

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810083427.7

[43] 公开日 2008年9月10日

[11] 公开号 CN 101261448A

[22] 申请日 2008.3.5

[21] 申请号 200810083427.7

[30] 优先权

[32] 2007.3.7 [33] JP [31] 2007-056890

[71] 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 山口训史 高田佳幸 山本敏

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司
代理人 陈平

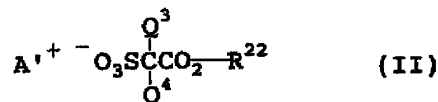
权利要求书7页 说明书62页

[54] 发明名称

化学放大型抗蚀剂组合物

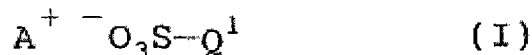
[57] 摘要

本发明提供一种化学放大型抗蚀剂组合物，其包含：(A)由式(I)表示的盐，(B)由式(II)表示的盐和(C)树脂，所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元，并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液，但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液，其中式(I)和式(II)中的 Q^1 、 A^+ 、 R^{22} 、 Q^3 、 Q^4 和 A'^+ 具有与权利要求和说明书中定义的含义。



1. 一种化学放大型抗蚀剂组合物，其包含：

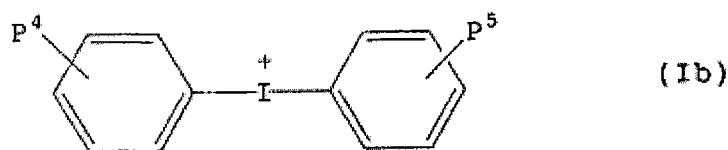
(A) 由式(I)表示的盐：



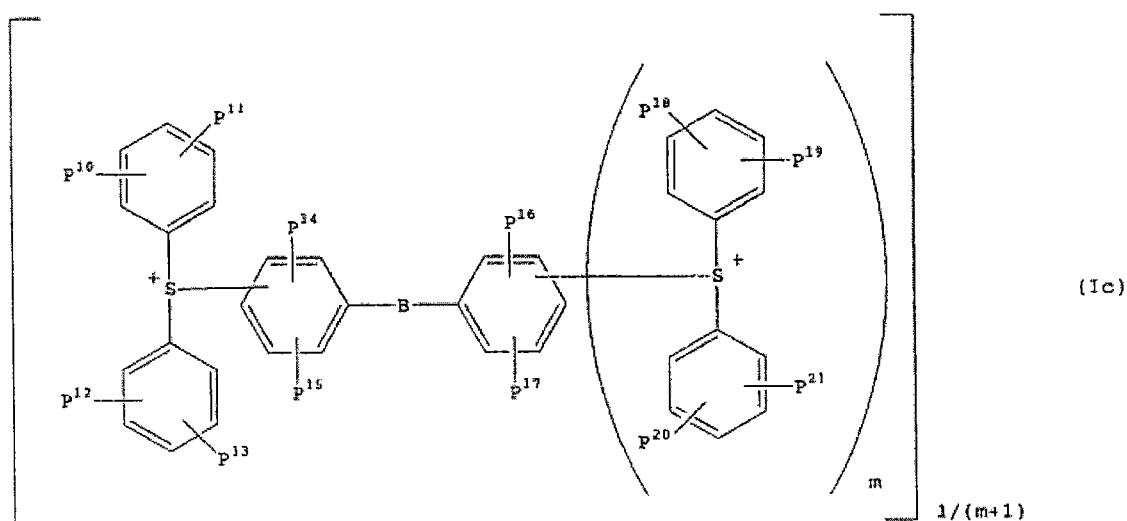
其中， Q^1 表示 C1-C8 全氟烷基，并且 A^+ 表示选自式(Ia)表示的阳离子、式(Ib)表示的阳离子和式(Ic)表示的阳离子中的至少一种有机阳离子，



在式(Ia)中， P^1 、 P^2 和 P^3 各自独立地表示可以被选自羟基、C3-C12 环烷基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C1-C30 烷基；或者可以被选自羟基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C3-C30 环烷基，

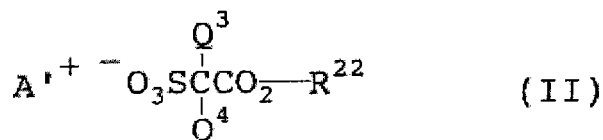


在式(Ib)中， P^4 和 P^5 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基，以及

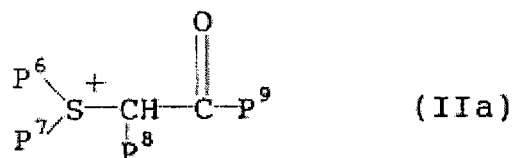


在式(Ic)中, P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷、P¹⁸、P¹⁹、P²⁰和P²¹各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12烷基或C1-C12烷氧基, B表示硫或氧原子, 并且m表示0或1,

(B) 由式(II)表示的盐:



其中, R²²表示可以被取代的 C1-C30 烃基, 并且在该烃基中的至少一个 -CH₂-可以被-CO-或-O-取代, Q³和 Q⁴各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基, 并且 A'⁺表示由式(IIa)表示的有机阳离子,



在式(IIa)中, P⁶和 P⁷各自独立地表示 C1-C12 烷基或 C3-C12 环烷基, 或者 P⁶和 P⁷结合形成 C3-C12 二价无环烃基, 该二价无环烃基与相邻的 S⁺一起形成环, 并且所述二价无环烃基中的至少一个 -CH₂-可以被-CO-、-O-或-S-取代,

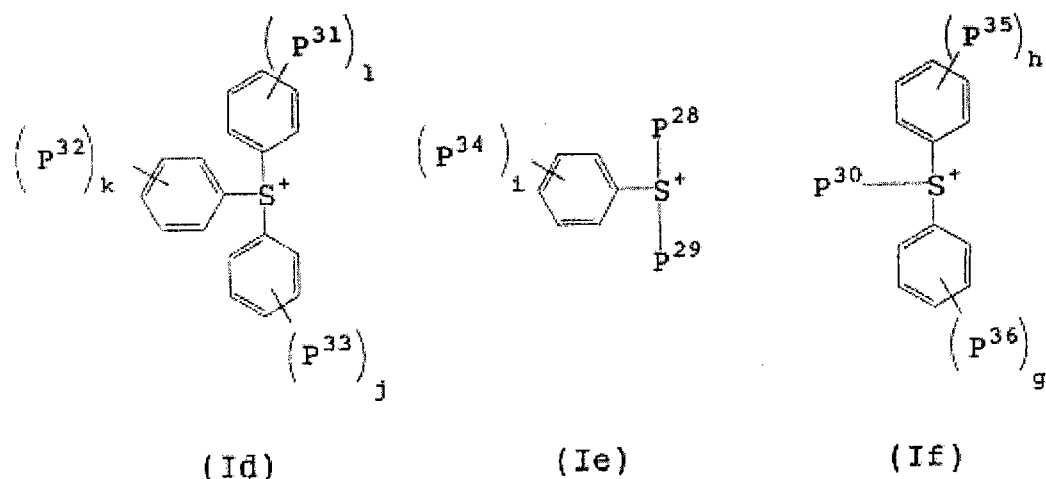
P⁸表示氢原子, P⁹表示 C1-C12 烷基、C3-C12 环烷基或者可以被取代的芳族基, 或者 P⁸和 P⁹结合形成二价无环烃基, 该二价无环烃基与相邻的 -CHCO-一起形成 2-氧代环烷基, 并且所述二价无环烃基中的至少一个 -CH₂-可以被-CO-、-O-或-S-取代; 以及

(C)树脂, 所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元, 并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液, 但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液。

2. 根据权利要求1所述的抗蚀剂组合物, 其中 Q³和 Q⁴各自独立地表示氟原子或三氟甲基。

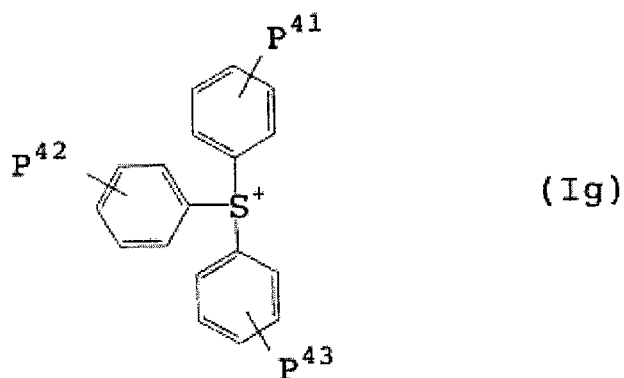
3. 根据权利要求1所述的抗蚀剂组合物, 其中 Q³和 Q⁴表示氟原子。

4. 根据权利要求1所述的抗蚀剂组合物, 其中 A'⁺是由式(Id)、(Ie)或(If)表示的阳离子:



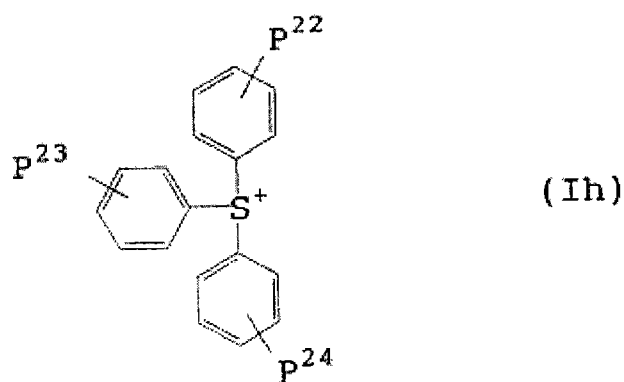
其中 P^{28} 、 P^{29} 和 P^{30} 各自独立地表示C1-C20烷基或者除苯基外的C3-C30环烷基，并且在所述C1-C20烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12烷氧基或者C3-C12环烷基取代，并且在所述C3-C30环烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12烷基或者C1-C12烷氧基取代；并且 P^{31} 、 P^{32} 、 P^{33} 、 P^{34} 、 P^{35} 和 P^{36} 各自独立地表示羟基、C1-C12烷基、C1-C12烷氧基或者C3-C12环烷基，并且 i 、 k 、 j 、 i 、 h 和 g 各自独立地表示0至5的整数。

5. 根据权利要求1所述的抗蚀剂组合物，其中 A^+ 是由式(Ig)表示的阳离子：



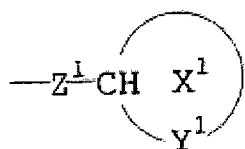
其中， P^{41} 、 P^{42} 和 P^{43} 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12烷基或C1-C12烷氧基。

6. 根据权利要求1所述的抗蚀剂组合物，其中 A^+ 是由式(Ih)表示的阳离子：



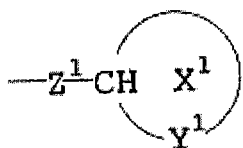
其中， P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示氢原子或 C1-C4 烷基。

7. 根据权利要求1所述的抗蚀剂组合物，其中 R^{22} 表示由下式表示的基团：

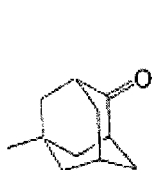


其中， Z^1 表示单键或 $-(CH_2)_f-$ ， f 表示1至4的整数， Y^1 表示 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 或 $-CH(OH)-$ ；环 X^1 表示C3-C30单环或多环烃基，当 Y^1 为 $-CH(OH)-$ 时，所述C3-C30单环或多环烃基中在 Y^1 位的氢原子被羟基取代，或者当 Y^1 为 $-CO-$ 时，所述C3-C30单环或多环烃基中在 Y^1 位的两个氢原子被 $=O$ 取代，并且在C3-C30单环或多环烃基中的至少一个氢原子可以被C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C4全氟烷基、C1-C6羟烷基、羟基或氰基取代。

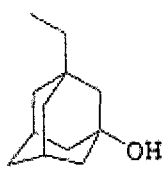
8. 根据权利要求7所述的抗蚀剂组合物，其中由下式表示的基团：



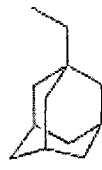
是由式(l)、(m)或(n)表示的基团：



(l)



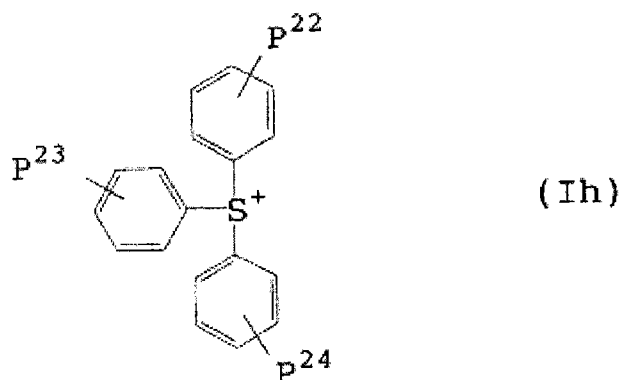
(m)



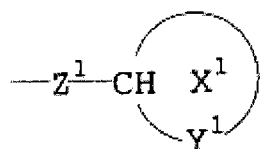
(n)

9. 根据权利要求1所述的抗蚀剂组合物，其中 A^+ 是由式(Ih)表示的阳离

子:

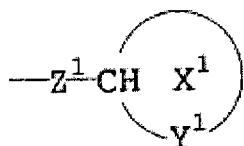


其中, P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示氢原子或 C1-C4 烷基, 并且 R^{22} 表示由下式表示的基团:

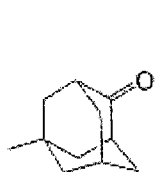


其中, Z^1 表示单键或 $\text{---(CH}_2\text{)}_f\text{---}$, f 表示 1 至 4 的整数, Y^1 表示 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 ---CO--- 或 ---CH(OH)--- ; 环 X^1 表示 C3-C30 单环或多环烷基, 当 Y^1 为 ---CH(OH)--- 时, 所述 C3-C30 单环或多环烷基中在 Y^1 位的氢原子被羟基取代, 或者当 Y^1 为 ---CO--- 时, 所述 C3-C30 单环或多环烷基中在 Y^1 位的两个氢原子被 =O 取代, 并且在 C3-C30 单环或多环烷基中的至少一个氢原子可以被 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基或氰基取代。

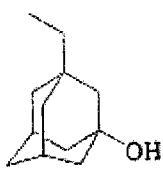
10. 根据权利要求 9 所述的抗蚀剂组合物, 其中由下式表示的基团:



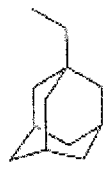
是由式(l)、(m)或(n)表示的基团:



(l)



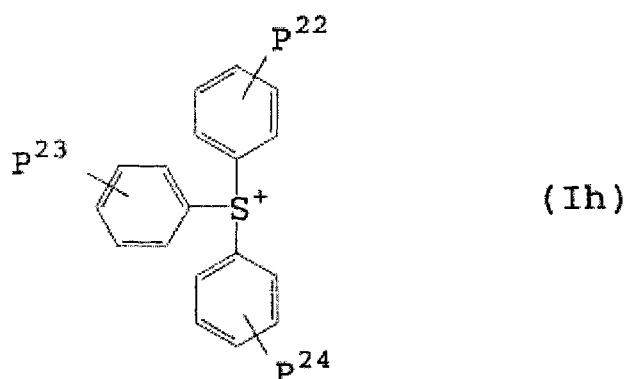
(m)



(n)

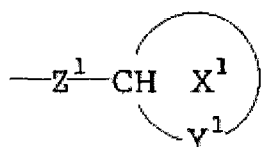
11. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中 P^6 和 P^7 结合形成 C3-C12 二价无环烃基, 该二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环, P^8 表示氢原子, P^9 表示可 C1-C12 烷基、C3-C12 环烷基或者以被选自 C1-C6 烷氧基、C2-C20 酰基和硝基中的至少一个取代的芳族基。

12. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中 A^+ 是由式 (Ih) 表示的阳离子:



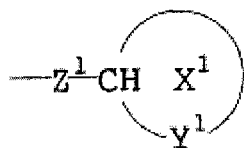
其中, P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示氢原子或 C1-C4 烷基, 并且 P^6 和 P^7 结合形成 C3-C12 二价无环烃基, 该二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环, P^8 表示氢原子, P^9 表示 C1-C12 烷基、C3-C12 环烷基或者可以被选自 C1-C6 烷氧基、C2-C20 酰基和硝基中的至少一个取代的芳族基。

13. 根据权利要求 12 所述的抗蚀剂组合物, 其中 R^{22} 表示由下式所示的基团:

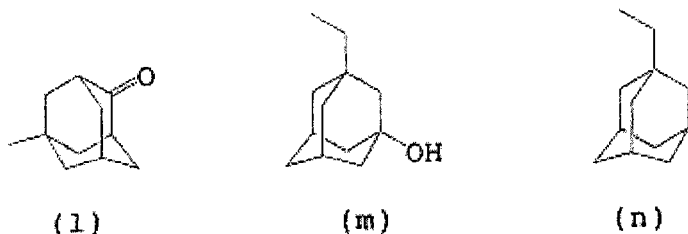


其中, Z^1 表示单键或 $-(CH_2)_f$, f 表示 1 至 4 的整数, Y^1 表示 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 或 $-CH(OH)-$; 环 X^1 表示 C3-C30 单环或多环烃基, 当 Y^1 为 $-CH(OH)-$ 时, 所述 C3-C30 单环或多环烃基中在 Y^1 位的氢原子被羟基取代, 或者当 Y^1 为 $-CO-$ 时, 所述 C3-C30 单环或多环烃基中在 Y^1 位的两个氢原子被 $=O$ 取代, 并且在 C3-C30 单环或多环烃基中的至少一个氢原子可以被 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基或氰基取代。

14. 根据权利要求 13 所述的抗蚀剂组合物, 其中由下式表示的基团:



是由式(l)、(m)或(n)表示的基团:



15. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中由式(I)表示的盐和由式(II)表示的盐的量的比率为 9/1 至 1/9。

16. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中所述树脂包含衍生自含有大体积的并且酸-不稳定的基团的单体的结构单元。

17. 根据权利要求 16 所述的抗蚀剂组合物, 其中所述的大体积的并且酸-不稳定的基团是 2-烷基-2-金刚烷基酯基或 1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯基。

18. 根据权利要求 16 所述的抗蚀剂组合物, 其中所述的含有大体积的并且酸-不稳定的基团的单体是丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、甲基丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、 α -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或 α -氯丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯。

19. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中所述的抗蚀剂组合物还包含碱性化合物。

化学放大型抗蚀剂组合物

技术领域

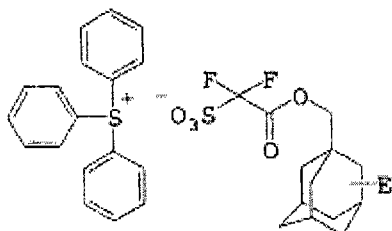
本发明涉及一种化学放大型抗蚀剂组合物。

发明背景

用于采用光刻法的半导体微型制造的化学放大型抗蚀剂组合物含有树脂和酸生成剂，其中所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元，并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液，但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液，而所述酸生成剂包含通过辐照产生酸的化合物。

在半导体微型制造中，适宜的是形成具有高分辨率和良好线边缘粗糙度的图案，并且期望有产生这样的图案的化学放大型抗蚀剂组合物。

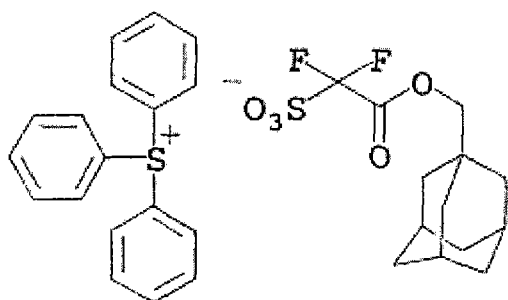
US 2006-0194982 A1公开了一种含有下式表示的盐以及树脂的化学放大型抗蚀剂组合物：



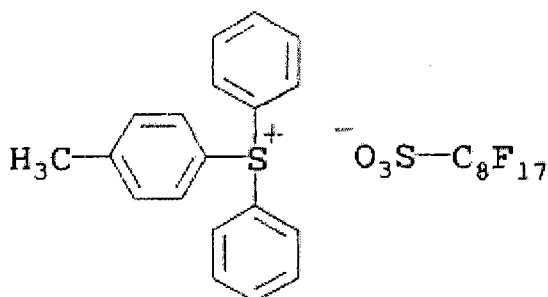
其中E表示氢原子或羟基，

并且所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元，并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液，但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液。

US 2003/0194639 A1公开了一种含有作为酸生成剂的下式表示的盐的化学放大型抗蚀剂组合物：



US 2003/0194639 A1 还公开了一种含有作为酸生成剂的下式表示的盐的化学放大型抗蚀剂组合物:



发明内容

本发明的一个目的是提供一种化学放大型抗蚀剂组合物。

本发明的该目的和其它目的将由以下的描述变得显而易见。

本发明涉及以下方面:

<1>一种化学放大型抗蚀剂组合物, 其包含:

(A) 由式(I)表示的盐:

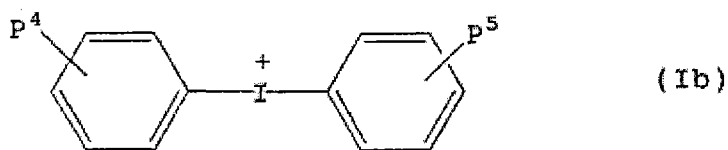


其中, Q^1 表示 C1-C8 全氟烷基, 并且 A^+ 表示选自式(Ia)表示的阳离子、式(Ib)表示的阳离子和式(Ic)表示的阳离子中的至少一种有机阳离子,

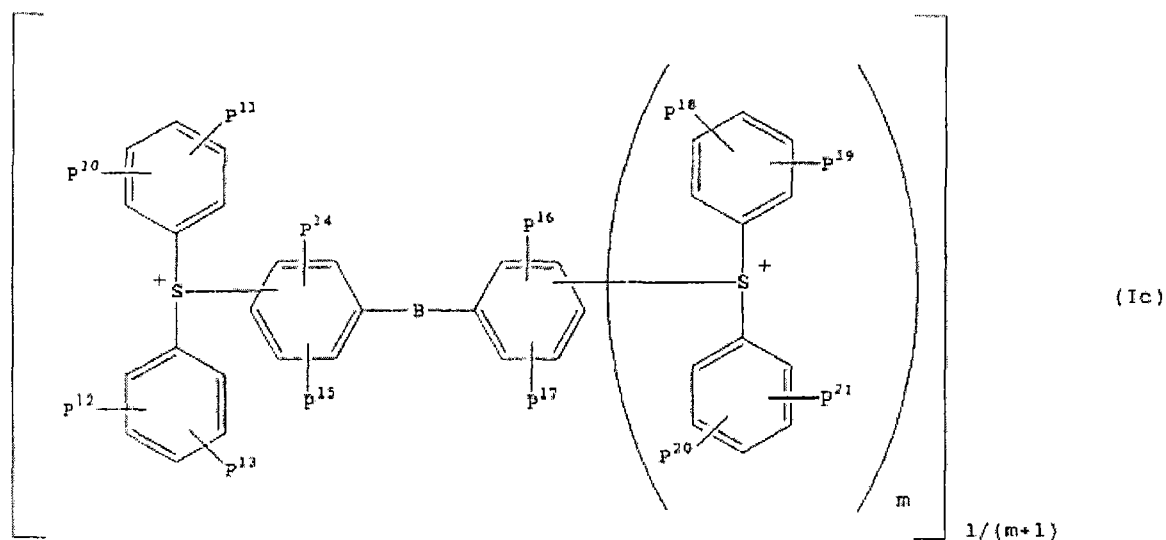


在式(Ia)中, P^1 、 P^2 和 P^3 各自独立地表示可以被选自羟基、C3-C12 环烃基

和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C1-C30 烷基;或者可以被选自羟基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C3-C30 环烷基,

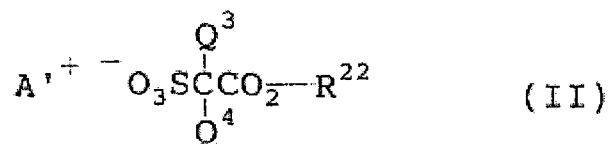


在式(Ib)中, P⁴ 和 P⁵ 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基, 以及

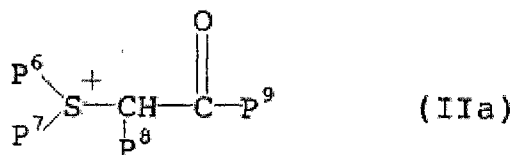


在式(Ic)中, P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷、P¹⁸、P¹⁹、P²⁰和P²¹各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12烷基或C1-C12烷氧基, B表示硫或氧原子, 并且m表示0或1,

(B) 由式(II)表示的盐:



其中, R²² 表示可以被取代的 C1-C30 烃基, 并且在该烃基中的至少一个 -CH₂-可以被-CO-或-O-取代, Q³ 和 Q⁴ 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基, 并且 A⁺表示由式(IIa)表示的有机阳离子,



在式(IIa)中, P^6 和 P^7 各自独立地表示 C1-C12 烷基或 C3-C12 环烷基, 或者 P^6 和 P^7 结合形成 C3-C12 二价无环烃基, 该二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代,

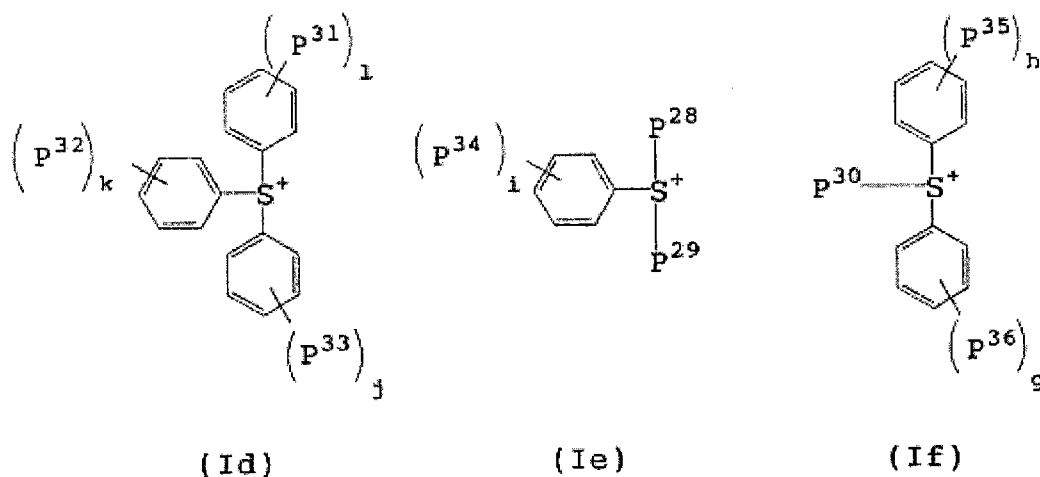
P^8 表示氢原子, P^9 表示 C1-C12 烷基、C3-C12 环烷基或者可以被取代的芳族基, 或者 P^8 和 P^9 结合形成二价无环烃基, 该二价无环烃基与相邻的 $-CHCO-$ 一起形成 2-氧代环烷基, 并且所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代; 以及

(C)树脂, 所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元, 并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液, 但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液;

<2> 根据<1>所述的抗蚀剂组合物, 其中 Q^3 和 Q^4 各自独立地表示氟原子或三氟甲基;

<3> 根据<1>所述的抗蚀剂组合物, 其中 Q^3 和 Q^4 表示氟原子;

<4> 根据<1>至<3>中任一项所述的抗蚀剂组合物, 其中 A^+ 是由式(Id)、(Ie) 或(I f)表示的阳离子:

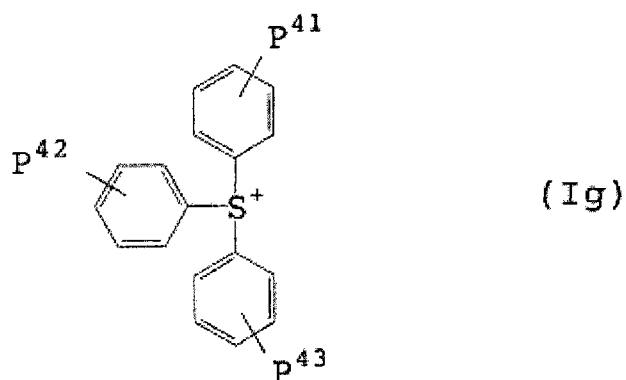


其中 P^{28} 、 P^{29} 和 P^{30} 各自独立地表示 C1-C20 烷基或者除苯基外的 C3-C30 环烷基, 并且在所述 C1-C20 烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷氧基或者 C3-C12 环烷基取代, 并且在所述 C3-C30 环烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷基或者 C1-C12 烷氧基取代; 并且

P^{31} 、 P^{32} 、 P^{33} 、 P^{34} 、 P^{35} 和 P^{36} 各自独立地表示羟基、C1-C12 烷基、C1-C12

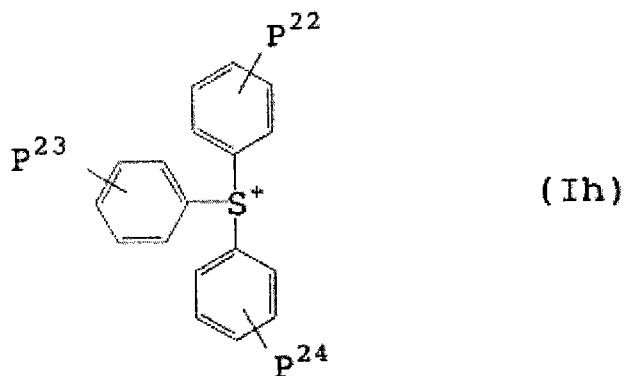
烷氧基或者C3-C12环烷基，并且l、k、j、i、h和g各自独立地表示0至5的整数；

<5> 根据<1>至<3>中任一项所述的抗蚀剂组合物，其中A⁺是由式(Ig)表示的阳离子：



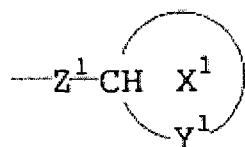
其中，P⁴¹、P⁴²和P⁴³各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12烷基或C1-C12烷氧基；

<6> 根据<1>至<3>中任一项所述的抗蚀剂组合物，其中A⁺是由式(Ih)表示的阳离子：



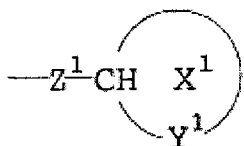
其中，P²²、P²³和P²⁴各自独立地表示氢原子或C1-C4烷基；

<7> 根据<1>至<6>中任一项所述的抗蚀剂组合物，其中R²²表示由下式表示的基团：

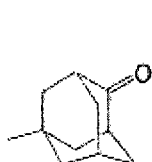


其中，Z¹表示单键或-(CH₂)_f-，f表示1至4的整数，Y¹表示-CH₂-、-CO-

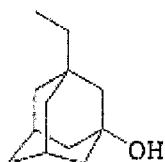
或-CH(OH)-; 环 X^1 表示 C3-C30 单环或多环烃基, 当 Y^1 为-CH(OH)-时, 所述 C3-C30 单环或多环烃基中在 Y^1 位的氢原子被羟基取代, 或者当 Y^1 为-CO-时, 所述 C3-C30 单环或多环烃基中在 Y^1 位的两个氢原子被=O 取代, 并且在 C3-C30 单环或多环烃基中的至少一个氢原子可以被 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基或氰基取代;
 <8> 根据<7>所述的抗蚀剂组合物, 其中由下式表示的基团:



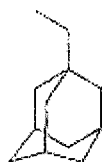
是由式(l)、(m)或(n)表示的基团:



(l)



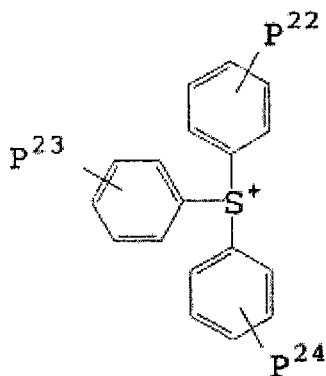
(m)



(n)

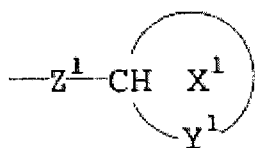
;

<9> 根据<1>至<3>中任一项所述的抗蚀剂组合物, 其中 A^+ 是由式(Ih)表示的阳离子:



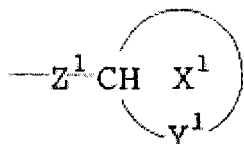
(Ih)

其中, P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示氢原子或 C1-C4 烷基, 并且 R^{22} 表示由下式表示的基团:

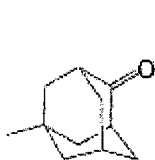


其中, Z^1 表示单键或 $-(CH_2)_f-$, f 表示 1 至 4 的整数, Y^1 表示 $-CH_2-$ 、 $-CO-$

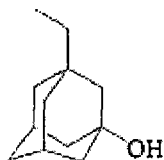
或-CH(OH)-; 环 X^1 表示 C3-C30 单环或多环烃基, 当 Y^1 为-CH(OH)-时, 所述 C3-C30 单环或多环烃基中在 Y^1 位的氢原子被羟基取代, 或者当 Y^1 为-CO-时, 所述 C3-C30 单环或多环烃基中在 Y^1 位的两个氢原子被=O 取代, 并且在 C3-C30 单环或多环烃基中的至少一个氢原子可以被 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基或氰基取代;
 <10> 根据<9>所述的抗蚀剂组合物, 其中由下式表示的基团:



是由式(l)、(m)或(n)表示的基团:



(l)



(m)

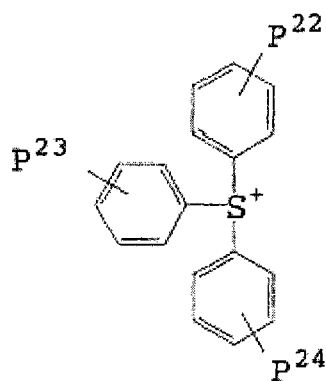


(n)

;

<11> 根据<1>至<10>中任一项所述的抗蚀剂组合物, 其中 P^6 和 P^7 结合形成 C3-C12 二价无环烃基, 该二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环, P^8 表示氢原子, P^9 表示 C1-C12 烷基、C3-C12 环烷基或者可以被选自 C1-C6 烷氧基、C2-C20 酰基和硝基中的至少一个取代的芳族基;

<12> 根据<1>至<3>中任一项所述的抗蚀剂组合物, 其中 A^+ 是由式(Ih)表示的阳离子:

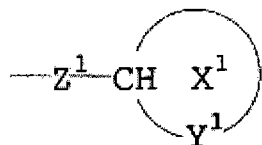


(Ih)

其中, P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示氢原子或 C1-C4 烷基, 并且 P^6 和 P^7 结合形成 C3-C12 二价无环烃基, 该二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起

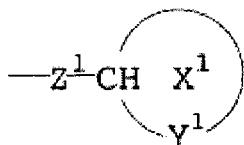
形成环， P^8 表示氢原子， P^9 表示C1-C12烷基、C3-C12环烷基或者可以被选自C1-C6烷氧基、C2-C20酰基和硝基中的至少一个取代的芳族基；

<13> 根据<12>所述的抗蚀剂组合物，其中 R^{22} 表示由下式所示的基团：

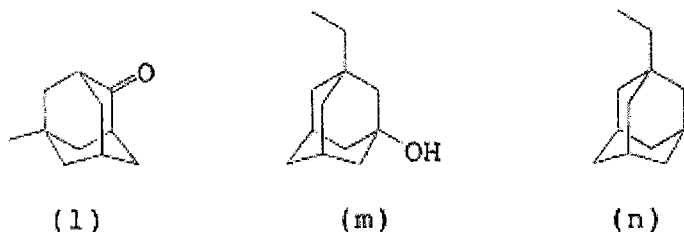


其中， Z^1 表示单键或 $-(CH_2)_f$ ， f 表示1至4的整数， Y^1 表示 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 或 $-CH(OH)-$ ；环 X^1 表示C3-C30单环或多环烃基，当 Y^1 为 $-CH(OH)-$ 时，所述C3-C30单环或多环烃基中在 Y^1 位的氢原子被羟基取代，或者当 Y^1 为 $-CO-$ 时，所述C3-C30单环或多环烃基中在 Y^1 位的两个氢原子被 $=O$ 取代，并且在C3-C30单环或多环烃基中的至少一个氢原子可以被C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C4全氟烷基、C1-C6羟烷基、羟基或氰基取代；

<14> 根据<13>所述的抗蚀剂组合物，其中由下式表示的基团：



是由式(l)、(m)或(n)表示的基团：



；

<15> 根据<1>至<14>中任一项所述的抗蚀剂组合物，其中由式(I)表示的盐和由式(II)表示的盐的量的比率为9/1至1/9；

<16> 根据<1>至<15>中任一项所述的抗蚀剂组合物，其中所述树脂包含衍生自含有大体积的并且酸-不稳定的基团的单体的结构单元；

<17> 根据<16>所述的抗蚀剂组合物，其中所述的大体积的并且酸-不稳定的基团是2-烷基-2-金刚烷基酯基或1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯基；

<18> 根据<16>所述的抗蚀剂组合物，其中所述的含有大体积的并且酸-

不稳定的基团的单体是丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、甲基丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、 α -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或 α -氯丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯；

<19> 根据<1>至<18>中任一项所述的抗蚀剂组合物，其中所述的抗蚀剂组合物还包含碱性化合物。

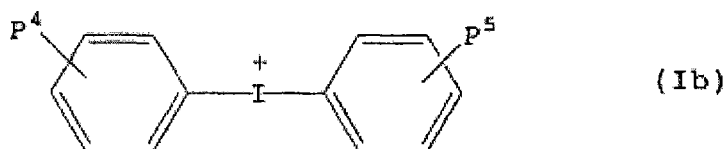
具体实施方式

在式(I)表示的盐(下文中，简称为盐(I))中， Q^1 表示 C1-C8 全氟烷基。C1-C8 全氟烷基的实例包括三氟甲基，五氟乙基，七氟丙基，九氟丁基，十七氟辛基，全氟环己基和全氟-4-乙基环己基，并且优选直链或支链 C1-C8 全氟烷基。

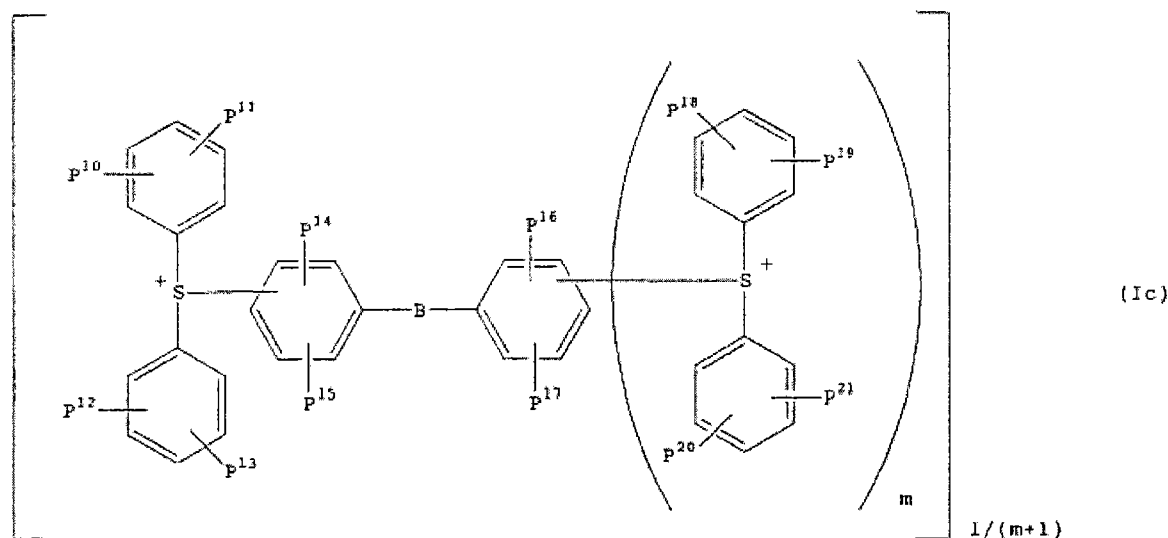
A^+ 表示选自式(Ia)表示的阳离子(下文中，简称为阳离子(Ia))、式(Ib)表示的阳离子(下文中，简称为阳离子(Ib))和式(Ic)表示的阳离子(下文中，简称为阳离子(Ic))中的至少一种有机阳离子，



在式(Ia)中， P^1 、 P^2 和 P^3 各自独立地表示可以被选自羟基、C3-C12 环烷基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C1-C30 烷基；或者可以被选自羟基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C3-C30 环烷基，



在式(Ib)中， P^4 和 P^5 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基，以及



在式(Ic)中, P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷、P¹⁸、P¹⁹、P²⁰和P²¹各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12烷基或C1-C12烷氧基, B表示硫或氧原子, 并且m表示0或1。

在阳离子(Ia)、(Ib)和(Ic)中的 C1-C12 烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正辛氧基和 2-乙基己氧基。

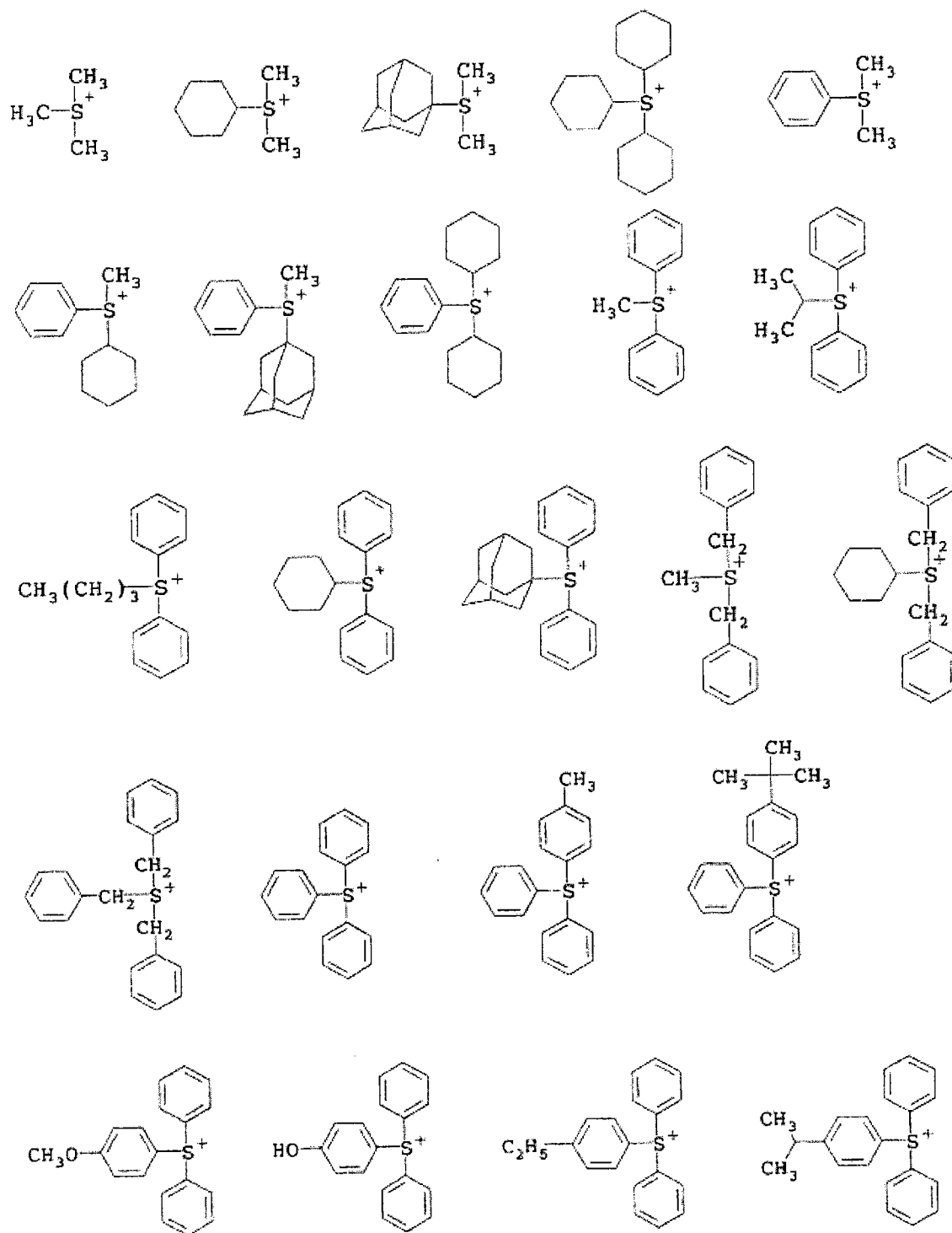
在阳离子(Ia)中的 C3-C12 环烃基的实例包括环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、1-萘基和 2-萘基。

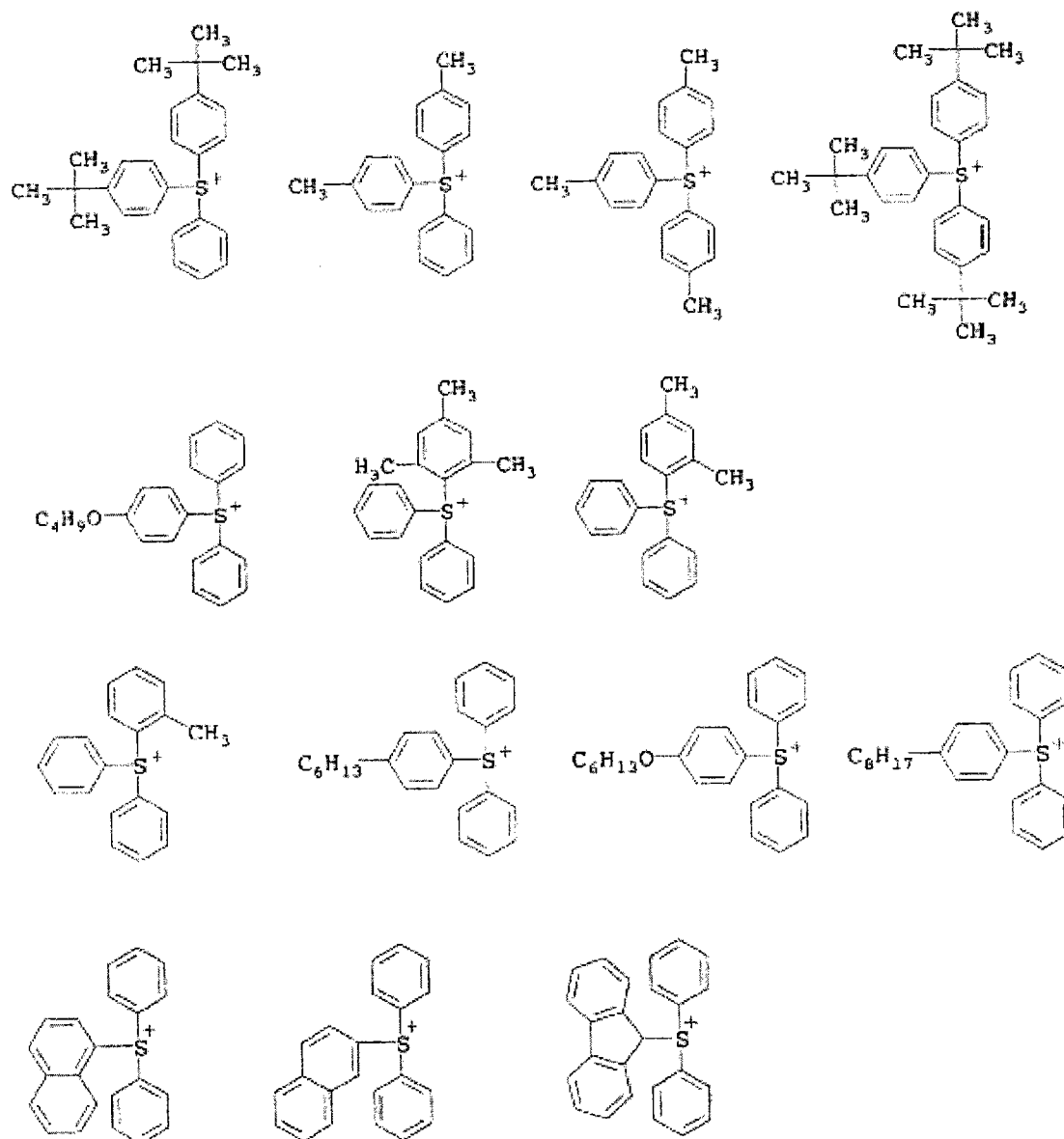
在阳离子(Ia)中可以被选自羟基、C3-C12 环烃基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C1-C30 烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基和苄基。

在阳离子(Ia)中可以被选自羟基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C3-C30 环烃基的实例包括环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、二环己基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-异丙基苯基、4-叔丁基苯基、2,4-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、4-正己基苯基、4-正辛基苯基、1-萘基、2-萘基、苄基、4-苯基苯基、4-羟基苯基、4-甲氧基苯基、4-叔丁氧基苯基、4-正己氧基苯基。

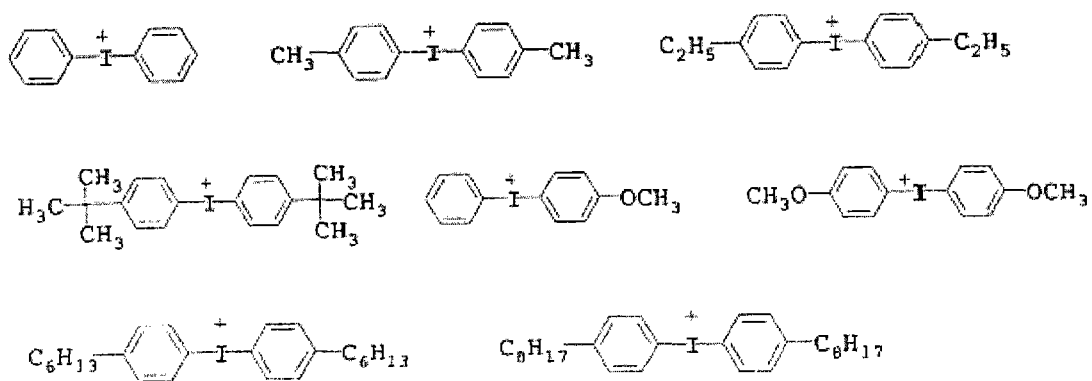
在阳离子(Ib)和(Ic)中的 C1-C12 烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基和 2-乙基己基。

阳离子(Ia)的实例包括如下:

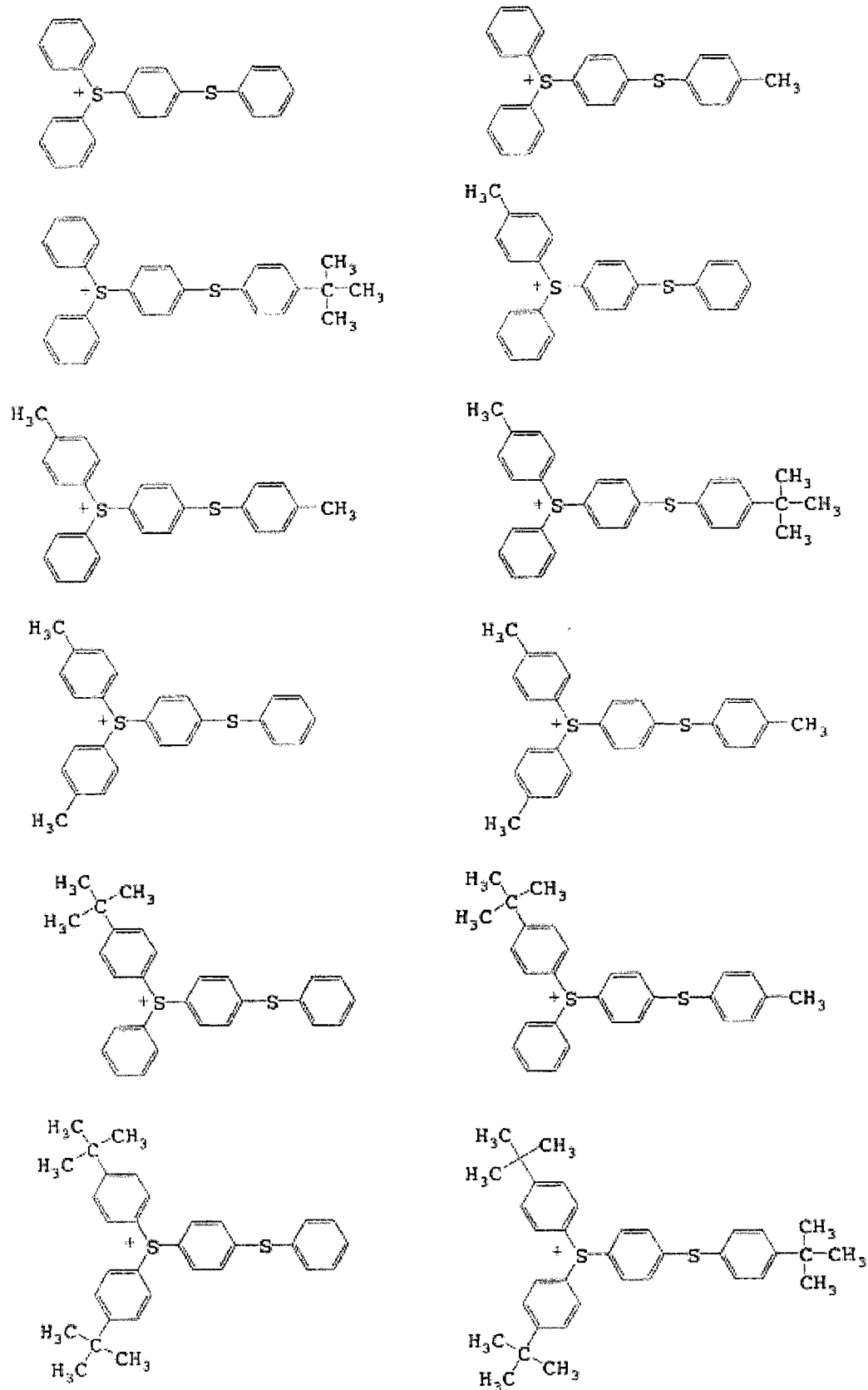


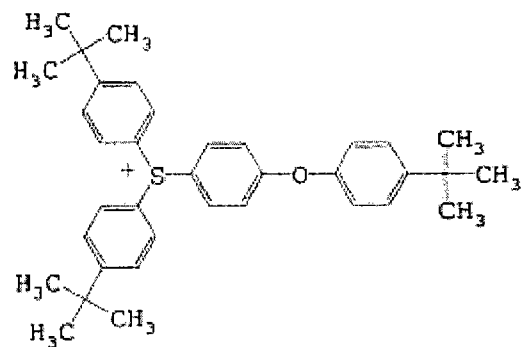
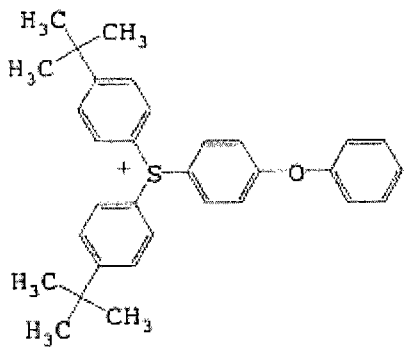
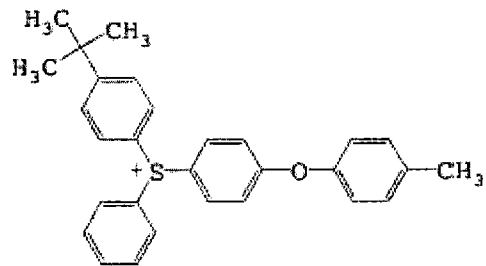
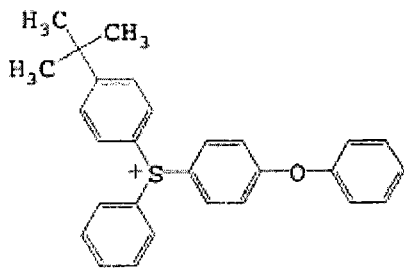
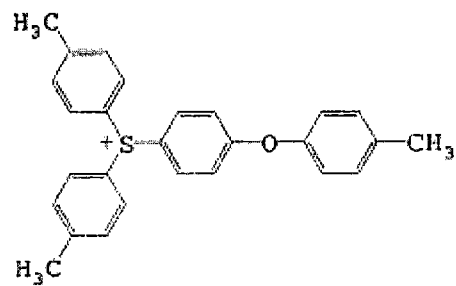
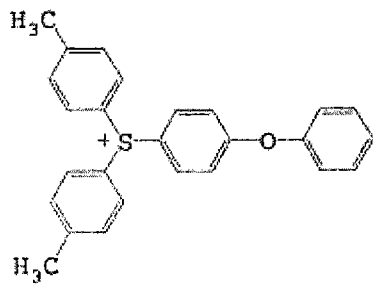
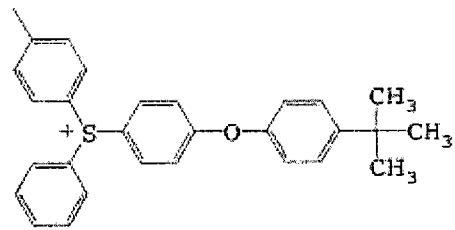
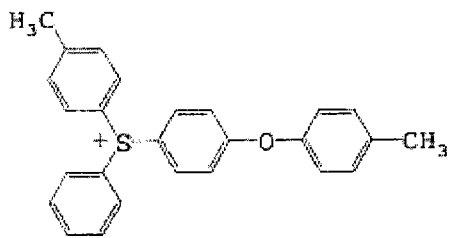
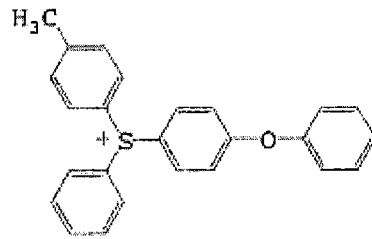
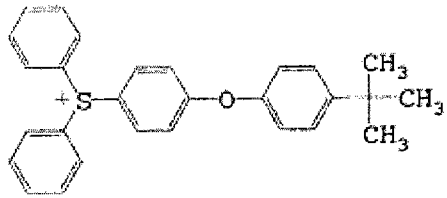
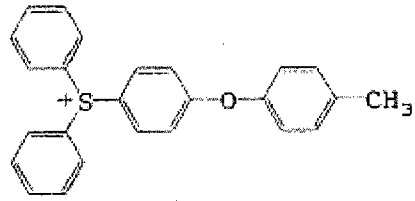
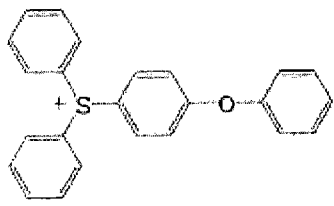


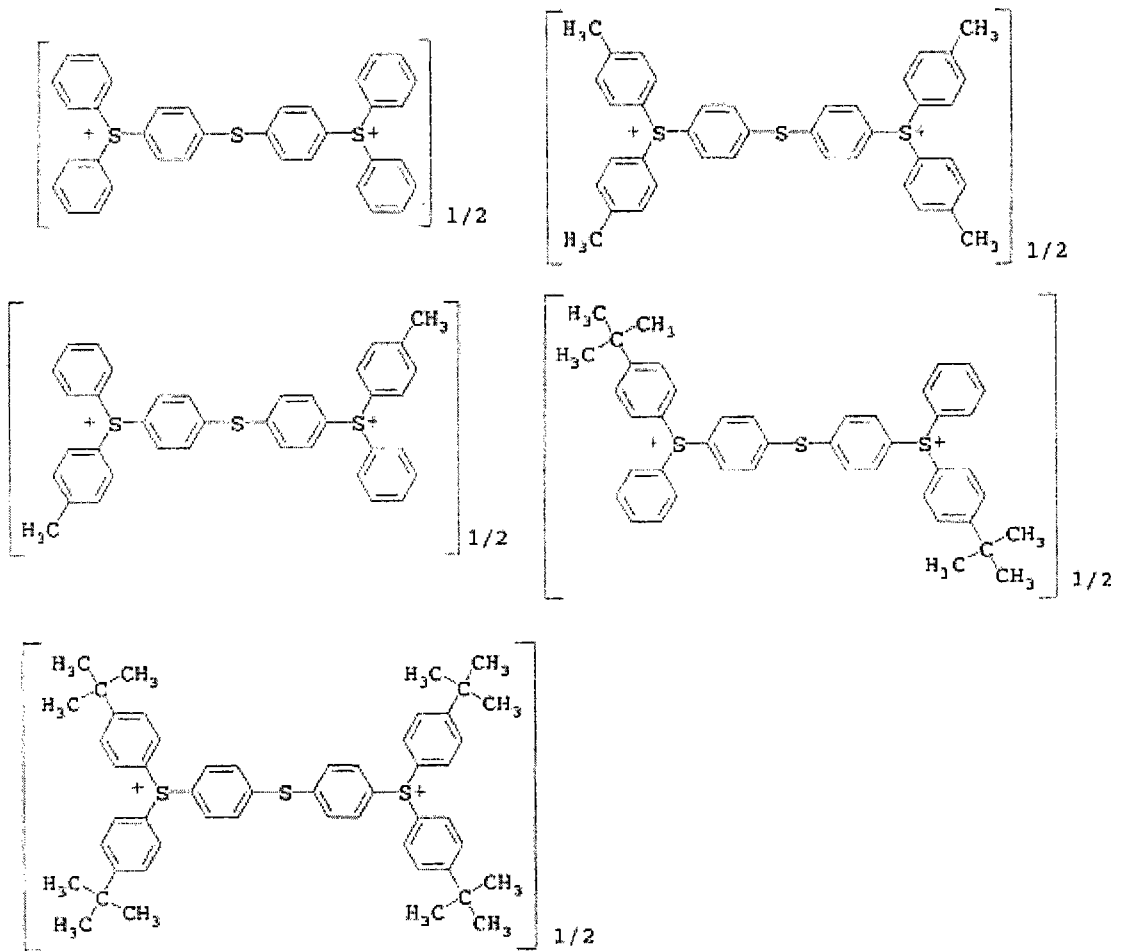
阳离子(Ib)的实例包括如下:

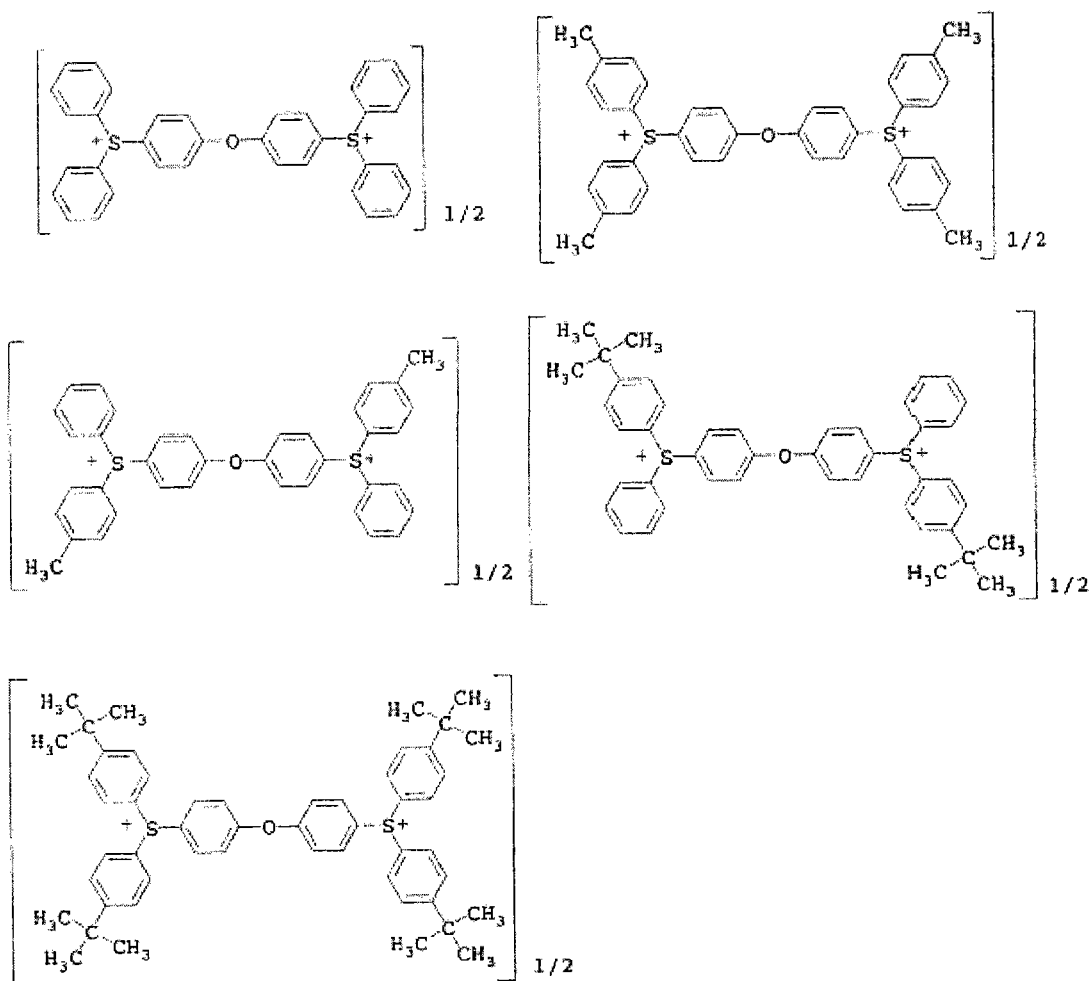


阳离子(Ic)的实例包括如下:



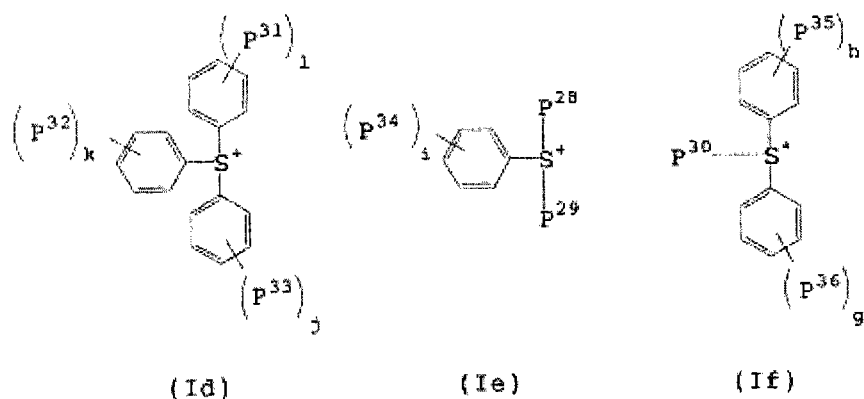






作为由 A^+ 表示的阳离子，优选阳离子(Ia)。

作为由 A^+ 表示的阳离子，还优选由式(Id)、(Ie)和(If)表示的阳离子：



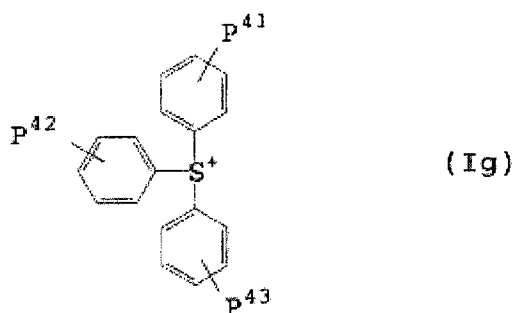
其中 P^{28} 、 P^{29} 和 P^{30} 各自独立地表示C1-C20烷基或者除苯基外的C3-C30环烷基，并且在所述C1-C20烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12烷氧基或者C3-C12环烷基取代，并且在所述C3-C30环烷基中的至少一个氢原子

可以被羟基、C1-C12烷基或者C1-C12烷氧基取代；并且 P^{31} 、 P^{32} 、 P^{33} 、 P^{34} 、 P^{35} 和 P^{36} 各自独立地表示羟基、C1-C12烷基、C1-C12烷氧基或者C3-C12环烷基，并且l、k、j、i、h和g各自独立地表示0至5的整数。

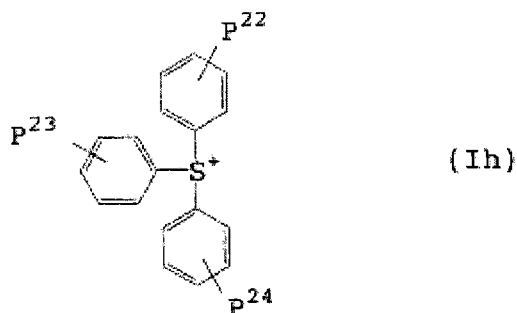
C1-C20烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基、正辛基、正癸基和正二十烷基(n-icosyl)。

C1-C12烷氧基和C3-C30环烷基的实例包括与上面提及相同的基团。

作为 A^+ 表示的阳离子，更优选式(Ig)表示的阳离子：



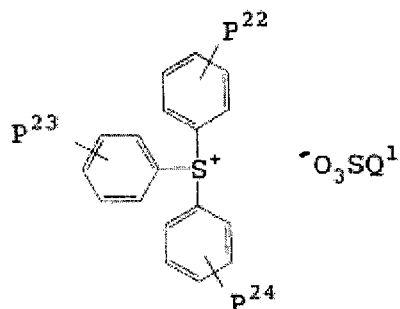
其中， P^{41} 、 P^{42} 和 P^{43} 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12烷基或C1-C12烷氧基，并且尤其优选式(Ih)表示的阳离子：



其中 P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示氢原子或C1-C4烷基。

烷基和烷氧基的实例包括与上面所述相同的基团。

作为盐(I)，优选下式表示的盐：



其中， P^{22} 、 P^{23} 、 P^{24} 和 Q^1 具有如上所定义的不同含义。

在由式(II)表示的盐(下文中，简称为盐(II))中， R^{22} 表示可以被取代的C1-C30烃基，并且在该烃基中的至少一个-CH₂-可以被-CO-或-O-取代。

C1-C30 烃基可以是直链或支链烃基。C1-C30 烃基可以具有单环或多环结构，并且可以具有一个或多个芳族基。C1-C30 烃基可以具有一个或多个碳-碳双键。

优选 C1-C30 烃基具有至少一个环状结构，并且更优选 C1-C30 烃基具有环状结构。环状结构的实例包括环丙烷、环己烷、环辛烷、降冰片烷、金刚烷、环己烯、苯、萘、蒽、菲和芴结构。

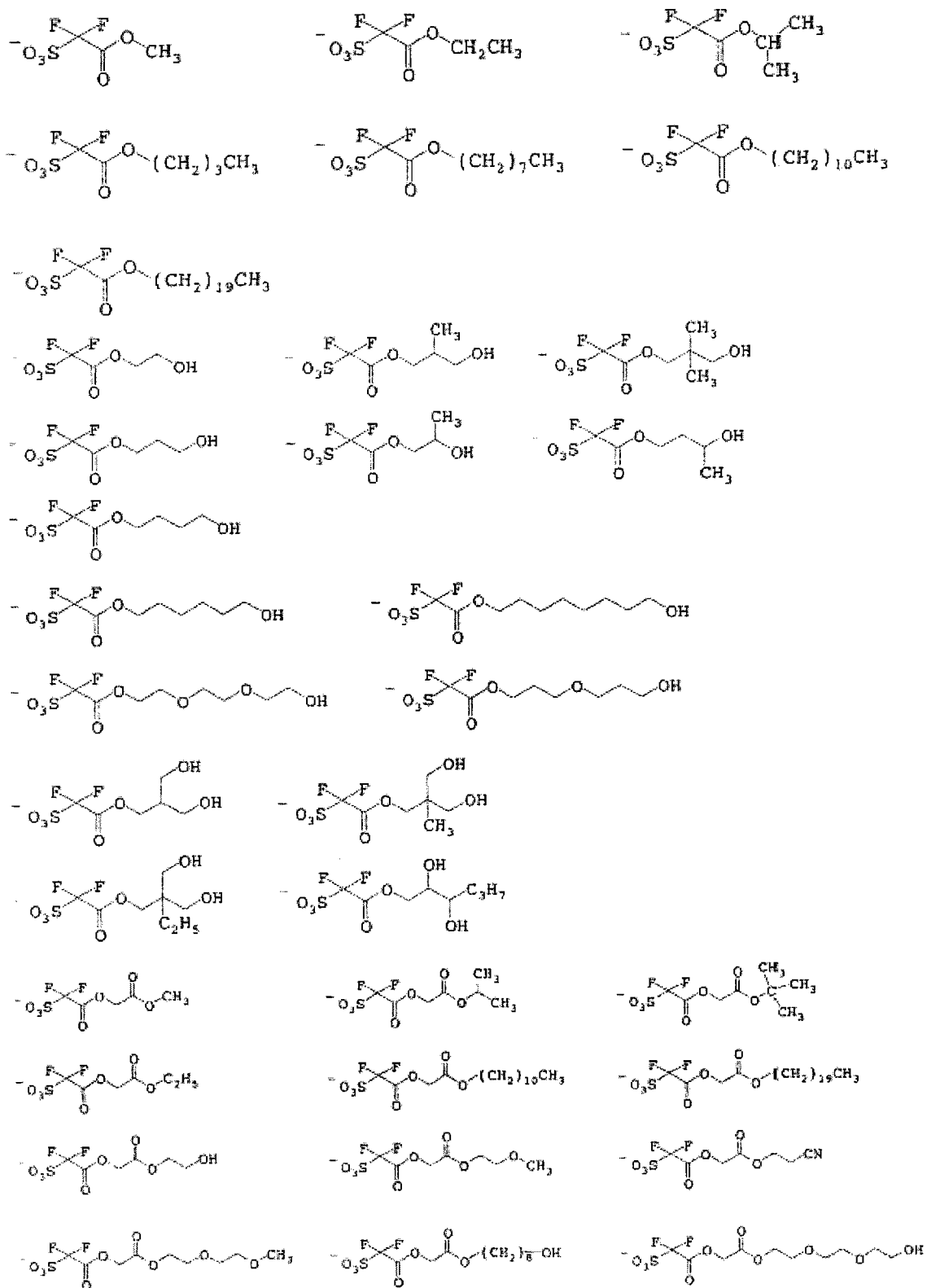
C1-C30 烃基的取代基的实例包括 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基或氰基，并且优选羟基作为取代基。

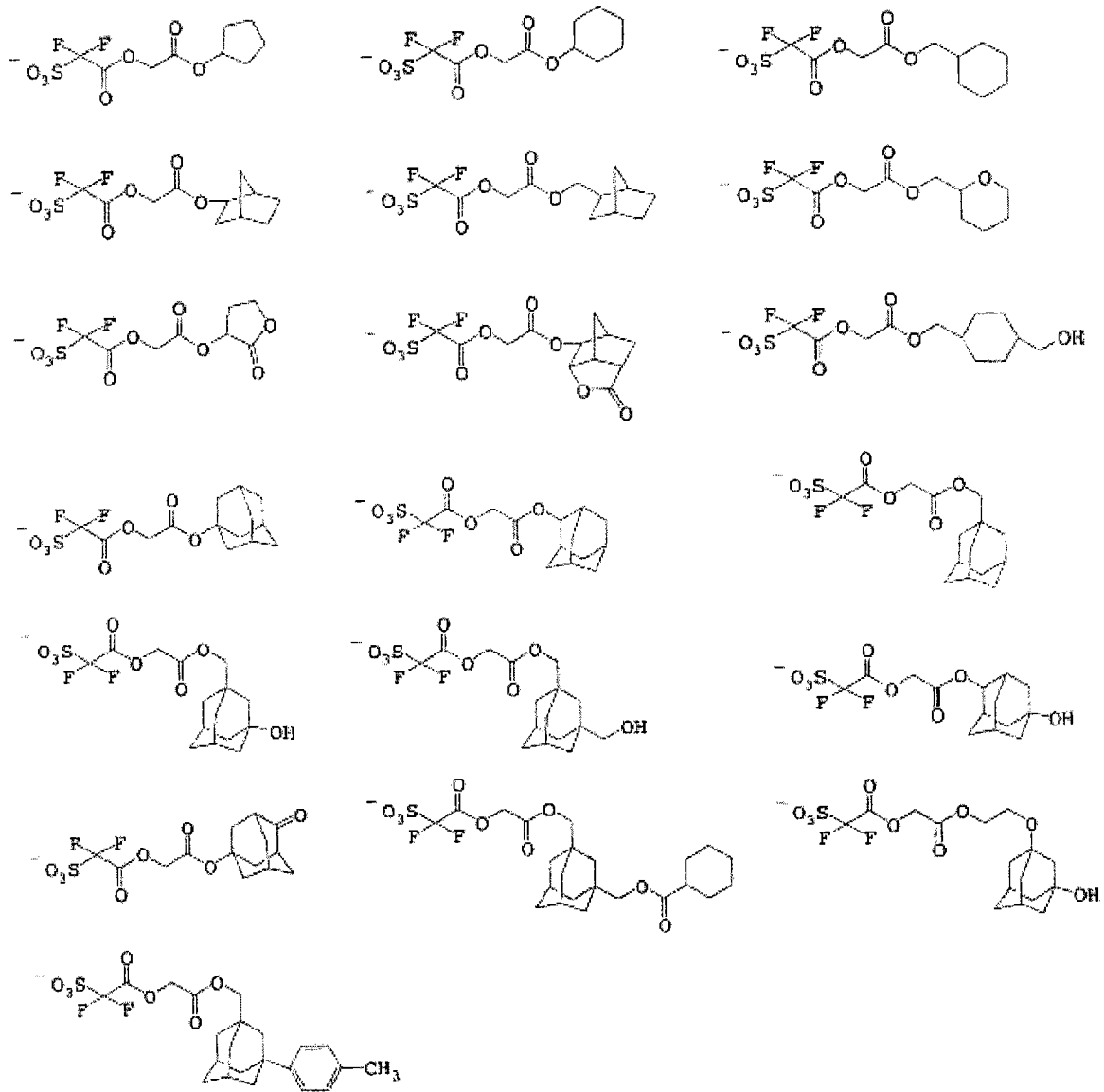
C1-C6 烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基和正己基。C1-C6 烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基和正己氧基。C1-C4 全氟烷基的实例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基和九氟丁基。C1-C6 羟烷基的实例包括羟甲基、2-羟乙基、3-羟丙基、4-羟丁基和 6-羟己基。

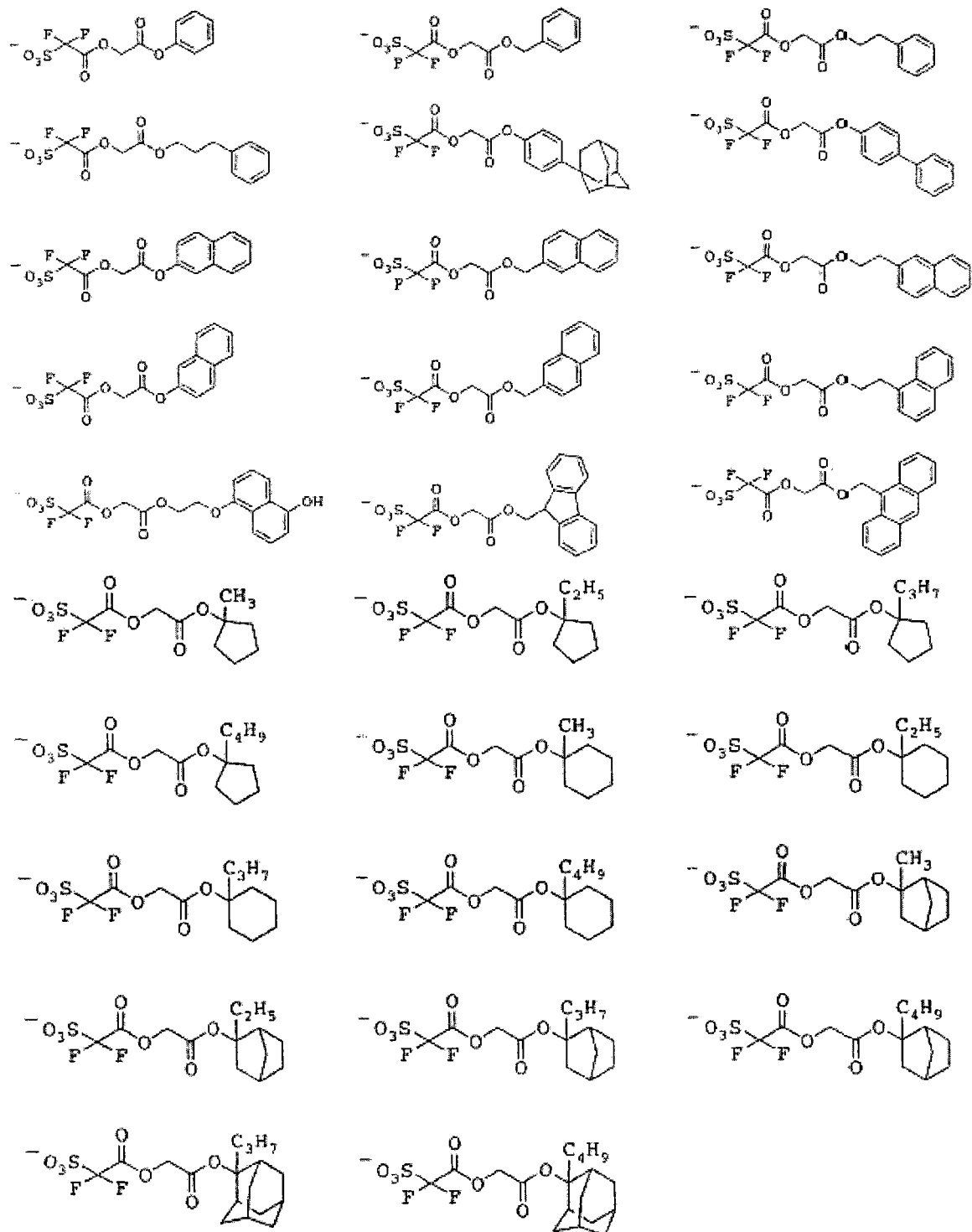
Q^3 和 Q^4 各自独立地表示氟原子或C1-C6全氟烷基。C1-C6全氟烷基的实例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基和十三氟己基，并且优选三氟甲基。

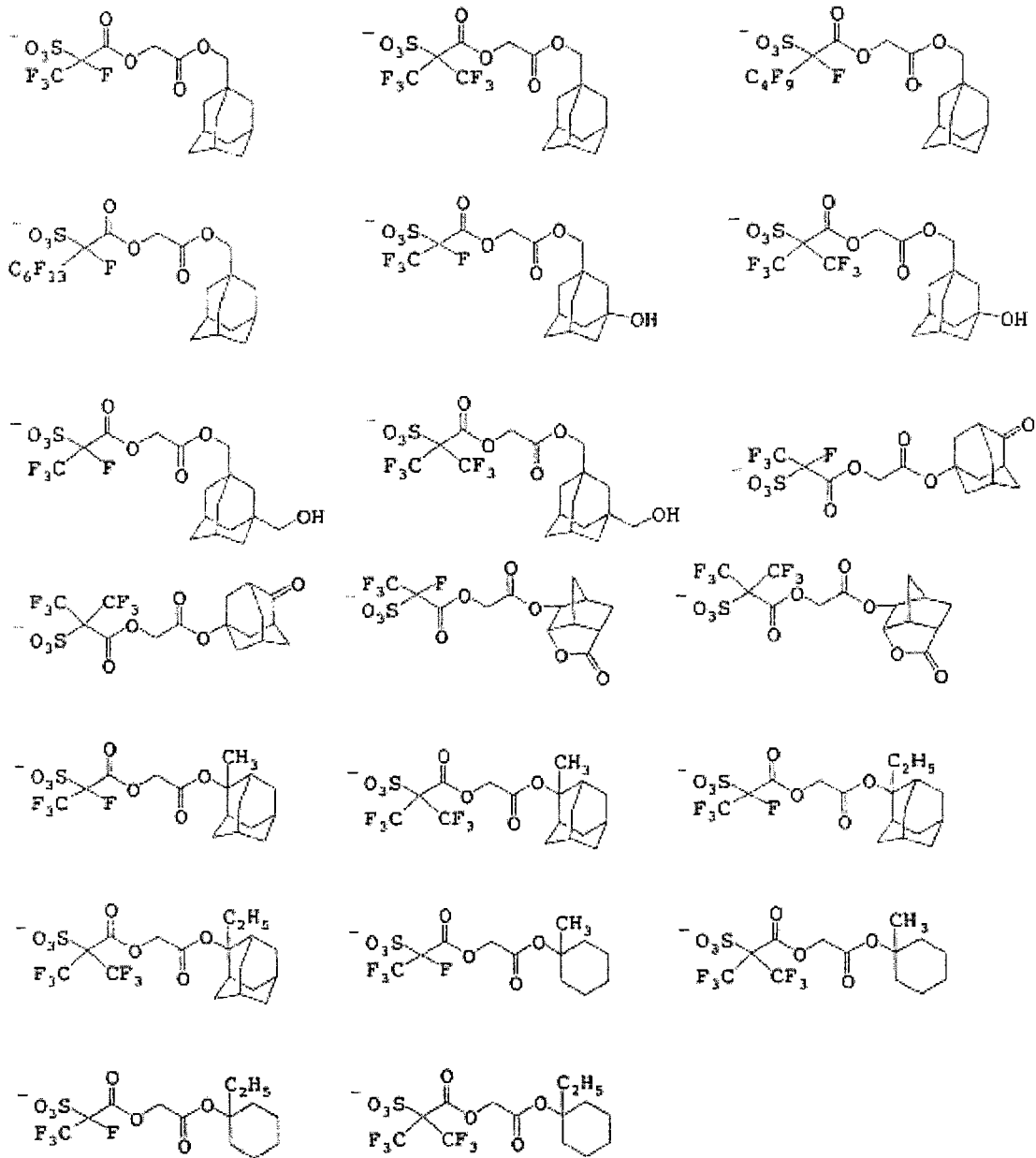
优选的是， Q^3 和 Q^4 各自独立地表示氟原子或三氟烷基，更优选的是 Q^3 和 Q^4 表示氟原子。

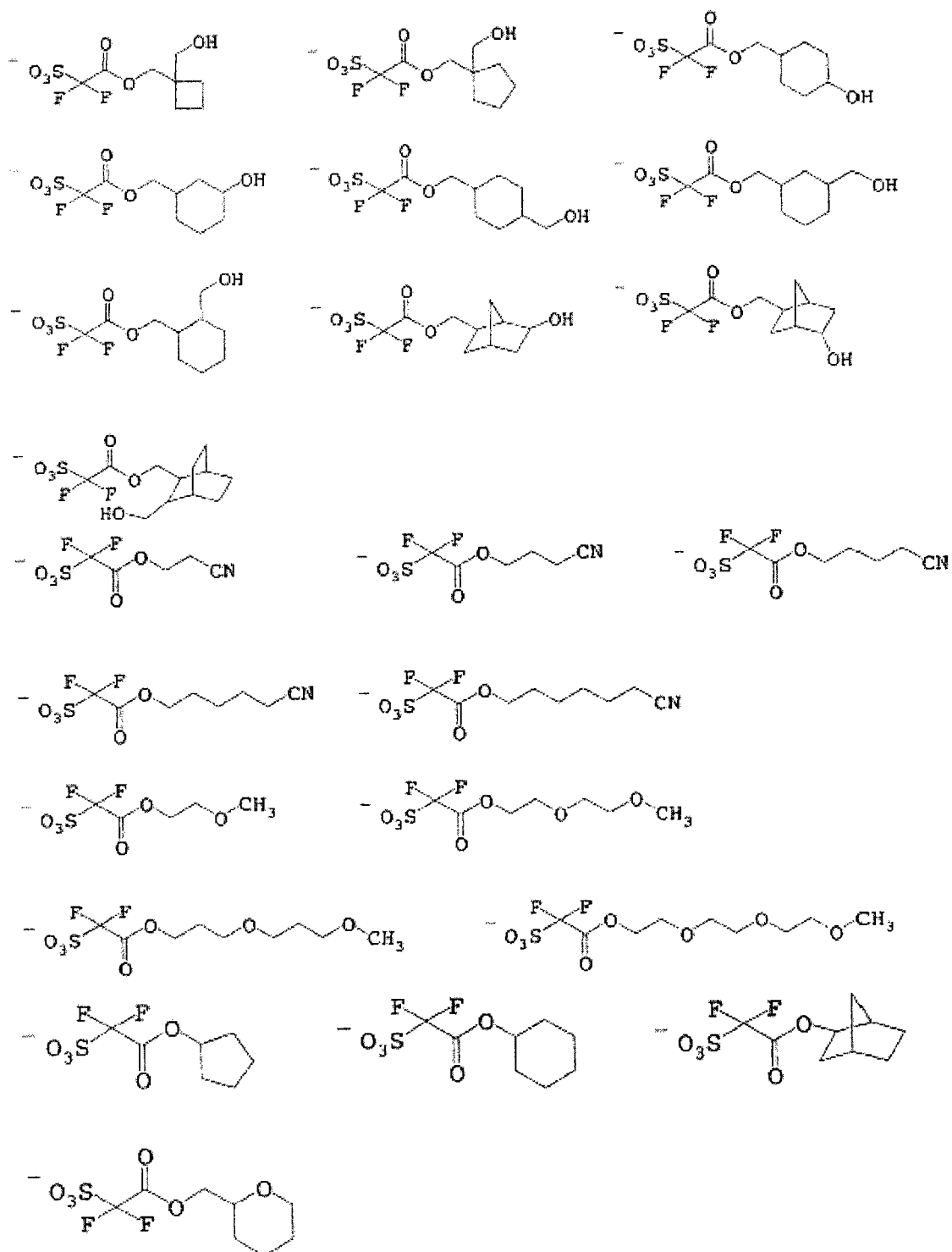
盐(II)的阴离子部分的具体实例包括如下。

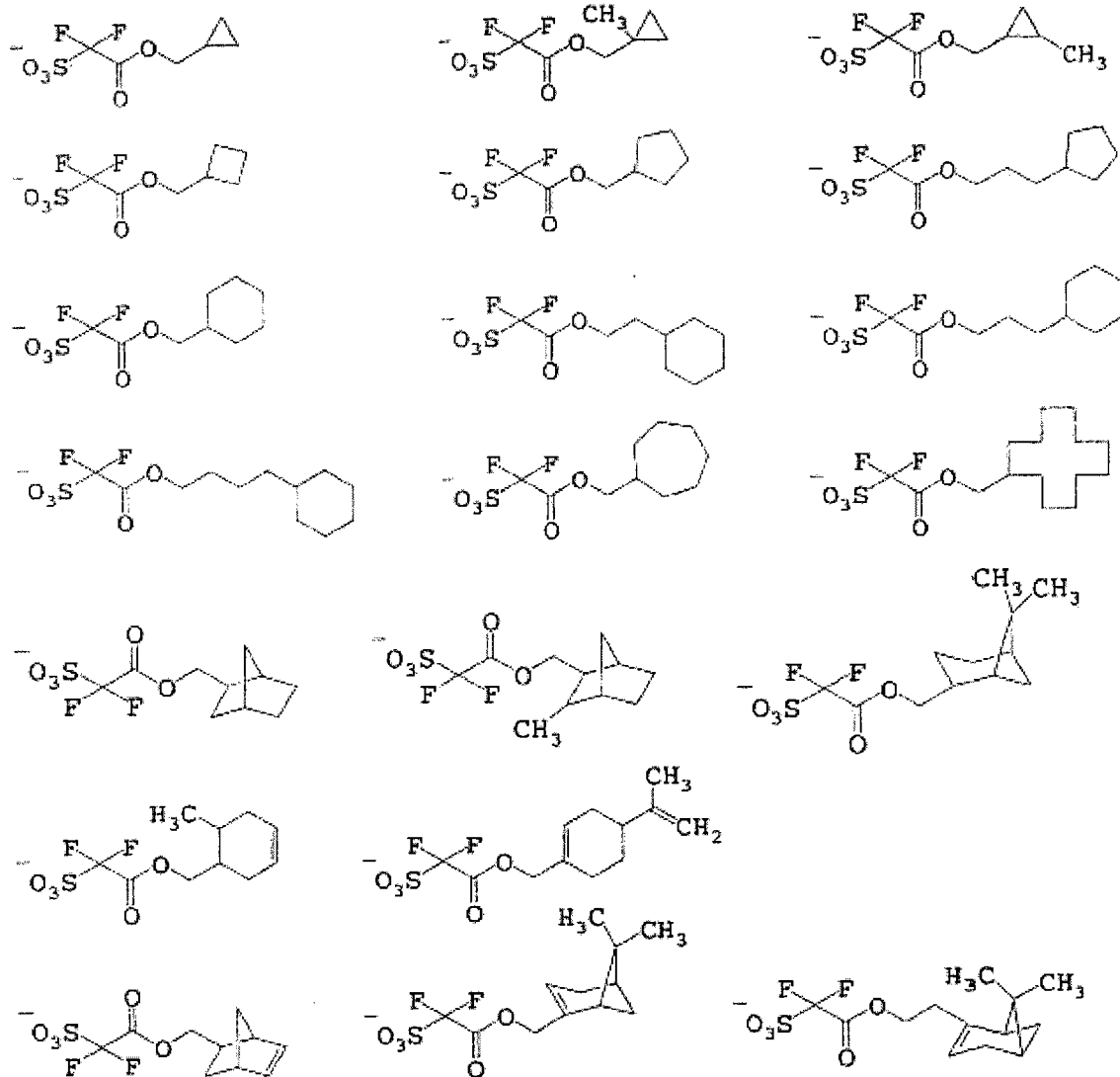


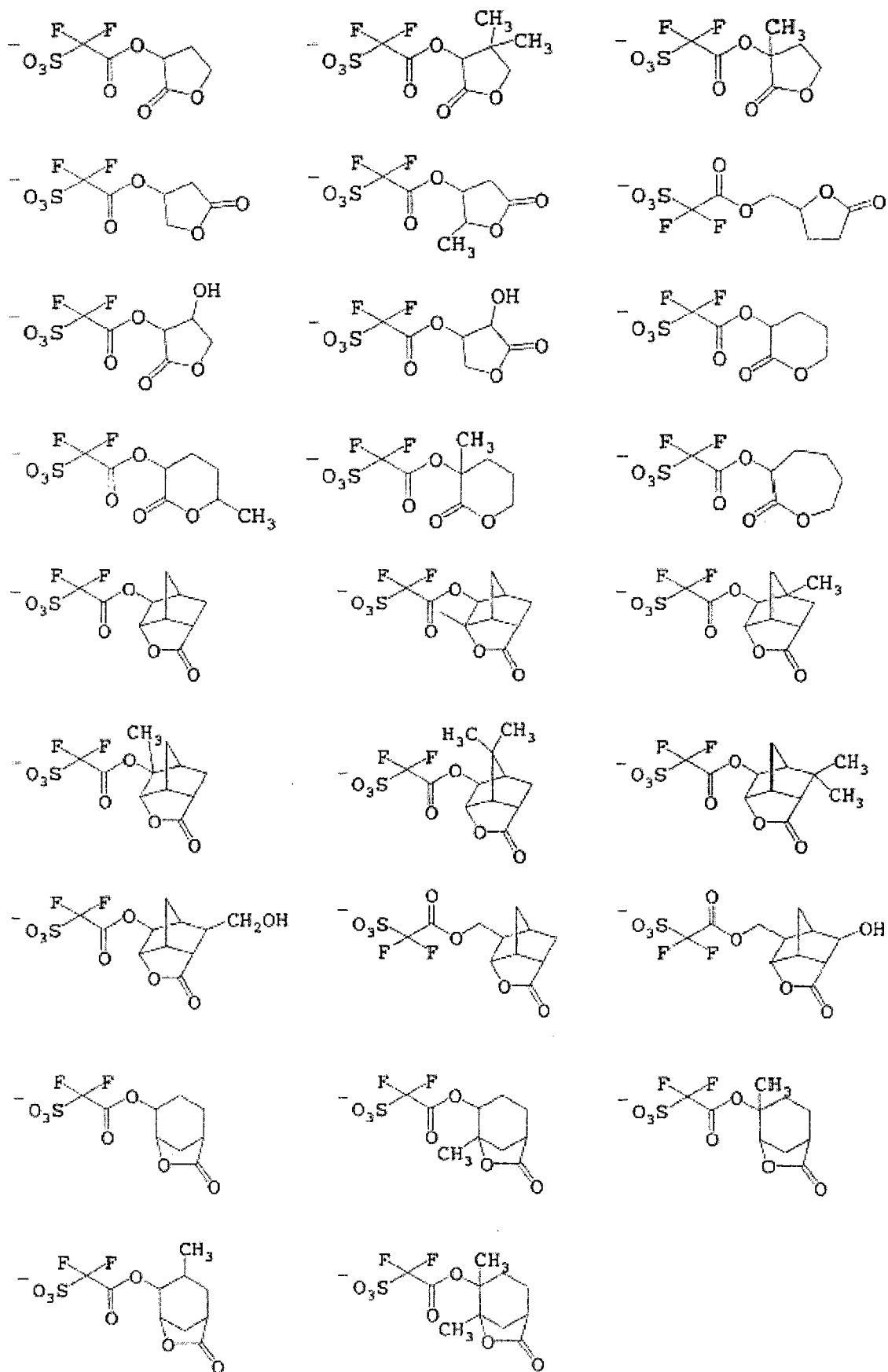


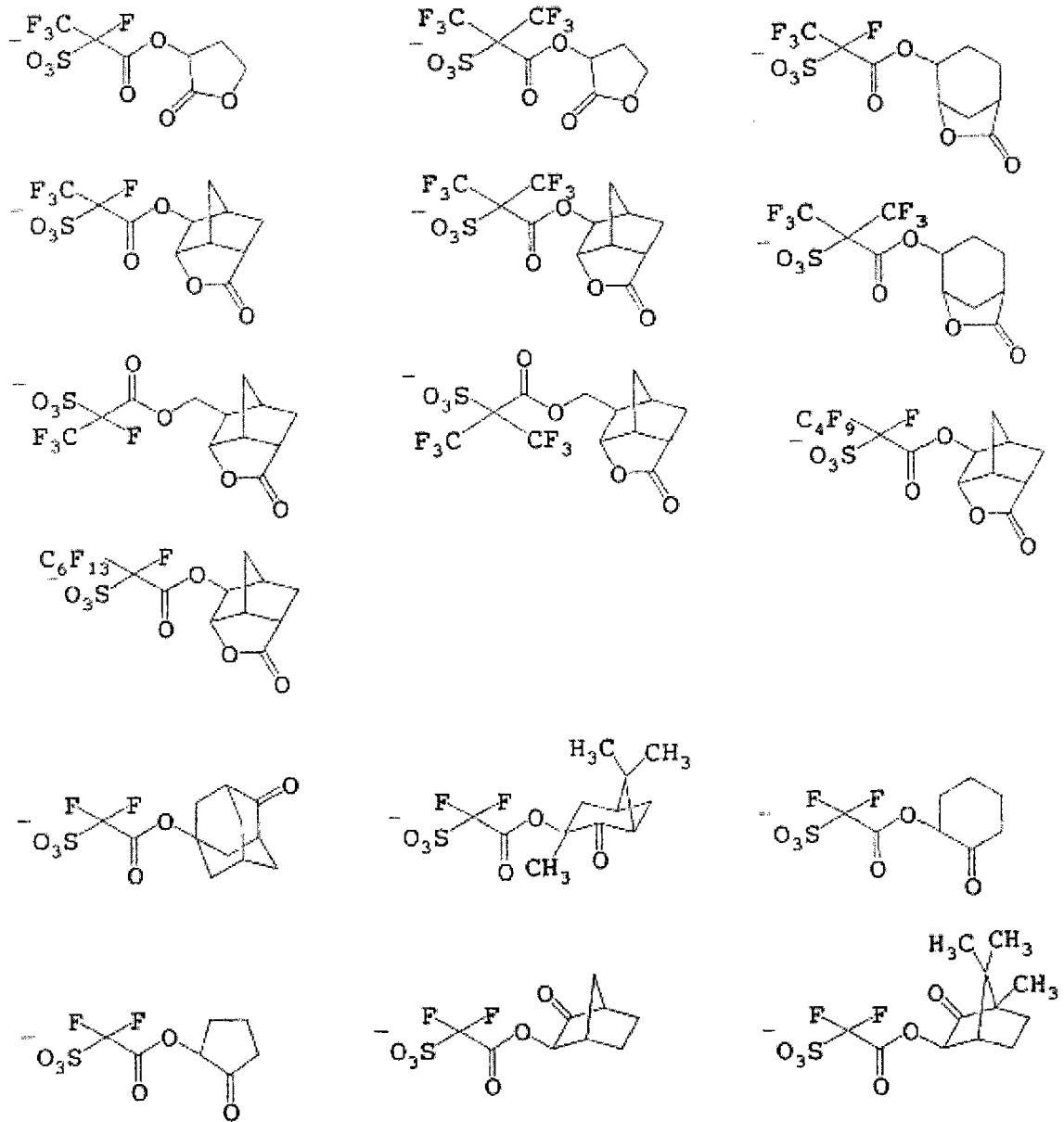


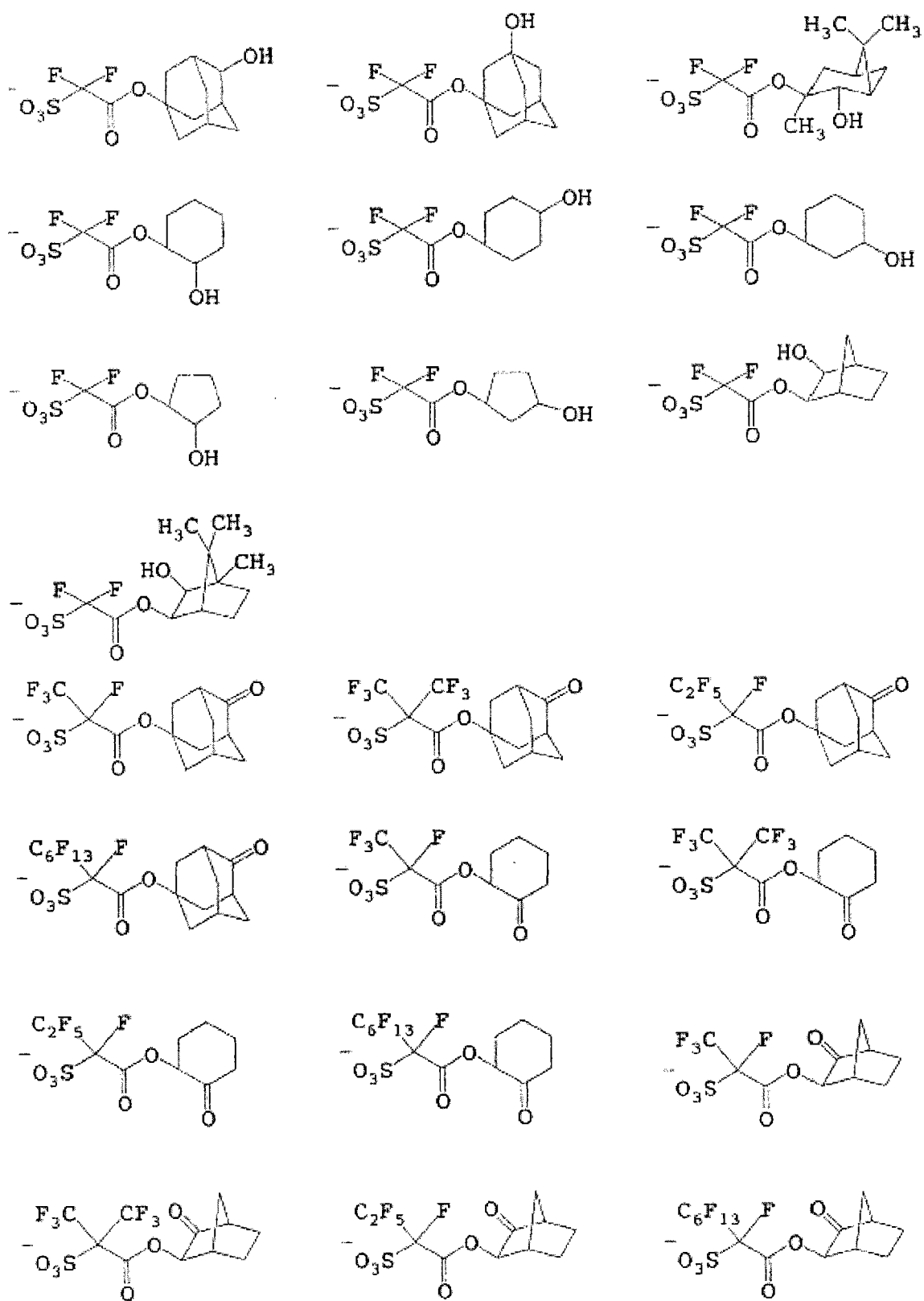


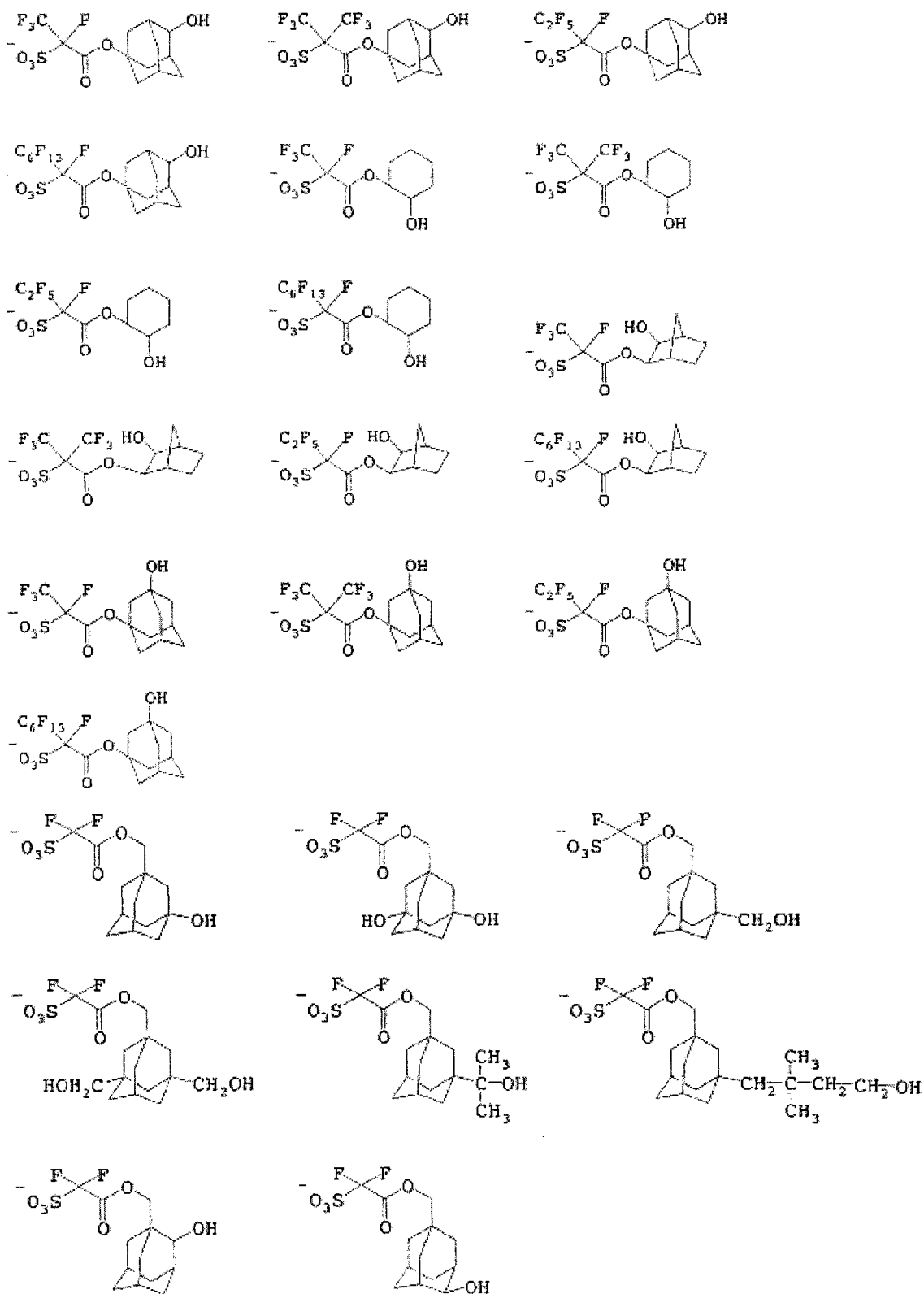


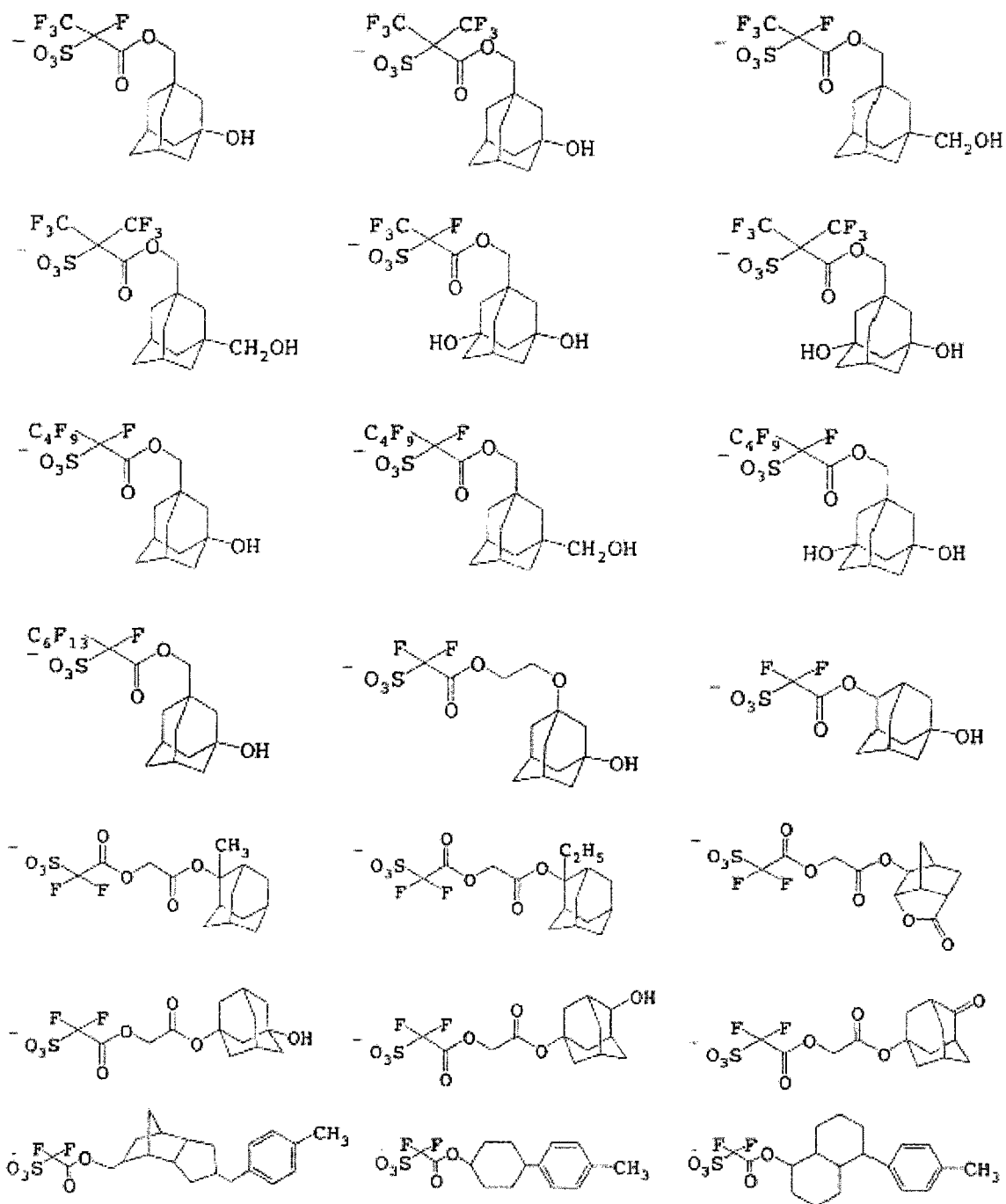


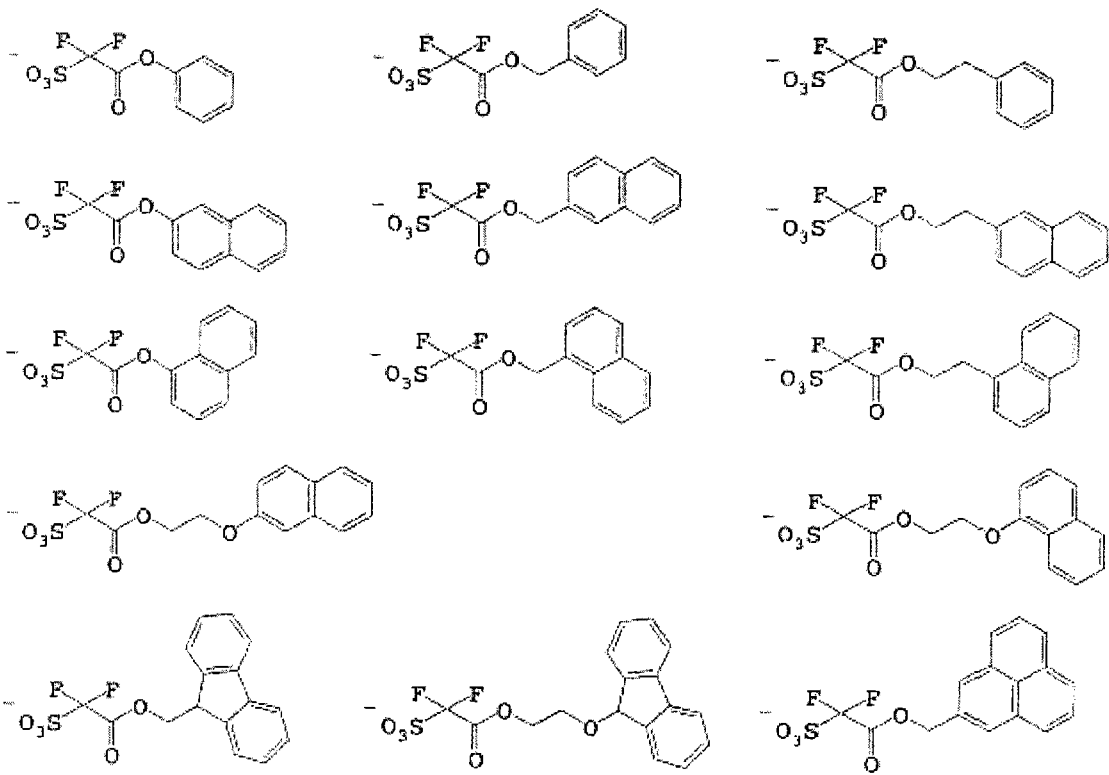


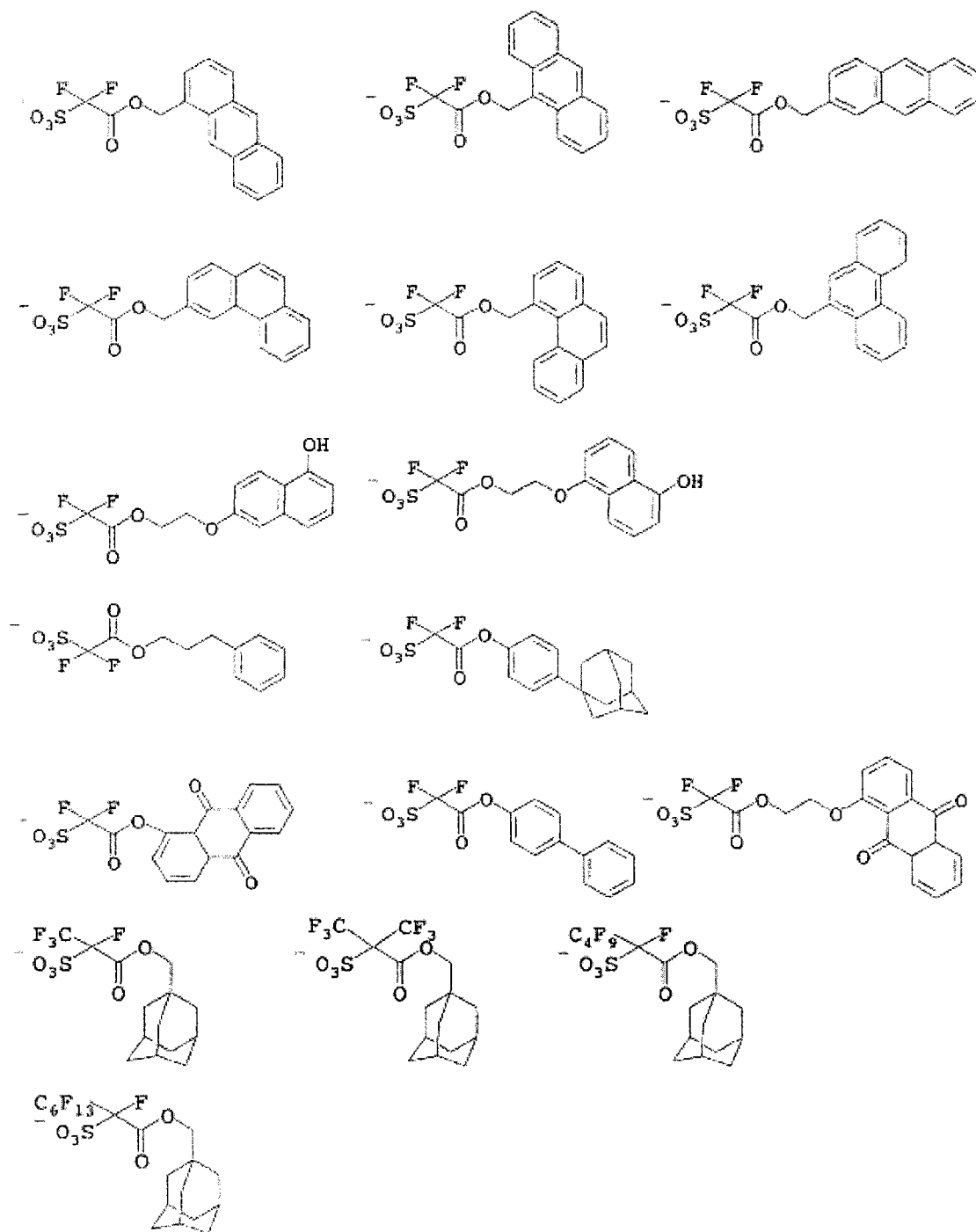




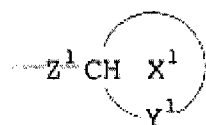








优选的是， R^{22} 表示由下式所示的基团：

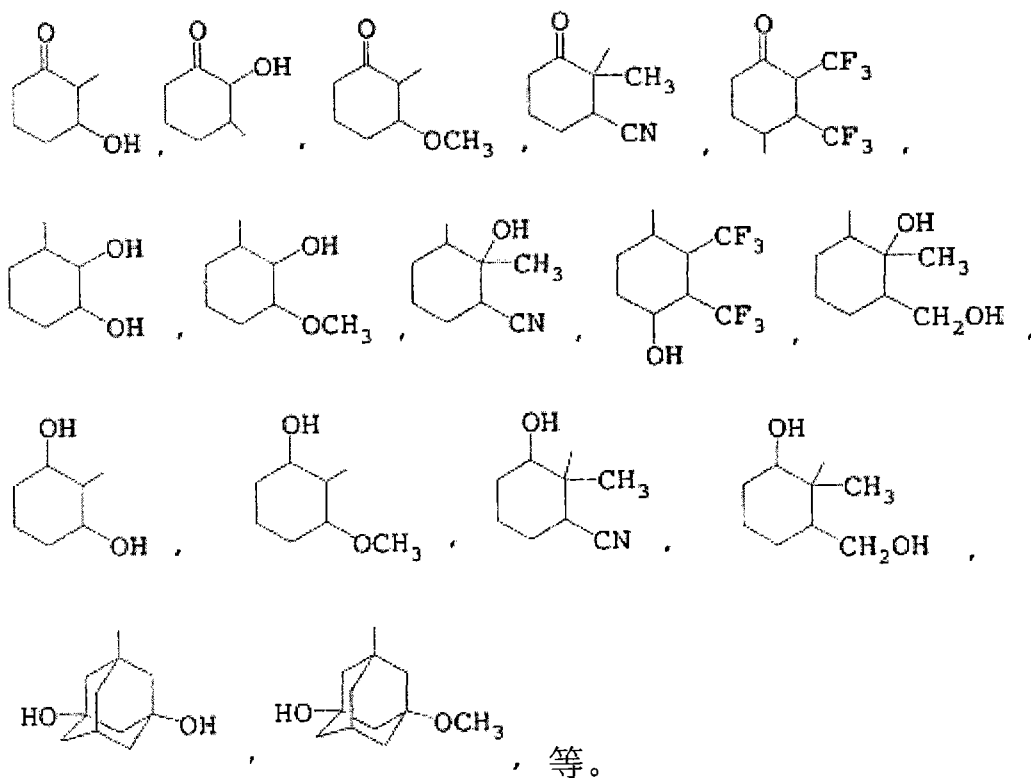


其中， Z^1 表示单键或 $-(CH_2)_f$ ， f 表示1至4的整数， Y^1 表示 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 或 $-CH(OH)-$ ；环 X^1 表示C3-C30单环或多环烷基，当 Y^1 为 $-CH(OH)-$ 时，所述C3-C30单环或多环烷基中在 Y^1 位的氢原子被羟基取代，或者当 Y^1 为 $-CO-$ 时，所述C3-C30单环或多环烷基中在 Y^1 位的两个氢原子被 $=O$ 取代，并且在C3-C30单环或多环烷基中的至少一个氢原子可以被C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C4全氟烷基、C1-C6羟烷基、羟基或氰基取代。

该C1-C6烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基和正己基。该C1-C6烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基和正己氧基。该C1-C4全氟烷基的实例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基和九氟丁基。该C1-C6羟烷基的实例包括羟甲基、2-羟乙基、3-羟丙基、4-羟丁基和6-羟己基。

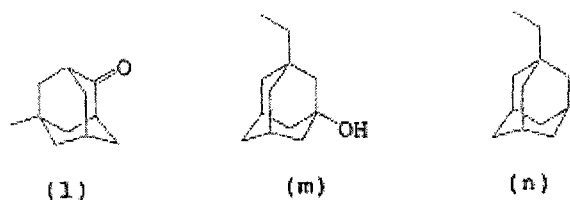
环 X^1 的实例包括C4-C8环烷基，比如环丁基、环戊基、环己基、环辛基、金刚烷基和降冰片基，其中氢原子可以被羟基取代或其中两个氢原子可以被 $=O$ 取代，并且其中至少一个氢原子可以被C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C4全氟烷基、C1-C6羟烷基、羟基或氰基取代。

环 X^1 的具体实例包括2-氧代环戊基、2-氧代环己基、3-氧代环戊基、3-氧代环己基、4-氧代环己基、2-羟基环戊基、2-羟基环己基、3-羟基环戊基、3-羟基环己基、4-羟基环己基、4-氧代-2-金刚烷基、3-羟基-1-金刚烷基、4-羟基-1-金刚烷基、5-氧代降冰片烷-2-基、1,7,7-三甲基-2-氧代降冰片烷-2-基、3,6,6-三甲基-2-氧代-双环[3.1.1]庚烷-3-基、2-羟基-降冰片烷-3-基、1,7,7-三甲基-2-羟基降冰片烷-3-基、3,6,6-三甲基-2-羟基双环[3.1.1]庚烷-3-基、



在上述式中，带开口端的直线表示从相邻基团伸出的键。

作为环 X^1 ，优选金刚烷环。更优选下面的式(l)、(m)或(n)表示的基团作为 R^{22} ：

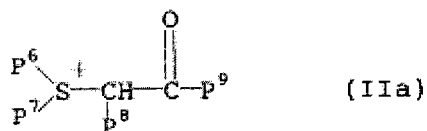


在上述式(l)、(m)和(n)中，带开口端的直线表示从相邻基团伸出的键。

Q^3 和 Q^4 各自独立地表示氟原子或C1-C6全氟烷基。C1-C6全氟烷基的实例包括与在 Q^1 和 Q^2 中提及相同的基团，并且优选三氟甲基。

优选的是， Q^3 和 Q^4 各自独立地表示氟原子或三氟烷基，更优选的是 Q^3 和 Q^4 表示氟原子。

A^+ 表示式(IIa)表示的有机阳离子(下文中，简称为阳离子(IIa))：



其中， P^6 和 P^7 各自独立地表示C1-C12烷基或C3-C12环烷基，或者 P^6 和 P^7 结合形成C3-C12二价无环烃基，该二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环，并且所述二价无环烃基中的至少一个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 取代， P^8 表示氢原子， P^9 表示C1-C12烷基、C3-C12环烷基或者可以被取代的芳族基，或者 P^8 和 P^9 结合形成二价无环烃基，该二价无环烃基与相邻的 $-\text{CHCO}-$ 一起形成2-氧代环烷基，并且所述二价无环烃基中的至少一个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 取代。

C1-C12烷基的实例包括与上述提及相同的基团。

阳离子(IIa)中的C3-C12环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基和环癸基。通过结合 P^6 和 P^7 形成的C3-C12二价无环烃基的实例包括三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基。由相邻的 S^+ 与二价无环烃基一起形成的环基团的实例包括四亚甲基磺基(sulfonio)、五亚甲基磺基和氧双亚乙基磺基。

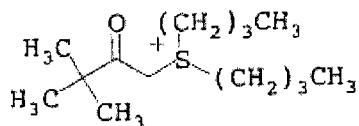
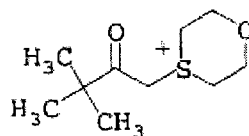
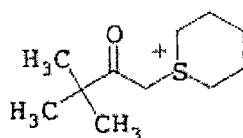
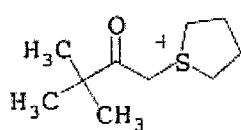
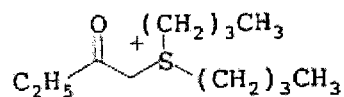
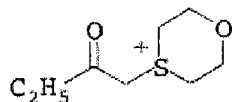
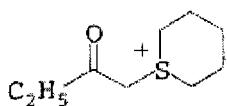
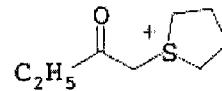
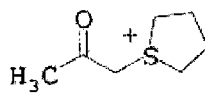
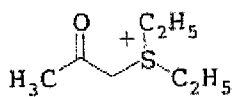
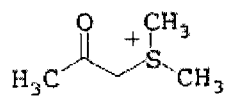
阳离子(IIa)中的芳族基的实例包括苯基、甲苯基、二甲苯基、4-正丁基苯基、4-异丁基苯基、4-叔丁基苯基、4-环己基苯基、4-苯基苯基和萘基。该芳族基可以被取代，并且取代基的实例包括C1-C6烷氧基，比如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基和正己氧基；C2-C12酰氧基，比如乙酰氧基和1-金刚烷基羰氧基；和硝基。

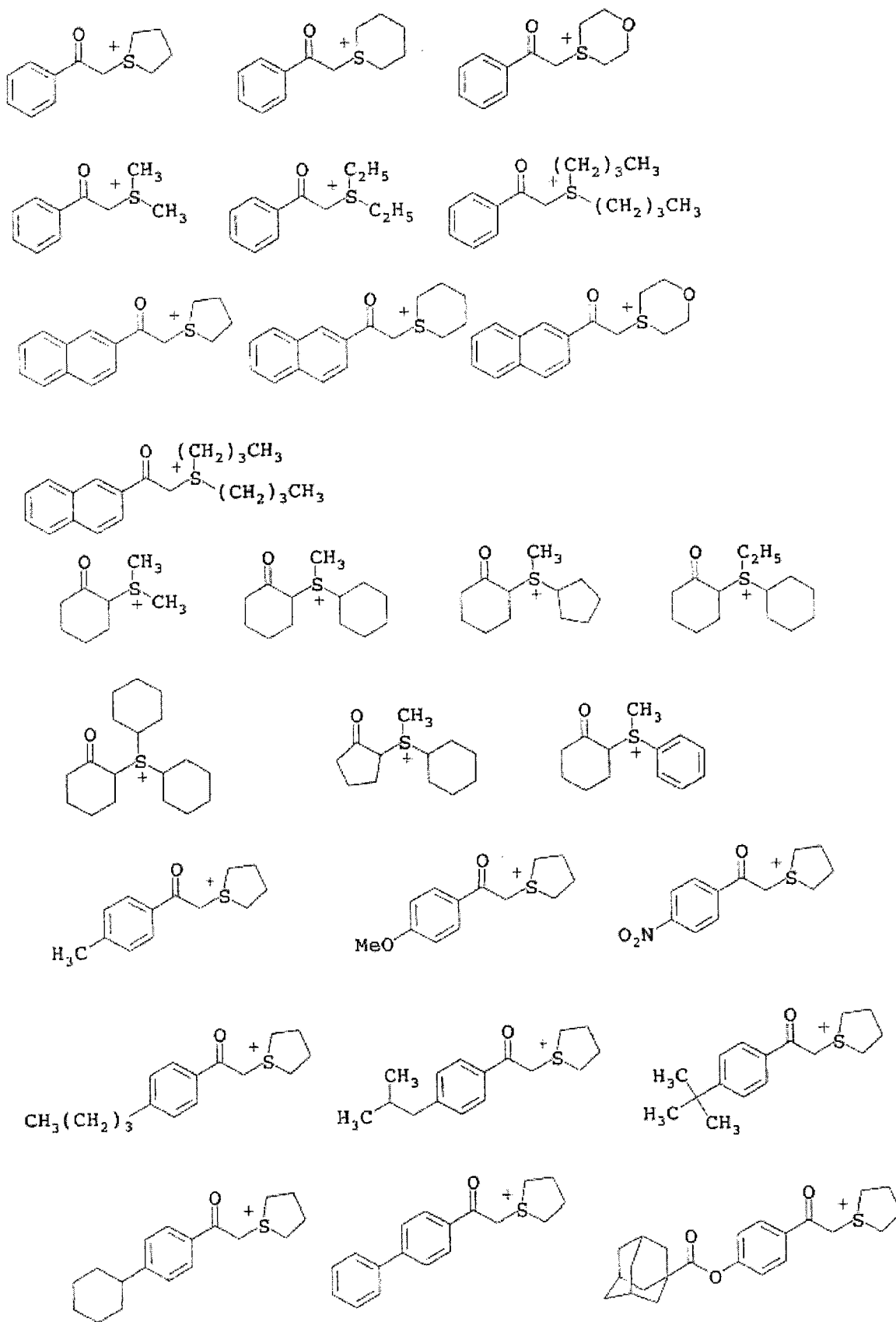
由 P^8 和 P^9 结合形成的二价无环烃基的实例包括亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基和五亚甲基，而相邻的 $-\text{CHCO}-$ 与二价无环烃基一起形成的2-氧代环烷基的实例包括2-氧代环戊基和2-氧代环己基。

作为阳离子(IIa)，优选这样的阳离子：其中 P^6 和 P^7 结合形成C3-C12二价无环烃基，该二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环， P^8 表示氢原子， P^9 表示C1-C12烷基、C3-C12环烷基或者可以被选自C1-C6烷氧基、C2-C20酰基和硝基中的至少一个取代的芳族基；并且更优选这样的阳离子：其中 P^6 和 P^7 结合形成三亚甲基、四亚甲基或五亚甲基，该三亚甲基、四亚甲基或五亚甲基与相邻的 S^+ 一起形成环， P^8 表示氢原子， P^9 表示C1-C12烷基或

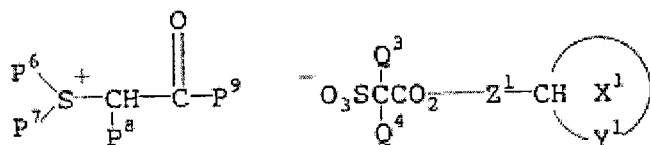
可以被选自C1-C6烷氧基和硝基中的至少一个取代的芳族基。

阳离子(IIa)的实例包括如下：

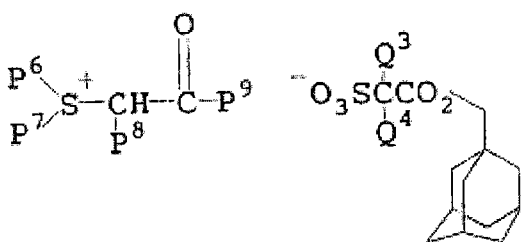
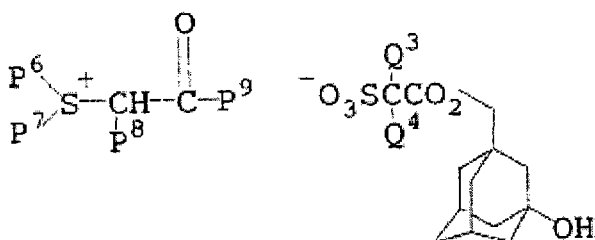
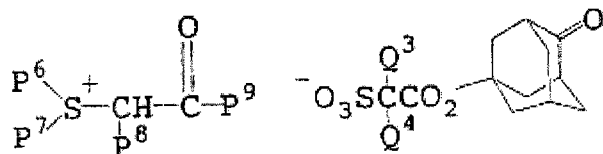




作为盐(II)，考虑到分辨率，更优选由下式表示的盐：



其中，P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、Q³、Q⁴、X¹、Y¹和Z¹具有与上述定义相同的含义；并且尤其优选由下列式表示盐：



其中，P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、Q³和Q⁴具有与上述定义相同的含义：

盐(I)可以通过这样一种方法制备，该方法包括将式(V)的盐(下文中，简称为盐(V))和式(VI)的化合物(下文中，简称为化合物(VI))进行反应：



式(V)中，M表示Li、Na、K或Ag，并且Q¹具有如上所定义的不同含义；

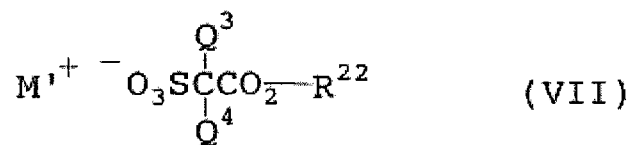


在式(VI)中，A⁺具有如上所定义的不同含义，而G表示F、Cl、Br、I、BF₄、AsF₆、SbF₆、PF₆或ClO₄。

盐(V)和化合物(VI)的反应通常在惰性溶剂如乙腈、水、甲醇和二氯甲烷中,在约0至150°C、优选0至100°C的温度,在搅拌下进行。

相对于1摩尔的盐(V),化合物(VI)的量通常为0.5至2摩尔。通过上述方法获得的盐(I)可以通过重结晶分离,并且可以通过用水洗涤进行纯化。

盐(II)可以采用这样的一种方法制备,所述方法包括将式(VII)表示的盐(下文中,简称为盐(VII))与式(VIII)的化合物(下文中,简称为化合物(VIII))反应:



式(VII)中, M'表示 Li、Na、K 或 Ag, 并且 Q³、Q⁴ 和 R²² 具有如上所定义相同的含义,



在式(VIII)中, A'⁺具有如上所定义的同含义, 而 G'表示 F、Cl、Br、I、BF₄、AsF₆、SbF₆、PF₆ 或 ClO₄。

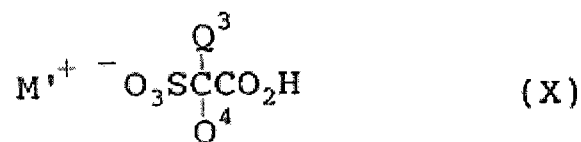
盐(VII)和化合物(VIII)的反应通常于约 0 至 150°C、优选 0 至 100°C, 在惰性溶剂如乙腈、水、甲醇和二氯甲烷中, 搅拌下进行。

相对于 1 摩尔的盐(VII), 化合物(VIII)的量通常为 0.5 至 2 摩尔。通过上述方法获得的盐(II)可以通过重结晶分离, 并且可以通过用水洗涤进行纯化。

用于制备盐(II)的盐(VII)可以通过这样的方法制备, 该方法包括使式(IX)表示的醇化合物(下文中, 简称为醇化合物(IX))与式(X)表示的羧酸(下文中, 简称为羧酸(X))进行酯化:



式(IX)中, R²²具有如上所定义的同含义;



式(X)中, M' 、 Q^3 和 Q^4 具有如上所定义的含义。

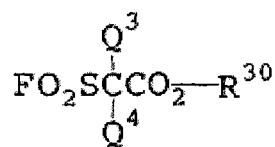
醇化合物(IX)和羧酸(X)的酯化反应通常可以这样进行: 于 20 至 200°C、优选 50 至 150°C, 将所述材料在非质子溶剂如二氯乙烷、甲苯、乙基苯、一氯苯、乙腈和 N,N-二甲基甲酰胺中混合。在酯化反应中, 通常加入酸催化剂或脱水剂, 并且酸催化剂的实例包括有机酸如对甲苯磺酸和无机酸如硫酸。脱水剂的实例包括 1,1'-碳酰二咪唑和 N,N'-二环己基碳二亚胺。

该酯化反应可以优选在脱水条件下进行, 因为这样使反应时间趋向于缩短。脱水方法的实例包括迪安-斯塔克方法。

相对于 1 摩尔的醇化合物(IX), 羧酸(X)的量通常为 0.2 至 3 摩尔, 优选 0.5 至 2 摩尔。

酸催化剂的量可以是催化量或者相当于溶剂的量, 并且相对于 1 摩尔的醇化合物(IX), 通常为 0.001 至 5 摩尔。相对于 1 摩尔的醇化合物(IX), 脱水剂的量通常为 0.2 至 5 摩尔、优选 0.5 至 3 摩尔。

羧酸(X)可以通过例如以下方法制备, 该方法包括将由下式表示的酯化合物:



其中 Q^3 和 Q^4 具有与上述定义相同的含义, 并且 R^{30} 表示 C1-C6 烷基, 与由下式表示的化合物在水中反应,

$M'-OH$

其中 M' 具有与上述定义相同的含义。

本发明的抗蚀剂组合物包括(A) 盐(I)、(B) 盐(II)和(C) 树脂, 所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元, 并且其本身不溶于或难溶于碱性水溶液, 但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液。

盐(I)和盐(II)通常用作酸生成剂, 并且通过辐照盐(I)和盐(II)生成的酸催化性地作用于树脂中的酸-不稳定基团, 使酸-不稳定基团解离, 因而树脂变得可溶于碱性水溶液。

用于本发明组合物的树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元，并且树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液，但是酸-不稳定基团被酸解离。

在本说明书中，“酸-不稳定基团”指能够通过酸的作用而消除的基团。

在本说明书中，“-COOR”可以描述为“含有羧酸酯的结构”，也可以简称为“酯基”。具体地，“-COOC(CH₃)₃”可以描述为“含有羧酸叔丁酯的结构”，或者简称为“叔丁基酯基”。

酸-不稳定基团的实例包括具有以下的结构：其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的羧酸酯比如烷基酯基，其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的脂环族酯基，以及其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的内酯基。“季碳原子”表示“与四个不同于氢原子的取代基结合的碳原子”。作为酸-不稳定基团，示例的有：具有连接三个碳原子和-OR'的季碳原子的基团，其中R'表示烷基。

酸-不稳定基团的实例包括：其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的烷基酯基，比如叔丁酯基；缩醛型酯基，如甲氧基甲酯基、乙氧基甲酯基、1-乙氧基乙酯基、1-异丁氧基乙酯基、1-异丙氧基乙酯基、1-乙氧基丙氧基酯基、1-(2-甲氧基乙氧基)乙酯基、1-(2-乙酰氧基乙氧基)乙酯基、1-[2-(1-金刚烷基氧基)乙氧基]乙酯基、1-[2-(1-金刚烷基氧基)乙氧基]乙酯基、四氢-2-呋喃酯基和四氢-2-吡喃酯基；其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的脂环族酯基，比如异冰片基酯基、1-烷基环烷基酯基、2-烷基-2-金刚烷基酯基和1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯基等。金刚烷基中的至少一个氢原子可以被羟基取代。

所述结构单元的实例包括衍生自丙烯酸酯的结构单元、衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元、衍生自降冰片烯羧酸酯的结构单元、衍生自三环癸烯羧酸酯的结构单元以及衍生自四环癸烯羧酸酯的结构单元。优选衍生自丙烯酸酯的结构单元和衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元。

用于本发明组合物的树脂可以通过一种或多种含有酸-不稳定基团和烯属双键的单体进行聚合反应而获得。

这些单体中，优选含有大体积的并且酸不稳定的基团如脂环族酯基(例如2-烷基-2-金刚烷基酯基和1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯基)的单体，因为当所得树脂用于本发明的组合物时，获得优异的分辨率。

这种含有大体积的并且酸不稳定的基团的单体的实例包括丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、甲基丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、 α -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯和 α -氯丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯。

特别地，当使用丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或 α -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯作为本发明组合物中树脂组分的单体时，倾向于获得具有优异分辨率的抗蚀剂组合物。其典型实例包括：丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-2-正丁基-2-金刚烷基酯、 α -氯丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯和 α -氯丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯等。特别是当将丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-2-异丙基-2-金刚烷基酯或甲基丙烯酸-2-异丙基-2-金刚烷基酯用于本发明的组合物时，倾向于获得具有优异灵敏度和耐热性的抗蚀剂组合物。本发明中，必要时，可以将两种或更多种的具有一个或多个通过酸的作用而解离的基团的单体一起使用。

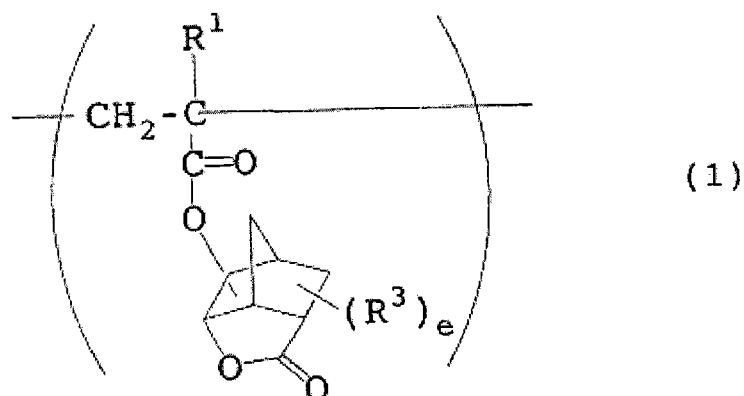
丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯通常可以通过将2-烷基-2-金刚醇或其金属盐与丙烯酰卤反应而制备，而甲基丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯通常可以通过将2-烷基-2-金刚醇或其金属盐与甲基丙烯酰卤反应而制备。

用于本发明组合物的树脂除了含有上述具有酸-不稳定基团的结构单元外，还可以含有一种或多种其它衍生自酸-稳定单体的结构单元。此处，“衍生自酸-稳定单体的结构单元”是指“不被盐(I)和盐(II)产生的酸所解离的结构单元”。

这种衍生自酸-稳定单体的其它结构单元的实例包括：衍生自含有游离羧基的单体如丙烯酸和甲基丙烯酸的结构单元；衍生自脂肪族不饱和二羧酸酐如马来酸酐和衣康酸酐的结构单元；衍生自2-降冰片烯的结构单元；衍生自丙烯腈或甲基丙烯腈的结构单元；衍生自其中与氧原子相邻的碳原子是仲碳原子或叔碳原子的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的结构单元；衍生自丙烯酸-1-金刚烷基酯或甲基丙烯酸-1-金刚烷基酯的结构单元；

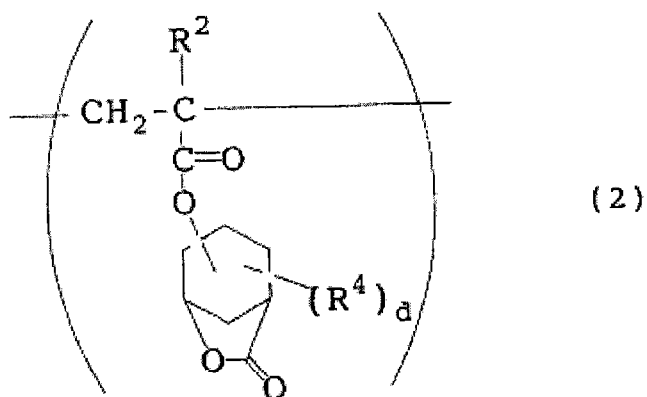
衍生自苯乙烯单体如对-羟基苯乙烯和间-羟基苯乙烯的结构单元；衍生自具有可以被烷基取代的内酯环的丙烯酰氧基- γ -丁内酯或甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元；等。此处，尽管与氧原子相邻的碳原子是季碳原子，但是 1-金刚烷基氧羰基是酸-稳定基团，并且 1-金刚烷基氧羰基可以被至少一个羟基取代。

衍生自酸-稳定单体的结构单元的具体实例包括：衍生自丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元；衍生自甲基丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元；衍生自丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元；衍生自甲基丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元；衍生自 α -丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元；衍生自 α -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元；衍生自 β -丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元；衍生自 β -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元；式(1)表示的结构单元：



式(1)中， R^1 表示氢原子或甲基， R^3 表示甲基、三氟甲基或卤素原子， e 表示0到3的整数，并且当 e 表示2或3时，多个 R^3 可以彼此相同或不同；

式(2)表示的结构单元：

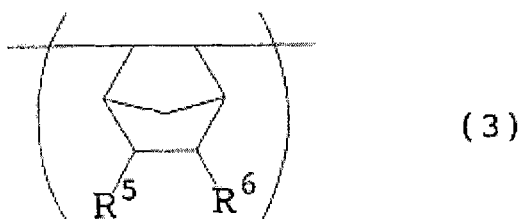


式(2)中, R^2 表示氢原子或甲基, R^4 表示甲基、三氟甲基或卤素原子, d 表示0到3的整数, 并且当 d 表示2或3时, 多个 R^4 可以彼此相同或不同;

衍生自对-羟基苯乙烯的结构单元;

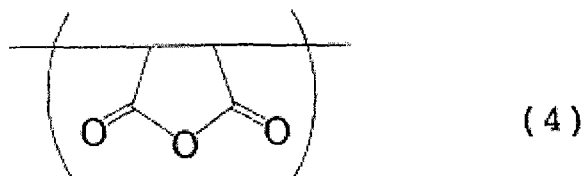
衍生自间-羟基苯乙烯的结构单元;

衍生自具有烯属双键的脂环族化合物的结构单元, 比如式(3)表示的结构单元:



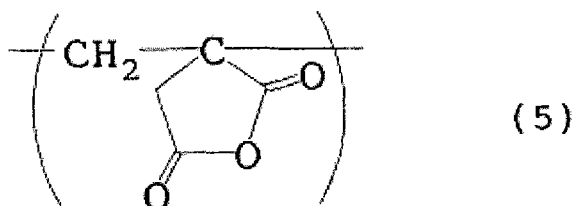
式(3)中, R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子、C1-C3烷基、C1-C3羟烷基、羧基、氰基、羟基或其中U表示醇残基的-COOU基团, 或者 R^5 和 R^6 可以结合在一起形成由-C(=O)OC(=O)-表示的羧酸酐残基;

衍生自脂肪族不饱和二羧酸酐的结构单元, 比如式(4)表示的结构单元:



;

式(5)表示的结构单元:



;

等。

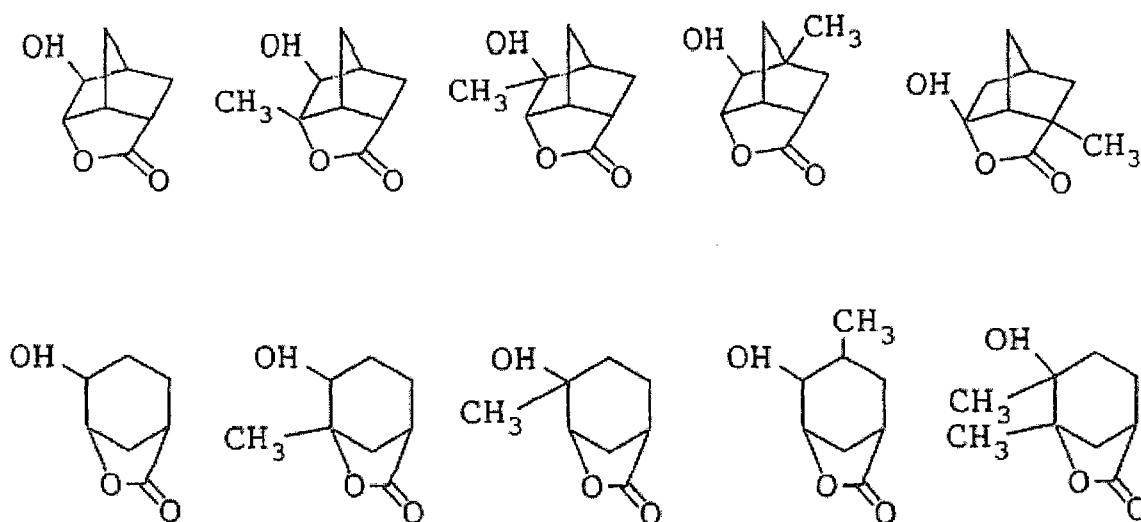
特别是, 从抗蚀剂与基材的粘附性和抗蚀剂的分辨率考虑, 优选除了含有酸-不稳定基团的结构单元外, 还含有选自以下结构单元的至少一种结构单元的树脂: 衍生自对-羟基苯乙烯的结构单元、衍生自间-羟基苯乙烯的结构单元、衍生自丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、衍生自甲基

丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、衍生自丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、衍生自甲基丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、式(1)表示的结构单元和式(2)表示的结构单元。

丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯、丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯和甲基丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯可以通过，例如相应的羟基金刚烷与丙烯酸、甲基丙烯酸或其酰卤反应而制备，并且它们也可商购。

此外，具有可以被烷基取代的内酯环的丙烯酰氧基- γ -丁内酯和甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯可以通过将相应的 α -或 β -溴- γ -丁内酯与丙烯酸或甲基丙烯酸反应，或者将相应的 α -或 β -羟基- γ -丁内酯与丙烯酰卤或甲基丙烯酰卤反应而制备。

作为产生式(1)和(2)表示的结构单元的单体，具体列出的有，例如，下面所述的含有羟基的脂环族内酯的丙烯酸酯和含有羟基的脂环族内酯的甲基丙烯酸酯以及它们的混合物。这些酯可以通过，例如将相应的含有羟基的脂环族内酯与丙烯酸或甲基丙烯酸反应而制备，并且其制备方法描述于例如JP 2000-26446 A中。



具有可以被烷基取代的内酯环的丙烯酰氧基- γ -丁内酯和甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯的实例包括 α -丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 α -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 α -丙烯酰氧基- β,β -二甲基- γ -丁内酯、 α -甲基丙烯酰氧基- β,β -二甲

基- γ -丁内酯、 α -丙烯酰氧基- α -甲基- γ -丁内酯、 α -甲基丙烯酰氧基- α -甲基- γ -丁内酯、 β -丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 β -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯和 β -甲基丙烯酰氧基- α -甲基- γ -丁内酯。

含有衍生自 2-降冰片烯的结构单元的树脂具有坚固的结构，因为脂环基直接出现在其主链中，并且具有优异的耐干蚀刻性。衍生自 2-降冰片烯的结构单元可以通过自由基聚合引入到主链中，所述的自由基聚合例如，除了使用相应的 2-降冰片烯外，还使用脂肪族不饱和二羧酸酐如马来酸酐和衣康酸酐一起进行自由基聚合。衍生自 2-降冰片烯的结构单元是通过其双键的打开而形成的，并且可以用上述式(3)表示。衍生自马来酸酐的结构单元和衍生自衣康酸酐的结构单元，这些衍生自脂肪族不饱和二羧酸酐的结构单元，是通过打开它们的双键而形成的，并且可以分别用上述式(4)和式(5)表示。

R^5 和 R^6 中，C1-C3烷基的实例包括甲基、乙基和正丙基，而C1-C3羟烷基的实例包括羟甲基和2-羟乙基。

R^5 和 R^6 中，-COOU基是从羧基形成的酯，并且作为与U对应的醇残基列出的有，例如任选取代的C1-C8烷基、2-氧代氧杂环戊烷(oxoxolan)-3-基、2-氧代氧杂环戊烷-4-基等；作为在C1-C8烷基上的取代基，列出的有羟基、脂环烃残基等。

用于产生由上述式(3)表示的结构单元的单体的具体实例可以包括2-降冰片烯、2-羟基-5-降冰片烯、5-降冰片烯-2-羧酸、5-降冰片烯-2-羧酸甲酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-羟基乙酯、5-降冰片烯-2-甲醇和5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐。

当-COOU基团中的U是酸-不稳定基团时，尽管式(3)表示的结构单元含有降冰片烷结构，但它也是含有酸-不稳定基团的结构单元。产生含有酸-不稳定基团的结构单元的单体的实例包括5-降冰片烯-2-羧酸叔丁酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-环己基-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-甲基环己酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(4-甲基环己基)-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(4-羟基环己基)-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-甲基-1-(4-氧代环己基)乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(1-金刚烷基)-1-甲基乙酯等。

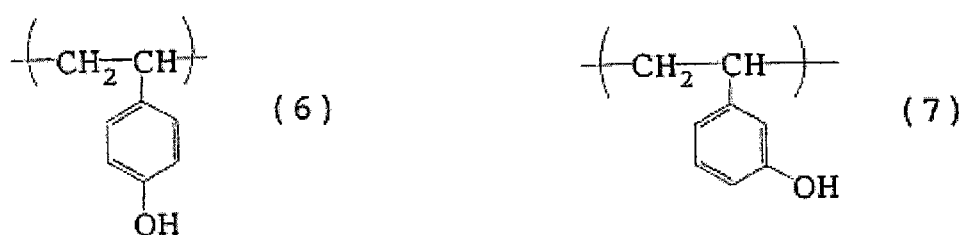
优选在用于本发明组合物的树脂中，一种或多种含有酸-不稳定基团的结构单元在树脂的所有结构单元中的含量比率为10至80摩尔%，尽管该比率根据形成图案的曝光的辐照种类、酸-不稳定基团的种类等而变化。

当将特别地衍生自丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯或甲基丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯的结构单元用作具有酸-不稳定基团的结构单元时，所述结构单元在树脂的所有结构单元中的比率为15摩尔%或更高时，在抗蚀剂的耐干蚀刻性方面是有利的。

当树脂中除了含有酸-不稳定基团的结构单元外，还包含含有酸-稳定基团的其它结构单元时，优选这些结构单元的总和基于树脂的所有结构单元在20至90摩尔%的范围内。

在KrF光刻法的情况下，即使在使用衍生自羟基苯乙烯如对-羟基苯乙烯和间-羟基苯乙烯的结构单元作为树脂组分中的一种的情况下，也可以获得具有足够透明度的抗蚀剂组合物。为了获得这样的树脂，可以将相应的丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体与乙酰氧基苯乙烯和苯乙烯进行自由基聚合，然后可以用酸将衍生自乙酰氧基苯乙烯的结构单元中的乙酰氧基去乙酰化。

衍生自羟基苯乙烯的结构单元的具体实例包括下列由式(6)和(7)表示的结构单元。



用于本发明组合物的树脂可以通过相应的一种单体或多种单体进行聚合反应而制备。该树脂还可以通过将相应的一种单体或多种单体进行低聚反应，然后将所得低聚物聚合而制备。

聚合反应通常在自由基引发剂的存在下进行。

自由基引发剂不受限制，并且其实例包括偶氮化合物，比如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮

二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)和2,2'-偶氮二(2-羟甲基丙腈);有机氢过氧化物,比如过氧化月桂酰、过氧化氢叔丁基、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、氢过氧化枯烯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化新戊酸叔丁基酯和过氧化3,5,5-三甲基己酰;以及无机过氧化物,比如过二硫酸钾、过二硫酸铵和过氧化氢。它们中,优选偶氮化合物,并且更优选2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)和二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯),并且特别优选2,2'-偶氮二异丁腈和2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)。

这些自由基引发剂可以单独使用或以其两种或更多种的混合物形式使用。当使用其两种或更多种的混合物时,混合比不受特别限制。

基于所有单体或低聚物的摩尔量,自由基引发剂的量优选按摩尔计为1至20%。

聚合温度通常为0至150℃,并且优选40至100℃。

聚合反应通常在溶剂存在下进行,并且优选使用充分溶解单体、自由基引发剂和所得树脂的溶剂。溶剂的实例包括烃溶剂,比如甲苯;醚溶剂,比如1,4-二噁烷和四氢呋喃;酮溶剂,比如甲基异丁基酮;醇溶剂,比如异丙醇;环酯溶剂,比如γ-丁内酯;二元醇醚酯溶剂,比如丙二醇一甲基醚乙酸酯;和无环酯溶剂,比如乳酸乙酯。这些溶剂可以单独使用,并且可以使用其混合物。

溶剂的量不受限制,并且实际上,相对于1份的所有单体或低聚物,它优选为1至5重量份。

当采用具有烯属双键的脂环族化合物和脂肪族不饱和二羧酸酐作为单体时,考虑到这些单体不容易聚合的趋势,优选过量使用它们。

聚合反应完成之后,例如,通过向所得反应混合物中加入本发明树脂在其中不溶或难以溶解的溶剂并且过滤所沉淀出的树脂,可以分离出所制备的树脂。必要时,分离出的树脂可以纯化,例如通过用合适的溶剂洗涤而纯化。

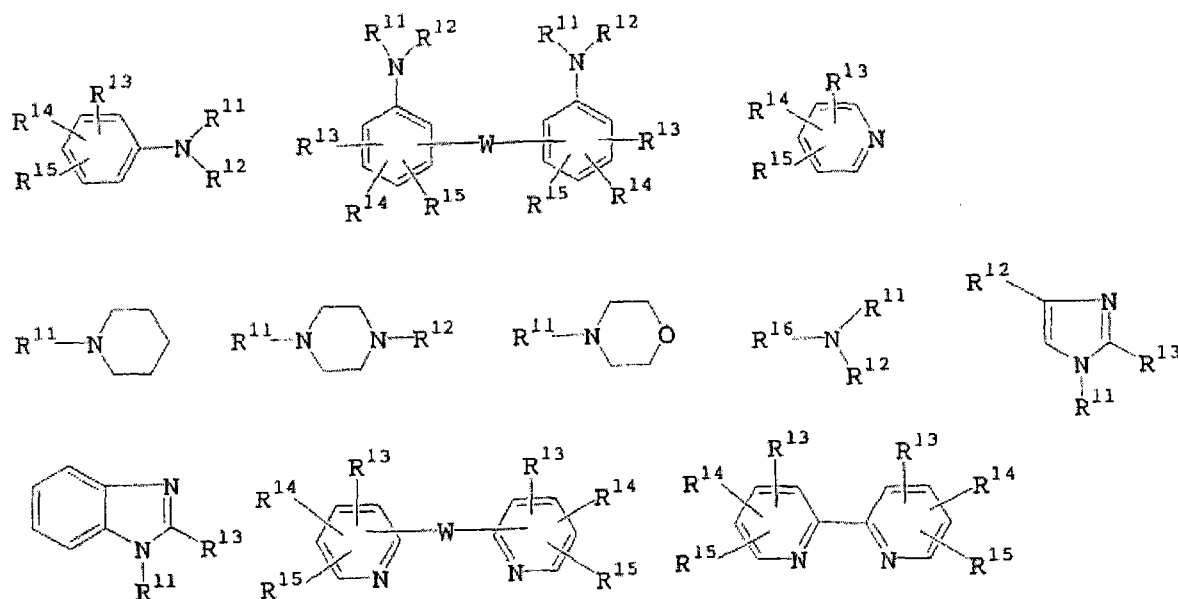
基于树脂组分、盐(I)和盐(II)的总量,本发明的抗蚀剂组合物优选包括

80 至 99.9 重量%的树脂组分以及 0.1 到 20 重量%的盐(I)与盐(II)之和。

盐(I)与盐(II)的量的比率通常为 9/1 至 1/9, 优选 8/2 至 2/8, 并且更优选 7/3 至 3/7。

在本发明的抗蚀剂组合物中, 通过加入作为猝灭剂的有机碱性化合物、特别是含氮有机碱性化合物, 可以减小由酸的去活化造成的性能恶化, 而所述酸的去活化是由于后曝光延迟而引起的。

含氮有机碱性化合物的具体实例包括以下各式表示的胺化合物:



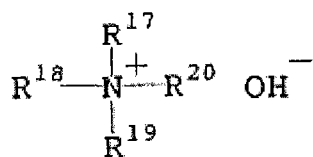
其中, R^{11} 和 R^{12} 独立地表示氢原子、烷基、环烷基或芳基, 并且所述烷基、环烷基和芳基可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及可以被C1-C6烷氧基取代的C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代;

R^{13} 和 R^{14} 独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或烷氧基, 并且所述烷基、环烷基、芳基和烷氧基可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代, 或者 R^{13} 和 R^{14} 与碳原子结合在一起形成芳族环;

R^{15} 表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基或硝基, 并且该烷基、环烷基、芳基和烷氧基可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代;

R^{16} 表示烷基或环烷基, 并且所述烷基和环烷基可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代; 以及W表示-CO-、-NH-、-S-、-S-S-、其至少一个亚甲基可以被-O-取代的亚烷

基、或其至少一个亚甲基可以被-O-取代的亚链烯基(alkenylene), 以及下式表示的氢氧化季铵:



其中, R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 独立地表示烷基、环烷基或芳基, 并且所述烷基、环烷基和芳基可以被选自羟基、可以被 C1-C4 烷基取代的氨基以及 C1-C6 烷氧基中的至少一个基团取代。

在 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 中的烷基优选具有约1至10个碳原子, 并且更优选具有约1至6个碳原子。

可以被C1-C4烷基取代的氨基的实例包括氨基、甲氨基、乙氨基、正丁基氨基、二甲氨基和二乙氨基。可以被C1-C6烷氧基取代的C1-C6烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基和2-甲氧基乙氧基。

可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及可以被C1-C6烷氧基取代的C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代的烷基的具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙基、2-羟乙基、2-羟丙基、2-氨基乙基、4-氨基丁基和6-氨基己基。

在 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 中的环烷基优选具有约5至10个碳原子。可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代的环烷基的具体实例包括环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

在 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 中的芳基优选具有约6至10个碳原子。可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代的芳基的具体实例包括苯基和萘基。

在 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 中的烷氧基优选具有约1至6个碳原子, 并且其实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基和正己氧基。

在W中的亚烷基和亚链烯基优选具有2至6个碳原子。亚烷基的具体实

例包括亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、亚甲二氧基和亚乙基-1,2-二氧基, 而亚链烯基的具体实例包括乙烯-1,2-二基、1-丙烯-1,3-二基和2-丁烯-1,4-二基。

胺化合物的具体实例包括正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、1-萘胺、2-萘胺、乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、N-甲基苯胺、哌啶、二苯胺、三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲基二丁胺、甲基二戊胺、甲基二己胺、甲基二环己胺、甲基二庚胺、甲基二辛胺、甲基二壬胺、甲基二癸胺、乙基二丁胺、乙基二戊胺、乙基二己胺、乙基二庚胺、乙基二辛胺、乙基二壬胺、乙基二癸胺、二环己基甲胺、三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三异丙醇胺、N,N-二甲基苯胺、2,6-二异丙基苯胺、咪唑、苯并咪唑、吡啶、4-甲基吡啶、4-甲基咪唑、联吡啶、2,2'-二吡啶胺、二-2-吡啶酮、1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-双(2-吡啶基)乙烯、1,2-双(4-吡啶基)乙烯、1,2-双(4-吡啶氧基)乙烷、4,4'-二吡啶硫醚(sulfide)、4,4'-二吡啶二硫醚(disulfide)、1,2-双(4-吡啶基)乙烯、2,2'-二吡啶甲基胺和3,3'-二吡啶甲基胺。

氢氧化季铵的实例包括氢氧化四甲铵、氢氧化四丁铵、氢氧化四己铵、氢氧化四辛铵、氢氧化苯基三甲铵、氢氧化(3-三氟甲基苯基)三甲铵和氢氧化(2-羟乙基)三甲铵(所谓的“胆碱”)。

还可以使用如JP 11-52575 A1中公开的具有哌啶骨架的受阻胺化合物作为猝灭剂。

就形成具有更高分辨率的图案而言, 优选采用氢氧化季铵作为猝灭剂。

当采用碱性化合物作为猝灭剂时, 基于树脂组分、盐(I)和盐(II)的总量, 本发明的抗蚀剂组合物优选包含 0.01 至 1 重量%的碱性化合物。

必要时, 本发明的抗蚀剂组合物可以含有少量的各种添加剂, 比如敏化剂、溶解抑制剂、其它聚合物、表面活性剂、稳定剂和染料, 只要不妨碍本发明的效果即可。

本发明的抗蚀剂组合物通常是将上述成分溶解在溶剂中的抗蚀剂液体组合物形式，并且采用常规的方法如旋涂法将该抗蚀剂液体组合物涂敷到基材如硅晶片上。所使用的溶剂足以溶解上述成分，具有合适的干燥速率，并且在溶剂蒸发后产生均匀且光滑的涂层。可以使用本领域中通常使用的溶剂。

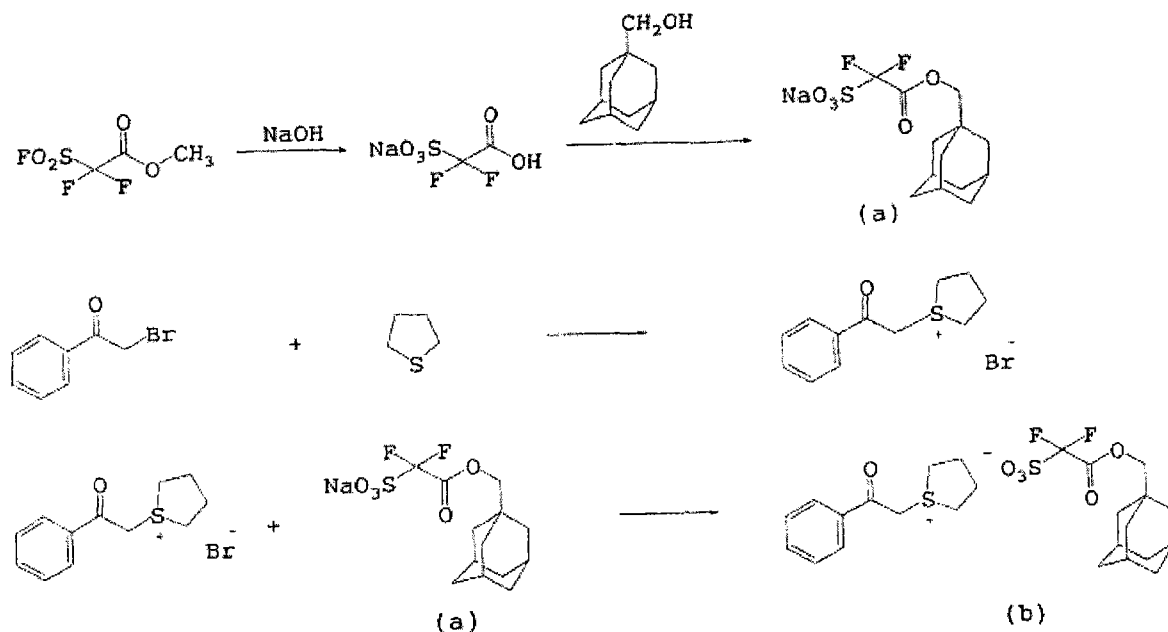
溶剂的实例包括二元醇醚酯，比如乙基溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯和丙二醇一甲醚乙酸酯；无环酯，比如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯和丙酮酸乙酯等；酮，如丙酮、甲基异丁基酮、2-庚酮和环己酮；以及环酯，如 γ -丁内酯。这些溶剂可以各自单独使用，或者将其两种或更多种混合使用。

将涂敷在基材上然后干燥的抗蚀剂膜进行曝光以形成图案，然后进行热处理以促进解闭反应，其后用碱性显影剂显影。所使用的碱性显影剂可以是本领域中使用的各种碱性水溶液中的任何一种。通常地，经常使用氢氧化四甲铵或氢氧化(2-羟乙基)三甲铵(通常称作“胆碱”)的水溶液。

应当理解，此处公开的实施方案在所有方面都是实例而不是限制性的。意图在于，本发明的范围不是由上面的说明书而是由后附权利要求书确定的，并且包括权利要求书的等价含义和范围的所有变体。

将通过实施例更具体地描述本发明，但这些实施例不应理解为对本发明范围的限制。用以表示以下实施例和比较例中使用的任何组分的含量和任何物质的量的“%”和“份”都是基于重量的，除非另外具体指明。以下实施例中任何物质的重均分子量都是通过凝胶渗透色谱[HLC-8120 GPC 型，柱子(3根柱子)：TSKgel Multipore HXL-M，溶剂：四氢呋喃，由TOSOH CORPORATION 制造]，使用苯乙烯作为标准参考物质而测得的值。化合物的结构是通过NMR (JEOL LTD.制造的GX-270型或EX-270型)和质谱(液相色谱：1100型，由AGILENT TECHNOLOGIES LTD.制造，质谱：LC/MSD型或LC/MSD TOF型，由AGILENT TECHNOLOGIES LTD.制造)测定的。

盐合成实施例 1



(1) 将 460 份 30% 氢氧化钠水溶液加入到在冰浴中的 200 份二氟(氟磺酰基)乙酸甲酯和 300 份离子交换水的混合物中。将所得混合物在 100℃ 加热并回流 2.5 小时。冷却之后, 冷却的混合物用 175 份浓盐酸中和, 并且将所得溶液浓缩, 得到 328.19 份的二氟磺基乙酸钠盐(含无机盐, 纯度: 62.8%)。

(2) 将 123.3 份二氟磺基乙酸钠盐(纯度: 62.8%)、65.7 份 1-金刚烷甲醇和 600 份二氯乙烷混合, 并且向其中加入 75.1 份对甲苯磺酸, 并且将所得混合物加热并回流 12 小时。将获得的溶液浓缩以除去二氯乙烷。将获得的残留物与 400 份叔丁基甲基醚混合, 并且搅拌所得混合物。将混合物过滤, 获得固体。将该固体与 400 份乙腈混合, 并且将所得混合物过滤, 获得滤液和固体。将获得的固体与 400 份乙腈混合, 并且将所得混合物过滤以获得滤液和固体。将获得的滤液混合并且浓缩, 获得 99.5 份由上述式 (a) 表示的盐。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亚砜- d_6 , 内标: 四甲基硅烷):

δ (ppm) 1.51 (d, 6H), 1.62 (dd, 6H), 1.92 (s, 3H), 3.80 (s, 2H)

(3) 将 150 份 2-溴苯乙酮溶解在 375 份丙酮中, 向获得的溶液中滴加 66.5 份四氢噻吩。将所得混合物在室温搅拌 24 小时, 并且将白色沉淀物过滤, 洗涤, 干燥, 得到 207.9 份白色晶体形式的溴化 1-(2-氧代-2-苯乙基)四氢噻吩鎓。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亚砜- d_6 , 内标: 四甲基硅烷):

δ (ppm) 2.13-2.36(m, 4H), 3.50-3.67(m, 4H), 5.41(s, 2H), 7.63(t, 2H), 7.78(t, 1H), 8.02(d, 2H)

(4) 将99.5份在上述(2)中获得的由式(a)表示的盐溶解在298份乙腈中。向获得的溶液中, 加入79.5份在上述(3)中获得的溴化1-(2-氧代-2-苯乙基)四氢噻吩鎓和159份离子交换水。将所得混合物搅拌15小时并浓缩。将获得的浓缩液用500份氯仿萃取两次。将获得的有机层混合, 用离子交换水洗涤并浓缩。向该浓缩液中, 加入250份叔丁基甲基醚, 并且将所得混合物搅拌并过滤。将获得的固体在减压下干燥, 获得116.9份白色固体形式的上式(b)表示的盐, 该盐被称作C1。

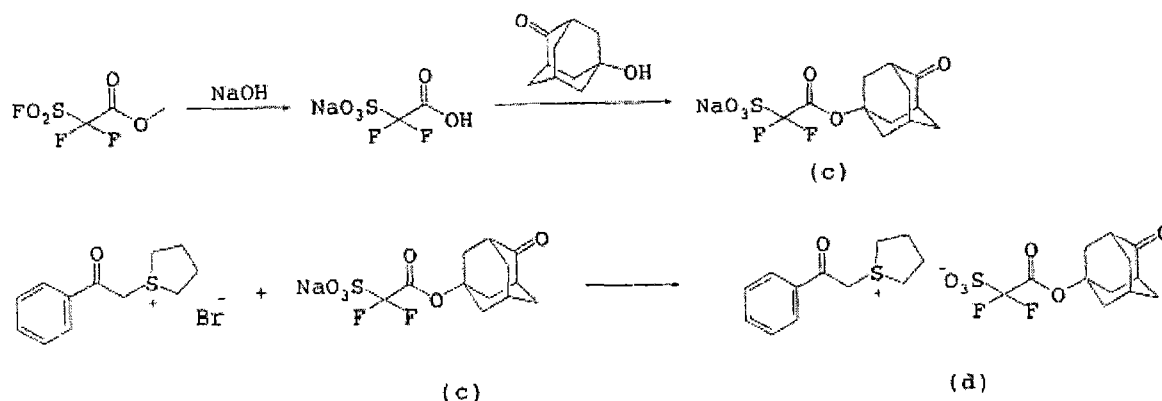
$^1\text{H-NMR}$ (二甲亚砜- d_6 , 内标: 四甲基硅烷):

δ (ppm) 1.50 (d, 6H), 1.62 (dd, 6H), 1.92 (s, 3H), 2.13-2.32 (m, 4H), 3.45-3.63 (m, 4H), 3.80 (s, 2H), 5.30 (s, 2H), 7.62 (t, 2H), 7.76 (t, 1H), 8.00 (d, 2H)

MS(ESI(+))谱: M^+ 207.0 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OS}^+ = 207.08$)

MS(ESI(-))谱: M^- 323.0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 323.08$)

盐合成实施例 2



(1) 将230份30%的氢氧化钠水溶液加入到在冰浴中的100份二氟(氟磺酰基)乙酸甲酯和250份离子交换水的混合物中。将所得混合物在 100°C 加热并回流3小时。冷却之后, 冷却的混合物用88份浓盐酸中和, 并且将所得溶液浓缩, 得到164.8份的二氟磺基乙酸钠盐(含无机盐, 纯度: 62.8%)。

(2) 将5.0份二氟磺基乙酸钠 (纯度: 62.8%)、2.6份4-氧代-1-金刚烷醇和100份乙基苯混合, 并且向其中加入0.8份浓硫酸。将所得混合物回流30

小时。冷却之后，将混合物过滤，获得固体，该固体用叔丁基甲基醚洗涤，获得5.5份由上述式(c)表示的盐。其纯度通过¹H-NMR分析的结果计算为35.6%。

¹H-NMR(二甲亚砜-d₆, 内标: 四甲基硅烷):

d (ppm) 1.84 (d, 2H, J=13.0Hz), 2.00(d, 2H, J=11.9Hz), 2.29-2.32 (m, 7H), 2.54(s, 2H)。

(3) 将10.0份根据在盐合成实施例2(1)和(2)中描述的类似方法获得的由式(c)表示的盐(纯度: 55.2%)与30份乙腈和20份离子交换水的混合溶剂进行混合。向所得混合物中，加入通过将5.0份溴化1-(2-氧代-2-苯乙基)四氢噻吩鎓、10份乙腈和5份离子交换水混合而制备的溶液。搅拌15小时之后，将搅拌的混合物浓缩，并且用98份氯仿萃取。有机层用离子交换水洗涤。将获得的有机层浓缩。将浓缩液与70份乙酸乙酯混合，并且将所得混合物过滤，获得5.2份白色固体形式的由上述式(d)表示的盐，该盐被称作C2。

¹H-NMR(二甲亚砜-d₆, 内标: 四甲基硅烷):

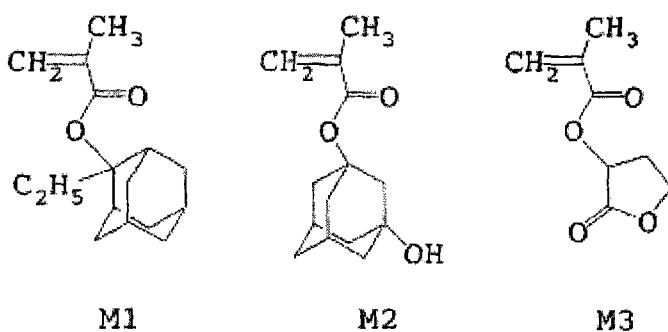
d (ppm) 1.83 (d, 2H, J=12.5Hz), 2.00 (d, 2H, J=12.0Hz), 2.21-2.37 (m, 11H), 2.53(s, 2H), 3.47-3.62(m, 4H), 5.31 (s, 2H), 7.63(t, 2H, J=7.3Hz), 7.78(t, 1H, J=7.6Hz), 8.01 (dd, 2H, J=1.5Hz, 7.3Hz)

MS(ESI(+))谱: M⁺ 207.1 (C₁₂H₁₅OS⁺ = 207.08)

MS(ESI(-))谱: M⁻ 323.0 (C₁₂H₁₃F₂O₆S⁻ = 323.04)

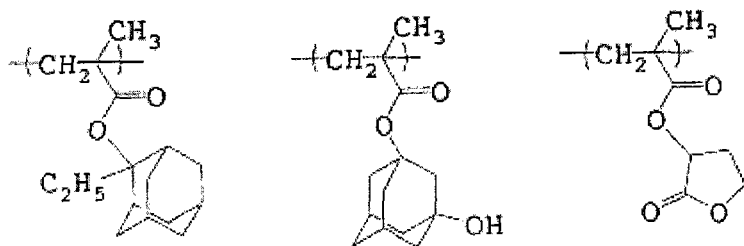
树脂合成实施例1

在此树脂合成实施例中使用的单体是下列单体M1、M2和M3。



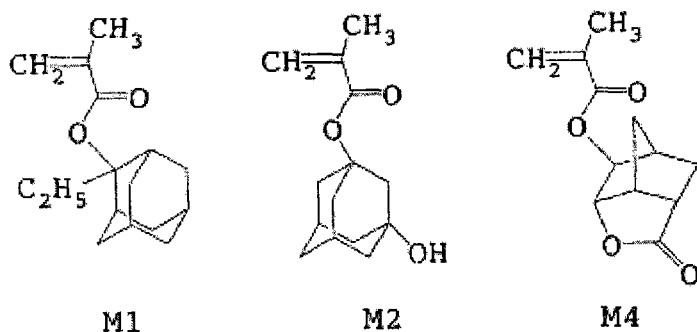
将单体M1、单体M2和单体M3溶解在相当于所使用的全部单体量的2

倍量的甲基异丁基酮中(单体摩尔比; 单体M1:单体M2:单体M3=5:2.5:2.5)。向该溶液中, 加入2,2'-偶氮二异丁腈作为引发剂, 其比率基于所有单体的摩尔量为2摩尔%, 并且将所得混合物在80°C加热约8小时。将反应溶液倾倒入大量的庚烷中以引起沉淀。将沉淀物分离, 并用大量的庚烷洗涤两次以进行纯化。结果, 得到重均分子量为约9,200的共聚物。该共聚物具有如下的结构单元。该共聚物被称作树脂A1。

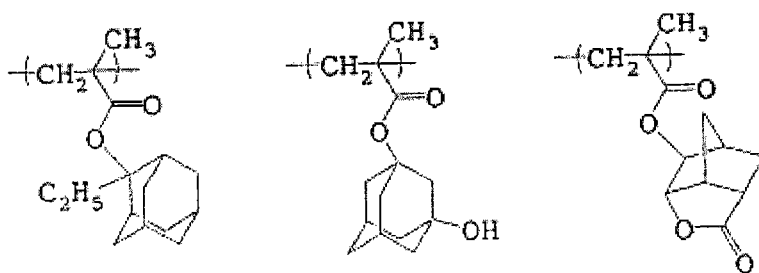


树脂合成实施例2

在此树脂合成实施例中所使用的单体是下列单体M1、M2和M4。



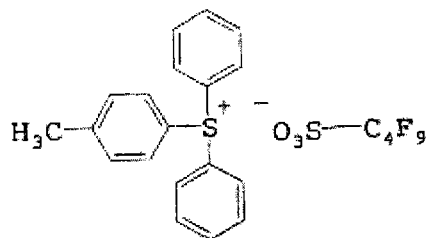
将单体M1、单体M2和单体M4溶解在相当于所使用全部单体量的1.28倍量的1,4-二噁烷中(单体摩尔比; 单体M1:单体M2:单体M4=50:25:25)。向该溶液中, 加入2,2'-偶氮二异丁腈作为引发剂, 其比率基于所有单体的摩尔量为3摩尔%。在88°C, 将所得溶液加入到相当于所使用全部单体量的0.72倍量的1,4-二噁烷中, 历时2小时。将所得混合物在同样的温度搅拌5小时。将反应溶液冷却, 然后将其倾倒入到大量的甲醇和水的混合溶液中, 以引起沉淀。将沉淀物分离, 并用大量的甲醇洗涤两次以进行纯化。结果, 得到重均分子量为约8,500的共聚物。该共聚物具有如下的结构单元。该共聚物被称作树脂A2。



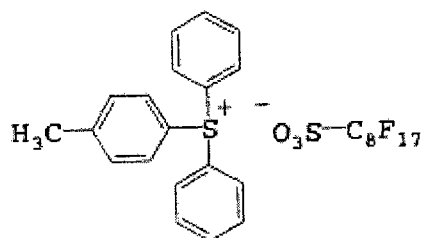
实施例 1 至 4 和比较例 1 至 3

<酸生成剂>

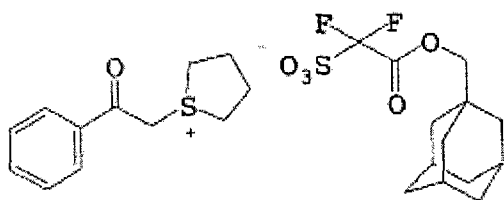
酸生成剂B1:



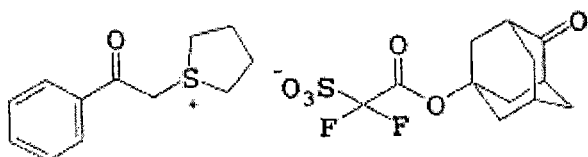
酸生成剂B2:



酸生成剂C1:



酸生成剂C2:



<树脂>

树脂 A1 至 A2

<猝灭剂>

Q1: 2,6-二异丙基苯胺

<溶剂>

Y1: 丙二醇一甲醚乙酸酯	145份
2-庚酮	20.0份
丙二醇一甲醚	20.0份
γ -丁内酯	3.5份

将下列组分混合并且溶解，还将该溶液通过孔径为0.2 μm 的氟树脂过滤器进行过滤，从而制备出抗蚀剂液体。

树脂(种类和量描述于表1中)

酸生成剂(种类和量描述于表1中)

猝灭剂(种类和量描述于表1中)

溶剂(种类描述于表1中)

将每个硅晶片用“ARC-29A”，一种获自Nissan Chemical Industries, Ltd.的有机抗反射涂层组合物涂布，然后在205 $^{\circ}\text{C}$ ，60秒的条件下烘焙，形成780 \AA 厚的有机抗反射涂层。将如上制备的每种抗蚀剂液体旋涂在抗反射涂层上，使得到的膜在干燥后的厚度为0.15 μm 。将如此涂有相应抗蚀剂液体的硅晶片各自都在直接电热板上于表1的“PB”栏中所示温度预烘焙60秒。使用ArF受激准分子分档器(由CANON INC.制造的“FPA-5000AS3”，NA = 0.75, 2/3环形)，在曝光量逐步变化的同时，对每个其上如此形成有相应抗蚀剂膜的晶片进行线和空间图案曝光。

曝光后，将每个晶片在电热板上于表1的“PEB”栏中所示温度进行曝光后烘焙60秒，然后用2.38重量%的氢氧化四甲铵水溶液进行踏板显影(paddle development) 60秒。

用扫描电子显微镜观察在显影之后的有机抗反射涂层基材上显影的

每个暗场图案，其结果示于表2中。此处使用的术语“暗场图案”是指穿过标线进行曝光和显影而获得的图案，所述的标线包含铬基底表面(遮光部分)和形成在铬表面上并且彼此排列成行的线性玻璃层(透光部分)。因此，暗场图案是这样一种图案，即，在曝光和显影后，围绕线和空间图案的抗蚀剂层保留在基材上。

有效灵敏度(ES)：它表示为在通过100nm的线和空间图案掩模曝光并且显影后，线图案和空间图案变为1:1时的曝光量。

线边缘粗糙度(LER)：显影之后，使用扫描电子显微镜观察在有机抗反射涂层上显影的图案的每一个壁表面。当壁表面比比较例3的壁表面平滑时，其评价被标记为“○”，当壁表面与比较例3的壁表面一样平滑时，其评价被标记为“△”，并且当壁表面比比较例3的壁表面粗糙时，其评价被标记为“×”。

表 1

实施例号	树脂 (种类和量 (份))	酸生成剂 (种类和量 (份))	猝灭剂 (种类和量 (份))	溶剂	PB (°C)	PEB (°C)
实施例 1	A1/10	B2/0.56 C2/0.30	Q1/0.065	Y1	115	115
实施例 2	A1/10	B1/0.41 C2/0.30	Q1/0.065	Y1	115	115
实施例 3	A1/10	B1/0.41 C1/0.30	Q1/0.065	Y1	115	115
实施例 4	A2/10	B1/0.41 C2/0.30	Q1/0.065	Y1	120	120
比较例 1	A1/10	C1/1.50	Q1/0.060	Y1	115	115
比较例 2	A2/10	B1/0.51	Q1/0.065	Y1	120	120
比较例 3	A2/10	C2/1.50	Q1/0.065	Y1	120	120

表 2

实施例号	ES (mJ/cm ²)	分辨率 (nm)	LER
实施例 1	34	90	△
实施例 2	31	90	△
实施例 3	29	90	○
实施例 4	31	90	○
比较例 1	34	95	○
比较例 2	26	90	×
比较例 3	43	95	△

从表2明显的是，根据本发明的实施例的抗蚀剂组合物产生了在分辨率和在壁表面的平滑性上良好的抗蚀剂图案。

本发明的组合物提供了在分辨率和线边缘粗糙度上良好的抗蚀剂图案，并且特别适合于ArF受激准分子激光光刻法、KrF受激准分子激光光刻法和ArF浸渍光刻法。