



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113366081 A

(43) 申请公布日 2021.09.07

(21) 申请号 202080011046.7

(22) 申请日 2020.01.10

(30) 优先权数据

2019-012481 2019.01.28 JP

2019-237260 2019.12.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/000544 2020.01.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/158337 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 上村稔 小岛雅史 后藤研由

山本庆 川岛敬史

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 薛海蛟

(51) Int.Cl.

G09K 3/00 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

权利要求书2页 说明书96页

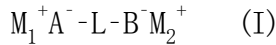
(54) 发明名称

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

(57) 摘要

本发明提供一种长期保存时的保存稳定性优异的感光化射线性或感放射性树脂组合物。并且,提供一种与上述感光化射线性或感放射性树脂组合物相关的抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。本发明的感光化射线性或感放射性树脂组合物包含由通式(I)表示的化合物和酸分解性树脂。 $M_1^+A^-L-BM_2^+$  (I)。

1. 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其包含由通式 (I) 表示的化合物和酸分解性树脂,

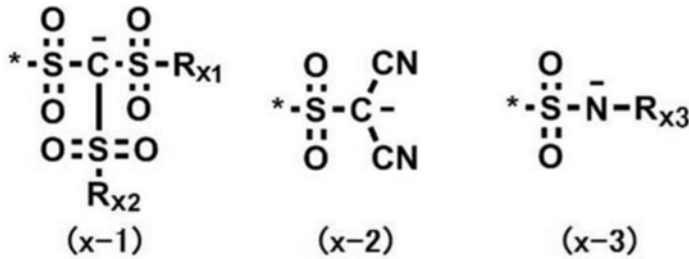


式中,  $M_1^+$  及  $M_2^+$  分别独立地表示有机阳离子,

L 表示 2 价的有机基团,

$A^-$  及  $B^-$  中的一个表示甲基化基团, 另一个表示阴离子基团,

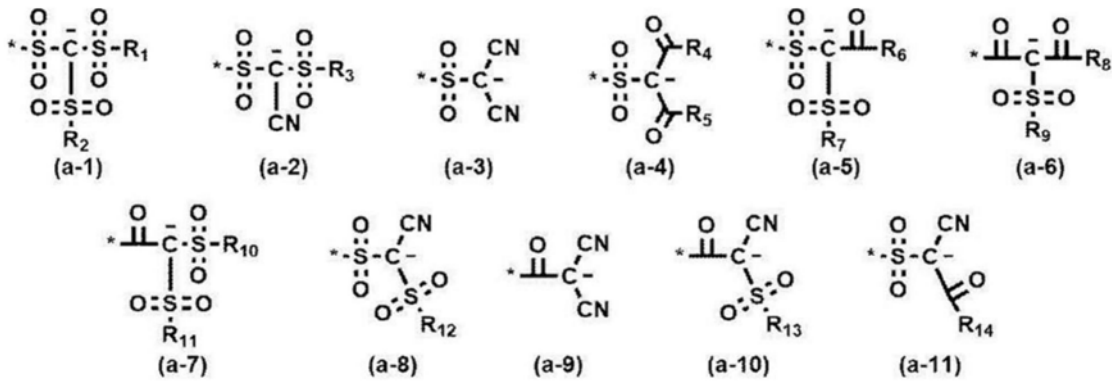
其中, 排除  $A^-$  及  $B^-$  中的一个表示由通式 (x-1) 或 (x-2) 表示的基团, 且另一个表示由通式 (x-3) 表示的基团的情况,



式中,  $R_{x1}$ 、 $R_{x2}$  及  $R_{x3}$  分别独立地表示烷基,

\* 表示与 L 的键合位置。

2. 根据权利要求 1 所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物, 其中, 所述甲基化基团是由通式 (a-1) ~ (a-11) 中的任一个表示的基团,

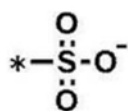


式中,  $R_1 \sim R_{14}$  分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,

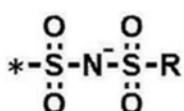
\* 表示与 L 的键合位置。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物, 其中, 所述阴离子基团是除所述甲基化基团以外的阴离子基团。

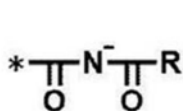
4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物, 其中, 所述阴离子基团表示由通式 (b-1) ~ (b-9) 中的任一个表示的基团,



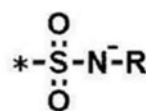
(b-1)



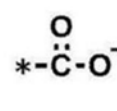
(b-2)



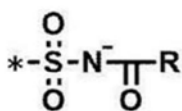
(b-3)



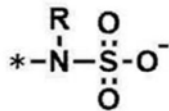
(b-4)



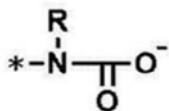
(b-5)



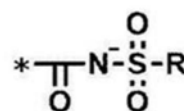
(b-6)



(b-7)



(b-8)



(b-9)

式中,R表示有机基团,

\*表示与L的键合位置。

5. 一种抗蚀剂膜,其是使用权利要求1至4中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物而形成的。

6. 一种图案形成方法,其具有如下工序:

使用权利要求1至4中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物在支承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

使用显影液对经所述曝光的抗蚀剂膜进行显影的工序。

7. 一种电子器件的制造方法,其包括权利要求6所述的图案形成方法。

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

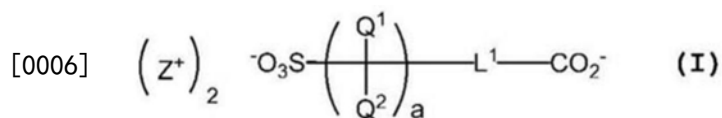
### 背景技术

[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放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] 在这种现状下,为了半导体元件的微细化,提出了各种构成作为感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0004] 例如,在专利文献1中,作为组合物中使用的成分,公开了包含由下述式(I)表示的盐的产酸剂。

[0005] [化学式1]



[0007] 以往技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2015-024989号

### 发明内容

[0010] 发明要解决的技术课题

[0011] 本发明人等具体研究了专利文献1中所公开的技术,结果发现专利文献1的组合物在制造组合物后长期(例如3个月)保存时的保存稳定性有改善的余地。

[0012] 因此,本发明的课题在于提供一种长期保存时的保存稳定性优异的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0013] 并且,本发明的课题在于提供一种与上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物相关的抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。

[0014] 用于解决技术课题的手段

[0015] 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。

[0016] (1)

[0017] 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其包含由后述通式(I)表示的化合物和酸分解性树脂。

[0018] (2)

[0019] 根据(1)所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,甲基化基团是由后述通式(a-1)~(a-11)中的任一个表示的基团。

[0020] (3)

[0021] 根据(1)或(2)所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,阴离子基团是除甲基化基团以外的阴离子基团。

[0022] (4)

[0023] 根据(1)至(3)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,阴离子基团表示由后述通式(b-1)~(b-9)中的任一个表示的基团。

[0024] (5)

[0025] 一种抗蚀剂膜,其是使用(1)至(4)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物而形成的。

[0026] (6)

[0027] 一种图案形成方法,其具有如下工序:

[0028] 使用(1)至(4)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物在支承体上形成抗蚀剂膜的工序;

[0029] 对抗蚀剂膜进行曝光的工序;以及

[0030] 使用显影液对经曝光的抗蚀剂膜进行显影的工序。

[0031] (7)

[0032] 一种电子器件的制造方法,其包括(6)所述的图案形成方法。

[0033] 发明效果

[0034] 根据本发明,能够提供一种长期保存时的保存稳定性优异的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0035] 并且,根据本发明,能够提供一种与上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物相关的抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。

## 具体实施方式

[0036] 以下,对本发明进行详细说明。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 除非另有说明,否则取代基优选为1价的取代基。

[0040] 本说明书中的“光化射线”或“放射线”是指,例如汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光:Extreme Ultraviolet)、X射线及电子束(EB:

Electron Beam)等。本说明书中的“光”是指光化射线或放射线。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 除非另有说明,否则本说明书中标记的2价基团的键合方向不受限制。例如,当由通式“X-Y-Z”表示的化合物中的Y为-COO-时,Y可以是-CO-O-,也可以是-O-CO-。并且,上述化合物可以是“X-CO-O-Z”,也可以是“X-O-CO-Z”。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] [感光化射线性或感放射线性树脂组合物]

[0048] 对本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物(以下,还简称为“组合物”或“本发明的组合物”)进行说明。

[0049] 本发明的组合物是所谓的抗蚀剂组合物,可以是正型抗蚀剂组合物,也可以是负型抗蚀剂组合物。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。

[0050] 本发明的组合物典型地是化学放大型抗蚀剂组合物。

[0051] 本发明的组合物包含由后述通式(I)表示的化合物(以下,还称为特定化合物)和酸分解性树脂。

[0052] 虽然通过这种结构解决本发明的问题的机理并不总是明确,但是本发明人等推测如下。

[0053] 即,在专利文献1中记载的含有产酸剂的组合物中,产酸剂所具有的阴离子基团有时会与酸分解性树脂或疏水性树脂亲核反应,从而产酸剂、酸分解性树脂或疏水性树脂变质。如果在长期保存组合物期间它们发生变质,则组合物的粒子数有时会增加。

[0054] 相对于此,本发明人等推测在本发明的组合物中,具有作为产酸剂的功能的特定化合物通过具有大体积的甲基化基团作为阴离子基团,能够抑制与酸分解性树脂或疏水性树脂之间的相互作用,其结果,能够改善在长期保存时的组合物的保存稳定性。

[0055] 以下,对本发明的组合物的成分进行说明。

[0056] (特定化合物)

[0057] 本发明的组合物包含特定化合物作为光产酸剂。

[0058] 特定化合物是由通式(I)表示的化合物。

[0059]  $M_1^+A^-L-B^-M_2^+$  (I)

[0060] 通式(I)中, $M_1^+$ 及 $M_2^+$ 分别独立地表示有机阳离子。

[0061] L表示2价的有机基团。

[0062]  $A^-$ 及 $B^-$ 中的一个表示甲基化基团,另一个表示阴离子基团。

[0063] 其中,排除 $A^-$ 及 $B^-$ 中的一个表示由后述通式(x-1)或(x-2)表示的基团,且另一个表示由后述通式(x-3)表示的基团的情况。

[0064] 以下,对特定化合物中的阴离子(相当于 $A^-L-B^-$ 的部分)进行详细说明。

[0065] <阴离子>

[0066] 通式(I)中,L表示2价的有机基团。

[0067] 作为上述2价的有机基团,可以举出-COO<sup>-</sup>、-CONH<sup>-</sup>、-CO<sup>-</sup>、-O<sup>-</sup>、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)、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)、亚芳基(优选碳原子数为6~10)及将它们组合多个而成的2价的连接基团。

[0068] 这些2价的连接基团进而还优选具有选自-S<sup>-</sup>、-SO<sup>-</sup>及-SO<sub>2</sub><sup>-</sup>组成的组中的基团。

[0069] 其中,L优选为由下述通式(L)表示的基团。

[0070]  $*^A-LA-LB-LC--*^B$  (L)

[0071] 通式(L)中, $*^A$ 表示与通式(I)中的 $A^-$ 的键合位置。

[0072] 通式(L)中, $*^B$ 表示与通式(I)中的 $B^-$ 的键合位置。

[0073] 通式(L)中,LA表示亚烷基或亚环烷基。

[0074] 上述亚烷基可以是直链状,也可以是支链状。

[0075] 上述亚烷基优选为由 $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))_{XA}$ 表示的基团。

[0076] 上述XA表示1以上的整数,优选为1~10的整数,更优选为1~6的整数,进一步优选为1~3的整数。

[0077]  $R_{LA1}$ 及 $R_{LA2}$ 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0078] 作为 $R_{LA1}$ 及 $R_{LA2}$ 的取代基,优选为氟原子或氟烷基,更优选为氟原子或全氟烷基,进一步优选为氟原子或全氟甲基。

[0079] 当XA为2以上时,存在XA个的 $R_{LA1}$ 可以分别相同,也可以不同,存在XA个的 $R_{LA2}$ 可以分别相同,也可以不同。

[0080] 作为由 $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))$ 表示的基团,优选为-CH<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CHF<sup>-</sup>、-CH(CF<sub>3</sub>)<sup>-</sup>或-CF<sub>2</sub><sup>-</sup>,更优选为-CF<sub>2</sub><sup>-</sup>。

[0081] 并且,与通式(I)中的 $A^-$ 直接键合的 $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))$ 优选为-CHF<sup>-</sup>、-CH(CF<sub>3</sub>)<sup>-</sup>或-CF<sub>2</sub><sup>-</sup>,更优选为-CF<sub>2</sub><sup>-</sup>。

[0082] 上述亚环烷基可以是单环式,也可以是多环式。上述亚环烷基的碳原子数优选为3~15,更优选为5~10。

[0083] 作为上述亚环烷基,例如可以举出降冰片烷二基及金刚烷二基。

[0084] 作为上述亚环烷基可具有的取代基,优选为烷基(可以是直链状,也可以是支链状。优选碳原子数为1~5)。

[0085] 通式(L)中,LB表示单键、酯基(-COO<sup>-</sup>)、磺酰基(-SO<sub>2</sub><sup>-</sup>)或磺酰氧基(-SO<sub>2</sub>-O<sup>-</sup>)。

[0086] 通式(L)中,LC表示单键、亚烷基或亚芳基。

[0087] 作为上述亚烷基,优选为由  $-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))_{XE}-$  表示的基团。

[0088] 上述中的XC表示1以上的整数,优选为1~10的整数,更优选为1~6的整数,进一步优选为1~3的整数。

[0089]  $R_{LE1}$  及  $R_{LE2}$  分别独立地表示氢原子或取代基。

[0090] 当XE为2以上时,存在XE个的  $R_{LE1}$  可以分别相同,也可以不同。并且,当XE为2以上时,存在XE个的  $R_{LE2}$  可以分别相同,也可以不同。

[0091] 其中,作为由  $-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))-$  表示的基团,优选为  $-CH_2-$ 。

[0092] 上述亚芳基可以是单环式,也可以是多环式。作为芳基,例如可以举出亚苯基、亚萘基、菲基及蒽基,优选为亚苯基或亚萘基,更优选为亚苯基。

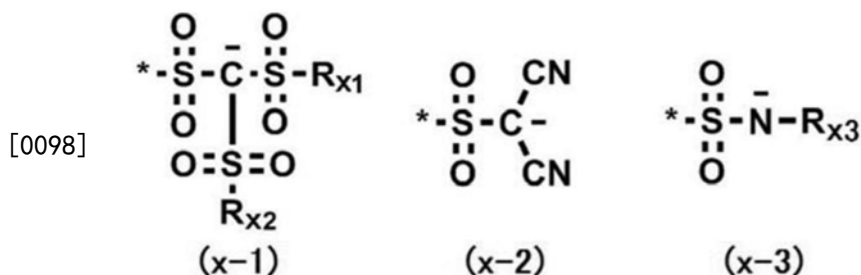
[0093] 作为由通式(L)表示的基团,优选为LA表示亚烷基、LB表示单键、LC表示单键的组合,LA表示亚烷基、LB表示酯基或磺酰氧基、LC表示亚芳基的组合,或者,LA表示亚环烷基、LB表示单键、LC表示单键或亚烷基的组合。

[0094] 其中,由上述LA表示的亚烷基更优选为由  $-(CF_2)_{XA}-$  (XA表示1~3的整数) 表示的基团。

[0095] 在通式(I)中,  $A^-$  及  $B^-$  中的一个表示甲基化基团,另一个表示阴离子基团。

[0096] 其中,在通式(I)中,排除  $A^-$  及  $B^-$  中的一个表示由通式(x-1)或(x-2)表示的基团,且另一个表示由通式(x-3)表示的基团的情况。

[0097] [化学式2]



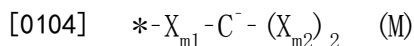
[0099] 通式(x-1)~(x-3)中,  $R_{x1}$ 、 $R_{x2}$  及  $R_{x3}$  分别独立地表示烷基。

[0100] \*表示与L的键合位置。

[0101] 在此,“甲基化基团”表示具有3价的碳阴离子原子( $C^-$ )的有机基团。并且,“阴离子基团”表示具有阴离子原子的基团。

[0102] 即,关于通式(I)中的  $A^-$  及  $B^-$ ,存在这两者都表示甲基化基团的情况,也存在其中一个表示甲基化基团且另一个表示除甲基化基团以外的阴离子基团的情况。

[0103] 上述甲基化基团优选为由下述通式(M)表示的基团。



[0105] 式中,  $X_{m1}$  表示  $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、可以是直链状也可以是支链状的烷基或  $-R_mOCO-$ 。

[0106]  $X_{m2}$  表示  $-CN-$ 、 $-SO_2-R_m-$ 、 $-CO-R_m-$ 、可以是直链状也可以是支链状的烷基或  $-COO-R_m$ 。

[0107]  $R_m$  表示氢原子、烷基或芳基。

[0108] \*表示与L的键合位置。

[0109] 由  $R_m$  表示的烷基可以是直链状,也可以是支链状。烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~3。

[0110] 作为上述烷基可具有的取代基,优选为环烷基(优选碳原子数为3~10)、氟原子或



氰基。

[0111] 当上述烷基具有作为上述取代基的氟原子时,上述烷基可以成为全氟烷基,也可以不成为全氟烷基。

[0112] 作为上述烷基,优选为可以具有氟原子的碳原子数为1~6的烷基,更优选为可以具有氟原子的碳原子数为1~3的烷基,进一步优选为甲基或全氟甲基。

[0113] 由 $R_m$ 表示的芳基可以是单环式,也可以是多环式。芳基的碳原子数优选为6~14,更优选为6~10。

[0114] 作为芳基,例如可以举出苯基、萘基、菲基及蒽基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。

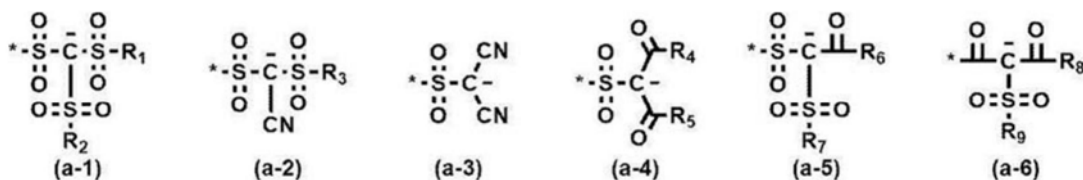
[0115] 作为上述芳基可具有的取代基,优选为氟原子或氟烷基,更优选为氟原子或全氟烷基,进一步优选为氟原子或全氟甲基。

[0116] 通式(M)中的 $R_m$ 优选为烷基或芳基,更优选为烷基。

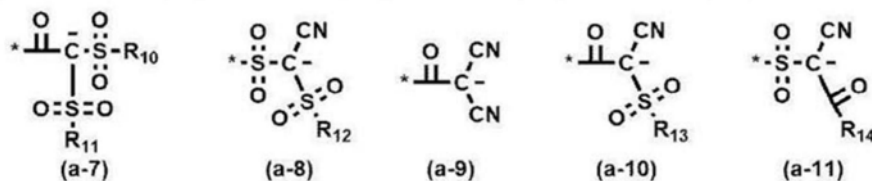
[0117] 其中,进一步优选作为上述优选烷基而例举的基团,尤其优选为甲基或全氟甲基。

[0118] 上述甲基化基团优选为由下述通式(a-1)~(a-11)中的任一个表示的基团。

[0119] [化学式3]



[0120]

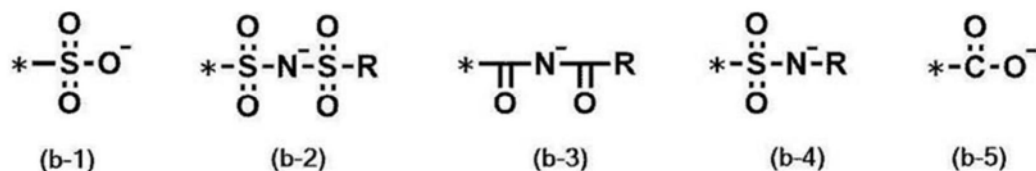


[0121] 通式(a-1)~(a-11)中的 $R_1 \sim R_{14}$ 的含义(包括其优选方式在内)与上述通式(M)中的 $R_m$ 相同。

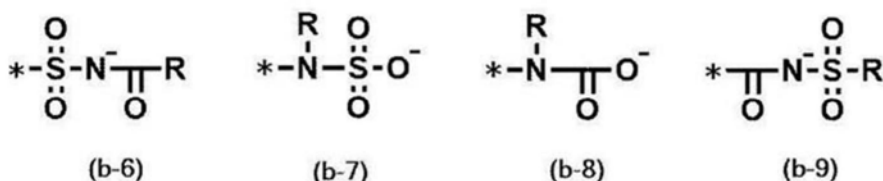
[0122] \*表示与L的键合位置。

[0123] 作为除由 $A^-$ 或 $B^-$ 表示的甲基化基团以外的阴离子基团,例如可以举出由通式(b-1)~(b-9)中的任一个表示的基团。

[0124] [化学式4]



[0125]



- [0126] 通式 (b-1) ~ (b-9) 中, R 表示有机基团。
- [0127] \* 表示与 L 的键合位置。
- [0128] 另外, 当通式 (I) 中 A<sup>-</sup> 及 B<sup>-</sup> 中的一个表示由通式 (x-1) 或 (x-2) 表示的基团时, 通式 (b-4) 中的 R 表示除烷基以外的有机基团。
- [0129] 上述有机基团的碳原子数通常为 1~20, 优选为 1~10。
- [0130] 作为上述有机基团, 可以举出烷基、环烷基、烯基、芳基及将它们组合多个而成的基团。
- [0131] 由 R 表示的烷基可以是直链状, 也可以是支链状。烷基的碳原子数优选为 1~15, 更优选为 1~12, 进一步优选为 1~8。
- [0132] 作为上述烷基可具有的取代基, 优选为环烷基 (优选碳原子数为 3~10)、氟原子或氰基。
- [0133] 当上述烷基具有作为上述取代基的氟原子时, 上述烷基可以成为全氟烷基, 也可以不成为全氟烷基。
- [0134] 作为上述烷基, 优选不具有取代基的碳原子数为 1~12 的烷基, 更优选不具有取代基的碳原子数为 1~8 的烷基。
- [0135] 上述环烷基可以是单环式, 也可以是多环式。上述环烷基的碳原子数优选为 3~15, 更优选为 5~10。
- [0136] 作为上述环烷基, 例如可以举出环戊基、环己基、降冰片基及金刚烷基。
- [0137] 作为上述环烷基可具有的取代基, 优选为烷基 (可以是直链状, 也可以是支链状。优选碳原子数为 1~5)。
- [0138] 作为上述环烷基的环原子的碳原子中的 1 个以上可以被羰基碳原子取代。
- [0139] 上述烯基可以是直链状, 也可以是支链状。上述烯基的碳原子数优选为 2~10, 更优选为 2~6。
- [0140] 作为上述烯基可具有的取代基, 优选为环烷基 (优选碳原子数为 3~10)、氟原子或氰基。
- [0141] 作为上述烯基, 例如可以举出乙烯基、丙烯基及丁烯基。
- [0142] R 表示的芳基的含义 (包括其优选方式在内) 与由通式 (M) 中的 R<sub>m</sub> 表示的芳基相同。
- [0143] 作为通式 (b-1) ~ (b-3) 及通式 (b-5) ~ (b-9) 中的 R, 优选为烷基或环烷基, 更优选为烷基。
- [0144] 其中, 进一步优选作为上述优选烷基而例举的基团, 尤其优选不具有取代基的碳原子数为 1~8 的烷基。
- [0145] 当由 A<sup>-</sup> 或 B<sup>-</sup> 表示的甲基化基团是除由通式 (a-1) 或通式 (a-3) 表示的基团以外的基团时, 通式 (b-4) 中的 R 优选为烷基或环烷基, 更优选为烷基, 进一步优选作为上述优选烷基而例举的基团, 尤其优选不具有取代基的碳原子数为 1~8 的烷基。
- [0146] 并且, 当由 A<sup>-</sup> 或 B<sup>-</sup> 表示的甲基化基团是由通式 (a-1) 或通式 (a-3) 表示的基团时, 通式 (b-4) 中的 R 优选为环烷基, 更优选为环戊基、环己基、降冰片基或金刚烷基。
- [0147] 并且, 作为除由 A<sup>-</sup> 或 B<sup>-</sup> 表示的甲基化基团以外的阴离子基团, 优选为由通式 (b-1)、通式 (b-5) 及通式 (b-6) 中的任一个表示的基团。
- [0148] 作为通式 (I) 中的 A<sup>-</sup> 及 B<sup>-</sup> 的组合, 优选为其中一个表示上述甲基化基团, 另一个表

示上述阴离子基团的组合,更优选为A<sup>-</sup>表示上述甲基化基团,B<sup>-</sup>表示上述阴离子基团的组合。

[0149] 其中,更优选为A<sup>-</sup>表示甲基化基团,且B<sup>-</sup>表示阴离子基团的组合,该阴离子基团的酸性度比由A<sup>-</sup>表示的甲基化基团的酸性度低。

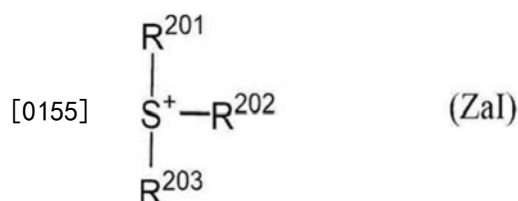
[0150] 当A<sup>-</sup>表示甲基化基团(优选为由通式(a-1)~(a-11)中的任一个表示的基团)时,作为比由A<sup>-</sup>表示的甲基化基团的酸性度低的阴离子基团,例如可以举出由上述通式(b-1)~(b-9)中的任一个表示的基团。

[0151] <有机阳离子>

[0152] 通式(I)中,对由M<sub>1</sub><sup>+</sup>及M<sub>2</sub><sup>+</sup>表示的有机阳离子的优选形态进行详细说明。

[0153] 由M<sub>1</sub><sup>+</sup>及M<sub>2</sub><sup>+</sup>表示的有机阳离子分别独立地优选为由通式(ZaI)表示的阳离子(阳离子(ZaI))或由通式(ZaII)表示的阳离子(阳离子(ZaII))。

[0154] [化学式5]



[0156] R<sup>204</sup>-I<sup>+</sup>-R<sup>205</sup> (ZaII)

[0157] 在上述通式(ZaI)中,

[0158] R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>及R<sup>203</sup>分别独立地表示有机基团。

[0159] 作为R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>及R<sup>203</sup>的有机基团的碳原子数通常为1~30,优选为1~20。并且,R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>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<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>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、亚戊基等)及-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-。

[0160] 作为通式(ZaI)中的阳离子的优选方式,可以举出后述的阳离子(ZaI-1)、阳离子(ZaI-2)、由通式(ZaI-3b)表示的阳离子(阳离子(ZaI-3b))及由通式(ZaI-4b)表示的阳离子(阳离子(ZaI-4b))。

[0161] 首先,对阳离子(ZaI-1)进行说明。

[0162] 阳离子(ZaI-1)是上述通式(ZaI)中R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>中的至少一个为芳基的芳基铈阳离子。

[0163] 芳基铈化合物中,可以是R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>全部为芳基,也可以是R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>中的一部分为芳基,其余为烷基或环烷基。

[0164] 并且,R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>中的1个是芳基,R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>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<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>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-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)。

[0165] 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。

[0166] 作为芳基铈阳离子中所含的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。芳基可以是

包含具有氧原子、氮原子或硫原子等的杂环结构的芳基。作为杂环结构，可以举出吡咯残基、呋喃残基、噻吩残基、吡啶残基、苯并呋喃残基及苯并噻吩残基等。当芳基铕阳离子具有2个以上的芳基时，2个以上的芳基可以相同，也可以不同。

[0167] 芳基铕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。

[0168] 作为 $R^{201} \sim R^{203}$ 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。

[0169] 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。

[0170] 接着，对阳离子(ZaI-2)进行说明。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173]  $R^{201} \sim R^{203}$ 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。

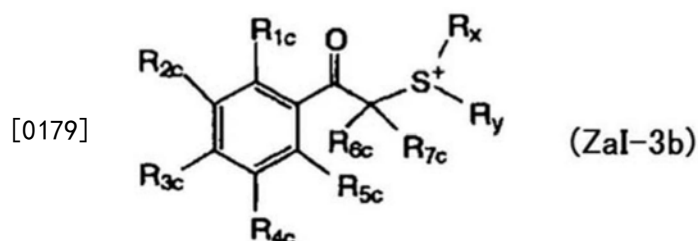
[0174] 作为 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的烷基及环烷基，例如，可以举出碳原子数为1~10的直链状烷基或碳原子数为3~10的支链状烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基），以及碳原子数为3~10的环烷基（例如环戊基、环己基及降冰片基）。

[0175]  $R^{201} \sim R^{203}$ 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。

[0176] 接着，对阳离子(ZaI-3b)进行说明。

[0177] 阳离子(ZaI-3b)是由下述通式(ZaI-3b)表示的阳离子。

[0178] [化学式6]



[0180] 通式(ZaI-3b)中，

[0181]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

[0182]  $R_{6c}$ 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。

[0183]  $R_x$ 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。

[0184]  $R_{1c} \sim R_{5c}$  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。

[0185] 作为上述环,可以举出芳香族或非芳香族的烴环、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。

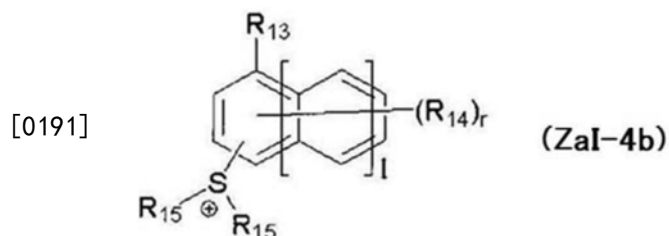
[0186] 作为  $R_{1c} \sim R_{5c}$  中的任意2个以上、 $R_{6c}$  与  $R_{7c}$  以及  $R_x$  与  $R_y$  键合而形成的基团,可以举出亚丁基及亚戊基等亚烷基。该亚烷基中的亚甲基可以被氧原子等杂原子取代。

[0187] 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。

[0188] 接着,对阳离子 (ZaI-4b) 进行说明。

[0189] 阳离子 (ZaI-4b) 是由下述通式 (ZaI-4b) 表示的阳离子。

[0190] [化学式7]



[0192] 通式 (ZaI-4b) 中,

[0193] l 表示0~2的整数。

[0194] r 表示0~8的整数。

[0195]  $R_{13}$  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。

[0196]  $R_{14}$  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  $R_{14}$  时,分别独立地表示羟基等上述基团。

[0197]  $R_{15}$  分别独立地表示烷基、环烷基或萘基。这些基团也可以具有取代基。2个  $R_{15}$  可以相互键合而形成环。当2个  $R_{15}$  相互键合而形成环时,可以在环骨架内含有氧原子或氮原子等杂原子。在一个方式中,优选2个  $R_{15}$  为亚烷基,并且相互键合而形成环结构。

[0198] 在通式 (ZaI-4b) 中, $R_{13}$ 、 $R_{14}$  及  $R_{15}$  的烷基为直链状或支链状。烷基的碳原子数优选为1~10。作为烷基,更优选为甲基、乙基、正丁基或叔丁基等。

[0199] 接着,对通式 (ZaII) 进行说明。

[0200] 通式 (ZaII) 中, $R^{204}$  及  $R^{205}$  分别独立地表示芳基、烷基或环烷基。

[0201] 作为  $R^{204}$  及  $R^{205}$  的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。 $R^{204}$  及  $R^{205}$  的芳基可以是包含具有氧原子、氮原子或硫原子等的杂环的芳基。作为具有杂环的芳基的骨架,例如,可以举出吡咯、咪唑、噻吩、吡啶、苯并咪唑及苯并噻吩等。

[0202] 作为  $R^{204}$  及  $R^{205}$  的烷基及环烷基,优选碳原子数为1~10的直链状烷基或碳原子数为3~10的支链状烷基 (例如,甲基、乙基、丙基、丁基或戊基) 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)。

[0203]  $R^{204}$ 及 $R^{205}$ 的芳基、烷基及环烷基可以分别独立地具有取代基。作为 $R^{204}$ 及 $R^{205}$ 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。

[0204] 特定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。

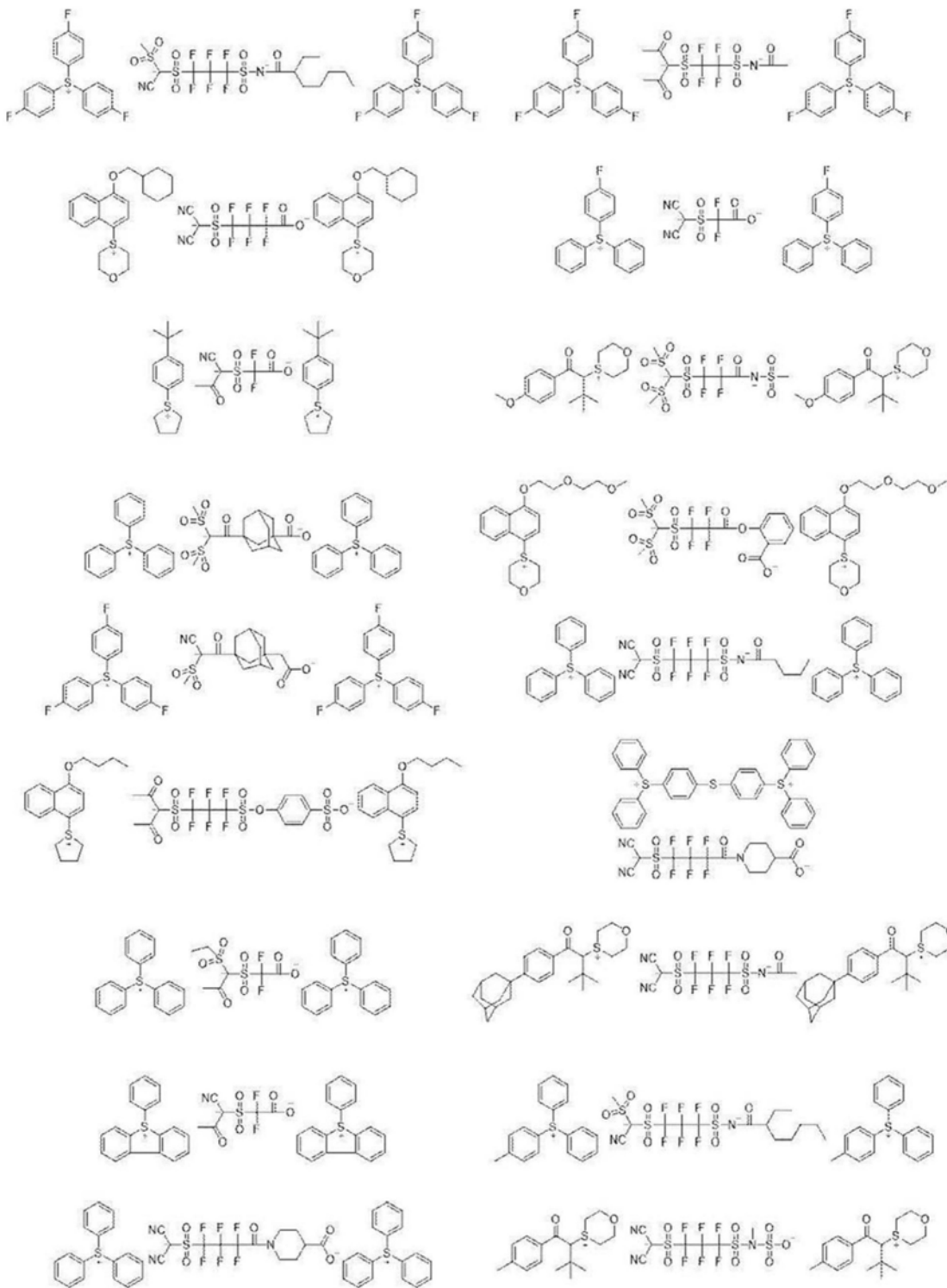
[0205] 相对于组合物的总固体成分,特定光产酸剂的含量优选为0.1~35质量%,更优选为1~20质量%,进一步优选为5~15质量%。

[0206] 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。

[0207] 特定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。

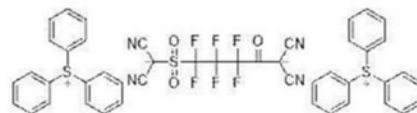
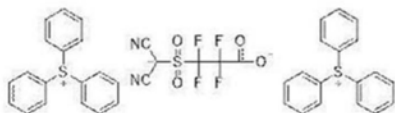
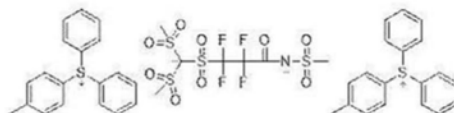
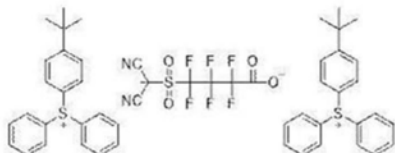
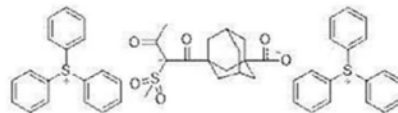
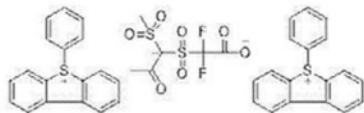
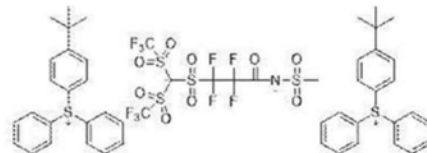
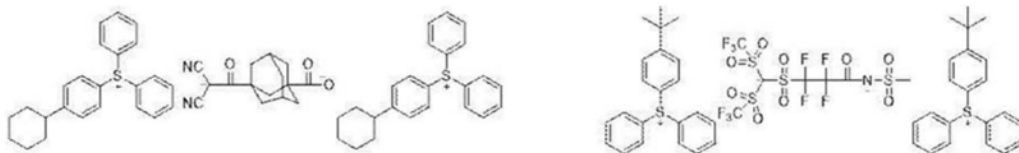
[0208] 以下示出特定化合物的优选例。下述的例示化合物中,阴离子(相当于 $A^-L-B^-$ 的部分)与阳离子(相当于 $M_1^+$ 或 $M_2^+$ 的部分)的组合可以适当地交换。

[0209] [化学式8]

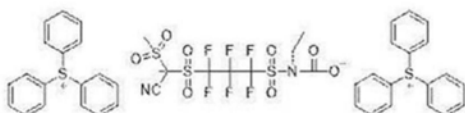
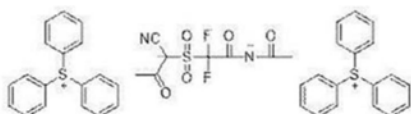
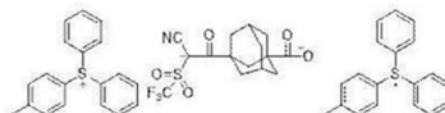
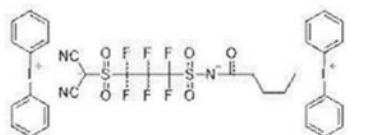
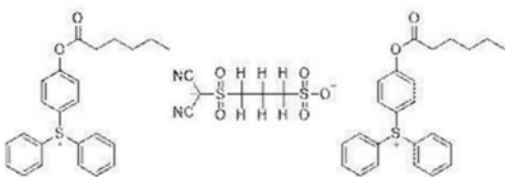
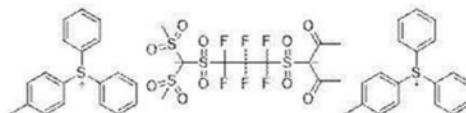
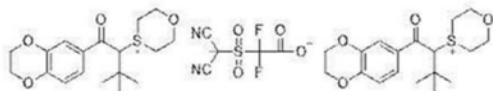


[0210]

[0211] [化学式9]

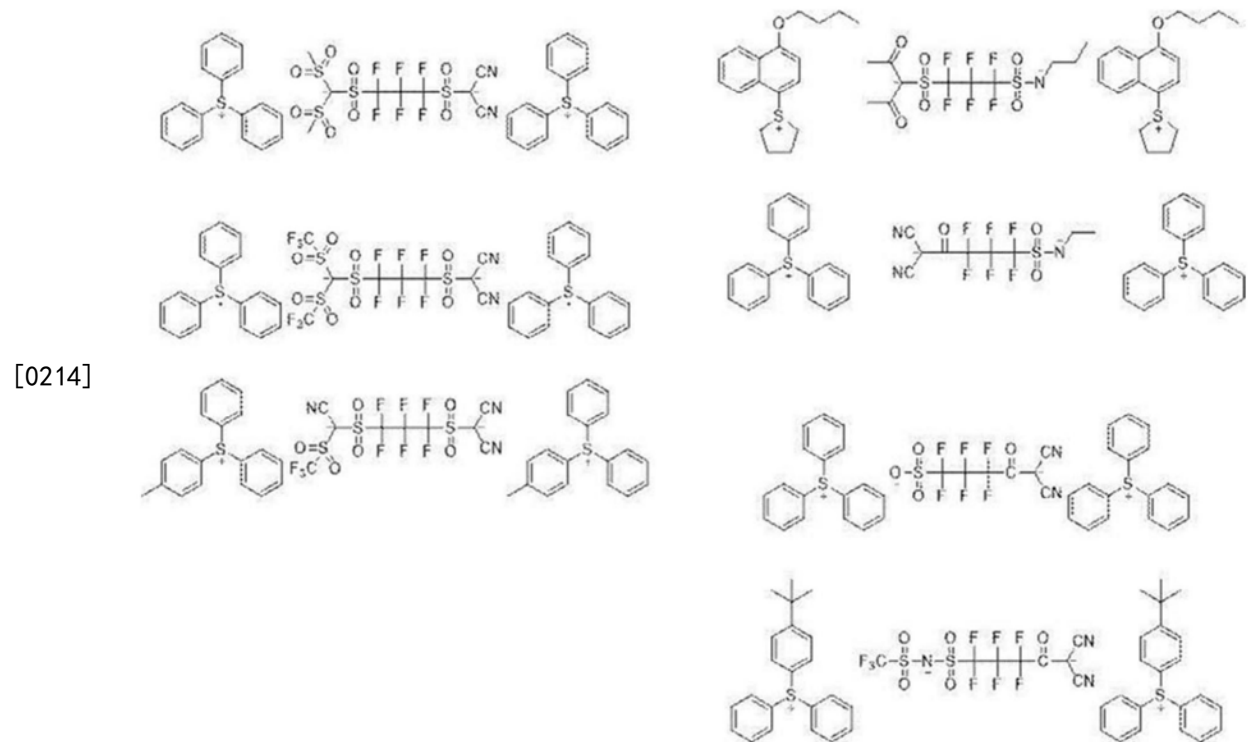


[0212]



[0213] [化学式10]





[0215] (酸分解性树脂(树脂(A)))

[0216] 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)”)。

[0217] 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。

[0218] 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。

[0219] <具有酸分解性基团的重复单元>

[0220] 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。

[0221] 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。

[0222] 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。

[0223] 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。

[0224] 式(Y1):  $-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

[0225] 式(Y2):  $-C(=O)OC(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

[0226] 式(Y3):  $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

[0227] 式(Y4) : -C(Rn) (H) (Ar)

[0228] 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。

[0229] 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。

[0230]  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个也可以键合而形成单环或多环。

[0231] 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。

[0232] 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。

[0233] 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。

[0234] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的烯基,优选为乙烯基。

[0235] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环,优选为环烷基。作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环烷基,优选为环戊基或环己基等单环的环烷基、或者降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基或金刚烷基等多环的环烷基,更优选碳原子数为5~6的单环的环烷基。

[0236]  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 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。

[0237] 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。

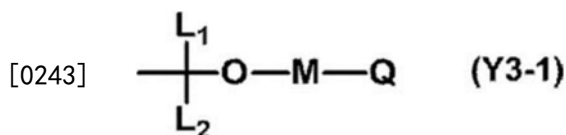
[0238] 式(Y3)中, $R_{36} \sim R_{38}$ 分别独立地表示氢原子或1价的有机基团。 $R_{37}$ 与 $R_{38}$ 可以相互键合而形成环。作为1价的有机基团,可以举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等。 $R_{36}$ 还优选为氢原子。

[0239] 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。

[0240] 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。

[0241] 作为式(Y3),优选为由下述式(Y3-1)表示的基团。

[0242] [化学式11]



[0244] 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)。

[0245] M表示单键或2价的连接基团。

[0246] 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)。

[0247] 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。

[0248] 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。

[0249]  $Q$ 、 $M$ 及 $L_1$ 中的至少2个可以键合而形成环(优选为5元环或6元环)。

[0250] 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 $T_g$ (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。

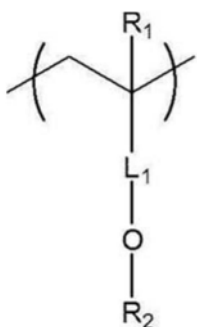
[0251] 式(Y4)中, $Ar$ 表示芳香环基。 $R_n$ 表示烷基、环烷基或芳基。 $R_n$ 与 $Ar$ 可以彼此键合而形成非芳香族环。 $Ar$ 更优选为芳基。

[0252] 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。

[0253] 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。

[0254] 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。

[0255] [化学式12]



[0256] (A)

[0257]  $L_1$ 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。

[0258]  $L_1$ 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 $-CO-$ 或 $-$ 亚芳基 $-$ 具有氟原子或碘原子的亚烷基 $-$ 。

[0259] 作为亚芳基,优选为亚苯基。

[0260] 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。

[0261] 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。

[0262]  $R_1$ 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。

[0263] 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。

[0264] 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。

[0265] 上述烷基也可以含有除卤素原子以外的氧原子等杂原子。

[0266]  $R_2$ 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。

[0267] 其中,作为脱离基,可以举出由式(Z1)~(Z4)表示的基团。

[0268] 式(Z1):  $-C(R_{x_{11}})(R_{x_{12}})(R_{x_{13}})$

[0269] 式(Z2):  $-C(=O)OC(R_{x_{11}})(R_{x_{12}})(R_{x_{13}})$

[0270] 式(Z3):  $-C(R_{136})(R_{137})(OR_{138})$

[0271] 式(Z4):  $-C(R_{n_1})(H)(Ar_1)$

[0272] 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。

[0273]  $R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$ 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。

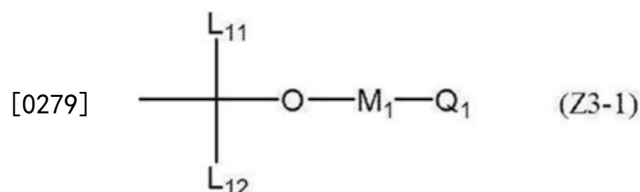
[0274] 式(Z3)中, $R_{136} \sim R_{138}$ 分别独立地表示氢原子或可以具有氟原子或碘原子的1价的有机基团。 $R_{137}$ 与 $R_{138}$ 可以相互键合而形成环。作为可以具有氟原子或碘原子的1价的有机基团,可以举出可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基、可以具有氟原子或碘原子的芳烷基及将它们组合而成的基团(例如,将烷基与环烷基组合而成的基团)。

[0275] 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。

[0276] 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。

[0277] 作为式(Z3),优选为由下述式(Z3-1)表示的基团。

[0278] [化学式13]



[0280] 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)。

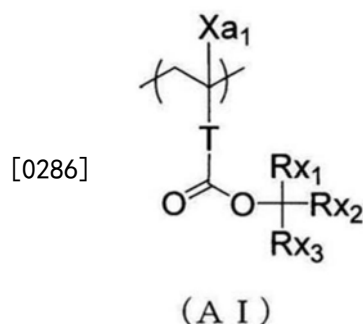
[0281]  $M_1$ 表示单键或2价的连接基团。

[0282]  $Q_1$ 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)。

[0283] 式(Y4)中, $Ar_1$ 表示可以具有氟原子或碘原子的芳香环基。 $Rn_1$ 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。 $Rn_1$ 与 $Ar_1$ 可以相互键合而形成非芳香族环。

[0284] 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。

[0285] [化学式14]



[0287] 通式(AI)中,

[0288]  $Xa_1$ 表示氢原子或可以具有取代基的烷基。

[0289] T表示单键或2价的连接基团。

[0290]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 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。

[0291]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 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)。

[0292] 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。

[0293] 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。

[0294] 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。

[0295] 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。

[0296] 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、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。

[0297] 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。

[0298] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的烯基,优选为乙烯基。

[0299] 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。

[0300]  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 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。

[0301] 由通式(AI)表示的重复单元优选为例如 $R_{x_1}$ 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。

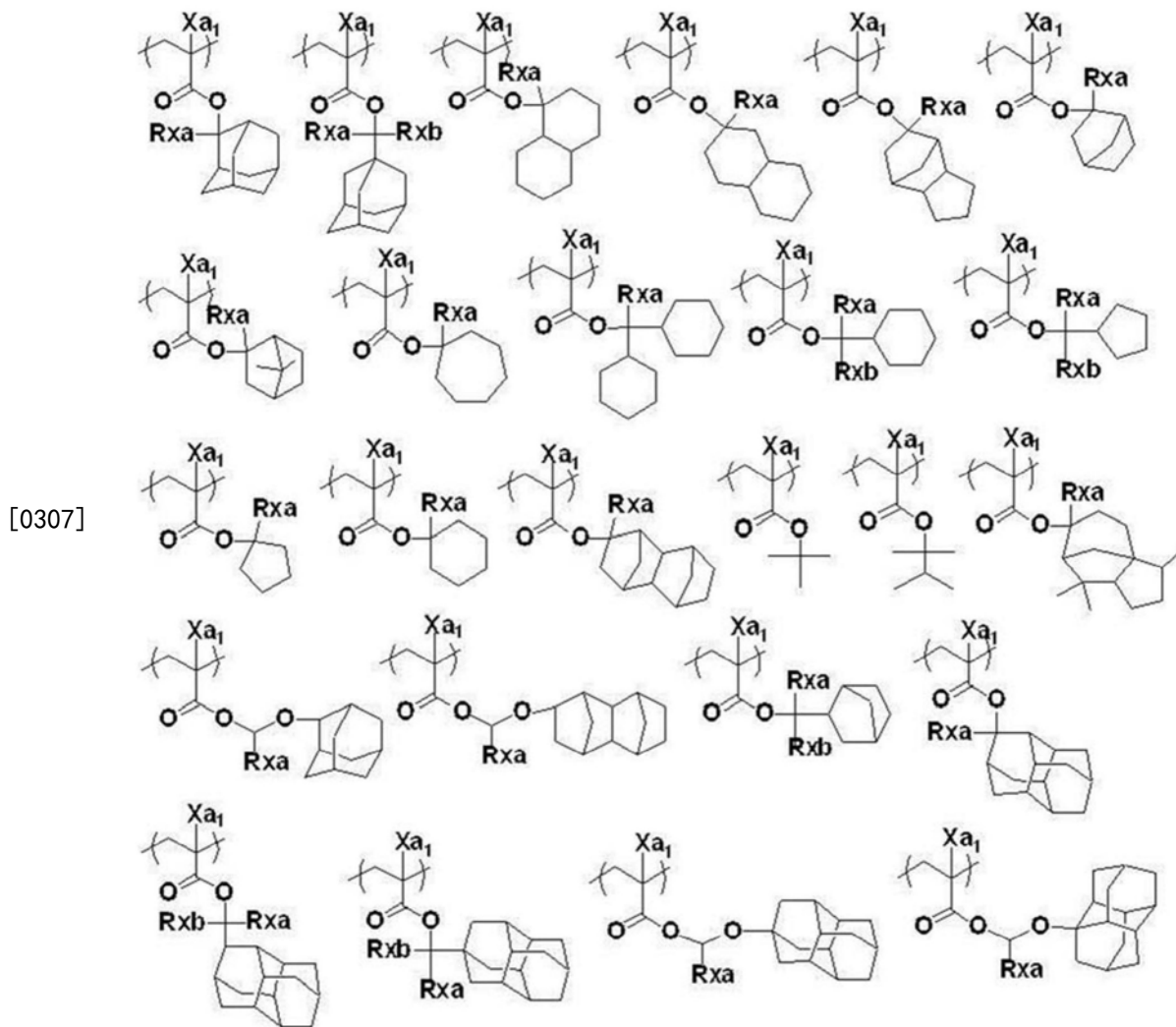
[0302] 当上述各基团具有取代基时,作为取代基,例如,可以举出烷基(碳原子数为1~4)、卤素原子、羟基、烷氧基(碳原子数为1~4)、羧基及烷氧基羰基(碳原子数为2~6)等。取代基中的碳原子数优选为8以下。

[0303] 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( $X_{a_1}$ 表示氢原子或甲基,并且T表示单键的重复单元)。

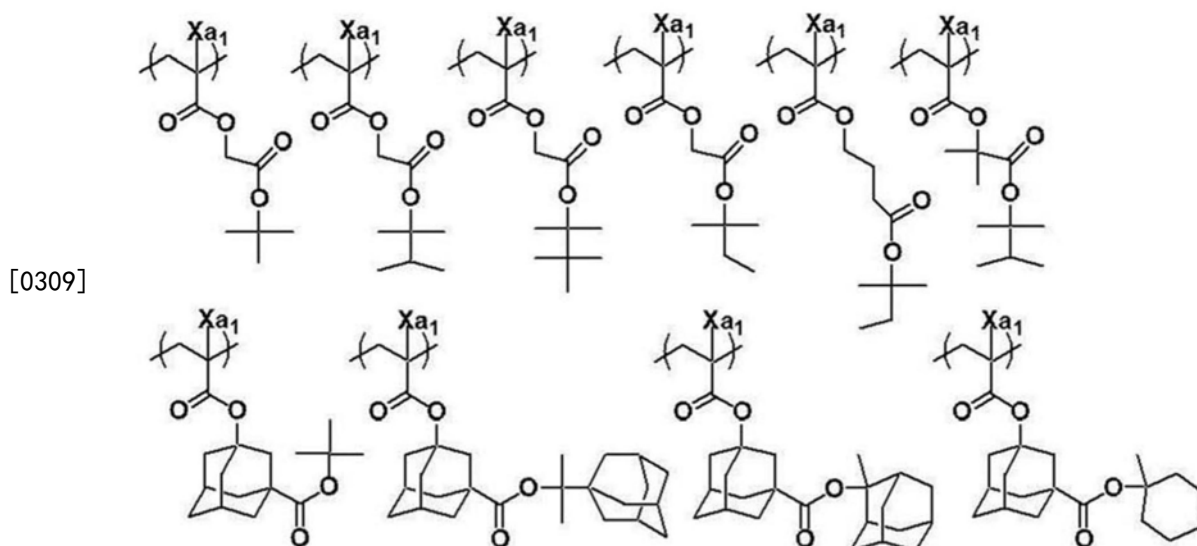
[0304] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有酸分解性基团的重复单元的含量优选为15摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,尤其优选为60摩尔%以下。

[0305] 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, $X_{a_1}$ 表示H、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 及 $CH_2OH$ 中的任一个, $R_{xa}$ 及 $R_{xb}$ 分别表示碳原子数为1~5的直链状或支链状的烷基。

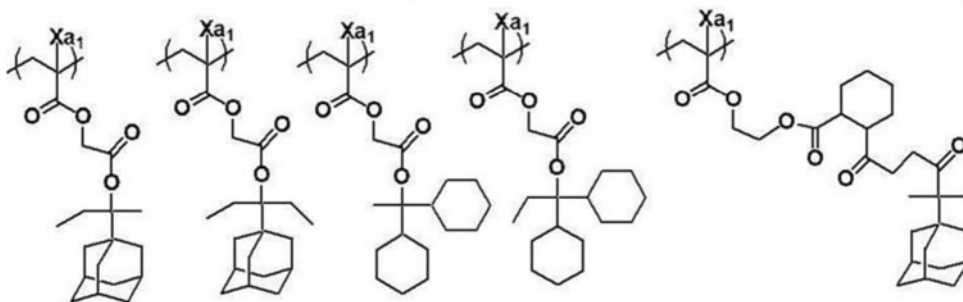
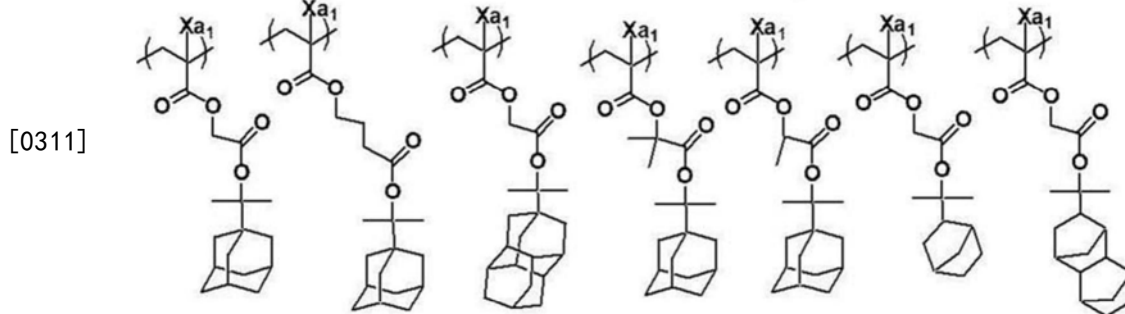
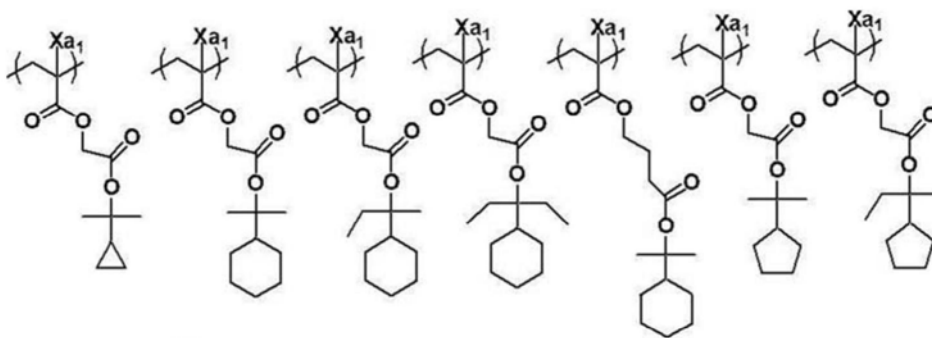
[0306] [化学式15]



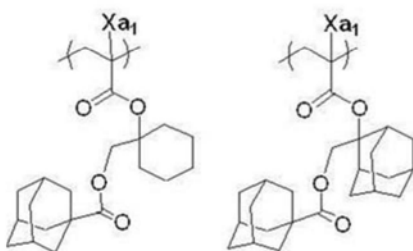
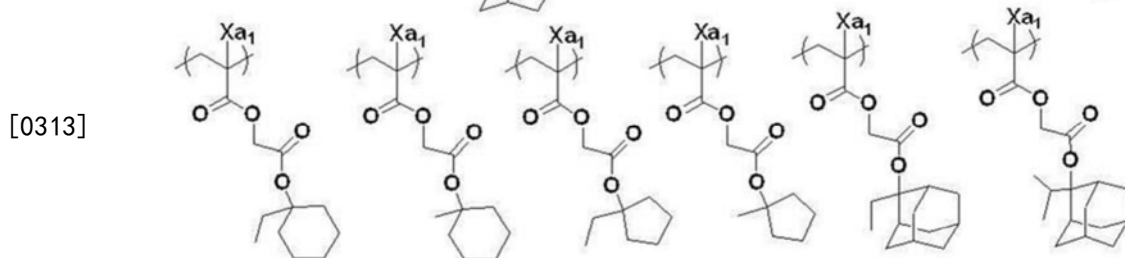
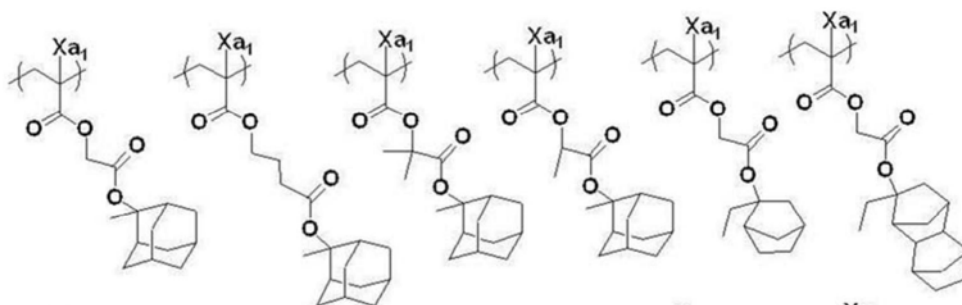
[0308] [化学式16]



[0310] [化学式17]

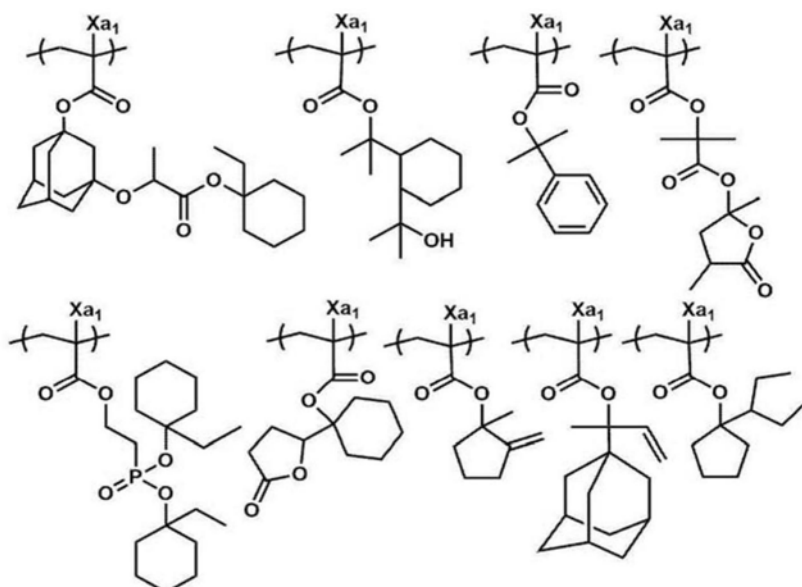


[0312] [化学式18]

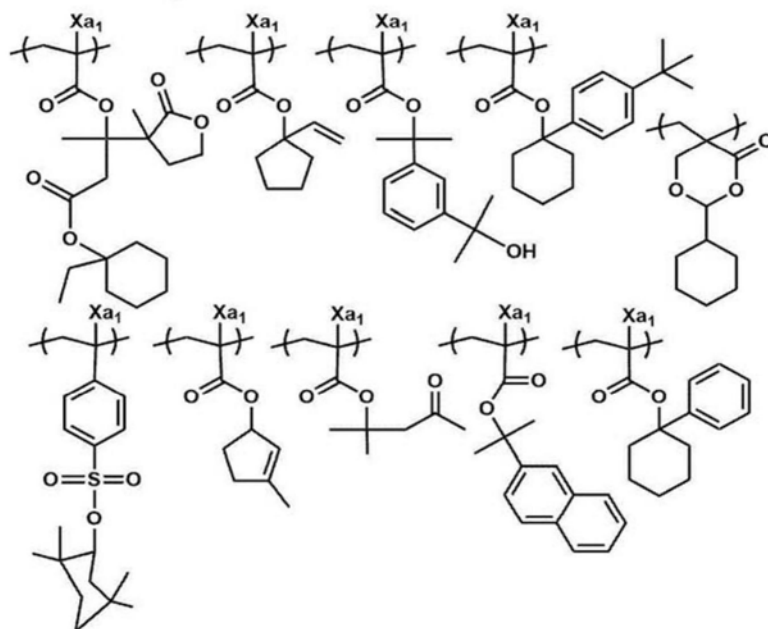




[0314] [化学式19]



[0315]



[0316] 树脂(A)也可以包含除上述重复单元以外的重复单元。

[0317] 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。

[0318] A组:由以下重复单元(20)~(29)组成的组。

[0319] (20) 后述的具有酸基的重复单元

[0320] (21) 后述的具有氟原子或碘原子的重复单元

[0321] (22) 后述的具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元

[0322] (23) 后述的具有光产酸基团的重复单元

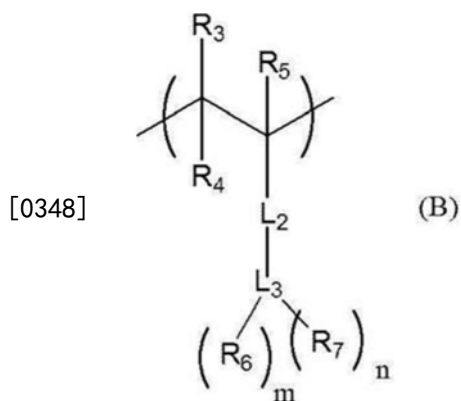
[0323] (24) 后述的由通式(V-1)或下述通式(V-2)表示的重复单元

[0324] (25) 后述的由式(A)表示的重复单元

[0325] (26) 后述的由式(B)表示的重复单元

[0326] (27) 后述的由式(C)表示的重复单元

- [0327] (28) 后述的由式 (D) 表示的重复单元
- [0328] (29) 后述的由式 (E) 表示的重复单元
- [0329] B组:由以下重复单元 (30) ~ (32) 组成的组。
- [0330] (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
- [0331] (31) 后述的具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元
- [0332] (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
- [0333] 当使用本发明的组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂 (A) 优选具有选自由上述A组组成的组中的至少一种重复单元。
- [0334] 并且,当使用组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂 (A) 优选含有氟原子及碘原子中的至少一方。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。
- [0335] 并且,当使用组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂 (A) 还优选包含具有芳香族基团的重复单元。
- [0336] 当使用本发明的组合物作为ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂 (A) 优选具有选自由上述B组组成的组中的至少一种重复单元。
- [0337] 另外,当使用本发明的组合物作为ArF用感光化射线性或感放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。
- [0338] 并且,当使用组合物作为ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂 (A) 优选不具有芳香族基团。
- [0339] <具有酸基的重复单元>
- [0340] 树脂 (A) 也可以包含具有酸基的重复单元。
- [0341] 作为酸基,优选pKa为13以下的酸基。
- [0342] 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。
- [0343] 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。
- [0344] 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。
- [0345] 具有酸基的重复单元可以具有氟原子或碘原子。
- [0346] 作为具有酸基的重复单元,优选为由式 (B) 表示的重复单元。
- [0347] [化学式20]



[0349]  $R_3$ 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。

[0350] 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 $-L_4-R_8$ 表示的基团。 $L_4$ 表示单键或酯基。 $R_8$ 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。

[0351]  $R_4$ 及 $R_5$ 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。

[0352]  $L_2$ 表示单键或酯基。

[0353]  $L_3$ 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。

[0354]  $R_6$ 表示羟基或氟化醇基(优选六氟异丙醇基)。另外,当 $R_6$ 为羟基时, $L_3$ 优选为 $(n+m+1)$ 价的芳族烃环基。

[0355]  $R_7$ 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。

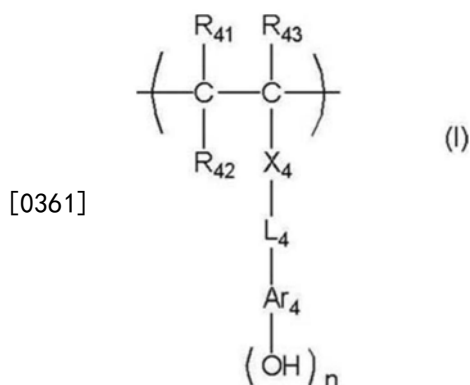
[0356]  $m$ 表示1以上的整数。 $m$ 优选为1~3的整数,更优选为1~2的整数。

[0357]  $n$ 表示0或1以上的整数。 $n$ 优选为1~4的整数。

[0358] 另外, $(n+m+1)$ 优选为1~5的整数。

[0359] 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。

[0360] [化学式21]

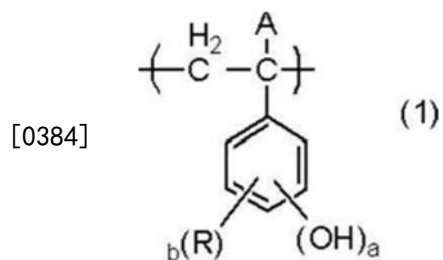


[0362] 通式(I)中,

[0363]  $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及 $R_{43}$ 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, $R_{42}$ 可以与 $Ar_4$ 键合而形成环,此时的 $R_{42}$ 表示单键或亚烷基。

[0364]  $X_4$ 表示单键、 $-COO-$ 或 $-CONR_{64}-$ , $R_{64}$ 表示氢原子或烷基。

- [0365]  $L_4$ 表示单键或亚烷基。
- [0366]  $Ar_4$ 表示(n+1)价的芳香环基,当其与 $R_{42}$ 键合而形成环时,表示(n+2)价的芳香环基。
- [0367] n表示1~5的整数。
- [0368] 作为通式(I)中的 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及 $R_{43}$ 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。
- [0369] 作为通式(I)中的 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及 $R_{43}$ 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。
- [0370] 作为通式(I)中的 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及 $R_{43}$ 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。
- [0371] 作为通式(I)中的 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及 $R_{43}$ 的烷氧基羰基中所含的烷基,优选为与上述 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及 $R_{43}$ 中的烷基相同的烷基。
- [0372] 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。
- [0373]  $Ar_4$ 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。
- [0374] 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。
- [0375] (n+1)价的芳香环基还可以具有取代基。
- [0376] 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。
- [0377] 作为由 $X_4$ 表示的 $-CONR_{64}-$ ( $R_{64}$ 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。
- [0378] 作为 $X_4$ ,优选为单键、 $-COO-$ 或 $-CONH-$ ,更优选为单键或 $-COO-$ 。
- [0379] 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。
- [0380] 作为 $Ar_4$ ,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。
- [0381] 由通式(I)表示的重复单元优选具备羟基苯乙烯结构。即, $Ar_4$ 优选为苯环基。
- [0382] 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。
- [0383] [化学式22]



[0385] 通式(1)中,

[0386] A表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子或氰基。

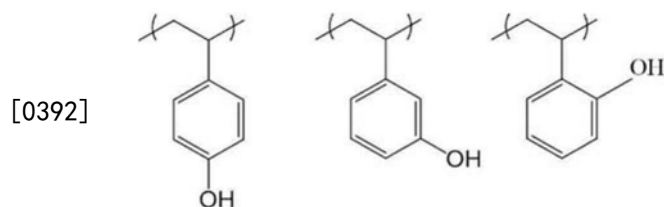
[0387] R表示卤素原子、烷基、环烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基、烷基磺酰氧基、烷氧基羰基或芳氧基羰基,存在多个的情况下,可以相同,也可以不同。具有多个R的情况下,其可以彼此共同地形成环。作为R,优选为氢原子。

[0388] a表示1~3的整数。

[0389] b表示0~(5-a)的整数。

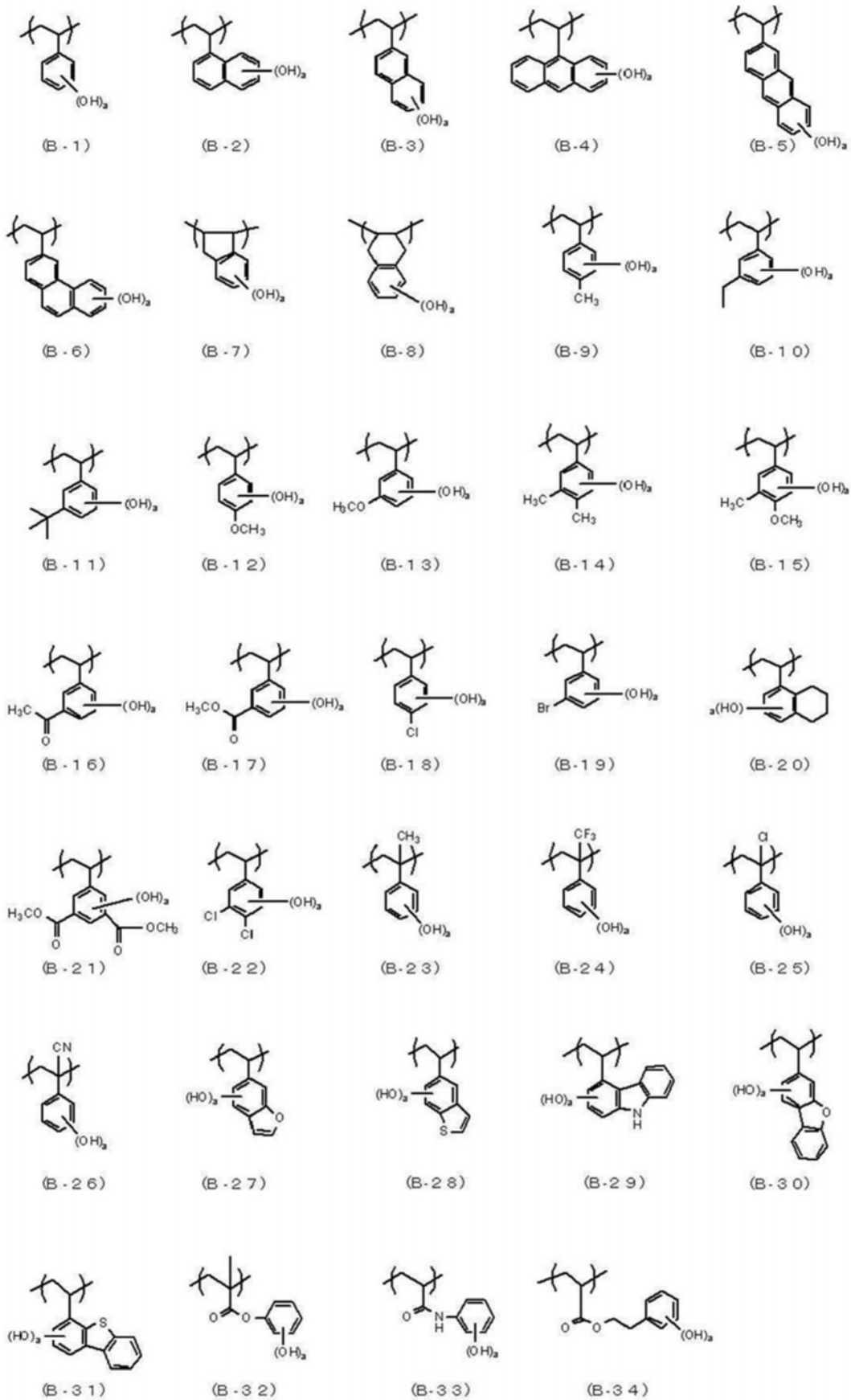
[0390] 以下例示出具有酸基的重复单元。式中,a表示1或2。

[0391] [化学式23]

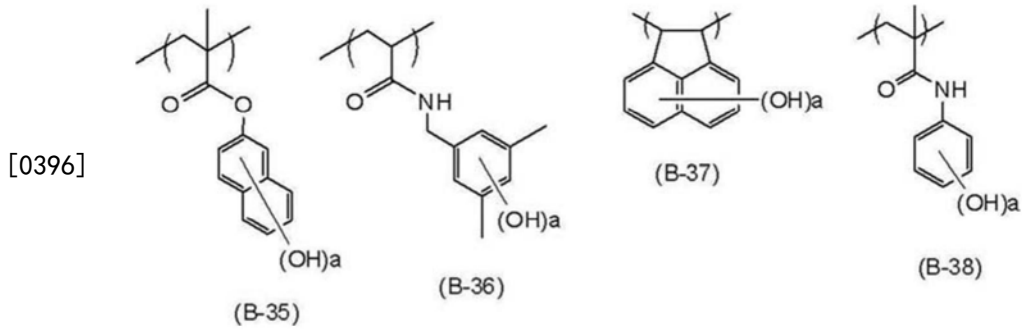


[0393] [化学式24]

[0394]

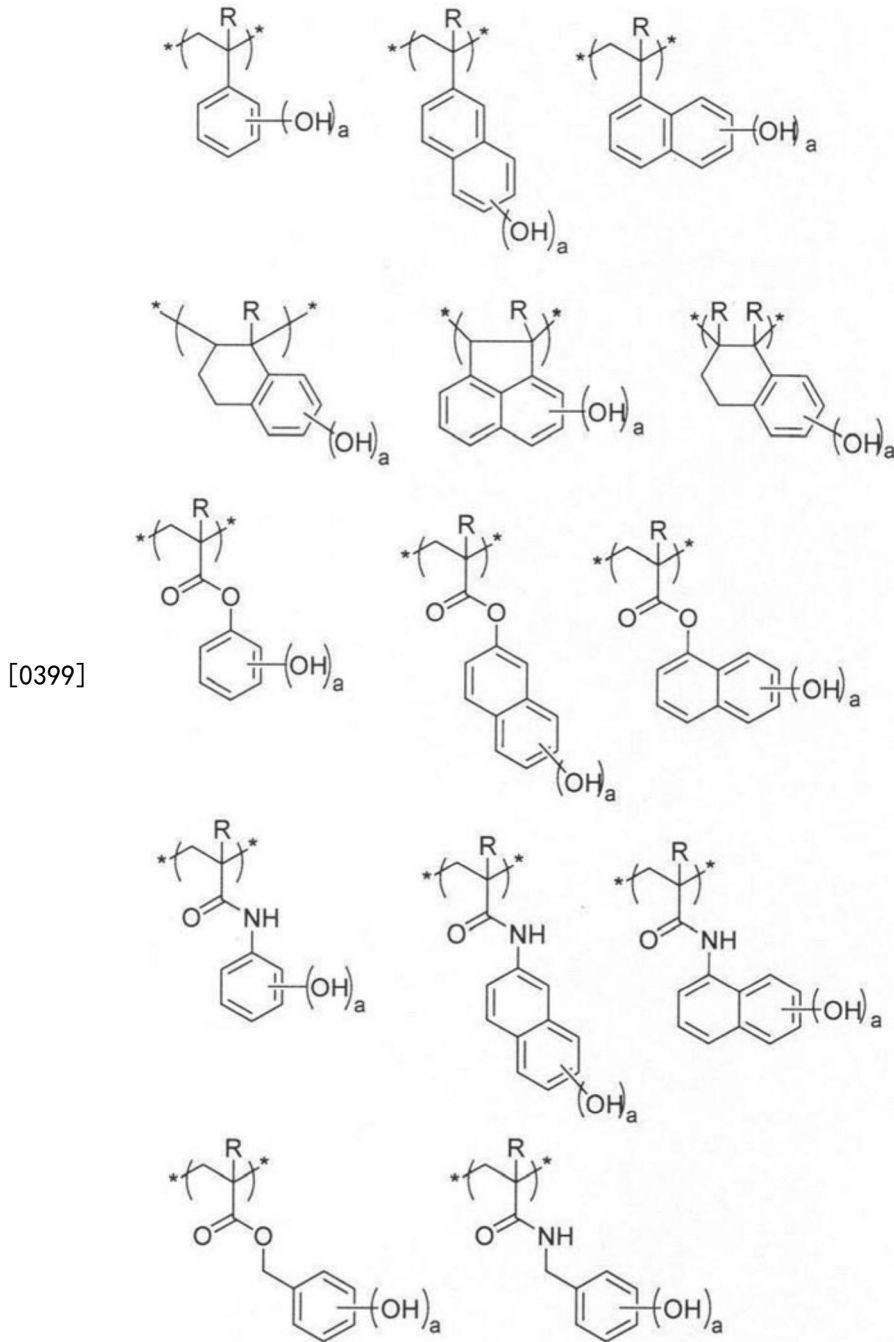


[0395] [化学式25]

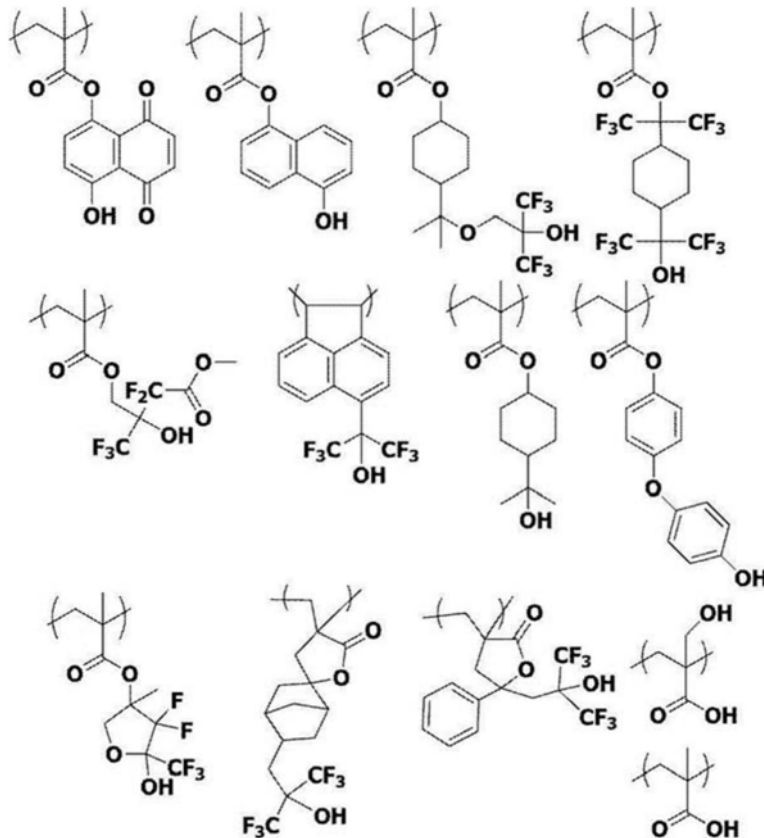


[0397] 另外,在上述重复单元中,优选为以下具体记载的重复单元。式中,R表示氢原子或甲基,a表示2或3。

[0398] [化学式26]



[0400] [化学式27]



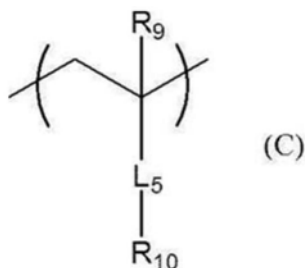
[0402] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有酸基的重复单元的含量优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为70摩尔%以下,更优选为65摩尔%以下,进一步优选为60摩尔%以下。

[0403] <具有氟原子或碘原子的重复单元>

[0404] 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。

[0405] 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。

[0406] [化学式28]



[0408]  $L_5$ 表示单键或酯基。

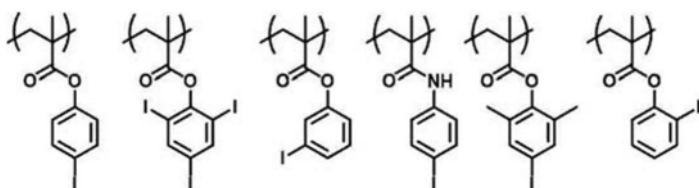
[0409]  $R_9$ 表示氢原子或可以具有氟原子或碘原子的烷基。

[0410]  $R_{10}$ 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。

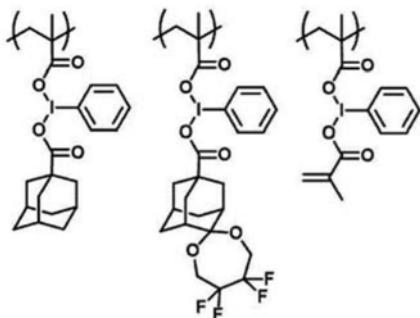


[0411] 以下例示出具有氟原子或碘原子的重复单元。

[0412] [化学式29]



[0413]



[0414] 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。

[0415] 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。

[0416] 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。

[0417] 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。

[0418] <具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元>

[0419] 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”)。

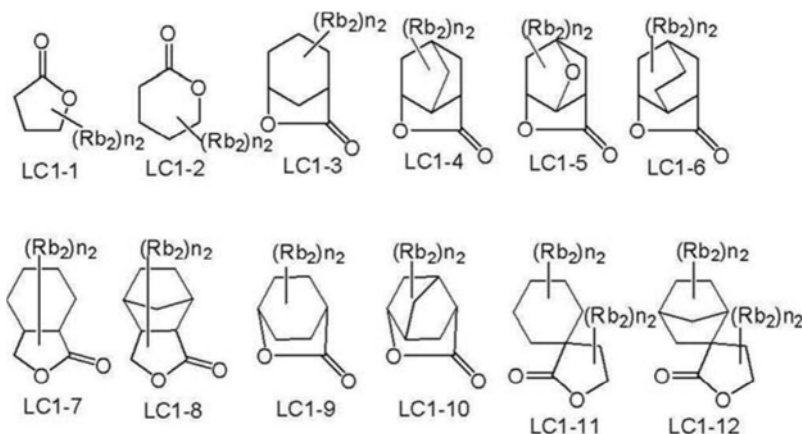
[0420] 具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元还优选不具有六氟丙醇基等酸基。

[0421] 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。

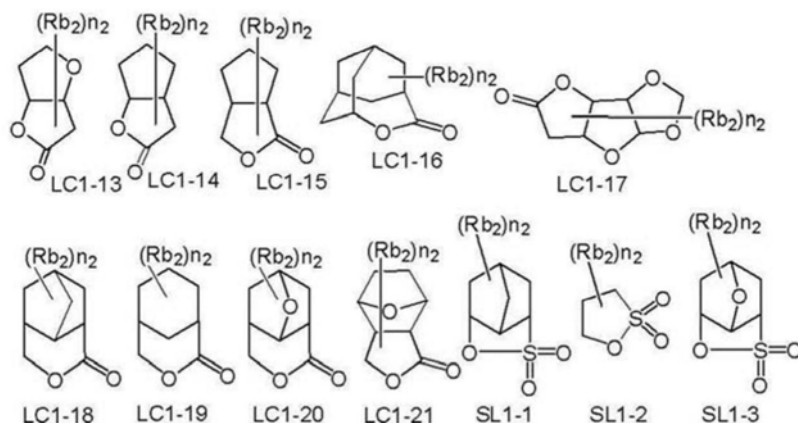
[0422] 树脂(A)优选包含从由下述通式(LC1-1)~(LC1-21)中的任一个表示的内酯结构或由下述通式(SL1-1)~(SL1-3)中的任一个表示的磺内酯结构的环元原子中抽取1个以上的氢原子而成的具有内酯基或磺内酯基的重复单元。

[0423] 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。

[0424] [化学式30]



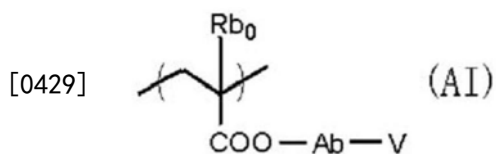
[0425]



[0426] 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。

[0427] 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。

[0428] [化学式31]



[0430] 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。

[0431] 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。

[0432] 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。

[0433]  $Ab$ 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。

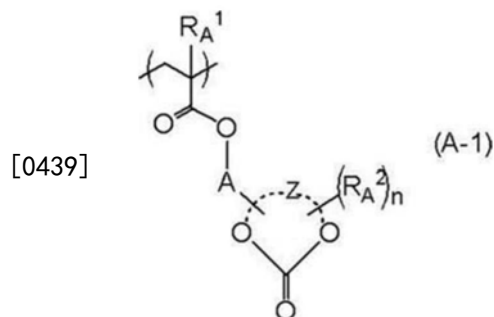
[0434] V表示从由通式(LC1-1)~(LC1-21)中的任一个表示的内酯结构的环元原子中抽取1个氢原子而成的基团,或者从由通式(SL1-1)~(SL1-3)中的任一个表示的磺内酯结构的环元原子中抽取1个氢原子而成的基团。

[0435] 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。

[0436] 作为碳酸酯基,优选为环状碳酸酯基。

[0437] 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。

[0438] [化学式32]



[0440] 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)。

[0441] n表示0以上的整数。

[0442]  $R_A^2$ 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。

[0443] A表示单键或2价的连接基团。作为上述2价的连接基团,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。

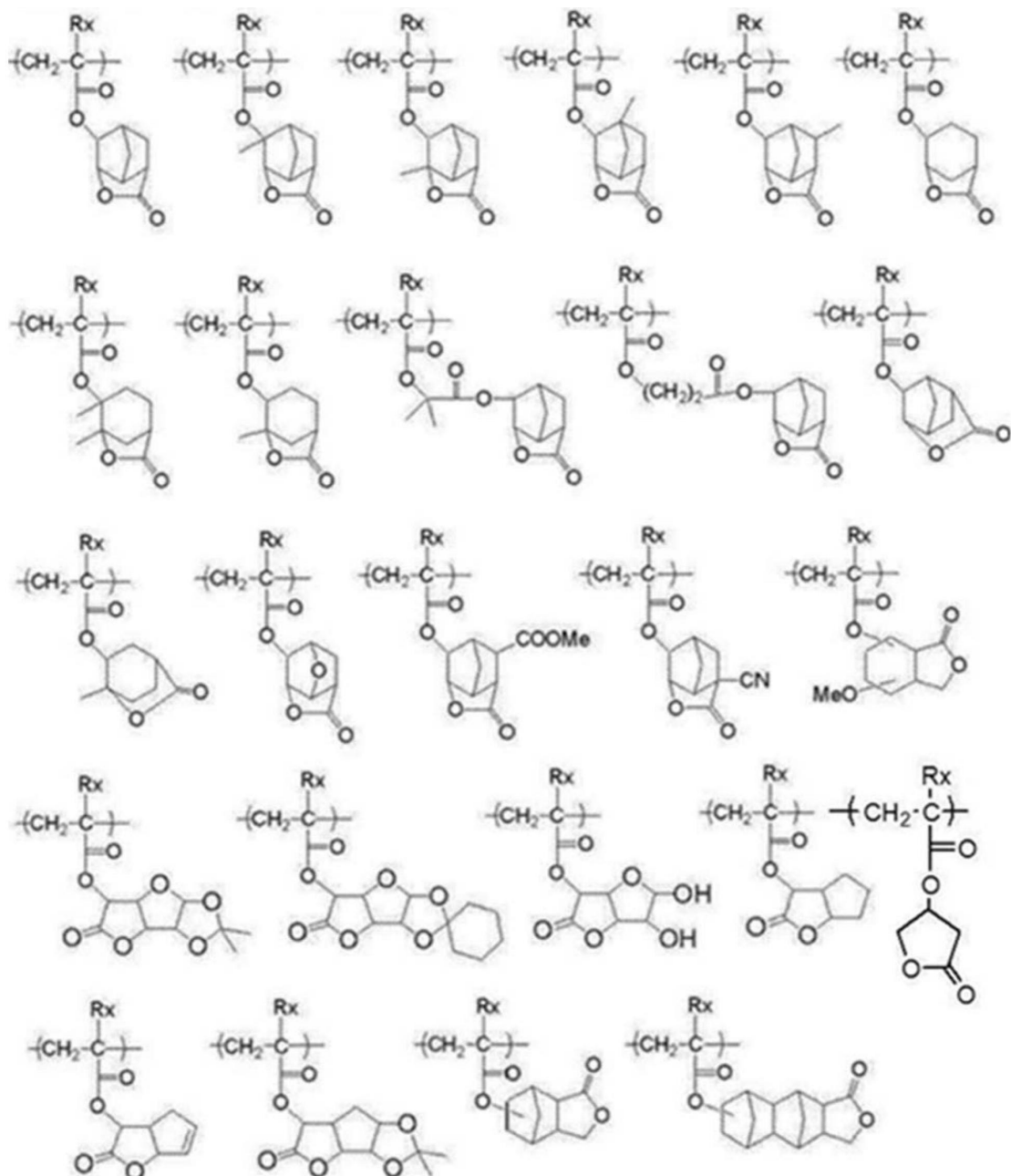
[0444] Z表示与由式中的-O-CO-O-表示的基团一起形成单环或多环的原子团。

[0445] 以下例示出具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元。

[0446] [化学式33]

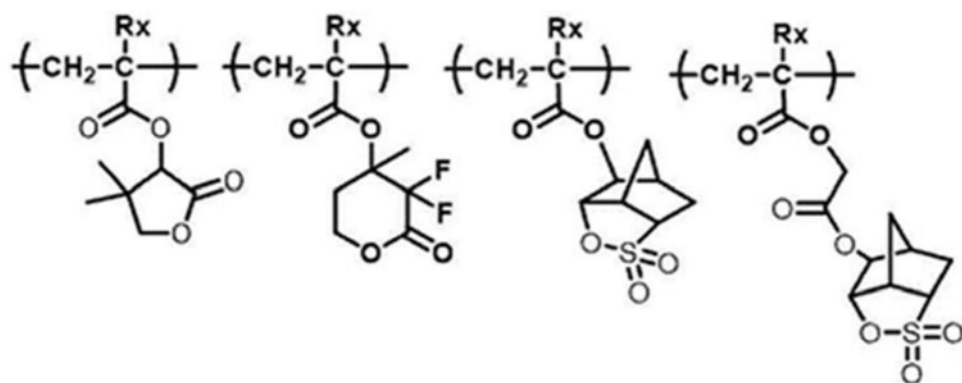
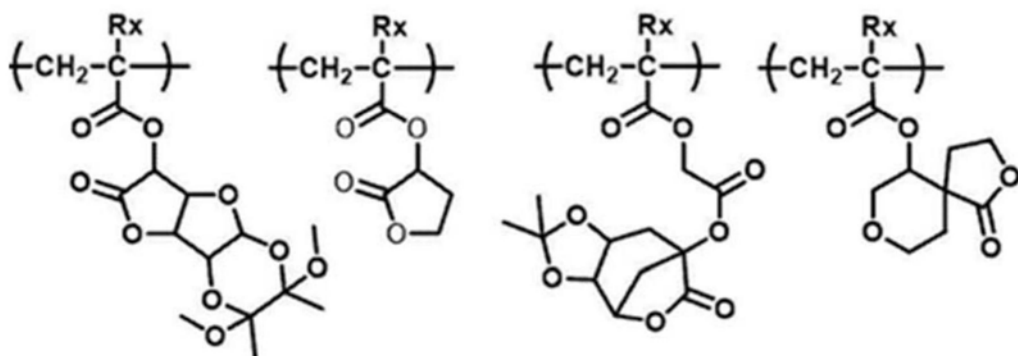
[0447] (式中, $R_x$ 为H、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 或 $CF_3$ )

[0448]

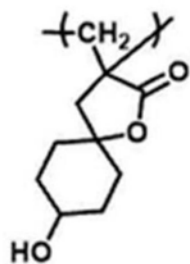
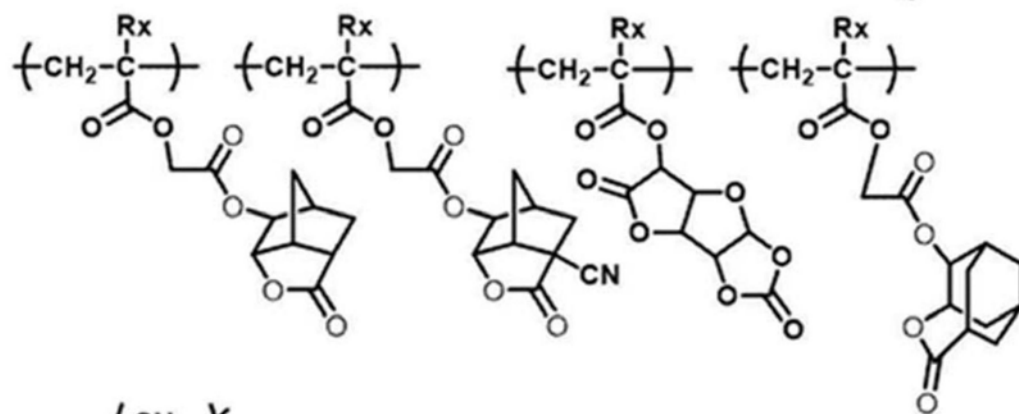


[0449] [化学式34]

[0450] (式中,  $Rx$ 为H、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 或 $CF_3$ )

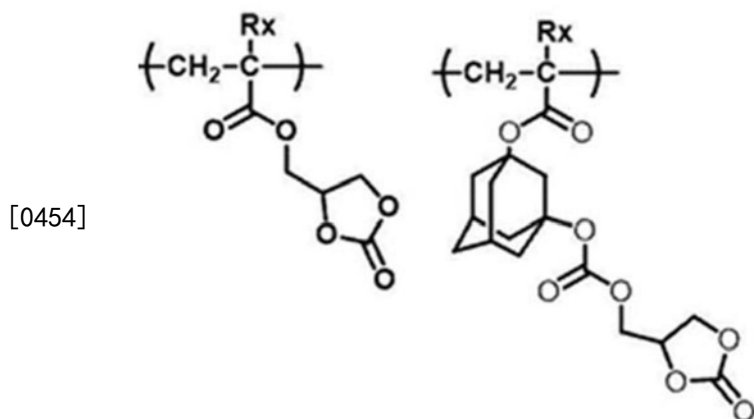


[0451]



[0452] [化学式35]

[0453] (式中,  $\text{Rx}$ 为 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OH}$ 或 $\text{CF}_3$ )



[0455] 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。

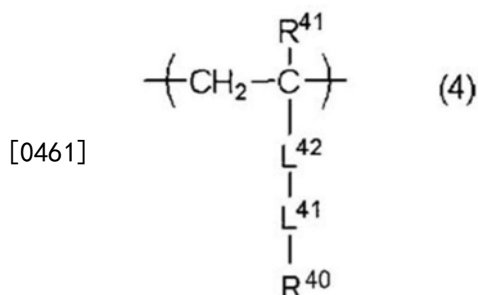
[0456] <具有光产酸基团的重复单元>

[0457] 树脂(A)也可以包含具有通过光化射线或放射线的照射而产生酸的基团(以下,还称为“光产酸基团”)的重复单元来作为除上述以外的重复单元。

[0458] 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放射线的照射而产生酸的化合物(还称为“光产酸剂”)。

[0459] 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。

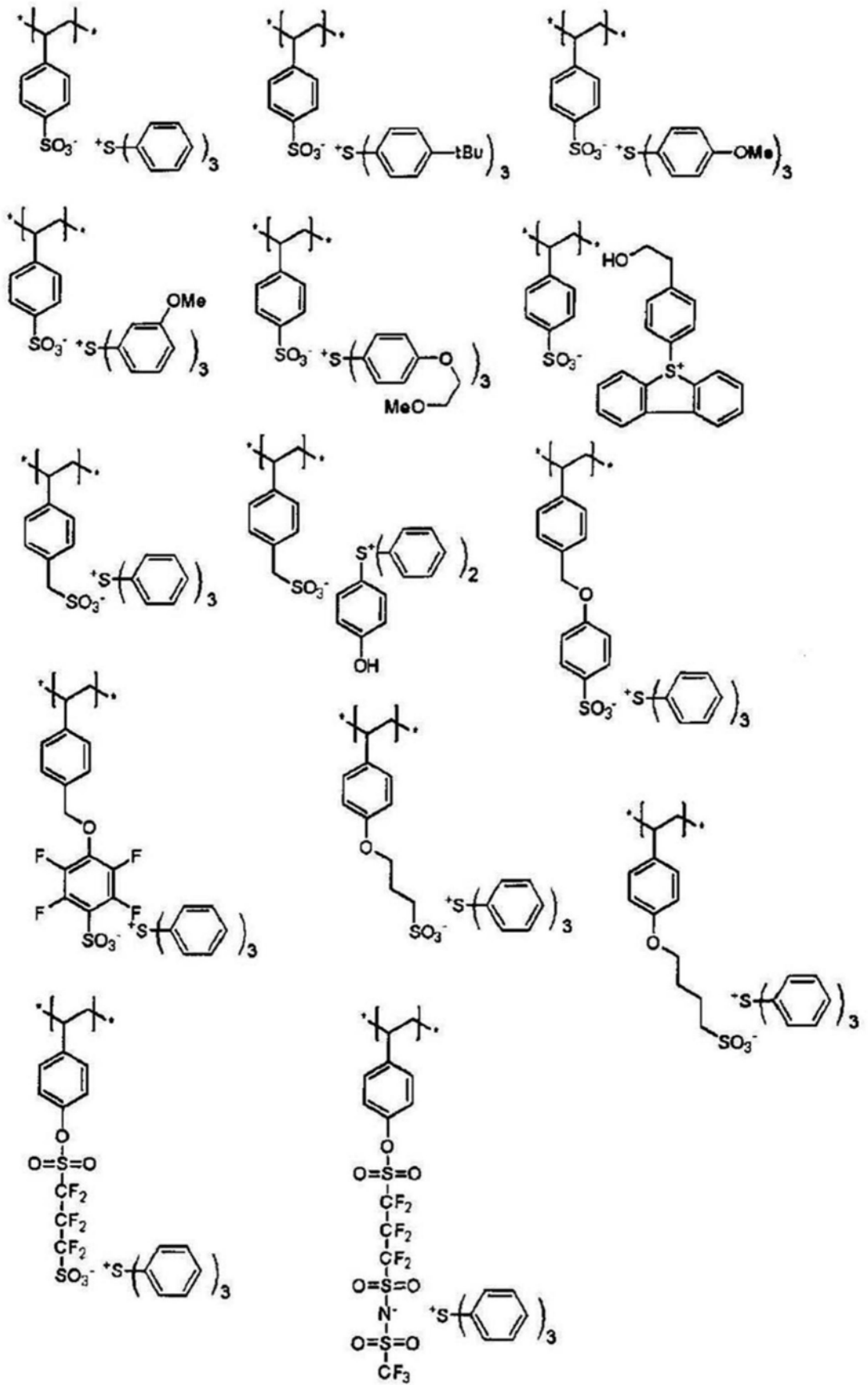
[0460] [化学式36]



[0462]  $\text{R}^{41}$ 表示氢原子或甲基。 $\text{L}^{41}$ 表示单键或2价的连接基团。 $\text{L}^{42}$ 表示2价的连接基团。 $\text{R}^{40}$ 表示通过光化射线或放射线的照射分解从而在侧链产生酸的结构部位。

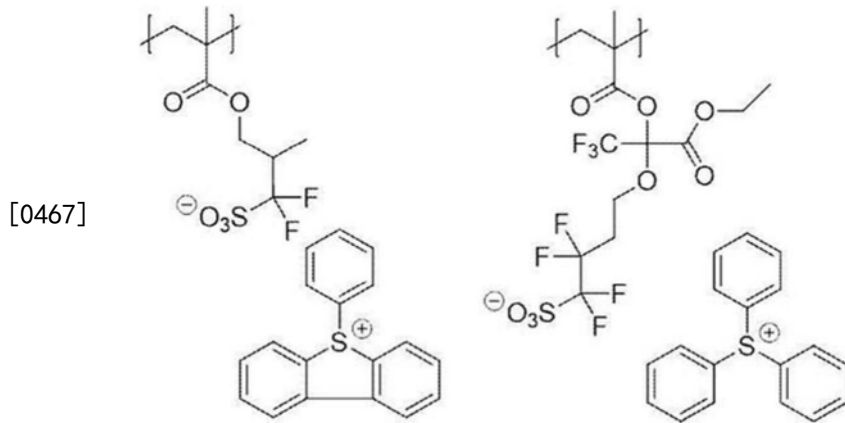
[0463] 以下例示出具有光产酸基团的重复单元。

[0464] [化学式37]



[0465]

[0466] [化学式38]



[0468] 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]中记载的重复单元。

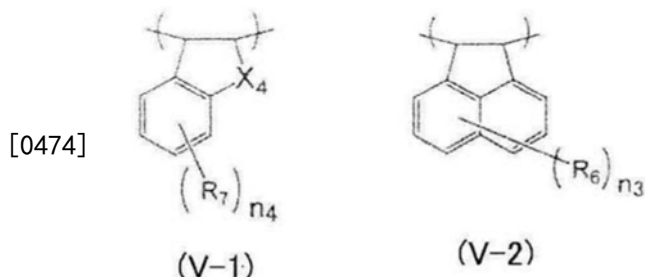
[0469] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有光产酸基团的重复单元的含优选为1摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选30摩尔%以下。

[0470] <由通式(V-1)或下述通式(V-2)表示的重复单元>

[0471] 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。

[0472] 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。

[0473] [化学式39]



[0475] 式中,

[0476]  $R_6$ 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。

[0477]  $n_3$ 表示0~6的整数。

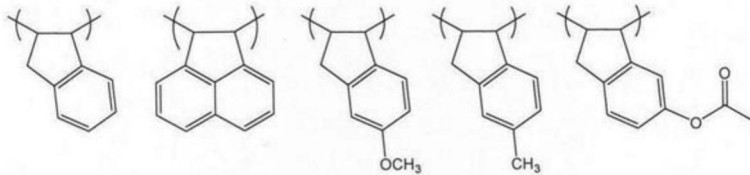
[0478]  $n_4$ 表示0~4的整数。

[0479]  $X^4$ 为亚甲基、氧原子或硫原子。

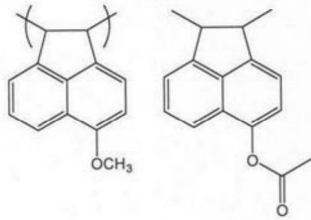
[0480] 以下例示出由通式(V-1)或(V-2)表示的重复单元。

[0481] [化学式40]





[0482]



[0483] &lt;用于降低主链的运动性的重复单元&gt;

[0484] 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。

[0485] 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(℃)。

[0486] 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。

[0487] 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)。

[0488] (a) 将大体积取代基导入主链

[0489] (b) 将多个取代基导入主链

[0490] (c) 将引发树脂(A)之间的相互作用的取代基导入主链附近

[0491] (d) 在环状结构中形成主链

[0492] (e) 将环状结构与主链连接

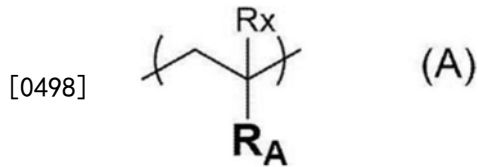
[0493] 另外,树脂(A)优选具有均聚物的Tg显示130℃以上的重复单元。

[0494] 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。

[0495] (由式(A)表示的重复单元)

[0496] 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。

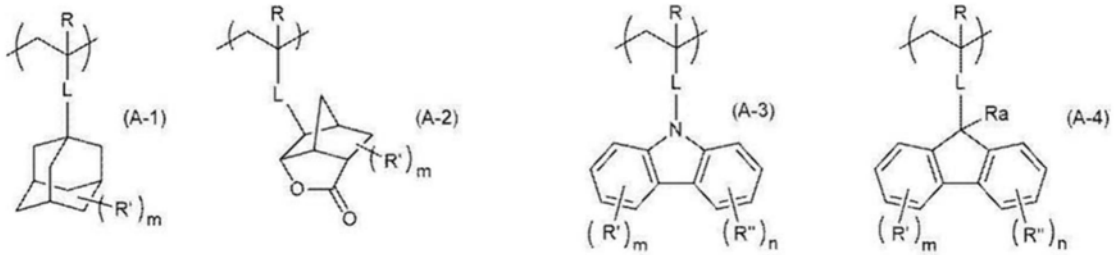
[0497] [化学式41]



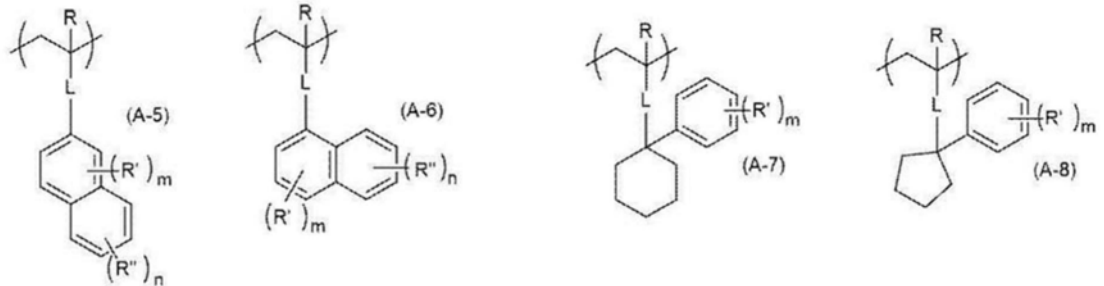
[0499] 式(A)中,  $R_A$ 表示具有多环结构的基团。 $R_x$ 表示氢原子、甲基或乙基。具有多环结构的基团是具有多个环结构的基团,多个环结构可以稠合,也可以不稠合。

[0500] 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。

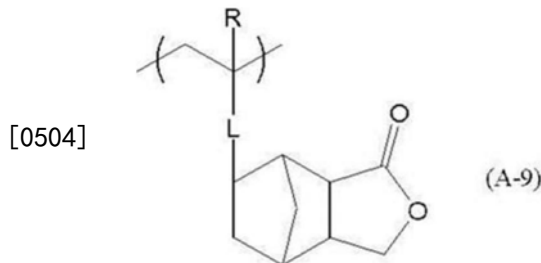
[0501] [化学式42]



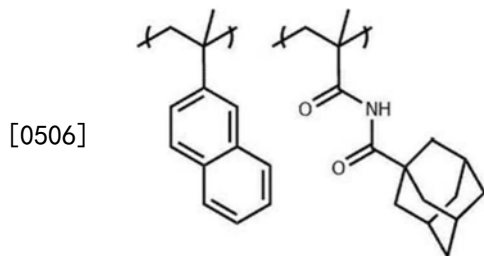
[0502]



[0503] [化学式43]



[0505] [化学式44]



[0507] 上述式中,R表示氢原子、甲基或乙基。

[0508]  $R_a$ 表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、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 $R_a$ 表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0509] 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。

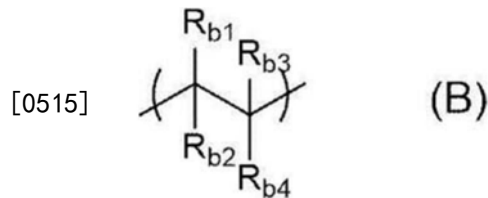
[0510] L 表示单键或 2 价的连接基团。作为 2 价的连接基团, 例如, 可以举出 -COO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、亚烷基、亚环烷基、亚烯基及它们中的多个连接而成的连接基团等。

[0511] 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。

[0512] (由式 (B) 表示的重复单元)

[0513] 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。

[0514] [化学式 45]



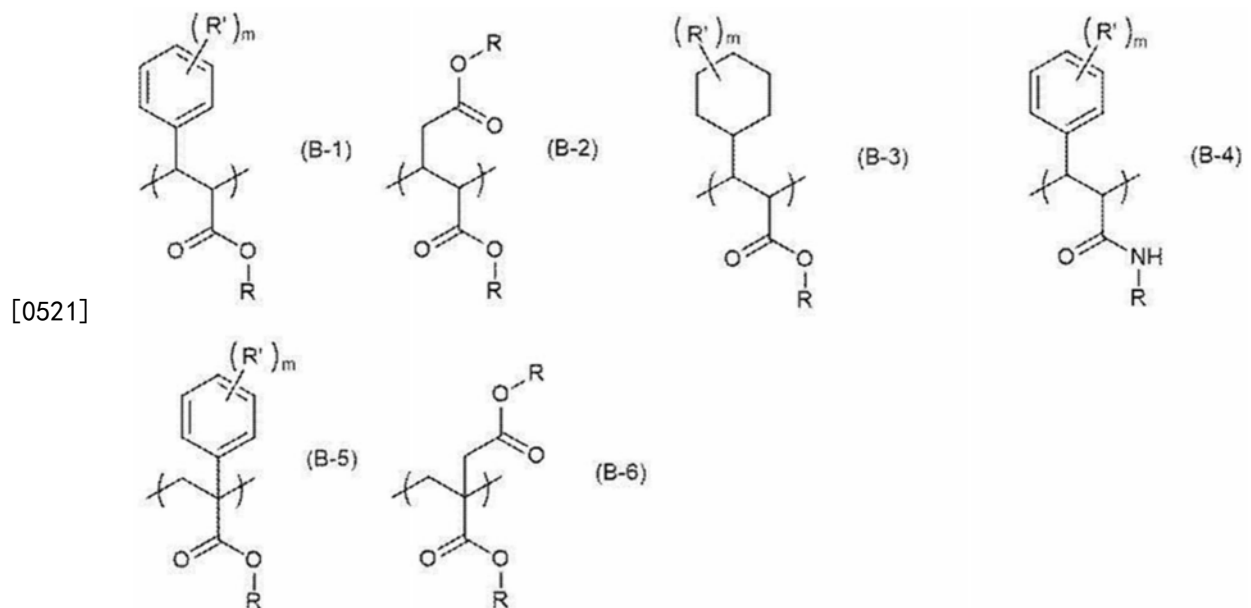
[0516] 式 (B) 中, R<sub>b1</sub> ~ R<sub>b4</sub> 分别独立地表示氢原子或有机基团, R<sub>b1</sub> ~ R<sub>b4</sub> 中的至少 2 个以上表示有机基团。

[0517] 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。

[0518] 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。

[0519] 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。

[0520] [化学式 46]



[0522] 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。

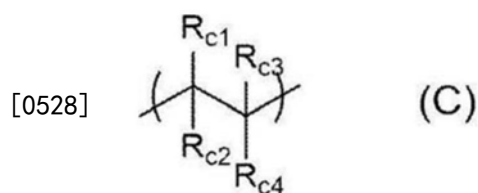
[0523] R' 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR"或-COOR":R"为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外, 上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且, 与由R'表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0524] 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。

[0525] (由式(C)表示的重复单元)

[0526] 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。

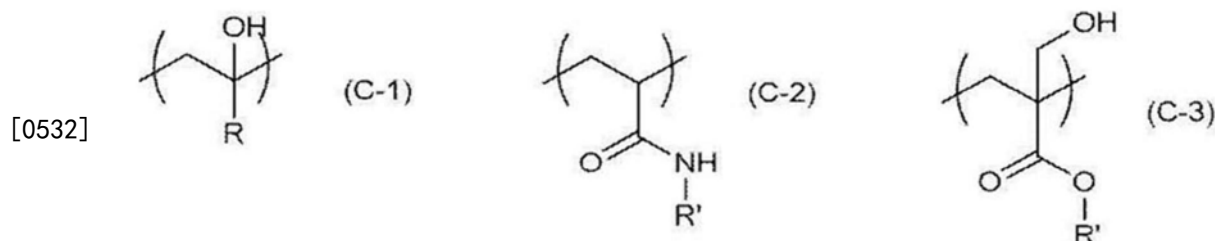
[0527] [化学式47]



[0529] 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。

[0530] 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。

[0531] [化学式48]



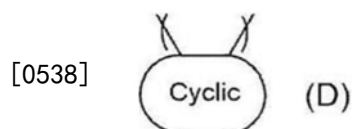
[0533] 上述式中, R表示有机基团。作为有机基团, 可以举出可以具有取代基的、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基及酯基(-OCOR或-COOR:R为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)等。

[0534] 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。

[0535] (由式(D)表示的重复单元)

[0536] 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。

[0537] [化学式49]

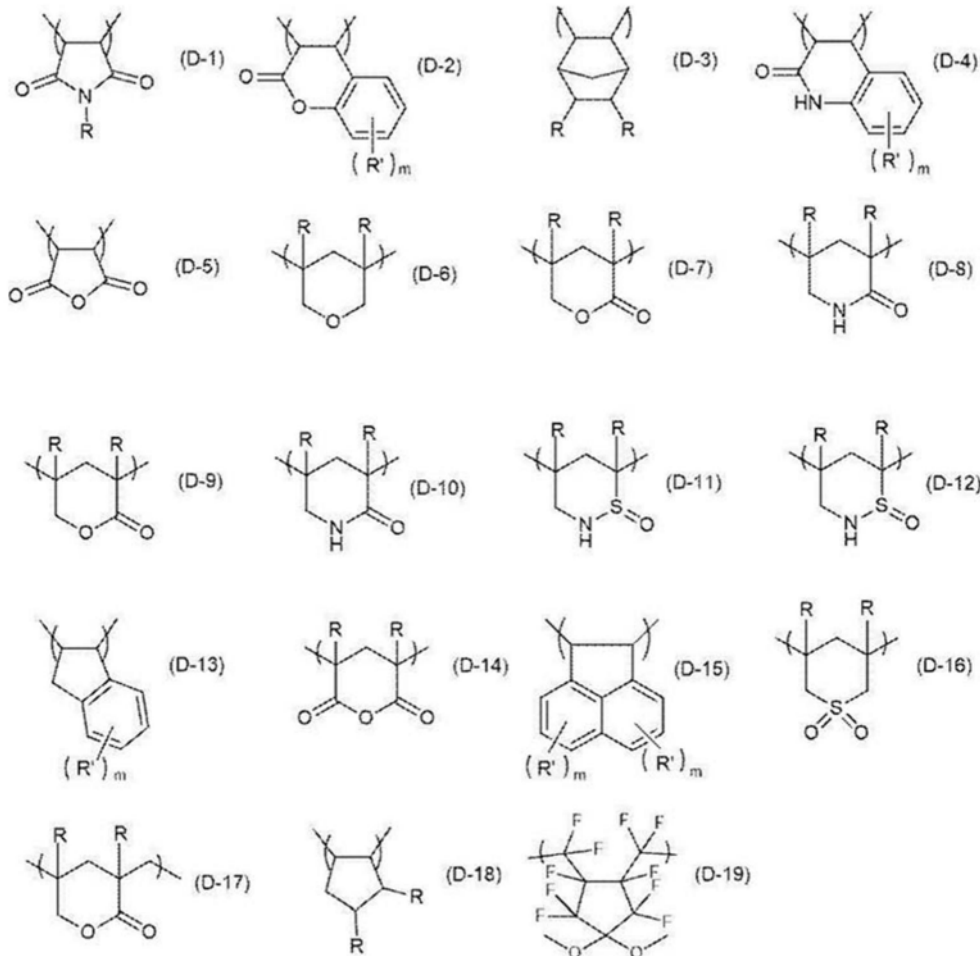


[0539] 式(D)中, "cyclic"表示由环状结构形成主链的基团。环的构成原子数并没有特别

限制。

[0540] 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。

[0541] [化学式50]



[0543] 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。

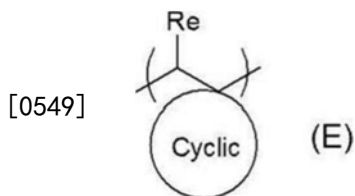
[0544] 上述式中,R'分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR''或-COOR'':R''为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R'表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0545] 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。

[0546] (由式 (E) 表示的重复单元)

[0547] 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。

[0548] [化学式51]

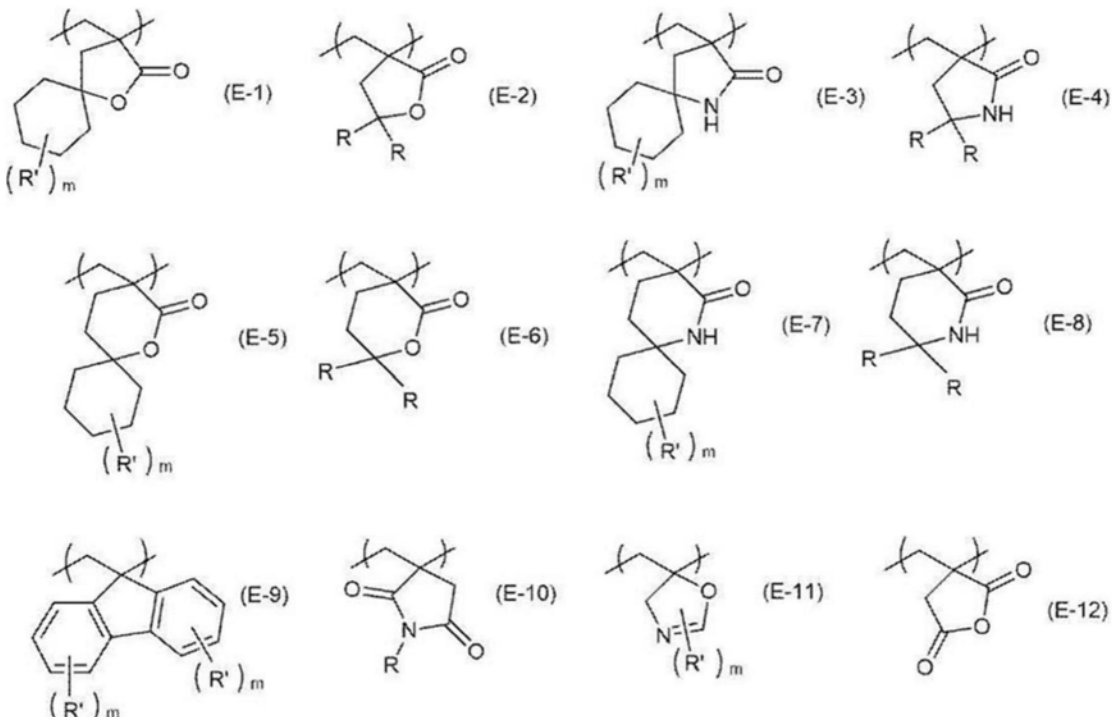


[0550] 式 (E) 中, Re 分别独立地表示氢原子或有机基团。作为有机基团, 可以举出可以具有取代基的、烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等。

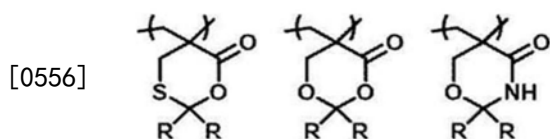
[0551] “cyclic” 是主链中含有碳原子的环状基团。环状基团中所含的原子数并没有特别限制。

[0552] 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。

[0553] [化学式52]



[0555] [化学式53]



[0557] 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。

[0558] 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。

[0559]  $m$ 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。

[0560] 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。

[0561] 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。

[0562] <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>

[0563] 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。

[0564] 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。

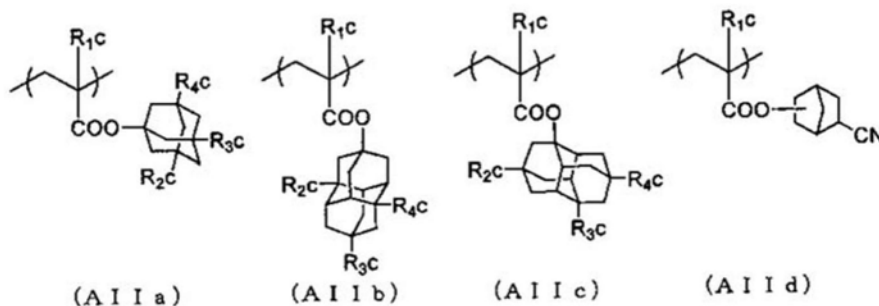
[0565] 树脂(A)也可以包含具有羟基或氰基的重复单元。由此,基板密合性、显影液亲和性提高。

[0566] 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。

[0567] 具有羟基或氰基的重复单元优选不具有酸分解性基团。作为具有羟基或氰基的重复单元,可以举出由下述通式(AIIa)~(AII d)表示的重复单元。

[0568] [化学式54]

[0569]



[0570] 通式(AIIa)~通式(AII d)中,

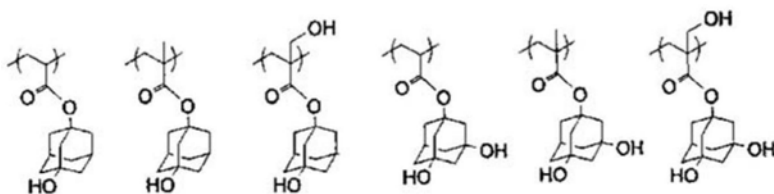
[0571]  $R_{1c}$ 表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0572]  $R_{2c}$ ~ $R_{4c}$ 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。

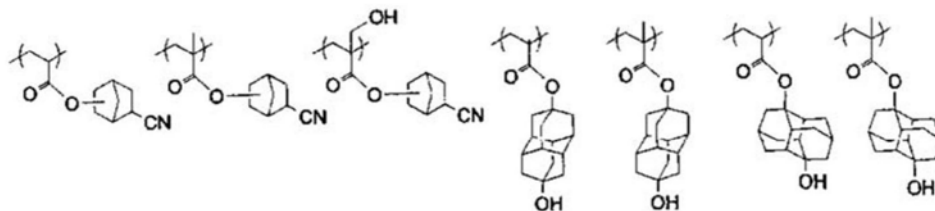
[0573] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有羟基或氰基的重复单元的含量优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限值,优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选30摩尔%以下。

[0574] 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。

[0575] [化学式55]



[0576]



[0577] 树脂(A)也可以包含具有碱溶性基团的重复单元。

[0578] 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。

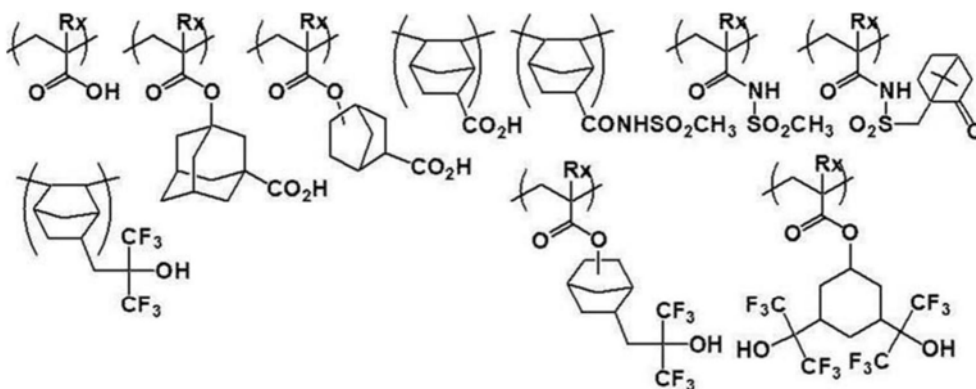
[0579] 作为具有碱溶性基团的重复单元,可以举出像由丙烯酸及甲基丙烯酸形成的重复单元那般碱溶性基团直接键合到树脂的主链上的重复单元,或者碱溶性基团通过连接基团键合到树脂的主链上的重复单元。另外,连接基团可以具有单环或多环的环状烃结构。

[0580] 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。

[0581] 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。

[0582] 以下示出具有碱溶性基团的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。具体例中,R<sub>x</sub>表示H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>。

[0583] [化学式56]



[0584]

[0585] 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叠单元。

[0586] &lt;具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元&gt;

[0587] 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

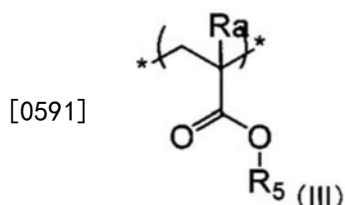


液浸曝光时减少低分子成分从抗蚀剂膜溶出到液浸液。作为这种重复单元,例如,可以举出来源于(甲基)丙烯酸1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸二金刚烷酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷酯或(甲基)丙烯酸环己酯的重复单元等。

[0588] <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>

[0589] 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。

[0590] [化学式57]



[0592] 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。

[0593]  $R_a$ 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。

[0594]  $R_5$ 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。

[0595] 作为多环式烃基,可以举出环集合烃基及交联环式烃基。作为交联环式烃基,可以举出2环式烃基、3环式烃基及4环式烃基等。并且,作为交联环式烃基,还可以包含稠合有多个5~8元环烷烃基的稠环。

[0596] 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。

[0597] 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。

[0598] 作为卤素原子,优选为溴原子、氯原子或氟原子。

[0599] 作为烷基,优选为甲基、乙基、丁基或叔丁基。上述烷基还可以具有取代基,作为取代基,可以举出卤素原子、烷基、被保护基保护的羟基或被保护基保护的氨基。

[0600] 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。

[0601] 作为烷基,优选碳原子数为1~4的烷基。

[0602] 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。

[0603] 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。

[0604] 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。

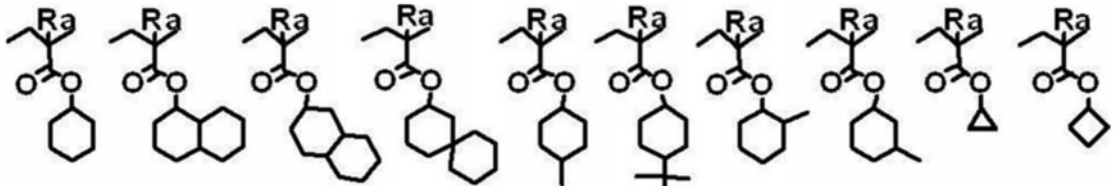
[0605] 作为烷氧基羰基,优选碳原子数为1~4的烷氧基羰基。

[0606] 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%。

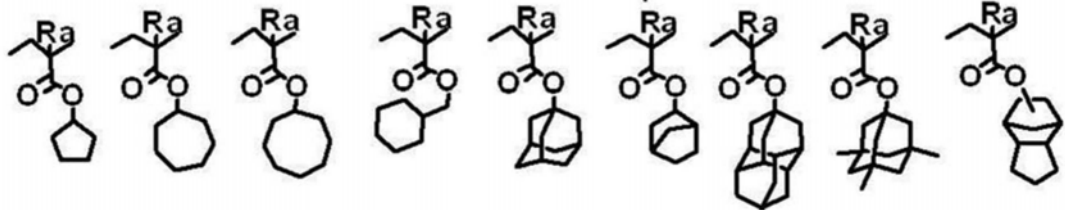
[0607] 以下举出由通式(III)表示的重复单元的具体例,但本发明并不限于这些。具体

例中, Ra表示H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>。

[0608] [化学式58]



[0609]



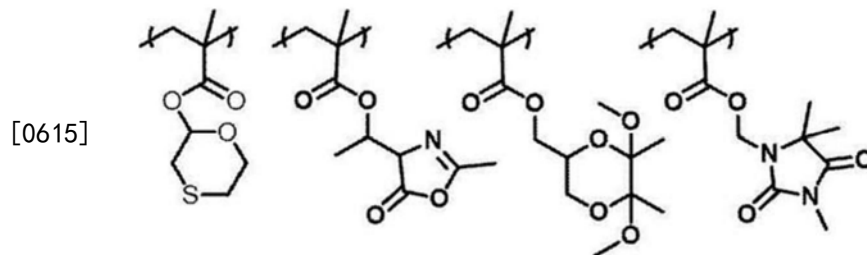
[0610] <其他重复单元>

[0611] 树脂(A)还可以包含除上述重复单元以外的重复单元。

[0612] 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。

[0613] 以下例示这种重复单元。

[0614] [化学式59]



[0616] 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。

[0617] 作为树脂(A), (特别是组合物被用作ArF用感光化射线性或感放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。

[0618] 树脂(A)可以根据常规方法(例如自由基聚合)来合成。

[0619] 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。

[0620] 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。

[0621] 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%。

[0622] 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。

[0623] 并且,树脂(A)可以使用1种,也可以将多个并用。

[0624] (光产酸剂)

[0625] 本发明的组合物可以包括通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物(以下,还称为“产酸剂”)。

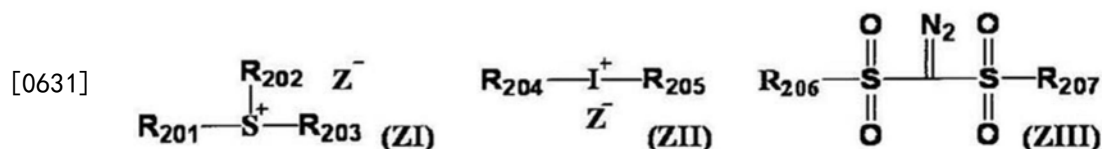
[0626] 另外,在此所说的光产酸剂相当于通常为了引起树脂成分的脱保护反应(酸分解性树脂的脱保护反应)或者为了引起树脂成分交联反应而使用的产酸剂。

[0627] 作为光产酸剂,优选为通过光化射线或放射线的照射而产生有机酸的化合物。例如,可以举出铈盐化合物、碘鎓盐化合物、重氮盐化合物、磷盐化合物、酰亚胺磺酸盐化合物、胍磺酸盐化合物、重氮二砷化合物、二砷化合物及邻硝基苄基磺酸盐化合物。

[0628] 作为光产酸剂,可以将通过光化射线或放射线的照射而产生酸的公知的化合物单独或者作为它们的混合物来适当地选择使用。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[0125]~[0319]、美国专利申请公开2015/0004544A1号说明书中的段落[0086]~[0094]及美国专利申请公开2016/0237190A1号说明书中的段落[0323]~[0402]中所公开的公知的化合物作为光产酸剂。

[0629] 作为光产酸剂,例如,优选为由下述式(ZI)、式(ZII)或式(ZIII)表示的化合物。

[0630] [化学式60]



[0632] 上述通式(ZI)及(ZII)中, $\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 、 $\text{R}_{203}$ 、 $\text{R}_{204}$ 及 $\text{R}_{205}$ 与在特定化合物的说明中所述的通式(ZaI)及(ZaII)中的 $\text{R}^{201}$ 、 $\text{R}^{202}$ 、 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 及 $\text{R}^{205}$ 分别相同。

[0633] 换句话说,上述通式(ZI)及(ZII)中的阳离子部分与在特定化合物的说明中所述的阳离子(ZaI)及阳离子(ZaII)分别相同。

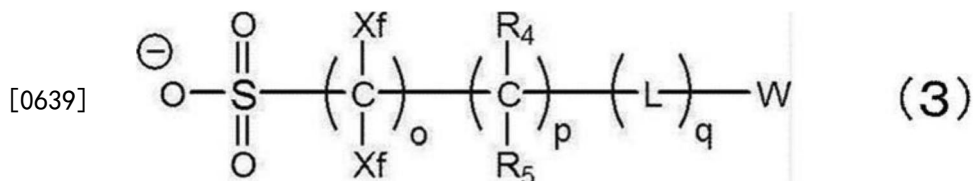
[0634] 并且,通式(ZIII)中, $\text{R}_{206}$ 及 $\text{R}_{207}$ 与通式(ZII)中的 $\text{R}_{204}$ 及 $\text{R}_{205}$ 分别相同。即,通式(ZIII)中, $\text{R}_{206}$ 及 $\text{R}_{207}$ 与通式(ZaII)中的 $\text{R}^{204}$ 及 $\text{R}^{205}$ 分别相同。

[0635] 通式(ZI)及(ZII)中, $\text{Z}^-$ 表示阴离子。表示阴离子(引起亲核反应的能力明显低的阴离子)。

[0636] 作为阴离子,例如,可以举出磺酸阴离子(脂肪族磺酸阴离子、芳香族磺酸阴离子及樟脑磺酸阴离子等)、羧酸阴离子(脂肪族羧酸阴离子、芳香族羧酸阴离子及芳烷基羧酸阴离子等)、磺酰基酰亚胺阴离子、双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子及三(烷基磺酰基)甲基化阴离子等。

[0637] 作为式(ZI)中的 $\text{Z}^-$ 及式(ZII)中的 $\text{Z}^-$ ,优选为由下述式(3)表示的阴离子。

[0638] [化学式61]



[0640] 式(3)中,

[0641] o表示1~3的整数。p表示0~10的整数。q表示0~10的整数。

[0642] Xf表示氟原子或被至少一个氟原子取代的烷基。该烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。并且,作为被至少一个氟原子取代的烷基,优选为全氟烷基。

[0643] Xf优选为氟原子或碳原子数为1~4的全氟烷基,更优选为氟原子或CF<sub>3</sub>。尤其,进一步优选双方的Xf均为氟原子。

[0644] R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或被至少一个氟原子取代的烷基。当存在多个R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>时,R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>可以分别相同,也可以不同。

[0645] 由R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>表示的烷基可以具有取代基,优选碳原子数为1~4。R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>优选为氢原子。

[0646] 被至少一个氟原子取代的烷基的具体例及优选方式与式(3)中的Xf的具体例及优选方式相同。

[0647] L表示2价的连接基团。当存在多个L时,L可以分别相同,也可以不同。

[0648] 作为2价的连接基团,例如,可以举出-O-CO-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、亚烷基(优选碳原子数为1~6)、亚环烷基(优选碳原子数为3~15)、亚烯基(优选碳原子数2~6)及将它们组合多个而成的2价的连接基团等。其中,优选为-O-CO-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-O-亚烷基-、-亚烷基-O-CO-O-、-COO-亚烷基-、-OCO-亚烷基-、-CONH-亚烷基-或-NHCO-亚烷基-,更优选为-O-CO-O-、-O-CO-O-亚烷基-、-亚烷基-O-CO-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-亚烷基-或-OCO-亚烷基-。

[0649] W表示包含环状结构的有机基团。其中,优选为环状的有机基团。

[0650] 作为环状的有机基团,例如,可以举出脂环基、芳基及杂环基。

[0651] 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。

[0652] 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。

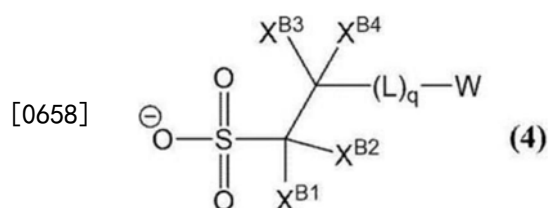
[0653] 杂环基可以是单环式,也可以是多环式。多环式杂环基能够更加抑制酸的扩散。并且,杂环基可以具有芳香族性,也可以不具有芳香族性。作为具有芳香族性的杂环,例如,可以举出咪喃环、噻吩环、苯并咪喃环、苯并噻吩环、二苯并咪喃环、二苯并噻吩环及吡啶环。作为不具有芳香族性的杂环,例如,可以举出四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环及十氢异喹啉环。作为杂环基中的杂环,尤其优选为咪喃环、噻吩环、吡啶环或十氢异喹啉环。

[0654] 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)可以是羰基碳。

[0655] 作为由式(3)表示的阴离子,优选为 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CHF} - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{COO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{L})_q - \text{W}$ 或 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}(\text{CF}_3) - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 。在此,L、q及W与式(3)相同。q'表示0~10的整数。

[0656] 作为式(ZI)中的Z<sup>-</sup>及式(ZII)中的Z<sup>-</sup>,还优选为由下述式(4)表示的阴离子。

[0657] [化学式62]



[0659] 式(4)中,

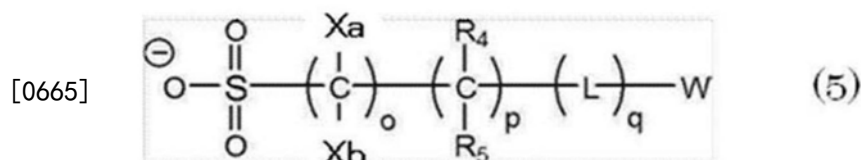
[0660]  $\text{X}^{\text{B}1}$ 及 $\text{X}^{\text{B}2}$ 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的1价的有机基团。 $\text{X}^{\text{B}1}$ 和 $\text{X}^{\text{B}2}$ 优选为氢原子。

[0661]  $\text{X}^{\text{B}3}$ 及 $\text{X}^{\text{B}4}$ 分别独立地表示氢原子或1价的有机基团。优选 $\text{X}^{\text{B}3}$ 及 $\text{X}^{\text{B}4}$ 中的至少一方为氟原子或具有氟原子的1价的有机基团,更优选 $\text{X}^{\text{B}3}$ 及 $\text{X}^{\text{B}4}$ 这两者为氟原子或具有氟原子的1价的有机基团。进一步优选 $\text{X}^{\text{B}3}$ 及 $\text{X}^{\text{B}4}$ 这两者为被氟取代的烷基。

[0662] L、q及W与式(3)相同。

[0663] 作为式(ZI)中的Z<sup>-</sup>及式(ZII)中的Z<sup>-</sup>,优选为由下述式(5)表示的阴离子。

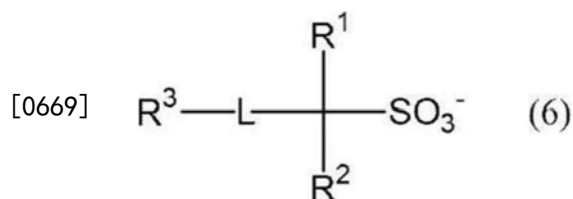
[0664] [化学式63]



[0666] 在式(5)中,Xa分别独立地表示氟原子或被至少一个氟原子取代的烷基。Xb分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的有机基团。o、p、q、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、L及W的定义及优选方式与式(3)相同。

[0667] 作为式(ZI)中的Z<sup>-</sup>及式(ZII)中的Z<sup>-</sup>,还优选为由下述式(6)表示的阴离子。

[0668] [化学式64]



[0670] 式(6)中,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地表示不是吸电子基团的取代基或氢原子。

[0671] 作为上述不是吸电子基团的取代基,可以举出烃基、羟基、氧基烃基、氧基羰基烃

基、氨基、烃取代的氨基及烃取代的酰胺基等。

[0672] 并且,作为不是吸电子基团的取代基,分别独立地优选为 $-R'$ 、 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-OCOR'$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR'_2$ 、 $-NHR'$ 或 $-NHCOR'$ 。 $R'$ 为1价的烃基。

[0673] 作为由上述 $R'$ 表示的1价的烃基,例如,可以举出:

[0674] 甲基、乙基、丙醇基、丁基等烷基;乙烯基、丙烯基、丁烯基等烯基;乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基等、1价的链状烃基;

[0675] 环丙基、环丁基、环戊基、环己基、降冰片基、金刚烷基等环烷基;环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、降冰片烯基等环烯基等、1价的脂环式烃基;

[0676] 苯基、甲苯基、二甲苯基、均三甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、甲基蒽基等芳基;苄基、苄乙基、苄丙基、萘甲基、蒽甲基等芳烷基等、1价的芳香族烃基等。

[0677] 其中, $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地优选为烃基(优选为环烷基)或氢原子。

[0678] 式(6)中,L表示由1个以上的连接基团S和1个以上的可以具有取代基的亚烷基的组合组成的2价的连接基团、或由1个以上的连接基团S组成的2价的连接基团。

[0679] 连接基团S是选自由 $*^A-O-CO-O-*^B$ 、 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-CO-O-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 、 $*^A-O-*^B$ 、 $*^A-S-*^B$ 及 $*^A-SO_2-*^B$ 组成的组中的基团。

[0680] 其中,当L是“由1个以上的连接基团S和1个以上的可以具有取代基的亚烷基的组合组成的2价的连接基团”的一种形态的、“由1个以上的连接基团S和1个以上的不具有取代基的亚烷基的组合组成的2价的连接基团”时,连接基团S优选为选自由 $*^A-O-CO-O-*^B$ 、 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 、 $*^A-O-*^B$ 、 $*^A-S-*^B$ 及 $*^A-SO_2-*^B$ 组成的组中的基团。换句话说,当“由1个以上的连接基团S和1个以上的可以具有取代基的亚烷基的组合组成的2价的连接基团”中的亚烷基均为未取代亚烷基时,连接基团S优选为选自由 $*^A-O-CO-O-*^B$ 、 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 、 $*^A-O-*^B$ 、 $*^A-S-*^B$ 及 $*^A-SO_2-*^B$ 组成的组中的基团。

[0681]  $*^A$ 表示式(6)中的 $R^3$ 侧的键合位置, $*^B$ 表示式(6)中的 $-SO_3^-$ 侧的键合位置。

[0682] 在由1个以上的连接基团S和1个以上的可以具有取代基的亚烷基的组合组成的2价的连接基团中,连接基团S可以只存在1个,也可以存在2个以上。同样地,可以具有取代基的亚烷基可以只存在1个,也可以存在2个以上。当上述连接基团S存在多个时,存在多个的连接基团S可以分别相同,也可以不同。当上述亚烷基存在多个时,存在多个的亚烷基可以分别相同,也可以不同。

[0683] 另外,连接基团S彼此可以连续键合。其中,优选选自由 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 及 $*^A-O-*^B$ 组成的组中的基团连续键合而不形成“ $*^A-O-CO-O-*^B$ ”。并且,优选选自由 $*^A-CO-*^B$ 及 $*^A-O-*^B$ 组成的组中的基团连续键合而均不形成“ $*^A-O-CO-*^B$ ”和“ $*^A-CO-O-*^B$ ”。

[0684] 在由1个以上的连接基团S组成的2价的连接基团中,连接基团S也可以只存在1个,或者可以存在2个以上。当连接基团S存在多个时,存在多个时的连接基团S可以分别相同,也可以不同。

[0685] 此时,也优选选自由 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 及 $*^A-O-*^B$ 组成的组中的基团连续键合而不形成“ $*^A-O-CO-O-*^B$ ”。并且,优选选自由 $*^A-CO-*^B$ 及 $*^A-O-*^B$ 组成的组中的基团连续键合而均不形成“ $*^A-O-CO-*^B$ ”和“ $*^A-CO-O-*^B$ ”。

[0686] 但是,在任何情况下,在L中,相对于 $-SO_3^-$ , $\beta$ 位的原子均不是具有氟原子作为取代基的碳原子。

[0687] 另外,当上述β位的原子为碳原子时,在上述碳原子上只要不是氟原子直接取代即可,上述碳原子可以包含具有氟原子的取代基(例如,三氟甲基等氟烷基)。

[0688] 并且,换句话说,上述β位的原子是指与式(6)中的-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-直接键合的L中的原子。

[0689] 其中,L优选仅具有1个连接基团S。

[0690] 即,L优选表示由1个连接基团S和1个以上的可以具有取代基的亚烷基的组合组成的2价的连接基团、或由1个的连接基团S组成的2价的连接基团。

[0691] L例如优选为由下述式(6-2)表示的基团。

[0692]  $*^a-(CR^{2a})_X-Q-(CR^{2b})_Y-*^b$  (6-2)

[0693] 式(6-2)中,\*<sup>a</sup>表示与式(6)中的R<sup>3</sup>的键合位置。

[0694] \*<sup>b</sup>表示与式(6)中的-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-的键合位置。

[0695] X及Y分别独立地表示0~10的整数,优选为0~3的整数。

[0696] R<sup>2a</sup>及R<sup>2b</sup>分别独立地表示氢原子或取代基。

[0697] 当R<sup>2a</sup>及R<sup>2b</sup>分别存在多个时,存在多个的R<sup>2a</sup>及R<sup>2b</sup>可以分别相同,也可以不同。

[0698] 其中,当Y为1以上时,与式(6)中的-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-直接键合的CR<sup>2b</sup><sub>2</sub>中的R<sup>2b</sup>是除氟原子以外的原子。

[0699] Q表示\*<sup>A</sup>-O-CO-O-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-CO-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-CO-O-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-O-CO-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-O-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-S-\*<sup>B</sup>或\*<sup>A</sup>-SO<sub>2</sub>-\*<sup>B</sup>。

[0700] 其中,当式(6-2)中的X+Y为1以上且式(6-2)中的R<sup>2a</sup>及R<sup>2b</sup>均为氢原子时,Q表示\*<sup>A</sup>-O-CO-O-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-CO-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-O-CO-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-O-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-S-\*<sup>B</sup>或\*<sup>A</sup>-SO<sub>2</sub>-\*<sup>B</sup>。

[0701] \*<sup>A</sup>表示式(6)中的R<sup>3</sup>侧的键合位置,\*<sup>B</sup>表示式(6)中的-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>侧的键合位置。

[0702] 式(6)中,R<sup>3</sup>表示有机基团。

[0703] 上述有机基团只要具有1以上的碳原子,就没有限制,可以是直链状的基团(例如,直链状的烷基),可以是支链状的基团(例如,叔丁基等支链状的烷基),也可以具有环状结构。上述有机基团可以具有取代基,也可以不具有取代基。上述有机基团可以具有杂原子(氧原子、硫原子和/或氮原子等),也可以不具有所述杂原子。

[0704] 其中,R<sup>3</sup>优选为具有环状结构的有机基团。上述环状结构可以是单环,可以是多环,也可以具有取代基。含有环状结构的有机基团中的环优选与式(6)中的L直接键合。

[0705] 上述具有环状结构的有机基团例如可以具有杂原子(氧原子、硫原子和/或氮原子等),也可以不具有所述杂原子。杂原子可以被1个以上的形成环状结构的碳原子取代。

[0706] 上述具有环状结构的有机基团优选为例如环状结构的烃基、内酯环基及磺内酯环基。其中,上述具有环状结构的有机基团优选为环状结构的烃基。

[0707] 上述环状结构的烃基优选为单环或多环的环烷基。这些基团也可以具有取代基。

[0708] 上述环烷基可以是单环(环己基等),也可以是多环(金刚烷基等),优选碳原子数为5~12。

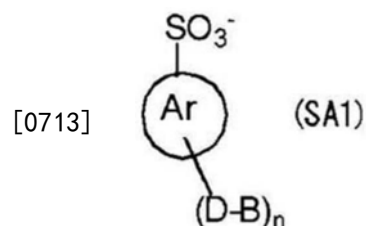
[0709] 作为上述内酯基及磺内酯基,例如,优选为在由上述通式(LC1-1)~(LC1-21)表示的结构及由通式(SL1-1)~(SL1-3)表示的结构中的任一个中,从构成内酯结构或磺内酯结构的环元原子中去除1个氢原子而成的基团。

[0710] 作为式(ZI)中的Z<sup>-</sup>及式(ZII)中的Z<sup>-</sup>,可以为苯磺酸阴离子,优选为被支链状烷基

或环烷基取代的苯磺酸阴离子。

[0711] 作为式 (ZI) 中的  $Z^-$  及式 (ZII) 中的  $Z^-$ , 还优选为由下述式 (SA1) 表示的芳香族磺酸阴离子。

[0712] [化学式65]



[0714] 式 (SA1) 中,

[0715] Ar表示芳基, 并且还可以具有除磺酸阴离子及-(D-B)基以外的取代基。作为还可以具有的取代基, 可以举出氟原子及羟基等。

[0716] n表示0以上的整数。作为n, 优选为1~4, 更优选为2~3, 进一步优选为3。

[0717] D表示单键或2价的连接基团。作为2价的连接基团, 可以举出醚基、硫醚基、羰基、亚砷基、砷基、磺酸酯基、酯基及由它们中的2种以上组合而成的基团等。

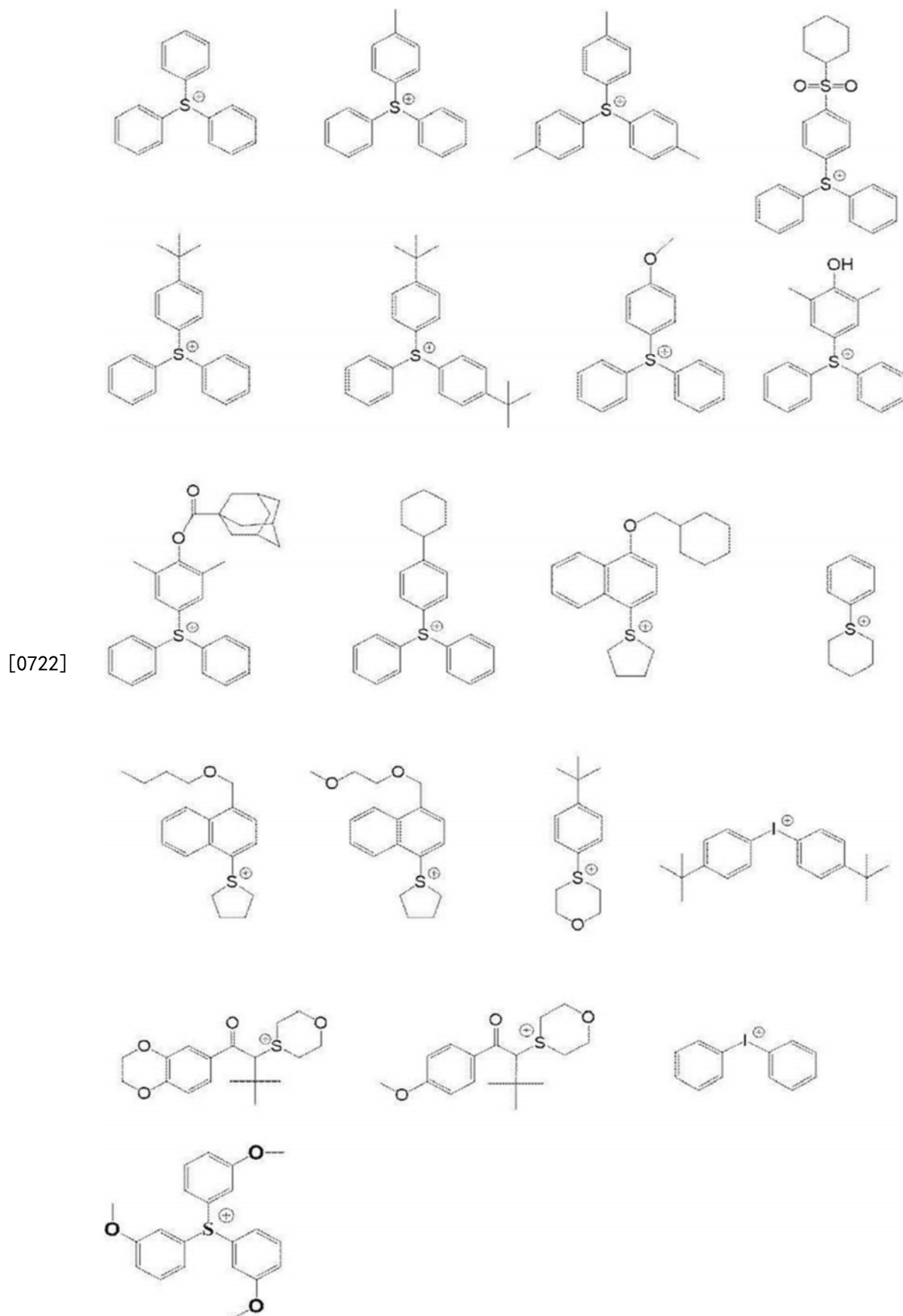
[0718] B表示烃基。

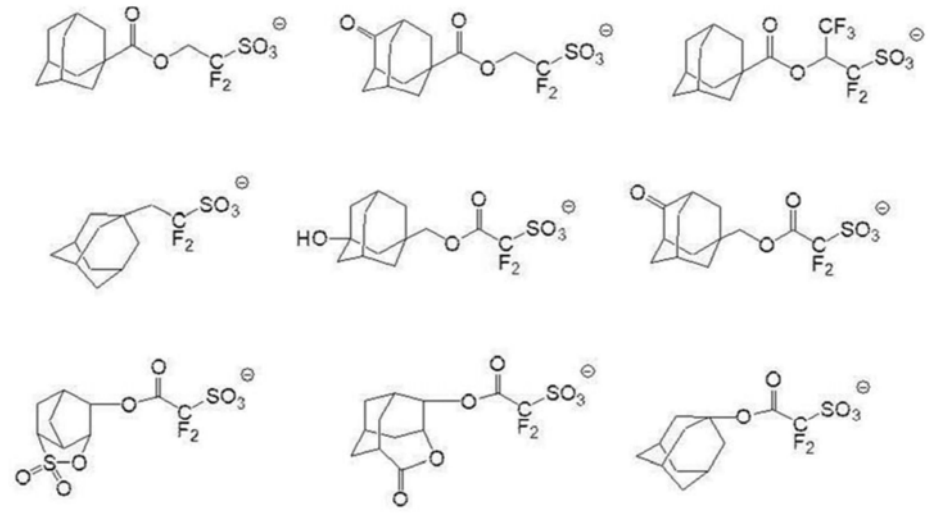
[0719] 优选D为单键, 并且B为脂肪族烃结构。更优选B为异丙基或环己基。

[0720] 以下示出式 (ZI) 中的铯阳离子及式 (ZII) 中的碘鎓阳离子的优选例。

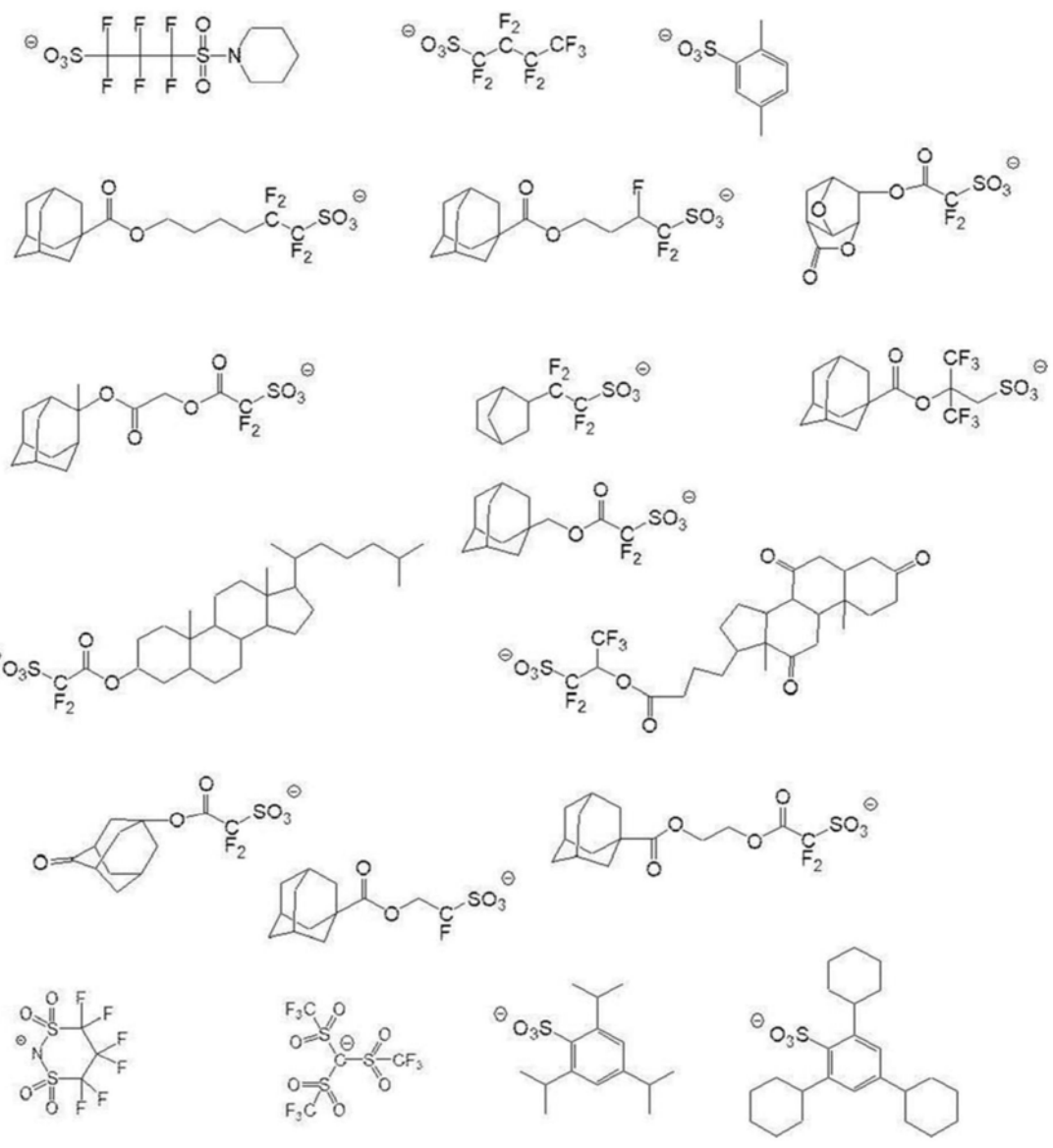
[0721] [化学式66]



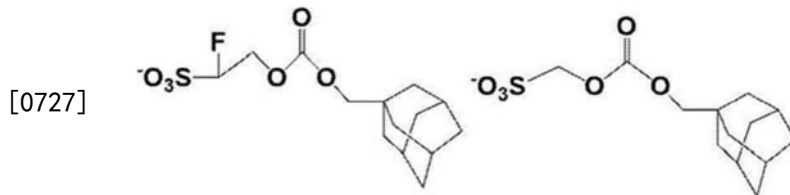




[0725]



[0726] [化学式68]



[0728] 可以将上述阳离子和阴离子任意组合而用作光产酸剂。

[0729] 光产酸剂可以是低分子化合物的形态,也可以是被嵌入聚合物的一部分中的形态。并且,可以并用低分子化合物的形态和被嵌入聚合物的一部分中的形态。

[0730] 光产酸剂优选为低分子化合物的形态。

[0731] 当光产酸剂为低分子化合物的形态时,分子量优选为3,000以下,更优选为2,000以下,进一步优选为1,000以下。

[0732] 当光产酸剂为被嵌入聚合物的一部分中的形态时,可以被嵌入上述的树脂X的一部分中,也可以被嵌入与树脂X不同的树脂中。

[0733] 光产酸剂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0734] 组合物中,以组合物的总固体成分为基准,光产酸剂的含量(当存在多种时,为其总计)优选为0.1~35.0质量%,更优选为0.3~25.0质量%,进一步优选为0.5~20.0质量%。

[0735] 作为光产酸剂,当包含具有阳离子(ZaI-3b)或阳离子(ZaI-4b)的化合物时,以组合物的总固体成分为基准,组合物中所含的光产酸剂的含量(当存在多种时,为其总计)优选为0.2~35.0质量%,更优选为0.5~30.0质量%。

[0736] (酸扩散控制剂)

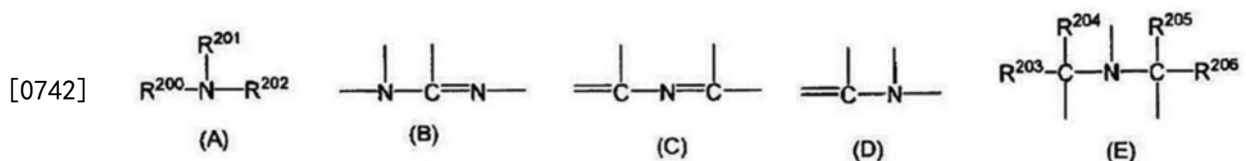
[0737] 本发明的组合物可以含有酸扩散控制剂。

[0738] 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)、通过光化射线或放射线的照射而使碱性降低或消失的碱性化合物(DB)、相对于产酸剂成为相对弱酸的镧盐(DC)、具有氮原子并且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(DD)以及在阳离子部具有氮原子的镧盐化合物(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]中所公开的公知的化合物作为酸扩散控制剂。

[0739] (碱性化合物(DA))

[0740] 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。

[0741] [化学式69]



[0743] 通式(A)及通式(E)中,

[0744]  $R^{200}$ 、 $R^{201}$ 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。

[0745]  $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ 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。

[0746] 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。

[0747] 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。

[0748] 通式(A)及通式(E)中的烷基更优选为未被取代。

[0749] 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、氢氧化镱结构、羧酸镱结构、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。

[0750] <通过光化射线或放射线的照射而使碱性降低或消失的碱性化合物(DB)>

[0751] 通过光化射线或放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,通过光化射线或放射线的照射分解从而质子受体性降低、消失或从质子受体性变成酸性的化合物。

[0752] 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。

[0753] [化学式70]



[0755] 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。

[0756] 化合物(DB)会生成通过光化射线或放射线的照射分解从而使质子受体性降低或消失或者从质子受体性变成酸性的化合物。在此,质子受体性降低或消失或者从质子受体性变成酸性是由于质子加成于质子受体性官能团而导致的质子受体性变化,具体地,表示当从具有质子受体性官能团的化合物(DB)和质子中生成质子加成物时,该化学平衡中的平衡常数减小。

[0757] 质子受体性可以通过进行pH测定来确认。

[0758] 通过光化射线或放射线的照射而化合物(DB)分解产生的化合物的酸解离常数pKa优选满足 $pKa < -1$ ,更优选满足 $-13 < pKa < -1$ ,进一步优选满足 $-13 < pKa < -3$ 。

[0759] 另外,酸解离常数pKa可以通过上述方法来求得。

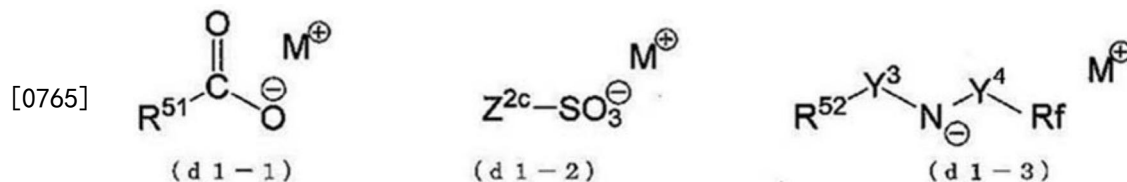
[0760] <相对于光产酸剂成为相对弱酸的镱盐(DC)>

[0761] 在本发明的组合物中,可以使用相对于光产酸剂成为相对弱酸的镱盐(DC)作为酸扩散控制剂。

[0762] 当混合使用光产酸剂与会生成相对于从光产酸剂产生的酸为相对弱酸的酸的鎔盐时,如果通过光化射线性或放射线的照射从光产酸剂产生的酸与具有未反应的弱酸阴离子的鎔盐碰撞,则通过盐交换释放弱酸而产生具有强酸阴离子的鎔盐。在该过程中,强酸被交换为催化能力更低的弱酸,因此从表面上看酸失活而能够控制酸扩散。

[0763] 作为相对于光产酸剂成为相对弱酸的鎔盐,优选为由下述通式(d1-1)~(d1-3)表示的化合物。

[0764] [化学式71]



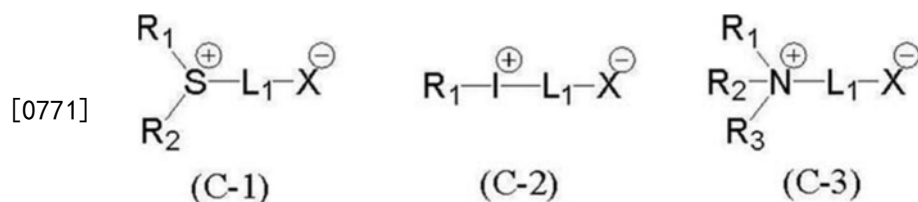
[0766] 式中,通式(d1-1)~(d1-3)中的 $R^{51}$ 是可以具有取代基的烃基。 $Z^{2c}$ 是可以具有取代基的碳原子数为1~30的烃基(其中,与S相邻的碳不具有氟原子和/或氟烷基作为取代基)。并且,“ $Z^{2c}-SO_3^-$ ”优选与在光产酸剂的说明中举出的由式(3)~(6)及式(SA1)表示的阴离子不同。 $R^{52}$ 是有机基团(烷基等), $Y^3$ 是 $-SO_2-$ 、直链状、支链状或环状的亚烷基或亚芳基, $Y^4$ 是 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ , $R_f$ 是具有氟原子的烃基(氟烷基等)。 $M^+$ 分别独立地为铵基阳离子、铯阳离子或碘鎔阳离子。

[0767] 作为由 $M^+$ 表示的铯阳离子或碘鎔阳离子的优选例,可以举出由通式(ZaI)例示的铯阳离子及由通式(ZaII)例示的碘鎔阳离子。

[0768] 相对于光产酸剂成为相对弱酸的鎔盐(DC)也可以是在同一分子内具有阳离子部位和阴离子部位并且阳离子部位和阴离子部位通过共价键连接而成的化合物(以下,还称为“化合物(DCA)”)。

[0769] 作为化合物(DCA),优选为由下述通式(C-1)~(C-3)中的任一个表示的化合物。

[0770] [化学式72]



[0772] 通式(C-1)~通式(C-3)中,

[0773]  $R_1$ 、 $R_2$ 及 $R_3$ 分别独立地表示碳原子数为1以上的取代基。

[0774]  $L_1$ 表示将阳离子部位和阴离子部位连接的2价的连接基团或单键。

[0775]  $-X^-$ 表示选自 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 及 $-N^-R_4$ 中的阴离子部位。 $R_4$ 表示在其与相邻的N原子的连接部位具有羰基( $-C(=O)-$ )、磺酰基( $-S(=O)_2-$ )及亚磺酰基( $-S(=O)-$ )中的至少一个的1价的取代基。

[0776]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及 $L_1$ 可以相互键合而形成环结构。并且,在通式(C-3)中, $R_1$ ~ $R_3$ 中2个一起表示1个2价的取代基,并且可以通过双键与N原子键合。

[0777] 作为 $R_1$ ~ $R_3$ 中的碳原子数为1以上的取代基,可以举出烷基、环烷基、芳基、烷氧基羰基、环烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基氨基羰基、环烷基氨基羰基及芳基氨基羰基。其中,

优选为烷基、环烷基或芳基。

[0778] 作为2价连接基团的 $L_1$ ,可以举出直链或支链状亚烷基、亚环烷基、亚芳基、羰基、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键、脲键及将它们中的2种以上组合而成的基团。 $L_1$ 优选为亚烷基、亚芳基、醚键、酯键或它们中的2种以上组合而成的基团。

[0779] <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)>

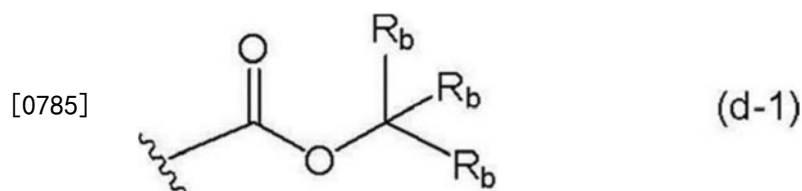
[0780] 具有氮原子并且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(DD)(以下,还称为“化合物(DD)”)优选为在氮原子上具有通过酸的作用而脱离的基团的胺衍生物。

[0781] 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。

[0782] 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。

[0783] 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。

[0784] [化学式73]



[0786] 通式(d-1)中,

[0787]  $R_b$ 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。

[0788]  $R_b$ 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、吡咯烷酮基、哌啶基、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。

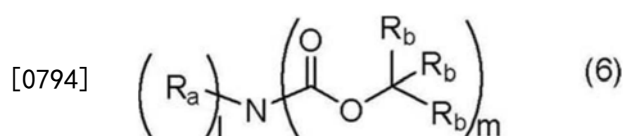
[0789] 作为 $R_b$ ,优选为直链状或支链状的烷基、环烷基或芳基,更优选为直链状或支链状的烷基或环烷基。

[0790] 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。

[0791] 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。

[0792] 化合物(DD)优选为由下述通式(6)表示的化合物。

[0793] [化学式74]



[0795] 在通式(6)中,

[0796] 1表示0~2的整数,m表示1~3的整数,并且满足1+m=3。

[0797]  $R_a$ 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。

[0798]  $R_b$ 的含义与上述通式(1)中的 $R_b$ 相同,优选例也相同。

[0799] 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。

[0800] 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。

[0801] 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。

[0802] <阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物(DE)>

[0803] 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。

[0804] 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。

[0805] 以下示出酸扩散控制剂的优选例。

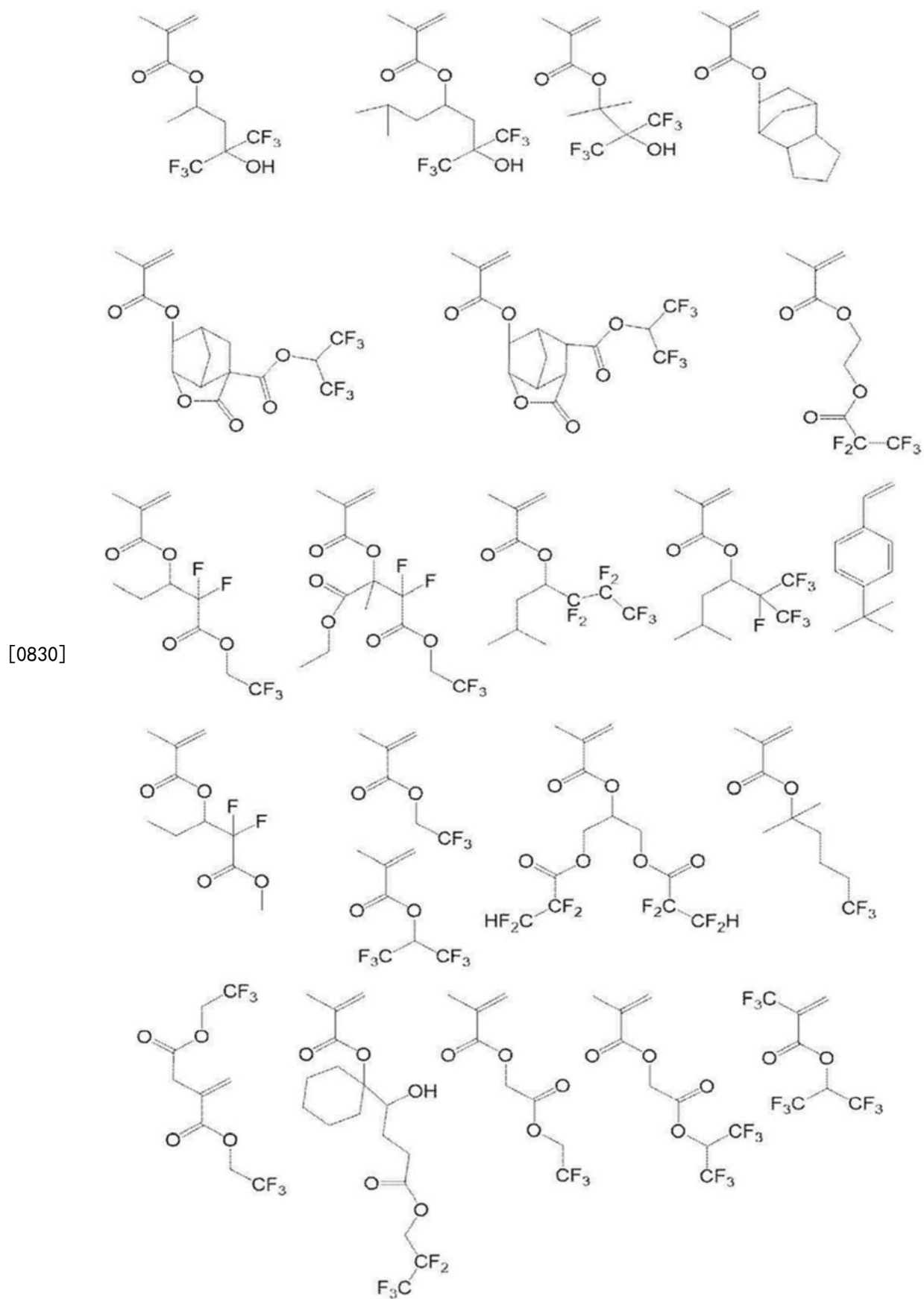
[0806] [化学式75]

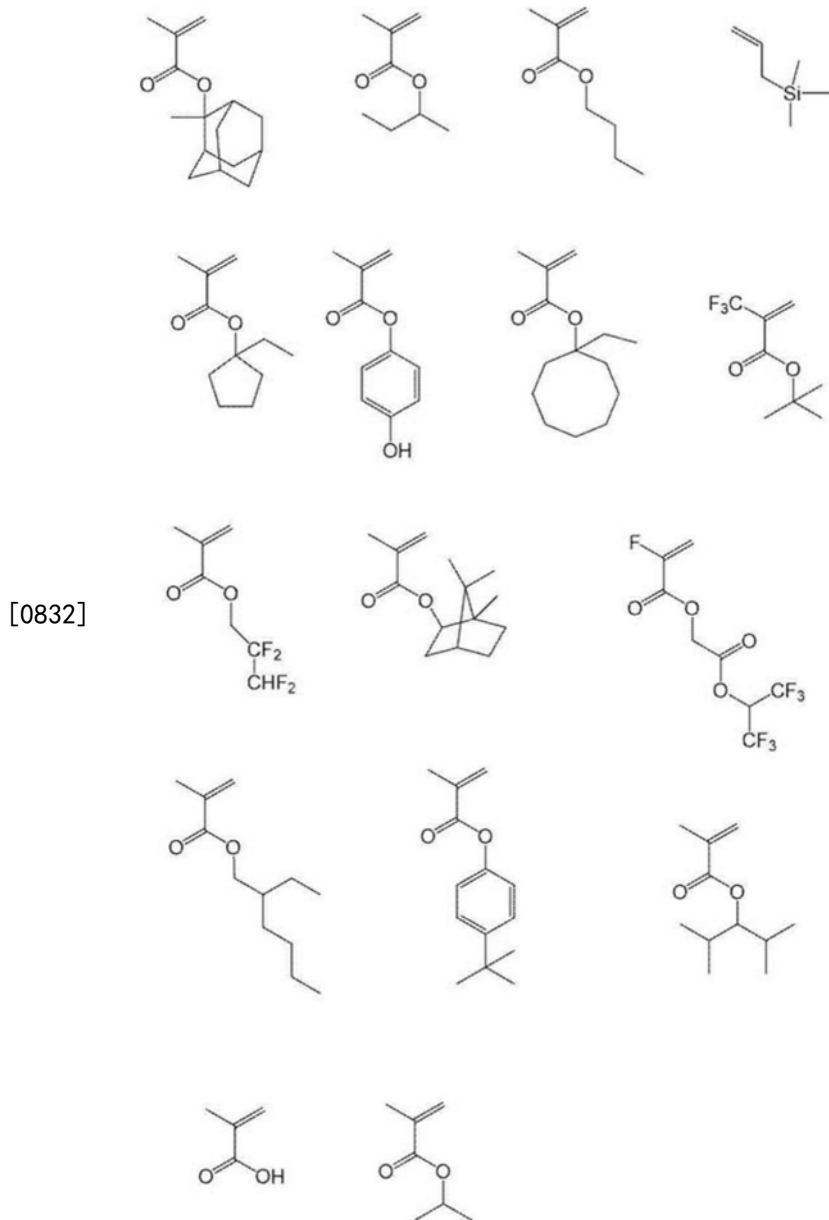






- [0811] 在本发明的组合物中,酸扩散控制剂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。
- [0812] (疏水性树脂)
- [0813] 本发明的组合物可以包含除了上述树脂(A)以外的与树脂(A)不同的疏水性树脂。
- [0814] 疏水性树脂优选设计为偏在于抗蚀剂膜的表面,但与表面活性剂不同,并不一定需要在分子内具有亲水基团,也可以不对均匀混合极性物质和非极性物质作出贡献。
- [0815] 作为添加疏水性树脂的效果,可以举出抗蚀剂膜表面相对于水的静态及动态接触角的控制以及脱气(outgas)的抑制等。
- [0816] 从向膜表层偏在化的观点考虑,疏水性树脂优选具有“氟原子”、“硅原子”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。
- [0817] 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。
- [0818] 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。
- [0819] 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。
- [0820] 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。
- [0821] 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。
- [0822] 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。
- [0823] 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。
- [0824] 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。
- [0825] 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。
- [0826] 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。
- [0827] 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。
- [0828] 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。
- [0829] [化学式77]





[0833] 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%。

[0834] (表面活性剂)

[0835] 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。

[0836] 作为表面活性剂,优选为氟系和/或硅系表面活性剂。

[0837] 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)。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)。

[0838] 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。

[0839] 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。

[0840] 例如,作为市售的表面活性剂,可以举出Megaface F178、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。

[0841] 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。

[0842] 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。

[0843] 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%。

[0844] (溶剂)

[0845] 本发明的组合物也可以含有溶剂。

[0846] 溶剂优选含有(M1)丙二醇单烷基醚羧酸酯及(M2)中的至少一方,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个。另外,该溶剂还可以含有除了成分(M1)及(M2)以外的成分。

[0847] 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。

[0848] 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)。

[0849] 作为成分(M2),优选以下成分。

[0850] 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)。

[0851] 作为乳酸酯,优选为乳酸乙酯、乳酸丁酯或乳酸丙酯。

[0852] 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。

[0853] 并且,还优选为丁酸丁酯。

[0854] 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)。

[0855] 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。

[0856] 作为环状酮,优选为甲基环己酮、异佛尔酮或环己酮。

[0857] 作为内酯,优选为 $\gamma$ -丁内酯。

[0858] 作为碳酸亚烷基酯,优选为碳酸丙烯酯。

[0859] 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。

[0860] 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。

[0861] 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。

[0862] 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。

[0863] 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。

[0864] 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。

[0865] 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。

[0866] 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。

[0867] <其他添加剂>

[0868] 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。

[0869] [抗蚀剂膜、图案形成方法]

[0870] 使用上述组合物能够形成抗蚀剂膜，进一步能够形成图案。

[0871] 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。

[0872] 工序1:使用组合物，在支承体上(基板上)形成抗蚀剂膜的工序

[0873] 工序2:对抗蚀剂膜进行曝光的工序

[0874] 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

[0875] 以下，对上述各个工序的步骤进行详细说明。

[0876] (工序1:抗蚀剂膜形成工序)

[0877] 工序1为使用组合物，在支承体上(基板上)形成抗蚀剂膜的工序。

[0878] 组合物的定义如上所述。

[0879] 以下示出组合物的制备方法的具体一例。

[0880] 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。

[0881] 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。

[0882] 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。

[0883] 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。

[0884] 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。

[0885] 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被去除。

[0886] 接着，对组合物的制备方法的具体一例进行说明。

[0887] 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。

[0888] 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。

[0889] 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。

[0890] 组合物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℃。

[0891] 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。

[0892] 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。

[0893] 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。

[0894] 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)。

[0895] 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。

[0896] 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。

[0897] 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。

[0898] 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。

[0899] 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。

[0900] 顶涂层的膜厚优选为10~200nm,更优选为20~100nm。

[0901] 顶涂层组合物例如包含树脂、添加剂及溶剂。

[0902] 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%。



[0903] 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%。

[0904] 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)。

[0905] 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%。

[0906] 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%。

[0907] 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。

[0908] 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。

[0909] 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。

[0910] (工序2:曝光工序)

[0911] 工序2为对抗蚀剂膜进行曝光的工序。

[0912] 作为曝光的方法,可以举出将光化射线或放射线通过规定的掩模而照射在所形成的抗蚀剂膜的方法。

[0913] 作为光化射线或放射线,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。

[0914] 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。

[0915] 加热温度优选为80~150℃,更优选为80~140℃,进一步优选为80~130℃。

[0916] 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。

[0917] 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。

[0918] 该工序还称为曝光后烘烤。

[0919] (工序3:显影工序)

[0920] 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。

[0921] 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一边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)。

[0922] 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。

[0923] 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。

[0924] 显影液的温度优选为0~50℃,更优选为15~35℃。

[0925] 作为显影液,可以举出碱性显影液及有机溶剂显影液。

[0926] 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。

[0927] 有机溶剂显影剂是指含有有机溶剂的显影剂。

[0928] 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。

[0929] 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。

[0930] 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6以上(优选为6~14,更优选为7~14,进一步优选为7~12,尤其优选为7~10)并且杂原子数为2以下的酯系溶剂。

[0931] 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。

[0932] 作为碳原子数为6以上(优选为7以上)并且杂原子数为2以下的酯系溶剂,优选为乙酸正丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸2-甲基丁酯、乙酸1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙酸丁酯、异丁酸异丁酯、丙酸庚酯或丁酸丁酯等,更优选为乙酸正丁酯或乙酸异戊酯。

[0933] 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6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。

[0934] 当将酯系溶剂与烃系溶剂组合使用时,优选使用乙酸正丁酯或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,优选为饱和烃溶剂(例如,辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷、十六烷等)。

[0935] 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,优选为饱和烃溶剂(例如,辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷、十六烷等)。

[0936] 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。

[0937] 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%。

[0938] (其他工序)

[0939] 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。

[0940] 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。

[0941] 冲洗液中可以添加适当量的表面活性剂。

[0942] 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。

[0943] 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)。

[0944] 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。

[0945] 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。

[0946] 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。

[0947] 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。

[0948] 其中,作为干式蚀刻,优选为氧等离子体蚀刻。

[0949] 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。

[0950] 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。

[0951] 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。

[0952] 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。

[0953] 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。

[0954] 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)。

[0955] 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。

[0956] 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。

[0957] 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。

[0958] 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。

[0959] 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)。

[0960] [电子器件的制造方法]

[0961] 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。

[0962] 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。

[0963] 实施例

[0964] 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。

[0965] 另外,通过凝胶渗透色谱法(载流子:四氢呋喃)测定了组合物中所含的树脂的重均分子量(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)测定了组合物中所含的树脂的组成比(摩尔%比)。

[0966] (组合物的制造)

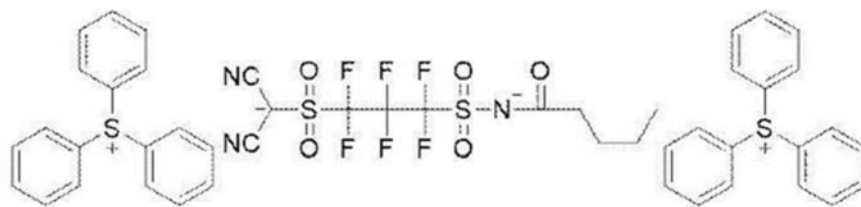
[0967] 以下示出在实施例或比较例中使用的感光化射线性或感放射线性树脂组合物所含的成分及制造步骤。

[0968] <特定化合物及比较用化合物>

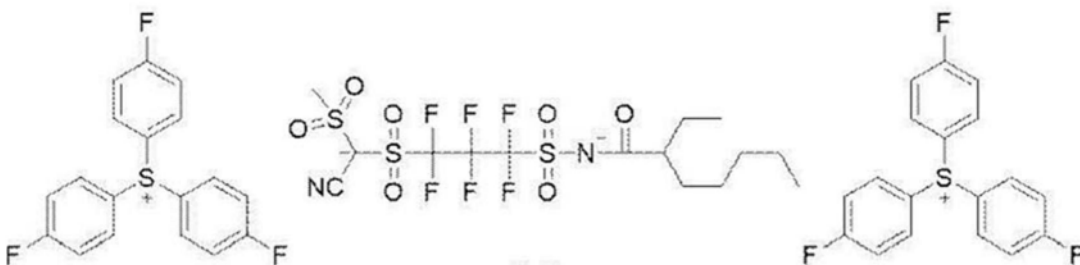
[0969] 作为特定化合物及比较用化合物,将以下所示的化合物B-1~B-17、B-101及B-102用于组合物的制造中。

[0970] 另外,化合物B-101及B-102是不对应于特定化合物的比较用化合物。

[0971] [化学式79]

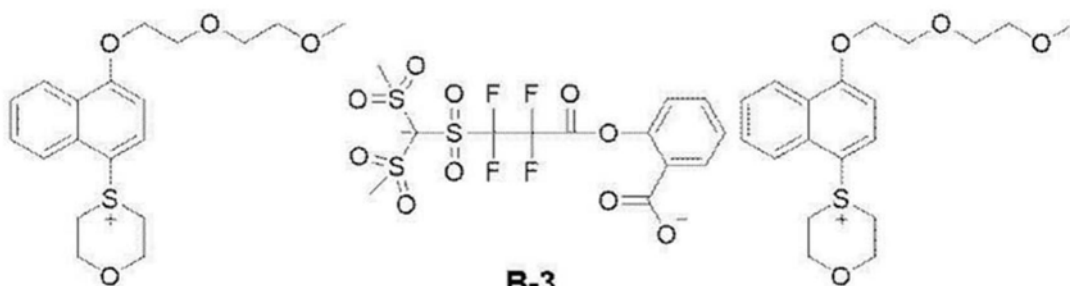


**B-1**

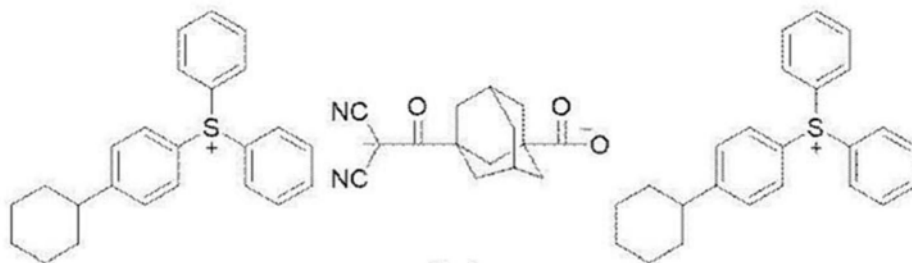


**B-2**

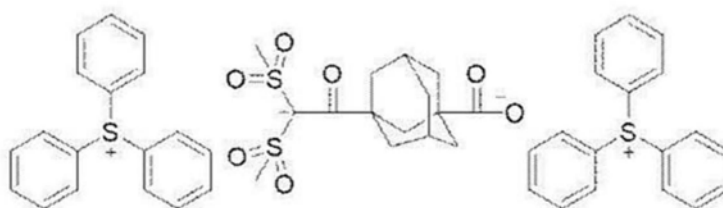
[0972]



**B-3**

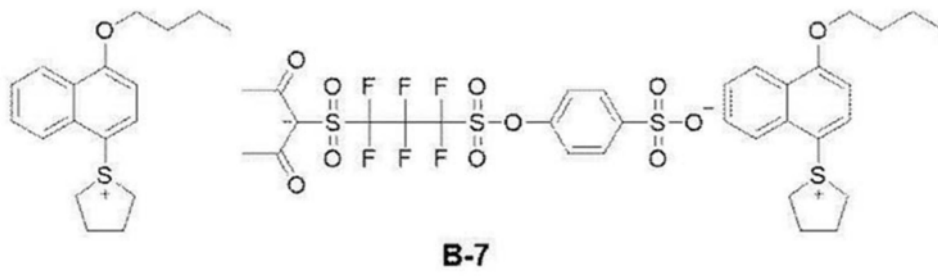
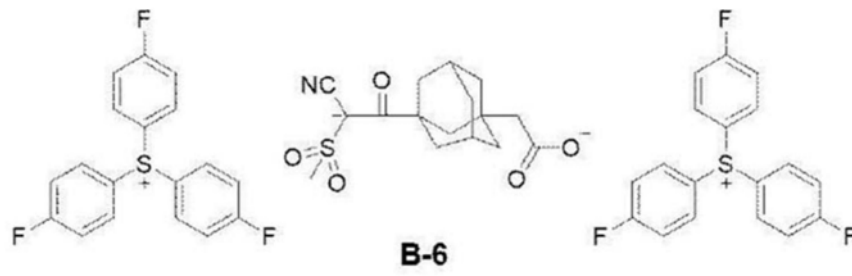


**B-4**

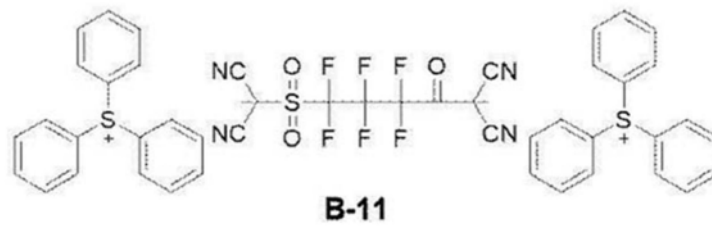
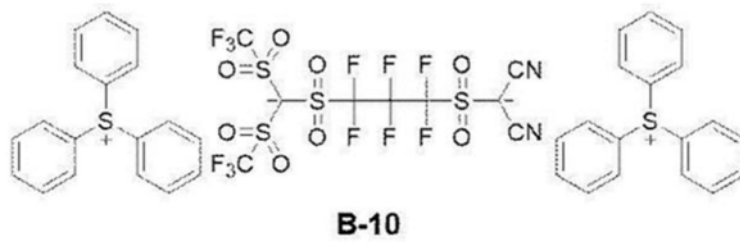
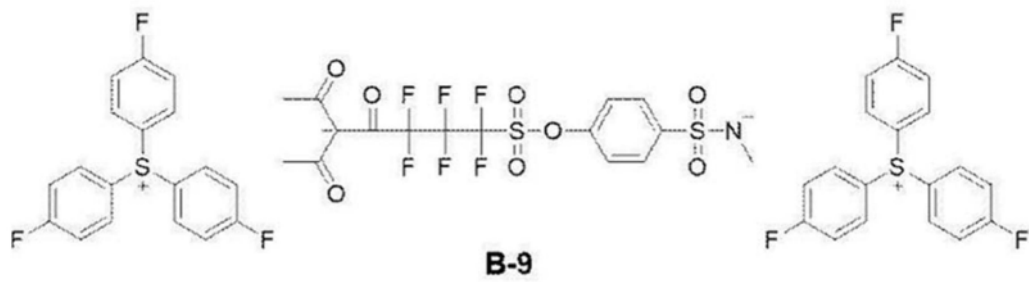
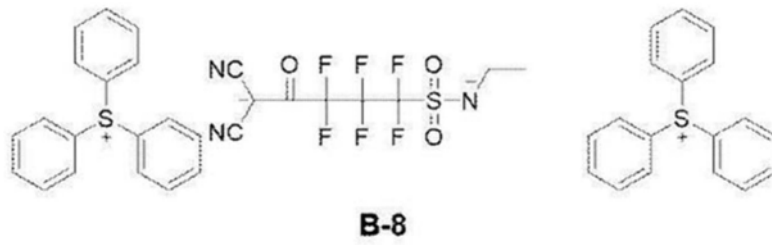


**B-5**

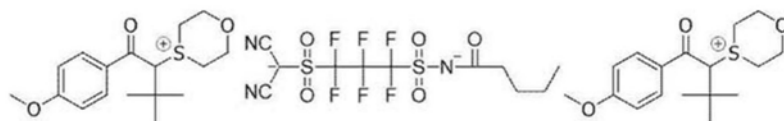
[0973] [化学式80]



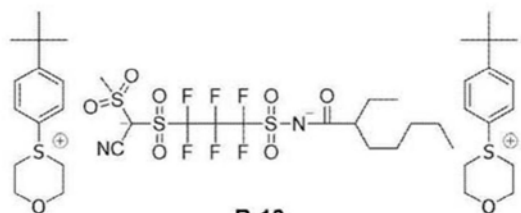
[0974]



[0975] [化学式81]

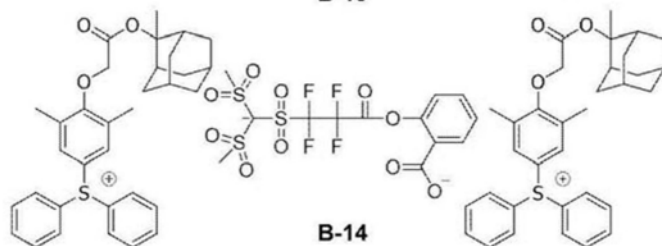


B-12

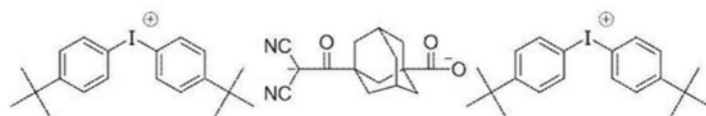


B-13

[0976]

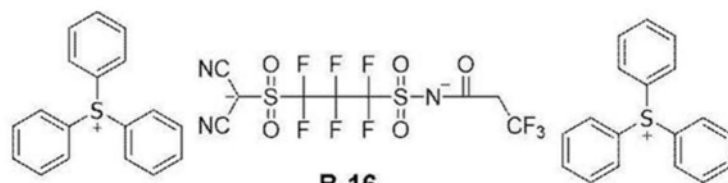


B-14



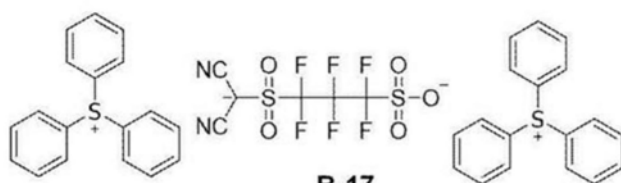
B-15

[0977] [化学式82]



B-16

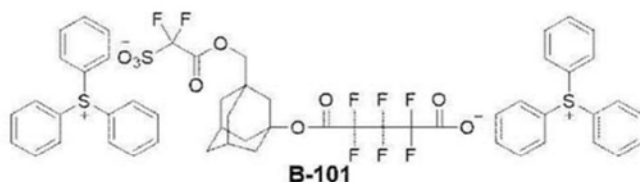
[0978]



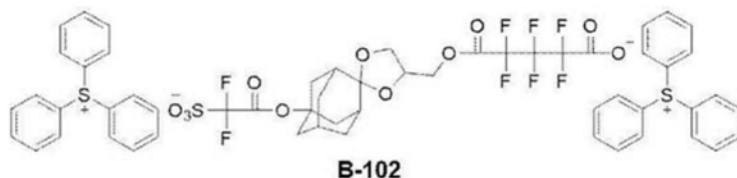
B-17

[0979] [化学式83]





[0980]



[0981] 通过以上方法合成了上述化合物B-1。

[0982] 向500ml三口烧瓶中加入三乙胺20.0g (198mmol)、丙二腈2.1g (32mmol) 及四氢呋喃10g, 并将所得溶液冷却至0℃, 向上述溶液中添加1,1,2,2,3,3-六氟丙烷-1,3-二磺酰二氟(由Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co.,Ltd.制造, 产品名“EF-3000”) 10.0g (32mmol) 而得到混合液。将所得混合液在室温 (23℃) 下搅拌5小时之后, 向上述混合液中加入桶酰胺3.2g (32mmol), 并将上述混合液在室温下进一步搅拌70小时。向所得混合液中加入三苯基溴化鎂21.8g (64mmol) 之后, 进一步加入了氯仿200g及水200mL。分离所得混合液的有机相, 并用200mL的去离子水将所得有机相清洗了5次。接着, 通过浓缩有机相而得到特定化合物B-1 (16.0g, 产率51.6%)。

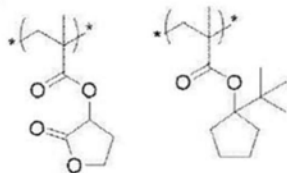
[0983] 并且, 参考上述合成方法合成了上述化合物B-2~B-17、B-101及B-102。

[0984] &lt;酸分解性树脂(树脂A)&gt;

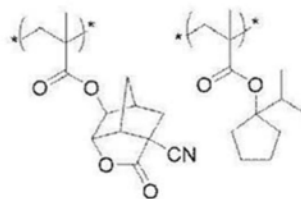
[0985] 作为酸分解性树脂(树脂A), 将以下所示的树脂A-1~A-25用于组合物的制造中。

[0986] [化学式84]

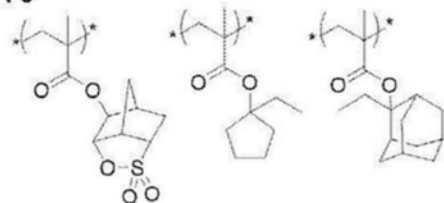
A-1



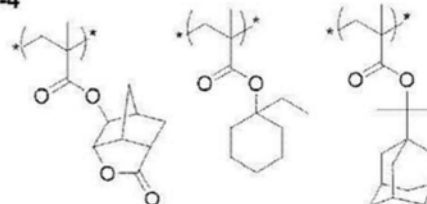
A-2



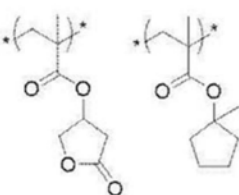
A-3



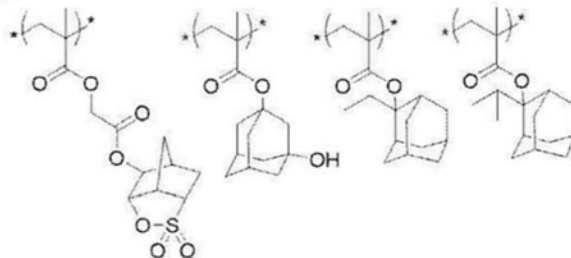
A-4



A-5

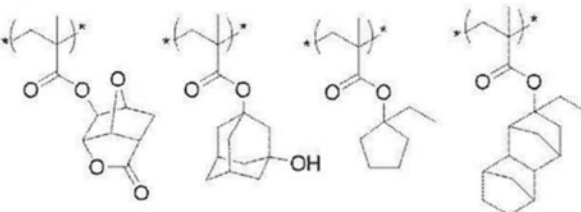


A-6

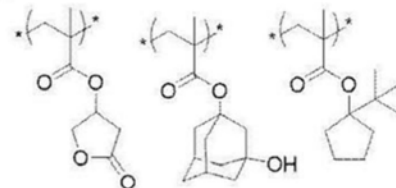


[0987]

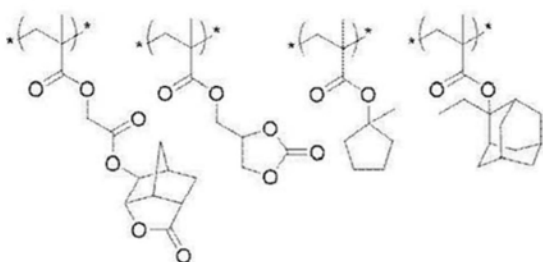
A-7



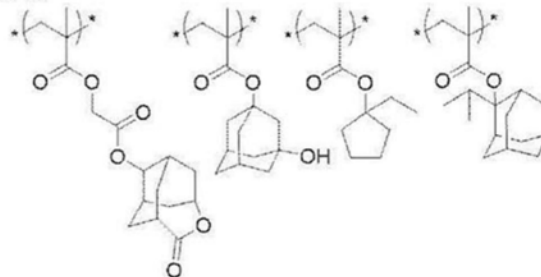
A-8



A-9

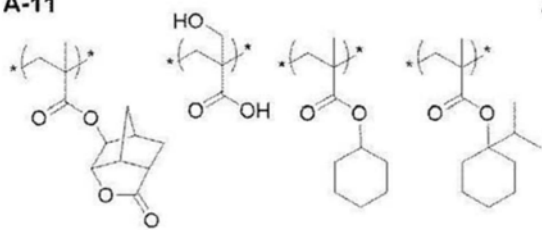


A-10

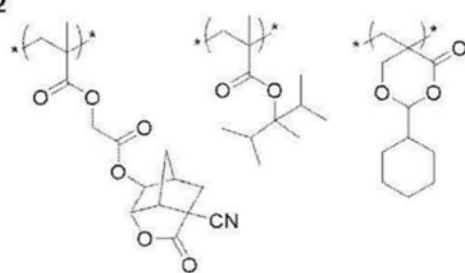


[0988] [化学式85]

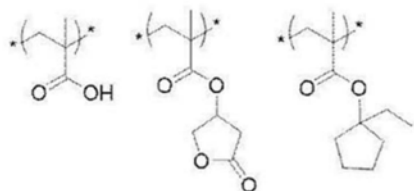
A-11



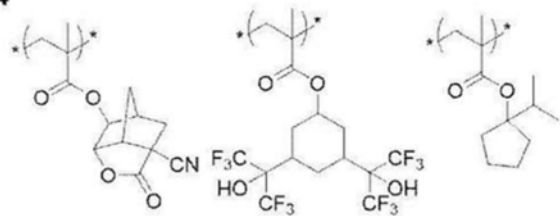
A-12



A-13

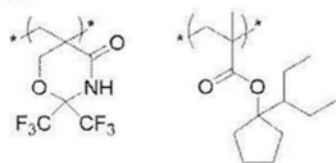


A-14

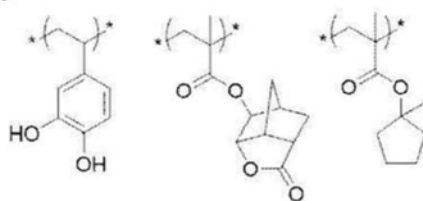


[0989]

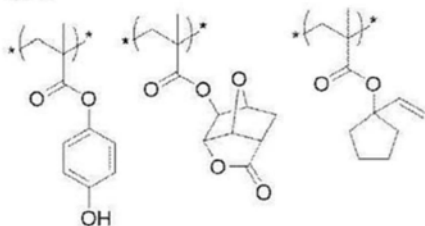
A-15



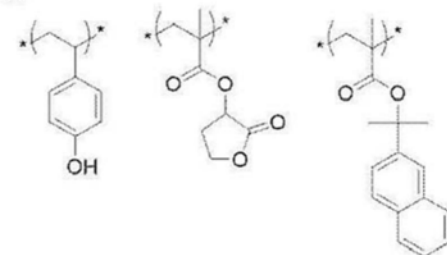
A-16



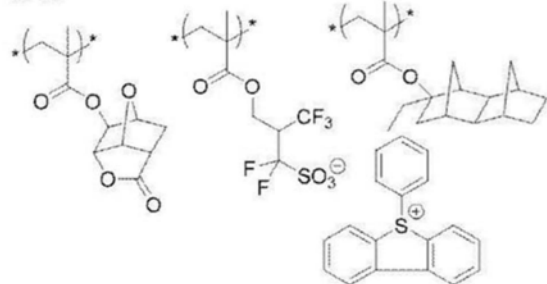
A-17



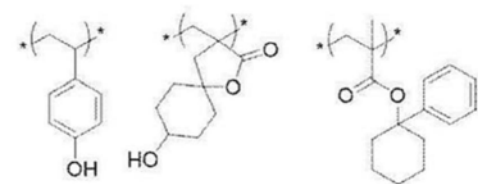
A-18



A-19

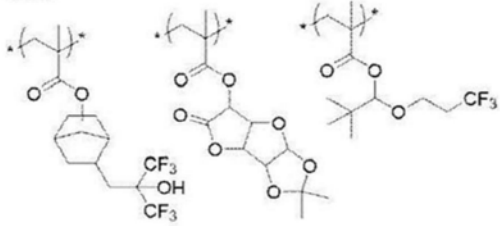


A-20

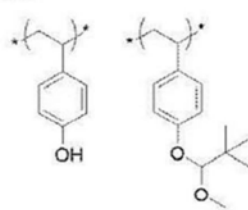


[0990] [化学式86]

A-21

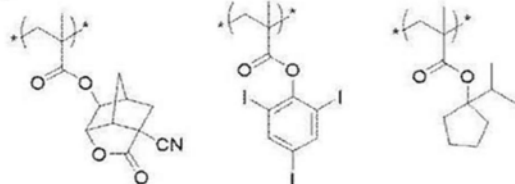


A-22

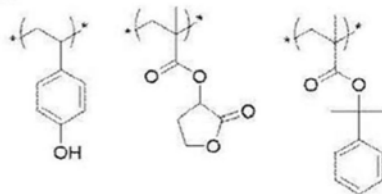


[0991]

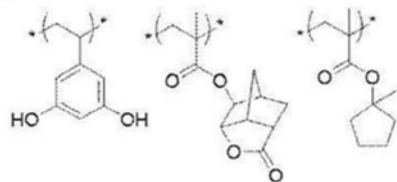
A-23



A-24



A-25



[0992] 将构成上述所示各树脂的重复单元的摩尔比率(从左到右依次对应)、各树脂的重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)示于表1。

[0993] [表1]

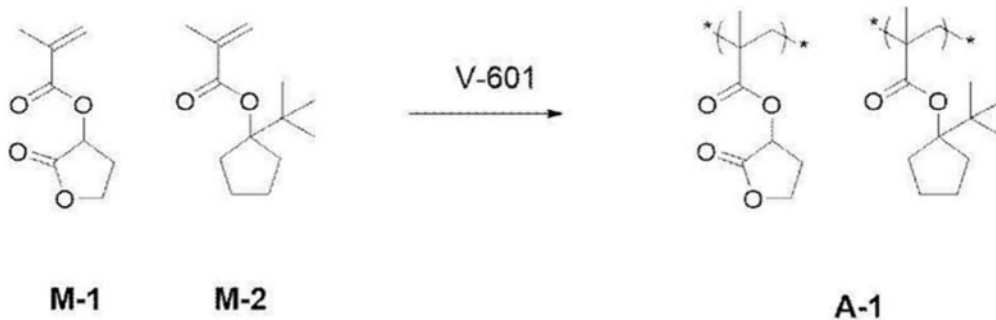
表1	重复单元的摩尔比率				Mw	Mw/Mn
树脂A-1	50	50	-	-	6500	1.52
树脂A-2	45	55	-	-	8300	1.65
树脂A-3	40	30	30	-	7800	1.55
树脂A-4	40	50	10	-	12000	1.68
树脂A-5	50	50	-	-	5500	1.49
树脂A-6	25	30	30	15	8600	1.63
树脂A-7	40	10	30	20	9600	1.72
树脂A-8	40	5	55	-	10200	1.64
树脂A-9	30	20	40	10	7500	1.54
树脂A-10	40	10	40	10	7000	1.61
树脂A-11	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	60	-	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	25	15	60	-	6200	1.48
树脂A-24	40	10	50	-	9200	1.66
树脂A-25	30	10	60	-	11500	1.56

[0994]

[0995] 根据以下方案合成了用于组合物的制造中的上述树脂A-1。

[0996] [化学式87]

[0997]



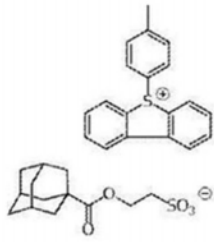
[0998] 将环己酮(113g)在氮气流下加热至80℃。一边搅拌该溶液,一边历时6小时滴加由上述式M-1表示的单体(25.5g)、由上述式M-2表示的单体(31.6g)、环己酮(210g)及2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯(产品名“V-601”,由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)(6.21g)的混合溶液,从而得到反应液。滴加完成后,将所得反应液在80℃下进一步搅拌了2小时。将所得反应液自然冷却后,向上述反应液中加入大量甲醇和水的混合液(甲醇:水=9:1(质量比)),使反应生成物再沉淀。过滤所得混合液,并对所得固体进行真空干燥,从而得到树脂A-1(52g)。

[0999] 并且,参考上述合成方法合成了上述树脂A-2~A-25,并用于组合物的制造中。

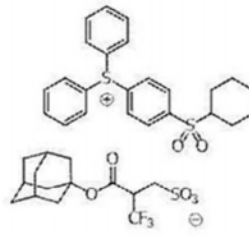
[1000] &lt;光产酸剂&gt;

[1001] 作为特定化合物中不包含的光产酸剂,将以下所示的化合物C-1~C-25用于组合物的制造中。

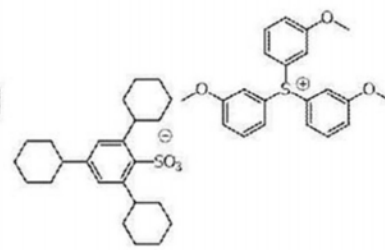
[1002] [化学式88]



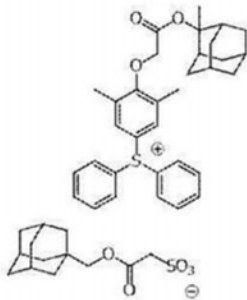
C-1



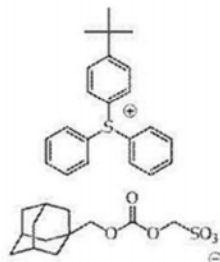
C-2



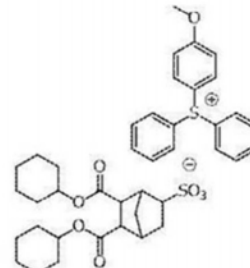
C-3



C-4

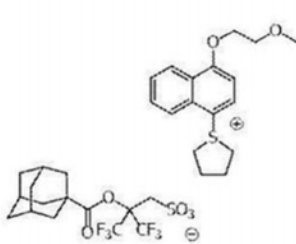


C-5

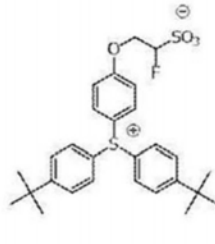


C-6

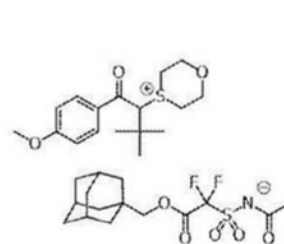
[1003]



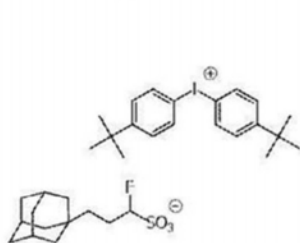
C-7



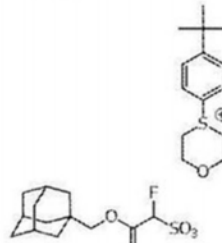
C-8



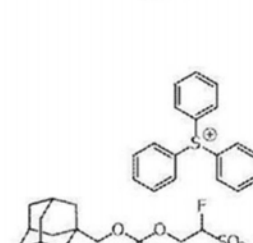
C-9



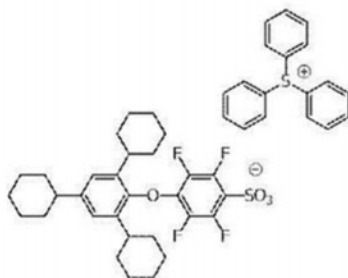
C-10



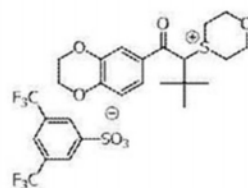
C-11



C-12

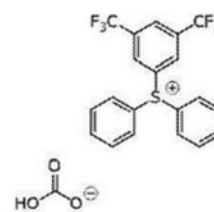


C-13

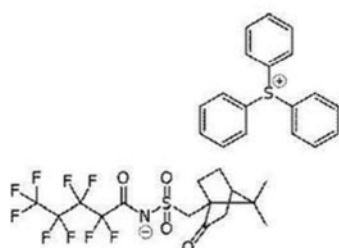


C-14

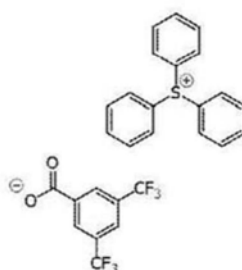
[1004] [化学式89]



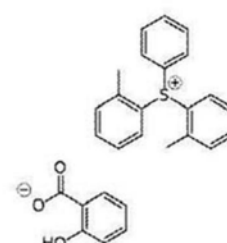
C-15



C-16

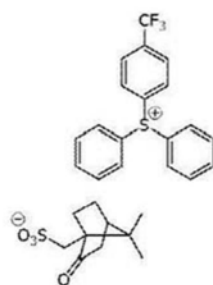


C-17

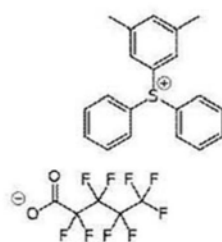


C-18

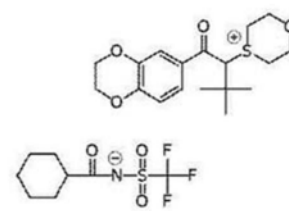
[1005]



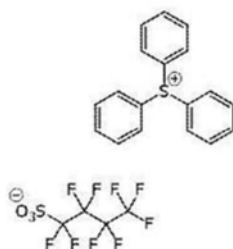
C-19



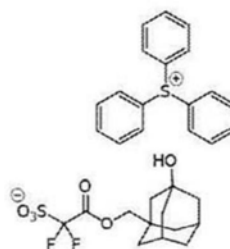
C-20



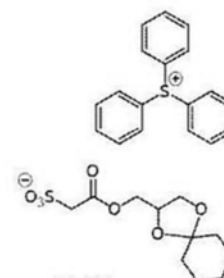
C-21



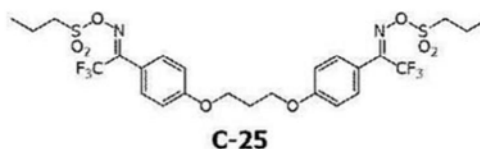
C-22



C-23



C-24

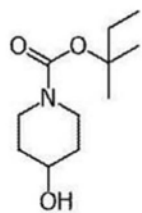
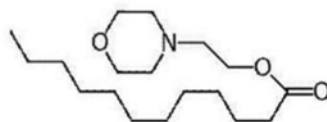


C-25

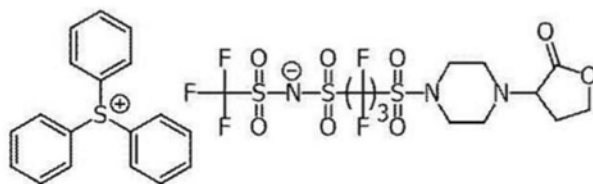
[1006] &lt;酸扩散控制剂&gt;

[1007] 作为特定化合物中不包含的酸扩散控制剂,将以下所示的化合物D-1~D-4用于组合物的制造中。

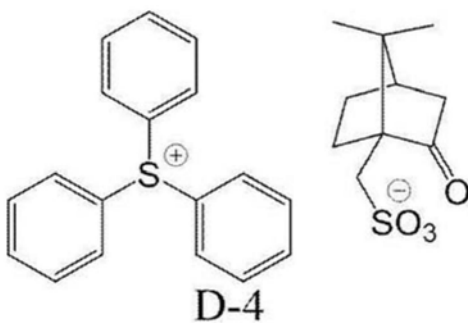
[1008] [化学式90]

**D-1****D-2**

[1009]

**D-3**

[1010] [化学式91]

**D-4**

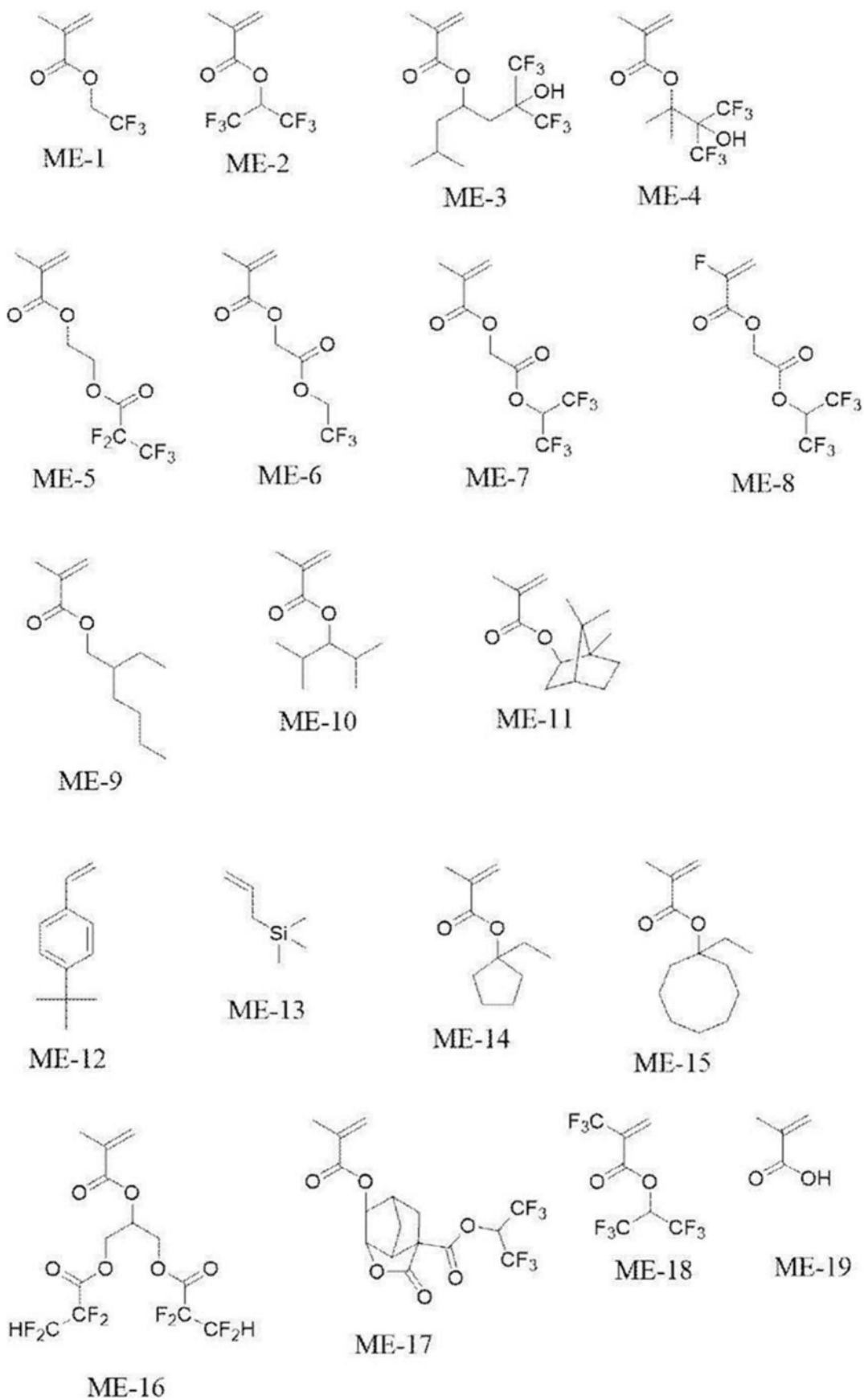
[1012] &lt;疏水性树脂及顶涂层用树脂&gt;

[1013] 作为疏水性树脂及顶涂层用树脂,将具有基于以下所示单体的重复单元的树脂 ME-1~ME-19用于组合物的制造中。

[1014] [化学式92]



[1015]



[1016] 将树脂ME-1~ME-19中基于各单体的重复单元的摩尔比率、各树脂的重均分子量(M<sub>w</sub>)及分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)示于下述表2。

[1017] [表2]

表2	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-14	50	ME-1	50					12000	1.5
树脂E-3	ME-2	40	ME-12	50	ME-9	5	ME-19	5	6000	1.3
树脂E-4	ME-18	50	ME-13	50					9000	1.5
树脂E-5	ME-10	50	ME-2	50					15000	1.5
树脂E-6	ME-16	50	ME-14	50					10000	1.5
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-15	50					10000	1.7
树脂E-10	ME-12	10	ME-17	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

[1018]

[1019] &lt;表面活性剂&gt;

[1020] 作为表面活性剂,将下述表面活性剂H-1~H-3用于组合物的制造中。

[1021] H-1:Megaface F176(由DIC CORPORATION制造,氟系表面活性剂)

[1022] H-2:Megaface R08(由DIC CORPORATION制造,氟及硅系表面活性剂)

[1023] H-3:PF656(由OMNOVA Solutions Inc.制造,氟系表面活性剂)

[1024] &lt;溶剂&gt;

[1025] 作为溶剂,将下述溶剂F-1~F-9用于组合物的制造中。

[1026] F-1:丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)

[1027] F-2:丙二醇单甲醚(PGME)

[1028] F-3:丙二醇单乙醚(PGEE)

[1029] F-4:环己酮

[1030] F-5:环戊酮

[1031] F-6:2-庚酮

[1032] F-7:乳酸乙酯

[1033] F-8:γ-丁内酯

[1034] F-9:碳酸丙烯酯

[1035] &lt;组合物的制备方法&gt;

[1036] 将下述表3所示的各成分混合成使得固体成分浓度成为3.8质量%。接着,用具有0.1μm孔径尺寸的聚乙烯过滤器对所得溶液进行过滤,从而制备了保存稳定性试验中使用的组合物(感光化射线性或感放射线性树脂组合物)。

[1037] 另外,在组合物中,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组合物。

[1038] 另外,在下述表3中,各成分的含量(质量%)是指相对于总固体成分的含量。

[1039] 以下示出各组合物的配比。

[1040] 组合物1~26及组合物31~50是在实施例中使用的组合物,组合物27~30是在比较例中使用的组合物。

[1041] [表3]

[1042]

表3 (其1)	树脂A		光产酸剂B		光产酸剂C		酸扩散控制剂D		添加树脂		表面活性剂		溶剂	
	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	混合比
组合物1	A-1	87	B-1	12.7	-	-	-	-	E-3	0.3	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物2	A-2	86.3	B-2	11.7	-	-	-	-	E-1/E-2	1/1	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物3	A-3	87.5	B-3	10	-	-	-	-	E-4	2.5	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
组合物4	A-4	85.7	B-4	11.7	-	-	D-3	1	E-8	1.6	-	-	F-4	100
组合物5	A-5	86.8	B-5	13	-	-	-	-	-	-	H-1/H-2	0.1/0.1	F-1/F-7	80/20
组合物6	A-6	88.9	B-6	11	-	-	-	-	-	-	H-3	0.1	F-1/F-3	70/30
组合物7	A-7	87.6	B-7	12.4	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
组合物8	A-8	86.6	B-8	12.4	-	-	-	-	E-5	1	-	-	F-1/F-9	90/10
组合物9	A-9	87.8	B-9	10.6	-	-	D-1	0.1	E-9	1.5	-	-	F-1/F-6	40/60
组合物10	A-10	86.5	B-10	11.3	-	-	-	-	E-10	3.2	-	-	F-1/F-8	90/10
组合物11	A-11	87.9	B-11	11.2	-	-	-	-	E-11	0.8	H-1	0.1	F-1/F-2	80/20
组合物12	A-12	83.6	B-1	9.2	C-1	2.5	D-2	0.5	E-8	4.2	-	-	F-1	100
组合物13	A-13	88.2	B-2	9.4	C-2	1	-	-	E-7	1.4	-	-	F-7	100
组合物14	A-14	86.5	B-3	10.5	C-3	0.5	-	-	E-10	2.5	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物15	A-1/A-5	50/34.5	B-4	12	C-4	0.2	-	-	E-1	3.3	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物16	A-15	85.9	B-5	7.4	C-5	5.5	-	-	E-3	1.2	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物17	A-16	87.5	B-6	11.5	C-6	0.5	-	-	E-5	0.5	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物18	A-17	86.7	B-7	12	C-7	0.3	-	-	E-2	1	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物19	A-18	84.7	B-8	11	C-8	2.8	-	-	E-3	1.5	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物20	A-19	87.3	B-9	10.8	C-9	1.1	-	-	E-5	0.8	-	-	F-1/F-2/F-8	50/40/10
组合物21	A-20	87.3	B-10	10	C-10	1.5	-	-	E-9	1.2	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物22	A-9	87.9	B-11	9.5	C-11	1.1	-	-	E-2	1.5	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物23	A-1	89.5	B-2/B-11	4/5	C-12	0.5	-	-	E-5	1	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
组合物24	A-3	85.6	B-3	8.5	C-1/C-12	4/1	-	-	E-3	0.9	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物25	A-9	88.6	B-1	7.9	C-13	2.5	-	-	E-1	1	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物26	A-10	86.2	B-2	8.6	C-14	4	-	-	E-1	1.2	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物27	A-1	87	B-101	8.5	C-1	4.2	-	-	E-3	0.3	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物28	A-2	86.3	B-102	11.7	-	-	-	-	E-1/E-2	1/1	-	-	F-1/F-8	85/15

[1043]

[表4]

表3 (其2)	树脂A		光产酸剂B		光产酸剂C		酸扩散控制剂D		添加树脂		表面活性剂		溶剂	
	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	混合比
组合物29	A-21	87	B-101	12.7	-	-	-	-	E-3	0.3	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物30	A-22	86.3	B-102	8.7	C-4	3	-	-	E-1/E-2	1/1	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物31	A-21	87	B-12	8.6	C-21	4	D-2	0.1	E-3	0.3	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物32	A-22	86.3	B-13	7.7	C-11	4	-	-	E-1/E-2	1/1	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物33	A-23	87.5	B-14	7.5	C-4	2.5	-	-	E-4	2.5	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
组合物34	A-24	85.7	B-15	11.7	-	-	D-3	1	E-8	1.6	-	-	F-4	100
组合物35	A-25	86.8	B-15	9	C-13	3.5	D-1	0.5	-	-	H-1/H-2	0.1/0.1	F-1/F-7	80/20
组合物36	A-1	87	B-12	7.7	C-7	5	-	-	E-3	0.3	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物37	A-2	86.3	B-13	8.7	C-10	3	-	-	E-1/E-2	1/1	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物38	A-19	87.5	B-14	6.7	C-16	3.3	-	-	E-4	2.5	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
组合物39	A-4	85.7	B-15	7	C-25	4.7	D-4	1	E-8	1.6	-	-	F-4	100
组合物40	A-5	86.8	B-5	10	C-18	3	-	-	-	-	H-1/H-2	0.1/0.1	F-1/F-7	80/20
组合物41	A-6	88.9	B-6	7.5	C-19	3.5	-	-	-	-	H-3	0.1	F-1/F-3	70/30
组合物42	A-7	87.6	B-7	8	C-8	4.4	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
组合物43	A-12	83.6	B-1	9.2	C-21	2.5	D-2	0.5	E-8	4.2	-	-	F-1	100
组合物44	A-13	88.2	B-2	9.4	C-22	1	-	-	E-7	1.4	-	-	F-7	100
组合物45	A-12	86.5	B-3	10.5	C-23	0.5	-	-	E-10	2.5	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物46	A-1/A-5	50/34.5	B-4	12	C-24	0.2	-	-	E-1	3.3	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物47	A-15	85.9	B-5	7.4	C-24	5.4	D-4	0.1	E-3	1.2	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物48	A-16	87.5	B-6	11.5	C-25	0.5	-	-	E-5	0.5	-	-	F-1/F-2	70/30
组合物49	A-15	85.9	B-16	7.4	C-24	5.4	D-4	0.1	E-3	1.2	-	-	F-1/F-8	85/15
组合物50	A-16	87.5	B-17	11.5	C-25	0.5	-	-	E-5	0.5	-	-	F-1/F-2	70/30

[1045] (保存稳定性试验)

[1046] 使用由RION CO.,LTD.制造的粒子计数器KS-41对刚制备后的组合物中的粒子数(粒子初始值)和在容器中以4℃保存3个月后的组合物中的粒子数(经时后的粒子数)进行

计数,从而计算出通过(经时后的粒子数) - (粒子初始值)计算的粒子增加数。另外,在此,对组合物1mL中所含的粒径为0.25 $\mu$ m以上的粒子进行计数。将粒子的增加数为0.2个/mL以下时设为“A”,大于0.2个/mL且为1个/mL以下时设为“B”,大于1个/mL时设为“C”。

[1047] 将结果示于下表。

[1048] [表5]

[1049]

表4	组合物编号	评价
实施例1	组合物1	A
实施例2	组合物2	A
实施例3	组合物3	A
实施例4	组合物4	A
实施例5	组合物5	A
实施例6	组合物6	A
实施例7	组合物7	A
实施例8	组合物8	B
实施例9	组合物9	B
实施例10	组合物10	B
实施例11	组合物11	B
实施例12	组合物12	A
实施例13	组合物13	A
实施例14	组合物14	A
实施例15	组合物15	A
实施例16	组合物16	A
实施例17	组合物17	A
实施例18	组合物18	A
实施例19	组合物19	B
实施例20	组合物20	B
实施例21	组合物21	B
实施例22	组合物22	B
实施例23	组合物23	B
实施例24	组合物24	A
实施例25	组合物25	A
实施例26	组合物26	A
比较例1	组合物27	C
比较例2	组合物28	C
比较例3	组合物29	C
比较例4	组合物30	C
实施例31	组合物31	A
实施例32	组合物32	A
实施例33	组合物33	A

实施例34	组合物34	A
实施例35	组合物35	A
实施例36	组合物36	A
实施例37	组合物37	A
实施例38	组合物38	A
实施例39	组合物39	A
实施例40	组合物40	A
实施例41	组合物41	A
实施例42	组合物42	A
实施例43	组合物43	A
实施例44	组合物44	A
实施例45	组合物45	A
实施例46	组合物46	A
实施例47	组合物47	A
实施例48	组合物48	A

[1050] 根据表4所示的结果,确认了本发明的组合物可以抑制粒子的产生,并且保存稳定性优异。

[1051] 并且,从保存稳定性更加优异的观点考虑,确认了优选为如下组合,即,在通式(I)中,A<sup>-</sup>及B<sup>-</sup>中的一个表示甲基化基团,另一个表示由通式(b-1)、通式(b-5)及通式(b-6)中的任一个表示的基团。(实施例8~11及19~23与其他实施例的比较)。

[1052] (顶涂层组合物)

[1053] 以下示出表5所示的顶涂层组合物中所含的各种成分。

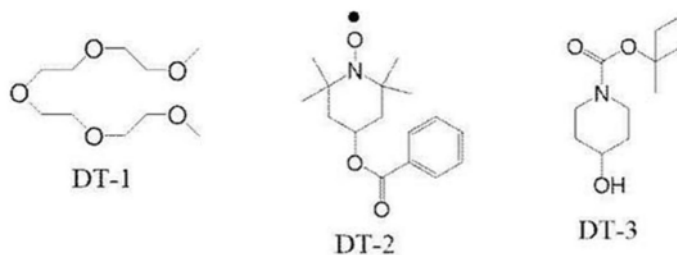
[1054] <树脂>

[1055] 作为表5所示的树脂,使用了表2所示的树脂PT-1~PT-3。

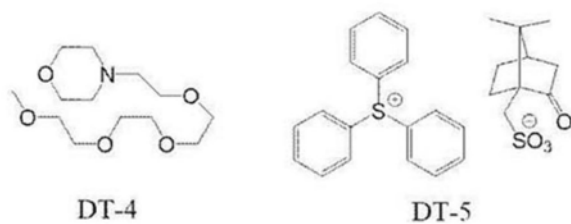
[1056] <添加剂>

[1057] 以下示出表5所示的添加剂DT-1~DT-5的结构。

[1058] [化学式93]



[1059]



[1060] <表面活性剂>

[1061] 作为表5所示的表面活性剂,使用了上述表面活性剂H-3。

[1062] <溶剂>

[1063] 以下示出表5所示的溶剂。

[1064] FT-1:4-甲基-2-戊醇(MIBC)

[1065] FT-2:正癸烷

[1066] FT-3:二异戊醚

[1067] <顶涂层组合物的制备>

[1068] 混合表5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,固体成分浓度表示除溶剂以外的所有成分。在实施例53、66、67及72中使用了所得顶涂层组合物。

[1069] [表6]

表5	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]
[1070] 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

[1071] (评价试验)

[1072] 使用如上制备的顶涂层组合物,对在以下所示各条件下显影的图案的LWR进行了评价。

[1073] <ArF液浸曝光、有机溶剂显影>

[1074] (图案形成)

[1075] 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。根据表6,在其上涂布表3所示的刚制造后的组合物,在100℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为90nm的抗蚀剂膜(感光化射线性或感放射线性膜)。

[1076] 另外,关于实施例53、实施例66、实施例67及实施例72,在抗蚀剂膜的上层形成了顶涂层膜(将所使用的顶涂层组合物的种类示于表5)。顶涂层膜的膜厚在各情况下均设为100nm。

[1077] 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。

[1078] 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。

[1079] 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)从图案上部进行了观察。在任意点(100处)观测图案的线宽,通过3 $\sigma$ 评价其测定偏差并设为LWR(Line Width Roughness,线宽粗糙度)。

[1080] 接着,使用制造后在4℃环境下放置3个月后的组合物来代替上述使用的刚制造后

的组合物,并按照与上述相同的步骤测定了LWR。

[1081] 然后,通过下述式 (IA) 求出使用了在4℃环境下放置3个月后的组合物时的LWR变动率(%),并根据下述评价基准实施了评价。

[1082] 式 (IA) :LWR变动率 (%) = { |(使用了在4℃环境下放置3个月后的组合物的图案的LWR (nm) - 使用了刚制造后的组合物的图案的LWR (nm)) | / 使用了刚制造后的组合物的图案的LWR (nm) } × 100

[1083] (评价基准)

[1084] A:LWR变动率小于1%

[1085] B:LWR变动率为1%以上且小于4%

[1086] C:LWR变动率为4%以上

[1087] [表7]

[1088]

表6	组合物编号	顶涂层组合物	LWR变动率
实施例49	组合物1	-	A
实施例50	组合物2	-	A
实施例51	组合物3	-	A
实施例52	组合物4	-	A
实施例53	组合物5	TC-1	A
实施例54	组合物6	-	A
实施例55	组合物7	-	A
实施例56	组合物8	-	B
实施例57	组合物9	-	B
实施例58	组合物10	-	B
实施例59	组合物11	-	B
实施例60	组合物12	-	A
实施例61	组合物13	-	A
实施例62	组合物15	-	A
实施例63	组合物22	-	B
实施例64	组合物23	-	B
实施例65	组合物24	-	A
实施例66	组合物25	TC-2	A
实施例67	组合物26	TC-3	A
实施例68	组合物36	-	A
实施例69	组合物37	-	A
实施例70	组合物38	-	A
实施例71	组合物39	-	A
实施例72	组合物40	TC-1	A
实施例73	组合物41	-	A
实施例74	组合物42	-	A
实施例75	组合物43	-	A

实施例76	组合物44	-	A
实施例77	组合物46	-	A
比较例5	组合物27	-	C
比较例6	组合物28	-	C

[1089] 根据表6所示的结果,确认了本发明的组合物的LWR变动率随着保存稳定性而优异。并且,确认了优选为如下组合,即,在通式(I)中,A<sup>-</sup>及B<sup>-</sup>中的一个表示甲基化基团,另一个表示由通式(b-1)、通式(b-5)及通式(b-6)中的任一个表示的基团。

[1090] <ArF液浸曝光、碱显影>

[1091] (图案形成)

[1092] 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。根据表7,在其上涂布表3所示的刚制造后的组合物,在100℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为90nm的抗蚀剂膜。关于实施例82、实施例95、实施例96及实施例101,在抗蚀剂膜的上层形成了顶涂层膜(将所使用的顶涂层组合物的种类示于表5)。顶涂层膜的膜厚在各情况下均设为100nm。

[1093] 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。

[1094] 将曝光后的抗蚀剂膜在90℃下烘烤60秒之后,用四甲基氢氧化铵水溶液(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。

[1095] 接着,使用制造后在4℃环境下放置3个月后的组合物来代替上述使用的刚制造后的组合物,并按照与上述相同的步骤得到正型图案。

[1096] (评价试验)

[1097] 通过与在<ArF液浸曝光、有机溶剂显影>中图案的LWR评价相同的方法,对所得图案进行了评价。

[1098] 将结果示于下表。

[1099] [表8]

[1100]

表7	组合物编号	顶涂层组合物	LWR变动率
实施例78	组合物1	-	A
实施例79	组合物2	-	A
实施例80	组合物3	-	A
实施例81	组合物4	-	A
实施例82	组合物5	TC-1	A
实施例83	组合物6	-	A
实施例84	组合物7	-	A
实施例85	组合物8	-	B
实施例86	组合物9	-	B
实施例87	组合物10	-	B
实施例88	组合物11	-	B
实施例89	组合物12	-	A



实施例90	组合物13	-	A
实施例91	组合物15	-	A
实施例92	组合物22	-	B
实施例93	组合物23	-	B
实施例94	组合物24	-	A
实施例95	组合物25	TC-2	A
实施例96	组合物26	TC-3	A
实施例97	组合物36	-	A
实施例98	组合物37	-	A
实施例99	组合物38	-	A
实施例100	组合物39	-	A
实施例101	组合物40	TC-1	A
实施例102	组合物41	-	A
实施例103	组合物42	-	A
实施例104	组合物43	-	A
实施例105	组合物44	-	A
实施例106	组合物46	-	A
比较例7	组合物27	-	C
比较例8	组合物28	-	C

[1101] 根据表7所示的结果,确认了与通过<ArF液浸曝光、有机溶剂显影>进行的试验结果相同的倾向。

[1102] <EUV曝光、有机溶剂显影>

[1103] (图案形成)

[1104] 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。根据表8,在其上涂布表3所示的刚制造后的组合物,在100℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为30nm的抗蚀剂膜。关于实施例109、实施例110及实施例120,在抗蚀剂膜的上层形成了顶涂层膜(将所使用的顶涂层组合物的种类示于表5)。顶涂层膜的膜厚在各情况下均设为100nm。

[1105] 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。

[1106] 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。

[1107] 接着,使用制造后在4℃环境下放置3个月后的组合物来代替上述使用的刚制造后的组合物,并按照与上述相同的步骤得到负型图案。

[1108] (LWR变动率评价)

[1109] 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)从图案上部进行了观察。在任意点(100处)观测图案的线宽,通过 $3\sigma$ 评价其测定偏差并设为

LWR。LWR的值越小，表示LWR性能越良好。

[1110] 然后，通过下述式 (IA) 求出使用了在4℃环境下放置3个月后的组合物时的LWR变动率(%),并根据下述评价基准实施了评价。

[1111] 式 (IA) :LWR变动率(%) = { |(使用了在4℃环境下放置3个月后的组合物的图案的LWR (nm) - 使用了刚调液后的组合物的图案的LWR (nm)) | / 使用了刚调液后的组合物的图案的LWR (nm)} × 100

[1112] (评价基准)

[1113] A:LWR变动率小于1%

[1114] B:LWR变动率为1%以上且小于4%

[1115] C:LWR变动率为4%以上

[1116] [表9]

[1117]

表8	组合物编号	顶涂层组合物	LWR变动率
实施例107	组合物14	-	A
实施例108	组合物16	-	A
实施例109	组合物17	TC-1	A
实施例110	组合物18	TC-2	A
实施例111	组合物19	-	B
实施例112	组合物20	-	B
实施例113	组合物31	-	A
实施例114	组合物32	-	A
实施例115	组合物33	-	A
实施例116	组合物34	-	A
实施例117	组合物35	-	A
实施例118	组合物45	-	A
实施例119	组合物47	-	A
实施例120	组合物48	TC-3	A
实施例121	组合物49	-	A
实施例122	组合物50	TC-3	A
比较例9	组合物29	-	C
比较例10	组合物30	-	C

[1118] 根据表8所示的结果，确认了与通过<ArF液浸曝光、有机溶剂显影>进行的试验结果相同的倾向。

[1119] <EUV曝光、碱显影>

[1120] (图案形成)

[1121] 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。根据表9,在其上涂布表3所示的刚制造后的组合物,在100℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为30nm的抗蚀剂膜。

[1122] 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。

[1123] 将曝光后的抗蚀剂膜在90℃下烘烤60秒之后,用四甲基氢氧化铵水溶液(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。

[1124] 接着,使用制造后在4℃环境下放置3个月后的组合物来代替上述使用的刚制造后的组合物,并按照与上述相同的步骤得到正型图案。

[1125] (评价试验)

[1126] 通过与在<EUV曝光、有机溶剂显影>中对图案的LWR进行评价的方法相同的方法,对所得图案进行了评价。

[1127] 将结果示于下表。

[1128] [表10]

[1129]

表9	组合物编号	顶涂层组合物	LWR变动率
实施例123	组合物14	-	A
实施例124	组合物16	-	A
实施例125	组合物17	TC-1	A
实施例126	组合物18	TC-2	A
实施例127	组合物19	-	B
实施例128	组合物20	-	B
实施例129	组合物31	-	A
实施例130	组合物32	-	A
实施例131	组合物33	-	A
实施例132	组合物34	-	A
实施例133	组合物35	-	A
实施例134	组合物45	-	A
实施例135	组合物47	-	A
实施例136	组合物48	TC-3	A
实施例137	组合物49	-	A
实施例138	组合物50	TC-3	A
比较例9	组合物29	-	C
比较例10	组合物30	-	C

[1130] 根据表9所示的结果,确认了与通过<ArF液浸曝光、有机溶剂显影>进行的试验结果相同的倾向。