



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113168098 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 202080006340.9

山本庆 白石康晴 王惠瑜

(22) 申请日 2020.01.08

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

(30) 优先权数据

2019-012483 2019.01.28 JP

2019-156928 2019.08.29 JP

2019-191123 2019.10.18 JP

代理人 薛海蛟

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.05.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/000235 2020.01.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/158313 JA 2020.08.06

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 后藤研由 小岛雅史 上村稔

权利要求书2页 说明书98页 附图1页

(54) 发明名称

感光化射线性或感辐射线性树脂组合物、抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种能够形成缺陷被抑制的图案的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物。并且,提供一种使用了上述感光化射线性或感辐射线性树脂组合物的抗蚀剂膜及图案形成方法、以及使用了上述图案形成方法的电子器件的制造方法。感光化射线性或感辐射线性树脂组合物包含酸分解性树脂以及通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物,上述通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物包含:选自化合物(I)~化合物(III)组成的组中的1种以上;以及选自以通式(1)表示的化合物及由通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上。

1. 一种感光化射线性或感辐射线性树脂组合物,其包含:

酸分解性树脂;以及

通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物,

所述通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物包含:选自由下述化合物I~下述化合物III组成的组中的1种以上;以及选自由以下述通式(1)表示的化合物及由下述通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上,

化合物I:是分别具有各1个下述结构部位X及下述结构部位Y的化合物,并且通过光化射线或辐射线的照射,产生包含来源于下述结构部位X的下述第1酸性部位及来源于下述结构部位Y的下述第2酸性部位的酸,

结构部位X:由阴离子部位 $A_1^-$ 及阳离子部位 $M_1^+$ 组成,并且通过光化射线或辐射线的照射形成由 $HA_1$ 表示的第1酸性部位的结构部位,

结构部位Y:由阴离子部位 $A_2^-$ 及阳离子部位 $M_2^+$ 组成,并且通过光化射线或辐射线的照射形成与由所述结构部位X形成的所述第1酸性部位不同结构的由 $HA_2$ 表示的第2酸性部位的结构部位,

其中,化合物I满足下述条件I,

条件I:在所述化合物I中将所述结构部位X中的所述阳离子部位 $M_1^+$ 及所述结构部位Y中的所述阳离子部位 $M_2^+$ 置换为 $H^+$ 而成的化合物PI具有:酸解离常数 $a_1$ ,来源于将所述结构部位X中的所述阳离子部位 $M_1^+$ 置换为 $H^+$ 而成且由 $HA_1$ 表示的酸性部位;以及酸解离常数 $a_2$ ,来源于将所述结构部位Y中的所述阳离子部位 $M_2^+$ 置换为 $H^+$ 而成且由 $HA_2$ 表示的酸性部位,并且,所述酸解离常数 $a_2$ 大于所述酸解离常数 $a_1$ ,

化合物II:是具有2个以上的所述结构部位X、及所述结构部位Y的化合物,并且通过光化射线或辐射线的照射产生包含2个以上的来源于所述结构部位X的所述第1酸性部位及来源于所述结构部位Y的所述第2酸性部位的酸,

其中,化合物II满足下述条件II,

条件II:在所述化合物II中将所述结构部位X中的所述阳离子部位 $M_1^+$ 及所述结构部位Y中的所述阳离子部位 $M_2^+$ 置换为 $H^+$ 而成的化合物PII具有:酸解离常数 $a_1$ ,来源于将所述结构部位X中的所述阳离子部位 $M_1^+$ 置换为 $H^+$ 而成且由 $HA_1$ 表示的酸性部位;以及酸解离常数 $a_2$ ,来源于将所述结构部位Y中的所述阳离子部位 $M_2^+$ 置换为 $H^+$ 而成且由 $HA_2$ 表示的酸性部位,并且,所述酸解离常数 $a_2$ 大于所述酸解离常数 $a_1$ ,

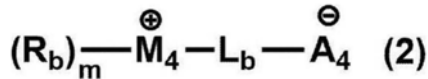
化合物III:是具有2个以上的所述结构部位X、及下述结构部位Z的化合物,并且通过光化射线或辐射线的照射产生包含2个以上的来源于所述结构部位X的所述第1酸性部位及所述结构部位Z的酸,

结构部位Z:能够中和酸的非离子性的部位,



通式(1)中, $M_3^+$ 表示有机阳离子, $A_3^-$ 表示阴离子性官能团, $R_a$ 表示氢原子或1价的有机基团, $La$ 表示单键或2价的连接基团,

其中,在将通式(1)中的 $M_3^+$ 置换为 $H^+$ 的由 $HA_3-La-R_a$ 表示的化合物Q中,由 $HA_3$ 表示的酸性部位的酸解离常数为-2.0以上,



所述通式(2)中,  $M_4^+$ 表示硫离子或碘离子,  $m$ 表示1或2, 当 $M_4^+$ 为硫离子时 $m$ 为2, 当 $M_4^+$ 为碘离子时 $m$ 为1,  $R_b$ 分别独立地表示任选含有杂原子的烷基或烯基、芳基或杂芳基,  $L_b$ 表示2价的连接基团,  $A_4^-$ 表示阴离子性官能团,

另外, 当 $m$ 为2时, 2个 $R_b$ 任选相互键合而形成环,

其中, 在将通式(2)中的 $A_4^-$ 替换为 $HA_4$ 的由 $HA_4 - L_b - M_4^+ - (R_b)_m$ 表示的化合物R中, 由 $HA_4$ 表示的酸性部位的酸解离常数为-2.0以上。

2. 根据权利要求1所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物, 其中,

在所述化合物PI及所述化合物PII中, 所述酸解离常数 $a_1$ 与所述酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上。

3. 根据权利要求1或2所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物, 其中,

在所述化合物PI及所述化合物PII中, 所述酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物, 其中,

在所述化合物Q及所述化合物R中, 所述酸解离常数为2.0以下。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物, 其中,

所述通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物包含: 所述化合物(I); 以及选自由以所述通式(1)表示的化合物及由所述通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物, 其中,

所述通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物包含: 所述化合物(I); 以及选自由以所述通式(1)表示的化合物及由所述通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上,

在所述化合物PI中所述酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下, 并且在所述化合物Q及所述化合物R中所述酸解离常数为2.0以下, 或者,

在所述化合物PI中所述酸解离常数 $a_1$ 与所述酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上, 并且在所述化合物Q及所述化合物R中所述酸解离常数为2.0以下。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物, 其中,

所述通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物包含: 所述化合物(I); 以及选自由以所述通式(1)表示的化合物及由所述通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上,

在所述化合物PI中所述酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下, 在所述化合物PI中所述酸解离常数 $a_1$ 与所述酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上, 并且在所述化合物Q及所述化合物R中所述酸解离常数为2.0以下。

8. 一种抗蚀剂膜, 其使用权利要求1至7中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物而形成。

9. 一种图案形成方法, 其包括如下工序:

使用权利要求1至7中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物在载体上形成抗蚀剂膜的工序;

对所述抗蚀剂膜进行曝光的工序; 以及

使用显影液对所述经曝光的抗蚀剂膜进行显影的工序。

10. 一种电子器件的制造方法, 其包括权利要求9所述的图案形成方法。

## 感光化射线性或感辐射线性树脂组合物、抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光化射线性或感辐射线性树脂组合物、抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。

### 背景技术

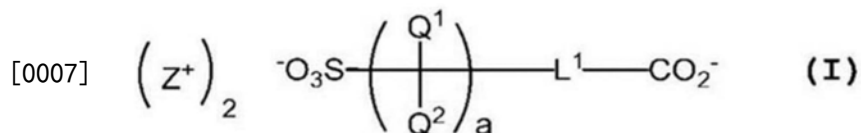
[0002] 为了弥补由于在KrF准分子激光(248nm)用抗蚀剂之后因光吸收引起的灵敏度的降低,使用了利用化学放大的图案形成方法。例如,在正型化学放大法中,首先,曝光部中所含的光产酸剂通过光照射分解而产生酸。然后,在曝光后的烘烤(PEB:Post Exposure Bake)过程等中,通过所产生的酸的催化作用,将感光化射线性或感辐射线性树脂组合物中所含的树脂所具有的碱不溶性的基团变为碱溶性的基团等,从而使对显影液的溶解性变化。之后,例如使用碱性水溶液进行显影。由此,去除曝光部而得到期望的图案。

[0003] 为了半导体元件的微细化,曝光光源的短波长化及投影透镜的高数值孔径(高NA)化不断进展,现在正在开发以具有193nm波长的ArF准分子激光作为光源的曝光机。

[0004] 在这种现状下,提出了各种构成作为感光化射线性或感辐射线性树脂组合物。

[0005] 例如,在专利文献1中,作为抗蚀剂组合物中使用的成分,公开了含有由下述式(I)表示的盐的产酸剂。

[0006] [化学式1]



[0008] 以往技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2015-024989号

### 发明内容

[0011] 发明要解决的技术课题

[0012] 本发明人等对专利文献1中记载的抗蚀剂组合物进行了研究,结果发现在使用上述抗蚀剂组合物形成图案时,图案中产生了较多缺陷。即,明确了需要对上述抗蚀剂组合物进行进一步改善,以抑制所形成图案的缺陷。

[0013] 因此,本发明的课题在于提供一种能够形成缺陷被抑制的图案的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物。

[0014] 并且,本发明的课题在于提供一种使用了上述感光化射线性或感辐射线性树脂组合物的抗蚀剂膜及图案形成方法、以及使用了上述图案形成方法的电子器件的制造方法。

[0015] 用于解决技术课题的手段

[0016] 本发明人等为了解决上述问题进行了深入研究,结果发现通过以下结构能够解决

上述问题。

[0017] (1)一种感光化射线性或感辐射线性树脂组合物,其包含:

[0018] 酸分解性树脂;以及

[0019] 通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物,

[0020] 上述通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物包含:选自由后述化合物(I)~下述化合物(III)组成的组中的1种以上;以及选自由以后述通式(1)表示的化合物及由后述通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上。

[0021] (2)根据(1)所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物,其中,在上述化合物PI及上述化合物PII中,上述酸解离常数 $a_1$ 与上述酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上。

[0022] (3)根据(1)或(2)所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物,其中,在上述化合物PI及上述化合物PII中,上述酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下。

[0023] (4)根据(1)至(3)中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物,其中,在上述化合物Q及上述化合物R中,上述酸解离常数为2.0以下。

[0024] (5)根据(1)至(4)中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物,其中,上述通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物包含:上述化合物(I);以及选自由以上述通式(1)表示的化合物及由上述通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上。

[0025] (6)根据(1)至(5)中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物,其中,上述通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物包含:上述化合物(I);以及选自由以上述通式(1)表示的化合物及由上述通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上,

[0026] 在上述化合物PI中,上述酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,并且在上述化合物Q及上述化合物R中,上述酸解离常数为2.0以下,或者,

[0027] 在上述化合物PI中,上述酸解离常数 $a_1$ 与上述酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且在上述化合物Q及上述化合物R中,上述酸解离常数为2.0以下。

[0028] (7)根据(1)至(6)中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物,其中,上述通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物包含:上述化合物(I);以及选自由以上述通式(1)表示的化合物及由上述通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上,

[0029] 在上述化合物PI中,上述酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,在上述化合物PI中,上述酸解离常数 $a_1$ 与上述酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且在上述化合物Q及上述化合物R中,上述酸解离常数为2.0以下。

[0030] (8)一种抗蚀剂膜,其使用(1)至(7)中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物而形成。

[0031] (9)一种图案形成方法,其具有如下工序:使用(1)至(7)中任一项所述的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物在载体上形成抗蚀剂膜的工序;

[0032] 对上述抗蚀剂膜进行曝光的工序;以及

[0033] 使用显影液对上述经曝光的抗蚀剂膜进行显影的工序。

[0034] (10)一种电子器件的制造方法,其包括(9)中记载的图案形成方法。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明,能够提供一种能够形成缺陷被抑制的图案的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物。

[0037] 并且,根据本发明,能够提供一种使用了上述感光化射线性或感辐射线性树脂组合物的抗蚀剂膜及图案形成方法、以及使用了上述图案形成方法的电子器件的制造方法。

### 附图说明

[0038] 图1是用于说明图案形成后的缺陷评价的评价方法的示意图,是通过测长扫描电子显微镜(SEM)观察到的缺陷的一例。

[0039] 图2是用于说明图案形成后的缺陷评价的评价方法的示意图,是通过测长扫描电子显微镜(SEM)观察到的缺陷的另一例。

### 具体实施方式

[0040] 以下,对本发明进行详细说明。

[0041] 可以根据本发明的代表性实施方式来说明以下记载的构成要件,但本发明并不限于这种实施方式。

[0042] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,除非与本发明的宗旨相反,否则未记述经取代和未经取代的标记除了包含不具有取代基的基团以外,还包含具有取代基的基团。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),还包含具有取代基的烷基(取代烷基)。并且,本说明书中的“有机基团”是指含有至少一个碳原子的基团。

[0043] 除非另有说明,否则取代基优选为1价的取代基。

[0044] 本说明书中的“光化射线”或“辐射线”是指,例如汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光:Extreme Ultraviolet)、X射线及电子束(EB:Electron Beam)等。本说明书中的“光”是指光化射线或辐射线。

[0045] 除非另有说明,否则本说明书中的“曝光”不仅包含使用汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线、X射线及EUV光等进行的曝光,还包含使用电子束及离子束等粒子射线进行的描绘。

[0046] 在本说明书中,“~”用于表示将记载于其前后的数值作为下限值和上限值而包含的含义。

[0047] 除非另有说明,否则本说明书中标记的2价基团的键合方向不受限制。

[0048] 例如,当由通式“X-Y-Z”表示的化合物中的Y为-COO-时,Y可以是-CO-O-,也可以是-O-CO-。并且,上述化合物可以是“X-CO-O-Z”,也可以是“X-O-CO-Z”。

[0049] 在本说明书中,(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,并且(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0050] 在本说明书中,树脂的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)及分散度(还称为分子量分布)(Mw/Mn)被定义为通过利用GPC(Gel Permeation Chromatography,凝胶渗透色谱)装置(由TOSOH CORPORATION制造的HLC-8120GPC)的GPC测定(溶剂:四氢呋喃,流量(样品注入量):10 $\mu$ L,柱(column):由TOSOH CORPORATION制造的TSK gel Multipore HXL-M,柱温度:40 $^{\circ}$ C,流速:1.0mL/分钟,检测器:示差折射率检测器(Refractive Index Detector))进行的聚苯乙烯换算值。

[0051] 在本说明书中,酸解离常数(pKa)表示水溶液中的pKa,具体地,是使用下述软件包1通过计算求出基于哈密特(Hammett)的取代基常数和公知文献值的数据库的值。在本说明

书中记载的pKa的值均表示使用该软件包并通过计算求出的值。

[0052] 软件包1:Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994-2007ACD/Labs)。

[0053] 另一方面,pKa也可以通过分子轨道算法求出。作为该具体方法,可以举出通过基于热力学循环计算水溶液中的H<sup>+</sup>解离自由能来进行计算的方法。关于H<sup>+</sup>解离自由能的计算方法,例如可以通过DFT(密度泛函方法)进行计算,但是在文献等中已经报告了其他各种方法,并不限于此。另外,存在多个能够实现DFT的软件,例如可以举出Gaussian16。

[0054] 如上所述,本说明书中的pKa是指利用软件包1通过计算基于哈米特的取代基常数和公知文献值的数据库的值而求出的值,但是在通过该方法无法计算pKa时,采用基于DFT(密度泛函方法)通过Gaussian16得到的值。

[0055] 并且,如上所述,本说明书中的pKa是指“水溶液中的pKa”,但是在无法计算水溶液中的pKa时,采用“二甲基亚砜(DMSO)溶液中的pKa”。

[0056] 在本说明书中,作为卤素原子,例如可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0057] [感光化射线性或感辐射线性树脂组合物]

[0058] 作为本发明的感光化射线性或感辐射线性树脂组合物(以下,还称为“抗蚀剂组合物”)的特征点,可以举出作为通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物(以下,还简称为“光产酸剂”),包含选自后述的化合物(I)~化合物(III)组成的组中的1种以上(以下,还称为“光产酸剂B”)、以及选自以后述通式(1)表示的化合物及由后述通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上(以下,还称为“光产酸剂C”)。

[0059] 此次,本发明人等对上述专利文献1的抗蚀剂组合物中所含的光产酸剂进行了研究,结果明确了如专利文献1中使用的包含由上述式(I)表示的盐的产酸剂那样,在分子内包含多价(例如2价)盐结构的光产酸剂由于抗蚀剂组合物中的上述盐结构,容易使光产酸剂彼此和/或与其他成分凝聚,其结果,在形成图案时会产生很多缺陷。

[0060] 本发明人等对上述见解进行了深入研究,结果明确了抗蚀剂组合物包含选自后述的化合物(I)~化合物(III)组成的组中的化合物(相当于在分子内包含多价的盐结构的光产酸剂)、以及共轭酸的pKa为-2.0以上的由后述通式(1)表示的化合物和/或由后述通式(2)表示的化合物(即,通过曝光产生相对弱酸的光产酸剂)作为光产酸剂时,抗蚀剂组合物中的上述凝聚得到抑制,并能够抑制所形成的图案的缺陷。

[0061] 其作用机理尚不清楚,但推测是由于通过由上述通式(1)表示的化合物和/或由后述通式(2)表示的化合物的作用,选自后述的化合物(I)~化合物(III)组成的组中的化合物与抗蚀剂组合物中的其他成分相容性得到了提高。

[0062] 而且,本发明人等确认了由上述抗蚀剂组合物形成的图案的LWR性能也优异。

[0063] 即,在以往的通常的抗蚀剂组合物中,如果光产酸剂和酸扩散控制剂分别仅作为单独的化合物添加到组合物中,则光产酸剂彼此之间或酸扩散控制剂彼此之间容易凝聚。因此,在以往的通常的抗蚀剂组合物中,在所形成的抗蚀剂膜中存在光产酸剂的浓度高(或低)的部分、以及酸扩散控制剂的浓度高(或低)的部分,容易产生光产酸剂与酸扩散控制剂的浓度分布的不均匀。其结果,在抗蚀剂膜被曝光时,在抗蚀剂膜中产生的酸的量和扩散也产生不均,成为显影后得到的图案的宽度不均匀的原因。

[0064] 另一方面,后述的化合物(I)~化合物(III)在一个分子中包含具有相当于光产酸

剂的功能的结构部位X、以及具有相当于酸扩散控制剂的功能的结构部位(结构部位Y或结构部位Z)这两者,因此在抗蚀剂膜中,能够使上述结构部位各自的存在比率恒定。

[0065] 因此,即使在抗蚀剂膜被曝光时,在抗蚀剂膜中产生的酸的量和扩散也容易变得均匀,显影后得到的图案的宽度也容易稳定。即,所形成的图案的LWR性能优异。

[0066] 尤其,当通过对上述化合物(I)~化合物(III)照射光化射线或辐射线而产生的酸的酸解离常数在规定范围内时,所形成的图案的LWR性能更优异。

[0067] 以下,对本发明的抗蚀剂组合物进行详细说明。

[0068] 本发明的抗蚀剂组合物可以为正型抗蚀剂组合物,也可以为负型抗蚀剂组合物。并且,可以是碱性显影用抗蚀剂组合物,也可以是有有机溶剂显影用抗蚀剂组合物。

[0069] 本发明的抗蚀剂组合物典型地是化学放大型抗蚀剂组合物。

[0070] 以下,首先对本发明的抗蚀剂组合物的各种成分进行详细说明。

[0071] (光产酸剂)

[0072] 作为通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物(光产酸剂),本发明的抗蚀剂组合物包含:选自由下述化合物(I)~下述化合物(III)组成的组中的1种以上(光产酸剂B);以及选自由以下述通式(1)表示的化合物及由下述通式(2)表示的化合物组成的组中的1种以上(光产酸剂C)。

[0073] 以下,首先对光产酸剂B进行说明。

[0074] <光产酸剂B>

[0075] (化合物(I))

[0076] 以下,对化合物(I)进行说明。

[0077] 化合物(I):是分别具有各1个下述结构部位X及下述结构部位Y的化合物,并且通过光化射线或辐射线的照射,产生包含来源于下述结构部位X的下述第1酸性部位及来源于下述结构部位Y的下述第2酸性部位的酸

[0078] 结构部位X:由阴离子部位 $A_1^-$ 及阳离子部位 $M_1^+$ 组成,并且通过光化射线或辐射线的照射,形成由 $HA_1$ 表示的第1酸性部位的结构部位

[0079] 结构部位Y:由阴离子部位 $A_2^-$ 及阳离子部位 $M_2^+$ 组成,并且通过光化射线或辐射线的照射,形成与在上述结构部位X形成的上述第1酸性部位不同结构的由 $HA_2$ 表示的第2酸性部位的结构部位

[0080] 其中,化合物(I)满足下述条件I。

[0081] 条件I:在上述化合物(I)中,将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 及上述结构部位Y中的上述阳离子部位 $M_2^+$ 替换为 $H^+$ 而成的化合物PI具有:酸解离常数 $a_1$ ,来源于将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 替换为 $H^+$ 而成且由 $HA_1$ 表示的酸性部位;以及酸解离常数 $a_2$ ,来源于将上述结构部位Y中的上述阳离子部位 $M_2^+$ 替换为 $H^+$ 而成且由 $HA_2$ 表示的酸性部位,并且,上述酸解离常数 $a_2$ 大于上述酸解离常数 $a_1$ 。

[0082] 另外,通过上述方法求出酸解离常数 $a_1$ 及酸解离常数 $a_2$ 。关于化合物PI的酸解离常数 $a_1$ 及酸解离常数 $a_2$ ,更具体地说明,在求出化合物PI的酸解离常数时,化合物PI(化合物PI相当于“具有 $HA_1$ 及 $HA_2$ 的化合物”。)成为“具有 $A_1^-$ 及 $HA_2$ 的化合物”时的pKa为酸解离常数 $a_1$ ,上述“具有 $A_1^-$ 及 $HA_2$ 的化合物”成为“具有 $A_1^-$ 及 $A_2^-$ 的化合物”时的pKa为酸解离常数 $a_2$ 。

[0083] 并且,上述化合物PI相当于通过对化合物(I)照射光化射线或辐射线而产生的酸。

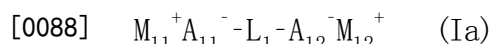


[0084] 从所形成的图案的LWR性能更优异的观点考虑,在上述化合物PI中,酸解离常数a1与上述酸解离常数a2之差优选为2.0以上,更优选为3.0以上。另外,酸解离常数a1与上述酸解离常数a2之差的上限值并没有特别限制,例如为15.0以下。

[0085] 并且,从所形成的图案的LWR性能更优异的观点考虑,在上述化合物PI中,酸解离常数a2例如为6.5以下,从化合物(I)在抗蚀剂组合物内的阳离子部位的稳定性更优异的观点考虑,在上述化合物PI中,酸解离常数a2优选为2.0以下,更优选为1.0以下。另外,作为酸解离常数a2的下限值,例如为-5.0以上,优选为-3.5以上,更优选为-2.0以上。

[0086] 并且,从所形成的图案的LWR性能更优异的观点考虑,在上述化合物PI中,酸解离常数a1优选为2.0以下,更优选为0.5以下,进一步优选为-0.1以下。另外,作为酸解离常数a1的下限值,优选为-15.0以上。

[0087] 作为化合物(I),并没有特别限制,例如可以举出由下述通式(Ia)表示的化合物。



[0089] 通式(Ia)中,“ $M_{11}^+A_{11}^-$ ”及“ $A_{12}^-M_{12}^+$ ”分别相当于结构部位X及结构部位Y。化合物(Ia)通过光化射线或辐射线的照射产生由 $HA_{11}^-L_1-A_{12}^-H$ 表示的酸。即,“ $M_{11}^+A_{11}^-$ ”形成由 $HA_{11}^-$ 表示的第1酸性部位,“ $A_{12}^-M_{12}^+$ ”形成与上述第1酸性部位不同结构的由 $HA_{12}^-$ 表示的第2酸性部位。

[0090] 通式(Ia)中, $M_{11}^+$ 及 $M_{12}^+$ 分别独立地表示有机阳离子。

[0091]  $A_{11}^-$ 及 $A_{12}^-$ 分别独立地表示阴离子性官能团。其中, $A_{12}^-$ 表示与由 $A_{11}^-$ 表示的阴离子性官能团不同的结构。

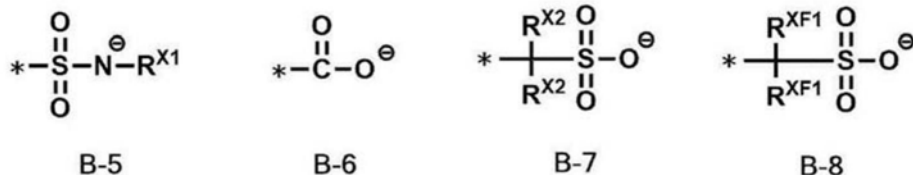
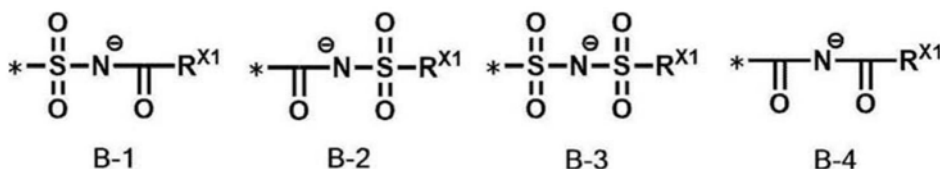
[0092]  $L_1$ 表示2价的连接基团。

[0093] 其中,在上述通式(Ia)中,在将由 $M_{11}^+$ 及 $M_{12}^+$ 表示的有机阳离子置换为 $H^+$ 而成的化合物PIa( $HA_{11}^-L_1-A_{12}^-H$ )中,来源于由 $A_{12}^-H$ 表示的酸性部位的酸解离常数a2大于来源于由 $HA_{11}^-$ 表示的酸性部位的酸解离常数a1。另外,酸解离常数a1和酸解离常数a2的优选值如上所述。

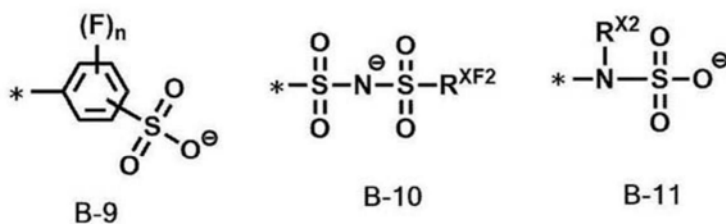
[0094] 通式(Ia)中,由 $M_{11}^+$ 及 $M_{12}^+$ 表示的有机阳离子如下所述。

[0095] 作为由 $A_{11}^-$ 及 $A_{12}^-$ 表示的阴离子性官能团,例如可以举出由下述通式(B-1)~通式(B-13)表示的基团。

[0096] [化学式2]



[0097]



[0098] 通式 (B-1) ~ (B-13) 中,\*表示键合位置。

[0099] 另外,通式 (B-12) 中的\*也优选是相对于不是-CO-及-SO<sub>2</sub>-中的任一个基团的键合位置。[0100] 通式 (B-1) ~ (B-5) 及通式 (B-12) 中,R<sup>X1</sup>表示有机基团。[0101] 作为R<sup>X1</sup>,优选为直链状、支链状或环状的烷基或芳基。

[0102] 上述烷基的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10。

[0103] 上述烷基可以具有取代基。作为取代基,优选为氟原子或氰基。当上述烷基具有氟原子作为取代基时,其可以是全氟烷基。

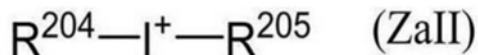
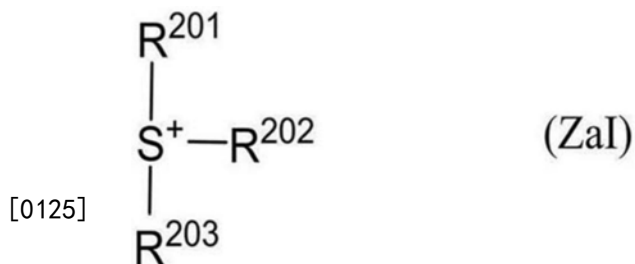
[0104] 并且,上述烷基中,碳原子可以被羰基取代。

[0105] 作为上述芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。

[0106] 上述芳基可以具有取代基。作为取代基,优选为氟原子、全氟烷基(例如,优选碳原子数为1~10,更优选碳原子数为1~6。)或氰基。

[0107] 另外,在通式 (B-5) 中,R<sup>X1</sup>中的与N<sup>-</sup>直接键合的原子还优选不是-CO-中的碳原子及-SO<sub>2</sub>-中的硫原子中的任一种。[0108] 另外,通式 (B-3) 中的R<sup>X1</sup>优选不含氟原子。[0109] 通式 (B-7) 及 (B-11) 中,R<sup>X2</sup>表示氢原子或除氟原子及全氟烷基以外的取代基。[0110] 作为由R<sup>X2</sup>表示的除氟原子及全氟烷基以外的取代基,优选为除全氟烷基以外的烷基(可以是直链状、支链状或环状中的任一种)。

- [0111] 上述烷基的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10。
- [0112] 上述烷基优选不具有氟原子。即,当上述烷基具有取代基时,优选除氟原子以外的取代基。
- [0113] 通式(B-8)中, $R^{XF1}$ 表示氢原子、氟原子或全氟烷基。其中,多个 $R^{XF1}$ 中至少一个表示氟原子或全氟烷基。
- [0114] 由 $R^{XF1}$ 表示的全氟烷基的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10,进一步优选为1~6。
- [0115] 通式(B-10)中, $R^{XF2}$ 表示氟原子或全氟烷基。
- [0116] 由 $R^{XF2}$ 表示的全氟烷基的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10,进一步优选为1~6。
- [0117] 通式(B-9)中,n表示0~4的整数。
- [0118] 作为由 $A_{11}^-$ 及 $A_{12}^-$ 表示的阴离子性官能团的组合,并没有特别限制,例如,当 $A_{11}^-$ 为由通式(B-8)或(B-10)表示的基团时,作为由 $A_{12}^-$ 表示的阴离子性官能团,可以举出由通式(B-1)~(B-7)、(B-9)或(B-11)~(B-13)表示的基团,当 $A_{11}^-$ 为由通式(B-7)表示的基团时,作为由 $A_{12}^-$ 表示的阴离子性官能团,可以举出由通式(B-6)表示的基团,当 $A_{11}^-$ 为由通式(B-9)表示的基团时,作为由 $A_{12}^-$ 表示的阴离子性官能团,可以举出由通式(B-6)表示的基团,当 $A_{11}^-$ 为由通式(B-1)表示的基团时,作为由 $A_{12}^-$ 表示的阴离子性官能团,可以举出由通式(B-3)表示的基团。
- [0119] 通式(Ia)中,作为由 $L_1$ 表示的2价的连接基团,并没有特别限制,可以举出-CO-、-NR-、-CO-、-O-、亚烷基(优选碳原子数为1~6。可以是直链状,也可以是支链状)、亚环烷基(优选碳原子数为3~15)、亚烯基(优选碳原子数为2~6)、2价的脂肪族杂环基(优选为在环结构内具有至少一个N原子、O原子、S原子或Se原子的5~10元环,更优选为5~7元环,进一步优选为5~6元环。)、2价的芳香族杂环基(优选为在环结构内具有至少一个N原子、O原子、S原子或Se原子的5~10元环,更优选为5~7元环,进一步优选为5~6元环。)、2价的芳香族烃环基(优选为6~10元环,进一步优选为6元环。)及将它们组合多个而成的2价的连接基团等。上述R可以举出氢原子或1价的有机基团。作为1价的有机基团,并没有特别限制,例如优选为烷基(优选碳原子数为1~6)。
- [0120] 这些2价的连接基团还可以包含选自由-S-、-S0-及-SO<sub>2</sub>-组成的组中的基团。
- [0121] 并且,上述亚烷基、上述亚环烷基、上述亚烯基、上述2价的脂肪族杂环基、2价的芳香族杂环基及2价的芳香族烃环基可以被取代基取代。作为取代基,例如,可以举出卤素原子(优选为氟原子)。
- [0122] 通式(Ia)中,对由 $M_{11}^+$ 及 $M_{12}^+$ 表示的有机阳离子的优选形态进行详细说明。
- [0123] 由 $M_{11}^+$ 及 $M_{12}^+$ 表示的有机阳离子分别独立地优选为由通式(ZaI)表示的有机阳离子(阳离子(ZaI))或由通式(ZaII)表示的有机阳离子(阳离子(ZaII))。
- [0124] [化学式3]



[0126] 在上述通式 (ZaI) 中,

[0127]  $R^{201}$ 、 $R^{202}$  及  $R^{203}$  分别独立地表示有机基团。

[0128] 作为  $R^{201}$ 、 $R^{202}$  及  $R^{203}$  的有机基团的碳原子数通常为 1~30, 优选为 1~20。并且,  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  中的 2 个可以键合而形成环结构, 也可以在环内含有氧原子、硫原子、酯基、酰胺基或羰基。作为  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  中的 2 个键合而形成的基团, 例如可以举出亚烷基 (例如, 亚丁基及亚戊基等) 及  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0129] 作为通式 (ZaI) 中的有机阳离子的优选方式, 可以举出后述的阳离子 (ZaI-1)、阳离子 (ZaI-2)、由通式 (ZaI-3b) 表示的有机阳离子 (阳离子 (ZaI-3b)) 及由通式 (ZaI-4b) 表示的有机阳离子 (阳离子 (ZaI-4b))。

[0130] 首先, 对阳离子 (ZaI-1) 进行说明。

[0131] 阳离子 (ZaI-1) 是上述通式 (ZaI) 中  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  中的至少一个为芳基的芳基铈阳离子。

[0132] 芳基铈阳离子中, 可以是  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  全部为芳基, 也可以是  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  中的一部分为芳基, 其余为烷基或环烷基。

[0133] 并且,  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  中的 1 个是芳基,  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  中的其余 2 个可以键合而形成环结构, 也可以在环内含有氧原子、硫原子、酯基、酰胺基或羰基。作为  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  中的 2 个键合而形成的基团, 例如, 可以举出 1 个以上的亚甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、酰胺基和/或羰基取代的亚烷基 (例如, 亚丁基、亚戊基或  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )。

[0134] 作为芳基铈阳离子, 例如, 可以举出三芳基铈阳离子、二芳基烷基铈阳离子、芳基二烷基铈阳离子、二芳基环烷基铈阳离子及芳基二环烷基铈阳离子。

[0135] 作为芳基铈化合物中所含的芳基, 优选为苯基或萘基, 更优选为苯基。芳基可以是包含具有氧原子、氮原子或硫原子等的杂环结构的芳基。作为杂环结构, 可以举出吡咯残基、呋喃残基、噻吩残基、吡啶残基、苯并呋喃残基及苯并噻吩残基等。当芳基铈阳离子具有 2 个以上的芳基时, 2 个以上的芳基可以相同, 也可以不同。

[0136] 芳基铈阳离子根据需要而具有的烷基或环烷基优选碳原子数为 1~15 的直链状烷基、碳原子数为 3~15 的支链状烷基或碳原子数为 3~15 的环烷基, 例如, 可以举出甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环丁基及环己基等。

[0137] 作为  $R^{201}$ ~ $R^{203}$  中的芳基、烷基及环烷基可以具有的取代基, 可以分别独立地举出烷基 (例如碳原子数为 1~15)、环烷基 (例如碳原子数为 3~15)、芳基 (例如碳原子数为 6~14)、烷氧基 (例如碳原子数为 1~15)、环烷基烷氧基 (例如碳原子数为 1~15)、卤素原子、羟

基及苯硫基。

[0138] 上述取代基在可能的情况下还可以具有取代基,例如,上述烷基可以具有卤素原子作为取代基,成为三氟甲基等卤化烷基。

[0139] 接着,对阳离子(ZaI-2)进行说明。

[0140] 阳离子(ZaI-2)是式(ZaI)中的 $R^{201} \sim R^{203}$ 分别独立地表示不具有芳香环的有机基团的阳离子。在此,芳香环还包括含有杂原子的芳香族环。

[0141] 作为 $R^{201} \sim R^{203}$ 的不具有芳香环的有机基团,通常碳原子数为1~30,优选碳原子数为1~20。

[0142]  $R^{201} \sim R^{203}$ 分别独立地优选为烷基、环烷基、烯丙基或乙烯基,更优选为直链状或支链状的2-氧代烷基、2-氧代环烷基或烷氧基羰基甲基,进一步优选为直链状或支链状的2-氧代烷基。

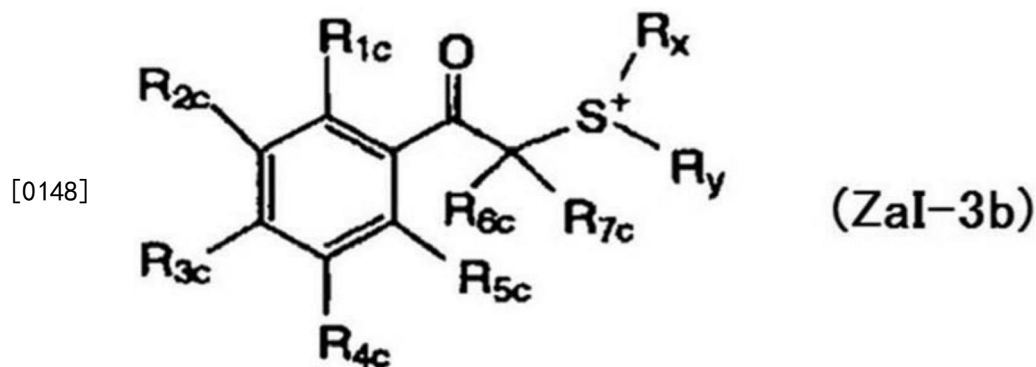
[0143] 作为 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的烷基及环烷基,例如,可以举出碳原子数为1~10的直链状烷基或碳原子数为3~10的支链状烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基及戊基),以及碳原子数为3~10的环烷基(例如环戊基、环己基及降冰片基)。

[0144]  $R^{201} \sim R^{203}$ 可以被卤素原子、烷氧基(例如碳原子数为1~5)、羟基、氰基或硝基进一步取代。

[0145] 接着,对阳离子(ZaI-3b)进行说明。

[0146] 阳离子(ZaI-3b)是由下述通式(ZaI-3b)表示的阳离子。

[0147] [化学式4]



[0149] 通式(ZaI-3b)中,

[0150]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、环烷基羰氧基、卤素原子、羟基、硝基、烷硫基或芳硫基。

[0151]  $R_{6c}$ 及 $R_{7c}$ 分别独立地表示氢原子、烷基(叔丁基等)、环烷基、卤素原子、氰基或芳基。

[0152]  $R_x$ 及 $R_y$ 分别独立地表示烷基、环烷基、2-氧代烷基、2-氧代环烷基、烷氧基羰基烷基、烯丙基或乙烯基。

[0153]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意2个以上、 $R_{5c}$ 与 $R_{6c}$ 、 $R_{6c}$ 与 $R_{7c}$ 、 $R_{5c}$ 与 $R_x$ 以及 $R_x$ 与 $R_y$ 可以分别键合而形成环,该环可以分别独立地含有氧原子、硫原子、酮基、酯键或酰胺键。

[0154] 作为上述环,可以举出芳香族或非芳香族的烃环、芳香族或非芳香族的杂环以及将这些环组合2个以上而成的多环式稠环。作为环,可以举出3~10元环,优选为4~8元环,更优选为5元环或6元环。

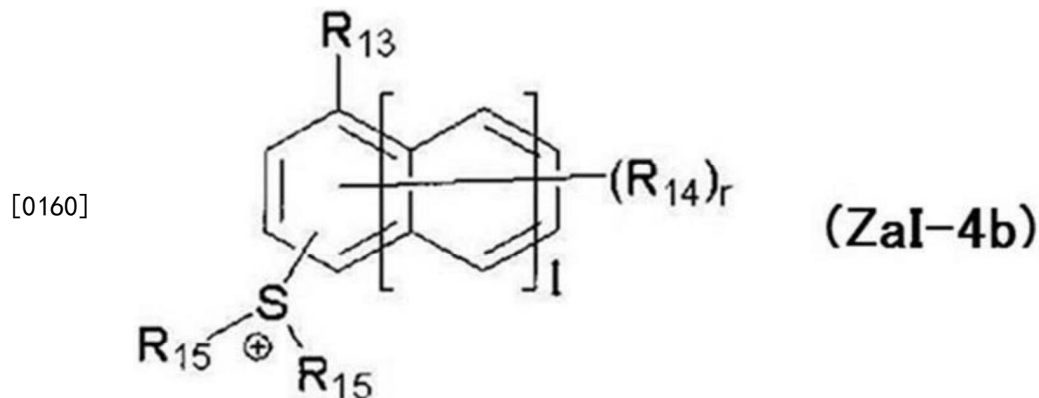
[0155] 作为 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意2个以上、 $R_{6c}$ 与 $R_{7c}$ 以及 $R_x$ 与 $R_y$ 键合而形成的基团,可以举出亚丁基及亚戊基等亚烷基。该亚烷基中的亚甲基可以被氧原子等杂原子取代。

[0156] 作为 $R_{5c}$ 与 $R_{6c}$ 以及 $R_{5c}$ 与 $R_x$ 键合而形成的基团,优选为单键或亚烷基。作为亚烷基,可以举出亚甲基及亚乙基等。

[0157] 接着,对阳离子(ZaI-4b)进行说明。

[0158] 阳离子(ZaI-4b)是由下述通式(ZaI-4b)表示的阳离子。

[0159] [化学式5]



[0161] 通式(ZaI-4b)中,

[0162] l表示0~2的整数。

[0163] r表示0~8的整数。

[0164] R<sub>13</sub>表示氢原子、氟原子、羟基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基或具有环烷基的基团(可以是环烷基本身,也可以是部分含有环烷基的基团)。这些基团也可以具有取代基。

[0165] R<sub>14</sub>表示羟基、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(可以是环烷基本身,也可以是部分含有环烷基的基团)。这些基团也可以具有取代基。当存在多个R<sub>14</sub>时,分别独立地表示羟基等上述基团。

[0166] R<sub>15</sub>分别独立地表示烷基、环烷基或萘基。这些基团也可以具有取代基。2个R<sub>15</sub>可以相互键合而形成环。当2个R<sub>15</sub>相互键合而形成环时,可以在环骨架内含有氧原子或氮原子等杂原子。在一个方式中,优选2个R<sub>15</sub>为亚烷基,并且相互键合而形成环结构。

[0167] 在通式(ZaI-4b)中,R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>及R<sub>15</sub>的烷基为直链状或支链状。烷基的碳原子数优选为1~10。作为烷基,更优选为甲基、乙基、正丁基或叔丁基等。

[0168] 接着,对通式(ZaII)进行说明。

[0169] 通式(ZaII)中,R<sup>204</sup>及R<sup>205</sup>分别独立地表示芳基、烷基或环烷基。

[0170] 作为R<sup>204</sup>及R<sup>205</sup>的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。R<sup>204</sup>及R<sup>205</sup>的芳基可以是包含具有氧原子、氮原子或硫原子等的杂环的芳基。作为具有杂环的芳基的骨架,例如,可以举出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯并呋喃及苯并噻吩等。

[0171] 作为R<sup>204</sup>及R<sup>205</sup>的烷基及环烷基,优选碳原子数为1~10的直链状烷基或碳原子数为3~10的支链状烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基或戊基)或碳原子数为3~10的环烷基(例如环戊基、环己基或降冰片基)。

[0172] R<sup>204</sup>及R<sup>205</sup>的芳基、烷基及环烷基可以分别独立地具有取代基。作为R<sup>204</sup>及R<sup>205</sup>的芳基、烷基及环烷基可以具有的取代基,例如,可以举出烷基(例如碳原子数为1~15)、环烷基

(例如碳原子数为3~15)、芳基(例如碳原子数6~15)、烷氧基(例如碳原子数为1~15)、卤素原子、羟基及苯硫基等。

[0173] (化合物(II))

[0174] 接着,对化合物(II)进行说明。

[0175] 化合物(II):是具有2个以上的上述结构部位X、及上述结构部位Y的化合物,并且通过光化射线或辐射线的照射,产生包含2个以上的来源于上述结构部位X的上述第1酸性部位及来源于上述结构部位Y的上述第2酸性部位的酸

[0176] 其中,化合物(II)满足下述条件II。

[0177] 条件II:在上述化合物(II)中,将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 及上述结构部位Y中的阳离子部位 $M_2^+$ 置换为 $H^+$ 而成的化合物PII具有:酸解离常数 $a_1$ ,来源于将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 置换为 $H^+$ 而成且由 $HA_1$ 表示的酸性部位;以及酸解离常数 $a_2$ ,来源于将上述结构部位Y中的上述阳离子部位 $M_2^+$ 置换为 $H^+$ 而成且由 $HA_2$ 表示的酸性部位,并且,上述酸解离常数 $a_2$ 大于上述酸解离常数 $a_1$ 。

[0178] 通过上述方法求出酸解离常数 $a_1$ 及酸解离常数 $a_2$ 。

[0179] 在此,更具体地对化合物PII的酸解离常数 $a_1$ 及酸解离常数 $a_2$ 进行说明。当化合物(II)例如是产生具有2个来源于上述结构部位X的上述第1酸性部位、及1个来源于上述结构部位Y的上述第2酸性部位的酸的化合物时,化合物PII相当于“具有2个 $HA_1$ 和 $HA_2$ 的化合物”。在求出该化合物PII的酸解离常数时,化合物PII成为“具有1个 $A_1^-$ 、以及1个 $HA_1$ 和 $HA_2$ 的化合物”时的pKa为酸解离常数 $a_1$ ，“具有2个 $A_1^-$ 和 $HA_2$ 的化合物”成为“具有2个 $A_1^-$ 和 $A_2^-$ 的化合物”时的pKa为酸解离常数 $a_2$ 。即,当化合物PII具有多个来源于将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 置换为 $H^+$ 而成且由 $HA_1$ 表示的酸性部位的酸解离常数时,将其最小值视为酸解离常数 $a_1$ 。

[0180] 并且,上述化合物PII相当于通过对化合物(II)照射光化射线或辐射线而产生的酸。

[0181] 另外,化合物(II)可以具有多个上述结构部位Y。

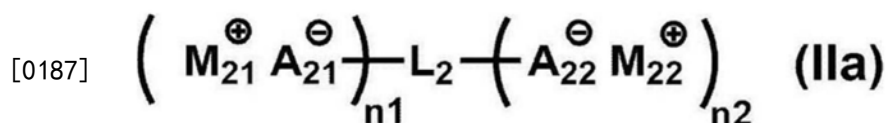
[0182] 从所形成的图案的LWR性能更优异的观点考虑,在上述化合物PII中,酸解离常数 $a_1$ 与上述酸解离常数 $a_2$ 之差优选为2.0以上,更优选为3.0以上。另外,酸解离常数 $a_1$ 与上述酸解离常数 $a_2$ 之差的上限值并没有特别限制,例如为15.0以下。

[0183] 并且,在上述化合物PII中,酸解离常数 $a_2$ 例如为6.5以下,从化合物(II)在抗蚀剂组合体内的阳离子部位的稳定性更优异的观点考虑,酸解离常数 $a_2$ 优选为2.0以下,更优选为1.0以下。另外,作为酸解离常数 $a_2$ 的下限值,优选为-2.0以上。

[0184] 并且,从所形成的图案的LWR性能更优异的观点考虑,在上述化合物PII中,酸解离常数 $a_1$ 优选为2.0以下,更优选为0.5以下,进一步优选为-0.1以下。另外,作为酸解离常数 $a_1$ 的下限值,优选为-15.0以上。

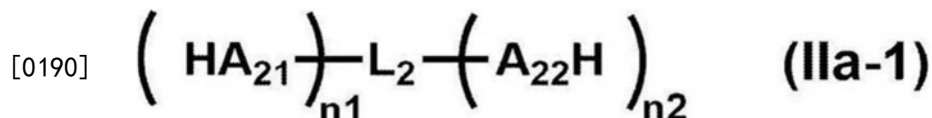
[0185] 作为化合物(II),没有特别限制,例如可以举出由下述通式(IIa)表示的化合物。

[0186] [化学式6]



[0188] 通式(IIa)中,“ $M_{21}^+A_{21}^-$ ”及“ $A_{22}^-M_{22}^+$ ”分别相当于结构部位X及结构部位Y。化合物(IIa)通过光化射线或辐射线的照射产生由下述通式(IIa-1)表示的酸。即,“ $M_{21}^+A_{21}^-$ ”形成由 $HA_{21}$ 表示的第1酸性部位,“ $A_{22}^-M_{22}^+$ ”形成与上述第1酸性部位不同结构的由 $HA_{22}$ 表示的第2酸性部位。

[0189] [化学式7]



[0191] 通式(IIa)中, $M_{21}^+$ 及 $M_{22}^+$ 分别独立地表示有机阳离子。

[0192]  $A_{21}^-$ 及 $A_{22}^-$ 分别独立地表示阴离子性官能团。其中, $A_{22}^-$ 表示与由 $A_{21}^-$ 表示的阴离子性官能团不同的结构。

[0193]  $L_2$ 表示(n1+n2)价的有机基团

[0194] n1表示2以上的整数。

[0195] n2表示1以上的整数。

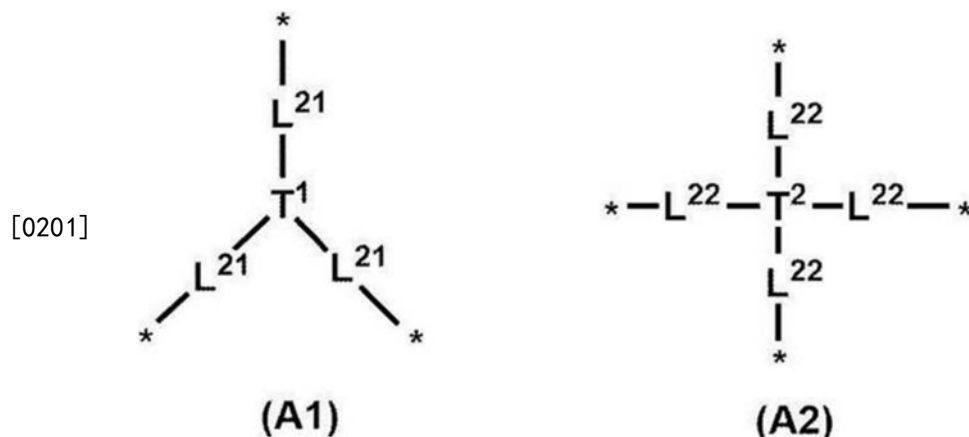
[0196] 其中,在下述通式(IIa)中,在将由 $M_{21}^+$ 及 $M_{22}^+$ 表示的有机阳离子置换为 $H^+$ 而成的化合物PIIa(相当于由上述通式(IIa-1)表示的化合物。)中,来源于由 $A_{22}H$ 表示的酸性部位的酸解离常数a2大于来源于由 $HA_{21}$ 表示的酸性部位的酸解离常数a1。另外,酸解离常数a1和酸解离常数a2的优选值如上所述。

[0197] 上述通式(IIa)中, $M_{21}^+$ 、 $M_{22}^+$ 、 $A_{21}^-$ 及 $A_{22}^-$ 分别与上述通式(Ia)中的 $M_{11}^+$ 、 $M_{12}^+$ 、 $A_{11}^-$ 及 $A_{12}^-$ 的含义相同,优选方式也相同。

[0198] 上述通式(IIa)中,n1个 $M_{21}^+$ 彼此、n1个 $A_{21}^-$ 彼此分别表示相互相同的基团。

[0199] 上述通式(IIa)中,作为由 $L_2$ 表示的(n1+n2)价的有机基团,并没有特别限制,例如可以举出由下述(A1)及下述(A2)表示的基团等。另外,下述(A1)及(A2)中,\*中至少2个表示与 $A_{21}^-$ 的键合位置,\*中至少一个表示与 $A_{22}^-$ 的键合位置。

[0200] [化学式8]



[0202] 上述(A1)及(A2)中, $T^1$ 表示3价的烃环基或3价的杂环基, $T^2$ 表示碳原子、4价的烃环基或4价的杂环基。

[0203] 上述烃环基可以是芳香族烃环基,也可以是脂肪族烃环基。上述烃环基中所含的碳原子数优选为6~18,更优选为6~14。



[0204] 上述杂环基可以是芳香族杂环基,也可以是脂肪族杂环基。上述杂环优选为在环结构内具有至少一个N原子、O原子、S原子或Se原子的5~10元环,更优选为5~7元环,进一步优选为5~6元环。

[0205] 并且,上述(A1)及(A2)中, $L^{21}$ 及 $L^{22}$ 分别独立地表示单键或2价的连接基团。

[0206] 作为由 $L^{21}$ 及 $L^{22}$ 表示的2价的连接基团,与上述通式(Ia)中的由 $L_1$ 表示的2价连接基团的含义相同,优选方式也相同。

[0207]  $n_1$ 表示2以上的整数。上限并没有特别限制,例如为6以下,优选为4以下,更优选为3以下。

[0208]  $n_2$ 表示1以上的整数。上限并没有特别限制,例如为3以下,优选为2以下。

[0209] (化合物(III))

[0210] 接着,对化合物(III)进行说明。

[0211] 化合物(III):是具有2个以上的上述结构部位X、及下述结构部位Z的化合物,并且通过光化射线或辐射线的照射,产生包含2个以上的来源于上述结构部位X的上述第1酸性部位及上述结构部位Z的酸

[0212] 结构部位Z:能够中和酸的非离子性的部位

[0213] 作为能够中和结构部位Z中的酸的非离子性部位,并没有特别限制,例如,优选为包含具有能够与质子发生静电相互作用的基团或电子的官能团的部位。

[0214] 作为具有能够与质子发生静电相互作用的基团或电子的官能团,例如,可以举出具有环状聚醚等大环化合物结构的官能团,或者具有如下氮原子的官能团,该氮原子带有不贡献于 $\pi$ 共轭的未共享电子对。带有不贡献于 $\pi$ 共轭的未共享电子对的氮原子例如是具有下述式所示的部分结构的氮原子。

[0215] [化学式9]



[0217] 作为具有能够与质子发生静电相互作用的基团或电子的官能团的部分结构,例如可以举出冠醚结构、氮杂冠醚结构、伯胺结构、仲胺结构、叔胺结构、吡啶结构、咪唑结构及吡嗪结构等,其中,优选为伯胺结构、仲胺结构、叔胺结构。

[0218] 在上述化合物(III)中,在将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 置换为 $H^+$ 而成的化合物PIII中,从所形成的图案的LWR性能更优异的观点考虑,来源于将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 置换为 $H^+$ 而成且由 $HA_1$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_1$ 优选为2.0以下,更优选为0.5以下,进一步优选为-0.1以下。另外,作为酸解离常数 $a_1$ 的下限值,优选为-15.0以上。

[0219] 另外,当化合物PIII具有多个来源于将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 置换为 $H^+$ 而成且由 $HA_1$ 表示的酸性部位的酸解离常数时,将其最小值视为酸解离常数 $a_1$ 。

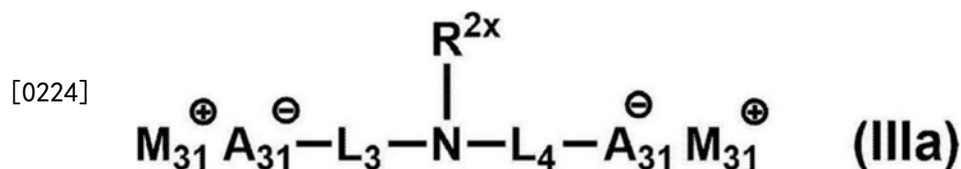
[0220] 即,当化合物(III)例如是产生具有2个来源于上述结构部位X的上述第1酸性部位、及上述结构部位Z的酸的化合物时,化合物PIII相当于“具有2个 $HA_1$ 的化合物”。在求出该化合物PIII的酸解离常数时,化合物PIII成为“具有1个 $A_1^-$ 和1个 $HA_1$ 的化合物”时的 $pK_a$ 为酸解离常数 $a_1$ 。即,当化合物PIII具有多个来源于将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$

置换为H<sup>+</sup>而成且由HA<sub>1</sub>表示的酸性部位的酸解离常数时,将其最小值视为酸解离常数a<sub>1</sub>。

[0221] 另外,在上述化合物(III)中,将上述结构部位X中的上述阳离子部位M<sub>1</sub><sup>+</sup>置换为H<sup>+</sup>而成的化合物PIII是指,例如当化合物(III)是由后述的化合物(IIIa)表示的化合物时,相当于HA<sub>31</sub>-L<sub>3</sub>-N(R<sup>2X</sup>)-L<sub>4</sub>-A<sub>31</sub>H。

[0222] 作为化合物(III),并没有特别限制,例如可以举出由下述通式(IIIa)表示的化合物。

[0223] [化学式10]



[0225] 通式(IIIa)中,“M<sub>31</sub><sup>+</sup>A<sub>31</sub><sup>-</sup>”相当于结构部位X。化合物(IIIa)通过光化射线或辐射线的照射产生由HA<sub>31</sub>-L<sub>3</sub>-N(R<sup>2X</sup>)-L<sub>4</sub>-A<sub>31</sub>H表示的酸。即,“M<sub>31</sub><sup>+</sup>A<sub>31</sub><sup>-</sup>”形成由HA<sub>31</sub>表示的第1酸性部位。

[0226] 通式(IIIa)中,M<sub>31</sub><sup>+</sup>表示有机阳离子。

[0227] A<sub>31</sub><sup>-</sup>表示阴离子性官能团。

[0228] L<sub>3</sub>及L<sub>4</sub>分别独立地表示2价的连接基团。

[0229] R<sup>2X</sup>表示1价的有机基团。

[0230] 上述通式(IIIa)中,M<sub>31</sub><sup>+</sup>及A<sub>31</sub><sup>-</sup>分别与上述通式(Ia)中的M<sub>11</sub><sup>+</sup>及A<sub>11</sub><sup>-</sup>的含义相同,优选方式也相同。

[0231] 上述通式(IIIa)中,L<sub>3</sub>及L<sub>4</sub>分别与上述通式(Ia)中的L<sub>1</sub>的含义相同,优选方式也相同。

[0232] 上述通式(IIIa)中,2个M<sub>31</sub><sup>+</sup>彼此、及2个A<sub>31</sub><sup>-</sup>彼此分别表示相互相同的基团。

[0233] 通式(IIIa)中,作为由R<sup>2X</sup>表示的1价的有机基团,并没有特别限制,例如,可以举出-CH<sub>2</sub>-可以被选自由-CO-、-NH-、-O-、-S-、-SO-及-SO<sub>2</sub>-组成的组中的1种或2种以上组合取代的、烷基(优选碳原子数为1~10。可以是直链状,也可以是支链状)、环烷基(优选碳原子数为3~15)或烯基(优选碳原子数为2~6)等。

[0234] 并且,上述亚烷基、上述亚环烷基及上述亚烯基可以被取代基取代。

[0235] 由上述化合物(I)~(III)表示的化合物的分子量优选为300~3000,更优选为500~2000,进一步优选为700~1500。

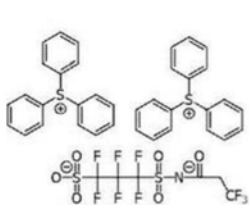
[0236] 相对于组合物的所有固体成分,由上述化合物(I)~(III)表示的化合物的含量优选为0.1~35.0质量%,更优选为0.1~20.0质量%,进一步优选为1.0~20.0质量%,尤其优选为1.0~15质量%。

[0237] 固体成分意指在形成抗蚀剂膜的成分,不包含溶剂。并且,只要是形成抗蚀剂膜的成分,即使其性状为液体状,也视为固体成分。

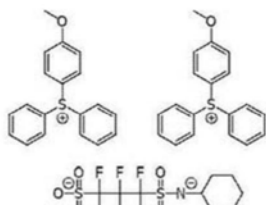
[0238] 由上述化合物(I)~(III)表示的化合物可以单独使用1种,也可以使用2种以上。当使用2种以上时,优选其总含量在上述优选含量的范围内。

[0239] 以下示出由上述化合物(I)~(III)表示的化合物的优选例。

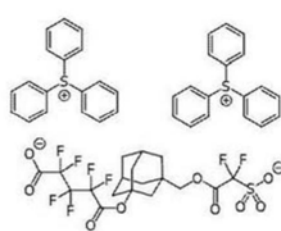
[0240] [化学式11]



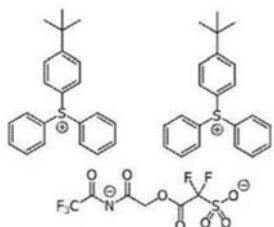
B-1



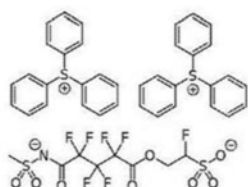
B-2



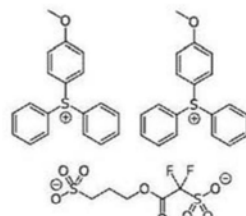
B-3



B-4

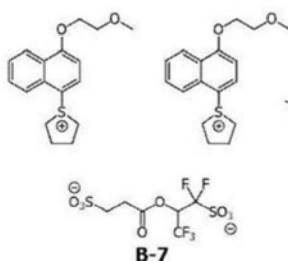


B-5

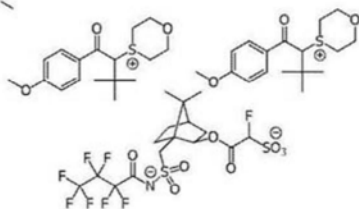


B-6

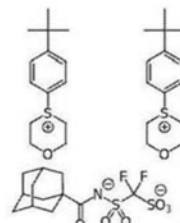
[0241]



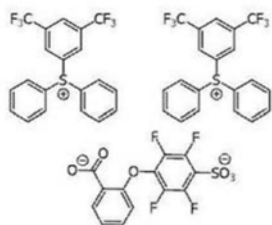
B-7



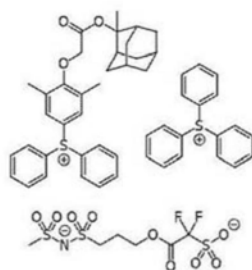
B-8



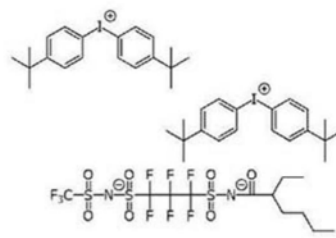
B-9



B-10

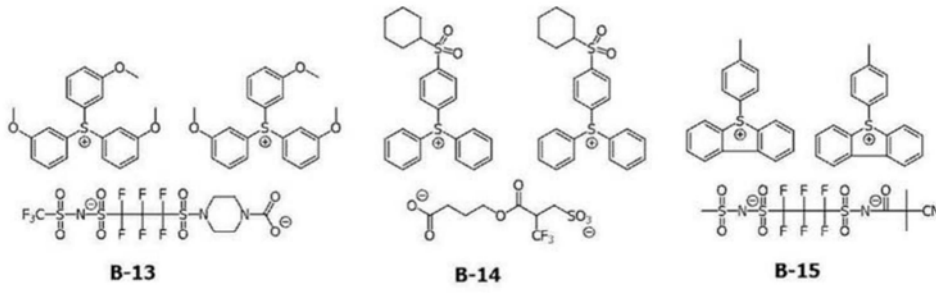


B-11

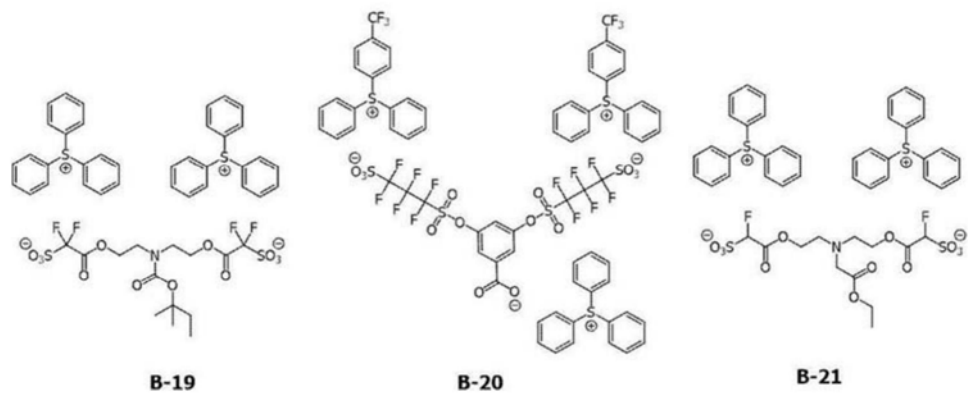
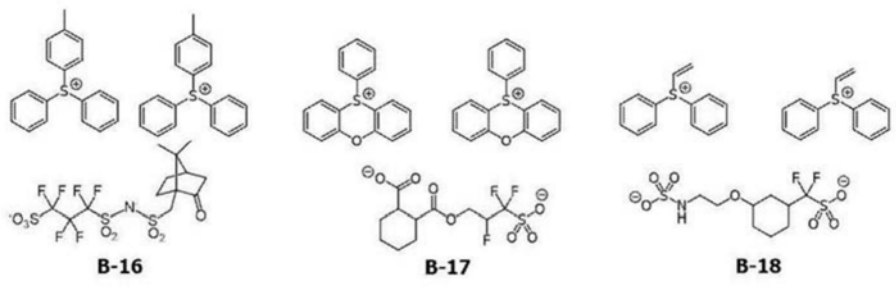


B-12

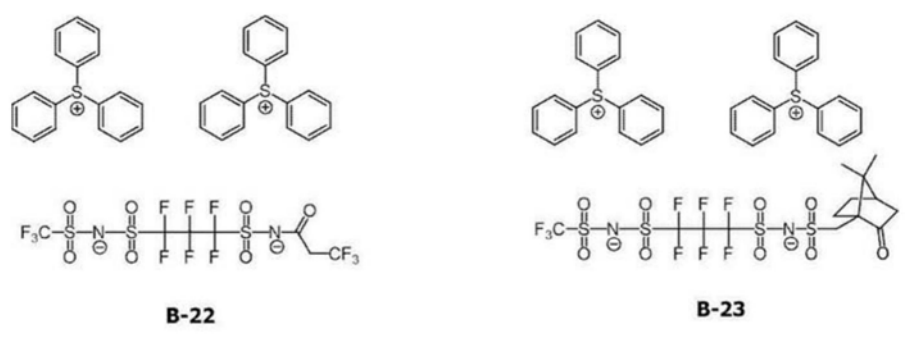
[0242] [化学式12]



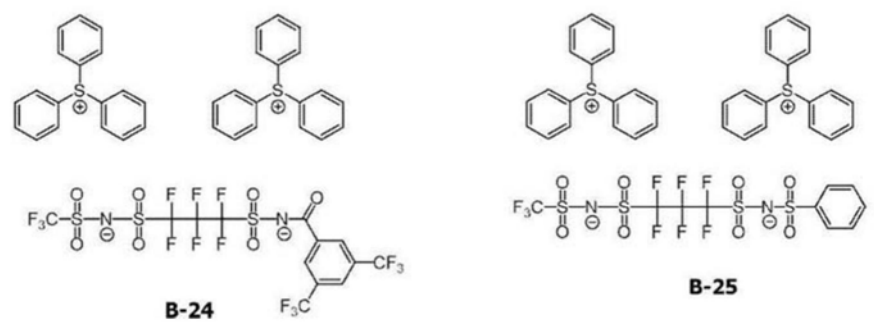
[0243]



[0244] [化学式13]



[0245]

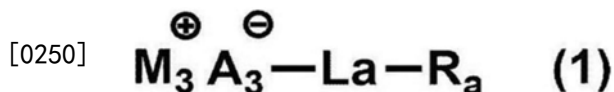


[0246] <光产酸剂C>

[0247] 接着,对光产酸剂C进行说明。

[0248] 以下,首先对由通式(1)表示的化合物进行说明。

[0249] [化学式14]



[0251] 通式(1)中, $M_3^+$ 表示有机阳离子。 $A_3^-$ 表示阴离子性官能团。

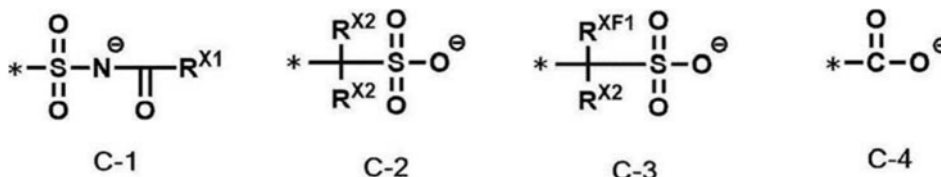
[0252]  $R_a$ 表示氢原子或1价的有机基团。 $La$ 表示单键或2价的连接基团。

[0253] 其中,在将通式(1)中的 $M_3^+$ 置换为 $H^+$ 的由 $HA_3 - La - R_a$ 表示的化合物Q(即,相当于上述通式(1)的共轭酸。)中,由 $HA_3$ 表示的酸性部位的酸解离常数为-2.0以上。

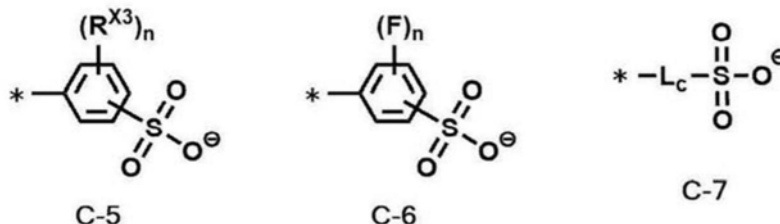
[0254] 作为由 $M_3^+$ 表示的有机阳离子,与化合物(Ia)中的 $M_{11}^+$ 的含义相同,优选方式也相同。

[0255] 作为由 $A_3^-$ 表示的阴离子性官能团,并没有特别限制,例如表示由下述通式(C-1)~(C-7)表示的基团。

[0256] [化学式15]



[0257]



[0258] 通式(C-1)中, $R^{\text{X}1}$ 表示有机基团。

[0259] 作为 $R^{\text{X}1}$ ,优选为直链状、支链状或环状的烷基。

[0260] 述烷基的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10。

[0261] 上述烷基可以具有取代基。作为取代基,优选为氟原子或氰基。当上述烷基具有氟原子作为取代基时,其可以是全氟烷基。

[0262] 通式(C-2)及(C-3)中, $R^{\text{X}2}$ 表示氢原子或除氟原子及全氟烷基以外的取代基。

[0263] 作为由 $R^{\text{X}2}$ 表示的除氟原子及全氟烷基以外的取代基,优选为除全氟烷基以外的烷基(可以是直链状、支链状或环状中的任一种)。

[0264] 上述烷基的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10。

[0265] 上述烷基优选不具有氟原子。即,当上述烷基具有取代基时,优选除氟原子以外的取代基。

[0266] 通式(C-3)中, $R^{\text{XF}1}$ 表示氟原子或全氟烷基。

[0267] 由 $R^{\text{XF}1}$ 表示的全氟烷基的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10,进一步优选为1~6。

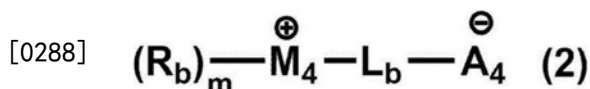
- [0268] 通式(C-5)中, $R^{X3}$ 表示有机基团。
- [0269] 作为由 $R^{X2}$ 表示的有机基团,优选为直链状、支链状或环状的烷基。
- [0270] 上述烷基的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10。
- [0271] 通式(C-5)及(C-6)中, $n$ 表示0~4的整数。作为 $n$ ,更优选为1~4的整数。
- [0272] 通式(C-7)中, $L_c$ 表示直链状、支链状或环状的亚烷基。上述亚烷基的碳原子数优选为1~15,更优选为1~10。
- [0273] 上述亚烷基可以被取代基(例如,氟原子等)取代。
- [0274] 作为由 $La$ 表示的2价的连接基团,并没有特别限制,例如可以举出将选自 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及亚烷基(优选碳原子数为1~10。可以是直链状,也可以是支链状)组成的组中的1种以上或2种以上组合而成的基团。
- [0275] 并且,上述亚烷基可以被取代基(例如,氟原子等)取代。
- [0276] 作为由 $Ra$ 表示的1价的有机基团,并没有特别限制,例如可以举出包含氟烷基(优选碳原子数为1~10,更优选碳原子数为1~6)及环状结构的有机基团,其中,优选为环状的有机基团。
- [0277] 作为环状的有机基团,例如,可以举出脂环基、芳基及杂环基。
- [0278] 脂环基可以是单环式,也可以是多环式。作为单环式脂环基,例如,可以举出环戊基、环己基及环辛基等单环的环烷基。作为多环式脂环基,例如,可以举出降冰片基、三环癸烷基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。其中,优选为降冰片基、三环癸烷基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等具有碳原子数为7以上的大体积结构的脂环基。
- [0279] 另外,上述脂环基中,碳原子可以被羰基取代。
- [0280] 芳基可以是单环式,也可以是多环式。作为该芳基,例如,可以举出苯基、萘基、菲基及蒽基。
- [0281] 杂环基可以是单环式,也可以是多环式。多环式杂环基能够更加抑制酸的扩散。并且,杂环基可以具有芳香族性,也可以不具有芳香族性。作为具有芳香族性的杂环,例如,可以举出咪喃环、噻吩环、苯并咪喃环、苯并噻吩环、二苯并咪喃环、二苯并噻吩环及吡啶环。作为不具有芳香族性的杂环,例如,可以举出四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环及十氢异喹啉环。作为内酯环及磺内酯环的一例,可以举出在后述的树脂中例示的内酯结构及磺内酯结构。作为杂环基中的杂环,尤其优选为咪喃环、噻吩环、吡啶环或十氢异喹啉环。
- [0282] 上述环状的有机基团可以具有取代基。作为该取代基,例如,可以举出烷基(可以是直链状及支链状中的任一种,优选碳原子数为1~12)、环烷基(可以是单环、多环及螺环中的任一种,优选碳原子数为3~20)、芳基(优选碳原子数为6~14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺酰胺基及磺酸酯基。另外,构成环状的有机基团的碳(有助于形成环的碳)可以为羰基碳。
- [0283] 从所形成的图案的LWR性能更优异的观点考虑,在将上述通式(1)中的 $M_3^+$ 替换为 $H^+$ 的由 $HA_3-La-Ra$ 表示的化合物Q中,由 $HA_3$ 表示的酸性部位的酸解离常数为-2.0以上,优选为-1.0以上,更优选为0以上。另外,上述酸解离常数的上限值并没有特别限制,例如为6.0以下,优选为4.0以下,更优选为2.0以下。
- [0284] 并且,优选化合物Q的由 $HA_3$ 表示的酸性部位的酸解离常数大于来源于上述化合物

(I) ~ (III) 中的结构部位X的第1酸性部位的酸解离常数。

[0285] 另外,在由通式(1)表示的化合物中,当将上述通式(1)中的 $M_3^+$ 置换为 $H^+$ 的由 $HA_3-L_a-R_a$ 表示的化合物Q进一步通过分子内中和等转化为其他结构时,转化后的化合物结构的酸解离常数也优选满足上述数值范围。

[0286] 接着,对由通式(2)表示的化合物进行说明。

[0287] [化学式16]



[0289] 上述通式(2)中, $M_4^+$ 表示硫离子或碘离子。

[0290]  $m$ 表示1或2,当 $M_4^+$ 为硫离子时 $m$ 为2,碘原子时 $m$ 为1。

[0291]  $R_b$ 分别独立地表示可以含有杂原子的烷基或烯基,芳基或杂芳基。另外,当 $m$ 为2时,2个 $R_b$ 可以相互键合而形成环。

[0292]  $L_b$ 表示2价的连接基团。

[0293]  $A_4^-$ 表示阴离子性官能团。

[0294] 其中,在将通式(2)中的 $A_4^-$ 置换为 $HA_4$ 的由 $HA_4-L_b-M_4^+-(R_b)_m$ 表示的化合物R中,由 $HA_4$ 表示的酸性部位的酸解离常数为-2.0以上。

[0295] 作为可以包含由 $R_b$ 表示的杂原子的烷基或烯基,并没有特别限制,例如可以举出- $CH_2$ -可以被杂原子取代的碳原子数为1~20的烷基(优选碳原子数为1~10)及- $CH_2$ -可以被杂原子取代的碳原子数为1~20的烯基(优选碳原子数为2~10)等。作为杂原子,例如可以举出氧原子、氮原子及硫原子等。

[0296] 另外,可以包含由 $R_b$ 表示的杂原子的烷基或烯基可以是直链状、支链状及环状中的任一种。

[0297] 并且,可以包含由 $R_b$ 表示的杂原子的烷基或烯基可以具有取代基。作为该取代基,例如可以举出芳基(优选碳原子数为6~14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺酰胺基及磺酸酯基。

[0298] 作为由 $R_b$ 表示的芳基,可以是单环式,也可以是多环式。作为该芳基,例如,可以举出苯基、萘基、菲基及蒽基。

[0299] 作为由 $R_b$ 表示的杂芳基,可以是单环式,也可以是多环式。多环式杂环基能够更加抑制酸的扩散。作为构成该杂芳基的芳香族杂环,例如,可以举出咪唑环、噻吩环、苯并咪唑环、苯并噻吩环、二苯并咪唑环、二苯并噻吩环及吡啶环。

[0300] 由 $R_b$ 表示的芳基及杂芳基可以具有取代基。作为该取代基,例如,可以举出烷基(可以是直链状及支链状中的任一种,优选碳原子数为1~12)、环烷基(可以是单环、多环及螺环中的任一种,优选碳原子数为3~20)、芳基(优选碳原子数为6~14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺酰胺基及磺酸酯基。

[0301] 作为由 $L_b$ 表示的2价的连接基团,并没有特别限制,例如可以举出将选自-CO-、-NH-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、亚烷基(优选碳原子数为1~10。可以是直链状,也可以是支链状)及亚芳基(优选碳原子数为6~10)组成的组中的1种以上或2种以上组合而成的基团。

[0302] 并且,上述亚烷基及亚芳基可以被取代基(例如,氟原子等)取代。

[0303] 作为由 $A_4^-$ 表示的阴离子性官能团,与由上述 $A_3^-$ 表示的阴离子性官能团的含义相

同,优选方式也相同。

[0304] 从所形成的图案的LWR性能更优异的观点考虑,在将上述通式(2)中的 $A_4^-$ 替换为 $HA_4$ 的由 $HA_4-L_b-M_4^+(R_b)_m$ 表示的化合物R中,由 $HA_4$ 表示的酸性部位的酸解离常数为-2.0以上,优选为-1.0以上,更优选为0以上。另外,上述酸解离常数的上限值并没有特别限制,例如为6.0以下,优选为4.0以下,更优选为2.0以下。

[0305] 并且,优选化合物R的由 $HA_4$ 表示的酸性部位的酸解离常数大于来源于上述化合物(I)~(III)中的结构部位X的第1酸性部位的酸解离常数。

[0306] 由上述通式(1)表示的化合物及由上述通式(2)表示的化合物的分子量优选为300~3000,更优选为500~2000,进一步优选为700~1500。

[0307] 相对于组合物的所有固体成分,由上述通式(1)表示的化合物及由上述通式(2)表示的化合物的含量优选为0.1~20.0质量%,更优选为0.1~15.0质量%,进一步优选为0.1~12.0质量%,尤其优选为0.1~8.0质量%。

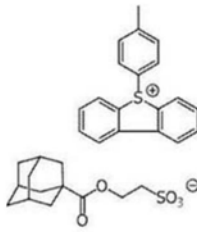
[0308] 由上述通式(1)表示的化合物及上述由通式(2)表示的化合物可以单独使用1种,也可以使用2种以上。当使用2种以上时,优选其总含量在上述优选含量的范围内。

[0309] 相对于组合物的所有固体成分,作为由化合物(I)~(III)表示的化合物(光产酸剂B)与由通式(1)表示的化合物及由通式(2)表示的化合物(光产酸剂C)的总含量,优选为0.1~40.0质量%,更优选为0.1~35.0质量%,进一步优选为1.0~20.0质量%,尤其优选为5~15质量%。

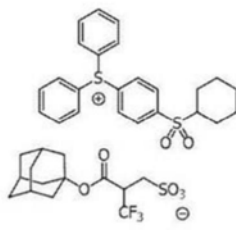
[0310] 以下示出由上述通式(1)表示的化合物的优选例。

[0311] [化学式17]

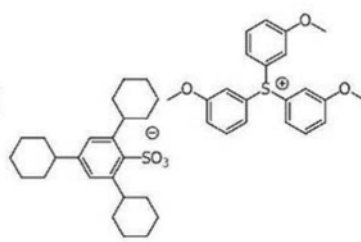




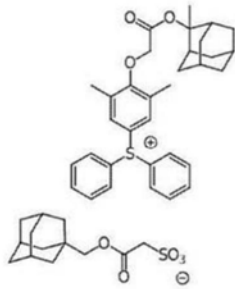
C-1



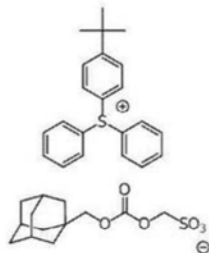
C-2



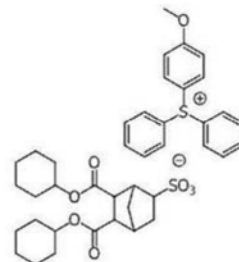
C-3



C-4

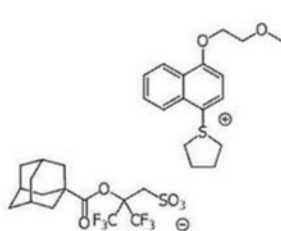


C-5

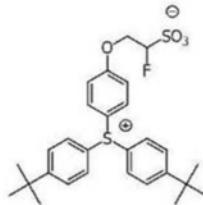


C-6

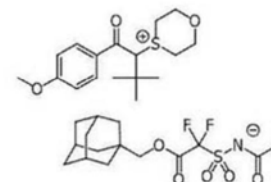
[0312]



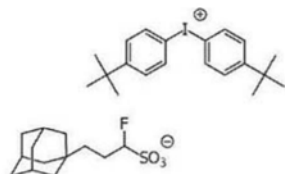
C-7



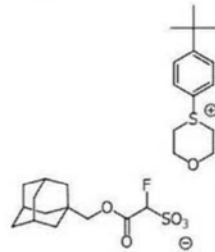
C-8



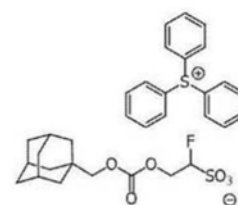
C-9



C-10

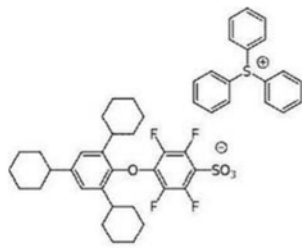


C-11

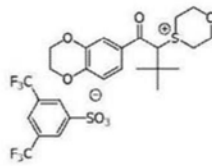


C-12

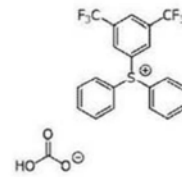
[0313] [化学式18]



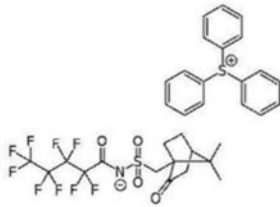
C-13



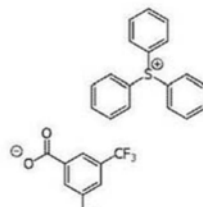
C-14



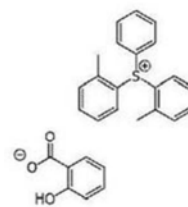
C-15



C-16

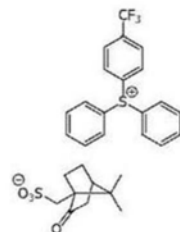


C-17

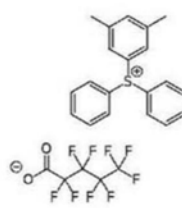


C-18

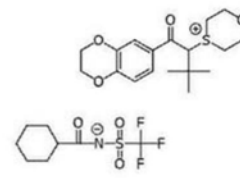
[0314]



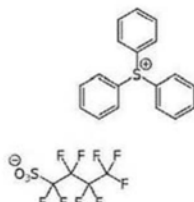
C-19



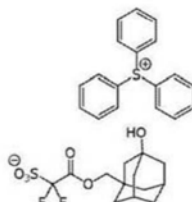
C-20



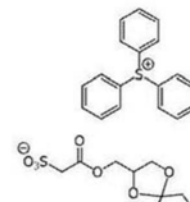
C-21



C-22



C-23



C-24

[0315] 当光产酸剂B相当于化合物(I)及化合物(II)时,在从光产酸剂B产生的酸中,在酸解离常数 $a_1$ 和酸解离常数 $a_2$ 满足下述条件X时(优选为满足下述条件Y时),所形成的图案的缺陷抑制性及LWR性能更加优异。

[0316] 条件X:从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下,或者,从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_1$ 与酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下。

[0317] 条件Y:从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_1$ 与酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下。

[0318] 另外,当组合物包含2种以上光产酸剂B时,优选组合物中所含的光产酸剂B中具有最小酸解离常数 $a_1$ 的光产酸剂满足上述条件X及上述条件Y。另外,当组合物包含2种以上光产酸剂C时,优选组合物中所含的光产酸剂C中具有最小酸解离常数 $a_1$ 的光产酸剂满足上述条件X及上述条件Y。

[0319] (酸分解性树脂(树脂(A)))

[0320] 本发明的组合物包含通过酸的作用分解而极性增大的树脂(以下,还称为“酸分解性树脂”或“树脂(A)”)。

[0321] 即,在本发明的图案形成方法中,典型地,当采用碱性显影液作为显影液时,优选形成正型图案,当采用有机系显影液作为显影液时,优选形成负型图案。

[0322] 树脂(A)通常包含通过酸的作用分解而极性增大的基团(以下,还称为“酸分解性基团”),优选包含具有酸分解性基团的重复单元。

[0323] <具有酸分解性基团的重复单元>

[0324] 酸分解性基团是指通过酸的作用分解而产生极性基团的基团。酸分解性基团优选具有极性基团被通过酸的作用而脱离的脱离基保护的结构。即,树脂(A)包含具有通过酸的作用分解而产生极性基团的基团的重复单元。具有该重复单元的树脂通过酸的作用而极性增大,从而对碱性显影液的溶解度增大,而对有机溶剂的溶解度减少。

[0325] 作为极性基团,优选为碱溶性基团,例如,可以举出羧基、酚性羟基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)酰亚胺基、三(烷基羰基)亚甲基及三(烷基磺酰基)亚甲基等酸性基以及醇羟基等。

[0326] 其中,作为极性基团,优选为羧基、酚性羟基、氟化醇基(优选为六氟异丙醇基)或磺酸基。

[0327] 作为通过酸的作用而脱离的脱离基,例如,可以举出由式(Y1)~(Y4)表示的基团。

[0328] 式(Y1):  $-C(R_{x_1})(R_{x_2})(R_{x_3})$

[0329] 式(Y2):  $-C(=O)OC(R_{x_1})(R_{x_2})(R_{x_3})$

[0330] 式(Y3):  $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

[0331] 式(Y4):  $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0332] 式(Y1)及式(Y2)中, $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 分别独立地表示烷基(直链状或支链状)或环烷基(单环或多环)、烯基(直链状或支链状)或芳基(单环或多环)。另外,当 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的全部为烷基(直链状或支链状)时,优选 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中至少2个为甲基。

[0333] 其中,优选 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 分别独立地表示直链状或支链状的烷基,更优选 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 分别独立地表示直链状的烷基。

[0334]  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个也可以键合而形成单环或多环。

[0335] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基等碳原子数为1~5的烷基。

[0336] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基、以及降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基以及金刚烷基等多环的环烷基。

[0337] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的芳基,优选碳原子数为6~10的芳基,例如可以举出苯基、萘基及蒽基等。

[0338] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的烯基,优选为乙烯基。

[0339] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环,优选为环烷基。作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环烷基,优选为环戊基或环己基等单环的环烷基、或降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基或金刚烷基等多环的环烷基,更优选碳原子数为5~6的单环的环烷基。

[0340]  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环烷基中,例如,构成环的亚甲基中的1个可以被具有氧原子等杂原子、羰基等杂原子的基团或亚乙烯基取代。并且,这些环烷基中,构成环烷环的亚乙基中的1个以上可以被乙烯撑(vinylene)取代。

[0341] 由式(Y1)或式(Y2)表示的基团优选为例如 $R_{x_1}$ 为甲基或乙基,并且 $R_{x_2}$ 与 $R_{x_3}$ 键合而形成上述环烷基的方式。

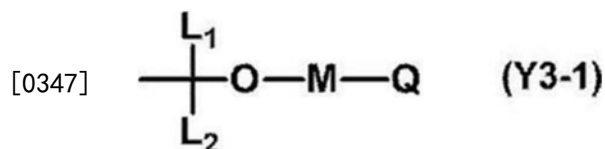
[0342] 式(Y3)中, $R_{36} \sim R_{38}$ 分别独立地表示氢原子或1价的有机基团。 $R_{37}$ 与 $R_{38}$ 可以相互键合而形成环。作为1价的有机基团,可以举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等。 $R_{36}$ 还优选为氢原子。

[0343] 并且,上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中也可以包含具有氧原子等杂原子和/或羰基等杂原子的基团。例如,上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中,例如,亚甲基中的1个以上可以被具有氧原子等杂原子和/或羰基等杂原子的基团取代。

[0344] 并且, $R_{38}$ 可以与重复单元的主链所具有的另一取代基相互键合而形成环。 $R_{38}$ 与重复单元的主链所具有的另一取代基相互键合而形成的基团优选为亚甲基等亚烷基。

[0345] 作为式(Y3),优选为由下述式(Y3-1)表示的基团。

[0346] [化学式19]



[0348] 在此, $L_1$ 及 $L_2$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或将它们组合而成的基团(例如,将烷基与芳基组合而成的基团)。

[0349] M表示单键或2价的连接基团。

[0350] Q表示可以含有杂原子的烷基、可以含有杂原子的环烷基、可以含有杂原子的芳基、氨基、铵基、巯基、氰基、醛基或将它们组合而成的基团(例如,将烷基与环烷基组合而成的基团)。

[0351] 烷基及环烷基中,例如,亚甲基中的1个可以被具有氧原子等杂原子或羰基等杂原子的基团取代。

[0352] 另外,优选 $L_1$ 及 $L_2$ 中的一方为氢原子,另一个为烷基、环烷基、芳基或将亚烷基与芳基组合而成的基团。

[0353] Q、 $L_1$ 及 $L_2$ 中的至少2个可以键合而形成环(优选为5元环或6元环)。

[0354] 从图案的微细化的观点考虑,优选 $L_2$ 为仲烷基或叔烷基,更优选为叔烷基。作为仲烷基,可以举出异丙基、环己基或降冰片基,作为叔烷基,可以举出叔丁基或金刚烷基。在这些方式中,由于Tg(玻璃化转变温度)及活化能增大,因此能够确保膜强度并且抑制模糊。

[0355] 式(Y4)中,Ar表示芳香环基。 $R_n$ 表示烷基、环烷基或芳基。 $R_n$ 与Ar可以彼此键合而形成非芳香族环。Ar更优选为芳基。

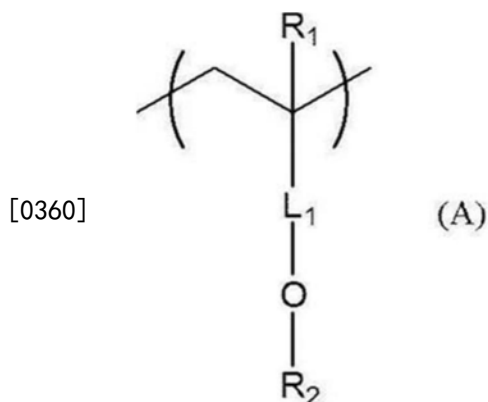
[0356] 从重复单元的酸分解性优异的观点考虑,还优选当在保护极性基团的脱离基中非芳香族环直接键合于极性基团(或其残基)时,上述非芳香族环中的与直接键合于上述极性基团(或其残基)的环元原子相邻的环元原子不具有氟原子等卤素原子作为取代基。

[0357] 此外,通过酸的作用而脱离的脱离基还可以是具有诸如3-甲基-2-环戊烯基这样

的取代基(烷基等)的2-环戊烯基,以及具有诸如1,1,4,4-四甲基环己基这样的取代基(烷基等)的环己基。

[0358] 作为具有酸分解性基团的重复单元,还优选为由式(A)表示的重复单元。

[0359] [化学式20]



[0361]  $L_1$ 表示可以具有氟原子或碘原子的2价的连接基团, $R_1$ 表示氢原子、氟原子、碘原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基或可以具有氟原子或碘原子的芳基, $R_2$ 表示通过酸的作用而脱离并且可以具有氟原子或碘原子的脱离基。其中, $L_1$ 、 $R_1$ 及 $R_2$ 中的至少一个具有氟原子或碘原子。

[0362]  $L_1$ 表示可以具有氟原子或碘原子的2价的连接基团。作为可以具有氟原子或碘原子的2价的连接基团,可以举出 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、可以具有氟原子或碘原子的烃基(例如,亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚芳基等)及它们中的多个连接而成的连接基团等。其中,作为 $L_1$ ,优选为 $-CO-$ 、亚芳基或-亚芳基-具有氟原子或碘原子的亚烷基-,更优选为 $-CO-$ 或-亚芳基-具有氟原子或碘原子的亚烷基-。

[0363] 作为亚芳基,优选为亚苯基。

[0364] 亚烷基可以是直链状,也可以是支链状。亚烷基的碳原子数并没有特别限制,但优选为1~10,更优选为1~3。

[0365] 具有氟原子或碘原子的亚烷基中所含的氟原子及碘原子的总数并没有特别限制,但优选为2以上,更优选为2~10,进一步优选为3~6。

[0366]  $R_1$ 表示氢原子、氟原子、碘原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基或者可以具有氟原子或碘原子的芳基。

[0367] 烷基可以是直链状,也可以是支链状。烷基的碳原子数并没有特别限制,但优选为1~10,更优选为1~3。

[0368] 具有氟原子或碘原子的烷基中所含的氟原子及碘原子的总数并没有特别限制,但优选为1以上,更优选为1~5,进一步优选为1~3。

[0369] 上述烷基也可以含有除卤素原子以外的氧原子等杂原子。

[0370]  $R_2$ 表示通过酸的作用而脱离并且可以具有氟原子或碘原子的脱离基。

[0371] 其中,作为脱离基,可以举出由式(Z1)~(Z4)表示的基团。

[0372] 式(Z1):  $-C(R_{x_{11}})(R_{x_{12}})(R_{x_{13}})$

[0373] 式(Z2):  $-C(=O)OC(R_{x_{11}})(R_{x_{12}})(R_{x_{13}})$

[0374] 式(Z3):  $-C(R_{136})(R_{137})(OR_{138})$

[0375] 式 (Z4) :  $-C(R_{n_1})(H)(Ar_1)$

[0376] 式 (Z1)、(Z2) 中,  $R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$  分别独立地表示可以具有氟原子或碘原子的烷基(直链状或支链状)、可以具有氟原子或碘原子的环烷基(单环或多环)、可以具有氟原子或碘原子的烯基(直链状或支链状)、或者可以具有氟原子或碘原子的芳基(单环或多环)。另外, 当  $R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$  全部为烷基(直链状或支链状)时, 优选  $R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$  中至少2个为甲基。

[0377]  $R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$  中, 除了可以具有氟原子或碘原子这点以外, 与上述 (Y1)、(Y2) 中的  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$  相同, 并且与烷基、环烷基、烯基及芳基的定义及优选范围相同。

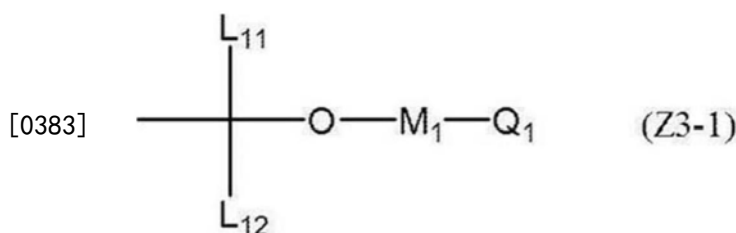
[0378] 式 (Z3) 中,  $R_{136} \sim R_{138}$  分别独立地表示氢原子或可以具有氟原子或碘原子的1价的有机基团。 $R_{137}$  与  $R_{138}$  可以相互键合而形成环。作为可以具有氟原子或碘原子的1价的有机基团, 可以举出可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基、可以具有氟原子或碘原子的芳烷基及将它们组合而成的基团(例如, 将烷基与环烷基组合而成的基团)。

[0379] 另外, 除了氟原子及碘原子以外, 上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中也可以含有氧原子等杂原子。即, 上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中, 例如亚甲基中的1个可以被具有氧原子等杂原子或羰基等杂原子的基团取代。

[0380] 并且,  $R_{138}$  可以与重复单元的主链所具有的另一取代基相互键合而形成环。此时,  $R_{138}$  与重复单元的主链所具有的另一取代基相互键合而形成的基团优选为亚甲基等亚烷基。

[0381] 作为式 (Z3), 优选为由下述式 (Z3-1) 表示的基团。

[0382] [化学式21]



[0384] 在此,  $L_{11}$  及  $L_{12}$  分别独立地表示氢原子; 可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的烷基; 可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的环烷基; 可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的芳基; 或者将它们组合而成的基团(例如, 将可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的、烷基与环烷基组合而成的基团)。

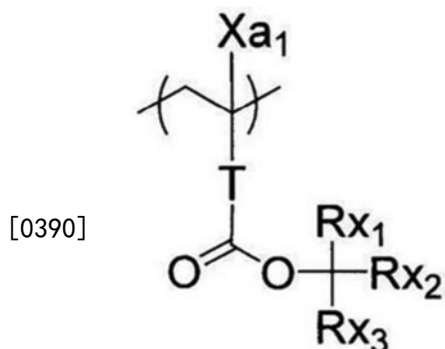
[0385]  $M_1$  表示单键或2价的连接基团。

[0386]  $Q_1$  表示可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的烷基; 可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的环烷基; 选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的芳基; 氨基; 铵基; 巯基; 氰基; 醛基; 或者将它们组合而成的基团(例如, 将可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的、烷基与环烷基组合而成的基团)。

[0387] 式 (Y4) 中,  $Ar_1$  表示可以具有氟原子或碘原子的芳香环基。 $R_{n_1}$  表示可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基、或可以具有氟原子或碘原子的芳基。 $R_{n_1}$  与  $Ar_1$  可以相互键合而形成非芳香族环。

[0388] 作为具有酸分解性基团的重复单元,还优选为由通式(AI)表示的重复单元。

[0389] [化学式22]



(A I)

[0391] 通式(AI)中,

[0392]  $Xa_1$ 表示氢原子或可以具有取代基的烷基。

[0393] T表示单键或2价的连接基团。

[0394]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 分别独立地表示烷基(直链状或支链状)、环烷基(单环或多环)、烯基(直链状或支链状)或芳(单环或多环)基。其中,当 $Rx_1 \sim Rx_3$ 全部为烷基(直链状或支链状)时,优选 $Rx_1 \sim Rx_3$ 中至少2个为甲基。

[0395]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的2个也可以键结而形成单环或多环(单环或多环的环烷基)。

[0396] 作为由 $Xa_1$ 表示的可以具有取代基的烷基,例如,可以举出甲基或由 $-CH_2-R_{11}$ 表示的基团。 $R_{11}$ 表示卤素原子(氟原子等)、羟基或1价的有机基团,例如,可以举出可以被卤素原子取代的碳原子数为5以下的烷基、可以被卤素原子取代的碳原子数为5以下的酰基及可以被卤素原子取代的碳原子数为5以下的烷氧基,优选碳原子数为3以下的烷基,更优选为甲基。作为 $Xa_1$ ,优选为氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0397] 作为T的2价的连接基团,可以举出亚烷基、芳香环基、 $-COO-Rt-$ 基及 $-O-Rt-$ 基等。式中, $Rt$ 表示亚烷基或亚环烷基。

[0398] T优选为单键或 $-COO-Rt-$ 基。当T表示 $-COO-Rt-$ 基时, $Rt$ 优选碳原子数为1~5的亚烷基,更优选为 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_2-$ 基或 $-(CH_2)_3-$ 基。

[0399] 作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基等碳原子数为1~4的烷基。

[0400] 作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基、或降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。

[0401] 作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的芳基,优选碳原子数为6~10的芳基,例如可以举出苯基、萘基及蒽基等。

[0402] 作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烯基,优选为乙烯基。

[0403] 作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的2个键合而形成的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基,此外,还优选降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。其中,优选碳原子数为5~6的单环的环烷基。

[0404]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的2个键合而形成的环烷基中,例如,构成环的亚甲基中的1个可以被具

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

[0405] 由通式(AI)表示的重复单元优选为例如 $Rx_1$ 为甲基或乙基,并且 $Rx_2$ 与 $Rx_3$ 键合而形成上述环烷基的方式。

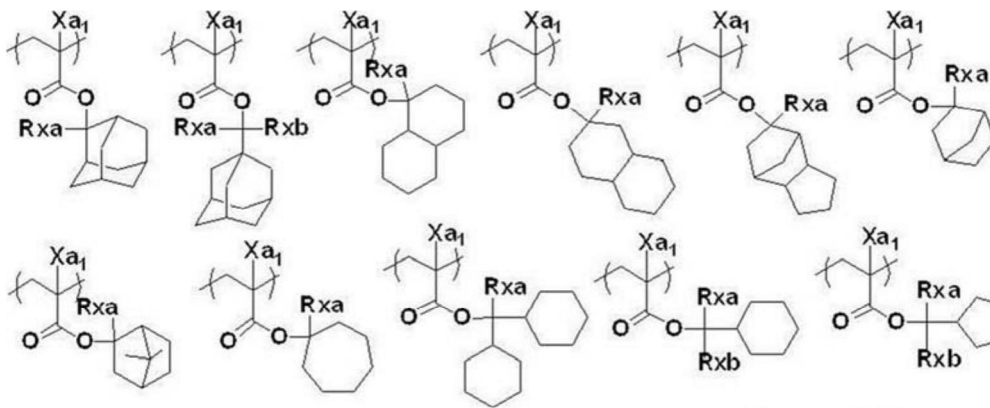
[0406] 当上述各基团具有取代基时,作为取代基,例如,可以举出烷基(碳原子数为1~4)、卤素原子、羟基、烷氧基(碳原子数为1~4)、羧基及烷氧基羰基(碳原子数为2~6)等。取代基中的碳原子数优选为8以下。

[0407] 作为由通式(AI)表示的重复单元,优选为酸分解性(甲基)丙烯酸叔烷基酯系重复单元( $Xa_1$ 表示氢原子或甲基,并且T表示单键的重复单元)。

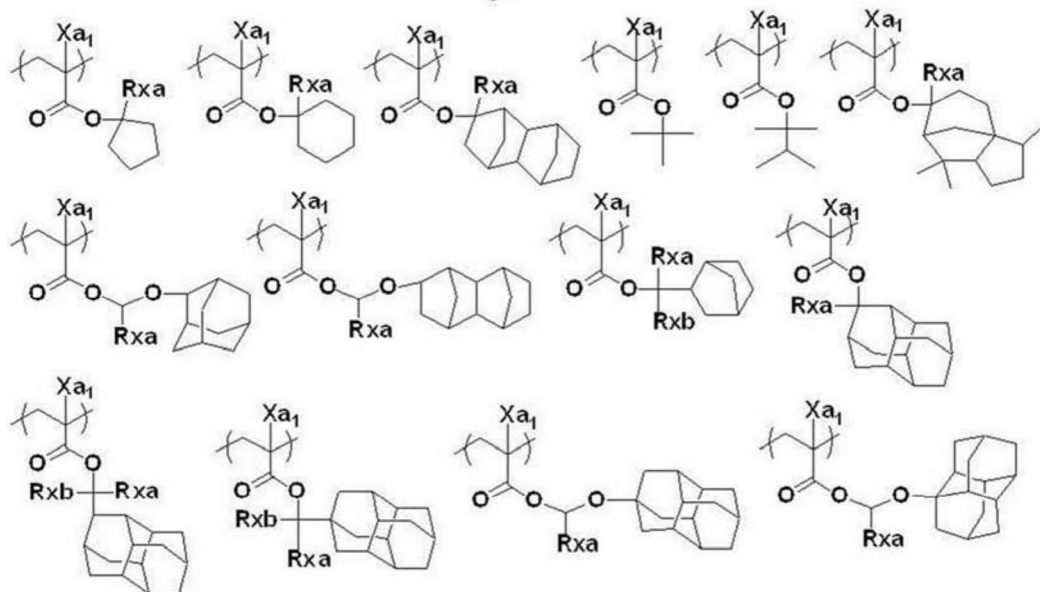
[0408] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有酸分解性基团的重复单元的含量优选为15摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,尤其优选为60摩尔%以下。

[0409] 以下示出具有酸分解性基团的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。另外,式中, $Xa_1$ 表示H、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 及 $CH_2OH$ 中的任一个, $Rxa$ 及 $Rxb$ 分别表示碳原子数为1~5的直链状或支链状的烷基。

[0410] [化学式23]



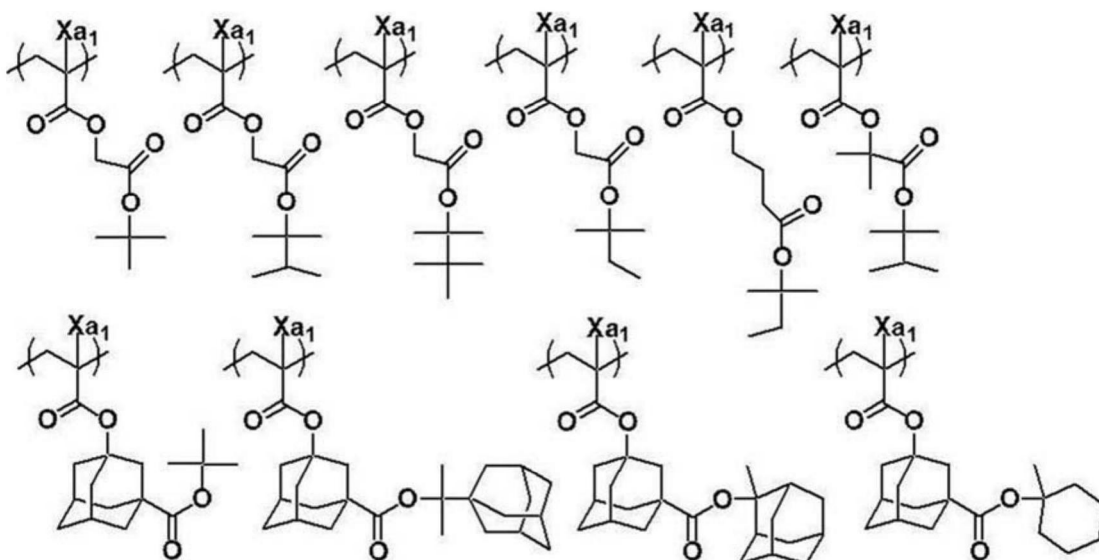
[0411]



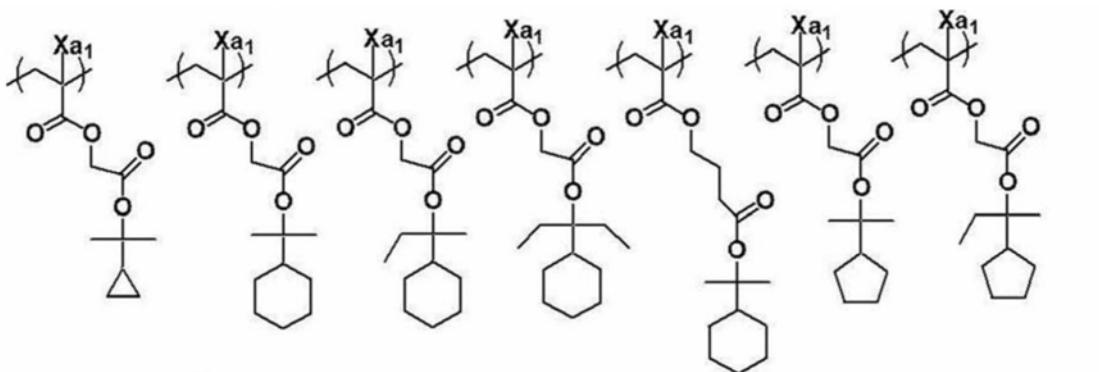
[0412] [化学式24]



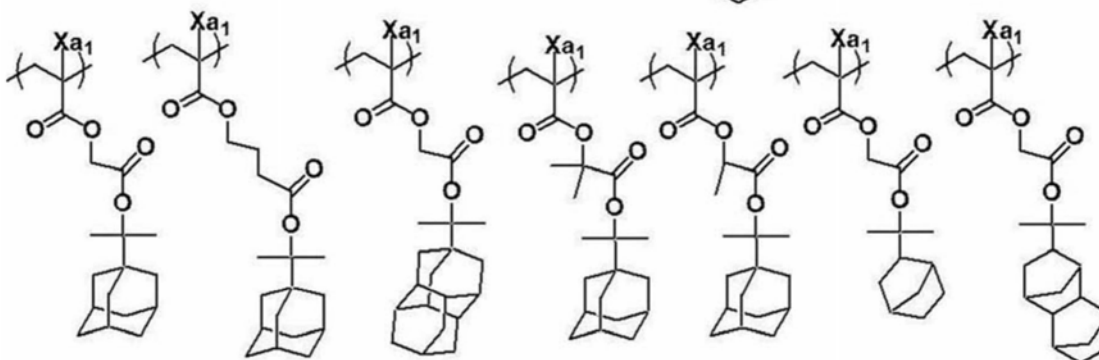
[0413]



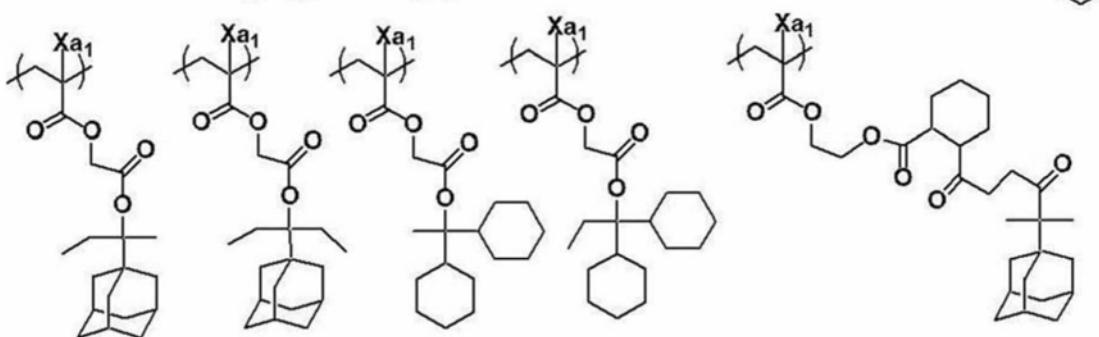
[0414] [化学式25]



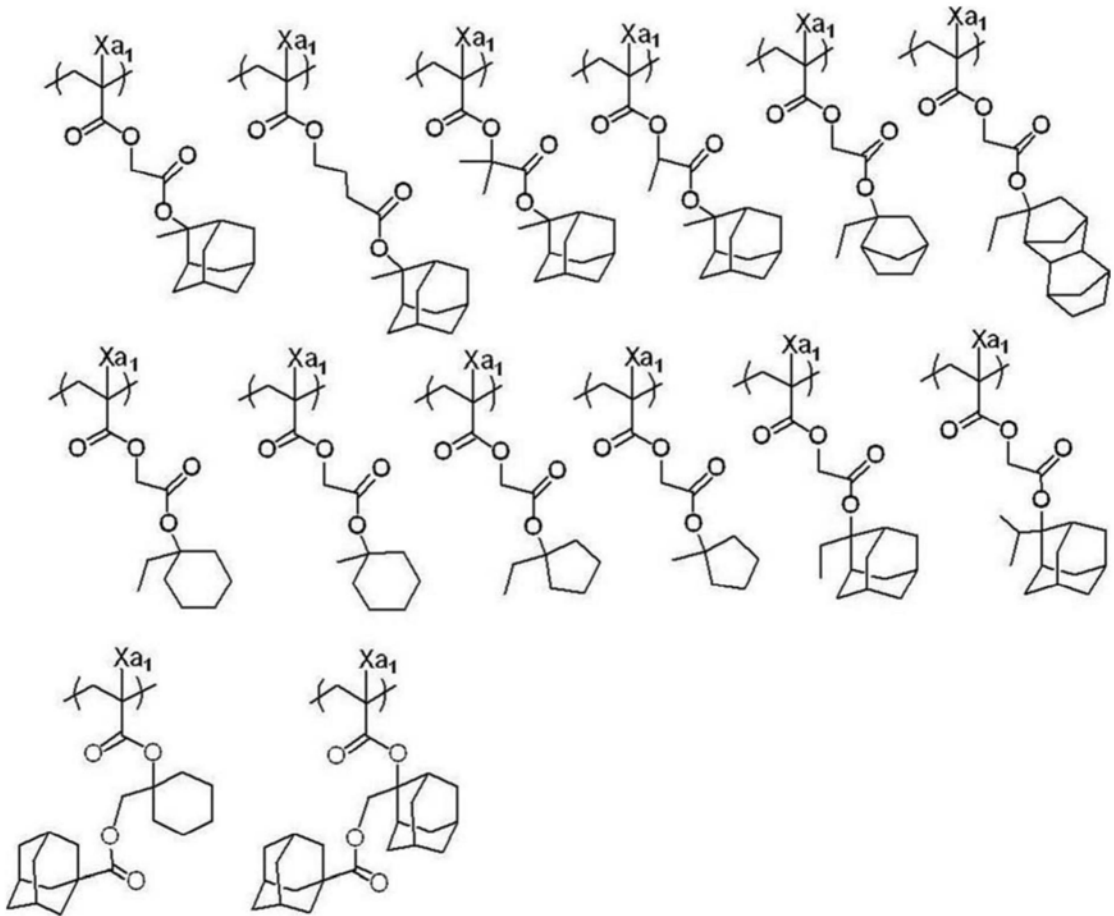
[0415]



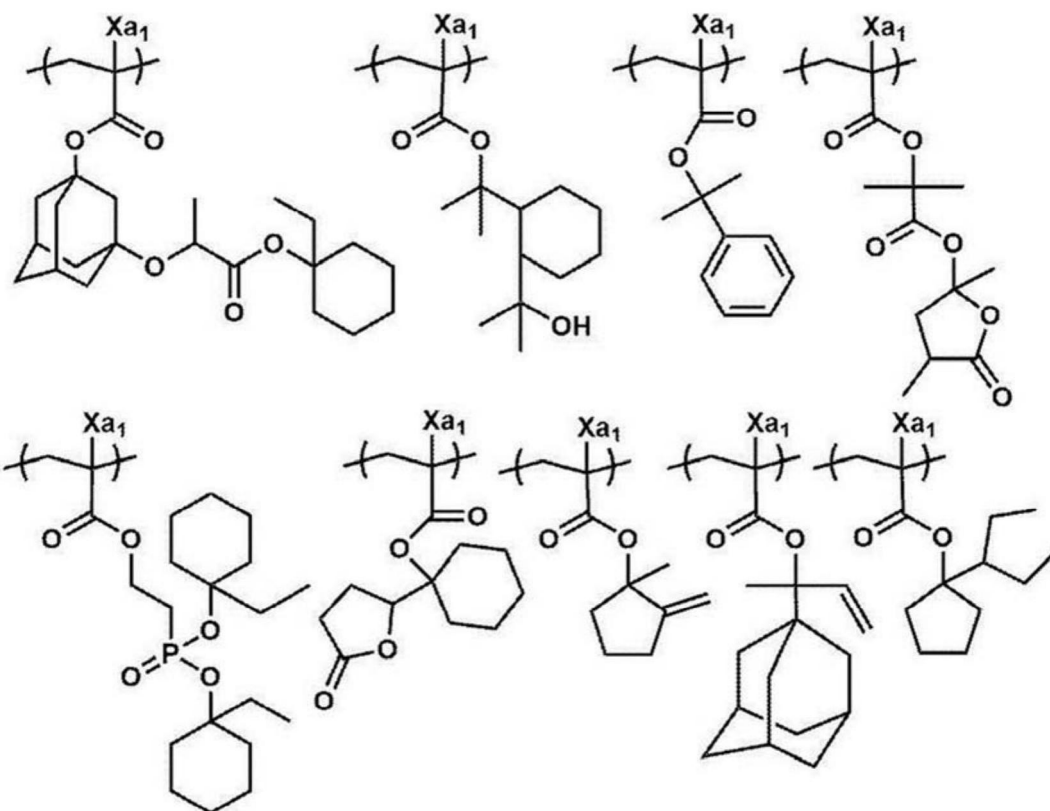
[0416] [化学式26]



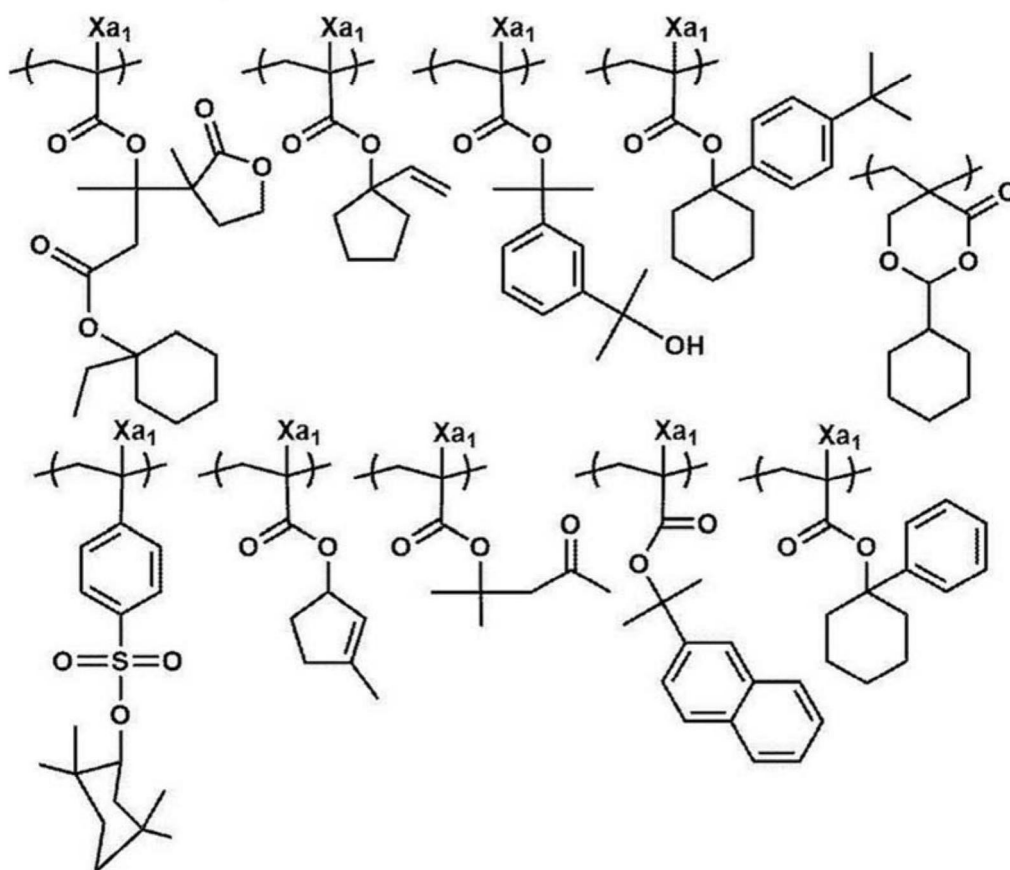
[0417]



[0418] [化学式27]



[0419]



[0420] 树脂(A)也可以包含除上述重复单元以外的重复单元。

[0421] 例如,树脂(A)也可以包含选自由以下A组组成的组中的至少一种重复单元和/或选自由以下B组组成的组中的至少一种重复单元。

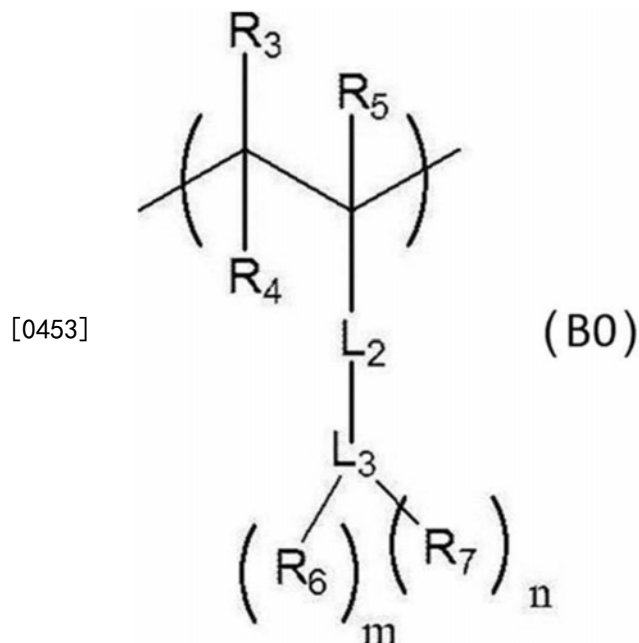
- [0422] A组:由以下重复单元(20)~(29)组成的组。
- [0423] (20) 后述的具有酸基的重复单元
- [0424] (21) 后述的具有氟原子或碘原子的重复单元
- [0425] (22) 后述的具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元
- [0426] (23) 后述的具有光产酸基团的重复单元
- [0427] (24) 后述的由通式(V-1)或下述通式(V-2)表示的重复单元
- [0428] (25) 后述的由式(A)表示的重复单元
- [0429] (26) 后述的由式(B)表示的重复单元
- [0430] (27) 后述的由式(C)表示的重复单元
- [0431] (28) 后述的由式(D)表示的重复单元
- [0432] (29) 后述的由式(E)表示的重复单元
- [0433] B组:由以下重复单元(30)~(32)组成的组。
- [0434] (30) 后述的具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一种基团的重复单元
- [0435] (31) 后述的具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元
- [0436] (32) 后述的不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)表示的重复单元
- [0437] 当使用本发明的组合物作为EUV用感光化射线性或感辐射线性树脂组合物时,树脂(A)优选具有选自由上述A组组成的组中的至少一种重复单元。
- [0438] 并且,当使用组合物作为EUV用感光化射线性或感辐射线性树脂组合物时,树脂(A)优选含有氟原子及碘原子中的至少一方。
- [0439] 当树脂(A)含有氟原子及碘原子这两者时,树脂(A)可以具有含有氟原子及碘原子这两者的1个重复单元,树脂(A)也可以包含具有氟原子的重复单元及含有碘原子的重复单元这2种。
- [0440] 并且,当使用组合物作为EUV用感光化射线性或感辐射线性树脂组合物时,树脂(A)还优选包含具有芳香族基团的重复单元。
- [0441] 当使用本发明的组合物作为ArF用感光化射线性或感辐射线性树脂组合物时,树脂(A)优选具有选自由上述B组组成的组中的至少一种重复单元。
- [0442] 另外,当使用本发明的组合物作为ArF用感光化射线性或感辐射线性树脂组合物时,树脂(A)优选不含有氟原子及硅原子中的任一个。
- [0443] 并且,当使用组合物作为ArF用感光化射线性或感辐射线性树脂组合物时,树脂(A)优选不具有芳香族基团。
- [0444] <具有酸基的重复单元>
- [0445] 树脂(A)也可以包含具有酸基的重复单元。
- [0446] 作为酸基,优选pKa为13以下的酸基。
- [0447] 作为酸基,例如优选为羧基、酚性羟基、氟化醇基(优选为六氟异丙醇基)、磺酸基、磺酰胺基或异丙醇基等。
- [0448] 并且,上述六氟异丙醇基中,氟原子中的1个以上(优选为1~2个)可以被除氟原子以外的基团(烷氧基羰基等)取代。这样形成的 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 也优选作为酸基。并且,氟原子中的1个以上也可以被除氟原子以外的基团取代而形成包含 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 的环。

[0449] 具有酸基的重复单元优选为与如下重复单元不同的重复单元,所述重复单元包括:具有极性基团被通过上述酸的作用而脱离的脱离基保护的结构的重复单元;以及后述的具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元。

[0450] 具有酸基的重复单元可以具有氟原子或碘原子。

[0451] 作为具有酸基的重复单元,优选为由式 (B0) 表示的重复单元。

[0452] [化学式28]



[0454] R<sub>3</sub>表示氢原子或可以具有氟原子或碘原子的1价的有机基团。

[0455] 作为可以具有氟原子或碘原子的1价的有机基团,优选为由-L<sub>4</sub>-R<sub>8</sub>表示的基团。L<sub>4</sub>表示单键或酯基。R<sub>8</sub>可以举出可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基、或者将它们组合而成的基团。

[0456] R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>分别独立地表示氢原子、氟原子、碘原子或可以具有氟原子或碘原子的烷基。

[0457] L<sub>2</sub>表示单键或酯基。

[0458] L<sub>3</sub>表示(n+m+1)价的芳香族烃环基或(n+m+1)价的脂环式烃环基。作为芳香族烃环基,可以举出苯环基及萘环基。作为脂环式烃环基,可以是单环,也可以是多环,例如,可以举出环烷基环基。

[0459] R<sub>6</sub>表示羟基或氟化醇基(优选六氟异丙醇基)。另外,当R<sub>6</sub>为羟基时,L<sub>3</sub>优选为(n+m+1)价的芳族烃环基。

[0460] R<sub>7</sub>表示卤素原子。作为卤素原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

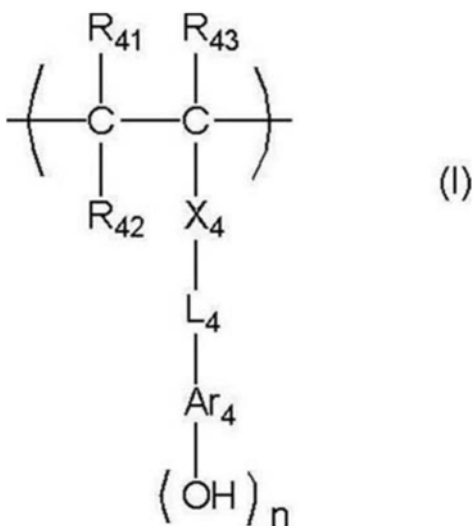
[0461] m表示1以上的整数。m优选为1~3的整数,更优选为1~2的整数。

[0462] n表示0或1以上的整数。n优选为1~4的整数。

[0463] 另外,(n+m+1)优选为1~5的整数。

[0464] 作为具有酸基的重复单元,还优选为由下述通式(I)表示的重复单元。

[0465] [化学式29]



[0466]

[0467] 通式(I)中,

[0468]  $\text{R}_{41}$ 、 $\text{R}_{42}$ 及 $\text{R}_{43}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子、氰基或烷氧基羰基。其中, $\text{R}_{42}$ 可以与 $\text{Ar}_4$ 键合而形成环,此时的 $\text{R}_{42}$ 表示单键或亚烷基。

[0469]  $\text{X}_4$ 表示单键、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONR}_{64}-$ , $\text{R}_{64}$ 表示氢原子或烷基。

[0470]  $\text{L}_4$ 表示单键或亚烷基。

[0471]  $\text{Ar}_4$ 表示(n+1)价的芳香环基,当其与 $\text{R}_{42}$ 键合而形成环时,表示(n+2)价的芳香环基。

[0472] n表示1~5的整数。

[0473] 作为通式(I)中的 $\text{R}_{41}$ 、 $\text{R}_{42}$ 及 $\text{R}_{43}$ 的烷基,优选为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳原子数为20以下的烷基,更优选碳原子数为8以下的烷基,进一步优选碳原子数为3以下的烷基。

[0474] 作为通式(I)中的 $\text{R}_{41}$ 、 $\text{R}_{42}$ 及 $\text{R}_{43}$ 的环烷基,可以是单环型,也可以是多环型。其中,优选为环丙基、环戊基及环己基等碳原子数为3~8个且单环型的环烷基。

[0475] 作为通式(I)中的 $\text{R}_{41}$ 、 $\text{R}_{42}$ 及 $\text{R}_{43}$ 的卤素原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子,优选为氟原子。

[0476] 作为通式(I)中的 $\text{R}_{41}$ 、 $\text{R}_{42}$ 及 $\text{R}_{43}$ 的烷氧基羰基中所含的烷基,优选为与上述 $\text{R}_{41}$ 、 $\text{R}_{42}$ 及 $\text{R}_{43}$ 中的烷基相同的烷基。

[0477] 作为上述各基团中的优选取代基,例如,可以举出烷基、环烷基、芳基、氨基、酰胺基、脲基、氨基甲酸酯基、羟基、羧基、卤素原子、烷氧基、硫醚基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基。取代基的碳原子数优选为8以下。

[0478]  $\text{Ar}_4$ 表示(n+1)价的芳香环基。n为1时的2价的芳香环基例如优选为亚苯基、甲亚苯基(tolylene group)、亚萘基及亚蒽基等碳原子数为6~18的亚芳基、或噻吩环、呋喃环、吡咯环、苯并噻吩环、苯并呋喃环、苯并吡咯环、三嗪环、咪唑环、苯并咪唑环、三唑环、噻二唑环及噻唑环等含有杂环的2价的芳香环基。另外,上述芳香环基可以具有取代基。

[0479] 作为n为2以上的整数时的(n+1)价的芳香环基的具体例,可以举出从2价的芳香环基的上述具体例中去除(n-1)个任意的氢原子而成的基团。

[0480] (n+1)价的芳香环基还可以具有取代基。

[0481] 作为上述烷基、环烷基、烷氧基羰基、亚烷基及(n+1)价的芳香环基可以具有的取

代基,例如,可以举出在通式(I)中的 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及 $R_{43}$ 中举出的烷基、甲氧基、乙氧基、羟基乙氧基、丙氧基、羟基丙氧基及丁氧基等烷氧基;苯基等芳基;等。

[0482] 作为由 $X_4$ 表示的 $-\text{CONR}_{64}-$ ( $R_{64}$ 表示氢原子或烷基)中的 $R_{64}$ 的烷基,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳原子数为20以下的烷基,优选碳原子数为8以下的烷基。

[0483] 作为 $X_4$ ,优选为单键、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONH}-$ ,更优选为单键或 $-\text{COO}-$ 。

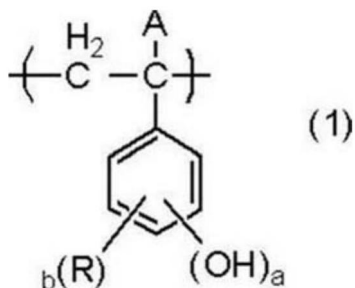
[0484] 作为 $L_4$ 中的亚烷基,优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基及亚辛基等碳原子数为1~8的亚烷基。

[0485] 作为 $\text{Ar}_4$ ,优选碳原子数为6~18的芳香环基,更优选为苯环基、萘环基及亚联苯(biphenylene)环基。

[0486] 由通式(I)表示的重复单元优选具备羟基苯乙烯结构。即, $\text{Ar}_4$ 优选为苯环基。

[0487] 作为由通式(I)表示的重复单元,优选为由下述通式(1)表示的重复单元。

[0488] [化学式30]



[0489]

[0490] 通式(1)中,

[0491] A表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子或氰基。

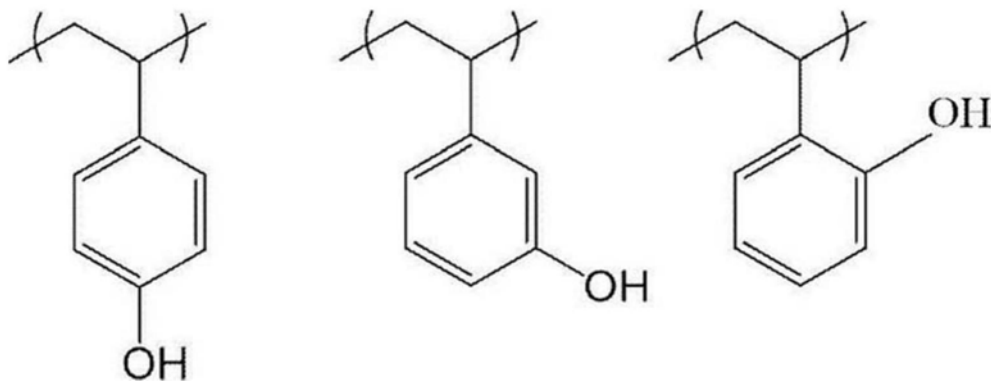
[0492] R表示卤素原子、烷基、环烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基、烷基磺酰氧基、烷氧基羰基或芳氧基羰基,存在多个的情况下,可以相同,也可以不同。具有多个R的情况下,其可以彼此共同地形成环。作为R,优选为氢原子。

[0493] a表示1~3的整数。

[0494] b表示0~(5-a)的整数。

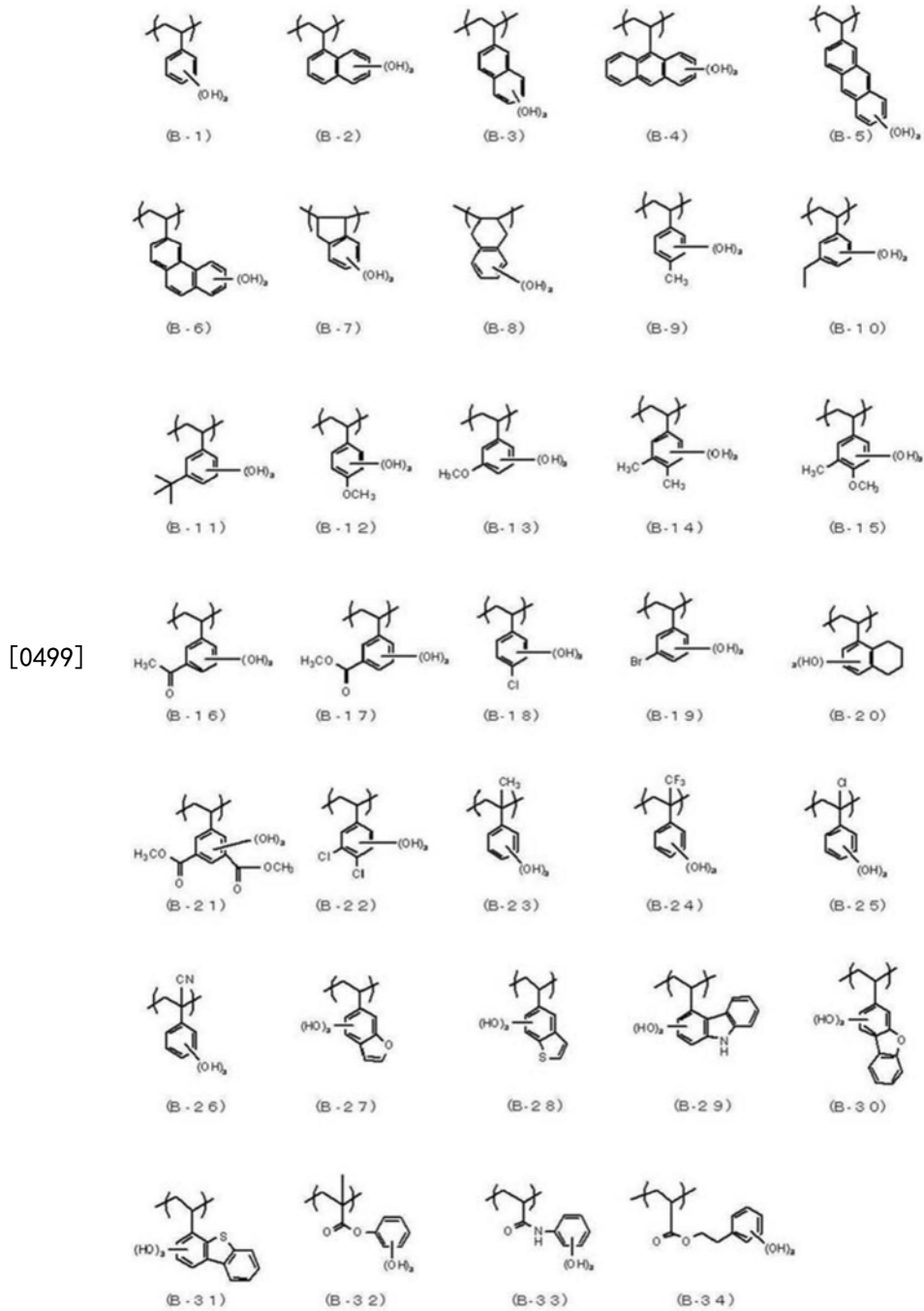
[0495] 以下例示出具有酸基的重复单元。式中,a表示1或2。

[0496] [化学式31]

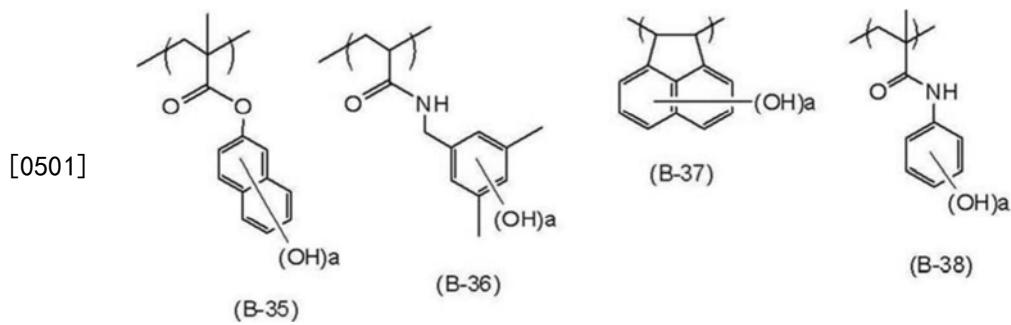


[0497]

[0498] [化学式32]



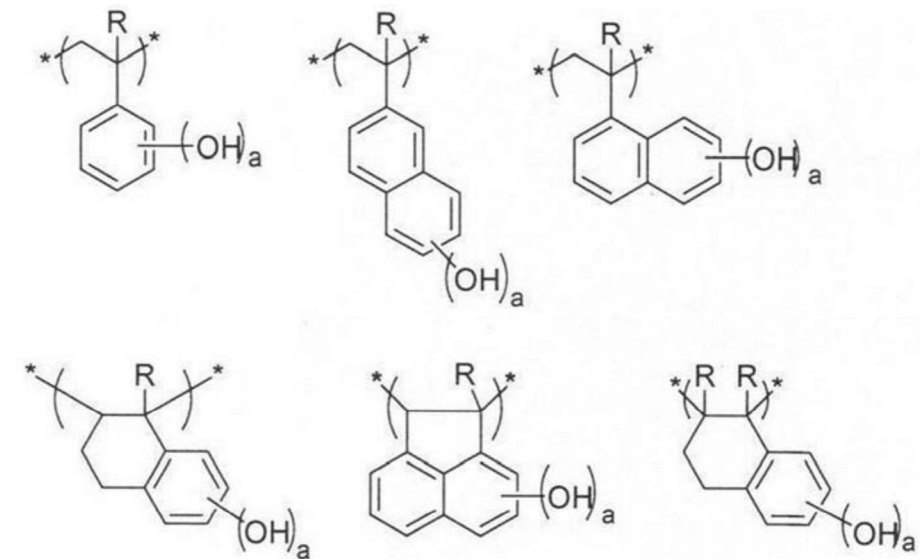
[0500] [化学式33]



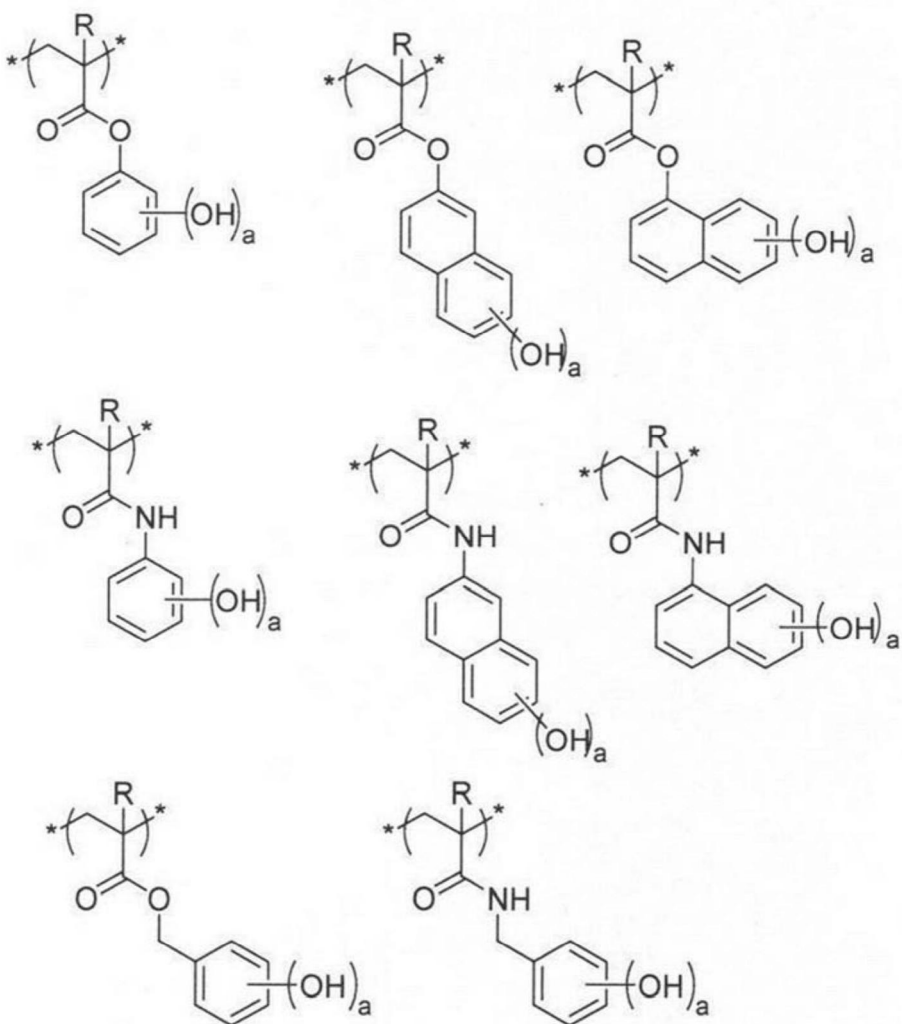
[0502] 另外,在上述重复单元中,优选为以下具体记载的重复单元。式中,R表示氢原子或甲基,a表示2或3。



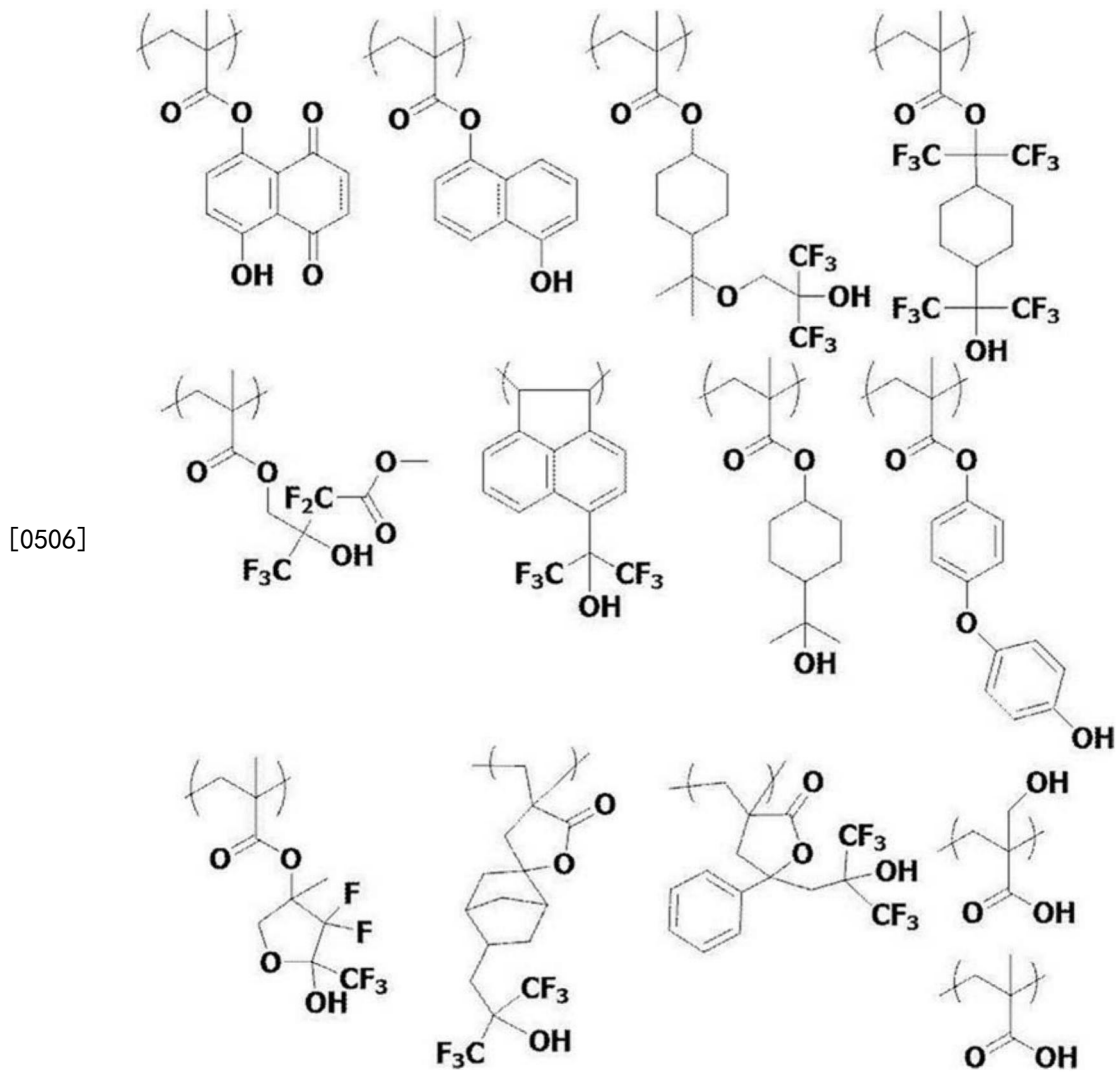
[0503] [化学式34]



[0504]



[0505] [化学式35]



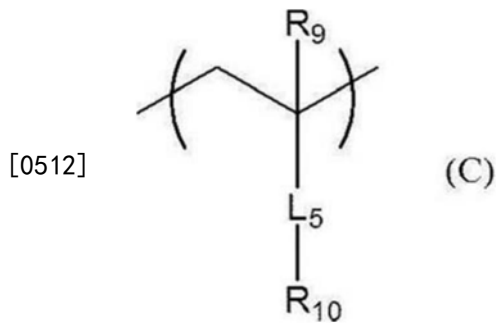
[0507] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有酸基的重复单元的含量优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为70摩尔%以下,更优选为65摩尔%以下,进一步优选为60摩尔%以下。

[0508] <具有氟原子或碘原子的重复单元>

[0509] 与上述的<具有酸分解性基团的重复单元>及<具有酸基的重复单元>不同,树脂(A)也可以包含具有氟原子或碘原子的重复单元。并且,这里所说的<具有氟原子或碘原子的重复单元>优选与后述的<具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元>及<具有光产酸基团的重复单元>等属于A组的其他种类的重复单元不同。

[0510] 作为具有氟原子或碘原子的重复单元,优选由式(C)表示的重复单元。

[0511] [化学式36]



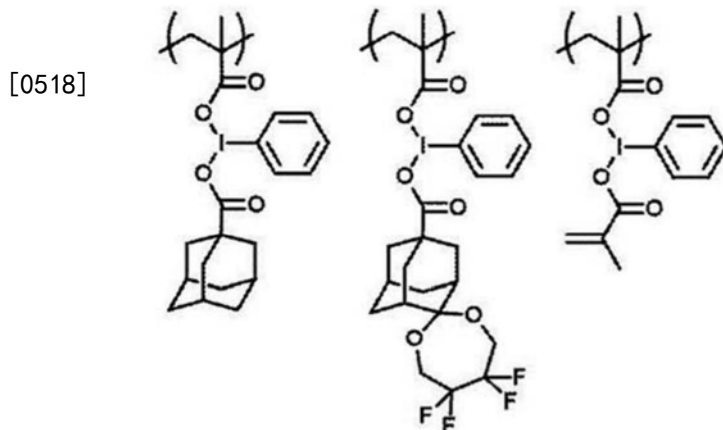
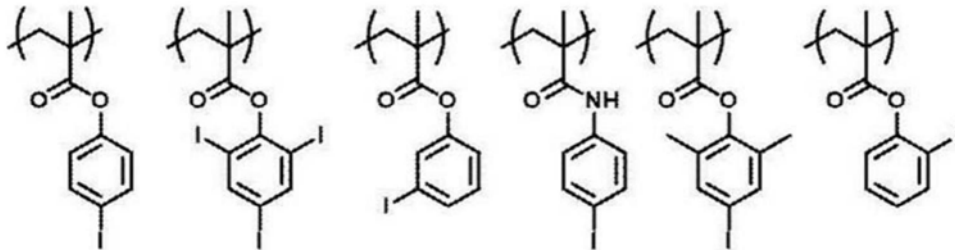
[0513]  $L_5$ 表示单键或酯基。

[0514]  $R_9$ 表示氢原子或可以具有氟原子或碘原子的烷基。

[0515]  $R_{10}$ 表示氢原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基、或者将它们组合而成的基团。

[0516] 以下例示出具有氟原子或碘原子的重复单元。

[0517] [化学式37]



[0519] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有氟原子或碘原子的重复单元的含量优选为0摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为50摩尔%以下,更优选为45摩尔%以下,进一步优选为40摩尔%以下。

[0520] 另外,如上所述,由于具有氟原子或碘原子的重复单元中不包含<具有酸分解性基团的重复单元>及<具有酸基的重复单元>,因此上述具有氟原子或碘原子的重复单元的含量也意指除了<具有酸分解性基团的重复单元>及<具有酸基的重复单元>以外的具有氟原子或碘原子的重复单元的含量。

[0521] 相对于树脂(A)的所有重复单元,树脂(A)的重复单元中含有氟原子及碘原子中的至少一方的重复单元的总含量优选为20摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上,进一步优选为40摩尔%以上。上限值并没有特别限制,例如为100摩尔%以下。

[0522] 另外,作为含有氟原子及碘原子中的至少一方的重复单元,例如,可以举出具有氟

原子或碘原子并且具有酸分解性基团的重复单元、具有氟原子或碘原子并且具有酸基的重复单元及具有氟原子或碘原子的重复单元。

[0523] <具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元>

[0524] 树脂(A)可以包含具有选自内酯基、磺内酯基及碳酸酯基组成的组中的至少一种的重复单元(以下,还统称为“具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元”)。

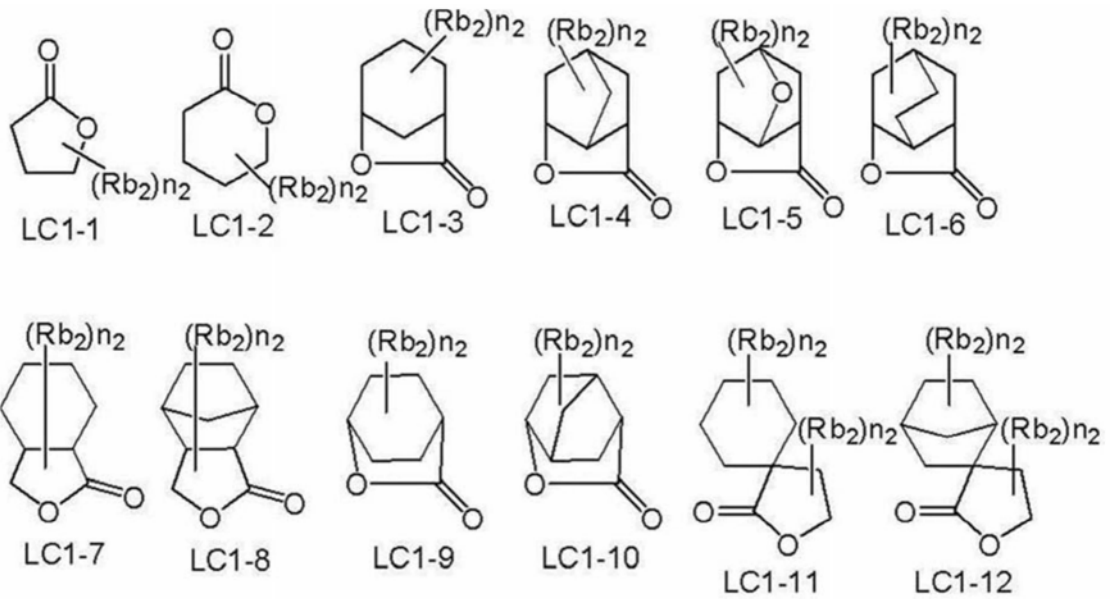
[0525] 具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元还优选不具有六氟丙醇基等酸基。

[0526] 作为内酯基或磺内酯基,具有内酯结构或磺内酯结构即可。内酯结构或磺内酯结构优选为5~7元环内酯结构或5~7元环磺内酯结构。其中,更优选为以形成双环结构或螺环结构的形式在5~7元环内酯结构上稠合有其他环结构的结构,或者以形成双环结构或螺环结构的形式在5~7元环磺内酯结构上稠合有其他环结构的结构。

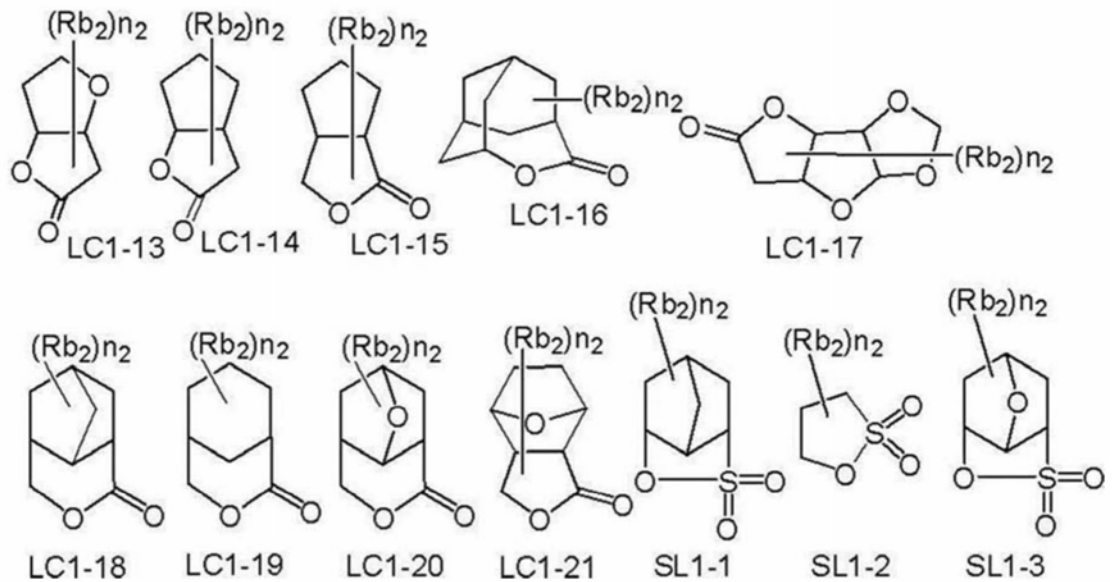
[0527] 树脂(A)优选包含从由下述通式(LC1-1)~(LC1-21)中的任一个表示的内酯结构或由下述通式(SL1-1)~(SL1-3)中的任一个表示的磺内酯结构的环元原子中抽取1个以上的氢原子而成的具有内酯基或磺内酯基的重复单元。

[0528] 并且,内酯基或磺内酯基可以直接键合到主链上。例如,内酯基或磺内酯基的环元原子可以构成树脂(A)的主链。

[0529] [化学式38]



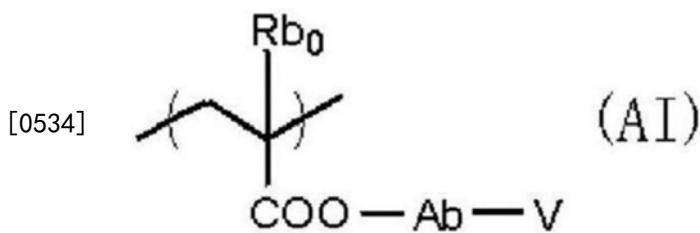
[0530]



[0531] 上述内酯结构或磺内酯结构部分可以具有取代基  $(Rb_2)$ 。作为优选取代基  $(Rb_2)$ ，可以举出碳原子数为1~8的烷基、碳原子数为4~7的环烷基、碳原子数为1~8的烷氧基、碳原子数为1~8的烷氧基羰基、羧基、卤素原子、羟基、氰基及酸分解性基团等。 $n_2$ 表示0~4的整数。当 $n_2$ 为2以上时，存在多个的 $Rb_2$ 可以不同，并且，存在多个的 $Rb_2$ 可以彼此键合而形成环。

[0532] 作为包含具有由通式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的任一个表示的内酯结构或由通式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中的任一个表示的磺内酯结构的基团的重复单元，例如，可以举出由下述通式 (AI) 表示的重复单元等。

[0533] [化学式39]



[0534]

[0535] 通式(AI)中,  $Rb_0$ 表示氢原子, 卤素原子或碳原子数为1~4的烷基。

[0536] 作为 $Rb_0$ 的烷基可以具有的优选取代基, 可以举出羟基及卤素原子。

[0537] 作为 $Rb_0$ 的卤素原子, 可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。 $Rb_0$ 优选为氢原子或甲基。

[0538]  $Ab$ 表示单键、亚烷基、具有单环或多环的脂环烃结构的2价的连接基团、醚基、酯基、羰基、羧基或将它们组合而成的2价基团。其中, 优选为单键或由 $-Ab_1-CO_2-$ 表示的连接基团。 $Ab_1$ 为直链状或支链状的亚烷基、或者单环或多环的亚环烷基, 优选为亚甲基、亚乙基、亚环己基、亚金刚烷基或亚降冰片基。

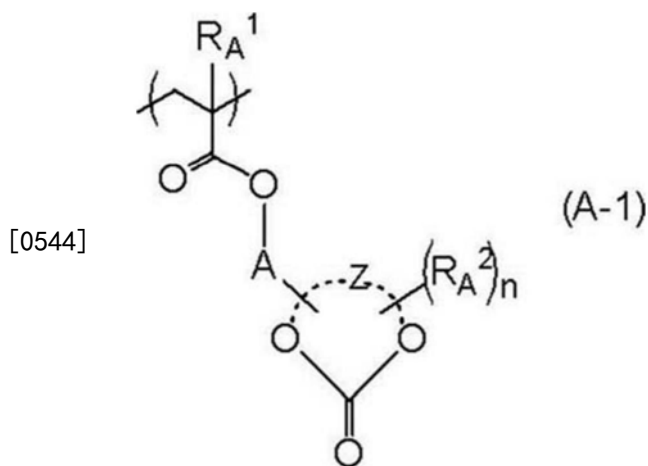
[0539]  $V$ 表示从由通式(LC1-1)~(LC1-21)中的任一个表示的内酯结构的环元原子中抽取1个氢原子而成的基团, 或者从由通式(SL1-1)~(SL1-3)中的任一个表示的磺内酯结构的环元原子中抽取1个氢原子而成的基团。

[0540] 当具有内酯基或磺内酯基的重复单元中存在光学异构体时, 可以使用任意光学异构体。并且, 可以单独使用1种光学异构体, 也可以混合使用多种光学异构体。当主要使用1种光学异构体时, 其光学纯度(ee)优选为90以上, 更优选为95以上。

[0541] 作为碳酸酯基, 优选为环状碳酸酯基。

[0542] 作为具有环状碳酸酯基的重复单元, 优选为由下述通式(A-1)表示的重复单元。

[0543] [化学式40]



[0545] 通式(A-1)中,  $R_A^1$ 表示氢原子、卤素原子或1价的有机基团(优选为甲基)。

[0546]  $n$ 表示0以上的整数。

[0547]  $R_A^2$ 表示取代基。当 $n$ 为2以上时, 存在多个的 $R_A^2$ 可以分别相同, 也可以不同。

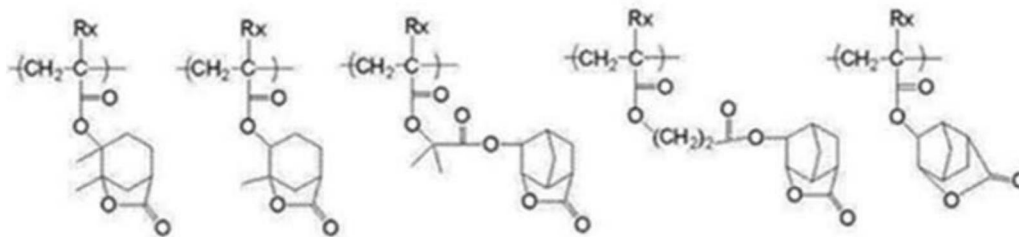
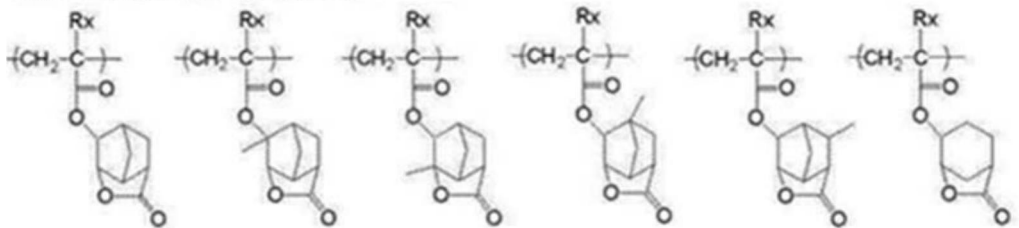
[0548]  $A$ 表示单键或2价的连接基团。作为上述的连接基团, 优选为亚烷基、具有单环或多环的脂环烃结构的2价的连接基团、醚基、酯基、羰基、羧基或将它们组合而成的2价基团。

[0549]  $Z$ 表示与由式中的 $-O-CO-O-$ 表示的基团一起形成单环或多环的原子团。

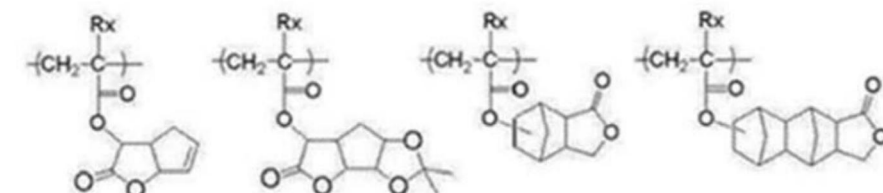
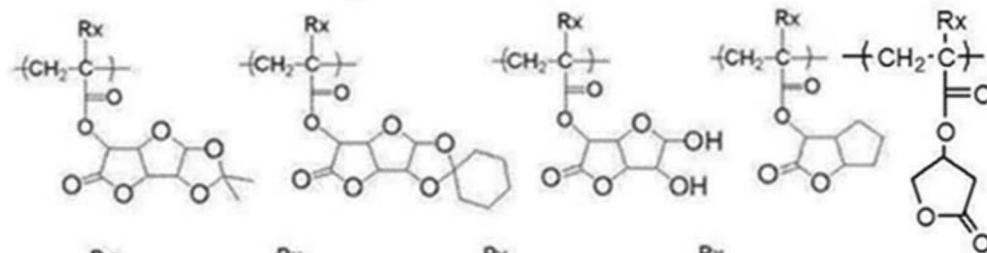
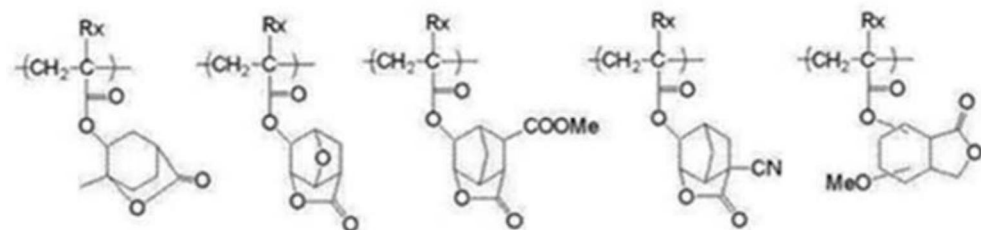
[0550] 以下例示出具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元。

[0551] [化学式41]

(式中, Rx为H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>)

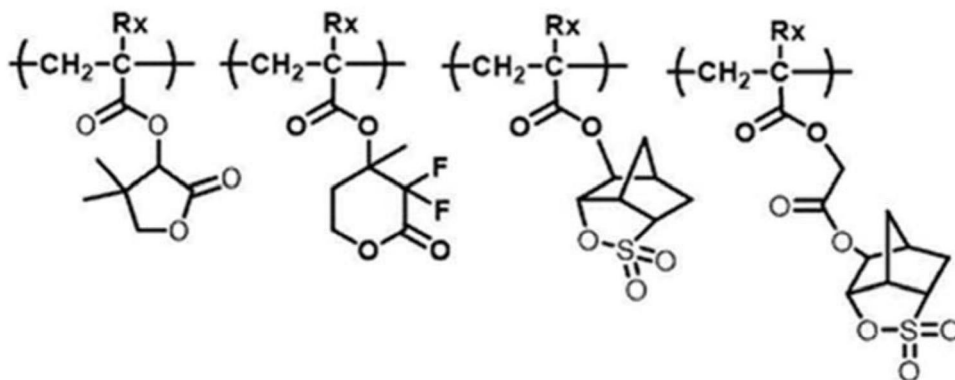
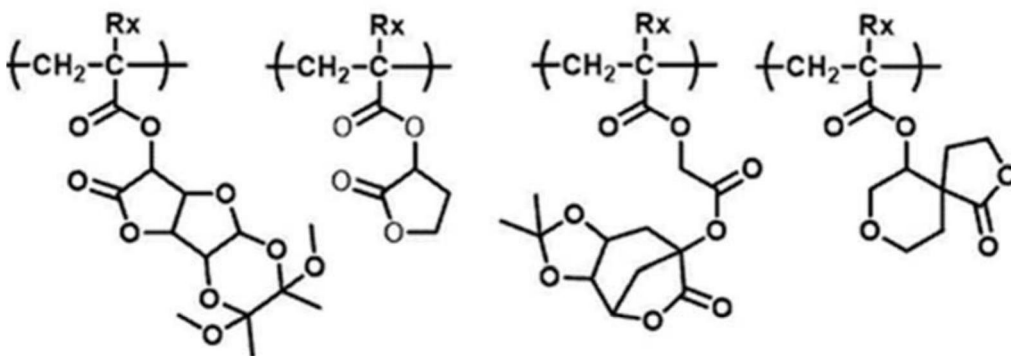


[0552]

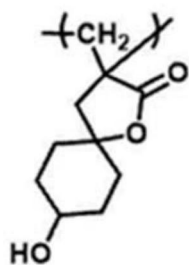
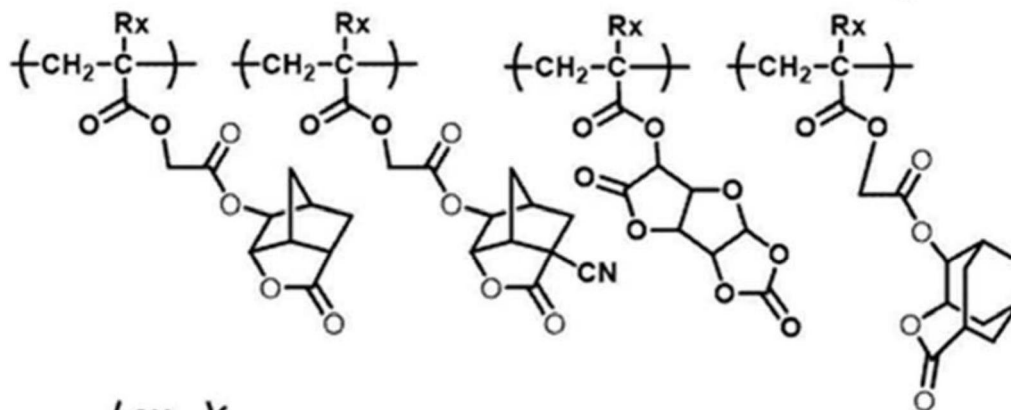


[0553] [化学式42]

(式中, Rx为H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>)



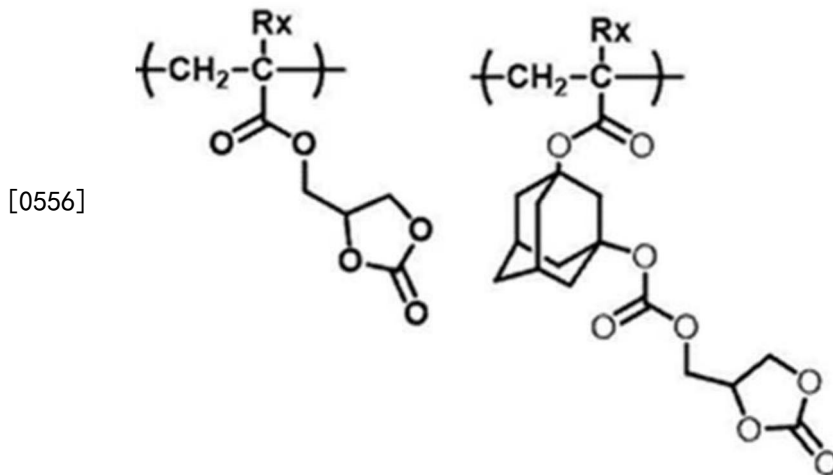
[0554]



[0555] [化学式43]



(式中, Rx为H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>)



[0557] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元的含量优选为1摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为85摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,尤其优选为60摩尔%以下。

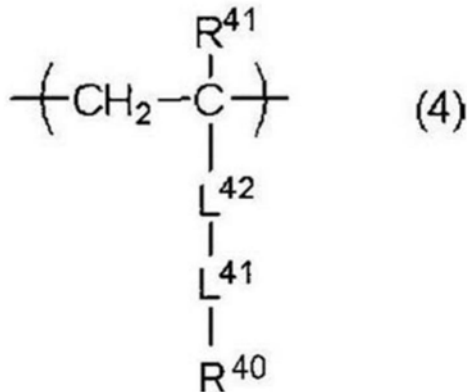
[0558] <具有光产酸基团的重复单元>

[0559] 树脂(A)也可以包含具有通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的基团(以下,还称为“光产酸基团”)的重复单元来作为除上述以外的重复单元。

[0560] 此时,可以认为具有该光产酸基团的重复单元相当于后述的通过光化射线或辐射线的照射而产生酸的化合物(还称为“光产酸剂”)。

[0561] 作为这种重复单元,例如,可以举出由下述通式(4)表示的重复单元。

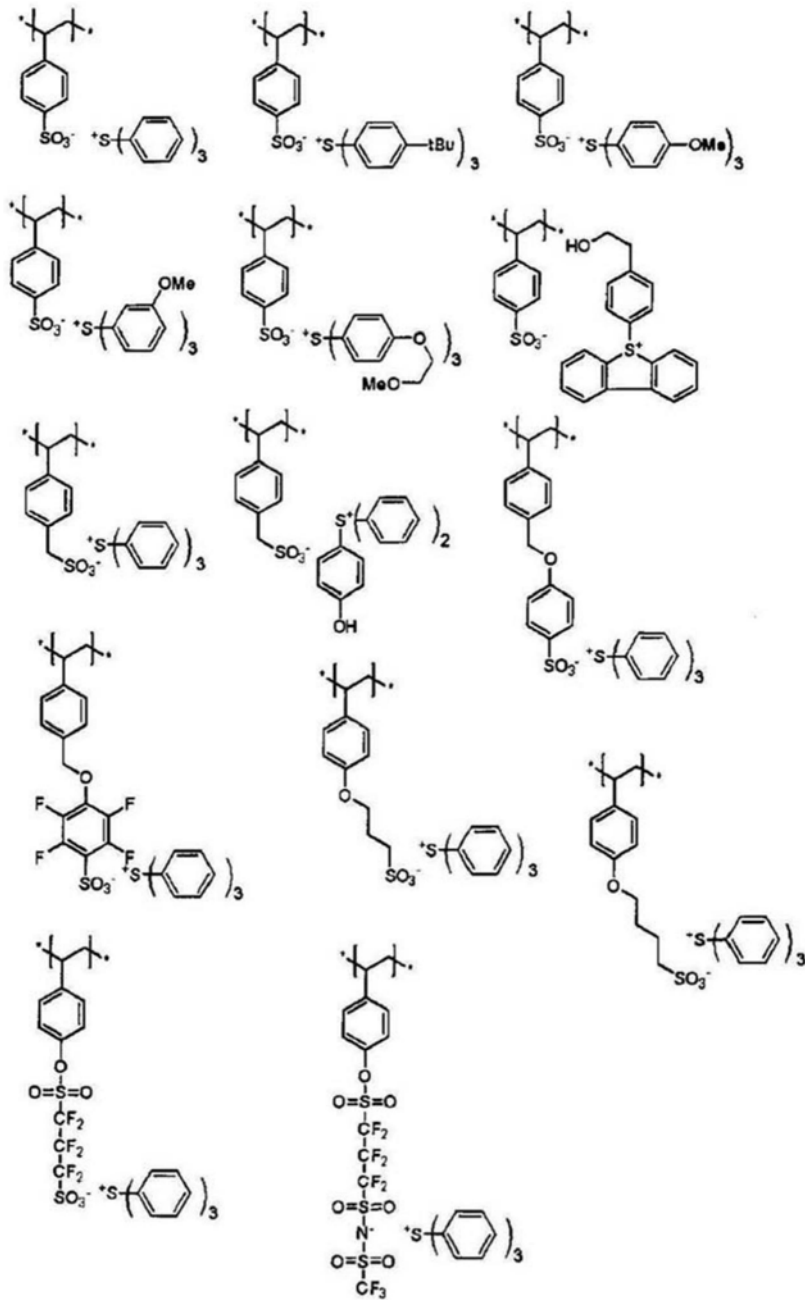
[0562] [化学式44]



[0564] R<sup>41</sup>表示氢原子或甲基。L<sup>41</sup>表示单键或2价的连接基团。L<sup>42</sup>表示2价的连接基团。R<sup>40</sup>表示通过光化射线或辐射线的照射分解从而在侧链产生酸的结构部位。

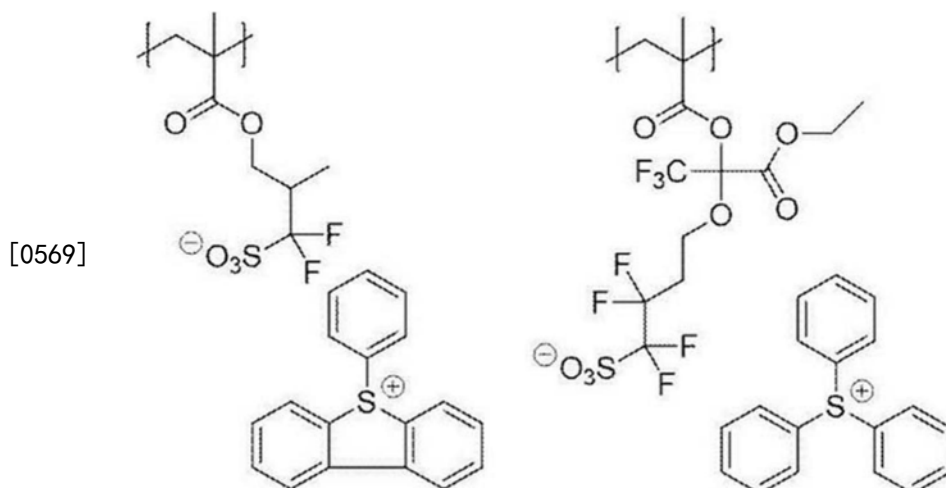
[0565] 以下例示出具有光产酸基团的重复单元。

[0566] [化学式45]



[0567]

[0568] [化学式46]



[0570] 此外,作为由通式(4)表示的重复单元,例如,可以举出日本特开2014-041327号公报的段落<0094>~<0105>中所记载的重复单元。

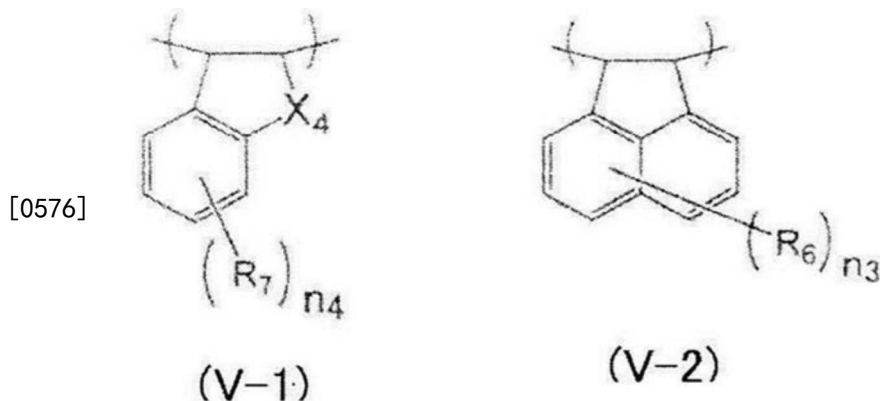
[0571] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有光产酸基团的重复单元的含量优选为1摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选30摩尔%以下。

[0572] <由通式(V-1)或下述通式(V-2)表示的重复单元>

[0573] 树脂(A)也可以具有由下述通式(V-1)或下述通式(V-2)表示的重复单元。

[0574] 由下述通式(V-1)及下述通式(V-2)表示的重复单元优选为与上述重复单元不同的重复单元。

[0575] [化学式47]



[0577] 式中,

[0578]  $R_6$ 及 $R_7$ 分别独立地表示氢原子、羟基、烷基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR或-COOR;R为碳原子数为1~6的烷基或氟化烷基)或羧基。作为烷基,优选碳原子数为1~10的直链状、支链状或环状烷基。

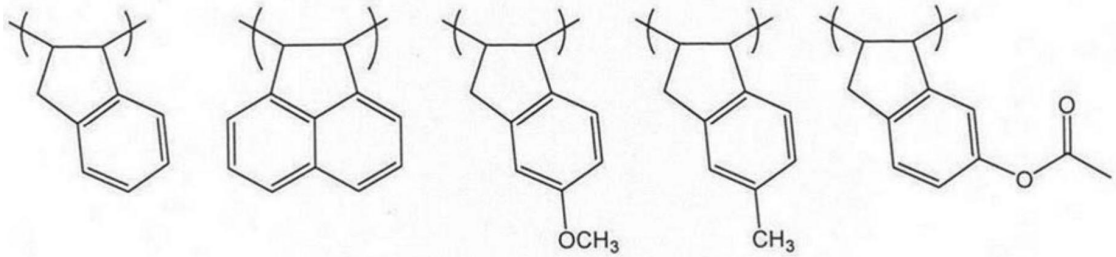
[0579]  $n_3$ 表示0~6的整数。

[0580]  $n_4$ 表示0~4的整数。

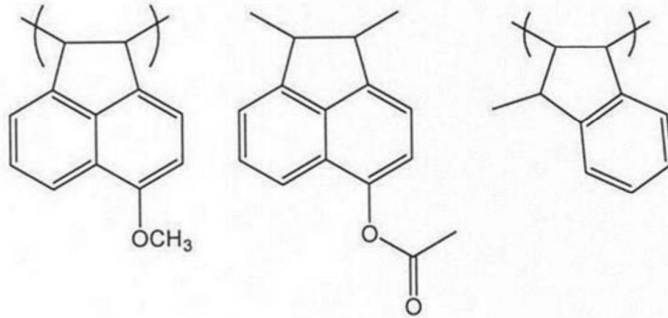
[0581]  $X^4$ 为亚甲基、氧原子或硫原子。

[0582] 以下例示出由通式(V-1)或(V-2)表示的重复单元。

[0583] [化学式48]



[0584]



[0585] &lt;用于降低主链的运动性的重复单元&gt;

[0586] 从能够抑制产生的酸过度扩散或显影时的图案崩解的观点考虑,树脂(A)优选为具有高的玻璃化转变温度(Tg)。Tg优选大于90℃,更优选大于100℃,进一步优选大于110℃,尤其优选大于125℃。另外,过高的Tg化会导致显影液中的溶解速度降低,因此Tg优选为400℃以下,更优选为350℃以下。

[0587] 另外,在本说明书中,树脂(A)等聚合物的玻璃化转变温度(Tg)通过以下方法计算。首先,通过Bicerano法分别计算仅由聚合物中所含的各重复单元组成的均聚物的Tg。之后,将计算出的Tg称为“重复单元Tg”。接着,计算各重复单元相对于聚合物中的所有重复单元的质量比(%)。接着,使用Fox公式(Materials Letters 62(2008)3152等中记载)计算各质量比中的Tg,并将它们的总和设为聚合物的Tg(℃)。

[0588] Bicerano法记载于聚合物性能的预测(Prediction of polymer properties), Marcel Dekker Inc, 纽约(1993)等中。并且,通过Bicerano法进行的Tg的计算可以使用聚合物的物性估算软件MDL Polymer(MDL Information Systems, Inc.)来进行。

[0589] 为了增大树脂(A)的Tg(优选使Tg超过90℃),优选降低树脂(A)的主链的运动性。降低树脂(A)的主链的运动性的方法可以举出以下方法(a)~(e)。

[0590] (a) 将大体积取代基导入主链

[0591] (b) 将多个取代基导入主链

[0592] (c) 将引发树脂(A)之间的相互作用的取代基导入主链附近

[0593] (d) 在环状结构中形成主链

[0594] (e) 将环状结构与主链连接

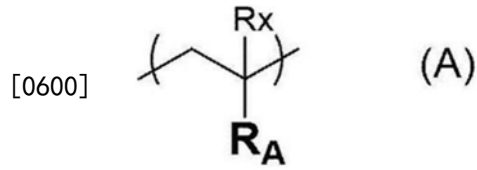
[0595] 另外,树脂(A)优选具有均聚物的Tg显示130℃以上的重复单元。

[0596] 另外,均聚物的Tg显示130℃以上的重复单元的种类没有特别限制,只要是通过Bicerano法计算出的均聚物的Tg为130℃以上的重复单元即可。另外,根据后述的由式(A)~式(E)表示的重复单元中的官能团的种类,相当于均聚物的Tg显示130℃以上的重复单元。

[0597] (由式(A)表示的重复单元)

[0598] 作为上述 (a) 的具体实现手段的一例,可以举出将由式 (A) 表示的重复单元导入树脂 (A) 的方法。

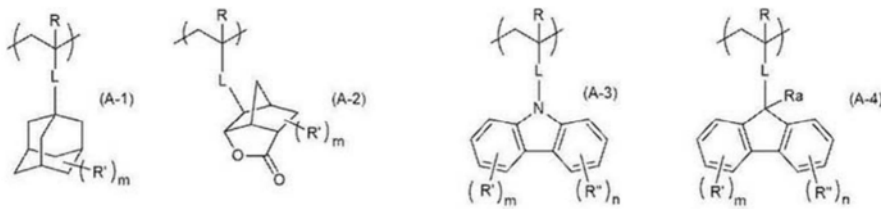
[0599] [化学式49]



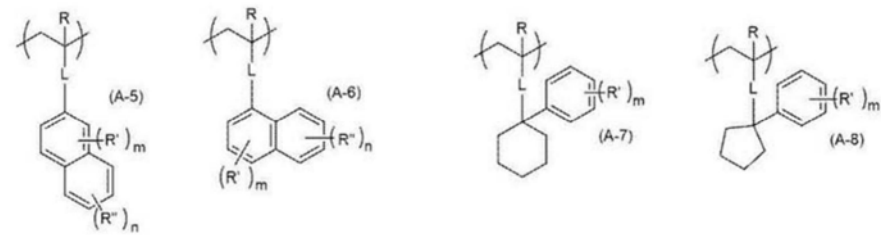
[0601] 式 (A) 中,  $R_A$  表示具有多环结构的基团。 $R_x$  表示氢原子、甲基或乙基。具有多环结构的基团是具有多个环结构的基团,多个环结构可以稠合,也可以不稠合。

[0602] 作为由式 (A) 表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

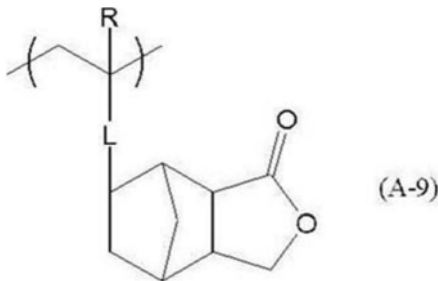
[0603] [化学式50]



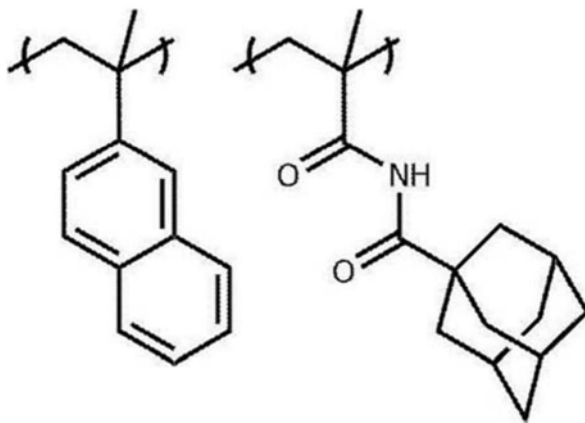
[0604]



[0605] [化学式51]



[0607] [化学式52]



[0608]

[0609] 上述式中,R表示氢原子、甲基或乙基。

[0610] Ra表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR''或-COOR'';R''为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由Ra表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0611] 并且,R'及R''分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR''或-COOR'';R''为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R'及R''表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

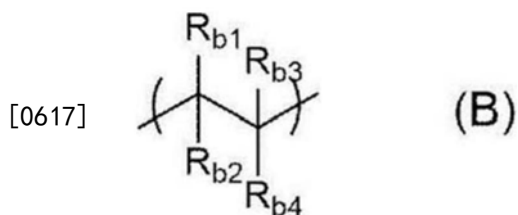
[0612] L表示单键或2价的连接基团。作为2价的连接基团,例如,可以举出-COO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、亚烷基、亚环烷基、亚烯基及它们中的多个连接而成的连接基团等。

[0613] m及n分别独立地表示0以上的整数。m及n的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[0614] (由式(B)表示的重复单元)

[0615] 作为上述(b)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(B)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

[0616] [化学式53]



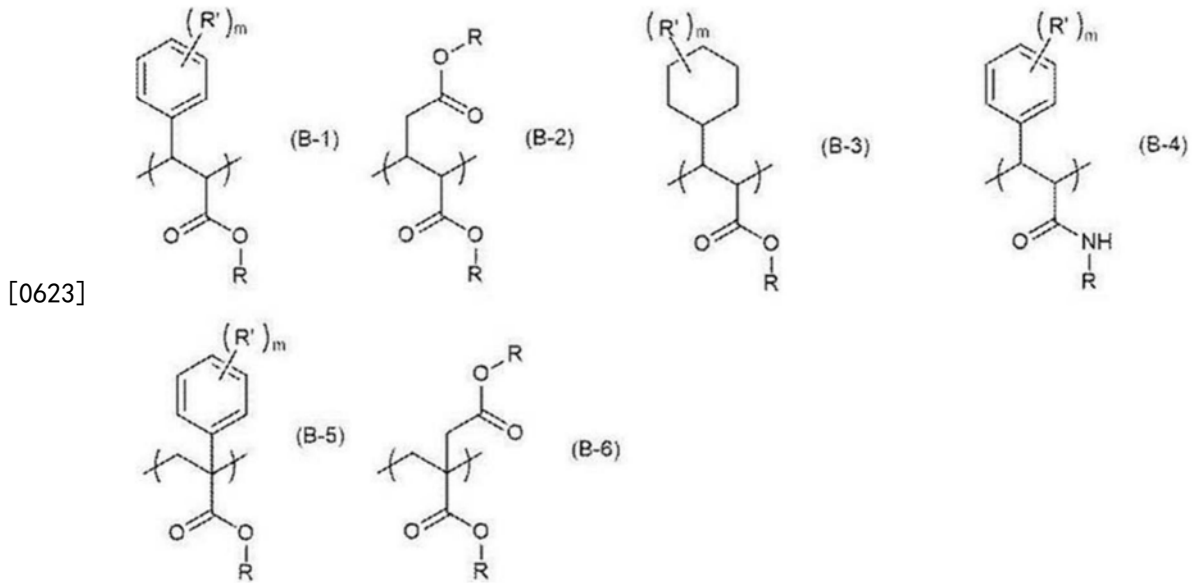
[0618] 式(B)中,R<sub>b1</sub>~R<sub>b4</sub>分别独立地表示氢原子或有机基团,R<sub>b1</sub>~R<sub>b4</sub>中的至少2个以上表示有机基团。

[0619] 并且,当有机基团中的至少一个为环结构直接连接到重复单元的主链上的基团时,其他有机基团的种类并没有特别限制。

[0620] 并且,当有机基团中的任一个都不是环结构直接连接到重复单元中的主链上的基团时,有机基团中的至少2个以上是除氢原子以外的构成原子数为3个以上的取代基。

[0621] 作为由式(B)表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

[0622] [化学式54]



[0624] 上述式中,R分别独立地表示氢原子或有机基团。作为有机基团,可以举出可以具有取代基的、烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等有机基团。

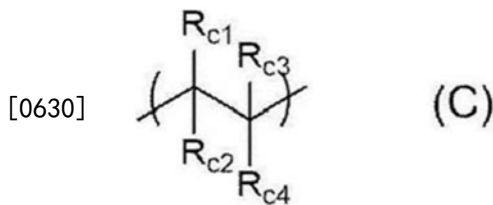
[0625] R' 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR''或-COOR'' :R''为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R'表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0626] m表示0以上的整数。m的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[0627] (由式(C)表示的重复单元)

[0628] 作为上述(c)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(C)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

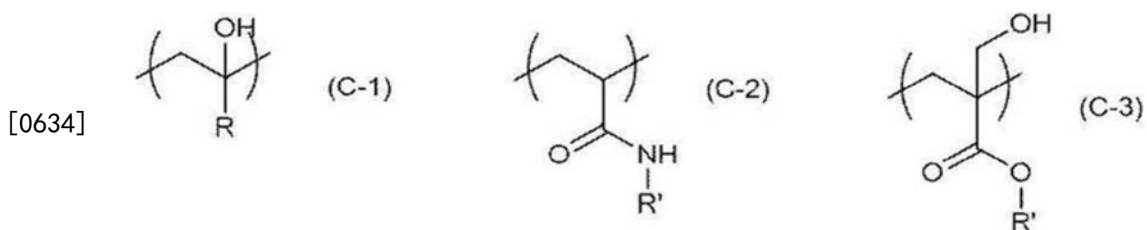
[0629] [化学式55]



[0631] 式(C)中,R<sub>c1</sub>~R<sub>c4</sub>分别独立地表示氢原子或有机基团,R<sub>c1</sub>~R<sub>c4</sub>中的至少一个是从主链碳中在原子数为3以内具有氢键合性氢原子的基团。其中,优选在引起树脂(A)的主链之间的相互作用的基础上,在原子数为2以内(更靠近主链一侧)具有氢键合性氢原子。

[0632] 作为由式(C)表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

[0633] [化学式56]



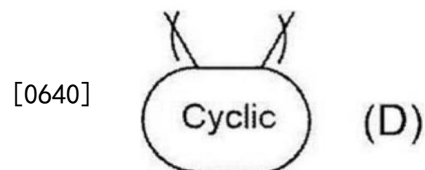
[0635] 上述式中,R表示有机基团。作为有机基团,可以举出可以具有取代基的、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基及酯基(-OCOR或-COOR:R为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)等。

[0636] R'表示氢原子或有机基团。作为有机基团,可以举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等有机基团。另外,有机基团中的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0637] (由式(D)表示的重复单元)

[0638] 作为上述(d)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(D)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

[0639] [化学式57]

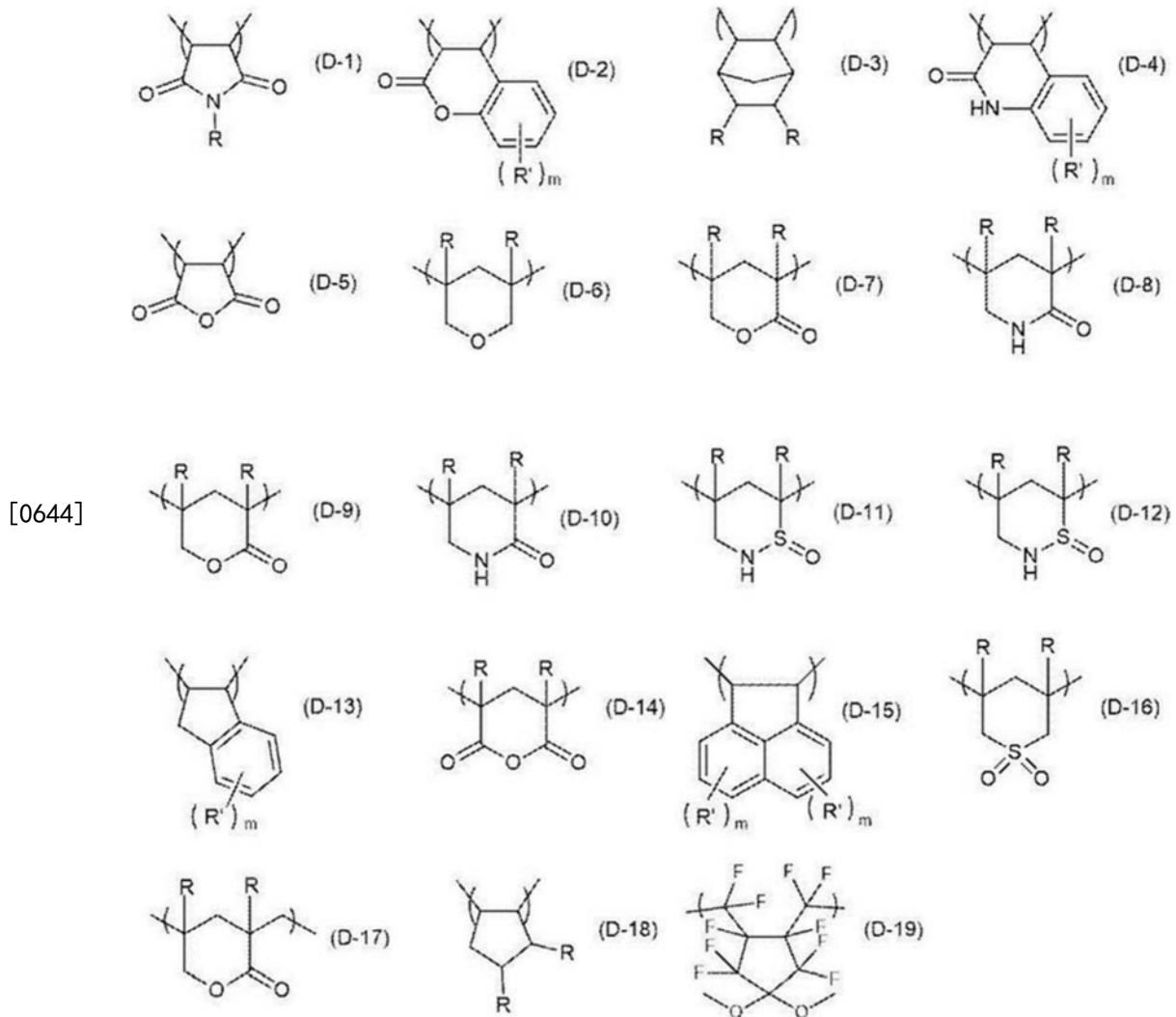


[0641] 式(D)中,“Cyclic”表示由环状结构形成主链的基团。环的构成原子数并没有特别限制。

[0642] 作为由式(D)表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

[0643] [化学式58]





[0645] 上述式中,R分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR”或-COOR” :R”为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

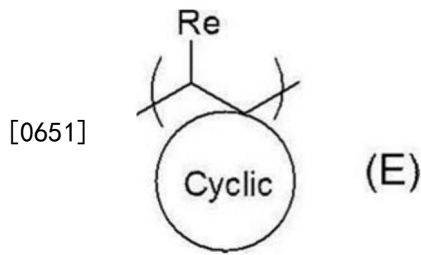
[0646] 上述式中,R’分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR”或-COOR” :R”为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R’表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0647] m表示0以上的整数。m的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[0648] (由式(E)表示的重复单元)

[0649] 作为上述(e)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(E)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

[0650] [化学式59]

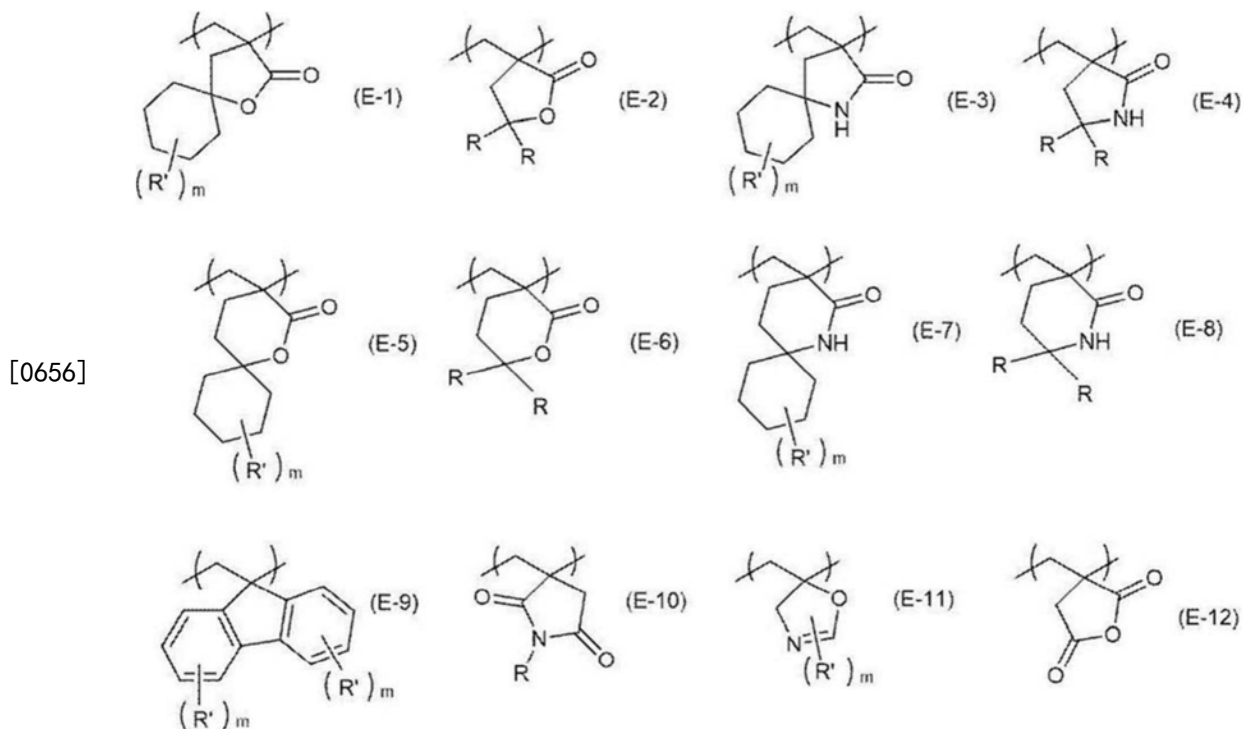


[0652] 式(E)中,Re分别独立地表示氢原子或有机基团。作为有机基团,可以举出可以具有取代基的、烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等。

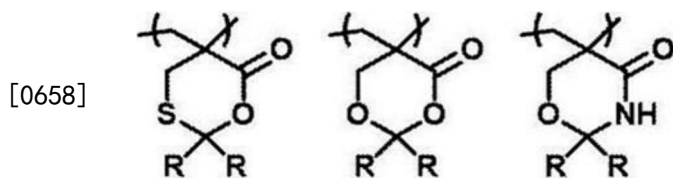
[0653] “Cyclic”是主链中含有碳原子的环状基团。环状基团中所含的原子数并没有特别限制。

[0654] 作为由式(E)表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

[0655] [化学式60]



[0657] [化学式61]



[0659] 上述式中,R分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR”或-COOR” :R”为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0660] R’分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧

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

[0661] m表示0以上的整数。m的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[0662] 并且,式(E-2)、式(E-4)、式(E-6)及式(E-8)中,2个R也可以相互键合而形成环。

[0663] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,由式(E)表示的重复单元的含量优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为60摩尔%以下,更优选为55摩尔%以下。

[0664] <具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一种基团的重复单元>

[0665] 树脂(A)可以包含具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一种基团的重复单元。

[0666] 作为树脂(A)所具有的具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元,可以举出在上述<具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元>中说明的重复单元。优选含量也如同在上述<具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元>中所说明。

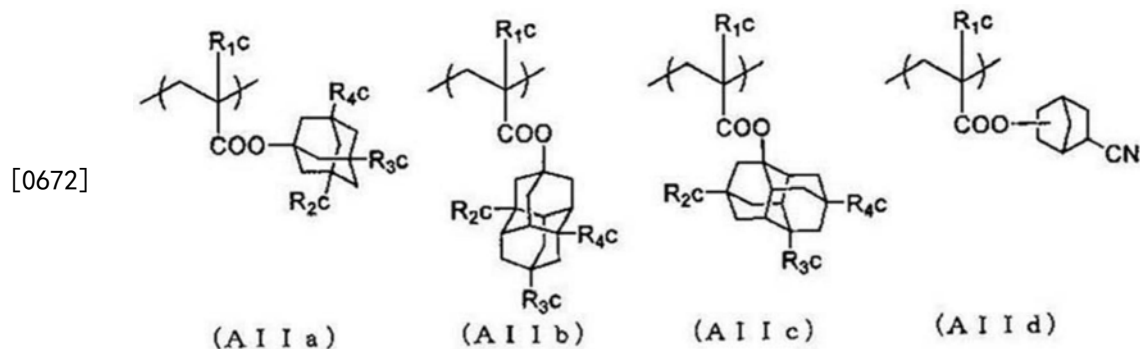
[0667] 树脂(A)也可以包含具有羟基或氰基的重复单元。由此,基板密合性、显影液亲和性提高。

[0668] 具有羟基或氰基的重复单元优选为具有被羟基或氰基取代的脂环烃结构的重复单元。

[0669] 具有羟基或氰基的重复单元优选不具有酸分解性基团。

[0670] 作为具有羟基或氰基的重复单元,可以举出由下述通式(AIIa)~(AII d)表示的重复单元。

[0671] [化学式62]



[0673] 通式(AIIa)~通式(AII d)中,

[0674]  $R_{1c}$ 表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

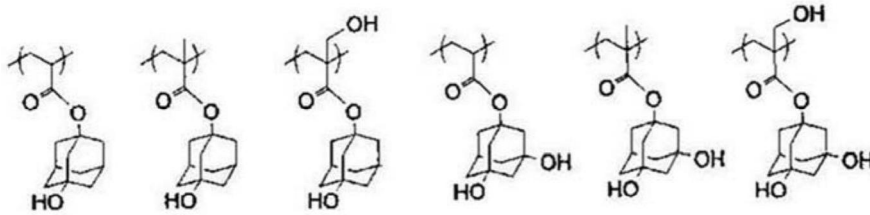
[0675]  $R_{2c}$ ~ $R_{4c}$ 分别独立地表示氢原子、羟基或氰基。其中, $R_{2c}$ ~ $R_{4c}$ 中的至少一个表示羟基或氰基。优选 $R_{2c}$ ~ $R_{4c}$ 中的1个或2个为羟基,其余为氢原子。更优选 $R_{2c}$ ~ $R_{4c}$ 中的2个为羟基,其余为氢原子。

[0676] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有羟基或氰基的重复单元的含量优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为40摩尔%以下,更优选为35

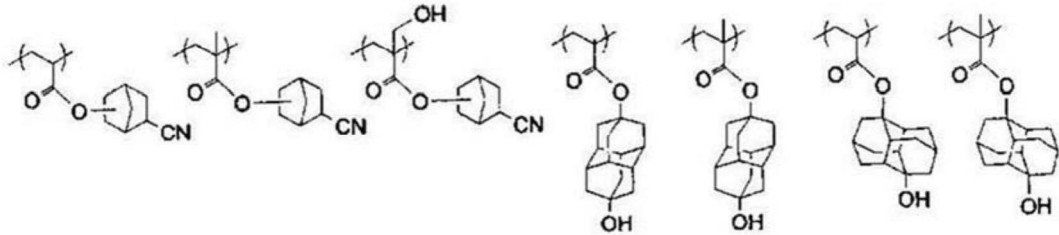
摩尔%以下,进一步优选30摩尔%以下。

[0677] 以下举出具有羟基或氰基的重复单元的具体例,但本发明并不限于这些。

[0678] [化学式63]



[0679]



[0680] 树脂(A)也可以包含具有碱溶性基团的重复单元。

[0681] 作为碱溶性基团,可以举出羧基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、双磺酰亚胺基、 $\alpha$ 位被吸电子基团取代的脂肪族醇基(例如,六氟异丙醇),优选为羧基。通过使树脂(A)包含具有碱溶性基团的重复单元,接触孔用途中的分辨率提高。

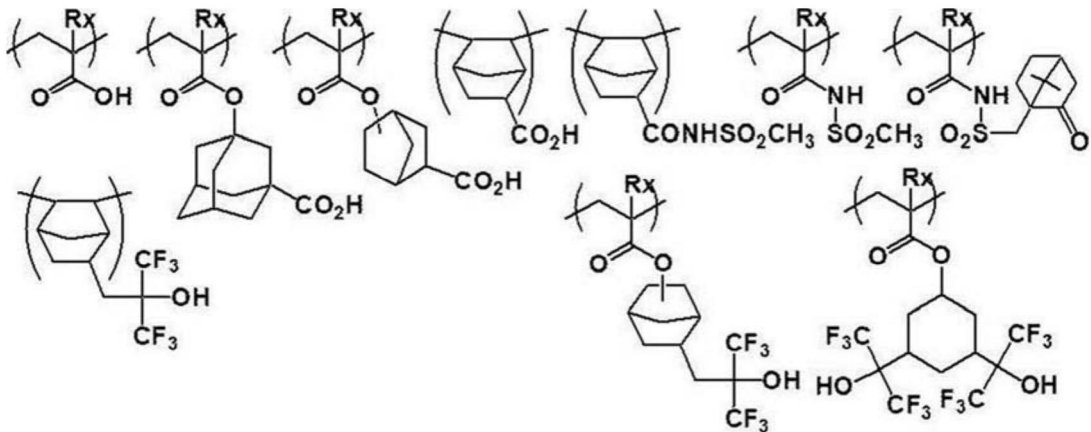
[0682] 作为具有碱溶性基团的重复单元,可以举出像由丙烯酸及甲基丙烯酸形成的重复单元那般碱溶性基团直接键合到树脂的主链上的重复单元,或者碱溶性基团通过连接基团键合到树脂的主链上的重复单元。另外,连接基团可以具有单环或多环的环状烃结构。

[0683] 作为具有碱溶性基团的重复单元,优选为由丙烯酸或甲基丙烯酸形成的重复单元。

[0684] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有碱溶性基团的重复单元的含量优选为0摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上,进一步优选为5摩尔%以上。作为其上限值,优选为20摩尔%以下,更优选为15摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。

[0685] 以下示出具有碱溶性基团的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。具体例中,Rx表示H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>。

[0686] [化学式64]



[0687]

[0688] 作为具有选自内酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一种基团的重复单元,优

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

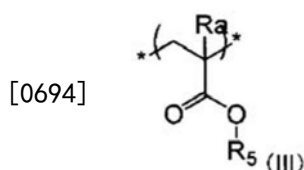
[0689] <具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元>

[0690] 树脂(A)也可以包含具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元。由此,能够在液浸曝光时减少低分子成分从抗蚀剂膜溶出到液浸液。作为这种重复单元,例如,可以举出来源于(甲基)丙烯酸1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸二金刚烷酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷酯或(甲基)丙烯酸环己酯的重复单元等。

[0691] <不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)表示的重复单元>

[0692] 树脂(A)也可以包含不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)表示的重复单元。

[0693] [化学式65]



[0695] 通式(III)中, $R_5$ 表示具有至少一个环状结构且不具有羟基及氰基中的任一个的烃基。

[0696]  $R_a$ 表示氢原子、烷基或 $-CH_2-O-R_{a2}$ 基。式中, $R_{a2}$ 表示氢原子、烷基或酰基。

[0697]  $R_5$ 所具有的环状结构中含有单环式烃基及多环式烃基。作为单环式烃基,例如,可以举出碳原子数为3~12(更优选碳原子数为3~7)的环烷基或碳原子数为3~12的环烯基。

[0698] 作为多环式烃基,可以举出环集合烃基及交联环式烃基。

[0699] 作为交联环式烃基,可以举出2环式烃基、3环式烃基及4环式烃基等。并且,作为交联环式烃基,还可以包含稠合有多个5~8元环烷烃环的稠环。

[0700] 作为交联环式烃基,优选为降冰片基、金刚烷基、双环辛基或三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基,更优选为降冰片基或金刚烷基。

[0701] 脂环式烃基可以具有取代基,作为取代基,可以举出卤素原子、烷基、被保护基保护的羟基及被保护基保护的氨基。

[0702] 作为卤素原子,优选为溴原子、氯原子或氟原子。

[0703] 作为烷基,优选为甲基、乙基、丁基或叔丁基。

[0704] 上述烷基还可以具有取代基,作为取代基,可以举出卤素原子、烷基、被保护基保护的羟基或被保护基保护的氨基。

[0705] 作为保护基,例如,可以举出烷基、环烷基、芳烷基、取代甲基、取代乙基、烷氧基羰基及芳烷氧基羰基。

[0706] 作为烷基,优选碳原子数为1~4的烷基。

[0707] 作为取代甲基,优选为甲氧基甲基、甲氧基硫甲基、苄氧基甲基、叔丁氧基甲基或2-甲氧基乙氧基甲基。

[0708] 作为取代乙基,优选为1-乙氧基乙基或1-甲基-1-甲氧基乙基。

[0709] 作为酰基,优选为甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基及新戊酰基

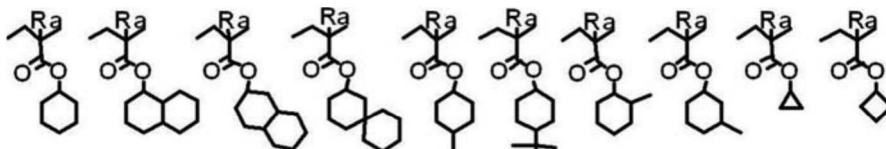
等碳原子数为1~6的脂肪族酰基。

[0710] 作为烷氧基羰基,优选碳原子数为1~4的烷氧基羰基。

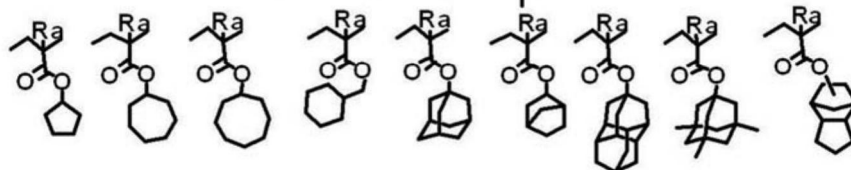
[0711] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)表示的重复单元的含量优选为0~40摩尔%,更优选为0~20摩尔%。

[0712] 以下举出由通式(III)表示的重复单元的具体例,但本发明并不限于这些。具体例中,Ra表示H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>。

[0713] [化学式66]



[0714]



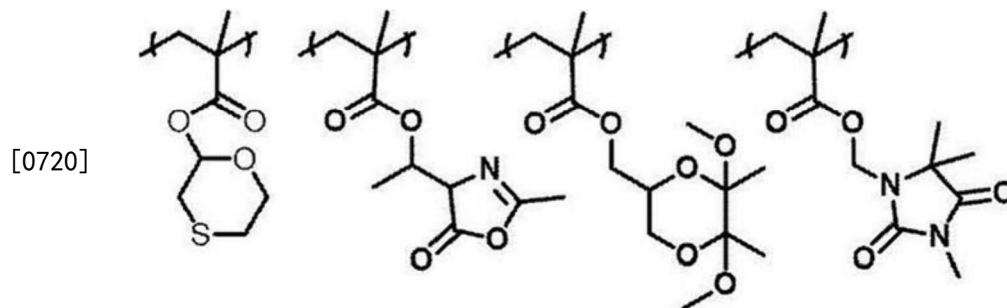
[0715] <其他重复单元>

[0716] 树脂(A)也可以包含除上述重复单元以外的重复单元。

[0717] 例如,树脂(A)可以包含选自由具有噻恶烷(Oxathiane)环基的重复单元、具有羟吗香豆素(Oxazorone)环基的重复单元、具有二恶烷环基的重复单元及具有乙内酰脲(Hydantoin)环基的重复单元组成的组中的重复单元。

[0718] 以下例示这种重复单元。

[0719] [化学式67]



[0721] 除了上述重复结构单元以外,出于调节耐干蚀刻性、标准显影液适应性、基板密合性、抗蚀剂轮廓、分辨率、耐热性及灵敏度等的目的,树脂(A)也可以具有各种重复结构单元。

[0722] 作为树脂(A),(尤其是组合物被用作ArF用感光化射线性或感辐射线性树脂组合物时)还优选所有重复单元由(甲基)丙烯酸酯系重复单元构成。此时,可以使用如下重复单元中的任意一种,即,所有重复单元为甲基丙烯酸酯系重复单元的重复单元,所有重复单元为丙烯酸酯系重复单元的重复单元,由所有重复单元为由甲基丙烯酸酯系重复单元和丙烯酸酯系重复单元形成的重复单元,丙烯酸酯系重复单元优选为所有重复单元的50摩尔%以下。

[0723] 树脂(A)可以根据常规方法(例如自由基聚合)来合成。

[0724] 作为基于GPC法的聚苯乙烯换算值,树脂(A)的重均分子量优选为1,000~200,

000,更优选为3,000~20,000,进一步优选为5,000~15,000。通过将树脂(A)的重均分子量设为1,000~200,000,能够更进一步抑制耐热性及耐干蚀刻性的劣化。并且,能够更进一步抑制由于显影性劣化及粘度变高而导致的制膜性劣化。

[0725] 树脂(A)的分散度(分子量分布)通常为1~5,优选为1~3,更优选为1.2~3.0,进一步优选为1.2~2.0。分散度越小,分辨率及抗蚀剂形状越优异,而且抗蚀剂图案的侧壁越光滑,粗糙度也越优异。

[0726] 在本发明的组合物中,相对于组合物的总固体成分,树脂(A)的含量优选为50~99.9质量%,更优选为60~99.0质量%。

[0727] 另外,固体成分意指除了组合物中的溶剂以外的成分,只要是除溶剂以外的成分,即使是液状成分也视为固体成分。

[0728] 并且,树脂(A)可以使用1种,也可以将多个并用。

[0729] (酸扩散控制剂)

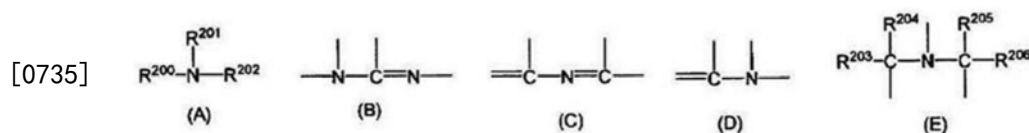
[0730] 本发明的组合物可以含有酸扩散控制剂。

[0731] 酸扩散控制剂会在曝光时捕获从光产酸剂等产生的酸,并且发挥淬灭剂的功能,该淬灭剂抑制由于过量产生的酸导致未曝光部中的酸分解性树脂的反应。作为酸扩散控制剂,例如,可以使用碱性化合物(DA)、通过光化射线或辐射线的照射而使碱性降低或消失的碱性化合物(DB)以及在阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物(DE)等作为酸扩散控制剂。在本发明的组合物中,可以适当地使用公知的酸扩散控制剂。例如,可以优选使用美国专利申请公开2016/0070167A1号说明书中的段落<0627>~<0664>、美国专利申请公开2015/0004544A1号说明书中的段落<0095>~<0187>、美国专利申请公开2016/0237190A1号说明书中的段落<0403>~<0423>及美国专利申请公开2016/0274458A1号说明书中的段落<0259>~<0328>中公开的公知的化合物作为酸扩散控制剂。

[0732] <碱性化合物(DA)>

[0733] 作为碱性化合物(DA),优选为具有由下述式(A)~(E)表示的结构的化合物。

[0734] [化学式68]



[0736] 通式(A)及通式(E)中,

[0737]  $R^{200}$ 、 $R^{201}$ 及 $R^{202}$ 可以相同,也可以不同,并且分别独立地表示氢原子、烷基(优选碳原子数为1~20)、环烷基(优选碳原子数为3~20)或芳基(碳原子数为6~20)。 $R^{201}$ 与 $R^{202}$ 可以相互键合而形成环。

[0738]  $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ 及 $R^{206}$ 可以相同,也可以不同,并且分别独立地表示碳原子数为1~20的烷基。

[0739] 通式(A)及通式(E)中的烷基可以具有取代基,也可以未被取代。

[0740] 关于上述烷基,作为具有取代基的烷基,优选碳原子数为1~20的氨基烷基、碳原子数为1~20的羟基烷基或碳原子数为1~20的氰基烷基。

[0741] 通式(A)及通式(E)中的烷基更优选为未被取代。

[0742] 作为碱性化合物(DA),优选为胍、氨基吡咯烷、吡唑、吡唑啉、哌嗪、氨基吗啉、氨基

烷基吗啉或哌啶,更优选为咪唑结构、二氮杂双环结构、氢氧化鎘结构、羧酸鎘结构、三烷基胺结构、具有苯胺结构或吡啶结构的化合物、具有羟基和/或醚键的烷基胺衍生物或具有羟基和/或醚键的苯胺衍生物。

[0743] <通过光化射线或辐射线的照射而使碱性降低或消失的碱性化合物(DB)>

[0744] 通过光化射线或辐射线的照射而使碱性降低或消失的碱性化合物(DB) (以下,还称为“化合物(DB)”)是具有质子受体性官能团,并且,通过光化射线或辐射线的照射分解从而质子受体性降低、消失或从质子受体性变成酸性的化合物。

[0745] 质子受体性官能团是具有能够与质子发生静电相互作用的基团或电子的官能团,例如,表示具有环状聚醚等大环化合物结构的官能团,或者具有如下氮原子的官能团,该氮原子带有不贡献于 $\pi$ 共轭的未共享电子对。带有不贡献于 $\pi$ 共轭的未共享电子对的氮原子例如是具有下述式所示的部分结构的氮原子。

[0746] [化学式69]



[0748] 作为质子受体性官能团的优选部分结构,例如,可以举出冠醚结构、氮杂冠醚结构、伯胺结构、仲胺结构、叔胺结构、吡啶结构、咪唑结构及吡嗪结构。

[0749] 化合物(DB)会生成通过光化射线或辐射线的照射分解从而使质子受体性降低或消失或者从质子受体性变成酸性的化合物。在此,质子受体性降低或消失或者从质子受体性变成酸性是由于质子加成于质子受体性官能团而导致的质子受体性变化,具体地,表示当从具有质子受体性官能团的化合物(DB)和质子中生成质子加成物时,该化学平衡中的平衡常数减小。

[0750] 质子受体性可以通过进行pH测定来确认。

[0751] 通过光化射线或辐射线的照射而化合物(DB)分解产生的化合物的酸解离常数 $pK_a$ 优选满足 $pK_a < -1$ ,更优选满足 $-13 < pK_a < -1$ ,进一步优选满足 $-13 < pK_a < -3$ 。

[0752] 另外,酸解离常数 $pK_a$ 可以通过上述方法来求得。

[0753] <具有氮原子并且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(DD)>

[0754] 具有氮原子并且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(DD) (以下,还称为“化合物(DD)”)优选为在氮原子上具有通过酸的作用而脱离的基团的胺衍生物。

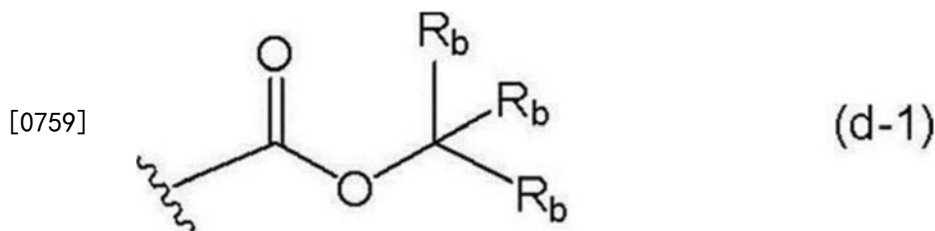
[0755] 作为通过酸的作用而脱离的基团,优选为缩醛基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、叔酯基、叔羟基或半缩醛胺醚基,更优选为氨基甲酸酯基或半缩醛胺醚基。

[0756] 化合物(DD)的分子量优选为100~1000,更优选为100~700,进一步优选为100~500。

[0757] 化合物(DD)也可以具有在氮原子上具有保护基的氨基甲酸酯基。作为构成氨基甲酸酯基的保护基,由下述通式(d-1)表示。

[0758] [化学式70]





[0760] 通式 (d-1) 中,

[0761]  $R_b$  分别独立地表示氢原子、烷基 (优选碳原子数为 1~10)、环烷基 (优选碳原子数为 3~30)、芳基 (优选碳原子数为 3~30)、芳烷基 (优选碳原子数为 1~10) 或烷氧基烷基 (优选碳原子数为 1~10)。 $R_b$  可以相互连接而形成环。

[0762]  $R_b$  所表示的烷基、环烷基、芳基及芳烷基可以分别独立地被羟基、氰基、氨基、吡咯烷子基、哌啶子基、吗啉代基、氧代基等官能团、烷氧基或卤素原子取代。对于  $R_b$  所表示的烷氧基烷基也相同。

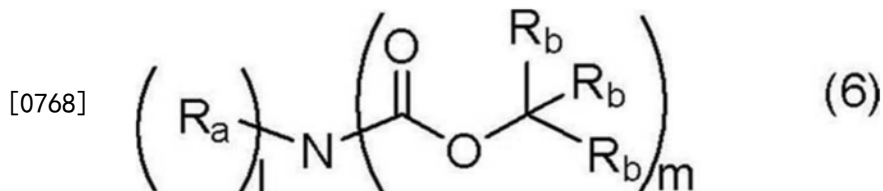
[0763] 作为  $R_b$ , 优选为直链状或支链状的烷基、环烷基或芳基, 更优选为直链状或支链状的烷基或环烷基。

[0764] 作为 2 个  $R_b$  相互连接而形成的环, 可以举出脂环式烃、芳香族烃、杂环式烃及其衍生物等。

[0765] 作为由通式 (d-1) 表示的基团的具体结构, 可以举出美国专利公报 US2012/0135348A1 号说明书中的段落 <0466> 中所公开的结构, 但并不限于此。

[0766] 化合物 (DD) 优选为由下述通式 (6) 表示的化合物。

[0767] [化学式 71]



[0769] 在通式 (6) 中,

[0770] 1 表示 0~2 的整数,  $m$  表示 1~3 的整数, 并且满足  $1+m=3$ 。

[0771]  $R_a$  表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或芳烷基。当 1 为 2 时, 2 个  $R_a$  可以相同, 也可以不同, 2 个  $R_a$  也可以相互连接而与式中的氮原子一起形成杂环。该杂环中也可以含有除式中的氮原子以外的杂原子。

[0772]  $R_b$  的含义与上述通式 (1) 中的  $R_b$  相同, 优选例也相同。

[0773] 在通式 (6) 中, 作为  $R_a$  的烷基、环烷基、芳基及芳烷基可以分别独立地被与作为如下基团而上述的基团相同的基团取代, 所述基团可以被作为  $R_b$  的烷基、环烷基、芳基及芳烷基取代。

[0774] 作为上述  $R_a$  的烷基、环烷基、芳基及芳烷基 (这些基团可以被上述基团取代) 的具体例, 可以举出与针对  $R_b$  的上述具体例相同的基团。

[0775] 作为本发明中的尤其优选化合物 (DD) 的具体例, 可以举出美国专利申请公开 2012/0135348A1 号说明书中的段落 <0475> 中所公开的化合物, 但并不限于此。

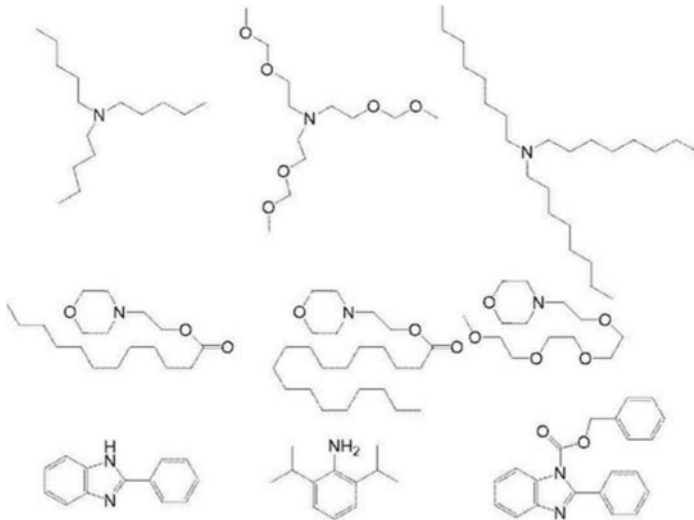
[0776] <阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物 (DE)>

[0777] 阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物(DE) (以下,还称为“化合物(DE)”) 优选为在阳离子部具有含有氮原子的碱性部位的化合物。碱性部位优选为氨基,更优选为脂肪族氨基。进一步优选与碱性部位中的氮原子相邻的所有原子均为氢原子或碳原子。并且,从提高碱性的观点考虑,优选吸电子性的官能团(羰基、磺酰基、氰基及卤素原子等)不与氮原子直接连接。

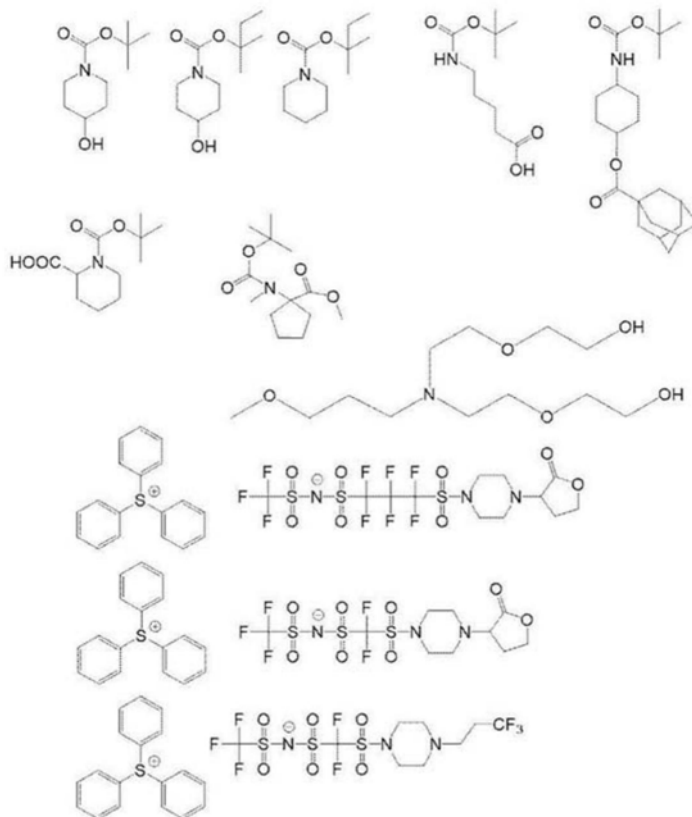
[0778] 作为化合物(DE)的优选具体例,可以举出美国专利申请公开2015/0309408A1号说明书中的段落<0203>中所公开的化合物,但并不限于此。

[0779] 以下示出酸扩散控制剂的优选例。

[0780] [化学式72]



[0781]



[0782] 当本发明的组合物中含有酸扩散控制剂时,相对于组合物的总固体成分,酸扩散控制剂的含量(当存在多种时,为其总计)优选为0.1~11.0质量%,更优选为0.1~10.0质量%,进一步优选为0.1~8.0质量%,尤其优选为0.1~5.0质量%。

[0783] 在本发明的组合物中,酸扩散控制剂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0784] (疏水性树脂)

[0785] 本发明的组合物可以包含除了上述树脂(A)以外的与树脂(A)不同的疏水性树脂。

[0786] 疏水性树脂优选设计为偏在于抗蚀剂膜的表面,但与表面活性剂不同,并不一定需要在分子内具有亲水基团,也可以不对均匀混合极性物质和非极性物质作出贡献。

[0787] 作为添加疏水性树脂的效果,可以举出抗蚀剂膜表面相对于水的静态及动态接触角的控制以及脱气(outgas)的抑制等。

[0788] 从向膜表层偏在化的观点考虑,疏水性树脂优选具有“氟原子”、“硅原子”及“树脂的侧链部分中所含的CH<sub>3</sub>部分结构”中的任意1种以上,更优选具有2种以上。并且,上述疏水性树脂优选具有碳原子数为5以上的烷基。这些基团可以存在于树脂的主链中,也可以取代于侧链。

[0789] 当疏水性树脂含有氟原子和/或硅原子时,疏水性树脂中的上述氟原子和/或硅原子可以包含于树脂的主链中,也可以包含于侧链中。

[0790] 当疏水性树脂含有氟原子时,作为具有氟原子的部分结构,优选为具有氟原子的烷基、具有氟原子的环烷基或者具有氟原子的芳基。

[0791] 具有氟原子的烷基(优选碳原子数为1~10,更优选碳原子数为1~4)为至少一个氢原子被氟原子取代的直链状或支链状烷基,还可以具有除氟原子以外的取代基。

[0792] 具有氟原子的环烷基为至少一个氢原子被氟原子取代的单环或多环的环烷基,还可以具有除氟原子以外的取代基。

[0793] 作为具有氟原子的芳基,可以举出苯基及萘基等芳基中的至少一个氢原子被氟原子取代的基团,还可以具有除氟原子以外的取代基。

[0794] 作为具有氟原子或硅原子的重复单元的一例,可以举出US2012/0251948A1中的<0519>段中例示的重复单元。

[0795] 并且,如上所述,还优选疏水性树脂在侧链部分包含CH<sub>3</sub>部分结构。

[0796] 在此,疏水性树脂中的侧链部分所具有的CH<sub>3</sub>部分结构包含乙基及丙基等所具有的CH<sub>3</sub>部分结构。

[0797] 另一方面,直接键合到疏水性树脂的主链上的甲基(例如,具有甲基丙烯酸结构的重复单元的 $\alpha$ -甲基)由于主链的影响而对疏水性树脂的表面偏在化作出的贡献小,因此设为不包含于本发明中的CH<sub>3</sub>部分结构。

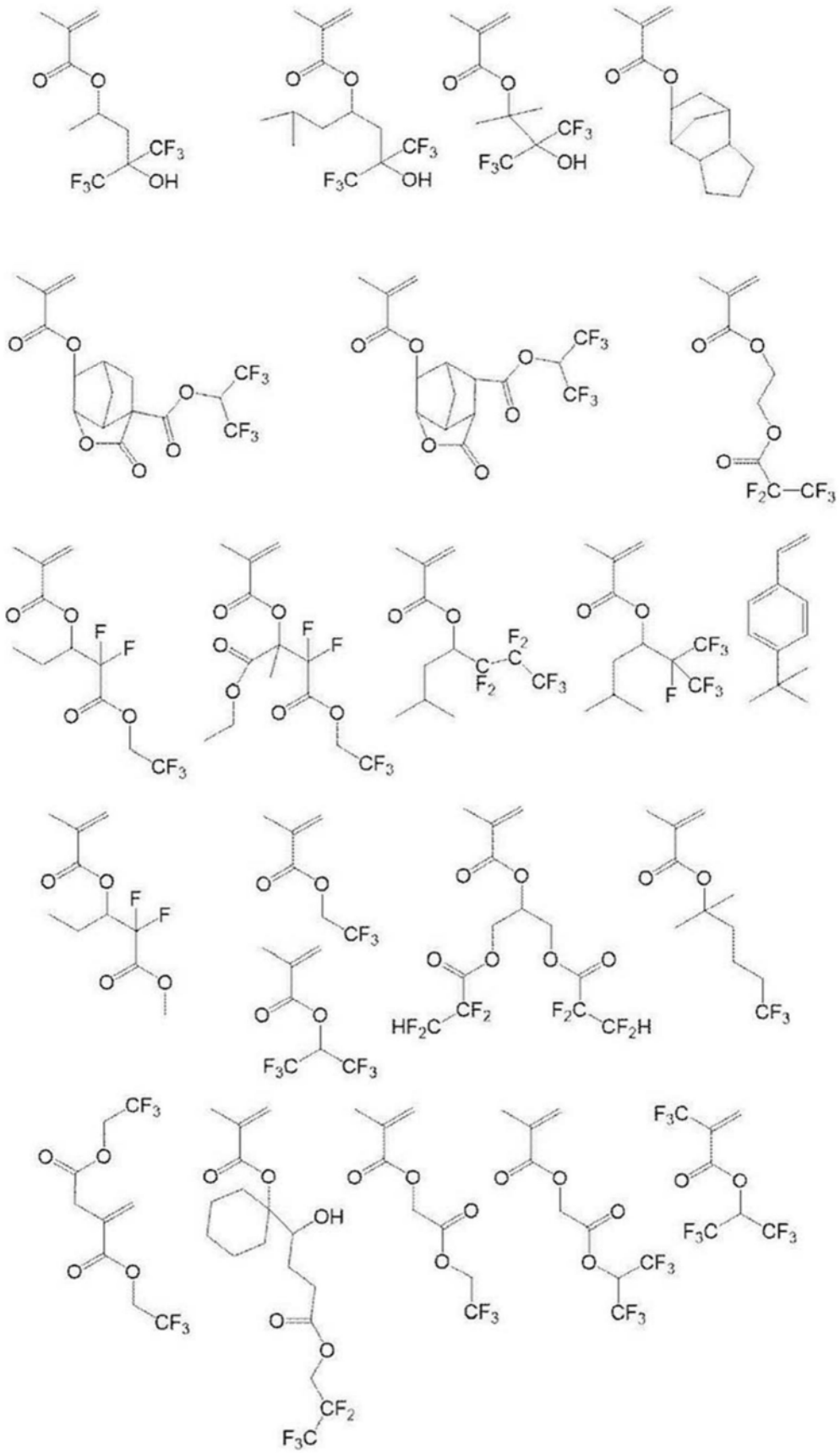
[0798] 关于疏水性树脂,可以参考日本特开2014-010245号公报中的段落<0348>~<0415>中的记载,这些内容被收入本申请说明书中。

[0799] 另外,作为疏水性树脂,除了这些以外,还可以优选使用日本特开2011-248019号公报、日本特开2010-175859号公报及日本特开2012-032544号公报中所记载的树脂。

[0800] 以下示出相当于构成疏水性树脂的重复单元的单体的优选例。

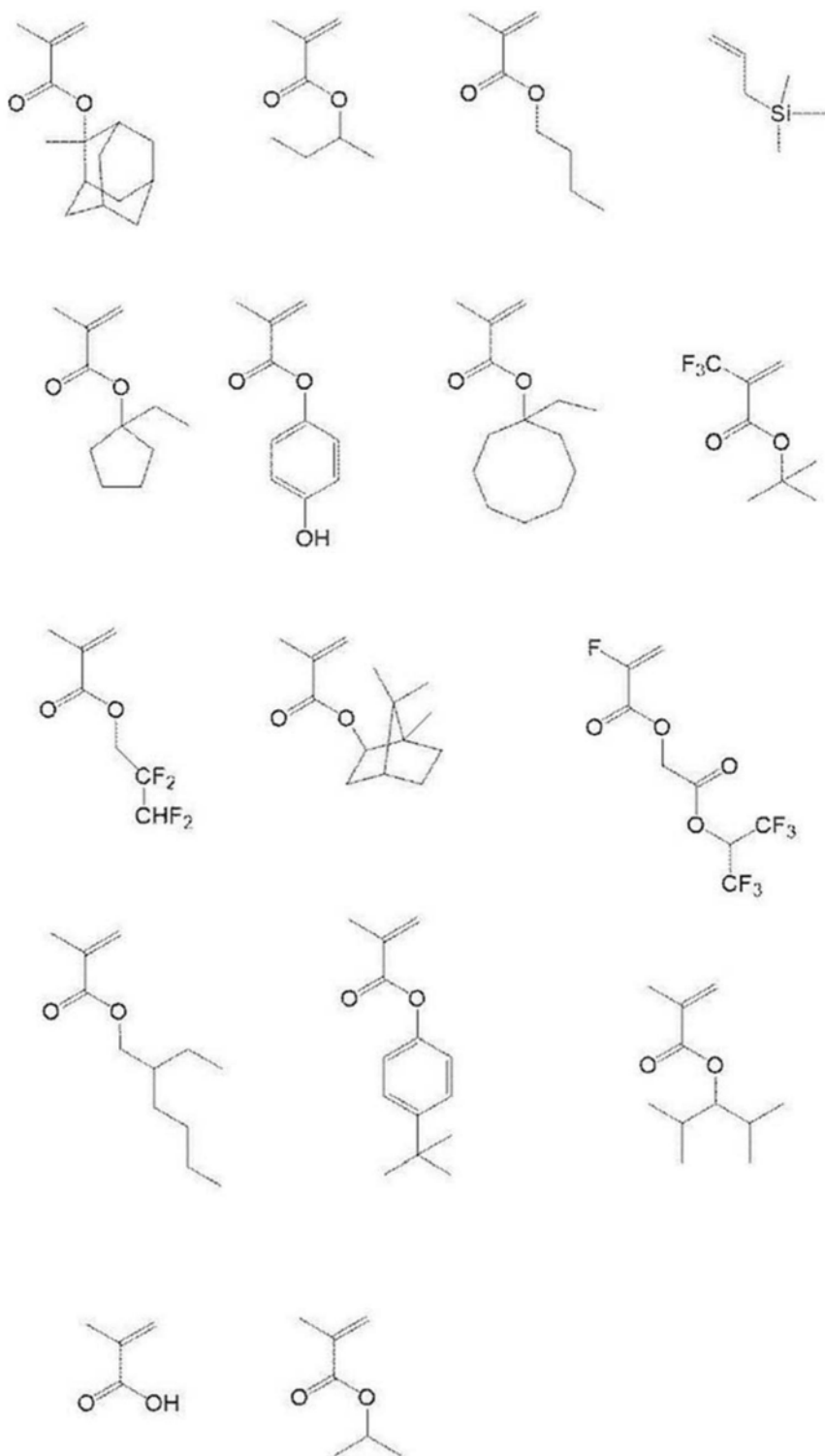
[0801] [化学式73]

[0802]



[0803] [化学式74]

[0804]



[0805] 当本发明的组合物包含疏水性树脂时,相对于组合物的总固体成分,疏水性树脂的含量优选为0.01~20质量%,更优选为0.1~15质量%,进一步优选为0.1~10质量%,尤其优选为0.1~6质量%。

[0806] (表面活性剂)

[0807] 本发明的组合物也可以含有表面活性剂。通过含有表面活性剂,能够形成密合性更优异、显影缺陷更少的图案。

[0808] 作为表面活性剂,优选为氟系和/或硅系表面活性剂。

[0809] 作为氟系和/或硅系表面活性剂,例如可以举出美国专利申请公开第2008/0248425号说明书中的段落<0276>中所记载的表面活性剂。并且,可以使用Eftop EF301或EF303(由Shin-Akita Kasei Co.,Ltd.制造);Fluorad FC430、431或4430(由Sumitomo 3M Limited制造);Megaface F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120或R08(由DIC CORPORATION制造);Surflon S-382、SC101、102、103、104、105或106(由ASAHI GLASS CO., LTD.制造);TroySol S-366(由Troy Chemical Industries Inc.制造);GF-300或GF-150(由Toagosei Chemical Co.,Ltd.制造)、Surflon S-393(由SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.制造);Eftop EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802或EF601(由Gemco Co.,Ltd.制造);PF636、PF656、PF6320或PF6520(由OMNOVA Solutions Inc.制造);KH-20(由Asahi Kasei Corporation制造);FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D或222D(由Neos Corporation制造)。

[0810] 另外,作为硅系表面活性剂,也可以使用聚硅氧烷聚合物KP-341(由Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)。

[0811] 并且,表面活性剂除了如上述所示的公知的表面活性剂以外,还可以使用通过调聚反应(telomerization)法(还称为调聚物(telomer)法)或低聚反应(oligomerization)法(还称为低聚物法)制造的氟代脂肪族化合物来合成。具体而言,可以将具备从该氟代脂肪族化合物引出的氟代脂肪族基团的聚合物用作表面活性剂。该氟代脂肪族化合物能够通过例如日本特开2002-90991号公报中所记载的方法来合成。

[0812] 作为具有氟代脂肪族基团的聚合物,优选为具有氟代脂肪族基团的单体与(聚(氧化烯))丙烯酸酯和/或(聚(氧化烯))甲基丙烯酸酯的共聚物,可以不规则地分布,也可以嵌段共聚。并且,作为聚(氧化烯)基,可以举出聚(氧乙烯)基、聚(氧丙烯)基及聚(氧丁烯)基,并且,也可以是诸如聚(氧乙烯、氧丙烯与氧乙烯的嵌段共轭物)或聚(氧乙烯与氧丙烯的嵌段共轭物)等在相同链长内具有不同链长的亚烷基的单元。另外,具有氟代脂肪族基团的单体与(聚(氧化烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物不仅是二元共聚物,也可以是将2种以上不同的具有氟代脂肪族基团的单体以及2种以上不同的(聚(氧化烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)等同时共聚而成的三元系以上的共聚物。

[0813] 例如,作为市售的表面活性剂,可以举出Megaface F-178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(由DIC CORPORATION制造)、具有 $C_6F_{13}$ 基的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧化烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物、具有 $C_3F_7$ 基的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)、(聚(氧乙烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧丙烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物。

[0814] 并且,也可以使用除了美国专利申请公开第2008/0248425号说明书中的段落<0280>中所记载的氟系和/或硅系以外的表面活性剂。

[0815] 这些表面活性剂可以单独使用1种,或者也可以将2种以上组合使用。

[0816] 相对于本发明的组合物的总固体成分,表面活性剂的含量优选为0.0001~2质量%,更优选为0.0005~1质量%。

[0817] (溶剂)

[0818] 本发明的组合物也可以含有溶剂。溶剂优选含有(M1)丙二醇单烷基醚羧酸酯及(M2)中的至少一者,该(M2)选自由丙二醇单烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、链状

酮、环状酮、内酯及碳酸亚烷基酯组成的组中的至少一方。另外,该溶剂还可以含有除了成分(M1)及(M2)以外的成分。

[0819] 本发明人等发现若通过将这种溶剂与上述树脂(A)组合使用,则组合物的涂布性提高,并且能够形成显影缺陷数少的图案。虽然其理由尚未明确,但本发明人等认为其原因在于,由于这些溶剂在上述树脂(A)中的溶解性、沸点及粘度的平衡良好,因此能够抑制组合物膜的膜厚的不均匀及旋涂过程中的析出物的产生等。

[0820] 作为成分(M1),优选为选自由丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA:propylene glycol monomethylether acetate)、丙二醇单甲醚丙酸酯及丙二醇单乙醚乙酸酯组成的组中的至少一个,更优选为丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)。

[0821] 作为成分(M2),优选以下成分。

[0822] 作为丙二醇单烷基醚,优选为丙二醇单甲醚(PGME:propylene glycol monomethylether)或丙二醇单乙醚(PGEE)。

[0823] 作为乳酸酯,优选为乳酸乙酯、乳酸丁酯或乳酸丙酯。

[0824] 作为乙酸酯,优选为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸丙酯、乙酸异戊酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯或乙酸3-甲氧基丁酯。

[0825] 并且,还优选为丁酸丁酯。

[0826] 作为烷氧基丙酸酯,优选为3-甲氧基丙酸甲酯(MMP:methyl 3-Methoxypropionate)或3-乙氧基丙酸乙酯(EEP:ethyl 3-ethoxypropionate)。

[0827] 作为链状酮,优选为1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二异丁酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酰丙酮、丙酮基丙酮、紫罗兰酮(ionone)、二丙酮醇(diacetylalcohol)、乙酰甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮或甲基戊基酮。

[0828] 作为环状酮,优选为甲基环己酮、异佛尔酮或环己酮。

[0829] 作为内酯,优选为 $\gamma$ -丁内酯。

[0830] 作为碳酸亚烷基酯,优选为碳酸丙烯酯。

[0831] 作为成分(M2),更优选为丙二醇单甲醚(PGME)、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基戊基酮、环己酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯(amy1 acetate)、 $\gamma$ -丁内酯或碳酸丙烯酯。

[0832] 除了上述成分以外,优选使用碳原子数为7以上(优选为7~14,更优选为7~12,进一步优选为7~10)并且杂原子数为2以下的酯系溶剂。

[0833] 作为碳原子数为7以上并且杂原子数为2以下的酯系溶剂,优选为乙酸戊酯(pentyl acetate)、乙酸2-甲基丁酯、乙酸1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙酸丁酯、异丁酸异丁酯、丙酸庚酯及丁酸丁酯等,更优选为乙酸异戊酯。

[0834] 作为成分(M2),优选闪点(以下,还称为fp)为37℃以上的成分。作为这种成分(M2),优选为丙二醇单甲醚(fp:47℃)、乳酸乙酯(fp:53℃)、3-乙氧基丙酸乙酯(fp:49℃)、甲基戊基酮(fp:42℃)、环己酮(fp:44℃)、乙酸戊酯(amy1 acetate)(fp:45℃)、2-羟基异丁酸甲酯(fp:45℃)、 $\gamma$ -丁内酯(fp:101℃)或碳酸丙烯酯(fp:132℃)。它们之中,更优选为丙二醇单乙醚、乳酸乙酯、乙酸戊酯(amy1 acetate)或环己酮,进一步优选为丙二醇单乙醚或乳酸乙酯。

[0835] 另外,在此,“闪点”是表示Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.或Sigma-Aldrich

公司的试剂产品目录中所记载的值。

[0836] 成分(M1)与成分(M2)的混合溶剂中的混合质量比(M1/M2)优选在“100/0”~“15/85”的范围内,更优选在“100/0”~“40/60”的范围内。若采用这种构成,则能够进一步减少显影缺陷数。

[0837] 如上所述,溶剂还可以含有除了成分(M1)及(M2)以外的成分。此时,相对于溶剂的总量,除了成分(M1)及(M2)以外的成分的含量优选在30质量%以下的范围内,更优选在5~30质量%的范围内。

[0838] 本发明的组合物中的溶剂的含量优选设定成固体成分浓度为0.5~30质量%,更优选设定成1~20质量%。这样,本发明的组合物的涂布性更加优异。

[0839] <其他添加剂>

[0840] 本发明的组合物还可以含有除上述以外的树脂、交联剂、酸生长剂、染料、增塑剂、光敏剂、光吸收剂、碱溶性树脂、溶解抑制剂或溶解促进剂等。

[0841] [抗蚀剂膜、图案形成方法]

[0842] 使用上述组合物能够形成抗蚀剂膜,进一步能够形成图案。

[0843] 使用了上述组合物的图案形成方法的步骤并没有特别限制,优选具有以下工序。

[0844] 工序1:使用组合物,在载体上(基板上)形成抗蚀剂膜的工序

[0845] 工序2:对抗蚀剂膜进行曝光的工序

[0846] 工序3:使用显影液对经曝光的抗蚀剂膜进行显影并形成图案的工序

[0847] 以下,对上述各个工序的步骤进行详细说明。

[0848] (工序1:抗蚀剂膜形成工序)

[0849] 工序1为使用组合物,在载体上(基板上)形成抗蚀剂膜的工序。

[0850] 组合物的定义如上所述。

[0851] 以下示出组合物的制备方法的具体一例。

[0852] 在本发明的图案形成方法中使用的组合物中,优选减少金属原子的含量。

[0853] 以下,首先,在对减少组合物中金属原子含量的方法的具体一例进行说明之后,对组合物的制备方法的具体一例进行说明。

[0854] 作为减少组合物中的金属原子的含量的方法,例如,可以举出通过使用了过滤器的过滤进行的调节方法。作为过滤器孔径,优选细孔尺寸小于100nm,更优选为10nm以下,进一步优选为5nm以下。作为过滤器,优选为聚四氟乙烯制、聚乙烯制或者尼龙制的过滤器。过滤器可以由组合了上述过滤器原材料和离子交换介质的复合材料构成。过滤器可以使用预先用有机溶剂进行清洗的过滤器。在过滤器过滤工序中,可以串联或并联地连接多种过滤器而使用。当使用多种过滤器时,可以组合使用孔径和/或材质不同的过滤器。并且,可以将各种材料进行多次过滤,进行多次过滤的工序可以是循环过滤工序。

[0855] 并且,作为减少组合物中金属原子含量的方法,可以举出作为构成组合物中的各种材料的原料而选择金属含量少的原料的方法、对构成组合物中的各种材料的原料进行过滤器过滤的方法以及通过用特氟龙(注册商标)对装置内进行加衬等而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏的方法等。

[0856] 并且,作为减少组合物中金属原子含量的方法,除了上述的过滤器过滤以外,还可以通过吸附材料进行去除,或者可以将过滤器过滤和吸附材料组合使用。作为吸附材料,可



以使用公知的吸附材料,例如,可以使用硅胶及沸石等无机系吸附材料以及活性炭等有机系吸附材料。

[0857] 并且,为了减少组合物中金属原子含量,需要防止在制造工序中金属杂质的混入。能够通过测定在清洗制造装置时所使用的清洗液中所含的金属成分的含量来确认金属杂质是否从制造装置中充分地去除。

[0858] 接着,对组合物的制备方法的具体一例进行说明。

[0859] 在组合物的制造中,例如优选使上述树脂以及光产酸剂等各种成分溶解于溶剂之后,使用原材料不同的多个过滤器来进行过滤(也可以是循环过滤)。例如,优选将孔径为50nm的聚乙烯制过滤器、孔径为10nm的尼龙制过滤器、孔径为3~5nm的聚乙烯制过滤器依次连接而进行过滤。过滤还优选进行2次以上的循环过滤的方法。另外,上述过滤工序还具有减少组合物中金属原子含量的效果。过滤器之间的压力差越小越好,通常为0.1MPa以下,优选为0.05MPa以下,更优选为0.01MPa以下。过滤器与填充喷嘴之间的压力差也越小越好,通常为0.5MPa以下,优选为0.2MPa以下,更优选为0.1MPa以下。

[0860] 并且,作为在组合物的制造中使用过滤器进行循环过滤的方法,还优选例如使用孔径为50nm的聚四氟乙烯制过滤器进行2次以上循环过滤的方法。

[0861] 优选通过氮气等惰性气体对组合物的制造装置的内部进行气体置换。由此,能够抑制氧气等活性气体溶解于组合物中。

[0862] 组合物在通过过滤器过滤之后,填充于清洁容器中。优选填充于容器中的组合物被冷藏保存。由此,抑制随时间的经过而引起的性能劣化。从向组合物容器中的填充结束至开始冷藏保存为止的时间越短越好,通常为24小时以内,优选为16小时以内,更优选为12小时以内,进一步优选为10小时以内。保存温度优选为0~15℃,更优选为0~10℃,进一步优选为0~5℃。

[0863] 接着,对使用组合物在基板上形成抗蚀剂膜的方法进行说明。

[0864] 作为使用组合物在基板上形成抗蚀剂膜的方法,可以举出将组合物涂布于基板上的方法。

[0865] 组合物能够通过旋涂机或涂布机等适当的涂布方法涂布于诸如集成电路元件的制造中所使用的基板(例如:硅、二氧化硅涂覆)上。作为涂布方法,优选使用了旋涂机的旋涂。进行使用了旋涂机的旋涂时的转速优选为1000~3000rpm。

[0866] 可以在涂布组合物之后,干燥基板而形成抗蚀剂膜。另外,可以根据需要而在抗蚀剂膜的下层形成各种基底膜(无机膜、有机膜、防反射膜)。

[0867] 作为干燥方法,可以举出通过加热进行干燥的方法。能够利用一般的曝光机和/或显影机中所具备的装置进行加热,也可以使用热板等来进行加热。加热温度优选为80~150℃,更优选为80~140℃,进一步优选为80~130℃。加热时间优选为30~1000秒,更优选为60~800秒,进一步优选为60~600秒。

[0868] 抗蚀剂膜的膜厚并没有特别限制,从能够形成更高精度的微细图案的观点考虑,优选为10~150nm,更优选为15~100nm。

[0869] 另外,可以在抗蚀剂膜的上层,使用顶涂层组合物来形成顶涂层。

[0870] 优选顶涂层组合物能够不与抗蚀剂膜混合而进一步均匀地涂布于抗蚀剂膜的上层。

[0871] 并且,优选在形成顶涂层之前对抗蚀剂膜进行干燥。接着,在所得抗蚀剂膜上通过与上述抗蚀剂膜的形成方法相同的方法涂布顶涂层组合物,并进一步进行干燥,从而能够形成顶涂层。

[0872] 顶涂层的膜厚优选为10~200nm,更优选为20~100nm。

[0873] 顶涂层组合物例如包含树脂、添加剂及溶剂。

[0874] 作为上述树脂,可以使用与上述疏水性树脂相同的树脂。相对于顶涂层组合物的总固体成分,树脂的含量优选为50~99.9质量%,更优选为60~99.7质量%。

[0875] 作为上述添加剂,可以使用上述酸扩散控制剂。并且,还可以使用具有诸如包含N-氧基自由基的化合物这样的自由基捕获基的化合物。作为这种化合物,例如可以举出[4-(苯甲酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶子氧基]自由基。相对于顶涂层组合物的总固体成分,添加剂的含量优选为0.01~20质量%,更优选为0.1~15质量%。

[0876] 上述溶剂优选不溶解抗蚀剂膜,例如可以举出醇系溶剂(4-甲基-2-戊醇等)、醚系溶剂(二异戊基醚等)、酯系溶剂、氟系溶剂及烃系溶剂(正癸烷等)。

[0877] 顶涂层组合物中的溶剂的含量优选设定成固体成分浓度为0.5~30质量%,更优选设定成1~20质量%。

[0878] 并且,顶涂层组合物除了上述添加剂以外,还可以含有表面活性剂,作为上述表面活性剂,可以使用本发明的组合物可以包含的表面活性剂。相对于顶涂层组合物的总固体成分,表面活性剂的含量优选为0.0001~2质量%,更优选为0.0005~1质量%。

[0879] 此外,顶涂层并没有特别限制,能够通过以往公知的方法来形成以往公知的顶涂层,例如,能够基于日本特开2014-059543号公报中的段落<0072>~<0082>中所记载的内容来形成顶涂层。

[0880] 例如,优选在抗蚀剂膜上形成诸如日本特开2013-061648号公报中所记载的包含碱性化合物的顶涂层。顶涂层能够包含的碱性化合物的具体例,可以举出本发明的组合物可以包含的碱性化合物。

[0881] 并且,顶涂层优选包含如下化合物,该化合物包含至少一个选自自由醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键组成的组中的基团或键。

[0882] (工序2:曝光工序)

[0883] 工序2为对抗蚀剂膜进行曝光的工序。

[0884] 作为曝光的方法,可以举出将光化射线或辐射线通过规定的掩模而照射在所形成的抗蚀剂膜的方法。

[0885] 作为光化射线或辐射线,可以举出红外光、可见光、紫外光、远紫外光、极紫外光、X射线及电子束,优选波长为250nm以下,更优选为220nm以下,尤其优选为1~200nm的远紫外光,具体地,可以举出KrF准分子激光(248nm)、ArF准分子激光(193nm)、F<sub>2</sub>准分子激光(157nm)、EUV(13nm)、X射线及电子束。

[0886] 优选在曝光后进行显影之前进行烘烤(加热)。通过烘烤而促进曝光部的反应,灵敏度及图案形状变得更加良好。

[0887] 加热温度优选为80~150℃,更优选为80~140℃,进一步优选为80~130℃。

[0888] 加热时间优选为10~1000秒,更优选为10~180秒,进一步优选为30~120秒。

[0889] 能够利用一般的曝光机和/或显影机中所具备的装置进行加热,也可以使用热板

等来进行加热。

[0890] 该工序还称为曝光后烘烤。

[0891] (工序3:显影工序)

[0892] 工序3为使用显影液对经曝光的抗蚀剂膜进行显影并形成图案的工序。

[0893] 作为显影方法,可以举出:在充满显影液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(dip method,浸渍法);通过表面张力使显影液在基板表面隆起并静置一定时间而显影的方法(puddle method,旋覆浸没法);向基板表面喷雾显影液的方法(spray method,喷涂法);以及在以一定速度旋转的基板上以一定速度对显影液喷出喷嘴进行扫描一边持续喷出显影液的方法(dynamic dispense method,动态分配法)。

[0894] 并且,在进行显影的工序之后,可以实施一边置换成其他溶剂一边停止显影的工序。

[0895] 只要显影时间为未曝光部的树脂充分溶解的时间,则并没有特别限制,优选为10~300秒,更优选为20~120秒。

[0896] 显影液的温度优选为0~50℃,更优选为15~35℃。

[0897] 作为显影液,可以举出碱性显影液及有机溶剂显影液。

[0898] 碱性显影液优选使用含有碱的碱水溶液。碱水溶液的种类并没有特别限制,例如可以举出含有以四甲基氢氧化铵为代表的季铵盐、无机碱、伯胺、仲胺、叔胺、醇胺或环状胺等的碱水溶液。其中,碱性显影液优选为以四甲基氢氧化铵(TMAH)为代表的季铵盐的水溶液。碱性显影液中,可以添加适当量的醇类、表面活性剂等。碱性显影液的碱浓度通常为0.1~20质量%。并且,碱性显影液的pH通常为10.0~15.0。

[0899] 有机溶剂显影剂是指含有有机溶剂的显影剂。

[0900] 在20℃下,有机溶剂显影液中所含的有机溶剂的蒸气压(当为混合溶剂时,是作为整体的蒸气压)优选为5kPa以下,更优选为3kPa以下,进一步优选为2kPa以下。通过将有机溶剂的蒸气压设为5kPa以下,抑制显影液在基板上或显影杯中的蒸发,提高晶片面内的温度均匀性,结果晶片面内的尺寸均匀性得到改善。

[0901] 作为有机溶剂显影液中所使用的有机溶剂,可以举出公知的有机溶剂,并且可以举出酯系溶剂、酮系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂及烃系溶剂。

[0902] 当在上述曝光工序中使用EUV及电子束时,从能够抑制抗蚀剂膜的溶胀的观点考虑,有机溶剂显影液中所含的有机溶剂优选使用碳原子数为7以上(优选为7~14,更优选为7~12,进一步优选为7~10)并且杂原子数为2以下的酯系溶剂。

[0903] 上述酯系溶剂的杂原子为除碳原子及氢原子以外的原子,例如,可以举出氧原子、氮原子及硫原子等。杂原子数优选为2以下。

[0904] 作为碳原子数为7以上并且杂原子数为2以下的酯系溶剂,优选为乙酸戊酯(pentyl acetate)、乙酸异戊酯、乙酸2-甲基丁酯、乙酸1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙酸丁酯、异丁酸异丁酯、丙酸庚酯或丁酸丁酯等,更优选为乙酸异戊酯。

[0905] 当在上述曝光工序中使用EUV及电子束时,有机溶剂显影液中所含的有机溶剂可以使用上述酯系溶剂及上述烃系溶剂的混合溶剂或上述酮系溶剂及上述烃系溶剂的混合溶剂,来代替碳原子数为7以上并且杂原子数为2以下的酯系溶剂。此时,对抑制抗蚀剂膜的溶胀也是有效的。

[0906] 当将酯系溶剂与烃系溶剂组合使用时,优选使用乙酸异戊酯作为酯系溶剂。并且,作为烃系溶剂,从调节抗蚀剂膜的溶解性这一观点考虑,优选为饱和烃系溶剂(例如,辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷、十六烷等)。

[0907] 当将酮系溶剂与烃系溶剂组合使用时,优选使用2-庚酮作为酮系溶剂。并且,作为烃系溶剂,从调节抗蚀剂膜的溶解性这一观点考虑,优选为饱和烃系溶剂(例如,辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷、十六烷等)。

[0908] 当使用上述混合溶剂时,由于烃系溶剂的含量依赖于抗蚀剂膜的溶剂溶解性,因此并没有特别限制,通过适当地制备来确定所需量即可。

[0909] 可以混合多种上述有机溶剂,也可以与除上述以外的溶剂或水混合使用。但是,为了充分发挥本发明的效果,作为显影液整体的含水率优选为小于10质量%,更优选实质上不含水分。显影液中的有机溶剂(混合多种时,为总计)的浓度优选为50质量%以上,更优选为50~100质量%,进一步优选为85~100质量%,尤其优选为90~100质量%,最优选为95~100质量%。

[0910] (其他工序)

[0911] 上述图案形成方法优选在工序3之后包括使用冲洗液进行清洗的工序。

[0912] 作为使用显影液进行显影的工序之后的冲洗工序中使用的冲洗液,例如可以举出纯水。另外,在纯水中,可以添加适当量的表面活性剂。

[0913] 冲洗液中可以添加适当量的表面活性剂。

[0914] 冲洗工序的方法并没有特别限定,例如可以举出在以一定速度旋转的基板上持续喷出冲洗液的方法(旋涂法)、在充满冲洗液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(浸渍法)以及向基板表面喷雾冲洗液的方法(喷涂法)等。

[0915] 并且,本发明的图案形成方法可以在冲洗工序之后包括加热工序(Post Bake)。通过本工序可去除通过烘烤而残留于图案之间及图案内部的显影液及冲洗液。并且,通过本工序,还具有使抗蚀剂图案平滑并且图案的表面粗糙度得到改善的效果。冲洗工序之后的加热工序通常在40~250℃(优选为90~200℃)下,通常进行10秒~3分钟(优选为30~120秒)。

[0916] 并且,可以将所形成的图案作为掩模实施基板的蚀刻处理。即,也可以将工序3中所形成的图案作为掩模,通过对基板(或者下层膜及基板)进行加工而在基板上形成图案。

[0917] 基板(或者下层膜及基板)的加工方法并没有特别限定,优选为通过将工序3中所形成的图案作为掩模,并对基板(或者下层膜及基板)进行干式蚀刻从而在基板上形成图案的方法。

[0918] 干式蚀刻可以是1阶段的蚀刻,也可以是由多个阶段组成的蚀刻。当蚀刻是由多个阶段组成的蚀刻时,各阶段的蚀刻可以是相同的处理,也可以是不同的处理。

[0919] 可以使用任何公知的方法进行蚀刻,各种条件等根据基板的种类或用途等而适当地确定。例如也可以按照国际光学工程学会(The International Society for Optical Engineering)纪要(Proc.of SPIE) Vol.6924,692420(2008)、日本特开2009-267112号公报等来实施蚀刻。并且,还可以按照“半导体工艺教科书第四版2007年发行发行人:SEMI日本”的“第4章蚀刻”中记载的方法。

[0920] 其中,作为干式蚀刻,优选为氧等离子体蚀刻。

[0921] 除了在本发明的图案形成方法中使用的组合物以外的各种材料(例如显影液、冲洗液、防反射膜形成用组合物、顶涂层形成用组合物等)中,金属等杂质(例如,Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W及Zn等)越少越好。作为这些材料中所含的杂质的含量,例如优选为1质量ppm以下。

[0922] 作为减少除组合物以外的各种材料中的金属等杂质的方法,例如可以举出使用了过滤器的过滤。作为过滤器孔径,优选细孔尺寸小于100nm,更优选为10nm以下,进一步优选为5nm以下。作为过滤器,优选为聚四氟乙烯制、聚乙烯制或者尼龙制的过滤器。过滤器可以由组合了上述过滤器原材料和离子交换介质的复合材料构成。过滤器可以使用预先用有机溶剂进行清洗的过滤器。在过滤器过滤工序中,可以串联或并联地连接多种过滤器而使用。当使用多种过滤器时,可以组合使用孔径和/或材质不同的过滤器。并且,可以将各种材料进行多次过滤,进行多次过滤的工序可以是循环过滤工序。

[0923] 并且,作为减少除组合物以外的各种材料中的金属等杂质的方法,可以举出作为构成各种材料的原料而选择金属含量少的原料的方法、对构成各种材料的原料进行过滤器过滤的方法以及通过用特氟龙(注册商标)对装置内进行加衬等而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏的方法等。

[0924] 另外,作为减少除组合物以外的各种材料中的金属等杂质的方法,除了上述的过滤器过滤以外,还可以通过吸附材料去除杂质,或者可以将过滤器过滤和吸附材料组合使用。作为吸附材料,可以使用公知的吸附材料,例如,可以使用硅胶及沸石等无机系吸附材料以及活性炭等有机系吸附材料。为了减少除上述组合物以外的各种材料中所含的金属等杂质,需要防止在制造工序中金属杂质的混入。能够通过测定在清洗制造装置时所使用的清洗液中所含的金属成分的含量来确认金属杂质是否从制造装置中充分地去除。

[0925] 为了防止伴随静电的带电、继而产生的静电放电引起的药液配管及各种组件(过滤器、O型环、软管等)的故障,可以在冲洗液等有机系处理液中添加导电性化合物。导电性化合物并没有特别限制,例如可以举出甲醇。添加量并没有特别限制,从维持优选的显影特性或冲洗特性的观点考虑,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0926] 作为药液配管,能够使用SUS(不锈钢)或者由实施了抗静电处理的聚乙烯、聚丙烯或氟树脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基树脂等)进行了涂覆的各种配管。关于过滤器及O型环也同样地,能够使用实施了抗静电处理的聚乙烯、聚丙烯或者氟树脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基树脂等)。

[0927] 对通过本发明的方法而形成的图案,也可以适用改善图案的表面粗糙度的方法。作为改善图案的表面粗糙度的方法,例如可以举出国际公开第2014/002808号中所公开的、通过含有氢的气体的等离子体对图案进行处理的方法。除此以外,还可以举出诸如日本特开2004-235468号公报、美国专利申请公开第2010/0020297号说明书、日本特开2008-083384号公报以及Proc.of SPIE Vol.8328 83280N-1“EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction And Etch Selectivity Enhancement”中所记载的公知的方法。

[0928] 当所形成的图案为线状时,通过将图案高度除以线宽而得的值来求出的纵横比优选为2.5以下,更优选为2.1以下,进一步优选为1.7以下。

[0929] 当所形成的图案为沟槽(槽)图案状或接触孔图案状时,通过将图案高度除以沟槽宽度或孔径而得的值来求出的纵横比优选为4.0以下,更优选为3.5以下,进一步优选为3.0

以下。

[0930] 本发明的图案形成方法也可以用于DSA(定向自组装(Directed Self-Assembly))中的引导图案形成(例如,参考ACS Nano Vol.4No.8 4815-4823页)中。

[0931] 并且,通过上述方法形成的图案能够用作例如日本特开平3-270227号公报以及日本特开2013-164509号公报中所公开的间隔物工艺(Spacer Process)的芯材(core,芯部)。

[0932] [电子器件的制造方法]

[0933] 并且,本发明涉及包括上述图案形成方法的电子器件的制造方法以及通过该制造方法制造的电子器件。

[0934] 本发明的电子器件是适当地搭载于电气电子设备(家电、OA(Office Automation,办公自动化)、媒体相关设备、光学用设备及通讯设备等)上的电子器件。

[0935] 实施例

[0936] 以下,根据实施例对本发明进一步进行详细说明。只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当地变更以下实施例中示出的材料、使用量、比例、处理内容及处理步骤等。因此,本发明的范围不应解释为受以下所示实施例的限制。

[0937] [感光化射线性或感辐射线性树脂组合物的各种成分]

[0938] [酸分解性树脂(树脂A)]

[0939] 以下示出表5及表9所示的树脂A(树脂A-1~A-27)。

[0940] 树脂A-1~A-27使用了按照后述的树脂A-1的合成方法(合成例1)合成的树脂。表1中示出后述的各重复单元的组成比(摩尔比;从左到右依次对应)、重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)。

[0941] 另外,通过GPC(载流子:四氢呋喃(THF))测定了树脂A-1~A-27的重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)(为聚苯乙烯换算量)。并且,通过<sup>13</sup>C-NMR(nuclear magnetic resonance,核磁共振)测定了树脂的组成比(摩尔%比)。

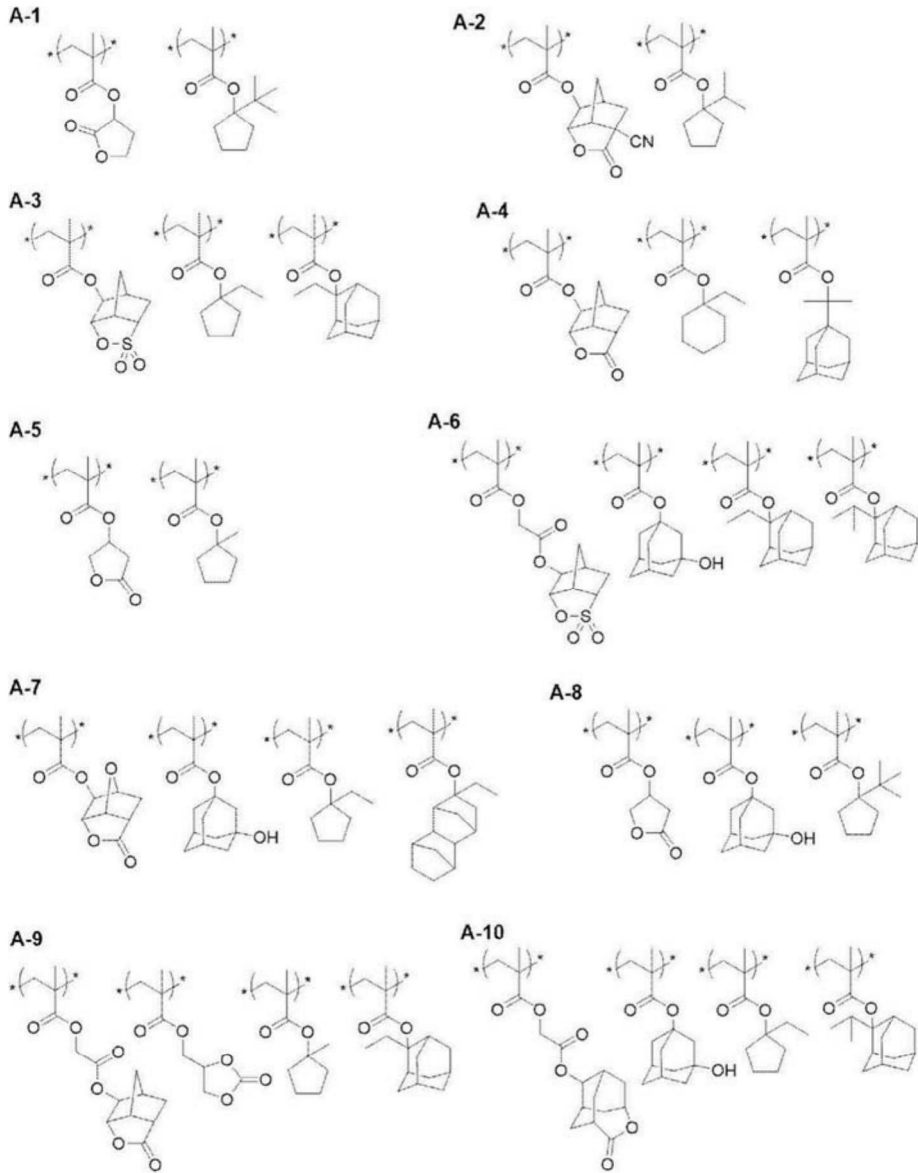
[0942] [表1]

表1	重复的摩尔比率				Mw	Mw/Mn
树脂A-1	50	50	-	-	6500	1.52
树脂A-2	45	55	-	-	8300	1.65
树脂A-3	40	30	30	-	7800	1.55
树脂A-4	40	50	10	-	12000	1.68
树脂A-5	50	50	-	-	5500	1.49
树脂A-6	25	30	30	15	8600	1.63
树脂A-7	40	10	30	20	9600	1.72
树脂A-8	40	5	55	-	10200	1.64
树脂A-9	30	20	40	10	7500	1.54
树脂A-10	40	10	40	10	7000	1.61
树脂A-11	40	10	10	40	6500	1.63
树脂A-12	40	30	30	-	5900	1.59
树脂A-13	10	30	60	-	5200	1.53
树脂A-14	25	15	60	-	6200	1.48
树脂A-15	50	50	-	-	7000	1.73
树脂A-16	30	10	60	-	11500	1.56
树脂A-17	35	10	55	-	8400	1.58
树脂A-18	40	10	50	-	9200	1.66
树脂A-19	25	25	50	-	5700	1.75
树脂A-20	30	20	50	-	7600	1.56
树脂A-21	40	20	40	-	7600	1.56
树脂A-22	50	50	-	-	7200	1.23
树脂A-23	55	35	10	-	8700	1.66
树脂A-24	40	50	10	-	8800	1.53
树脂A-25	15	30	55	-	8700	1.65
树脂A-26	30	20	50	-	8300	1.64
树脂A-27	20	20	60	-	8100	1.63

[0943]

[0944] 以下示出表1所示的树脂A-1~A-27的结构式。

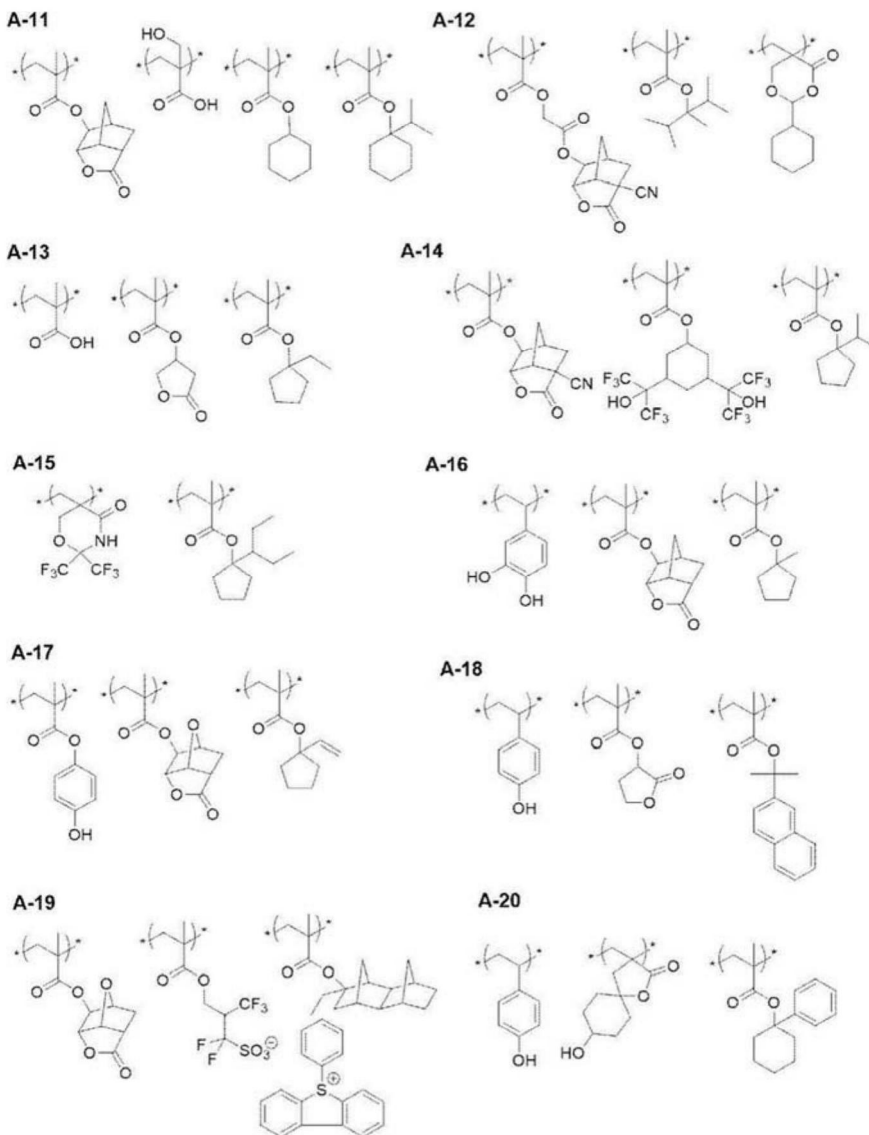
[0945] [化学式75]



[0946]

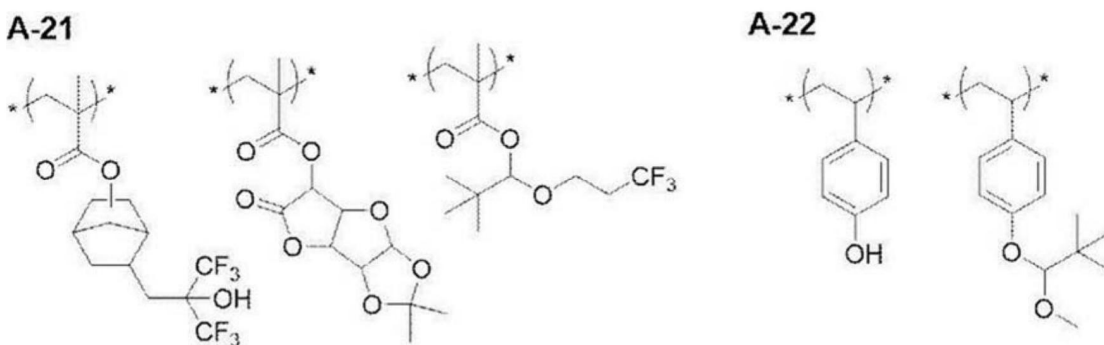
[0947] [化学式76]





[0948]

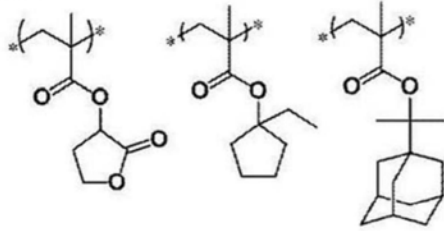
[0949] [化学式77]



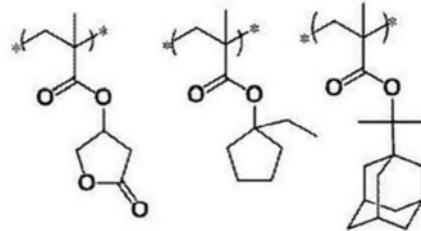
[0950]

[0951] [化学式78]

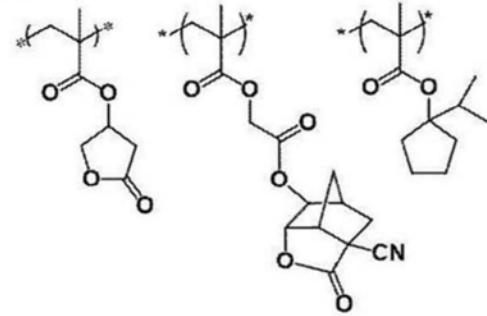
A-23



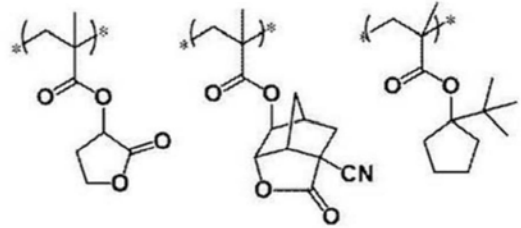
A-24



A-25

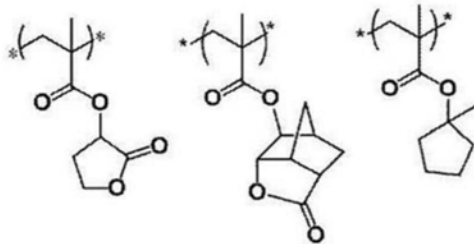


A-26



[0952]

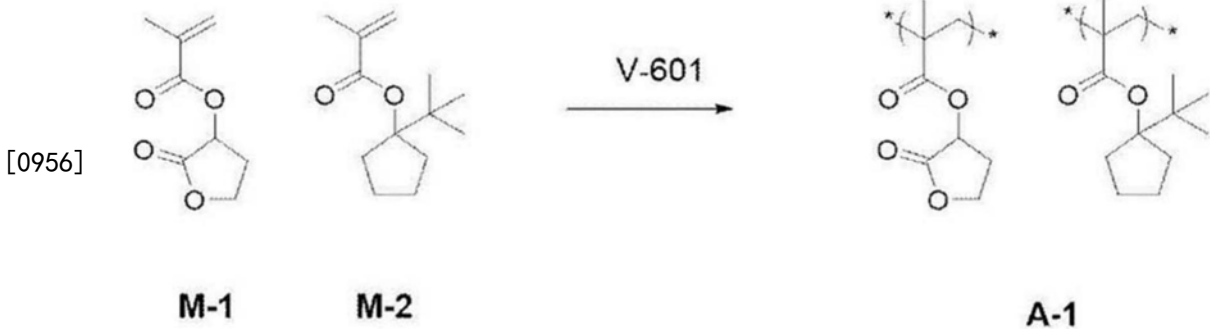
A-27



[0953] <合成例1:树脂A-1的合成>

[0954] 将环己酮(113g)在氮气流下加热至80℃。一边搅拌该溶液,一边历时6小时滴加由下述式M-1表示的单体(25.5g)、由下述式M-2表示的单体(31.6g)、环己酮(210g)及2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯(V-601,由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)(6.21g)的混合溶液,从而得到反应液。滴加完成后,将反应液在80℃下进一步搅拌了2小时。将所得反应液自然冷却后,用大量的甲醇/水(质量比9:1)再沉淀后进行过滤,将所得固体真空干燥,从而得到52g的树脂A-1。

[0955] [化学式79]



[0957] 由所得树脂A-1的GPC(载流子:四氢呋喃(THF))求出的重均分子量(Mw:聚苯乙烯换算)为6500,分散度(Mw/Mn)为1.52。通过<sup>13</sup>C-NMR(nuclear magnetic resonance,核磁共振)

振)测定的组成比是摩尔比,为50/50。

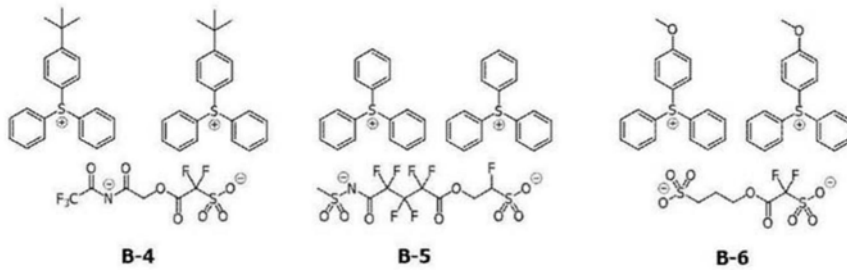
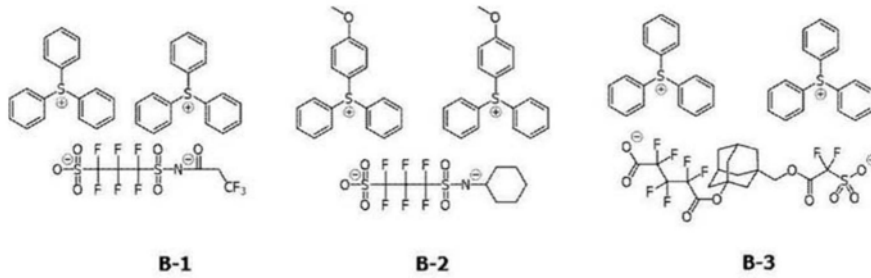
[0958] (光产酸剂)

[0959] <光产酸剂B>

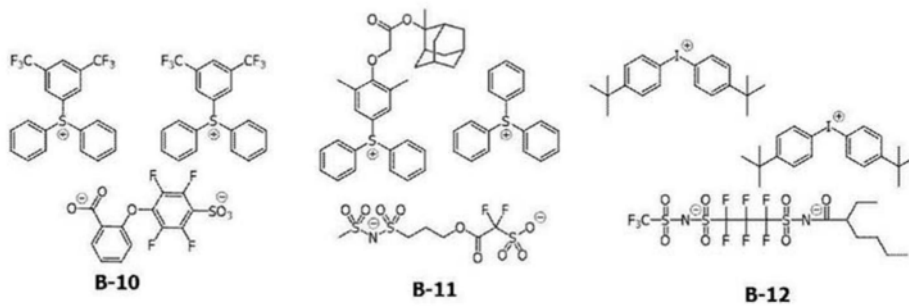
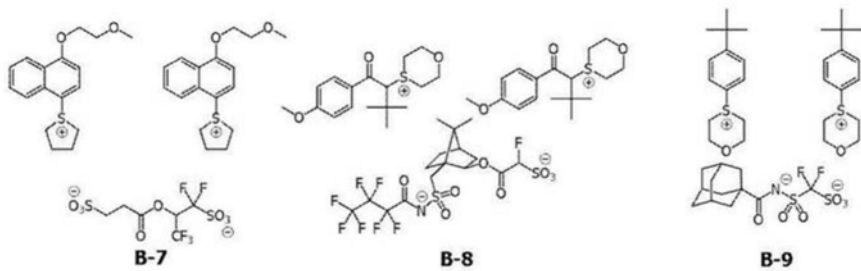
[0960] 以下示出表5及表9所示的光产酸剂B(化合物B-1~B-25)的结构。

[0961] 另外,化合物B-1~B-18及化合物B-22~B-25相当于上述化合物(I),化合物B-20相当于上述化合物(II),化合物B-19及化合物21相当于上述化合物(III)。

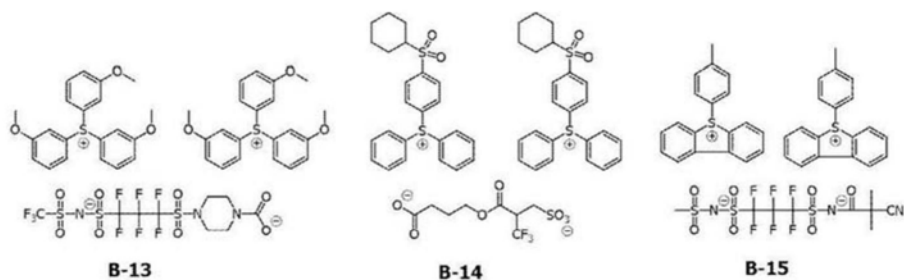
[0962] [化学式80]



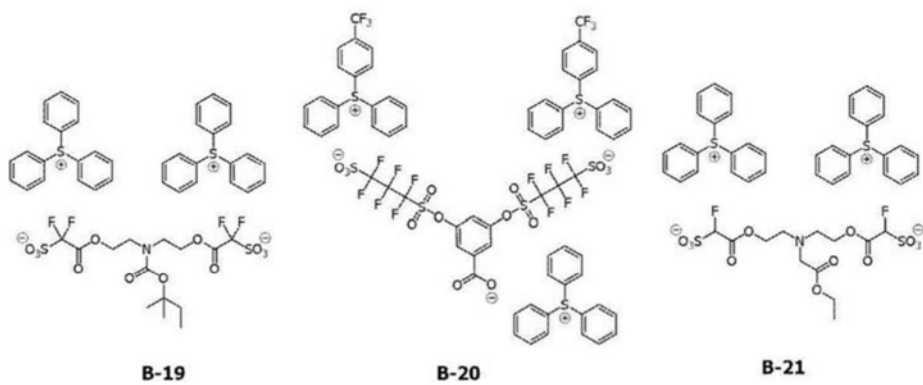
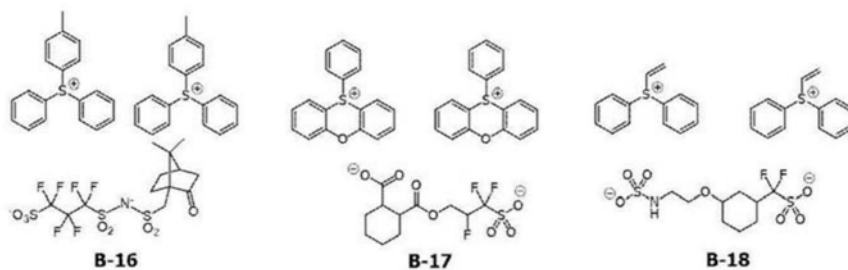
[0963]



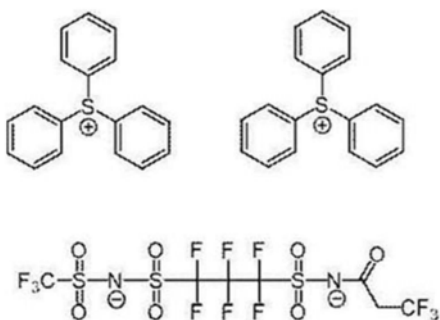
[0964] [化学式81]



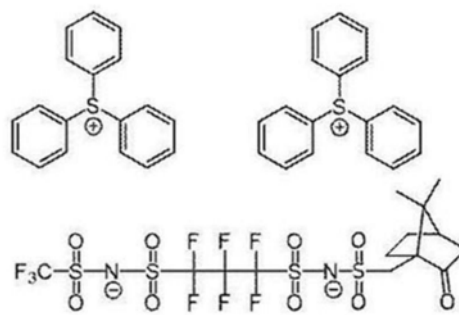
[0965]



[0966] [化学式82]

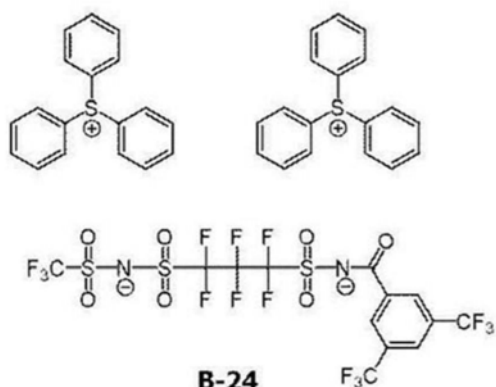


B-22

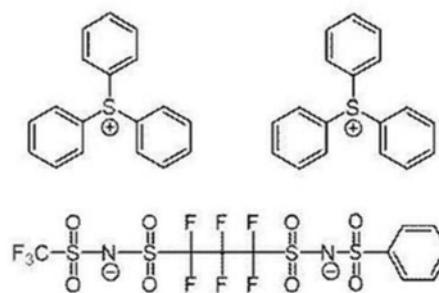


B-23

[0967]



B-24



B-25

[0968] (从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数pKa)

[0969] 表2中示出从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数pKa。

[0970] 另外,在测定从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数pKa时,具体地,以将化合物B-1~B-25中的各阳离子部位置换为 $H^+$ 而形成的化合物(例如,当为化合物B-1时,将三苯基铈阳离子置换为 $H^+$ 而形成的化合物)为对象,如上所述,使用ACD/Labs公司的软件包1,通过计算求出基于哈密特(Hammett)的取代基常数和公知文献值的数据库的值。并且,当无法通过上述方法计算pKa时,采用了基于DFT(密度泛函方法)并通过Gaussian16得到的值。

[0971] 下表中,“pKa1”表示第一阶段的酸解离常数,“pKa2”表示第二阶段的酸解离常数,“pKa3”表示第三阶段的酸解离常数。pKa的值越小,表示酸度越高。

[0972] 如上所述,化合物B-1~B-18及化合物B-22~B-25相当于上述化合物(I)。在此,pKa1相当于上述酸解离常数a1,pKa2相当于上述酸解离常数a2。

[0973] 并且,如上所述,化合物B-20相当于上述化合物(II)。在此,pKa1相当于上述酸解离常数a1,pKa3相当于上述酸解离常数a2。

[0974] 由于由化合物B-20产生的酸(将化合物B-20的三苯基铈阳离子置换为 $H^+$ 而形成的化合物)是对称结构,因此来源于结构部位X的2个第1酸性部位的酸解离常数pKa理论上成为相同的值。然而,在上述计算方法中,来源于结构部位X的2个第1酸性部位的酸解离常数可以作为第一阶段的酸解离常数pKa1和第二阶段的酸解离常数pKa2而求出。关于由化合物B-20产生的酸,来源于结构部位X的2个第1酸性部位的酸解离常数pKa中最小的值(即,酸解离常数pKa1)相当于上述酸解离常数a1。

[0975] 并且,如上所述,化合物B-19及化合物B-21相当于上述化合物(III)。在此,pKa1相当于上述酸解离常数a1。

[0976] 即,关于由化合物B-19及化合物B-21产生的酸,也与由化合物B-20产生的酸相同,来源于结构部位X的2个第1酸性部位的酸解离常数pKa中最小的值(即,酸解离常数pKa1)相当于上述酸解离常数a1。

[0977] [表2]

[0978] (表2)

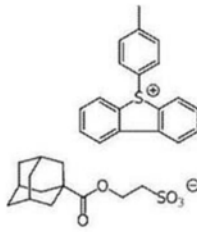
[0979]

光产酸剂B	pKa1	pKa2	pKa3	备注	酸解离常数a1	酸解离常数a2	酸解离常数a1 与酸解离常数 a2之差
B-1	-3.41	-0.24	-	相当于化合物(I)	-3.41	-0.24	3.17
B-2	-3.33	6.26	-	相当于化合物(I)	-3.33	6.26	9.59
B-3	-3.29	-0.37	-	相当于化合物(I)	-3.29	-0.37	2.92
B-4	-3.45	5.78	-	相当于化合物(I)	-3.45	5.78	9.23
B-5	-0.63	1.92	-	相当于化合物(I)	-0.63	1.92	2.55
B-6	-3.32	1.50	-	相当于化合物(I)	-3.32	1.50	4.82
B-7	-3.11	1.60	-	相当于化合物(I)	-3.11	1.60	4.71
B-8	-1.42	0.78	-	相当于化合物(I)	-1.42	0.78	2.20
B-9	-4.41	0.37	-	相当于化合物(I)	-4.41	0.37	4.78
B-10	-2.07	3.06	-	相当于化合物(I)	-2.07	3.06	5.13
B-11	-3.32	-0.09	-	相当于化合物(I)	-3.32	-0.09	3.23
B-12	-10.7	0.70	-	相当于化合物(I)	-10.7	0.70	11.4
B-13	-10.82	4.29	-	相当于化合物(I)	-10.82	4.29	15.11
B-14	0.86	4.49	-	相当于化合物(I)	0.86	4.49	3.63
B-15	-3.26	-0.47	-	相当于化合物(I)	-3.26	-0.47	2.79
B-16	-3.80	-3.33	-	相当于化合物(I)	-3.80	-3.33	0.47
B-17	-2.92	4.32	-	相当于化合物(I)	-2.92	4.32	7.24
B-18	-2.03	1.17	-	相当于化合物(I)	-2.03	1.17	3.2
B-19	-3.71	-3.11	-	相当于化合物(III)	-3.71	-	-
B-20	-3.74	-3.13	3.05	相当于化合物(II)	-3.74	3.05	6.79
B-21	-1.81	-1.21	-	相当于化合物(III)	-1.81	-	-
B-22	-10.72	-0.37	-	相当于化合物(I)	-10.72	-0.37	10.35
B-23	-10.73	-3.79	-	相当于化合物(I)	-10.73	-3.79	6.94
B-24	-10.89	-0.94	-	相当于化合物(I)	-10.89	-0.94	9.95
B-25	-10.69	-4.39	-	相当于化合物(I)	-10.69	-4.39	6.3

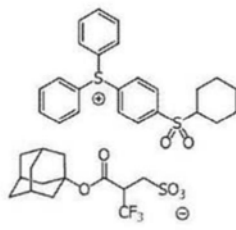
[0980] <光产酸剂C>

[0981] 以下示出表5及表9所示的光产酸剂C(化合物C-1~C-24)的结构。另外,化合物C-1~C-7、C-9~C-21及C-24相当于上述的由通式(1)表示的化合物,化合物C-8相当于上述的由通式(2)表示的化合物。化合物C-22及C-23中,pKa小于-2.0,相当于比较化合物。

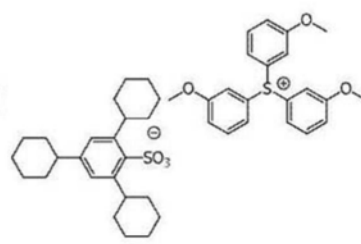
[0982] [化学式83]



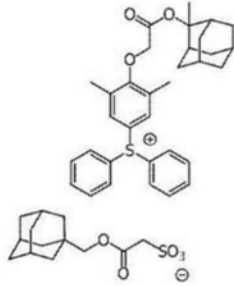
C-1



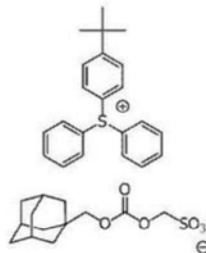
C-2



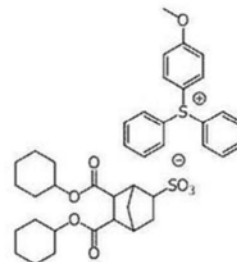
C-3



C-4

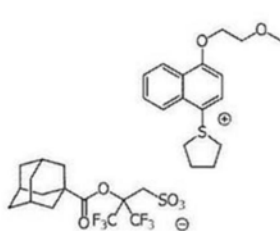


C-5

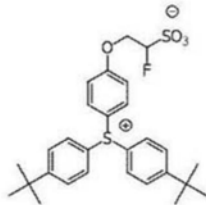


C-6

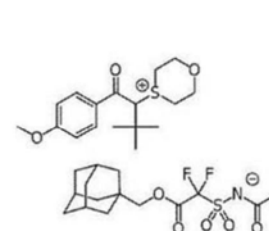
[0983]



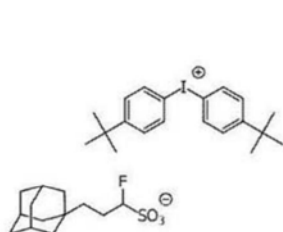
C-7



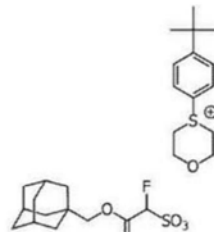
C-8



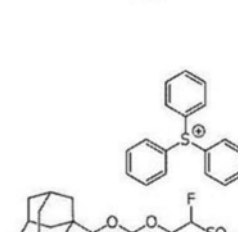
C-9



C-10

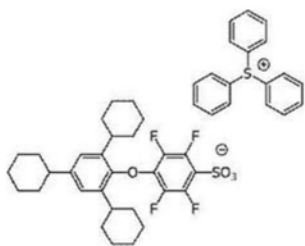


C-11

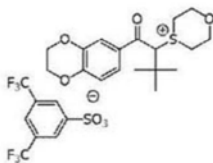


C-12

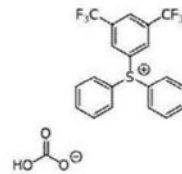
[0984] [化学式84]



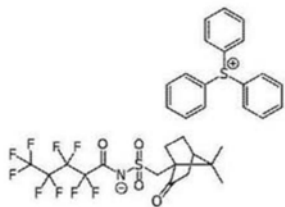
C-13



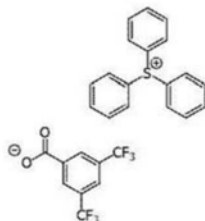
C-14



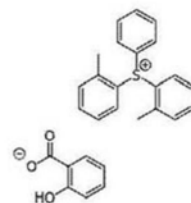
C-15



C-16

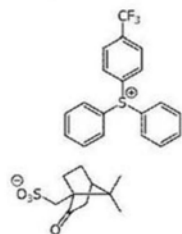


C-17

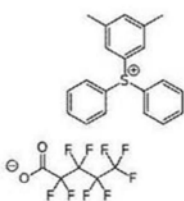


C-18

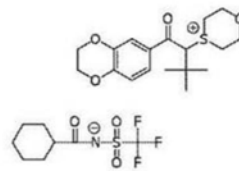
[0985]



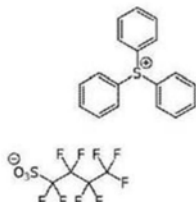
C-19



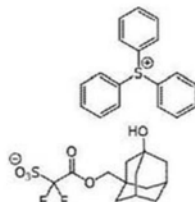
C-20



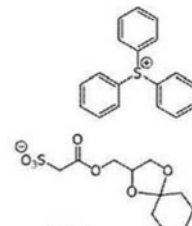
C-21



C-22



C-23



C-24

[0986] (光产酸剂C的共轭酸的pKa)

[0987] 以下示出光产酸剂C的共轭酸的pKa。

[0988] 另外,以将光产酸剂C中的阳离子部位置换为H<sup>+</sup>的化合物作为对象,通过上述计算方法求出了光产酸剂C中除化合物C-8以外的共轭酸的pKa。

[0989] 以在光产酸剂C中的阴离子部位置换了质子的化合物作为对象,通过上述计算方法求出了光产酸剂C中化合物C-8的共轭酸的pKa。

[0990] [表3]

[0991] (表3)

[0992]

光产酸剂C	pKa	备注
C-1	1.35	相当于通式(1)
C-2	0.87	相当于通式(1)
C-3	-0.22	相当于通式(1)
C-4	0.52	相当于通式(1)
C-5	0.11	相当于通式(1)

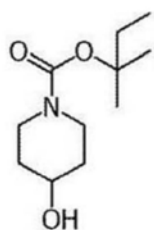


C-6	1.80	相当于通式(1)
C-7	0.06	相当于通式(1)
C-8	-0.80	相当于通式(2)
C-9	0.98	相当于通式(1)
C-10	-0.03	相当于通式(1)
C-11	-1.37	相当于通式(1)
C-12	-0.81	相当于通式(1)
C-13	-1.99	相当于通式(1)
C-14	-1.49	相当于通式(1)
C-15	1.35	相当于通式(1)
C-16	0.99	相当于通式(1)
C-17	3.34	相当于通式(1)
C-18	3.01	相当于通式(1)
C-19	1.17	相当于通式(1)
C-20	0.23	相当于通式(1)
C-21	-1.58	相当于通式(1)
C-22	-3.57	相当于通式(1)
C-23	-3.29	相当于通式(1)
C-24	0.43	相当于通式(1)

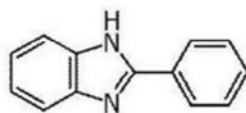
[0993] (酸扩散控制剂)

[0994] 以下示出表5及表9所示的酸扩散控制剂D(化合物D-1~D-5)的结构。

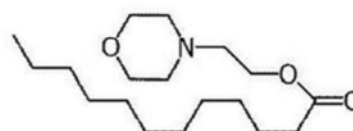
[0995] [化学式85]



**D-1**

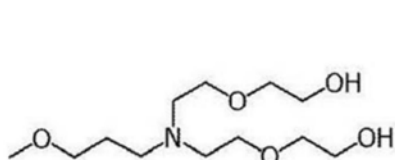


**D-2**

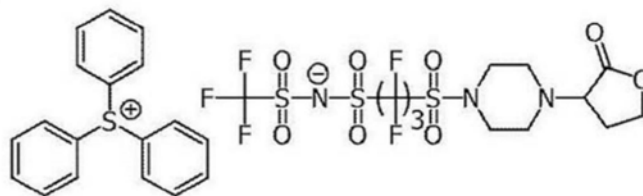


**D-3**

[0996]



**D-4**



**D-5**

[0997] (疏水性树脂及顶涂层用树脂)

[0998] 表5及表9所示的疏水性树脂(E-1~E-11)、以及表6所示的顶涂层用树脂(PT-1~PT-3)使用了合成的树脂。

[0999] 表4中示出表5及表9所示的疏水性树脂(E-1~E-11)、以及表6所示的顶涂层用树脂

脂 (PT-1~PT-3) 中的重复单元的摩尔比率、重均分子量 (Mw) 及分散度 (Mw/Mn)。

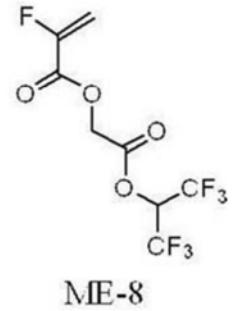
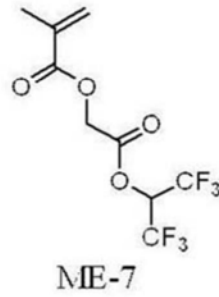
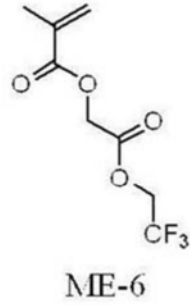
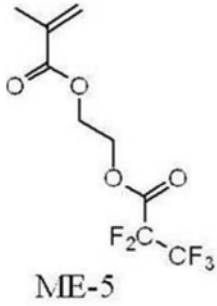
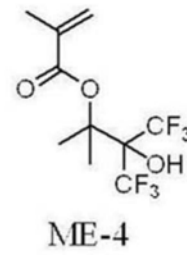
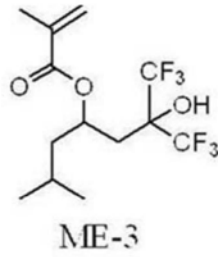
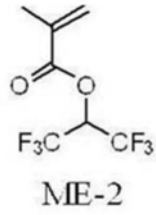
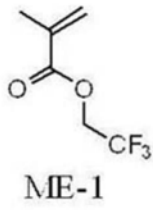
[1000] 另外,通过GPC(载流子:四氢呋喃(THF))测定了疏水性树脂E-1~E-11及顶涂层用树脂PT-1~PT-3的重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)(为聚苯乙烯换算量)。并且,通过<sup>13</sup>C-NMR(nuclear magnetic resonance,核磁共振)测定了树脂的组成比(摩尔%比)。

[1001] [表4]

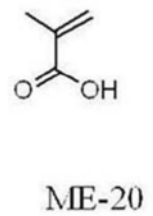
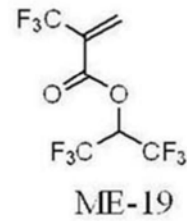
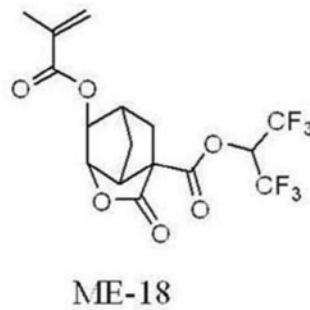
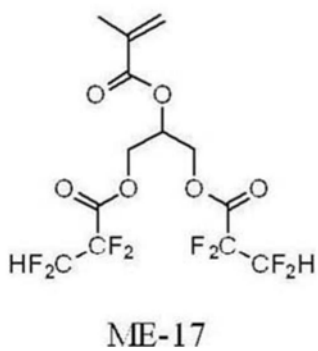
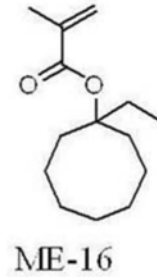
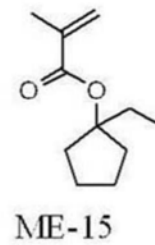
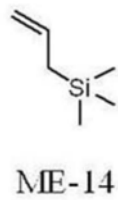
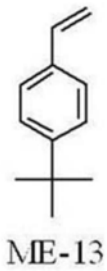
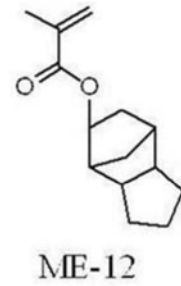
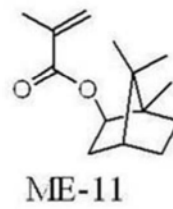
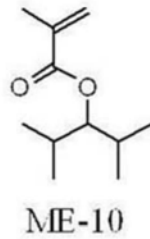
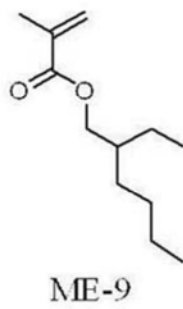
表4	重复单元1的摩尔比率		重复单元2的摩尔比率		重复单元3的摩尔比率		重复单元4的摩尔比率		Mw	Mw/Mn
树脂E-1	ME-3	60	ME-4	40					10000	1.4
树脂E-2	ME-15	50	ME-1	50					12000	1.5
树脂E-3	ME-2	40	ME-13	50	ME-9	5	ME-20	5	6000	1.3
树脂E-4	ME-19	50	ME-14	50					9000	1.5
树脂E-5	ME-10	50	ME-2	50					15000	1.5
树脂E-6	ME-17	50	ME-15	50					10000	1.5
[1002] 树脂E-7	ME-7	100							23000	1.7
树脂E-8	ME-5	100							13000	1.5
树脂E-9	ME-6	50	ME-16	50					10000	1.7
树脂E-10	ME-13	10	ME-18	85	ME-9	5			11000	1.4
树脂E-11	ME-8	80	ME-11	20					13000	1.4
树脂PT-1	ME-2	40	ME-11	30	ME-9	30			8000	1.6
树脂PT-2	ME-2	50	ME-8	40	ME-3	10			5000	1.5
树脂PT-3	ME-3	30	ME-4	65	ME-12	5			8500	1.7

[1003] 以下示出表4所示的疏水性树脂E-1~E-11及表4所示的顶涂层用树脂PT-1~PT-3的合成中使用的单体结构。

[1004] [化学式86]



[1005]



[1006] (表面活性剂)

[1007] 以下示出表5及表9所示的表面活性剂。

- [1008] H-1: Megaface F176 (由DIC CORPORATION制造, 氟系表面活性剂)
- [1009] H-2: Megaface R08 (由DIC CORPORATION制造, 氟及硅系表面活性剂)
- [1010] H-3: PF656 (由OMNOVA Solutions Inc. 制造, 氟系表面活性剂)
- [1011] (溶剂)
- [1012] 以下示出表5及表9所示的溶剂。
- [1013] F-1: 丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)
- [1014] F-2: 丙二醇单甲醚 (PGME)
- [1015] F-3: 丙二醇单乙醚 (PGEE)
- [1016] F-4: 环己酮
- [1017] F-5: 环戊酮
- [1018] F-6: 2-庚酮
- [1019] F-7: 乳酸乙酯
- [1020] F-8:  $\gamma$ -丁内酯
- [1021] F-9: 碳酸丙烯酯
- [1022] [感光化射线性或感辐射线性树脂组合物的制备及图案形成: ArF液浸曝光]
- [1023] (感光化射线性或感辐射线性树脂组合物的制备 (1))
- [1024] 将表5所示的各成分混合成使得固体成分浓度成为4质量%。接着, 将所得混合液按照首先通过孔径为50nm的聚乙烯制过滤器进行过滤, 接着通过孔径为10nm的尼龙制过滤器进行过滤, 最后通过孔径为5nm的聚乙烯制过滤器进行过滤的顺序进行过滤, 从而制备了感光化射线性或感辐射线性树脂组合物 (以下, 还称为树脂组合物)。另外, 在树脂组合物中, 固体成分表示除溶剂以外的所有成分。在实施例及比较例中使用了所得树脂组合物。
- [1025] 另外, 在表5中, 各成分的含量 (质量%) 是指相对于总固体成分的含量。
- [1026] [表5]

[1027]

表5 (其1)	树脂A		光产酸剂B		光产酸剂C		光扩散控制剂D		疏水性树脂		表面活性剂		溶剂	
	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	混合比 (质量比)
Re-1	A-1	87.0	B-1	8.5	C-1	4.2	-	-	E-3	0.3	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-2	A-2	86.3	B-2	9.2	C-2	2.5	-	-	E-1/E-2	1.0/1.0	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-3	A-3	87.5	B-3	8.5	C-3	1.5	-	-	E-4	2.5	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-4	A-4	85.7	B-4	9.5	C-4	2.2	D-5	1.0	E-8	1.6	-	-	F-4	100
Re-5	A-5	86.8	B-5	2.5	C-5	10.5	-	-	-	-	H-1/H-2	0.1/0.1	F-1/F-7	80/20
Re-6	A-6	88.9	B-6	9.5	C-6	1.5	-	-	-	-	H-3	0.1	F-1/F-3	70/30
Re-7	A-7	87.6	B-7	10.3	C-7	2.1	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-8	A-8	86.6	B-8	4.2	C-8	8.2	-	-	E-5	1.0	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-9	A-9	87.8	B-9	9.2	C-9	1.4	D-1	0.1	E-9	1.5	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-10	A-10	86.5	B-10	8.3	C-10	2.0	-	-	E-10	3.2	-	-	F-1/F-8	90/10
Re-11	A-11	87.8	B-11	7.8	C-11	3.5	-	-	E-11	0.8	H-1	0.1	F-1/F-2	80/20
Re-12	A-12	83.6	B-12	9.2	C-12	2.5	D-3	0.5	E-8	4.2	-	-	F-1	100
Re-13	A-1	88.2	B-13	9.4	C-13	1.0	-	-	E-7	1.4	-	-	F-7	100
Re-14	A-2	86.5	B-14	10.5	C-14	0.5	-	-	E-10	2.5	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-15	A-1/A-5	40.0/44.5	B-15	12.0	C-15	0.2	-	-	E-1	3.3	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-16	A-11	85.9	B-16	7.4	C-16	5.5	-	-	E-3	1.2	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-17	A-4	87.5	B-17	11.5	C-17	0.5	-	-	E-5	0.5	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-18	A-1	86.7	B-18	12.0	C-18	0.3	-	-	E-6	1.0	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-19	A-5	84.7	B-19	11.0	C-19	2.8	-	-	E-3	1.5	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-20	A-7	87.3	B-20	10.8	C-20	1.1	-	-	E-5	0.8	-	-	F-1/F-2/F-8	50/40/10
Re-21	A-8	87.3	B-21	10.0	C-21	1.5	-	-	E-9	1.2	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-22	A-9	87.9	B-1	9.5	C-12	1.1	-	-	E-2	1.5	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-23	A-1	89.4	B-2/B-12	4.0/5.0	C-3	0.6	-	-	E-5	1.0	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-24	A-3	85.6	B-3	8.5	C-12/C-20	4.0/1.0	-	-	E-3	0.9	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-25	A-9	88.6	B-1	7.9	C-22	2.5	-	-	E-1	1.0	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-26	A-10	86.2	B-2	8.6	C-23	4.0	-	-	E-1	1.2	-	-	F-1/F-8	85/15

[1028] [表6]

[1029]

表5 (其2)	树脂A		光产酸剂B		光产酸剂C		光扩散控制剂D		疏水性树脂		表面活性剂		溶剂	
	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	种类	混合比 (质量比)
Re-49	A-23	86.9	B-22	7.5	C-12	5.5	-	-	E-3	0.1	-	-	F-1/F-2/F-8	70/28.5/1.5
Re-50	A-24	90.5	B-22	7.1	C-12	0.4	-	-	E-3	0.1	-	-	F-1/F-2/F-8	70/28.5/1.5
Re-51	A-25	82.9	B-23	10.2	C-12	5.3	D-5	0.6	E-1	1.0	-	-	F-1/F-2/F-8	80/19/1
Re-52	A-26	80.8	B-24	14.6	C-2	3.6	-	-	E-2	1.0	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-53	A-27	88.7	B-25	5.8	C-10	5.0	-	-	E-3	0.3	-	-	F-1/F-8	95/5
Re-54	A-1	82.5	B-22	7.8	C-6	7.7	-	-	E-4	2.0	-	-	F-1/F-4	70/30
Re-55	A-3	83.6	B-23	8.4	C-18	7.6	-	-	E-5	0.4	-	-	F-1/F-2/F-8	70/28/2
Re-56	A-8	87.8	B-24	9.2	C-19	2.8	-	-	E-3	0.2	-	-	F-1/F-2/F-8	70/28/2
Re-57	A-9	82.4	B-25	7.7	C-22	9.1	-	-	E-3	0.8	-	-	F-1/F-4	80/20
Re-58	A-24	90.4	B-1	9.4	C-12	0.1	D-1	0.1	-	-	-	-	F-1/F-8	95/5
Re-59	A-23	85.8	B-3	5.0	C-1	7.7	-	-	E-4	1.5	-	-	F-1/F-4	70/30
Re-60	A-24	88.6	B-6	6.0	C-4	5.1	-	-	E-5	0.3	-	-	F-1/F-2/F-8	70/28/2
Re-61	A-25	78.9	B-11	15.1	C-9	5.8	-	-	E-3	0.2	-	-	F-1/F-2/F-8	70/28/2
Re-62	A-26	82.4	B-13	8.9	C-7	7.9	-	-	E-3	0.8	-	-	F-1/F-4	80/20
Re-63	A-27	89.8	B-18	5	C-11	4.7	D-1/D-5	0.2/0.2	E-3	0.1	-	-	F-1/F-8	95/5

[1030] (顶涂层组合物的制备)

[1031] 以下示出表6所示的顶涂层组合物中所含的各种成分。

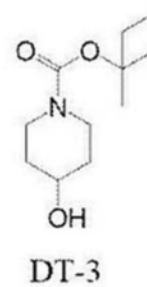
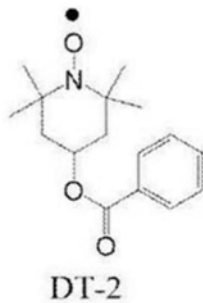
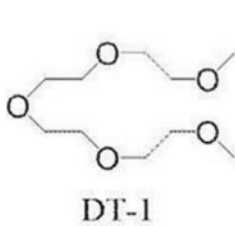
[1032] <树脂>

[1033] 作为表6所示的树脂,使用了表4所示的树脂PT-1~PT-3。

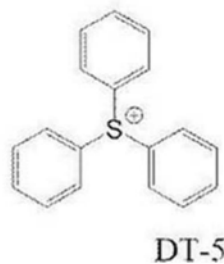
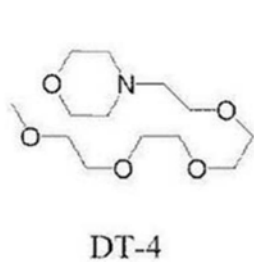
[1034] <添加剂>

[1035] 以下示出表6所示的添加剂的结构。

[1036] [化学式87]



[1037]



[1038] <表面活性剂>

[1039] 作为表6所示的表面活性剂,使用了上述表面活性剂H-3。

[1040] <溶剂>

[1041] 以下示出表6所示的溶剂。

[1042] FT-1: 4-甲基-2-戊醇 (MIBC)

[1043] FT-2: 正癸烷

[1044] FT-3: 二异戊醚

[1045] <顶涂层组合物的制备>

[1046] 混合表6所示的各成分,使得固体成分浓度成为3质量%,接着,将所得混合液按照

首先通过孔径为50nm的聚乙烯制过滤器进行过滤,接着通过孔径为10nm的尼龙制过滤器进行过滤,最后通过孔径为5nm的聚乙烯制过滤器进行过滤的顺序进行了过滤,从而制备了顶涂层组合物。另外,在此所说的固体成分表示除溶剂以外的所有成分。在实施例中使用了所得顶涂层组合物。

[1047] [表7]

表6	树脂		添加剂		表面活性剂		溶剂	
	种类	质量[g]	种类	质量[g]	种类	质量[g]	种类	混合比(质量)
[1048] TC-1	PT-1	10	DT-1/DT-2	1.3/0.06			FT-1/FT-2	70/30
TC-2	PT-2	10	DT-3/DT-4	0.04/0.06	H-3	0.005	FT-1/FT-3	75/25
TC-3	PT-3	10	DT-5	0.05			FT-1/FT-3	10/90

[1049] (图案形成(1):ArF液浸曝光、有机溶剂显影)

[1050] 在硅晶片上涂布有机防反射膜形成用组合物ARC29SR(由Brewer Science公司制造),在205℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为98nm的防反射膜。在该防反射膜上涂布表7所示的树脂组合物(关于树脂组合物的组成,参考表5。),在100℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为90nm的抗蚀剂膜(感光化射线性或感辐射线性膜)。另外,关于实施例1-5、实施例1-6、实施例1-7、实施例1-26、实施例1-34及实施例1-37,在抗蚀剂膜的上层形成了顶涂层膜。顶涂层膜的膜厚在各情况下均设为100nm。

[1051] 针对抗蚀剂膜,使用ArF准分子激光浸没式扫描仪(由ASML公司制造;XT1700i,NA1.20,Dipole,外西格玛0.950,内西格玛0.850,Y偏光),并通过线宽为45nm的1:1的线与空间图案的6%半色调掩模进行了曝光。液浸液使用了超纯水。

[1052] 将曝光后的抗蚀剂膜在90℃下烘烤60秒之后,用乙酸正丁酯显影30秒,接着用4-甲基-2-戊醇冲洗了30秒。之后,将其旋转干燥从而得到负型图案。

[1053] <各种评价>

[1054] (缺陷评价)

[1055] 在形成上述线宽为45nm的图案之后,利用UVision5(由AMAT公司制造)检测硅晶片上的缺陷分布,使用SEMVisionG4(由AMAT公司制造)观察了缺陷的形状。另外,图案晶片中产生的缺陷例如被观察为如图1及图2所示的图像。对每一硅晶片的缺陷数进行计数,并根据以下评价标准进行了评价。缺陷数越少,表示结果越良好。将评价结果示于下述表7。

[1056] “A”:缺陷数为100个以下

[1057] “B”:缺陷数超过100个且为300个以下

[1058] “C”:缺陷数超过300个且为500个以下

[1059] “D”:缺陷数超过500个

[1060] (LWR评价)

[1061] 针对用在解析线宽平均为45nm的线图案时的最佳曝光量进行了解析的45nm(1:1)的线与空间图案,使用测长扫描型电子显微镜(SEM,由Hitachi,Ltd.制造的S-9380II)从图案上部进行观察时,在任意点观测线宽,用3 $\sigma$ 评价了其测量偏差。值越小,表示性能越良好。另外,LWR(nm)优选为2.8nm以下,更优选为2.5nm以下,进一步优选为2.4nm以下,尤其优选为2.3nm以下,最优选为2.0nm以下。将评价结果示于下述表7。

[1062] [表8]

[1063]

表7	感光化射线性或感辐射线性树脂组合物	顶涂层组合物	评价项目1 缺陷	评价项目2 LWR
实施例1-1	Re-1	-	A	1.9
实施例1-2	Re-2	-	B	2.2
实施例1-3	Re-3	-	A	1.8
实施例1-4	Re-4	-	B	2.3
实施例1-5	Re-5	TC-1	A	1.8
实施例1-6	Re-6	TC-2	A	1.9
实施例1-7	Re-7	TC-3	A	1.8
实施例1-8	Re-8	-	A	1.9
实施例1-9	Re-9	-	A	1.9
实施例1-10	Re-10	-	B	2.2
实施例1-11	Re-11	-	A	1.9
实施例1-12	Re-12	-	A	1.8
实施例1-13	Re-13	-	B	2.2
实施例1-14	Re-14	-	B	2.3
实施例1-15	Re-15	-	A	1.9
实施例1-16	Re-16	-	B	2.2
实施例1-17	Re-17	-	C	2.4
实施例1-18	Re-18	-	B	2.2
实施例1-19	Re-19	-	B	2.3
实施例1-20	Re-20	-	B	2.2
实施例1-21	Re-21	-	B	2.3
实施例1-22	Re-22	-	A	1.8
实施例1-23	Re-23	-	A	1.9
实施例1-24	Re-24	-	A	1.9
比较例1-1	Re-25	-	D	3.1
比较例1-2	Re-26	-	D	3.2
实施例1-25	Re-49	-	A	1.8
实施例1-26	Re-50	TC-1	A	1.9
实施例1-27	Re-51	-	A	1.9
实施例1-28	Re-52	-	A	1.8
实施例1-29	Re-53	-	A	1.8
实施例1-30	Re-54	-	A	1.8
实施例1-31	Re-55	-	B	2.3
实施例1-32	Re-56	-	A	1.8
实施例1-33	Re-57	-	A	1.8
实施例1-34	Re-58	TC-2	A	1.9
实施例1-35	Re-59	-	A	1.9
实施例1-36	Re-60	-	A	1.8
实施例1-37	Re-61	TC-2	A	1.8
实施例1-38	Re-62	-	B	2.2
实施例1-39	Re-63	-	A	1.9

[1064] 如上述表7所示,只要是实施例的抗蚀剂组合物,就显示出了期望的效果。

[1065] 并且,根据表7的结果,确认了当光产酸剂B相当于化合物(I)及化合物(II)时,在从光产酸剂B产生的酸中,在酸解离常数 $a_1$ 和酸解离常数 $a_2$ 满足下述条件X时(优选为满足下述条件Y时),所形成的图案的缺陷抑制性及LWR性能更加优异。

[1066] 条件X:从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下,或者,从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_1$ 与酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下。

[1067] 条件Y:从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_1$ 与酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下。

[1068] 在比较例的抗蚀剂组合物中没有得到期望的结果。认为在光产酸剂B和光产酸剂C的组合中,比较例的抗蚀剂组合物的光产酸剂C的酸解离常数小于-2.0。

[1069] (图案形成(2):ArF液浸曝光、碱水溶液显影)

[1070] 在硅晶片上涂布有机防反射膜形成用组合物ARC29SR(由Brewer Science公司制造),在205℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为98nm的防反射膜。在该防反射膜上涂布表8所示的树脂组合物(关于树脂组合物的组成,参考表5。),在100℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为90nm的抗蚀剂膜。另外,关于实施例2-3、实施例2-5~实施例2-7、实施例2-25、实施例2-34及实施例2-37,在抗蚀剂膜的上层形成了顶涂层膜。顶涂层膜的膜厚在各情况下均设为100nm。

[1071] 针对抗蚀剂膜,使用ArF准分子激光浸没式扫描仪(由ASML公司制造;XT1700i,NA1.20,Dipole,外西格玛0.950,内西格玛0.890,Y偏转),并通过线宽为45nm的1:1的线与空间图案的6%半色调掩模进行了曝光。液浸液使用了超纯水。

[1072] 将曝光后的抗蚀剂膜在90℃下烘烤(PEB)60秒之后,用四甲基氢氧化铵水溶液(TMAH,2.38质量%)显影30秒,接着用纯水冲洗了30秒。之后,将其旋转干燥从而得到正型图案。

[1073] 对所得正型图案实施了利用在上述(图案形成(1):ArF液浸曝光、有机溶剂显影)中得到的负型图案实施的(缺陷评价)及(线宽粗糙度(LWR,nm))。将评价结果示于下述表8。

[1074] [表9]



[1075]

表8	感光化射线性或感辐射线性树脂组合物	顶涂层组合物	评价项目1 缺陷	评价项目2 LWR
实施例2-1	Re-1	-	A	1.8
实施例2-2	Re-2	-	B	2.1
实施例2-3	Re-3	TC-1	A	1.7
实施例2-4	Re-4	-	B	2.2
实施例2-5	Re-5	TC-2	A	1.8
实施例2-6	Re-6	TC-2	A	2.0
实施例2-7	Re-7	TC-3	A	1.7
实施例2-8	Re-8	-	A	1.9
实施例2-9	Re-9	-	A	1.9
实施例2-10	Re-10	-	B	2.3
实施例2-11	Re-11	-	A	1.8
实施例2-12	Re-12	-	A	1.9
实施例2-13	Re-13	-	B	2.3
实施例2-14	Re-14	-	B	2.3
实施例2-15	Re-15	-	A	1.8
实施例2-16	Re-16	-	B	2.3
实施例2-17	Re-17	-	C	2.5
实施例2-18	Re-18	-	B	2.2
实施例2-19	Re-19	-	B	2.2
实施例2-20	Re-20	-	B	2.2
实施例2-21	Re-21	-	B	2.4
实施例2-22	Re-22	-	A	1.7
实施例2-23	Re-23	-	A	1.9
实施例2-24	Re-24	-	A	1.9
比较例2-1	Re-25	-	D	3.3
比较例2-2	Re-26	-	D	3.5
实施例2-25	Re-49	TC-2	A	1.7
实施例2-26	Re-50	-	A	1.7
实施例2-27	Re-51	-	A	1.8
实施例2-28	Re-52	-	A	1.9
实施例2-29	Re-53	-	A	1.8
实施例2-30	Re-54	-	A	1.8
实施例2-31	Re-55	-	B	2.2
实施例2-32	Re-56	-	A	1.8
实施例2-33	Re-57	-	A	1.9
实施例2-34	Re-58	TC-3	A	1.7
实施例2-35	Re-59	-	A	1.7
实施例2-36	Re-60	-	A	1.7
实施例2-37	Re-61	TC-2	A	1.9
实施例2-38	Re-62	-	B	2.3
实施例2-39	Re-63	-	A	1.8

[1076] 如上述表8所示,只要是本发明的抗蚀剂组合物,就显示出了期望的效果。

[1077] 并且,根据表8的结果,确认了当光产酸剂B相当于化合物(I)及化合物(II)时,在从光产酸剂B产生的酸中,在酸解离常数 $a_1$ 和酸解离常数 $a_2$ 满足下述条件X时(优选为满足下述条件Y时),所形成的图案的缺陷抑制性及LWR性能更加优异。

[1078] 条件X:从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下,或者,从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_1$ 与酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下。

[1079] 条件Y:从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_1$ 与酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下。

[1080] 在比较例的抗蚀剂组合物中没有得到期望的结果。认为在光产酸剂B和光产酸剂C的组合中,比较例的抗蚀剂组合物的光产酸剂C的酸解离常数小于-2.0。

[1081] [感光化射线性或感辐射线性树脂组合物的制备及图案形成: EUV曝光]

[1082] (感光化射线性或感辐射线性树脂组合物的制备(2))

[1083] 将表9所示的各成分混合成使得固体成分浓度成为2质量%。接着,将所得混合液按照首先通过孔径为50nm的聚乙烯制过滤器进行过滤,接着通过孔径为10nm的尼龙制过滤器进行过滤,最后通过孔径为5nm的聚乙烯制过滤器进行过滤的顺序进行过滤,从而制备了感光化射线性或感辐射线性树脂组合物(以下,还称为树脂组合物)。另外,在树脂组合物中,固体成分表示除溶剂以外的所有成分。在实施例及比较例中使用了所得树脂组合物。

[1084] [表10]

表9	树脂A		光产酸剂B		光产酸剂C		光扩散控制剂D		疏水性树脂		表面活性剂		溶剂	
	种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	种类	混合比(质量比)
Re-27	A-6	87.2	B-14	8.6	C-14	4.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-28	A-15	87.9	B-2	10.8	C-2	1.3	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-29	A-16	85.0	B-3	12.8	C-3	2.1	D-2	0.1	-	-	-	-	F-4	100
Re-30	A-17	79.6	B-4	12.2	C-4	8.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-31	A-13	81.0	B-8	15.6	C-8/C-10	1.0/2.0	D-4/D-1	0.1/0.3	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-32	A-5	79.2	B-10	10.8	C-10	10.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-33	A-14	82.3	B-1	13.5	C-1	4.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-34	A-18	84.1	B-5	9.8	C-5	6.0	-	-	-	-	H-1	0.1	F-1/F-8	85/15
Re-35	A-20	79.8	B-7	17.7	C-7	2.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	50/40/10
Re-36	A-12	86.1	B-11	12.9	C-11	1.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-37	A-13	88.3	B-11/B-15	5.0/5.5	C-15	1.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-38	A-19	83.2	B-6	7.1	C-6	8.5	-	-	E-5	1.2	-	-	F-1/F-8	90/10
Re-39	A-1	85.1	B-9	8.7	C-9	6.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20
Re-40	A-15/A-16	42.1/42.0	B-12	10.4	C-12	5.5	-	-	-	-	-	-	F-1	100
Re-41	A-4	87.1	B-13	9.4	C-13	3.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-42	A-19	79.3	B-16	19.5	C-16	1.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-43	A-14	84.3	B-4	10.5	C-22	5.2	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-44	A-16	87.3	B-17	9.2	C-23	3.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-45	A-14	64.3	B-1	27.2	C-1	8.5	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-46	A-21	76.8	B-11	20.1	C-11	3.1	-	-	-	-	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-47	A-22	75.3	B-9	12.3	C-6	12.4	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-48	A-20	76.3	B-7	17.7	C-24	6.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	80/20

[1085]

[1086] (图案形成(3): EUV曝光、有机溶剂显影)

[1087] 在硅晶片上涂布下层膜形成用组合物AL412(由Brewer Science公司制造),在205℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为20nm的基底膜。在该防反射膜上涂布表10所示的树脂组合物(关于树脂组合物的组成,参考表9。),在100℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为30nm的抗蚀剂膜。

[1088] 使用EUV曝光装置(由Exitech Corporation制造, Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupol, 外西格玛0.68, 内西格玛0.36),对具有所得抗蚀剂膜的硅晶片进行了图案照射。另外,作为掩膜版(reticle),使用了线尺寸=20nm,并且线:空间=1:1的掩模。

[1089] 将曝光后的抗蚀剂膜在90℃下烘烤60秒之后,用乙酸正丁酯显影30秒,并将其旋转干燥从而得到负型图案。

[1090] (评价)

[1091] (缺陷评价)

[1092] 在形成上述线宽为20nm的图案后,之后利用UVision5(由AMAT公司制造)检测硅晶片上的缺陷分布,使用SEMVisionG4(由AMAT公司制造)观察了缺陷的形状。另外,图案晶片上产生的缺陷例如被观察为如图1及图2所示的图像。对每一硅晶片的缺陷数进行计数,并根据以下评价标准进行了评价。缺陷数越少,表示结果越良好。将评价结果示于下述表10。

[1093] “A”:缺陷数为100个以下

[1094] “B”:缺陷数超过100个且为300个以下

[1095] “C”:缺陷数超过300个且为500个以下

[1096] “D”:缺陷数超过500个

[1097] (线宽粗糙度(LWR、nm))

[1098] 针对用在解析线宽平均为20nm的线图案时的最佳曝光量进行了解析的20nm(1:1)的线与空间图案,使用测长扫描型电子显微镜(SEM,由Hitachi,Ltd.制造的S-9380II))从图案上部进行观察时,在任意点观测线宽,用 $3\sigma$ 评价了其测量偏差。值越小,表示性能越良好。另外,LWR(nm)优选为4.2nm以下,更优选为3.8nm以下,进一步优选为3.5nm以下,尤其优选为3.2nm以下。将评价结果示于下述表10。

[1099] [表11]

表10	感光化射线性或感辐射线性树脂组合物	评价项目1 缺陷	评价项目2 LWR
[1100] 实施例3-1	Re-27	B	3.4
实施例3-2	Re-28	B	3.3
实施例3-3	Re-29	A	3.0
实施例3-4	Re-30	B	3.5
实施例3-5	Re-31	A	2.9
实施例3-6	Re-32	B	3.4
实施例3-7	Re-33	A	3.1
实施例3-8	Re-34	A	3.1
实施例3-9	Re-35	A	3.0
实施例3-10	Re-36	A	2.9
实施例3-11	Re-37	A	2.8
实施例3-12	Re-38	A	3.1
[1101] 实施例3-13	Re-39	A	3.2
实施例3-14	Re-40	A	3.0
实施例3-15	Re-41	B	3.4
实施例3-16	Re-42	B	3.5
实施例3-17	Re-45	A	2.9
实施例3-18	Re-46	A	3.0
实施例3-19	Re-47	A	3.1
实施例3-20	Re-48	A	3.0
比较例3-1	Re-43	D	4.4
比较例3-2	Re-44	D	4.5

[1102] 如上述表10所示,只要是本发明的抗蚀剂组合物,就显示出了期望的效果。

[1103] 并且,根据表10的结果,确认了当光产酸剂B相当于化合物(I)及化合物(II)时,在从光产酸剂B产生的酸中,在酸解离常数 $a_1$ 和酸解离常数 $a_2$ 满足下述条件X时(优选为满足下述条件Y时),所形成的图案的缺陷抑制性及LWR性能更加优异。

[1104] 条件X:从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下,或者,从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_1$ 与酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下。

[1105] 条件Y:从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_1$ 与酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下。

[1106] 在比较例的抗蚀剂组合物中没有得到期望的结果。认为在光产酸剂B和光产酸剂C的组合中,比较例的抗蚀剂组合物的光产酸剂C的酸解离常数小于-2.0。

[1107] (图案形成(4):EUV曝光、碱水溶液显影)

[1108] 在硅晶片上涂布下层膜形成用组合物AL412(由Brewer Science公司制造),在205℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为20nm的基底膜。在该防反射膜上涂布表11(关于树脂组合物的组成,参考表9。)所示的树脂组合物,在100℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为30nm的抗蚀剂膜。

[1109] 使用EUV曝光装置(由Exitech Corporation制造,Micro Exposure Tool,NA0.3,Quadrupol,外西格玛0.68,内西格玛0.36),对具有所得抗蚀剂膜的硅晶片进行了图案照射。另外,作为掩模版(reticle),使用了线尺寸=20nm,并且线:空间=1:1的掩模。

[1110] 将曝光后的抗蚀剂膜在90℃下烘烤(PEB)60秒之后,用四甲基氢氧化铵水溶液(TMAH,2.38质量%)显影30秒,接着用纯水冲洗了30秒。之后,将其旋转干燥从而得到正型图案。

[1111] 对所得正型图案实施了利用在上述(图案形成(3):EUV曝光、有机溶剂显影)中得到的负型图案实施的(缺陷评价)及(线宽粗糙度(LWR、nm))。将评价结果示于下述表11。

[1112] [表12]

[1113]

表11	感光化射线性或感辐射线性树脂组合物	评价项目1 缺陷	评价项目2 LWR
实施例4-1	Re-27	B	3.3
实施例4-2	Re-28	B	3.4
实施例4-3	Re-29	A	2.9
实施例4-4	Re-30	B	3.4
实施例4-5	Re-31	A	3.0
实施例4-6	Re-32	B	3.5
实施例4-7	Re-33	A	2.8
实施例4-8	Re-34	A	2.9
实施例4-9	Re-35	A	3.1
实施例4-10	Re-36	A	2.8
实施例4-11	Re-37	A	2.8
实施例4-12	Re-38	A	3.2
实施例4-13	Re-39	A	3.2
实施例4-14	Re-40	A	3.1
实施例4-15	Re-41	B	3.4
实施例4-16	Re-42	B	3.5
实施例4-17	Re-45	A	3.0
实施例4-18	Re-46	A	2.8
实施例4-19	Re-47	A	2.9
实施例4-20	Re-48	A	2.8
比较例4-1	Re-43	D	4.3
比较例4-2	Re-44	D	4.3

[1114] 如上述表11所示,只要是本发明的抗蚀剂组合物,就显示出了期望的效果。

[1115] 并且,根据表11的结果,确认了当光产酸剂B相当于化合物(I)及化合物(II)时,在从光产酸剂B产生的酸中,在酸解离常数 $a_1$ 和酸解离常数 $a_2$ 满足下述条件X时(优选为满足下述条件Y时),所形成的图案的缺陷抑制性及LWR性能更加优异。

[1116] 条件X:从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下,或者,从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_1$ 与酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下。

[1117] 条件Y:从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_2$ 为2.0以下,从光产酸剂B产生的酸的酸解离常数 $a_1$ 与酸解离常数 $a_2$ 之差为2.0以上,并且从光产酸剂C产生的酸的酸解离常数为2.0以下。

[1118] 在比较例的抗蚀剂组合物中没有得到期望的结果。认为在光产酸剂B和光产酸剂C的组合中,比较例的抗蚀剂组合物中的光产酸剂C的酸解离常数小于-2.0。

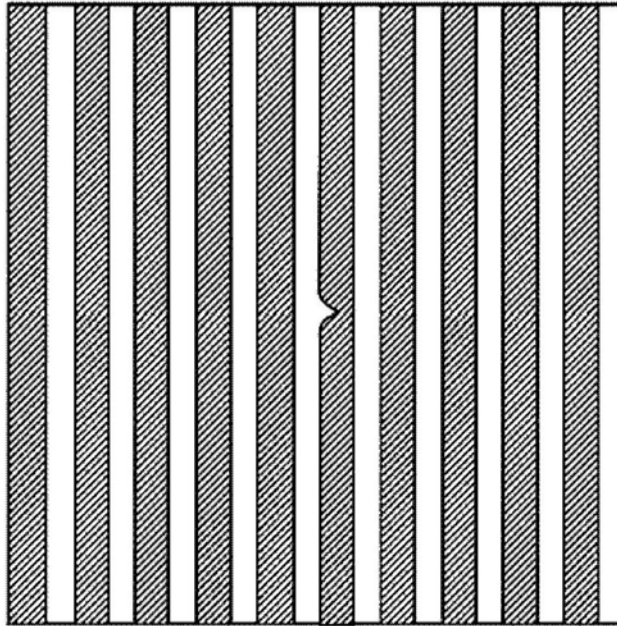


图1

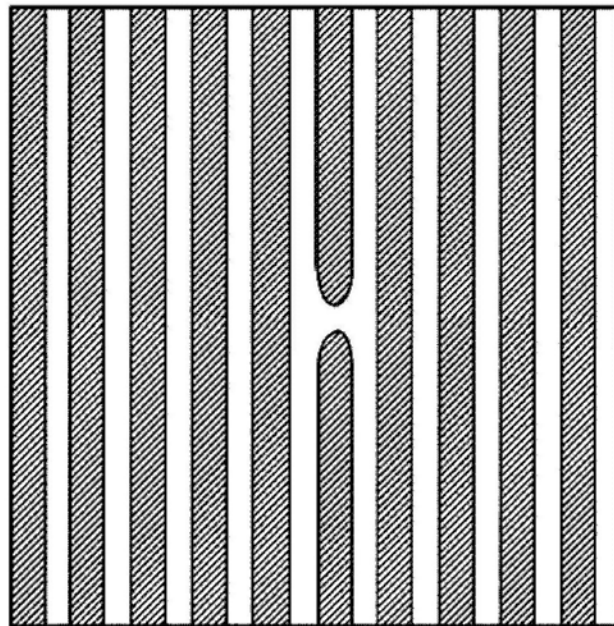


图2