种、也可以含有2种以上所述含氟树脂(C)。

[0250] 在本发明的放射线敏感性树脂组合物中,对于含氟树脂(C)的含量,在将所述树脂(A)设定为100质量份的情况下,以固体成分换算计,通常为0.1~20质量份,优选为0.1~5质量份,更优选为0.5~3质量份。当该含氟树脂(C)的含量低于0.1质量份时,可能会导致在液浸曝光中使抗蚀剂膜表面显现防水性的作用减少、成分从抗蚀剂膜向液浸液溶出,或在通过高速扫描进行液浸曝光时液滴残留而产生水纹缺陷。另一方面,当该含量超过20质量份时,可能会使LWR、显影缺陷、图案抗坍塌性等抗蚀剂性能变差。

[0251] [1-4]内酯化合物(D)

[0252] 所述内酯化合物(D)为具有使液浸曝光中显示出使抗蚀剂膜表面显现防水性的作用的含氟树脂(C)有效地在抗蚀剂膜表面偏析的效果的化合物。因此,通过含有该内酯化合物(D),可以使含氟树脂(C)的添加量比目前少。因而,在不损害LWR、显影缺陷、图案抗坍塌性等抗蚀剂基本特性的情况下,可抑制成分从抗蚀剂膜向液浸液溶出,或即使通过高速扫描进行液浸曝光也不会残留液滴,其结果,可以维持抑制水纹缺陷等源自液浸的缺陷的抗蚀剂膜表面的防水性。

[0253] 作为具体的内酯化合物(D),例如可以举出: γ -丁内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、降冰片烷内酯等。

[0254] 在本发明中的放射线敏感性树脂组合物中,可以仅含有1种、也可以含有2种以上所述内酯化合物(D)。

[0255] 另外,在本发明的放射线敏感性树脂组合物中,对于所述内酯化合物(D)的含量,从得到使少量添加的含氟树脂(C)在抗蚀剂膜表面偏析的效果考虑,在将所述树脂(A)设定为100质量份的情况下,通常为31~200质量份,更优选为50~150质量份。当该内酯

化合物 (D) 的含有比例低于 31 质量份时, 添加少量的含氟树脂 (C) 不能充分地得到抗蚀剂膜表面的防水性。另一方面, 当该含量超过 200 质量份时, 可能会使抗蚀剂的基本性能及形状显著变差。

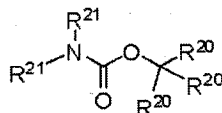
[0256] [1-5] 酸扩散控制剂 (E)

[0257] 对于本发明的放射线敏感性树脂组合物, 除了迄今说明的树脂 (A)、产酸剂 (B)、含氟树脂 (C) 及内酯化合物 (D) 以外, 还可以进一步含有酸扩散控制剂 (E)。

[0258] 该酸扩散控制剂 (E) 为控制通过曝光而由产酸剂产生的酸在抗蚀剂被膜中的扩散现象、抑制非曝光区域中的不优选的化学反应的酸扩散控制剂。即, 作为酸扩散控制剂而发挥作用。通过配合这样的酸扩散控制剂 (E), 对于所得到的放射线敏感性树脂组合物而言, 其储存稳定性提高, 而且作为抗蚀剂的析像度进一步提高, 同时可以抑制由从曝光到曝光后的加热处理的延迟时间 (PED) 的变动引起的抗蚀剂图案的线宽变化, 成为工艺稳定性极其优异的组合物。

[0259] 作为所述酸扩散控制剂 (E), 例如可以优选使用下述通式 (10) 表示的化合物 (酸扩散控制剂 (e1))。

[0260]



(10)

[0261] 通式 (10) 中, R^{20} 及 R^{21} 互相独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 20 的直链状、支链状或环状的可以取代的烷基、芳基或芳烷基、或者 R^{20} 之间或 R^{21} 之间互相键合而与各自所键合的碳原子一起形成的碳原子数 4 ~ 20 的 2 价的饱和或不饱和烃基或其衍生物。

[0262] 作为所述通式 (10) 表示的酸扩散控制剂 (e1), 例如可以举出: N-叔丁氧基羰基二正辛胺、N-叔丁氧基羰基二正壬胺、N-叔丁氧基羰基二正癸胺、N-叔丁氧基羰基二环己胺、N-叔丁氧基羰基-1-金刚烷胺、N-叔丁氧基羰基-2-金刚烷胺、N-叔丁氧基羰基-N-甲基-1-金刚烷胺、(S)-(-)-1-(叔丁氧基羰基)-2-吡咯烷甲醇、(R)-(+)-1-(叔丁氧基羰基)-2-吡咯烷甲醇、N-叔丁氧基羰基-4-羟基哌啶、N-叔丁氧基羰基吡咯烷、N, N'-二叔丁氧基羰基哌嗪;

[0263] N, N'-二叔丁氧基羰基-1-金刚烷胺、N, N'-二叔丁氧基羰基-N-甲基-1-金刚烷胺、N-叔丁氧基羰基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷、N, N'-二叔丁氧基羰基六亚甲基二胺、N, N, N', N'-四叔丁氧基羰基六亚甲基二胺、N, N'-二叔丁氧基羰基-1, 7-二氨基庚烷、N, N'-二叔丁氧基羰基-1, 8-二氨基辛烷、N, N'-二叔丁氧基羰基-1, 9-二氨基壬烷、N, N'-二叔丁氧基羰基-1, 10-二氨基癸烷、N, N'-二叔丁氧基羰基-1, 12-二氨基十二烷、N, N'-二叔丁氧基羰基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷、N-叔丁氧基羰基苯并咪唑、N-叔丁氧基羰基-2-甲基苯并咪唑、N-叔丁氧基羰基-2-苯基苯并咪唑等含 N-叔丁氧基羰基的氨基化合物等。

[0264] 另外, 作为所述酸扩散控制剂 (E), 除前述酸扩散控制剂 (e1) 以外, 例如可以举出: 叔胺化合物、季铵碱化合物、其它含氮杂环化合物等。

[0265] 作为所述叔胺化合物, 例如可以举出: 三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三

正己胺、三正庚胺、三正辛胺、环己基二甲胺、二环己基甲胺、三环己基胺等三（环）烷基胺类；苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、2,6-二甲基苯胺、2,6-二异丙基苯胺等芳香族胺类；三乙醇胺、N,N-二（羟乙基）苯胺等烷醇胺类；N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四（2-羟丙基）乙二胺、1,3-双[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯四亚甲基二胺、双（2-二甲基氨基乙基）醚、双（2-二乙基氨基乙基）醚等。

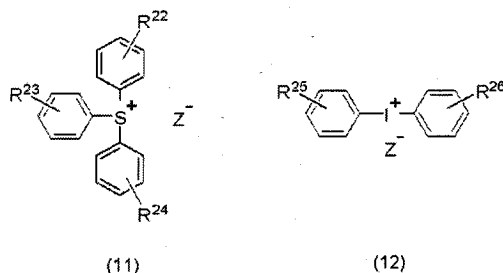
[0266] 作为所述季铵碱化合物，例如可以举出：四正丙基氢氧化铵、四正丁基氢氧化铵等。

[0267] 作为所述含氮杂环化合物，例如可以举出：吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、2-甲基-4-苯基吡啶、烟碱、烟酸、烟酰胺、喹啉、4-羟基喹啉、8-羟基喹啉、吡啶等吡啶类；哌嗪、1-(2-羟乙基)哌嗪等哌嗪类，另外还可以举出吡嗪、吡唑、哒酮、喹啉、嘌呤、吡咯烷、哌啶、3-哌啶基-1,2-丙二醇、吗啉、4-甲基吗啉、1,4-二甲基哌嗪、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、咪唑、4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑等。

[0268] 另外，作为所述酸扩散控制剂(E)，可以使用光降解性碱。该光降解性碱为通过曝光而分解从而失去作为酸扩散控制性的碱性的镧盐化合物。

[0269] 作为这样的镧盐化合物的具体例，可以举出下述通式(11)表示的铈盐化合物及下述通式(12)表示的碘镧盐化合物。

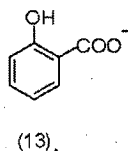
[0270]



[0271] 所述通式(11)及(12)中的 $R^{22} \sim R^{26}$ 互相独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、羟基或卤原子。

[0272] 另外， Z^- 表示 OH^- 、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ （其中，R表示烷基、芳基或烷芳基）或下述式(13)表示的阴离子。

[0273]



[0274] 作为所述铈盐化合物及碘镧盐化合物的具体例，可以举出：三苯基铈氢氧化物、三苯基铈乙酸盐、三苯基铈水杨酸盐、二苯基-4-羟基苯基铈、二苯基-4-羟基苯基铈乙酸盐、二苯基-4-羟基苯基铈水杨酸盐、双（4-叔丁基苯基）碘镧氢氧化物、双（4-叔丁基苯基）碘镧乙酸盐、双（4-叔丁基苯基）碘镧氢氧化物、双（4-叔丁基苯基）碘镧乙酸盐、双（4-叔丁基苯基）碘镧水杨酸盐、4-叔丁基苯基-4-羟基苯基碘镧氢氧化物、4-叔丁基苯

基-4-羟基苯基碘鎓乙酸盐、4-叔丁基苯基-4-羟基苯基碘鎓水杨酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓 10-樟脑磺酸盐、二苯基碘鎓 10-樟脑磺酸盐、三苯基铈 10-樟脑磺酸盐、4-叔丁氧基苯基·二苯基铈 10-樟脑磺酸盐等。

[0275] 需要说明的是,这些酸扩散控制剂(E)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0276] 另外,在本发明的放射线敏感性树脂组合物中,对于所述酸扩散控制剂(E)的含量,从确保作为抗蚀剂的高灵敏度的观点考虑,在将所述树脂(A)设定为100质量份的情况下,优选为低于10质量份,更优选为低于5质量份。当该酸扩散控制剂(E)的含量为10质量份以上时,有作为抗蚀剂的灵敏度显著下降的趋势。需要说明的是,当该含量低于0.001质量份时,根据工艺条件可能会使作为抗蚀剂的图案形状或尺寸忠实度下降。

[0277] [1-6] 添加剂(F)

[0278] 在本发明放射线敏感性树脂组合物中,根据需要可以配合含脂环式骨架添加剂(f1)、表面活性剂(f2)、敏化剂(f3)等各种添加剂(F)。

[0279] 需要说明的是,各添加剂的含有比例可以根据其目的来适当确定。

[0280] 所述含脂环式骨架添加剂(f1)为显示出进一步改善干法刻蚀耐性、图案形状、与基板的粘接性等的成分。

[0281] 作为这样的含脂环式骨架添加剂(f1),例如可以举出:1-金刚烷羧酸、2-金刚烷酮、1-金刚烷羧酸叔丁酯、1-金刚烷羧酸叔丁氧基羰基甲酯、1-金刚烷羧酸 α -丁内酯、1,3-金刚烷二羧酸二叔丁酯、1-金刚烷乙酸叔丁酯、1-金刚烷乙酸叔丁氧基羰基甲酯、1,3-金刚烷二乙酸二叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(金刚烷基羰基氧基)己烷等金刚烷衍生物类;

[0282] 脱氧胆酸叔丁酯、脱氧胆酸叔丁氧基羰基甲酯、脱氧胆酸2-乙氧基乙酯、脱氧胆酸2-环己氧基乙酯、脱氧胆酸3-氧代环己酯、脱氧胆酸四氢吡喃、脱氧胆酸甲瓦龙酸内酯等脱氧胆酸酯类;石胆酸叔丁酯、石胆酸叔丁氧基羰基甲酯、石胆酸2-乙氧基乙酯、石胆酸2-环己氧基乙酯、石胆酸3-氧代环己酯、石胆酸四氢吡喃、石胆酸甲瓦龙酸内酯等石胆酸酯类;己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、己二酸二丙酯、己二酸二正丁酯、己二酸二叔丁酯等羧酸烷基酯类;

[0283] 3-[2-羟基-2,2-双(三氟甲基)乙基]四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷、2-羟基-9-甲氧基羰基-5-氧代-4-氧杂-三环[4.2.1.0^{3,7}]壬烷等。

[0284] 这些含脂环式骨架添加剂(f1)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0285] 所述表面活性剂(f2)是显示出改良涂布性、条纹、显影性等的作用的成分。

[0286] 作为这样的表面活性剂(f2),例如可以举出:聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯油烯基醚、聚氧乙烯正辛基苯基醚、聚氧乙烯正壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯等非离子系表面活性剂,另外还有商品名如下的表面活性剂:KP341(信越化学工业公司制造)、Polyflow No.75、Polyflow No.95(以上为共荣社化学公司制造)、Ftop EF301、Ftop EF303、Ftop EF352(以上为TOHKEM PRODUCTS公司制造)、Megafac F171、Megafac F173(以上为大日本油墨化学工业公司制造)、Fluorad FC430、Fluorad FC431(以上为住友3M公司制造)、Asahiguard AG710、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-102、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon

SC-106(以上为旭硝子公司制造)等。

[0287] 这些表面活性剂(f2)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0288] 所述敏化剂(f3)是显示出吸收放射线的能量并将该能量传递到产酸剂(B)、由此增加酸的生成量的作用的成分,具有提高放射线敏感性树脂组合物的表现灵敏度的效果。

[0289] 作为这样的敏化剂(f3),例如可以举出:呋唑类、苯乙酮类、二苯甲酮类、萘类、酚类、丁二酮、曙红、玫瑰红、茈类、葱类、吩噻嗪类等。

[0290] 这些敏化剂(f3)可以单独使用一种,也可以组合使用2种以上。

[0291] 另外,作为所述添加剂(F),可以使用选自染料、颜料及粘接助剂中的至少1种。例如,通过将染料或颜料用作添加剂(F),可以使曝光部的潜影可视化、缓和曝光时的晕光的影响。另外,通过将粘接助剂用作添加剂(F),可以改善与基板的粘接性。

[0292] 进而,作为所述添加剂(F),可以举出:可溶于碱的树脂、具有酸离解性保护基团的低分子碱溶解性控制剂、防光晕剂、保存稳定剂、消泡剂等。

[0293] 需要说明的是,对于添加剂(F),根据需要可以单独使用迄今说明的各种添加剂,也可以组合使用2种以上。

[0294] [1-7] 溶剂(G)

[0295] 作为溶剂(G),只要是树脂(A)、放射线敏感性产酸剂(B)、含氟树脂(C)及内酯化合物(D)溶解的溶剂即可,没有特别限制。需要说明的是,在放射线敏感性树脂组合物进一步含有酸扩散控制剂(E)及添加剂(F)的情况下,优选为这些成分也溶解的溶剂。

[0296] 作为所述溶剂(G),例如可以举出:丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单正丙醚乙酸酯、丙二醇单异丙醚乙酸酯、丙二醇单正丁醚乙酸酯、丙二醇单异丁醚乙酸酯、丙二醇单仲丁醚乙酸酯、丙二醇单叔丁醚乙酸酯等丙二醇单烷基醚乙酸酯类;环戊酮、3-甲基环戊酮、环己酮、2-甲基环己酮、2,6-二甲基环己酮、异佛尔酮等环状的酮类;

[0297] 2-丁酮、2-戊酮、3-甲基-2-丁酮、2-己酮、4-甲基-2-戊酮、3-甲基-2-戊酮、3,3-二甲基-2-丁酮、2-庚酮、2-辛酮等直链状或支链状酮类;2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基丙酸正丙酯、2-羟基丙酸异丙酯、2-羟基丙酸正丁酯、2-羟基丙酸异丁酯、2-羟基丙酸仲丁酯、2-羟基丙酸叔丁酯等2-羟基丙酸烷基酯类;3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等3-烷氧基丙酸烷基酯类;

[0298] 另外还有正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、环己醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单正丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二正丙醚、二乙二醇二正丁醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单正丙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙醚、甲苯、二甲苯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯;

[0299] 乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丁酸酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、苄基乙基醚、二正己醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苄基醇、乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、乙二酸二乙酯、马来酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。

[0300] 其中,优选含有丙二醇单烷基醚乙酸酯类、特别是丙二醇单甲醚乙酸酯。进而,优选环状的酮类、直链状或支链状的酮类、2-羟基丙酸烷基酯类、3-烷氧基丙酸烷基酯类等。

[0301] 需要说明的是,这些溶剂可以单独使用 1 种,也可以组合使用 2 种以上。

[0302] [2] 放射线敏感性树脂组合物 (II)

[0303] 本发明的放射线敏感性树脂组合物为含有包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元且氟含量低于 3atom% 的树脂 (P)、包含含有氟原子的重复单元且氟含量为 3atom% 以上的树脂 (Q)、放射线敏感性产酸剂 (B)、以及内酯化合物 (D) 的树脂组合物 (以下也称为“放射线敏感性树脂组合物 (II)”)。

[0304] 需要说明的是,对于本发明的放射线敏感性树脂组合物 (II),除所述树脂 (P)、所述树脂 (Q)、所述放射线敏感性产酸剂 (B) 及所述内酯化合物 (D) 以外,也可以进一步含有酸扩散控制剂 (E)、添加剂 (F)、溶剂 (G) 等。

[0305] 下面,对构成本发明的放射线敏感性树脂组合物 (II) 的各成分进行具体说明。

[0306] [2-1] 树脂 (P)

[0307] 所述树脂 (P) 是包含通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元且氟含量低于 3atom% 的树脂。即,是通过酸的作用成为可溶于碱的不溶于碱或难溶于碱的树脂,且是氟含量低于 3atom% 的树脂。需要说明的是,在此所谓的“不溶于碱或难溶于碱”,是指在通过由含有树脂 (P) 的放射线敏感性树脂组合物形成的光致抗蚀剂膜形成抗蚀剂图案时采用的碱性显影条件下,在代替该光致抗蚀剂膜对仅使用了树脂 (P) 的被膜进行显影的情况下,该被膜的初期膜厚的 50% 以上在显影后残留的性质。

[0308] 作为树脂 (P) 所包含的通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元,没有特别限制,可以举出目前公知的构成放射线敏感性树脂组合物的树脂中所包含的重复单元。具体地可以举出在上述的放射线敏感性树脂组合物 (I) 的树脂 (A) 中说明的重复单元 (a1)。

[0309] 需要说明的是,树脂 (P) 可以仅含有 1 种、也可以含有 2 种以上重复单元 (a1)。

[0310] 另外,对于树脂 (P),为了提高碱溶解性,优选进一步包含在上述的放射线敏感性树脂组合物 (I) 的树脂 (A) 中说明的所述重复单元 (2)。

[0311] 需要说明的是,树脂 (P) 可以仅含有 1 种、也可以含有 2 种以上重复单元 (2)。

[0312] 进而,在树脂 (P) 中,作为“另外其它重复单元”,还可以含有在上述的放射线敏感性树脂组合物 (I) 的树脂 (A) 中说明的所述重复单元 (3)、所述重复单元 (4) 及所述其它重复单元中的至少 1 种。

[0313] 需要说明的是,对于树脂 (P),不论种类,可以仅包含一种、也可以包含 2 种以上重复单元 (3)、(4) 及其它重复单元。

[0314] 另外,在树脂 (P) 中,在后述的氟含量低于 3atom% 的范围内,可以包含含有氟原子的重复单元。

[0315] 作为含有氟原子的具体的重复单元,例如可以举出:在上述的放射线敏感性树脂组合物 (I) 的含氟树脂 (C) 中说明的重复单元 (8) 或重复单元 (9) 等。

[0316] 需要说明的是,树脂 (P) 可以仅包含 1 种、也可以包含 2 种以上含有氟原子的重复单元。

[0317] 对于树脂 (P) 中的重复单元 (a1) 等通过酸的作用成为可溶于碱的重复单元的含有比例,在将树脂 (P) 中包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔% 的情况下,优选为 10 ~ 90 摩尔%,更优选为 20 ~ 80 摩尔%,进一步优选为 30 ~ 70 摩尔%。当该重复单元的含有比例为 10 ~ 90 摩尔% 时,可以提高作为抗蚀剂的显影性、缺陷性、LWR、PEB 温度依

赖性等,故优选。另外,当该重复单元的含有比例低于 10 摩尔%时,可能会使作为抗蚀剂的显影性、LWR、PEB 温度依赖性变差。另一方面,当该含有比例超过 90 摩尔%时,可能会使作为抗蚀剂的显影性、缺陷性变差。

[0318] 另外,对于树脂 (P) 中的重复单元 (2) 的含有比例,在将树脂 (P) 中包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔%的情况下,优选为 10 ~ 70 摩尔%,更优选为 15 ~ 65 摩尔%,进一步优选为 20 ~ 60 摩尔%。当该重复单元 (2) 的含有比例为 10 ~ 70 摩尔%时,可以提高作为抗蚀剂的显影性,故优选。另外,当该重复单元 (2) 的含有比例低于 10 摩尔%时,可能会使作为抗蚀剂的显影性下降。另一方面,当该含有比例超过 70 摩尔%时,可能会使抗蚀剂在溶剂中的溶解性下降或析像度下降。

[0319] 进而,对于树脂 (P) 中的另外其它重复单元的含有比例,在将树脂 (P) 中包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔%的情况下,优选为 50 摩尔%以下,更优选为 40 摩尔%以下。

[0320] 另外,对于树脂 (P) 中的重复单元 (8) ~ (9) 等含有氟原子的重复单元的含有比例,在将树脂 (P) 中包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔%的情况下,优选为 30 摩尔%以下,更优选为 25 摩尔%以下。当该重复单元的含有比例为 30 摩尔%以下时,在可以确保抗蚀剂被膜的显影性方面优选。

[0321] 另外,树脂 (P) 中可含有源自单体的低分子量成分,其含有比例相对于树脂 (P) 的总量 (100 质量%) 优选为 0.1 质量%以下、更优选为 0.07 质量%以下、进一步优选为 0.05 质量%以下。当该低分子量成分的含有比例为 0.1 质量%以下时,在使用树脂 (P) 制作抗蚀剂膜、进行液浸曝光时,可以减少接触抗蚀剂膜的水中的溶出物的量。进而,在抗蚀剂保管时抗蚀剂中不会产生杂质,即使在涂布抗蚀剂时也不会产生涂布不均、可以充分抑制形成抗蚀剂图案时的缺陷的产生。

[0322] 需要说明的是,树脂 (P) 优选卤素、金属等杂质越少越好,由此,可以进一步改善制成抗蚀剂时的灵敏度、析像度、工艺稳定性、图案形状等。

[0323] 对于树脂 (P),可以使用提供各重复单元的单体、通过与前述放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的树脂 (A) 的制造方法同样的方法来合成。

[0324] 另外,对于树脂 (P) 中的氟含量,在将树脂 (P) 中包含的原子总体设定为 100atom%时,低于 3atom%,优选为 0 ~ 2.9atom%,进一步优选为 0 ~ 1.5atom%。

[0325] 需要说明的是,该氟含量可以利用 ^{13}C -NMR 进行测定。

[0326] 另外,树脂 (P) 的利用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定的聚苯乙烯换算重均分子量 (Mw) 没有特别限制,优选为 1000 ~ 100000,更优选为 1000 ~ 30000,进一步优选为 1000 ~ 20000。当该树脂 (P) 的 Mw 低于 1000 时,有制成抗蚀剂时的耐热性下降的趋势。另一方面,当该 Mw 超过 100000 时,有制成抗蚀剂时的显影性下降的趋势。

[0327] 另外,树脂 (P) 的 Mw 与利用 GPC 测定的聚苯乙烯换算数均分子量 (Mn) 之比 (Mw/Mn) 优选为 1.0 ~ 5.0、更优选为 1.0 ~ 3.0、进一步优选为 1.0 ~ 2.0。

[0328] 另外,在本发明中的放射线敏感性树脂组合物中,可以仅含有 1 种、也可以含有 2 种以上所述树脂 (P)。

[0329] [2-2] 树脂 (Q)

[0330] 所述树脂 (Q) 包含含有氟原子的重复单元、,氟含量为 3atom% 以上。

[0331] 该树脂 (Q) 在液浸曝光时显示出使抗蚀剂膜表面显现防水性的作用,可抑制成分从抗蚀剂膜向液浸液溶出,或即使通过高速扫描进行液浸曝光也不会残留液滴,结果可以抑制水纹缺陷等源自液浸的缺陷。

[0332] 对于树脂 (Q),作为含有氟原子的重复单元,优选含有上述的放射线敏感性树脂组合物 (I) 的含氟树脂 (C) 中说明的所述重复单元 (8) 及 (9) 中的至少一个。

[0333] 需要说明的是,树脂 (Q) 可以分别仅含有 1 种、也可以含有 2 种以上重复单元 (8) 及 (9)。

[0334] 另外,在树脂 (Q) 中,除上述的重复单元 (8) 及重复单元 (9) 以外,根据需要,也可以含有上述的含氟树脂 (C) 中说明的所述重复单元 (a2)。

[0335] 需要说明的是,树脂 (Q) 可以仅含有 1 种、也可以含有 2 种以上重复单元 (a2)。

[0336] 进而,在树脂 (Q) 中,作为“另外其它重复单元”可以含有上述的树脂 (A) 中说明的所述重复单元 (2)、所述重复单元 (3)、所述重复单元 (4) 及所述其它重复单元中的至少 1 种。

[0337] 需要说明的是,树脂 (Q) 可以分别仅含有 1 种、也可以含有 2 种以上重复单元 (2) ~ (4) 及其它重复单元。

[0338] 对于树脂 (Q) 中的所述重复单元 (8) 及 (9) 的含有比例的总和,在将树脂 (Q) 中包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔%的情况下,优选为 5 ~ 90 摩尔%,更优选为 10 ~ 90 摩尔%,进一步优选为 15 ~ 90 摩尔%。当重复单元 (8) 及 (9) 的含有比例的总和低于 5 摩尔%时,在液浸曝光时,有可能会导导致不能实现高后退接触角或不能抑制产酸剂等从抗蚀剂被膜溶出。另一方面,当这些的含有比例的总和超过 90 摩尔%时,有可能会导导致不能显现充分的显影性。

[0339] 另外,对于树脂 (Q) 中的所述重复单元 (a2) 的含有比例,在将树脂 (Q) 中包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔%的情况下,优选为 95 摩尔%以下,更优选为 10 ~ 90 摩尔%,进一步优选为 10 ~ 85%。当该重复单元 (a2) 的含有比例为 95 摩尔%以下时,从液浸曝光时可以实现高后退接触角、可以抑制产酸剂等从抗蚀剂被膜溶出的方面考虑优选。

[0340] 进而,对于树脂 (Q) 中的所述另外其它重复单元的含有比例,在将树脂 (Q) 中包含的所有重复单元的总和设定为 100 摩尔%的情况下,优选为 50 摩尔%以下,更优选为 40 摩尔%以下。

[0341] 对于树脂 (Q),可以使用提供各重复单元的单体、利用与前述放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的树脂 (A) 的制造方法同样的方法来合成。

[0342] 对于树脂 (Q) 中的氟含量,在将树脂 (Q) 中包含的原子总体设定为 100atom%时,通常为 3atom%以上,优选为 3 ~ 50atom%,进一步优选为 5 ~ 30atom%。

[0343] 需要说明的是,该氟含量可以利用 ^{13}C -NMR 进行测定。

[0344] 另外,树脂 (Q) 的利用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定的聚苯乙烯换算重均分子量 (M_w) 没有特别限制,优选为 1000 ~ 100000,更优选为 1000 ~ 30000,进一步优选为 1000 ~ 20000。当该树脂 (Q) 的 M_w 低于 1000 时,有制成抗蚀剂时的耐热性下降的趋势。另一方面,当该 M_w 超过 100000 时,有制成抗蚀剂时的显影性下降的趋势。

[0345] 另外,树脂 (Q) 的 M_w 与利用 GPC 测定的聚苯乙烯换算数均分子量 (M_n) 之比 ($M_w/$

Mn) 优选为 1.0 ~ 5.0、更优选为 1.0 ~ 3.0、进一步优选为 1.0 ~ 2.0。

[0346] 另外,在本发明中的放射线敏感性树脂组合物中,可以仅含有 1 种、也可以含有 2 种以上所述树脂 (Q)。

[0347] 在本发明的放射线敏感性树脂组合物中,对于树脂 (Q) 的含量,在将所述树脂 (P) 设定为 100 质量份的情况下,以固体成分换算计,优选为 0.1 ~ 20 质量份,更优选为 0.5 ~ 15 质量份。当该树脂 (Q) 的含量低于 0.1 质量份时,可能会导致在液浸曝光中使抗蚀剂膜表面显现防水性的作用减少、成分从抗蚀剂膜向液浸液溶出,或在通过高速扫描进行液浸曝光时液滴残留而产生水纹缺陷。另一方面,当该含量超过 20 质量份时,可能会使 LWR、显影缺陷、图案抗坍塌性等抗蚀剂性能变差。

[0348] [2-3] 放射线敏感性产酸剂 (B)

[0349] 对于所述放射线敏感性产酸剂 (B),可以直接应用上述的放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的放射线敏感性产酸剂 (B) 的说明。

[0350] 对于产酸剂 (B) 的含量,从确保作为抗蚀剂的灵敏度及显影性的观点考虑,在将树脂 (P) 设定为 100 质量份的情况下,优选为 0.1 ~ 20 质量份,更优选为 0.5 ~ 15 质量份。当该用量低于 0.1 质量份时,有灵敏度及显影性下降的趋势。另一方面,当该用量超过 20 质量份时,有相对于放射线的透明性下降,难以得到矩形的抗蚀剂图案的趋势。

[0351] 另外,使用所述其它产酸剂时,对于该其它产酸剂的含有比例,在将产酸剂 (B) 整体设定为 100 质量%的情况下,优选为 80 质量%以下,更优选为 60 质量%以下。

[0352] [2-4] 内酯化合物 (D)

[0353] 对于所述内酯化合物 (D),可以直接应用上述的放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的内酯化合物 (D) 的说明。

[0354] 对于内酯化合物 (D) 的含量,从得到使少量添加的树脂 (Q) 在抗蚀剂膜表面偏析的效果的观点考虑,在将所述树脂 (P) 设定为 100 质量份的情况下,通常为 31 ~ 200 质量份,更优选为 50 ~ 150 质量份。当该内酯化合物 (D) 的含有比例低于 31 质量份时,少量的树脂 (Q) 添加不能充分地得到抗蚀剂膜表面的防水性。另一方面,当该含量超过 200 质量份时,可能会使抗蚀剂的基本性能及形状显著变差。

[0355] [2-5] 酸扩散控制剂 (E)

[0356] 对于所述酸扩散控制剂 (E),可以直接应用上述放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的酸扩散控制剂 (E) 的说明。

[0357] 对于酸扩散控制剂 (E) 的含量,从确保作为抗蚀剂的高灵敏度的观点考虑,在将所述树脂 (P) 设定为 100 质量份的情况下,优选为低于 10 质量份,更优选为低于 5 质量份。当该酸扩散控制剂 (E) 的含量为 10 质量份以上时,有作为抗蚀剂的灵敏度显著下降的趋势。此外,当该含量低于 0.001 质量份时,根据工艺条件可能会使作为抗蚀剂的图案形状或尺寸忠实度下降。

[0358] [2-6] 添加剂 (F)

[0359] 对于所述添加剂 (F),可以直接应用上述放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的添加剂 (F) 的说明。

[0360] [2-7] 溶剂 (G)

[0361] 对于所述溶剂 (G),可以直接应用上述的放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的溶剂

(G) 的说明。

[0362] [3] 光致抗蚀剂图案的形成方法

[0363] 本发明的放射线敏感性树脂组合物 (I) 及 (II) 分别作为液浸曝光用的放射线敏感性树脂组合物是有效的,尤其是作为化学增幅型抗蚀剂是有效的。在化学增幅型抗蚀剂中,通过利用曝光由产酸剂产生的酸的作用,树脂成分中的酸离解性基团离解,产生羧基,其结果,抗蚀剂的曝光部相对于碱性显影液的溶解性升高,该曝光部被碱性显影液溶解、除去,得到正型光致抗蚀剂图案。

[0364] 而且,本发明的形成光致抗蚀剂图案的方法具备如下工序 (1) ~ (3): (1) 使用所述放射线敏感性树脂组合物在基板上形成光致抗蚀剂膜的工序 (以下也称为“工序 (1)”)、(2) 将所述光致抗蚀剂膜进行液浸曝光的工序 (以下也称为“工序 (2)”)、(3) 对液浸曝光好的光致抗蚀剂膜进行显影、形成抗蚀剂图案的工序 (以下也称为“工序 (3)”)。

[0365] 在所述工序 (1) 中,对于使本发明的放射线敏感性树脂组合物溶解于溶剂中而得到的树脂组合物溶液,利用旋转涂布、流延涂布、辊涂布等适当的涂布方法,涂布于例如硅晶片、用二氧化硅包覆的晶片等基板上,由此形成光致抗蚀剂膜。具体而言,以使得到的抗蚀剂膜成为规定膜厚的方式涂布放射线敏感性树脂组合物溶液后,通过进行预烘烤 (PB) 使涂膜中的溶剂挥发,形成抗蚀剂膜。

[0366] 抗蚀剂膜的厚度没有特别限制,优选为 10 ~ 5000nm,进一步优选为 10 ~ 2000nm。

[0367] 另外,预烘烤的加热条件根据放射线敏感性树脂组合物的配合组成而改变,优选为 30 ~ 200℃左右,进一步优选为 50 ~ 150℃。

[0368] 需要说明的是,在使用了本发明的放射线敏感性树脂组合物的光致抗蚀剂图案形成方法中,根据需要,为了防止液浸液与抗蚀剂膜直接接触,在进行后述的工序 (2) 之前,可以在抗蚀剂膜上设置不溶于液浸液的液浸用保护膜。

[0369] 此时使用的液浸用保护膜没有特别限制,可以举出:在后述的工序 (3) 之前利用溶剂剥离的溶剂剥离型液浸用保护膜 (例如,参照日本特开 2006-227632 号公报等)、在工序 (3) 的显影的同时剥离的显影液剥离型液浸用保护膜 (例如,参照 W02005-069076 号公报及 W02006-035790 号公报等) 等。特别是在考虑到生产量等的情况下,通常优选使用后者的显影液剥离型液浸用保护膜。

[0370] 另外,在使用了本发明的放射线敏感性树脂组合物的光致抗蚀剂图案形成方法中,为了最大限度地发挥放射线敏感性树脂组合物的潜在能力,还可以如例如日本特公平 6-12452 号公报 (日本特开昭 59-93448 号公报) 等所公开的那样在使用的基板上形成有机系或无机系的防反射膜。另外,为了防止环境氛围中包含的碱性杂质等的影响,也可以如例如日本特开平 5-188598 号公报等所公开的那样在光致抗蚀剂膜上设置保护膜。进而,也可以在光致抗蚀剂膜上设置所述的液浸用保护膜。需要说明的是,这些技术可以并用。

[0371] 在所述工序 (2) 中,在由工序 (1) 形成的光致抗蚀剂膜上,介由水等液浸介质 (液浸液) 照射放射线,对光致抗蚀剂膜进行液浸曝光。需要说明的是,此时,通过具有规定图案的掩模照射放射线。

[0372] 作为所述放射线,根据使用的产酸剂的种类,可以适当选择并使用可见光、紫外线、远紫外线、X 射线、带电粒子束等,优选以 ArF 准分子激光 (波长 193nm) 或 KrF 准分子激光 (波长 248nm) 为代表的远紫外线,特别优选 ArF 准分子激光 (波长 193nm)。

[0373] 另外,曝光量等的曝光条件可以根据放射线敏感性树脂组合物的配合组成及添加剂的种类等而适当选择。在使用了本发明的放射线敏感性树脂组合物的抗蚀剂图案形成方法中,优选在曝光后进行加热处理(曝光后烘烤:PEB)。通过PEB,可以使树脂成分中的酸离解性基团顺利地进行离解反应。

[0374] 该PEB的加热条件可以根据放射线敏感性树脂组合物的配合组成而改变,优选为30~200℃,更优选为50~170℃。

[0375] 在所述工序(3)中,通过对经曝光的光致抗蚀剂膜进行显影,形成规定的光致抗蚀剂图案。作为用于该显影的显影液,优选溶解有例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、乙基二甲胺、三乙醇胺、四甲基氢氧化铵、吡咯、哌啶、胆碱、1,8-二氮杂双环-[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环-[4.3.0]-5-壬烯等碱性化合物的至少1种的碱性水溶液。

[0376] 所述碱性水溶液的浓度优选为10质量%以下。当该碱性水溶液的浓度超过10质量%时,有可能会使非曝光部也溶解于显影液。

[0377] 另外,对于使用了所述碱性水溶液的显影液,也可以为例如添加了有机溶剂的显影液。作为该有机溶剂,例如可以举出:丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁酮、环戊酮、环己酮、3-甲基环戊酮、2,6-二甲基环己酮等酮类;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、环戊醇、环己醇、1,4-己二醇、1,4-二羟甲基己烷(hexanedimethylol)等醇类;四氢呋喃、二噁烷等醚类;乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异戊酯等酯类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;苯酚、丙酮基丙酮、二甲基甲酰胺等。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0378] 对于该有机溶剂的用量,相对于碱性水溶液100体积份,优选设定为100体积份以下。此时,当有机溶剂的比例超过100体积份时,有可能会使显影性下降,曝光部的显影残留增多。

[0379] 另外,在由所述碱性水溶液构成的显影液中,还可以适量添加表面活性剂等。

[0380] 需要说明的是,在用由碱性水溶液构成的显影液进行显影后,通常用水清洗并进行干燥。

[0381] 实施例

[0382] 下面,基于实施例具体说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,对于实施例、比较例中的“份”及“%”,只要没有特别说明就为质量标准。

[0383] [1] 树脂(A-1)~(A-5)的合成

[0384] 下面,对各树脂(A)的合成例进行说明。需要说明的是,根据下述的要点进行下述各合成例中的各种测定。

[0385] (1) Mw、Mn 及 Mw/Mn

[0386] 使用日本东曹公司制造的GPC柱(商品名“G2000HXL”2根、商品名“G3000HXL”1根、商品名“G4000HXL”1根),在流量为1.0毫升/分钟、溶出溶剂为四氢呋喃、柱温为40℃的分析条件下,利用以单分散聚苯乙烯为标准的凝胶渗透色谱(GPC)进行测定。另外,由Mw及Mn的测定结果计算出分散度“Mw/Mn”。

[0387] (2) ¹³C-NMR 分析

[0388] 对于各树脂的¹³C-NMR分析,使用日本电子公司制造的商品名“JNM-EX270”进行测

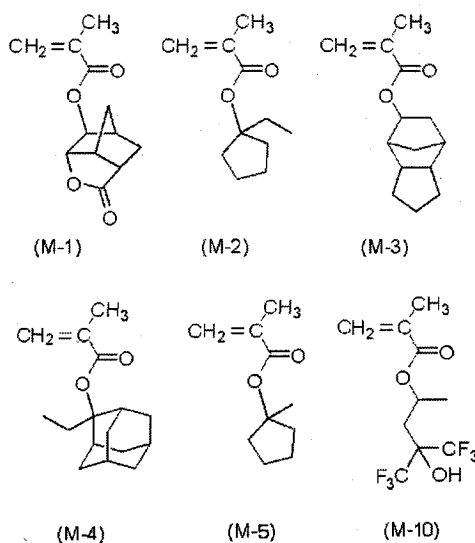
定。

[0389] (3) 低分子量成分的残留比例

[0390] 使用 GL Sciences 公司制造的商品名“Intersil ODS-25 μ m 柱”(φ4.6mm×250mm),在流量为 1.0 毫升/分钟、溶出溶剂为丙烯腈/0.1%磷酸水溶液的分析条件下,利用高效液相色谱(HPLC)进行测定。需要说明的是,在本实施例中,作为低分子量成分的残留比例,计算出聚苯乙烯换算重均分子量为 500 以下的成分的比例。

[0391] 另外,用于下述各合成的单体[化合物(M-1)~(M-5)及(M-10)]的结构如下所示。

[0392]



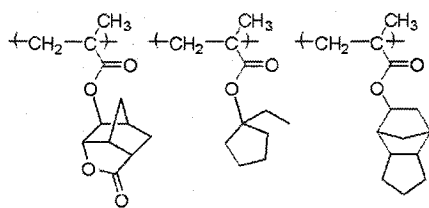
[0393] (合成例 1)

[0394] 准备好将所述单体(M-1)53.93g(50 摩尔%)、单体(M-2)35.38g(40 摩尔%)及单体(M-3)10.69g(10 摩尔%)溶解于 2-丁酮 200g 中,进而投入有二甲基 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)5.58g 的单体溶液。另一方面,在备有温度计及滴液漏斗的 500ml 的三颈烧瓶中投入 2-丁酮 100g,氮气净化 30 分钟。氮气净化后,一边用磁力搅拌器对烧瓶内进行搅拌,一边以使其达到 80℃ 的方式进行加热。接着,使用滴液漏斗,用 3 小时滴加预先准备好的单体溶液。以滴加开始时为聚合开始时间,实施聚合反应 6 小时。聚合完成后,聚合溶液通过水冷冷却至 30℃ 以下。冷却后,投入到 2000g 的甲醇中,过滤析出的白色粉末。对于过滤得到的白色粉末,用 400g 的甲醇以浆液状清洗 2 次。然后,进行过滤,在 50℃ 下干燥 17 小时,得到白色粉末的共聚物(74g、收率 74%)。

[0395] 得到的共聚物的 M_w 为 6900、 M_w/M_n 为 1.70, ^{13}C -NMR 分析的结果为:源自单体(M-1)、(M-2)及(M-3)的各重复单元的含有比例为 53.0 : 37.2 : 9.8(摩尔%),含有酸解性基团的重复单元的含量为 37.2 摩尔%。另外,低分子量成分的残留比例为 0.13%。将该共聚物设定为树脂(A-1)(参照下式)。

[0396] 需要说明的是,该树脂(A-1)相当于本发明的放射线敏感性树脂组合物(I)中的树脂(A)及放射线敏感性树脂组合物(II)中的树脂(P)。

[0397]



(A-1)

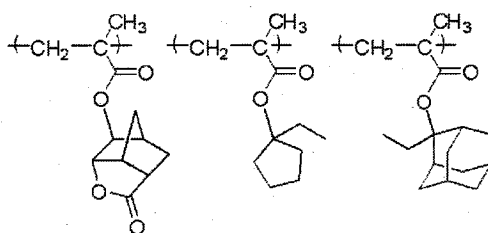
[0398] (合成例 2)

[0399] 准备好将所述单体 (M-1) 47.54g (46 摩尔%)、单体 (M-2) 12.53g (15 摩尔%) 及单体 (M-4) 39.93g (39 摩尔%) 溶解于 2-丁酮 200g 中, 进而投入有 2, 2'-偶氮双(异丁腈) 4.08g 的单体溶液。另一方面, 在备有温度计及滴液漏斗的 1000ml 的三颈烧瓶中投入 2-丁酮 100g, 氮气净化 30 分钟。氮气净化后, 一边用磁力搅拌器对烧瓶内进行搅拌, 一边以使其达到 80°C 的方式进行加热。接着, 使用滴液漏斗, 用 3 小时滴加预先准备好的单体溶液。以滴加开始时为聚合开始时间, 实施聚合反应 6 小时。聚合完成后, 聚合溶液通过水冷却至 30°C 以下。冷却后, 投入到 2000g 的甲醇中, 过滤析出的白色粉末。对于过滤得到的白色粉末, 用 400g 的甲醇以浆液状清洗 2 次。然后, 进行过滤, 在 50°C 下干燥 17 小时, 得到白色粉末的共聚物 (73g、收率 73%)。

[0400] 得到的共聚物的 M_w 为 5700、 M_w/M_n 为 1.70, ^{13}C -NMR 分析的结果为: 源自单体 (M-1)、(M-2) 及 (M-4) 的各重复单元的含有比例为 51.4 : 14.6 : 34.0 (摩尔%), 含有酸解性基团的重复单元的含量为 48.6 摩尔%。另外, 低分子量成分的残留比例为 0.18%。将该共聚物设定为树脂 (A-2) (参照下式)。

[0401] 需要说明的是, 该树脂 (A-2) 相当于本发明的放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的树脂 (A) 及放射线敏感性树脂组合物 (II) 中的树脂 (P)。

[0402]



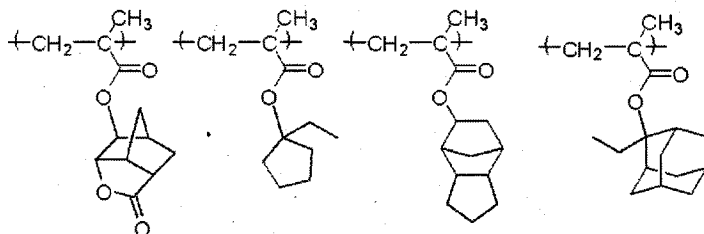
(A-2)

[0403] (合成例 3)

[0404] 准备好将单体 (M-1) 42.22g (40 摩尔%)、单体 (M-2) 30.29g (35 摩尔%)、单体 (M-3) 15.69g (15 摩尔%) 及单体 (M-4) 11.79g (10 摩尔%) 溶解于 2-丁酮 200g 中, 进而投入有二甲基 2, 2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯) 6.23g 的单体溶液。另一方面, 在备有温度计及滴液漏斗的 500ml 的三颈烧瓶中投入 2-丁酮 100g, 氮气净化 30 分钟。氮气净化后, 一边用磁力搅拌器对烧瓶内进行搅拌, 一边以使其达到 80°C 的方式进行加热。接着, 使用滴液漏斗, 用 3 小时滴加预先准备好的单体溶液。以滴加开始时为聚合开始时间, 实施聚合反应 6 小时。聚合完成后, 聚合溶液通过水冷却至 30°C 以下。冷却后, 投入到 2000g 的甲醇中, 过滤析出的白色粉末。对于过滤得到的白色粉末, 用 400g 的甲醇以浆液状清洗 2 次。然后, 进行过滤, 在 50°C 下干燥 17 小时, 得到白色粉末的共聚物 (79g、收率 79%)。

[0405] 得到的共聚物的 M_w 为 5900、 M_w/M_n 为 1.69, ^{13}C -NMR 分析的结果为:源自单体 (M-1)、(M-2)、(M-3) 及 (M-4) 的各重复单元的含有比例为 40.6 : 35.1 : 13.9 : 10.4 (摩尔%), 含有酸离解性基团的重复单元的含量为 45.5 摩尔%。另外,低分子量成分的残留比例为 0.20%。将该共聚物设定为树脂 (A-3) (参照下式)。需要说明的是,该树脂 (A-3) 相当于本发明的放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的树脂 (A) 及放射线敏感性树脂组合物 (II) 中的树脂 (P)。

[0406]



(A-3)

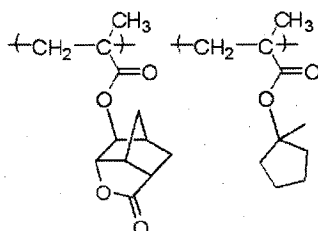
[0407] (合成例 4)

[0408] 准备好将单体 (M-1) 56.92g (50 摩尔%) 及单体 (M-5) 43.08g (50 摩尔%) 溶解于 2-丁酮 200g 中,进而投入有二甲基 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯) 6.23g 的单体溶液。另一方面,在备有温度计及滴液漏斗的 500ml 的三颈烧瓶中投入 2-丁酮 100g,氮气净化 30 分钟。氮气净化后,一边用磁力搅拌器对烧瓶内进行搅拌,一边以使其达到 80°C 的方式进行加热。接着,使用滴液漏斗,用 3 小时滴加预先准备好的单体溶液。以滴加开始时为聚合开始时间,实施聚合反应 6 小时。聚合完成后,聚合溶液通过水冷冷却至 30°C 以下。冷却后,投入到 2000g 的甲醇中,过滤析出的白色粉末。对于过滤得到的白色粉末,用 400g 的甲醇以浆液状清洗 2 次。然后,进行过滤,在 50°C 下干燥 17 小时,得到白色粉末的共聚物 (80g、收率 80%)。

[0409] 得到的共聚物的 M_w 为 8100、 M_w/M_n 为 1.45, ^{13}C -NMR 分析的结果为:源自单体 (M-1) 及 (M-5) 的各重复单元的含有比例为 52.7 : 47.3 (摩尔%)。另外,低分子量成分的残留比例为 0.10%。将该共聚物设定为树脂 (A-4) (参照下式)。

[0410] 需要说明的是,该树脂 (A-4) 相当于本发明的放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的树脂 (A) 及放射线敏感性树脂组合物 (II) 中的树脂 (P)。

[0411]



(A-4)

[0412] (合成例 5)

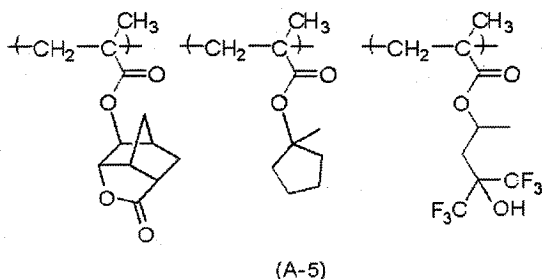
[0413] 准备好将所述单体 (M-1) 50.30g (45 摩尔%)、单体 (M-5) 42.30g (50 摩尔%) 及单体 (M-10) 7.40g (5 摩尔%) 溶解于 2-丁酮 200g 中,进而投入有 2,2'-偶氮双(异丁

睛) 4.08g 的单体溶液。另一方面,在备有温度计及滴液漏斗的 1000ml 的三颈烧瓶中投入 2-丁酮 100g,氮气净化 30 分钟。氮气净化后,一边用磁力搅拌器对烧瓶内进行搅拌,一边以使其达到 80℃ 的方式进行加热。接着,使用滴液漏斗,用 3 小时滴加预先准备好的单体溶液。以滴加开始时为聚合开始时间,实施聚合反应 6 小时。聚合完成后,聚合溶液通过水冷却至 30℃ 以下。冷却后,投入到 2000g 的甲醇中,过滤析出的白色粉末。对于过滤得到的白色粉末,用 400g 的甲醇以浆液状清洗 2 次。然后,进行过滤,在 50℃ 下干燥 17 小时,得到白色粉末的共聚物 (80g、收率 80%)。

[0414] 得到的共聚物的 Mw 为 6800、Mw/Mn 为 1.4, ¹³C-NMR 分析的结果为:氟含量为 2.8atom%、源自单体 (M-1)、(M-5) 及 (M-10) 的各重复单元的含有比例为 44.8 : 51.2 : 4.0 (摩尔%),含有酸离解性基团的重复单元的含量为 51.2 摩尔%。另外,低分子量成分的残留比例为 0.10%。将该共聚物设定为树脂 (A-5) (参照下式)。

[0415] 需要说明的是,该树脂 (A-5) 相当于本发明的放射线敏感性树脂组合物 (II) 中的树脂 (P)。

[0416]



[0417] [2] 含氟树脂 (C-1) ~ (C-3) 的合成

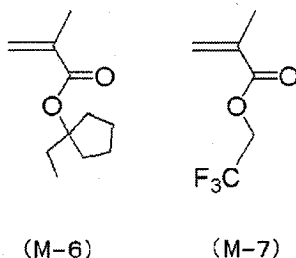
[0418] (合成例 6)

[0419] 准备好将下述式表示的单体 (M-6) 35.81g (70 摩尔%) 及下述式表示的单体 (M-7) 14.17g (30 摩尔%) 溶解于 2-丁酮 70g 中,进而投入有二甲基 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯) 3.23g 的单体溶液。另一方面,在 500mL 的三颈烧瓶中投入 2-丁酮 30g,氮气净化 30 分钟。氮气净化后,一边对反应釜进行搅拌一边加热至 80℃。接着,使用滴液漏斗,用 3 小时滴加预先准备好的单体溶液。以滴加开始为聚合开始时间,实施聚合反应 6 小时。聚合完成后,聚合溶液通过水冷却至 30℃ 以下,将其聚合溶液移液至 2L 分液漏斗中。接着,用 150g 的正己烷对其聚合溶液进行稀释,投入 600g 的甲醇进行混合后,投入 21g 的蒸馏水进一步搅拌,静置 30 分钟。然后,回收下层,作为丙二醇单甲醚乙酸酯溶液。其树脂溶液的固体成分 (聚合物) 的物性值如下所述,收率为 60%。

[0420] 得到的共聚物的 Mw 为 7300、Mw/Mn 为 1.6, ¹³C-NMR 分析的结果为:氟含量为 9.60atom%,源自单体 (M-6) 及 (M-7) 的各重复单元的含有比例为 70.5 : 29.5 (摩尔%)。将该共聚物设定为含氟树脂 (C-1)。

[0421] 需要说明的是,该含氟树脂 (C-1) 相当于本发明的放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的含氟树脂 (C) 及放射线敏感性树脂组合物 (II) 中的树脂 (Q)。

[0422]



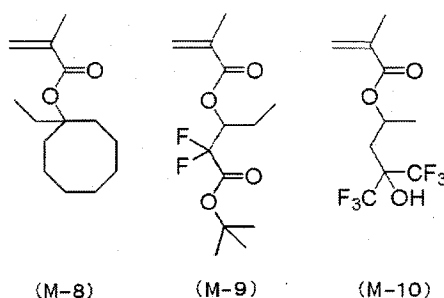
[0423] (合成例 7)

[0424] 准备好将下述式表示的单体 (M-8) 54.21g (60 摩尔%)、下述式表示的单体 (M-9) 28.02g (25 摩尔%) 及下述式表示的单体 (M-10) 17.77g (15 摩尔%) 溶解于 2-丁酮 70g 中, 进而投入有二甲基 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯) 3.23g 的单体溶液。另一方面, 在 500mL 的三颈烧瓶中投入 2-丁酮 30g, 氮气净化 30 分钟。氮气净化后, 一边对反应釜进行搅拌一边加热至 80℃。接着, 使用滴液漏斗, 用 3 小时滴加预先准备好的单体溶液。以滴加开始为聚合开始时间, 实施聚合反应 6 小时。聚合完成后, 聚合溶液通过水冷冷却至 30℃ 以下, 将其聚合溶液移液至 2L 的分液漏斗中。接着, 用 150g 的正己烷对其聚合溶液进行稀释, 投入 600g 的甲醇进行混合后, 投入 21g 的蒸馏水进一步搅拌, 静置 30 分钟。然后, 回收下层, 作为丙二醇单甲醚乙酸酯溶液。其树脂溶液的固体成分(聚合物)的物性值如下所述, 收率为 65%。

[0425] 得到的共聚物的 M_w 为 6200、 M_w/M_n 为 1.1, ^{13}C -NMR 分析的结果为: 氟含量为 3.68atom%, 源自单体 (M-8)、(M-9) 及 (M-10) 的各重复单元的含有比例为 60.5 : 24.0 : 15.5 (摩尔%)。将该共聚物设定为含氟树脂 (C-2)。

[0426] 需要说明的是, 该含氟树脂 (C-2) 相当于本发明的放射线敏感性树脂组合物 (I) 中的含氟树脂 (C) 及放射线敏感性树脂组合物 (II) 中的树脂 (Q)。

[0427]



[0428] (合成例 8)

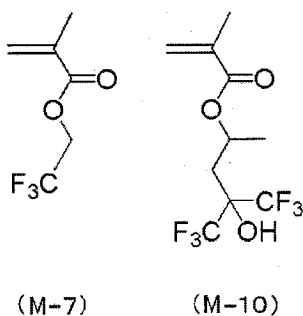
[0429] 准备好将下述式表示的单体 (M-7) 12.5g (20 摩尔%) 及下述式表示的单体 (M-10) 87.5g (80 摩尔%) 溶解于 2-丁酮 70g 中, 进而投入有二甲基 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯) 3.23g 的单体溶液。另一方面, 在 500mL 的三颈烧瓶中投入 2-丁酮 30g, 氮气净化 30 分钟。氮气净化后, 一边对反应釜进行搅拌一边加热至 80℃。接着, 使用滴液漏斗, 用 3 小时滴加预先准备好的单体溶液。以滴加开始为聚合开始时间, 实施聚合反应 6 小时。聚合完成后, 聚合溶液通过水冷冷却至 30℃ 以下, 将其聚合溶液移液至 2L 分液漏斗中。接着, 用 150g 的正己烷对其聚合溶液进行稀释, 投入 600g 的甲醇进行混合后, 投入 21g 的蒸馏水进一步搅拌, 静置 30 分钟。然后, 回收下层, 作为丙二醇单甲醚乙酸酯溶液。其树脂溶

液的固体成分（聚合物）的物性值如下所述，收率为 50%。

[0430] 得到的共聚物的 M_w 为 7300、 M_w/M_n 为 1.3， ^{13}C -NMR 分析的结果为：氟含量为 13.7atom%，源自单体 (M-7) 及 (M-10) 的各重复单元的含有比例为 18.6：81.4(摩尔%)。将该共聚物设定为含氟树脂 (C-3)。

[0431] 需要说明的是，该树脂 (C-3) 相当于本发明的放射线敏感性树脂组合物 (II) 中的树脂 (Q)。

[0432]



[0433] [3] 放射线敏感性树脂组合物的制备

[0434] 以表 1 所示的比例混合 (A) 树脂、(B) 产酸剂、(C) 含氟树脂、(D) 内酯化合物、(E) 酸扩散控制剂及 (G) 溶剂，制备实施例 1～7 及比较例 1～3 的各放射线敏感性树脂组合物。

[0435] [表 1]

[0436] 表 1

[0437]

		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(G)
		树脂 (份)	产酸剂 (份)	含氟树脂 (份)	内酯 化合物 (份)	酸扩散 控制剂 (份)	溶剂 (份)
实施 例	1	A-1 (70) A-2 (30)	B-1 (4) B-2 (5)	C-1 (1.5)	D-1 (100)	E-1 (0.15)	G-1 (875) G-2 (375)
	2	A-3 (100)	B-1 (4) B-2 (5)	C-1 (1.5)	D-1 (100)	E-1 (0.15)	G-1 (875) G-2 (375)
	3	A-4 (100)	B-3 (10.8)	C-2 (2)	D-1 (50)	E-2 (6.4)	G-1 (2700) G-2 (1150)
	4	A-4 (100)	B-3 (10.8)	C-2 (2)	D-1 (100)	E-2 (6.4)	G-1 (2700) G-2 (1150)
	5	A-4 (100)	B-3 (10.8)	C-2 (2)	D-1 (200)	E-2 (6.4)	G-1 (2700) G-2 (1150)
	6	A-5 (100)	B-3 (10.8)	C-2 (2)	D-1 (100)	E-2 (6.4)	G-1 (2700) G-2 (1150)
	7	A-4 (100)	B-3 (10.8)	C-3 (2)	D-1 (200)	E-2 (6.4)	G-1 (2700) G-2 (1150)
比 较 例	1	A-1 (70) A-2 (30)	B-1 (4) B-2 (5)	C-1 (5)	—	E-1 (0.15)	G-1 (875) G-2 (375)
	2	A-3 (100)	B-1 (4) B-2 (5)	C-1 (5)	—	E-1 (0.15)	G-1 (875) G-2 (375)
	3	A-4 (100)	B-3 (10.8)	C-2 (2)	—	E-2 (6.4)	G-1 (2700) G-2 (1150)

[0438] 需要说明的是,表 1 所示的 (B) 产酸剂、(D) 内酯化合物、(E) 酸扩散控制剂及 (G) 溶剂的详细情况如下所述。另外,表中,“份”为质量标准。

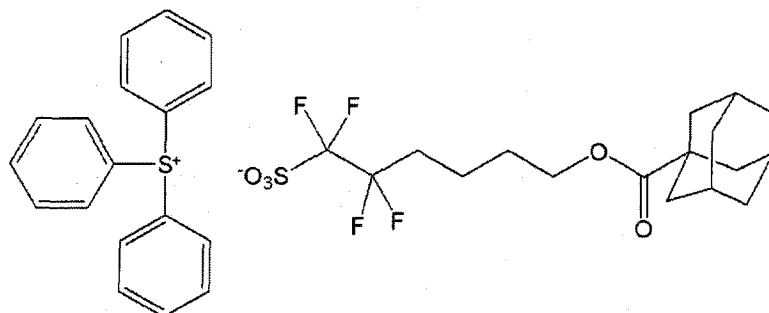
[0439] <(B) 产酸剂>

[0440] (B-1):三苯基铈·九氟正丁烷磺酸盐

[0441] (B-2):1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓·九氟正丁烷磺酸盐

[0442] (B-3):下述结构表示的化合物

[0443]



[0444] <(D) 内酯化合物>

[0445] (D-1): γ -丁内酯

[0446] <酸扩散控制剂(E)>

[0447] (E-1): N-叔丁氧基羰基-4-羟基哌啶

[0448] (E-2): 三苯基铈水杨酸盐

[0449] <(G) 溶剂>

[0450] (G-1): 丙二醇单甲醚乙酸酯

[0451] (G-2): 环己酮

[0452] [4] 实施例的评价

[0453] 对于实施例 1~7 及比较例 1~3 的各放射线敏感性树脂组合物,如下进行下述(1)~(7)的各种评价。将这些评价结果示于表 3。

[0454] 各评价方法如下所述。

[0455] (1) 后退接触角

[0456] 在 8 英寸硅晶片上,旋涂各放射线敏感性树脂组合物,在烤盘上、90℃下进行 60 秒 PB,形成膜厚 120nm 的涂膜(光致抗蚀剂膜)。然后,使用商品名“DSA-10”(KRUS 公司制造),在室温 23℃、湿度 45%、常压环境下,通过以下顺序快速地测定后退接触角。

[0457] 调节商品名“DSA-10”(KRUS 公司制造)的晶片台位置,在该调节好的台上固定所述晶片。接着,将水注入到针中,将所述针的位置微调至在所述固定好的晶片上可以形成水滴的初期位置。然后,使水从该针中排出,在所述晶片上形成 25 μ L 的水滴,暂时从该水滴中拔出针,再次将针降低至所述初期位置并配置于水滴内。接着,以 10 μ L/min 的速度在 90 秒内利用针吸引水滴,同时每秒测定一次接触角(共计 90 次)。其中,计算出接触角的测定值从稳定开始后 20 秒内的接触角的平均值,作为后退接触角(°)。

[0458] (2) 灵敏度

[0459] 使用涂布/显影(商品名“CLEAN TRACK ACT8”、东京电子株式会社制造),在 8 英寸硅晶片的表面上,首先,形成膜厚 300nm 的有机下层膜,接着,形成膜厚 45nm 的无机中间膜(SOG:spin-on-glass)作为基板。

[0460] 然后,在所述基板上,用所述涂布/显影旋涂各放射线敏感性树脂组合物,在表 2 所示的条件下进行烘烤(PB),由此形成膜厚 120nm 的抗蚀剂膜。接着,使用 ArF 准分子激光曝光装置(商品名“NSR S306C”、日本尼康公司制造、照明条件;NA0.78、 $\sigma 0/\sigma 1 = 0.93/0.62$ 、Dipole),经由掩模图案对抗蚀剂膜进行曝光。然后,在表 2 所示的条件下进行烘烤(PEB)后,利用 2.38%的四甲基氢氧化铵水溶液,在 23℃下显影 30 秒,进行水洗并干燥,形成正型抗蚀剂图案。

[0461] 在得到的抗蚀剂膜中,将形成线宽为 75nm 的线条、线条和线条的距离为 75nm(线条与间隙为 1 比 1)的抗蚀剂图案时的曝光量(mJ/cm^2)作为最佳曝光量。然后,以该最佳曝光量为灵敏度进行评价。线宽及线条和线条的距离的测定使用扫描电镜(商品名“S-9380”、日立高新技术公司制造)。

[0462] (3) 析像度

[0463] 在所述灵敏度的评价中形成的线条与间隙的抗蚀剂图案的线宽中,将线条的最小线宽(nm)作为析像度的评价(表 3 中,表示为“析像度(nm)”)。需要说明的是,该析像

度的数值越小表示析像度越好。

[0464] (4) LWR

[0465] 在用所述灵敏度评价的最佳曝光量析像的 75nm 的线条与间隙图案的观测中,与灵敏度评价相同用扫描电镜从图案上部进行观察时,在任意点观测线宽,用 3σ (nm) 评价其测定不均。需要说明的是,该值越小表示 LWR 越好。

[0466] (5) 图案坍塌

[0467] 在用所述灵敏度评价的最佳曝光量析像的 75nm 的线条与间隙图案的观测中,在使曝光量进一步增加的情况下,图案的线宽变得更小。此时,在某种线宽以下(或某种曝光量以上)发生图案坍塌。将最初发生该图案坍塌时的图案线宽作为最小坍塌尺寸。与灵敏度评价相同用扫描电镜从图案上部进行观察,测定尺寸。

[0468] (6) 图案形状

[0469] 用日立高新技术公司制造的扫描电镜(商品名“S-4800”)观察在所述灵敏度评价中得到的抗蚀剂膜的 75nm 线条与间隙图案的剖面形状,测定在抗蚀剂图案的中间的线宽 L_b 和在膜的上部的线宽 L_a 。将测定的结果是以 L_a/L_b 计算出的值为 $0.9 \leq L_a/L_b \leq 1.1$ 的范围内的情况评价为“良好”,在范围外的情况评价为“不良”。

[0470] (7) 显影缺陷

[0471] 使用涂布/显影(商品名“CLEAN TRACK ACT8”、东京电子株式会社制造),在 8 英寸硅晶片的表面上,首先,形成膜厚 300nm 的有机下层膜,接着,形成膜厚 45nm 的无机中间膜(SOG:spin-on-glass)作为基板。

[0472] 然后,用所述涂布/显影将各放射线敏感性树脂组合物旋涂在所述基板上,在表 2 所示的条件下进行烘烤(PB),由此形成膜厚 120nm 的抗蚀剂膜。然后,经由没有形成图案的磨砂玻璃以上述灵敏度的曝光量进行曝光。此时,以使曝光区域和未曝光部区域成为方格花纹的方式对晶片整个面进行曝光。

[0473] 然后,在表 2 所示的条件下进行烘烤(PEB)后,利用 2.38% 的四甲基氢氧化铵水溶液,在 23°C 下显影 30 秒,进行水洗、干燥,制作显影缺陷评价用晶片。将该评价用晶片用“KLA2351”(KLA-Tencor 公司制造)进行测定,作为显影缺陷的测定。通常是在曝光部及未曝光部两个区域检测显影缺陷,在本实施例中记载其总数。

[0474] [表 2]

[0475] 表 2

		PB		PEB		
		温度(℃)	时间(秒)	温度(℃)	时间(秒)	
[0476]	实施例	1	125	60	115	60
	2	125	60	100	60	
	3	120	60	105	60	
	4	120	60	105	60	
	5	120	60	105	60	
	6	120	60	105	60	
	7	120	60	105	60	
比较例	1	125	60	115	60	
	2	125	60	100	60	
	3	120	60	105	60	

[0477] [表 3]

[0478] 表 3

		后退 接触角 (度)	灵敏度 (mJ/cm ²)	析像度 (nm)	LWR (nm)	图案 坍塌 (nm)	图案 形状	显影缺陷 (个)	
[0479]	实施例	1	80	34	72	7.4	48	良好	217
	2	78	34	68	6.4	46	良好	324	
	3	70	40	68	6.3	45	良好	351	
	4	76	40	67	6.3	46	良好	303	
	5	78	39	67	6.2	46	良好	290	
	6	77	39	67	6.2	46	良好	345	
	7	74	40	68	6.4	46	良好	665	
比较例	1	80	33	75	7.8	51	良好	773	
	2	78	33	72	6.7	48	良好	10216	
	3	68	40	70	6.5	48	良好	3542	

[0480] 由表 3 表明可知,对于含有规定量的内酯化合物 (D) 的放射线敏感性树脂组合物而言,在液浸曝光时,不仅显现出可以抑制水纹缺陷及气泡缺陷的充分的抗蚀剂膜表面防

水性,而且得到的图案形状良好,关于灵敏度、析像度、LWR、显影缺陷、图案抗坍塌性等抗蚀剂基本性能也良好。

[0481] 工业上的可利用性

[0482] 本发明的放射线敏感性组合物可以良好地抑制作为源自液浸曝光的缺陷的水纹缺陷及气泡缺陷的产生。进而,得到的图案形状良好,关于灵敏度、析像度、LWR、显影缺陷、图案抗坍塌性等抗蚀剂基本性能也十分优异。因此,优选用于以 ArF 准分子激光等为光源的光刻工序,特别优选用于液浸曝光工序。