



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113166327 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 201980076001.5

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(22) 申请日 2019.11.12

代理人 薛海蛟

(30) 优先权数据

2018-219441 2018.11.22 JP

(51) Int.Cl.

G08F 220/28 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.05.18

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/044308 2019.11.12

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/105505 JA 2020.05.28

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 王惠瑜 丹吴直紘 高桥秀知

后藤研由 川端健志 吉村务

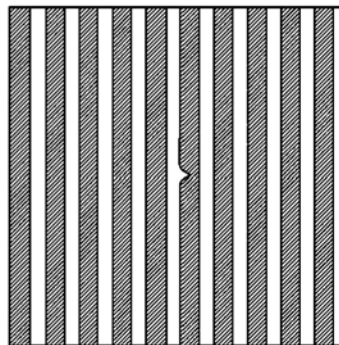
权利要求书9页 说明书99页 附图1页

(54) 发明名称

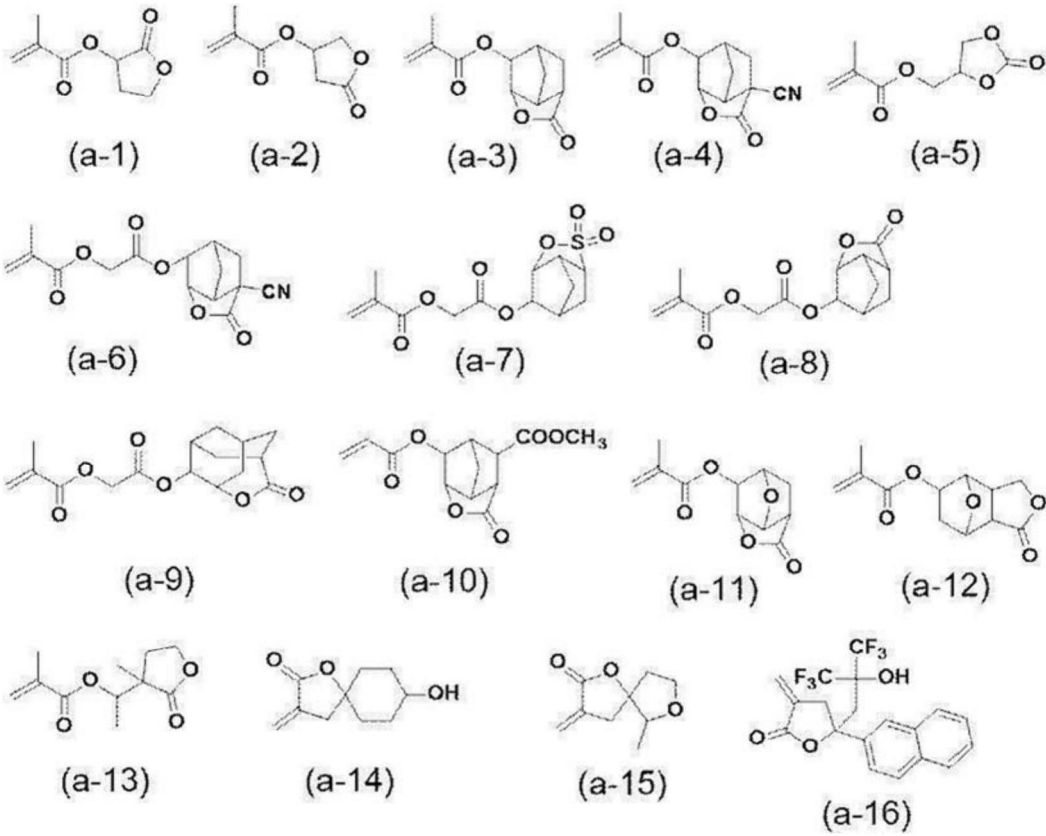
感光化射线性或感放射线性树脂组合物、抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法

(57) 摘要

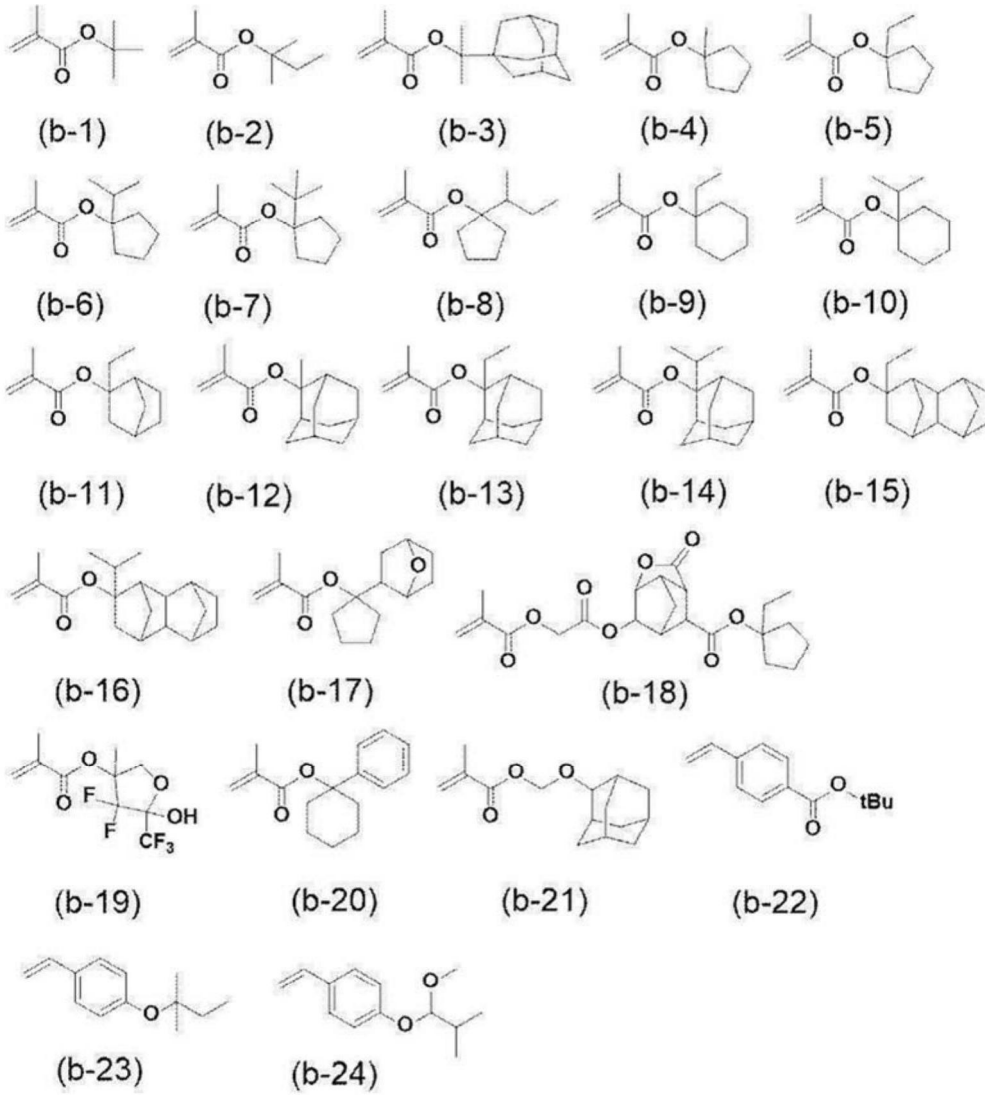
本发明的课题在于提供一种所形成的图案的截面形状的矩形性优异,并且在制备后随着时间的经过,所形成的图案的线宽尺寸也不易发生变动的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。并且,本发明的另一课题在于提供一种使用了上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物的抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物包含:树脂,通过酸的作用分解而极性增大;化合物,通过光化射线或放射线的照射而产生酸;以及卤素系溶剂,所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物中,相对于组合物的总质量,上述卤素系溶剂的含量为1质量ppb以上且50质量ppm以下。



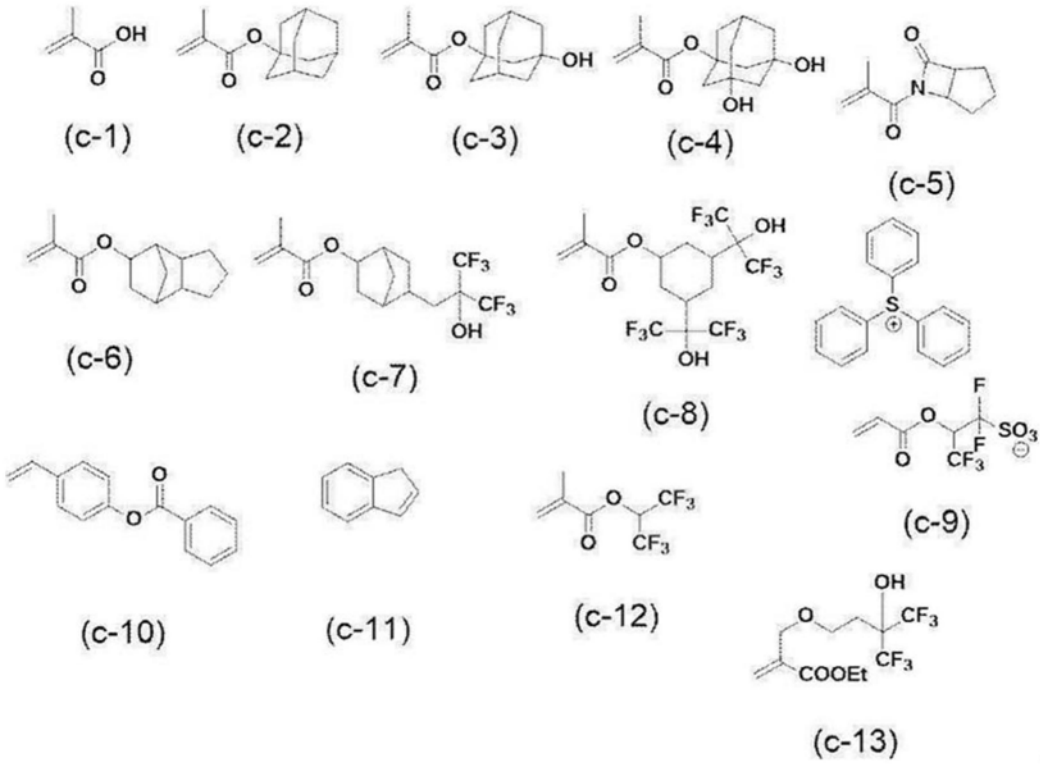
1. 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其包含:
树脂,通过酸的作用分解而极性增大;
化合物,通过光化射线或放射线的照射而产生酸;以及
卤素系溶剂,
所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物中,
相对于组合物的总质量,所述卤素系溶剂的含量为1质量ppb以上且50质量ppm以下。
2. 根据权利要求1所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,
相对于组合物的总质量,所述卤素系溶剂的含量为1质量ppb以上且10质量ppm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,
相对于组合物的总质量,所述卤素系溶剂的含量为1质量ppb以上且1质量ppm以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,
其还包含金属原子,
相对于组合物的总质量,所述金属原子的含量为1质量ppt以上且30质量ppb以下。
5. 根据权利要求4所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,
相对于组合物的总质量,所述金属原子的含量为1质量ppt以上且10质量ppb以下。
6. 根据权利要求4或5所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,
相对于组合物的总质量,所述金属原子的含量为1质量ppt以上且1000质量ppt以下。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,
所述树脂包含选自由树脂X1~树脂X3组成的组中的1种以上,
树脂X1:包含来源于选自下述单体组A中的1种以上的单体的重复单元A以及来源于选自下述单体组B中的1种以上的单体的重复单元B的树脂,
树脂X2:包含来源于选自下述单体组A中的1种以上的单体的重复单元A、来源于选自下述单体组B中的1种以上的单体的重复单元B以及来源于选自下述单体组C中的1种以上的单体的重复单元C的树脂,
树脂X3:包含含有芳环的重复单元、来源于选自下述单体组A中的1种以上的单体的重复单元A以及来源于选自下述单体组B中的1种以上的单体的重复单元B中的至少一个重复单元的树脂,
单体组A:



单体组B:

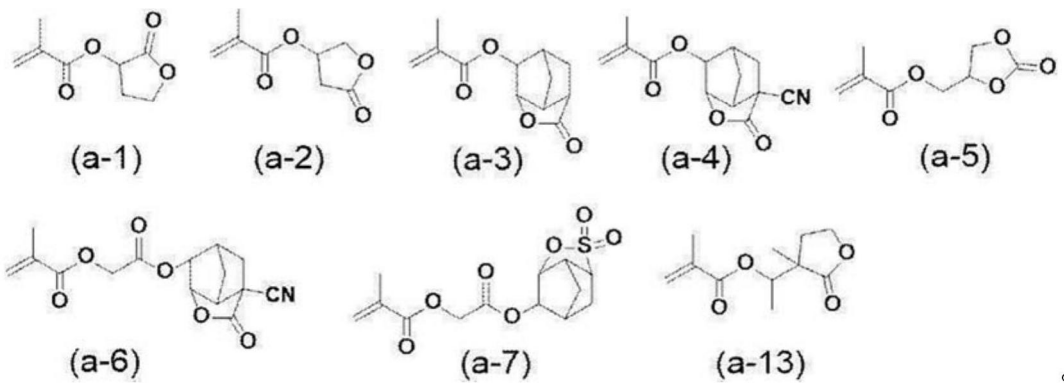


单体组C:



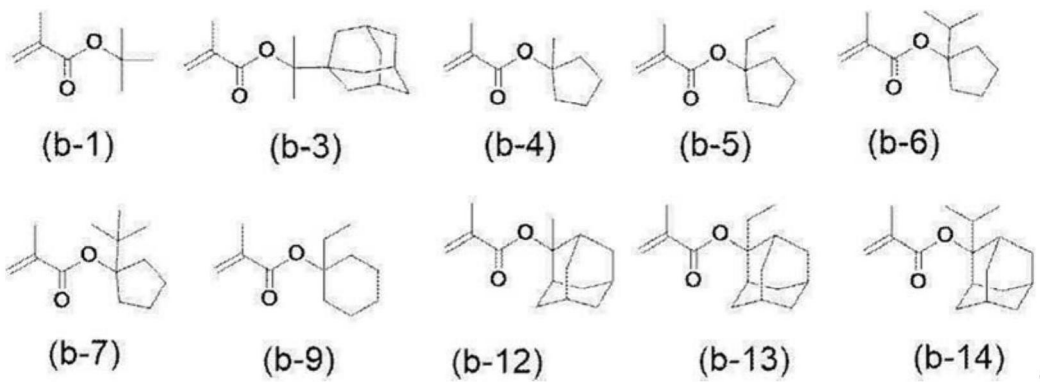
8. 根据权利要求7所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,所述单体组A为下述单体组A1,

单体组A1:



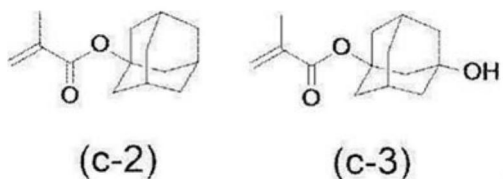
9. 根据权利要求7或8所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,所述单体组B为下述单体组B1,

单体组B1:



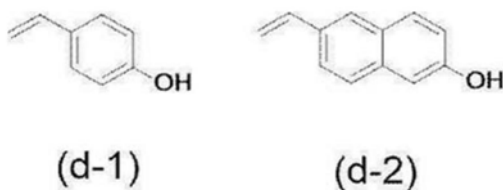
10. 根据权利要求7至9中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,所述单体组C为下述单体组C1,

单体组C1:



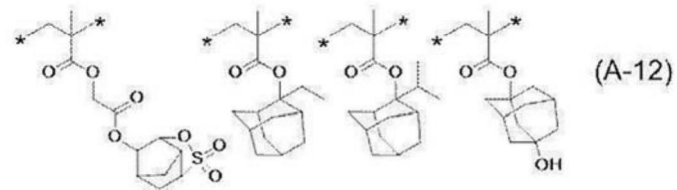
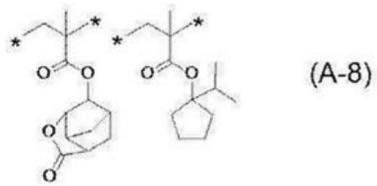
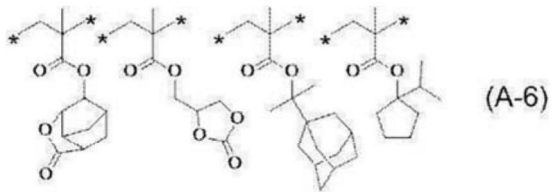
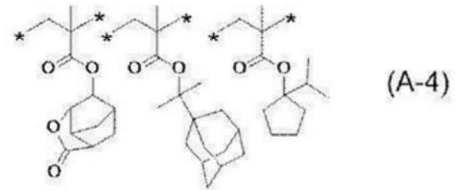
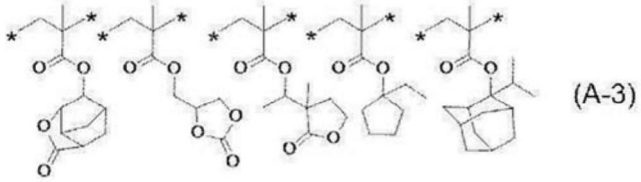
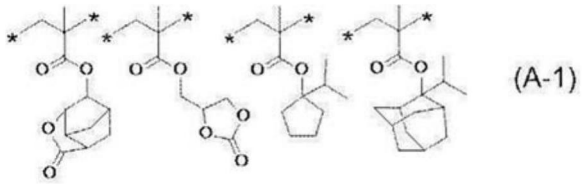
11. 根据权利要求7至10中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

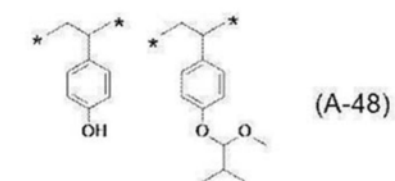
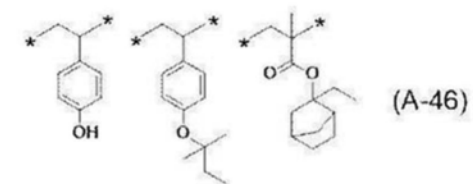
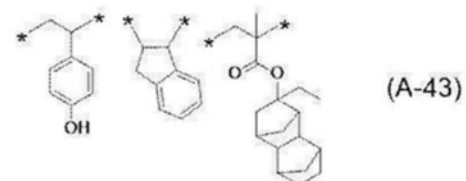
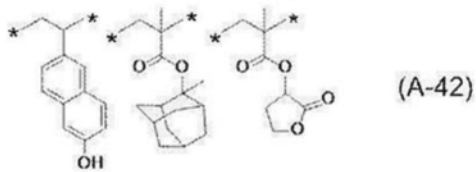
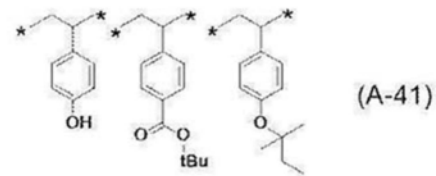
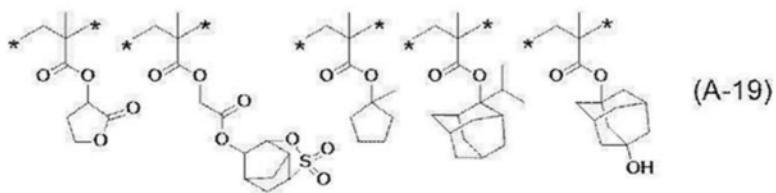
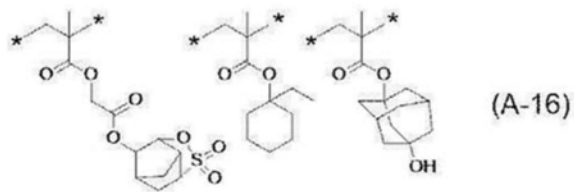
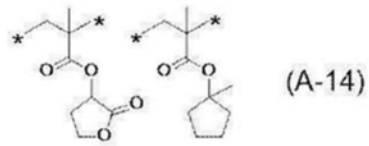
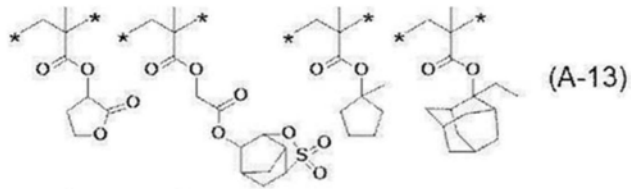
包含所述芳环的重复单元包括来源于下述式(d-1)及下述式(d-2)中的至少一个单体的重复单元,



12. 根据权利要求1至11中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

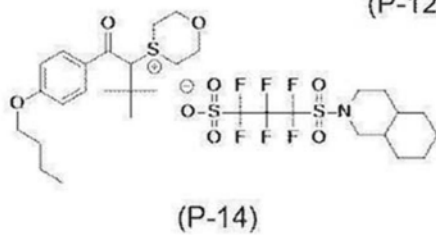
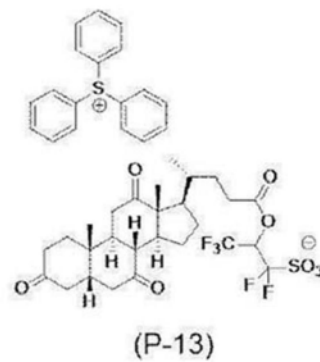
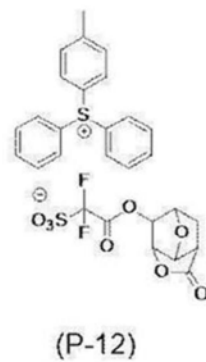
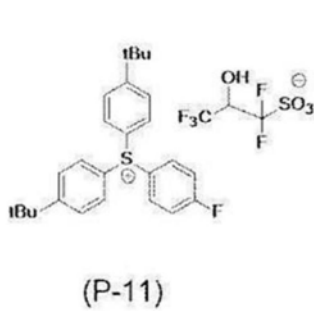
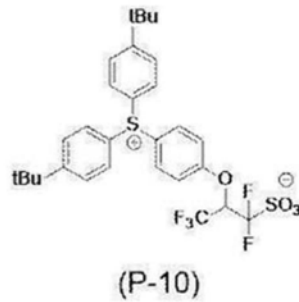
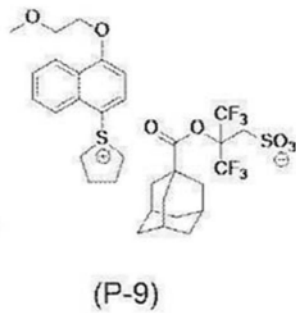
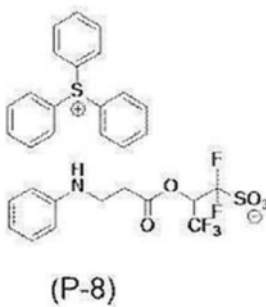
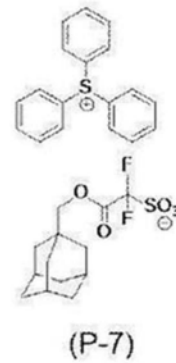
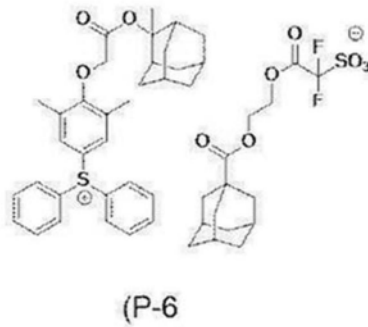
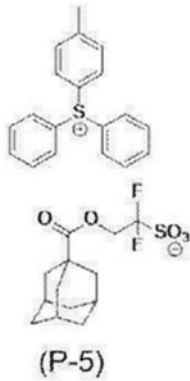
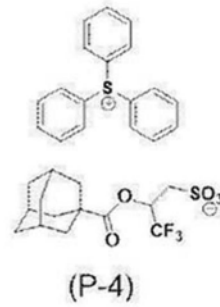
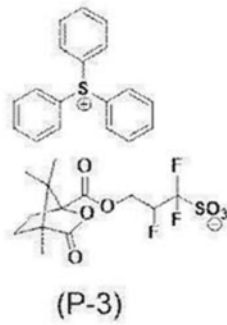
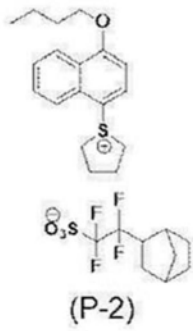
所述树脂是选自由下述式(A-1)、下述式(A-3)、下述式(A-4)、下述式(A-6)、下述式(A-8)、下述式(A-12)、下述式(A-13)、下述式(A-14)、下述式(A-16)、下述式(A-19)、下述式(A-41)、下述式(A-42)、下述式(A-43)、下述式(A-46)及下述式(A-48)组成的组中的树脂,





13. 根据权利要求1至12中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物, 其中,

通过所述光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物包括1种以上选自下述式(P-1)~(P-14)组成的组中的化合物，



14. 根据权利要求1至13中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物，其还包含酸扩散控制剂。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

作为所述卤素系溶剂,包含二氯甲烷。

16. 一种抗蚀剂膜,其是使用权利要求1至15中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物而得到的。

17. 一种图案形成方法,其具有如下工序:

使用权利要求1至15中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物在基板上形成抗蚀剂膜的工序;

对所述抗蚀剂膜进行曝光的工序;以及

使用显影液对所述经曝光的抗蚀剂膜进行显影、形成图案的工序。

18. 一种电子器件的制造方法,其包括权利要求17所述的图案形成方法。

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

技术领域

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

背景技术

[0002] 一直以来,在IC(集成电路(Integrated Circuit))及LSI(大规模集成电路(Large Scale Integrated circuit))等半导体器件的制造工艺中,进行了通过使用化学放大型抗蚀剂组合物的光刻进行的微细加工。

[0003] 例如,专利文献1中公开了包含酸分解性树脂以及诸如二苯基-3-甲基苯磺九氟丁烷磺酸盐等三芳基磺盐型光产酸剂的抗蚀剂组合物,该酸分解性树脂包含来源于甲基丙烯酸1-乙基-1-环己酯的重复单元、来源于甲基丙烯酸 γ -丁内酯的重复单元以及来源于甲基丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯的重复单元。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-227509号公报

[0007] 本发明人等对专利文献1中记载的抗蚀剂组合物进行了研究,结果发现当长时间保管上述抗蚀剂组合物时,在曝光/显影后得到的图案的线宽尺寸发生变动。即,已经发现存在进一步改善抗蚀剂组合物的经时稳定性的余地。

[0008] 另一方面,还需要由抗蚀剂组合物形成的图案的截面形状的矩形性优异。

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 因此,本发明的课题在于提供一种所形成的图案的截面形状的矩形性优异,并且在制备后随着时间的经过,所形成的图案的线宽尺寸也不易发生变动的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0011] 并且,本发明的课题在于提供一种使用了上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物的抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明人等为了解决上述课题而进行深入研究的结果,发现根据规定组成的感光化射线性或感放射线性树脂组合物能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0014] (1)一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其包含:树脂,通过酸的作用分解而极性增大;

[0015] 化合物,通过光化射线或放射线的照射而产生酸;以及

[0016] 卤素系溶剂,所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物中,

[0017] 相对于组合物的总质量,上述卤素系溶剂的含量为1质量ppb以上且50质量ppm以

下。

[0018] (2)根据(1)所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,相对于组合物的总质量,上述卤素系溶剂的含量为1质量ppb以上且10质量ppm以下。

[0019] (3)根据(1)或(2)所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,相对于组合物的总质量,上述卤素系溶剂的含量为1质量ppb以上且1质量ppm以下。

[0020] (4)根据(1)至(3)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其还包含金属原子,

[0021] 相对于组合物的总质量,上述金属原子的含量为1质量ppt以上且30质量ppb以下。

[0022] (5)根据(4)所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,相对于组合物的总质量,上述金属原子的含量为1质量ppt以上且10质量ppb以下。

[0023] (6)根据(4)或(5)所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,相对于组合物的总质量,上述金属原子的含量为1质量ppt以上且1000质量ppt以下。

[0024] (7)根据(1)至(6)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述树脂包含选自由树脂X1~树脂X3组成的组中的1种以上,

[0025] 树脂X1:包含来源于选自后述的单体组A中的1种以上的单体的重复单元A以及来源于选自后述的单体组B中的1种以上的单体的重复单元B的树脂,

[0026] 树脂X2:包含来源于选自后述的单体组A中的1种以上的单体的重复单元A、来源于选自后述的单体组B中的1种以上的单体的重复单元B以及来源于选自后述的单体组C中的1种以上的单体的重复单元C的树脂,

[0027] 树脂X3:包含含有芳环的重复单元、来源于选自后述的单体组A中的1种以上的单体的重复单元A以及来源于选自后述的单体组B中的1种以上的单体的重复单元B中的至少一个重复单元的树脂,

[0028] (8)根据(7)所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述单体组A为后述的单体组A1。

[0029] (9)根据(7)或(8)所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述单体组B为后述的单体组B1。

[0030] (10)根据(7)至(9)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述单体组C为后述的单体组C1。

[0031] (11)根据(7)至(10)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,包含上述芳环的重复单元包括来源于后述的式(d-1)及后述的式(d-2)中的至少一个单体的重复单元。

[0032] (12)根据(1)至(11)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述树脂是选自由后述的式(A-1)、后述的式(A-3)、后述的式(A-4)、后述的式(A-6)、后述的式(A-8)、后述的式(A-12)、后述的式(A-13)、后述的式(A-14)、后述的式(A-16)、后述的式(A-19)、后述的式(A-41)、后述的式(A-42)、后述的式(A-43)、后述的式(A-46)及后述的式(A-48)组成的组中的树脂。

[0033] (13)根据(1)至(12)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,通过上述光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物包括1种以上选自由后述的式(P-1)~(P-14)组成的组中的化合物。

[0034] (14)根据(1)至(13)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其还包含酸扩散控制剂。

[0035] (15)根据(1)至(14)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,作为上述卤素系溶剂,包含二氯甲烷。

[0036] (16)一种抗蚀剂膜,其是用(1)至(15)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物而得到的。

[0037] (17)一种图案形成方法,其具有如下工序:使用(1)至(15)中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物在基板上形成抗蚀剂膜的工序;

[0038] 对上述抗蚀剂膜进行曝光的工序;以及

[0039] 使用显影液对上述经曝光的抗蚀剂膜进行显影、形成图案的工序。

[0040] (18)一种电子器件的制造方法,其包括(17)中记载的图案形成方法。

[0041] 发明效果

[0042] 根据本发明,能够提供一种所形成的图案的截面形状的矩形性优异,并且在制备后随着时间的经过,所形成的图案的线宽尺寸也不易发生变动的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0043] 并且,根据本发明,能够提供一种使用了上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物的抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。

附图说明

[0044] 图1是用于说明图案形成后的形状评价的评价方法的示意图。

[0045] 图2是用于说明图案形成后的缺陷评价的评价方法的示意图,是通过测长扫描电子显微镜(SEM)观察到的缺陷的一例。

[0046] 图3是用于说明图案形成后的缺陷评价的评价方法的示意图,是通过测长扫描电子显微镜(SEM)观察到的缺陷的另一例。

具体实施方式

[0047] 以下,对用于实施本发明的形态的一例进行说明。

[0048] 在本说明书中,用“~”表示的数值范围是指将记载于“~”的前后的数值作为下限值和上限值而包含的范围。

[0049] 本说明书中的“光化射线”或“放射线”是指,例如汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光:Extreme Ultraviolet)、X射线及电子束(EB:Electron Beam)等。本说明书中的“光”是指,光化射线或放射线。

[0050] 本说明书中的“曝光”,只要没有特别指定,则不仅包含使用汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线、X射线及EUV光等进行的曝光,还包含使用电子束及离子束等粒子射线进行的描绘。

[0051] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,未记述取代或未经取代的标记一同包含不具有取代基的基团和具有取代基的基团。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),还包含具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0052] 本说明书中的“有机基团”是指含有1个以上碳原子的基团。

[0053] 在本说明书中“(甲基)丙烯基”是包括丙烯基及甲基丙烯基的总称,表示“丙烯基及甲基丙烯基中的至少一种”。同样地,“(甲基)丙烯酸”是表示“丙烯酸及甲基丙烯酸中的至少一种”。并且同样地,“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯中的至少一种”。

[0054] 在本说明书中,树脂的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)及分散度(还称为分子量分布)(Mw/Mn)被定义为通过利用GPC(凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography))装置(由TOSOH CORPORATION制造的HLC-8120GPC)的GPC测定(溶剂:四氢呋喃,流量(样品注入量):10 μ L,管柱(column):由TOSOH CORPORATION制造的TSK gel Multipore HXL-M,管柱温度:40 $^{\circ}$ C,流速:1.0mL/分钟,检测器:示差折射率检测器(Refractive Index Detector))进行的聚苯乙烯换算值。

[0055] 本说明书中的酸解离常数pKa表示在水溶液中的酸解离常数pKa,例如,定义在化学便览(II)(改订4版、1993年、日本化学会编、Maruzen Company,Limited)中。酸解离常数pKa的值越低,表示酸强度越大。水溶液中的酸解离常数pKa具体能够通过使用无限稀释水溶液,测定25 $^{\circ}$ C下的酸解离常数来进行实际测量。或者,能够通过使用下述软件包1并对基于哈密特取代基常数及公知文献值的数据库的值进行计算来求出。在本说明书中记载的所有pKa的值表示使用该软件包并通过计算求出的值。

[0056] 软件包1:Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007ACD/Labs)。

[0057] 并且,在本说明书中,“ppm”表示“每百万分之一(parts-per-million)”,“ppb”表示“每十亿分之一(parts-per-billion)”,“ppt”表示“每万亿分之一(parts-per-trillion)”。

[0058] 1 \AA 为 1×10^{-10} m。

[0059] [感光化射线性或感放射线性树脂组合物]

[0060] 作为本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物(以下,还称为“抗蚀剂组合物”)的特征点,可以举出包含卤素系溶剂,并且相对于组合物的总质量,其含量为1质量ppb以上且50质量ppm以下这一点。

[0061] 此次,本发明人等发现二氯甲烷等卤素系溶剂是会影响抗蚀剂组合物的经时稳定性(尤其是图案的线宽尺寸的变动)及所形成的图案的截面形状的因素。推测二氯甲烷等卤素系溶剂通常在合成光产酸剂(尤其是铈盐结构型光产酸剂)时被广泛使用,并且通过光产酸剂大量混入到抗蚀剂组合物中。

[0062] 本发明人等在将光产酸剂添加到抗蚀剂组合物中之前重复进行纯化,并且将抗蚀剂组合物中的卤素系溶剂的含量相对于组合物的总质量设为50质量ppm以下,结果明确了在制备抗蚀剂组合物之后随着时间的经过,所形成的图案的线宽尺寸也不易发生变动。另一方面,明确了当卤素系溶剂的含量相对于组合物的总质量小于1质量ppb时,由抗蚀剂组合物形成的图案的截面形状劣化。尽管该作用机理尚不清楚,但是认为当卤素系溶剂小于1质量ppb时,光产酸剂的抗蚀剂组合物中的溶解性降低,这导致所形成的图案的截面形状劣化。

[0063] 并且,此次,本发明人等确认了当上述抗蚀剂组合物包含金属原子,并且上述金属原子的含量相对于组合物的总质量为1质量ppt以上且30质量ppb以下时,所形成的图案的

耐蚀刻性优异,并且在将上部图案作为掩模进行蚀刻的基板(例如,硅晶片)上不易产生缺陷。

[0064] 当上述金属原子的含量相对于组合物的总质量小于1质量ppt时,所形成的图案的耐蚀刻性低,结果,蚀刻后的基板的截面形状有时会劣化。另一方面,当上述金属原子的含量相对于组合物的总质量超过30质量ppb时,有时容易在蚀刻后的基板上产生缺陷。

[0065] 本发明的抗蚀剂组合物可以为正型抗蚀剂组合物,也可以为负型抗蚀剂组合物。并且,可以为碱性显影用抗蚀剂组合物,也可以为有机溶剂显影用抗蚀剂组合物。

[0066] 本发明的抗蚀剂组合物典型地是化学放大型抗蚀剂组合物。

[0067] 以下,首先对本发明的抗蚀剂组合物的各种成分进行详细说明。

[0068] (树脂(A))

[0069] 本发明的抗蚀剂组合物包含通过酸的作用分解而极性增大的树脂(以下,还称为“酸分解性树脂”或“树脂(A)”)。

[0070] 即,在本发明的图案形成方法中,典型地,当采用碱性显影液作为显影液时,适宜地形成正型图案,当采用有机系显影液作为显影液时,适宜地形成负型图案。

[0071] 树脂(A)通常包含通过酸的作用分解而极性增大的基团(以下,还称为“酸分解性基团”),优选包含具有酸分解性基团的重复单元。

[0072] <具有酸分解性基团的重复单元>

[0073] 酸分解性基团是指通过酸的作用分解而产生极性基团的基团。酸分解性基团优选具有极性基团被通过酸的作用而脱离的脱离基保护的结构。即,树脂(A)包含具有通过酸的作用分解而产生极性基团的基团的重复单元。具有该重复单元的树脂通过酸的作用而极性增大,从而对碱性显影液的溶解度增大,而对有机溶剂的溶解度减少。

[0074] 作为极性基团,优选为碱可溶性基团,例如,可以举出羧基、酚性羟基、氟化醇基、磺酸基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)酰亚胺基、三(烷基羰基)亚甲基及三(烷基磺酰基)亚甲基等酸性基以及醇羟基等。

[0075] 其中,作为极性基团,优选为羧基、酚性羟基、氟化醇基(优选为六氟异丙醇基)或磺酸基。

[0076] 作为通过酸的作用而脱离的脱离基,例如,可以举出由式(Y1)~(Y4)表示的基团。

[0077] 式(Y1): $-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0078] 式(Y2): $-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0079] 式(Y3): $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

[0080] 式(Y4): $-C(Rn)(H)(Ar)$

[0081] 式(Y1)及式(Y2)中, $Rx_1 \sim Rx_3$ 分别独立地表示烷基(直链状或支链状)或环烷基(单环或多环)。另外,当 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的全部为烷基(直链状或支链状)时,优选 $Rx_1 \sim Rx_3$ 中至少2个为甲基。

[0082] 其中,优选 $Rx_1 \sim Rx_3$ 分别独立地表示直链状或支链状的烷基,更优选 $Rx_1 \sim Rx_3$ 分别独立地表示直链状的烷基。

[0083] $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的2个也可以键合而形成单环或多环。

[0084] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基等碳原子数为1~4的烷基。

[0085] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基以及降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基以及金刚烷基等多环的环烷基。

[0086] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基以及降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基,更优选碳原子数为5~6的单环的环烷基。

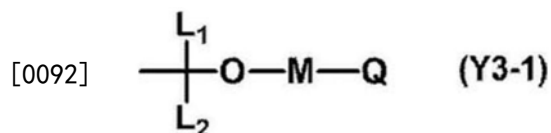
[0087] 关于 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环烷基,例如,构成环的亚甲基中的1个可以置换为具有氧原子等的杂原子或具有羰基等的杂原子的基团。

[0088] 由式(Y1)或式(Y2)表示的基团优选为例如 R_{x_1} 为甲基或乙基,并且 R_{x_2} 和 R_{x_3} 键合而形成上述环烷基的式。

[0089] 式(Y3)中, $R_{36} \sim R_{38}$ 分别独立地表示氢原子或1价的有机基团。 R_{37} 与 R_{38} 可以相互键合而形成环。作为1价的有机基团,可以举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等。 R_{36} 也优选为氢原子。

[0090] 作为式(Y3),优选为由下述式(Y3-1)表示的基团。

[0091] [化学式1]



[0093] 在此, L_1 及 L_2 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或将它们组合而成的基团(例如,将烷基与芳基组合而成的基团)。

[0094] M表示单键或2价的连接基团。

[0095] Q表示可以含有杂原子的烷基、可以含有杂原子的环烷基、可以含有杂原子的芳基、氨基、铵基、巯基、氰基、醛基或将它们组合而成的基团(例如,将烷基与环烷基组合而成的基团)。

[0096] 烷基及环烷基中,例如,亚甲基中的1个可以置换为具有氧原子等杂原子或羰基等的杂原子的基团。

[0097] 另外,优选 L_1 及 L_2 中的一个为氢原子,另一个为烷基、环烷基、芳基或将亚烷基与芳基组合而成的基团。

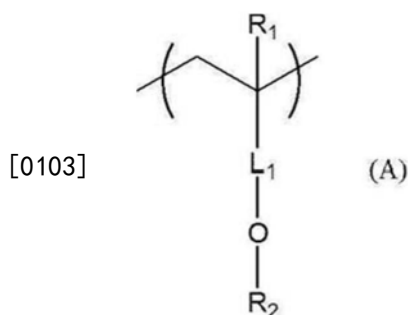
[0098] Q、M及 L_1 中的至少2个可以键合而形成环(优选为5元环或6元环)。

[0099] 就图案的微细化的观点而言,优选 L_2 为仲烷基或叔烷基,更优选为叔烷基。作为仲烷基,可以举出异丙基、环己基或降冰片基,作为叔烷基,可以举出叔丁基或金刚烷基。在这些形态中,由于 T_g (玻璃化转变温度)及活化能增大,因此能够确保膜强度并且抑制模糊。

[0100] 式(Y4)中,Ar表示芳香环基。 R_n 表示烷基、环烷基或芳基。 R_n 与Ar可以彼此键合而形成非芳香族环。Ar更优选为芳基。

[0101] 作为具有酸分解性基团的重复单元,还优选为由式(A)表示的重复单元。

[0102] [化学式2]



[0104] L_1 表示可以具有氟原子或碘原子的2价的连接基团, R_1 表示氢原子、氟原子、碘原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基或可以具有氟原子或碘原子的芳基, R_2 表示通过酸的作用而脱离并且可以具有氟原子或碘原子的脱离基。其中, L_1 、 R_1 及 R_2 中的至少一个具有氟原子或碘原子。

[0105] L_1 表示可以具有氟原子或碘原子的2价的连接基团。作为可以具有氟原子或碘原子的2价的连接基团,可以举出 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、可以具有氟原子或碘原子的烃基(例如,亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚芳基等)及它们中的多个连接而成的连接基团等。其中,作为 L_1 ,优选为 $-CO-$ 或 $-$ 亚芳基 $-$ 具有氟原子或碘原子的亚烷基 $-$ 。

[0106] 作为亚芳基,优选为亚苯基。

[0107] 亚烷基可以是直链状,也可以是支链状。亚烷基的碳原子数并没有特别限制,但优选为1~10,更优选为1~3。

[0108] 具有氟原子或碘原子的亚烷基中所含的氟原子及碘原子的总数并没有特别限制,但优选为2以上,更优选为2~10,进一步优选为3~6。

[0109] R_1 表示氢原子、氟原子、碘原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基或者可以具有氟原子或碘原子的芳基。

[0110] 烷基可以是直链状,也可以是支链状。烷基的碳原子数并没有特别限制,但优选为1~10,更优选为1~3。

[0111] 具有氟原子或碘原子的烷基中所含的氟原子及碘原子的总数并没有特别限制,但优选为1以上,更优选为1~5,进一步优选为1~3。

[0112] 上述烷基也可以含有除卤素原子以外的氧原子等杂原子。

[0113] R_2 表示通过酸的作用而脱离并且可以具有氟原子或碘原子的脱离基。

[0114] 其中,作为脱离基,可以举出由式(Z1)~(Z4)表示的基团。

[0115] 式(Z1): $-C(R_{x_{11}})(R_{x_{12}})(R_{x_{13}})$

[0116] 式(Z2): $-C(=O)OC(R_{x_{11}})(R_{x_{12}})(R_{x_{13}})$

[0117] 式(Z3): $-C(R_{136})(R_{137})(OR_{138})$

[0118] 式(Z4): $-C(R_{n_1})(H)(Ar_1)$

[0119] 式(Z1)、(Z2)中, $R_{x_{11}}\sim R_{x_{13}}$ 分别独立地表示可以具有氟原子或碘原子的烷基(直链状或支链状)或可以具有氟原子或碘原子的环烷基(单环或多环)。另外,当 $R_{x_{11}}\sim R_{x_{13}}$ 全部为烷基(直链状或支链状)时,优选 $R_{x_{11}}\sim R_{x_{13}}$ 中至少2个为甲基。

[0120] $R_{x_{11}}\sim R_{x_{13}}$ 中,除了可以具有氟原子或碘原子这点以外,与上述(Y1)、(Y2)中的 $R_{x_1}\sim R_{x_3}$ 相同,并且与烷基及环烷基的定义及优选范围相同。

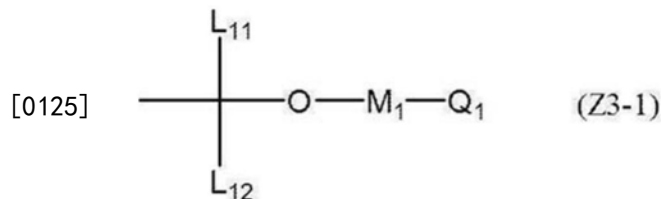
[0121] 式(Z3)中, $R_{136}\sim R_{138}$ 分别独立地表示氢原子或可以具有氟原子或碘原子的1价的

有机基团。 R_{137} 与 R_{138} 可以相互键合而形成环。作为可以具有氟原子或碘原子的1价的有机基团,可以举出可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基、可以具有氟原子或碘原子的芳烷基及将它们组合而成的基团(例如,将烷基与环烷基组合而成的基团)。

[0122] 另外,除了氟原子及碘原子以外,上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中也可以含有氧原子等杂原子。即,上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基也可以被例如亚甲基中的1个具有氧原子等杂原子或羰基等杂原子的基团置换。

[0123] 作为式(Z3),优选为由下述式(Z3-1)表示的基团。

[0124] [化学式3]



[0126] 在此, L_{11} 及 L_{12} 分别独立地表示氢原子;可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的烷基;可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的环烷基;可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的芳基;或者将它们组合而成的基团(例如,将可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的、烷基与环烷基组合而成的基团)。

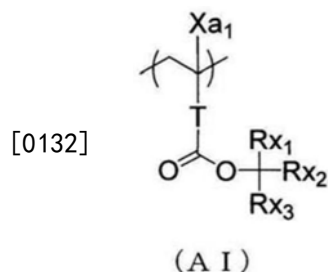
[0127] M_1 表示单键或2价的连接基团。

[0128] Q_1 表示可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的烷基;可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的环烷基;选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的芳基;氨基;铵基;巯基;氰基;醛基;或者将它们组合而成的基团(例如,将可以具有选自由氟原子、碘原子及氧原子组成的组中的杂原子的、烷基与环烷基组合而成的基团)。

[0129] 式(Y4)中, Ar_1 表示可以具有氟原子或碘原子的芳香环基。 Rn_1 表示可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基或可以具有氟原子或碘原子的芳基。 Rn_1 与 Ar_1 可以彼此键合而形成非芳香族环。

[0130] 作为具有酸分解性基团的重复单元,也优选为由通式(AI)表示的重复单元。

[0131] [化学式4]



[0133] 通式(AI)中,

[0134] Xa_1 表示氢原子或可以具有取代基的烷基。

[0135] T表示单键或2价的连接基团。

[0136] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 分别独立地表示烷基(直链状或支链状)或环烷基(单环或多环)。其中,当 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 全部为烷基(直链状或支链状)时,优选 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中至少2个为甲基。

[0137] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个也可以键结而形成环烷基(单环或多环)。

[0138] 作为由 X_{a_1} 表示的可以具有取代基的烷基,例如,可以举出甲基或由 $-\text{CH}_2-\text{R}_{11}$ 表示的基团。 R_{11} 表示卤素原子(氟原子等)、羟基或1价的有机基团,例如,可以举出可以被卤素原子取代的碳原子数为5以下的烷基、可以被卤素原子取代的碳原子数为5以下的酰基及可以被卤素原子取代的碳原子数为5以下的烷氧基,优选为碳原子数3以下的烷基,更优选为甲基。作为 X_{a_1} , 优选为氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0139] 作为T的2价的连接基团,可以举出亚烷基、芳香环基、 $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基及 $-\text{O}-\text{Rt}-$ 基等。式中, Rt 表示亚烷基或亚环烷基。

[0140] T优选为单键或 $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基。当T表示 $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基时, Rt 优选碳原子数为1~5的亚烷基,更优选为 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基或 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基。

[0141] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基等碳原子数为1~4的烷基。

[0142] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基或降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。

[0143] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基,此外,还优选降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。其中,优选碳原子数为5~6的单环的环烷基。

[0144] 关于 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的2个键合而形成的环烷基,例如,构成环的亚甲基中的1个可以置换为具有氧原子等的杂原子或具有羰基等的杂原子的基团。

[0145] 由通式(AI)表示的重复单元优选为例如 R_{x_1} 为甲基或乙基,并且 R_{x_2} 和 R_{x_3} 键合而形成上述环烷基的方式。

[0146] 当上述各基团具有取代基时,作为取代基,例如,可以举出烷基(碳原子数为1~4)、卤素原子、羟基、烷氧基(碳原子数为1~4)、羧基及烷氧基羰基(碳原子数为2~6)等。取代基中的碳原子数优选为8以下。

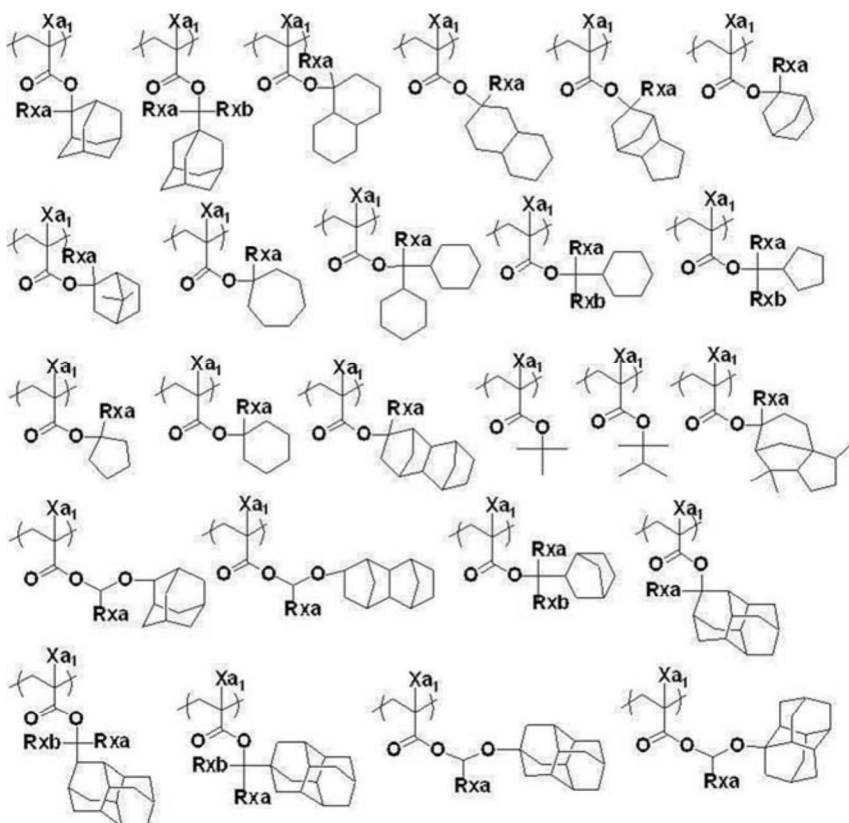
[0147] 作为由通式(AI)表示的重复单元,优选为酸分解性(甲基)丙烯酸叔烷基酯系重复单元(X_{a_1} 表示氢原子或甲基,T表示单键的重复单元)。

[0148] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有酸分解性基团的重复单元的含量优选为15摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。并且,作为该上限值,优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,进一步优选60摩尔%以下。

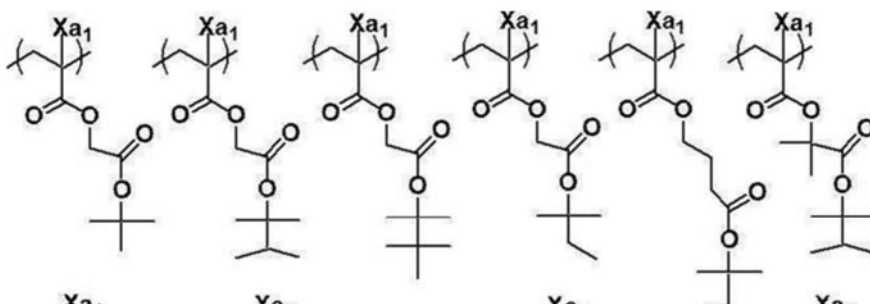
[0149] 以下示出具有酸分解性基团的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。另外,式中, X_{a_1} 表示H、 CH_3 、 CF_3 及 CH_2OH 中的任一个, R_{xa} 及 R_{xb} 分别表示碳原子数为1~4的直链状或支链状的烷基。

[0150] [化学式5]

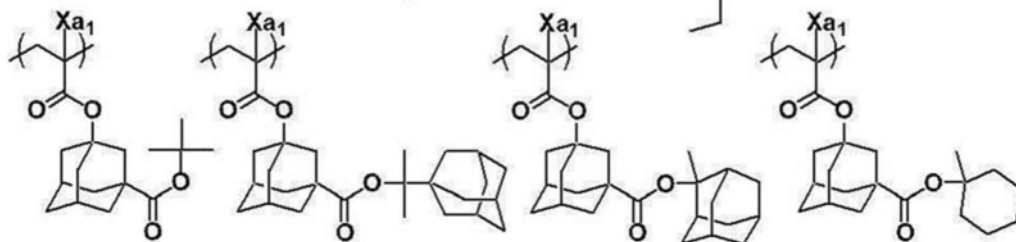
[0151]



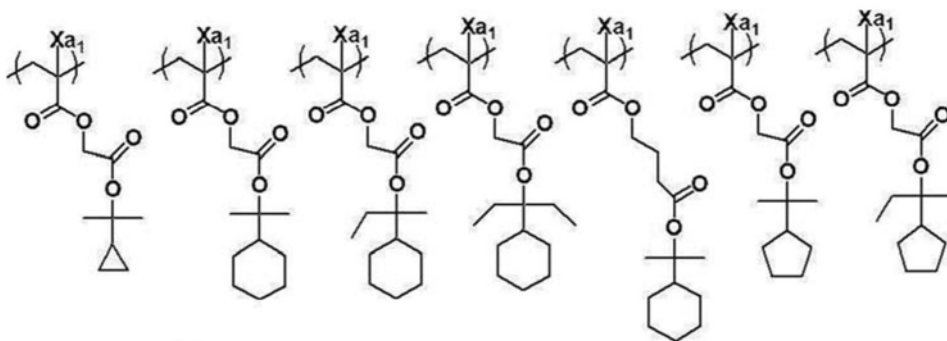
[0152] [化学式6]



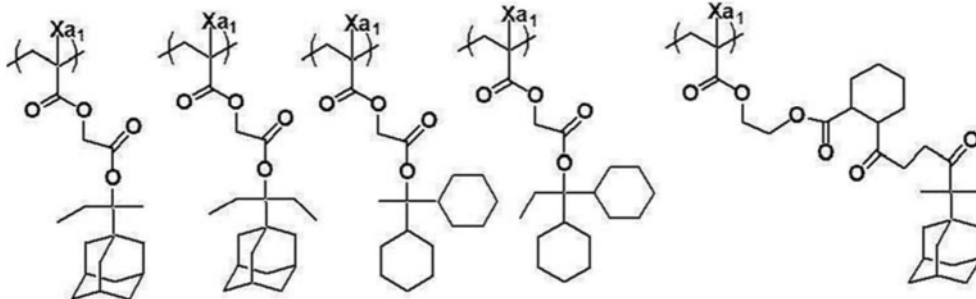
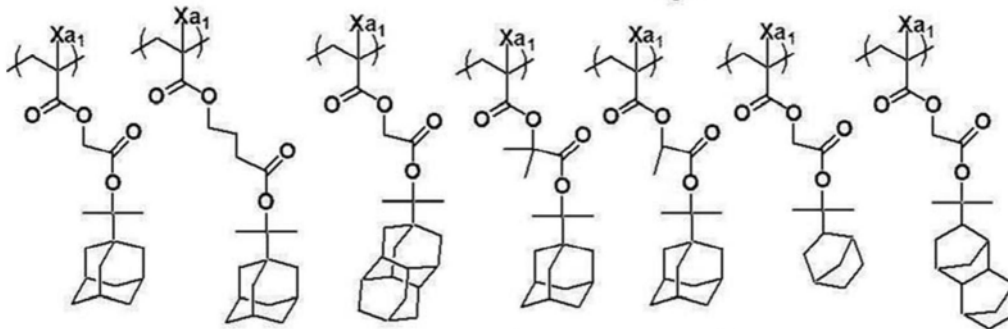
[0153]



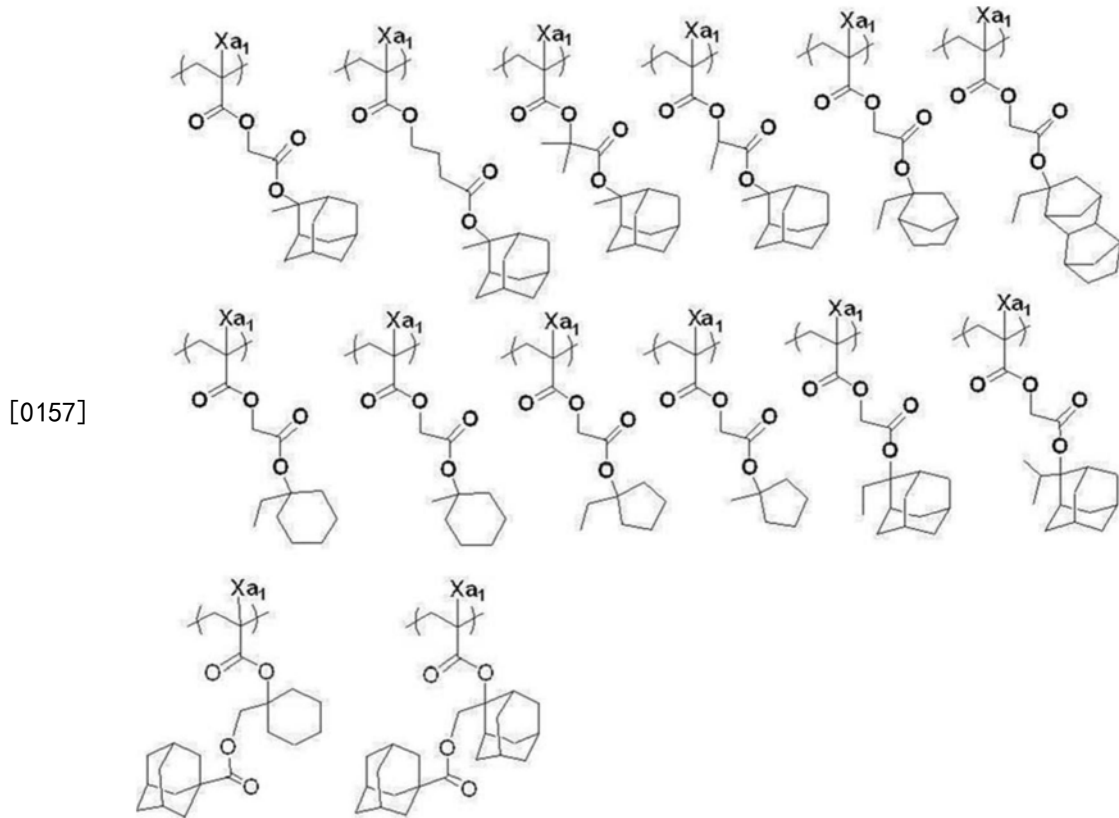
[0154] [化学式7]



[0155]



[0156] [化学式8]



[0158] 树脂(A)也可以包含除上述重复单元以外的重复单元。

[0159] 例如,树脂(A)也可以包含选自由以下A组组成的组中的至少一种重复单元和/或选自由以下B组组成的组中的至少一种重复单元。

[0160] A组:由以下重复单元(20)~(29)组成的组。

[0161] (20) 后述的具有酸基的重复单元

[0162] (21) 后述的具有氟原子或碘原子的重复单元

[0163] (22) 后述的具有内酯基的重复单元

[0164] (23) 后述的具有光酸产生基团的重复单元

[0165] (24) 后述的由通式(V-1)或下述通式(V-2)表示的重复单元

[0166] (25) 后述的由式(A)表示的重复单元

[0167] (26) 后述的由式(B)表示的重复单元

[0168] (27) 后述的由式(C)表示的重复单元

[0169] (28) 后述的由式(D)表示的重复单元

[0170] (29) 后述的由式(E)表示的重复单元

[0171] B组:由以下重复单元(30)~(32)组成的组。

[0172] (30) 后述的具有选自内酯基、羟基、氰基及碱可溶性基团中的至少一种基团的重复单元

[0173] (31) 后述的具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元

[0174] (32) 后述的不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)表示的重复单元

[0175] 当使用本发明的抗蚀剂组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)优选具有选自由上述A组组成的组中的至少一种重复单元。

[0176] 并且,当使用抗蚀剂组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)优选含有氟原子及碘原子。当树脂(A)含有氟原子及碘原子这两者时,树脂(A)可以具有含有氟原子及碘原子这两者的1个重复单元,树脂(A)也可以含有具有氟原子的重复单元及含有碘原子的重复单元这2种。

[0177] 当使用本发明的抗蚀剂组合物作为ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)优选具有选自上述B组组成的组中的至少一种重复单元。

[0178] 另外,当使用抗蚀剂组合物作为ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)优选不含有氟原子及硅原子中的任一个。

[0179] 并且,当使用抗蚀剂组合物作为ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)优选不具有芳香族基。

[0180] <具有酸基的重复单元>

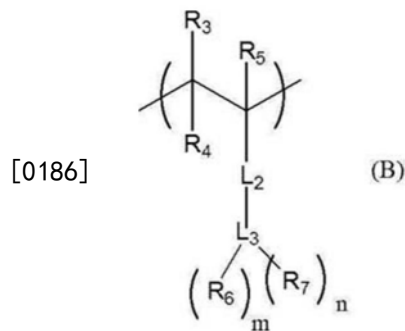
[0181] 树脂(A)也可以包含具有酸基的重复单元。

[0182] 作为酸基,优选pKa为13以下的酸基。

[0183] 具有酸基的重复单元可以具有氟原子或碘原子。

[0184] 作为具有酸基的重复单元,优选为由式(B)表示的重复单元。

[0185] [化学式9]



[0187] R₃表示氢原子或可以具有氟原子或碘原子的1价的有机基团。

[0188] 作为可以具有氟原子或碘原子的1价的有机基团,优选为由-L₄-R₈表示的基团。L₄表示单键或酯基。R₈可以举出可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基、或者将它们组合而成的基团。

[0189] R₄和R₅分别独立地表示氢原子、氟原子、碘原子或可以具有氟原子或碘原子的烷基。

[0190] L₂表示单键或酯基。

[0191] L₃表示(n+m+1)价的芳香族烃环基或(n+m+1)价的脂环式烃环基。作为芳香族烃环基,可以举出苯环基及萘环基。作为脂环式烃环基,可以是单环,也可以是多环,例如,可以举出环烷基环基。

[0192] R₆表示羟基或氟化醇基(优选六氟异丙醇基)。另外,当R₆为羟基时,L₃优选为(n+m+1)价的芳族烃环基。

[0193] R₇表示卤素原子。作为卤素原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

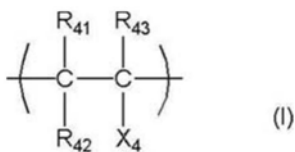
[0194] m表示1以上的整数。m优选为1~3的整数,优选为1~2的整数。

[0195] n表示0或1以上的整数。n优选为1~4的整数。

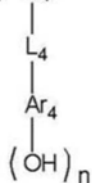
[0196] 另外,(n+m+1)优选为1~5的整数。

[0197] 作为具有酸基的重复单元,还优选为由下述通式(I)表示的重复单元。

[0198] [化学式10]



[0199]



[0200] 通式(I)中,

[0201] R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子、氰基或烷氧基羰基。

其中, R_{42} 可以与 Ar_4 键合而形成环,此时的 R_{42} 表示单键或亚烷基。

[0202] X_4 表示单键、-COO-或-CONR₆₄-, R_{64} 表示氢原子或烷基。

[0203] L_4 表示单键或亚烷基。

[0204] Ar_4 表示(n+1)价的芳香环基,当其与 R_{42} 键合而形成环时,表示(n+2)价的芳香环基。

[0205] n表示1~5的整数。

[0206] 作为通式(I)中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的烷基,优选为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、2-乙基己基、辛基、及十二烷基等碳原子数为20以下的烷基,更优选碳原子数为8以下的烷基,进一步优选碳原子数为3以下的烷基。

[0207] 作为通式(I)中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的环烷基,可以为单环型,也可以为多环型。其中,优选为环丙基、环戊基及环己基等碳原子数为3~8个且单环型的环烷基。

[0208] 作为通式(I)中的 R_{41} 、 R_{42} 、及 R_{43} 的卤素原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子,优选为氟原子。

[0209] 作为通式(I)中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的烷氧基羰基中所含的烷基,优选为与上述 R_{41} 、 R_{42} 、及 R_{43} 中的烷基相同的烷基。

[0210] 作为上述各基团中的优选取代基,例如,可以举出烷基、环烷基、芳基、氨基、酰胺基、脲基、氨基甲酸酯基、羟基、羧基、卤素原子、烷氧基、硫醚基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基。取代基的碳原子数优选为8以下。

[0211] Ar_4 表示(n+1)价的芳香环基。n为1的情况下的2价的芳香环基例如优选为亚苯基、甲亚苯基(tolylene group)、亚萘基及亚蒽基等碳原子数为6~18的亚芳基或噻吩环、呋喃环、吡咯环、苯并噻吩环、苯并呋喃环、苯并吡咯环、三嗪环、咪唑环、苯并咪唑环、三唑环、噻二唑环及噻唑环等含有杂环的2价的芳香环基。另外,上述芳香环基可以具有取代基。

[0212] 作为n为2以上的整数的情况下的(n+1)价的芳香环基的具体例,可以举出从2价的芳香环基的上述具体例中去除(n-1)个任意的氢原子而成的基团。

[0213] (n+1)价的芳香环基还可以具有取代基。

[0214] 作为上述烷基、环烷基、烷氧基羰基、亚烷基及(n+1)价的芳香环基可以具有的取代基,例如,可以举出在通式(I)中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 中举出的烷基、甲氧基、乙氧基、羟基乙氧基、丙氧基、羟基丙氧基及丁氧基等烷氧基;苯基等芳基;等。

[0215] 作为由 X_4 表示的 $-\text{CONR}_{64}-$ (R_{64} 表示氢原子或烷基)中的 R_{64} 的烷基,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、2-乙基己基、辛基、及十二烷基等碳原子数为20以下的烷基,优选碳原子数为8以下的烷基。

[0216] 作为 X_4 ,优选为单键、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONH}-$,更优选为单键或 $-\text{COO}-$ 。

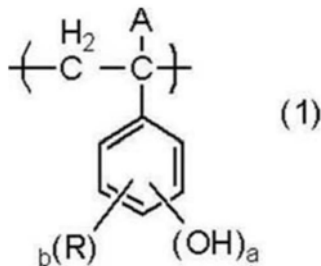
[0217] 作为 L_4 中的亚烷基,优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、及亚辛基等碳原子数为1~8的亚烷基。

[0218] 作为 Ar_4 ,优选碳原子数为6~18的芳香环基,更优选为苯环基、萘环基及亚联苯(biphenylene)环基。

[0219] 由通式(I)表示的重复单元优选具备羟基苯乙烯结构。即, Ar_4 优选为苯环基。

[0220] 作为由通式(I)表示的重复单元,优选为由下述通式(1)表示的重复单元。

[0221] [化学式11]



[0223] 通式(1)中,

[0224] A表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子或氰基。

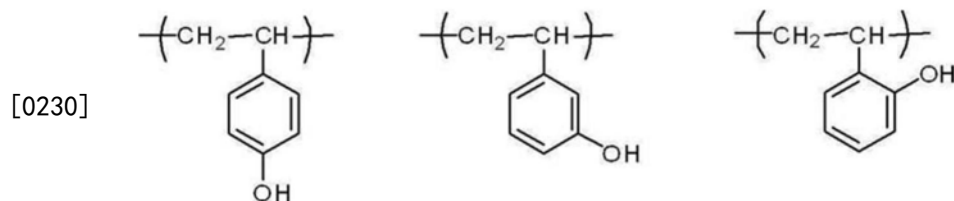
[0225] R表示卤素原子、烷基、环烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基、烷基磺酰氧基、烷氧基羰基或芳氧基羰基,存在多个的情况下,可以相同,也可以不同。具有多个R的情况下,可以彼此共同地形成环。作为R,优选为氢原子。

[0226] A表示1~3的整数。

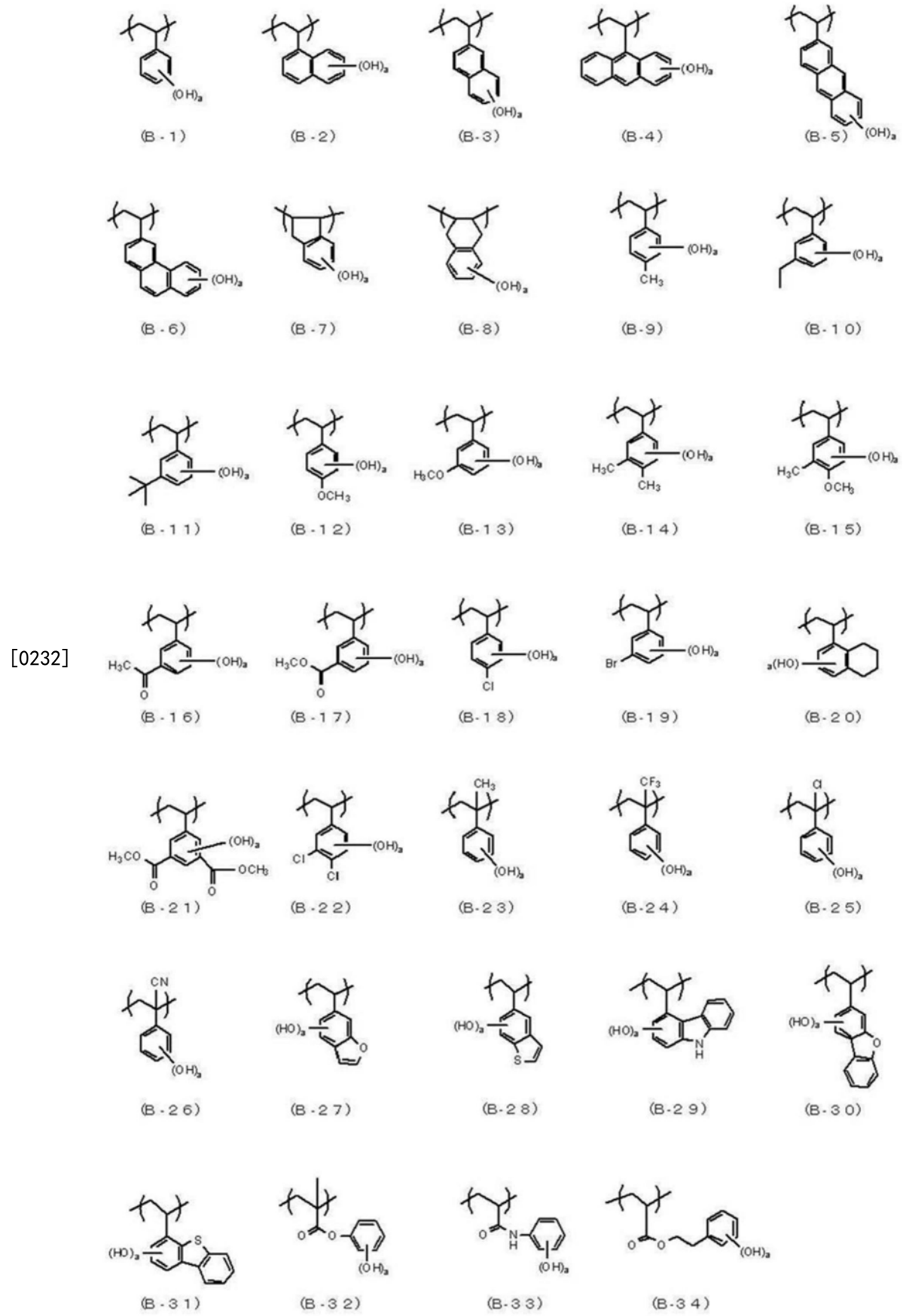
[0227] b表示0~(5-a)的整数。

[0228] 以下,示出由通式(I)表示的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。式中,a表示1或2。

[0229] [化学式12]

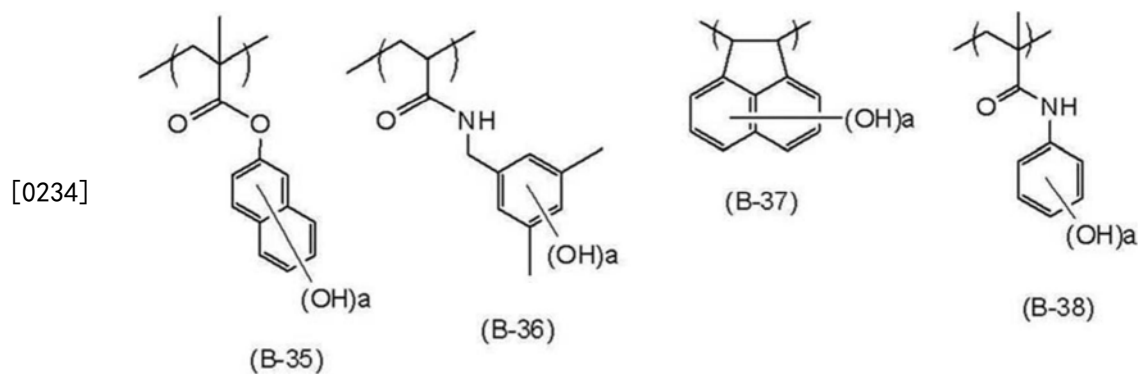


[0231] [化学式13]



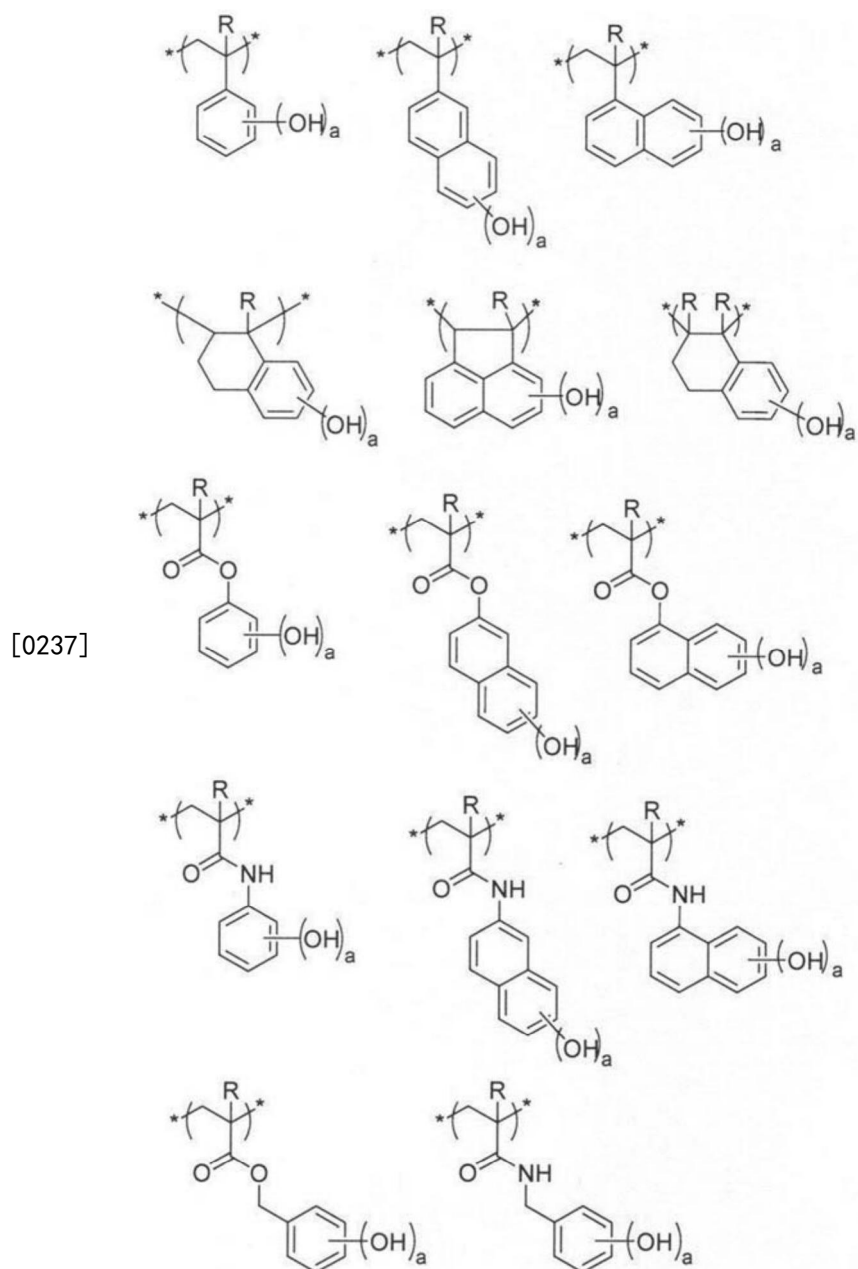
[0232]

[0233] [化学式14]



[0235] 另外,在上述重复单元中,优选为以下具体记载的重复单元。式中,R表示氢原子或甲基,a表示2或3。

[0236] [化学式15]



[0238] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有酸基的重复单元的含量优选为10摩尔%

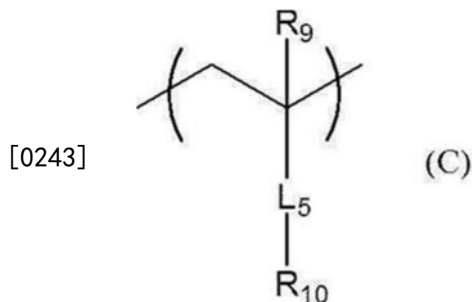
以上,更优选为15摩尔%以上,进一步优选为20摩尔%以上。并且,作为该上限值,优选为70摩尔%以下,更优选为65摩尔%以下,进一步优选为60摩尔%以下。

[0239] <具有氟原子或碘原子的重复单元>

[0240] 与上述的<具有酸分解性基团的重复单元>及<具有酸基的重复单元>不同,树脂(A)也可以包含具有氟原子或碘原子的重复单元。

[0241] 作为具有氟原子或碘原子的重复单元,优选由式(C)表示的重复单元。

[0242] [化学式16]



[0244] L_5 表示单键或酯基。

[0245] R_9 表示氢原子或可以具有氟原子或碘原子的烷基。

[0246] R_{10} 表示氢原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基、或者将它们组合而成的基团。

[0247] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有氟原子或碘原子的重复单元的含量优选为0摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优选为10摩尔%以上。并且,作为该上限值,优选为50摩尔%以下,更优选为45摩尔%以下,进一步优选为40摩尔%以下。

[0248] 另外,如上所述,由于具有氟原子或碘原子的重复单元中不包含<具有酸分解性基团的重复单元>及<具有酸基的重复单元>,因此上述具有氟原子或碘原子的重复单元的含量也表示除了<具有酸分解性基团的重复单元>及<具有酸基的重复单元>以外的具有氟原子或碘原子的重复单元的含量。

[0249] 相对于树脂(A)的所有重复单元,树脂(A)的重复单元中含有氟原子及碘原子中的至少一个的重复单元的总含量优选为20摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上,进一步优选为40摩尔%以上。上限值并没有特别限制,例如为100摩尔%以下。

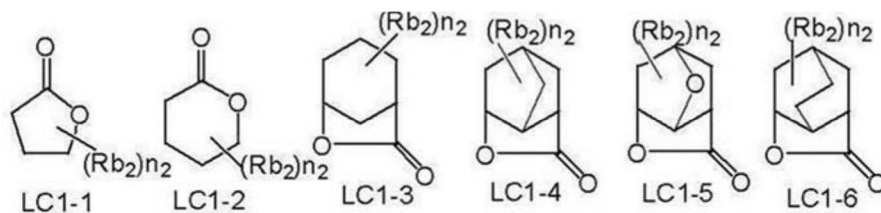
[0250] 另外,作为含有氟原子及碘原子中的至少一个的重复单元,例如,可以举出具有氟原子或碘原子并且具有酸分解性基团的重复单元、具有氟原子或碘原子并且具有酸基的重复单元及具有氟原子或碘原子的重复单元。

[0251] <具有内酯基的重复单元>

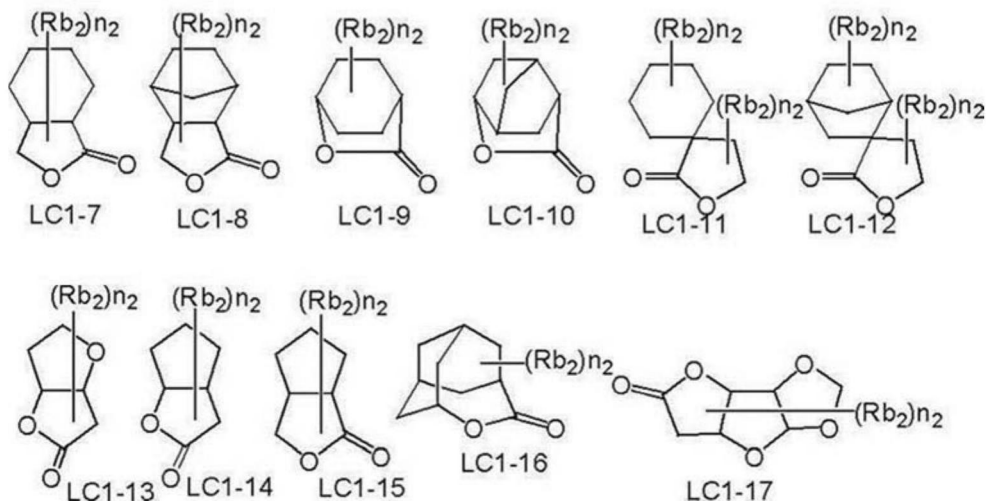
[0252] 树脂(A)还可以包含具有内酯基的重复单元。

[0253] 作为内酯基,只要具有内酯结构,则可以使用任何基团,但是优选为具有5~7元环内酯结构的基团,并且优选为以形成双环结构或螺环结构的形式将其他环结构与5~7元环内酯结构稠合而成的基团。更优选具有如下重复单元,该重复单元包含具有由下述通式(LC1-1)~(LC1-17)中的任一个表示的内酯结构的基团。并且,具有内酯结构的基团可以直接键合到主链上。作为内酯结构,优选为由通式(LC1-1)、通式(LC1-4)、通式(LC1-5)、通式(LC1-6)、通式(LC1-13)或通式(LC1-14)表示的内酯结构。

[0254] [化学式17]



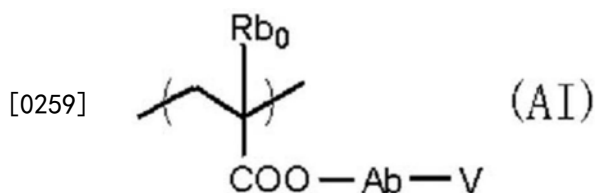
[0255]



[0256] 内酯结构部分可以具有取代基(Rb_2)。作为优选取代基(Rb_2)，可以举出碳原子数为1~8的烷基、碳原子数为4~7的环烷基、碳原子数为1~8的烷氧基、碳原子数为1~8的烷氧基羰基、羧基、卤素原子、羟基及氰基等。 n_2 表示0~4的整数。当 n_2 为2以上时，存在多个的 Rb_2 可以不同，并且，存在多个的 Rb_2 可以彼此键合而形成环。

[0257] 作为包含具有由通式(LC1-1)~(LC1-17)中的任一个表示的内酯结构的基团的重复单元，例如，可以举出由下述通式(AI)表示的重复单元等。

[0258] [化学式18]



[0260] 通式(AI)中， Rb_0 表示氢原子，卤素原子或碳原子数为1~4的烷基。

[0261] 作为 Rb_0 的烷基可以具有的优选取代基，可以举出羟基及卤素原子。

[0262] 作为 Rb_0 的卤素原子，可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。 Rb_0 优选为氢原子或甲基。

[0263] Ab 表示单键、亚烷基、具有单环或多环的脂环烃结构的2价的连接基团、醚基、酯基、羰基、羧基或将它们组合而成的2价基团。其中，优选为单键或由 $-Ab_1-CO_2-$ 表示的连接基团。 Ab_1 为直链状或支链状的亚烷基，或者单环或多环的亚环烷基，优选为亚甲基、亚乙基、环亚己基、亚金刚烷基或亚降冰片基。

[0264] V 表示具有由通式(LC1-1)~(LC1-17)中的任一个表示的内酯结构的基团。

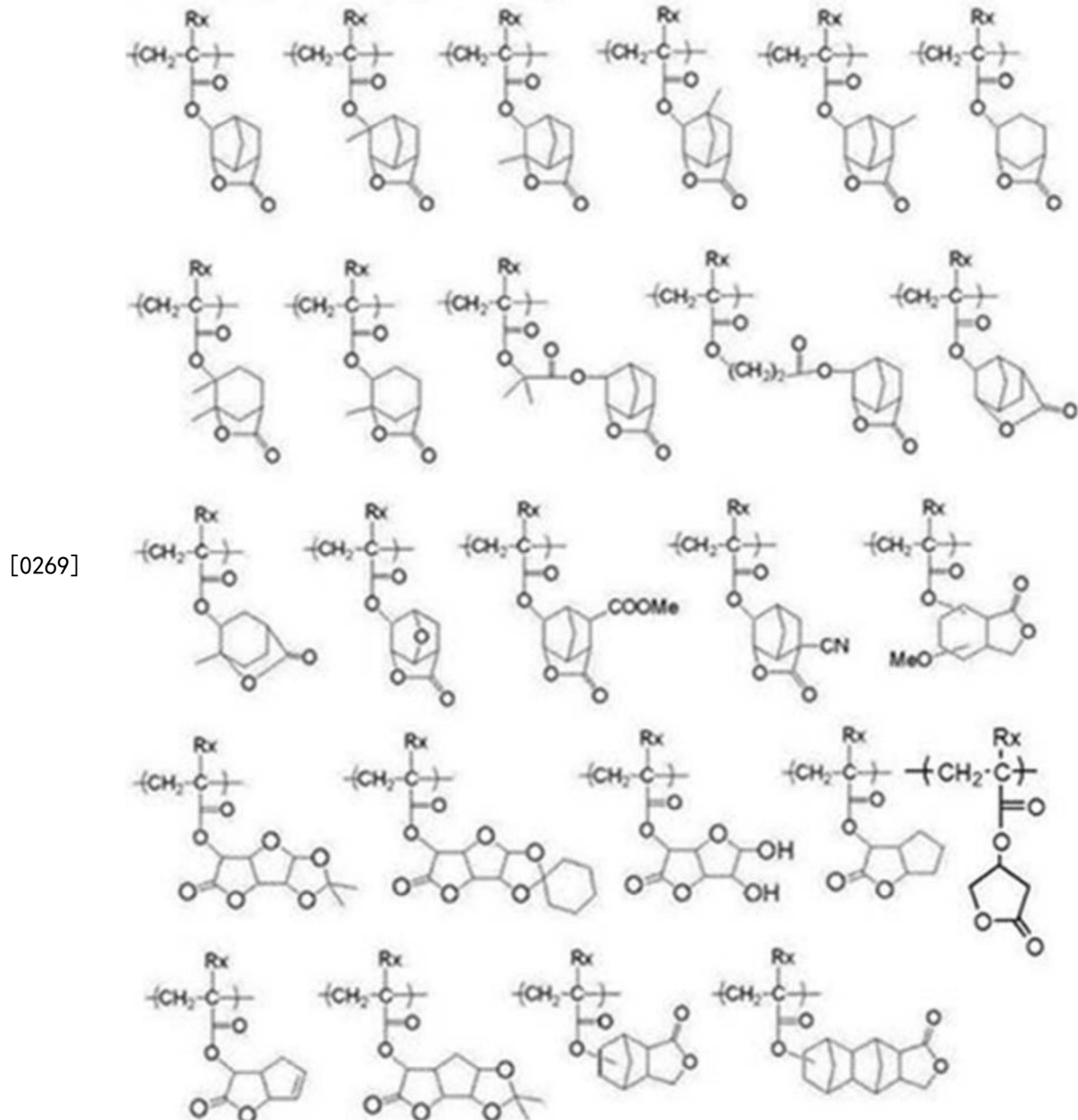
[0265] 包含具有内酯结构的基团的重复单元通常存在光学异构体，但是可以使用任何光

学异构体。并且,可以单独使用1种光学异构体,也可以混合使用多种光学异构体。当主要使用1种光学异构体时,其光学纯度(ee)优选为90%以上,更优选为95%以上。

[0266] 以下举出包含具有内酯结构的基团的重复单元的具体例,但是本发明并不限于这些。

[0267] [化学式19]

[0268] (式中,Rx为H、CH₃、CH₂OH或CF₃)



[0270] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有内酯基的重复单元的含量优选为1摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为该上限值,优选为85摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,尤其优选为60摩尔%以下。

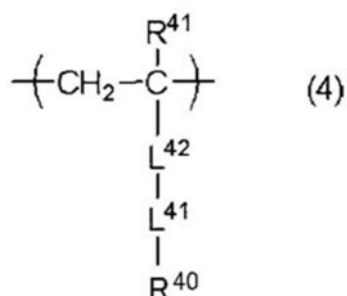
[0271] <具有光酸产生基团的重复单元>

[0272] 树脂(A)也可以包含具有通过光化射线或放射线的照射而产生酸的基团(以下,还称为“光酸产生基团”)的重复单元来作为除上述以外的重复单元。

[0273] 此时,可以认为具有该光酸产生基团的重复单元相当于后述的通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物(还称为“光产酸剂”)。

[0274] 作为这种重复单元,例如,可以举出由下述通式(4)表示的重复单元。

[0275] [化学式20]

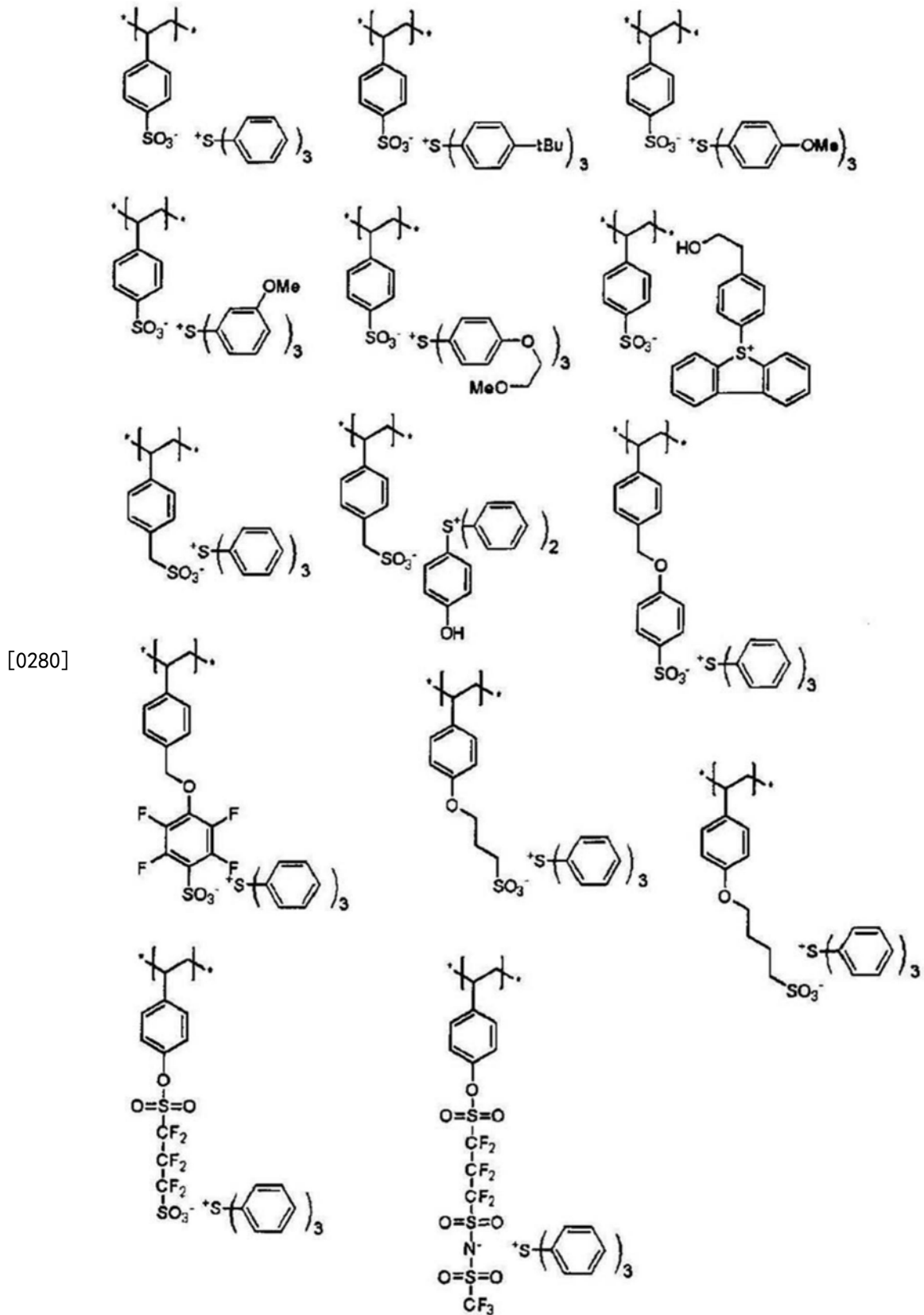


[0276]

[0277] R^{41} 表示氢原子或甲基。 L^{41} 表示单键或2价的连接基团。 L^{42} 表示2价的连接基团。 R^{40} 表示通过光化射线或放射线的照射分解从而在侧链产生酸的结构部位。

[0278] 以下示出由通式(4)表示的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。

[0279] [化学式21]



[0281] 此外,作为由通式(4)表示的重复单元,例如,可以举出日本特开2014-041327号公报的段落[0094]~[0105]中记载的重复单元。

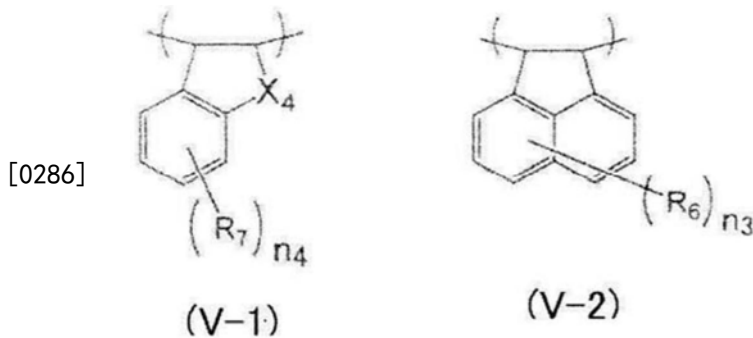
[0282] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有光酸产生基团的重复单元的含量优选为1摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。并且,作为该上限值,优选为40摩尔%以下,更优选为

35摩尔%以下,进一步优选30摩尔%以下。

[0283] <由通式(V-1)或下述通式(V-2)表示的重复单元>

[0284] 树脂(A)也可以具有由下述通式(V-1)或下述通式(V-2)表示的重复单元。

[0285] [化学式22]



[0287] 式中,

[0288] R_6 及 R_7 分别独立地表示氢原子、羟基、烷基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR或-COOR;R为碳原子数为1~6的烷基或氟化烷基)或羧基。作为烷基,优选碳原子数为1~10的直链状、支链状或环状烷基。

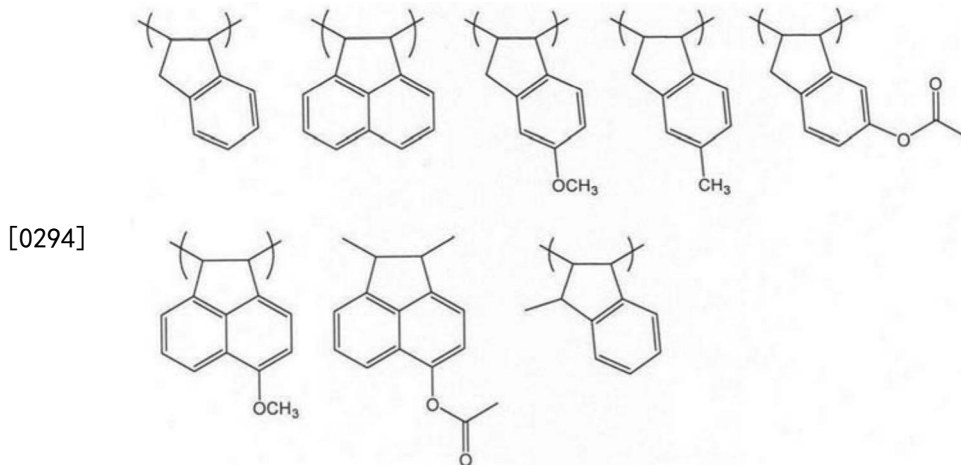
[0289] n_3 表示0~6的整数。

[0290] n_4 表示0~4的整数。

[0291] X^4 为亚甲基、氧原子或硫原子。

[0292] 以下示出由通式(V-1)或(V-2)表示的重复单元的具体例,但并不限于这些。

[0293] [化学式23]



[0295] <用于降低主链的运动性的重复单元>

[0296] 从能够抑制产生的酸过度扩散或显影时的图案崩解的观点考虑,树脂(A)优选为具有高的玻璃化转变温度(T_g)。 T_g 优选大于 90°C ,更优选大于 100°C ,进一步优选大于 110°C ,尤其优选大于 125°C 。另外,过高的 T_g 化会导致显影液中的溶解速度降低,因此 T_g 优选为 400°C 以下,更优选为 350°C 以下。

[0297] 另外,在本说明书中,树脂(A)等聚合物的玻璃化转变温度(T_g)通过以下方法计算。首先,通过Bicerano法分别计算仅由聚合物中所含的各重复单元组成的均聚物的 T_g 。之后,将计算出的 T_g 称为“重复单元 T_g ”。接着,计算各重复单元相对于聚合物中的所有重复单

元的质量比(%)。接着,使用Fox公式 (Materials Letters 62(2008) 3152等中记载) 计算各质量比中的T_g,并将它们的总和设为聚合物的T_g(°C)。

[0298] Bicerano法记载于Prediction of polymer properties,Marcel Dekker Inc, New York (1993) 等中。并且,可以使用聚合物的物性估计软件MDL Polymer (MDL Information Systems,Inc.) 来进行通过Bicerano法进行的T_g的计算。

[0299] 为了使树脂(A)的T_g大于90°C,优选降低树脂(A)的主链的运动性。降低树脂(A)的主链的运动性的方法可以举出以下方法(a)~(e)。

[0300] (a) 将大体积取代基导入主链

[0301] (b) 将多个取代基导入主链

[0302] (c) 将引发树脂(A)之间的相互作用的取代基导入主链附近

[0303] (d) 在环状结构中形成主链

[0304] (e) 将环状结构与主链连接

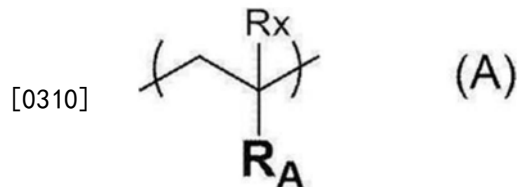
[0305] 另外,树脂(A)优选具有表示均聚物的T_g为130°C以上的重复单元。

[0306] 另外,表示均聚物的T_g为130°C以上的重复单元的种类没有特别限制,只要是通过Bicerano法计算出的均聚物的T_g为130°C以上的重复单元即可。另外,根据后述的由式(A)~式(E)表示的重复单元中的官能团的种类,相当于表示均聚物的T_g为130°C以上的重复单元。

[0307] (由式(A)表示的重复单元)

[0308] 作为上述(a)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(A)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

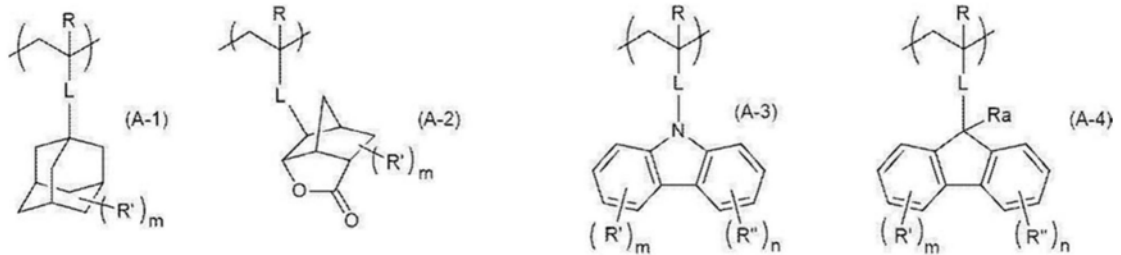
[0309] [化学式24]



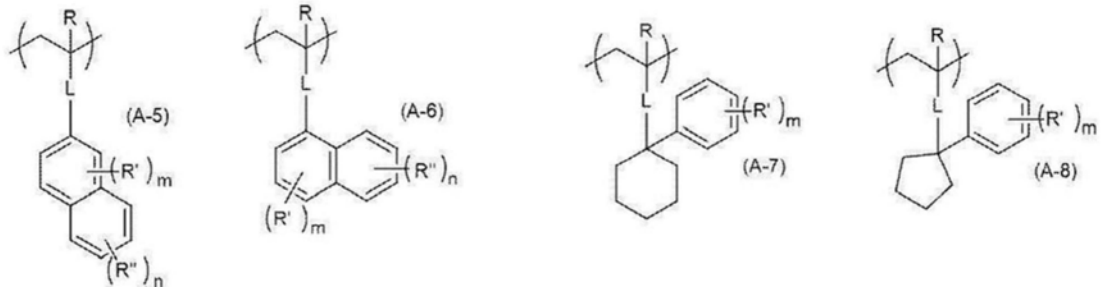
[0311] 式(A)中,R_A表示具有多环结构的基团。R_x表示氢原子、甲基或乙基。具有多环结构的基团是具有多个环结构的基团,多个环结构可以稠合,也可以不稠合。

[0312] 作为由式(A)表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

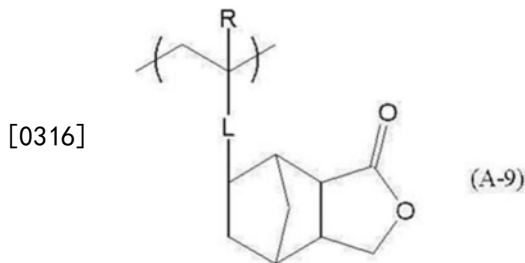
[0313] [化学式25]



[0314]



[0315] [化学式26]



[0317] 上述式中,R表示氢原子、甲基或乙基。

[0318] Ra表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR''或-COOR'' :R''为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由Ra表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0319] 并且,R'及R''分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR''或-COOR'' :R''为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R'及R''表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

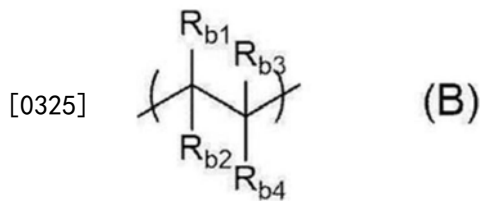
[0320] L表示单键或2价的连接基团。作为2价的连接基团,例如,可以举出-COO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、亚烷基、亚环烷基、亚烯基及它们中的多个连接而成的连接基团等。

[0321] m及n分别独立地表示0以上的整数。m及n的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[0322] (由式(B)表示的重复单元)

[0323] 作为上述(b)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(B)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

[0324] [化学式27]



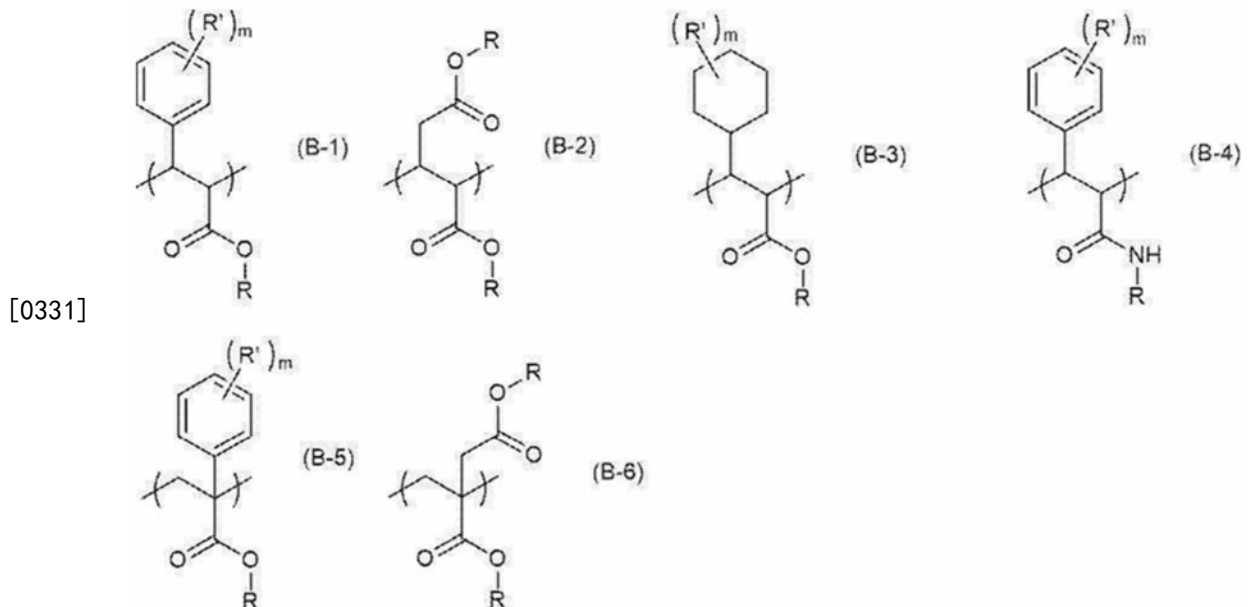
[0326] 式(B)中, $R_{b1} \sim R_{b4}$ 分别独立地表示氢原子或有机基团, $R_{b1} \sim R_{b4}$ 中的至少2个以上表示有机基团。

[0327] 并且, 当有机基团中的至少一个为环结构直接连接到重复单元的主链上的基团时, 其他有机基团的种类并没有特别限制。

[0328] 并且, 当有机基团中的任一个都不是环结构直接连接到重复单元的主链上的基团时, 有机基团中的至少2个以上是除氢原子以外的构成原子数为3个以上的取代基。

[0329] 作为由式(B)表示的重复单元的具体例, 可以举出下述重复单元。

[0330] [化学式28]



[0332] 上述式中, R分别独立地表示氢原子或有机基团。作为有机基团, 可以举出也可以具有取代基的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等有机基团。

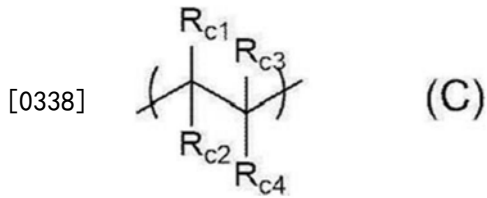
[0333] R' 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR"或-COOR":R"为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外, 上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且, 与由 R' 表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0334] m 表示0以上的整数。 m 的上限并没有特别限制, 但通常为2以下, 1以下的情况更多。

[0335] (由式(C)表示的重复单元)

[0336] 作为上述(c)的具体实现手段的一例, 可以举出将由式(C)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

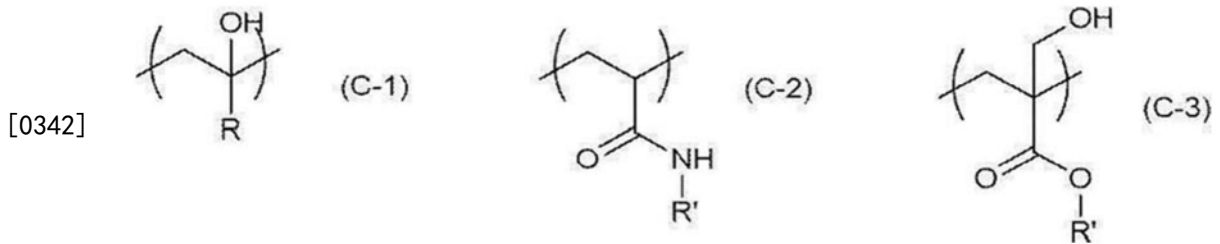
[0337] [化学式29]



[0339] 式(C)中, $R_{c1} \sim R_{c4}$ 分别独立地表示氢原子或有机基团, $R_{c1} \sim R_{c4}$ 中的至少一个是从主链碳在原子数为3以内具有氢键合性氢原子的基团。其中, 优选在引起树脂(A)的主链之间的相互作用的基础上, 在原子数为2以内(更靠近主链一侧)具有氢键合性氢原子。

[0340] 作为由式(C)表示的重复单元的具体例, 可以举出下述重复单元。

[0341] [化学式30]



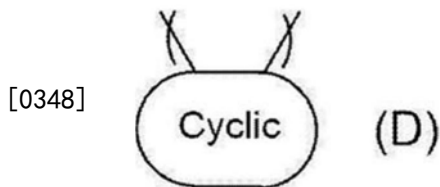
[0343] 上述式中, R表示有机基团。作为有机基团, 可以举出可以具有取代基的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基及酯基(-OCOR或-COOR: R为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)等。

[0344] R'表示氢原子或有机基团。作为有机基团, 可以举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等有机基团。另外, 有机基团中的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0345] (由式(D)表示的重复单元)

[0346] 作为上述(d)的具体实现手段的一例, 可以举出将由式(D)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

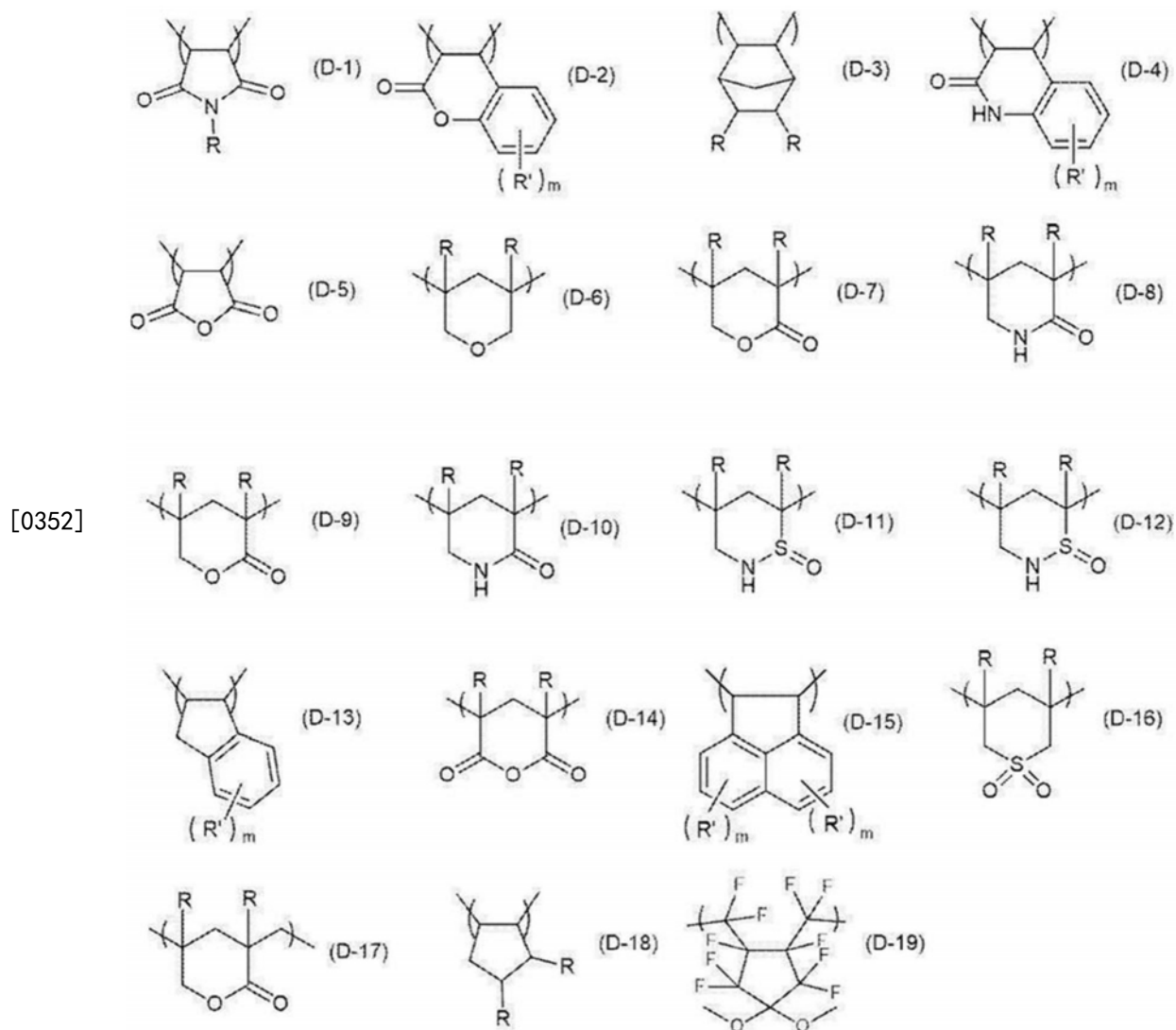
[0347] [化学式31]



[0349] 式(D)中, "cyclic"表示由环状结构形成主链的基团。环的构成原子数并没有特别限制。

[0350] 作为由式(D)表示的重复单元的具体例, 可以举出下述重复单元。

[0351] [化学式32]



[0353] 上述式中,R分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR'或-COOR':R'为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

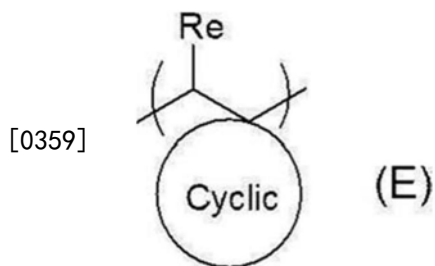
[0354] 上述式中,R'分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR'或-COOR':R'为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R'表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0355] m表示0以上的整数。m的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[0356] (由式(E)表示的重复单元)

[0357] 作为上述(e)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(E)表示的重复单元导入树脂(A)的方法。

[0358] [化学式33]

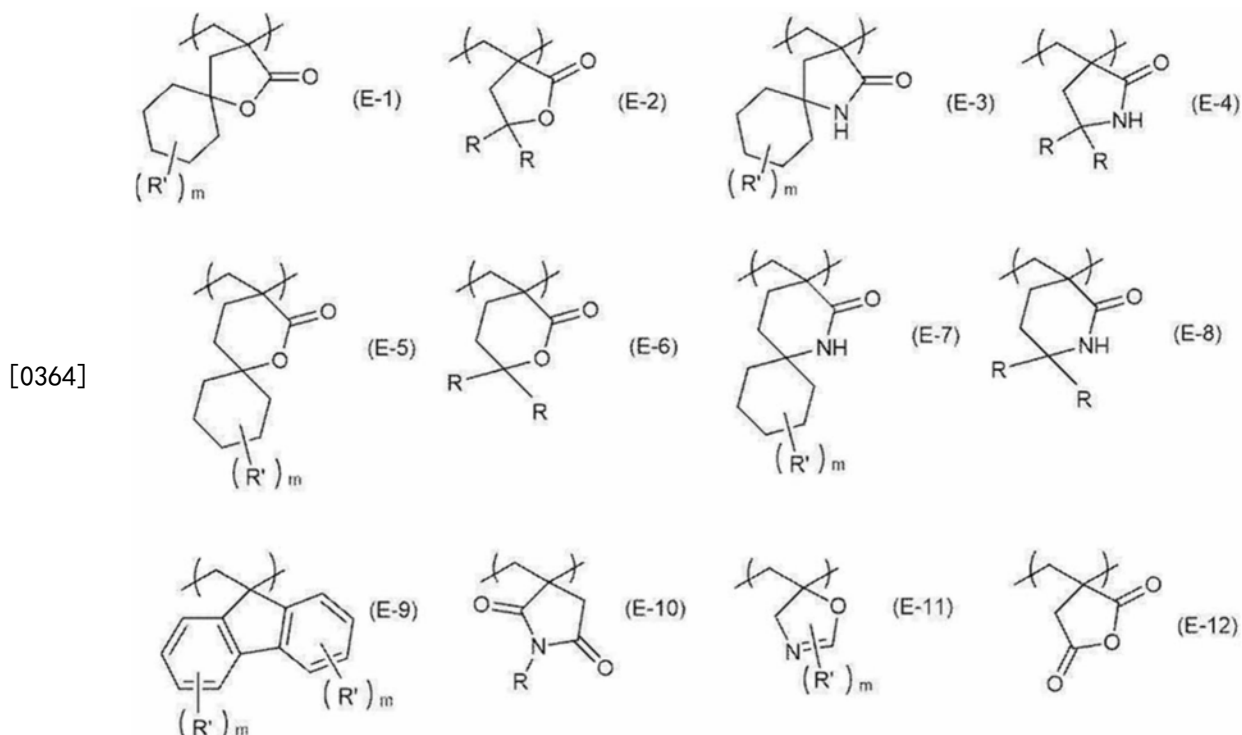


[0360] 式(E)中,Re分别独立地表示氢原子或有机基团。作为有机基团,可以举出也可以具有取代基的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等。

[0361] “cyclic”是主链中含有碳原子的环状基团。环状基团中所含的原子数并没有特别限制。

[0362] 作为由式(E)表示的重复单元的具体例,可以举出下述重复单元。

[0363] [化学式34]



[0365] 上述式中,R分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR”或-COOR” :R”为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0366] R’分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR”或-COOR” :R”为碳原子数为1~20的烷基或氟化烷基)或羧基。另外,上述烷基、上述环烷基、上述芳基、上述芳烷基及上述烯基也可以分别具有取代基。并且,与由R’表示的基团中的碳原子键合的氢原子也可以被氟原子或碘原子取代。

[0367] m表示0以上的整数。m的上限并没有特别限制,但通常为2以下,1以下的情况更多。

[0368] 并且,式(E-2)、式(E-4)、式(E-6)及式(E-8)中,2个R也可以相互键合而形成环。

[0369] <具有选自内酯基、羟基、氰基及碱可溶性基团中的至少一种基团的重复单元>

[0370] 树脂(A)也可以包含具有选自内酯基、羟基、氰基及碱可溶性基团中的至少一种基团的重复单元。

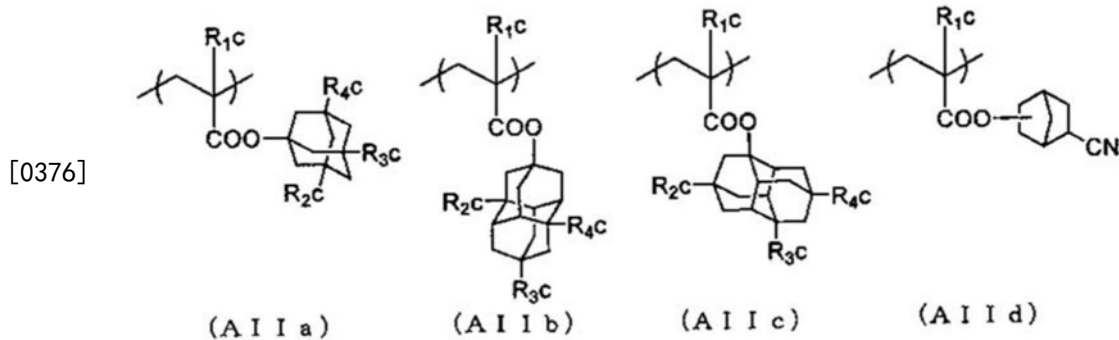
[0371] 作为具有树脂(A)所具有的内酯基的重复单元,可以举出在上述<具有内酯基的重复单元>中说明的重复单元。

[0372] 树脂(A)也可以包含具有羟基或氰基的重复单元。由此,基板密合性、显影液亲和性提高。

[0373] 具有羟基或氰基的重复单元优选为具有被羟基或氰基取代的脂环烃结构的重复单元。

[0374] 具有羟基或氰基的重复单元优选不具有酸分解性基团。作为具有羟基或氰基的重复单元,可以举出由下述通式(AIIa)~(AII d)表示的重复单元。

[0375] [化学式35]



[0377] 通式(AIIa)~通式(AII d)中,

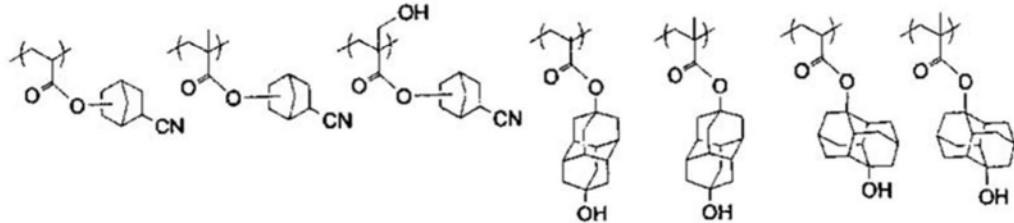
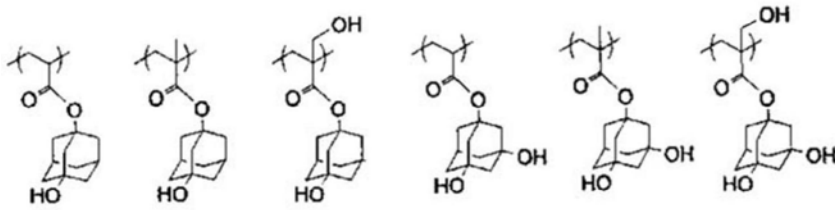
[0378] R_{1c} 表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0379] $R_{2c} \sim R_{4c}$ 分别独立地表示氢原子、羟基或氰基。其中, $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的至少一个表示羟基或氰基。优选 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的1个或2个为羟基,其余为氢原子。更优选 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的2个为羟基,其余为氢原子。

[0380] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有羟基或氰基的重复单元的含量优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为该上限值,优选为40摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下,进一步优选为25摩尔%以下。

[0381] 以下举出具有羟基或氰基的重复单元的具体例,但本发明并不限于这些。

[0382] [化学式36]



[0384] 树脂(A)也可以包含具有碱可溶性基团的重复单元。

[0385] 作为碱可溶性基团,可以举出羧基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、双磺酰亚胺基、 α 位被吸电子基团取代的脂肪族醇基(例如,六氟异丙醇),优选为羧基。通过使树脂(A)包含具有碱可溶性基团的重复单元,接触孔用途中的分辨率提高。

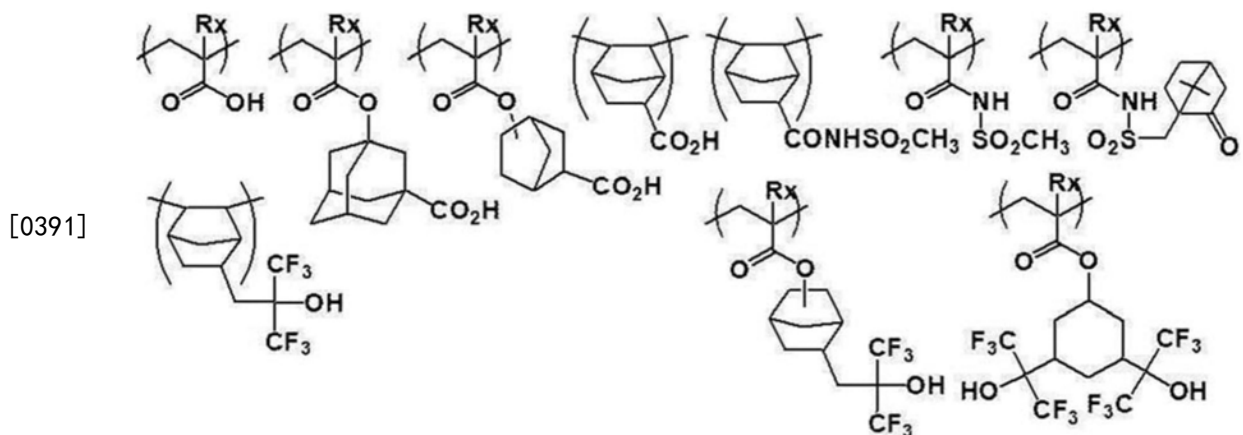
[0386] 作为具有碱可溶性基团的重复单元,可以举出像由丙烯酸及甲基丙烯酸形成的重复单元那般碱可溶性基团直接键合到树脂的主链上的重复单元,或者碱可溶性基团通过连接基团键合到树脂的主链上的重复单元。另外,连接基团可以具有单环或多环的环状烃结构。

[0387] 作为具有碱可溶性基团的重复单元,优选为由丙烯酸或甲基丙烯酸形成的重复单元。

[0388] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,具有碱可溶性基团的重复单元的含量优选为0摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上,进一步优选为5摩尔%以上。作为该上限值,优选为20摩尔%以下,更优选为15摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。

[0389] 以下示出具有碱可溶性基团的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。具体例中, R_x 表示H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。

[0390] [化学式37]



[0392] 作为具有选自内酯基、羟基、氰基及碱可溶性基团中的至少一种基团的重复单元,优选为具有选自内酯基、羟基、氰基及碱可溶性基团中的至少2个的重复单元,更优选为具有氰基和内酯基的重复单元,进一步优选为在由通式(LC1-4)表示的内酯结构具有由氰基取代的结构的重单元。

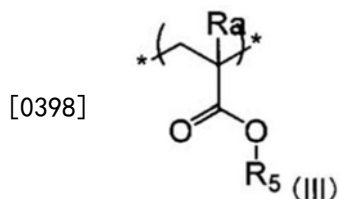
[0393] <具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元>

[0394] 树脂(A)也可以包含具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重复单元。由此,能够在液浸曝光时减少低分子成分从抗蚀剂膜溶出到液浸液。作为这种重复单元,例如,可以举出来源于(甲基)丙烯酸1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸二金刚烷酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷酯或(甲基)丙烯酸环己酯的重复单元等。

[0395] <不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)表示的重复单元>

[0396] 树脂(A)也可以包含不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)表示的重复单元。

[0397] [化学式38]



[0399] 通式(III)中, R_5 表示具有至少一个环状结构且不具有羟基及氰基中的任一个的烃基。

[0400] R_a 表示氢原子、烷基或 $-CH_2-O-R_{a2}$ 基。式中, R_{a2} 表示氢原子、烷基或酰基。

[0401] R_5 所具有的环状结构中含有单环式烃基及多环式烃基。作为单环式烃基,例如,可以举出碳原子数为3~12(更优选碳原子数为3~7)的环烷基或碳原子数为3~12的环烯基。

[0402] 作为多环式烃基,可以举出环集合烃基及交联环式烃基。作为交联环式烃基,可以举出2环式烃基、3环式烃基及4环式烃基等。并且,作为交联环式烃基,可以包含稠合有多个5~8元环烷烃环的稠环。

[0403] 作为交联环式烃基,优选为降冰片基、金刚烷基、双环辛基或三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基,更优选为降冰片基或金刚烷基。

[0404] 脂环式烃基可以具有取代基,作为取代基,可以举出卤素原子、烷基、被保护基保护的羟基及被保护基保护的氨基。

[0405] 作为卤素原子,优选为溴原子、氯原子或氟原子。

[0406] 作为烷基,优选为甲基、乙基、丁基或叔丁基。上述烷基还可以具有取代基,作为取代基,可以举出卤素原子、烷基、被保护基保护的羟基或被保护基保护的氨基。

[0407] 作为保护基,例如,可以举出烷基、环烷基、芳烷基、取代甲基、取代乙基、烷氧基羰基及芳烷氧基羰基。

[0408] 作为烷基,优选碳原子数为1~4的烷基。

[0409] 作为取代甲基,优选为甲氧基甲基、甲氧基硫甲基、苄氧基甲基、叔丁氧基甲基或2-甲氧基乙氧基甲基。

[0410] 作为取代乙基,优选为1-乙氧基乙基或1-甲基-1-甲氧基乙基。

[0411] 作为酰基,优选为甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基及新戊酰基等碳原子数为1~6的脂肪族酰基。

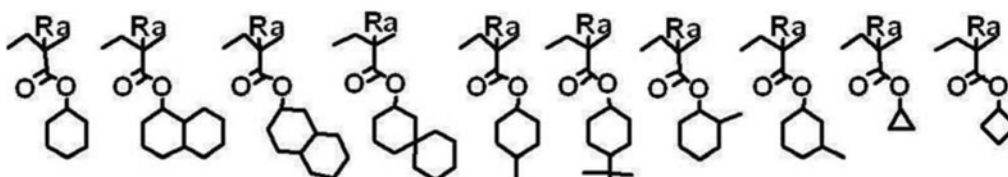
[0412] 作为烷氧基羰基,优选碳原子数为1~4的烷氧基羰基。

[0413] 相对于树脂(A)中的所有重复单元,不具有羟基及氰基中的任一个且由通式(III)

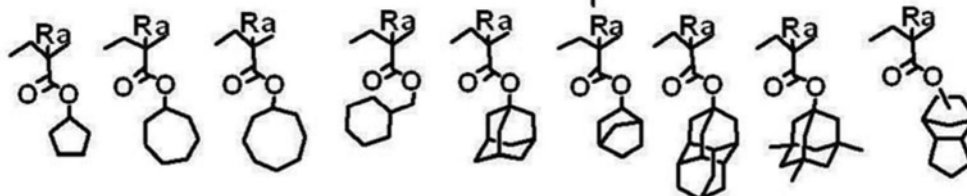
表示的重复单元的含量优选为0~40摩尔%，更优选为0~20摩尔%。

[0414] 以下举出由通式(III)表示的重复单元的具体例，但本发明并不限于这些。具体例中，Ra表示H、CH₃、CH₂OH或CF₃。

[0415] [化学式39]



[0416]



[0417] 除了上述重复结构单元以外，出于调节耐干蚀刻性、标准显影液适应性、基板密合性、抗蚀剂轮廓、分辨率、耐热性及灵敏度等的目的，树脂(A)也可以具有各种重复结构单元。

[0418] 作为树脂(A)，优选所有重复单元由(甲基)丙烯酸酯系重复单元构成。此时，可以使用如下重复单元中的任意一种，即，所有重复单元为甲基丙烯酸酯系重复单元的重复单元，所有重复单元为丙烯酸酯系重复单元的重复单元，由所有重复单元为由甲基丙烯酸酯系重复单元和丙烯酸酯系重复单元形成的重复单元，丙烯酸酯系重复单元优选为所有重复单元的50摩尔%以下。

[0419] <树脂(A)的具体方式>

[0420] 作为树脂(A)的具体例，例如，可以举出选自由下述树脂X1~树脂X3组成的组中的树脂。

[0421] 树脂X1：包含来源于选自下述单体组A中的1种以上的单体的重复单元A以及来源于选自下述单体组B中的1种以上的单体的重复单元B的树脂，

[0422] 树脂X2：包含来源于选自下述单体组A中的1种以上的单体的重复单元A、来源于选自下述单体组B中的1种以上的单体的重复单元B以及来源于选自下述单体组C中的1种以上的单体的重复单元C的树脂，

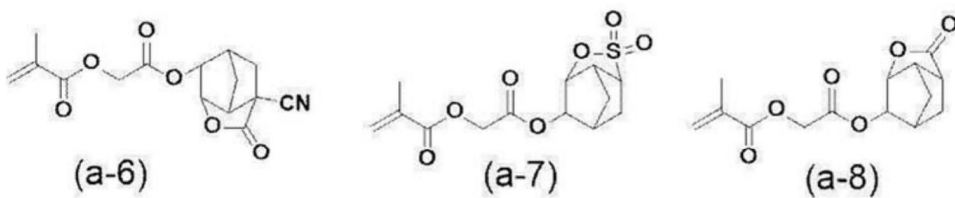
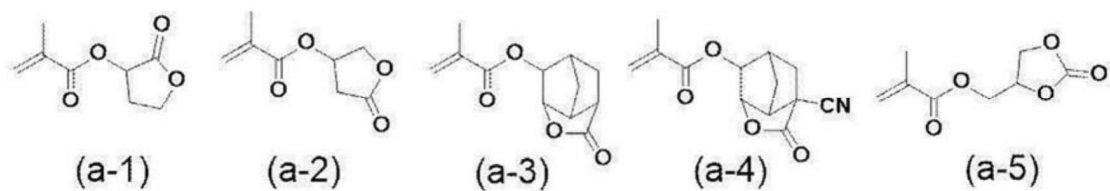
[0423] 树脂X3：包含含有芳环的重复单元、来源于选自下述单体组A中的1种以上的单体的重复单元A以及来源于选自下述单体组B中的1种以上的单体的重复单元B中的至少一个重复单元的树脂，

[0424] 另外，来源于选自下述单体组B中的1种以上的单体的重复单元B均相当于具有通过酸的作用分解而极性增大的基团(酸分解性基团)的重复单元。

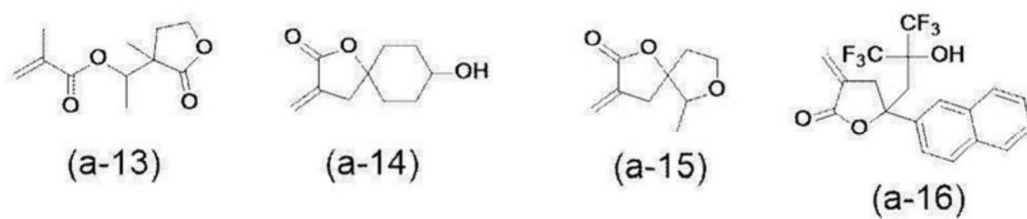
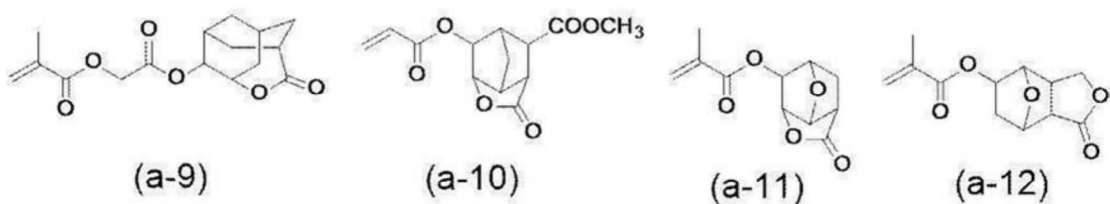
[0425] 并且，在树脂X3中，当包含芳环的重复单元相当于具有酸分解性基团的重复单元时，作为具有酸分解性基团的重复单元，树脂X3优选包含重复单元B。

[0426] 单体组A：

[0427] [化学式40]

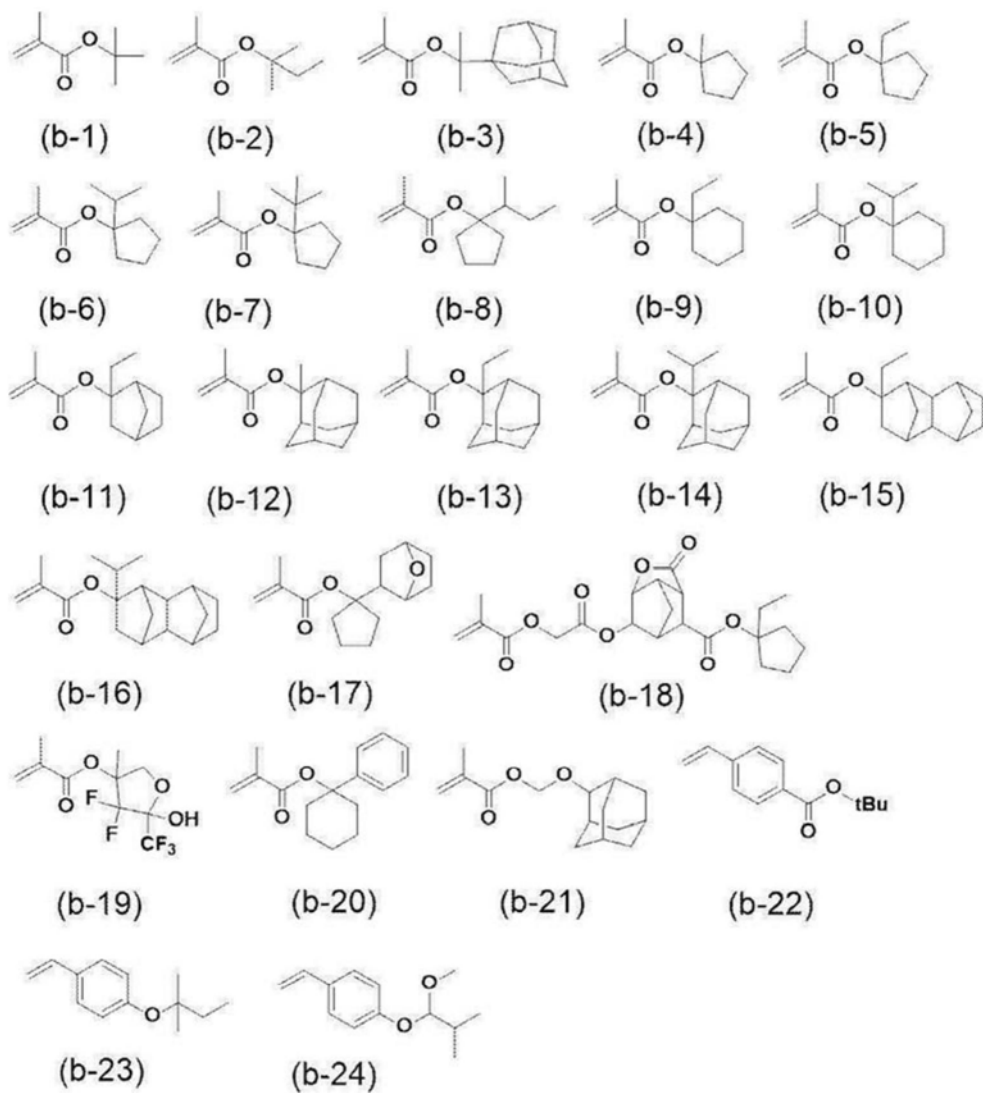


[0428]



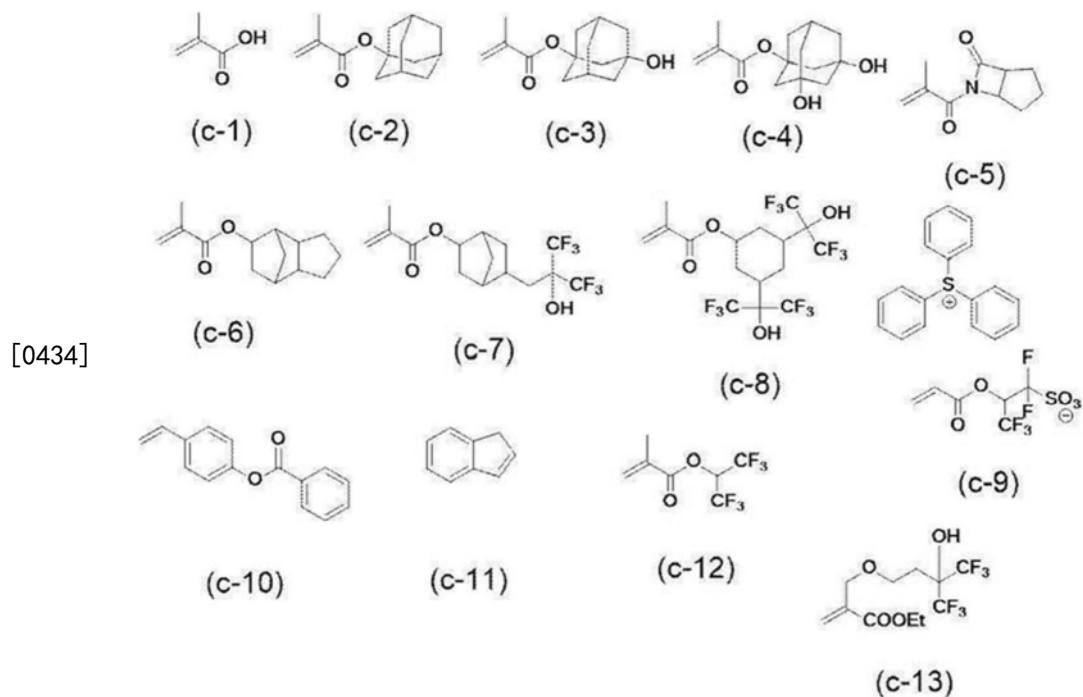
[0429] 单体组B:

[0430] [化学式41]



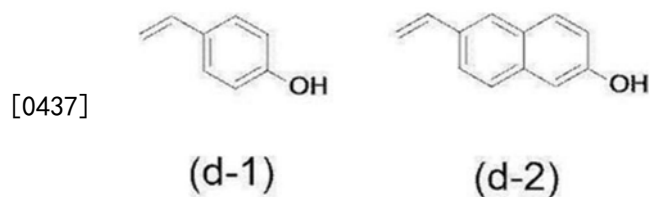
[0432] 单体组C:

[0433] [化学式42]



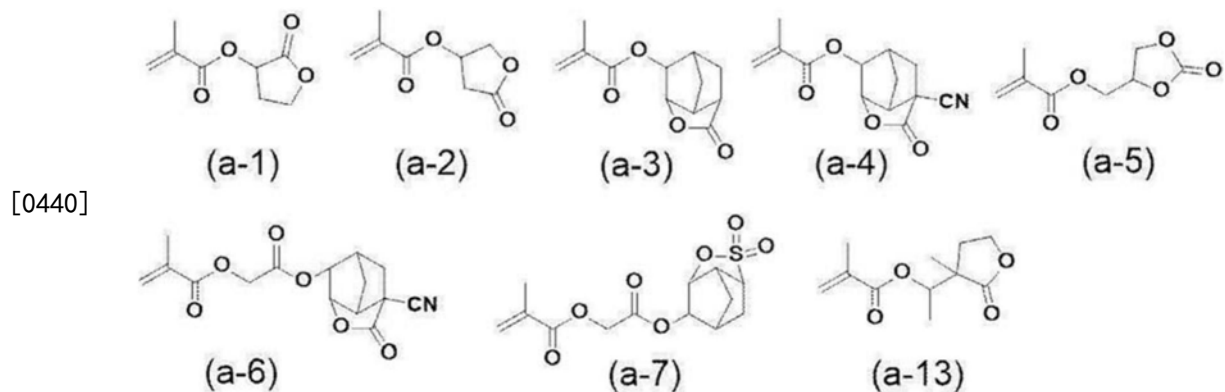
[0435] 作为包含上述芳环的重复单元,并没有特别限制,例如,优选为来源于下述式(d-1)及下述式(d-2)中的至少一个单体的重复单元。

[0436] [化学式43]



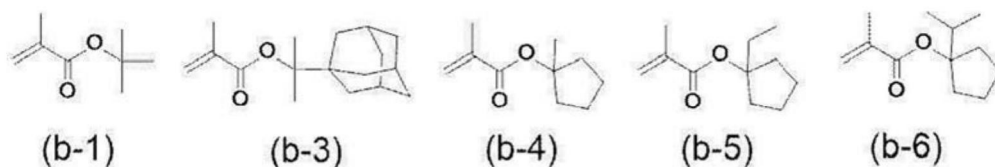
[0438] 作为上述单体组A,优选为下述单体组A1。

[0439] [化学式44]

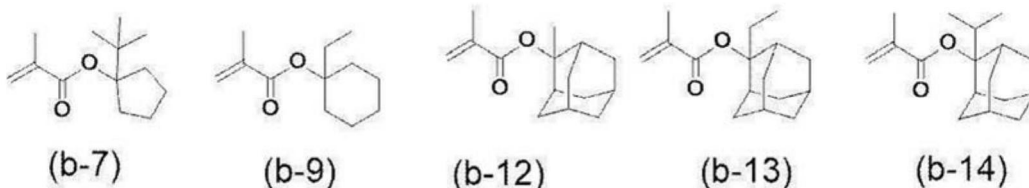


[0441] 作为上述单体组B,优选为下述单体组B1。

[0442] [化学式45]



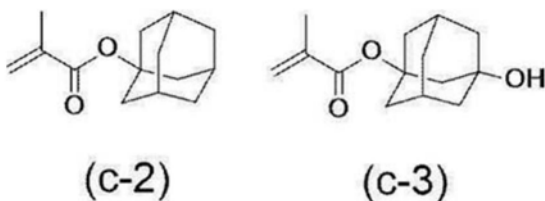
[0443]



[0444] 作为上述单体组C, 优选为下述单体组C1。

[0445] [化学式46]

[0446]



[0447] 上述树脂X1中, 重复单元A及重复单元B可以分别单独包含1种, 也可以一起包含2种以上。

[0448] 相对于树脂X1的所有重复单元, 上述树脂X1中所含的重复单元A的含量(当存在多个重复单元A时为其总计) 优选为20~85摩尔%, 更优选为20~70摩尔%, 进一步优选为20~60摩尔%。

[0449] 相对于树脂X1的所有重复单元, 上述树脂X1中所含的重复单元B的含量(当存在多个重复单元B时为其总计) 优选为15~80摩尔%, 更优选为25~80摩尔%, 进一步优选为30~70摩尔%。

[0450] 上述树脂X2中, 重复单元A、重复单元B及重复单元C可以分别单独包含1种, 也可以一起包含2种以上。

[0451] 相对于树脂X2的所有重复单元, 上述树脂X2中所含的重复单元A的含量(当存在多个重复单元A时为其总计) 优选为20~80摩尔%, 更优选为20~70摩尔%, 进一步优选为20~60摩尔%。

[0452] 相对于树脂X2的所有重复单元, 上述树脂X2中所含的重复单元B的含量(当存在多个重复单元B时为其总计) 优选为15~70摩尔%, 更优选为25~70摩尔%, 进一步优选为30~60摩尔%。

[0453] 相对于树脂X2的所有重复单元, 树脂X2中所含的重复单元C的含量(当存在多个重复单元C时为其总计) 优选为5~30摩尔%, 更优选为5~20摩尔%。

[0454] 上述树脂X3中, 包含芳环的重复单元、重复单元A及重复单元B可以分别单独包含1种, 也可以一起包含2种以上。

[0455] 相对于树脂X3的所有重复单元, 树脂X3中所含的包含芳环的重复单元的含量(当存在多个包含芳环的重复单元时为其总计) 优选为30~90摩尔%, 更优选为40~85摩尔%, 进一步优选为50~85摩尔%。

[0456] 当上述树脂X3包含重复单元A时, 相对于树脂X3的所有重复单元, 树脂X3中所含的

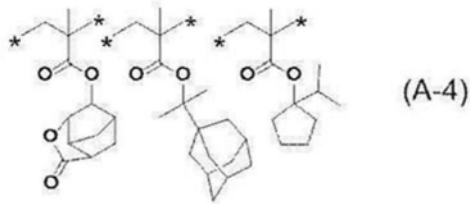
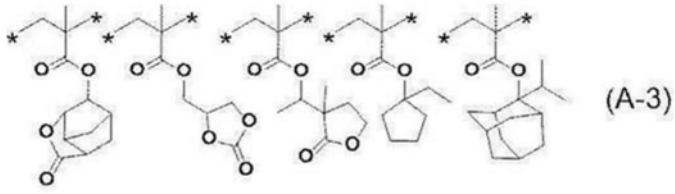
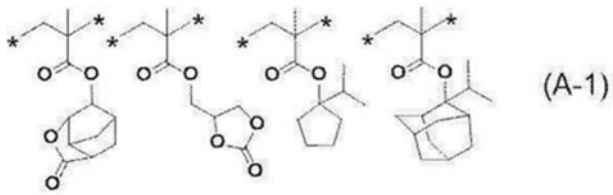
重复单元A的含量(当存在多个重复单元A时为其总计)优选为10~70摩尔%,更优选为10~40摩尔%,进一步优选为10~20摩尔%。

[0457] 当上述树脂X3包含重复单元B时,相对于树脂X3的所有重复单元,树脂X3中所含的重复单元B的含量(当存在多个重复单元B时为其总计)优选为15~70摩尔%,更优选为15~40摩尔%。

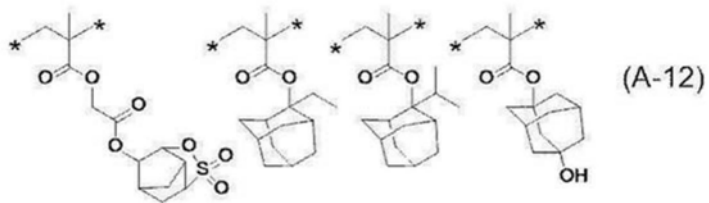
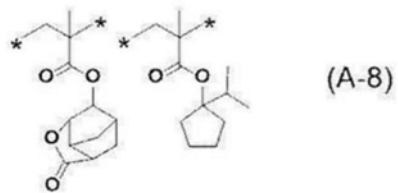
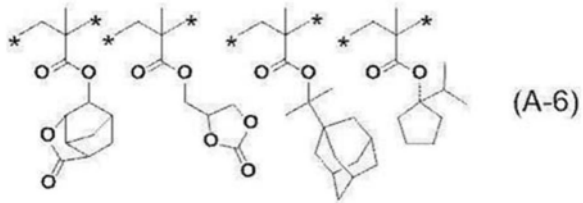
[0458] 作为上述树脂X1~X3,其中,优选为选自由下述式(A-1)、下述式(A-3)、下述式(A-4)、下述式(A-6)、下述式(A-8)、下述式(A-12)、下述式(A-13)、下述式(A-14)、下述式(A-16)、下述式(A-19)、下述式(A-41)、下述式(A-42)、下述式(A-43)、下述式(A-46)及下述式(A-48)组成的组中的树脂。

[0459] 另外,由下述式(A-1)、下述式(A-3) 下述式(A-4)、下述式(A-6)、下述式(A-8)、下述式(A-12)、下述式(A-13)、下述式(A-14)、下述式(A-16)、下述式(A-19)、下述式(A-41)、下述式(A-42)、下述式(A-43)、下述式(A-46)及下述式(A-48)表示的树脂是指包含各式中的重复单元的树脂,各个重复单元的含量并没有特别限制。例如,由式(A-1)表示的树脂只要包含4个重复单元即可,各重复单元的含量没有限制。式中的*表示键合位置。

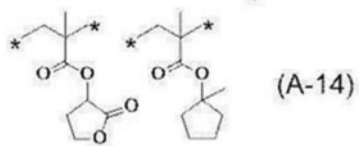
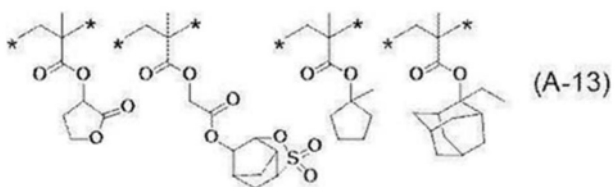
[0460] [化学式47]



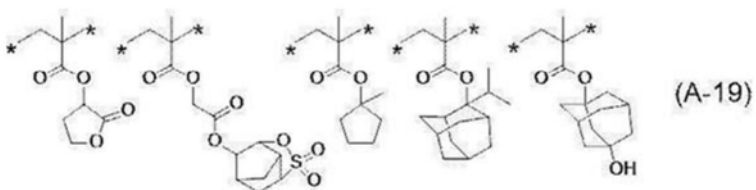
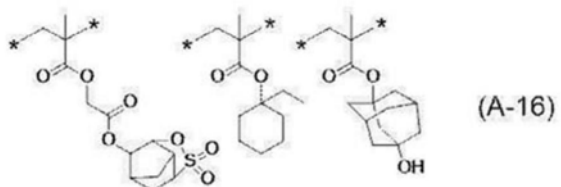
[0461]



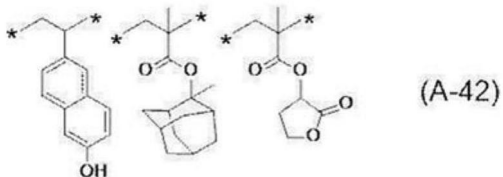
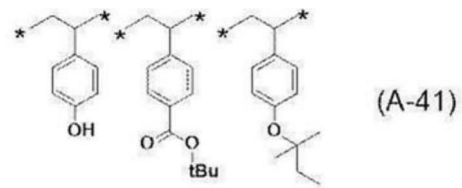
[0462] [化学式48]



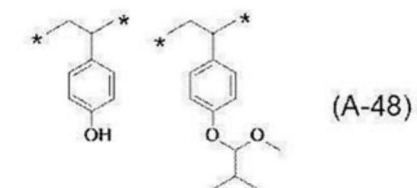
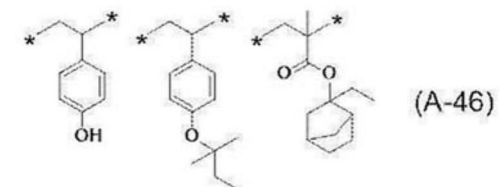
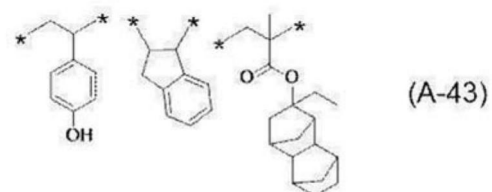
[0463]



[0464] [化学式49]

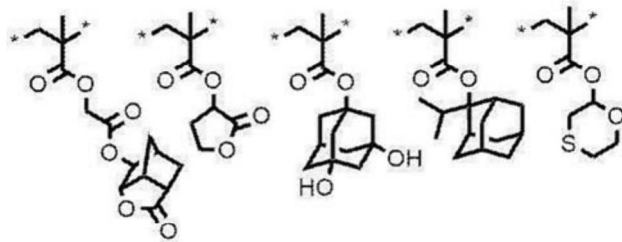
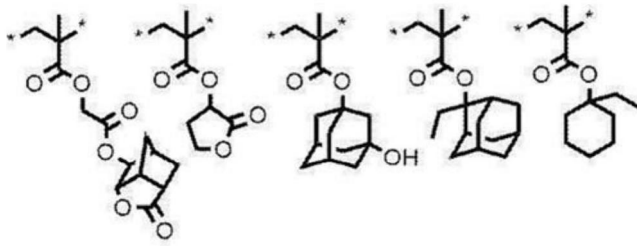


[0465]

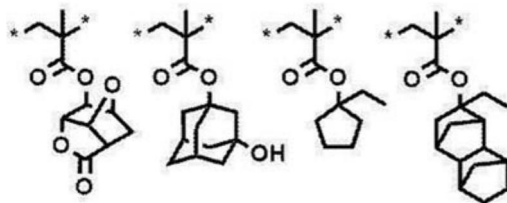
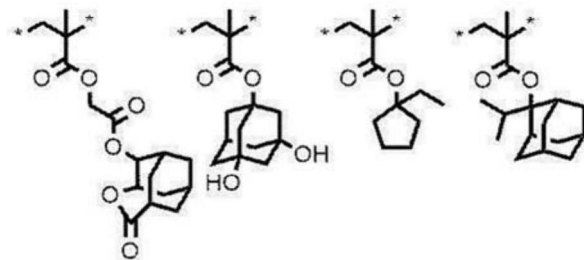
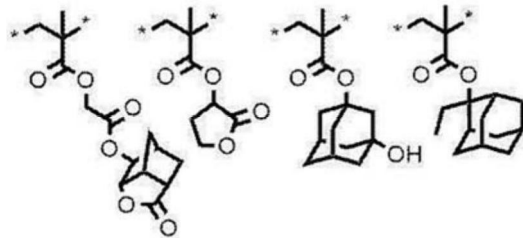


[0466] 并且,以下示出可以在本发明中使用的树脂X1或树脂X2的另一例。

[0467] [化学式50]



[0468]



[0469] 树脂(A)可以根据常规方法(例如自由基聚合)来合成。

[0470] 作为基于GPC法的聚苯乙烯换算值,树脂(A)的重均分子量优选为1,000~200,000,更优选为3,000~20,000,进一步优选为5,000~15,000。通过将树脂(A)的重均分子量设为1,000~200,000,能够更进一步抑制耐热性及耐干蚀刻性的劣化。并且,能够更进一步抑制由于显影性劣化及粘度变高而导致的制膜性劣化。

[0471] 树脂(A)的分散度(分子量分布)通常为1~5,优选为1~3,更优选为1.2~3.0,进一步优选为1.2~2.0。分散度越小,分辨率及抗蚀剂形状越优异,而且抗蚀剂图案的侧壁越光滑,粗糙度也越优异。

[0472] 在抗蚀剂组合物中,相对于组合物的总固体成分,树脂(A)的含量优选为50~99.9质量%,更优选为60~99.0质量%。

[0473] 另外,固体成分表示除了组合物中的溶剂以外的成分,只要是除溶剂以外的成分,即使是液状成分也视为固体成分。

[0474] 并且,树脂(A)可以使用1种,也可以将多个并用。

[0475] (B)光产酸剂)

[0476] 本发明的抗蚀剂组合物包括通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物(以下,还称为“光产酸剂”)。

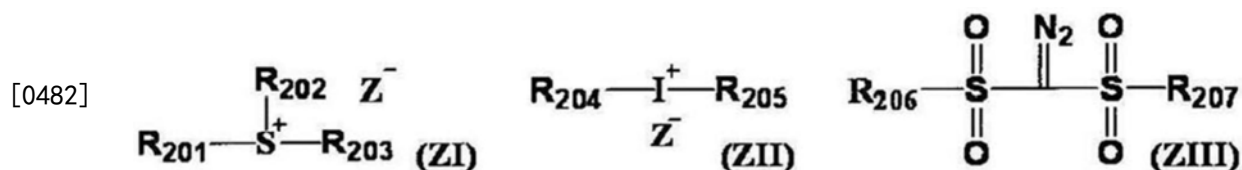
[0477] 另外,在此所说的光产酸剂相当于通常为了引起树脂成分的脱保护反应(酸分解性树脂的脱保护反应)或者为了引起树脂成分交联反应而使用的酸产生剂。

[0478] 作为光产酸剂,优选为通过光化射线或放射线的照射而产生有机酸的化合物。例如,可以举出铈盐化合物、碘鎓盐化合物、重氮盐化合物、磷盐化合物、酰亚胺磺酸盐化合物、胍磺酸盐化合物、重氮二砷化合物、二砷化合物及邻硝基苄基磺酸盐化合物。

[0479] 作为光产酸剂,可以将通过光化射线或放射线的照射而产生酸的公知的化合物单独或者作为它们的混合物来适当地选择使用。例如,可以优选使用美国专利申请公开2016/0070167A1号说明书中的段落[0125]~[0319]、美国专利申请公开2015/0004544A1号说明书中的段落[0086]~[0094]及美国专利申请公开2016/0237190A1号说明书中的段落[0323]~[0402]中公开的公知的化合物作为光产酸剂。

[0480] 作为光产酸剂,例如,优选为以下述式(ZI)、式(ZII)或式(ZIII)表示的化合物。

[0481] [化学式51]



[0483] 上述式(ZI)中,

[0484] R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 分别独立地表示有机基团。

[0485] 作为 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的有机基团的碳原子数通常为1~30,优选为1~20。

[0486] 并且, R_{201} ~ R_{203} 中的2个可以键合而形成环结构,也可以在环内含有氧原子、硫原子、酯键、酰胺键或羰基。作为 R_{201} ~ R_{203} 中的2个键合而形成的基团,可以举出亚烷基(例如,亚丁基及亚戊基等)及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

[0487] Z^- 表示阴离子。

[0488] 作为式(ZI)中的阳离子的优选方式,可以举出后述的化合物(ZI-1)、化合物(ZI-2)、化合物(ZI-3)及化合物(ZI-4)中的所对应的基团。

[0489] 另外,光产酸剂也可以是具有多个由式(ZI)表示的结构的化合物。例如,也可以是具有由式(ZI)表示的化合物的 R_{201} ~ R_{203} 中的至少一个与由式(ZI)表示的另一化合物的 R_{201} ~ R_{203} 中的至少一个通过单键或连接基团键合而成的结构的化合物。

[0490] 首先,对化合物(ZI-1)进行说明。

[0491] 化合物(ZI-1)是上述式(ZI)的 R_{201} ~ R_{203} 中的至少一个为芳基的芳基铈化合物,即将芳基铈设为阳离子的化合物。

[0492] 芳基铈化合物中,可以是 R_{201} ~ R_{203} 全部为芳基,也可以是 R_{201} ~ R_{203} 中的一部分为芳基,其余为烷基或环烷基。

[0493] 作为芳基硫化合物,例如,可以举出三芳基硫化合物、二芳基烷基硫化合物、芳基二烷基硫化合物、二芳基环烷基硫化合物及芳基二环烷基硫化合物。

[0494] 作为芳基硫化合物中所含的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。芳基可以是包含具有氧原子、氮原子或硫原子等的杂环结构的芳基。作为杂环结构,可以举出吡咯残基、呋喃残基、噻吩残基、吡啶残基、苯并呋喃残基及苯并噻吩残基等。当芳基硫化合物具有2个以上的芳基时,2个以上的芳基可以相同,也可以不同。

[0495] 芳基硫化合物根据需要而具有的烷基或环烷基优选碳原子数为1~15的直链状烷基、碳原子数为3~15的支链状烷基或碳原子数为3~15的环烷基,例如,可以举出甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环丁基及环己基等。

[0496] 由 R_{201} ~ R_{203} 表示的芳基、烷基及环烷基可以分别独立地具有烷基(例如碳原子数为1~15)、环烷基(例如碳原子数为3~15)、芳基(例如碳原子数6~14)、烷氧基(例如碳原子数为1~15)、卤素原子、羟基或苯硫基作为取代基。

[0497] 接着,对化合物(ZI-2)进行说明。

[0498] 化合物(ZI-2)是式(ZI)中的 R_{201} ~ R_{203} 分别独立地表示不具有芳香环的有机基团的化合物。在此,芳香环还包括含有杂原子的芳环。

[0499] 作为 R_{201} ~ R_{203} 的不具有芳香环的有机基团,通常碳原子数为1~30,优选碳原子数为1~20。

[0500] R_{201} ~ R_{203} 分别独立地优选为烷基、环烷基、烯丙基或乙烯基,更优选为直链状或支链状的2-氧代烷基、2-氧代环烷基或烷氧基羰基甲基,进一步优选为直链状或支链状的2-氧代烷基。

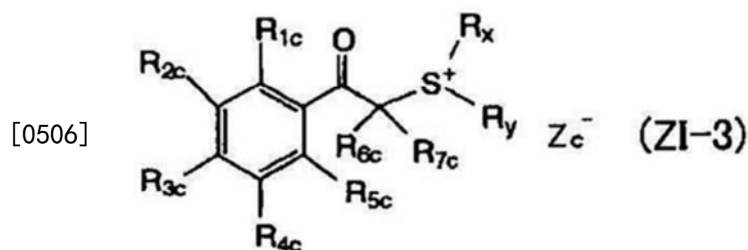
[0501] 作为 R_{201} ~ R_{203} 的烷基及环烷基,优选碳原子数为1~10的直链状烷基或碳原子数为3~10的支链状烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基及戊基)或碳原子数为3~10的环烷基(例如环戊基、环己基及降冰片基)。

[0502] R_{201} ~ R_{203} 可以被卤素原子、烷氧基(例如碳原子数为1~5)、羟基、氰基或硝基进一步取代。

[0503] 接着,对化合物(ZI-3)进行说明。

[0504] 化合物(ZI-3)为由下述式(ZI-3)表示且具有苯甲酰甲基硫盐结构的化合物。

[0505] [化学式52]



[0507] 式(ZI-3)中,

[0508] R_{1c} ~ R_{5c} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、环烷基羰氧基、卤素原子、羟基、硝基、烷硫基或芳硫基。

[0509] R_{6c} 及 R_{7c} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子、氰基或芳基。

[0510] R_x 及 R_y 分别独立地表示烷基、环烷基、2-氧代烷基、2-氧代环烷基、烷氧基羰基烷

基、烯丙基或乙烯基。

[0511] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意2个以上、 R_{5c} 与 R_{6c} 、 R_{6c} 与 R_{7c} 、 R_{5c} 与 R_x 以及 R_x 与 R_y 可以分别键合而形成环结构,该环结构可以分别独立地含有氧原子、硫原子、酮基、酯键或酰胺键。

[0512] 作为上述环结构,可以举出芳香族或非芳香族的烃环、芳香族或非芳香族的杂环以及将这些环组合2个以上而成的多环稠环。作为环结构,可以举出3~10元环,优选为4~8元环,更优选为5元环或6元环。

[0513] 作为 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意2个以上、 R_{6c} 与 R_{7c} 以及 R_x 与 R_y 键合而形成的基团,可以举出亚丁基及亚戊基等。

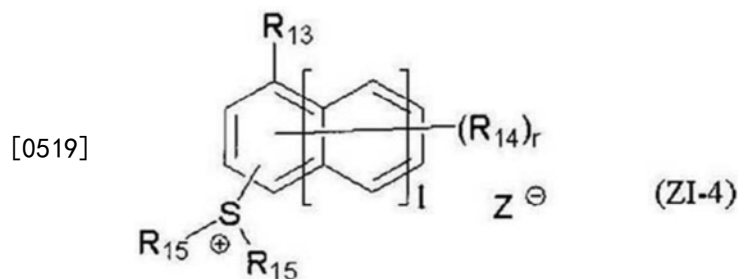
[0514] 作为 R_{5c} 与 R_{6c} 以及 R_{5c} 与 R_x 键合而形成的基团,优选为单键或亚烷基。作为亚烷基,可以举出亚甲基及亚乙基等。

[0515] Zc^- 表示阴离子。

[0516] 接着,对化合物 (ZI-4) 进行说明。

[0517] 化合物 (ZI-4) 由下述式 (ZI-4) 表示。

[0518] [化学式53]



[0520] 式 (ZI-4) 中,

[0521] 1表示0~2的整数。

[0522] r表示0~8的整数。

[0523] R_{13} 表示氢原子、氟原子、羟基、烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基羰基或具有环烷基的基团。这些基团也可以具有取代基。

[0524] R_{14} 表示羟基、烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺酰基、环烷基磺酰基或具有环烷基的基团。这些基团也可以具有取代基。当存在多个 R_{14} 时,各个分别独立地表示羟基等上述基团。

[0525] R_{15} 分别独立地表示烷基、环烷基或萘基。这些基团也可以具有取代基。2个 R_{15} 可以相互键合而形成环。当2个 R_{15} 相互键合而形成环时,可以在环骨架内含有氧原子或氮原子等杂原子。在一个方式中,2个 R_{15} 为亚烷基,优选相互键合而形成环结构。

[0526] Z^- 表示阴离子。

[0527] 在式 (ZI-4) 中,由 R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 表示的烷基为直链状或支链状。烷基的碳原子数优选为1~10。作为烷基,优选为甲基、乙基、正丁基或叔丁基。

[0528] 接着,对式 (ZII) 及 (ZIII) 进行说明。

[0529] 式 (ZII) 及式 (ZIII) 中, $R_{204} \sim R_{207}$ 分别独立地表示芳基、烷基或环烷基。

[0530] 作为由 $R_{204} \sim R_{207}$ 表示的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。由 $R_{204} \sim R_{207}$ 表示的芳基可以是包含具有氧原子、氮原子或硫原子等的杂环结构的芳基。作为具有杂环结构的芳基的骨架,例如,可以举出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯并呋喃及苯并噻吩等。

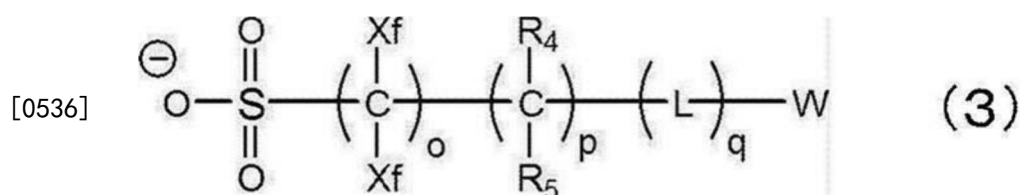
[0531] 作为由 $R_{204} \sim R_{207}$ 表示的烷基及环烷基,优选碳原子数为1~10的直链状烷基、碳原子数为3~10的支链状烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基及戊基等)或碳原子数为3~10的环烷基(例如环戊基、环己基及降冰片基等)。

[0532] 由 $R_{204} \sim R_{207}$ 表示的芳基、烷基及环烷基可以分别独立地具有取代基。作为由 $R_{204} \sim R_{207}$ 表示的芳基、烷基及环烷基可以具有的取代基,例如,可以举出烷基(例如碳原子数为1~15)、环烷基(例如碳原子数为3~15)、芳基(例如碳原子数6~15)、烷氧基(例如碳原子数为1~15)、卤素原子、羟基及苯硫基等。

[0533] Z^- 表示阴离子。

[0534] 作为式(ZI)中的 Z^- 、式(ZII)中的 Z^- 、式(ZI-3)中的 Zc^- 及式(ZI-4)中的 Z^- ,优选为由下述式(3)表示的阴离子。

[0535] [化学式54]



[0537] 式(3)中,

[0538] o 表示1~3的整数。 p 表示0~10的整数。 q 表示0~10的整数。

[0539] Xf 表示氟原子或被至少一个氟原子取代的烷基。该烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。并且,作为被至少一个氟原子取代的烷基,优选为全氟烷基。

[0540] Xf 优选为氟原子或碳原子数为1~4的全氟烷基,更优选为氟原子或 CF_3 。尤其,进一步优选为双方的 Xf 为氟原子。

[0541] R_4 及 R_5 分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或被至少一个氟原子取代的烷基。当存在多个 R_4 及 R_5 时, R_4 及 R_5 可以分别相同,也可以不同。

[0542] 由 R_4 及 R_5 表示的烷基可以具有取代基,优选碳原子数为1~4。 R_4 及 R_5 优选为氢原子。

[0543] 被至少一个氟原子取代的烷基的具体例及优选方式与式(3)中的 Xf 的具体例及优选方式相同。

[0544] L 表示2价的连接基团。当存在多个 L 时, L 可以分别相同,也可以不同。

[0545] 作为2价的连接基团,例如,可以举出 $-COO-$ ($-C(=O)-O-$)、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、亚烷基(优选碳原子数为1~6)、亚环烷基(优选碳原子数为3~15)、亚烯基(优选碳原子数2~6)及将它们组合多个而成的2价的连接基团等。其中,优选为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 亚烷基、 $-OCO-$ 亚烷基、 $-CONH-$ 亚烷基或 $-NHCO-$ 亚烷基,更优选为 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 亚烷基或 $-OCO-$ 亚烷基。

[0546] W 表示包含环状结构的有机基团。其中,优选为环状的有机基团。

[0547] 作为环状的有机基团,例如,可以举出脂环基、芳基及杂环基。

[0548] 脂环基可以是单环式,也可以是多环式。作为单环式脂环基,例如,可以举出环戊基、环己基及环辛基等单环的环烷基。作为多环式脂环基,例如,可以举出降冰片基、三环癸烷基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。其中,优选为降冰片基、三环

癸烷基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等具有碳原子数为7以上的大体积结构的脂环基。

[0549] 芳基可以是单环式,也可以是多环式。作为该芳基,例如,可以举出苯基、萘基、菲基及蒽基。

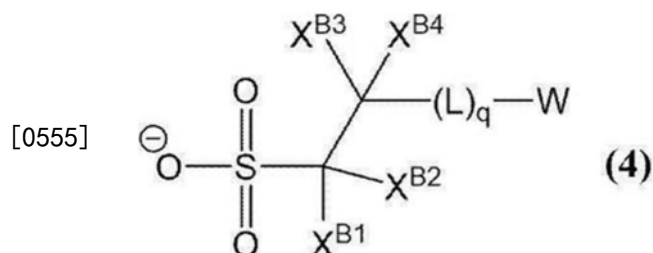
[0550] 杂环基可以是单环式,也可以是多环式。多环式杂环基能够更加抑制酸的扩散。并且,杂环基可以具有芳香族性,也可以不具有芳香族性。作为具有芳香族性的杂环,例如,可以举出咪喃环、噻吩环、苯并咪喃环、苯并噻吩环、二苯并咪喃环、二苯并噻吩环及吡啶环。作为不具有芳香族性的杂环,例如,可以举出四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环及十氢异喹啉环。作为杂环基中的杂环,尤其优选为咪喃环、噻吩环、吡啶环或十氢异喹啉环。

[0551] 上述环状的有机基团可以具有取代基。作为该取代基,例如,可以举出烷基(可以是直链状及支链状中的任一种,优选碳原子数为1~12)、环烷基(可以是单环、多环及螺环环中的任一种,优选碳原子数为3~20)、芳基(优选碳原子数为6~14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺酰胺基及磺酸酯基。另外,构成环状的有机基团的碳(有助于形成环的碳)可以为羰基碳。

[0552] 作为由式(3)表示的阴离子,优选为 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CHF} - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{COO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{L})_q - \text{W}$ 或 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}(\text{CF}_3) - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 。在此,L、q及W与式(3)相同。 q' 表示0~10的整数。

[0553] 在一个方式中,作为式(ZI)中的 Z^- 、式(ZII)中的 Z^- 、式(ZI-3)中的 Zc^- 及式(ZI-4)中的 Z^- ,还优选为由下述式(4)表示的阴离子。

[0554] [化学式55]



[0556] 式(4)中,

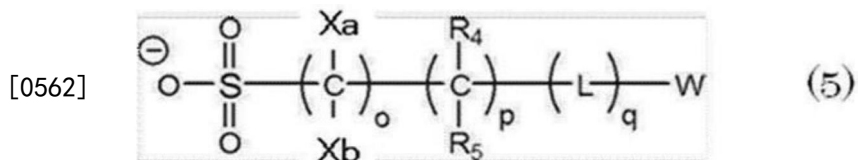
[0557] X^{B1} 及 X^{B2} 分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的1价的有机基团。 X^{B1} 和 X^{B2} 优选为氢原子。

[0558] X^{B3} 及 X^{B4} 分别独立地表示氢原子或1价的有机基团。优选 X^{B3} 及 X^{B4} 中的至少一者为氟原子或具有氟原子的1价的有机基团,更优选 X^{B3} 及 X^{B4} 这两者为氟原子或具有氟原子的1价的有机基团。进一步优选 X^{B3} 及 X^{B4} 这两者为被氟取代的烷基。

[0559] L、q及W与式(3)相同。

[0560] 作为式(ZI)中的 Z^- 、式(ZII)中的 Z^- 、式(ZI-3)中的 Zc^- 及式(ZI-4)中的 Z^- ,优选为由下述式(5)表示的阴离子。

[0561] [化学式56]

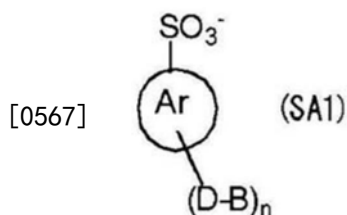


[0563] 在式(5)中, Xa分别独立地表示氟原子或被至少一个氟原子取代的烷基。Xb分别独立地表示氢原子或不具有氟原子的有机基团。o、p、q、R₄、R₅、L及W的定义及优选方式与式(3)相同。

[0564] 式(ZI)中的Z⁻、式(ZII)中的Z⁻、式(ZI-3)中的Zc⁻及式(ZI-4)中的Z⁻可以为苯磺酸阴离子, 优选为被支链状烷基或环烷基取代的苯磺酸阴离子。

[0565] 作为式(ZI)中的Z⁻、式(ZII)中的Z⁻、式(ZI-3)中的Zc⁻及式(ZI-4)中的Z⁻, 还优选为由下述式(SA1)表示的芳香族磺酸阴离子。

[0566] [化学式57]



[0568] 式(SA1)中,

[0569] Ar表示芳基, 并且还可以具有除磺酸阴离子及-(D-B)基以外的取代基。作为还可以具有的取代基, 可以举出氟原子及羟基等。

[0570] n表示0以上的整数。作为n, 优选为1~4, 更优选为2~3, 进一步优选为3。

[0571] D表示单键或2价的连接基团。作为2价的连接基团, 可以举出醚基、硫醚基、羰基、亚砷基、砷基、磺酸酯基、酯基及由它们中的2种以上组合而成的基团等。

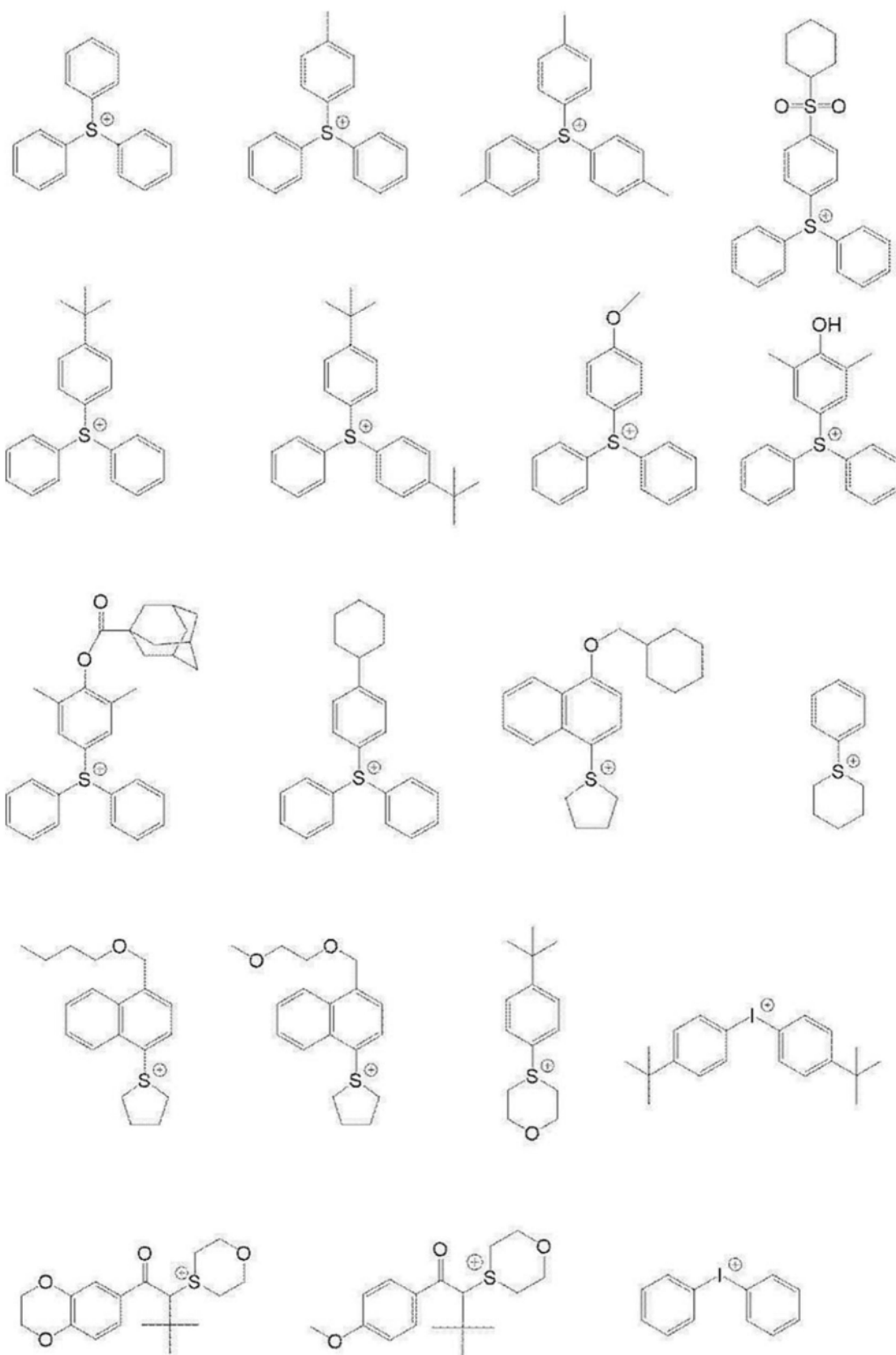
[0572] B表示烃基。

[0573] D为单键, B优选为脂肪族烃结构。B更优选为异丙基或环己基。

[0574] 以下示出式(ZI)中的铕阳离子及式(ZII)中的碘鎝阳离子的优选例。

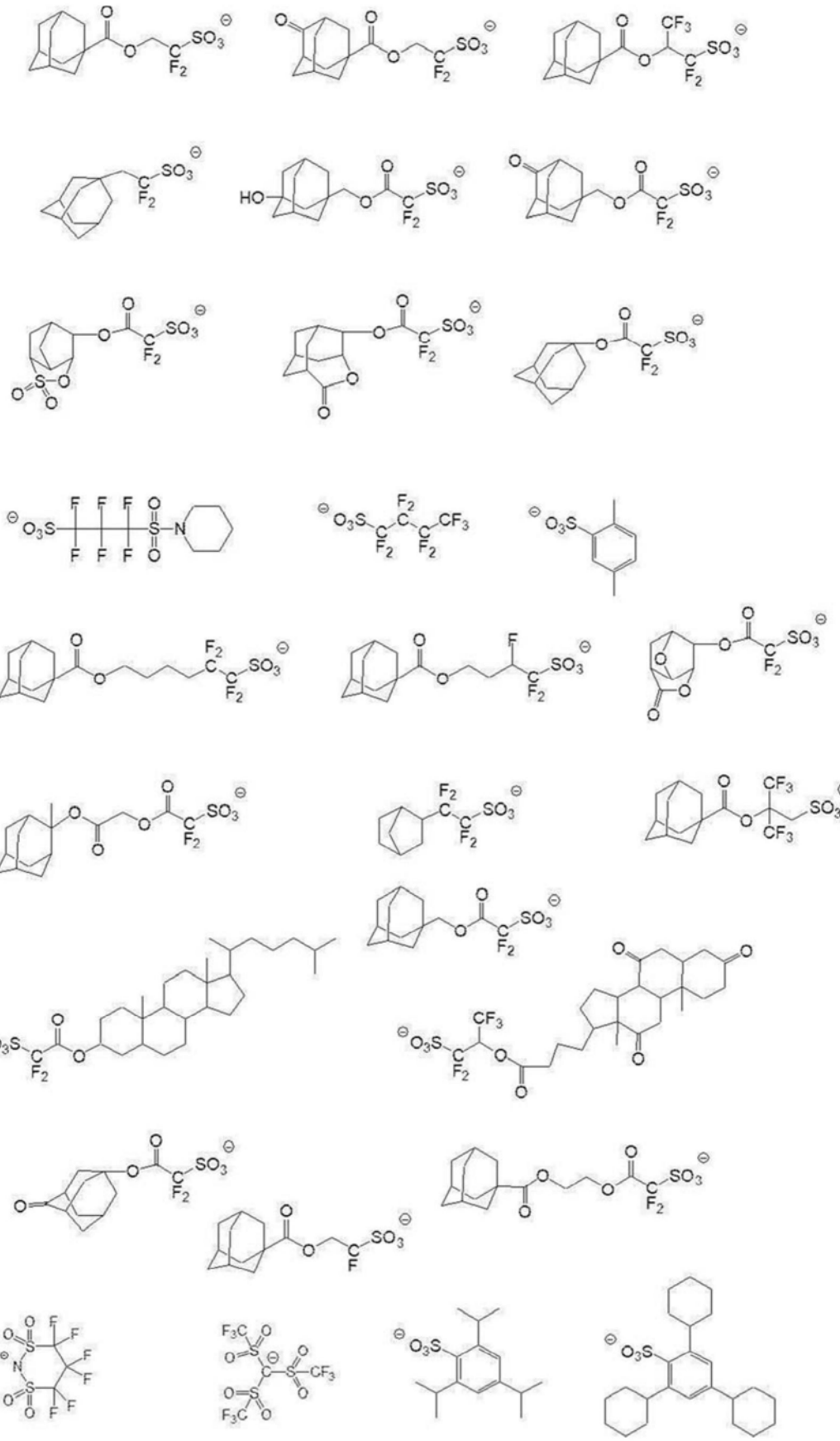
[0575] [化学式58]

[0576]



[0577] 以下示出式 (ZI) 中的阴离子 Z^- 、式 (ZII) 中的阴离子 Z^- 、式 (ZI-3) 中的 Zc^- 及式 (ZI-4) 中的 Z^- 的优选例。

[0578] [化学式59]



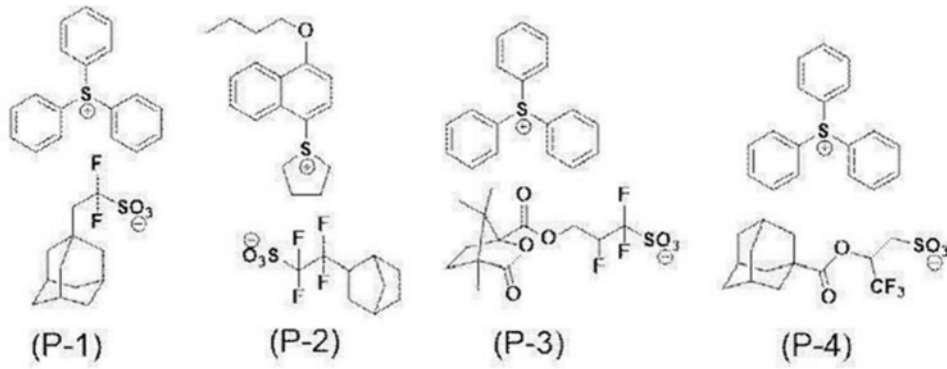
[0579]

[0580] 可以将上述阳离子和阴离子任意组合而用作光产酸剂。

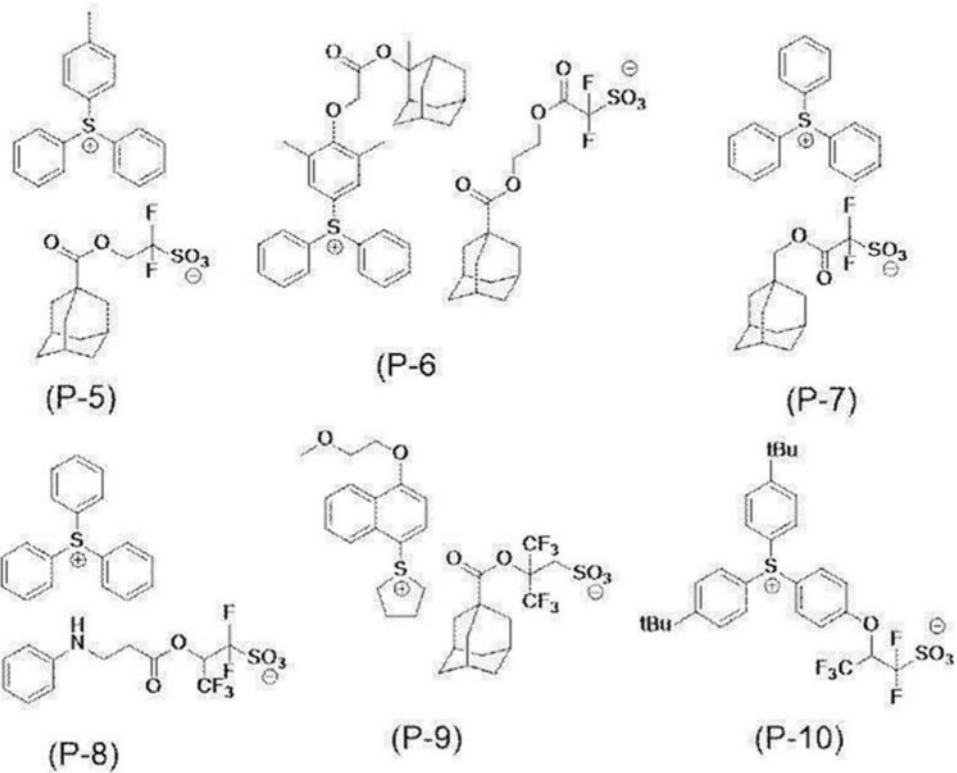
[0581] 其中,本发明的抗蚀剂组合物优选包含选自由下述式 (P-1) ~ (P-14) 组成的组中

的1种以上的光产酸剂。

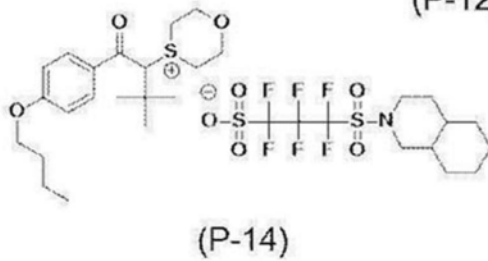
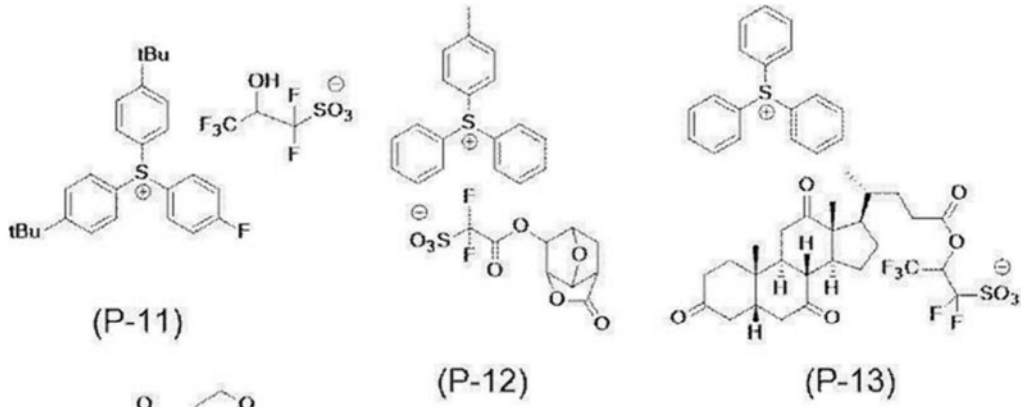
[0582] [化学式60]



[0583]

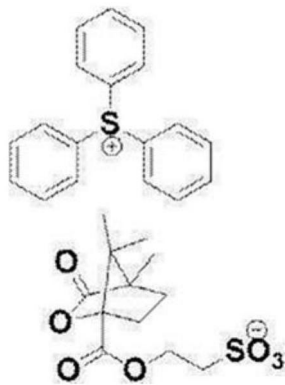
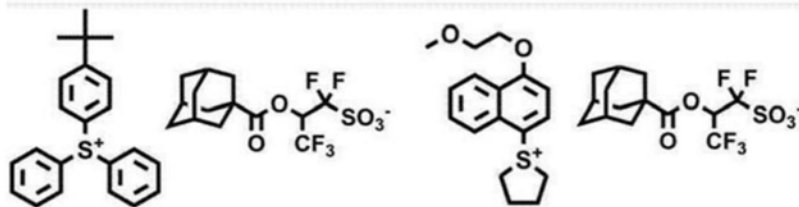
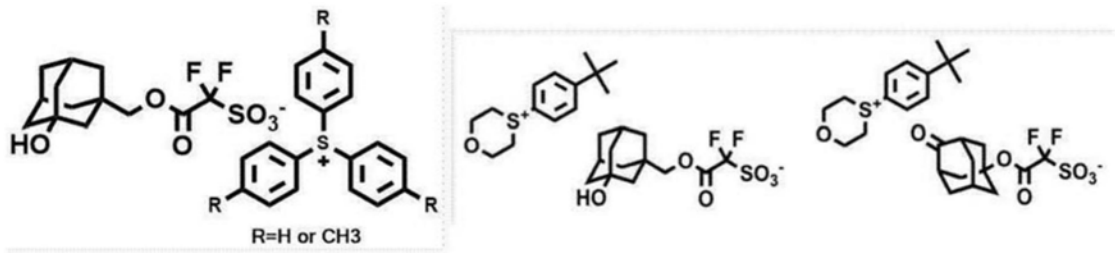


[0584] [化学式61]



[0586] 以下示出可以含有本发明的抗蚀剂组合物的光产酸剂的另一例。另外,也可以将它们一起使用。

[0587] [化学式62]



[0591] 光产酸剂可以是低分子化合物的形态,也可以是被嵌入聚合物的一部分中的形态。

[0592] 作为光产酸剂,也可以将低分子化合物形态的光产酸剂与被嵌入聚合物的一部分中的形态的光产酸剂一起使用。

[0593] 光产酸剂优选为低分子化合物的形态。

[0594] 当光产酸剂为低分子化合物的形态时,分子量优选为3,000以下,更优选为2,000以下,进一步优选为1,000以下。

[0595] 当光产酸剂为被嵌入聚合物的一部分中的形态时,可以被嵌入上述的树脂X的一部分中,也可以被嵌入与树脂X不同的树脂中。

[0596] 光产酸剂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0597] 组合物中,以组合物的总固体成分为基准,光产酸剂的含量(当存在多种时为其总计)优选为0.1~35.0质量%,更优选为0.5~25.0质量%,进一步优选为3.0~20.0质量%。

[0598] 作为光产酸剂,当包含由上述式(ZI-3)或(ZI-4)表示的化合物时,以组合物的总固体成分为基准,组合物中所含的光产酸剂的含量(当存在多种时为其总计)优选为5.0~35.0质量%,更优选为7.0~30.0质量%。

[0599] (C)卤素系溶剂)

[0600] 本发明的抗蚀剂组合物含有卤素系溶剂。

[0601] 作为卤素系溶剂,可以是氟系溶剂、氯系溶剂、溴系溶剂及碘系溶剂中任一种,其中,优选为氯系溶剂。

[0602] 作为氯系溶剂,可以举出二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、四氯甲烷及三氯乙烷等,其中,优选为二氯甲烷。

[0603] 上述卤素系溶剂可以添加到抗蚀剂组合物中,也可以在抗蚀剂组合物的制造工序中无意地混合到抗蚀剂组合物中。

[0604] 作为在抗蚀剂组合物的制造工序中无意地被混合的情况,例如,可以举出在制造抗蚀剂组合物时使用的原料(例如,光产酸剂)含有卤素系溶剂作为杂质的方式等。尤其,在铈盐型光产酸剂的合成过程中经常使用二氯甲烷,因此,在光产酸剂中可能大量包含二氯甲烷作为杂质。因此,优选在通过纯化将卤素系溶剂的含量调节至规定量之后,将铈盐型光产酸剂与构成抗蚀剂组合物的其他原料进行混合。

[0605] 相对于组合物的总质量,上述卤素系溶剂的含量为1质量ppb以上且50质量ppm以下。当抗蚀剂组合物中的卤素系溶剂的含量相对于组合物的总质量为50质量ppm以下时,在制备抗蚀剂组合物之后随着时间的经过,所形成的图案的线宽尺寸也不易发生变动。另一方面,当抗蚀剂组合物中的卤素系溶剂的含量相对于组合物的总质量为1质量ppb以上时,由抗蚀剂组合物形成的图案的截面形状的矩形性优异。相对于组合物的总质量,上述卤素系溶剂的含量优选为1质量ppb以上且10质量ppm以下,进一步优选为1质量ppb以上且1质量ppm以下。

[0606] 上述卤素系溶剂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0607] 另外,当本发明的抗蚀剂组合物含有2种以上的卤素系溶剂时,上述含量表示2种以上的卤素系溶剂的总含量。

[0608] 卤素系溶剂的含量通过以下方法来测定。

[0609] 首先,从规定量的抗蚀剂组合物中蒸馏出溶剂并使其干燥,从而制成干燥固体。此时,对于蒸馏出的溶剂(以下,还称为“挥发性溶剂”),根据沸点进一步进行分馏从而仅分离

出卤化溶剂,并测定其质量(以下,称为“质量A”)。

[0610] 接着,将得到的上述干燥固体溶解在电子级NMP(N-甲基吡咯烷酮)中以制备测定样品。然后,使用由Agilent公司制造的GC系统7890B测定上述测定样品中的卤素系溶剂的质量(以下,称为“质量B”)。

[0611] 由通过上述各测定得到的卤素系溶剂的总量(质量A+质量B)换算求出相对于抗蚀剂组合物总质量的卤素系溶剂的含量(质量%)。

[0612] (D) 金属原子)

[0613] 本发明的抗蚀剂组合物优选含有金属原子。

[0614] 上述“金属原子”是表示Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb及Bi。

[0615] 这些金属原子是可以在通常的操作中含有在抗蚀剂组合物中的金属原子。

[0616] 在抗蚀剂组合物中上述金属原子的含有形式没有制限。即,抗蚀剂组合物中,可以以离子状态、单体状态及化合物(例如,盐)状态中的任一状态含有上述金属原子。

[0617] 上述金属原子可以添加到抗蚀剂组合物中,也可以在抗蚀剂组合物的制造工序中无意地混合到抗蚀剂组合物中。

[0618] 作为在抗蚀剂组合物的制造工序中无意地被混合的情况,例如,可以举出在制造抗蚀剂组合物时使用的原料(例如,树脂及有机溶剂等)含有金属原子作为杂质的方式及在制造抗蚀剂组合物的工序中通过金属配管等混入的方式等。

[0619] 抗蚀剂组合物中的金属原子的含量例如可以在将构成抗蚀剂组合物的各种成分进行混合之后,通过将混合液纯化的方法来调节。

[0620] 从所形成的图案的耐蚀刻性优异,并且在将上述图案作为掩模进行蚀刻的基板上不易产生缺陷的观点考虑,上述金属原子的含量相对于组合物的总质量优选为1质量ppt以上且30质量ppb以下。当上述金属原子的含量相对于组合物的总质量为1质量ppt以上时,所形成的图案的耐蚀刻性高,结果,蚀刻后的基板的截面形状优异。另一方面,当上述金属原子的含量相对于组合物的总质量为30质量ppb以下时,不易在蚀刻后的基板上产生缺陷。

[0621] 相对于组合物的总质量,上述金属原子的含量更优选为1质量ppt以上且10质量ppb以下,进一步优选为1质量ppt以上且1000质量ppt以下,尤其优选为1质量ppt以上且500质量ppt以下。

[0622] 上述金属原子可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0623] 另外,当本发明的抗蚀剂组合物含有2种以上的金属原子时,上述含量表示2种以上的金属原子的总含量。

[0624] 金属原子的含量可以使用例如ICP-MS(电感耦合等离子体质谱法(Inductively coupled plasma mass spectrometry))来测定。

[0625] (E) 溶剂)

[0626] 抗蚀剂组合物也可以含有溶剂。另外,此处所说的溶剂是表示除卤素系溶剂以外的溶剂

[0627] 当抗蚀剂组合物为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,溶剂优选含有(M1)丙二醇单烷基醚羧酸酯及(M2)中的至少一者,该(M2)选自由丙二醇单烷基醚、乳酸

酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、链状酮、环状酮、内酯及碳酸亚烷基酯组成的组中的至少一个。另外,该溶剂还可以含有除了成分(M1)及(M2)以外的成分。

[0628] 本发明人等发现若通过将这种溶剂与上述树脂(A)组合使用,则组合物的涂布性提高,并且能够形成显影缺陷数少的图案。虽然其理由尚未明确,但本发明人等认为其原因在于,由于这些溶剂在上述树脂(A)中的溶解性、沸点及粘度的平衡良好,因此能够抑制组合物膜的膜厚的不均匀及旋涂过程中的析出物的产生等。

[0629] 作为成分(M1),优选为选自由丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA:propylene glycol monomethylether acetate)、丙二醇单甲醚丙酸酯及丙二醇单乙醚乙酸酯组成的组中的至少一个,更优选为丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)。

[0630] 作为成分(M2),优选以下成分。

[0631] 作为丙二醇单烷基醚,优选为丙二醇单甲醚(PGME:propylene glycol monomethylether)及丙二醇单乙醚。

[0632] 作为乳酸酯,优选为乳酸乙酯、乳酸丁酯或乳酸丙酯。

[0633] 作为乙酸酯,优选为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸丙酯、乙酸异戊酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯或乙酸3-甲氧基丁酯。

[0634] 并且,还优选为丁酸丁酯。

[0635] 作为烷氧基丙酸酯,优选为3-甲氧基丙酸甲酯(MMP:methyl 3-Methoxypropionate)或3-乙氧基丙酸乙酯(EEP:ethyl 3-ethoxypropionate)。

[0636] 作为链状酮,优选为1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二异丁酮、苯基丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、乙酰丙酮、丙酮基丙酮、紫罗兰酮(ionone)、二丙酮醇(diacetylalcohol)、乙酰甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮或甲基戊基酮。

[0637] 作为环状酮,优选为甲基环己酮、异佛尔酮或环己酮。

[0638] 作为内酯,优选为 γ -丁内酯。

[0639] 作为碳酸亚烷基酯,优选为碳酸丙烯酯。

[0640] 作为成分(M2),更优选为丙二醇单甲醚(PGME)、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基戊基酮、环己酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯、 γ -丁内酯或碳酸丙烯酯。

[0641] 除了上述成分以外,优选使用碳原子数为7以上(优选为7~14,更优选为7~12,进一步优选为7~10)并且杂原子数为2以下的酯系溶剂。

[0642] 作为碳原子数为7以上并且杂原子数为2以下的酯系溶剂,优选为乙酸戊酯、乙酸2-甲基丁酯、乙酸1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙酸丁酯、异丁酸异丁酯、丙酸庚酯及丁酸丁酯等,更优选为乙酸异戊酯。

[0643] 作为成分(M2),优选闪点(以下,还称为fp)为37℃以上的成分。作为这种成分(M2),优选为丙二醇单甲醚(fp:47℃)、乳酸乙酯(fp:53℃)、3-乙氧基丙酸乙酯(fp:49℃)、甲基戊基酮(fp:42℃)、环己酮(fp:44℃)、乙酸戊酯(fp:45℃)、2-羟基异丁酸甲酯(fp:45℃)、 γ -丁内酯(fp:101℃)或碳酸丙烯酯(fp:132℃)。它们之中,更优选为丙二醇单乙醚、乳酸乙酯、乙酸戊酯或环己酮,进一步优选为丙二醇单乙醚或乳酸乙酯。

[0644] 另外,在此,“闪点”是表示Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.或Sigma-Aldrich公司的试剂产品目录中所记载的值。

[0645] 溶剂优选含有成分(M1)。溶剂更优选实质上仅含有成分(M1)或者为成分(M1)与其

他成分的混合溶剂。当为后者时,溶剂进一步优选含有成分(M1)及成分(M2)这两者。

[0646] 成分(M1)与成分(M2)的质量比(M1/M2)优选在“100/0”~“15/85”的范围内,更优选在“100/0”~“40/60”的范围内,进一步优选在“100/0”~“60/40”的范围内。即,优选溶剂仅含有成分(M1),或者含有成分(M1)及成分(M2)这两者,并且它们的质量比为如下。即,当为后者时,成分(M1)相对于成分(M2)的质量比优选为15/85以上,更优选为40/60以上,进一步优选为60/40以上。若采用这种构成,则能够进一步减少显影缺陷数。

[0647] 另外,当溶剂含有成分(M1)及成分(M2)这两者时,成分(M1)相对于成分(M2)的质量比例如设为99/1以下。

[0648] 如上所述,溶剂还可以含有除了成分(M1)及(M2)以外的成分。此时,除了成分(M1)及(M2)以外的成分的含量相对于溶剂的总量优选在5~30质量%的范围内。

[0649] 并且,当抗蚀剂组合物为ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,作为溶剂,例如,可以举出亚烷基二醇单烷基醚羧酸酯、亚烷基二醇单烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、环状内酯(优选为碳原子数4~10)、可以含有环的单酮化合物(优选为碳原子数4~10)、碳酸亚烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯及丙酮酸烷基酯等有机溶剂。

[0650] 作为亚烷基二醇单烷基醚羧酸酯,例如,优选为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、丙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚丙酸酯、丙二醇单乙醚丙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯或乙二醇单乙醚乙酸酯。

[0651] 作为亚烷基二醇单烷基醚,例如,优选为丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、乙二醇单甲醚或乙二醇单乙醚。

[0652] 作为乳酸烷基酯,优选为乳酸甲基、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯。

[0653] 作为烷氧基丙酸烷基酯,优选为3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯或3-甲氧基丙酸乙酯。

[0654] 作为环状内酯,优选为β-丙内酯、β-丁内酯、γ-丁内酯、α-甲基-γ-丁内酯、β-甲基-γ-丁内酯、γ-戊内酯、γ-己内酯、γ-辛酸内酯或α-羟基-γ-丁内酯。

[0655] 作为可以含有环的单酮化合物,优选为2-丁酮、3-甲基丁酮、频哪酮(pinacolone)、2-戊酮、3-戊酮、3-甲基-2-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2-甲基-3-戊酮、4,4-二甲基-2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮、2-己酮、3-己酮、5-甲基-3-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-甲基-3-庚酮、5-甲基-3-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、3-辛酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、3-癸酮、4-癸酮、5-己烯-2-酮、3-戊烯-2-酮、环戊酮、2-甲基环戊酮、3-甲基环戊酮、2,2-二甲基环戊酮、2,4,4-三甲基环戊酮、环己酮、3-甲基环己酮、4-甲基环己酮、4-乙基环己酮、2,2-二甲基环己酮、2,6-二甲基环己酮、2,2,6-三甲基环己酮、环庚酮、2-甲基环庚酮或3-甲基环庚酮。

[0656] 作为碳酸亚烷基酯,优选为碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯酯或碳酸丁烯酯。

[0657] 作为烷氧基乙酸烷基酯,优选为乙酸-2-甲氧基乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯、乙酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、乙酸-3-甲氧基-3-甲基丁酯或乙酸-1-甲氧基-2-丙酯。

[0658] 作为丙酮酸烷基酯,优选为丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯或丙酮酸丙酯。

[0659] 作为溶剂,优选为在常温常压下沸点为130℃以上的溶剂。具体地,可以举出环戊酮、γ-丁内酯、环己酮、乳酸乙酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙

酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯、乙酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯及碳酸丙烯酯。

[0660] 在本发明中,可以单独使用上述溶剂,也可以将2种以上并用。

[0661] 作为溶剂,可以使用将作为有机溶剂而在结构中含有羟基的溶剂与不含羟基的溶剂进行混合而得的混合溶剂。

[0662] 作为含有羟基的溶剂及不含羟基的溶剂,可以适当地选择上述的例示化合物,而作为含有羟基的溶剂,优选为亚烷基二醇单烷基醚或乳酸烷基酯,更优选为丙二醇单甲醚、乳酸乙酯。

[0663] 并且,作为不含羟基的溶剂,优选为亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯、烷基烷氧基丙酸酯、可以含有环的单酮化合物、环状内酯或乙酸烷基酯,更优选为丙二醇单甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 γ -丁内酯、环己酮或乙酸丁酯,进一步优选为丙二醇单甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯或2-庚酮。

[0664] 含有羟基的溶剂与不含羟基的溶剂的混合比(质量)优选为1/99~99/1,更优选为10/90~90/10,进一步优选为20/80~60/40。

[0665] 从涂布均匀性的观点考虑,尤其优选含有50质量%以上的不含羟基的溶剂的混合溶剂。

[0666] 作为溶剂,优选为含有丙二醇单甲醚乙酸酯的2种以上的混合溶剂。

[0667] 抗蚀剂组合物中的溶剂的含量优选设定成固体成分浓度为0.5~30质量%,更优选设定成1~20质量%。这样,抗蚀剂组合物的涂布性更加优异。

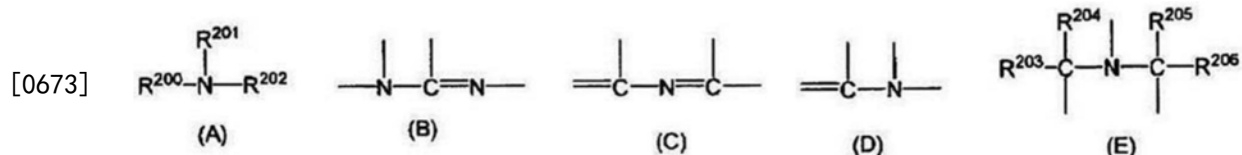
[0668] (F) 酸扩散控制剂)

[0669] 抗蚀剂组合物可以含有酸扩散控制剂。

[0670] 酸扩散控制剂会在曝光时捕获从光产酸剂等产生的酸,并且发挥淬灭剂的功能,该淬灭剂抑制由于过量产生的酸导致未曝光部中的酸分解性树脂的反应。作为酸扩散控制剂,例如,可以使用碱性化合物(DA)、通过光化射线或放射线的照射而使碱性降低或消失的碱性化合物(DB)、相对于酸产生剂成为相对弱酸的鎓盐(DC)、具有氮原子并且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(DD)以及在阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物(DE)等作为酸扩散控制剂。在抗蚀剂组合物中,可以适当地使用公知的酸扩散控制剂。例如,可以优选使用美国专利申请公开2016/0070167A1号说明书中的段落[0627]~[0664]、美国专利申请公开2015/0004544A1号说明书中的段落[0095]~[0187]、美国专利申请公开2016/0237190A1号说明书中的段落[0403]~[0423]及美国专利申请公开2016/0274458A1号说明书中的段落[0259]~[0328]中公开的公知的化合物作为酸扩散控制剂。

[0671] 作为碱性化合物(DA),优选为具有由下述式(A)~(E)表示的结构的化合物。

[0672] [化学式64]



[0674] 通式(A)及通式(E)中,

[0675] R^{200} 、 R^{201} 及 R^{202} 可以相同或不同,并且分别独立地表示氢原子、烷基(优选碳原子数为1~20)、环烷基(优选碳原子数为3~20)或芳基(碳原子数为6~20)。 R^{201} 与 R^{202} 可以相互

键合而形成环。

[0676] R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及 R^{206} 可以相同或不同,并且分别独立地表示碳原子数为1~20的烷基。

[0677] 通式(A)及通式(E)中的烷基可以具有取代基,也可以未被取代。

[0678] 关于上述烷基,作为具有取代基的烷基,优选碳原子数为1~20的氨基烷基、碳原子数为1~20的羟基烷基或碳原子数为1~20的氰基烷基。

[0679] 通式(A)及通式(E)中的烷基更优选为未被取代。

[0680] 作为碱性化合物(DA),优选为胍、氨基吡咯烷、吡唑、吡唑啉、哌嗪、氨基吗啉、氨基烷基吗啉或哌啶,更优选为咪唑结构、二氮杂双环结构、氢氧化铷结构、羧酸铷结构、三烷基胺结构、具有苯胺结构或吡啶结构的化合物、具有羟基和/或醚键的烷基胺衍生物或具有羟基和/或醚键的苯胺衍生物。

[0681] 通过光化射线或放射线的照射而使碱性降低或消失的碱性化合物(DB)(以下,还称为“化合物(DB)”)是具有质子受体性官能团,并且,通过光化射线或放射线的照射分解从而质子受体性降低、消失或从质子受体性变成酸性的化合物。

[0682] 质子受体性官能团是具有能够与质子发生静电相互作用的基团或电子的官能团,例如,表示具有环状聚醚等大环化合物结构的官能团,或者具有如下氮原子的官能团,该氮原子带有不贡献于 π 共轭的未共享电子对。带有不贡献于 π 共轭的未共享电子对的氮原子例如是具有由下述式表示的部分结构的氮原子。

[0683] [化学式65]



[0685] 作为质子受体性官能团的优选部分结构,例如,可以举出冠醚结构、氮杂冠醚结构、伯胺结构、仲胺结构、叔胺结构、吡啶结构、咪唑结构及吡嗪结构。

[0686] 化合物(DB)会生成通过光化射线或放射线的照射分解从而使质子受体性降低或消失或者从质子受体性变成酸性的化合物。在此,质子受体性降低或消失或者从质子受体性变成酸性是由于质子附加到质子受体性官能团而导致的质子受体性变化,具体地,表示当从具有质子受体性官能团的化合物(DB)和质子生成质子加成物时,该化学平衡中的平衡常数减小。

[0687] 质子受体性可以通过进行pH测定来确认。

[0688] 通过光化射线或放射线的照射而化合物(DB)分解产生的化合物的酸解离常数 pK_a 优选满足 $pK_a < -1$,更优选满足 $-13 < pK_a < -1$,进一步优选满足 $-13 < pK_a < -3$ 。

[0689] 另外,酸解离常数 pK_a 可以通过上述方法来求得。

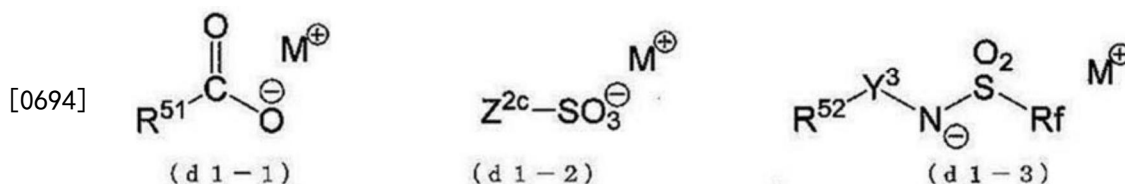
[0690] 在本发明的组合物中,可以使用相对于光产酸剂成为相对弱酸的铷盐(DC)作为酸扩散控制剂。

[0691] 当混合使用光产酸剂与会生成相对于由光产酸剂产生的酸为相对弱酸的酸的铷盐时,如果通过光化射线性或放射线的照射由光产酸剂产生的酸与具有未反应的弱酸阴离子的铷盐碰撞,则通过盐交换释放弱酸而产生具有强酸阴离子的铷盐。在该过程中,强酸被交换为催化能力低的弱酸,因此能够明显地使酸失活而控制酸扩散。

[0692] 作为相对于光产酸剂成为相对弱酸的铷盐,优选为由下述通式(d1-1)~(d1-3)表

示的化合物。

[0693] [化学式66]



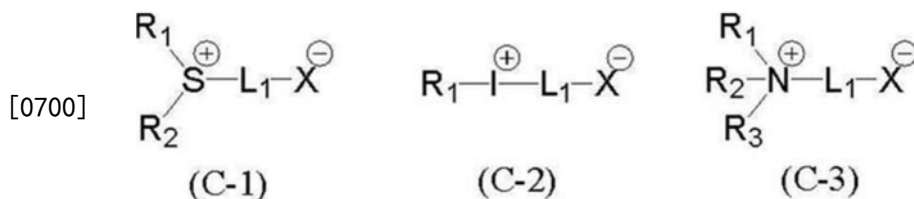
[0695] 式中, R^{51} 为可以具有取代基的烃基, Z^{2c} 为可以具有取代基的碳原子数为1~30的烃基(其中, 设为与S相邻的碳未被氟原子取代的基团), R^{52} 为有机基团, Y^3 为直链状、支链状或环状的亚烷基或亚芳基, R_f 为含有氟原子的烃基, M^+ 分别独立地为铵阳离子、铕阳离子或碘铕阳离子。

[0696] 作为由 M^+ 表示的铕阳离子或碘铕阳离子的优选例, 可以举出上述的由通式 (ZI) 例示的铕阳离子及由通式 (ZII) 例示的碘铕阳离子。

[0697] 相对于光产酸剂成为相对弱酸的铕盐 (DC) 也可以是在同一分子内具有阳离子部位和阴离子部位并且阳离子部位和阴离子部位通过共价键连接而成的化合物(以下, 还称为“化合物 (DCA)”)。

[0698] 作为化合物 (DCA), 优选为由下述通式 (C-1) ~ (C-3) 中的任一个表示的化合物。

[0699] [化学式67]



[0701] 通式 (C-1) ~ 通式 (C-3) 中,

[0702] R_1 、 R_2 及 R_3 分别独立地表示碳原子数为1以上的取代基。

[0703] L_1 表示将阳离子部位和阴离子部位连接的2价的连接基团或单键。

[0704] $-X^-$ 表示选自 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 及 $-N^-R_4$ 中的阴离子部位。 R_4 表示在与相邻的N原子的连接部位具有羰基 ($-C(=O)-$)、磺酰基 ($-S(=O)_2-$) 及亚磺酰基 ($-S(=O)-$) 中的至少一个的1价的取代基。

[0705] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 L_1 可以相互键合而形成环结构。并且, 在通式 (C-3) 中, $R_1 \sim R_3$ 中2个一起表示1个2价的取代基, 并且可以通过双键与N原子键合。

[0706] 作为 $R_1 \sim R_3$ 中的碳原子数为1以上的取代基, 可以举出烷基、环烷基、芳基、烷氧基羰基、环烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基氨基羰基、环烷基氨基羰基及芳基氨基羰基。其中, 优选为烷基、环烷基或芳基。

[0707] 作为2价连接基团的 L_1 , 可以举出直链或支链状亚烷基、亚环烷基、亚芳基、羰基、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键、脲键及将它们中的2种以上组合而成的基团。 L_1 优选为亚烷基、亚芳基、醚键、酯键或将它们中的2种以上组合而成的基团。

[0708] 具有氮原子并且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物 (DD) (以下, 还称为“化合物 (DD)”) 优选为在氮原子上具有通过酸的作用而脱离的基团的胺衍生物。

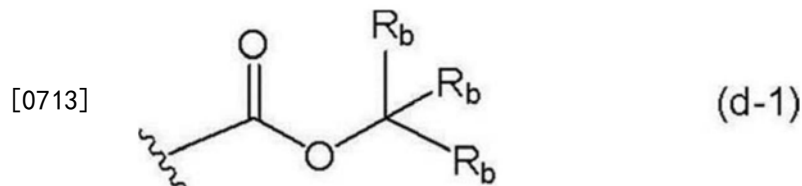
[0709] 作为通过酸的作用而脱离的基团, 优选为缩醛基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、叔酯

基、叔羟基或半缩醛胺醚基,更优选为氨基甲酸酯基或半缩醛胺醚基。

[0710] 化合物(DD)的分子量优选为100~1000,更优选为100~700,进一步优选为100~500。

[0711] 化合物(DD)也可以具有在氮原子上具有保护基的氨基甲酸酯基。作为构成氨基甲酸酯基的保护基,由下述通式(d-1)表示。

[0712] [化学式68]



[0714] 通式(d-1)中,

[0715] R_b 分别独立地表示氢原子、烷基(优选碳原子数为1~10)、环烷基(优选碳原子数为3~30)、芳基(优选碳原子数为3~30)、芳烷基(优选碳原子数为1~10)或烷氧基烷基(优选碳原子数为1~10)。 R_b 可以相互连接而形成环。

[0716] R_b 所表示的烷基、环烷基、芳基及芳烷基可以分别独立地被羟基、氰基、氨基、吡咯烷子基、哌啶子基、吗啉代基、氧代基等官能团、烷氧基或卤素原子取代。对于 R_b 所表示的烷氧基烷基也相同。

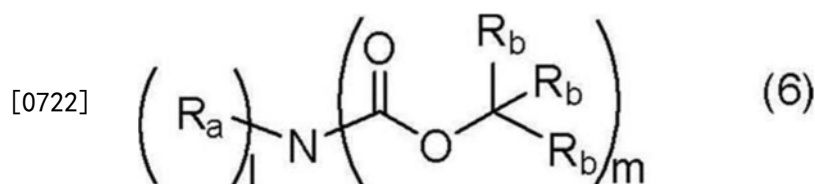
[0717] 作为 R_b , 优选为直链状或支链状的烷基、环烷基或芳基,更优选为直链状或支链状的烷基或环烷基。

[0718] 作为2个 R_b 相互连接而形成的环,可以举出脂环式烃、芳香族烃、杂环式烃及其衍生物等。

[0719] 作为由通式(d-1)表示的基团的具体结构,可以举出美国专利公报US2012/0135348A1号说明书中的段落[0466]中所公开的结构,但并不限于此。

[0720] 化合物(DD)优选为由下述通式(6)表示的化合物。

[0721] [化学式69]



[0723] 通式(6)中,

[0724] l表示0~2的整数,m表示1~3的整数,并且满足 $l+m=3$ 。

[0725] R_a 表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或芳烷基。当l为2时,2个 R_a 可以相同或不同,2个 R_a 也可以相互连接而与式中的氮原子一起形成杂环。该杂环中也可以含有除式中的氮原子以外的杂原子。

[0726] R_b 的含义与上述通式(1)中的 R_b 相同,优选例也相同。

[0727] 在通式(6)中,作为 R_a 的烷基、环烷基、芳基及芳烷基可以分别独立地被与作为如下基团而上述的基团相同的基团取代,所述基团可以被作为 R_b 的烷基、环烷基、芳基及芳烷基取代。

[0728] 作为上述 R_a 的烷基、环烷基、芳基及芳烷基(这些基团可以被上述基团取代)的具体例,可以举出与针对 R_b 的上述具体例相同的基团。

[0729] 作为本发明中的尤其优选化合物(DD)的具体例,可以举出美国专利申请公开2012/0135348A1号说明书中的段落[0475]中所公开的化合物,但并不限于此。

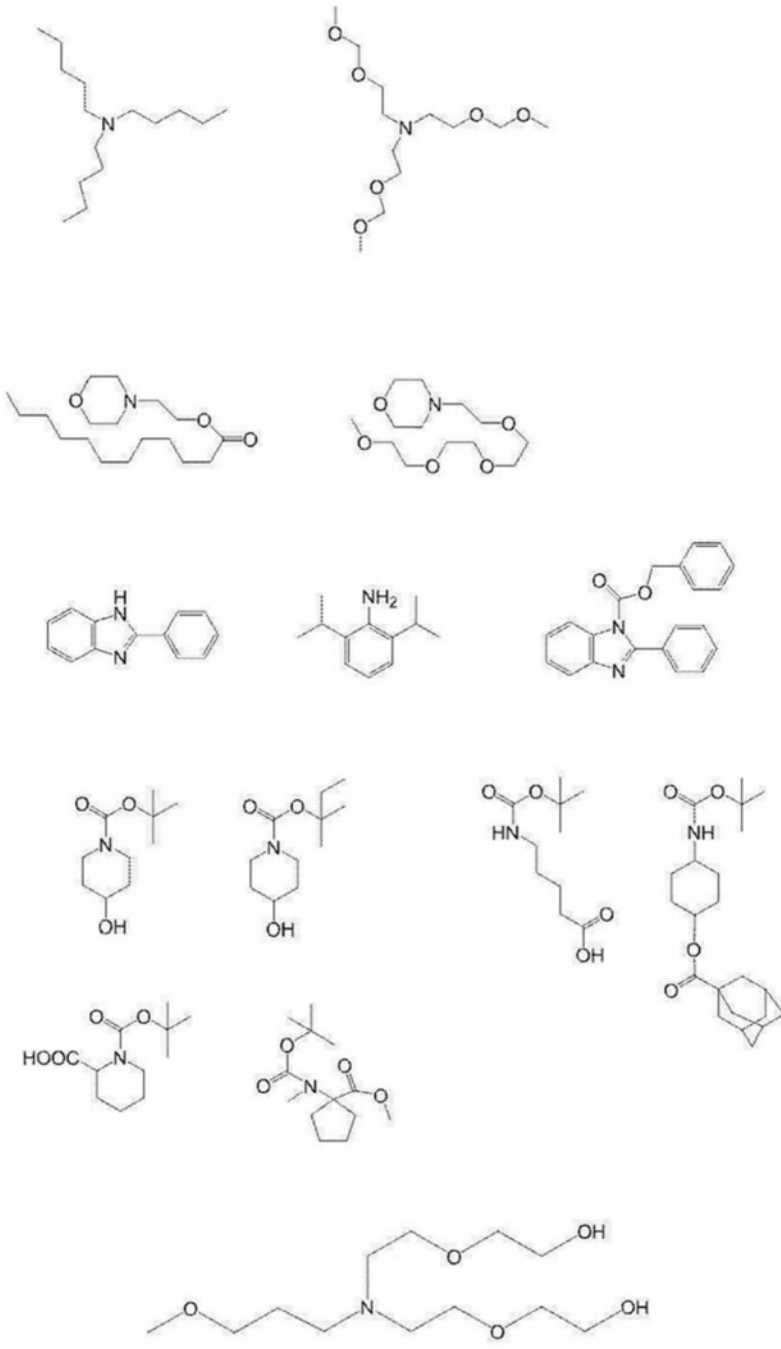
[0730] 阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物(DE)(以下,还称为“化合物(DE)”)优选为在阳离子部具有含有氮原子的碱性部位的化合物。碱性部位更优选为氨基,脂肪族氨基。进一步优选与碱性部位中的氮原子相邻的所有原子均为氢原子或碳原子。并且,从提高碱性的观点考虑,优选吸电子性的官能团(羰基、磺酰基、氰基及卤素原子等)不与氮原子直接连接。

[0731] 作为化合物(DE)的优选具体例,可以举出美国专利申请公开2015/0309408A1号说明书中的段落[0203]中所公开的化合物,但并不限于此。

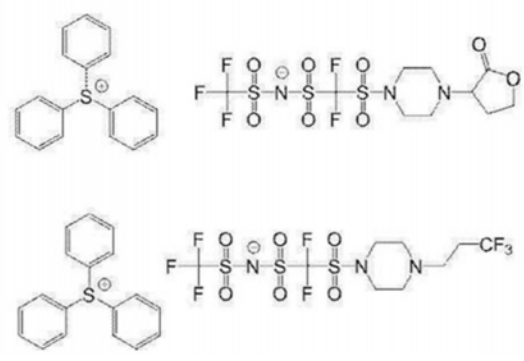
[0732] 以下示出酸扩散控制剂的优选例

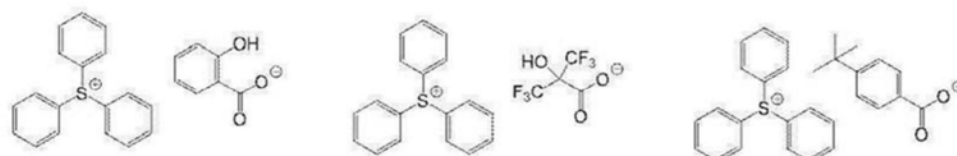
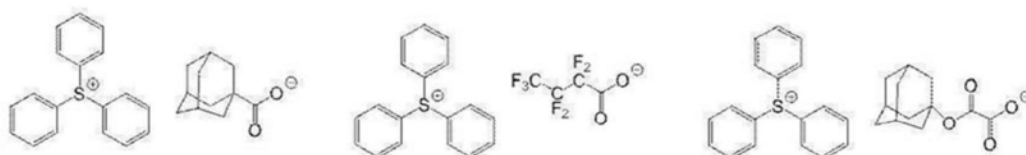
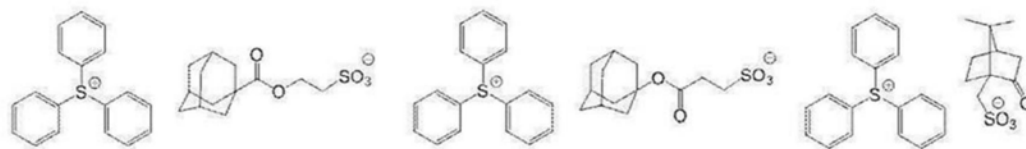
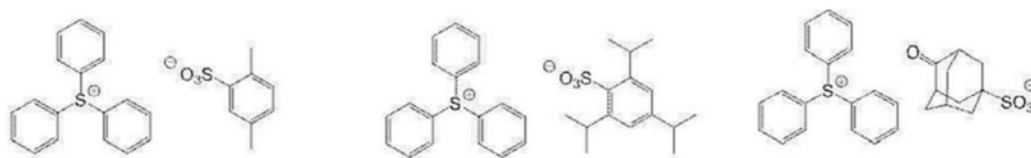
[0733] [化学式70]

[0734]

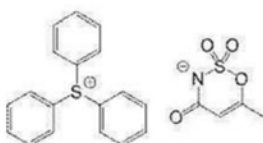
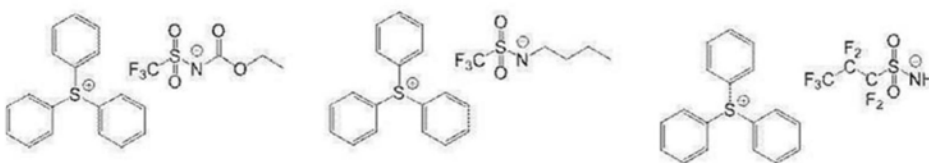
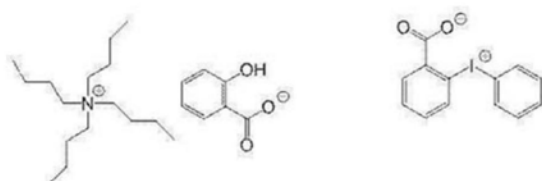
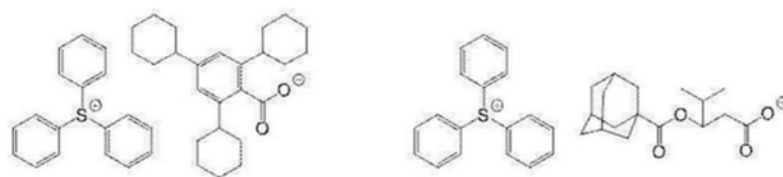


[0735] [化学式71]



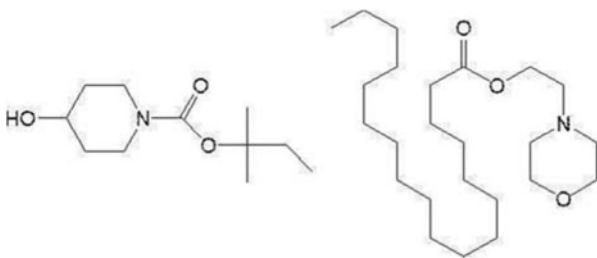


[0736]



[0737] [化学式72]

[0738]



[0739] 当抗蚀剂组合物中含有酸扩散控制剂时,相对于组合物的总固体成分,酸扩散控制剂的含量(当存在多种时为其总计)优选为0.1~11.0质量%,更优选为0.1~10.0质量%,进一步优选为0.1~8.0质量%,尤其优选为0.1~5.0质量%。

[0740] 在抗蚀剂组合物中,酸扩散控制剂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0741] (G) 疏水性树脂)

[0742] 抗蚀剂组合物可以包含除了上述树脂(A)以外的与树脂(A)不同的疏水性树脂。

[0743] 疏水性树脂优选设计为偏在于抗蚀剂膜的表面,但与表面活性剂不同,并不一定需要在分子内具有亲水基团,也可以不对均匀混合极性物质和非极性物质作出贡献。

[0744] 作为添加疏水性树脂的效果,可以举出抗蚀剂膜表面相对于水的静态及动态接触角的控制以及脱气(outgas)的抑制等。

[0745] 从向膜表层偏在化的观点考虑,疏水性树脂优选具有“氟原子”、“硅原子”及“树脂的侧链部分中所含的CH₃部分结构”中的任意1种以上,更优选具有2种以上。并且,上述疏水性树脂优选具有碳原子数为5以上的烷基。这些基团可以存在于树脂的主链中,也可以取代于侧链。

[0746] 当疏水性树脂含有氟原子和/或硅原子时,疏水性树脂中的上述氟原子和/或硅原子可以包含于树脂的主链中,也可以包含于侧链中。

[0747] 当疏水性树脂含有氟原子时,作为具有氟原子的部分结构,优选为具有氟原子的烷基、具有氟原子的环烷基或者具有氟原子的芳基。

[0748] 具有氟原子的烷基(优选碳原子数为1~10,更优选碳原子数为1~4)为至少一个氢原子被氟原子取代的直链状或支链状烷基,还可以具有除了氟原子以外的取代基。

[0749] 具有氟原子的环烷基为至少一个氢原子被氟原子取代的单环或多环的环烷基,还可以具有除了氟原子以外的取代基。

[0750] 作为具有氟原子的芳基,可以举出苯基及萘基等芳基中的至少一个氢原子被氟原子取代的基团,还可以具有除了氟原子以外的取代基。

[0751] 作为具有氟原子或硅原子的重复单元的一例,可以举出US2012/0251948A1中的[0519]段中例示的重复单元。

[0752] 并且,如上所述,还优选疏水性树脂在侧链部分包含CH₃部分结构。

[0753] 在此,疏水性树脂中的侧链部分所具有的CH₃部分结构包含乙基及丙基等所具有的CH₃部分结构。

[0754] 另一方面,直接键合到疏水性树脂的主链上的甲基(例如,具有甲基丙烯酸结构的重复单元的 α -甲基)由于主链的影响而对疏水性树脂的表面偏在化作出的贡献小,因此设为不包含于本发明中的CH₃部分结构。

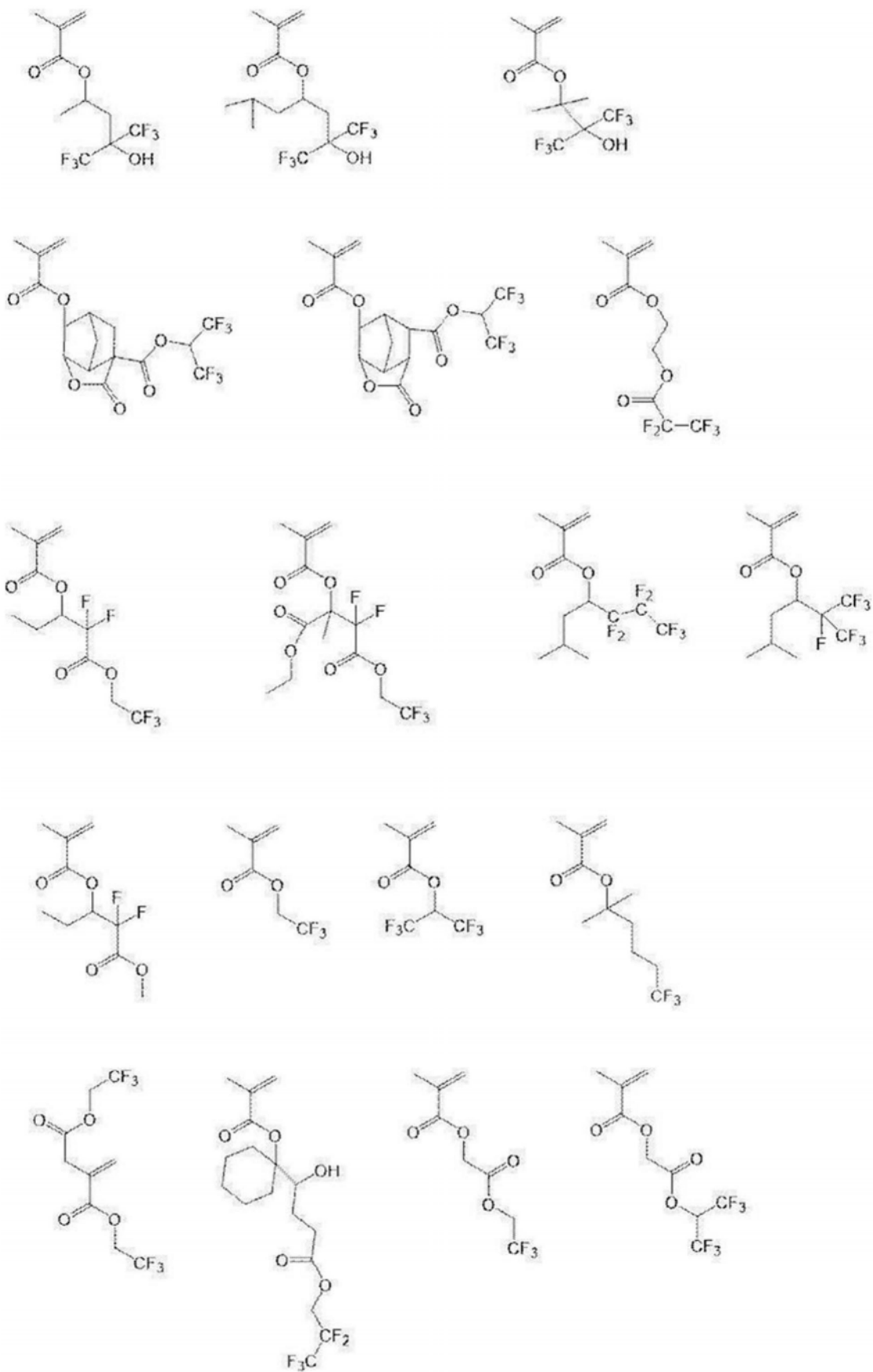
[0755] 关于疏水性树脂,可以参考日本特开2014-010245号公报中的段落[0348]~

[0415]中的记载,这些内容被收入本申请说明书中。

[0756] 另外,作为疏水性树脂,除了这些以外,还可以优选使用日本特开2011-248019号公报、日本特开2010-175859号公报及日本特开2012-032544号公报中所记载的树脂。

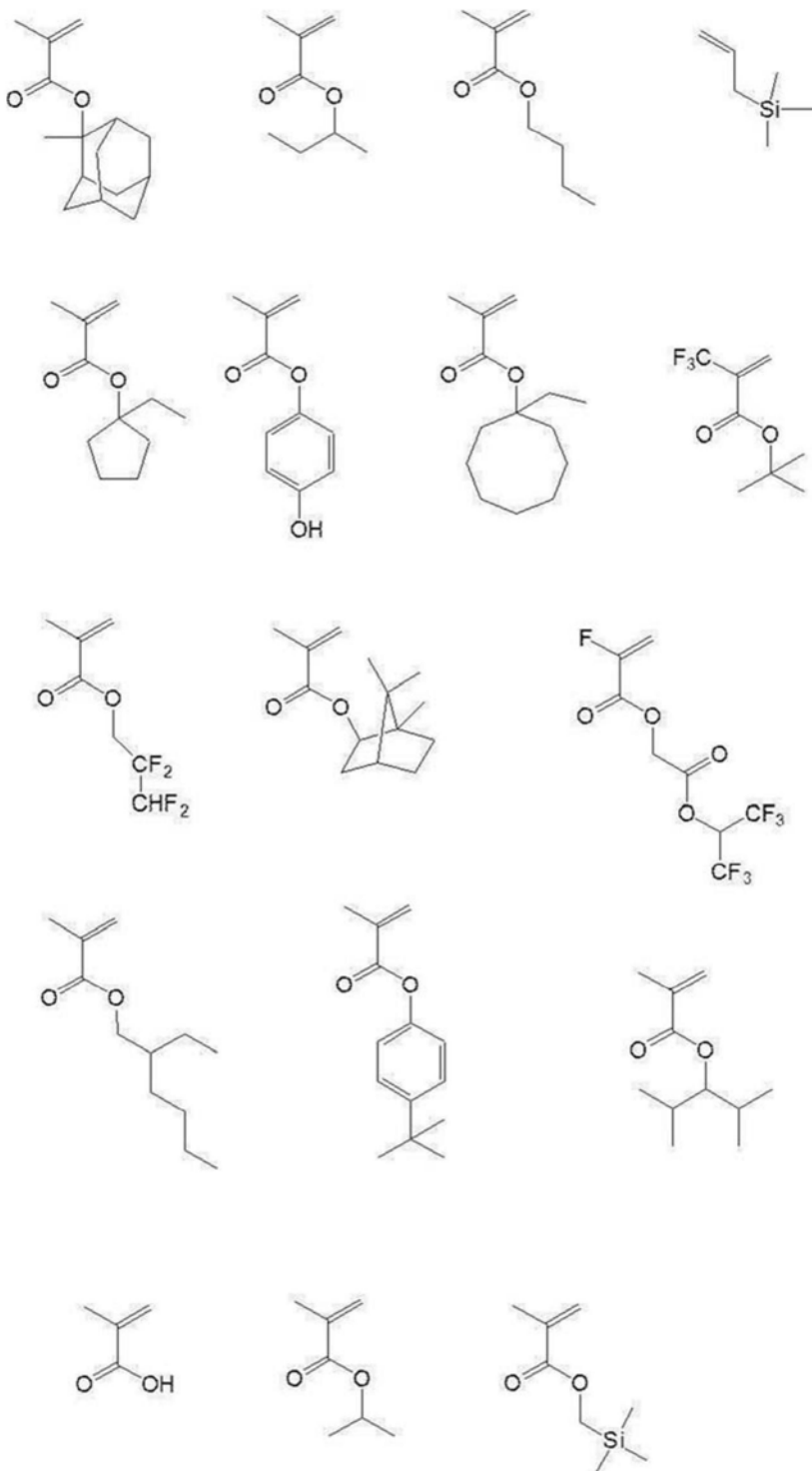
[0757] 以下示出相当于构成疏水性树脂的重复单元的单体的优选例。

[0758] [化学式73]



[0759]

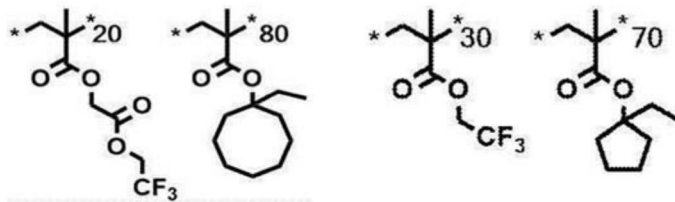
[0760] [化学式74]



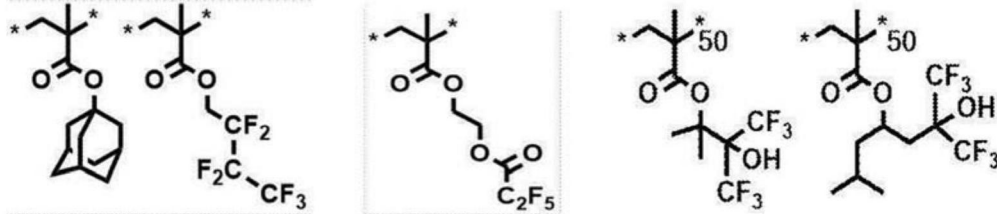
[0761]

[0762] 以下示出本发明的组合物可以包含的疏水性树脂的具体例。另外,在以下的具体例中,对于没有记载重复单元的含量的,各重复单元的含量并没有特别限制。式中的*表示键合位置。

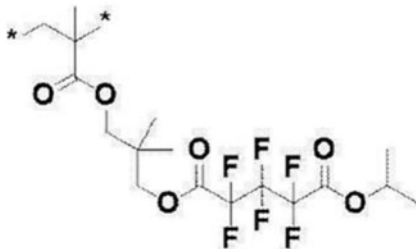
[0763] [化学式75]



[0764]



[0765] [化学式76]



[0766]

[0767] 当抗蚀剂组合物包含疏水性树脂时,相对于组合物的总固体成分,疏水性树脂的含量优选为0.01~20质量%,更优选为0.1~15质量%,进一步优选为0.1~10质量%,尤其优选为0.1~6质量%。

[0768] (H) 表面活性剂)

[0769] 抗蚀剂组合物也可以含有表面活性剂。通过含有表面活性剂,能够形成密合性更优异、显影缺陷更少的图案。

[0770] 作为表面活性剂,优选为氟系和/或硅系表面活性剂。

[0771] 作为氟系和/或硅系表面活性剂,例如可以举出美国专利申请公开第2008/0248425号说明书中的段落[0276]中所记载的表面活性剂。并且,可以使用Eftop EF301或EF303 (Shin-Akita Kasei Co.,Ltd.制造);Fluorad FC430、431或4430 (Sumitomo 3M Limited制造);Megaface F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120或R08 (DIC CORPORATION制造);Surflon S-382、SC101、102、103、104、105或106 (ASAHI GLASS CO., LTD.制造);TroySol S-366 (Troy Chemical Industries Inc.制造);GF-300或GF-150 (Toagosei Chemical Co.,Ltd.制造)、Surflon S-393 (SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.制造);Eftop EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802或EF601 (Gemco Co.,Ltd.制造);PF636、PF656、PF6320或PF6520 (OMNOVA Solutions Inc.制造);KH-20 (Asahi Kasei Corporation制造);FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D或222D (Neos Corporation制造)。另外,作为硅系表面活性剂,也可以使用聚硅氧烷聚合物KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)。

[0772] 并且,表面活性剂除了如上述所示的公知的表面活性剂以外,还可以使用通过调节聚合 (telomerization) 法 (还称为短链聚合物 (telomer) 法) 或寡聚合 (oligomerization) 法 (还称为寡聚物法) 制造的氟脂肪族化合物来合成。具体而言,可以将

具备从该氟脂肪族化合物引出的氟脂肪族基的聚合物用作表面活性剂。该氟脂肪族化合物能够通过例如日本特开2002-090991号公报中所记载的方法来合成。

[0773] 作为具有氟脂肪族基的聚合物,优选为具有氟脂肪族基的单体与(聚(氧化烯))丙烯酸酯和/或(聚(氧化烯))甲基丙烯酸酯的共聚物,可以不规则地分布,也可以嵌段共聚。并且,作为聚(氧化烯)基,可以举出聚(氧乙烯)基、聚(氧丙烯)基及聚(氧丁烯)基,并且,也可以是诸如聚(氧乙烯、氧丙烯与氧乙炔的嵌段共轭物)或聚(氧乙烯与氧丙烯的嵌段共轭物)等在相同链长内具有不同链长的亚烷基的单元。另外,具有氟脂肪族基的单体与(聚(氧化烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物不仅是二元共聚物,也可以是将2种以上不同的具有氟脂肪族基的单体以及2种以上不同的(聚(氧化烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)等同时共聚而成的三元系以上的共聚物。

[0774] 例如,作为市售的表面活性剂,可以举出Megafac F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(DIC CORPORATION制造)、具有 C_6F_{13} 基的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧化烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物、具有 C_3F_7 基的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)、(聚(氧乙炔))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧丙烯))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物。

[0775] 并且,也可以使用除了美国专利申请公开第2008/0248425号说明书中的段落[0280]中所记载的氟系和/或硅系以外的表面活性剂。

[0776] 这些表面活性剂可以单独使用1种,或者也可以将2种以上组合使用。

[0777] 相对于抗蚀剂组合物的总固体成分,表面活性剂的含量优选为0.0001~2质量%,更优选为0.0005~1质量%。

[0778] (I) 羧酸鎓盐)

[0779] 抗蚀剂组合物可以含有羧酸鎓盐。

[0780] 作为羧酸鎓盐,优选为碘鎓盐或铊盐。作为阴离子部,优选碳原子数为1~30的直链状、支链状或环状(例如,单环状或多环环状)的烷基羧酸阴离子,更优选为烷基的一部分或全部被氟取代的烷基羧酸阴离子。

[0781] 上述烷基中也可以含有氧原子。由此,确保针对220nm以下的光的透明度,提高灵敏度及分辨率,并且改善疏密依赖性及曝光裕度。

[0782] 作为被氟取代的羧酸的阴离子,可以举出氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、五氟丙酸、七氟丁酸、九氟戊酸、全氟十二烷酸、全氟十三烷酸、全氟环己烷羧酸及2,2-双三氟甲基丙酸的阴离子。

[0783] 相对于组合物的总固体成分,羧酸鎓盐的含量优选为0.1~20质量%,更优选为0.5~10质量%,进一步优选为1~7质量%。

[0784] (J) 通过酸的作用分解从而在碱性显影液中的溶解度增大的、分子量为3000以下的抑制溶解化合物)

[0785] 抗蚀剂组合物也可以包含通过酸的作用分解从而在碱性显影液中的溶解度增大的、分子量为3000以下的抑制溶解化合物(以下,还称为“抑制溶解化合物”)。

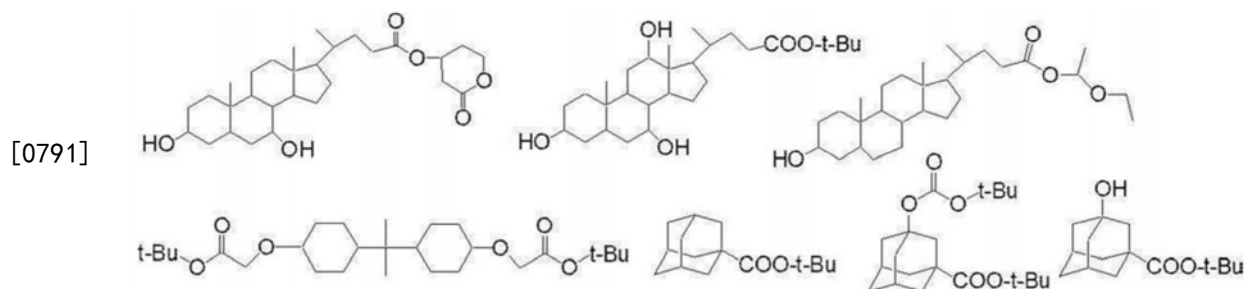
[0786] 作为抑制溶解化合物,为了不降低220nm以下的透射性,优选如含有记载于Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996)中的酸分解性基团的胆酸衍生物那样的、含有酸分解性基团的脂环族或脂肪族化合物。

[0787] 另外,当对本发明的抗蚀剂组合物利用KrF准分子激光进行曝光或者利用电子束进行照射时,优选包含酚化合物的酚性羟基被酸分解基团取代的结构的抑制溶解化合物。当抑制溶解化合物为酚化合物时,酚化合物优选包含1~9个酚骨架,更优选包含2~6个酚骨架。

[0788] 相对于组合物的总固体成分,抑制溶解化合物的含量优选为3~50质量%,更优选为5~40质量%。

[0789] 以下示出抑制溶解化合物的具体例,但本发明并不限于它们。

[0790] [化学式77]



[0794] ((K) 交联剂)

[0795] 本发明的抗蚀剂组合物也可以包含通过酸的作用使树脂交联的化合物(以下,还称为“交联剂”)。

[0796] 作为交联剂,可以适当地使用公知的化合物。例如,可以优选使用美国专利申请公开2016/0147154A1号说明书中的段落[0379]~[0431]、美国专利申请公开2016/0282720A1号说明书中的段落[0064]~[0141]中所公开的公知的化合物作为交联剂。

[0797] 交联剂是具有可以使树脂交联的交联性基团的化合物(包含树脂)。

[0798] 作为交联性基团,可以举出羟甲基、烷氧基甲基、酰氧基甲基、烷氧基甲基醚基、木聚糖环及氧杂环丁烷环等,优选为羟甲基、烷氧基甲基、木聚糖环或氧杂环丁烷环。

[0799] 并且,交联剂中的交联性基团的数量优选为2个以上。

[0800] 作为交联剂,其中,更优选为包含羟甲基或烷氧基甲基的、酚衍生物、脲系化合物(具有脲结构的化合物)或三聚氰胺系化合物(具有三聚氰胺结构的化合物)。

[0801] 交联剂可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0802] 相对于抗蚀剂组合物的总固体成分,交联剂的含量优选为3~40质量%,更优选为5~30质量%,进一步优选为5~20质量%。

[0803] (其他添加剂)

[0804] 抗蚀剂组合物还可以含有染料、增塑剂、光敏剂、光吸收剂和/或促进对显影液的溶解性的化合物(例如,分子量为1000以下的苯酚化合物或具有羧基的脂环族或脂肪族化合物)。

[0805] 对于分子量1000以下的酚化合物,本领域技术人员例如可以参考日本特开平4-

122938号公报、日本特开平2-28531号公报、美国专利第4,916,210号、欧洲专利第219294号等中记载的方法来容易地合成。

[0806] 作为具有羧基的脂环族或脂肪族化合物的具体例,可以举出胆酸、脱氧胆酸及石胆酸等具有类固醇结构的羧酸衍生物、金刚烷基羧酸衍生物、金刚烷基二羧酸、环己烷羧酸、环己烷二羧酸。

[0807] [图案形成方法]

[0808] 使用了上述抗蚀剂组合物的图案形成方法的步骤并没有特别限制,优选具有以下工序。

[0809] 工序1:使用抗蚀剂组合物,在基板上形成抗蚀剂膜的工序

[0810] 工序2:对抗蚀剂膜进行曝光的工序

[0811] 工序3:使用显影液对经曝光的抗蚀剂膜进行显影并形成图案的工序

[0812] 以下,对上述各个工序的步骤进行详细说明。

[0813] (工序1:抗蚀剂膜形成工序)

[0814] 工序1为使用抗蚀剂组合物,在基板上形成抗蚀剂膜的工序。

[0815] 抗蚀剂组合物的定义如上所述。

[0816] 以下示出抗蚀剂组合物的制备方法的具体一例。

[0817] 在用于本发明的图案形成方法中的抗蚀剂组合物中,如上所述,金属原子的含量优选调节为规定量。金属原子可以添加到抗蚀剂组合物中,也可以在抗蚀剂组合物的制造工序中无意地混合到抗蚀剂组合物中。

[0818] 以下,首先,在对降低抗蚀剂组合物中金属原子含量的方法的具体一例进行说明之后,对抗蚀剂组合物的制备方法的具体一例进行说明。

[0819] 作为降低抗蚀剂组合物中的金属原子的含量的方法,例如,可以举出通过使用了过滤器的过滤进行的调节方法。作为过滤器孔径,优选细孔尺寸小于100nm,更优选为10nm以下,进一步优选为5nm以下。作为过滤器,优选为聚四氟乙烯制、聚乙烯制或者尼龙制的过滤器。过滤器可以由组合了上述过滤器原材料及离子交换介质的复合材料而构成。过滤器可以使用预先用有机溶剂进行清洗的过滤器。过滤器过滤工序中,可以串联或并联地连接多种过滤器而使用。当使用多种过滤器时,可以组合使用孔径和/或材质不同的过滤器。并且,可以将各种材料进行多次过滤,进行多次过滤的工序可以为循环过滤工序。

[0820] 并且,作为降低抗蚀剂组合物中金属原子含量的方法,可以举出作为构成抗蚀剂组合物中的各种材料的原料而选择金属含量少的原料的方法、对构成抗蚀剂组合物中的各种材料的原料进行过滤器过滤的方法以及通过用特氟龙(注册商标)对装置内进行加衬等而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏的方法等。

[0821] 并且,作为降低抗蚀剂组合物中金属原子含量的方法,除了上述的过滤器过滤以外,还可以通过吸附材料进行去除,或者可以将过滤器过滤和吸附材料组合使用。作为吸附材料,可以使用公知的吸附材料,例如,可以使用硅胶及沸石等无机系吸附材料以及活性炭等有机系吸附材料。

[0822] 为了降低抗蚀剂组合物中金属原子含量,需要防止在制造工序中金属杂质的混入。能够通过测定在清洗制造装置时所使用的清洗液中所含的金属成分的含量来确认金属杂质是否从制造装置中充分地除去。

[0823] 接着,对抗蚀剂组合物的制备方法的具体一例进行说明。

[0824] 在抗蚀剂组合物的制造中,例如优选使上述树脂以及光产酸剂等各种成分溶解于溶剂之后,使用原材料不同的多个过滤器来进行循环过滤。例如,优选将孔径为50nm的聚乙烯制过滤器、孔径为10nm的尼龙制过滤器、孔径为3~5nm的聚乙烯制过滤器依次连接,并进行2次以上循环过滤的方法。另外,上述过滤工序还具有降低抗蚀剂组合物中金属原子含量的效果。过滤器之间的压力差越小越好,通常为0.1MPa以下,优选为0.05MPa以下,更优选为0.01MPa以下。过滤器与填充喷嘴之间的压力差也越小越好,通常为0.5MPa以下,优选为0.2MPa以下,更优选为0.1MPa以下。

[0825] 并且,作为在抗蚀剂组合物的制造中使用过滤器进行循环过滤的方法,还优选例如使用孔径为50nm的聚四氟乙烯制过滤器进行2次以上循环过滤的方法。

[0826] 另外,在抗蚀剂组合物中,如上所述,卤素系溶剂的含量优选调节为规定量。卤素系溶剂可以添加到抗蚀剂组合物中,也可以在抗蚀剂组合物的制造工序中无意地混合到抗蚀剂组合物中。

[0827] 作为降低抗蚀剂组合物中卤素系溶剂含量的方法,例如,优选在将可以含有光产酸剂等卤素系溶剂的材料通过晶化等方法进行纯化之后,与构成抗蚀剂组合物的其他原料进行混合的方法等。

[0828] 优选通过氮气等非活性气体对抗蚀剂组合物的制造装置的内部进行气体置换。由此,能够抑制氧气等活性气体溶解于组合物中。

[0829] 在通过过滤器使抗蚀剂组合物过滤之后,填充于清洁容器中。优选填充于容器中的抗蚀剂组合物被冷藏保存。由此,抑制随时间的经过而引起的性能劣化。从向组合物容器中的填充结束至开始冷藏保存为止的时间越短越好,通常为24小时以内,优选为16小时以内,更优选为12小时以内,进一步优选为10小时以内。保存温度优选为0~15℃,更优选为0~10℃,进一步优选为0~5℃。

[0830] 接着,对使用抗蚀剂组合物在基板上形成抗蚀剂膜的方法进行说明。

[0831] 作为使用抗蚀剂组合物在基板上形成抗蚀剂膜的方法,可以举出将抗蚀剂组合物涂布于基板上的方法。

[0832] 抗蚀剂组合物能够通过旋涂机或涂布机等适当的涂布方法涂布于诸如集成电路元件的制造中所使用的基板(例如:硅、二氧化硅涂覆)上。作为涂布方法,优选使用了旋涂机的旋涂。进行使用了旋涂机的旋涂时的转速优选为1000~3000rpm。

[0833] 可以在涂布抗蚀剂组合物之后,干燥基板而形成抗蚀剂膜。另外,可以根据需要而在抗蚀剂膜的下层形成各种基底膜(无机膜、有机膜、防反射膜)。

[0834] 作为干燥方法,可以举出通过加热进行干燥的方法。能够利用一般的曝光机和/或显影机中所具备的装置进行加热,也可以使用热板等来进行加热。加热温度优选为80~150℃,更优选为80~140℃,进一步优选为80~130℃。加热时间优选为30~1000秒钟,更优选为60~800秒钟,进一步优选为60~600秒钟。

[0835] 抗蚀剂膜的膜厚并没有特别限制,当曝光方法以ArF准分子激光、EUV、X射线及电子束进行时,从能够形成更高精度的微细图案的观点考虑,优选为5~150nm,更优选为10~100nm。并且,当曝光方法以KrF准分子激光进行时,从能够形成更高精度的微细图案的观点考虑,优选为100nm~50μm,更优选为100nm~15μm。

[0836] 抗蚀剂膜中,相对于膜的总质量,卤素系溶剂的含量优选为1质量ppb~2000质量ppm,更优选为1质量ppb~400质量ppm,进一步优选为1质量ppb~40质量ppm。

[0837] 另外,抗蚀剂膜中所含的卤素系溶剂的含量能够利用气相色谱法(例如,由Agilent公司制造的GC系统7890B等)来测定。

[0838] 另外,可以在抗蚀剂膜的上层,使用顶涂层组合物来形成顶涂层。

[0839] 优选顶涂层组合物能够不与抗蚀剂膜混合而进一步均匀地涂布于抗蚀剂膜的上层。

[0840] 并且,优选在形成顶涂层之前对抗蚀剂膜进行干燥。接着,在所得到的抗蚀剂膜上通过与上述抗蚀剂膜的形成方法相同的方法涂布顶涂层组合物,并进一步进行干燥,从而能够形成顶涂层。

[0841] 顶涂层的膜厚优选为10~200nm,更优选为20~100nm。

[0842] 关于顶涂层,并没有特别限制,能够通过以往公知的方法来形成以往公知的顶涂层,例如,能够基于日本特开2014-059543号公报中的段落[0072]~[0082]中所记载的内容来形成顶涂层。

[0843] 例如,优选在抗蚀剂膜上形成诸如日本特开2013-061648号公报中所记载的包含碱性化合物的顶涂层。顶涂层能够包含的碱性化合物的具体例,可以举出后述的抗蚀剂组合物可以包含的碱性化合物。

[0844] 并且,顶涂层优选包含如下化合物,该化合物包含至少一个选自由醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键组成的组中的基团或键。

[0845] (工序2:曝光工序)

[0846] 工序2为对抗蚀剂膜进行曝光的工序。

[0847] 作为曝光的方法,可以举出将光化射线或放射线通过规定的掩模而照射在所形成的抗蚀剂膜的方法。

[0848] 作为光化射线或放射线,可以举出红外光、可见光、紫外光、远紫外光、极紫外光、X射线及电子束,优选波长为250nm以下,更优选为220nm以下,尤其优选为1~200nm的远紫外光,具体地,可以举出KrF准分子激光(248nm)、ArF准分子激光(193nm)、F₂准分子激光(157nm)、EUV(13nm)、X射线及电子束。

[0849] 优选在曝光后进行显影之前进行烘烤(加热)。通过烘烤而促进曝光部的反应,灵敏度及图案形状变得更加良好。

[0850] 加热温度优选为80~150℃,更优选为80~140℃,进一步优选为80~130℃。

[0851] 加热时间优选为10~1000秒钟,更优选为10~180秒钟,进一步优选为30~120秒钟。

[0852] 能够利用一般的曝光机和/或显影机中所具备的装置进行加热,也可以使用热板等来进行加热。

[0853] 该工序还称为曝光后烘烤。

[0854] (工序3:显影工序)

[0855] 工序3为使用显影液对经曝光的抗蚀剂膜进行显影并形成图案的工序。

[0856] 作为显影方法,可以举出:在充满显影液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(dip method,浸渍法);通过表面张力使显影液在基板表面隆起并静置一定时间而显影的方法

(puddle method,浸置法);向基板表面喷射显影液的方法(spray method,喷雾法);以及在以一定速度旋转的基板上,以一定速度一边对显影液喷出喷嘴进行扫描,一边持续喷出显影液的方法(dynamic dispense method,动态分配法)。

[0857] 并且,在进行显影的工序之后,可以实施一边置换成其他溶剂一边停止显影的工序。

[0858] 只要显影时间为未曝光部的树脂充分溶解的时间,则并没有特别限制,优选为10~300秒钟,更优选为20~120秒钟。

[0859] 显影液的温度优选为0~50℃,更优选为15~35℃。

[0860] 作为显影液,可以举出碱性显影液及有机溶剂显影液。

[0861] 碱性显影液优选使用含有碱的碱水溶液。碱水溶液的种类并没有特别限制,例如可以举出含有以四甲基氢氧化铵为代表的季铵盐、无机碱、伯胺、仲胺、叔胺、醇胺或环状胺等的碱水溶液。其中,碱性显影液优选为以四甲基氢氧化铵(TMAH)为代表的季铵盐的水溶液。碱性显影液中,可以添加适当量的醇类、表面活性剂等。碱性显影液的碱浓度通常为0.1~20质量%。并且,碱性显影液的pH通常为10.0~15.0。

[0862] 有机溶剂显影剂是指含有有机溶剂的显影剂。

[0863] 在20℃下,有机溶剂显影液中所含的有机溶剂的蒸气压(当为混合溶剂时,是作为整体的蒸气压)优选为5kPa以下,更优选为3kPa以下,进一步优选为2kPa以下。通过将有机溶剂的蒸气压设为5kPa以下,抑制显影液在基板上或显影杯中的蒸发,提高晶片面内的温度均匀性,结果晶片面内的尺寸均匀性得到改善。

[0864] 作为有机溶剂显影液中所使用的有机溶剂,可以举出公知的有机溶剂,并且可以举出酯系溶剂、酮系溶剂、醇基系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂及烃系溶剂。

[0865] 当在上述曝光工序中使用EUV及电子束时,从能够抑制抗蚀剂膜的溶胀的观点考虑,有机溶剂显影液中所含的有机溶剂优选使用碳原子数为7以上(优选为7~14,更优选为7~12,进一步优选为7~10)并且杂原子数为2以下的酯系溶剂。

[0866] 上述酯系溶剂的杂原子为除碳原子及氢原子以外的原子,例如,可以举出氧原子、氮原子及硫原子等。杂原子数优选为2以下。

[0867] 作为碳原子数为7以上并且杂原子数为2以下的酯系溶剂,优选为乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸2-甲基丁酯、乙酸1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙酸丁酯、异丁酸异丁酯、丙酸庚酯或丁酸丁酯等,更优选为乙酸异戊酯。

[0868] 当在上述曝光工序中使用EUV及电子束时,有机溶剂显影液中所含的有机溶剂可以使用上述酯系溶剂及上述烃系溶剂的混合溶剂或上述酮系溶剂及上述烃系溶剂的混合溶剂,来代替碳原子数为7以上并且杂原子数为2以下的酯系溶剂。此时,对抑制抗蚀剂膜的溶胀也是有效的。

[0869] 当将酯系溶剂与烃系溶剂组合使用时,优选使用乙酸异戊酯作为酯系溶剂。并且,作为烃系溶剂,从调节抗蚀剂膜的溶解性这一观点考虑,优选为饱和烃溶剂(例如,辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷、十六烷等)。

[0870] 当将酮系溶剂与烃系溶剂组合使用时,优选使用2-庚酮作为酮系溶剂。并且,作为烃系溶剂,从调节抗蚀剂膜的溶解性这一观点考虑,优选为饱和烃溶剂(例如,辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷、十六烷等)。

[0871] 当使用上述混合溶剂时,由于烃系溶剂的含量依赖于抗蚀剂膜的溶剂溶解性,因此并没有特别限制,通过适当地制备来确定所需量即可。

[0872] 可以混合多个上述有机溶剂,也可以与除上述以外的溶剂或水混合使用。但是,为了充分发挥本发明的效果,作为显影液整体的含水率优选为小于10质量%,更优选实质上不含水分。显影液中的有机溶剂(混合多个时为总计)的浓度优选为50质量%以上,更优选为50~100质量%,进一步优选为85~100质量%,尤其优选为90~100质量%,最优选为95~100质量%。

[0873] (其他工序)

[0874] 上述图案形成方法优选在工序3之后包括使用冲洗液进行清洗的工序。

[0875] 作为使用显影液进行显影的工序之后的冲洗工序中使用的冲洗液,例如可以举出纯水。另外,在纯水中,可以添加适当量的表面活性剂。

[0876] 冲洗液中可以添加适当量的表面活性剂。

[0877] 冲洗工序的方法并没有特别限定,例如可以举出在以一定速度旋转的基板上持续喷出冲洗液的方法(旋涂法)、在充满冲洗液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(浸渍法)以及向基板表面喷射冲洗液的方法(喷雾法)等。

[0878] 并且,本发明的图案形成方法可以在冲洗工序之后包括加热工序(Post Bake)。通过本工序可除去通过烘烤而残留于图案之间及图案内部的显影液及冲洗液。并且,通过本工序,还具有抗蚀剂图案消失并且图案的表面粗糙度得到改善的效果。冲洗工序之后的加热工序通常在40~250℃(优选为90~200℃)下,通常进行10秒钟~3分钟(优选为30~120秒钟)。

[0879] 并且,可以将所形成的图案作为掩模实施基板的蚀刻处理。即,也可以将工序3中所形成的图案作为掩模,通过对基板(或者下层膜及基板)进行加工而在基板上形成图案。

[0880] 基板(或者下层膜及基板)的加工方法并没有特别限定,优选为通过将工序3中所形成的图案作为掩模,并对基板(或者下层膜及基板)进行干式蚀刻从而在基板上形成图案的方法。

[0881] 干式蚀刻可以为1阶段蚀刻,也可以为由多个阶段组成的蚀刻。当蚀刻为由多个阶段组成的蚀刻时,各阶段的蚀刻可以为相同的处理,也可以为不同的处理。

[0882] 可以使用任何公知的方法进行蚀刻,各种条件等根据基板的种类或用途等而适当地确定。例如也可以按照国际光学工程学会(The International Society for Optical Engineering)纪要(Proc.of SPIE) Vol.6924,692420(2008)、日本特开2009-267112号公报等来实施蚀刻。并且,还可以按照“半导体工艺文档教科书第四版2007年发行发行人:SEMI日本”的“第4章蚀刻”中记载的方法。

[0883] 其中,作为干式蚀刻,优选为氧等离子体蚀刻。

[0884] 除了在本发明的图案形成方法中使用的抗蚀剂组合物以外的各种材料(例如显影液、冲洗液、防反射膜形成用组合物、顶涂层形成用组合物等)中,金属等杂质(例如,Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W及Zn等)越少越好。作为这些材料中所含的杂质的含量,例如优选为1质量ppm以下。

[0885] 作为减少除抗蚀剂组合物以外的各种材料中的金属等杂质的方法,例如可以举出使用了过滤器的过滤。作为过滤器孔径,优选细孔尺寸小于100nm,更优选为10nm以下,进一

步优选为5nm以下。作为过滤器,优选为聚四氟乙烯制、聚乙烯制或者尼龙制的过滤器。过滤器可以由组合了上述过滤器原材料及离子交换介质的复合材料而构成。过滤器可以使用预先用有机溶剂进行清洗的过滤器。过滤器过滤工序中,可以串联或并联地连接多种过滤器而使用。当使用多种过滤器时,可以组合使用孔径和/或材质不同的过滤器。并且,可以将各种材料进行多次过滤,进行多次过滤的工序可以为循环过滤工序。

[0886] 并且,作为减少除抗蚀剂组合物以外的各种材料中的金属等杂质的方法,可以举出作为构成各种材料的原料而选择金属含量少的原料的方法、对构成各种材料的原料进行过滤器过滤的方法以及通过用特氟龙(注册商标)对装置内进行加衬等而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏的方法等。

[0887] 另外,作为减少除抗蚀剂组合物以外的各种材料中的金属等杂质的方法,除了上述的过滤器过滤以外,还可以通过吸附材料去除杂质,或者可以将过滤器过滤和吸附材料组合使用。作为吸附材料,可以使用公知的吸附材料,例如,可以使用硅胶及沸石等无机系吸附材料以及活性炭等有机系吸附材料。为了减少上述除抗蚀剂组合物以外的各种材料中所含的金属等杂质,需要防止在制造工序中金属杂质的混入。能够通过测定在清洗制造装置时所使用的清洗液中所含的金属成分的含量来确认金属杂质是否从制造装置中充分地除去。

[0888] 为了防止伴随静电的带电、继而产生的静电放电引起的药液配管及各种组件(过滤器、O型环、软管等)的故障,可以在冲洗液等有机系处理液中添加导电性化合物。导电性化合物并没有特别限制,例如可以举出甲醇。添加量并没有特别限制,从维持优选的显影特性或冲洗特性的观点考虑,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0889] 作为药液配管,能够使用SUS(不锈钢)或者由实施了抗静电处理的聚乙烯、聚丙烯或氟树脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基树脂等)进行了涂覆的各种配管。关于过滤器及O型环也同样地,能够使用实施了抗静电处理的聚乙烯、聚丙烯或者氟树脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基树脂等)。

[0890] 对通过本发明的方法而形成的图案,也可以适用改善图案的表面粗糙度的方法。作为改善图案的表面粗糙度的方法,例如可以举出国际公开第2014/002808号中所公开的、通过含有氢的气体的等离子体对图案进行处理的方法。除此以外,还可以举出诸如日本特开2004-235468号公报、美国专利申请公开第2010/0020297号说明书、日本特开2008-083384号公报以及Proc.of SPIE Vol.8328 83280N-1“EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction And Etch Selectivity Enhancement”中所记载的公知的方法。

[0891] 当所形成的图案为线状时,通过将图案高度除以线宽而得的值来求出的纵横比优选为2.5以下,更优选为2.1以下,进一步优选为1.7以下。

[0892] 当所形成的图案为沟槽(槽)图案状或接触孔图案状时,通过将图案高度除以沟槽宽度或孔径而得值来求出的纵横比优选为4.0以下,更优选为3.5以下,进一步优选为3.0以下。

[0893] 本发明的图案形成方法也可以用于DSA(定向自组装(Directed Self-Assembly))中的引导图案形成(例如,参考ACS Nano Vol.4No.8 4815-4823页)中。

[0894] 并且,通过上述方法形成的图案能够用作例如日本特开平3-270227号公报以及日本特开2013-164509号公报中所公开的间隔物工艺(Spacer Process)的芯材(core)。

[0895] [电子器件的制造方法]

[0896] 并且,本发明涉及包括上述图案形成方法的电子器件的制造方法以及通过该制造方法制造的电子器件。

[0897] 另外,上述电子器件是指适当地搭载于电气电子设备(家电、OA(办公自动化(Office Automation))、媒体相关设备、光学用设备及通讯设备等)上的电子器件。

[0898] 实施例

[0899] 以下,根据实施例对本发明进一步进行详细说明。只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当地变更以下实施例中示出的材料、使用量、比例、处理内容及处理步骤等。因此,本发明的范围不应解释为受以下所示实施例的限制。

[0900] [各种成分]

[0901] (酸分解性树脂)

[0902] 表1中示出表2所示的酸分解性树脂(树脂A-1~A-51)的结构。

[0903] 另外,通过GPC(载流子:四氢呋喃(THF))测定了酸分解性树脂的重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)(为聚苯乙烯换算量)。并且,通过¹³C-NMR(核磁共振(nuclear magnetic resonance))测定了树脂的组成比(摩尔%比)。

[0904] 另外,表1所示的酸分解性树脂均使用了按照在后面段落部分记载的树脂A-8的合成方法合成的树脂。

[0905] [表1]

[0906]

	重复单元1		重复单元2		重复单元3		重复单元4		重复单元5		Mw	Mw/Mn
	单体种类	摩尔比率	单体种类	摩尔比率	单体种类	摩尔比率	单体种类	摩尔比率	单体种类	摩尔比率		
树脂A-1	a-3	20	a-5	30	b-6	30	b-14	20			8500	1.6
树脂A-2	a-5	35	a-8	20	b-4	20	b-13	25			12000	1.5
树脂A-3	a-3	20	a-5	10	a-13	10	b-5	30	b-14	30	10000	1.4
树脂A-4	a-3	50	b-3	30	b-6	20					13500	1.6
树脂A-5	a-8	40	b-3	15	b-4	15	b-5	15	b-14	15	9000	1.3
树脂A-6	a-3	15	a-5	10	b-3	50	b-6	25			14000	1.4
树脂A-7	a-3	30	b-4	10	b-10	40	b-13	20			16500	1.7
树脂A-8	a-3	55	b-6	45							17500	1.5
树脂A-9	a-3	30	a-14	15	b-6	55					8500	1.7
树脂A-10	a-1	45	a-15	10	b-3	45					10000	1.8
树脂A-11	a-3	40	b-12	50	c-7	10					9000	1.4
树脂A-12	a-7	45	b-13	20	b-14	30	c-3	5			9000	1.4
树脂A-13	a-1	30	a-7	30	b-4	25	b-13	15			6500	1.5
树脂A-14	a-1	70	b-4	30							12000	1.4
树脂A-15	a-7	40	b-13	20	b-14	25	c-3	15			7000	1.6
树脂A-16	a-7	35	b-9	35	c-3	30					18000	1.6
树脂A-17	a-9	50	b-5	20	b-14	25	c-3	5			7500	1.5
树脂A-18	a-2	40	a-8	20	b-9	20	b-14	15	c-4	5	8500	1.5
树脂A-19	a-1	10	a-7	25	b-4	35	b-14	20	c-3	10	16500	1.7
树脂A-20	a-11	45	b-5	25	b-15	20	c-3	10			14500	1.3
树脂A-21	a-11	35	b-17	45	b-21	5	c-3	10	c-8	5	10500	1.6
树脂A-22	a-3	45	b-4	45	c-6	10					14500	1.4
树脂A-23	a-3	25	b-1	10	b-4	50	c-7	15			9000	1.3
树脂A-24	a-12	20	b-5	35	b-19	25	c-3	20			14000	1.6
树脂A-25	a-3	20	b-4	40	b-7	40					17500	1.8
树脂A-26	a-8	50	b-9	15	b-14	25	c-4	10			13500	1.3
树脂A-27	a-11	30	b-5	30	b-8	30	c-1	5	c-2	5	7000	1.5
树脂A-28	a-11	50	b-17	30	b-20	5	c-3	10	c-8	5	9500	1.5
树脂A-29	a-11	45	b-5	40	b-19	5	c-3	10			7500	1.3
树脂A-30	a-10	45	b-15	50	c-3	5					9000	1.6
树脂A-31	a-11	30	b-5	30	b-15	30	c-3	10			12500	1.5
树脂A-32	a-11	40	b-15	40	c-1	15	c-3	5			8500	1.3
树脂A-33	a-3	35	b-4	45	b-18	10	c-7	10			10500	1.4
树脂A-34	a-11	55	b-12	30	c-3	15					9500	1.7
树脂A-35	a-10	65	b-15	25	c-3	10					13000	1.5
树脂A-36	a-11	65	b-12	10	b-15	10	c-3	5	c-9	10	13500	1.4
树脂A-37	a-11	45	b-15	40	c-3	15					11000	1.6
树脂A-38	a-1	55	b-9	25	b-13	15	c-5	5			8500	1.6
树脂A-39	a-3	40	b-3	10	b-6	50					10000	1.2
树脂A-40	a-4	20	a-6	30	b-4	50					8000	1.3

[0907]

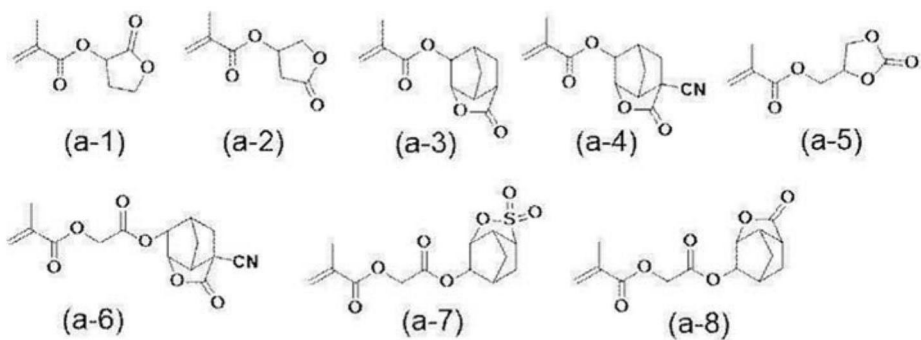
[表2]

[0908]

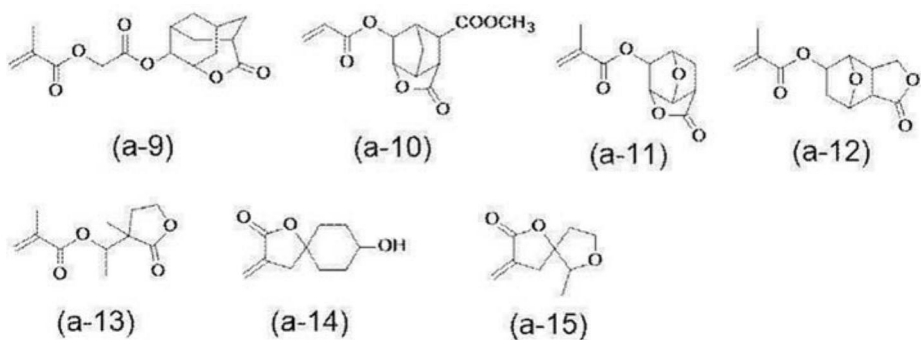
续表1	重复单元1		重复单元2		重复单元3		重复单元4		重复单元5		Mw	Mw/Mn
	单体种类	摩尔比率	单体种类	摩尔比率	单体种类	摩尔比率	单体种类	摩尔比率	单体种类	摩尔比率		
树脂A-41	b-22	20	b-23	20	d-1	60					15000	1.5
树脂A-42	a-1	10	b-12	30	d-2	60					9000	1.4
树脂A-43	b-15	20	c-11	10	d-1	70					8500	1.2
树脂A-44	b-13	30	b-16	5	c-10	5	c-11	10	d-1	50	12000	1.6
树脂A-45	b-22	10	b-23	5	d-1	85					3500	1.1
树脂A-46	b-11	10	b-23	30	d-1	60					7300	1.2
树脂A-47	b-2	30	d-1	70							6500	1.1
树脂A-48	b-24	50	d-1	50							6000	1.3
树脂A-49	b-5	20	b-23	10	d-1	70					8000	1.2
树脂A-50	b-23	60	d-1	40							13000	1.4
树脂A-51	a-X	50	b-X	50							10000	1.6

[0909] 以下示出表1所示的各种单体。

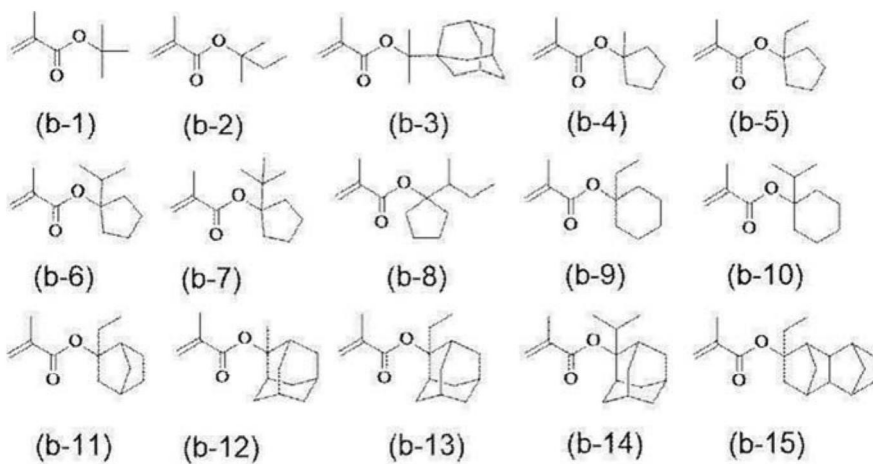
[0910] [化学式79]



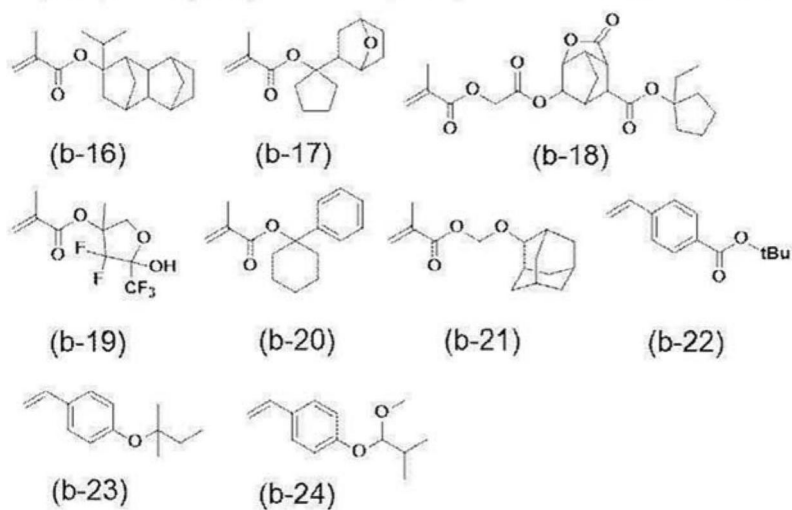
[0911]



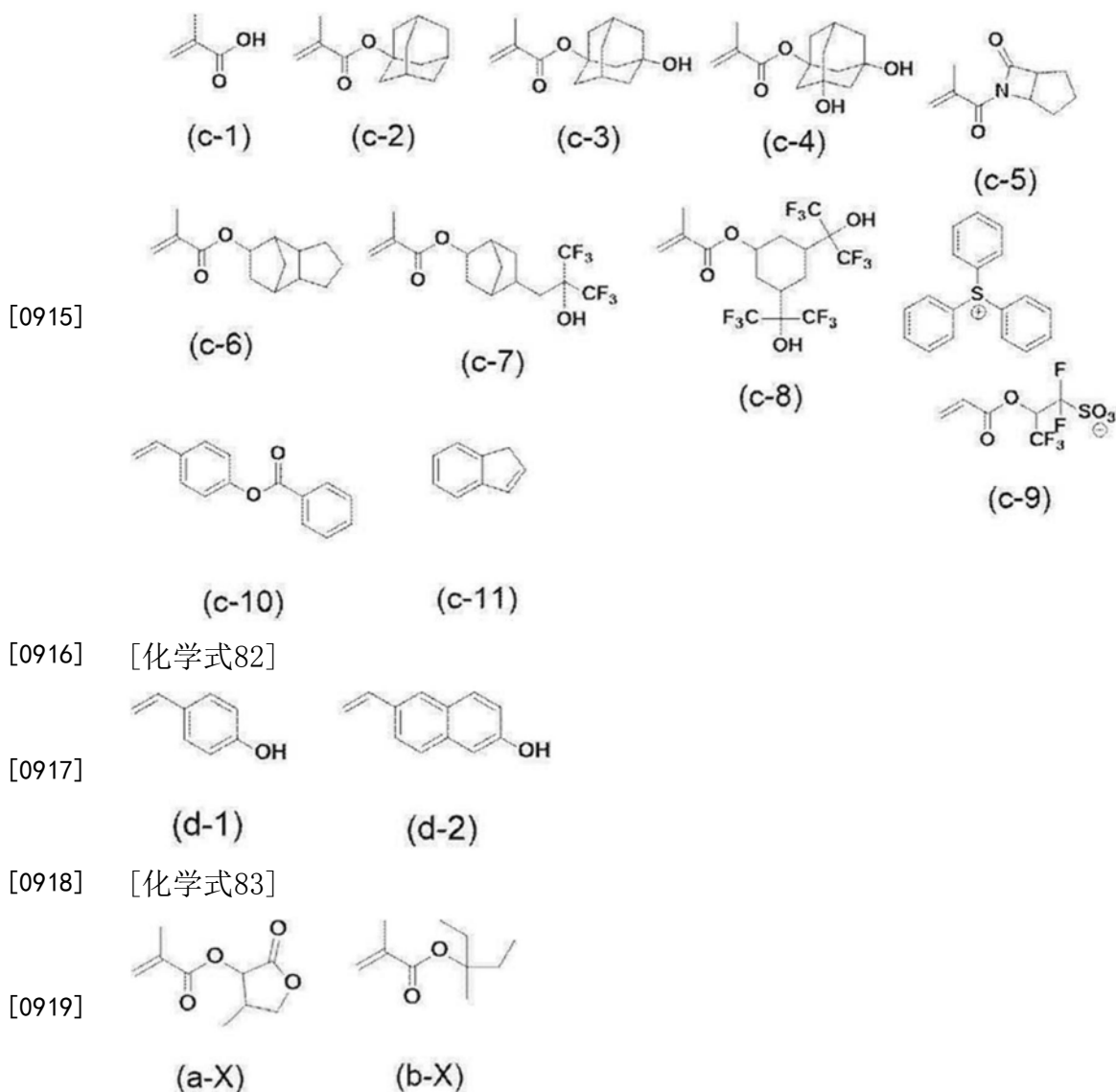
[0912] [化学式80]



[0913]



[0914] [化学式81]



[0920] 以下,作为上述酸分解性树脂的合成方法的一例,示出树脂A-8的合成方法。

[0921] <树脂(A-8)的合成>

[0922] 在氮气流下,将8.6g环己酮加入三口烧瓶中,并将此加热到80℃。接着,将17.0g单体(b-6)、19.2g单体(a-3)以及相对于这些单体的总量为8mol%的聚合引发剂V-601(由Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)溶解于100g环己酮中而得到溶液。接着,将该溶液历时6小时而滴加到上述三口烧瓶中。滴加完成后,进一步在80℃下使其反应2小时。

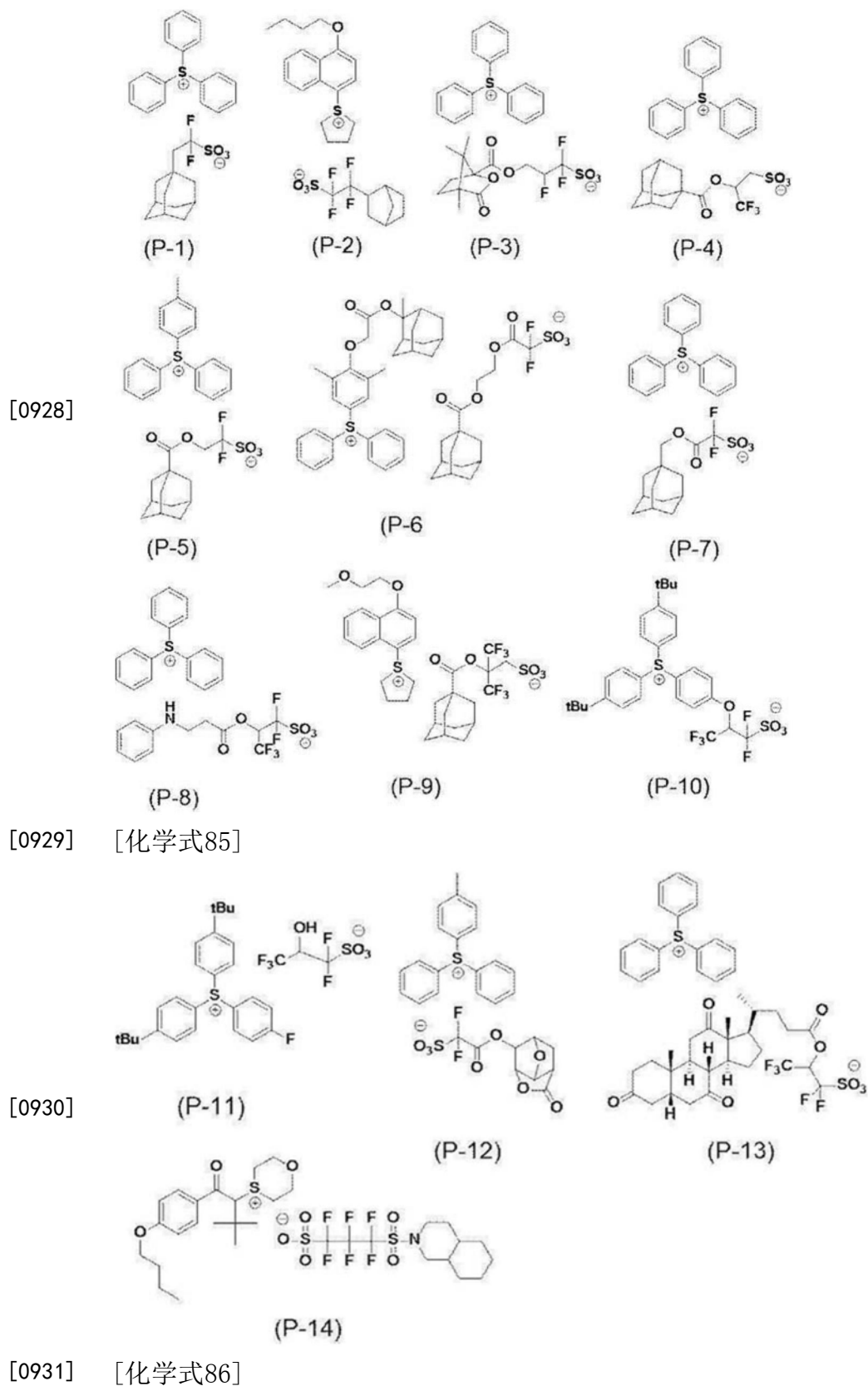
[0923] 将所得反应液放冷后,历时20分而将其滴加到己烷800mL/乙酸乙酯200mL的混合液中,滤出析出的粉末并使其干燥,从而得到树脂(A-8) 23g。所得到的树脂的重均分子量以标准聚苯乙烯换算为17,500,分散度(Mw/Mn)为1.5。

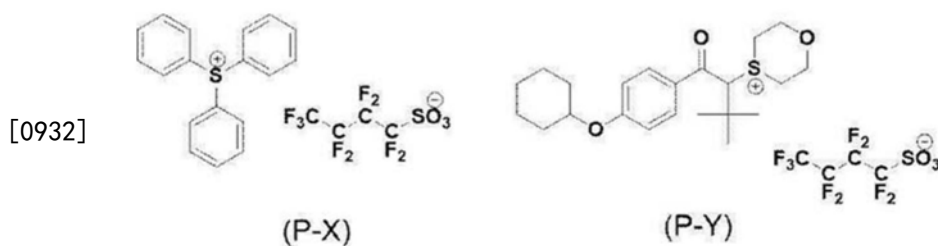
[0924] (光产酸剂)

[0925] 以下示出表2、表4、表6及表8所示的光产酸剂(P-1~P-14、P-X及P-Y)的结构。另外,表2、表4、表6及表8所示的光产酸剂均使用了按照在后面段落部分记载的光产酸剂P-1的合成方法合成的光产酸剂。

[0926] 另外,通过改变光产酸剂的晶化次数,调节了后述的组合物中卤素系溶剂的含量。

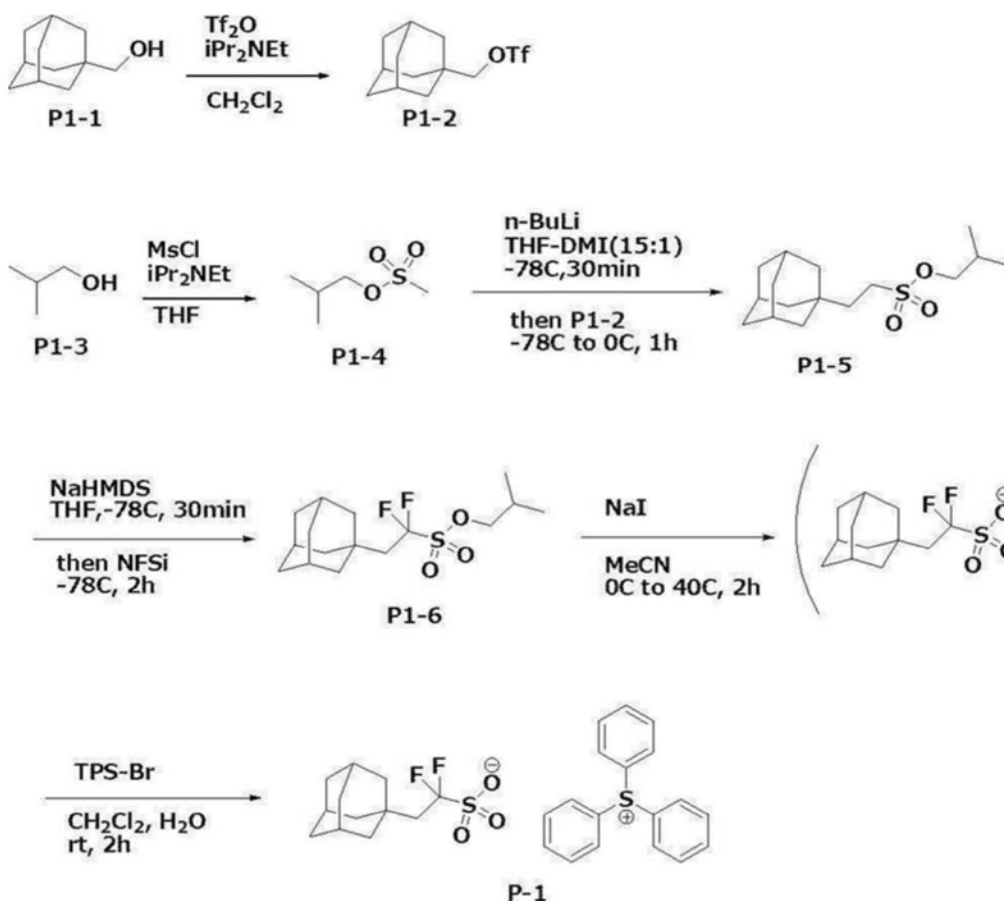
[0927] [化学式84]





[0933] <光产酸剂(P-1)的合成>

[0934] [化学式87]



[0936] (P1-2的合成)

[0937] 在三口烧瓶中将16.6g (100mmol) 的P1-1 (金刚烷甲醇) 溶解于160g二氯甲烷中。接着,在上述三口烧瓶中进一步加入14.9g (115mmol) 的二异丙基乙胺 (iPr_2NEt),冷却至 -20°C 从而得到反应液。接着,使用滴液漏斗将30.8g (110mmol) 的三氟甲磺酸酐无水酸 (Tf_2O) 滴加到上述反应液中,将滴加完成后的反应液在 -20°C 下进一步搅拌1小时。接着,将搅拌后的反应液添加到已放入400g饱和碳酸氢钠水溶液、300g己烷的三口烧瓶中,并在室温 (25°C) 下搅拌10分钟。接着,分离有机相,用饱和氯化铵水溶液、水及饱和食盐水清洗之后进行浓缩,从而得到29.6g目标化合物P1-2。

[0938] (P1-4的合成)

[0939] 在三口烧瓶中将20g (270mmol) 的P1-3 (2-甲基-1-丙醇) 溶解于200g四氢呋喃 (THF) 中。接着,在上述三口烧瓶中加入38.4g (297mmol) 的二异丙基乙胺并冷却至 0°C ,从而得到反应液。接着,使用滴液漏斗将32.5g (284mmol) 的甲磺酸氯 (MsCl) 滴加到反应液中,将

滴加完成后的反应液在0℃下进一步搅拌1小时。接着,将搅拌后的反应液添加到已放入300g饱和碳酸氢钠水溶液的三口烧瓶中,并在室温(25℃)下搅拌10分钟。接着,在添加300g乙酸乙酯之后分离有机相,用水及饱和食盐水进行清洗之后进行了浓缩。将所得粗产物蒸馏纯化(5mmHG,外部温度100℃),从而得到26g目标化合物P1-4。

[0940] (P1-5的合成)

[0941] 在三口烧瓶中将20g (134mmol)的P1-4溶解于300gTHF及20gDMI(1,3-二甲基-2-咪唑啉酮)中,并冷却至-78℃。接着,使用注射器将50.6ml(134mmol)的n-BuLi(2.65M/己烷溶液)滴加并加入到所得反应液中,在滴加完成后,在-78℃下进一步搅拌30分钟。接着,使用滴液漏斗向上述搅拌后的反应液中滴加了将26.6g(89.3mmol)的P1-2溶解于50gTHF中而得的溶液。滴加完成后,将所得反应液升温至0℃并搅拌1小时。接着,将搅拌后的反应液添加到已放入1L己烷及500g饱和氯化铵水溶液的三口烧瓶中,并在室温(25℃)下搅拌30分钟。接着,分离有机相,用水及饱和食盐水清洗并进行了浓缩。将所得粗产物通过硅胶柱色谱法(展开剂:己烷/乙酸乙酯=20/1)进行纯化,从而得到19.5g目标化合物P1-5。

[0942] (P1-6的合成)

[0943] 在三口烧瓶将11.1g(37mmol)的P1-5溶解于60gTHF中,并冷却-78℃。接着,使用注射器将58ml(111mmol)的双(三甲基甲硅烷基)酰胺钠(NaHMDS)(1.9M/己烷溶液)滴加并加入到所得反应液中,滴加完成后,在-78℃下进一步搅拌30分钟。接着,将35g(111mmol)的NFSi(N-氟苯磺酰亚胺)一边分流一边添加到上述搅拌后的反应液中,并在-78℃下进一步搅拌2小时。接着,将搅拌后的反应液添加到已放入500g己烷及300g饱和氯化铵水溶液的三口烧瓶中,并在室温(25℃)下搅拌30分钟。接着,分离有机相,用水及饱和食盐水清洗并进行了浓缩。将所得粗产物通过硅胶柱色谱法(展开剂:己烷/乙酸乙酯=60/1)进行纯化,从而得到4.8g目标化合物P1-6。

[0944] (P-1的合成)

[0945] 在三口烧瓶中加入1.9g(5.7mmol)的P1-6,使其溶解于20g乙腈中,并冷却至0℃。接着,在上述三口烧瓶中添加0.85g(5.7mmol)的NaI,将温度升高至内温为40℃并搅拌1小时。接着,将内温设定为室温(25℃)之后,在上述三口烧瓶内的反应液中添加50g二氯甲烷及50g水,加入1.96g(5.7mmol)的TPS-Br(三苯基溴化铊),并进一步搅拌2小时。然后,提取有机层,用200g离子交换水清洗后蒸馏出溶剂。将所得油状粗生成物用二异丙基醚晶化,从而得到2.7g目标化合物(P-1)。

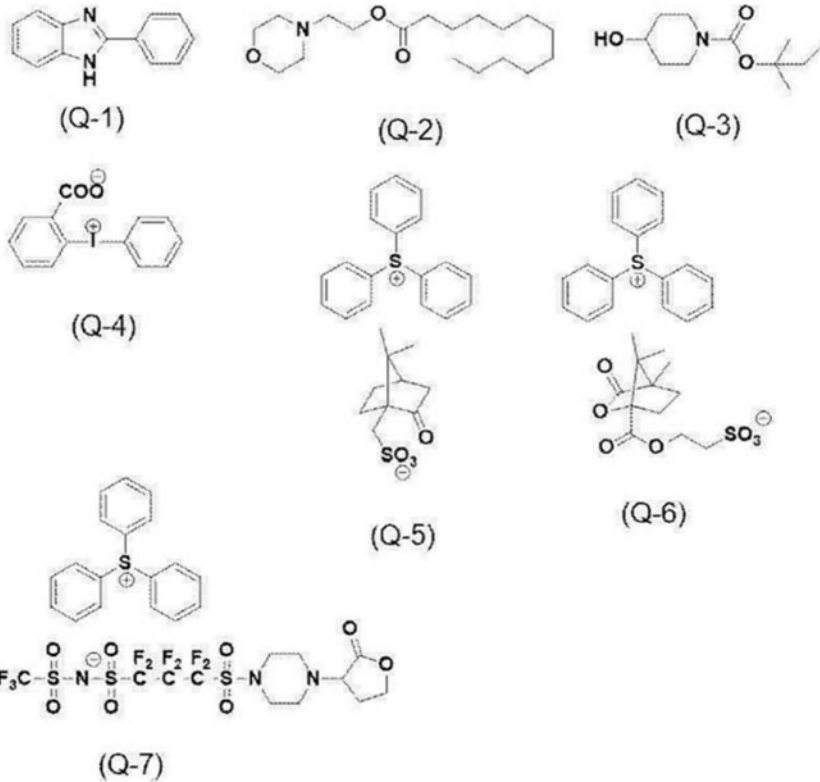
[0946] 通过与上述化合物(P-1)相同的合成方法合成了后述的化合物(P-2)~(P-14)、化合物(P-X)及化合物(P-Y)。

[0947] 另外,通过改变上述化合物(光产酸剂)的晶化次数,调节了后述的组合物的卤素系溶剂含量。

[0948] (酸扩散控制剂)

[0949] 以下示出表2、表4、表6及表8所示的酸扩散控制剂(Q-1~Q-7)的结构。

[0950] [化学式88]



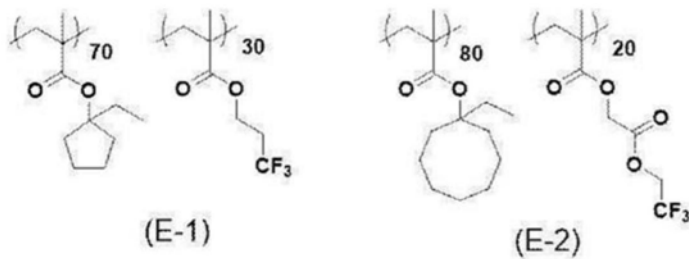
[0951]

[0952] (疏水性树脂)

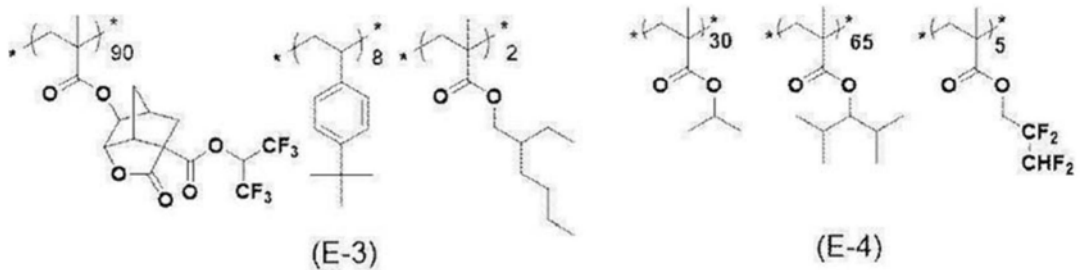
[0953] 示出表2所示的疏水性树脂(树脂E-1~E-4)的结构。

[0954] 另外,通过GPC(载流子:四氢呋喃(THF))测定了疏水性树脂的重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)(为聚苯乙烯换算量)。并且,通过¹³C-NMR测定了树脂的组成比(摩尔%)。

[0955] [化学式89]



[0956]



[0957] (溶剂)

[0958] 以下示出表2、表4、表6及表8所示的溶剂。

[0959] F-1:丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)

[0960] F-2:环己酮

[0961] F-3: γ -丁内酯

[0962] F-4: 丙二醇单甲醚 (PGME)

[0963] F-5: 2-庚酮

[0964] (表面活性剂)

[0965] 以下示出表4、表6及表8所示的表面活性剂。

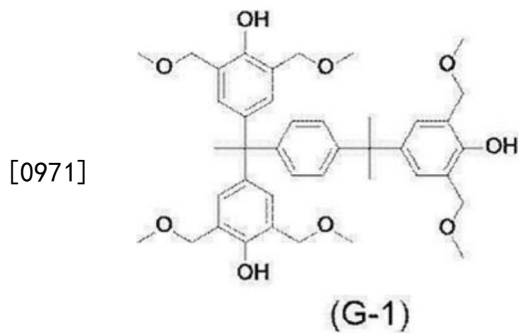
[0966] H-1: Megafac F176 (由DIC CORPORATION制造, 氟系表面活性剂)

[0967] H-2: Megafac R08 (由DIC CORPORATION制造, 氟及硅系表面活性剂)

[0968] (交联剂)

[0969] 以下示出表8所示的交联剂。

[0970] [化学式90]



[0972] [ArF曝光用抗蚀剂组合物的制备及图案形成]

[0973] (ArF曝光用抗蚀剂组合物的制备)

[0974] 混合表2所示的各种成分, 并将所得混合液按照首先通过孔径为50nm的聚乙烯制过滤器进行过滤, 接着通过孔径为10nm的尼龙制过滤器进行过滤, 最后通过孔径为5nm的聚乙烯制过滤器进行过滤的顺序进行了过滤。另外, 将上述的过滤设为1个循环, 如表3所示, 通过改变循环数来适当地调节金属原子的含量, 从而制备了感光化射线性或感放射性树脂组合物 (以下, 还称为抗蚀剂组合物)。在实施例及比较例中使用了所得抗蚀剂组合物。

[0975] [表3]

[0976]

表2	抗蚀剂组合物									
	酸分解性树脂		光产酸剂		酸扩散控制剂		疏水性树脂		溶剂	
	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]
Re-1	A-1	100	P-1	6	Q-1	5	E-1	5.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-2	A-2	100	P-2	7	Q-2	4	E-2	4	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-3	A-3	100	P-3	12	Q-3	5	E-3	3.5	F-1	2930
Re-4	A-4	100	P-4	11	Q-4	2	E-4	4	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-5	A-5	100	P-5	5	Q-1	3	E-1	4.5	F-1/F-5	2730/200
Re-6	A-6	100	P-6	16	Q-4	4	E-1	3	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-7	A-7	100	P-1	6	Q-5	2	E-1	3.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-8	A-8	100	P-6	8	Q-3/Q-6	6/4	E-1	6	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-9	A-9	100	P-7	6	Q-1	5	E-1	4	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-10	A-10	100	P-2	8	Q-4	2	E-1	4.5	F-1/F-5	2730/200
Re-11	A-11	100	P-3	9	Q-7	3	E-1	3.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-12	A-12	100	P-4	10	Q-4	4	E-2	3	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-13	A-13	100	P-5	8	Q-4/Q-5	3/3	E-2	4	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-14	A-14	100	P-1	7	Q-2	2	E-1	4.5	F-1/F-3	2530/400
Re-15	A-15	100	P-5	15	Q-4	6	E-3	3.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-16	A-16	100	P-1	12	Q-1	5	E-4	4	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-17	A-17	100	P-5	13	Q-1	4	E-2	4	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-18	A-18	100	P-1	5	Q-1/Q-5	2/1	E-1/E-2	2/2	F-1/F-4/F-3	1980/850/100
Re-19	A-19	100	P-3	7	Q-4	5	E-2	3	F-1/F-2	2000/930
Re-20	A-20	100	P-1/P-8	4/1	Q-4	3	E-1	4	F-1/F-3	2530/400
Re-21	A-21	100	P-9	6	Q-6	2	E-2	4.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-22	A-22	100	P-10	14	Q-2	6	E-1/E-3	3/2	F-1	2930
Re-23	A-23	100	P-11	8	Q-1/Q-4	5/2	E-4	3.5	F-1/F-4/F-3	1980/850/100

[0977]

[表4]

续表2	抗蚀剂组合物									
	酸分解性树脂		光产酸剂		酸扩散控制剂		疏水性树脂		溶剂	
	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]
Re-24	A-24	100	P-2	10	Q-4	4	E-1	4	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-25	A-25	100	P-6	7	Q-6	3	E-1	2.5	F-1/F-4	2530/400
Re-26	A-26	100	P-6	12	Q-4	5	E-1	2	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-27	A-27	100	P-12	9	Q-1	5	E-1	2.5	F-1/F-5	2830/100
Re-28	A-28	100	P-4	8	Q-1/Q-3	2/4	E-1	4	F-1/F-4	2030/900
Re-29	A-29	100	P-1	7	Q-1	3	E-1	2	F-1/F-3	2530/400
Re-30	A-30	100	P-1	9	Q-1	4	E-1	3.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-31	A-31	100	P-5	10	Q-2	5	E-1	4.5	F-1/F-2/F-4	1980/850/100
Re-32	A-32	100	P-13	13	Q-1/Q-7	1/5	E-1	5.5	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-33	A-33	100	P-1	5	Q-4	3	E-1	2	F-1/F-3	2830/100
Re-34	A-34	100	P-3	9	Q-1	2	E-1	5	F-1/F-2	1430/1500
Re-35	A-35	100	P-6	15	Q-4	1	E-1	3.5	F-1/F-4/F-3	1980/850/100
Re-36	A-36	100	P-4	20	Q-3	9	E-1	4	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-37	A-37	100	P-3	15	Q-1	7	E-1	3.5	F-1/F-4	2630/300
Re-38	A-38	100	P-5	5	Q-4	2	E-1	4.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-39	A-39	100	P-7	12	Q-1	3	E-4	3	F-1/F-2	1130/1800
Re-40	A-40	100	P-1	8	Q-3	2	E-3	1	F-1/F-4	2030/900
Re-41	A-1/A-15	50/50	P-4	6	Q-1	3	E-1	5.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-42	A-12/A-25	50/50	P-2	7	Q-3	2	E-2	3.5	F-1/F-2	1130/1800
Re-43	A-30/A-38	50/50	P-4	8	Q-3	4	E-3/E-4	3/3	F-1/F-4	2030/900
Re-44	A-51	100	P-1	6	Q-1	5	E-1	5.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-45	A-1	100	P-X	6	Q-1	5	E-1	5.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-46	A-51	100	P-X	6	Q-1	5	E-1	5.5	F-1/F-2/F-3	1980/850/100

[0979]

(卤素系溶剂含量的鉴定)

[0980]

通过以下方法鉴定实施例及比较例的抗蚀剂组合物中卤素系溶剂的含量。

[0981]

首先,从规定量的实施例及比较例的各个抗蚀剂组合物中蒸馏出溶剂并使其干燥,从而制成了干燥固体。此时,对于蒸馏出的溶剂(挥发性溶剂),根据沸点进一步进行蒸馏从而仅分离出卤化溶剂,并测定了其质量(质量A)。

[0982]

接着,将所得上述干燥固体溶解于电子级NMP中从而制备测定样品,并且使用由Agilent公司制造的GC系统7890B测定了上述测定样品中的卤素系溶剂的质量(质量B)。

[0983]

由通过上述各测定得到的卤素系溶剂的总量(质量A+质量B)换算求出了相对于抗

蚀剂组合物总质量的卤素系溶剂的含量(质量%)。

[0984] 以下示出由Agilent公司制造的GC系统7890B的详细条件。

[0985] 样品:将5g干燥固体溶解于20gNMP中而得的溶液

[0986] 管柱:HP-5(由Agilent公司制造)

[0987] 烤箱温度:40℃(保持3分钟)→(10℃/分钟)→240℃(保持16分钟)

[0988] 注入口温度:150℃

[0989] 检测器:FID, 250℃

[0990] 载气:He, 20kPa (40℃)

[0991] 注入量:1μL

[0992] (金属原子含量的鉴定)

[0993] 通过以下方法鉴定了实施例及比较例的抗蚀剂组合物中金属原子的含量。

[0994] 装置:三重四极电感耦合等离子体质谱仪(由Agilent公司制造的8800)

[0995] 溶剂:电子级N-甲基吡咯烷酮(NMP)

[0996] 载气:氦气

[0997] 补充气体:氦气/氧气的混合气体

[0998] 反应气体:氮/氨的混合气体

[0999] 另外,其他条件参考日本特开2006-184109号公报中的记载而设定。

[1000] (ArF曝光图案形成及评价)

[1001] <图案形成(1):正图案的形成>

[1002] 将有机防反射膜形成用组合物SOC9110D及含Si防反射膜形成用组合物HM9825涂布在硅晶片上,从而形成了防反射膜。在所得防反射膜上涂布抗蚀剂组合物,在100℃下历时60秒钟进行烘烤(PB:Prebake),从而形成了膜厚为100nm的抗蚀剂膜。

[1003] 针对所得晶片使用ArF准分子激光浸没扫描仪(由ASML公司制造;XT1700i, NA0.85, Annular, 外西格玛0.9, 内西格玛0.6),并通过线宽为100nm的1:1的线与空间图案的6%半色调掩模进行了曝光。使用超纯水作为液浸液。然后,将其在90℃下烘烤(PEB:Post Exposure Bake, 曝光后烘烤)了60秒。接着,作为显影液使用四甲基氢氧化铵水溶液(2.38质量%)旋覆浸没30秒而进行显影,并且用纯水进行冲洗,从而形成了线宽为100nm的1:1的线与空间(LS)图案。

[1004] <图案形成(2):负图案的形成>

[1005] 使用负型显影液(乙酸丁酯),然后通过使用甲基异丁基甲醇(MIBC)进行冲洗而形成了图案,除此以外,通过与图案形成(1)相同的方法实施了图案形成(2)。

[1006] <评价>

[1007] (图案线宽的测定)

[1008] 用测长扫描电子显微镜(SEM,由Hitachi, Ltd.制造的CG-4100)从图案上部对所得线与空间图案进行观察,测定50个点的线宽,并将其平均值设为图案的线宽。另外,将在此所得的测定值称为“未经时的图案线宽”。

[1009] (图案形成后的形状评价)

[1010] 用截面SEM(由Hitachi, Ltd.制造的S4800)对所得图案晶片的LS图案的形状进行观察,测定基板与图案所形成的角度X(°)(参考图1),通过下述评价标准实施了评价。

[1011] 《评价标准》

[1012] “3”:基板10与图案12在截面形状中所形成的角度X为87~93°

[1013] “2”:基板10与图案12在截面形状中所形成的角度X为94~100°

[1014] “1”:基板10与图案12在截面形状中所形成的角度X为101°以上

[1015] 另外,实用上优选评价为“2”以上。当评价为“3”时,所形成的图案的截面形状成为矩形形状,这是更优选的。

[1016] 将结果示于表3(表3中的[B]栏:“形状”)。

[1017] (图案形成后的缺陷评价)

[1018] 用Applied Materials公司制造的缺陷评价装置UVision5检查了所得图案晶片,并制作了缺陷MAP。之后使用SEMVision G4(由Applied Materials公司制造)获取缺陷图像,并计算出缺陷的实际数量(个)。另外,图案晶片产生的缺陷例如被观察为如图2及图3所示的图像。

[1019] 将结果示于表3(表3中的[C]栏:“图案形成后的缺陷数(个)”)。

[1020] (蚀刻后的形状评价)

[1021] 使用由Hitachi,Ltd.制造的蚀刻装置M8000,在下述蚀刻条件下对所得图案晶片中的抗蚀剂下层膜进行了蚀刻。首先,在下述蚀刻条件1下,将抗蚀剂上层膜作为掩模而对中间层(由上述含Si防反射膜形成用组合物质HM9825形成的膜。以下还称为“中间层HM9825”)进行加工,接着,在蚀刻条件2下,将中间层HM9825作为掩模而对抗蚀剂下层膜(由上述有机防反射膜形成用组合物质SOC9110D形成的膜。以下还称为“抗蚀剂下层膜SOC9110D”)进行了加工。用截面SEM(由Hitachi,Ltd.制造的S4800)对加工后的抗蚀剂下层膜SOC9110D的形状进行观察,并通过下述评价标准实施了评价。

[1022] (蚀刻条件1)

[1023] 蚀刻气体:CF₄,压力:20mTorr,施加功率:100mW/cm²

[1024] (蚀刻条件2)

[1025] 蚀刻气体:O₂,压力:20mTorr,施加功率:100mW/cm²

[1026] 《评价标准》

[1027] “2”:在截面形状中,光刻后的图案线宽与蚀刻后的图案线宽之差为10nm以下

[1028] “1”:在截面形状中,光刻后的图案线宽与蚀刻后的图案线宽之差大于10nm(通过蚀刻大幅减小线宽)。

[1029] 将结果示于表3(表3中的[D]栏:“蚀刻后的形状”)。

[1030] (蚀刻后缺陷性能)

[1031] 用Applied Materials公司制造的缺陷评价装置UVision5检查了通过上述步骤得到的蚀刻后的图案晶片,并制作了缺陷MAP。之后使用SEMVision G4(由Applied Materials公司制造)获取缺陷图像,并计算出缺陷的实际数量(个)。另外,图案晶片产生的缺陷例如被观察为如图2及图3所示的图像。

[1032] 将结果示于表3(表3中的[E]栏:“蚀刻后的缺陷数(个)”)。

[1033] (抗蚀剂组合物的经时稳定性评价)

[1034] 《经时保管抗蚀剂组合物后的图案线宽变化》

[1035] 在40℃下将实施例及比较例的各抗蚀剂组合物保管1个月后,通过上述的图案形

成(1)或图案形成方法(2)(参考表3)形成了线宽为100nm的1:1的线与空间图案。接着,用测长扫描电子显微镜(SEM,由Hitachi,Ltd.制造的CG-4100)从图案上部对所得线与空间图案进行观察,测定50个点的线宽,并将其平均值设为图案的线宽。另外,将在此所得的测定值称为“经时后的图案线宽”。

[1036] 根据由下述式(1)得到的图案线宽变化值,对抗蚀剂组合物的经时稳定性进行了评价。

[1037] 式(1):

[1038] 图案线宽变化值(nm) = |(经时后的图案线宽(nm)) - (未经时的图案线宽(nm))|

[1039] 将结果示于表3(表3中的[G]栏:“经过1个月后的线宽变化(nm)”)。

[1040] 《经时保管抗蚀剂组合物后的图案形成后缺陷评价》

[1041] 用Applied Materials公司制缺陷评价装置UVision5检查了由在40℃下保管1个月后的实施例及比较例的各抗蚀剂组合物形成的图案晶片,并制作了缺陷MAP。之后使用SEMVision G4(由Applied Materials公司制造)获取缺陷图像,并计算出缺陷的实际数量。另外,图案晶片中产生的缺陷例如被观察为如图2及图3所示的图像。

[1042] 将结果示于表3(表3中的[H]栏:“经过1个月后的缺陷数(个)”)。

[1043] 以下示出表3。

[1044] 表3中,在“卤素系溶剂的含量”栏中,“化合物的晶化次数”是指在合成化合物(光产酸剂)时通过晶化进行的纯化工序的次数。并且,“含量”是指卤素系溶剂相对于抗蚀剂组合物的总质量的含量。

[1045] 另外,已确认除二氯甲烷以外的卤素系溶剂为检测极限值以下。

[1046] 表3中,在“金属原子的含量”栏中,“过滤次数”是指将按照首先通过孔径为50nm的聚乙烯制过滤器进行过滤,接着通过孔径为10nm的尼龙制过滤器进行过滤,最后通过孔径为5nm的聚乙烯制过滤器进行过滤的顺序进行的过滤设为1个循环时的“循环数”。并且,“含量”是金属原子相对于抗蚀剂组合物的总质量的含量。

[1047] 表3中的[A]栏:示出了图案形成方法中,是否利用图案形成方法(1)或(2)中的任一方法实施了图案形成。

[1048] 表3中的[B]~[E]、[G]及[H]栏示出了上述评价方法的结果。

[1049] 表3中的[F]栏相当于从[E]栏中示出的蚀刻后的缺陷数(个)减去[C]栏中示出的图案形成后的缺陷数(个)而得的值。

[1050] 表3中的[I]栏相当于从[H]栏中示出的经过1个月后的缺陷数(个)减去[C]栏中示出的图案形成后的缺陷数(个)而得的值。

[1051] 表3中,在“卤素系溶剂的含量”栏及[金属原子的含量栏]中,ppt、ppb及ppm均为质量标准。

[1052] 另外,将卤素系溶剂相对于表3所示的各抗蚀剂组合物中的组合物总质量的含量(质量%)与卤素系溶剂相对于由上述各抗蚀剂组合物形成的烘烤(PB)后抗蚀剂膜中的膜总质量的含量(质量%)进行比较,结果卤素系溶剂相对于上述抗蚀剂膜中的膜总质量的含量与卤素系溶剂相对于上述抗蚀剂组合物中的组合物总质量的含量相比为20~100%的量。

[1053]

[表5]

表3	抗蚀剂 组合物	卤素系溶剂的含量		金属原子的含量		图案形 成方法 [A]	形状 [B]	图案形成后 的缺陷数[个] [C]	蚀刻后的 形状[D]	蚀刻后的缺 陷数[个][E]	蚀刻前后缺陷数 之差[个] [F] ([E]-[C])	经过1个月后 的线宽变化 [nm] [G]	经过1个月后 的缺陷数[个] [H]	经时引起的缺陷 劣化数[个][I] ([H]-[C])
		化合物(光产酸 剂)的晶化次数	含量	过滤 次数	含量									
实施例1	Re-1	1	32ppm	3	128ppt	(1)	3	121	2	263	142	3.2nm	2709	2588
实施例2	Re-1	2	8ppm	3	128ppt	(1)	3	130	2	286	156	1.3nm	789	659
实施例3	Re-1	3	360ppb	3	128ppt	(1)	3	137	2	237	100	<1nm	282	145
实施例4	Re-1	3	346ppb	5	0.5ppt	(1)	3	186	1	2857	2671	<1nm	378	192
实施例5	Re-1	3	245ppb	2	2ppb	(1)	3	230	2	580	350	<1nm	350	120
实施例6	Re-1	3	456ppb	1	28ppb	(1)	3	775	2	2625	1850	<1nm	911	136
实施例7	Re-2	3	421ppb	3	580ppt	(1)	3	175	2	377	202	<1nm	275	100
实施例8	Re-3	3	184ppb	3	220ppt	(1)	3	154	2	327	173	<1nm	183	29
实施例9	Re-4	3	248ppb	3	350ppt	(1)	3	160	2	340	180	<1nm	208	48
实施例10	Re-5	3	356ppb	3	12ppb	(1)	3	538	2	1744	1206	<1nm	715	177
实施例11	Re-6	2	5ppm	3	50ppt	(2)	3	50	2	88	38	2.5nm	572	522
实施例12	Re-6	2	5ppm	1	15ppb	(2)	3	620	2	2070	1450	2.4nm	1221	601
实施例13	Re-6	3	213ppb	3	50ppt	(2)	3	54	2	108	54	<1nm	183	129
实施例14	Re-7	3	278ppb	3	608ppt	(2)	3	187	2	433	246	<1nm	473	286
实施例15	Re-8	3	358ppb	3	98ppt	(2)	3	64	2	184	120	<1nm	263	199
实施例16	Re-9	3	120ppb	3	580ppt	(2)	3	189	2	432	243	<1nm	374	185
实施例17	Re-10	3	240ppb	3	792ppt	(2)	3	198	2	483	285	<1nm	431	233
实施例18	Re-11	3	678ppb	3	5ppb	(2)	3	320	2	1025	705	<1nm	615	295
实施例19	Re-12	1	22ppm	3	201ppt	(1)	3	157	2	300	143	<1nm	2555	2398
实施例20	Re-12	1	31ppm	1	18ppb	(1)	3	655	2	2379	1724	4.0nm	2932	2277

[1054]

[表6]

续表3	抗蚀剂组合物	卤素系溶剂的含量		金属原子的含量		图案形成方法 [A]	形状 [B]	图案形成后的缺陷数 [C]	蚀刻后的形状 [D]	蚀刻后的缺陷数 [个] [E]	蚀刻前后缺陷数之差 [个] [F] ([E]-[C])	经过1个月后的线宽变化 [nm] [G]	经过1个月后的缺陷数 [个] [H]	经时引起的缺陷劣化数 [个] [I] ([H]-[C])
		化合物(光产酸剂)的晶化次数	含量	过滤次数	含量									
实施例21	Re-12	3	546ppb	3	201ppt	(1)	3	153	2	307	154	<1nm	352	199
实施例22	Re-13	3	214ppb	3	346ppt	(1)	3	157	2	340	183	<1nm	277	120
实施例23	Re-14	3	123ppb	3	32ppt	(1)	3	32	2	87	55	<1nm	67	35
实施例24	Re-15	3	451ppb	3	505ppt	(1)	3	188	2	445	257	<1nm	381	193
实施例25	Re-16	1	48ppm	3	78ppt	(2)	3	58	2	147	89	4.6nm	4059	4001
实施例26	Re-16	2	3ppm	3	78ppt	(2)	3	43	2	115	72	2.7nm	927	884
实施例27	Re-16	3	46ppb	3	78ppt	(2)	3	40	2	110	70	<1nm	64	24
实施例28	Re-16	3	61ppb	2	4ppb	(2)	3	279	2	899	620	<1nm	338	59
实施例29	Re-16	3	169ppb	1	13ppb	(2)	3	557	2	1862	1305	<1nm	685	128
实施例30	Re-17	3	456ppb	3	18ppb	(2)	3	720	2	2500	1780	<1nm	1004	284
实施例31	Re-18	3	432ppb	3	9ppb	(2)	3	478	2	1320	842	<1nm	763	285
实施例32	Re-19	3	512ppb	3	189ppt	(2)	3	136	2	268	132	<1nm	239	103
实施例33	Re-20	3	247ppb	3	14ppb	(1)	3	504	2	1971	1467	<1nm	687	183
实施例34	Re-21	3	340ppb	3	26ppb	(1)	3	864	2	2797	1933	<1nm	1102	238
实施例35	Re-22	3	451ppb	3	2ppb	(1)	3	264	2	620	356	<1nm	529	265
实施例36	Re-23	3	412ppb	3	6ppb	(1)	3	389	2	1033	644	<1nm	673	284
实施例37	Re-24	3	258ppb	3	11ppb	(1)	3	548	2	1598	1050	<1nm	785	237
实施例38	Re-25	3	421ppb	3	863ppt	(1)	3	194	2	483	289	<1nm	449	255
实施例39	Re-26	3	356ppb	3	21ppb	(1)	3	845	2	2528	1683	<1nm	1139	294
实施例40	Re-27	3	512ppb	3	18ppb	(1)	3	694	2	2193	1499	<1nm	947	253

[1055]

[表7]

续表3	抗蚀剂组合物	卤素系溶剂的含量		金属原子的含量		图案形成方法 [A]	形状 [B]	图案形成后的缺陷数 [个][C]	蚀刻后的形状 [D]	蚀刻后的缺陷数 [个][E]	蚀刻前后缺陷数之差 [个] (E)-[C]	经过1个月后的线宽变化 [nm] [G]	经过1个月后缺陷数 [个] [H]	经时引起的缺陷劣化数 [个][I] (H)-[C]
		化合物(光产酸剂)的晶化次数	含量	过滤次数	含量									
实施例41	Re-28	3	426ppb	3	28ppb	(1)	3	903	2	2770	1867	<1nm	1188	285
实施例42	Re-29	3	417ppb	3	13ppb	(1)	3	536	2	1736	1200	<1nm	779	243
实施例43	Re-30	3	235ppb	3	24ppb	(1)	3	2502	2	2502	1748	<1nm	976	222
实施例44	Re-31	3	258ppb	3	16ppb	(1)	3	600	2	2105	1505	<1nm	857	257
实施例45	Re-32	3	222ppb	3	15ppb	(1)	3	536	2	2036	1500	<1nm	773	237
实施例46	Re-33	3	169ppb	3	5ppb	(1)	3	388	2	1080	692	<1nm	622	234
实施例47	Re-34	3	487ppb	3	11ppb	(1)	3	502	2	1504	1002	<1nm	773	271
实施例48	Re-35	3	287ppb	3	21ppb	(1)	3	812	2	2502	1690	<1nm	1104	292
实施例49	Re-36	3	265ppb	3	17ppb	(1)	3	603	2	2012	1409	<1nm	876	273
实施例50	Re-37	3	354ppb	3	29ppb	(1)	3	966	2	2952	1986	<1nm	1229	263
实施例51	Re-38	3	154ppb	3	8ppb	(1)	3	483	2	1284	801	<1nm	716	233
实施例52	Re-39	3	46ppb	3	560ppt	(1)	3	163	2	449	286	<1nm	321	158
实施例53	Re-40	3	58ppb	3	782ppt	(1)	3	178	2	455	277	<1nm	325	147
实施例54	Re-41	3	146ppb	3	985ppt	(1)	3	199	2	484	285	<1nm	493	294
实施例55	Re-42	3	356ppb	3	712ppt	(1)	3	175	2	428	253	<1nm	410	235
实施例56	Re-43	3	288ppb	3	2ppb	(1)	3	234	2	555	321	<1nm	511	277
实施例57	Re-44	1	38ppm	3	58ppb	(1)	3	1480	2	4285	2805	4.2nm	4028	2548
实施例58	Re-44	3	458ppb	3	58ppb	(1)	3	1277	2	5127	3850	<1nm	1565	288
比较例1	Re-1	0	98ppm	3	128ppt	(1)	3	143	2	285	142	11nm	15366	15223
比较例2	Re-1	5	320ppt	3	128ppt	(1)	1	807	1	8249	7442	2.8nm	1307	500
比较例3	Re-45	3	132ppm	3	146ppt	(1)	3	155	2	414	259	12nm	17545	17390
比较例4	Re-46	3	124ppm	3	60ppb	(1)	3	1544	1	10101	8557	12nm	20882	19338

[1056] 从表3的结果可知, 实施例的抗蚀剂组合物中, 所形成的图案的截面形状的矩形性优异(“形状”: 参考[B栏]), 即使在制备抗蚀剂组合物之后经时使用该组合物, 所形成的图

案的线宽尺寸也不易发生变动(“经过1个月后的线宽变化”:参考[G栏])。另外,可知根据实施例的抗蚀剂组合物,也能够减少经时引起的缺陷劣化数([参考I栏])。

[1057] 并且,从表3的结果可知,当抗蚀剂组合物中的卤素系溶剂的含量相对于组合物的总质量为1质量ppb以上且10质量ppm以下时(优选为1质量ppb以上且1质量ppm以下的情况),能够更加减少经过1个月后的线宽变化(参考[G栏])及经时引起的缺陷劣化数(参考[I栏])。

[1058] 并且,从表3的结果可知,当抗蚀剂组合物含有金属原子并且上述金属原子的含量相对于组合物的总质量为1质量ppt以上且30质量ppb以下时(优选为1质量ppt以上且10质量ppb以下,更优选为1质量ppt以上且1000质量ppt以下的情况,尤其优选为1质量ppt以上且500质量ppt以下的情况),所形成的图案的耐蚀刻性优异(参考[D栏]),并且在将上述图案作为掩模而蚀刻的硅晶片上不易产生缺陷(参考[F栏])。

[1059] 从表3的结果可知,比较例的抗蚀剂组合物不满足期望的要求。

[1060] [KrF曝光用抗蚀剂组合物的制备及图案形成]

[1061] (KrF曝光用抗蚀剂组合物的制备)

[1062] <抗蚀剂组合物Re-101的制备>

[1063] 混合表4所示的各种成分,并将所得混合液按照首先通过孔径为50nm的聚乙烯制过滤器进行过滤,接着通过孔径为10nm的尼龙制过滤器进行过滤,最后通过孔径为5nm的聚乙烯制过滤器进行过滤的顺序进行了过滤。另外,将上述的过滤设为1个循环,通过进行表5所示的循环数,适当地调节金属原子的含量,从而制备了抗蚀剂组合物Re-101。

[1064] <抗蚀剂组合物Re-102的制备>

[1065] 混合表4所示的各种成分,接着用孔径为0.1 μ m的聚乙烯制过滤器对所得混合液进行了过滤。另外,通过进行表3所示的次数的上述过滤,适当地调节金属原子的含量,从而制备了抗蚀剂组合物Re-102。

[1066] <抗蚀剂组合物Re-103~Re-107的制备>

[1067] 混合表4所示的各种成分,接着用孔径为0.1 μ m的聚乙烯制过滤器对所得混合液进行了过滤。另外,通过进行表3所示的次数的上述过滤,适当地调节金属原子的含量,从而制备了抗蚀剂组合物Re-103~Re-107。

[1068] [表8]

表4	抗蚀剂组合物									
	酸分解性树脂		光产酸剂		酸扩散控制剂		表面活性剂		溶剂	
	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]
[1069] Re-101	A-41	100	P-8	6	Q-1	5	H-1	0.2	F-1/F-2/F-3	1980/850/100
Re-102	A-42	100	P-14	4	Q-2	4	H-1	0.2	F-1/F-4	2530/400
Re-103	A-43	100	P-9	5	Q-3	5	H-2	0.2	F-1	2930
Re-104	A-44	100	P-14	7	Q-4	2	H-2	0.2	F-1/F-3	2530/400
Re-105	A-47	100	P-2	8	Q-3	4	H-1	0.2	F-1/F-4/F-5/F-3	2517/190/190/33
Re-106	A-49	100	P-8/P-9	1/5	Q-3	6	H-1	0.2	F-1/F-2	2000/930
Re-107	A-41	100	P-Y	5	Q-1	5	H-1	0.2	F-1/F-2/F-3	1980/850/100

[1070] (卤素系溶剂含量的鉴定)

[1071] 通过与上述实施例1相同的方法,对实施例及比较例的卤素系溶剂的含量进行了鉴定。将结果示于表5。

[1072] (金属原子含量的鉴定)

[1073] 通过与上述实施例1相同的方法,对实施例及比较例的金属原子的含量进行了鉴定。将结果示于表5。

[1074] (KrF曝光图案形成及评价)

[1075] <图案形成(3):正图案的形成>

[1076] 使用由Tokyo Electron Limited制造的旋涂机“ACT-8”,在实施了六甲基二硅氮烷处理的Si基板(由Advanced Materials Technology公司制造)上不设置防反射层而涂布所制备的抗蚀剂组合物,并且在130℃下烘烤(PB)60秒,从而形成了膜厚为3μm的正型抗蚀剂膜。

[1077] 针对该抗蚀剂膜,使用KrF准分子激光扫描仪(由ASML制造,PAS5500/850C波长248nm),通过具有像缩小投影曝光后的空间图案为250nm、线图案为1μm这样的线与空间图案的掩模,在NA(开口数)=0.68、 $\sigma=0.60$ 的曝光条件下进行了图案曝光。照射后,在130℃下烘烤(PEB)60秒,使用2.38质量%的四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液浸渍60秒之后,用水冲洗30秒并进行了干燥。

[1078] (评价)

[1079] 对于图案形成后的形状([B]栏)、图案形成后的缺陷数(个)([C]栏)及经过1个月后的线宽变化(nm)([G]栏),通过与ArF曝光时相同的方法进行了评价。

[1080] <图案形成(4):正图案的形成>

[1081] 使用由Tokyo Electron Limited制造的旋涂机Mark8,在涂布有60nm的防反射膜(由Brewer Science制造的DUV42)的基板上均匀地进行涂布,在130℃下烘烤(PB)60秒,从而形成了膜厚为400nm的正型抗蚀剂膜。

[1082] 针对该抗蚀剂膜,使用KrF准分子激光扫描仪(由ASML制造,PAS5500/850C波长248nm),在NA=0.68、 $\sigma=0.60$ 的曝光条件下,用150nmLS的掩模形成了线与空间图案。照射后,在130℃下烘烤(PEB)60秒,使用2.38质量%的四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液浸渍60秒之后,用水冲洗30秒并进行了干燥,从而得到150nmLS的LS图案。

[1083] (评价)

[1084] 对于图案形成后的形状([B]栏)、图案形成后的缺陷数(个)([C]栏)、“蚀刻后的形状”([D]栏)、“蚀刻后的缺陷数(个)”([E]栏)、“经过1个月后的线宽变化(nm)”([G]栏)及“经过1个月后的缺陷数(个)”([H]栏),通过与ArF曝光时相同的方法进行了评价。其中,作为缺陷评价装置,使用了由SOKUDO公司制造的Complus,作为检查装置,使用了SEMVision G3(由Applied Materials公司制造)。并且,作为蚀刻装置,使用由Plasma System制造的平行平板型反应离子蚀刻装置DES-245R,通过上述的蚀刻条件2得到了蚀刻后的图案。

[1085] <图案形成(5):正图案的形成>

[1086] 使用由Tokyo Electron Limited制造的旋涂机“ACT-8”,在实施了六甲基二硅氮烷处理的Si基板(由Advanced Materials Technology公司制造)上不设置防反射层而涂布所制备的抗蚀剂组合物,并且在130℃下烘烤(PB)60秒,从而形成了膜厚为10μm的正型抗蚀剂膜。

[1087] 针对该抗蚀剂膜,使用KrF准分子激光扫描仪(由ASML制造,PAS5500/850C波长248nm),通过具有像缩小投影曝光后的空间图案为3μm、间距为33μm这样的线与空间图案的掩模,在NA(开口数)=0.68、 $\sigma=0.60$ 的曝光条件下进行了图案曝光。照射后,在130℃下烘

烤(PEB)60秒,使用2.38质量%的四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液浸渍60秒之后,用水冲洗30秒并进行了干燥。

[1088] (评价)

[1089] 对于图案形成后的形状([B]栏)、图案形成后的缺陷数(个)([C]栏)及经过1个月后的线宽变化(nm)([G]栏),通过与ArF曝光时相同的方法进行了评价。

[1090] 以下示出表5。

[1091] 表5中,在“卤素系溶剂的含量”栏中,“化合物的晶化次数”是指在合成化合物(光产酸剂)时通过晶化进行的纯化工序的次数。并且,“含量”是指卤素系溶剂相对于抗蚀剂组合物的总质量的含量。

[1092] 另外,已确认除二氯甲烷以外的卤素系溶剂为检测极限值以下。

[1093] 表5中,在“金属原子的含量”栏中,对于抗蚀剂组合物Re-101,“过滤次数”是指将按照首先通过孔径为50nm的聚乙烯制过滤器进行过滤,接着通过孔径为10nm的尼龙制过滤器进行过滤,最后通过孔径为5nm的聚乙烯制过滤器进行过滤的顺序进行的过滤设为1个循环时的“循环数”,对于抗蚀剂组合物Re-102~Re-107,“过滤次数”是指通过孔径为0.1 μ m的聚乙烯制过滤器进行了过滤的过滤次数。并且,“含量”是金属原子相对于抗蚀剂组合物的总质量的含量。

[1094] 表5中的[A]栏:示出了图案形成方法中,是否利用图案形成方法(3)~(5)中的任一方法实施了图案形成。

[1095] 表5中的[B]~[I]栏具有与在ArF曝光时实施的评价相同的含义,并且具体评价方法如上所述。

[1096] 表5中的“-”表示未测定。

[1097] 表5中,在“卤素系溶剂的含量”栏及[金属原子的含量栏]中,ppt、ppb及ppm均为质量标准。

[1098] 另外,将卤素系溶剂相对于表5所示的各抗蚀剂组合物中的组合物总质量的含量(质量%)与卤素系溶剂相对于由上述各抗蚀剂组合物形成的烘烤(PB)后抗蚀剂膜中的膜总质量的含量(质量%)进行比较,结果卤素系溶剂相对于上述抗蚀剂膜中的膜总质量的含量与卤素系溶剂相对于上述抗蚀剂组合物中的组合物总质量的含量相比为60~100%的量。

[1099]

[表9]

表5	抗蚀剂组合物	卤素系溶剂的含量		金属原子的含量		图案形成方法 [A]	形状 [B]	图案形成后的缺陷数 [个] [C]	蚀刻后的形状 [D]	蚀刻后的缺陷数 [个] [E]	蚀刻前后缺陷数之差 [个] [F] ([E]-[C])	经过1个月后的线宽变化 [nm] [G]	经过1个月后的缺陷数 [个] [H]	经时引起的缺陷劣化数 [个] [I] ([H]-[C])
		化合物(光产酸剂)的晶化次数	含量	过滤次数	含量									
实施例101	Re-101	3	46ppb	3	860ppt	(4)	2	198	2	456	258	<1nm	286	88
实施例102	Re-102	3	215ppb	3	21ppb	(5)	2	789	-	-	-	<1nm	-	-
实施例103	Re-103	3	351ppb	3	9ppb	(3)	2	480	-	-	-	<1nm	-	-
实施例104	Re-104	3	178ppb	3	16ppb	(3)	2	654	-	-	-	<1nm	-	-
实施例105	Re-105	3	442ppb	3	19ppb	(3)	2	668	-	-	-	<1nm	-	-
实施例106	Re-106	3	316ppb	3	12ppb	(3)	2	523	-	-	-	<1nm	-	-
比较例101	Re-107	3	102ppm	3	978ppt	(3)	2	185	-	-	-	15nm	-	-

[1100] 从表5的结果可知,由实施例的抗蚀剂组合物形成的图案的截面形状的矩形性优异(“形状”:参考[B栏]),并且,即使在制备抗蚀剂组合物之后经时使用该组合物,所形成

的图案的线宽尺寸也不易发生变动(“经过1个月后的线宽变化”:参考[G栏])。

[1101] 从表5的结果可知,比较例的抗蚀剂组合物不满足期望的要求。

[1102] [EUV曝光用抗蚀剂组合物的制备及图案形成]

[1103] (EUV曝光用抗蚀剂组合物的制备)

[1104] <抗蚀剂组合物Re-201~Re-203的制备>

[1105] 混合表6所示的各种成分,并将所得混合液按照首先通过孔径为50nm的聚乙烯制过滤器进行过滤,接着通过孔径为10nm的尼龙制过滤器进行过滤,最后通过孔径为5nm的聚乙烯制过滤器进行过滤的顺序进行了过滤。另外,通过调节上述过滤的次数,适当地调节金属原子的含量,从而制备了抗蚀剂组合物Re-201~Re-203。

[1106] [表10]

表6	抗蚀剂组合物									
	酸分解性树脂		光产酸剂		酸扩散控制剂		表面活性剂		溶剂	
	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]
Re-201	A-48	100	P-7	15	Q-1	2	H-1	0.2	F-1/F-4	2530/400
Re-202	A-50	100	P-12	15	Q-4	1	H-1	0.2	F-1/F-4	2530/400
Re-203	A-48	100	P-X	15	Q-1	2	H-1	0.2	F-1/F-4	2530/400

[1108] (卤素系溶剂含量的鉴定)

[1109] 通过与上述实施例1相同的方法,对实施例及比较例的卤素系溶剂的含量进行了鉴定。将结果示于表7。

[1110] (金属原子含量的鉴定)

[1111] 通过与上述实施例1相同的方法,对实施例及比较例的金属原子的含量进行了鉴定。将结果示于表7。

[1112] (EUV曝光图案形成及评价)

[1113] <图案形成(6):正图案的形成>

[1114] 在硅晶片上涂布AL412(由Brewer Science公司制造),在205℃下烘烤60秒,从而形成了膜厚为30nm的下层膜。在其上涂布表6所示的抗蚀剂组合物,在120℃下烘烤(PB)60秒,从而形成了膜厚为30nm的正型抗蚀剂膜。

[1115] 针对该抗蚀剂膜,使用EUV曝光装置(Exitech Corporation制造、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、外西格玛0.68、内西格玛0.36)进行了图案照射。另外,作为掩膜版(reticle),使用了线尺寸=40nm,并且、线:间距=1:1的掩模。

[1116] 将曝光后的抗蚀剂膜在120℃下烘烤(PEB)60秒之后,用四甲基氢氧化铵水溶液(TMAH,2.38质量%)显影30秒,接着用纯水冲洗了30秒。使硅晶片以4000rpm的转速旋转30秒,进一步在90℃下烘烤60秒,从而得到间距为80nm、线宽为40nm(空间宽度为40nm)的线与空间图案。

[1117] <图案形成(7):负图案的形成>

[1118] 使用负型显影液(乙酸丁酯)进行了图案形成,除此以外,以与图案形成(6)相同的方法实施了图案形成(7)。

[1119] (评价)

[1120] 对于图案形成后的形状([B]栏)、图案形成后的缺陷数(个)([C]栏)、“经过1个月后的线宽变化(nm)”([G]栏)及“经过1个月后的缺陷数(个)”([H]栏),通过与ArF曝光时相

同的方法进行了评价。

[1121] 以下示出表7。

[1122] 表7中,在“卤素系溶剂的含量”栏中,“化合物的晶化次数”是指在合成化合物(光产酸剂)时通过晶化进行的纯化工序的次数。并且,“含量”是指卤素系溶剂相对于抗蚀剂组合物的总质量的含量。

[1123] 另外,已确认除二氯甲烷以外的卤素系溶剂为检测极限值以下。

[1124] 表7中,在“金属原子的含量”栏中,“过滤次数”是指将按照首先通过孔径为50nm的聚乙烯制过滤器进行过滤,接着通过孔径为10nm的尼龙制过滤器进行过滤,最后通过孔径为5nm的聚乙烯制过滤器进行过滤的顺序进行的过滤设为1个循环时的“循环数”。并且,“含量”是金属原子相对于抗蚀剂组合物的总质量的含量。

[1125] 表7中的[A]栏:示出了图案形成方法中,是否利用图案形成方法(6)或(7)中的任一方法实施了图案形成。

[1126] 表7中的[B]~[I]栏具有与在ArF曝光时实施的评价相同的含义,并且具体评价方法如上所述。

[1127] 表7中的“-”表示未测定。

[1128] 表7中,在“卤素系溶剂的含量”栏及[金属原子的含量栏]中,ppt、ppb及ppm均为质量标准。

[1129] 另外,将卤素系溶剂相对于表7所示的各抗蚀剂组合物中的组合物总质量的含量(质量%)与卤素系溶剂相对于由上述各抗蚀剂组合物形成的烘烤(PB)后抗蚀剂膜中的膜总质量的含量(质量%)进行比较,结果卤素系溶剂相对于上述抗蚀剂膜中的膜总质量的含量与卤素系溶剂相对于上述抗蚀剂组合物中的组合物总质量的含量相比为20~100%的量。

[1130] [表11]

表7	抗蚀剂组合物	卤素系溶剂的含量		金属原子的含量		图案形成方法 [A]	形状 [B]	图案形成后的缺陷数 [个] [C]	蚀刻后的形状 [D]	蚀刻后的缺陷数 [个] [E]	蚀刻前后缺陷数之差 [个] [F] ([E]-[C])	经过1个月后的线宽变化 [nm] [G]	经过1个月后的缺陷数 [个] [H]	经时引起的缺陷劣化数 [个] [I] ([H]-[C])
		化合物(光产酸剂)的晶化次数	含量	过滤次数	含量									
[1131] 实施例201	Re-201	3	222ppb	3	320ppt	(6)	2	94	-	-	-	<1nm	369	275
实施例202	Re-202	3	189ppb	3	684ppt	(7)	2	128	-	-	-	<1nm	392	264
比较例201	Re-203	3	213ppm	3	300ppt	(6)	2	167	-	-	-	6nm	18664	18497

[1132] 从表7的结果可知,由实施例的抗蚀剂组合物形成的图案的截面形状的矩形性优异(“形状”:参考[B栏]),并且,即使在制备抗蚀剂组合物之后经时使用该组合物,所形成的图案的线宽尺寸也不易发生变动(“经过1个月后的线宽变化”:参考[G栏])。另外,可知根据实施例的抗蚀剂组合物,也能够抑制经时引起的缺陷劣化数([参考I栏])。

[1133] 从表7的结果可知,比较例的抗蚀剂组合物不满足期望的要求。

[1134] [EB曝光用抗蚀剂组合物的制备及图案形成]

[1135] (EB曝光用抗蚀剂组合物的制备)

[1136] <抗蚀剂组合物Re-301~Re-303的制备>

[1137] 混合表8所示的各种成分,用具有0.03 μ m的细孔尺寸的聚四氟乙烯过滤器对所得混合液进行了过滤。另外,通过调节上述过滤的次数,适当地调节金属原子的含量,从而制备了抗蚀剂组合物Re-301~Re-303。

[1138] [表12]

表8	抗蚀剂组合物											
	酸分解性树脂		光产酸剂		酸扩散控制剂		表面活性剂		交联剂		溶剂	
	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]	种类	含量 [质量份]
[1139] Re-301	A-45	100	P-5	12	Q-1	2	H-1	0.2	G-1	20	F-I/F-4	2530/400
Re-302	A-46	100	p-11	12	Q-3	1	H-1	0.2	-	-	F-I/F-4	2530/400
Re-303	A-46	100	P-X	12	Q-1	2	H-1	0.2	-	-	F-I/F-4	2530/400

[1140] (卤素系溶剂含量的鉴定)

[1141] 通过与上述实施例1相同的方法,对实施例及比较例的卤素系溶剂的含量进行了鉴定。将结果示于表9。

[1142] (金属原子含量的鉴定)

[1143] 通过与上述实施例1相同的方法,对实施例及比较例的金属原子的含量进行了鉴定。将结果示于表9。

[1144] (EB曝光图案形成及评价)

[1145] <图案形成(8)>:

[1146] 在6英寸晶片上使用由Tokyo Electron Limited制造的旋涂机Mark8涂布表8所示的抗蚀剂组合物,在110℃下,在热板上烘烤(PB)90秒,从而得到膜厚为80nm的抗蚀剂膜。

[1147] 使用电子束描绘装置(由ELIONIX INC.公司制造;ELS-7500,加速电压为50KeV)对该抗蚀剂膜进行了图案照射。另外,作为掩膜版(reticle),使用了线尺寸=100nm,并且线:空间=1:1的掩模。照射后,在110℃下,在热板上烘烤(PEB)90秒,在作为显影液的2.38质量%的四甲基氢氧化铵水溶液中浸渍60秒之后,用纯水冲洗30秒并进行干燥,从而得到间距为100nm、线宽为100nm(空间宽度为100nm)的线与空间图案。

[1148] (评价)

[1149] 对于图案形成后的形状([B]栏)、图案形成后的缺陷数(个)([C]栏)及经过1个月后的线宽变化(nm)([G]栏),通过与ArF曝光时相同的方法进行了评价。

[1150] 以下示出表9。

[1151] 表9中,在“卤素系溶剂的含量”栏中,“化合物的晶化次数”是指在合成化合物(光产酸剂)时通过晶化进行的纯化工序的次数。并且,“含量”是指卤素系溶剂相对于抗蚀剂组合物的总质量的含量。

[1152] 另外,已确认除二氯甲烷以外的卤素系溶剂为检测极限值以下。

[1153] 表9中,在“金属原子的含量”栏中,“过滤次数”是指通过具有0.03μm的细孔尺寸的聚四氟乙烯过滤器进行了过滤的过滤次数。并且,“含量”是金属原子相对于抗蚀剂组合物的总质量的含量。

[1154] 表9中的[A]栏:示出了图案形成方法中,利用图案形成方法(8)的方法实施了图案形成的情况。

[1155] 表9中的[B]~[I]栏具有与在ArF曝光时实施的评价相同的含义,并且具体评价方法如上所述。

[1156] 表9中的“-”表示未测定。

[1157] 表9中,在“卤素系溶剂的含量”栏及[金属原子的含量栏]中,ppt、ppb及ppm均为质量标准。

[1158] 另外,将卤素系溶剂相对于表9所示的各抗蚀剂组合物中的组合物总质量的含量(质量%)与卤素系溶剂相对于由上述各抗蚀剂组合物形成的烘烤(PB)后抗蚀剂膜中的膜总质量的含量(质量%)进行比较,结果卤素系溶剂相对于上述抗蚀剂膜中的膜总质量的含量与卤素系溶剂相对于上述抗蚀剂组合物中的组合物总质量的含量相比为20~100%的量。

[1159] [表13]

[1160]

表9	抗蚀剂组合物	卤素系溶剂的含量		金属原子的含量		图案形成方法 [A]	图案形状 [B]	图案形成后的缺陷数 [个] [C]	蚀刻后的形状 [D]	蚀刻后的缺陷数 [个] [E]	蚀刻前后缺陷数之差 [个] [F] ((E)-[C])	经过1个月后的线宽变化 [nm] [G]	经过1个月后的缺陷数 [个] [H]	经时引起的缺陷劣化数 [个] [I] ((H)-[C])
		化合物(光产酸剂)的晶化次数	含量	过滤次数	含量									
实施例301	Re-301	3	211ppb	3	456ppt	(8)	2	246	-	-	-	<1nm	-	-
实施例302	Re-302	3	135ppb	3	189ppt	(8)	2	187	-	-	-	<1nm	-	-
比较例301	Re-303	3	213ppm	3	258ppt	(8)	2	341	-	-	-	16nm	-	-

[1161] 从表9的结果可知,由实施例的抗蚀剂组合物形成的图案的截面形状的矩形性优异(“形状”:参考[B栏]),并且,即使在制备抗蚀剂组合物之后经时使用该组合物,所形成的图案的线宽尺寸也不易发生变动(“经过1个月后的线宽变化”:参考[G栏])。

[1162] 从表9的结果可知,比较例的抗蚀剂组合物不满足期望的要求。

[1163] 符号说明

[1164] 10-图案,X-角度。

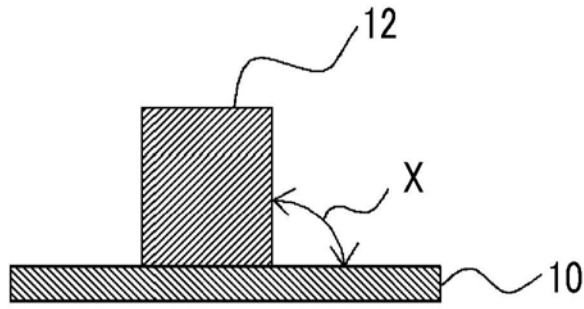


图1

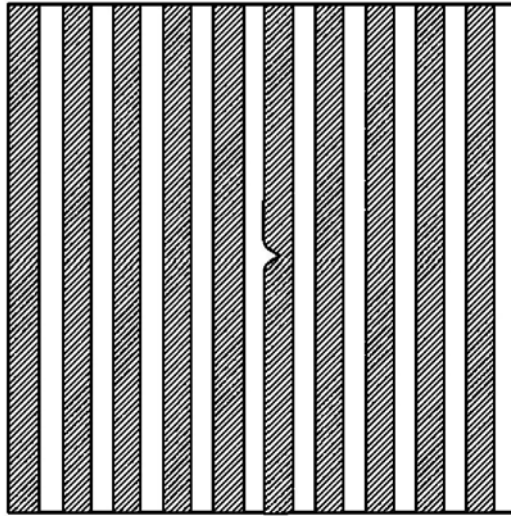


图2

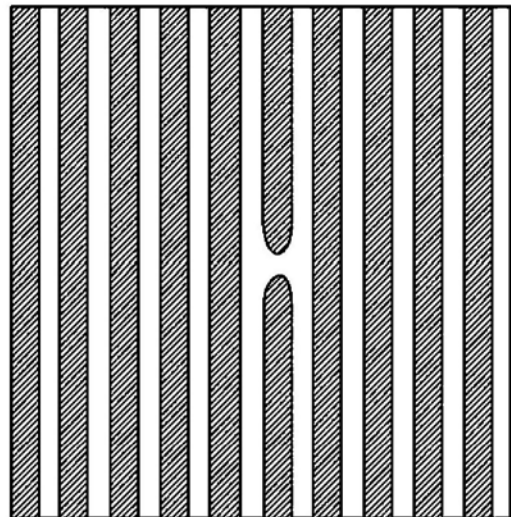


图3