



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115349108 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 15

(21) 申请号 202180024024.9	C07D 333/76 (2006.01)
(22) 申请日 2021.03.17	C07D 335/02 (2006.01)
(30) 优先权数据	C07J 9/00 (2006.01)
2020-065191 2020.03.31 JP	C08F 12/24 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	C09K 3/00 (2006.01)
2022.09.23	G03F 7/039 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据	G03F 7/20 (2006.01)
PCT/JP2021/010955 2021.03.17	C07D 307/00 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据	C07C 311/24 (2006.01)
W02021/200179 JA 2021.10.07	C07C 311/48 (2006.01)
(71) 申请人 富士胶片株式会社	C07C 311/51 (2006.01)
地址 日本国东京都	C07C 317/24 (2006.01)
(72) 发明人 三好太郎 福崎英治	C07C 317/44 (2006.01)
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任	C07D 309/12 (2006.01)
公司 11021	C07D 309/30 (2006.01)
专利代理师 薛海蛟	C07D 327/06 (2006.01)
(51) Int. Cl.	C07C 309/09 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)	C07C 309/12 (2006.01)
C07D 327/08 (2006.01)	C07C 309/17 (2006.01)
C07D 333/46 (2006.01)	C07C 309/58 (2006.01)

权利要求书11页 说明书126页

(54) 发明名称

感光化射线性或感放射线性树脂组合物、感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法及电子器件的制造方法

(57) 摘要

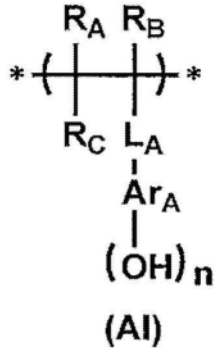
本发明提供一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物、由上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法及电子器件的制造方法,所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物含有(A)通过酸的作用而极性增加的树脂及(B)通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物,该化合物由特定的通式表示,其中,上述树脂(A)包含由特定的通式表示的重复单元。

1. 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其含有:

树脂 (A):通过酸的作用而极性增加;及

化合物 (B);通过光化射线或放射线的照射而产生酸,且由下述通式 (I) 表示,

所述树脂 (A) 包含由下述通式 (AI) 表示的重复单元,



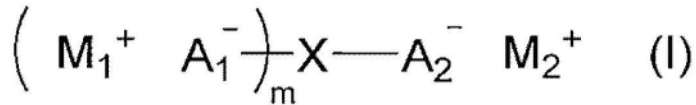
通式 (AI) 中,

R_A 、 R_B 及 R_C 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基,其中, R_C 任选地与 Ar_A 键合而形成环,此时的 R_C 表示单键或亚烷基,

L_A 表示单键或2价的连接基,

Ar_A 表示(n+1)价的芳香环基,当 Ar_A 与 R_C 键合而形成环时,表示(n+2)价的芳香环基,

n表示1~5的整数,



通式 (I) 中,

M_1^+ 及 M_2^+ 分别独立地表示阳离子,

X表示单键或(m+1)价的连接基,

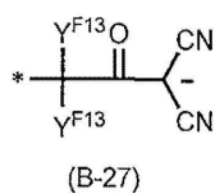
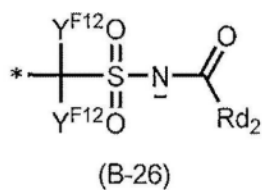
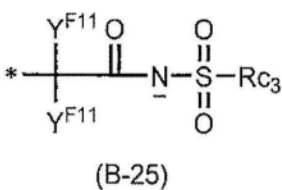
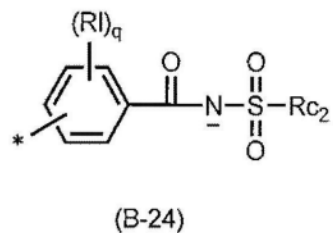
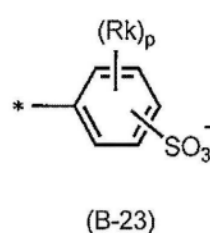
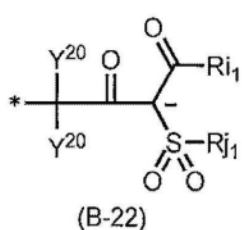
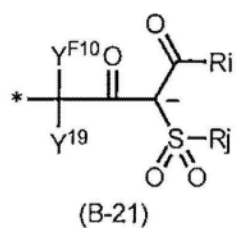
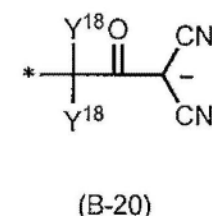
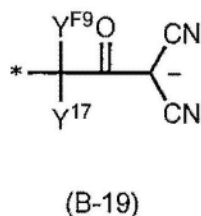
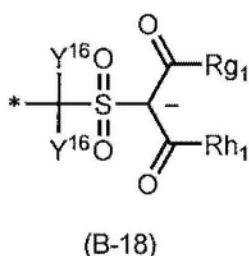
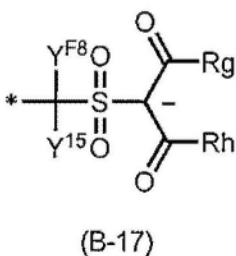
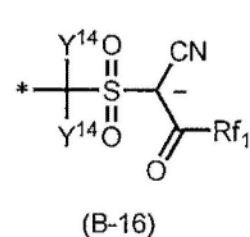
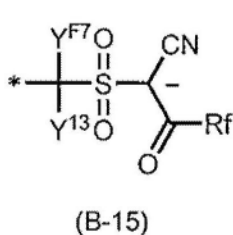
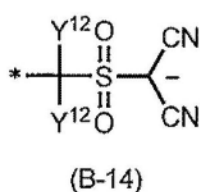
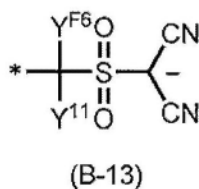
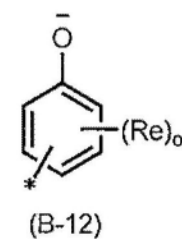
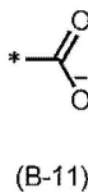
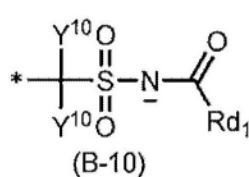
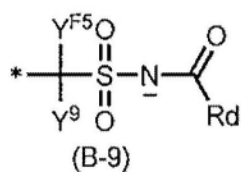
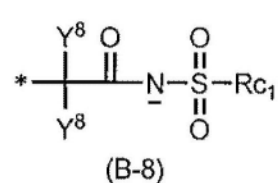
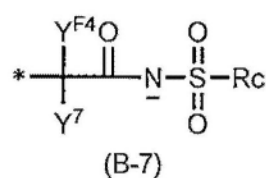
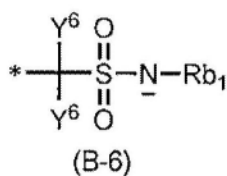
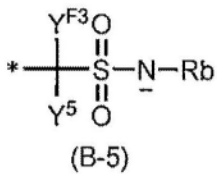
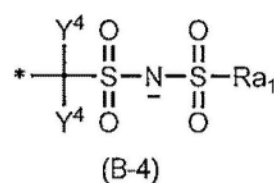
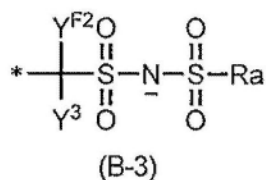
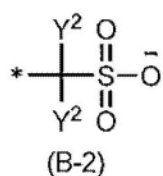
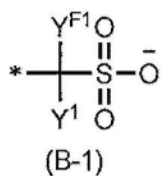
A_1^- 及 A_2^- 分别独立地表示阴离子性基团, A_1^- 表示与由 A_2^- 表示的酸阴离子基团不同的结构,

m表示1或2,当m表示2时,多个 M_1^+ 相同或不同,当m表示2时,多个 A_1^- 相同或不同,

其中,由通式 (I) 表示的化合物的 M_1^+ 及 M_2^+ 分别被氢原子取代的化合物 (PI) 具有由 HA_1 表示的基团的酸解离常数a1及由 A_2H 表示的基团的酸解离常数a2,酸解离常数a1低于酸解离常数a2,酸解离常数a1为-1.5以上。

2. 根据权利要求1所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

所述通式 (I) 中, A_1^- 及 A_2^- 分别独立地为选自由下述通式 (B-1) ~ (B-27) 表示的基团中的基团,



通式 (B-1) 中,

Y^{F1} 表示氟原子或全氟烷基,

Y^1 表示氢原子或不具有氟原子的取代基,

通式 (B-2) 中,

Y^2 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基,

通式 (B-3) 中,

Y^{F2} 表示氟原子或全氟烷基,

Y^3 表示氢原子或不具有氟原子的取代基,

R_a 表示有机基团,

通式 (B-4) 中,

Y^4 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基,

R_{a1} 表示有机基团,

通式 (B-5) 中,

Y^{F3} 表示氟原子或全氟烷基,

Y^5 表示氢原子或不具有氟原子的取代基,

R_b 表示氢原子或有机基团,

通式 (B-6) 中,

Y^6 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基,

R_{b1} 表示氢原子或有机基团,

通式 (B-7) 中,

Y^{F4} 表示氟原子或全氟烷基,

Y^7 表示氢原子或不具有氟原子的取代基,

R_c 表示有机基团,

通式 (B-8) 中,

Y^8 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基,

R_{c1} 表示有机基团,

通式 (B-9) 中,

Y^{F5} 表示氟原子或全氟烷基,

Y^9 表示氢原子或不具有氟原子的取代基,

R_d 表示有机基团,

通式 (B-10) 中,

Y^{10} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基,

R_{d1} 表示有机基团,

通式 (B-12) 中,

R_e 表示氢原子、有机基团或卤原子,

o 表示 1~4 的整数,

当 o 表示 2 以上的整数时, 多个 R_e 相同或不同,

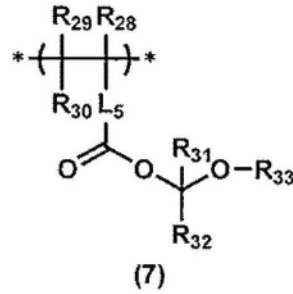
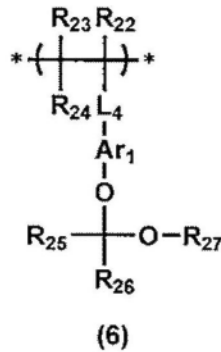
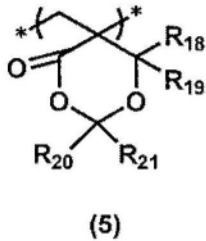
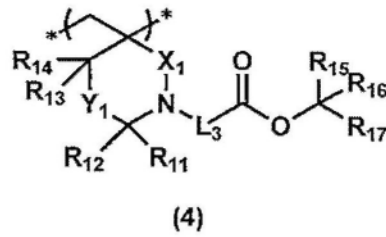
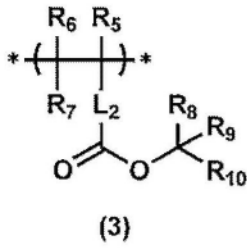
通式 (B-13) 中,

Y^{F6} 表示氟原子或全氟烷基,

Y^{11} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
通式 (B-14) 中，
 Y^{12} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
通式 (B-15) 中，
 Y^{F7} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^{13} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_f 表示有机基团，
通式 (B-16) 中，
 Y^{14} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_{f1} 表示有机基团，
通式 (B-17) 中，
 Y^{F8} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^{15} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_g 表示有机基团，
 R_h 表示有机基团，
通式 (B-18) 中，
 Y^{16} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_{g1} 表示有机基团，
 R_{h1} 表示有机基团，
通式 (B-19) 中，
 Y^{F9} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^{17} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
通式 (B-20) 中，
 Y^{18} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
通式 (B-21) 中，
 Y^{F10} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^{19} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_i 表示有机基团，
 R_j 表示有机基团，
通式 (B-22) 中，
 Y^{20} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_{i1} 表示有机基团，
 R_{j1} 表示有机基团，
通式 (B-23) 中，
 R_k 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 p 表示1~4的整数，
当 p 表示2以上的整数时，多个 R_k 相同或不同，
通式 (B-24) 中，
 R_1 表示氢原子、有机基团或卤原子，

q表示1~4的整数，
当q表示2以上的整数时，多个R1相同或不同，
Rc₂表示有机基团，
通式(B-25)中，
Y^{F11}分别独立地表示氟原子或全氟烷基，
Rc₃表示有机基团，
通式(B-26)中，
Y^{F12}分别独立地表示氟原子或全氟烷基，
Rd₂表示有机基团，
通式(B-27)中，
Y^{F13}分别独立地表示氟原子或全氟烷基，
通式(B-1)~(B-27)中，
*表示键合位置。

3. 根据权利要求1或2所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
在所述化合物(PI)中，所述酸解离常数a1与所述酸解离常数a2之差为2.0以上。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
在所述化合物(PI)中，所述酸解离常数a2为2.0以上。
5. 根据权利要求2至4中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
在所述通式(I)中，A₁⁻为由所述通式(B-2)或(B-23)表示的基团。
6. 根据权利要求2至5中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
在所述通式(I)中，A₁⁻为由所述通式(B-2)表示的基团。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
(A) 通过酸的作用而极性增加的树脂包含具有酸分解性基团的重复单元，所述具有酸分解性基团的重复单元是选自具有通过酸的作用进行分解而产生羧基的基团的重复单元以及具有通过酸的作用进行分解而产生酚性羟基的基团的重复单元中的重复单元。
8. 根据权利要求7所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
所述具有酸分解性基团的重复单元包含选自由下述通式(3)~(7)表示的重复单元中的1种以上，



通式 (3) 中, R_5 、 R_6 及 R_7 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基,

L_2 表示单键或 2 价的连接基,

$R_8 \sim R_{10}$ 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基, 另外, $R_8 \sim R_{10}$ 中的 2 个任性地彼此键合而形成环,

通式 (4) 中, $R_{11} \sim R_{14}$ 分别独立地表示氢原子或有机基团, 其中, R_{11} 及 R_{12} 中的至少一个表示有机基团,

X_1 表示 $-CO-$ 、 $-SO-$ 或 $-SO_2-$,

Y_1 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NR_{34}-$, R_{34} 表示氢原子或有机基团,

L_3 表示单键或 2 价的连接基,

$R_{15} \sim R_{17}$ 分别独立地表示烷基、任性地具有氟原子的环烷基、芳基、芳烷基或烯基, 另外, $R_{15} \sim R_{17}$ 中的 2 个任性地彼此键合而形成环,

通式 (5) 中, R_{18} 及 R_{19} 分别独立地表示氢原子或有机基团,

R_{20} 及 R_{21} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基, 另外, R_{20} 与 R_{21} 任性地彼此键合而形成环,

通式 (6) 中, R_{22} 、 R_{23} 及 R_{24} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基,

L_4 表示单键或 2 价的连接基,

Ar_1 表示芳香环基,

$R_{25} \sim R_{27}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基, 另外, R_{25} 与 R_{27} 任性地彼此键合而形成环, 并且, Ar_1 任性地与 R_{25} 或 R_{27} 键合而形成环,

通式 (7) 中, R_{28} 、 R_{29} 及 R_{30} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基,

L_5 表示单键或 2 价的连接基,

R_{31} 及 R_{32} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基,

R_{33} 表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基,另外, R_{32} 与 R_{33} 任选地彼此键合而形成环。

9. 根据权利要求8所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

所述具有酸分解性基团的重复单元包含选自由所述通式(6)表示的重复单元及由所述通式(7)表示的重复单元中的1种以上。

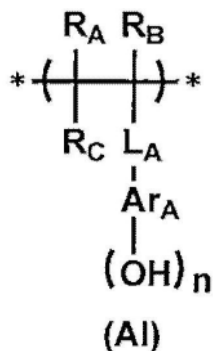
10. 根据权利要求7至9中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,所述具有酸分解性基团的重复单元不含卤原子。

11. 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其含有:

树脂(A):通过酸的作用而极性增加;及

化合物(B):通过光化射线或放射线的照射而产生酸,且由下述通式(I)表示,

所述树脂(A)包含由下述通式(A)表示的重复单元,



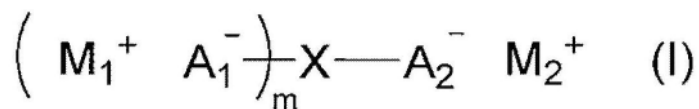
通式(AI)中,

R_A 、 R_B 及 R_C 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基,其中, R_C 任选地与 Ar_A 键合而形成环,此时的 R_C 表示单键或亚烷基,

L_A 表示单键或2价的连接基,

Ar_A 表示(n+1)价的芳香环基,当 Ar_A 与 R_C 键合而形成环时,表示(n+2)价的芳香环基,

n表示1~5的整数,

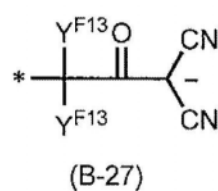
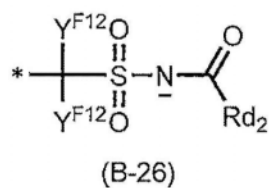
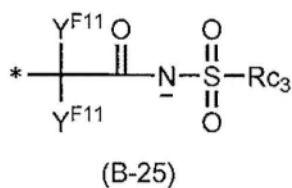
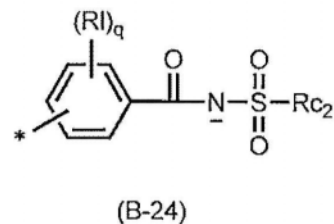
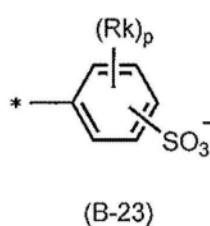
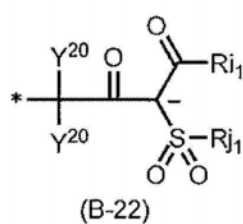
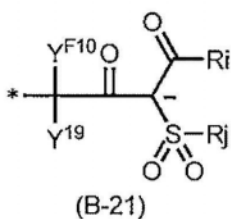
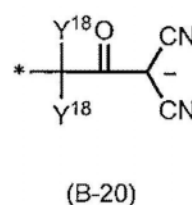
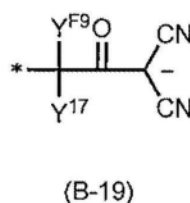
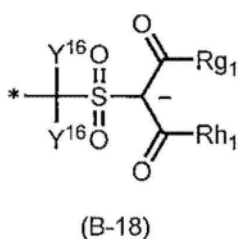
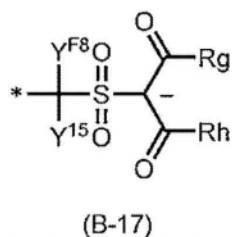
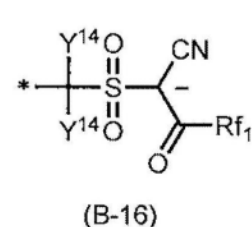
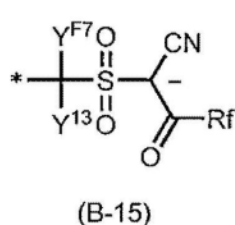
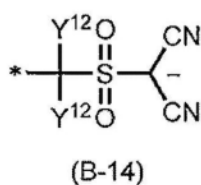
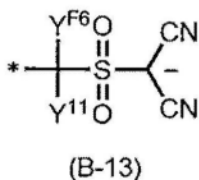
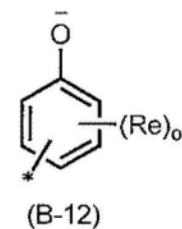
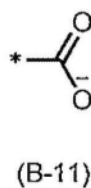
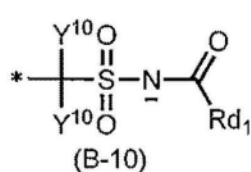
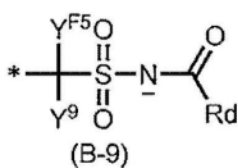
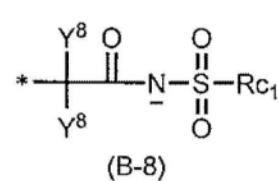
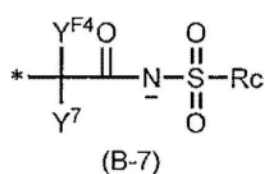
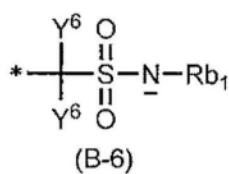
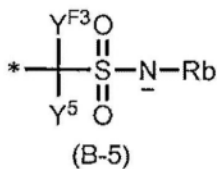
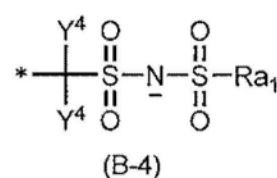
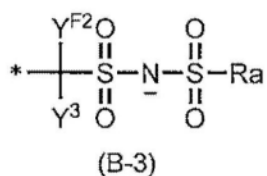
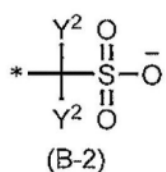
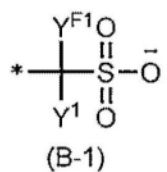


通式(I)中,

M_1^+ 及 M_2^+ 分别独立地表示阳离子,

X表示(m+1)价的连接基,

A_1^- 及 A_2^- 分别独立地为选自由下述通式(B-1)~(B-27)表示的基团中的基团,



通式 (B-1) 中,

Y^{F1} 表示氟原子或全氟烷基,

Y^1 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
通式 (B-2) 中，
 Y^2 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
通式 (B-3) 中，
 Y^{F2} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^3 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_a 表示有机基团，
通式 (B-4) 中，
 Y^4 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_{a1} 表示有机基团，
通式 (B-5) 中，
 Y^{F3} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^5 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_b 表示氢原子或有机基团，
通式 (B-6) 中，
 Y^6 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_{b1} 表示氢原子或有机基团，
通式 (B-7) 中，
 Y^{F4} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^7 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_c 表示有机基团，
通式 (B-8) 中，
 Y^8 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_{c1} 表示有机基团，
通式 (B-9) 中，
 Y^{F5} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^9 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_d 表示有机基团，
通式 (B-10) 中，
 Y^{10} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_{d1} 表示有机基团，
通式 (B-12) 中，
 R_e 表示氢原子、有机基团或卤原子，
 o 表示1~4的整数，
当 o 表示2以上的整数时，多个 R_e 相同或不同，
通式 (B-13) 中，
 Y^{F6} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^{11} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
通式 (B-14) 中，

Y^{12} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
通式 (B-15) 中，
 Y^{F7} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^{13} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_f 表示有机基团，
通式 (B-16) 中，
 Y^{14} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_{f_1} 表示有机基团，
通式 (B-17) 中，
 Y^{F8} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^{15} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_g 表示有机基团，
 R_h 表示有机基团，
通式 (B-18) 中，
 Y^{16} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_{g_1} 表示有机基团，
 R_{h_1} 表示有机基团，
通式 (B-19) 中，
 Y^{F9} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^{17} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
通式 (B-20) 中，
 Y^{18} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
通式 (B-21) 中，
 Y^{F10} 表示氟原子或全氟烷基，
 Y^{19} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_i 表示有机基团，
 R_j 表示有机基团，
通式 (B-22) 中，
 Y^{20} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 R_{i_1} 表示有机基团，
 R_{j_1} 表示有机基团，
通式 (B-23) 中，
 R_k 表示氢原子或不具有氟原子的取代基，
 p 表示1~4的整数，
当 p 表示2以上的整数时，多个 R_k 相同或不同，
通式 (B-24) 中，
 R_1 表示氢原子、有机基团或卤原子，
 q 表示1~4的整数，
当 q 表示2以上的整数时，多个 R_1 相同或不同，

Rc_3 表示有机基团，
通式 (B-25) 中，

Y^{F11} 分别独立地表示氟原子或全氟烷基，

Rc_3 表示有机基团，

通式 (B-26) 中，

Y^{F12} 分别独立地表示氟原子或全氟烷基，

Rd_2 表示有机基团，

通式 (B-27) 中，

Y^{F13} 分别独立地表示氟原子或全氟烷基，

通式 (B-1) ~ (B-27) 中，

*表示键合位置，

A_1^- 表示与由 A_2^- 表示的基团不同的结构，

m 表示1或2，当 m 表示2时，多个 M_1^+ 相同或不同，当 m 表示2时，多个 A_1^- 相同或不同。

12. 一种感光化射线性或感放射线性膜，其是由权利要求1至11中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的。

13. 一种图案形成方法，其包括：

抗蚀剂膜形成工序，使用权利要求1至11中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成抗蚀剂膜；

曝光工序，对所述抗蚀剂膜进行曝光；及

显影工序，使用显影液对经曝光的所述抗蚀剂膜进行显影。

14. 一种电子器件的制造方法，其包括权利要求13所述的图案形成方法。

感光化射线性或感放射线性树脂组合物、感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法及电子器件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物、感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。更具体而言,本发明涉及一种能够适用于超LSI (Large Scale Integration) 及高容量微晶片的制造工艺、纳米压印用铸模作成工艺以及高密度信息记录介质的制造工艺等的超微光刻工艺、以及其他感光蚀刻加工工艺中优选使用的感光化射线性或感放射线性树脂组合物、感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,IC (Integrated Circuit, 集成电路)、LSI等半导体器件的制造工艺中,进行基于使用光致抗蚀剂组合物的光刻的微细加工。近年来,随着集成电路的高集成化,要求亚微米区域或四分之一微米区域的超微细图案形成。随之,曝光波长也出现如从g射线到i射线、进而到KrF准分子激光的短波长化的倾向,目前,开发了将具有193nm波长的ArF准分子激光作为光源的曝光机。并且,作为进一步提高分辨率的技术,一直以来进行了在投影透镜与试样之间填满高折射率的液体(以下,也称为“液浸液”)的所谓液浸法的开发。

[0003] 并且,目前,除了准分子激光以外,使用电子束(EB)、X射线及极紫外线(EUV)等的光刻也正在开发中。随之,开发了对各种放射线有效地感应且灵敏度及分辨率优异的化学增幅型抗蚀剂组合物。

[0004] 例如,专利文献1中记载了一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其含有:树脂(A)、化合物(C1)及化合物(C2)中的至少一个,所述树脂(A)具有通过酸的作用进行分解并产生极性基团的基团,所述化合物(C1)具有通过光化射线或放射线的照射而产生第1酸性官能团的基团、及通过光化射线或放射线的照射而产生与上述第1酸性官能团不同的第2酸性官能团的基团,所述化合物(C2)具有2种以上的通过光化射线或放射线的照射而产生特定的结构的基团。

[0005] 并且,专利文献2中记载了一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其含有:树脂,通过酸的作用进行分解并且在碱性显影液中的溶解度增大;及化合物,通过光化射线或放射线的照射而产生酸,并且由特定的式表示。

[0006] 以往技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2014-149409号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2020/045534号

发明内容

[0010] 发明要解决的技术课题

[0011] 然而,近年来,由于所形成的图案的进一步的微细化等,在超微细(尤其,线宽或空

间宽度为30nm以下)的图案形成方法中,需要能够进一步提高LWR(line width roughness, 线宽粗糙度)、分辨率的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0012] 本发明的课题在于提供一种在超微细(尤其,线宽或空间宽度为30nm以下)的图案形成中,能够以高维度兼顾粗糙度性能的提高及分辨率的提高了的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。并且,本发明的另一课题在于提供一种使用上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物的感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。

[0013] 用于解决技术课题的手段

[0014] 本发明人等发现了能够通过以下结构来实现上述课题。

[0015] [1]

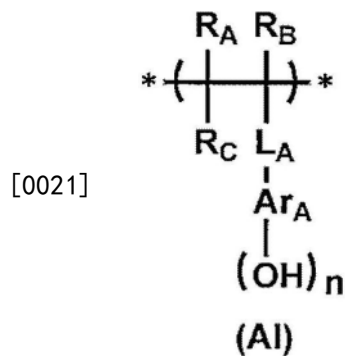
[0016] 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其含有:

[0017] 树脂(A),通过酸的作用而极性增加;及

[0018] 化合物(B):通过光化射线或放射线的照射而产生酸,且由下述通式(I)表示,

[0019] 上述树脂(A)包含由下述通式(AI)表示的重复单元。

[0020] [化学式1]



[0022] 通式(AI)中,

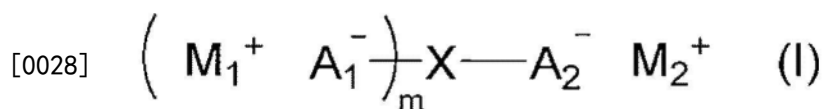
[0023] R_A 、 R_B 及 R_C 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。其中, R_C 可以与 Ar_A 键合而形成环,此时的 R_C 表示单键或亚烷基。

[0024] L_A 表示单键或2价的连接基。

[0025] Ar_A 表示(n+1)价的芳香环基。当 Ar_A 与 R_C 键合而形成环时,表示(n+2)价的芳香环基。

[0026] n表示1~5的整数。

[0027] [化学式2]



[0029] 通式(I)中,

[0030] M_1^+ 及 M_2^+ 分别独立地表示阳离子。

[0031] X表示单键或(m+1)价的连接基。

[0032] A_1^- 及 A_2^- 分别独立地表示阴离子性基团。 A_1^- 表示与由 A_2^- 表示的酸阴离子基团不同的结构。

[0033] m表示1或2。当m表示2时,多个 M_1^+ 可以相同,也可以不同。当m表示2时,多个 A_1^- 可以

相同,也可以不同。

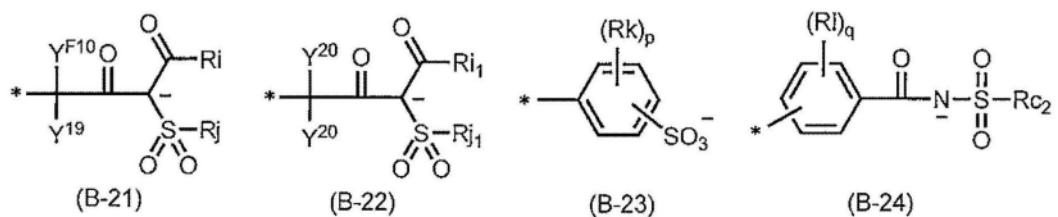
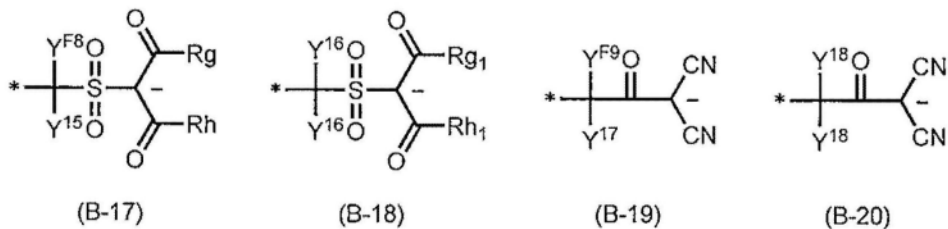
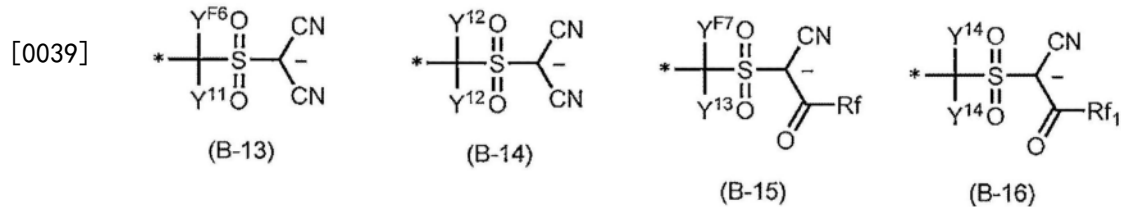
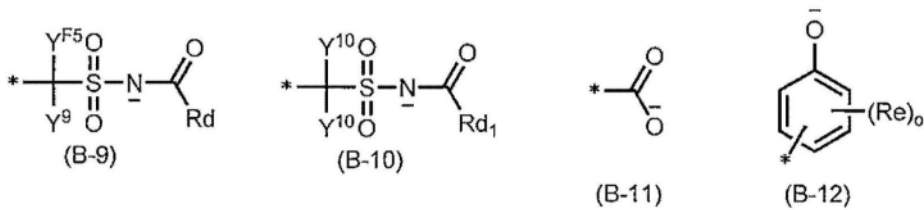
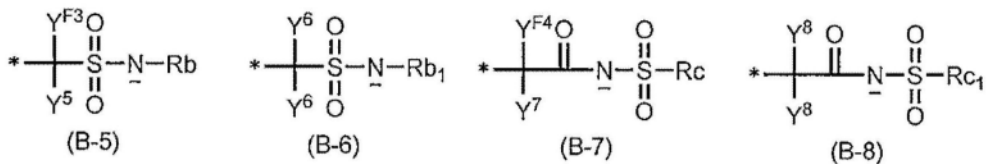
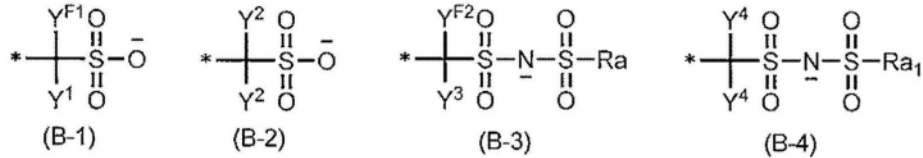
[0034] 其中,由通式(I)表示的化合物的 M_1^+ 及 M_2^+ 分别被氢原子取代的化合物(PI)具有由 HA_1 表示的基团的酸解离常数 a_1 及由 A_2H 表示的基团的酸解离常数 a_2 ,酸解离常数 a_1 低于酸解离常数 a_2 ,酸解离常数 a_1 为-1.5以上。

[0035] [2]

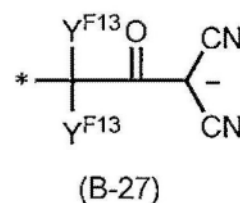
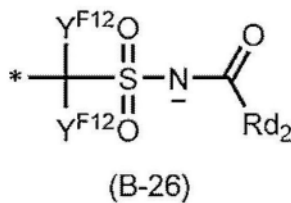
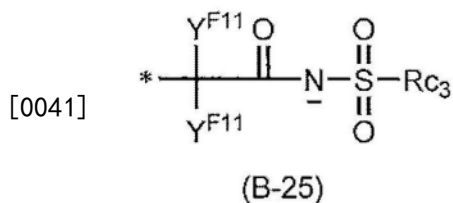
[0036] 根据[1]所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

[0037] 上述通式(I)中, A_1^- 及 A_2^- 分别独立地为选自自由下述通式(B-1)~(B-27)表示的基团中的基团。

[0038] [化学式3]



[0040] [化学式4]



[0042] 通式 (B-1) 中,

[0043] Y^{F1}表示氟原子或全氟烷基。[0044] Y¹表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0045] 通式 (B-2) 中,

[0046] Y²分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0047] 通式 (B-3) 中,

[0048] Y^{F2}表示氟原子或全氟烷基。[0049] Y³表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0050] Ra表示有机基团。

[0051] 通式 (B-4) 中,

[0052] Y⁴分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。[0053] Ra₁表示有机基团。

[0054] 通式 (B-5) 中,

[0055] Y^{F3}表示氟原子或全氟烷基。[0056] Y⁵表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0057] Rb表示氢原子或有机基团。

[0058] 通式 (B-6) 中,

[0059] Y⁶分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。[0060] Rb₁表示氢原子或有机基团。

[0061] 通式 (B-7) 中,

[0062] Y^{F4}表示氟原子或全氟烷基。[0063] Y⁷表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0064] Rc表示有机基团。

[0065] 通式 (B-8) 中,

[0066] Y⁸分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。[0067] Rc₁表示有机基团。

[0068] 通式 (B-9) 中,

[0069] Y^{F5}表示氟原子或全氟烷基。[0070] Y⁹表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0071] Rd表示有机基团。

[0072] 通式 (B-10) 中,

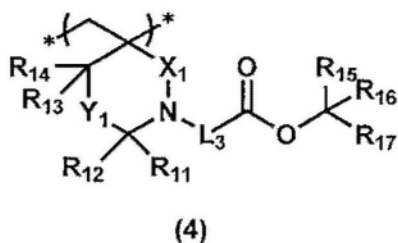
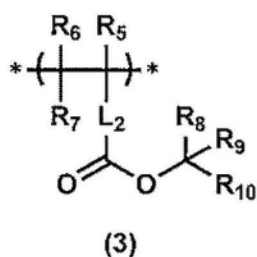
[0073] Y¹⁰分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。[0074] Rd₁表示有机基团。

- [0075] 通式 (B-12) 中，
- [0076] Re 表示氢原子、有机基团或卤原子。
- [0077] o 表示 1~4 的整数。
- [0078] 当 o 表示 2 以上的整数时，多个 Re 可以相同，也可以不同。
- [0079] 通式 (B-13) 中，
- [0080] Y^{F6} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0081] Y^{11} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0082] 通式 (B-14) 中，
- [0083] Y^{12} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0084] 通式 (B-15) 中，
- [0085] Y^{F7} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0086] Y^{13} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0087] Rf 表示有机基团。
- [0088] 通式 (B-16) 中，
- [0089] Y^{14} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0090] Rf_1 表示有机基团。
- [0091] 通式 (B-17) 中，
- [0092] Y^{F8} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0093] Y^{15} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0094] Rg 表示有机基团。
- [0095] Rh 表示有机基团。
- [0096] 通式 (B-18) 中，
- [0097] Y^{16} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0098] Rg_1 表示有机基团。
- [0099] Rh_1 表示有机基团。
- [0100] 通式 (B-19) 中，
- [0101] Y^{F9} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0102] Y^{17} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0103] 通式 (B-20) 中，
- [0104] Y^{18} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0105] 通式 (B-21) 中，
- [0106] Y^{F10} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0107] Y^{19} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0108] Ri 表示有机基团。
- [0109] Rj 表示有机基团。
- [0110] 通式 (B-22) 中，
- [0111] Y^{20} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0112] Ri_1 表示有机基团。
- [0113] Rj_1 表示有机基团。

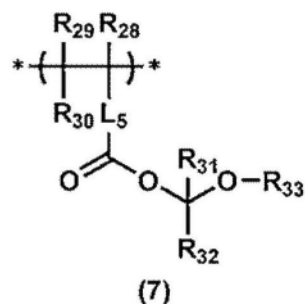
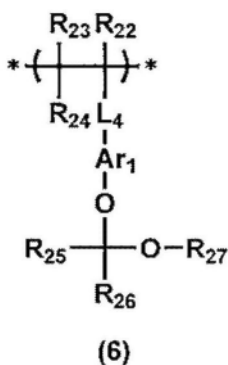
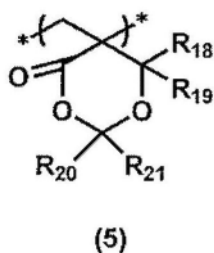
- [0114] 通式 (B-23) 中，
- [0115] Rk 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0116] p 表示 1~4 的整数。
- [0117] 当 p 表示 2 以上的整数时，多个 Rk 可以相同，也可以不同。
- [0118] 通式 (B-24) 中，
- [0119] R1 表示氢原子、有机基团或卤原子。
- [0120] q 表示 1~4 的整数。
- [0121] 当 q 表示 2 以上的整数时，多个 R1 可以相同，也可以不同。
- [0122] Rc₂ 表示有机基团。
- [0123] 通式 (B-25) 中，
- [0124] Y^{F11} 分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [0125] Rc₃ 表示有机基团。
- [0126] 通式 (B-26) 中，
- [0127] Y^{F12} 分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [0128] Rd₂ 表示有机基团。
- [0129] 通式 (B-27) 中，
- [0130] Y^{F13} 分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [0131] 通式 (B-1) ~ (B-27) 中，
- [0132] * 表示键合位置。
- [0133] [3]
- [0134] 根据 [1] 或 [2] 所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
- [0135] 在上述化合物 (PI) 中，上述酸解离常数 a1 与上述酸解离常数 a2 之差为 2.0 以上。
- [0136] [4]
- [0137] 根据 [1] 至 [3] 中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
- [0138] 在上述化合物 (PI) 中，上述酸解离常数 a2 为 2.0 以上。
- [0139] [5]
- [0140] 根据 [2] 至 [4] 中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
- [0141] 在上述通式 (I) 中，A₁⁻ 为由上述通式 (B-2) 或 (B-23) 表示的基团。
- [0142] [6]
- [0143] 根据 [2] 至 [5] 中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
- [0144] 在上述通式 (I) 中，A₁⁻ 为由上述通式 (B-2) 表示的基团。
- [0145] [7]
- [0146] 根据 [1] 至 [6] 中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
- [0147] (A) 通过酸的作用而极性增加的树脂包含具有酸分解性基团的重复单元，上述具有酸分解性基团的重复单元是选自具有通过酸的作用进行分解而产生羧基的基团的重复单元以及具有通过酸的作用进行分解而产生酚性羟基的基团的重复单元中的重复单元。
- [0148] [8]
- [0149] 根据 [7] 所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其中，
- [0150] 上述具有酸分解性基团的重复单元包含选自由下述通式 (3) ~ (7) 表示的重复单

元中的1种以上。

[0151] [化学式5]



[0152]



[0153] 通式(3)中, R_5 、 R_6 及 R_7 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。

[0154] L_2 表示单键或2价的连接基。

[0155] $R_8 \sim R_{10}$ 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。另外, $R_8 \sim R_{10}$ 中的2个可以彼此键合而形成环。

[0156] 通式(4)中, $R_{11} \sim R_{14}$ 分别独立地表示氢原子或有机基团。其中, R_{11} 及 R_{12} 中的至少一个表示有机基团。

[0157] X_1 表示 $-CO-$ 、 $-SO-$ 或 $-SO_2-$ 。

[0158] Y_1 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NR_{34}-$ 。 R_{34} 表示氢原子或有机基团。

[0159] L_3 表示单键或2价的连接基。

[0160] $R_{15} \sim R_{17}$ 分别独立地表示烷基、可以具有氟原子的环烷基、芳基、芳烷基或烯基。另外, $R_{15} \sim R_{17}$ 中的2个可以彼此键合而形成环。

[0161] 通式(5)中, R_{18} 及 R_{19} 分别独立地表示氢原子或有机基团。 R_{20} 及 R_{21} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。另外, R_{20} 与 R_{21} 可以彼此键合而形成环。

[0162] 通式(6)中, R_{22} 、 R_{23} 及 R_{24} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。

[0163] L_4 表示单键或2价的连接基。

[0164] Ar_1 表示芳香环基。

[0165] $R_{25} \sim R_{27}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。另外, R_{26} 与 R_{27} 可以彼此键合而形成环。并且, Ar_1 可以与 R_{24} 或 R_{25} 键合而形成环。

[0166] 通式(7)中, R_{28} 、 R_{29} 及 R_{30} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。

[0167] L_5 表示单键或2价的连接基。

[0168] R_{31} 及 R_{32} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0169] R_{33} 表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。另外, R_{32} 与 R_{33} 可以彼此键合而形成环。

[0170] [9]

[0171] 根据[8]所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

[0172] 上述具有酸分解性基团的重复单元包含选自由上述通式(6)表示的重复单元及由上述通式(7)表示的重复单元中的1种以上。

[0173] [10]

[0174] 根据[7]至[9]中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

[0175] 上述具有酸分解性基团的重复单元不含卤原子。

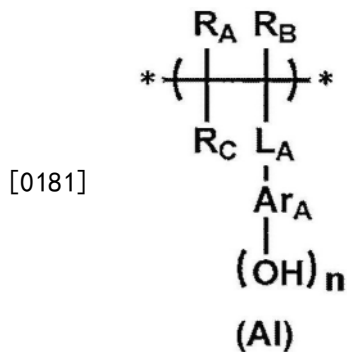
[0176] [11]一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其含有:

[0177] 树脂(A),通过酸的作用而极性增加;及

[0178] 化合物(B),通过光化射线或放射线的照射而产生酸,且由下述通式(I)表示,

[0179] 上述树脂(A)包含由下述通式(AI)表示的重复单元。

[0180] [化学式6]



[0182] 通式(AI)中,

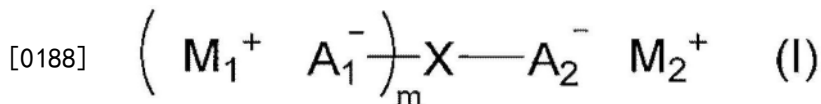
[0183] R_A 、 R_B 及 R_C 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。其中, R_C 可以与 Ar_A 键合而形成环,此时的 R_C 表示单键或亚烷基。

[0184] L_A 表示单键或2价的连接基。

[0185] Ar_A 表示(n+1)价的芳香环基。当 Ar_A 与 R_C 键合而形成环时,表示(n+2)价的芳香环基。

[0186] n表示1~5的整数。

[0187] [化学式7]



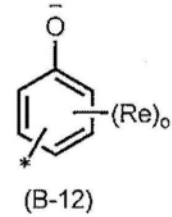
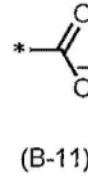
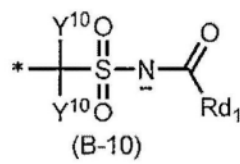
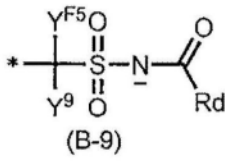
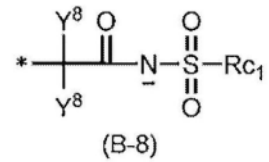
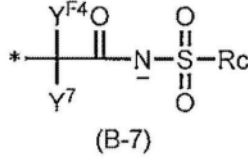
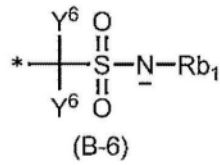
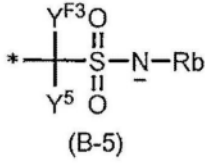
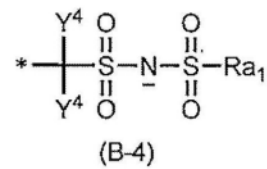
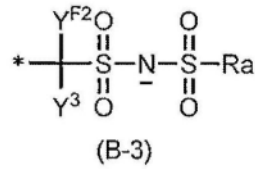
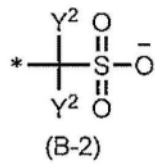
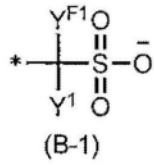
[0189] 通式(I)中,

[0190] M_1^+ 及 M_2^+ 分别独立地表示阳离子。

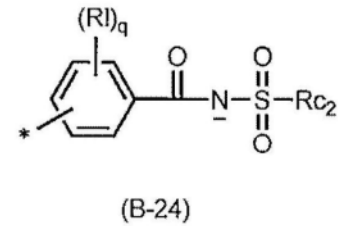
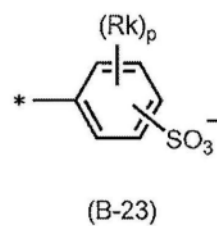
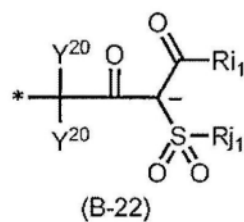
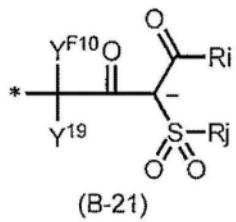
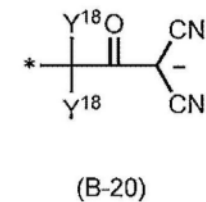
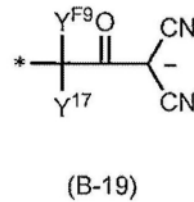
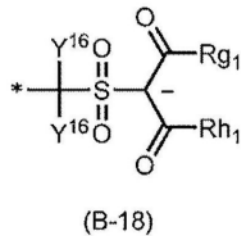
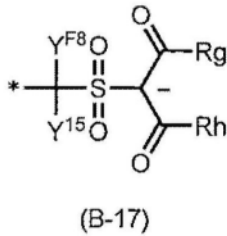
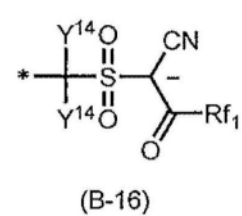
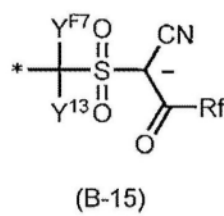
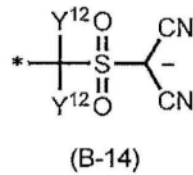
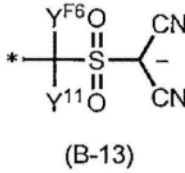
[0191] X表示(m+1)价的连接基。

[0192] A_1 及 A_2 分别独立地为选自由下述通式(B-1)~(B-27)表示的基团中的基团。

[0193] [化学式8]

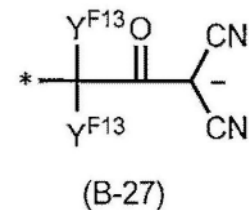
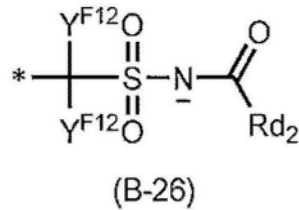
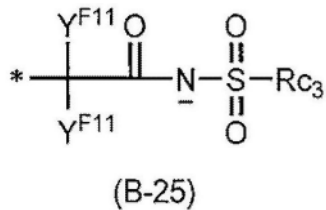


[0194]



[0195] [化学式9]

[0196]



[0197] 通式(B-1)中,

- [0198] Y^{F1} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0199] Y^1 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0200] 通式(B-2)中，
- [0201] Y^2 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0202] 通式(B-3)中，
- [0203] Y^{F2} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0204] Y^3 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0205] R_a 表示有机基团。
- [0206] 通式(B-4)中，
- [0207] Y^4 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0208] R_{a1} 表示有机基团。
- [0209] 通式(B-5)中，
- [0210] Y^{F3} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0211] Y^5 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0212] R_b 表示氢原子或有机基团。
- [0213] 通式(B-6)中，
- [0214] Y^6 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0215] R_{b1} 表示氢原子或有机基团。
- [0216] 通式(B-7)中，
- [0217] Y^{F4} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0218] Y^7 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0219] R_c 表示有机基团。
- [0220] 通式(B-8)中，
- [0221] Y^8 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0222] R_{c1} 表示有机基团。
- [0223] 通式(B-9)中，
- [0224] Y^{F5} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0225] Y^9 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0226] R_d 表示有机基团。
- [0227] 通式(B-10)中，
- [0228] Y^{10} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0229] R_{d1} 表示有机基团。
- [0230] 通式(B-12)中，
- [0231] R_e 表示氢原子、有机基团或卤原子。
- [0232] o 表示1~4的整数。
- [0233] 当 o 表示2以上的整数时，多个 R_e 可以相同，也可以不同。
- [0234] 通式(B-13)中，
- [0235] Y^{F6} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0236] Y^{11} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

- [0237] 通式 (B-14) 中,
- [0238] Y^{12} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0239] 通式 (B-15) 中,
- [0240] Y^{F7} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0241] Y^{13} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0242] Rf 表示有机基团。
- [0243] 通式 (B-16) 中,
- [0244] Y^{14} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0245] Rf_1 表示有机基团。
- [0246] 通式 (B-17) 中,
- [0247] Y^{F8} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0248] Y^{15} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0249] Rg 表示有机基团。
- [0250] Rh 表示有机基团。
- [0251] 通式 (B-18) 中,
- [0252] Y^{16} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0253] Rg_1 表示有机基团。
- [0254] Rh_1 表示有机基团。
- [0255] 通式 (B-19) 中,
- [0256] Y^{F9} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0257] Y^{17} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0258] 通式 (B-20) 中,
- [0259] Y^{18} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0260] 通式 (B-21) 中,
- [0261] Y^{F10} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0262] Y^{19} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0263] Ri 表示有机基团。
- [0264] Rj 表示有机基团。
- [0265] 通式 (B-22) 中,
- [0266] Y^{20} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0267] Ri_1 表示有机基团。
- [0268] Rj_1 表示有机基团。
- [0269] 通式 (B-23) 中,
- [0270] Rk 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0271] p 表示 1~4 的整数。
- [0272] 当 p 表示 2 以上的整数时, 多个 Rk 可以相同, 也可以不同。
- [0273] 通式 (B-24) 中,
- [0274] Rl 表示氢原子、有机基团或卤原子。
- [0275] q 表示 1~4 的整数。

- [0276] 当 q 表示2以上的整数时,多个 R_1 可以相同,也可以不同。
- [0277] R_{c_2} 表示有机基团。
- [0278] 通式(B-25)中,
- [0279] Y^{F11} 分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [0280] R_{c_3} 表示有机基团。
- [0281] 通式(B-26)中,
- [0282] Y^{F12} 分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [0283] R_{d_2} 表示有机基团。
- [0284] 通式(B-27)中,
- [0285] Y^{F13} 分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [0286] 通式(B-1)~(B-27)中,
- [0287] *表示键合位置。
- [0288] A_1^- 表示与由 A_2^- 表示的基团不同的结构,
- [0289] m 表示1或2。当 m 表示2时,多个 M_1^+ 可以相同,也可以不同。当 m 表示2时,多个 A_1^- 可以相同,也可以不同。
- [0290] [12]
- [0291] 一种感光化射线性或感放射线性膜,其是由[1]至[11]中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的。
- [0292] [13]
- [0293] 一种图案形成方法,其包括:
- [0294] 抗蚀剂膜形成工序,使用[1]至[11]中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成抗蚀剂膜;
- [0295] 曝光工序,对上述抗蚀剂膜进行曝光;及
- [0296] 显影工序,使用显影液对经曝光的上述抗蚀剂膜进行显影。
- [0297] [14]
- [0298] 一种电子器件的制造方法,其包括[13]所述的图案形成方法。
- [0299] 发明效果
- [0300] 根据本发明,能够提供一种在超微细(尤其,线宽或空间宽度为30nm以下)的图案形成中,能够以高维度兼顾粗糙度性能的提高及分辨率的提高了的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。根据本发明,能够提供一种使用上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物的感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。

具体实施方式

- [0301] 以下,对本发明进行详细的说明。
- [0302] 根据本发明的代表性实施方式来说明以下记载的构成要件,但本发明并不限于这种实施方式。
- [0303] 本说明书中的“光化射线”或“放射线”是指,例如汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV:Extreme Ultraviolet)、X射线、软X射线及电子束(EB:Electron Beam)等。本说明书中的“光”是指光化射线或放射线。除非另有说明,否则本说明

书中的“曝光”不仅包含使用汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线、X射线及EUV等进行的曝光,还包含使用电子束及离子束等粒子射线进行的描绘。

[0304] 在本说明书中,“~”用于表示将记载于其前后的数值作为下限值和上限值而包含的含义。

[0305] 除非另有说明,否则本说明书中标记的2价基团的键合方向不受限制。例如,当由通式“X-Y-Z”表示的化合物中的Y为-COO-时,Y可以是-CO-O-,也可以是-O-CO-。并且,上述化合物可以是“X-CO-O-Z”,也可以是“X-O-CO-Z”。

[0306] 本说明书中,(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸及甲基丙烯酸酯中的至少一种。并且,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸中的至少一种。

[0307] 在本说明书中,树脂的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)及分散度(还称为分子量分布)(Mw/Mn)被定义为通过利用GPC(Gel Permeation Chromatography,凝胶渗透色谱)装置(由TOSOH CORPORATION制造的HLC-8120GPC)的GPC测定(溶剂:四氢呋喃,流量(样品注入量):10 μ L,柱(column):由TOSOH CORPORATION制造的TSK gel Multipore HXL-M,柱温度:40 $^{\circ}$ C,流速:1.0mL/分钟,检测器:示差折射率检测器(Refractive Index Detector))进行的聚苯乙烯换算值。

[0308] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,未记载经取代和未经取代的标记除了包含不具有取代基的基团以外,还包含具有取代基的基团。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),还包含具有取代基的烷基(取代烷基)。并且,本说明书中的“有机基团”是指含有至少一个碳原子的基团。

[0309] 并且,本说明书中,“可以具有取代基”时的取代基的种类、取代基的位置及取代基的数量并不受特别限定。取代基的数量例如可以为1个、2个、3个或其以上。作为取代基的例子,能够举出除了氢原子以外的1价的非金属原子团,例如能够从以下的取代基T中选择。

[0310] (取代基T)

[0311] 作为取代基T,可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等卤原子;甲氧基、乙氧基及叔丁氧基等烷氧基;苯氧基及对甲苯氧基等芳氧基;甲氧基羰基、丁氧基羰基及苯氧基羰基等烷氧基羰基;乙酰氧基、丙酰氧基及苯甲酰氧基等酰氧基;乙酰基、苯甲酰基、异丁酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基及甲草酰基等酰基;甲基硫烷基及叔丁基硫烷基等烷基硫烷基;苯基硫烷基及对甲苯基硫烷基等芳基硫烷基;烷基(例如,碳原子数1~10);环烷基(例如,碳原子数3~20);芳基(例如,碳原子数6~20);杂芳基;羟基;羧基;甲酰基;磺基;氰基;烷基氨基羰基;芳基氨基羰基;磺酰胺基;甲硅烷基;氨基;单烷基氨基;二烷基氨基;芳基氨基;硝基;甲酰基;以及它们的组合。

[0312] 在本说明书中,酸解离常数(pKa)表示水溶液中的pKa,具体地,是使用下述软件包1通过计算求出基于哈密特(Hammett)的取代基常数和公知文献值的数据库的值。在本说明书中记载的pKa的值均表示使用该软件包并通过计算求出的值。

[0313] 软件包1:Advanced Chemistry Development(ACD/Labs)Software V8.14for Solaris(1994-2007ACD/Labs)。

[0314] 另一方面,pKa也可以通过分子轨道算法求出。作为该具体方法,可以举出通过基于热力学循环计算溶剂中的H⁺解离自由能来进行计算的方法。(另外,在本说明书中,作为上述溶剂,通常使用水,在无法用水求出pKa时使用DMSO(二甲基亚砜)。)

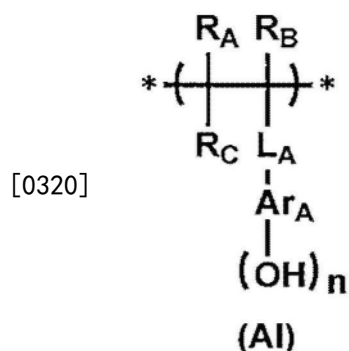
[0315] 关于H⁺解离自由能的计算方法,例如可以通过DFT(密度泛函方法)进行计算,但是在文献等中已经报告了其他各种方法,并不限于此。另外,存在多个能够实现DFT的软件,例如可以举出Gaussian16。

[0316] 如上所述,本说明书中的pKa是指利用软件包1通过计算基于哈米特的取代基常数和公知文献值的数据库的值而求出的值,但是在通过该方法无法计算pKa时,采用基于DFT(密度泛函方法)通过Gaussian16得到的值。

[0317] [感光化射线性或感放射线性树脂组合物]

[0318] 本发明所涉及的感光化射线性或感放射线性树脂组合物(以下,也称为“本发明的组合物”)含有:树脂(A),通过酸的作用而极性增加;及化合物(B),通过光化射线或放射线的照射而产生酸,并且由下述通式(I)表示,其中,上述树脂(A)包含由下述通式(AI)表示的重复单元。

[0319] [化学式10]



[0321] 通式(AI)中,

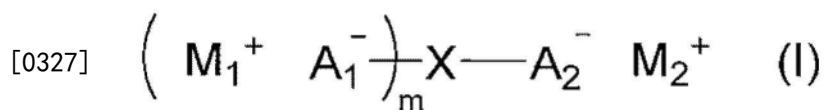
[0322] R_A、R_B及R_C分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。其中,R_C可以与Ar_A键合而形成环,此时的R_C表示单键或亚烷基。

[0323] L_A表示单键或2价的连接基。

[0324] Ar_A表示(n+1)价的芳香环基。当Ar_A与R_C键合而形成环时,表示(n+2)价的芳香环基。

[0325] n表示1~5的整数。

[0326] [化学式11]



[0328] 通式(I)中,

[0329] M₁⁺及M₂⁺分别独立地表示阳离子。

[0330] X表示单键或(m+1)价的连接基。

[0331] A₁⁻及A₂⁻分别独立地表示阴离子性基团。A₁⁻表示与由A₂⁻表示的酸阴离子基团不同的结构。

[0332] m表示1或2。当m表示2时,多个M₁⁺可以相同,也可以不同。当m表示2时,多个A₁⁻可以相同,也可以不同。

[0333] 其中,由通式(I)表示的化合物的M₁⁺及M₂⁺分别被氢原子取代的化合物(PI)具有由

HA₁表示的基团的酸解离常数a₁及由A₂H表示的基团的酸解离常数a₂,酸解离常数a₁低于酸解离常数a₂,酸解离常数a₁为-1.5以上。

[0334] 本发明的组合物优选为抗蚀剂组合物,也可以为正型抗蚀剂组合物,也可以为负型抗蚀剂组合物。并且,可以是碱性显影用抗蚀剂组合物,也可以是有机溶剂显影用抗蚀剂组合物。其中,优选为正型抗蚀剂组合物,碱显影用抗蚀剂组合物。

[0335] 并且,本发明的组合物优选为化学增幅型抗蚀剂组合物,更优选为化学增幅正型抗蚀剂组合物。

[0336] 本发明的组成物在超微细(尤其,线宽或空间宽度为30nm以下)的图案形成中,关于能够以高维度兼顾粗糙度性能的提高及分辨率的提高的原因尚未完全阐明,但本发明人等推测如下。

[0337] 首先,一直以来,包含光产酸剂和酸扩散控制剂分别作为单独的化合物的抗蚀剂组合物被广为人知。在由这种抗蚀剂组合物形成的抗蚀剂膜中,未曝光部中的酸扩散控制剂能够在曝光部中捕捉由光产酸剂产生的酸,从而能够抑制酸向未曝光部的过度扩散。作为酸扩散控制剂,已知有酸强度比由光产酸剂产生的酸弱的酸的盐(所谓的弱酸盐)。

[0338] 这样,在抗蚀剂组合物中,通过包含光产酸剂和如上述弱酸盐等酸扩散控制剂,可以认为形成分辨率优异的图案,但是近年来在超微细图案形成的要求中,使用以往的抗蚀剂组合物变得难以获得所需的性能,例如除了优异的分辨率以外,还难以高维度地兼顾优异的粗糙度性能等。

[0339] 本发明人等进行了深入研究的结果认为,在由以往的上述抗蚀剂组合物形成的抗蚀剂膜中,分别作为单独的化合物而含有的光产酸剂及酸扩散控制剂严格地来讲在光产酸剂之间及酸扩散控制剂之间容易凝聚,换言之,在所形成的抗蚀剂膜中,容易存在光产酸剂的浓度高的(或低的)部分及酸扩散控制剂的浓度高的(或低的)部分,其结果,光产酸剂与酸扩散控制剂的浓度分布变得不均匀。可以认为,这种不均匀性是在抗蚀剂膜被曝光时,尤其在超微细图案的形成中,成为导致粗糙度性能降低等的原因。

[0340] 另一方面,本发明的感光化射线性或感放射线性组合物含有(B)通过光化射线或放射线的照射而产生酸且由上述通式(I)表示的化合物。

[0341] 由于由上述通式(I)表示的化合物在一分子中包含具有相当于光产酸剂的功能的结构部位(A₁⁻M₁⁺)及具有相当于酸扩散控制剂的功能的结构部位(A₂⁻M₂⁺(捕捉由上述A₁⁻M₁⁺产生的酸的结构部位))两者,因此能够使既作为光产酸剂又作为酸扩散控制剂发挥作用的化合物更均匀地存在于抗蚀剂膜中。

[0342] 因此,可获得优异的分辨率,并且显影后获得的图案的宽度容易稳定。即,认为所形成的图案的粗糙度性能进一步得到改善。

[0343] 本发明的组成物中的树脂(A)具有由后述通式(AI)表示的重复单元。可以认为上述化合物(B)通过与上述重复单元的末端的羟基相互作用而能够进一步抑制化合物(B)的凝聚,能够进一步改善所形成的图案的粗糙度性能。

[0344] 并且,当由光产酸剂产生的酸的强度过强时,在曝光部中产生的酸不限于曝光部,倾向于引起还向未曝光部的过度的扩散。

[0345] 但是,由上述通式(I)表示的化合物的M₁⁺及M₂⁺分别被氢原子取代的化合物(PI)中的酸解离常数a₁为-1.5以上。换言之,可以推测,在上述化合物(B)中,从具有相当于光产酸

剂的功能的结构部位 ($A_1M_1^+$) 产生的酸的强度成为适当地抑制了强度的酸, 能够抑制向上述未曝光部的过度扩散, 尤其在超微细的图案形成中, 所形成的图案的粗糙度性能进一步得到改善。

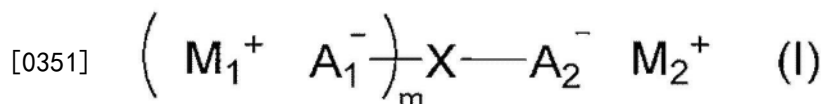
[0346] [(B) 通过光化射线或放射线的照射而产生酸且由下述通式 (I) 表示的化合物]

[0347] 如上所述, 本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物含有 (B) 通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物, 且由下述通式 (I) 表示的化合物 (也称为“化合物 (B)”、“光产酸剂 (B)”)。

[0348] 化合物 (B) 为通过光化射线或放射线的照射产生酸的化合物 (光产酸剂)。

[0349] <由通式 (I) 表示的化合物>

[0350] [化学式12]



[0352] 通式 (I) 中,

[0353] M_1^+ 及 M_2^+ 分别独立地表示阳离子。

[0354] X 表示单键或 (m+1) 价的连接基。

[0355] A_1^- 及 A_2^- 分别独立地表示阴离子性基团。 A_1^- 表示与由 A_2^- 表示的酸阴离子基团不同的结构。

[0356] m 表示 1 或 2。当 m 表示 2 时, 多个 M_1^+ 可以相同, 也可以不同。当 m 表示 2 时, 多个 A_1^- 可以相同, 也可以不同。

[0357] 其中, 由通式 (I) 表示的化合物的 M_1^+ 及 M_2^+ 分别被氢原子取代的化合物 (PI) 具有由 HA_1 表示的基团的酸解离常数 a_1 及由 A_2H 表示的基团的酸解离常数 a_2 , 酸解离常数 a_1 低于酸解离常数 a_2 , 酸解离常数 a_1 为 -1.5 以上。

[0358] 通式 (I) 中, 对于由 M_1^+ 及 M_2^+ 表示的阳离子, 如后述。

[0359] 通式 (I) 中, 作为 m 为 1 时的由 X 表示的 2 价的连接基, 并没有特别限制, 可以举出 -NR-、-CO-、-O-、亚烷基 (优选碳原子数为 1~8。可以是直链状, 也可以是支链状)、亚环烷基 (优选碳原子数为 3~15)、亚烯基 (优选碳原子数为 2~6)、2 价的脂肪族杂环基 (优选为在环结构内具有至少一个 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 元环, 更优选为 5~7 元环, 进一步优选为 5~6 元环。)、2 价的芳香族杂环基 (优选为在环结构内具有至少一个 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 元环, 更优选为 5~7 元环, 进一步优选为 5~6 元环。)、2 价的芳香族烃环基 (优选为 6~10 元环, 进一步优选为 6 元环。) 及将它们组合多个而成的基团等。上述 R 可以举出氢原子或 1 价的有机基团。作为 1 价的有机基团, 并没有特别限制, 例如优选为烷基 (优选碳原子数为 1~6)。

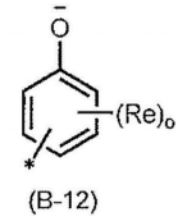
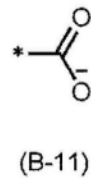
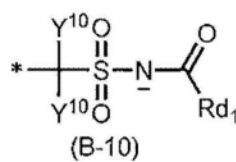
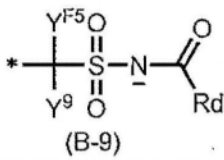
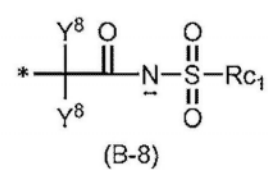
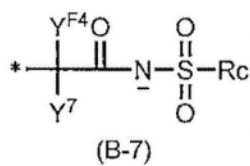
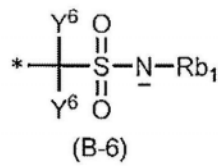
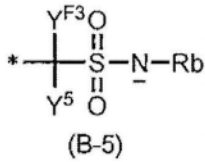
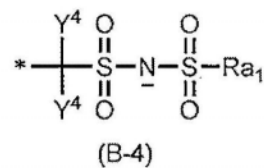
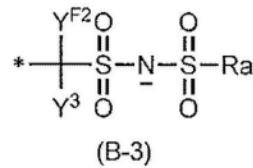
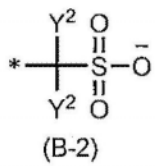
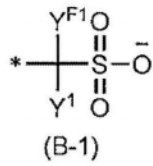
[0360] 这些 2 价的连接基还可以包含选自由 -S-、-SO- 及 -SO₂- 组成的组中的基团。

[0361] 并且, 上述亚烷基、上述亚环烷基、上述亚烯基及上述 2 价的脂肪族杂环基、2 价的芳香族杂环基、2 价的芳香族烃环基可以具有取代基。作为取代基并无特别限定, 例如可以举出上述取代基 T。

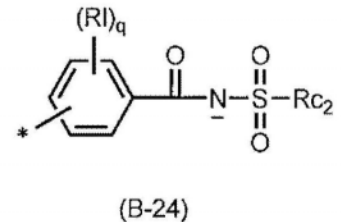
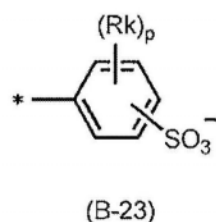
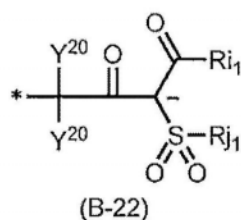
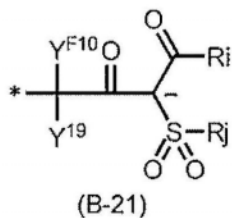
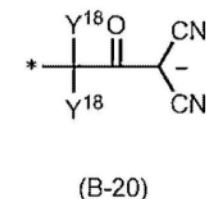
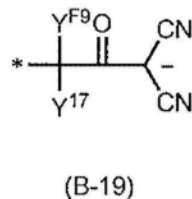
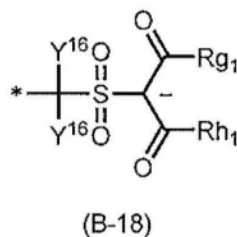
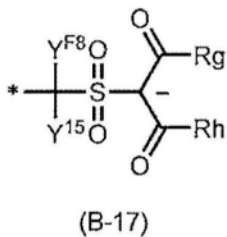
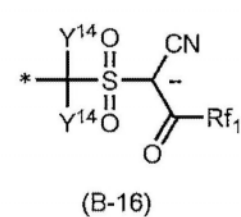
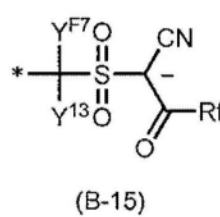
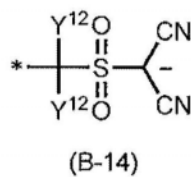
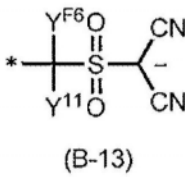
[0362] 作为 m 为 2 时的 3 价的连接基的具体例, 能够优选举出从 2 价的连接基的上述具体例中去除 1 个任意的氢原子而成的基团。

[0363] 作为由 A_1^- 及 A_2^- 表示的阴离子性基团,酸解离常数 a_1 低于酸解离常数 a_2 ,只要是酸解离常数 a_1 为-1.5以上的基团,则并无特别限定,例如,能够举出分别独立地选自自由下述通式(B-1)~(B-27)表示的基团中的基团。

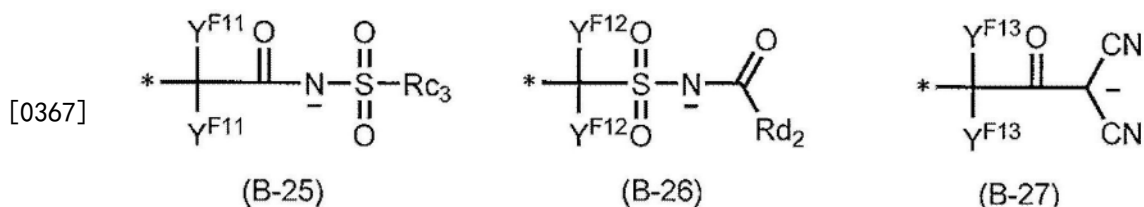
[0364] [化学式13]



[0365]



[0366] [化学式14]



[0368] 通式 (B-1) 中,

[0369] Y^{F1} 表示氟原子或全氟烷基。

[0370] Y^1 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0371] 通式 (B-2) 中,

[0372] Y^2 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0373] 通式 (B-3) 中,

[0374] Y^{F2} 表示氟原子或全氟烷基。

[0375] Y^3 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0376] Ra 表示有机基团。

[0377] 通式 (B-4) 中,

[0378] Y^4 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0379] Ra_1 表示有机基团。

[0380] 通式 (B-5) 中,

[0381] Y^{F3} 表示氟原子或全氟烷基。

[0382] Y^5 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0383] Rb 表示氢原子或有机基团。

[0384] 通式 (B-6) 中,

[0385] Y^6 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0386] Rb_1 表示氢原子或有机基团。

[0387] 通式 (B-7) 中,

[0388] Y^{F4} 表示氟原子或全氟烷基。

[0389] Y^7 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0390] Rc 表示有机基团。

[0391] 通式 (B-8) 中,

[0392] Y^8 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0393] Rc_1 表示有机基团。

[0394] 通式 (B-9) 中,

[0395] Y^{F5} 表示氟原子或全氟烷基。

[0396] Y^9 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0397] Rd 表示有机基团。

[0398] 通式 (B-10) 中,

[0399] Y^{10} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[0400] Rd_1 表示有机基团。

[0401] 通式 (B-12) 中,

- [0402] Re表示氢原子、有机基团或卤原子。
- [0403] o表示1~4的整数。
- [0404] 当o表示2以上的整数时,多个Re可以相同,也可以不同。
- [0405] 通式(B-13)中,
- [0406] Y^{F6} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0407] Y^{11} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0408] 通式(B-14)中,
- [0409] Y^{12} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0410] 通式(B-15)中,
- [0411] Y^{F7} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0412] Y^{13} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0413] Rf表示有机基团。
- [0414] 通式(B-16)中,
- [0415] Y^{14} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0416] Rf_1 表示有机基团。
- [0417] 通式(B-17)中,
- [0418] Y^{F8} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0419] Y^{15} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0420] Rg表示有机基团。
- [0421] Rh表示有机基团。
- [0422] 通式(B-18)中,
- [0423] Y^{16} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0424] Rg_1 表示有机基团。
- [0425] Rh_1 表示有机基团。
- [0426] 通式(B-19)中,
- [0427] Y^{F9} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0428] Y^{17} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0429] 通式(B-20)中,
- [0430] Y^{18} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0431] 通式(B-21)中,
- [0432] Y^{F10} 表示氟原子或全氟烷基。
- [0433] Y^{19} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0434] Ri表示有机基团。
- [0435] Rj表示有机基团。
- [0436] 通式(B-22)中,
- [0437] Y^{20} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0438] Ri_1 表示有机基团。
- [0439] Rj_1 表示有机基团。
- [0440] 通式(B-23)中,

- [0441] Rk表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [0442] p表示1~4的整数。
- [0443] 当p表示2以上的整数时,多个Rk可以相同,也可以不同。
- [0444] 通式(B-24)中,
- [0445] R1表示氢原子、有机基团或卤原子。
- [0446] q表示1~4的整数。
- [0447] 当q表示2以上的整数时,多个R1可以相同,也可以不同。
- [0448] Rc₂表示有机基团。
- [0449] 通式(B-25)中,
- [0450] Y^{F11}分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [0451] Rc₃表示有机基团。
- [0452] 通式(B-26)中,
- [0453] Y^{F12}分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [0454] Rd₂表示有机基团。
- [0455] 通式(B-27)中,
- [0456] Y^{F13}分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [0457] 通式(B-1)~(B-27)中,
- [0458] *表示键合位置。
- [0459] 通式(B-1)中,由Y^{F1}表示的全氟烷基的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10,进一步优选为1~6。
- [0460] 作为不具有由Y¹表示的氟原子的取代基,只要是不具有氟原子的取代基,则并无特别限定,优选为不具有氟原子的有机基团,例如可以举出除氟原子及全氟烷基以外的有机基团,优选为除全氟烷基以外的烷基(可以是直链状或支链状中的任一种)、环烷基。
- [0461] 上述烷基并无特别限定,可以为直链状或支链状,优选为碳原子数1~15的烷基,更优选为碳原子数1~10的烷基。
- [0462] 环烷基可以是单环型,也可以是多环型,并无特别限定,优选为碳原子数3~15的环烷基,更优选为碳原子数3~10的环烷基。
- [0463] 上述烷基、环烷基可以具有除氟原子以外的取代基。作为取代基并无特别限定,可以举出上述取代基T(氟原子除外)。
- [0464] 通式(B-2)中,作为不具有由Y²表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由Y¹表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。
- [0465] 通式(B-3)中,作为由Y^{F2}表示的全氟烷基,与上述通式(B-1)中的由Y^{F1}表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。
- [0466] 作为不具有由Y³表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由Y¹表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。
- [0467] 作为由Ra表示的有机基团并无特别限定,例如能够举出碳原子数1~30的有机基团。作为有机基团并无特别限定,可优选举出烷基、环烷基或芳基。
- [0468] 上述烷基并无特别限定,可以为直链状或支链状,优选为碳原子数1~15的烷基,更优选为碳原子数1~10的烷基。

[0469] 环烷基可以是单环型,也可以是多环型,并无特别限定,优选为碳原子数3~15的环烷基,更优选为碳原子数3~10的环烷基。

[0470] 芳基并无特别限定,优选为碳原子数6~20的芳基,更优选为碳原子数6~10的芳基。

[0471] 上述烷基、环烷基、芳基可以具有取代基。作为取代基并无特别限定,可以举出上述取代基T。

[0472] 通式(B-4)中,作为不具有由 Y^4 表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0473] 作为由 Ra_1 表示的有机基团,与上述通式(B-3)中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0474] 通式(B-5)中,作为由 Y^{F3} 表示的全氟烷基,与上述通式(B-1)中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0475] 作为不具有由 Y^5 表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0476] 作为由Rb表示的有机基团,与上述通式(B-3)中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0477] 通式(B-6)中,作为不具有由 Y^6 表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0478] 作为由 Rb_1 表示的有机基团,与上述通式(B-3)中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0479] 通式(B-7)中,作为由 Y^{F4} 表示的全氟烷基,与上述通式(B-1)中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0480] 作为不具有由 Y^7 表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0481] 作为由Rc表示的有机基团,与上述通式(B-3)中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0482] 通式(B-8)中,作为不具有由 Y^8 表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0483] 作为由 Rc_1 表示的有机基团,与上述通式(B-3)中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0484] 通式(B-9)中,作为由 Y^{F5} 表示的全氟烷基,与上述通式(B-1)中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0485] 作为不具有由 Y^9 表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0486] 作为由Rd表示的有机基团,与上述通式(B-3)中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0487] 通式(B-10)中,作为不具有由 Y^{10} 表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0488] 作为由 Rd_1 表示的有机基团,与上述通式(B-3)中的由Ra表示的有机基团含义相

同,优选方式也相同。

[0489] 通式 (B-12) 中,作为由Re表示的有机基团,与上述通式 (B-3) 中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0490] 作为由Re表示的卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0491] 通式 (B-13) 中,作为由 Y^{F6} 表示的全氟烷基,与上述通式 (B-1) 中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0492] 作为不具有由 Y^{11} 表示的氟原子的取代基,与上述通式 (B-1) 中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0493] 通式 (B-14) 中,作为不具有由 Y^{12} 表示的氟原子的取代基,与上述通式 (B-1) 中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0494] 通式 (B-15) 中,作为由 Y^{F7} 表示的全氟烷基,与上述通式 (B-1) 中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0495] 作为不具有由 Y^{13} 表示的氟原子的取代基,与上述通式 (B-1) 中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0496] 作为由Rf表示的有机基团,与上述通式 (B-3) 中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0497] 通式 (B-16) 中,作为不具有由 Y^{14} 表示的氟原子的取代基,与上述通式 (B-1) 中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0498] 作为由 Rf_1 表示的有机基团,与上述通式 (B-3) 中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0499] 通式 (B-17) 中,作为由 Y^{F8} 表示的全氟烷基,与上述通式 (B-1) 中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0500] 作为不具有由 Y^{15} 表示的氟原子的取代基,与上述通式 (B-1) 中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0501] 作为由Rg、Rf表示的有机基团,分别与上述通式 (B-3) 中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0502] 通式 (B-18) 中,作为不具有由 Y^{16} 表示的氟原子的取代基,与上述通式 (B-1) 中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0503] 作为由 Rg_1 、 Rf_1 表示的有机基团,分别与上述通式 (B-3) 中的由Ra表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0504] 通式 (B-19) 中,作为由 Y^{F9} 表示的全氟烷基,与上述通式 (B-1) 中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0505] 作为不具有由 Y^{17} 表示的氟原子的取代基,与上述通式 (B-1) 中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0506] 通式 (B-20) 中,作为不具有由 Y^{18} 表示的氟原子的取代基,与上述通式 (B-1) 中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0507] 通式 (B-21) 中,作为由 Y^{F10} 表示的全氟烷基,与上述通式 (B-1) 中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0508] 作为不具有由 Y^{19} 表示的氟原子的取代基,与上述通式 (B-1) 中的不具有由 Y^1 表示

的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0509] 作为由 R_i 、 R_j 表示的有机基团,分别与上述通式(B-3)中的由 R_a 表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0510] 通式(B-22)中,作为不具有由 Y^{20} 表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0511] 作为由 R_{i_1} 、 R_{j_1} 表示的有机基团,分别与上述通式(B-3)中的由 R_a 表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0512] 通式(B-23)中,作为不具有由 R_k 表示的氟原子的取代基,与上述通式(B-1)中的不具有由 Y^1 表示的氟原子的取代基含义相同,优选方式也相同。

[0513] 通式(B-24)中,作为由 R_1 表示的有机基团,分别与上述通式(B-3)中的由 R_a 表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0514] 并且,作为优选的一方式,由 R_1 表示的有机基团优选为不具有氟原子的有机基团。

[0515] 作为由 R_1 表示的卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0516] 作为由 R_{c_2} 表示的有机基团,与上述通式(B-3)中的由 R_a 表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0517] 通式(B-25)中,作为由 Y^{F11} 表示的全氟烷基,与上述通式(B-1)中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0518] 作为由 R_{c_3} 表示的有机基团,与上述通式(B-3)中的由 R_a 表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0519] 通式(B-26)中,作为由 Y^{F12} 表示的全氟烷基,与上述通式(B-1)中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0520] 作为由 R_{d_2} 表示的有机基团,分别与上述通式(B-3)中的由 R_a 表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0521] 通式(B-27)中,作为由 Y^{F13} 表示的全氟烷基,与上述通式(B-1)中的由 Y^{F1} 表示的全氟烷基含义相同,优选方式也相同。

[0522] 上述通式(I)中, A_1^- 优选为由上述通式(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)或(B-23)表示的基团,更优选为由上述(B-2)或(B-23)表示的基团,进一步优选为由上述(B-2)表示的基团。

[0523] 上述通式(I)中, A_2^- 优选为由上述通式(B-6)、(B-8)、(B-10)、(B-11)、(B-12)或(B-24)表示的基团,更优选为由上述(B-10)、(B-11)、(B-12)或(B-24)表示的基团,进一步优选为由上述(B-11)或(B-24)表示的基团。

[0524] 上述通式(I)中, A_1^- 与 A_2^- 的组合更优选为 A_1^- 和 A_2^- 各自为优选的基团的组合。

[0525] 另外,通过上述方法求出酸解离常数 a_1 及酸解离常数 a_2 。

[0526] 以下,对化合物PI的酸解离常数 a_1 及酸解离常数 a_2 进行具体说明。

[0527] 在通式(I)中,当 m 表示1时,在求出化合物PI的酸解离常数时,化合物PI(化合物PI相当于“具有 HA_1 及 HA_2 的化合物”。)成为“具有 A_1^- 及 HA_2 的化合物”时的 pK_a 为酸解离常数 a_1 ,上述“具有 A_1^- 及 HA_2 的化合物”成为“具有 A_1^- 及 A_2^- 的化合物”时的 pK_a 为酸解离常数 a_2 。

[0528] 通式(I)中,当 m 表示2时,求出化合物PI的酸解离常数时,化合物PI相当于“具有2个 HA_1 和 HA_2 的化合物”。在求出该化合物PI的酸解离常数时,化合物PI成为“具有1个 A_1^- 、以及1个 HA_1 和 HA_2 的化合物”时的 pK_a 为酸解离常数 a_1 ，“具有2个 A_1^- 和 HA_2 的化合物”成为“具有2

个 A_1^- 和 A_2^- 的化合物”时的pKa为酸解离常数 a_2 。即,当化合物PI具有2个源自由 HA_1 表示的酸性部位的酸解离常数时,将其最小值视为酸解离常数 a_1 。

[0529] 并且,上述化合物PI相当于通过对由通式(I)表示的化合物照射光化射线或放射线而产生的酸。

[0530] 从所形成的图案的粗糙度性能更优异的观点考虑,在上述化合物PI中,酸解离常数 a_1 与上述酸解离常数 a_2 之差优选为2.0以上,更优选为3.0以上。另外,酸解离常数 a_1 与上述酸解离常数 a_2 之差的上限值并没有特别限制,例如为15.0以下。

[0531] 并且,更优异抑制酸向未曝光部的过度的扩散的观点考虑,在上述化合物PI中,酸解离常数 a_2 例如优选为2.0以上,更优选为3.0以上,进一步优选为4.0以上。

[0532] 并且,酸解离常数 a_2 的上限值并无特别限制,例如为10.0以下,优选为7.0以下,更优选为6.0以下。

[0533] 并且,在上述化合物PI中,酸解离常数 a_1 为-1.5以上,更优选为-1.2以上,进一步优选为-1.0以上。另外,酸解离常数 a_1 的上限值并无特别限制,例如为2.0以下,优选为1.5以下。

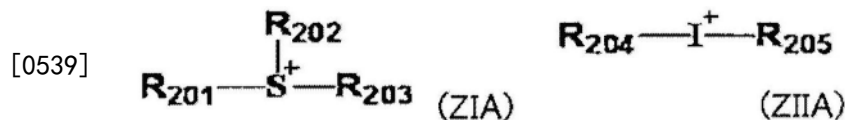
[0534] 通式(I)中,对由 M_1^+ 及 M_2^+ 表示的阳离子的优选方式进行详细说明。

[0535] 当 m 表示1时, M_1^+ 与 M_2^+ 可以经由单键或连接基键合而形成2价的阳离子。

[0536] 并且,当 m 表示2时,2个 M_1^+ 和 M_2^+ 中的至少2个可以经由单键或连接基键合而形成2价或3价的阳离子。

[0537] 由 M_1^+ 及 M_2^+ 表示的阳离子并无特别限定,分别独立地优选为镧阳离子,优选为由下述通式(ZIA)或通式(ZIIA)表示的阳离子。

[0538] [化学式15]



[0540] 在上述通式(ZIA)中,

[0541] R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0542] 作为 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的取代基,优选为有机基团,有机基团的碳原子数通常为1~30,优选为1~20。

[0543] 并且, $R_{201} \sim R_{203}$ 中的2个可以彼此键合而形成环(也称为环结构),也可以在环内含有氧原子、硫原子、酯键、酰胺键或羰基。作为 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的2个彼此键合而形成的基团,可以举出亚烷基(例如,亚丁基、亚戊基等)及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0544] 作为通式(ZIA)的阳离子的优选方式可以举出后述阳离子(ZI-11)、阳离子(ZI-12)、由通式(ZI-13)表示的阳离子(阳离子(ZI-13))及由通式(ZI-14)表示的阳离子(阳离子(ZI-14))。

[0545] 阳离子可以是具有多个由通式(ZIA)表示的结构的阳离子。作为这种阳离子,例如能够举出具有由通式(ZIA)表示的阳离子的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的至少一个与由通式(ZIA)表示的另一阳离子的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的至少一个经由单键或连接基键合而成的结构的2价的阳离子等。

[0546] 首先,对阳离子(ZI-11)进行说明。

[0547] 阳离子(ZI-11)为上述通式(ZIA)的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的至少一个为芳基的阳离子,即,芳基铈阳离子。

[0548] 芳基铈阳离子中,可以是 $R_{201} \sim R_{203}$ 全部为芳基,也可以是 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的一部分为芳基,其余为烷基或环烷基。

[0549] 作为芳基铈阳离子,例如,可以举出三芳基铈阳离子、二芳基烷基铈阳离子、芳基二烷基铈阳离子、二芳基环烷基铈阳离子及芳基二环烷基铈阳离子。

[0550] 作为芳基铈阳离子中所含的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。芳基可以是包含具有氧原子、氮原子或硫原子等的杂环结构的芳基。作为杂环结构,可以举出吡咯残基、呋喃残基、噻吩残基、吡啶残基、苯并呋喃残基及苯并噻吩残基等。当芳基铈阳离子具有2个以上的芳基时,2个以上的芳基可以相同,也可以不同。

[0551] 芳基铈阳离子根据需要而具有的烷基或环烷基优选碳原子数为1~15的直链状烷基、碳原子数为3~15的支链状烷基或碳原子数为3~15的环烷基,例如,可以举出甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环丁基及环己基等。

[0552] $R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基及环烷基可以分别独立地具有烷基(例如碳原子数为1~15)、环烷基(例如碳原子数为3~15)、芳基(例如碳原子数6~14)、烷氧基(例如碳原子数为1~15)、卤原子、羟基、内酯环基或苯硫基作为取代基。

[0553] 作为内酯环基,例如可以举出从由后述(LC1-1)~(LC1-21)中的任一个表示的结构中去除氢原子而得的基团。

[0554] 接着,对阳离子(ZI-12)进行说明。

[0555] 阳离子(ZI-12)为式(ZA)中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 分别独立地表示不具有芳香环的有机基团的化合物。在此,芳香环还包括含有杂原子的芳香族环。

[0556] 作为 $R_{201} \sim R_{203}$ 的不具有芳香环的有机基团,通常碳原子数为1~30,优选碳原子数为1~20。

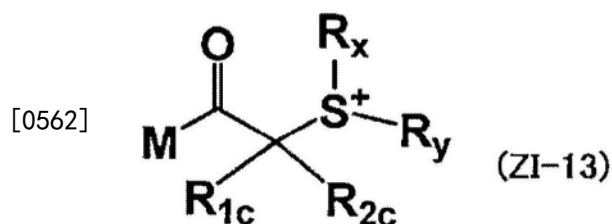
[0557] $R_{201} \sim R_{203}$ 分别独立地优选为烷基、环烷基、烯丙基或乙烯基,更优选为直链状或支链状的2-氧代烷基、2-氧代环烷基或烷氧基羰基甲基,进一步优选为直链状或支链状的2-氧代烷基。

[0558] 作为 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的烷基及环烷基,优选可以举出碳原子数为1~10的直链状烷基或碳原子数为3~10的支链状烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基及戊基)、以及碳原子数为3~10的环烷基(例如环戊基、环己基及降冰片基)。

[0559] $R_{201} \sim R_{203}$ 可以被卤原子、烷氧基(例如碳原子数为1~5)、羟基、氰基或硝基进一步取代。

[0560] 接着,对阳离子(ZI-13)进行说明。

[0561] [化学式16]



[0563] 通式(ZI-13)中,M表示烷基、环烷基或芳基,具有环结构时,上述环结构可以包含

氧原子、硫原子、酯键、酰胺键及碳-碳双键中的至少一种。 R_{1c} 及 R_{2c} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或芳基。 R_{1c} 与 R_{2c} 可以键合而形成环。 R_x 及 R_y 分别独立地表示烷基、环烷基或烯基。 R_x 及 R_y 可以键合而形成环。并且,选自M、 R_{1c} 及 R_{2c} 中的至少2个可以键合而形成环结构,上述环结构可以包含碳-碳双键。

[0564] 通式(ZI-13)中,作为由M表示的烷基及环烷基,优选为碳原子数1~15(优选为碳原子数1~10)的直链状烷基、碳原子数3~15(优选为碳原子数3~10)的支链状烷基或碳原子数3~15(优选为碳原子数1~10)的环烷基,具体而言,可以举出甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环丁基及环己基及降冰片基等。

[0565] 作为由M表示的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。芳基可以是包含具有氧原子或硫原子等的杂环结构的芳基。作为杂环结构,可以举出呋喃环、噻吩环、苯并呋喃环及苯并噻吩环等。

[0566] 上述M可以进一步具有取代基。作为该方式,例如,作为M可以举出苄基等。

[0567] 另外,当M具有环结构时,上述环结构可以包含氧原子、硫原子、酯键、酰胺键及碳-碳双键中的至少一种。

[0568] 作为由 R_{1c} 及 R_{2c} 表示的烷基、环烷基及芳基,可以举出与上述M相同的基团,其优选方式也相同。并且, R_{1c} 与 R_{2c} 可以键合而形成环。

[0569] 作为由 R_{1c} 及 R_{2c} 表示的卤原子,例如可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0570] 作为由 R_x 及 R_y 表示的烷基及环烷基,可以举出与上述M相同的基团,其优选方式也相同。

[0571] 作为由 R_x 及 R_y 表示的烯基,优选为烯丙基或乙烯基。

[0572] 上述 R_x 及 R_y 可以进一步具有取代基。作为该方式,例如,作为 R_x 及 R_y ,可以举出2-氧代烷基或烷氧羰基烷基等。

[0573] 作为由 R_x 及 R_y 表示的2-氧代烷基,例如可以举出碳原子数1~15(优选为碳原子数1~10)的基团,具体而言,可以举出2-氧代丙基及2-氧代丁基等。

[0574] 作为由 R_x 及 R_y 表示的烷氧羰基烷基,例如可以举出碳原子数1~15(优选为碳原子数1~10)的基团。并且, R_x 与 R_y 可以键合而形成环。

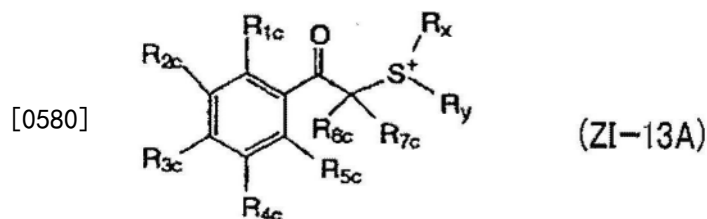
[0575] R_x 与 R_y 彼此连接而形成的环结构可以包含氧原子、硫原子、酯键、酰胺键或碳-碳双键。

[0576] 通式(ZI-13)中,M与 R_{1c} 可以键合而形成环结构,所形成的环结构可以包含碳-碳双键。

[0577] 其中,上述阳离子(ZI-13)优选为阳离子(ZI-13A)。

[0578] 阳离子(ZI-13A)为由下述通式(ZI-13A)表示的苯甲酰甲基铈阳离子。

[0579] [化学式17]



[0581] 通式(ZI-13A)中,

[0582] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、环烷基羰氧基、卤原子、羟基、硝基、烷硫基或芳硫基。

[0583] 作为 R_{6c} 及 R_{7c} , 与上述通式 (ZI-13) 中的 R_{1c} 及 R_{2c} 含义相同, 其优选方式也相同。

[0584] 作为 R_x 及 R_y , 与上述通式 (ZI-13) 中的 R_x 及 R_y 含义相同, 其优选方式也相同。

[0585] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意2个以上、 R_x 与 R_y 可以各自键合而形成环结构, 该环结构可以分别独立地包含氧原子、硫原子、酯键、酰胺键或碳-碳双键。并且, R_{5c} 及 R_{6c} 、 R_{5c} 及 R_x 可以各自键合而形成环结构, 该环结构可以分别独立地包含碳-碳双键。并且, R_{6c} 与 R_{7c} 可以各自键合而形成环结构。

[0586] 作为上述环结构, 可以举出芳香族或非芳香族的烃环、芳香族或非芳香族的杂环以及将这些环组合2个以上而成的多环式稠环。作为环结构, 可以举出3~10元环, 优选为4~8元环, 更优选为5元环或6元环。

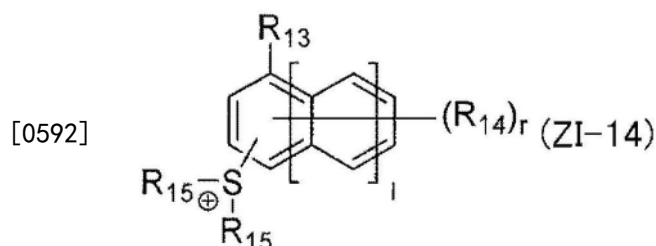
[0587] 作为 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意2个以上、 R_{6c} 与 R_{7c} 以及 R_x 与 R_y 键合而形成的基团, 可以举出亚丁基及亚戊基等。

[0588] 作为 R_{5c} 与 R_{6c} 以及 R_{5c} 与 R_x 键合而形成的基团, 优选为单键或亚烷基。作为亚烷基, 可以举出亚甲基及亚乙基等。

[0589] 接着, 对阳离子 (ZI-14) 进行说明。

[0590] 阳离子 (ZI-14) 由下述通式 (ZI-14) 表示。

[0591] [化学式18]



[0593] 通式 (ZI-14) 中,

[0594] 1表示0~2的整数。

[0595] r表示0~8的整数。

[0596] R_{13} 表示氢原子、氟原子、羟基、烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基羰基或具有单环或多环的环烷基骨架的基团。这些基团也可以具有取代基。

[0597] 当存在多个 R_{14} 时, 分别独立地表示烷基、环烷基、烷氧基、烷基磺酰基、环烷基磺酰基、烷基羰基、烷氧基羰基或具有单环或多环的环烷基骨架的烷氧基。这些基团也可以具有取代基。

[0598] R_{15} 分别独立地表示烷基、环烷基或萘基。这些基团也可以具有取代基。2个 R_{15} 可以相互键合而形成环。当2个 R_{15} 相互键合而形成环时, 可以在环骨架内含有氧原子或氮原子等杂原子。在一个方式中, 优选2个 R_{15} 为亚烷基, 并且相互键合而形成环结构。

[0599] 在通式 (ZI-14) 中, R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基为直链状或支链状。烷基的碳原子数优选为1~10。作为烷基, 更优选为甲基、乙基、正丁基或叔丁基等。

[0600] 接着, 对通式 (ZIIA) 进行说明。

[0601] 通式 (ZIIA) 中, R_{204} 及 R_{205} 分别独立地表示芳基、烷基或环烷基。

[0602] 作为 R_{204} 及 R_{205} 的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。 R_{204} 及 R_{205} 的芳基可以是包含具有氧原子、氮原子或硫原子等的杂环结构的芳基。作为具有杂环结构的芳基的骨架,例如,可以举出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯并呋喃及苯并噻吩等。

[0603] 作为 R_{204} 及 R_{205} 的烷基及环烷基,优选碳原子数为1~10的直链状烷基或碳原子数为3~10的支链状烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基及戊基)或碳原子数为3~10的环烷基(例如环戊基、环己基及降冰片基)。

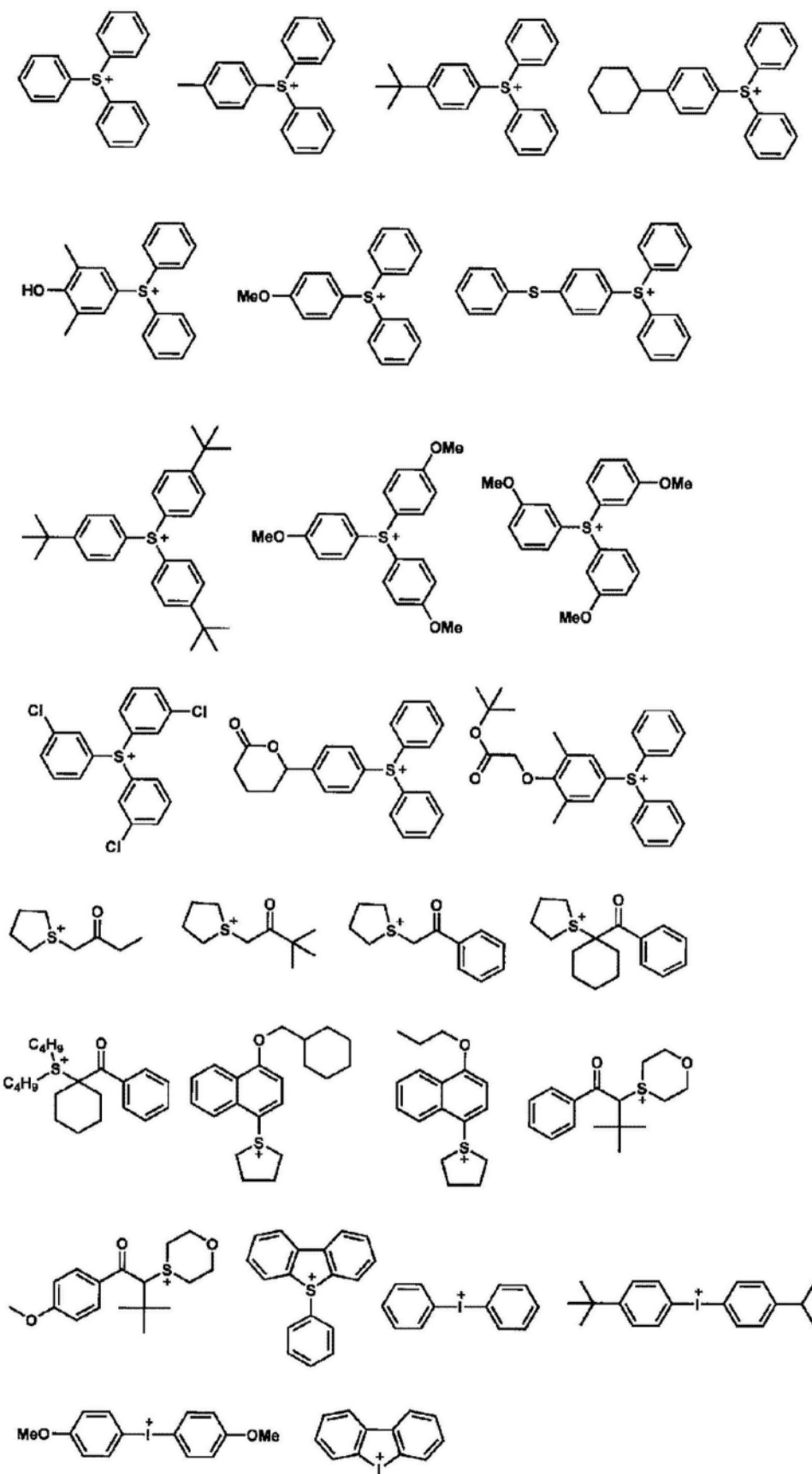
[0604] R_{204} 及 R_{205} 的芳基、烷基及环烷基可以分别独立地具有取代基。作为 R_{204} ~ R_{207} 的芳基、烷基及环烷基可以具有的取代基,例如,可以举出烷基(例如碳原子数为1~15)、环烷基(例如碳原子数为3~15)、芳基(例如碳原子数6~15)、烷氧基(例如碳原子数为1~15)、卤原子、羟基内酯环基及苯硫基等。

[0605] 作为内酯环基,例如可以举出从由后述(LC1-1)~(LC1-21)中的任一个表示的结构中去除氢原子而得的基团。

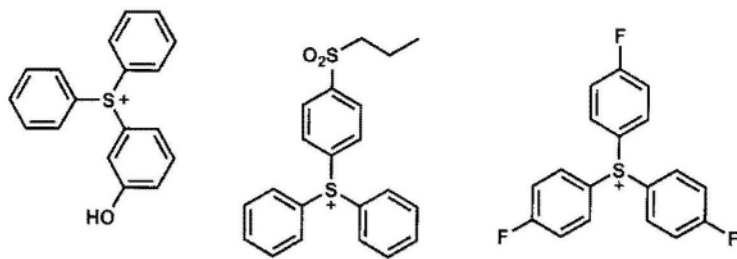
[0606] 以下示出作为 M_1^+ 、 M_2^+ 的阳离子的优选例子,但是本发明并不限于这些。Me表示甲基。

[0607] [化学式19]

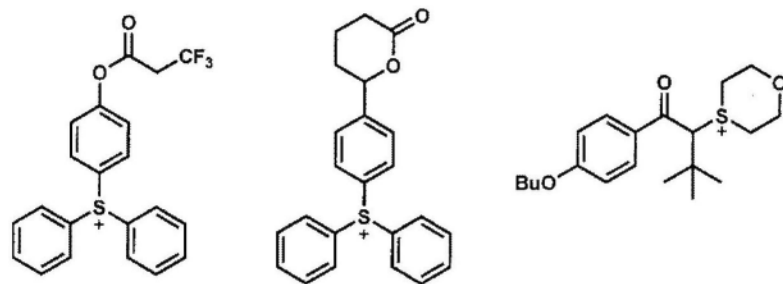
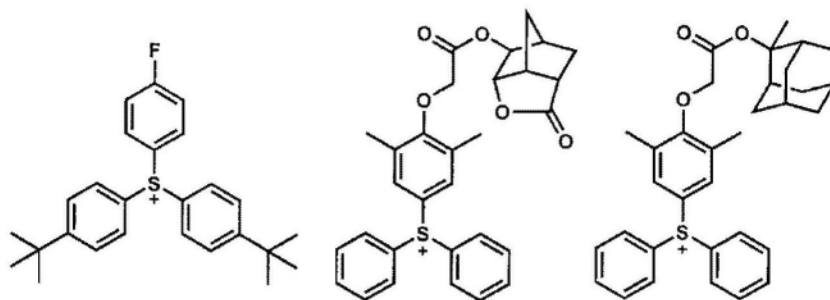
[0608]



[0609] [化学式20]

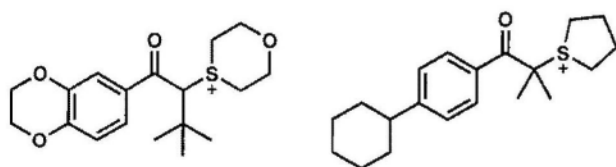


[0610]

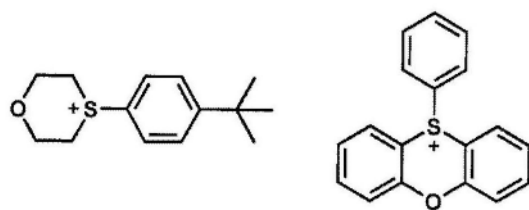
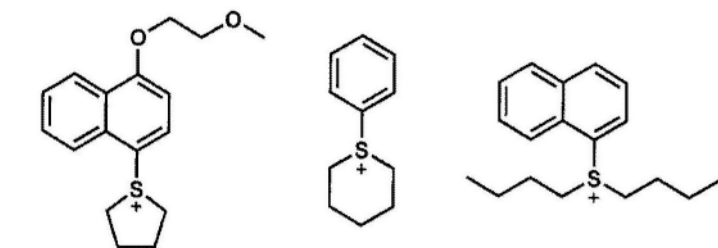


[0611]

[化学式21]

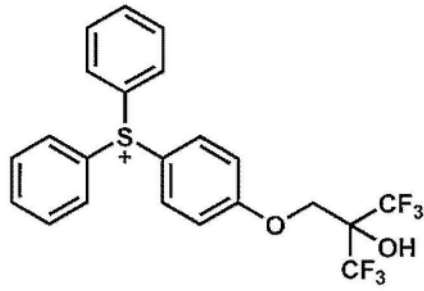


[0612]



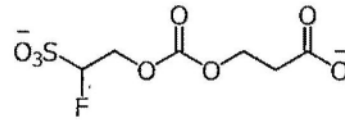
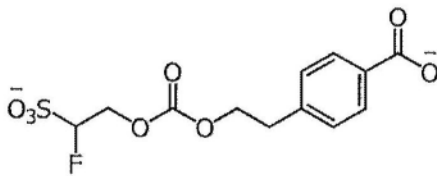
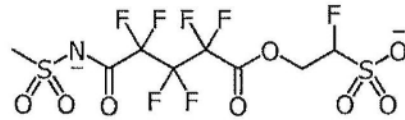
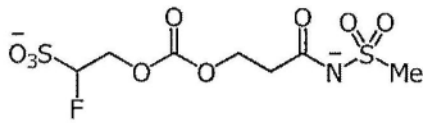
[0613] [化学式22]

[0614]

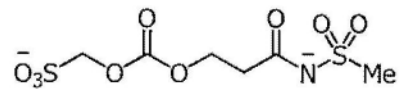
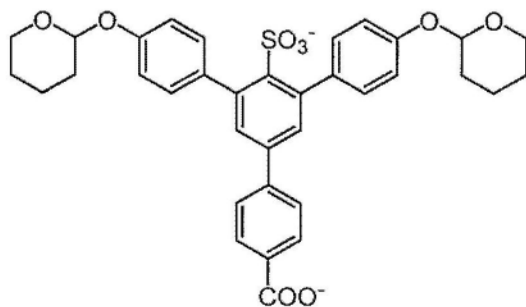
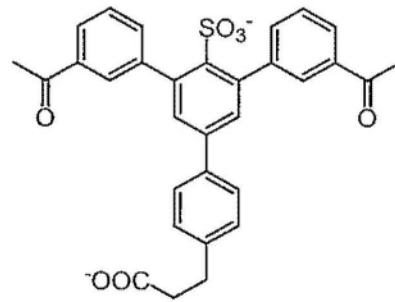
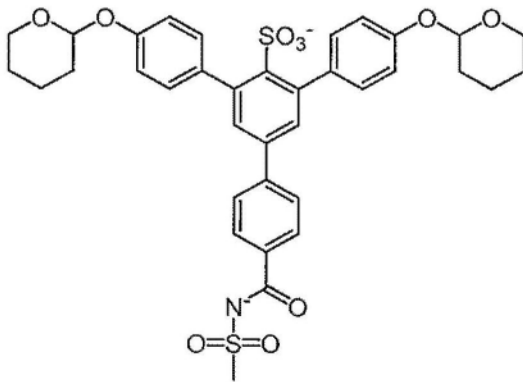


[0615] 以下示出由通式(1)表示的化合物中的阴离子部分的优选例子,但是本发明并不限于这些。Me表示甲基。

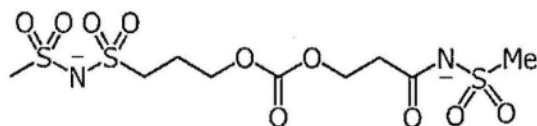
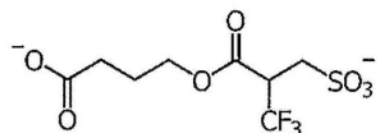
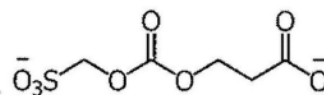
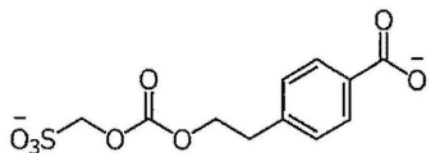
[0616] [化学式23]



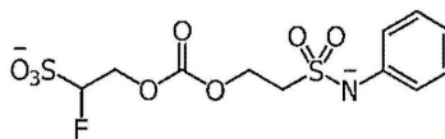
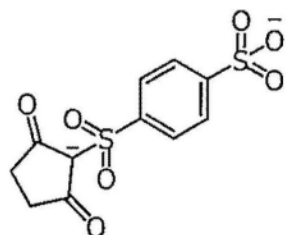
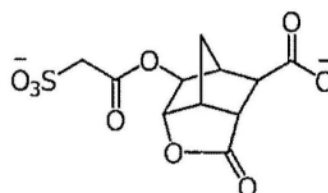
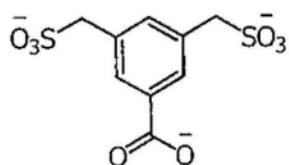
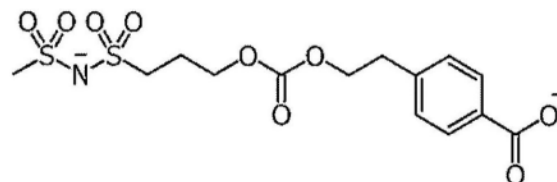
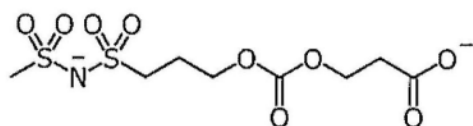
[0617]



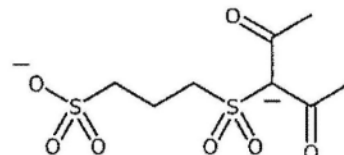
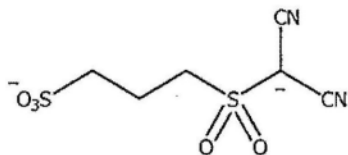
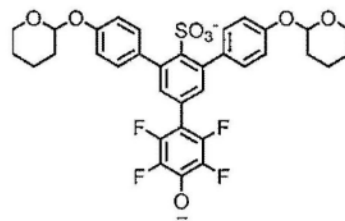
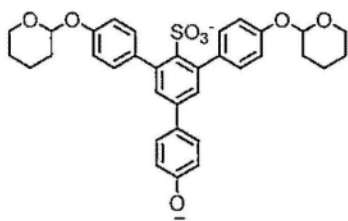
[0618] [化学式24]



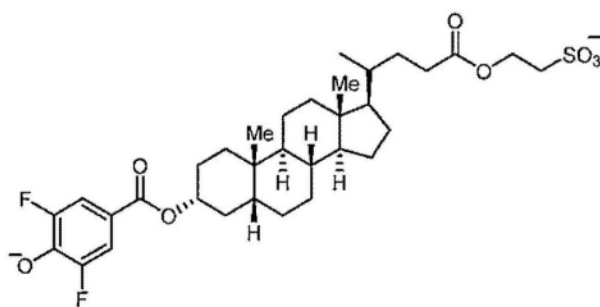
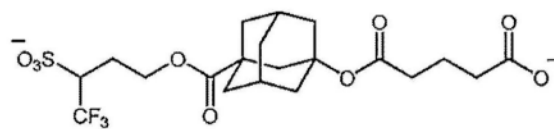
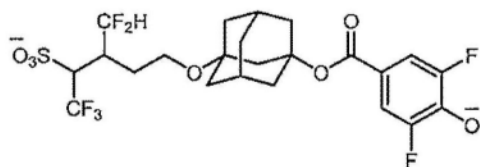
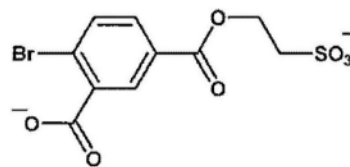
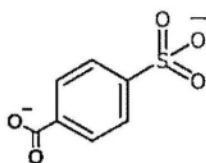
[0619]



[0620] [化学式25]

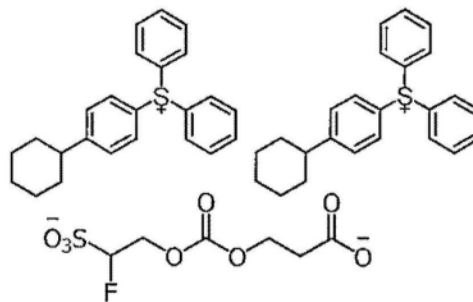
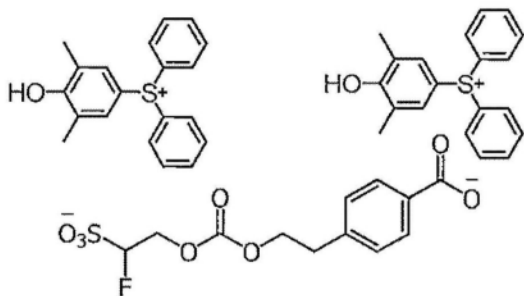
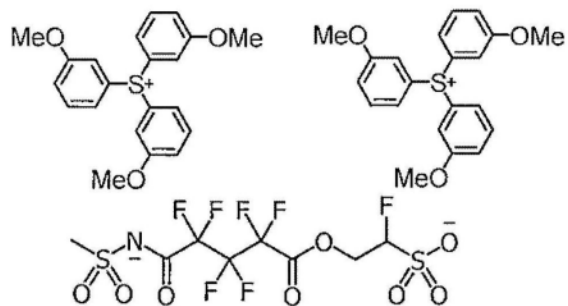
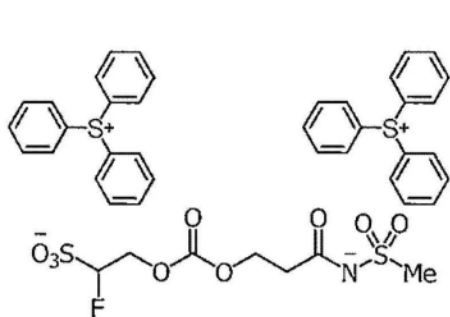


[0621]

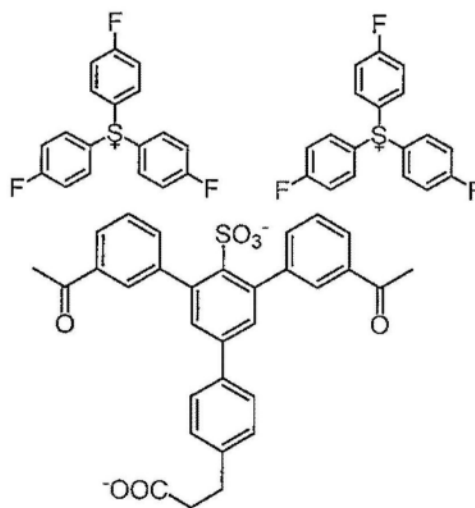
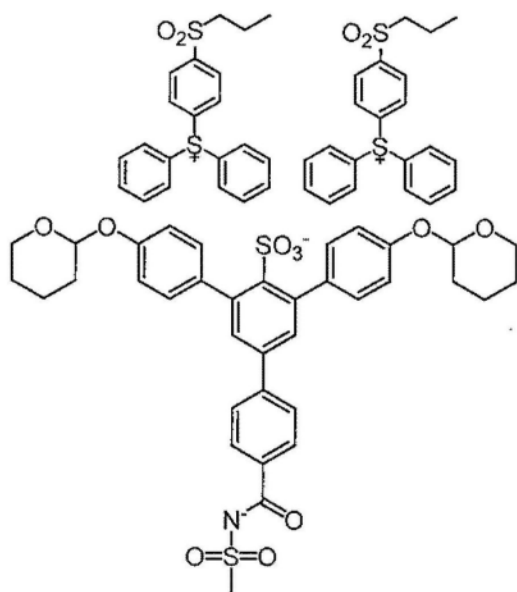


[0622] 以下示出化合物(B)的优选例子,但是本发明并不限于这些。Me表示甲基。并且,作为化合物(B)的优选例,还能够举出将上述阴离子和上述阳离子组合而成的化合物。

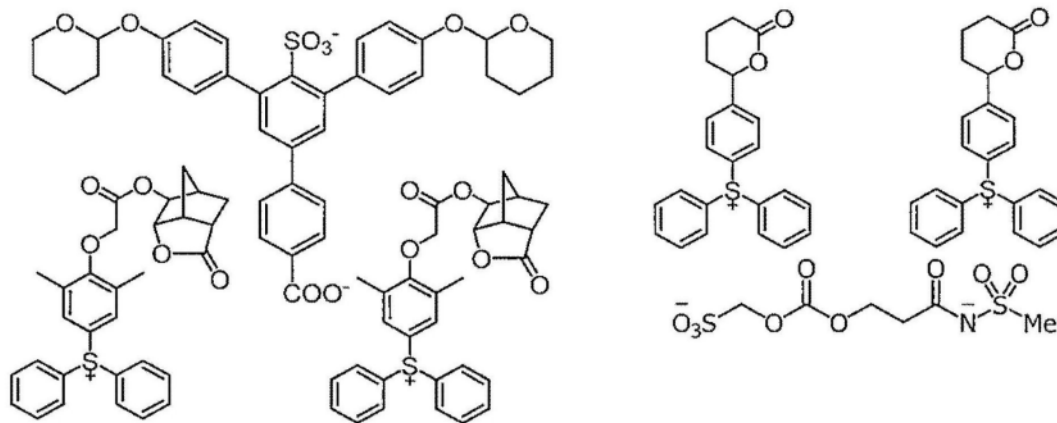
[0623] [化学式26]



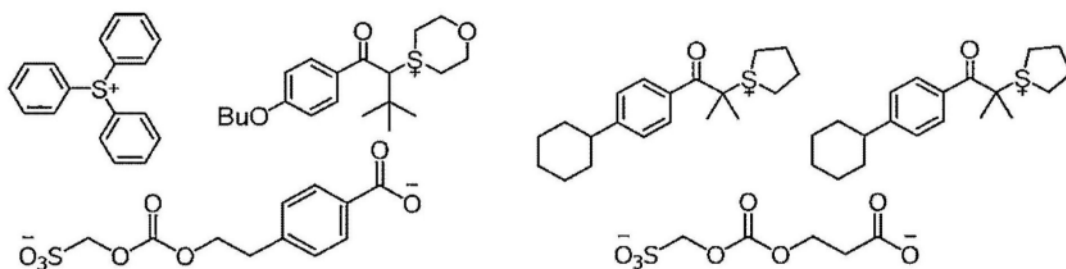
[0624]



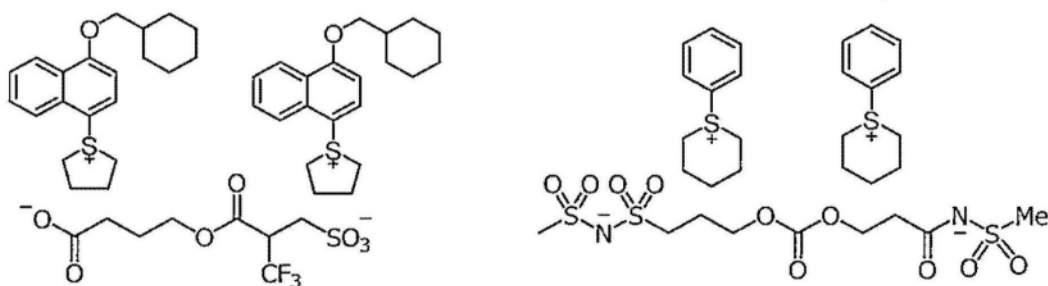
[0625] [化学式27]

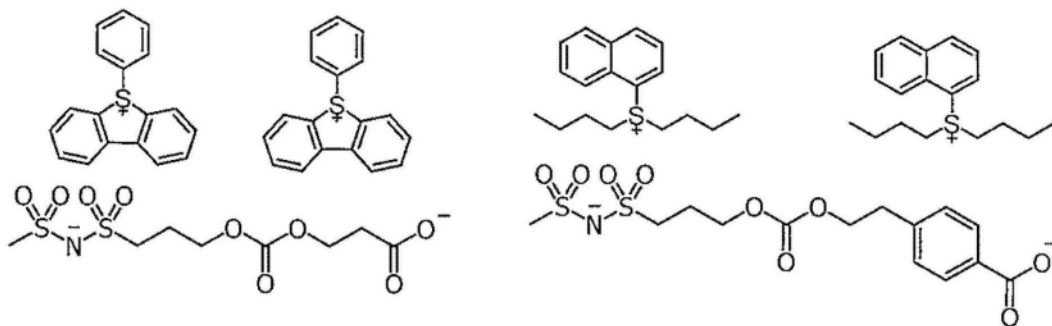


[0626]

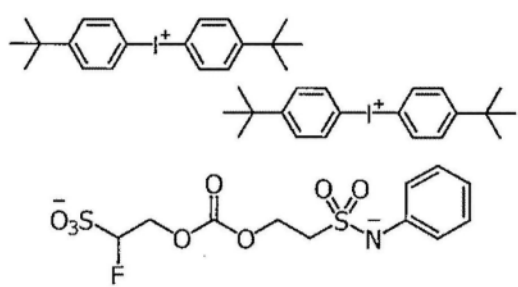
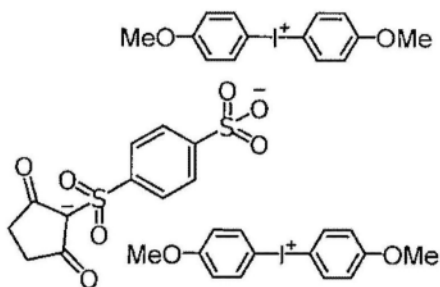
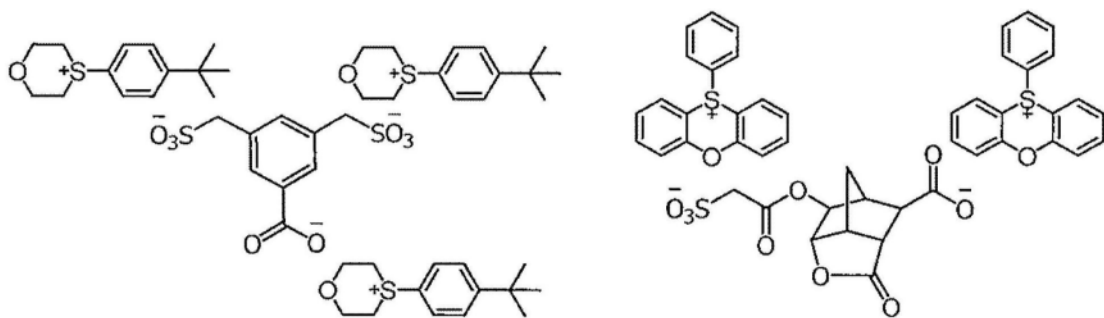


[0627] [化学式28]

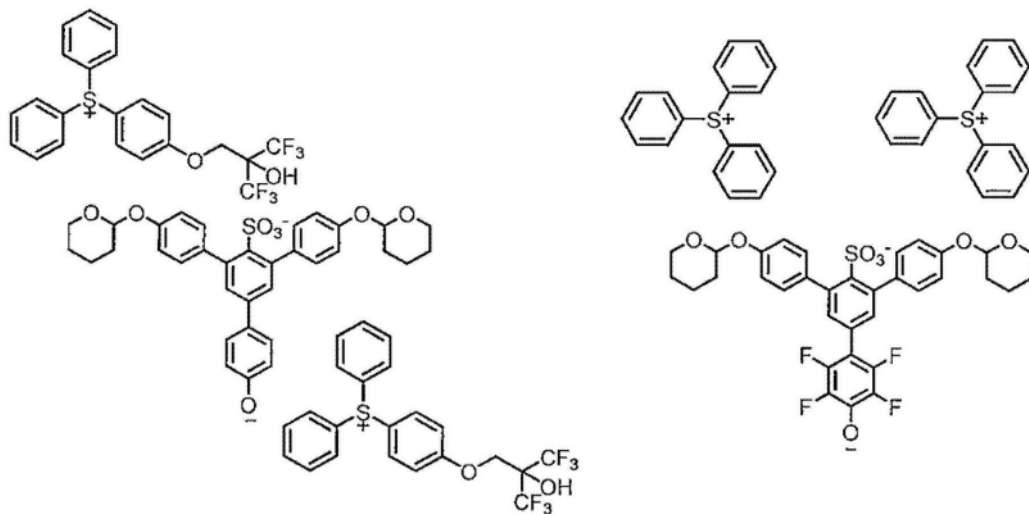




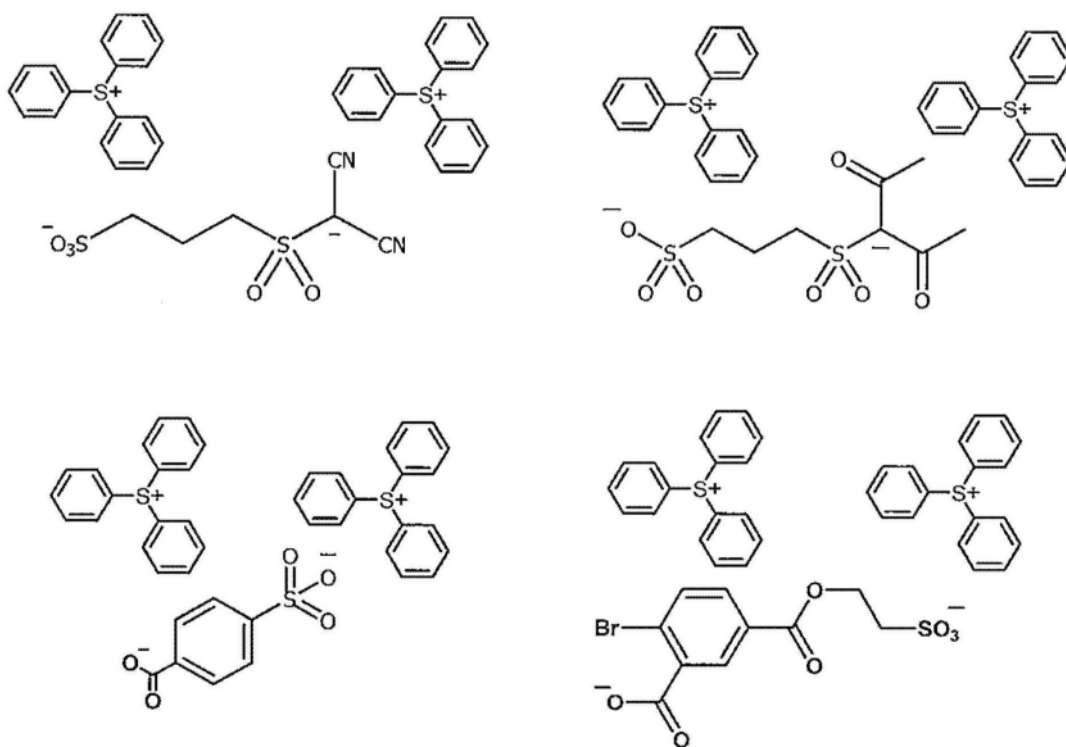
[0628]



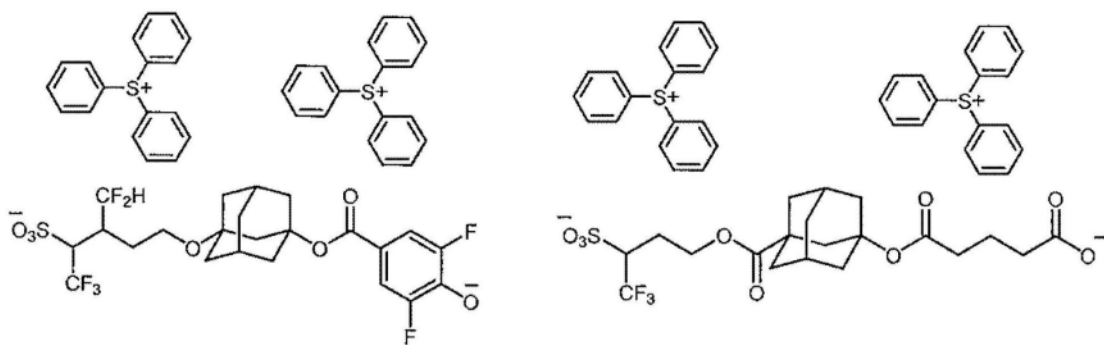
[0629] [化学式29]



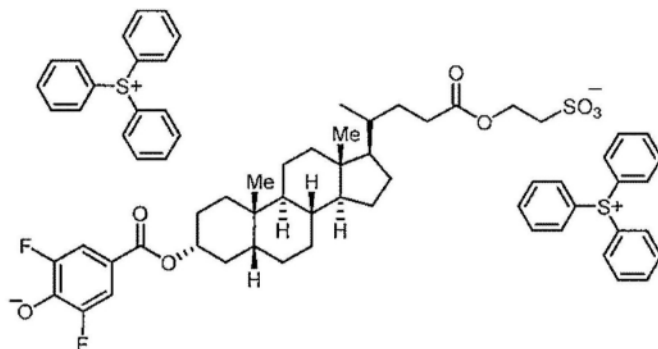
[0630]



[0631] [化学式30]



[0632]



[0633] 上述化合物(B)的分子量优选为300~3000,更优选为300~2000,进一步优选为300~1500。

[0634] 化合物(B)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0635] 本发明的组合物中,化合物(B)的含量(当存在多种时为其合计)以组合物的总固体成分为基准,优选为0.1~35质量%,更优选为0.5~25质量%,进一步优选为1~20质量%,尤其优选为5~20质量%。

[0636] [(B')除上述化合物(B)以外的通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物]

[0637] 本发明的组合物在不损害本发明的效果的范围内,能够含有除化合物(B)以外的通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物。

[0638] [(A)通过酸的作用而极性增加的树脂]

[0639] 对(A)通过酸的作用而极性增加的树脂(以下,也称为“酸分解性树脂”或“树脂(A)”)进行说明。

[0640] 另外,如后述,树脂(A)可以含有具有光酸产生基的重复单元。

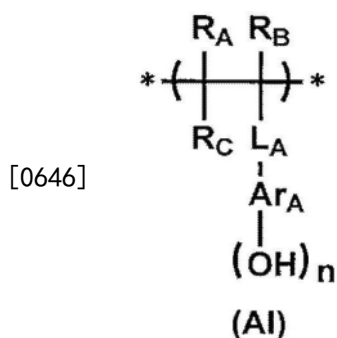
[0641] 在使用包含树脂(A)的抗蚀剂组合物的图案形成中,典型地,当采用碱性显影液作为显影液时,优选形成正型图案,当采用有机类显影液作为显影液时,优选形成负型图案。

[0642] 树脂(A)通常包含通过酸的作用分解而极性增大的基团(以下,还称为“酸分解性基团”),优选包含具有酸分解性基团的重复单元。

[0643] 以下,对树脂(A)可以含有的重复单元进行说明。

[0644] 上述树脂(A)包含由下述通式(AI)表示的重复单元。

[0645] [化学式31]



[0647] 通式 (AI) 中,

[0648] R_A 、 R_B 及 R_C 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。其中, R_C 可以与 Ar_A 键合而形成环, 此时的 R_C 表示单键或亚烷基。

[0649] L_A 表示单键或 2 价的连接基。

[0650] Ar_A 表示 (n+1) 价的芳香环基。当与 R_C 键合而形成环时, 表示 (n+2) 价的芳香环基。

[0651] n 表示 1~5 的整数。

[0652] 作为通式 (AI) 中的 R_A 、 R_B 及 R_C 的烷基, 优选为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳原子数为 20 以下的烷基, 更优选碳原子数为 8 以下的烷基, 进一步优选碳原子数为 3 以下的烷基。

[0653] 作为通式 (AI) 中的 R_A 、 R_B 及 R_C 的环烷基, 可以是单环型, 也可以是多环型。其中, 优选为环丙基、环戊基及环己基等碳原子数为 3~8 个且单环型的环烷基。

[0654] 作为通式 (AI) 中的 R_A 、 R_B 及 R_C 的卤原子, 可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子, 优选为氟原子。

[0655] 作为通式 (AI) 中的 R_A 、 R_B 及 R_C 的烷氧基羰基中所含的烷基, 优选为与上述 R_A 、 R_B 及 R_C 中的烷基相同的烷基。

[0656] 上述各基团可以具有取代基。作为上述各基团中的优选取代基并无特别限定, 例如, 可以举出烷基、环烷基、芳基、氨基、酰胺基、脲基、氨基甲酸酯基、羟基、羧基、卤原子、烷氧基、硫醚基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基。取代基的碳原子数优选为 8 以下。

[0657] Ar_A 表示 (n+1) 价的芳香环基。n 为 1 时的 2 价的芳香环基例如优选为亚苯基、甲亚苯基 (tolylene group)、亚萘基及亚蒽基等碳原子数为 6~18 的亚芳基或噻吩环、呋喃环、吡咯环、苯并噻吩环、苯并呋喃环、苯并吡咯环、三嗪环、咪唑环、苯并咪唑环、三唑环、噻二唑环及噻唑环等含有杂环的 2 价的芳香环基。另外, 上述芳香环基可以具有取代基。

[0658] 作为 n 为 2 以上的整数时的 (n+1) 价的芳香环基的具体例, 可以举出从 2 价的芳香环基的上述具体例中去除 (n-1) 个任意的氢原子而成的基团。

[0659] (n+1) 价的芳香环基还可以具有取代基。

[0660] 作为上述烷基、环烷基、烷氧基羰基、亚烷基及 (n+1) 价的芳香环基可以具有的取代基并无特别限定, 例如可以举出在通式 (I) 中的 R_A 、 R_B 及 R_C 中举出的烷基、甲氧基、乙氧基、羟基乙氧基、丙氧基、羟基丙氧基及丁氧基等烷氧基; 苯基等芳基; 等。

[0661] 作为 L_A 的 2 价的连接基并无特别限定, 可以举出 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_{64}-$ 、亚烷基或将这些基团中的 2 种以上组合而成的基团。 R_{64} 表示氢原子或烷基。

[0662] 作为亚烷基并无特别限定, 优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基及亚辛

基等碳原子数为1~8的亚烷基。

[0663] 作为 R_{6A} 的烷基,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳原子数为20以下的烷基,优选碳原子数为8以下的烷基。

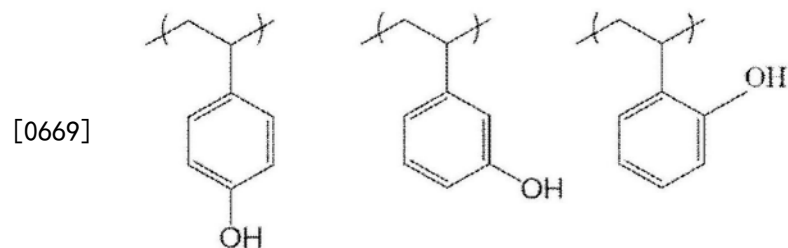
[0664] 作为 Ar_A ,优选碳原子数为6~18的芳香环基,更优选为苯环基、萘环基及亚联苯(biphenylene)环基。

[0665] 由通式(AI)表示的重复单元优选具备羟基苯乙烯结构。即, Ar_A 优选为苯环基。

[0666] n 优选为1~3的整数,更优选为1或2。

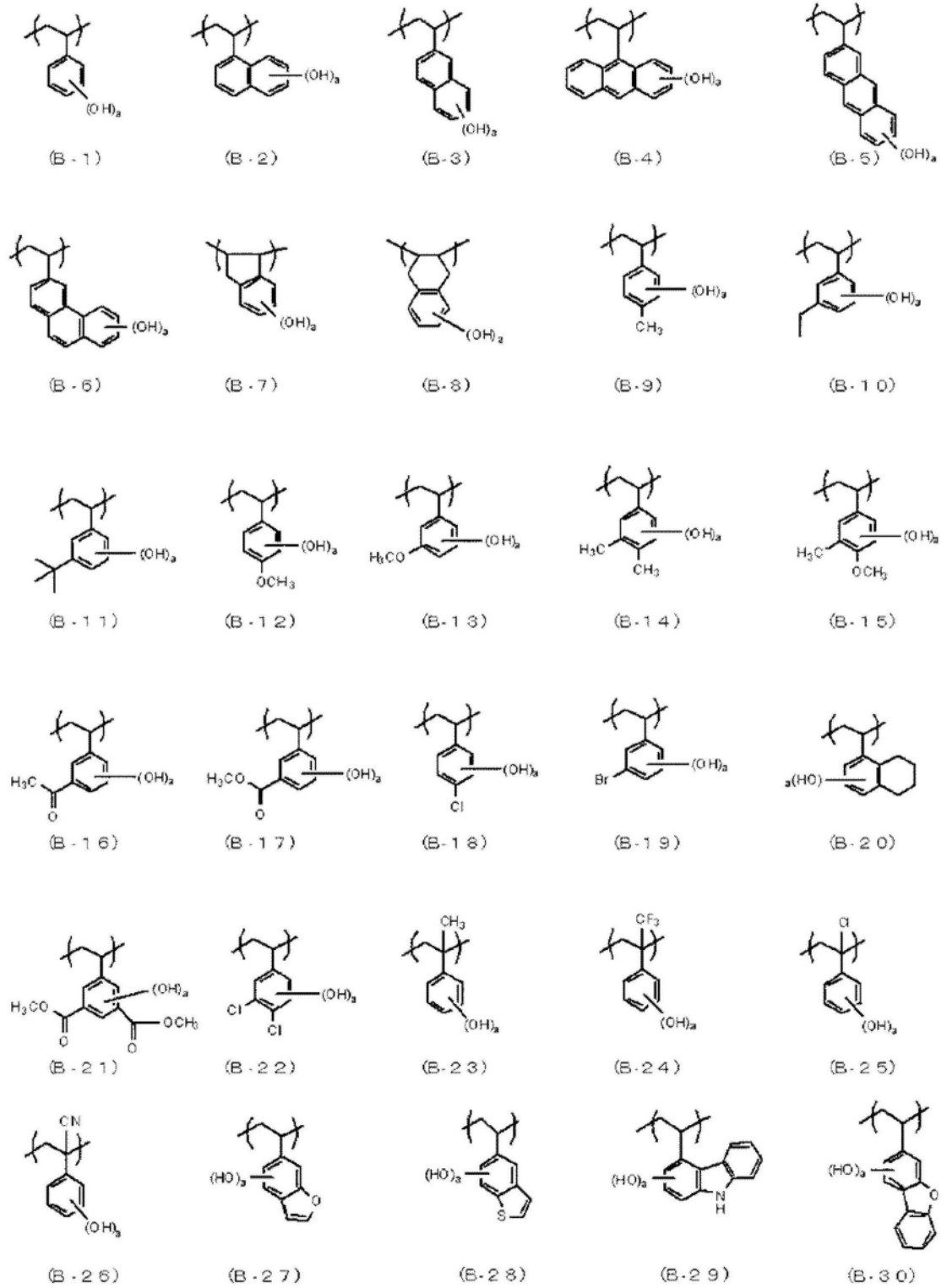
[0667] 以下例示由通式(AI)表示的重复单元。式中, a 表示1、2或3。

[0668] [化学式32]

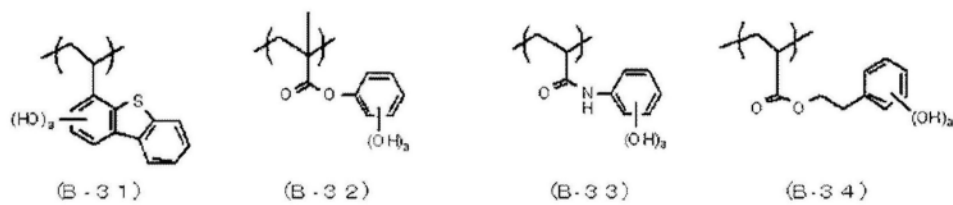


[0670] [化学式33]

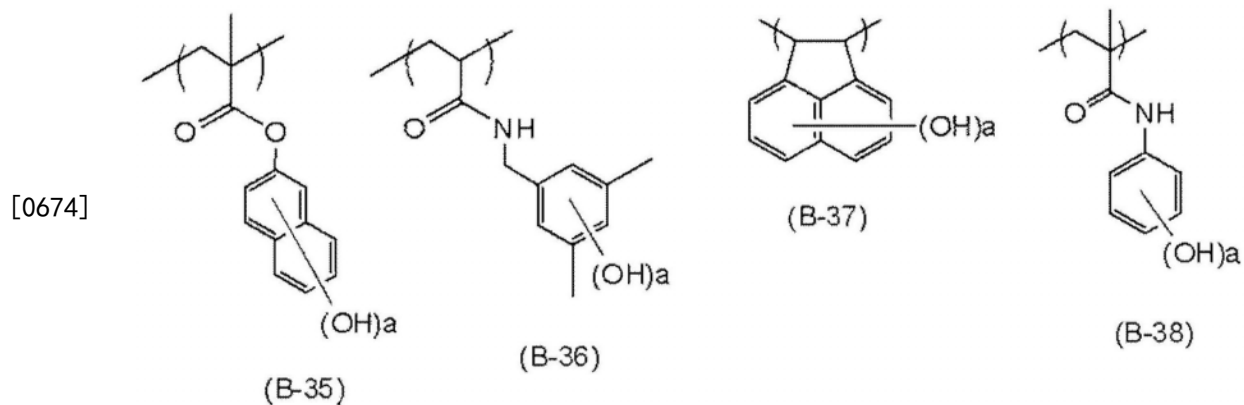
[0671]



[0672]

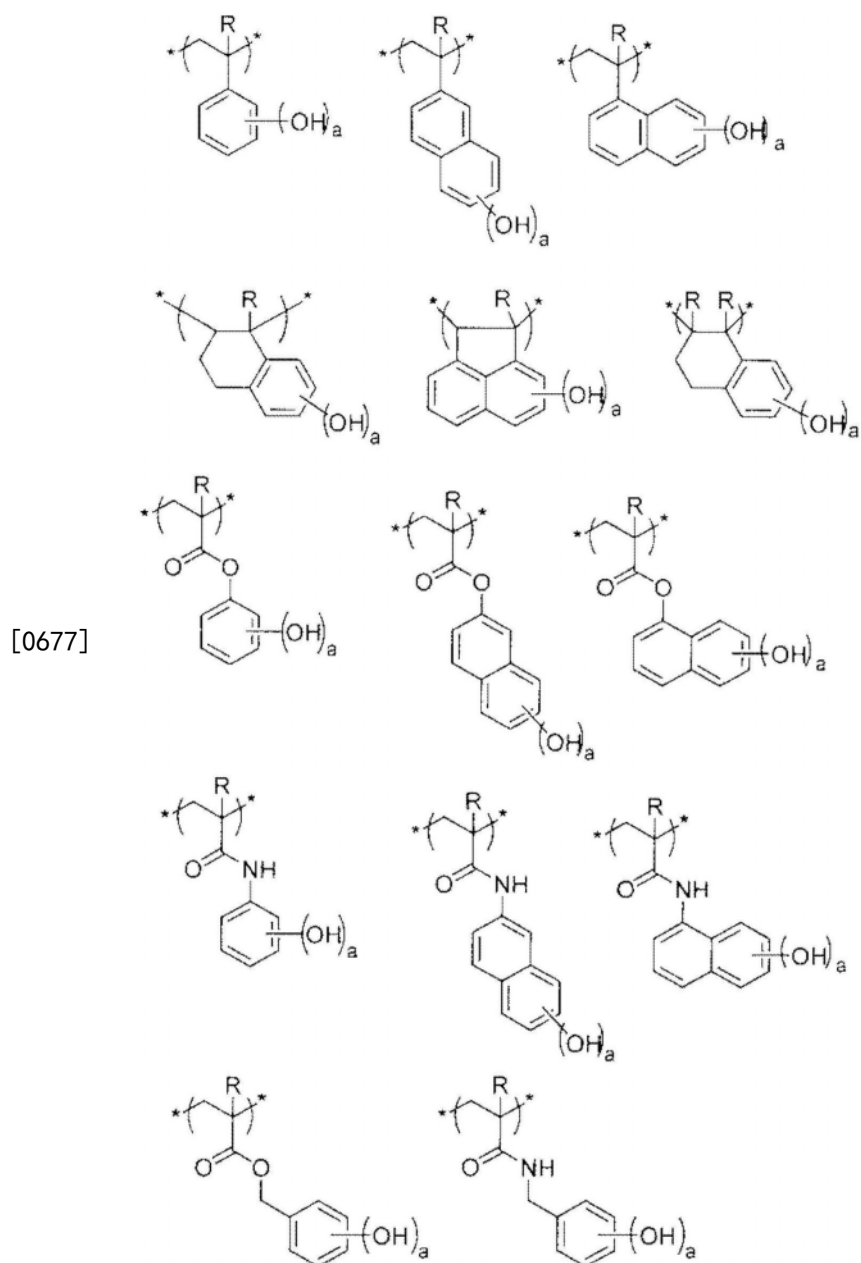


[0673] [化学式34]



[0675] 另外,由通式(AI)表示的重复单元优选为以下具体记载的重复单元。式中,R表示氢原子或甲基,a表示1、2或3。

[0676] [化学式35]



[0678] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,由通式(AI)表示的重复单元的含量优选为30摩尔%以上,更优选为40摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为90摩尔%以下,更优选为85摩尔%以下,进一步优选80摩尔%以下。

[0679] (具有酸分解性基团的重复单元)

[0680] 酸分解性基团是指通过酸的作用分解而产生极性基团的基团。酸分解性基团优选具有极性基团被通过酸的作用而脱离的脱离基保护的结构。即,树脂(A)包含具有通过酸的作用分解而产生极性基团的基团的重复单元。具有该重复单元的树脂通过酸的作用而极性增大,从而对碱性显影液的溶解度增大,而对有机溶剂的溶解度减少。

[0681] 作为极性基团,优选为碱溶性基团,例如,可以举出羧基、酚性羟基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)酰亚胺基、三(烷基羰基)亚甲基及三(烷基磺酰基)亚甲基等酸性基以及醇羟基等。

[0682] 其中,作为极性基团,优选为羧基、酚性羟基、氟化醇基(优选为六氟异丙醇基)或磺酸基。尤其,作为极性基团,更优选为羧基或酚性羟基。即,作为酸分解性基团,优选为通过酸的作用进行分解而产生羧基的基团或通过酸的作用进行分解而产生酚性羟基的基团。

[0683] 上述树脂(A)包含具有酸分解性基团的重复单元,上述具有酸分解性基团的重复单元优选为选自具有通过酸的作用进行分解而产生羧基的基团的重复单元以及具有通过酸的作用进行分解而产生酚性羟基的基团的重复单元中的重复单元。

[0684] 作为通过酸的作用而脱离的脱离基,例如,可以举出由式(Y1)~(Y4)表示的基团。

[0685] 式(Y1): $-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0686] 式(Y2): $-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0687] 式(Y3): $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

[0688] 式(Y4): $-C(Rn)(H)(Ar)$

[0689] 式(Y1)及式(Y2)中, $Rx_1 \sim Rx_3$ 分别独立地表示烷基(直链状或支链状)、环烷基(单环或多环)、芳基(单环或多环)、芳烷基(直链状或支链状)或烯基(直链状或支链状)。另外,当 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的全部为烷基(直链状或支链状)时,优选 $Rx_1 \sim Rx_3$ 中至少2个为甲基。

[0690] 其中,优选 $Rx_1 \sim Rx_3$ 分别独立地表示直链状或支链状的烷基,更优选 $Rx_1 \sim Rx_3$ 分别独立地表示直链状的烷基。

[0691] $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的2个可以彼此键合而形成环(可以为单环及多环中的任一种)。

[0692] 作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基等碳原子数为1~5的烷基。

[0693] 作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基、以及降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基以及金刚烷基等多环的环烷基。

[0694] 作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的芳基,优选碳原子数为6~10的芳基,例如可以举出苯基、萘基及蒽基等。

[0695] 作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的芳烷基,优选为用碳原子数6~10的芳基(优选为苯基)取代上述 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烷基中的1个氢原子而成的基团,例如可以举出苄基等。

[0696] 作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烯基,优选为乙烯基。

[0697] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环,优选为环烷基。作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环烷基,优选为环戊基或环己基等单环的环烷基或者降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基或金刚烷基等多环的环烷基,更优选碳原子数为5~6的单环的环烷基。

[0698] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环烷基中,例如,构成环的亚甲基中的1个可以被具有氧原子等杂原子、羰基等杂原子的基团或亚乙烯基取代。并且,这些环烷基中,构成环烷烃环的亚乙基中的1个以上可以被乙烯撑(vinylene)取代。

[0699] 由式(Y1)或式(Y2)表示的基团优选为例如 R_{x_1} 为甲基或乙基,并且 R_{x_2} 与 R_{x_3} 键合而形成上述环烷基的方式。

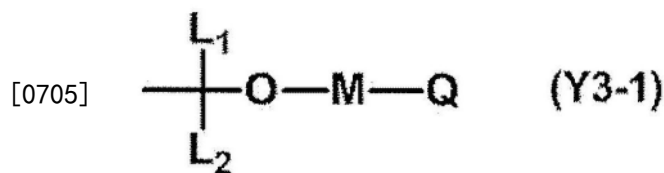
[0700] 式(Y3)中, $R_{36} \sim R_{38}$ 分别独立地表示氢原子或1价的有机基团。 R_{37} 与 R_{38} 可以相互键合而形成环。作为1价的有机基团,可以举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等。 R_{36} 还优选为氢原子。

[0701] 并且,上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中也可以包含具有氧原子等杂原子和/或羰基等杂原子的基团。例如,上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中,例如,亚甲基中的1个以上可以被具有氧原子等杂原子和/或羰基等杂原子的基团取代。

[0702] 并且, R_{38} 可以与重复单元的主链所具有的另一取代基相互键合而形成环。 R_{38} 与重复单元的主链所具有的另一取代基彼此键合而形成的基团优选为亚甲基等亚烷基。

[0703] 作为式(Y3),优选为由下述式(Y3-1)表示的基团。

[0704] [化学式36]



[0706] 在此, L_1 及 L_2 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或将它们组合而成的基团(例如,将烷基与芳基组合而成的基团)。

[0707] M表示单键或2价的连接基。

[0708] Q表示可以含有杂原子的烷基、可以含有杂原子的环烷基、可以含有杂原子的芳基、氨基、铵基、巯基、氰基、醛基或将它们组合而成的基团(例如,将烷基与环烷基组合而成的基团)。

[0709] 烷基及环烷基中,例如,亚甲基中的1个可以被具有氧原子等杂原子或羰基等杂原子的基团取代。

[0710] 另外,优选 L_1 及 L_2 中的一个为氢原子,另一个为烷基、环烷基、芳基或将亚烷基与芳基组合而成的基团。

[0711] Q、M及 L_1 中的至少2个可以键合而形成环(优选为5元环或6元环)。

[0712] 从图案的微细化的观点考虑,优选 L_2 为仲烷基或叔烷基,更优选为叔烷基。作为仲烷基,可以举出异丙基、环己基或降冰片基,作为叔烷基,可以举出叔丁基或金刚烷基。在这些方式中,由于Tg(玻璃化转变温度)及活化能增大,因此能够确保膜强度并且抑制模糊。

[0713] 式(Y4)中,Ar表示芳香环基。 R_n 表示烷基、环烷基或芳基。 R_n 与Ar可以彼此键合而形成非芳香族环。Ar更优选为芳基。

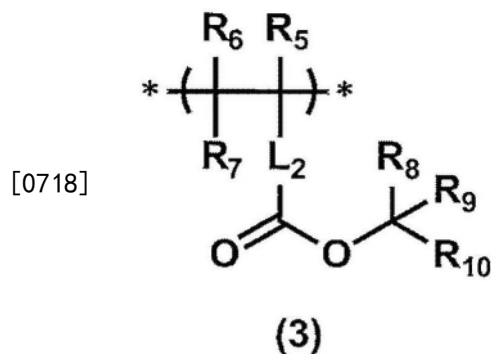
[0714] 从重复单元的酸分解性优异的观点考虑,还优选当在保护极性基团的脱离基中非

芳香族环直接键合于极性基团(或其残基)时,上述非芳香族环中的与直接键合于上述极性基团(或其残基)的环元原子相邻的环元原子不具有氟原子等卤原子作为取代基。

[0715] 此外,通过酸的作用而脱离的脱离基还可以是具有诸如3-甲基-2-环戊烯基这样的取代基(烷基等)的2-环戊烯基,以及具有诸如1,1,4,4-四甲基环己基这样的取代基(烷基等)的环己基。

[0716] 具有酸分解性基团的重复单元优选包含选自由下述通式(3)~(7)表示的重复单元中的1种以上,更优选包含选自由下述通式(6)表示的重复单元及由下述通式(7)表示的重复单元中的1种以上。

[0717] [化学式37]



[0719] 通式(3)中,R₅、R₆及R₇分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。

[0720] L₂表示单键或2价的连接基。

[0721] R₈~R₁₀分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。另外,R₈~R₁₀中的2个可以彼此键合而形成环。

[0722] 作为由R₅、R₆及R₇表示的烷基,可以为直链状及支链状中的任一种。烷基的碳原子数并没有特别限制,但优选为1~5,更优选为1~3。

[0723] 作为由R₅、R₆及R₇表示的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基、以及降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基以及金刚烷基等多环的环烷基。

[0724] 作为由R₅、R₆及R₇表示的卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子,优选为氟原子或碘原子。

[0725] 作为由R₅、R₆及R₇表示的烷氧基羰基中所含的烷基,可以为直链状及支链状中的任一种。烷氧基羰基中所含的烷基的碳原子数并无特别限制,优选为1~5,更优选为1~3。

[0726] 作为由L₂表示的2价的连接基,可以举出-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、烃基(例如,亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚芳基等)及它们中的多个连接而成的连接基等。

[0727] 作为由R₈~R₁₀表示的烷基,可以为直链状及支链状中的任一种。烷基的碳原子数并没有特别限制,但优选为1~5,更优选为1~3。由R₈~R₁₀表示的烷基中,亚甲基可以被-CO-和/或-O-取代。

[0728] 作为由R₈~R₁₀表示的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基、以及降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基以及金刚烷基等多环的环烷基。

[0729] 作为由R₈~R₁₀表示的芳基,优选为苯基。

[0730] 作为由R₈~R₁₀表示的芳烷基,优选为用碳原子数6~10的芳基(优选为苯基)取代

上述由 $R_8 \sim R_{10}$ 表示的烷基中的1个氢原子而成的基团,例如可以举出苄基等。

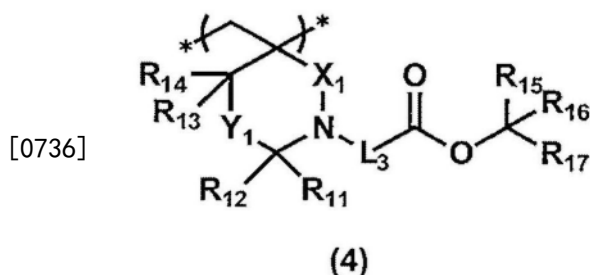
[0731] 作为由 $R_8 \sim R_{10}$ 表示的烯基,优选为乙烯基。

[0732] 作为 $R_8 \sim R_{10}$ 中的2个键合而形成的环,优选为环烷基。作为 $R_8 \sim R_{10}$ 中的2个键合而形成的环烷基,优选为环戊基或环己基等单环的环烷基或者降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基或金刚烷基等多环的环烷基,更优选碳原子数为5~6的单环的环烷基。

[0733] $R_8 \sim R_{10}$ 中的2个键合而形成的环烷基中,例如,构成环的亚甲基中的1个可以被具有氧原子等杂原子、羰基等杂原子的基团或亚乙烯基取代。并且,这些环烷基中,构成环烷烃环的亚乙基中的1个以上可以被乙烯撑(vinylene)取代。

[0734] 通式(3)中的上述各基可以具有取代基,作为取代基,例如可以举出上述取代基T。

[0735] [化学式38]



[0737] 通式(4)中, $R_{11} \sim R_{14}$ 分别独立地表示氢原子或有机基团。其中, R_{11} 及 R_{12} 中的至少一个表示有机基团。

[0738] X_1 表示 $-CO-$ 、 $-SO-$ 或 $-SO_2-$ 。

[0739] Y_1 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NR_{34}-$ 。 R_{34} 表示氢原子或有机基团。

[0740] L_3 表示单键或2价的连接基。

[0741] $R_{15} \sim R_{17}$ 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。另外, $R_{15} \sim R_{17}$ 中的2个可以彼此键合而形成环。

[0742] 作为由 $R_{11} \sim R_{14}$ 表示的有机基团,表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0743] 作为由 $R_{11} \sim R_{14}$ 表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基,可以举出与上述通式(3)中的由 $R_8 \sim R_{10}$ 表示的烷基、环烷基、芳基、烷基及烯基相同的基团。

[0744] 作为 X_1 ,其中,优选为 $-CO-$ 。

[0745] 作为由 R_{34} 表示的有机基团,与上述由 $R_{11} \sim R_{14}$ 表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

[0746] 作为 Y_1 ,优选为 $-O-$ 。

[0747] 作为由 L_3 表示的2价的连接基,与上述通式(3)中的由 L_2 表示的2价的连接基含义相同,优选方式也相同。

[0748] 作为由 $R_{15} \sim R_{17}$ 表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基,可以举出与上述通式(3)中的由 $R_8 \sim R_{10}$ 表示的烷基、环烷基、芳基、烷基及烯基相同的基团。

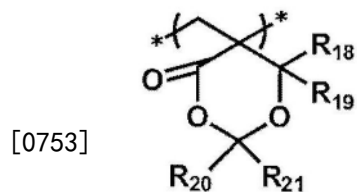
[0749] 作为 $R_{15} \sim R_{17}$ 中的2个键合而形成的环,优选为环烷基。作为 $R_{15} \sim R_{17}$ 中的2个键合而形成的环烷基,优选为环戊基或环己基等单环的环烷基或者降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基或金刚烷基等多环的环烷基,更优选碳原子数为5~6的单环的环烷基。

[0750] $R_{15} \sim R_{17}$ 中的2个键合而形成的环烷基中,例如,构成环的亚甲基中的1个可以被具有氧原子等杂原子、羰基等杂原子的基团或亚乙烯基取代。并且,这些环烷基中,构成环烷

烃环的亚乙基中的1个以上可以被乙烯撑 (vinylene) 取代。

[0751] 通式(4)中的上述各基可以具有取代基,作为取代基,例如可以举出上述取代基T。

[0752] [化学式39]



(5)

[0754] 通式(5)中, R_{18} 及 R_{19} 分别独立地表示氢原子或有机基团。

[0755] R_{20} 及 R_{21} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。另外, R_{20} 与 R_{21} 可以彼此键合而形成环。

[0756] 作为由 R_{18} 及 R_{19} 表示的有机基团,与上述通式(4)中的由 $R_{11} \sim R_{14}$ 表示的有机基团含义相同,优选方式也相同。

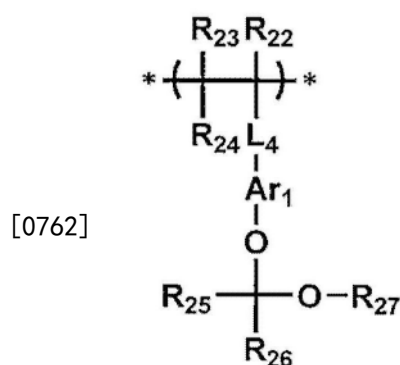
[0757] 作为由 R_{20} 及 R_{21} 表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基,可以举出与上述通式(3)中的由 $R_8 \sim R_{10}$ 表示的烷基、环烷基、芳基、烷基及烯基相同的基团。

[0758] 由 R_{20} 及 R_{21} 表示的、上述烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基可以具有取代基,作为取代基,例如可以举出上述取代基T。

[0759] 作为 R_{20} 及 R_{21} 键合而形成的环,优选为环烷基。作为 R_{20} 及 R_{21} 键合而形成的环烷基,优选为环戊基或环己基等单环的环烷基或者降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基或金刚烷基等多环的环烷基,更优选碳原子数为5~6的单环的环烷基。

[0760] R_{20} 及 R_{21} 键合而形成的环烷基中,例如,构成环的亚甲基中的1个可以被具有氧原子等杂原子、羰基等杂原子的基团或亚乙烯基取代。并且,这些环烷基中,构成环烷烃环的亚乙基中的1个以上可以被乙烯撑 (vinylene) 取代。

[0761] [化学式40]



(6)

[0763] 通式(6)中, R_{22} 、 R_{23} 及 R_{24} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。

[0764] L_4 表示单键或2价的连接基。

[0765] Ar_1 表示芳香环基。

[0766] $R_{25} \sim R_{27}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。另外, R_{26} 与 R_{27} 可以彼此键合而形成环。并且, Ar_1 可以与 R_{24} 或 R_{25} 键合而形成环。

[0767] R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 及 L_4 与通式 (3) 中的 R_5 、 R_6 、 R_7 及 L_2 含义相同, 优选方式也相同。

[0768] 作为由 Ar_1 表示的芳香环基并无特别限制, 例如可以举出苯环或萘环, 优选为苯环。

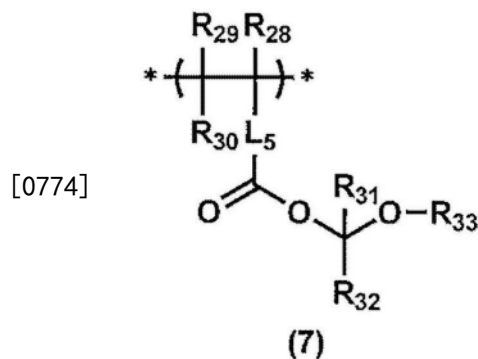
[0769] 作为由 $R_{25} \sim R_{27}$ 表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基, 可以举出与上述通式 (3) 中的由 $R_8 \sim R_{10}$ 表示的烷基、环烷基、芳基、烷基及烯基相同的基团。

[0770] 由 $R_{25} \sim R_{27}$ 表示的、上述烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基可以具有取代基, 作为取代基, 例如可以举出上述取代基 T。

[0771] 作为 R_{26} 与 R_{27} 、 Ar_1 与 R_{24} 及 R_{25} 与 Ar_1 键合而形成的环, 优选为环烷基。作为 R_{26} 与 R_{27} 、 Ar_1 与 R_{24} 及 R_{25} 与 Ar_1 键合而形成的环烷基, 优选为环戊基或环己基等单环的环烷基或者降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基或金刚烷基等多环的环烷基, 更优选碳原子数为 5~6 的单环的环烷基。

[0772] R_{26} 与 R_{27} 、 Ar_1 与 R_{24} 及 R_{25} 与 Ar_1 键合而形成的环烷基中, 例如, 构成环的亚甲基中的 1 个可以被具有氧原子等杂原子、羰基等杂原子的基团或亚乙烯基取代。并且, 这些环烷基中, 构成环烷烃环的亚乙基中的 1 个以上可以被乙烯撑 (vinylene) 取代。

[0773] [化学式 41]



[0775] 通式 (7) 中, R_{28} 、 R_{29} 及 R_{30} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。

[0776] L_5 表示单键或 2 价的连接基。

[0777] R_{31} 及 R_{32} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0778] R_{33} 表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。另外, R_{32} 与 R_{33} 可以彼此键合而形成环。

[0779] R_{28} 、 R_{29} 及 R_{30} 及 L_5 与通式 (3) 中的 R_5 、 R_6 、 R_7 及 L_2 含义相同, 优选方式也相同。

[0780] 作为由 R_{31} 、 R_{32} 及 R_{33} 表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基, 可以举出与上述通式 (3) 中的由 $R_8 \sim R_{10}$ 表示的烷基、环烷基、芳基、烷基及烯基相同的基团。

[0781] 由 R_{31} 、 R_{32} 及 R_{33} 表示的、上述烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基可以具有取代基, 作为取代基, 例如可以举出上述取代基 T。

[0782] 作为 R_{32} 与 R_{33} 键合而形成的环, 优选为环烷基。作为 R_{32} 与 R_{33} 键合而形成的环烷基, 优选为环戊基或环己基等单环的环烷基、或者降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基或金刚烷基等多环的环烷基, 更优选碳原子数为 5~6 的单环的环烷基。

[0783] R_{32} 与 R_{33} 键合而形成的环烷基中, 例如, 构成环的亚甲基中的 1 个可以被具有氧原

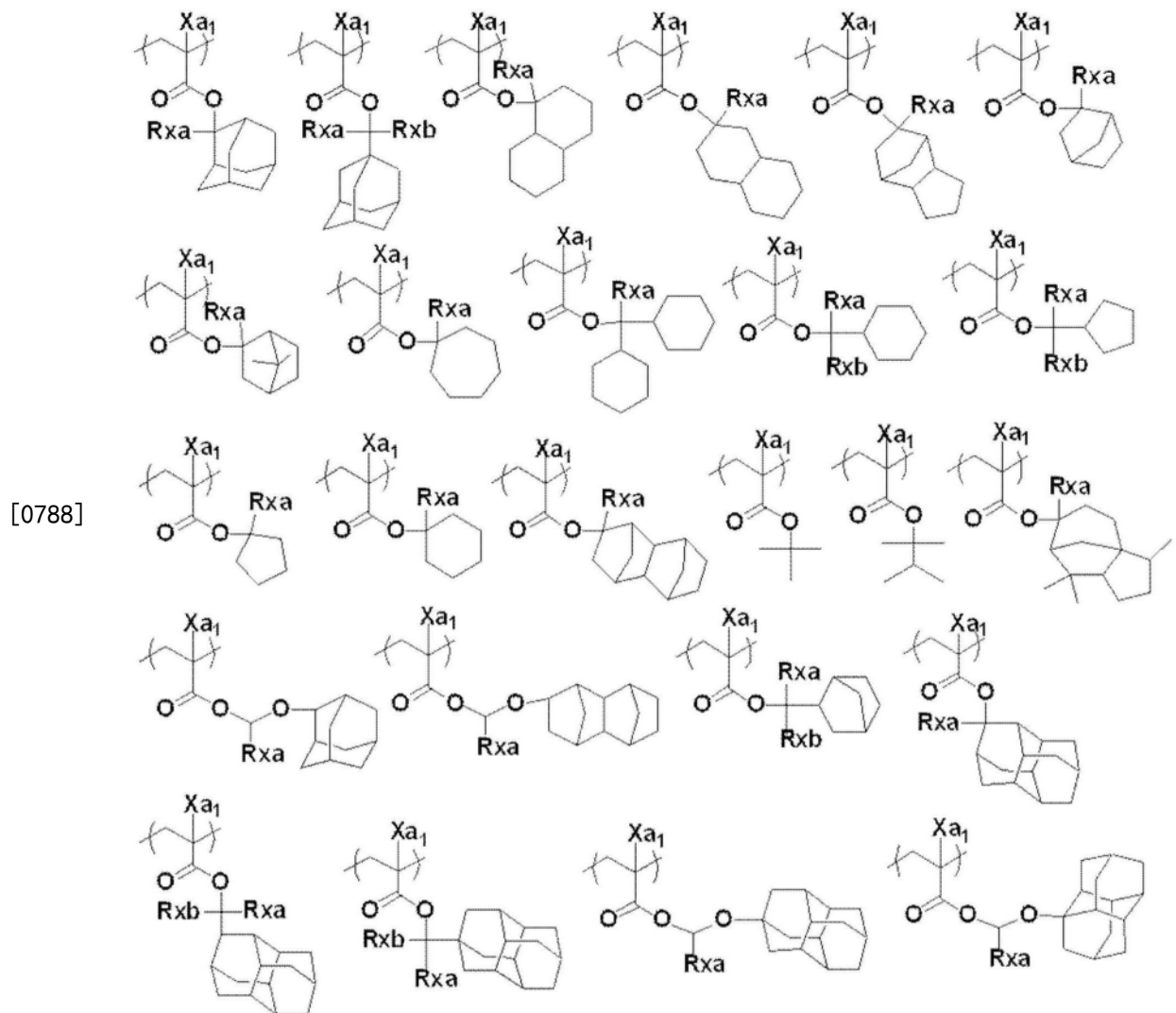
子等杂原子、羰基等杂原子的基团或亚乙烯基取代。并且,这些环烷基中,构成环烷烃环的亚乙基中的1个以上可以被乙烯撑(vinylene)取代。

[0784] 具有酸分解性基团的重复单元可以包含卤原子,也可以不包含,优选不含卤原子。

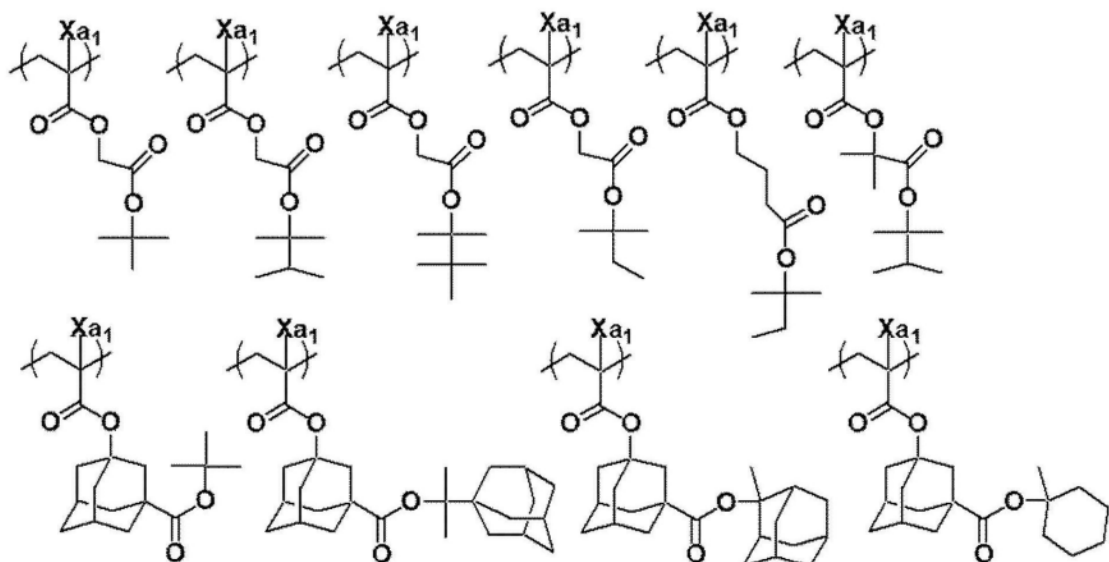
[0785] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有酸分解性基团的重复单元的含量优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为15摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为95摩尔%以下,更优选为90摩尔%以下,尤其优选为85摩尔%以下。

[0786] 以下示出具有酸分解性基团的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。另外,式中, Xa_1 表示H、 CH_3 、 CF_3 及 CH_2OH 中的任一个, Rxa 及 Rxb 分别表示碳原子数为1~5的直链状或支链状的烷基。

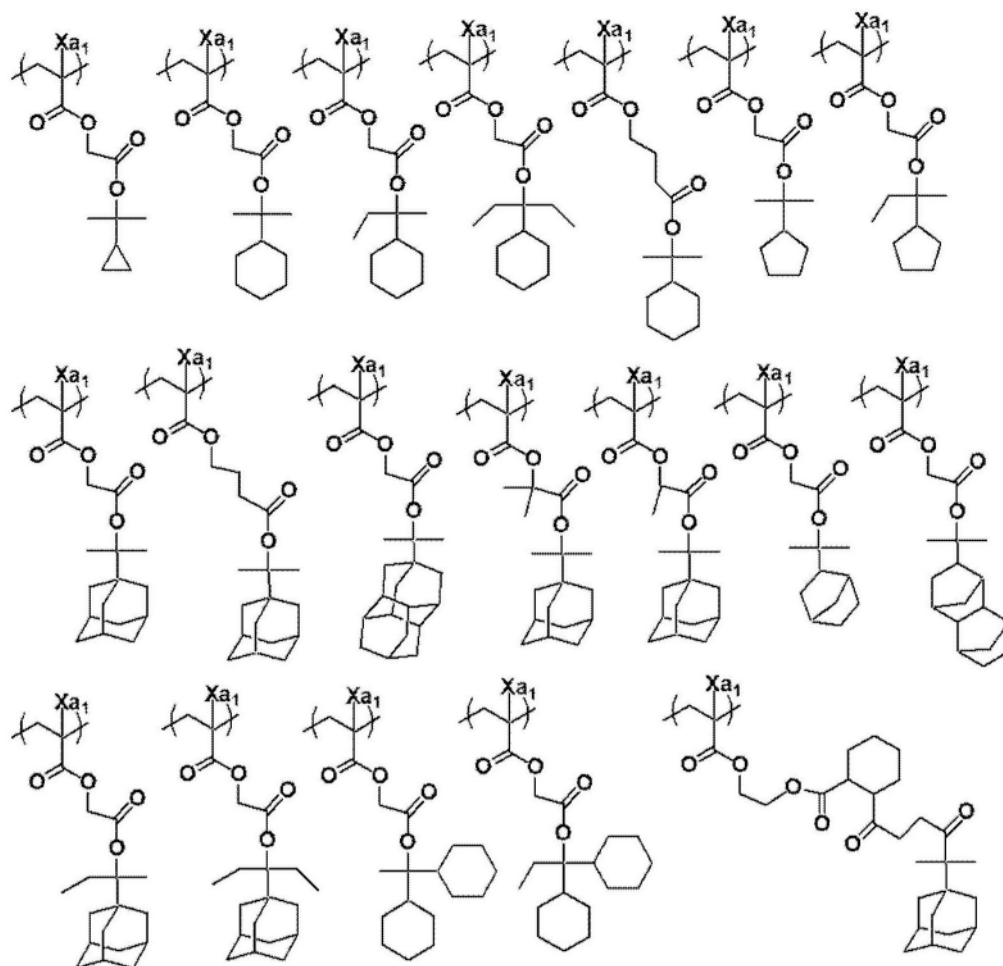
[0787] [化学式42]



[0790]



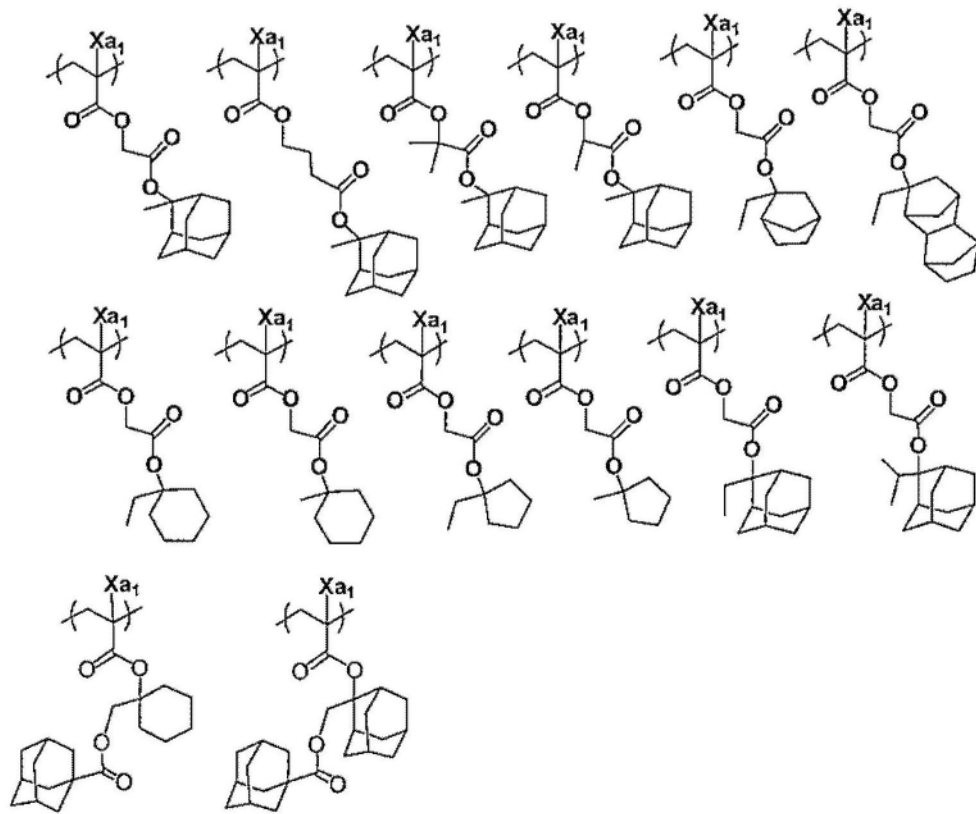
[0791] [化学式44]



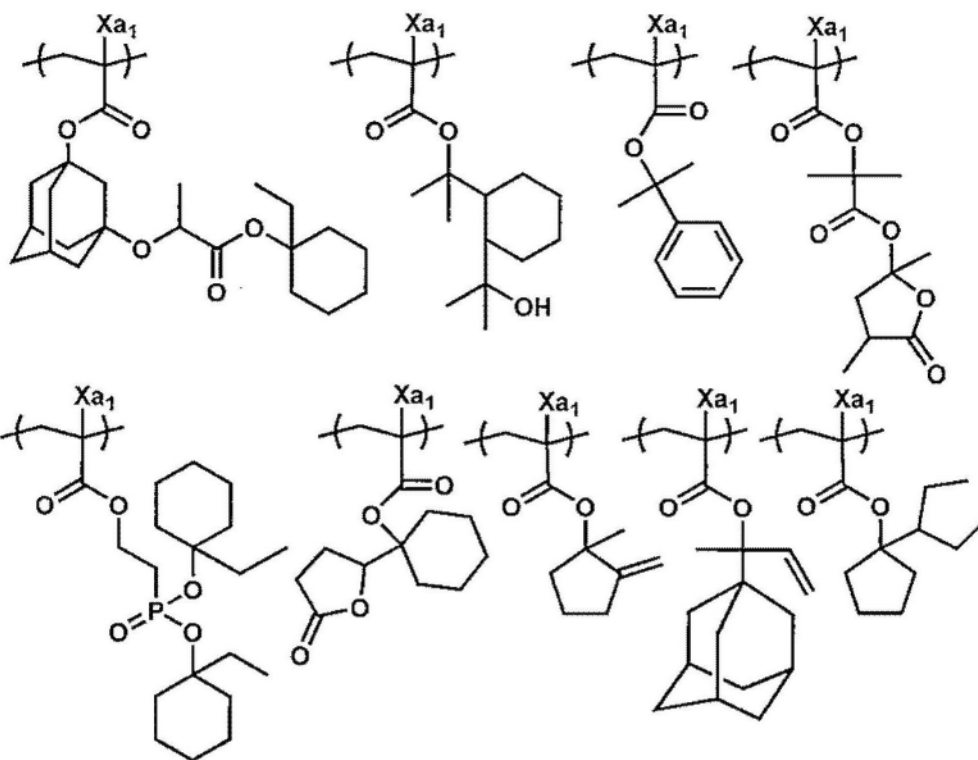
[0792]

[0793] [化学式45]

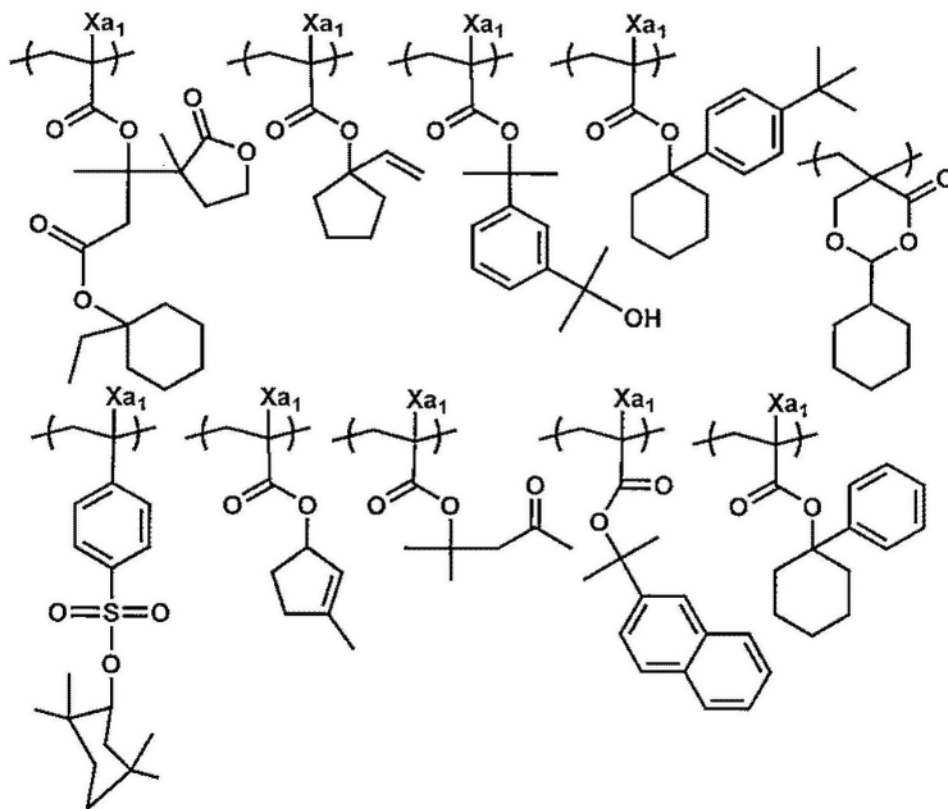
[0794]



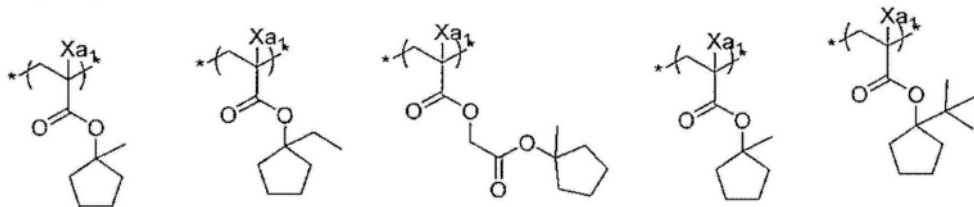
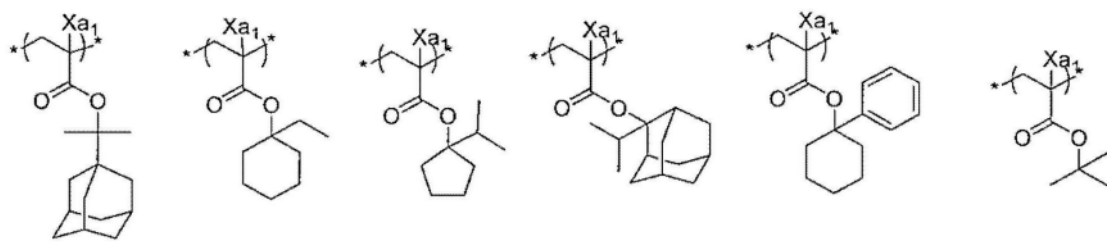
[0795] [化学式46]



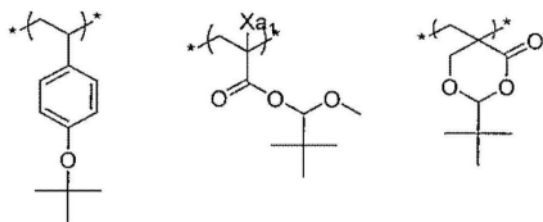
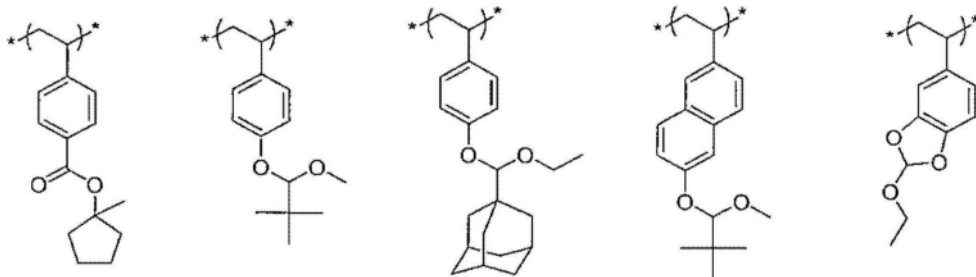
[0796]



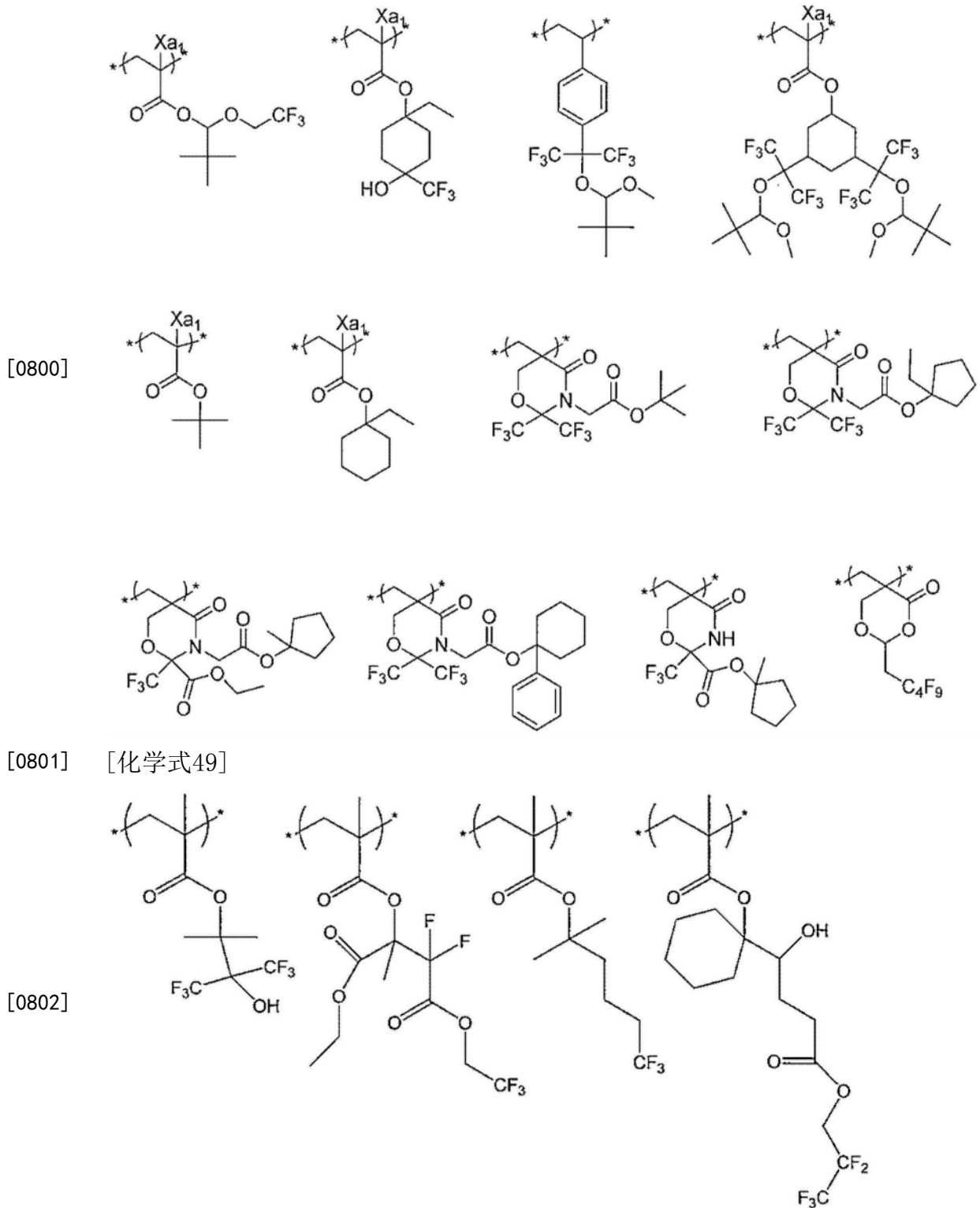
[0797] [化学式47]



[0798]



[0799] [化学式48]



[0803] 树脂(A)也可以包含除上述重复单元以外的重复单元。

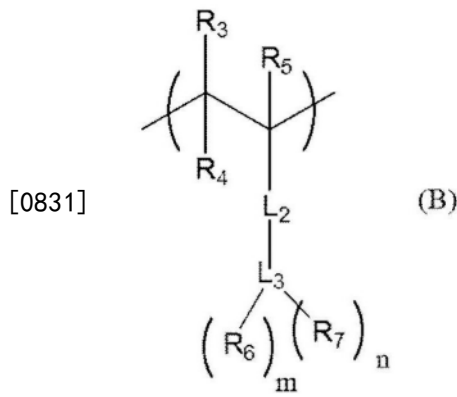
[0804] 例如,树脂(A)也可以包含选自由以下A组组成的组中的至少一种重复单元和/或选自由以下B组组成的组中的至少一种重复单元。

[0805] A组:由以下重复单元(20)~(29)组成的组。

[0806] (20)后述的具有酸基的重复单元

[0807] (21)后述的具有氟原子或碘原子,不显示酸分解性的重复单元

- [0808] (22) 后述的具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元
- [0809] (23) 后述的具有光酸产生基的重复单元
- [0810] (24) 后述的由通式 (V-1) 或下述通式 (V-2) 表示的重复单元
- [0811] (25) 后述的由式 (A) 表示的重复单元
- [0812] (26) 后述的由式 (B) 表示的重复单元
- [0813] (27) 后述的由式 (C) 表示的重复单元
- [0814] (28) 后述的由式 (D) 表示的重复单元
- [0815] (29) 后述的由式 (E) 表示的重复单元
- [0816] B组:由以下重复单元 (30) ~ (32) 组成的组。
- [0817] (30) 后述的具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一种基团的重复单元
- [0818] (31) 后述的具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元
- [0819] (32) 后述的不具有羟基及氰基中的任一个且由通式 (III) 表示的重复单元
- [0820] 当使用本发明的组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂 (A) 优选具有选自由上述A组组成的组中的至少一种重复单元。
- [0821] 并且,当使用组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂 (A) 优选含有氟原子及碘原子中的至少一个,更优选包含氟原子。当树脂 (A) 含有氟原子及碘原子这两者时,树脂 (A) 可以具有含有氟原子及碘原子这两者的1个重复单元,树脂 (A) 也可以包含具有氟原子的重复单元及含有碘原子的重复单元这2种。
- [0822] 并且,当使用组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂 (A) 还优选包含具有芳香族基团的重复单元。
- [0823] (具有酸基的重复单元)
- [0824] 树脂 (A) 可以具有重复单元,所述重复单元具有与由通式 (AI) 表示的重复单元不同的酸基。
- [0825] 作为酸基,例如优选为羧基、氟化醇基(优选为六氟异丙醇基)、磺酸基、磺酰胺基或异丙醇基等。
- [0826] 并且,上述六氟异丙醇基中,氟原子中的1个以上(优选为1~2个)可以被除氟原子以外的基团(烷氧基羰基等)取代。这样形成的 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 也优选作为酸基。并且,氟原子中的1个以上也可以被除氟原子以外的基团取代而形成包含 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 的环。
- [0827] 具有酸基的重复单元优选为与如下重复单元不同的重复单元,所述重复单元包括:具有极性基团被通过上述酸的作用而脱离的脱离基保护的结构的重复单元;以及后述的具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元。
- [0828] 具有酸基的重复单元可以具有取代基,作为取代基,例如可以举出上述取代基T。
- [0829] 作为具有酸基的重复单元,优选为由式 (B) 表示的重复单元。
- [0830] [化学式50]



[0832] R_3 表示氢原子或1价的有机基团。

[0833] 作为1价的有机基团,优选为由 $-L_4-R_8$ 表示的基团。 L_4 表示单键或酯基。 R_8 可以举出烷基、环烷基、芳基或组合这些而成的基团。

[0834] R_4 及 R_5 分别独立地表示氢原子、氟原子、碘原子或烷基。

[0835] L_2 表示单键或酯基。

[0836] L_3 表示 $(n+m+1)$ 价的脂环式烃环基。作为脂环式烃环基,可以是单环,也可以是多环,例如,可以举出环烷基环基。

[0837] R_6 表示羟基或氟化醇基(优选六氟异丙醇基)。

[0838] R_7 表示卤原子。作为卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0839] m 表示1以上的整数。 m 优选为1~3的整数,更优选为1~2的整数。

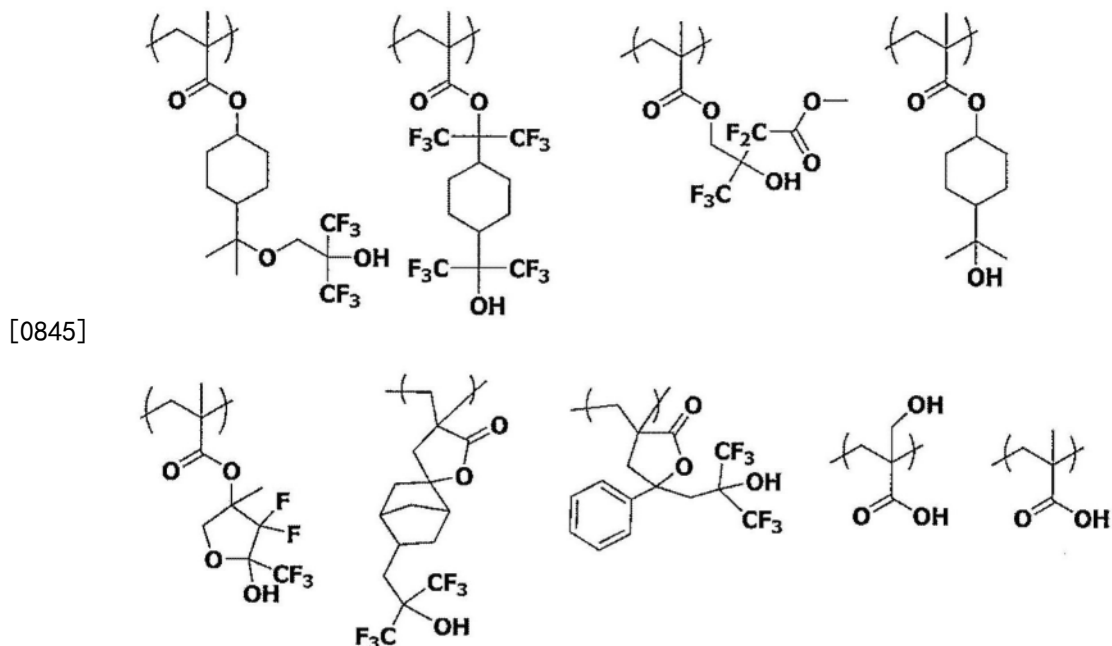
[0840] n 表示0或1以上的整数。 n 优选为1~4的整数。

[0841] 另外, $(n+m+1)$ 优选为1~5的整数。

[0842] 式(B)中的上述各基团可以具有取代基,作为取代基,例如可以举出上述取代基T。

[0843] 以下例示具有酸基的重复单元。

[0844] [化学式51]



[0846] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有酸基的重复单元的含量优选为5摩尔%以

上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为70摩尔%以下,更优选为60摩尔%以下,进一步优选50摩尔%以下。

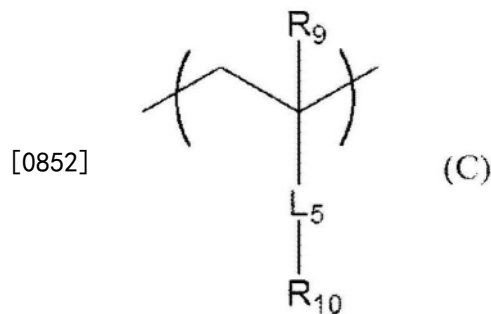
[0847] (具有氟原子或碘原子,不显示酸分解性的重复单元)

[0848] 与上述的“(具有酸分解性基团的重复单元)”及“(具有酸基的重复单元)”不同,树脂(A)也可以包含具有氟原子或碘原子的重复单元。并且,这里所说的“(具有氟原子或碘原子的重复单元)”优选与后述的“(具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元)”及“(具有光产酸基团的重复单元)”等属于A组的其他种类的重复单元不同。

[0849] 另外,上述“(具有氟原子或碘原子,不显示酸分解性的重复单元)”中,优选主链不含环元原子(换言之,构成环结构的原子)。

[0850] 作为具有氟原子或碘原子且不显示酸分解性的重复单元,优选为由式(C)表示的重复单元。

[0851] [化学式52]



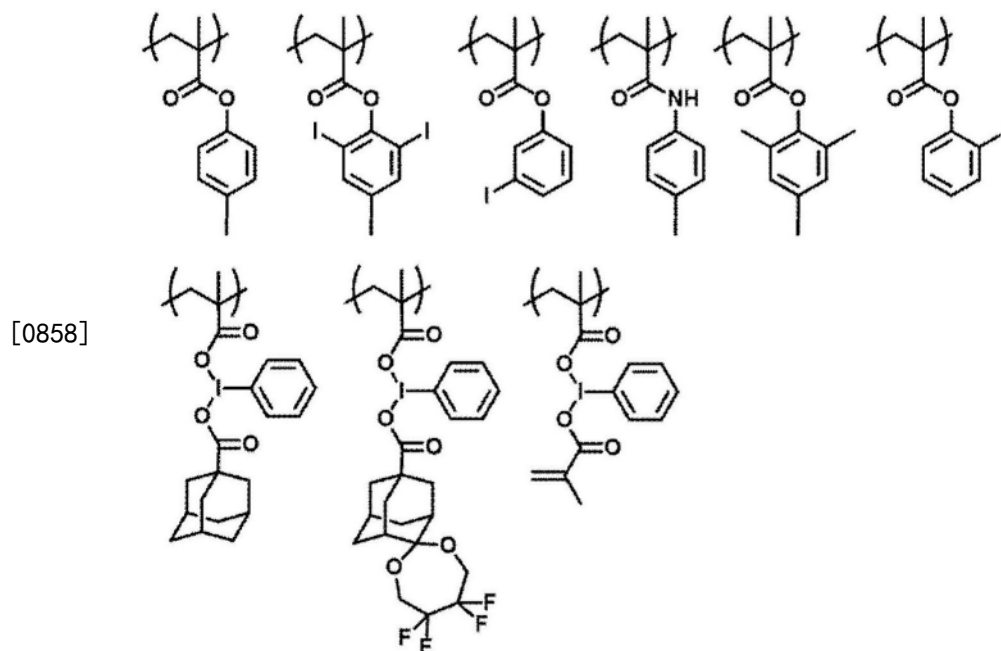
[0853] L₅表示单键或酯基。

[0854] R₉表示氢原子或可以具有氟原子或碘原子的烷基。

[0855] R₁₀表示氢原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基或者将它们组合而成的基团。

[0856] 以下例示具有氟原子或碘原子且不显示酸分解性的重复单元。

[0857] [化学式53]



[0859] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有氟原子或碘原子且不显示酸分解性的重复单元的含量优选为0摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为50摩尔%以下,更优选为45摩尔%以下,进一步优选为40摩尔%以下。

[0860] (具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元)

[0861] 树脂(A)可以包含具有选自内酯基、磺内酯基及碳酸酯基组成的组中的至少一种的重复单元(以下,还统称为“具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元”)。

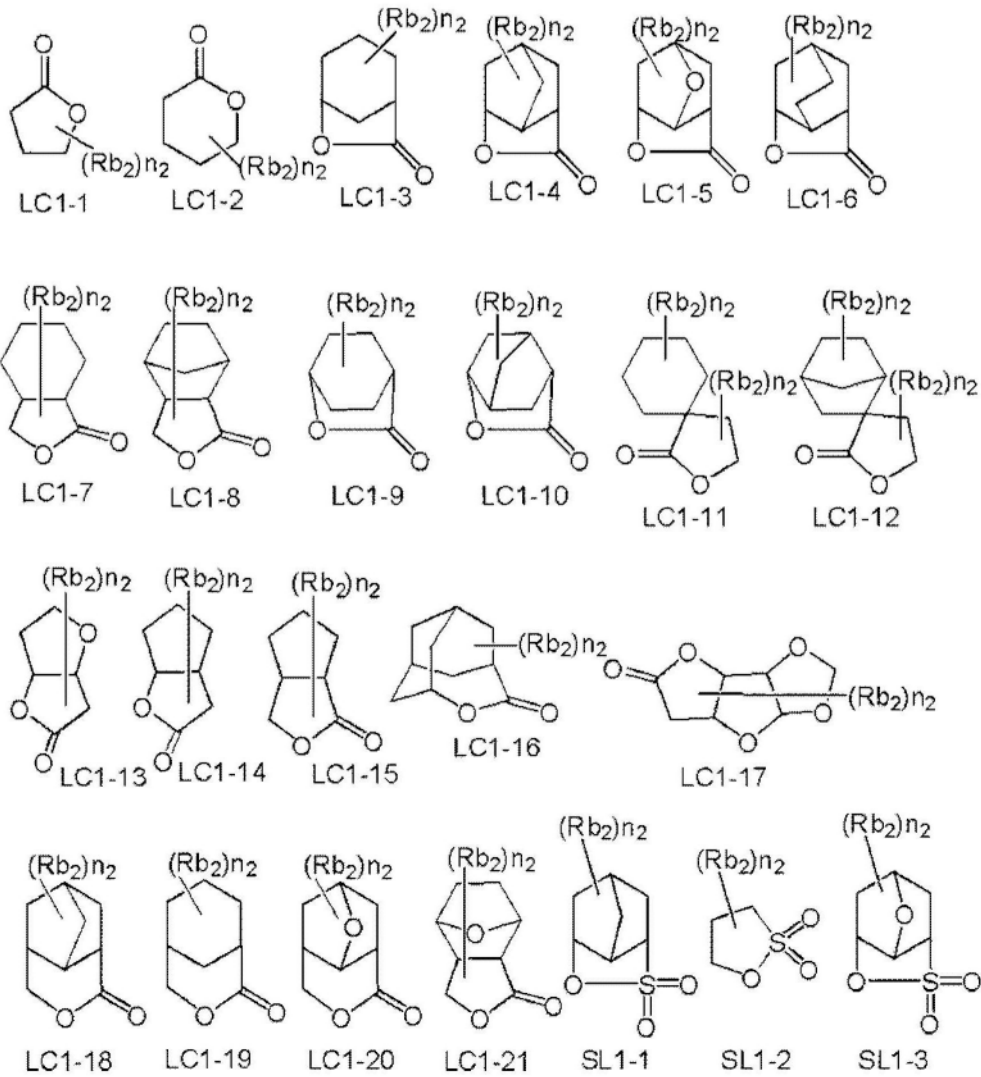
[0862] 具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元还优选不具有六氟丙醇基等酸基。

[0863] 作为内酯基或磺内酯基,具有内酯结构或磺内酯结构即可。内酯结构或磺内酯结构优选为5~7元环内酯结构或5~7元环磺内酯结构。其中,更优选为以形成双环结构或螺环结构的形式在5~7元环内酯结构上稠合有其他环结构的结构,或者以形成双环结构或螺环结构的形式在5~7元环磺内酯结构上稠合有其他环结构的结构。

[0864] 树脂(A)优选包含从由下述通式(LC1-1)~(LC1-21)中的任一个表示的内酯结构或由下述通式(SL1-1)~(SL1-3)中的任一个表示的磺内酯结构的环元原子中抽取1个以上的氢原子而成的具有内酯基或磺内酯基的重复单元。

[0865] 并且,内酯基或磺内酯基可以直接键合到主链上。例如,内酯基或磺内酯基的环元原子可以构成树脂(A)的主链。

[0866] [化学式54]

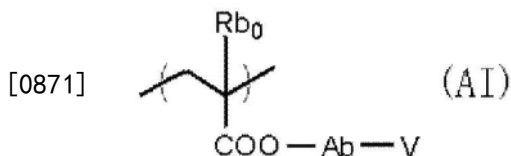


[0867]

[0868] 上述内酯结构或磺内酯结构部分可以具有取代基 (Rb_2)。作为优选取代基 (Rb_2)，可以举出碳原子数为1~8的烷基、碳原子数为4~7的环烷基、碳原子数为1~8的烷氧基、碳原子数为1~8的烷氧基羰基、羧基、卤原子、羟基、氰基及酸分解性基团等。 n_2 表示0~4的整数。当 n_2 为2以上时，存在多个的 Rb_2 可以不同，并且，存在多个的 Rb_2 可以彼此键合而形成环。

[0869] 作为包含具有由通式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的任一个表示的内酯结构或由通式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中的任一个表示的磺内酯结构的基团的重复单元，例如，可以举出由下述通式 (AI) 表示的重复单元等。

[0870] [化学式55]



[0872] 通式 (AI) 中， Rb_0 表示氢原子，卤原子或碳原子数为1~4的烷基。

[0873] 作为 Rb_0 的烷基可以具有的优选取代基，可以举出羟基及卤原子。

[0874] 作为 Rb_0 的卤原子，可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。 Rb_0 优选为氢原子或甲基。

[0875] Ab表示单键、亚烷基、具有单环或多环的脂环烃结构的2价的连接基、醚基、酯基、羰基、羧基或将它们组合而成的2价基团。其中,优选为单键或由 $-Ab_1-CO_2-$ 表示的连接基。 Ab_1 为直链状或支链状的亚烷基或者单环或多环的亚环烷基,优选为亚甲基、亚乙基、亚环己基、亚金刚烷基或亚降冰片基。

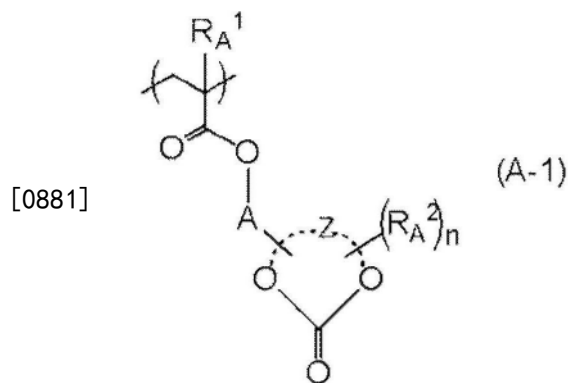
[0876] V表示从由通式(LC1-1)~(LC1-21)中的任一个表示的内酯结构的环元原子中抽取1个氢原子而成的基团,或者从由通式(SL1-1)~(SL1-3)中的任一个表示的磺内酯结构的环元原子中抽取1个氢原子而成的基团。

[0877] 当具有内酯基或磺内酯基的重复单元中存在光学异构体时,可以使用任意光学异构体。并且,可以单独使用1种光学异构体,也可以混合使用多种光学异构体。当主要使用1种光学异构体时,其光学纯度(ee)优选为90以上,更优选为95以上。

[0878] 作为碳酸酯基,优选为环状碳酸酯基。

[0879] 作为具有环状碳酸酯基的重复单元,优选为由下述通式(A-1)表示的重复单元。

[0880] [化学式56]



[0882] 通式(A-1)中, R_A^1 表示氢原子、卤原子或1价的有机基团(优选为甲基)。

[0883] n表示0以上的整数。

[0884] R_A^2 表示取代基。当n为2以上时,存在多个的 R_A^2 可以分别相同,也可以不同。

[0885] A表示单键或2价的连接基。作为上述2价的连接基,优选为亚烷基、具有单环或多环的脂环烃结构的2价的连接基、醚基、酯基、羰基、羧基或将它们组合而成的2价基团。

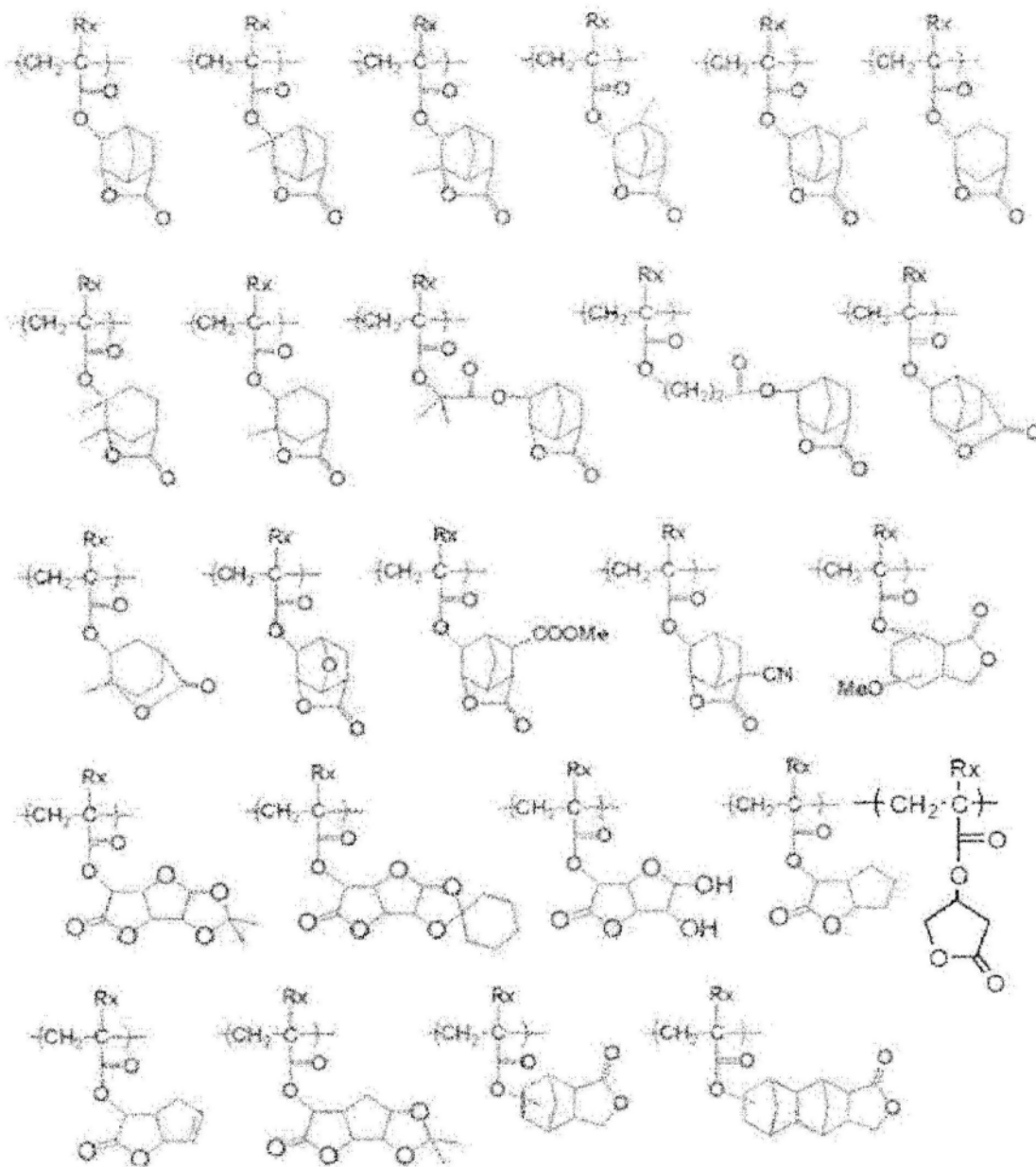
[0886] Z表示与由式中的 $-O-CO-O-$ 表示的基团一起形成单环或多环的原子团。

[0887] 以下例示出具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元。

[0888] [化学式57]

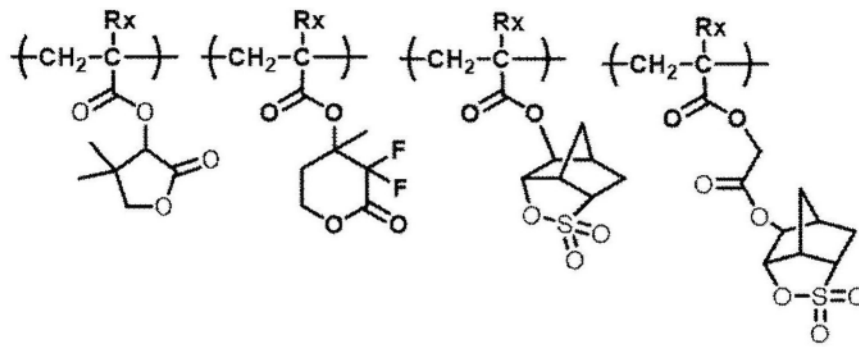
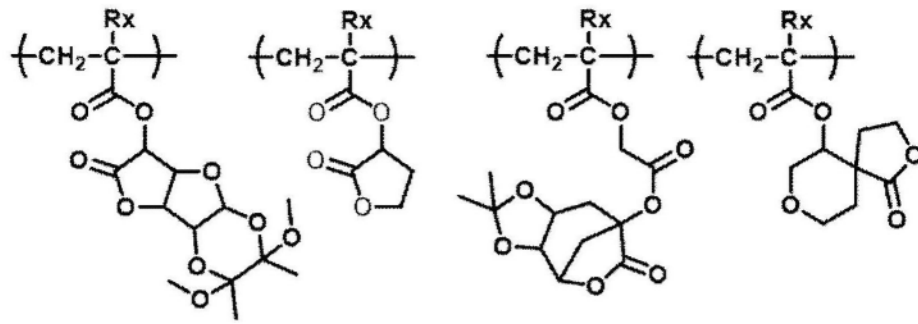
[0889] (式中, R_x 表示H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3)

[0890]

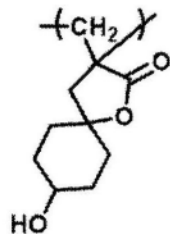
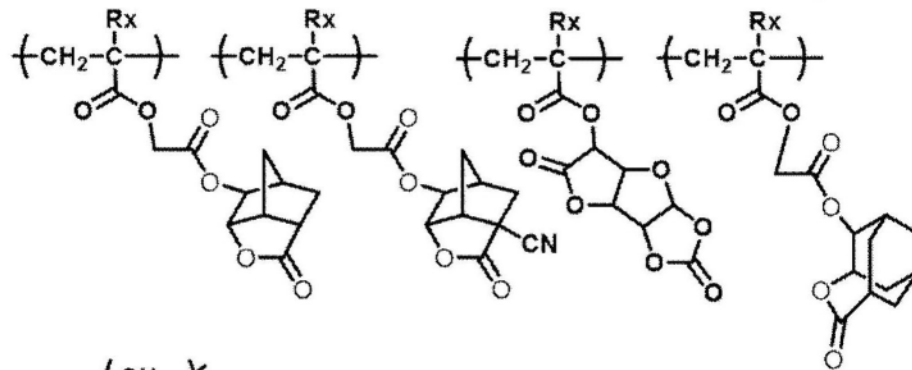


[0891] [化学式58]

[0892] (式中, Rx表示H、CH₃、CH₂OH或CF₃)



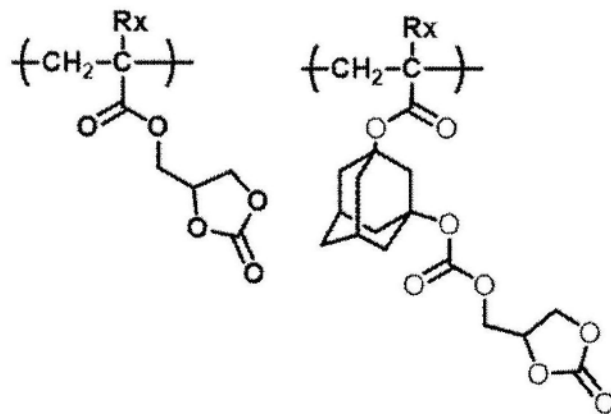
[0893]



[0894] [化学式59]

[0895] (式中, Rx 表示 H 、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3)

[0896]



[0897] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元的含量优选为1摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为85摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,尤其优选为60摩尔%以下。

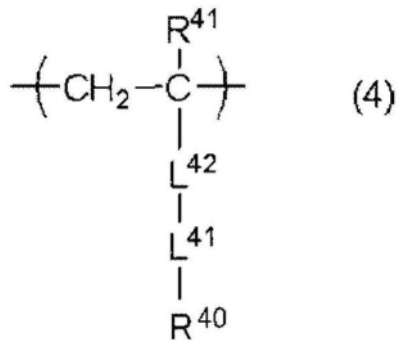
[0898] (具有光酸产生基的重复单元)

[0899] 树脂(A)也可以包含具有通过光化射线或放射线的照射而产生酸的基团(以下,还称为“光酸产生基”)的重复单元来作为除上述以外的重复单元。

[0900] 此时,可以认为具有该光酸产生基的重复单元相当于后述的通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物(还称为“光产酸剂”)。

[0901] 作为这种重复单元,例如,可以举出由下述通式(4)表示的重复单元。

[0902] [化学式60]

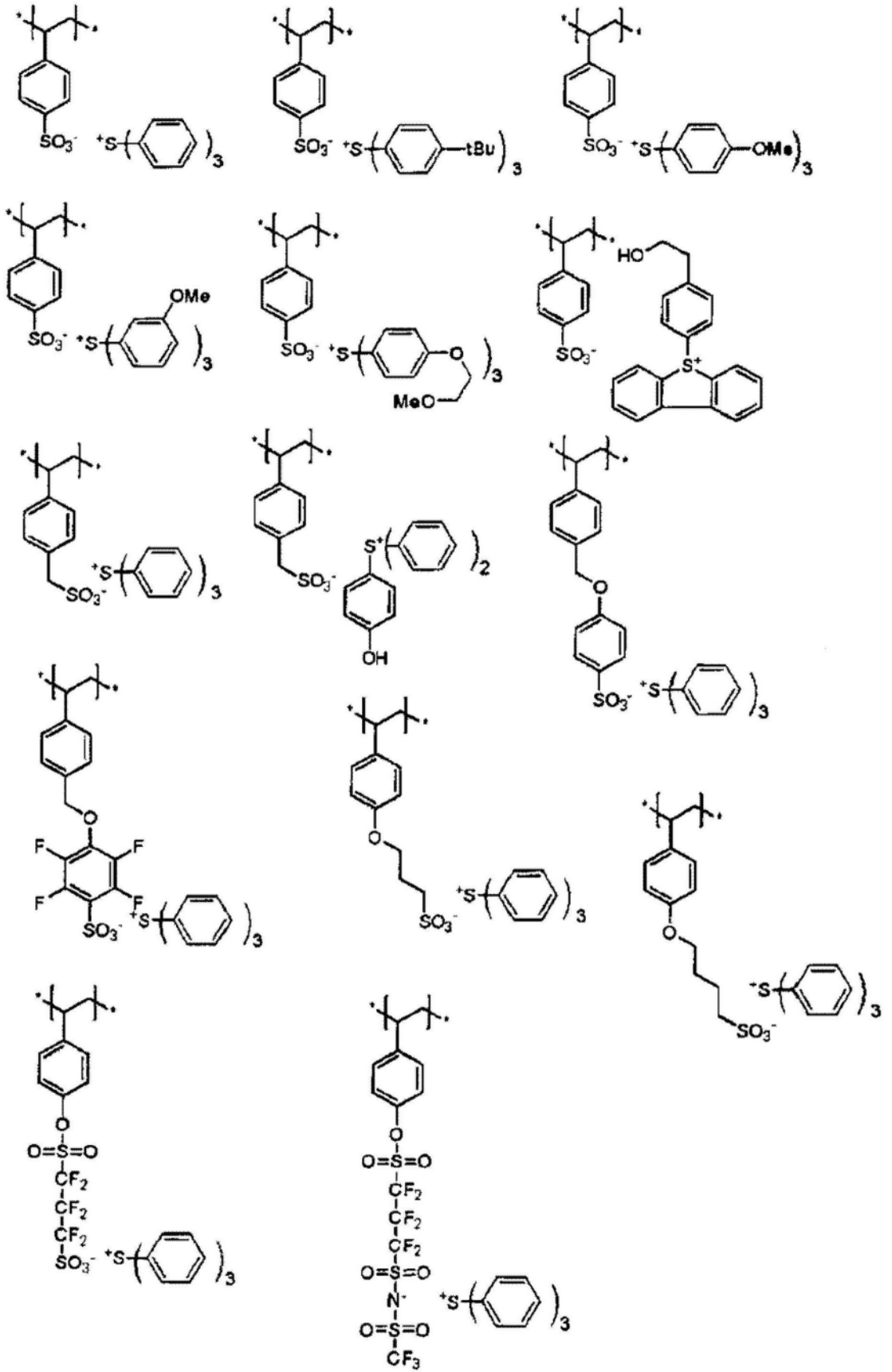


[0903]

[0904] R^{41} 表示氢原子或甲基。 L^{41} 表示单键或2价的连接基。 L^{42} 表示2价的连接基。 R^{40} 表示通过光化射线或放射线的照射分解从而在侧链产生酸的结构部位。

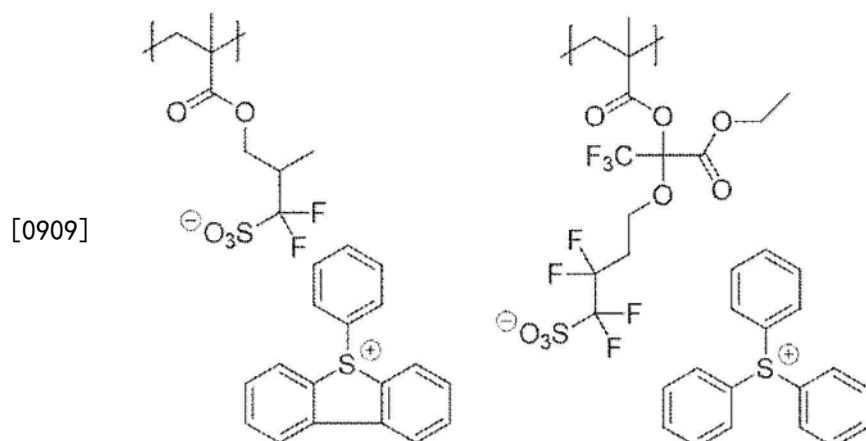
[0905] 以下例示出具有光酸产生基的重复单元。

[0906] [化学式61]

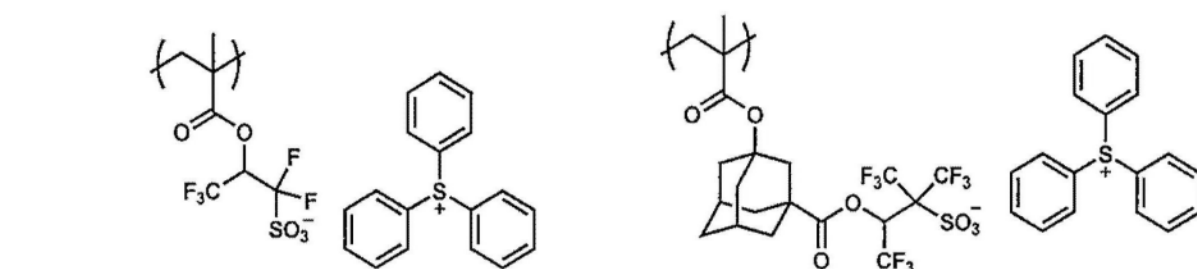


[0907]

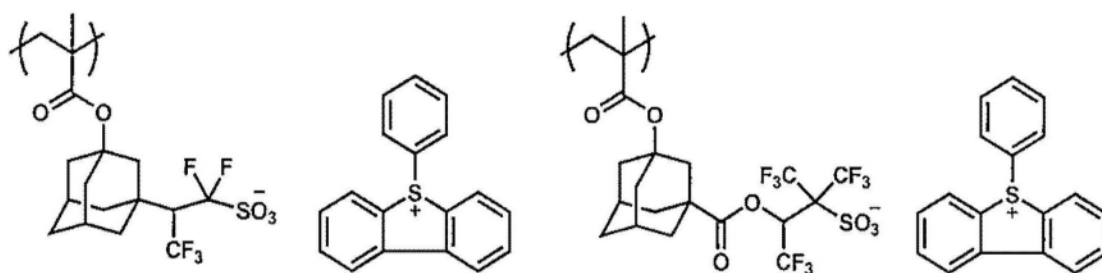
[0908] [化学式62]



[0910] [化学式63]



[0911]



[0912] 此外,作为由通式(4)表示的重复单元,例如,可以举出日本特开2014-041327号公报的<0094>~<0105>段中记载的重复单元。

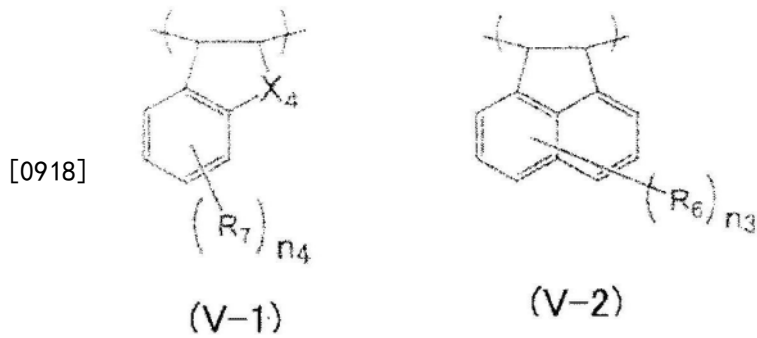
[0913] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有光产酸基团的重复单元的含量优选为1摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选30摩尔%以下。

[0914] (由通式(V-1)或下述通式(V-2)表示的重复单元)

[0915] 树脂(A)也可以具有由下述通式(V-1)或下述通式(V-2)表示的重复单元。

[0916] 由下述通式(V-1)及下述通式(V-2)表示的重复单元优选为与上述重复单元不同的重复单元。

[0917] [化学式64]



[0919] 式中，

[0920] R_6 及 R_7 分别独立地表示氢原子、羟基、烷基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤原子、酯基(-OCOR或-COOR:R为碳原子数为1~6的烷基或氟化烷基)或羧基。作为烷基,优选碳原子数为1~10的直链状、支链状或环状烷基。

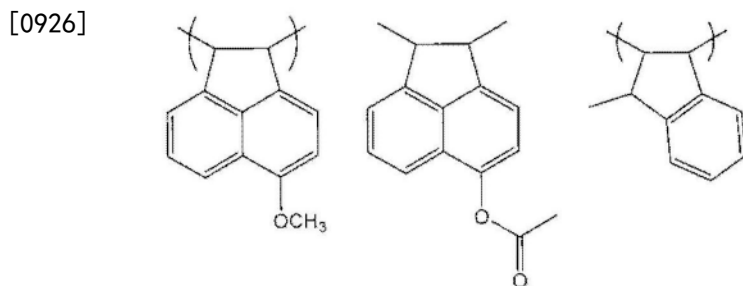
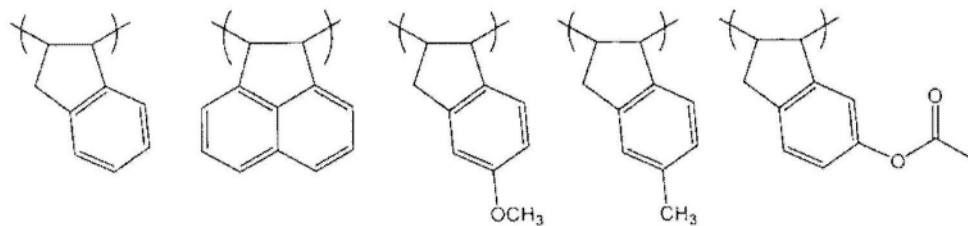
[0921] n_3 表示0~6的整数。

[0922] n_4 表示0~4的整数。

[0923] X_4 为亚甲基、氧原子或硫原子。

[0924] 以下例示出由通式(V-1)或(V-2)表示的重复单元。

[0925] [化学式65]



[0927] (用于降低主链的运动性的重复单元)

[0928] 从能够抑制产生的酸过度扩散或显影时的图案崩解的观点考虑,树脂(A)优选为具有高的玻璃化转变温度(T_g)。 T_g 优选大于 90°C ,更优选大于 100°C ,进一步优选大于 110°C ,尤其优选大于 125°C 。另外,过高的 T_g 化会导致显影液中的溶解速度降低,因此 T_g 优选为 400°C 以下,更优选为 350°C 以下。

[0929] 另外,在本说明书中,树脂(A)等聚合物的玻璃化转变温度(T_g)通过以下方法计算。首先,通过Bicerano法分别计算仅由聚合物中所含的各重复单元组成的均聚物的 T_g 。之后,将计算出的 T_g 称为“重复单元 T_g ”。接着,计算各重复单元相对于聚合物中的所有重复单元的质量比例(%)。接着,使用Fox公式(Materials Letters 62(2008)3152等中记载)计算各质量比例中的 T_g ,并将它们的总和设为聚合物的 T_g ($^\circ\text{C}$)。

[0930] Bicerano法记载于聚合物性能的预测(Prediction of polymer properties),

Marcel Dekker Inc, 纽约(1993) 等中。并且,通过Bicerano法进行的T_g的计算可以使用聚合物的物性估算软件MDL Polymer (MDL Information Systems, Inc.) 来进行。

[0931] 为了增大树脂(CA)的T_g (优选使T_g超过90°C), 优选降低树脂(A)的主链的运动性。降低树脂(A)的主链的运动性的方法可以举出以下方法(a)~(e)。

[0932] (a) 将大体积取代基导入主链

[0933] (b) 将多个取代基导入主链

[0934] (c) 将引发树脂(A)之间的相互作用的取代基导入主链附近

[0935] (d) 在环状结构中形成主链

[0936] (e) 将环状结构与主链连接

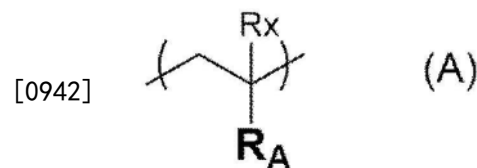
[0937] 另外,树脂(A)优选具有均聚物的T_g显示130°C以上的重复单元。

[0938] 另外,均聚物的T_g显示130°C以上的重复单元的种类没有特别限制,只要是通过Bicerano法计算出的均聚物的T_g为130°C以上的重复单元即可。另外,根据后述的由式(A)~式(E)表示的重复单元中的官能团的种类,相当于均聚物的T_g显示130°C以上的重复单元。

[0939] (由式(A)表示的重复单元)

[0940] 作为上述(a)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(A)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

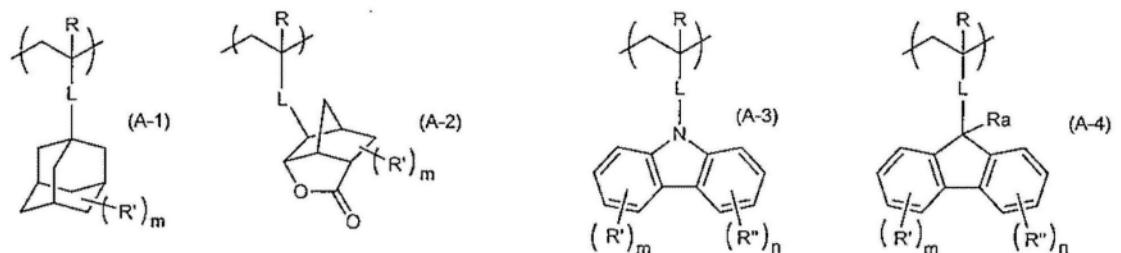
[0941] [化学式66]



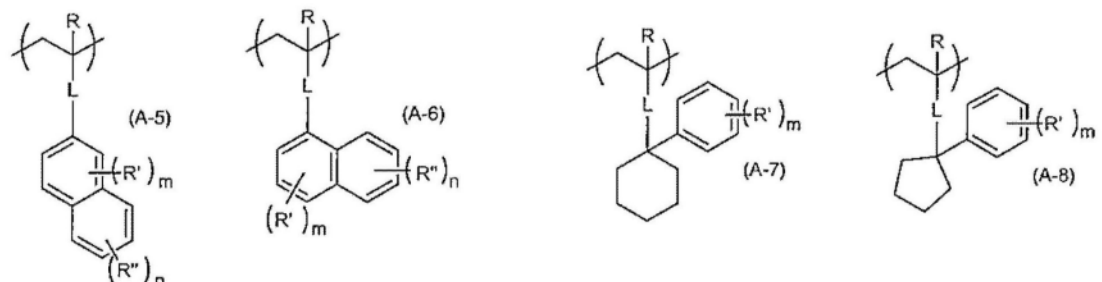
[0943] 式(A)中, R_A表示具有多环结构的基团。R_x表示氢原子、甲基或乙基。具有多环结构的基团是具有多个环结构的基团,多个环结构可以耦合,也可以不耦合。

[0944] 作为由式(A)表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

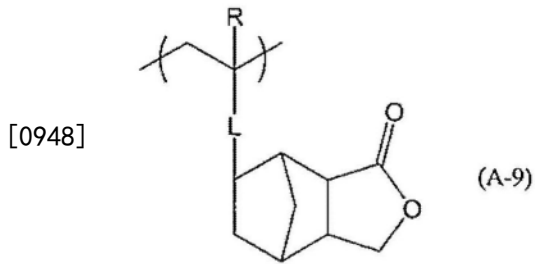
[0945] [化学式67]



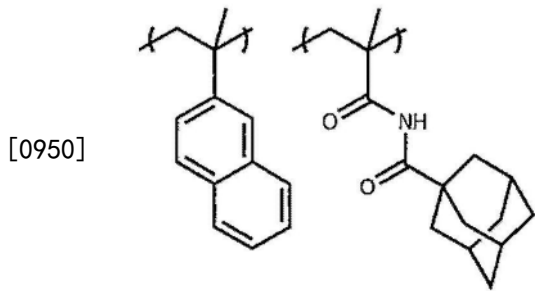
[0946]



[0947] [化学式68]



[0949] [化学式69]



[0951] 上述式中,R表示氢原子、甲基或乙基。

[0952] R_a 表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤原子、酯基(-OCOR'' 或-COOR'' ;R'' 为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由 R_a 表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0953] 并且, R' 及 R'' 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤原子、酯基(-OCOR'' 或-COOR'' ;R'' 为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由 R' 及 R'' 表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

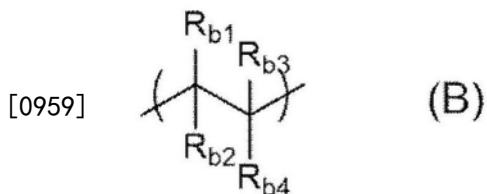
[0954] L表示单键或2价的连接基。作为2价的连接基,例如,可以举出-COO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO2-、亚烷基、亚环烷基、亚烯基及它们中的多个连接而成的连接基等。

[0955] m及n分别独立地表示0以上的整数。m及n的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[0956] (由式(B)表示的重复单元)

[0957] 作为上述(b)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(B)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

[0958] [化学式70]



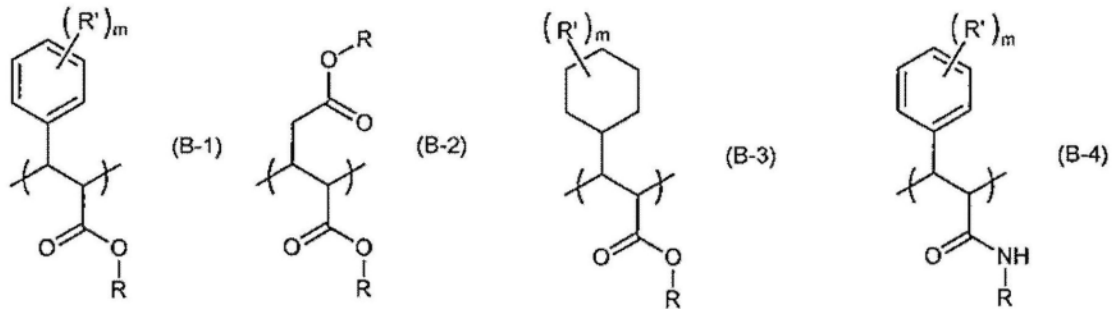
[0960] 式(B)中, $R_{b1} \sim R_{b4}$ 分别独立地表示氢原子或有机基团, $R_{b1} \sim R_{b4}$ 中的至少2个以上表示有机基团。

[0961] 并且,当有机基团中的至少一个为环结构直接连接到重复单元的主链上的基团时,其他有机基团的种类并没有特别限制。

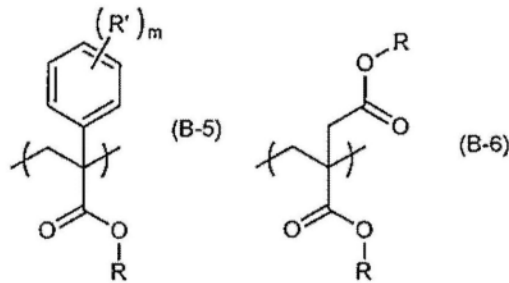
[0962] 并且,当有机基团中的任一个都不是环结构直接连接到重复单元中的主链上的基团时,有机基团中的至少2个以上是除氢原子以外的构成原子数为3个以上的取代基。

[0963] 作为由式(B)表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

[0964] [化学式71]



[0965]



[0966] 上述式中,R分别独立地表示氢原子或有机基团。作为有机基团,可以举出可以具有取代基的、烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等有机基团。

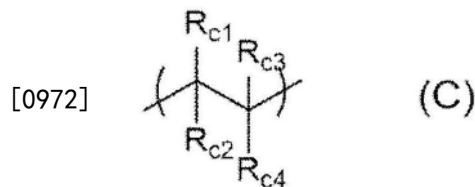
[0967] R' 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤原子、酯基(-OCOR''或-COOR'';R''为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由 R' 表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0968] m 表示0以上的整数。 m 的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[0969] (由式(C)表示的重复单元)

[0970] 作为上述(c)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(C)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

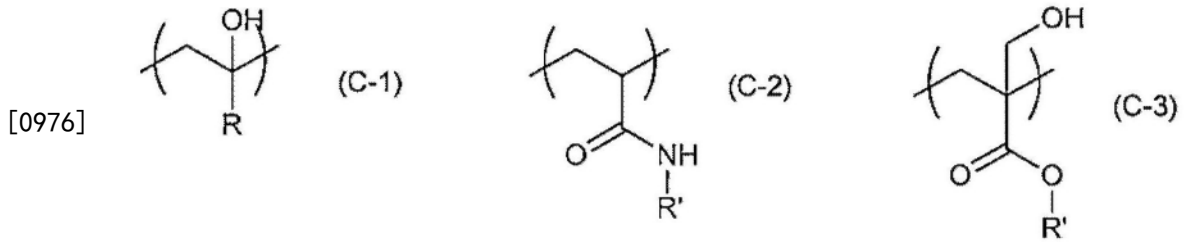
[0971] [化学式72]



[0973] 式(C)中, $R_{c1} \sim R_{c4}$ 分别独立地表示氢原子或有机基团, $R_{c1} \sim R_{c4}$ 中的至少一个是从主链碳中在原子数为3以内具有氢键合性氢原子的基团。其中,优选在引起树脂(A)的主链之间的相互作用的基础上,在原子数为2以内(更靠近主链一侧)具有氢键合性氢原子。

[0974] 作为由式(C)表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

[0975] [化学式73]



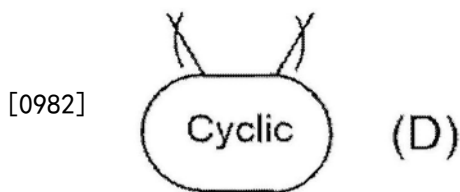
[0977] 上述式中,R表示有机基团。作为有机基团,可以举出可以具有取代基的、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基及酯基(-OCOR或-COOR:R为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)等。

[0978] R'表示氢原子或有机基团。作为有机基团,可以举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等有机基团。另外,有机基团中的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0979] (由式(D)表示的重复单元)

[0980] 作为上述(d)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(D)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

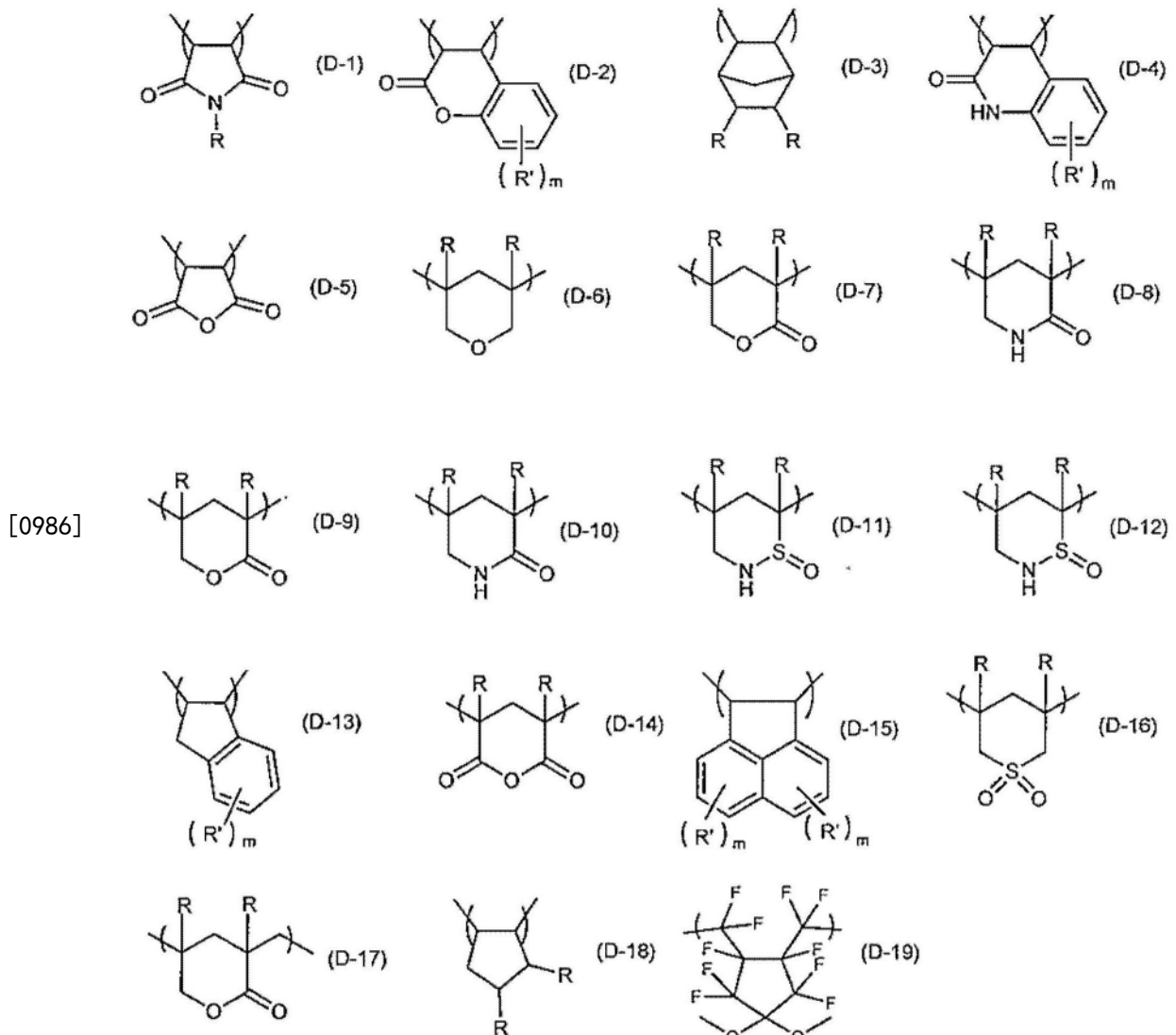
[0981] [化学式74]



[0983] 式(D)中,“Cyclic”表示由环状结构形成主链的基团。环的构成原子数并没有特别限制。

[0984] 作为由式(D)表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

[0985] [化学式75]



[0987] 上述式中,R分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤原子、酯基(-OCOR^{''}或-COOR^{''}:R^{''}为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

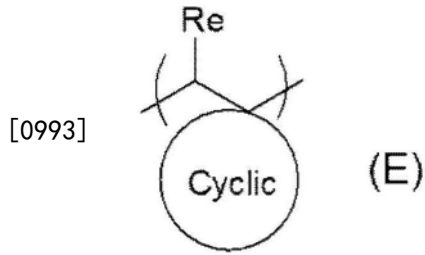
[0988] 上述式中,R'分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤原子、酯基(-OCOR^{''}或-COOR^{''}:R^{''}为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R'表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0989] m表示0以上的整数。m的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[0990] (由式(E)表示的重复单元)

[0991] 作为上述(e)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(E)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

[0992] [化学式76]

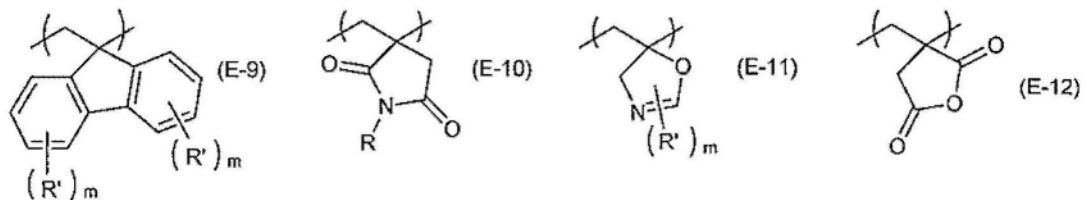
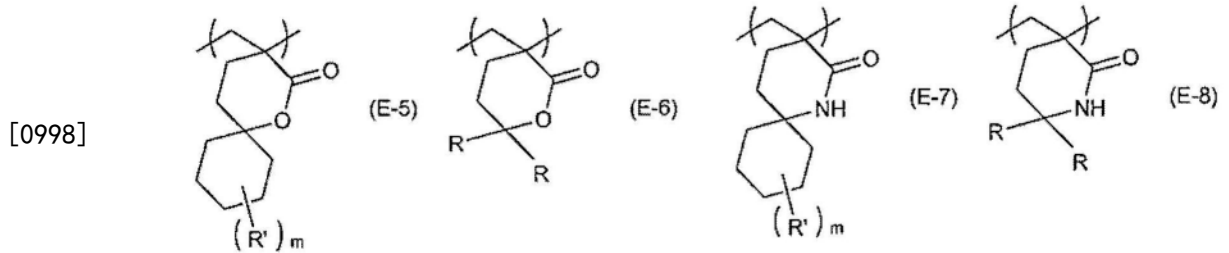
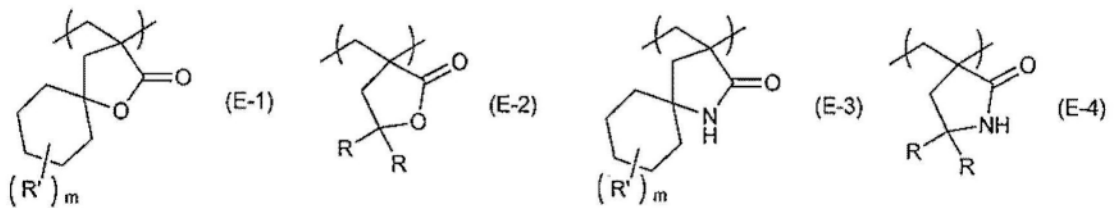


[0994] 式 (E) 中, Re 分别独立地表示氢原子或有机基团。作为有机基团, 可以举出可以具有取代基的、烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等。

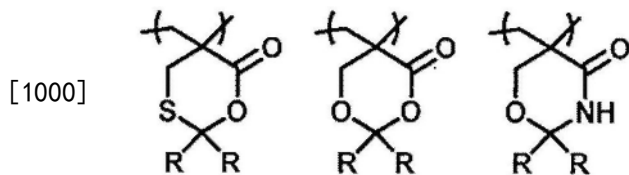
[0995] “Cyclic” 是主链中含有碳原子的环状基团。环状基团中所含的原子数并没有特别限制。

[0996] 作为由式 (E) 表示的重复单元的具体例, 可以举出下述重复单元。

[0997] [化学式77]

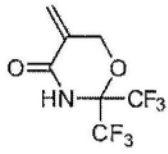


[0999] [化学式78]

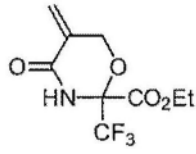


[1001] 并且, 作为由式 (E) 表示的重复单元的具体例, 还能够优选使用源自下述单体的重复单元。

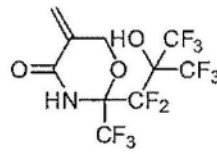
[1002] [化学式79]



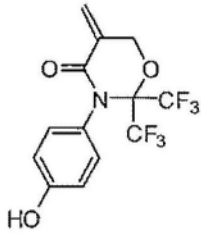
(M001)



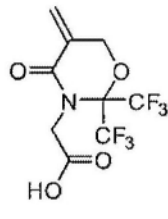
(M002)



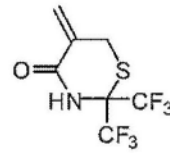
(M003)



(M004)

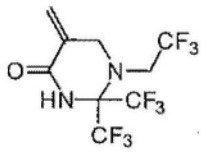


(M005)

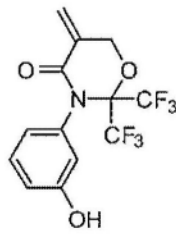


(M006)

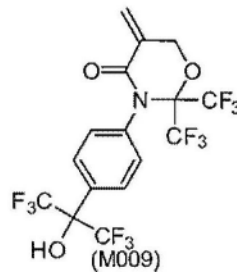
[1003]



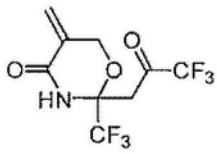
(M007)



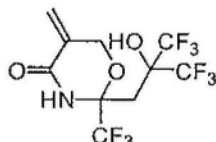
(M008)



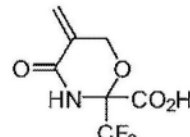
(M009)



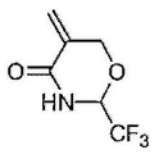
(M010)



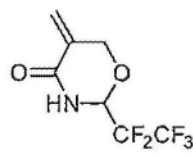
(M011)



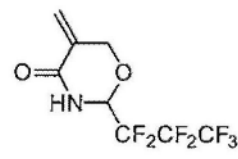
(M012)



(M013)



(M014)



(M015)

[1004] 上述式中,R分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤原子、酯基(-OCOR”或-COOR” :R”为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[1005] R’分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤原子、酯基(-OCOR”或-COOR” :R”为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R’表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子

取代。

[1006] m表示0以上的整数。m的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[1007] 并且,式(E-2)、式(E-4)、式(E-6)及式(E-8)中,2个R也可以相互键合而形成环。

[1008] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,由式(A)~式(E)表示的重复单元的含量优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为60摩尔%以下,更优选为55摩尔%以下。

[1009] (具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一种基团的重复单元)

[1010] 树脂(A)可以包含具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一种基团的重复单元。

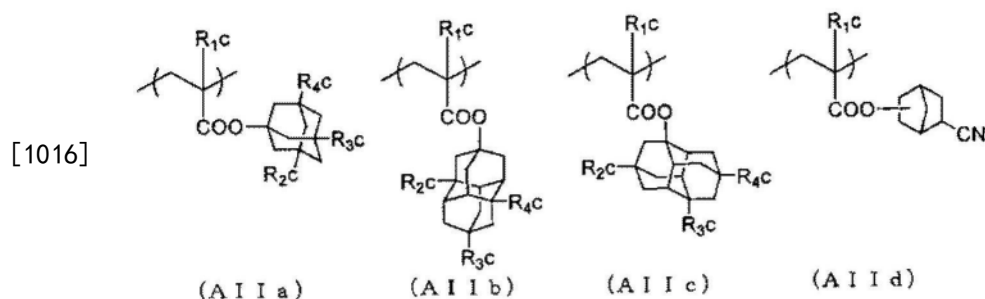
[1011] 作为树脂(A)所具有的具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元,可以举出在上述“(具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元)”中说明的重复单元。优选含量也如同在上述“(具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元)”中所说明。

[1012] 树脂(A)也可以包含具有羟基或氰基的重复单元。由此,基板密合性、显影液亲和性提高。

[1013] 具有羟基或氰基的重复单元优选为具有被羟基或氰基取代的脂环烃结构的重复单元。

[1014] 具有羟基或氰基的重复单元优选不具有酸分解性基团。作为具有羟基或氰基的重复单元,可以举出由下述通式(AIIa)~(AII d)表示的重复单元。

[1015] [化学式80]



[1017] 通式(AIIa)~通式(AII d)中,

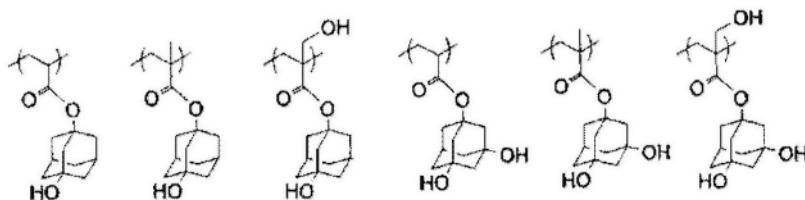
[1018] R_{1c} 表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[1019] R_{2c} ~ R_{4c} 分别独立地表示氢原子、羟基或氰基。其中, R_{2c} ~ R_{4c} 中的至少一个表示羟基或氰基。优选 R_{2c} ~ R_{4c} 中的1个或2个为羟基,其余为氢原子。更优选 R_{2c} ~ R_{4c} 中的2个为羟基,其余为氢原子。

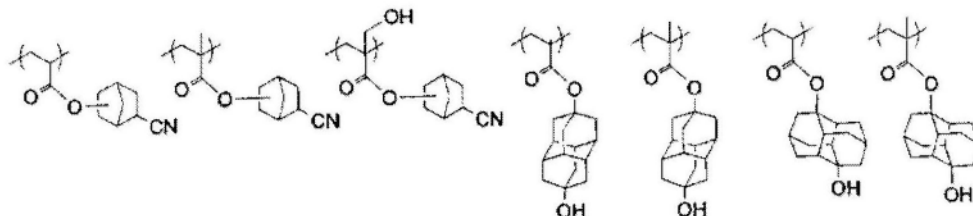
[1020] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有羟基或氰基的重复单元的含量优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选30摩尔%以下。

[1021] 以下举出具有羟基或氰基的重复单元的具体例,但本发明并不限于这些。

[1022] [化学式81]



[1023]



[1024] 树脂(A)也可以包含具有碱溶性基团的重复单元。

[1025] 作为碱溶性基团,可以举出羧基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、双磺酰亚胺基、 α 位被吸电子基团取代的脂肪族醇基(例如,六氟异丙醇基),优选为羧基。通过使树脂(A)包含具有碱溶性基团的重复单元,接触孔用途中的分辨率提高。

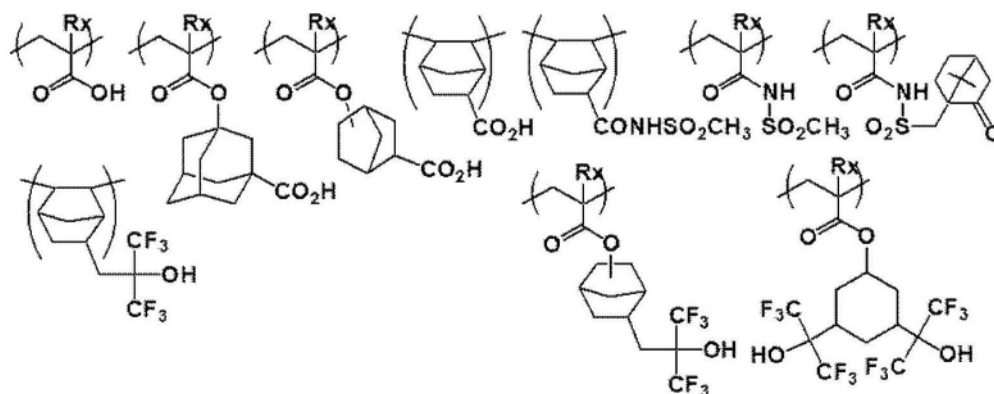
[1026] 作为具有碱溶性基团的重复单元,可以举出像由丙烯酸及甲基丙烯酸形成的重复单元那般碱溶性基团直接键合到树脂的主链上的重复单元,或者碱溶性基团通过连接基键合到树脂的主链上的重复单元。另外,连接基可以具有单环或多环的环状烃结构。

[1027] 作为具有碱溶性基团的重复单元,优选为由丙烯酸或甲基丙烯酸形成的重复单元。

[1028] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有碱溶性基团的重复单元的含量优选为0摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上,进一步优选为5摩尔%以上。作为其上限值,优选为20摩尔%以下,更优选为15摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。

[1029] 以下示出具有碱溶性基团的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。具体例中, R_x 表示H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。

[1030] [化学式82]



[1031]

[1032] 作为具有选自内酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一种基团的重复单元,优选为具有选自内酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少2个的重复单元,更优选为具有氰基和内酯基的重复单元,进一步优选为在由通式(LC1-4)表示的内酯结构中具有由氰基取代的结构的重单元。

[1033] (具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元)

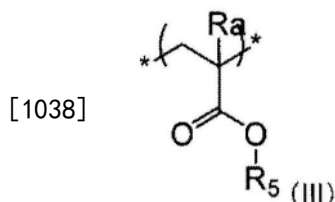
[1034] 树脂(A)也可以包含具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元。由此,能够在

液浸曝光时减少低分子成分从抗蚀剂膜溶出到液浸液。作为这种重复单元,例如,可以举出来源于(甲基)丙烯酸1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸二金刚烷酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷酯或(甲基)丙烯酸环己酯的重复单元等。

[1035] (不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)表示的重复单元)

[1036] 树脂(A)也可以包含不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)表示的重复单元。

[1037] [化学式83]



[1039] 通式(III)中, R_5 表示具有至少一个环状结构且不具有羟基及氰基中的任一个的烃基。

[1040] R_a 表示氢原子、烷基或 $-CH_2-O-R_{a2}$ 基。式中, R_{a2} 表示氢原子、烷基或酰基。

[1041] R_5 所具有的环状结构中含有单环式烃基及多环式烃基。作为单环式烃基,例如,可以举出碳原子数为3~12(更优选碳原子数为3~7)的环烷基或碳原子数为3~12的环烯基。

[1042] 作为多环式烃基,可以举出环集合烃基及交联环式烃基。作为交联环式烃基,可以举出2环式烃基、3环式烃基及4环式烃基等。并且,作为交联环式烃基,还可以包含稠合有多个5~8元环烷烃环的稠环。

[1043] 作为交联环式烃基,优选为降冰片基、金刚烷基、双环辛基或三环[5、2、1、0,2,6]癸基,更优选为降冰片基或金刚烷基。

[1044] 脂环式烃基可以具有取代基,作为取代基,可以举出卤原子、烷基、被保护基保护的羟基及被保护基保护的氨基。

[1045] 作为卤原子,优选为溴原子、氯原子或氟原子。

[1046] 作为烷基,优选为甲基、乙基、丁基或叔丁基。上述烷基还可以具有取代基,作为取代基,可以举出卤原子、烷基、被保护基保护的羟基或被保护基保护的氨基。

[1047] 作为保护基,例如,可以举出烷基、环烷基、芳烷基、取代甲基、取代乙基、烷氧基羰基及芳烷氧基羰基。

[1048] 作为烷基,优选碳原子数为1~4的烷基。

[1049] 作为取代甲基,优选为甲氧基甲基、甲氧基硫甲基、苄氧基甲基、叔丁氧基甲基或2-甲氧基乙氧基甲基。

[1050] 作为取代乙基,优选为1-乙氧基乙基或1-甲基-1-甲氧基乙基。

[1051] 作为酰基,优选为甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基及新戊酰基等碳原子数为1~6的脂肪族酰基。

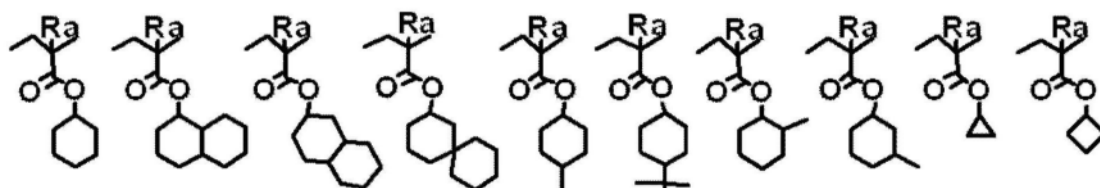
[1052] 作为烷氧基羰基,优选碳原子数为1~4的烷氧基羰基。

[1053] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)表示的重复单元的含量优选为0~40摩尔%,更优选为0~20摩尔%。

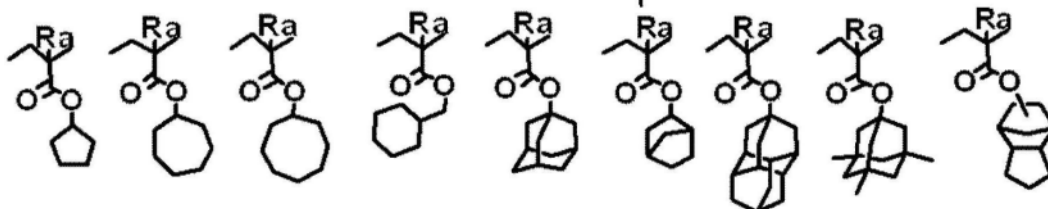
[1054] 以下举出由通式(III)表示的重复单元的具体例,但本发明并不限于这些。具体

例中, Ra表示H、CH₃、CH₂OH或CF₃。

[1055] [化学式84]



[1056]



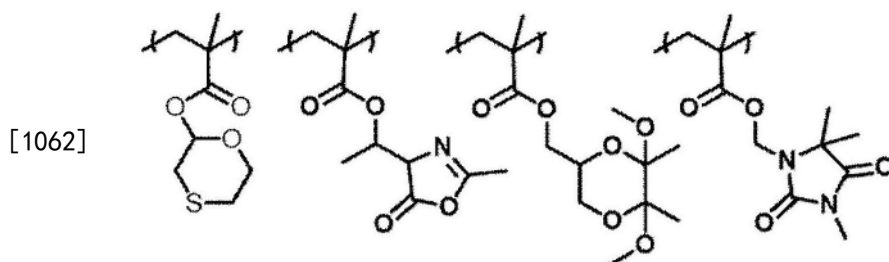
[1057] (其他重复单元)

[1058] 树脂(A)也可以包含除上述重复单元以外的重复单元。

[1059] 例如,树脂(A)可以包含选自由具有噁恶烷(Oxathiane)环基的重复单元、具有羟吗香豆素(Oxazorone)环基的重复单元、具有二恶烷环基的重复单元及具有乙内酰脲(Hydantoin)环基的重复单元组成的组中的重复单元。

[1060] 以下例示这种重复单元。

[1061] [化学式85]



[1063] 除了上述重复结构单元以外,出于调节耐干蚀刻性、标准显影液适应性、基板密合性、抗蚀剂轮廓、分辨率、耐热性及灵敏度等的目的,树脂(A)也可以具有各种重复结构单元。

[1064] 树脂(A)可以根据常规方法(例如自由基聚合)来合成。

[1065] 作为基于GPC法的聚苯乙烯换算值,树脂(A)的重均分子量优选为1,000~200,000,更优选为2,000~30,000,进一步优选为3,000~20,000。通过将树脂(A)的重均分子量设为1,000~200,000,能够更进一步抑制耐热性及耐干蚀刻性的劣化。并且,能够更进一步抑制由于显影性劣化及粘度变高而导致的制膜性劣化。

[1066] 树脂(A)的分散度(分子量分布)通常为1.0~5.0,优选为1.0~3.0,更优选为1.0~2.5,进一步优选为1.0~2.0。分散度越小,分辨率及抗蚀剂形状越优异,而且抗蚀剂图案的侧壁越光滑,粗糙度也越优异。

[1067] 在本发明的组合物中,相对于组合物的总固体成分,树脂(A)的含量优选为50~99.9质量%,更优选为60~99.0质量%。

[1068] 另外,固体成分意指除了组合物中的溶剂以外的成分,只要是除溶剂以外的成分,即使是液状成分也视为固体成分。

[1069] 并且,树脂(A)可以使用1种,也可以将多个并用。

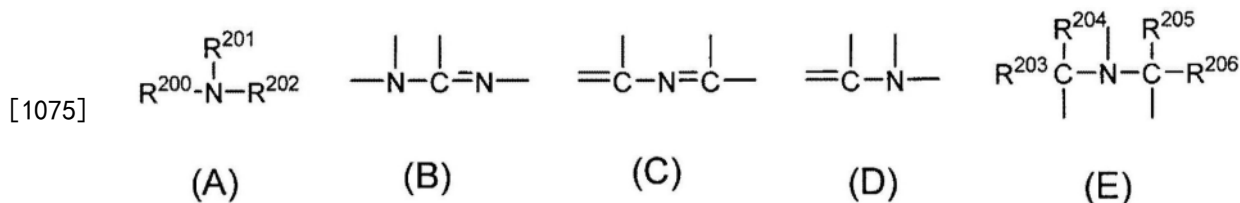
[1070] [酸扩散控制剂]

[1071] 本发明的组合物优选含有酸扩散控制剂。酸扩散控制剂会在曝光时捕获从光产酸剂等产生的酸,发挥淬灭剂的功能,该淬灭剂抑制由于过量产生的酸导致未曝光部中的酸分解性树脂的反应。

[1072] 作为酸扩散控制剂,例如,可以使用碱性化合物(DA)、碱性通过光化射线或放射线的照射而降低或消失的碱性化合物(DB)、相对于产酸剂成为相对弱酸的鎓盐(DC)、具有氮原子并且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(DD)或在阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物(DE)等作为酸扩散控制剂。在本发明的组合物中,可以适当地使用公知的酸扩散控制剂。例如,可以优选使用美国专利申请公开2016/0070167A1号说明书中的[0627]~[0664]段、美国专利申请公开2015/0004544A1号说明书中的[0095]~[0187]段、美国专利申请公开2016/0237190A1号说明书中的[0403]~[0423]段及美国专利申请公开2016/0274458A1号说明书中的[0259]~[0328]段中所公开的公知的化合物作为酸扩散控制剂。

[1073] 作为碱性化合物(DA),优选为具有由下述通式(A)~(E)表示的结构的化合物。

[1074] [化学式86]



[1076] 通式(A)及通式(E)中,

[1077] R^{200} 、 R^{201} 及 R^{202} 可以相同,也可以不同,并且分别独立地表示氢原子、烷基(优选碳原子数为1~20)、环烷基(优选碳原子数为3~20)或芳基(碳原子数为6~20)。 R^{201} 与 R^{202} 可以相互键合而形成环。

[1078] R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及 R^{206} 可以相同,也可以不同,并且分别独立地表示碳原子数为1~20的烷基。

[1079] 通式(A)及通式(E)中的烷基可以具有取代基,也可以未被取代。

[1080] 关于上述烷基,作为具有取代基的烷基,优选碳原子数为1~20的氨基烷基、碳原子数为1~20的羟基烷基或碳原子数为1~20的氰基烷基。

[1081] 通式(A)及通式(E)中的烷基更优选为未被取代。

[1082] 作为碱性化合物(DA),优选为噻唑、苯并噻唑、噁唑、苯并噁唑、胍、氨基吡咯烷、吡唑、吡唑啉、哌嗪、氨基吗啉、氨基烷基吗啉、哌啶或具有这些结构的化合物,更优选为具有噻唑结构、苯并噻唑结构、噁唑结构、苯并噁唑结构、咪唑结构、二氮杂双环结构、氢氧化鎓结构、羧酸鎓结构、三烷基胺结构、苯胺结构或吡啶结构的化合物、具有羟基和/或醚键的烷基胺衍生物或具有羟基和/或醚键的苯胺衍生物等。

[1083] 通过光化射线或放射线的照射而碱性降低或消失的碱性化合物(DB)(以下,还称为“化合物(DB)”)是如下化合物:具有质子受体性官能团,并且,通过光化射线或放射线的照射分解从而质子受体性降低、消失或从质子受体性变成酸性。

[1084] 质子受体性官能团是具有能够与质子发生静电相互作用的基团或电子的官能团,

例如,表示具有环状聚醚等大环化合物结构的官能团,或者具有如下氮原子的官能团,该氮原子带有不贡献于 π 共轭的未共享电子对。带有不贡献于 π 共轭的未共享电子对的氮原子例如是具有下述式所示的部分结构的氮原子。

[1085] [化学式87]



[1087] 作为质子受体性官能团的优选部分结构,例如,可以举出冠醚结构、氮杂冠醚结构、伯胺结构、仲胺结构、叔胺结构、吡啶结构、咪唑结构及吡嗪结构等。

[1088] 化合物(DB)会生成通过光化射线或放射线的照射分解从而使质子受体性降低或消失或者从质子受体性变成酸性的化合物。在此,质子受体性降低或消失或者从质子受体性变成酸性是由于质子加成于质子受体性官能团而导致的质子受体性变化,具体地,表示当从具有质子受体性官能团的化合物(DB)和质子中生成质子加成物时,该化学平衡中的平衡常数减小。

[1089] 质子受体性能够通过进行pH测定来确认。

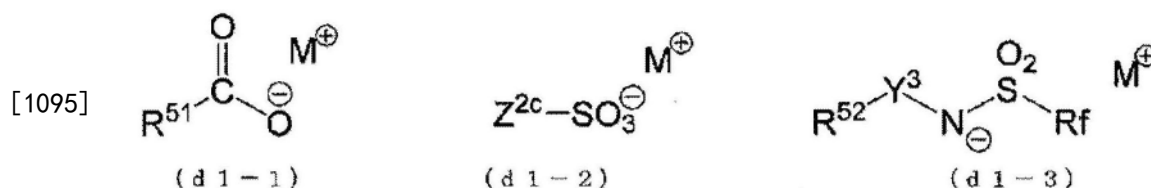
[1090] 通过光化射线或放射线的照射而化合物(DB)分解产生的化合物的酸解离常数pKa优选满足 $pK_a < -1$,更优选满足 $-13 < pK_a < -1$,进一步优选满足 $-13 < pK_a < -3$ 。

[1091] 在本发明的组合物中,能够使用相对于光产酸剂成为相对弱酸的鎇盐(DC)作为酸扩散控制剂。

[1092] 当混合使用光产酸剂与会生成相对于由光产酸剂产生的酸为相对弱酸的酸的鎇盐时,如果通过光化射线性或放射线的照射从光产酸剂产生的酸与具有未反应的弱酸阴离子的鎇盐碰撞,则通过盐交换释放弱酸并产生具有强酸阴离子的鎇盐。在该过程中,强酸被交换为催化能力更低的弱酸,因此从表面上看酸失活而能够进行酸扩散的控制。

[1093] 作为相对于光产酸剂成为相对弱酸的鎇盐,优选为由下述通式(d1-1)~(d1-3)表示的化合物。

[1094] [化学式88]



[1096] 式中, R^{51} 为可以具有取代基的烃基, Z^{2c} 为可以具有取代基的碳原子数1~30的烃基(其中,与S相邻的碳中氟原子设为未经取代), R^{52} 为有机基团, Y^3 为直链状、支链链状或环状的亚烷基或亚芳基,Rf为含氟原子的烃基, M^+ 分别独立地为铵阳离子、铯阳离子或碘鎇阳离子。

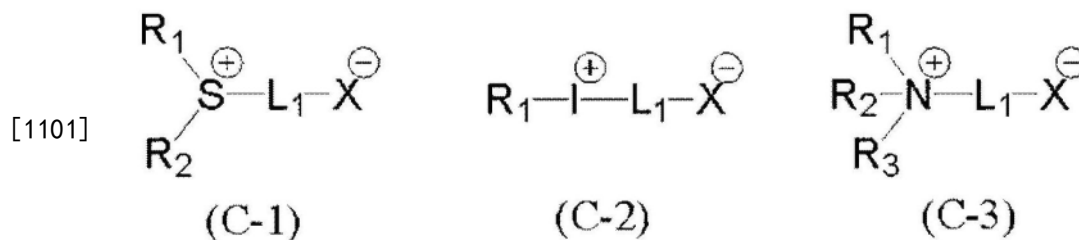
[1097] 作为以 M^+ 表示的铯阳离子或碘鎇阳离子的优选例,可以举出由通式(ZIA)例示的铯阳离子及由通式(ZIIA)例示的碘鎇阳离子。

[1098] 相对于光产酸剂成为相对弱酸的鎇盐(DC)可以为在同一分子内具有阳离子部位及阴离子部位并且阳离子部位及阴离子部位通过共价键连接的化合物(以下,也称为“化合

物(DCA)”)。

[1099] 作为化合物(DCA),优选为由下述通式(C-1)~(C-3)中的任一个表示的化合物。

[1100] [化学式89]



[1102] 通式(C-1)~(C-3)中,

[1103] R_1 、 R_2 及 R_3 分别独立地表示碳原子数1以上的取代基。

[1104] L_1 表示连接阳离子部位及阴离子部位的2价的连接基或单键。

[1105] $-X^-$ 表示选自 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 及 $-N^-R_4$ 中的阴离子部位。 R_4 表示在与相邻的N原子的连结部位具有羰基($-C(=O)-$)、磺酰基($-S(=O)_2-$)及亚磺酰基($-S(=O)-$)中的至少1个的1价的取代基。

[1106] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 L_1 可以彼此键合而形成环结构。并且,通式(C-3)中, R_1 ~ R_3 中的2个合起来表示1个2价的取代基,可以通过双键与N原子键合。

[1107] 作为 R_1 ~ R_3 中的碳原子数1以上的取代基,可以举出烷基、环烷基、芳基、烷氧基羰基、环烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基氨基羰基、环烷基氨基羰基及芳基氨基羰基等。优选为烷基、环烷基或芳基。

[1108] 作为2价的连接基的 L_1 可以举出直链状或支链状亚烷基、亚环烷基、亚芳基、羰基、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键、脲键及将这些2种以上组合而成的基团等。 L_1 优选为亚烷基、亚芳基、醚键、酯键或将这些组合2种以上而成的基团。

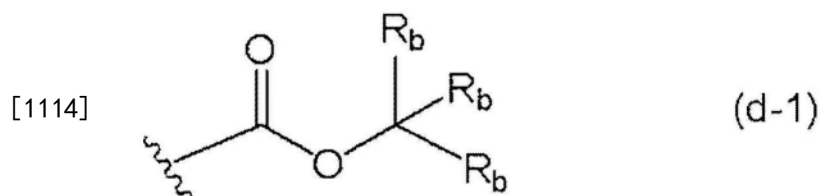
[1109] 具有氮原子并且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(DD)(以下,还称为“化合物(DD)”)。优选为在氮原子上具有通过酸的作用而脱离的基团的胺衍生物。

[1110] 作为通过酸的作用而脱离的基团,优选为缩醛基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、叔酯基、叔羟基或半缩醛胺醚基,更优选为氨基甲酸酯基或半缩醛胺醚基。

[1111] 化合物(DD)的分子量优选为100~1000,更优选为100~700,进一步优选为100~500。

[1112] 化合物(DD)也可以具有在氮原子上具有保护基的氨基甲酸酯基。作为构成氨基甲酸酯基的保护基,由下述通式(d-1)表示。

[1113] [化学式90]



[1115] 通式(d-1)中,

[1116] R_b 分别独立地表示氢原子、烷基(优选碳原子数为1~10)、环烷基(优选碳原子数为3~30)、芳基(优选碳原子数为3~30)、芳烷基(优选碳原子数为1~10)或烷氧基烷基(优

选碳原子数为1~10)。Rb可以相互键合而形成环。

[1117] Rb所表示的烷基、环烷基、芳基及芳烷基可以分别独立地被羟基、氰基、氨基、吡咯烷基、哌啶基、吗啉代基、氧代基等官能团、烷氧基或卤原子取代。对于Rb所表示的烷氧基烷基也相同。

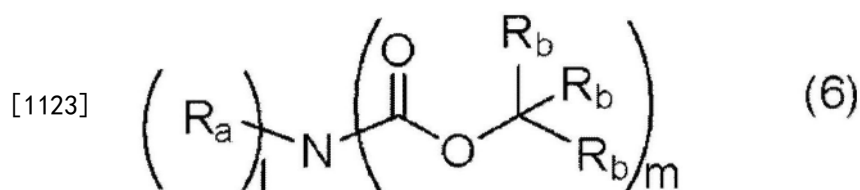
[1118] 作为Rb,优选为直链状或支链状的烷基、环烷基或芳基,更优选为直链状或支链状的烷基或环烷基。

[1119] 作为2个Rb相互连接而形成的环,可以举出脂环式烃、芳香族烃、杂环式烃及其衍生物等。

[1120] 作为由通式(d-1)表示的基团的具体结构,可以举出美国专利公报US2012/0135348A1号说明书中的[0466]段中所公开的结构,但并不限于此。

[1121] 化合物(DD)优选为具有由下述通式(6)表示的结构的化合物。

[1122] [化学式91]



[1124] 在通式(6)中,

[1125] 1表示0~2的整数,m表示1~3的整数,并且满足1+m=3。

[1126] Ra表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或芳烷基。当1为2时,2个Ra可以相同,也可以不同,2个Ra也可以相互连接而与式中的氮原子一起形成杂环。该杂环中也可以含有除式中的氮原子以外的杂原子。

[1127] Rb的含义与上述通式(d-1)中的Rb相同,优选例也相同。

[1128] 在通式(6)中,作为Ra的烷基、环烷基、芳基及芳烷基可以分别独立地被作为如下基团而与上述的基团相同的基团取代,所述基团是作为Rb的烷基、环烷基、芳基及芳烷基可以被取代的基团。

[1129] 作为上述Ra的烷基、环烷基、芳基及芳烷基(这些基团可以被上述基团取代)的具体例,可以举出与针对Rb的上述具体例相同的基团。

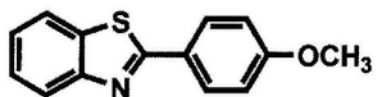
[1130] 作为本发明中的尤其优选化合物(DD)的具体例,可以举出美国专利申请公开2012/0135348A1号说明书中的[0475]段中所公开的化合物,但并不限于此。

[1131] 阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物(DE)(以下,还称为“化合物(DE)”)。优选为在阳离子部具有含有氮原子的碱性部位的化合物。碱性部位优选为氨基,更优选为脂肪族氨基。进一步优选与碱性部位中的氮原子相邻的所有原子均为氢原子或碳原子。并且,从提高碱性的观点考虑,优选吸电子性的官能团(羰基、磺酰基、氰基及卤原子等)不与氮原子直接连接。

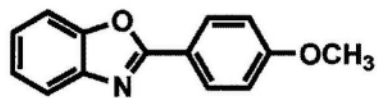
[1132] 作为化合物(DE)的优选具体例,可以举出美国专利申请公开2015/0309408A1号说明书中的[0203]段中所公开的化合物,但并不限于此。

[1133] 以下示出酸扩散控制剂的优选例子,但是本发明并不限于这些。Me表示甲基。

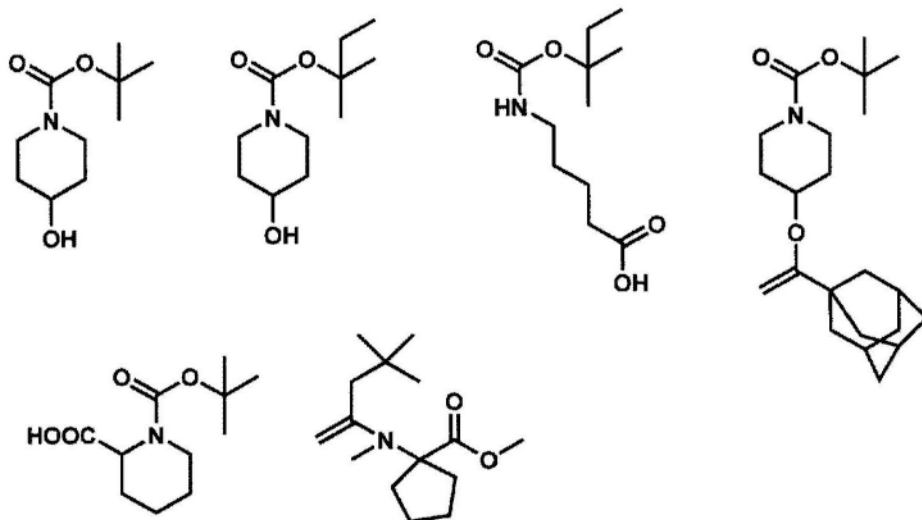
[1134] [化学式92]



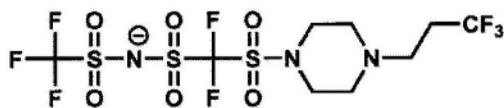
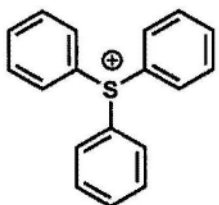
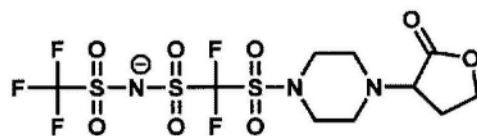
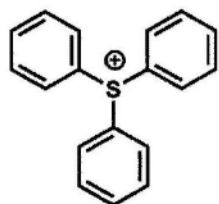
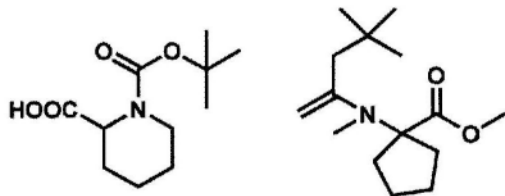
[1135]



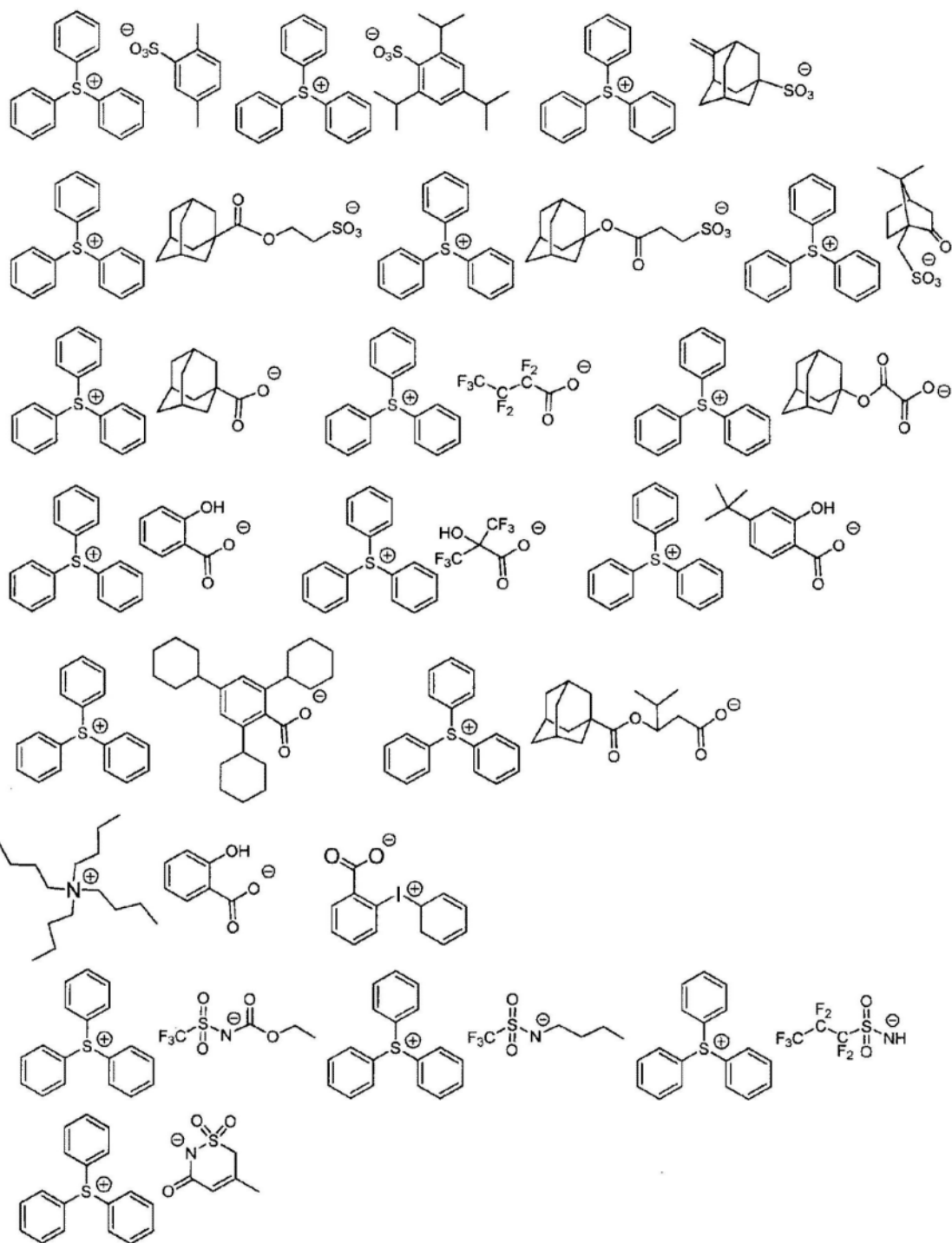
[1136] [化学式93]

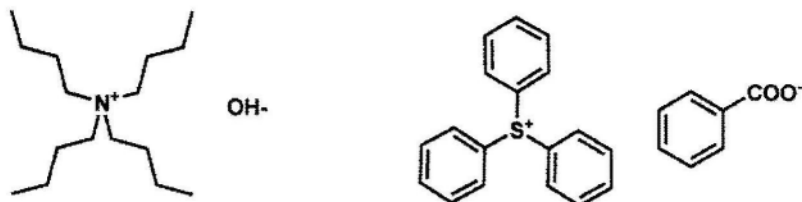


[1137]

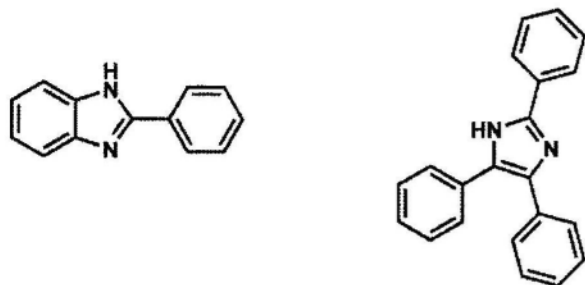


[1138] [化学式94]

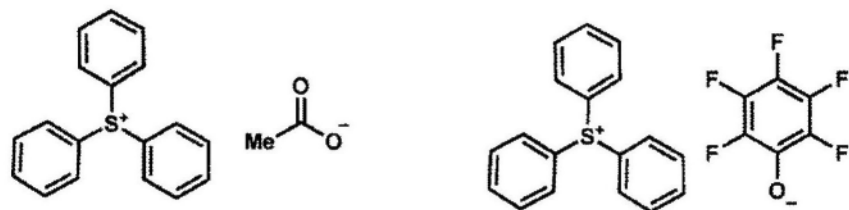




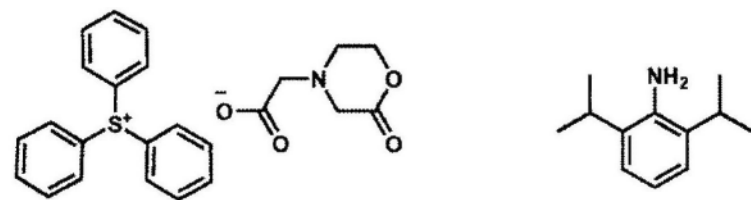
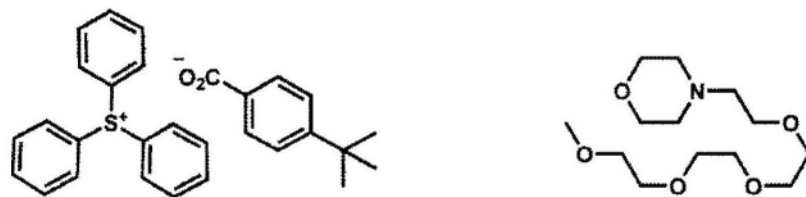
[1141]



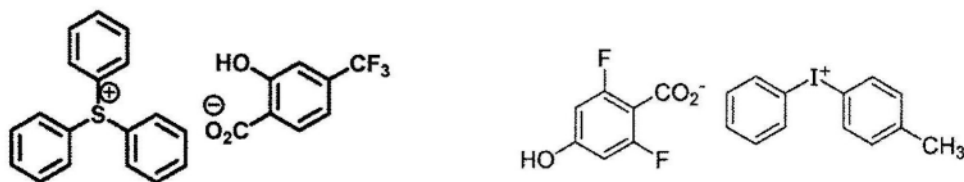
[1142] [化学式96]



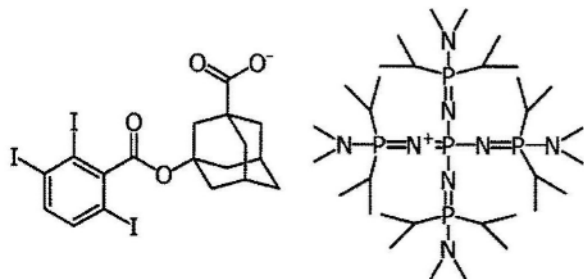
[1143]



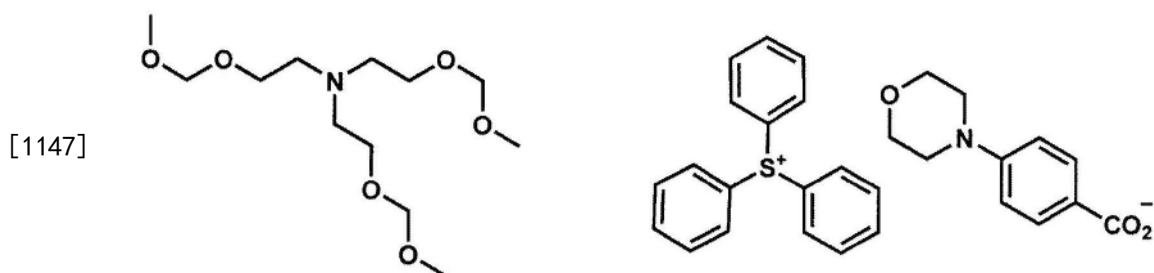
[1144] [化学式97]



[1145]



[1146] [化学式98]



[1148] 在本发明的组合物中,酸扩散控制剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[1149] 酸扩散控制剂在本发明的组合物中的含量(当存在多种时为其合计)相对于组合物的总固体成分,优选为0.001~20质量%,更优选0.01~5质量%。

[1150] [溶剂]

[1151] 本发明的组合物优选含有溶剂。

[1152] 在本发明的组合物中,能够适当地使用公知的抗蚀剂溶剂。例如,可以优选使用美国专利申请公开2016/0070167A1号说明书中的[0665]~[0670]段、美国专利申请公开2015/0004544A1号说明书中的[0210]~[0235]段、美国专利申请公开2016/0237190A1号说明书中的[0424]~[0426]段及美国专利申请公开2016/0274458A1号说明书中的[0357]~[0366]段中所公开的公知的溶剂。

[1153] 作为在制备组合物时能够使用的溶剂,例如可以举出亚烷基二醇单烷基醚羧酸酯、亚烷基二醇单烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、环状内酯(优选为碳原子数4~10)、可以具有环的单酮化合物(优选为碳原子数4~10)、亚烷基碳酸酯、烷氧基乙酸烷基酯及丙酮酸烷基酯等有机溶剂。

[1154] 作为有机溶剂,可以使用将在结构中具有羟基的溶剂和不具有羟基的溶剂进行混合而成的混合溶剂。

[1155] 作为具有羟基的溶剂及不具有羟基的溶剂,能够适当选择上述例示化合物,但是作为含有羟基的溶剂,优选亚烷基二醇单烷基醚或乳酸烷基酯等,更优选丙二醇单甲基醚(PGME)、丙二醇单乙基醚(PGEE)、2-羟基异丁酸甲酯或乳酸乙酯。并且,作为不具有羟基的溶剂,优选亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯、烷氧基丙酸烷基酯、可以具有环的单酮化合物、环状内酯或乙酸烷基酯等,它们中,更优选丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙氧基丙酸乙酯、2-

庚酮、 γ -丁内酯、环己酮、环戊酮或乙酸丁酯,进一步优选为丙二醇单甲醚乙酸酯、 γ -丁内酯、乙氧基丙酸乙酯、环己酮、环戊酮或2-庚酮。作为不具有羟基的溶剂,还优选碳酸丙烯酯。

[1156] 具有羟基的溶剂与不具有羟基的溶剂的混合比(质量比)为1/99~99/1,优选为10/90~90/10,更优选为20/80~60/40。从涂布均匀性的观点考虑,优选为含有50质量%以上的不具有羟基的溶剂的混合溶剂。

[1157] 溶剂优选为含有丙二醇单甲醚乙酸酯,可以为丙二醇单甲醚乙酸酯单一溶剂,也可以为含有丙二醇单甲醚乙酸酯的2种以上的混合溶剂。

[1158] [表面活性剂]

[1159] 本发明的组合物可以进一步包含表面活性剂。通过含有表面活性剂,当使用波长为250nm以下、尤其是220nm以下的曝光光源时,能够以良好的灵敏度及分辨率形成密合性及显影缺陷更少的图案。

[1160] 作为表面活性剂,尤其优选使用氟系和/或硅系表面活性剂。

[1161] 作为氟类和/或硅类表面活性剂,例如可列举美国专利申请公开第2008/0248425号说明书中的[0276]中所记载的表面活性剂。并且,可以使用Eftop EF301或EF303(由Shin-Akita Kasei Co.,Ltd.制造);Fluorad FC430、431或4430(由Sumitomo 3M Limited制造);Megaface F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120或R08(由DIC CORPORATION制造);Surflon S-382、SC101、102、103、104、105或106(由ASAHI GLASS CO.,LTD.制造);TroySol S-366(由Troy Chemical Industries Inc.制造);GF-300或GF-150(由Toagosei Chemical Co.,Ltd.制造)、Surflon S-393(由SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.制造);Eftop EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802或EF601(由Gemco Co.,Ltd.制造);PF636、PF656、PF6320或PF6520(由OMNOVA Solutions Inc.制造);或FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D或222D(由Neos Corporation制造)。另外,作为硅系表面活性剂,也可以使用聚硅氧烷聚合物KP-341(由Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)。

[1162] 并且,表面活性剂除了如上述所示的公知的表面活性剂以外,还可以使用通过调节聚合(telomerization)法(还称为短链聚合物(telomer)法)或寡聚合(oligomerization)法(还称为寡聚物法)制造的氟代脂肪族化合物来合成。具体而言,可以将具备从该氟代脂肪族化合物引出的氟代脂肪族基团的聚合物用作表面活性剂。该氟代脂肪族化合物能够通过例如日本特开2002-90991号公报中所记载的方法来合成。

[1163] 并且,也可以使用除了美国专利申请公开第2008/0248425号说明书中的[0280]中所记载的氟类和/或硅类以外的表面活性剂。

[1164] 这些表面活性剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[1165] 当本发明的组合物包含表面活性剂时,其含量以组合物的总固体成分为基准,优选为超过0~2质量%,更优选为0.0001~2质量%,进一步优选为0.0005~1质量%。

[1166] [其他添加剂]

[1167] 本发明的组合物除了上述说明的成分以外还能够适当地含有羧酸、羧酸鎓盐、Proceeding of SPIE,2724,355(1996)等中所记载的分子量3000以下的抑制溶解化合物、染料、增塑剂、光敏剂、光吸收剂、抗氧化剂等。

[1168] 尤其,羧酸还能够适当地用于提高性能。作为羧酸,优选为苯甲酸、萘甲酸等芳香族羧酸。

[1169] 本发明的组合物包含羧酸时,羧酸的含量相对于组合物的总固体成分优选为0.01~10质量%,更优选为0.01~5质量%,进一步优选为0.01~3质量%。

[1170] 从提高分辨率的观点考虑,本发明中的感光化射线性或感放射线性树脂组合物优选以膜厚10~250nm使用,更优选以膜厚20~200nm使用,进一步优选以30~100nm使用。将组合物中的固体成分浓度设定在适当的范围使其具有适当的粘度,来提高涂布性、制膜性,由此能够形成这种膜厚。

[1171] 本发明中的感光化射线性或感放射线性树脂组合物的固体成分浓度通常为1.0~10质量%,优选为1.5~5.7质量%,进一步优选为1.8~5.3质量%。通过将固体成分浓度设为上述范围,能够将抗蚀剂溶液均匀地涂布在基板上,进而能够形成线宽粗糙度优异的抗蚀剂图案。

[1172] 固体成分浓度是除溶剂以外的其他成分的质量相对于感光化射线性或感放射线性树脂组合物的总质量的质量百分比。

[1173] [用途]

[1174] 本发明的组合物涉及通过光化射线或放射线的照射进行反应而性质发生变化的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。更详细而言,本发明的组合物涉及用于IC(Integrated Circuit:集成电路)等半导体制造工序、液晶或热敏头等的电路板的制造、压印用铸模结构体的制作、其他感光蚀刻加工工序或平版印刷版或酸固化性组合物的制造中的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。在本发明中所形成的图案能够用于蚀刻工序、离子注入工序、凸块电极形成工序、再配线形成工序及MEMS(Micro Electro Mechanical Systems:微机电系统)等中。

[1175] [感光化射线性或感放射线性膜]

[1176] 本发明还涉及由本发明的感光化射线性或感放射线性组合物形成的感光化射线性或感放射线性膜(优选为抗蚀剂膜)。这种膜例如通过将本发明的组合物涂布于基板等支承体上而形成。该膜的厚度优选为0.02~0.1 μm 。作为涂布于基板上的方法,通过旋涂、辊涂、流涂、浸涂、喷涂、刮涂等适当的涂布方法涂布于基板上,但是优选旋涂,其转速优选为1000~3000rpm(rotations per minute,每分钟转数)。涂布膜在60~150 $^{\circ}\text{C}$ 下预烘烤1~20分钟,优选在80~120 $^{\circ}\text{C}$ 下预烘烤1~10分钟而形成薄膜。

[1177] 构成被加工基板及其最表层的材料例如,在半导体用晶片的情况下,能够使用硅晶片,作为成为最表层的材料的例,可以举出Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有机防反射膜等。

[1178] 可以在形成抗蚀剂膜之前在基板上预先涂设防反射膜。

[1179] 作为防反射膜,能够使用钛、二氧化钛、氮化钛、氧化铬、碳、非晶硅等无机膜型及由吸光剂和聚合物材料构成的有机膜型中的任一个。并且,作为有机防反射膜,也能够使用Brewer Science Inc.制的DUV30系列、DUV-40系列、Shipley Company制的AR-2、AR-3、AR-5等市售的有机防反射膜。

[1180] 另外,在本发明的图案形成方法中,也可以在抗蚀剂膜的上层形成顶涂层。顶涂层优选不与抗蚀剂膜混合而能够进一步均匀地涂布于抗蚀剂膜的上层。

[1181] 关于顶涂层,并没有特别限制,能够通过以往公知的方法来形成以往公知的顶涂层,例如,能够基于日本特开2014-059543号公报中的0072~0082段中所记载的内容来形成顶涂层。

[1182] 例如,优选在抗蚀剂膜上形成诸如日本特开2013-61648号公报中所记载的包含碱性化合物的顶涂层。顶涂层可以含有的碱性化合物的具体例与上述酸扩散抑制剂相同。

[1183] 并且,顶涂层优选包含如下化合物,该化合物包含至少一个选自醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键组成的组中的基团或键。

[1184] 并且,顶涂层优选含有树脂。作为顶涂层能够含有的树脂并无特别限定,能够使用与感光化射线性或感放射线性组合物中可含有的疏水性树脂相同的树脂。

[1185] 关于疏水性树脂,能够参考日本特开2013-61647号公报的[0017]~[0023](对应的美国公开专利公报2013/244438号的[0017]~[0023])及日本特开2014-56194号公报的[0016]~[0165]的记载,这些内容被编入本申请说明书中。

[1186] 顶涂层优选包含含有具有芳香环的重复单元的树脂。通过含有具有芳香环的重复单元,尤其在电子束或EUV曝光时,提高二次电子的产生效率及自通过光化射线或放射线产生酸的化合物的酸产生效率,并且在图案形成时能够期待高灵敏度化、高分辨化的效果。

[1187] 当顶涂层包含多种树脂时,优选包含至少一种具有氟原子和/或硅原子的树脂(XA)。更优选顶涂层组合物包含至少一种具有氟原子和/或硅原子的树脂(XA)及氟原子和/或硅原子的含有率小于树脂(XA)的树脂(XB)。由此,在形成顶涂层膜时,由于树脂(XA)不均匀地分布在顶涂层膜的表面,因此能够改善显影特性和液浸液追随性等性能。

[1188] 并且,顶涂层可以含有产酸剂、交联剂。

[1189] 顶涂层典型地由顶涂层形成用组合物形成。

[1190] 顶涂层形成用组合物优选将各成分溶解于溶剂中并进行过滤器过滤。作为过滤器,优选孔径尺寸0.1 μm 以下、更优选为0.05 μm 以下、进步一步优选为0.03 μm 以下的聚四氟乙烯制、聚乙烯制或尼龙制的过滤器。并且,在组合物的固体成分浓度高的情况(例如,25质量%以上)下,用于过滤器过滤的过滤器的孔径尺寸优选为3 μm 以下,更优选为0.5 μm 以下,进一步优选为0.3 μm 以下。该过滤器优选为聚四氟乙烯制、聚乙烯制或者尼龙制过滤器。在过滤器过滤中,例如如日本专利申请公开第2002-62667号说明书(日本特开2002-62667)中所公开,可以进行循环过滤,也可以将多种过滤器串联或并联连接来进行过滤。并且,也可以将组合物过滤多次。此外,也可以在过滤器过滤的前后对组合物进行脱气处理等。

[1191] 顶涂层形成用组合物优选不包含金属等杂质。作为这些材料中包含的金属成分的含量,优选为10ppm以下,更优选为5ppm以下,进一步优选为1ppm以下,尤其优选实质上不包含(测定装置的检测极限以下)。

[1192] 为了将抗蚀剂组合物的金属杂质的含量设为少量(例如,质量ppm级),还优选对抗蚀剂组合物的原料(树脂及光产酸剂等)的制造工序(合成原料的工序等)中使用的装置的装置内进行一部分或全部搪玻璃处理。这种方法例如记载于2017年12月21日的化学工业日报。

[1193] 在将后述曝光设为液浸曝光的情况下,顶涂层还作为配置于抗蚀剂膜与液浸液之间并不使抗蚀剂膜直接与液浸液接触的层发挥作用。此时,作为顶涂层(顶涂层形成用组合物)具有的优选特性是對抗蚀剂膜的涂布适性、对放射线、尤其193nm的透明性、对液浸液

(优选为水)的难溶性。并且,顶涂层优选不与抗蚀剂膜混合而能够进一步均匀地涂布于抗蚀剂膜的表面。

[1194] 另外,为了在抗蚀剂膜的表面不溶解抗蚀剂膜而均匀地涂布顶涂层形成用组合物,顶涂层形成用组合物优选含有不溶解抗蚀剂膜的溶剂。作为不溶解抗蚀剂膜的溶剂,进一步优选使用与含有后面详细叙述的有机溶剂的显影液(有机系显影液)不同的成分的溶剂。

[1195] 顶涂层形成用组合物的涂布方法并无特别限定,能够使用以往公知的旋涂法、喷涂法、辊涂法、浸渍法等。

[1196] 顶涂层的膜厚并无特别限制,从对曝光光源的透明性的观点考虑,通常以5nm~300nm、优选为10nm~300nm、更优选为20nm~200nm、进一步优选为30nm~100nm的厚度形成。

[1197] 在形成顶涂层之后,根据需要来加热(PB)基板。

[1198] 从分辨率的观点考虑,顶涂层的折射率优选接近抗蚀剂膜的折射率。

[1199] 顶涂层优选不溶于液浸液,更优选不溶于水。

[1200] 从液浸液追随性的观点考虑,顶涂层的后退接触角相对于顶涂层的液浸液的后退接触角(23℃)优选为50~100度,更优选为80~100度。

[1201] 在液浸曝光中,需要液浸液追随曝光头高速地在晶片上进行扫描并形成曝光图案的动作而在晶片上移动,因此在动态状态下的液浸液对于顶涂层的接触角变得重要,为了获得更良好的抗蚀剂性能,优选为具有上述范围的后退接触角。

[1202] 在剥离顶涂层时,可以使用有机系显影液,也可以单独使用剥离剂。作为剥离剂,优选为对抗蚀剂膜的渗透小的溶剂。在能够与抗蚀剂膜的显影同时进行顶涂层的剥离的观点上,顶涂层优选能够通过有机系显影液进行剥离。作为剥离中使用的有机系显影液,只要能够溶解去除抗蚀剂膜的低曝光部,则并无特别限制。

[1203] 从用有机系显影液进行剥离的观点考虑,顶涂层对有机系显影液的溶解速度优选为1~300nm/sec,更优选为10~100nm/sec。

[1204] 在此,顶涂层对有机系显影液的溶解速度是在将顶涂层成膜后暴露于显影液时的膜厚减小速度,在本发明中设为浸渍于23℃的乙酸丁酯时的速度。

[1205] 通过将顶涂层对有机系显影液的溶解速度设为1/sec秒以上,优选设为10nm/sec以上,从而有减少对抗蚀剂膜进行显影后的显影缺陷产生的效果。并且,通过设为300nm/sec以下、优选设为100nm/sec,可能因液浸曝光时的曝光不均减少的影响,而具有将抗蚀剂膜进行显影后的图案的线边缘粗糙度进一步变良好的效果。

[1206] 顶涂层也可以使用其他公知的显影液,例如碱性水溶液等去除。作为能够使用的碱性水溶液,具体而言,可以举出四甲基氢氧化铵的水溶液。

[1207] [图案形成方法]

[1208] 本发明还涉及一种图案形成方法,其包括:抗蚀剂膜形成工序,使用本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物来形成抗蚀剂膜;曝光工序,对抗蚀剂膜进行曝光;及显影工序,使用显影液对经曝光的抗蚀剂膜进行显影。

[1209] 在本发明中,上述曝光优选使用电子束、ArF准分子激光或极紫外线进行,更优选使用电子束或极紫外线进行。

[1210] 在精密集成电路元件的制造等中,对于抗蚀剂膜上的曝光(图案形成工序)首先,优选对本发明的抗蚀剂膜以图案状进行ArF准分子激光、电子束或极紫外线(EUV)照射。关于曝光量,在ArF准分子激光的情况下,以成为 $1\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右、优选为 $20\sim 60\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右,在电子束的情况下,成为 $0.1\sim 20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右,优选为 $3\sim 10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右,在极紫外线的情况下,成为 $0.1\sim 20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右,优选为 $3\sim 15\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右的方式进行曝光。

[1211] 接着,在热板上优选为以 $60^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 进行5秒 \sim 20分钟的曝光后加热(曝光后烘烤),更优选为以 $80^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 进行15秒 \sim 10分钟的曝光后加热(曝光后烘烤),进一步优选为以 $80^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 进行1 \sim 10分钟的曝光后加热(曝光后烘烤),接着进行显影、冲洗、干燥,由此形成图案。在此,曝光后加热通过树脂(A)中的具有酸分解性基团的重复单元的酸分解性来适当地调整。在酸分解性低的情况下,还优选曝光后加热的温度为 110°C 以上,加热时间为45秒以上。

[1212] 可适当地选择显影液,优选使用碱性显影液(代表性为碱性水溶液)或含有有机溶剂的显影液(也称为有机系显影液)。在显影液为碱性水溶液的情况下,利用四甲基氢氧化铵(TMAH)、四丁基氢氧化铵(TBAH)等的0.1 \sim 5质量%、优选为2 \sim 3质量%的碱性水溶液,通过浸渍(dip)法、旋覆浸没(puddle)法、喷雾(spray)法等常规方法显影0.1 \sim 3分钟、优选为0.5 \sim 2分钟。在碱性显影液中,可以添加适当量的醇系和/或表面活性剂。这样,在负型图案的形成中,未曝光部分的膜溶解,经曝光的部分难以溶解于显影液中,并且在正型图案的形成中,经曝光的部分的膜溶解,未曝光部的膜难以溶解于显影液中,从而在基板上形成目标图案。

[1213] 当本发明的图案形成方法具有使用碱性显影液进行显影的工序时,作为碱性显影液,例如能够使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱类、乙胺、正丙胺等伯胺类、二乙基胺、二-正丁胺等仲胺类、三乙基胺、甲基二乙胺等叔胺类、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺类、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四戊基氢氧化铵、四己基氢氧化铵、四辛基氢氧化铵、乙基三甲基氢氧化铵、丁基三甲基氢氧化铵、甲基三戊基氢氧化铵、二丁基二戊基氢氧化铵等四烷基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三乙基苄基氢氧化铵、二甲基双(2-羟基乙基)氢氧化铵等季铵盐、吡咯、哌啶等环状胺类等碱性水溶液。

[1214] 此外,也能够上述碱性水溶液中添加适当量的醇系、表面活性剂来使用。

[1215] 碱性显影液的碱浓度通常为0.1 \sim 20质量%。

[1216] 碱性显影液的pH通常为10.0 \sim 15.0。

[1217] 尤其,优选为四甲基氢氧化铵的2.38质量%的水溶液。

[1218] 作为碱显影后进行的冲洗处理中的冲洗液,能够使用纯水,添加适当量的表面活性剂来使用。

[1219] 并且,在显影处理或冲洗处理之后,能够进行利用超临界流体去除附着于图案上的显影液或冲洗液的处理。

[1220] 当本发明的图案形成方法具有使用含有有机溶剂的显影液进行显影的工序时,作为上述工序中的上述显影液(以下,也称为有机系显影液),能够使用酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂等极性溶剂及烃系溶剂。

[1221] 在本发明中,酯系溶剂是指在分子内具有酯基的溶剂,酮系溶剂是指在分子内具

有酮基的溶剂,醇系溶剂是指在分子内具有醇性羟基的溶剂,酰胺系溶剂是指在分子内具有酰胺基的溶剂,醚系溶剂是指在分子内具有醚键的溶剂。这些中,也存在在1分子内具有多种上述官能团的溶剂,但在此情况下,设为相当于包含该溶剂所具有的官能团的任意的溶剂种类的溶剂。例如、二乙二醇单甲醚相当于上述分类中的醇系溶剂、醚系溶剂中的任一种。并且,烃系溶剂是指不具有取代基的烃溶剂。

[1222] 尤其,优选为含有选自酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂及醚系溶剂中的至少一种溶剂的显影液。

[1223] 从能够抑制抗蚀剂膜的溶胀的观点考虑,显影液优选使用碳原子数为7以上(优选7~14、更优选7~12、进一步优选7~10)且杂原子数为2以下的酯系溶剂。

[1224] 上述酯系溶剂的杂原子为除碳原子及氢原子以外的原子,例如,可以举出氧原子、氮原子、硫原子等。杂原子数优选为2以下。

[1225] 作为碳原子数为7以上且杂原子数为2以下的酯系溶剂的优选例子,可以举出乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸2-甲基丁酯、乙酸1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙酸庚酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯等,尤其优选使用乙酸异戊酯或异丁酸异丁酯。

[1226] 显影液可以使用上述酯系溶剂及上述烃系溶剂的混合溶剂或上述酮系溶剂及上述烃溶剂的混合溶剂,来代替上述碳原子数为7以上并且杂原子数为2以下的酯系溶剂。此时,对抑制抗蚀剂膜的溶胀也是有效的。

[1227] 当将酯系溶剂与烃系溶剂组合使用时,优选使用乙酸异戊酯作为酯系溶剂。并且,作为烃系溶剂,从调节抗蚀剂膜的溶解性这一观点考虑,优选使用饱和烃溶剂(例如,辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷、十六烷等)。

[1228] 作为酮系溶剂,例如能够举出1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮(甲基戊基酮)、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二异丁基酮、2,5-二甲基-4-己酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酰丙酮、丙酮基丙酮、紫罗兰酮(ionone)、二丙酮醇(diacetylalcohol)、乙酰甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、异佛尔酮、碳酸丙烯酯等,尤其优选使用二异丁基酮、2,5-二甲基-4-己酮。

[1229] 作为酯系溶剂,例如能够举出乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯(pentyl acetate)、乙酸异戊酯、乙酸戊酯(amylyl acetate)、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、丁酸丁酯、2-羟基异丁酸甲酯等。

[1230] 作为醇系溶剂,例如能够举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、4-甲基-2-戊醇、叔丁醇、异丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇等醇、乙二醇、二乙二醇、三甘醇等二醇系溶剂、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、甲氧基甲基丁醇等乙二醇醚系溶剂等。

[1231] 作为醚系溶剂,例如,除了上述乙二醇醚系溶剂以外,可以举出苯甲醚、二噁烷、四氢呋喃等。

[1232] 作为酰胺系溶剂,例如能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等。

[1233] 作为烃系溶剂,例如可以举出甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂、戊烷、己烷、辛烷、

癸烷、十一烷等脂肪族烃系溶剂。

[1234] 另外,在作为烃系溶剂的脂肪族烃系溶剂中,可以是相同碳原子数且不同结构的化合物的混合物。例如,当作为脂肪族烃系溶剂使用癸烷时,相同碳原子数且不同结构的化合物即2-甲基壬烷、2,2-二甲基辛烷、4-乙基辛烷、异辛烷等可以包含于脂肪族烃系溶剂。

[1235] 并且,上述相同碳原子数且不同结构的化合物可以仅包含1种,也可以如上述包含多种。

[1236] 可以混合多种上述溶剂,也可以与除上述以外的溶剂或水混合使用。但是,为了充分发挥本发明的效果,作为显影液整体的含水率优选为小于10质量%,更优选实质上不含水分。

[1237] 有机系显影液中的有机溶剂(混合多种时,为合计)的浓度优选为50质量%以上,更优选为50~100质量%,进一步优选为85~100质量%,进一步更优选为90~100质量%,尤其优选为95~100质量%。最优选为实质上仅由有机溶剂构成的情况。另外,实质上仅由有机溶剂构成的情况是指包括含有微量的表面活性剂、抗氧化剂、稳定剂、消泡剂等的情况。

[1238] 尤其,有机系显影液优选为含有选自酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂及醚系溶剂中的至少一种有机溶剂的显影液。

[1239] 有机系显影液的蒸气压在20℃下优选为5kPa以下,进一步优选为3kPa以下,尤其优选为2kPa以下。通过将有机系显影液的蒸气压设为5kPa以下,抑制显影液在基板上或显影杯中的蒸发,提高晶片面内的温度均匀性,结果晶片面内的尺寸均匀性得到改善。

[1240] 作为具有5kPa以下的蒸气压的具体例,可以举出1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、2-庚酮(甲基戊基酮)、4-庚酮、2-己酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基乙酸丁酯、3-甲基-3-甲氧基乙酸丁酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等酯类溶剂、正丙基醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇等醇系溶剂、乙二醇、二乙二醇、三甘醇等二醇系溶剂、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、甲氧基甲基丁醇等乙二醇醚系溶剂、四氢呋喃等醚类溶剂、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂、甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂、辛烷、癸烷等脂肪族烃系溶剂。

[1241] 作为具有尤其优选的范围即2kPa以下的蒸气压的具体例,可以举出1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、2-庚酮、4-庚酮、2-己酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮等酮系溶剂、乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基乙酸丁酯、3-甲基-3-甲氧基乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等酯类溶剂、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇等醇系溶剂、乙二醇、二乙二醇、三甘醇等二醇系溶剂、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、甲氧基甲基丁醇等乙二醇醚系溶剂、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺的酰胺系溶剂、二甲苯等芳香族烃系溶剂、辛烷、癸烷、十一烷等脂肪族烃系溶

剂。

[1242] 有机系显影液可以包含碱性化合物。作为本发明中使用的显影液可以含有的碱性化合物的具体例及优选例,与前述感光化射线或感放射线性组合物可以含有的碱性化合物中的具体例及优选例相同。

[1243] 有机系显影液中根据需要能够添加适当量的表面活性剂。

[1244] 作为表面活性剂并无特别限定,例如能够使用离子性或非离子性氟系和/或硅系表面活性剂等。作为这些氟和/或硅系表面活性剂,例如能够举出日本特开昭62-36663号公报、日本特开昭61-226746号公报、日本特开昭61-226745号公报、日本特开昭62-170950号公报、日本特开昭63-34540号公报、日本特开平7-230165号公报、日本特开平8-62834号公报、日本特开平9-54432号公报、日本特开平9-5988号公报、美国专利第5405720号说明书、美国专利第5360692号说明书、美国专利第5529881号说明书、美国专利第5296330号说明书、美国专利第5436098号说明书、美国专利第5576143号说明书、美国专利第5294511号说明书、美国专利第5824451号说明书中记载的表面活性剂,优选为非离子性表面活性剂。作为非离子性表面活性剂并无特别限定,进一步优选使用氟系表面活性剂或硅系表面活性剂。

[1245] 表面活性剂的使用量相对于显影液的总量优选为0.0001~2质量%,进一步优选为0.0001~1质量%,尤其优选为0.0001~0.1质量%。

[1246] 作为显影方法,例如能够适用:在充满显影液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(dip method,浸渍法);通过表面张力使显影液在基板表面隆起并静置一定时间进行显影的方法(puddle method,旋覆浸没法);对基板表面喷雾显影液的方法(spray method,喷涂法);在以一定速度旋转的基板上以一定速度对显影液喷出喷嘴进行扫描一边持续喷出显影液的方法(dynamic dispense method,动态分配法)等。

[1247] 当上述各种的显影方法包括从显影装置的显影喷嘴朝向抗蚀剂膜吐出显影液的工序时,所吐出的显影液的吐出压力(所吐出的显影液的每单位面积的流速)优选为2mL/sec/mm²以下,更优选为1.5mL/sec/mm²以下,进一步优选为1mL/sec/mm²以下。流速没有特别的下限,但考虑到生产量,优选为0.2mL/sec/mm²以上。

[1248] 通过将所吐出的显影液的吐出压力设为上述范围,能够显著减少源自显影后的抗蚀剂残渣的图案的缺陷。

[1249] 该机制的详细情况虽不确定,但大概可认为其原因在于:通过将吐出压力设定为上述范围,显影液对抗蚀剂膜施加的压力变小,抗蚀剂膜/图案被无意地削去或破坏的情况得到抑制。

[1250] 另外,显影液的吐出压力(mL/sec/mm²)是显影装置中的显影喷嘴出口处的值。

[1251] 作为调整显影液的吐出压力的方法,例如能够举出用泵等调整吐出压力的方法、通过从加压罐的供给调整压力来改变的方法等。

[1252] 并且,可以在使用包含有机溶剂的显影液进行显影的工序之后,实施一边置换成其他溶剂一边停止显影的工序。

[1253] 可以在使用包含有机溶剂的显影液进行显影的工序之后,包含使用冲洗液进行清洗的工序,但是从生产量(生产率)、冲洗液使用量等的观点考虑,可以不包括使用冲洗液进行清洗的工序。

[1254] 作为使用包含有机溶剂的显影液进行显影的工序后的冲洗工序中使用的冲洗液,只要不溶解抗蚀剂图案,则并无特别限制,能够使用包含一般的有机溶剂的溶液。作为上述冲洗液,优选使用含有选自烃类溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂及醚系溶剂组成的组中的至少一种有机溶剂的冲洗液。

[1255] 作为烃类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂及醚类溶剂的具体例,能够举出与在包含有机溶剂的显影液中进行说明的溶剂相同的溶剂,尤其能够优选举出乙酸丁酯及甲基异丁基甲醇。

[1256] 在使用包含有机溶剂的显影液进行显影的工序之后,更优选进行使用含有选自酯系溶剂、醇系溶剂、烃系溶剂中的至少一种有机溶剂的冲洗液进行清洗的工序,进一步优选进行使用含有醇系溶剂或烃系溶剂的冲洗液进行清洗的工序。

[1257] 作为冲洗液中所含有的有机溶剂,在有机溶剂中优选使用烃系溶剂,更优选使用脂肪族烃系溶剂。作为冲洗液中所使用的脂肪族烃系溶剂,从进一步提高其效果的观点考虑,优选为碳原子数5以上的脂肪族烃系溶剂(例如,戊烷、己烷、辛烷、癸烷、十一烷、十二烷及十六烷等),优选为碳原子数为8以上的脂肪族烃系溶剂,更优选为碳原子数为10以上的脂肪族烃系溶剂。

[1258] 另外,上述脂肪族烃系溶剂的碳原子数的上限值并无特别限定,例如可以举出16以下,优选为14以下,更优选为12以下。

[1259] 在上述脂肪族烃系溶剂中,尤其优选为癸烷、十一烷、十二烷,最优选为十一烷。

[1260] 如此,通过使用烃系溶剂(尤其是脂肪族烃系溶剂)作为冲洗液中所含的有机溶剂,显影后略微渗入至抗蚀剂膜中的显影液被冲洗,进一步抑制膨润,且抑制图案崩塌的效果得到进一步发挥。

[1261] 上述各成分可以混合多种,也可以除与上述以外的有机溶剂混合使用。

[1262] 冲洗液中的含水率优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,尤其优选为3质量%以下。通过将含水率设为10质量%以下,能够获得良好的显影特性。

[1263] 使用包含有机溶剂的显影液进行显影的工序之后使用的冲洗液的蒸气压在20℃下优选为0.05kPa以上且5kPa以下,进一步优选为0.1kPa以上且5kPa以下,最优选为0.12kPa以上且3kPa以下。通过将冲洗液的蒸气压设为0.05kPa以上且5kPa以下,晶片面内的温度均匀性提高,进而由冲洗液的渗透引起的膨润得到抑制,晶片面内的尺寸均匀性得到改善。

[1264] 冲洗液中还能够添加适当量的表面活性剂来使用。

[1265] 在冲洗工序中,使用包含上述有机溶剂的冲洗液,对使用包含有机溶剂的显影液进行了显影的晶片进行清洗处理。清洗处理的方法并无特别限定,例如能够应用在以一定速度旋转的基板上持续喷出冲洗液的方法(旋涂法)、在充满冲洗液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(浸渍法)、向基板表面喷雾冲洗液的方法(喷涂法)等,其中,优选通过旋转涂布方法进行清洗处理,清洗后使基板以2000rpm~4000rpm的转速旋转,将冲洗液从基板上去除。并且,也优选在冲洗工序之后包括加热工序(Post Bake,后烘烤)。通过烘烤可去除残留于图案之间及图案内部的显影液及冲洗液。冲洗工序的加热工序通常在40~160℃、优选为70~95℃下,通常进行10秒~3分钟、优选为30秒至90秒钟。

[1266] 在不具有使用冲洗液进行清洗的工序的情况下,例如,能够采用日本特开2015-

216403的[0014]~[0086]段中所记载的显影处理方法。

[1267] 并且,本发明的图案形成方法可以具有使用有机系显影液的显影工序及使用碱性显影液的显影工序。通过使用有机系显影液的显影去除曝光强度弱的部分,并通过进行使用碱性显影液的显影也去除曝光强度强的部分。这样,通过进行多次显影的多重显影工艺,由于仅不溶解中间的曝光强度的区域而能够进行图案形成,因此能够形成比通常更微细的图案(与日本特开2008-292975号公报的[0077]段相同的机制)。

[1268] 本发明中的感光化射线或感放射线性组合物及本发明的图案形成方法中使用的各种材料(例如,抗蚀剂溶剂、显影液、冲洗液、防反射膜形成用组合物、顶涂层形成用组合物等)优选不包含金属、包含卤素的金属盐、包含酸、碱、硫原子或磷原子的成分等杂质。在此,作为包含金属原子的杂质,能够举出Na、K、Ca、Fe、Cu、Mn、Mg、Al、Cr、Ni、Zn、Ag、Sn、Pb、Li或它们的盐等。

[1269] 作为这些材料中所含有的杂质的含量,优选为1ppm以下,更优选为1ppb以下,进一步优选为100ppt(parts per trillion,兆分之)以下,尤其优选为10ppt以下,最优选实质上不包含(测定装置的检测极限以下)。

[1270] 作为从各种材料中去除金属等杂质的方法,例如能够举出使用过滤器的过滤。作为过滤器孔径,优选孔径尺寸为10nm以下,更优选为5nm以下,进一步优选为3nm以下。作为过滤器的材质,优选为聚四氟乙烯制、聚乙烯制、尼龙制的过滤器。过滤器可以是将这些材质和离子交换介质组合而成的复合材料。过滤器可以使用预先用有机溶剂进行清洗的过滤器。在过滤器过滤工序中,可以串联或并联地连接多种过滤器而使用。当使用多种过滤器时,可以组合使用孔径和/或材质不同的过滤器。并且,可以将各种材料进行多次过滤,进行多次过滤的工序可以是循环过滤工序。

[1271] 并且,作为减少各种材料中所包含的金属等杂质的方法,能够举出作为构成各种材料的原料而选择金属含量少的原料、对构成各种材料的原料进行过滤器过滤、通过用特氟龙(注册商标)对装置内进行加衬等而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏等的方法。对构成各种材料的原料进行的过滤器过滤中的优选条件与上述的条件相同。

[1272] 除了过滤器过滤之外,可以通过吸附材料去除杂质,还可以将过滤器过滤和吸附材料组合使用。作为吸附材料,可以使用公知的吸附材料,例如,可以使用硅胶、沸石等无机系吸附材料、活性炭等有机系吸附材料。

[1273] 并且,作为减少本发明的有机系处理液中所包含的金属等杂质的方法,能够举出作为构成各种材料的原料而选择金属含量少的原料、对构成各种材料的原料进行过滤器过滤、通过用特氟龙(注册商标)对装置内进行加衬等而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏等的方法。对构成各种材料的原料进行的过滤器过滤中的优选条件与上述的条件相同。

[1274] 除了过滤器过滤之外,可以通过吸附材料去除杂质,还可以将过滤器过滤和吸附材料组合使用。作为吸附材料,可以使用公知的吸附材料,例如,可以使用硅胶、沸石等无机系吸附材料、活性炭等有机系吸附材料。

[1275] [收容容器]

[1276] 作为可用于显影液及冲洗液的有机溶剂(也称为“有机系处理液”),优选使用具有收容部的、化学增幅型或非化学增幅型抗蚀剂膜的图案化用有机系处理液的收容容器中所保存的溶剂。作为该收容容器,例如,优选为收容部的与有机系处理液接触的内壁由与聚乙

烯树脂、聚丙烯树脂及聚乙烯-聚丙烯树脂中的任一个都不同的树脂、或由实施了防锈·防金属溶出处理的金属形成的、抗蚀剂膜的图案化用有机系处理液的收容容器。在该收容容器的上述收容部收容用作抗蚀剂膜的图案化用有机系处理液的预定的有机溶剂,在抗蚀剂膜的图案化时,能够使用从上述收容部排出的有机溶剂。

[1277] 在上述收容容器进一步具有用于密封上述收容部的密封部的情况下,该密封部也优选由与选自聚乙烯树脂、聚丙烯树脂及聚乙烯-聚丙烯树脂中的1种以上的树脂不同的树脂或由实施了防锈·防金属溶出处理的金属形成。

[1278] 在此,密封部是指能够阻断收容部与外部空气的部件,能够优选举出密封件、O型环等。

[1279] 与选自聚乙烯树脂、聚丙烯树脂及聚乙烯-聚丙烯树脂中的1种以上的树脂不同的树脂优选为全氟树脂。

[1280] 作为全氟树脂,能够举出四氟乙烯树脂(PTFE)、四氟乙烯·全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚树脂(FEP)、四氟乙烯-乙烯共聚物树脂(ETFE)、三氟氯乙烯-乙烯共聚树脂(ECTFE)、偏二氟乙烯树脂(PVDF)、三氟氯乙烯共聚树脂(PCTFE)、氟乙烯树脂(PVF)等。

[1281] 作为尤其优选的全氟树脂,能够举出四氟乙烯树脂、四氟乙烯·全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚和树脂。

[1282] 作为实施了防锈·防金属溶出处理的金属中的金属,能够举出碳钢、合金钢、镍铬钢、镍铬钼钢、铬钢、铬钼钢、锰钢等。

[1283] 作为防锈·防金属溶出处理,优选应用皮膜技术。

[1284] 皮膜技术中,大致分为金属包覆(各种镀敷)、无机包覆(各种化学转化处理、玻璃、混凝土(concrete)、陶瓷等)及有机包覆(防锈油、涂料、橡胶、塑料)这三种。

[1285] 作为优选的皮膜技术,可以举出利用防锈油、防锈剂、腐蚀抑制剂、螯合化合物、剥离性塑料(strippable plastic)、内衬剂(lining agent)的表面处理。

[1286] 其中,优选为各种铬酸盐、亚硝酸盐、硅酸盐、磷酸盐,油酸、二聚酸、环烷酸等羧酸,羧酸金属皂、磺酸盐、胺盐、酯(高级脂肪酸的甘油酯或磷酸酯)等腐蚀抑制剂,乙二胺四乙酸、葡萄糖酸、次氨基三乙酸(nitrilotriacetic acid)、羟乙基乙二胺三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸等螯合化合物及氟树脂内衬。尤其优选为磷酸盐处理和氟树脂内衬。

[1287] 并且,与直接的包覆处理相比较,虽不能直接防锈,但作为通过包覆处理来延长防锈期间的处理方法,还优选采用作为防锈处理之前的阶段的“前处理”。

[1288] 作为这种前处理的具体例能够优选举出通过清洗或研磨去除存在于金属表面上的氯化物或硫酸盐等的各种腐蚀因子的处理。

[1289] 作为收容容器具体能够举出以下。

[1290] • Entegris公司制FluoroPurePFA复合滚筒(接液内面;PFA树脂内衬)

[1291] • JFE公司制钢制筒罐(接液内表面;磷酸锌皮膜)

[1292] 并且,作为能够在本发明中使用的收容容器,还能够举出日本特开平11-021393号公报[0013]~[0030]、及日本特开平10-45961号公报[0012]~[0024]中所记载的容器。

[1293] 本发明的有机类处理液为了防止伴随静电的带电、继而产生的静电放电引起的药液配管和各种组件(过滤器、O型环、软管等)的故障,可以添加导电性化合物。作为导电性化

合物并无特别限制,例如可列举甲醇。添加量并无特别限制,从维持优选的显影特性的观点考虑,优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。关于药液配管的部件,能够使用SUS(不锈钢)或者由实施了抗静电处理的聚乙烯、聚丙烯或氟树脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基树脂等)进行了涂覆的各种配管。关于过滤器及O型环也同样地,能够使用实施了抗静电处理的聚乙烯、聚丙烯或者氟树脂(聚四氟乙烯、全氟烷氧基树脂等)。

[1294] 另外,通常显影液及冲洗液在使用后通过配管而收容至废液罐中。此时,若使用烃系溶剂作为冲洗液,则为了防止溶解在显影液中的抗蚀剂析出并附着于晶片背面或配管侧面等,存在使抗蚀剂溶解的溶剂再次通过配管的方法。作为通过配管的方法,可以举出通过冲洗液进行清洗后,利用溶解抗蚀剂的溶剂进行清洗并流过基板的背面和侧面等的方法、或者以不与抗蚀剂接触而使溶解抗蚀剂的溶剂通过配管的方式流动的方法。

[1295] 作为通过配管的溶剂,只要是可溶解抗蚀剂的溶剂,则并无特别限定,例如可以举出上述有机溶剂,能够使用丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚丙酸酯、丙二醇单乙醚丙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、2-庚酮、乳酸乙酯、1-丙醇、丙酮等。其中,能够优选使用PGMEA,PGME,环己酮。

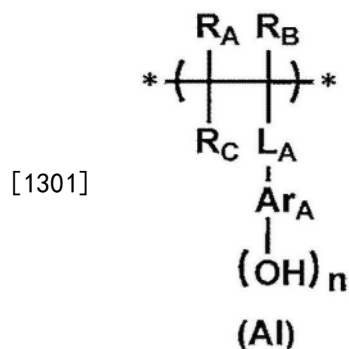
[1296] [电子器件的制造方法]

[1297] 并且,本发明还涉及包括上述图案形成方法的电子器件的制造方法。通过本发明的电子器件的制造方法制造的电子器件可优选搭载于电气电子设备(例如,家电、OA(Office Automation,办公自动化)相关设备、媒体相关设备、光学用设备及通信设备等)中。

[1298] 并且,本发明还涉及一种下述感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[1299] 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其含有:树脂(A),通过酸的作用而极性增加;及化合物(B),通过光化射线或放射线的照射而产生酸,且由下述通式(I)表示,上述树脂(A)包含由下述通式(AI)表示的重复单元。

[1300] [化学式99]



[1302] 通式(AI)中,

[1303] R_A 、 R_B 及 R_C 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基。其中, R_C 可以与 Ar_A 键合而形成环,此时的 R_C 表示单键或亚烷基。

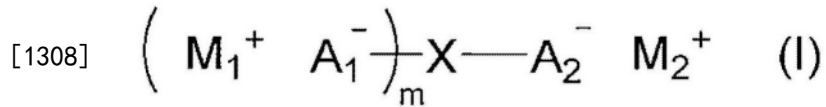
[1304] L_A 表示单键或2价的连接基。

[1305] Ar_A 表示(n+1)价的芳香环基。当 Ar_A 与 R_C 键合而形成环时,表示(n+2)价的芳香环

基。

[1306] n表示1~5的整数。

[1307] [化学式100]



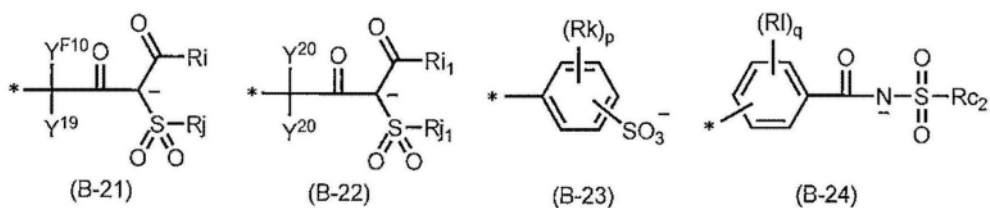
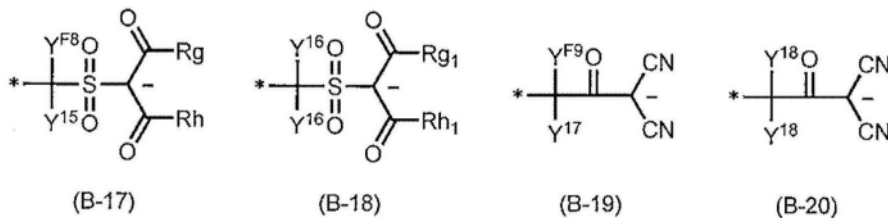
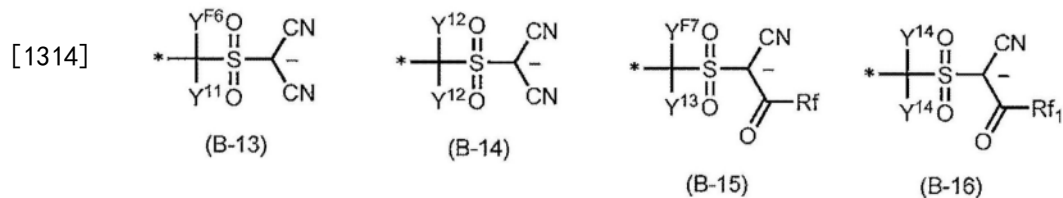
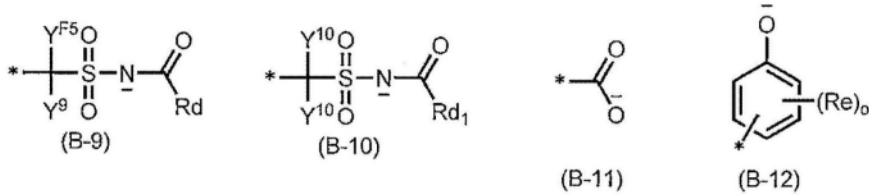
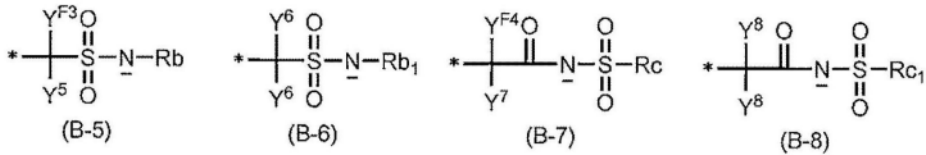
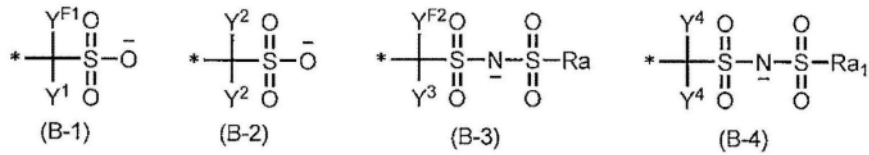
[1309] 通式(I)中,

[1310] M_1^+ 及 M_2^+ 分别独立地表示阳离子。

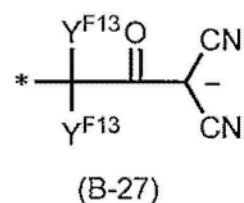
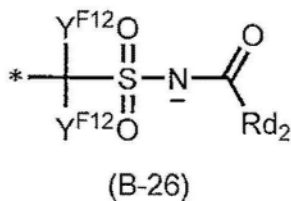
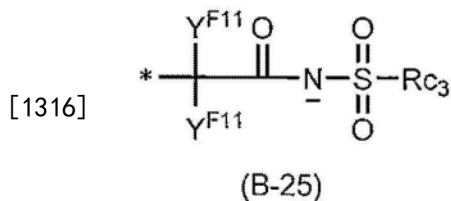
[1311] X表示(m+1)价的连接基。

[1312] A_1^- 及 A_2^- 分别独立地为选自由下述式(B-1)~(B-27)表示的基团中的基团。

[1313] [化学式101]



[1315] [化学式102]



[1317] 通式 (B-1) 中,

[1318] Y^{F1} 表示氟原子或全氟烷基。

[1319] Y^1 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[1320] 通式 (B-2) 中,

[1321] Y^2 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[1322] 通式 (B-3) 中,

[1323] Y^{F2} 表示氟原子或全氟烷基。

[1324] Y^3 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[1325] R_a 表示有机基团。

[1326] 通式 (B-4) 中,

[1327] Y^4 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[1328] R_{a1} 表示有机基团。

[1329] 通式 (B-5) 中,

[1330] Y^{F3} 表示氟原子或全氟烷基。

[1331] Y^5 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[1332] R_b 表示氢原子或有机基团。

[1333] 通式 (B-6) 中,

[1334] Y^6 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[1335] R_{b1} 表示氢原子或有机基团。

[1336] 通式 (B-7) 中,

[1337] Y^{F4} 表示氟原子或全氟烷基。

[1338] Y^7 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[1339] R_c 表示有机基团。

[1340] 通式 (B-8) 中,

[1341] Y^8 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[1342] R_{c1} 表示有机基团。

[1343] 通式 (B-9) 中, Y^{F5} 表示氟原子或全氟烷基。

[1344] Y^9 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[1345] R_d 表示有机基团。

[1346] 通式 (B-10) 中,

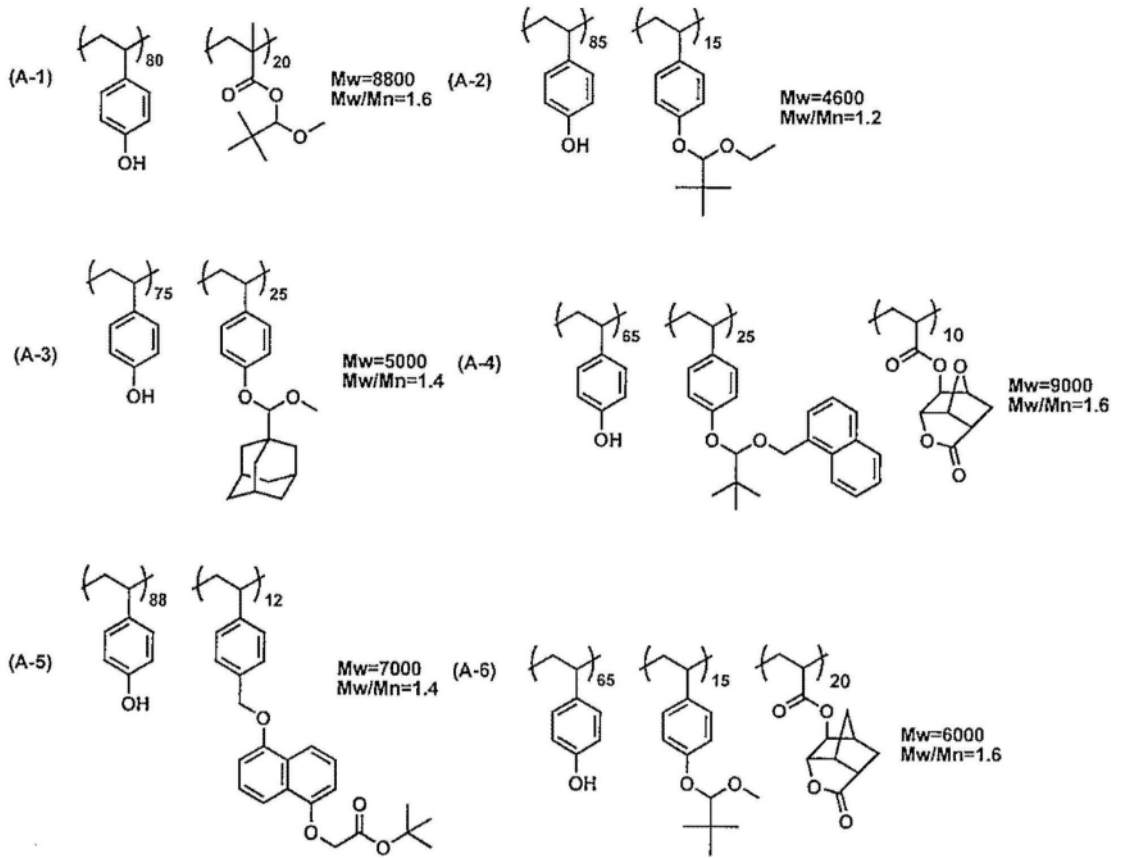
[1347] Y^{10} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。

[1348] R_{d1} 表示有机基团。

[1349] 通式 (B-12) 中,

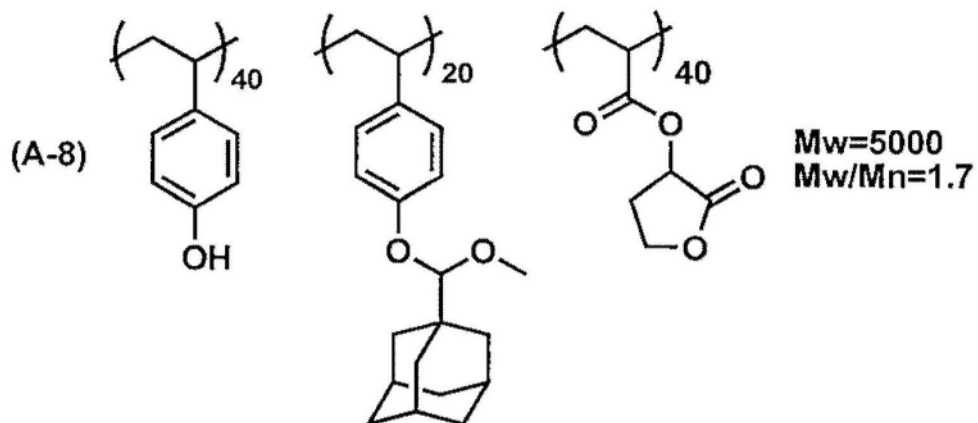
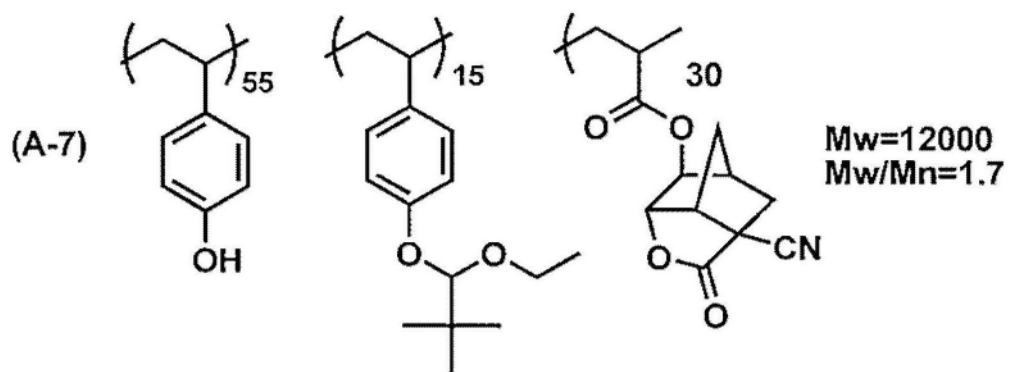
- [1350] Re表示氢原子、有机基团或卤原子。
- [1351] o表示1~4的整数。
- [1352] 当o表示2以上的整数时,多个Re可以相同,也可以不同。
- [1353] 通式(B-13)中,
- [1354] Y^{F6} 表示氟原子或全氟烷基。
- [1355] Y^{11} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1356] 通式(B-14)中,
- [1357] Y^{12} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1358] 通式(B-15)中,
- [1359] Y^{F7} 表示氟原子或全氟烷基。
- [1360] Y^{13} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1361] Rf表示有机基团。
- [1362] 通式(B-16)中,
- [1363] Y^{14} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1364] Rf_1 表示有机基团。
- [1365] 通式(B-17)中,
- [1366] Y^{F8} 表示氟原子或全氟烷基。
- [1367] Y^{15} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1368] Rg表示有机基团。
- [1369] Rh表示有机基团。
- [1370] 通式(B-18)中,
- [1371] Y^{16} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1372] Rg_1 表示有机基团。
- [1373] Rh_1 表示有机基团。
- [1374] 通式(B-19)中,
- [1375] Y^{F9} 表示氟原子或全氟烷基。
- [1376] Y^{17} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1377] 通式(B-20)中,
- [1378] Y^{18} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1379] 通式(B-21)中,
- [1380] Y^{F10} 表示氟原子或全氟烷基。
- [1381] Y^{19} 表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1382] Ri表示有机基团。
- [1383] Rj表示有机基团。
- [1384] 通式(B-22)中,
- [1385] Y^{20} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1386] Ri_1 表示有机基团。
- [1387] Rj_1 表示有机基团。
- [1388] 通式(B-23)中,

- [1389] Rk表示氢原子或不具有氟原子的取代基。
- [1390] p表示1~4的整数。
- [1391] 当p表示2以上的整数时,多个Rk可以相同,也可以不同。
- [1392] 通式(B-24)中,
- [1393] R1表示氢原子、有机基团或卤原子。
- [1394] q表示1~4的整数。
- [1395] 当q表示2以上的整数时,多个R1可以相同,也可以不同。
- [1396] Rc₂表示有机基团。
- [1397] 通式(B-25)中,
- [1398] Y^{F11}分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [1399] Rc₃表示有机基团。
- [1400] 通式(B-26)中,
- [1401] Y^{F12}分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [1402] Rd₂表示有机基团。
- [1403] 通式(B-27)中,
- [1404] Y^{F13}分别独立地表示氟原子或全氟烷基。
- [1405] 通式(B-1)~(B-27)中,
- [1406] *表示键合位置。
- [1407] A₁⁻表示与由A₂⁻表示的基团不同的结构。
- [1408] m表示1或2。当m表示2时,多个M₁⁺可以相同,也可以不同。当m表示2时,多个A₁⁻可以相同,也可以不同。
- [1409] 通式(AI)中的R_A、R_B、R_C、L_A、Ar_A及n分别与上述树脂(A)中的通式(A1)中的R_A、R_B、R_C、L_A、Ar_A及n相同。
- [1410] 通式(I)中的M₁⁺、M₂⁺、X及通式(B-1)~(B-27)中的各基团分别与上述化合物(B)中的通式(I)中的M₁⁺、M₂⁺、X及通式(B-1)~(B-27)中的各基团相同。
- [1411] 实施例
- [1412] 以下,根据实施例对本发明进一步进行详细说明。只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当地变更以下实施例中示出的材料、使用量、比例、处理内容及处理步骤等。因此,本发明的范围不应解释为受以下所示实施例的限制。
- [1413] <树脂(A)>
- [1414] 以下示出所使用的树脂(A)的重复单元的结构及其含量(摩尔比率)、重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)。
- [1415] 另外,树脂A'-1不是树脂(A),但是为了方便起见,记载于以下。
- [1416] [化学式103]

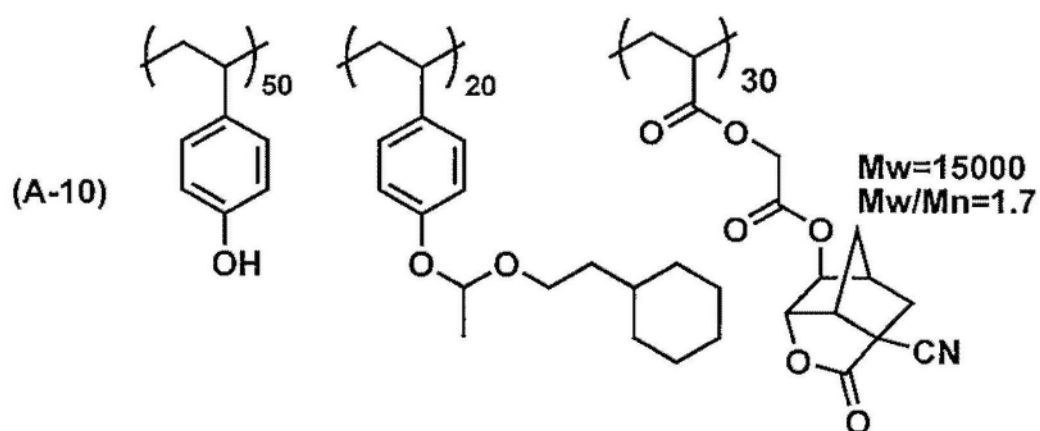
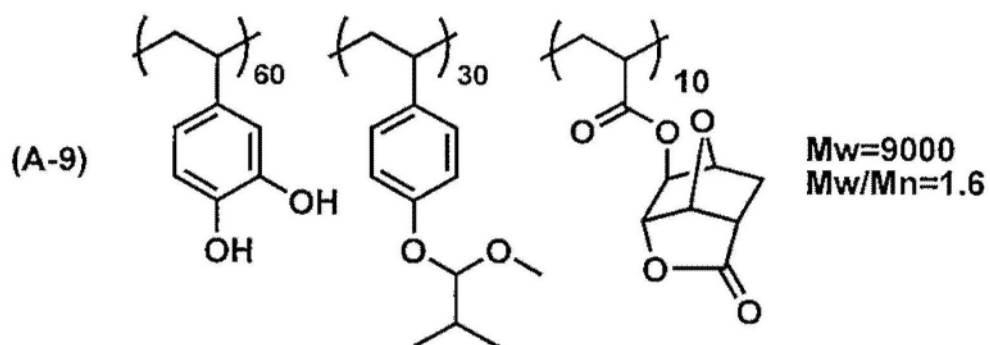


[1417]

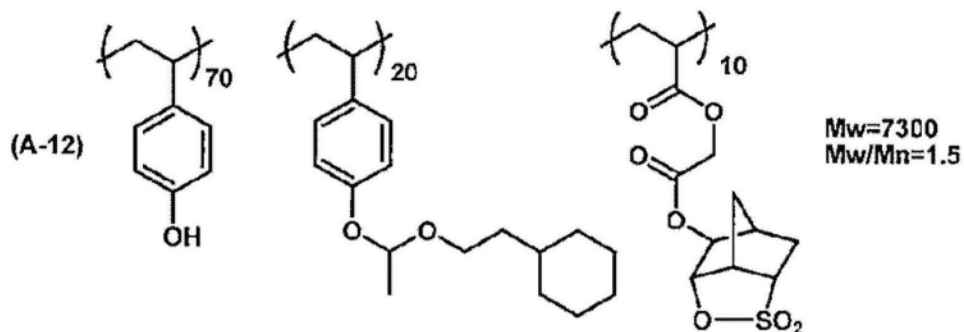
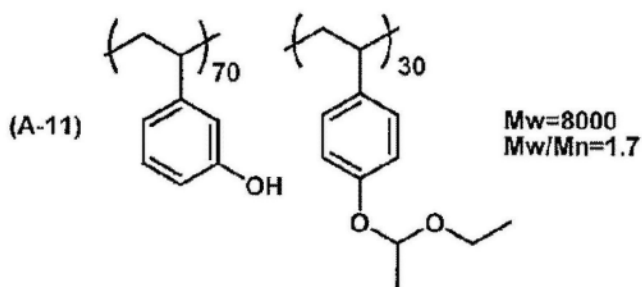
[1418] [化学式104]



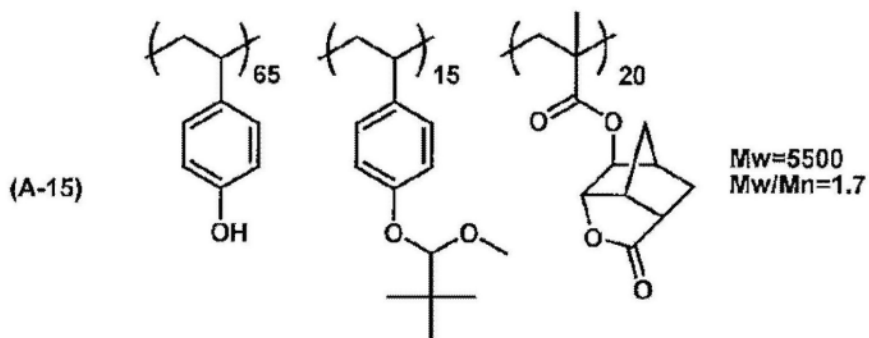
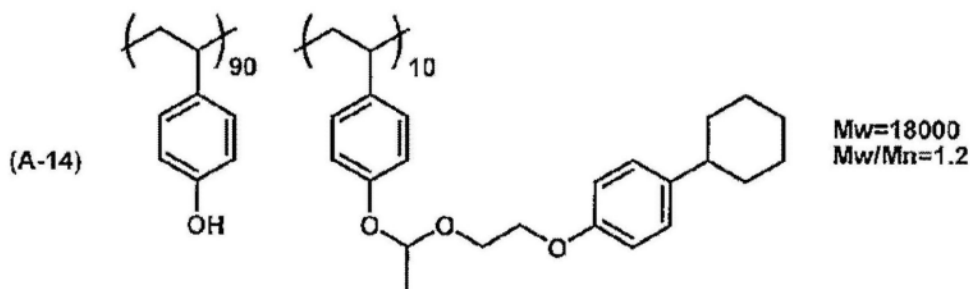
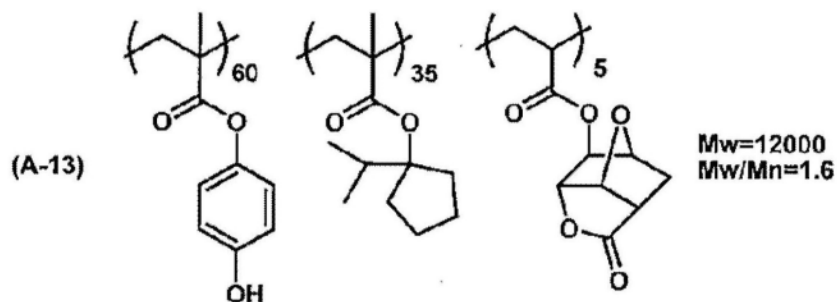
[1419]



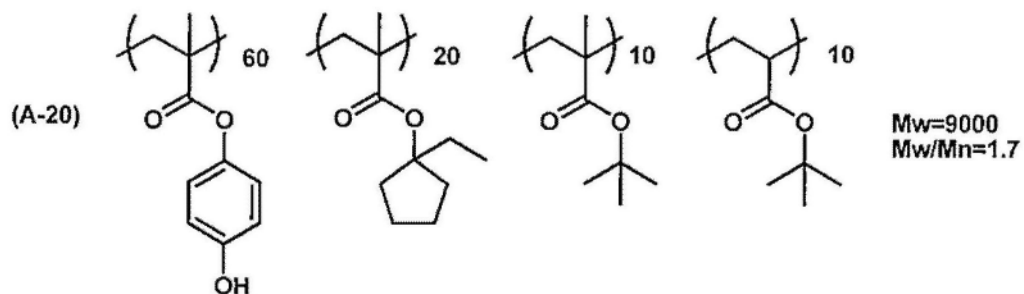
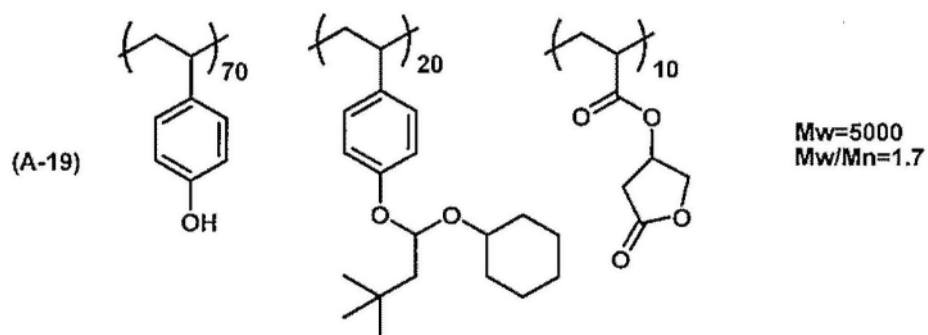
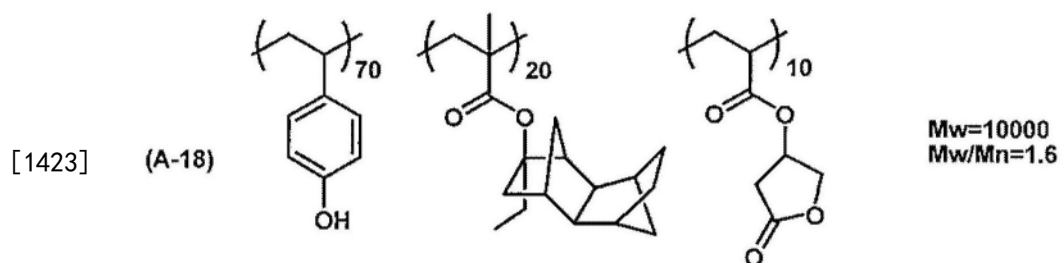
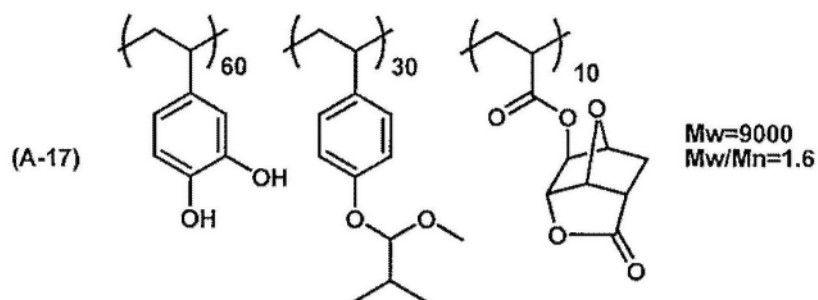
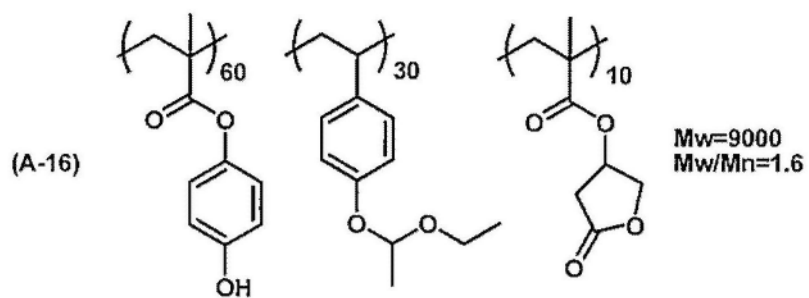
[1420] [化学式105]



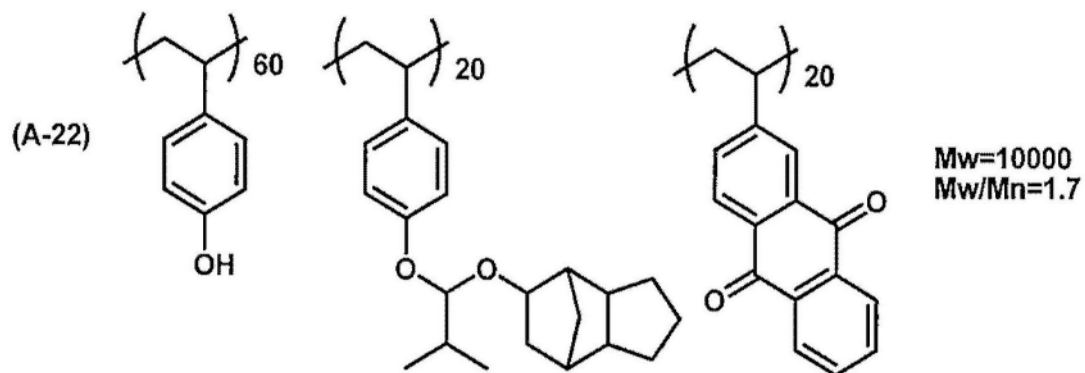
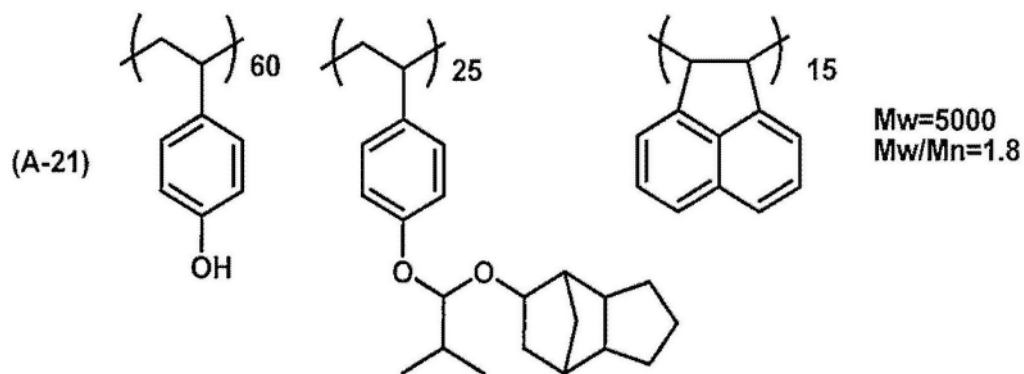
[1421]



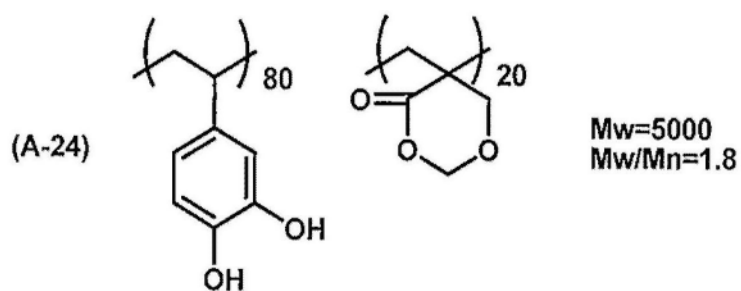
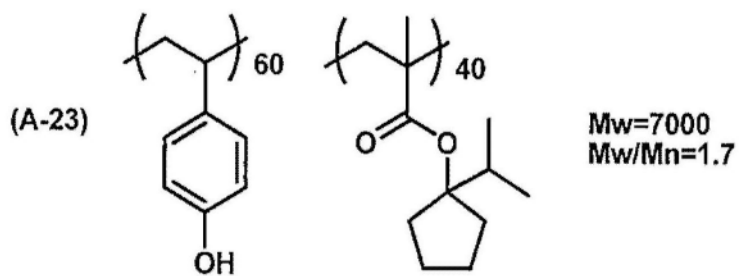
[1422] [化学式106]



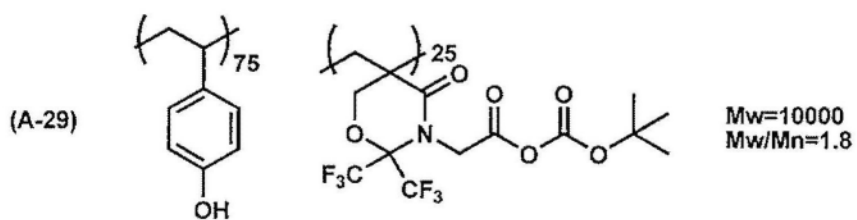
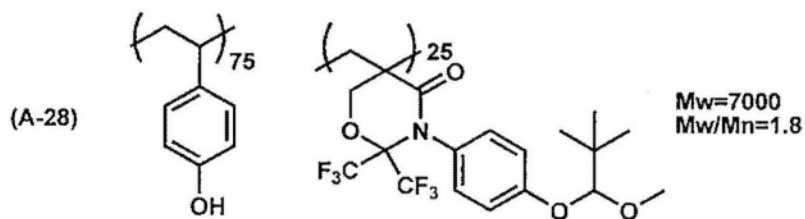
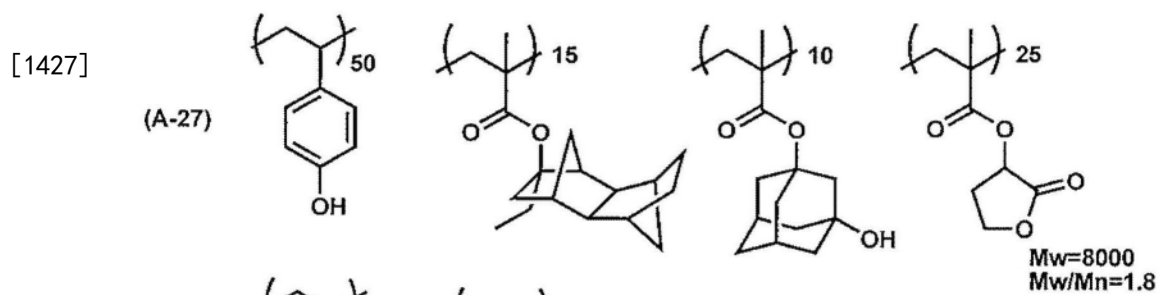
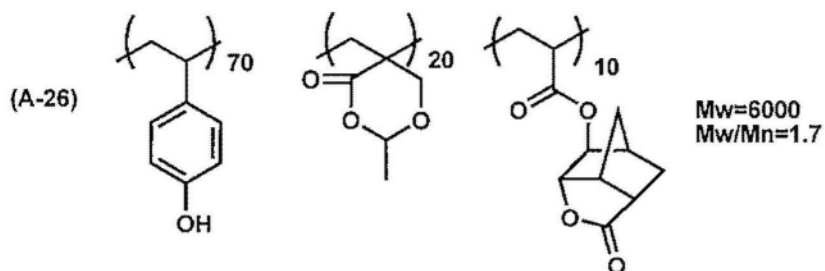
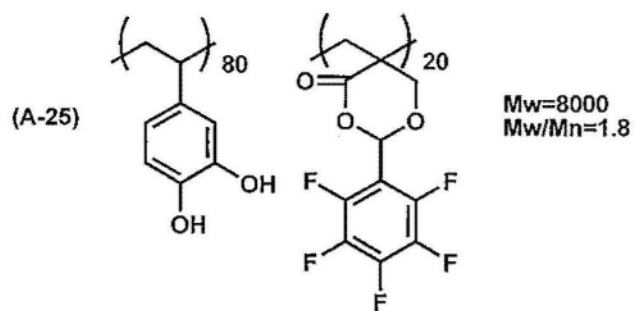
[1424] [化学式107]



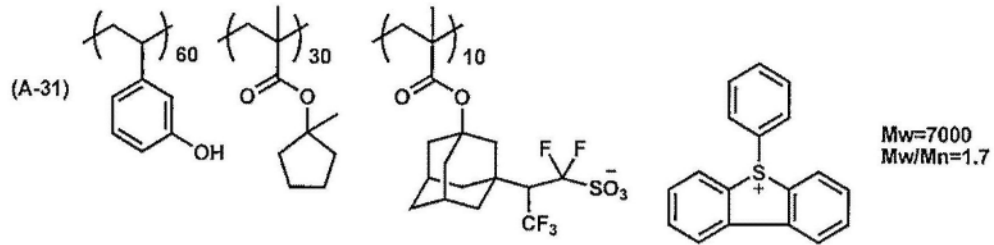
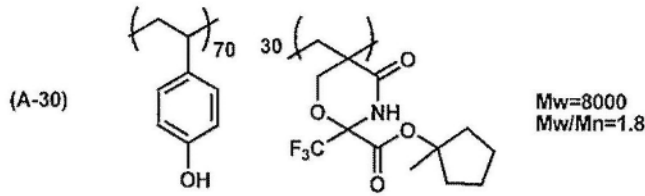
[1425]



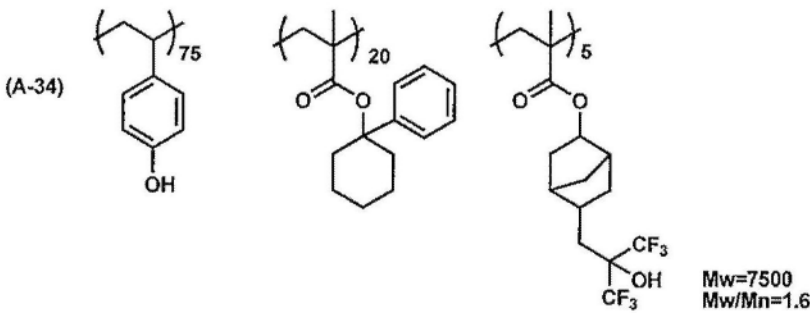
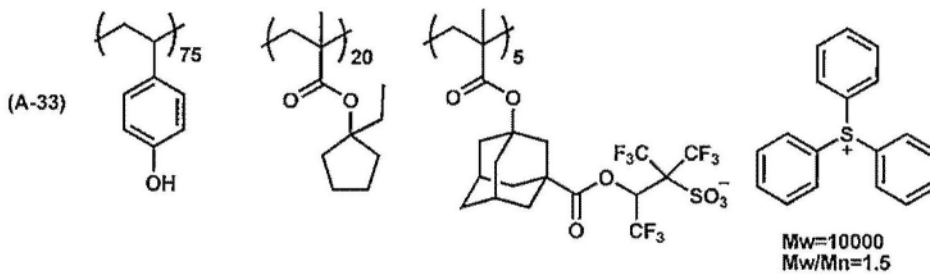
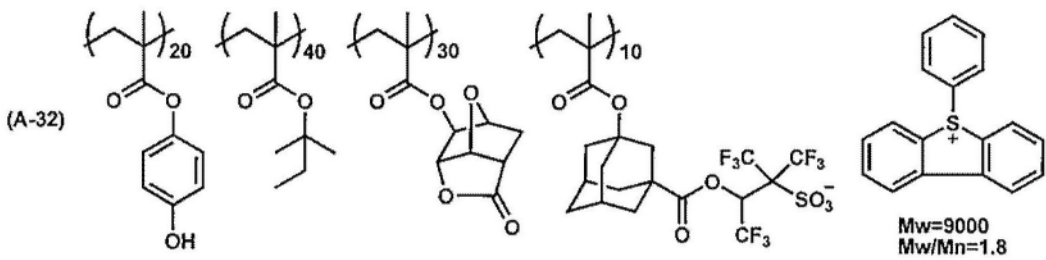
[1426] [化学式108]



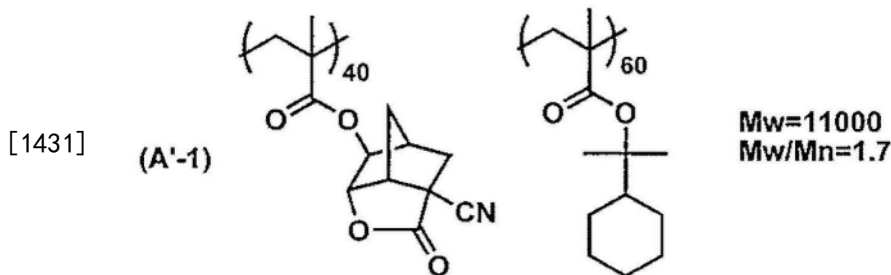
[1428] [化学式109]



[1429]



[1430] [化学式110]



[1432] 树脂(A-30)中的、附于右侧的重复单元的数字表示上述重复单元的含量(摩尔比)

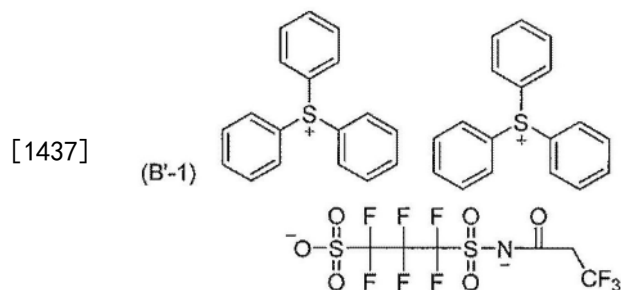
率)。

[1433] <光产酸剂(B)>

[1434] 化合物(B-1)~(B-27)将表1中所记载的阳离子和表1中所记载的阴离子组合而成。另外,对于阳离子,还一并记载了化合物中所含的阳离子的数。

[1435] 在比较例中使用了下述化合物(B'-1)。

[1436] [化学式111]



[1438] [表1]

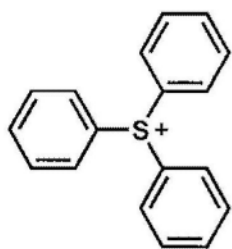
[1439] 表1

[1440]

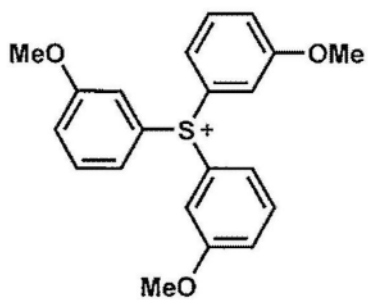
光产酸剂	阳离子		阴离子
	种类	数	种类
B-1	1	2	1
B-2	2	2	2
B-3	3	2	3
B-4	4	2	4
B-5	5	2	5
B-6	6	2	6
B-7	7	2	7
B-8	8	2	8
B-9	1	1	9
	9	1	
B-10	10	2	10
B-11	11	2	11
B-12	12	2	12
B-13	13	2	13
B-14	14	2	14
B-15	15	3	15
B-16	16	2	16
B-17	17	2	17
B-18	18	2	18
B-19	19	2	19
B-20	1	2	20
B-21	1	2	21
B-22	1	2	22
B-23	1	2	23
B-24	1	2	24
B-25	1	2	25
B-26	1	2	26
B-27	1	2	27

[1441] 以下示出表1中所记载的阳离子的结构。Me表示甲基,Bu表示正丁基。

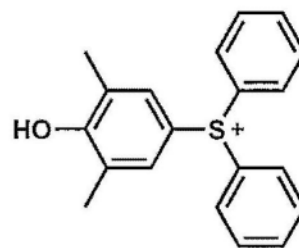
[1442] [化学式112]



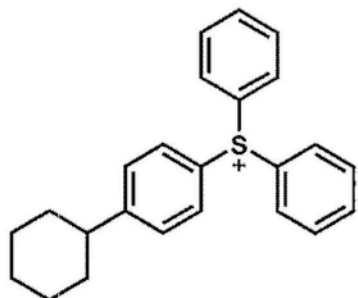
1



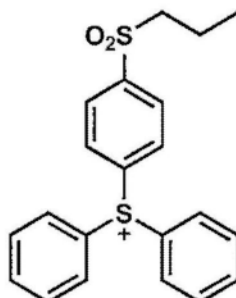
2



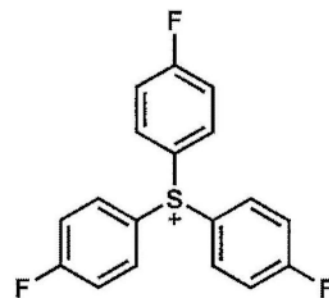
3



4

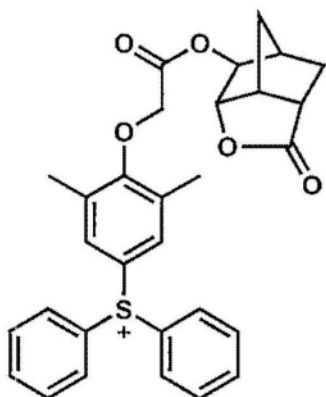


5

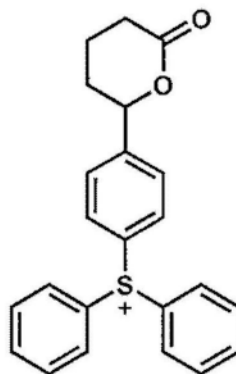


6

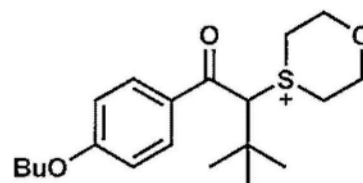
[1443]



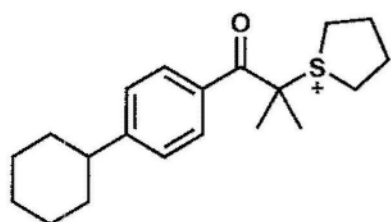
7



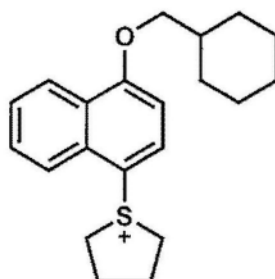
8



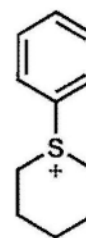
9



10

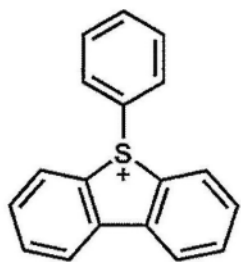


11

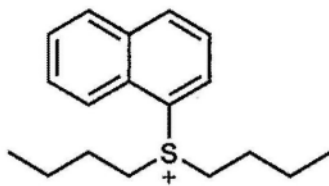


12

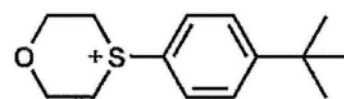
[1444] [化学式113]



13

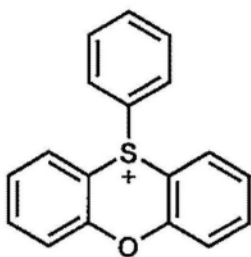


14

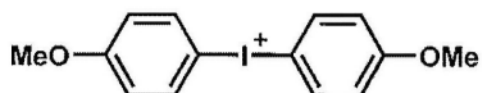


15

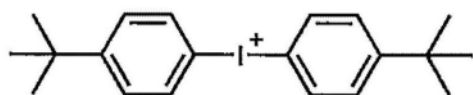
[1445]



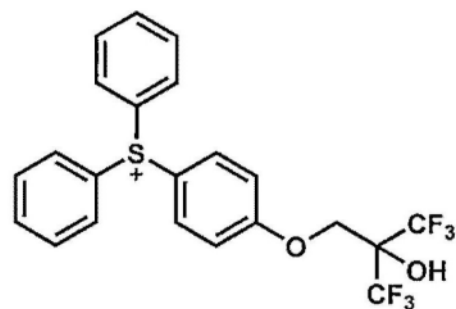
16



17



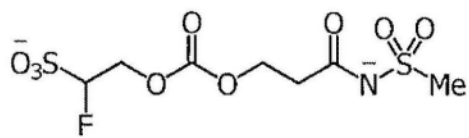
18



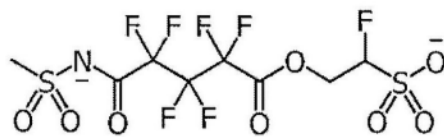
19

[1446] 以下示出表1中所记载的阴离子的结构。Me表示甲基，Bu表示正丁基。

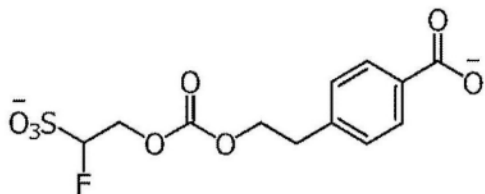
[1447] [化学式114]



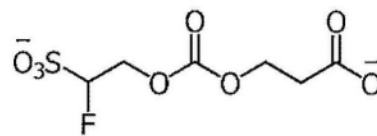
1



2

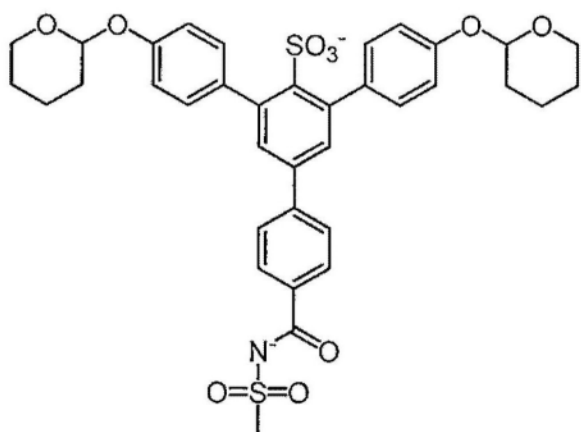


3

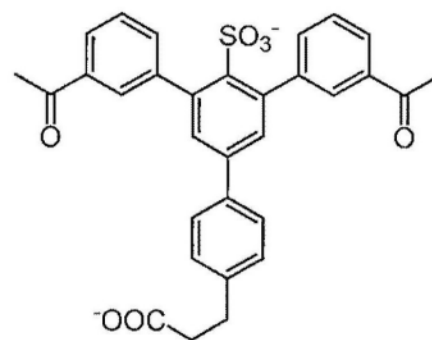


4

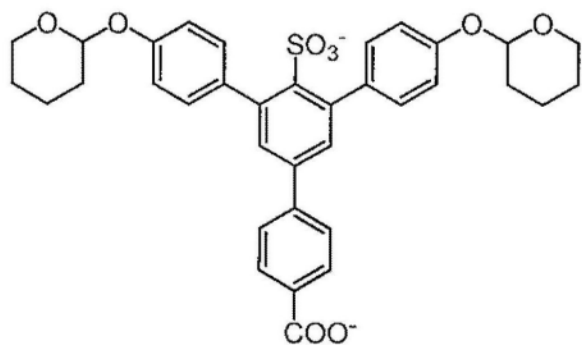
[1448]



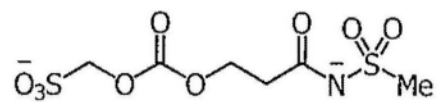
5



6

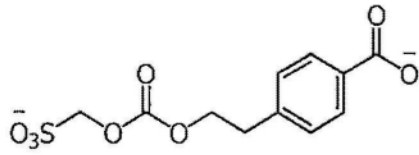


7

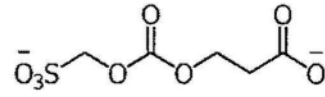


8

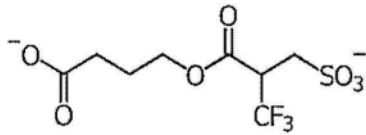
[1449] [化学式115]



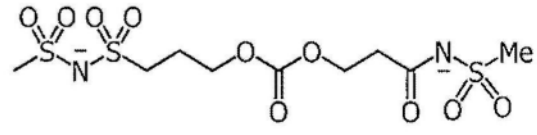
9



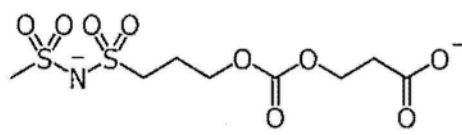
10



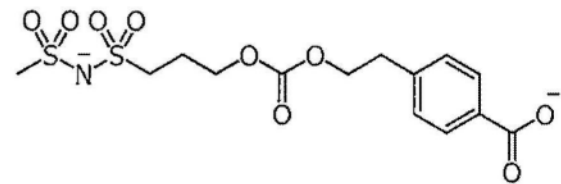
11



12

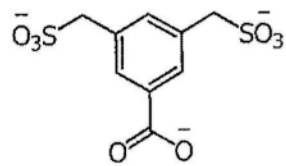


13

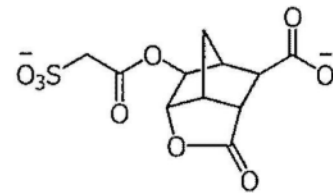


14

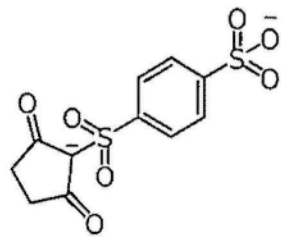
[1450]



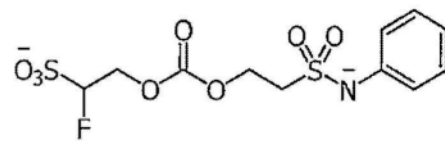
15



16

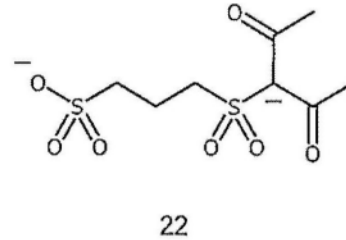
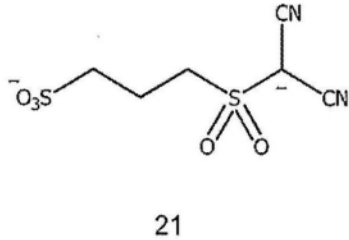
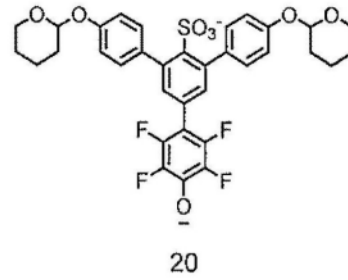
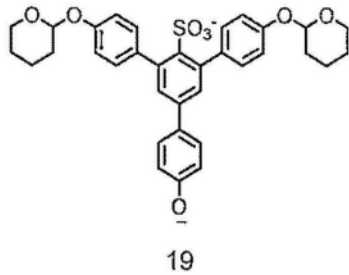


17

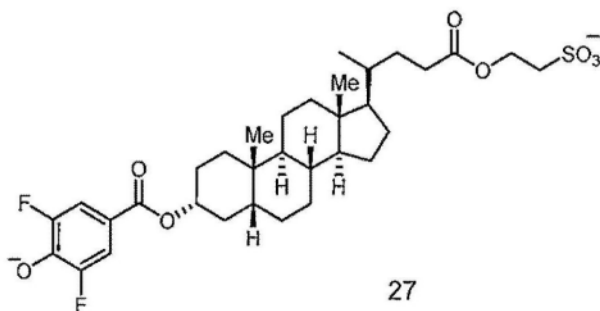
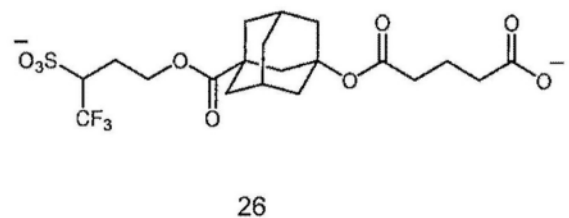
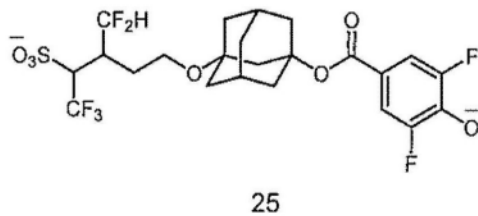
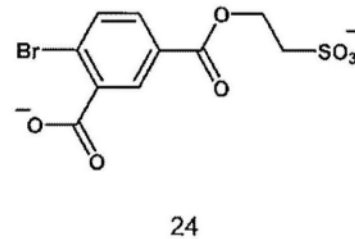
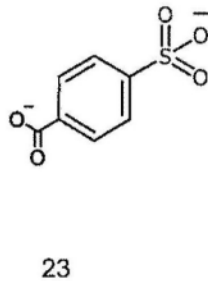


18

[1451] [化学式116]



[1452]



[1453] (从光产酸剂产生的酸的酸解离常数pKa)

[1454] 表2中示出从光产酸剂产生的酸的酸解离常数pKa。

[1455] 另外,在测定从光产酸剂产生的酸的酸解离常数pKa时,具体地,以将化合物B-1~B-27中的各阳离子部位取代为H⁺而形成的化合物(例如,当为化合物B-1时,将三苯基铯阳离子取代为H⁺而形成的化合物)为对象,如上所述,使用ACD/Labs公司的软件包1,通过计算

求出基于哈密特 (Hammett) 的取代基常数和公知文献值的数据库的值。并且,当无法通过上述方法计算pKa时,采用了基于DFT(密度泛函方法)并通过Gaussian16得到的值。

[1456] 下表中,“pKa1”表示第一阶段的酸解离常数,“pKa2”表示第二阶段的酸解离常数,“pKa3”表示第三阶段的酸解离常数。pKa的值越小,表示酸度越高。

[1457] 如上所述,化合物B-1~B-14、B-16~B-27相当于上述化合物(B)。在此,pKa1相当于上述酸解离常数a1,pKa2相当于上述酸解离常数a2。

[1458] 并且,如上所述,化合物B-15也相当于上述化合物(B)。在此,pKa1相当于上述酸解离常数a1,pKa3相当于上述酸解离常数a2。

[1459] 由于由化合物B-15产生的酸(将化合物B-15的镱阳离子取代为H⁺而形成的化合物)是对称结构,因此2个第1酸性部位(HA₁)的酸解离常数pKa理论上成为相同的值。然而,在上述计算方法中,2个第1酸性部位(HA₁)的酸解离常数可以作为第一阶段的酸解离常数pKa1和第二阶段的酸解离常数pKa2而求出。关于由化合物B-15产生的酸,2个第1酸性部位(HA₁)的酸解离常数pKa中最小的值(即,酸解离常数pKa1)相当于上述酸解离常数a1。

[1460] [表2]

[1461] 表2

[1462]

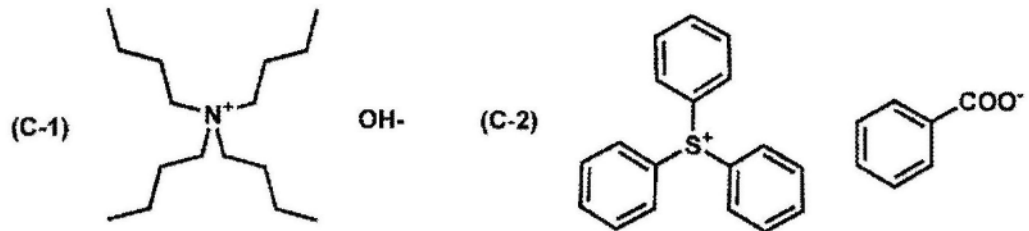
光产酸剂B	pKa1	pKa2	pKa3
B-1	-0.83	4.14	-
B-2	-0.92	1.92	-
B-3	-0.82	4.24	-
B-4	-0.83	3.96	-
B-5	-0.86	3.32	-
B-6	-0.95	4.58	-
B-7	-0.8	3.90	-
B-8	0.05	4.15	-
B-9	0.07	4.24	-
B-10	0.05	3.98	-
B-11	0.86	4.49	-
B-12	-0.05	4.15	-
B-13	-0.05	3.97	-
B-14	-0.05	4.24	-
B-15	0.79	1.53	4.16
B-16	0.42	4.06	-
B-17	-0.82	-0.56	-
B-18	-0.92	1.92	-
B-19	-0.58	9.09	-
B-20	-1.3	4.64	-
B-21	1.64	2.3	-
B-22	1.44	4.86	-
B-23	-1.47	3.89	-

B-24	1.01	2.5	-
B-25	-0.54	5.72	-
B-26	-0.29	4.61	-
B-27	1.08	5.68	-
B'-1	-3.41	-0.24	-

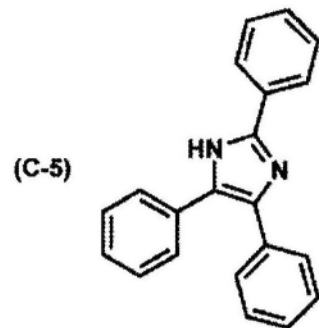
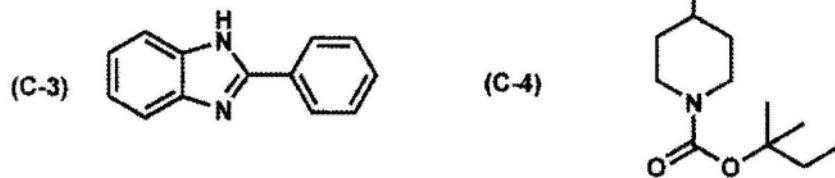
[1463] <酸扩散控制剂>

[1464] 以下示出所使用的酸扩散控制剂的结构。

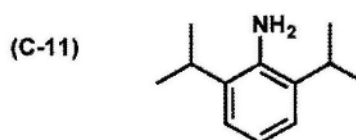
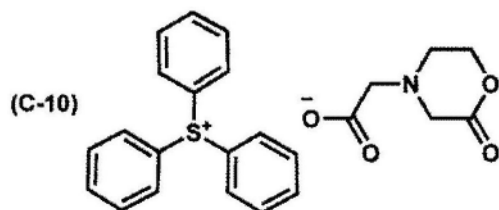
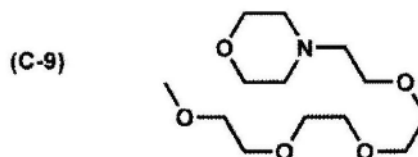
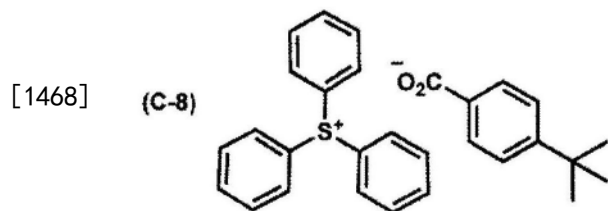
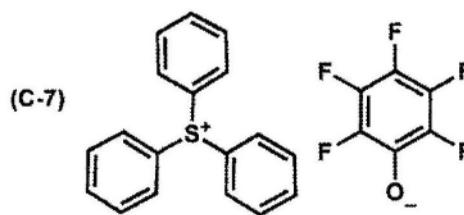
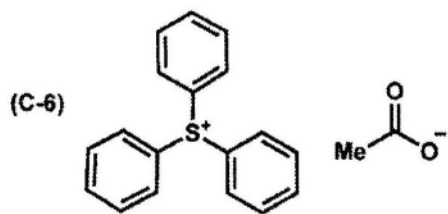
[1465] [化学式117]



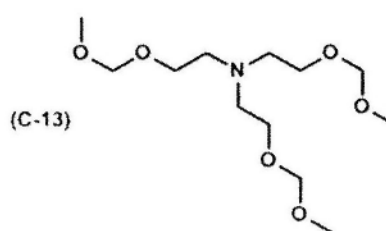
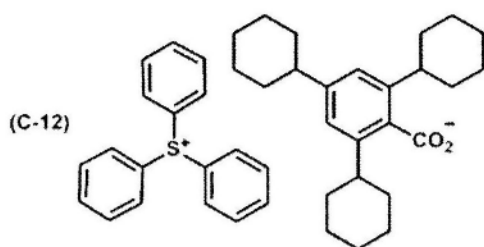
[1466]



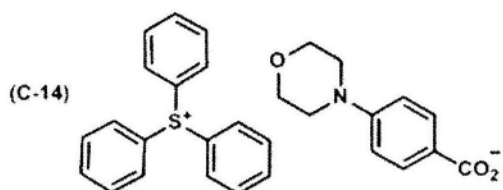
[1467] [化学式118]



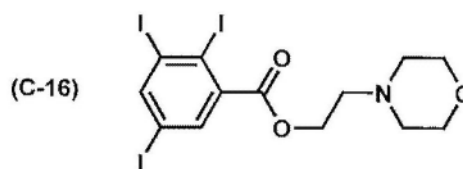
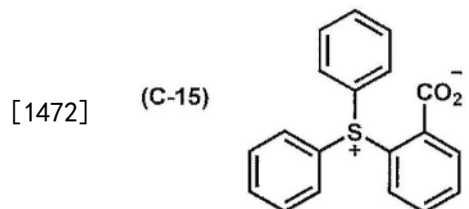
[1469] [化学式119]



[1470]



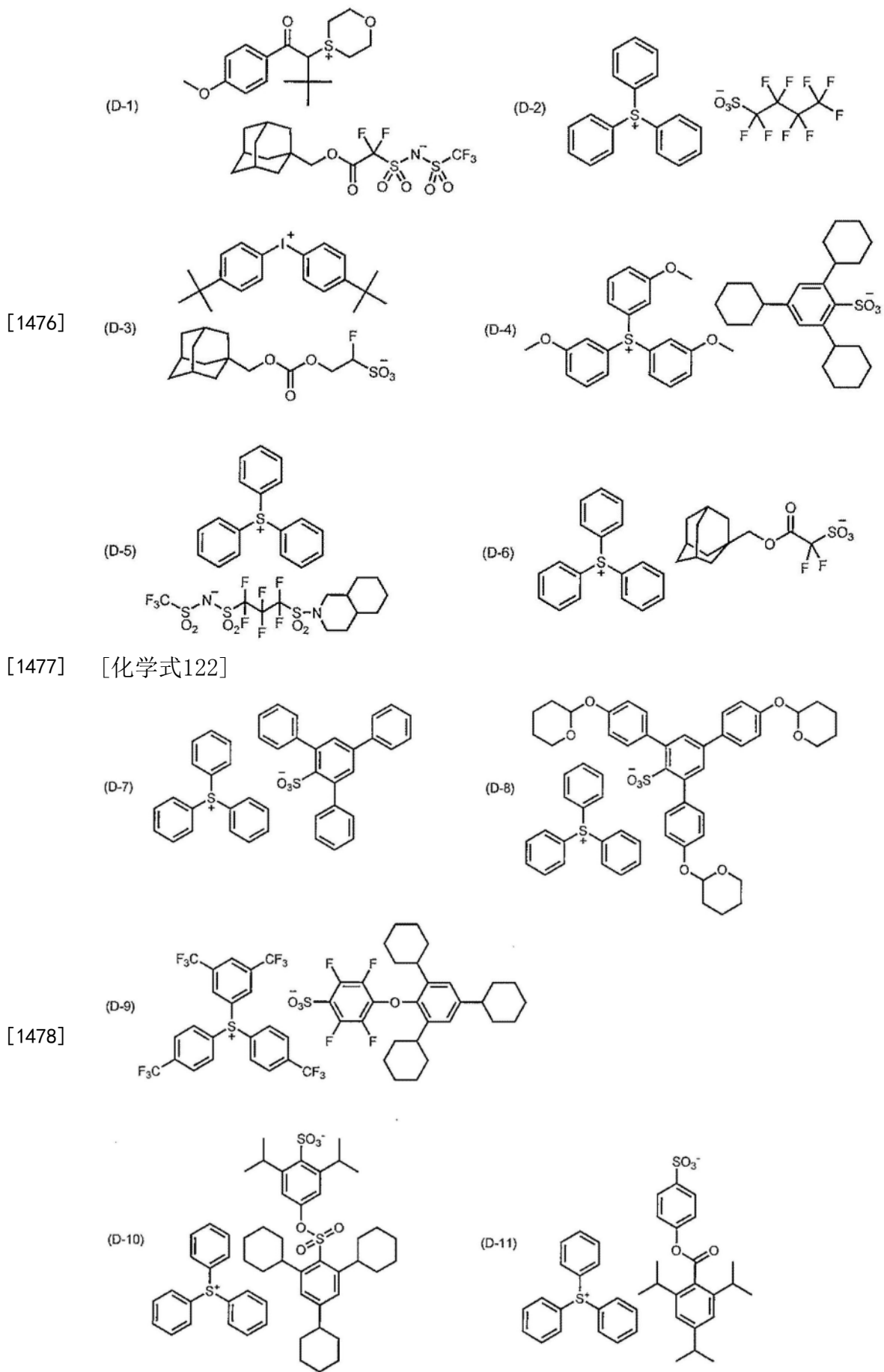
[1471] [化学式120]



[1473] <光产酸剂(B')>

[1474] 以下示出所使用的光产酸剂(B')的结构。

[1475] [化学式121]



- [1479] <表面活性剂>
- [1480] 作为表面活性剂,使用了下述W-1~W-4。
- [1481] W-1:Megaface R08 (DIC Corporation制;氟及硅系)
- [1482] W-2:聚硅氧烷聚合物KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制;硅系)
- [1483] W-3:Troysol S-366 (Troy Chemical Industries Inc.制;氟系)
- [1484] W-4:PF6320 (OMNOVA Solutions Inc.制;氟系)
- [1485] <溶剂>
- [1486] 以下示出所使用的溶剂。
- [1487] S-1:丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)
- [1488] S-2:丙二醇单甲醚 (PGME)
- [1489] S-3:乳酸乙酯 (EL)
- [1490] S-4:3-乙氧基丙酸乙酯 (EEP)
- [1491] S-5:2-庚酮 (MAK)
- [1492] S-6:3-甲氧基丙酸甲酯 (MMP)
- [1493] S-7:3-甲氧基乙酸丁酯
- [1494] [抗蚀剂组合物的涂液制备及涂设]
- [1495] (1) 支承体的准备
- [1496] 准备了蒸镀有氧化氮化Cr的8英寸晶片(实施通常的空白光掩模中使用的屏蔽膜处理的物质)。
- [1497] (2) 抗蚀剂组合物的制备
- [1498] 将表3所示的成分溶解于表3所示的溶剂中以制备溶液,将该溶液用具有0.03 μm 的孔径尺寸的聚乙烯过滤器进行过滤而制备了抗蚀剂组合物。
- [1499] (3) 抗蚀剂膜的制作
- [1500] 在上述8英寸晶片上使用Tokyo Electron Ltd.制旋涂机Mark8涂布抗蚀剂组合物,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下在热板上干燥600秒钟,从而获得了膜厚100nm的抗蚀剂膜。即,获得了抗蚀剂涂布晶片。
- [1501] [EB曝光及显影]
- [1502] (4) 抗蚀剂图案的制作
- [1503] 使用电子束描绘装置 (ADVANTEST CORPORATION制;F7000S、加速电压50KeV) 对上述(3)获得的抗蚀剂膜进行了图案照射。照射后,在100 $^{\circ}\text{C}$ 、热板上加热600秒,使用2.38质量%四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液浸渍60秒钟之后,用水冲洗30秒钟并进行了干燥。
- [1504] [评价]
- [1505] (5) 抗蚀剂图案的评价
- [1506] 对于分辨率、粗糙度性能,通过下述方法评价了所获得的图案。将结果示于后述表4。
- [1507] 将对线宽50nm的1:1线和空间图案进行分辨时的照射能量作为灵敏度 (E_{op})。
- [1508] <L/S分辨率>
- [1509] 将显示上述灵敏度 (E_{op}) 的曝光量中的极限解析力(线与空间(线:空间=1:1)进行分离解析的最小的线宽)作为分辨率 (nm)。

[1510] <孤立空间图案 (IS) 分辨率>

[1511] 求出上述灵敏度 (Eop) 中的孤立空间 (线:空间=100:1) 的极限解析力 (线与空间进行分离解析的最小的空间宽度)。然后,将该值设为“孤立空间图案分辨率 (nm)”。表示该值越小,性能越良好。

[1512] <粗糙度性能 (LWR)>

[1513] 针对用在解析线宽平均为30nm的线图案时的最佳曝光量进行了解析的20nm (1:1) 的线与空间图案,使用测长扫描型电子显微镜 (SEM,由Hitachi,Ltd.制造的S-9380II) 从图案上部进行观察时,在任意点观测线宽,用 3σ (nm) 评价了其测量偏差。值越小,表示性能越良好。

[1514] 另外,在下述表3中,除溶剂以外的各成分的含量 (质量%) 是指相对于总固体成分的含有比率。并且,下述表3中记载了所使用的溶剂相对于所有溶剂的含有比率 (质量%)。

[1515]

[表3]

表3

抗蚀剂 组合物	树脂(A)		光产酸剂(B)		酸扩散控制剂(C)		光产酸剂(B')		表面活性剂		溶剂						固体成 分浓度 (质量%)
	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (0.01质量%)	溶剂1的 含有比率 (质量%)	溶剂2 含有比率 (质量%)	溶剂2的 含有比率 (质量%)	溶剂3 含有比率 (质量%)	溶剂3的 含有比率 (质量%)		
R-1	(A-1)	89.79	(B-1)	10.00	(C-1)	0.20	-	-	W-1	-	S-1	70	S-2	30	-	-	2.5
R-2	(A-2)	84.90	(B-2)	15.00	(C-2)	0.10	-	-	-	-	S-1	80	S-2	10	S-3	10	3.0
R-3	(A-3)	89.79	(B-3)	10.00	(C-3)	0.20	-	-	W-1	-	S-1	70	S-2	20	S-3	10	3.0
R-4	(A-4)	88.90	(B-4)	10.00	(C-4)	0.10	(D-1)	1.00	-	-	S-1	60	S-2	20	S-3	20	2.5
R-5	(A-5)	77.29	(B-5)	20.00	(C-5)	0.20	(D-2)	2.50	W-2	-	S-1	80	S-2	10	S-3	10	3.0
R-6	(A-6)	79.80	(B-6)	20.00	(C-6)	0.20	-	-	-	-	S-1	50	S-2	20	S-4	30	3.0
R-7	(A-7)	79.80	(B-7)	15.00	(C-7)	0.20	(D-3)	5.00	-	-	S-1	60	S-3	30	S-5	10	2.5
R-8	(A-8)	77.20	(B-8)	20.00	(C-8)	0.30	(D-4)	2.50	-	-	S-1	70	S-2	20	S-3	10	3.0
R-9	(A-9)	84.89	(B-9)	15.00	(C-9)	0.10	-	-	W-4	-	S-1	50	S-2	20	S-6	30	3.0
R-10	(A-10)	89.70	(B-10)	10.00	(C-10)	0.30	-	-	-	-	S-1	60	S-4	20	S-5	20	3.0
R-11	(A-11)	84.80	(B-11)	15.00	(C-11)	0.20	-	-	-	-	S-1	70	S-2	20	S-4	10	2.5
R-12	(A-12)	79.70	(B-12)	20.00	(C-12)	0.30	-	-	-	-	S-1	50	S-2	30	S-3	20	3.0
R-13	(A-13)	89.89	(B-13)	10.00	(C-13)	0.10	-	-	W-1	-	S-1	60	S-2	20	S-3	20	2.5
R-14	(A-14)	82.30	(B-14)	15.00	(C-14)	0.20	(D-5)	2.50	-	-	S-1	80	S-3	20	-	-	2.5
R-15	(A-15)	89.80	(B-15)	10.00	(C-1)	0.20	-	-	-	-	S-1	50	S-2	20	S-3	30	2.5
R-16	(A-16)	84.79	(B-16)	15.00	(C-2)	0.20	-	-	W-2	-	S-1	70	S-4	20	S-5	10	2.0
R-17	(A-17)	79.90	(B-17)	20.00	(C-3)	0.10	-	-	-	-	S-1	60	S-3	30	S-4	10	3.0
R-18	(A-18)	94.70	(B-18)	5.00	(C-4)	0.30	-	-	-	-	S-1	80	S-4	10	S-5	10	2.5
R-19	(A-19)	88.90	(B-19)	10.00	(C-5)	0.10	(D-6)	1.00	-	-	S-1	50	S-2	20	S-3	30	2.0
R-20	(A-20)	94.69	(B-20)	5.00	(C-6)	0.30	-	-	W-1	-	S-1	80	S-3	10	S-7	10	3.0

[1516]

[表4]

表3(续)

抗蚀剂 组合物	树脂(A)		光产酸剂(B)		酸扩散控制剂(C)		光产酸剂(B')		表面活性剂		溶剂					固体成 分浓度 (质量%)	
	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	(0.01质量%)	溶剂1的 含有比率 (质量%)	溶剂2 含有比率 (质量%)	溶剂3 含有比率 (质量%)	溶剂2的 含有比率 (质量%)	溶剂3的 含有比率 (质量%)		
R-21	(A-21)	89.80	(B-21)	10.00	(C-7)	0.20	-	-	-	-	70	S-2	S-3	20	S-3	10	2.5
R-22	(A-22)	94.70	(B-22)	5.00	(C-8)	0.30	-	-	-	-	60	S-4	S-7	20	S-7	20	2.0
R-23	(A-23)	79.90	(B-23)	20.00	(C-9)	0.10	-	-	-	-	80	S-2	S-3	10	S-3	10	2.5
R-24	(A-24)	89.80	(B-24)	10.00	(C-10)	0.20	-	-	-	-	70	S-3	S-7	20	S-7	10	3.0
R-25	(A-25)	84.90	(B-25)	15.00	(C-11)	0.10	-	-	-	-	40	S-4	S-6	20	S-6	40	2.0
R-26	(A-26)	89.89	(B-26)	10.00	(C-12)	0.10	-	-	W-1	-	50	S-2	S-3	20	S-3	30	2.5
R-27	(A-27)	94.80	(B-27)	5.00	(C-13)	0.20	-	-	-	-	80	S-2	S-3	10	S-3	10	2.0
R-28	(A-28)	87.30	(B-1)	10.00	(C-10)	0.20	(D-7)	2.50	-	-	70	S-3	S-7	20	S-7	10	3.0
R-29	(A-29)	79.90	(B-2)	15.00	(C-11)	0.10	(D-8)	5.00	-	-	40	S-4	S-6	20	S-6	40	2.0
R-30	(A-30)	89.89	(B-3)	10.00	(C-12)	0.10	-	-	W-1	-	50	S-2	S-3	20	S-3	30	2.5
R-31	(A-31)	94.80	(B-4)	5.00	(C-13)	0.20	-	-	-	-	80	S-2	S-3	10	S-3	10	2.0
R-32	(A-32)	89.69	(B-5)	10.00	(C-14)	0.30	-	-	W-2	-	50	S-4	S-5	30	S-5	20	3.0
R-33	(A-33)	78.90	(B-6)	20.00	(C-15)	0.10	(D-9)	1.00	-	-	70	S-4	S-6	20	S-6	10	2.5
R-34	(A-34)	89.79	(B-7)	10.00	(C-16)	0.20	-	-	W-3	-	40	S-2	S-3	30	S-3	30	2.0
R-35	(A-1)	95.00	(B-8)	5.00	-	-	-	-	-	-	80	S-4	S-5	10	S-5	10	3.0
R-36	(A-2)	89.89	(B-9)	10.00	(C-1)	0.10	-	-	W-1	-	50	S-2	S-3	20	S-3	30	3.0
R-37	(A-1)	94.90	-	-	(C-1)	0.10	(D-10)	5.00	-	-	60	S-2	S-3	20	S-3	20	2.5
R-38	(A-1)	89.80	-	-	(C-2)	0.20	(D-11)	10.00	-	-	60	S-2	S-3	20	S-3	20	2.5
R-39	(A-1)	84.69	(B-1)	15.00	(C-3)	0.30	-	-	W-1	-	60	S-2	S-3	20	S-3	20	2.5
R-40	(A-1)	79.79	(B-1)	20.00	(C-4)	0.20	-	-	W-2	-	60	S-2	S-3	20	S-3	20	2.5

[1517]

[表5]

[1518]

表4

[1519]

	抗蚀剂组合物	L/S分辨率 [nm]	孤立空间图案 (IS)分辨率[nm]	LWR [nm]
实施例1a	R-1	24	22	4.6
实施例2a	R-2	25	23	4.7
实施例3a	R-3	23	21	4.6
实施例4a	R-4	24	21	4.5
实施例5a	R-5	23	20	4.6
实施例6a	R-6	21	18	4.4
实施例7a	R-7	22	19	4.5
实施例8a	R-8	20	19	4.2
实施例9a	R-9	21	19	4.3
实施例10a	R-10	20	18	4.3
实施例11a	R-11	21	19	4.2
实施例12a	R-12	24	22	4.6
实施例13a	R-13	26	24	4.7
实施例14a	R-14	23	22	4.6
实施例15a	R-15	24	22	4.5
实施例16a	R-16	20	19	4.2
实施例17a	R-17	26	24	4.8
实施例18a	R-18	25	24	4.7
实施例19a	R-19	21	18	4.5
实施例20a	R-20	23	20	4.6

[1520] [表6]

[1521] 表4(续)

[1522]

	抗蚀剂组合物	L/S分辨率 [nm]	孤立空间图案 (IS)分辨率[nm]	LWR [nm]
实施例21a	R-21	22	18	4.4
实施例22a	R-22	21	19	4.3
实施例23a	R-23	22	18	4.5
实施例24a	R-24	23	22	4.5
实施例25a	R-25	23	20	4.6
实施例26a	R-26	22	18	4.4
实施例27a	R-27	22	19	4.5
实施例28a	R-28	25	23	4.8
实施例29a	R-29	29	26	5.1
实施例30a	R-30	27	26	4.9
实施例31a	R-31	27	24	4.9
实施例32a	R-32	25	23	4.8
实施例33a	R-33	25	23	4.7
实施例34a	R-34	26	24	4.7
实施例35a	R-35	21	19	4.2
实施例36a	R-36	20	18	4.3
比较例1a	R-37	28	33	7.1
比较例2a	R-38	29	28	6.8
比较例3a	R-39	41	35	4.7
比较例4a	R-40	41	35	4.7

[1523] 由表4的结果可知,通过本发明的图案形成方法而获得的图案的分辨率、粗糙度性能优异。

[1524] [极紫外线 (EUV) 曝光及显影]

[1525] (4) 抗蚀剂图案的制作

[1526] 使用EUV曝光装置 (Exitech公司制Micro Exposure Tool、NA(开口数) 0.3、Quadrupole、外西格玛0.68、内西格玛0.36), 并使用曝光掩模 (线/空间=1/1), 对上述(3)中获得的涂布有抗蚀剂膜的晶片进行了图案曝光。曝光后, 在热板上以100℃加热90秒钟之后, 使用2.38质量%的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液浸渍60秒钟之后, 用水冲洗了30秒钟。然后, 使晶片以4000rpm的转速旋转30秒钟之后, 在95℃下进行60秒钟烘烤并使其干燥。

[1527] [评价]

[1528] (5) 抗蚀剂图案的评价

[1529] 对于分辨率、粗糙度性能, 通过下述方法评价了所获得的图案。将结果示于后述表5。

[1530] 将对线宽50nm的1:1线和空间图案进行分辨时的照射能量作为灵敏度 (E_{op})。

[1531] <L/S分辨率>

[1532] 将显示上述灵敏度 (E_{op}) 的曝光量中的极限解析力 (线与空间 (线:空间=1:1) 进行分离解析的最小的线宽) 作为分辨率 (nm)。

[1533] <孤立空间图案 (IS) 分辨率>

[1534] 求出上述灵敏度 (E_{op}) 中的孤立空间 (线:空间=100:1) 的极限解析力 (线与空间进行分离解析的最小的空间宽度)。然后, 将该值设为“孤立空间图案分辨率 (nm)”。表示该值越小, 性能越良好。

[1535] <粗糙度性能 (LWR)>

[1536] 针对用在解析线宽平均为30nm的线图案时的最佳曝光量进行了解析的20nm (1:1) 的线与空间图案, 使用测长扫描型电子显微镜 (SEM, 由Hitachi, Ltd. 制造的S-9380II) 从图案上部进行观察时, 在任意点观测线宽, 用 3σ (nm) 评价了其测量偏差。值越小, 表示性能越良好。

[1537] [表7]

[1538] 表5

[1539]

	抗蚀剂组合物	L/S分辨率 [nm]	孤立空间图案 (IS)分辨率[nm]	LWR [nm]
实施例1b	R-1	24	21	4.5
实施例2b	R-2	25	23	4.7
实施例3b	R-3	24	22	4.6
实施例4b	R-4	24	23	4.6
实施例5b	R-5	23	20	4.5
实施例6b	R-6	21	18	4.4
实施例7b	R-7	22	18	4.5
实施例8b	R-8	20	19	4.2
实施例9b	R-9	21	19	4.2
实施例10b	R-10	20	18	4.3
实施例11b	R-11	21	19	4.2
实施例12b	R-12	24	23	4.6
实施例13b	R-13	25	23	4.8
实施例14b	R-14	24	23	4.5
实施例15b	R-15	23	22	4.5
实施例16b	R-16	20	19	4.3
实施例17b	R-17	26	23	4.7
实施例18b	R-18	26	24	4.8
实施例19b	R-19	21	18	4.4
实施例20b	R-20	23	21	4.5

[1540] [表8]

[1541] 表5(续)

[1542]

	抗蚀剂组合物	L/S分辨率 [nm]	孤立空间图案 (IS)分辨率[nm]	LWR [nm]
实施例21b	R-21	22	19	4.7
实施例22b	R-22	21	18	4.2
实施例23b	R-23	22	18	4.4
实施例24b	R-24	24	22	4.6
实施例25b	R-25	23	20	4.6
实施例26b	R-26	21	18	4.4
实施例27b	R-27	22	19	4.5
实施例28b	R-28	25	23	4.7
实施例29b	R-29	28	27	5.2
实施例30b	R-30	27	25	4.9
实施例31b	R-31	26	24	5.0
实施例32b	R-32	24	23	4.7
实施例33b	R-33	25	24	4.7
实施例34b	R-34	24	24	4.8
实施例35b	R-35	20	18	4.3
实施例36b	R-36	21	19	4.2
比较例1b	R-37	28	35	7.3
比较例2b	R-38	29	28	6.9
比较例3b	R-39	43	35	4.9
比较例4b	R-40	43	35	4.9

[1543] 由表5的结果可知,通过本发明的图案形成方法而获得的图案的分辨率、粗糙度性能优异。

[1544] 产业上的可利用性

[1545] 根据本发明,能够提供一种在超微细(尤其,线宽或空间宽度为30nm以下)的图案形成中,能够以高维度兼顾粗糙度性能的提高及分辨率的提高了的感光化射线性或感放射性树脂组合物。根据本发明,能够提供一种使用上述感光化射线性或感放射性树脂组合物的感光化射线性或感放射性膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。

[1546] 参考特定的实施方式对本发明进行了详细说明,但是在不脱离本发明的精神及范围的情况下能够追加各种变更或修正,这对本领域技术人员来说是显而易见的。

[1547] 另外,本申请基于2020年3月31日申请的日本专利申请(日本专利申请2020-65191),其内容作为参考编入于此。