



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105008996 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201480011597. 8

(22) 申请日 2014. 02. 26

(30) 优先权数据

2013-041153 2013. 03. 01 JP

61/771, 245 2013. 03. 01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 08. 31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/055524 2014. 02. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/133187 EN 2014. 09. 04

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京港区西麻布2丁目26番30号

(72) 发明人 片冈祥平 涉谷明规 福原敏明

古谷创 白川三千紘

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 马爽 臧建明

(51) Int. Cl.

G03F 7/004(2006. 01)

G07C 311/06(2006. 01)

G03F 7/038(2006. 01)

G03F 7/039(2006. 01)

H01L 21/027(2006. 01)

权利要求书3页 说明书123页

(54) 发明名称

图案形成方法、感光化射线性或感放射线性树脂组合物、抗蚀剂膜、电子元件的制造方法、电子元件及化合物

(57) 摘要

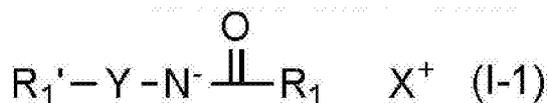
本发明提供一种图案形成方法,包括(i)形成含有感光化射线性或感放射线性树脂组合物的膜的步骤,所述组合物含有由特定式表示的化合物(A),不同于化合物(A)且能够在用光化射线或放射线照射后生成酸的化合物(B),以及不与由化合物(A)生成的酸反应且能够通过化合物(B)生成的酸的作用降低对含有机溶剂的显影剂的溶解度的树脂(P),(ii)使膜曝光的步骤,以及(iii)通过使用含有机溶剂的显影剂使经曝光的膜显影从而形成负型图案的步骤;上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物;一种使用所述组合物的抗蚀剂膜。

1. 一种图案形成方法,包括:

(i) 形成含有感光化射线性或感放射线性树脂组合物的膜的步骤,所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物含有由以下式 (I-1) 表示的化合物 (A)、不同于所述化合物 (A) 且能够在用光化射线或放射线照射后生成酸的化合物 (B)、以及不与由所述化合物 (A) 生成的酸反应且能够通过所述化合物 (B) 生成的酸的作用降低对含有机溶剂的显影剂的溶解度的树脂 (P);

(ii) 使所述膜曝光的步骤;以及

(iii) 通过使用含有机溶剂的显影剂使经曝光的所述膜显影从而形成负型图案的步骤:



其中

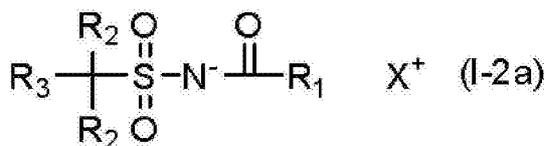
R_1 及 R_1' 各独立地表示单价有机基团,

Y 表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$, 且

X^+ 表示反荷阳离子。

2. 根据权利要求 1 所述的图案形成方法,

其中所述化合物 (A) 是由以下式 (I-2a) 或式 (I-2b) 表示:



其中

各 R_2 独立地表示氢原子、烷基、环烷基或烷氧基,

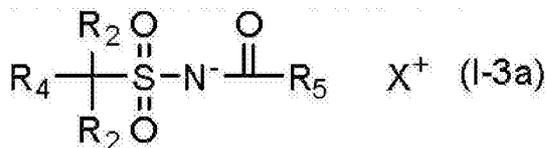
R_3 表示氢原子或单价有机基团,

两个 R_2 及 R_3 中的两个或更多个成员可彼此组合从而形成环, 且

R_1 、 R_1' 以及 X^+ 具有与式 (I-1) 中的 R_1 、 R_1' 以及 X^+ 相同的含义。

3. 根据权利要求 2 所述的图案形成方法,

其中所述化合物 (A) 是由以下式 (I-3a) 或式 (I-3b) 表示:



其中

R_4 及 R_5 各独立地表示氟原子、羟基、烷基或环烷基,

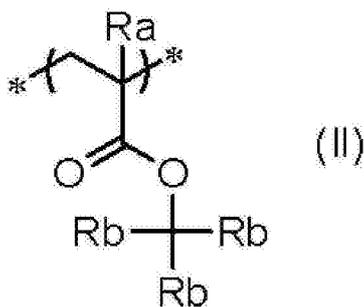
由 R_4 及 R_5 表示的烷基或环烷基中所含的 CH_2 可经 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S(O)_n-$ 、 $-S(O)_2-NR_6-$ 、 $-C(O)-NR_6-$ 、 $-OC(O)-NR_6-$ 或其组合置换,

R_6 表示氢原子或单价有机基团, n 表示 0 至 2 的整数,

两个 R_2 及 R_4 中的两个或更多个成员可彼此组合从而形成环, 且

R_2 及 X^+ 具有与式 (I-2a) 中的 R_2 及 X^+ 相同的含义。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的图案形成方法，
其中所述树脂 (P) 含有由以下式 (II) 表示的重复单元：



其中

Ra 表示氢原子或烷基，

各 Rb 独立地表示烷基或环烷基，且两个 Rb 可彼此组合从而形成环。

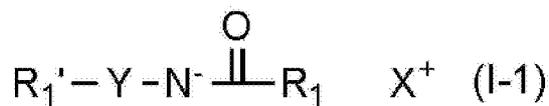
5. 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物，含有：

由式 (I-1) 表示的化合物 (A)；

不同于所述化合物 (A) 且能够在用光化射线或放射线照射后生成酸的化合物 (B)；以

及

不与由所述化合物 (A) 生成的酸反应且能够通过所述化合物 (B) 生成的酸作用而分解从而产生极性基团的树脂 (P)：



其中

R₁ 及 R₁' 各独立地表示单价有机基团，Y 表示 -SO₂- 或 -CO-，且 X⁺ 表示反荷阳离子。

6. 根据权利要求 5 所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，

其中所述化合物 (A) 是由以下式 (I-2a) 或式 (I-2b) 表示：



其中

各 R₂ 独立地表示氢原子、烷基、环烷基或烷氧基，

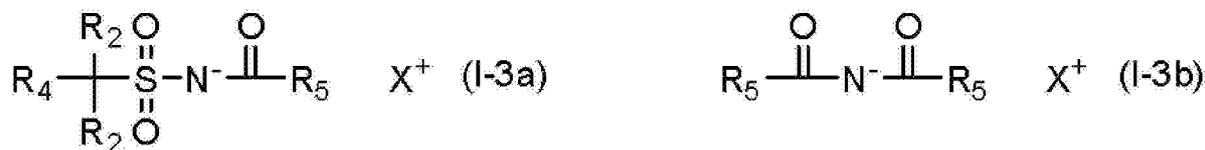
R₃ 表示氢原子或单价有机基团，

两个 R₂ 及 R₃ 中的两个或更多个成员可彼此组合从而形成环，且

R₁、R₁' 以及 X⁺ 具有与式 (I-1) 中的 R₁、R₁' 以及 X⁺ 相同的含义。

7. 根据权利要求 6 所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，

其中所述化合物 (A) 是由以下式 (I-3a) 或式 (I-3b) 表示：



其中

R₄及 R₅各独立地表示氟原子、羟基、烷基或环烷基，

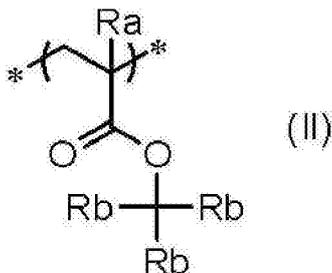
由 R₄及 R₅表示的烷基或环烷基中所含的 CH₂可经 -O-、-C(O)-、-S(O)_n-、-S(O)₂-NR₆-、-C(O)-NR₆-、-OC(O)-NR₆- 或其组合置换，

R₆表示氢原子或单价有机基团，n 表示 0 至 2 的整数，且

R₂及 X⁺具有与式 (I-2a) 中的 R₂及 X⁺相同的含义。

8. 根据权利要求 5 至 7 中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，

其中所述树脂 (P) 含有由以下式 (II) 表示的重复单元：



其中

Ra 表示氢原子或烷基，

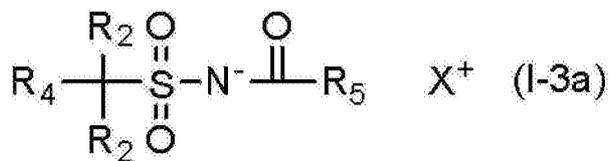
各 Rb 独立地表示烷基或环烷基，且两个 Rb 可彼此组合从而形成环。

9. 一种抗蚀剂膜，其是由根据权利要求 5 至 8 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。

10. 一种用于制造电子元件的方法，包括根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的图案形成方法。

11. 一种电子元件，其是由根据权利要求 10 所述的用于制造电子元件的方法制造。

12. 一种由以下式 (I-3a) 表示的化合物：



其中

各 R₂独立地表示氢原子、烷基、环烷基或烷氧基，

R₄及 R₅各独立地表示氟原子、羟基、烷基或环烷基，

由 R₄及 R₅表示的烷基或环烷基中所含的 CH₂可经 -O-、-C(O)-、-S(O)_n-、-S(O)₂-NR₆-、-C(O)-NR₆-、-OC(O)-NR₆- 或其组合置换，

R₆表示氢原子或单价有机基团，n 表示 0 至 2 的整数，且

X⁺表示反荷阳离子。

图案形成方法、感光化射线性或感放射线性树脂组合物、抗蚀剂膜、电子元件的制造方法、电子元件及化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种图案形成方法、一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物、一种抗蚀剂膜、一种电子元件的制造方法、一种电子元件以及一种化合物。更具体而言,本发明涉及一种图案形成方法,其适用于生产诸如 IC 的半导体的工艺或液晶元件或诸如热能头的电路板生产中,以及另外其他光加工工艺中的微影术;一种用于所述图案形成方法的感光化射线性或感放射线性树脂组合物、一种抗蚀剂膜以及一种化合物。本发明还涉及一种电子元件的制造方法,包含上述图案形成方法,以及一种由所述方法制造的电子元件。

背景技术

[0002] 自用于 KrF 准分子激光 (248nm) 的抗蚀剂出现以来,使用利用化学增幅的图案形成方法以补偿由光吸收所致的灵敏度降低。举例而言,在正型化学增幅方法中,首先,曝光区中所含的光酸产生剂在用光照射后分解生成酸,且在曝光后的烘烤或其类似操作 (PEB: 曝光后烘烤) 过程中,感光性组合物中所含的非碱溶性基团通过所生成酸的催化作用而转变成碱溶性基团。此后,使用例如碱溶液进行显影,由此移除曝光区且获得所需图案 (参见例如日本专利第 3632410 号、JP-A-2011-100105 (如本文中所用的术语“JP-A”意指“未审查公开的日本专利申请”)、JP-A-2009-274963 以及日本专利第 5001192 号)。

[0003] 关于以上方法中所用的碱性显影剂,已提出多种显影剂。举例而言,作为碱性显影剂,2.38 质量%的 TMAH 的含水碱性显影剂 (氢氧化四甲基铵水溶液) 正用于一般目的。

[0004] 半导体装置小型化已引起在缩短曝光光源的波长及增大投影透镜的数值孔径 (较大 NA) 方面的进展,且迄今已开发使用具有 193nm 波长的 ArF 准分子激光作为光源的曝光机。作为更加增大分辨率的技术,已提出用高折射率液体 (在下文中有时称为“浸渍液”) 填充投影透镜与样品之间的空间的方法 (即浸渍法)。此外,还已提出暴露于波长较短 (13.5nm) 的紫外光的 EUV 微影术。

[0005] 近年来,还正在开发使用含有机溶剂的显影剂的图案形成方法 (参见例如 JP-A-2008-281975、JP-A-2010-139996、JP-A-2010-164958 以及 JP-A-2011-203644)。

发明内容

[0006] 然而,近年来,对微型化的需求骤然增加,且例如在特别形成超细图案 (尤其具有 50nm 或更小的沟槽宽度的沟槽图案或具有 50nm 或更小的孔尺寸的孔图案) 的情况下,需要更多改良。具体而言,需要开发一种抗蚀剂组合物,确保在形成超细图案时,线宽变化 (在下文中有时称为线宽粗糙度 (line width roughness) 或 LWR) 小,散焦 (在下文中有时称为 DOF) 高且曝光宽容度 (exposure latitude) (在下文中有时称为 EL) 卓越。

[0007] 已考虑到上述问题而进行本发明,且本发明的目的在于提供一种图案形成方法、一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物、一种抗蚀剂膜以及一种化合物,确保在形成超细图案 (尤其具有 50nm 或更小的沟槽宽度的沟槽图案或具有 50nm 或更小的孔尺寸的孔

图案)时,诸如线宽粗糙度的粗糙度性能及散焦性能高且分辨率及曝光宽容度卓越,本发明的目的还在于提供一种使用所述方法、组合物、膜或化合物的电子元件的制造方法,以及一种电子元件。

[0008] 本发明包含以下组态,且本发明的上述目的可由这些组态来达到。

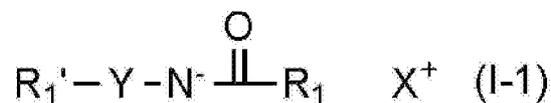
[0009] [1] 一种图案形成方法,包括:

[0010] (i) 形成含有感光化射线性或感放射线性树脂组合物的膜的步骤,所述组合物含有由以下式 (I-1) 表示的化合物 (A)、不同于化合物 (A) 且能够在用光化射线或放射线照射后生成酸的化合物 (B) 以及不与由化合物 (A) 生成的酸反应且能够通过化合物 (B) 生成的酸的作用降低对含有机溶剂的显影剂的溶解度的树脂 (P),

[0011] (ii) 使膜曝光的步骤,以及

[0012] (iii) 通过使用含有机溶剂的显影剂使所述经曝光的膜显影从而形成负型图案的步骤,

[0013]



[0014] 其中

[0015] R_1 及 R_1' 各独立地表示单价有机基团,

[0016] Y 表示 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{CO}-$, 且

[0017] X^+ 表示反荷阳离子 (counter cation)。

[0018] [2] 根据 [1] 中所述的图案形成方法,

[0019] 其中所述化合物 (A) 是由以下式 (I-2a) 或式 (I-2b) 表示:

[0020]



[0021] 其中

[0022] 各 R_2 独立地表示氢原子、烷基、环烷基或烷氧基,

[0023] R_3 表示氢原子或单价有机基团,

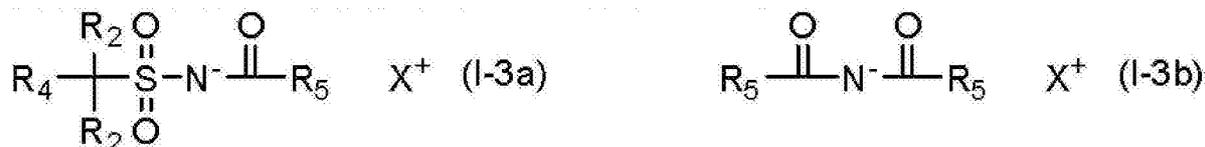
[0024] 两个 R_2 及 R_3 中的两个或更多个成员可彼此组合从而形成环,且

[0025] R_1 、 R_1' 以及 X^+ 具有与式 (I-1) 中的 R_1 、 R_1' 以及 X^+ 相同的含义。

[0026] [3] 根据 [2] 中所述的图案形成方法,

[0027] 其中所述化合物 (A) 是由以下式 (I-3a) 或式 (I-3b) 表示:

[0028]



[0029] 其中

[0030] R_4 及 R_5 各独立地表示氟原子、羟基、烷基或环烷基,

[0031] 由 R_4 及 R_5 表示的烷基或环烷基中所含的 CH_2 可经 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S(O)_n-$ 、 $-S(O)_2-NR_6-$ 、 $-C(O)-NR_6-$ 、 $-OC(O)-NR_6-$ 或其组合置换，

[0032] R_6 表示氢原子或单价有机基团， n 表示 0 至 2 的整数，

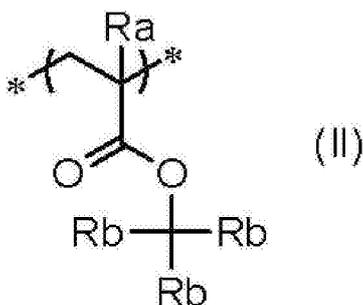
[0033] 两个 R_2 及 R_4 中的两个或更多个成员可彼此组合从而形成环，且

[0034] R_2 及 X^+ 具有与式 (I-2a) 中的 R_2 及 X^+ 相同的含义。

[0035] [4] 根据 [1] 至 [3] 中任一项所述的图案形成方法，

[0036] 其中所述树脂 (P) 含有由以下式 (II) 表示的重复单元：

[0037]



[0038] 其中

[0039] R_a 表示氢原子或烷基，

[0040] 各 R_b 独立地表示烷基或环烷基，且两个 R_b 可彼此组合从而形成环。

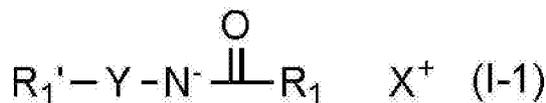
[0041] [5] 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物，含有：

[0042] 由式 (I-1) 表示的化合物 (A)，

[0043] 不同于化合物 (A) 且能够在用光化射线或放射线照射后生成酸的化合物 (B)，以及

[0044] 不与由化合物 (A) 生成的酸反应且能够通过化合物 (B) 生成的酸作用而分解从而产生极性基团的树脂 (P)：

[0045]



[0046] 其中

[0047] R_1 及 R_1' 各独立地表示单价有机基团， Y 表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ ，且 X^+ 表示反荷阳离子。

[0048] [6] 根据 [5] 中所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，

[0049] 其中所述化合物 (A) 是由以下式 (I-2a) 或式 (I-2b) 表示：

[0050]



[0051] 其中

[0052] 各 R_2 独立地表示氢原子、烷基、环烷基或烷氧基，

[0053] R_3 表示氢原子或单价有机基团，

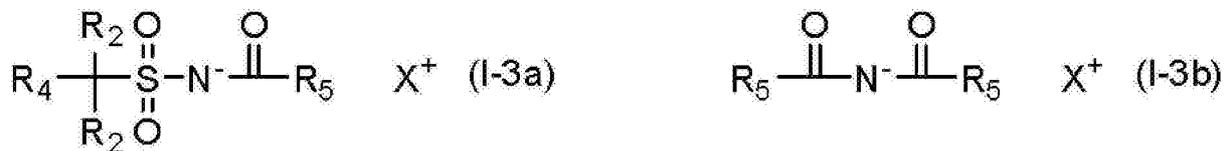
[0054] 两个 R_2 及 R_3 中的两个或更多个成员可彼此组合从而形成环，且

[0055] R₁、R₁' 以及 X⁺ 具有与式 (I-1) 中的 R₁、R₁' 以及 X⁺ 相同的含义。

[0056] [7] 根据 [6] 中所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，

[0057] 其中所述化合物 (A) 是由以下式 (I-3a) 或式 (I-3b) 表示：

[0058]



[0059] 其中

[0060] R₄ 及 R₅ 各独立地表示氟原子、羟基、烷基或环烷基，

[0061] 由 R₄ 及 R₅ 表示的烷基或环烷基中所含的 CH₂ 可经 -O-、-C(O)-、-S(O)_n-、-S(O)₂-N R₆-、-C(O)-NR₆-、-OC(O)-NR₆- 或其组合置换，

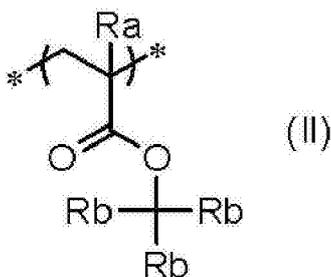
[0062] R₆ 表示氢原子或单价有机基团，n 表示 0 至 2 的整数，且

[0063] R₂ 及 X⁺ 具有与式 (I-2a) 中的 R₂ 及 X⁺ 相同的含义。

[0064] [8] 根据 [5] 至 [7] 中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，

[0065] 其中所述树脂 (P) 含有由以下式 (II) 表示的重复单元：

[0066]



[0067] 其中

[0068] Ra 表示氢原子或烷基，

[0069] 各 Rb 独立地表示烷基或环烷基，且两个 Rb 可彼此组合从而形成环。

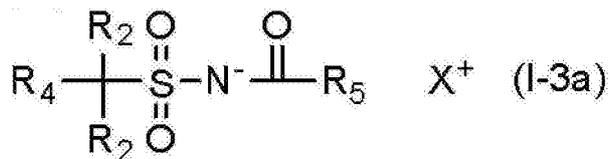
[0070] [9] 一种抗蚀剂膜，其是由根据 [5] 至 [8] 中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成。

[0071] [10] 一种制造电子元件的方法，包括根据 [1] 至 [4] 中任一项所述的图案形成方法。

[0072] [11] 一种电子元件，其是由根据 [10] 中所述的电子元件制造方法制造。

[0073] [12] 一种由以下式 (I-3a) 表示的化合物：

[0074]



[0075] 其中

[0076] 各 R₂ 独立地表示氢原子、烷基、环烷基或烷氧基，

[0077] R₄ 及 R₅ 各独立地表示氟原子、羟基、烷基或环烷基，

[0078] 由 R_4 及 R_5 表示的烷基或环烷基中所含的 CH_2 可经 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S(O)_n-$ 、 $-S(O)_2-NR_6-$ 、 $-C(O)-NR_6-$ 、 $-OC(O)-NR_6-$ 或其组合置换，

[0079] R_6 表示氢原子或单价有机基团， n 表示 0 至 2 的整数，且

[0080] X^+ 表示反荷阳离子。

[0081] 根据本发明，可提供一种图案形成方法、一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物、一种抗蚀剂膜以及一种化合物，确保在形成超细图案（尤其具有 50nm 或更小的沟槽宽度的沟槽图案或具有 50nm 或更小的孔尺寸的孔图案）时，诸如线宽粗糙度的粗糙度性能及散焦性能高且分辨率及曝光宽容度卓越，以及可提供一种使用所述方法、组合物、膜或化合物的电子元件的制造方法，以及一种电子元件。

具体实施方式

[0082] 下文将详细描述本发明。

[0083] 在本发明的描述中，当在未规定经取代抑或未经取代的情况下指示基团或原子团时，所述基团涵盖不具有取代基的基团与具有取代基的基团。举例而言，在未规定经取代抑或未经取代的情况下提及的“烷基”不仅涵盖不具有取代基的烷基（未经取代的烷基），而且涵盖具有取代基的烷基（经取代的烷基）。

[0084] 在本发明中，“光化射线”或“放射线”意指例如汞灯的明线光谱、由准分子激光代表的远紫外线、极紫外线 (extremeultraviolet ray) (EUV 光)、X 射线或诸如电子束及离子束的粒子射线。此外，在本发明中，“光”意指光化射线或放射线。

[0085] 此外，在本发明的描述中，除非另外指明，否则“曝光”不仅涵盖暴露于汞灯、以准分子激光为代表的远紫外线、X 射线、极紫外线 (EUV 光) 或其类似物，而且涵盖使用诸如电子束及离子束的粒子束的微影术。

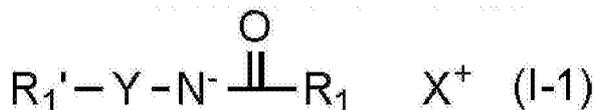
[0086] 本发明的图案形成方法包含：

[0087] (i) 形成含有感光化射线性或感放射线性树脂组合物的膜的步骤，所述组合物含有由以下式 (I-1) 表示的化合物 (A)、不同于化合物 (A) 且能够在用光化射线或放射线照射后生成酸的化合物 (B) 以及不与由化合物 (A) 生成的酸反应且能够通过化合物 (B) 生成的酸的作用降低对含有有机溶剂的显影剂的溶解度的树脂 (P)，

[0088] (ii) 使膜曝光的步骤，以及

[0089] (iii) 通过使用含有有机溶剂的显影剂使所述经曝光的膜显影从而形成负型图案的步骤：

[0090]



[0091] 其中

[0092] R_1 及 R_1' 各独立地表示单价有机基团， Y 表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ ，且 X^+ 表示反荷阳离子。

[0093] 本发明还涉及含有由式 (I-1) 表示的化合物的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0094] 本发明的图案形成方法及本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物确保

在形成超细图案（例如，具有 50nm 或更小的沟槽宽度的沟槽图案或具有 50nm 或更小的孔尺寸的孔图案）时，诸如线宽粗糙度的粗糙度性能、散焦性能以及曝光宽容度皆卓越的原因未明确知晓但假设如下。

[0095] 首先，化合物 (A) 在由光化射线或放射线分解之前可通过与酸产生剂 (B) 生成的酸交换盐而中和且充当碱。化合物 (A) 具有在由光化射线或放射线分解时变得不可能充当碱的特性，即作为光碱消除剂的特性。由于此化合物，曝光区与未曝光区之间酸中和后的有效量的对比度且继而曝光区与未曝光区之间树脂 (P) 的反应的对比度可得到增强，因此，曝光区与未曝光区之间显影剂的溶解对比度可得到增加，引起粗糙度性能及曝光宽容度的改良。另外，散焦性能得以改良的原因并未阐明，但已知当使用含有机溶剂的显影剂形成图案时，在形成具有沟槽或接触孔分布的图案方面的散焦性能得到增强。

[0096] 顺带而言，根据使用碱性显影剂的正型图像形成方法，形成上述超细图案趋向于困难。这是因为在利用正型图像形成方法形成沟槽图案或孔图案的情况下，曝光区设计为欲形成沟槽图案或孔图案的区域，但可能在光学上更难以曝光及解析超细区。然而，如上所述，使用化合物 (A) 有助于增强曝光区与未曝光区之间树脂 (P) 的对比度且还可在正型图像形成方法中增强性能。因此，本发明并不意欲排除使用碱性显影剂使由根据本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的抗蚀剂膜显影从而形成正型图案的图案形成方法。

[0097] 在本发明中可用的感光化射线性或感放射线性树脂组合物（在下文中有时称为“本发明的组合物”或“本发明的抗蚀剂组合物”）描述如下。

[0098] 本发明还涉及下述感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0099] 根据本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物优选用于负型显影（在曝光后显影剂的溶解度减小、因此曝光区作为图案被保留且未曝光区被移除的显影），尤其在抗蚀剂膜中在超细图案（例如，具有 50nm 或更小的沟槽宽度的沟槽图案或具有 50nm 或更小的孔尺寸的孔图案）的情况下。即，根据本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物可为用于有机溶剂显影的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，所述有机溶剂显影用于使用含有机溶剂的显影剂显影。如本文所用的术语“用于有机溶剂显影”意指如下使用情形：其中对组合物进行至少一个通过使用含有机溶剂的显影剂来进行显影的步骤。

[0100] 本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物典型地为抗蚀剂组合物，且可为负型抗蚀剂组合物或正型抗蚀剂组合物，但优选为负型抗蚀剂组合物（即用于有机溶剂显影的抗蚀剂组合物），因为可获得特别高的效应。另外，根据本发明的组合物典型地为化学增幅抗蚀剂组合物。

[0101] 根据本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物含有 [1] 由以下式 (I-1) 表示的化合物 (A)，[2] 不同于化合物 (A) 且能够在用光化射线或放射线照射后生成酸的化合物 (B)，以及 [3] 不与由化合物 (A) 生成的酸反应且能够通过化合物 (B) 生成的酸作用降低对含有机溶剂的显影剂的溶解度的树脂 (P)。

[0102] 根据本发明的组合物中可含的其他组分包含 [4] 疏水性树脂、[5-1] 碱性化合物、[5-2] 含有氮原子且具有能够通过酸作用离去的基团的低分子化合物、[6] 溶剂、[7] 表面活性剂及其类似物。本发明的组合物可例如根据稍后描述为“图案形成方法”的方法用于图案形成。

[0103] 这些组分依次描述如下。

[0104] [1] 由式 (I-1) 表示的化合物 (A)

[0105] 用于本发明的图案形成方法的感光化射线性或感放射线性树脂组合物含有由以下式 (I-1) 表示的化合物 (在下文中有时称为“化合物 (A)”)。此处, 化合物 (A) 可在用光化射线或放射线照射后生成酸, 但由化合物 (A) 生成的酸的酸强度低于在用光化射线或放射线照射后由化合物 (B) 生成的酸且不与树脂 (P) 相互作用。

[0106]



[0107] 在式 (I-1) 中, R_1 及 R_1' 各独立地表示单价有机基团, Y 表示 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{CO}-$, 且 X^+ 表示反荷阳离子。

[0108] R_1 及 R_1' 的单价有机基团优选为碳数为 1 至 30 的单价有机基团, 且其例子包含烷基、环烷基、芳基、芳烷基以及烯基。

[0109] R_1 及 R_1' 中的烷基可为直链或分支链且可具有取代基。 R_1 及 R_1' 中的烷基优选为碳数为 1 至 20 的烷基且可在烷基链中含有氧原子、硫原子或氮原子。 R_1 及 R_1' 中的烷基包含甲基、乙基、正丙基、正丁基等。

[0110] R_1 及 R_1' 中的环烷基可具有取代基且优选为碳数为 3 至 20 的环烷基, 且环烷基可在环中含有氧原子。 R_1 及 R_1' 中的环烷基包含环己基、环庚基、环辛基、环癸基、环十二烷基等。

[0111] R_1 及 R_1' 中的芳基可具有取代基且优选为碳数为 6 至 14 的芳基。 R_1 及 R_1' 中的芳基包含苯基、萘基等。

[0112] R_1 及 R_1' 中的芳烷基可具有取代基且优选为碳数为 7 至 20 的芳烷基。 R_1 及 R_1' 中的芳烷基包含苯甲基、苯乙基、萘甲基、萘乙基、萘丁基等。

[0113] R_1 及 R_1' 中的烯基可具有取代基且包含例如在如 R_1 及 R_1' 所列举的烷基的任意位置具有双键的基团。

[0114] 可在 R_1 及 R_1' 的烷基、环烷基、芳基、芳烷基以及烯基上取代的取代基的例子包含卤素原子 (例如氟原子)、羟基、硝基、氰基、羧基、羰基、环烷基 (优选碳数为 3 至 10)、芳基 (优选碳数为 6 至 14)、烷氧基 (优选碳数为 1 至 10)、酰基 (优选碳数为 2 至 20)、酰氧基 (优选碳数为 2 至 10)、烷氧基羰基 (优选碳数为 2 至 20)、氨基酰基 (优选碳数为 2 至 10)、氨基、吡咯烷基 (pyrrolidino group)、哌啶基 (piperidino group)、吗啉基、含硅原子的基团以及通过组合其两个或更多个而形成的基团。芳基、环烷基等中的环状结构可另外具有烷基 (优选碳数为 1 至 10) 作为取代基。氨基酰基可另外具有烷基 (优选碳数为 1 至 10) 作为取代基。

[0115] 另外, R_1 及 R_1' 的烷基、环烷基或芳烷基中所含的 CH_2 可经 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_n-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-\text{NR}_6-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}_6-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-\text{NR}_6-$ 或其组合置换。 R_6 表示氢原子或单价有机基团, 且 n 表示 0 至 2 的整数。

[0116] 作为 R_6 的有机基团的特定例子及优选例子与 R_1 及 R_1' 的单价有机基团的特定例子及优选例子相同。

[0117] 由 X^+ 表示的反荷阳离子优选为镱阳离子, 更优选为铊阳离子或铟阳离子

(iodonium cation)。

[0118] 优选铈阳离子及钇阳离子包含稍后描述的化合物(酸产生剂)中由式(ZI)及式(ZII)(包含作为式(ZI)的优选例子列举的式(ZI-3)、式(ZI-4)以及其类似物)表示的化合物中的铈阳离子及钇阳离子,所述化合物为能够在用光化射线或放射线照射后生成酸的化合物。特定例子也包含稍后说明的酸产生剂(B)的特定例子中的铈阳离子及钇阳离子。

[0119] 化合物(A)优选为由以下式(I-2a)或式(I-2b)表示的化合物:

[0120]



[0121] 在式(I-2a)及式(I-2b)中,

[0122] 各 R_2 独立地表示氢原子、烷基、环烷基或烷氧基, R_3 表示氢原子或单价有机基团,

[0123] 两个 R_2 及 R_3 中的两个或更多个成员可彼此组合从而形成环,且

[0124] R_1 、 R_1' 以及 X^+ 具有与式(I-1)中的 R_1 、 R_1' 以及 X^+ 相同的含义。

[0125] R_2 的烷基可为直链或分支链且可具有取代基。 R_2 的烷基优选为碳数为1至20的烷基且可在烷基链中含有氧原子、硫原子或氮原子。 R_1 及 R_1' 中的烷基包含直链烷基,诸如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基、正十四烷基以及正十八烷基,及分支链烷基,诸如异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基以及2-乙基己基。

[0126] R_2 的环烷基可具有取代基且优选为碳数为3至20的环烷基。环烷基可在环中含有氧原子。 R_1 及 R_1' 中的环烷基包含环己基、环庚基、环辛基、环癸基、环十二烷基等。

[0127] R_2 的烷氧基可具有取代基且优选为碳数为1至20的烷氧基,且其例子包含甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基以及戊氧基。

[0128] 可在 R_2 的烷基、环烷基以及烷氧基上取代的取代基的特定例子与作为可在 R_1 及 R_1' 的烷基、环烷基、芳基、芳烷基以及烯基上取代的取代基的特定例子所列举的相同。

[0129] R_2 优选为氢原子、未经取代的烷基、未经取代的环烷基或未经取代的烷氧基,更优选为氢原子或未经取代的烷基。

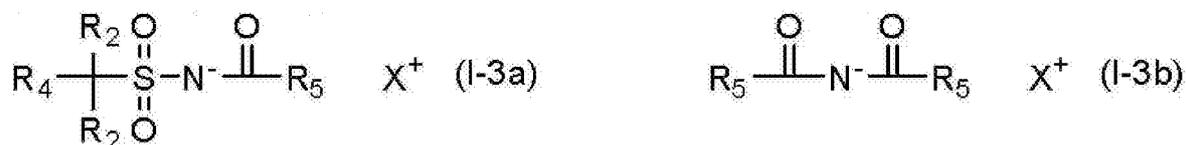
[0130] 作为 R_3 的单价有机基团的特定例子及优选例子与关于式(I-1)中 R_1 及 R_1' 的单价有机基团所列举的特定例子及优选例子相同。

[0131] 可通过两个 R_2 及 R_3 中的两个或更多个成员彼此组合从而形成的环可为单环或多环且可具有取代基。所述环包含碳数为3至10的单环环烷烃环及碳数为4至20的多环环烷烃环。环可具有的取代基的特定例子与作为 R_1 及 R_1' 的烷基、环烷基、芳基、芳烷基以及烯基可具有的取代基的特定例子所列举的相同。

[0132] 另外, R_1 、 R_1' 以及 X^+ 的特定例子及优选例子与式(I-1)中作为 R_1 、 R_1' 以及 X^+ 的特定例子及优选例子所列举的相同。

[0133] 化合物(A)优选为由以下式(I-3a)或式(I-3b)表示的化合物:

[0134]



[0135] 在式 (I-3a) 及式 (I-3b) 中,

[0136] R_4 及 R_5 各独立地表示氟原子、羟基、烷基或环烷基, 由 R_4 及 R_5 表示的烷基或环烷基中所含的 CH_2 可经 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_n-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-\text{NR}_6-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}_6-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-\text{NR}_6-$ 或其组合置换,

[0137] R_6 表示氢原子或单价有机基团, n 表示 0 至 2 的整数,

[0138] 两个 R_2 及 R_4 中的两个或更多个成员可彼此组合从而形成环, 且

[0139] R_2 及 X^+ 具有与式 (I-2a) 中的 R_2 及 X^+ 相同的含义。

[0140] 在式 (I-3a) 及式 (I-3b) 中, 作为 R_4 及 R_5 的烷基可为直链或分支链且可具有取代基。作为 R_4 及 R_5 的烷基优选为碳数为 1 至 10 的烷基, 且一部分烷基链可经 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_n-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-\text{NR}_6-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}_6-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-\text{NR}_6-$ 或其组合置换。

[0141] R_4 及 R_5 中的烷基包含直链烷基, 诸如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基、正十四烷基以及正十八烷基, 及分支链烷基, 诸如异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基以及 2-乙基己基。

[0142] 作为 R_4 及 R_5 的环烷基可具有取代基且优选为碳数为 3 至 20 的环烷基。环烷基可在环中含有氧原子或硫原子。具体而言, 环烷基包含环丙基、环戊基、环己基、降冰片烷基 (norbornyl group)、金刚烷基等。

[0143] 可通过两个 R_2 及 R_4 中的两个或更多个成员彼此组合从而形成的环可为单环或多环且可具有取代基。所述环包含碳数为 3 至 10 的单环环烷烃环及碳数为 4 至 20 的多环环烷烃环。

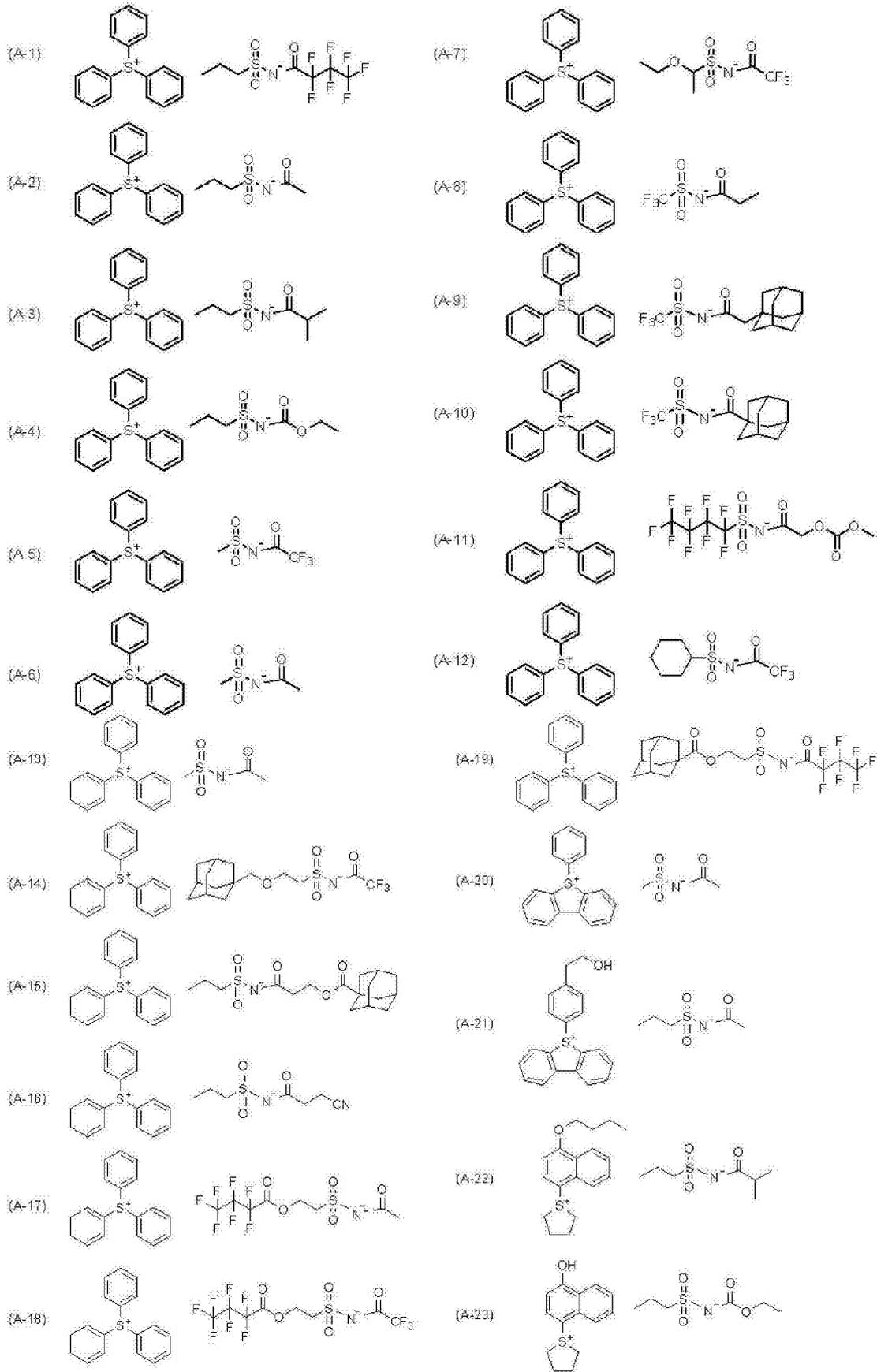
[0144] R_4 及 R_5 的烷基及环烷基可具有的取代基及可通过两个 R_2 及 R_4 中的两个或更多个成员彼此组合从而形成的环可具有的取代基的特定例子与作为 R_1 及 R_1' 的烷基、环烷基、芳基、芳烷基以及烯基可具有的取代基的特定例子所列举的相同。

[0145] R_2 及 X^+ 的特定例子及优选例子与式 (I-2a) 中作为 R_2 及 X^+ 的特定例子及优选例子所列举的相同。

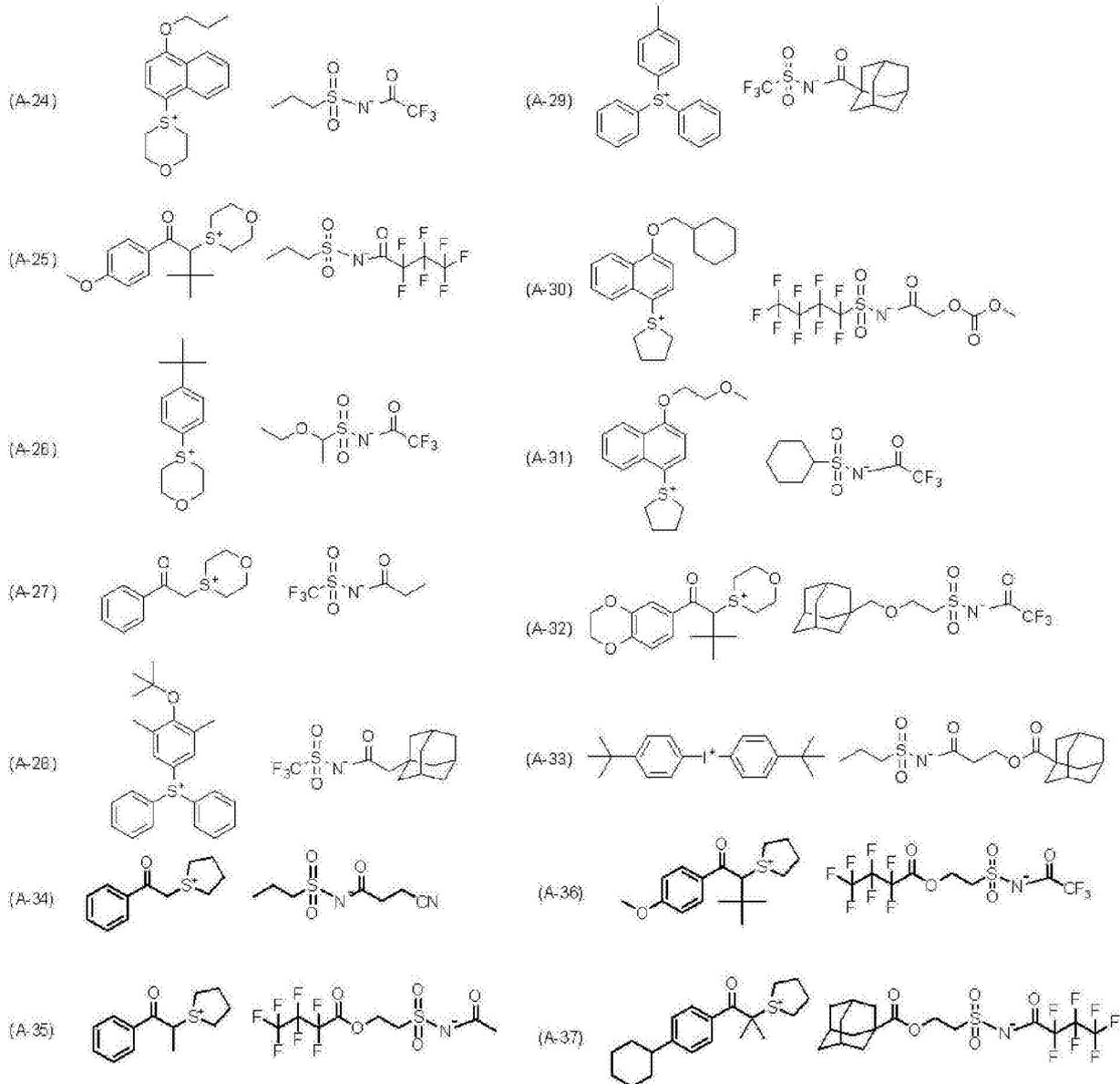
[0146] 以感光化射线性或感放射线性树脂组合物的总固体含量 (不包括溶剂) 计, 化合物 (A) 的含量优选为 0.1 质量% 至 10 质量%、更优选为 0.3 质量% 至 8 质量%、更优选为 0.5 质量% 至 5 质量%。(在本说明书中, 质量比等于重量比。)

[0147] 下文说明由式 (I-1) 表示的化合物 (A) 的特定例子, 但本发明并不局限于此。

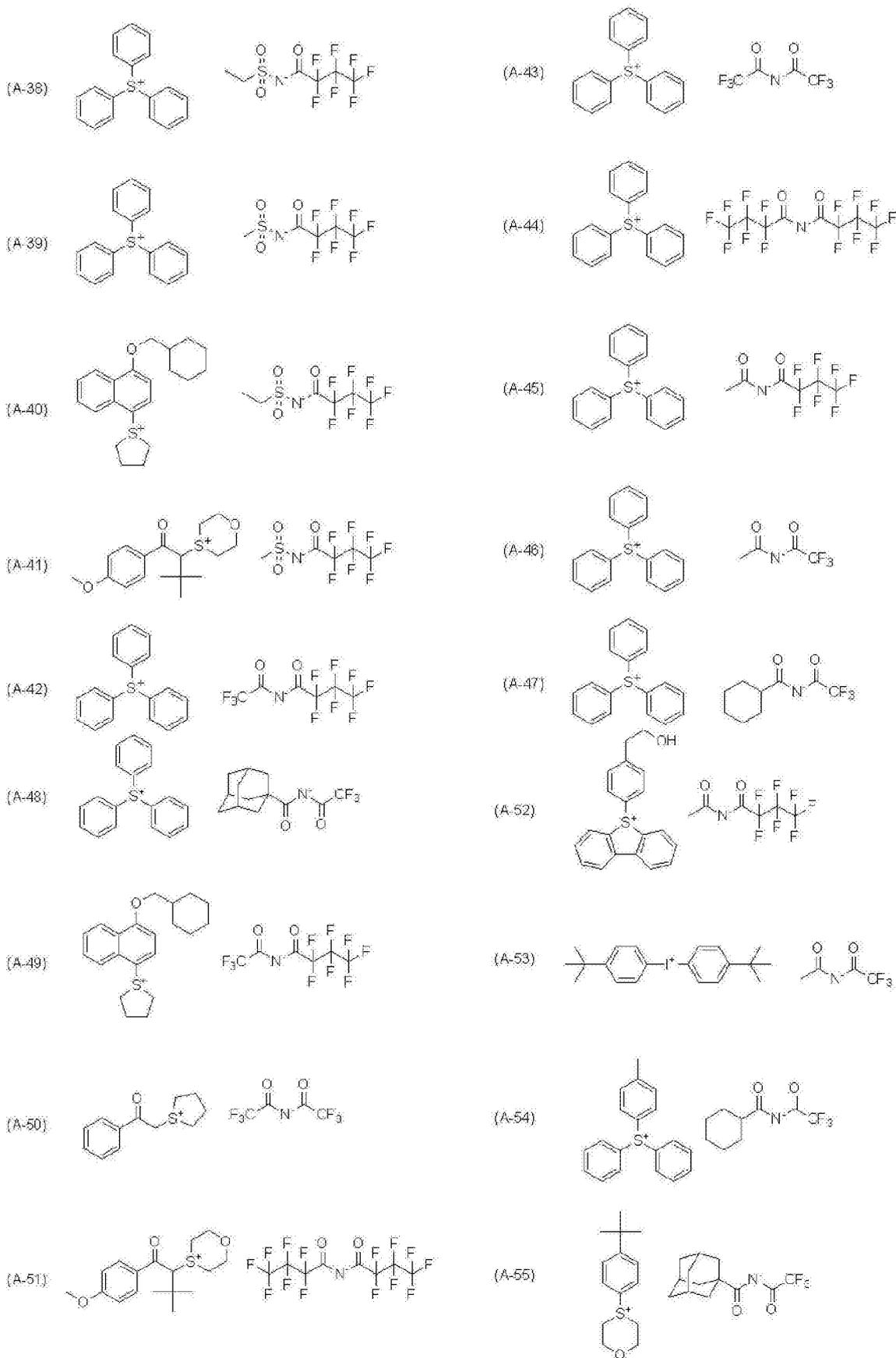
[0148]



[0149]



[0150]

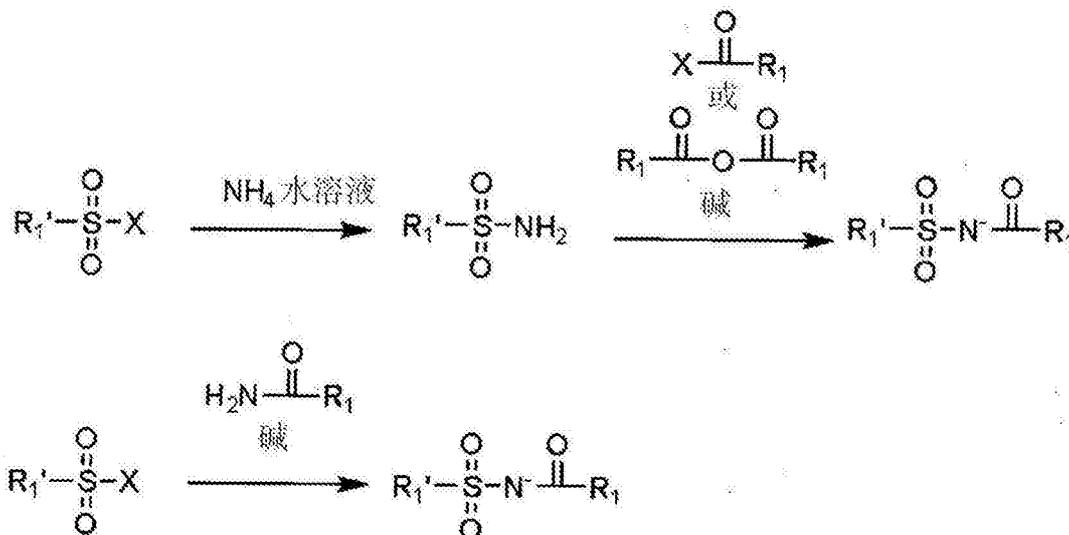


[0151] 化合物(A)的阴离子可通过多种合成法合成,且举例而言,下文说明当式(I-1)中的Y为 $-SO_2-$ 时的通用合成法(当Y为 $-CO-$ 时,也可根据以下合成法进行合成)。

[0152] X 表示卤素原子。

[0153] R_1 及 R_1' 各独立地表示单价有机基团。

[0154]

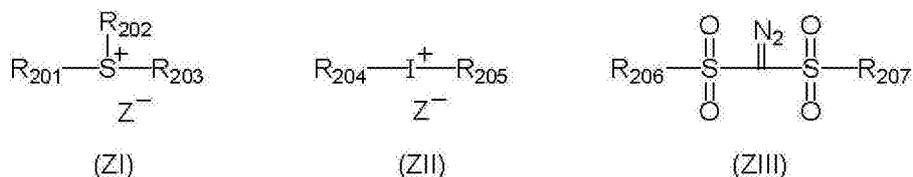


[0155] [2] 不同于化合物 (A) 且能够在用光化射线或放射线照射后生成酸的化合物 (B)

[0156] 本发明的组合物含有不同于化合物 (A) 且能够在用光化射线或放射线照射后生成酸的化合物 (B) (在下文中有时称为“酸产生剂”)。

[0157] 酸产生剂不受特别限制,只要其为已知化合物即可,但酸产生剂优选为由以下式 (ZI)、式 (ZII) 或式 (ZIII) 表示的化合物:

[0158]



[0159] 在式 (ZI) 中, R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 各独立地表示有机基团。

[0160] 作为 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 的有机基团的碳数一般为 1 至 30, 优选为 1 至 20。

[0161] R_{201} 至 R_{203} 中的两个成员可组合从而形成环结构,且所述环可含有氧原子、硫原子、酯键、酰胺键或羰基。通过组合 R_{201} 至 R_{203} 中的两个成员形成的基团包含亚烷基 (诸如亚丁基及亚戊基)。

[0162] 化合物可为具有多个由式 (ZI) 表示的结构的化合物。举例而言,化合物可为具有如下结构的化合物,其中由式 (ZI) 表示的化合物中 R_{201} 至 R_{203} 中的至少一个经由单键或连结基键结于由式 (ZI) 表示的另一化合物中 R_{201} 至 R_{203} 中的至少一个。

[0163] Z 表示非亲核性阴离子 (促成亲核反应的能力极低的阴离子)。

[0164] Z 包含例如磺酸根阴离子、羧酸根阴离子、磺酰基酰亚胺阴离子、双 (烷基磺酰基) 酰亚胺阴离子以及三 (烷基磺酰基) 甲基化物阴离子。

[0165] 脂族磺酸根阴离子以及脂族羧酸根阴离子中的脂族部分可为烷基或环烷基,且优选为碳数为 1 至 30 的直链或分支链烷基或碳数为 3 至 30 的环烷基。

[0166] 芳族磺酸根阴离子及芳族羧酸根阴离子中的芳族基优选为碳数为 6 至 14 的芳基。

[0167] 上述烷基、环烷基以及芳基可具有取代基。取代基的特定例子包含硝基、诸如氟原子的卤素原子、羧基、羟基、氨基、氰基、烷氧基（优选碳数为 1 至 15）、环烷基（优选碳数为 3 至 15）、芳基（优选碳数为 6 至 14）、烷氧基羰基（优选碳数为 2 至 7）、酰基（优选碳数为 2 至 12）、烷氧基羰氧基（优选碳数为 2 至 7）、烷硫基（优选碳数为 1 至 15）、烷基磺酰基（优选碳数为 1 至 15）、烷基亚氨基磺酰基（优选碳数为 2 至 15）、芳氧基磺酰基（优选碳数为 6 至 20）、烷基芳氧基磺酰基（优选碳数为 7 至 20）、环烷基芳氧基磺酰基（优选碳数为 10 至 20）、烷氧基烷氧基（优选碳数为 5 至 20）以及环烷基烷氧基烷氧基（优选碳数为 8 至 20）。各基团中的芳基及环结构可另外具有烷基（优选碳数为 1 至 15）作为取代基。

[0168] 芳烷基羧酸根阴离子中的芳烷基优选为碳数为 7 至 12 的芳烷基。

[0169] 磺酰基酰亚胺阴离子的例子包含糖精阴离子。

[0170] 双（烷基磺酰基）酰亚胺阴离子及三（烷基磺酰基）甲基化物阴离子中的烷基优选为碳数为 1 至 5 的烷基。所述烷基上的取代基包含卤素原子、经卤素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、环烷基芳氧基磺酰基等，且优选为氟原子或经氟原子取代的烷基。

[0171] Z 的其他例子包含氟化磷（例如 PF_6 ）、氟化硼（例如 BF_4 ）以及氟化锑（例如 SbF_6 ）。

[0172] Z 优选为至少在磺酸的 α 位置经氟原子取代的脂族磺酸根阴离子、经氟原子或含氟原子的基团取代的芳族磺酸根阴离子、烷基经氟原子取代的双（烷基磺酰基）酰亚胺阴离子或烷基经氟原子取代的三（烷基磺酰基）甲基化物阴离子。非亲核性阴离子更优选为全氟脂族磺酸根阴离子（优选碳数为 4 至 8）或具有氟原子的苯磺酸根阴离子。

[0173] 就酸强度而言，所生成酸的 pKa 优选为 -1 或更小以便增强灵敏度。

[0174] R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 的有机基团包含芳基（优选碳数为 6 至 15）、直链或分支链烷基（优选碳数为 1 至 10）、环烷基（优选碳数为 3 至 15）等。

[0175] R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 中的至少一个优选为芳基，且更优选为所有这三个成员皆为芳基。除苯基、萘基或其类似基团以外，芳基可为诸如吡啶残基及吡咯残基的杂芳基。

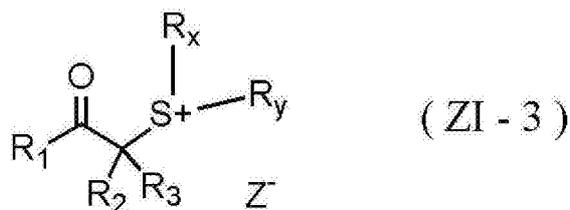
[0176] 作为 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 的芳基、烷基以及环烷基可另外具有取代基。取代基的例子包含但不限于硝基、诸如氟原子的卤素原子、羧基、羟基、氨基、氰基、烷氧基（优选碳数为 1 至 15）、环烷基（优选碳数为 3 至 15）、芳基（优选碳数为 6 至 14）、烷氧基羰基（优选碳数为 2 至 7）、酰基（优选碳数为 2 至 12）以及烷氧基羰氧基（优选碳数为 2 至 7）。

[0177] 另外，选自 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 的两个成员可经由单键或连结基组合。连结基的例子包含但不限于亚烷基（优选碳数为 1 至 3）、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 以及 $-\text{SO}_2-$ 。

[0178] R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 中的至少一个并非芳基的优选结构包含阳离子结构，诸如 JP-A-2004-233661 第 0046 段与第 0047 段以及 JP-A-2003-35948 第 0040 段至第 0046 段中所说明的化合物，美国专利申请公开案第 2003/0224288A1 号中以式 (I-1) 至式 (I-70) 说明的化合物，以及美国专利申请公开案第 2003/0077540A1 号中以式 (IA-1) 至式 (IA-54) 以及式 (IB-1) 至式 (IB-24) 说明的化合物。

[0179] 由式 (ZI) 表示的化合物的更优选例子包含如下所述由式 (ZI-3) 或式 (ZI-4) 表示的化合物。首先描述由式 (ZI-3) 表示的阳离子。

[0180]



[0181] 在式 (ZI-3) 中,

[0182] R_1 表示烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基、芳基或烯基,

[0183] R_2 及 R_3 各独立地表示氢原子、烷基、环烷基或芳基, 且 R_2 及 R_3 可彼此组合从而形成环,

[0184] R_1 及 R_2 可彼此组合从而形成环,

[0185] R_x 及 R_y 各独立地表示烷基、环烷基、烯基、芳基、2- 侧氧基烷基 (2-oxoalkyl group)、2- 侧氧基环烷基 (2-oxocycloalkyl group)、烷氧基羰基烷基或烷氧基羰基环烷基, R_x 及 R_y 可彼此组合从而形成环结构, 且此环结构可含有氧原子、氮原子、硫原子、酮基、酯键、酯键或酰胺键, 且

[0186] Z 表示非亲核性阴离子。

[0187] 作为 R_1 的烷基优选为碳数为 1 至 20 的直链或分支链烷基且可在烷基链中含有氧原子、硫原子或氮原子。烷基特定包含直链烷基, 诸如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基、正十四烷基以及正十八烷基; 及分支链烷基, 诸如异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基以及 2- 乙基己基。 R_1 的烷基可具有取代基, 且具有取代基的烷基包含氰基甲基、2, 2, 2- 三氟乙基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基等。

[0188] 作为 R_1 的环烷基优选为碳数为 3 至 20 的环烷基且可在环中含有氧原子或硫原子。具体而言, 环烷基包含环丙基、环戊基、环己基、降冰片烷基 (norbornyl group)、金刚烷基 (adamantyl group) 等。 R_1 的环烷基可具有取代基, 且取代基的例子包含烷基及烷氧基。

[0189] 作为 R_1 的烷氧基优选为碳数为 1 至 20 的烷氧基且特定包含甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、叔戊氧基以及正丁氧基。 R_1 的烷氧基可具有取代基, 且取代基的例子包含烷基及环烷基。

[0190] 作为 R_1 的环烷氧基优选为碳数为 3 至 20 的环烷氧基, 且包含环己氧基、降冰片烷氧基、金刚烷氧基等。 R_1 的环烷氧基可具有取代基, 且取代基的例子包含烷基及环烷基。

[0191] 作为 R_1 的芳基优选为碳数为 6 至 14 的芳基, 且包含例如苯基、萘基以及联苯基。 R_1 的芳基可具有取代基, 且优选取代基包含烷基、环烷基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、烷硫基以及芳硫基。在取代基为烷基、环烷基、烷氧基或环烷氧基的情况下, 这些基团的例子与上述 R_1 的烷基、环烷基、烷氧基以及环烷氧基的例子相同。

[0192] 作为 R_1 的烯基包含乙烯基及烯丙基。

[0193] R_2 及 R_3 各表示氢原子、烷基、环烷基或芳基, 且 R_2 及 R_3 可彼此组合从而形成环。然而, R_2 及 R_3 中的至少一个表示烷基、环烷基或芳基。 R_2 及 R_3 的烷基、环烷基以及芳基的特定例子及优选例子与上文关于 R_1 所列举的特定例子及优选例子相同。在 R_2 及 R_3 彼此组合从而形成环的情况下, R_2 及 R_3 中所含的有助于环形成的碳原子的总数优选为 4 至 7, 更优选为 4 或 5。

[0194] R_1 及 R_2 可彼此组合从而形成环。在 R_1 及 R_2 彼此组合从而形成环的情况下, 优选

为 R_1 为芳基（优选为可具有取代基的苯基或萘基）且 R_2 为碳数为 1 至 4 的亚烷基（优选为亚甲基或亚乙基），且优选取代基与上文关于可在作为 R_1 的芳基上取代的取代基所列举的相同。在另一优选实施例中，当 R_1 及 R_2 彼此组合从而形成环时， R_1 为乙烯基且 R_2 为碳数为 1 至 4 的亚烷基。

[0195] 由 R_x 及 R_y 表示的烷基优选为碳数为 1 至 15 的烷基，且其例子包含甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基以及二十烷基。

[0196] 由 R_x 及 R_y 表示的环烷基优选为碳数为 3 至 20 的环烷基，且其例子包含环丙基、环戊基、环己基、降冰片烷基以及金刚烷基。

[0197] 由 R_x 及 R_y 表示的烯基优选为碳数为 2 至 30 的烯基，且其例子包含乙烯基、烯丙基以及苯乙烯基。

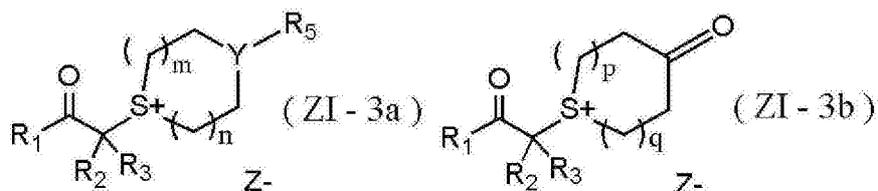
[0198] 由 R_x 及 R_y 表示的芳基优选为例如碳数为 6 至 20 的芳基，且其特定包含苯基、萘基、萸基 (azulenyl group)、茛基 (acenaphthylenyl group)、菲基 (phenanthrenyl group)、丙烯合萘基 (penalenyl group)、丙烯合蒽基 (phenanthracenyl group)、芴基 (fluorenyl group)、蒽基 (anthracenyl group)、芘基 (pyrenyl group)、苯并芘基 (benzopyrenyl group) 等。苯基及萘基为优选，且苯基为更优选。

[0199] 由 R_x 及 R_y 表示的 2-侧氧基烷基及烷氧基羰基烷基中的烷基部分包含例如上文关于 R_x 及 R_y 所列举的烷基部分。

[0200] 由 R_x 及 R_y 表示的 2-侧氧基环烷基及烷氧基羰基环烷基中的环烷基部分包含例如上文关于 R_x 及 R_y 所列举的环烷基部分。

[0201] Z 包含例如上文作为式 (ZI) 中的 Z 所列举的那些。

[0202] 由式 (ZI-3) 表示的化合物优选为由以下式 (ZI-3a) 或式 (ZI-3b) 表示的化合物：
[0203]

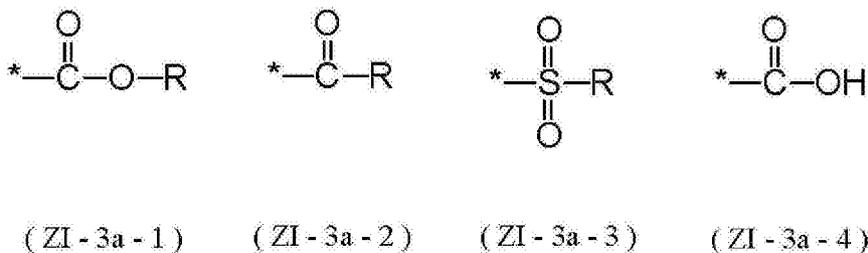


[0204] 在式 (ZI-3a) 及式 (ZI-3b) 中， R_1 、 R_2 以及 R_3 如上文式 (ZI-3) 中所定义。

[0205] Y 表示氧原子、硫原子或氮原子且优选为氧原子或氮原子。m、n、p 以及 q 各表示整数且优选为 0 至 3，更优选为 1 或 2，更优选为 1。连接 S^+ 与 Y 的亚烷基可具有取代基，且优选取代基包含烷基。

[0206] 当 Y 为氮原子时， R_5 表示单价有机基团，且当 Y 为氧原子或硫原子时， R_5 不存在。 R_5 优选为含有拉电子基团的基团，更优选为由以下式 (ZI-3a-1) 至式 (ZI-3a-4) 中的任一个表示的基团：

[0207]



[0208] 在式 (ZI-3a-1) 至式 (ZI-3a-3) 中, R 表示氢原子、烷基、环烷基或芳基, 且优选为烷基。R 的烷基、环烷基以及芳基的特定例子及优选例子与上文关于式 (ZI-3) 中的 R₁ 所列举的特定例子及优选例子相同。

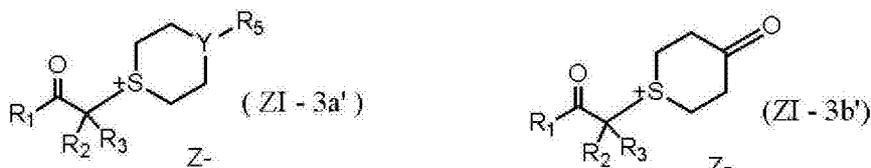
[0209] 在 (ZI-3a-1) 至 (ZI-3a-4) 中, * 表示连接于由式 (ZI-3a) 表示的化合物中作为 Y 的氮原子的键。

[0210] 当 Y 为氮原子时, R₅ 优选为由 -SO₂-R₄ 表示的基团。R₄ 表示烷基、环烷基或芳基, 且优选为烷基。R₄ 的烷基、环烷基以及芳基的特定例子及优选例子与上文关于 R₁ 所列举的特定例子及优选例子相同。

[0211] Z 包含例如上文作为式 (ZI) 中的 Z 所列举的那些。

[0212] 由式 (ZI-3) 表示的化合物更优选为由以下式 (ZI-3a') 或式 (ZI-3b') 表示的化合物:

[0213]

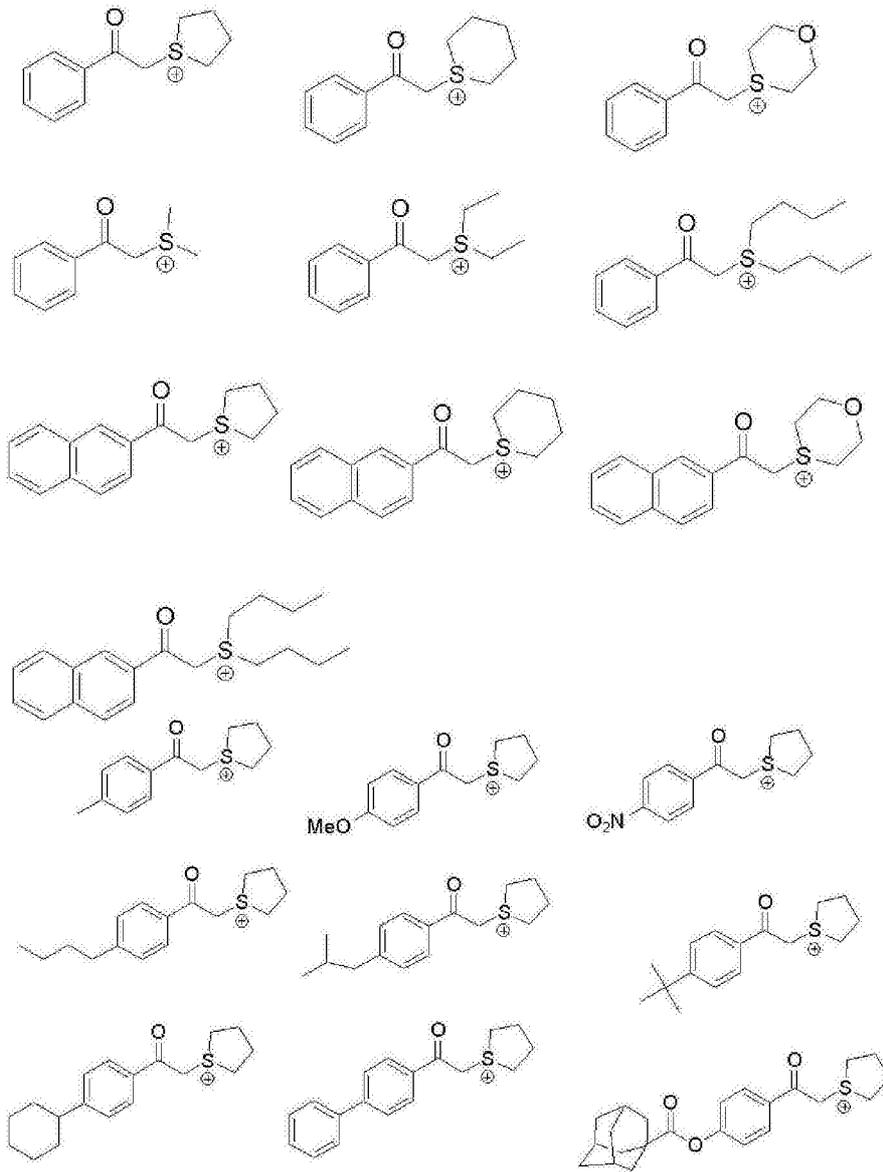


[0214] 在式 (ZI-3a') 及式 (ZI-3b') 中, R₁、R₂、R₃、Y 以及 R₅ 如式 (ZI-3a) 及式 (ZI-3b) 中所定义。

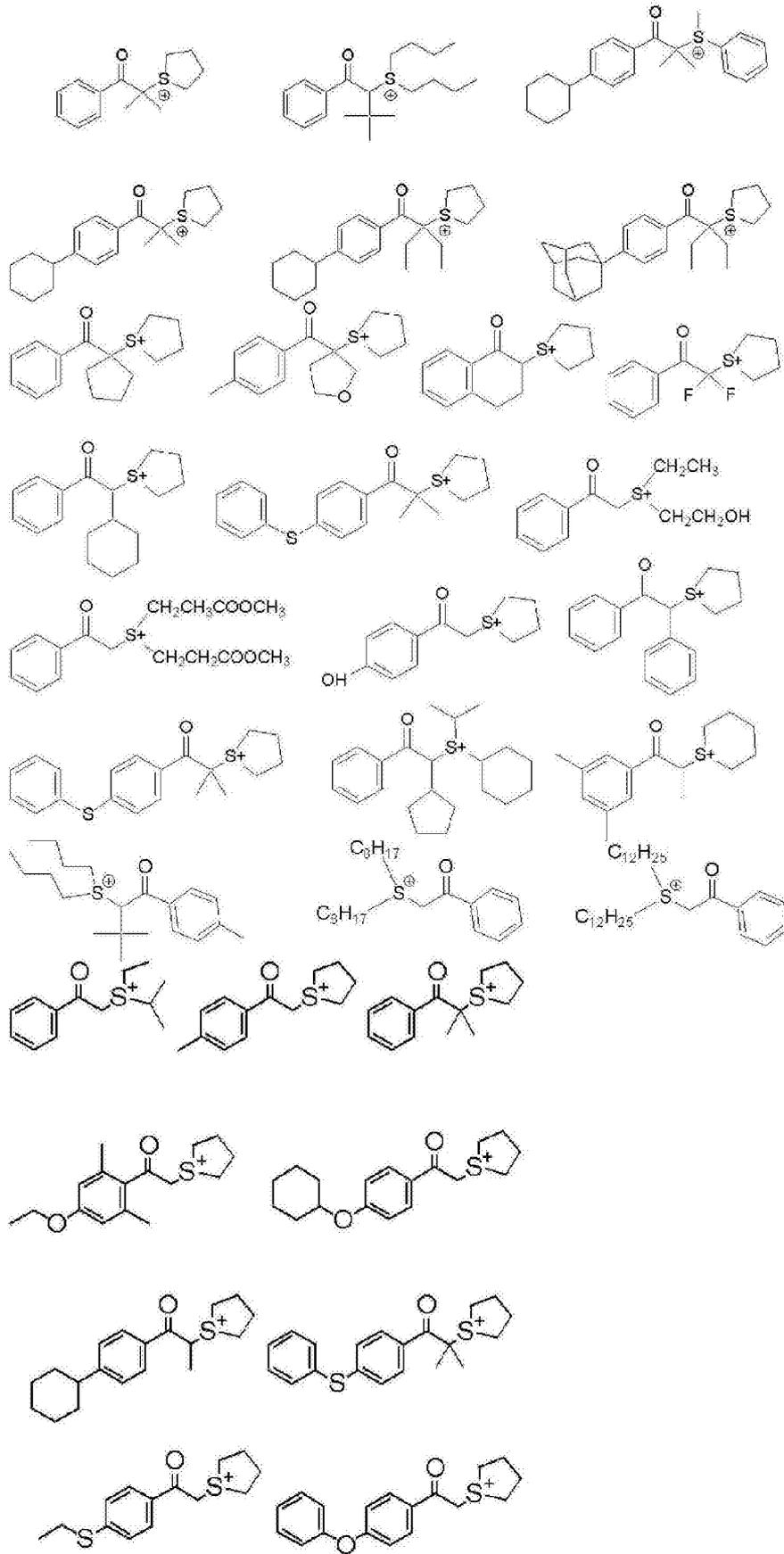
[0215] Z 包含例如上文作为式 (ZI) 中的 Z 所列举的那些。

[0216] 下文说明由式 (ZI-3) 表示的化合物中的阳离子部分的特定例子。

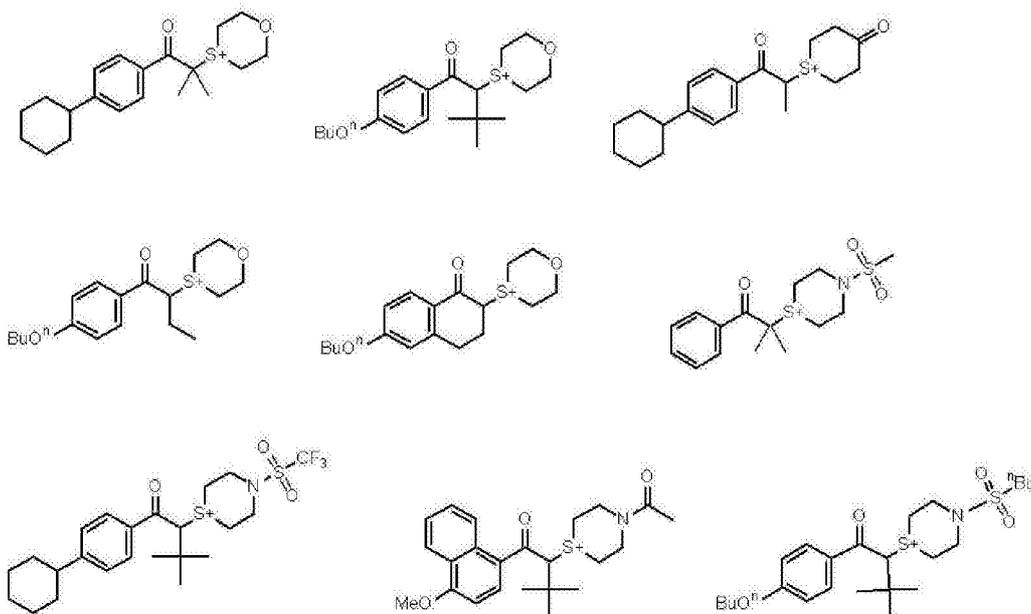
[0217]



[0218]

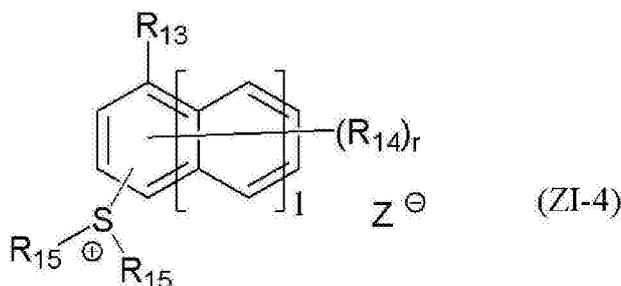


[0219]



[0220] 下文描述由式 (ZI-4) 表示的化合物。

[0221]



[0222] 在式 (ZI-4) 中, R_{13} 表示氢原子、氟原子、羟基、烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基羰基或具有环烷基的基团。这些基团可具有取代基。

[0223] R_{14} 表示 (当存在多个 R_{14} 时各独立地表示) 羟基、烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺酰基、环烷基磺酰基或具有环烷基的基团。这些基团可具有取代基。

[0224] 各 R_{15} 独立地表示烷基、环烷基或萘基。两个 R_{15} 可彼此组合从而形成环, 且所述环可含有杂原子作为构成环的原子, 诸如氧原子、硫原子以及氮原子。上述基团可具有取代基。

[0225] 1 表示 0 至 2 的整数。

[0226] r 表示 0 至 8 的整数。

[0227] Z 表示非亲核性阴离子, 且包含与式 (ZI) 中的 Z 相同的亲核性阴离子。

[0228] 在式 (ZI-4) 中, R_{13} 、 R_{14} 以及 R_{15} 的烷基为直链或分支链且优选为碳数为 1 至 10 的烷基。

[0229] R_{13} 、 R_{14} 以及 R_{15} 的环烷基包含单环环烷基或多环环烷基。

[0230] R_{13} 及 R_{14} 的烷氧基为直链或分支链且优选为碳数为 1 至 10 的烷氧基。

[0231] R_{13} 及 R_{14} 的烷氧基羰基为直链或分支链且优选为碳数为 2 至 11 的烷氧基羰基。

[0232] 具有 R_{13} 及 R_{14} 的环烷基的基团包含具有单环环烷基或多环环烷基的基团。这些基团可另外具有取代基。

[0233] R_{14} 的烷基羰基中烷基的特定例子与上文关于 R_{13} 至 R_{15} 的烷基所列举的特定例子

相同。

[0234] R_{14} 的烷基磺酰基或环烷基磺酰基为直链、分支链或环状且优选为碳数为1至10的烷基磺酰基或环烷基磺酰基。

[0235] 上述各基团可具有的取代基包含卤素原子(例如氟原子)、羟基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰氧基等。

[0236] 可通过两个 R_{15} 彼此组合从而形成的环结构包含由两个 R_{15} 与式(ZI-4)中的硫原子一起形成的5元或6元环,优选为5元环(即四氢噻吩环或2,5-二氢噻吩环),且可与芳基或环烷基稠合。二价 R_{15} 可具有取代基,且取代基包含例如羟基、羧基、氰基、硝基、烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基以及烷氧基羰氧基。关于环结构上的取代基,可存在多个取代基,且这些取代基可彼此组合从而形成环。

[0237] 在式(ZI-4)中, R_{15} 优选为例如甲基、乙基、萘基或当两个 R_{15} 彼此组合时能够与硫原子一起形成四氢噻吩环结构的二价基团,更优选为当两个 R_{15} 彼此组合时能够与硫原子一起形成四氢噻吩环结构的二价基团。

[0238] R_{13} 及 R_{14} 可具有的取代基优选为羟基、烷氧基、烷氧基羰基或卤素原子(尤其氟原子)。

[0239] 1 优选为0或1,更优选为1。

[0240] r 优选为0至2。

[0241] 除上述阳离子结构(诸如JP-A-2004-233661、JP-A-2003-35948以及美国专利申请公开案第2003/0224288A1号与第2003/0077540A1号中所说明的化合物)之外,由式(ZI-3)或式(ZI-4)表示的阳离子中阳离子结构的特定例子包含JP-A-2011-53360的第0046段、第0047段、第0072段至第0077段以及第0107段至第0110段中所说明的化学结构中的阳离子结构,及JP-A-2011-53430的第0135段至第0137段、第0151段以及第0196段至第0199段中所说明的化学结构中的阳离子结构。

[0242] 在式(ZII)及式(ZIII)中, R_{204} 至 R_{207} 各独立地表示芳基、烷基或环烷基。

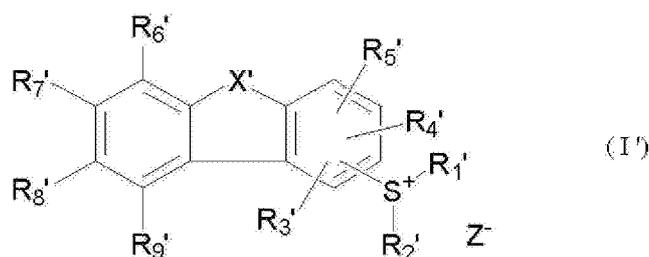
[0243] R_{204} 至 R_{207} 的芳基、烷基以及环烷基与化合物(ZI)中 R_{201} 至 R_{203} 的芳基、烷基以及环烷基相同。

[0244] R_{204} 至 R_{207} 的芳基、烷基以及环烷基可具有取代基。此取代基也包含化合物(ZI)中 R_{201} 至 R_{203} 的芳基、烷基以及环烷基可具有的取代基。

[0245] Z 包含例如上文作为式(ZI)中的Z所列举的那些。

[0246] 除由式(ZI-3)或式(ZI-4)表示的化合物以外,由以下式(I')表示的化合物作为酸产生剂也为优选。借助于使用由以下式(I')表示的化合物,曝光透过性得以增强且LWR及DOF得以改良。

[0247]



- [0248] 在式 (I') 中, X' 表示氧原子、硫原子或 $-N(R_x)-$ 。
- [0249] R_1' 及 R_2' 各独立地表示烷基、环烷基或芳基。
- [0250] R_3' 至 R_9' 各独立地表示氢原子、烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基羰基、酰基、烷基羰氧基、芳基、芳氧基、芳氧基羰基或芳基羰氧基。
- [0251] R_x 表示氢原子、烷基、环烷基、酰基、烯基、烷氧基羰基、芳基、芳基羰基或芳氧基羰基。
- [0252] R_1' 及 R_2' 可彼此组合从而形成环。另外, R_6' 至 R_9' 中的任何两个或更多个成员、 R_3' 及 R_9' 对、 R_4' 及 R_5' 对、 R_5' 及 R_x 对或 R_6' 及 R_x 对可彼此组合从而形成环。
- [0253] 自保持低吸光度 (例如在 193nm 波长下的吸光度) 的观点看来, X' 优选为硫原子或 $-N(R_x)-$ 。
- [0254] Z 包含例如上文作为式 (ZI) 中的 Z 所列举的那些。
- [0255] 作为 R_1' 至 R_9' 以及 R_x 的烷基可具有取代基且优选为碳数为 1 至 20 的直链或分支链烷基, 且烷基可在烷基链中含有氧原子、硫原子或氮原子。烷基特定包含直链烷基, 诸如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基、正十四烷基以及正十八烷基; 及分支链烷基, 诸如异丙基、异丁基、叔丁基、新戊基以及 2-乙基己基。
- [0256] 顺带而言, R_x 的具有取代基的烷基包含氰基甲基、2, 2, 2-三氟乙基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基等。
- [0257] R_1' 及 R_2' 的具有取代基的烷基包含甲氧基乙基等。
- [0258] 其他例子包含通过环烷基在直链或分支链烷基上取代而形成的基团 (例如金刚烷基甲基、金刚烷基乙基、环己基乙基以及樟脑残基)。
- [0259] 作为 R_1' 至 R_9' 以及 R_x 的环烷基可具有取代基且优选为碳数为 3 至 20 的环烷基, 且环烷基可在环中含有氧原子, 且特定包含环丙基、环戊基、环己基、降冰片烷基、金刚烷基等。
- [0260] 作为 R_3' 至 R_9' 以及 R_x 的酰基可具有取代基且优选为碳数为 1 至 10 的酰基。酰基特定包含乙酰基、丙酰基、异丁酰基等。
- [0261] 作为 R_x 的烯基优选为碳数为 2 至 8 的烯基, 且包含例如乙烯基、烯丙基以及丁烯基。
- [0262] 作为 R_3' 至 R_9' 的烷氧基可具有取代基, 且优选为碳数为 1 至 20 的烷氧基。烷氧基特定包含甲氧基、乙氧基、异丙氧基、环己氧基等。
- [0263] 作为 R_3' 至 R_9' 的烷氧基羰基可具有取代基, 且优选为碳数为 2 至 20 的烷氧基羰基。烷氧基羰基特定包含甲氧羰基、乙氧羰基、异丙氧羰基、环己氧羰基等。
- [0264] 作为 R_3' 至 R_9' 的烷基羰氧基可具有取代基, 且优选为碳数为 2 至 20 的烷基羰氧基。烷基羰氧基特定包含甲基羰氧基、乙基羰氧基、异丙基羰氧基、环己基羰氧基等。
- [0265] 作为 R_1' 至 R_9' 以及 R_x 的芳基可具有取代基且优选为碳数为 6 至 14 的芳基, 且烷基包含例如苯基及萘基。
- [0266] 作为 R_3' 至 R_9' 的芳氧基可具有取代基且优选为碳数为 6 至 14 的芳氧基, 且芳氧基包含例如苯氧基及萘氧基。
- [0267] 作为 R_3' 至 R_9' 以及 R_x 的芳氧基羰基可具有取代基且优选为碳数为 7 至 15 的芳氧基羰基, 且芳氧基羰基包含例如苯氧基羰基及萘氧基羰基。

[0268] 作为 R_{3'} 至 R_{9'} 的芳基羰氧基可具有取代基且优选为碳数为 7 至 15 的芳基羰氧基,且芳基羰氧基包含例如苯基羰氧基及萘基羰氧基。

[0269] 作为 R_x 的芳基羰基可具有取代基且优选为碳数为 7 至 15 的芳基羰基,且芳基羰基包含例如苯基羰基及萘基羰基。

[0270] 作为 R_{3'} 至 R_{9'} 的烷基、作为 R_{1'} 至 R_{9'} 以及 R_x 的环烷基、作为 R_{3'} 至 R_{9'} 以及 R_x 的酰基、作为 R_{3'} 至 R_{9'} 的烷氧基、作为 R_{3'} 至 R_{9'} 的烷氧基羰基、作为 R_{3'} 至 R_{9'} 的烷基羰氧基、作为 R_{1'} 至 R_{9'} 以及 R_x 的芳基、作为 R_{3'} 至 R_{9'} 的芳氧基、作为 R_{3'} 至 R_{9'} 以及 R_x 的芳氧基羰基、作为 R_{3'} 至 R_{9'} 的芳基羰氧基以及作为 R_x 的芳基羰基各可另外具有的取代基包含烷基(可为直链、分支链或环状,优选碳数为 1 至 12)、芳基(优选碳数为 6 至 14)、硝基、卤素原子(诸如氟原子)、羧基、羟基、氨基、氰基、烷氧基(优选碳数为 1 至 15)、环烷基(优选碳数为 3 至 15)、酰基(优选碳数为 2 至 12)等。

[0271] 可通过 R_{1'} 及 R_{2'} 彼此组合从而形成的环结构包含由二价 R_{1'} 及 R_{2'} (例如亚乙基、亚丙基或 1,2-亚环己基)与式 (1') 中的硫原子一起形成的 5 元或 6 元环,优选为 5 元环(即四氢噻吩环)。然而,自生成酸性阴离子的分解效率看来,R_{1'} 及 R_{2'} 优选未彼此组合从而形成环。

[0272] 可通过 R_{6'} 至 R_{9'} 中的任何两个或更多个成员、R_{3'} 及 R_{9'} 对、R_{4'} 及 R_{5'} 对、R_{5'} 及 R_x 对、或 R_{6'} 及 R_x 对彼此组合从而形成的环结构优选为 5 元或 6 元环,更优选为 6 元环。

[0273] R_{1'} 及 R_{2'} 各尤其优选为烷基或芳基。

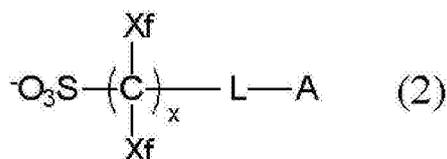
[0274] R_{3'} 至 R_{9'} 的尤其优选例子包含可具有取代基的烷基及氢原子,但在使用 ArF 抗蚀剂组合物的情况下,鉴于在 193nm 下的吸收强度,氢原子为更优选。

[0275] R_x 尤其优选为烷基或酰基。

[0276] 下文描述式 (2) 及 (2'),其为非亲核性阴离子 Z 的优选结构。

[0277] 首先描述由式 (2) 表示的磺酸根阴离子。

[0278]



[0279] 在式 (2) 中,

[0280] 各 Xf 独立地表示氟原子或经至少一个氟原子取代的烷基,

[0281] L 表示单键或二价连结基,且在存在多个 L 的情况下,每一个可与所有其他成员相同或不同,

[0282] A 表示具有环状结构的有机基团,且

[0283] x 表示 1 至 20 的整数。

[0284] 对式 (2) 的阴离子进行更详细地描述。

[0285] Xf 表示氟原子或经至少一个氟原子取代的烷基,且经氟原子取代的烷基中的烷基优选为碳数为 1 至 10 的烷基,更优选为碳数为 1 至 4 的烷基。另外,Xf 的经氟原子取代的烷基优选为全氟烷基。

[0286] Xf 优选为氟原子或碳数为 1 至 4 的全氟烷基,且具体而言,优选为氟原子、CF₃、CHF₂、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$,更优选为氟原子、 CF_3 、 CHF_2 或 C_2F_5 ,且更优选为两个 Xf 均为氟原子。

[0287] L 表示单键或二价连结基,且所述二价连结基包含 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{Ri})-$ (其中 Ri 表示氢原子或烷基)、亚烷基(优选碳数为 1 至 6)、亚环烷基(优选碳数为 3 至 10)、亚烯基(优选碳数为 2 至 6)、通过组合多个这些成员而形成的二价连结基等,且优选为 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{Ri})-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Ri})-$ 、 $-\text{CON}(\text{Ri})-$ 亚烷基、 $-\text{N}(\text{Ri})\text{CO}-$ 亚烷基、 $-\text{COO}-$ 亚烷基或 $-\text{OCO}-$ 亚烷基,更优选为 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{Ri})-$ 或 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Ri})-$ 。在存在多个 L 的情况下,每一个可与所有其他成员相同或不同。

[0288] Ri 的烷基的特定例子及优选例子与上文关于 R_1' 至 R_9' 的烷基所列举的特定例子及优选例子相同。

[0289] A 的环状有机基团不受特别限制,只要其具有环状结构即可,且其例子包含脂环基及杂环基(不仅包含具有芳族性的杂环基而且包含不具有芳族性的杂环基,例如包含诸如四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环以及环酮的结构)。

[0290] 脂环基可为单环或多环,且优选为单环环烷基,诸如环戊基、环己基以及环辛基;或多环环烷基,诸如降冰片烷基、降冰片烯基、三环癸基(tricyclodecanyl group)(例如三环 [5.2.1.0(2,6)] 癸基)、四环癸基、四环十二烷基以及金刚烷基。此外,含氮原子的脂环基(诸如哌啶基、十氢喹啉基以及十氢异喹啉基)也为优选。综上所述,根据抑制在 PEB(post-exposure baking) 步骤期间的膜内扩散及改良曝光宽容度的观点,具有碳数为 7 或更大的庞大结构的脂环基(诸如降冰片烷基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基、金刚烷基、十氢喹啉基以及十氢异喹啉基)为优选。

[0291] 芳基包含苯环、萘环、菲环以及蒽环。其中,鉴于在 193nm 下的吸光度,具有低吸光度的萘为优选。

[0292] 杂环基包含呋喃环、噻吩环、苯并呋喃环、苯并噻吩环、二苯并呋喃环、二苯并噻吩环以及吡啶环。其中,呋喃环、噻吩环以及吡啶环为优选。

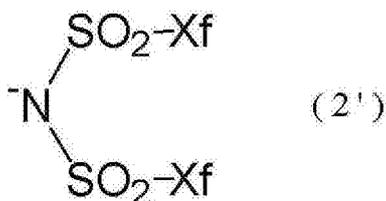
[0293] 上述环状有机基团可具有取代基,且取代基包含烷基(可为直链、分支链或环状;优选碳数为 1 至 12)、芳基(优选碳数为 6 至 14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸乙酯基(urethane group)、脲基、硫醚基、磺酰胺基、磺酸酯基等。

[0294] 顺带而言,构成环状有机基团的碳(有助于环形成的碳)可为羰基碳。

[0295] x 优选为 1 至 8,更优选为 1 至 4,更优选为 1 至 3 且最优选为 1。

[0296] 下文描述由式 (2') 表示的二磺酰基酰亚胺酸性阴离子。

[0297]



[0298] 在式 (2') 中,

[0299] Xf 如式 (2) 中所定义,且优选例子也相同。在式 (2') 中,两个 Xf 可彼此组合从而形成环结构。

[0300] Z 的二磺酰基酰亚胺酸性阴离子优选为双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子。

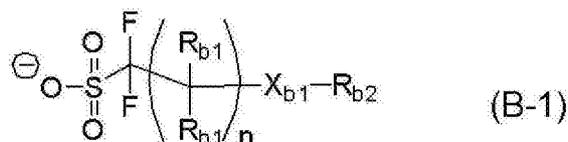
[0301] 双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子中的烷基优选为碳数为 1 至 5 的烷基。

[0302] 双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子中的两个烷基可彼此组合成亚烷基(优选碳数为 2 至 4),且从而与酰亚胺基及两个磺酰基一起形成环。可由双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子形成的环结构优选为 5 元环至 7 元环,更优选为 6 元环。

[0303] 可在上述烷基及通过两个烷基彼此组合从而形成的亚烷基上取代的取代基包含卤素原子、经卤素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、环烷基芳氧基磺酰基等,且优选为氟原子或经氟原子取代的烷基。

[0304] 作为 Z,由以下式(B-1)表示的磺酸根阴离子也为优选:

[0305]



[0306] 在式(B-1)中,各 R_{b1} 独立地表示氢原子、氟原子或三氟甲基(CF_3)。

[0307] n 表示 0 至 4 的整数。

[0308] n 优选为 0 至 3 的整数,更优选为 0 或 1。

[0309] X_{b1} 表示单键、亚烷基、醚键、酯键($-\text{OCO}-$ 或 $-\text{COO}-$)、磺酸酯键($-\text{OSO}_2-$ 或 $-\text{SO}_3-$)或其组合。

[0310] X_{b1} 优选为酯键($-\text{OCO}-$ 或 $-\text{COO}-$)或磺酸酯键($-\text{OSO}_2-$ 或 $-\text{SO}_3-$),更优选为酯键($-\text{OCO}-$ 或 $-\text{COO}-$)。

[0311] R_{b2} 表示碳数为 6 或更大的有机基团。

[0312] R_{b2} 的碳数为 6 或更大的有机基团优选为庞大基团,且其例子包含烷基、脂环基、芳基以及杂环基,各碳数为 6 或更大。

[0313] R_{b2} 的碳数为 6 或更大的烷基可为直链或分支链,且优选为碳数为 6 至 20 的直链或分支链烷基,且其例子包含直链或分支链己基、直链或分支链庚基以及直链或分支链辛基。出于体积庞大(bulkiness)的观点,分支链烷基为优选。

[0314] R_{b2} 的碳数为 6 或更大的脂环基可为单环或多环。单环脂环基包含例如单环环烷基,诸如环己基及环辛基。多环脂环基包含例如多环环烷基,诸如降冰片烷基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基以及金刚烷基。综上所述,根据抑制在 PEB(post-exposure baking)步骤期间的膜内扩散及改良 MEEF(Mask Error Enhancement Factor)的观点,具有碳数为 7 或更大的庞大结构的脂环基诸如降冰片烷基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基以及金刚烷基为优选。

[0315] R_{b2} 的碳数为 6 或更大的芳基可为单环或多环。此芳基包含例如苯基、萘基、菲基以及蒽基。其中,在 193nm 下具有相对较低吸光度的萘基为优选。

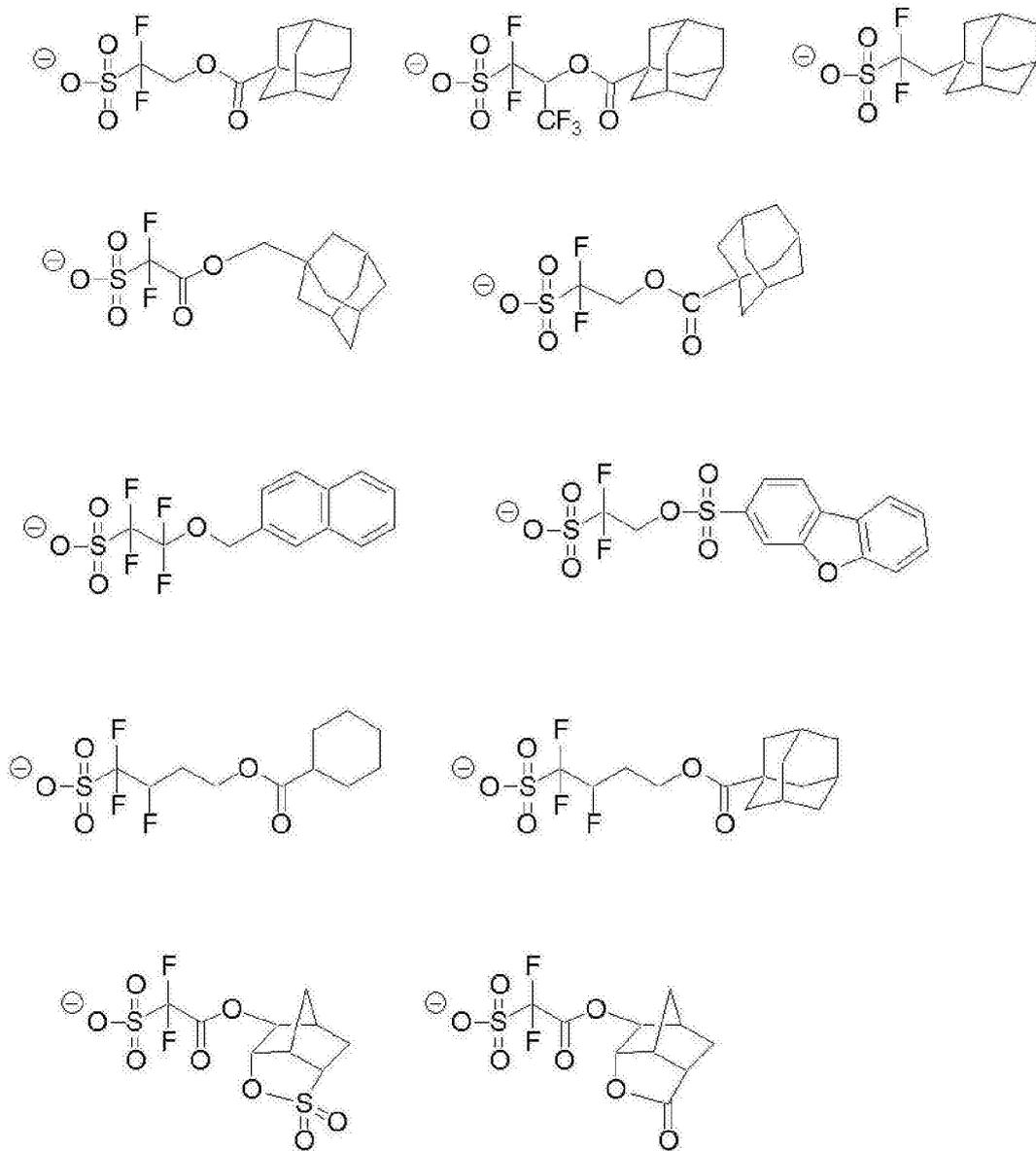
[0316] R_{b2} 的碳数为 6 或更大的杂环基可为单环或多环,但多环杂环基可更加抑制酸扩散。另外,杂环基可具有芳族性或可能不具有芳族性。具有芳族性的杂环包含例如苯并咪唑环、苯并噻吩环、二苯并咪唑环以及二苯并噻吩环。不具有芳族性的杂环包含例如四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环以及十氢异喹啉环。

[0317] R_{b2} 的碳数为 6 或更大的取代基可另外具有取代基。此另外的取代基包含例如烷基(可为直链或分支链;优选碳数为 1 至 12);环烷基(可为单环;多环或螺环;优选碳数为 3

至 20) ;芳基 (优选碳数为 6 至 14) ;羟基 ;烷氧基 ;酯基 ;酰胺基 ;氨基甲酸乙酯基 ;脲基 ;硫醚基 ;磺酰胺基以及磺酸酯基。顺带而言,构成上述脂环基、芳基或杂环基的碳 (有助于环形成的碳) 可为羰基碳。

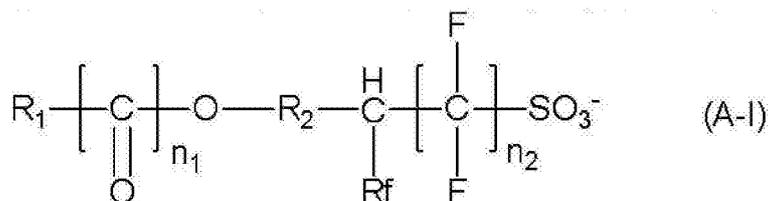
[0318] 下文说明由式 (B-1) 表示的磺酸根阴离子结构的特定例子,但本发明并不局限于此。

[0319]



[0320] 作为 Z , 由以下式 (A-1) 表示的磺酸根阴离子也为优选 :

[0321]



[0322] 在式 (A-1) 中,

- [0323] R_1 为烷基、单价脂环烃基、芳基或杂芳基，
- [0324] R_2 为二价连结基，
- [0325] R_f 为氟原子或经至少一个氟原子取代的烷基，且
- [0326] n_1 及 n_2 各独立地为 0 或 1。
- [0327] 由 R_1 表示的烷基优选为碳数为 1 至 20 的烷基，更优选为碳数为 1 至 10 的烷基，更优选为碳数为 1 至 5 的烷基，更优选为碳数为 1 至 4 的烷基。
- [0328] 上述烷基可具有取代基（优选为氟原子），且具有取代基的烷基优选为碳数为 1 至 5 且经至少一个氟原子取代的烷基，更优选为碳数为 1 至 5 的全氟烷基。
- [0329] 由 R_1 表示的烷基优选为甲基、乙基或三氟甲基，更优选为甲基或乙基。
- [0330] 由 R_1 表示的单价脂环烃基优选碳数为 5 或更大。另外，单价脂环烃基的碳数优选为 20 或更小，更优选为 15 或更小。单价脂环烃基可为单环脂环烃基或多环脂环烃基。脂环烃基的一部分 $-\text{CH}_2-$ 可经 $-\text{O}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-$ 取代。
- [0331] 单环脂环烃基优选为碳数为 5 至 12 的脂环烃基，且其例子包含环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基、环戊烯基、环己烯基、环辛二烯基以及哌啶环基，其中环戊基、环己基以及环辛基为优选。
- [0332] 多环脂环烃基优选为碳数为 10 至 20 的脂环烃基。
- [0333] 由 R_1 表示的芳基优选碳数为 6 或更大。另外，芳基的碳数优选为 20 或更小，更优选为 15 或更小。
- [0334] 由 R_1 表示的杂芳基优选碳数为 2 或更大。另外，杂芳基的碳数优选为 20 或更小，更优选为 15 或更小。
- [0335] 这些芳基及杂芳基可为单环芳基及单环杂芳基，或多环芳基及多环杂芳基。
- [0336] 单环芳基包含苯基等。
- [0337] 多环芳基包含萘基、蒽基等。
- [0338] 单环杂芳基包含吡啶基、噻吩基、呋喃基等。
- [0339] 多环杂芳基包含喹啉基、异喹啉基等。
- [0340] 作为 R_1 的单价脂环烃基、芳基以及杂芳基可另外具有取代基，且此另外的取代基包含羟基、卤素原子（例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子）、硝基、氰基、酰胺基、磺酰胺基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、酰基（诸如甲酰基、乙酰基以及苯甲酰基）、酰氧基（诸如乙酰氧基及丁酰氧基）以及羧基。
- [0341] 其中， R_1 优选为环己基或金刚烷基。
- [0342] 由 R_2 表示的二价连结基不受特别限制，但包含 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、亚烷基（优选为碳数为 1 至 30 的亚烷基）、亚环烷基（优选为碳数为 3 至 30 的亚环烷基）、亚烯基（优选为碳数为 2 至 30 的亚烯基）、亚芳基（优选为碳数为 6 至 30 的亚芳基）、亚杂芳基（优选为碳数为 2 至 30 的亚杂芳基）以及通过组合其两个或更多个所形成的基团。这些亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚芳基以及亚杂芳基可另外具有取代基，且取代基的特定例子与上文关于 R_1 的单价脂环烃基、芳基以及杂芳基可另外具有的取代基所列举的特定例子相同。
- [0343] 由 R_2 表示的二价连结基优选为亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚芳基或亚杂芳基，更优选为亚烷基，更优选为碳数为 1 至 10 的亚烷基，更优选为碳数为 1 至 5 的亚烷基。

[0344] Rf 为氟原子或经至少一个氟原子取代的烷基。此烷基的碳数优选为 1 至 30, 更优选为 1 至 10, 更优选为 1 至 4。另外, 经至少一个氟原子取代的烷基优选为全氟烷基。

[0345] Rf 优选为氟原子或碳数为 1 至 4 的全氟烷基。更具体而言, Rf 更优选为氟原子或 CF₃。

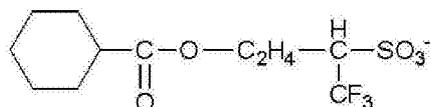
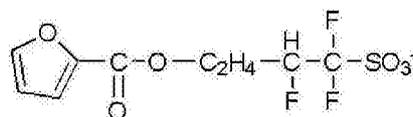
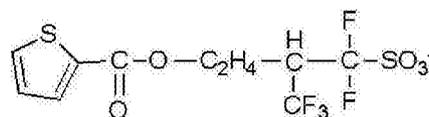
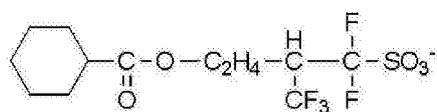
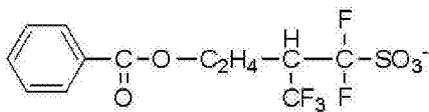
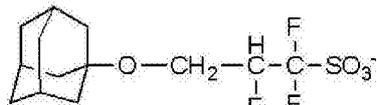
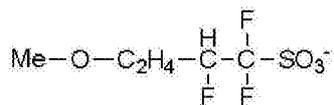
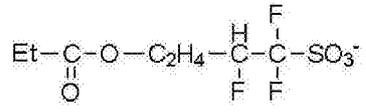
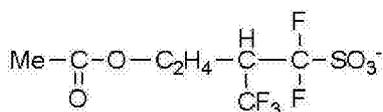
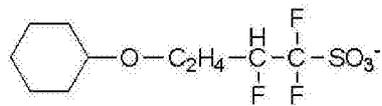
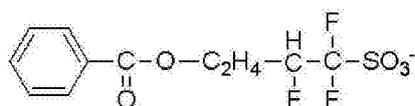
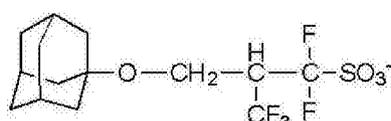
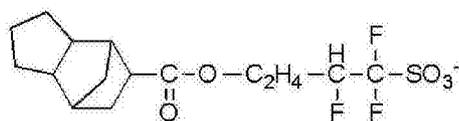
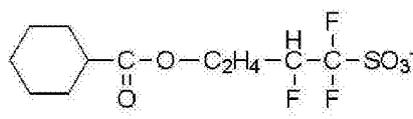
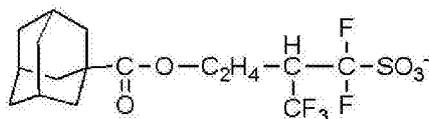
[0346] n₁ 优选为 1。

[0347] n₂ 优选为 1。

[0348] 下文说明由式 (A-I) 表示的磺酸根阴离子的特定优选例子, 但本发明并不局限于此。

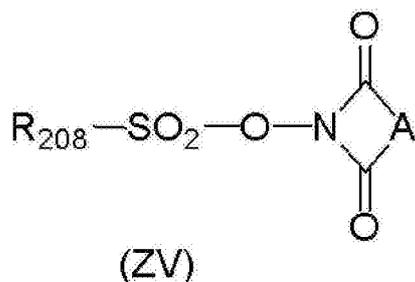
[0349] [由式 (A-I) 表示的磺酸根阴离子]

[0350]



[0351] 此外, 酸产生剂也包含由以下式 (ZV) 表示的化合物:

[0352]



[0353] 在式 (ZV) 中,

[0354] R_{208} 表示烷基、环烷基或芳基, 且

[0355] A 表示亚烷基、亚烯基或亚芳基。

[0356] R_{208} 的芳基的特定例子与式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 的芳基的特定例子相同。

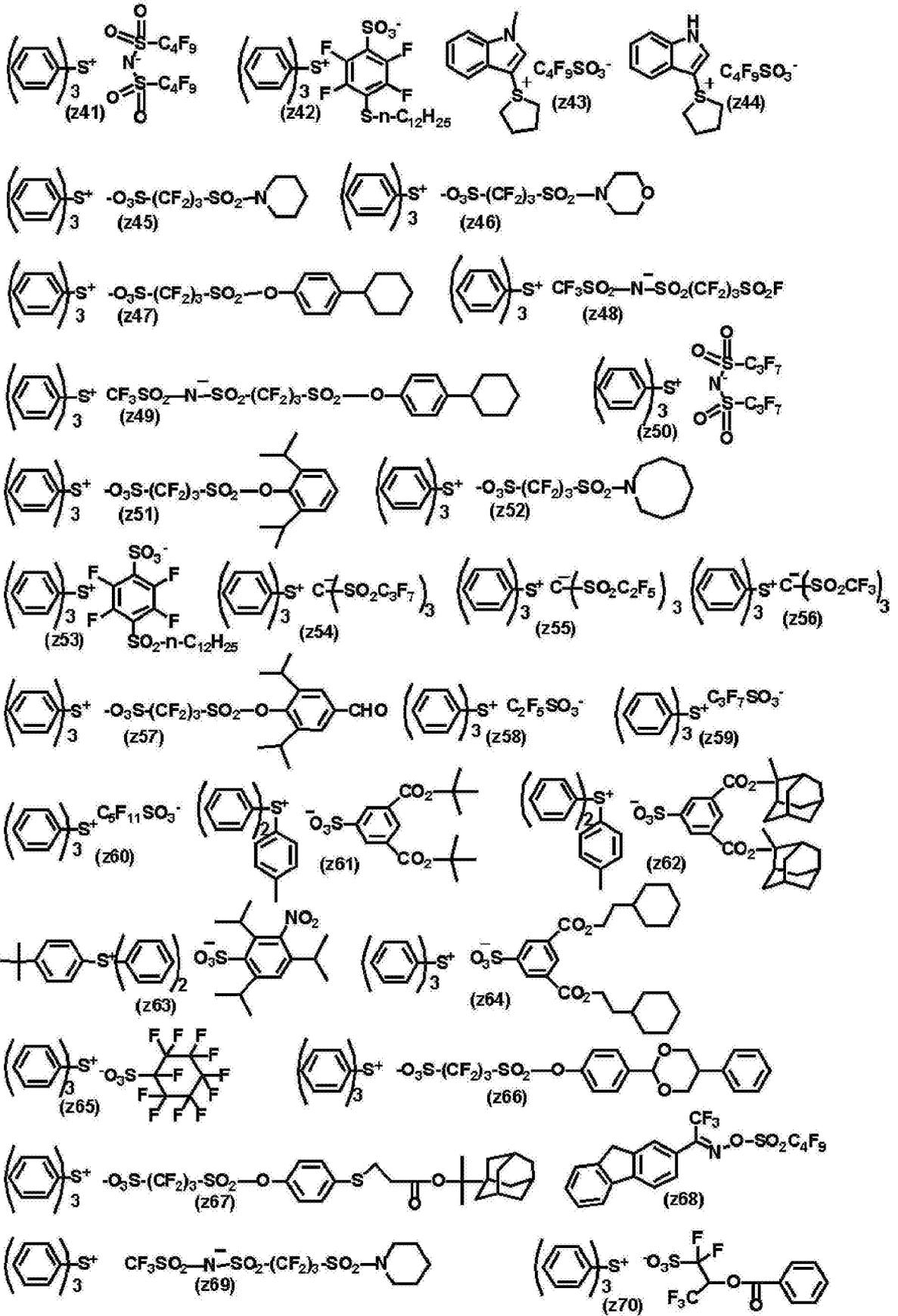
[0357] R_{208} 的烷基及环烷基的特定例子与式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 的烷基及环烷基的特定例子相同。

[0358] A 的亚烷基包含碳数为 1 至 12 的亚烷基 (例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基以及亚异丁基); A 的亚烯基包含碳数为 2 至 12 的亚烯基 (例如亚乙烯基、亚丙烯基以及亚丁烯基); 且 A 的亚芳基包含碳数为 6 至 10 的亚芳基 (例如亚苯基、亚甲苯基以及亚萘基)。

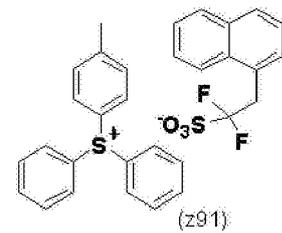
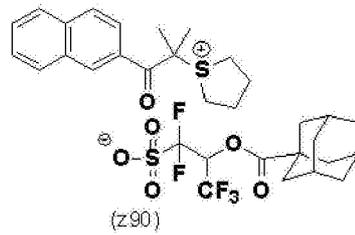
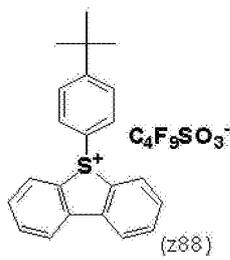
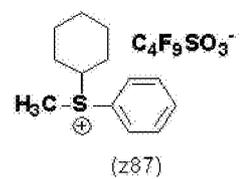
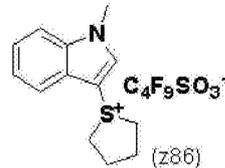
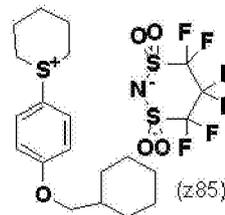
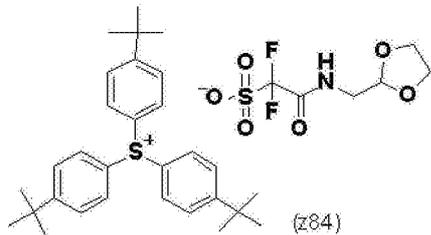
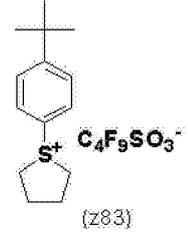
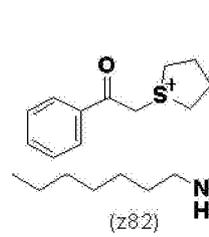
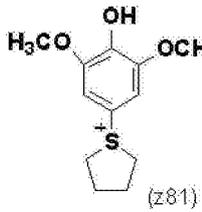
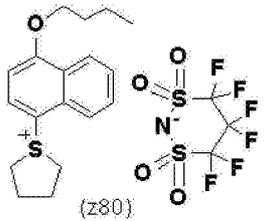
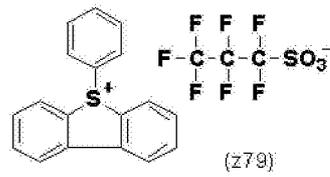
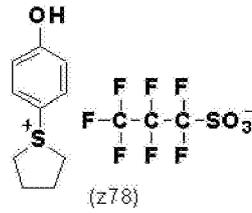
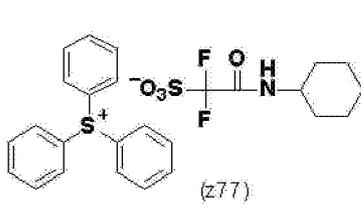
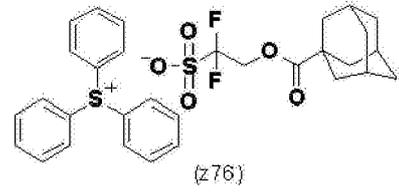
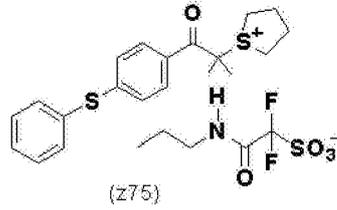
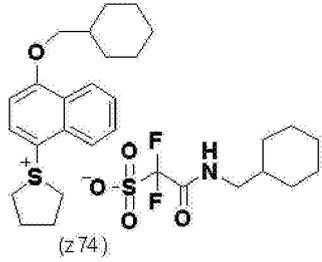
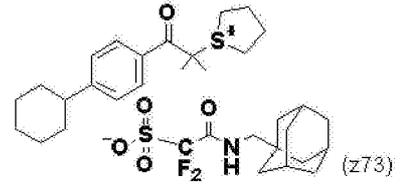
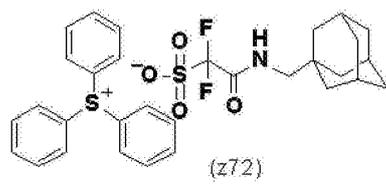
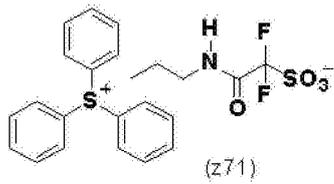
[0359] 关于化合物 (B), 由 (化合物中所含的所有氟原子的总质量)/(化合物中所含的所有原子的总质量) 表示的氟含量比率优选为 0.30 或更小、更优选为 0.25 或更小、更优选为 0.20 或更小、更优选为 0.15 或更小且最优选为 0.10 或更小。

[0360] 在酸产生剂中, 下文说明尤其优选的例子。

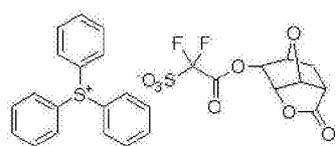
[0361]



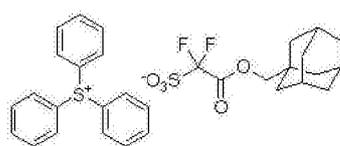
[0363]



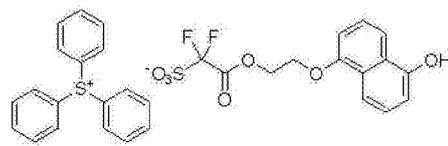
[0364]



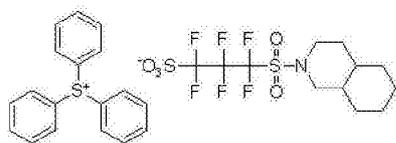
(z92)



(z93)



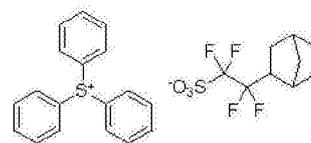
(z94)



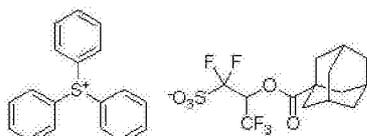
(z95)



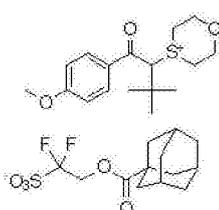
(z96)



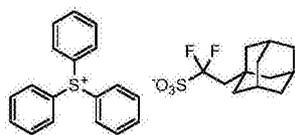
(z97)



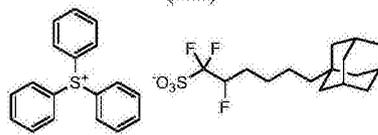
(z98)



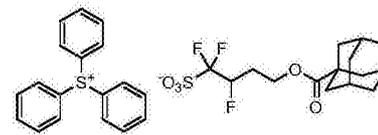
(z99)



(Z-100)



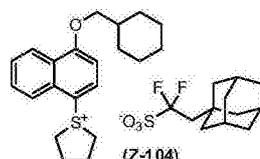
(Z-101)



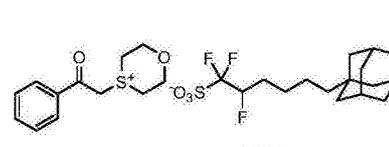
(Z-102)



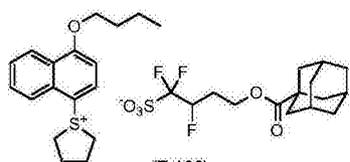
(Z-103)



(Z-104)



(Z-105)



(Z-106)

[0365] 关于酸产生剂,可单独使用一种,或可组合使用两种或更多种。

[0366] 以组合物的总固体含量计,组合物中酸产生剂的含量优选为 0.1 质量%至 30 质量%,更优选为 3 质量%至 25 质量%,更优选为 5 质量%至 20 质量%。

[0367] [3] 不与由化合物 (A) 生成的酸反应且能够通过化合物 (B) 生成的酸作用分解从而产生极性基团的树脂 (P)

[0368] 本发明的组合物含有不与由化合物 (A) 生成的酸反应且能够通过化合物 (B) 生成的酸作用而降低对含有机溶剂的显影剂的溶解度的树脂 (P)。

[0369] 树脂 (P) 为例如在树脂的主链及侧链中的一个或两个上具有能够通过化合物 (B) 生成的酸作用分解从而产生极性基团的基团(在下文中有时称为“酸可分解基团”)的树脂(在下文中有时称为“酸可分解树脂”或“树脂 (P)”)。

[0370] 此处,树脂 (P) 为能够通过化合物 (B) 生成的酸作用增加极性从而降低对含有机溶剂的显影剂的溶解度的树脂。另外,树脂 (P) 同时为能够通过化合物 (B) 生成的酸作用增加极性从而降低对碱性显影剂的溶解度的树脂。

[0371] 如上所述,树脂(P)为不与由化合物(A)生成的酸反应的树脂。

[0372] “不与由化合物(A)生成的酸反应的树脂(P)”表明在用光化射线或放射线照射后由化合物(A)生成的酸未导致树脂(P)中酸可分解基团分解及对含有有机溶剂的显影剂的溶解度降低。具体而言,当进行以下评估且烘烤后膜厚度最后不到30nm时,此归入“不与由化合物(A)生成的酸反应的树脂(P)”。

[0373] <酸可分解性的评估方法>

[0374] 将10g树脂(P)及2.0g化合物(A)溶解于溶剂(丙二醇单甲醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate;PGMEA))中以获得固体含量浓度为3.5质量%的抗蚀剂溶液,且经由孔径为0.03 μ m的聚乙烯过滤器过滤所获得的溶液以制备抗蚀剂组合物。将有机抗反射膜ARC29SR(由日产化学工业株式会社(Nissan Chemical Industries, Ltd.)生产)涂布于硅晶片上,且在205 $^{\circ}$ C下烘烤60秒,形成厚度为100nm的抗反射膜,且将抗蚀剂组合物涂布于其上,并在100 $^{\circ}$ C下经60秒烘烤(PB:预烘烤),形成厚度为100nm的抗蚀剂膜。通过使用ArF准分子激光扫描仪(PAS5500/1100,由阿斯麦(ASML)制造),在60mJ/cm²的曝光剂量下使所获得晶片的整个表面曝光,且随后在100 $^{\circ}$ C下加热晶片60秒(PEB:曝光后烘烤)。此后,通过有机显影剂(乙酸丁酯)覆液30秒而使抗蚀剂膜与有机显影剂(乙酸丁酯)接触,接着通过冲洗溶液(4-甲基-2-戊醇)覆液30秒而同时旋除显影剂来冲洗,且使晶片在4,000rpm的旋转速度下旋转30秒后,在90 $^{\circ}$ C下烘烤60秒。随后,测量烘烤后的膜厚度。

[0375] 酸可分解基团优选具有如下结构,其中极性基团经能够通过酸作用而离去的基团保护。

[0376] 极性基团不受特别限制,只要其为能够微溶于或不溶于含有有机溶剂的显影剂中的基团即可,但其例子包含酸性基团(能够在已习知用作抗蚀剂的显影剂的2.38质量%氢氧化四甲铵水溶液中解离的基团),诸如酚羟基、羧基、氟化醇基(优选为六氟异丙醇基)、磺酸基、磺酰胺基、磺酰基酰亚胺基、(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)亚甲基以及三(烷基磺酰基)亚甲基、以及醇羟基。

[0377] 顺带而言,醇羟基为键结于烃基的羟基且表示除直接键结于芳族环上的羟基(酚羟基)外的羟基,且所述羟基不包含在 α 位置经拉电子基团(诸如氟原子)取代的脂族醇(例如氟化醇基(例如六氟异丙醇基))。醇羟基优选为pKa为12至20的羟基。

[0378] 优选极性基团包含羧基、氟化醇基(优选为六氟异丙醇基)以及磺酸基。

[0379] 优选作为酸可分解基团的基团为如下基团,其中上述基团的氢原子经能够通过酸作用离去的基团取代。

[0380] 能够通过酸作用离去的基团包含例如 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 以及 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 。

[0381] 在式中, R_{36} 至 R_{39} 各独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 与 R_{37} 可彼此组合从而形成环。

[0382] R_{01} 及 R_{02} 各独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0383] R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 的烷基优选为碳数为1至8的烷基,且其例子包含甲基、乙

基、丙基、正丁基、仲丁基、己基以及辛基。

[0384] R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 的环烷基可为单环或多环且优选为碳数为3至20的环烷基。

[0385] R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 的芳基优选为碳数为6至10的芳基,且其例子包含苯基、萘基以及蒽基。

[0386] R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 的芳烷基优选为碳数为7至12的芳烷基,且其例子包含苯甲基、苯乙基以及萘基甲基。

[0387] R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 的烯基优选为碳数为2至8的烯基,且其例子包含乙烯基、烯丙基、丁烯基以及环己烯基。

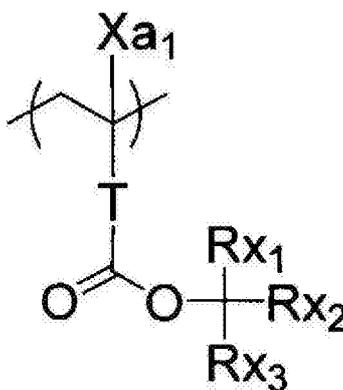
[0388] 通过组合 R_{36} 与 R_{37} 所形成的环优选为环烷基(单环或多环)。环烷基优选为单环环烷基(诸如环戊基及环己基)或多环环烷基(诸如降冰片烷基、四环癸基、四环十二烷基以及金刚烷基),更优选为碳数为5至6的单环环烷基,更优选为碳数为5的单环环烷基。

[0389] 酸可分解基团优选为异丙苯酯基、烯醇酯基、缩醛酯基、三级烷酯基或其类似基团,更优选为三级烷酯基。

[0390] 树脂(P)优选含有具有酸可分解基团的重复单元。

[0391] 另外,树脂(P)优选含有(AI)能够通过酸作用分解从而产生羧基的重复单元(在下文中有时称为“重复单元(AI)”)、更优选由以下式(aI)表示的重复单元作为具有酸可分解基团的重复单元。由式(aI)表示的重复单元通过酸作用生成羧基作为极性基团,且在多个羧基中展现高氢键相互作用,使得树脂(P)的玻璃化温度(Tg)可进一步升高。又,即使当膜通过CVD方法(尤其高温CVD方法)沉积于抗蚀剂图案的周围时,抗蚀剂图案横剖面的高矩形性(high rectangularity)不太可能在膜生长期间因热而受损,因此可更加抑制加工成本增加。

[0392]



(aI)

[0393] 在式(aI)中,

[0394] Xa_1 表示氢原子、烷基、氰基或卤素原子,

[0395] T表示单键或二价连结基,

[0396] Rx_1 至 Rx_3 各独立地表示烷基或环烷基;且

[0397] Rx_1 至 Rx_3 中的两个成员可组合从而形成环结构。

[0398] T的二价连结基包含亚烷基、 $-COO-Rt-$ 基团、 $-O-Rt-$ 基团、亚苯基等。在式中,Rt表示亚烷基或亚环烷基。

[0399] T 优选为单键或 $-\text{COO-Rt}-$ 基团。Rt 优选为碳数为 1 至 5 的亚烷基, 更优选为 $-\text{CH}_2-$ 基团、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基团或 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基团。T 更优选为单键。

[0400] Xa_1 的烷基可具有取代基, 且取代基包含例如羟基及卤素原子 (优选为氟原子) 。

[0401] Xa_1 的烷基优选为碳数为 1 至 4 的烷基, 且包含甲基、乙基、丙基、羟甲基、三氟甲基等, 但优选为甲基。

[0402] Xa_1 优选为氢原子或甲基。

[0403] Rx_1 、 Rx_2 以及 Rx_3 的烷基可为直链或分支链且优选为碳数为 1 至 4 的烷基, 诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基以及叔丁基。

[0404] Rx_1 、 Rx_2 以及 Rx_3 的环烷基优选为单环环烷基, 诸如环戊基及环己基 ; 或多环环烷基, 诸如降冰片烷基、四环癸基、四环十二烷基以及金刚烷基。

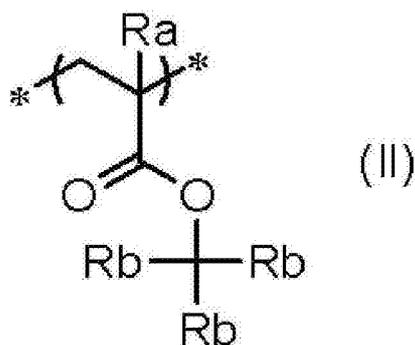
[0405] 通过组合 Rx_1 、 Rx_2 以及 Rx_3 中的两个成员所形成的环结构优选为单环环烷烃环, 诸如环戊基环及环己基环 ; 或多环环烷基, 诸如降冰片烷环、四环癸烷环、四环十二烷环以及金刚烷环, 更优选为碳数为 5 或 6 的单环环烷烃环。

[0406] Rx_1 、 Rx_2 以及 Rx_3 各独立地优选为烷基, 更优选为碳数为 1 至 4 的直链或分支链烷基。

[0407] 上述基团各可具有取代基, 且取代基包含例如烷基 (碳数为 1 至 4)、环烷基 (碳数为 3 至 8)、卤素原子、烷氧基 (碳数为 1 至 4)、羧基以及烷氧基羰基 (碳数为 2 至 6)。碳数优选为 8 或更小。综上所述, 就进一步增强酸分解前后对含有机溶剂的显影剂的溶解对比度 (dissolution contrast) 的观点而言, 取代基优选为不含杂原子 (诸如氧原子、氮原子以及硫原子) 的基团 (举例而言, 优选不为经羟基取代的烷基), 更优选为仅由氢原子及碳原子构成的基团, 更优选为直链或分支链烷基或环烷基。

[0408] 树脂 (P) 更优选为含有由式 (II) 表示的重复单元作为具有酸可分解基团的重复单元的树脂 :

[0409]



[0410] 在式 (II) 中,

[0411] Ra 表示氢原子或烷基, 且

[0412] 各 Rb 独立地表示烷基或环烷基, 且两个 Rb 可彼此组合从而形成环。

[0413] Ra 的烷基的特定例子及优选例子包含上文关于式 (aI) 中 Xa_1 的烷基所列举的特定例子及优选例子。

[0414] Rb 的烷基的特定例子及优选例子包含上文关于式 (aI) 中 Rx_1 至 Rx_3 的烷基所列举的特定例子及优选例子。

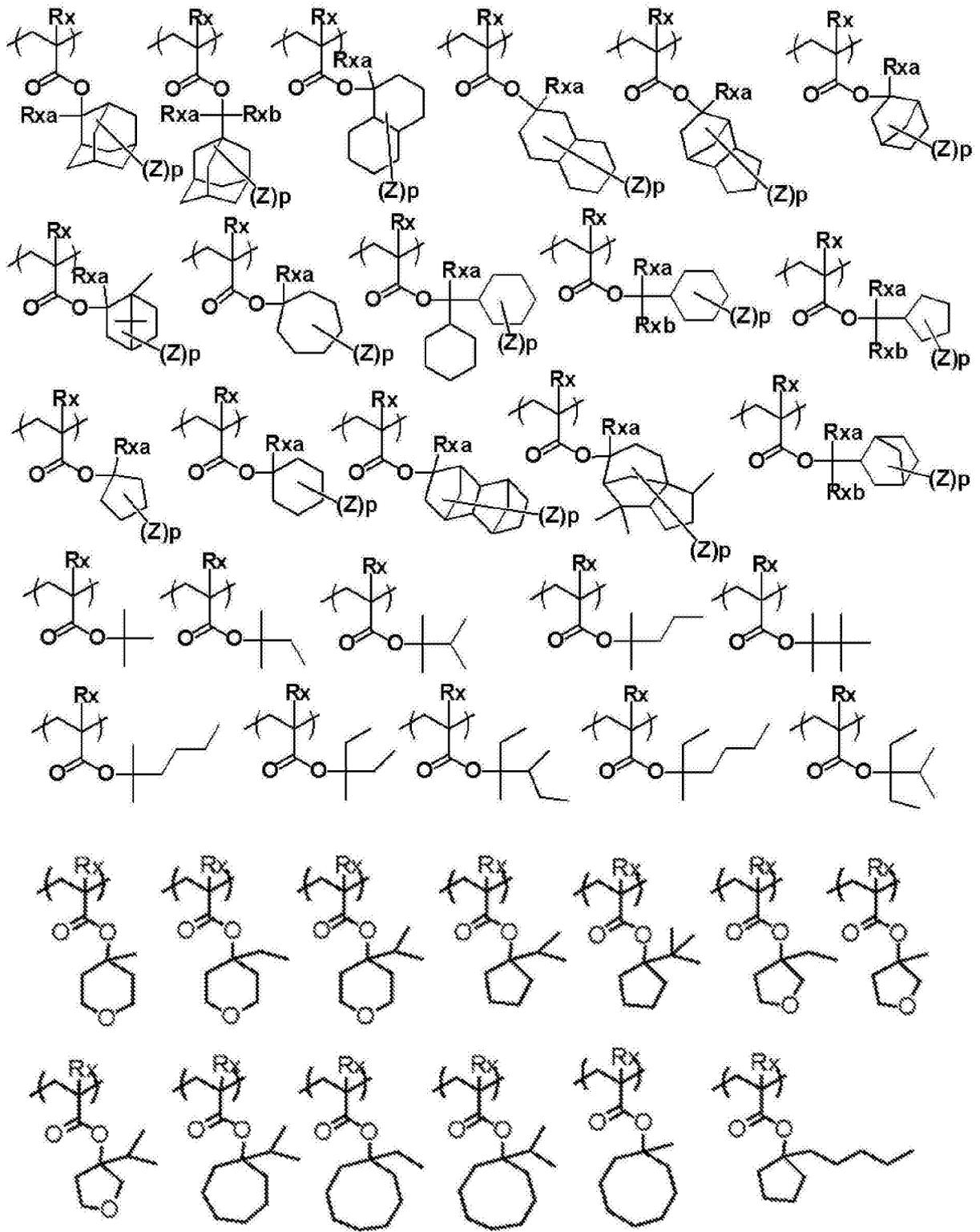
[0415] Rb 的环烷基的特定例子及优选例子包含上文关于式 (aI) 中 Rx_1 至 Rx_3 的环烷基

所列举的特定例子及优选例子。可通过两个 Rb 彼此组合所形成的环的特定例子与关于式 (aI) 中通过组合 Rx_1 、 Rx_2 以及 Rx_3 中的两个成员所形成的环结构所列举的特定例子相同。

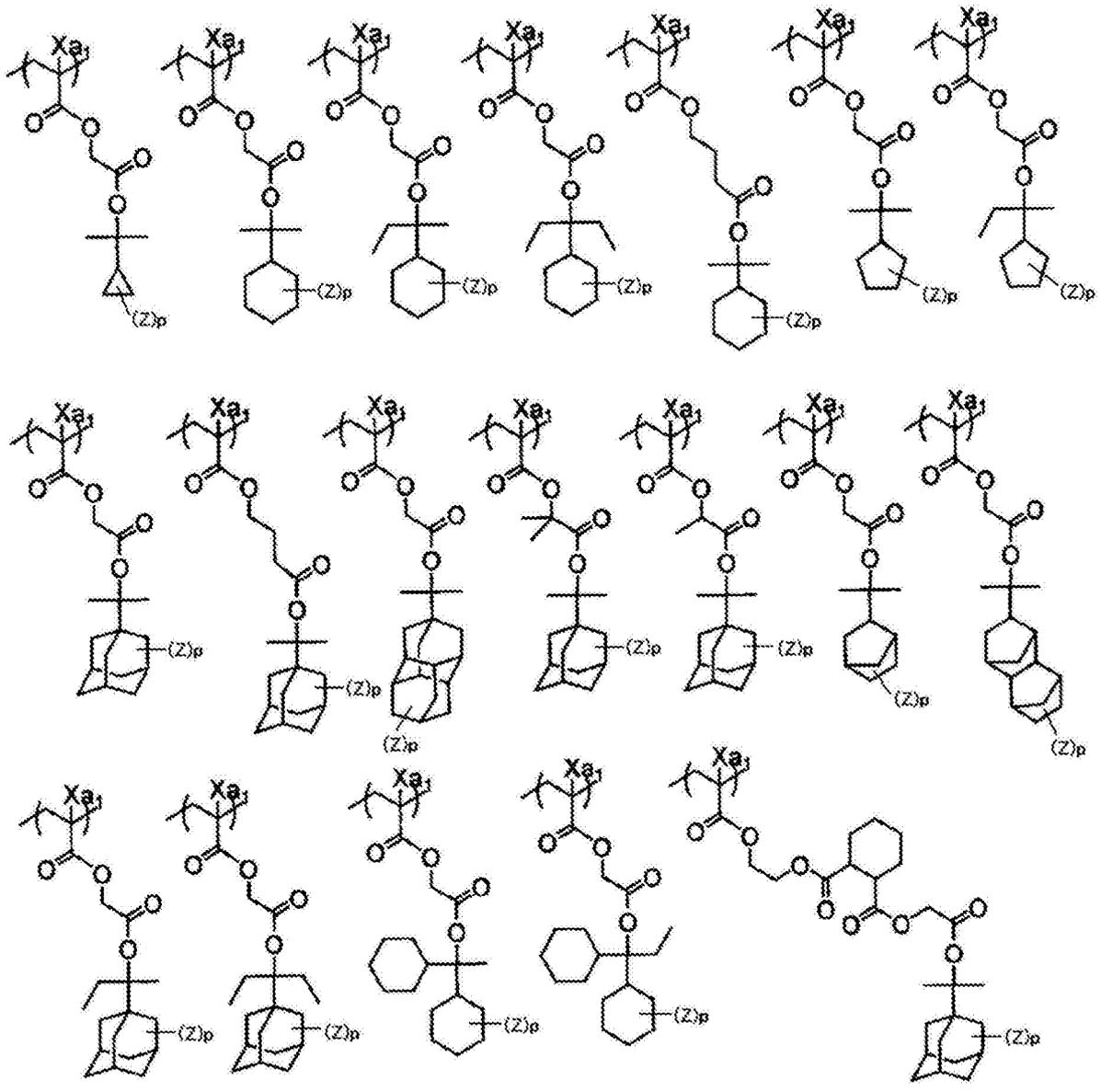
[0416] 下文说明由式 (aI) 或式 (II) 表示的重复单元的特定例子,但本发明并不局限于这些特定例子。

[0417] 在特定例子中, Rx 表示氢原子、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH 。Rxa 及 Rxb 各表示碳数为 1 至 4 的烷基。Xa₁ 表示氢原子、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH 。Z 表示取代基,且当存在多个 Z 时,每一个可与所有其他成员相同或不同。p 表示 0 或正整数。Z 的特定例子及优选例子与诸如 Rx_1 至 Rx_3 的各基团可具有的取代基的特定例子及优选例子相同。

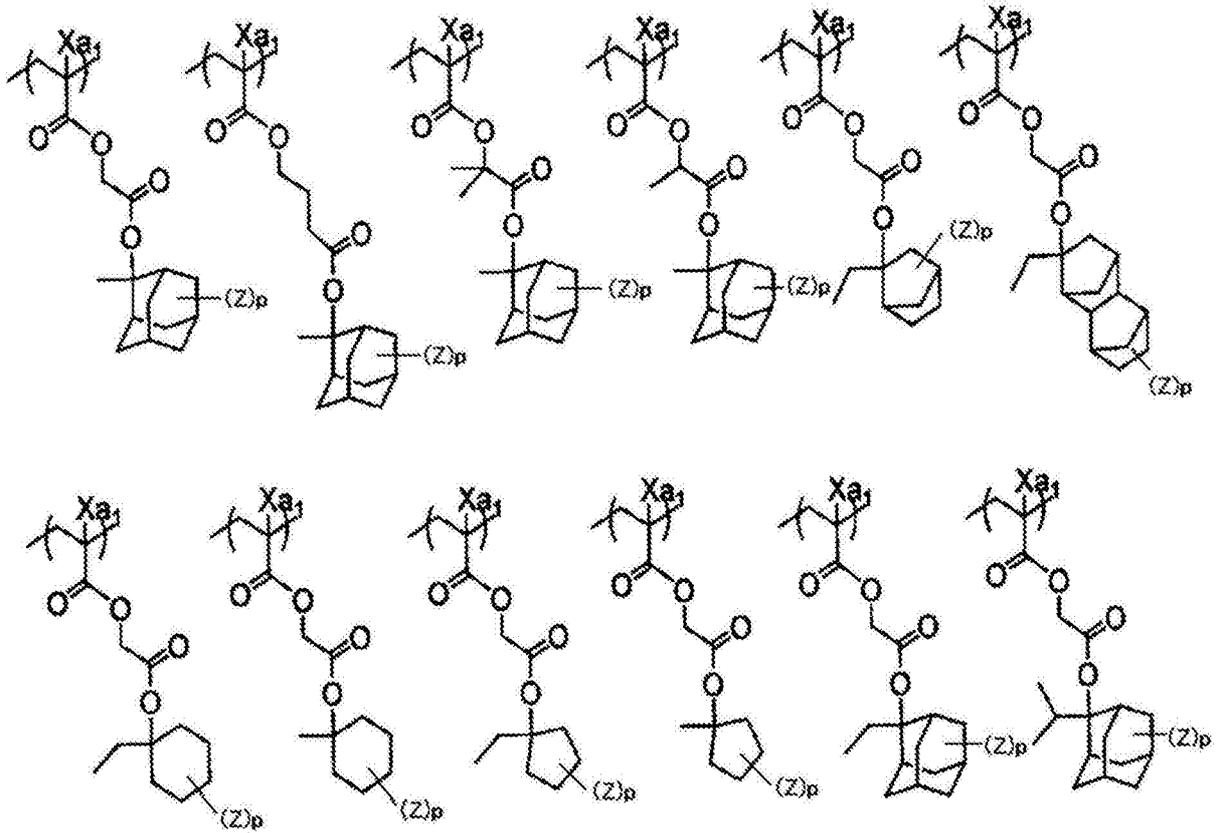
[0418]



[0419]

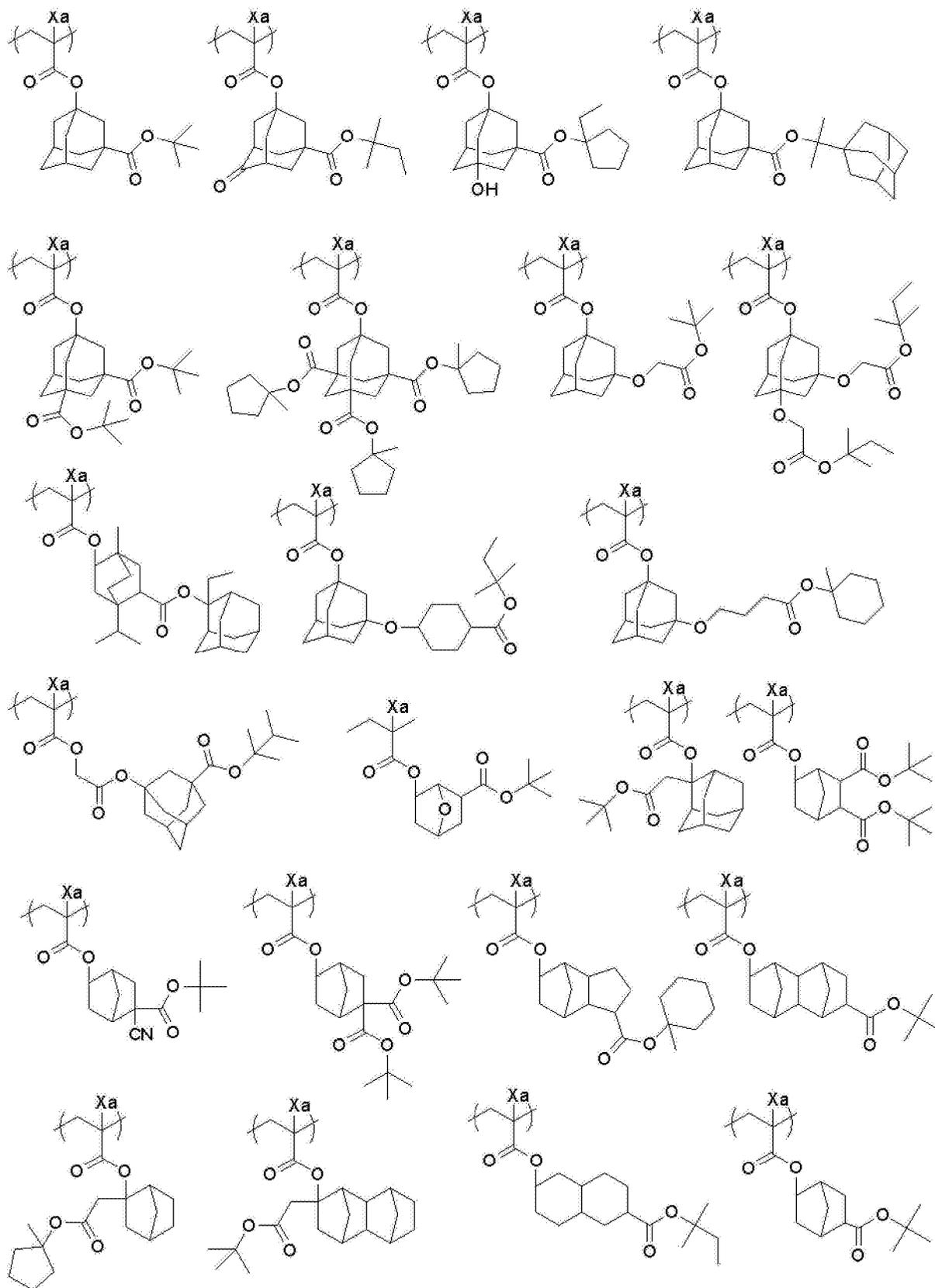


[0420]



[0421] 在以下特定例子中，Xa 表示氢原子、烷基、氰基或卤素原子。

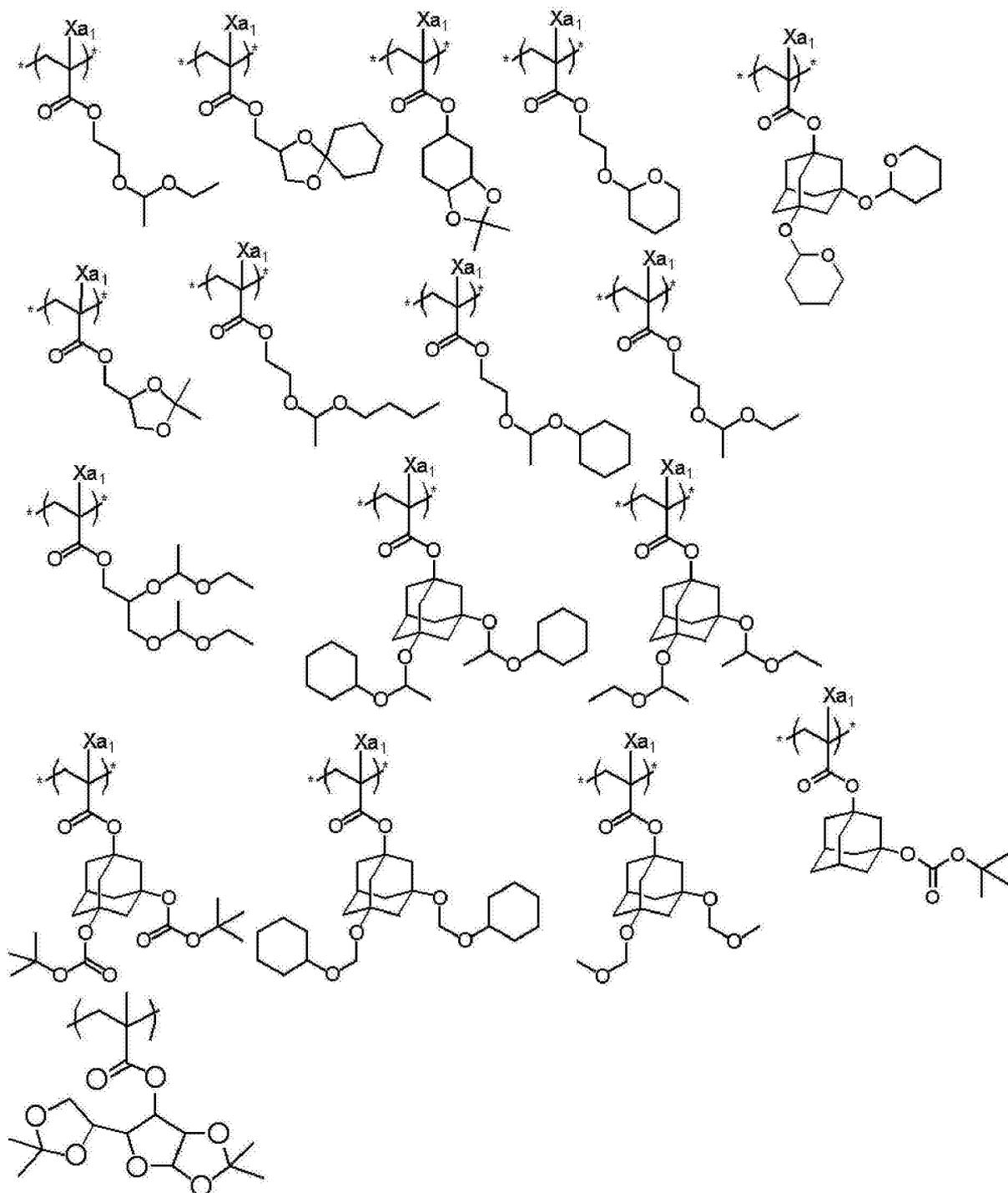
[0422]



[0423] 另外，树脂 (P) 可含有下文说明的能够通过酸作用分解从而产生醇羟基的重复单元作为具有酸可分解基团的重复单元。

[0424] 在以下特定例子中，Xa₁表示氢原子、CH₃、CF₃或 CH₂OH。

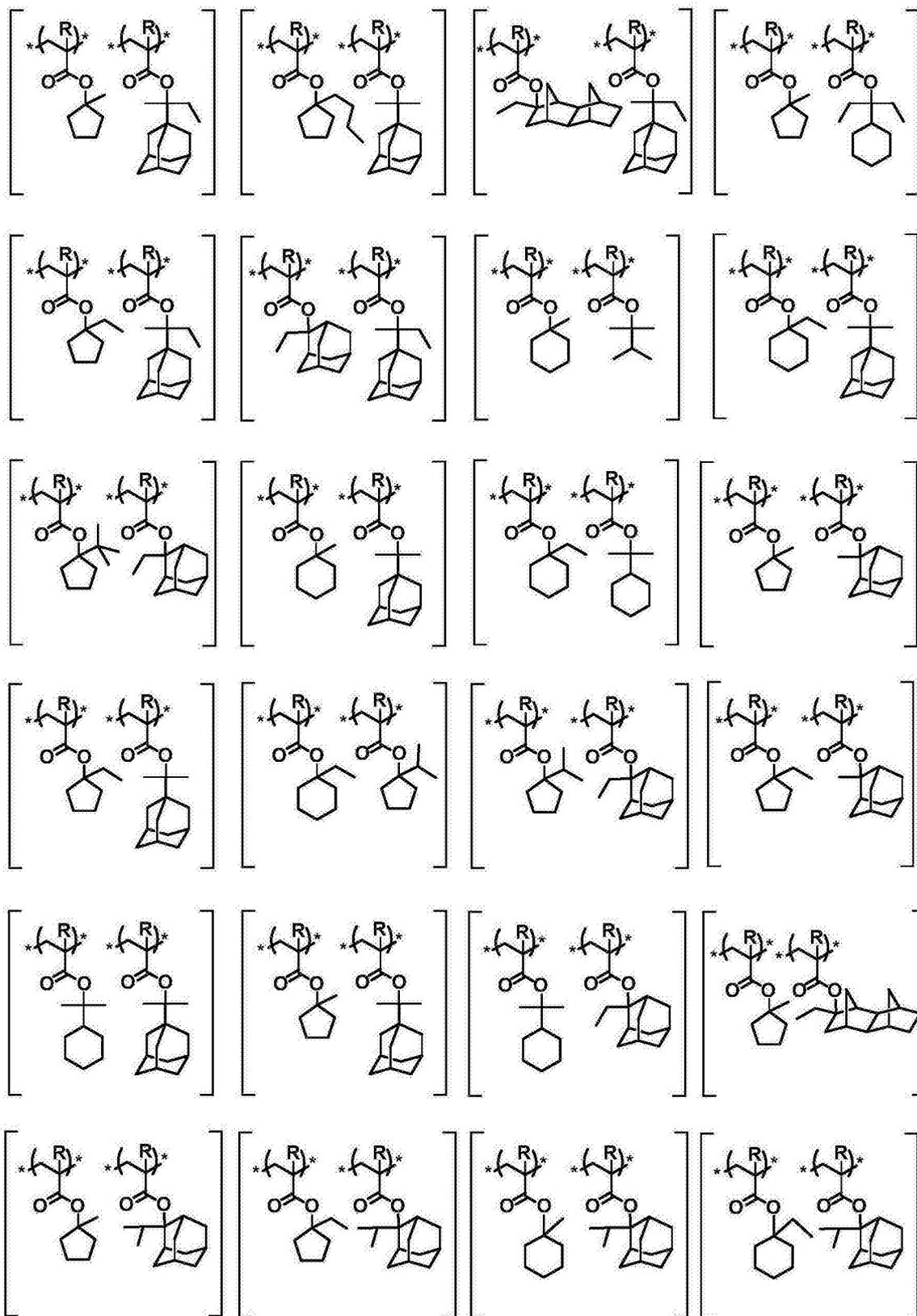
[0425]



[0426] 关于具有酸可分解基团的重复单元,可使用一个种类或可组合使用两个或更多个种类。

[0427] 在树脂 (P) 含有两种或更多种含酸可分解基团的重复单元的情况下,两种或更多种含酸可分解基团的重复单元的优选组合说明如下,但本发明并不局限于此。此外,在以下式中, R 各独立地表示氢原子或甲基。

[0428]



[0429] 树脂 (P) 中所含的含酸可分解基团的重复单元的含量 (在存在多种含酸可分解基团的重复单元的情况下, 其总含量) 以树脂 (P) 中的所有重复单元计, 优选为 15mol% 或更大, 更优选为 20mol% 或更大, 更优选为 25mol% 或更大, 更优选为 40mol% 或更大。综上所述, 优选为树脂 (P) 含有重复单元 (AI) 且以树脂 (P) 中的所有重复单元计, 重复单元 (AI)

的含量为 50mol% 或更大。

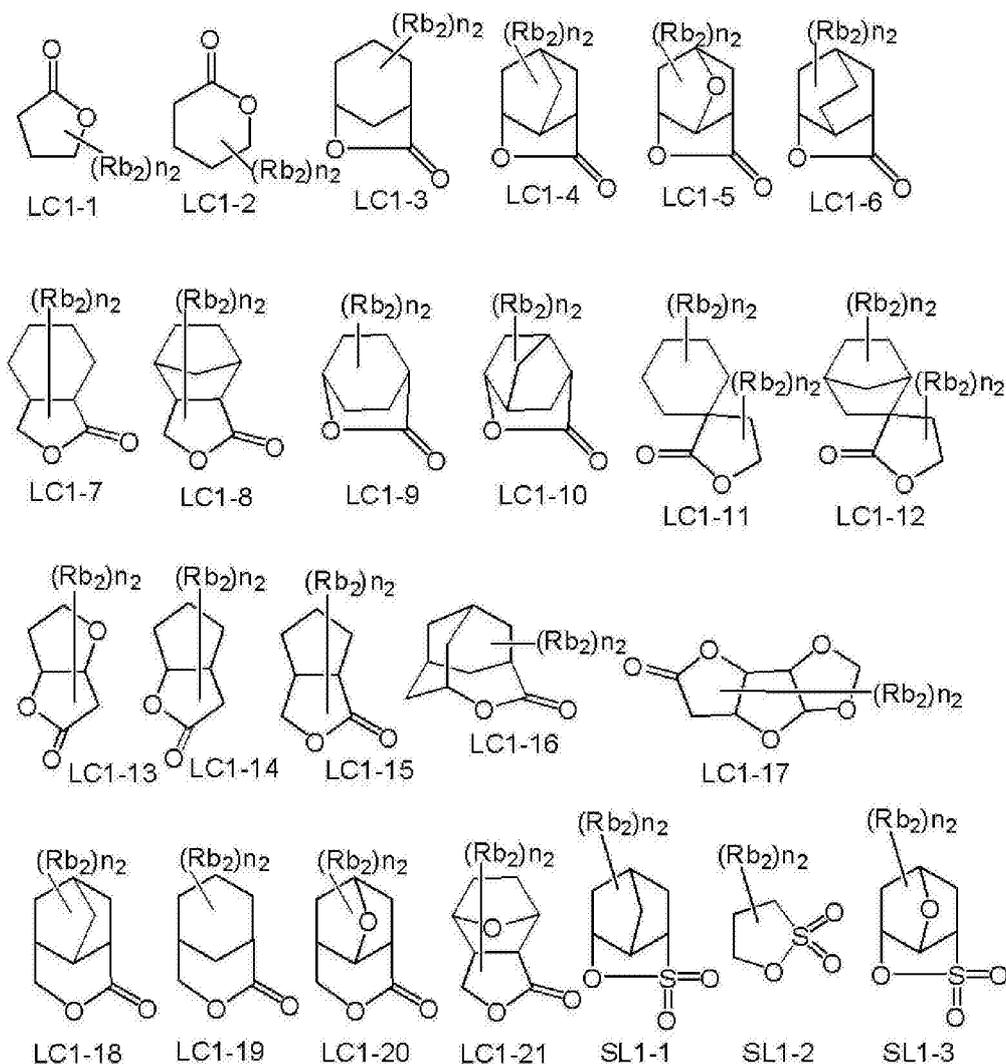
[0430] 当含酸可分解基团的重复单元的含量以树脂 (P) 中的所有重复单元计为 50mol% 或更大时, 必定可使树脂 (P) 的玻璃化温度 (T_g) 高, 且又可更可靠地获得能够抑制生产成本增加的效应。

[0431] 另外, 以树脂 (P) 中的所有重复单元计, 含酸可分解基团的重复单元的含量优选为 80mol% 或更小、更优选为 70mol% 或更小、更优选为 65mol% 或更小。

[0432] 树脂 (P) 可含有具有内酯结构或磺内酯结构 (sultone structure) 的重复单元。

[0433] 任何结构, 只要其具有内酯结构或磺内酯结构, 即可用作内酯结构或磺内酯结构, 但结构优选为 5 元环至 7 元环内酯结构或 5 元环至 7 元环磺内酯结构, 更优选为 5 元环至 7 元环内酯结构与另一环结构以形成双环结构或螺环结构 (spiro structure) 的形式耦合, 或 5 元环至 7 元环磺内酯结构与另一环结构以形成双环结构或螺环结构的形式耦合。树脂更优选含有具有由以下式 (LC1-1) 至式 (LC1-21) 中的任一个表示的内酯结构或由以下式 (SL1-1) 至式 (SL1-3) 中的任一个表示的磺内酯结构的重复单元。内酯结构或磺内酯结构可直接键结于主链。优选内酯结构为 (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14) 以及 (LC1-17), 其中 (LC1-4) 的内酯结构为更优选。通过使用所述特定内酯结构, 改良 LER 及显影缺陷。

[0434]

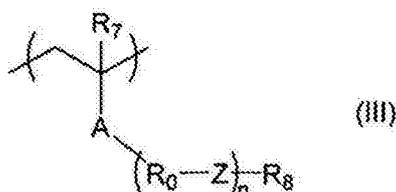


[0435] 内酯结构部分或磺内酯结构部分可能具有或可能不具有取代基 (R_{b_2})。优选取代基 (R_{b_2}) 包含碳数为 1 至 8 的烷基、碳数为 4 至 7 的环烷基、碳数为 1 至 8 的烷氧基、碳数为 2 至 8 的烷氧基羰基、羧基、卤素原子、羟基、氰基、酸可分解基团等。在这些基团中,碳数为 1 至 4 的烷基、氰基以及酸可分解基团为更优选。 n_2 表示 0 至 4 的整数。当 n_2 为 2 或更大时,各取代基 (R_{b_2}) 可与所有其他取代基 (R_{b_2}) 相同或不同,且多个取代基 (R_{b_2}) 也可彼此组合从而形成环。

[0436] 具有内酯结构或磺内酯结构的重复单元一般具有光学异构体,且可使用任何光学异构体。可单独使用一种光学异构体,或可混合使用多种光学异构体。在主要使用一种光学异构体的情况下,其光学纯度 (ee) 优选为 90% 或更大,更优选为 95% 或更大。

[0437] 具有内酯结构或磺内酯结构的重复单元优选为由以下式 (III) 表示的重复单元:

[0438]



[0439] 在式 (III) 中,

[0440] A 表示酯键 (由 $-COO-$ 表示的基团) 或酰胺键 (由 $-CONH-$ 表示的基团),

[0441] R_0 表示 (当存在多个 R_0 时各独立地表示) 亚烷基、亚环烷基或其组合,

[0442] Z 表示 (当存在多个 Z 时各独立地表示) 单键、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸乙酯键 (urethane bond)

[0443] (由 $\text{---O---C(=O)---N---}$ 或 $\text{---N---C(=O)---O---}$ 表示的基团)

[0444] 或脲键

[0445] (由 $\text{---N---C(=O)---N---}$ 表示的基团),

[0446] 其中各 R 独立地表示氢原子、烷基、环烷基或芳基,

[0447] R_8 表示具有内酯结构或磺内酯结构的单价有机基团,

[0448] n 为由 $-R_0-Z-$ 表示的结构的重复数目,且表示 0 至 5 的整数,优选为 0 或 1,更优选为 0,且当 n 为 0 时, $-R_0-Z-$ 不存在且形成单键,且

[0449] R_7 表示氢原子、卤素原子或烷基。

[0450] R_0 的亚烷基及亚环烷基可具有取代基。

[0451] Z 优选为醚键或酯键,更优选为酯键。

[0452] R_7 的烷基优选为碳数为 1 至 4 的烷基,更优选为甲基或乙基,更优选为甲基。

[0453] R_0 的亚烷基及亚环烷基中及 R_7 中的烷基可经取代,且取代基包含例如卤素原子 (诸如氟原子、氯原子以及溴原子)、巯基、羟基、烷氧基 (诸如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基以及苯甲氧基) 以及酰氧基 (诸如乙酰氧基及丙酰氧基)。

[0454] R_7 优选为氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0455] R_0 中的链亚烷基优选为碳数为 1 至 10、更优选为碳数为 1 至 5 的链亚烷基,且其

例子包含亚甲基、亚乙基以及亚丙基。亚环烷基优选为碳数为 3 至 20 的亚环烷基，且其例子包含亚环己基、亚环戊基、亚降冰片烷基以及亚金刚烷基。为产生本发明的作用，链亚烷基为更优选，且亚甲基为更优选。

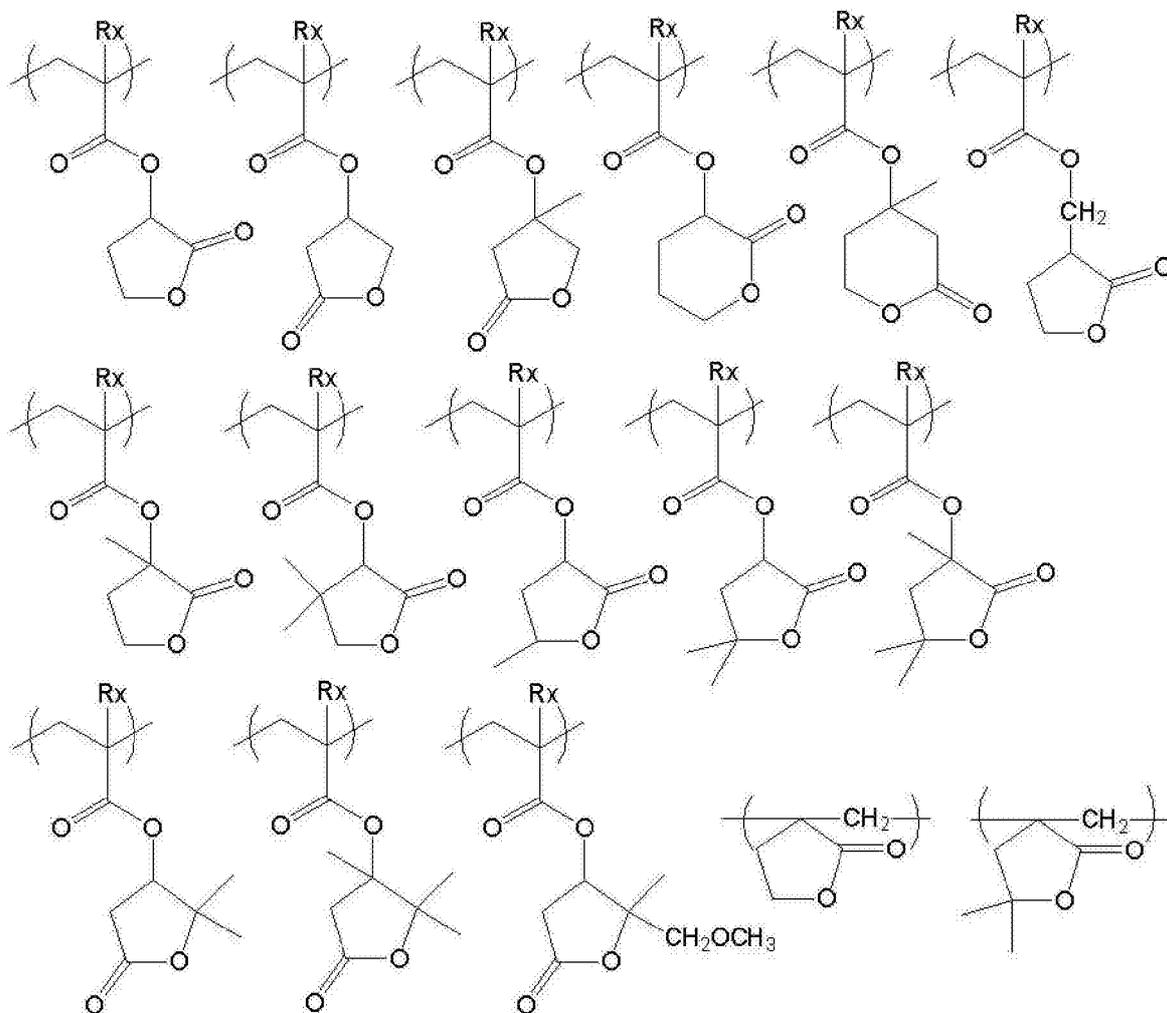
[0456] 由 R_8 表示的具有内酯结构或磺内酯结构的单价有机基团不受限制，只要其具有内酯结构或磺内酯结构即可。其特定例子包含具有由式 (LC1-1) 至式 (LC1-21) 及式 (SL1-1) 至式 (SL1-3) 中的任一个表示的内酯结构或磺内酯结构的单价有机基团，且在這些结构中，由式 (LC1-4) 表示的结构优选。在 (LC1-1) 至 (LC1-21) 中， n_2 优选为 2 或更小。

[0457] R_8 优选为具有未经取代的内酯或磺内酯结构的单价有机基团，或具有含有甲基、氰基或烷氧基羰基作为取代基的内酯或磺内酯结构的单价有机基团，更优选为具有含有氰基作为取代基的内酯结构的单价有机基团（氰基内酯）。

[0458] 下文说明含有具有内酯结构或磺内酯结构的基团的重复单元的特定例子，但本发明并不局限于此。

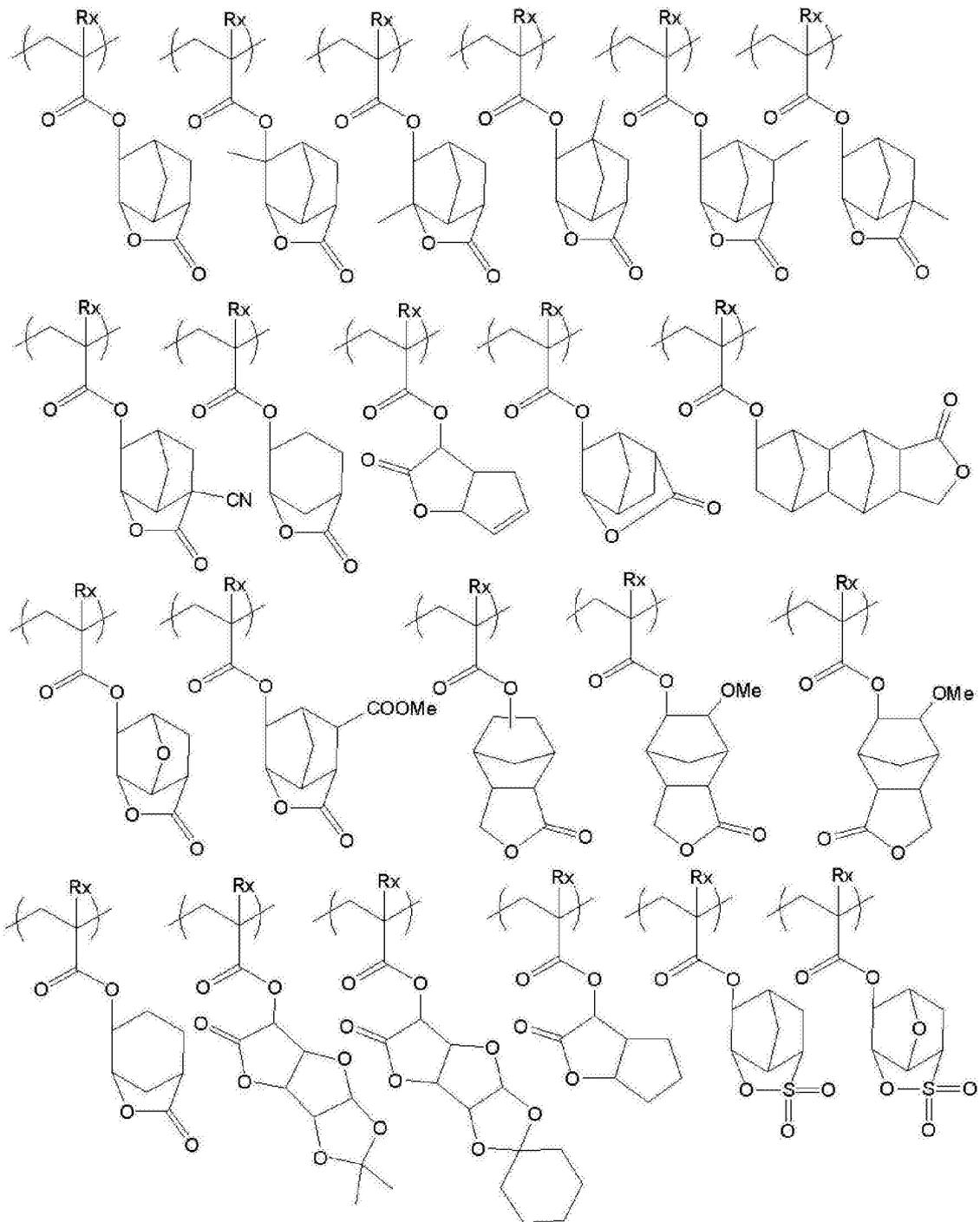
[0459] （在式中， R_x 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。）

[0460]



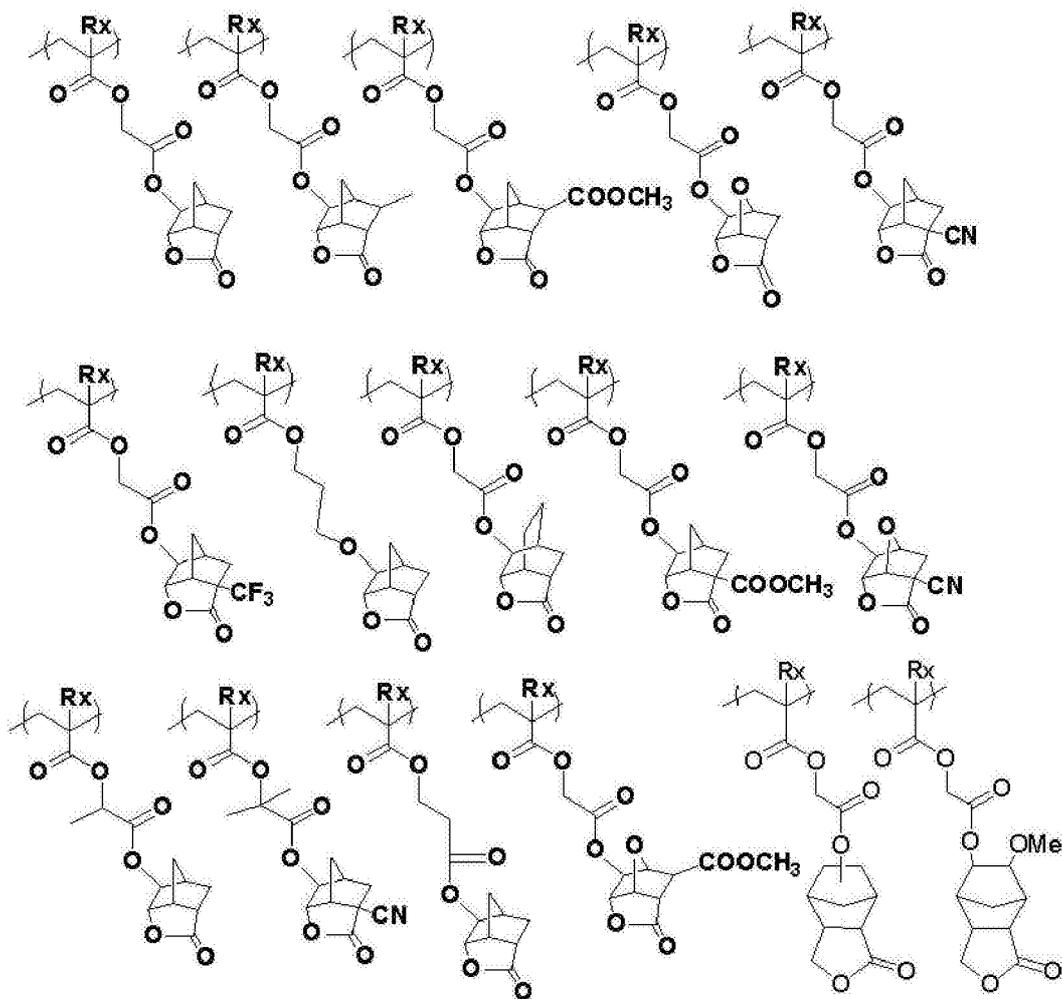
[0461] （在式中， R_x 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。）

[0462]



[0463] (在式中, Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH 或 CF₃。)

[0464]



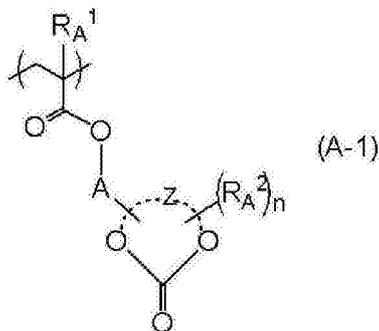
[0465] 为了增强本发明的作用,可组合使用两个种类或更多种类的具有内酯结构或磺内酯结构的重复单元。

[0466] 在树脂 (P) 含有具有内酯结构或磺内酯结构的重复单元的情况下,以树脂 (P) 中的所有重复单元计,具有内酯结构或磺内酯结构的重复单元的含量优选为 5mol% 至 60mol%、更优选为 5mol% 至 55mol%、更优选为 10mol% 至 50mol%。

[0467] 另外,树脂 (P) 可含有具有环状碳酸酯结构的重复单元。

[0468] 具有环状碳酸酯结构的重复单元优选为由以下式 (A-1) 表示的重复单元:

[0469]



[0470] 在式 (A-1) 中, R_A^1 表示氢原子或烷基,

[0471] R_A^2 表示 (当 n 为 2 或更大时,各独立地表示) 取代基,

[0472] A 表示单键或二价连结基,

[0473] Z 表示用于与式中由 $-O-C(=O)-O-$ 表示的基团一起形成单环或多环结构所需的原子团,且

[0474] n 表示 0 或更大的整数。

[0475] 下文详细描述式 (A-1)。

[0476] 由 R_A^1 表示的烷基可具有诸如氟原子的取代基。 R_A^1 优选表示氢原子、甲基或三氟甲基,更优选表示甲基。

[0477] 由 R_A^2 表示的取代基为例如烷基、环烷基、羟基、烷氧基、氨基或烷氧基羰基氨基,且优选为碳数为 1 至 5 的烷基,且其例子包含碳数为 1 至 5 的直链烷基及碳数为 3 至 5 的分支链烷基。烷基可具有诸如羟基的取代基。

[0478] n 表示取代基的数目且为 0 或更大的整数。n 优选为 0 至 4,更优选为 0。

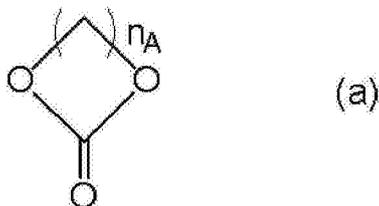
[0479] 由 A 表示的二价连结基包含例如亚烷基、亚环烷基、酯键、酰胺键、醚键、氨基甲酸乙酯键、脲键 (urea bond) 以及其组合。亚烷基优选为碳数为 1 至 10 的亚烷基,更优选为碳数为 1 至 5 的亚烷基。

[0480] 在本发明的一个实施例中,A 优选为单键或亚烷基。

[0481] 由 Z 表示的含有 $-O-C(=O)-O-$ 的单环包含例如 5 元环至 7 元环,其中在由以下式 (a) 表示的环状碳酸酯中, n_A 为 2 至 4;且优选为 5 元环或 6 元环 (n_A 为 2 或 3);更优选为 5 元环 (n_A 为 2)。

[0482] 由 Z 表示的含有 $-O-C(=O)-O-$ 的多环包含例如由以下式 (a) 表示的环状碳酸酯与一个其他环结构或两个或更多个其他环结构一起形成缩合环的结构及形成螺环的结构。能够形成缩合环或螺环的“其他环结构”可为脂环烃基或芳族烃基,或可为杂环。

[0483]



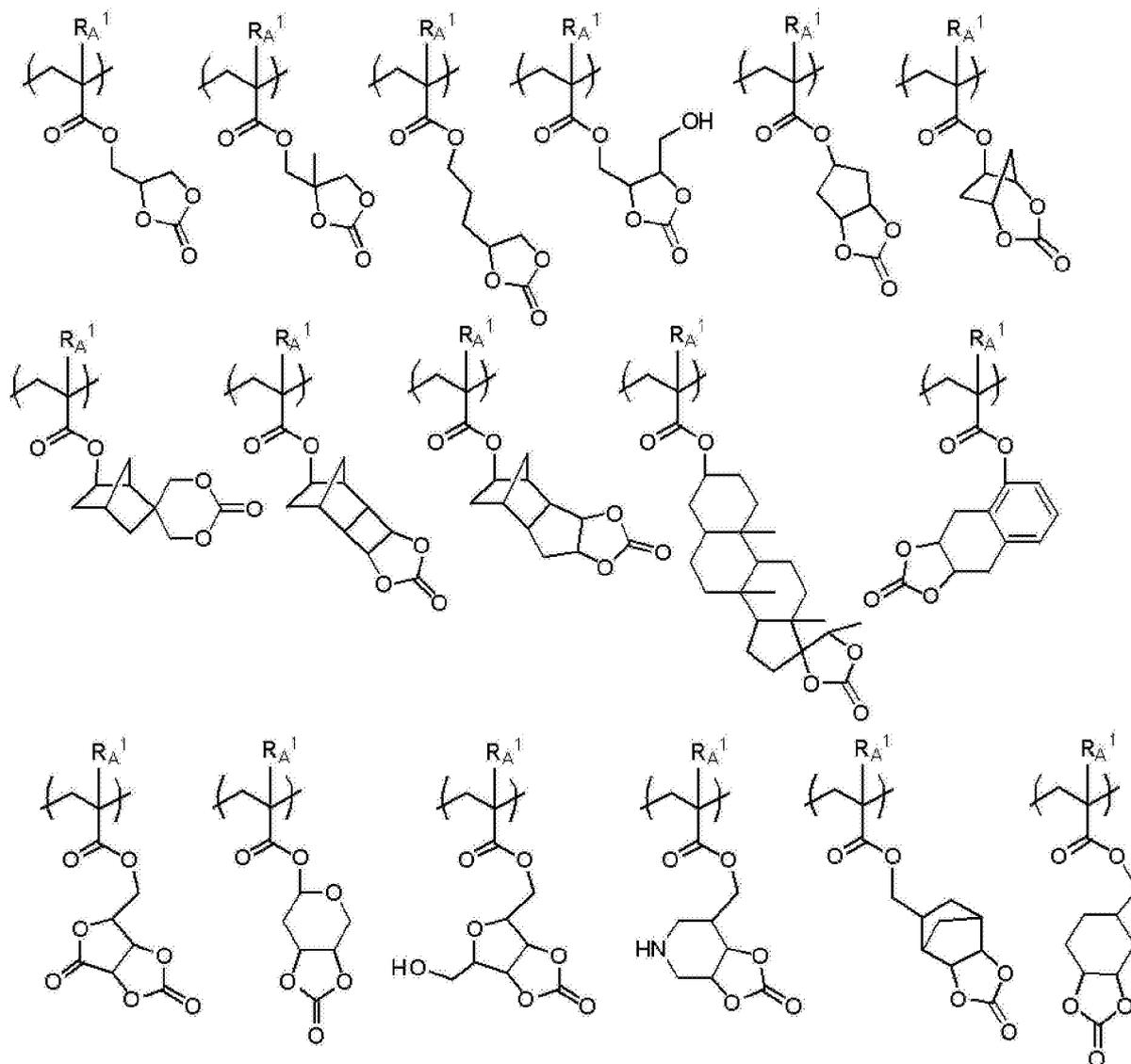
[0484] 在树脂 (P) 中,可单独含有一种由式 (A-1) 表示的重复单元,或可含有其两种或更多种。

[0485] 在树脂 (P) 中,以构成树脂 (P) 的所有重复单元计,具有环状碳酸酯结构的重复单元 (优选为由式 (A-1) 表示的重复单元) 的含量百分比优选为 3mol% 至 80mol%、更优选为 3mol% 至 60mol%、更优选为 3mol% 至 30mol% 且最优选为 10mol% 至 15mol%。在所述含量百分比下,可改良抗蚀剂的可显影性、低缺陷率、低 LWR、低 PEB 温度依赖性、轮廓以及其类似方面。

[0486] 下文说明由式 (A-1) 表示的重复单元的特定例子,但本发明并不局限于此。

[0487] 在特定例子中, R_A^1 具有与式 (A-1) 中的 R_A^1 相同的含义。

[0488]



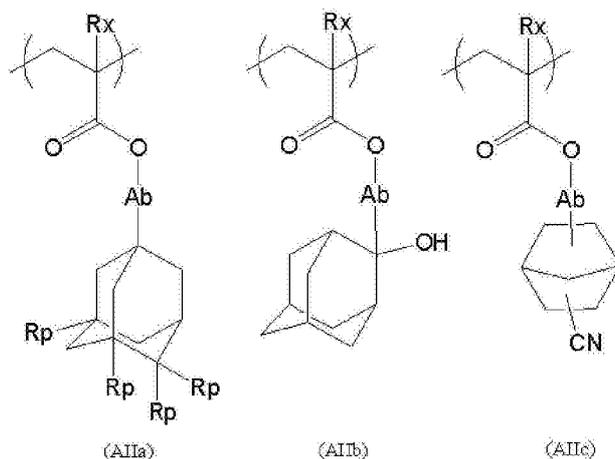
[0489] 树脂 (P) 可含有具有羟基、氰基或羰基的重复单元。归因于此重复单元,可增强对基板的粘着性以及对比影剂的亲和力。具有羟基、氰基或羰基的重复单元优选为具有经羟基、氰基或羰基取代的脂环烃结构的重复单元,且优选不具有酸可分解基团。

[0490] 另外,具有经羟基、氰基或羰基取代的脂环烃结构的重复单元优选不同于具有酸可分解基团的重复单元(即,优选为对酸稳定的重复单元)。

[0491] 经羟基、氰基或羰基取代的脂环烃结构中的脂环烃结构优选为金刚烷基、二金刚烷基或降冰片烷基。

[0492] 重复更优选为由以下式 (AIIa) 至式 (AIIc) 中的任一个表示的重复单元:

[0493]



[0494] 在式中, Rx 表示氢原子、甲基、羟甲基或三氟甲基。

[0495] Ab 表示单键或二价连结基。

[0496] 由 Ab 表示的二价连结基包含例如亚烷基、亚环烷基、酯键、酰胺键、醚键、氨基甲酸乙酯键、脲键以及其组合。亚烷基优选为碳数为 1 至 10 的亚烷基,更优选为碳数为 1 至 5 的亚烷基,且其例子包含亚甲基、亚乙基以及亚丙基。

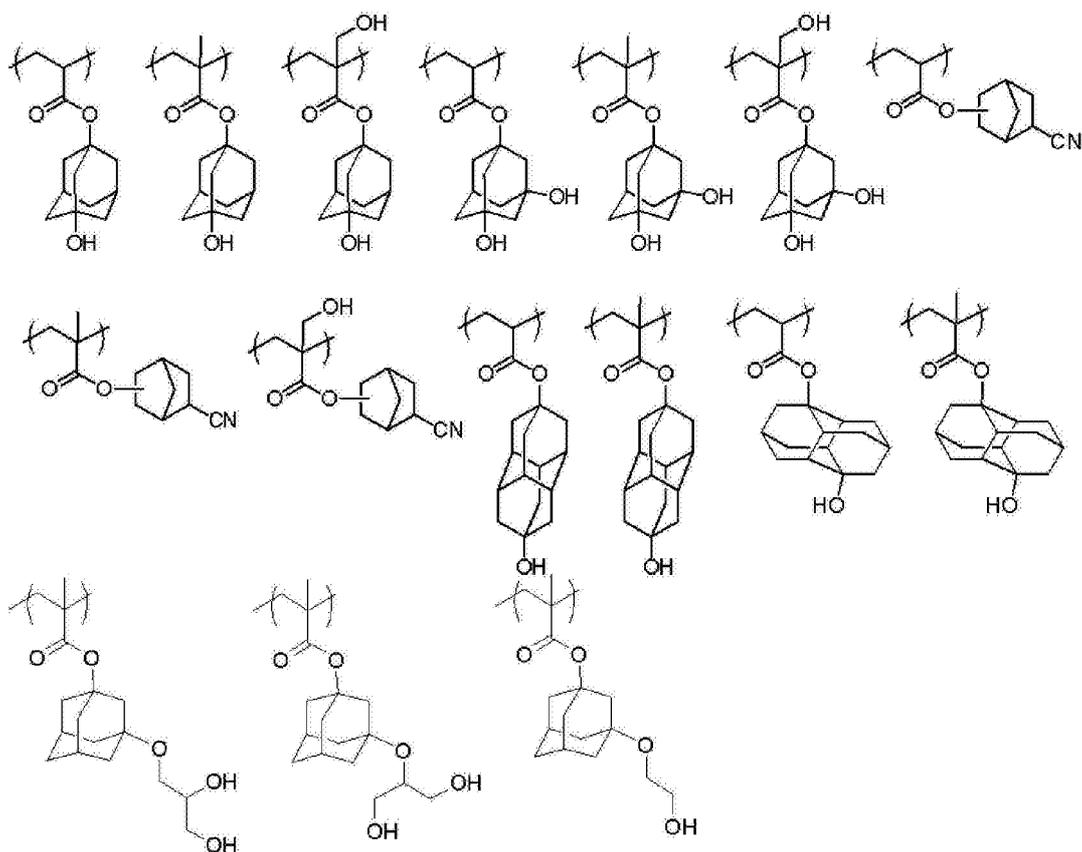
[0497] 在本发明的一个实施例中, Ab 优选为单键或亚烷基。

[0498] Rp 表示氢原子、羟基或羟基烷基。各 Rp 可与所有其他 Rp 相同或不同,但多个 Rp 中的至少一个表示羟基或羟基烷基。

[0499] 树脂 (P) 可能含有或可能不含有具有羟基、氰基或羰基的重复单元,但在树脂 (P) 含有具有羟基、氰基或羰基的重复单元的情况下,以树脂 (P) 中的所有重复单元计,具有羟基、氰基或羰基的重复单元的含量优选为 1mol% 至 40mol%,更优选为 3mol% 至 30mol%,更优选为 5mol% 至 25mol%。

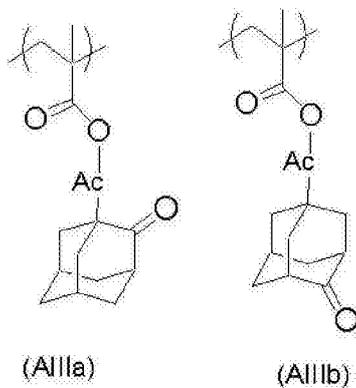
[0500] 下文说明具有羟基、氰基或羰基的重复单元的特定例子,但本发明并不局限于此。

[0501]



[0502] 重复单元更优选为由以下式 (AIIIa) 或式 (AIIIb) 表示的重复单元：

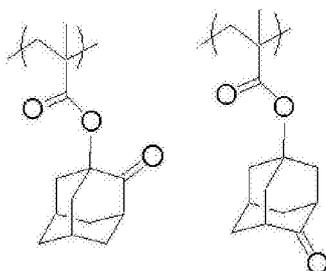
[0503]



[0504] 在式 (AIIIa) 及式 (AIIIb) 中, Ac 表示单键或二价连结基, 且其优选范围与由式 (AIIa) 至式 (AIIc) 中的任一个表示的重复单元中 Ab 的优选范围相同。

[0505] 下文说明由式 (AIIIa) 或式 (AIIIb) 表示的重复单元的特定例子, 但本发明并不局限于此。

[0506]



[0507] 此外,举例而言,也可适当使用国际公开案第 2011/122336 号段落 [0011] 以及下列各段中所述的单体及对应重复单元。

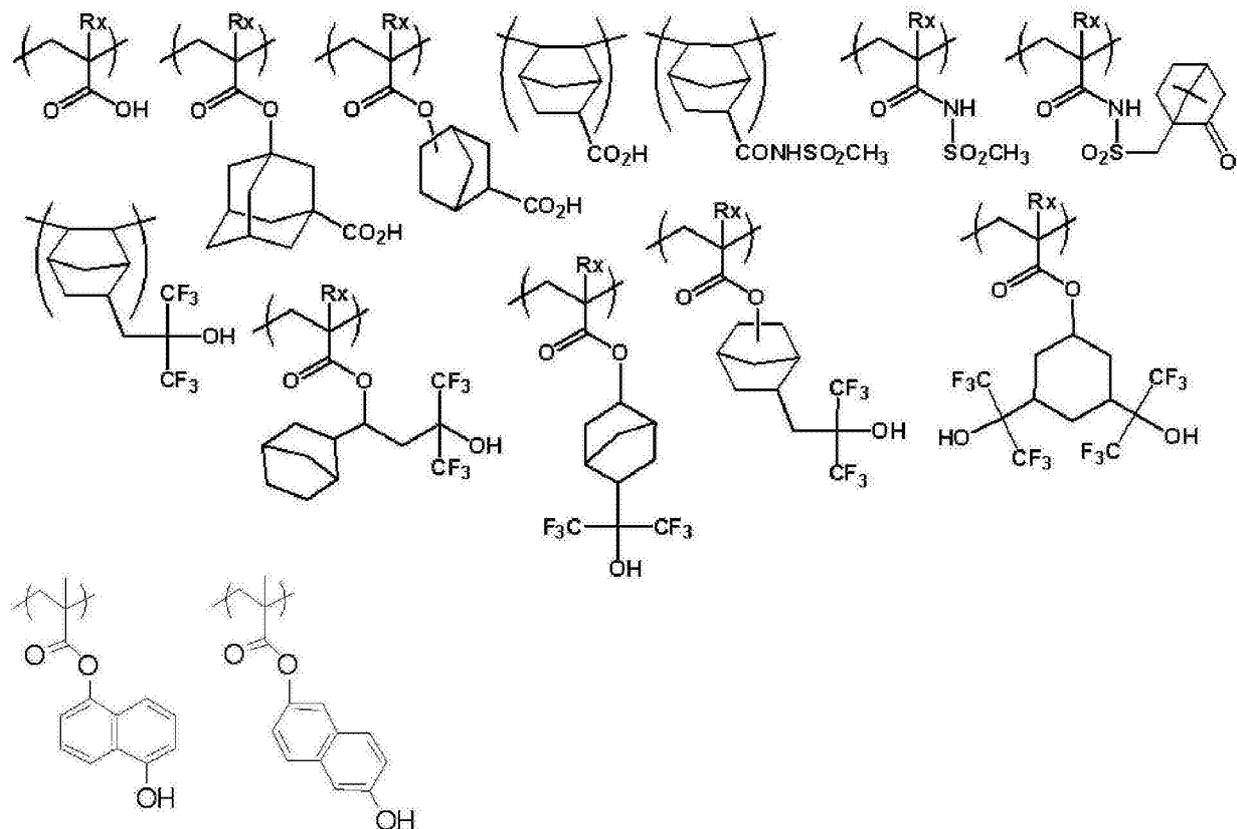
[0508] 树脂 (P) 可含有具有酸基的重复单元。酸基包含羧基、磺酰胺基、磺酰基酰亚胺基 (sulfonylimide group)、双磺酰基酰亚胺基 (bissulfonylimide group)、萘酚结构以及在 α 位置经拉电子基团取代的脂族醇基 (例如六氟异丙醇基), 且更优选为含有具有羧基的重复单元。借助于含有具有酸基的重复单元, 可在形成接触孔的使用中提高分辨率。关于具有酸基的重复单元, 酸基直接键结于树脂主链的重复单元 (诸如由丙烯酸或甲基丙烯酸形成的重复单元)、酸基经连结基键结于树脂主链的重复单元以及通过在聚合时使用含酸基的聚合引发剂或链转移剂将酸基引入聚合物链末端的重复单元中所有均优选。连结基可具有单环或多环环烃结构。详细而言, 由丙烯酸或甲基丙烯酸形成的重复单元为优选。

[0509] 树脂 (P) 可能含有或可能不含具有酸基的重复单元, 但在含有具有酸基的重复单元的情况下, 其含量以树脂 (P) 中的所有重复单元计优选为 25mol% 或更小, 更优选为 20mol% 或更小。在树脂 (P) 含有具有酸基的重复单元的情况下, 树脂 (P) 中含酸基的重复单元的含量通常为 1mol% 或更大。

[0510] 下文说明具有酸基的重复单元的特定例子, 但本发明并不局限于此。

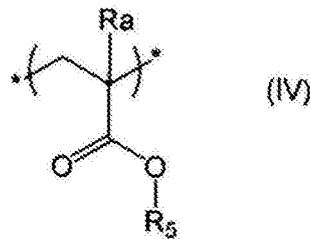
[0511] 在特定例子中, Rx 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。

[0512]



[0513] 用于本发明的树脂 (P) 可另外含有具有不含极性基团 (例如上述酸基、羟基或氰基) 的脂环烃结构且不展现酸可分解性的重复单元。归因于此重复单元, 在浸渍曝光时可减少低分子组分自抗蚀剂膜洗脱至浸渍液体中, 且另外, 在使用含有机溶剂的显影剂进行显影时可适当地调节树脂的溶解度。所述重复单元包含由式 (IV) 表示的重复单元:

[0514]



[0515] 在式 (IV) 中, R_5 表示具有至少一个环状结构且不含极性基团的烃基。

[0516] R_a 表示氢原子、烷基或 $-\text{CH}_2-\text{O}-R_{a_2}$ 基团, 其中 R_{a_2} 表示氢原子、烷基或酰基。 R_a 优选为氢原子、甲基、羟甲基或三氟甲基, 更优选为氢原子或甲基。

[0517] R_5 中所含的环状结构包含单环烃基及多环烃基。单环烃基包含碳数为 3 至 12 的环烷基, 及碳数为 3 至 12 的环烯基。单环烃基优选为碳数为 3 至 7 的单环烃基, 更优选为环戊基或环己基。

[0518] 多环烃基包含环组合烃基及交联环烃基。环组合烃基的例子包含双环烃环、三环烃环以及四环烃环。交联环烃环包含缩合环烃环, 及通过稠合多个 5 元至 8 元环烷烃环所形成的缩合环。

[0519] 优选交联环烃环包含降冰片烷基、金刚烷基、双环辛烷基、三环 [5, 2, 1, 0^{2,6}] 癸基等。更优选交联环烃环为降冰片烷基及金刚烷基。

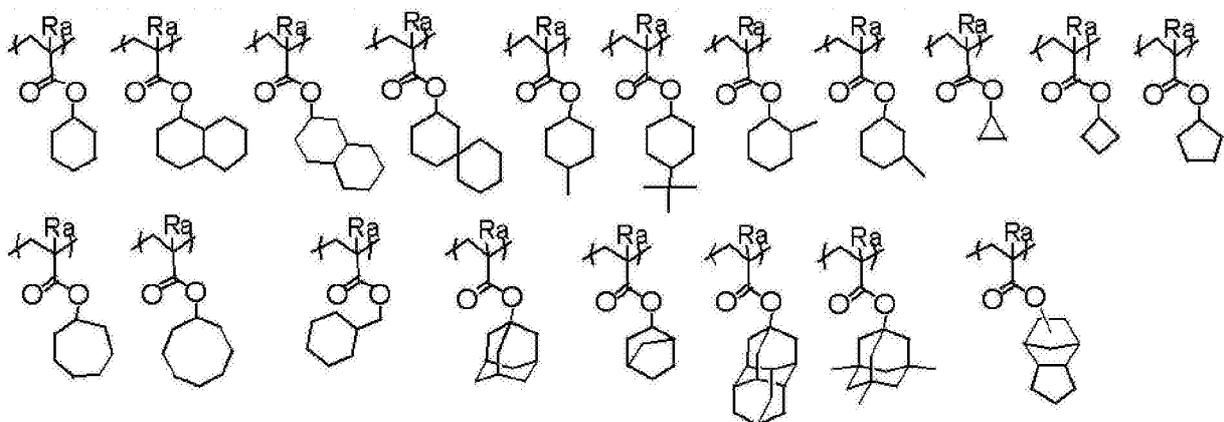
[0520] 所述脂环烃基可具有取代基, 且优选取代基包含卤素原子、烷基、氢原子经取代的羟基、氢原子经取代的氨基等。

[0521] 氢原子的取代基包含例如烷基、环烷基、芳烷基、经取代的甲基、经取代的乙基、烷氧基羰基以及芳烷氧基羰基。

[0522] 树脂 (P) 可能含有或可能不含具有不含极性基团的脂环烃结构且不展现酸可分解性的重复单元, 但在含有此重复单元的情况下, 以树脂 (P) 中的所有重复单元计, 其含量优选为 1mol% 至 50mol%, 更优选为 5mol% 至 50mol%, 进一步更优选为 5mol% 至 30mol%, 特别优选为 5mol% 至 15mol%。

[0523] 下文说明具有不含极性基团的脂环烃结构且不展现酸可分解性的重复单元的特定例子, 但本发明并不局限于此。在式中, R_a 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。

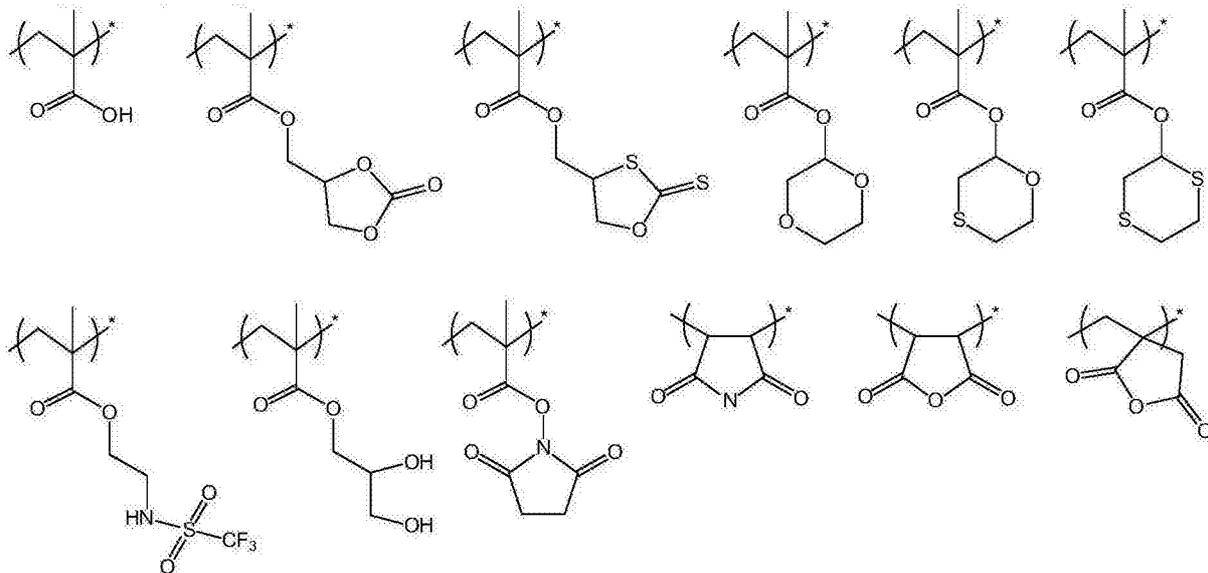
[0524]



[0525] 树脂 (P) 可含有含能够增强抗蚀剂膜对基板的粘着性的基团的重复单元。含有能

够增强抗蚀剂膜对基板的粘着性的基团的重复单元的例子包含国际公开案第 2014/017144 号的第 [0057] 段至第 [0131] 段中所说明的重复单元。

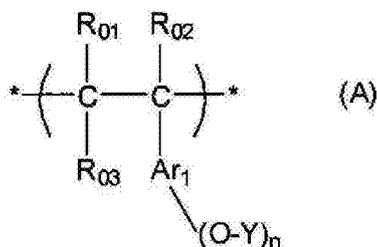
[0526]



[0527] 在用 KrF 准分子激光光、电子束、X 射线或波长为 50nm 或更小的高能束（例如 EUV）照射本发明的组合物的情况下，树脂 (P) 优选含有以羟基苯乙烯重复单元为代表的含芳族环单元。更优选地，树脂 (P) 为羟基苯乙烯与由能够通过酸作用离去的基团保护的羟基苯乙烯的共聚物、或羟基苯乙烯与（甲基）丙烯酸三级烷基酯的共聚物。

[0528] 具体而言，所述树脂包含含有由以下式 (A) 表示的重复单元的树脂：

[0529]



[0530] 在式中， R_{01} 、 R_{02} 以及 R_{03} 各独立地表示例如氢原子、烷基、环烷基、卤素原子、氰基或烷氧基羰基，且 Ar_1 表示例如芳族环基。顺带而言， R_{03} 及 Ar_1 可为亚烷基且这两个成员可与 $-C-C-$ 链一起组合从而形成 5 元或 6 元环。

[0531] n 个 Y 各独立地表示氢原子或能够通过酸作用离去的基团，其限制条件为至少一个 Y 表示能够通过酸作用离去的基团。

[0532] n 表示 1 至 4 的整数且优选为 1 或 2，更优选为 1。

[0533] 作为 R_{01} 至 R_{03} 的烷基为例如碳数为 20 或更小的烷基且优选为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、2-乙基己基、辛基或十二烷基。烷基更优选为碳数为 8 或更小的烷基。这些烷基可具有取代基。

[0534] 作为烷氧基羰基中所含的烷基，与 R_{01} 至 R_{03} 中的烷基相同为优选。

[0535] 环烷基可为单环环烷基或多环环烷基且优选为碳数为 3 至 8 的单环环烷基，诸如环丙基、环戊基以及环己基。这些环烷基可具有取代基。

[0536] 卤素原子包含氟原子、氯原子、溴原子以及碘原子且优选为氟原子。

[0537] 在 R_{03} 表示亚烷基的情况下,亚烷基优选为碳数为 1 至 8 的亚烷基,诸如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基以及亚辛基。

[0538] 作为 Ar_1 的芳族环基优选为碳数为 6 至 14 的芳族环基,且其例子包含苯基、甲苯基以及萘基。这些芳族环基可具有取代基。

[0539] 能够通过酸作用离去的基团 Y 包含例如由 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 以及 $-CH(R_{36})(Ar)$ 表示的基团。

[0540] 在式中, R_{36} 至 R_{39} 各独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 与 R_{37} 可彼此组合从而形成环结构。

[0541] R_{01} 及 R_{02} 各独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0542] Ar 表示芳基。

[0543] 作为 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 的烷基优选为碳数为 1 至 8 的烷基,且其例子包含甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、己基以及辛基。

[0544] 作为 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 的环烷基可为单环环烷基或多环环烷基。单环环烷基优选为碳数为 3 至 8 的环烷基,且其例子包含环丙基、环丁基、环戊基、环己基以及环辛基。多环环烷基优选为碳数为 6 至 20 的环烷基,且其例子包含金刚烷基、降冰片烷基、异冰片烷基、蒎基、二环戊基、 α -蒎烷基 (α -pinanyl group)、三环癸基、四环十二烷基以及雄甾烷基 (androstanlyl group)。顺带而言,环烷基中的一部分碳原子可经诸如氧原子的杂原子取代。

[0545] 作为 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 、 R_{02} 以及 Ar 的芳基优选为碳数为 6 至 10 的芳基,且其例子包含苯基、萘基以及蒎基。

[0546] 作为 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 的芳烷基优选为碳数为 7 至 12 的芳烷基,且其优选例子包含苯甲基、苯乙基以及萘基甲基。

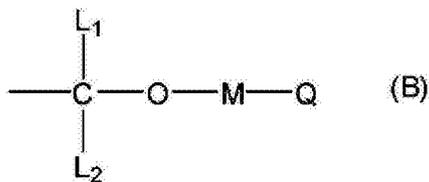
[0547] 作为 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 的烯基优选为碳数为 2 至 8 的烯基,且其例子包含乙烯基、烯丙基、丁烯基以及环己烯基。

[0548] 可通过 R_{36} 及 R_{37} 彼此组合所形成的环可为单环或多环。单环优选为碳数为 3 至 8 的环烷烃结构,且其例子包含环丙烷结构、环丁烷结构、环戊烷结构、环己烷结构、环庚烷结构以及环辛烷结构。多环优选为碳数为 6 至 20 的环烷烃结构,且其例子包含金刚烷结构、降冰片烷结构、二环戊烷结构、三环癸烷结构以及四环十二烷结构。顺带而言,环结构中的一部分碳原子可经诸如氧原子的杂原子取代。

[0549] 上述基团各可具有取代基,且取代基包含例如烷基、环烷基、芳基、氨基、酰胺基、脲基、氨基甲酸乙酯基、羟基、羧基、卤素原子、烷氧基、硫醚基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、氰基以及硝基。所述取代基的碳数优选为 8 或更小。

[0550] 能够通过酸作用离去的基团 Y 更优选为由以下式 (B) 表示的结构:

[0551]



[0552] 在式中, L_1 及 L_2 各独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或芳烷基。

[0553] M 表示单键或二价连结基。

[0554] Q 表示烷基、环烷基、环脂族基、芳族环基、氨基、铵基、巯基、氰基或醛基。环脂族基及芳族环基可含有杂原子。

[0555] Q、M 以及 L_1 中的至少两个成员可彼此组合从而形成 5 元或 6 元环。

[0556] 作为 L_1 及 L_2 的烷基为例如碳数为 1 至 8 的烷基且具体而言, 包含甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、己基以及辛基。

[0557] 作为 L_1 及 L_2 的环烷基为例如碳数为 3 至 15 的环烷基且具体而言, 包含环戊基、环己基、降冰片烷基以及金刚烷基。

[0558] 作为 L_1 及 L_2 的芳基为例如碳数为 6 至 15 的芳基且具体而言, 包含苯基、甲苯基、萘基以及蒽基。

[0559] 作为 L_1 及 L_2 的芳烷基为例如碳数为 6 至 20 的芳烷基且具体而言, 包含苯甲基及苯乙基。

[0560] 作为 M 的二价连结基包含例如亚烷基 (诸如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基以及亚辛基)、亚环烷基 (诸如亚环戊基及亚环己基)、亚烯基 (诸如亚乙基、亚丙烯基以及亚丁烯基)、亚芳基 (诸如亚苯基、亚甲苯基以及亚萘基)、-S-、-O-、-CO-、-SO₂-、-N(R₀)- 以及其两个或更多个的组合。此处, R₀为氢原子或烷基。作为 R₀的烷基为例如碳数为 1 至 8 的烷基且具体而言, 包含甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、己基以及辛基。

[0561] 作为 Q 的烷基及环烷基与上述 L_1 及 L_2 的相应基团相同。

[0562] 作为 Q 的环脂族基及芳族环基包含例如上述 L_1 及 L_2 的环烷基及芳基。这些环烷基及芳基优选为碳数为 3 至 15 的基团。

[0563] 作为 Q 的含杂原子的环脂族基或芳族环基包含例如具有诸如环硫乙烷 (thiirane)、环硫杂环戊烷 (cyclothiolane)、噻吩、呋喃、吡咯、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡咯、三嗪、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻二唑、噻唑以及吡咯烷酮的杂环结构的基团, 但环并不局限于此, 只要其为由碳及杂原子构成的环或仅由杂原子构成的环即可。

[0564] 可通过 Q、M 以及 L_1 中的至少两个成员彼此组合所形成的环结构包含例如由以上成员形成亚丙基或亚丁基的 5 元或 6 元环结构。顺带而言, 此 5 元或 6 元环结构含有氧原子。

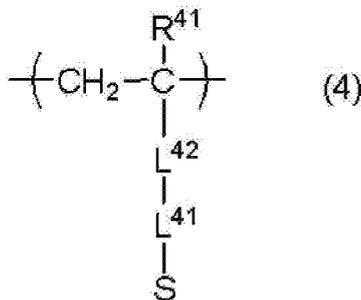
[0565] 在式 (2) 中, 由 L_1 、 L_2 、M 以及 Q 表示的基团各可具有取代基, 且取代基包含例如烷基、环烷基、芳基、氨基、酰胺基、脲基、氨基甲酸乙酯基、羟基、羧基、卤素原子、烷氧基、硫醚基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、氰基以及硝基。所述取代基的碳数优选为 8 或更小。

[0566] 由 -(M-Q) 表示的基团优选为碳数为 1 至 20 的基团、更优选为碳数为 1 至 10 的基团、更优选为碳数为 1 至 8 的基团。

[0567] 树脂 (P) 可另外含有由以下式 (4) 表示的重复单元。在此情况下, 树脂 (P) 变成与

化合物 (B) 相同的组分。以此方式,在感光化射线性或感放射线性树脂组合物中,树脂 (P) 及化合物 (B) 可为不同组分或相同组分。

[0568]



[0569] R^{41} 表示氢原子或甲基。 L^{41} 表示单键或二价连结基。 L^{42} 表示二价连结基。 S 表示在侧链上能够在用光化射线或放射线照射后分解从而产生酸的结构部分。

[0570] R^{41} 如上所述为氢原子或甲基,且优选为氢原子。

[0571] L^{41} 及 L^{42} 的二价连结基包含例如亚烷基、亚环烷基、亚芳基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CS}-$ 以及其两个或更多个的组合,且总碳数为 20 或更小的连结基为优选。此处, R 表示芳基、烷基或环烷基。

[0572] L^{41} 及 L^{42} 的亚烷基优选为碳数为 1 至 12 的亚烷基,诸如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、亚辛基以及亚十二烷基。

[0573] L^{41} 及 L^{42} 的亚环烷基优选为碳数为 5 至 8 的亚环烷基,诸如亚环戊基及亚环己基。

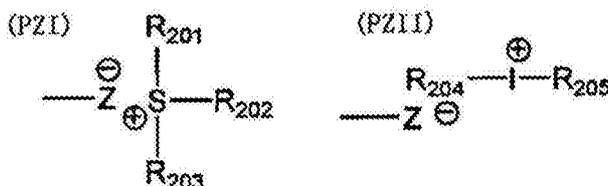
[0574] L^{41} 及 L^{42} 的亚芳基优选为碳数为 6 至 14 的亚芳基,诸如亚苯基及亚萘基。

[0575] 这些亚烷基、亚环烷基以及亚芳基可另外具有取代基。取代基包含例如烷基、环烷基、芳基、氨基、酰胺基、脲基、氨基甲酸乙酯基、羟基、羧基、卤素原子、烷氧基、硫醚基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、氰基以及硝基,且优选为卤素原子(尤其氟原子)。

[0576] S 表示在侧链上能够在用光化射线或放射线照射后分解从而产生酸的结构部分。 S 优选为在树脂侧链上能够在用光化射线或放射线照射后分解从而产生酸性阴离子的结构部分,且所述结构部分优选为用于阳离子光聚合的光引发剂、用于自由基光聚合的光引发剂、染料的光脱色剂、光褪色剂或能够通过光生成酸的已知化合物中所含的结构部分,其用于微抗蚀剂及其类似物,更优选为离子结构部分。

[0577] S 更优选为含有铈盐或碘盐的离子结构部分。更具体而言, S 优选为由以下式 (PZI) 或式 (PZII) 表示的基团:

[0578]



[0579] 在式 (PZI) 中, R_{201} 至 R_{203} 各独立地表示有机基团。

[0580] 作为 R_{201} 至 R_{203} 的有机基团的碳数一般为 1 至 30,优选为 1 至 20。

[0581] R_{201} 至 R_{203} 中的两个成员可组合从而形成环结构,且所述环可含有氧原子、硫原子、酯键、酰胺键或羰基。通过组合 R_{201} 至 R_{203} 中的两个成员所形成的基团的例子包含亚烷基

(例如亚丁基、亚戊基)。当使用 R_{201} 至 R_{203} 中的两个成员组合从而形成环结构的重复单元时,可有利地预期在曝光期间防止分解产物污染曝光机。

[0582] Z 表示在用光化射线或放射线照射后因分解而生成的酸性阴离子且优选为非亲核性阴离子。非亲核性阴离子包含例如磺酸根阴离子、羧酸根阴离子、磺酰基酰亚胺阴离子、双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子以及三(烷基磺酰基)甲基阴离子。

[0583] 非亲核性阴离子为具有极低引起亲核反应的能力的阴离子,且此阴离子可由于分子内亲核反应而随时间推移抑制分解。由于此阴离子,树脂的老化稳定性、且继而组合物的老化稳定性得到增强。

[0584] R_{201} 至 R_{203} 的有机基团包含芳基、烷基以及环烷基,且这些基团的特定例子及优选例子与上文关于化合物 (B) 中所述的式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 所列举的特定例子及优选例子相同。

[0585] 在式 (PZII) 中, R_{204} 及 R_{205} 各独立地表示芳基、烷基或环烷基。这些芳基、烷基以及环烷基的特定例子及优选例子与上文关于化合物 (B) 中所述的式 (ZI) 中的 R_{201} 至 R_{203} 所列举的特定例子及优选例子相同。

[0586] Z 表示在用光化射线或放射线照射后因分解而生成的酸性阴离子且优选为非亲核性阴离子,且其例子与式 (PZI) 中 Z 的例子相同。

[0587] 出于控制干式蚀刻抗性、对标准显影剂的适合性、对基板的粘着性、抗蚀剂轮廓以及感光化射线性或感放射线性树脂组合物一般需要的特性(诸如分辨率、耐热性以及灵敏度)的目的,除上述重复结构单元以外,用于本发明组合物的树脂 (P) 可含有多种重复结构单元。

[0588] 所述重复结构单元包含对应于下文所述单体的重复结构单元,但本发明并不局限于此。

[0589] 由于所述重复结构单元,可巧妙地控制本发明组合物中所用树脂所需的性能,尤其

[0590] (1) 对于涂布溶剂的溶解度,

[0591] (2) 成膜特性(玻璃化温度),

[0592] (3) 碱可显影性,

[0593] (4) 膜损失(亲水性、疏水性或碱可溶性基团的选择),

[0594] (5) 未曝光区对基板的粘着性,

[0595] (6) 干式蚀刻抗性,

[0596] 以及其类似性能。

[0597] 所述单体包含例如选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、烯丙基化合物、乙烯基醚以及乙烯基酯中的具有一个可加成聚合不饱和键的化合物。

[0598] 除这些化合物以外,可以使可与对应于上述各种重复结构单元的单体共聚合的可加成聚合不饱和化合物共聚合。

[0599] 在用于本发明组合物中的树脂 (P) 中,适当设定所含各别重复结构单元的摩尔比以控制感光化射线性或感放射线性树脂组合物的干式蚀刻抗性、对标准显影剂的适合性、对基板的粘着性、抗蚀剂轮廓以及感光化射线性或感放射线性树脂组合物一般所需的性能(诸如分辨率、耐热性以及灵敏度)。

[0600] 在本发明的组合物用于 ArF 曝光的情况下, 鉴于对 ArF 光的透明度, 用于本发明组合物的树脂 (P) 优选实质上无芳族环 (具体而言, 树脂中含芳族基的重复单元的比例优选为 5mol% 或更小, 更优选为 3mol% 或更小, 且理想地为 0mol%, 即树脂不具有芳族基)。树脂 (P) 优选具有单环或多环脂环烃结构。

[0601] 用于本发明的树脂 (P) 的形式可为无规型、嵌段型、梳型以及星型中的任一形式。树脂 (P) 可例如通过对应于各别结构的不饱和单体的自由基、阳离子或阴离子聚合来合成。还可通过使对应于各别结构的前体的不饱和单体聚合, 且随后进行聚合物反应来获得目标树脂。

[0602] 在本发明的组合物含有下文描述的树脂 (D) 的情况下, 就与树脂 (D) 的相容性而言, 树脂 (P) 优选不含有氟原子及硅原子。

[0603] 用于本发明组合物中的树脂 (P) 优选为所有重复单元均由 (甲基) 丙烯酸酯类重复单元构成的树脂。在此情况下, 所有重复单元均可作为甲基丙烯酸酯类重复单元, 所有重复单元均可作为丙烯酸酯类重复单元, 或所有重复单元均可由甲基丙烯酸酯类重复单元及丙烯酸酯类重复单元构成, 但以所有重复单元计, 丙烯酸酯类重复单元的含量优选为 50mol% 或更小。

[0604] 用于本发明中的树脂 (P) 可通过习知方法 (例如自由基聚合) 合成。通用合成方法包含例如分批聚合法 (batch polymerization method), 其中将单体物质及引发剂溶解于溶剂中且加热所述溶液, 从而实现聚合; 以及滴加聚合法 (dropping polymerization method), 其中经 1 小时至 10 小时将含有单体物质及引发剂的溶液逐滴添加至经加热的溶剂中。滴加聚合法为优选。反应溶剂包含例如四氢呋喃; 1, 4- 二噁烷; 醚, 诸如二异丙醚; 酮, 诸如甲基乙基酮及甲基异丁基酮; 酯溶剂, 诸如乙酸乙酯; 酰胺溶剂, 诸如二甲基甲酰胺及二甲基乙酰胺; 以及稍后描述的能够溶解本发明的组合物的溶剂, 诸如丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚以及环己酮。聚合更优选使用与本发明的感光性组合物中所用的溶剂相同的溶剂进行。通过使用相同溶剂, 可抑制储存期间粒子的产生。

[0605] 聚合反应优选在惰性气体氛围 (诸如氮气或氩气) 中执行。关于聚合引发剂, 使用市售自由基引发剂 (例如偶氮类引发剂、过氧化物) 使聚合开始。自由基引发剂优选为偶氮类引发剂, 且具有酯基、氰基或羧基的偶氮类引发剂为优选。优选引发剂包含偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈 (azobisdimethylvaleronitrile)、2, 2'- 偶氮双 (2- 甲基丙酸) 二甲酯及其类似物。必要时另外或分成几部分地添加引发剂, 且在反应完成后, 将反应溶液倾倒入溶剂中, 以便以粉末、固体或其他回收方法收集所需聚合物。反应时的浓度为 5 质量% 至 50 质量%, 优选为 10 质量% 至 30 质量%, 且反应温度通常为 10°C 至 150°C, 优选为 30°C 至 120°C, 更优选为 60°C 至 100°C。

[0606] 反应完成后, 使反应溶液冷却至室温且纯化。在纯化中, 可应用常规方法, 例如液-液萃取法, 其中执行水洗涤或将其与适当溶剂组合以移除残余单体或寡聚物组分; 溶液状态下的纯化法, 诸如仅萃取并移除分子量不超过特定值的聚合物的超滤; 再沉淀法, 其中向不良溶剂中逐滴添加树脂溶液以使树脂在不良溶剂中固化, 从而移除残余单体及其类似物; 或固体状态下的纯化法, 诸如在通过过滤而分离树脂浆液后用不良溶剂洗涤所述浆液。

[0607] 举例而言, 通过使反应溶液与树脂微溶或不溶 (不良溶剂) 且体积量为反应溶液

的 10 倍或更小、优选为反应溶液的 10 倍至 5 倍的溶剂接触,使树脂沉淀为固体。

[0608] 若在自聚合物溶液进行沉淀或再沉淀的操作时所用的溶剂(沉淀或再沉淀溶剂)对于聚合物而言为不良溶剂则其可满足需求,且可使用的溶剂可根据聚合物的种类适当地从例如烃、卤化烃、硝基化合物、醚、酮、酯、碳酸酯、醇、羧酸、水以及含有所述溶剂的混合溶剂中选出。在这些溶剂中,至少含有醇(尤其甲醇或其类似物)或水的溶剂作为沉淀或再沉淀溶剂优选。

[0609] 所用沉淀或再沉淀溶剂的量可通过考虑效率、产率以及其类似因素而适当地选择,但一般而言,所用量为每 100 质量份聚合物溶液使用 100 质量份至 10,000 质量份,优选为 200 质量份至 2,000 质量份,更优选为 300 质量份至 1,000 质量份。

[0610] 沉淀或再沉淀时的温度可适当地通过考虑效率或可操作性来选择,但通常为大约 0°C 至 50°C,优选在室温附近(例如约 20°C 至 35°C)。沉淀或再沉淀操作可通过已知方法(诸如分批系统及连续系统)使用常用混合容器(诸如搅拌槽)执行。

[0611] 沉淀或再沉淀聚合物通常进行常用的固-液分离(诸如过滤及离心),随后干燥且使用。优选在压力下使用耐溶剂过滤组件进行过滤。干燥是在大气压或减压下(优选在减压下)在约 30°C 至 100°C、优选大约 30°C 至 50°C 的温度下进行。

[0612] 顺带而言,在树脂一旦沉淀及分离后,可将树脂再次溶解于溶剂中,且随后与树脂微溶或不溶的溶剂接触。即,可使用包括以下步骤的方法:在自由基聚合反应完成后,使聚合物与聚合物微溶或不溶的溶剂接触以使树脂沉淀(步骤 a),自溶液分离树脂(步骤 b),再次将树脂溶解于溶剂中以制备树脂溶液 A(步骤 c),使树脂溶液 A 与树脂微溶或不溶且体积量小于树脂溶液 A 的 10 倍(优选为 5 倍或更小)的溶剂接触以使树脂固体沉淀(步骤 d),以及分离所沉淀的树脂(步骤 e)。

[0613] 另外,为了防止在制备组合物后树脂聚集或其类似情况,如例如 JP-A-2009-037108 中所述,可添加将所合成的树脂溶解于溶剂中以制备溶液且在约 30°C 至 90°C 下加热所述溶液约 30 分钟至 4 小时的步骤。

[0614] 如上所述,通过 GPC 方法测量,根据聚苯乙烯,用于本发明中的树脂(P)的重量平均分子量为 7,000 或更大,优选为 7,000 至 200,000,更优选为 7,000 至 50,000,更优选为 7,000 至 40,000,更优选为 7,000 至 30,000。若重量平均分子量小于 7,000,对于有机显影剂的溶解度变得过高且可能无法形成精确图案。

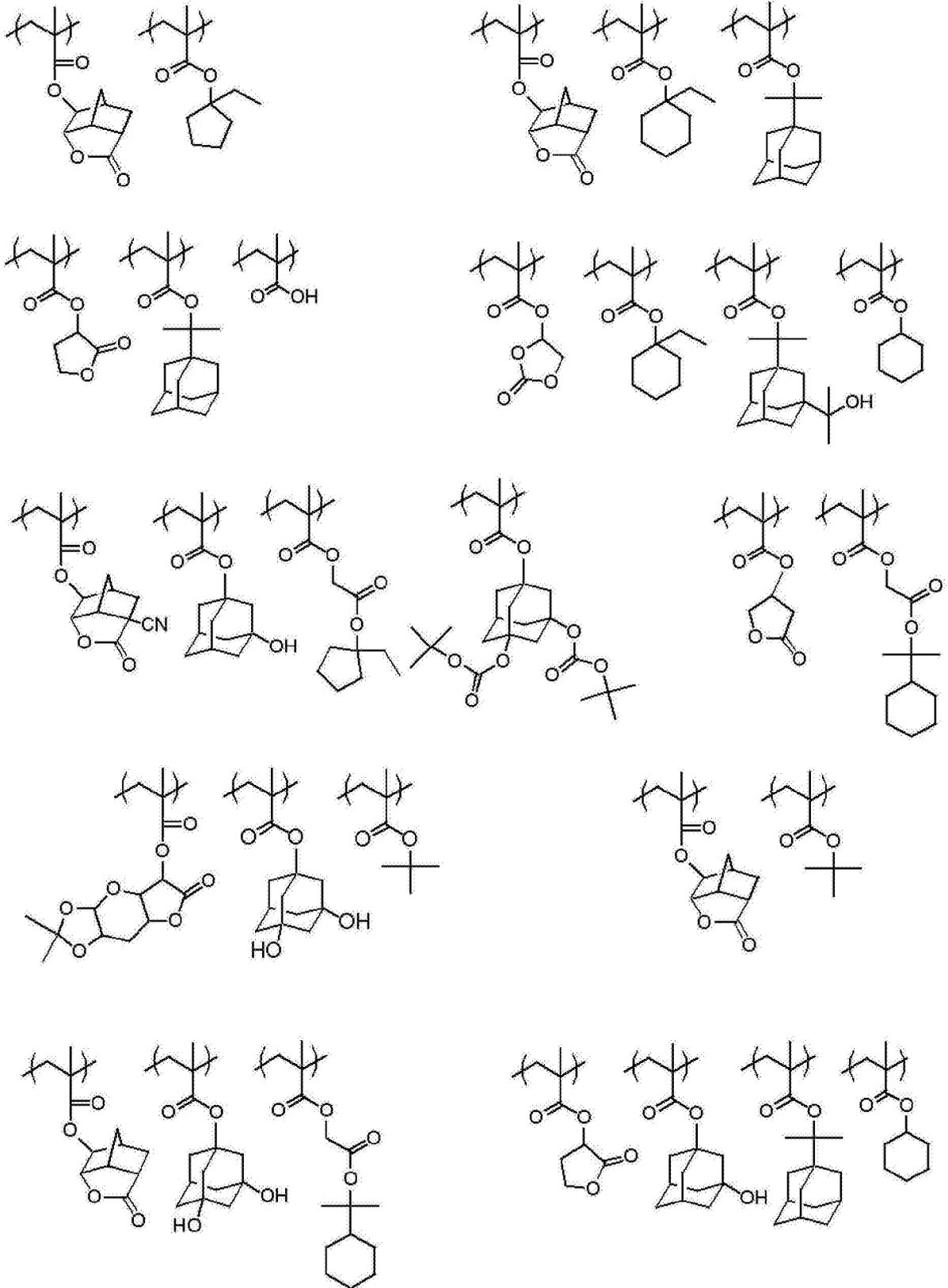
[0615] 多分散性(分子量分布)通常为 1.0 至 3.0,优选为 1.0 至 2.6,更优选为 1.0 至 2.0,更优选为 1.4 至 2.0。随着分子量分布愈小,不仅分辨率及抗蚀剂轮廓愈出色,而且抗蚀剂图案侧壁愈平滑且粗糙度愈加得以改善。

[0616] 在本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物中,以总固体含量计,整个组合物中树脂(P)的掺合比优选为 30 质量%至 99 质量%,更优选为 60 质量%至 95 质量%。

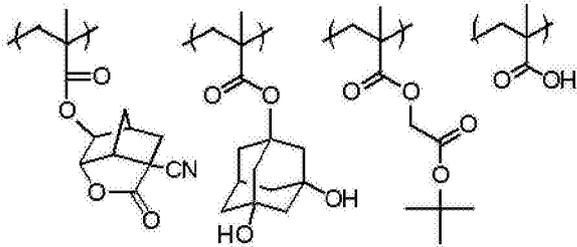
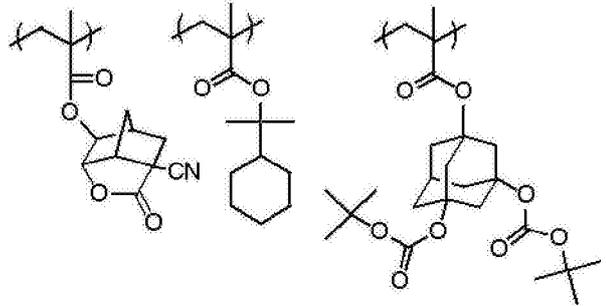
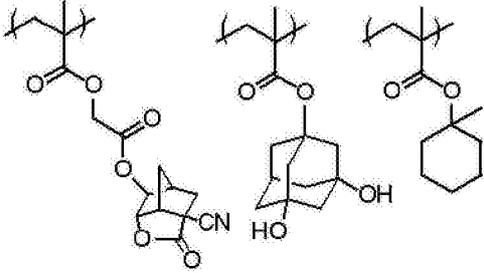
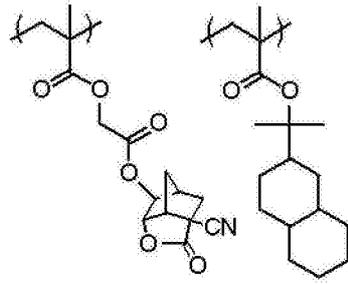
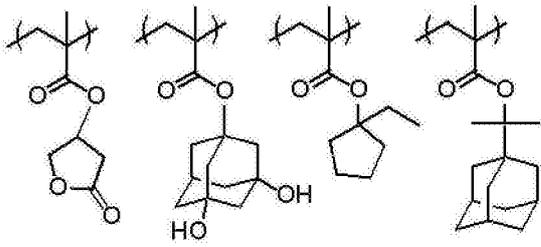
[0617] 另外,在本发明中,关于树脂(P),可使用一个种类或可组合使用多个种类。

[0618] 下文说明树脂(P)的特定例子,但本发明并不局限于此。

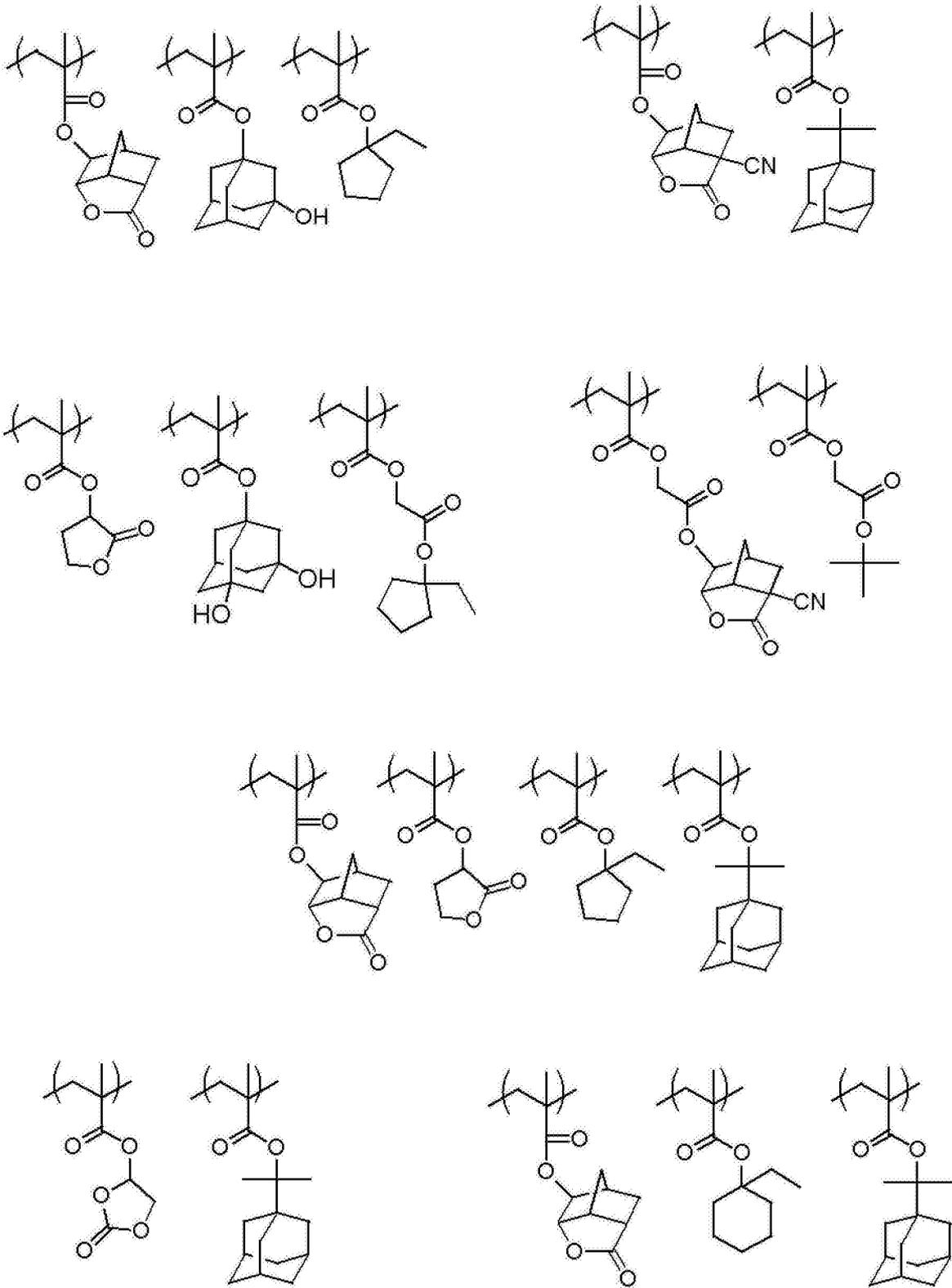
[0619]



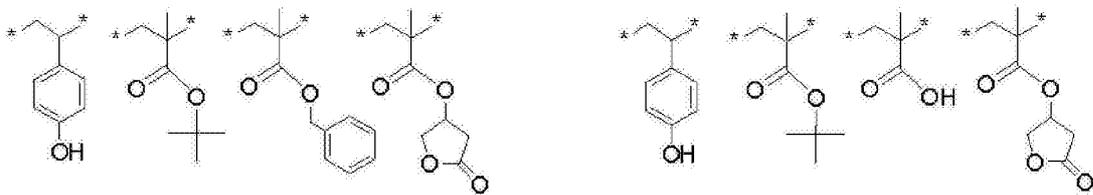
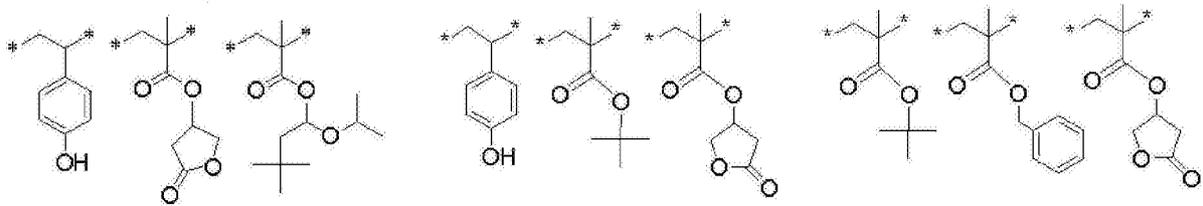
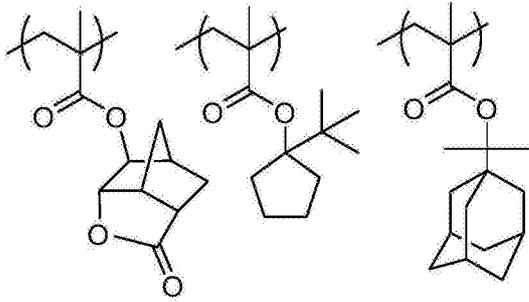
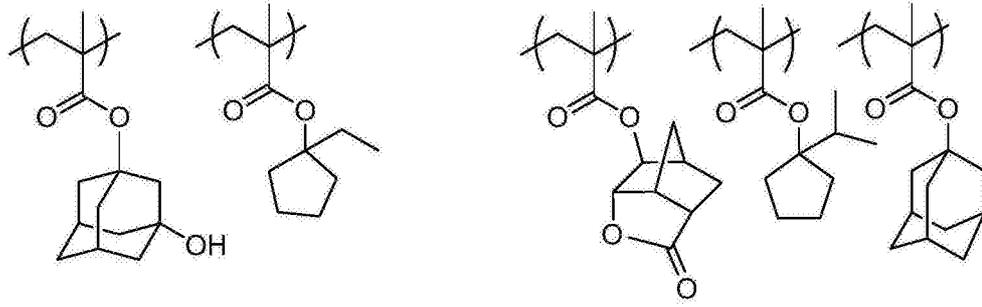
[0620]



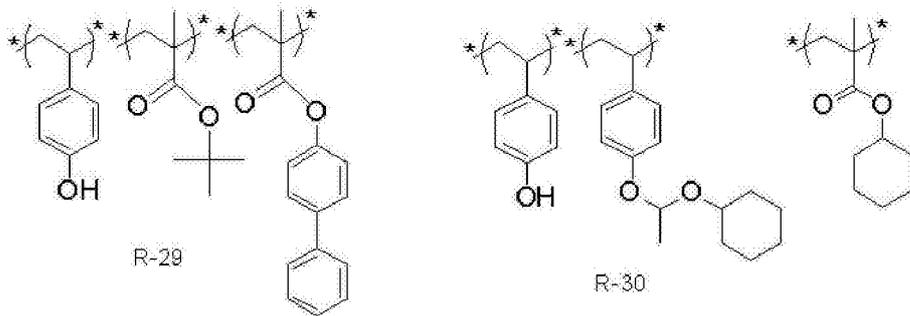
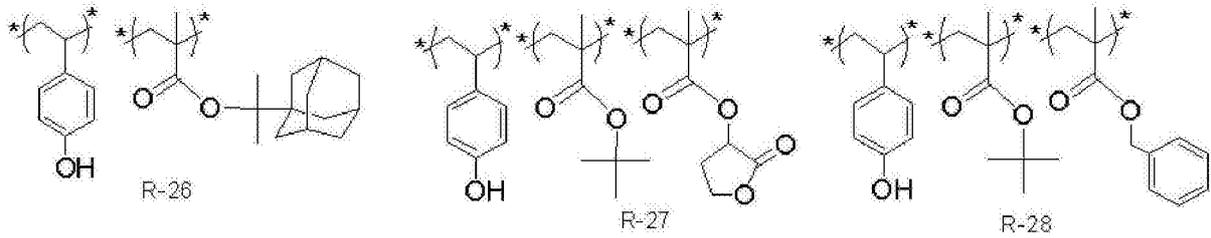
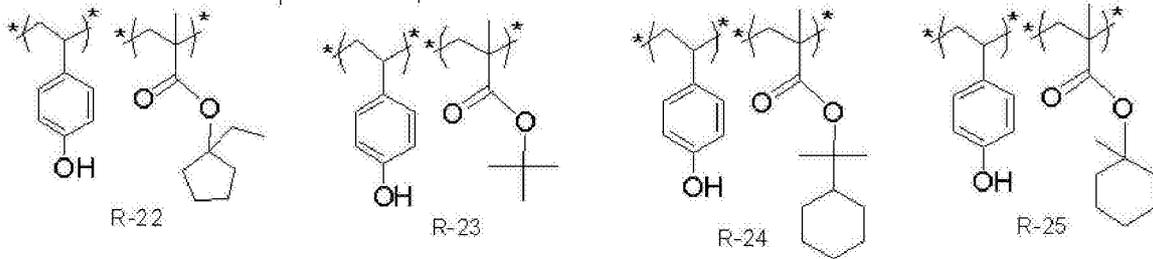
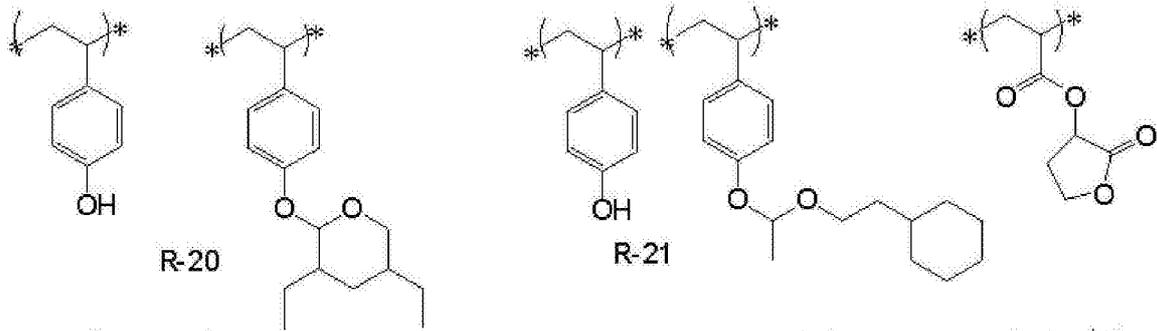
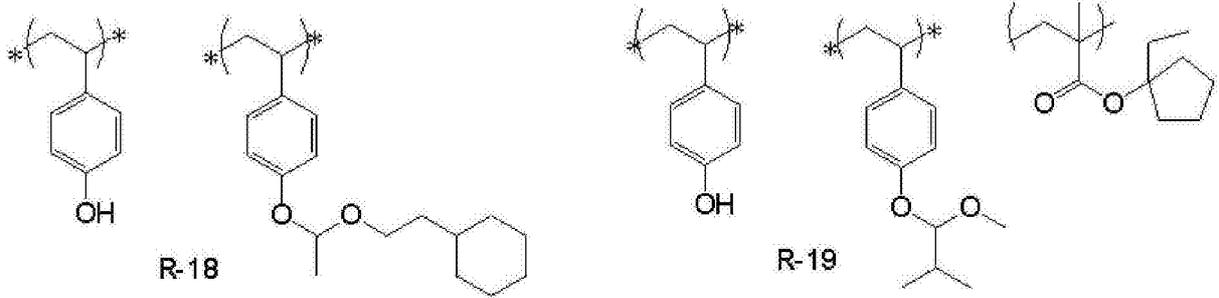
[0621]



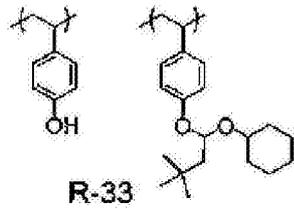
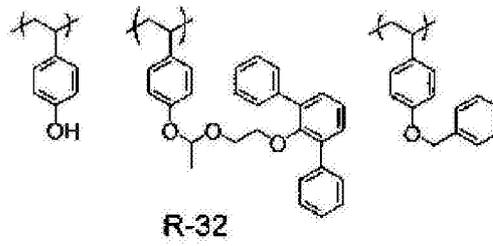
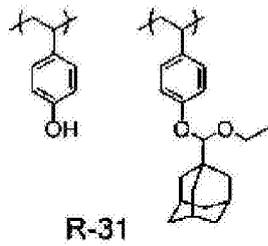
[0622]



[0623]



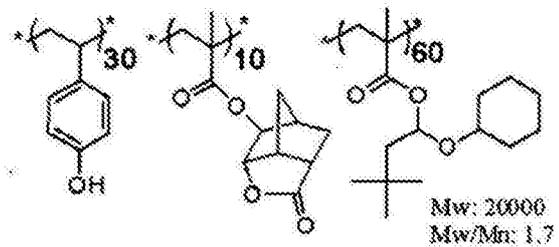
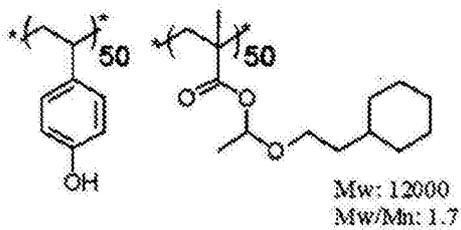
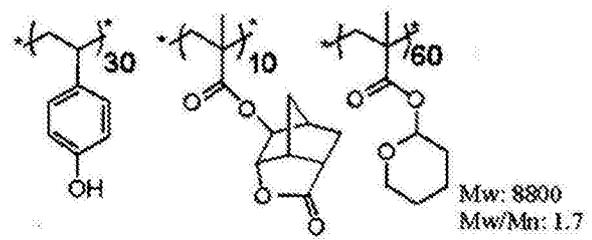
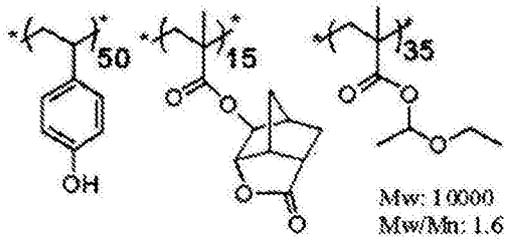
[0625]



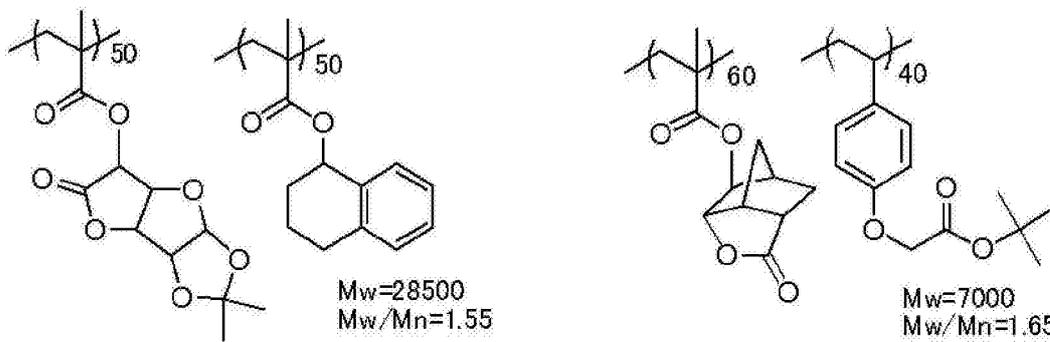
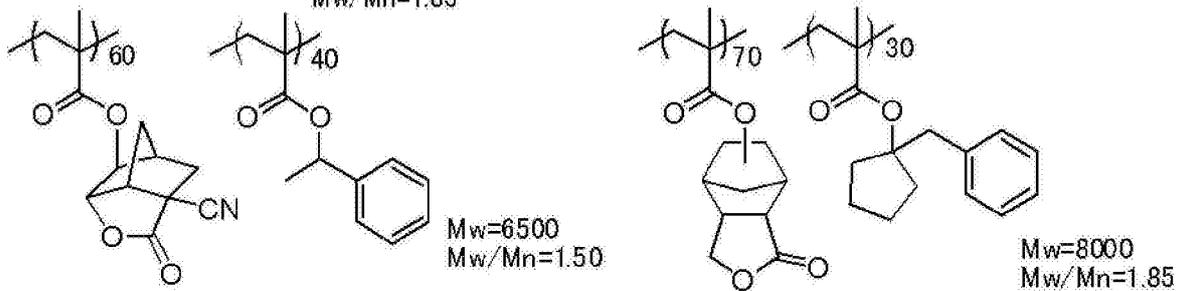
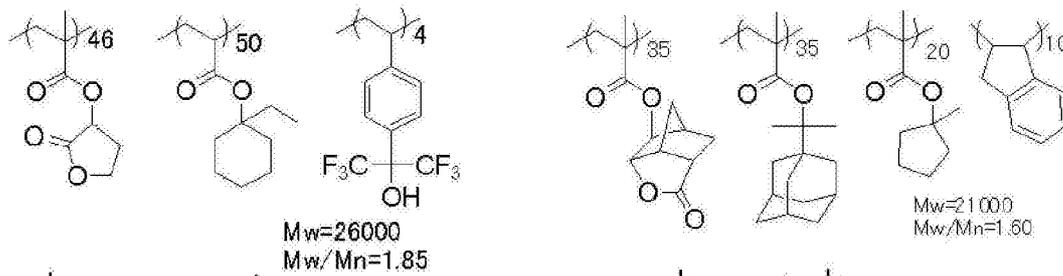
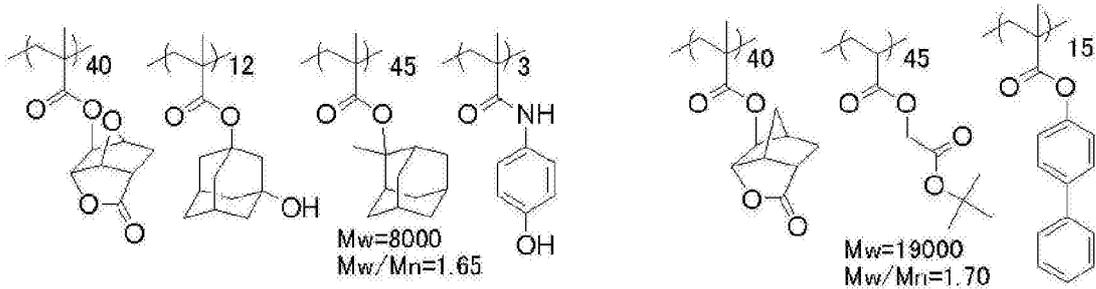
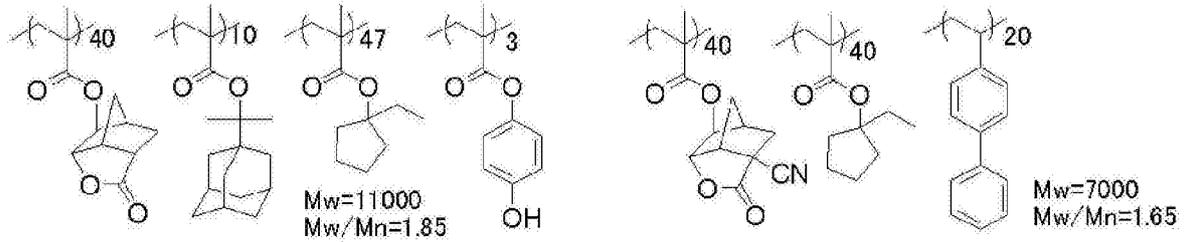
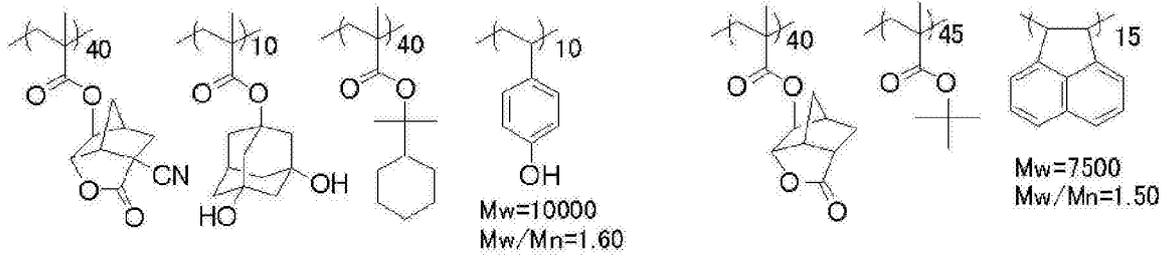
[0626] 在这些特定例子中，“tBu”表示叔丁基。

[0627] 以下特定例子中各重复单元的组成比是由摩尔比表示。

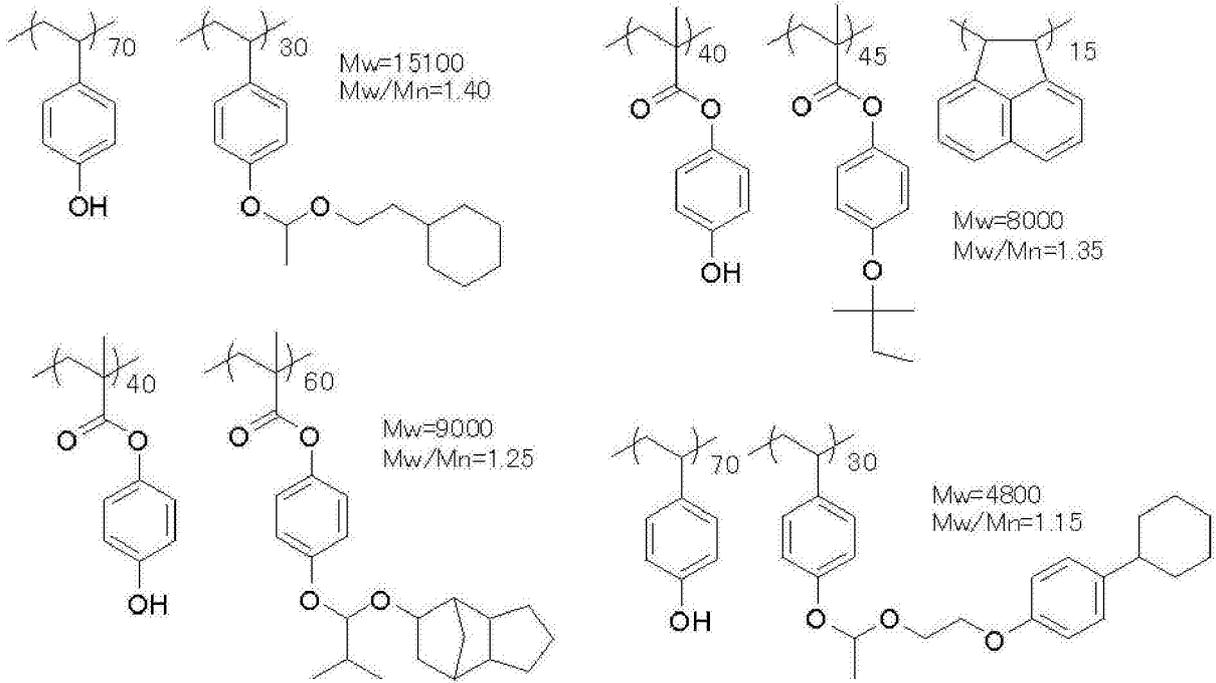
[0628]



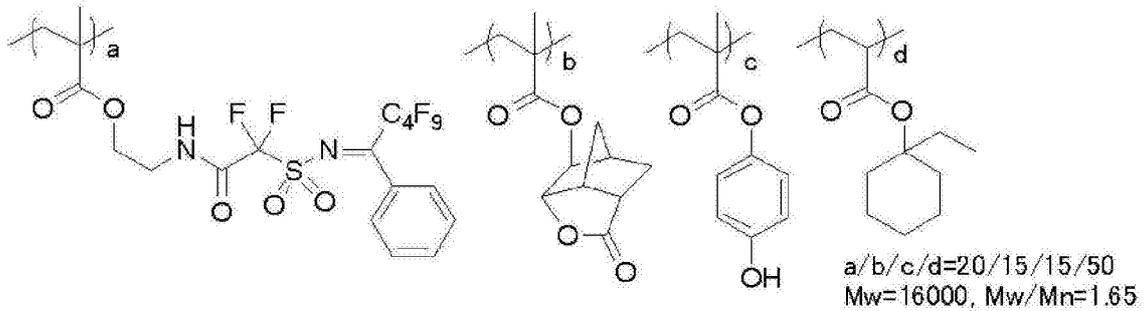
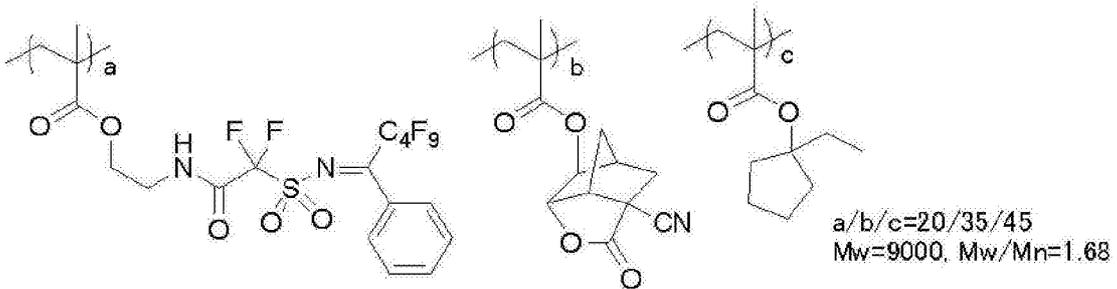
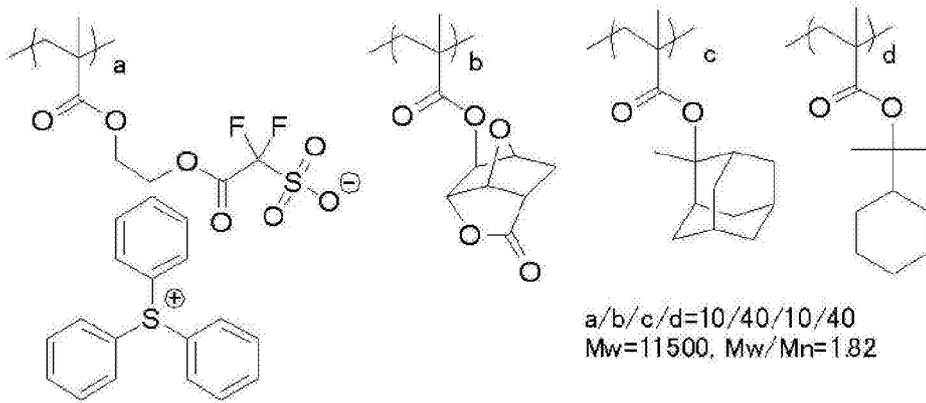
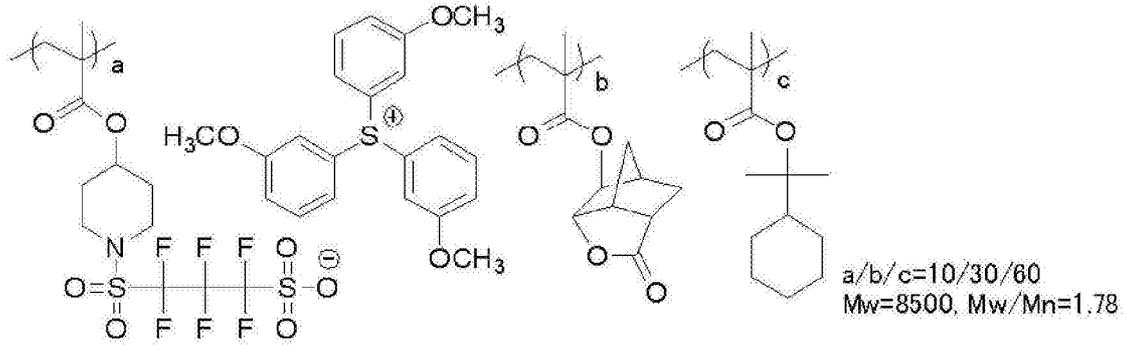
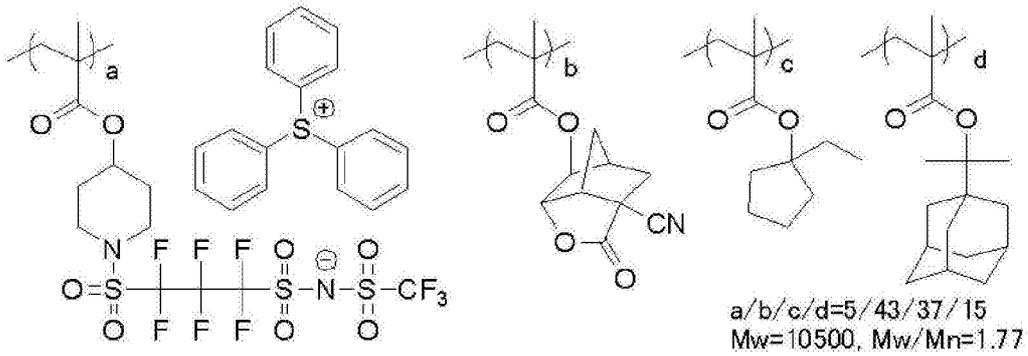
[0629]



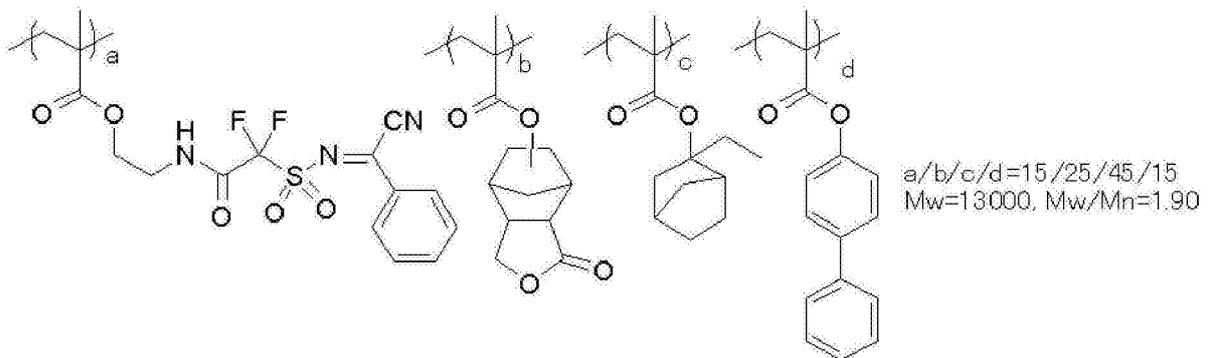
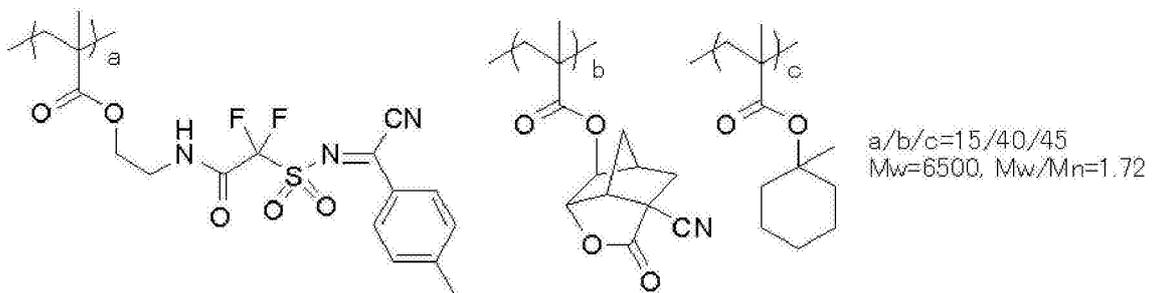
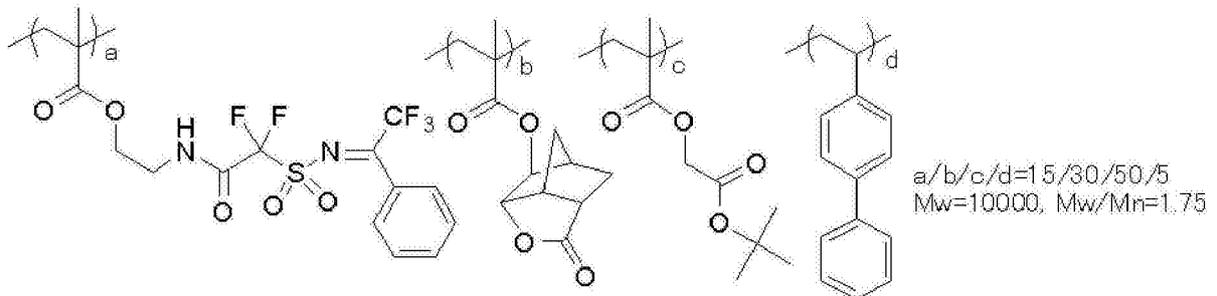
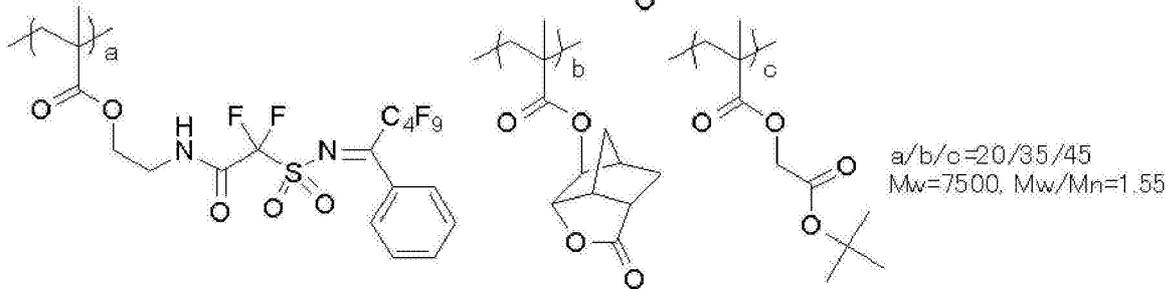
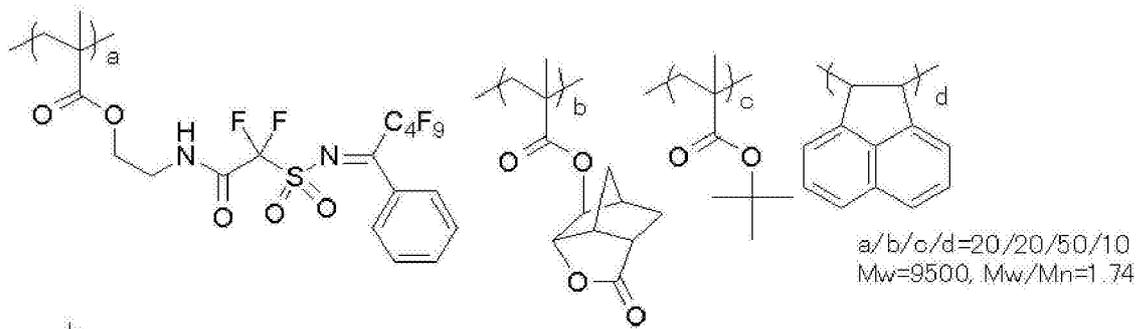
[0630]



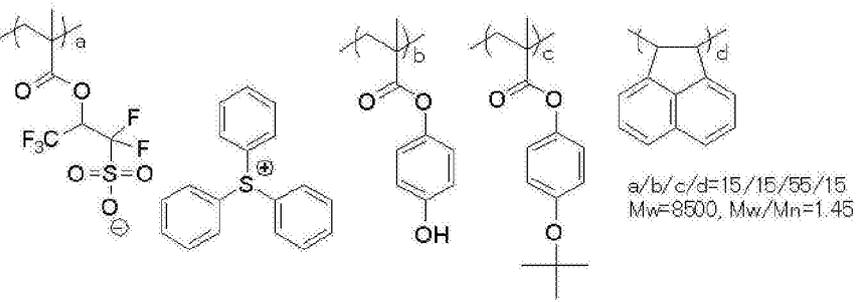
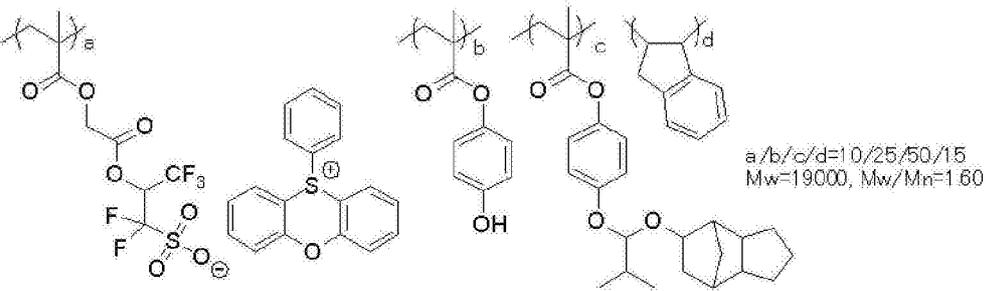
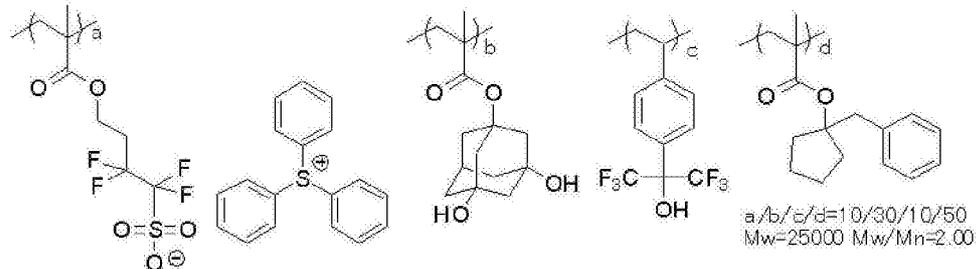
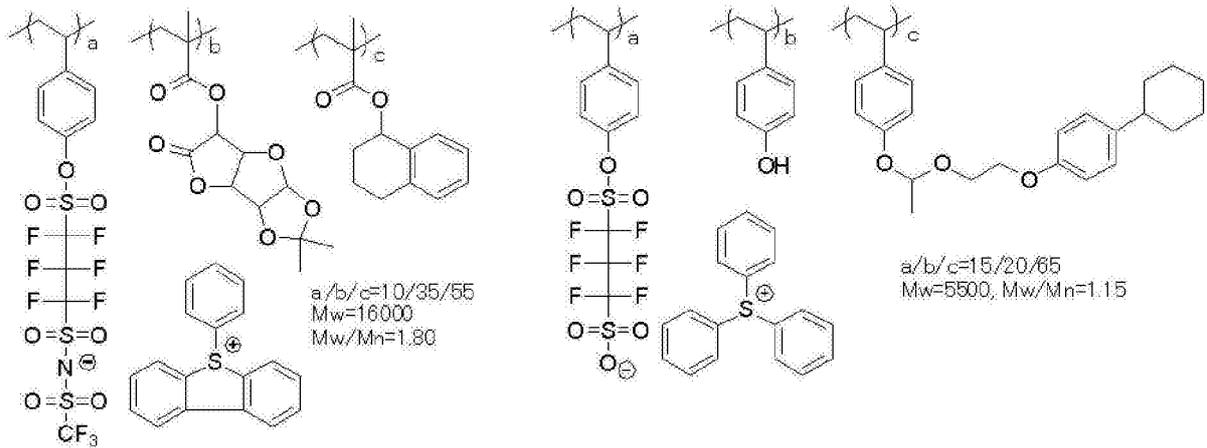
[0631]



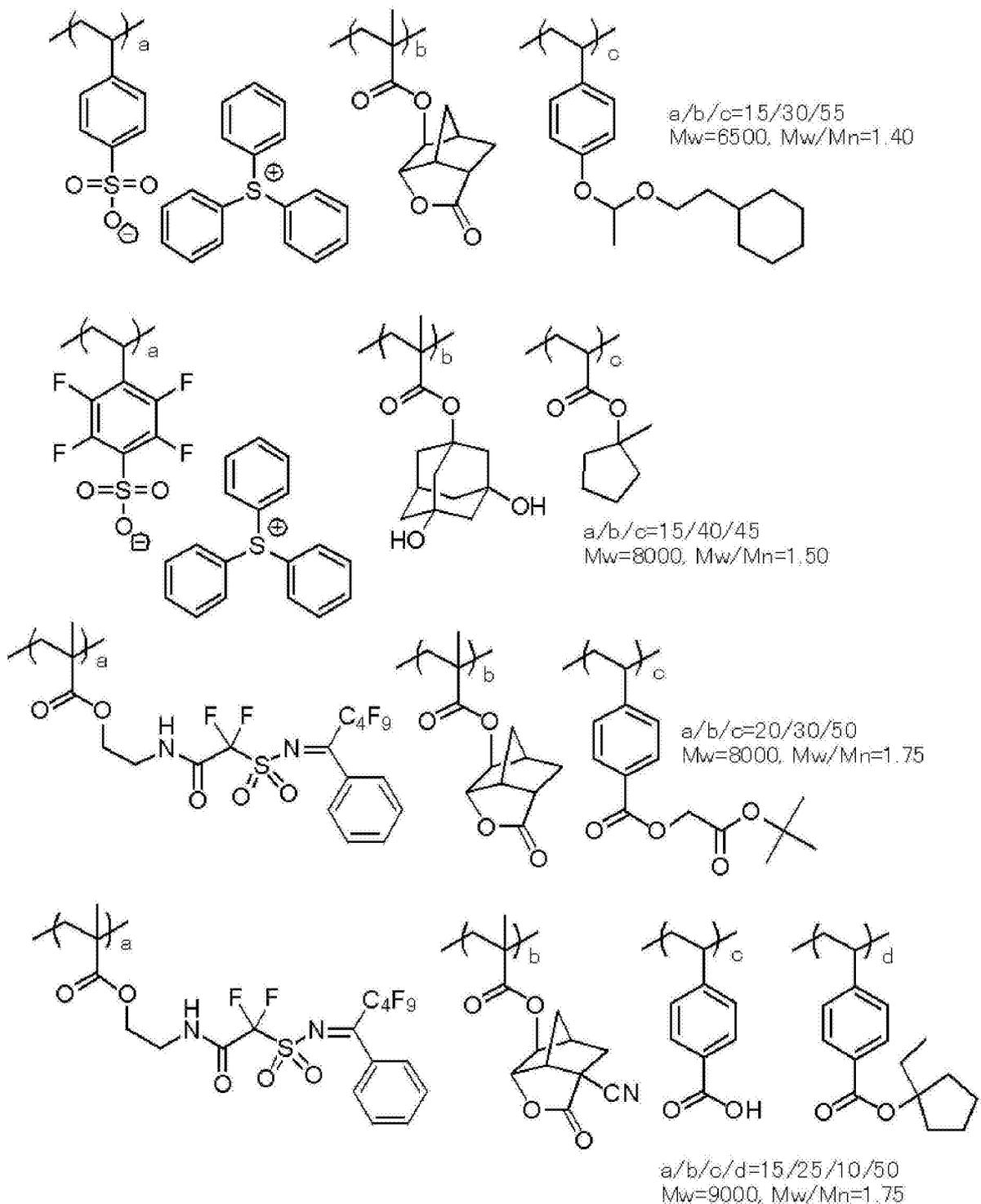
[0632]



[0633]



[0634]



[0635] [4] (D) 疏水性树脂

[0636] 本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物可含有疏水性树脂（在下文中有时称为“疏水性树脂 (D)”或简称为“树脂 (D)”），尤其当组合物应用于浸渍曝光时。顺带而言，疏水性树脂 (D) 优选不同于树脂 (P)。

[0637] 疏水性树脂 (D) 不均匀地分布于膜表面层上，且当浸渍介质为水时，抗蚀剂膜表面上水的静态 / 动态接触角以及浸渍液体的可追踪性 (followability) 可得以增强。

[0638] 如上所述，疏水性树脂 (D) 优选设计成不均匀地分布于界面，但不同于表面活性剂，其不一定需要在分子中具有亲水性基团且可能不会促成极性 / 非极性物质的均匀混

合。

[0639] 出于不均匀地分布于膜表面层上的观点,疏水性树脂 (D) 优选含有“氟原子”、“硅原子”以及“树脂的侧链部分中所含的 CH_3 部分结构”中的任一个或多个,更优选含有其两个或多个。

[0640] 在疏水性树脂 (D) 含有氟原子和 / 或硅原子的情况下,疏水性树脂 (D) 中的氟原子和 / 或硅原子可含于树脂的主链中或可含于侧链中。

[0641] 在疏水性树脂 (D) 含有氟原子的情况下,树脂优选为含有含氟原子的烷基、含氟原子的环烷基或含氟原子的芳基作为含氟原子的部分结构的树脂。

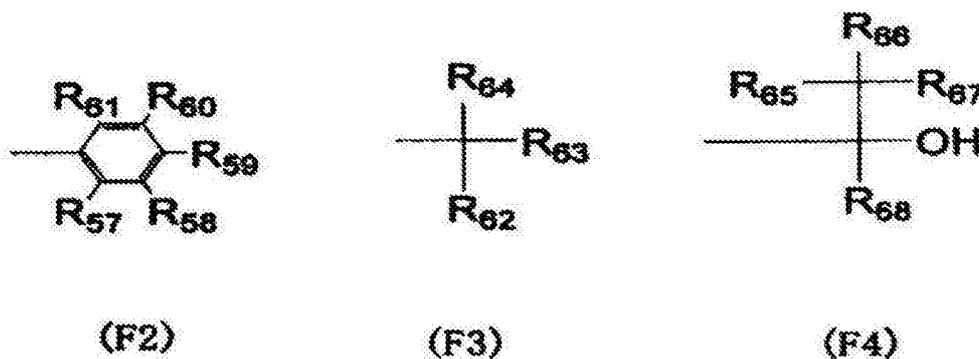
[0642] 含氟原子的烷基 (优选碳数为 1 至 10,更优选碳数为 1 至 4) 为至少一个氢原子经氟原子取代的直链或分支链烷基,且可另外具有除氟原子以外的取代基。

[0643] 含氟原子的环烷基为至少一个氢原子经氟原子取代的单环或多环环烷基,且可另外具有除氟原子以外的取代基。

[0644] 含氟原子的芳基为至少一个氢原子经氟原子取代的芳基 (诸如苯基或萘基),且可另外具有除氟原子以外的取代基。

[0645] 作为含氟原子的烷基、含氟原子的环烷基以及含氟原子的芳基,由以下式 (F2) 至式 (F4) 表示的基团为优选,但本发明并不局限于此。

[0646]



[0647] 在式 (F2) 至式 (F4) 中, R_{57} 至 R_{68} 各独立地表示氢原子、氟原子或烷基 (直链或分支链), 其限制条件为 R_{57} 至 R_{61} 中的至少一个、 R_{62} 至 R_{64} 中的至少一个以及 R_{65} 至 R_{68} 中的至少一个各独立地表示氟原子或至少一个氢原子经氟原子取代的烷基 (优选碳数为 1 至 4)。

[0648] 优选为 R_{57} 至 R_{61} 以及 R_{65} 至 R_{67} 中所有均为氟原子。 R_{62} 、 R_{63} 以及 R_{68} 优选各为至少一个氢原子经氟原子取代的烷基 (优选碳数为 1 至 4), 更优选为碳数为 1 至 4 的全氟烷基。 R_{62} 与 R_{63} 可彼此组合从而形成环。

[0649] 由式 (F2) 表示的基团的特定例子包含对氟苯基、五氟苯基以及 3, 5-二 (三氟甲基) 苯基。

[0650] 由式 (F3) 表示的基团的特定例子包含三氟甲基、五氟丙基、五氟乙基、七氟丁基、六氟异丙基、七氟异丙基、六氟 (2-甲基) 异丙基、九氟丁基、八氟异丁基、九氟己基、九氟叔丁基、全氟异戊基、全氟辛基、全氟 (三甲基) 己基、2, 2, 3, 3-四氟环丁基以及全氟环己基。其中, 六氟异丙基、七氟异丙基、六氟 (2-甲基) 异丙基、八氟异丁基、九氟叔丁基以及全氟异戊基为优选, 且六氟异丙基及七氟异丙基为更优选。

[0651] 由式 (F4) 表示的基团的特定例子包含 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$ 以

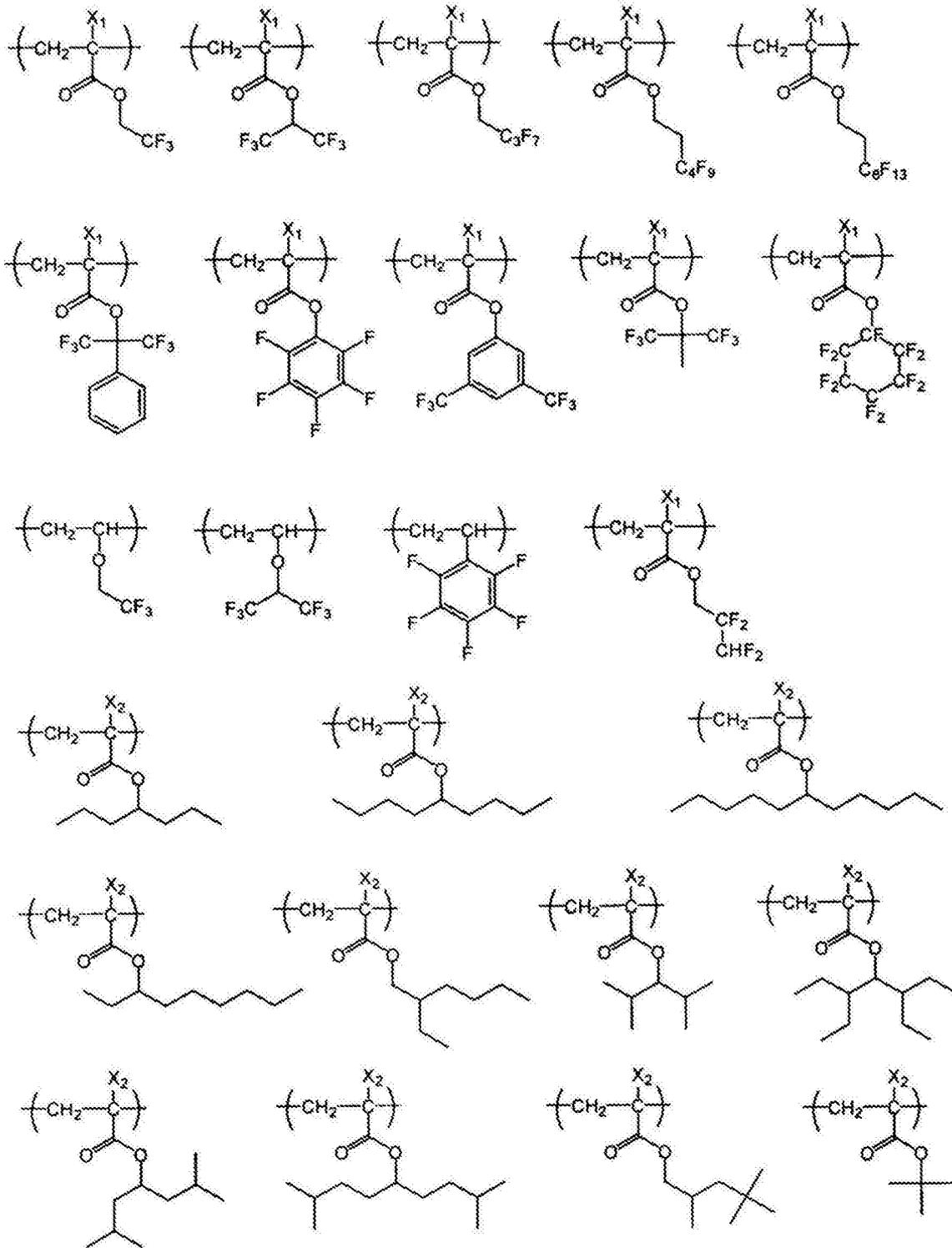
及 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{OH}$, 其中 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 为优选。

[0652] 含氟原子的部分结构可直接键结于主链或可经选自由以下所组成的组群中的基团, 或通过组合这些成员中的两个或多于两个所形成的基团键结于主链: 亚烷基、亚苯基、醚键、硫醚键、羰基、酯键、酰胺键、氨基甲酸乙酯键以及亚脲基键 (a ureylene bond)。

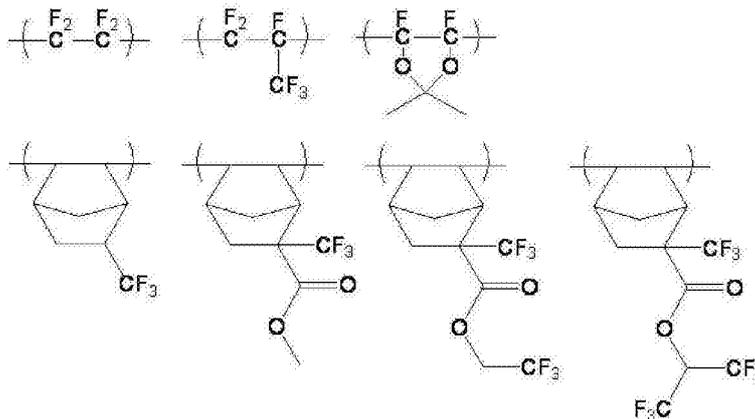
[0653] 下文说明具有氟原子的重复单元的特定例子, 但本发明并不局限于此。

[0654] 在特定例子中, X_1 表示氢原子、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{F}$ 或 $-\text{CF}_3$ 。 X_2 表示 $-\text{F}$ 或 $-\text{CF}_3$ 。

[0655]



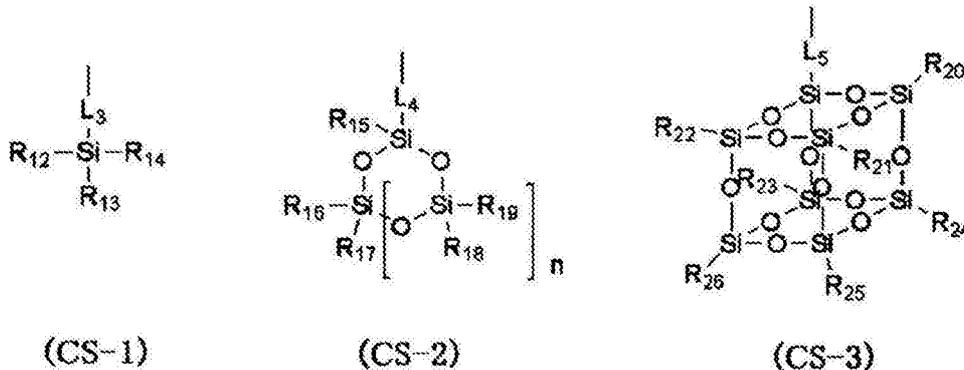
[0656]



[0657] 疏水性树脂 (D) 可含有硅原子。树脂优选为具有烷基硅烷基结构 (优选为三烷基硅烷基) 或环状硅氧烷结构作为含硅原子的部分结构的树脂。

[0658] 具体而言, 烷基硅烷基结构或环状硅氧烷结构包含例如由以下式 (CS-1) 至式 (CS-3) 表示的基团 :

[0659]



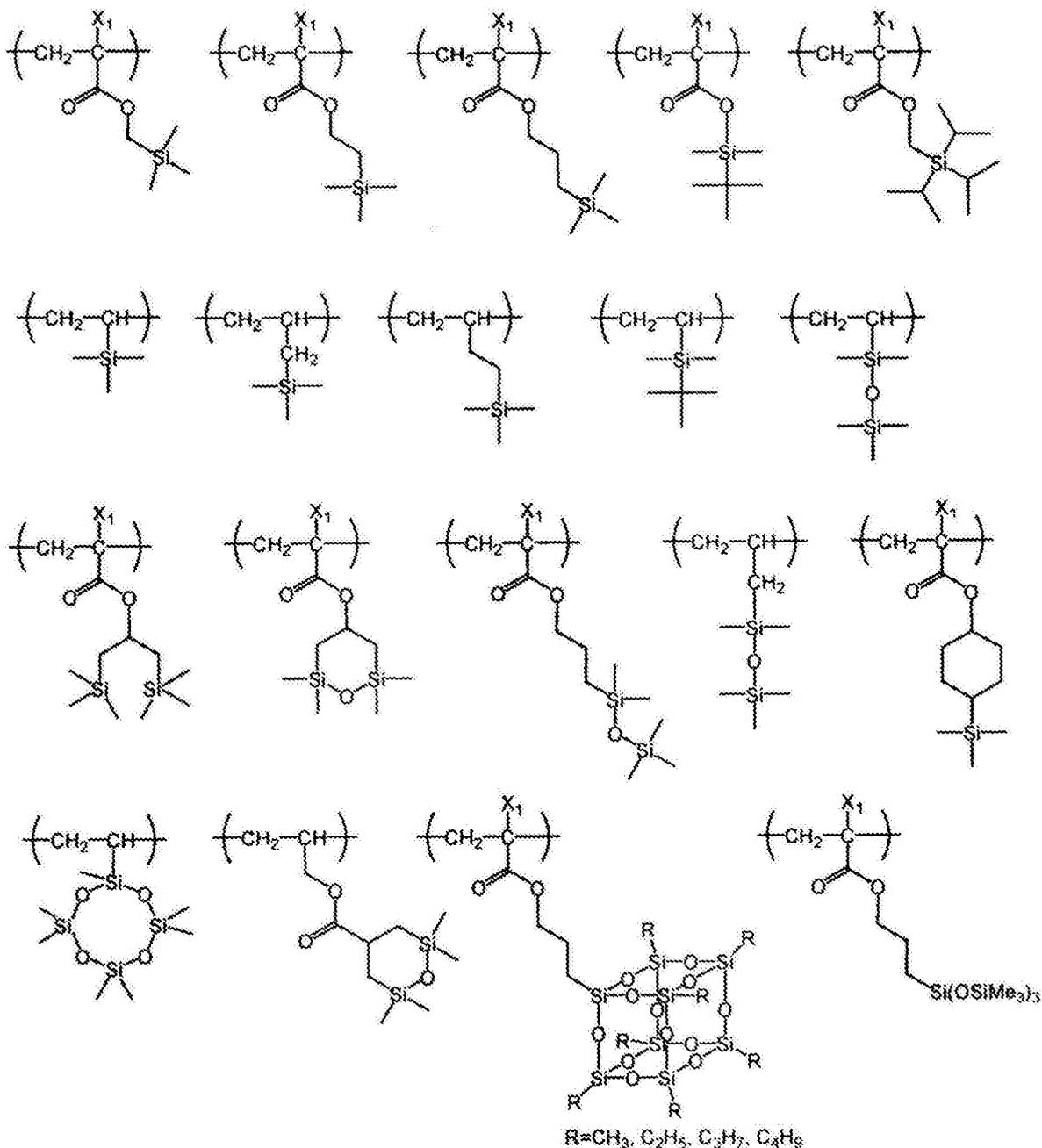
[0660] 在式 (CS-1) 至式 (CS-3) 中, R_{12} 至 R_{26} 各独立地表示直链或分支链烷基 (优选碳数为 1 至 20) 或环烷基 (优选碳数为 3 至 20)。

[0661] L_3 至 L_5 各表示单键或二价连结基。二价连结基包含选自由以下组成的组群中的单个成员或两个或更多个成员的组合 (优选总碳数为 12 或更小) : 亚烷基、亚苯基、醚键、硫醚键、羰基、酯键、酰胺键、氨基甲酸乙酯键以及脲键。

[0662] n 表示 1 至 5 的整数。 n 优选为 2 至 4 的整数。

[0663] 下文说明具有由式 (CS-1) 至式 (CS-3) 表示的基团的重复单元的特定例子, 但本发明并不局限于此。在特定例子中, X_1 表示氢原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 或 $-CF_3$ 。

[0664]



[0665] 此外,还优选为,如上所述,疏水性树脂 (D) 在侧链部分中含有 CH₃部分结构。

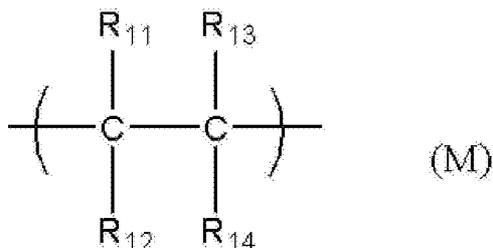
[0666] 此处,树脂 (D) 的侧链部分中所含的 CH₃部分结构(在下文中有时简称为“侧链 CH₃部分结构”)涵盖乙基、丙基等中所含的 CH₃部分结构。

[0667] 另一方面,直接键结于树脂 (D) 的主链的甲基(例如具有甲基丙烯酸结构的重复单元中的 α-甲基)由于主链的影响而对树脂 (D) 的表面定位的贡献小,且因此其不由本发明中的 CH₃部分结构所涵盖。

[0668] 更具体而言,在树脂 (D) 含有例如自含有具有碳-碳双键的可聚合部分的单体衍生出的重复单元(诸如由以下式 (M) 表示的重复单元),且其中 R₁₁至 R₁₄“自身”为 CH₃的情况下,此 CH₃不由本发明的侧链部分中所含的 CH₃部分结构所涵盖。

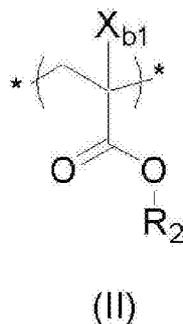
[0669] 另一方面,经由一些原子连接于 C-C 主链的 CH₃部分结构归入本发明的 CH₃部分结构。举例而言,当 R₁₁为乙基 (CH₂CH₃) 时,此视为具有“一个”本发明的 CH₃部分结构。

[0670]

[0671] 在式 (M) 中, R_{11} 至 R_{14} 各独立地表示侧链部分。[0672] R_{11} 至 R_{14} 的侧链部分包含氢原子、单价有机基团等。[0673] R_{11} 至 R_{14} 的单价有机基团包含烷基、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、芳基氨基羰基等, 且这些基团可另外具有取代基。[0674] 疏水性树脂 (D) 优选为含有在侧链部分中具有 CH_3 部分结构的重复单元的树脂, 且更优选为含有 (x) 由以下式 (II) 表示的重复单元及由以下式 (III) 表示的重复单元中的至少一种重复单元作为所述重复单元。

[0675] 下文详细描述由式 (II) 表示的重复单元。

[0676]

[0677] 在式 (II) 中, X_{b1} 表示氢原子、烷基、氰基或卤素原子, 且 R_2 表示具有一个或多个 CH_3 部分结构且对酸稳定的有机基团。更具体而言, 此处, 对酸稳定的有机基团优选为不含有如以上树脂 (P) 中所述的“能够通过酸作用分解从而产生极性基团的基团”的有机基团。[0678] X_{b1} 的烷基优选为碳数为 1 至 4 的烷基, 且包含甲基、乙基、丙基、羟甲基、三氟甲基等, 但优选为甲基。[0679] X_{b1} 优选为氢原子或甲基。[0680] R_2 包含烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基以及芳烷基, 各自具有一个或多个 CH_3 部分结构。这些环烷基、烯基、环烯基、芳基以及芳烷基可另外具有烷基作为取代基。[0681] R_2 优选为烷基或经烷基取代的环烷基, 各自具有一个或多个 CH_3 部分结构。[0682] R_2 的具有一个或多个 CH_3 部分结构且对酸稳定的有机基团优选含有 2 个至 10 个 CH_3 部分结构, 更优选含有 2 个至 8 个 CH_3 部分结构。[0683] R_2 的具有一个或多个 CH_3 部分结构的烷基优选为碳数为 3 至 20 的分支链烷基。[0684] R_2 的具有一个或多个 CH_3 部分结构的环烷基可为单环或多环, 且特定包含碳数为 5 或更大且含有单环、双环、三环或四环结构的基团或其类似基团。其碳数优选为 6 至

30,更优选为7至25。

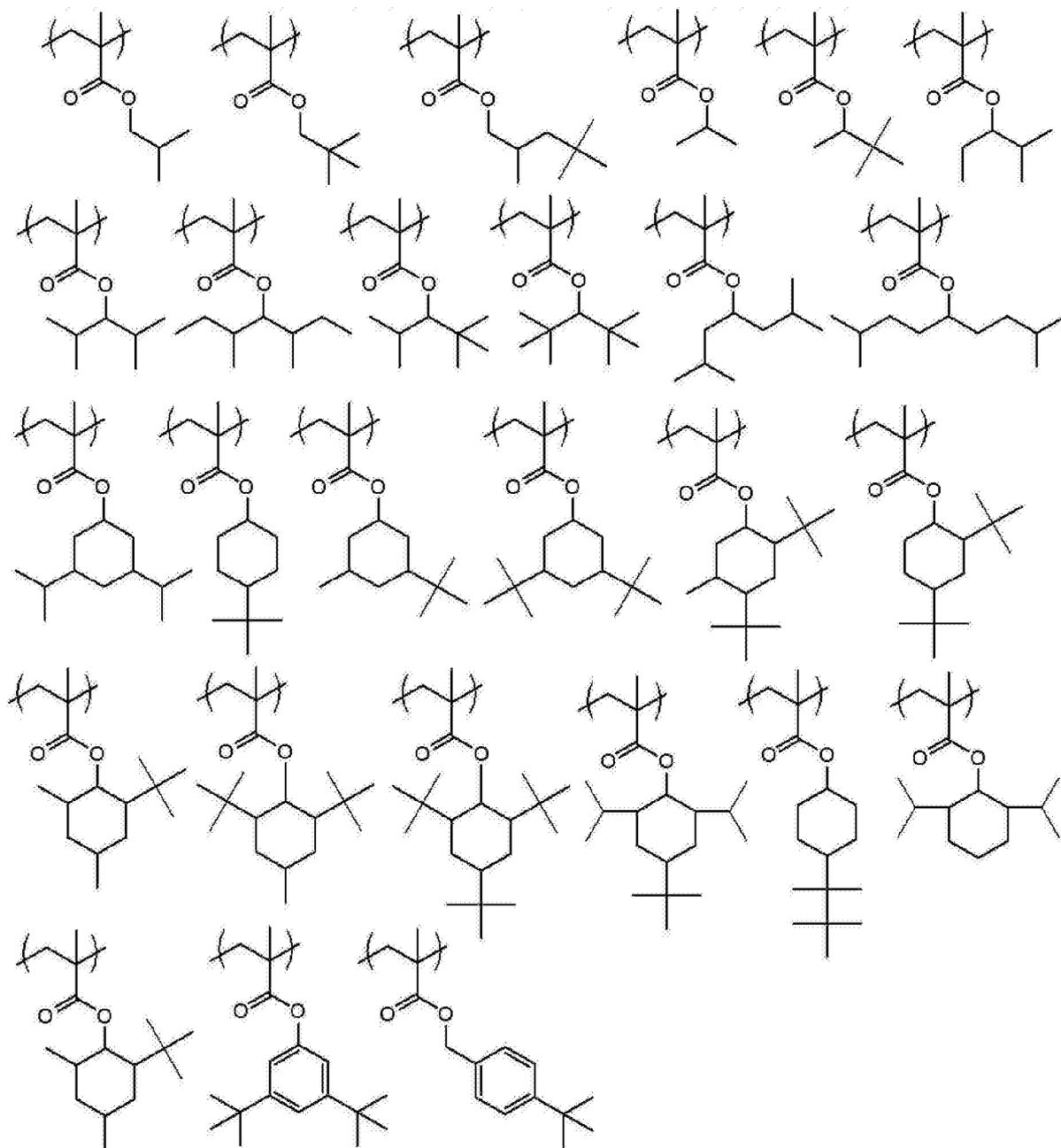
[0685] R_2 的具有一个或多个 CH_3 部分结构的烯基优选为碳数为1至20的直链或分支链烯基,更优选为分支链烯基。

[0686] R_2 的具有一个或多个 CH_3 部分结构的芳基优选为碳数为6至20的芳基,且包含例如苯基及萘基,但优选为苯基。

[0687] R_2 的具有一个或多个 CH_3 部分结构的芳烷基优选为碳数为7至12的芳烷基,且包含例如苯甲基、苯乙基以及萘基甲基。

[0688] 下文说明由式(II)表示的重复单元的特定优选例子,但本发明并不局限于此。

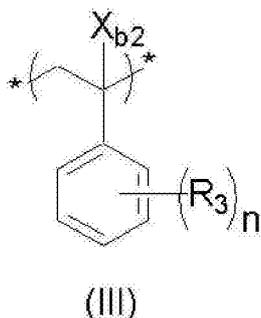
[0689]



[0690] 由式(II)表示的重复单元优选为对酸稳定(酸不可分解)的重复单元,且具体而言,优选为不具有能够通过酸作用分解从而产生极性基团的基团的重复单元。

[0691] 下文详细描述由式(III)表示的重复单元。

[0692]



[0693] 在式 (III) 中, X_{b2} 表示氢原子、烷基、氰基或卤素原子, R_3 表示具有一个或多个 CH_3 部分结构且对酸稳定的有机基团, 且 n 表示 1 至 5 的整数。

[0694] X_{b2} 的烷基优选为碳数为 1 至 4 的烷基, 且包含甲基、乙基、丙基、羟甲基、三氟甲基等。氢原子为优选。

[0695] X_{b2} 优选为氢原子。

[0696] R_3 为对酸稳定的有机基团, 且因此, 更具体而言, 优选为不含有如树脂 (P) 中所述的“能够通过酸作用分解从而产生极性基团的基团”的有机基团。

[0697] R_3 包含具有一个或多个 CH_3 部分结构的烷基。

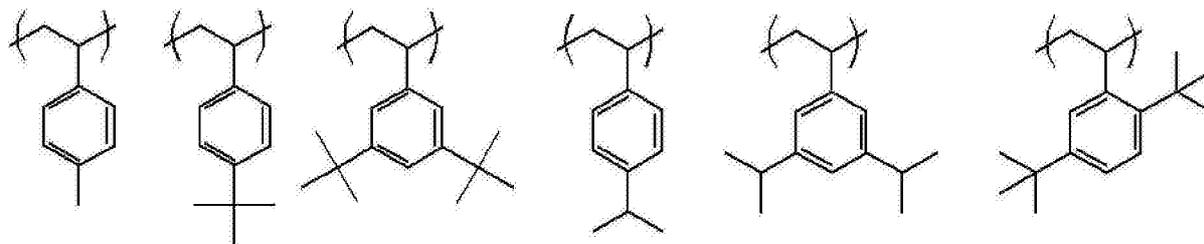
[0698] R_3 的具有一个或多个 CH_3 部分结构且对酸稳定的有机基团优选含有一个至十个 CH_3 部分结构, 更优选含有一个至八个 CH_3 部分结构, 更优选含有一个至四个 CH_3 部分结构。

[0699] R_3 的具有一个或多个 CH_3 部分结构的烷基优选为碳数为 3 至 20 的分支链烷基。

[0700] n 表示 1 至 5 的整数, 优选为 1 至 3 的整数, 更优选为 1 或 2。

[0701] 下文说明由式 (III) 表示的重复单元的特定优选例子, 但本发明并不局限于此。

[0702]



[0703] 由式 (III) 表示的重复单元优选为对酸稳定 (酸不可分解) 的重复单元, 且具体而言, 优选为不具有能够通过酸作用分解从而产生极性基团的基团的重复单元。

[0704] 在树脂 (D) 在侧链部分中含有 CH_3 部分结构且此外不具有氟原子及硅原子的情况下, 以树脂 (D) 的所有重复单元计, (x) 由式 (II) 表示的重复单元及由式 (III) 表示的重复单元中的至少一种重复单元的含量优选为 90mol% 或更大, 更优选为 95mol% 或更大。以树脂 (D) 的所有重复单元计, 所述含量一般为 100mol% 或更小。

[0705] 当树脂 (D) 以树脂 (D) 中的所有重复单元计含有 90mol% 或更大比率的 (x) 由式 (II) 表示的重复单元及由式 (III) 表示的重复单元中的至少一种重复单元时, 树脂 (D) 的表面自由能增加, 而树脂 (D) 不太会不均匀地分布于抗蚀剂膜表面, 因此可不间断地增加抗蚀剂膜对于水的静态 / 动态接触角, 且可增强浸渍液体的可追踪性。

[0706] 此外,在(i)含有氟原子和/或硅原子的情况下及(ii)在侧链部分中含有CH₃部分结构的情况下,疏水性树脂(D)可含有选自由以下(x)至(z)所组成的组群中的至少一个基团。当本发明的组合物用于碱性显影过程时,所述基团尤其适用。

[0707] (x) 酸基

[0708] (y) 含内酯结构的基团、酸酐基团或酰亚胺基

[0709] (z) 能够通过酸作用分解的基团

[0710] 酸基(x)包含酚羟基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺酰胺基、磺酰基酰亚胺基、(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、三(烷基磺酰基)亚甲基等。

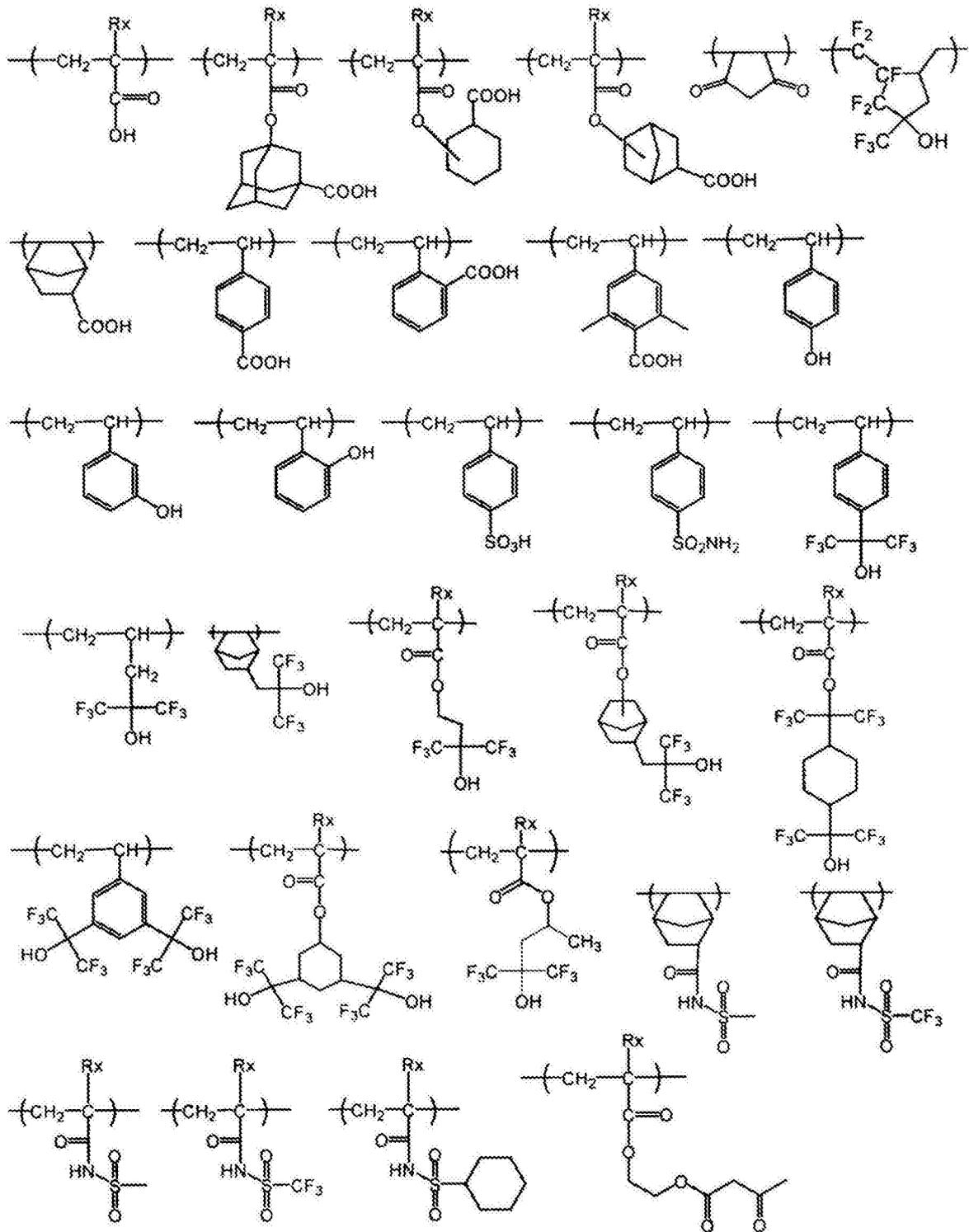
[0711] 优选酸基包含氟化醇基(优选为六氟异丙醇)、磺酰亚胺基以及双(烷基羰基)亚甲基。

[0712] 具有(x)酸基的重复单元包含酸基直接键结于树脂主链的重复单元(诸如由丙烯酸或甲基丙烯酸形成的重复单元),及酸基经由连结基键结于树脂主链的重复单元以及其类似物,且酸基还可通过在聚合时使用含酸基的聚合引发剂或链转移剂而引入聚合物链末端中。所有这些情况均为优选。具有(x)酸基的重复单元可具有至少氟原子或硅原子。

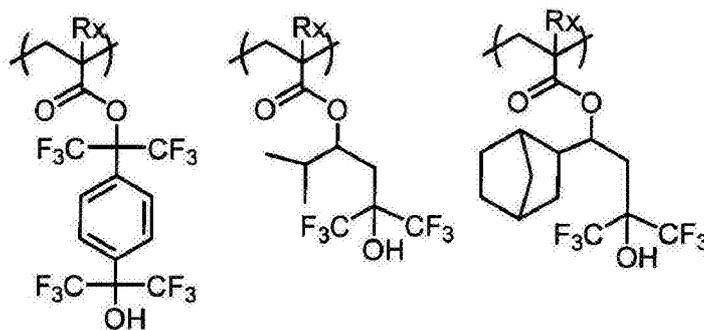
[0713] 以疏水性树脂(D)中的所有重复单元计,具有(x)酸基的重复单元的含量优选为1mol%至50mol%,更优选为3mol%至35mol%,更优选为5mol%至20mol%。

[0714] 下文说明具有(x)酸基的重复单元的特定例子,但本发明并不局限于此。在式中,R_x表示氢原子、CH₃、CF₃或CH₂OH。

[0715]



[0716]



[0717] (y) 含内酯结构的基团、酸酐基团或酰亚胺基优选为含内酯结构的基团。

[0718] 含有所述基团的重复单元为例如所述基团直接键结于树脂主链的重复单元, 诸如由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯形成的重复单元。此重复单元可为所述基团经由连结基键结于树脂主链的重复单元。或者, 在此重复单元中, 可通过在聚合时使用含所述基团的聚合引发剂或链转移剂将所述基团引入树脂的末端。

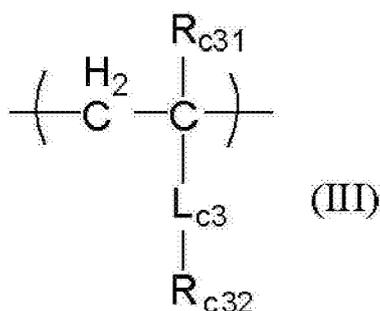
[0719] 具有含内酯结构的基团的重复单元的例子与上文酸可分解树脂 (P) 的段落中所述的具有内酯结构的重复单元的例子相同。另外, 美国专利申请公开案第 2012/0135348A1 号的第 [0725] 段中所揭示的重复单元也可为适用的。

[0720] 以疏水性树脂 (D) 中的所有重复单元计, 具有含内酯结构的基团、酸酐基团或酰亚胺基的重复单元的含量优选为 1mol% 至 100mol%, 更优选为 3mol% 至 98mol%, 更优选为 5mol% 至 95mol%。

[0721] 疏水性树脂 (D) 中所含的具有 (z) 能够通过酸作用分解的基团的重复单元的例子与树脂 (P) 中所述的具有酸可分解基团的重复单元的例子相同。具有 (z) 能够通过酸作用分解的基团的重复单元可至少含有氟原子或硅原子。在疏水性树脂 (D) 中, 以树脂 (D) 中的所有重复单元计, 具有 (z) 能够通过酸作用分解的基团的重复单元的含量优选为 1mol% 至 80mol%, 更优选为 10mol% 至 80mol%, 更优选为 20mol% 至 60mol%。

[0722] 疏水性树脂 (D) 可另外含有由以下式 (III) 表示的重复单元:

[0723]



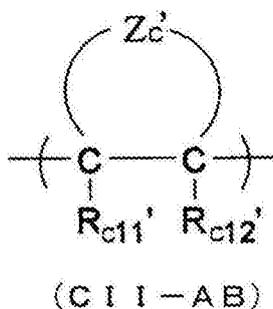
[0724] 在式 (III) 中, R_{c31} 表示氢原子、烷基 (其可经氟原子或其类似基团取代)、氰基或 $-\text{CH}_2-\text{O}-R_{ac2}$ 基团, 其中 R_{ac2} 表示氢原子、烷基或酰基。 R_{c31} 优选为氢原子、甲基、羟甲基或三氟甲基, 更优选为氢原子或甲基。

[0725] R_{c32} 表示具有烷基、环烷基、烯基、环烯基或芳基的基团。这些基团可经含氟原子或硅原子的基团取代。

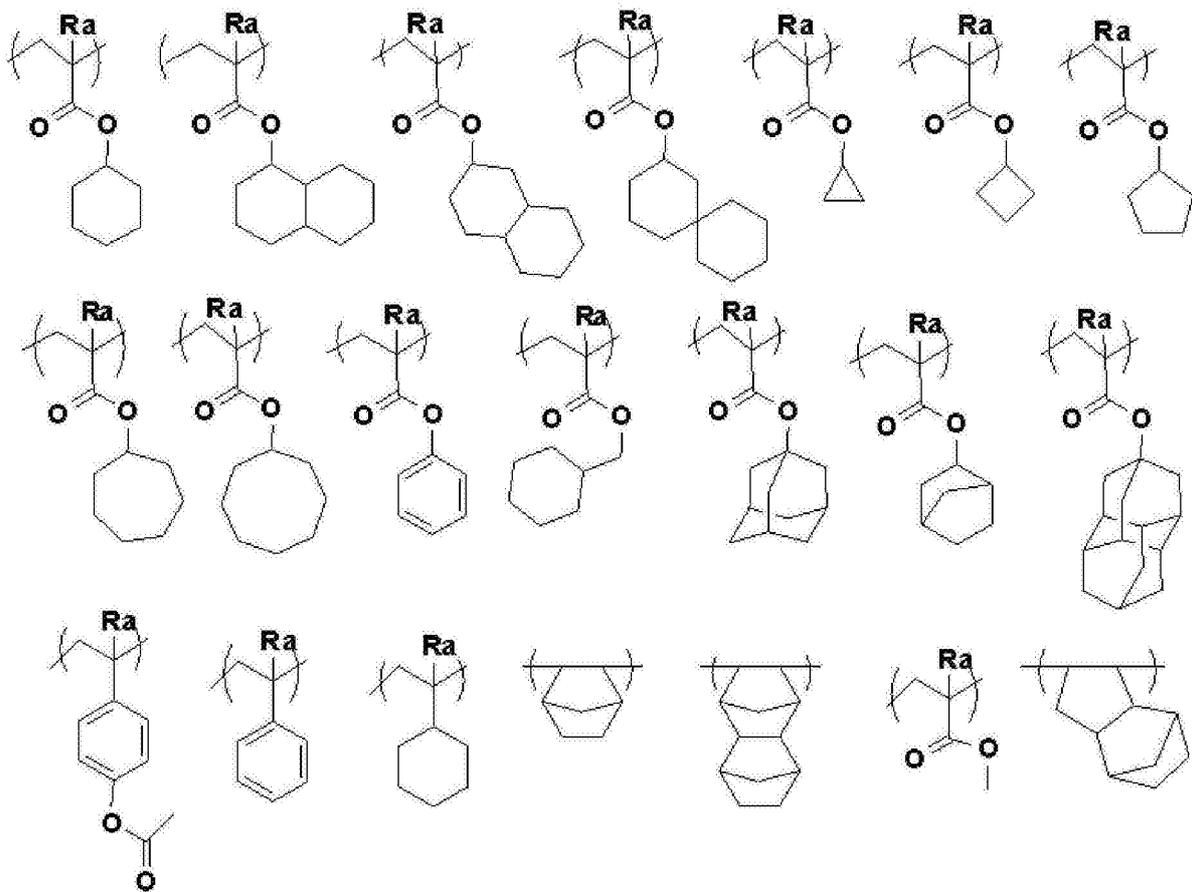
[0726] L_{c3} 表示单键或二价连结基。

[0727] 在式 (III) 中, R_{c32} 的烷基优选为碳数为 3 至 20 的直链或分支链烷基。

- [0728] 环烷基优选为碳数为 3 至 20 的环烷基。
- [0729] 烯基优选为碳数为 3 至 20 的烯基。
- [0730] 环烯基优选为碳数为 3 至 20 的环烯基。
- [0731] 芳基优选为碳数为 6 至 20 的芳基,更优选为苯基或萘基,且这些基团可具有取代基。
- [0732] R_{c32} 优选为未经取代的烷基或经氟原子取代的烷基。
- [0733] L_{c3} 的二价连结基优选为亚烷基(优选碳数为 1 至 5)、醚键、亚苯基或酯键(由 $-COO-$ 表示的基团)。
- [0734] 以疏水性树脂中的所有重复单元计,由式 (III) 表示的重复单元的含量优选为 1mol% 至 100mol%,更优选为 10mol% 至 90mol%,更优选为 30mol% 至 70mol%。
- [0735] 还优选为疏水性树脂 (D) 另外含有由以下式 (CII-AB) 表示的重复单元:
- [0736]



- [0737] 在式 (CII-AB) 中,
- [0738] R_{c11}' 及 R_{c12}' 各独立地表示氢原子、氰基、卤素原子或烷基,且
- [0739] Z_c' 表示用于形成含有两个与 Z_c' 键结的碳原子 (C-C) 的脂环结构的原子团。
- [0740] 以疏水性树脂中的所有重复单元计,由式 (CII-AB) 表示的重复单元的含量优选为 1mol% 至 100mol%,更优选为 10mol% 至 90mol%,更优选为 30mol% 至 70mol%。
- [0741] 下文说明由式 (III) 及式 (CII-AB) 表示的重复单元的特定例子,但本发明并不局限于此。在式中, R_a 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 或 CN。
- [0742]



[0743] 在疏水性树脂 (D) 含有氟原子的情况下,以疏水性树脂 (D) 的重量平均分子量计,氟原子含量优选为 5 质量%至 80 质量%,更优选为 10 质量%至 80 质量%。另外,以疏水性树脂 (D) 中所含的所有重复单元计,含氟原子的重复单元优选占 10mol%至 100mol%,更优选占 30mol%至 100mol%。

[0744] 在疏水性树脂 (D) 含有硅原子的情况下,以疏水性树脂 (D) 的重量平均分子量计,硅原子含量优选为 2 质量%至 50 质量%,更优选为 2 质量%至 30 质量%。另外,以疏水性树脂 (D) 中所含的所有重复单元计,含硅原子的重复单元优选占 10mol%至 100mol%,更优选占 20mol%至 100mol%。

[0745] 另一方面,详细而言,当树脂 (D) 在侧链部分中含有 CH_3 部分结构时,树脂 (D) 实质上不含氟原子及硅原子的实施例也为优选,且在此情况下,具体而言,以树脂 (D) 中的所有重复单元计,具有氟原子或硅原子的重复单元的含量优选为 5mol%或更小,更优选为 3mol%或更小,更优选为 1mol%或更小,且理想地为 0mol% (即不含氟原子及硅原子)。另外,树脂 (D) 优选实质上仅由一个如下重复单元组成,所述重复单元仅由选自碳原子、氧原子、氢原子、氮原子以及硫原子的原子构成。更具体而言,以树脂 (D) 中的所有重复单元计,仅由选自碳原子、氧原子、氢原子、氮原子以及硫原子的原子构成的重复单元优选占 95mol%或更大,更优选占 97mol%或更大,更优选占 99mol%或更大,且理想地占 100mol%。

[0746] 依据标准聚苯乙烯,疏水性树脂 (D) 的重量平均分子量优选为 1,000 至 100,000,更优选为 1,000 至 50,000,更优选为 2,000 至 15,000。

[0747] 关于疏水性树脂 (D),可使用一种树脂,或可组合使用多种树脂。

[0748] 以本发明的组合物的总固体含量计,组合物中疏水性树脂(D)的含量优选为0.01质量%至10质量%,更优选为0.05质量%至8质量%,更优选为0.1质量%至7质量%。

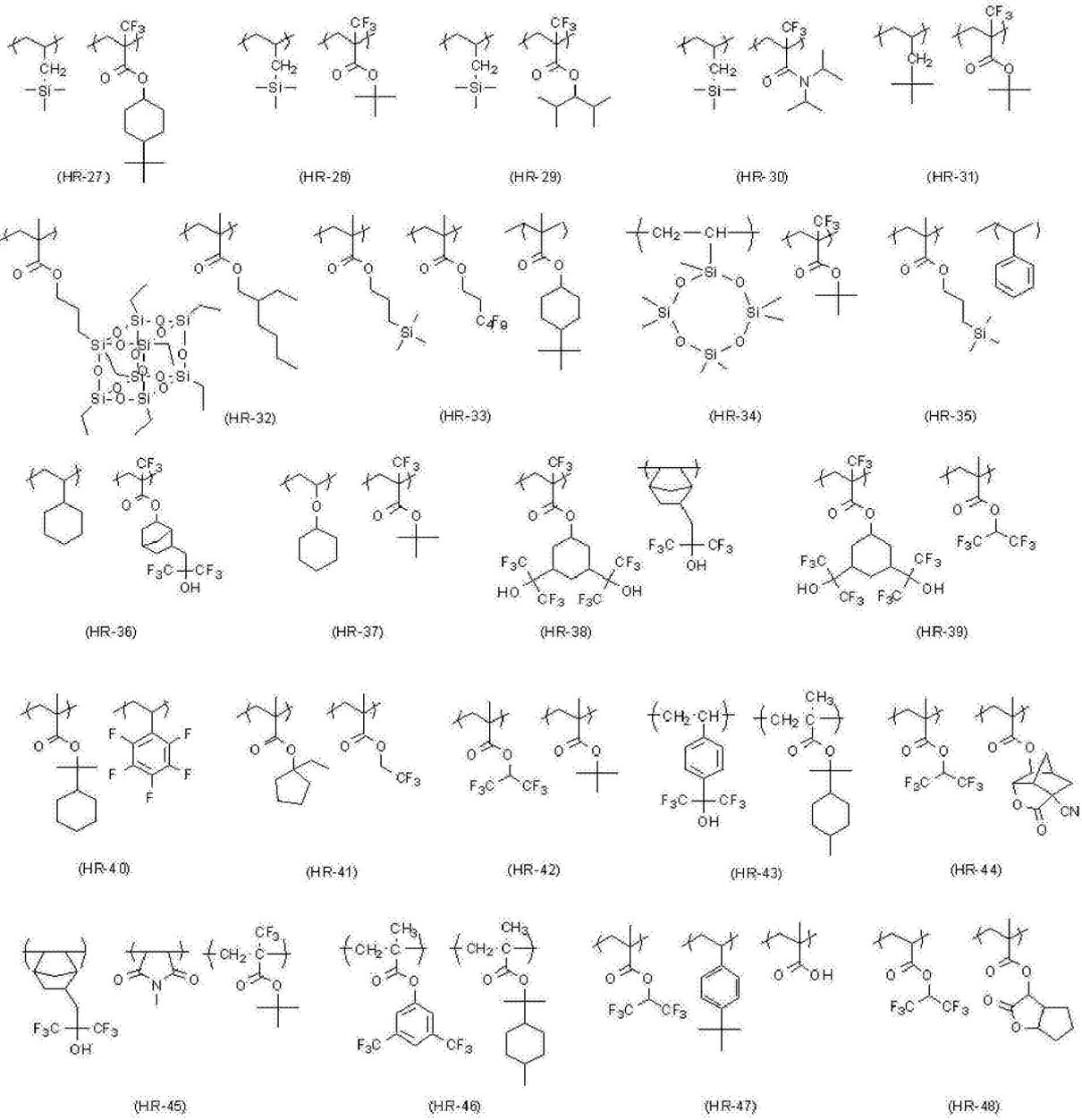
[0749] 在疏水性树脂(D)中,类似于树脂(P),当然优选为诸如金属的杂质的含量小,但残余单体或寡聚物组分的含量也优选为0.01质量%至5质量%,更优选为0.01质量%至3质量%,更优选为0.05质量%至1质量%。在此范围内,可获得不含液体内外来物质且灵敏度或其类似性质不会随时间推移而变化的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。此外,鉴于分辨率、抗蚀剂轮廓、抗蚀剂图案的侧壁、粗糙度以及其类似性质,分子量分布(M_w/M_n ,有时称为“多分散性”)优选为1至5,更优选为1至3,更优选为1至2。

[0750] 作为疏水性树脂(D),可使用多种市售产品,或可利用习知方法(例如自由基聚合)合成树脂。举例而言,通用合成方法包含:分批聚合法,其中将单体物质及引发剂溶解于溶剂中且加热溶液,由此实现聚合;及滴加聚合法,其中经1小时至10小时向经加热的溶剂中逐滴添加含有单体物质及引发剂的溶液;以及其类似方法。滴加聚合法为优选。

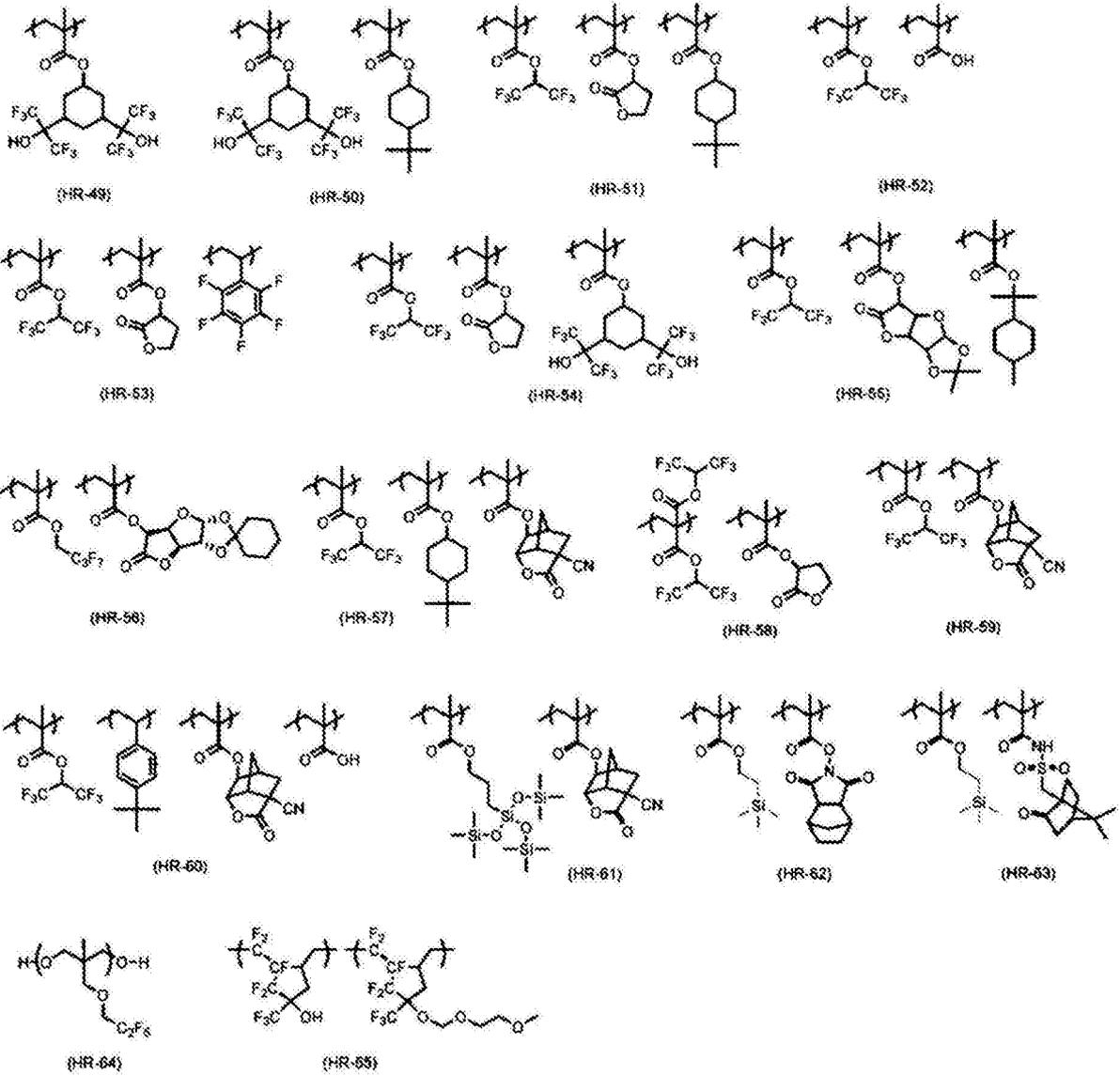
[0751] 反应溶剂、聚合引发剂、反应条件(诸如温度及浓度)以及反应后的纯化法与关于树脂(P)所述相同,但在疏水性树脂(D)合成中,反应时的浓度优选为30质量%至50质量%。

[0752] 下文说明疏水性树脂(D)的特定例子。另外,各树脂的重复单元(对应于自左边开始的相应重复单元)摩尔比、重量平均分子量以及多分散性展示于后面的表中。

[0753]



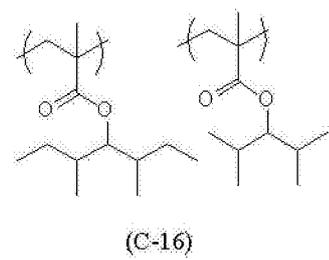
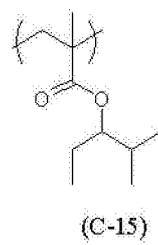
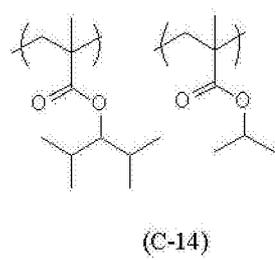
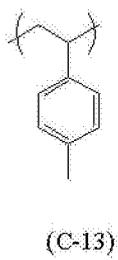
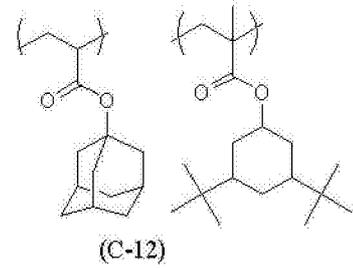
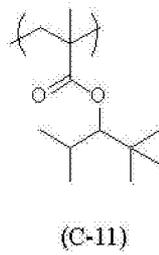
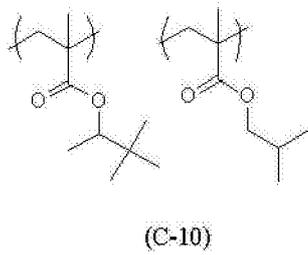
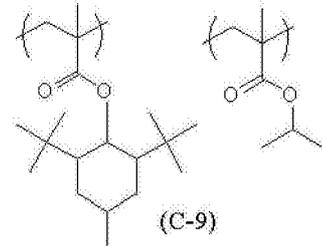
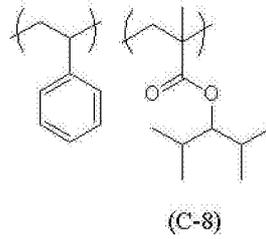
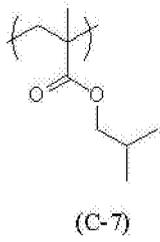
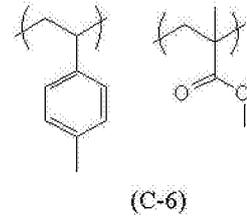
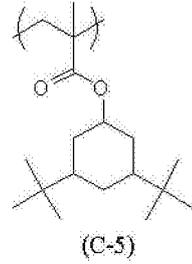
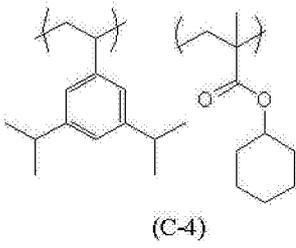
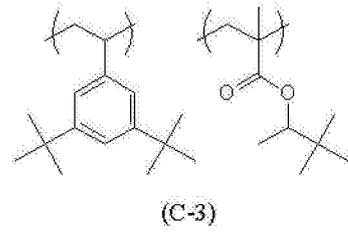
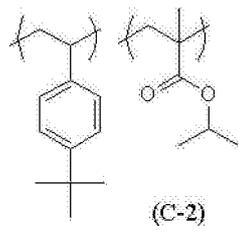
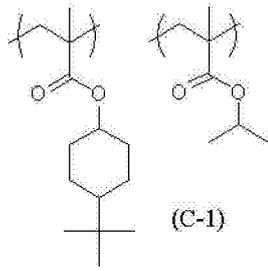
[0755]



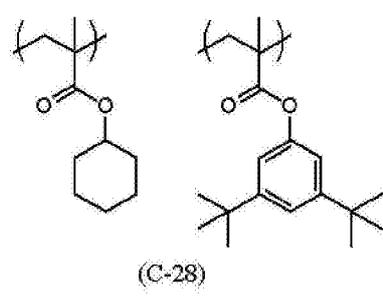
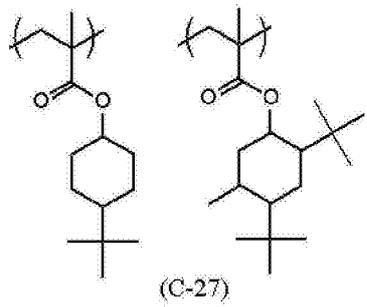
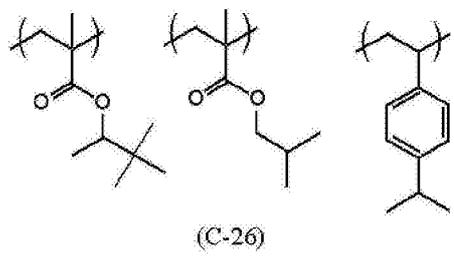
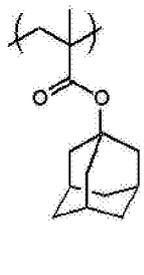
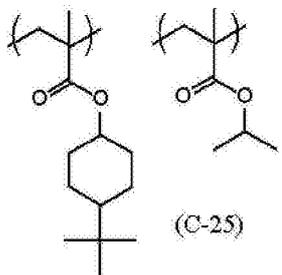
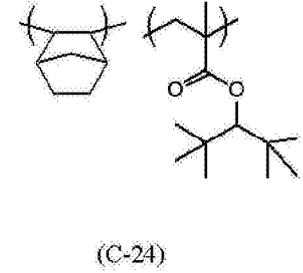
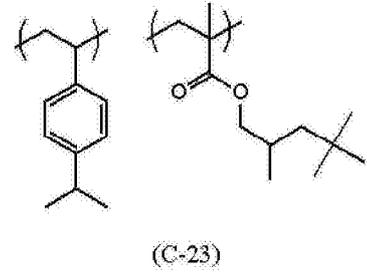
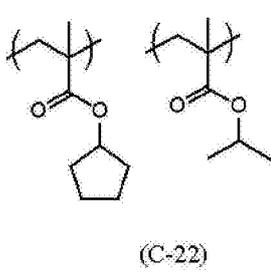
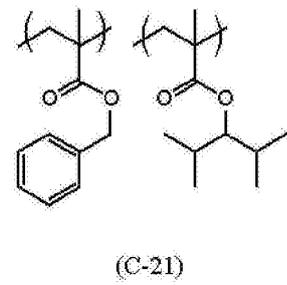
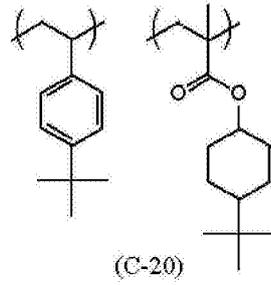
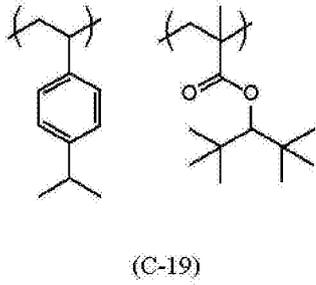
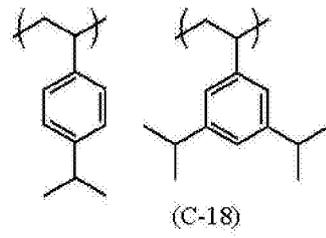
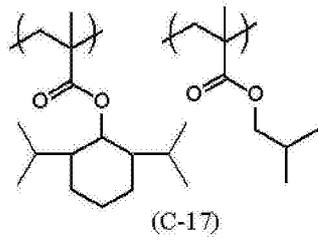
[0756]

树脂	组成	Mw	Mw/Mn	树脂	组成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	4900	1.4	HR-36	50/50	6000	1.5
HR-2	50/50	5100	1.6	HR-37	50/50	5000	1.6
HR-3	50/50	4800	1.5	HR-38	50/50	4000	1.4
HR-4	50/50	5300	1.6	HR-39	20/80	6000	1.4
HR-5	50/50	4500	1.4	HR-40	50/50	7000	1.4
HR-6	100	5500	1.6	HR-41	50/50	6500	1.6
HR-7	50/50	5800	1.9	HR-42	50/50	5200	1.6
HR-8	50/50	4200	1.3	HR-43	50/50	6000	1.4
HR-9	50/50	5500	1.8	HR-44	70/30	5500	1.6
HR-10	40/60	7500	1.6	HR-45	50/20/30	4200	1.4
HR-11	70/30	6600	1.8	HR-46	30/70	7500	1.6
HR-12	40/60	3900	1.3	HR-47	40/58/2	4300	1.4
HR-13	50/50	9500	1.8	HR-48	50/50	6800	1.6
HR-14	50/50	5300	1.6	HR-49	100	6500	1.5
HR-15	100	6200	1.2	HR-50	50/50	6600	1.6
HR-16	100	5600	1.6	HR-51	30/20/50	6800	1.7
HR-17	100	4400	1.3	HR-52	95/5	5900	1.6
HR-18	50/50	4300	1.3	HR-53	40/30/30	4500	1.3
HR-19	50/50	6500	1.6	HR-54	50/30/20	6500	1.8
HR-20	30/70	6500	1.5	HR-55	30/40/30	7000	1.5
HR-21	50/50	6000	1.6	HR-56	60/40	5500	1.7
HR-22	50/50	3000	1.2	HR-57	40/40/20	4000	1.3
HR-23	50/50	5000	1.5	HR-58	60/40	3800	1.4
HR-24	50/50	4500	1.4	HR-59	80/20	7400	1.6
HR-25	30/70	5000	1.4	HR-60	40/40/15/5	4800	1.5
HR-26	50/50	5500	1.6	HR-61	60/40	5600	1.5
HR-27	50/50	3500	1.3	HR-62	50/50	5900	2.1
HR-28	50/50	6200	1.4	HR-63	80/20	7000	1.7
HR-29	50/50	6500	1.6	HR-64	100	5500	1.8
HR-30	50/50	6500	1.6	HR-65	50/50	9500	1.9
HR-31	50/50	4500	1.4				
HR-32	30/70	5000	1.6				
HR-33	30/30/40	6500	1.8				
HR-34	50/50	4000	1.3				
HR-35	50/50	6500	1.7				

[0757]



[0758]



[0759]

树脂	组成	Mw	Mw/Mn
C-1	50/50	9600	1.74
C-2	60/40	34500	1.43

C-3	30/70	19300	1.69
C-4	90/10	26400	1.41
C-5	100	27600	1.87
C-6	80/20	4400	1.96

[0760]

C-7	100	16300	1.83
C-8	5/95	24500	1.79
C-9	20/80	15400	1.68
C-10	50/50	23800	1.46
C-11	100	22400	1.57
C-12	10/90	21600	1.52
C-13	100	28400	1.58
C-14	50/50	16700	1.82
C-15	100	23400	1.73
C-16	60/40	18600	1.44
C-17	80/20	12300	1.78
C-18	40/60	18400	1.58
C-19	70/30	12400	1.49
C-20	50/50	23500	1.94
C-21	10/90	7600	1.75
C-22	5/95	14100	1.39
C-23	50/50	17900	1.61
C-24	10/90	24600	1.72
C-25	50/40/10	23500	1.65

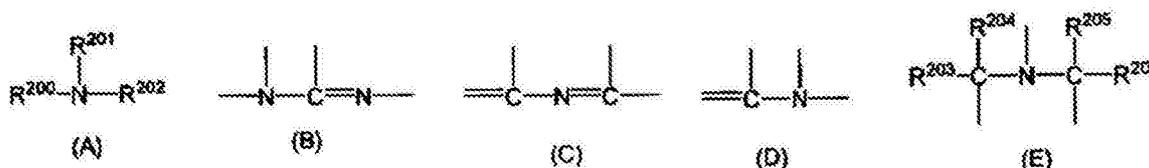
C-26	60/30/10	13100	1.51
C-27	50/50	21200	1.84
C-28	10/90	19500	1.66

[0761] [5-1] (N) 碱性化合物

[0762] 本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物优选含有碱性化合物以便减少随时间推移因暴露于热的性能变化。

[0763] 优选碱性化合物包含具有由以下式 (A) 至式 (E) 表示的结构的化合物：

[0764]



[0765] 在式 (A) 及式 (E) 中, 可彼此相同或不同的 R^{200} 、 R^{201} 以及 R^{202} 各表示氢原子、烷基 (优选碳数为 1 至 20)、环烷基 (优选碳数为 3 至 20) 或芳基 (碳数为 6 至 20), 且 R^{201} 及 R^{202} 可彼此组合从而形成环。

[0766] 可彼此相同或不同的 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 以及 R^{206} 各表示碳数为 1 至 20 的烷基。

[0767] 关于上述烷基, 具有取代基的烷基优选为碳数为 1 至 20 的氨基烷基、碳数为 1 至 20 的羟基烷基或碳数为 1 至 20 的氰基烷基。

[0768] 式 (A) 及式 (E) 中的烷基更优选未经取代。

[0769] 优选化合物包含胍、氨基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌嗪、氨基吗啉、氨基烷基吗啉、哌啶以及其类似物。更优选化合物包含具有咪唑结构、二氮杂双环结构、氢氧化鎘结构、羧酸鎘结构、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; 具有羟基和 / 或醚键的苯胺衍生物; 等等。

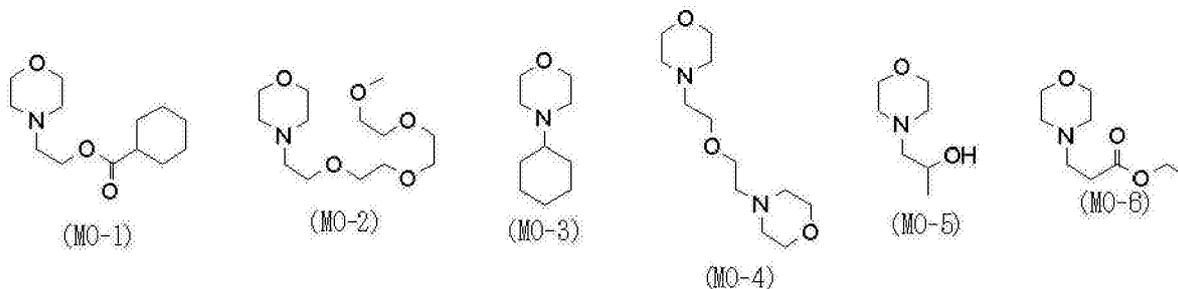
[0770] 具有咪唑结构的化合物包含咪唑、2, 4, 5- 三苯基咪唑、苯并咪唑、2- 苯基苯并咪唑等。具有二氮杂双环结构的化合物包含 1, 4- 二氮杂双环 [2, 2, 2] 辛烷、1, 5- 二氮杂双环 [4, 3, 0] 壬-5-烯、1, 8- 二氮杂双环 [5, 4, 0] 十一碳-7-烯等。具有氢氧化鎘结构的化合物包含氢氧化四丁铵、氢氧化三芳基硫、氢氧化苯甲酰甲基硫、具有 2- 侧氧基烷基的氢氧化硫等, 具体而言, 氢氧化三苯基硫、氢氧化三 (叔丁基苯基) 硫、氢氧化双 (叔丁基苯基) 鎘、氢氧化苯甲酰甲基噻吩鎘 (phenacylthiophenium hydroxide)、氢氧化 2- 侧氧基丙基噻吩鎘 (2-oxopropylthiophenium hydroxide) 等。具有羧酸鎘结构的化合物为具有氢氧化鎘结构的化合物的阴离子部分变为羧酸根的化合物, 且包含例如乙酸盐、金刚烷-1-甲酸盐以及全氟烷基羧酸盐。具有三烷基胺结构的化合物包含三 (正丁基) 胺、三 (正辛基) 胺以及其类似物。苯胺化合物包含 2, 6- 二异丙基苯胺、N, N- 二甲基苯胺、N, N- 二丁基苯胺、N, N- 二己基苯胺以及其类似物。具有羟基和 / 或醚键的烷基胺衍生物包含乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N- 苯基二乙醇胺、三 (甲氧基乙氧基乙基) 胺等。具有羟基和 / 或醚键的苯胺衍生物包含 N, N- 双 (羟基乙基) 苯胺等。

[0771] 其他优选碱性化合物包含含苯氧基的胺化合物、含苯氧基的铵盐化合物、含磺酸

酯基的胺化合物以及含磺酸酯基的铵盐化合物。这些化合物的例子包含美国专利申请公开案第 2007/0224539A1 号的第 [0066] 段中所说明的化合物 (C1-1) 至化合物 (C3-3)。

[0772] 以下化合物作为碱性化合物也为优选。

[0773]



[0774] 除上述化合物之外,例如 JP-A-2011-22560 的 [0180] 至 [0225]、JP-A-2012-137735 的 [0218] 至 [0219] 以及国际公开案 W02011/158687A1 小册子的 [0416] 至 [0438] 中所述的化合物也可用作碱性化合物。碱性化合物也可为碱性化合物或铵盐化合物,其碱性在用光化射线或放射线照射后降低。

[0775] 此外,能够在用光化射线或放射线照射后分解生成在分子中具有碱性结构的酸性阴离子的化合物,诸如 US2010/0233629A 的化合物 (A-1) 至化合物 (A-44) 及 US2012/0156617A 的化合物 (A-1) 至化合物 (A-23),也可用作碱性化合物。

[0776] 关于这些碱性化合物,可单独使用一种,或可组合使用两种或更多种。

[0777] 本发明的组合物可能含有或可能不含有碱性化合物,但在含有碱性化合物的情况下,以感光化射线性或感放射线性树脂组合物的固体含量计,其含量百分比通常为 0.001 质量%至 10 质量%,优选为 0.01 质量%至 5 质量%。

[0778] 组合物中所用的酸产生剂与碱性化合物之间的比率优选为酸产生剂/碱性化合物(摩尔比) = 2.5 至 300。即,鉴于灵敏度及分辨率,摩尔比优选为 2.5 或更大,且出于抑制因曝光后直至热处理前抗蚀剂图案随时间推移而变厚引起分辨率降低的观点,优选为 300 或更小。酸产生剂/碱性化合物(摩尔比)更优选为 5.0 至 200,更优选为 7.0 至 150。

[0779] 依据下文第 [5-2] 项中所述的低分子化合物 (N') 的摩尔比,优选使用低分子化合物 (N')/碱性化合物的比率 = 100/0 至 10/90,更优选 = 100/0 至 30/70,更优选 = 100/0 至 50/50 的碱性树脂。

[0780] 顺带而言,如本文中所述的碱性化合物不包括下文描述的 (N') 含有氮原子且具有能够通过酸作用离去的基团的低分子化合物。

[0781] [5-2] 含有氮原子且具有能够通过酸作用离去的基团的低分子化合物

[0782] 本发明的组合物可包含含有氮原子且具有能够通过酸作用离去的基团的化合物(在下文中有时称为“化合物 (N')”)。

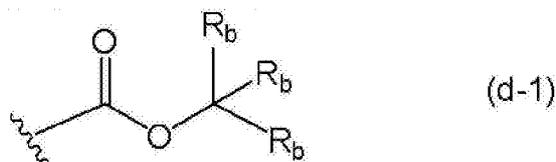
[0783] 能够通过酸作用离去的基团不受特别限制,但优选为缩醛基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基(carbamate group)、三级酯基、三级羟基或半胺缩醛醚基(hemiaminal ether group),更优选为氨基甲酸酯基或半胺缩醛醚基。

[0784] (N') 具有能够通过酸作用离去的基团的化合物的分子量优选为 100 至 1,000,更优选为 100 至 700,更优选为 100 至 500。

[0785] 化合物 (N') 优选为在氮原子上具有能够通过酸作用离去的基团的胺衍生物。

[0786] 化合物 (N') 可在氮原子上具有含保护基的氨基甲酸酯基。构成氨基甲酸酯基的保护基可由以下式 (d-1) 表示：

[0787]



[0788] 在式 (d-1) 中, 各 Rb 独立地表示氢原子、烷基 (优选碳数为 1 至 10)、环烷基 (优选碳数为 3 至 30)、芳基 (优选碳数为 3 至 30)、芳烷基 (优选碳数为 1 至 10) 或烷氧基烷基 (优选碳数为 1 至 10)。各别 Rb 可彼此组合从而形成环。

[0789] 由 Rb 表示的烷基、环烷基、芳基以及芳烷基分别可经诸如羟基、氰基、氨基、吡咯烷基、哌啶基、吗啉基以及侧氧基、烷氧基或卤素原子的官能基取代。此同样适用于由 Rb 表示的烷氧基烷基。

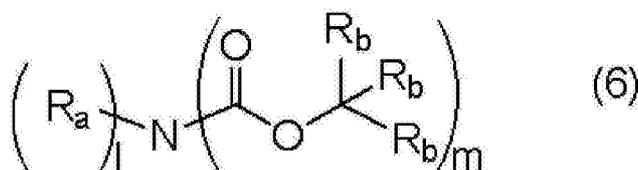
[0790] Rb 优选为直链或分支链烷基、环烷基或芳基, 更优选为直链或分支链烷基或环烷基。

[0791] 通过两个 Rb 彼此组合所形成的环包含脂环烃基、芳族烃基、杂环烃基、其衍生物等。

[0792] 由式 (d-1) 表示的基团的特定结构包含 (但不限于) 美国专利申请公开案第 2012/0135348A1 号的第 [0466] 段中所揭示的结构。

[0793] 其中, 化合物 (N') 优选为具有由以下式 (6) 表示的结构的化合物：

[0794]



[0795] 在式 (6) 中, Ra 表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或芳烷基。另外, 当 1 为 2 时, 两个 Ra 可彼此相同或不同, 且两个 Ra 可彼此组合而与式中的氮原子一起形成杂环。杂环可含有除式中的氮原子以外的杂原子。

[0796] Rb 具有与式 (d-1) 中的 Rb 相同的含义, 且优选例子也相同。

[0797] 1 表示 0 至 2 的整数, m 表示 1 至 3 的整数, 且这些满足 $1+m=3$ 。

[0798] 在式 (6) 中, Ra 的烷基、环烷基、芳基以及芳烷基可经与上文作为可在 Rb 的烷基、环烷基、芳基以及芳烷基上取代的基团所列举的基团相同的基团取代。

[0799] Ra 的烷基、环烷基、芳基以及芳烷基的优选例子 (这些烷基、环烷基、芳基以及芳烷基可经上述基团取代) 与上文关于 Rb 的基团所列举的优选例子相同。

[0800] 通过 Ra 彼此组合所形成的杂环优选碳数为 20 或更小, 且其例子包含衍生自杂环化合物的基团, 所述杂环化合物为诸如吡咯啉、哌啶、吗啉、1, 4, 5, 6-四氢嘧啶、1, 2, 3, 4-四氢喹啉、1, 2, 3, 6-四氢吡啶、高哌嗪、4-氮杂苯并咪唑、苯并三唑、5-氮杂苯并三唑、1H-1, 2, 3-三唑、1, 4, 7-三氮杂环壬烷、四唑、7-氮杂吡啶、吡啶、苯并咪唑、咪唑并 [1, 2-a] 吡啶、(1S, 4S)-(+)-2, 5-二氮杂双环 [2. 2. 1] 庚烷、1, 5, 7-三氮杂双环 [4. 4. 0] 癸-5-烯、吡啶、吡啶啉、1, 2, 3, 4-四氢喹啉、全氢喹啉以及 1, 5, 9-三氮杂环十二烷; 及

衍生自杂环化合物的基团经一个种类或多于一个种类或一个组群或多于一个组群的直链或分支链烷烃衍生基团、环烷烃衍生基团、芳族化合物衍生基团、杂环化合物衍生基团以及官能基取代的基团,所述官能基为诸如羟基、氰基、氨基、吡咯烷基、哌啶基、吗啉基以及侧氧基。

[0801] 在本发明中尤其优选的化合物(N')的特定例子包含(但不限于)美国专利申请公开案第 2012/0135348A1 号的第 [0475] 段中所揭示的化合物。

[0802] 由式(6)表示的化合物可通过参照例如 JP-A-2007-298569 及 JP-A-2009-199021 来合成。

[0803] 在本发明中,关于低分子量化合物(N'),可单独使用一种化合物,或可混合使用两种或更多种化合物。

[0804] 本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物中化合物(N')的含量以组合物的总固体含量计,优选为 0.001 质量%至 20 质量%,更优选为 0.001 质量%至 10 质量%,更优选为 0.01 质量%至 5 质量%。

[0805] [6] (E) 溶剂

[0806] 可用于制备本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物的溶剂包含例如有机溶剂,诸如烷二醇单烷基醚羧酸酯、烷二醇单烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、环内酯(优选碳数为 4 至 10)、可含有环的一元酮化合物(优选碳数为 4 至 10)、碳酸亚烃酯(碳酸亚丙酯及其类似物)、烷氧基乙酸烷基酯以及丙酮酸烷基酯。

[0807] 这些溶剂的特定例子包含美国专利申请公开案第 2008/0187860 号的第 [0441] 段至第 [0455] 段中所述的溶剂。

[0808] 在本发明中,通过混合结构中含有羟基的溶剂与不含羟基的溶剂所制备的混合溶剂可用作有机溶剂。

[0809] 含羟基的溶剂及不含羟基的溶剂可适当地从上文所例示的化合物中选出,但含羟基的溶剂优选为烷二醇单烷基醚、乳酸烷基酯或其类似物,更优选为丙二醇单甲醚(PGME,另一名称:1-甲氧基-2-丙醇)或乳酸乙酯。不含羟基的溶剂优选为烷二醇单烷基醚乙酸酯、烷氧基丙酸烷基酯、可含有环的一元酮化合物、环内酯、乙酸烷基酯或其类似物,且在上述溶剂中,更优选为丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA,另一名称:1-甲氧基-2-乙酰氧基丙烷)、丙二醇单甲醚丙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 γ -丁内酯、环己酮或乙酸丁酯,最优选为丙二醇单甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯或 2-庚酮。

[0810] 含羟基的溶剂与不含羟基的溶剂的混合比(以质量计)为 1/99 至 99/1,优选为 10/90 至 90/10,更优选为 20/80 至 60/40。鉴于涂布均一性,不含羟基的溶剂占 50 质量%或更大的混合溶剂尤其优选。

[0811] 溶剂优选含有丙二醇单甲醚乙酸酯,且优选为仅含有丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)的溶剂或两个种类或更多种类的含有丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)的溶剂的混合溶剂。混合溶剂的特定优选例子包含(但不限于)含有 PGMEA 及酮类溶剂(诸如环己酮及 2-庚酮)的混合溶剂、含有 PGMEA 及内酯类溶剂(诸如 γ -丁内酯)的混合溶剂、含有 PGMEA 及 PGME 的混合溶剂、含有 PGMEA、酮类溶剂以及内酯类溶剂此三个种类溶剂的混合溶剂、含有 PGMEA、PGME 以及内酯类溶剂此三个种类溶剂的混合溶剂、以及含有 PGMEA、PGME 以及酮类溶剂此三个种类溶剂的混合溶剂。

[0812] [7] (F) 表面活性剂

[0813] 本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物可能另外含有或可能不另外含有表面活性剂,但在含有表面活性剂的情况下,优选含有含氟和/或含硅表面活性剂(含氟表面活性剂、含硅表面活性剂以及含有氟原子与硅原子两个的表面活性剂)中的任一个,或其两个或更多个。

[0814] 通过含有表面活性剂,本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物可产生当使用 250nm 或更小、尤其 220nm 或更小的曝光光源时灵敏度、分辨率以及粘着性改良且显影缺陷减少的抗蚀剂图案。

[0815] 含氟表面活性剂和/或含硅表面活性剂包含美国专利申请公开案第 2008/0248425 号的第 [0276] 段中所述的表面活性剂,例如艾福拓 (Ftop)EF301 及艾福拓 EF303(由新秋田化成株式会社 (Shin-Akita Kasei K.K.) 生产);弗洛拉 (Florad)FC430、弗洛拉 FC431 以及弗洛拉 FC4430(由住友 3M 株式会社 (Sumitomo 3M Inc.) 生产);梅格范斯 (Megaface)F171、梅格范斯 F173、梅格范斯 F176、梅格范斯 F189、梅格范斯 F113、梅格范斯 F110、梅格范斯 F177、梅格范斯 F120 以及梅格范斯 R08(由大日本油墨化学工业株式会社 (DIC Corporation) 生产);舍弗隆 (Surflon)S-382、舍弗隆 SC101、舍弗隆 SC102、舍弗隆 SC103、舍弗隆 SC104、舍弗隆 SC105 及舍弗隆 SC106 以及舍弗隆 KH-20(由旭硝子株式会社 (Asahi Glass Co.,Ltd.) 生产);特洛伊索 (Troysol)S-366(由特洛伊化学公司 (Troy Chemical) 生产);GF-300 及 GF-150(由东亚合成化工株式会社 (Toagosei Chemical Industry Co.,Ltd.) 生产);舍弗隆 S-393(由清美化学株式会社 (Seimi Chemical Co.,Ltd.) 生产);伊夫妥 (EFtop)EF121、伊夫妥 EF122A、伊夫妥 EF122B、伊夫妥 RF122C、伊夫妥 EF125M、伊夫妥 EF135M、伊夫妥 EF351、伊夫妥 EF352、伊夫妥 EF801、伊夫妥 EF802 以及伊夫妥 EF601(由日本电材化成股份有限公司 (JEMCO Inc.) 生产);PF636、PF656、PF6320 以及 PF6520(由欧诺瓦公司 (OMNOVA) 生产);以及 FTX-204G、FTX-208G、FTX-218G、FTX-230G、FTX-204D、FTX-208D、FTX-212D、FTX-218D 以及 FTX-222D(由尼欧斯株式会社 (NEOS Co.,Ltd.) 生产)。另外,还可使用聚硅氧烷聚合物 KP-341(由信越化学株式会社 (Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.) 生产)作为含硅表面活性剂。

[0816] 除这些已知表面活性剂外,可使用如下表面活性剂,其使用通过调聚工艺 (telomerization process)(也称为调聚物 (telomer) 工艺)或寡聚工艺(也称为寡聚物工艺)产生的具有衍生自氟-脂族化合物的氟-脂族基的聚合物。可利用 JP-A-2002-90991 中所述的方法合成氟-脂族化合物。

[0817] 归入上述表面活性剂中的表面活性剂包含梅格范斯 F178、梅格范斯 F-470、梅格范斯 F-473、梅格范斯 F-475、梅格范斯 F-476 以及梅格范斯 F-472(由大日本油墨化学工业株式会社生产)、含 C_6F_{13} 基团的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧基亚烷基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物;含 C_3F_7 基团的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧基亚乙基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)及(聚(氧基亚丙基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物;以及其类似物。

[0818] 在本发明中,还可使用美国专利申请公开案第 2008/0248425 号的第 [0280] 段中所述的除含氟表面活性剂和/或含硅表面活性剂外的表面活性剂。

[0819] 可单独使用这些表面活性剂中的一个,或可组合使用其中一些。

[0820] 在感光化射线性或感放射线性树脂组合物含有表面活性剂的情况下,以感光化射线性或感放射线性树脂组合物的总量(不包含溶剂)计,所用表面活性剂的量优选为 0.0001 质量%至 2 质量%,更优选为 0.0005 质量%至 1 质量%。

[0821] 另一方面,当以感光化射线性或感放射线性树脂组合物(不包含溶剂)的总量计,所添加的表面活性剂的量设定为 10ppm 或更小时,疏水性树脂更加不均匀地分布于表面上,从而可使抗蚀剂膜表面的疏水性更大且浸渍曝光时水的可追踪性可得到增强。

[0822] 根据增强分辨率的观点,本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物优选以 30nm 至 250nm、更优选 30nm 至 200nm 的膜厚度使用。所述膜厚度可通过将组合物中的固体含量浓度设定于适当范围内从而赋予适当粘度且增强涂布性以及成膜特性来达成。

[0823] 本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物的固体含量浓度通常为 1.0 质量%至 10 质量%,优选为 2.0 质量%至 5.7 质量%,更优选为 2.0 质量%至 5.3 质量%。通过将固体含量浓度设定成上述范围,可将抗蚀剂溶液均一地涂布于基板上,且此外,可形成线宽粗糙度得到改良的抗蚀剂图案。其原因尚不清楚,但认为由于将固体含量浓度设定为 10 质量%或更小,优选为 5.7 质量%或更小,可防止抗蚀剂溶液中的物质、尤其光酸产生剂聚集,因此可形成均一抗蚀剂膜。

[0824] 固体含量浓度为以感光化射线性或感放射线性树脂组合物的总重量计,不包含溶剂的抗蚀剂组分的重量的重量百分比。

[0825] 通过将以上组分溶解于预定有机溶剂(优选为上述混合溶剂)中,经由过滤器过滤溶液,且将滤液涂布于预定支撑物(基板)上来使用本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。用于过滤的过滤器优选为由聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙制成的过滤器,其孔径为 0.1 μm 或更小,更优选为 0.05 μm 或更小,甚至更优选为 0.03 μm 或更小。在经由过滤器过滤时,如例如 JP-A-2002-62667 所述,可执行循环过滤,或可通过以串联或并联方式连接多个种类的过滤器执行过滤。组合物也可过滤多次。此外,在经由过滤器过滤之前以及之后,可对组合物施加脱气处理或其类似处理。

[0826] 下文描述根据本发明的图案形成方法。

[0827] 本发明的图案形成方法包括:

[0828] (i) 形成含有本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物的膜(抗蚀剂膜)的步骤,

[0829] (ii) 用光化射线或放射线照射(曝光)膜的步骤,以及

[0830] (iii) 通过使用显影剂使经曝光的膜显影的步骤。

[0831] 步骤(ii)中的曝光可为浸渍曝光。

[0832] 本发明的图案形成方法优选在曝光步骤(ii)后包含(iv)加热步骤。

[0833] 在本发明的图案形成方法中,曝光步骤(ii)可执行多次。

[0834] 在本发明的图案形成方法中,加热步骤(iv)可执行多次。

[0835] 本发明的抗蚀剂膜是由上述本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成,且更具体而言,优选为通过将感光化射线性或感放射线性树脂组合物涂布于基材上所形成的膜。在本发明的图案形成方法中,通过使用感光化射线性或感放射线性树脂组合物在基板上形成膜的步骤、使膜曝光的步骤以及显影步骤可由一般已知的方法来执行。

[0836] 也优选在膜形成后,在进入曝光步骤前包含预热步骤(PB;预烘烤)。

[0837] 此外,也优选在曝光步骤后但在显影步骤前包含曝光后加热步骤(PEB;曝光后烘烤)。

[0838] 关于加热温度,PB及PEB皆优选在70℃至130℃下、更优选在80℃至120℃下执行。

[0839] 加热时间优选为30秒至300秒,更优选为30秒至180秒,更优选为30秒至90秒。

[0840] 加热可使用衔接至普通曝光/显影机的元件执行或可使用热板或其类似物执行。

[0841] 由于烘烤,曝光区中的反应得以加速,且灵敏度及图案轮廓得以改良。

[0842] 用于本发明中曝光装置的光源的波长不受限制,但包含例如近红外光、可见光、紫外光、远紫外光、极紫外光、X射线、电子束,且优选为波长为250nm或更小,更优选为220nm或更小,更优选为1nm至200nm的远紫外光。具体而言,光源包含KrF准分子激光(248nm)、ArF准分子激光(193nm)、F₂准分子激光(157nm)、X射线、EUV(13nm)、电子束以及其类似物,且优选为KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV或电子束,更优选为ArF准分子激光。

[0843] 在本发明的执行曝光的步骤中,可应用浸渍曝光法。浸渍曝光法可与超解析技术(诸如相移法及改良照明法)组合。

[0844] 在执行浸渍曝光的情况下,用水性化学溶液洗涤膜表面的步骤可如下执行:(1)在基板上形成膜后,但在使所述膜曝光的步骤之前;和/或(2)在经由浸渍液体使所述膜曝光的步骤后,但在加热所述膜的步骤之前。

[0845] 浸渍液体优选为对曝光波长的光透明且折射率的温度系数尽可能小以使投影于膜上的光学图像的变形最小的液体。尤其,当曝光光源为ArF准分子激光(波长:193nm)时,除以上特点外,就可获得性及易于处理而言,优选使用水。

[0846] 在使用水的情况下,可添加小比率的能够降低水表面张力且提高界面活性的添加剂(液体)。此添加剂优选为不溶解晶片上的抗蚀剂层且同时仅对在透镜组件底面处的光学涂层施加可忽略不计的影响的添加剂。

[0847] 所述添加剂优选为例如折射率实质上等于水的折射率的脂族醇,且其特定例子包含甲醇、乙醇以及异丙醇。借助于添加折射率实质上等于水的折射率的醇,即使当水中的醇组分蒸发且其内含物浓度变化时,也可有利地使液体的折射率的变化整体上极小。

[0848] 另一方面,若混入对193nm的光不透明的物质或折射率与水差异很大的杂质,则将会引起投射于抗蚀剂上的光学图像变形。因此,所用水优选为蒸馏水。此外,也可使用经由离子交换过滤器或其类似物过滤后的纯水。

[0849] 用作浸渍液体的水的电阻优选为18.3MΩcm或更大,且TOC(total organic carbon)优选为20ppb或更小。优选对水进行脱气处理。

[0850] 另外,微影术性能可通过提高浸渍液体的折射率而增强。出于所述观点,可向水中添加用于提高折射率的添加剂,或可使用重水(D₂O)替代水。

[0851] 使用本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物所形成的抗蚀剂膜的后退接触角在23±3℃的温度及45±5%的湿度下为70°或更大,且当经由浸渍介质使膜曝光时,后退接触角优选为75°或更大,更优选为75°至85°。

[0852] 若后退接触角太小,组合物无法在经由浸渍介质使膜曝光时得以适当使用,且同时无法令人满意地产生减少水印缺陷(watermark defect)的效应。为了获得优选后退接触角,优选将上述疏水性树脂(D)并入感光化射线性或感放射线性组合物中。或者,可通过

在抗蚀剂膜上由疏水性树脂组合物形成涂层（所谓“外涂层”）而增大后退接触角。

[0853] 在浸渍曝光步骤中，浸渍液体需与曝光头的移动一致地在晶片上移动，所述曝光头以高速扫描晶片从而形成曝光图案。因此，在动态下浸渍液体对抗蚀剂膜的接触角很重要，且需要抗蚀剂具有允许浸渍液体跟随曝光头的高速扫描而不会留下液滴的性能。

[0854] 在本发明中，上面形成膜的基板不受特别限制，且可使用无机基板，诸如硅、SiN、SiO₂以及SiN；涂层型无机基板，诸如SOG；或一般在制造半导体（诸如IC）或制造液晶元件或电路板（诸如热能头）的工艺中或在其他光加工工艺的微影术中使用的基板。若需要，可在抗蚀剂膜与基板之间形成抗反射膜。可适当使用已知的有机抗反射膜或无机抗反射膜作为抗反射膜。

[0855] 本发明的图案形成方法中的显影步骤(iii)可为(iii-1)通过使用含有机溶剂的显影剂使抗蚀剂膜显影的步骤或(iii-2)通过使用碱性显影剂使抗蚀剂膜显影的步骤。图案形成方法可包含步骤(iii-1)及步骤(iii-2)两个，且在此情况下，步骤(iii-1)及步骤(iii-2)的顺序不受特别限制。

[0856] 在本发明中，一般在执行通过使用含有机溶剂的显影剂使抗蚀剂膜显影的步骤(iii-1)时形成负型图案，且在通过使用碱性显影剂使抗蚀剂膜显影的步骤(iii-2)时形成正型图案。另外，当执行步骤(iii-1)及步骤(iii-2)两个时，如US8227183B的图1至图11中所述，可获得分辨率高达光学空间图像的频率两倍的图案。

[0857] 在本发明的图案形成方法中，关于通过使用含有机溶剂的显影剂（在下文中有时称为“有机显影剂”）使抗蚀剂膜显影的步骤(iii-1)中可用的显影剂，可使用极性溶剂，诸如酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂以及醚类溶剂、或烃类溶剂。这些溶剂的特定例子包含US2008/0187860A的第0633段至第0641段中所述的显影剂。

[0858] 酮类溶剂包含例如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、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酰基丙酮、丙酮基丙酮、紫罗兰酮（ionone）、二丙酮基醇、乙酰基卡必醇（acetyl carbitol）、苯乙酮、甲基萘基酮、异佛尔酮（isophorone）以及碳酸亚丙酯。

[0859] 酯类溶剂包含例如乙酸甲酯、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（amyl acetate）、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、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯以及乳酸丙酯。

[0860] 醇类溶剂包含例如醇，诸如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇以及正癸醇；二醇类溶剂，诸如乙二醇、二乙二醇以及三乙二醇；以及二醇醚类溶剂，诸如乙二醇单甲醚、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、三乙二醇单乙醚以及甲氧基甲基丁醇。

[0861] 除上述二醇醚类溶剂之外，醚类溶剂包括例如二噁烷及四氢呋喃。

[0862] 可使用的酰胺类溶剂包含例如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（hexamethylphosphoric triamide）以及1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。

[0863] 烃类溶剂包含例如芳族烃类溶剂，诸如甲苯及二甲苯；及脂族烃类溶剂，诸如戊

烷、己烷、辛烷以及癸烷。

[0864] 详细而言,有机显影剂优选为含有选自酮类溶剂及酯类溶剂所组成的组群中的至少一种有机溶剂的显影剂,更优选为含有乙酸丁酯作为酯类溶剂或含有甲基戊基酮(2-庚酮)作为酮类溶剂的显影剂。

[0865] 可混合多种这些溶剂,或溶剂可通过将其与除上述以外的溶剂或与水混合来使用。然而,为充分产生本发明的作用,整个显影剂的水含量百分比优选为低于10质量%,且更优选实质上不含水。

[0866] 即,以显影剂的总量计,有机显影剂中所用的有机溶剂的量优选为90质量%至100质量%,更优选为95质量%至100质量%。

[0867] 有机显影剂在20℃下的蒸气压优选为5kPa或更小,更优选为3kPa或更小,更优选为2kPa或更小。通过将有机显影剂的蒸气压设定为5kPa或更小,抑制基板上或显影杯中显影剂的蒸发,且提高晶片平面的温度均一性,从而改良晶片平面的尺寸均一性。

[0868] 在有机显影剂中,必要时可添加适量表面活性剂。

[0869] 表面活性剂不受特别限制,但可使用例如离子型或非离子型含氟表面活性剂和/或含硅表面活性剂。这些含氟表面活性剂和/或含硅表面活性剂包含例如以下专利中所述的表面活性剂:JP-A-62-36663、JP-A-61-226746、JP-A-61-226745、JP-A-62-170950、JP-A-63-34540、JP-A-7-230165、JP-A-8-62834、JP-A-9-54432、JP-A-9-5988以及美国专利5,405,720、美国专利5,360,692、美国专利5,529,881、美国专利5,296,330、美国专利5,436,098、美国专利5,576,143、美国专利5,294,511以及美国专利5,824,451。非离子型表面活性剂为优选。非离子型表面活性剂不受特别限制,但更优选使用含氟表面活性剂或含硅表面活性剂。

[0870] 以显影剂的总量计,所用表面活性剂的量通常为0.001质量%至5质量%,优选为0.005质量%至2质量%,更优选为0.01质量%至0.5质量%。

[0871] 此外,有机显影剂也可含有含氮化合物,诸如日本专利第5,056,974号的第0041段至第0063段中所列举的含氮化合物。

[0872] 关于显影方法,可应用例如将基板浸于填充有显影剂的浴槽中维持固定时间的方法(浸入法);通过表面张力的作用使显影剂提升于基板表面上且保持此状态固定时间,由此执行显影的方法(覆液法(puddling method));在基板表面上喷洒显影剂的方法(喷洒法);以及在以恒定速度旋转的基板上连续喷射显影剂,同时以恒定速率使用显影剂喷射喷嘴进行扫描的方法(动态分配法)。

[0873] 在上述各种显影方法包含自显影设备的显影喷嘴向抗蚀剂膜喷射显影剂的步骤的情况下,所喷射显影剂的喷射压力(每单位面积所喷射显影剂的流速)例如优选为2mL/sec/mm²或更小,更优选为1.5mL/sec/mm²或更小,更优选为1mL/sec/mm²或更小。流速下限不受特别限制,但鉴于输送量,优选为0.2mL/sec/mm²或更大。此尤其详细描述于JP-A-2010-232550的第0022段至第0029段及其类似段中。

[0874] 在通过使用含有机溶剂的显影剂使抗蚀剂膜显影的步骤后,可实施中止显影同时用另一溶剂置换所述溶剂的步骤。

[0875] 在本发明的图案形成方法包含(iii-2)通过使用碱性显影剂使抗蚀剂膜显影的步骤的情况下,可使用的碱性显影剂不受特别限制,且一般使用2.38质量%氢氧化四甲基

铵水溶液,但也可使用为其他浓度(例如为较低浓度)的显影剂。此外,碱性水溶液也可在向其中添加各自适量的醇及表面活性剂后而使用。

[0876] 碱显影剂的碱浓度通常为 0.1 质量%至 20 质量%。

[0877] 碱显影剂的 pH 值通常为 10.0 至 15.0。

[0878] 作为碱性显影后执行的冲洗处理中的冲洗溶液,使用纯水,且可在向其中添加适量的表面活性剂后使用。

[0879] 另外,在显影处理或冲洗处理后,可执行利用超临界流体移除粘着于图案上的显影剂或冲洗溶液的处理。

[0880] 图案形成方法优选包含在通过使用含有机溶剂的显影剂使抗蚀剂膜显影的步骤(iii-1)后,通过使用冲洗溶液来冲洗膜的步骤。此处冲洗溶液不受特别限制,且可使用含有一般有机溶剂的溶液。作为此冲洗溶液,优选使用含有选自以下所组成的组群中的至少一种有机溶剂的冲洗溶液:烃类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂以及醚类溶剂。

[0881] 烃类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂以及醚类溶剂的特定例子与含有机溶剂的显影剂中所述的特定例子相同。

[0882] 在通过使用含有机溶剂的显影剂使抗蚀剂膜显影的步骤(iii-1)后,更优选地,执行通过使用含有选自酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂以及酰胺类溶剂所组成的组群中的至少一种有机溶剂的冲洗溶液来冲洗膜的步骤;更优选地,执行通过使用含有醇类溶剂或酯类溶剂的冲洗溶液来冲洗膜的步骤;更优选地,执行通过使用含有一元醇的冲洗溶液来冲洗膜的步骤,且最优选地,执行通过使用含有碳数为 5 或更大的一元醇的冲洗溶液来冲洗膜的步骤。

[0883] 用于冲洗步骤的一元醇包含直链、分支链或环状一元醇,且具体而言,可使用 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、环戊醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇以及其类似物。作为碳数为 5 或更大的尤其优选一元醇,可使用 1-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇以及其类似物。

[0884] 可混合多种这些组分,或溶剂可通过将其与除上述溶剂以外的有机溶剂混合来使用。

[0885] 冲洗溶液中的水含量百分比优选为 10 质量%或更小,更优选为 5 质量%或更小,更优选为 3 质量%或更小。通过将水含量百分比设定为 10 质量%或更小,可获得良好显影特征。

[0886] 在通过使用含有机溶剂的显影剂使抗蚀剂膜显影的步骤后所用的冲洗溶液在 20°C 下的蒸气压优选为 0.05kPa 至 5kPa,更优选为 0.1kPa 至 5kPa,且最优选为 0.12kPa 至 3kPa。通过将冲洗溶液的蒸气压设定为 0.05kPa 至 5kPa,而增强晶片平面的温度均一性,且此外,抑制由冲洗溶液渗透而导致的膨胀,从而改良晶片平面的尺寸均一性。

[0887] 冲洗溶液也可在向其中添加适量表面活性剂后来使用。

[0888] 在冲洗步骤中,通过使用含有上述有机溶剂的冲洗溶液来冲洗使用含有机溶剂的显影剂进行显影的晶片。虽然冲洗处理的方法不受特别限制,但可应用例如在以恒定速度旋转的基板上连续喷射冲洗溶液的方法(旋涂法)、将基板浸于填充有冲洗溶液的浴槽中

维持固定时间的方法（浸入法）以及在基板表面上喷洒冲洗溶液的方法（喷洒法）。综上所述，优选为通过旋涂法进行冲洗处理，且在冲洗后通过以 2,000rpm 至 4,000rpm 的旋转速度旋转基板而自基板表面移除冲洗溶液。还优选在冲洗步骤后包含加热步骤（后烘烤）。可通过烘烤移除图案之间以及图案内部所残留的显影剂及冲洗溶液。冲洗步骤后的加热步骤是在通常 40℃ 至 160℃、优选 70℃ 至 95℃ 下执行通常 10 秒至 3 分钟、优选 30 秒至 90 秒。

[0889] 在用于本发明的有机显影剂、碱性显影剂和 / 或冲洗溶液中，各种微粒或杂质（诸如金属元素）的含量优选为少量。为获得具有很少杂质的所述化学溶液，优选为例如通过在干净的房间中产生化学溶液或经由各种过滤器（诸如特氟龙 (Teflon) 过滤器、聚烯烃类过滤器以及离子交换过滤器）执行过滤来减少杂质。关于金属元素，Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni 以及 Zn 中任一金属元素浓度优选为 10ppm 或更小，更优选为 5ppm 或更小。

[0890] 另外，用于储存显影剂或冲洗溶液的容器不受特别限制，且可使用电子材料应用中所用的由聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚乙烯 - 聚丙烯树脂或其类似物制成的容器，但为了减少自容器溶解出的杂质，还优选选择不太可能导致组分自容器内壁洗脱至化学溶液的容器。所述容器包含如下容器，其中所述容器的内壁是由全氟树脂（例如，由英特格 (Entegris) 制造的纯氟 (FluoroPure) PFA 复合桶（与液体接触的内表面：PFA 树脂衬里）及由 JFE 制造的钢制桶（与液体接触的内表面：磷酸锌涂层）及其类似物形成。

[0891] 通过本发明的方法所获得的图案典型地用作例如半导体生产的蚀刻步骤中的掩模，且也可用作 JP-A-3-270227 及 JP-A-2013-164509 中所揭示的间隔物工艺的核心材料（核心）。此外，图案也可适用于 DSA (Directed Self-Assembly) 中的导向图案形成（参见例如美国化学学会纳米 ([ACS Nano](#))，第 4 卷，第 8 期，第 4815-4823 页）。此外，图案可应用于各种用途。

[0892] 本发明还涉及一种包括本发明图案形成方法的制造电子元件的方法，及通过此制造方法制造的电子元件。

[0893] 本发明的电子元件适于安装于电气电子装置（例如家用电器、OA 媒体装置、光学装置以及通信装置）中。

[0894] [实例]

[0895] 下文更详细地描述本发明，但本发明的内容并不局限于此。

[0896] < 化合物 (A) >

[0897] 适当地从化合物 (A-1) 至化合物 (A-55) 中选出化合物且用作化合物 (A)。

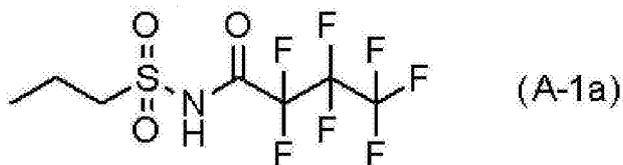
[0898] [化合物 (A) 的合成实例 (1) : 化合物 (A-1) 的合成]

[0899] 将 9.94g (70mmol) 丙烷磺酰氯及 70ml 乙腈的混合物冰冻冷却，且经 30 分钟向其中逐滴添加 10.5ml 的 28 重量%的氨水溶液。在室温下搅拌所得反应溶液 1 小时且在向其中添加 200ml 乙酸乙酯后，依次用 1N 盐酸水溶液、水以及碳酸氢钠水洗涤有机层以移除溶剂，从而获得 5.0g 丙烷磺酰胺（产率：58%）。

[0900] 将 5.0g (40.6mmol) 丙烷磺酰胺、10.38g (44.6mmol) 七氟丙酰氯以及 60ml 乙腈的混合物冰冻冷却，且向其中逐滴添加 13.6g (89.3mmol) 二氮杂双环十一烯及 20ml 乙腈的混合物以达到 15℃ 或更小的内部温度。在室温下搅拌所得反应溶液 1 小时，且在添加 150ml 的 1N 盐酸水溶液及 150ml 乙酸乙酯后，执行分离操作以获得有机层。用水及饱和盐水洗涤

所获得的有机层以移除溶剂,且用己烷洗涤所获得的固体,获得 10.6g 如下展示的化合物 (A-1a) (产率:82%)。

[0901]



[0902] 将 10g(31.4mmol) 化合物 (A-1a)、10.8g(31.4mmol) 溴化三苯基铊以及 5.25g(63mmol) 碳酸氢钠添加至 100ml 氯仿及 100ml 水中且溶解,且在室温下搅拌所得溶液 1 小时。此后,用水洗涤有机层四次以移除溶剂且随后通过管柱色谱法 (column chromatography) (SiO_2 , 乙酸乙酯 / 甲醇 = 20/1 (以体积计)) 进行纯化,获得 15.0g 呈无色油状的目标化合物 (A-1) (产率:82%)。

[0903] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz 在 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 中): δ (ppm) = 0.993(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 3H), 1.8-1.9(m, 2H), 3.23(tt, 2H), 7.6-7.8(m, 15H)。

[0904] $^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz 在 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 中): δ (ppm) = -126.1(2F), -117.2(2F), -80.7(3F)。

[0905] [化合物 (A) 的合成实例 (2): 化合物 (A-42) 的合成]

[0906] 将 1.70g(15mmol) 三氟乙酰胺、3.49g(15mmol) 七氟丙酰氯 (heptafluoropropanoic acid chloride) 以及 30ml 二氯甲烷的混合物冰冻冷却,且逐滴添加 3.04g(30mmol) 三乙胺以达到 10°C 或更小的内部温度。在室温下搅拌所得反应溶液 2 小时,且在添加 5.15g(15mmol) 溴化三苯基铊及 30ml 水后,在室温下进一步搅拌 1 小时。随后,用水洗涤有机层三次以移除溶剂且随后通过管柱色谱法 (SiO_2 , 氯仿 / 甲醇 = 9/1 (以体积计)) 进行纯化,获得 3.1g 呈白色固体状的目标化合物 (A-42) (产率:36%)。

[0907] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz 在 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 中): δ (ppm) = 7.6-7.8(m, 15H)。

[0908] $^{19}\text{F-NMR}$ (400MHz 在 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 中): δ (ppm) = -126.5(2F), -116.7(2F), -80.7(3F), -74.6(3F)。

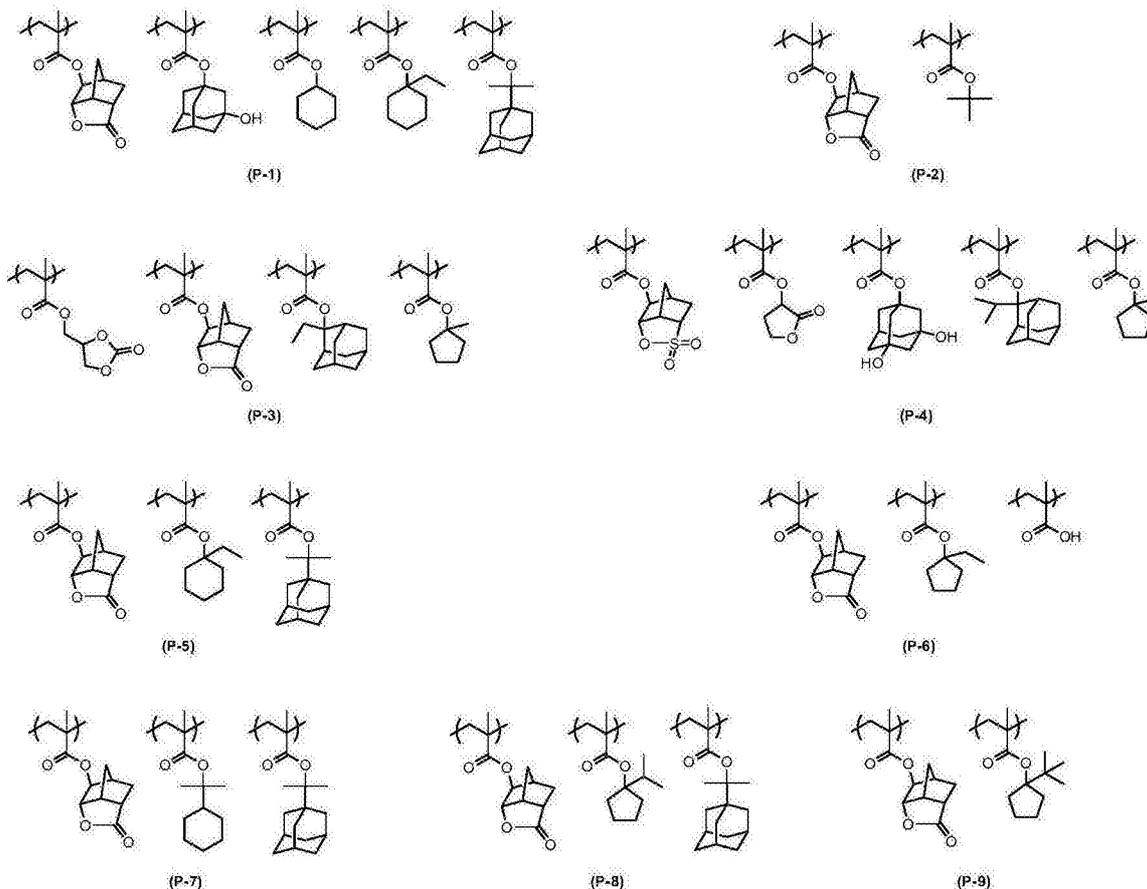
[0909] 以与上述相同的方式合成其他化合物 A。

[0910] [实例 1 至实例 70 以及比较实例 1 及比较实例 2(ArF 曝光)]

[0911] < 酸可分解树脂 (P) >

[0912] 使用如下展示的树脂 (P-1) 至树脂 (P-9) 作为酸可分解树脂 (P)。

[0913]



[0914] 关于树脂 (P-1) 至树脂 (P-9), 相应重复单元的重量平均分子量 Mw、多分散性 (Mw/Mn) 以及组成比 (以 mol 计) 展示于下表 3 中。在表 3 中, 各树脂中相应重复单元的位置关系对应于组成比 (以 mol 计) 中数值的位置关系。

[0915] 表 3

[0916]

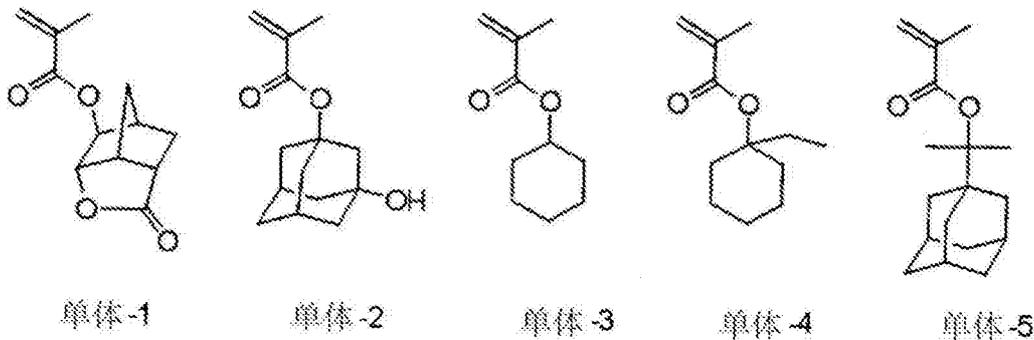
	组成比					Mw	Mw/Mn
	31	5	5	14	45		
(P-1)	31	5	5	14	45	12100	1.62
(P-2)	40	60				22100	1.93
(P-3)	30	11	19	40		6800	1.48
(P-4)	20	20	5	15	40	10100	1.55
(P-5)	40	45	15			15100	1.72
(P-6)	30	60	10			8200	1.53
(P-7)	40	50	10			9800	1.68
(P-8)	50	40	10			10500	1.58
(P-9)	40	60				10200	1.63

[0917] [酸可分解树脂 (P) 的合成实例 :树脂 (P-1) 的合成]

[0918] 在氮气流中, 用 6.44g 环己酮填充三颈烧瓶且在 85℃ 下加热以获得溶剂 1。随后, 将如下展示的单体 -1 (3.33g)、单体 -2 (0.59g)、单体 -3 (0.42g)、单体 -4 (4.42g) 以及单体 -5 (1.97g) 溶解于环己酮 (25.75g) 中以制备单体溶液。此外, 以单体的总量计, 添加

4. 2mol%的比率的聚合引发剂 V-601(由和光纯药株式会社生产)且溶解,且经 6 小时向溶剂 1 中逐滴添加所得溶液。在逐滴添加完成后,使反应再在 85°C 下继续进行 2 小时。使反应溶液冷却且逐滴添加至 270g 甲醇 /30g 水的混合溶剂,且通过过滤来收集沉淀粉末并干燥,获得 8.6g 树脂 (P-1)。所获得的树脂 (P-1) 的重量平均分子量为 12,100,多分散性 (Mw/Mn) 为 1.62,且由 ^{13}C -NMR 测量的组成比(以 mol 计)为 31/5/5/45/14。

[0919]



[0920] 以与树脂 (P-1) 相同的方式合成树脂 (P-2) 至树脂 (P-9)。

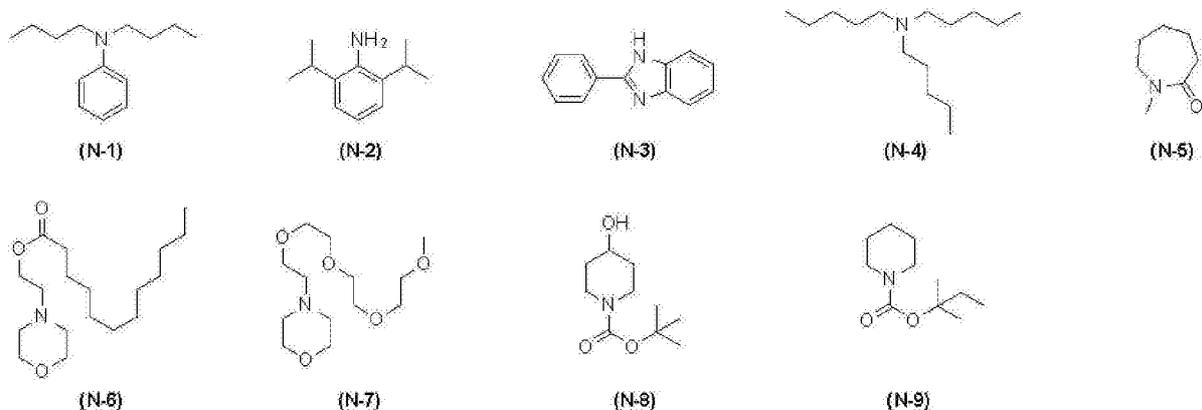
[0921] < 酸产生剂 >

[0922] 适当地从酸产生剂 z1 至酸产生剂 z106 中选出化合物且用作酸产生剂。

[0923] < 碱性化合物 >

[0924] 使用以下化合物 (N-1) 至化合物 (N-9) 作为碱性化合物。

[0925]



[0926] < 疏水性树脂 (D) >

[0927] 适当地从树脂 (HR-1) 至树脂 (HR-65) 及树脂 (C-1) 至树脂 (C-28) 中选出树脂且用作疏水性树脂 (D)。

[0928] < 表面活性剂 >

[0929] 使用以下各物作为表面活性剂。

[0930] W-1: 梅格范斯 F176(由大日本油墨化学工业株式会社生产;含氟)

[0931] W-2: 梅格范斯 R08(由大日本油墨化学工业株式会社生产;含氟及硅)

[0932] W-3: 聚硅氧烷聚合物 KP-341(由信越化学株式会社生产;含硅)

[0933] W-4: 特洛伊索 S-366(由特洛伊化学公司生产)

[0934] W-5: KH-20(由旭硝子株式会社生产)

[0935] W-6: 泊里福克斯 (PolyFox) PF-6320(由欧诺瓦溶液公司 (OMNOVA Solutions

Inc.) 生产 ;含氟)

[0936] < 溶剂 >

[0937] 制备以下各物作为溶剂。

[0938] (组群 a)

[0939] SL-1 :丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)

[0940] SL-2 :丙二醇单甲醚丙酸酯

[0941] SL-3 :2- 庚酮

[0942] (组群 b)

[0943] SL-4 :乳酸乙酯

[0944] SL-5 :丙二醇单甲醚 (PGME)

[0945] SL-6 :环己酮

[0946] (组群 c)

[0947] SL-7 : γ - 丁内酯

[0948] SL-8 :碳酸亚丙酯

[0949] < 显影剂 >

[0950] 制备以下各物作为显影剂。

[0951] SG-1 :乙酸丁酯

[0952] SG-2 :甲基戊基酮

[0953] SG-3 :3- 乙氧基丙酸乙酯

[0954] SG-4 :乙酸戊酯

[0955] SG-5 :乙酸异戊酯

[0956] SG-6 :丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)

[0957] SG-7 :环己酮

[0958] < 冲洗溶液 >

[0959] 使用以下各物作为冲洗溶液。

[0960] SR-1 :4- 甲基 -2- 戊醇

[0961] SR-2 :1- 己醇

[0962] SR-3 :乙酸丁酯

[0963] SR-4 :甲基戊基酮

[0964] SR-5 :3- 乙氧基丙酸乙酯

[0965] (抗蚀剂制备及图案形成

[0966] 将下表 4 及表 5 中所示的组分溶解于同一表中所示的溶剂中以产生以固体含量计 3.4 质量% 的浓度, 且经由孔径为 $0.03 \mu\text{m}$ 的聚乙烯过滤器过滤各所获得的溶液以制备感光化射线性或感放射线性树脂组合物 (抗蚀剂组合物)。将有机抗反射膜 ARC29SR (由日产化学工业株式会社 (Nissan Chemical Industries, Ltd.) 生产) 涂布于硅晶片上, 且在 205°C 下烘烤 60 秒, 形成厚度为 95nm 的抗反射膜, 且将抗蚀剂组合物涂布于其上, 并在表 6 中所示的温度下烘烤 (PB : 预烘烤) 60 秒, 形成厚度为 90nm 的抗蚀剂膜。

[0967] 经由二元式掩模通过使用 ArF 浸渍曝光装置 (XT1700i, 由阿斯麦制造, NA :1.20, C-Quad, 外部 σ :0.900, 内部 σ :0.812, XY 偏转) 使所获得的晶片以图案方式进行曝光。使

用超纯水作为浸渍液体。此后,在表 6 中所示的温度下烘烤抗蚀剂膜 60 秒 (PEB :曝光后烘烤),用表 6 中所示的显影剂显影 30 秒,且随后用冲洗溶液冲洗。随后,使晶片在 4,000rpm 的旋转速度下旋转 30 秒,从而获得间距为 128nm 且空间为 40nm 的沟槽的抗蚀剂图案。

[0968] < 评估方法 >

[0969] (线宽粗糙度 ;LWR)

[0970] 使用临界尺寸扫描电子显微镜 (SEM :S-9380II,由日立株式会社制造) 观察所获得的间距为 128nm 且空间为 40nm 的沟槽的抗蚀剂图案。在空间图案的纵向 2 μ m 区域中的 50 个等距点处测量线宽,且由其标准差计算 3σ 。值愈小表示性能愈佳。

[0971] (曝光宽容度 ;EL)

[0972] 将用于形成所获得的间距为 128nm 且空间为 40nm 的沟槽的抗蚀剂图案的曝光剂量视为最佳曝光剂量,且通过改变曝光剂量确定允许图案尺寸变化 $\pm 10\%$ 的曝光剂量范围。将所获得的值除以最佳曝光剂量且以百分比表示。值愈大表明因曝光剂量变化而引起的性能变化愈小且 EL 愈佳。

[0973] (散焦宽容度 ;DOF)

[0974] 将用于形成间距为 128nm 且空间为 40nm 的沟槽的抗蚀剂图案的曝光剂量及聚焦分别视为最佳曝光剂量及最佳聚焦,且通过改变聚焦 (散焦) 同时保持曝光剂量在最佳曝光剂量下来确定允许图案尺寸变化 $\pm 10\%$ 的聚焦范围。值愈大表明因聚焦变化而引起的性能变化愈小且散焦宽容度 (DOF) 愈佳。

[0975] 用于实例及比较实例的组合物的配方展示于下表 4 及表 5 中,且实例及比较实例的图案形成中 PE 及 PEB 的温度条件 ($^{\circ}$ C) 以及用于实例及比较实例的显影剂及冲洗溶液展示于下表 6 中。

[0976] (酸可分解性的评估方法)

[0977] 使用各实例中的树脂 (P) 及化合物 (A),根据上述 < 酸可分解性的评估方法 > 执行酸可分解性的评估,且在所有情况下,膜厚度小于 30nm,证实树脂 (P) 并未分解 (即,树脂 (P) 不与由化合物 (A) 生成的酸相互作用)。另一方面,当以相同的方式评估用于比较实例的酸产生剂 (z95) 及树脂 (P-1) 的酸可分解性时,膜厚度为 75nm 且因此树脂被酸分解 (即,树脂 (P) 与由化合物 (A) 生成的酸相互作用)。

[0978]

表 4

抗蚀剂	化合物 (A)	(g)	酸产生剂 (B)	(g)	碱性化合物	(g)	树脂 (P)	(g)	疏水性树脂 (D)	(g)	表面活性剂	(g)	(g)	溶剂	(质量比)	酸可分解性的评估, 加热后的残留膜 (nm)
抗蚀剂 1	A-1	0.3	z93/z99	0.2/0.6	N-3	0.008	P-1	10	HR-1	0.4	W-1	0.001	SL-1/SL-6	70/30	2	
抗蚀剂 2	A-2	0.4	z45	0.7	N-8	0.006	P-3	10	HR-19	0.1	W-2	0.002	SL-1/SL-7	90/10	1	
抗蚀剂 3	A-3	0.1	z74	1.1	N-9	0.009	P-2	10	HR-24	0.03	W-3	0.001	SL-1/SL-4	90/10	1	
抗蚀剂 4	A-4	0.25	z72	0.8	N-4	0.008	P-4	10	HR-37	0.2	W-4	0.001	SL-1/SL-5	70/30	3	
抗蚀剂 5	A-5	0.3	z76	0.9	N-1	0.007	P-5	10	HR-39	0.1	W-5	0.002	SL-1/SL-6/S L-7	80/15/5	11	
抗蚀剂 6	A-6	0.4	z93	0.7	N-6	0.006	P-6	10	C-14	0.08	W-6	0.001	SL-3/SL-8	95/5	13	
抗蚀剂 7	A-7	0.15	z99	0.8	N-2	0.009	P-1	10	C-19	0.06	W-2	0.001	SL-2	100	15	
抗蚀剂 8	A-8	0.2	z95	0.7	N-7	0.008	P-3	10	C-1/C-10	0.1/0.0 3	W-3	0.002	SL-3/SL-4	80/20	10	
抗蚀剂 9	A-9	0.3	z74/z76	0.2/0.6	N-9	0.008	P-2	10	HR-1	0.4	W-4	0.001	SL-2/SL-6	80/20	0	
抗蚀剂 10	A-10	0.4	z45	0.7	N-8	0.006	P-4	10	HR-19	0.1	W-5	0.001	SL-1/SL-6	70/30	2	
抗蚀剂 11	A-11	0.1	z74	1.1	N-3	0.009	P-5	10	HR-24	0.03	W-6	0.002	SL-1/SL-7	90/10	3	
抗蚀剂 12	A-12	0.25	z72	0.8	N-6	0.008	P-6	10	HR-37	0.2	W-1	0.001	SL-1/SL-4	90/10	0	
抗蚀剂 13	A-13	0.3	z76	0.9	N-2	0.007	P-1	10	HR-39	0.1	W-3	0.001	SL-1/SL-5	70/30	1	
抗蚀剂 14	A-14	0.4	z93	0.7	N-5	0.006	P-3	10	C-14	0.08	-	-	SL-1/SL-6/S L-8	80/15/5	2	
抗蚀剂 15	A-15	0.15	z99	0.8	N-3	0.009	P-2	10	C-19	0.06	W-5	0.001	SL-3/SL-7	95/5	1	
抗蚀剂 16	A-16	0.2	z95	0.7	N-8	0.008	P-4	10	C-1/C-10	0.1/0.0 3	W-6	0.001	SL-3	100	3	
抗蚀剂 17	A-17	0.3	z76/z99	0.2/0.6	N-3	0.008	P-5	10	HR-1	0.4	W-1	0.002	SL-3/SL-5	80/20	1	

[0979]

表 4 (续)

	化合物 (A)	(g)	酸产生 剂 (B)	(g)	碱性化合 物	(g)	树脂 (P)	(g)	疏水性树 脂 (D)	(g)	表面活性 剂	(g)	溶剂	(质量比)	酸可分解性的 评估, 加热后的 残留膜 (nm)
抗蚀剂 18	A-18	0.4	z45	0.7	N-6	0.006	P-6	10	HR-19	0.1	W-2	0.001	SL-2/SL-7	80/20	2
抗蚀剂 19	A-19	0.1	z74	1.1	N-2	0.009	P-1	10	HR-24	0.03	W-4	0.001	SL-1/SL-6	70/30	0
抗蚀剂 20	A-20	0.25	z72	0.8	N-6	0.008	P-3	10	HR-37	0.2	W-5/W-6	0.001/0.0 01	SL-1/SL-7	90/10	2
抗蚀剂 21	A-21	0.3	z76	0.9	N-7	0.007	P-2	10	HR-39	0.1	W-6	0.001	SL-1/SL-4	90/10	2
抗蚀剂 22	A-22	0.4	z93	0.7	N-5	0.006	P-4	10	C-14	0.08	W-3	0.001	SL-1/SL-5	70/30	3
抗蚀剂 23	A-23	0.15	z99	0.8	-	-	P-5	10	C-19	0.06	W-1	0.002	SL-1/SL-6/S L-7	80/15/5	0
抗蚀剂 24	A-24	0.2	z95	0.7	N-1	0.008	P-6	10	C-1/C-10	0.1/0.0 3	W-2	0.001	SL-3/SL-7	95/5	15
抗蚀剂 25	A-25	0.3	z45/z72	0.2/0.6	N-6	0.008	P-1/P-2	5/5	HR-1	0.4	W-3	0.001	SL-4	100	10
抗蚀剂 26	A-26	0.4	z45	0.7	N-9	0.006	P-1	10	HR-19	0.1	-	-	SL-3/SL-6	80/20	13
抗蚀剂 27	A-27	0.1	z74	1.1	N-8	0.009	P-3	10	HR-24	0.03	W-5	0.001	SL-2/SL-8	80/20	10

[0980]

抗蚀剂 28	A-28	0.25	z72	0.8	N-3	0.008	P-2	10	IIR-37	0.2	W-6	0.001	SL-1/SL-6	70/30	0
抗蚀剂 29	A-29	0.3	z76	0.9	N-6	0.007	P-4	10	IIR-39	0.1	W-2	0.002	SL-1/SL-7	90/10	2
抗蚀剂 30	A-30	0.4	z93	0.7	N-3	0.006	P-5	10	C-14	0.08	W-3	0.001	SL-1/SL-4	90/10	3
抗蚀剂 31	A-31	0.15	z99	0.8	-	-	P-6	10	C-19	0.06	W-4	0.001	SL-1/SL-5	70/30	0
抗蚀剂 32	A-32	0.2	z95	0.7	N-1	0.008	P-1	10	C-1/C-10	0.1/0.0 3	W-5	0.002	SL-1/SL-6/S L-7	80/15/5	1
抗蚀剂 33	A-33	0.3	z93/z95	0.2/0.6	N-9	0.008	P-3	10	HR-1	0.4	W-6	0.001	SL-3/SL-7	95/5	2
抗蚀剂 34	A-34	0.2	z45	0.7	N-7	0.006	P-2	10	IIR-19	0.1	W-1	0.001	SL-5	100	1
抗蚀剂 35	A-35	0.1	z74	1.1	N-8	0.009	P-4	10	HR-24	0.03	W-3	0.002	SL-3/SL-7	80/20	3

表 5

	化合物 (A)	(g)	酸产生 剂 (B)	(g)	碱性化合 物	(g)	树脂 (P)	(g)	疏水性 (D)	(g)	表面活性 剂	(g)	溶剂	(质量比)	酸可分解性的 评估, 加热后的 残留膜 (nm)
抗蚀剂 36	A-36	0.25	z72	0.8	N-3	0.008	P-5	10	HR-37	0.2	W-4	0.001	SL-2/SL-8	80/20	1
抗蚀剂 37	A-37	0.3	z76	0.9	N-6	0.007	P-6	10	HR-39	0.1	-	-	SL-1/SL-6	70/30	2

[0981]

抗蚀剂 38	A-38	0.3	z76/z99	0.2/0.6	N-3	0.008	P-1	10	HR-1	0.4	W-1	0.002	SL-3/SL-5	80/20	0
抗蚀剂 39	A-39	0.4	z45	0.7	N-6	0.006	P-3	10	HR-19	0.1	W-2	0.001	SL-2/SL-7	80/20	2
抗蚀剂 40	A-40	0.1	z74	1.1	N-2	0.009	P-2	10	HR-24	0.03	W-4	0.001	SL-1/SL-6	70/30	2
抗蚀剂 41	A-41	0.25	z72	0.8	N-6	0.008	P-4	10	HR-37	0.2	W-5/W-6	0.001/0.001	SL-1/SL-7	90/10	3
抗蚀剂 42	A-42	0.3	z76	0.9	N-7	0.007	P-5	10	HR-39	0.1	W-6	0.001	SL-1/SL-4	90/10	0
抗蚀剂 43	A-43	0.4	z93	0.7	N-5	0.006	P-6	10	C-14	0.08	W-3	0.001	SL-1/SL-5	70/30	3
抗蚀剂 44	A-44	0.15	z99	0.8	-	-	P-2	10	C-19	0.06	W-1	0.002	SL-1/SL-6/S L-7	80/15/5	0
抗蚀剂 45	A-45	0.2	z95	0.7	N-1	0.008	P-4	10	C-1/C-10	0.1/0.03	W-2	0.001	SL-3/SL-7	95/5	1
抗蚀剂 46	A-46	0.3	z45/z72	0.2/0.6	N-6	0.008	P-1/P-2	5/5	HR-1	0.4	W-3	0.001	SL-4	100	2
抗蚀剂 47	A-47	0.2	z45	0.7	N-9	0.006	P-1	10	HR-19	0.1	-	-	SL-3/SL-6	80/20	1
抗蚀剂 48	A-48	0.1	z74	1.1	N-8	0.009	P-3	10	HR-24	0.03	W-5	0.001	SL-2/SL-8	80/20	3
抗蚀剂 49	A-49	0.25	z72	0.8	N-3	0.008	P-2	10	HR-37	0.2	W-6	0.001	SL-1/SL-6	70/30	1

[0982]

抗蚀剂 50	A-50	0.15	z76	0.9	N-6	0.007	P-4	10	HR-39	0.1	W-2	0.002	SL-1/SL-7	90/10	2
抗蚀剂 51	A-51	0.2	z93	0.7	N-3	0.006	P-5	10	C-14	0.08	W-3	0.001	SL-1/SL-4	90/10	0
抗蚀剂 52	A-52	0.3	z99	0.8	-	-	P-6	10	C-19	0.06	W-4	0.001	SL-1/SL-5	70/30	2
抗蚀剂 53	A-53	0.4	z95	0.7	N-1	0.008	P-4	10	C-1/C-10	0.1/0.03	W-5	0.002	SL-1/SL-6/S L-7	80/15/5	2
抗蚀剂 54	A-54	0.1	z93/z95	0.2/0.6	N-9	0.008	P-1	10	HR-1	0.4	W-6	0.001	SL-3/SL-7	95/5	3
抗蚀剂 55	A-55	0.25	z45	0.7	N-7	0.006	P-5	10	HR-19	0.1	W-1	0.001	SL-5	100	0
抗蚀剂 56	A-1/A-10	0.2/0.1	z93	0.7	N-2	0.006	P-6	10	C-14	0.08	W-6	0.002	SL-1/SL-7	90/10	3

表 5 (续)

	化合物 (A)	(g)	酸产生 剂 (B)	(g)	碱性化合 物	(g)	树脂 (P)	(g)	疏水性 (D)	(g)	表面活性 剂	(g)	溶剂	(质量比)	酸可分解性的 评估, 加热后的 残留膜 (nm)
抗蚀剂 57	A-1	0.1	z100/z104	0.5/0.5	N-3	0.008	P-1	10	HR-1	0.4	W-1	0.001	SL-1/SL-6	70/30	1
抗蚀剂 58	A-34	0.3	z101/z105	0.2/1.0	N-8	0.006	P-2	10	HR-19	0.1	W-2	0.002	SL-1/SL-7	90/10	1
抗蚀剂 59	A-6	0.3	z102/z106	0.3/0.5	N-9	0.009	P-3	10	HR-24	0.03	W-3	0.001	SL-1/SL-4	90/10	3

[0983]

抗蚀剂 60	A-13	0.2	z103	0.8	N-4	0.008	P-4	10	HR-37	0.2	W-4	0.001	SL-1/SL-5	70/30	0
抗蚀剂 61	A-5	0.1	z100/z104	0.5/0.5	N-1	0.007	P-5	10	HR-39	0.1	W-5	0.002	SL-1/SL-6/S L-7	80/15/5	10
抗蚀剂 62	A-45	0.3	z101/z105	0.2/1.0	N-6	0.006	P-6	10	C-14	0.08	W-6	0.001	SL-3/SL-8	95/5	3
抗蚀剂 63	A-22	0.3	z102/z106	0.3/0.5	N-2	0.009	P-7	10	C-19	0.06	W-2	0.001	SL-2	100	1
抗蚀剂 64	A-39	0.2	z103	0.8	N-7	0.008	P-8	10	C-1/C-10	0.1/0.03	W-3	0.002	SL-3/SL-4	80/20	2
抗蚀剂 65	A-39	0.2	z103	0.9	N-9	0.008	P-9	10	HR-1	0.4	W-1	0.001	SL-1/SL-6	70/30	1
抗蚀剂 66	A-25	0.3	z93/z99	0.2/0.6	N-8	0.006	P-7	10	HR-19	0.1	W-2	0.002	SL-1/SL-7	90/10	13
抗蚀剂 67	A-3	0.2	z45	0.7	N-3	0.009	P-8	10	HR-24	0.03	W-3	0.001	SL-1/SL-4	90/10	2
抗蚀剂 68	A-15	0.3	z74	1.1	N-8	0.006	P-9	10	HR-37	0.2	W-4	0.001	SL-1/SL-5	70/30	1

比较实例

抗蚀剂 69	-	-	z95	1	N-3	0.012	P-1	10	HR-1	0.2	W-1	0.001	SL-1/SL-6	70/30	-
抗蚀剂 70	-	-	z69/z95	0.5/0.5	N-8	0.012	P-1	10	HR-1	0.1	W-1	0.001	SL-1/SL-7	90/10	-

[0984] 表 6

[0985]

	抗蚀剂组合物	PB (°C)	PEB (°C)	显影剂	冲洗溶液	LWR (nm)	EL (%)	DOF (μm)
实例 1	抗蚀剂 1	110	100	SG-1	SR-1	3.5	12	0.14
实例 2	抗蚀剂 2	105	95	SG-1	SR-2	3.8	13	0.16
实例 3	抗蚀剂 3	110	100	SG-1	SR-1	3.6	12	0.14
实例 4	抗蚀剂 4	105	95	SG-2	-	3.5	13	0.14
实例 5	抗蚀剂 5	100	105	SG-2	SR-3	3.7	12	0.16
实例 6	抗蚀剂 6	105	90	SG-3	SR-1	3.9	13	0.14
实例 7	抗蚀剂 7	95	100	SG-1	-	3.8	12	0.12
实例 8	抗蚀剂 8	90	95	SG-4	SR-1	4.2	10	0.16
实例 9	抗蚀剂 9	100	100	SG-5	SR-5	4.4	9	0.14
实例 10	抗蚀剂 10	110	95	SG-1	-	4.3	9	0.14
实例 11	抗蚀剂 11	105	105	SG-1	SR-1	4.4	10	0.14
实例 12	抗蚀剂 12	110	90	SG-6	SR-1	3.5	12	0.16
实例 13	抗蚀剂 13	105	100	SG-2	-	3.8	12	0.14
实例 14	抗蚀剂 14	100	95	SG-1	SR-1	3.7	13	0.14
实例 15	抗蚀剂 15	105	100	SG-7	SR-1	3.6	12	0.16
实例 16	抗蚀剂 16	95	95	SG-1	SR-3	3.8	13	0.14
实例 17	抗蚀剂 17	90	100	SG-2	-	3.6	12	0.12
实例 18	抗蚀剂 18	100	90	SG-1	SR-4	3.5	12	0.16
实例 19	抗蚀剂 19	110	100	SG-1	SR-1	3.8	12	0.14
实例 20	抗蚀剂 20	105	90	SG-1	SR-5	3.6	13	0.14
实例 21	抗蚀剂 21	110	100	SG-1	-	3.7	12	0.14
实例 22	抗蚀剂 22	105	85	SG-2	SR-1	3.6	13	0.12
实例 23	抗蚀剂 23	100	105	SG-2	SR-1	3.8	12	0.16
实例 24	抗蚀剂 24	105	90	SG-3	-	3.5	12	0.14
实例 25	抗蚀剂 25	95	100	SG-1	SR-1	3.6	13	0.14
实例 26	抗蚀剂 26	90	95	SG-4	SR-1	3.7	12	0.14
实例 27	抗蚀剂 27	100	100	SG-5	SR-3	4.3	10	0.16
实例 28	抗蚀剂 28	110	95	SG-1	SR-1	4.4	9	0.14
实例 29	抗蚀剂 29	105	105	SG-1	-	4.2	10	0.14
实例 30	抗蚀剂 30	110	90	SG-6	SR-1	4.4	9	0.12
实例 31	抗蚀剂 31	105	100	SG-2	SR-5	3.7	12	0.16
实例 32	抗蚀剂 32	100	95	SG-1	SR-1	3.6	13	0.14
实例 33	抗蚀剂 33	105	100	SG-7	-	3.8	12	0.14
实例 34	抗蚀剂 34	95	95	SG-1	SR-1	3.6	12	0.14
实例 35	抗蚀剂 35	90	105	SG-2	SR-2	3.5	12	0.12

[0986]

实例 36	抗蚀剂 36	100	90	SG-1	-	3.8	13	0.16
实例 37	抗蚀剂 37	110	100	SG-1	SR-1	3.6	12	0.14
实例 38	抗蚀剂 38	105	95	SG-1	SR-3	3.7	13	0.14
实例 39	抗蚀剂 39	105	95	SG-2	-	3.6	12	0.14
实例 40	抗蚀剂 40	100	85	SG-2	SR-3	3.5	12	0.16
实例 41	抗蚀剂 41	105	90	SG-3	SR-1	3.8	13	0.14
实例 42	抗蚀剂 42	95	100	SG-1	-	3.6	12	0.12
实例 43	抗蚀剂 43	90	95	SG-4	SR-1	3.7	13	0.16
实例 44	抗蚀剂 44	100	100	SG-5	SR-5	3.6	12	0.14
实例 45	抗蚀剂 45	110	95	SG-1	-	3.8	12	0.14
实例 46	抗蚀剂 46	105	105	SG-1	SR-1	3.5	12	0.14
实例 47	抗蚀剂 47	110	90	SG-6	SR-1	3.6	13	0.14
实例 48	抗蚀剂 48	105	100	SG-2	-	3.5	12	0.12

[0987] 表 6(续)

[0988]

	抗蚀剂组合物	PB (°C)	PEB (°C)	显影剂	冲洗溶液	LWR (nm)	EL (%)	DOF (μm)
实例 49	抗蚀剂 49	100	85	SG-1	SR-1	3.8	12	0.16
实例 50	抗蚀剂 50	105	100	SG-7	SR-1	3.6	13	0.14
实例 51	抗蚀剂 51	95	95	SG-1	SR-3	3.7	12	0.14
实例 52	抗蚀剂 52	90	105	SG-2	-	3.6	13	0.14
实例 53	抗蚀剂 53	100	90	SG-1	SR-1	3.8	12	0.14
实例 54	抗蚀剂 54	105	100	SG-7	SR-1	3.5	12	0.12
实例 55	抗蚀剂 55	95	95	SG-1	SR-3	3.6	12	0.16
实例 56	抗蚀剂 56	90	105	SG-2	-	3.8	13	0.14
实例 57	抗蚀剂 55	105	95	SG-1	-	3.6	12	0.14
实例 58	抗蚀剂 56	110	100	SG-4	SR-1	3.8	12	0.16
实例 59	抗蚀剂 57	105	90	SG-1	SR-1	3.6	12	0.16
实例 60	抗蚀剂 58	95	100	SG-6	SR-1	3.5	13	0.12
实例 61	抗蚀剂 59	90	95	SG-2	-	3.7	12	0.14
实例 62	抗蚀剂 60	100	100	SG-1	SR-1	3.9	13	0.16
实例 63	抗蚀剂 61	110	95	SG-7	SR-1	3.8	12	0.14
实例 64	抗蚀剂 62	105	105	SG-1	SR-3	3.5	12	0.16
实例 65	抗蚀剂 63	110	90	SG-2	-	3.8	12	0.12
实例 66	抗蚀剂 64	105	100	SG-1	SR-4	3.5	13	0.16
实例 67	抗蚀剂 65	100	95	SG-1	SR-1	3.7	13	0.14
实例 68	抗蚀剂 66	105	100	SG-1	SR-5	3.6	12	0.16
实例 69	抗蚀剂 67	95	95	SG-1	-	3.5	12	0.14
实例 70	抗蚀剂 68	90	100	SG-2	SR-1	3.8	13	0.16

[0989]

比较实例 1	抗蚀剂 69	90	100	SG-4	SR-1	5.5	7	0.04
比较实例 2	抗蚀剂 70	100	95	SG-5	SR-1	5.8	7	0.06

[0990] 如由表中的结果所显而易见,在实例 1 至实例 70 中,在 LWR、EL 以及 DOF 方面的性能与不含有化合物 (A) 的比较实例 1 及比较实例 2 相比非常卓越。

[0991] 另外,在使用为由式 (I-2a) 表示的化合物且满足“R₂表示氢原子、未经取代的烷基、未经取代的环烷基或未经取代的烷氧基”的化合物作为化合物 (A) 的实例 1 至实例 7、实例 12 至实例 26、实例 31 至实例 41、实例 56、实例 58 至实例 63、实例 65 以及实例 66 中,LWR 及 EL 的结果更卓越。

[0992] 上述制备的抗蚀剂 1、抗蚀剂 7、抗蚀剂 41、抗蚀剂 42 以及抗蚀剂 51 各经由具有 1:1 线与空间图案及 75nm 线宽的 6%半色调掩模曝光,用氢氧化四甲基铵水溶液 (2.38 质

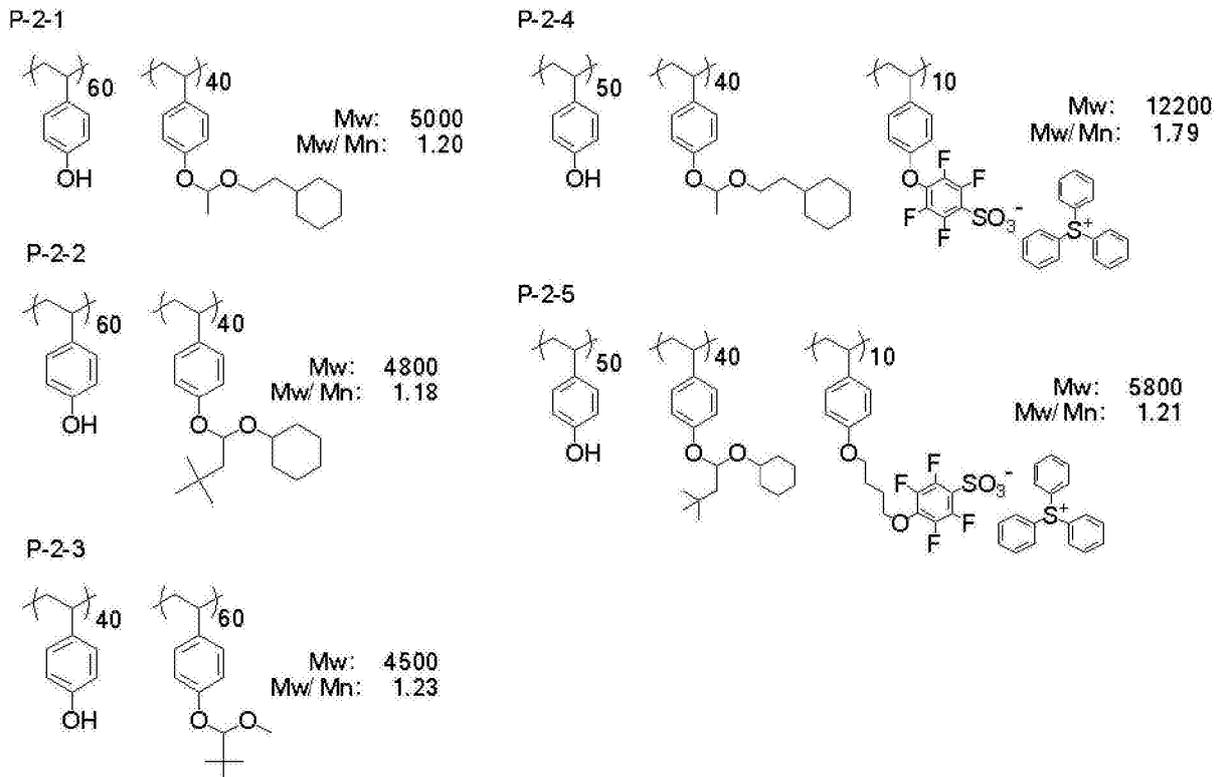
量%) 显影 30 秒,用纯水冲洗且随后旋转干燥,从而获得正型图案。

[0993] [实例 71 至 75 及比较实例 3(EUV 曝光)]

[0994] <酸可分解树脂(P)>

[0995] 使用如下展示的树脂(P-2-1)至树脂(P-2-5)作为酸可分解树脂(P)。在以下树脂中各重复单元的组成比是由摩尔比表示。

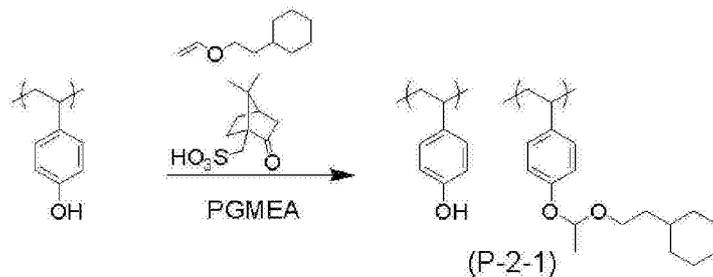
[0996]



[0997] <合成实例 3:树脂(P-2-1)的合成>

[0998] 将 20.0g 聚(对羟基苯乙烯)(VP-2500,由日本曹达株式会社(Nippon Soda Co., Ltd.)生产)溶解于 80.0g 丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中。向此溶液中添加 10.3g 的 2-环己基乙基乙烯基醚及 20mg 樟脑磺酸,且在室温下搅拌混合物 2 小时。此外,添加 84mg 三乙胺且搅拌片刻后,将反应溶液转移至含有 100mL 乙酸乙酯的分液漏斗。用 50mL 蒸馏水洗涤有机层三次,且此后,在蒸发器中浓缩此有机层。将所获得的聚合物溶解于 300mL 丙酮中且通过逐滴添加至 3,000g 己烷而再沉淀,且过滤沉淀,获得 18.3g(P-2-1)。

[0999]

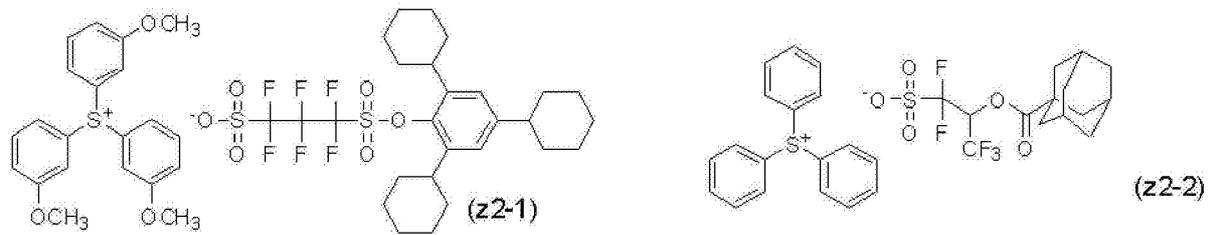


[1000] 以与树脂(P-2-1)相同的方式合成树脂(P-2-2)至树脂(P-2-5)。

[1001] <酸产生剂>

[1002] 使用如下展示的化合物 (z2-1) 及化合物 (z2-2) 作为酸产生剂。

[1003]



[1004] 关于其他组分、显影剂以及冲洗溶液,使用 [实例 1 至实例 70 以及比较实例 1 及比较实例 2(ArF 曝光)] 中所述的那些。

[1005] (1) 感光化射线性或感放射线性树脂组合物的涂布溶液的制备及涂布

[1006] 将下表 7 中所示的组分溶解于同一表中所示的溶剂中以产生以固体含量计 3.4 质量%的浓度,且经由孔径为 0.05 μm 的聚乙烯过滤器过滤各所获得的溶液以制备感光化射线性或感放射线性树脂组合物(抗蚀剂组合物)溶液。

[1007] 通过使用由东京电子株式会社(Tokyo Electron Ltd.)制造的旋涂机标号 8(Mark 8)来将此感光化射线性或感放射线性树脂组合物溶液涂布于之前经六甲基二硅氮烷(HMDS)处理的 6 英寸硅晶片上,且在热板上在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 60 秒,获得厚度为 50nm 的抗蚀剂膜。

[1008] (2) EUV 曝光及显影

[1009] 经由曝光掩模(线/空间 = 1/1),通过使用 EUV 曝光装置(微曝光工具,由艾克斯特(Exitech)制造,NA :0.3,四极,外 σ :0.68,内 σ :0.36)以图案方式曝光上述(1)中所获得的涂布有抗蚀剂膜的晶片。在照射后,在热板上在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下加热晶片 60 秒,接着通过用下表中所示的有机显影剂覆液 30 秒来显影,通过使用下表 7 中所示的冲洗溶液来进行冲洗,在 4,000rpm 的旋转速度下旋转 30 秒且在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 60 秒,获得线宽为 50nm 的 1:1 线与空间图案的抗蚀剂图案。

[1010] (3) 抗蚀剂图案的评估

[1011] 使用扫描电子显微镜(S-9380II,由日立株式会社制造),通过以下方法就灵敏度及分辨率来评估所获得的抗蚀剂图案。所得结果展示于下表 7 中。

[1012] (3-1) 灵敏度

[1013] 将低于其则无法解析线宽为 50nm 的 1:1 线与空间图案的照射能量视为灵敏度(Eop)。值愈小表示性能愈佳。

[1014] (3-2) 分辨率

[1015] 将低于其则无法在上述 Eop 下区别 1:1 线与空间图案的最小线宽视为分辨率。值愈小表示性能愈佳。

[1016] (酸可分解性的评估方法)

[1017] 使用各实例中的树脂(P)及化合物(A),根据上述<酸可分解性的评估方法>执行酸可分解性的评估,且在所有情况下,膜厚度小于 30nm,证实树脂(P)并未分解(即,树脂(P)不与由化合物(A)生成的酸相互作用)。

[1018] 表 7

[1019]

	树脂 (P)	浓度	化合物 (A)	浓度	酸产生 剂	浓度	碱性化合 物	浓度	溶剂	质量比
实例 71	P-2-1	86.6	A-2	3	z2-1	10	N-7	0.3	SL-1/SL-5	40/60
实例 72	P-2-2	86.9	A-43	3	z2-2	10	-	0	SL-1/SL-5	40/60
实例 73	P-2-3	86.7	A-39	3	z2-1	10	N-4	0.2	SL-1/SL-5	40/60
实例 74	P-2-4	96.6	A-5	3	无	0	N-6	0.3	SL-1/SL-6	40/60
实例 75	P-2-5	96.9	A-21	3	无	0	-	0	SL-1/SL-5	40/60
比较实例 3	P-2-1	88.9	-	0	z2-1	10	N-3	1	SL-1/SL-6	40/60

[1020] 各组分的浓度表示以总固体含量浓度计的浓度（质量%）。

[1021] 表 7（续）

[1022]

	表面活性 剂	浓度	显影剂	冲洗溶液	灵敏度 (mJ/cm ²)	分辨率 (nm)	酸可分解性的评 估, 加热后的残留 膜 (nm)
实例 71	W-1	0.1	SG-1	无	25.0	30	5
实例 72	W-2	0.1	SG-1	SR-1	26.0	28	8
实例 73	W-1	0.1	SG-1	SR-1	24.0	30	10
实例 74	W-1	0.1	SG-1	无	25.0	28	8
实例 75	W-2	0.1	SG-1	SR-1	27.0	30	5
比较实例 3	W-1	0.1	SG-1	无	29.0	40	-

[1023] 各组分的浓度表示以总固体含量浓度计的浓度（质量%）。

[1024] 如表中所示的结果显而易见, 在实例 71 至实例 75 中, 分辨率与不含有化合物 (A) 的比较实例 3 相比非常卓越。

[1025] 此外, 使用抗蚀剂 1 至抗蚀剂 3 且参照例如 US8, 227, 183B 的实例 7, 在线与空间掩模图案曝光后执行乙酸丁酯显影与碱性显影两个, 从而可形成间距为 1/2 的掩模图案的图案。

[1026] 此外, 除向显影剂 (乙酸丁酯) 添加少量三正辛胺之外, 以与实例 1 至实例 3 中相同的方式执行评估, 从而也可在这些情况下形成良好的图案。

[1027] 在以上各页中, 描述实例, 但本发明并不仅仅局限于这些实例, 但例如在以下实施例中, 图案形成也是可能的。

[1028] • 通过在各实例中向含有机溶剂的显影剂添加约 1 质量% 含氮碱性化合物 (诸如三辛胺) 来执行负型显影的实施例。

[1029] • 各实例中将暴露于 ArF 准分子激光替换为 EUV 曝光的实施例, 或此外, 以上述“可尤其在执行 EUV 曝光或电子束曝光时适用的树脂”形式呈现的树脂 (含有含芳族环单元的树脂) 用作抗蚀剂组合物中的树脂的实施例。

[1030] 此外,关于实例中所形成的图案,在评估及测量后,通过解离溶液将图案自基板剥离。具体而言,通过使用单个晶片加工装置,在基板上供应具有 70 质量%二甲亚砷及 15 质量%单乙醇胺以及 15 质量%二乙二醇胺的组合物的解离溶液,且剥离抗蚀剂图案。

[1031] 工业适用性

[1032] 根据本发明,可提供一种图案形成方法、一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物、一种抗蚀剂膜以及一种化合物,确保形成超细图案(尤其具有 50nm 或更小的沟槽宽度的沟槽图案或具有 50nm 或更小的孔尺寸的孔图案)、诸如线宽粗糙度的粗糙度性能及散焦性能高且分辨率及曝光宽容度卓越,以及一种使用所述方法、组合物、膜或化合物的电子元件的制造方法,以及一种电子元件。

[1033] 本申请是基于 2013 年 3 月 1 日申请的日本专利申请(日本专利申请第 2013-041153 号)、2013 年 3 月 1 日申请的美国临时申请(美国临时申请第 61/771,245 号)、2014 年 2 月 20 日申请的日本专利申请(日本专利申请第 2014-030830 号),且其内容以引用的方式并入本文中。