



(10) 申请公布号 CN 116583784 A

(43) 申请公布日 2023.08.11

(21) 申请号 202180083315.5

(22) 申请日 2021.12.21

(30) 优先权数据

2020-211619 2020.12.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/047337 2021.12.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/138648 JA 2022.06.30

(71) 申请人 东京应化工业株式会社

地址 日本国神奈川县

(72) 发明人 平野智之 米村幸治 中川裕介

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所

(普通合伙) 31291

专利代理师 毛立群

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

权利要求书2页 说明书41页

(54) 发明名称

抗蚀剂组合物及抗蚀剂图案形成方法

(57) 摘要

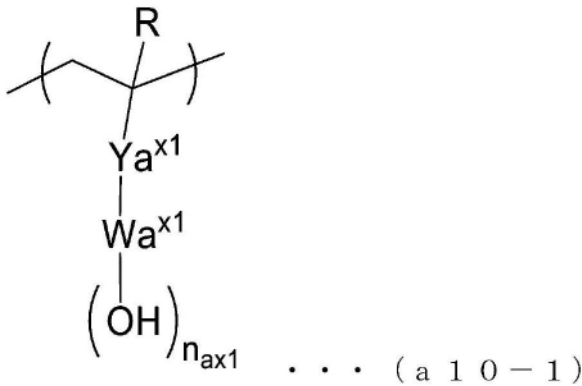
一种抗蚀剂组合物,其含有:具有包含酚性羟基的结构单元(a10)的高分子化合物(A1)、产酸剂(B)、从由三聚氰胺类交联剂、尿素类交联剂、亚烷基尿素类交联剂、甘脲类交联剂及环氧类交联剂构成的组中选择的至少1种交联剂(C)、聚醚化合物(Z),所述聚醚化合物(Z)的含量相对于100质量份所述高分子化合物(A1)小于50质量份。

1. 一种抗蚀剂组合物,其特征在于,含有:

具有以下述通式(a10-1)表示的结构单元(a10)的高分子化合物(A1)、  
产酸剂(B)、

从由三聚氰胺类交联剂、尿素类交联剂、亚烷基尿素类交联剂、甘脲类交联剂及环氧类交联剂构成的组中选择的至少1种交联剂(C)、聚醚化合物(Z),

所述聚醚化合物(Z)的含量相对于100质量份所述高分子化合物(A1)小于50质量份,  
[化1]



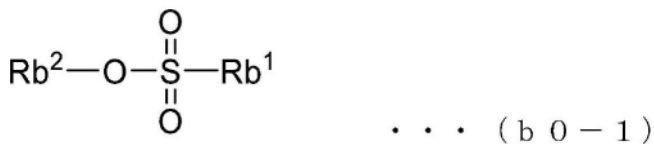
式中,R为氢原子、碳数为1~5的烷基或碳数为1~5的卤代烷基,Ya<sup>x1</sup>为单键或2价连接基团,Wa<sup>x1</sup>为可具有取代基的芳香族烃基,n<sub>ax1</sub>为1以上的整数。

2. 如权利要求1所述的抗蚀剂组合物,其特征在于,所述聚醚化合物(Z)的含量相对于100质量份所述高分子化合物(A1)小于20质量份。

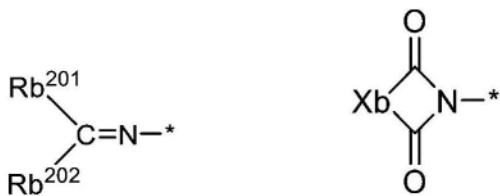
3. 如权利要求1或2所述的抗蚀剂组合物,其特征在于,所述聚醚化合物(Z)的质均分子量(Mw)为200~25000。

4. 如权利要求1~3的任一项所述的抗蚀剂组合物,其特征在于,所述产酸剂(B)含有以下述通式(b0-1)表示的产酸剂(B0),

[化2]



式中,Rb<sup>1</sup>为有机基团,Rb<sup>2</sup>为以下述通式(b0-r-1)或下述通式(b0-r-2)表示的基团,  
[化3]



(b0-r-1)

(b0-r-2)

式(b0-r-1)中,Rb<sup>201</sup>及Rb<sup>202</sup>分别独立地为有机基团,\*表示化学键,式(b0-r-2)中,Xb为与-(O=C)-N-C(=O)-一起形成具有环状酰亚胺结构的环式基的基团,\*表示化学键。

5. 一种抗蚀剂图案形成方法,其特征在于,具有:在支承体上使用权利要求1~4的任一

项所述的抗蚀剂组合物形成抗蚀剂膜的工序;将所述抗蚀剂膜曝光的工序;及对所述曝光后的抗蚀剂膜进行显影从而形成抗蚀剂图案的工序。

## 抗蚀剂组合物及抗蚀剂图案形成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及抗蚀剂组合物及抗蚀剂图案形成方法。

[0002] 本申请主张基于2020年12月21日于日本申请的日本特愿2020-211619号的优先权,并将其内容援用于此。

### 背景技术

[0003] 近年来,在半导体元件和液晶显示元件的制造中,由于光刻技术的进步,图案的微细化急速发展。作为微细化的方法,一般而言,进行曝光光源的短波长化(高能量化)。

[0004] 对于抗蚀剂材料,要求相对于这些曝光光源的灵敏度、能够再现微细尺寸的图案的分辨率等光刻特性。

[0005] 作为满足这样的要求的抗蚀剂材料,以往使用含有对显影液的溶解性因酸的作用而变化的基材成分、与通过曝光而产生酸的产酸剂成分的化学放大型抗蚀剂组合物。

[0006] 对于抗蚀剂材料,要求相对于这些曝光光源的灵敏度、能够再现微细尺寸的图案的分辨率等光刻特性。

[0007] 作为满足这样的要求的抗蚀剂材料,以往使用含有对显影液的溶解性因酸的作用而变化的基材成分、与通过曝光而产生酸的产酸剂成分的化学放大型抗蚀剂组合物。

[0008] 例如在上述显影液为碱性显影液(碱性显影工艺)的情况下,作为正型的化学放大型抗蚀剂组合物,一般使用含有对碱性显影液的溶解性因酸的作用而增大的树脂成分(基体树脂)与产酸剂成分的组合物。使用所述抗蚀剂组合物形成的抗蚀剂膜如果在抗蚀剂图案形成时进行选择曝光,则在曝光部中由产酸剂成分产生酸,基体树脂的极性因该酸的作用而增大,抗蚀剂膜的曝光部相对于碱性显影液变得可溶。因此,通过进行碱性显影,形成抗蚀剂膜的未曝光部作为图案残留的正型图案。

[0009] 此外,作为抗蚀剂材料,以往也使用含有对碱性显影液为可溶性的基材成分(碱可溶性基材成分)、通过曝光而产生酸的产酸剂成分、交联剂成分的化学放大型抗蚀剂组合物。上述化学放大型抗蚀剂组合物例如在通过曝光而由产酸剂成分产生酸时,该酸发挥作用而在该碱可溶性基材成分与交联剂成分之间发生交联,其结果为,对碱性显影液的溶解性减小。因此,在抗蚀剂图案的形成中,若对将该化学放大型抗蚀剂组合物涂布于支承体上而得到的抗蚀剂膜选择性地曝光,则抗蚀剂膜曝光部相对于碱性显影液转变为难溶性,另一方面,抗蚀剂膜未曝光部对碱性显影液保持可溶性而没有变化,因此通过利用碱性显影液进行显影,能够形成负型抗蚀剂图案。

[0010] 例如,在专利文献1中,记载有含有碱可溶性聚羟基苯乙烯类树脂、酸交联性物质、特定的光产酸剂及溶解促进剂的负型化学放大型抗蚀剂组合物。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本专利第3655030号公报

## 发明内容

[0014] 发明要解决的技术问题

[0015] 本发明人等进行深入研究的结果为,在使用采用了碱可溶性聚羟基苯乙烯类树脂作为基材成分的抗蚀剂组合物而形成微米级的厚膜抗蚀剂膜,形成抗蚀剂图案进行湿法蚀刻的情况下,有时湿法蚀刻耐性不充分。

[0016] 另一方面,在使用采用了酚醛清漆树脂作为基材成分的抗蚀剂组合物而形成微米级的厚膜抗蚀剂膜,形成抗蚀剂图案的情况下,存在分辨率不充分的情况。

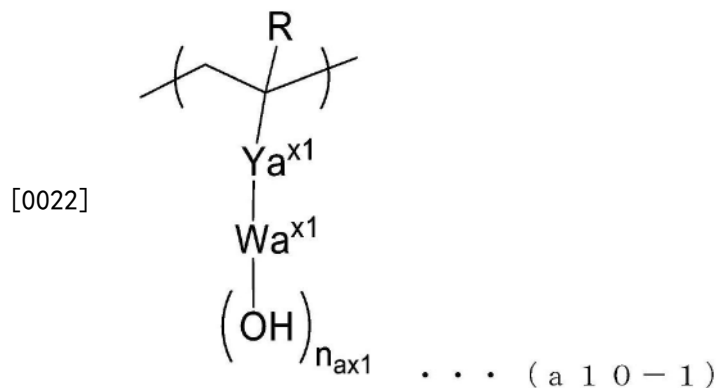
[0017] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其技术问题在于提供一种能够形成分辨率及湿法蚀刻耐性良好的抗蚀剂图案的抗蚀剂组合物、及使用该抗蚀剂组合物的抗蚀剂图案形成方法。

[0018] 用于解决上述技术问题的方案

[0019] 为了解决上述技术问题,本发明采用了以下的构成。

[0020] 即,本发明的第1方案为一种抗蚀剂组合物,其含有:具有以下述通式(a10-1)表示的结构单元(a10)的高分子化合物(A1)、产酸剂(B)、从由三聚氰胺类交联剂、尿素类交联剂、亚烷基尿素类交联剂、甘脲类交联剂及环氧类交联剂构成的组中选择的至少1种交联剂(C)、聚醚化合物(Z),所述聚醚化合物(Z)的含量相对于100质量份所述高分子化合物(A1)小于50质量份。

[0021] [化1]



[0023] [式中,R为氢原子、碳数为1~5的烷基或碳数为1~5的卤代烷基。 $\text{Y}^{\text{a}^{\text{x}1}}$ 为单键或2价连接基团。 $\text{W}^{\text{a}^{\text{x}1}}$ 为可具有取代基的芳香族烃基。 $n_{\text{ax}1}$ 为1以上的整数。]

[0024] 本发明的第2方案是一种抗蚀剂图案形成方法,具有:在支承体上使用上述第1方案的抗蚀剂组合物形成抗蚀剂膜的工序;将所述抗蚀剂膜曝光的工序;及对所述曝光后的抗蚀剂膜进行显影从而形成抗蚀剂图案的工序。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,能够提供一种能够形成分辨率及湿法蚀刻耐性良好的抗蚀剂图案的抗蚀剂组合物、及使用该抗蚀剂组合物的抗蚀剂图案形成方法。

## 具体实施方式

[0027] 在本说明书及本权利要求书中,“脂肪族”是指相对于芳香族的相对概念,定义为表示不具有芳香族性的基团、化合物等。

[0028] 只要没有特别说明,“烷基”就包含直链状、支链状及环状的1价饱和烃基。烷氧基

中的烷基也同样。

[0029] 只要没有特别说明,“亚烷基”就包含直链状、支链状及环状的2价饱和烃基。

[0030] “卤素原子”可例举氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。“结构单元”表示构成高分子化合物(树脂、聚合物、共聚物)的单体单元(单量体单元)。

[0031] 在记载有“可具有取代基”的情况下,包含将氢原子(-H)用1价基团取代的情况、与将亚甲基(-CH<sub>2</sub>-)用2价基团取代的情况这两种情况。

[0032] “曝光”是指包含所有放射线的照射的概念。

[0033] “酸分解性基团”是具有在酸的作用下该酸分解性基团的结构中的至少一部分键可以开裂的酸分解性的基团。

[0034] 作为极性因酸的作用而增大的酸分解性基团,例如可例举通过酸的作用分解而产生极性基团的基团。

[0035] 作为极性基团,例如可例举羧基、羟基、氨基、磺酸基(-SO<sub>3</sub>H)等。

[0036] 作为酸分解性基团,更具体而言,可例举所述极性基团被酸解离性基团保护而得的基团(例如利用酸解离性基团保护含OH的极性基团的氢原子而得的基团)。

[0037] “酸解离性基团”是指下述两者:(i)具有该酸解离性基团与邻接于该酸解离性基团的原子之间的键可以通过酸的作用而开裂的酸解离性的基团;或(i i)一部分键通过酸的作用而开裂后,进一步产生脱羧反应,由此该酸解离性基团与邻接于该酸解离性基团的原子之间的键可以开裂的基团。

[0038] 构成酸分解性基团的酸解离性基团必须是比通过该酸解离性基团的解离而生成的极性基团的极性低的基团,由此,通过酸的作用而使该酸解离性基团解离时,生成比该酸解离性基团的极性高的极性基团而极性增大。其结果为,(A1)成分整体的极性增大。由于极性增大,从而对显影液的溶解性相对地发生变化,在显影液为碱性显影液的情况下溶解性增大,在显影液为有机类显影液的情况下溶解性减小。

[0039] “基材成分”是指具有膜形成能力的有机化合物。被用作基材成分的有机化合物大致分为非聚合物与聚合物。作为非聚合物,通常使用分子量为500以上且小于4000的非聚合物。以下,在提到“低分子化合物”的情况下,表示分子量为500以上且小于4000的非聚合物。作为聚合物,通常使用分子量为1000以上的聚合物。以下,在提到“树脂”、“高分子化合物”或“聚合物”的情况下,表示分子量为1000以上的聚合物。作为聚合物的分子量,使用基于GPC(gel permeation chromatography:凝胶渗透色谱法)进行的聚苯乙烯换算的质均分子量。

[0040] “衍生的结构单元”是指,碳原子间的多重键例如烯属性双键开裂而构成的结构单元。

[0041] “丙烯酸酯”的与 $\alpha$ 位的碳原子键合的氢原子可被取代基取代。取代该与 $\alpha$ 位的碳原子键合的氢原子的取代基(R<sup>ax</sup>)是氢原子以外的原子或基团。此外,还包括取代基(R<sup>ax</sup>)被包含酯键的取代基取代的衣康酸二酯、取代基(R<sup>ax</sup>)被羟基烷基或修饰其羟基的基团取代的 $\alpha$ 羟基丙烯酸酯。另外,只要没有特别说明,丙烯酸酯的 $\alpha$ 位的碳原子是指丙烯酸的羰基键合的碳原子。

[0042] 以下,有时将与 $\alpha$ 位的碳原子键合的氢原子被取代基取代而得的丙烯酸酯称为 $\alpha$ 取代丙烯酸酯。

[0043] “衍生物”是指,包括对象化合物的 $\alpha$ 位的氢原子被烷基、卤代烷基等其它的取代基取代的化合物、还有它们的衍生物的概念。作为它们的衍生物,可例举 $\alpha$ 位的氢原子可被取代基取代的对象化合物的羟基的氢原子被有机基团取代而得的化合物;与 $\alpha$ 位的氢原子可被取代基取代的对象化合物键合有羟基以外的取代基而得的化合物等。另外,如果没有特别说明, $\alpha$ 位是指与官能团邻接的第1个碳原子。

[0044] 作为取代羟基苯乙烯的 $\alpha$ 位的氢原子的取代基,可例举与 $R^{ox}$ 同样的基团。

[0045] 在本说明书及本权利要求书中,根据化学式所表示的结构的不同,存在不对称的结构,并可以存在对映异构体(enantiomer)或非对映异构体(diastereomer)的结构。在该情况下,以一个化学式代表性地表示这些异构体。这些异构体可以单独使用,也可以作为混合物使用。

[0046] (抗蚀剂组合物)

[0047] 本发明的第1方案的抗蚀剂组合物含有:具有以通式(a10-1)表示的结构单元(a10)的高分子化合物(A1)(以下也称为“(A1)成分”)、产酸剂(B)(以下也称为“(B)成分”)、从由三聚氰胺类交联剂、尿素类交联剂、亚烷基尿素类交联剂、甘脲类交联剂及环氧类交联剂构成的组中选择的至少1种交联剂(C)(以下也称为“(C)成分”)、聚醚化合物(Z)。在本实施方式的抗蚀剂组合物中,(Z)成分的含量相对于100质量份(A1)成分小于50质量份。

[0048] 若使用上述抗蚀剂组合物形成抗蚀剂膜,则能够形成厚膜抗蚀剂膜(例如膜厚为1 $\mu$ m以上)。

[0049] 若使用上述抗蚀剂组合物形成抗蚀剂膜,并对该抗蚀剂膜进行选择性曝光,则在该抗蚀剂膜的曝光部中产生酸,(A)成分相对于显影液的溶解性因该酸的作用而变化,另一方面,在该抗蚀剂膜的未曝光部中,(A)成分相对于显影液的溶解性不发生变化,因此在该抗蚀剂膜的曝光部与未曝光部之间产生相对于显影液的溶解性的差异。因此,若将该抗蚀剂膜显影,则在该抗蚀剂组合物为正型的情况下,抗蚀剂膜曝光部被溶解、去除,从而形成正型的抗蚀剂图案,在该抗蚀剂组合物为负型的情况下,抗蚀剂膜未曝光部被溶解、去除,从而形成负型的抗蚀剂图案。

[0050] 在本说明书中,将抗蚀剂膜曝光部被溶解去除而形成正型抗蚀剂图案的抗蚀剂组合物称为正型抗蚀剂组合物,将抗蚀剂膜未曝光部被溶解去除而形成负型抗蚀剂图案的抗蚀剂组合物称为负型抗蚀剂组合物。本实施方式的抗蚀剂组合物可以是正型抗蚀剂组合物,也可以是负型抗蚀剂组合物。此外,本实施方式的抗蚀剂组合物可以用于在抗蚀剂图案形成时的显影处理中使用碱性显影液的碱性显影工艺,也可以用于在该显影处理中使用包含有机溶剂的显影液(有机类显影液)的溶剂显影工艺。

[0051] <(A)成分>

[0052] (A)成分是对显影液的溶解性因酸的作用而变化的基材成分。

[0053] 本发明中,“基材成分”是指,具有膜形成能力的有机化合物,优选使用分子量为500以上的有机化合物。通过使该有机化合物的分子量为500以上,膜形成能力提高,此外,容易形成纳米级的抗蚀剂图案。

[0054] 被用作基材成分的有机化合物大致分为非聚合物与聚合物。

[0055] 作为非聚合物,通常使用分子量为500以上且小于4000的非聚合物。以下,在提到“低分子化合物”的情况下,表示分子量为500以上且小于4000的非聚合物。作为聚合物,通

常使用分子量为1000以上的聚合物。以下,在提到“树脂”、“高分子化合物”或“聚合物”的情况下,表示分子量为1000以上的聚合物。作为聚合物的分子量,使用基于GPC (gel permeation chromatography:凝胶渗透色谱法)进行的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0056] 在本实施方式的抗蚀剂组合物中,在(A)成分中至少使用具有以通式(a0-1)表示的结构单元(a10)的高分子化合物(A1),也可以进一步并用该(A1)成分以外的高分子化合物及/或低分子化合物。

[0057] 若使用至少含有(A1)成分的抗蚀剂组合物形成抗蚀剂膜,对该抗蚀剂膜选择性地曝光,则在该抗蚀剂膜的曝光部中,例如在抗蚀剂组合物含有(B)成分的情况下由该(B)成分产生酸,通过该酸的作用,经由具有交联性的结构单元(a10)在(A1)成分间发生交联,其结果为,该抗蚀剂膜曝光部对碱性显影液的溶解性减小。因此,在抗蚀剂图案的形成中,若对将本实施方式的抗蚀剂组合物涂布于支承体上而得到的抗蚀剂膜选择性地曝光,则抗蚀剂膜曝光部相对于碱性显影液转变为难溶性,另一方面,抗蚀剂膜未曝光部对碱性显影液保持可溶性而没有变化,因此通过利用碱性显影液进行显影,可形成负型抗蚀剂图案。

[0058] • 关于(A1)成分

[0059] (A1)成分为具有以通式(a10-1)表示的结构单元(a10)的高分子化合物。

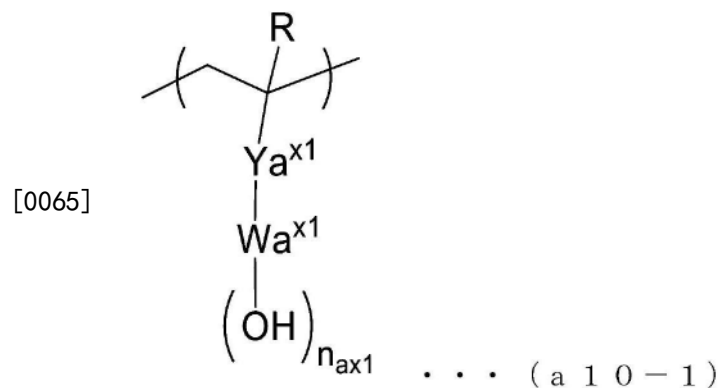
[0060] 作为(A1)成分,优选为除了结构单元(a10)之外,进一步具有在侧链中包含芳香环(不包括键合有羟基的芳香环)的结构单元(a11)的共聚物。

[0061] 此外,(A1)成分还可以具有结构单元(a10)、结构单元(a11)之外的其它结构单元。

[0062] 关于结构单元(a10):

[0063] 结构单元(a10)是以下述通式(a10-1)表示的结构单元。

[0064] [化2]



[0066] [式中,R为氢原子、碳数为1~5的烷基或碳数为1~5的卤代烷基。 $\text{Y} \text{a}^{\text{x}1}$ 为单键或2价连接基团。 $\text{W} \text{a}^{\text{x}1}$ 为可具有取代基的芳香族烃基。 $\text{n}_{\text{ax}1}$ 为1以上的整数。]

[0067] [式中,R为氢原子、碳数为1~5的烷基或碳数为1~5的卤代烷基。 $\text{Y} \text{a}^{\text{x}1}$ 为单键或2价连接基团。 $\text{W} \text{a}^{\text{x}1}$ 为可具有取代基的芳香族烃基。 $\text{n}_{\text{ax}1}$ 为1以上的整数。]

[0068] 所述式(a10-1)中,R为氢原子、碳数为1~5的烷基或碳数为1~5的卤代烷基。

[0069] R中的碳数为1~5的烷基优选碳数为1~5的直链状或支链状的烷基,具体而言,可例举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基等。

[0070] R中的碳数为1~5的卤代烷基是上述碳数为1~5的烷基的一部分或全部的氢原子被卤素原子取代而得的基团。作为该卤素原子,特别优选氟原子。

[0071] 作为R,优选为氢原子、碳数为1~5的烷基或碳数为1~5的氟代烷基,从工业上的易获得性出发,优选为氢原子、甲基或三氟甲基,进一步优选为氢原子或甲基,特别优选为氢原子。

[0072] 所述式(a10-1)中, $Y_{a^{x1}}$ 为单键或2价连接基团。

[0073] 所述化学式中,作为 $Y_{a^{x1}}$ 中的2价连接基团没有特别限定,可例举可具有取代基的2价烃基、含杂原子的2价连接基团等作为优选的连接基团。

[0074] • 可具有取代基的2价烃基:

[0075] 在 $Y_{a^{x1}}$ 为可具有取代基的2价烃基的情况下,该烃基可以是脂肪族烃基,也可以是芳香族烃基。

[0076] • •  $Y_{a^{x1}}$ 中的脂肪族烃基

[0077] 脂肪族烃基表示不具有芳香族性的烃基。该脂肪族烃基可以是饱和的,也可以是不饱和的,通常优选为饱和的。作为所述脂肪族烃基,可例举直链状或支链状的脂肪族烃基、或在结构中含环的脂肪族烃基等。

[0078] • • • 直链状或支链状的脂肪族烃基

[0079] 该直链状的脂肪族烃基的碳数优选为1~10,更优选碳数为1~6,进一步优选碳数为1~4,最优选碳数为1~3。

[0080] 作为直链状的脂肪族烃基,优选直链状的亚烷基,具体而言可例举亚甲基[-CH<sub>2</sub>-]、亚乙基[-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-]、亚丙基[-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-]、亚丁基[-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-]、亚戊基[-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-]等。

[0081] 该支链状的脂肪族烃基的碳数优选为2~10,更优选碳数为3~6,进一步优选碳数为3或4,最优选碳数为3。

[0082] 作为支链状的脂肪族烃基,优选支链状的亚烷基,具体而言可例举-CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-等烷基亚甲基;-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-等烷基亚乙基;-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-等烷基亚丙基;-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-等烷基亚丁基等烷基亚烷基等。作为烷基亚烷基中的烷基,优选碳数为1~5的直链状的烷基。

[0083] 所述直链状或支链状的脂肪族烃基可具有取代基,也可不具有取代基。作为该取代基,可例举氟原子、被氟原子取代的碳数为1~5的氟代烷基、羰基等。

[0084] • • • 在结构中含环的脂肪族烃基

[0085] 作为该在结构中含环的脂肪族烃基,可例举可在环结构中含有包括杂原子在内的取代基的环状的脂肪族烃基(从脂肪族烃环中去除2个氢原子而得的基团)、所述环状的脂肪族烃基与直链状或支链状的脂肪族烃基的末端键合而得的基团、所述环状的脂肪族烃基介于直链状或支链状的脂肪族烃基之间的基团等。作为所述直链状或支链状的脂肪族烃基,可例举与上述相同的脂肪族烃基。

[0086] 环状的脂肪族烃基的碳数优选为3~20,更优选碳数为3~12。

[0087] 环状的脂肪族烃基可以是多环式基,也可以是单环式基。作为单环式的脂环式烃基,优选从单环烷烃中去除2个氢原子而得的基团。作为该单环烷烃,优选碳数为3~6的单环烷烃,具体而言可例举环戊烷、环己烷等。作为多环式的脂环式烃基,优选从多环烷烃中去除2个氢原子而得的基团,作为该多环烷烃,优选碳数为7~12的多环烷烃,具体而言可例

举金刚烷、降冰片烷、异冰片烷、三环癸烷、四环十二烷等。

[0088] 环状的脂肪族烃基可具有取代基,也可不具有取代基。作为该取代基,可例举烷基、烷氧基、卤素原子、卤代烷基、羟基、羰基等。

[0089] 作为所述取代基的烷基,优选碳数为1~5的烷基,更优选甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基。

[0090] 作为所述取代基的烷氧基,优选碳数为1~5的烷氧基,更优选甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基,进一步优选甲氧基、乙氧基。

[0091] 作为所述取代基的卤素原子,优选为氟原子。

[0092] 作为所述取代基的卤代烷基,可例举所述烷基的一部分或全部的氢原子被所述卤素原子取代而得的基团。

[0093] 在环状的脂肪族烃基中,构成其环结构的一部分碳原子也可被含杂原子的取代基所取代。作为该含杂原子的取代基,优选为 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 。

[0094] • •  $Y^a$ 中的芳香族烃基

[0095] 该芳香族烃基是至少具有1个芳香环的烃基。

[0096] 该芳香环若为具有 $4n+2$ 个 $\pi$ 电子的环状共轭体系则没有特别限定,可以为单环式,也可以为多环式。优选芳香环的碳数为5~30,更优选碳数为5~20,进一步优选碳数为6~15,特别优选碳数为6~12。其中,该碳数中不包含取代基中的碳数。

[0097] 作为芳香环,具体而言,可例举苯、萘、蒽、菲等芳香族烃环;构成所述芳香族烃环的一部分碳原子被杂原子取代而得的芳香族杂环等。作为芳香族杂环中的杂原子,可例举氧原子、硫原子、氮原子等。作为芳香族杂环,具体而言可例举吡啶环、噻吩环等。

[0098] 作为芳香族烃基,具体而言,可例举从所述芳香族烃环或芳香族杂环中去除2个氢原子而得的基团(亚芳基或杂亚芳基);从包含2个以上芳香环的芳香族化合物(例如联苯、芴等)中去除2个氢原子而得的基团;从所述芳香族烃环或芳香族杂环中去除1个氢原子而得的基团(芳基或杂芳基)的1个氢原子被亚烷基取代而得的基团(例如从苄基、苯乙基、1-萘基甲基、2-萘基甲基、1-萘基乙基、2-萘基乙基等芳基烷基中的芳基中再去除1个氢原子而得的基团)等。与所述芳基或杂芳基键合的亚烷基的碳数优选为1~4,更优选碳数为1~2,特别优选碳数为1。

[0099] 所述芳香族烃基中,该芳香族烃基所具有的氢原子也可被取代基所取代。例如该芳香族烃基中与芳香环键合的氢原子可被取代基取代。作为该取代基,例如可例举烷基、烷氧基、卤素原子、卤代烷基、羟基等。

[0100] 作为所述取代基的烷基优选碳数为1~5的烷基,更优选甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基。

[0101] 作为所述取代基的烷氧基、卤素原子及卤代烷基,可例举作为取代所述环状的脂肪族烃基所具有的氢原子的取代基而例示的基团。

[0102] • 含杂原子的2价连接基团:

[0103] 在 $Y^a$ 为含杂原子的2价连接基团的情况下,作为优选为该连接基团的基团,可例举 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ (H可被烷基、酰基等取代基取代)、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、以通式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $[Y^{21}-C(=O)-O]_m-$ 、 $-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 或-

$Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}$ -表示的基团[式中, $Y^{21}$ 及 $Y^{22}$ 分别独立地为可具有取代基的2价烃基,0为氧原子, $m''$ 为0~3的整数]等。

[0104] 在所述含杂原子的2价连接基团为 $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-C(=NH)-$ 的情况下,其H可被烷基、酰基等取代基取代。该取代基(烷基、酰基等)的碳数优选为1~10,进一步优选为1~8,特别优选为1~5。

[0105] 通式 $-Y^{21}-O-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-$ 、 $-Y^{21}-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 、 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}-$ 、 $-Y^{21}-O-C(=O)-Y^{22}-$ 或 $-Y^{21}-S(=O)_2-O-Y^{22}-$ 中, $Y^{21}$ 及 $Y^{22}$ 分别独立地为可具有取代基的2价烃基。作为该2价烃基,可例举与在作为所述 $Y^{a1}$ 中的2价连接基团的说明中例举的(可具有取代基的2价烃基)相同的基团。

[0106] 作为 $Y^{21}$ ,优选直链状的脂肪族烃基,更优选直链状的亚烷基,进一步优选碳数为1~5的直链状的亚烷基,特别优选亚甲基或亚乙基。

[0107] 作为 $Y^{22}$ ,优选直链状或支链状的脂肪族烃基,更优选亚甲基、亚乙基或烷基亚甲基。该烷基亚甲基中的烷基优选碳数为1~5的直链状的烷基,更优选碳数为1~3的直链状的烷基,最优选甲基。

[0108] 以式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}$ -表示的基团中, $m''$ 为0~3的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1,特别优选为1。也就是说,作为以式 $-[Y^{21}-C(=O)-O]_{m''}-Y^{22}$ -表示的基团,特别优选以式 $-Y^{21}-C(=O)-O-Y^{22}$ -表示的基团。其中,优选以式 $-(CH_2)_{a'}-C(=O)-O-(CH_2)_{b'}$ -表示的基团。该式中, $a'$ 为1~10的整数,优选为1~8的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1或2,最优选为1。 $b'$ 为1~10的整数,优选为1~8的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1或2,最优选为1。

[0109] 上述之中,作为 $Y^{a1}$ ,优选为单键、酯键 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ 、醚键 $(-O-)$ 、直链状或支链状的亚烷基、或者它们的组合,更优选为单键、酯键 $[-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-]$ 。

[0110] 所述式(a10-1)中, $W^{a1}$ 为可具有取代基的芳香族烃基。

[0111] 作为 $W^{a1}$ 中的芳香族烃基,可例举从可具有取代基的芳香环中去除 $(n_{ax1}+1)$ 个氢原子而得的基团。此处的芳香环若为具有 $4n+2$ 个 $\pi$ 电子的环状共轭体系则没有特别限定,可以为单环式也可以为多环式。优选芳香环的碳数为5~30,更优选碳数为5~20,进一步优选碳数为6~15,特别优选碳数为6~12。作为该芳香环,具体而言,可例举苯、萘、蒽、菲等芳香族烃环;构成所述芳香族烃环的一部分碳原子被杂原子取代而得的芳香族杂环等。作为芳香族杂环中的杂原子,可例举氧原子、硫原子、氮原子等。作为芳香族杂环,具体而言可例举吡啶环、噻吩环等。

[0112] 此外,作为 $W^{a1}$ 中的芳香族烃基,还可例举从包含2个以上的可具有取代基的芳香环的芳香族化合物(例如联苯、茚等)中去除 $(n_{ax1}+1)$ 个氢原子而得的基团。

[0113] 上述之中,作为 $W^{a1}$ ,优选从苯、萘、蒽或联苯中去除 $(n_{ax1}+1)$ 个氢原子而得的基团,更优选从苯或萘中去除 $(n_{ax1}+1)$ 个氢原子而得的基团,进一步优选从苯中去除 $(n_{ax1}+1)$ 个氢原子而得的基团。

[0114]  $W^{a1}$ 中的芳香族烃基可具有取代基,也可不具有取代基。作为所述取代基,例如可例举烷基、烷氧基、卤素原子、卤代烷基等。作为所述取代基的烷基、烷氧基、卤素原子、卤代烷基,可例举与作为 $Y^{a1}$ 中的环状的脂肪族烃基的取代基而例举的基团相同的基团。所述取代基优选碳数为1~5的直链状或支链状的烷基,更优选碳数为1~3的直链状或支链状的烷

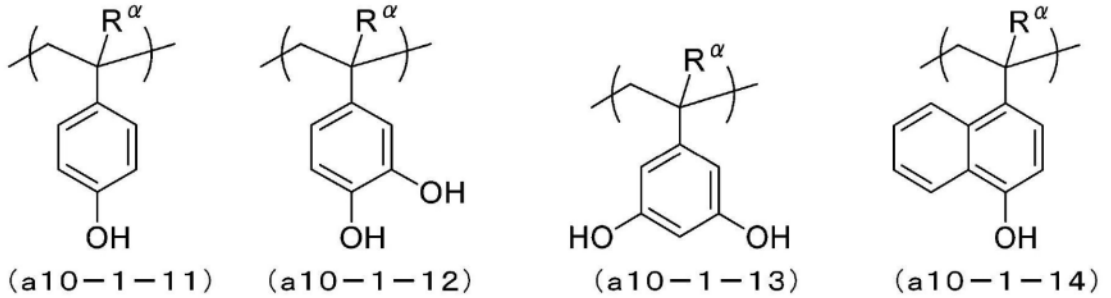
基,进一步优选乙基或甲基,特别优选甲基。 $Wa^{x1}$ 中的芳香族烃基优选不具有取代基。

[0115] 所述式(a10-1)中, $n_{ax1}$ 为1以上的整数,优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1、2或3,特别优选为1或2。

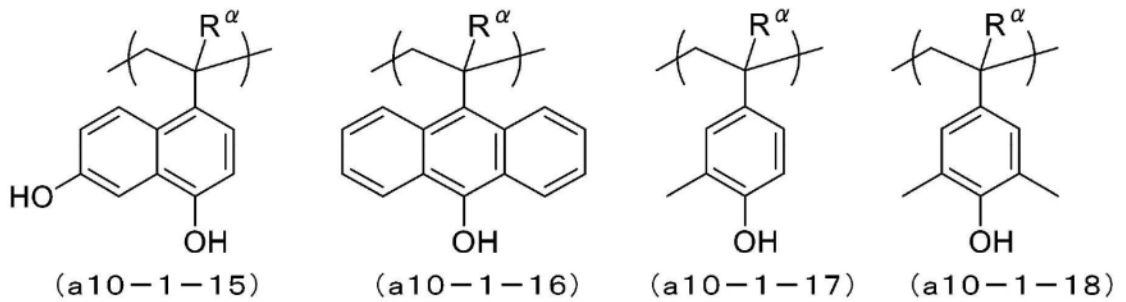
[0116] 以下示出以所述式(a10-1)表示的结构单元(a10)的具体例。

[0117] 以下的各式中, $R^\alpha$ 表示氢原子、甲基或三氟甲基。

[0118] [化3]

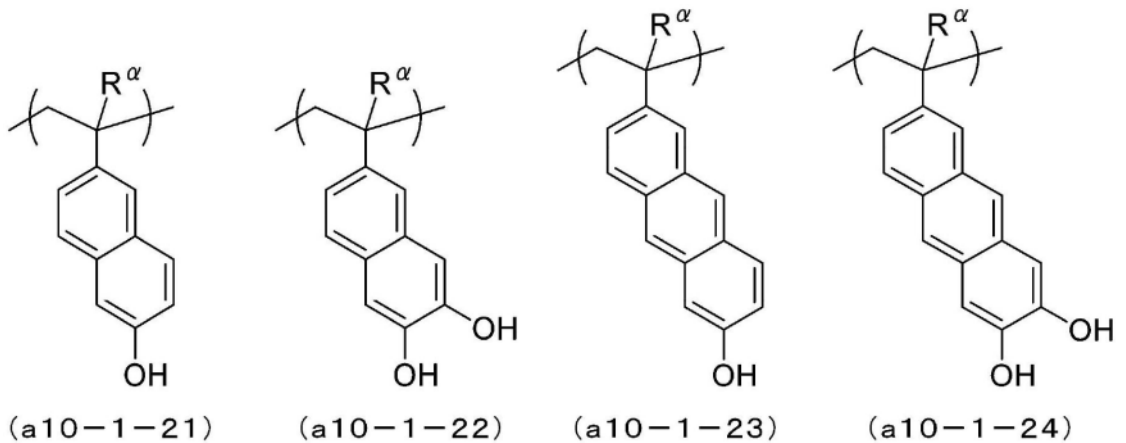


[0119]

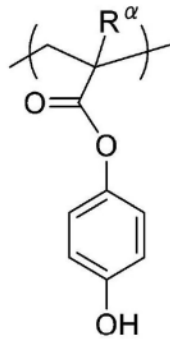


[0120] [化4]

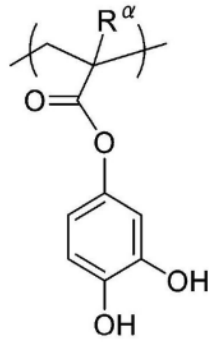
[0121]



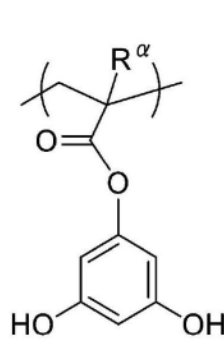
[0122] [化5]



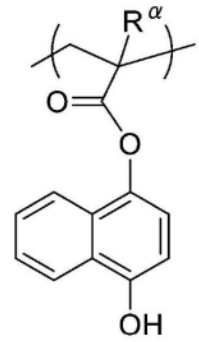
(a10-1-31)



(a10-1-32)

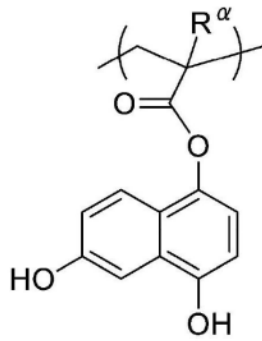


(a10-1-33)

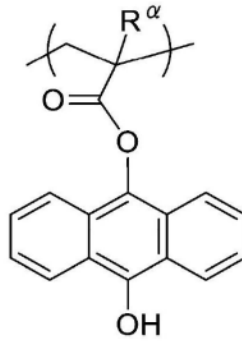


(a10-1-34)

[0123]

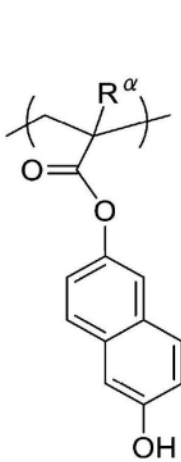


(a10-1-35)

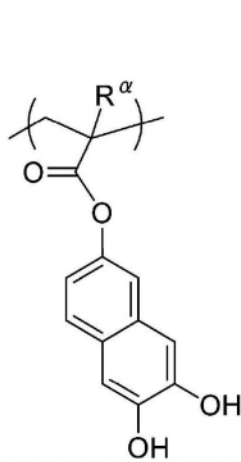


(a10-1-36)

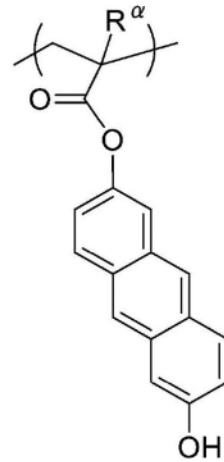
[0124] [化6]



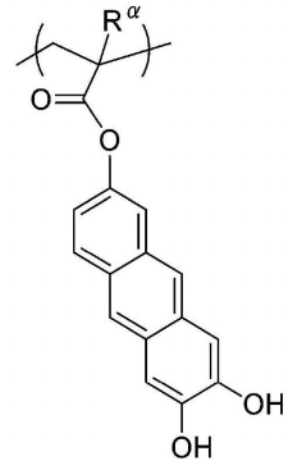
(a10-1-41)



(a10-1-42)



(a10-1-43)



(a10-1-44)

[0125]

[0126] (A1)成分所具有的结构单元(a10)可以为1种也可以为2种以上。

[0127] (A1)成分中的结构单元(a10)的比例相对于构成(A1)成分的全部结构单元的合计(100摩尔%)优选为70~99摩尔%,更优选为75~99摩尔%,进一步优选为80~99摩尔%,特别优选为85~95摩尔%。

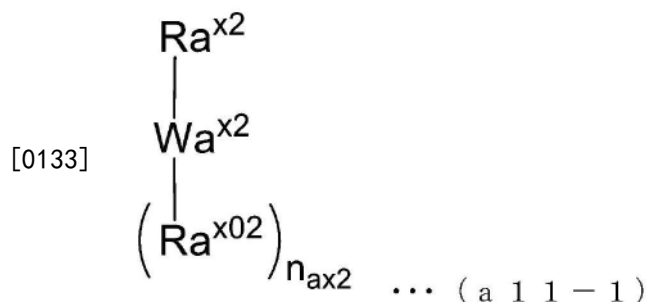
[0128] 通过将结构单元(a10)的比例设为下限值以上,显影特性和光刻特性更为提高。另一方面,通过设为上限值以下,变得容易取得与其它结构单元的平衡。

[0129] 关于结构单元(a11):

[0130] (A1)成分优选为除了上述结构单元(a10)之外,进一步具有由在侧链中包含芳香环(不包括键合有羟基的芳香环)的化合物衍生的结构单元(a11)的共聚物。

[0131] 作为在侧链中包含芳香环(不包括键合有羟基的芳香环)的化合物,例如可优选地例举以下述通式(a11-1)表示的化合物。

[0132] [化7]



[0134] [式(a11-1)中,Ra<sup>x2</sup>为含聚合性基的基团。Wa<sup>x2</sup>为(n<sub>ax2</sub>+1)价的芳香族烃基。其中,也可以由Ra<sup>x2</sup>与Wa<sup>x2</sup>形成稠环结构。Ra<sup>x02</sup>为将构成Wa<sup>x2</sup>(芳香族烃基)的氢原子取代的取代基。n<sub>ax2</sub>为0~3的整数。在n<sub>ax2</sub>为2以上的情况下,多个Ra<sup>x02</sup>可以相互键合而形成环结构。]

[0135] 所述式(a11-1)中,Ra<sup>x2</sup>为含聚合性基的基团。

[0136] Ra<sup>x2</sup>中的“聚合性基”是指具有聚合性基的化合物能够通过自由基聚合等进行聚合的基团,例如为包含烯属性双键等碳原子间的多重键的基团。

[0137] 作为聚合性基,例如可例举乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、氟乙烯基、二氟乙烯基、三氟乙烯基、二氟三氟甲基乙烯基、三氟烯丙基、全氟烯丙基、三氟甲基丙烯酰基、壬基氟丁基丙烯酰基、乙烯基醚基、含氟乙烯基醚基、烯丙基醚基、含氟烯丙基醚基、苯乙烯基、乙烯基萘基、含氟苯乙烯基、含氟乙烯基萘基、降冰片基、含氟降冰片基、甲硅烷基等。

[0138] 作为含聚合性基的基团,可以是仅由聚合性基构成的基团,也可以是由聚合性基与该聚合性基以外的其它基团构成的基团。作为该聚合性基以外的其它基团,可例举可具有取代基的2价烃基、含杂原子的2价连接基团等。

[0139] 作为Ra<sup>x2</sup>,例如可优选地例举以化学式:CH<sub>2</sub>=C(R)-Ya<sup>x0</sup>-表示的基团。在该化学式中,R为氢原子、碳数为1~5的烷基或碳数为1~5的卤代烷基,Ya<sup>x0</sup>为2价连接基团。

[0140] 在上述式(a11-1)中,Wa<sup>x2</sup>为(n<sub>ax2</sub>+1)价的芳香族烃基,可例举与上述(a10-1)中的Wa<sup>x1</sup>相同的基团。

[0141] 其中,也可以由Ra<sup>x2</sup>与Wa<sup>x2</sup>形成稠环结构。

[0142] 在由Ra<sup>x2</sup>与Wa<sup>x2</sup>形成稠环结构的情况下,该稠环结构中包含源自Wa<sup>x2</sup>的芳香环。此外,源自Ra<sup>x2</sup>的聚合性基的碳原子间的多重键开裂,形成(A1)成分的主链。即,构成该稠环的一部分碳原子构成(A1)成分的主链。

[0143] 在上述式(a11-1)中,Ra<sup>x02</sup>为将构成Wa<sup>x2</sup>(芳香族烃基)的氢原子取代的取代基。

[0144] 作为Ra<sup>x02</sup>中的取代基,例如可例举烷基、烷氧基、酰氧基等。

[0145] 作为Ra<sup>x02</sup>中的取代基的烷基优选碳数为1~5的烷基,更优选甲基、乙基、丙基、正丁基、叔丁基。

[0146] 作为Ra<sup>x02</sup>中的取代基的烷氧基优选碳数为1~5的烷氧基,更优选甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基,特别优选甲氧基、乙氧基。

[0147] 作为Ra<sup>x02</sup>中的取代基的酰氧基,优选其碳数为2~6,更优选为CH<sub>3</sub>C(=O)-O-(乙酰

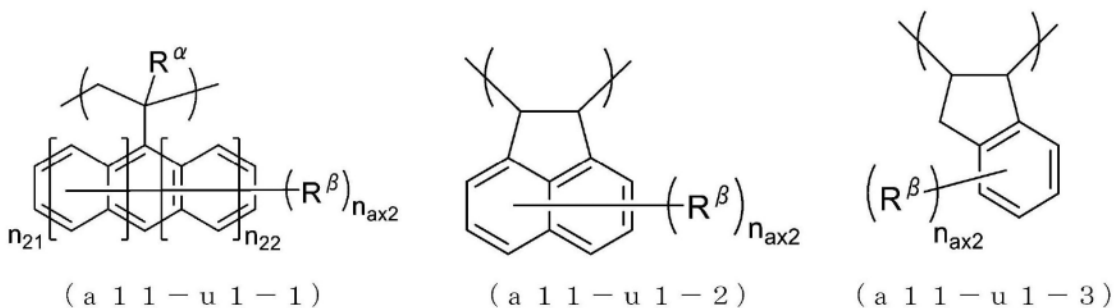
氧基)、 $C_2H_5C(=O)-O-$ ，特别优选为 $CH_3C(=O)-O-$  (乙酰氧基)。

[0148] 上述式(a11-1)中, $n_{ax2}$ 为0~3的整数,优选为0、1或2,更优选为0或1。

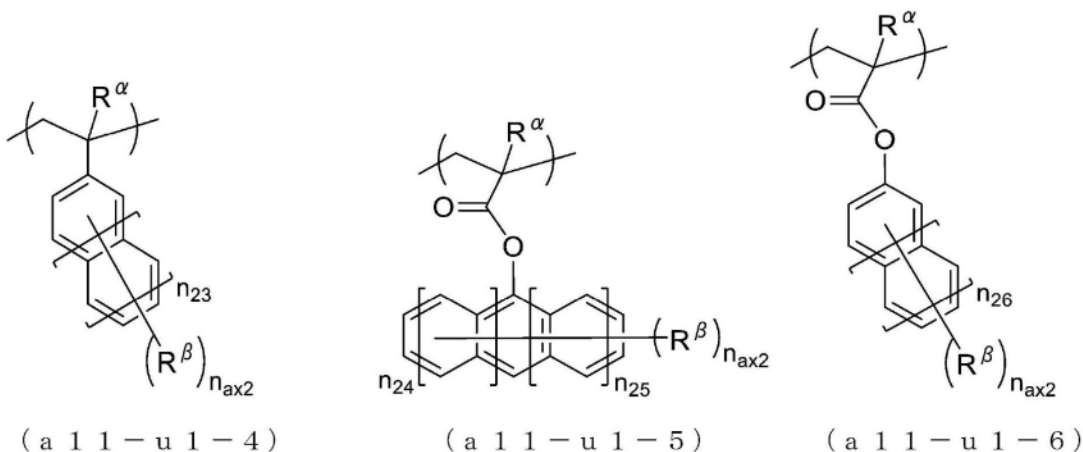
[0149] 在 $n_{ax2}$ 为2以上的情况下,多个 $Ra^{x02}$ 可以相互键合而形成环结构。在此形成的环结构可以是烃环,也可以是杂环。例如,可例举由与 $Wa^{x2}$ 中的同一芳香环键合的2个 $Ra^{x02}$ 以及该2个 $Ra^{x02}$ 所键合的芳香环( $Wa^{x2}$ )的一边(碳原子间的键合)形成的环结构。

[0150] 作为上述结构单元(a11),例如可优选地例举分别以下述通式(a11-u1-1)~(a11-u1-6)表示的结构单元。

[0151] [化8]



[0152]



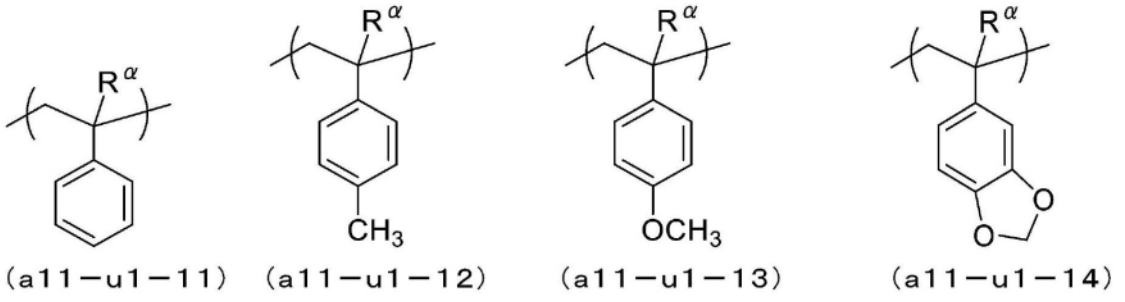
[0153] [式中, $R^a$ 为氢原子、甲基或三氟甲基。 $R^b$ 为烷基、烷氧基或酰氧基。 $n_{ax2}$ 为0~3的整数。在 $n_{ax2}$ 为2以上的情况下,多个 $R^b$ 可以相互键合而形成环结构。 $n_{21}$ 、 $n_{22}$ 、 $n_{24}$ 及 $n_{25}$ 分别独立地为0或1。 $n_{23}$ 及 $n_{26}$ 分别独立地为1或2。]

[0154] 上述式(a11-u1-1)~(a11-u1-6)中, $R^b$ 中的烷基、烷氧基、酰氧基与上述式(a11-1)中的作为 $Ra^{x02}$ 中的取代基而例示的烷基、烷氧基、酰氧基相同。

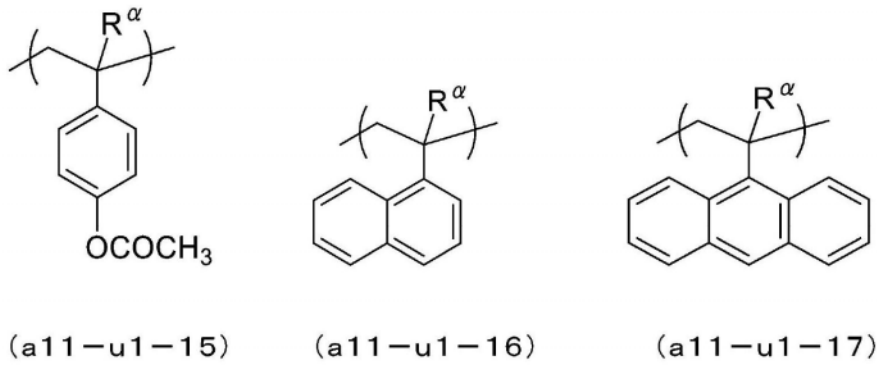
[0155] 以下示出由以所述通式(a11-1)表示的化合物衍生的结构单元(结构单元(a11))的具体例。

[0156] 以下的各式中, $R^a$ 表示氢原子、甲基或三氟甲基。

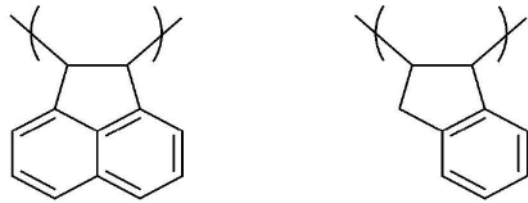
[0157] [化9]



[0158]



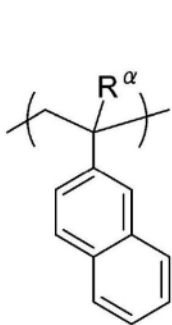
[0159] [化10]



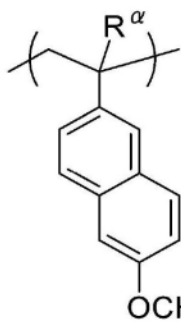
[0160]



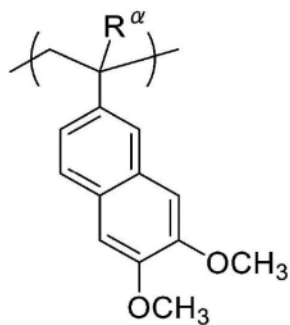
[0161] [化11]



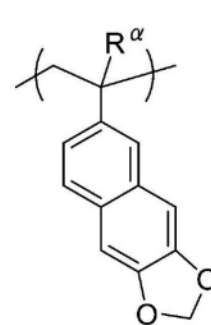
(a11-u1-41)



(a11-u1-42)

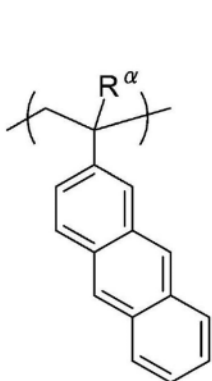


(a11-u1-43)

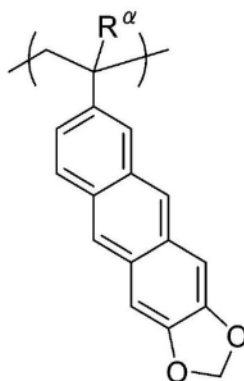


(a11-u1-44)

[0162]



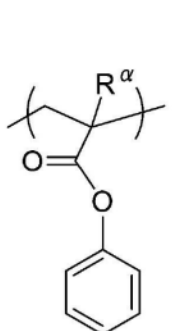
(a11-u1-45)



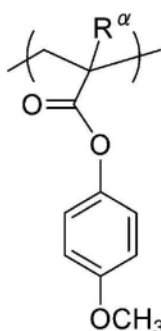
(a11-u1-46)

[0163]

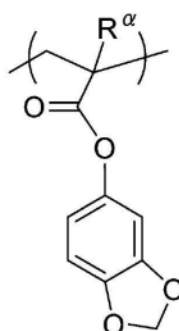
[化12]



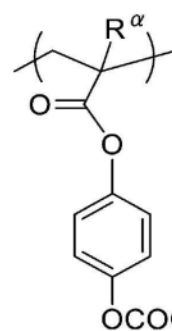
(a11-u1-51)



(a11-u1-52)

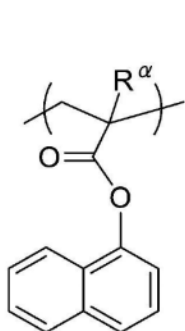


(a11-u1-53)

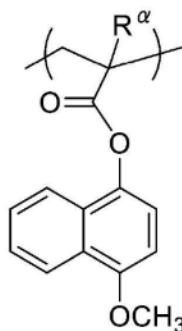


(a11-u1-54)

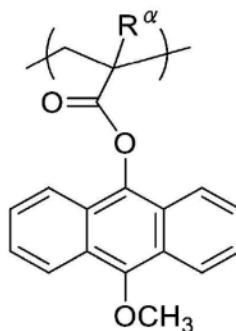
[0164]



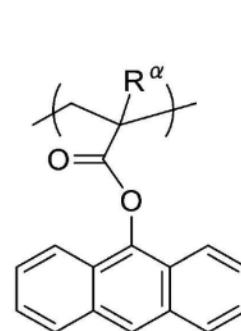
(a11-u1-55)



(a11-u1-56)



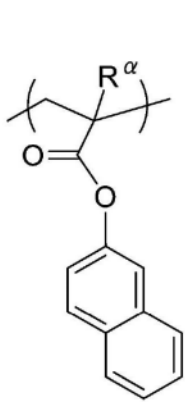
(a11-u1-57)



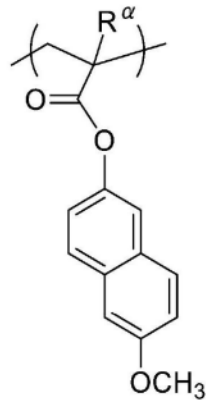
(a11-u1-58)

[0165]

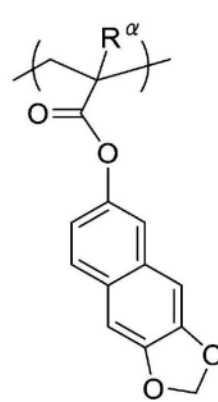
[化13]



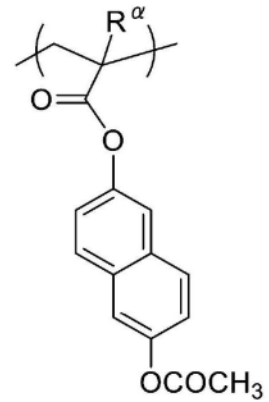
(a11-u1-61)



(a11-u1-62)

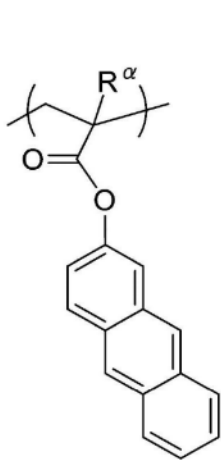


(a11-u1-63)

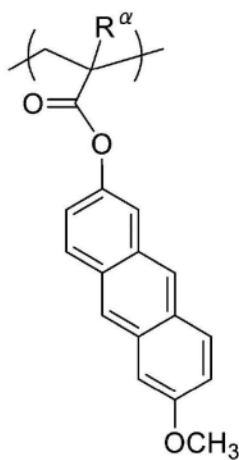


(a11-u1-64)

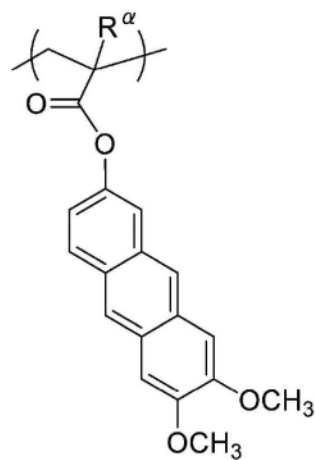
[0166]



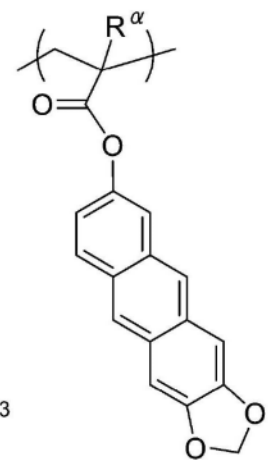
(a11-u1-65)



(a11-u1-66)



(a11-u1-67)



(a11-u1-68)

[0167] 上述例示之中,结构单元(a11)优选为从由分别以通式(a11-u1-1)~(a11-u1-3)表示的结构单元构成的组中选择的至少1种,更优选为以通式(a11-u1-1)表示的结构单元。

[0168] 这些之中,结构单元(a11)优选为以化学式(a11-u1-11)、(a11-u1-21)或(a11-u1-31)的任一表示的结构单元。

[0169] (A1)成分所具有的结构单元(a11)可以为1种也可以为2种以上。

[0170] 在(A1)成分具有结构单元(a11)的情况下,(A1)成分中的结构单元(a11)的比例相对于构成(A1)成分的全部结构单元的合计(100摩尔%)优选为1~30摩尔%,更优选为1~25摩尔%,进一步优选为1~20摩尔%,特别优选为5~15摩尔%。

[0171] 通过将结构单元(a11)的比例设为下限值以上,耐蚀刻性和光刻特性更为提高。另一方面,通过设为上限值以下,变得容易取得与其它结构单元的平衡。

[0172] 《其它结构单元》

[0173] (A1)成分还可以具有结构单元(a10)、结构单元(a11)之外的其它结构单元。

[0174] 作为衍生出上述其它结构单元的化合物,例如可例举丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等一元羧酸类;马来酸、富马酸、衣康酸等二元羧酸类;2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基马来酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基六

氢邻苯二甲酸等具有羧基和酯键的甲基丙烯酸衍生物类；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等(甲基)丙烯酸烷基酯类；(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类；(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸芳基酯类；马来酸二乙酯、富马酸二丁酯等二元羧酸二酯类；乙酸乙烯酯等含乙烯基的脂肪族化合物类；丁二烯、异戊二烯等共轭二烯烃类；丙烯腈、甲基丙烯腈等含腈基的聚合性化合物类；氯乙烯、偏氯乙烯等含氯的聚合性化合物；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等含酰胺键的聚合性化合物类；含环氧基的聚合性化合物类等。

[0175] 在本实施方式的抗蚀剂组合物中，(A)成分包含具有结构单元(a10)的高分子化合物(A1) ((A1)成分)。

[0176] 作为优选的(A1)成分，可例举至少具有结构单元(a10)的高分子化合物。具体而言，可优选地例举：具有结构单元(a10)的重复结构的高分子化合物(由结构单元(a10)构成的均聚物)；具有结构单元(a10)与结构单元(a11)的重复结构的高分子化合物。

[0177] (A1)成分的重均分子量(Mw) (基于凝胶渗透色谱法(GPC)的聚苯乙烯换算基准)没有特别限定，优选500~50000，更优选1000~30000，进一步优选2000~20000。

[0178] 若(A1)成分的Mw为该范围的优选的上限值以下，则具有足以用作抗蚀剂的对抗蚀剂溶剂的溶解性，若为该范围的优选的下限值以上，则耐干法蚀刻性、抗蚀剂图案截面形状变得更良好。

[0179] (A1)成分的分子量分布系数(Mw/Mn)没有特别限定，优选1.0~4.0，更优选1.0~3.0，特别优选1.0~2.5。另外，Mn表示数均分子量。

[0180] 所述(A1)成分能够通过如下方式制造：将衍生出各结构单元的单体溶解于聚合溶剂中，向其中加入例如偶氮双异丁腈(AI BN)、偶氮二异丁酸二甲酯(例如V-601等)等自由基聚合引发剂进行聚合。

[0181] 或者，所述(A1)成分能够通过如下方式制造：将衍生出结构单元(a10)的单体与根据需要使用衍生出结构单元(a10)以外的结构单元的单体溶解于聚合溶剂中，向其中加入如上所述的自由基聚合引发剂进行聚合，接着进行脱保护反应。

[0182] 另外，聚合时，例如可以通过并用HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH这样的链转移剂来使用，从而在末端导入-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH基。像这样，导入了烷基的一部分氢原子被氟原子取代的羟基烷基的共聚物对显影缺陷的减少、LER(线边缘粗糙度：线侧壁的不均匀的凹凸)的减少是有效的。

[0183] 此外，(A1)成分也能够通过阴离子聚合法将正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、乙基锂、乙基钠、1,1-二苯基己基锂、1,1-二苯基-3-甲基戊基锂等有机碱金属用作聚合引发剂而制造。

[0184] • 关于(A2)成分

[0185] 本实施方式的抗蚀剂组合物可以并用不属于所述(A1)成分的、对显影液的溶解性因酸的作用而变化的基材成分(以下称为“(A2)成分”)作为(A)成分。

[0186] 作为(A2)成分，没有特别限定，从作为化学放大型抗蚀剂组合物用的基材成分而一直以来已知的大量成分中任意选择并使用即可。

[0187] (A2)成分可以单独使用1种高分子化合物或低分子化合物，也可以组合使用2种以上。

[0188] (A)成分中的(A1)成分的比例相对于(A)成分的总质量优选为25质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为75质量%以上,也可以是100质量%。若该比例为25质量%以上,则容易形成高灵敏度化和分辨率、粗糙度改善等各种光刻特性优异的抗蚀剂图案。

[0189] 本实施方式的抗蚀剂组合物中,(A)成分的含量只要根据想要形成的抗蚀剂膜厚等进行调整即可。

[0190] 《产酸剂成分(B)》

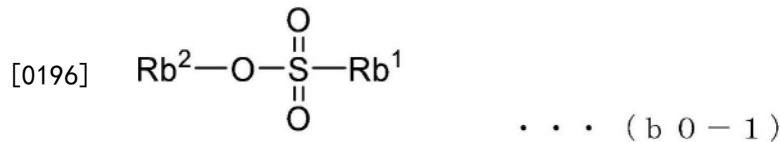
[0191] 作为(B)成分,没有特别限定,能够使用迄今为止作为化学放大型抗蚀剂组合物用的产酸剂而提出的产酸剂。

[0192] 在本实施方式中,作为(B)成分,优选包含以下述通式(b0-1)表示的产酸剂(B0)(以下称为“(B0)成分”)。

[0193] • 关于(B0)成分

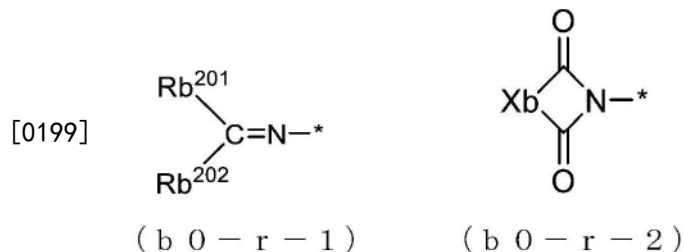
[0194] (B0)成分是以下述通式(b0-1)表示的产酸剂。

[0195] [化14]



[0197] [式中,Rb<sup>1</sup>为有机基团.Rb<sup>2</sup>为以下述通式(b0-r-1)或下述通式(b0-r-2)表示的基团。]

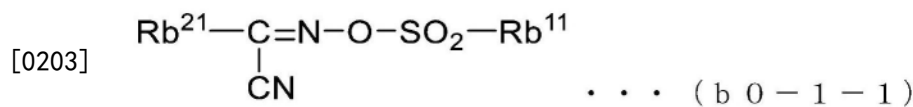
[0198] [化15]



[0200] [式(b0-r-1)中,Rb<sup>201</sup>及Rb<sup>202</sup>分别独立地为有机基团.\*表示化学键。式(b0-r-2)中,Xb为与-(O=C)-N-C(=O)-一起形成具有环状酰亚胺结构的环式基的基团.\*表示化学键。]

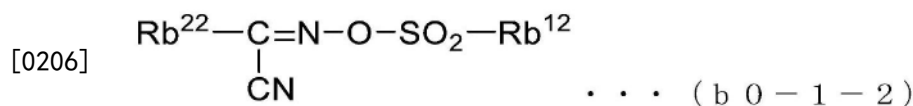
[0201] 在本实施方式中,(B0)成分只要是以上述式(b0-1)表示的化合物就没有特别限定,例如可例举从由下述通式(b0-1-1)~(b0-1-6)构成的组中选择的至少1种化合物等。

[0202] [化16]



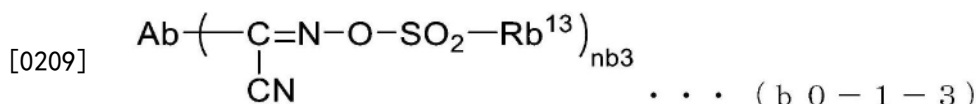
[0204] [式中,Rb<sup>11</sup>及Rb<sup>21</sup>分别独立地为非芳香族性基。]

[0205] [化17]



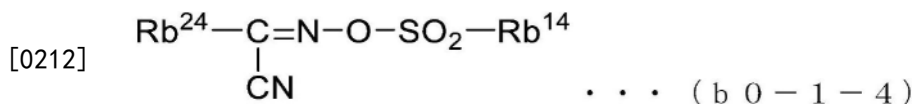
[0207] [式中, Rb<sup>12</sup>为烷基或卤代烷基。Rb<sup>22</sup>为芳香族性基。]

[0208] [化18]



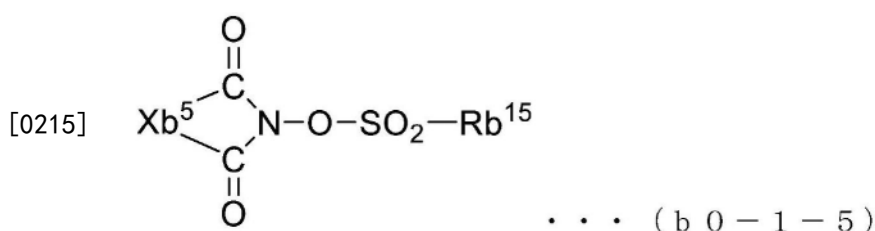
[0210] [式中, Rb<sup>13</sup>为可具有取代基的烃基, nb3为2或3。Ab为2价或3价的有机基团。]

[0211] [化19]



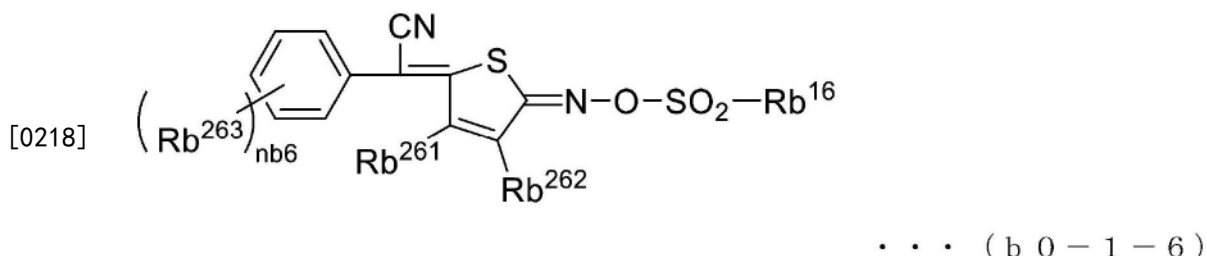
[0213] [式中, Rb<sup>14</sup>为芳香族性多环式烃基、饱和或不饱和的非芳香族性多环式烃基、或它们的取代衍生物的基团。Rb<sup>24</sup>为惰性有机基团。]

[0214] [化20]



[0216] [式中, Rb<sup>15</sup>为取代或未取代的一价的饱和烃基、不饱和烃基或芳香族性基。Xb<sup>5</sup>为与-(O=C)-N-C(=O)-一起形成具有环状酰亚胺结构的环式基的基团。]

[0217] [化21]



[0219] [式中, Rb<sup>16</sup>为可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳香族烃基。Rb<sup>261</sup>~Rb<sup>263</sup>分别独立地为卤素原子、碳数为1~6的烷基或碳数为1~6的烷氧基。nb6为0~5的整数。]

[0220] 上述式(b0-1-1)中, 作为Rb<sup>11</sup>及Rb<sup>12</sup>中的非芳香族性基, 可分别例举烷基、卤代烷基、烯基、环烷基、环烯基、烷氧基、环烷氧基及金刚烷基等。

[0221] 作为Rb<sup>11</sup>及Rb<sup>12</sup>中的烷基, 优选碳数为1~12的直链状或支链状的烷基, 例如可例举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正辛基、正十二烷基等。

[0222] 作为Rb<sup>11</sup>及Rb<sup>12</sup>中的卤代烷基, 对于卤素原子的数目没有特别限制, 可以导入1个也可以导入多个。此外, 作为卤素原子, 可以是氟原子、氯原子、溴原子、碘原子的任一种。作为该卤代烷基, 优选碳数为1~4的卤代烷基, 例如氯甲基、三氯甲基、三氟甲基、2-溴丙基等。

[0223] 作为Rb<sup>11</sup>及Rb<sup>12</sup>中的烯基, 优选碳数为2~6的直链状或支链状的烯基, 例如优选乙烯基、1-丙烯基、异丙烯基、2-丁烯基等。

[0224] 作为Rb<sup>11</sup>及Rb<sup>12</sup>中的环烷基,优选碳数为5~12的环烷基,例如优选环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基等,此外,作为环烯基,优选碳数为4~8的环烯基,例如优选1-环丁烯基、1-环戊烯基、1-环己烯基、1-环庚烯基、1-环辛烯基等。

[0225] 作为Rb<sup>11</sup>及Rb<sup>12</sup>中的烷氧基,优选碳数为1~8的烷氧基,例如优选甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基等。

[0226] 作为Rb<sup>11</sup>及Rb<sup>12</sup>中的环烷氧基,优选碳数为5~8的环烷氧基,例如优选环戊氧基、环己氧基等。

[0227] 在上述式(b0-1-1)中,作为Rb<sup>11</sup>,优选烷基、卤代烷基及环烷基,特别优选烷基。作为Rb<sup>21</sup>,优选烷基、环烷基及环烯基,特别优选环烯基。其中,更优选Rb<sup>11</sup>为碳数为1~4的烷基,Rb<sup>21</sup>为环戊烯基。

[0228] 作为以上述式(b0-1-1)表示的化合物的具体例,可例举 $\alpha$ -(甲基磺酰氧基亚氨基)-1-环戊烯基乙腈、 $\alpha$ -(甲基磺酰氧基亚氨基)-1-环己烯基乙腈、 $\alpha$ -(甲基磺酰氧基亚氨基)-1-环庚烯基乙腈、 $\alpha$ -(甲基磺酰氧基亚氨基)-1-环辛烯基乙腈、 $\alpha$ -(三氟甲基磺酰氧基亚氨基)-1-环戊烯基乙腈、 $\alpha$ -(三氟甲基磺酰氧基亚氨基)-环己基乙腈、 $\alpha$ -(乙基磺酰氧基亚氨基)-乙基乙腈、 $\alpha$ -(丙基磺酰氧基亚氨基)-丙基乙腈、 $\alpha$ -(环己基磺酰氧基亚氨基)-环戊基乙腈、 $\alpha$ -(环己基磺酰氧基亚氨基)-环己基乙腈、 $\alpha$ -(环己基磺酰氧基亚氨基)-1-环戊烯基乙腈、 $\alpha$ -(乙基磺酰氧基亚氨基)-1-环戊烯基乙腈、 $\alpha$ -(异丙基磺酰氧基亚氨基)-1-环戊烯基乙腈、 $\alpha$ -(正丁基磺酰氧基亚氨基)-1-环戊烯基乙腈、 $\alpha$ -(乙基磺酰氧基亚氨基)-1-环己烯基乙腈、 $\alpha$ -(异丙基磺酰氧基亚氨基)-1-环己烯基乙腈、 $\alpha$ -(正丁基磺酰氧基亚氨基)-1-环己烯基乙腈等。

[0229] 上述式(b0-1-2)中,作为Rb<sup>12</sup>中的烷基,可例举碳数为1~4的直链状或支链状的烷基,例如可例举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。

[0230] 作为Rb<sup>12</sup>中的卤代烷基,可例举碳数为1~4的卤代烷基,例如可例举氯甲基、三氯甲基、三氟甲基、2-溴丙基等。

[0231] 上述式(b0-1-2)中,Rb<sup>22</sup>中的芳香族性基是指示出芳香族化合物所特有的物理与化学性质的基团,例如可例举苯基、萘基、呋喃基、噻吩基等。在Rb<sup>22</sup>中的芳香族性基中,构成该芳香族性基的芳香环的一部分氢原子也可以被取代基取代。作为该取代基,可例举卤素原子、烷基、烷氧基、硝基等。

[0232] 作为以上述式(b0-1-2)表示的化合物,具体而言,可例举 $\alpha$ -(甲基磺酰氧基亚氨基)-苯乙腈、 $\alpha$ -(甲基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯乙腈、 $\alpha$ -(甲基磺酰氧基亚氨基)-4-甲基苯乙腈、 $\alpha$ -(三氟甲基磺酰氧基亚氨基)-苯乙腈、 $\alpha$ -(三氟甲基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯乙腈、 $\alpha$ -(乙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯乙腈、 $\alpha$ -(丙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲基苯乙腈、 $\alpha$ -(甲基磺酰氧基亚氨基)-4-溴苯乙腈等。

[0233] 在上述式(b0-1-3)中,作为Rb<sup>13</sup>中的烃基,可例举芳香族性基或非芳香族性烃基。在此,作为芳香族性基,优选碳数为6~14的芳香族性基,例如可例举苯基、甲苯基、甲氧基苯基、二甲苯基、联苯基、萘基、蒽基等芳香族烃基和呋喃基、吡啶基、喹啉基等杂环基。此外,在非芳香族性烃基中,包含不具有苯环、萘环、呋喃环、噻吩环、吡啶环这样的示出芳香族性的环的烃基,例如脂肪族烃基、脂环式烃基如烷基、烯基、环烷基、环烯基等。该烷基、烯基可以为直链状、支链状的任一种,优选碳数为1~12的烷基、烯基,此外,环烷基、环烯基优

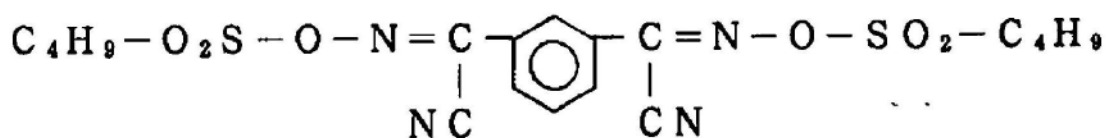
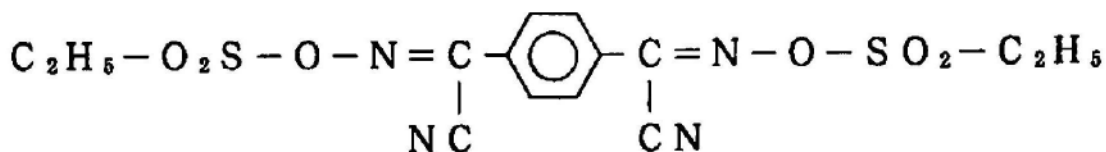
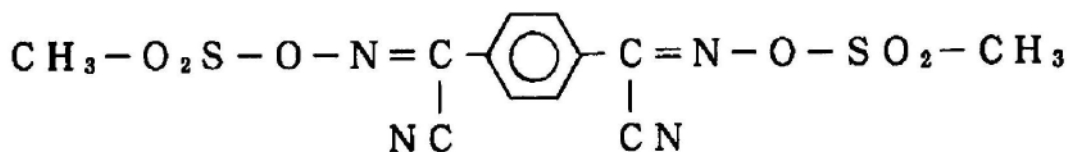
选碳数为4~12的环烷基、环烯基。作为该烷基的例子,能够例举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正辛基、正十二烷基等,作为烯基的例子,能够例举乙烯基、丙烯基、丁烯基、丁二烯基、己烯基、辛二烯基等,作为环烷基的例子,能够例举环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基,作为环烯基的例子,能够例举1-环丁烯基、1-环戊烯基、1-环己烯基、1-环庚烯基、1-环辛烯基等。

[0234] 在上述式(b0-1-3)中,  $Rb^{13}$  中的烃基可以具有取代基。作为该取代基,可例举卤素原子、羟基、烷氧基、酰基等。

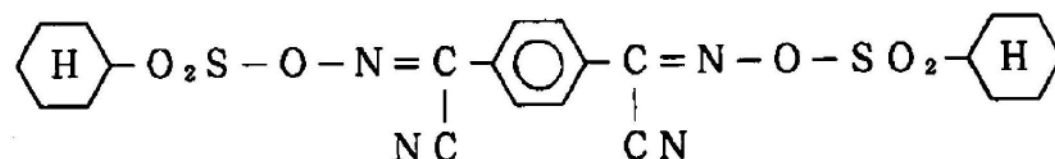
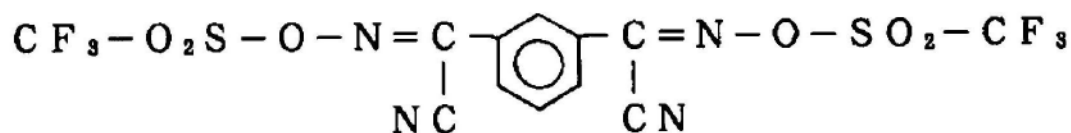
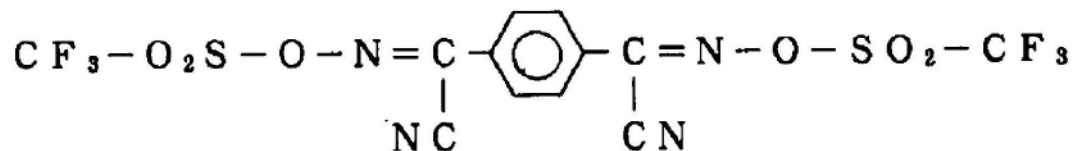
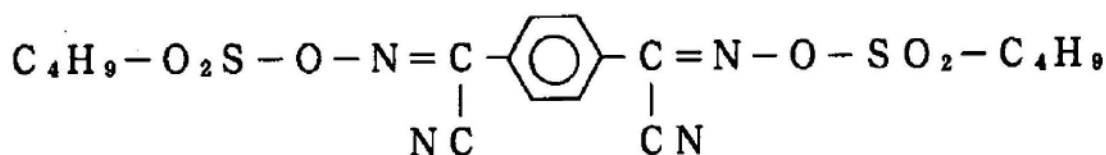
[0235] 在上述式(b0-1-3)中,作为Ab中的2价或3价的有机基团,可例举2价或3价的脂肪族烃基及芳香族烃基。

[0236] 以上述式(b0-1-3)表示的化合物的具体例如下所示。

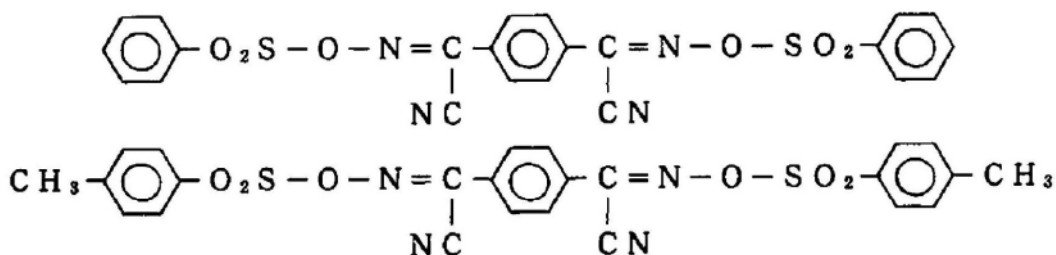
[0237] [化22]



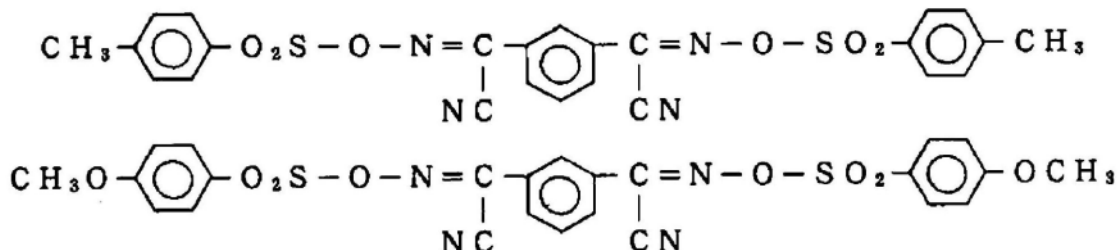
[0238]



[0239] [化23]



[0240]



[0241] 在上述式 (b0-1-4) 中, 作为  $\text{Rb}^{14}$  中的芳香族性多环式烃基, 例如可例举 2-萘基、1-萘基、2-萘基、2-蒎基等芳香族性稠合多环式烃基、联苯基、三联苯基等芳香族性非稠合多环式烃基。此外, 作为其取代衍生物基, 可例举这些基团的芳香环被氯原子、溴原子、碘原子这样的卤素原子、硝基、氨基、羟基、烷基、烷氧基等取代基取代而得的基团, 例如 5-羟基-1-萘基、4-氨基-1-萘基等。

[0242] 在上述式 (b0-1-4) 中, 作为  $\text{Rb}^{14}$  中的饱和或不饱和的非芳香族性多环式烃基, 例如有多环式萜烯残基或金刚烷基等, 优选多环式萜烯残基。此外, 作为其取代衍生物基, 可例举在环上具有氯原子、溴原子、碘原子这样的卤素原子、硝基、氨基、羟基、氧代基、烷基、烷氧基等适当的取代基的基团。作为这样的基团的例子, 有樟脑-3-基、樟脑-8-基、樟脑-10-基、3-溴樟脑-10-基等。

[0243] 作为该  $\text{Rb}^{14}$ , 优选萘基和樟脑-10-基, 出于分辨率优异这点而特别优选 1-萘基。

[0244] 上述式 (b0-1-4) 中,  $\text{Rb}^{24}$  中的惰性有机基团是指在使用条件下相对于共存的成分为惰性的有机基团, 没有特别限制, 但从对于准分子激光、电子束、X射线的敏感度的观点出发, 优选芳香族性基。作为该芳香族性基, 例如可例举苯基、萘基、呋喃基、噻吩基等。此外, 这些芳香族性基可具有氯原子、溴原子、碘原子这样的卤素原子、烷基、烷氧基、硝基等惰性取代基。

[0245] 作为以上述式 (b0-1-4) 表示的化合物的具体例, 可例举  $\alpha$ - (1-萘基磺酰氧基亚氨基) -4-甲氧基苄基氰、 $\alpha$ - (2-萘基磺酰氧基亚氨基) -4-甲氧基苄基氰、 $\alpha$ - (1-萘基磺酰氧基亚氨基) 苄基氰、 $\alpha$ - (2-萘基磺酰氧基亚氨基) 苄基氰、 $\alpha$ - (10-樟脑磺酰氧基亚氨基) -4-甲氧基苄基氰、 $\alpha$ - (10-樟脑磺酰氧基亚氨基) 苄基氰、 $\alpha$ - (3-樟脑磺酰氧基亚氨基) -4-甲氧基苄基氰、 $\alpha$ - (3-溴-10-樟脑磺酰氧基亚氨基) -4-甲氧基苄基氰等。

[0246] 在上述式 (b0-1-5) 中, 作为  $\text{Rb}^{15}$  中的取代或未取代的一价的饱和烃基、不饱和烃基, 例如可例举碳数为 1~8 的直链或支链状的饱和或不饱和的烃基及它们被卤素原子、硝基、乙酰氨基、低级烷氧基、单环芳基等取代而得的基团, 特别优选具有卤素原子、低级烷氧基等取代基的基团。此外, 作为  $\text{Rb}^{15}$  中的取代或未取代的一价的芳香族性基, 例如可例举单环或二环的基团, 特别优选在苯环中由乙烯基、烷基、烷氧基、卤素原子等取代而得的基团。

[0247] 在上述式 (b0-1-5) 中, 作为  $\text{Xb}^5$  与  $-(\text{O}=\text{C})\text{-N-C}(\text{O})-$  一起形成的具有环状酰亚胺

结构的环式基,可例举琥珀酰亚胺环、马来酰亚胺环、戊二酰亚胺环、邻苯二甲酰亚胺环、1,8-萘二甲酰亚胺环等。 $Xb^5$ 与 $-(O=C-N-C(=O)-)$ 一起形成的具有环状酰亚胺结构的环式基可以具有取代基。作为该取代基,可例举卤素原子、硝基、乙酰氨基、烷氧基、单环的芳基等。

[0248] 作为以上述式(b0-1-5)表示的化合物的具体例,可例举N-甲基磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-异丙基磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-氯乙基磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-(对甲氧基苯基)磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-(对乙烯基苯基)磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-萘磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-苯基磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-(2,4,6-三甲基苯基)磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-甲基磺酰氧基马来酰亚胺、N-异丙基磺酰氧基马来酰亚胺、N-氯乙基磺酰氧基马来酰亚胺、N-(对甲氧基苯基)磺酰氧基马来酰亚胺、N-(对乙烯基苯基)磺酰氧基马来酰亚胺、N-萘磺酰氧基马来酰亚胺、N-苯基磺酰氧基马来酰亚胺、N-(2,4,6-三甲基苯基)磺酰氧基马来酰亚胺、N-甲基磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺、N-异丙基磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺、N-氯乙基磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺、N-(对甲氧基苯基)磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺、N-(对乙烯基苯基)磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺、N-萘磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺、N-苯基磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺、N-(2,4,6-三甲基苯基)磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺、日本特开平10-097075号公报的段落[0089]-[0091]中记载的化合物等。

[0249] 在上述式(b0-1-6)中,作为 $Rb^{16}$ 中的烷基,优选碳数为1~18的直链、支链状或环状的烷基,可例举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基等。

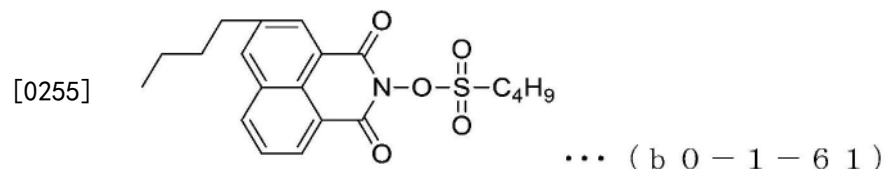
[0250] 其中,作为 $Rb^{16}$ 中的烷基,优选碳数为1~10的直链或支链状的烷基,更优选碳数为1~5的直链或支链状的烷基。

[0251]  $Rb^{16}$ 中的烷基可以具有取代基。作为该取代基,可例举卤素原子、卤代烷基、CN、 $NO_2$ 、苯基、烷氧基、羧基、羰基、磺酰基、氨基等。

[0252] 在上述式(b0-1-6)中,作为 $Rb^{16}$ 中的芳香族烃基,可例举苯基、萘基、菲基、蒽基、杂芳基等。 $Rb^{16}$ 中的芳香族烃基可以具有取代基。作为该取代基,可例举卤素原子、卤代烷基、CN、 $NO_2$ 、苯基、烷氧基、羧基、羰基、磺酰基、氨基等。

[0253] 作为以上述式(b0-1-6)表示的化合物的具体例,可例举以下述化学式(b0-1-61)表示的化合物、日本特表2002-508774号公报的实施例25~40及53的化合物等。

[0254] [化24]



[0256] 作为(B0)成分的其他具体例,可例举日本专利第4110392号的段落[0056]、[0058]、[0060]、[0063]所记载的化合物、日本专利第4000469号的段落[0053]、[0054]、[0056]、[0058]、[0060]-[0062]所记载的化合物等。

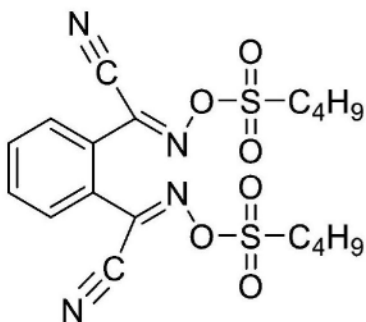
[0257] 其中,作为(B0)成分,优选为从由以上述式(b0-1-2)表示的化合物、以上述式(b0-1-3)表示的化合物、以上述式(b0-1-5)表示的化合物及由以上述式(b0-1-6)表示的化合物构成的组中选择的至少1种,更优选为从由以上述式(b0-1-2)表示的化合物、以上述式(b0-1-

3) 表示的化合物及以上述式 (b0-1-6) 表示的化合物构成的组中选择的至少1种。

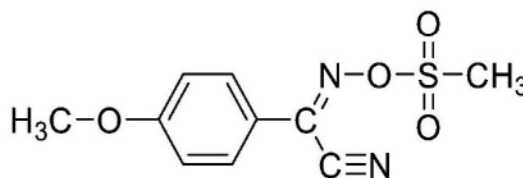
[0258] 此外,从兼顾灵敏度及分辨率的观点出发,还优选并用以上述式 (b0-1-2) 表示的化合物及/或以上述式 (b0-1-3) 表示的化合物与以上述式 (b0-1-6) 表示的化合物。

[0259] 以下例举 (B0) 成分的优选具体例。

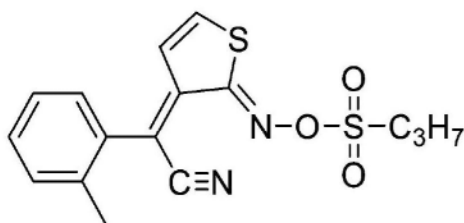
[0260] [化25]



[0261] (B0-1)



(B0-2)



(B0-3)

[0262] 本实施方式的抗蚀剂组合物所含有的 (B0) 成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0263] 本实施方式的抗蚀剂组合物中, (B0) 成分的含量相对于 (A) 成分100质量份优选为50质量份以下,更优选为0.1~40质量份,进一步优选为0.1~30质量份,特别优选为0.1~20质量份。

[0264] 通过将 (B0) 成分的含量设为上述范围,可充分进行图案形成。

[0265] • 关于 (B1) 成分

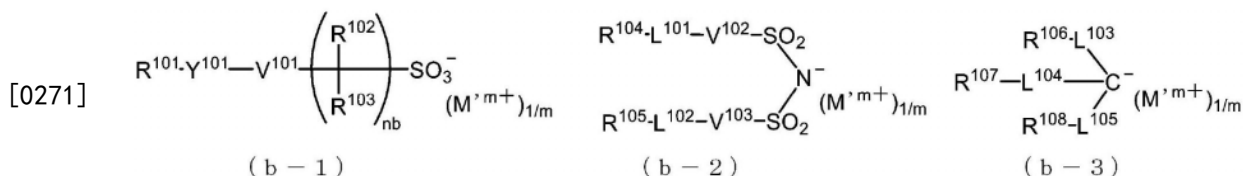
[0266] 本实施方式的抗蚀剂组合物也可以包含 (B0) 成分以外的产酸剂 (以下也称为“(B1)成分”) 作为 (B) 成分。

[0267] 作为 (B1) 成分,没有特别地限定,能够使用迄今为止作为用于化学放大型抗蚀剂组合物的产酸剂而提出的产酸剂。

[0268] 作为这样的产酸剂,可例举碘鎓盐、铈盐等鎓盐类产酸剂、磺酰肼酯类产酸剂;双烷基或双芳基磺酰基重氮甲烷类、聚(双磺酰基)重氮甲烷类等重氮甲烷类产酸剂;硝基苄基磺酸盐类产酸剂、二砷类产酸剂等多种产酸剂。

[0269] 作为鎓盐类产酸剂,例如可例举下述以通式 (b-1) 表示的化合物 (以下也称为“(b-1)成分”)、以通式 (b-2) 表示的化合物 (以下也称为“(b-2)成分”) 或以通式 (b-3) 表示的化合物 (以下也称为“(b-3)成分”)。

[0270] [化26]



[0272] [式中,  $R^{101}$ 、 $R^{104} \sim R^{108}$  分别独立地为可具有取代基的环式基、可具有取代基的链状烷基、或可具有取代基的链状烯基。 $R^{104}$ 、 $R^{105}$  可以相互键合而形成环。 $R^{102}$  及  $R^{103}$  分别独立地为氢原子、碳数为1~5的烷基、氟原子或碳数为1~5的氟代烷基。 $nb$  为0或1。 $Y^{101}$  为单键或包含氧原子的2价连接基团。 $V^{101} \sim V^{103}$  分别独立地为单键、亚烷基或氟代亚烷基。 $L^{101} \sim L^{102}$  分别独立地为单键或氧原子。 $L^{103} \sim L^{105}$  分别独立地为单键、-CO- 或  $-SO_2^-$ 。 $m$  为1以上的整数,  $M', m^+$  为  $m$  价的镱阳离子。]

[0273] 上述式 (b-1) 中,  $R^{101}$  优选为可具有取代基的环式基, 更优选为可具有取代基的环状的烃基。更具体而言, 优选苯基、萘基、从多环烷烃中去除1个以上氢原子而得的基团; 从樟脑中去除1个以上氢原子而得的基团; 分别以上述通式 (a2-r-1)、(a2-r-3) ~ (a2-r-7) 表示的含内酯环式基; 分别以上述通式 (a5-r-1) ~ (a5-r-4) 表示的含  $-SO_2^-$  环式基等 (任一基团均可以具有取代基)。

[0274] 上述式 (b-1) 中, 作为  $Y^{101}$ , 优选单键、包含酯键的2价连接基团、或包含醚键的2价连接基团。

[0275] 上述式 (b-1) 中,  $V^{101}$  优选为单键或碳数为1~4的氟代亚烷基。

[0276] 上述式 (b-1) 中,  $R^{102}$  为氢原子、氟原子或碳数为1~5的全氟烷基。

[0277] 上述式 (b-2) 中,  $R^{104}$ 、 $R^{105}$  分别独立地为可具有取代基的环式基、可具有取代基的链状烷基、或可具有取代基的链状烯基, 可分别例举与上述式 (b-1) 中的  $R^{101}$  相同的基团。其中,  $R^{104}$ 、 $R^{105}$  可以相互键合而形成环。

[0278]  $R^{104}$ 、 $R^{105}$  优选为可具有取代基的链状烷基, 更优选为直链状或支链状的烷基、或者直链状或支链状的氟代烷基。

[0279] 式 (b-2) 中,  $V^{102}$ 、 $V^{103}$  分别独立地为单键、亚烷基或氟代亚烷基, 可分别例举与式 (b-1) 中的  $V^{101}$  相同的基团。

[0280] 式 (b-2) 中,  $L^{101}$ 、 $L^{102}$  分别独立地为单键或氧原子。

[0281] 式 (b-3) 中,  $R^{106} \sim R^{108}$  分别独立地为可具有取代基的环式基、可具有取代基的链状烷基、或可具有取代基的链状烯基, 可分别例举与式 (b-1) 中的  $R^{101}$  相同的基团。

[0282]  $L^{103} \sim L^{105}$  分别独立地为单键、-CO- 或  $-SO_2^-$ 。

[0283] 上述式 (b-1)、(b-2) 及 (b-3) 中,  $m$  为1以上的整数,  $M', m^+$  为  $m$  价的镱阳离子, 可优选地例举铈阳离子、碘镱阳离子。

[0284] 在本实施方式的抗蚀剂组合物中, (B1) 成分可以单独使用1种, 也可以并用2种以上。

[0285] 在抗蚀剂组合物含有 (B1) 成分的情况下, 抗蚀剂组合物中的 (B1) 成分的含量相对于 (A) 成分100质量份优选为50质量份以下, 更优选为0.1~40质量份, 进一步优选为0.1~30质量份, 特别优选为0.1~20质量份。

[0286] 在本实施方式的抗蚀剂组合物中, (B) 成分可以单独使用1种, 也可以并用2种以上。

[0287] 本实施方式的抗蚀剂组合物中, (B) 成分的含量相对于(A)成分100质量份, 优选为小于50质量份, 更优选为0.1~40质量份, 进一步优选为0.3~25质量份。

[0288] 通过将(B)成分的含量设为上述优选的范围, 可充分进行图案形成。此外, 在将抗蚀剂组合物各成分溶解于有机溶剂时, 容易得到均匀的溶液, 作为抗蚀剂组合物的保存稳定性变得良好, 因此优选。

[0289] <(C)成分>

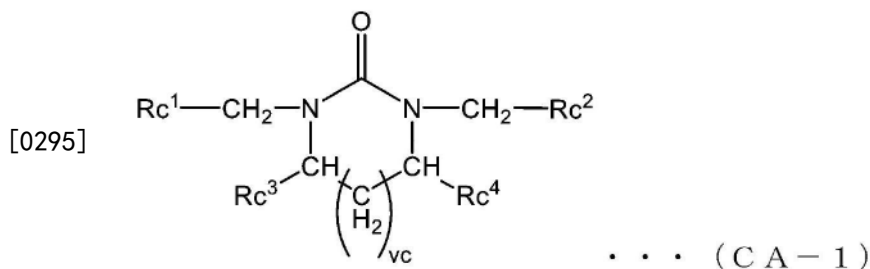
[0290] (C)成分为从由三聚氰胺类交联剂、尿素类交联剂、亚烷基尿素类交联剂、甘脲类交联剂及环氧类交联剂构成的组中选择的至少1种交联剂。

[0291] 作为三聚氰胺类交联剂, 可例举: 使三聚氰胺与甲醛反应, 用羟基甲基取代氨基的氢原子而得的化合物; 使三聚氰胺、甲醛与低级醇反应, 用低级烷氧基甲基取代氨基的氢原子而得的化合物等。具体而言, 可例举六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基丁基三聚氰胺等, 其中优选六甲氧基甲基三聚氰胺。

[0292] 作为尿素类交联剂, 可例举: 使尿素与甲醛反应, 用羟基甲基取代氨基的氢原子而得的化合物; 使尿素、甲醛与低级醇反应, 用低级烷氧基甲基取代氨基的氢原子而得的化合物等。具体而言, 可例举双甲氧基甲基尿素、双乙氧基甲基尿素、双丙氧基甲基尿素、双丁氧基甲基尿素等, 其中优选双甲氧基甲基尿素。

[0293] 作为亚烷基尿素类交联剂, 可例举以下述通式(CA-1)表示的化合物。

[0294] [化27]



[0296] [式(CA-1)中,  $Rc^1$ 与 $Rc^2$ 分别独立地为羟基或低级烷氧基,  $Rc^3$ 与 $Rc^4$ 分别独立地为氢原子、羟基或低级烷氧基,  $vc$ 为0~2的整数。]

[0297] 在 $Rc^1$ 与 $Rc^2$ 为低级烷氧基时, 优选碳数为1~4的烷氧基, 可以是直链状也可以是支链状。 $Rc^1$ 与 $Rc^2$ 可以相同也可以彼此不同。更优选为相同。

[0298] 在 $Rc^3$ 与 $Rc^4$ 为低级烷氧基时, 优选碳数为1~4的烷氧基, 可以是直链状也可以是支链状。 $Rc^3$ 与 $Rc^4$ 可以相同也可以彼此不同。更优选为相同。

[0299]  $vc$ 为0~2的整数, 优选为0或1。

[0300] 作为亚烷基尿素类交联剂, 特别优选 $vc$ 为0的化合物(乙烯尿素类交联剂)及/或 $vc$ 为1的化合物(丙烯尿素类交联剂)。

[0301] 以上述通式(CA-1)表示的化合物能够通过使亚烷基尿素与福尔马林发生缩合反应, 并使其生成物与低级醇反应而得到。

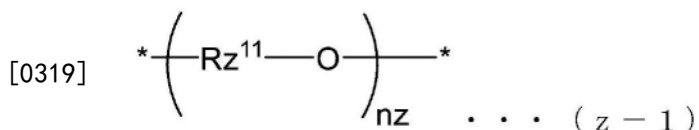
[0302] 作为亚烷基尿素类交联剂的具体例, 例如可例举单及/或二羟基甲基化乙烯尿素、单及/或二甲氧基甲基化乙烯尿素、单及/或二乙氧基甲基化乙烯尿素、单及/或二丙氧基甲基化乙烯尿素、单及/或二丁氧基甲基化乙烯尿素等乙烯尿素类交联剂; 单及/或二羟基甲基化丙烯尿素、单及/或二甲氧基甲基化丙烯尿素、单及/或二乙氧基甲基化丙烯尿素、单



[0316] <(Z)成分>

[0317] (Z)成分只要是聚醚化合物则没有特别限定,可例举具有以下述通式(z-1)表示的局部结构的化合物等。

[0318] [化30]



[0320] [式中,Rz<sup>11</sup>为可具有取代基的亚烷基。nz为1以上的整数。]

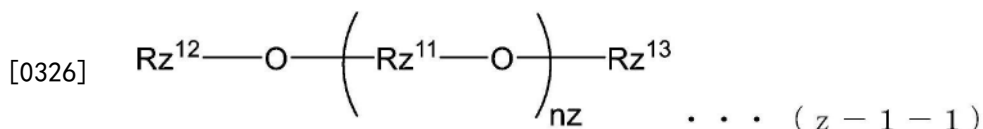
[0321] 上述通式(z-1)中,Rz<sup>11</sup>表示可具有取代基的亚烷基。所述亚烷基的碳数没有特别限定,优选为1~15,更优选为2~8,进一步优选为2~4。取代基没有特别限制,但优选为烷基(优选碳数为1~10)。

[0322] 上述通式(z-1)中,\*表示化学键。

[0323] 以通式(z-1)表示的化合物的质均分子量(Mw)(基于凝胶渗透色谱法(GPC)的聚苯乙烯换算基准)优选为200~25000,Mw更优选为250~24000,Mw进一步优选为300~23000。

[0324] 作为(Z)成分,优选为以下述通式(z-1-1)表示的化合物。

[0325] [化31]



[0327] [式中,Rz<sup>11</sup>为可具有取代基的亚烷基。Rz<sup>12</sup>及Rz<sup>13</sup>分别独立地为氢原子或烷基。nz为1以上的整数。]

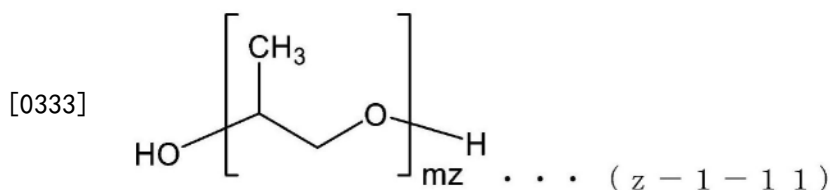
[0328] 上述通式(z-1-1)中的Rz<sup>11</sup>的定义、具体例及优选方案与上述通式(1)中的Rz<sup>11</sup>相同。

[0329] 上述通式(z-1-1)中,Rz<sup>12</sup>及Rz<sup>13</sup>分别独立地表示氢原子或烷基。烷基的碳数没有特别限制,优选为1~15。其中,作为Rz<sup>12</sup>及Rz<sup>13</sup>,优选为氢原子。

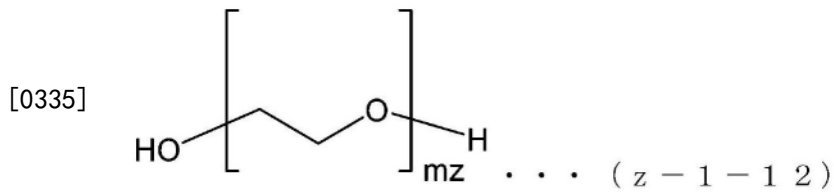
[0330] 以通式(z-1-1)表示的化合物的质均分子量(Mw)(基于凝胶渗透色谱法(GPC)的聚苯乙烯换算基准)优选为200~25000,Mw更优选为250~24000,Mw进一步优选为300~23000。

[0331] 其中,作为(Z)成分,更优选为从由以下述通式(z-1-11)表示的化合物、以下述通式(z-1-12)表示的化合物及以下述通式(z-1-13)表示的化合物构成的组中选择的至少1种。

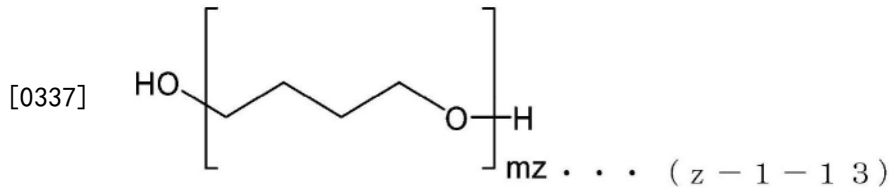
[0332] [化32]



[0334] [化33]



[0336] [化34]



[0338] (Z)的质均分子量(Mw)(基于凝胶渗透色谱法(GPC)的聚苯乙烯换算基准)优选为200~25000,更优选为250~24000,进一步优选为300~23000。若(Z)的质均分子量(Mw)为上述优选的范围的下限值以上,则容易形成湿法蚀刻耐性良好的图案。另一方面,若(Z)的质均分子量(Mw)为上述优选的范围的上限值以下,则抗蚀剂膜相对于显影液的溶解性容易变得良好,容易形成分辨率良好的图案。

[0339] 本实施方式的抗蚀剂组合物所含有的(Z)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0340] 本实施方式的抗蚀剂组合物中,(Z)成分的含量相对于100质量份(A1)成分小于50质量份,优选为40质量份以下,更优选为35质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进而优选为小于20质量份。

[0341] (Z)成分的含量没有特别限制,但相对于(A1)成分100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为0.2质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上。

[0342] 通过使(Z)成分的含量小于50质量份,能够形成分辨率及湿法蚀刻耐性良好的图案。

[0343] 若(Z)成分的含量为上述优选的范围的上限值以下,则容易形成分辨率更为良好的图案。

[0344] 若(Z)成分的含量为上述优选的范围的下限值以上,则容易形成湿法蚀刻耐性更为良好的图案。

[0345] <任意成分>

[0346] 《(D)成分》

[0347] 本实施方式中的抗蚀剂组合物除了(A)成分、(B)成分、(C)成分及(Z)成分以外,还可以进一步含有酸扩散控制剂成分(以下称为“(D)成分”)。(D)成分是在抗蚀剂组合物中作为捕获因曝光产生的酸的淬灭剂(酸扩散控制剂)发挥作用的成分。

[0348] 作为(D)成分,例如可例举含氮有机化合物(D1)(以下称为“(D1)成分”)、不属于该(D1)成分的通过曝光分解而失去酸扩散控制性的可光降解的碱(D2)(以下称为“(D2)成分”)等。

[0349] 通过制成含有(D)成分的抗蚀剂组合物,在形成抗蚀剂图案时,能够进一步提高抗蚀剂膜的曝光部与未曝光部的对比度。

[0350] • 关于(D1)成分

[0351] (D1)成分为碱成分,是在抗蚀剂组合物中作为酸扩散控制剂起作用的含氮有机化合物成分。

[0352] 作为(D1)成分,只要是作为酸扩散控制剂发挥作用的成分就没有特别限定,例如可例举脂肪族胺、芳香族胺等。

[0353] 其中,脂肪族胺优选为仲脂肪族胺或叔脂肪族胺。

[0354] 脂肪族胺是具有1个以上脂肪族基的胺,该脂肪族基优选碳数为1~12。

[0355] 作为脂肪族胺,可例举将氨 $\text{NH}_3$ 的至少1个氢原子用碳数为12以下的烷基或羟基烷基取代而得的胺(烷基胺或烷基醇胺)或者环式胺。

[0356] 作为烷基胺及烷基醇胺的具体例,可例举正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺等单烷基胺;二乙胺、二正丙胺、二正庚胺、二正辛胺、二环己胺等二烷基胺;三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、三正壬胺、三正癸胺、三正十二烷基胺等三烷基胺;二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、二正辛醇胺、三正辛醇胺等烷基醇胺。其中,进一步优选碳数为5~10的三烷基胺,特别优选三正戊胺或三正辛胺。

[0357] 作为环式胺,例如可例举包含氮原子作为杂原子的杂环化合物。作为该杂环化合物,可以是单环式的化合物(脂肪族单环式胺),也可以是多环式的化合物(脂肪族多环式胺)。

[0358] 作为脂肪族单环式胺,具体而言,可例举哌啶、哌嗪等。作为脂肪族多环式胺,优选碳数为6~10的脂肪族多环式胺,具体而言,可例举1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯、六亚甲基四胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷等。

[0359] 作为其它脂肪族胺,可例举三(2-甲氧基甲氧基乙基)胺、三{2-(2-甲氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(2-甲氧基乙氧基甲氧基)乙基}胺、三{2-(1-甲氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧基乙氧基)乙基}胺、三{2-(1-乙氧基丙氧基)乙基}胺、三[2-{2-(2-羟基乙氧基)乙氧基}乙基]胺、三乙醇胺三乙酸酯等,优选三乙醇胺三乙酸酯。

[0360] 作为芳香族胺,可例举4-二甲基氨基吡啶、吡咯、吡啶、咪唑或它们的衍生物、三苄基胺、苯胺化合物、正叔丁氧基羰基吡咯烷等。

[0361] (D1)成分可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为(D1)成分,在上述之中,优选芳香族胺,更优选苯胺化合物。作为苯胺化合物,例如可例举2,6-二异丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺等。

[0362] • 关于(D2)成分

[0363] 作为(D2)成分,只要是通过曝光分解而失去酸扩散控制性的成分就没有特别限定,优选为从由以下述通式(d2-1)表示的化合物(以下称为“(d2-1)成分”)及以下述通式(d2-2)表示的化合物(以下称为“(d2-2)成分”)构成的组中选择的1种以上的化合物。

[0364] (d2-1)~(d2-2)成分在抗蚀剂膜的曝光部中分解而失去酸扩散控制性(碱性)因而不能作为淬灭剂发挥作用,而在抗蚀剂膜的未曝光部中作为淬灭剂发挥作用。

[0365] [化35]



[0385] 作为磷酸的衍生物,可例举磷酸二甲酯、磷酸二正丁酯、苯基磷酸、磷酸二苯酯、磷酸二苄酯等磷酸酯等。

[0386] 作为次磷酸的衍生物,可例举次磷酸酯或苯基次磷酸等。

[0387] 在本实施方式的抗蚀剂组合物中,(E)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0388] 在抗蚀剂组合物含有(E)成分的情况下,(E)成分的含量相对于(A)成分100质量份通常以0.01~5质量份的范围使用。

[0389] 《(S)成分:有机溶剂成分》

[0390] 本实施方式的抗蚀剂组合物能够使抗蚀剂材料溶解于有机溶剂成分(以下称为“(S)成分”)来制造。

[0391] 作为(S)成分,只要是能够将所使用的各成分溶解而形成均匀的溶液的成分即可,能够从以往作为化学放大型抗蚀剂组合物的溶剂而公知的物质中适当选择任意的成分来使用。

[0392] 例如,作为(S)成分,可例举 $\gamma$ -丁内酯等内酯类;丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基正戊基酮、甲基异戊基酮、2-庚酮等酮类;乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等多元醇类;乙二醇单乙酸酯、二乙二醇单乙酸酯、丙二醇单乙酸酯、或二丙二醇单乙酸酯等具有酯键的化合物、所述多元醇类或所述具有酯键的化合物的单甲醚、单乙醚、单丙醚、单丁醚等单烷基醚或单苯基醚等具有醚键的化合物等多元醇类的衍生物[这些之中,优选为丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)];二氧六环这样的环式醚类、乳酸甲酯、乳酸乙酯(EL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等酯类;苯甲醚、乙基苄基醚、甲基甲苯基醚、二苯醚、二苄醚、苯乙醚、丁基苯基醚、乙苯、二乙苯、戊苯、异丙苯、甲苯、二甲苯、异丙基甲苯、均三甲苯等芳香族类有机溶剂;二甲亚砜(DMSO)等。

[0393] 在本实施方式的抗蚀剂组合物中,(S)成分可以单独使用1种,也可以作为2种以上的混合溶剂使用。

[0394] 其中,优选为PGMEA、PGME、 $\gamma$ -丁内酯、EL、环己酮。

[0395] 此外,也优选将PGMEA与极性溶剂混合而得的混合溶剂。其掺混比(质量比)考虑PGMEA与极性溶剂的相溶性等适当决定即可,优选设为1:9~9:1的范围内,更优选设为2:8~8:2的范围内。

[0396] 更具体而言,在掺混EL或环己酮作为极性溶剂的情况下,PGMEA:EL或环己酮的质量比优选为1:9~9:1,更优选为2:8~8:2。此外,在掺混PGME作为极性溶剂的情况下,PGMEA:PGME的质量比优选为1:9~9:1,更优选为2:8~8:2,进一步优选为3:7~7:3。进而,也优选为PGMEA与PGME与环己酮的混合溶剂。

[0397] 此外,作为(S)成分,除此以外,还优选从PGMEA及EL中选择的至少1种与 $\gamma$ -丁内酯的混合溶剂。在该情况下,作为混合比例,前者与后者的质量比优选设为70:30~95:5。

[0398] (S)成分的使用量没有特别地限定,以能够涂布于基板等的浓度而根据涂布膜厚进行适当设定。通常而言,以使抗蚀剂组合物的固体成分浓度为0.1~50质量%、优选为10~50质量%的范围内的方式使用(S)成分。

[0399] 在本实施方式的抗蚀剂组合物中,能够进一步根据期望适当添加而含有具有混合

性的添加剂,例如用于改良抗蚀剂膜的性能的附加树脂、离子性或非离子性的氟类及/或硅类表面活性剂、溶解抑制剂、增塑剂、稳定剂、着色剂、防光晕剂、染料等。

[0400] 本实施方式的抗蚀剂组合物也可以在将上述抗蚀剂材料溶解于(S)成分后,使用聚酰亚胺多孔质膜、聚酰胺酰亚胺多孔质膜等来去除杂质等。例如,也可以使用由聚酰亚胺多孔质膜构成的过滤器、由聚酰胺酰亚胺多孔质膜构成的过滤器、由聚酰亚胺多孔质膜及聚酰胺酰亚胺多孔质膜构成的过滤器等进行抗蚀剂组合物的过滤。作为所述聚酰亚胺多孔质膜及所述聚酰胺酰亚胺多孔质膜,例如可例示日本特开2016-155121号公报中记载的多孔质膜等。

[0401] 本发明的抗蚀剂组合物含有:具有以通式(a10-1)表示的结构单元(a10)的高分子化合物(A1)、产酸剂(B)、从由三聚氰胺类交联剂、尿素类交联剂、亚烷基尿素类交联剂、甘脲类交联剂及环氧类交联剂构成的组中选择的至少1种交联剂(C)、聚醚化合物(Z)。

[0402] 本发明人等进行深入研究的结果为,在使用采用了碱可溶性聚羟基苯乙烯类树脂作为基材成分的抗蚀剂组合物而形成微米级的厚膜抗蚀剂膜,形成抗蚀剂图案进行蚀刻的情况下,有时湿法蚀刻耐性不充分。可认为这是由于使用该抗蚀剂组合物形成的抗蚀剂膜与基板界面的密合性不充分的缘故。

[0403] 推测在上述本实施方式的抗蚀剂组合物中,(Z)成分在抗蚀剂膜内发挥作为增塑剂的效果,使抗蚀剂膜与基板界面的接触面积变大。因此,推测(A1)成分与存在于基板表面的极性基团容易键合,有助于提高基板密合性,并且可维持良好的分辨率,同时改善湿法蚀刻耐性。

[0404] (抗蚀剂图案形成方法)

[0405] 本发明的第2方案是一种抗蚀剂图案形成方法,具有:在支承体上使用上述第1方案的抗蚀剂组合物形成抗蚀剂膜的工序(i);将所述抗蚀剂膜曝光的工序(i i);及对所述曝光后的抗蚀剂膜进行显影从而形成抗蚀剂图案的工序(i i i)。

[0406] 作为上述抗蚀剂图案形成方法的一实施方式,例如可例举如下所述地进行的抗蚀剂图案形成方法。

[0407] 工序(i):

[0408] 首先,在支承体上用旋涂器等涂布上述实施方式的抗蚀剂组合物,例如,在80~160℃的温度条件下实施40~200秒钟的烘烤(预烘烤(post apply bake,PAB))处理、优选实施60~150秒钟的烘烤处理而形成抗蚀剂膜。

[0409] 工序(ii):

[0410] 接着,对于该抗蚀剂膜,例如使用KrF曝光装置等曝光装置,通过经由形成有规定图案的掩模(掩模图案)的曝光等进行选择性曝光后,例如在80~150℃的温度条件下实施40~150秒钟的烘烤(曝光后烘烤(PEB))处理、优选实施60~120秒钟。

[0411] 工序(iii):

[0412] 接着,对所述抗蚀剂膜进行显影处理。显影处理在碱性显影工艺的情况下,使用碱性显影液来进行,在溶剂显影工艺的情况下,使用含有有机溶剂的显影液(有机类显影液)来进行。

[0413] 显影处理后,优选进行漂洗处理。在碱性显影工艺的情况下,漂洗处理优选使用纯水的水漂洗,在溶剂显影工艺的情况下,漂洗处理优选使用含有有机溶剂的漂洗液。

[0414] 在溶剂显影工艺的情况下,在上述显影处理或漂洗处理之后,可以进行将图案上附着的显影液或漂洗液通过超临界流体去除的处理。

[0415] 在显影处理后或漂洗处理后进行干燥。此外,也可以根据情况在上述显影处理后进行烘烤处理(后烘烤)。此处的烘烤处理(后烘烤)例如以80℃以上、优选90~120℃的温度条件实施10~120秒钟、优选300~90秒钟。

[0416] 如此,能够形成抗蚀剂图案。

[0417] 作为支承体没有特别限定,能够使用以往公知的支承体,例如可例举电子零件用的基板、在其上形成了规定布线图案的支承体等。更具体而言,可例举硅晶圆、铜、铬、铁、铝等金属制的基板或玻璃基板等。作为布线图案的材料,例如能够使用铜、铝、镍、金等。

[0418] 此外,作为支承体,可以是在上述那样的基板上设无机类及/或有机类的膜而得的支承体。作为无机类的膜,可例举无机防反射膜(无机BARC)。作为有机类的膜,可例举有机防反射膜(有机BARC)、多层抗蚀剂法中的下层有机膜等有机膜。

[0419] 在此,多层抗蚀剂法是指,在基板上设置至少一层有机膜(下层有机膜)、与至少一层抗蚀剂膜(上层抗蚀剂膜),将形成于上层抗蚀剂膜的抗蚀剂图案作为掩模进行下层有机膜的图案化的方法,其被认为能够形成高纵横比的图案。即,根据多层抗蚀剂法,能够通过下层有机膜确保所需的厚度,因此能够使抗蚀剂膜薄膜化,可形成高纵横比的微细图案。

[0420] 在多层抗蚀剂法中,基本上分为采用上层抗蚀剂膜与下层有机膜这两层结构的方法(2层抗蚀剂法);和采用在上层抗蚀剂膜与下层有机膜之间设置一层以上的中间层(金属薄膜等)的三层以上的多层结构的方法(3层抗蚀剂法)。

[0421] 实施方式的抗蚀剂图案形成方法是在进行厚膜的抗蚀剂膜的成膜时有用的方法。在上述工序(i)中形成的抗蚀剂膜的膜厚即便例如为1~10 $\mu\text{m}$ 也能够以良好的形状稳定地形成抗蚀剂图案。

[0422] 曝光中使用的波长没有特别限定,能够使用g线、i线等紫外线、ArF准分子激光、KrF准分子激光、F<sub>2</sub>准分子激光、EUV(极紫外线)、VUV(真空紫外线)、EB(电子射线)、X射线、软X射线等放射线来进行。

[0423] 上述第1方案的抗蚀剂组合物作为g线、i线等紫外线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、EB或EUV用的有用性高,作为g线、i线等紫外线、KrF准分子激光、ArF准分子激光用的有用性更高,作为g线、i线等紫外线、KrF准分子激光用的有用性特别高。第2方案的抗蚀剂图案形成方法是在上述工序(ii)中对所述抗蚀剂膜照射g线、i线等紫外线、KrF准分子激光的情况下特别优选的方法。

[0424] 抗蚀剂膜的曝光方法可以是在空气、氮气等惰性气体中进行的通常的曝光(干法曝光),也可以是浸液曝光(Liquid Immersion Lithography)。

[0425] 浸液曝光是预先用具有比空气的折射率大的折射率的溶剂(浸液介质)充满抗蚀剂膜与曝光装置的最下方位置的透镜之间,在该状态下进行曝光(浸渍曝光)的曝光方法。

[0426] 作为浸液介质,优选具有比空气的折射率大且比所曝光的抗蚀剂膜的折射率小的折射率的溶剂。作为上述溶剂的折射率,若在上述范围内则没有特别限制。

[0427] 作为具有比空气的折射率大、且比所述抗蚀剂膜的折射率小的折射率的溶剂,例如可例举水、氟类惰性液体、硅类溶剂、烃类溶剂等。

[0428] 作为浸液介质,从成本、安全性、环境问题、通用性等观点出发,优选使用水。

[0429] 作为碱性显影工艺中用于显影处理的碱性显影液,例如可例举0.1~10质量%四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液。

[0430] 作为溶剂显影工艺中用于显影处理的有机类显影液所含有的有机溶剂,只要是可溶解(A)成分(曝光前的(A)成分)的有机溶剂即可,能够从公知的有机溶剂中适当选择。具体而言,可例举酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、腈类溶剂、酰胺类溶剂、醚类溶剂等极性溶剂、烃类溶剂等。

[0431] 酮类溶剂是在结构中包含C-C(=O)-C的有机溶剂。酯类溶剂是在结构中包含C-C(=O)-O-C的有机溶剂。醇类溶剂是在结构中包含醇羟基的有机溶剂。“醇羟基”表示与脂肪族烃基的碳原子键合的羟基。腈类溶剂是在结构中包含腈基的有机溶剂。酰胺类溶剂是在结构中包含酰胺基的有机溶剂。醚类溶剂是在结构中包含C-O-C的有机溶剂。

[0432] 有机溶剂中,还存在在结构中包含多种作为上述各溶剂的特征的官能团的有机溶剂,该情况下,该有机溶剂同时归属于包含所具有的官能团的任意溶剂种类。例如,二乙二醇单甲醚同时归属于上述分类中的醇类溶剂和醚类溶剂。

[0433] 烃类溶剂是由可卤代的烃构成,不具有除卤素原子以外的取代基的烃溶剂。作为卤素原子,可例举氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,优选氟原子。

[0434] 作为有机类显影液含有的有机溶剂,上述之中,优选极性溶剂,优选酮类溶剂、酯类溶剂、腈类溶剂等。

[0435] 作为酮类溶剂,例如可例举1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酰丙酮、丙酮基丙酮、紫罗兰酮、双丙酮醇、乙酰基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、异佛尔酮、碳酸丙烯酯、 $\gamma$ -丁内酯、甲基戊基酮(2-庚酮)等。这些之中,作为酮类溶剂,优选甲基戊基酮(2-庚酮)。

[0436] 作为酯类溶剂,例如可例举乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单苯醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单丙醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单苯醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、2-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、2-乙氧基丁基乙酸酯、4-乙氧基丁基乙酸酯、4-丙氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲氧基戊基乙酸酯、2-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、丙基-3-甲氧基丙酸酯等。这些之中,作为酯类溶剂,优选乙酸丁酯。

[0437] 作为腈类溶剂,例如可例举乙腈、丙腈、戊腈、丁腈等。

[0438] 有机类显影液中,能够根据需要掺混公知的添加剂。作为该添加剂,例如可例举表

面活性剂。作为表面活性剂,没有特别限定,例如能够使用离子性、非离子性的氟类及/或硅类表面活性剂等。作为表面活性剂,优选非离子性的表面活性剂,更优选非离子性的氟类表面活性剂、或非离子性的硅类表面活性剂。

[0439] 在掺混表面活性剂的情况下,其掺混量相对于有机类显影液的总量通常为0.001~5质量%,优选为0.005~2质量%,更优选为0.01~0.5质量%。

[0440] 显影处理能够通过公知的显影方法来实施,例如,可例举将支承体在显影液中浸渍一定时间的方法(浸渍法)、将显影液通过表面张力承载于支承体表面并静止一定时间的方法(水坑法)、向支承体表面喷雾显影液的方法(喷涂法)、以一定速度使显影液吐出喷嘴扫描的同时将显影液连续吐出至以一定速度旋转的支承体上的方法(动态分配法)等。

[0441] 作为溶剂显影工艺中用于显影处理后的漂洗处理的漂洗液所含有的有机溶剂,例如能够适当选择使用作为用于所述有机类显影液的有机溶剂而例举的有机溶剂中难以溶解抗蚀剂图案的有机溶剂。通常使用从烃类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂及醚类溶剂中选择的至少1种溶剂。这些之中,优选从烃类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂及酰胺类溶剂中选择的至少1种,更优选从醇类溶剂及酯类溶剂中选择的至少1种,特别优选醇类溶剂。

[0442] 漂洗液中使用的醇类溶剂优选碳数为6~8的一元醇,该一元醇可以为直链状、支链状或环状中的任一种。具体而言,可例举1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇、苜醇等。这些之中,优选1-己醇、2-庚醇、2-己醇,更优选1-己醇、2-己醇。

[0443] 这些有机溶剂可以单独使用任1种,也可以并用2种以上。此外,可以与上述以外的有机溶剂或水混合使用。但是,若考虑显影特性,则漂洗液中的水的掺混量相对于漂洗液的总量优选为30质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,特别优选为3质量%以下。

[0444] 漂洗液中,能够根据需要掺混公知的添加剂。作为该添加剂,例如可例举表面活性剂。表面活性剂可例举与上述相同的表面活性剂,优选为非离子性的表面活性剂,更优选为非离子性的氟类表面活性剂、或非离子性的硅类表面活性剂。

[0445] 在掺混表面活性剂的情况下,其掺混量相对于漂洗液的总量通常为0.001~5质量%,优选为0.005~2质量%,更优选为0.01~0.5质量%。

[0446] 使用漂洗液的漂洗处理(清洗处理)能够通过公知的漂洗方法来实施。作为该漂洗处理的方法,例如,可例举将漂洗液连续吐出至以一定速度旋转的支承体上的方法(旋转涂布法)、将支承体在漂洗液中浸渍一定时间的方法(浸渍法)、向支承体表面喷雾漂洗液的方法(喷涂法)等。

[0447] 推测在以上说明的本实施方式的抗蚀剂图案形成方法中,由于使用了上述第1方案的抗蚀剂组合物,因此可得到分辨率及湿法蚀刻耐性良好的抗蚀剂图案。

[0448] 实施例

[0449] 以下,通过实施例对本发明进一步详细地进行说明,但本发明不受这些例子限定。

[0450] <抗蚀剂组合物的制备>

[0451] (实施例1~21、比较例1~3)

[0452] 将表1~3所示的各成分混合并溶解,分别制备了各例的抗蚀剂组合物。

[0453] [表1]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(Z)成分	(S)成分
实施例1	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-1 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例2	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-2 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例3	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-3 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例4	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-4 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例5	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-5 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例6	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-6 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例7	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-7 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例8	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-8 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例9	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-9 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例10	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-10 [5.0]	(S)-1 [292]

[0454]

[0455] [表2]

	(A)成分	(B)成分		(C)成分	(D)成分	(Z)成分	(S)成分
实施例11	(A) - 1 [100]	(B) - 2 [5.0]	-	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-1 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例12	(A) - 1 [100]	(B) - 2 [5.0]	-	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-2 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例13	(A) - 1 [100]	(B) - 2 [5.0]	-	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-3 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例14	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	(B)-3 [1.0]	(C) - 1 [15]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-2 [10.0]	(S)-1 [292]
实施例15	(A) - 1 [100]	(B) - 2 [5.0]	(B)-3 [1.0]	(C) - 1 [15]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-2 [10.0]	(S)-1 [292]
实施例16	(A) - 1 [100]	(B) - 2 [5.0]	-	(C) - 1 [15]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-2 [15.0]	(S)-1 [292]
实施例17	(A) - 1 [100]	(B) - 2 [5.0]	-	(C) - 1 [15]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-2 [3.0]	(S)-1 [292]
实施例18	(A) - 1 [100]	(B) - 2 [5.0]	-	(C) - 1 [15]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-2 [2.0]	(S)-1 [292]
实施例19	(A) - 1 [100]	(B) - 2 [5.0]	-	(C) - 1 [15]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-2 [1.0]	(S)-1 [292]
实施例20	(A) - 2 [100]	(B) - 1 [5.0]	-	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-2 [5.0]	(S)-1 [292]
实施例21	(A) - 1 [100]	(B) - 1 [5.0]	-	(C) - 1 [20]	(D) - 1 [0.3]	(Z)-2 [20.0]	(S)-1 [292]

[0456]

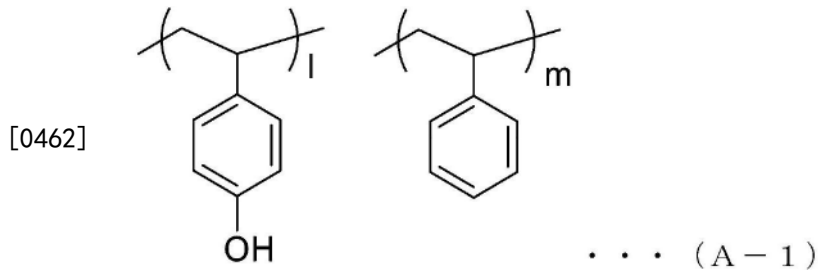
[0457] [表3]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(Z)成分	(S)成分
[0458] 比较例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [20]	(D)-1 [0.3]	-	(S)-1 [292]
比较例2	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-1 [20]	(D)-1 [0.3]	(Z)-2 [50.0]	(S)-1 [292]
比较例3	(A)-1 [100]	(B)-1 [5.0]	(C)-11 [20]	(D)-1 [0.3]	(Z)-2 [5.0]	(S)-1 [292]

[0459] 表1~3中,各缩写分别具有以下的意思。[ ]内的数值为掺混量(质量份)。

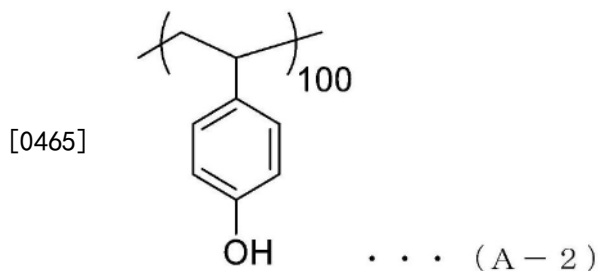
[0460] (A)-1:以下述化学式(A-1)表示的高分子化合物。该高分子化合物(A-1)通过以规定的摩尔比使衍生出构成该高分子化合物的结构单元的单体进行阴离子聚合而得到。对于该高分子化合物(A-1),通过GPC测量求出的标准聚苯乙烯换算的重均分子量( $M_w$ )为2500,分子量分布系数( $M_w/M_n$ )为1.2。通过 $^{13}C$ -NMR求出的共聚组成比(结构式中的各结构单元的比例(摩尔比))为 $1/m=90/10$ 。

[0461] [化36]



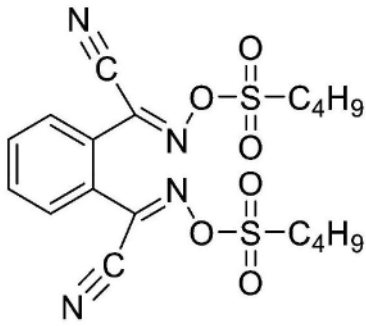
[0463] (A)-2:以下述化学式(A-2)表示的高分子化合物(均聚物)。该高分子化合物(A-2)通过使衍生出构成该高分子化合物的结构单元的单体(羟基苯乙烯)进行阴离子聚合而得到。对于该高分子化合物(A-2),通过GPC测量求出的标准聚苯乙烯换算的重均分子量( $M_w$ )为2500,分子量分布系数( $M_w/M_n$ )为1.2。

[0464] [化37]

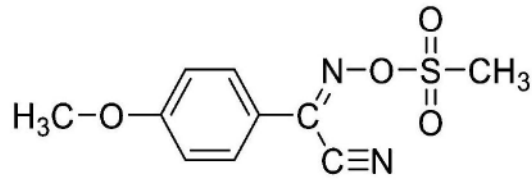


[0466] (B)-1~(B)-3:由分别以下述化学式(B-1)~(B-3)表示的化合物构成的产酸剂。

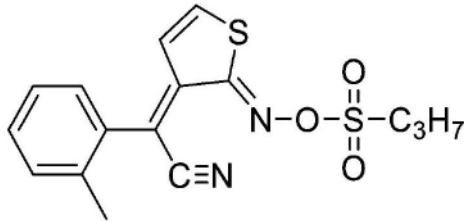
[0467] [化38]



[0468] (B-1)



(B-2)



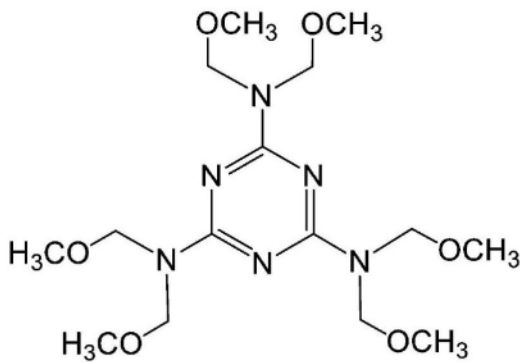
(B-3)

[0469] (C)-1:由以下述化学式(C-1)表示的化合物构成的交联剂。

[0470] (C)-11:由以下述化学式(C-11)表示的化合物构成的交联剂。

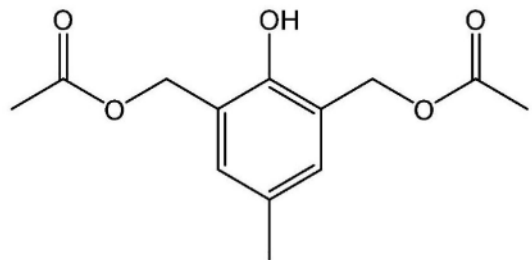
[0471] (D)-1:由以下述化学式(D-1)表示的化合物构成的含氮有机化合物。

[0472] [化39]

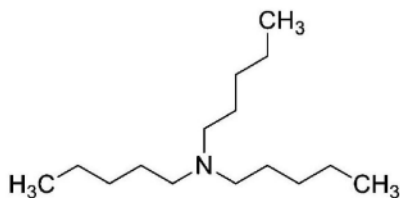


[0473]

(C-1)



(C-11)



(D-1)

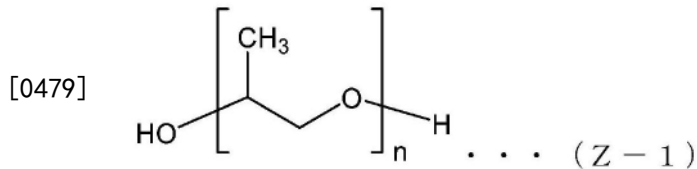
[0474] (Z)-1:以下述化学式(Z-1)表示的、质均分子量(Mw)为400的聚丙二醇。

[0475] (Z)-2:以下述化学式(Z-1)表示的、质均分子量(Mw)为1000的聚丙二醇。

[0476] (Z)-3:以下述化学式(Z-1)表示的、质均分子量(Mw)为3000的聚丙二醇。

[0477] (Z)-4:以下述化学式(Z-1)表示的、质均分子量(Mw)为4000的聚丙二醇。

[0478] [化40]



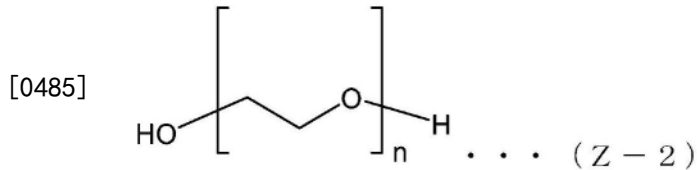
[0480] (Z) -5: 以下述化学式 (Z-2) 表示的、质均分子量 (Mw) 为1000的聚乙二醇。

[0481] (Z) -6: 以下述化学式 (Z-2) 表示的、质均分子量 (Mw) 为4000的聚乙二醇。

[0482] (Z) -7: 以下述化学式 (Z-2) 表示的、质均分子量 (Mw) 为8000的聚乙二醇。

[0483] (Z) -8: 以下述化学式 (Z-2) 表示的、质均分子量 (Mw) 为20000的聚乙二醇。

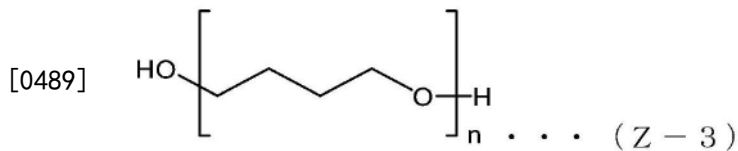
[0484] [化41]



[0486] (Z) -9: 以下述化学式 (Z-3) 表示的、质均分子量 (Mw) 为1000的聚四氢呋喃。

[0487] (Z) -10: 以下述化学式 (Z-3) 表示的、质均分子量 (Mw) 为2000的聚四氢呋喃。

[0488] [化42]



[0490] (S) -1: 丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0491] <抗蚀剂图案的形成方法>

[0492] 工序(i):

[0493] 使用旋涂器将各例的抗蚀剂组合物分别涂布至实施了六甲基二硅氮烷 (HMDS) 处理的硅基板上,在加热板上以90℃进行90秒钟的预烘烤 (PAB) 处理从而干燥,形成膜厚3μm的抗蚀剂膜。

[0494] 工序(ii):

[0495] 接着,利用i线步进器 (缩小投影曝光装置: NSR-2205i 14E (尼康公司制; NA (数值孔径) = 0.57, σ = 0.67)) 经由掩模对所述抗蚀剂膜选择性地照射高压汞灯 (365nm)。

[0496] 接着,以110℃进行60秒钟的曝光后加热 (PEB) 处理。

[0497] 工序(iii):

[0498] 接着,使用2.38质量%四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液“NMD-3” (商品名, 东京应化工业株式会社制) 作为显影液,以23℃、60秒钟的条件进行碱性显影。

[0499] 其后,以100℃进行60秒钟的烘烤处理 (后烘烤)。

[0500] 其结果为,形成了间隔宽度700nm、间距3500nm的孤立线条图案 (以下称为“IS图案”)。

[0501] 另外,在比较例2及3中,未能分辨出上述IS图案。

[0502] [灵敏度的评价]

[0503] 求出在上述<抗蚀剂图案的形成>中形成间隔宽度700nm、间距3500nm的IS图案的最佳曝光量Eop (mJ/cm<sup>2</sup>)。将其作为“Eop (mJ/cm<sup>2</sup>)”示出在表4~6。

[0504] [分辨率的评价]

[0505] 使用扫描型电子显微镜S-9380(日立高新技术公司制)求出从通过上述<抗蚀剂图案的形成>形成目标尺寸的I S图案的最佳曝光量Eop起逐渐增大曝光量而形成LS图案时,在无崩塌的情况下能够分辨的图案的最小尺寸。将其作为“分辨率(nm)”示出在表4~6。

[0506] <耐湿法蚀刻评价>

[0507] 切取通过上述的抗蚀剂图案的形成方法形成有I S图案的基板的一部分,浸渍在23%缓冲氢氟酸中12分钟。

[0508] 使用扫描型电子显微镜(制品名:S4500;日立制作所公司制)观察浸渍后的I S图案的截面形状,评价侧面蚀刻(抗蚀剂膜与基板界面处由于蚀刻而产生的切痕)( $\mu\text{m}$ )。将结果示出在表4~6。

[0509] [表4]

[0510]

	灵敏度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	分辨率 (nm)	侧面蚀刻量 ( $\mu\text{m}$ )
实施例1	75	500	2.3
实施例2	75	500	2.3
实施例3	80	500	2.4
实施例4	80	500	2.4
实施例5	75	500	2.3
实施例6	80	500	2.4
实施例7	80	500	2.4
实施例8	80	520	2.6
实施例9	80	550	2.7
实施例10	80	550	2.7

[0511] [表5]

	灵敏度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	分辨率 (nm)	侧面蚀刻量 (um)
实施例 11	75	500	2.3
实施例 12	75	500	2.3
实施例 13	80	500	2.4
实施例 14	70	550	1.7
[0512] 实施例 15	70	550	1.7
实施例 16	85	590	1.3
实施例 17	70	490	2.8
实施例 18	70	480	3.2
实施例 19	70	480	3.7
实施例 20	85	510	2.4
实施例 21	90	700	1.1

[0513] [表6]

	灵敏度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	分辨率 (nm)	侧面蚀刻量 (um)
[0514] 比较例 1	70	480	4.1
比较例 2	-	未分辨	-
比较例 3	-	未分辨	-

[0515] 从表4~6所示的结果确认到,使用实施例1~21的抗蚀剂组合物形成的抗蚀剂图案的分辨率及湿法蚀刻耐性良好。确认到特别是使用实施例1~20的抗蚀剂组合物形成的抗蚀剂图案得到了在兼顾分辨率及湿法蚀刻耐性方面良好的特性。

[0516] 以上,虽然对本发明优选的实施例进行了说明,但本发明并不受这些实施例的限定。在不脱离本发明的主旨的范围内能够进行对构成的附加、省略、取代及其它变更。本发明不被上述说明限定,而是仅由所附权利要求的范围进行限定。