



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120266060 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 04

(21) 申请号 202480004908.1

(22) 申请日 2024.02.27

(30) 优先权数据

2023-029806 2023.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2024/007065 2024.02.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/181434 JA 2024.09.06

(71) 申请人 JSR株式会社

地址 日本东京港区东新桥一丁目9番2号

(72) 发明人 根本龙一 三田伦广 西井厚登

稻见甫

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 张娜 杨泽

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

权利要求书6页 说明书73页

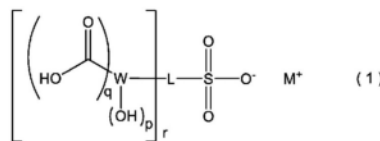
(54) 发明名称

感放射线性组合物、图案形成方法及感放射线性酸产生剂

(57) 摘要

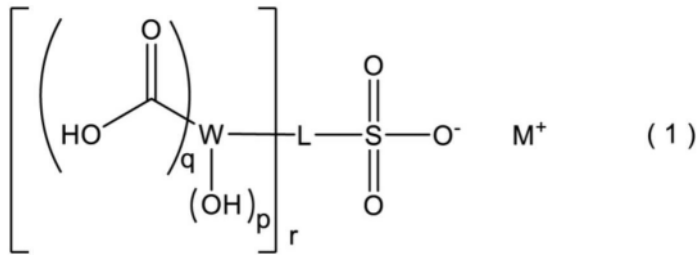
本发明提供一种感放射线性组合物、图案形成方法及感放射线性酸产生剂,所述感放射线性组合物能够形成可以充分的水平发挥灵敏度、LWR、图案矩形性、显影缺陷性能、EL、CDU及图案圆形性的抗蚀剂膜。一种感放射线性组合物,含有:下述式(1)所表示的镧盐化合物、包含具有酸解离性基的结构单元的聚合物、及溶剂。(式(1)中,W为具有至少一个环结构的碳数3~40的有机基。L为(r+1)价连结基,r为1~3的整数。关于p及q,在r为1时,p、q均为1~3的整数,在r为2~3时,多个p、q分别为0~3的整数。其中,在r为2~3的情况下,多个p中的至少一个为1以上,多个q中的至少一个为1以上。M⁺为一价镧阳离子。)

CN 120266060 A



1. 一种感放射性组合物, 含有:
 下述式 (1) 所表示的镧盐化合物、
 包含具有酸解离性基的结构单元的聚合物、及
 溶剂。

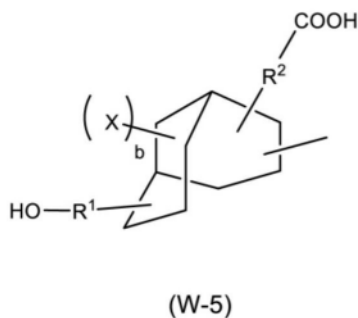
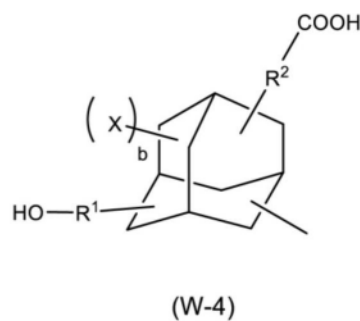
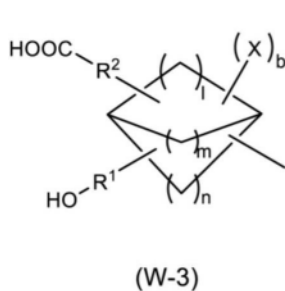
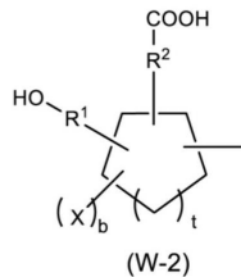
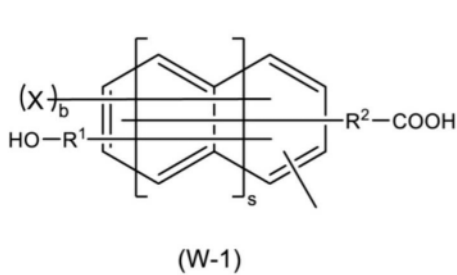
[化1]



(式 (1) 中, W 为具有至少一个环结构的碳数 3 ~ 40 的有机基。L 为 (r+1) 价连结基, r 为 1 ~ 3 的整数。关于 p 及 q, 在 r 为 1 时, p、q 均为 1 ~ 3 的整数, 在 r 为 2 ~ 3 时, 多个 p、q 分别为 0 ~ 3 的整数。其中, 在 r 为 2 ~ 3 的情况下, 多个 p 中的至少一个为 1 以上, 多个 q 中的至少一个为 1 以上。M⁺ 为一价镧阳离子。)

2. 根据权利要求 1 所述的感放射性组合物, 其中, 所述式 (1) 中的部分结构 “-W(OH)_p(COOH)_q” 包含选自由下述式 (W-1) ~ 式 (W-5) 所表示的基所组成的群组中的一个以上的基。

[化2]



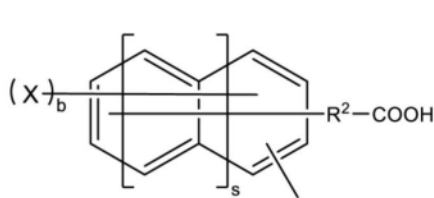
(式中, s 为0~2的整数, t 为1~3的整数。1、 m 、 n 分别独立地为1~6的整数。 X 为氢原子、碳数1~12的有机基、氰基、羟基或卤素原子。 b 为1~10的整数。在 b 为2以上的情况下, 多个 X 可分别相同也可不同。 R^1 、 R^2 相互相同或不同地为单键或二价有机基。)

3. 根据权利要求1所述的感放射性组合物, 其中, 所述式(1)中的部分结构

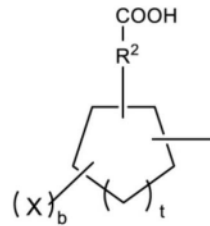
“-W(OH)_p(COOH)_q”包含选自由下述式(W-6)~式(W-9)所表示的基所组成的群组中的一个以上的基, 且

包含选自由下述式(W-10)~式(W-13)所表示的基所组成的群组中的一个以上的基。

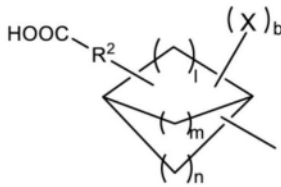
[化3]



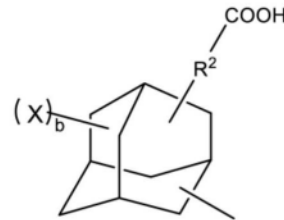
(W-6)



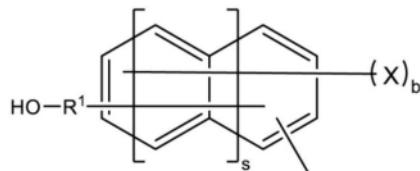
(W-7)



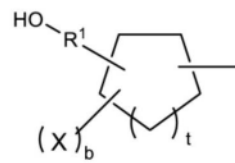
(W-8)



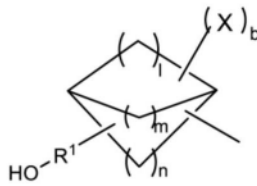
(W-9)



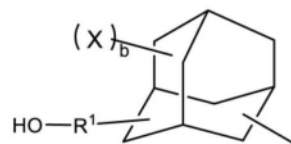
(W-10)



(W-11)



(W-12)



(W-13)

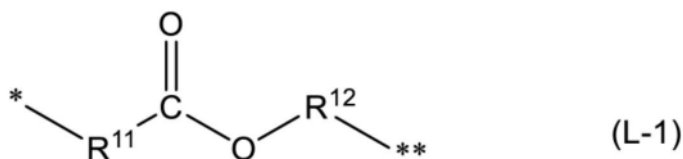
(式中, s 为0~2的整数, t 为1~3的整数。1、 m 、 n 分别独立地为1~6的整数。 X 为氢原子、碳数1~12的有机基、氰基、羟基或卤素原子。 b 为1~10的整数。在 b 为2以上的情况下, 多个 X 可分别相同也可不同。 R^1 、 R^2 相互相同或不同地为单键或二价有机基。)

4. 根据权利要求1所述的感放射性组合物, 其中, 所述L具有选自由醚键、酰胺键、酯

键及缩醛键所组成的群组中的一个以上的键结基。

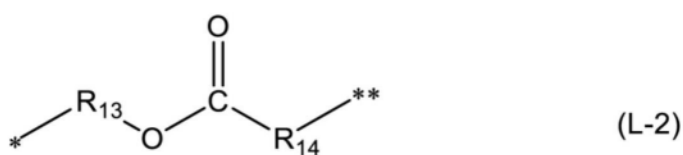
5. 根据权利要求4所述的感放射性组合物,其中,所述L为选自以下的式(L-1)~式(L-5)所表示的结构中的至少一个结构。

[化4]



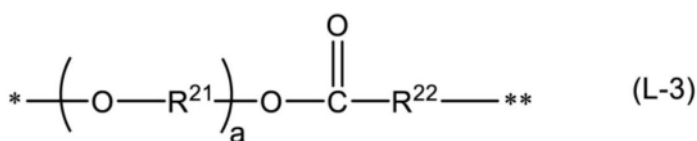
(式(L-1)中,R¹¹为单键、或者经取代或未经取代的碳数1~12的二价烃基。R¹²为经取代或未经取代的碳数1~12的二价烃基。*为与所述式(1)中的W键结的键结键,**为与所述式(1)中的SO₃⁻的S键结的键结键。)

[化5]



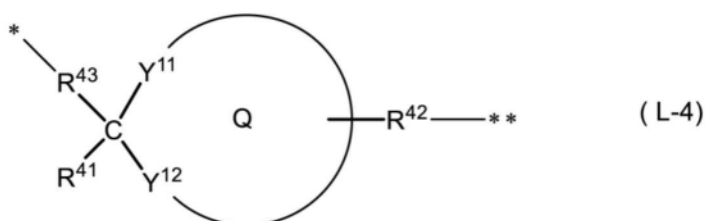
(式(L-2)中,R¹³为单键、或者经取代或未经取代的碳数1~12的二价烃基。R¹⁴为经取代或未经取代的碳数1~12的二价烃基。*为与所述式(1)中的W键结的键结键,**为与所述式(1)中的SO₃⁻的S键结的键结键。)

[化6]



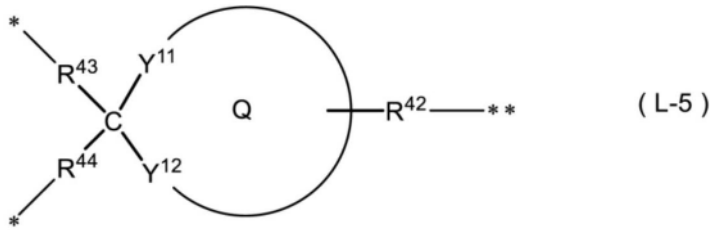
(式(L-3)中,R²¹、R²²相互相同或不同地为经取代或未经取代的碳数1~12的二价烃基,a为1~3的整数。*为与所述式(1)中的W键结的键结键,**为与所述式(1)中的SO₃⁻的S键结的键结键。)

[化7]



(式(L-4)中,Y¹¹及Y¹²相互独立地为氧原子或硫原子。R⁴¹为氢原子、经取代或未经取代的碳数1~10的一价烃基、或碳数1~12的-X¹-Y-X²所表示的一价有机基(其中,X¹为单键或碳数1~11的二价烃基,Y为-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-NHC0-或-CONH-,X²为经取代或未经取代的碳数1~12的一价烃基。)。R⁴²为单键、或者经取代或未经取代的碳数1~10的二价烃基。R⁴³为单键或二价有机基。Q为与Y¹¹、Y¹²及这些所键结的碳原子一起形成单环或缩合环的环状(硫)缩醛结构。*为与所述式(1)中的W键结的键结键,**为与所述式(1)中的SO₃⁻的S键结的键结键。)

[化8]



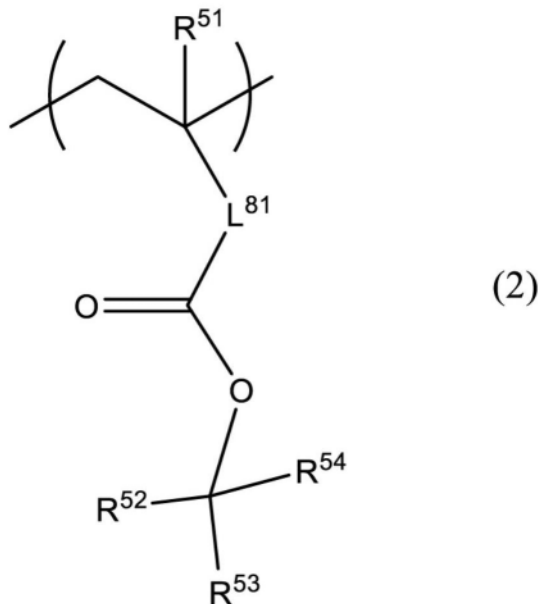
(式(L-5)中, Y^{11} 、 Y^{12} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 Q 与所述式(L-4)为相同含义。 R^{44} 为单键或二价有机基。*为与所述式(1)中的W键结的键结键,**为与所述式(1)中的 SO_3^- 的S键结的键结键。)

6. 根据权利要求1所述的感放射线性组合物,其中,所述L包含环结构,所述L的环结构与W所具有的环结构形成螺环结构。

7. 根据权利要求1所述的感放射线性组合物,其中,与所述式(1)中的W键结的羧基及羟基分别直接键结于相同或不同的环结构上。

8. 根据权利要求1所述的感放射线性组合物,其中,所述具有酸解离性基的结构单元由下述式(2)表示。

[化9]



(式(2)中, R^{51} 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^{52} 为经取代或未经取代的碳数1~20的一价烃基。 R^{53} 及 R^{54} 分别独立地为碳数1~10的一价链状烃基或碳数3~20的一价脂环式烃基、或者 R^{53} 及 R^{54} 相互结合并与这些所键结的碳原子一起构成的碳数3~20的二价脂环式基。 L^{81} 为单键或二价有机基。)

9. 一种图案形成方法,包括:

将如权利要求1至8中任一项所述的感放射线性组合物直接或间接地涂布于基板上而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

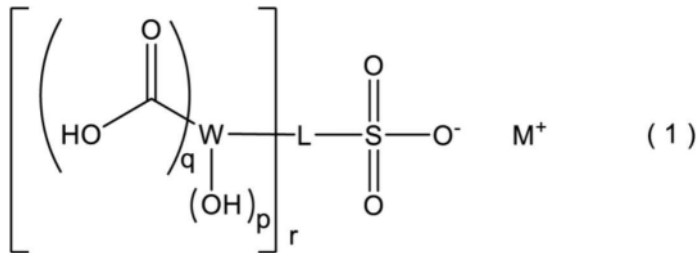
对经曝光的所述抗蚀剂膜进行显影的工序。

10. 根据权利要求9所述的图案形成方法,其中,在所述显影的工序中,通过碱性显影液来对经曝光的所述抗蚀剂膜进行显影。

11. 根据权利要求9所述的图案形成方法,其中,通过ArF准分子激光或极紫外线来进行所述曝光。

12. 一种感放射线性酸产生剂,由下述式(1)表示。

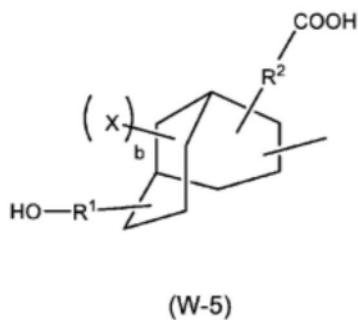
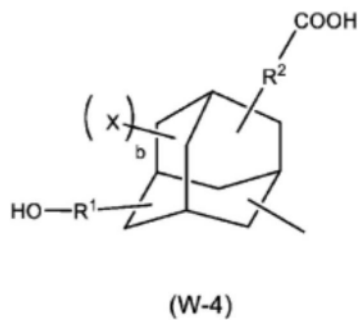
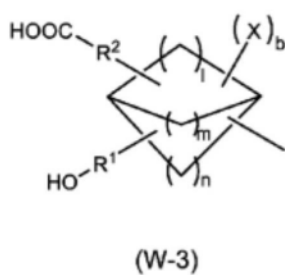
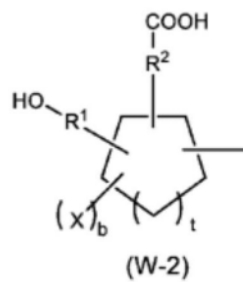
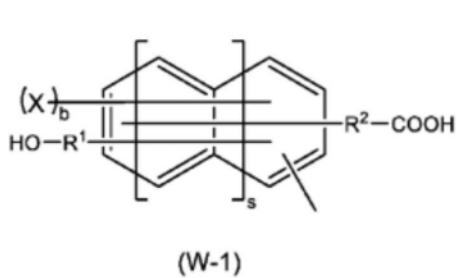
[化10]



(式(1)中,W为具有至少一个环结构的碳数3~40的有机基。L为(r+1)价连结基,r为1~3的整数。关于p及q,在r为1时,p、q均为1~3的整数,在r为2~3时,多个p、q分别为0~3的整数。其中,在r为2~3的情况下,多个p中的至少一个为1以上,多个q中的至少一个为1以上。M⁺为一价鎇阳离子。)

13. 根据权利要求12所述的感放射线性酸产生剂,其中,所述式(1)中的部分结构“-W(OH)_p(COOH)_q”包含选自由下述式(W-1)~式(W-5)所表示的基所组成的群组中的一个以上的基。

[化11]



(式中, s 为 0 ~ 2 的整数, t 为 1 ~ 3 的整数。1、 m 、 n 分别独立地为 1 ~ 6 的整数。 X 为氢原子、碳数 1 ~ 12 的有机基、氰基、羟基或卤素原子。 b 为 1 ~ 10 的整数。在 b 为 2 以上的情况下, 多个 X 可分别相同也可不同。 R^1 、 R^2 相互相同或不同地为单键或二价有机基。)

感放射线性组合物、图案形成方法及感放射线性酸产生剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感放射线性组合物、图案形成方法及感放射线性酸产生剂。

背景技术

[0002] 在半导体元件的微细的电路形成中利用使用抗蚀剂组合物的光刻技术。作为代表性的程序,例如通过介隔掩模图案并利用放射线照射对抗蚀剂组合物的被膜进行曝光来产生酸,并通过将所述酸作为催化剂的反应而在曝光部与未曝光部中产生树脂相对于碱系或有机系的显影液的溶解度的差,由此在基板上形成抗蚀剂图案。

[0003] 在所述光刻技术中,利用ArF准分子激光等短波长的放射线,或使用进而在以液状介质充满曝光装置的透镜与抗蚀剂膜之间的空间的状态下进行曝光的液浸曝光法(液体浸没式光刻(Liquid Immersion Lithography))来推进图案微细化。作为下一代技术,也正在研究使用电子束、X射线及极紫外线(Extreme Ultraviolet, EUV)等更短波长的放射线的光刻。

[0004] 在基于光刻技术的半导体元件的电路形成中,为了形成更微细的抗蚀剂图案,对作为抗蚀剂组合物的主要成分之一的光酸产生剂进行了各种研究(例如,日本专利特开2020-75910号公报及日本专利第5083528号)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利特开2020-75910号公报

[0008] 专利文献2:日本专利第5083528号

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 对抗蚀剂组合物要求灵敏度或表示线宽或抗蚀剂图案的线宽的偏差的线宽粗糙度(Line Width Roughness, LWR)、表示抗蚀剂图案的剖面形状的矩形性的图案矩形性、显影缺陷性能、曝光宽容度(Exposure Latitude, EL)、孔径的均匀性的指标的临界尺寸均匀性(Critical Dimension Uniformity, CDU)、表示孔形状的正圆性的图案圆形性等抗蚀剂诸性能。

[0011] 本发明的目的在于提供一种感放射线性组合物、图案形成方法及感放射线性酸产生剂,所述感放射线性组合物能够形成可以充分的水平发挥灵敏度、LWR、图案矩形性、显影缺陷性能、EL、CDU及图案圆形性的抗蚀剂膜。

[0012] 解决问题的技术手段

[0013] 本发明人等人为了解决本课题而重复努力研究,结果发现通过采用下述结构,可实现所述目的,从而完成了本发明。

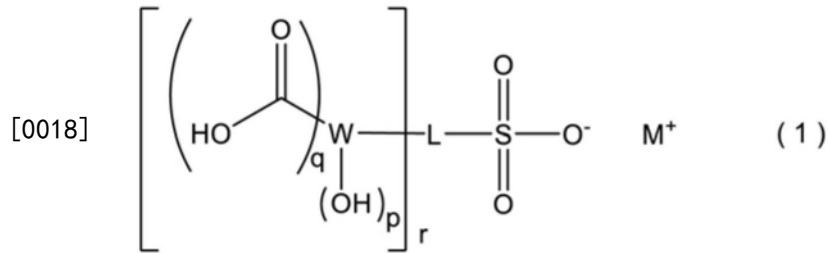
[0014] 即,本发明在一实施方式中涉及一种感放射线性组合物,其含有:

[0015] 下述式(1)所表示的镧盐化合物(以下,也称为“镧盐化合物(1)”)、包含具有酸解

离性基的结构单元的聚合物、及

[0016] 溶剂。

[0017] [化1]



[0019] (式(1)中,W为具有至少一个环结构的碳数3~40的有机基;L为(r+1)价连结基,r为1~3的整数;关于p及q,在r为1时,p、q均为1~3的整数,在r为2~3时,多个p、q分别为0~3的整数;其中,在r为2~3的情况下,多个p中的至少一个为1以上,多个q中的至少一个为1以上;M⁺为一价镧阳离子)

[0020] 所述感放射线性组合物通过包含镧盐化合物(1),可形成以充分的水平发挥优异的灵敏度、LWR、图案矩形性、显影缺陷性能、EL、CDU及图案圆形性的抗蚀剂膜。作为其理由,虽不受任何理论的束缚,但如以下那样推测。

[0021] 在镧盐化合物(1)的阴离子中具有羧基及羟基,通过这些基与组合物中的聚合物相互作用,可适度地缩短产生酸的扩散长度,可提高LWR、EL。另外,通过在镧盐化合物(1)的阴离子中具有羧基及羟基,对于显影液的溶解性大幅提高,可减少不溶成分,因此推测可更有效率地抑制显影缺陷,进而,也可发挥所给予的抗蚀剂诸性能。

[0022] 本发明在另一实施方式中涉及一种图案形成方法,其包括:

[0023] 将所述感放射线性组合物直接或间接地涂布于基板上而形成抗蚀剂膜的工序;

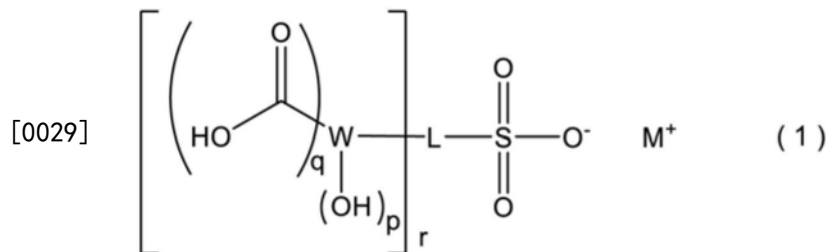
[0024] 对所述抗蚀剂膜进行曝光的工序;以及

[0025] 利用显影液对经曝光的所述抗蚀剂膜进行显影的工序。

[0026] 在所述图案形成方法中,由于使用能够形成灵敏度、LWR、图案矩形性、显影缺陷性能、EL、CDU及图案圆形性优异的抗蚀剂膜的所述感放射线性组合物,因此可有效率地形成高品质的抗蚀剂图案。

[0027] 本发明在又一实施方式中涉及一种感放射线性酸产生剂,其由下述式(1)表示。

[0028] [化2]



[0030] (式(1)中,W为具有至少一个环结构的碳数3~40的有机基;L为(r+1)价连结基,r为1~3的整数;关于p及q,在r为1时,p、q均为1~3的整数,在r为2~3时,多个p、q分别为0~3的整数;其中,在r为2~3的情况下,多个p中的至少一个为1以上,多个q中的至少一个为1以上;M⁺为一价镧阳离子)

[0031] 所述感放射线性酸产生剂由于包含所述具有特定结构的镧盐化合物(1),因此可对用于感放射线性组合物时所获得的抗蚀剂膜赋予良好的灵敏度、LWR、图案矩形性、显影缺陷性能、EL、CDU及图案圆形性。

具体实施方式

[0032] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明,但本发明并不限于这些实施方式。另外,优选实施方式的组合也优选。

[0033] <感放射线性组合物>

[0034] 本实施方式的感放射线性组合物(以下,也简称为“组合物”)包含:镧盐化合物(1)、包含具有酸解离性基的结构单元的聚合物及溶剂。只要不损及本发明的效果,则所述组合物也可包含其他任意成分。感放射线性组合物通过包含特定的镧盐化合物(1)作为感放射线性酸产生剂,可对所述感放射线性组合物的抗蚀剂膜赋予高水平的灵敏度、LWR、图案圆形性、显影缺陷性能、EL、CDU及图案圆形性。

[0035] (镧盐化合物(1))

[0036] 镧盐化合物(1)由所述式(1)表示,且作为通过放射线的照射而产生酸的感放射线性酸产生剂发挥功能,通过镧盐化合物(1)的结构,也可作为感放射线性强酸产生剂发挥功能,还可作为酸扩散控制剂发挥功能,所述酸扩散控制剂通过放射线的照射而产生具有较由感放射线性强酸产生剂产生的酸高的pKa的酸。在本发明中,就显影缺陷性能的观点来说,优选为将镧盐化合物(1)用作感放射线性强酸产生剂。以下,对作为感放射线性强酸产生剂的镧盐化合物(1)进行说明。

[0037] 作为W所表示的具有至少一个环结构的碳数3~40的有机基,并无特别限定,可为仅包含环结构的基或将环结构与链状结构组合而成的基的任一种。作为环结构,可为单环、多环或这些的组合的任一种。另外,环结构可为脂环结构、芳香环结构、杂环结构或这些的组合的任一种。在为组合的情况下,可为环结构在链状结构上键结而成的结构,也可为两个以上的环结构形成缩合环结构或桥环结构。有机基中的环结构的数量只要为1以上即可,也可为2以上。在形成环结构或链状结构的骨架的碳-碳间可存在所述二价含杂原子的基,环结构或链状结构的碳原子上的氢原子也可经其他取代基取代。

[0038] 作为所述脂环结构,可列举碳数3~20的一价脂环式烃基。作为碳数3~20的一价脂环式烃基,可列举单环或多环的饱和烃基、或者单环或多环的不饱和烃基。作为单环的饱和烃基,优选为环戊基、环己基、环庚基、环辛基。作为多环的环烷基,优选为降冰片基、金刚烷基、三环癸基、四环十二烷基等桥环脂环式烃基。作为单环的不饱和烃基,可列举环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基等单环的环烯基。作为多环的不饱和烃基,可列举降冰片烯基、三环癸烯基、四环十二烯基等多环的环烯基。此外,所谓桥环脂环式烃基,是指构成脂环的碳原子中的不相互邻接的两个碳原子间通过包含一个以上的碳原子的键结链而键结的多环性脂环式烃基。

[0039] 作为所述芳香环结构,可列举碳数6~20的一价芳香族烃基。作为碳数6~20的一价芳香族烃基,例如可列举:苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等芳基;苄基、苯乙基、萘基甲基等芳烷基等。

[0040] 作为所述杂环结构,可列举从芳香族杂环结构中去除一个氢原子而成的基及从脂

环杂环结构中去除一个氢原子而成的基。通过导入杂原子而具有芳香族性的五员环的芳香族结构也包含于杂环结构中。作为杂原子,可列举:氧原子、氮原子、硫原子等。

[0041] 作为所述芳香族杂环结构,例如可列举:

[0042] 呋喃、吡喃、苯并呋喃、苯并吡喃等含氧原子的芳香族杂环结构;

[0043] 吡咯、咪唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡啶、喹啉、喹啉、吡啶、吩嗪、咪唑等含氮原子的芳香族杂环结构;

[0044] 噻吩等含硫原子的芳香族杂环结构;

[0045] 噻唑、苯并噻唑、噻嗪、噁嗪等含有多个杂原子的芳香族杂环结构等。

[0046] 作为所述脂环杂环结构,例如可列举:

[0047] 氧杂环丙烷、四氢呋喃、四氢吡喃、二氧杂环戊烷、二噁烷等含氧原子的脂环杂环结构;

[0048] 氮丙啶、吡咯啶、哌啶、哌嗪等含氮原子的脂环杂环结构;

[0049] 硫环丁烷(thietane)、硫杂环戊烷、噻烷等含硫原子的脂环杂环结构;

[0050] 吗啉、1,2-氧杂硫杂环戊烷、1,3-氧杂硫杂环戊烷等含有多个杂原子的脂环杂环结构;

[0051] 内酯结构、环状碳酸酯结构及磺内酯结构等。

[0052] 在杂环结构中包含内酯结构、环状碳酸酯结构、磺内酯结构、环状缩醛或这些的组合。

[0053] 作为所述链状结构,可列举碳数1~30的一价链状有机基。作为碳数1~30的一价链状有机基,只要具有链状结构,则并无特别限定。作为所述链状结构,可列举:饱和或不饱和、直链或分支链的任一种均可的、碳数1~30的一价链状烃基、利用取代基对所述链状烃基所包含的氢原子的一部分或全部进行取代而成的基、在这些基的碳-碳键间包含二价含杂原子的基的基、或这些的组合等。

[0054] 作为所述碳数1~30的一价链状烃基,例如可列举碳数1~30的直链或分支链饱和烃基、或者碳数1~30的直链或分支链不饱和烃基。作为所述碳数1~30的直链或分支链饱和烃基,例如可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、正庚基、异庚基等烷基等。作为碳数1~30的直链或分支链不饱和烃基,例如可列举:乙烯基、丙烯基、丁烯基等烯基;乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基等。

[0055] 作为对所述链状烃基所具有的氢原子的一部分或全部进行取代的取代基,例如可列举:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子;羟基;羧基;氰基;硝基;氨基;醛基;硫醇基;侧氧基(=O)等。

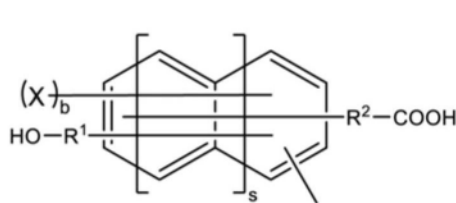
[0056] 作为在所述链状烃基的碳-碳键间包含二价含杂原子的基的基中的二价含杂原子的基,可优选地使用-CO-、-C(=O)O-、-CS-、-O-、-S-、-SO₂-、-NR^{''}-或这些中的两种以上的组合。R^{''}为氢原子或碳数1~5的一价烃基。在所述链状烃基具有所述二价含杂原子的基的情况下,所述二价含杂原子的基的数量优选为一个、两个或三个,更优选为一个或两个。

[0057] 与所述式(1)中的W键结的羧基及羟基的键结部位并无特别限定,可键结于W所表示的结构上的某处,优选为分别直接键结或间接键结于相同或不同的环结构上,更优选为分别直接键结于相同或不同的环结构上,进而优选为分别直接键结于相同的环结构上,且

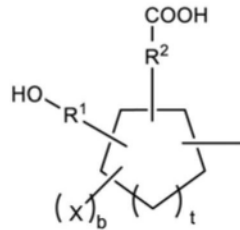
在与羧基所键结的碳原子邻接的碳原子上键结有至少一个羟基。

[0058] 关于羧基及羟基直接键结或间接键结于相同的环结构上的方式,优选为所述式(1)中的部分结构“-W(OH)_p(COOH)_q”包含选自由下述式(W-1)~式(W-5)所表示的基所组成的群组中的一个以上的基。

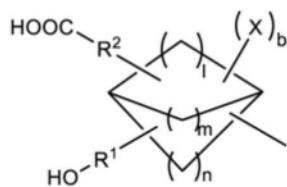
[0059] [化3]



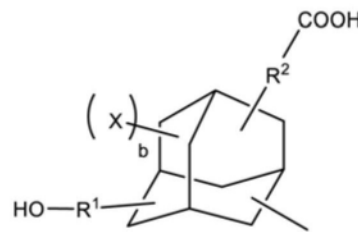
(W-1)



(W-2)

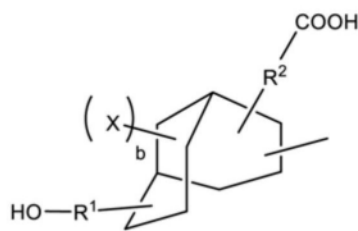


(W-3)



(W-4)

[0060]



(W-5)

[0061] (式中,s为0~2的整数,t为1~3的整数;l、m、n分别独立地为1~6;X为氢原子、碳数1~12的有机基、氰基、羟基或卤素原子;b为1~10;在b为2以上的情况下,多个X可分别相同也可不同;R¹、R²相互相同或不同地为单键或二价有机基)

[0062] 所述式(W-1)中,s为0~2的整数,优选为0或1。所述式(W-2)中,t为1~3的整数,优选为1或2。所述式(W-3)中,l、m、n分别独立地为1~6的整数,优选为l为2、m为1、n为2。

[0063] 作为所述式(W-1)~式(W-5)的X的碳数1~12的有机基,可列举碳数1~12的烷基、碳数1~12的-X¹-Y-X²所表示的一价有机基(其中,X¹为单键或碳数1~11的二价烷基,Y为-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-NHCO-或-CONH-,X²为碳数1~12的一价烷基)。

[0064] 作为所述X、X²中的碳数1~12的烷基,可列举:碳数1~12的一价链状烷基、碳数3~12的一价脂环式烷基、碳数6~12的一价芳香族烷基或这些的组合等。

[0065] 作为所述碳数1~12的一价链状烷基,可优选地采用所述式(1)的W中的碳数1~30的一价链状烷基中的与碳数1~12对应的基。

[0066] 作为所述碳数3~12的一价脂环式烷基,可优选地采用所述式(1)的W中的碳数3~

20的一价脂环式烃基中的与碳数3~12对应的基。

[0067] 作为所述碳数6~12的一价芳香族烃基,可优选地采用所述式(1)的W中的碳数6~20的一价芳香族烃基中的与碳数6~12对应的基。

[0068] 作为 X^1 所表示的碳数1~11的二价烃基,可优选地采用从所述碳数1~12的烃基中列举的基中的与碳数1~11对应的基中去除一个氢原子而成的基。

[0069] 作为X所表示的卤素原子,例如可列举氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,这些中,优选为氟原子、碘原子。

[0070] b为1~3的整数,优选为1或2。在b为2以上的情况下,多个X可分别相同也可不同。

[0071] 作为 R^1 、 R^2 所表示的二价有机基,可列举碳数1~30的二价有机基,例如可列举:碳数1~30的二价烃基、在所述烃基的碳-碳间或任一末端包含二价含杂原子的基的基、利用一价含杂原子的基对所述基及所述烃基所具有的氢原子的一部分或全部进行取代而成的基等。

[0072] 作为所述碳数1~30的二价有机基,可列举从所述式(1)的W中的碳数1~30的一价链状烃基、碳数3~20的一价脂环式烃基、碳数6~20的一价芳香族烃基中去除一个氢原子而成的基。另外,可列举从所述式(1)的W中的芳香族杂环结构中去除两个氢原子而成的基及从脂环杂环结构中去除两个氢原子而成的基。

[0073] 作为所述二价含杂原子的基,可优选地采用所述式(1)的W中的二价含杂原子的基。

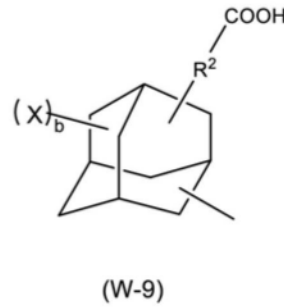
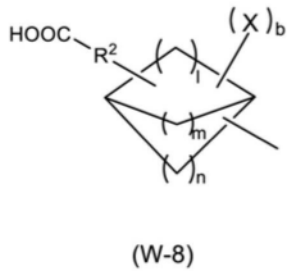
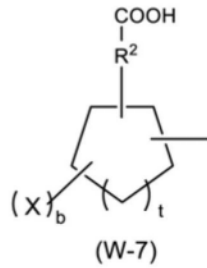
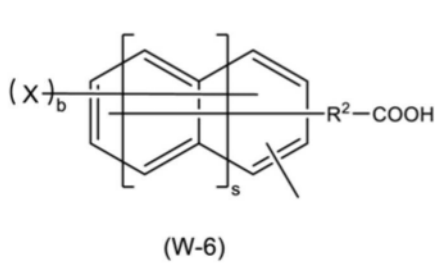
[0074] 作为所述一价含杂原子的基,例如可列举:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子、羟基、羧基、氰基、氨基、氢硫基(-SH)等。

[0075] 这些中,作为 R^1 、 R^2 ,优选为单键、二价链状烃基或在二价链状烃基的碳-碳间包含二价含杂原子的基的基,更优选为单键。

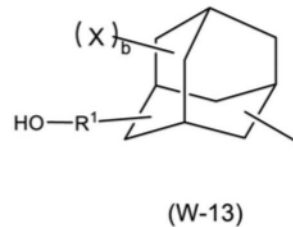
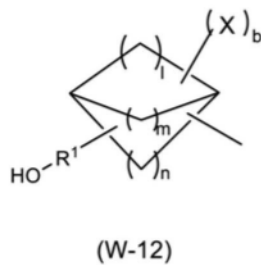
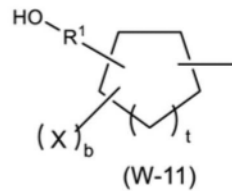
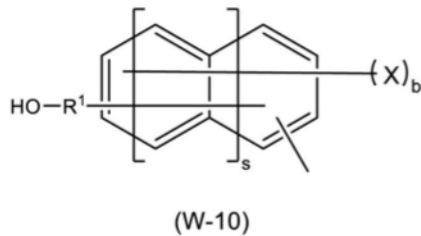
[0076] 关于羧基及羟基直接键结或间接键结于不同的环结构上的方式,优选为所述式(1)中的部分结构“-W(OH)_p(COOH)_q”包含选自由下述式(W-6)~式(W-9)所表示的基所组成的群组中的一个以上的基,且

[0077] 包含选自由下述式(W-10)~式(W-13)所表示的基所组成的群组中的一个以上的基。

[0078] [化4]



[0079]



[0080] 式(W-6)~式(W-13)中的s、t、l、m、n、X、b、R¹、R²与式(W-1)~式(W-5)的s、t、l、m、n、X、b、R¹、R²为相同含义。

[0081] 另外,选自由所述式(W-6)~式(W-9)所表示的基所组成的群组中的一个以上的基与选自由所述式(W-10)~式(W-13)所表示的基所组成的群组中的一个以上的基也可经由二价有机基而键结。

[0082] 作为此种二价有机基,例如可列举-X¹-Y-X¹-所表示的二价有机基。所述X¹、Y与所述式(W-1)~式(W-5)的X¹、Y为相同含义。另外,两个X¹可相同也可不同。具体来说,例如,可优选地列举-CH₂OC(=O)-、-OC(=O)-。

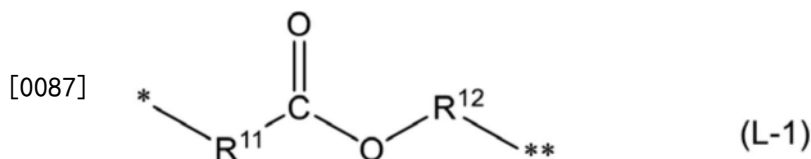
[0083] 所述式(1)的L为(r+1)价连结基,r为1~3,优选为1或2。关于p及q,在r为1时,p、q均为1~3,在r为2~3时,多个p、q分别为0~3。其中,在r为2~3的情况下,多个p中的至少一个为1以上,多个q中的至少一个为1以上。

[0084] 作为所述L所表示的(r+1)价连结基,可列举具有选自由醚键、酰胺键、酯键及缩醛

键所组成的群组中的一个以上的键结基的基。

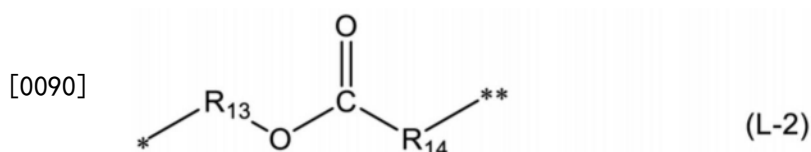
[0085] 所述L优选为选自以下的式(L-1)~式(L-5)所表示的结构中的至少一个结构。

[0086] [化5]



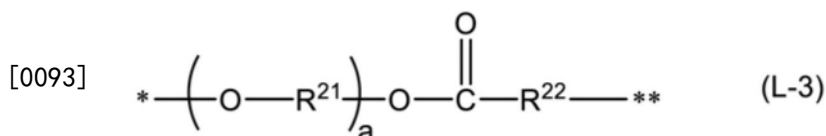
[0088] (式(L-1)中, R^{11} 为单键、或者经取代或未经取代的碳数1~12的二价烃基; R^{12} 为经取代或未经取代的碳数1~12的二价烃基; *为与所述式(1)中的W键结的键结键, **为与所述式(1)中的 SO_3^- 的S键结的键结键)

[0089] [化6]



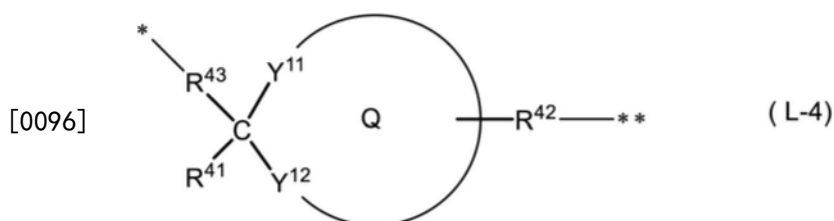
[0091] (式(L-2)中, R^{13} 为单键、或者经取代或未经取代的碳数1~12的二价烃基; R^{14} 为经取代或未经取代的碳数1~12的二价烃基; *为与所述式(1)中的W键结的键结键, **为与所述式(1)中的 SO_3^- 的S键结的键结键)

[0092] [化7]



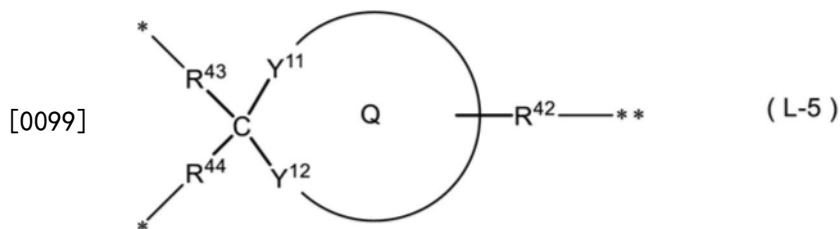
[0094] (式(L-3)中, R^{21} 、 R^{22} 相互相同或不同地为经取代或未经取代的碳数1~12的二价烃基, a为1~3的整数; *为与所述式(1)中的W键结的键结键, **为与所述式(1)中的 SO_3^- 的S键结的键结键)

[0095] [化8]



[0097] (式(L-4)中, Y^{11} 及 Y^{12} 相互独立地为氧原子或硫原子; R^{41} 为氢原子、经取代或未经取代的碳数1~10的一价烃基、或碳数1~12的 $-X^1-Y-X^2$ 所表示的一价有机基(其中, X^1 为单键或碳数1~11的二价烃基, Y为 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-NHCO-$ 或 $-CONH-$, X^2 为经取代或未经取代的碳数1~12的一价烃基); R^{42} 为单键、或者经取代或未经取代的碳数1~10的二价烃基; R^{43} 为单键或二价有机基; Q为与 Y^{11} 、 Y^{12} 及这些所键结的碳原子一起形成单环或缩合环的环状(硫)缩醛结构; *为与所述式(1)中的W键结的键结键, **为与所述式(1)中的 SO_3^- 的S键结的键结键)

[0098] [化9]



[0100] (式(L-5)中, Y^{11} 、 Y^{12} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 Q 与前述式(L-4)为相同含义; R^{44} 为单键或二价有机基;*为与前述式(1)中的W键结的键结键,**为与前述式(1)中的 SO_3^- 的S键结的键结键)

[0101] 所述式(L-1)~式(L-3)中的 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{21} 、 R^{22} 所表示的碳数1~12的二价烃基可优选地采用从所述式(W-1)~式(W-5)的X中的碳数1~12的烃基中列举的基中去除一个氢原子而成的基。

[0102] 所述式(L-4)中的 R^{41} 所表示的碳数1~10的一价烃基可优选地采用在所述式(W-1)~式(W-5)的X中的碳数1~12的烃基中列举的基中的与碳数1~10对应的基。

[0103] 关于所述式(L-4)、式(L-5)中的碳数1~12的 $-X^1-Y-X^2$ 所表示的一价有机基,与式(W-1)~式(W-5)的碳数1~12的 $-X^1-Y-X^2$ 所表示的一价有机基为相同含义。

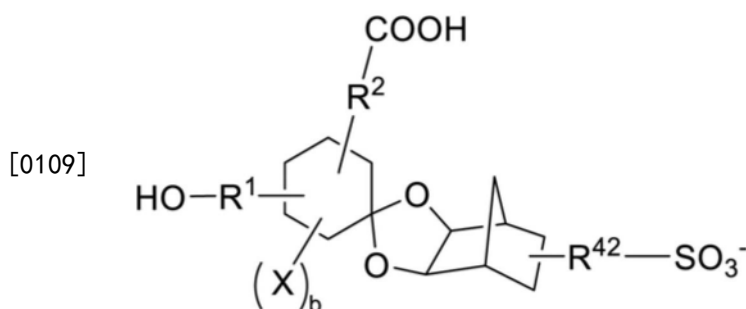
[0104] 所述式(L-4)、式(L-5)中的 R^{42} 所表示的碳数1~10的二价烃基可优选地采用从所述式(W-1)~式(W-5)的X中的碳数1~12的烃基中列举的基中的与碳数1~10对应的基中去除一个氢原子而成的基。

[0105] 所述式(L-4)、式(L-5)中的 R^{43} 、 R^{44} 所表示的二价有机基可优选地采用所述式(W-1)~式(W-5)的 R^1 中的二价有机基。

[0106] 作为对所述烃基所具有的氢原子的一部分或全部进行取代的取代基,可列举所述式(1)的W中的取代基。

[0107] 所述L包含环结构,所述L的环结构与W所具有的环结构可形成螺环结构。具体来说,例如,在W具有环己烷环结构,L具有所述式(L-4)所表示的环状(硫)缩醛结构的情况下,形成以下的螺环结构。其中,此为形成螺环结构的一例,并不限于此。

[0108] [化10]

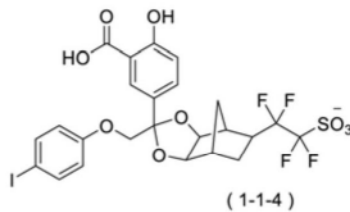
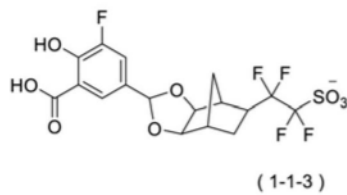
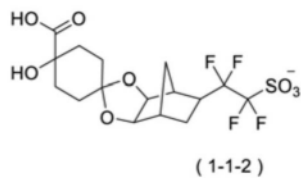
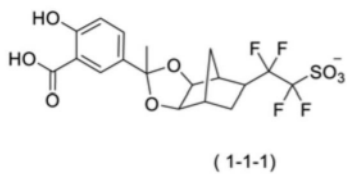


[0110] (式中, R^1 、 R^2 、 X 、 b 与前述式(W-1)~式(W-4)的 R^1 、 R^2 、 X 、 b 为相同含义, R^{42} 与前述式(L-4)的 R^{42} 为相同含义)

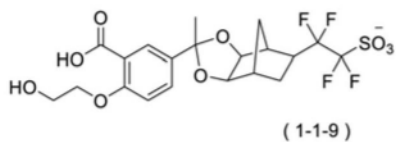
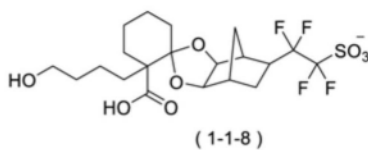
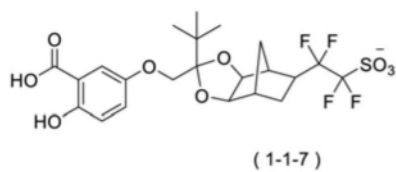
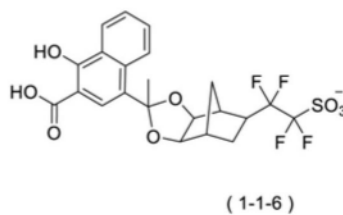
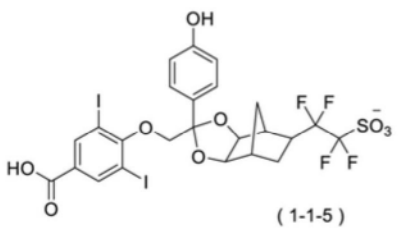
[0111] 关于所述鎏盐化合物(1),为了作为感放射线性强酸产生剂充分发挥功能,优选为氟或氟化烃基键结于与磺酸根离子(SO_3^-)的硫原子邻接的碳原子上。

[0112] 关于作为感放射线性强酸产生剂的鎏盐化合物(1)的阴离子的具体例,虽并无限定,但例如可列举下述式(1-1-1)~式(1-1-36)的结构等。

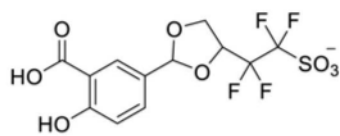
[0113] [化11]



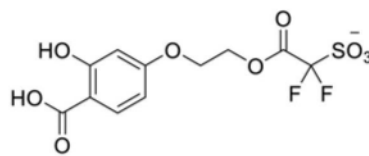
[0114]



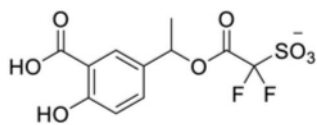
[0115] [化12]



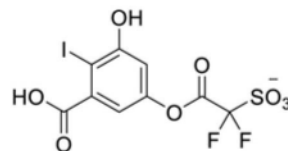
(1-1-10)



(1-1-11)

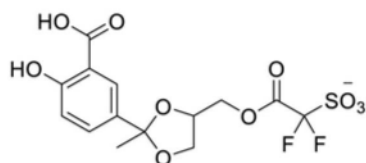


(1-1-12)

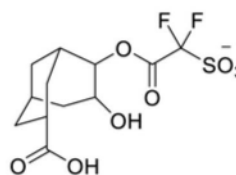


(1-1-13)

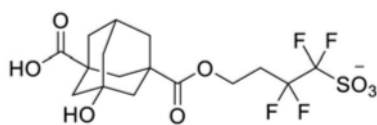
[0116]



(1-1-14)

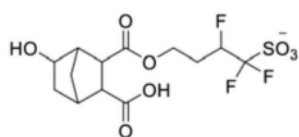


(1-1-15)

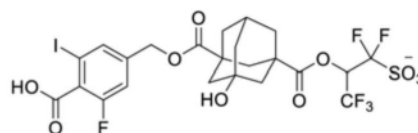


(1-1-16)

[0117] [化13]

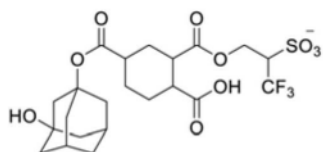


(1-1-17)

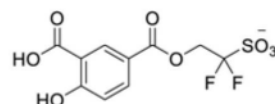


(1-1-18)

[0118]

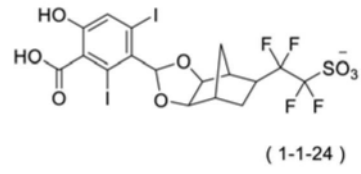
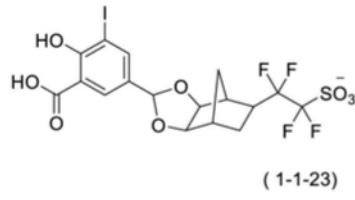
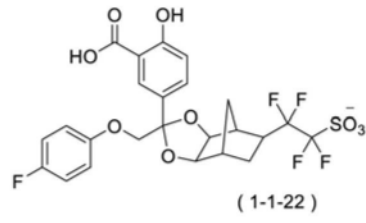
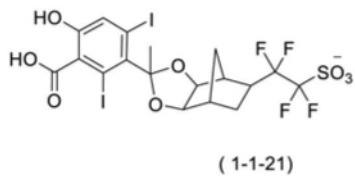


(1-1-19)

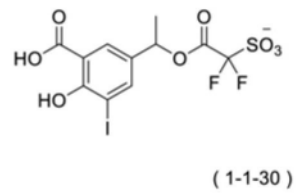
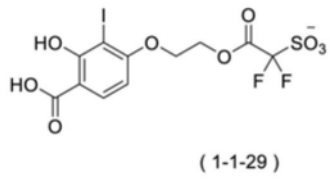
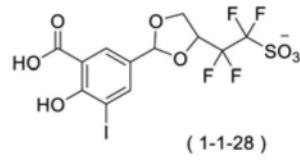
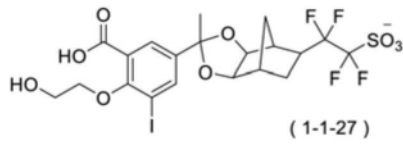
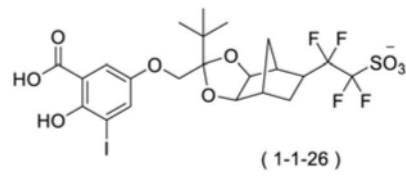
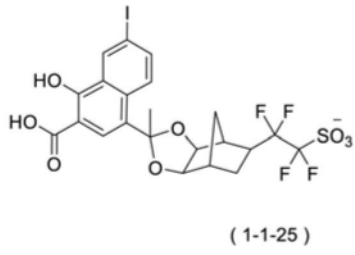


(1-1-20)

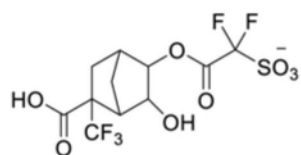
[0119] [化14]



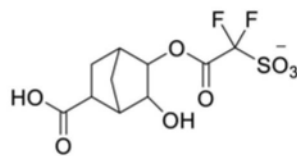
[0120]



[0121] [化15]



(1-1-31)

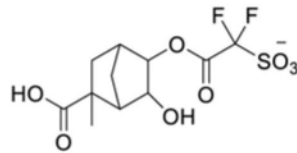


(1-1-32)

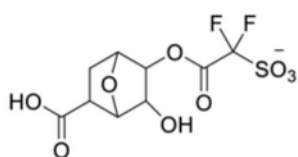
[0122]



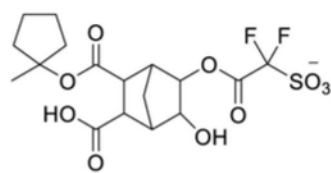
(1-1-33)



(1-1-34)



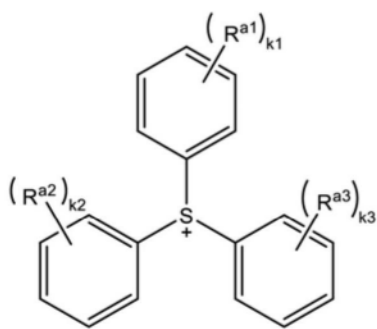
(1-1-35)



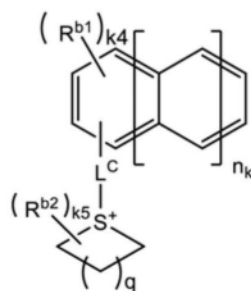
(1-1-36)

[0123] 所述式(1)中,作为所述 M^+ 所表示的一价镧阳离子,例如可列举包含S、I、O、N、P、Cl、Br、F、As、Se、Sn、Sb、Te、Bi等元素的放射线分解性镧阳离子。作为放射线分解性镧阳离子,例如可列举:铈阳离子、四氢噻吩镧阳离子、钇阳离子、镧阳离子、重氮镧阳离子、吡啶镧阳离子等。其中,优选为铈阳离子或钇阳离子。铈阳离子或钇阳离子优选为由下述式(X-1)~式(X-6)表示。

[0124] [化16]

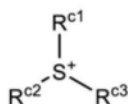


(X-1)

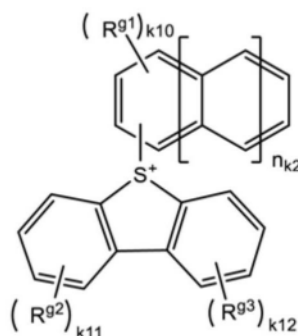


(X-2)

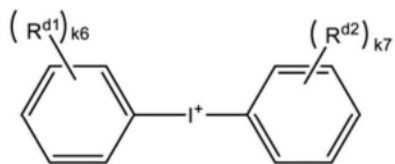
[0125]



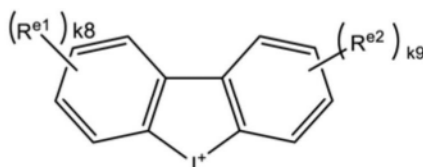
(X-3)



(X-4)



(X-5)



(X-6)

[0126] 所述式(X-1)中, R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 分别独立地为经取代或未经取代的碳数1~12的直链状或分支状的烷基、烷氧基或烷氧基羰基氧基、经取代或未经取代的碳数3~12的单环或多环的环烷基、经取代或未经取代的碳数6~12的芳香族烃基、羟基、卤素原子、 $-\text{OSO}_2-\text{R}^{\text{P}}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^{\text{Q}}$ 、 $-\text{S}-\text{R}^{\text{T}}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或这些的组合,或者表示这些基中的两个以上相互结合而构成的环结构。所述环结构在形成骨架的碳-碳键间可包含O或S等杂原子。 R^{P} 、 R^{Q} 及 R^{T} 分别独立地为经取代或未经取代的碳数1~12的直链状或分支状的烷基、经取代或未经取代的碳数5~25的脂环式烃基或者经取代或未经取代的碳数6~12的芳香族烃基。 k_1 、 k_2 及 k_3 分别独立地为0~5的整数。在 $\text{R}^{a1} \sim \text{R}^{a3}$ 以及 R^{P} 、 R^{Q} 及 R^{T} 分别为多个的情况下,多个 $\text{R}^{a1} \sim \text{R}^{a3}$ 以及 R^{P} 、 R^{Q} 及 R^{T} 可分别相同也可不同。

[0127] 所述式(X-2)中, R^{b1} 为经取代或未经取代的碳数1~20的直链状或分支状的烷基、

或烷氧基、烷氧基烷基氧基、经取代或未经取代的碳数2~8的酰基、或者经取代或未经取代的碳数6~8的芳香族烃基、或羟基。 n_k 为0或1。在 n_k 为0时, k_4 为0~4的整数,在 n_k 为1时, k_4 为0~7的整数。在 R^{b1} 为多个的情况下,多个 R^{b1} 可相同也可不同,另外,多个 R^{b1} 也可表现为相互结合而构成的环结构。 R^{b2} 为经取代或未经取代的碳数1~7的直链状或分支状的烷基、或者经取代或未经取代的碳数6或7的芳香族烃基。 L^c 为单键或二价连结基。 k_5 为0~4的整数。在 R^{b2} 为多个的情况下,多个 R^{b2} 可相同也可不同,另外,多个 R^{b2} 也可表现为相互结合而构成的环结构。 q 为0~3的整数。式中,包含 S^+ 的环结构在形成骨架的碳-碳键间可包含O或S等杂原子。

[0128] 所述式(X-3)中, R^{c1} 、 R^{c2} 及 R^{c3} 分别独立地为经取代或未经取代的碳数1~12的直链状或分支状的烷基。

[0129] 所述式(X-4)中, R^{s1} 为经取代或未经取代的碳数1~20的直链状或分支状的烷基或者烷氧基、经取代或未经取代的碳数2~8的酰基、或者经取代或未经取代的碳数6~8的芳香族烃基、或羟基。 n_{k2} 为0或1。在 n_{k2} 为0时, k_{10} 为0~4的整数,在 n_{k2} 为1时, k_{10} 为0~7的整数。在 R^{s1} 为多个的情况下,多个 R^{s1} 可相同也可不同,另外,多个 R^{s1} 也可表现为相互结合而构成的环结构。 R^{s2} 及 R^{s3} 分别独立地为经取代或未经取代的碳数1~12的直链状或分支状的烷基、烷氧基或者烷氧基羰基氧基、经取代或未经取代的碳数3~12的单环或多环的环烷基、经取代或未经取代的碳数6~12的芳香族烃基、羟基、卤素原子,或者表示这些基相互结合而构成的环结构。 k_{11} 及 k_{12} 分别独立地为0~4的整数。在 R^{s2} 及 R^{s3} 分别为多个的情况下,多个 R^{s2} 及 R^{s3} 可分别相同也可不同。

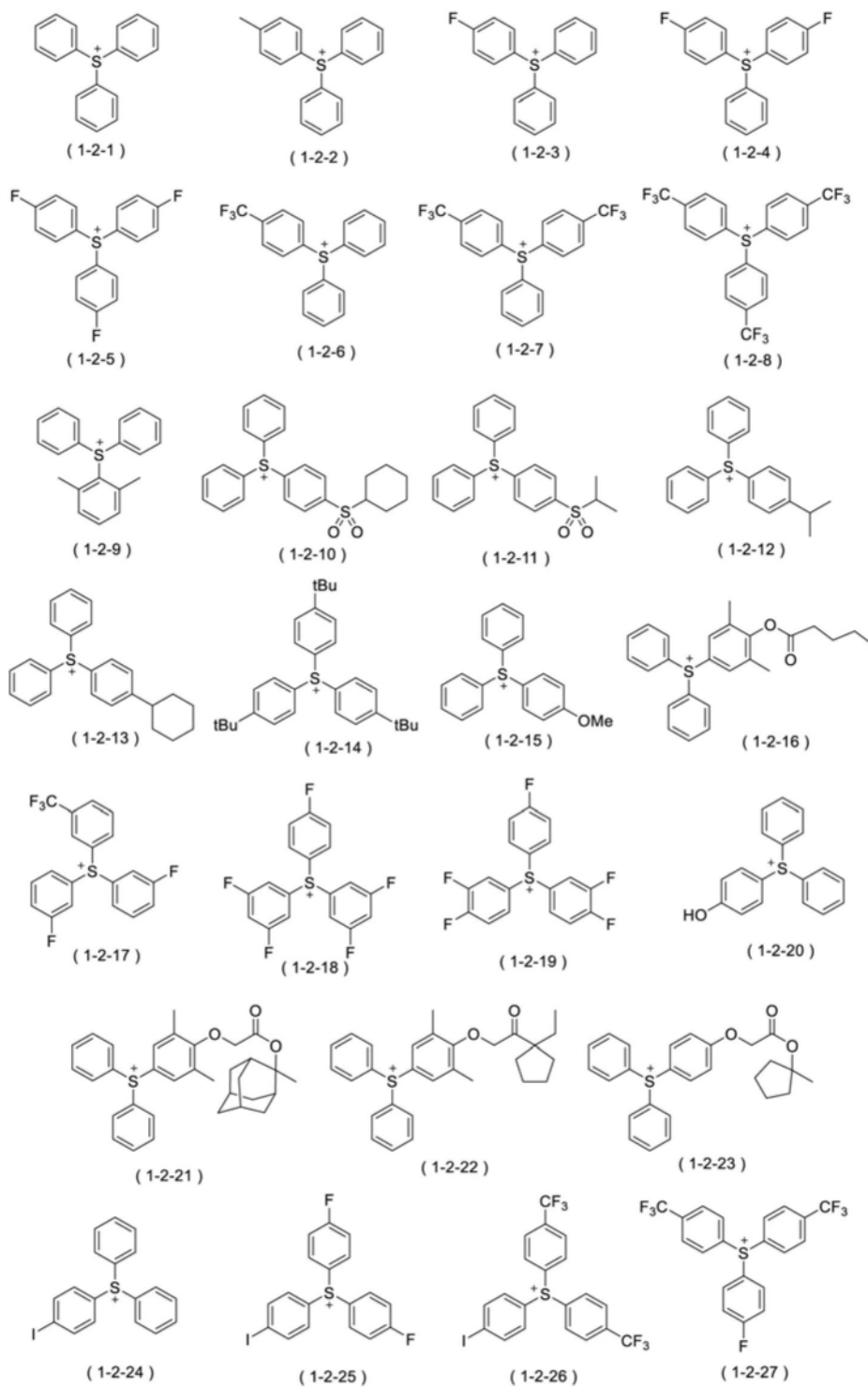
[0130] 所述式(X-5)中, R^{d1} 及 R^{d2} 分别独立地为经取代或未经取代的碳数1~12的直链状或分支状的烷基、烷氧基或烷氧基羰基、经取代或未经取代的碳数6~12的芳香族烃基、卤素原子、碳数1~4的卤化烷基、硝基,或者表示这些基中的两个以上相互结合而构成的环结构。 k_6 及 k_7 分别独立地为0~5的整数。在 R^{d1} 及 R^{d2} 分别为多个的情况下,多个 R^{d1} 及 R^{d2} 可分别相同也可不同。

[0131] 所述式(X-6)中, R^{e1} 及 R^{e2} 分别独立地为卤素原子、经取代或未经取代的碳数1~12的直链状或分支状的烷基、或者经取代或未经取代的碳数6~12的芳香族烃基。 k_8 及 k_9 分别独立地为0~4的整数。

[0132] 作为所述感放射线性镱阳离子的具体例,虽并无限定,但例如可列举下述式(1-2-1)~式(1-2-54)的结构等。

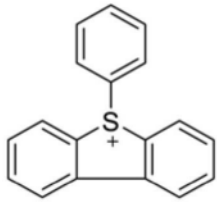
[0133] [化17]

[0134]

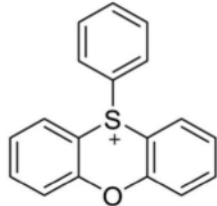


[0135] (式中, tBu表示叔丁基, Me表示甲基)

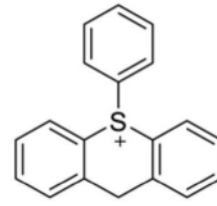
[0136] [化18]



(1-2-28)

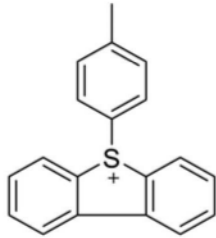


(1-2-29)

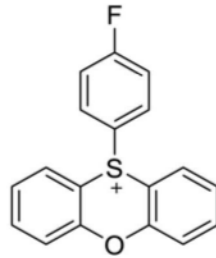


(1-2-30)

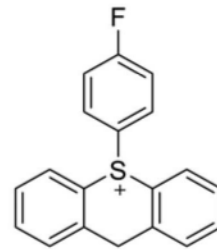
[0137]



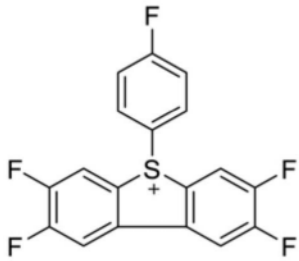
(1-2-31)



(1-2-32)

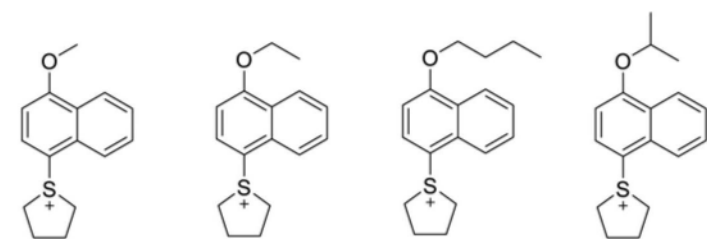


(1-2-33)



(1-2-34)

[0138] [化19]

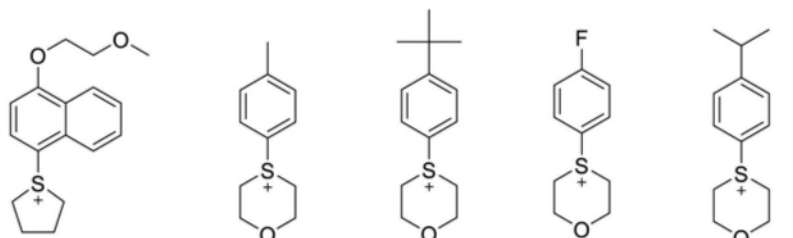


(1-2-35)

(1-2-36)

(1-2-37)

(1-2-38)



(1-2-39)

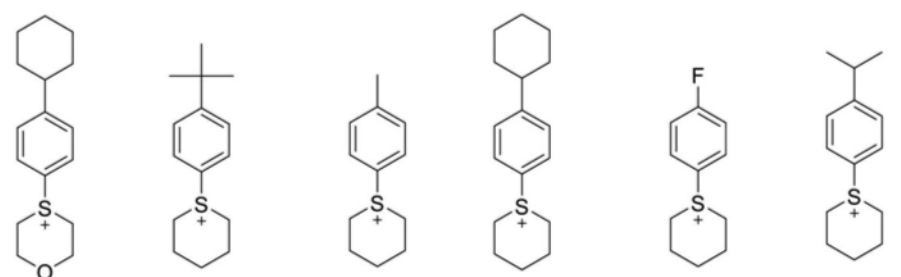
(1-2-40)

(1-2-41)

(1-2-42)

(1-2-43)

[0139]



(1-2-44)

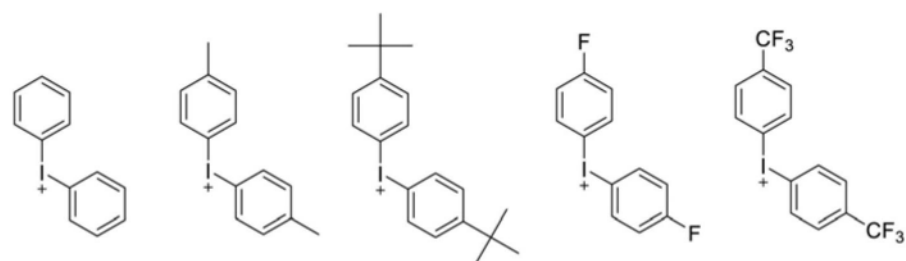
(1-2-45)

(1-2-46)

(1-2-47)

(1-2-48)

(1-2-49)



(1-2-50)

(1-2-51)

(1-2-52)

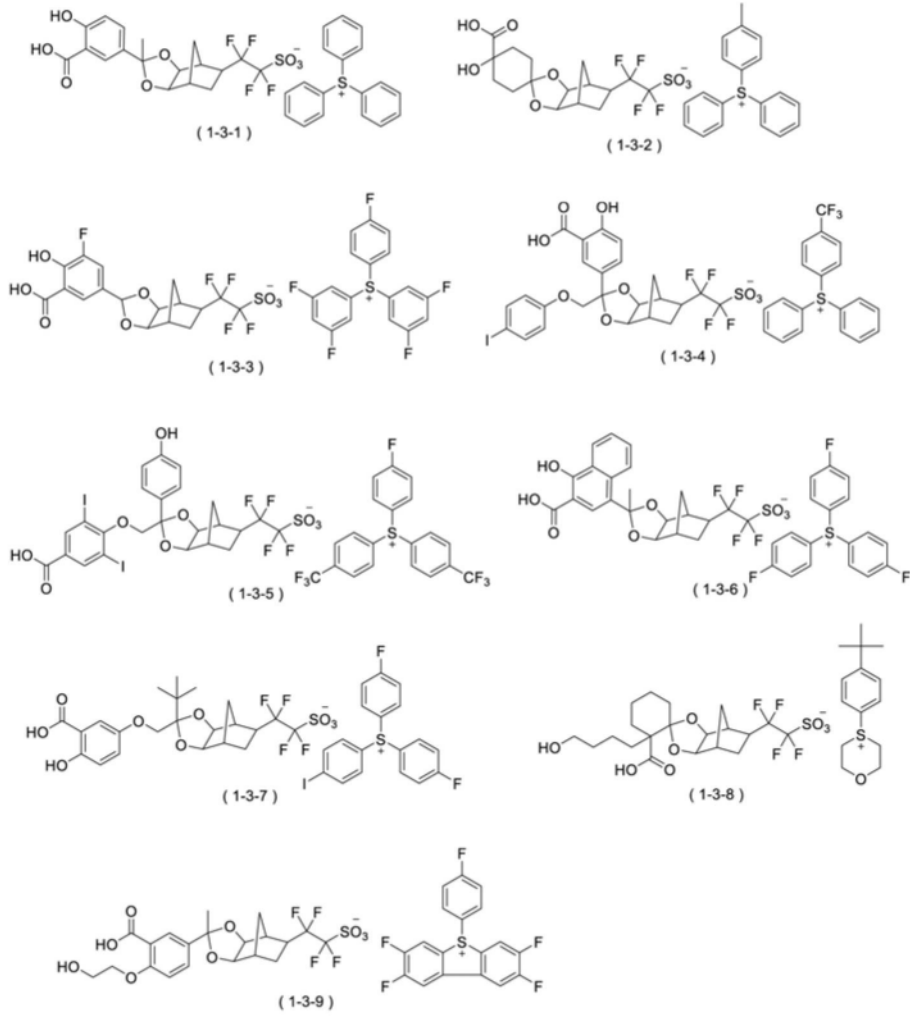
(1-2-53)

(1-2-54)

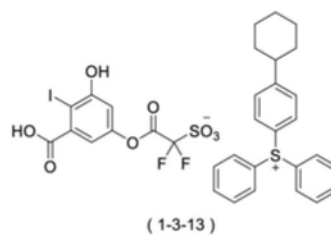
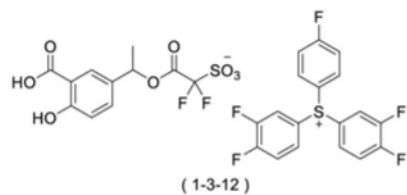
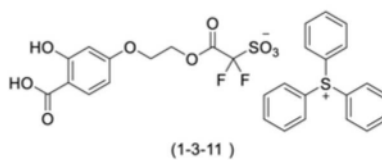
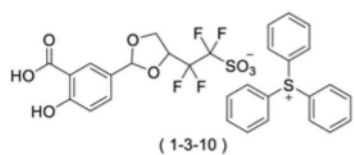
[0140] 作为感放射线性强酸产生剂的鎘盐化合物(1)可通过将所述阴离子与所述感放射线性鎘阳离子适宜组合而获得。作为具体例,虽并无特别限定,但例如可列举下述式(1-3-1)~式(1-3-36)的结构等。

[0141] [化20]

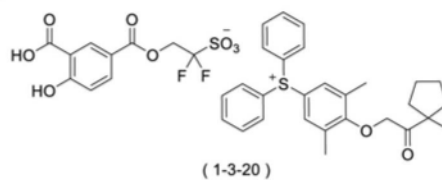
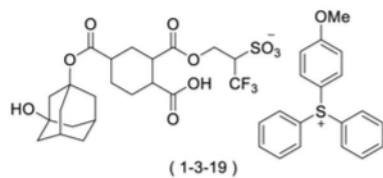
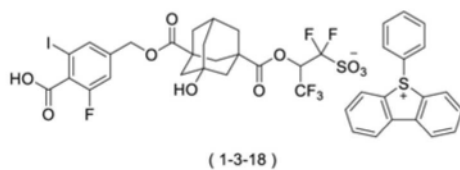
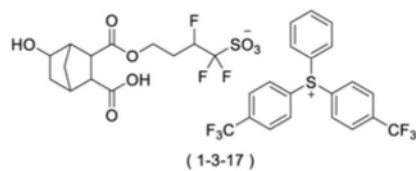
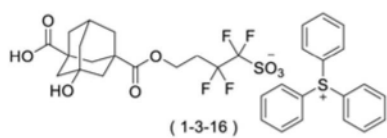
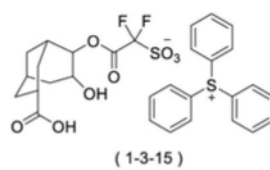
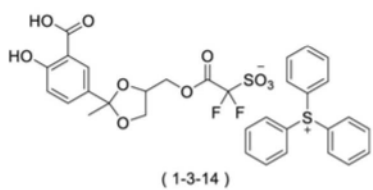
[0142]



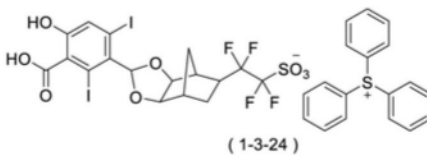
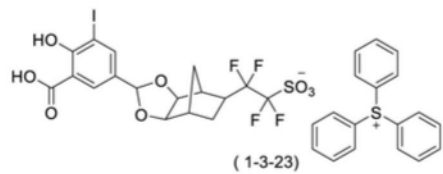
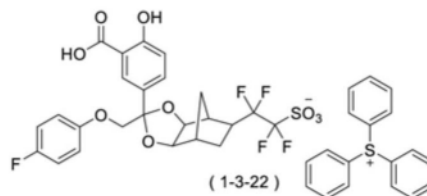
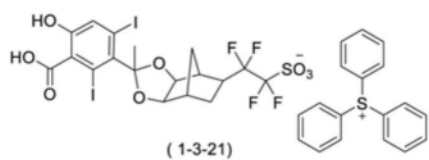
[0143] [化21]



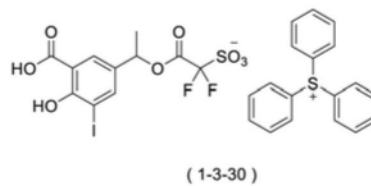
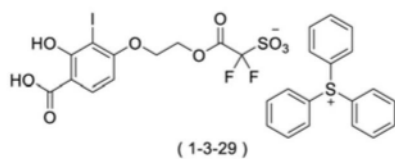
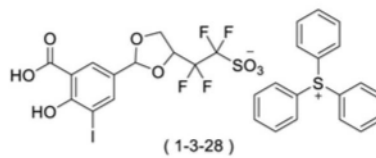
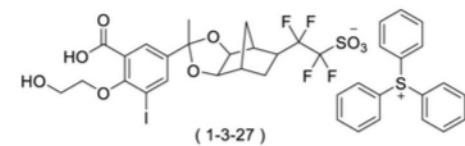
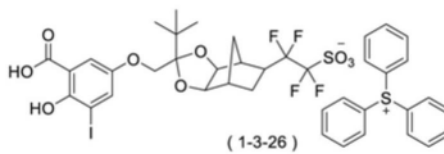
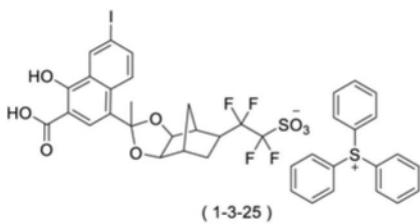
[0144]



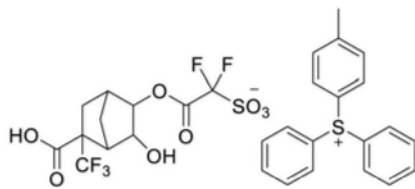
[0145] [化22]



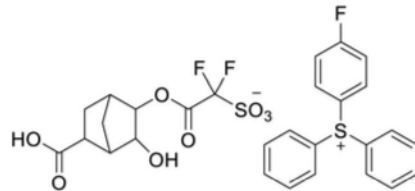
[0146]



[0147] [化23]

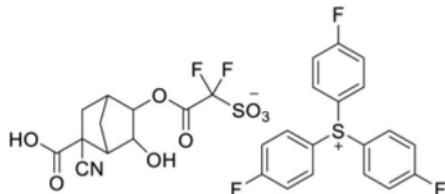


(1-3-31)

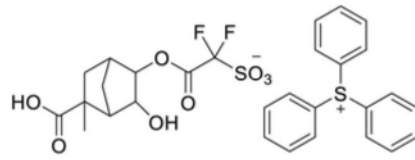


(1-3-32)

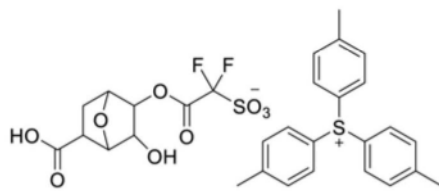
[0148]



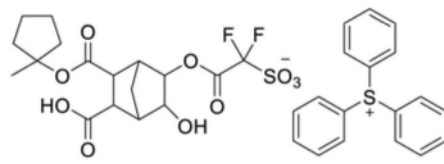
(1-3-33)



(1-3-34)



(1-3-35)



(1-3-36)

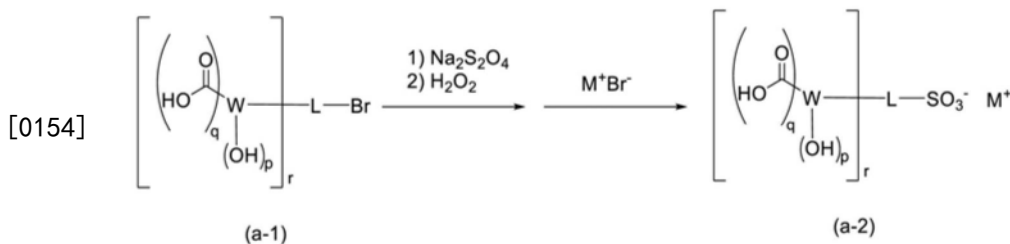
[0149] 相对于后述的聚合物100质量份,作为感放射线性强酸产生剂的镱盐化合物(1)的含量(在包含多种镱盐化合物(1)的情况下为它们的合计)的下限优选为0.1质量份,更优选为0.5质量份,进而优选为1质量份,特别优选为3质量份。所述含量的上限优选为50质量份,更优选为40质量份,进而优选为35质量份。镱盐化合物(1)的含量可根据所使用的聚合物的种类、曝光条件或所要求的灵敏度等来适宜选择。由此,在形成抗蚀剂图案时,可发挥优异的灵敏度、LWR、图案圆形性、显影缺陷性能、EL、CDU及图案圆形性。

[0150] 也可并用作为感放射线性强酸产生剂的镱盐化合物(1)与其他感放射线性强酸产生剂(例如,下述镱盐化合物(P1))。相对于组合物中所含的感放射线性强酸产生剂的总质量,并用时的镱盐化合物(1)的含量的下限优选为35质量%,更优选为40质量%,进而优选为45质量%。另外,上限优选为75质量%,更优选为70质量%,进而优选为60质量%。由此,在形成抗蚀剂图案时,可发挥优异的灵敏度、LWR、图案矩形性、EL、显影缺陷性能、CDU及图案圆形性。

[0151] (镱盐化合物(1)的合成方法)

[0152] 作为镱盐化合物(1)的合成方法,以下示出代表性流程。

[0153] [化24]



[0155] 所述流程中,W、q、p、r、L、M⁺与所述式(1)为相同含义。

[0156] 通过二亚硫酸盐及氧化剂而将(a-1)的溴部分制成磺酸盐,并与和镱阳离子对

应的镧阳离子卤化物盐(在流程中为溴化物盐)反应而进行盐交换,从而可合成式(a-2)所表示的目标镧盐化合物(1)。另外,除所述以外,也可依照实施例记载的合成流程来合成目标镧盐化合物(1)。

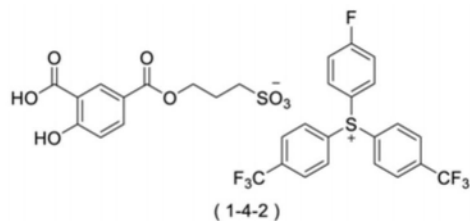
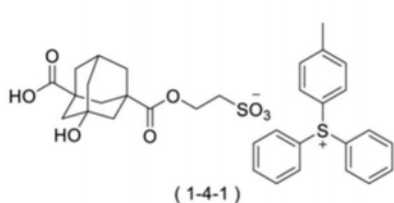
[0157] (作为酸扩散控制剂的镧盐化合物(1))

[0158] 所述镧盐化合物(1)通过镧盐化合物(1)的结构,也作为酸扩散控制剂发挥功能。作为酸扩散控制剂的镧盐化合物(1)的阴离子可列举在作为感放射线性强酸产生剂的镧盐化合物(1)的与作为阴离子的 SO_3^- 的硫原子键结的碳原子上既未键结氟原子也未键结氟化烷基的阴离子。

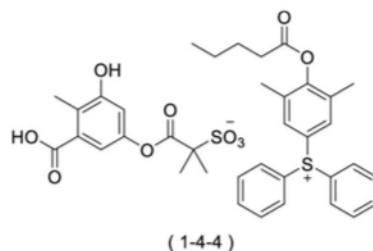
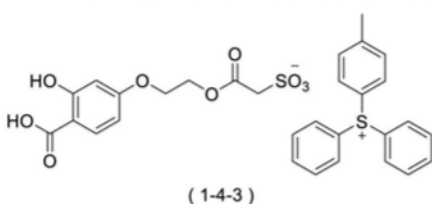
[0159] 作为酸扩散控制剂的镧盐化合物(1)的感放射线性镧阳离子可优选地列举与作为感放射线性强酸产生剂的镧盐化合物(1)的感放射线性镧阳离子相同的感放射线性镧阳离子。

[0160] 作为酸扩散控制剂的镧盐化合物(1)可通过将所述阴离子与所述感放射线性镧阳离子适宜组合而获得。作为具体例,虽并无特别限定,但例如可列举下述式(1-4-1)~式(1-4-34)的结构等。

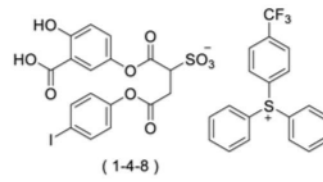
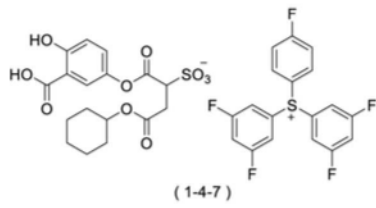
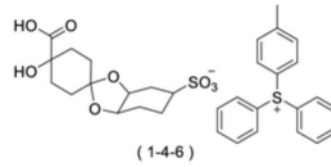
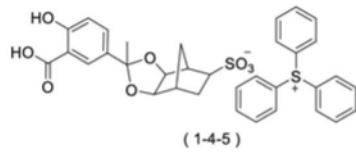
[0161] [化25]



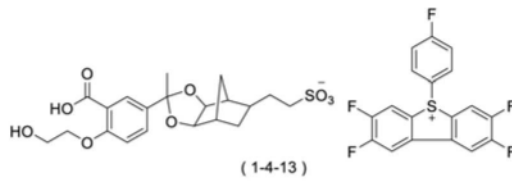
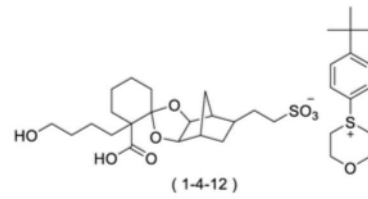
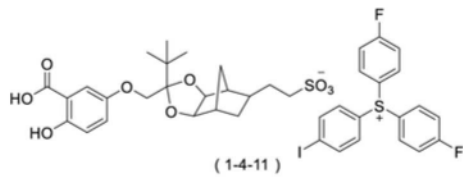
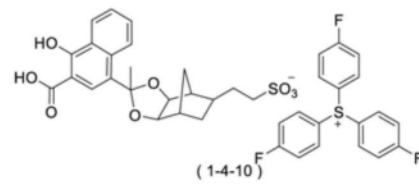
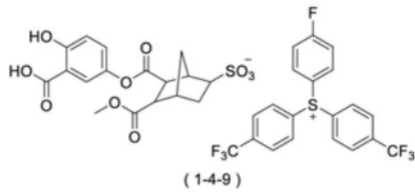
[0162]



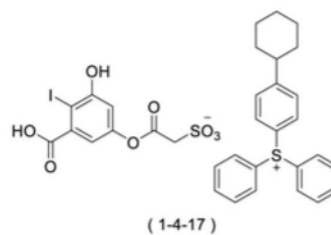
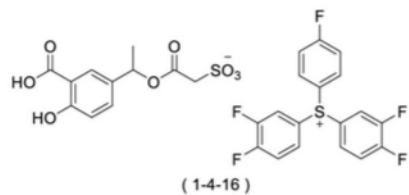
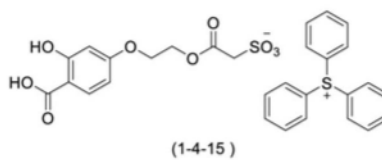
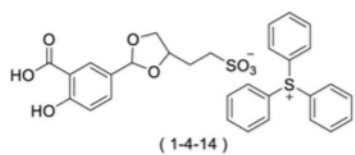
[0163] [化26]



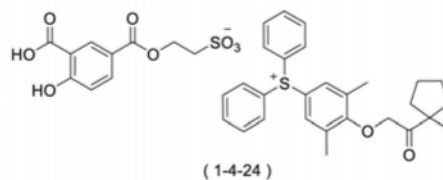
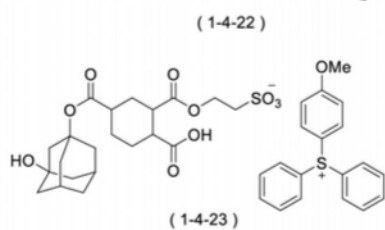
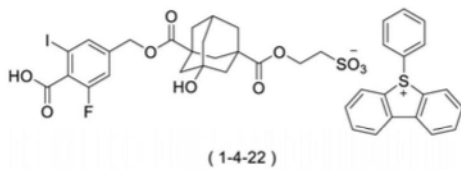
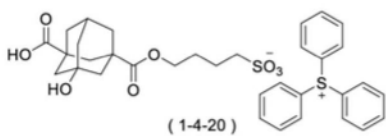
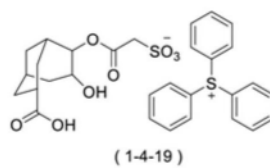
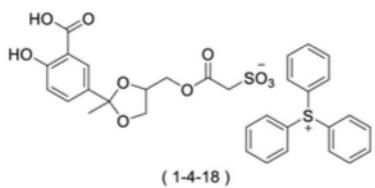
[0164]



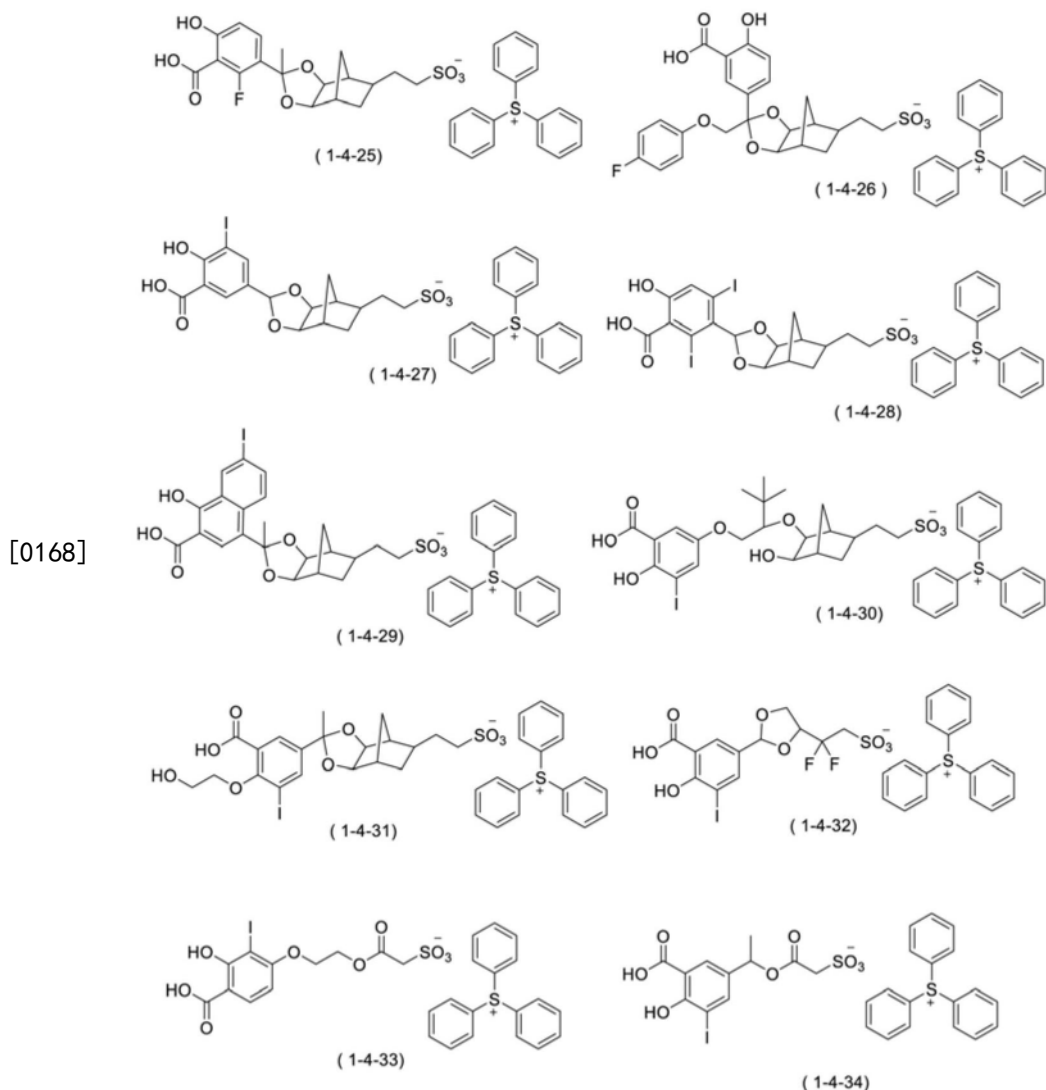
[0165] [化27]



[0166]



[0167] [化28]



[0169] 相对于后述的聚合物100质量份,作为酸扩散控制剂的鎘盐化合物(1)的含量(在包含多种鎘盐化合物(1)的情况下为它们的合计)的下限优选为0.1质量份,更优选为0.5质量份,进而优选为1质量份,特别优选为3质量份。所述含量的上限优选为40质量份,更优选为30质量份,进而优选为20质量份,特别优选为10质量份。鎘盐化合物(1)的含量可根据所使用的聚合物的种类、曝光条件或所要求的灵敏度等来适宜选择。由此,在形成抗蚀剂图案时,可发挥优异的灵敏度、LWR、图案圆形性、显影缺陷性能、EL、CDU及图案圆形性。

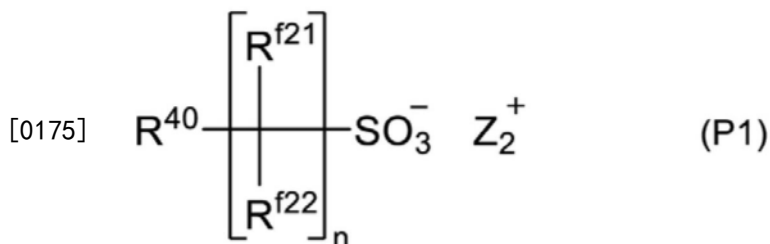
[0170] 不管所述鎘盐化合物(1)是作为感放射线性强酸产生剂或酸扩散控制剂的哪一种发挥功能,所述鎘盐化合物(1)的含量的下限均优选为0.1质量份,更优选为0.5质量份,进而优选为1质量份,特别优选为3质量份。所述含量的上限优选为40质量份,更优选为30质量份,进而优选为20质量份。由此,在形成抗蚀剂图案时,可发挥优异的灵敏度、LWR、图案圆形性、显影缺陷性能、EL、CDU及图案圆形性。

[0171] (鎘盐化合物(1)以外的感放射线性强酸产生剂)

[0172] 在所述感放射线性组合物中可包含所述作为感放射线性强酸产生剂的鎘盐化合物(1)以外的感放射线性强酸产生剂。

[0173] 作为所述感放射线性强酸产生剂,可列举以下的式(P1)所表示的鎘盐化合物(P1)(其中,相当于鎘盐化合物(1)的化合物除外)。

[0174] [化29]



[0176] (式(P1)中,

[0177] R^{40} 为包含环结构的碳数3~40的一价有机基

[0178] R^{f21} 及 R^{f22} 分别独立地为氟原子或一价氟化烷基;在存在多个 R^{f21} 及 R^{f22} 的情况下,多个 R^{f21} 及 R^{f22} 分别相同或不同;

[0179] n 为1~4的整数;

[0180] Z_2^+ 为一价感放射性镧阳离子)

[0181] 作为 R^{40} 所表示的包含环结构的碳数3~40的一价有机基,可优选地采用所述式(1)的W所表示的具有至少一个环结构的碳数3~40的有机基中的一价有机基。

[0182] 作为 R^{f21} 及 R^{f22} 所表示的一价氟化烷基,可列举碳数1~20的一价氟化链状烷基、碳数3~20的一价氟化脂环式烷基等。

[0183] 作为所述碳数1~20的一价氟化链状烷基,例如可列举:

[0184] 三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基、七氟正丙基、七氟异丙基、九氟正丁基、九氟异丁基、九氟叔丁基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟正戊基、十三氟正己基、5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基等氟化烷基;

[0185] 三氟乙烯基、五氟丙烯基等氟化烯基;

[0186] 氟乙炔基、三氟丙炔基等氟化炔基等。

[0187] 作为所述碳数3~20的一价氟化脂环式烷基,例如可列举:

[0188] 氟环戊基、二氟环戊基、九氟环戊基、氟环己基、二氟环己基、十一氟环己基甲基、氟降冰片基、氟金刚烷基、氟冰片基、氟异冰片基、氟三环癸基等氟化环烷基;

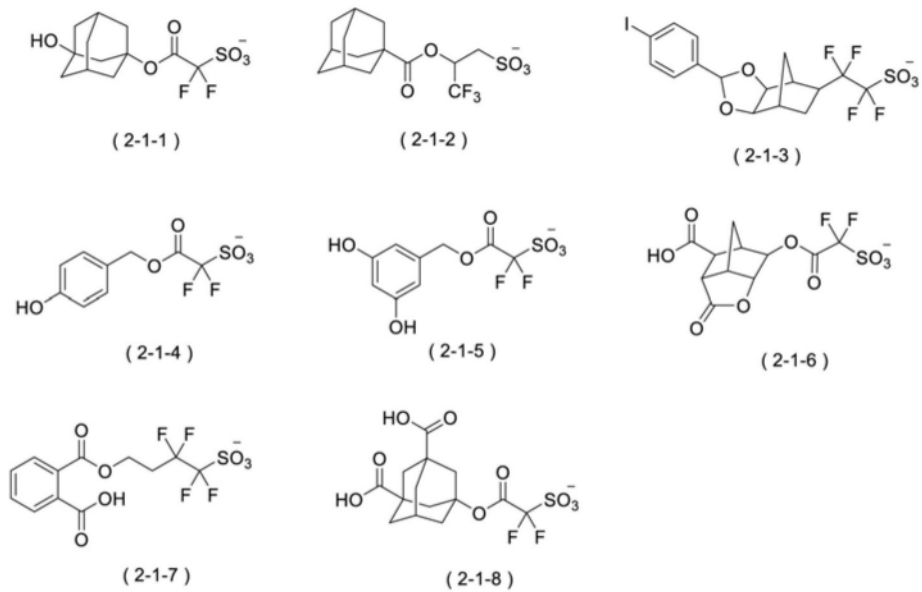
[0189] 氟环戊烯基、九氟环己烯基等氟化环烯基等。

[0190] 作为所述氟化烷基,优选为所述碳数1~8的一价氟化链状烷基,更优选为碳数1~5的一价氟化直链状烷基。

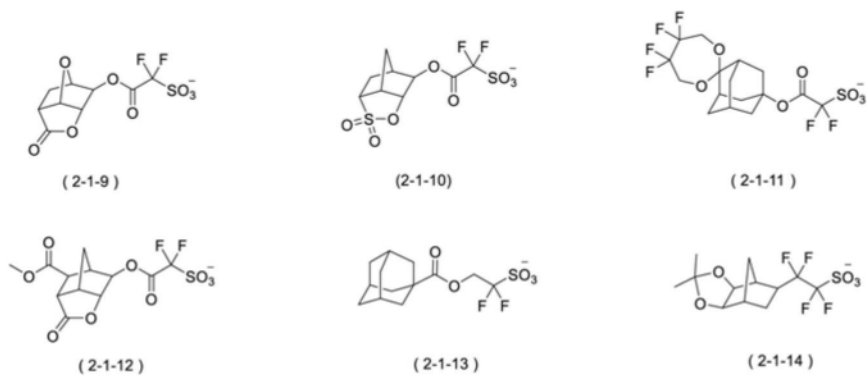
[0191] 作为镧盐化合物(P1)的阴离子的具体例,虽并无限定,但例如可列举下述式(2-1-1)~式(2-1-32)的结构等。

[0192] [化30]

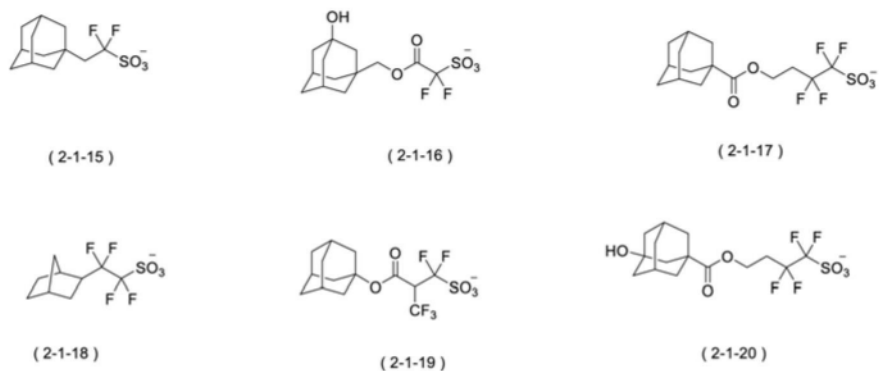
[0193]



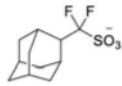
[0194] [化31]



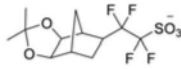
[0195]



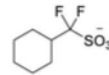
[0196] [化32]



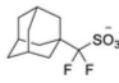
(2-1-21)



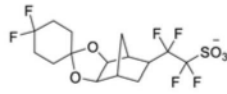
(2-1-22)



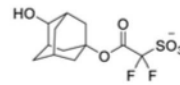
(2-1-23)



(2-1-24)

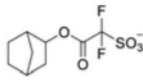


(2-1-25)

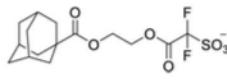


(2-1-26)

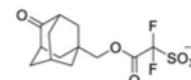
[0197]



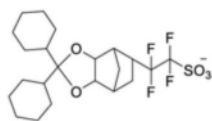
(2-1-27)



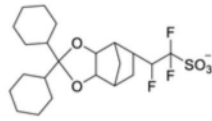
(2-1-28)



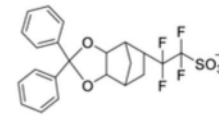
(2-1-29)



(2-1-30)



(2-1-31)

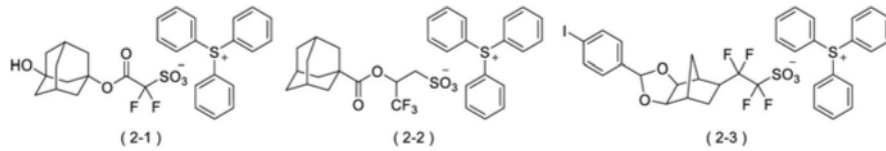


(2-1-32)

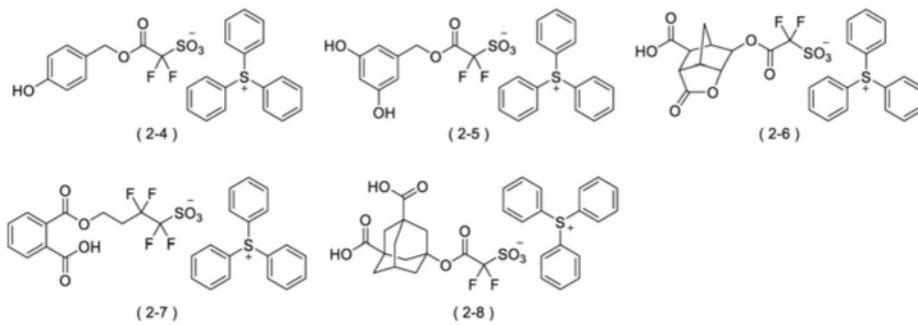
[0198] 作为铯盐化合物(P1)的感放射线性铯阳离子的具体例,虽并无限定,但可优选地采用作为所述式(1)的感放射线性铯阳离子的具体例而列举的结构。

[0199] 作为铯盐化合物(P1),可列举将所述阴离子与所述感放射线性铯阳离子任意组合而成的结构。作为铯盐化合物(P1)的具体例,虽并无限定,但例如可列举下述式(2-1)~式(2-32)所表示的铯盐化合物等。

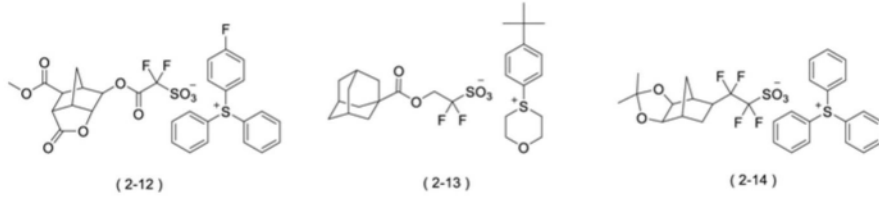
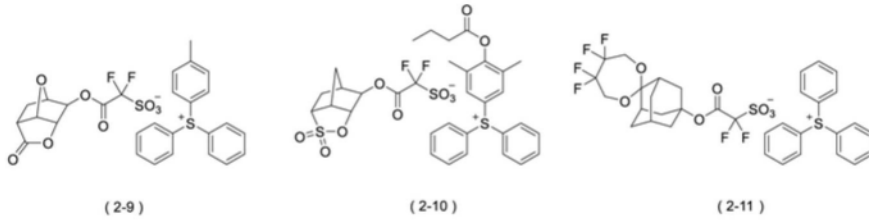
[0200] [化33]



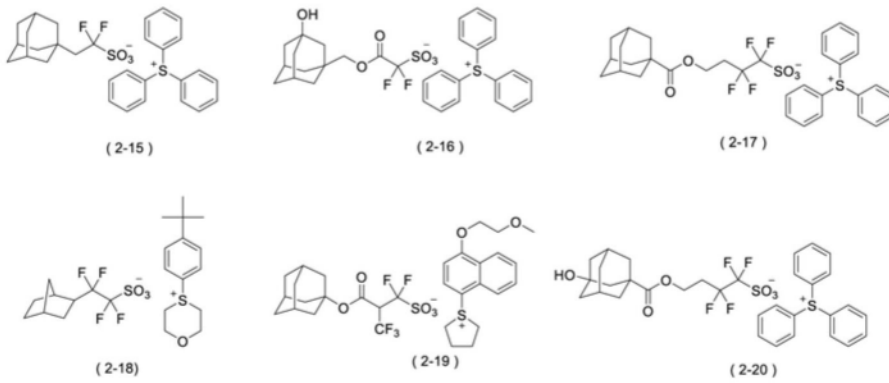
[0201]



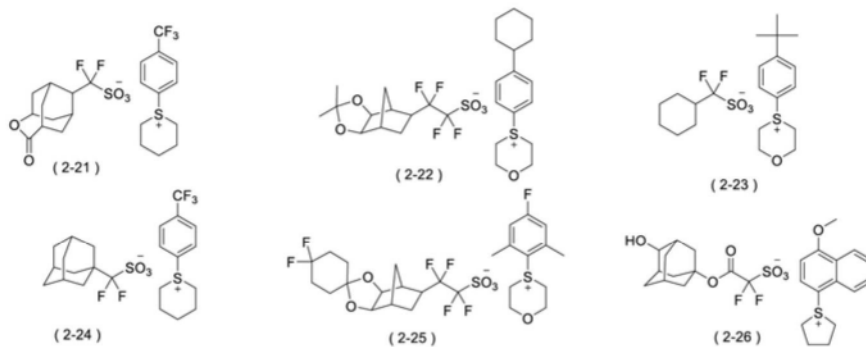
[0202] [化34]



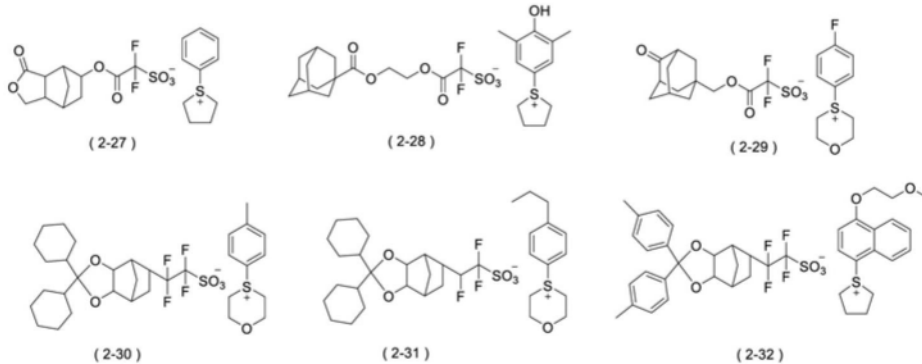
[0203]



[0204] [化35]



[0205]



[0206] 相对于后述的聚合物100质量份, 鏽盐化合物(P1)的含量(在包含多种鏽盐化合物(P1)的情况下为它们的合计)的下限优选为0质量份, 更优选为0.1质量份, 进而优选为0.5质量份, 特别优选为3质量份。所述含量的上限优选为50质量份, 更优选为40质量份, 进而优选为30质量份, 特别优选为25质量份。鏽盐化合物(P1)的含量可根据所使用的聚合物的种

类、曝光条件或所要求的灵敏度等来适宜选择。

[0207] (聚合物)

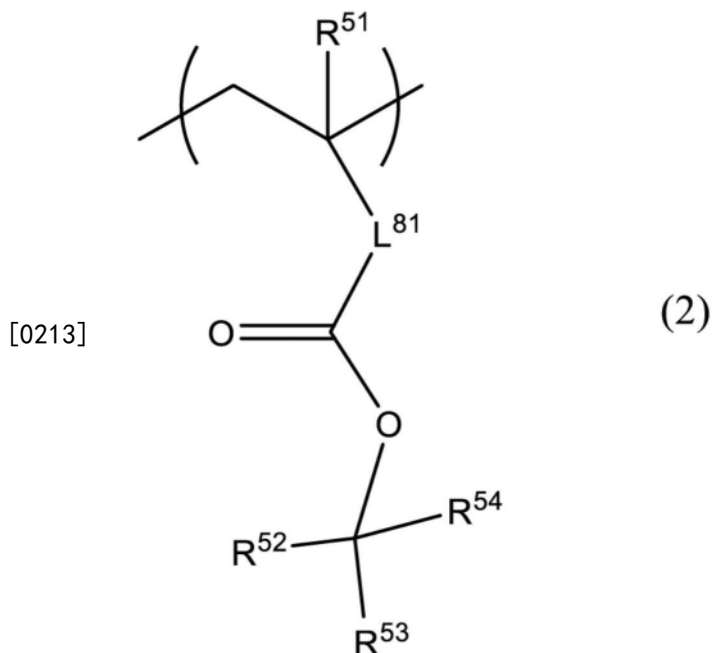
[0208] 聚合物为包含具有酸解离性基的结构单元(以下,也称为“结构单元(I)”)的聚合链的集合体(以下,也将所述集合体称为“基础聚合物”)。所谓“酸解离性基”,是指对羧基、酚性羟基、醇性羟基、磺基等所具有的氢原子进行取代的基,且利用酸的作用而进行解离的基。所述感放射线性组合物通过聚合物具有结构单元(I),图案形成性优异。

[0209] 基础聚合物优选为除包含结构单元(I)以外,也包含后述的包含选自由内酯结构、环状碳酸酯结构及磺内酯结构所组成的群组中的至少一种的结构单元(II),也可包含结构单元(I)及结构单元(II)以外的其他结构单元。以下,对各结构单元进行说明。

[0210] [结构单元(I)]

[0211] 结构单元(I)为包含酸解离性基的结构单元。作为结构单元(I),只要包含酸解离性基,则并无特别限定,例如可列举:具有三级烷基酯部分的结构单元、具有酚性羟基的氢原子经三级烷基取代的结构的结构单元、具有缩醛键的结构单元等,就所述感放射线性组合物的图案形成性的提高的观点来说,优选为下述式(2)所表示的结构单元(以下,也称为“结构单元(I-1)”)。

[0212] [化36]



[0214] 所述式(2)中, R^{51} 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^{52} 为经取代或未经取代的碳数1~20的一价烃基。 R^{53} 及 R^{54} 分别独立地为碳数1~10的一价链状烃基或碳数3~20的一价脂环式烃基、或者 R^{53} 及 R^{54} 相互结合并与这些所键结的碳原子一起构成的碳数3~20的二价脂环式基。 L^{81} 为单键或二价有机基。

[0215] 作为所述 R^{51} ,就提供结构单元(I-1)的单量体的共聚性的观点来说,优选为氢原子、甲基,更优选为甲基。

[0216] 作为所述 R^{52} 所表示的碳数1~20的一价烃基,例如可列举:碳数1~10的链状烃基、碳数3~20的一价脂环式烃基、碳数6~20的一价芳香族烃基等。

[0217] 作为所述 $R^{52} \sim R^{54}$ 所表示的碳数1~10的链状烃基,可优选地采用所述式(1)的W中

的碳数1~30的一价链状烃基中的与碳数1~10对应的基。

[0218] 作为所述 R^{52} ~ R^{54} 所表示的碳数3~20的脂环式烃基,可优选地采用所述式(1)的W中的碳数3~20的一价脂环式烃基。

[0219] 作为所述 R^{52} 所表示的碳数6~20的一价芳香族烃基,可优选地采用所述式(1)的W中的碳数6~20的一价芳香族烃基。

[0220] 作为所述 R^{52} ,优选为碳数1~10的直链或分支链饱和烃基、碳数3~20的脂环式烃基。

[0221] 所述 R^{53} 及 R^{54} 所表示的链状烃基或脂环式烃基相互结合并与这些所键结的碳原子一起构成的碳数3~20的二价脂环式基只要为从构成所述碳数的单环或多环的脂环式烃的碳环的同一碳原子去除两个氢原子而成的基,则并无特别限定。可为单环式烃基及多环式烃基的任一种,作为多环式烃基,可为桥环脂环式烃基及缩合脂环式烃基的任一种,也可为饱和烃基及不饱和烃基的任一种。此外,所谓缩合脂环式烃基,是指以多个脂环共有边(邻接的两个碳原子间的键)的形式构成的多环性的脂环式烃基。

[0222] 作为单环的脂环式烃基中的饱和烃基,优选为环戊烷二基、环己烷二基、环庚烷二基、环辛烷二基等,作为不饱和烃基,优选为环戊烯二基、环己烯二基、环庚烯二基、环辛烯二基、环癸烯二基等。作为多环的脂环式烃基,优选为桥环脂环式饱和烃基,例如优选为双环[2.2.1]庚烷-2,2-二基(降冰片烷-2,2-二基)、双环[2.2.2]辛烷-2,2-二基、三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷-2,2-二基(金刚烷-2,2-二基)等。

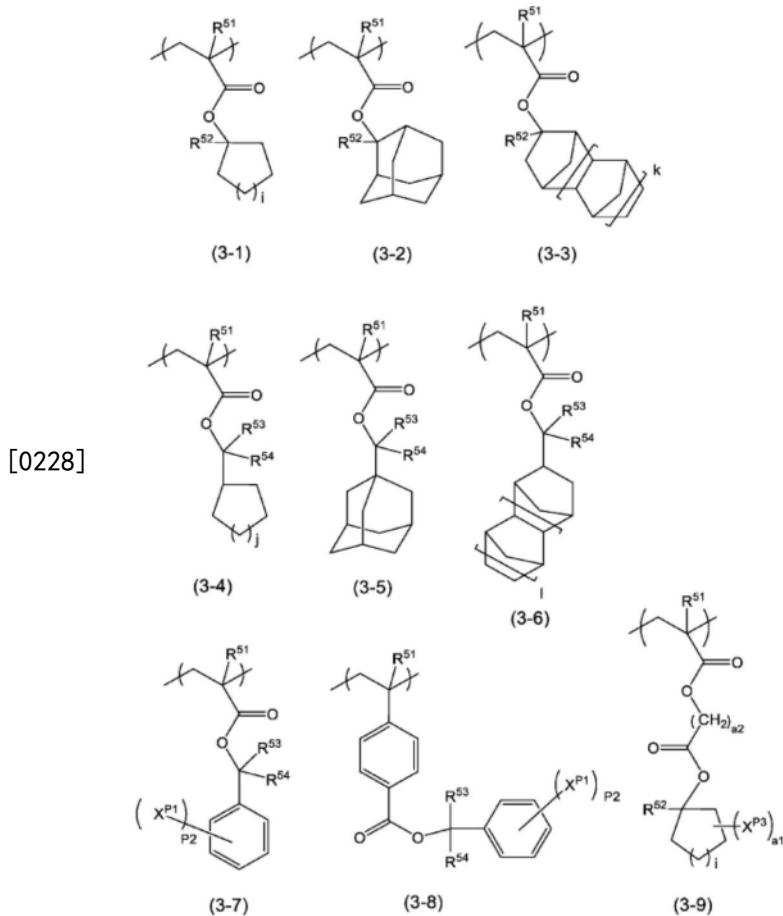
[0223] 这些中,优选为 R^{52} 为碳数1~4的烷基, R^{53} 及 R^{54} 相互结合并与这些所键结的碳原子一起构成的脂环结构为多环或单环的环烷烃结构。

[0224] 作为对所述烃基所具有的氢原子的一部分或全部进行取代的取代基,可列举所述式(1)的W中的取代基。

[0225] L^{81} 中的二价有机基可优选地采用所述式(W-1)~式(W-5)的 R^1 中的二价有机基

[0226] 作为结构单元(I-1),例如可列举下述式(3-1)~式(3-9)所表示的结构单元(以下,也称为“结构单元(I-1-1)~结构单元(I-1-9)”)等。

[0227] [化37]



[0229] 所述式(3-1)~式(3-9)中, $R^{51} \sim R^{54}$ 与所述式(2)为相同含义。 i 及 j 分别独立地为1~4的整数。 k 及 l 为0或1。

[0230] 作为 i 及 j ,优选为1。作为 R^{52} ,优选为甲基、乙基、异丙基或环戊基。作为 R^{53} 及 R^{54} ,优选为甲基或乙基。

[0231] 所述式(3-1)~式(3-9)中, X^{P1} 为氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子。 $P2$ 为1~5的整数,在 $P2$ 为2以上的情况下,多个 X^{P1} 可分别相同也可不同。 X^{P3} 为羟基、卤素原子、羧基、氰基、硝基、烷基、氟化烷基、烷氧基羰基氧基、酰基、酰氧基或烷氧基。 $a1$ 为0~3的整数。在 $a1$ 为2以上的情况下,多个 X^{P3} 相互相同或不同。 $a2$ 为1~3的整数。

[0232] 基础聚合物可包含一种或组合包含两种以上的结构单元(I)。

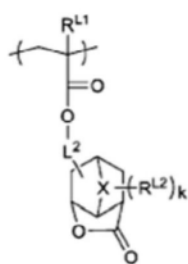
[0233] 相对于构成基础聚合物的所有结构单元,结构单元(I)的含有比例(在包含多种的情况下为合计的含有比例)的下限优选为10摩尔%,更优选为20摩尔%,进而优选为30摩尔%,特别优选为35摩尔%。另外,所述含有比例的上限优选为80摩尔%,更优选为70摩尔%,进而优选为60摩尔%,特别优选为55摩尔%。通过将结构单元(I)的含有比例设为所述范围,可进一步提高所述感放射线性组合物的图案形成性。

[0234] [结构单元(II)]

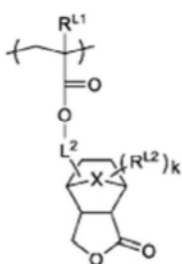
[0235] 结构单元(II)为包含选自由内酯结构、环状碳酸酯结构及磺内酯结构所组成的群组中的至少一种的结构单元。基础聚合物通过还具有结构单元(II),可调整对于显影液的溶解性,其结果,所述感放射线性组合物可提高分析性等光刻性能。另外,可提高由基础聚合物所形成的抗蚀剂图案与基板的密接性。

[0236] 作为结构单元(II),例如可列举下述式(T-1)~式(T-11)所表示的结构单元等。

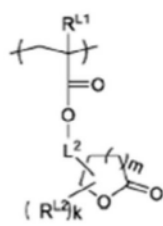
[0237] [化38]



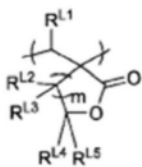
(T-1)



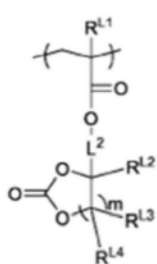
(T-2)



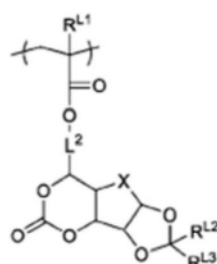
(T-3)



(T-4)

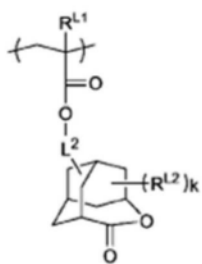


(T-5)

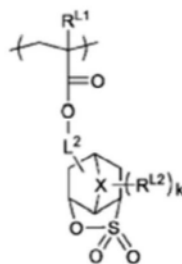


(T-6)

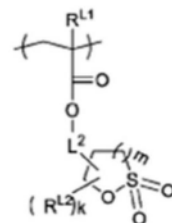
[0238]



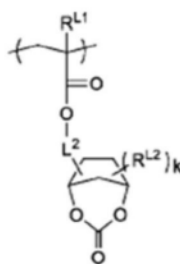
(T-7)



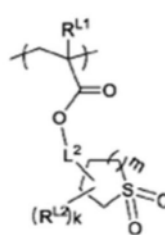
(T-8)



(T-9)



(T-10)



(T-11)

[0239] 所述式中, R^{L1} 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 $R^{L2} \sim R^{L5}$ 分别独立地为氢原子、碳数1~4的烷基、氰基、三氟甲基、甲氧基、甲氧基羰基、羟基、羟基甲基、二甲基氨基。 R^{L4} 及 R^{L5} 也可为相互结合并与这些所键结的碳原子一起构成的碳数3~8的二价脂环式基。 L^2 为单键或二价连结基。 X 为氧原子或亚甲基。 k 为0~3的整数。 m 为1~3的整数。

[0240] 作为所述 R^{L4} 及 R^{L5} 相互结合并与这些所键结的碳原子一起构成的碳数3~8的二价脂环式基,可列举所述式(2)中的 R^{53} 及 R^{54} 所表示的链状烃基或脂环式烃基相互结合并与这些所键结的碳原子一起构成的碳数3~20的二价脂环式基中碳数为3~8的基。所述脂环式基上的一个以上的氢原子也可经羟基取代。

[0241] 作为所述L²所表示的二价连结基,例如可列举:碳数1~10的二价直链状或分支状的烃基、碳数4~12的二价脂环式烃基、或者由这些烃基的一个以上与-CO-、-O-、-NH-及-S-中的至少一种基构成的基等。

[0242] 作为结构单元(II),这些中,优选为包含内酯结构的结构单元,更优选为包含降冰片烷内酯结构的结构单元,进而优选为源自(甲基)丙烯酸降冰片烷内酯-基酯的结构单元。

[0243] 相对于构成基础聚合物的所有结构单元,结构单元(II)的含有比例的下限优选为15摩尔%,更优选为20摩尔%,进而优选为25摩尔%。另外,含有比例的上限优选为80摩尔%,更优选为70摩尔%,进而优选为65摩尔%。通过将结构单元(II)的含有比例设为所述范围,所述感放射线性组合物可进一步提高分析性等光刻性能及所形成的抗蚀剂图案与基板的密接性。

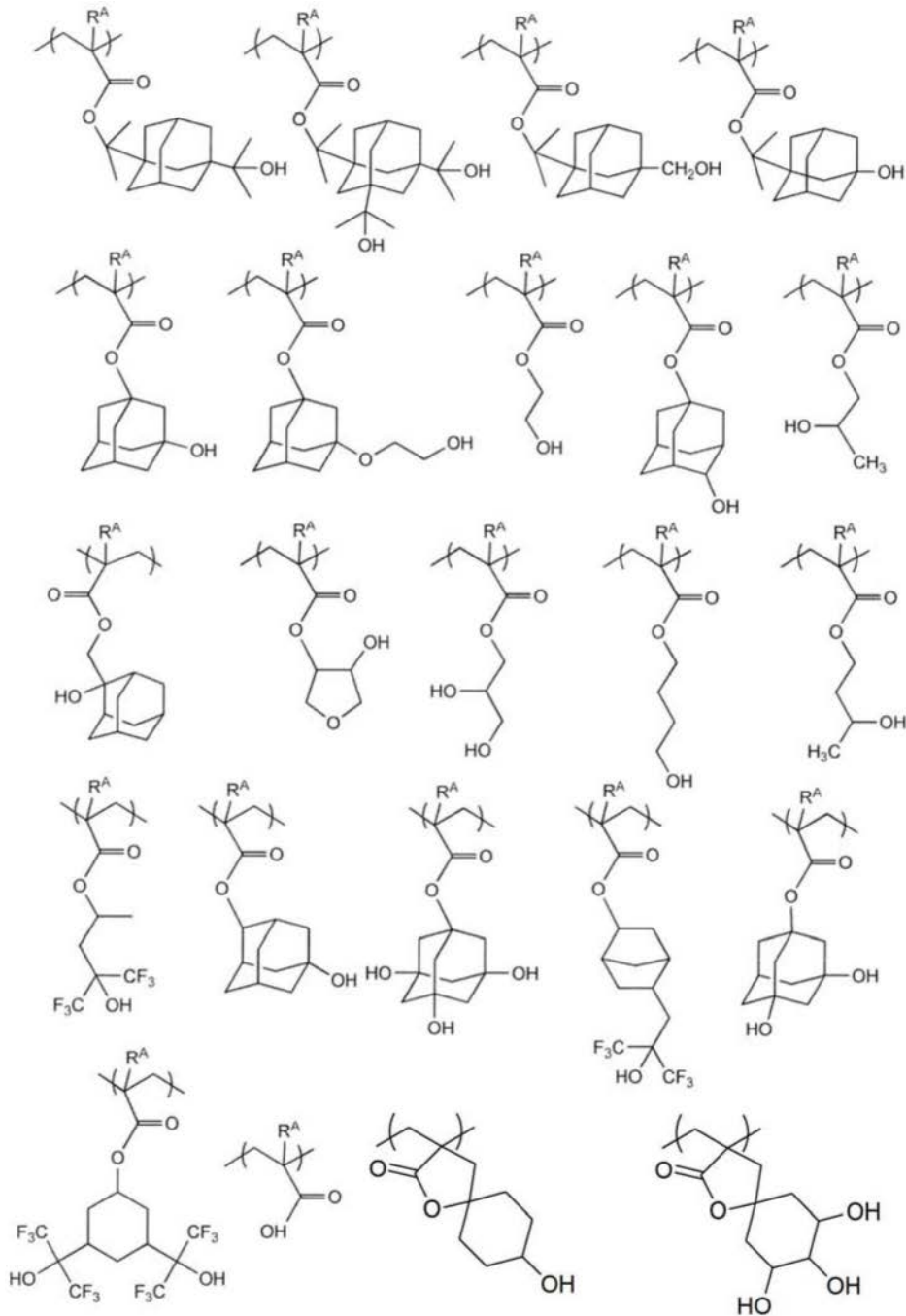
[0244] [结构单元(III)]

[0245] 基础聚合物除具有所述结构单元(I)及结构单元(II)以外,也任意地具有其他结构单元。作为所述其他结构单元,例如可列举包含极性基的结构单元(III)等(其中,相当于结构单元(II)的结构单元除外)。基础聚合物通过还具有结构单元(III),可调整对于显影液的溶解性,其结果,可提高所述感放射线性组合物的分析性等光刻性能。作为所述极性基,例如可列举:羟基、羧基、氰基、硝基、磺酰胺基等。这些中,优选为羟基、羧基,更优选为羟基。

[0246] 作为结构单元(III),例如可列举下述式所表示的结构单元等。

[0247] [化39]

[0248]



[0249] 所述式中, R^A为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0250] 在所述基础聚合物含有所述具有极性基的结构单元(III)的情况下,相对于构成基础聚合物的所有结构单元,所述结构单元(III)的含有比例的下限优选为2摩尔%,更优选为5摩尔%,进而优选为8摩尔%。另外,所述含有比例的上限优选为40摩尔%,更优选为30摩尔%,进而优选为25摩尔%。通过将结构单元(III)的含有比例设为所述范围,可进一步提高所述感放射线性组合物的分析性等光刻性能。

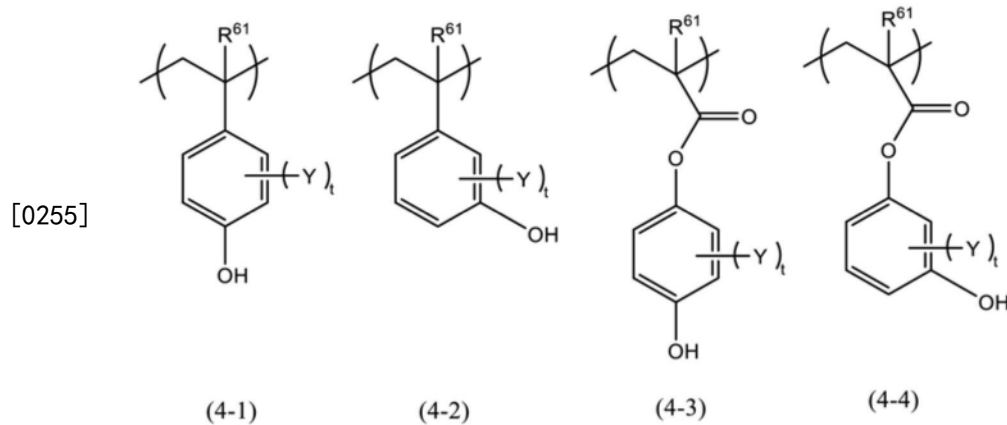
[0251] [结构单元(IV)]

[0252] 作为其他结构单元,除具有所述具有极性基的结构单元(III)以外,基础聚合物也任意地具有源自羟基苯乙烯的结构单元或具有酚性羟基的结构单元(以下,也将两者一起称为“结构单元(IV)”)。结构单元(IV)有助于耐蚀刻性的提高和曝光部与未曝光部之间的

显影液溶解性的差(溶解对比度)的提高。特别是可优选地应用于使用利用电子束或EUV等波长50nm以下的放射线的曝光的图案形成。在所述情况下,聚合物优选为一并具有结构单元(IV)以及结构单元(I)。

[0253] 源自羟基苯乙烯的结构单元例如由下述式(4-1)~式(4-2)等表示,具有酚性羟基的结构单元例如由下述式(4-3)~式(4-4)等表示。

[0254] [化40]



[0256] 所述式(4-1)~式(4-4)中, R^{61} 分别独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 Y 为卤素原子、三氟甲基、氰基、碳数1~6的烷基或烷氧基、或者为碳数2~7的酰基、酰氧基或烷氧基羰基。在存在多个 Y 的情况下,多个 Y 相互相同或不同。 t 为0~4的整数。

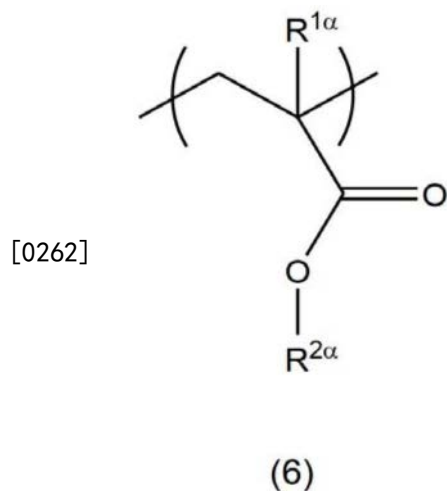
[0257] 在获得结构单元(IV)的情况下,优选为在聚合时在通过碱解离性基(例如酰基)等保护基保护酚性羟基的状态下进行聚合,之后进行水解并脱保护,由此获得结构单元(IV)。

[0258] 在利用波长50nm以下的放射线的曝光用的聚合物的情况下,相对于构成聚合物的所有结构单元,结构单元(IV)的含有比例的下限优选为10摩尔%,更优选为20摩尔%。另外,所述含有比例的上限优选为70摩尔%,更优选为60摩尔%。

[0259] [其他结构单元]

[0260] 基础聚合物也可包含下述式(6)所表示的具有脂环结构的结构单元作为所述列举的结构单元以外的结构单元。

[0261] [化41]



[0263] (所述式(6)中, $R^{1\alpha}$ 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基; $R^{2\alpha}$ 为碳数3~20的一价脂

环式烃基)

[0264] 所述式(6)中,作为 R^{2a} 所表示的碳数3~20的一价脂环式烃基,可优选地采用所述式(1)的 R^1 及 R^2 中的碳数3~20的一价脂环式烃基。

[0265] 在基础聚合物包含所述具有脂环结构的结构单元的情况下,相对于构成基础聚合物的所有结构单元,所述具有脂环结构的结构单元的含有比例的下限优选为2摩尔%,更优选为5摩尔%,进而优选为8摩尔%。另外,所述含有比例的上限优选为30摩尔%,更优选为20摩尔%,进而优选为15摩尔%。

[0266] (基础聚合物的合成方法)

[0267] 基础聚合物例如可通过使用自由基聚合引发剂等,使提供各结构单元的单量体在适当的溶剂中进行聚合来合成。

[0268] 作为所述自由基聚合引发剂,可列举:偶氮双异丁腈(Azobisisobutyronitrile, AIBN)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-环丙基丙腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯等偶氮系自由基引发剂;过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢等过氧化物系自由基引发剂等。这些中,优选为AIBN、2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯,更优选为AIBN。这些自由基引发剂可单独使用一种或混合使用两种以上。

[0269] 作为所述聚合中所使用的溶剂,例如可列举:

[0270] 正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等烷烃类;

[0271] 环己烷、环庚烷、环辛烷、十氢萘、降冰片烷等环烷烃类;

[0272] 苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯等芳香族烃类;

[0273] 氯丁烷类、溴己烷类、二氯乙烷类、六亚甲基二溴(hexamethylene dibromide)、氯苯等卤化烃类;

[0274] 乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、丙酸甲酯等饱和羧酸酯类;

[0275] 丙酮、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、2-庚酮、环己酮等酮类;

[0276] γ -丁内酯等内酯类;

[0277] 乙酸丙二醇单甲醚等多元醇部分醚羧酸酯类;

[0278] 四氢呋喃、丙二醇单甲醚、二甲氧基乙烷类、二乙氧基乙烷类等醚类;

[0279] 甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、4-甲基-2-戊醇等醇类等。这些在聚合中所使用的溶剂可单独一种或并用两种以上。

[0280] 作为所述聚合中的反应温度,通常为 40°C ~ 150°C ,优选为 50°C ~ 120°C 。作为反应时间,通常为1小时~48小时,优选为1小时~24小时。

[0281] 基础聚合物的分子量并无特别限定,作为通过凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)所得的聚苯乙烯换算重量平均分子量(M_w)的下限,优选为2,000,更优选为3,000,进而优选为4,000,特别优选为4,500。作为 M_w 的上限,优选为30,000,更优选为20,000,进而优选为12,000,特别优选为10,000。通过将基础聚合物的 M_w 设为所述范围,则可对所获得的抗蚀剂膜赋予良好的耐热性及显影性。

[0282] 基础聚合物的 M_w 相对于通过GPC所得的聚苯乙烯换算数量平均分子量(M_n)的比(M_w/M_n)通常为1以上且5以下,优选为1以上且3以下,进而优选为1以上且2以下。

[0283] 本说明书中的聚合物的 M_w 及 M_n 是使用以下条件下的凝胶渗透色谱法(GPC)而测定

的值。

[0284] GPC管柱:G2000HXL 2根、G3000HXL 1根、G4000HXL 1根(以上为东曹(Tosoh)制造)

[0285] 管柱温度:40°C

[0286] 溶出溶剂:四氢呋喃

[0287] 流速:1.0mL/min

[0288] 试样浓度:1.0质量%

[0289] 试样注入量:100 μ L

[0290] 检测器:示差折射计

[0291] 标准物质:单分散聚苯乙烯

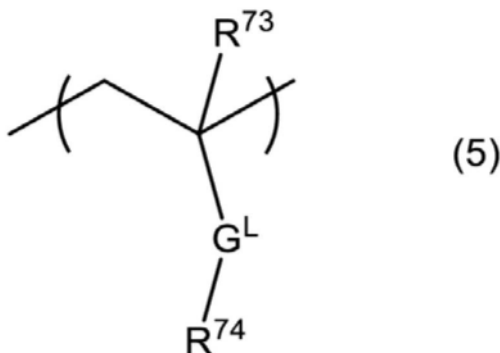
[0292] 作为基础聚合物的含有比例,相对于所述感放射线性组合物的总固体成分,优选为60质量%以上,更优选为65质量%以上,进而优选为70质量%以上。

[0293] (其他聚合物)

[0294] 本实施方式的感放射线性组合物也可包含氟原子的质量含有率较所述基础聚合物更大的聚合物(以下,也称为“高氟含量聚合物”)作为其他聚合物。在所述感放射线性组合物含有高氟含量聚合物的情况下,可相对于所述基础聚合物而偏向存在于抗蚀剂膜的表层,其结果,可提高液浸曝光时的抗蚀剂膜的表面的拨水性,或实现EUV曝光时的抗蚀剂膜的表面改性或膜内组成的分布的控制。

[0295] 作为高氟含量聚合物,优选为例如具有下述式(5)所表示的结构单元(以下,也称为“结构单元(V)”),视需要也可具有所述基础聚合物中的结构单元(I)或结构单元(III)。

[0296] [化42]



[0297] 所述式(5)中, R^{73} 为氢原子、甲基或三氟甲基。 G^L 为单键、碳数1~5的烷二基、氧原子、硫原子、-COO-、-OCO-、-SO₂ONH-、-CONH-、-OCONH-或这些的组合。 R^{74} 为碳数1~20的一价氟化链状烃基或碳数3~20的一价氟化脂环式烃基。

[0299] 作为所述 R^{73} ,就提供结构单元(V)的单量体的共聚性的观点来说,优选为氢原子及甲基,更优选为甲基。

[0300] 作为所述 G^L ,就提供结构单元(V)的单量体的共聚性的观点来说,优选为单键、-COO-、-OCO-及-OCO-中的至少一种与碳数1~5的烷二基的组合,更优选为-COO-。

[0301] 作为所述 R^{74} 所表示的碳数1~20的一价氟化链状烃基,可列举碳数1~20的直链或分支链烷基所具有的氢原子的一部分或全部经氟原子取代而成者。

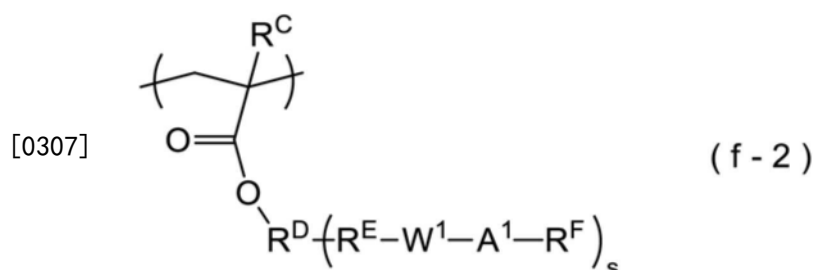
[0302] 作为所述 R^{74} 所表示的碳数3~20的一价氟化脂环式烃基,可列举碳数3~20的单环或多环式烃基所具有的氢原子的一部分或全部经氟原子取代而成者。

[0303] 作为所述 R^{74} , 优选为氟化链状烷基, 更优选为氟化烷基, 进而优选为2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基及5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基。

[0304] 在高氟含量聚合物具有结构单元(V)的情况下, 相对于构成高氟含量聚合物的所有结构单元, 结构单元(V)的含有比例的下限优选为40摩尔%, 更优选为50摩尔%, 进而优选为55摩尔%。另外, 所述含有比例的上限优选为90摩尔%, 更优选为80摩尔%, 进而优选为70摩尔%。通过将结构单元(V)的含有比例设为所述范围, 可更适度地调整高氟含量聚合物的氟原子的质量含有率, 进一步促进在抗蚀剂膜的表层的偏向存在化, 其结果, 可进一步提高液浸曝光时的抗蚀剂膜的拨水性。

[0305] 高氟含量聚合物也可与结构单元(V)一并或者代替结构单元(V)而具有下述式(f-2)所表示的含氟原子的结构单元(以下, 也称为结构单元(VI))。通过高氟含量聚合物具有结构单元(f-2), 可提高对于碱性显影液的溶解性, 抑制显影缺陷的产生。

[0306] [化43]



[0308] 结构单元(VI)大致区分为具有(x)碱可溶性基的情况、以及具有(y)通过碱的作用解离且对于碱性显影液的溶解性增大的基(以下, 也简称为“碱解离性基”)的情况此两种情况。(x)、(y)两者共通, 所述式(f-2)中, R^C 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^D 为单键、碳数1~20的(s+1)价的烃基、在所述烃基的 R^E 侧的末端键结有氧原子、硫原子、 $-NR^{dd}$ -、羰基、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或 $-CONH-$ 而成的结构、或者所述烃基所具有的氢原子的一部分经具有杂原子的有机基取代而成的结构。 R^{dd} 为氢原子或碳数1~10的一价烃基。s为1~3的整数。

[0309] 在结构单元(VI)具有(x)碱可溶性基的情况下, R^F 为氢原子, A^1 为氧原子、 $-COO-*$ 或 $-SO_2O-*$ 。*表示键结于 R^F 的部位。 W^1 为单键、碳数1~20的烃基或二价氟化烃基。在 A^1 为氧原子的情况下, W^1 为在 A^1 所键结的碳原子上具有氟原子或氟烷基的氟化烃基。 R^E 为单键或碳数1~20的二价有机基。在s为2或3的情况下, 多个 R^E 、 W^1 、 A^1 及 R^F 可分别相同也可不同。通过结构单元(VI)具有(x)碱可溶性基, 可提高对于碱性显影液的亲和性, 且抑制显影缺陷。作为具有(x)碱可溶性基的结构单元(VI), 特别优选为 A^1 为氧原子且 W^1 为1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-甲烷二基的情况。

[0310] 在结构单元(VI)具有(y)碱解离性基的情况下, R^F 为碳数1~30的一价有机基, A^1 为氧原子、 $-NR^{aa}$ -、 $-COO-*$ 、 $-OCO-*$ 或 $-SO_2O-*$ 。 R^{aa} 为氢原子或碳数1~10的一价烃基。*表示键结于 R^F 的部位。 W^1 为单键或碳数1~20的二价氟化烃基。 R^E 为单键或碳数1~20的二价有机基。在 A^1 为 $-COO-*$ 、 $-OCO-*$ 或 $-SO_2O-*$ 的情况下, W^1 或 R^F 在与 A^1 键结的碳原子或与其邻接的碳原子上具有氟原子。在 A^1 为氧原子的情况下, W^1 、 R^E 为单键, R^D 为在碳数1~20的烃基的 R^E 侧的末端键结有羰基而成的结构, R^F 为具有氟原子的有机基。在s为2或3的情况下, 多个 R^E 、 W^1 、 A^1 及 R^F 可分别相同也可不同。通过结构单元(VI)具有(y)碱解离性基, 在碱显影工序中, 抗蚀剂膜表面从疏水性变化为亲水性。其结果, 可大幅提高对于显影液的亲和性, 更有效率地抑制显

影缺陷。作为具有(y)碱解离性基的结构单元(VI),特别优选为A¹为-COO-*且R^F或W¹或者这两者具有氟原子者。

[0311] 作为R^C,就提供结构单元(VI)的单量体的共聚性等观点来说,优选为氢原子及甲基,更优选为甲基。

[0312] 在R^E为二价有机基的情况下,优选为具有内酯结构的基,更优选为具有多环的内酯结构的基,更优选为具有降冰片烷内酯结构的基。

[0313] 在高氟含量聚合物具有结构单元(VI)的情况下,相对于构成高氟含量聚合物的所有结构单元,结构单元(VI)的含有比例的下限优选为40摩尔%,更优选为50摩尔%,进而优选为55摩尔%。另外,所述含有比例的上限优选为95摩尔%,更优选为90摩尔%,进而优选为85摩尔%。通过将结构单元(VI)的含有比例设为所述范围,可进一步提高液浸曝光时的抗蚀剂膜的拨水性,并且可抑制显影缺陷。

[0314] [其他结构单元]

[0315] 高氟含量聚合物也可包含所述基础聚合物中的结构单元(I)或结构单元(III)以及所述式(6)所表示的具有脂环结构的结构单元作为所述列举的结构单元以外的结构单元。

[0316] 在高氟含量聚合物包含结构单元(I)或结构单元(III)的情况下,各结构单元在高氟含量聚合物中的含有比例可优选地采用对于基础聚合物所叙述的含有比例。

[0317] 在高氟含量聚合物包含所述具有脂环结构的结构单元的情况下,相对于构成高氟含量聚合物的所有结构单元,所述具有脂环结构的结构单元的含有比例的下限优选为10摩尔%,更优选为20摩尔%,进而优选为30摩尔%。另外,所述含有比例的上限优选为60摩尔%,更优选为50摩尔%,进而优选为45摩尔%。

[0318] 高氟含量聚合物的Mw的下限优选为2,000,更优选为3,000,进而优选为4,000,特别优选为5,000。另外,所述Mw的上限优选为30,000,更优选为20,000,进而优选为10,000,特别优选为8,000。

[0319] 高氟含量聚合物的Mw/Mn的下限通常为1,更优选为1.1。另外,所述Mw/Mn的上限通常为5,优选为3,更优选为2。

[0320] 在所述感放射线性组合物包含高氟含量聚合物的情况下,相对于所述基础聚合物100质量份,高氟含量聚合物的含量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进而优选为1.5质量份以上,特别优选为2质量份以上。另外,优选为15质量份以下,更优选为10质量份以下,进而优选为8质量份以下,特别优选为6质量份以下。

[0321] 通过将高氟含量聚合物的含量设为所述范围,可使高氟含量聚合物更有效果地偏向存在于抗蚀剂膜的表层,其结果,可进一步提高液浸曝光时的抗蚀剂膜的表面的拨水性。所述感放射线性组合物可含有一种或两种以上的高氟含量聚合物。

[0322] (高氟含量聚合物的合成方法)

[0323] 高氟含量聚合物可通过与所述基础聚合物的合成方法相同的方法来合成。

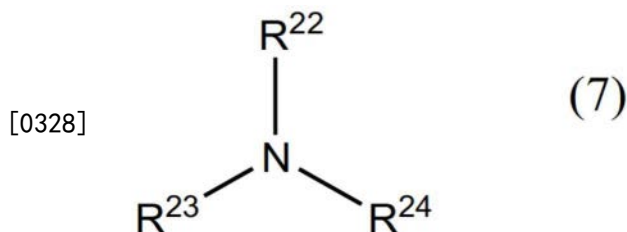
[0324] (作为酸扩散控制剂的镱盐化合物(1)以外的酸扩散控制剂)

[0325] 所述感放射线性组合物视需要也可含有所述作为酸扩散控制剂的镱盐化合物(1)以外的酸扩散控制剂。酸扩散控制剂起到如下效果:控制通过曝光而从作为感放射线性强酸产生剂的镱盐化合物(1)或其他感放射线性强酸产生剂产生的酸在抗蚀剂膜中的扩散现

象,并抑制未曝光部中的欠佳的化学反应。另外,所获得的感放射线性组合物的贮存稳定性提高。进而,抗蚀剂图案的分辨率进一步提高,并且可抑制由从曝光至显影处理为止的放置时间的变动所引起的抗蚀剂图案的线宽变化,从而可获得工艺稳定性优异的感放射线性组合物。

[0326] 作为酸扩散控制剂,例如可列举:下述式(7)所表示的化合物(以下,也称为“含氮化合物(I)”)、同一分子内具有两个氮原子的化合物(以下,也称为“含氮化合物(II)”)、具有三个氮原子的化合物(以下,也称为“含氮化合物(III)”)、含酰胺基的化合物、脲化合物、含氮杂环化合物等。

[0327] [化44]



[0329] 所述式(7)中, R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 分别独立地为氢原子、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的环烷基、经取代或未经取代的芳基或者经取代或未经取代的芳烷基。

[0330] 作为含氮化合物(I),例如可列举:正己基胺等单烷基胺类;二-正丁基胺等二烷基胺类;三乙基胺等三烷基胺类;苯胺、2,6-二-异丙基苯胺等芳香族胺类等。

[0331] 作为含氮化合物(II),例如可列举:乙二胺、N,N',N'-四甲基乙二胺等。

[0332] 作为含氮化合物(III),例如可列举:聚乙烯亚胺、聚烯丙基胺等多胺化合物;二甲基氨基乙基丙烯酰胺等聚合物等。

[0333] 作为含酰胺基的化合物,例如可列举:甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酰胺、苯甲酰胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等。

[0334] 作为脲化合物,例如可列举:脲、甲基脲、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、1,3-二苯基脲、三丁基硫脲等。

[0335] 作为含氮杂环化合物,例如可列举:吡啶、2-甲基吡啶等吡啶类;N-丙基吗啉、N-(十一烷基羰基氧基乙基)吗啉等吗啉类;吡嗪、吡唑等。

[0336] 另外,作为所述含氮有机化合物,也可使用具有酸解离性基的化合物。作为此种具有酸解离性基的含氮有机化合物,例如可列举:N-叔丁氧基羰基哌啶、N-叔丁氧基羰基咪唑、N-叔丁氧基羰基苯并咪唑、N-叔丁氧基羰基-2-苯基苯并咪唑、N-叔戊基氧基羰基-2-苯基苯并咪唑、N-(叔丁氧基羰基)二-正辛基胺、N-(叔丁氧基羰基)二乙醇胺、N-(叔丁氧基羰基)二环己基胺、N-(叔丁氧基羰基)二苯基胺、N-叔丁氧基羰基-4-羟基哌啶、N-叔丁氧基羰基-4-乙酰氧基哌啶、N-叔戊基氧基羰基-4-羟基哌啶等。

[0337] 另外,作为酸扩散控制剂,也可优选地使用通过曝光而产生弱酸的感放射线性弱酸产生剂。由所述感放射线性弱酸产生剂产生的酸是在使所述聚合物中的酸解离性基解离的条件下不会诱发所述酸解离性基的解离的弱酸。此外,在本说明书中,所谓酸解离性基的“解离”,是指在110°C下进行60秒钟曝光后烘烤时进行解离。

[0338] 作为感放射线性弱酸产生剂,例如可列举通过曝光而分解并失去酸扩散控制性的

鎊盐化合物等。作为感放射线性弱酸产生剂,例如可列举:下述式(8-1)所表示的鎊盐化合物、下述式(8-2)所表示的鍍盐化合物、下述式(8-5)所表示的铵盐化合物等。另外,可列举下述式(8-3)所表示的同一分子内包含鎊阳离子与阴离子的化合物或下述式(8-4)所表示的同一分子内包含鍍阳离子与阴离子的化合物。其中,不包含相当于作为酸扩散控制剂的鎊盐化合物(1)的化合物。

[0339] [化45]



[0341] 所述式(8-1)~式(8-5)中, J^+ 为鎊阳离子, U^+ 为鍍阳离子, D^+ 为铵阳离子。作为 J^+ 所表示的鎊阳离子,可列举所述式(X-1)~式(X-4)所表示的鎊阳离子,作为 U^+ 所表示的鍍阳离子,可列举所述式(X-5)~式(X-6)所表示的鍍阳离子。作为 D^+ 所表示的铵阳离子,优选为由 $N^+-(R^{50})_4$ 表示。多个 R^{50} 分别独立地为氢原子或一价烃基。作为所述一价烃基,可优选地采用所述式(1)中的一价烃基。

[0342] E^- 、 Q^- 及 V^- 分别独立地为 OH^- 、 $R^\alpha-COO^-$ 、 $R^\alpha-SO_3^-$ 所表示的阴离子。 R^α 为单键或碳数1~30的一价有机基(其中,在阴离子由 $R^\alpha-SO_3^-$ 表示的情况下,于在 R^α 中与硫原子键结的碳原子上既未键结氟原子也未键结氟化烃基)。作为所述有机基,例如可列举:碳数1~20的一价烃基、在所述烃基的碳-碳间或碳链末端具有二价含杂原子的基的基、利用一价含杂原子的基对所述烃基所具有的氢原子的一部分或全部进行取代而成的基或这些的组合等。

[0343] 作为碳数1~20的一价烃基,可优选地采用所述式(1)中的一价烃基。

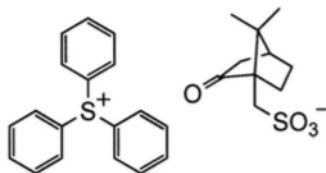
[0344] 作为构成二价或一价含杂原子的基的杂原子,例如可列举:氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、硅原子、卤素原子等。作为卤素原子,例如可列举:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

[0345] 作为二价含杂原子的基,可优选地采用所述式(1)中的二价含杂原子的基。

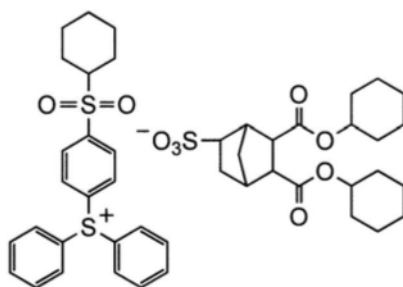
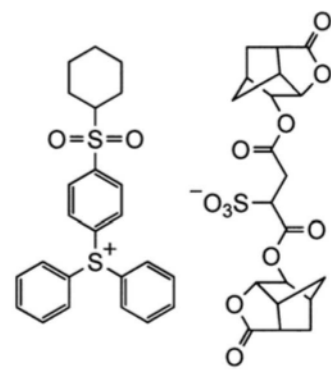
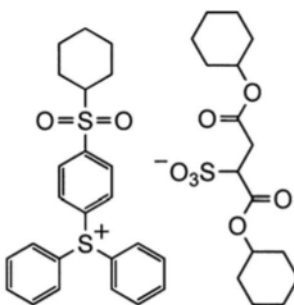
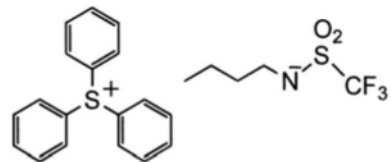
[0346] 作为一价含杂原子的基,例如可列举:羟基、氢硫基、氰基、硝基、卤素原子等。

[0347] 作为鎊盐化合物,例如可列举下述式所表示的化合物等。

[0348] [化46]

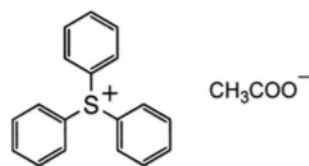
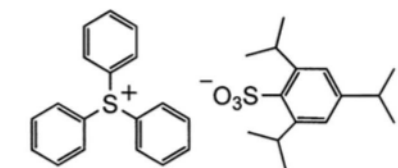


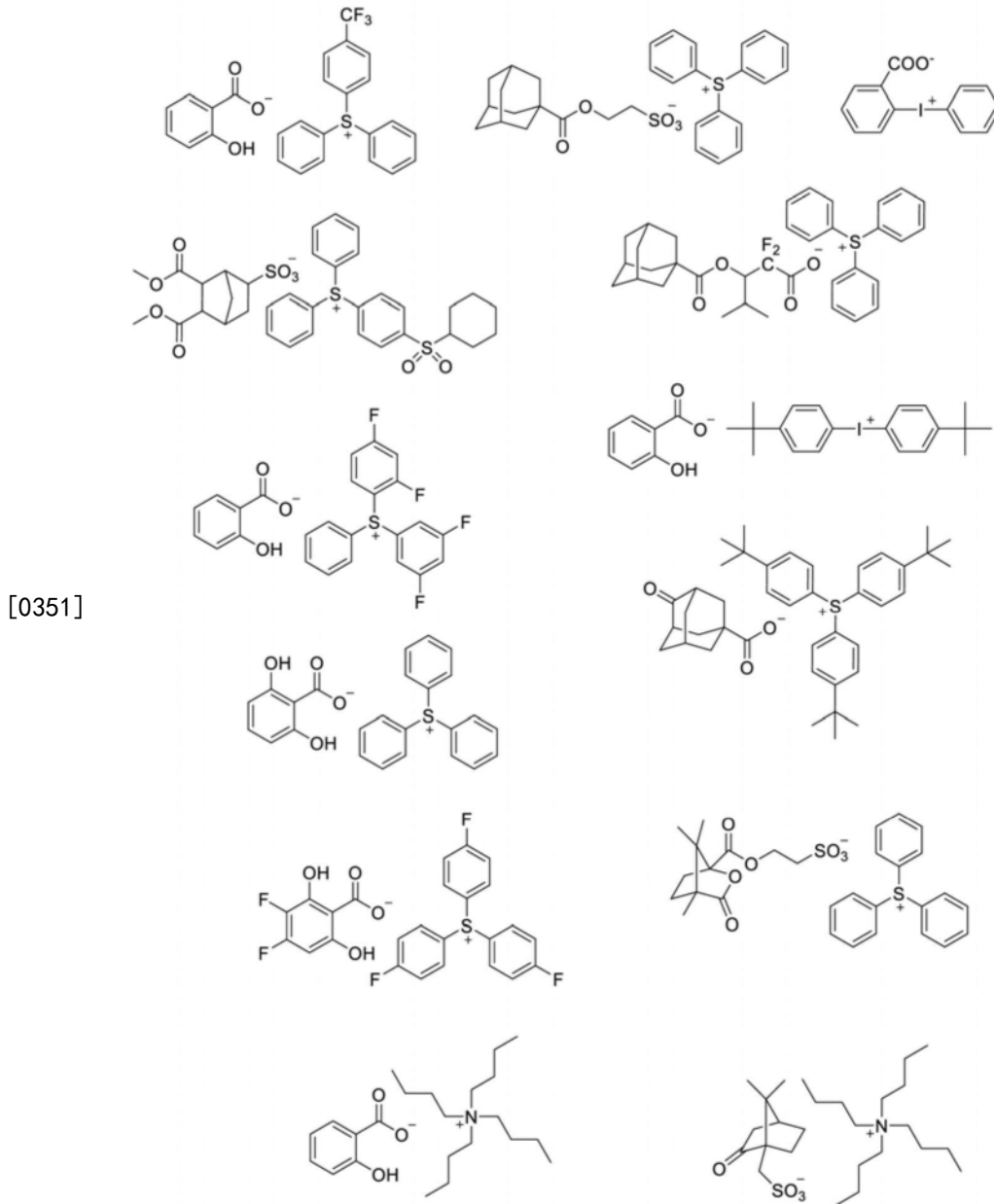
[0349]



[0350]

[化47]





[0352] 作为所述感放射线性弱酸产生剂,这些中,优选为铈盐,更优选为三芳基铈盐,进而优选为三苯基铈水杨酸盐及三苯基铈10-樟脑磺酸盐。

[0353] 相对于所述聚合物100质量份,所述作为酸扩散控制剂的铈盐化合物(1)以外的酸扩散控制剂的含量的下限优选为0.5质量份,更优选为1质量份,进而优选为2质量份。另外,所述含量的上限优选为30质量份,更优选为20质量份,进而优选为15质量份。

[0354] 通过将酸扩散控制剂的含量设为所述范围,可进一步提高所述感放射线性组合物的光刻性能。所述感放射线性组合物也可含有一种或两种以上的酸扩散控制剂。

[0355] (溶剂)

[0356] 本实施方式的感放射线性组合物含有溶剂。溶剂只要为至少能够溶解或分散化合物(1)及聚合物、以及视需要而含有的感放射线性酸产生剂等,则并无特别限定。

[0357] 作为溶剂,例如可列举:醇系溶剂、醚系溶剂、酮系溶剂、酰胺系溶剂、酯系溶剂、烃系溶剂等。

- [0358] 作为醇系溶剂,例如可列举:
- [0359] 异丙醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-乙基己醇、糠醇、环己醇、3,3,5-三甲基环己醇、二丙酮醇等碳数1~18的单醇系溶剂;
- [0360] 乙二醇、1,2-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等碳数2~18的多元醇系溶剂;
- [0361] 将所述多元醇系溶剂所具有的羟基的一部分醚化而成的多元醇部分醚系溶剂等。
- [0362] 作为醚系溶剂,例如可列举:
- [0363] 二乙醚、二丙醚、二丁醚等二烷基醚系溶剂;
- [0364] 四氢呋喃、四氢吡喃等环状醚系溶剂;
- [0365] 二苯基醚、苯甲醚(甲基苯基醚)等含芳香环的醚系溶剂;
- [0366] 将所述多元醇系溶剂所具有的羟基醚化而成的多元醇醚系溶剂等。
- [0367] 作为酮系溶剂,例如可列举:丙酮、丁酮、甲基-异丁基酮等链状酮系溶剂;
- [0368] 环戊酮、环己酮、甲基环己酮等环状酮系溶剂;
- [0369] 2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮等。
- [0370] 作为酰胺系溶剂,例如可列举:N,N'-二甲基咪唑烷酮、N-甲基吡咯烷酮等环状酰胺系溶剂;
- [0371] N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基丙酰胺等链状酰胺系溶剂等。
- [0372] 作为酯系溶剂,例如可列举:
- [0373] 乙酸正丁酯、乳酸乙酯等单羧酸酯系溶剂;
- [0374] 二乙二醇单正丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯等多元醇部分醚乙酸酯系溶剂;
- [0375] γ -丁内酯、戊内酯等内酯系溶剂;
- [0376] 碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯系溶剂;
- [0377] 二乙酸丙二醇、乙酸甲氧基三甘醇酯、乙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯等多元羧酸二酯系溶剂。
- [0378] 作为烃系溶剂,例如可列举:
- [0379] 正己烷、环己烷、甲基环己烷等脂肪族烃系溶剂;
- [0380] 苯、甲苯、二异丙基苯、正戊基萘等芳香族烃系溶剂等。
- [0381] 这些中,优选为酯系溶剂、醚系溶剂,更优选为多元醇部分醚乙酸酯系溶剂、内酯系溶剂、单羧酸酯系溶剂、酮系溶剂,进而优选为丙二醇单甲醚乙酸酯、 γ -丁内酯、乳酸乙酯、环己酮、丙二醇单甲醚。所述感放射线性组合物可含有一种或两种以上的溶剂。
- [0382] (其他任意成分)
- [0383] 所述感放射线性组合物除含有所述成分以外,也可含有其他任意成分。作为所述其他任意成分,例如可列举:交联剂、偏向存在化促进剂、表面活性剂、含有脂环式骨架的化合物、增感剂等。这些其他任意成分可分别使用一种或并用两种以上。
- [0384] <感放射线性组合物的制备方法>
- [0385] 所述感放射线性组合物例如可通过以规定的比例将镧盐化合物(1)、聚合物及所需要的高氟含量聚合物等、以及溶剂混合来制备。所述感放射线性组合物优选为在混合后,

例如利用孔径 $0.05\mu\text{m} \sim 0.40\mu\text{m}$ 左右的过滤器等进行过滤。作为所述感放射线性组合物的固体成分浓度,通常为0.1质量%~50质量%,优选为0.5质量%~30质量%,更优选为1质量%~20质量%。

[0386] <图案形成方法>

[0387] 本发明的一实施方式的图案形成方法包括:

[0388] 工序(1)(以下,也称为“抗蚀剂膜形成工序”),将所述感放射线性组合物直接或间接地涂布于基板上而形成抗蚀剂膜;

[0389] 工序(2)(以下,也称为“曝光工序”),对所述抗蚀剂膜进行曝光;以及

[0390] 工序(3)(以下,也称为“显影工序”),对经曝光的所述抗蚀剂膜进行显影。

[0391] 根据所述抗蚀剂图案形成方法,由于使用能够形成曝光工序中的灵敏度或LWR、DOF性能、图案矩形性、EL、CDU、图案圆形性优异的抗蚀剂膜的所述感放射线性组合物,因此可形成高品质的抗蚀剂图案。以下,对各工序进行说明。

[0392] [抗蚀剂膜形成工序]

[0393] 在本工序(所述工序(1))中,利用所述感放射线性组合物来形成抗蚀剂膜。作为形成所述抗蚀剂膜的基板,例如可列举:硅晶片、二氧化硅、经铝包覆的晶片等从前公知的基板。另外,也可将例如日本专利特公平6-12452号公报或日本专利特开昭59-93448号公报等中所公开的有机系或无机系的抗反射膜形成于基板上。作为涂布方法,例如可列举:旋转涂布(旋涂)、流延涂布、辊涂布等。也可在涂布后,视需要进行预烘烤(prebake, PB)以使涂膜中的溶剂挥发。作为PB温度,通常为 $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$,优选为 $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 。作为PB时间,通常为5秒~600秒,优选为10秒~300秒。

[0394] 作为所形成的抗蚀剂膜的膜厚的下限,优选为10nm,更优选为15nm,进而优选为20nm。作为膜厚的上限,优选为500nm,更优选为400nm,进而优选为300nm。其中,对于厚膜的抗蚀剂膜,于在后述的曝光工序中进行利用ArF准分子激光光的曝光的情况下,所述膜厚的下限可为100nm,也可为150nm,也可为200nm。

[0395] 在进行液浸曝光的情况下,不管所述感放射线性组合物中的所述高氟含量聚合物等的拨水性聚合物添加剂的有无,出于避免液浸液与抗蚀剂膜的直接接触的目的,也可在所述形成的抗蚀剂膜上设置对液浸液来说为不溶性的液浸用保护膜。作为液浸用保护膜,也可使用显影工序之前利用溶剂而剥离的溶剂剥离型保护膜(例如,参照日本专利特开2006-227632号公报)、与显影工序的显影同时剥离的显影液剥离型保护膜(例如,参照W02005-069076号公报、W02006-035790号公报)的任一种。其中,就产量的观点来说,优选为使用显影液剥离型液浸用保护膜。

[0396] 另外,在利用波长50nm以下的放射线进行作为下一工序的曝光工序的情况下,优选为使用具有所述结构单元(I)及结构单元(IV)的聚合物作为所述组合物中的基础聚合物。

[0397] [曝光工序]

[0398] 在本工序(所述工序(2))中,介隔光掩模(视情况经由水等液浸液)对所述工序(1)即抗蚀剂膜形成工序中形成的抗蚀剂膜照射放射线来进行曝光。作为曝光中使用的放射线,根据目标图案的线宽,例如可列举:可见光线、紫外线、远紫外线、极紫外线(EUV)、X射线、 γ 射线等电磁波;电子束、 α 射线等带电粒子束等。这些中,优选为远紫外线、电子束、

EUV,更优选为ArF准分子激光光(波长193nm)、KrF准分子激光光(波长248nm)、电子束、EUV,进而优选为定位为下一代曝光技术的波长50nm以下的电子束、EUV。

[0399] 在通过液浸曝光来进行曝光的情况下,作为所使用的液浸液,例如可列举水、氟系不活性液体等。液浸液优选为对曝光波长为透明、且折射率的温度系数尽可能小以将投影至膜上的光学像的变形抑制于最小限度那样的液体,特别是在曝光光源为ArF准分子激光光(波长193nm)的情况下,在所述观点的基础上,就获取的容易度、操作的容易度等方面来说,优选为使用水。在使用水的情况下,也可以稍许的比例添加使水的表面张力减少、且使界面活性力增大的添加剂。所述添加剂优选为不将晶片上的抗蚀剂膜溶解,并且对透镜的下表面的光学涂层的影响可忽视。作为所使用的水,优选为蒸馏水。

[0400] 优选为在所述曝光后进行曝光后烘烤(post exposure bake,PEB),在抗蚀剂膜的经曝光的部分,利用通过曝光而从感放射线性酸产生剂产生的酸来促进聚合物等所具有的酸解离性基的解离。通过所述PEB,在曝光部与未曝光部产生对于显影液的溶解性的差。作为PEB温度,通常为50°C~180°C,优选为80°C~130°C。作为PEB时间,通常为5秒~600秒,优选为10秒~300秒。

[0401] [显影工序]

[0402] 在本工序(所述工序(3))中,对所述工序(2)即所述曝光工序中经曝光的抗蚀剂膜进行显影。由此,可形成规定的抗蚀剂图案。一般来说在显影后利用水或醇等淋洗液进行清洗并加以干燥。

[0403] 作为所述显影中使用的显影液,在碱显影的情况下,例如可列举溶解有氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、四甲基氢氧化铵(tetramethyl ammonium hydroxide,TMAH)、吡咯、哌啶、胆碱、1,8-二氮杂双环-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮杂双环-[4.3.0]-5-壬烯等碱性化合物中的至少一种的碱性水溶液等。这些中,优选为TMAH水溶液,更优选为2.38质量%TMAH水溶液。

[0404] 另外,在有机溶媒显影的情况下,可列举:烃系溶媒、醚系溶媒、酯系溶媒、酮系溶媒、醇系溶媒等有机溶媒,或者含有有机溶媒的溶媒。作为所述有机溶媒,例如可列举作为所述感放射线性组合物的溶剂而列举的溶剂的一种或两种以上等。这些中,优选为醚系溶媒、酯系溶媒、酮系溶媒。作为醚系溶媒,优选为甘醇醚系溶媒,更优选为乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚。作为酯系溶媒,优选为乙酸酯系溶媒,更优选为乙酸正丁酯、乙酸戊酯。作为酮系溶媒,优选为链状酮,更优选为2-庚酮。作为显影液中的有机溶媒的含量,优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进而优选为95质量%以上,特别优选为99质量%以上。作为显影液中的有机溶媒以外的成分,例如可列举水、硅油等。

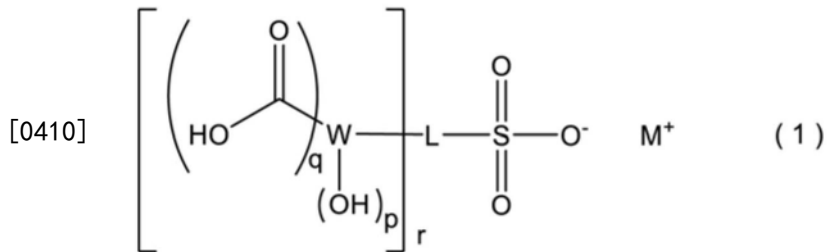
[0405] 如上所述,作为显影液,可为碱性显影液、有机溶媒显影液的任一种。可根据目标正型图案或负型图案的区别来适宜选择。

[0406] 作为显影方法,例如可列举:使基板在充满显影液的槽中浸渍固定时间的方法(浸渍法);通过利用表面张力使显影液堆积至基板表面并静止固定时间来进行显影的方法(覆液(puddle)法);对基板表面喷雾显影液的方法(喷雾法);一面以固定速度扫描显影液涂出喷嘴,一面朝以固定速度旋转的基板上连续涂出显影液的方法(动态分配法)等。

[0407] <感放射线性酸产生剂>

[0408] 本实施方式的感放射线性酸产生剂由下述式(1)表示。

[0409] [化48]



[0411] (式(1)中,W为具有至少一个环结构的碳数3~40的有机基;L为(r+1)价连结基,r为1~3的整数;关于p及q,在r为1时,p、q均为1~3的整数,在r为2~3时,多个p、q分别为0~3的整数;其中,在r为2~3的情况下,多个p中的至少一个为1以上,多个q中的至少一个为1以上;M⁺为一价鎇阳离子)

[0412] 作为所述式(1)所表示的鎇盐化合物,可优选地采用所述感放射线性组合物中的鎇盐化合物(1)。

[0413] 实施例

[0414] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。以下示出各种物性值的测定方法。

[0415] [重量平均分子量(Mw)及数量平均分子量(Mn)]

[0416] 聚合物的Mw及Mn是通过所述条件进行测定。另外,分散度(Mw/Mn)是根据Mw及Mn的测定结果来算出。

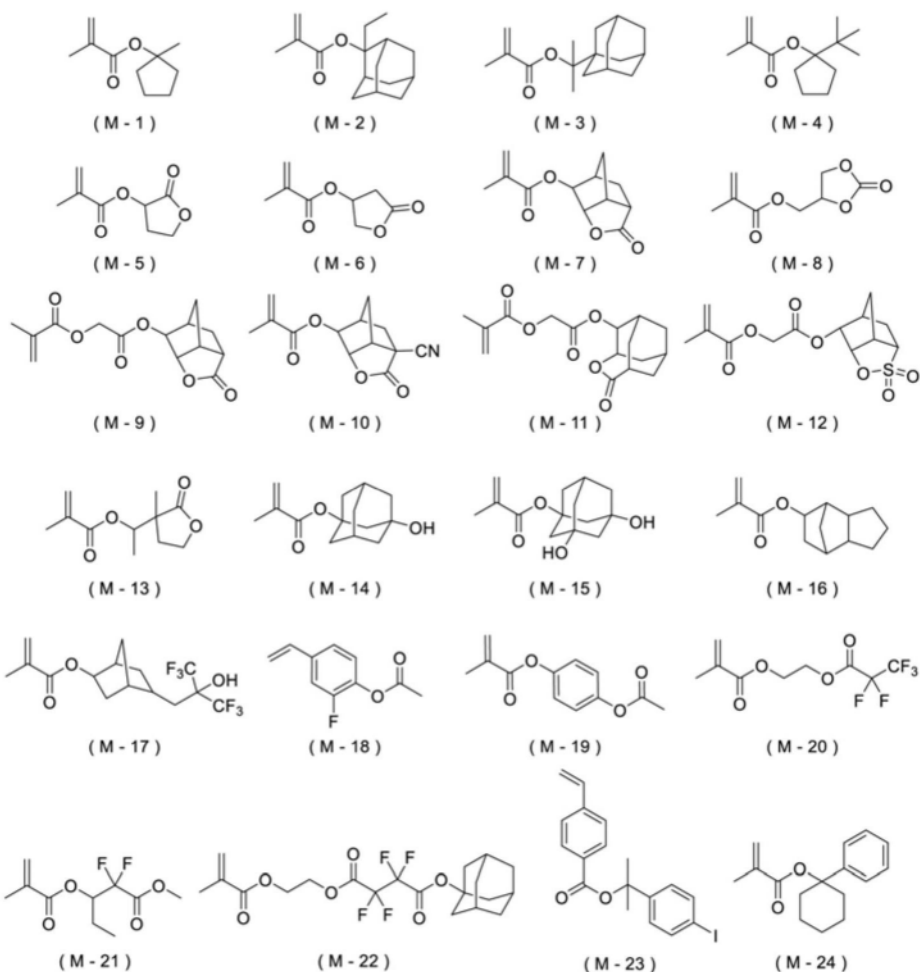
[0417] [¹³C-核磁共振(¹³C-Nuclear Magnetic Resonance,¹³C-NMR)分析]

[0418] 聚合物的¹³C-NMR分析使用核磁共振装置(日本电子(股)的“JNM-Delta400”)进行。

[0419] <聚合物的合成>

[0420] 以下示出各实施例及各比较例中的各聚合物的合成中使用的单量体。此外,在以下的合成例中,只要无特别说明,则质量份是指将所使用的单量体的合计质量设为100质量份时的值,摩尔%是指将所使用的单量体的合计摩尔数设为100摩尔%时的值。

[0421] [化49]



[0423] [合成例1]

[0424] (聚合物(A-1)的合成)

[0425] 将单体(M-1)、单体(M-2)、单体(M-5)、单体(M-10)及单体(M-14)以摩尔比率为40/10/20/20/10(摩尔%)的方式溶解于2-丁酮(200质量份)中,添加作为引发剂的偶氮双异丁腈(AIBN)(相对于所使用的单体的合计100摩尔%而为5摩尔%)来制备单体溶液。在反应容器中放入2-丁酮(100质量份),氮气冲洗30分钟后,将反应容器内设为80°C,搅拌的同时花费3小时滴加所述单体溶液。将滴加开始设为聚合反应的开始时间,实施6小时聚合反应。聚合反应结束后,对聚合溶液进行水冷并冷却至30°C以下。将经冷却的聚合溶液投入至甲醇(2,000质量份)中,并对所析出的白色粉末进行过滤分离。利用甲醇对经过滤分离的白色粉末进行两次清洗后,加以过滤分离,在50°C下干燥24小时而获得白色粉末状的聚合物(A-1)(产率:85%)。聚合物(A-1)的 M_w 为7,100, M_w/M_n 为1.61。另外, ^{13}C -NMR分析的结果为,源自(M-1)、(M-2)、(M-5)、(M-10)及(M-14)的各结构单元的含有比例分别为40.3摩尔%、9.2摩尔%、20.5摩尔%、19.8摩尔%及10.2摩尔%。

[0426] [合成例2~11]

[0427] (聚合物(A-2)~聚合物(A-11)的合成)

[0428] 使用下述表1所示的种类及调配比例的单体,除此以外,与合成例1同样地合成聚合物(A-2)~聚合物(A-11)。将所获得的聚合物的各结构单元的含有比例(摩尔%)及物性值(M_w 及 M_w/M_n)一并示于下述表1中。此外,下述表1中的“-”表示未使用相应的单体(关

于以后的表也相同)。

[0429] [表1]

| | [A]聚合物 | 提供结构单元 (I) 的单量体 | | | 提供结构单元 (II) 的单量体 | | | 提供结构单元 (III) 等的单量体 | | | Mw | Mw/Mn |
|--------|--------|-----------------|------------|----------------|------------------|------------|----------------|--------------------|------------|----------------|------|-------|
| | | 种类 | 调配比例 (摩尔%) | 结构单元含有比例 (摩尔%) | 种类 | 调配比例 (摩尔%) | 结构单元含有比例 (摩尔%) | 种类 | 调配比例 (摩尔%) | 结构单元含有比例 (摩尔%) | | |
| 合成例 1 | A-1 | M-1 | 40 | 40.3 | M-5 | 20 | 20.5 | M-14 | 10 | 10.2 | 7100 | 1.61 |
| | | M-2 | 10 | 9.2 | | M-10 | 20 | | 19.8 | | | |
| 合成例 2 | A-2 | M-1 | 30 | 30.2 | M-9 | 50 | 50.6 | - | - | - | 7700 | 1.51 |
| | | M-2 | 20 | 19.2 | | | | | | | | |
| 合成例 3 | A-3 | M-1 | 30 | 31.0 | M-11 | 50 | 49.4 | - | - | - | 7200 | 1.59 |
| | | M-3 | 20 | 19.6 | | | | | | | | |
| 合成例 4 | A-4 | M-1 | 40 | 40.5 | M-12 | 50 | 49.2 | - | - | - | 6800 | 1.61 |
| | | M-3 | 10 | 10.3 | | | | | | | | |
| 合成例 5 | A-5 | M-1 | 40 | 40.6 | M-13 | 50 | 51.3 | - | - | - | 6900 | 1.44 |
| | | M-4 | 10 | 8.1 | | | | | | | | |
| 合成例 6 | A-6 | M-1 | 40 | 40.9 | M-6 | 20 | 20.5 | M-16 | 10 | 10.0 | 7500 | 1.51 |
| | | M-4 | 10 | 8.3 | | M-9 | 20 | | 20.3 | | | |
| 合成例 7 | A-7 | M-1 | 50 | 50.2 | M-10 | 30 | 29.6 | M-14 | 20 | 20.2 | 7200 | 1.55 |
| 合成例 8 | A-8 | M-1 | 40 | 40.0 | M-7 | 20 | 20.5 | M-15 | 10 | 9.2 | 7100 | 1.62 |
| | | M-3 | 10 | 10.1 | | M-11 | 20 | | 20.2 | | | |
| 合成例 9 | A-9 | M-1 | 50 | 50.3 | M-8 | 50 | 49.7 | - | - | - | 7000 | 1.51 |
| 合成例 10 | A-10 | M-1 | 40 | 40.2 | M-9 | 60 | 59.8 | - | - | - | 6700 | 1.50 |
| 合成例 11 | A-11 | M-2 | 40 | 39.4 | M-10 | 60 | 60.6 | - | - | - | 7500 | 1.49 |

[0430]

[0431] [合成例12]

[0432] (聚合物(A-12)的合成)

[0433] 将单量体(M-1)及单量体(M-18)以摩尔比率为50/50(摩尔%)的方式溶解于1-甲氧基-2-丙醇(200质量份)中,添加作为引发剂的AIBN(5摩尔%)来制备单量体溶液。在反应容器中放入1-甲氧基-2-丙醇(100质量份),氮气冲洗30分钟后,将反应容器内设为80°C,搅拌的同时花费3小时滴加所述单量体溶液。将滴加开始设为聚合反应的开始时间,实施6小时聚合反应。聚合反应结束后,对聚合溶液进行水冷并冷却至30°C以下。将经冷却的聚合溶液投入至己烷(2,000质量份)中,并对所析出的白色粉末进行过滤分离。利用己烷对经过滤分离的白色粉末进行两次清洗后,加以过滤分离,并溶解于1-甲氧基-2-丙醇(300质量份)中。继而,加入甲醇(500质量份)、三乙基胺(50质量份)及超纯水(10质量份),在搅拌的同时在70°C下实施6小时水解反应。在反应结束后,将残留溶媒蒸馏去除,将所获得的固体溶解于丙酮(100质量份)中,并滴加至水(500质量份)中而使聚合物凝固。过滤分离所获得的固体,并在50°C下干燥13小时而获得白色粉末状的聚合物(A-12)(产率:81%)。聚合物(A-12)的Mw为5,500,Mw/Mn为1.62。另外,¹³C-NMR分析的结果为源自(M-1)及(M-18)的各结构单元的含有比例分别为50.2摩尔%及49.8摩尔%。

[0434] [合成例13~15]

[0435] (聚合物(A-13)~聚合物(A-15)的合成)

[0436] 使用下述表2所示的种类及调配比例的单量体,除此以外,与合成例12同样地合成聚合物(A-13)~聚合物(A-15)。此外,在提供结构单元(IV)的单量体中,所有碱解离性基经水解而成为酚性羟基。将所获得的聚合物的各结构单元的含有比例(摩尔%)及物性值(Mw及Mw/Mn)一并示于下述表2中。

[0437] [表2]

| | [A]聚合物 | 提供结构单元(I)的单量体 | | | 提供结构单元(III)的单量体 | | | 提供结构单元(IV)的单量体 | | | Mw | Mw/Mn |
|--------------|--------|---------------|-----------|---------------|-----------------|-----------|---------------|----------------|-----------|---------------|------|-------|
| | | 种类 | 调配比例(摩尔%) | 结构单元含有比例(摩尔%) | 种类 | 调配比例(摩尔%) | 结构单元含有比例(摩尔%) | 种类 | 调配比例(摩尔%) | 结构单元含有比例(摩尔%) | | |
| [0438] 合成例12 | A-12 | M-1 | 50 | 50.2 | - | - | - | M-18 | 50 | 49.8 | 5500 | 1.62 |
| 合成例13 | A-13 | M-23 | 50 | 46.6 | M-14 | 10 | 11.1 | M-19 | 40 | 42.3 | 5600 | 1.55 |
| 合成例14 | A-14 | M-24 | 50 | 48.1 | M-17 | 20 | 21.3 | M-18 | 30 | 30.6 | 5100 | 1.59 |
| 合成例15 | A-15 | M-4 | 55 | 53.2 | M-17 | 15 | 15.2 | M-19 | 30 | 31.6 | 6100 | 1.50 |

[0439] [合成例16]

[0440] (高氟含量聚合物(F-1)的合成)

[0441] 将单量体(M-1)、单量体(M-15)及单量体(M-20)以摩尔比率为20/10/70(摩尔%)的方式溶解于2-丁酮(200质量份)中,添加作为引发剂的AIBN(4摩尔%)来制备单量体溶液。在反应容器中放入2-丁酮(100质量份),氮气冲洗30分钟后,将反应容器内设为80°C,搅

拌的同时花费3小时滴加所述单量体溶液。将滴加开始设为聚合反应的开始时间,实施6小时聚合反应。聚合反应结束后,对聚合溶液进行水冷并冷却至30°C以下。在将溶媒置换成乙腈(400质量份)后,加入己烷(100质量份)进行搅拌并回收乙腈层,将所述作业重复三次。通过将溶媒置换成丙二醇单甲醚乙酸酯,获得高氟含量聚合物(F-1)的溶液(产率:78%)。高氟含量聚合物(F-1)的Mw为6,200,Mw/Mn为1.77。另外,¹³C-NMR分析的结果为源自(M-1)、(M-15)及(M-20)的各结构单元的含有比例分别为20.2摩尔%、9.5摩尔%及70.3摩尔%。

[0442] [合成例17~20]

[0443] (高氟含量聚合物(F-2)~高氟含量聚合物(F-5)的合成)

[0444] 使用下述表3所示的种类及调配比例的单量体,除此以外,与合成例16同样地合成高氟含量聚合物(F-2)~高氟含量聚合物(F-5)。将所获得的高氟含量聚合物的各结构单元的含有比例(摩尔%)及物性值(Mw及Mw/Mn)一并示于下述表3中。

[0445]

[表 3]

| [F] 高氟含量聚合物 | 提供结构单元 (V) 或结构单元 (VI) 的单量体 | | | 提供结构单元 (I) 的单量体 | | | 提供结构单元 (III) 的单量体 | | | 提供其他结构单元的单量体 | | | Mw | Mw/Mn | |
|-------------|----------------------------|------------|----------------|-----------------|------------|----------------|-------------------|------------|----------------|--------------|------------|----------------|------|-------|------|
| | 种类 | 调配比例 (摩尔%) | 结构单元含有比例 (摩尔%) | 种类 | 调配比例 (摩尔%) | 结构单元含有比例 (摩尔%) | 种类 | 调配比例 (摩尔%) | 结构单元含有比例 (摩尔%) | 种类 | 调配比例 (摩尔%) | 结构单元含有比例 (摩尔%) | | | |
| 合成例 16 | M-20 | 70 | 70.3 | M-1 | 20 | 20.2 | M-15 | 10 | 9.5 | - | - | - | 6200 | 1.77 | |
| 合成例 17 | M-21 | 80 | 80.9 | M-4 | 20 | 19.1 | - | - | - | - | - | - | 7100 | 1.82 | |
| 合成例 18 | M-22 | 60 | 62.3 | - | - | - | - | - | - | - | M-16 | 40 | 37.7 | 6900 | 1.91 |
| 合成例 19 | M-22 | 60 | 60.2 | M-2 | 20 | 19.4 | M-14 | 20 | 20.4 | - | - | - | 7300 | 1.88 | |
| 合成例 20 | M-20 | 60 | 60.0 | M-3 | 10 | 10.1 | M-17 | 30 | 29.9 | - | - | - | 6700 | 1.87 | |

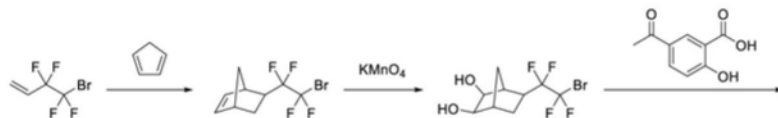
[0446] < [B] 鎔盐化合物 (1) 的合成 >

[0447] [实施例 B1]

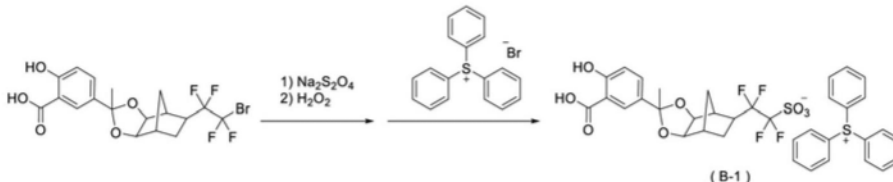
[0448] (化合物(B-1)的合成)

[0449] 依照以下的合成流程来合成化合物(B-1)。

[0450] [化50]



[0451]



[0452] 在反应容器中,在4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯20.0mmol中加入环戊二烯20.0mmol及氯化甲烷50g,在室温下搅拌3小时。之后,加入水进行稀释后,加入氯化甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得烯烃体。

[0453] 在所述烯烃体中加入过锰酸钾40.0mmol及乙腈50g,在50℃下搅拌10小时。之后,加入饱和硫代硫酸钠水溶液而使反应停止后,加入乙酸乙酯进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得二醇体。

[0454] 在所述二醇体中加入5-乙酰柳酸20.0mmol、硫酸2.00mmol及二氯甲烷50g,在室温下搅拌24小时。之后,加入水进行稀释后,加入乙酸乙酯进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得缩醛体。

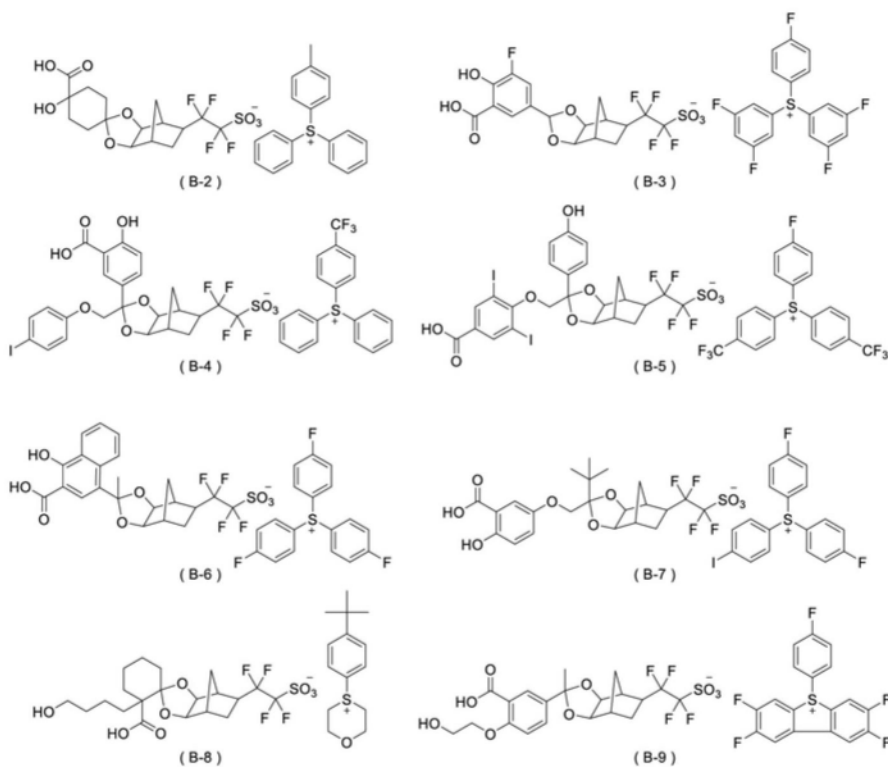
[0455] 在所述缩醛体中加入乙腈:水(1:1(质量比))的混合液而制成1M溶液后,加入二亚硫酸钠40.0mmol与碳酸氢钠60.0mmol,在70℃下反应4小时。利用乙腈进行萃取并将溶媒蒸馏去除后,加入乙腈:水(3:1(质量比))的混合液,制成0.5M溶液。加入过氧化氢水60.0mmol及钨酸钠2.00mmol,在50℃下加热搅拌12小时。利用乙腈进行萃取并将溶媒蒸馏去除,由此获得磺酸钠盐化合物。在所述磺酸钠盐化合物中加入三苯基溴化硫20.0mmol,加入水:二氯甲烷(1:3(质量比))的混合液,由此制成0.5M溶液。在室温下激烈搅拌3小时后,加入二氯甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得所述式(B-1)所表示的化合物(B-1)。

[0456] [实施例B2~B9]

[0457] (化合物(B-2)~(B-9)的合成)

[0458] 适宜变更原料及前体,除此以外,与实施例B1同样地合成下述式(B-2)~式(B-9)所表示的鎓盐化合物(1)。

[0459] [化51]



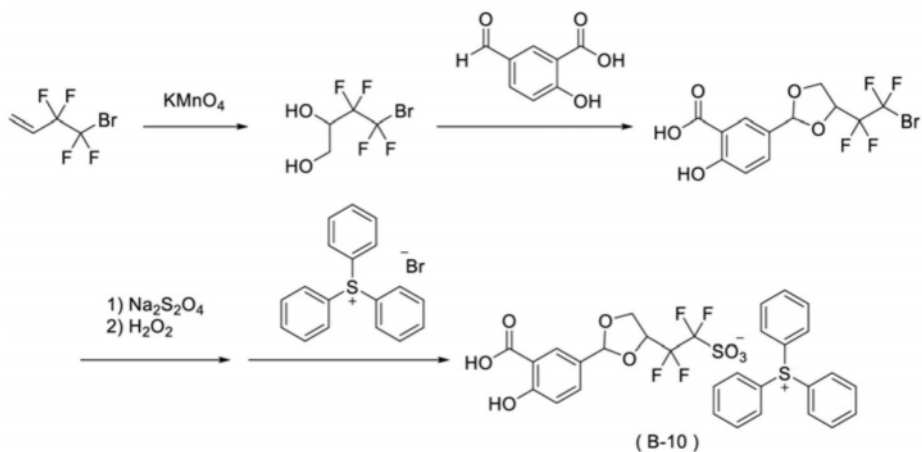
[0460]

[0461] [实施例B10]

[0462] (化合物 (B-10) 的合成)

[0463] 依照以下的合成流程来合成化合物 (B-10)。

[0464] [化52]



[0466] 在反应容器中加入4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯20.0mmol、过锰酸钾40.0mmol及乙腈50g,在50°C下搅拌10小时。之后,加入饱和硫代硫酸钠水溶液而使反应停止后,加入乙酸乙酯进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得二醇体。

[0467] 在所述二醇体中加入5-甲酰柳酸20.0mmol、硫酸2.00mmol及二氯甲烷50g,在室温下搅拌24小时。之后,加入水进行稀释后,加入乙酸乙酯进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得缩醛体。

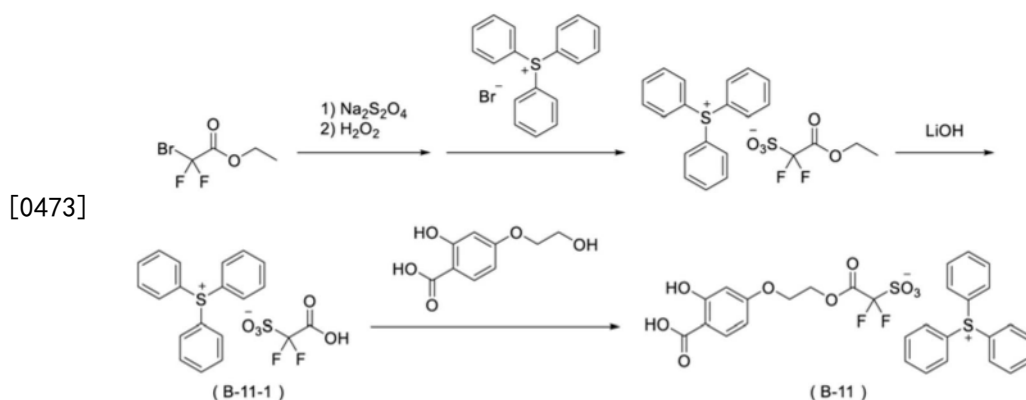
[0468] 在所述缩醛体中加入乙腈:水(1:1(质量比))的混合液而制成1M溶液后,加入二亚硫酸钠40.0mmol与碳酸氢钠60.0mmol,在70°C下反应4小时。利用乙腈进行萃取并将溶媒蒸馏去除后,加入乙腈:水(3:1(质量比))的混合液,制成0.5M溶液。加入过氧化氢水60.0mmol及钨酸钠2.00mmol,在50°C下加热搅拌12小时。利用乙腈进行萃取并将溶媒蒸馏去除,由此获得磺酸钠盐化合物。在所述磺酸钠盐化合物中加入三苯基溴化铈20.0mmol,加入水:二氯甲烷(1:3(质量比))的混合液,由此制成0.5M溶液。在室温下激烈搅拌3小时后,加入二氯甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得所述式(B-10)所表示的化合物(B-10)。

[0469] [实施例B11]

[0470] (化合物(B-11)的合成)

[0471] 依照以下的合成流程来合成化合物(B-11)。

[0472] [化53]



[0474] 在溴二氟乙酸乙酯20.0mmol中加入乙腈:水(1:1(质量比))的混合液而制成1M溶液后,加入二亚硫酸钠40.0mmol与碳酸氢钠60.0mmol,在70°C下反应4小时。利用乙腈进行萃取并将溶媒蒸馏去除后,加入乙腈:水(3:1(质量比))的混合液,制成0.5M溶液。加入过氧化氢水60.0mmol及钨酸钠2.00mmol,在50°C下加热搅拌12小时。利用乙腈进行萃取并将溶媒蒸馏去除,由此获得磺酸钠盐化合物。在所述磺酸钠盐化合物中加入三苯基溴化铈20.0mmol,加入水:二氯甲烷(1:3(质量比))的混合液,由此制成0.5M溶液。在室温下激烈搅拌3小时后,加入二氯甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得鎇盐体。

[0475] 在所述鎇盐体中加入甲醇:水(1:1(质量比))的混合液而制成1M溶液后,加入氢氧化锂20.0mmol,在室温下反应2小时。之后,加入2M盐酸而使反应停止后,加入氯化甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得所述式(B-11-1)所表示的化合物(B-11-1)。

[0476] 在所述化合物(B-11-1)中加入4-(2-羟基乙氧基)柳酸20.0mmol、二环己基碳二酰亚胺20.0mmol、4-二甲基氨基吡啶2.0mmol及氯化甲烷50g,在室温下搅拌3小时。之后,加入1M盐酸进行稀释后,加入氯化甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管

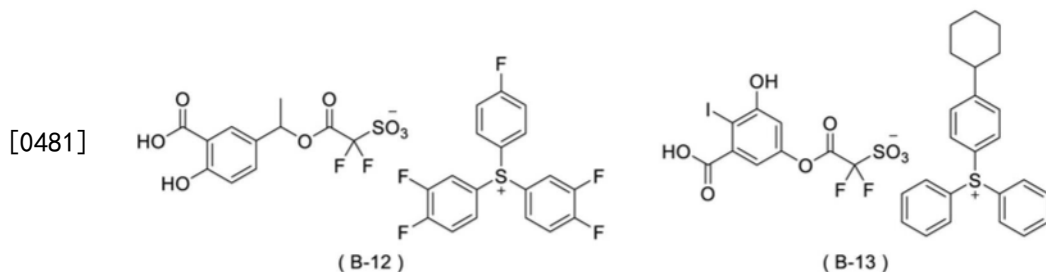
柱色谱法进行精制,由此以中等程度的产率获得所述式 (B-11) 所表示的化合物 (B-11)。

[0477] [实施例B12~B13]

[0478] (化合物 (B-12) ~ (B-13) 的合成)

[0479] 适宜变更原料及前体,除此以外,与实施例B11同样地合成下述式 (B-12) ~ 式 (B-13) 所表示的鎓盐化合物 (1)。

[0480] [化54]

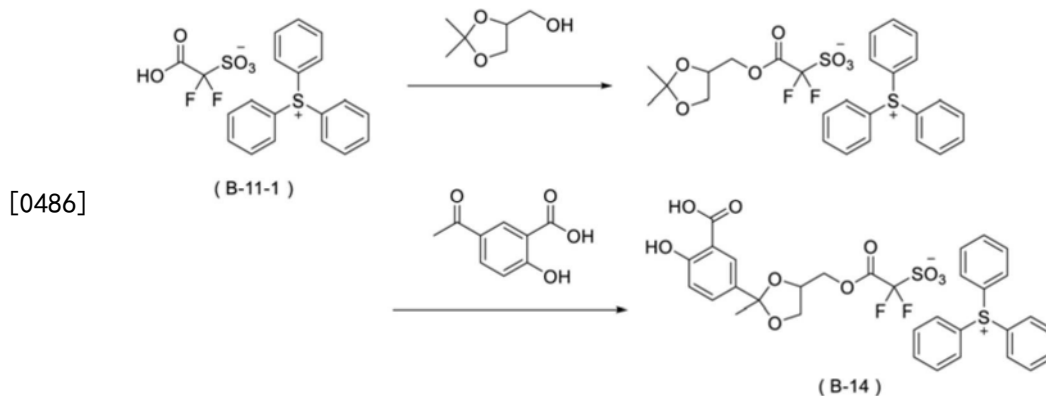


[0482] [实施例B14]

[0483] (化合物 (B-14) 的合成)

[0484] 依照以下的合成流程来合成化合物 (B-14)。

[0485] [化55]



[0487] 在反应容器中加入所述化合物 (B-11-1) 20.0mmol、1,2-亚异丙基甘油20.0mmol、二环己基碳二酰亚胺30.0mmol及氯化甲烷50g,在室温下搅拌10小时。之后,加入水进行稀释后,加入乙酸乙酯进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得酯体。

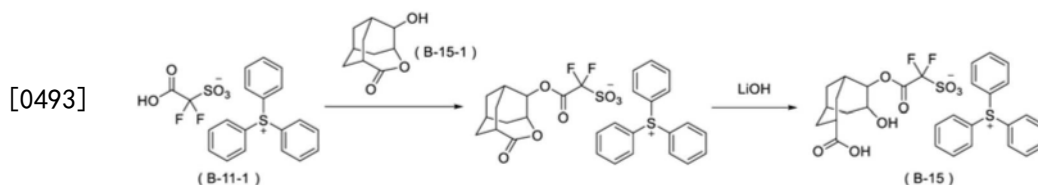
[0488] 在所述酯体中加入5-乙酰柳酸20.0mmol、硫酸2.00mmol及二氯乙烷50g,在70℃下搅拌24小时。之后,加入水进行稀释后,加入二氯甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得所述式 (B-14) 所表示的化合物 (B-14)。

[0489] [实施例B15]

[0490] (化合物 (B-15) 的合成)

[0491] 依照以下的合成流程来合成化合物 (B-15)。

[0492] [化56]



[0494] 在反应容器中加入所述化合物 (B-11-1) 20.0mmol、所述化合物 (B-15-1) 20.0mmol、对甲苯磺酸一水合物3.0mmol及甲苯50g,在100°C下搅拌10小时。之后,加入饱和碳酸氢钠水溶液而使反应停止后,加入二氯甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得酯体。

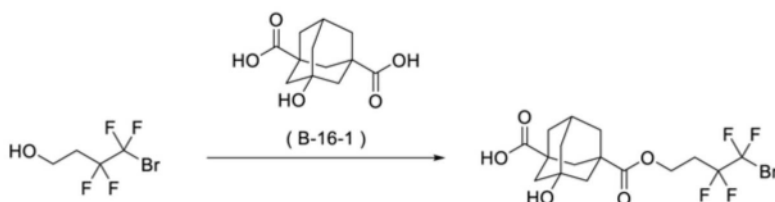
[0495] 在所述酯体中加入乙腈:水(1:1(质量比))的混合液而制成1M溶液后,加入氢氧化锂20.0mmol,在室温下反应2小时。之后,加入2M盐酸而使反应停止后,加入氯化甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以中等程度的产率获得所述式 (B-15) 所表示的化合物 (B-15)。

[0496] [实施例B16]

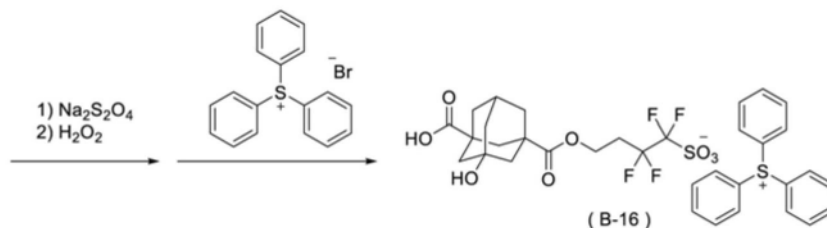
[0497] (化合物 (B-16) 的合成)

[0498] 依照以下的合成流程来合成化合物 (B-16)。

[0499] [化57]



[0500]



[0501] 在反应容器中加入4-溴-3,3,4,4-四氟丁烷-1-醇20.0mmol、所述化合物 (B-16-1) 20.0mmol、二环己基碳二酰亚胺20.0mmol及乙腈50g,在室温下搅拌10小时。之后,加入水进行稀释后,加入乙酸乙酯进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得酯体。

[0502] 在所述酯体中加入乙腈:水(1:1(质量比))的混合液而制成1M溶液后,加入二亚硫酸钠40.0mmol与碳酸氢钠60.0mmol,在70°C下反应4小时。利用乙腈进行萃取并将溶媒蒸馏去除后,加入乙腈:水(3:1(质量比))的混合液,制成0.5M溶液。加入过氧化氢水60.0mmol及钨酸钠2.00mmol,在50°C下加热搅拌12小时。利用乙腈进行萃取并将溶媒蒸馏去除,由此获得磺酸钠盐化合物。在所述磺酸钠盐化合物中加入三苯基溴化硫20.0mmol,加入水:二氯甲烷(1:3(质量比))的混合液,由此制成0.5M溶液。在室温下激烈搅拌3小时后,加入二氯甲

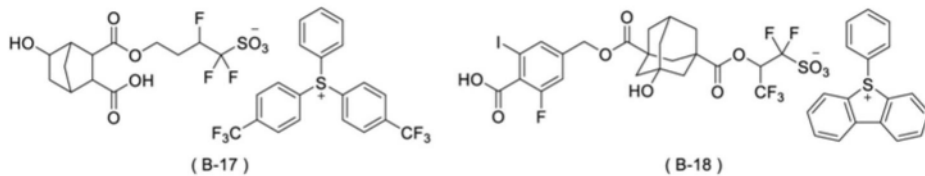
烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得所述式(B-16)所表示的化合物(B-16)。

[0503] [实施例B17~B20]

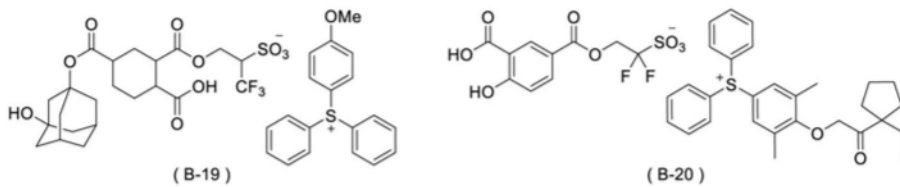
[0504] (化合物(B-17)~(B-20)的合成)

[0505] 适宜变更原料及前体,除此以外,与实施例B16同样地合成下述式(B-17)~式(B-20)所表示的鎇盐化合物(1)。

[0506] [化58]



[0507]



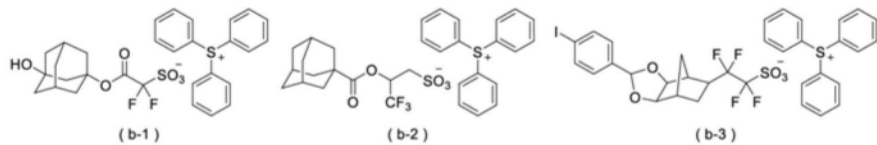
[0508] <所述以外的鎇盐化合物(感放射线性酸产生剂)的合成>

[0509] 作为所述合成的成分以外的成分,使用以下化合物。

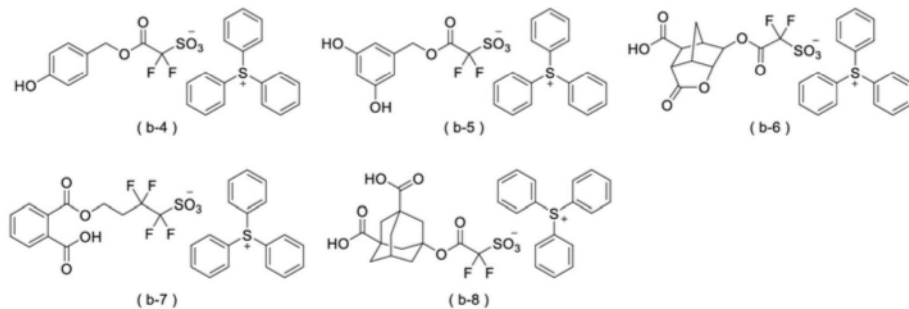
[0510] [鎇盐化合物(B-1)~(B-20)以外的鎇盐化合物(感放射线性酸产生剂)]

[0511] b-1~b-8: 下述式(b-1)~式(b-8)所表示的化合物(以下,有时将式(b-1)~式(b-8)所表示的化合物分别记载为“化合物(b-1)”~“化合物(b-8)”)。

[0512] [化59]



[0513]



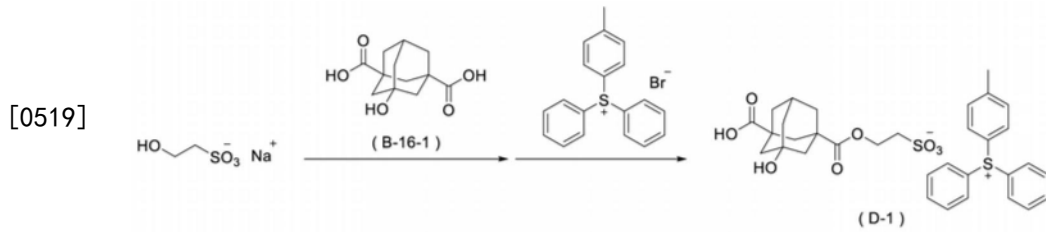
[0514] <酸扩散控制剂D的合成>

[0515] [实施例D1]

[0516] (化合物(D-1)的合成)

[0517] 依照以下的合成流程来合成化合物(D-1)。

[0518] [化60]



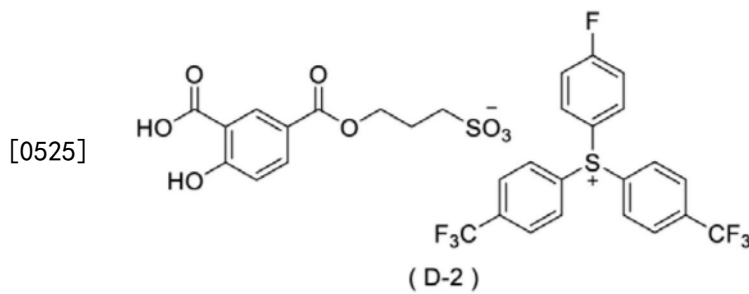
[0520] 在反应容器中加入羟乙磺酸钠20.0mmol、所述化合物(B-16-1)20.0mmol、二环己基碳二酰亚胺20.0mmol及二氯甲烷50g,在室温下搅拌10小时。之后,加入水50g进行稀释后,加入4-甲基苯基二苯基溴化铈20.0mmol,在室温下激烈搅拌3小时。之后,加入二氯甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得所述式(D-1)所表示的化合物(D-1)。

[0521] [实施例D2]

[0522] (化合物(D-2)的合成)

[0523] 适宜变更原料及前体,除此以外,与实施例D1同样地合成下述式(D-2)所表示的酸扩散控制剂。

[0524] [化61]

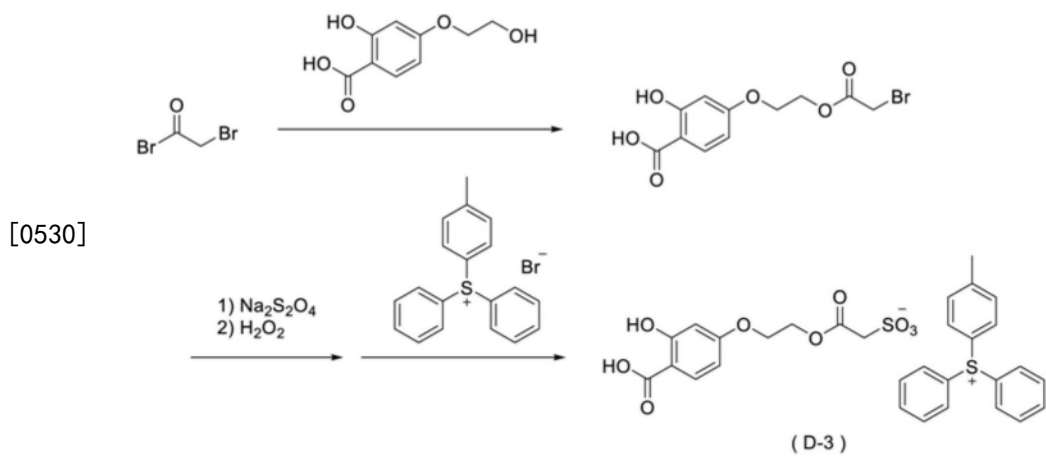


[0526] [实施例D3]

[0527] (化合物(D-3)的合成)

[0528] 依照以下的合成流程来合成化合物(D-3)。

[0529] [化62]



[0531] 在反应容器中加入溴乙酰溴20.0mmol、4-(2-羟基乙氧基)柳酸20.0mmol、三乙基胺20.0mmol及乙腈50g,在室温下搅拌10小时。之后,加入水进行稀释后,加入乙酸乙酯进行

萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,依次利用饱和氯化钠水溶液、水进行清洗。利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以中等程度的产率获得酯体。

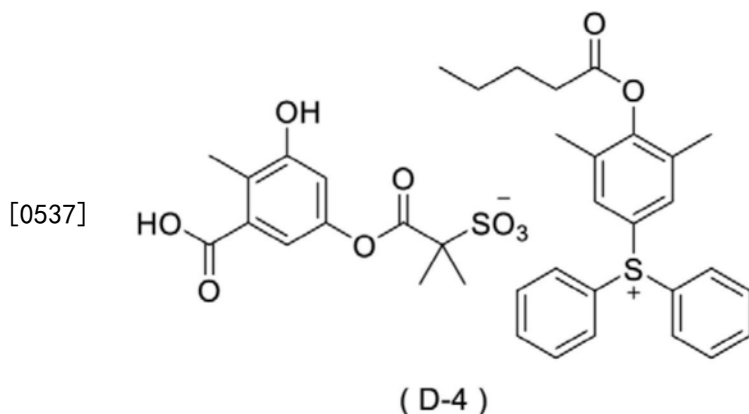
[0532] 在所述酯体中加入乙腈:水(1:1(质量比))的混合液而制成1M溶液后,加入二亚硫酸酸钠40.0mmol与碳酸氢钠60.0mmol,在70°C下反应4小时。利用乙腈进行萃取并将溶媒蒸馏去除后,加入乙腈:水(3:1(质量比))的混合液,制成0.5M溶液。加入过氧化氢水60.0mmol及钨酸钠2.00mmol,在50°C下加热搅拌12小时。利用乙腈进行萃取并将溶媒蒸馏去除,由此获得磺酸钠盐化合物。在所述磺酸钠盐化合物中加入4-甲基苯基二苯基溴化硫20.0mmol,加入水:二氯甲烷(1:3(质量比))的混合液,由此制成0.5M溶液。在室温下激烈搅拌3小时后,加入二氯甲烷进行萃取,并分离出有机层。对于所获得的有机层,利用硫酸钠进行干燥后,将溶媒蒸馏去除,并利用管柱色谱法进行精制,由此以良好的产率获得所述式(D-3)所表示的化合物(D-3)。

[0533] [实施例D4]

[0534] (化合物(D-4)的合成)

[0535] 适宜变更原料及前体,除此以外,与实施例D3同样地合成下述式(D-4)所表示的酸扩散控制剂。

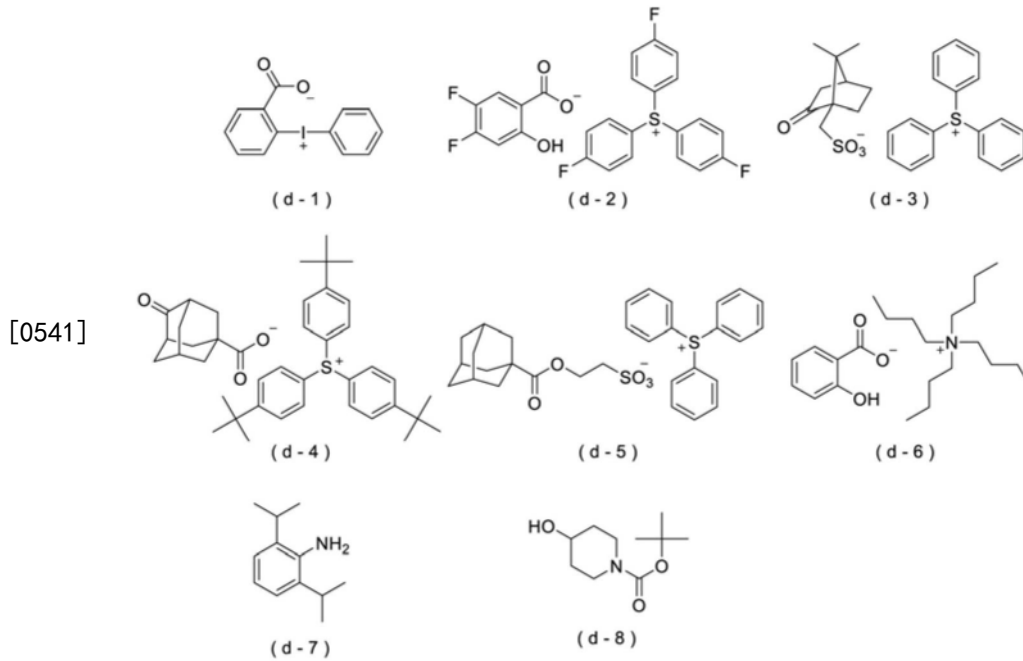
[0536] [化63]



[0538] [酸扩散控制剂(D-1)~酸扩散控制剂(D-4)以外的酸扩散控制剂]

[0539] d-1~d-8: 下述式(d-1)~式(d-8)所表示的化合物(以下,有时将式(d-1)~式(d-8)所表示的化合物分别记载为“化合物(d-1)”~“化合物(d-8)”)

[0540] [化64]



[0542] [[E]溶剂]

[0543] E-1:乙酸丙二醇单甲醚

[0544] E-2:丙二醇单甲醚

[0545] E-3: γ -丁内酯

[0546] [ArF液浸曝光用正型感放射线性组合物的制备]

[0547] [实施例1]

[0548] 将作为[A]聚合物的(A-1)100质量份、作为[B]鎓盐化合物(1)(感放射线性酸产生剂)的(B-1)10.0质量份、作为[D]酸扩散控制剂的(d-1)6.0质量份、作为[F]高氟含量聚合物的(F-1)5.0质量份(固体成分)及作为[E]溶剂的(E-1)/(E-2)/(E-3)的混合溶媒3,400质量份混合,利用孔径0.2 μm 的薄膜过滤器进行过滤,由此制备感放射线性组合物(J-1)。

[0549] [实施例2~49及比较例1~6]

[0550] 使用下述表4所示的种类及含量的各成分,除此以外,与实施例1同样地制备感放射线性组合物(J-2)~(J-49)及感放射线性组合物(CJ-1)~(CJ-6)。

[0551] [表4]

[0552]

| 实施例 | 感放射线性组合物 | [A]聚合物 | | [B]镧盐化合物 | | [D]酸扩散控制剂 | | [F]高氟含量聚合物 | | [E]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) |
| 实施例 1 | J-1 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 2 | J-2 | A-2 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 3 | J-3 | A-3 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 4 | J-4 | A-4 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 5 | J-5 | A-5 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 6 | J-6 | A-6 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 7 | J-7 | A-7 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 8 | J-8 | A-8 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 9 | J-9 | A-9 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 10 | J-10 | A-10 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 11 | J-11 | A-11 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 12 | J-12 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-2 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 13 | J-13 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-3 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 14 | J-14 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-4 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 15 | J-15 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-5 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 16 | J-16 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-6 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 17 | J-17 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-7 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 18 | J-18 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-8 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 19 | J-19 | A-1 | 100 | B-2 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 20 | J-20 | A-1 | 100 | B-3 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 21 | J-21 | A-1 | 100 | B-4 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 22 | J-22 | A-1 | 100 | B-5 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 23 | J-23 | A-1 | 100 | B-6 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 24 | J-24 | A-1 | 100 | B-7 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 25 | J-25 | A-1 | 100 | B-8 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 26 | J-26 | A-1 | 100 | B-9 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 27 | J-27 | A-1 | 100 | B-10 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 28 | J-28 | A-1 | 100 | B-11 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 29 | J-29 | A-1 | 100 | B-12 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 30 | J-30 | A-1 | 100 | B-13 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |

[0553]

| | | | | | | | | | | | |
|--------|------|-----|-----|---------|---------|-----|-----|-----|-----|-------------|--------------|
| 实施例 31 | J-31 | A-1 | 100 | B-14 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 32 | J-32 | A-1 | 100 | B-15 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 33 | J-33 | A-1 | 100 | B-16 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 34 | J-34 | A-1 | 100 | B-17 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 35 | J-35 | A-1 | 100 | B-18 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 36 | J-36 | A-1 | 100 | B-19 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 37 | J-37 | A-1 | 100 | B-20 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 38 | J-38 | A-1 | 100 | B-1/b-1 | 5.0/5.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 39 | J-39 | A-1 | 100 | B-1/b-2 | 5.0/5.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 40 | J-40 | A-1 | 100 | B-1/b-3 | 5.0/5.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 41 | J-41 | A-1 | 100 | B-1 | 5.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 42 | J-42 | A-1 | 100 | B-1 | 20.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 43 | J-43 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-2 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 44 | J-44 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-3 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 45 | J-45 | A-1 | 100 | B-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-4 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 46 | J-46 | A-1 | 100 | b-1 | 10.0 | D-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 47 | J-47 | A-1 | 100 | b-1 | 10.0 | D-2 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 48 | J-48 | A-1 | 100 | b-1 | 10.0 | D-3 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 实施例 49 | J-49 | A-1 | 100 | b-1 | 10.0 | D-4 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 比较例 1 | CJ-1 | A-1 | 100 | b-1 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 比较例 2 | CJ-2 | A-1 | 100 | b-4 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 比较例 3 | CJ-3 | A-1 | 100 | b-5 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 比较例 4 | CJ-4 | A-1 | 100 | b-6 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 比较例 5 | CJ-5 | A-1 | 100 | b-7 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |
| 比较例 6 | CJ-6 | A-1 | 100 | b-8 | 10.0 | d-1 | 6.0 | F-1 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 2240/960/200 |

[0554] <使用ArF液浸曝光用正型感放射线性组合物的抗蚀剂图案的形成>

[0555] 使用旋涂机(东京电子(Tokyo Electron)(股)的“CLEAN TRACK ACT12”),将下层

抗反射膜形成用组合物(布鲁尔科技(Brewer Science)公司的“ARC66”)涂布于12寸的硅晶片上后,在205℃下加热60秒钟,由此形成平均厚度100nm的下层抗反射膜。使用所述旋涂机将所述制备的ArF曝光用正型感放射线性组合物涂布于所述下层抗反射膜上,并在100℃下进行60秒钟预烘烤(PB)。之后,在23℃下冷却30秒钟,由此形成平均厚度110nm的抗蚀剂膜。接下来,对于所述抗蚀剂膜,使用ArF准分子激光液浸曝光装置(ASML公司的“TWINSCAN XT-1900i”),以 $NA=1.35$ 、偶极(Dipole)($\sigma=0.9/0.7$)的光学条件,介隔60nm线与空间的掩模图案而进行曝光。曝光后,在100℃下进行60秒钟曝光后烘烤(PEB)。之后,使用2.38质量%的TMAH水溶液作为碱性显影液,对所述抗蚀剂膜进行碱显影,在显影后利用水进行清洗,进而进行干燥,由此形成正型的抗蚀剂图案(60nm线与空间图案)。

[0556] <评价>

[0557] 对于使用所述ArF液浸曝光用正型感放射线性组合物所形成的抗蚀剂图案,依照下述方法来评价灵敏度、LWR、图案矩形性、EL及显影缺陷数。将其结果示于下述表5中。此外,在抗蚀剂图案的测长中,使用扫描式电子显微镜(日立高新科技(Hitachi High-Technologies) (股)的“CG-5000”)。将结果示于下述表5中。

[0558] [灵敏度]

[0559] 在使用所述ArF液浸曝光用正型感放射线性组合物的抗蚀剂图案的形成中,将形成60nm线与空间图案的曝光量设为最优选曝光量,将所述最优选曝光量设为灵敏度(mJ/cm^2)。关于灵敏度,将 $30mJ/cm^2$ 以下的情况评价为“良好”,将超过 $30mJ/cm^2$ 的情况评价为“不良”。

[0560] [LWR]

[0561] 照射所述灵敏度的评价中求出的最优选曝光量,以形成60nm线与空间的抗蚀剂图案。使用所述扫描式电子显微镜,从图案上部观察所形成的抗蚀剂图案。测定合计500处的线宽的偏差,并根据其测定值的分布来求出3西格玛值,将所述3西格玛值设为LWR(nm)。LWR的值越小,表示线的粗糙度越小而良好。关于LWR,将2.5nm以下的情况评价为“良好”,将超过2.5nm的情况评价为“不良”。

[0562] [图案矩形性]

[0563] 对于照射所述灵敏度的评价中求出的最优选曝光量而形成的60nm线与空间的抗蚀剂图案,使用所述扫描式电子显微镜进行观察,评价所述线与空间图案的剖面形状。关于抗蚀剂图案的矩形性,如果剖面形状中的下边的长度相对于上边的长度的比为1以上且1.05以下,则评价为“A”(极其良好),如果超过1.05且为1.10以下,则评价为“B”(良好),如果超过1.10,则评价为“C”(不良)。

[0564] [显影缺陷数]

[0565] 以最优选曝光量对抗蚀剂膜进行曝光而形成线宽60nm的线与空间图案,设为缺陷检查用晶片。使用缺陷检查装置(科磊(KLA-Tencor)公司的“KLA2810”)来测定所述缺陷检查用晶片上的缺陷数。将直径 $50\mu m$ 以下的缺陷判断为源自抗蚀剂膜的缺陷,算出其数量。关于显影后缺陷数,将所述判断为源自抗蚀剂膜的缺陷的数量为30个以下的情况评价为“良好”,将超过30个的情况评价为“不良”。

[0566] [EL(曝光宽容度)]

[0567] 在包含所述最佳曝光量的曝光量的范围内,以 $1mJ/cm^2$ 为单位改变曝光量,分别形

成抗蚀剂图案,使用所述扫描式电子显微镜测定各自的线宽。根据所获得的线宽与曝光量的关系,求出线宽为66nm的曝光量E(66)、以及线宽为54nm的曝光量E(54),根据曝光宽容度 $(EL) = (E(54) - E(66)) \times 100 / (\text{最佳曝光量})$ 的式算出曝光宽容度(%)。曝光宽容度的值越大,曝光量变动时获得的图案的尺寸的变动越小,可提高器件制作时的良率。关于EL,将10%以上的情况评价为“良好”,将低于10%的情况评价为“不良”。

[0568] [表5]

[0569]

| | 感放射线性组合物 | 灵敏度 (mJ/cm ²) | LWR (nm) | 图案矩形性 | 显影缺陷数 (个) | EL (%) |
|--------|----------|---------------------------|----------|-------|-----------|--------|
| 实施例 1 | J-1 | 20 | 2.0 | A | 5 | 12.7 |
| 实施例 2 | J-2 | 21 | 2.1 | A | 2 | 14.7 |
| 实施例 3 | J-3 | 23 | 2.2 | A | 4 | 11.5 |
| 实施例 4 | J-4 | 24 | 2.1 | A | 4 | 15.2 |
| 实施例 5 | J-5 | 22 | 1.9 | A | 6 | 11.9 |
| 实施例 6 | J-6 | 25 | 2.0 | A | 2 | 11.4 |
| 实施例 7 | J-7 | 22 | 2.1 | A | 5 | 14.6 |
| 实施例 8 | J-8 | 21 | 2.0 | A | 0 | 14.7 |
| 实施例 9 | J-9 | 25 | 1.9 | A | 4 | 13.0 |
| 实施例 10 | J-10 | 22 | 1.8 | A | 2 | 11.4 |
| 实施例 11 | J-11 | 21 | 2.2 | A | 5 | 11.9 |
| 实施例 12 | J-12 | 21 | 2.0 | A | 2 | 15.8 |
| 实施例 13 | J-13 | 18 | 2.3 | A | 2 | 14.8 |
| 实施例 14 | J-14 | 25 | 2.0 | A | 5 | 12.7 |
| 实施例 15 | J-15 | 18 | 2.2 | A | 6 | 14.6 |
| 实施例 16 | J-16 | 26 | 2.3 | A | 7 | 11.3 |
| 实施例 17 | J-17 | 26 | 2.3 | A | 2 | 12.9 |
| 实施例 18 | J-18 | 27 | 2.3 | A | 3 | 11.9 |
| 实施例 19 | J-19 | 21 | 2.0 | A | 5 | 14.6 |
| 实施例 20 | J-20 | 25 | 1.8 | A | 4 | 15.2 |
| 实施例 21 | J-21 | 23 | 1.9 | A | 6 | 12.2 |
| 实施例 22 | J-22 | 21 | 1.7 | A | 4 | 11.1 |
| 实施例 23 | J-23 | 25 | 1.8 | A | 3 | 13.5 |
| 实施例 24 | J-24 | 25 | 2.0 | A | 7 | 11.6 |
| 实施例 25 | J-25 | 26 | 2.1 | A | 4 | 10.9 |
| 实施例 26 | J-26 | 27 | 1.8 | A | 0 | 10.5 |
| 实施例 27 | J-27 | 25 | 1.9 | A | 2 | 11.8 |
| 实施例 28 | J-28 | 23 | 1.8 | A | 2 | 12.4 |
| 实施例 29 | J-29 | 22 | 1.9 | A | 3 | 14.0 |
| 实施例 30 | J-30 | 23 | 2.0 | A | 2 | 11.1 |
| 实施例 31 | J-31 | 23 | 2.1 | A | 6 | 12.3 |
| 实施例 32 | J-32 | 25 | 2.0 | A | 7 | 15.0 |
| 实施例 33 | J-33 | 22 | 1.8 | A | 9 | 13.6 |

| | | | | | | | |
|--------|--------|------|----|-----|---|-----|------|
| [0570] | 实施例 34 | J-34 | 23 | 1.9 | A | 7 | 14.1 |
| | 实施例 35 | J-35 | 23 | 1.7 | A | 4 | 11.7 |
| | 实施例 36 | J-36 | 26 | 2.0 | A | 6 | 13.0 |
| | 实施例 37 | J-37 | 26 | 2.1 | A | 3 | 14.7 |
| | 实施例 38 | J-38 | 27 | 1.9 | A | 12 | 14.3 |
| | 实施例 39 | J-39 | 26 | 2.0 | A | 14 | 15.7 |
| | 实施例 40 | J-40 | 27 | 1.8 | A | 11 | 13.1 |
| | 实施例 41 | J-41 | 24 | 2.1 | A | 4 | 13.7 |
| | 实施例 42 | J-42 | 18 | 2.0 | A | 6 | 11.6 |
| | 实施例 43 | J-43 | 20 | 2.1 | A | 3 | 12.5 |
| | 实施例 44 | J-44 | 20 | 2.0 | A | 5 | 12.7 |
| | 实施例 45 | J-45 | 20 | 2.1 | A | 2 | 12.7 |
| | 实施例 46 | J-46 | 18 | 2.3 | A | 12 | 12.3 |
| | 实施例 47 | J-47 | 18 | 2.3 | A | 14 | 11.7 |
| | 实施例 48 | J-48 | 19 | 2.4 | A | 11 | 16.0 |
| | 实施例 49 | J-49 | 17 | 2.3 | A | 14 | 15.1 |
| | 比较例 1 | CJ-1 | 35 | 3.5 | B | 219 | 4.8 |
| | 比较例 2 | CJ-2 | 40 | 4.0 | C | 250 | 3.8 |
| | 比较例 3 | CJ-3 | 42 | 3.8 | C | 211 | 5.5 |
| | 比较例 4 | CJ-4 | 33 | 4.0 | B | 134 | 8.9 |
| | 比较例 5 | CJ-5 | 35 | 3.8 | B | 140 | 7.8 |
| | 比较例 6 | CJ-6 | 32 | 3.3 | C | 101 | 9.2 |

[0571] 如根据表5的结果而明确那样,实施例的感放射线性组合物在用于ArF液浸曝光的情况下,灵敏度、LWR、图案矩形性、EL及显影缺陷性能良好,相对于此,在比较例中,与实施例相比,各特性差。因此,在将实施例的感放射线性组合物用于ArF液浸曝光的情况下,可以高灵敏度形成LWR、EL及图案矩形性良好且显影缺陷少的抗蚀剂图案。

[0572] [极紫外线(EUV)曝光用正型感放射线性组合物的制备]

[0573] [实施例50]

[0574] 将作为[A]聚合物的(A-12)100质量份、作为[B]铷盐化合物(1)(感放射线性酸产生剂)的(B-1)30.0质量份、作为[D]酸扩散控制剂的(d-1)20.0质量份、作为[F]高氟含量聚合物的(F-5)5.0质量份(固体成分)、作为[E]溶剂的(E-1)/(E-2)/(E-3)的混合溶媒6,000质量份混合,利用孔径0.2 μm 的薄膜过滤器进行过滤,由此制备感放射线性组合物(J-50)。

[0575] [实施例51~65及比较例7~9]

[0576] 使用下述表6所示的种类及含量的各成分,除此以外,与实施例50同样地制备感放射线性组合物(J-51)~(J-65)及感放射线性组合物(CJ-7)~(CJ-9)。

[0577] [表6]

[0578]

| | 感放射线性组合物 | [A]聚合物 | | [B]盐化合物 | | [D]酸扩散控制剂 | | [F]高氟含量聚合物 | | [E]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) |
| 实施例 50 | J-50 | A-12 | 100 | B-1 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 51 | J-51 | A-13 | 100 | B-1 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 52 | J-52 | A-14 | 100 | B-1 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 53 | J-53 | A-15 | 100 | B-1 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 54 | J-54 | A-12 | 100 | B-1 | 30.0 | d-2 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 55 | J-55 | A-12 | 100 | B-1 | 30.0 | d-4 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 56 | J-56 | A-12 | 100 | B-3 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 57 | J-57 | A-12 | 100 | B-4 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 58 | J-58 | A-12 | 100 | B-5 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 59 | J-59 | A-12 | 100 | B-6 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 60 | J-60 | A-12 | 100 | B-11 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 61 | J-61 | A-12 | 100 | B-14 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 62 | J-62 | A-12 | 100 | B-18 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 63 | J-63 | A-12 | 100 | B-20 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 64 | J-64 | A-12 | 100 | B-1/b-1 | 15.0/15.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 实施例 65 | J-65 | A-12 | 100 | B-1/b-3 | 15.0/15.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 比较例 7 | CJ-7 | A-12 | 100 | b-4 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 比较例 8 | CJ-8 | A-12 | 100 | b-5 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |
| 比较例 9 | CJ-9 | A-12 | 100 | b-7 | 30.0 | d-1 | 20.0 | F-5 | 5.0 | E-1/E-2/E-3 | 1000/4900/100 |

[0579] <使用EUV曝光用正型感放射线性组合物的抗蚀剂图案的形成>

[0580] 使用旋涂机(东京电子(Tokyo Electron)(股)的“CLEAN TRACK ACT12”),将下层

抗反射膜形成用组合物(布鲁尔科技(Brewer Science)公司的“ARC66”)涂布于12寸的硅晶片上后,在205°C下加热60秒钟,由此形成平均厚度105nm的下层抗反射膜。使用所述旋涂机将所述制备的EUV曝光用正型感放射线性组合物涂布于所述下层抗反射膜上,并在130°C下进行60秒钟PB。之后,在23°C下冷却30秒钟,由此形成平均厚度55nm的抗蚀剂膜。接下来,对于所述抗蚀剂膜,使用EUV曝光装置(ASML公司的“NXE3300”),以 $NA=0.33$ 、照明条件:Conventional $s=0.89$ 、掩模:imecDEFECT32FFR02进行曝光。曝光后,在120°C下进行60秒钟PEB。之后,使用2.38质量%的TMAH水溶液作为碱性显影液,对所述抗蚀剂膜进行碱显影,在显影后利用水进行清洗,进而进行干燥,由此形成正型的抗蚀剂图案(25nm线与空间图案)。

[0581] <评价>

[0582] 对于使用所述EUV曝光用正型感放射线性组合物所形成的抗蚀剂图案,依照下述方法来评价灵敏度、LWR、EL及显影缺陷数。将其结果示于下述表7中。此外,在抗蚀剂图案的测长中,使用扫描式电子显微镜(日立高新科技(Hitachi High-Technologies)(股)的“CG-5000”)。

[0583] [灵敏度]

[0584] 在使用所述EUV曝光用正型感放射线性组合物的抗蚀剂图案的形成中,将形成25nm线与空间图案的曝光量设为最优选曝光量,将所述最优选曝光量设为灵敏度(mJ/cm^2)。关于灵敏度,将 $40mJ/cm^2$ 以下的情况评价为“良好”,将超过 $40mJ/cm^2$ 的情况评价为“不良”。

[0585] [LWR]

[0586] 照射所述灵敏度的评价中求出的最优选曝光量,以形成25nm线与空间图案的方式调整掩模尺寸,而形成抗蚀剂图案。使用所述扫描式电子显微镜,从图案上部观察所形成的抗蚀剂图案。测定合计500处的线宽的偏差,并根据其测定值的分布来求出3西格玛值,将所述3西格玛值设为LWR(nm)。LWR的值越小,表示线的晃动越小而良好。关于LWR,将3.0nm以下的情况评价为“良好”,将超过3.0nm的情况评价为“不良”。

[0587] [显影缺陷数]

[0588] 以最优选曝光量对抗蚀剂膜进行曝光而形成线宽25nm的线与空间图案,设为缺陷检查用晶片。使用缺陷检查装置(科磊(KLA-Tencor)公司的“KLA2810”)来测定所述缺陷检查用晶片上的缺陷数。将直径 $50\mu m$ 以下的缺陷判断为源自抗蚀剂膜的缺陷,算出其数量。关于显影后缺陷数,将所述判断为源自抗蚀剂膜的缺陷的数量为50个以下的情况评价为“良好”,将超过50个的情况评价为“不良”。

[0589] [EL(曝光宽容度)]

[0590] 在包含所述最佳曝光量的曝光量的范围内,以 $1mJ/cm^2$ 为单位改变曝光量,分别形成抗蚀剂图案,使用所述扫描式电子显微镜测定各自的线宽。根据所获得的线宽与曝光量的关系,求出线宽为28nm的曝光量 $E(28)$ 、以及线宽为22nm的曝光量 $E(22)$,根据曝光宽容度 $(EL) = (E(22) - E(28)) \times 100 / (\text{最佳曝光量})$ 的式算出曝光宽容度(%)。曝光宽容度的值越大,曝光量变动时获得的图案的尺寸的变动越小,可提高器件制作时的良率。关于EL,将7%以上的情况评价为“良好”,将低于7%的情况评价为“不良”。

[0591] [表7]

| | 感放射线性组合物 | 灵敏度 (mJ/cm ²) | LWR (nm) | 显影缺陷数 (个) | EL (%) | |
|--------|----------|---------------------------|----------|-----------|--------|------|
| [0592] | 实施例 50 | J-50 | 33 | 2.5 | 3 | 11.2 |
| | 实施例 51 | J-51 | 34 | 2.3 | 4 | 10.2 |
| | 实施例 52 | J-52 | 33 | 2.4 | 2 | 11.4 |
| | 实施例 53 | J-53 | 32 | 2.5 | 6 | 13.9 |
| | 实施例 54 | J-54 | 30 | 2.4 | 2 | 10.0 |
| | 实施例 55 | J-55 | 35 | 2.6 | 5 | 11.0 |
| | 实施例 56 | J-56 | 34 | 2.1 | 2 | 10.2 |
| | 实施例 57 | J-57 | 32 | 2.4 | 5 | 13.4 |
| | 实施例 58 | J-58 | 32 | 2.1 | 2 | 12.8 |
| | 实施例 59 | J-59 | 34 | 2.4 | 1 | 13.8 |
| | 实施例 60 | J-60 | 31 | 2.1 | 1 | 10.3 |
| | 实施例 61 | J-61 | 33 | 2.2 | 2 | 10.3 |
| | 实施例 62 | J-62 | 32 | 2.3 | 3 | 10.3 |
| | 实施例 63 | J-63 | 33 | 2.3 | 5 | 10.4 |
| | 实施例 64 | J-64 | 35 | 2.6 | 3 | 12.1 |
| | 实施例 65 | J-65 | 32 | 2.1 | 7 | 10.4 |
| | 比较例 7 | CJ-7 | 50 | 4.1 | 191 | 2.3 |
| | 比较例 8 | CJ-8 | 48 | 4.4 | 186 | 4.5 |
| | 比较例 9 | CJ-9 | 45 | 4.2 | 153 | 5.1 |

[0593] 如根据表7的结果而明确那样,实施例的感放射线性组合物在用于EUV曝光的情况下,灵敏度、LWR、EL及显影缺陷性能良好,相对于此,在比较例中,与实施例相比,各特性差。

[0594] [ArF曝光用负型感放射线性组合物的制备、使用所述组合物的抗蚀剂图案的形成及评价]

[0595] [实施例66]

[0596] 将作为[A]聚合物的(A-8)100质量份、作为[B]镱盐化合物(1)(感放射线性酸产生剂)的(B-1)8.0质量份、作为[D]酸扩散控制剂的(d-2)7.0质量份、作为[F]高氟含量聚合物的(F-4)2.0质量份(固体成分)及作为[E]溶剂的(E-1)/(E-2)/(E-3)(质量比2,240/960/30)的混合溶媒3,230质量份混合,利用孔径0.2 μ m的薄膜过滤器进行过滤,由此制备感放射线性组合物(J-66)。

[0597] 使用旋涂机(东京电子(Tokyo Electron)(股)的“CLEAN TRACK ACT12”),将下层抗反射膜形成用组合物(布鲁尔科技(Brewer Science)公司的“ARC66”)涂布于12寸的硅晶片上后,在205 $^{\circ}$ C下加热60秒钟,由此形成平均厚度100nm的下层抗反射膜。使用所述旋涂机将所述制备的ArF曝光用负型感放射线性组合物(J-66)涂布于所述下层抗反射膜上,并在100 $^{\circ}$ C下进行60秒钟预烘烤(PB)。之后,在23 $^{\circ}$ C下冷却30秒钟,由此形成平均厚度90nm的抗蚀剂膜。接下来,对于所述抗蚀剂膜,使用ArF准分子激光液浸曝光装置(ASML公司的“TWINSCAN XT-1900i”),以NA=1.35、环形(Annular)($\sigma=0.8/0.6$)的光学条件,介隔50nm孔、100nm间距的掩模图案而进行曝光。曝光后,在100 $^{\circ}$ C下进行60秒钟曝光后烘烤(PEB)。之后,使用乙酸正丁酯作为有机溶媒显影液,对所述抗蚀剂膜进行有机溶媒显影,并进行干燥,由此形成负型的抗蚀剂图案(50nm孔、100nm间距的接触孔图案)。

[0598] 对于使用所述ArF曝光用负型感放射线性组合物的抗蚀剂图案,与所述使用ArF曝光用正型感放射线性组合物的抗蚀剂图案的评价同样地评价灵敏度。另外,依照下述方法来评价CDU、图案圆形性。

[0599] [CDU]

[0600] 照射所述灵敏度的评价中求出的最优选曝光量,以形成50nm孔、100nm间距的接触

孔。使用所述扫描式电子显微镜,从图案上部观察所形成的抗蚀剂图案。测定合计500处的接触孔的偏差,并根据其测定值的分布来求出3西格玛值,将所述3西格玛值设为CDU (nm)。CDU的值越小,表示孔的粗糙度越小而良好。关于CDU,将未满足3.5nm的情况评价为“良好”,将3.5nm以上的情况评价为“不良”。

[0601] [图案圆形性]

[0602] 对于照射所述灵敏度的评价中求出的最优选曝光量而形成的50nm孔、100nm间距的接触孔,使用所述扫描式电子显微镜在俯视下进行观察,分别测定纵向上的尺寸与横向上的尺寸。如果纵向上的尺寸/横向上的尺寸的比为0.95以上且未满足1.05,则评价为“A”(极其良好),如果为0.90以上且未满足0.95、或1.05以上且未满足1.10,则评价为“B”(良好),如果未满足0.90或为1.10以上,则评价为“C”(不良)。

[0603] 其结果,实施例66的感放射线性组合物即便在利用ArF曝光来形成负型的抗蚀剂图案的情况下,灵敏度、CDU、图案圆形性也良好。

[0604] [EUV曝光用负型感放射线性组合物的制备、使用所述组合物的抗蚀剂图案的形成及评价]

[0605] [实施例67]

[0606] 将作为[A]聚合物的(A-13)100质量份、作为[B]鎇盐化合物(1)(感放射线性酸产生剂)的(B-5)30.0质量份、作为[D]酸扩散控制剂的(d-4)15.0质量份、作为[F]高氟含量聚合物的(F-5)2.0质量份(固体成分)及作为[E]溶剂的(E-1)/(E-2)/(E-3)(质量比1,000/4,900/100)的混合溶媒6,000质量份混合,利用孔径0.2 μ m的薄膜过滤器进行过滤,由此制备感放射线性组合物(J-67)。

[0607] 使用旋涂机(东京电子(Tokyo Electron)(股)的“CLEAN TRACK ACT12”),将下层抗反射膜形成用组合物(布鲁尔科技(Brewer Science)公司的“ARC66”)涂布于12寸的硅晶片上后,在205 $^{\circ}$ C下加热60秒钟,由此形成平均厚度105nm的下层抗反射膜。使用所述旋涂机将所述制备的EUV曝光用负型感放射线性组合物(J-67)涂布于所述下层抗反射膜上,并在130 $^{\circ}$ C下进行60秒钟PB。之后,在23 $^{\circ}$ C下冷却30秒钟,由此形成平均厚度55nm的抗蚀剂膜。接下来,对于所述抗蚀剂膜,使用EUV曝光装置(ASML公司的“NXE3300”),以NA=0.33、照明条件:常规(Conventional)s=0.89、掩模:imecDEFECT32FFR15进行曝光。曝光后,在120 $^{\circ}$ C下进行60秒钟PEB。之后,使用乙酸正丁酯作为有机溶媒显影液,对所述抗蚀剂膜进行有机溶媒显影,并进行干燥,由此形成负型的抗蚀剂图案(20nm孔、40nm间距的接触孔图案)。

[0608] 针对使用所述EUV曝光用负型感放射线性组合物的抗蚀剂图案,与使用所述ArF曝光用负型感放射线性组合物的抗蚀剂图案的评价同样地进行评价。其结果,实施例67的感放射线性组合物即便在利用EUV曝光来形成负型的抗蚀剂图案的情况下,灵敏度、CDU、图案圆形性也良好。

[0609] 产业上的可利用性

[0610] 根据所述说明的感放射线性组合物及抗蚀剂图案形成方法,可形成对于曝光光的灵敏度良好且LWR、图案矩形性、显影缺陷性能、EL、CDU及图案圆形性优异的抗蚀剂图案。因此,这些可优选地用于预想今后进一步进行微细化的半导体器件的加工工艺等中。