

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580004964.2

[51] Int. Cl.

C08G 85/00 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

[43] 公开日 2007年2月21日

[11] 公开号 CN 1918217A

[22] 申请日 2005.1.28

[21] 申请号 200580004964.2

[30] 优先权

[32] 2004. 2. 20 [33] JP [31] 045522/2004

[32] 2004. 4. 28 [33] JP [31] 134585/2004

[32] 2004. 6. 17 [33] JP [31] 179475/2004

[32] 2004. 8. 31 [33] JP [31] 252474/2004

[32] 2004. 10. 29 [33] JP [31] 316960/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/001228 2005.1.28

[87] 国际公布 WO2005/080473 日 2005.9.1

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.15

[71] 申请人 东京应化工业株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 绪方寿幸 松丸省吾 木下洋平

羽田英夫 盐野大寿 清水宏明

久保田尚孝

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱丹

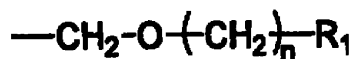
权利要求书 3 页 说明书 68 页 附图 1 页

[54] 发明名称

高分子化合物、含有该高分子化合物的光致抗蚀剂组合物以及抗蚀图案形成方法

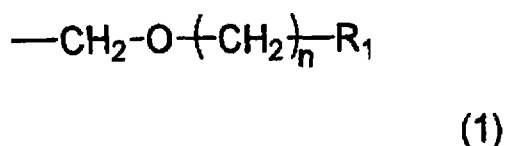
[57] 摘要

本发明提供高分子化合物、使用了该高分子化合物的光致抗蚀剂组合物、和使用了该光致抗蚀剂组合物的抗蚀图案形成方法，所述高分子化合物能够构成具有优异的析像清晰性、能够形成矩形性良好的微细图案、同时由酸发生剂产生的酸弱时也能得到良好的抗蚀特性、感光度也良好的抗蚀剂组合物。所述光致抗蚀剂组合物和抗蚀图案形成方法使用如下的高分子化合物：具有碱可溶性基团(i)，该碱可溶性基团(i)是选自醇羟基、羧基、和酚羟基的至少1种的取代基，这些基团由上述通式(1)(式中，R<sub>1</sub>为可以具有氧、氮、硫、或卤素原子的碳原子数小于等于20的脂环基，n表示0或1~5的整数)所示的酸解离性溶解抑制基团(ii)保护。



(1)

1. 一种高分子化合物, 是通过酸的作用碱溶解性发生变化的高分子化合物, 具有碱可溶性基团 (i), 该碱可溶性基团 (i) 中的部分氢原子被下述通式 (1) 所示的酸解离性溶解抑制基团 (ii) 取代,



式中,  $R_1$  为具有或不具有氧、氮、硫、或卤素原子的碳原子数小于等于 20 的脂环基,  $n$  表示 0 或 1~5 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的高分子化合物, 其中, 所述碱可溶性基团 (i) 是选自醇羟基、酚羟基、和羧基中的至少 1 种。

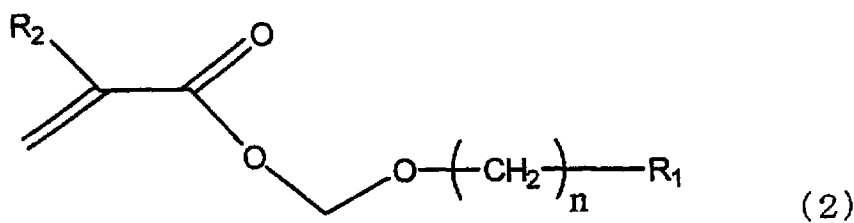
3. 根据权利要求 2 所述的高分子化合物, 其中, 在与结合在所述醇羟基上的碳原子邻接的碳原子上, 结合有至少 1 个氟原子。

4. 根据权利要求 1 所述的高分子化合物, 其中, 所述通式 (1) 中, 所述脂环基具有金刚烷骨架。

5. 根据权利要求 1 所述的高分子化合物, 其中, 所述通式 (1) 中,  $R_1$  为具有 1 种或多种亲水性基团的脂环基。

6. 根据权利要求 5 所述的高分子化合物, 其中, 所述亲水性基团是选自羧基、酯基、醇羟基、醚、亚氨基、和氨基中的至少 1 种。

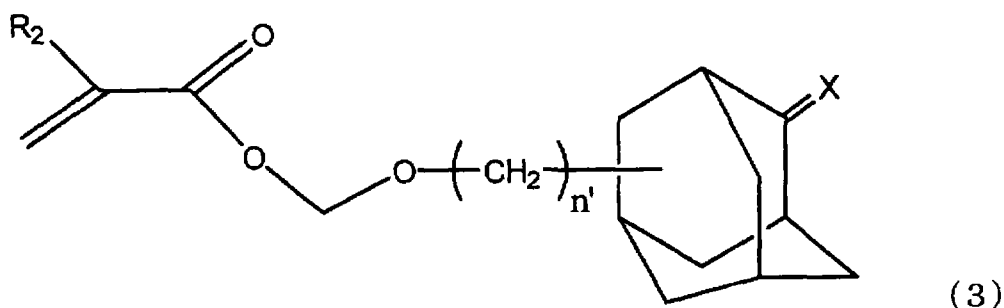
7. 一种下述通式 (2) 所示的化合物,



式中,  $R_1$  为具有或不具有氧、氮、硫、或卤素原子的碳原子数小于等于 20 的脂环基,

n 表示 0 或 1~5 的整数,  $R_2$  表示氢原子、氟原子、碳原子数 1~20 的低级烷基或碳原子数 1~20 的氟代低级烷基。

8. 根据权利要求 7 所述的化合物, 其中为下述通式 (3) 所示的化合物,



式中,  $R_2$  与上述相同,  $X$  表示 2 原子的氢原子或 1 原子的氧原子,  $n'$  表示 0 或 1。

9. 根据权利要求 1 所述的高分子化合物, 其中, 至少含有由权利要求 7 所述的化合物衍生的结构单元 (a1)。

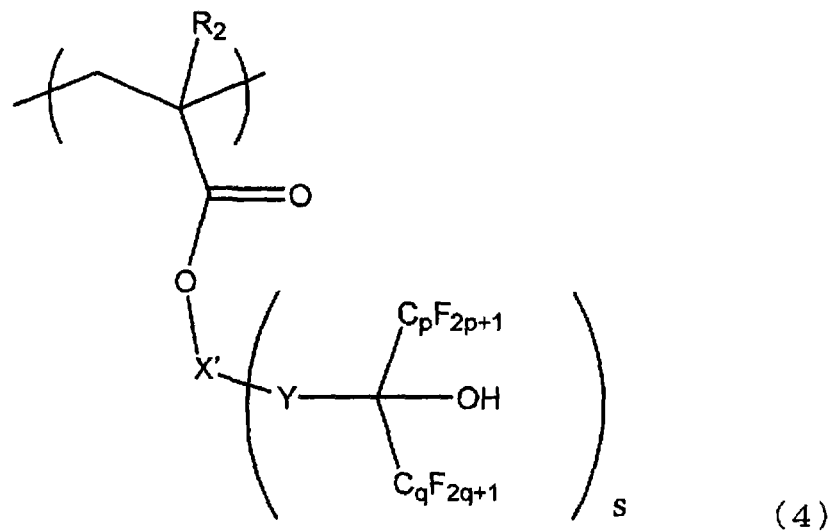
10. 根据权利要求 1 所述的高分子化合物, 其中, 至少含有由权利要求 8 所述的化合物衍生的结构单元 (a1)。

11. 根据权利要求 9 所述的高分子化合物, 其中, 包含所述结构单元 (a1)、以及由包含含有内酯的单环或多环基团的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的结构单元 (a3)。

12. 根据权利要求 11 所述的高分子化合物, 其中, 作为所述结构单元 (a3), 包含由彼此不同的 2 种或多种的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的结构单元, 所述 (甲基) 丙烯酸酯包含含有内酯的单环或多环基团。

13. 根据权利要求 11 所述的高分子化合物, 其中, 包含所述结构单元 (a1)、由包含含有内酯的单环或多环基团的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的结构单元 (a3)、以及由包含含有极性基团的多环基团的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的结构单元 (a4)。

14. 根据权利要求 9 所述的高分子化合物, 其中, 包含所述结构单元 (a1)、以及下述通式 (4) 所示的结构单元 (a6),



式中, R<sub>2</sub>与上述相同, X' 表示2价或3价的环基, Y表示2价的碳原子数1~6的亚烷基或亚烷氧基, p和q各自独立地表示1到5的整数, s表示1或2的整数。

15. 一种光致抗蚀剂组合物, 含有通过酸的作用碱溶解性发生变化的基材树脂成分(A)、以及通过放射线的照射产生酸的酸发生剂(B), 其中, 所述基材树脂成分(A)是权利要求1、9或10中任一项所述的高分子化合物。

16. 根据权利要求15所述的光致抗蚀剂组合物, 其中, 含有含氮有机化合物(D)。

17. 一种抗蚀图案形成方法, 包括:

使用权利要求15所述的光致抗蚀剂组合物在基板上形成光致抗蚀剂膜的工序,  
对上述光致抗蚀剂膜进行曝光的工序, 以及  
将曝光后的上述光致抗蚀剂膜显影从而形成抗蚀图案的工序。

## 高分子化合物、含有该高分子化合物的光致抗蚀剂组合物以及抗蚀图案形成方法

### 技术领域

本发明涉及高分子化合物、适于制备该高分子化合物的低分子化合物、至少含有该高分子化合物而形成的光致抗蚀剂组合物、以及抗蚀图案形成方法。

本申请以向日本国特许厅于2004年2月20日申请的专利申请2004-045522号、于2004年4月28日申请的专利申请2004-134585号、于2004年6月17日申请的专利申请2004-179475号、于2004年8月31日申请的专利申请2004-252474号和于2004年10月29日申请的专利申请2004-316960号为基础主张优先权，并包括其全部内容。

### 背景技术

如果说半导体集成电路图案的微细化是通过光蚀刻及其周边技术的进步而实现并不为过。众所周知，该光蚀刻由大致分为2个的技术支持。一个是被称为逐次移动曝光装置（stepper）、扫描器的缩小投影曝光装置的曝光波长、数值孔径，另一个是以采用上述缩小投影曝光装置将掩膜图案转印的光致抗蚀剂组合物的转印析像清晰性为主体的抗蚀剂特性。它们不断使采用光蚀刻的半导体集成电路图案的加工精度提高。

用于缩小投影曝光装置的光源，受到电路图案的高析像清晰度化的要求，逐渐向短波长发展。通常，抗蚀剂析像清晰性约为 $0.5\mu\text{m}$ 时，使用主要光谱为 $436\text{nm}$ 的水银灯的g射线，而为约 $0.5\sim 0.30\mu\text{m}$ 时，使用主要光谱为 $365\text{nm}$ 的水银灯的i射线。此外，当抗蚀剂析像清晰性约为 $0.30\sim 0.15\mu\text{m}$ 时使用 $248\text{nm}$ 的KrF准分子激光，约为小于等于 $0.15\mu\text{m}$ 时，使用 $193\text{nm}$ 的ArF准分子激光。此外，为了进一步微细化，研究了使用 $157\text{nm}$ 的 $\text{F}_2$ 准分子激光、 $126\text{nm}$ 的 $\text{Ar}_2$ 准分子激光、EUV（极远紫外线、波长 $13\text{nm}$ ）。

另一方面，对于光致抗蚀剂组合物进行探讨，目前通过与有机或无机防反射膜的组合、在照明系统下工夫，在使用了KrF准分子激光的光蚀刻中，KrF用光致抗蚀剂的寿命得到延长，同时进行了将小于等于 $\lambda/2$ 的约 $10\text{nm}$ 纳入视野的光致抗蚀剂组合物的开发。此外，

在使用了 ArF 准分子激光的光蚀刻中，希望提供适于大量生产结点为小于等于约 90nm 的将来的微细图案的 ArF 用光致抗蚀剂组合物。此外，使用了上述 F<sub>2</sub> 准分子激光的光蚀刻，作为担负结点为小于等于 65nm 的将来的微细图案的加工技术而受到注目，在采用该使用了 F<sub>2</sub> 准分子激光的光蚀刻进行的微细加工中也可充分应用的光致抗蚀剂组合物的开发正在进行。

由于要获得该微细图案，对于以以往的碱可溶性酚醛清漆树脂和含有醌二叠氨基的化合物为基本成分的正型光致抗蚀剂是困难的，所以希望开发利用了波长更短的远紫外线（200~300nm）、KrF、ArF、F<sub>2</sub> 等准分子激光、电子射线和 X 射线的光致抗蚀剂。作为该光致抗蚀剂，不仅实现高析像清晰性，而且能够利用在放射线的照射下产生的酸的催化反应、连锁反应，量子收率为大于等于 1，并且能够实现高感光度的化学放大型抗蚀剂受到注目，开发正在蓬勃进行。

在正型的化学放大型抗蚀剂中，主要使用具有酸解离性溶解抑制基团的树脂。

作为在上述化学放大型抗蚀剂中使用的酸解离性溶解抑制基团，例如，如下述非专利文献 1~3 所示，作为氟代醇中的酸解离性溶解抑制基团，已知缩醛基、叔丁基这样的叔烷基、叔丁氧羰基、和叔丁氧羰甲基等。

此外，作为以往 ArF 抗蚀剂组合物的树脂成分中具有酸解离性溶解抑制基团的结构单元，如下述专利文献 1 所示，通常使用由（甲基）丙烯酸叔酯化合物的叔酯化合物，例如（甲基）丙烯酸 2-烷基-2-金刚烷基酯等衍生的结构单元。应予说明，在本说明书中，将“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”总称为“（甲基）丙烯酸”，将“丙烯酸衍生物”和“甲基丙烯酸衍生物”总称为“（甲基）丙烯酸衍生物”，将“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”总称为“（甲基）丙烯酸酯”。

但是，在非专利文献 1~3 中所示的化学放大型抗蚀剂中使用的酸解离性溶解抑制基团，由于在未曝光部分的碱溶解抑制性不充分（抗蚀图案的膜减少），因此在提高析像清晰性和形成矩形性好的微细图案方面存在问题。即使增加酸解离性溶解抑制基团的引入率从而使在未曝光部分的碱溶解抑制性提高，也存在产生缺陷的风险增高的问题。

此外，如专利文献 1 中所示，作为形成酸解离性溶解抑制基团的化合物，众知例如形成（甲基）丙烯酸的羧基和环状或链状的叔烷基酯的化合物。但是，在使用了这些的组合中，能够使用的酸发生剂的种类方面存在限制。即，存在如下问题：如果不应用产生的酸的强度强的酸发生剂，例如阴离子部分具有氟代烷基磺酸离子的鎗盐等，由于该酸解离性溶解抑制基团不脱离，所以不能作为化学放大型的正型抗蚀剂发挥功能。此外，如果使

用产生的酸的强度弱的酸发生剂, 则存在感光度不足的问题, 希望改善。

非专利文献 1: T.Hagiwara, S. Irie, T. Itani, Y. Kawaguchi, O. Yokokoji, S. Kodama 著, J. Photopolym. Sci. Technol. 第 16 卷, 557 页, 2003 年.

非专利文献 2: F. Houlihan, A. Romano, D. Rentkiewicz, R. Sakamuri, R. R. Dammel, W. Conley, G. Rich, D. Miller, L. Rhodes, J. McDaniels, C. Chang 著, J. Photopolym. Sci. Technol. 第 16 卷, 581 页, 2003 年.

非专利文献 3: Y. Kawaguchi, J. Irie, S. Kodama, S. Okada, Y. Takebe, I. Kaneko, O. Yokokoji, S. Ishikawa, S. Irie, T. Hagiwara, T. Itani 著, Proc. SPIE, 第 5039 卷, 43 页, 2003 年.

专利文献 1: 特开平 10-161313 号公报

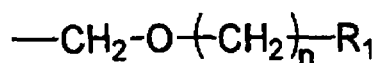
## 发明内容

本发明鉴于上述而提出, 目的在于提供如下高分子化合物: 能够构成具有优异的析像清晰性, 能够形成矩形性良好的微细图案, 同时在由酸发生剂产生的酸弱的情况下也能得到良好的抗蚀剂特性, 感光度也良好的光致抗蚀剂组合物。此外, 本发明的目的在于提供适于制备该高分子化合物的化合物、和含有该高分子化合物的光致抗蚀剂组合物、以及使用了该光致抗蚀剂组合物的抗蚀图案形成方法。

本发明者们为了解决上述课题, 引入了各种酸解离性溶解抑制基团作为光致抗蚀剂组合物用高分子化合物中的碱可溶性基团的保护基, 对这些高分子化合物的抗蚀剂特性进行了锐意研究, 结果发现: 当使用了具有特定的脂环基的酸解离性溶解抑制基团时, 能够形成抗蚀图案的形状良好、析像清晰性提高的微细图案, 以该见识为基础完成了本发明。此外, 如果使用上述具有特定脂环基的酸解离性溶解抑制基团, 与使用以往的与(甲基)丙烯酸羧基形成环状或链状的叔烷基酯的化合物等从而形成了酸解离性溶解抑制基团的情况相比, 酸发生剂的选择性变宽, 并且能够得到高感光度的抗蚀剂组合物。

本发明以该见识为基础而完成。即, 本发明的高分子化合物是在酸的作用下碱溶解性发生变化的高分子化合物, 具有碱可溶性基团 (i), 该碱可溶性基团 (i) 中的一部分氢原子被

下述通式 (1)

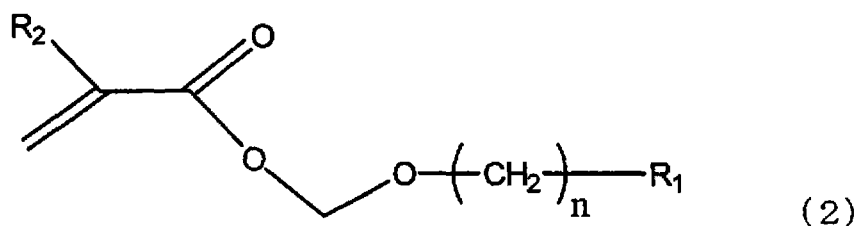


(1)

(式中,  $\text{R}_1$  表示可以具有氧、氮、硫、或卤原子(以下将这些总称为“杂原子”)的碳原子数小于等于 20 的脂环基。 $n$  表示 0 或 1~5 的整数)所示的酸解离性溶解抑制基团(ii)取代。该碱可溶性基团(i)优选为选自醇羟基、酚羟基、和羧基的 1 种或多种, 碱可溶性基团(i)为醇羟基时, 更优选至少 1 个氟原子结合到与结合于该醇羟基的碳原子邻接的碳原子上。

上述通式中,  $\text{R}_1$  为可以具有杂原子的碳原子数小于等于 20 的脂环基, 优选具有金刚烷骨架。更优选  $\text{R}_1$  为具有 1 种或多种亲水性基团的脂环基, 作为该亲水性基团, 优选为选自羰基、酯基、醇羟基、醚、亚氨基、和氨基的至少 1 种。

本发明的新型化合物由下述通式(2)



(式中,  $\text{R}_1$  和  $n$  同上。 $\text{R}_2$  表示氢原子、氟原子或碳原子数小于等于 20 的低级烷基或氟代烷基)所示, 含有由该化合物(2)衍生的结构单元(a1)的高分子化合物包含在本发明的高分子化合物中。

本发明的光致抗蚀剂组合物至少含有在酸的作用下碱溶解性发生变化的基材树脂成分(A)(以下有时称为(A)成分)、和在放射线的照射下产生酸的酸发生剂成分(B)(以下有时称为(B)成分), 该基材树脂成分(A)为本发明的高分子化合物。

本发明的抗蚀图案形成方法包括: 使用该光致抗蚀剂组合物在基板上形成光致抗蚀剂膜的工序, 对上述光致抗蚀剂膜进行曝光的工序, 和将曝光的上述光致抗蚀剂膜显影从而形成抗蚀图案的工序。

根据本发明, 能够提供抗蚀图案形状(矩形性)良好、高析像清晰性的微细图案。此外, 即使是产生的酸的强度弱的酸发生剂, 也能使酸解离性溶解抑制基团解离, 也能获得



良好的感光度。

## 附图说明

图1是实施例4的表示采用ArF曝光的感光度曲线的图。

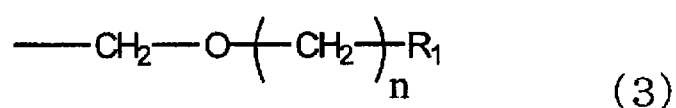
## 具体实施方式

以下对本发明的实施方式进行说明。

本发明的权利要求和说明书中的“结构单元”是指构成高分子化合物的单体单元（单体单元）。

在本发明的权利要求和说明书中，如无特别说明，烷基、烷氧基、亚烷基可以是直链或分支的任何一种。

本发明的高分子化合物，它们分子中的碱可溶性基团(i)中的一部分氢原子被下述通式(3)所示的酸解离性溶解抑制基团(ii)取代。



(式中，R<sub>1</sub>表示可以具有杂原子的碳原子数小于等于20的脂环基，n表示0或1~5的整数)。

本发明的高分子化合物如果用于化学放大型正型抗蚀剂体系，该高分子化合物由于具有上述通式(1)(或通式(3))所示的具有脂环基的酸解离性溶解抑制基团(ii)，在曝光前显示对碱显影的溶解抑制作用，在曝光和PEB(曝光后加热)工序后由于脱保护而显示碱溶解性。此外，上述化学放大型正型抗蚀剂由于在曝光前和曝光后的碱溶解性大幅度变化，因此可以提供析像清晰性优异的微细图案。此外，本发明的高分子化合物使抗蚀图案的耐蚀刻性提高。特别是当在酸解离性溶解抑制基团(ii)中进一步引入亲水性基团时，抗蚀图案在基板上的密合性提高，并且与碱显影液的亲和性提高，因此显影缺陷得到降低。此外，掩膜线性也变得良好。

<酸解离性溶解抑制基团(ii)>

下面对碱可溶性基团 (i) 进行详述。碱可溶性基团 (i) 具有氢原子，酸解离性溶解抑制基团 (ii) 将其氢原子取代。即，碱可溶性基团 (i) 为醇羟基、羧基、和酚羟基时，酸解离性溶解抑制基团 (ii) 与该碱可溶性基团 (i) 的去除了氢原子的氧原子结合。

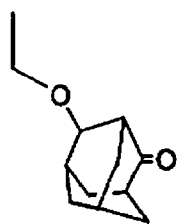
上述酸解离性溶解抑制基团 (ii) 由上述通式 (1) 所示。式中， $R_1$  为可以具有杂原子的碳原子数小于等于 20 的脂环基，该脂环基的碳原子数优选为 2~20，更优选为 3~20，最优选为 5~12。该脂环基可以具有取代基。n 的值优选为 0 或 1。

本发明的权利要求和说明书中的“脂肪族”，是相对于芳香性的概念，定义为不具有芳香性的基团、化合物等。“脂环基”意味着不具有芳香性的单环基团或多环基团（脂环基）。此时，“脂环基”并不限于由碳、和氢构成的基团，但优选为烃基。此外，“烃基”可以是饱和或不饱和的任何一种，但通常优选为饱和。

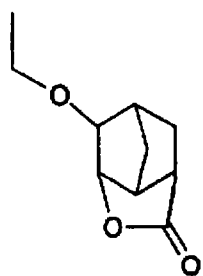
作为这样的脂环基，可以列举例如由环己烷、环戊烷、金刚烷、降冰片烷、降冰片烯、甲基降冰片烷、乙基降冰片烷、甲基降冰片烯、乙基降冰片烯、异冰片烷、三环癸烷、四环十二烷等衍生的 1 价的基团。上述脂环基，可以从在 ArF 抗蚀剂中提出的多种脂环基中适当选择。其中，工业上优选环己基、环戊基、金刚烷基、降冰片烷基、降冰片烯基、甲基降冰片烷基、乙基降冰片烷基、甲基降冰片烯基、乙基降冰片烯基、四环十二烷基，更优选金刚烷基。

作为表示上述酸解离性溶解抑制基团 (ii) 的上述通式 (1) 中的  $R_1$ ，更优选为具有至少 1 种亲水性基团的脂环基，作为该亲水性基团，优选为羰基（优选酮羰基）、酯基（-COOR）、醇羟基、醚（-OR）、亚氨基、氨基，从容易获得出发，最优选为羰基。

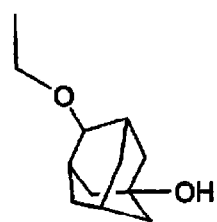
作为上述酸解离性溶解抑制基团 (ii)，可以列举例如下述化学式 (4) ~ (15) 所示的基团。



(4)



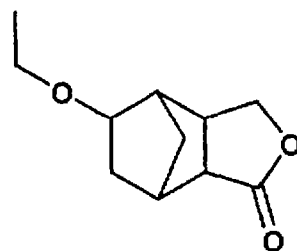
(5)



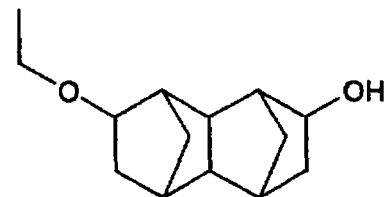
(6)



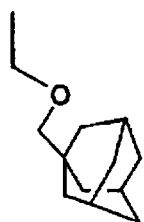
(7)



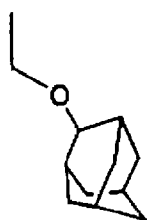
(8)



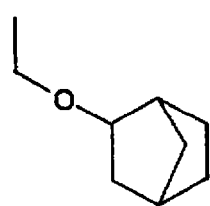
(9)



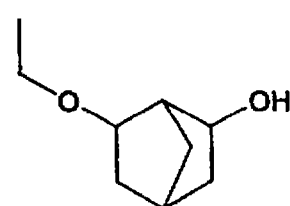
(10)



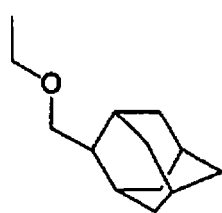
(11)



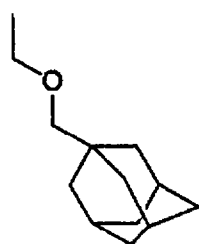
(12)



(13)



(14)



(15)

### <碱可溶性基团 (i)>

本发明高分子化合物中的碱可溶性基团 (i), 由上述非专利文献中例示和目前为止提出的  $KrF$  抗蚀剂、 $ArF$  抗蚀剂、 $F_2$  抗蚀剂中公知, 可以使用这些公知的基团作为碱可溶性基团

(i)。作为该碱可溶性基团 (i)，可以列举醇羟基、酚羟基、和羧基等，并无特别限定。

在本发明中，碱可溶性基团 (i) 优选为选自醇羟基、酚羟基、和羧基的至少 1 种。其中，由于醇羟基透明性高而且具有适度的碱可溶性，因此优选。另外，在醇羟基中，更优选与结合于醇羟基的碳原子邻接的碳原子具有至少 1 个氟原子的醇羟基。

上述醇羟基可以单纯为羟基，也可以是含有醇羟基的烷氧基、含有醇羟基的烷氧烷基或含有醇羟基的烷基等。作为该烷氧基、该烷氧烷基或该烷基，可以列举低级烷氧基、低级烷氧低级烷基、低级烷基。其中所说的“低级”是指碳原子数 1~4。

作为上述低级烷氧基，具体可以列举甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。作为低级烷氧基低级烷基，具体可以列举甲氧甲基、乙氧基甲基、丙氧甲基、丁氧甲基等。作为低级烷基，具体可以列举甲基、乙基、丙基、丁基等。

此外，上述含有醇羟基的烷氧基、含有醇羟基的烷氧烷基或含有醇羟基的烷基中的该烷氧基、该烷氧烷基或该烷基的部分或全部氢原子可以被氟原子取代。优选可以列举上述含有醇羟基的烷氧基或含有醇羟基的烷氧烷基中的这些烷氧基部分的部分氢原子被氟原子取代，上述含有醇羟基的烷基中的该烷基的部分氢原子被氟原子取代，即含有醇羟基的氟代烷氧基、含有醇羟基的氟代烷氧烷基或含有醇羟基的氟代烷基。

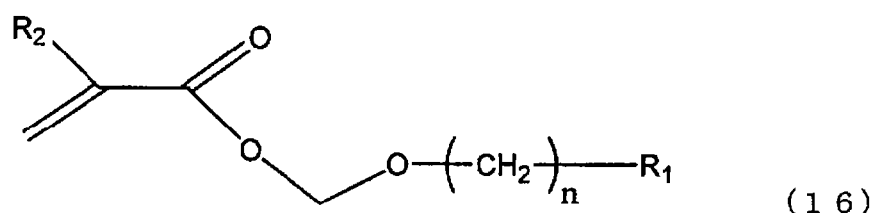
作为上述含有醇羟基的氟代烷氧基，可以列举  $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}$ -基、2-双(三氟甲基)-2-羟基-乙氧基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -基、3-双(三氟甲基)-3-羟基丙氧基等，作为含有醇羟基的氟代烷氧烷基，可以列举  $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$ -基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$ -基等，作为含有醇羟基的氟代烷基，可以列举  $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2$ -基、2-双(三氟甲基)-2-羟基-乙基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -基、3-双(三氟甲基)-3-羟基丙基等。

作为上述酚羟基，可以列举例如酚醛清漆树脂、聚-( $\alpha$ -甲基)羟基苯乙烯等中含有的酚羟基。其中，从价廉且容易获得出发，优选聚-( $\alpha$ -甲基)羟基苯乙烯的酚羟基。

作为上述羧基，可以列举例如由烯键式不饱和羧酸衍生的结构单元中的羧基。作为该烯键式不饱和羧酸，可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸等不饱和羧酸等。其中，从价廉且容易获得出发，优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

<本发明的化合物和结构单元 (a1)>

本发明的新型化合物 (相对于本发明的高分子化合物，有时也称为“低分子化合物”)，由下述通式 (16)

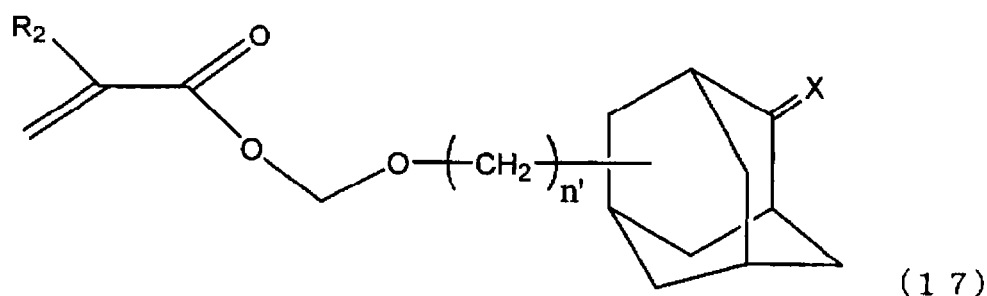


(式中,  $\text{R}_2$ 表示氢原子、氟原子或碳原子数1~20的低级烷基或氟代低级烷基,  $\text{R}_1$ 为可以具有杂原子的碳原子数3~20的脂环基,  $n$ 表示0或1~5的整数)所示。此外, 至少含有由该化合物衍生的结构单元(a1)作为其单体单元的高分子化合物包含在本发明的高分子化合物中。

该结构单元(a1), 是由本发明的新型化合物衍生的结构单元, 相当于上述碱可溶性基团(i)由可以具有取代基( $\text{R}_2$ )的丙烯酸衍生的羧基构成、并且该羧基的氢原子被酸解离性溶解抑制基团(ii)取代的结构单元。

上述通式(16)中,  $\text{R}_2$ 为氢原子、氟原子或碳原子数1~20的低级烷基或碳原子数1~20的氟代低级烷基, 优选为碳原子数1~4的低级烷基或碳原子数1~4的氟代低级烷基, 具体可以列举甲基、乙基、丙基、丁基、三氟甲基等。其中, 从价廉和容易获得出发, 最优选氢原子、甲基。 $n$ 为0或1~5的整数, 优选0或1。

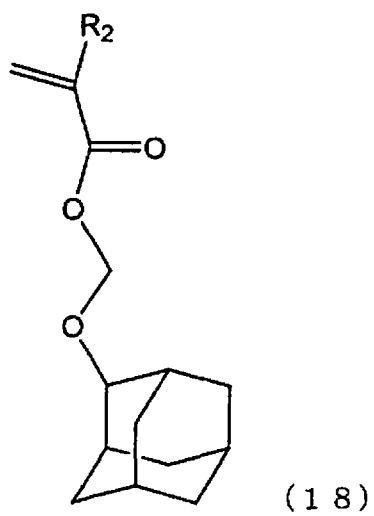
作为上述通式(16)所示化合物中优选的化合物, 可以列举下述通式(17)所示的化合物。



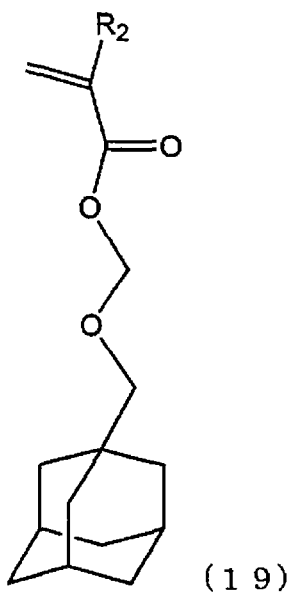
(式中,  $\text{R}_2$ 与上述相同,  $\text{X}$ 表示2原子的氢原子或1原子的氧原子。 $n'$ 表示0或1)。即,  $\text{X}$ 为2原子的氢原子时, 构成亚甲基链( $-\text{CH}_2-$ )。

在上述通式(17)所示的化合物中, 作为更优选的化合物, 可以列举下述通式(18)~

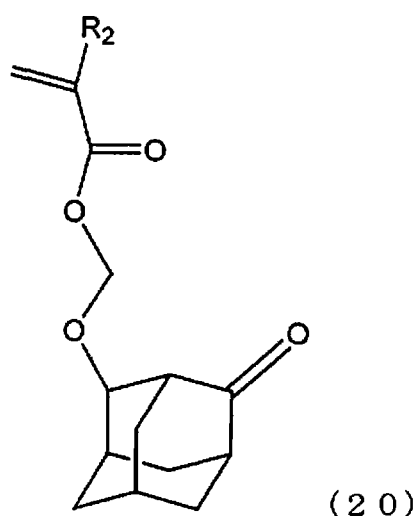
(20) 所示的化合物。



(R<sub>2</sub>与上述相同)。



(R<sub>2</sub>与上述相同)。



(R<sub>2</sub>与上述相同)。

#### <高分子化合物>

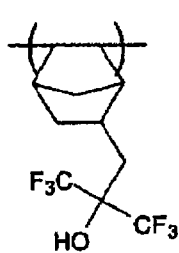
本发明的高分子化合物采用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算重均分子量(M<sub>w</sub>)并无特别限定,当用作光致抗蚀剂组合物时,优选5000~80000,更优选8000~50000。此外,分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)为1.0~5.0左右,优选为1.0~2.5。M<sub>n</sub>为数均分子量。

本发明的高分子化合物的引入酸解离性溶解抑制基团(ii)之前的前体可以由具有碱可溶性基团(i)的1种或大于等于2种的结构单元构成。以下,为了便于说明,将引入酸解离性溶解抑制基团(ii)之前的高分子化合物称为“前体”,将引入后的高分子化合物称为“高分子化合物”以示区别。

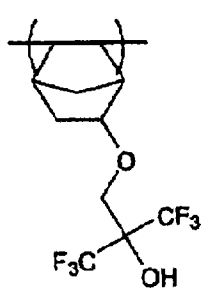
作为具有该碱可溶性基团(i)的结构单元,优选使用选自具有上述醇羟基、酚羟基、和羧基的单体单元的1种或大于等于2种的结构单元。除了这些以外,具有碱可溶性基团(i)的结构单元还包括在现有公知的光致抗蚀剂组合物用高分子中使用的结构单元。

作为该具有碱可溶性基团(i)的结构单元,可以列举例如下述化学式(21)~(29)所示的与结合于醇羟基的碳原子邻接的碳原子具有至少1个氟原子的具有醇羟基的结构单元、(30)~(31)所示的具有酚羟基的结构单元、和(32)~(35)或(45)的R<sup>7</sup>为氢原子时所示的具有羧基的结构单元等。

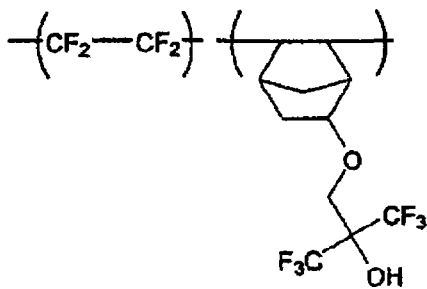
化学式(22)所示的结构单元,如化学式(23)所示,还优选与由四氟乙烯衍生的结构单元并用。



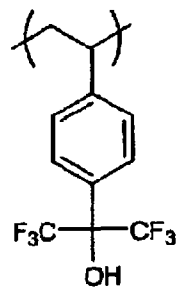
(21)



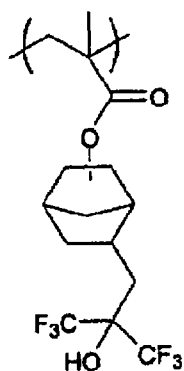
(22)



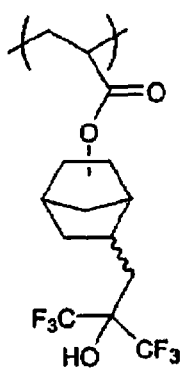
(23)



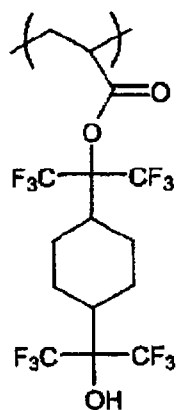
(24)



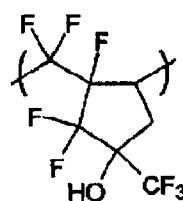
(25)



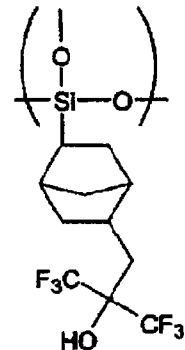
(26)



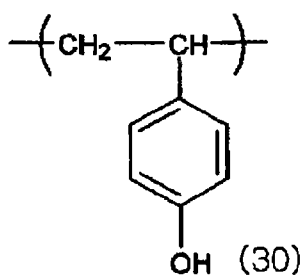
(27)



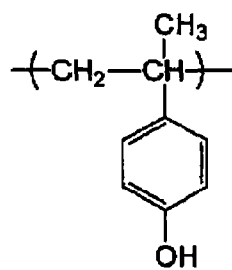
(28)



(29)

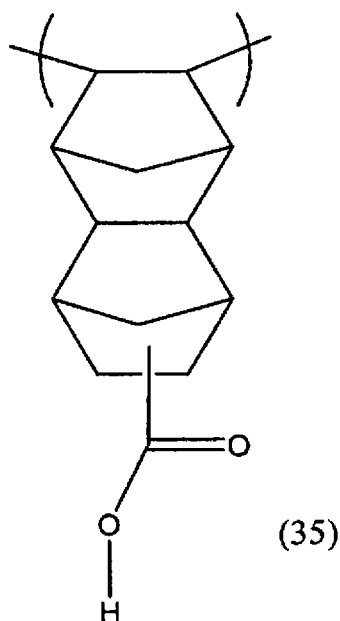
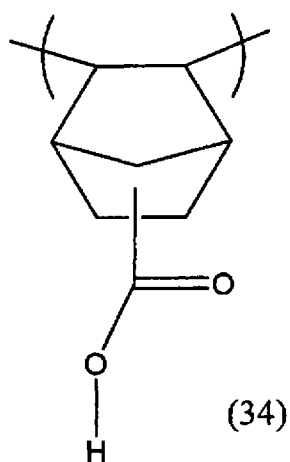
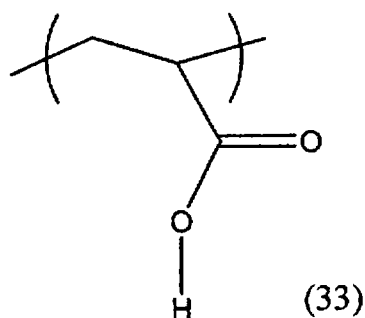
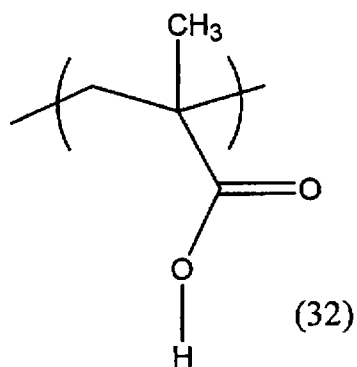


(30)



(31)

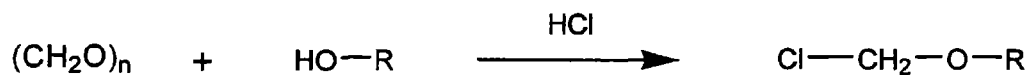




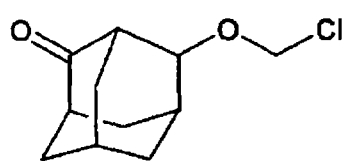
上述高分子化合物采用公知的方法、上述非专利文献中记载的方法合成。

作为将前体中碱可溶性基团 (i) 的氢原子取代从而引入酸解离性溶解抑制基团 (ii) 的方法，可以列举例如使用含有氯、溴等卤素原子的醇化合物合成卤代甲基醚化合物的方法，使其与前体的碱可溶性基团反应，从而引入酸解离性溶解抑制基团 (ii) 的方法。具体地说，可以列举以氯甲基醚化合物为初始物质，使其与前体的选自醇羟基、羧基、和酚羟基的任一碱可溶性基团 (i) 反应的方法，这样，可以用式 (1) 所示的酸解离性溶解抑制基团将该碱可溶性基团 (i) 保护。

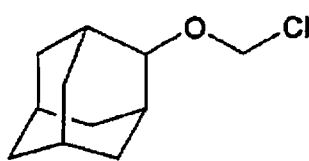
上述氯甲基醚化合物采用下述反应式所示的公知的方法合成。即，在醇化合物中加入多聚甲醛，相对于该醇化合物，吹入 2.0~3.0 当量的氯化氢气体，在盐酸酸性下、40~100 °C 下反应。反应结束后，通过对生成物进行减压蒸馏，能够得到目标产物氯甲基醚化合物。在下述反应式中，R 对应于目标化合物中 “- (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>1</sub>” 表示的基团。



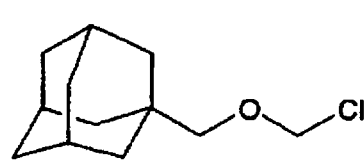
作为上述氯甲基醚化合物，可以列举例如下述化学式(36)所示的4-氧代-2-金刚烷基氯甲基醚、下述化学式(37)所示的2-金刚烷基氯甲基醚、下述化学式(38)所示的1-金刚烷基甲基氯甲基醚等。



(36)



(37)



(38)

由具有酚羟基作为碱可溶性基团(i)的前体衍生的本发明的化合物可以通过例如使上述卤代甲基醚化合物与聚-( $\alpha$ -甲基)羟基苯乙烯树脂反应而制备。

由具有羧基作为碱可溶性基团(i)的前体衍生的本发明的化合物可以通过例如使上述卤代甲基醚化合物与丙烯酸或甲基丙烯酸等不饱和羧酸反应，将得到的不饱和羧酸酯进行聚合而得到。

通过使上述卤代甲基醚化合物、或这以外的具有脂环基的化合物与例如上述化学式(21)~(35)所示的具有碱可溶性基团(i)的结构单元或衍生该结构单元的化合物反应，可以将酸解离性溶解抑制基团(ii)引入到碱可溶性基团(i)。此外，如果需要，通过进而使其聚合，可以得到本发明的高分子化合物。

此外，本发明的新型化合物(低分子化合物)通过使可以具有取代基( $\text{R}_2$ )的丙烯酸和上述卤代甲基醚化合物反应而制备。取代基( $\text{R}_2$ )的引入可以以任意步骤进行。

#### <光致抗蚀剂组合物>

本发明所涉及的光致抗蚀剂组合物至少含有在酸的作用下碱溶解性发生变化的基材树脂成分(A)、和在放射线的照射下产生酸的酸发生剂成分(B)。此外，该基材树脂成分(A)为上述本发明所涉及的高分子化合物。

本发明的光致抗蚀剂组合物如果具备上述特征，可以是正型，也可以是负型。优选为正

型。

在负型的情况下，在使用碱可溶性树脂作为(A)成分的同时，在该碱可溶性树脂中配混交联剂。此外，在抗蚀图案形成时，通过曝光由(B)成分产生酸，在该酸的作用下，在碱可溶性树脂和交联剂之间产生交联，碱可溶性树脂变为碱不溶性。作为上述交联剂，可以使用例如具有羟甲基或烷氧甲基的蜜胺、尿素或甘脲等氨基类交联剂。

在正型的情况下，(A)成分包含具有酸解离性溶解抑制基团(ii)的碱不溶性的结构单元，通过曝光由上述(B)成分产生的酸发挥作用，酸解离性溶解抑制基团(ii)解离，这样(A)成分整体由碱不溶性变为碱可溶性。因此，在抗蚀图案的形成中通过掩膜图案进行曝光，或者除了曝光在曝光后还进行加热(PEB)，则曝光部分不断向碱可溶性转变，未曝光部分仍为碱不溶性而不发生变化，因此通过碱显影可以形成正型的抗蚀图案。在正型的情况下，作为(A)成分，使用本发明的高分子化合物。

在上述基材树脂成分(A)中，当使用具有酚羟基作为碱可溶性基团(i)的高分子化合物作为前体时，相对于构成该(A)成分的全部结构单元，具有碱可溶性基团(i)的结构单元的比例优选50~95摩尔%，更优选55~90摩尔%，最优选65~90摩尔%。另一方面，用酸解离性溶解抑制基团(ii)保护的结构单元的比例优选3~50摩尔%，更优选7~30摩尔%，最优选10~25摩尔%。

在上述基材树脂成分(A)中，当使用具有醇羟基作为碱可溶性基团(i)的高分子化合物作为前体时，相对于构成该(A)成分的全部结构单元，具有碱可溶性基团(i)的结构单元的比例优选50~95摩尔%，更优选55~90摩尔%，最优选65~85摩尔%。另一方面，用酸解离性溶解抑制基团(ii)保护的结构单元的比例优选3~50摩尔%，更优选5~35摩尔%，最优选7~25摩尔%。

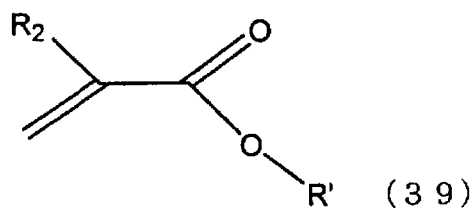
<结构单元(a1)>

在上述基材树脂成分(A)中，当使用具有羧基作为碱可溶性基团(i)的高分子化合物作为前体时，作为用酸解离性溶解抑制基团(ii)保护的结构单元，优选使用由上述通式(2)所示化合物衍生的结构单元(a1)。

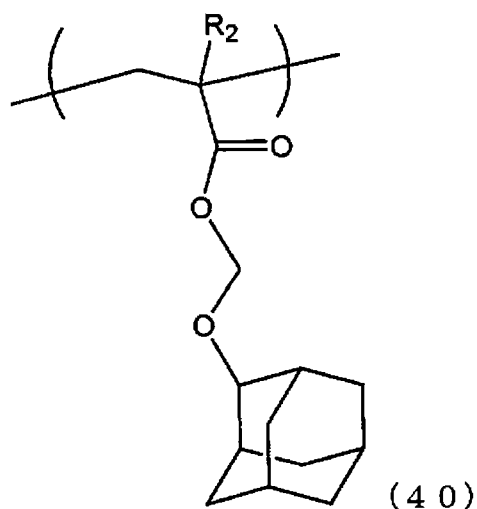
在这种情况下，作为基材树脂成分(A)，可以使用将该结构单元(a1)与目前为止在化学放大型光致抗蚀剂组合物中使用的公知的其他结构单元共聚而成的树脂成分。作为该其他结构单元，可以列举例如以下(a2)~(a6)所示的结构单元。作为该其他结构单元，众所周知例如与(甲基)丙烯酸的羧基形成环状或链状的叔烷基酯的结构单元。

作为结构单元(a1)，可以使用由选自下述通式(39)的至少1种化合物衍生的结构单

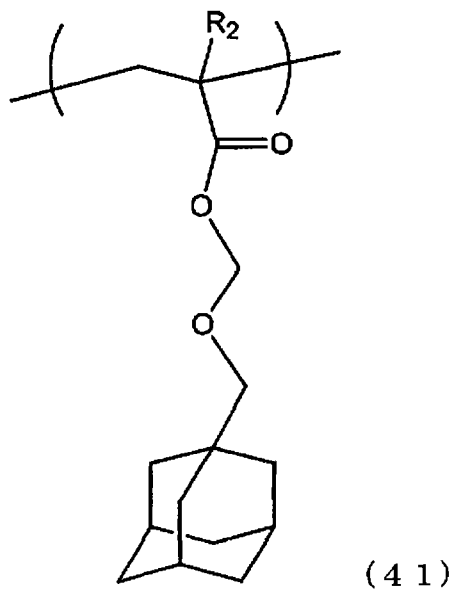
元。由于它们具有缩醛基 ( $-R-O-R'$  ; 烷氧烷基), 例如, 与后述的结构单元 (a2) 相比, 倾向于在酸的作用下更易解离。因此, 即使是产生的酸的强度弱的酸发生剂 (后述的重氮甲烷类酸发生剂、肟磷酸酯类酸发生剂、阴离子部分具有樟脑磺酸的鎓盐等), 也能充分使酸解离性溶解抑制基团 (ii) 解离。



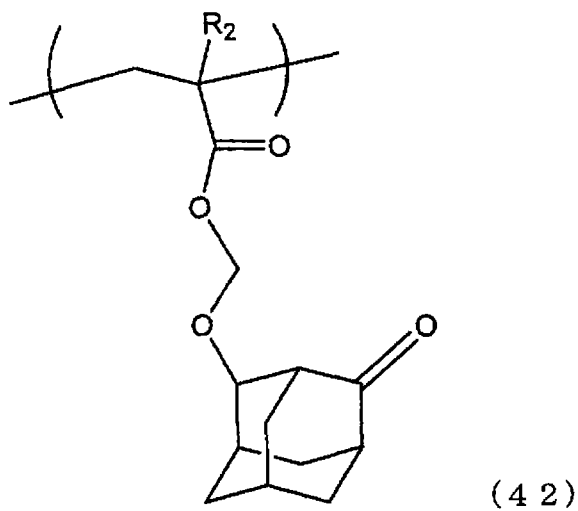
(式中,  $R'$  表示上述化学式 (4) ~ (15) 所示的基团,  $R_2$  与上述相同)。  
其中, 优选选自下述化学式 (40) ~ (42) 所示结构单元的至少 1 种。



( $R_2$  与上述相同)。



( $R_2$ 与上述相同)。



( $R_2$ 与上述相同)。

通过使用上述(40)~(42)所示结构单元(a1)作为具有酸解离性溶解抑制基团(ii)的结构单元,线边缘粗糙度降低。此外,由于即使是弱酸也能使其解离,因此可以使用各种酸发生剂。

此外，曝光容限和曝光面积容限提高。所谓曝光面积容限，是因掩膜被覆率、元件内坐标（位于曝光装置的元件内的周边部或中心部的任一位置）的不同，抗蚀剂形状、尺寸发生变化的问题。

本发明的缩醛型的保护基，脱保护能非常低，仅用曝光能量就可以使脱保护反应进行，不易受到酸的扩散、失活的影响。因此，认为使曝光面积容限提高。

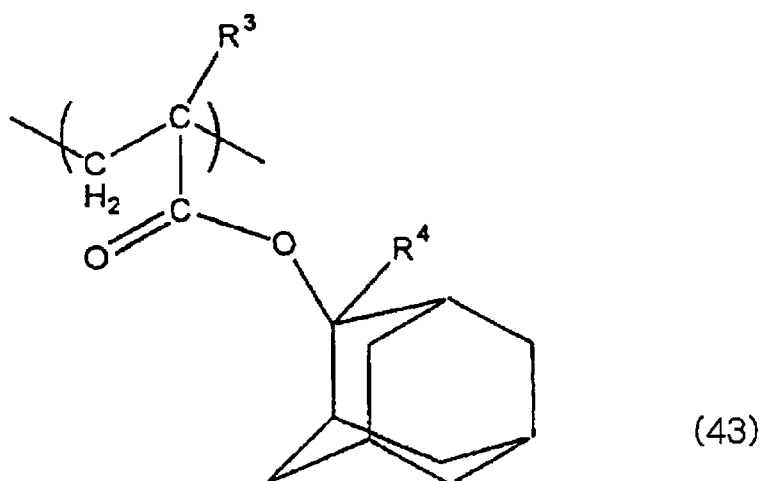
此外，本发明的结构单元 (a1)，与后述的结构单元 (a2) 这样的 (甲基) 丙烯酸叔酯化合物相比显示出高热分解点，因此热稳定性提高。因此，保存稳定性也提高。此外，本发明的结构单元 (a1)，与后述的结构单元 (a2) 相比，显示出低 Tg (玻璃化转变温度) 且曝光时使保护基解离 ((a2) 单元在 PEB 时使保护基解离)，因此能够在低温下进行 PEB。即能够容易地控制酸发生剂的扩散，因此使抗蚀剂形状的控制变得容易。此外，PEB 范围也变得良好。此外，即使在 SiON 基板这样的无机基板上，也能提供良好的析像清晰性和抗蚀图案形状。

本发明的光致抗蚀剂组合物中的酸解离性溶解抑制基团 (ii) 可以包含后述的 (a2)，但上述 (a1) 单元在 (A) 成分中的比例优选为大于等于 50 质量%，更优选为大于等于 80 质量%，最优选为 100 质量%。

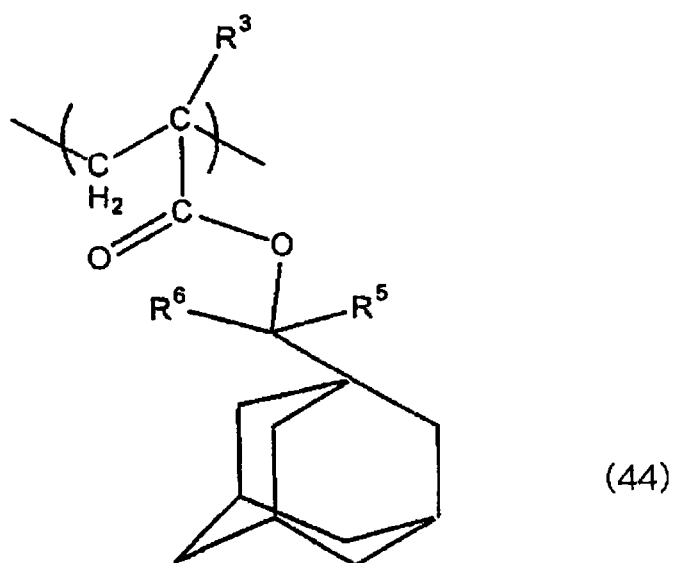
#### <结构单元 (a2)>

作为结构单元 (a2)，是由包含含有单环基团或多环基团的酸解离性溶解抑制基团的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的单元，可以列举结构单元 (a1) 以外的具有酸解离性溶解抑制基团的结构单元。能够在不损害本发明效果的范围内使用这些结构单元。

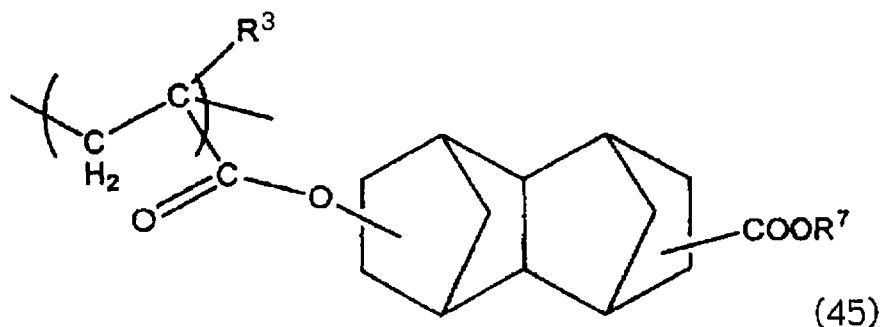
作为上述单环基团，可以列举由环烷中去除 1 个氢原子的基团，例如环己基、环戊基等脂肪族单环基团。作为多环基团，可以列举从作为双环烷、三环烷、四环烷等的金刚烷、降冰片烷、异冰片烷、三环癸烷、四环十二烷等多环烷中去除 1 个氢原子的基团，即脂肪族多环基团。其中，由于这些单环基团或多环基团在 ArF 抗蚀剂中大量提出，因此在本发明中也可以任意地选择使用这些单环基团或多环基团，但其中从工业上容易获得出发，优选使用金刚烷基、降冰片基、四环十二烷基等脂肪族多环基团。具体地说，从析像清晰性、耐干式蚀刻性优异等方面出发，优选选自下述通式 (43)、(44) 或 (45) 的至少 1 种结构单元。



(式中,  $\text{R}^3$ 为氢原子或低级烷基,  $\text{R}^4$ 为低级烷基)。



(式中,  $\text{R}^3$ 为氢原子或低级烷基,  $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 各自独立地是低级烷基)。



(式中,  $R^3$  为氢原子或低级烷基,  $R^7$  是叔烷基)。

通式 (43) 表示的结构单元中, 与 (甲基) 丙烯酸的酯部分的氧原子 (-O-) 邻接的碳原子为金刚烷基这样的环骨架上的叔烷基。

作为  $R^3$ , 可以列举氢原子或甲基、以及碳原子数 2~5 左右的低级烷基, 具体为乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基等低级直链状或分支状的烷基。

此外, 作为  $R^4$ , 可以列举碳原子数 1~5 左右的低级烷基, 具体为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基等低级直链状或分支状的烷基。其中, 使  $R^4$  为碳原子数大于等于 2 的烷基, 与其为甲基时相比, 存在酸解离性提高的倾向, 因此优选。不过, 在工业上优选其为甲基、乙基。

通式 (44) 所示的结构单元中, 与 (甲基) 丙烯酸的酯部分的氧原子 (-O-) 邻接的碳原子为叔烷基, 在该烷基中还存在金刚烷基这样的环骨架。 $R^3$  的定义与上述通式 (43) 时相同,  $R^5$  和  $R^6$  各自独立地是低级烷基, 即上述的碳原子数 1~5 左右的直链或分支状烷基。这样的基团与 2-甲基-2-金刚烷基相比, 具有酸解离性提高的倾向。应予说明, 对于上述  $R^5$  和  $R^6$ , 工业上优选两者均为甲基。

通式 (45) 所示的结构单元中, 不是与 (甲基) 丙烯酸酯部分而是与别的酯部分的氧原子 (-O-) 邻接的碳原子为叔烷基, 通过四环十二烷这样的环骨架将该酯部分与 (甲基) 丙烯酸酯部分连接。在通式 (45) 所示的单元中,  $R^3$  的定义与上述通式 (43) 时相同,  $R^7$  为叔丁基、叔戊基这样的叔烷基, 优选为碳原子数 4~5 左右的叔烷基。应予说明, 对于  $R^7$ , 工业上优选为叔丁基。

此外, 在这些通式 (43) ~ (45) 所示的结构单元中, 从析像清晰性优异等方面出发, 特别优选通式 (43) 所示的结构单元, 并且  $R^4$  是甲基或乙基。

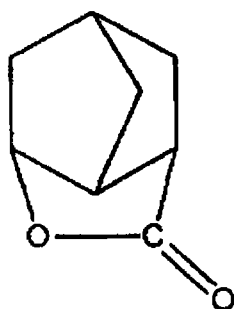


### 〈结构单元 (a3)〉

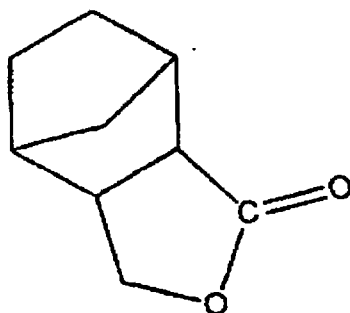
结构单元 (a3) 是由包含含有内酯的单环或多环基团的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的结构单元。内酯官能团在使由本发明的组合物形成的光致抗蚀剂膜与基板的密合性提高, 使与显影液的亲和性提高方面有效。

这里所谓的内酯环, 表示包含  $-O-C(=O)-$  结构的一个环, 将其作为第一个环计数。因此, 其中在只是内酯环的场合, 称为单环基团, 在还具有其他环结构的场合, 无论其结构如何, 称为多环基团。

作为结构单元 (a3), 如果同时具有这样的内酯官能团和环基, 则可以无特别限定地使用任意的结构单元。具体地说, 作为含有内酯的单环式基团, 可以列举从  $\gamma$ -丁内酯中除去 1 个氢原子的基团, 此外, 作为含有内酯的多环基团, 可以列举从具有内酯基的双环烷、三环烷、四环烷中除去了 1 个氢原子的基团。从工业上容易获得等方面出发, 特别优选从具有以下结构式 (46)、或结构式 (47) 的含有内酯的三环烷中除去了 1 个氢原子的基团。

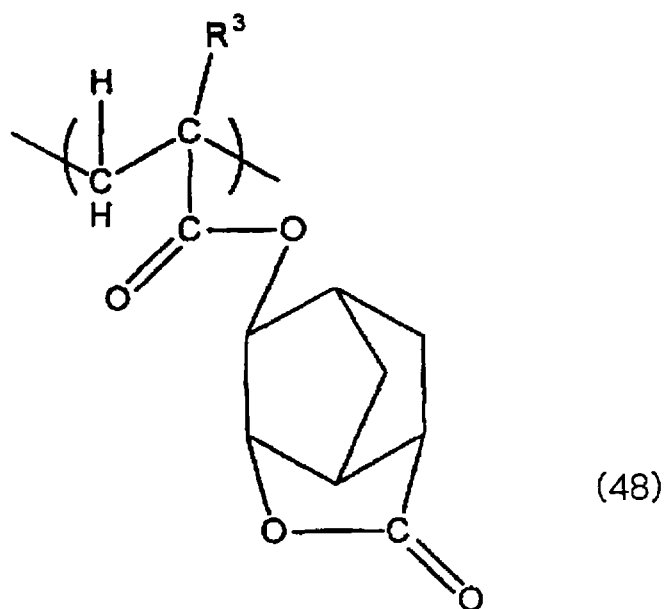


(46)

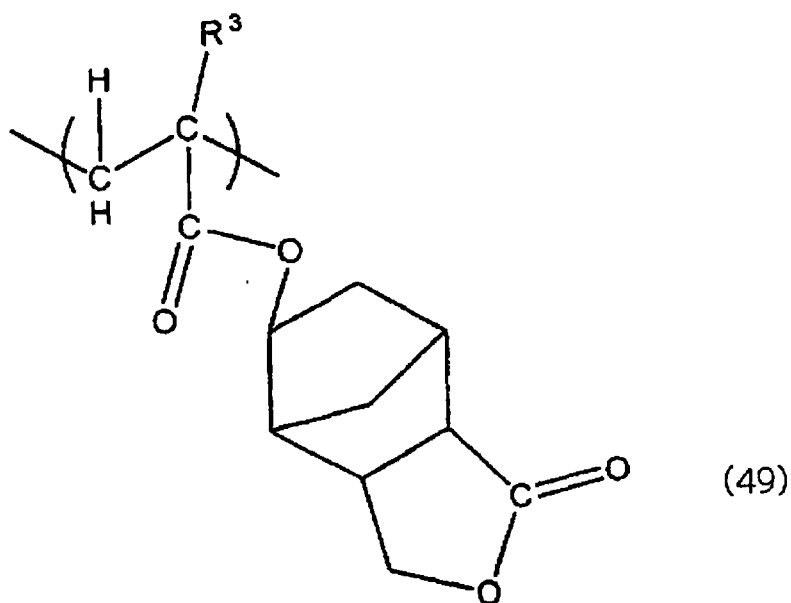


(47)

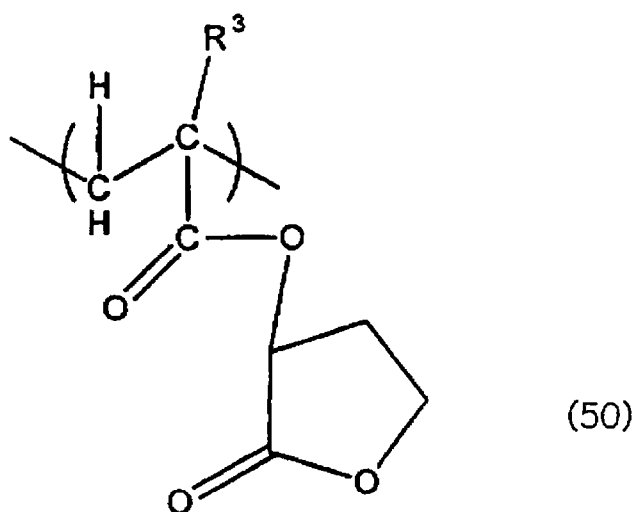
此外，作为结构单元 (a3)，具体可以列举由包含含有内酯的单环烷基或三环烷基的(甲基)丙烯酸酯衍生的结构单元，更具体可以列举下述通式 (48) ~ (50) 所示的结构单元。



(式中，R<sup>3</sup>为氢原子或低级烷基)。



(式中，R<sup>3</sup>为氢原子或低级烷基)。



(式中,  $R^3$  为氢原子或低级烷基)。

作为  $R^3$ , 可以列举氢原子或甲基、以及碳原子数 2~5 左右的低级烷基, 具体包括乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基等低级直链状或分支状的烷基。

此外, 在这些通式 (48) ~ (50) 所示的结构单元中, 从对于接近效果的抑制、减轻的效果优异等方面出发, 优选  $\alpha$ -碳具有酯键的通式 (50) 所示的 (甲基) 丙烯酸的  $\gamma$ -丁内酯, 即由  $\gamma$ -丁内酯的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的结构单元。

此外, 由通式 (48)、(49) 所示的 (甲基) 丙烯酸的降冰片烷内酯, 即降冰片烷内酯的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的结构单元, 由于得到的抗蚀图案的形状, 例如矩形状更为良好, 因此优选。由于其效果极高, 因此特别优选通式 (49) 所示的结构单元。

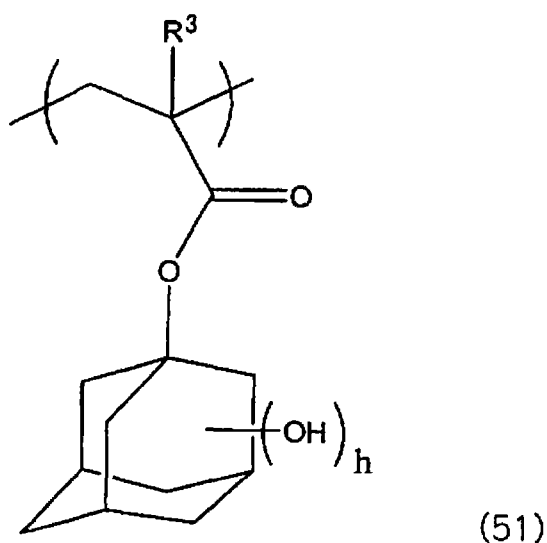
上述 (a3) 单元可以是 1 种, 也可以将彼此不同的 2 种或多种组合使用。通过在树脂骨架中引入彼此不同的 2 种或多种内酯骨架, 光致抗蚀剂膜与基板的密合性、碱显影液亲和性、以及耐蚀刻性进一步提高。作为上述优选的内酯的组合, 可以列举单环的内酯与多环的内酯的组合。此外, 由通式 (50) 所示的  $\gamma$ -丁内酯的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的结构单元和由通式 (48) 或 (49) 所示的降冰片烷内酯的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的结构单元的组合, 由于耐蚀刻性、基板密合性提高而最优选。

<结构单元 (a4)>

结构单元 (a4) 是由包含含有极性基团的多环基团的 (甲基) 丙烯酸酯衍生的结构单元,

由于具有极性基团，因此使树脂成分(A)整体与显影液的亲和性提高，使曝光部分的碱溶解性提高，从而有利于析像清晰性的提高。其中，作为多环基团，能够使用与上述结构单元(a1)时同样的多环基团。作为该极性基团，可以列举氰基、羧基、羟基等，优选为羟基。

作为该结构单元(a4)，只要是含有极性基团的多环基团，并无特别限定，可以使用任意基团。具体地说，从具有使耐干式蚀刻性上升的效果和使图案截面为矩形状的效果方面出发，特别优选下述通式(51)所示的结构单元。



(式中， $R^3$ 与上述相同， $h$ 为1~3的整数)。

其中，优选 $h$ 为1、羟基与金刚烷基的3位结合。

<结构单元(a5)>

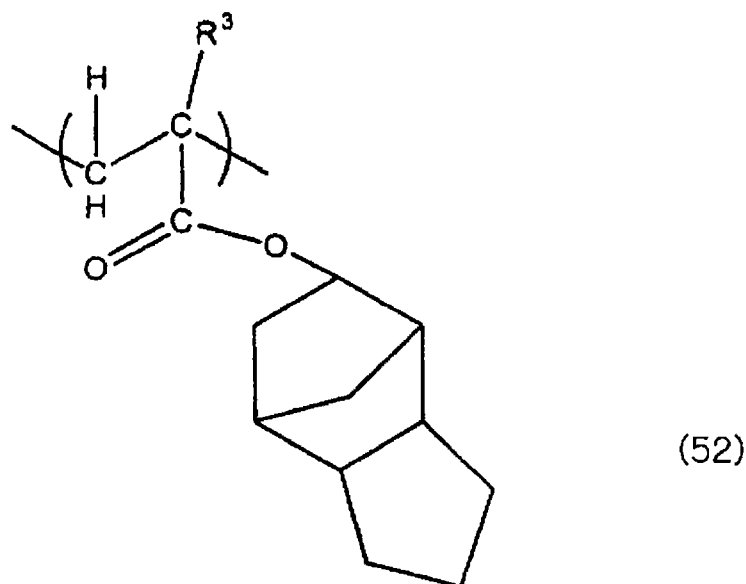
结构单元(a5)是上述结构单元(a1)、(a2)、(a3)、(a4)以外的由包含含有多环基团的非酸解离性溶解抑制基团的(甲基)丙烯酸酯衍生的结构单元。

所谓由包含含有多环基团的非酸解离性溶解抑制基团的(甲基)丙烯酸酯衍生的结构单元，是具有使曝光前后的(A)成分整体的疏水性提高、抑制碱溶解性功能的结构单元。即，是包含如下基团的结构单元：使曝光前的(A)成分整体的碱溶解性降低，同时曝光后在由(B)成分产生的酸的作用下不解离，具有在不成为碱不溶的范围内使由于上述结构单元(a1)或(a2)的酸解离性溶解抑制基团而使(A)成分整体向碱可溶性变化时的(A)成分整体的碱溶解性降低的溶解抑制性。

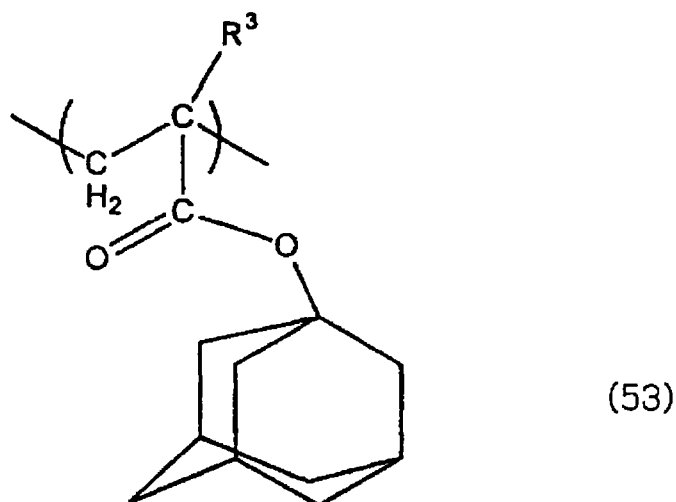
上述结构单元 (a5) 与上述结构单元 (a1)、结构单元 (a2)、结构单元 (a3)、和结构单元 (a4) 不重复。即, 不具有以下所有基团: 结构单元 (a1) 和 (a2) 中的酸解离性溶解抑制基团、结构单元 (a3) 中的内酯基、结构单元 (a4) 中的极性基团。

作为结构单元 (a5) 的多环基团, 能够使用与上述结构单元 (a2) 时同样的多环基团。

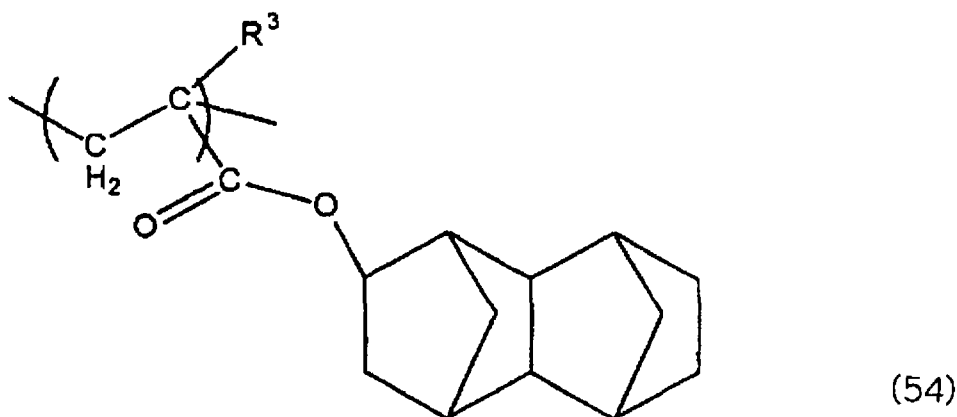
作为该结构单元 (a5), 可以使用目前为止作为 ArF 正型抗蚀剂材料已知的多种结构单元, 从工业上容易获得等方面出发, 特别优选由选自 (甲基) 丙烯酸三环癸基酯、(甲基) 丙烯酸金刚烷基酯、(甲基) 丙烯酸四环十二烷基酯、(甲基) 丙烯酸异冰片基酯的至少 1 种衍生的结构单元。以下示出通式 (52) ~ (54) 作为例示的这些结构单元。其中, 由于得到的抗蚀图案的形状, 例如矩形状特别良好, 因此优选通式 (52) 所示的结构单元。



(式中,  $R^3$  为氢原子或低级烷基)。



(式中,  $R^3$  为氢原子或低级烷基)。



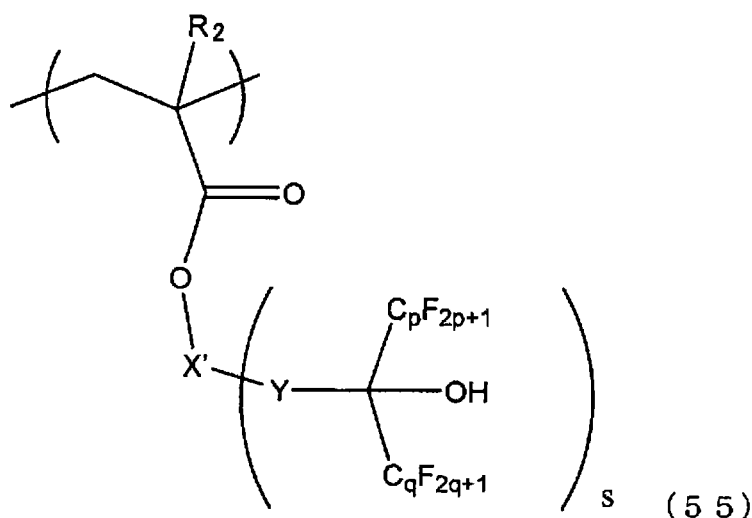
(式中,  $R^3$  为氢原子或低级烷基)。

作为  $R^3$ , 可以列举氢原子或甲基、以及碳原子数 2~5 左右的低级烷基, 具体包括乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基等低级直链状或分支状的烷基。

<结构单元 (a6)>

结构单元 (a6) 是不与上述 (a1) ~ (a5) 单元重复的结构单元, 是下述通式 (55) 所示、由与可以具有取代基的丙烯酸酯结合的环基团  $X'$  和结合在该环基团  $X'$  上的氟代有机基团构成的化合物衍生的结构单元。该氟代有机基团, 是有机基团的氢原子的至少 1 部分

被氟取代而形成的，并且具有醇羟基。基材树脂成分(A)由于具有上述(a6)单元，碱溶解性提高。此外，由此产生的溶解对比度的增加使得析像清晰性提高。



R<sub>2</sub>与上述相同。X'表示2价或3价的环基，Y表示2价的碳原子数1~6的亚烷基或亚烷氧基。p和q各自独立地表示1~5的整数，s表示1或2的整数。

上述通式中，作为X'所示的2价或3价的环基，只要是环基则并无特别限定，可以列举例如脂肪族、芳香族的环基。其中，对于KrF曝光用抗蚀剂组合物，能够使用芳香族环基。此外，对于ArF曝光用抗蚀剂组合物，从抗蚀剂膜的透明性提高的方面出发，特别优选使用脂肪族环基。

X'为2价时s=1。X'为3价时s=2。即X'为3价时2个氟代有机基团结合到X'上。

作为上述芳香族环基，并无特别限定，可以使用各种单环或多环的2价或3价的芳环基。可以列举由芳烃中除去了2个或3个氢原子的基团，作为该芳烃，可以列举苯、萘、蒽等。

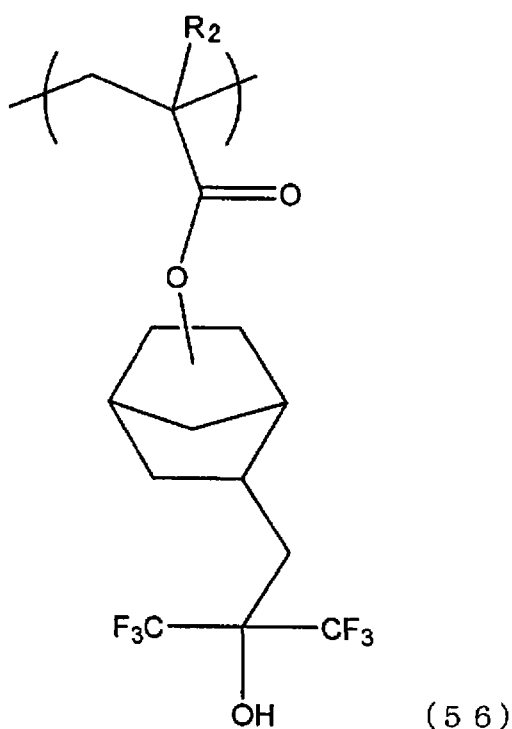
作为上述脂环基，并无特别限定，可以使用各种单环或多环的2价或3价的脂环基。可以列举例如由脂环烃中除去了2个或3个氢原子的基团，作为该脂环烃，可以列举例如环己烷、环戊烷等单环的脂环烃、和多环的脂环烃。从这些烃中除去了2个或3个氢原子的基团用作脂环基。

其中，更优选多环脂肪族烃，可以列举例如金刚烷、降冰片烷、降冰片烯、甲基降冰片烷、乙基降冰片烷、甲基降冰片烯、乙基降冰片烯、异冰片烯、三环癸烷、四环十二烷等。这样的多环烃能够从ArF抗蚀剂中提出的多种多环烃中适当选择使用。其中，在工业上优

选金刚烷、降冰片烷、降冰片烯、甲基降冰片烷、乙基降冰片烷、甲基降冰片烯、乙基降冰片烯、四环十二烷，最优选降冰片烷。

Y 为 2 价的碳原子数 1~6 的亚烷基或亚烷氧基，并无特别限定，但优选亚甲基。p、q、s 优选各自为 1。

其中，最优选下述通式 (56) 所示的化合物。



(R<sub>2</sub>与上述相同)。

<其他结构单元>

此外，在本发明的正型光致抗蚀剂组合物中，作为 (A) 成分，可以使用在形成上述各结构单元 (a1) ~ (a6) 的单体中根据需要适当组合由目前为止作为化学放大型的抗蚀剂公知的具有提高耐干式蚀刻性的基团、酸非解离性的溶解抑制基团的 (甲基) 丙烯酸衍生物; (甲基) 丙烯酸、马来酸、富马酸等用于成为碱可溶性的具有烯键式双键的羧酸; 或丙烯酸树脂的制备中使用的公知的单体等衍生的结构单元而构成的共聚物。

作为上述丙烯酸衍生物，可以列举例如丙烯酸萘酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸 3-氧代环己酯、丙烯酸和松油醇的酯、丙烯酸和 3-溴丙酮的酯等用提高耐干式蚀刻性的基团、酸非解



离性取代基保护羧基的羟基的丙烯酸酯等。此外，作为甲基丙烯酸衍生物，可以列举与这些丙烯酸衍生物对应的甲基丙烯酸的衍生物。

此外，作为具有烯键式双键的羧酸，可以列举例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸等。

作为丙烯酸树脂的制备中使用的公知的单体的例子，可以列举例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯等丙烯酸烷基酯和对应的甲基丙烯酸烷基酯等。

〈含有 (a1) 的高分子化合物〉

作为用于本发明的正型抗蚀剂组合物的基材树脂成分 (A) 优选的高分子化合物，从析像清晰性、抗蚀图案形状变得良好方面出发，优选包含结构单元 (a1) 和结构单元 (a3) 的共聚物。更优选特别是包含结构单元 (a1) 和结构单元 (a3) 和结构单元 (a4) 的共聚物。此外，在基材树脂成分中，还优选具有 2 个相互不同的结构单元 (a3) 的共聚物。

以 2 元体系 ((a1) / (a3) 的共聚物) 使用本发明的高分子化合物时，结构单元 (a1) 的比例相对于 (A) 成分的全部结构单元的合计，为 20~80 摩尔%，优选为 30~60 摩尔%，结构单元 (a3) 的比例为 20~80 摩尔%，优选为 30~60 摩尔%。

以 2 元体系 ((a1) / (a6) 的共聚物) 使用本发明的高分子化合物时，结构单元 (a1) 的比例相对于 (A) 成分的全部结构单元的合计，为 20~80 摩尔%，优选为 30~60 摩尔%，结构单元 (a6) 的比例为 20~80 摩尔%，优选为 30~60 摩尔%。以 3 元体系 ((a1) / (a3) / (a4) 的共聚物) 使用本发明的高分子化合物时，结构单元 (a1) 的比例相对于 (A) 成分的全部结构单元的合计，为 20~60 摩尔%，优选为 30~50 摩尔%，结构单元 (a3) 的比例为 20~60 摩尔%，优选为 20~50 摩尔%，结构单元 (a4) 的比例为 10~50 摩尔%，优选为 20~40 摩尔%。(A) 成分中各结构单元的比例在这些数值范围内时，能够得到析像清晰性、耐干式蚀刻性优异的正型抗蚀剂组合物。

以 4 元体系 ((a1) / (a3) / (a4) / (a5) 的共聚物) 使用本发明的高分子化合物时，相对于 (A) 成分中的全部结构单元的合计，结构单元 (a1) 的比例为 25~50 摩尔%，优选为 30~40 摩尔%的范围，结构单元 (a3) 的比例为 25~50 摩尔%，优选为 30~40 摩尔%的范围，结构单元 (a4) 的比例为 10~30 摩尔%，优选为 10~20 摩尔%的范围，结构单元 (a5) 的比例为 3~25 摩尔%，优选为 5~20 摩尔%的范围。(A) 成分中各结构单元的比例在这些数值范围内时，能够大幅度提高由得到的正型抗蚀剂组合物形成的孤立图案的焦点深度范

围, 并且接近效果也得到充分抑制而使其大幅度减少, 从而使析像清晰性提高。

在上述的 (a1) / (a3) 的共聚物、(a1) / (a6) 的共聚物、(a1) / (a3) / (a4) 的共聚物和 (a1) / (a3) / (a4) / (a5) 的共聚物中, 在不损害本发明的效果的范围内, 可以进一步使结构单元 (a2)、其他结构单元共聚使用。

通过采用使用了例如偶氮二异丁腈 (AIBN) 这样的自由基聚合引发剂的公知的自由基聚合等使衍生各结构单元的单体聚合, 能够得到该含有 (a1) 的高分子化合物。

本发明的光致抗蚀剂组合物中基材树脂成分 (A) 的含量, 可以根据要形成的抗蚀剂膜厚进行调整。例如, 对其进行调整以达到后述优选的固体成分浓度。

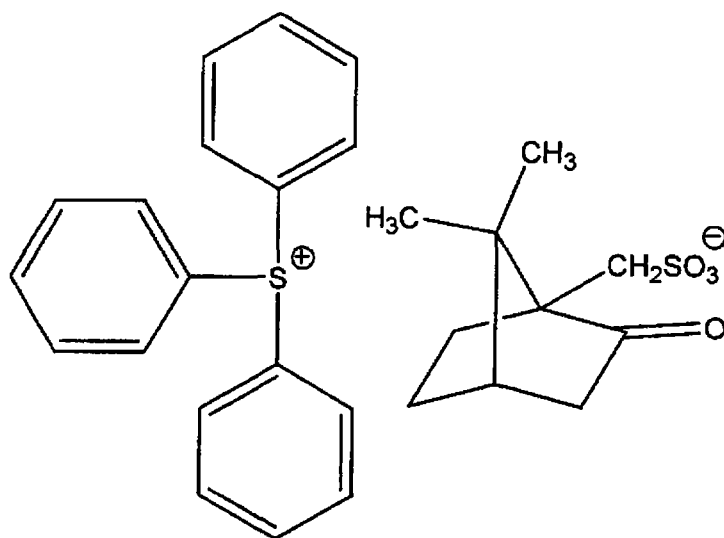
此外, 通过在上述高分子化合物中, 在上述聚合时并用例如  $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CF}_3)_2\text{-OH}$  这样的链转移剂, 可以在末端引入  $\text{-C}(\text{CF}_3)_2\text{-OH}$ 。这样, 引入了烷基的一部分氢原子被氟原子取代的羟烷基的共聚物, 对于减少显影缺陷、减少 LER (线边缘粗糙度: 线侧壁的不均匀的凹凸) 有效。

#### < (B) 成分 >

作为本发明的光致抗蚀剂组合物中使用的酸发生剂成分 (B), 能够从公知的在放射线的照射下产生酸的化合物中适当选择任意酸发生剂。作为这样的酸发生剂, 目前为止已知碘鎓盐、铈盐等鎓盐类酸发生剂, 肟磺酸酯类酸发生剂、双烷基或双芳基磺酰基重氮甲烷类、多(双磺酰基)重氮甲烷类、硝基苄基磺酸酯类等重氮甲烷类酸发生剂、亚氨基磺酸酯类酸发生剂、二磺酸类酸发生剂等多种酸发生剂。

作为上述鎓盐类酸发生剂的具体例, 可以列举二苯基碘鎓的三氟甲磺酸盐或九氟丁磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓的三氟甲磺酸盐或九氟丁磺酸盐、三苯基铈的三氟甲磺酸盐、它的七氟丙磺酸盐或它的九氟丁磺酸盐、三(4-甲基苯基)铈的三氟甲磺酸盐、它的七氟丙磺酸盐或它的九氟丁磺酸盐、二甲基(4-羟基萘基)铈的三氟甲磺酸盐、它的七氟丙磺酸盐或它的九氟丁磺酸盐、单苯基二甲基铈的三氟甲磺酸盐、它的七氟丙磺酸盐或它的九氟丁磺酸盐、二苯基单甲基铈的三氟甲磺酸盐、它的七氟丙磺酸盐或它的九氟丁磺酸盐等。其中, 优选使氟代烷基磺酸离子为阴离子的鎓盐。

在上述鎓盐类酸发生剂中, 也能够使用酸的强度弱、阴离子部分具有樟脑磺酸离子的鎓盐。具体可以例示下述化学式 (57) 所示的化合物等。



(57)

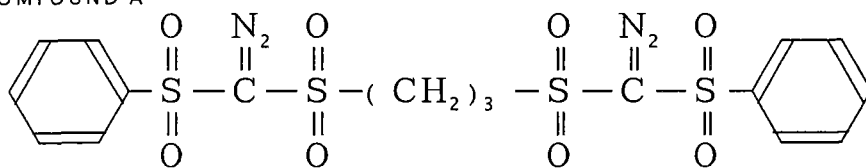
作为上述磺磷酸酯类酸发生剂的具体例，可以列举 $\alpha$ -（甲基磺酰氧基亚氨基）-苯基乙腈、 $\alpha$ -（甲基磺酰氧基亚氨基）-对甲氧基苯基乙腈、 $\alpha$ -（三氟甲基磺酰氧基亚氨基）-苯基乙腈、 $\alpha$ -（三氟甲基磺酰氧基亚氨基）-对甲氧基苯基乙腈、 $\alpha$ -（乙基磺酰氧基亚氨基）-对甲氧基苯基乙腈、 $\alpha$ -（丙基磺酰氧基亚氨基）-对甲基苯基乙腈、 $\alpha$ -（甲基磺酰氧基亚氨基）-对溴苯基乙腈等。其中，优选 $\alpha$ -（甲基磺酰氧基亚氨基）-对甲氧基苯基乙腈。

在上述重氮甲烷类酸发生剂中，作为双烷基或双芳基磺酰基重氮甲烷类的具体例，可以列举双（异丙基磺酰基）重氮甲烷、双（对甲苯磺酰基）重氮甲烷、双（1,1-二甲基乙基磺酰基）重氮甲烷、双（环己基磺酰基）重氮甲烷、双（2,4-二甲基苯基磺酰基）重氮甲烷等。

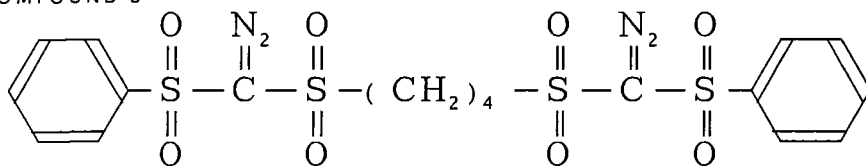
此外，作为多（双磺酰基）重氮甲烷类，可以列举例如具有以下所示结构的1,3-双（苯基磺酰基重氮甲基磺酰基）丙烷（化合物A、分解温度 $135^{\circ}C$ ）、1,4-双（苯基磺酰基重氮甲基磺酰基）丁烷（化合物B、分解温度 $147^{\circ}C$ ）、1,6-双（苯基磺酰基重氮甲基磺酰基）己烷（化合物C、熔点 $132^{\circ}C$ 、分解温度 $145^{\circ}C$ ）、1,10-双（苯基磺酰基重氮甲基磺酰基）癸烷（化合物D、分解温度 $147^{\circ}C$ ）、1,2-双（环己基磺酰基重氮甲基磺酰基）乙烷（化合物E、分解温度 $149^{\circ}C$ ）、1,3-双（环己基磺酰基重氮甲基磺酰基）丙烷（化合物F、分解温度 $153^{\circ}C$ ）、1,6-双（环己基磺酰基重氮甲基磺酰基）己烷（化合物G、熔点 $109^{\circ}C$ 、分解温度 $122^{\circ}C$ ）、1,10-双（环己基磺酰基重氮甲基磺酰基）癸烷（化合物H、分解温度 $116^{\circ}C$ ）。

°C) 等。

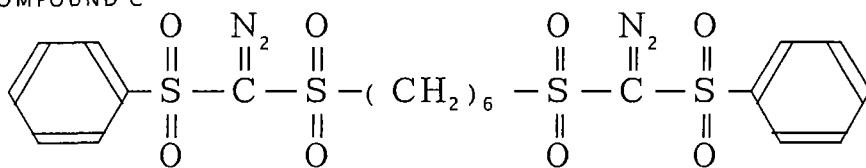
COMPOUND A



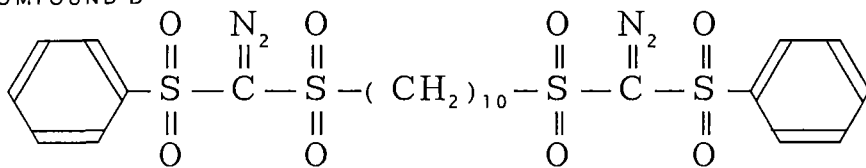
COMPOUND B



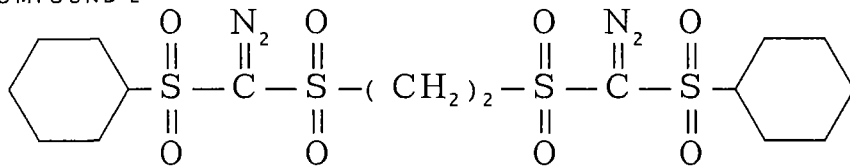
COMPOUND C



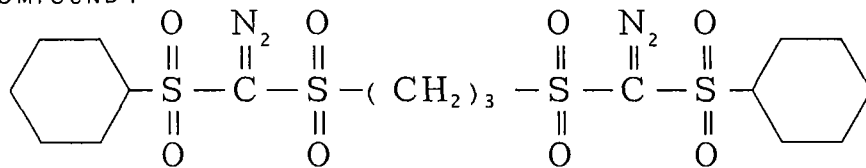
COMPOUND D



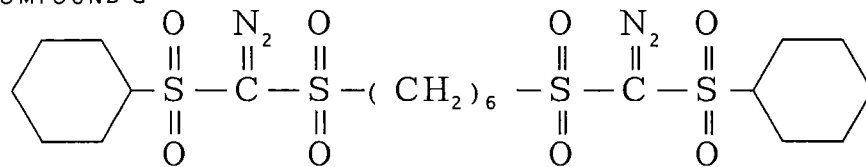
COMPOUND E



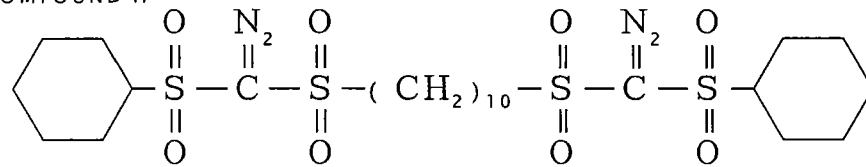
COMPOUND F



COMPOUND G



COMPOUND H



作为上述 (B) 成分, 可以单独使用 1 种酸发生剂, 也可以将 2 种或多种组合使用。

(B) 成分的含量, 相对于 (A) 成分 100 质量份为 0.5~30 质量份, 优选 1~15 质量份, 更优选 3~10 质量份。(B) 成分的含量在这些数值范围内时, 得到均一的溶液, 保存稳定性提高, 并且图案形成进行得充分。

#### < (D) 成分 >

上述光致抗蚀剂组合物根据需要可以进一步含有含氮有机化合物 (D)。在化学放大型抗蚀剂组合物中配混少量含氮化合物作为防酸扩散剂等已为公知。在本发明中, 也可以在上述光致抗蚀剂组合物中添加这些公知的含氮有机化合物。作为这些含氮有机化合物, 可以列举胺、铵盐。

作为上述胺, 可以列举二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺等脂肪族仲胺, 三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、N,N-二甲基丙胺、N-乙基-N-甲基丁胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三癸胺、三月桂胺、三肉豆蔻胺等脂肪族叔胺 (三烷基胺, 其中上述与氮结合的 3 个烷基可以相同, 也可以不同)、N,N-二甲基单乙醇胺、三异丙醇胺、N,N-二乙基单乙醇胺、三乙醇胺、三丁醇胺等叔烷醇胺, N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N-乙基-N-甲基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺、N-甲基二苯胺、N-乙基二苯胺、三苯胺等芳香族叔胺等。

作为上述铵盐, 可以列举铵离子、四甲基铵离子、四乙基铵离子、四丙基铵离子、四丁基铵离子、四戊基铵离子等季烷基铵离子与乳酸这样具有羟基的有机羧酸的离子的盐。

其中, 从微细抗蚀图案的顶部阴膜减少的降低效果优异出发, 优选三乙醇胺、三异丙醇胺、三丁醇胺等低级叔烷醇胺, 三己胺、三庚胺、三辛胺、三癸胺、三月桂胺、三肉豆蔻胺等碳原子数 6~15 的三烷基胺。

上述含氮有机化合物 (D) 相对于基材树脂成分 (A) 100 质量份, 通常在 0.01~5 质量份、优选 0.05~3 质量份、更优选 0.1~2 质量份的范围内使用。(D) 成分的含量在这些数值范围内时, 获得曝光产生的酸的扩散抑制作用所产生的图案形状改善效果, 并且不产生过度抑制酸的扩散所产生的所谓曝光感光度的劣化。

#### < 酸成分 >

此外, 在本发明中, 为了防止上述含氮有机化合物 (D) 的添加所产生的感光度劣化等, 可以使上述光致抗蚀剂组合物中进一步含有有机羧酸或磷的含氧酸或其衍生物作为任意成分。

作为上述有机羧酸, 适宜使用例如丙二酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、苯甲酸、水杨酸

等。

作为上述磷的含氧酸或其衍生物，可以列举磷酸、磷酸二正丁酯、磷酸二苯酯等磷酸或它们的酯这样的衍生物，磷酸、磷酸二甲酯、磷酸二正丁酯、苯基磷酸、磷酸二苯酯、磷酸二苄酯等磷酸和它们的酯这样的衍生物，次磷酸、苯基次磷酸等次磷酸和它们的酯这样的衍生物，其中，特别优选磷酸。相对于树脂成分(A) 100质量份，该有机羧酸或磷的含氧酸或其衍生物成分以0.01~5.0质量份、优选0.05~3质量份、更优选0.1~2质量份的比例使用。

#### <有机溶剂(E)>

本发明的光致抗蚀剂组合物通过将上述基材树脂成分(A)、上述酸发生剂(B)、和含氮有机化合物(D)、以及根据需要添加的任意成分溶解于有机溶剂(E)，成为均一溶液而得到。作为该有机溶剂(E)，可以从目前为止作为化学放大型抗蚀剂的溶剂公知的溶剂中适当选择使用1种或大于等于2种的任意溶剂。

作为上述有机溶剂(E)，可以列举例如 $\gamma$ -丁内酯、丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基异戊基酮、2-庚酮等酮类，乙二醇、乙二醇单乙酸酯、二甘醇、二甘醇单乙酸酯、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、一缩二丙二醇、或一缩二丙二醇单乙酸酯的单甲醚、单乙醚、单丙醚、单丁醚或单苯醚等多元醇类及其衍生物，二噁烷这样的环醚类，乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等酯类。这些有机溶剂可以单独使用，也可以作为2种或多种的混合溶剂使用。特别优选丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)和极性溶剂的混合溶剂，这些的配比，可以考虑PGMEA与极性溶剂的相容性等适当决定，优选1:9~9:1，更优选为2:8~8:2的范围内。

更具体地说，当配混乳酸乙酯(EL)作为极性溶剂时，PGMEA:EL的质量比优选为2:8~8:2，更优选为3:7~7:3。此外，作为有机溶剂(E)，除此之外还优选选自PGMEA和EL中的至少1种和 $\gamma$ -丁内酯的混合溶剂。这种情况下，前者和后者的质量比优选为70:30~95:5。(E)成分的使用量并无特别限定，以能够在基板等上涂布的浓度，根据涂布膜厚适当设定，通常使光致抗蚀剂组合物的固体成分浓度为2~20质量%，优选为5~15质量%，更优选为5~12质量%的范围内。

#### <其他成分>

此外，在本发明的光致抗蚀剂组合物中，根据需要可以进一步含有具有混合性的添加剂，例如公知的溶解抑制剂、用于改善光致抗蚀剂膜性能的附加树脂、用于提高涂布性的表面活性剂、增塑剂、稳定剂、着色剂、防晕剂等。

此外,使用本发明的酸解离性溶解抑制基团(ii)保护的具有醇羟基、酚羟基、或羧基的化合物也用作溶解抑制剂。作为该溶解抑制剂,优选使用利用本发明所涉及的酸解离性溶解抑制基团(ii)将对应于化学式(21)~(35)的各结构单元的单体成分中的碱可溶性基团(i),特别是醇羟基、酚羟基和羧基保护的化合物。含有该化合物作为酸解离性溶解抑制剂(C)以及含有基材树脂成分(A)的光致抗蚀剂组合物,在曝光前显示对碱显影的溶解抑制作用,在曝光工序后显示脱保护产生的碱溶解性。从而能够防止抗蚀图案的图案膜弯曲,提供高析像清晰性的微细图案。

特别是本发明的化合物分子内具有带有脂环基的酸解离性溶解抑制基团,在酸的作用下碱溶解性大幅度变化。因此,采用具有由该化合物衍生的结构单元的本发明的高分子化合物,可以得到在化学放大型光致抗蚀剂系中矩形性、析像清晰性和感光度良好,并且即使酸发生剂产生的酸弱也能使酸解离性溶解抑制基团充分解离,体现良好光致抗蚀剂性能的光致抗蚀剂组合物。

同时,在本发明的光致抗蚀剂组合物中,可以得到耐蚀刻性提高,特别是进一步引入了亲水性基团时抗蚀图案与基板的密合性提高,由于在碱显影液中的亲和性提高而使显影缺陷降低的效果。

本发明的光致抗蚀剂组合物适宜用于采用光蚀刻的半导体集成电路的图案制作等。特别是在使用了波长小于等于300nm的光源,尤其是KrF、ArF、F<sub>2</sub>准分子激光的微细图案制作中实现优异的析像清晰特性。其中,最优选ArF准分子激光。而且本发明的光致抗蚀剂组合物对于电子射线也有效。

本发明的抗蚀图案形成方法包括:使用该光致抗蚀剂组合物在基板上形成光致抗蚀剂膜的工序、对上述光致抗蚀剂膜进行曝光的工序、使曝光的上述光致抗蚀剂膜显影而形成抗蚀图案的工序。

本发明的光致抗蚀剂组合物采用通常的光蚀刻工艺形成抗蚀图案。以下说明该方法。首先,采用旋转涂布等将光致抗蚀剂组合物涂布在基板上,通过使其干燥形成光致抗蚀剂膜。然后,通过掩膜图案对该光致抗蚀剂膜进行选择性曝光,曝光后进行加热(PEB)。最后用碱水溶液对曝光的上述光致抗蚀剂膜进行显影,形成抗蚀图案。根据需要可以进一步进行前焙烘处理。作为光源,并无限定,可以使用小于等于200nm的远紫外光,具体地说,ArF准分子激光、F<sub>2</sub>准分子激光、EUV(极远紫外光)等,电子射线、软X射线、X射线等。特别优选KrF准分子激光、ArF准分子激光、和F<sub>2</sub>准分子激光。当使用利用了本发明的新型化合物的高分子化合物(共聚物)时,特别优选ArF准分子激光。此外,本发明的光致抗

蚀剂组合物对电子射线也有效。

抗蚀图案形成时的条件,即抗蚀剂涂布的转数、预焙烘温度、曝光条件、曝光后加热(PEB)条件、碱显影条件也可以为目前为止惯用的条件。具体地说,转数为1200~3500rpm左右,更具体为约2000rpm左右,预焙烘(PB)温度为70~130°C的范围。从而形成80~300nm的抗蚀剂膜厚。曝光可以通过掩膜进行。作为选择性曝光中的掩膜,使用通常的掩膜。作为该掩膜,可以使用相位转变掩膜。曝光后加热(PEB)温度为90~140°C的范围。碱显影条件可以是如下条件:采用1~5质量%TMAH(氢氧化四甲铵)显影液,在23°C下显影15~90秒,然后进行水淋洗。

### 实施例

[合成例1]4-氧代-2-金刚烷基氯甲基醚(后述化学式(58)表示的化合物。以下有时在化合物名后只简记(58)等式序号)的合成

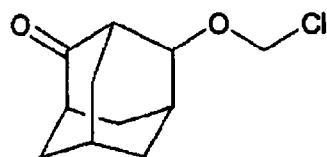
在4-氧代-2-羟基金刚烷中加入多聚甲醛,吹入相对于4-氧代-2-羟基金刚烷为2.5当量的氯化氢气体,在50°C下反应12小时。反应结束后,对生成物进行减压蒸馏,得到下述化学式(58)所示的4-氧代-2-金刚烷基氯甲基醚(化合物1)。

[合成例2]2-金刚烷基氯甲基醚(59)的合成

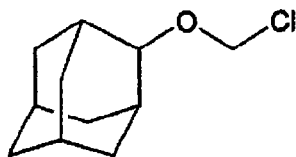
在2-羟基金刚烷中加入多聚甲醛,吹入相对于2-羟基金刚烷为2.5当量的氯化氢气体,在50°C下反应12小时。反应结束后,对生成物进行减压蒸馏,得到下述化学式(59)所示的2-金刚烷基氯甲基醚(化合物2)。

[合成例3]1-金刚烷基甲基氯甲基醚(60)的合成

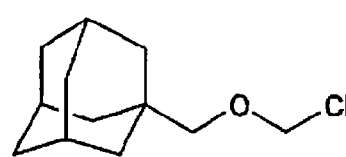
在金刚烷-1-甲醇中加入多聚甲醛,吹入相对于金刚烷-1-甲醇为2.5当量的氯化氢气体,在50°C下反应12小时。反应结束后,对生成物进行减压蒸馏,得到下述化学式(60)所示的1-金刚烷基甲基氯甲基醚(化合物3)。



(58)



(59)

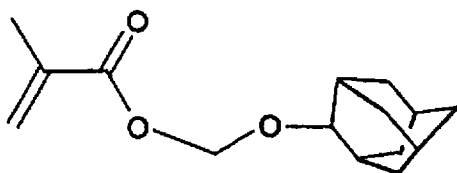


(60)



## [合成例 4] 甲基丙烯酸 2-金刚烷基氧甲基酯 (61) 的合成

将 6.9g 的甲基丙烯酸溶解于 200mL 的四氢呋喃中, 加入三乙胺 8.0g。在室温下搅拌后, 滴入溶解有 15g 化合物 2 (59) 的四氢呋喃 100mL。在室温下搅拌 12 小时后, 过滤析出的盐。将得到的滤液的溶液蒸馏掉, 使其溶解于醋酸乙酯 200mL 中, 然后用纯水 (100mL×3) 洗涤, 蒸馏掉溶剂。在冰冷下放置后得到白色固体。以该化合物作为化合物 4, 用化学式 (61) 表示。该化合物 4 的红外吸收光谱 (IR)、质子核磁共振波谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 的测定结果如下所示。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2907、2854 (C-H 伸缩)、1725 (C=O 伸缩)、1638 (C=C 伸缩),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、内标: 四甲基硅烷) ppm: 1.45~2.1 (m, 17H)、3.75 (s, 1H)、5.45 (s, 2H)、5.6 (s, 1H)、6.12 (s, 1H)

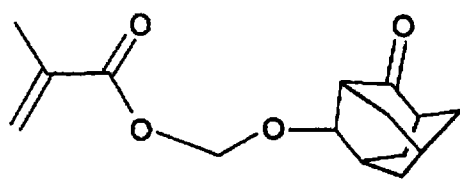


(61)

## [合成例 5] 甲基丙烯酸 4-氧代-2-金刚烷基氧甲基酯 (62) 的合成

将 2.2g 的甲基丙烯酸溶解于 50mL 的四氢呋喃中, 加入三乙胺 2.5g。在室温下搅拌后, 滴入溶解有 4.3g 化合物 1 (58) 的四氢呋喃 50mL。在室温下搅拌 12 小时后, 过滤析出的盐。

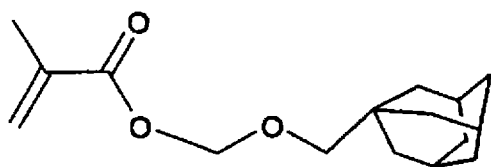
将得到的滤液的溶液蒸馏掉, 使其溶解于醋酸乙酯 100mL 中, 然后用纯水 (50mL×3) 洗涤, 蒸馏掉溶剂。在冰冷下放置后得到白色固体。以该化合物作为化合物 5, 用化学式 (62) 表示。该化合物 5 的红外吸收光谱 (IR)、质子核磁共振波谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 的测定结果如下所示。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2926、2861 (C-H 伸缩)、1725 (C=O 伸缩)、1636 (C=C 伸缩),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、内标: 四甲基硅烷) ppm: 1.62~3.85 (m, 15H)、4.2 (s, 1H)、5.4 (s, 2H)、5.65 (s, 1H)、6.15 (s, 1H)



(62)

### [合成例6] 甲基丙烯酸1-金刚烷基甲基氧甲基酯 (63) 的合成

将 5.5g 的甲基丙烯酸溶解于 200mL 的四氢呋喃中, 加入三乙胺 6.5g。在室温下搅拌后, 滴入溶解有 12.9g 化合物 3 (60) 的四氢呋喃 100mL。在室温下搅拌 12 小时后, 过滤析出的盐。将得到的滤液的溶液蒸馏掉, 使其溶解于醋酸乙酯 100mL 中, 然后用纯水 (100mL × 3) 洗涤, 蒸馏掉溶剂, 得到无色油状物。以该化合物作为化合物 6, 用化学式 (63) 表示。该化合物 6 的红外吸收光谱、质子核磁共振波谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 的测定结果如下所示。IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2904、2850 (C-H 伸缩)、1727 (C=O 伸缩)、1638 (C=C 伸缩),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、内标: 四甲基硅烷) ppm: 1.46~1.96 (m, 18H)、3.22 (s, 2H)、5.34 (s, 2H)、5.6 (s, 1H)、6.15 (s, 1H)



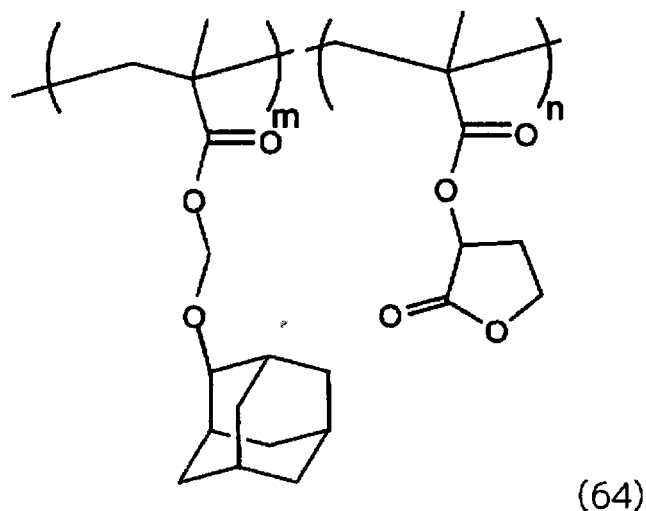
(63)

### <具有结构单元 (a1) 的树脂 1~5 的合成>

[合成例7] 树脂 1 (化学式 (64) 所示的高分子化合物。以下有时在树脂序号后只简记 (64) 等式序号) 的合成

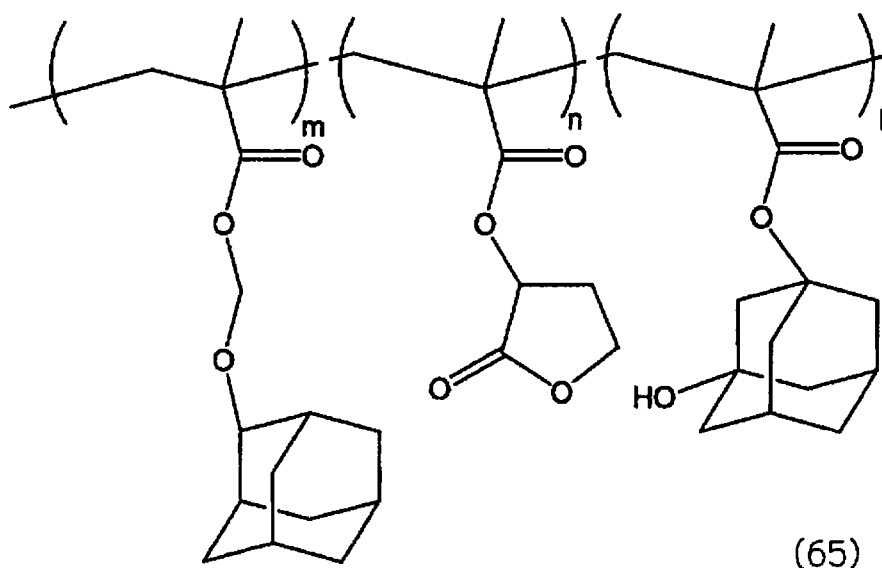
将 8.0g 的化合物 4 和  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯 5.4g 溶解于 50mL 的四氢呋喃中, 加入偶氮二异丁腈 0.52g。回流 24 小时后, 将反应溶液滴入 1L 的正庚烷。过滤析出的树脂, 进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 1, 用化学式 (64) 表示。树脂 1 的分子量 ( $M_w$ ) 为 21100。此外, 碳 13 (意思是质量数 13 的碳, 下同) 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ )

的测定结果：式中的组成比（摩尔%，下同） $m:n=0.49:0.51$ 。



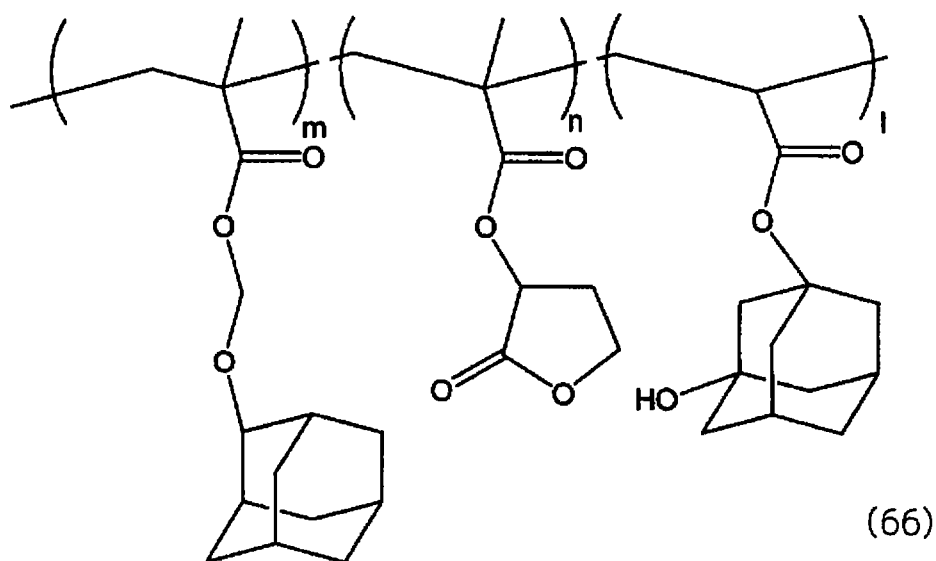
#### [合成例8]树脂1 (65) 的合成

将 1.0g 的化合物 4 和  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯 0.68g、甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯 0.47g 溶解于 20mL 的四氢呋喃中，加入偶氮二异丁腈 0.08g。回流 24 小时后，将反应溶液滴入 2L 的正庚烷中。过滤析出的树脂，进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 2，用化学式 (65) 表示。该树脂 2 的分子量 ( $M_w$ ) 为 11500。此外，碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果：式中的组成比  $m:n:l=0.34:0.42:0.24$ 。



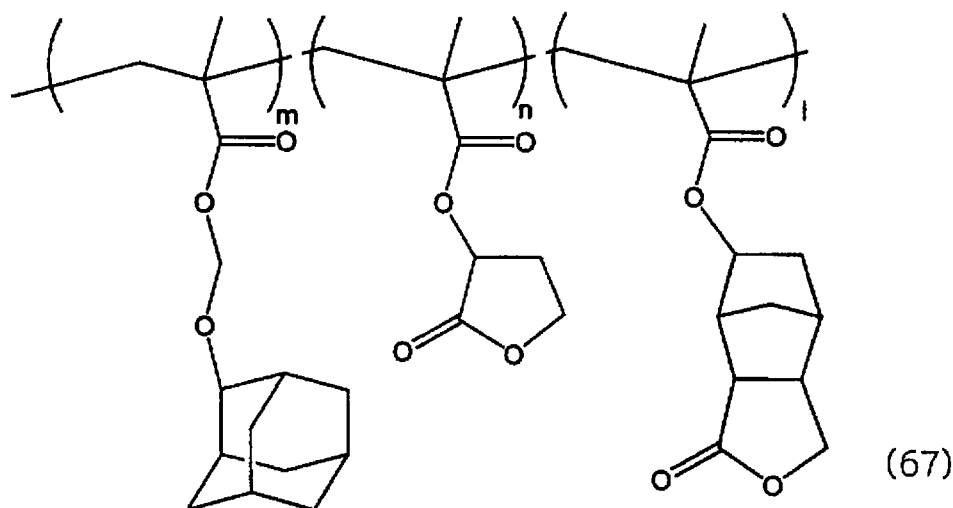
#### [合成例9]树脂3 (66) 的合成

将 1.0g 的化合物 4 和  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯 0.68g、丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯 0.44g 溶解于 20mL 的四氢呋喃中，加入偶氮二异丁腈 0.08g。回流 24 小时后，将反应溶液滴入 2L 的正庚烷中。过滤析出的树脂，进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 3，用化学式 (66) 表示。该树脂 3 的分子量 ( $M_w$ ) 为 10800。此外，碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果：组成比  $m:n:l=0.29:0.45:0.26$ 。



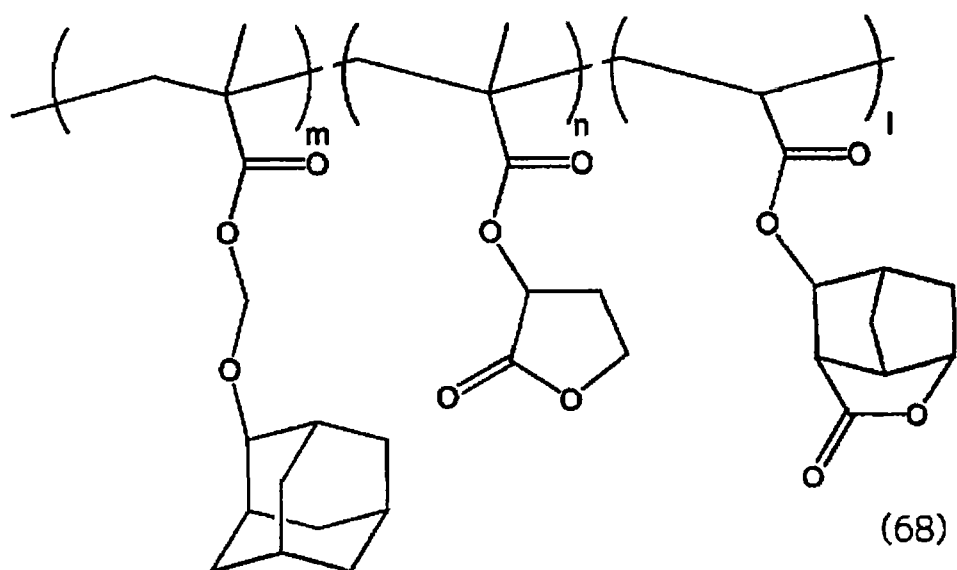
## [合成例 10]树脂 4 (67) 的合成

将 1.0g 的化合物 4 和  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯 0.68g、降冰片烷内酯甲基丙烯酸酯 (对应于通式 (49) 的  $R^3$  为甲基的结构单元的单体) 0.47g 溶解于 20mL 的四氢呋喃中, 加入偶氮二异丁腈 0.08g。回流 24 小时后, 将反应溶液滴入 2L 的正庚烷中。过滤析出的树脂, 进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 4, 用化学式 (67) 表示。该树脂 4 的分子量 ( $M_w$ ) 为 12000。此外, 碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果: 组成比  $m:n:l=0.37:0.42:0.21$ 。



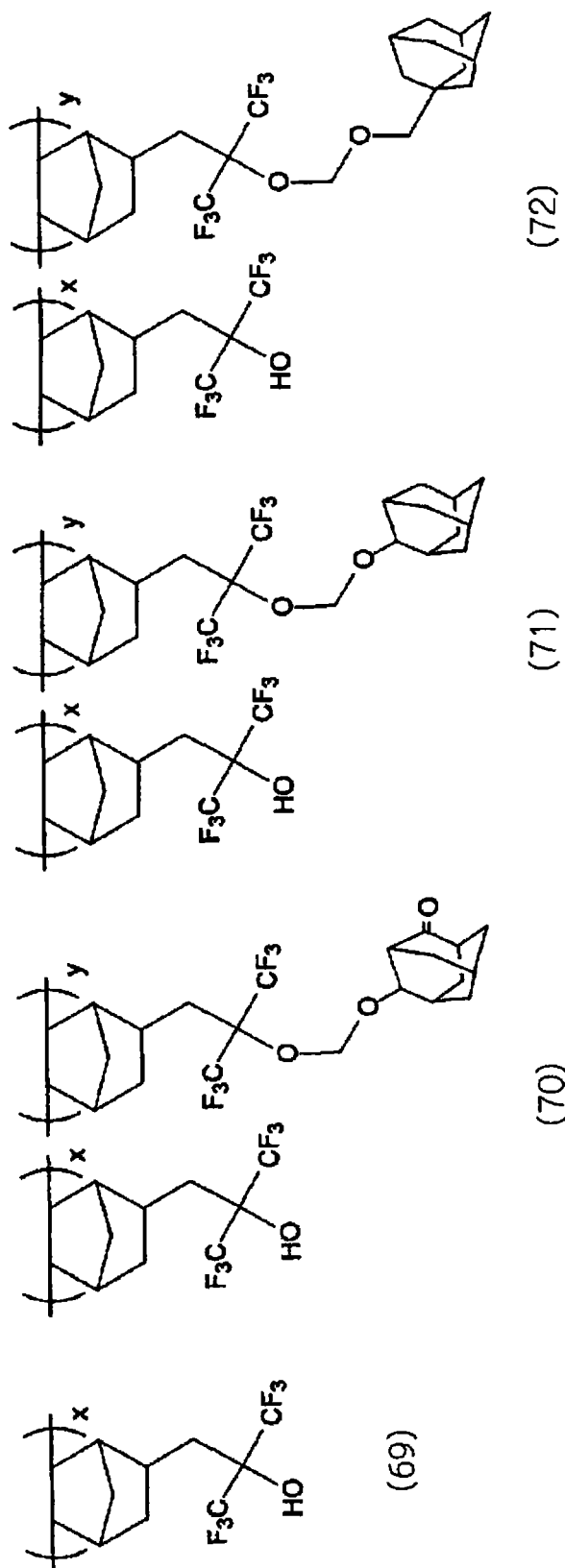
## [合成例 11]树脂 5 (68) 的合成

将 1.0g 的化合物 4 和  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯 0.68g、降冰片烷内酯甲基丙烯酸酯 (对应于通式 (48) 的  $R^3$  为甲基的结构单元的单体) 0.44g 溶解于 20mL 的四氢呋喃中, 加入偶氮二异丁腈 0.08g。回流 24 小时后, 将反应溶液滴入 2L 的正庚烷中。过滤析出的树脂, 进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 5, 用化学式 (68) 表示。该树脂 5 的分子量 ( $M_w$ ) 为 12900。此外, 碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果: 组成比  $m:n:l=0.36:0.42:0.22$ 。



〈碱可溶性基团为醇羟基的树脂7~9的合成〉

使用采用加成聚合合成的下述树脂6，向其分别引入上述化合物1~3，得到树脂7~9。树脂6~9分别由下述化学式(69)~(72)表示。这些树脂的物性值示于表1。



[树脂6 (69) 的合成]

使用公知的金属催化剂,使用加成聚合反应,合成化学式(69)所示的树脂6。式中的x为100。

#### [合成例12]树脂7(70)的合成

将5.0g的树脂6溶解于70mL的四氢呋喃中,加入氢化钠0.15g。在室温下搅拌直至溶液体系达到均一,然后滴入0.8g的化合物1。在室温下搅拌12小时后,过滤析出的盐。将得到的滤液滴入1L的水中。过滤析出的树脂,减压干燥后,溶解于四氢呋喃,滴入1L的甲醇:纯水(80:20)的混合物中。过滤析出的树脂,进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂7。

#### [合成例13]树脂8(71)的合成

将5.0g的树脂6溶解于70mL的四氢呋喃中,加入氢化钠0.15g。在室温下搅拌直至溶液体系达到均一,然后滴入0.7g的化合物2。在室温下搅拌12小时后,过滤析出的盐。将得到的滤液滴入1L的水中。过滤析出的树脂,减压干燥后,溶解于四氢呋喃,滴入1L的甲醇:纯水(80:20)的混合物中。过滤析出的树脂,进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂8。

#### [合成例14]树脂9(72)的合成

将5.0g的树脂6溶解于70mL的四氢呋喃中,加入氢化钠0.15g。在室温下搅拌直至溶液体系达到均一,然后滴入0.8g的化合物3。在室温下搅拌12小时后,过滤析出的盐。将得到的滤液滴入1L的水中。过滤析出的树脂,减压干燥后,溶解于四氢呋喃,滴入1L的甲醇:纯水(80:20)的混合物中。过滤析出的树脂,进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂9。

表1 树脂6-树脂9的物性值

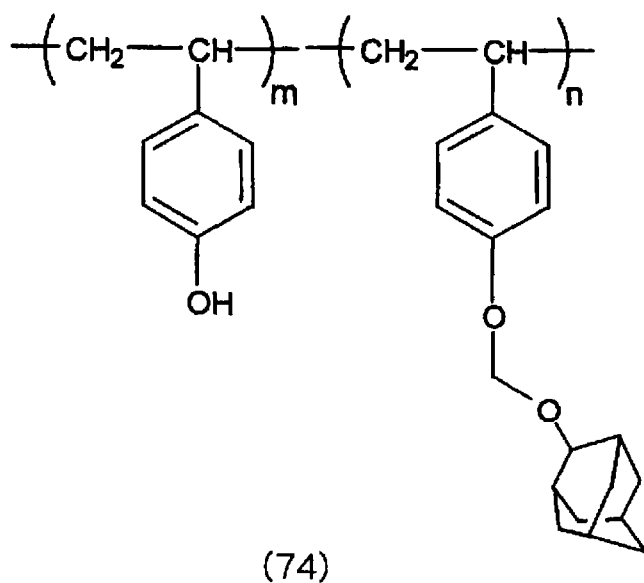
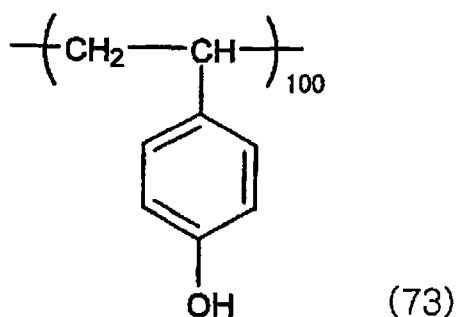
	分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)	组成比 (x/y)
树脂6	8500	—	—
树脂7	10900	1.49	0.78/0.22
树脂8	13400	1.37	0.81/0.19
树脂9	10800	1.37	0.73/0.27

#### <碱可溶性基团为酚羟基的树脂10(74)的合成>

#### [合成例15]树脂10(74)的合成



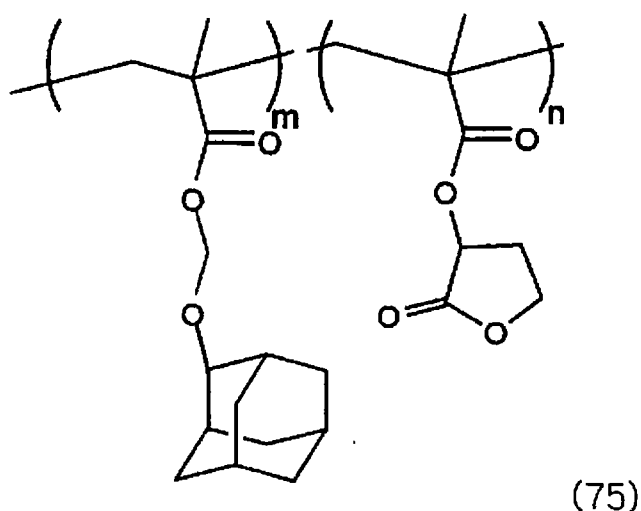
将 24.0g 的下述化学式 (73) 所示的聚-4-羟基苯乙烯树脂 (73) 溶解于 200mL 的四氢呋喃中, 加入氢氧化钠 2.4g。在室温下搅拌直至溶液体系达到均一, 然后滴入 12g 的化合物 2。在室温下搅拌 12 小时后, 过滤析出的盐。将得到的滤液滴入 1L 的水中。过滤析出的树脂, 减压干燥后, 溶解于四氢呋喃, 滴入 3L 的正庚烷中。过滤析出的树脂, 进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 10。该树脂 10 的分子量 ( $M_w$ ) 为 12400, 分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 1.28。此外, 质子核磁共振波谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 的测定结果: 化学式 (74) 中的组成比  $m:n=0.87:0.13$ 。



〈具有结构单元 (a1) 的树脂 11~14 的合成〉

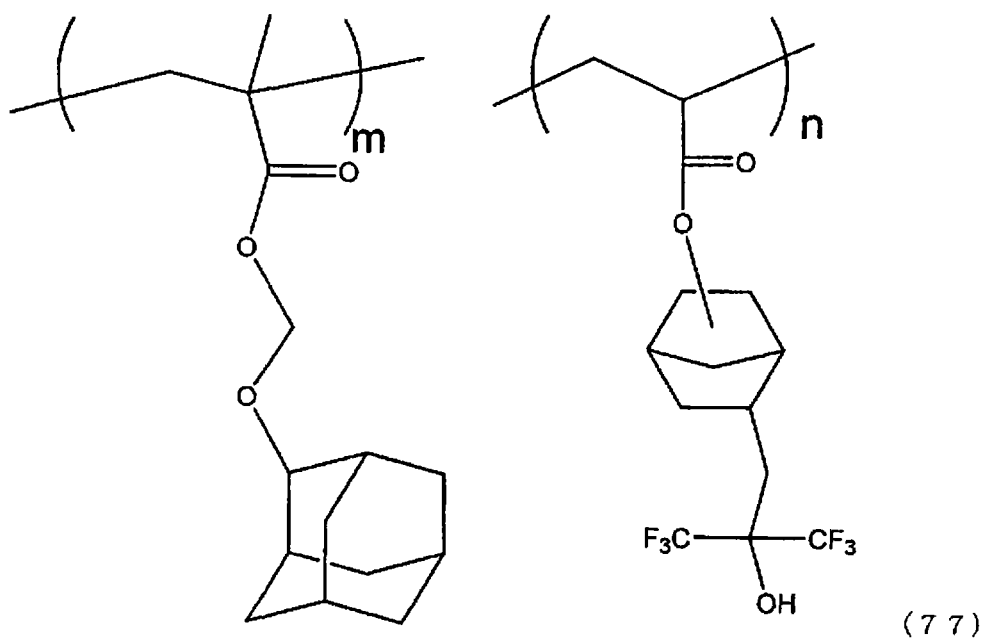
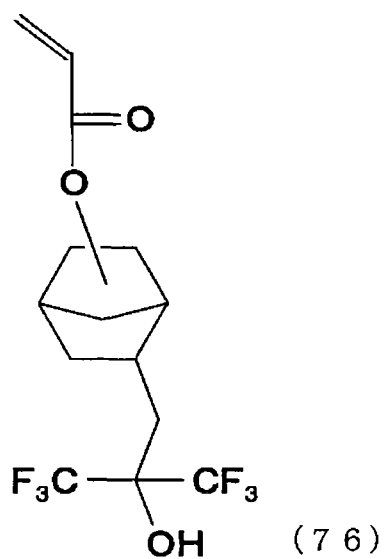
## [合成例 16]树脂 11 (75) 的合成

将 3.0g 的化合物 4 和  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯 2.0g 溶解于 45mL 的四氢呋喃中, 加入偶氮二异丁腈 0.20g。回流 12 小时后, 将反应溶液滴入 2L 的正庚烷中。过滤析出的树脂, 进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 11, 用化学式 (75) 表示。该树脂 11 的分子量 ( $M_w$ ) 为 12300, 分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 1.96。此外, 碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果: 式中的组成比  $m:n=0.47:0.53$ 。此外, 热分解温度为  $257.1^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  为  $147.9^\circ\text{C}$ 。应予说明, 在本合成例和比较合成例中, 热分解温度采用热分析装置 DSC6200 (Seiko Instrument 公司制), 在  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温条件下进行测定。此外,  $T_g$  (玻璃化转变温度) 采用热分析装置 TG/DTA6200 (Seiko Instrument 公司制), 在  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温条件下进行测定。



## [合成例 17]树脂 12 (77) 的合成

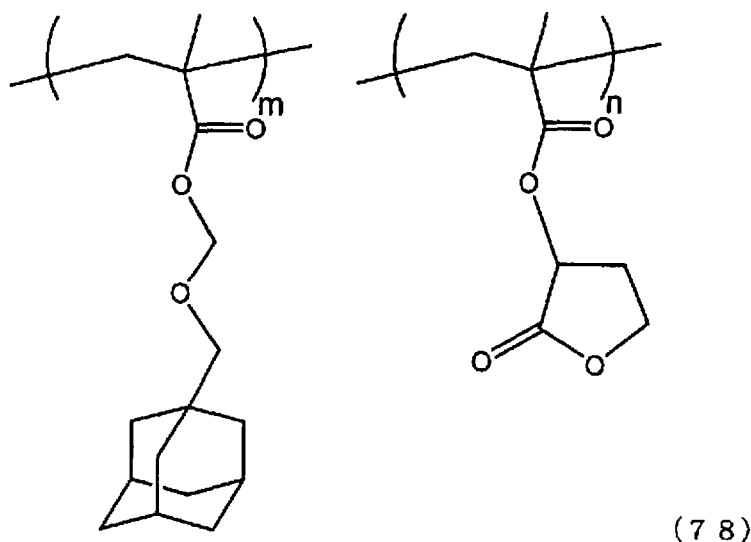
将 3.0g 的化合物 4 和 4.0g 下述化学式 (76) 所示的化合物 7 溶解于 60mL 的四氢呋喃中, 加入偶氮二异丁腈 0.20g。回流 12 小时后, 将反应溶液滴入 2L 的正庚烷中。过滤析出的树脂, 进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 12, 用化学式 (77) 表示。该树脂 12 的分子量 ( $M_w$ ) 为 9800, 分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 1.61。此外, 碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果: 式中的组成比  $m:n=0.57:0.43$ 。此外, 热分解温度为  $234.5^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  为  $114.1^\circ\text{C}$ 。



### [合成例 18]树脂 13 (78) 的合成

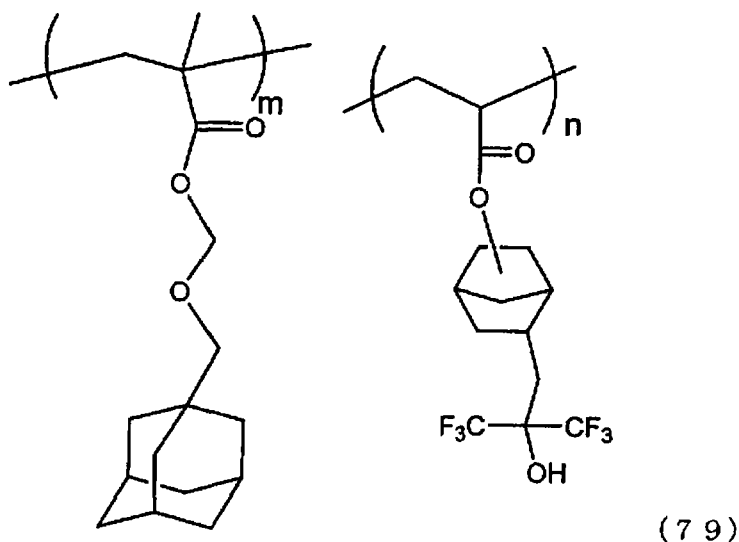
将 6.0g 的化合物 6 和  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯 3.9g 溶解于 90mL 的四氢呋喃中, 加入偶氮二异丁腈 0.37g。回流 12 小时后, 将反应溶液滴入 2L 的正庚烷中。过滤析出的树脂,

进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 13，用化学式 (78) 表示。该树脂 13 的分子量 ( $M_w$ ) 为 12800，分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 1.87。此外，碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果：式中的组成比  $m:n=0.43:0.57$ 。此外，热分解温度为  $240.0^\circ\text{C}$ ， $T_g$  为  $142.2^\circ\text{C}$ 。



#### [合成例 19]树脂 14 (79) 的合成

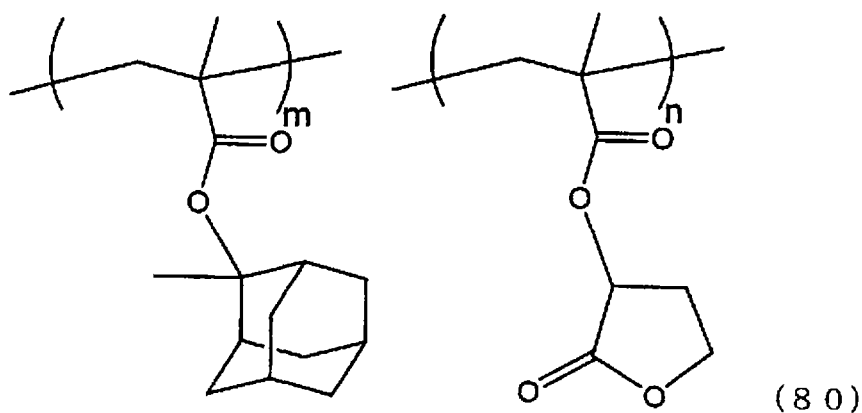
将 6.0g 的化合物 6 和 7.6g 的化合物 7 溶解于 120mL 的四氢呋喃中，加入偶氮二异丁腈 0.37g。回流 12 小时后，将反应溶液滴入 2L 的正庚烷中。过滤析出的树脂，进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 14，用化学式 (79) 表示。该树脂 14 的分子量 ( $M_w$ ) 为 11600，分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 1.60。此外，碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果：式中的组成比  $m:n=0.56:0.44$ 。此外，热分解温度为  $233.6^\circ\text{C}$ ， $T_g$  为  $109.4^\circ\text{C}$ 。



〈作为比较例的比较树脂1~4的合成〉

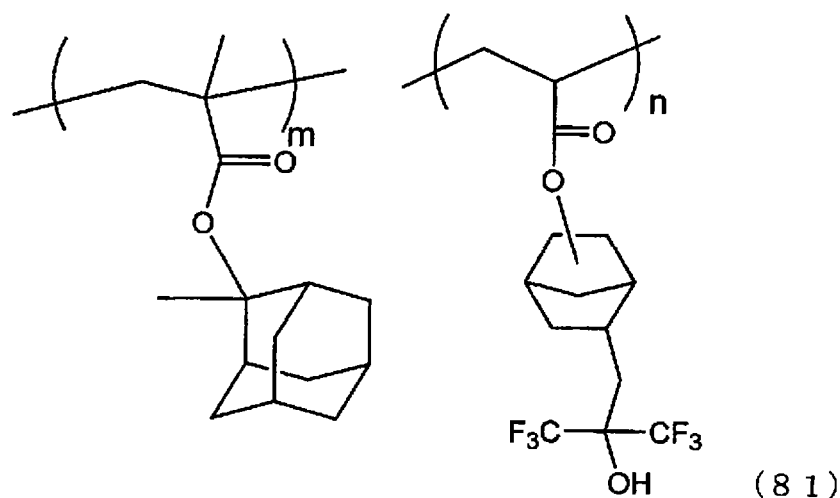
[比较合成例1]比较树脂1(80)的合成

将9.9g的甲基丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯和6.0g的 $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯溶解于140mL的四氢呋喃中,加入偶氮二异丁腈0.63g。回流12小时后,将反应溶液滴入2L的正庚烷中。过滤析出的树脂,进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为比较树脂1,用化学式(80)表示。该比较树脂1的分子量( $M_w$ )为8700,分散度( $M_w/M_n$ )为1.83。此外,碳13核磁共振波谱( $^{13}\text{C-NMR}$ )的测定结果:式中的组成比 $m:n=0.41:0.59$ 。此外,热分解温度为222.5 $^{\circ}\text{C}$ ,  $T_g$ 为158.9 $^{\circ}\text{C}$ 。



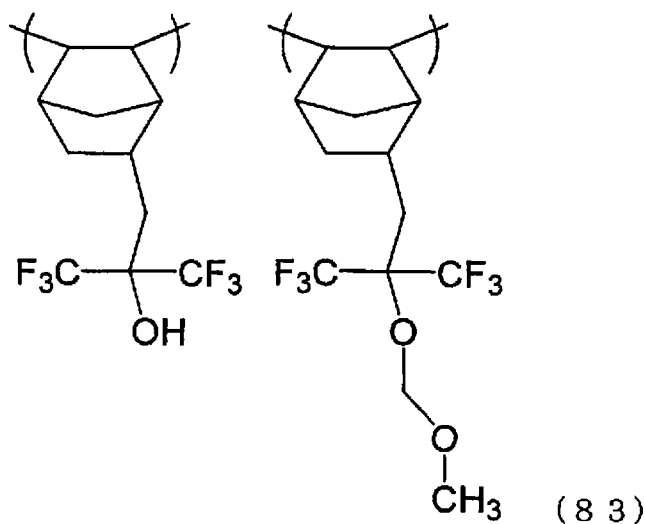
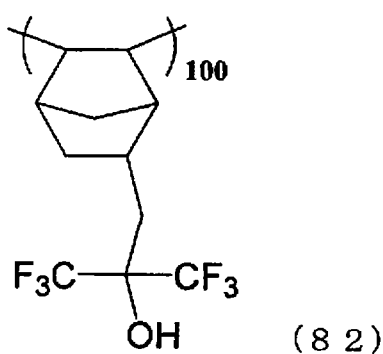
[比较合成例2]比较树脂2(81)的合成

将 10.6g 的甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯和 15.0g 的化合物 7 溶解于 230mL 的四氢呋喃中，加入偶氮二异丁腈 0.74g。回流 12 小时后，将反应溶液滴入 2L 的正庚烷中。过滤析出的树脂，进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为比较树脂 2，用化学式 (81) 表示。该比较树脂 2 的分子量 ( $M_w$ ) 为 8780，分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 1.42。此外，碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果：式中的组成比  $m:n=0.64:0.36$ 。此外，热分解温度为  $215.7^\circ\text{C}$ ， $T_g$  为  $133.3^\circ\text{C}$ 。



#### [比较合成例 3] 比较树脂 3 (83) 的合成

将 15g 的下述化学式 (82) 所示的比较树脂 3' (Promerus 社制) (质均分子量=7640、分散度=1.93) 溶解于 100mL 的四氢呋喃中，加入氢化钠 0.88g。在室温下搅拌直至溶液体系达到均一，然后滴入 1.76g 的氯甲基甲基醚 (东京化成工业株式会社制)。在室温下搅拌 12 小时后，过滤析出的盐。将得到的滤液滴入 1L 的水中。过滤析出的树脂，减压干燥后，溶解于四氢呋喃，滴入 1L 的正庚烷中。过滤析出的树脂，进行减压干燥得到白色的粉末树脂。收量为 5.0g。将该树脂记为比较树脂 3，用化学式 (83) 表示。该比较树脂的质均分子量 ( $M_w$ ) 为 14000，分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 2.14，羟基的保护率为 40.7%。



#### [比较合成例 4] 比较树脂 4 (83) 的合成

在比较合成例 3 中改变保护率。即，除了调节氯甲基甲基醚的量以外，使用同样的方法进行反应。得到的树脂的质均分子量 ( $M_w$ ) 为 13900，分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 2.23，羟基的保护率为 20.8%。将其记为比较树脂 4，用化学式 (83) 表示。

#### [实施例 1~3] 正型光致抗蚀剂的曝光析像清晰性的确认

使用树脂 7~9，确认正型光致抗蚀剂的析像清晰性。曝光中使用 ArF 准分子激光。通过分别在树脂 7~9 中混合以下所示的酸发生剂、含氮有机化合物、和溶剂，调制正型光致抗蚀剂用组合物。

树脂 7~9

100 质量份

酸发生剂: TPS-PFBS	2.0 质量份
含氮有机化合物: 三异丙醇胺	0.2 质量份
溶剂: PGMEA	1250 质量份

“TPS-PFBS”表示三苯基硫九氟丁磺酸盐。“PGMEA”表示丙二醇单甲醚乙酸酯。  
在下述表2所示的条件下确认正型光致抗蚀剂的曝光析像清晰性。

表2 正型光致抗蚀剂的曝光析像清晰性评价条件

基板	有机防反射膜; AR-19 (シプレー社制)
抗蚀剂膜厚	300nm
曝光机	Nikon NSR-S302 (NA 0.60, 2/3 annular)
焙烘条件	PB: 110°C的90秒
	PEB: 90°C的60秒
显影条件	NMD-3 2.38% (东京应化工业社制) 的30秒

所谓“NMD-3 2.38% (东京应化工业社制) 的30秒”表示使用NMD-3 2.38% (制品名、东京应化工业社制), 在显影时间30秒的条件下显影。

将以上的曝光析像清晰性评价示于下述表3。使用分别含有作为本发明的高分子化合物具体例的树脂7~9的正型光致抗蚀剂用组合物 (实施例1~3), 以1:1得到120nm的线宽和间距图案, 可清楚看到图案形状显示矩形性。此时的曝光量为14~15mJ/cm<sup>2</sup>, 得到良好的感光度。

表3 析像力评价和曝光量

	析像力 (线宽和间距图案)	感光度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
树脂7	120nm	15
树脂8	120nm	15
树脂9	120nm	14

## [实施例4]

使用树脂1, 从改变ArF准分子激光的曝光量时的抗蚀剂膜厚的变化确认正型光致抗蚀



剂性能。通过在树脂 1 中混合以下所示的酸发生剂、含氮有机化合物、和溶剂，调制正型光致抗蚀剂用组合物。抗蚀剂膜厚调整为 200nm。将得到的表示相对于曝光量变化的抗蚀剂膜厚变化的感光度曲线示于图 1。

树脂 1	100 质量份
酸发生剂: TPS-PFBS	2.0 质量份
含氮有机化合物: 三异丙醇胺	0.2 质量份
溶剂: PGMEA	1250 质量份

从图 1 的采用 ArF 曝光的感光度曲线可以看到,能够确认正型光致抗蚀剂的性能。此外,感光度良好。

#### [实施例 5~8]

使用树脂 2~5, 确认正型光致抗蚀剂的析像清晰性。曝光中使用 ArF 准分子激光。通过在树脂 2~5 中混合以下所示的酸发生剂、含氮有机化合物、和溶剂, 调制正型光致抗蚀剂用组合物。

树脂 2~5	100 质量份
酸发生剂: TPS-PFBS	3.0 质量份
含氮有机化合物: 三异丙醇胺	0.35 质量份
溶剂: PGMEA	1250 质量份
GBL:	125 质量份

“GBL”表示  $\gamma$ -丁内酯。

在下述表 4 所示的条件下确认正型光致抗蚀剂的曝光析像清晰性。

表 4

基板	有机防反射膜: ARC29 (Brewer Science 社制)
抗蚀剂膜厚	300nm
曝光机	Nikon NSR-S302 (NA 0.60, 2/3 annular)
焙烘条件	PB: 110°C的 90 秒
	PEB: 110°C的 90 秒
显影条件	NMD-3 2.38% (东京应化工业社制) 的 60 秒

将以上的曝光析像清晰性评价示于下述表 5。使用分别含有作为本发明的高分子化合物

具体例的树脂 2~5 的正型光致抗蚀剂用组合物 (实施例 5~8), 以 1:1 得到 120nm 的线宽和间距图案, 可清楚看到图案形状显示矩形性。将此时的曝光量 (感光度) 示于表 5。

表 5 析像力和曝光量

	析像力 (线宽和间距图案)	感光度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
树脂 2	120nm	37
树脂 3	120nm	33
树脂 4	120nm	37
树脂 5	120nm	41

[实施例 9~19、比较例 1~8]

调制下述表 6 所示组成的正型光致抗蚀剂组合物后, 在表 7 的条件下形成抗蚀图案进行评价。将其结果示于表 8。

表 6

	(A) 树脂	(B) 酸发生剂	(D) 含氮有机化合物	有机溶剂
实施例 9	树脂 11 (100 质量份)	PAG1 (3 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
实施例 10	树脂 11 (100 质量份)	PAG2 (3.4 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
实施例 11	树脂 11 (100 质量份)	PAG3 (5 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
实施例 12	树脂 12 (100 质量份)	PAG1 (3 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
实施例	树脂 12	PAG2	三乙醇胺	PGMEA (750 质量份)

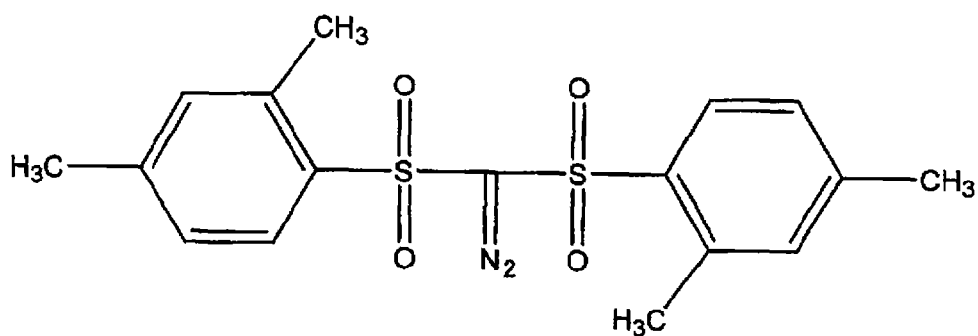
13	(100 质量份)	(3.4 质量份)	(0.3 质量份)	份) EL (500 质量份)
实施例 14	树脂 12 (100 质量份)	PAG3 (5 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
实施例 15	树脂 13 (100 质量份)	PAG1 (3 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
实施例 16	树脂 13 (100 质量份)	PAG3 (5 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
实施例 17	树脂 14 (100 质量份)	PAG1 (3 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
实施例 18	树脂 14 (100 质量份)	PAG2 (3.4 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
实施例 19	树脂 14 (100 质量份)	PAG3 (5 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
比较例 1	比较树脂 1 (100 质量份)	PAG1 (3 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
比较例 2	比较树脂 1 (100 质量份)	PAG2 (3.4 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
比较例 3	比较树脂 1 (100 质量份)	PAG3 (5 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
比较例 4	比较树脂 2	PAG1	三乙醇胺	PGMEA (750 质量

	(100 质量份)	(3 质量份)	(0.3 质量份)	份) EL (500 质量份)
比较例 5	比较树脂 2 (100 质量份)	PAG2 (3 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
比较例 6	比较树脂 2 (100 质量份)	PAG3 (5 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (750 质量份) EL (500 质量份)
比较例 7	比较树脂 3 (100 质量份)	PAG1 (2 质量份)	三异丙醇胺 (0.1 质量份)	PGMEA (1150 质量份)
比较例 8	比较树脂 4 (100 质量份)	PAG1 (2 质量份)	三异丙醇胺 (0.1 质量份)	PGMEA (1150 质量份)

表 6 中的缩写如下所示。

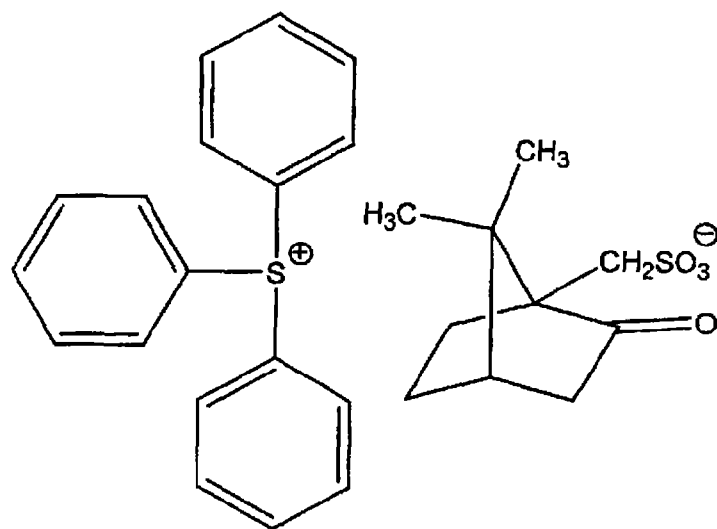
PAG1: 三苯基砷九氟丁磺酸盐

PAG2: 下述化学式 (84) 所示的双 (2,4-二甲基苯基磺酰基) 重氮甲烷



(84)

PAG3: 下述化学式 (85) 所示的三苯基砷的樟脑磺酸



(85)

PGMEA: 丙二醇单甲醚乙酸酯

EL: 乳酸乙酯

表7

基板	有机防反射膜 AR-29 (シプレー社制)
膜厚	250nm
曝光机	Nikon NSR-S302 (NA 0.6, 2/3 annular)
焙烘条件	PB: 100°C/90 秒
	PEB: 100°C/90 秒
显影条件	NMD-3 2.38% (东京应化工业社制)、23°C/60 秒

比较例7和8的条件,除了将抗蚀剂膜厚变为200nm以外,与表2的条件相同。

表8

	析像力 (nm) (线宽和间距)	感光度 (mJ/cm <sup>2</sup> )

实施例9	110	19
实施例10	150	54
实施例11	110	19
实施例12	110	17
实施例13	110	21
实施例14	130	10
实施例15	110	19
实施例16	110	23
实施例17	110	18
实施例18	120	28
实施例19	150	12
比较例1	110	38
比较例2	没有析像	—
比较例3	没有析像	—
比较例4	110	26
比较例5	没有析像	—
比较例6	170	36
比较例7	没有析像	—
比较例8	抗蚀图案的膜减少, 图案消失	—

使用 PAG2 时, 在比较例 2、5 中没有析像, 与此相比, 在实施例 10、13、18 中得到线宽和间距的抗蚀图案。

使用 PAG3 时, 在比较例 3 中没有析像, 在比较例 6 中得到 170nm 的线宽和间距图案, 与此相比, 在实施例 11、14、19 中, 析像清晰性、感光度均提高。

形成线宽 120nm、间隙 240nm 的线宽和间距图案, 对于实施例 9、实施例 12、实施例 15、比较例 1 和比较例 4, 分别求出作为表示 LER (线边缘粗糙度: 所谓线边缘粗糙度是指线侧壁不均匀的凹凸) 尺度的  $3\sigma$ 。在本实施例中, 采用侧长 SEM (日立制作所社制、商品名“S-9220”) 测定  $3\sigma$ 。该  $3\sigma$  越小, 表示粗糙度越小, 得到均匀宽度的抗蚀图案。其结果, 在实施例 9 中为 6.4nm, 在实施例 12 中为 5.4nm, 在实施例 15 中为 6.9nm, 在比较例 1 中为 9.0nm, 在比较例 4 中为 6.9nm。由此可知, 通过使用本发明的结构单元 (a1), LER 得

到减少。

使用了 PAG1 时, 析像清晰性大致同等, 但在实施例 9、12、15 和 17 中发现感光度提高。

[实施例 20~21、比较例 9]

调制下述表 9 所示组成的抗蚀剂组合物, 在下述表 10 所示安装条件下形成抗蚀图案, 然后将评价的结果汇总于表 11。

表 9

	(A) 树脂	(B) 酸发生剂	(D) 含氮有机化合物	有机溶剂
实施例 20	树脂 11 (100 质量份)	PAG1 (3 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (1250 质量份)
实施例 21	树脂 12 (100 质量份)	PAG1 (3 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (1250 质量份)
比较例 9	比较树脂 1 (100 质量份)	PAG1 (3 质量份)	三乙醇胺 (0.3 质量份)	PGMEA (1250 质量份)

PAG1: 三苯基硫九氟丁磺酸盐

表 10

基板: 8 英寸硅片
抗蚀剂膜厚: 200nm
曝光机: 日立制 HL-800D (加速电压 70kV)
焙烘条件: PB 120°C/90 秒
PEB 120°C/60 秒
显影条件: NMD-3 2.38% (东京应化工业社制)、23°C/60 秒

表 11

	析像力 (nm) (线宽和间距)	感光度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	LER (nm)
实施例 20	90	70	7.2
实施例 21	90	59	8.2
比较例 9	160	114	8

在表 11 中, 感光度、LER 如下所述。

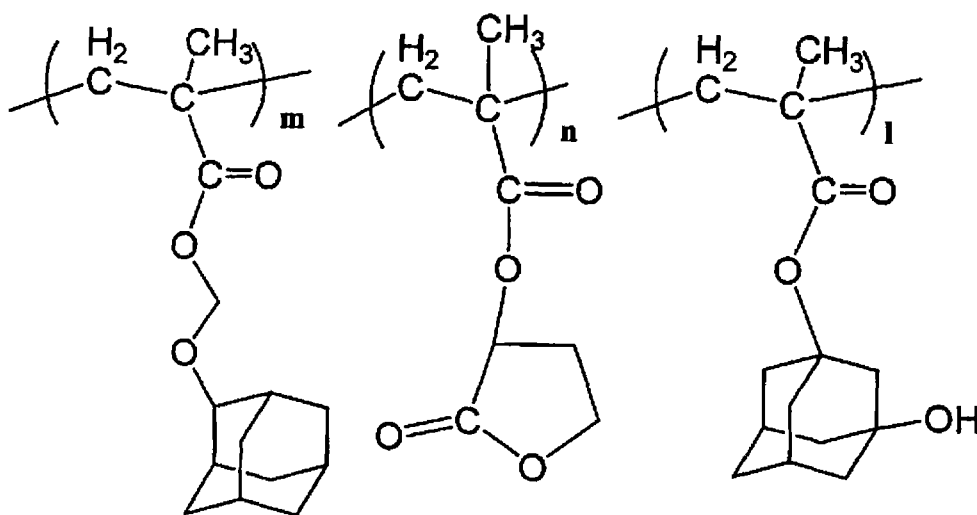
感光度: 对于实施例 20~21, 测定 100nm 的线宽和间距图案的尺寸为 1:1 时的感光度。对于比较例 9, 测定 160nm 的线宽和间距图案的尺寸为 1:1 时的感光度。

LER: 对于实施例 20~21, 测定 100nm 的线宽和间距图案的尺寸为 1:1 时的 LER。对于比较例 9, 测定 160nm 的线宽和间距图案的尺寸为 1:1 时的 LER。

由上述结果可知, 即使使用电子射线作为曝光光源, 本发明申请的抗蚀剂组合物在析像清晰性、感光度、LER 方面优异。

[合成例 20~25]

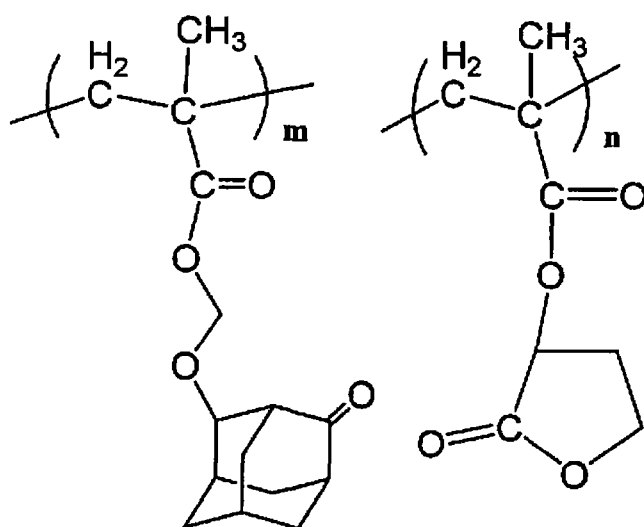
采用与合成例同样的方法合成下述所示结构式通用、组成比等不同的树脂 15~20。将其结果示于表 12。



[合成例 26]

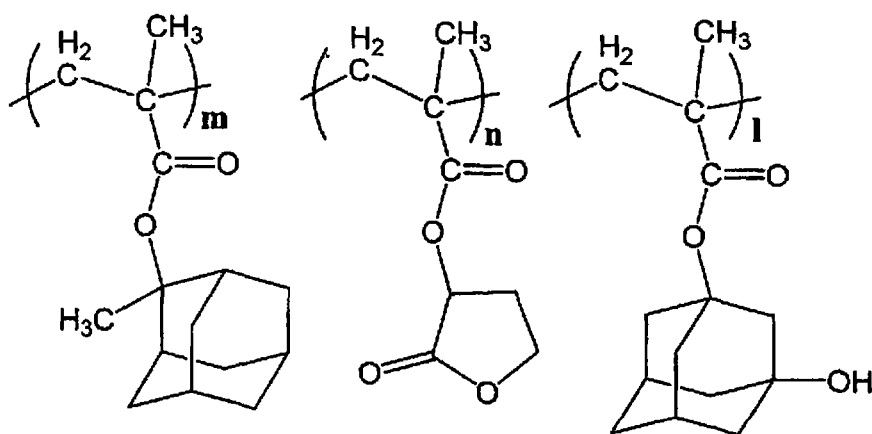
将 38.8g 的 (4-氧代-2-金刚烷基氧基) 甲基丙烯酸酯 (相当于合成例 5 的化合物 5) 和 25.0g 的  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯溶解于 640mL 的四氢呋喃中, 加入偶氮二异丁腈 2.41g。回流 6 小时后, 将反应溶液滴入 2L 的甲醇中。过滤析出的树脂, 进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 21, 其结构式如下所示。树脂 21 的分子量 ( $M_w$ ) 为 12400, 分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 2.01。此外, 碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果: 组成比  $m:n=0.48:0.52$ 。将其结果示于表 12。





## [比较合成例 5]

将 18.7g 的甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、13.6g 的  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯、和 9.5g 的甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯溶解于 200mL 的四氢呋喃中，加入偶氮二异丁腈 1.64g。回流 6 小时后，将反应溶液滴入 1L 的正庚烷中。过滤析出的树脂，进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为比较树脂 5，其结构式如下所示。比较树脂 5 的质均分子量 ( $M_w$ ) 为 10000，分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 2.0。此外，碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果：下述结构式所示的各结构单元的组成比  $m:n:l=0.4:0.4:0.2$ 。



## [比较合成例 6]

采用与比较合成例 1 同样的方法合成比较树脂 6。比较树脂 6 的质均分子量 ( $M_w$ ) 为

9200, 分散度 (Mw/Mn) 为 1.96。此外, 碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C}$ -NMR) 的测定结果: 下述结构式所示的各结构单元的组成比  $m:n=0.44:0.56$ 。

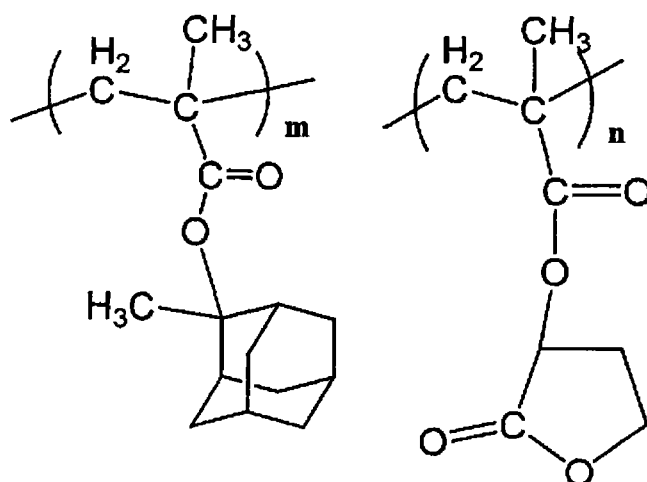


表 12

	组成比 (m/n/1)	分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
树脂 15	0.4/0.4/0.2	9700	1.88
树脂 16	0.4/0.4/0.2	6000	1.69
树脂 17	0.4/0.4/0.2	14400	1.93
树脂 18	0.3/0.4/0.3	11100	1.91
树脂 19	0.3/0.5/0.2	9600	1.77
树脂 20	0.2/0.6/0.2	9600	1.62
树脂 21	0.48/0.52/0	11700	2.01
比较树脂 5	0.4/0.4/0.2	10000	2.0
比较树脂 6	0.44/0.56/0	9200	1.96

[实施例 22~27、比较例 10]

调制下述表 13 所示组成的正型抗蚀剂组合物。

其次, 在 8 英寸的硅片上涂布有机防反射膜用材料 (ブリーワーサイエンス社制、商品名 ARC-29), 在 225°C 下烧成 60 秒钟形成防反射膜, 制成基板。

在该基板上使用旋涂器均匀涂布上述得到的正型抗蚀剂组合物, 在表 14 所示条件下进

行预焙烘(PAB),通过使其干燥形成抗蚀层。接着,使用ArF曝光装置(波长193nm)NSR-S302(Nikon社制、NA(数值孔径)=0.60,2/3轮带照明),通过掩膜进行选择曝光。

然后,在表14所示条件下进行PEB处理,再在23°C下、在2.38质量%氢氧化四甲铵水溶液中进行30秒钟桨叶式显影。然后,使用纯水淋洗30秒钟,进行离心干燥,形成140nm的线宽和间距(1:1)的抗蚀图案(以下称为L/S图案)。

表13

	(A) 树脂 (质量份)	(B) 酸发生剂 (质量份)	(D) 含氮有机化合物 (质量份)	有机溶剂 (质量份)	表面活性剂 (质量份)
实施例22	树脂15 (100)	PAG1 (3)	三乙醇胺 (0.35)	PGMEA (1230)	—
实施例23	树脂16 (100)	PAG1 (3)	三乙醇胺 (0.35)	PGMEA (1230)	—
实施例24	树脂17 (100)	PAG1 (3)	三乙醇胺 (0.35)	PGMEA (1230)	—
实施例25	树脂18 (100)	PAG1 (3)	三乙醇胺 (0.35)	PGMEA (1230)	—
实施例26	树脂19 (100)	PAG1 (3)	三乙醇胺 (0.35)	PGMEA (1230)	—
实施例27	树脂20 (100)	PAG1 (3)	三乙醇胺 (0.35)	PGMEA (1230)	—
实施例28	树脂21 (100)	PAG1 (3)	三乙醇胺 (0.3)	PGMEA (750) EL (500)	—
比较例10	比较树脂5 (100)	PAG1 (3)	三乙醇胺 (0.25)	PGMEA (1250)	—
比较例11	比较树脂6 (100)	PAG2 (2) PAG3 (0.8)	三乙醇胺 (0.25)	PGMEA (1250) PGME (500) GBL (25)	XR-104 (0.1)

PAG1: 三苯基硫九氟丁磺酸盐

PAG2: 4-甲基苯基二苯基硫九氟丁磺酸盐

PAG3: 三(4-叔丁基苯基)铈三氟甲磺酸盐

XR-104 (商品名): 大日本油墨化学社制

PGME: 丙二醇单甲醚

表 14

	防反射膜 上段: 材料 下段: 膜厚	抗蚀剂膜厚	预焙烘 (PAB) 条件	PEB 条件
实施例 22	ARC-29 38nm	225nm	95°C/90 秒	105°C/90 秒
实施例 23	ARC-29 38nm	225nm	95°C/90 秒	105°C/90 秒
实施例 24	ARC-29 38nm	225nm	95°C/90 秒	105°C/90 秒
实施例 25	ARC-29 38nm	225nm	95°C/90 秒	105°C/90 秒
实施例 26	ARC-29 38nm	225nm	95°C/90 秒	105°C/90 秒
实施例 27	ARC-29 38nm	225nm	95°C/90 秒	105°C/90 秒
实施例 28	ARC-29 77nm	250nm	120°C/90 秒	120°C/90 秒
比较例 10	ARC-29 38nm	225nm	125°C/90 秒	135°C/90 秒
比较例 11	ARC-29 77nm	250nm	120°C/90 秒	120°C/90 秒

进行下述评价, 将其结果示于表 15。

[曝光容限]

通过下述式算出由以 1:1 准确地对 140nmL/S 图案进行析像的曝光量 (感光度) (EOP)

和对 140nm±10%的L/S 图案进行析像的曝光量变动范围（感光度的变动范围）得到的曝光容限。

$$\text{曝光容限} = [E(126\text{nm}) - E(154\text{nm})] \times 100 / \text{EOP}$$

EOP: 以 1:1 准确地得到 140nm 的 L/S 时的感光度 (mJ/cm<sup>2</sup>)

E (154nm): 得到 154nm 的 L/S 时的感光度 (mJ/cm<sup>2</sup>)

E (126nm): 得到 126nm 的 L/S 时的感光度 (mJ/cm<sup>2</sup>)

表 15

	曝光容限 (%)
实施例 22	16.0
实施例 23	15.9
实施例 24	16.8
实施例 25	13.1
实施例 26	15.5
实施例 27	13.4
比较例 10	12.7

[实施例 28、比较例 11]

调制表 13 所示组成的正型抗蚀剂组合物。

其次，在 8 英寸的硅片上涂布有机防反射膜用材料（ブリーワーサイエンス社制、商品名 ARC-29），在 225℃下烧成 60 秒钟形成防反射膜，制成基板。

在该基板上使用旋涂器均匀涂布上述得到的正型抗蚀剂组合物，在表 14 的条件下进行预焙烘，通过使其干燥形成抗蚀层。接着，使用 ArF 曝光装置（波长 193nm）NSR-S302（Nikon 社制、NA（数值孔径）=0.60，2/3 轮带照明），通过掩膜进行选择曝光。

然后，在表 14 的条件下进行 PEB 处理，再在 23℃下、在 2.38 质量%氢氧化四甲铵水溶液中进行 30 秒钟桨叶式显影。然后，使用纯水淋洗 30 秒钟，进行离心干燥，形成 130nm 的线宽和间距（1:1）的抗蚀图案（以下称为 L/S 图案）。

进行下述评价，将其结果示于表 16。

[LER]

对于 1:1 的 130nm 的 L/S 图案，求出作为表示 LER 的尺度的 3σ。3σ 是采用侧长 SEM

(日立制作所社制、商品名“S-9220”), 测定 32 处试样的抗蚀图案的宽度, 由其结果算出的标准偏差 ( $\sigma$ ) 的 3 倍值 ( $3\sigma$ )。该  $3\sigma$  值越小, 则粗糙度越小, 意味着能够得到均一宽度的抗蚀图案。

表 16

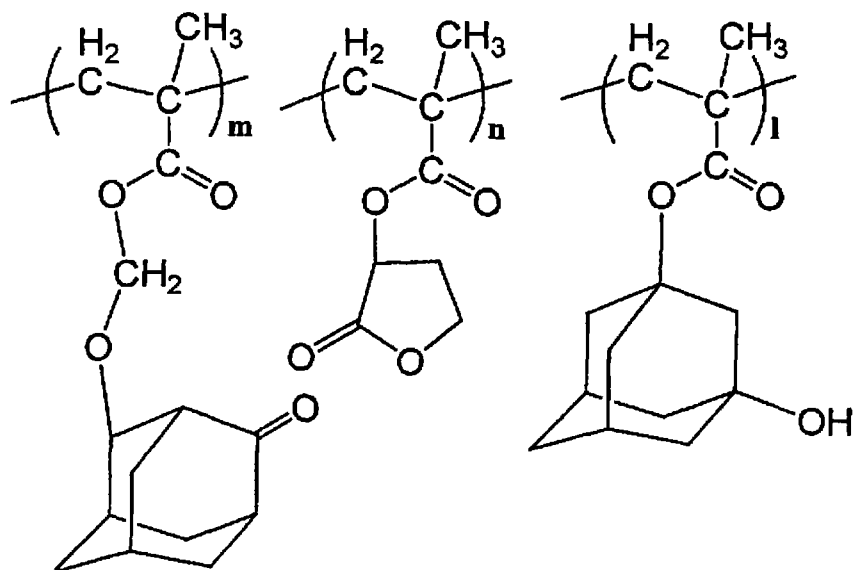
	LER ( $3\sigma$ ) (nm)
实施例 28	4.8
比较例 11	9.3

通过比较实施例 22~27 和比较例 10 的结果可知, 实施例 22~27 中的抗蚀剂组合物由于具有本发明的结构单元, 因此曝光容限优异。

此外, 通过比较实施例 28 和比较例 11 的结果可知, 实施例 28 中的抗蚀剂组合物在 LER 方面非常优异。

[合成例 27]

将 21.0g 的 (4-氧代-2-金刚烷基氧基) 甲基丙烯酸酯 (相当于合成例 5 的化合物 5)、13.6g 的  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯 (GBLMA)、和 9.5g 的甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯溶解于 200mL 的四氢呋喃中, 加入偶氮二异丁腈 1.64g。回流 12 小时后, 将反应溶液滴入 1L 的正庚烷中。过滤析出的树脂, 进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 22, 其结构式如下所示。该树脂 22 的质均分子量 ( $M_w$ ) 为 10200, 分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 1.72。此外, 碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果: 下述结构式所示各结构单元的组成比  $m:n:l=0.4:0.4:0.2$  (摩尔%)。



## [合成例 28]

将 15.7g 的 (4-氧代-2-金刚烷基氧基) 甲基丙烯酸酯 (相当于合成例 5 的化合物 5)、17.0g 的  $\gamma$ -丁内酯甲基丙烯酸酯 (GBLMA)、和 9.5g 的甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯溶解于 200mL 的四氢呋喃中, 加入偶氮二异丁腈 1.64g。回流 12 小时后, 将反应溶液滴入 1L 的正庚烷中。过滤析出的树脂, 进行减压干燥得到白色的粉末树脂。将该树脂记为树脂 23, 其结构式如下所示。该树脂 23 的质均分子量 ( $M_w$ ) 为 9800, 分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 1.60。此外, 碳 13 核磁共振波谱 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) 的测定结果: 上述[化 62]所示各结构单元的组成比  $m:n:l=0.3:0.5:0.2$  (摩尔%)。

## [实施例 29]

调制下述所示组成的正型抗蚀剂组合物。

(A) 树脂: 树脂 52	100 质量份
(B) 酸发生剂: TPS-PFBS	3.5 质量份
(D) 含氮有机化合物: 三乙醇胺	0.35 质量份
有机溶剂: PGMEA : EL=6 : 4	750 质量份

其次, 在 8 英寸的硅片上涂布有机防反射膜用材料 (ブリーワーサイエンス社制、商品名 ARC-29), 在 205°C 下烧成 60 秒钟形成膜厚 38nm 的防反射膜。

在该基板上使用旋涂器均匀涂布上述得到的正型抗蚀剂组合物, 在 95°C 下进行 90 秒钟预焙烘, 通过使其干燥形成膜厚 225nm 的抗蚀层。接着, 使用 ArF 曝光装置 (波长 193nm)

NSR-S302A (Nikon 社制、NA (数值孔径) =0.60, 2/3 轮带照明), 通过掩膜进行选择性地曝光。

然后, 在 105°C 下进行 90 秒钟 PEB 处理, 再在 23°C 下、在 2.38 质量% 氢氧化四甲铵水溶液中进行 30 秒钟桨叶式显影。然后, 使用纯水淋洗 30 秒钟, 进行离心干燥, 形成 140nm 的线宽和间距 (1:1) 的抗蚀图案。此时的感光度为 23mJ/cm<sup>2</sup>, 曝光容限 15.4%。

通过比较实施例 29 和比较例 10 可知, 实施例 29 中的抗蚀剂组合物在曝光容限方面优异。

如上所述, 本发明所涉及的高分子化合物和低分子化合物用于形成矩形性高的微细抗蚀图案, 特别适于 KrF、ArF 和 F<sub>2</sub> 曝光用的微细图案形成。



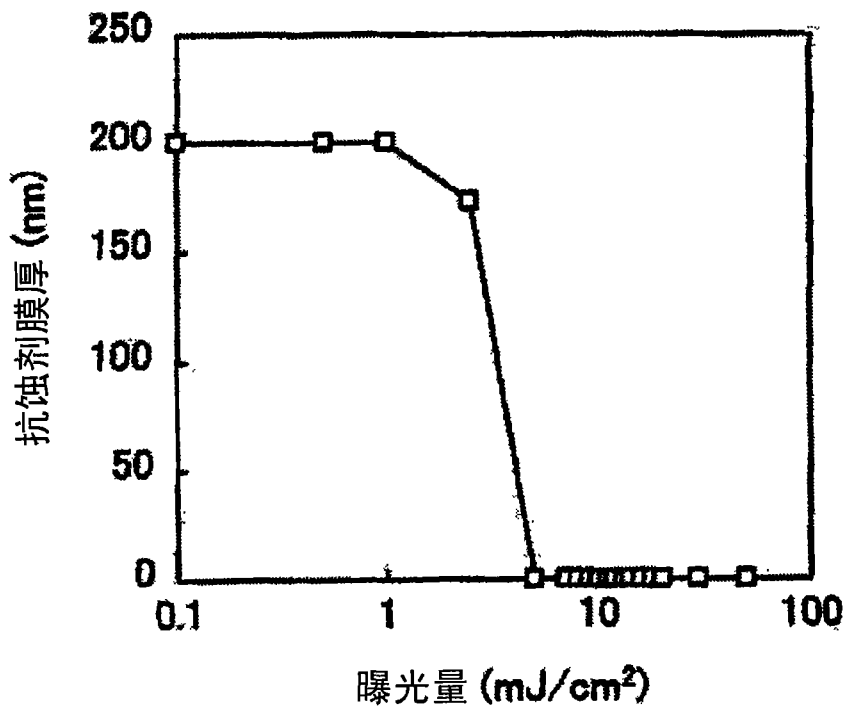


图 1