(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117148678 A
(43)申请公布日 2023.12.01

(21)申请号 202310637455.3

(22)申请日 2023.06.01

(30)优先权数据
2022-089720 2022.06.01 JP

(71)申请人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 增永惠一 福岛将大 小竹正晃 渡边聪

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
G03F 7/039(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 1/56(2012.01)
G03F 1/50(2012.01)
G03F 1/22(2012.01)

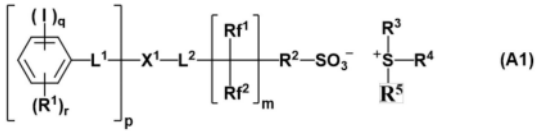
权利要求书6页 说明书86页

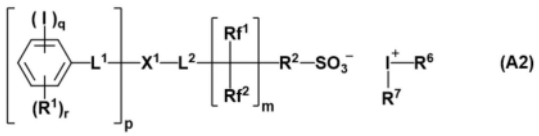
(54)发明名称

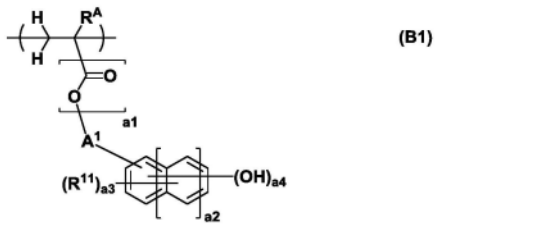
化学增幅正型抗蚀剂组成物及抗蚀剂图案形成方法

(57)摘要

本发明涉及化学增幅正型抗蚀剂组成物及抗蚀剂图案形成方法。本发明的课题为提供包含能产生具有适度的酸强度且扩散小的酸的酸产生剂的化学增幅正型抗蚀剂组成物、及使用该抗蚀剂组成物的图案形成方法。本发明的解决手段为一种化学增幅正型抗蚀剂组成物,包含:(A)含有选自下式(A1)表示的锍盐及下式(A2)表示的鎓盐中的至少1种的酸产生剂;以及(B)基础聚合物,包含含有下式(B1)表示的重复单元且因酸的作用而分解并在碱显影液中的溶解度增大的聚合物。





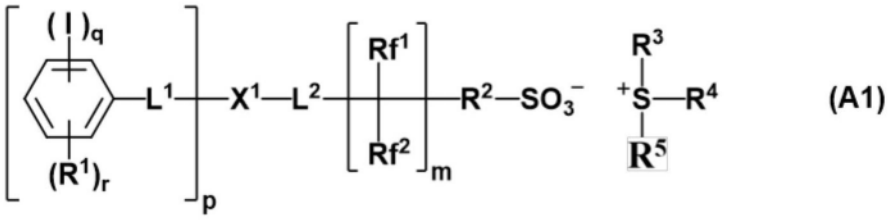


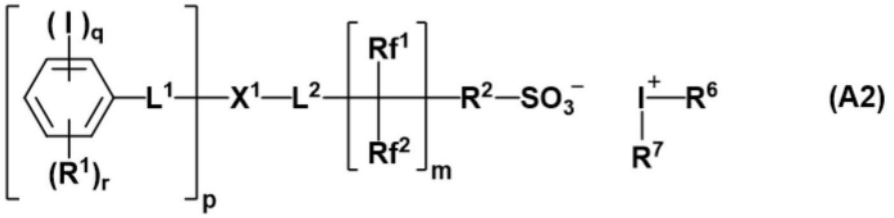
CN 117148678 A

1.一种化学增幅正型抗蚀剂组成物,包含:

(A)含有选自下式(A1)表示的锍盐及下式(A2)表示的鎓盐中的至少1种的酸产生剂;以及

(B)基础聚合物,包含含有下式(B1)表示的重复单元且因酸的作用而分解并在碱显影液中的溶解度增大的聚合物;





式中,m为0或1;p为1～3的整数;q为1～5的整数;r为0～3的整数;

L^1为单键、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键;

L^2为醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键;

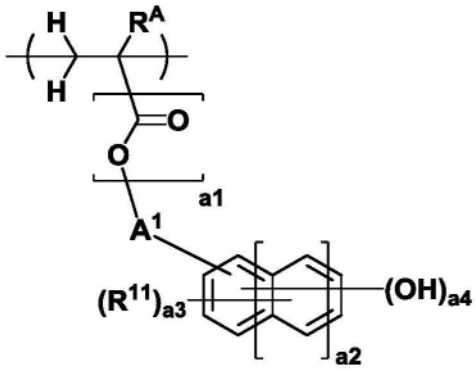
X^1在p为1时是单键或碳数1～20的亚烃基,在p为2或3时是碳数1～20的(p+1)价烃基,该亚烃基及(p+1)价烃基亦可含有选自醚键、羰基、酯键、酰胺键、磺内酯环、内酰胺环、碳酸酯键、卤素原子、羟基及羧基中的至少1种;

Rf^1及Rf^2各自独立地为氢原子、氟原子或三氟甲基,但至少一者为氟原子或三氟甲基;

R^1为羟基、羧基、碳数1～6的饱和烃基、碳数1～6的饱和烃氧基、碳数2～6的饱和烃羰氧基、氟原子、氯原子、溴原子、氨基、-N(R^{1A})-C(=O)-R^{1B}或-N(R^{1A})-C(=O)-O-R^{1B},R^{1A}为氢原子或碳数1～6的饱和烃基,R^{1B}为碳数1～6的饱和烃基或碳数2～8的不饱和脂肪族烃基;

R^2为碳数1～20的饱和亚烃基或碳数6～14的亚芳基,该饱和亚烃基的氢原子的一部分或全部亦可被氟原子以外的卤素原子取代,该亚芳基的氢原子的一部分或全部亦可被选自碳数1～20的饱和烃基、碳数1～20的饱和烃氧基、碳数6～14的芳基、卤素原子及羟基中的取代基取代;

R^3～R^7各自独立地为氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或碳数1～20的烃基,该烃基亦可含有选自氧原子、硫原子、氮原子及卤素原子中的至少1种;又,R^3与R^4亦可互相键结而与它们键结的硫原子一起形成环;



(B1)

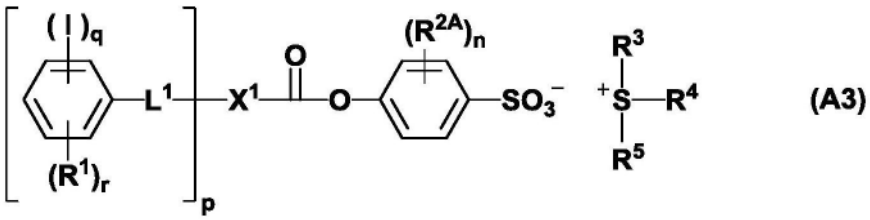
式中，a1为0或1；a2为0～2的整数；a3为满足0≤a3≤5+2a2-a4的整数；a4为1～3的整数；

R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R^{11}为卤素原子、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃基、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃氧基或亦可经卤素原子取代的碳数2～8的饱和烃羰氧基；

A^1为单键或碳数1～10的饱和亚烃基，该饱和亚烃基的-CH_2-亦可被-O-取代。

2.根据权利要求1所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，(A)成分是下式(A3)表示的鎓盐；



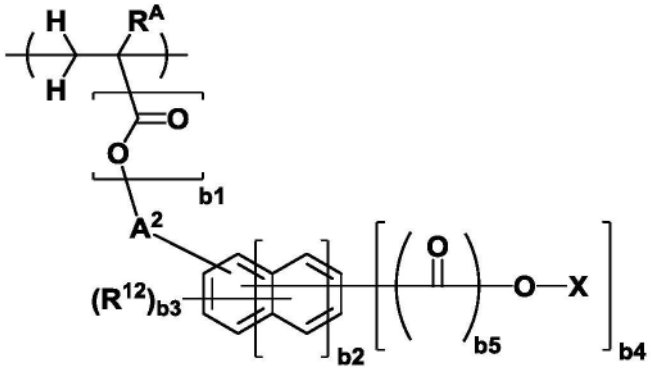
(A3)

式中，p、q、r、X^1、R^1、R^3、R^4及R^5与前述相同；

n为1～4的整数；

R^{2A}为碳数1～20的饱和烃基、碳数1～20的饱和烃氧基、碳数6～14的芳基、卤素原子或羟基。

3.根据权利要求1所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，该聚合物更含有下式(B2-1)表示的重复单元；



(B2-1)

式中，R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

b1为0或1；b2为0～2的整数；b3为满足0≤b3≤5+2b2-b4的整数；b4为1～3的整数；b5为0或1；

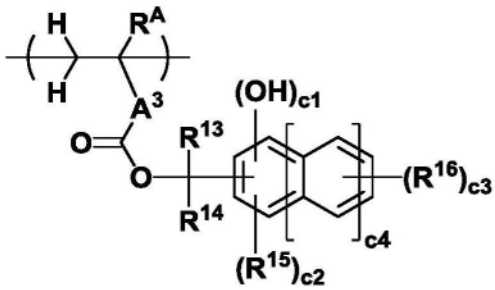
R^{12}为卤素原子、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃基、亦可经卤素原子取代的

碳数1～6的饱和烃氧基或亦可经卤素原子取代的碳数2～8的饱和烃羰氧基；

A^2为单键或碳数1～10的饱和亚烃基，该饱和亚烃基的-CH_2-亦可被-O-取代；

X在b4为1时是酸不稳定基团，在b4为2以上时是氢原子或酸不稳定基团，但至少一者为酸不稳定基团。

4.根据权利要求1所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，该聚合物更含有下式(B2-2)表示的重复单元；



(B2-2)

式中，c1为0～2的整数；c2为0～2的整数；c3为0～5的整数；c4为0～2的整数；

R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

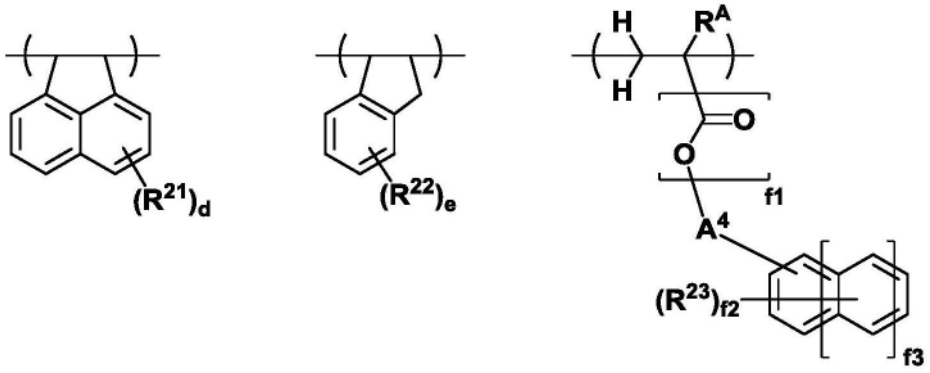
A^3为单键、亚苯基、亚萘基或*-C(=O)-O-A^{31}-；A^{31}为亦可含有羟基、醚键、酯键或内酯环的碳数1～20的脂肪族亚烃基、或亚苯基或亚萘基；

R^{13}及R^{14}各自独立地为亦可含有杂原子的碳数1～10的烃基，R^{13}与R^{14}亦可互相键结而与它们键结的碳原子一起形成环；

R^{15}各自独立地为氟原子、碳数1～5的氟化烷基或碳数1～5的氟化烷氧基；

R^{16}各自独立地为亦可含有杂原子的碳数1～10的烃基。

5.根据权利要求1所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，该聚合物更含有选自下式(B3)表示的重复单元、下式(B4)表示的重复单元及下式(B5)表示的重复单元中的至少1种；



(B3)　　(B4)　　(B5)

式中，d及e各自独立地为0～4的整数；f1为0或1；f2为0～5的整数；f3为0～2的整数；

R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

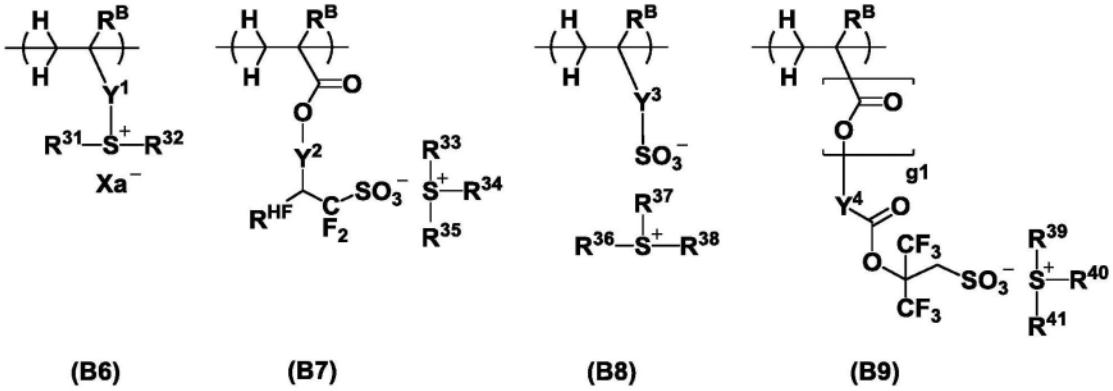
R^{21}及R^{22}各自独立地为羟基、卤素原子、亦可经卤素原子取代的碳数1～8的饱和烃基、亦可经卤素原子取代的碳数1～8的饱和烃氧基或亦可经卤素原子取代的碳数2～8的饱和烃羰氧基；

R^{23}为碳数1～20的饱和烃基、碳数1～20的饱和烃氧基、碳数2～20的饱和烃羰氧基、碳数2～20的饱和烃基氧基烃基、碳数2～20的饱和烃基硫基烃基、卤素原子、硝基、氰基、亚硫

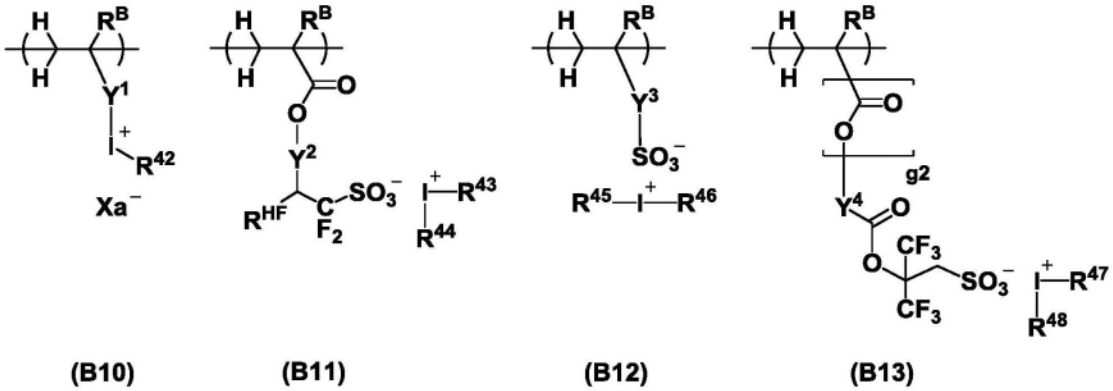
酰基或磺酰基；

A^4为单键或碳数1～10的饱和亚烃基，该饱和亚烃基的-CH_2-亦可被-O-取代。

6.根据权利要求1所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，该聚合物更含有选自下式(B6)～(B13)表示的重复单元中的至少1种；



(B6)　(B7)　(B8)　(B9)



(B10)　(B11)　(B12)　(B13)

式中，R^B各自独立地为氢原子或甲基；

Y^1为单键、碳数1～6的脂肪族亚烃基、亚苯基、亚萘基或将它们组合而得的碳数7～18的基团、-O-Y^{11}-、-C(=O)-O-Y^{11}-或-C(=O)-NH-Y^{11}-，Y^{11}为碳数1～6的脂肪族亚烃基、亚苯基、亚萘基或将它们组合而得的碳数7～18的基团，亦可含有羰基、酯键、醚键或羟基；

Y^2为单键或-Y^{21}-C(=O)-O-，Y^{21}为亦可含有杂原子的碳数1～20的亚烃基；

Y^3为单键、亚甲基、亚乙基、亚苯基、氟化亚苯基、经三氟甲基取代的亚苯基、-O-Y^{31}-、-C(=O)-O-Y^{31}-或-C(=O)-NH-Y^{31}，Y^{31}为碳数1～6的脂肪族亚烃基、亚苯基、氟化亚苯基、经三氟甲基取代的亚苯基或将它们组合而得的碳数7～20的基团，亦可含有羰基、酯键、醚键或羟基；

Y^4为单键或亦可含有杂原子的碳数1～30的亚烃基；g1及g2各自独立地为0或1，但当Y^4为单键时，g1及g2为0；

R^{31}～R^{48}各自独立地为亦可含有杂原子的碳数1～20的烃基；又，R^{31}及R^{32}亦可互相键结而与它们键结的硫原子一起形成环，R^{33}及R^{34}、R^{36}及R^{37}、或R^{39}及R^{40}亦可互相键结而与它们键结的硫原子一起形成环；

R^{HF}为氢原子或三氟甲基；

Xa^-为非亲核性相对离子。

7.根据权利要求1所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，该基础聚合物中包含的聚

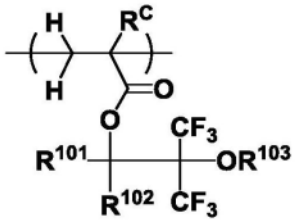
合物的所有重复单元中，具有芳香环骨架的重复单元的含有率为60摩尔%以上。

8.根据权利要求1所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物，更包含(C)淬灭剂。

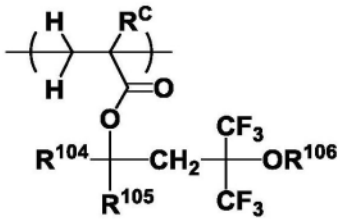
9.根据权利要求8所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，(A)酸产生剂相对于(C)淬灭剂的含有比例以质量比计未达6。

10.根据权利要求1所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物，更包含：

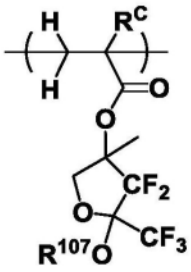
(D)含氟原子的聚合物，含有选自下式(D1)表示的重复单元、下式(D2)表示的重复单元、下式(D3)表示的重复单元及下式(D4)表示的重复单元中的至少1种，亦可更含有选自下式(D5)表示的重复单元及下式(D6)表示的重复单元中的至少1种；



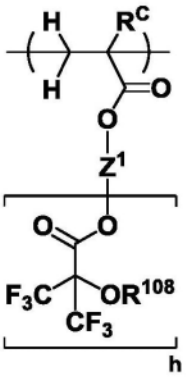
(D1)



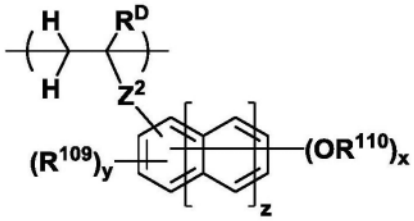
(D2)



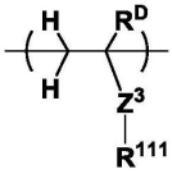
(D3)



(D4)



(D5)



(D6)

式中，R^C各自独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R^D各自独立地为氢原子或甲基；

R^{101}、R^{102}、R^{104}及R^{105}各自独立地为氢原子或碳数1～10的饱和烃基；

R^{103}、R^{106}、R^{107}及R^{108}各自独立地为氢原子、碳数1～15的烃基、碳数1～15的氟化烃基或酸不稳定基团，R^{103}、R^{106}、R^{107}及R^{108}为烃基或氟化烃基时，碳-碳键之间亦可插入了醚键或羰基；

R^{109}为氢原子、或碳-碳键之间亦可插入了含有杂原子的基团的直链状或分支状的碳数1～5的烃基；

R^{110}为碳-碳键之间亦可插入了含有杂原子的基团的直链状或分支状的碳数1～5的烃基；

R^{111}为至少1个氢原子被氟原子取代的碳数1～20的饱和烃基，该饱和烃基的-CH_2-的一部分亦可被酯键或醚键取代；

x为1～3的整数；y为满足0≤y≤5+2z-x的整数；z为0或1；h为1～3的整数；

Z^1为碳数1～20的(h+1)价的烃基或碳数1～20的(h+1)价的氟化烃基；

Z^2为单键、*-C(=O)-O-或*-C(=O)-NH-;*为与主链的碳原子的原子键;

Z^3为单键、-O-、*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-或*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-;Z^{31}为单键或碳数1～10的饱和亚烃基;Z^{32}为单键、酯键、醚键或磺酰胺键;*为与主链的碳原子的原子键。

11.根据权利要求1所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物,更包含(E)有机溶剂。

12.一种抗蚀剂图案形成方法,包括下列步骤:

使用根据权利要求1至11中任1项所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物在基板上形成抗蚀剂膜;

使用高能射线于该抗蚀剂膜对图案进行照射;以及

使用碱显影液对该照射图案后的抗蚀剂膜进行显影。

13.根据权利要求12所述的抗蚀剂图案形成方法,其中,该高能射线为极紫外线或电子束。

14.根据权利要求12所述的抗蚀剂图案形成方法,其中,该基板的最表面是由包含选自铬、硅、钽、钼、钴、镍、钨及锡中的至少1种的材料构成的。

15.根据权利要求12的抗蚀剂图案形成方法,其中,该基板为透射型或反射型空白掩膜。

16.一种透射型或反射型空白掩膜,涂布了根据权利要求1至11中任1项所述的化学增幅正型抗蚀剂组成物。

化学增幅正型抗蚀剂组成物及抗蚀剂图案形成方法

技术领域

[0001] 本发明关于化学增幅正型抗蚀剂组成物及抗蚀剂图案形成方法。

背景技术

[0002] 近年,伴随LSI的高集成化及高速度化,图案规则的微细化急速进展。其中,在0.2μm以下的图案加工中,主要使用将酸作为催化剂的化学增幅抗蚀剂组成物。又,使用紫外线、远紫外线、电子束(EB)等高能射线作为曝光源,而尤其是被利用作为超微细加工技术的EB光刻,就制作半导体制造用的光掩膜时的空白掩膜的加工方法而言亦为不可或缺。

[0003] 大量地具有含有酸性侧链的芳香族骨架的聚合物,例如聚羟基苯乙烯,就使用KrF准分子激光的KrF光刻用抗蚀剂组成物的材料而言是有用的,但因为会对波长200nm附近的光表现大的吸收,故无法使用作为使用ArF准分子激光的ArF光刻用抗蚀剂组成物的材料。但,考量能获得就用于形成比利用ArF准分子激光所得的加工极限更小的图案的有力技术的EB光刻用抗蚀剂组成物、极紫外线(EUV)光刻用抗蚀剂组成物的材料而言的高蚀刻耐性的观点,是重要的材料。

[0004] 通常,就正型的EB光刻用抗蚀剂组成物、EUV光刻用抗蚀剂组成物的基础聚合物而言,主要使用将通过照射高能射线而从光酸产生剂产生的酸作为催化剂,使遮蔽基础聚合物具有的酚侧链的酸性官能团的酸分解性保护基团(酸不稳定基团)脱保护而可溶于碱显影液的材料。

[0005] 就前述酸分解性保护基团而言,主要是使用叔烷基、叔丁氧基羰基、缩醛基等。在此,若使用如缩醛基般在脱保护时所必需的活化能比较小的保护基团的话,会有能获得高感度的抗蚀剂膜的优点,但若产生的酸的扩散的抑制不充分的话,在抗蚀剂膜中的未曝光的部分亦会发生脱保护反应,会有招致线边缘粗糙度(LER)的劣化、图案线宽的尺寸均匀性(CDU)降低的问题的情形。又,尤其在为重要用途的空白掩膜的加工中,有具有于光掩膜基板成膜而成的以氧化铬为首的铬化合物膜等容易对化学增幅抗蚀剂膜的图案形状造成影响的表面材料者,为了保持高分辨性、蚀刻后的形状,不依存于基板种类而保持抗蚀剂膜的图案轮廓为矩形亦成为了重要的性能之一。又,近年,会有为了达成微细化而在空白掩膜的加工中使用MBMW(多波束掩膜写入)描画制程的情形,此时,就抗蚀剂组成物而言会使用在粗糙度方面为有利的低感度抗蚀剂组成物(高剂量区域),在此高剂量区域中的抗蚀剂组成物的最佳化亦开始引起注目。

[0006] 就感度、图案轮廓的控制而言,已有人通过在抗蚀剂组成物中使用的材料的选择、组合、制程条件等而进行了各种改良。其改良之一,是有酸扩散的问题。就此酸扩散而言,因为会对化学增幅抗蚀剂组成物的感度及分辨性造成重大的影响,所以已有许多的研究。

[0007] 专利文献1、专利文献2中,记载了通过使因为曝光而从光酸产生剂产生的苯磺酸的体积提高来抑制酸扩散,而使粗糙度减小的例子。但,前述酸产生剂中酸扩散的抑制仍不充分,所以寻求扩散更小的酸产生剂的开发。

[0008] 专利文献3中记载了使因曝光所生的磺酸键结于在抗蚀剂组成物中使用的聚合物

来抑制扩散，借此控制酸扩散的例子。此种使会因为曝光而产生酸的重复单元含有于基础聚合物来抑制酸扩散的方法，就获得LER小的图案而言是有效的。但，取决于此种重复单元的结构、导入率，会有键结了会因为曝光而产生酸的重复单元的基础聚合物对于有机溶剂的溶解性产生问题的情形。

[0009] 又，在专利文献4记载的使用会产生如氟化烷磺酸的酸强度高的酸的锍盐、以及包含具有缩醛基的重复单元的聚合物时，会有形成LER大的图案的问题。在脱保护的活化能量较小的缩醛基的脱保护中，因为氟化烷磺酸的酸强度过高，所以即使抑制了酸的扩散仍会因为扩散至未曝光部的微量的酸而进行脱保护反应。这种情况在专利文献1、2中记载的会产生苯磺酸的锍盐中亦相同。因此，寻求开发在缩醛基的脱保护中会产生更理想的强度的酸的酸产生剂。

[0010] 作为酸产生剂之一者，有专利文献5中记载的会产生具有含有碘原子的芳香族基的磺酸的锍盐，但其目的是EUV光刻中的感度的增感效果，功能主要亦是作为针对氟化烷磺酸的淬灭剂，针对酸产生剂，尤其是针对在空白掩膜加工中使用于EB描画制程中使用的将聚羟基苯乙烯作为基础聚合物的抗蚀剂组成物中的酸产生剂而言，仍未有充分的研究。

[0011] 就抑制酸扩散而言，除了前述将产生的酸的体积提高的方法以外，亦有人考虑改良淬灭剂(酸扩散控制剂)的方法。淬灭剂是抑制酸扩散者，为了改善抗蚀剂组成物的性能为事实上必要的成分。淬灭剂至今已进行了各种研究，一般是使用胺类、弱酸鎓盐。就弱酸鎓盐的例子而言，专利文献6记载通过乙酸三苯基锍的添加，即可形成没有T型顶(T-TOP)的形成、孤立图案与密集图案的线宽的差、及驻波的良好的抗蚀剂图案。专利文献7记载通过磺酸铵盐或羧酸铵盐的添加，感度、分辨性及曝光宽容度有所改善。又，专利文献8记载，包含会产生含氟原子的羧酸的光酸产生剂的组合的KrF光刻及EB光刻用抗蚀剂组成物分辨力优异，且曝光宽容度、焦点深度等制程容许性有所改善。这些是在KrF光刻、EB光刻或F_2光刻中使用者。

[0012] 专利文献9记载了包含羧酸鎓盐的ArF光刻用正型感光性组成物。它们是因为曝光而从光酸产生剂产生的强酸(磺酸)会与弱酸鎓盐交换而形成弱酸及强酸鎓盐，借此，酸度高的强酸(磺酸)被弱酸(羧酸)取代而抑制酸不稳定基团的酸分解反应，而减小(控制)酸扩散距离者，表观上是作为淬灭剂而发挥功能的。

[0013] 然而，近年要求不仅是粗糙度的进一步改善，还要求除了直线与间隔图案(LS)、孤立线图案(IL，isoline)、孤立间隔图案(IS，isospace)以外，孔图案形状亦优异的抗蚀剂组成物。专利文献10中记载的所生的酸的体积提高、且酸扩散经抑制的光酸产生剂中，会获得分辨性、粗糙度均良好的图案，但会有在孔图案中发现角隅圆化的缺点。

[0014] [现有技术文献]

[0015] [专利文献]

[0016] [专利文献1]日本特开2009-53518号公报

[0017] [专利文献2]日本特开2010-100604号公报

[0018] [专利文献3]日本特开2011-22564号公报

[0019] [专利文献4]日本专利第5083528号公报

[0020] [专利文献5]日本专利第6645464号公报

[0021] [专利文献6]日本专利第3955384号公报

[0022] [专利文献7]日本特开平11-327143号公报

[0023] [专利文献8]日本专利第4231622号公报

[0024] [专利文献9]日本专利第4226803号公报

[0025] [专利文献10]日本专利第6248882号公报

发明内容

[0026] [发明所欲解决的课题]

[0027] 本发明是鉴于前述情况所成者,目的为提供包含产生具有适度的酸强度且扩散小的酸的酸产生剂的化学增幅正型抗蚀剂组成物、及使用该抗蚀剂组成物的图案形成方法。

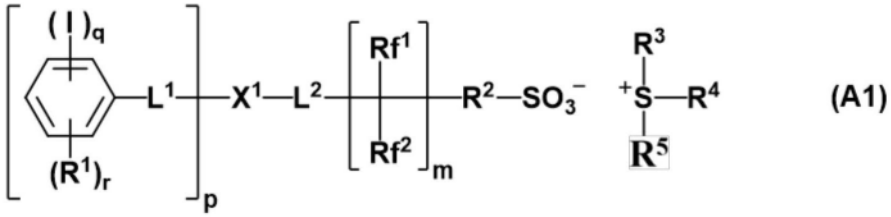
[0028] [解决课题的手段]

[0029] 本案发明人们为了达成前述目的而持续努力研究,结果发现在将选自下式(A1)表示的锍盐及下式(A2)表示的鎓盐中的至少1种导入抗蚀剂组成物中时,所生的酸具有最适当的结构,所以酸扩散会受到抑制,借此而能获得LER小的图案,另外在孔图案中,通过适度的溶解阻止性能,可获得良好的矩形性的图案,而完成本发明。

[0030] 亦即,本发明提供下列化学增幅正型抗蚀剂组成物及抗蚀剂图案形成方法。

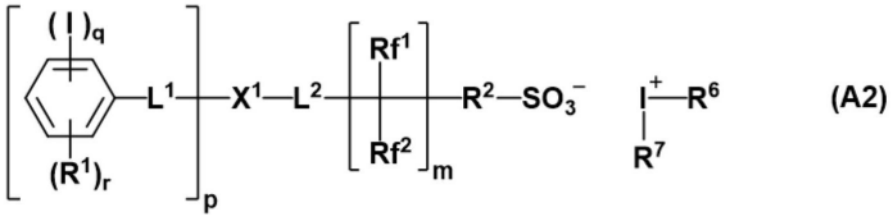
[0031] 1.一种化学增幅正型抗蚀剂组成物,包含:(A)包含选自下式(A1)表示的锍盐及下式(A2)表示的鎓盐中的至少1种的酸产生剂;以及(B)包含含有下式(B1)表示的重复单元,且会因酸的作用而分解,在碱显影液中的溶解度增大的聚合物的基础聚合物。

[0032] [化1]



(A1)

[0033]



(A2)

[0034] 式中,m为0或1。p为1～3的整数。q为1～5的整数。r为0～3的整数。

[0035] L^1为单键、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键。

[0036] L^2为醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键。

[0037] X^1在p为1时是单键或碳数1～20的亚烃基,在p为2或3时是碳数1～20的(p+1)价烃基,该亚烃基及(p+1)价烃基亦可含有选自醚键、羰基、酯键、酰胺键、磺内酯环、内酰胺环、碳酸酯键、卤素原子、羟基及羧基中的至少1种。

[0038] Rf^1及Rf^2各自独立地为氢原子、氟原子或三氟甲基,但至少一者为氟原子或三氟甲基。

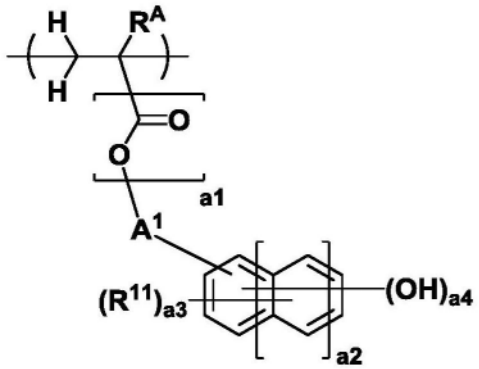
[0039] R^1为羟基、羧基、碳数1～6的饱和烃基、碳数1～6的饱和烃氧基、碳数2～6的饱和

烃羰氧基、氟原子、氯原子、溴原子、氨基、-N(R^{1A})-C(=O)-R^{1B}或-N(R^{1A})-C(=O)-O-R^{1B}，R^{1A}为氢原子或碳数1～6的饱和烃基，R^{1B}为碳数1～6的饱和烃基或碳数2～8的不饱和脂肪族烃基。

[0040] R^{2}为碳数1～20的饱和亚烃基或碳数6～14的亚芳基，该饱和亚烃基的氢原子的一部分或全部亦可被氟原子以外的卤素原子取代，该亚芳基的氢原子的一部分或全部亦可被选自碳数1～20的饱和烃基、碳数1～20的饱和烃氧基、碳数6～14的芳基、卤素原子及羟基中的取代基取代。

[0041] R^{3}～R^{7}各自独立地为氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或碳数1～20的烃基，该烃基亦可含有选自氧原子、硫原子、氮原子及卤素原子中的至少1种。又，R^{3}与R^{4}亦可互相键结而与它们键结的硫原子一起形成环。

[0042] [化2]

[0043] 

(B1)

[0044] 式中，a1为0或1。a2为0～2的整数。a3为满足0≤a3≤5+2a2-a4的整数。a4为1～3的整数。

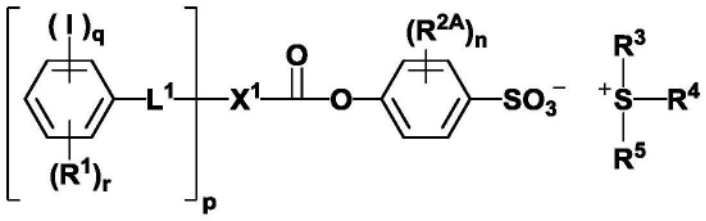
[0045] R^{A}为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0046] R^{11}为卤素原子、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃基、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃氧基或亦可经卤素原子取代的碳数2～8的饱和烃羰氧基。

[0047] A^{1}为单键或碳数1～10的饱和亚烃基，该饱和亚烃基的-CH$_2$-亦可被-O-取代。

[0048] 2.如1的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，(A)成分是下式(A3)表示的鎓盐。

[0049] [化3]

[0050] 

(A3)

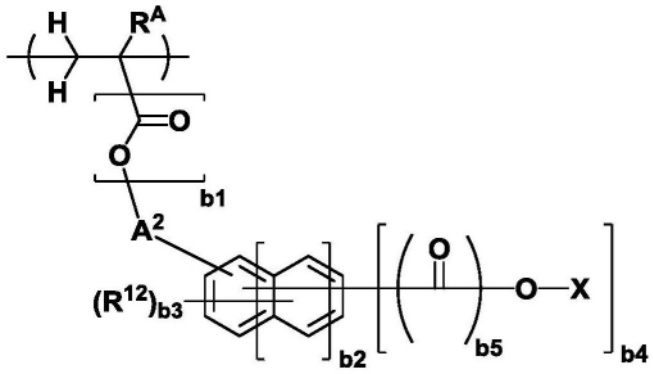
[0051] 式中，p、q、r、X^{1}、R^{1}、R^{3}、R^{4}及R^{5}与前述相同。

[0052] n为1～4的整数。

[0053] R^{2A}为碳数1～20的饱和烃基、碳数1～20的饱和烃氧基、碳数6～14的芳基、卤素原子或羟基。

[0054] 3.如1或2的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，该聚合物更含有下式(B2-1)表示的重复单元。

[0055] [化4]

[0056] 

(B2-1)

[0057] 式中，R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0058] b1为0或1。b2为0～2的整数。b3为满足0≤b3≤5+2b2-b4的整数。b4为1～3的整数。b5为0或1。

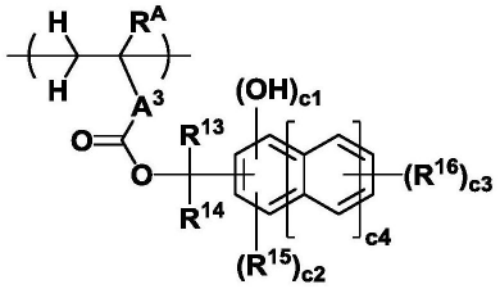
[0059] R^{12}为卤素原子、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃基、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃氧基或亦可经卤素原子取代的碳数2～8的饱和烃羰氧基。

[0060] A^2为单键或碳数1～10的饱和亚烃基，该饱和亚烃基的-CH_2-亦可被-O-取代。

[0061] X在b4为1时是酸不稳定基团，在b4为2以上时是氢原子或酸不稳定基团，但至少一者为酸不稳定基团。

[0062] 4.如1至3中任一项的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，该聚合物更含有下式(B2-2)表示的重复单元。

[0063] [化5]

[0064] 

(B2-2)

[0065] 式中，c1为0～2的整数。c2为0～2的整数。c3为0～5的整数。c4为0～2的整数。

[0066] R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0067] A^3为单键、亚苯基、亚萘基或*-C(=O)-O-A^{31}-。A^{31}为亦可含有羟基、醚键、酯键或内酯环的碳数1～20的脂肪族亚烃基、或亚苯基或亚萘基。

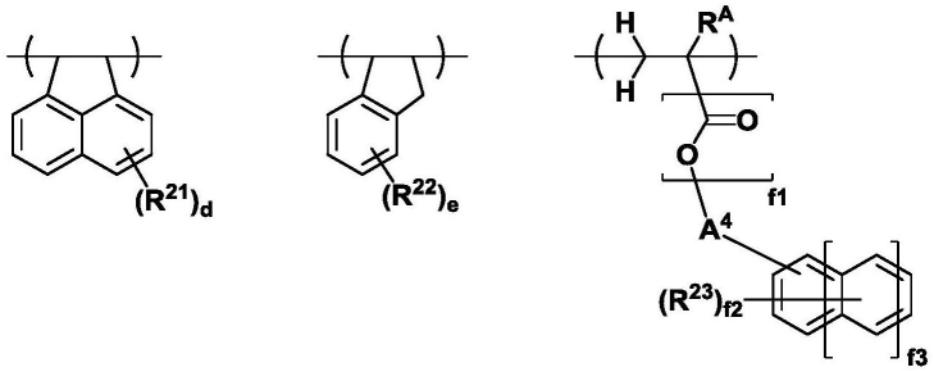
[0068] R^{13}及R^{14}各自独立地为亦可含有杂原子的碳数1～10的烃基，R13与R14亦可互相键结而与它们键结的碳原子一起形成环。

[0069] R^{15}各自独立地为氟原子、碳数1～5的氟化烷基或碳数1～5的氟化烷氧基。

[0070] R^{16}各自独立地为亦可含有杂原子的碳数1～10的烃基。

[0071] 5.如1至4中任一项的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，该聚合物更含有选自下式(B3)表示的重复单元、下式(B4)表示的重复单元及下式(B5)表示的重复单元中的至少1种。

[0072] [化6]

[0073] 

(B3) (B4) (B5)

[0074] 式中，d及e各自独立地为0～4的整数。f1为0或1。f2为0～5的整数。f3为0～2的整数。

[0075] R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

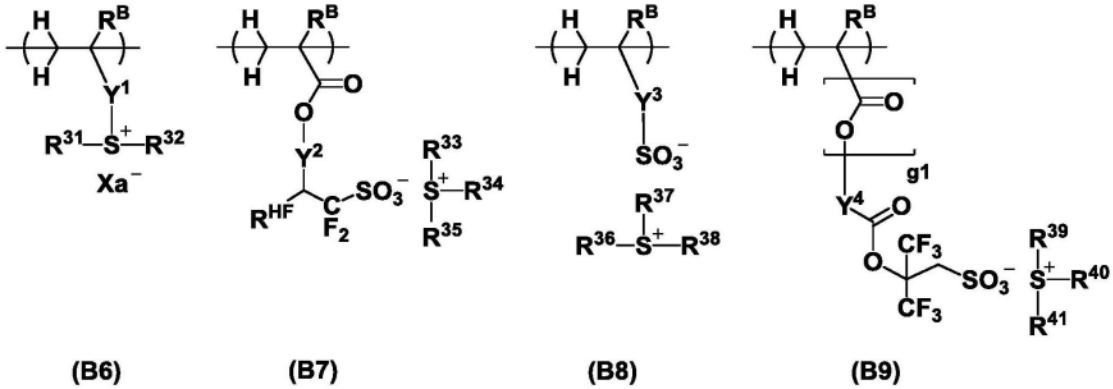
[0076] R^{21}及R^{22}各自独立地为羟基、卤素原子、亦可经卤素原子取代的碳数1～8的饱和烃基、亦可经卤素原子取代的碳数1～8的饱和烃氧基或亦可经卤素原子取代的碳数2～8的饱和烃羰氧基。

[0077] R^{23}为碳数1～20的饱和烃基、碳数1～20的饱和烃氧基、碳数2～20的饱和烃羰氧基、碳数2～20的饱和烃基氧基烃基、碳数2～20的饱和烃基硫基烃基、卤素原子、硝基、氰基、亚硫酰基或磺酰基。

[0078] A^4为单键或碳数1～10的饱和亚烃基，该饱和亚烃基的$-CH_2-$亦可被-O-取代。

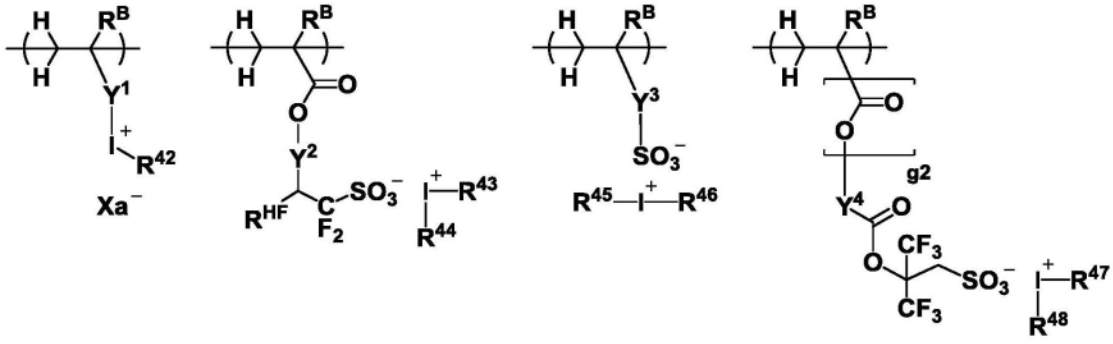
[0079] 6.如1至5中任一项的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，该聚合物更含有选自下式(B6)～(B13)表示的重复单元中的至少1种。

[0080] [化7]



(B6) (B7) (B8) (B9)

[0081]



(B10) (B11) (B12) (B13)

[0082] 式中，R^B各自独立地为氢原子或甲基。

[0083] Y^1为单键、碳数1～6的脂肪族亚烃基、亚苯基、亚萘基或将它们组合而得的碳数7～18的基团、-O-Y^{11}-、-C(=O)-O-Y^{11}-或-C(=O)-NH-Y^{11}-，Y^{11}为碳数1～6的脂肪族亚烃基、亚苯基、亚萘基或将它们组合而得的碳数7～18的基团，亦可含有羰基、酯键、醚键或羟基。

[0084] Y^2为单键或-Y^{21}-C(=O)-O-，Y^{21}为亦可含有杂原子的碳数1～20的亚烃基。

[0085] Y^3为单键、亚甲基、亚乙基、亚苯基、氟化亚苯基、经三氟甲基取代的亚苯基、-O-Y^{31}-、-C(=O)-O-Y^{31}-或-C(=O)-NH-Y^{31}-，Y^{31}为碳数1～6的脂肪族亚烃基、亚苯基、氟化亚苯基、经三氟甲基取代的亚苯基或将它们组合而得的碳数7～20的基团，亦可含有羰基、酯键、醚键或羟基。

[0086] Y^4为单键或亦可含有杂原子的碳数1～30的亚烃基。g1及g2各自独立地为0或1，但当Y^4为单键时，g1及g2为0。

[0087] R^{31}～R^{48}各自独立地为亦可含有杂原子的碳数1～20的烃基。又，R^{31}及R^{32}亦可互相键结而与它们键结的硫原子一起形成环，R^{33}及R^{34}、R^{36}及R^{37}、或R^{39}及R^{40}亦可互相键结而与它们键结的硫原子一起形成环。

[0088] R^{HF}为氢原子或三氟甲基。

[0089] Xa^-为非亲核性相对离子。

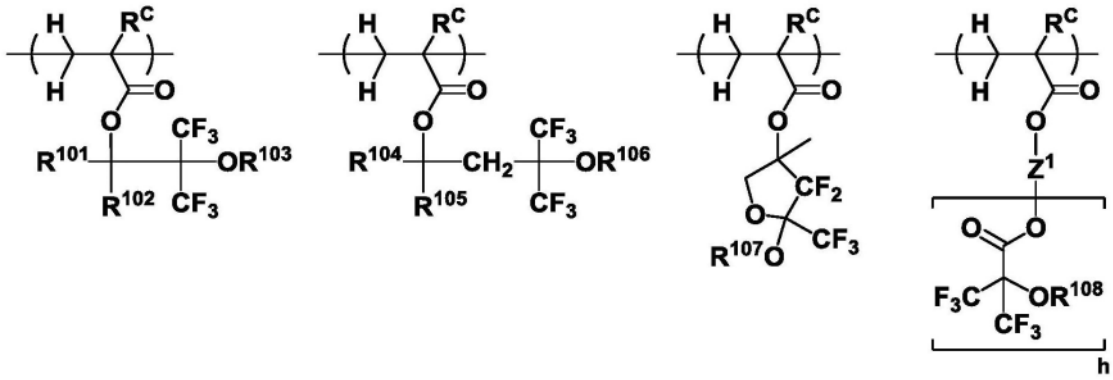
[0090] 7.如1至6中任一项的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，该基础聚合物中包含的聚合物的所有重复单元中，具有芳香环骨架的重复单元的含有率为60摩尔%以上。

[0091] 8.如1至7中任一项的化学增幅正型抗蚀剂组成物，更包含(C)淬灭剂。

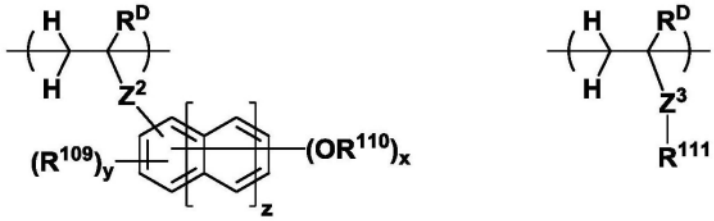
[0092] 9.如8的化学增幅正型抗蚀剂组成物，其中，(A)酸产生剂相对于(C)淬灭剂的含有比例以质量比计未达6。

[0093] 10.如1至9中任一项的化学增幅正型抗蚀剂组成物，更包含：(D)含氟原子的聚合物，含有选自下式(D1)表示的重复单元、下式(D2)表示的重复单元、下式(D3)表示的重复单元及下式(D4)表示的重复单元中的至少1种，亦可更含有选自下式(D5)表示的重复单元及下式(D6)表示的重复单元中的至少1种。

[0094] [化8]



[0095] (D1) (D2) (D3) (D4)



(D5) (D6)

[0096] 式中，R^C各自独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0097] R^D各自独立地为氢原子或甲基。

[0098] R^{101}、R^{102}、R^{104}及R^{105}各自独立地为氢原子或碳数1～10的饱和烃基。

[0099] R^{103}、R^{106}、R^{107}及R^{108}各自独立地为氢原子、碳数1～15的烃基、碳数1～15的氟化烃基或酸不稳定基团，R^{103}、R^{106}、R^{107}及R^{108}为烃基或氟化烃基时，碳-碳键之间亦可插入了醚键或羰基。

[0100] R^{109}为氢原子、或碳-碳键之间亦可插入了含有杂原子的基团的直链状或分支状的碳数1～5的烃基。

[0101] R^{110}为碳-碳键之间亦可插入了含有杂原子的基团的直链状或分支状的碳数1～5的烃基。

[0102] R^{111}为至少1个氢原子被氟原子取代的碳数1～20的饱和烃基，该饱和烃基的$-CH_2-$的一部分亦可被酯键或醚键取代。

[0103] x为1～3的整数。y为满足$0 \leq y \leq 5+2z-x$的整数。z为0或1。h为1～3的整数。

[0104] Z^1为碳数1～20的(h+1)价的烃基或碳数1～20的(h+1)价的氟化烃基。

[0105] Z^2为单键、*-C(=O)-O-或*-C(=O)-NH-。*为与主链的碳原子的原子键。

[0106] Z^3为单键、-O-、*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-或*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-。Z^{31}为单键或碳数1～10的饱和亚烃基。Z^{32}为单键、酯键、醚键或磺酰胺键。*为与主链的碳原子的原子键。

[0107] 11.如1至10中任一项的化学增幅正型抗蚀剂组成物,更包含(E)有机溶剂。

[0108] 12.一种抗蚀剂图案形成方法,包括下列步骤:使用如1至11中任1项的化学增幅正型抗蚀剂组成物在基板上形成抗蚀剂膜;使用高能射线于该抗蚀剂膜对图案进行照射;以及使用碱显影液对该照射图案后的抗蚀剂膜进行显影。

[0109] 13.如12的抗蚀剂图案形成方法,其中,该高能射线为EUV或EB。

[0110] 14.如12或13的抗蚀剂图案形成方法,其中,该基板的最表面是由包含选自铬、硅、钽、钼、钴、镍、钨及锡中的至少1种的材料构成的。

[0111] 15.如12至14中任一项的抗蚀剂图案形成方法,其中,该基板为透射型或反射型空白掩膜。

[0112] 16.一种透射型或反射型空白掩膜,涂布了如1至11中任1项的化学增幅正型抗蚀剂组成物。

[0113] [发明的效果]

[0114] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物通过式(A1)表示的锍盐及/或式(A2)表示的鎓盐的作用,可有效地控制因图案形成时的曝光所致的酸扩散,在使用其将抗蚀剂膜成膜并形成图案时,可获得具有极高的分辨性,且LER小、矩形性优异、图案忠实性优异的图案。又,通过式(B1)表示的重复单元的作用,会成为会对碱显影液表现良好的溶解性者,除此以外,还能改善在将抗蚀剂膜成膜时的对基板的密接性。

具体实施方式

[0115] 以下,针对本发明详细说明。另外,以下说明中,根据化学式表示的结构会有能存在不对称碳,并存在镜像异构物、非镜像异构物者,此时是以其中一个化学式来代表、表示这些异构体。这些异构体可单独使用1种,亦可作为混合物使用。

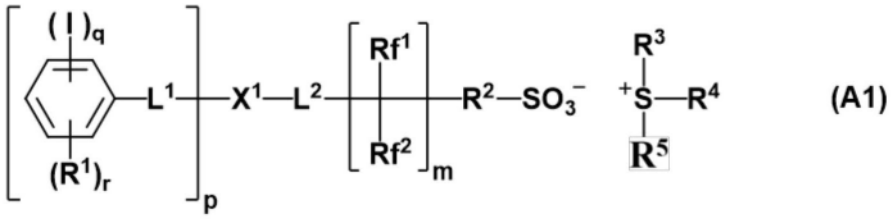
[0116] [化学增幅正型抗蚀剂组成物]

[0117] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物,特征为包含(A)包含选自预定的锍盐及鎓盐中的至少1种的酸产生剂、以及(B)包含预定的聚合物的基础聚合物。

[0118] [(A)酸产生剂]

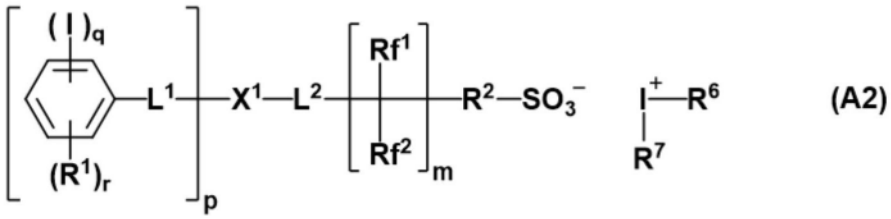
[0119] (A)成分的酸产生剂包含选自下式(A1)表示的锍盐及下式(A2)表示的鎓盐中的至少1种。

[0120] [化9]



(A1)

[0121]



(A2)

[0122] 式(A1)及(A2)中,m为0或1。p为1～3的整数。q为1～5的整数。r为0～3的整数。

[0123] 式(A1)及(A2)中,L^1为单键、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键。

[0124] 式(A1)及(A2)中,L^2为醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键。

[0125] 式(A1)及(A2)中,X^1在p为1时是单键或碳数1～20的亚烃基,在p为2或3时是碳数1～20的(p+1)价烃基,该亚烃基及(p+1)价烃基亦可含有选自醚键、羰基、酯键、酰胺键、磺内酯环、内酰胺环、碳酸酯键、卤素原子、羟基及羧基中的至少1种。

[0126] X^1表示的碳数1～20的亚烃基可为饱和亦可为不饱和,为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。就其具体例而言,可列举如甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基等碳数1～20的烷二基;环戊烷二基、环己烷二基、降莰烷二基、金刚烷二基等碳数3～20的环式饱和亚烃基;亚乙烯基、丙烯-1,3-二基等碳数2～20的不饱和脂肪族亚烃基;亚苯基、亚萘基等碳数6～20的亚芳基;将这些组合所得的基团等。又,X^1表示的碳数1～20的(p+1)价烃基可为饱和亦可为不饱和,为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。就其具体例而言,可列举如从前述碳数1～20的亚烃基的具体例再取走1个或2个氢原子所得的基团。

[0127] 式(A1)及(A2)中,Rf^1及Rf^2各自独立地为氢原子、氟原子或三氟甲基,但至少一者为氟原子或三氟甲基。

[0128] 式(A1)及(A2)中,R^1为羟基、羧基、碳数1～6的饱和烃基、碳数1～6的饱和烃氧基、碳数2～6的饱和烃羰氧基、氟原子、氯原子、溴原子、氨基、-N(R^{1A})-C(=O)-R^{1B}或-N(R^{1A})-C(=O)-O-R^{1B},R^{1A}为氢原子或碳数1～6的饱和烃基,R^{1B}为碳数1～6的饱和烃基或碳数2～8的不饱和脂肪族烃基。

[0129] R^1、R^{1A}及R^{1B}表示的碳数1～6的饱和烃基为直链状、分支状、环状中的任一者皆可,就其具体例而言,可列举如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基等碳数1～6的烷基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基等碳数3～6的环式饱和烃基。又,就R^1表示的碳数1～6的饱和烃氧基的饱和烃基部而言,可列举如与前述饱和烃基的具体例相同者,就R^1表示的碳数2～6的饱和烃羰氧基的饱和烃基部而言,可列举如前述碳数1～6的饱和烃基的具体例中的碳数1～5者。

[0130] R^{1B}表示的碳数2～8的不饱和脂肪族烃基为直链状、分支状、环状中的任一者皆可,

就其具体例而言，可列举如乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳数2～8的烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等碳数2～8的炔基；环己烯基、降莰烯基等碳数3～8的环式不饱和脂肪族烃基等。

[0131] 式(A1)及(A2)中，R^2为碳数1～20的饱和亚烃基或碳数6～14的亚芳基，该饱和亚烃基的氢原子的一部分或全部亦可被氟原子以外的卤素原子取代，该亚芳基的氢原子的一部分或全部亦可被选自碳数1～20的饱和烃基、碳数1～20的饱和烃氧基、碳数6～14的芳基、卤素原子及羟基中的取代基取代。

[0132] R^2表示的碳数1～20的亚烃基，为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。就其具体例而言，可列举和就X^1表示的碳数1～20的亚烃基而言所例示者为相同者。

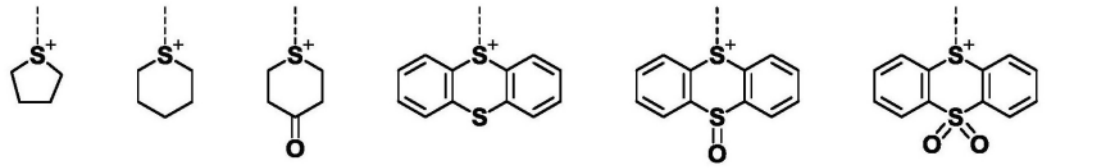
[0133] 就R^2表示的碳数6～14的亚芳基的具体例而言，可列举如亚苯基、亚萘基、菲二基、蒽二基等。前述亚芳基的取代基亦即碳数1～20的饱和烃基及碳数1～20的烃氧基的烃基部为直链状、分支状、环状中的任一者皆可，就其具体例而言，可列举如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等碳数1～20的烷基；环丙基、环戊基、环己基、环丙基甲基、4-甲基环己基、环己基甲基、降莰基、金刚烷基等碳数3～20的环式饱和烃基。就前述亚芳基的取代基亦即碳数6～14的亚芳基的具体例而言，可列举如亚苯基、亚萘基、菲二基、蒽二基等。

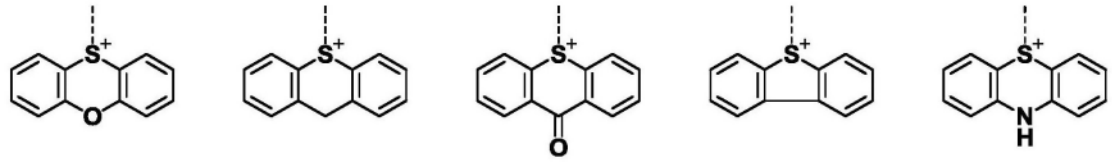
[0134] 式(A1)及(A2)中，R^3～R^7各自独立地为氟原子、氯原子、溴原子、碘原子或碳数1～20的烃基，该烃基亦可含有选自氧原子、硫原子、氮原子及卤素原子中的至少1种。

[0135] R^3～R^7表示的碳数1～20的烃基可为饱和亦可为不饱和，为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。就其具体例而言，可列举如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等碳数1～20的烷基；环丙基、环戊基、环己基、环丙基甲基、4-甲基环己基、环己基甲基、降莰基、金刚烷基等碳数3～20的环式饱和烃基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳数2～20的烯基；环己烯基、降莰烯基等碳数3～20的环式不饱和脂肪族烃基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等碳数2～20的炔基；苯基、甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基、异丁基苯基、仲丁基苯基、叔丁基苯基、萘基、甲基萘基、乙基萘基、正丙基萘基、异丙基萘基、正丁基萘基、异丁基萘基、仲丁基萘基、叔丁基萘基等碳数6～20的芳基；苄基、苯乙基等碳数7～20的芳烷基；将它们组合所得的基团等。又，前述烃基的氢原子的一部分或全部亦可被含有氧原子、硫原子、氮原子、卤素原子等杂原子的基团取代，前述烃基的$-CH_2-$的一部分亦可被含有氧原子、硫原子、氮原子等杂原子的基团取代，其结果，亦可含有羟基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基、羰基、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、卤烷基等。

[0136] 又，R^3及R^4亦可互相键结而与它们键结的硫原子一起形成环。就此时形成的环而言，可列举如以下所示者。

[0137] [化10]

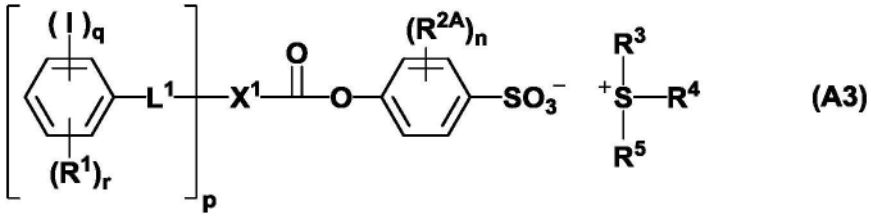
[0138] 



[0139] 式中，虚线为原子键。

[0140] 就(A)成分的酸产生剂而言，为下式(A3)表示的鎓盐较为理想。

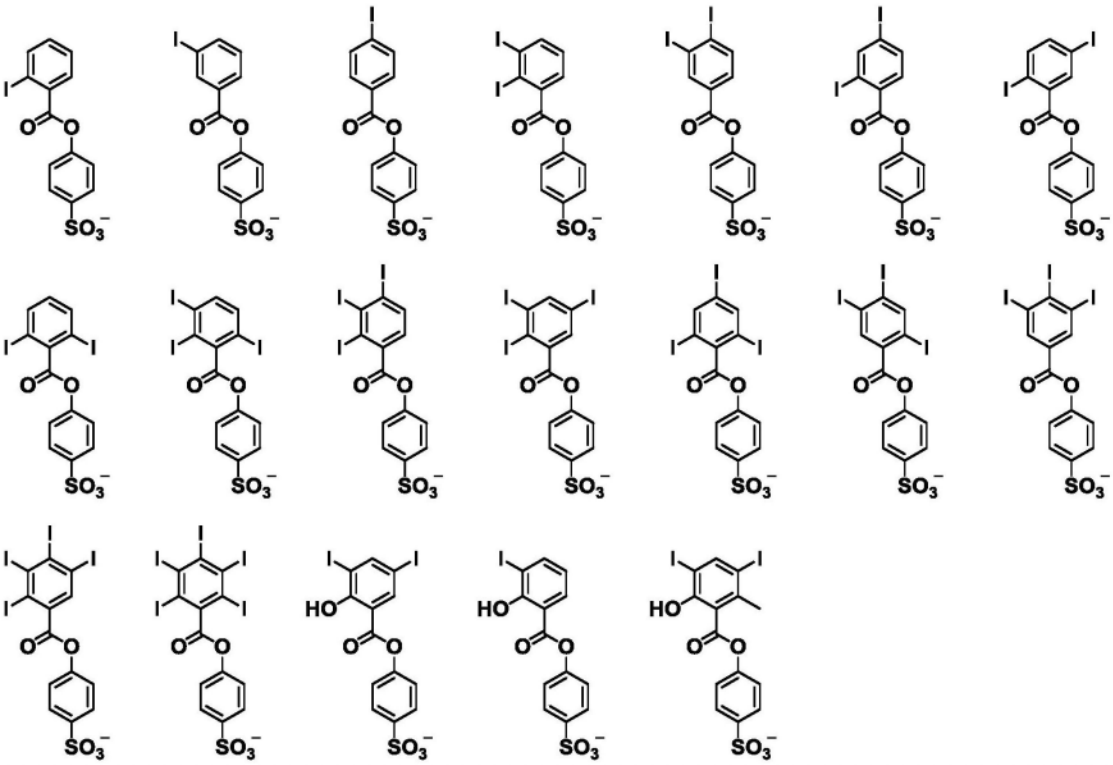
[0141] [化11]

[0142] 

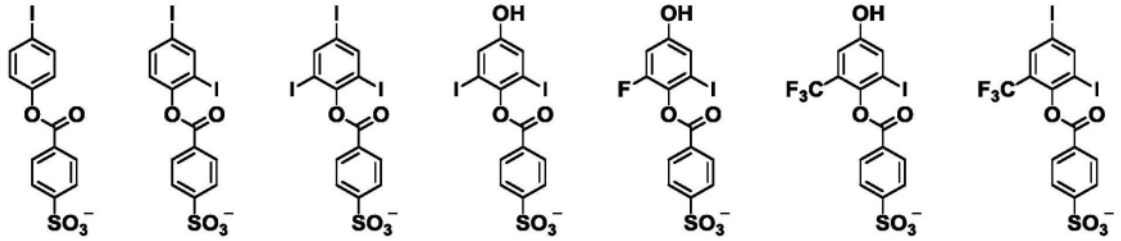
[0143] 式(A3)中，p、q、r、X^1、R^1、R^3、R^4及R^5与前述相同。n为1～4的整数。R^{2A}为碳数1～20的饱和烃基、碳数1～20的饱和烃氧基、碳数6～14的芳基、卤素原子或羟基。另外，n为2～4时，各R^{2A}彼此可相同亦可相异。

[0144] 就式(A1)表示的锍盐及式(A2)表示的鎓盐的阴离子而言，可列举以下所示者，但并不限定于这些。

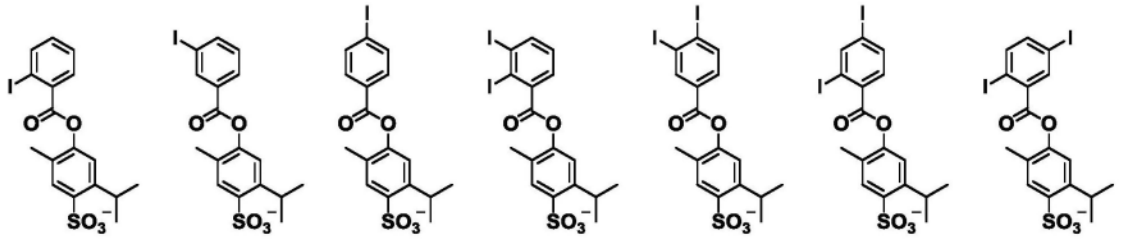
[0145] [化12]

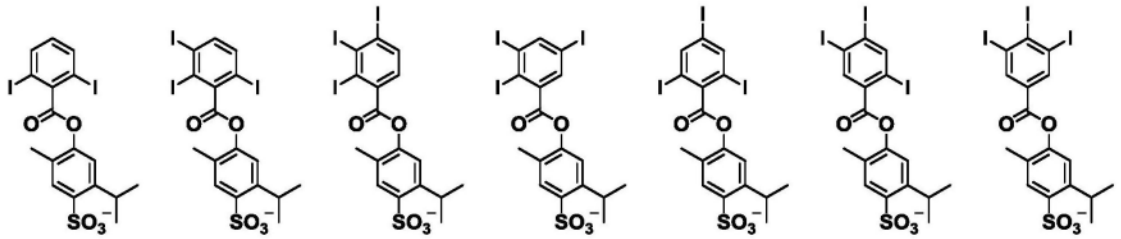
[0146] 

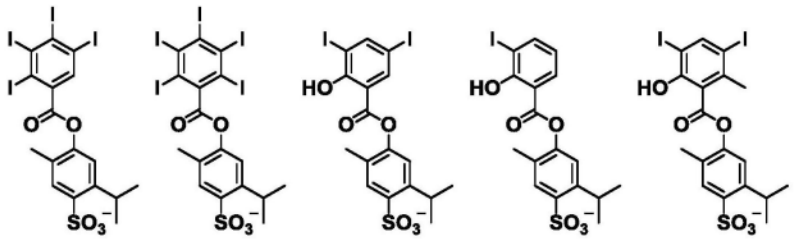
[0147] [化13]

[0148] 

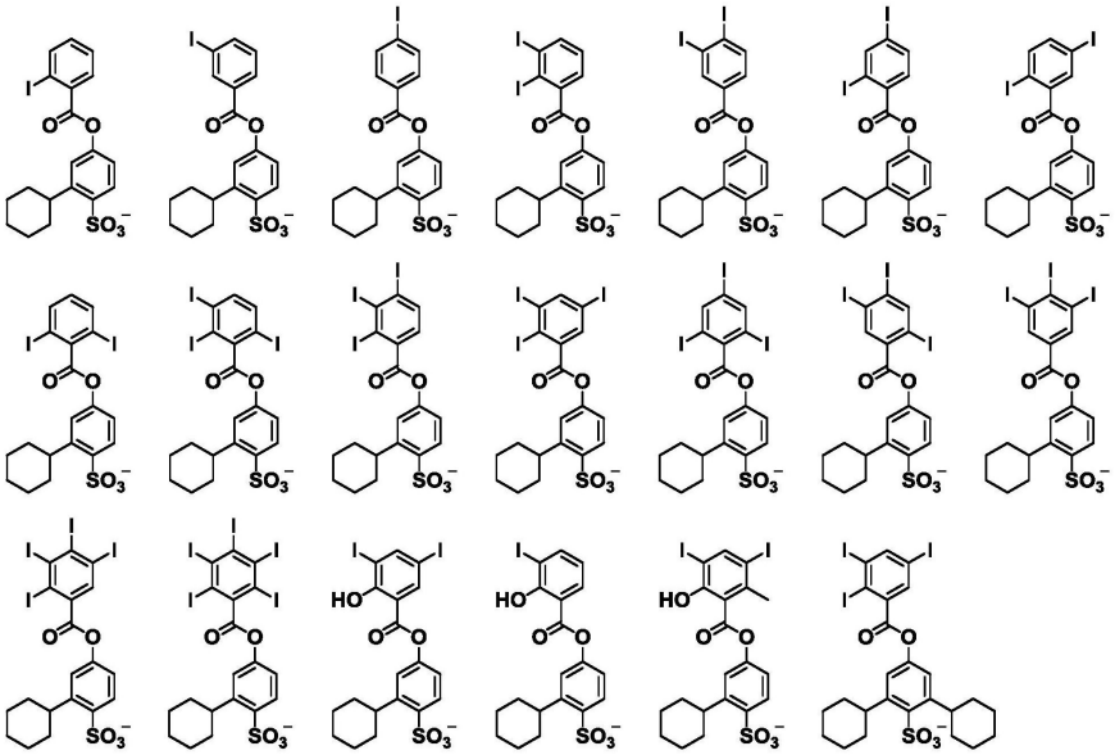
[0149] [化14]



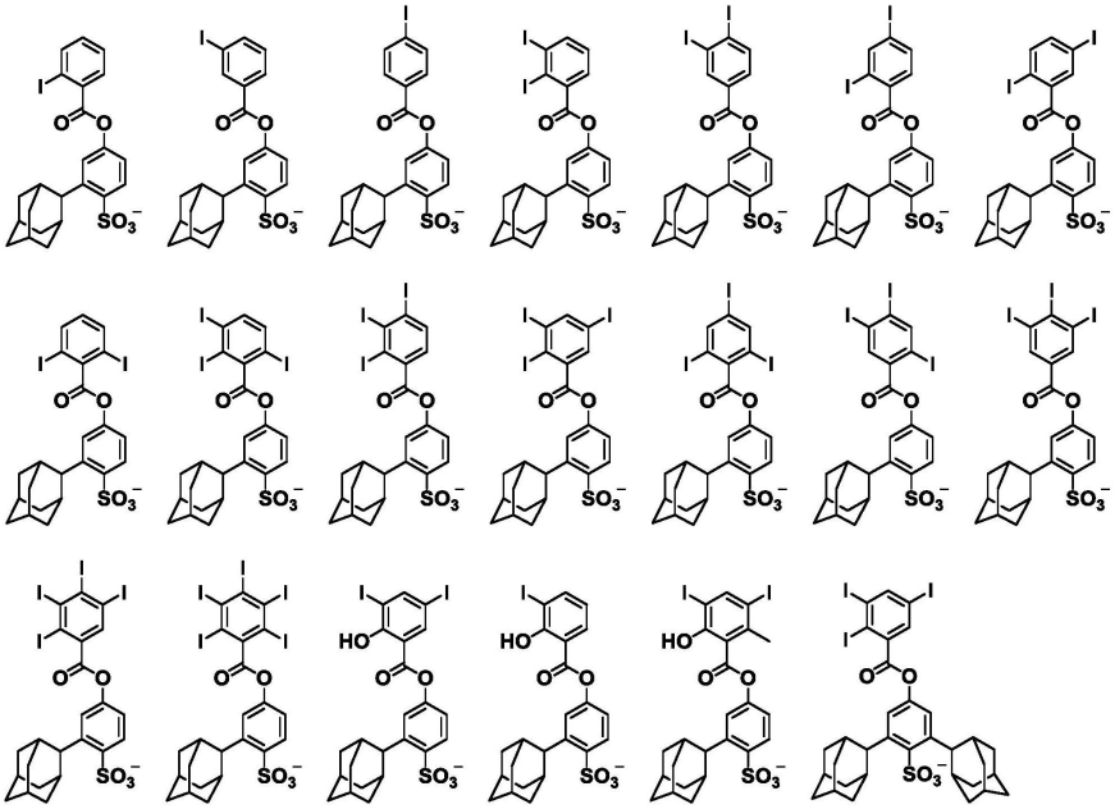
[0150] 



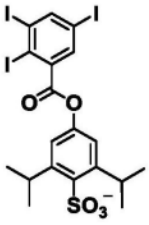
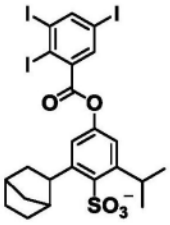
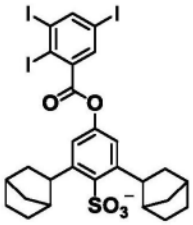
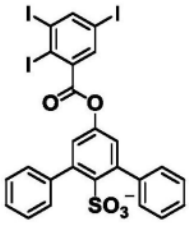
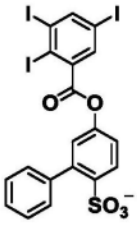
[0151] [化15]

[0152] 

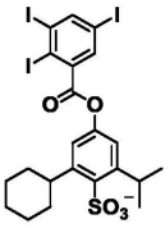
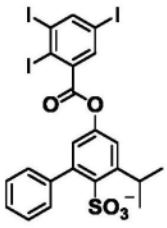
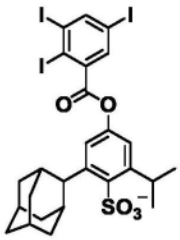
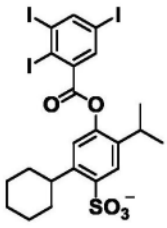
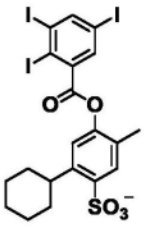
[0153] [化16]

[0154] 

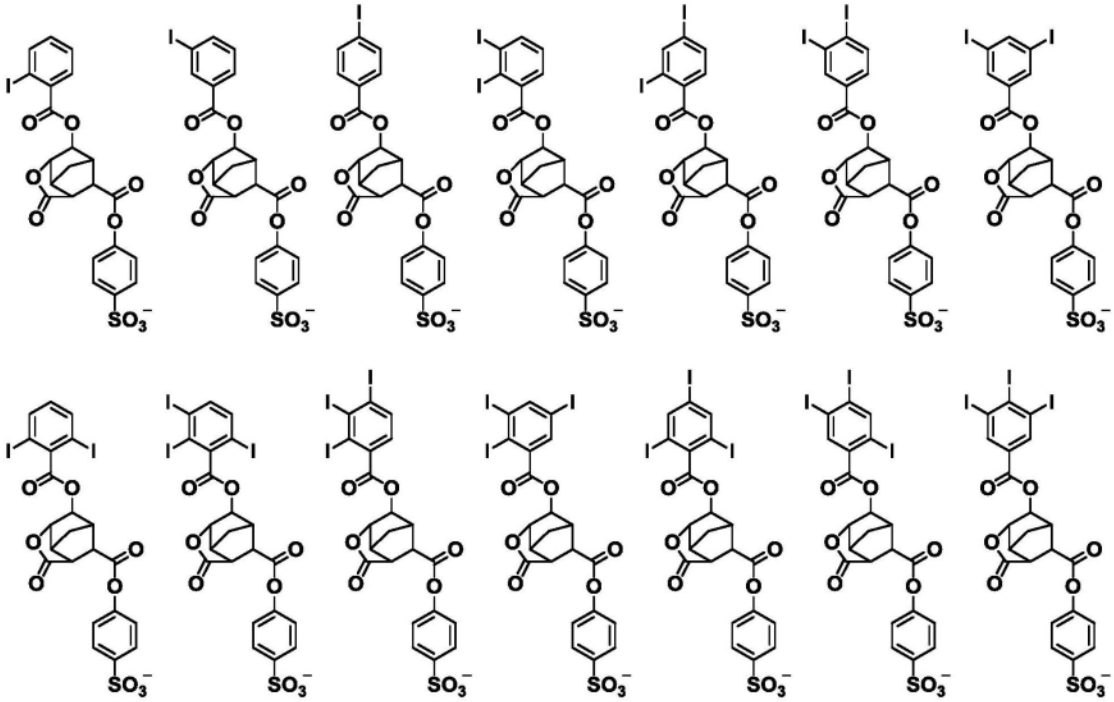
[0155] [化17]

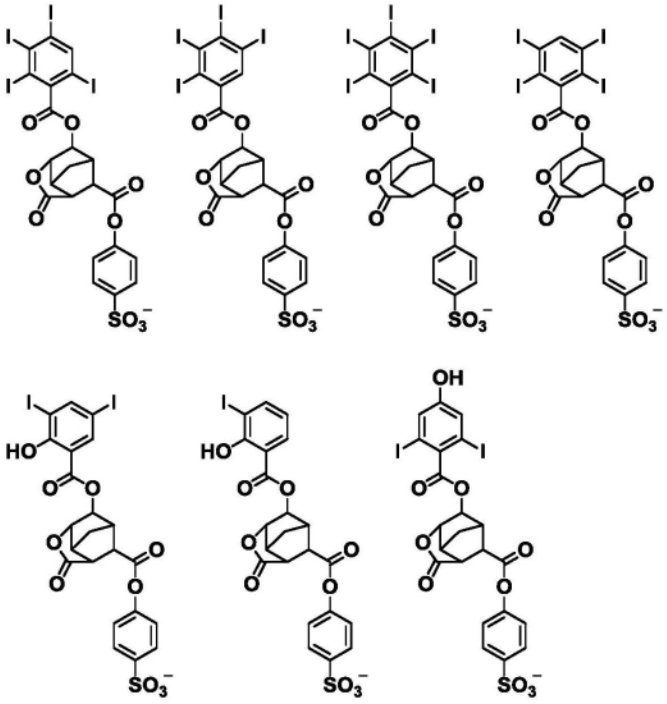
[0156]

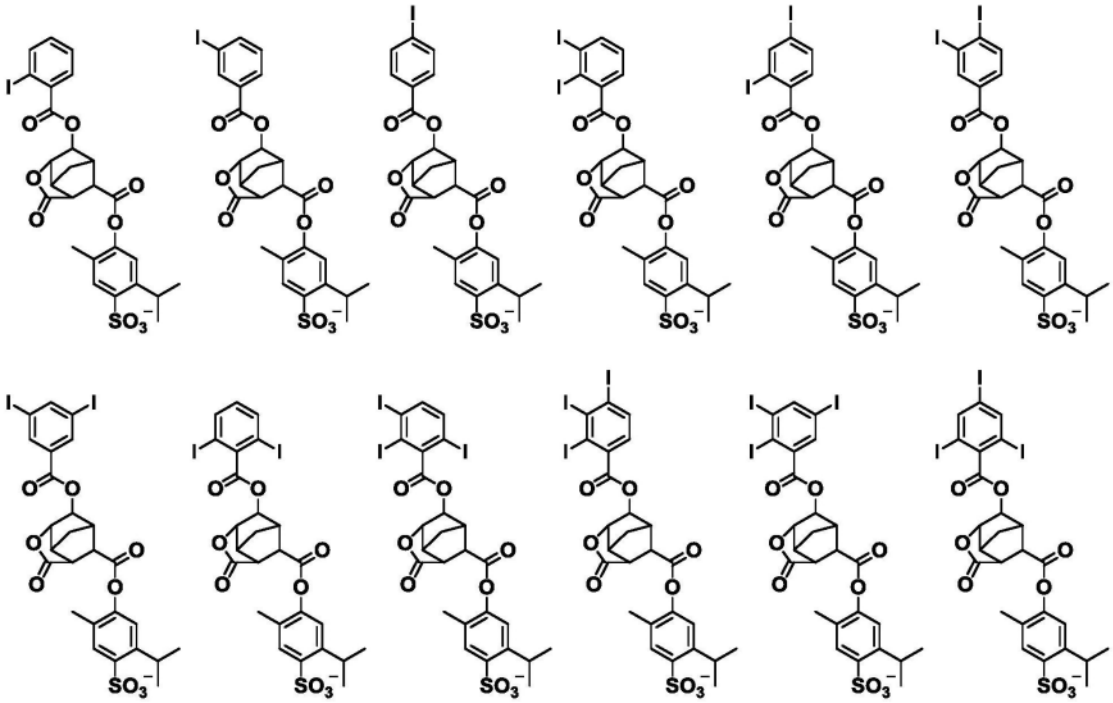
[0157] [化18]



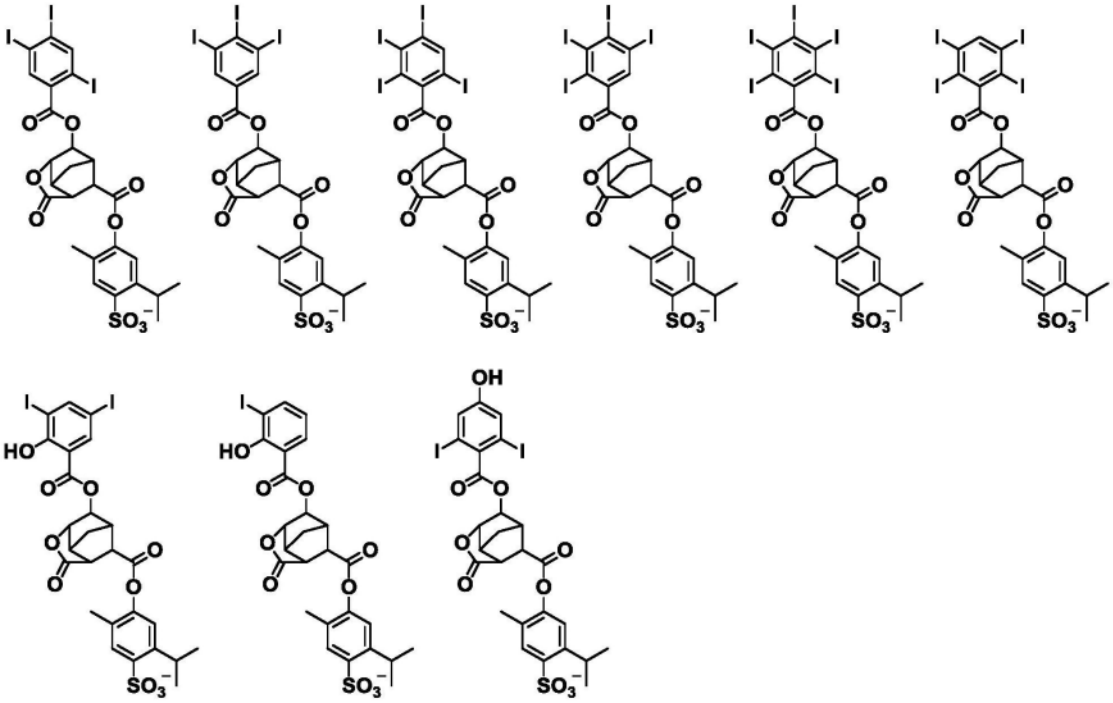
[0158]



[0159] [化19]

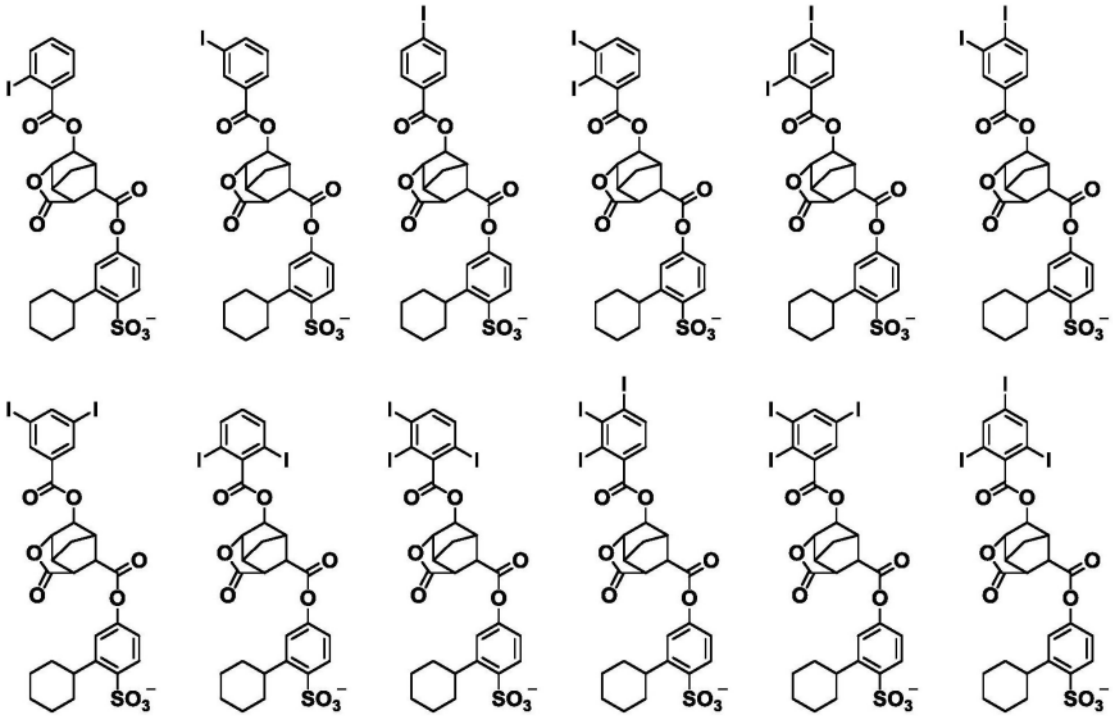


[0160]

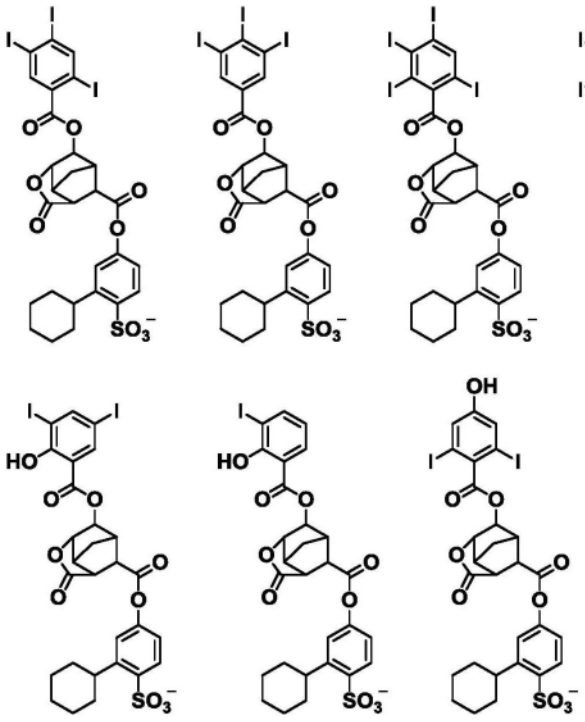


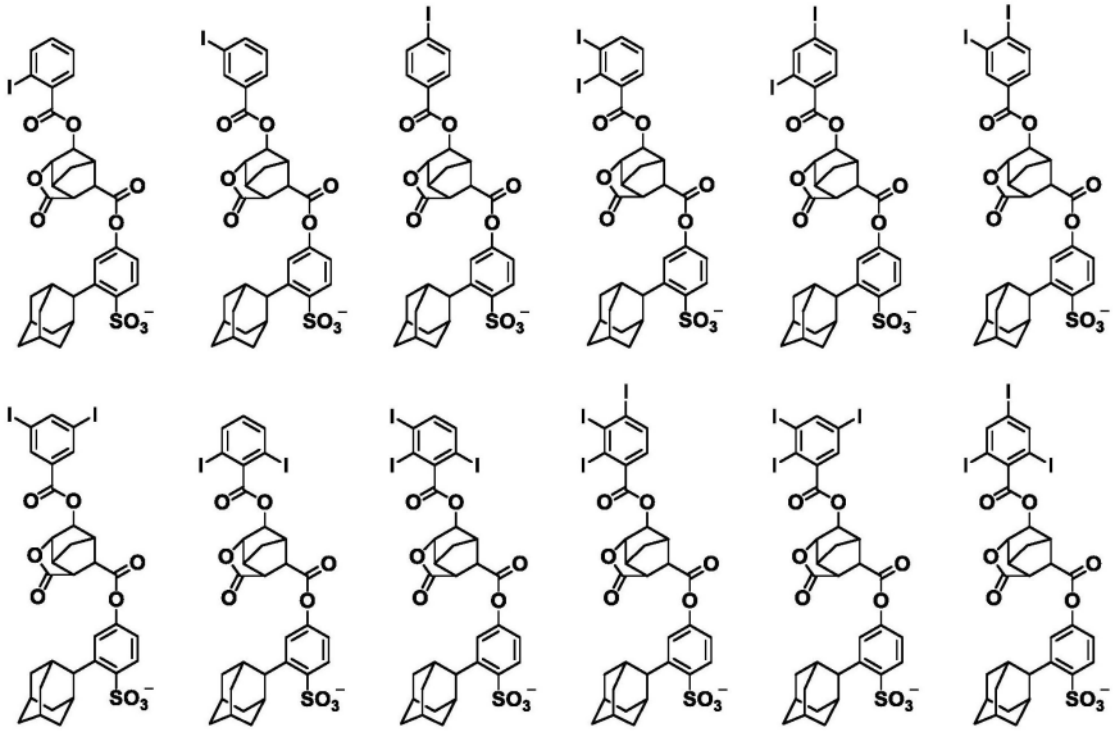
[0161] [化20]

[0162]

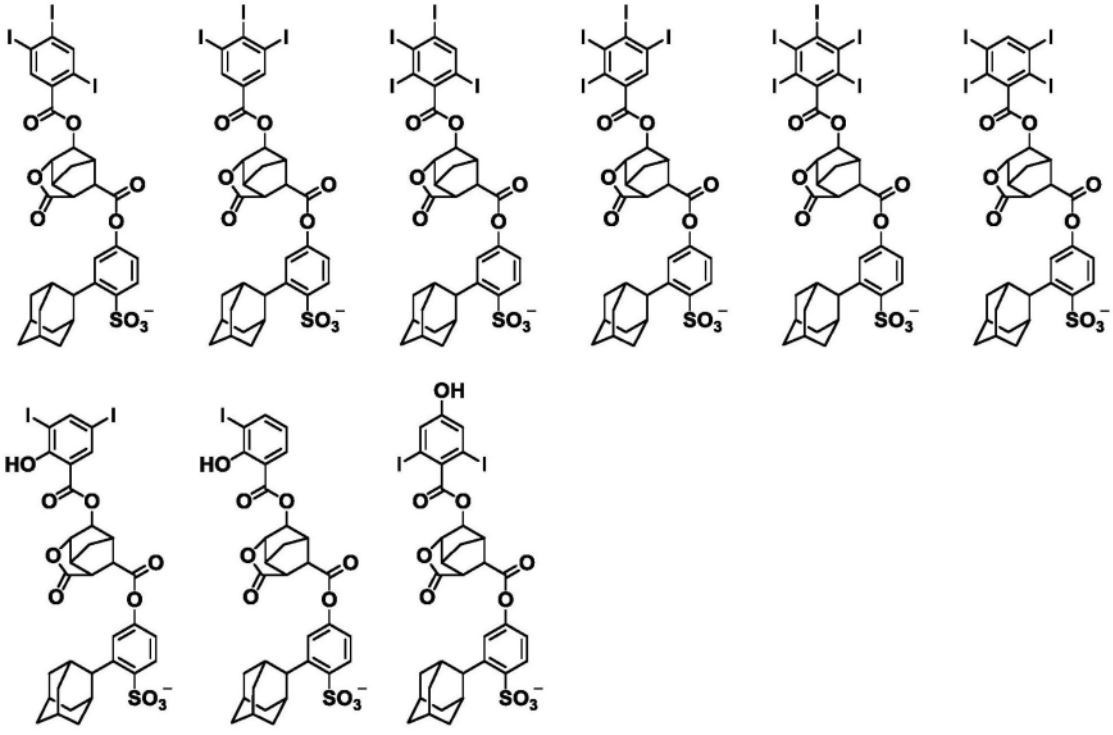


[0163] [化21]

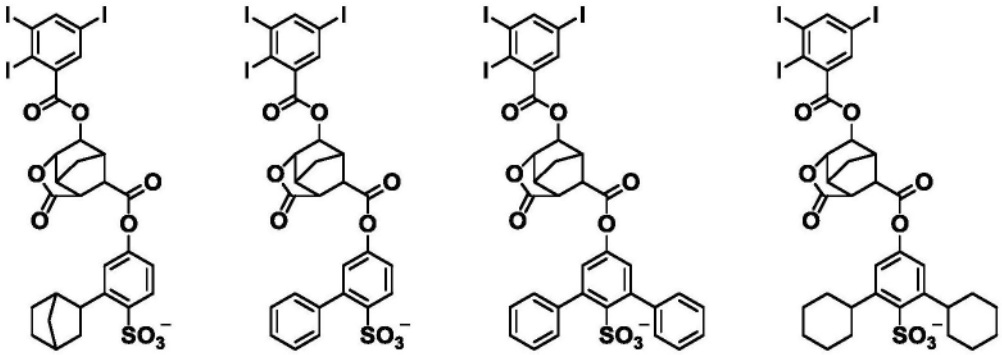




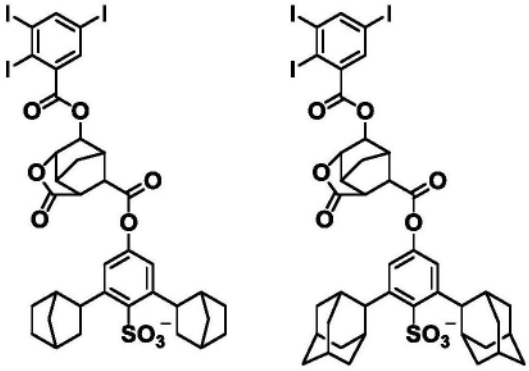
[0164]



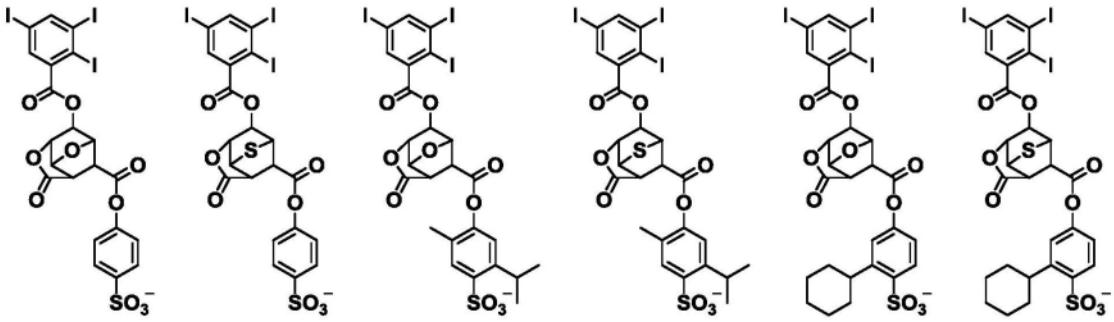
[0165] [化22]



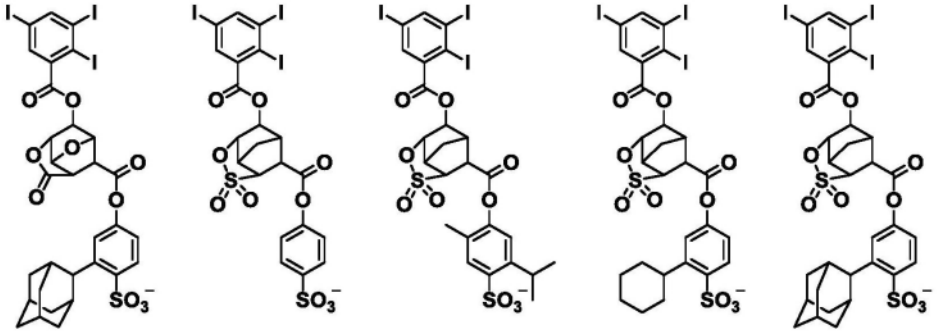
[0166]



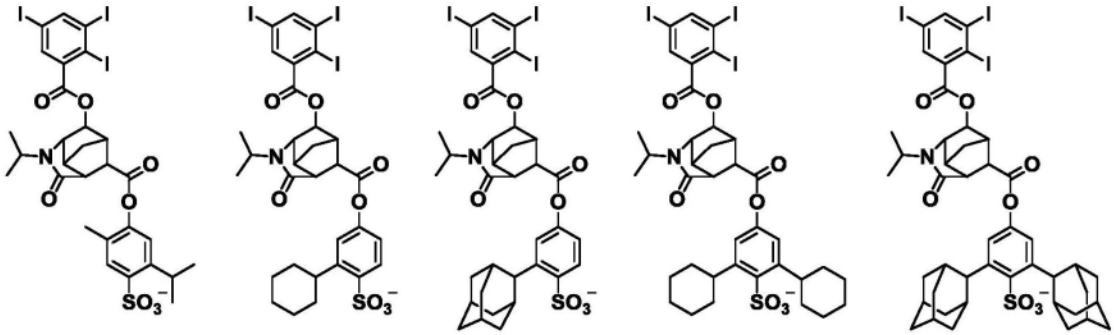
[0167] [化23]

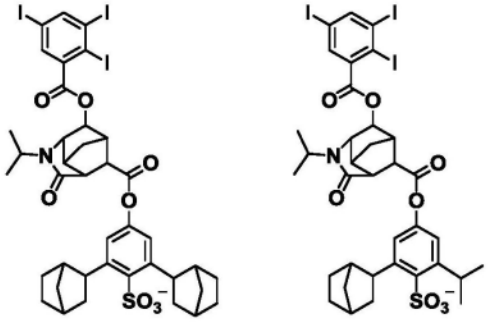


[0168]

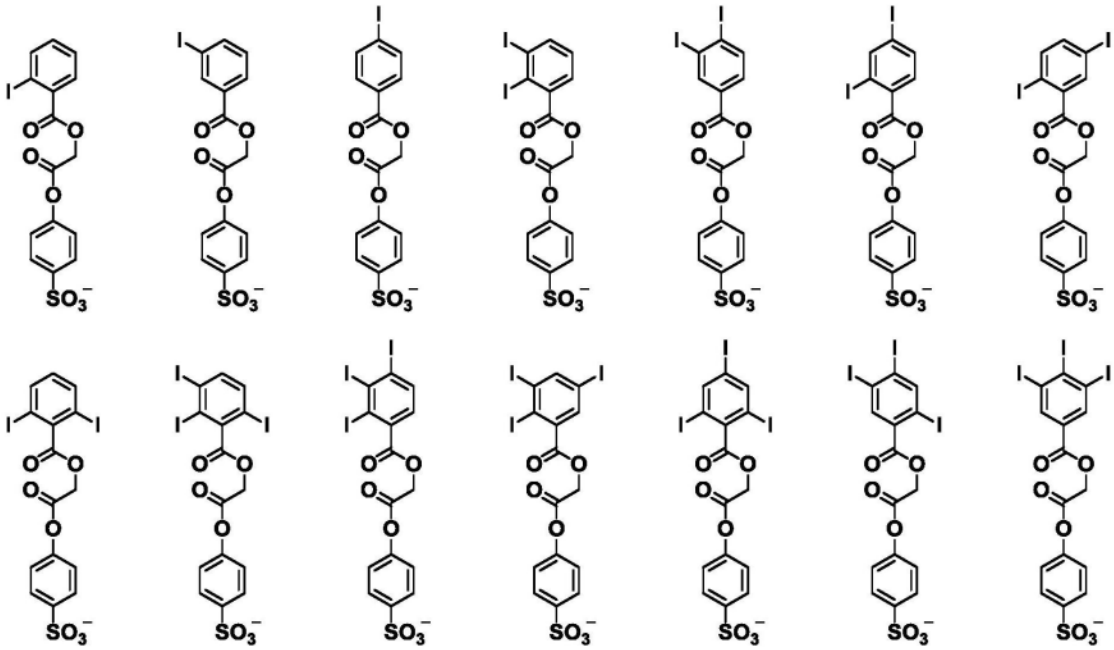


[0169] [化24]

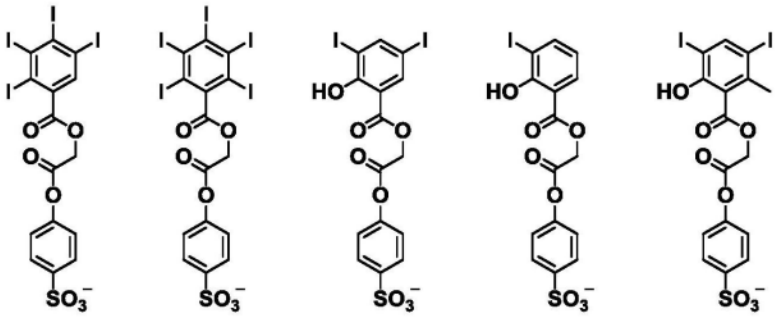
[0170] 

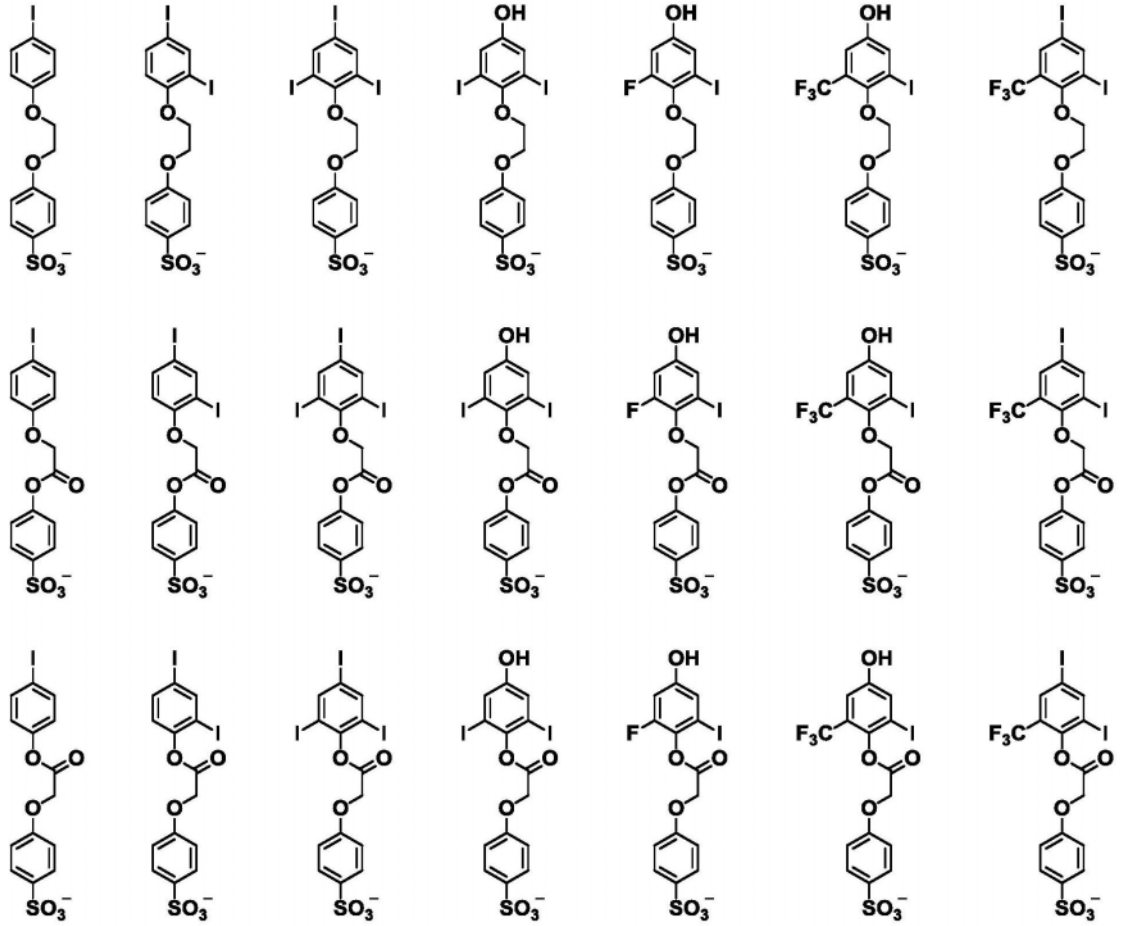


[0171] [化25]

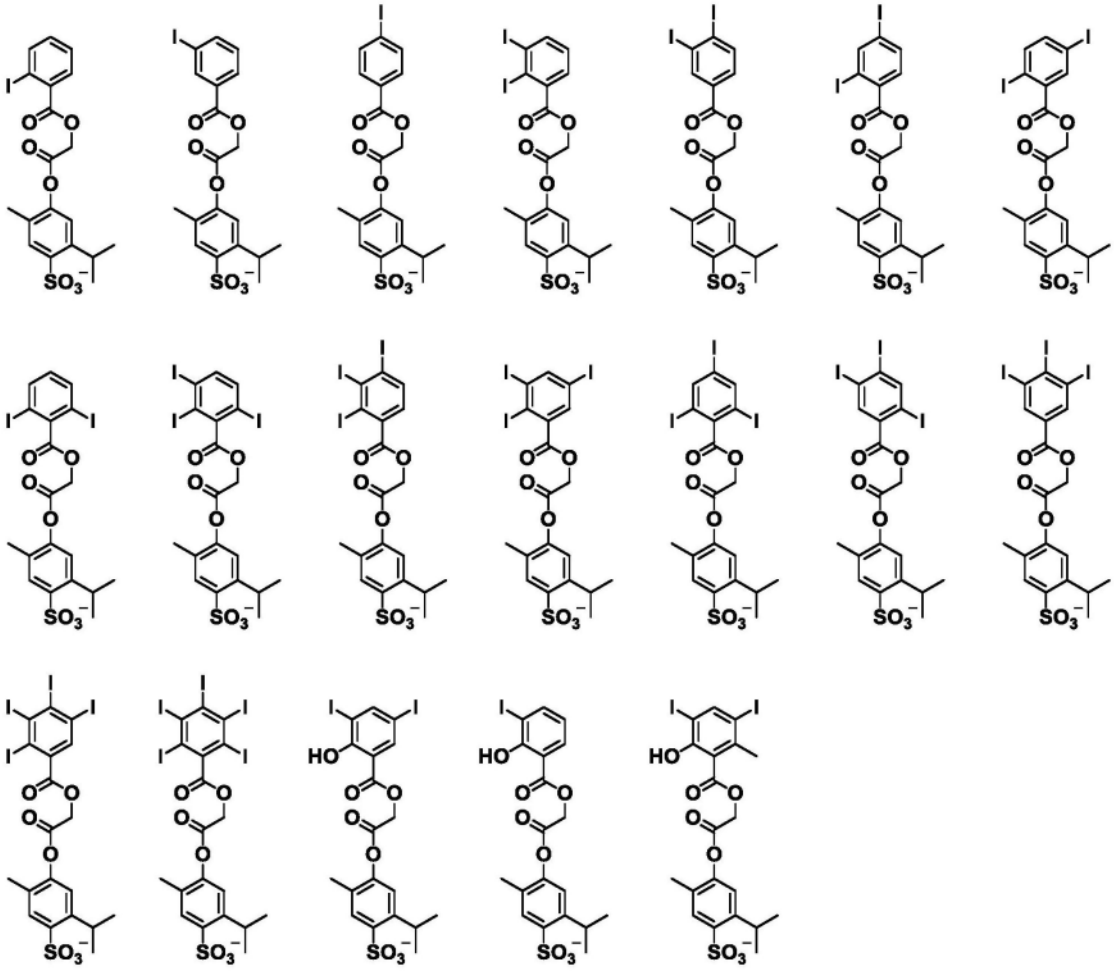
[0172] 

[0173] [化26]

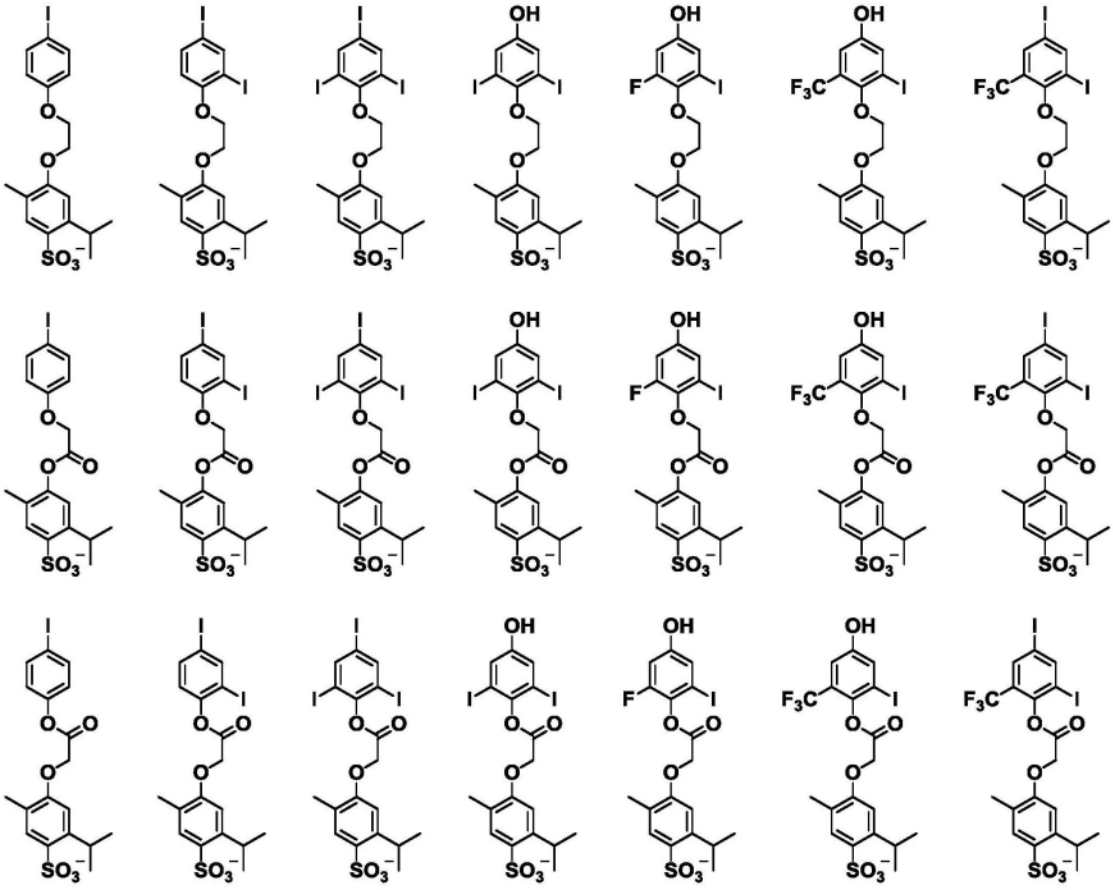


[0174] 

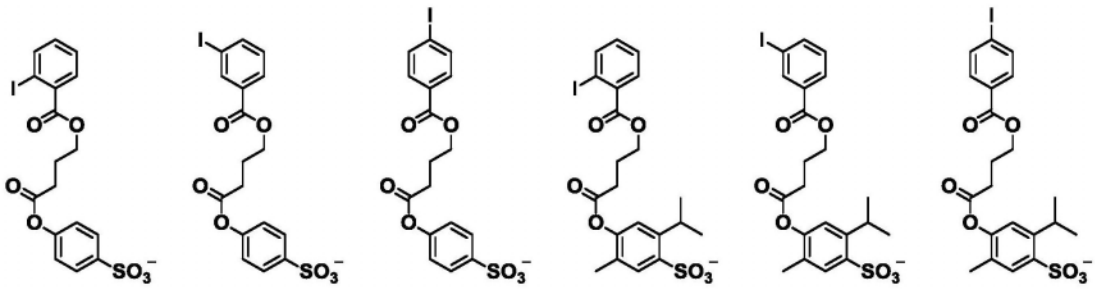
[0175] [化27]

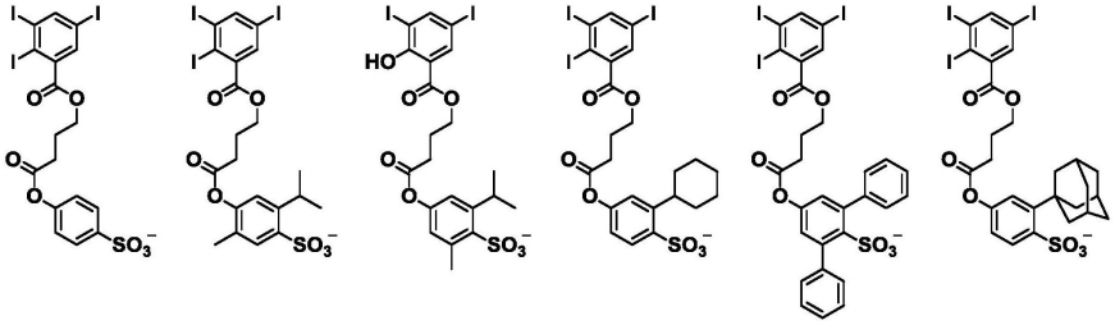
[0176] 

[0177] [化28]

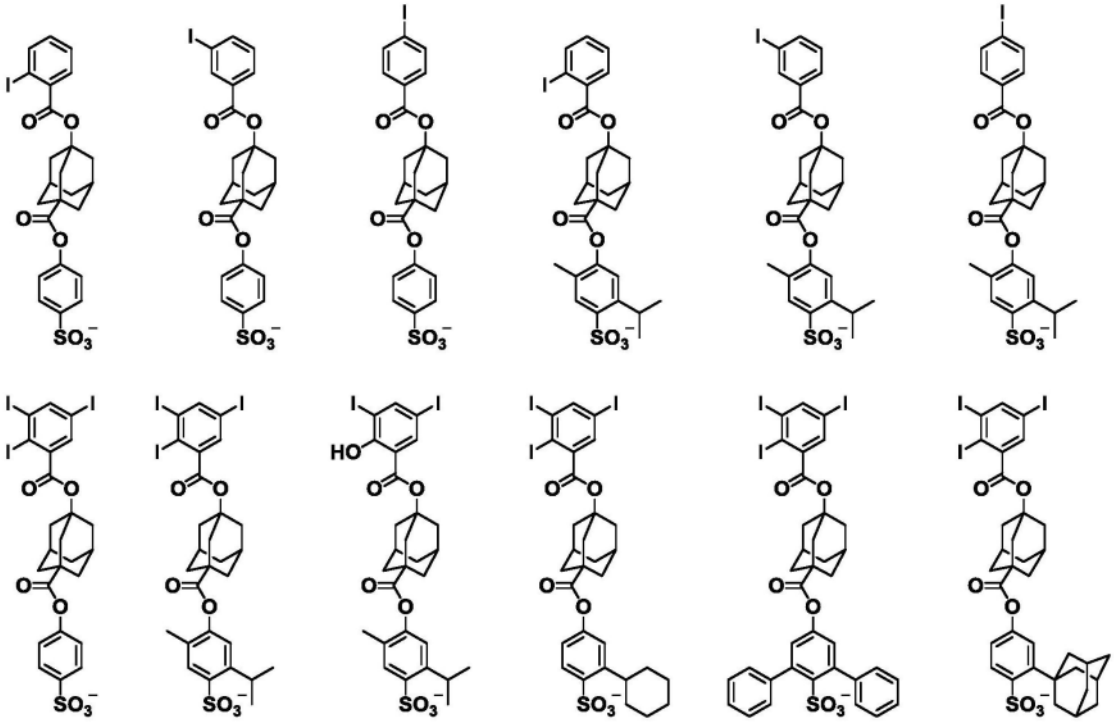
[0178] 

[0179] [化29]

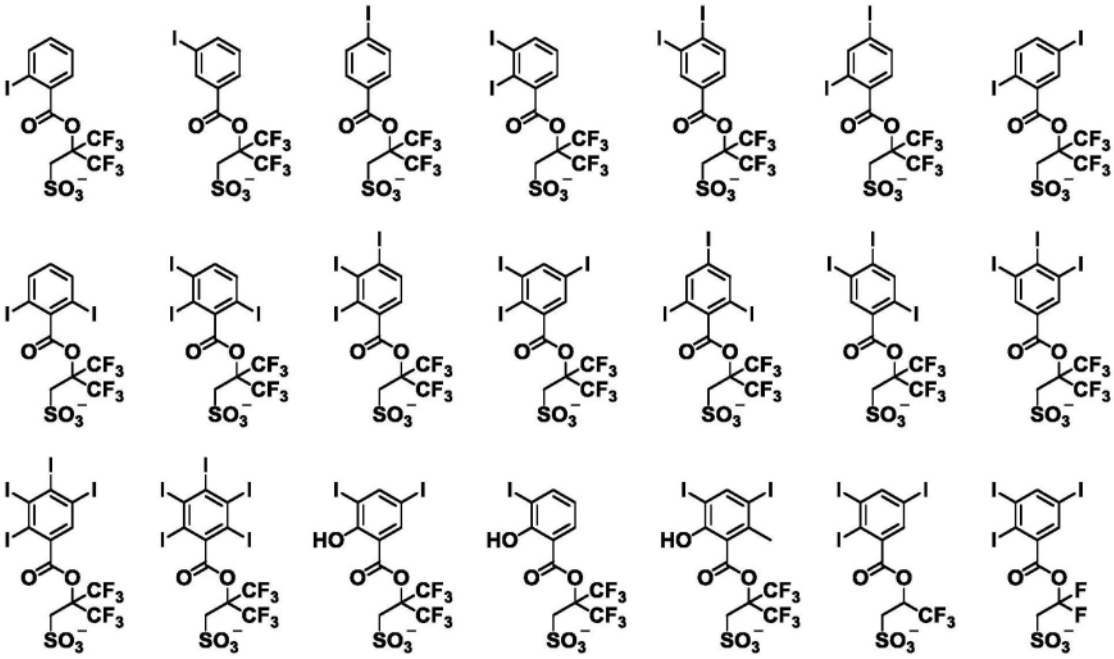


[0180] 

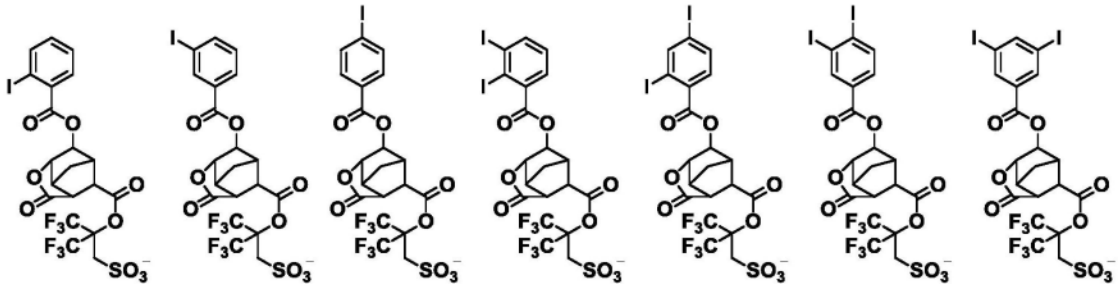
[0181] [化30]

[0182] 

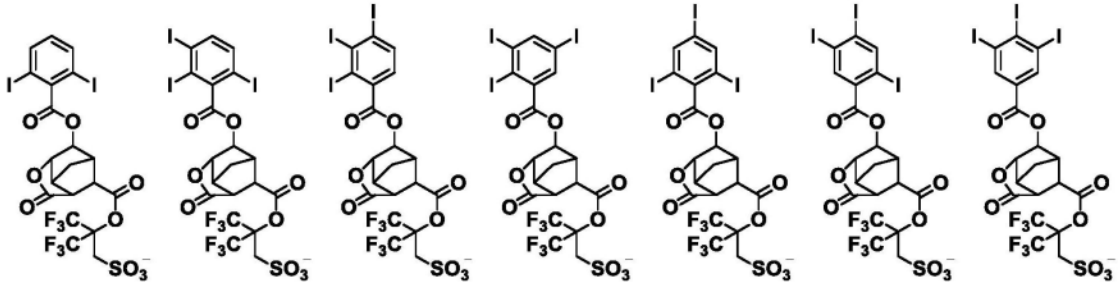
[0183] [化31]

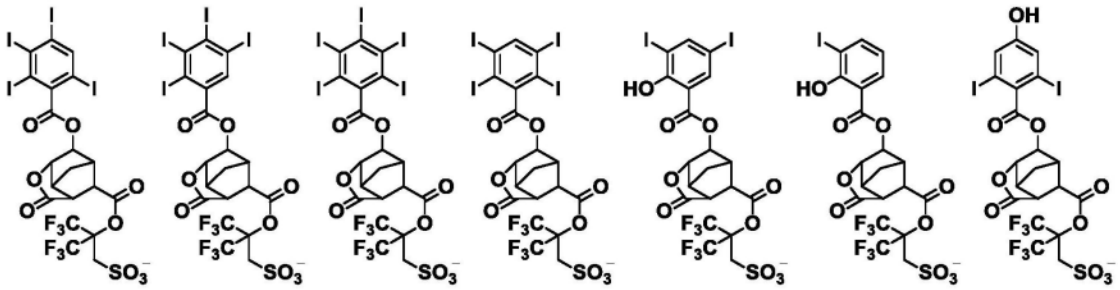
[0184] 

[0185] [化32]

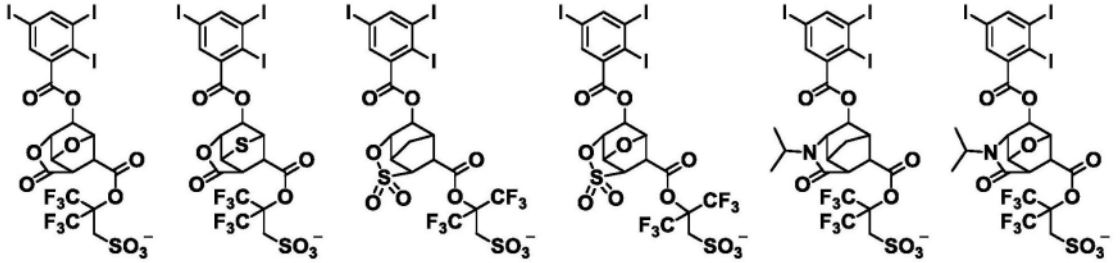


[0186]

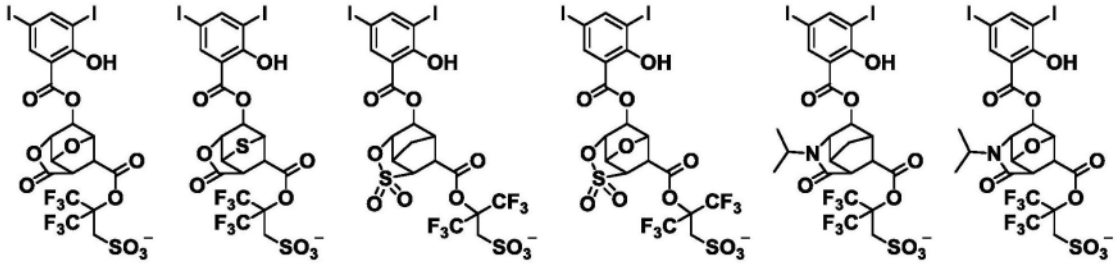




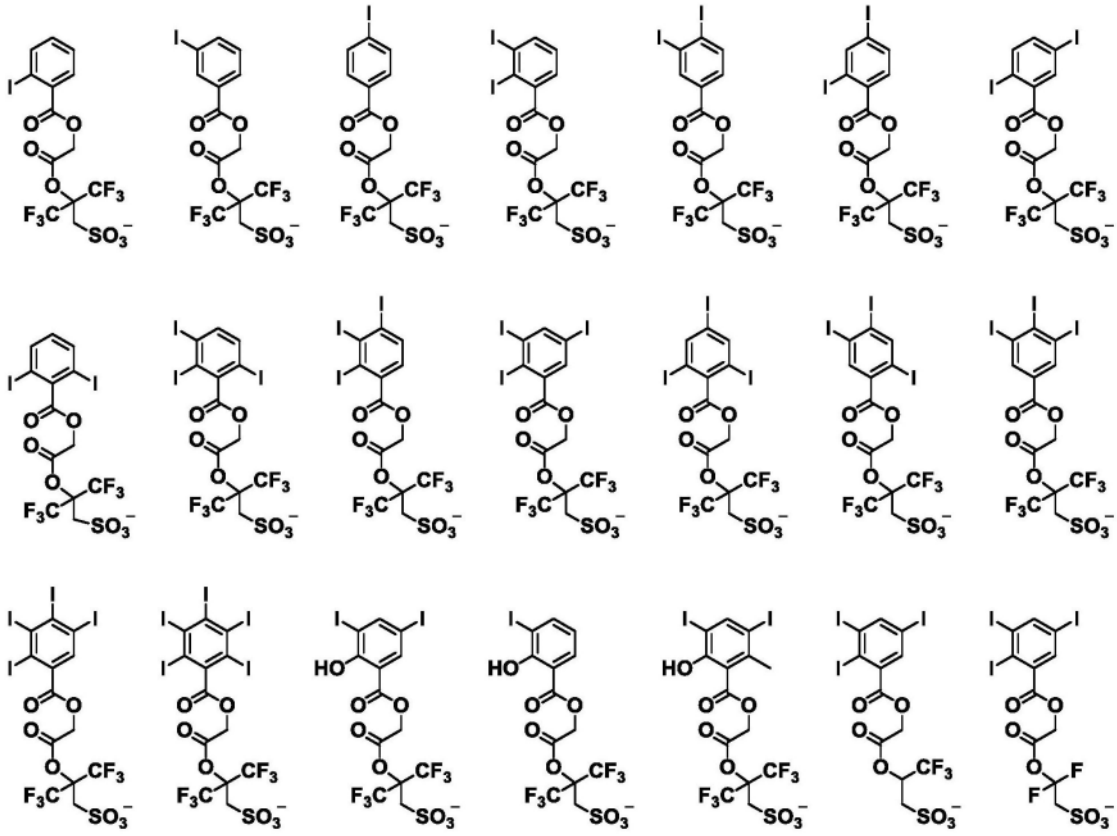
[0187] [化33]



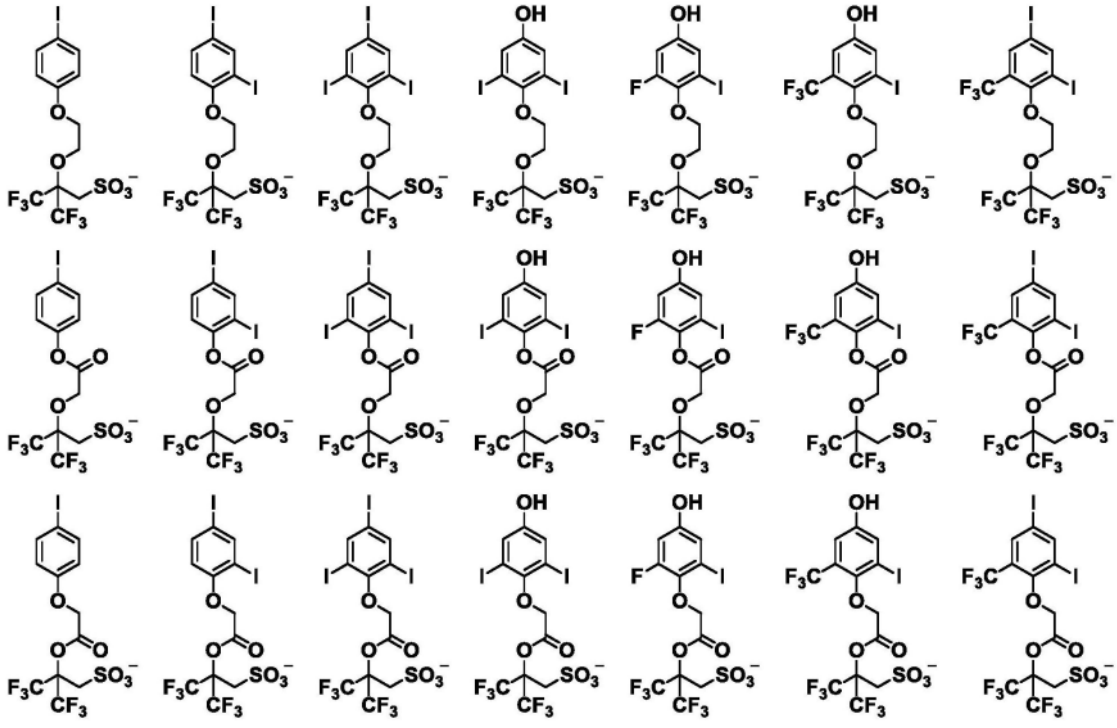
[0188]



[0189] [化34]

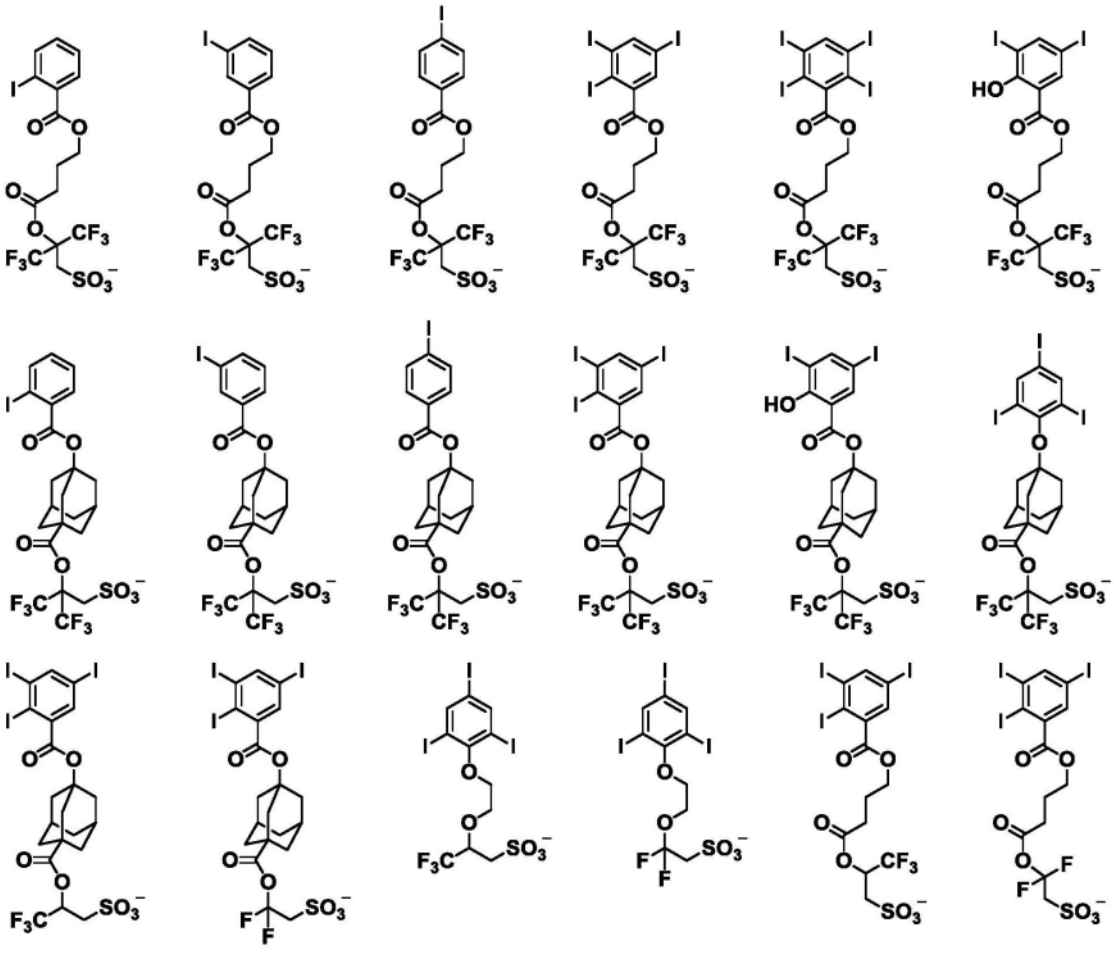
[0190] 

[0191] [化35]

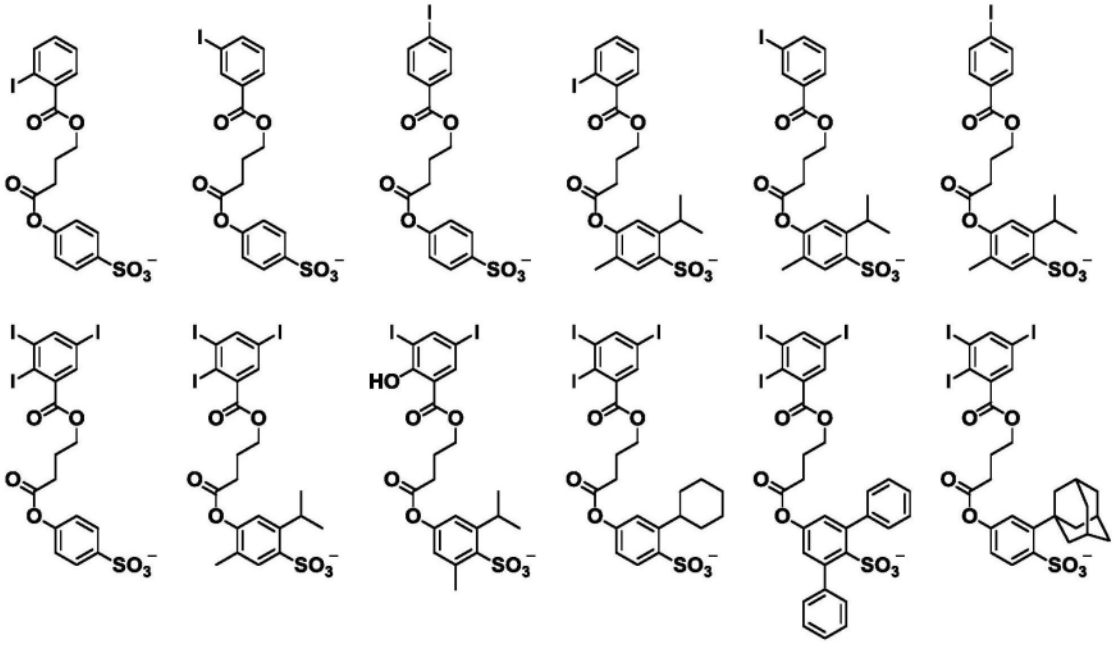


[0192]

[0193] [化36]

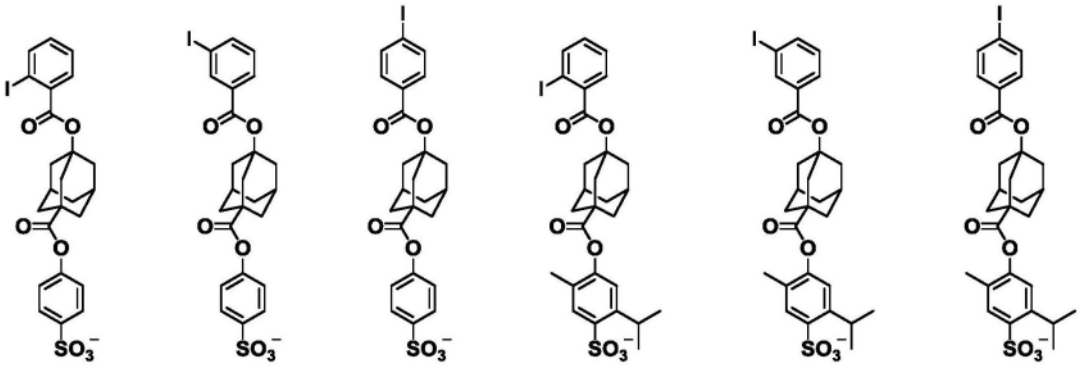
[0194] 

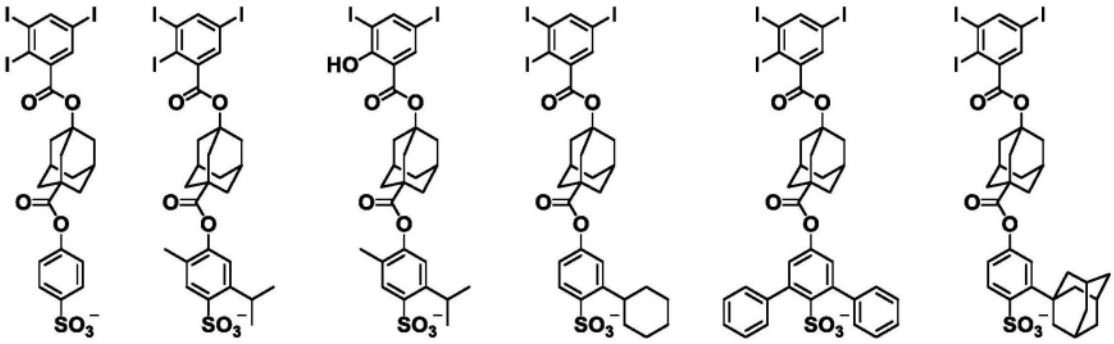
[0195] [化37]



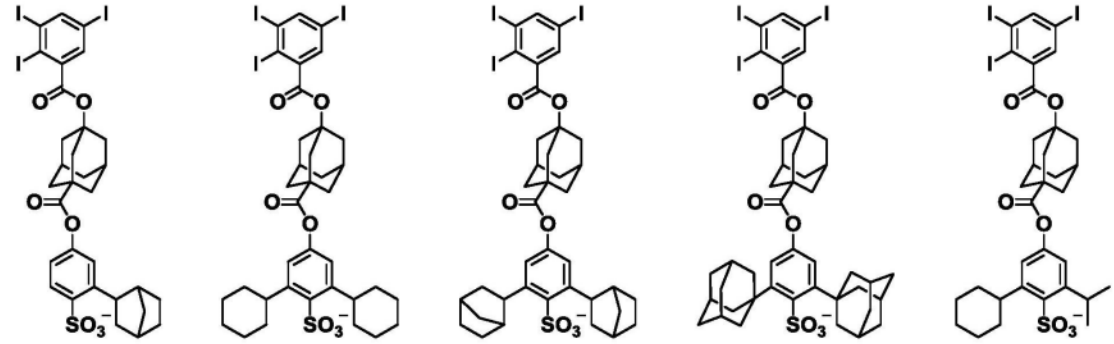
[0196]

[0197] [化38]

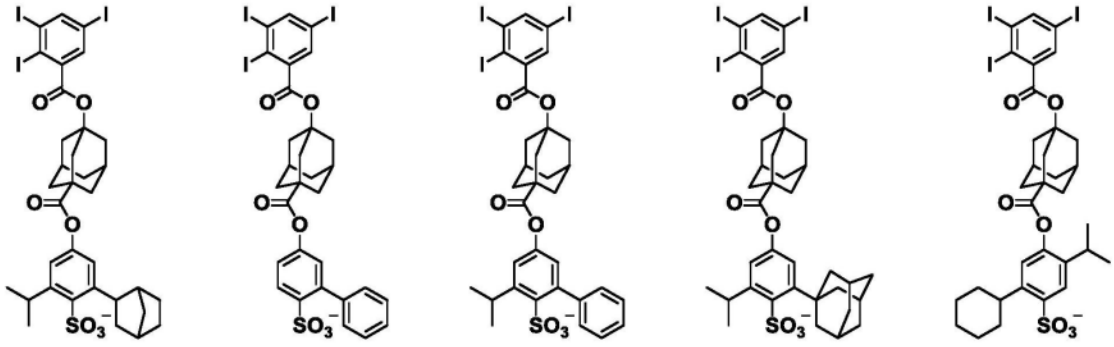
[0198] 



[0199] [化39]

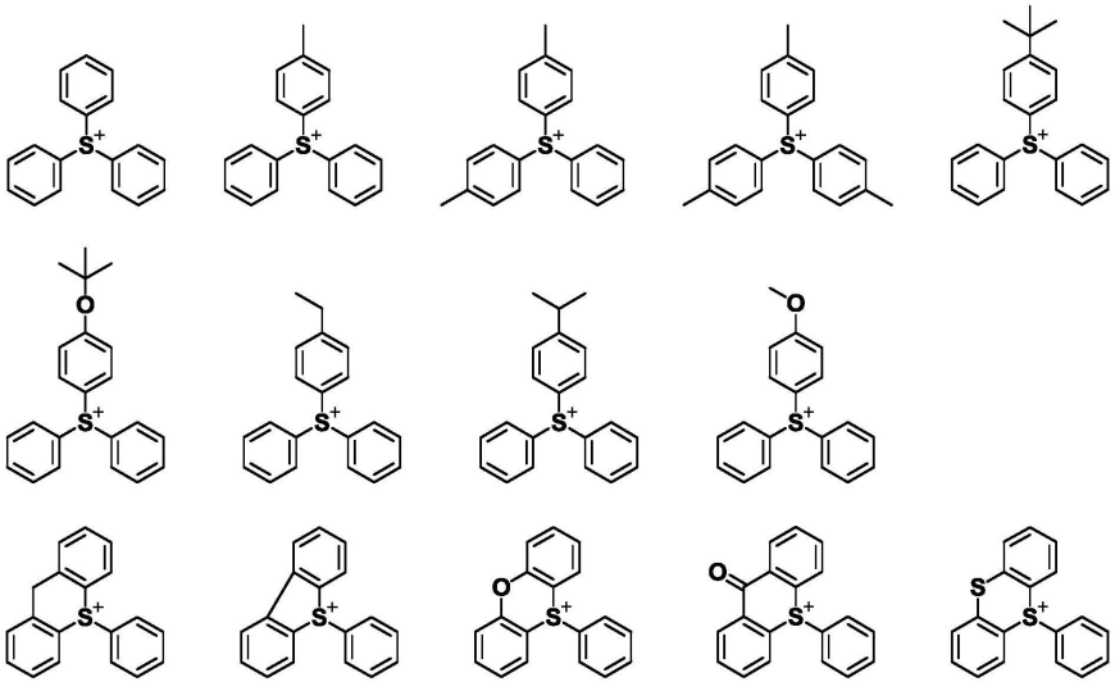


[0200]

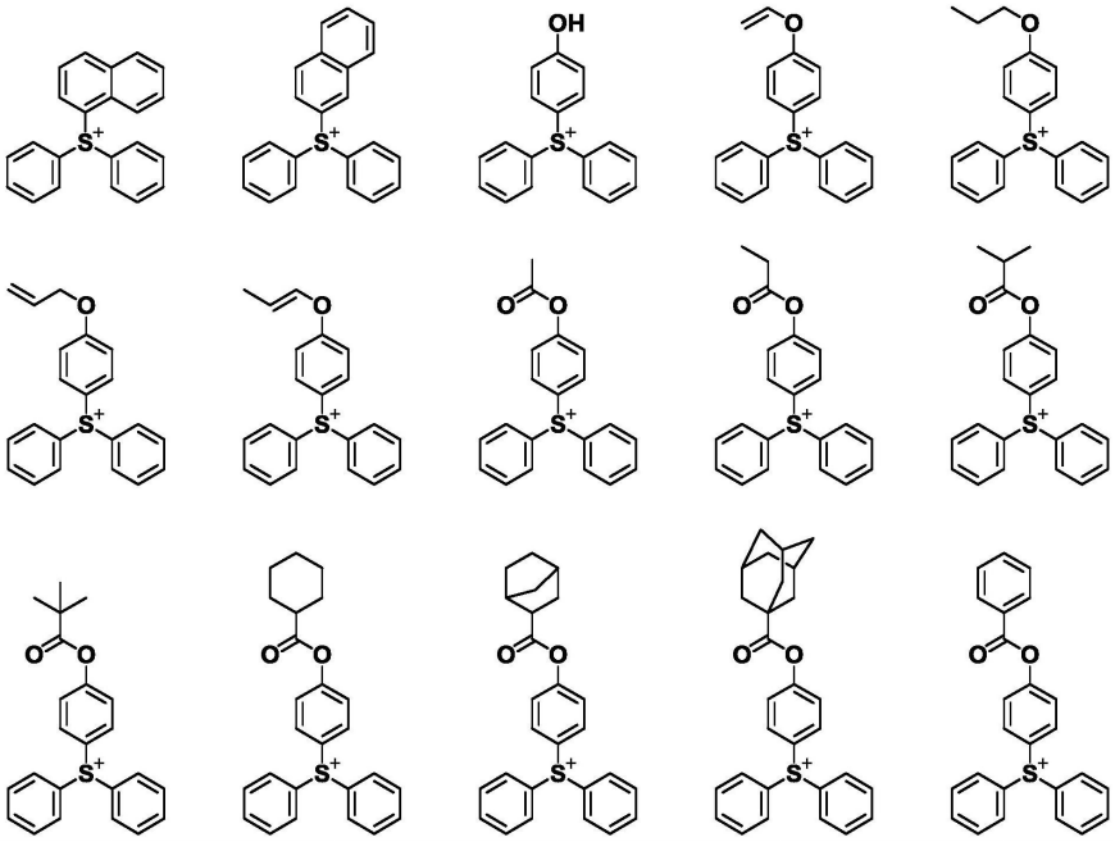


[0201] 就式(A1)表示的锍盐的阳离子而言,可列举以下所示者,但并不限定于这些。

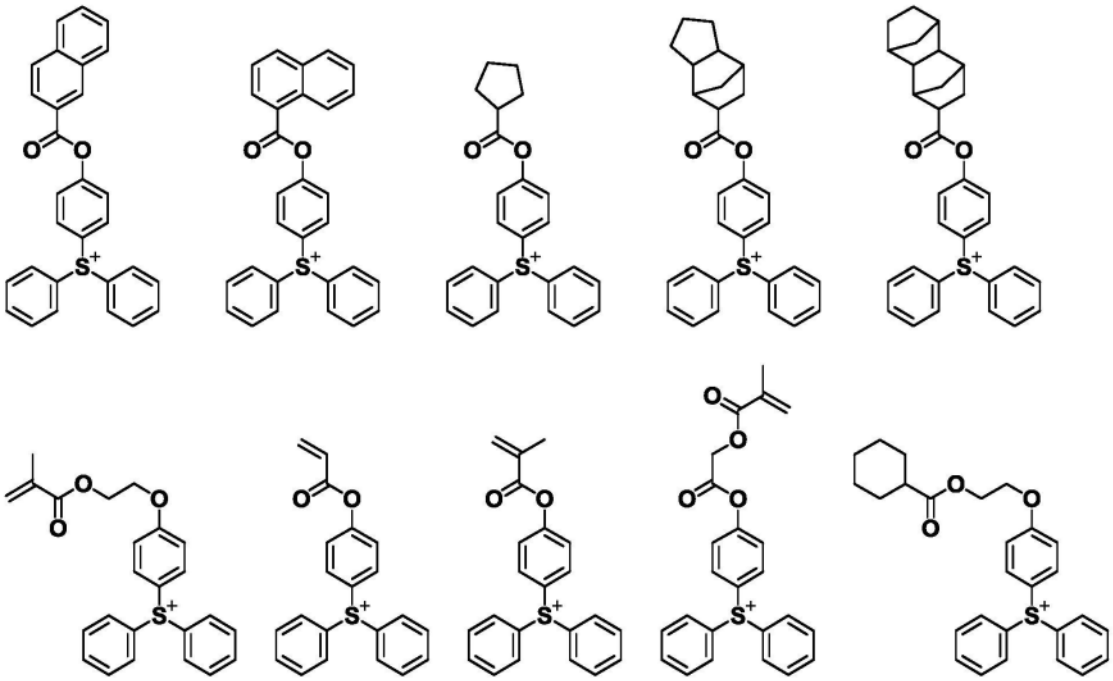
[0202] [化40]



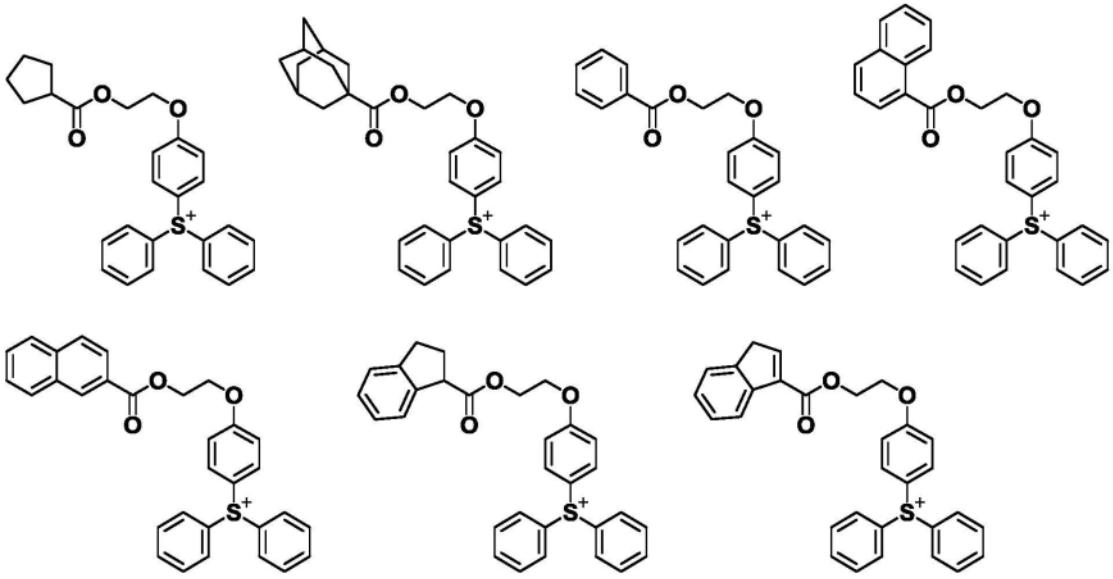
[0203]

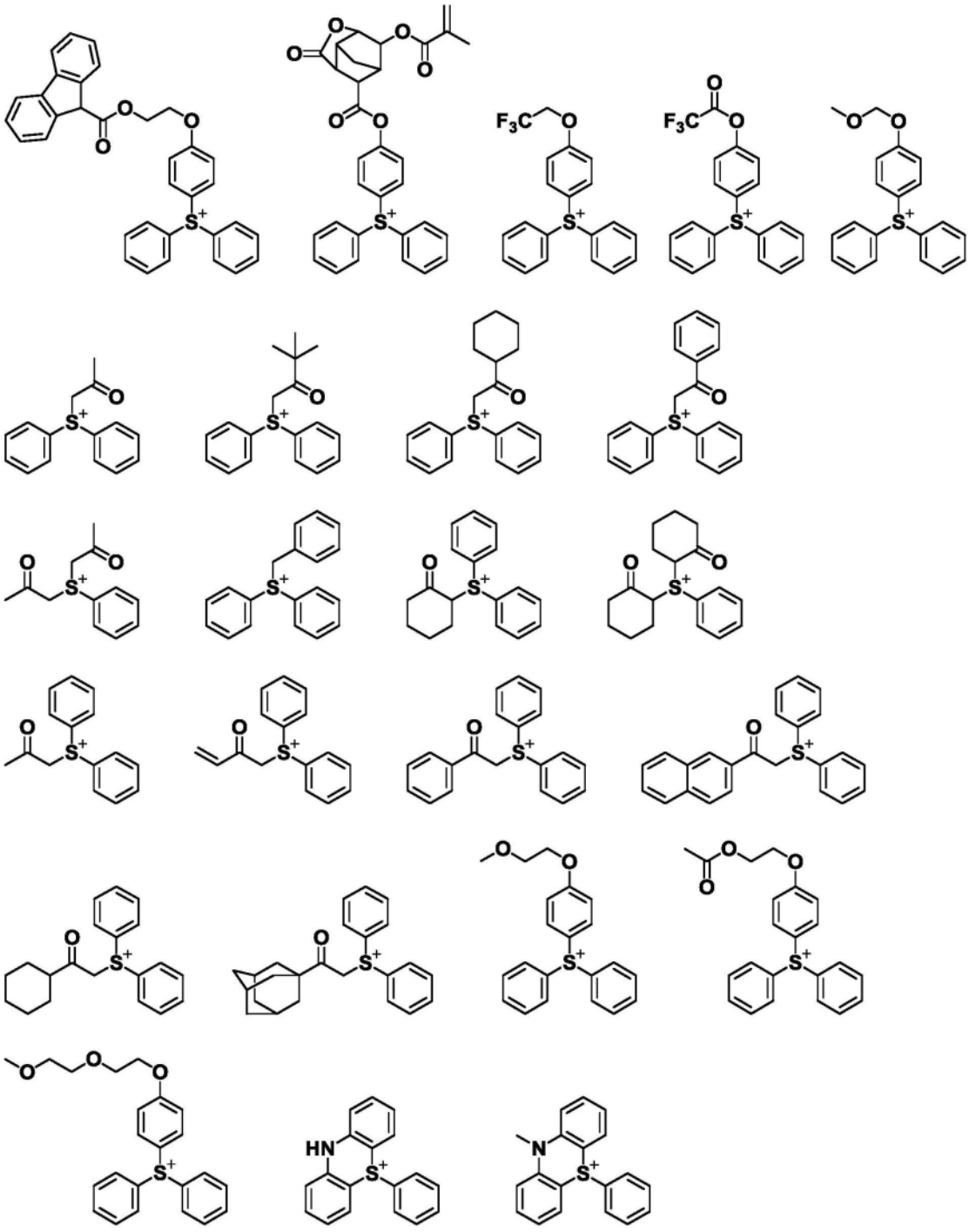


[0204] [化41]

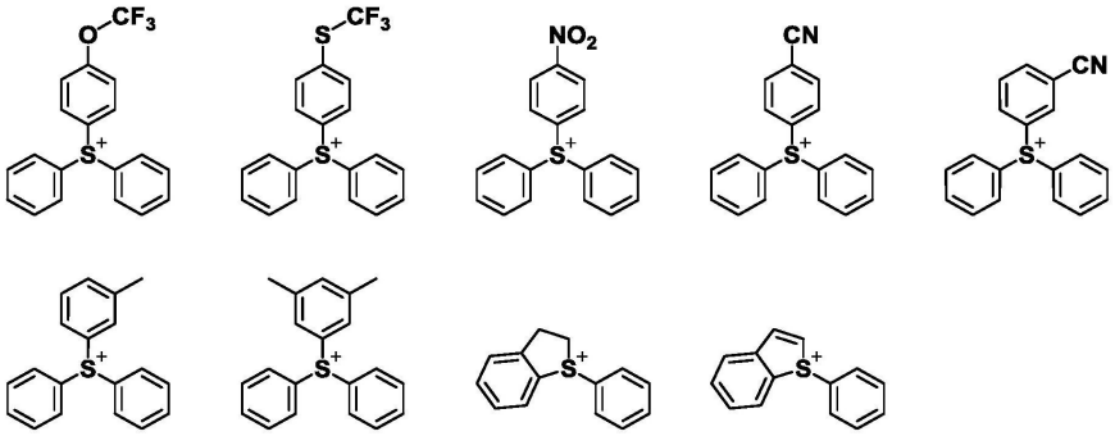
[0205] 

[0206] [化42]

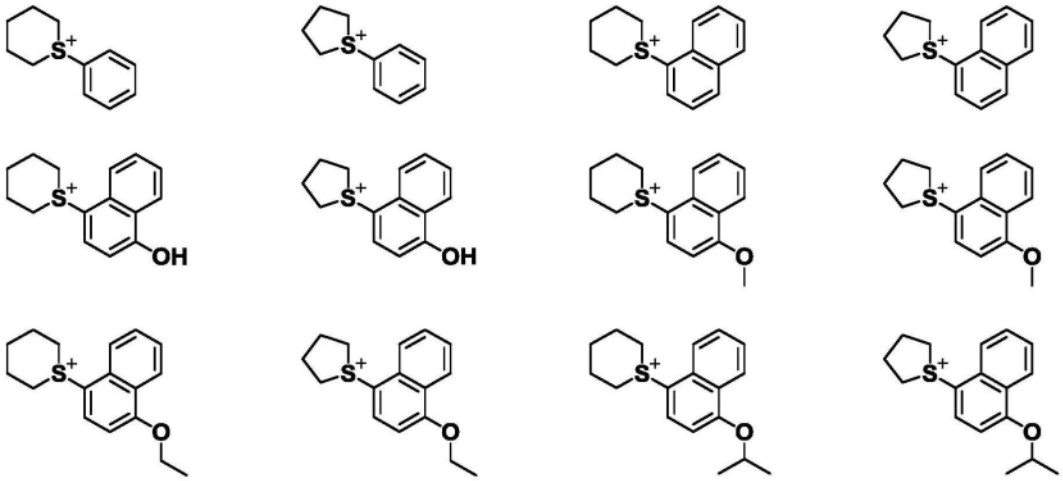


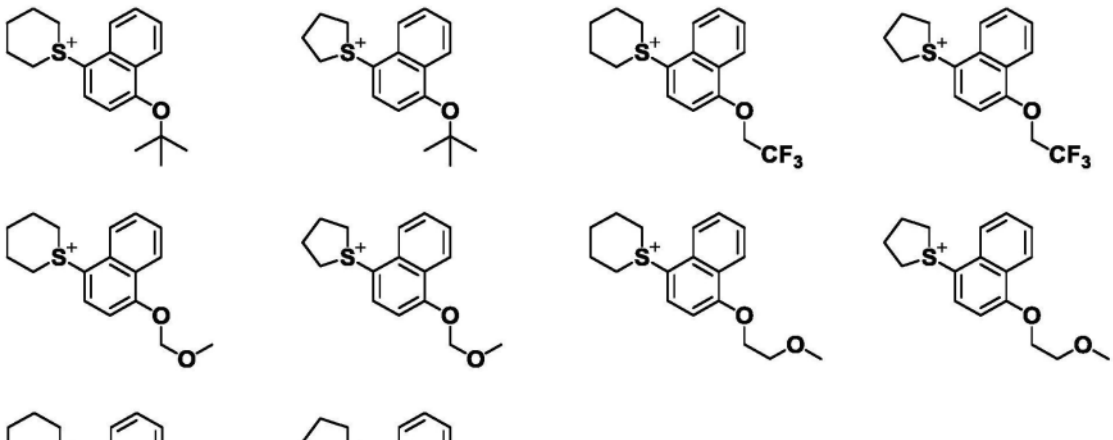
[0207] 

[0208] [化43]

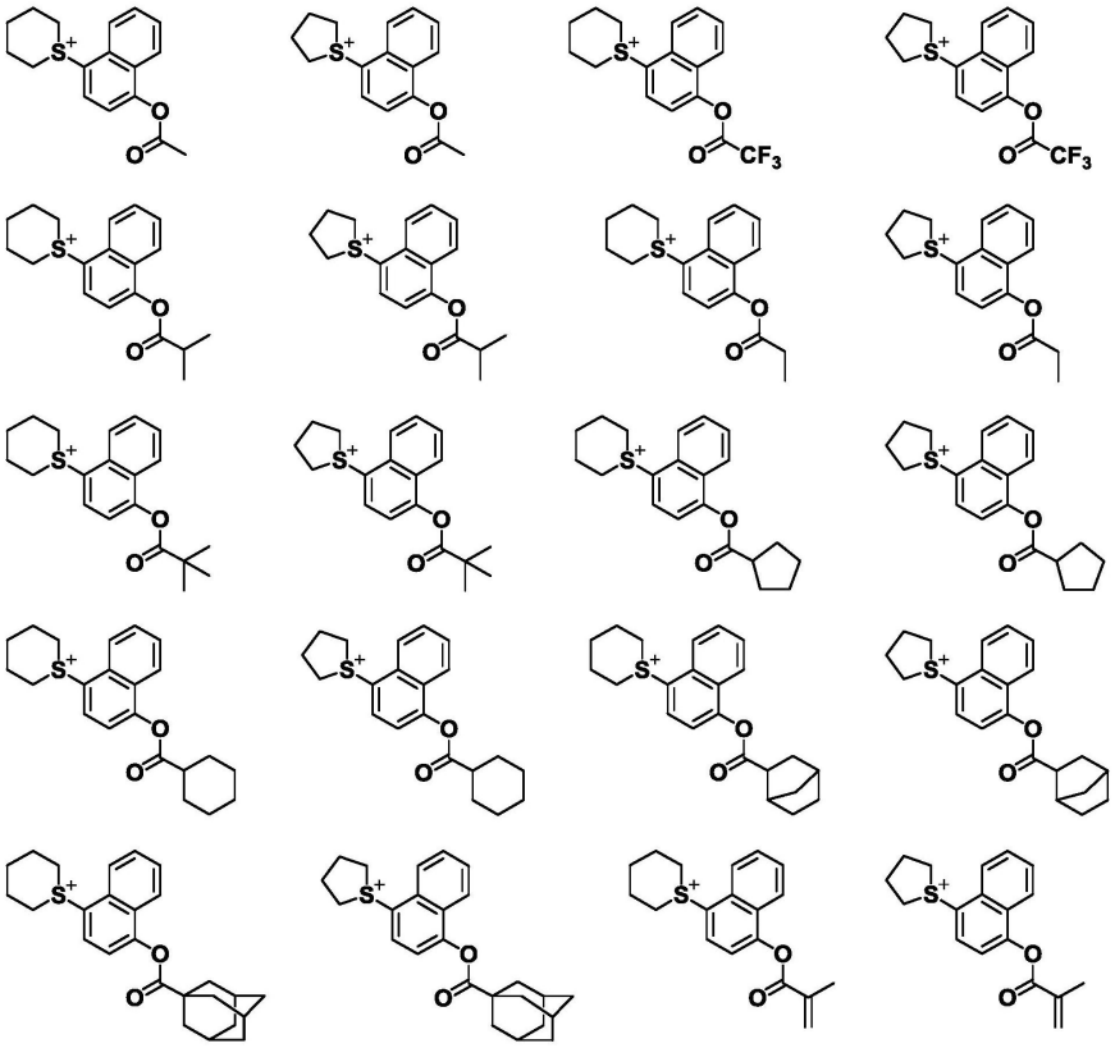
[0209] 

[0210] [化44]

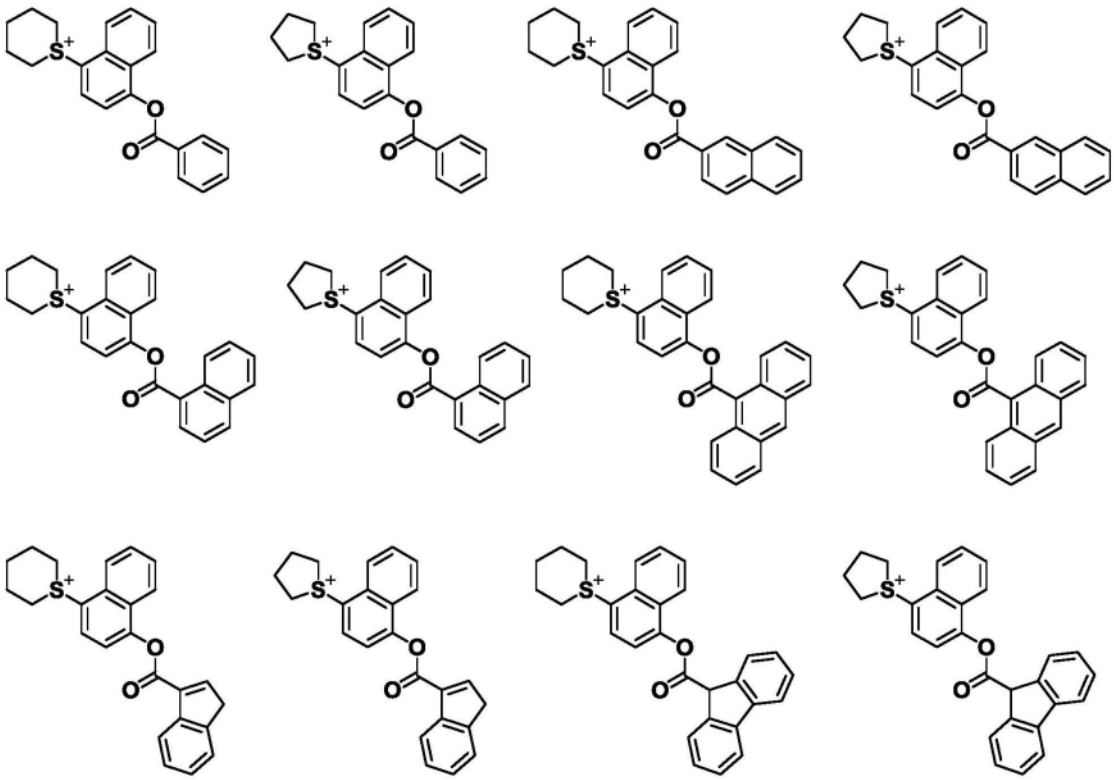


[0211] 

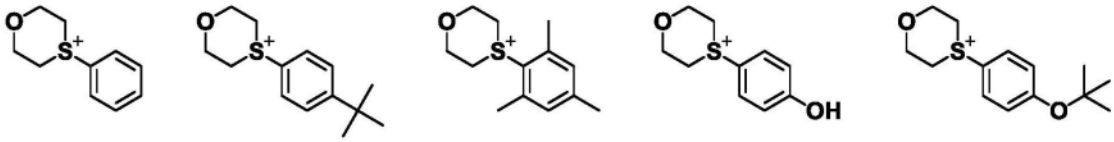
[0212] [化45]

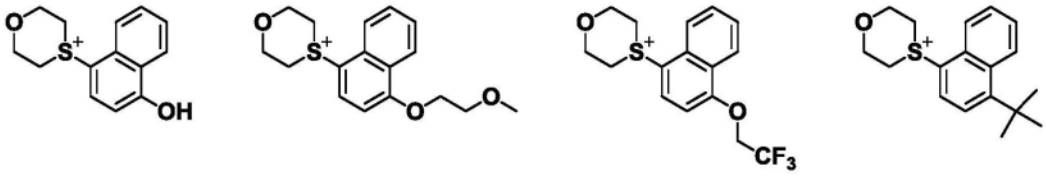
[0213] 

[0214] [化46]

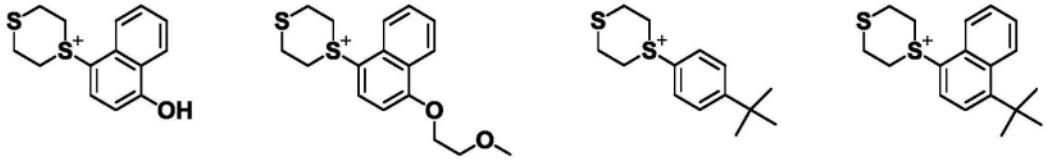
[0215] 

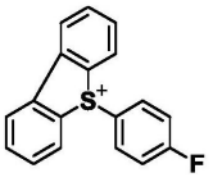
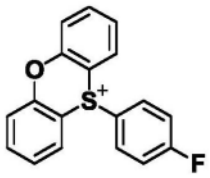
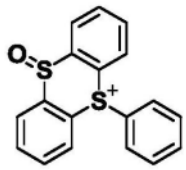
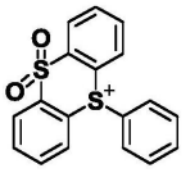
[0216] [化47]



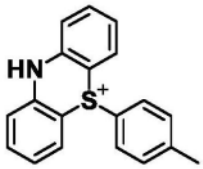
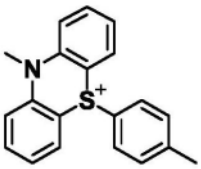
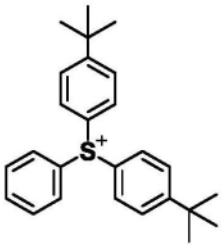
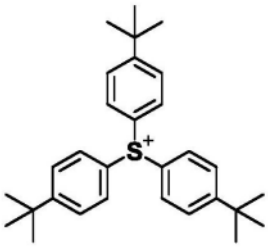
[0217] 

[0218] [化48]

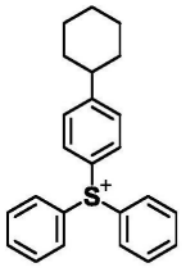
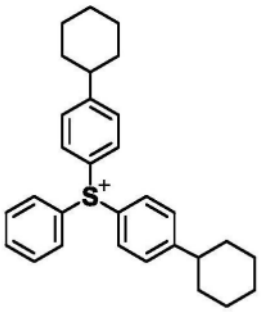
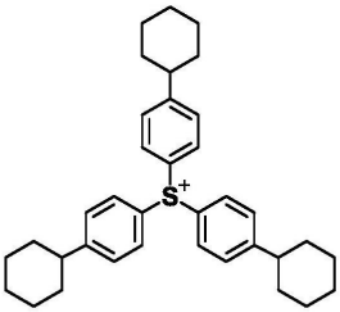


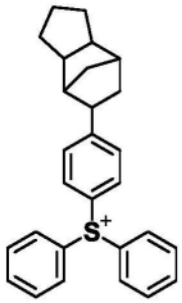
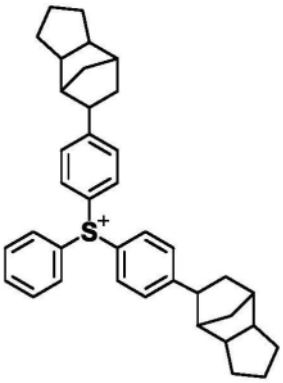
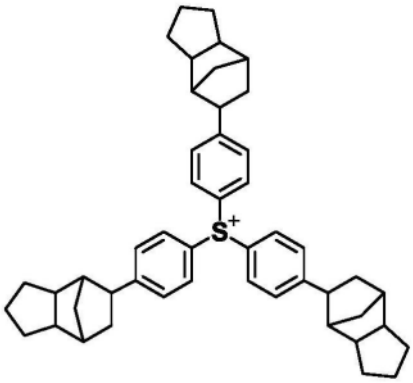
[0219]

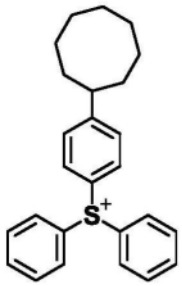
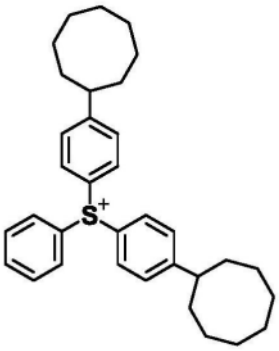
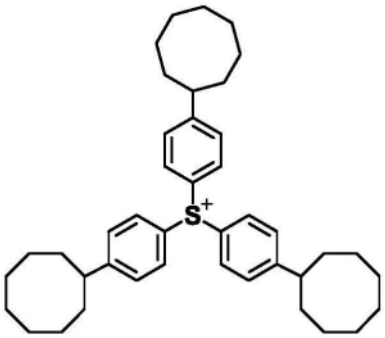





[0220] [化49]

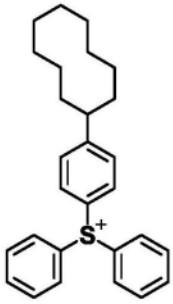
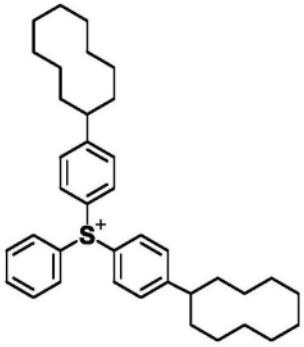
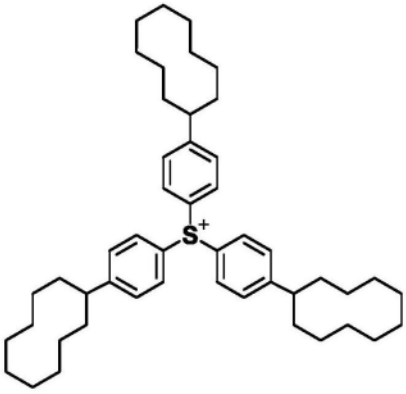




[0221]

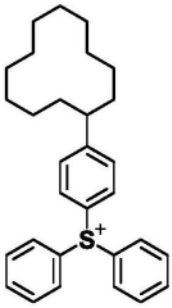
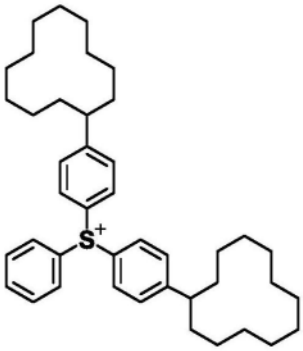
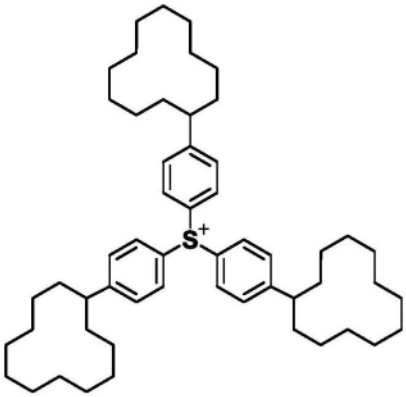




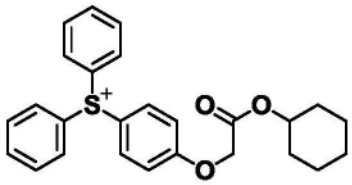
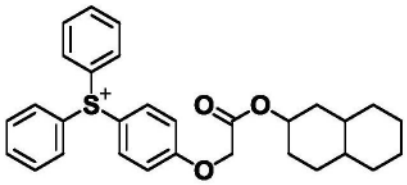
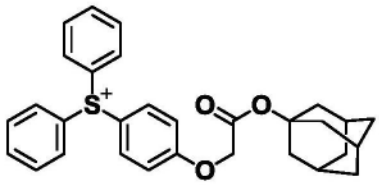
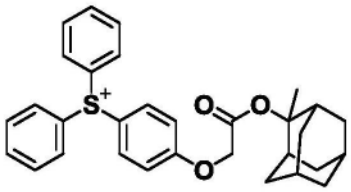
[0222] [化50]

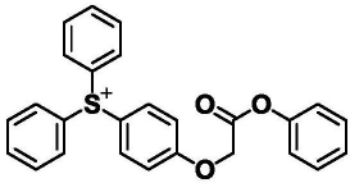
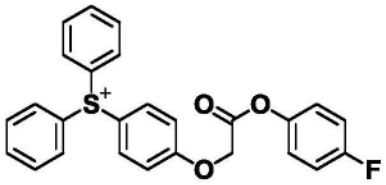
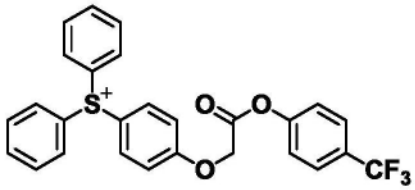
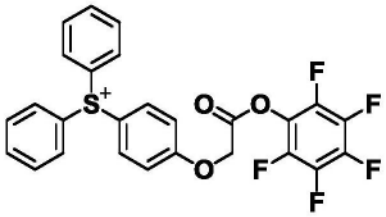
[0223]

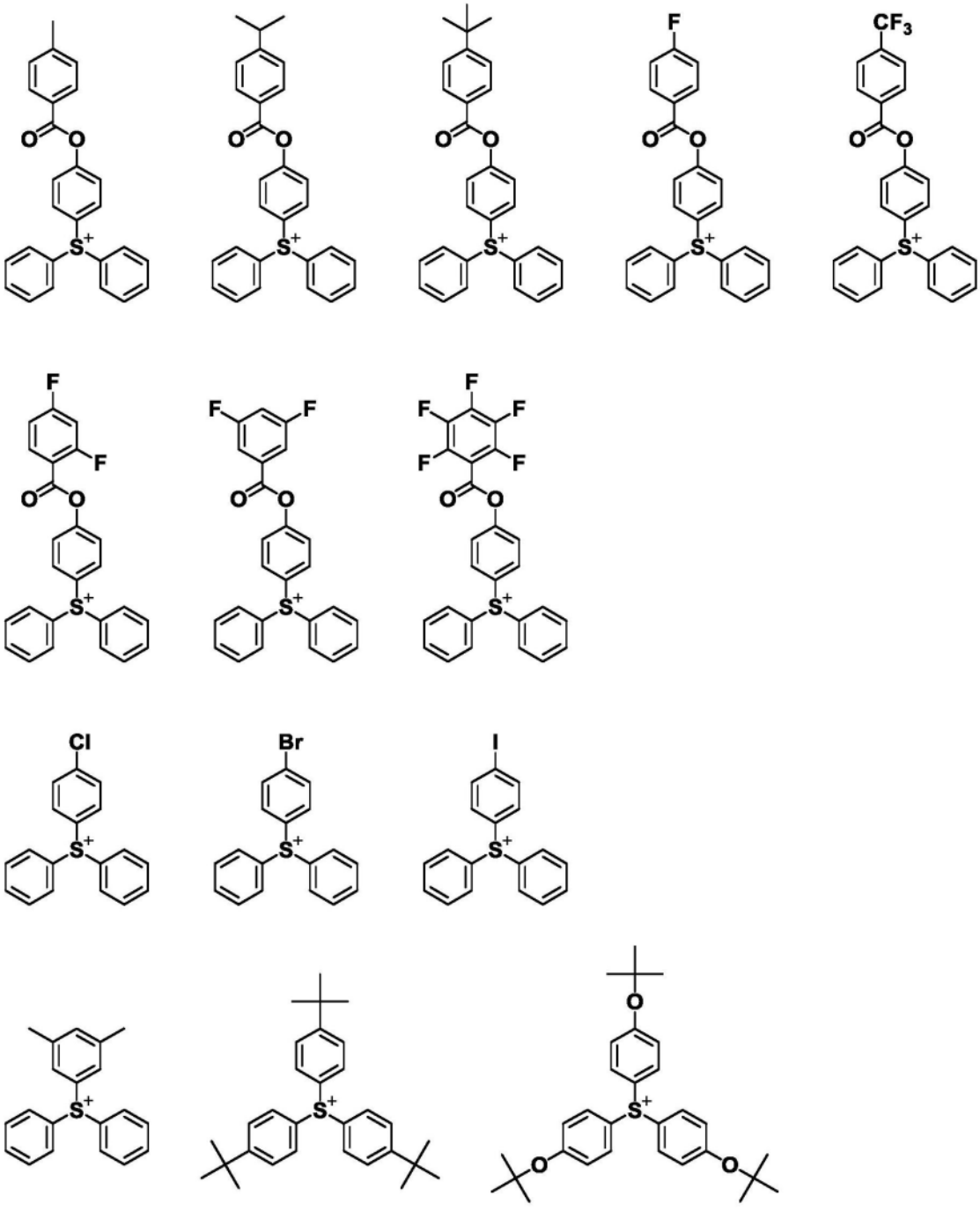
[0224] [化51]

[0225]

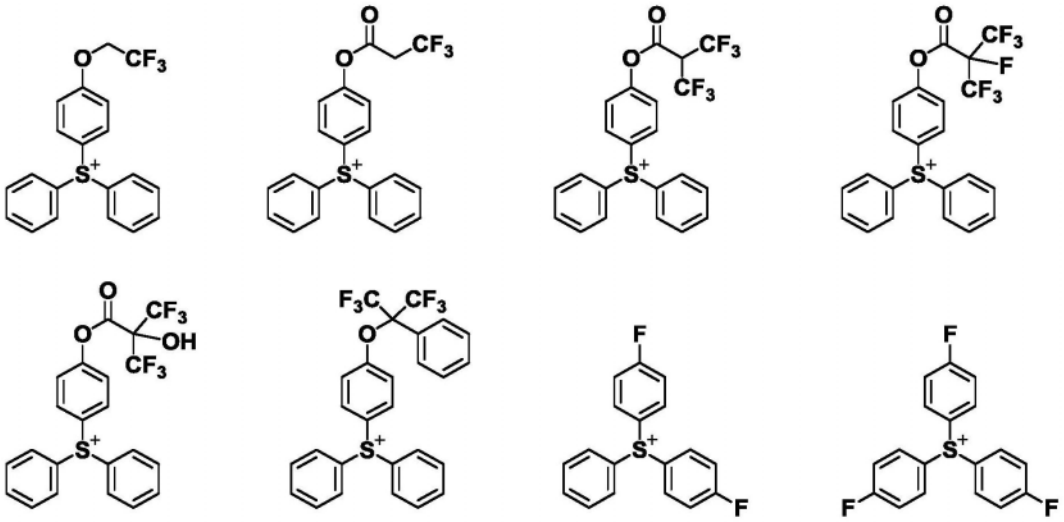





[0226] [化52]

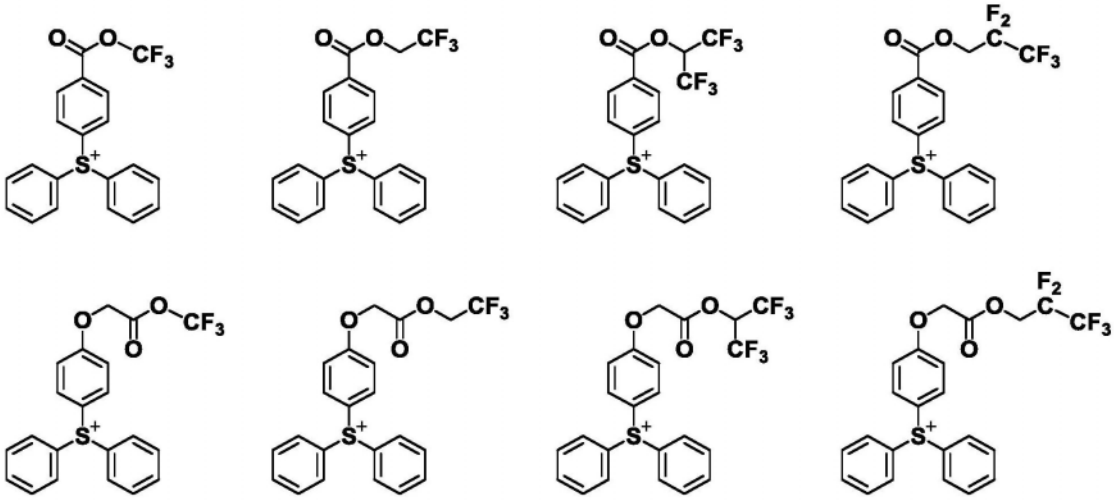
[0227] 

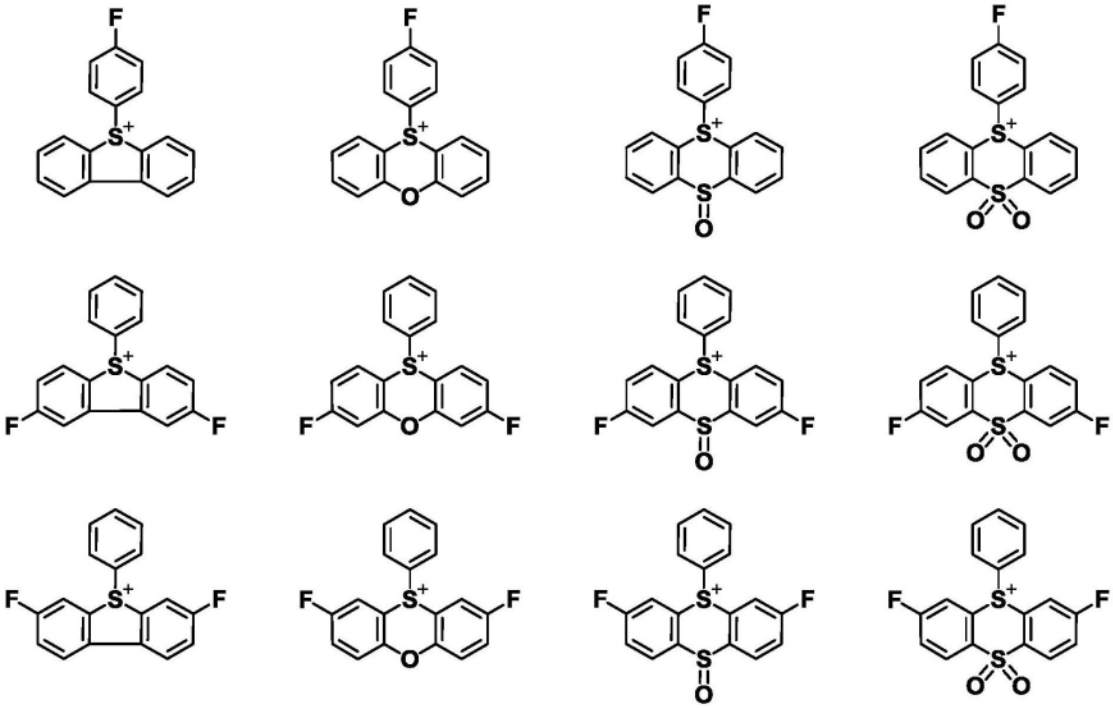
[0228] [化53]

[0229]

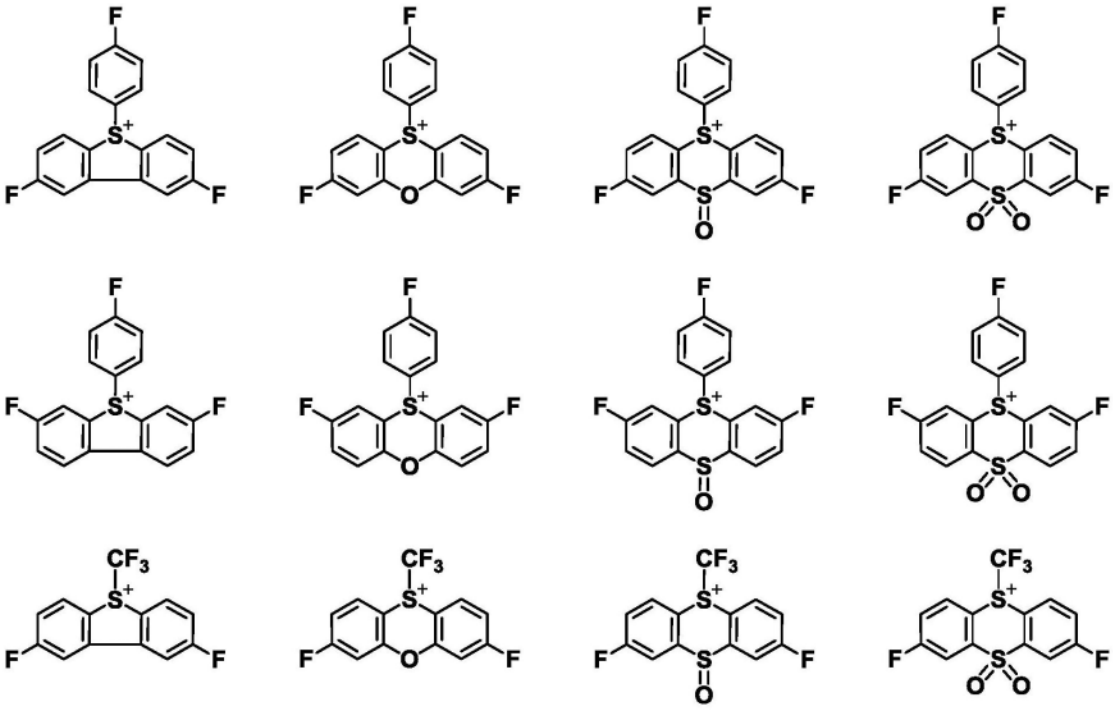


[0230] [化54]

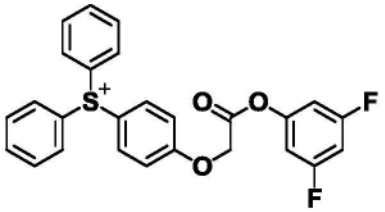
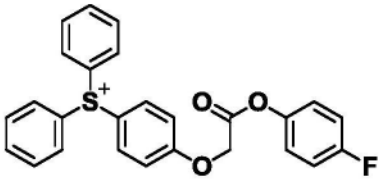


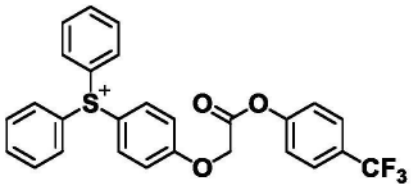
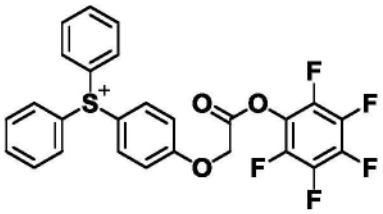


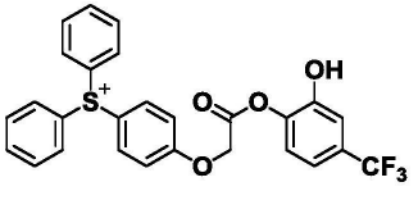
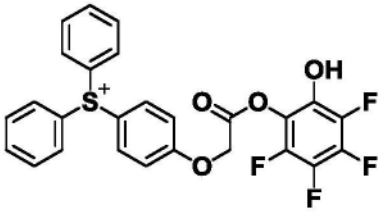
[0231]



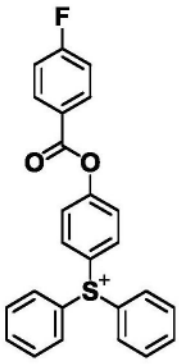
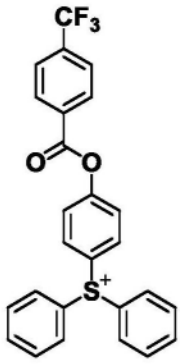
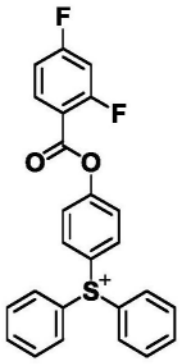
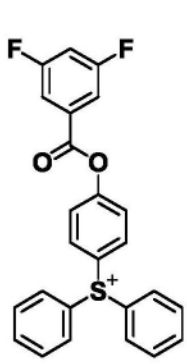
[0232] [化55]

[0233]  

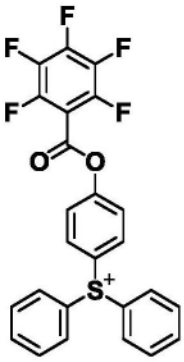
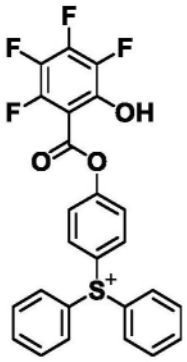
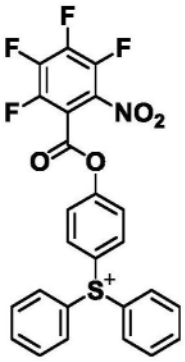
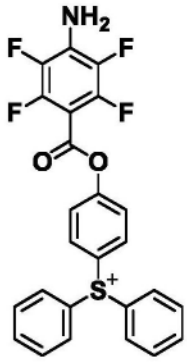
 

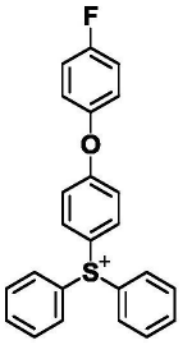
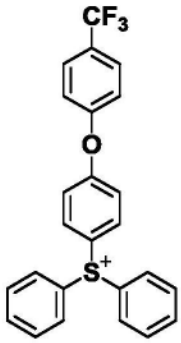
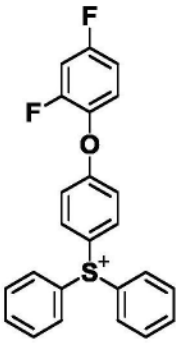
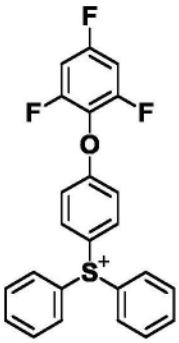
[0234] [化56]

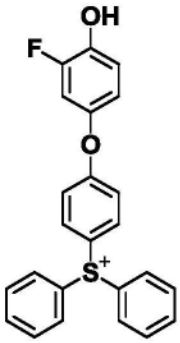
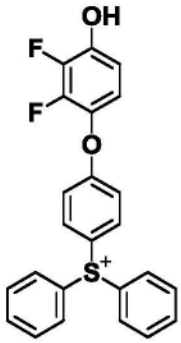
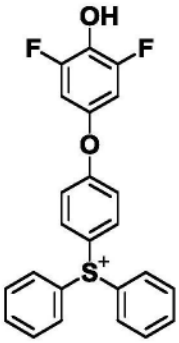
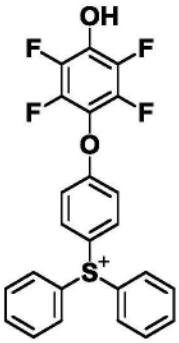
[0235]

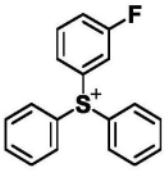
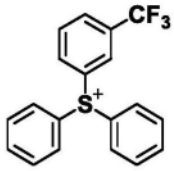
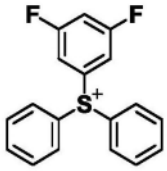
[0236] [化57]

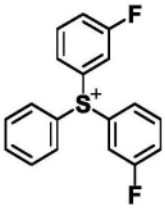
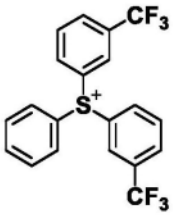
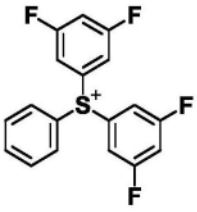
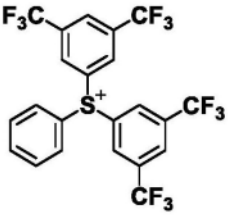
[0237]

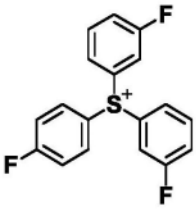
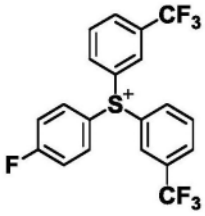





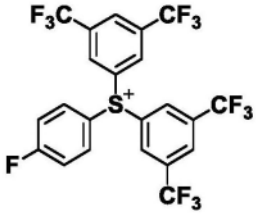
[0238] [化58]

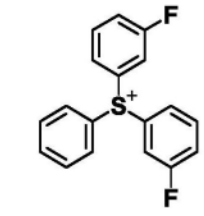
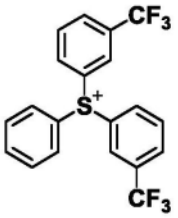
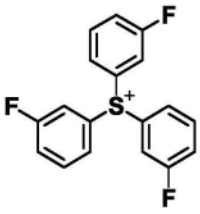
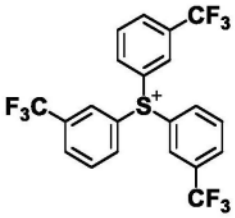

[0239]

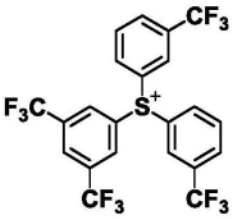





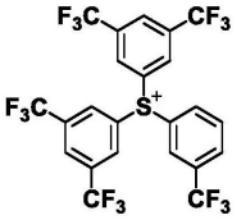
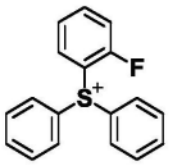
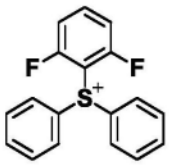
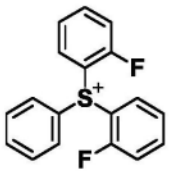





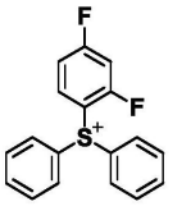
[0240] [化59]

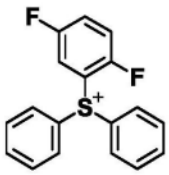
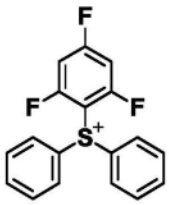
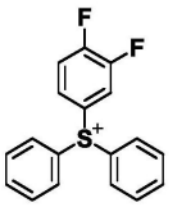
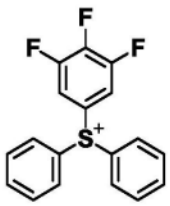







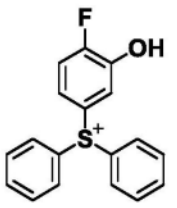
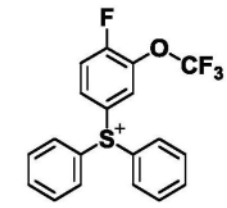
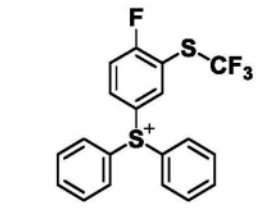






[0241]

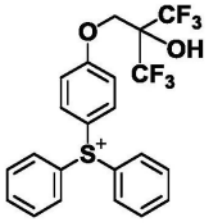
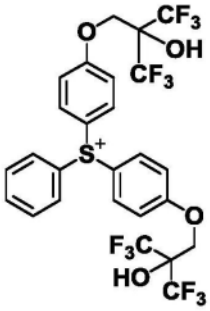
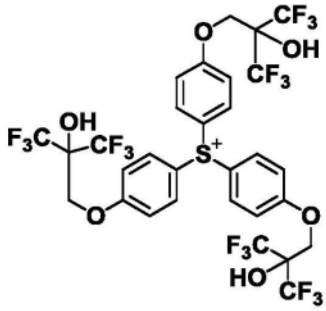
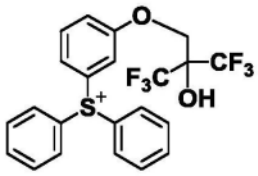


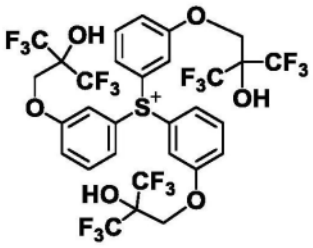
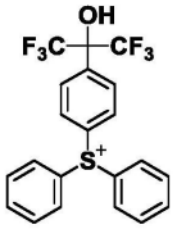
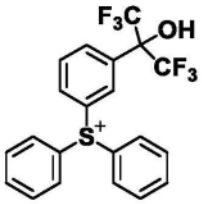







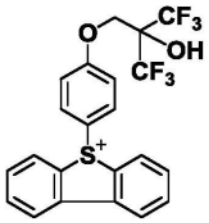
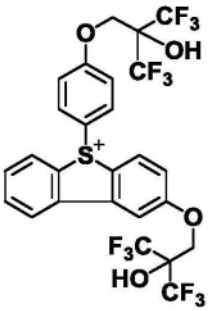
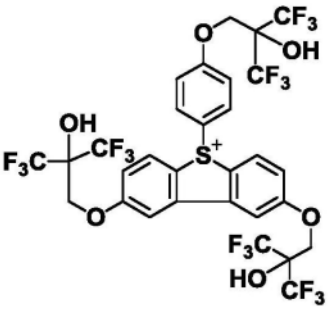




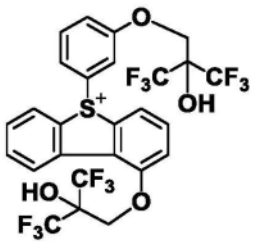
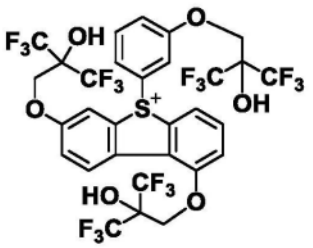
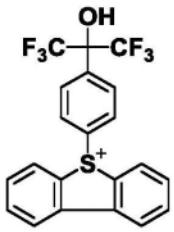
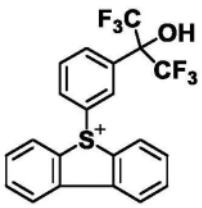
[0242] [化60]

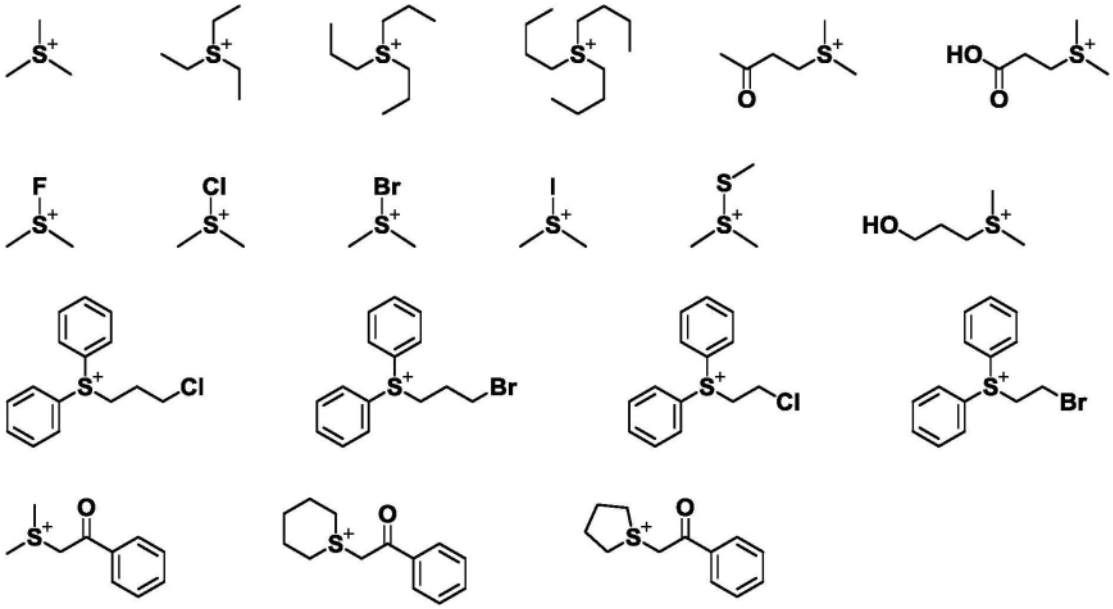

[0243]

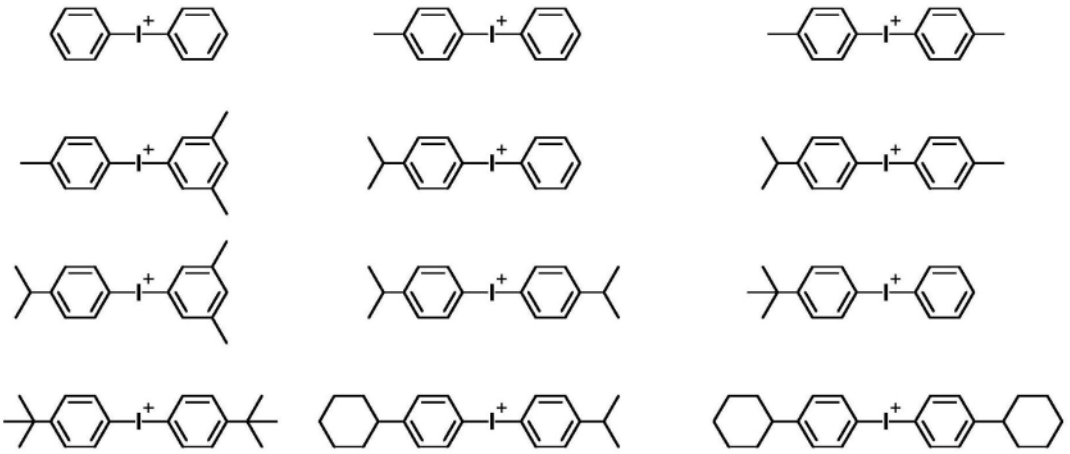

[0244] [化61]

[0245]

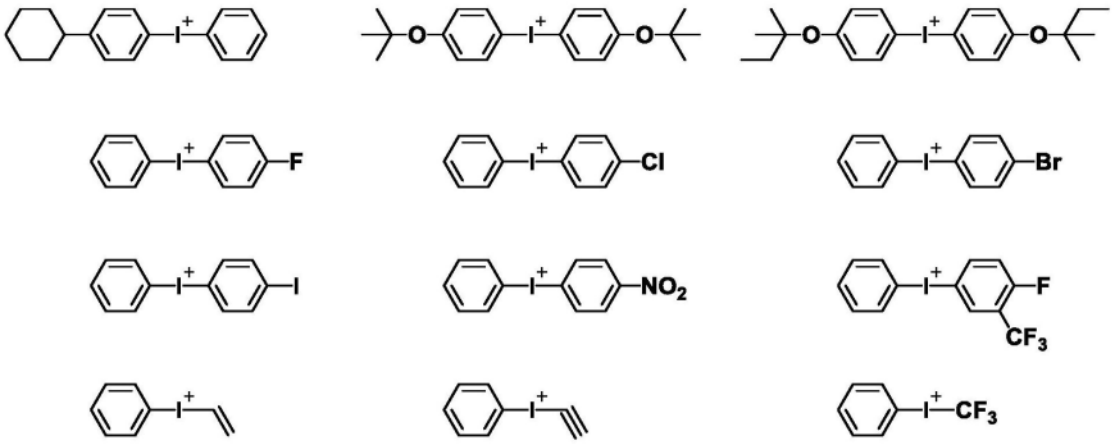


[0246] 就式(A2)表示的鎓盐的阳离子而言,可列举以下所示者,但并不限定于这些。

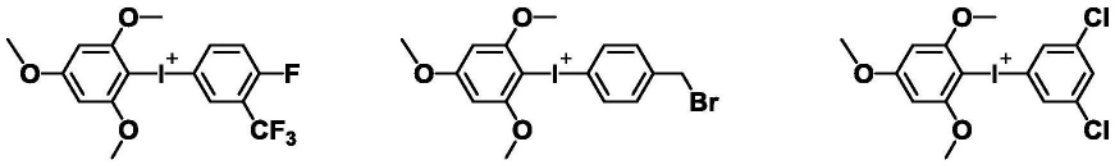
[0247] [化62]



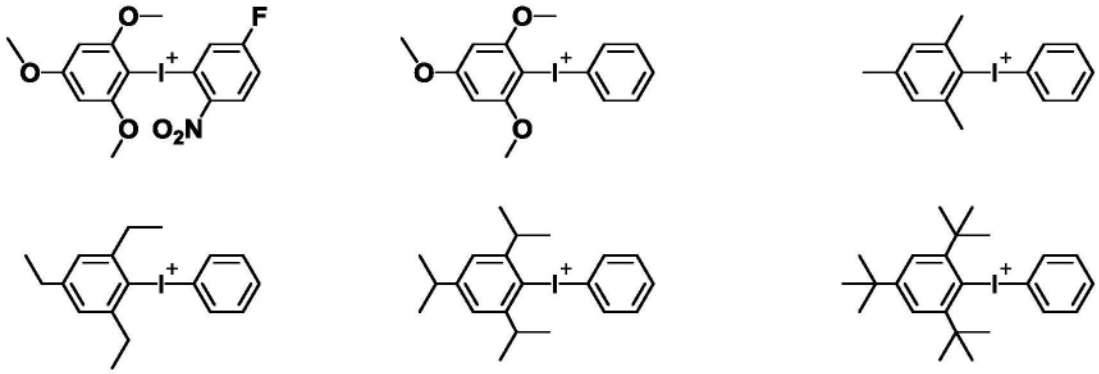
[0248]



[0249] [化63]



[0250]



[0251] 式(A1)表示的锍盐及式(A2)表示的鎓盐通过应用于化学增幅正型抗蚀剂组成物中,会成为最适当的酸产生剂(光酸产生剂)而极有效地发挥功能。

[0252] 就式(A1)表示的锍盐及式(A2)表示的鎓盐的合成方法而言,可列举如日本特开2010-155824号公报中记载的方法。例如可使如羟乙磺酸的具有羟基的磺酸的锍盐或鎓盐的羟基与碘化苯甲酸进行酯化借此合成。

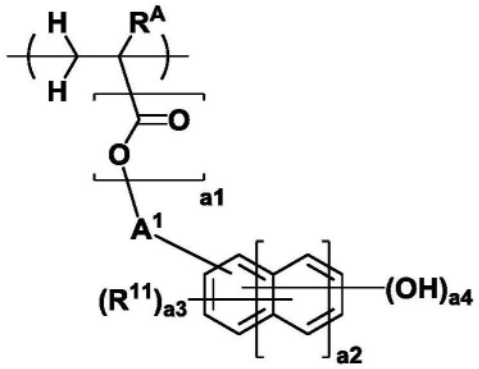
[0253] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物中，(A)式(A1)表示的锍盐及/或式(A2)表示的鎓盐的含量相对于后述(B)基础聚合物80质量份，考量感度及酸扩散抑制效果的观点，为0.001～50质量份较为理想，为0.01～40质量份更为理想。

[0254] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物中，为了将图案的形状补正等，亦可更包含式(A1)表示的锍盐及式(A2)表示的鎓盐以外的酸产生剂(以下，亦称作其他酸产生剂。)。就其他酸产生剂而言，可使用公知者作为抗蚀剂组成物用的酸产生剂。其他酸产生剂的含量，相对于后述(B)基础聚合物80质量份，考量感度及酸扩散抑制效果的观点，为0～30质量份较为理想，为0～20质量份更为理想。其他酸产生剂，可单独使用1种，亦可将2种以上组合使用。

[0255] [(B)基础聚合物]

[0256] (B)成分的基础聚合物，包含含有下式(B1)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B1。)且因为酸的作用而分解并在碱显影液中的溶解度增大的聚合物。

[0257] [化64]

[0258] 

(B1)

[0259] 式(B1)中，a1是0或1。a2是0～2的整数，且分别在为0时表示苯骨架，在为1时表示萘骨架，在为2时表示蒽骨架。a3是满足0≤a3≤5+2a2-a4的整数，a4是1～3的整数。a2为0时，较理想为a3是0～3的整数，且a4是1～3的整数；a2为1或2时，较理想为a3是0～4的整数，且a4是1～3的整数。

[0260] 式(B1)中，R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

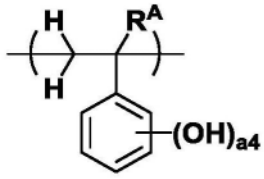
[0261] 式(B1)中，R^{11}为卤素原子、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃基、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃氧基或亦可经卤素原子取代的碳数2～8的饱和烃羰氧基。前述饱和烃基、以及饱和烃氧基及饱和烃羰氧基的饱和烃基部为直链状、分支状、环状中的任一者皆可，就其具体例而言，可列举如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基等烷基；环丙基、环丁基、环戊基、环己基等环烷基；将它们组合而得的基团等。碳数若为上限以下，则对于碱显影液的溶解性是良好的。a3为2以上时，各R^{11}彼此可相同亦可相异。

[0262] 式(B1)中，A^1为单键或碳数1～10的饱和亚烃基，该饱和亚烃基的-CH_2-亦可被-O-取代。前述饱和亚烃基为直链状、分支状、环状中的任一者皆可，就其具体例而言，可列举如亚甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、它们的结构异构体等烷二基；环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基等环式饱和亚烃基；将它们组合而得的基团等。在前述饱和亚烃基包含醚键的情形中，当式(B1)中的a1为1时，除了相对于酯氧原子的α位碳原子与β位碳原子之间以外可插入在任意处。又，在a1为0时，与主链键结的原子成为醚性氧原子，在除了相对于该醚性氧原子的α位碳原子与β

位碳原子之间以外的任意处可插入第2醚键。另外，若前述饱和亚烃基的碳数为10以下，则能充分获得对于碱显影液的溶解性，故较为理想。

[0263] a1为0且A^1为单键时，亦即芳香环直接键结于聚合物的主链(亦即，不具有连接基团(-C(=O)-O-A^1-))时，就重复单元B1的较佳例而言，可列举如来自3-羟基苯乙烯、4-羟基苯乙烯、5-羟基-2-乙烯基萘、6-羟基-2-乙烯基萘等的单元。尤其，为下式(B1-1)表示的重复单元较为理想。

[0264] [化65]

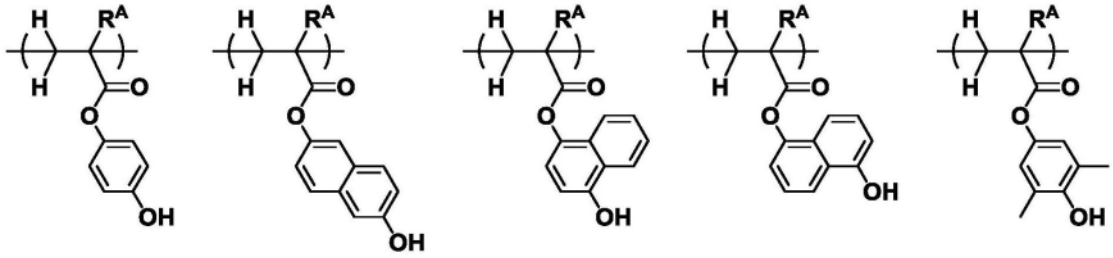
[0265] 

(B1-1)

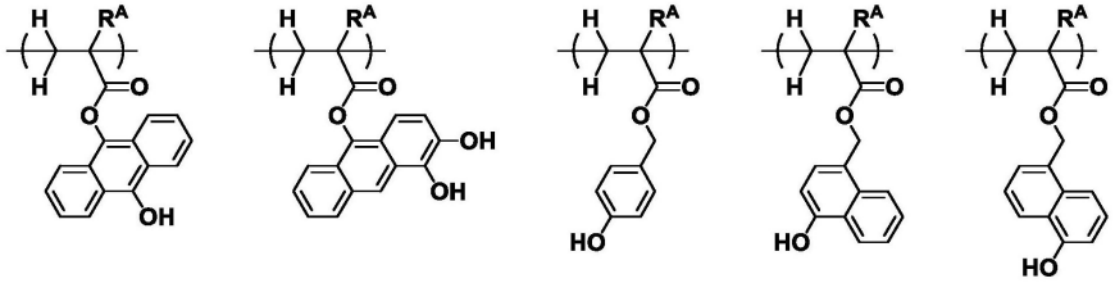
[0266] 式中，R^A及a4与前述相同。

[0267] 又，a1为1(亦即具有-C(=O)-O-A^1-作为连接基团时，就重复单元B1的较佳例而言，可列举以下所示者，但并不限定于这些。

[0268] [化66]



[0269]



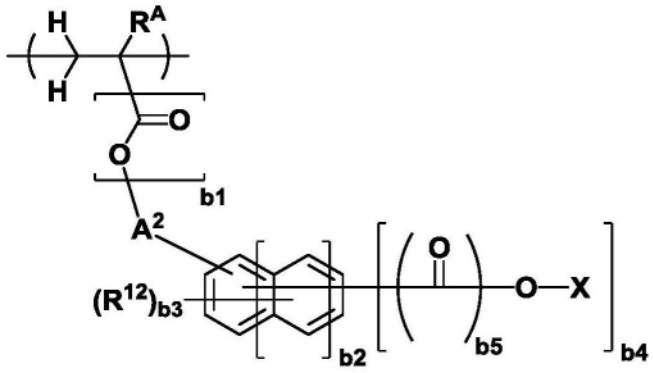
[0270] 式中，R^A与前述相同。

[0271] 重复单元B1的含量在构成前述聚合物的全部重复单元中为10～95摩尔%较为理想，为40～90摩尔%更为理想。但，在后述本发明中使用的聚合物中包含提供更高蚀刻耐性的式(B3)表示的重复单元及式(B4)表示的重复单元中的至少1种，且该单元具有酚性羟基作为取代基时，设定为亦加上该比例而落在前述范围内较为理想。重复单元B1可单独使用1种，亦可将2种以上组合使用。

[0272] 前述聚合物，就正型抗蚀剂组成物而言会提供使曝光部溶解于碱水溶液中的特性，故含有具有经酸不稳定基团保护的酸性官能团的重复单元(经酸不稳定基团保护，而会因为酸的作用而成为碱可溶性的重复单元)较为理想。此时，前述重复单元中的酸不稳定基团(保护基团)会因为酸的作用而发生脱保护反应，所以前述聚合物会成为对于碱显影液表现更良好的溶解性者。

[0273] 就此种重复单元的最理想者而言，可列举如下式(B2-1)表示者(以下，亦称作重复单元B2-1。)。

[0274] [化67]

[0275] 

(B2-1)

[0276] 式(B2-1)中，R^A与前述相同。b1为0或1。b2为0～2的整数，且分别在为0时表示苯骨架，在为1时表示萘骨架，在为2时表示蒽骨架。b3为满足0≤b3≤5+2b2-b4的整数。b4为1～3的整数。b5为0或1。b2为0时，较理想为b3是0～3的整数，且b4是1～3的整数；b2为1或2时，较理想为b3是0～4的整数，且b4是1～3的整数。

[0277] 式(B2-1)中，R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0278] 式(B2-1)中，R^{12}为卤素原子、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃基、亦可经卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃氧基或亦可经卤素原子取代的碳数2～8的饱和烃羰氧基。前述饱和烃基、以及饱和烃氧基及饱和烃羰氧基的饱和烃基部为直链状、分支状、环状中的任一者皆可，就其具体例而言，可列举如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基等烷基；环丙基、环丁基、环戊基、环己基等环烷基；将它们组合而得的基团等。若碳数为上限以下，则对于碱显影液的溶解性是良好的。b3为2以上时，各R^{12}彼此可相同亦可相异。

[0279] 式(B2-1)中，A^2为单键或碳数1～10的饱和亚烃基，该饱和亚烃基的-CH_2-亦可被-O-取代。前述饱和亚烃基为直链状、分支状、环状中的任一者皆可，就其具体例而言，可列举如亚甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、它们的结构异构体等烷二基；环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基等环式饱和亚烃基；将它们组合而得的基团等。在前述饱和亚烃基包含醚键的情形中，当式(B2-1)中的b1为1时，除了相对于酯氧原子的α位碳原子与β位碳原子之间以外可插入在任意处。又，在b1为0时，与主链键结的原子成为醚性氧原子，在除了相对于该醚性氧原子的α位碳原子与β位碳原子之间以外的任意处可插入第2醚键。另外，若前述饱和亚烃基的碳数为10以下，则能充分获得对于碱显影液的溶解性故较为理想。

[0280] 式(B2-1)中，X在b4为1时是酸不稳定基团，在b4为2以上时是氢原子或酸不稳定基团，但至少一者为酸不稳定基团。亦即，重复单元B2-1是键结于芳香环的酚性羟基中的至少一者是经酸不稳定基团保护者、或键结于芳香环的羧基是经酸不稳定基团保护者。就此种酸不稳定基团而言，已有在公知的多数的化学增幅正型抗蚀剂组成物中使用，只要是会因为酸而脱离而提供酸性基者，则无特别限定而皆可使用。

[0281] 选择叔烃基作为前述酸不稳定基团的话，则即便以使抗蚀剂膜的膜厚成为例如10～100nm的方式予以成膜，并形成如具有45nm以下的线宽的微细图案时，仍能提供LER小的图案故较为理想。就前述叔烃基而言，为了通过蒸馏获得所得的聚合用的单体，为碳数4～

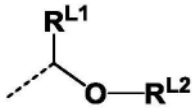
18者较为理想。又，就键结于前述叔烃基的叔碳原子的基团而言，可列举如亦可含有如醚键、羰基的含有氧原子的官能团的碳数1～15的饱和烃基，键结于前述叔碳原子的基团彼此之间亦可键结而形成环。

[0282] 就键结于前述叔碳原子的基团的具体例而言，可列举如甲基、乙基、丙基、金刚烷基、降莰基、四氢呋喃-2-基、7-氧杂降莰烷-2-基、环戊基、2-四氢呋喃基、三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸基、四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]十二烷基、3-氧代-1-环己基。

[0283] 又，就具有它们作为取代基的叔饱和烃基而言，可列举如叔丁基、叔戊基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二乙基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-金刚烷基-1-甲基乙基、1-甲基-1-(2-降莰基)乙基、1-甲基-1-(四氢呋喃-2-基)乙基、1-甲基-1-(7-氧杂降莰烷-2-基)乙基、1-甲基环戊基、1-乙基环戊基、1-丙基环戊基、1-异丙基环戊基、1-环戊基环戊基、1-环己基环戊基、1-(2-四氢呋喃基)环戊基、1-(7-氧杂降莰烷-2-基)环戊基、1-甲基环己基、1-乙基环己基、1-环戊基环己基、1-环己基环己基、2-甲基-2-降莰基、2-乙基-2-降莰基、8-甲基-8-三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸基、8-乙基-8-三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸基、3-甲基-3-四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]十二烷基、3-乙基-3-四环[4.4.0.$1^{2,5}$.$1^{7,10}$]十二烷基、2-甲基-2-金刚烷基、2-乙基-2-金刚烷基、1-甲基-3-氧代-1-环己基、1-甲基-1-(四氢呋喃-2-基)乙基、5-羟基-2-甲基-2-金刚烷基、5-羟基-2-乙基-2-金刚烷基，但并不限定于这些。

[0284] 又，就前述酸不稳定基团而言，可列举如下式(B2-1')表示的基团。式(B2-1')表示的基团，经常作为酸不稳定基团利用，就稳定地提供图案与基板的界面是相对较为矩形的图案的酸不稳定基团而言是一有用的选项。X为式(B2-1')表示的基团时，形成缩醛结构。

[0285] [化68]

[0286] 

(B2-1')

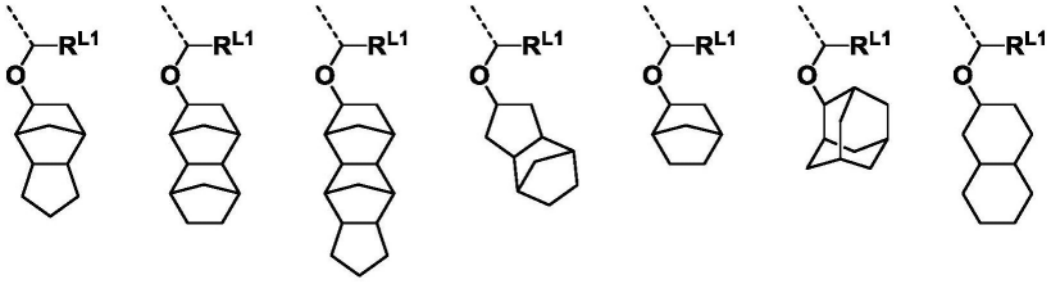
[0287] 式(B2-1')中，R^{L1}为氢原子或碳数1～10的饱和烃基。R^{L2}为碳数1～30的饱和烃基。前述饱和烃基为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。

[0288] R^{L1}根据对于酸的分解性基团的感度的设计而适当地选择。例如，若为考量确保较高稳定性的观点而以强酸进行分解时的设计则选择氢原子，若为使用较高的反应性而对于pH变化是高感度化的设计的话，则选择直链状烷基。虽亦与抗蚀剂组成物中掺合的酸产生剂、碱性化合物的组合有关，但在就R^{L2}而言选择末端较大的烷基，而设计为因分解所致的溶解性变化大的时候，就R^{L1}而言，与缩醛碳键结的碳原子为仲碳原子较为理想。就通过仲碳原子与缩醛碳键结的R^{L1}的例子而言，可列举如异丙基、仲丁基、环戊基、环己基等。

[0289] 前述缩醛基之中，为了获得更高的分辨性，R^{L2}为碳数7～30的多环式烷基较为理想。又，R^{L2}为多环式烷基时，在构成该多环式环结构的仲碳原子与缩醛氧之间形成键结较为理想。在环结构的仲碳原子上键结时，相比于在叔碳原子上键结的情形，成为聚合物稳定的化合物，作为抗蚀剂组成物保存稳定性良好，且亦无分辨力劣化的情形。又，与R^{L2}在间隔了碳数1以上的直链状烷基的伯碳原子上键结的情形相比，聚合物的玻璃转移温度(Tg)仍为良好，且显影后的抗蚀剂图案也不会因为烘烤而发生形状不良。

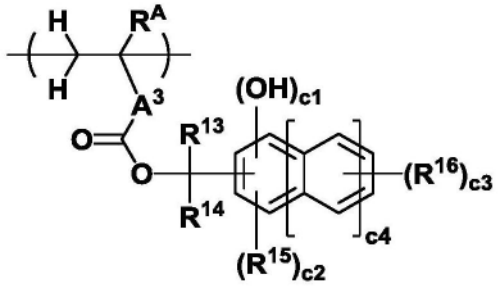
[0290] 就式(B2-1')表示的基团的较佳例而言，可列举以下所示者，但并不限定于这些。另外，下式中，R^{L1}与前述相同。

[0291] [化69]

[0292] 

[0293] 又,就前述具有经酸不稳定基团保护的酸性官能团的重复单元而言,亦可列举如下式(B2-2)表示的重复单元(以下,亦称作重复单元B2-2。)。式(B2-2)表示的重复单元,因为曝光部的溶解速度变高,所以就提供对于显影负载时的线宽变动的良好性能的含酸不稳定基团的单元而言是一有用的选项。

[0294] [化70]

[0295] 

(B2-2)

[0296] 式(B2-2)中,c1为0～2的整数。c2为0～2的整数。c3为0～5的整数。c4为0～2的整数。

[0297] 式(B2-2)中,R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0298] 式(B2-2)中,A^3为单键、亚苯基、亚萘基或*-C(=O)-O-A^{31}-。A^{31}为亦可含有羟基、醚键、酯键或内酯环的碳数1～20的脂肪族亚烃基、或亚苯基或亚萘基。

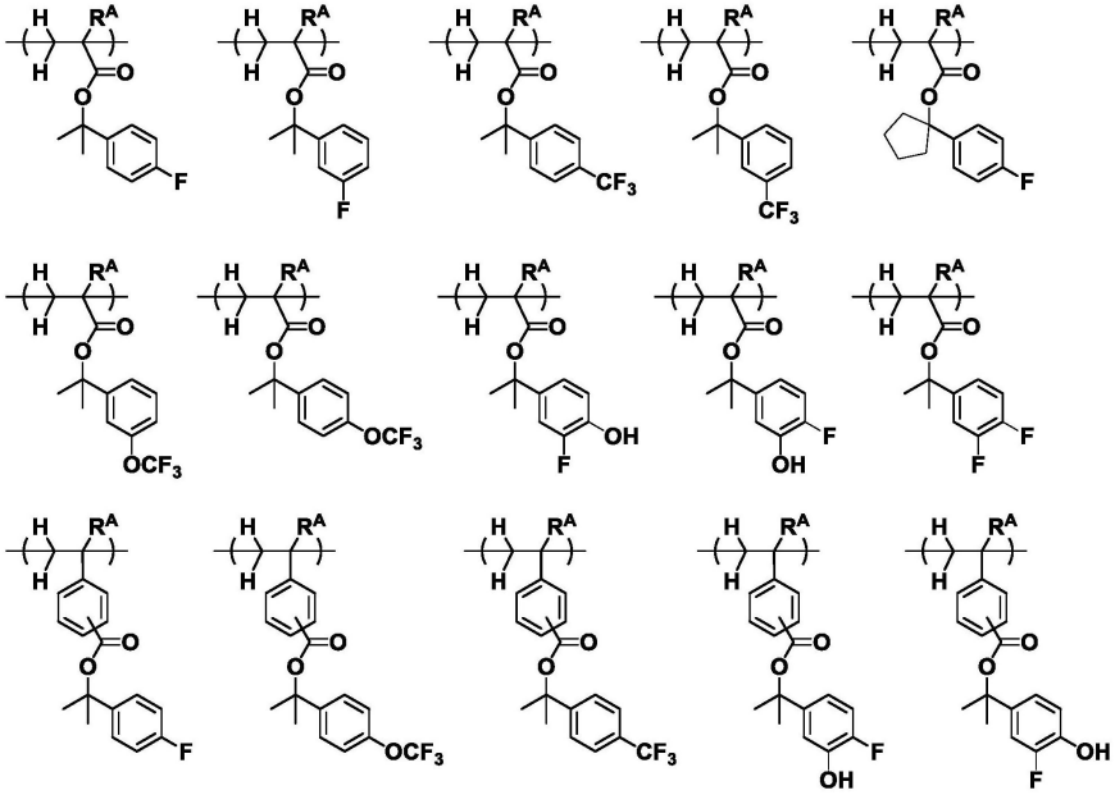
[0299] 式(B2-2)中,R^{13}及R^{14}各自独立地为亦可含有杂原子的碳数1～10的烃基,R^{13}与R^{14}亦可互相键结而与它们键结的碳原子一起形成环。

[0300] 式(B2-2)中,R^{15}各自独立地为氟原子、碳数1～5的氟化烷基或碳数1～5的氟化烷氧基。

[0301] 式(B2-2)中,R^{16}各自独立地为亦可含有杂原子的碳数1～10的烃基。

[0302] 就重复单元B2-2的较佳例而言,可列举以下所示者,但并不限定于这些。另外,下式中,R^A与前述相同。

[0303] [化71]

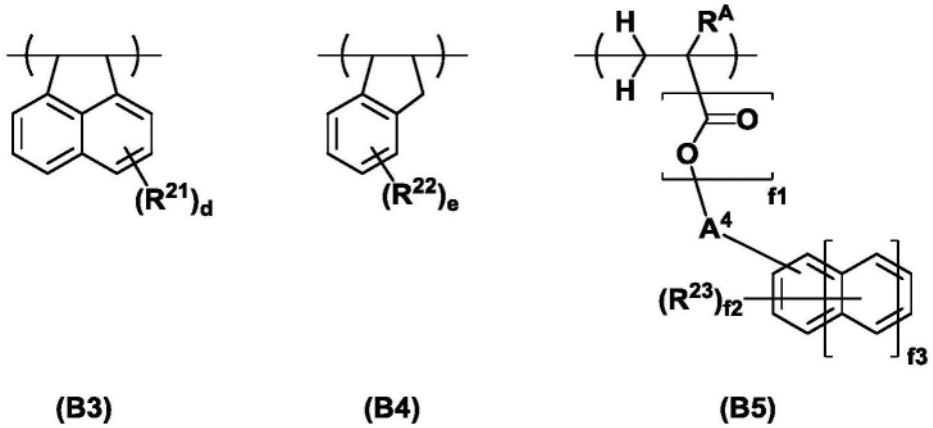
[0304] 

[0305] 就其他酸不稳定基团而言，亦可使用酚性羟基的氢原子被-CH_2COO-(叔饱和烃基)取代而成者。此时就前述叔饱和烃基而言，可使用与用于前述酚性羟基的保护中的叔饱和烃基为相同者。

[0306] 重复单元B2-1及B2-2的含量，在构成前述聚合物的全部重复单元中为5～50摩尔%较为理想。重复单元B2-1及B2-2各自可单独使用1种，亦可将2种以上组合使用。

[0307] 前述聚合物亦可更含有选自下式(B3)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B3。)、下式(B4)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B4。)以及下式(B5)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B5。)中的至少1种。

[0308] [化72]

[0309] 

(B3) (B4) (B5)

[0310] 式(B3)及(B4)中，d及e各自独立地为0～4的整数。

[0311] 式(B3)及(B4)中，R^{21}及R^{22}各自独立地为羟基、卤素原子、亦可经卤素原子取代的碳数1～8的饱和烃基、亦可经卤素原子取代的碳数1～8的饱和烃氧基或亦可经卤素原子取

代的碳数2～8的饱和烃羰氧基。前述饱和烃基、饱和烃氧基及饱和烃羰氧基为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。d为2以上时，各R^{21}彼此可相同亦可相异。e为2以上时，各R^{22}彼此可相同亦可相异。

[0312] 式(B5)中，f1为0或1。f2为0～5的整数。f3为0～2的整数，且分别在为0时表示苯骨架，在为1时表示萘骨架，在为2时表示蒽骨架。f3为0时，f2较理想为0～3的整数，f3为1或2时，f2较理想为0～4的整数。

[0313] 式(B5)中，R^{A}与前述相同。R^{23}为碳数1～20的饱和烃基、碳数1～20的饱和烃氧基、碳数2～20的饱和烃羰氧基、碳数2～20的饱和烃基氧基烃基、碳数2～20的饱和烃基硫基烃基、卤素原子、硝基、氰基、亚硫酰基或磺酰基。前述饱和烃基、饱和烃氧基、饱和烃羰氧基、饱和烃基氧基烃基及饱和烃基硫基烃基为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。f2为2以上时，各R^{23}彼此可相同亦可相异。

[0314] 就R^{23}而言，为氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子；甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、它们的结构异构体等饱和烃基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、环戊氧基、环己氧基、它们的烃部的结构异构体等饱和烃氧基较为理想。这些之中，为甲氧基及乙氧基特别有用。

[0315] 又，饱和烃羰氧基即便在聚合物的聚合后亦可轻易地以化学修饰法予以导入，可用于基础聚合物的对于碱显影液的溶解性的微调整中。就前述饱和烃羰氧基而言，可列举如甲基羰氧基、乙基羰氧基、丙基羰氧基、丁基羰氧基、戊基羰氧基、己基羰氧基、环戊基羰氧基、环己基羰氧基、苯甲酰基氧基、它们的烃部的结构异构体等。若碳数为20以下，则可使就基础聚合物而言的对于碱显影液的溶解性的控制、调整效果(主要为降低的效果)为较理想者，可抑制渣滓(显影缺陷)的发生。

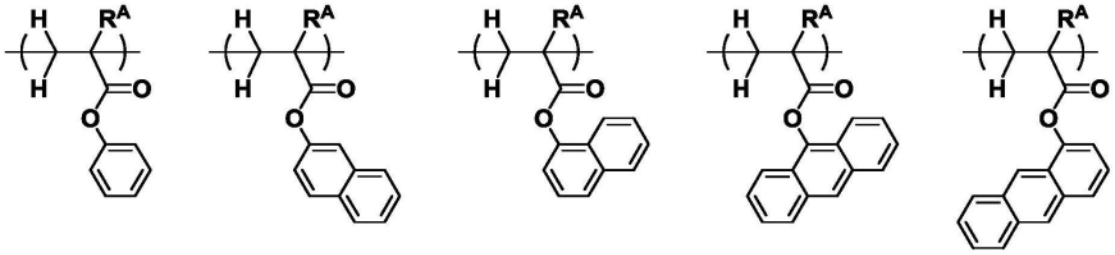
[0316] 前述较佳取代基中，就尤以单体形式容易准备而有用的取代基而言，可列举如氯原子、溴原子、碘原子、甲基、乙基、甲氧基等。

[0317] 式(B5)中，A^{4}为单键或碳数1～10的饱和亚烃基，该饱和亚烃基的-CH_2-亦可被-O-取代。前述饱和亚烃基为直链状、分支状、环状中的任一者皆可，就其具体例而言，可列举如亚甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、它们的结构异构体等烷二基；环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基等环式饱和亚烃基；将它们组合而得的基团等。在前述饱和亚烃基包含醚键的情形中，式(B5)中的f1为1时，除了相对于酯氧原子的α位碳原子与β位碳原子之间以外可插入在任意处。又，f1为0时，与主链键结的原子成为醚性氧原子，在除了相对于该醚性氧原子的α位碳原子与β位碳原子之间以外的任意处可插入第2醚键。另外，若前述饱和亚烃基的碳数为10以下，则能充分获得对于碱显影液的溶解性故较为理想。

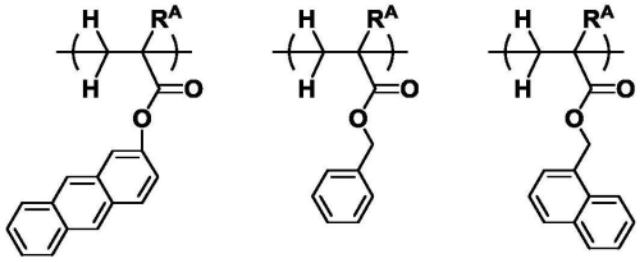
[0318] f1为0且A^{4}为单键时，亦即芳香环直接键结于聚合物的主链(亦即，不具有连接基团(-C(=O)-O-A^{4}-))时，就重复单元B5的较佳例而言，可列举如来自苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-溴苯乙烯、4-乙酰氧基苯乙烯、2-羟基丙基苯乙烯、2-乙烯基萘、3-乙烯基萘等的单元。

[0319] 又，f1为1时(亦即，具有-C(=O)-O-A^{4}-作为连接基团时)，就重复单元B5的较佳例而言，可列举以下所示者，但并不限定于这些。另外，下式中，R^{A}与前述相同。

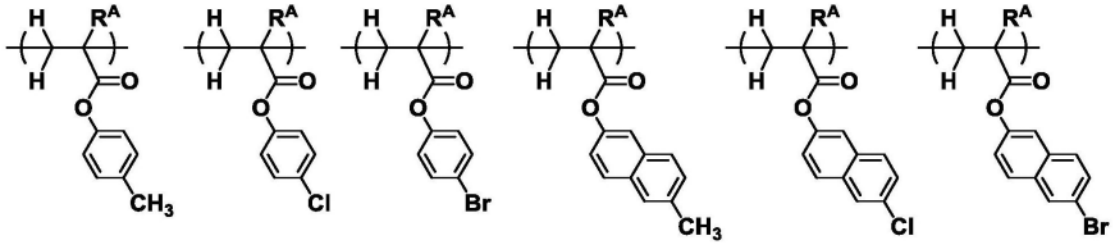
[0320] [化73]



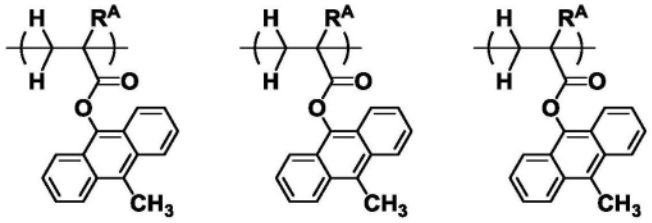
[0321]

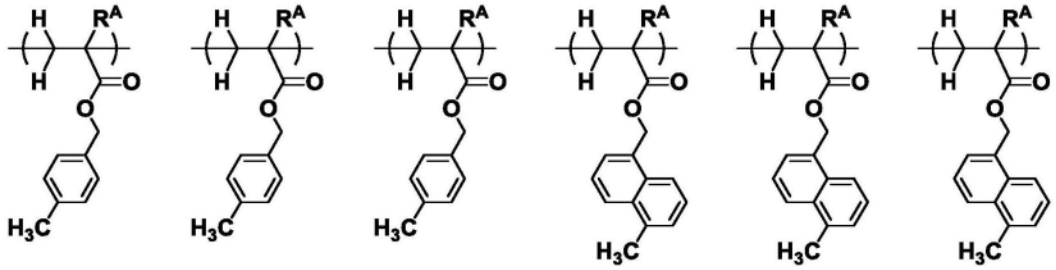


[0322] [化74]



[0323]





[0324] 使用重复单元B3～B5中的至少1种作为构成单元时，除了芳香环具有的蚀刻耐性以外，还可获得在主链中添加环结构所致的蚀刻耐性、图案检查时的EB照射耐性提高的效果。

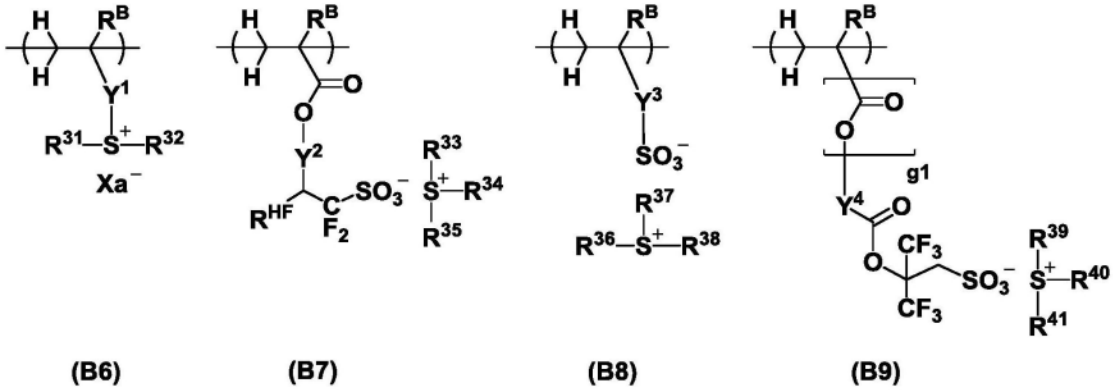
[0325] 重复单元B3～B5的含量，为了获得使蚀刻耐性改善的效果，在构成前述聚合物的全部重复单元中，为5摩尔％以上较为理想。又，重复单元B3～B5的含量，在构成前述聚合物的全部重复单元中，为35摩尔％以下较为理想，为30摩尔％以下更为理想。若在不具有官能团时、官能团不为其中任一者时的导入量为35摩尔％以下的话，便不会有显影缺陷发生之虞故较为理想。重复单元B3～B5可单独使用1种，亦可将2种以上组合使用。

[0326] 前述聚合物，就构成单元而言，包含重复单元B1、重复单元B2-1及/或B2-2、以及选

自重复单元B3～B5中的至少1种的话，考量高蚀刻耐性及分辨性的兼顾良好的观点较为理想。此时，这些重复单元在全部重复单元中含有60摩尔％以上较为理想，含有70摩尔％以上更为理想，含有80摩尔％以上更甚理想。

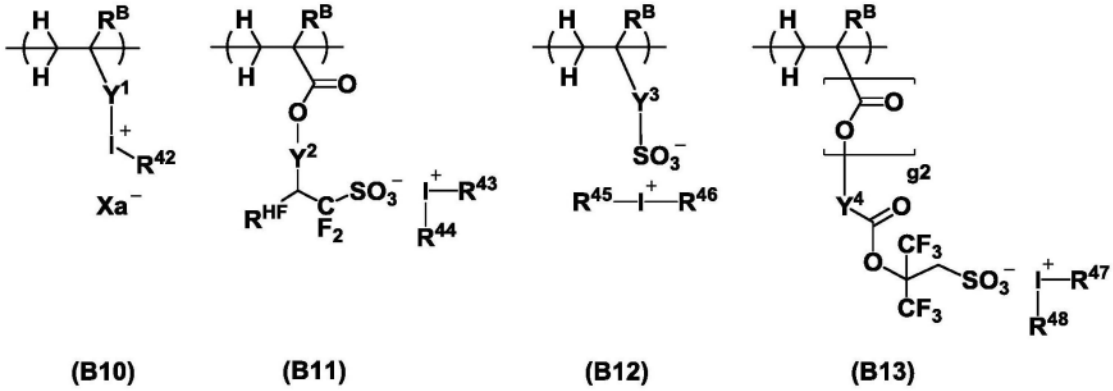
[0327] 前述聚合物，亦可更包含选自下式(B6)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B6。)、下式(B7)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B7。)、下式(B8)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B8。)、下式(B9)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B9。)、下式(B10)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B10。)、下式(B11)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B11。)、下式(B12)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B12。)及下式(B13)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B13。)中的至少1种。此时，可有效地抑制酸扩散，分辨性会提升，且可获得LER经减小的图案。

[0328] [化75]



(B6) (B7) (B8) (B9)

[0329]



(B10) (B11) (B12) (B13)

[0330] 式(B6)～(B13)中，R^B各自独立地为氢原子或甲基。Y^1为单键、碳数1～6的脂肪族亚烃基、亚苯基、亚萘基或将它们组合而得的碳数7～18的基团、-O-Y^{11}-、-C(=O)-O-Y^{11}-或-C(=O)-NH-Y^{11}-，Y^{11}为碳数1～6的脂肪族亚烃基、亚苯基、亚萘基或将它们组合而得的碳数7～18的基团，亦可含有羰基、酯键、醚键或羟基。Y^2为单键或-Y^{21}-C(=O)-O-，Y^{21}为亦可含有杂原子的碳数1～20的亚烃基。Y^3为单键、亚甲基、亚乙基、亚苯基、氟化亚苯基、经三氟甲基取代的亚苯基、-O-Y^{31}-、-C(=O)-O-Y^{31}-或-C(=O)-NH-Y^{31}-，Y^{31}为碳数1～6的脂肪族亚烃基、亚苯基、氟化亚苯基、经三氟甲基取代的亚苯基或将它们组合而得的碳数7～20的基团，亦可含有羰基、酯键、醚键或羟基。Y^4为单键或亦可含有杂原子的碳数1～30的亚烃基。g1及g2各自独立地为0或1，但当Y^4为单键时，g1及g2为0。

[0331] 式(B7)及(B11)中，Y^2为-Y^{21}-C(=O)-O-时，就Y^{21}表示的亦可含有杂原子的亚烃基

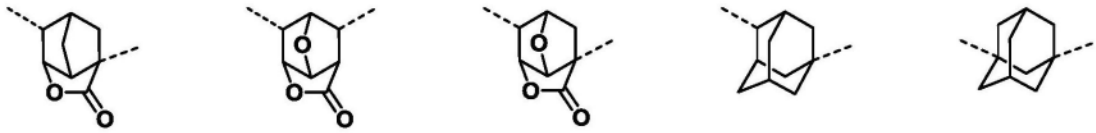
而言,可列举以下所示者,但并不限定于这些。

[0332] [化76]



[0333]





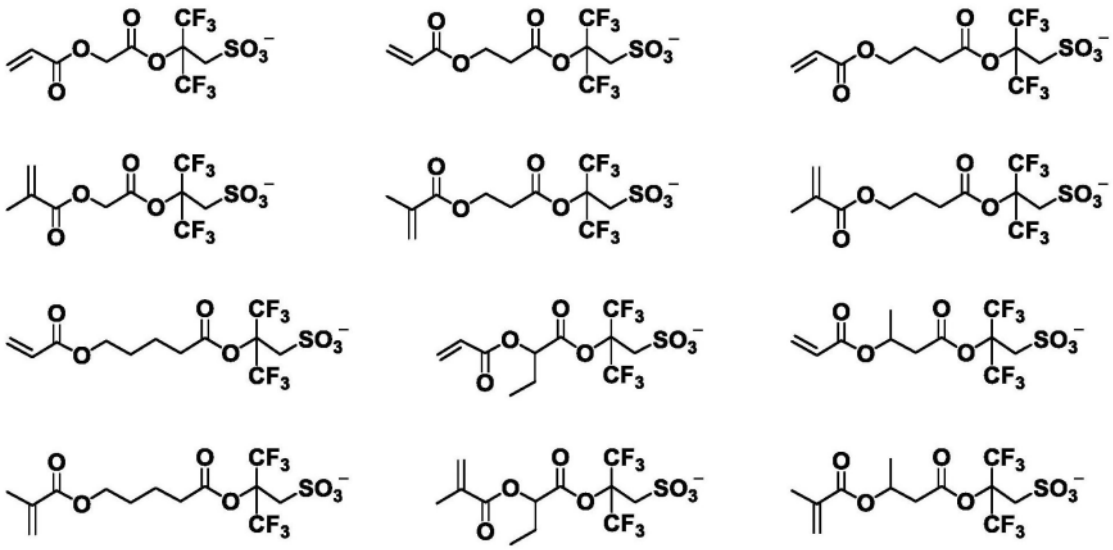
[0334] 式中,虚线为原子键。

[0335] 式(B7)及(B11)中,R^{HF}为氢原子或三氟甲基。在重复单元B7及B11中,就R^{HF}为氢原子时的具体例而言,可列举如日本特开2010-116550号公报中记载者,就R^{HF}为三氟甲基时的具体例而言,可列举如日本特开2010-77404号公报中记载者。就重复单元B8及B12而言,可列举如日本特开2012-246265号公报、日本特开2012-246426号公报中记载的重复单元。

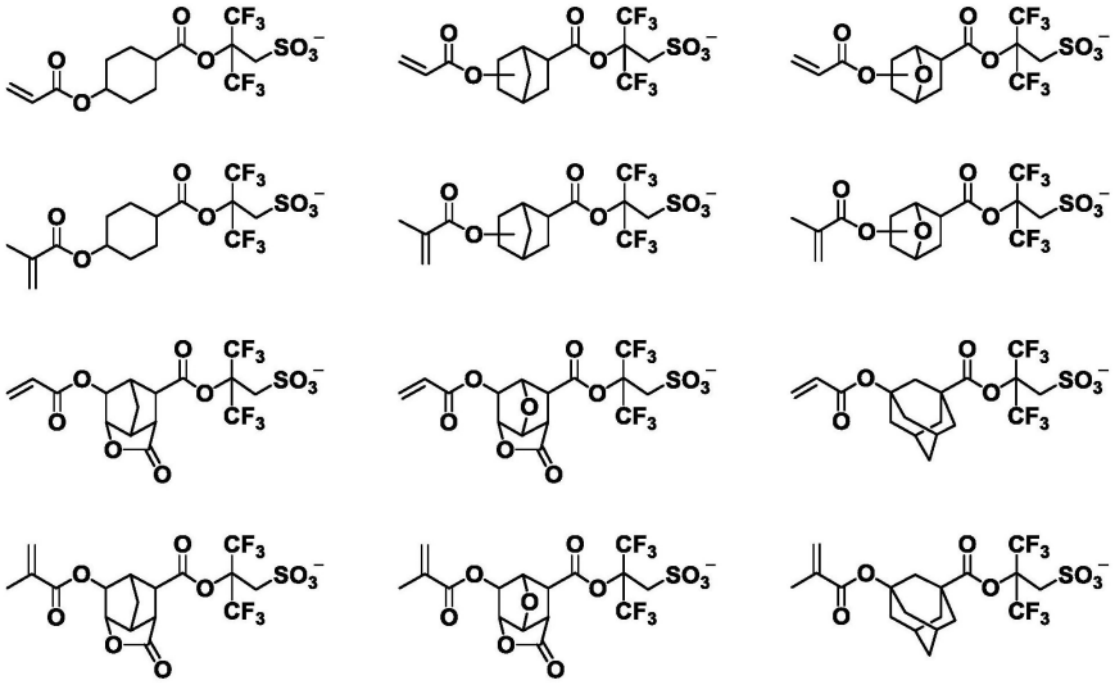
[0336] 式(B6)及(B10)中,Xa^-为非亲核性相对离子。就Xa^-表示的非亲核性相对离子的例子而言,可列举如日本特开2010-113209号公报、日本特开2007-145797号公报中记载的例子。

[0337] 就提供重复单元B9及B13的单体的阴离子的较佳例而言,可列举以下所示者,但并不限定于这些。

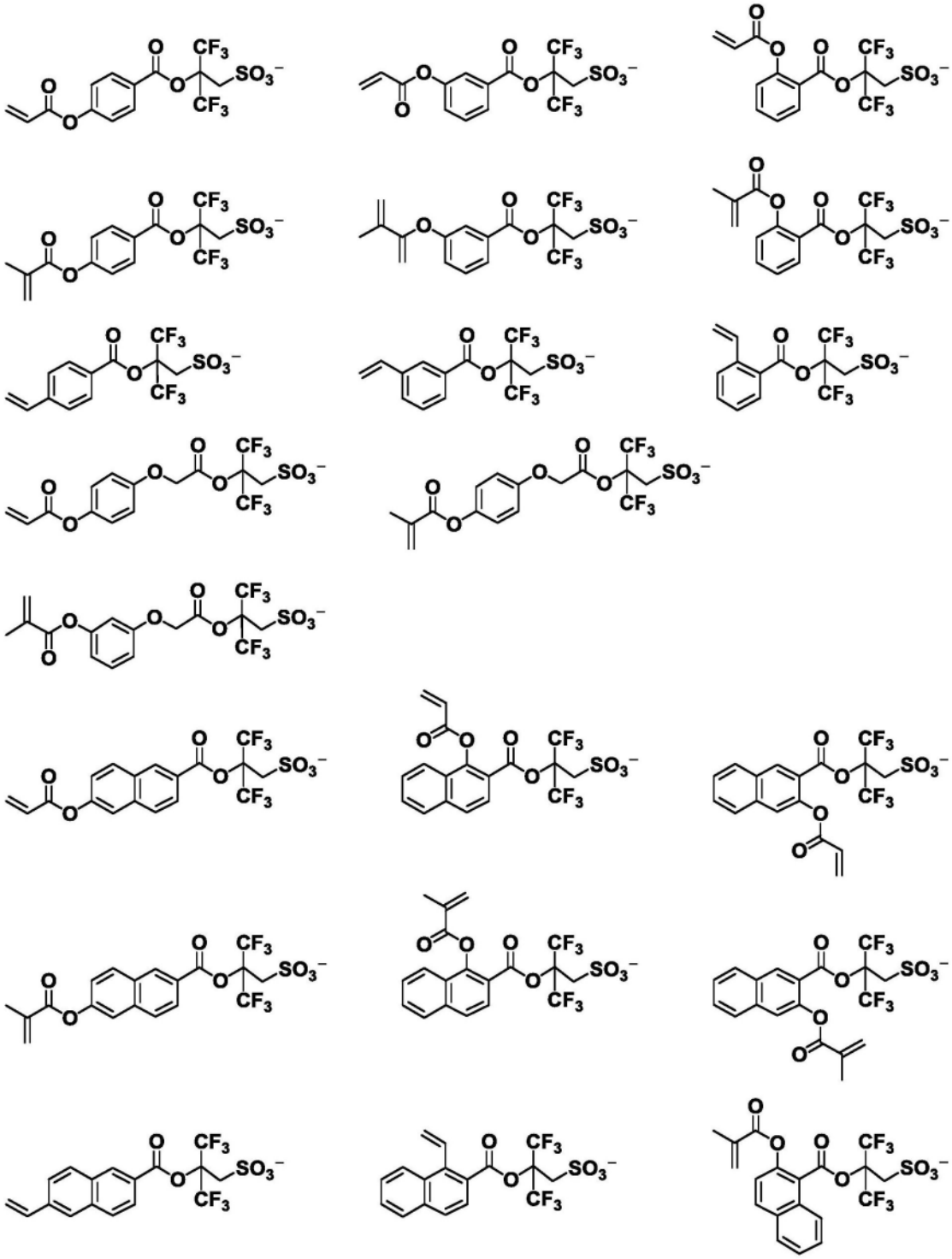
[0338] [化77]



[0339]



[0340] [化78]

[0341] 

[0342] 式(B6)～(B13)中、R^{31}～R^{48}各自独立地为亦可含有杂原子的碳数1～20的烃基。前述烃基可为饱和亦可为不饱和，为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。就其具体例而言，可列举如与式(A1)的说明中就R^3、R^4及R^5表示的烃基而言所例示者为相同者。又，前述烃基的氢原子的一部分或全部亦可被含有氧原子、硫原子、氮原子、卤素原子等杂原子的基团取代，前述烃基的-CH_2-的一部分亦可被含有氧原子、硫原子、氮原子等杂原子的基团取代，其结果，亦可含有羟基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、硝基、羰基、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、卤烷基等。

[0343] 又，R^{31}及R^{32}亦可互相键结而与它们键结的硫原子一起形成环，R^{33}及R^{34}、R^{36}及R^{37}、

或R^{39}及R^{40}亦可互相键结而与它们键结的硫原子一起形成环。就此时形成的环而言，可列举如与在式(A1)的说明中就R^3及R^4相互键结而与它们键结的硫原子可一起形成的环所例示者为相同者。

[0344] 又，就重复单元B7～B9的锍阳离子的具体例而言，可列举和就式(A1)表示的锍盐的阳离子而言所例示者为相同者。就重复单元B11～B13的鎓阳离子的具体例而言，可列举和就式(A2)表示的鎓盐的阳离子而言所例示者为相同者。

[0345] 重复单元B6～B13是会因高能射线的照射而产生酸的单元。据认为通过使这些单元含有于聚合物中，酸扩散会适度地受到抑制，可获得LER及CDU有所改善的图案。又，据认为通过使这些单元含有于聚合物中，在真空中的烘烤时，酸从曝光部挥发并再附着至未曝光部的现象会受到抑制，就LER及CDU的改善、抑制在未曝光部中不期望的脱保护化反应所致的图案缺陷的减少等而言是有效的。包含重复单元B6～B13时，其含量在构成前述聚合物的全部重复单元中为0.5～30摩尔％较为理想。重复单元B6～B13可单独使用1种，亦可将2种以上组合使用。

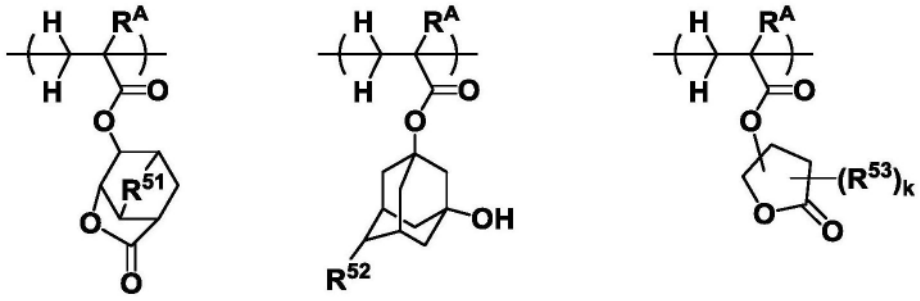
[0346] (B)基础聚合物，亦可为除了重复单元B1以外更包含了选自重复单元B6～B13中的至少1种的聚合物、与包含重复单元B1且不包含重复单元B6～B13的聚合物的混合物。此时，不包含重复单元B6～B13的聚合物的含量相对于包含重复单元B6～B13的聚合物100质量份，为2～5000质量份较为理想，为10～1000质量份更为理想。

[0347] 前述聚合物亦可包含常用的经酸不稳定基团保护的(甲基)丙烯酸酯单元、具有内酯结构、酚性羟基以外的羟基等密接性基团的(甲基)丙烯酸酯单元。可通过这些重复单元来进行抗蚀剂膜的特性的微调整，亦可不包含这些单元。

[0348] 就具有前述密接性基团的(甲基)丙烯酸酯单元的例子而言，可列举如下式(B14)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B14。)、下式(B15)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B15。)及下式(B16)表示的重复单元(以下，亦称作重复单元B16。)。这些单元可辅助性地使用作为不表现酸性，且提供对于基板的密接性的单元、调整溶解性的单元。

[0349] [化79]

[0350]



(B14) (B15) (B16)

[0351] 式(B14)～(B16)中，R^A与前述相同。R^{51}为-O-或亚甲基。R^{52}为氢原子或羟基。R^{53}为碳数1～4的饱和烃基。k为0～3的整数。

[0352] 包含重复单元B14～B16时，其含量在构成前述聚合物的全部重复单元中为0～30摩尔％较为理想，为0～20摩尔％更为理想。重复单元B14～B16可单独使用1种，亦可将2种以上组合使用。

[0353] 前述聚合物，可通过公知的方法，将视需要而经保护基团保护的各单体共聚合，之

后再视需要而进行脱保护反应借此合成。共聚合反应，并不特别限定，较理想为自由基聚合、阴离子聚合。关于这些方法，可参考日本特开2004-115630号公报。

[0354] 前述聚合物的重均分子量(Mw)为1000～50000较为理想，为2000～20000更为理想。若Mw为1000以上，则不会有如以往所知般，图案的顶部变圆而分辨力降低，且LER及CDU劣化的现象发生之虞。另一方面，若Mw为50000以下，则尤其不会在形成图案线宽为100nm以下的图案时有LER及CDU劣化之虞。另外，本发明中的Mw是使用四氢呋喃(THF)或二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂的凝胶渗透层析仪(GPC)所得的聚苯乙烯换算测定值。

[0355] 前述聚合物，其分子量分布(Mw/Mn)为1.0～2.0，尤以1.0～1.8的窄分散较为理想。如此般而为窄分散时，不会有在显影后于图案上产生异物、图案的形状恶化之虞。

[0356] [(C)淬灭剂]

[0357] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物包含作为(C)成分的淬灭剂较为理想。就前述淬灭剂而言，可列举如已知型的碱性化合物。就已知型的碱性化合物而言，可列举如1级、2级、3级的脂肪族胺类、混成胺类、芳香族胺类、杂环胺类、具有羧基的含氮化合物、具有磺酰基的含氮化合物、具有羟基的含氮化合物、具有羟基苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物、酰胺类、酰亚胺类、氨基甲酸酯类等。尤其，为日本特开2008-111103号公报的段落[0146]～[0164]中记载的1级、2级、3级的胺化合物，特别是具有羟基、醚键、酯键、内酯环、氰基、磺酸酯键的胺化合物或日本专利第3790649号公报中记载的具有氨基甲酸酯基的化合物等较为理想。就较佳者而言，可列举如三[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺、三[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺-N-氧化、二丁基氨基苯甲酸、吗啉衍生物、咪唑衍生物等。通过添加此种碱性化合物，例如可更为抑制抗蚀剂膜中的酸的扩散速度、补正形状。

[0358] 又，就前述淬灭剂而言，可列举如日本特开2008-158339号公报中记载的α位未经氟化的羧酸的锍盐、鎓盐、铵盐等鎓盐。α位经氟化的磺酸、酰亚胺酸或甲基化酸为了使酸不稳定基团脱保护为必要者，但通过与α位未经氟化的鎓盐的盐交换会放出α位未经氟化的羧酸。α位未经氟化的羧酸因为几乎不会引发脱保护反应，所以是作为淬灭剂而发挥功能的。

[0359] 就α位未经氟化的羧酸的鎓盐而言，例可列举如下式(C1)表示者。

[0360] [化80]

[0361] $R^{61}-CO_2^-Mq^+$ (C1)

[0362] 式(C1)中，R^{61}为亦可含有氢原子或杂原子的碳数1～40的烃基，但排除键结于羧基的α位的碳原子的氢原子被氟原子或氟烷基取代者。

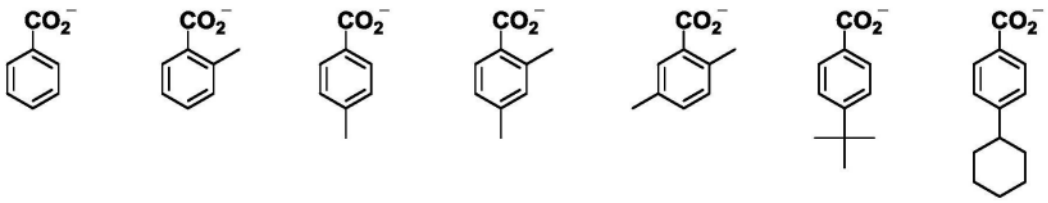
[0363] 前述烃基可为饱和亦可为不饱和，为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。就其具体例而言，可列举如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等碳数1～40的烷基；环戊基、环己基、环戊基甲基、环戊基乙基、环戊基丁基、环己基甲基、环己基乙基、环己基丁基、降莰基、三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸基、金刚烷基、金刚烷基甲基等碳数3～40的环式饱和烃基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳数2～40的烯基；环己烯基等碳数3～40的环式不饱和脂肪族烃基；苯基、萘基、烷基苯基(2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-叔丁基苯基、4-正丁基苯基等)、二烷基苯基(2,4-二甲基苯基、2,4,6-三异丙基苯基等)、烷基萘基(甲基萘基、乙基萘基等)、二烷基萘基(二甲基萘基、二乙基萘基等)等碳数6～40的芳基；苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等碳数7～40的芳烷基等。

[0364] 又，前述烃基的氢原子的一部分或全部亦可被含有氧原子、硫原子、氮原子、卤素原子等杂原子的基团取代，前述烃基的-CH_2-的一部分亦可被含有氧原子、硫原子、氮原子等杂原子的基团取代，其结果，亦可含有羟基、氰基、羰基、醚键、硫醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、卤烷基等。就包含杂原子的烃基而言，可列举如噻吩基等杂芳基；4-羟基苯基、4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-叔丁氧基苯基、3-叔丁氧基苯基等烷氧基苯基；甲氧基萘基、乙氧基萘基、正丙氧基萘基、正丁氧基萘基等烷氧基萘基；二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基；2-苯基-2-氧代乙基、2-(1-萘基)-2-氧代乙基、2-(2-萘基)-2-氧代乙基等2-芳基-2-氧代乙基等芳基氧代烷基等。

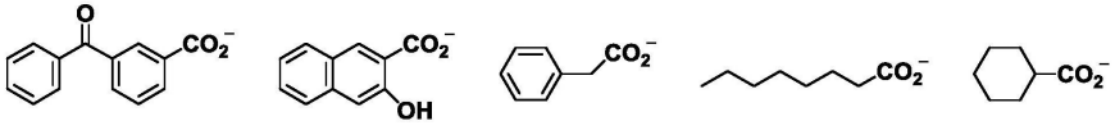
[0365] 式(C1)中，Mq^+是鎓阳离子。就前述鎓阳离子而言，为锍阳离子、鏻阳离子或铵阳离子较为理想，为锍阳离子或鏻阳离子更为理想。就前述锍阳离子的具体例而言，可列举如与就式(A1)表示的锍盐的阳离子而言所例示者为相同者。就前述鏻阳离子的具体例而言，可列举如与就式(A2)表示的鏻盐的阳离子而言所例示者为相同者。

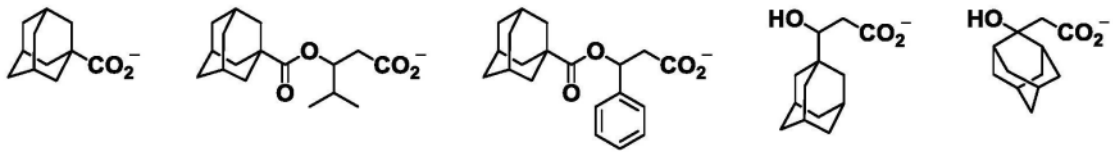
[0366] 就式(C1)表示的鎓盐的阴离子而言，可列举以下所示者，但并不限定于这些。

[0367] [化81]

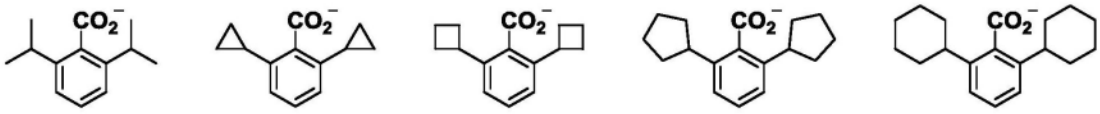


[0368]

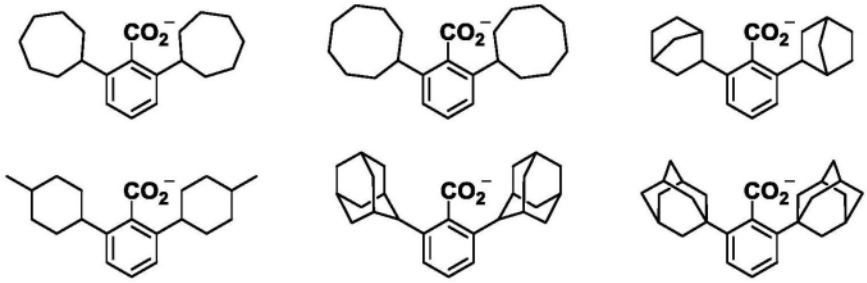




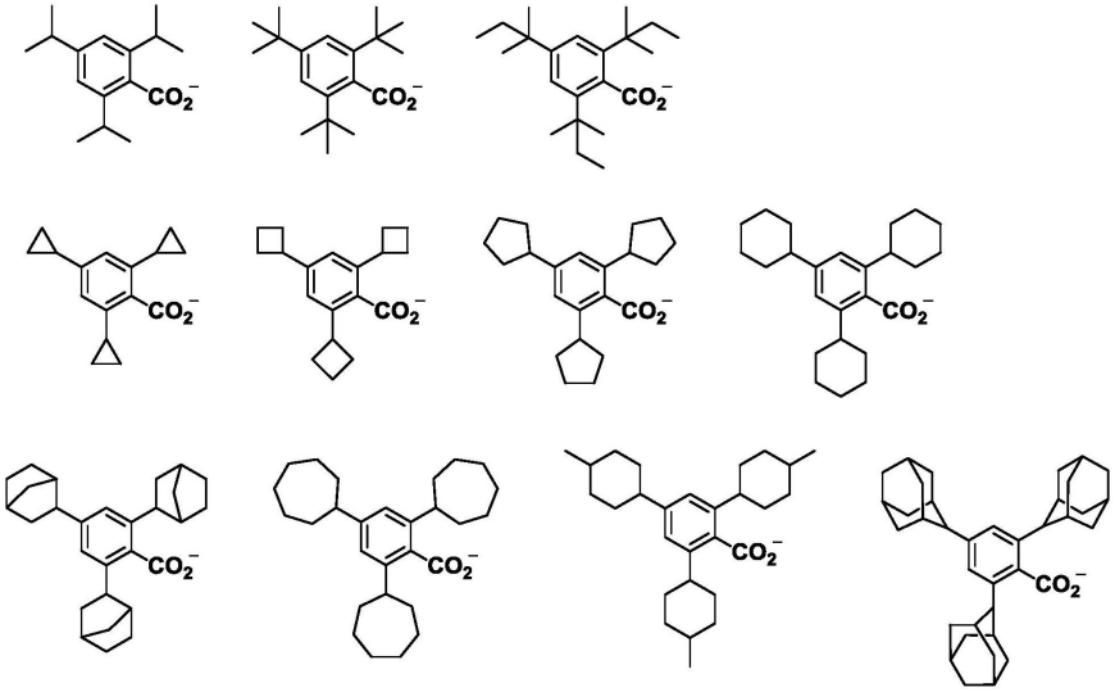
[0369] [化82]



[0370]

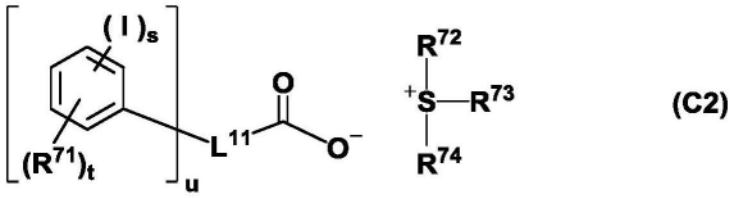


[0371] [化83]

[0372] 

[0373] 就前述淬灭剂而言，亦可理想地使用下式(C2)表示的含碘化苯环的羧酸的锍盐。

[0374] [化84]

[0375] 

(C2)

[0376] 式(C2)中，s为1～5的整数。t为0～3的整数。u为1～3的整数。

[0377] 式(C2)中，R^{71}为羟基、氟原子、氯原子、溴原子、氨基、硝基、氰基、或氢原子的一部分或全部亦可被卤素原子取代的碳数1～6的饱和烃基、碳数1～6的饱和烃氧基、碳数2～6的饱和烃羰氧基或碳数1～4的饱和烃磺酰氧基、或-N(R^{71A})-C(=O)-R^{71B}或-N(R^{71A})-C(=O)-O-R^{71B}。R^{71A}为氢原子或碳数1～6的饱和烃基。R^{71B}为碳数1～6的饱和烃基或碳数2～8的不饱和脂肪族烃基。t及/或u为2以上时，各R^{71}可互相相同亦可相异。

[0378] 式(C2)中，L^{11}为单键或碳数1～20的(u+1)价的连接基团，亦可含有选自醚键、羰基、酯键、酰胺键、磺内酯环、内酰胺环、碳酸酯键、卤素原子、羟基及羧基中的至少1种。前述饱和烃基、饱和烃氧基、饱和烃羰氧基及饱和烃磺酰氧基为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。

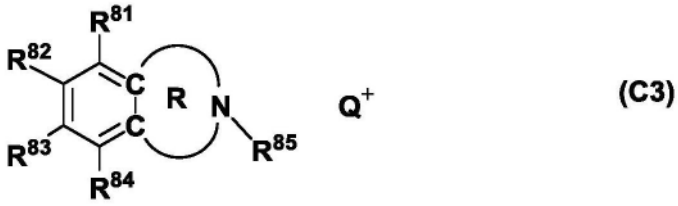
[0379] 式(C2)中，R^{72}、R^{73}及R^{74}各自独立地为卤素原子、或亦可含有杂原子的碳数1～20的烃基。前述烃基可为饱和亦可为不饱和，为直链状、分支状、环状中的任一者皆可。就其具体例而言，可列举如碳数1～20的烷基、碳数2～20的烯基、碳数6～20的芳基、碳数7～20的芳烷基等。又，前述烃基的氢原子的一部分或全部亦可被羟基、羧基、卤素原子、氧代、氰基、硝基、磺内酯环、磺酸基或含锍盐的基团取代，前述烃基的-CH_2-的一部分亦可被醚键、酯键、羰基、酰胺键、碳酸酯键或磺酸酯键取代。又，R^{72}及R^{73}亦可互相键结而与它们键结的硫原子一起形成环。

[0380] 就式(C2)表示的化合物的具体例而言，可列举如日本特开2017-219836号公报中

记载者。式(C2)表示的化合物是高吸收且增感效果高，酸扩散控制效果也高。

[0381] 就前述淬灭剂而言，亦可使用下式(C3)表示的含氮原子的羧酸盐型化合物。

[0382] [化85]

[0383] 

(C3)

[0384] 式(C3)中，R^{81}～R^{84}各自独立地为氢原子、$-L^{12}-CO_2^-$、或亦可含有杂原子的碳数1～20的烃基。R^{81}与R^{82}、R^{82}与R^{83}、或R^{83}与R^{84}亦可互相键结而与它们键结的碳原子一起形成环。L^{12}为单键或亦可含有杂原子的碳数1～20的亚烃基。R^{85}为氢原子或亦可含有杂原子的碳数1～20的烃基。

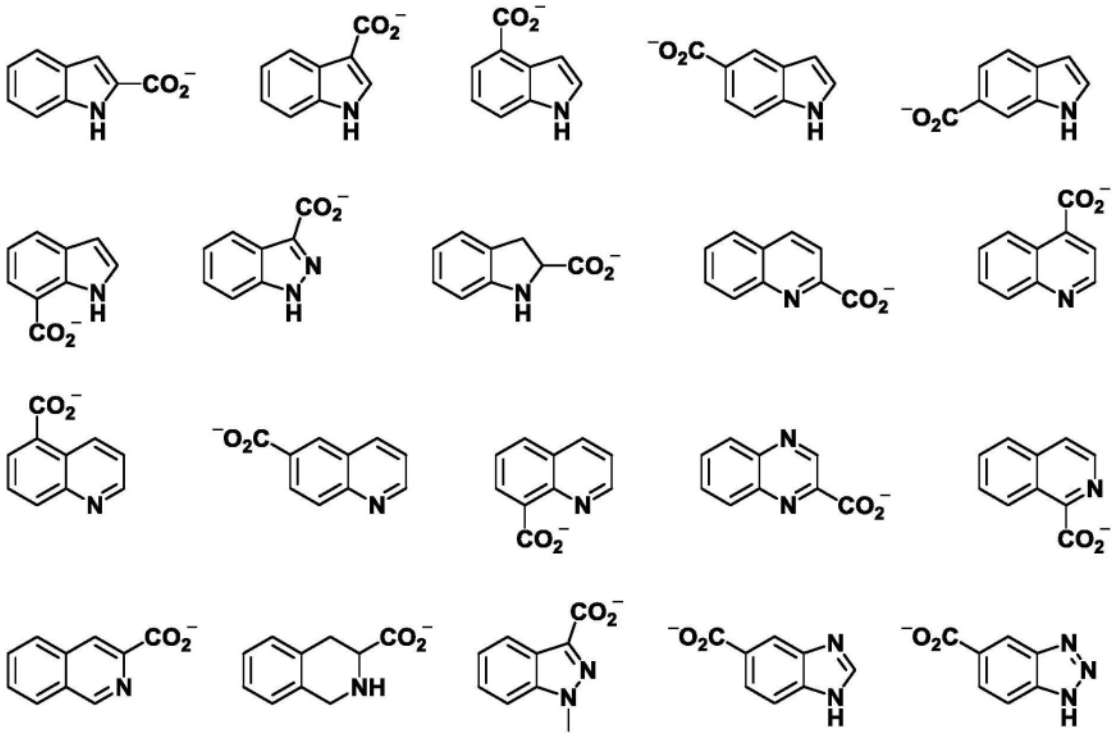
[0385] 式(C3)中，环R为包含式中的碳原子及氮原子的碳数2～6的环，键结于该环的碳原子的氢原子的一部分或全部亦可被碳数1～20的烃基、或$-L^{12}-CO_2^-$取代，该环的碳原子的一部分亦可被硫原子、氧原子或氮原子取代。前述环可为脂环亦可为芳香环，又，为5员环或6员环较为理想，就其具体例而言，可列举如吡啶环、吡咯环、吡咯烷环、哌啶环、吡唑环、咪唑啉环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、咪唑啉环、噁唑环、噻唑环、吗啉环、噻嗪环、三唑环等。

[0386] 式(C3)表示的羧酸鎓盐具有至少1个$-L^{12}-CO_2^-$基团。亦即，R^{81}～R^{84}之中至少一者为$-L^{12}-CO_2^-$，及/或键结于环R的碳原子的氢原子中的至少一者被$-L^{12}-CO_2^-$取代。

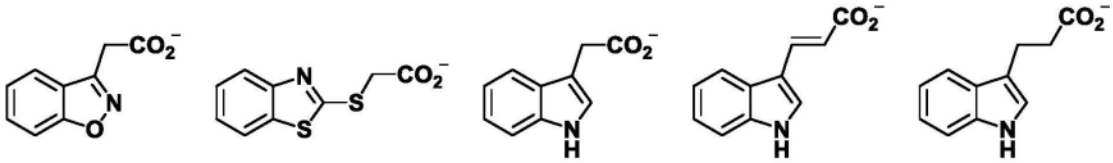
[0387] 式(C3)中，Q^+是锍阳离子、鏻阳离子或铵阳离子，但为锍阳离子较为理想。就前述锍阳离子的具体例而言，可列举如与就式(A1)表示的锍盐的阳离子所例示者为相同者。

[0388] 就式(C3)表示的化合物的阴离子而言，可列举以下所示者，但并不限定于这些。

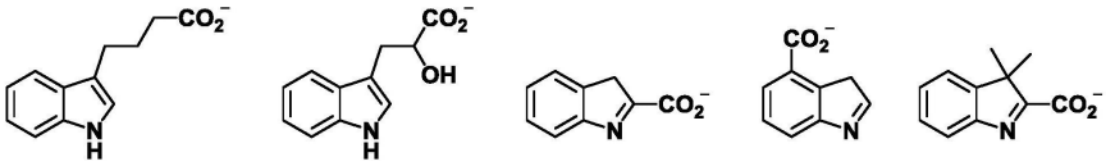
[0389] [化86]

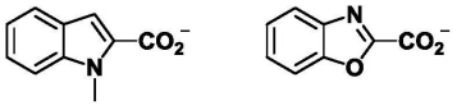
[0390] 

[0391] [化87]

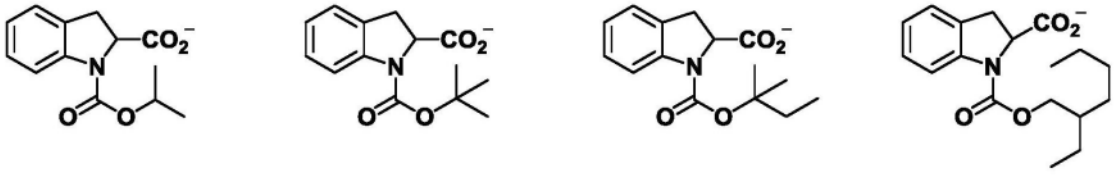


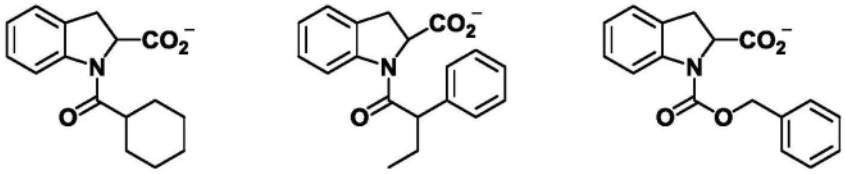
[0392]



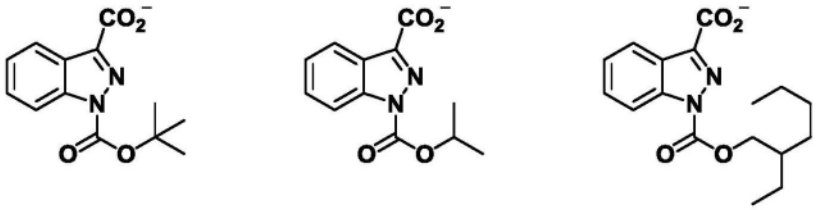


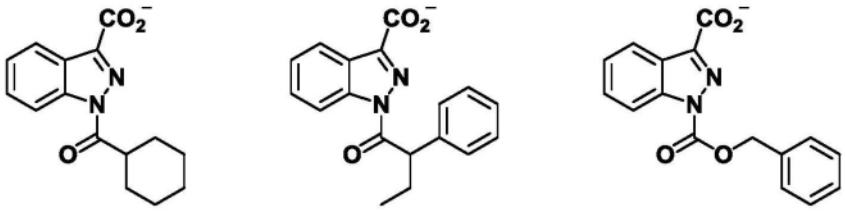
[0393] [化88]



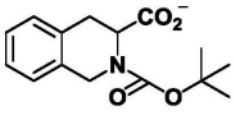
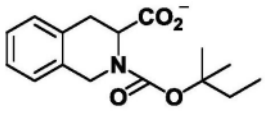
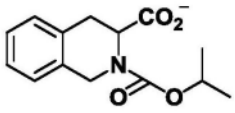
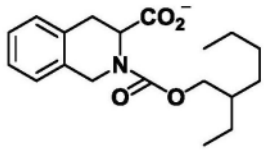


[0394]

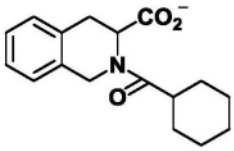
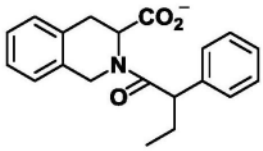
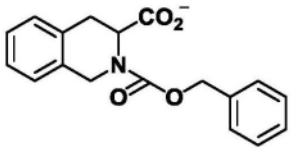




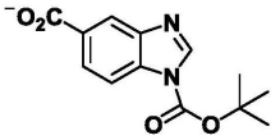
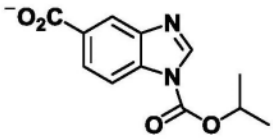
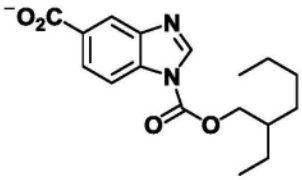
[0395] [化89]

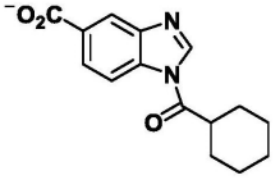
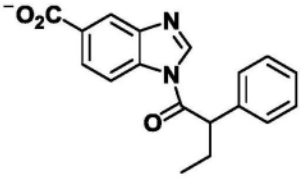
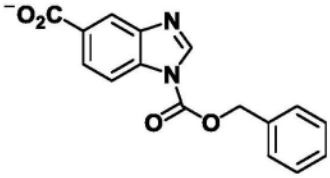
[0396]

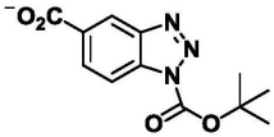
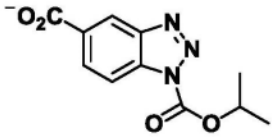
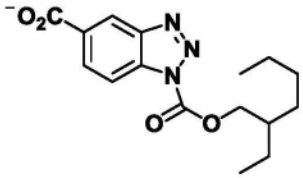
[0397] [化90]

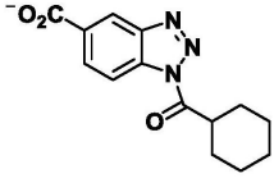
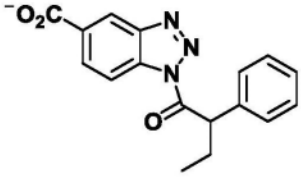
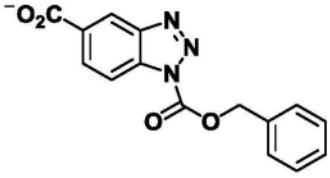
[0398]

[0399] [化91]

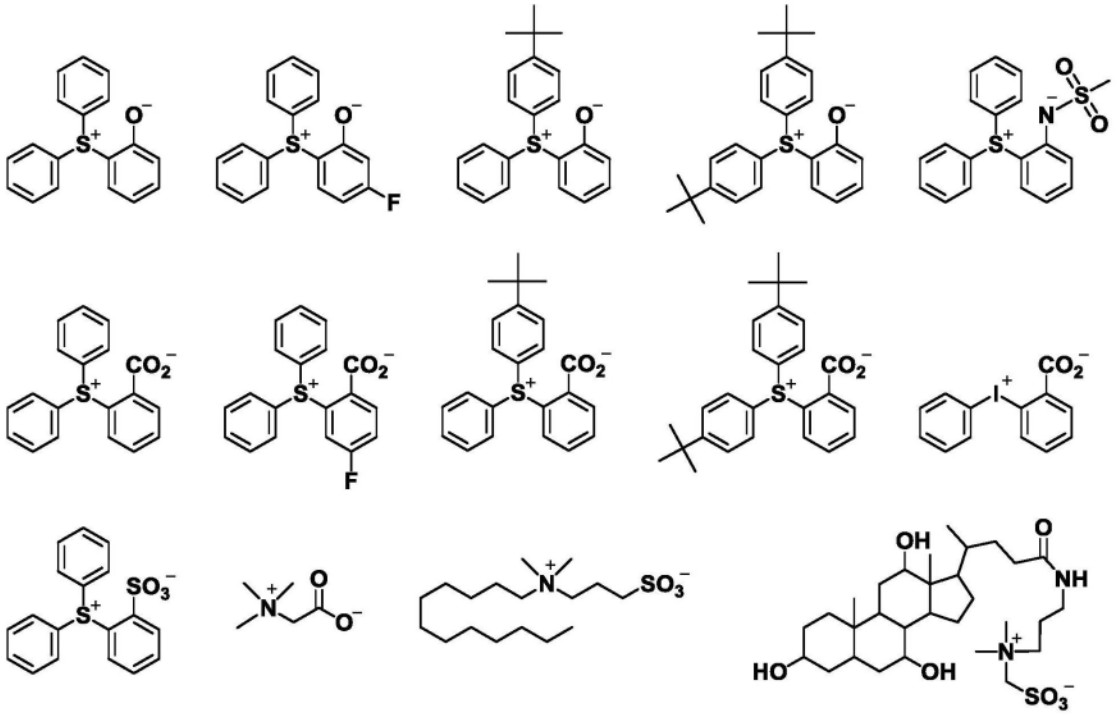




[0400]

[0401] 又,就前述淬灭剂而言,亦可使用弱酸的甜菜碱型化合物。就其具体例而言,可列举以下所示者,但并不限定于这些。

[0402] [化92]

[0403] 

[0404] 就前述淬灭剂而言，可更列举如日本特开2008-239918号公报中记载的聚合物型的淬灭剂。其通过配向于抗蚀剂膜的表面来使抗蚀剂图案的矩形性提高。聚合物型淬灭剂亦具有防止在应用浸润曝光用的保护膜时的图案的膜损失、图案顶部的圆化的效果。

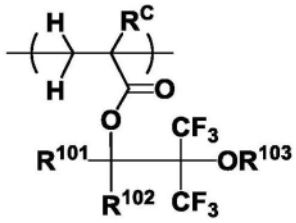
[0405] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物包含(C)淬灭剂时，其含量相对于(B)基础聚合物80质量份为0～50质量份较为理想，为0.1～40质量份更为理想。(C)淬灭剂可单独使用1种，亦可将2种以上组合使用。

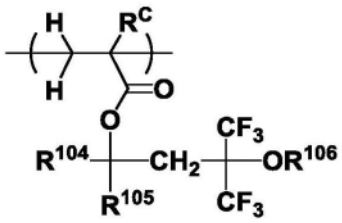
[0406] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物同时包含(A)成分的酸产生剂及(C)成分的淬灭剂时，相对于淬灭剂的光酸产生剂的含有比例((A)/(C))为以按质量比计会成为未达6的方式来含有较为理想，以会成为未达5的方式来含有更为理想，以会成为未达4的方式来含有更甚理想。若酸产生剂相对于前述化学增幅正型抗蚀剂组成物中含有的淬灭剂的含有比例落在前述范围的话，则可充分抑制酸扩散，可获得优异的分辨性、尺寸均匀性。

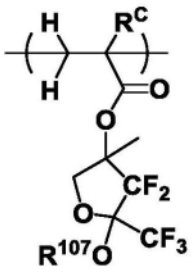
[0407] [(D)含氟原子的聚合物]

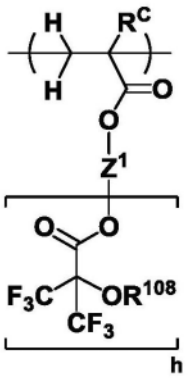
[0408] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物，为了高对比度化，屏蔽高能射线照射时的酸的化学耀斑及在将抗静电膜材料涂布于抗蚀剂膜上的制程时的来自于抗静电膜的酸的混合，并抑制非预期的不希望的图案劣化，亦可就(D)成分而言含有含氟原子的聚合物，该含氟原子的聚合物包含选自下式(D1)表示的重复单元、下式(D2)表示的重复单元、下式(D3)表示的重复单元及下式(D4)表示的重复单元(以下，亦分别称作重复单元D1、D2、D3及D4。)中的至少1种，并亦可更包含选自下式(D5)表示的重复单元及下式(D6)表示的重复单元(以下，亦分别称作重复单元D5及D6。)中的至少1种。前述含氟原子的聚合物因为亦具有表面活性剂的功能，所以能防止会在显影制程中生成的不溶物再附着于基板，故亦可发挥针对显影缺陷的效果。

[0409] [化93]



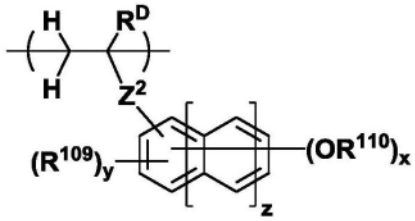


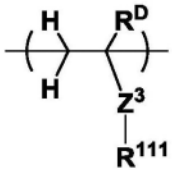




[0410]

(D1) (D2) (D3) (D4)





(D5) (D6)

[0411] 式(D1)～(D6)中,R^C各自独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。R^D各自独立地为氢原子或甲基。R^{101}、R^{102}、R^{104}及R^{105}各自独立地为氢原子或碳数1～10的饱和烃基。R^{103}、R^{106}、R^{107}及R^{108}各自独立地为氢原子、碳数1～15的烃基、碳数1～15的氟化烃基或酸不稳定基团,R^{103}、R^{106}、R^{107}及R^{108}为烃基或氟化烃基时,碳-碳键之间亦可插入了醚键或羰基。R^{109}为氢原子、或碳-碳键之间亦可插入了含有杂原子的基团的直链状或分支状的碳数1～5的烃基。R^{110}为碳-碳键之间亦可插入了含有杂原子的基团的直链状或分支状的碳数1～5的烃基。R^{111}为至少1个氢原子被氟原子取代的碳数1～20的饱和烃基,该饱和烃基的$-CH_2-$的一部分亦可被酯键或醚键取代。x为1～3的整数。y为满足$0\leq y\leq 5+2z-x$的整数。z为0或1。h为1～3的整数。Z^1为碳数1～20的(h+1)价的烃基或碳数1～20的(h+1)价的氟化烃基。Z^2为单键、*-C(=O)-O-或*-C(=O)-NH-。*为与主链的碳原子的原子键。Z^3为单键、-O-、*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-或*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-。Z^{31}为单键或碳数1～10的饱和亚烃基。Z^{32}为单键、酯键、醚键或磺酰胺键。*为与主链的碳原子的原子键。

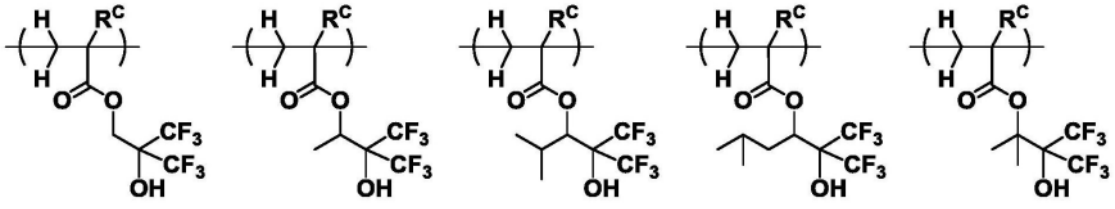
[0412] 式(D1)及(D2)中,就R^{101}、R^{102}、R^{104}及R^{105}表示的碳数1～10的饱和烃基而言,可列举如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等碳数1～10的烷基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基、金刚烷基、降莰基等碳数3～10的环式饱和烃基。这些之中,为碳数1～6的饱和烃基较为理想。

[0413] 式(D1)～(D4)中,就R^{103}、R^{106}、R^{107}及R^{108}表示的碳数1～15的烃基而言,可列举如碳数1～15的烷基、碳数2～15的烯基、碳数2～15的炔基等,为碳数1～15的烷基较为理想。就前述烷基而言,除了前述者以外,可列举如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基等。又,就氟化烃基而言,可列举如键结于前述烃基的碳原子上的氢原子的一部分或全部被氟原子取代而成的基。

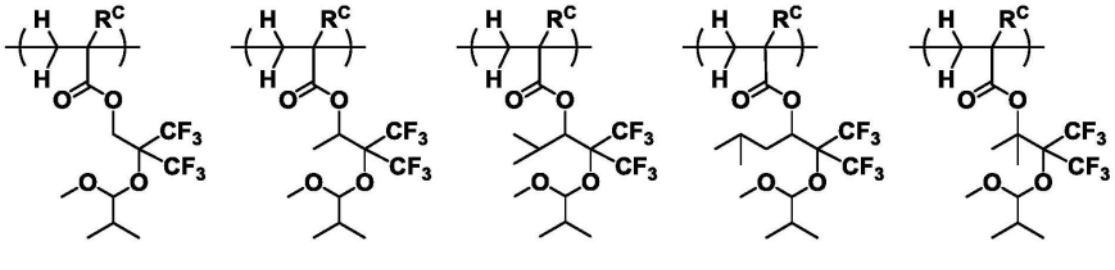
[0414] 式(D4)中,就Z^1表示的碳数1～20的(h+1)价的烃基而言,可列举如从碳数1～20的烷基或碳数3～20的环式饱和烃基再去除h个氢原子而成的基团。又,就Z^1表示的碳数1～20的(h+1)价的氟化烃基而言,可列举如前述(h+1)价的烃基的至少1个氢原子被氟原子取代而成的基团。

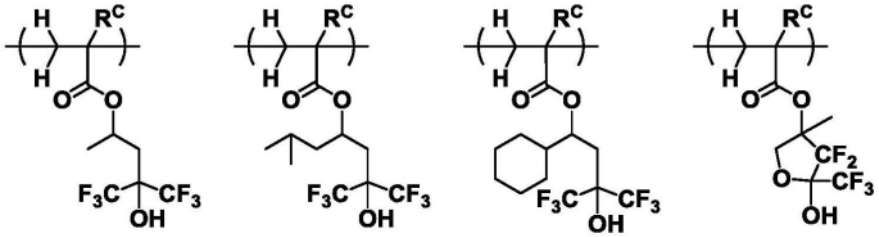
[0415] 就重复单元D1～D4的具体例而言,可列举以下所示者,但并不限定于这些。另外,下式中,R^C与前述相同。

[0416] [化94]

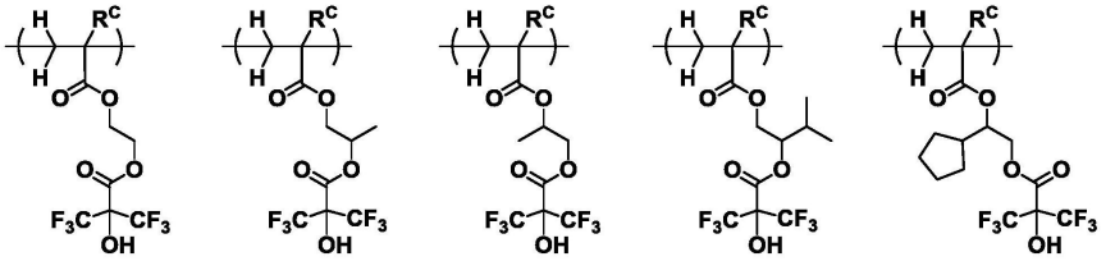


[0417]

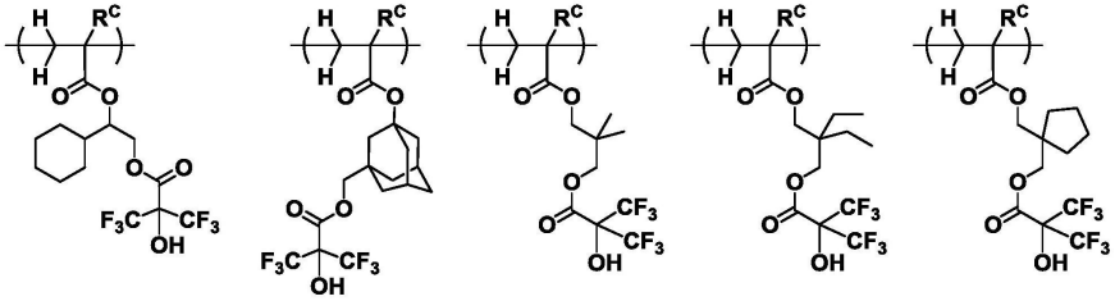




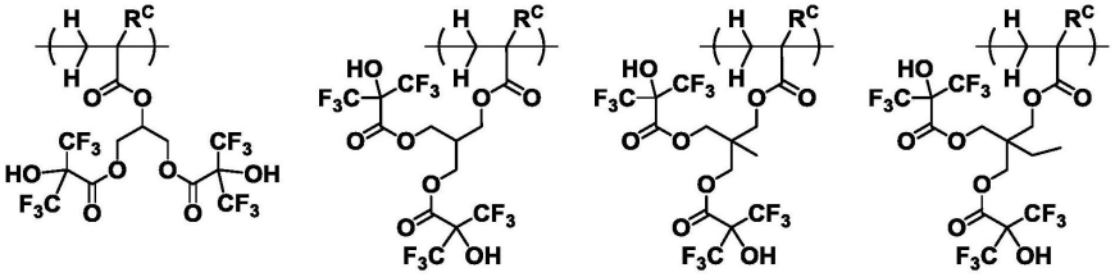
[0418] [化95]



[0419]



[0420] [化96]

[0421] 

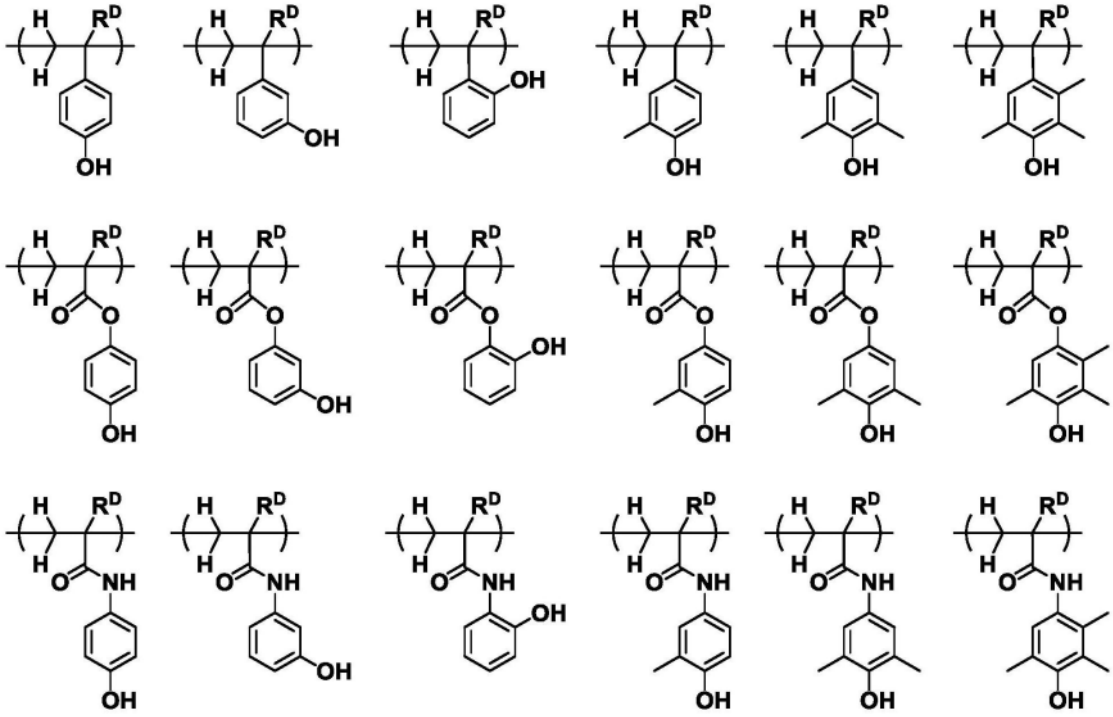
[0422] 式(D5)中,就R^{109}及R^{110}表示的碳数1～5的烃基而言,可列举如烷基、烯基、炔基等,但为烷基较为理想。就前述烷基而言,可列举如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基等。又,前述烃基的碳-碳键之间亦可插入了含有氧原子、硫原子、氮原子等杂原子的基团。

[0423] 式(D5)中,-OR^{109}为亲水性基较为理想。此时,就R^{109}而言为氢原子、碳-碳键之间插入了氧原子的碳数1～5的烷基等较为理想。

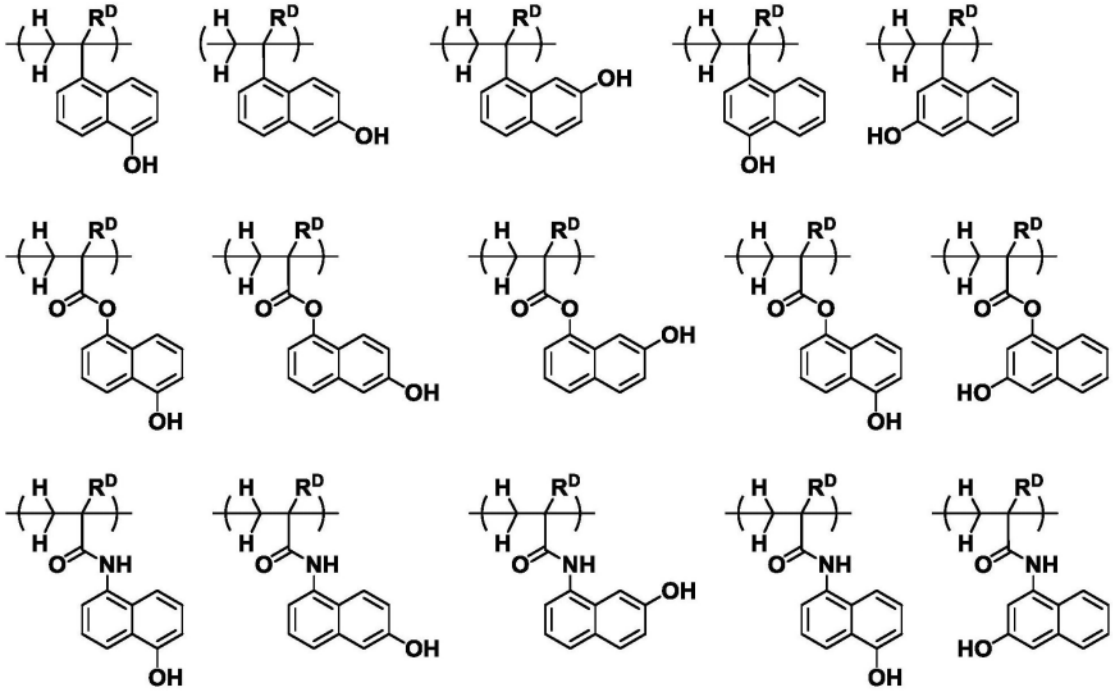
[0424] 式(D5)中,Z^2为*-C(=O)-O-或*-C(=O)-NH-较为理想。然后,R^D为甲基较为理想。通过Z^2中存在羰基,来自抗静电膜的酸的捕捉性能会提升。又,若R^D为甲基,会成为玻璃转移温度(Tg)更高的刚硬的聚合物,故酸的扩散会受到抑制。借此,会成为抗蚀剂膜的经时稳定性良好者,亦不会有分辨力、图案形状劣化的情形。

[0425] 就重复单元D5而言,可列举以下所示者,但并不限定于这些。另外,下式中,R^D与前述相同。

[0426] [化97]

[0427] 

[0428] [化98]

[0429] 

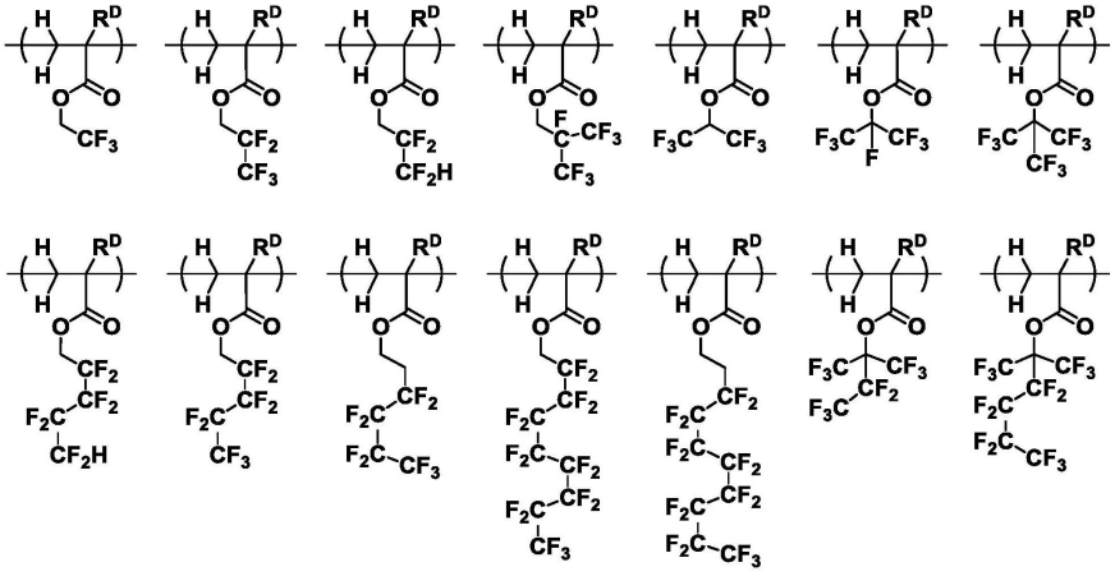
[0430] 式(D6)中,Z^3表示的碳数1～10的饱和亚烃基为直链状、分支状、环状中的任一者皆可,就其具体例而言,可列举如甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,1-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-2,3-二基、丁烷-1,4-二基、1,1-二甲基乙烷-1,2-二基等。

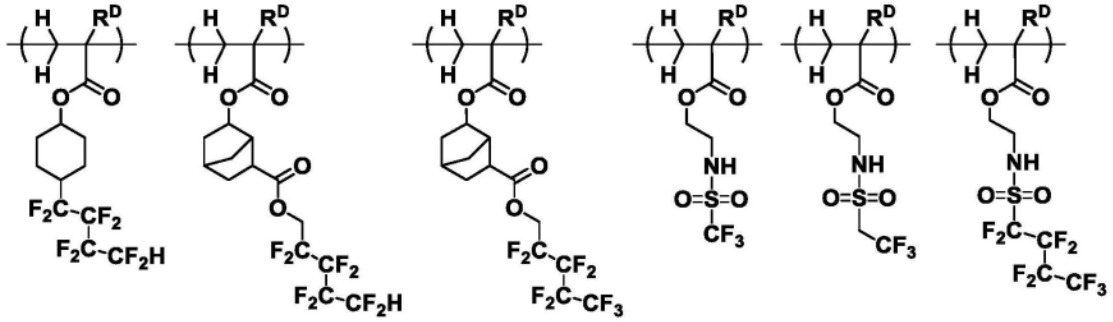
[0431] 式(D6)中,R^{111}表示的至少1个氢原子被氟原子取代而成的碳数1～20的饱和烃基,为直链状、分支状、环状中的任一者皆可,就其具体例而言,可列举如碳数1～20的烷基或碳数3～20的环式饱和烃基中的至少1个氢原子被氟原子取代而成者。

[0432] 就重复单元D6而言,可列举以下所示者,但并不限定于这些。另外,下式中,R^D与前述相同。

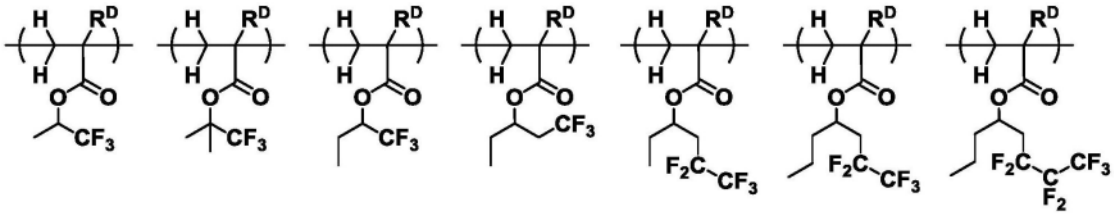
[0433] [化99]

[0434]

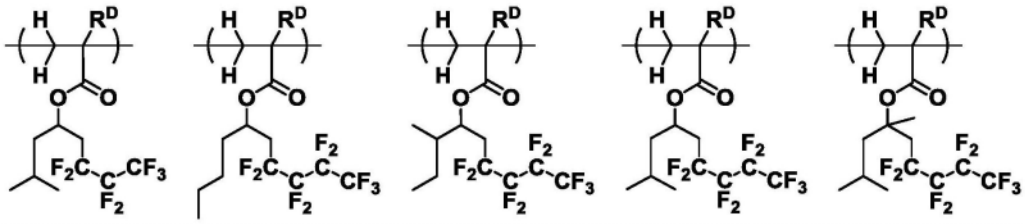




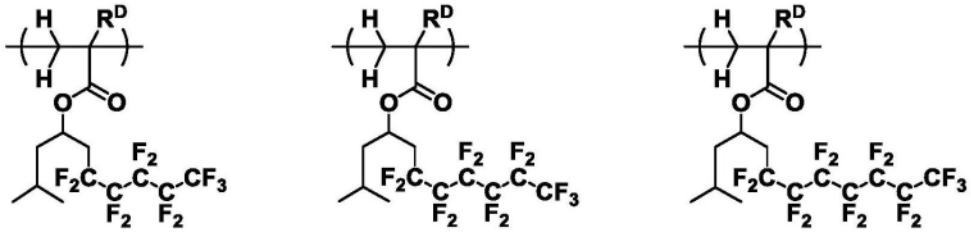
[0435] [化100]

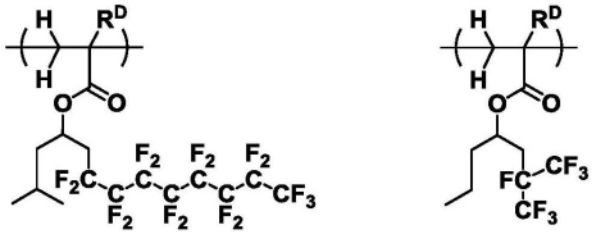


[0436]

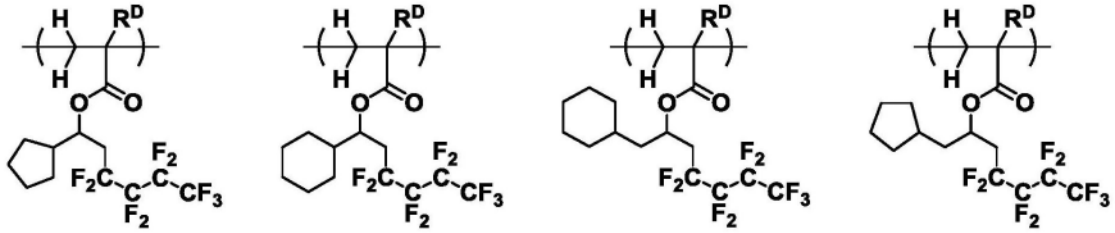


[0437] [化101]

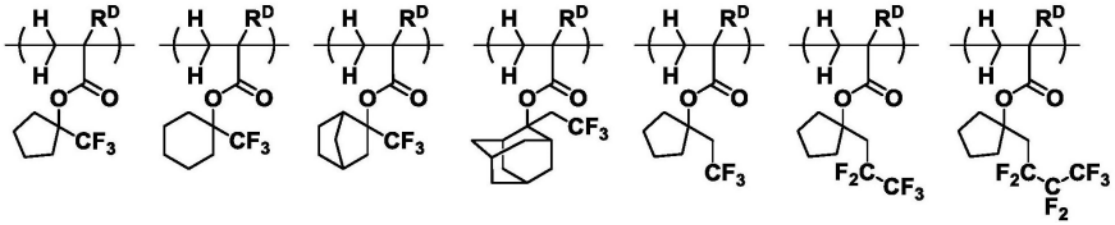


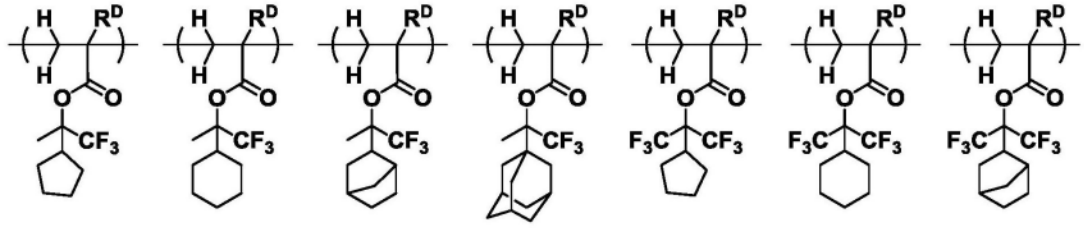


[0438]

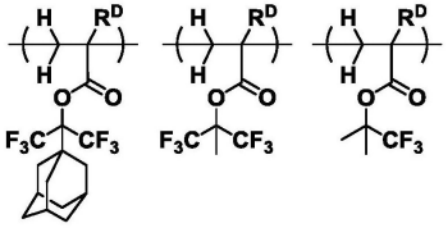


[0439] [化102]





[0440]



[0441] 重复单元D1～D4的含量在前述含氟原子的聚合物的全部重复单元中为15～95摩尔%较为理想,为20～85摩尔%更为理想。重复单元D5及/或D6的含量,在前述含氟原子的聚合物的全部重复单元中为5～85摩尔%较为理想,为15～80摩尔%更为理想。重复单元D1～D6可单独使用1种,亦可将2种以上组合使用。

[0442] 前述含氟原子的聚合物亦可包含前述重复单元以外的其他重复单元。就此种重复单元而言，可列举如日本特开2014-177407号公报的段落[0046]～[0078]中记载的重复单元等。前述含氟原子的聚合物包含其他重复单元时，其含量为前述含氟原子的聚合物的全部重复单元中的50摩尔％以下较为理想。

[0443] 前述含氟原子的聚合物，可通过公知的方法使视需要经保护基团保护后的各单体共聚合，之后再视需要进行脱保护反应，借此合成。共聚合反应并不特别限定，较理想为自由基聚合、阴离子聚合。关于这些方法，可参考日本特开2004-115630号公报。

[0444] 前述含氟原子的聚合物的Mw为2000～50000较为理想，为3000～20000更为理想。若Mw未达2000，会有助长酸的扩散，分辨性劣化、经时稳定性受损的情形。若Mw过大，会有对于溶剂的溶解度会变小，发生涂布缺陷的情形。又，前述含氟原子的聚合物的Mw/Mn为1.0～2.2较为理想，为1.0～1.7更为理想。

[0445] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物包含(D)含氟原子的聚合物时，其含量相对于(B)基础聚合物80质量份为0.01～30质量份较为理想，为0.1～20质量份更为理想，为0.5～10质量份更甚理想。(D)含氟原子的聚合物可单独使用1种，亦可将2种以上组合使用。

[0446] [(E)有机溶剂]

[0447] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物亦可包含作为(E)成分的有机溶剂。就前述有机溶剂而言，只要是可溶解各成分者并无特别限定。就此种有机溶剂而言，可列举如日本特开2008-111103号公报的段落[0144]～[0145]中记载的环己酮、环戊酮、甲基-2-正戊酮、2-庚酮等酮类；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙酮醇等醇类；丙二醇单甲醚(PGME)、乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚类；丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、乳酸乙酯(EL)、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醇单叔丁基醚乙酸酯等酯类；γ-丁内酯等内酯类；及它们的混合溶剂。使用缩醛系的酸不稳定基团时，为了使缩醛的脱保护反应加速，亦可加入高沸点的醇系溶剂，具体而言，亦可加入高二乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇等。

[0448] 这些有机溶剂中，为1-乙氧基-2-丙醇、PGMEA、PGME、环己酮、EL、γ-丁内酯、及它们的混合溶剂较为理想。

[0449] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物中，(E)有机溶剂的含量相对于(B)基础聚合物80质量份为200～10000质量份较为理想，为400～5000质量份更为理想。(E)有机溶剂可单独使用1种，亦可将2种以上混合使用。

[0450] [(F)表面活性剂]

[0451] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物，为了使对基板的涂布性提升，亦可包含惯用的表面活性剂。前述表面活性剂如日本特开2004-115630号公报中记载的多数例子般有多数者是公知的，可参考它们并进行选择。本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物中，(F)表面活性剂的含量相对于(B)基础聚合物80质量份为0～5质量份较为理想。(F)表面活性剂可单独使用1种，亦可将2种以上组合使用。

[0452] [抗蚀剂图案形成方法]

[0453] 本发明的抗蚀剂图案形成方法，包括下列步骤：使用前述化学增幅正型抗蚀剂组成物在基板上形成抗蚀剂膜；使用高能射线于前述抗蚀剂膜对图案进行照射(亦即，使用高

能射线将前述抗蚀剂膜进行曝光的步骤)；及使用碱显影液对前述照射图案后的抗蚀剂膜进行显影。

[0454] 就前述基板而言，可使用例如积体电路制造用的基板(Si、SiO、SiO_2、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有机抗反射膜等)、或透射型或反射型掩膜电路制造用的基板(Cr、CrO、CrON、$MoSi_2$、Si、SiO、SiO_2、SiON、SiONC、CoTa、NiTa、TaBN、SnO_2等)等。在前述基板上以旋转涂覆等方法以使膜厚成为0.03～2μm的方式涂布前述化学增幅正型抗蚀剂组成物，将其于加热板上进行较理想为60～150℃、1～20分钟，更理想为80～140℃、1～10分钟的预烘，形成抗蚀剂膜。

[0455] 然后，使用高能射线将前述抗蚀剂膜曝光，照射图案。就前述高能射线而言，可列举如紫外线、远紫外线、准分子激光(KrF、ArF等)、EUV、X射线、γ射线、同步辐射线、EB等。本发明中，使用EUV或EB进行曝光较为理想。

[0456] 使用紫外线、远紫外线、准分子激光、EUV、X射线、γ射线或同步辐射线作为前述高能射线时，使用用以形成目的图案的掩膜以曝光量较理想成为1～500mJ/cm^2，更理想成为10～400mJ/cm^2的方式进行照射。使用EB时，为了形成目的图案直接以曝光量较理想成为1～500μC/cm^2，更理想成为10～400μC/cm^2的方式进行照射。

[0457] 曝光，除了通常的曝光法以外，亦可根据情形使用将掩膜与抗蚀剂膜之间予以浸润的浸润法。此时，亦可使用不溶于水的保护膜。

[0458] 然后，在加热板上进行较理想为60～150℃、1～20分钟，更理想为80～140℃、1～10分钟的PEB。

[0459] 之后，使用0.1～5质量%、较理想为2～3质量%的氢氧化四甲基铵(TMAH)等碱水溶液的显影液，利用较理想为0.1～3分钟，更理想为0.5～2分钟的浸渍(dip)法、浸置(puddle)法、喷洒(spray)法等一般方法进行显影，借此于基板上形成目的图案。

[0460] 另外，本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物因为尤其能形成分辨性良好且LER小的图案，所以是有用的。又，本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物在于表面具有因为不易获得抗蚀剂图案的密接性所以容易发生图案剥离、图案崩坏的材料的基板的图案形成是特别有用的。就此种基板而言，可列举如在最表面溅镀成膜了金属铬、包含选自氧、氮及碳中的1者以上的轻元素的铬化合物的基板；在最表层包含SiO、SiO_x、钽化合物、钼化合物、钴化合物、镍化合物、钨化合物、锡化合物的基板等。本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物尤其在使用空白掩膜作为基板的图案形成中是有用的。此时，就空白掩膜而言，可为透射型亦可为反射型。

[0461] 就透射型空白掩膜而言，具有由铬系材料所成的遮光膜的空白掩膜可为二元式掩膜用空白掩膜，亦可为相位移掩膜用空白掩膜。为二元式掩膜用空白掩膜时，就遮光膜而言可为具有由铬系材料所成的抗反射层及遮光层者，亦可为表层侧的抗反射膜全部是铬系材料，或仅有表层侧的抗反射膜的更表层侧是铬系材料，且剩下的部分是由例如亦可含有过渡金属的硅系化合物材料所成者。又，为相位移掩膜用空白掩膜时，能以在相位移膜上具有铬系遮光膜的相位移掩膜用空白掩膜为对象。

[0462] 前述在最表层具有铬系材料的空白掩膜，如日本特开2008-26500号公报、日本特开2007-302873号公报或它们之中就先前技术所例示般，是非常为人所熟知者，详细的说明省略，但在例如以铬系材料构成具有抗反射层及遮光层的遮光膜时，可使用如下的膜构成。

[0463] 在利用铬系材料形成具有抗反射层及遮光层的遮光膜时，就层构成而言，可由表层侧按抗反射层及遮光层的顺序进行叠层，亦可按抗反射层、遮光层及抗反射层的顺序进行叠层。又，抗反射层及遮光层可各自为多层，组成相异的层之间，可为组成不连续地变化者，亦可为组成连续变化者。就使用的铬系材料而言，使用金属铬及金属铬中包含如氧、氮、碳的轻元素的材料。具体而言，可使用金属铬、氧化铬、氮化铬、碳化铬、氧化氮化铬、氧化碳化铬、氮化碳化铬、氧化氮化碳化铬等。

[0464] 又，反射型空白掩膜，具备基板、形成于基板的一主表面(表侧的面)上的多层反射膜、以及形成于多层反射膜上的吸收体膜，具体而言，多层反射膜反射EUV光等曝光光，而吸收体膜吸收EUV光等曝光光并使反射率降低。由反射型空白掩膜(EUV用反射型空白掩膜)，可制造具有将吸收体膜进行图案化而形成的吸收体图案(吸收体膜的图案)的反射型掩膜(EUV用反射型掩膜)。EUV光刻中使用的EUV光的波长为13～14nm，通常是波长为13.5nm左右的光。

[0465] 多层反射膜通常接触基板的一主表面上而设置较为理想，但若不失去本发明的效果，亦可在基板与多层反射膜之间设置基底膜。吸收体膜亦可接触多层反射膜而形成，但在多层反射膜及吸收体膜之间，亦可较理想地与多层反射膜接触、更理想地与多层反射膜及吸收体膜接触而设置保护膜(多层反射膜的保护膜)。保护膜在洗净、修正等加工等中用于保护多层反射膜的用途等。又，就保护膜而言，为具有在通过对吸收体膜进行蚀刻以进行图案化时的多层反射膜的保护、防止多层反射膜的氧化的功能者较为理想。另一方面，在与基板的一主表面呈相反侧的面亦即其他主表面(内侧的面)下，亦可较理想地与其他主表面接触而设置用于将反射型掩膜静电吸附于曝光装置的导电膜。另外，在此将基板的一主表面定义为表侧的面且为上侧，并将其他主表面定义为背侧的面且为下侧，但两者的表、背及上、下是出于方便起见所设定者，其中一主表面及其他主表面是基板的2个主表面(膜形成面)中的任一者，表、背及上、下可置换。更具体而言，能以如日本特开2021-139970号公报或它们之中就先前技术而言所例示的方法来形成。

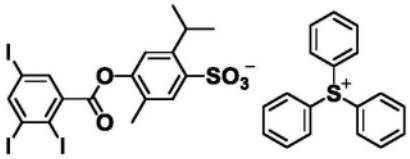
[0466] 通过本发明的抗蚀剂图案形成方法，即便在使用最表面是由包含铬、硅或钽的材料等容易对抗蚀剂图案形状造成影响的材料构成的基板(例如透射型或反射型空白掩膜)时，仍能获得具有极高的分辨性、LER小、矩形性优异、图案忠实性优异的图案。

[0467] [实施例]

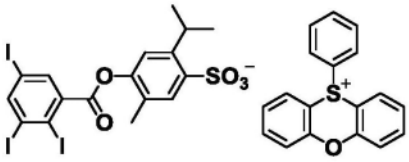
[0468] 以下，显示实施例及比较例对本发明具体地说明，但本发明并不限定于下列实施例。另外，共聚合组成比是摩尔比，Mw是利用GPC所得的聚苯乙烯换算测定值。

[0469] 将本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物中使用的酸产生剂PAG-1～PAG-12的结构表示于下。

[0470] [化103]

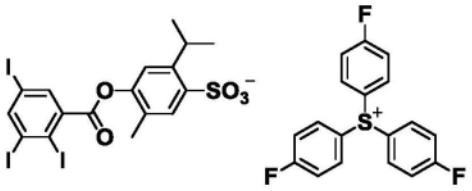


PAG-1

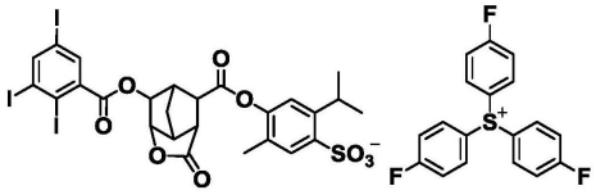


PAG-2

[0471]

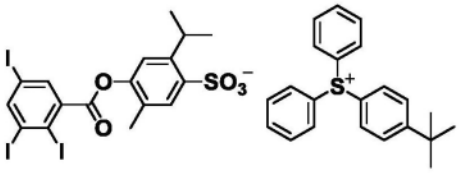


PAG-3

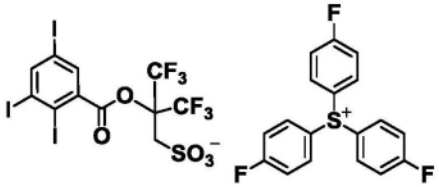


PAG-4

[0472] [化104]

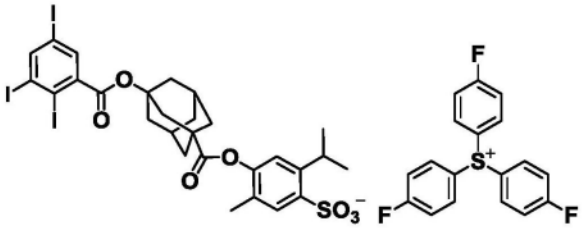


PAG-5

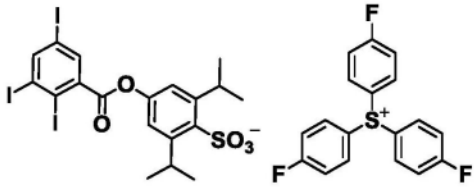


PAG-6

[0473]

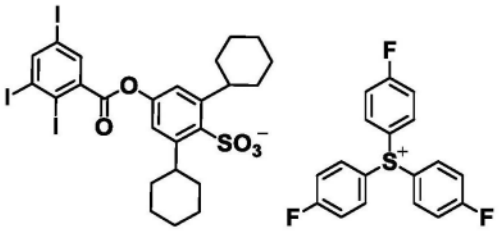


PAG-7

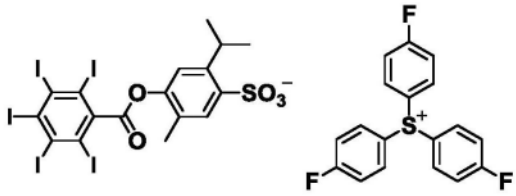


PAG-8

[0474] [化105]

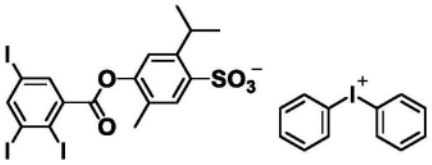


PAG-9

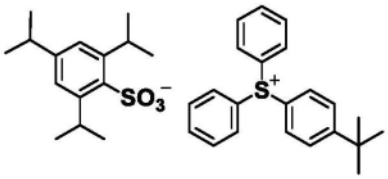


PAG-10

[0475]



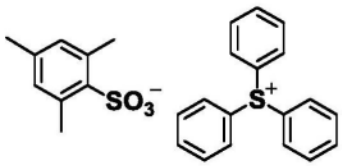
PAG-11



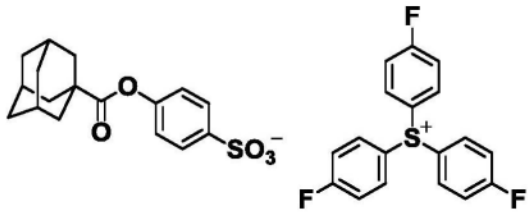
PAG-12

[0476] 将在比较例中使用的酸产生剂cPAG-1～cPAG-4的结构表示于下。

[0477] [化106]

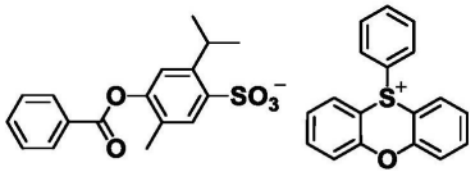


cPAG-1

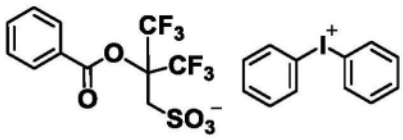


cPAG-2

[0478]



cPAG-3

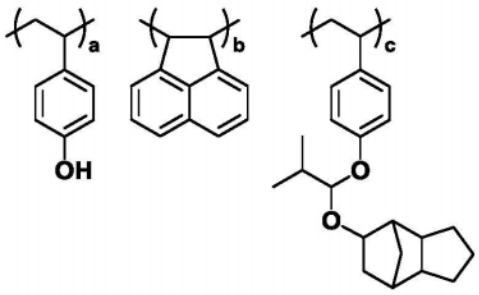


cPAG-4

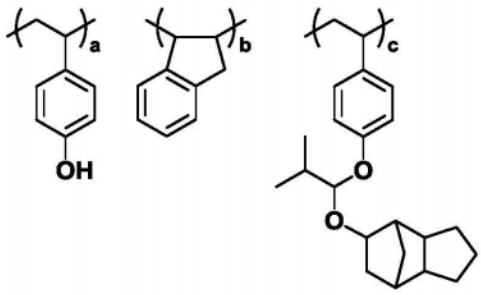
[0479] 将在抗蚀剂组成物中使用的聚合物A-1～A-14及聚合物P-1～P-5的结构表示于下。

[0480] [化107]

A-1
(a=0.76, b=0.12, c=0.12, Mw=5500)

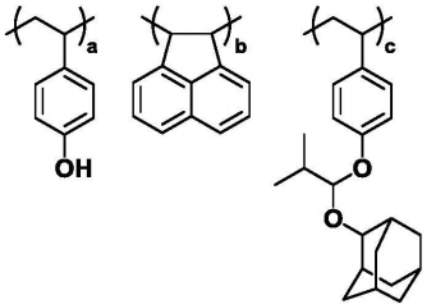


A-2
(a=0.76, b=0.11, c=0.13, Mw=6800)

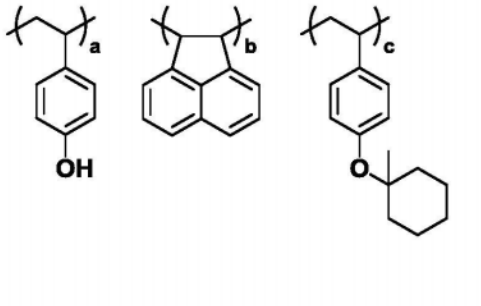


[0481]

A-3
(a=0.78, b=0.11, c=0.11, Mw=5500)

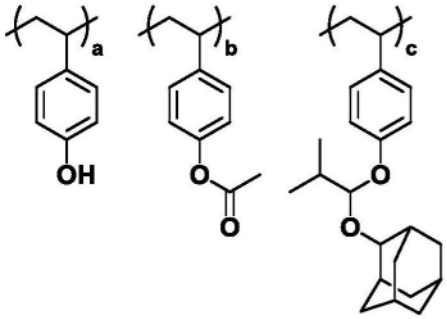


A-4
(a=0.69, b=0.10, c=0.21, Mw=4000)

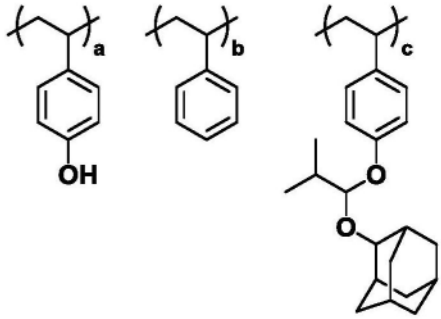


[0482] [化108]

A-5
(a=0.73, b=0.12, c=0.15, Mw=5700)

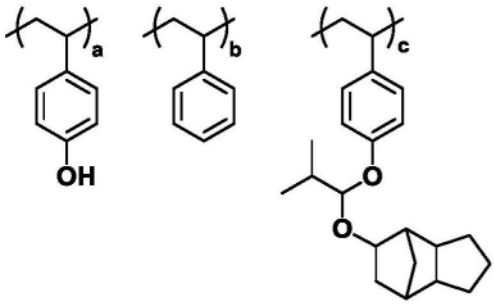


A-6
(a=0.73, b=0.13, c=0.14, Mw=5400)

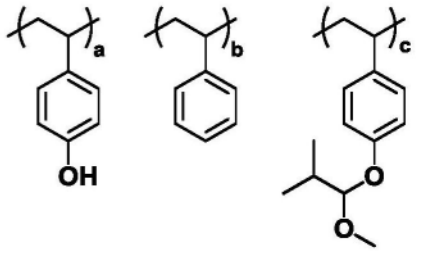


[0483]

A-7
(a=0.73, b=0.13, c=0.14, Mw=5400)



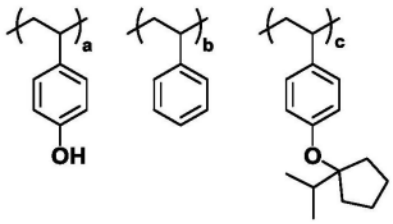
A-8
(a=0.65, b=0.10, c=0.25, Mw=5600)



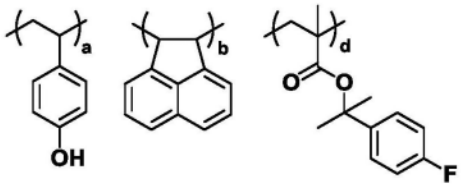
[0484] [化109]

[0485]

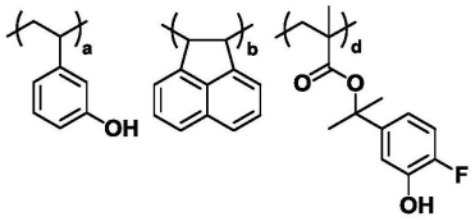
A-9
(a=0.65, b=0.10, c=0.25, Mw=5500)



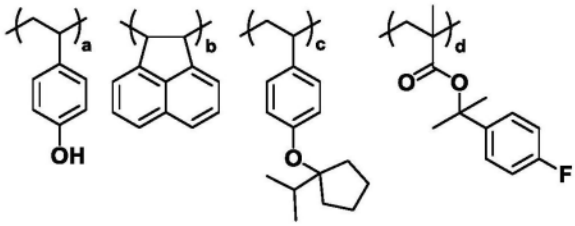
A-10
(a=0.60, b=0.10, c=0.30, Mw=5200)



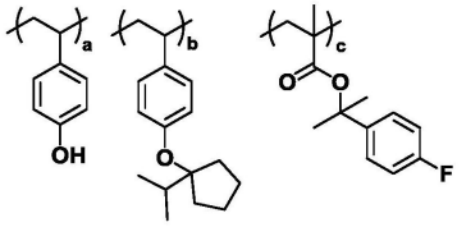
A-11
(a=0.65, b=0.10, c=0.25, Mw=5100)



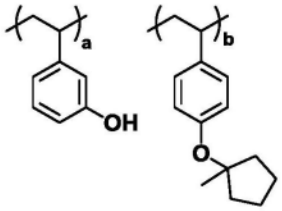
A-12
(a=0.65, b=0.10, c=0.10, d=0.15, Mw=5200)



A-13
(a=0.70, b=0.15, c=0.15, Mw=4700)

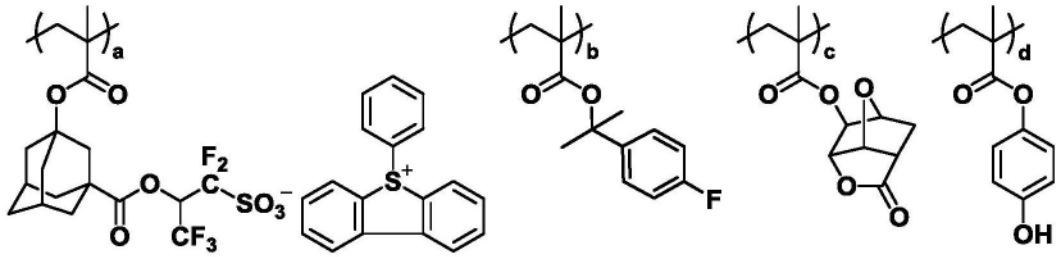


A-14
(a=0.75, b=0.25, Mw=4500)



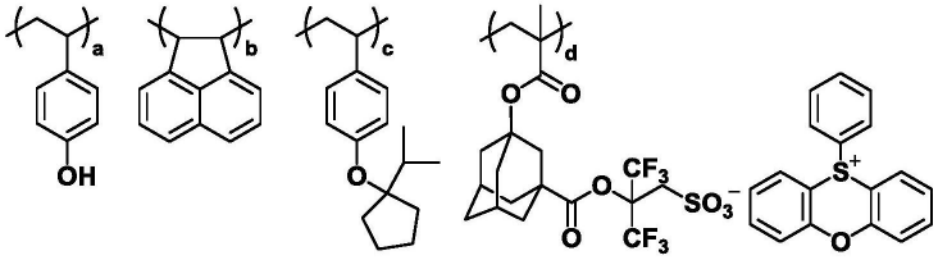
[0486] [化110]

P-1
(a=0.15, b=0.20, c=0.05, d=0.60, Mw=14500)



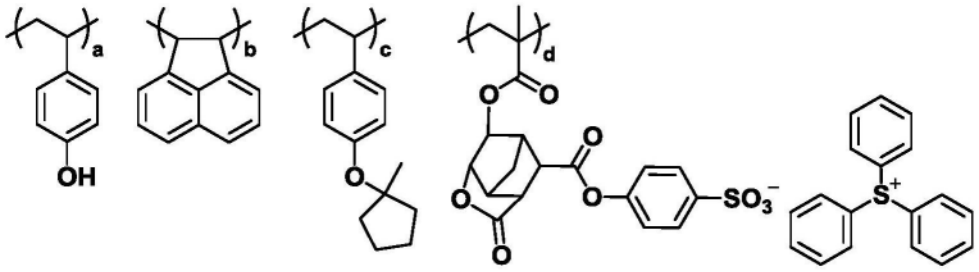
[0487]

P-2
(a=0.55, b=0.10, c=0.25, d=0.10, Mw=17200)



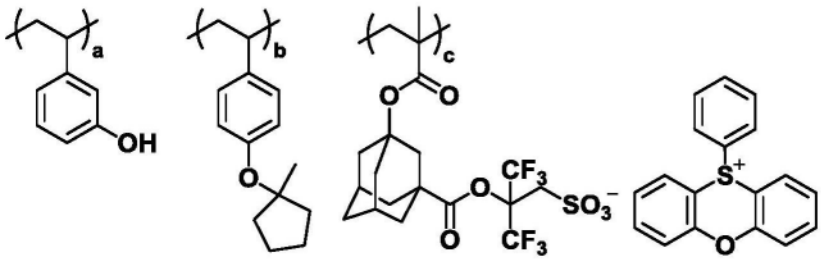
[0488] [化111]

P-3
(a=0.60, b=0.10, c=0.25, d=0.05, Mw=16700)

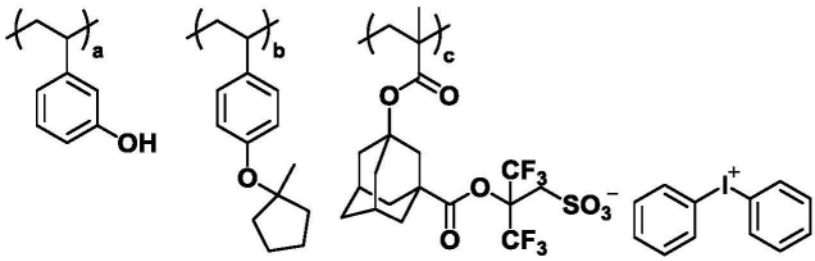


P-4
(a=0.65, b=0.30, c=0.05, Mw=18500)

[0489]



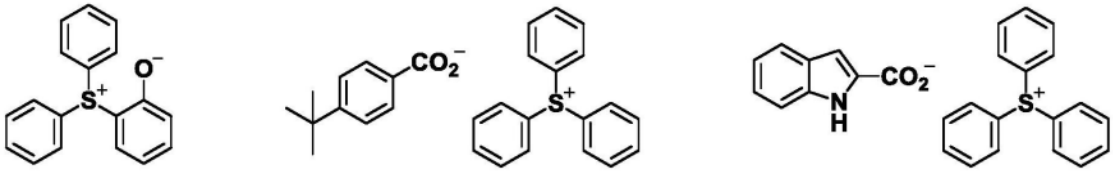
P-5
(a=0.65, b=0.30, c=0.05, Mw=19500)



[0490] 将在抗蚀剂组成物中使用的淬灭剂Q-1～Q-3及含氟原子的聚合物D-1～D-5的结构表示于下。

[0491] [化112]

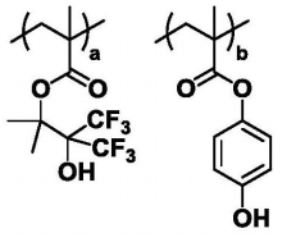
[0492]



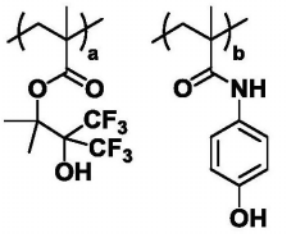
Q-1 **Q-2** **Q-3**

[0493] [化113]

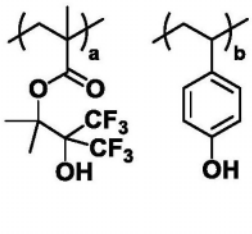
D-1
(a=0.80, b=0.20, Mw=6000)



D-2
(a=0.80, b=0.20, Mw=6400)

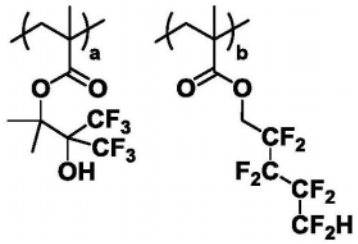


D-3
(a=0.80, b=0.20, Mw=6500)

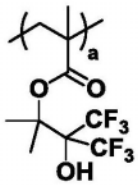


[0494]

D-4
(a=0.80, b=0.20, Mw=8200)



D-5
(a=1.0, Mw=8600)



[0495] [1]化学增幅正型抗蚀剂组成物的制备

[0496] [实施例1-1～1-44、比较例1-1～1-4]

[0497] 以下列表1～3中所示的组成将各成分溶解于有机溶剂中，将获得的各溶液以选自10nm、5nm、3nm及1nm尺寸的UPE滤材及/或尼龙滤材进行过滤，借此制备化学增幅正型抗蚀剂组成物(R-1～R-44、CR-1～CR-4)。另外，前述有机溶剂是PGMEA900质量份、EL1800质量份及PGME1800质量份的混合溶剂。

[0498] [表1]

[0499]

	抗蚀剂组成物	聚合物1（质量份）	聚合物2（质量份）	酸产生剂（质量份）	淬灭剂（质量份）	含氟原子的聚合物（质量份）
实施例1-1	R-1	A-1 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-2	R-2	A-2 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-3	R-3	A-3 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-4	R-4	A-4 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-5	R-5	A-5 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-6	R-6	A-6 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-7	R-7	A-7 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-8	R-8	A-8 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-9	R-9	A-9 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-10	R-10	A-10 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-11	R-11	A-11 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-12	R-12	A-12 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-13	R-13	A-13 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-14	R-14	A-14 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-15	R-15	P-1 (80)	-	PAG-1 (5)	Q-1 (9.0)	D-1 (1.5)
实施例1-16	R-16	P-2 (80)	-	PAG-1 (5)	Q-1 (9.0)	D-1 (1.5)
实施例1-17	R-17	P-3 (80)	-	PAG-1 (5)	Q-1 (9.0)	D-1 (1.5)
实施例1-18	R-18	P-4 (80)	-	PAG-1 (5)	Q-1 (9.0)	D-1 (1.5)
实施例1-19	R-19	P-5 (80)	-	PAG-1 (5)	Q-1 (9.0)	D-1 (1.5)
实施例1-20	R-20	A-1 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-2 (14.0)	D-1 (1.5)
实施例1-21	R-21	A-1 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-3 (11.0)	D-1 (1.5)
实施例1-22	R-22	A-1 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-2 (5.0)
实施例1-23	R-23	A-1 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-3 (1.5)
实施例1-24	R-24	A-1 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-4 (1.5)
实施例1-25	R-25	A-1 (80)	-	PAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-5 (1.5)

[0500] [表2]

[0501]

	抗蚀剂组成物	聚合物1(质量份)	聚合物2(质量份)	酸产生剂(质量份)	淬灭剂(质量份)	含氟原子的聚合物(质量份)
实施例1-26	R-26	A-1 (80)	-	PAG-2 (20)	Q-1 (13.0)	D-1 (1.5)
实施例1-27	R-27	A-1 (80)	-	PAG-1(8) PAG-12(3)	Q-1 (8.5)	D-1 (1.5)
实施例1-28	R-28	A-1 (80)	-	PAG-2(8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-29	R-29	A-1 (80)	-	PAG-3(8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-30	R-30	A-1 (80)	-	PAG-4(8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-31	R-31	A-1 (80)	-	PAG-6(8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-32	R-32	A-1 (80)	-	PAG-7(8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-33	R-33	A-1 (80)	-	PAG-8(8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-34	R-34	A-1 (80)	-	PAG-9(8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-35	R-35	A-1 (80)	-	PAG-10(8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-36	R-36	A-1 (80)	-	PAG-11(8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-37	R-37	A-3 (40)	A-9 (40)	PAG-3(8) PAG-5(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-38	R-38	A-8 (40)	A-9 (40)	PAG-3(8) PAG-5(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-39	R-39	A-9 (40)	A-10 (40)	PAG-3(8) PAG-5(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-40	R-40	A-9 (40)	P-2 (40)	PAG-3(3) PAG-5(2)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-41	R-41	A-13 (40)	P-4 (40)	PAG-3(3) PAG-5(2)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
实施例1-42	R-42	A-1 (80)	-	PAG-1(8)	Q-1 (8.0)	-
实施例1-43	R-43	A-1 (80)	-	PAG-1(8)	Q-1 (2.1)	D-1 (1.5)
实施例1-44	R-44	A-1 (80)	-	PAG-1(8)	Q-1 (1.2)	D-1 (1.5)

[0502] [表3]

[0503]

	抗蚀剂组成物	聚合物1(质量份)	聚合物2(质量份)	酸产生剂(质量份)	淬灭剂(质量份)	含氟原子的聚合物(质量份)
比较例1-1	CR-1	A-1 (80)	-	cPAG-1 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
比较例1-2	CR-2	A-1 (80)	-	cPAG-2 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
比较例1-3	CR-3	A-1 (80)	-	cPAG-3 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
比较例1-4	CR-4	A-1 (80)	-	cPAG-4 (8)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)

[0504] [2]EB光刻评价

[0505] [实施例2-1～2-44、比较例2-1～2-4]

[0506] 将各化学增幅正型抗蚀剂组成物(R-1～R-44、CR-1～CR-4)使用ACT-M(东京电子(股)制)旋转涂覆于152mm见方的最表面为铬膜的空白掩膜上,并在加热板上以110℃预烘600秒制作膜厚80nm的抗蚀剂膜。获得的抗蚀剂膜的膜厚测定是使用光学式测定器

NanoSpec(Nanometrics公司制)来进行的。测定是在去除了从胚料外周至内侧10mm的外缘部分的空白基板的面内81处进行的,并算出膜厚平均值及膜厚范围。

[0507] 使用电子束曝光装置(NuFlare Technology(股)制EBM-5000plus、加速电压50kV)进行曝光,并以110℃实施600秒的PEB,再以2.38质量%TMAH水溶液进行显影,获得正型的图案。

[0508] 将获得的抗蚀剂图案以如下方式进行评价。将制得的附图案的空白掩膜以上空SEM(扫描式电子显微镜)进行观察,将以1:1分辨200nm的1:1的直线与间隔图案(LS)的曝光量定义为最佳曝光量(μC/cm^2),并将以1:1分辨200nm的LS的曝光量中的最小尺寸定义为解析度(极限分辨性)。使用SEM针对32个200nm的LS图案的边缘分别进行80点的边缘检测,求得其差异(标准偏差、σ)的3倍值(3σ),并定义为LER(nm)。又,关于图案忠实性(Fidelity)评价,是在以密度36%配置120nm尺寸的正方形孔图案时,算出孔图案一角的损失面积(Area loss)值(%)。此值越小则可判断孔洞形状的矩形性越良好。关于图案形状,以目视判定是否为矩形。将结果表示于表4～6中。

[0509] [表4]

[0510]

	抗蚀剂组成物	最佳曝光量 (μC/cm^2)	极限分辨性 (nm)	LER (nm)	图案形状	面积损失 (%)
实施例 2-1	R-1	210	30	4.6	矩形	9
实施例 2-2	R-2	210	30	4.7	矩形	9
实施例 2-3	R-3	215	30	4.5	矩形	9
实施例 2-4	R-4	220	30	4.6	矩形	9
实施例 2-5	R-5	210	30	4.4	矩形	9
实施例 2-6	R-6	210	30	4.6	矩形	9
实施例 2-7	R-7	210	30	4.5	矩形	9
实施例 2-8	R-8	200	30	4.6	矩形	9
实施例 2-9	R-9	210	30	4.4	矩形	9
实施例 2-10	R-10	210	30	4.4	矩形	9
实施例 2-11	R-11	200	30	4.7	矩形	9
实施例 2-12	R-12	210	30	4.5	矩形	9
实施例 2-13	R-13	220	35	4.7	矩形	10
实施例 2-14	R-14	220	35	4.7	矩形	10
实施例 2-15	R-15	200	30	4.4	矩形	9
实施例 2-16	R-16	200	30	4.5	矩形	9
实施例 2-17	R-17	200	30	4.5	矩形	9
实施例 2-18	R-18	200	30	4.7	矩形	10
实施例 2-19	R-19	200	35	4.7	矩形	10
实施例 2-20	R-20	210	30	4.6	矩形	9
实施例 2-21	R-21	210	30	4.6	矩形	9
实施例 2-22	R-22	210	30	4.7	矩形	10
实施例 2-23	R-23	200	30	4.6	矩形	9
实施例 2-24	R-24	200	30	4.6	矩形	9
实施例 2-25	R-25	200	30	4.7	矩形	9

[0511] [表5]

[0512]

	抗蚀剂组成物	最佳曝光量 (μC/cm²)	极限分辨性 (nm)	LER (nm)	图案形状	面积损失 (%)
实施例 2-26	R-26	190	30	4.6	矩形	10
实施例 2-27	R-27	210	30	4.5	矩形	9
实施例 2-28	R-28	200	30	4.6	矩形	9
实施例 2-29	R-29	200	30	4.5	矩形	9
实施例 2-30	R-30	200	30	4.5	矩形	9
实施例 2-31	R-31	200	30	4.7	矩形	9
实施例 2-32	R-32	200	30	4.5	矩形	9
实施例 2-33	R-33	200	30	4.6	矩形	9
实施例 2-34	R-34	200	30	4.5	矩形	9
实施例 2-35	R-35	210	30	4.6	矩形	9
实施例 2-36	R-36	210	35	4.7	矩形	10
实施例 2-37	R-37	210	30	4.5	矩形	9
实施例 2-38	R-38	200	30	4.6	矩形	9
实施例 2-39	R-39	220	30	4.6	矩形	9
实施例 2-40	R-40	190	30	4.6	矩形	9
实施例 2-41	R-41	190	35	4.7	矩形	10
实施例 2-42	R-42	215	35	4.8	矩形	9
实施例 2-43	R-43	58	35	4.9	矩形	10
实施例 2-44	R-44	42	40	5.3	矩形	12

[0513] [表6]

[0514]

	抗蚀剂组成物	最佳曝光量 (μC/cm²)	极限分辨性 (nm)	LER (nm)	图案形状	面积损失 (%)
比较例 2-1	CR-1	210	50	5.8	矩形	16
比较例 2-2	CR-2	210	50	5.7	矩形	16
比较例 2-3	CR-3	210	50	5.7	矩形	16
比较例 2-4	CR-4	210	55	5.9	矩形	18

[0515] 本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物(R-1～R-44)皆表现良好的分辨性、LER、图案矩形性及图案忠实性。又,若与R-43及R-44比较,可在50μC以上的区域获得良好的分辨性能。另一方面,比较例的抗蚀剂组成物(CR-1～CR-4)是酸产生剂的设计不充分,且有关分辨性、LER及图案矩形性的性能不充分。就本发明的设计而言,据认为:通过利用具有羟基苯乙烯骨架的基础聚合物与含碘原子的酸产生剂的组合所致的酸扩散抑制效果,便可达成分辨性、LER、图案矩形性及图案忠实性的改善。

[0516] 使用本发明的化学增幅正型抗蚀剂组成物的抗蚀剂图案形成方法在半导体元件制造,尤其在透射型或反射型空白掩膜的加工中的光光刻是有用的。