(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117063122 A
(43)申请公布日 2023.11.14

(21)申请号 202280024094.9
(22)申请日 2022.03.11
(30)优先权数据
2021-055493 2021.03.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/010808 2022.03.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/209733 JA 2022.10.06
(71)申请人 富士胶片株式会社
地址 日本国东京都
(72)发明人 高桥孝太郎 吉野文博
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 薛海蛟
(51)Int.Cl.
G03F 7/004(2006.01)

权利要求书4页 说明书72页

(54)发明名称

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

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种可获得LWR优异且分辨率也优异的图案的感光化射线性或感放射线性树脂组合物、抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物包含树脂A，所述树脂A包含：重复单元a，其由式(1)表示且在侧链具有由式(c)表示的光产酸基团；及重复单元b，其具有通过酸的作用分解而产生极性基团的基团，重复单元a的含量相对于组合物中的总固体成分质量为0.40～1.50mmol/g，所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物还包含酸扩散控制剂，其通过光化射线或放射线的照射而分解，并产生pKa比由光产酸基团产生的酸高0.50以上的酸，所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物的由式(d)求出的Qp为0.40～1.00。

CN 117063122 A

1.一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其包含树脂A,所述树脂A包含:

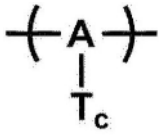
重复单元a,其由式(1)表示且在侧链具有由式(c)表示的光产酸基团;及

重复单元b,其具有通过酸的作用分解而产生极性基团的基团,

所述重复单元a的含量相对于组合物中的总固体成分质量为0.40mmol/g～1.50mmol/g,

所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物还包含酸扩散控制剂,其通过光化射线或放射线的照射而分解,产生pKa比由所述光产酸基团产生的酸高0.50以上的酸,

所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物的由式(d)求出的Qp为0.40～1.00,



(1)

式(1)中,A表示构成主链的基团,T_c表示由所述式(c)表示的光产酸基团,

$*-L^c-A^-Z_c^+$ (c)

式(c)中,A^-表示阴离子性基团,Z_c^+表示有机阳离子,L^c表示单键或不含氟原子的2价的连接基,*表示键合位置,

$Qp=X/Y$ (d)

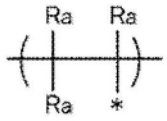
X:表示所述酸扩散控制剂的摩尔量,

Y:所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物包含其他光产酸剂作为除所述树脂A及所述酸扩散控制剂以外的其他成分时,表示所述酸扩散控制剂的摩尔量、所述重复单元a的摩尔量及所述其他光产酸剂的摩尔量的合计摩尔量,

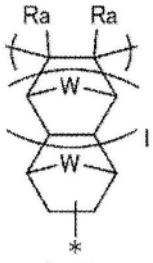
所述组合物不含其他光产酸剂作为除所述树脂A及所述酸扩散控制剂以外的其他成分时,表示所述酸扩散控制剂的摩尔量及所述重复单元a的摩尔量的合计摩尔量。

2.根据权利要求1所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

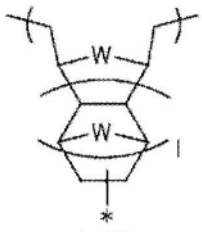
所述A为由式(a-1)～(a-6)中的任意者表示的基团,



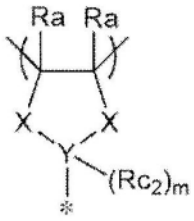
(a-1)



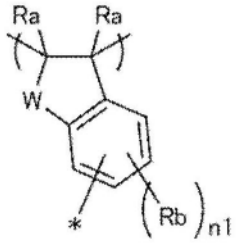
(a-2)



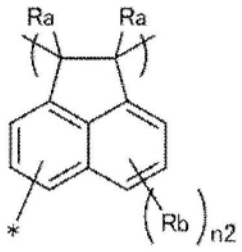
(a-3)



(a-4)



(a-5)



(a-6)

式(a-1)中,Ra分别独立地表示氢原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2,Ra_2表示氢原子、烷基或酰基,*表示键合位置,

式(a-2)中,Ra分别独立地表示氢原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2,Ra_2表示氢原子、烷基或酰基,W分别独立地表示亚甲基、氧原子或硫原子,l表示0或1,*表示键合位置,

式(a-3)中,W分别独立地表示亚甲基、氧原子或硫原子,l表示0或1,*表示键合位置,

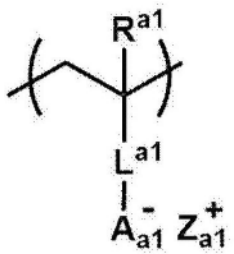
式(a-4)中,Ra分别独立地表示氢原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2,Ra_2表示氢原子、烷基或酰基,X分别独立地表示-$C(Rc_1)_2$-或-C(=O)-,Rc_1分别独立地表示氢原子、烷基或烷氧基,Rc_2分别独立地表示氢原子或取代基,Y表示氮原子或碳原子,m表示0或1,当Y为氮原子时,m为0,当Y为碳原子时,m为1,*表示键合位置,

式(a-5)中,Ra分别独立地表示氢原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2,Ra_2表示氢原子、烷基或酰基,W分别独立地表示亚甲基、氧原子或硫原子,Rb分别独立地表示有机基团,n1表示0～3的整数,*表示键合位置,

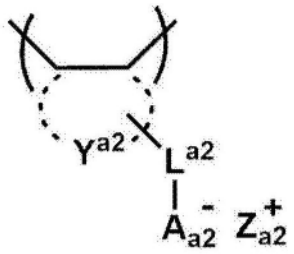
式(a-6)中,Ra分别独立地表示氢原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2,Ra_2表示氢原子、烷基或酰基,Rb分别独立地表示有机基团,n2表示0～5的整数,*表示键合位置。

3.根据权利要求1所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

所述重复单元a包含选自由式(a1)表示的重复单元及由式(a2)表示的重复单元中的至少一个,



(a1)



(a2)

式(a1)中,R^{a1}表示氢原子或取代基,L^{a1}表示单键或不含氟原子的2价的连接基,A_{a1}^-表示阴离子性基团,Z_{a1}^+表示有机阳离子,

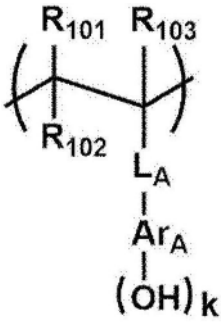
式(a2)中,Y^{a2}表示环基,L^{a2}表示单键或不含氟原子的2价的连接基,A_{a2}^-表示阴离子性基团,Z_{a2}^+表示有机阳离子。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

所述重复单元a的含量相对于组合物中的总固体成分质量为0.60mmol/g～1.50mmol/g。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

所述树脂A还包含由式(A2)表示的重复单元,



(A2)

式(A2)中,R_{101}、R_{102}及R_{103}分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰基,L_A表示单键或2价的连接基,Ar_A表示芳香环基,k表示1～5的整数,其中,R_{102}任选地与Ar_A键合,此时的R_{102}表示单键或亚烷基。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

所述Qp为0.50～1.00。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

所述酸扩散控制剂产生pKa比由所述光产酸基团产生的酸高1.00以上的酸。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

所述酸扩散控制剂包含选自由式(C1)表示的化合物及由式(C2)表示的化合物中的至少一种,

R^{C1a}-$A_{C1}^-$$M_{C1}^+$ (C1)

式(C1)中,A_{C1}^-表示-COO^-、-O^-或-N^--SO_2-R^{C1b},R^{C1a}及R^{C1b}分别独立地表示有机基团,R^{C1a}与R^{C1b}任选地彼此键合而形成环,M_{C1}^+表示锍阳离子或碘鎓阳离子,

A_{C2}^--L^{C2}-M_{C2}^+ (C2)

式(C2)中,A_{C2}^-表示-COO^-、-O^-或-N^--SO_2-R^{C2},L^{C2}表示单键或2价的连接基,M_{C2}^+表示-$S^+$$R^{C3}R^{C4}$或-$I^+R^{C5}$,$R^{C2}$～$R^{C5}$分别独立地表示有机基团。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其还包含所述其他光产酸剂。

10.一种抗蚀剂膜,其是使用权利要求1至9中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的。

11.一种图案形成方法,其包括:

使用权利要求1至9中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物在基板上

形成抗蚀剂膜的工序;

对所述抗蚀剂膜进行曝光的工序;及

使用显影液对经所述曝光的抗蚀剂膜进行显影的工序。

12.根据权利要求10所述的图案形成方法,其中,

所述曝光工序是使用多电子束对所述抗蚀剂膜进行曝光的工序。

13.一种电子器件的制造方法,其包括权利要求11或12所述的图案形成方法。

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

技术领域

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

背景技术

[0002] 作为图案形成方法,例如可以举出以下方法。

[0003] 对使用感光化射线性或感放射线性树脂组合物(以下,也称为“抗蚀剂组合物”。)形成的感光化射线性或感放射线性树脂膜(以下,也称为“抗蚀剂膜”。)进行曝光,在反映了曝光图案的区域使抗蚀剂膜产生对显影液的溶解性的变化。然后,使用显影液(例如,碱性水溶系或有机溶剂系显影液等)进行显影,去除抗蚀剂膜中的曝光部或非曝光部,从而获得所期望的图案。

[0004] 作为抗蚀剂组合物,例如,在专利文献1中,公开了“一种感放射线性树脂组合物,其特征在于,含有:聚合物,具有由下述式(I)表示的重复单元及由下述式(II)表示的重复单元中的至少一个;及化合物(X1),由下述式(B1)表示。”。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2012-037876号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 本发明人等对专利文献1中所记载的抗蚀剂组合物进行了研究的结果,发现了难以兼顾所获得的图案的粗糙度性能(LWR:Line Width Roughness)及分辨率。

[0010] 因此,本发明的课题在于提供一种可获得LWR优异且分辨率也优异的图案的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

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

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明人等发现了通过以下结构能够解决上述课题。

[0014] 〔1〕

[0015] 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其包含树脂A,所述树脂A包含:

[0016] 重复单元a,其由后述式(1)表示且在侧链具有由后述式(c)表示的光产酸基团;及

[0017] 重复单元b,其具有通过酸的作用分解而产生极性基团的基团,

[0018] 上述重复单元a的含量相对于组合物中的总固体成分质量为0.40~1.50mmol/g,

[0019] 所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物还包含酸扩散控制剂,其通过光化射线或放射线的照射而分解,产生pKa比由上述光产酸基团产生的酸高0.50以上的酸,

[0020] 所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物的由后述式(d)求出的Qp为0.40～1.00。

[0021] 〔2〕

[0022] 根据〔1〕所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

[0023] 上述A为由后述式(a-1)～(a-6)中的任意者表示的基团。

[0024] 〔3〕

[0025] 根据〔1〕所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

[0026] 上述重复单元a包含选自由后述式(a1)表示的重复单元及由后述式(a2)表示的重复单元中的至少一个。

[0027] 〔4〕

[0028] 根据〔1〕至〔3〕中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

[0029] 上述重复单元a的含量相对于组合物中的总固体成分质量为0.60～1.50mmol/g。

[0030] 〔5〕

[0031] 根据〔1〕至〔4〕中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

[0032] 上述树脂A还包含由后述式(A2)表示的重复单元。

[0033] 〔6〕

[0034] 根据〔1〕至〔5〕中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

[0035] 上述Qp为0.50～1.00。

[0036] 〔7〕

[0037] 根据〔1〕至〔6〕中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

[0038] 上述酸扩散控制剂产生pKa比由上述光产酸基团产生的酸高1.00以上的酸。

[0039] 〔8〕

[0040] 根据〔1〕至〔7〕中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,

[0041] 上述酸扩散控制剂包含选自由后述式(C1)表示的化合物及由后述式(C2)表示的化合物中的至少一种。

[0042] 〔9〕

[0043] 根据〔1〕至〔8〕中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其还包含上述其他光产酸剂。

[0044] 〔10〕

[0045] 一种抗蚀剂膜,其使用〔1〕至〔9〕中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物而形成。

[0046] 〔11〕

[0047] 一种图案形成方法,其包括:

[0048] 使用[1]至[9]中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物在基板上形成抗蚀剂膜的工序;

[0049] 对上述抗蚀剂膜进行曝光的工序;及

[0050] 使用显影液对上述经曝光的抗蚀剂膜进行显影的工序。

[0051] 〔12〕

[0052] 根据〔10〕所述的图案形成方法,其中,

[0053] 上述曝光工序是使用多电子束对上述抗蚀剂膜进行曝光的工序。

[0054] 〔13〕

[0055] 一种电子器件的制造方法,其包括〔11〕或〔12〕所述的图案形成方法。

[0056] 发明效果

[0057] 根据本发明,能够提供一种LWR优异且分辨率也优异的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0058] 并且,本发明能够提供一种与上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物相关的抗蚀剂膜、图案形成方法及电子器件的制造方法。

具体实施方式

[0059] 以下,对本发明进行详细说明。

[0060] 有时根据本发明的代表性实施方式来说明以下记载的构成要件,但本发明并不限于这种实施方式。

[0061] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,除非与本发明的宗旨相反,否则未记述经取代和未经取代的标记除了包含不具有取代基的基团以外,还包含具有取代基的基团。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),还包含具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0062] 并且,在本说明书中,“有机基团”是指含有至少一个碳原子的基团。

[0063] 作为取代基,除非另有说明,否则优选为1价的取代基。

[0064] 在本说明书中,“光化射线”或“放射线”是指,例如汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光:Extreme Ultraviolet)、X射线及电子束(EB:Electron Beam)。

[0065] 在本说明书中,“光”是指光化射线或放射线。

[0066] 在本说明书中,除非另有说明,否则“曝光”不仅包含使用汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线、X射线及EUV光等进行的曝光,还包含使用电子束及离子束等粒子射线进行的描绘。

[0067] 在本说明书中,“~”用于表示将记载于其前后的数值作为下限和上限而包含的含义。

[0068] 除非另有说明,否则本说明书中标记的2价基团的键合方向不受限制。例如,当由式“X-Y-Z”表示的化合物中的Y为-COO-时,Y可以是-CO-O-,也可以是-O-CO-。并且,上述化合物可以是“X-CO-O-Z”,也可以是“X-O-CO-Z”。

[0069] 在本说明书中,(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,并且(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0070] 在本说明书中,重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)及分散度(以下,还称为“分子量分布”。)(Mw/Mn)被定义为通过利用GPC(Gel Permeation Chromatography,凝胶渗透色谱)装置(由TOSOH CORPORATION制造的HLC-8120GPC)的GPC测定(溶剂:四氢呋喃,流量(样品注入量):10μL,柱(column):由TOSOH CORPORATION制造的TSK gel Multipore HXL-M,柱温度:40℃,流速:1.0mL/分钟,检测器:示差折射率检测器(Refractive Index Detector))进行的聚苯乙烯换算值。

[0071] 在本说明书中,酸解离常数(pKa)表示水溶液中的pKa,具体地,是使用下述软件包1通过计算求出基于哈米特(Hammett)的取代基常数和公知文献值的数据库的值。

[0072] 软件包1:Advanced Chemistry Development(ACD/Labs)Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs)。

[0073] 并且,pKa也可以通过分子轨道算法求出。作为该具体方法,可以举出通过基于热力学循环计算水溶液中的H^+解离自由能来进行计算的方法。关于H^+解离自由能的计算方法,例如可以通过DFT(密度泛函方法)进行计算,但是在文献等中已经报告了其他各种方法,并不限于此。另外,存在多个能够实现DFT的软件,例如可以举出Gaussian16。

[0074] 如上所述,在本说明书中,pKa是指利用软件包1通过计算基于哈米特的取代基常数和公知文献值的数据库的值而求出的值,但是在通过该方法无法计算pKa时,采用基于DFT(密度泛函方法)通过Gaussian16得到的值。

[0075] 并且,如上所述,在本说明书中,pKa是指“水溶液中的pKa”,但是在无法计算水溶液中的pKa时,采用“二甲基亚砜(DMSO)溶液中的pKa”。

[0076] “固体成分”是指形成抗蚀剂膜的成分,不包含溶剂。并且,只要是形成抗蚀剂膜的成分,即使其性状为液体状,也视为固体成分。

[0077] 以下,对本发明的抗蚀剂组合物进行详细说明。

[0078] 抗蚀剂组合物可以为正型抗蚀剂组合物,也可以为负型抗蚀剂组合物。并且,可以是碱性显影用抗蚀剂组合物,也可以是有机溶剂显影用抗蚀剂组合物。

[0079] 抗蚀剂组合物典型地是化学增幅型抗蚀剂组合物。

[0080] 以下,首先,对抗蚀剂组合物的各种成分进行详细说明。

[0081] 〔抗蚀剂组合物〕

[0082] 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其包含树脂A,所述树脂A包含:

[0083] 重复单元a,其由式(1)表示且在侧链具有由后述式(c)表示的光产酸基团;及重复单元b,其具有通过酸的作用分解而产生极性基团的基团(以下,也称为“酸分解性基团”。),所述感光化射线性或感放射线性树脂组合物中,

[0084] 重复单元a的含量相对于组合物中的总固体成分质量为0.40~1.50mmol/g,还包含酸扩散控制剂(以下,也称为“特定酸扩散控制剂”。),其通过光化射线或放射线的照射而分解,产生pKa比由上述光产酸基团产生的酸高0.50以上的酸,由后述式(d)求出的Qp为0.40~1.00。

[0085] 虽然通过采用上述结构能够解决问题的作用机理并不一定明确,但本发明人等推测,在上述结构的情况下,由于使用了本发明的抗蚀剂组合物的抗蚀剂膜的曝光宽容度优异,因此可获得LWR优异且分辨率也优异的图案。

[0086] 以下,将LWR及分辨率中的至少一者的效果更优异的情况也称为“本发明的效果更优异”。

[0087] <Qp>

[0088] Qp为由式(d)求出的值。

[0089] 对于各成分,如后述。

[0090] $Qp=X/Y$ (d)

[0091] X表示特定酸扩散控制剂的抗蚀剂组合物中的摩尔量。

[0092] 当抗蚀剂组合物作为除树脂A及特定酸扩散控制剂以外的其他成分包含其他光产酸剂时,Y表示特定酸扩散控制剂的摩尔量、重复单元a的摩尔量及其他光产酸剂的摩尔量的合计摩尔量,当抗蚀剂组合物作为除树脂A及特定酸扩散控制剂以外的其他成分不含其他光产酸剂时,Y表示特定酸扩散控制剂的摩尔量及重复单元a的摩尔量的合计摩尔量。

[0093] 换言之,当抗蚀剂组合物包含上述其他光产酸剂时,Qp由〔(特定酸扩散控制剂的摩尔量)/(特定酸扩散控制剂的摩尔量+重复单元a的摩尔量+其他光产酸剂的摩尔量的合计摩尔量)〕求出,当抗蚀剂组合物不含上述其他光产酸剂时,Qp由〔(特定酸扩散控制剂的摩尔量)/(特定酸扩散控制剂的摩尔量+重复单元a的摩尔量的合计摩尔量)〕求出。

[0094] Qp为0.40～1.00,从本发明的效果更优异的观点考虑,优选为0.50～1.00,更优选为0.60～1.00,进一步优选为0.70～1.00。

[0095] 作为Qp的测定方法,例如,能够通过公知的方法确定各成分,并由其含量计算出。

[0096] <树脂A>

[0097] 抗蚀剂组合物包含树脂A。

[0098] 树脂A包含重复单元a及重复单元b。

[0099] (重复单元a)

[0100] 重复单元a是由式(1)表示且在侧链具有由式(c)表示的光产酸基团的重复单元。

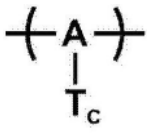
[0101] 所谓侧链,相当于从树脂中碳原子数最多的碳链即主链部分延伸的1价的基团的部分。例如,后述式(a1)中的"$-L^{a1}-A_{a1}^{-}Z_{a1}^{+}$"的部分结构相当于侧链。并且,例如,后述式(1)中的A及后述式(a2)中的Y不相当于侧链。

[0102] 重复单元a的含量相对于抗蚀剂组合物中的总固体成分质量为0.40～1.50mmol/g,从本发明的效果更优异的观点考虑,优选为0.60～1.50mmol/g,更优选为0.80～1.50mmol/g,进一步优选为1.00～1.50mmol/g,尤其优选为1.20～1.50mmol/g。

[0103] 上述抗蚀剂组合物中的相对于总固体成分质量的重复单元a的含量能够由抗蚀剂组合物中所包含的各成分的含量等计算,例如能够通过以下方法来计算。

[0104] 当抗蚀剂组合物含有包含重复单元a及重复单元b的树脂A、特定酸扩散控制剂及溶剂时,能够由〔(重复单元a的摩尔量)/(树脂A及特定酸扩散控制剂的总固体成分质量)〕计算出。在这种情况下,树脂A及特定酸扩散控制剂的总固体成分质量相当于抗蚀剂组合物的总固体成分质量。

[0105] [化学式1]

[0106] 

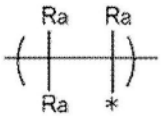
(1)

[0107] 式(1)中,A表示构成主链的基团。T_c表示由式(c)表示的光产酸基团。

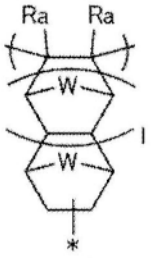
[0108] A表示构成主链的基团。

[0109] 作为A,优选为由式(a-1)～(a-6)中的任意者表示的基团,更优选为由式(a-1)、式(a-2)及式(a-4)～(a-6)中的任意者表示的基团。作为A,优选不含氟原子。

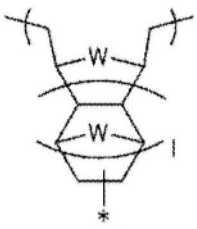
[0110] [化学式2]



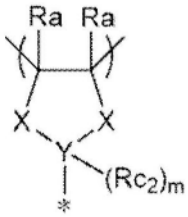
(a-1)



(a-2)

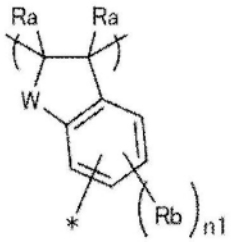


(a-3)

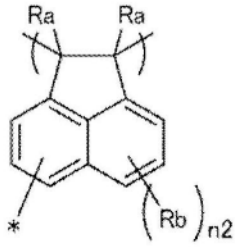


(a-4)

[0111]



(a-5)



(a-6)

[0112] 式(a-1)～(a-6)中,Ra分别独立地表示氢原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2。Ra_2表示氢原子、烷基或酰基。当在同一式中存在多个Ra时,2个Ra彼此可以彼此键合而形成环。上述烷基可以是直链状,也可以是支链状,碳原子数优选为1～6。并且,上述烷基及上述酰基优选不含氟原子。

[0113] W分别独立地表示亚甲基、氧原子或硫原子。

[0114] X分别独立地表示-C(Rc_1)$_2$-或-C(=O)-。

[0115] Rc_1分别独立地表示氢原子、烷基或烷氧基。并且,上述烷基及上述烷氧基优选不含氟原子。

[0116] Y表示氮原子或碳原子。m表示0或1。当Y为氮原子时,m为0,当Y为碳原子时,m为1。

[0117] Rc_2表示氢原子或取代基。并且,上述取代基优选不含氟原子。Rb分别独立地表示有机基团。并且,上述有机基团优选不含氟原子。n1表示0～3的整数。n2表示0～5的整数。l表示0或1。*表示键合位置,

[0118] 并且,式(1)中的A也优选为仅由选自氢原子及碳原子中的原子构成的基团。

[0119] T_c表示由式(c)表示的光产酸基团。

[0120] 光产酸基团是由阴离子性基团和阳离子构成的基团,并且是通过光化射线或放射线的照射产生酸的基团。作为光产酸基团,优选为通过曝光产生有机酸的基团。

[0121] *-L^c-$A^-$$Z_c^+$ (c)

[0122] 式(c)中,A^-表示阴离子性基团。Z_c^+表示有机阳离子。L^c表示单键或不含氟原子的2价的连接基。*表示键合位置,

[0123] A^-表示阴离子性基团。

[0124] 作为A^-,例如可以举出磺酸阴离子性基团(-SO_3^-)、羧酸根阴离子性基团、磷酸阴离子性基团(-OP(=O)(OH)O^-)、硫酸根阴离子性基团(-OS(=O)$_2$$O^-$)、膦酸阴离子性基团(-P(=O)(OH)$O^-$)、次膦酸阴离子性基团(-PH(=O)$O^-$)、酰胺阴离子性基团(-$N^-$-R)及碳阴离子性基团(-$C^-$RR)。R分别独立地表示取代基。

[0125] 作为A,优选为磺酸阴离子性基团(-SO_3^-)或羧酸根阴离子性基团(-COO^-),更优选为磺酸阴离子性基团(-SO_3^-)。

[0126] L^c表示单键或不含氟原子的2价的连接基。

[0127] 作为2价的连接基,例如可以举出-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、不含氟原子的亚烷基(优选碳原子数为1～6)、不含氟原子的亚环烷基(优选碳原子数为3～15)、不含氟原子的亚烯基(优选碳原子数为2～6)、不含氟原子的亚芳基(碳原子数6～12)及将它们组合而成的基团。

[0128] 上述2价的连接基还可以具有不含氟原子的取代基。作为上述取代基,优选为碘原子。并且,作为上述2价的连接基,优选为不含氟原子的亚烷基、不含氟原子的亚环烷基或不含氟原子的亚芳基,更优选为包含碘原子的亚烷基或包含碘原子的亚芳基。

[0129] 作为由"*-L^c-A^-"表示的部分结构,在后述其他光产酸剂中,优选从其他光产酸剂中的不含氟原子的"X^-"去除1个氢原子而形成的基团。

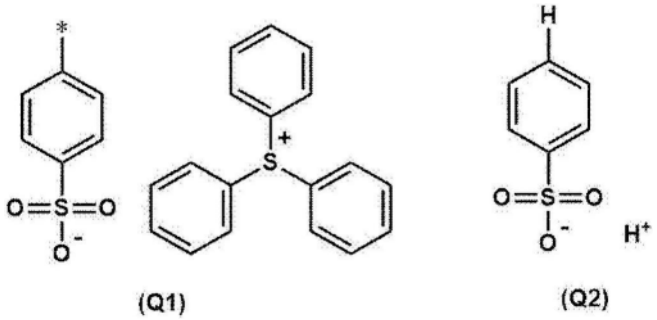
[0130] Z_c^+表示有机阳离子。

[0131] 作为有机阳离子,例如,与后述其他光产酸剂中的M^+含义相同,优选方式也相同。Z_c^+可以具有氟原子。

[0132] 从由式(c)表示的光产酸基团产生的酸的pKa优选为-5.00～5.00,更优选为-3.00～3.00,进一步优选为-3.00～2.00。

[0133] 作为从由式(c)表示的光产酸基团产生的酸的pKa的测定方法,例如可以举出在由"*-L^c-$A^-Z_c^+$"表示的光产酸基团中,使用将*取代为氢原子且将Z_c^+取代为H^+而成为"H-L^c-A^-H^+"的化合物,通过上述pKa的计算方法(例如,软件包1等)计算的方法。具体而言,在由式(Q1)表示的光产酸基团的情况下,由光产酸基团产生的酸的pKa是指由式(Q2)表示的化合物产生的酸的pKa。

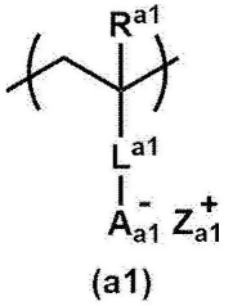
[0134] [化学式3]

[0135] 

(Q1) (Q2)

[0136] 作为重复单元a,优选为选自由式(a1)表示的重复单元及由式(a2)表示的重复单元中的至少一个,更优选为由式(a1)表示的重复单元。

[0137] [化学式4]

[0138] 

(a1)

[0139] 式(a1)中,R^{a1}表示氢原子或取代基。L^{a1}表示单键或不含氟原子的2价的连接基。A_{a1}^{-}表示阴离子性基团。Z_{a1}^{+}表示有机阳离子。

[0140] R^{a1}表示氢原子或取代基。

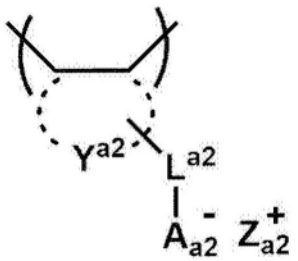
[0141] 作为取代基,例如可以举出烷基、环烷基、卤原子、氰基或烷氧基羰,优选为烷基,更优选为甲基。

[0142] L^{a1}表示单键或不含氟原子的2价的连接基。

[0143] 作为不含氟原子的2价的连接基,可以举出上述式(c)中的L^{c}可取的不含氟原子的2价的连接基。

[0144] A_{a1}^{-}及Z_{a1}^{+}分别与上述式(c)中的A^{-}及Z_{c}^{+}含义相同,优选方式也相同。

[0145] [化学式5]

[0146] 

(a2)

[0147] 式(a2)中,Y^{a2}表示环基。L^{a2}表示单键或不含氟原子的2价的连接基。A_{a2}^{-}表示阴离子性基团。Z_{a2}^{+}表示有机阳离子。

[0148] Y^{a2}表示环基。换言之,Y^{a2}是包含2个以上的碳原子的环基。

[0149] 作为构成环基的环,可以举出脂环、芳香环及将它们组合而成的环。并且,可以为单环及多环中的任一个。

[0150] 作为上述环的成环原子数,优选为5~20。上述芳香环基的成环原子可以具有1个以上(例如1~5)的杂原子(例如,氧原子、硫原子和氮原子等)。

[0151] 构成环基的环的环数优选为1~5,更优选为1~3。

[0152] 作为脂环,例如可以举出环烷烃环(环戊烷环及环己烷环等)及环烯烃环等单环的脂环、以及双环十一烷环、十氢萘环、降冰片烯环、降冰片二烯环及金刚烷环等多环的脂环。

[0153] 作为芳香环,例如可以举出苯环、萘环及蒽环等芳香族单环、以及苯并噻唑等噻唑环等芳香族杂环,优选为芳香族单环,更优选为苯环或萘环。

[0154] 作为将脂环及芳香环组合而成的环,优选为苯并环丁烷环、茚满环或芴环。

[0155] 环基还可以具有取代基。作为上述取代基,优选为烷基。

[0156] 作为上述环基,优选为不含氟原子的环基。

[0157] L^{a2}表示单键或不含氟原子的2价的连接基。

[0158] 作为不含氟原子的2价的连接基，可以举出上述式(c)中的L^{c}可取的不含氟原子的2价的连接基。

[0159] 作为L^{a2}，优选为单键。

[0160] A_{a2}^{-}及Z_{a2}^{+}分别与式(a1)中的A_{a1}^{-}及Z_{a1}^{+}含义相同，优选方式也相同。

[0161] 重复单元a的含量相对于树脂A中的所有重复单元，优选为1摩尔％以上，更优选为5摩尔％以上，进一步优选为10摩尔％以上。作为上限，相对于树脂A中的所有重复单元，优选为50摩尔％以下，更优选为40摩尔％以下，进一步优选为30摩尔％以下。

[0162] (重复单元b)

[0163] 重复单元b是具有酸分解性基团的重复单元。

[0164] 在本发明的图案形成方法中，典型地，当采用碱性显影液作为显影液时，优选形成正型图案，当采用有机类显影液作为显影液时，优选形成负型图案。

[0165] 作为具有酸分解性基团的重复单元，除了后述(具有酸分解性基团的重复单元)以外，还优选(具有包含不饱和键的酸分解性基团的重复单元)。

[0166] 酸分解性基团是指通过酸的作用分解而产生极性基团的基团。酸分解性基团优选具有极性基团被通过酸的作用而脱离的脱离基保护的结构。包含具有酸分解性基团的重复单元的树脂通过酸的作用而极性增大，从而对碱性显影液的溶解度增大，而对有机溶剂的溶解度减少。

[0167] 作为极性基团，优选为碱溶性基团，例如，可以举出羧基、酚性羟基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)酰亚胺基、三(烷基羰基)亚甲基及三(烷基磺酰基)亚甲基等酸性基以及醇羟基。

[0168] 其中，作为极性基团，优选为羧基、酚性羟基、氟化醇基(优选为六氟异丙醇基)或磺酸基。

[0169] 作为通过酸的作用而脱离的脱离基，例如，可以举出由式(Y1)～(Y4)表示的基团。

[0170] 式(Y1)：$-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0171] 式(Y2)：$-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

[0172] 式(Y3)：$-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

[0173] 式(Y4)：$-C(Rn)(H)(Ar)$

[0174] 式(Y1)及式(Y2)中，Rx_1～Rx_3分别独立地表示烷基(直链状或支链状)、环烷基(单环或多环)、烯基(直链状或支链状)或芳基(单环或多环)。另外，当Rx_1～Rx_3的全部为烷基(直链状或支链状)时，优选Rx_1～Rx_3中至少2个为甲基。

[0175] 其中，优选Rx_1～Rx_3分别独立地表示直链状或支链状的烷基，更优选Rx_1～Rx_3分别独立地表示直链状的烷基。

[0176] Rx_1～Rx_3中的2个也可以键合而形成单环或多环。

[0177] 作为Rx_1～Rx_3的烷基，优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基等碳原子数1～5的烷基。

[0178] 作为Rx_1～Rx_3的环烷基，优选为环戊基及环己基等单环的环烷基以及降冰片基、四

环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。

[0179] 作为Rx_1～Rx_3的芳基优选为碳原子数6～10的芳基，例如可以举出苯基、萘基及蒽基。

[0180] 作为Rx_1～Rx_3的烯基，优选为乙烯基。

[0181] 作为Rx_1～Rx_3中的2个键合而形成的环，优选为环烷基。作为Rx_1～Rx_3中的2个键合而形成的环烷基，优选为环戊基或环己基等单环的环烷基、或降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基或金刚烷基等多环的环烷基，更优选碳原子数为5～6的单环的环烷基。

[0182] Rx_1～Rx_3中的2个键合而形成的环烷基中，构成环的亚甲基中的1个可以被包含氧原子等杂原子、羰基等杂原子的基团或亚乙烯基取代。并且，这些环烷基中，构成环烷烃环的亚乙基中的1个以上可以被乙烯撑(vinylene)取代。

[0183] 由式(Y1)或式(Y2)表示的基团例如优选为Rx_1为甲基或乙基，并且Rx_2与Rx_3键合而形成上述环烷基的方式。

[0184] 抗蚀剂组合物例如为EUV曝光用抗蚀剂组合物时，也优选由Rx_1～Rx_3表示的烷基、环烷基、烯基、芳基及Rx_1～Rx_3中的2个键合而形成的环进一步具有氟原子或碘原子作为取代基。

[0185] 式(Y3)中，R_{36}～R_{38}分别独立地表示氢原子或1价的有机基团。R_{37}与R_{38}可以彼此键合而形成环。作为1价的有机基团，例如可以举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基。R_{36}还优选为氢原子。

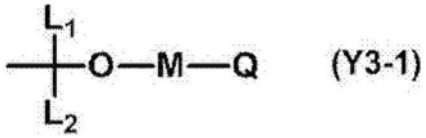
[0186] 并且，上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中也可以包含含有氧原子等杂原子和/或羰基等杂原子的基团。例如，在上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中，例如，亚甲基中的1个以上可以被包含氧原子等杂原子和/或羰基等杂原子的基团取代。

[0187] 并且，R_{38}可以与重复单元的主链所具有的另一取代基彼此键合而形成环。R_{38}与重复单元的主链所具有的另一取代基彼此键合而形成的基团优选为亚甲基等亚烷基。

[0188] 抗蚀剂组合物例如为EUV曝光用抗蚀剂组合物时，也优选由R_{36}～R_{38}表示的1价的有机基团及R_{37}与R_{38}彼此键合而形成的环进一步具有氟原子或碘原子作为取代基。

[0189] 作为式(Y3)，优选为由式(Y3-1)表示的基团。

[0190] [化学式6]

[0191] 

(Y3-1)

[0192] 式(Y3-1)中，L_1及L_2分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或将它们组合而成的基团(例如，将烷基与芳基组合而成的基团)。

[0193] M表示单键或2价的连接基。

[0194] Q表示可以含有杂原子的烷基、可以含有杂原子的环烷基、可以含有杂原子的芳基、氨基、铵基、巯基、氰基、醛基或将它们组合而成的基团(例如，将烷基与环烷基组合而成的基团)。

[0195] 烷基及环烷基中，例如，亚甲基中的1个可以被包含氧原子等杂原子或羰基等杂原子的基团取代。

[0196] 另外，优选L_1及L_2中的一个为氢原子，另一个为烷基、环烷基、芳基或将亚烷基与芳

基组合而成的基团。

[0197] Q、M及L_1中的至少2个可以键合而形成环(优选为5元环或6元环)。

[0198] 从图案的微细化的观点考虑,优选L_2为仲烷基或叔烷基,更优选为叔烷基。作为仲烷基,可以举出异丙基、环己基及降冰片基,作为叔烷基,可以举出叔丁基及金刚烷基。在这些方式中,由于Tg(玻璃化转变温度)及活化能增大,因此能够确保膜强度并且抑制模糊。

[0199] 也优选由L_1及L_2表示的烷基、环烷基、芳基及将它们组合而成的基团进一步具有氟原子或碘原子作为取代基。并且,优选上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中除了氟原子及碘原子以外还包含氧原子等杂原子(即,上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中例如1个亚甲基被包含氧原子等杂原子或羰基等杂原子的基团取代)。

[0200] 并且,在可以包含由Q表示的杂原子的烷基、可以包含杂原子的环烷基、可以包含杂原子的芳基、氨基、铵基、巯基、氰基、醛基及将它们组合而成的基团中,作为杂原子,也优选为选自氟原子、碘原子及氧原子中的杂原子。

[0201] 式(Y4)中,Ar表示芳香环基。Rn表示烷基、环烷基或芳基。Rn与Ar可以彼此键合而形成非芳香环。作为Ar,优选为芳基。

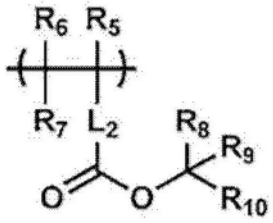
[0202] 也优选由Ar表示的芳香环基、以及由Rn表示的烷基、环烷基及芳基具有氟原子或碘原子作为取代基。

[0203] 从重复单元的酸分解性优异的观点考虑,还优选当在保护极性基团的脱离基中非芳香环直接键合于极性基团(或其残基)时,上述非芳香环中的与直接键合于上述极性基团(或其残基)的成环原子相邻的成环原子不具有氟原子等卤原子作为取代基。

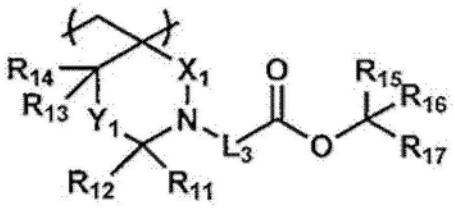
[0204] 此外,通过酸的作用而脱离的脱离基还可以是具有诸如3-甲基-2-环戊烯基之类的取代基(烷基等)的2-环戊烯基,以及具有诸如1,1,4,4-四甲基环己基这样的取代基(烷基等)的环己基。

[0205] 具有酸分解性基团的重复单元b优选为由式(3)~(7)中的任意者表示的重复单元,更优选为由式(6)~(7)中的任意者表示的重复单元,进一步优选为式(6)表示的重复单元。

[0206] [化学式7]

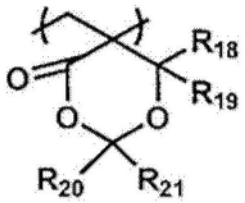


(3)

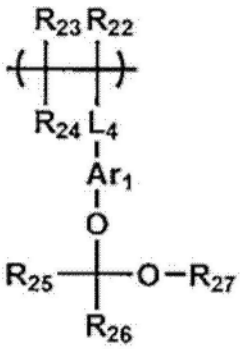


(4)

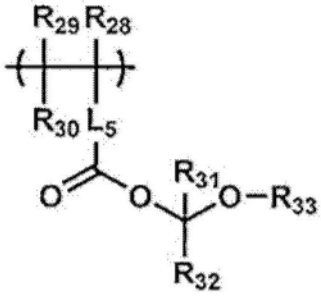
[0207]



(5)



(6)



(7)

[0208] 式(3)中,R_5～R_7分别独立地表示氢原子、烷基(可以是直链状,也可以是支链状。例如碳原子数1～6)、环烷基(单环或多环。例如成环原子数3～15)、卤原子、氰基或烷氧基羰基(例如碳原子数2～7。烷基部分可以是直链状,也可以是支链状)。

[0209] 其中,R_5优选为氢原子或烷基。

[0210] R_6～R_7优选分别独立地表示氢原子。

[0211] 式(3)中,L_2表示单键或2价的连接基。

[0212] 作为上述2价的连接基,例如可以举出-CO-、-NR-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、亚烷基(优选碳原子数1～6。可以是直链状,也可以是支链状)、亚环烷基(优选碳原子数3～15)、亚烯基(优选碳原子数2～6)、2价的脂肪族杂环基(优选具有至少一个氮原子、氧原子、硫原子或硒原子作为成环原子的成环原子数5～10的环)、2价的芳香族杂环基(优选具有至少一个氮原子、氧原子、硫原子或硒原子作为成环原子的成环原子数5～10的环)、2价的芳香族烃环基(优选成环原子数6～10的环)及将它们多个组合而成的2价的连接基。上述-NR-中的R表示氢原子或有机基团。上述有机基团优选为烷基(例如碳原子数1～6)。

[0213] 式(3)中,R_8～R_{10}分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0214] 作为由式(3)中的R_8～R_{10}表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基,可以同样地举出作为由上述式(Y1)及式(Y2)的Rx_1～Rx_3表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基进行说明的基团。

[0215] 另外,R_8～R_{10}中的2个可以彼此键合而形成环。

[0216] 式(3)中的R_8～R_{10}中的2个彼此键合而形成的环可以同样地举出作为上述式(Y1)及式(Y2)的Rx_1～Rx_3的2个键合而形成的环进行说明的环。

[0217] 式(4)中,R_{11}～R_{14}分别独立地表示氢原子或有机基团(优选碳原子数为1～6)。其中,R_{11}及R_{12}中的至少一个表示有机基团。

[0218] 式(4)中,X_1表示-CO-、-SO-或-SO_2-。

[0219] 式(4)中,Y_1表示-O-、-S-、-SO-、-SO_2-或-NR_{34}-。R_{34}表示氢原子或有机基团。上述有机基团优选为烷基(例如碳原子数1～6)。

[0220] 式(4)中,L_3表示单键或2价的连接基。

[0221] 作为由式(4)中的L_3表示的2价的连接基,可以同样地举出作为由上述式(3)中的L_2表示的2价的连接基进行说明的基团。

[0222] 式(4)中,R_{15}～R_{17}分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0223] 作为由式(4)中的R_{15}～R_{17}表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基,可以同样地举出作为由上述式(Y1)及式(Y2)的Rx_1～Rx_3表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基进行说明的基团。

[0224] 另外,R_{15}～R_{17}中的2个可以彼此键合而形成环。

[0225] 式(4)中的R_{15}～R_{17}中的2个彼此键合而形成的环可以同样地举出作为上述式(Y1)及式(Y2)的Rx_1～Rx_3的2个键合而形成的环进行说明的环。

[0226] 式(5)中,R_{18}及R_{19}分别独立地表示氢原子或有机基团(优选碳原子数为1～6)。

[0227] 式(5)中,R_{20}及R_{21}分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0228] 作为由式(5)中的R_{20}及R_{21}表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基,可以同样地举出作为由上述式(Y1)及式(Y2)的Rx_1～Rx_3表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基进行说明的基团。

[0229] 另外,R_{20}与R_{21}可以彼此键合而形成环。

[0230] 式(5)中的R_{20}与R_{21}彼此键合而形成的环可以同样地举出作为上述式(Y1)及式(Y2)的Rx_1～Rx_3的2个键合而形成的环进行说明的环。

[0231] 式(6)中,R_{22}～R_{24}分别独立地表示氢原子、烷基(可以是直链状,也可以是支链状。例如碳原子数1～6)、环烷基(单环或多环。例如成环原子数3～15)、卤原子、氰基或烷氧基羰基(例如碳原子数2～7。烷基部分可以是直链状,也可以是支链状)。

[0232] 式(6)中,L_4表示单键或2价的连接基。

[0233] 作为由式(6)中的L_4表示的2价的连接基,可以同样地举出作为由上述式(3)中的L_2表示的2价的连接基进行说明的基团。

[0234] 式(6)中,Ar_1表示芳香环基。上述芳香环基可以是单环,也可以是多环,作为成环原子可以具有或不具有1个以上(例如1～3)的杂原子。上述芳香环基的成环原子数优选为5～15。

[0235] Ar_1优选为苯环基。

[0236] 式(6)中,R_{25}～R_{27}分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0237] 作为由式(6)中的R_{25}～R_{27}表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基,可以同样地举出作为由上述式(Y1)及式(Y2)的Rx_1～Rx_3表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基进行说明的基团。

[0238] 另外,R_{26}与R_{27}可以彼此键合而形成环。

[0239] 式(6)中的R_{26}与R_{27}彼此键合而形成环时,R_{26}与R_{27}优选共同形成1个2价的连接基。作为这种2价的连接基,可以同样地举出作为由上述式(3)中的L_2表示的2价的连接基进行说明的基团,优选为亚烷基。

[0240] 并且,R_{24}或R_{25}可以与Ar_1键合。

[0241] 当R_{24}与Ar_1键合时，优选R_{24}成为单键或2价的连接基，而键合于由Ar_1表示的芳香环基的成环原子。作为这种2价的连接基，可以同样地举出作为由上述式(3)中的L_2表示的2价的连接基进行说明的基团，优选为亚烷基。

[0242] 并且，当R_{25}与Ar_1键合时，优选R_{25}成为2价的连接基而键合于由Ar_1表示的芳香环基的成环原子。作为这种2价的连接基，可以同样地举出作为由上述式(3)中的L_2表示的2价的连接基进行说明的基团，优选为亚烷基。

[0243] 式(7)中，R_{28}～R_{30}分别独立地表示氢原子、烷基(可以是直链状，也可以是支链状。例如碳原子数1～6)、环烷基(单环或多环。例如成环原子数3～15)、卤原子、氰基或烷氧基羰基(例如碳原子数2～7。烷基部分可以是直链状，也可以是支链状)。

[0244] 式(7)中，L_5表示单键或2价的连接基。

[0245] 作为由式(7)中的L_5表示的2价的连接基，可以同样地举出作为由上述式(3)中的L_2表示的2价的连接基进行说明的基团。

[0246] R_{31}及R_{32}分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0247] R_{33}表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

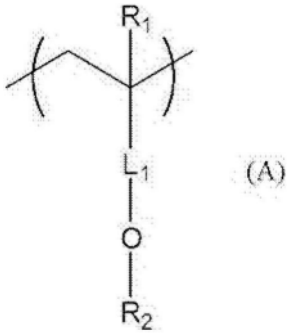
[0248] 作为由式(7)中的R_{31}～R_{33}表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基，可以同样地举出作为由上述式(Y1)及式(Y2)的Rx_1～Rx_3表示的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基进行说明的基团。

[0249] 另外，R_{32}与R_{33}可以彼此键合而形成环。

[0250] 式(7)中的R_{32}与R_{33}彼此键合而形成环时，R_{32}与R_{33}优选共同形成1个2价的连接基。作为这种2价的连接基，可以同样地举出作为由上述式(3)中的L_2表示的2价的连接基进行说明的基团，优选为亚烷基。

[0251] 作为具有酸分解性基团的重复单元b，也优选为由式(A)表示的重复单元。

[0252] [化学式8]

[0253] 

(A)

[0254] L_1表示2价的连接基。R_1表示氢原子或烷基。R_2表示通过酸的作用而脱离的脱离基。

[0255] L_1表示2价的连接基。

[0256] 作为2价的连接基，可以举出-CO-、-O-、-S-、-SO-、--SO_2-、烃基(例如，亚烷基、亚环烷基、亚烯基及亚芳基等)及它们中的多个连接而成的连接基。其中，作为L_1，优选为亚烷基、-COO-、亚芳基或将它们组合而成的基团。

[0257] 作为亚芳基，优选为亚苯基。

[0258] 亚烷基可以为直链状及支链状中的任一个。亚烷基的碳原子数优选为1～10，更优选为1～3。

[0259] 上述2价的连接基还可以具有取代基。作为取代基，优选为卤原子，更优选为氟原

子或碘原子。

[0260] R_1表示氢原子或烷基。

[0261] 烷基可以是直链状,也可以是支链状。烷基的碳原子数优选为1～10,更优选为1～3。

[0262] 上述烷基还可以具有取代基。作为取代基,优选为卤原子,更优选为氟原子或碘原子。

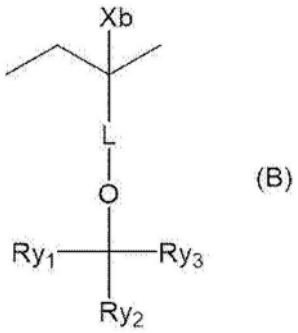
[0263] R_2表示通过酸的作用而脱离的脱离基。

[0264] 作为脱离基,优选为由上述式(Y1)～(Y4)表示的基团。

[0265] 树脂A作为具有酸分解性基团的重复单元,可以具有重复单元,所述重复单元具有包含不饱和键的酸分解性基团。

[0266] 作为具有包含不饱和键的酸分解性基团的重复单元,优选为由式(B)表示的重复单元。

[0267] [化学式9]

[0268] 

(B)

[0269] 式(B)中,Xb表示氢原子、卤原子或可以具有取代基的烷基。L表示单键或可以具有取代基的2价的连接基。Ry_1～Ry_3分别独立地表示直链状或支链状的烷基、单环状或多环状的环烷基、烯基、炔基或单环或多环的芳基。其中,Ry_1～Ry_3中的至少一个表示烯基、炔基、单环或多环的环烯基或单环或多环的芳基。

[0270] Ry_1～Ry_3中的2个也可以键合而形成单环或多环(单环或多环的环烷基、环烯基等)。

[0271] 作为由Xb表示的可以具有取代基的烷基,例如,可以举出甲基或由$-CH_2-R_{11}$表示的基团。R_{11}表示卤原子(氟原子等)、羟基或1价的有机基团,例如,可以举出卤原子可以被取代的碳原子数为5以下的烷基、卤原子可以被取代的碳原子数为5以下的酰基及卤原子可以被取代的碳原子数为5以下的烷氧基,优选碳原子数为3以下的烷基,更优选为甲基。作为Xb,优选为氢原子、氟原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0272] 作为L的2价的连接基,可以举出-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-基、-COO-Rt-CO-基、-Rt-CO-基及-O-Rt-基。式中,Rt表示亚烷基、亚环烷基或芳香环基,优选为芳香环基。

[0273] 作为L,优选为-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-CO-基或-Rt-CO-基。Rt可以具有卤原子、羟基、烷氧基等取代基。优选为芳香族基。

[0274] 作为Ry_1～Ry_3的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基等碳原子数1～4的烷基。

[0275] 作为Ry_1～Ry_3的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基或降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。

[0276] 作为Ry_1～Ry_3的芳基,优选碳原子数为6～10的芳基,例如可以举出苯基、萘基及蒽基。

[0277] 作为Ry_1～Ry_3的烯基,优选为乙烯基。

[0278] 作为Ry_1～Ry_3的炔基,优选为乙炔基。

[0279] 作为Ry_1～Ry_3的环烯基,优选在环戊基及环已基等单环的环烷基的一部分包含双键的结构。

[0280] 作为Ry_1～Ry_3中的2个键合而形成的环烷基,优选为环戊基及环已基等单环的环烷基或降冰片基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。其中,更优选为碳原子数为5～6的单环的环烷基。

[0281] Ry_1～Ry_3中的2个键合而形成的环烷基或环烯基中,例如,构成环的亚甲基中的1个可以被包含氧原子等杂原子、羰基、-SO_2-基及-SO_3-基等杂原子的基团、亚乙烯基或它们的组合所取代。并且,这些环烷基或环烯基中,构成环烷烃环或环烯烃环的亚乙基的1个以上可以被乙烯撑(vinylene)取代。

[0282] 由式(B)表示的重复单元优选为例如Ry_1为甲基、乙基、乙烯基、烯丙基或芳基,Ry_2与Rx_3键合而形成上述环烷基或环烯基的方式。

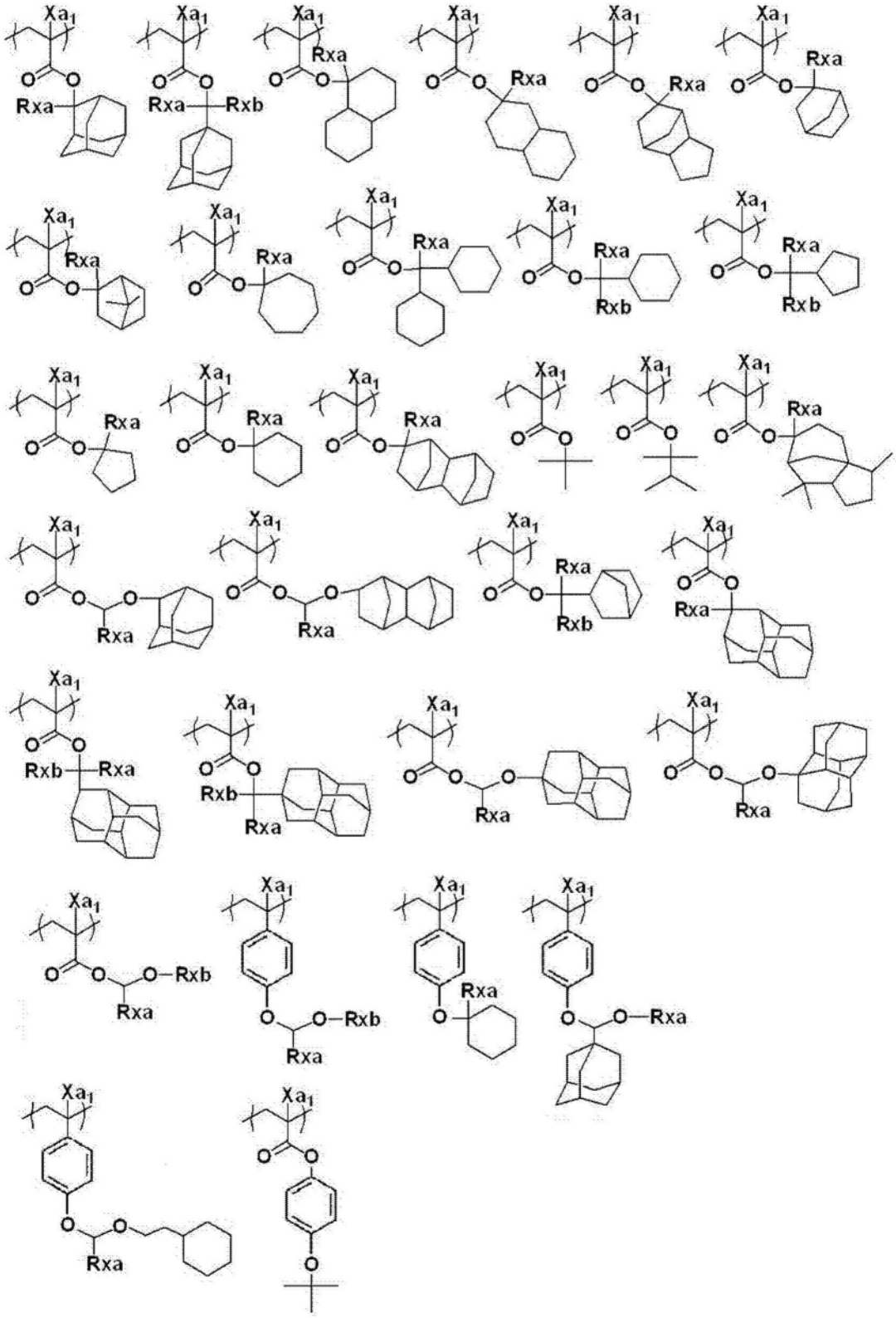
[0283] 当上述各基团具有取代基时,作为取代基,例如,可以举出烷基(碳原子数1～4)、卤原子、羟基、烷氧基(碳原子数1～4)、羧基及烷氧基羰基(碳原子数2～6)。取代基中的碳原子数优选为8以下。

[0284] 以下例示具有酸分解性基团的重复单元。

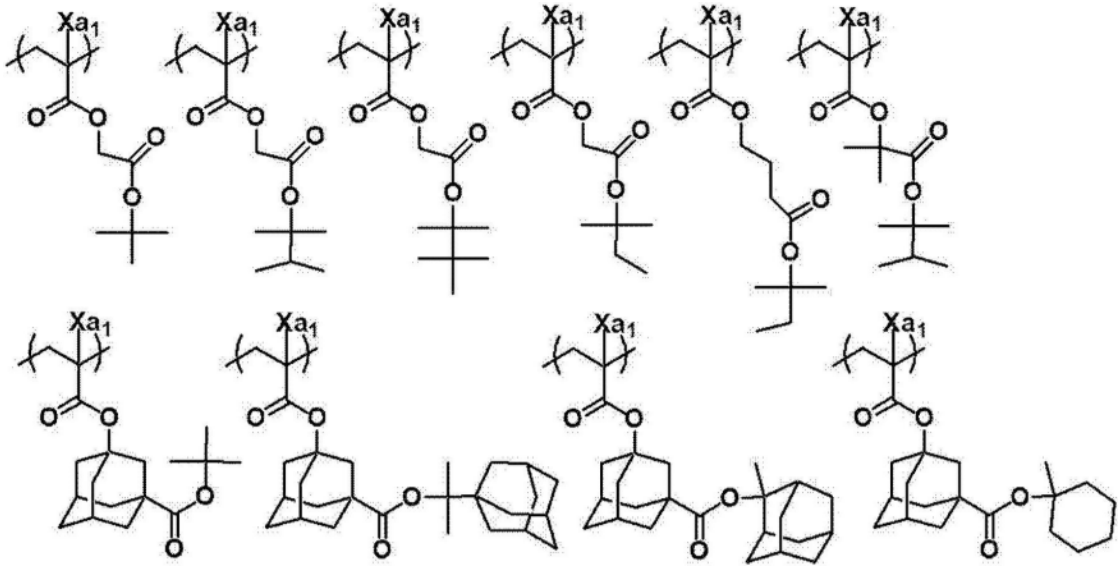
[0285] 另外,以下式中,Xa_1表示H、CH_3、CF_3及CH_2OH中的任一种,Rxa及Rxb分别独立地表示碳原子数1～5的直链状或支链状的烷基(甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基等)。

[0286] [化学式10]

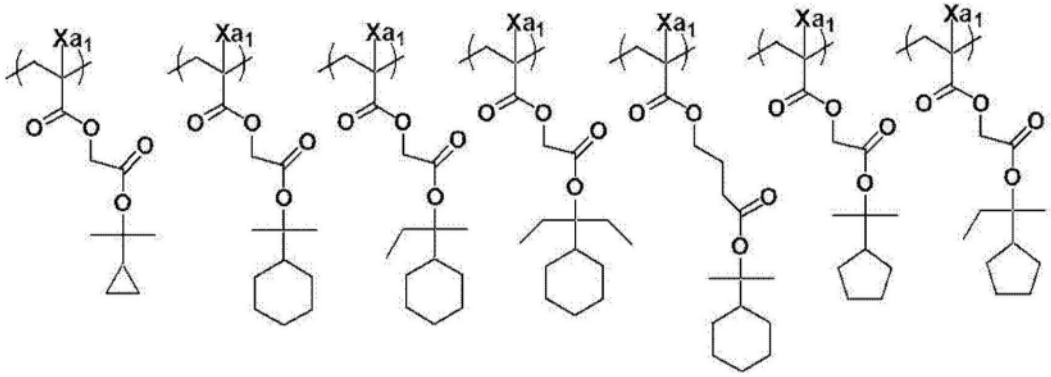
[0287]

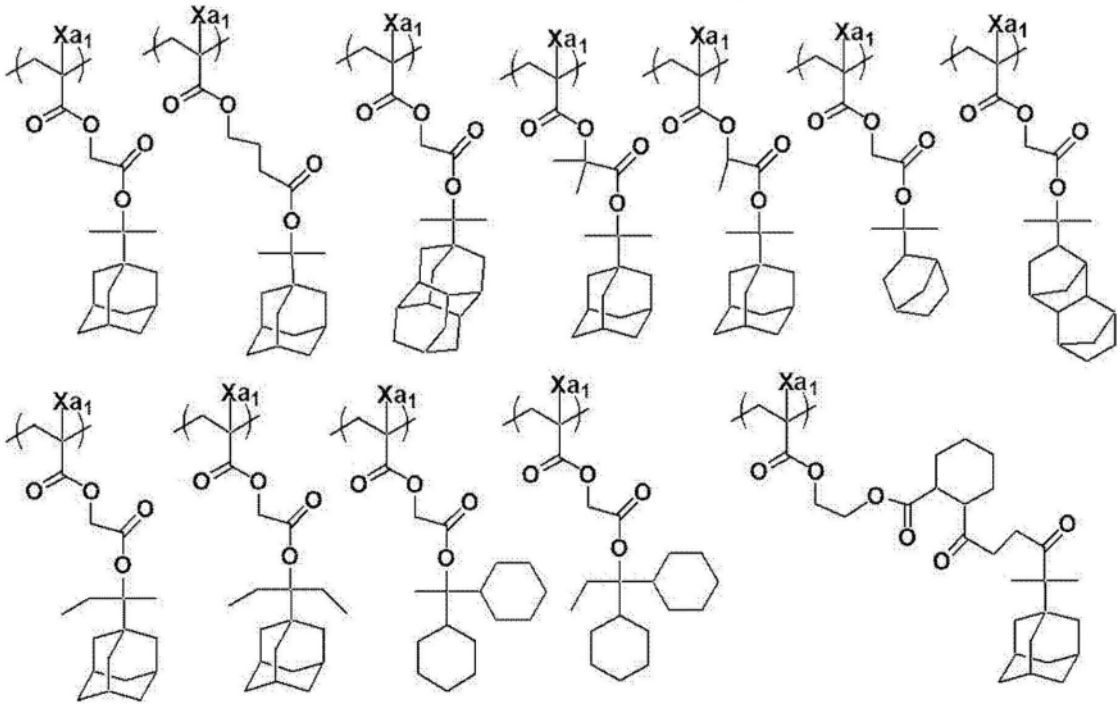


[0288] [化学式11]

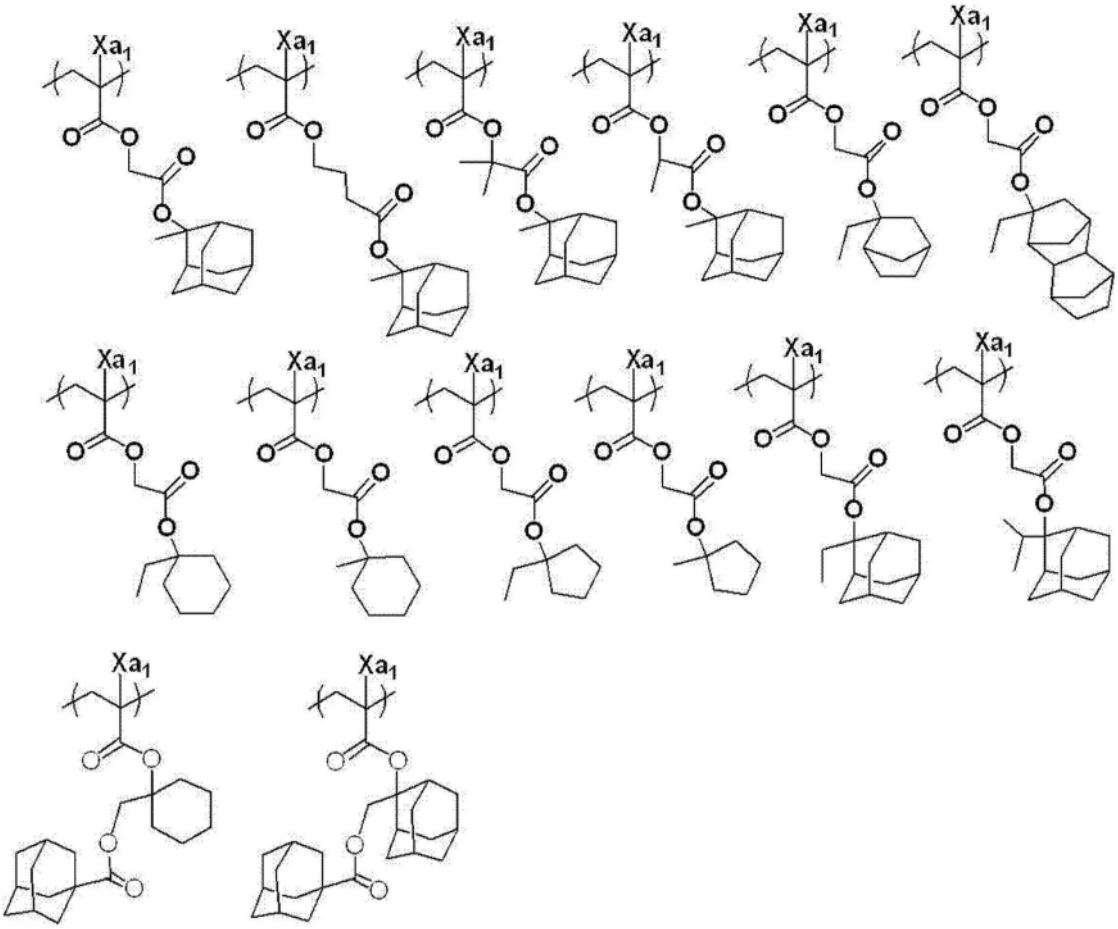
[0289] 

[0290] [化学式12]

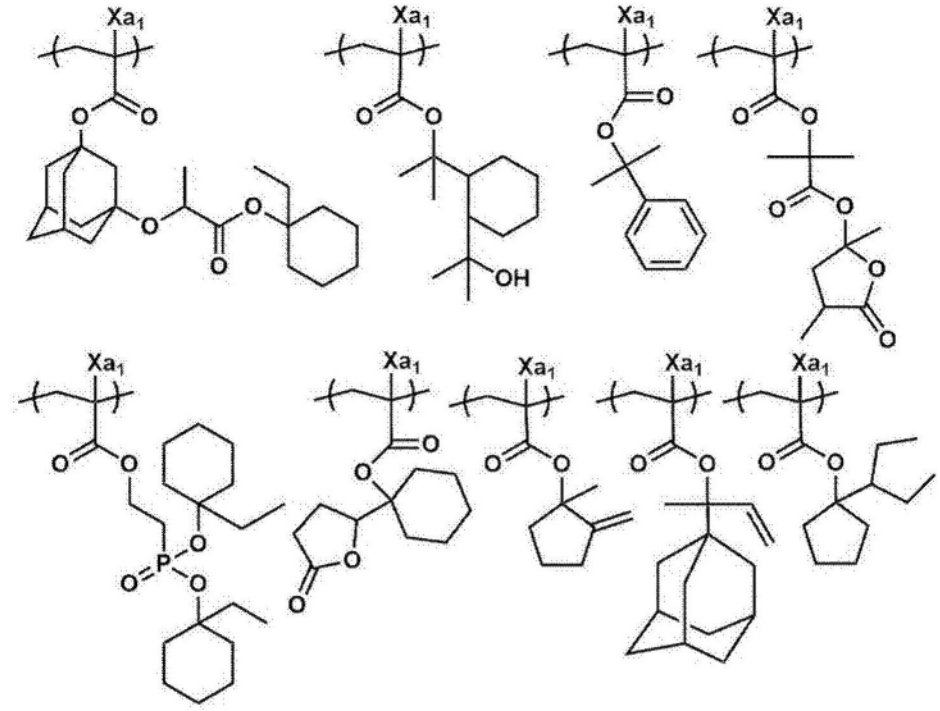


[0291] 

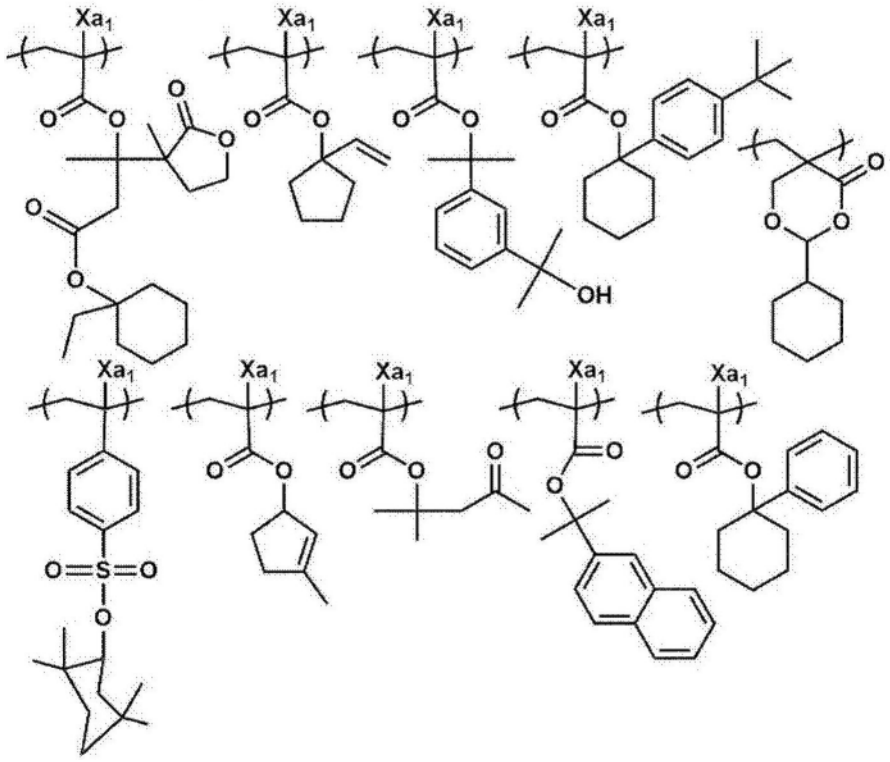
[0292] [化学式13]

[0293] 

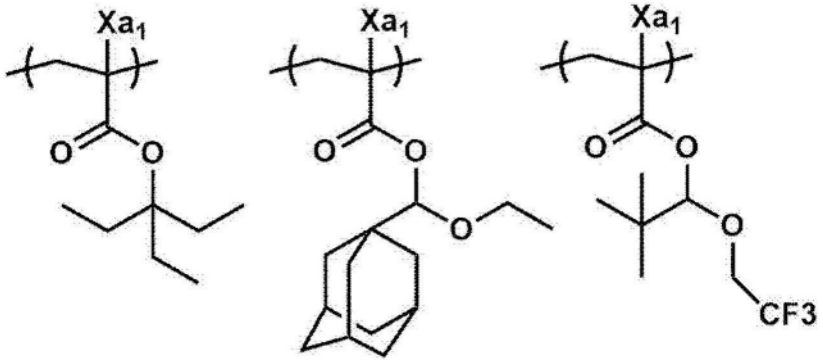
[0294] [化学式14]



[0295]



[0296] [化学式15]

[0297] 

[0298] 具有酸分解性基团的重复单元的含量相对于树脂A中的所有重复单元,优选为15摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上,尤其优选为40摩尔%以上。作为上限,相对于树脂A中的所有重复单元,优选为90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,尤其优选为60摩尔%以下。

[0299] 树脂A也可以包含选自以下A组中的至少一个重复单元和/或选自以下B组中的至少一个重复单元。其中,优选包含具有酸基的重复单元。并且,A组或B组的重复单元优选与上述重复单元不同。

[0300] A组:包括以下重复单元(20)~(28)的组。

[0301] (20)后述的具有酸基的重复单元

[0302] (21)不具有后述的酸分解性基团及酸基中的任一个且具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元

[0303] (22)后述的具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元

[0304] (23)后述的由式(V-1)或式(V-2)表示的重复单元

[0305] (24)后述的由式(A)表示的重复单元

[0306] (25)后述的由式(B)表示的重复单元

[0307] (26)后述的由式(C)表示的重复单元

[0308] (27)后述的由式(D)表示的重复单元

[0309] (28)后述的由式(E)表示的重复单元

[0310] B组:包括以下重复单元(29)~(31)的组。

[0311] (30)后述的具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一个基团的重复单元

[0312] (31)后述的具有脂环式烃结构且不显示酸分解性的重复单元

[0313] (32)后述的不具有羟基及氰基中的任一个且由式(III)表示的重复单元

[0314] 树脂A优选具有酸基,如后述,优选包含具有酸基的重复单元。另外,关于酸基的定义,在后段中与具有酸基的重复单元的优选方式一同进行说明。当树脂A具有酸基时,树脂A与由光产酸剂产生的酸的相互作用性更优异。其结果,更进一步抑制酸的扩散,并且能够使所形成的图案的剖面形状更加矩形化。

[0315] 当使用抗蚀剂组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂A优选具有选自上述A组中的至少一个重复单元。

[0316] 并且,当使用抗蚀剂组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂A优选含有氟原子及碘原子中的至少一方。当树脂A含有氟原子及碘原子这两者时,树

脂A可以具有含有氟原子及碘原子这两者的1个重复单元,树脂A也可以包含具有氟原子的重复单元及含有碘原子的重复单元这2种。

[0317] 并且,当使用抗蚀剂组合物作为EUV用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂A还优选包含具有芳香族基团的重复单元。

[0318] 当使用抗蚀剂组合物作为ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂A优选具有选自上述B组中的至少一个重复单元。

[0319] 另外,当使用抗蚀剂组合物作为ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂A优选不含有氟原子及硅原子中的任一个。

[0320] 并且,当使用抗蚀剂组合物作为ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂A优选不具有芳香族基团。

[0321] (具有酸基的重复单元)

[0322] 树脂A也可以包含具有酸基的重复单元。

[0323] 作为酸基,优选pKa为13以下的酸基。上述酸基的酸解离常数(pKa)优选为13以下,更优选为3～13,进一步优选为5～10。

[0324] 当树脂A具有pKa为13以下的酸基时,树脂A中的酸基的含量为0.2～6.0mmol/g的情况较多。其中,优选为0.8～6.0mmol/g,更优选为1.2～5.0mmol/g,进一步优选为1.6～4.0mmol/g。若酸基的含量在上述范围内,则显影良好地进行,所形成的图案形状优异,分辨率也优异。

[0325] 作为酸基,优选为羧基、酚性羟基、氟化醇基(优选为六氟异丙醇基)、磺酸基、磺酰胺基或异丙醇基。

[0326] 并且,上述六氟异丙醇基中,氟原子中的1个以上(优选为1～2个)可以被除氟原子以外的基团(烷氧基羰基等)取代。

[0327] 作为酸基,还优选这样形成的-C(CF_3)(OH)-CF_2-。并且,氟原子中的1个以上也可以被除氟原子以外的基团取代而形成包含-C(CF_3)(OH)-CF_2-的环。

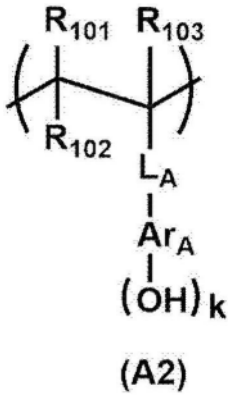
[0328] 具有酸基的重复单元优选为与如下重复单元不同的重复单元,所述重复单元包括:具有极性基团被通过上述酸的作用而脱离的脱离基保护的结构的重复单元;以及后述的具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元。

[0329] 具有酸基的重复单元可以具有氟原子或碘原子。

[0330] 具有酸基的重复单元也优选为由式(A2)表示的重复单元,树脂A还优选具有由通式(A2)表示的重复单元。

[0331] 由式(A2)表示的重复单元是作为酸基具有芳香族性羟基(酚性羟基)的重复单元。

[0332] [化学式16]

[0333] 

(A2)

[0334] 式(A2)中,R_{101}、R_{102}及R_{103}分别独立地表示氢原子、烷基(可以是直链状,也可以是支链状。例如碳原子数1～6)、环烷基(单环或多环。例如成环原子数3～15)、卤原子、氰基或烷氧基羰基(例如碳原子数2～7。烷基部分可以是直链状,也可以是支链状)。

[0335] 式(A2)中,L_A表示单键或2价的连接基

[0336] 作为由式(A2)中的L_A表示的2价的连接基,可以同样地举出作为由上述式(3)中的L_2表示的2价的连接基进行说明的基团。

[0337] Ar_A表示芳香环基(苯环基等)。

[0338] 上述芳香环基可以是单环,也可以是多环,作为成环原子可以具有或不具有1个以上(例如1～3)的杂原子。上述芳香环基的成环原子数优选为5～15。

[0339] 作为Ar_A,优选为苯环基。

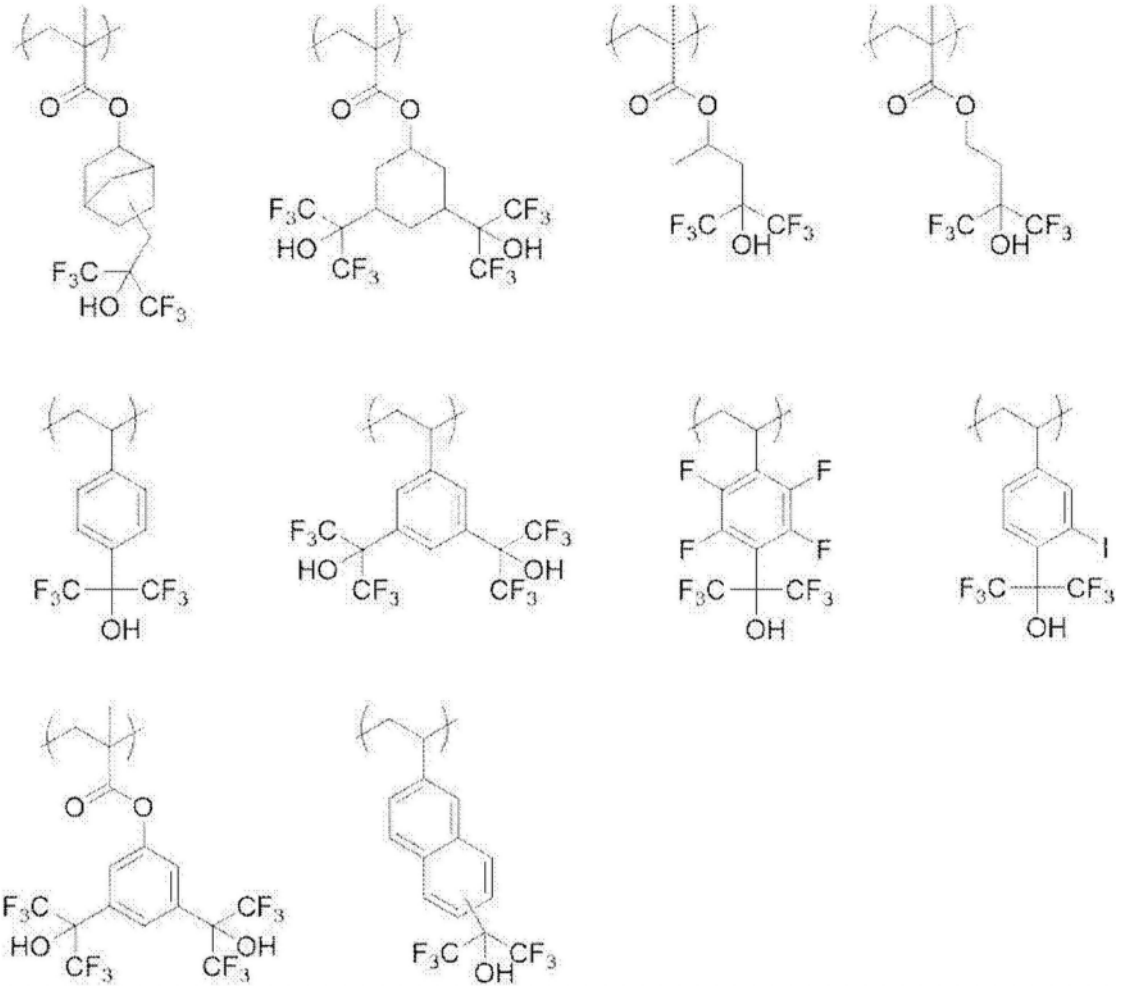
[0340] 式(A2)中,k表示1～5的整数。

[0341] 其中,R_{102}可以与Ar_A键合,此时的R_{102}表示单键或亚烷基(可以是直链状,也可以是支链状,碳原子数例如为1～6)。

[0342] 此时,由Ar_A表示的芳香环基经由上述单键或上述亚烷基与构成主链的碳原子(与R_{101}键合的碳原子)键合。

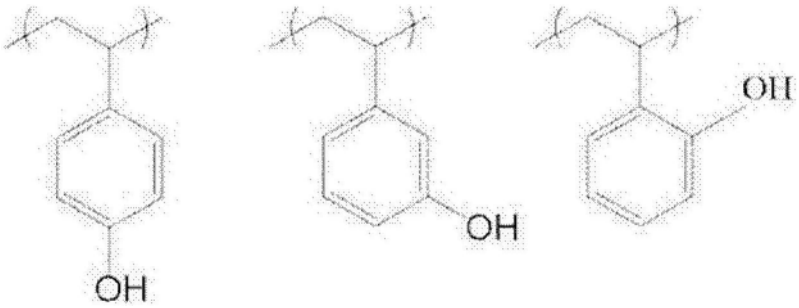
[0343] 作为具有酸基的重复单元,可以举出以下重复单元。

[0344] [化学式17]

[0345] 

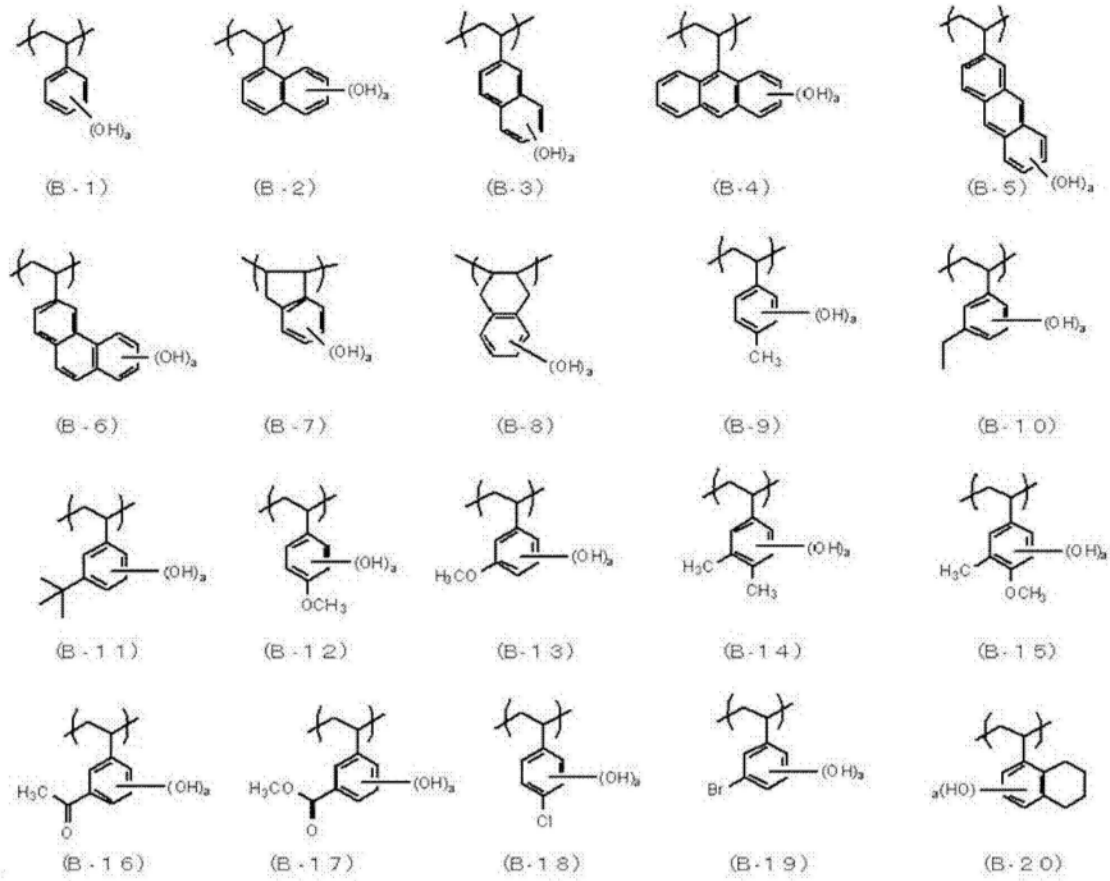
[0346] 以下例示具有酸基的重复单元。式中,a表示1或2。

[0347] [化学式18]

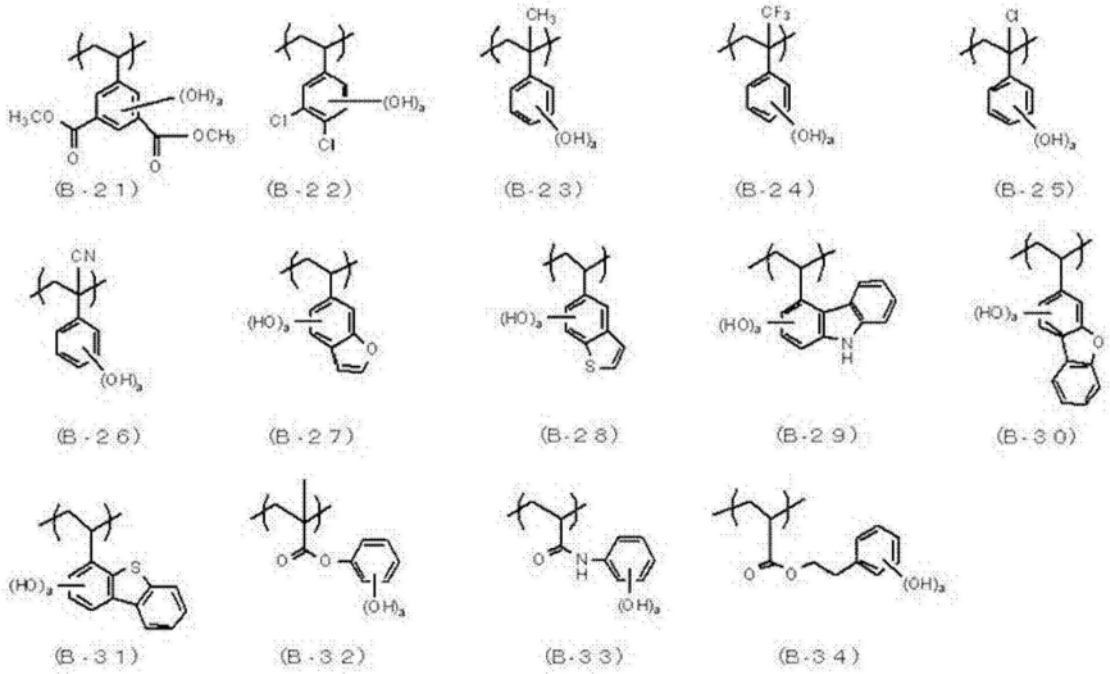
[0348] 

[0349] [化学式19]

[0350]

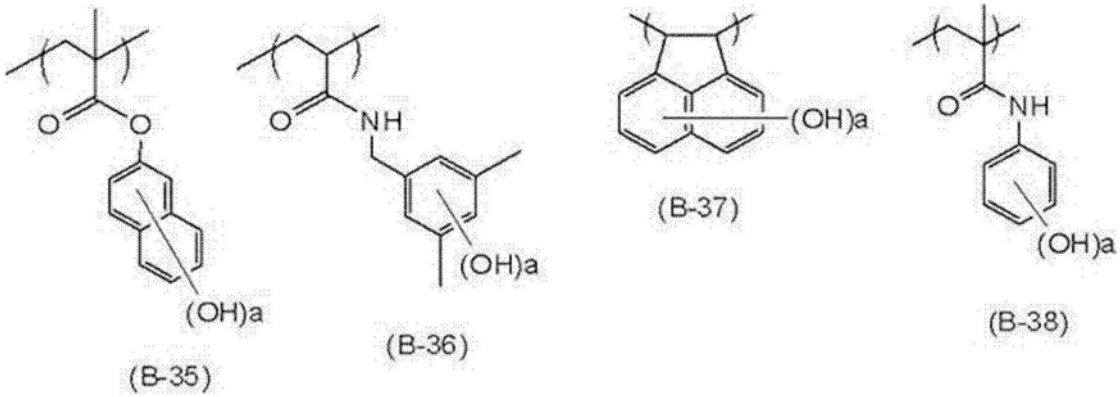


[0351] [化学式20]



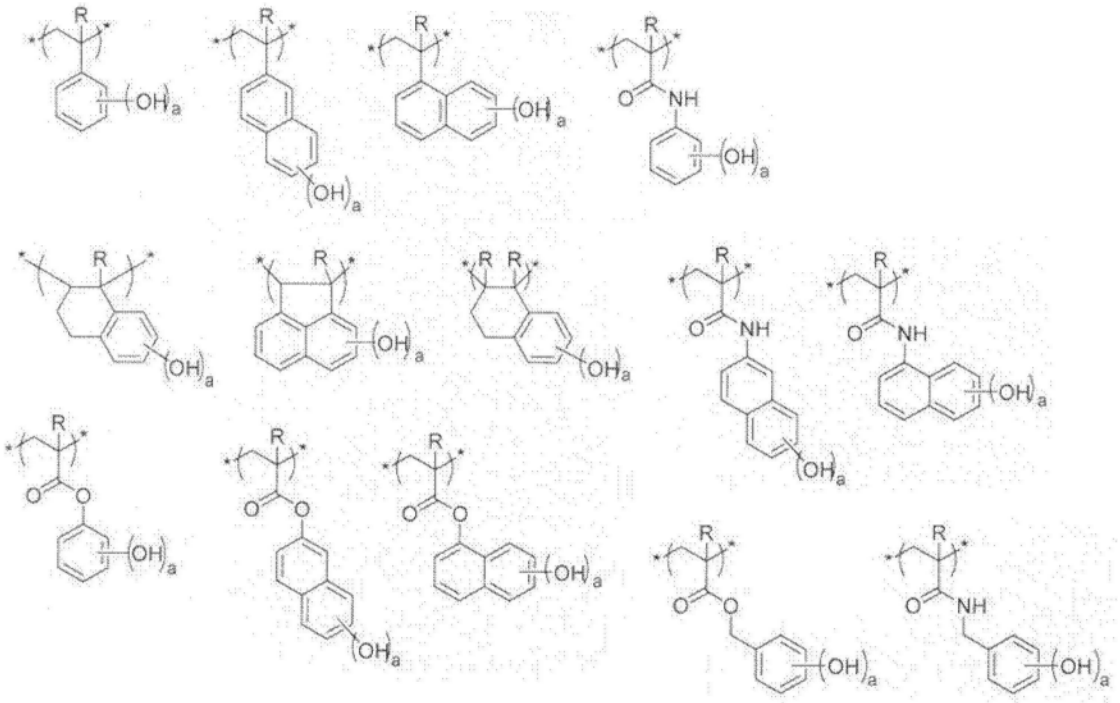
[0352]

[0353] [化学式21]

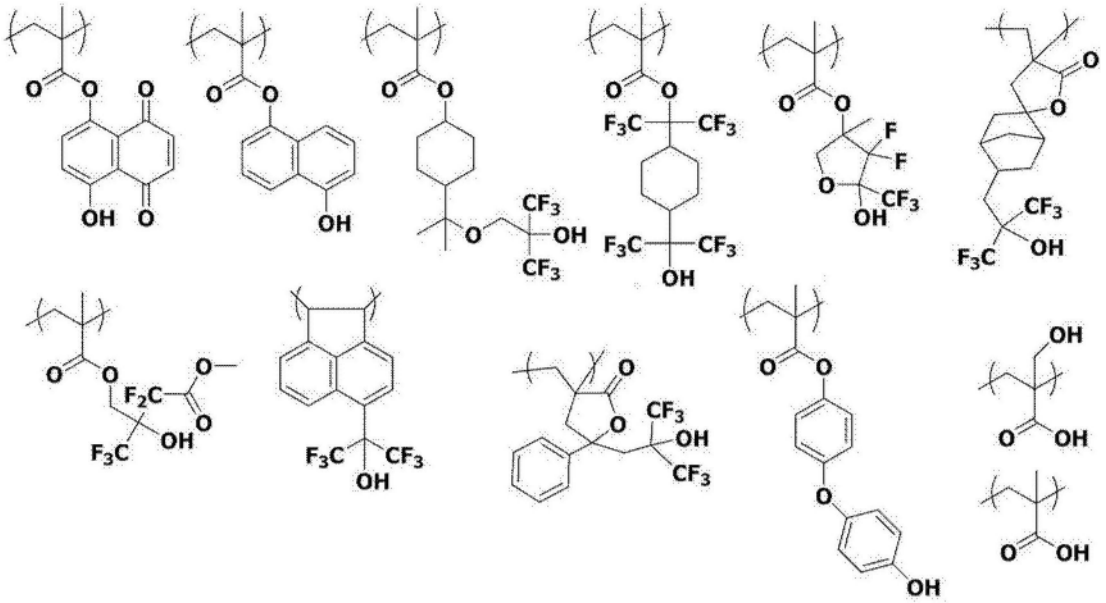
[0354] 

[0355] 另外,在上述重复单元中,优选为以下具体记载的重复单元。式中,R表示氢原子或甲基,a表示2或3。

[0356] [化学式22]

[0357] 

[0358] [化学式23]

[0359] 

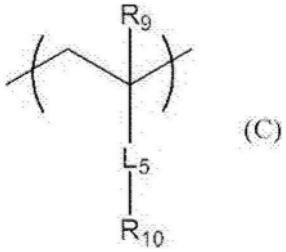
[0360] 具有酸基的重复单元的含量相对于树脂A中的所有重复单元，优选为10摩尔％以上，更优选为15摩尔％以上，进一步优选为20摩尔％以上。作为上限，相对于树脂A中的所有重复单元，优选为70摩尔％以下，更优选为65摩尔％以下，进一步优选为60摩尔％以下。

[0361] (不具有酸分解性基团及酸基中的任一个且具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元)

[0362] 与上述的<具有酸分解性基团的重复单元>及<具有酸基的重复单元>不同，树脂A也可以包含不具有酸分解性基团及酸基中的任一个且具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元(以下，也称为单元X。)。并且，这里所说的<不具有酸分解性基团及酸基中的任一个且具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元>优选与后述的<具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元>及<具有光产酸基团的重复单元>等属于A组的其他种类的重复单元不同。

[0363] 作为单元X，优选为由式(C)表示的重复单元。

[0364] [化学式24]

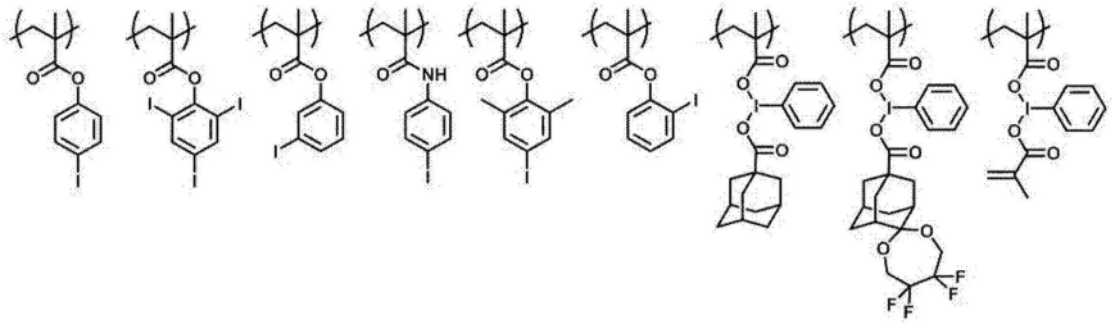
[0365] 

(C)

[0366] L_5表示单键或酯基。R_9表示氢原子或可以具有氟原子或碘原子的烷基。R_{10}表示氢原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的环烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基或者将它们组合而成的基团。

[0367] 以下例示出具有氟原子或碘原子的重复单元。

[0368] [化学式25]

[0369] 

[0370] 单元X的含量相对于树脂A的所有重复单元,优选为0摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优选为10摩尔%以上。作为上限,相对于树脂A的所有重复单元,优选为50摩尔%以下,更优选为45摩尔%以下,进一步优选为40摩尔%以下。

[0371] 相对于树脂A的所有重复单元,树脂A的重复单元中含有氟原子、溴原子及碘原子中的至少任一个的重复单元的总含量优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上,尤其优选为40摩尔%以上。作为上限,例如,相对于树脂A的所有重复单元为100摩尔%以下。

[0372] 另外,作为含有氟原子、溴原子及碘原子中的至少任一个的重复单元,例如,可以举出具有氟原子、溴原子或碘原子并且具有酸分解性基团的重复单元、具有氟原子、溴原子或碘原子并且具有酸基的重复单元及具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元。

[0373] (具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元)

[0374] 树脂A可以含有具有选自内酯基、磺内酯基及碳酸酯基中的至少一个的重复单元(以下,也称为“单元Y”。)。

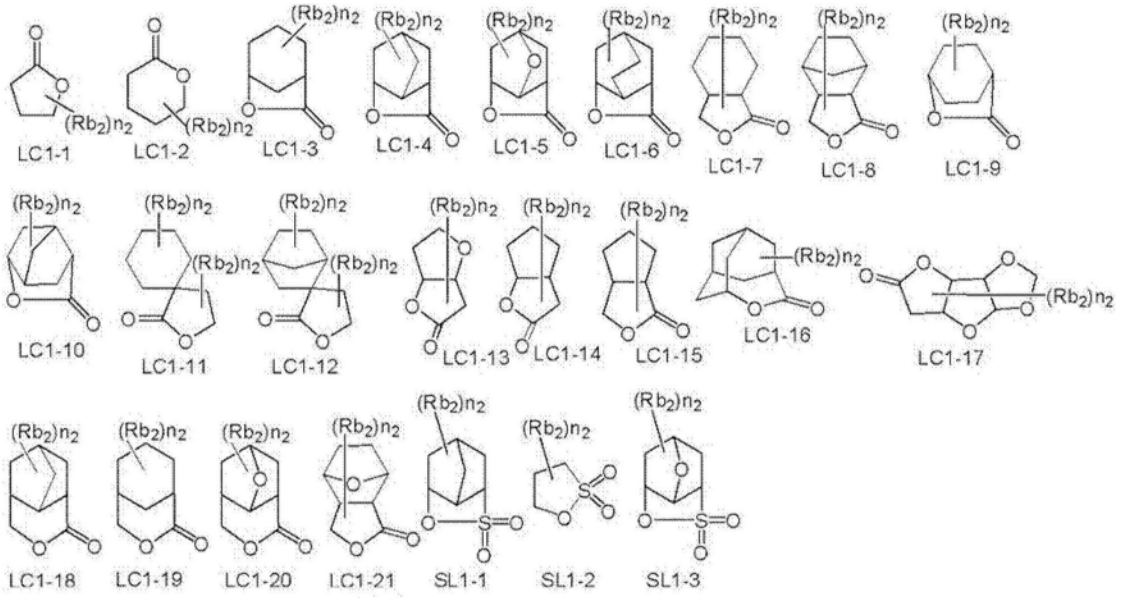
[0375] 单元Y还优选不具有羟基及六氟丙醇基等酸基。

[0376] 作为内酯基或磺内酯基,具有内酯结构或磺内酯结构即可。内酯结构或磺内酯结构优选为5～7元环内酯结构或5～7元环磺内酯结构。其中,更优选为以形成双环结构或螺环结构的形式在5～7元环内酯结构上稠合有其他环结构的结构,或者以形成双环结构或螺环结构的形式在5～7元环磺内酯结构上稠合有其他环结构的结构。

[0377] 树脂A优选包含从由式(LC1-1)～(LC1-21)中的任意者表示的内酯结构或由式(SL1-1)～(SL1-3)中的任意者表示的磺内酯结构的成环原子中抽取1个以上的氢原子而成的具有内酯基或磺内酯基的重复单元。

[0378] 并且,内酯基或磺内酯基可以直接键合到主链上。例如,内酯基或磺内酯基的成环原子可以构成树脂A的主链。

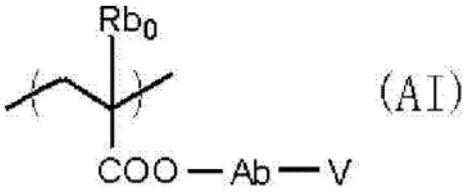
[0379] [化学式26]

[0380] 

[0381] 上述内酯结构或磺内酯结构可以具有取代基(Rb_2)。作为优选取代基(Rb_2),可以举出碳原子数为1～8的烷基、碳原子数为4～7的环烷基、碳原子数为1～8的烷氧基、碳原子数为1～8的烷氧基羰基、羧基、卤原子、氰基及酸分解性基团。n2表示0～4的整数。当n2为2以上时,存在多个的Rb_2可以不同,并且,存在多个的Rb_2可以彼此键合而形成环。

[0382] 作为具有包含由式(LC1-1)～(LC1-21)中的任意者表示的内酯结构或由式(SL1-1)～(SL1-3)中的任意者表示的磺内酯结构的基团的重复单元,例如,可以举出由式(AI)表示的重复单元。

[0383] [化学式27]

[0384] 

(AI)

[0385] 式(AI)中,Rb_0表示氢原子,卤原子或碳原子数为1～4的烷基。作为Rb_0的烷基可以具有的优选取代基,可以举出羟基及卤原子。

[0386] 作为Rb_0的卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。Rb_0优选为氢原子或甲基。

[0387] Ab表示单键、亚烷基、具有单环或多环的脂环式烃结构的2价的连接基、醚基、酯基、羰基、羧基或将它们组合而成的2价基团。其中,作为Ab,优选为单键或由-Ab_1-CO2-表示的连接基。Ab_1为直链状或支链状的亚烷基或者单环或多环的亚环烷基,优选为亚甲基、亚乙基、亚环己基、亚金刚烷基或亚降冰片基。

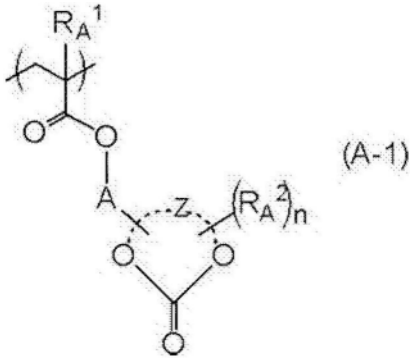
[0388] V表示从由式(LC1-1)～(LC1-21)中的任意者表示的内酯结构的成环原子中抽取1个氢原子而成的基团,或者从由式(SL1-1)～(SL1-3)中的任意者表示的磺内酯结构的成环原子中抽取1个氢原子而成的基团。

[0389] 当具有内酯基或磺内酯基的重复单元中存在光学异构体时,可以使用任意光学异构体。并且,可以单独使用1种光学异构体,也可以混合使用多种光学异构体。当主要使用1种光学异构体时,其光学纯度(ee)优选为90以上,更优选为95以上。

[0390] 作为碳酸酯基,优选为环状碳酸酯基。

[0391] 作为具有环状碳酸酯基的重复单元,优选为由式(A-1)表示的重复单元。

[0392] [化学式28]

[0393] 

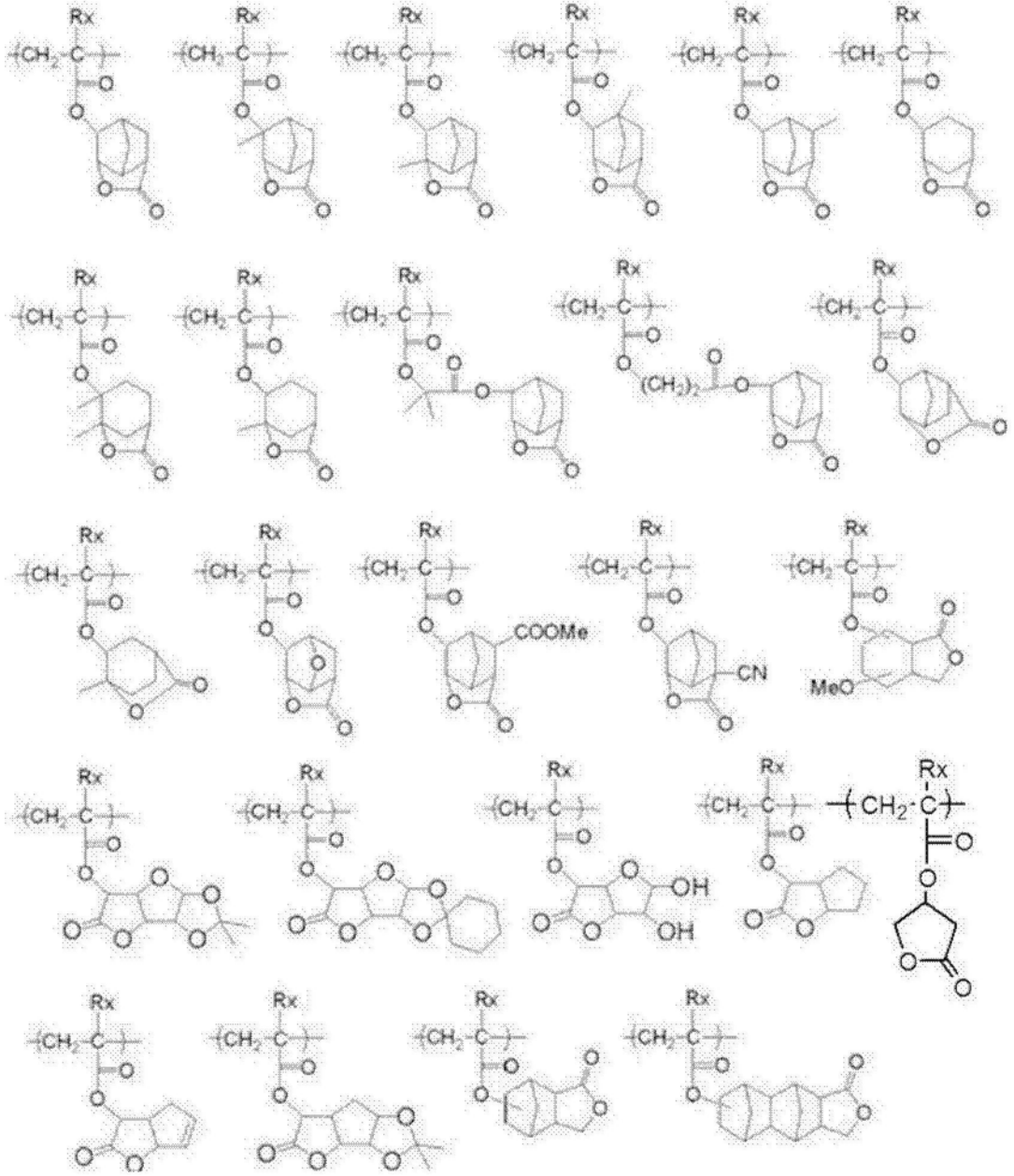
(A-1)

[0394] 式(A-1)中,R_A^1表示氢原子、卤原子或1价的有机基团(优选为甲基)。n表示0以上的整数。R_A^2表示取代基。当n为2以上时,存在多个的R_A^2分别可以相同,也可以不同。A表示单键或2价的连接基。作为上述2价的连接基,优选为亚烷基、具有单环或多环的脂环式烃结构的2价的连接基、醚基、酯基、羰基、羧基或将它们组合而成的2价基团。Z表示与由式中的-O-CO-O-表示的基团一起形成单环或多环的原子团。

[0395] 以下例示单元Y。

[0396] [化学式29]

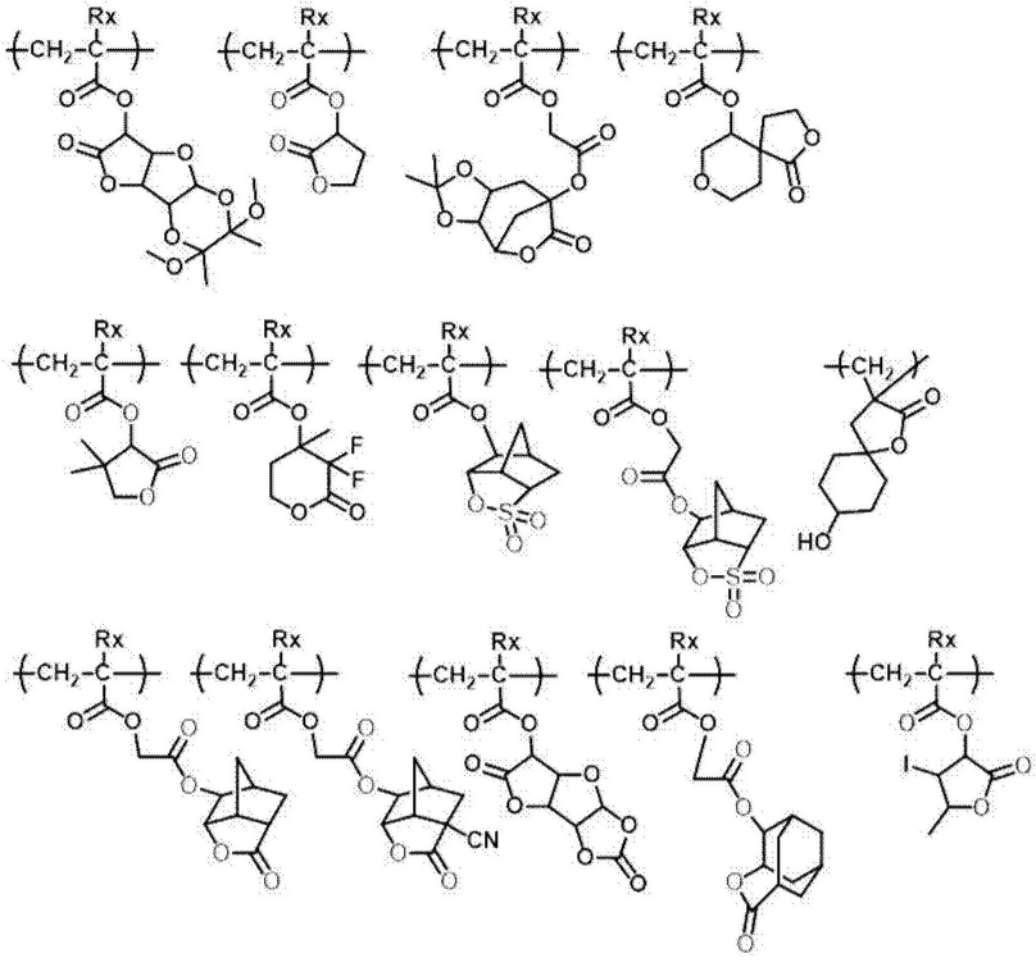
[0397] (式中Rx表示H、CH_3、CH_2OH或CF_3)



[0398]

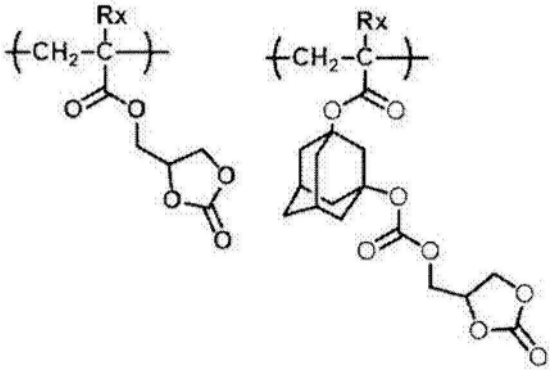
[0399] [化学式30]

[0400] (式中Rx表示H、CH_3、CH_2OH或CF_3)

[0401] 

[0402] [化学式31]

[0403] (式中Rx表示H、CH_3、CH_2OH或CF_3)

[0404] 

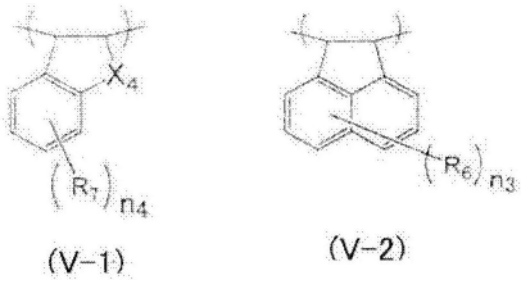
[0405] 单位Y的含量相对于树脂A的所有重复单元,优选为1摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。并且,作为其上限,相对于树脂A中的所有重复单元,优选为85摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,尤其优选为60摩尔%以下。

[0406] (由式(V-1)或式(V-2)表示的重复单元)

[0407] 树脂A可以具有由式(V-1)表示的重复单元或由式(V-2)表示的重复单元。

[0408] 由式(V-1)表示的重复单元及由式(V-2)表示的重复单元优选为与上述重复单元不同的重复单元。

[0409] [化学式32]

[0410] 

(V-1) (V-2)

[0411] 在式(V-1)及式(V-2)中,

[0412] R_6及R_7分别独立地表示氢原子、羟基、烷基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤原子、酯基(-OCOR或-COOR:R为碳原子数为1～6的烷基或氟化烷基)或羧基。作为烷基,优选碳原子数为1～10的直链状、支链状或环状烷基。

[0413] n_3表示0～6的整数。

[0414] n_4表示0～4的整数。

[0415] X^4为亚甲基、氧原子或硫原子。

[0416] 以下例示由式(V-1)表示的重复单元或由(V-2)表示的重复单元。

[0417] 作为由式(V-1)表示的重复单元或由(V-2)表示的重复单元,例如可以举出国际公开第2018/193954号的[0100]段中所记载的重复单元。

[0418] (用于降低主链的运动性的重复单元)

[0419] 从能够抑制产生的酸过度扩散或显影时的图案崩解的观点考虑,树脂A优选玻璃化转变温度(Tg)高。Tg优选大于90℃,更优选大于100℃,进一步优选大于110℃,尤其优选大于125℃。另外,从在显影液中的溶解速度优异的观点考虑,Tg优选为400℃以下,更优选为350℃以下。

[0420] 另外,在本说明书中,树脂A等聚合物的玻璃化转变温度(Tg)(以下,也称为“重复单元的Tg”。)通过以下方法计算。首先,通过Bicerano法分别计算仅由聚合物中所含的各重复单元组成的均聚物的Tg。接着,计算各重复单元相对于聚合物中的所有重复单元的质量比例(%)。接着,使用Fox公式(Materials Letters 62(2008)3152等中记载)计算各质量比例中的Tg,并将它们的总和设为聚合物的Tg(℃)。

[0421] Bicerano法记载于聚合物性能的预测(Prediction of polymer properties),Marcel Dekker Inc,纽约(1993)中。并且,通过Bicerano法进行的Tg的计算可以使用聚合物的物性估算软件MDL Polymer(MDL Information Systems,Inc.)来进行。

[0422] 为了增大树脂A的Tg(优选使Tg超过90℃),优选降低树脂A的主链的运动性。降低树脂A的主链的运动性的方法可以举出以下方法(a)～(e)。

[0423] (a)将大体积取代基导入主链

[0424] (b)将多个取代基导入主链

[0425] (c)将引发树脂A之间的相互作用的取代基导入主链附近

[0426] (d)在环状结构中形成主链

[0427] (e)将环状结构与主链连接

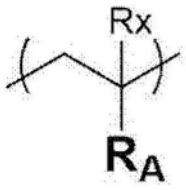
[0428] 另外,树脂A优选具有均聚物的Tg显示130℃以上的重复单元。

[0429] 另外,均聚物的Tg显示130℃以上的重复单元的种类只要是通过Bicerano法计算出的均聚物的Tg为130℃以上的重复单元即可。另外,根据后述的由式(A)～(E)表示的重复

单元中的官能团的种类,相当于均聚物的Tg显示130℃以上的重复单元。

[0430] 作为上述(a)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(A)表示的重复单元导入树脂A的方法。

[0431] [化学式33]

[0432] 

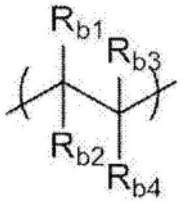
(A)

[0433] 式(A)中,R_A表示包含多环结构的基团。R_x表示氢原子、甲基或乙基。包含多环结构的基团是包含多个环结构的基团,多个环结构可以稠合,也可以不稠合。

[0434] 作为由式(A)表示的重复单元,例如可以举出国际公开第2018/193954号的[0107]～[0119]段中所记载的重复单元。

[0435] 作为上述(b)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(B)表示的重复单元导入树脂A的方法。

[0436] [化学式34]

[0437] 

(B)

[0438] 式(B)中,R_{b1}～R_{b4}分别独立地表示氢原子或有机基团,R_{b1}～R_{b4}中的至少2个以上表示有机基团。

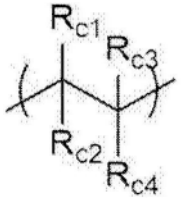
[0439] 并且,当有机基团中的至少一个为环结构直接连接到重复单元的主链上的基团时,其他有机基团的种类并无特别限制。

[0440] 并且,当有机基团中的任一个都不是环结构直接连接到重复单元中的主链上的基团时,有机基团中的至少2个以上是除氢原子以外的构成原子数为3个以上的取代基。

[0441] 作为由式(B)表示的重复单元,例如可以举出国际公开第2018/193954号的[0113]～[0115]段中所记载的重复单元。

[0442] 作为上述(c)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(C)表示的重复单元导入树脂A的方法。

[0443] [化学式35]

[0444] 

(C)

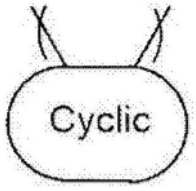
[0445] 式(C)中,R_{c1}～R_{c4}分别独立地表示氢原子或有机基团,R_{c1}～R_{c4}中的至少一个是在从主链碳起原子数为3以内包含氢键合性氢原子的基团。其中,优选在引起树脂A的主链之间的相互作用的基础上,在原子数为2以内(更靠近主链侧)具有氢键合性氢原子。

[0446] 作为由式(C)表示的重复单元,例如可以举出国际公开第2018/193954号的[0119]

～[0121]段中所记载的重复单元。

[0447] 作为上述(d)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(D)表示的重复单元导入树脂A的方法。

[0448] [化学式36]

[0449] 

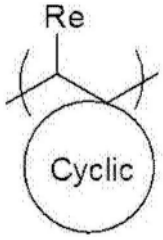
(D)

[0450] 式(D)中,“cylic”表示由环状结构形成主链的基团。环的构成原子数并无特别限制。

[0451] 作为由式(D)表示的重复单元,例如可以举出国际公开第2018/193954号的[0126]～[0127]段中所记载的重复单元。

[0452] 作为上述(e)的具体实现手段的一例,可以举出将由式(E)表示的重复单元导入树脂A的方法。

[0453] [化学式37]

[0454] 

(E)

[0455] 式(E)中,Re分别独立地表示氢原子或有机基团。作为有机基团,例如可以举出可以具有取代基的、烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基。

[0456] “cylic”是主链中含有碳原子的环状基团。环状基团中所含的原子数并无特别限制。

[0457] 作为由式(E)表示的重复单元,例如可以举出国际公开第2018/193954号的[0131]～[0133]段中所记载的重复单元。

[0458] (具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一个基团的重复单元)

[0459] 树脂A可以包含具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱溶性基团中的至少一个基团的重复单元。

[0460] 作为树脂A所具有的具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元,可列举在上述<具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元>中说明的重复单元。优选含量也如上述<具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元>中所说明的那样。

[0461] 树脂A也可以包含具有羟基或氰基的重复单元。由此,基板密合性、显影液亲和性提高。

[0462] 具有羟基或氰基的重复单元优选为具有被羟基或氰基取代的脂环式烃结构的重复单元。

[0463] 具有羟基或氰基的重复单元优选不具有酸分解性基团。

[0464] 作为具有羟基或氰基的重复单元,可以举出日本特开2014-098921号公报的

[0081]～[0084]段中所记载的重复单元。

[0465] 树脂A也可以包含具有碱溶性基团的重复单元。

[0466] 作为碱溶性基团,可以举出羧基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、双磺酰亚胺基及α位被吸电子基团取代的脂肪族醇(例如,六氟异丙醇基),优选为羧基。通过使树脂A包含具有碱溶性基团的重复单元,接触孔用途中的分辨率提高。作为具有碱溶性基团的重复单元,可以举出日本特开2014-098921号公报的[0085]及[0086]段中所记载的重复单元。

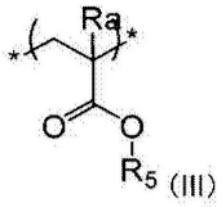
[0467] (具有脂环式烃结构且不显示酸分解性的重复单元)

[0468] 树脂A也可以包含具有脂环式烃结构且不显示酸分解性的重复单元。由此,能够在液浸曝光时减少低分子成分从抗蚀剂膜溶出到液浸液。作为这种重复单元,例如,可以举出源自(甲基)丙烯酸1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸二金刚烷酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷酯及(甲基)丙烯酸环己酯的重复单元。

[0469] (不具有羟基及氰基中的任一个且由式(III)表示的重复单元)

[0470] 树脂A也可以包含不具有羟基及氰基中的任一个且由式(III)表示的重复单元。

[0471] [化学式38]

[0472] 

[0473] 式(III)中,R_5表示具有至少一个环状结构且不具有羟基及氰基中的任一个烃基。

[0474] Ra表示氢原子、烷基或$-CH_2-O-Ra_2$基。式中,Ra_2表示氢原子、烷基或酰基。

[0475] 作为不具有羟基及氰基中的任一个的、由式(III)表示的重复单元,可以举出日本特开2014-098921号公报的[0087]～[0094]段中所记载的重复单元。

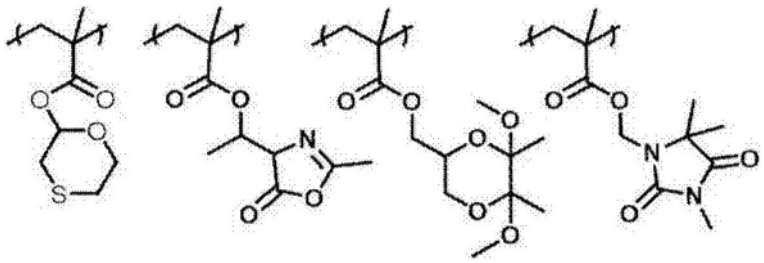
[0476] (其他重复单元)

[0477] 此外,树脂A也可以具有除上述重复单元以外的重复单元。

[0478] 例如,树脂A可以具有选自具有噻恶烷(Oxathiane)环基的重复单元、具有羟吗香豆素(Oxazorone)环基的重复单元、具有二恶烷环基的重复单元及具有乙内酰脲(Hydantoin)环基的重复单元中的重复单元。

[0479] 以下例示这种重复单元。

[0480] [化学式39]

[0481] 

[0482] 除了上述重复结构单元以外,出于调节耐干蚀刻性、标准显影液适应性、基板密合性、抗蚀剂轮廓、分辨率、耐热性及灵敏度等的目的,树脂A也可以具有各种重复结构单元。

[0483] 作为树脂A,(尤其是组合物被用作ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时)优选所有重复单元由源自具有烯属不饱和键的化合物的重复单元构成。尤其,还优选重

复单元全部由(甲基)丙烯酸酯系重复单元构成。此时,可以使用如下重复单元中的任意一种,即,所有重复单元为甲基丙烯酸酯类重复单元的重复单元,所有重复单元为丙烯酸酯类重复单元的重复单元,所有重复单元为由甲基丙烯酸酯类重复单元和丙烯酸酯类重复单元形成的重复单元,丙烯酸酯类重复单元优选为所有重复单元的50摩尔%以下。

[0484] 树脂A可以根据常规方法(例如自由基聚合)来合成。

[0485] 作为基于GPC法的聚苯乙烯换算值,树脂A的重均分子量优选为30,000以下,更优选为1,000～30,000,进一步优选为3,000～30,000,尤其优选为5,000～15,000。

[0486] 树脂A的分散度(分子量分布)优选为1～5,更优选为1～3,进一步优选为1.2～3.0,尤其优选为1.2～2.0。分散度越小,分辨率及抗蚀剂形状越优异,而且抗蚀剂图案的侧壁越光滑,粗糙度也越优异。

[0487] 树脂A可以单独使用1种或2种以上。

[0488] 树脂A的含量相对于抗蚀剂组合物的总固体成分优选为40.0～99.9质量%,更优选为60.0～98.0质量%。

[0489] <其他光产酸剂(B)>

[0490] 抗蚀剂组合物也可以包含其他光产酸剂(B)。

[0491] 其他光产酸剂(B)是除上述树脂A及后述特定酸扩散控制剂以外的成分,是通过光化射线或放射线的照射产生酸的化合物。

[0492] 其他光产酸剂(B)可以具有氟原子。

[0493] 其他光产酸剂(B)的分子量优选为3000以下,更优选为2000以下,进一步优选为1000以下。作为下限,优选为100以上。

[0494] 作为其他光产酸剂(B),例如可以举出由"M^+X^-"表示的化合物(鎓盐),优选为通过曝光产生有机酸的化合物。

[0495] 作为上述有机酸,例如可以举出磺酸(脂肪族磺酸、芳香族磺酸及樟脑磺酸等)、羧酸(脂肪族羧酸、芳香族羧酸及芳烷基羧酸等)、羰基磺酰亚胺酸、双(烷基磺酰基)亚胺酸及三(烷基磺酰基)甲基化酸。

[0496] M^+表示有机阳离子。

[0497] 作为上述有机阳离子,优选为由式(ZaI)表示的阳离子(以下,也称为"阳离子(ZaI)"。)或由式(ZaII)表示的阳离子(以下也称为"阳离子(ZaII)"。)。

[0498] [化学式40]

[0499] 

$$R^{204}—I^+—R^{205} \quad (ZaII)$$

[0500] 在式(ZaI)中,

[0501] R^{201}、R^{202}及R^{203}分别独立地表示有机基团。

[0502] 作为R^{201}、R^{202}及R^{203}的有机基团的碳原子数优选为1～30,更优选为1～20。并且,R^{201}～R^{203}中的2个可以键合而形成环结构,也可以在环内含有氧原子、硫原子、酯基、酰胺基

或羰基。作为R^{201}～R^{203}中的2个键合而形成的基团,例如可以举出亚烷基(例如,亚丁基及亚戊基等)及-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-。

[0503] 作为式(ZaI)中的有机阳离子的优选方式,可以举出后述的阳离子(ZaI-1)、阳离子(ZaI-2)、由式(ZaI-3b)表示的有机阳离子(阳离子(ZaI-3b))及由式(ZaI-4b)表示的有机阳离子(阳离子(ZaI-4b))。

[0504] 首先,对阳离子(ZaI-1)进行说明。

[0505] 阳离子(ZaI-1)是上述式(ZaI)中R^{201}～R^{203}中的至少一个为芳基的芳基锍阳离子。

[0506] 芳基锍阳离子中,可以是R_{201}～R_{203}全部为芳基,也可以是R_{201}～R_{203}中的一部分为芳基,其余为烷基或环烷基。

[0507] 并且,R_{201}～R_{203}中的1个是芳基,R^{201}～R^{203}中的其余2个可以键合而形成环结构,也可以在环内含有氧原子、硫原子、酯基、酰胺基或羰基。作为R^{201}～R^{203}中的2个键合而形成的基团,例如,可以举出1个以上的亚甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、酰胺基和/或羰基取代的亚烷基(例如,亚丁基、亚戊基及-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-)。

[0508] 作为芳基锍阳离子,可以举出三芳基锍阳离子、二芳基烷基锍阳离子、芳基二烷基锍阳离子、二芳基环烷基锍阳离子及芳基二环烷基锍阳离子。

[0509] 作为芳基锍阳离子中所含的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。芳基可以是包含具有氧原子、氮原子或硫原子等杂环结构的芳基。作为杂环结构,可以举出吡咯残基、呋喃残基、噻吩残基、吲哚残基、苯并呋喃残基及苯并噻吩残基。当芳基锍阳离子具有2个以上的芳基时,2个以上的芳基可以相同,也可以不同。

[0510] 芳基锍阳离子根据需要而具有的烷基或环烷基优选碳原子数1～15的直链状烷基、碳原子数3～15的支链状烷基或碳原子数3～15的环烷基,更优选为甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环丁基或环己基。

[0511] 作为R^{201}～R^{203}中的芳基、烷基及环烷基可以具有的取代基,优选为烷基(例如碳原子数为1～15)、环烷基(例如碳原子数为3～15)、芳基(例如碳原子数为6～14)、烷氧基(例如碳原子数为1～15)、环烷基烷氧基(例如碳原子数为1～15)、卤原子(例如氟及碘)、羟基、羧基、酯基、亚硫酰基、磺酰基、烷硫基或苯硫基。

[0512] 上述取代基在可能的情况下还可以具有取代基,还优选上述烷基具有卤原子作为取代基,成为三氟甲基等卤化烷基。

[0513] 并且,上述取代基也优选通过任意组合形成酸分解性基团。

[0514] 另外,酸分解性基团是指通过酸的作用分解而产生极性基团的基团,优选为由通过酸的作用脱离的脱离基保护极性基团而成的结构。作为上述极性基团及脱离基,如上所述。

[0515] 接着,对阳离子(ZaI-2)进行说明。

[0516] 阳离子(ZaI-2)是式(ZaI)中的R^{201}～R^{203}分别独立地表示不具有芳香环的有机基团的阳离子。芳香环还包括含有杂原子的芳香环。

[0517] 不具有作为R^{201}～R^{203}的芳香环的有机基团的碳原子数优选为1～30,更优选为1～20。

[0518] 作为R^{201}～R^{203},优选分别独立地为烷基、环烷基、烯丙基或乙烯基,更优选为直链状或支链状的2-氧代烷基、2-氧代环烷基或烷氧基羰基甲基,进一步优选为直链状或支链

状的2-氧代烷基。

[0519] R^{201}～R^{203}中的烷基及环烷基例如,可以举出碳原子数1～10的直链状烷基或碳原子数3～10的支链状烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基及戊基)、以及碳原子数3～10的环烷基(例如环戊基、环己基及降冰片基)。

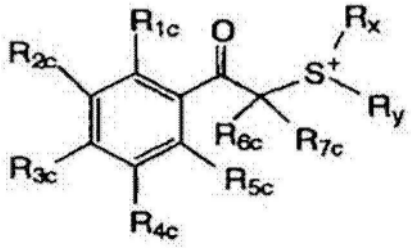
[0520] R^{201}～R^{203}可以被卤原子、烷氧基(例如碳原子数1～5)、羟基、氰基或硝基进一步取代。

[0521] 并且,R^{201}～R^{203}的取代基也优选分别独立地通过取代基的任意组合形成酸分解性基团。

[0522] 接着,对阳离子(ZaI-3b)进行说明。

[0523] 阳离子(ZaI-3b)是由式(ZaI-3b)表示的阳离子。

[0524] [化学式41]

[0525] 

(ZaI-3b)

[0526] 式(ZaI-3b)中,

[0527] R_{1c}～R_{5c}分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、环烷基羰氧基、卤原子、羟基、硝基、烷硫基或芳硫基。

[0528] R_{6c}及R_{7c}分别独立地表示氢原子、烷基(例如为叔丁基等)、环烷基、卤原子、氰基或芳基。

[0529] R_x及R_y分别独立地表示烷基、环烷基、2-氧代烷基、2-氧代环烷基、烷氧基羰基烷基、烯丙基或乙烯基。

[0530] 并且,R_{1c}～R_{7c}、以及R_x及R_y的取代基也优选分别独立地通过取代基的任意组合形成酸分解性基团。

[0531] R_{1c}～R_{5c}中的任意2个以上、R_{5c}与R_{6c}、R_{6c}与R_{7c}、R_{5c}与R_x以及R_x与R_y可以分别彼此键合而形成环,该环可以分别独立地含有氧原子、硫原子、酮基、酯键或酰胺键。

[0532] 作为上述环,可以举出芳香族或非芳香族的烃环、芳香族或非芳香族的杂环以及将这些环组合2个以上而成的多环式稠环。作为环,可以举出3～10元环,优选为4～8元环,更优选为5元环或6元环。

[0533] 作为R_{1c}～R_{5c}中的任意2个以上、R_{6c}与R_{7c}以及R_x与R_y键合而形成的基团,可以举出亚丁基及亚戊基等亚烷基。该亚烷基中的亚甲基可以被氧原子等杂原子取代。

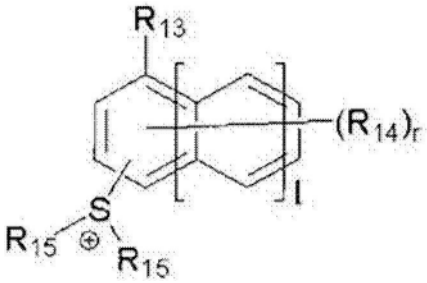
[0534] 作为R_{5c}与R_{6c}以及R_{5c}与R_x键合而形成的基团,优选为单键或亚烷基。作为亚烷基,可以举出亚甲基及乙烯基。

[0535] R_{1c}～R_{5c}、R_{6c}、R_{7c}、R_x、R_y、以及R_{1c}～R_{5c}中的任意2个以上、R_{5c}与R_{6c}、R_{6c}与R_{7c}、R_{5c}与R_x及R_x与R_y分别彼此键合而形成的环可以具有取代基。

[0536] 接着,对阳离子(ZaI-4b)进行说明。

[0537] 阳离子(ZaI-4b)是由式(ZaI-4b)表示的阳离子。

[0538] [化学式42]

[0539] 

(ZaI-4b)

[0540] 式(ZaI-4b)中,

[0541] l表示0～2的整数。

[0542] r表示0～8的整数。

[0543] R_{13}表示氢原子、卤原子(例如、氟原子及碘原子等)、羟基、烷基、卤代烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基或包含环烷基的基团(可以是环烷基本身,也可以是部分含有环烷基的基团)。这些基团也可以具有取代基。

[0544] R_{14}表示羟基、卤原子(例如、氟原子及碘原子等)、烷基、卤代烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺酰基、环烷基磺酰基或包含环烷基的基团(可以是环烷基本身,也可以是部分含有环烷基的基团)。这些基团也可以具有取代基。当存在多个R_{14}时,分别独立地表示羟基等上述基团。

[0545] R_{15}分别独立地表示烷基、环烷基或萘基。2个R_{15}可以彼此键合而形成环。当2个R_{15}彼此键合而形成环时,可以在环骨架内含有氧原子或氮原子等杂原子。

[0546] 在一个方式中,优选2个R_{15}为亚烷基,并且彼此键合而形成环结构。另外,上述烷基、上述环烷基及上述萘基、以及2个R_{15}彼此键合而形成的环可以具有取代基。

[0547] 在式(ZaI-4b)中,R_{13}、R_{14}及R_{15}的烷基可以为直链状及支链状中的任一个。烷基的碳原子数优选为1～10。烷基优选为甲基、乙基、正丁基或叔丁基。

[0548] 并且,R_{13}～R_{15}、以及R_x及R_y的各取代基也优选分别独立地通过取代基的任意组合形成酸分解性基团。

[0549] 接着,对式(ZaII)进行说明。

[0550] 式(ZaII)中,R^{204}及R^{205}分别独立地表示芳基、烷基或环烷基。

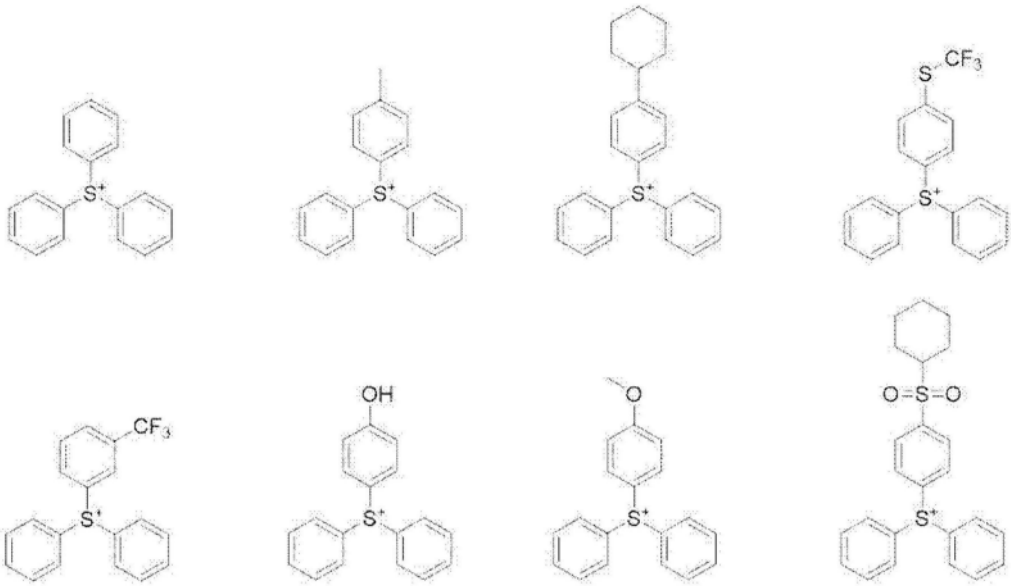
[0551] 作为R^{204}及R^{205}的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。R^{204}及R^{205}的芳基可以是包含具有氧原子、氮原子或硫原子等的杂环的芳基。作为具有杂环的芳基的骨架,例如,可以举出吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯并呋喃及苯并噻吩。

[0552] 作为R^{204}及R^{205}的烷基及环烷基,优选碳原子数1～10的直链状烷基或碳原子数3～10的支链状烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基及戊基)或碳原子数3～10的环烷基(例如环戊基、环己基及降冰片基等)。

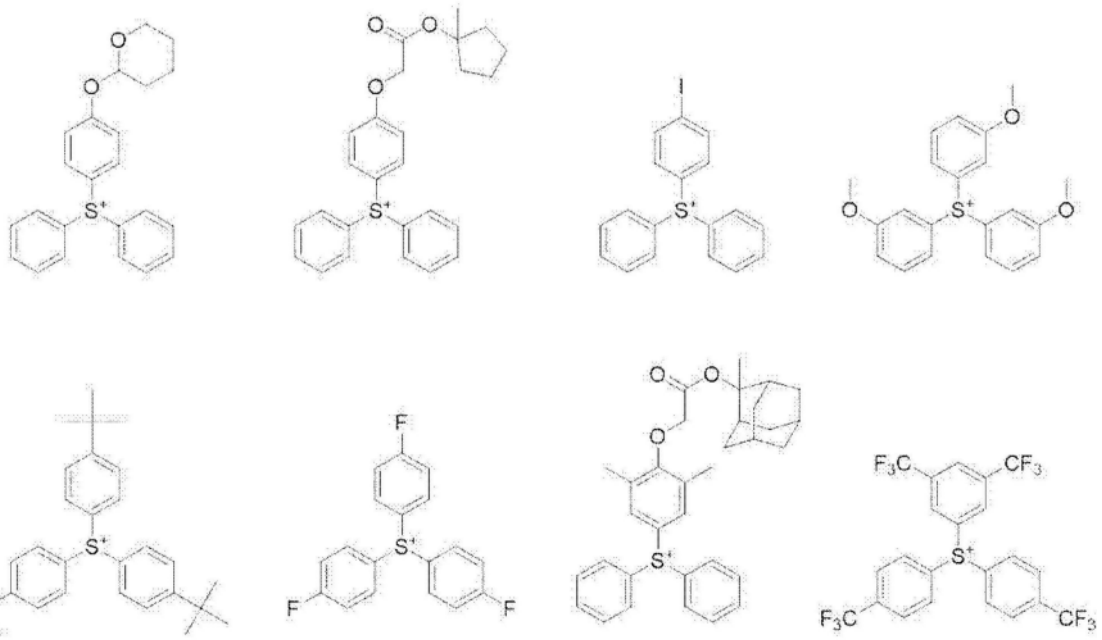
[0553] R^{204}及R^{205}的芳基、烷基及环烷基可以分别独立地具有取代基。作为R^{204}及R^{205}的芳基、烷基及环烷基可以具有的取代基,例如,可以举出烷基(例如,碳原子数1～15)、环烷基(例如,碳原子数3～15)、芳基(例如,碳原子数6～15)、烷氧基(例如,碳原子数1～15)、卤原子、羟基及苯硫基。并且,R^{204}及R^{205}的取代基也优选分别独立地通过取代基的任意组合形成酸分解性基团。

[0554] 以下示出有机阳离子的具体例,但是本发明并不限于此。

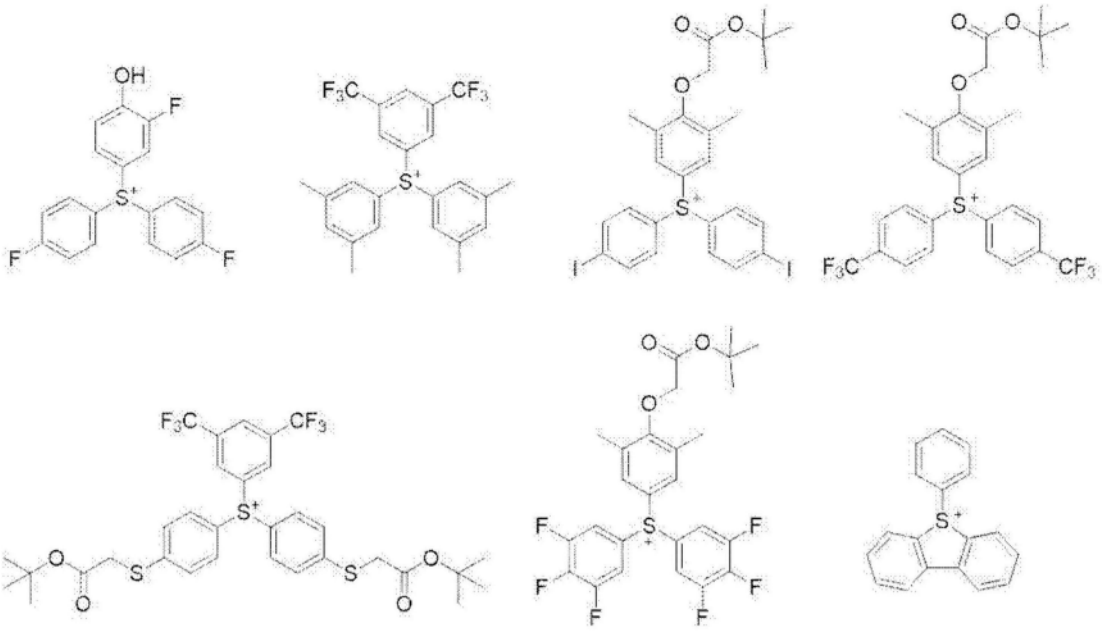
[0555] [化学式43]



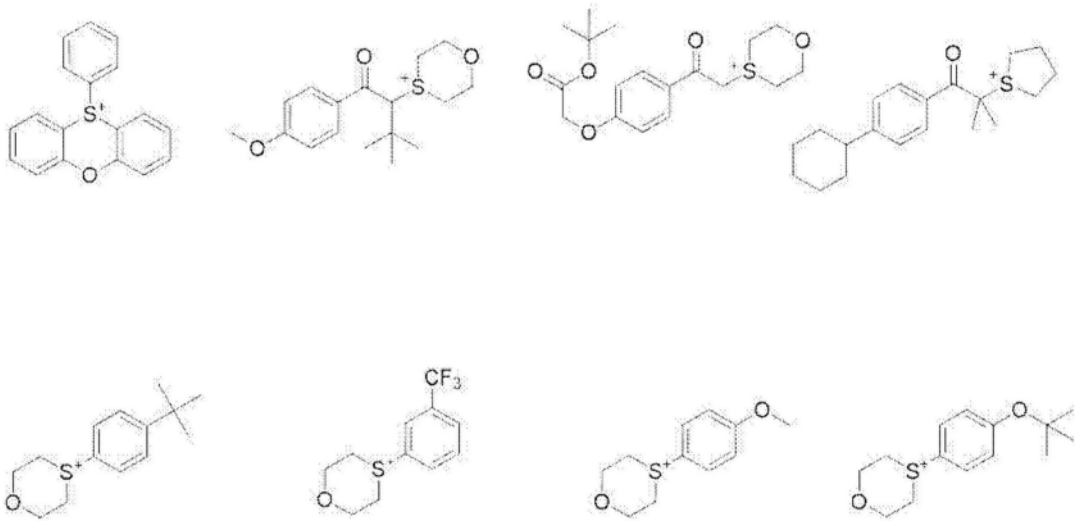
[0556]



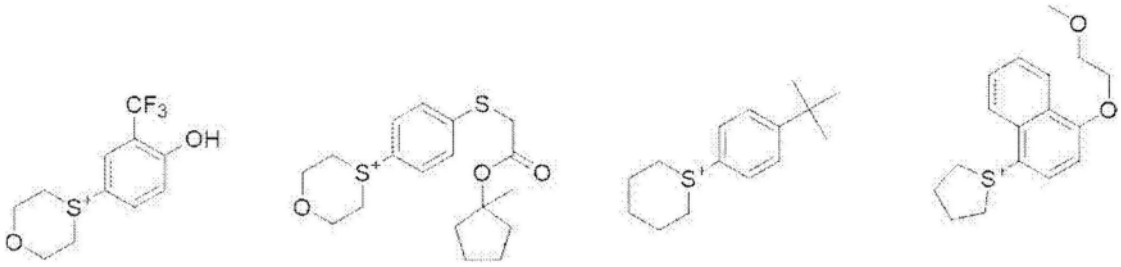
[0557] [化学式44]



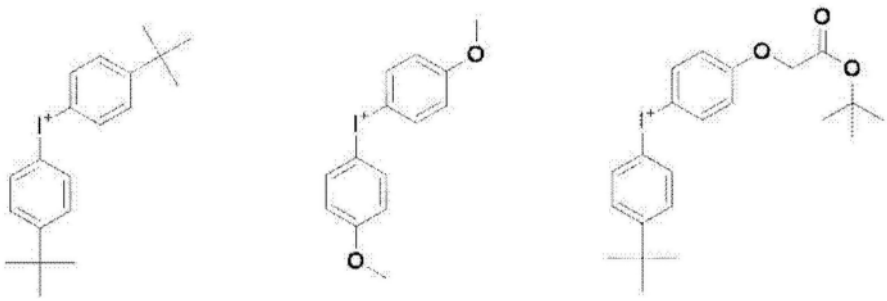
[0558]



[0559] [化学式45]



[0560]



[0561] X^-表示有机阴离子。

[0562] 作为有机阴离子,优选为引起亲核反应的能力显著低的阴离子,更优选为非亲核性阴离子。

[0563] 作为非亲核性阴离子,例如,可以举出磺酸阴离子(脂肪族磺酸阴离子、芳香族磺酸阴离子及樟脑磺酸阴离子等)、羧酸根阴离子(脂肪族羧酸根阴离子、芳香族羧酸根阴离子及芳烷基羧酸根阴离子等)、磺酰基酰亚胺阴离子、双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子及三(烷基磺酰基)甲基化物阴离子。

[0564] 脂肪族磺酸阴离子及脂肪族羧酸根阴离子中的脂肪族部位可以为直链状或支链状的烷基也可以是环烷基,优选为碳原子数1~30的直链状或支链状的烷基或碳原子数3~30的环烷基。

[0565] 上述烷基例如可以是氟烷基(可以具有除氟原子以外的取代基。也可以是全氟烷基)。

[0566] 作为芳香族磺酸阴离子及芳香族羧酸根阴离子中的芳基,优选为碳原子数6~14的芳基,例如可以举出苯基、甲苯基及萘基。

[0567] 上述举出的烷基、环烷基及芳基可以具有取代基。作为取代基,例如可以举出硝基、氟原子及氯原子等卤原子、羧基、羟基、氨基、氰基、烷氧基(优选碳原子数1~15)、烷基(优选碳原子数1~10)、环烷基(优选碳原子数3~15)、芳基(优选碳原子数6~14)、烷氧基羰基(优选碳原子数2~7)、酰基(优选碳原子数2~12)、烷氧基羰基氧基(优选碳原子数2~7)、烷硫基(优选碳原子数1~15)、烷基磺酰基(优选碳原子数1~15)、烷基亚氨基磺酰基(优选碳原子数1~15)及芳氧基磺酰基(优选碳原子数6~20)。

[0568] 作为芳烷基羧酸根阴离子中的芳烷基,优选为碳原子数7~14的芳烷基。

[0569] 作为碳原子数7~14的芳烷基,例如可以举出苄基、苯乙基、萘甲基、萘基乙基及萘基丁基。

[0570] 作为磺酰基酰亚胺阴离子,例如可以举出糖精阴离子。

[0571] 作为双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子及三(烷基磺酰基)甲基化物阴离子中的烷基,优选为碳原子数1～5的烷基。作为这些烷基的取代基,可以举出卤原子、被卤原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基及环烷基芳氧基磺酰基,优选为氟原子或被氟原子取代的烷基。

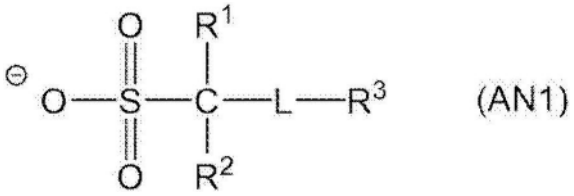
[0572] 并且,双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子中的烷基可以彼此键合而形成环结构。由此,酸强度增加。

[0573] 作为其他非亲核性阴离子,例如可以举出氟化燐(例如,PF_6^-)、氟化硼(例如,BF_4^-)及氟化锑(例如,SbF_6^-)。

[0574] 作为非亲核性阴离子,优选为磺酸的至少d位被氟原子取代的脂肪族磺酸阴离子、被氟原子或具有氟原子的基团取代的芳香族磺酸阴离子、烷基被氟原子取代的双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子或烷基被氟原子取代的三(烷基磺酰基)甲基化物阴离子。其中,更优选为全氟脂肪族磺酸阴离子(优选碳原子数为4～8)或具有氟原子的苯磺酸阴离子,进一步优选为九氟丁烷磺酸阴离子、全氟辛烷磺酸阴离子、五氟苯磺酸阴离子或3,5-双(三氟甲基)苯磺酸阴离子。

[0575] 作为非亲核性阴离子,还优选由式(AN1)表示的阴离子。

[0576] [化学式46]

[0577] 
(AN1)

[0578] 式(AN1)中,R^1及R^2分别独立地表示氢原子或取代基。

[0579] 取代基优选为不是吸电子基团的基团。作为不是吸电子基团的基团,例如可以举出烃基、羟基、氧基烃基、氧基羰基烃基、氨基、烃取代的氨基及烃取代的酰胺基。

[0580] 并且,作为不是吸电子基团的基团,优选分别独立地为-R'、-OH、-OR'、-OCOR'、-NH_2、-NR'$_2$、-NHR'或-NHCOR'。R'为1价的烃基。

[0581] 作为由上述R'表示的1价的烃基,例如可以举出甲基、乙基、丙基及丁基等烷基;乙烯基、丙烯基及丁烯基等烯基;乙炔基、丙炔基及丁炔基等炔基等1价的直链状或支链状的烃基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基、降冰片基及金刚烷基等环烷基;环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基及降冰片烯基等环烯基等1价的脂环烃基;苯基、甲苯基、二甲苯基、均三甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基及甲基蒽基等芳基;苄基、苯乙基、苯丙基、萘基甲基及蒽基甲基等芳烷基等1价的芳香族烃基。

[0582] 其中,R^1及R^2优选分别独立地为烃基(优选为环烷基)或氢原子。

[0583] L表示2价的连接基。

[0584] 当存在多个L时,L可以分别相同,也可以不同。

[0585] 作为2价的连接基,例如可以举出-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、亚烷基(优选碳原子数为1～6)、亚环烷基(优选碳原子数为3～15)、亚烯基(优选碳原子数为2～6)及将它们组合而成的2价的连接基。其中,作为2价的连接基,优选为-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-SO_2-、-O-CO-O-亚烷基-、-COO-亚烷基-或-CONH-亚烷基-,更

优选为-O-CO-O-、-O-CO-O-亚烷基-、-COO-、-CONH-、-SO_2-或-COO-亚烷基-。

[0586] 作为L,例如优选由式(AN1-1)表示的基团。

[0587] $*^a-(CR^{2a}_2)_X-Q-(CR^{2b}_2)_Y-*^b$ (AN1-1)

[0588] 式(AN1-1)中,$*^a$表示与式(AN1)中的R^3的键合位置。

[0589] $*^b$表示与式(AN1)中的-C(R^1)(R^2)-的键合位置。

[0590] X及Y分别独立地表示0～10的整数,优选为0～3的整数。

[0591] R^{2a}及R^{2b}分别独立地表示氢原子或取代基。

[0592] 当R^{2a}及R^{2b}分别存在多个时,存在多个的R^{2a}及R^{2b}可以分别相同,也可以不同。

[0593] 其中,当Y为1以上时,与式(AN1)中的-C(R^1)(R^2)-直接键合的CR^{2b}_2中的R^{2b}是除氟原子以外的原子。

[0594] Q表示$*^A$-O-CO-O-$*^B$、$*^A$-CO-$*^B$、$*^A$-CO-O-$*^B$、$*^A$-O-CO-$*^B$、$*^A$-O-$*^B$、$*^A$-S-$*^B$或$*^A$-SO_2-$*^B$。

[0595] 其中,当式(AN1-1)中的X+Y为1以上且式(AN1-1)中的R^{2a}及R^{2b}均为氢原子时,Q表示$*^A$-O-CO-O-$*^B$、$*^A$-CO-$*^B$、$*^A$-O-CO-$*^B$、$*^A$-O-$*^B$、$*^A$-S-$*^B$或$*^A$-SO_2-$*^B$。

[0596] $*^A$表示式(AN1)中的R^3侧的键合位置,$*^B$表示式(AN1)中的-SO_3^-侧的键合位置。

[0597] 式(AN1)中,R^3表示有机基团。

[0598] 上述有机基团只要具有1个以上的碳原子,则并无特别限制,可以是直链状的基团(例如,直链状的烷基),可以是支链状的基团(例如,叔丁基等支链状的烷基),也可以是环状基团。上述有机基团可以具有取代基,也可以不具有取代基。上述有机基团可以具有杂原子(氧原子、硫原子和/或氮原子等),也可以不具有所述杂原子。

[0599] 其中,R^3优选为具有环状结构的有机基团。上述环状结构可以是单环,可以是多环,也可以具有取代基。含有环状结构的有机基团中的环优选与式(AN1)中的L直接键合。

[0600] 上述具有环状结构的有机基团例如可以具有杂原子(氧原子、硫原子和/或氮原子等),也可以不具有所述杂原子。杂原子可以被1个以上的形成环状结构的碳原子取代。

[0601] 上述具有环状结构的有机基团优选为例如环状结构的烃基、内酯环基或磺内酯环基。其中,上述具有环状结构的有机基团优选为环状结构的烃基。

[0602] 上述环状结构的烃基优选为单环或多环的环烷基。这些基团也可以具有取代基。

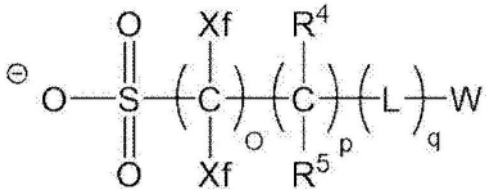
[0603] 上述环烷基可以是单环(环己基等),也可以是多环(金刚烷基等),优选碳原子数为5～12。

[0604] 作为上述内酯基及磺内酯基,例如,优选为在由上述式(LC1-1)～(LC1-21)表示的结构及由式(SL1-1)～(SL1-3)表示的结构中的任意者中,从构成内酯结构或磺内酯结构的成环原子中去除1个氢原子而成的基团。

[0605] 作为非亲核性阴离子,可以为苯磺酸阴离子,优选为被支链状的烷基或环烷基取代的苯磺酸阴离子。

[0606] 作为非亲核性阴离子,还优选由式(AN2)表示的阴离子。

[0607] [化学式47]

[0608] 

(AN2)

[0609] 式(AN2)中,o表示1～3的整数。p表示0～10的整数。q表示0～10的整数。

[0610] Xf表示氢原子、氟原子、被至少一个氟原子取代的烷基或不含氟原子的有机基团。该烷基的碳原子数优选为1～10,更优选为1～4。并且,作为被至少一个氟原子取代的烷基,优选为全氟烷基。

[0611] Xf优选为氟原子或碳原子数1～4的全氟烷基,更优选为氟原子或CF_3,进一步优选为两个Xf为氟原子。

[0612] R^4及R^5分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或被至少一个氟原子取代的烷基。当存在多个R^4及R^5时,R^4及R^5可以分别相同,也可以不同。

[0613] 由R^4及R^5表示的烷基优选碳原子数为1～4。上述烷基可以具有取代基。作为R_4及R_5,优选为氢原子。

[0614] L表示2价的连接基。L的定义与式(AN1)中的L同义。

[0615] W表示包含环状结构的有机基团。其中,优选为环状的有机基团。

[0616] 作为环状的有机基团,例如,可以举出脂环基、芳基及杂环基。

[0617] 脂环基可以是单环,也可以是多环。作为单环的脂环基,例如,可以举出环戊基、环己基及环辛基等单环的环烷基。作为多环的脂环基,例如,可以举出降冰片基、三环癸烷基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。其中,优选为降冰片基、三环癸烷基、四环癸烷基、四环十二烷基及金刚烷基等具有碳原子数为7以上的大体积结构的脂环基。

[0618] 芳基可以是单环或多环。作为上述芳基,例如,可以举出苯基、萘基、菲基及蒽基。

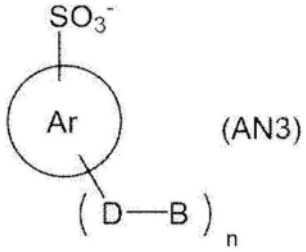
[0619] 杂环基可以是单环或多环。其中,在多环的杂环基的情况下,能够进一步抑制酸的扩散。并且,杂环基可以具有芳香族性,也可以不具有芳香族性。作为具有芳香族性的杂环,例如,可以举出呋喃环、噻吩环、苯并呋喃环、苯并噻吩环、二苯并呋喃环、二苯并噻吩环及吡啶环。作为不具有芳香族性的杂环,例如,可以举出四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环及十氢异喹啉环。作为杂环基中的杂环,优选为呋喃环、噻吩环、吡啶环或十氢异喹啉环。

[0620] 上述环状的有机基团可以具有取代基。作为上述取代基,例如,可以举出烷基(可以是直链状及支链状中的任一种,优选碳原子数为1～12)、环烷基(可以是单环、多环及螺环中的任一种,优选碳原子数为3～20)、芳基(优选碳原子数为6～14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺酰胺基及磺酸酯基。另外,构成环状的有机基团的碳(有助于形成环的碳)可以为羰基碳。

[0621] 作为由式(AN2)表示的阴离子,优选为SO_3^--CF_2-CH_2-OCO-$(L)_{q'}$-W、SO_3^--CF_2-CHF-CH_2-OCO-$(L)_{q'}$-W、SO_3^--CF_2-COO-$(L)_{q'}$-W、SO_3^--CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-$(L)_q$-W或SO_3^--CF_2-CH(CF_3)-OCO-$(L)_{q'}$-W。在此,L、q及W与式(AN2)相同。q'表示0～10的整数。

[0622] 作为非亲核性阴离子,还优选由式(AN3)表示的芳香族磺酸阴离子。

[0623] [化学式48]

[0624] 

[0625] 式(AN3)中,Ar表示芳基(苯基等),并且还可以具有除磺酸阴离子及-(D-B)基以外的取代基。作为还可以具有的取代基,例如可以举出氟原子及羟基。

[0626] n表示0以上的整数。作为n,优选为1～4,更优选为2～3,进一步优选为3。

[0627] D表示单键或2价的连接基。作为2价的连接基,可以举出醚基、硫醚基、羰基、亚砜基、砜基、磺酸酯基、酯基及由它们中的2种以上组合而成的基团。

[0628] B表示烃基。

[0629] 作为B,优选为脂肪族烃基,更优选为异丙基、环己基或还可以具有取代基的芳基(三环己基苯基等)。

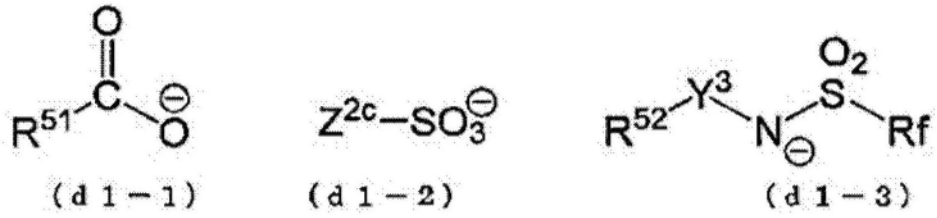
[0630] 作为非亲核性阴离子,还优选二磺酰胺阴离子。

[0631] 二磺酰胺阴离子例如为由$N^-(SO_2-R^q)_2$表示的阴离子。

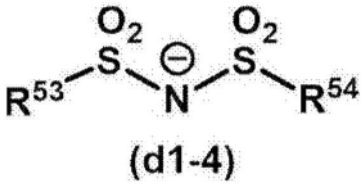
[0632] R^q表示可以具有取代基的烷基,优选为氟烷基,更优选为全氟烷基。2个R^q可以彼此键合而形成环。2个R^q彼此键合而形成的基团优选为可以具有取代基的亚烷基,优选为氟亚烷基,进一步优选为全氟亚烷基。上述亚烷基的碳原子数优选为2～4。

[0633] 并且,作为非亲核性阴离子,还可以举出由式(d1-1)～(d1-4)表示的阴离子。

[0634] [化学式49]

[0635] 

[0636] [化学式50]

[0637] 

[0638] 式(d1-1)中,R^{51}表示可以具有取代基(例如,羟基)的烃基(例如,苯基等芳基)。

[0639] 式(d1-2)中,Z^{2c}表示可以具有取代基的碳原子数1～30的烃基(其中,与S相邻的碳原子中氟原子未被取代)。

[0640] Z^{2c}中的上述烃基可以为直链状也可以为支链状,可以具有环状结构。并且,上述烃基中的碳原子(优选为,上述烃基具有环状结构时的、作为成环原子的碳原子)可以是羰基碳(-CO-)。作为上述烃基,例如可以举出具有可以具有取代基的降冰片基的基团。形成上述降冰片基的碳原子可以是羰基碳。

[0641] 并且,式(d1-2)中的"$Z^{2c}-SO_3^-$"优选与由上述式(AN1)～(AN3)表示的阴离子不同。例如,Z^{2c}优选为除芳基以外的基团。并且,例如,Z^{2c}中的、相对于$-SO_3^-$,α位及β位的原子优选

作为取代基具有氟原子的碳原子以外的原子。例如,Z^{2c}中,相对于$-SO_3^-$,α位的原子和/或β位的原子优选为环状基团中的成环原子。

[0642] 式(d1-3)中,R^{52}表示有机基团(优选为具有氟原子的烃基),Y^3表示直链状、支链状或环状的亚烷基、亚芳基或羰基,Rf表示烃基。

[0643] 式(d1-4)中,R^{53}及R^{54}分别独立地表示有机基团(优选为具有氟原子的烃基)。R^{53}及R^{54}可以彼此键合而形成环。

[0644] 其他光产酸剂可以为在分子内具有2个以上的阴离子部位和1个以上的阳离子部位的化合物。作为上述其他光产酸剂,例如可以举出国际公开第2020/262134号的[0055]~[0124]段,这些内容编入本说明书中。

[0645] 其他光产酸剂(B)可以单独使用1种或2种以上。

[0646] 当抗蚀剂组合物包含其他光产酸剂(B)时,从所形成的图案的剖面形状进一步矩形化的观点考虑,其他光产酸剂(B)的含量相对于抗蚀剂组合物的总固体成分,优选为0.5质量%以上,更优选为1.0质量%以上。并且,作为上限相对于抗蚀剂组合物的总固体成分优选为50.0质量%以下,更优选为30.0质量%以下,进一步优选为10.0质量%以下。

[0647] <特定酸扩散控制剂(C)>

[0648] 抗蚀剂组合物包含特定酸扩散控制剂。

[0649] 特定酸扩散控制剂是通过光化射线或放射线的照射而分解,从而产生pKa比由上述式(c)表示的光产酸基团产生的酸高0.50以上的酸的化合物。

[0650] 特定酸扩散控制剂会在曝光时捕获从光产酸剂等产生的酸,作为淬灭剂发挥作用,该淬灭剂抑制由于过量产生的酸导致未曝光部中的酸分解性树脂的反应。

[0651] 特定酸扩散控制剂是产生pKa比由上述式(c)表示的光产酸基团产生的酸高0.50以上的酸的化合物,从本发明的效果更优异的观点考虑,优选产生pKa比由上述式(c)表示的光产酸基团产生的酸高1.00以上的酸的化合物,更优选产生pKa比由上述式(c)表示的光产酸基团产生的酸高1.20以上的酸的化合物,进一步优选产生pKa比由上述式(c)表示的光产酸基团产生的酸高5.00以上的酸的化合物,尤其优选产生pKa比由上述式(c)表示的光产酸基团产生的酸高7.00以上的酸的化合物。作为上限,优选为10.00以下,更优选为8.00以下。

[0652] 特定酸扩散控制剂的pKa优选为0.01以上,更优选为1.00以上,进一步优选为3.00以上。作为上限,优选为10.0以下,更优选为8.00以下。

[0653] 作为上述特定酸扩散控制剂的pKa的测定方法,可以举出使用该化合物计算上述pKa的方法(例如,软件包1等)。

[0654] 作为特定酸扩散控制剂,只要为pKa比由上述光产酸基团产生的酸高0.50以上的酸的化合物,则并无特别限制。

[0655] CL8的记载

[0656] 特定酸扩散控制剂优选包含选自由式(C1)表示的化合物及由式(C2)表示的化合物中的至少一种。

[0657] $R^{C1a}-A_{C1}^-M_{C1}^+$ (C1)

[0658] 式(C1)中,A_{C1}^-表示$-COO^-$、$-O^-$或$-N^--SO_2-R^{C1b}$。R^{C1a}及R^{C1b}分别独立地表示有机基团。R^{C1a}与R^{C1b}可以彼此键合而形成环。M_{C1}^+表示锍阳离子或碘鎓阳离子。

[0659] R^{C1a}及R^{C1b}分别独立地表示有机基团。R^{C1a}与R^{C1b}可以彼此键合而形成环。

[0660] 作为上述有机基团,例如可以举出可以具有取代基的烷基、环烷基、芳基、烷氧基羰基、环烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基氨基羰基、环烷基氨基羰基、醛基及芳基氨基羰基。其中,优选为醛基、可以具有取代基的烷基或可以具有取代基的芳基。

[0661] 有机基团的碳原子数优选为1～30,更优选为1～20,进一步优选为6～12。

[0662] 作为取代基,例如可以举出卤原子(优选为氟原子)及羟基。

[0663] R^{C1a}与R^{C1b}彼此键合而形成的环可以为单环及多环中的任一个。

[0664] M_{C1}^{+}表示锍阳离子或碘鎓阳离子。

[0665] 作为M_{C1}^{+},优选为由上述式(ZaI)表示的阳离子或由上述式(ZaII)表示的阳离子。

[0666] A_{C2}^{-}-L^{C2}-M_{C2}^{+} (C2)

[0667] 式(C2)中,A_{C2}^{-}表示-COO^{-}、-O或-N^{-}-SO_2-R^{C2}。L^{C2}表示单键或2价的连接基。M_{C2}^{+}表示-$S^{+}R^{C3}R^{C4}$或-$I^{+}R^{C5}$。R^{C2}～R^{C5}分别独立地表示有机基团。

[0668] R^{C2}～R^{C5}分别独立地表示有机基团。R^{C2}～R^{C5}可以举出由上述式(C1)中的R^{C1a}及R^{C1b}表示的有机基团。

[0669] L^{C2}表示单键或2价的连接基。

[0670] 作为2价的连接基,例如可以举出直链状或支链状的亚烷基、亚环烷基、亚芳基(优选碳原子数为6～15)、羰基、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键、脲键及将它们组合而成的基团。其中,优选为亚烷基、亚芳基、醚键、酯键或将它们中的2种以上组合而成的基团,更优选为亚芳基,进一步优选为苯基。

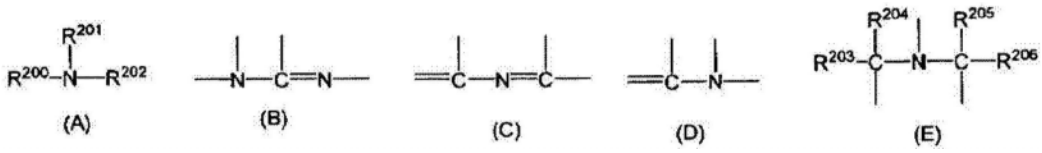
[0671] 作为特定酸扩散控制剂,例如能够使用碱性化合物(CA)(以下,也称为“化合物(CA)”。)、通过光化射线或放射线的照射而碱性降低或消失的碱性化合物(CB)(以下,也称为“化合物(CB)”。)、或具有氮原子且具有通过酸的作用脱离的基团的低分子化合物(CD)(以下,也称为“化合物(CD)”。)等作为酸扩散控制剂。

[0672] 其中,组合物优选包含通过光化射线或放射线的照射而碱性降低或消失的碱性化合物(CB)。

[0673] (化合物(CA))

[0674] 作为化合物(CA),优选为具有由式(A)～(E)表示的结构的化合物。

[0675] [化学式51]

[0676] 

[0677] 在式(A)及(E)中,

[0678] R^{200}、R^{201}及R^{202}可以相同,也可以不同,并且分别独立地表示氢原子、烷基(优选碳原子数为1～20)、环烷基(优选碳原子数为3～20)或芳基(优选碳原子数为6～20)。R^{201}与R^{202}可以彼此键合而形成环。

[0679] R^{203}、R^{204}、R^{205}及R^{206}可以相同,也可以不同,并且分别独立地表示碳原子数为1～20个的烷基。

[0680] 式(A)及(E)中的烷基可以具有取代基,也可以是未取代。

[0681] 关于上述烷基,作为具有取代基的烷基优选碳原子数1～20的氨基烷基、碳原子数1～20的羟基烷基或碳原子数1～20的氰基烷基。

[0682] 式(A)及(E)中的烷基更优选为未取代。

[0683] 作为化合物(CA),优选为胍、氨基吡咯烷、吡唑、吡唑啉、哌嗪、氨基吗啉、氨基烷基吗啉或哌啶,更优选为具有咪唑结构、二氮杂双环结构、氢氧化鎓结构、羧酸鎓结构、三烷基胺结构、苯胺结构或吡啶结构的化合物、具有羟基和/或醚基的烷基胺衍生物或具有羟基和/或醚基的苯胺衍生物。

[0684] (化合物(CB))

[0685] 化合物(CB)是通过光化射线或放射线的照射(曝光)分解而产生碱性降低的化合物(酸)的化合物。上述碱性降低的化合物例如为化合物(CB)的共轭酸。

[0686] 由化合物(CB)产生的酸的pka例如优选超过0.5,更优选超过1.0,进一步优选超过1.5。

[0687] 并且,当化合物(DB)具有由后述式(c-1)表示的阴离子时,由化合物(CB)产生的酸的pka例如优选超过-11.0。

[0688] 化合物(CB)例如还优选具有质子受体性官能团。

[0689] 质子受体性官能团是能够与质子发生静电相互作用的基团或具有电子的官能团,例如,表示环状聚醚等具有大环化合物结构的官能团及具有如下氮原子的官能团,该氮原子带有无助于π共轭的未共享电子对。带有不贡献于π共轭的未共享电子对的氮原子例如是具有下述式所示的部分结构的氮原子。

[0690] [化学式52]

[0691] 

[0692] 作为质子受体性官能团的部分结构,优选为冠醚结构、氮杂冠醚结构、伯~叔胺结构、吡啶结构、咪唑结构及吡嗪结构。

[0693] 化合物(CB)还优选产生通过光化射线或放射线的照射分解从而使质子受体性降低或消失或者从质子受体性变成酸性的化合物。在此,质子受体性降低或消失或者从质子受体性变成酸性是由质子加成于质子受体性官能团而导致的质子受体性变化,具体地,表示当从具有质子受体性官能团的化合物(CB)和质子中生成质子加成物时,该化学平衡中的平衡常数减小。

[0694] 质子受体性能够通过进行pH测定来确认。

[0695] 化合物(CB)优选为由阴离子和阳离子构成的鎓盐化合物。作为这种鎓盐化合物,例如可以举出由以下所记载的阴离子和阳离子的组合构成的化合物。

[0696] •阴离子

[0697] 作为阴离子,可以举出上述其他光产酸剂所具有的阴离子,优选为由上述式(d1-1)~(d1-4)表示的阴离子。并且,还优选为由式(d1-5)表示的阴离子。

[0698] 在Ar^{d5}-O^-(d1-5)式(d1-5)中,Ar^{d5}表示可以具有取代基的芳基。

[0699] 上述芳基可以是单环及多环中的任一个。

[0700] 作为上述取代基,优选为卤原子或烷基,更优选为卤原子,进一步优选为氟原子。

[0701] 上述芳基的碳原子数优选为6~20,更优选为6~12。

[0702] 作为上述芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。

[0703] 作为由阴离子和阳离子构成的鎓盐化合物的、化合物(CB)所具有的阴离子,还优选为由式(c-1)表示的阴离子。

[0704] 即,化合物(CB)还优选具有由式(c-1)表示的阴离子的化合物。

[0705] [化学式53]

[0706] Q——A——X——B——R (c-1)

[0707] 在式(c-1)中,

[0708] Q表示-SO_3^-、-CO_2^-或-W_1-N^--W_2R_f。W_1及W_2分别独立地表示-SO_2-或-CO-。R_f表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的环烷基或可以具有取代基的芳基。

[0709] A表示单键或2价的连接基。

[0710] X表示单键、-SO_2-或-CO-。

[0711] B表示单键、氧原子或-N(R_x)R_y-。R_x表示氢原子或有机基团。R_y表示单键或2价的有机基团。

[0712] R表示具有质子受体性官能团的1价的有机基团。

[0713] R_x可以与R_y键合而形成环,也可以与R键合而形成环。

[0714] W_1及W_2优选至少一个为-SO_2-,更优选两者为-SO_2-。

[0715] Rf优选为可以具有碳原子数1~6的氟原子的烷基,更优选为碳原子数1~6的全氟烷基,进一步优选为碳原子数1~3的全氟烷基。

[0716] 作为A中的2价的连接基,优选为碳原子数2~12的2价的连接基,例如可以举出亚烷基及亚苯基等。其中,优选为具有至少一个氟原子的亚烷基,碳原子数优选为2~6,更优选为2~4。在亚烷基链中可以具有氧原子或硫原子等连接基。亚烷基优选为氢原子的数的30~100%被氟原子取代的亚烷基,更优选与Q部位键合的碳原子具有氟原子。其中,A中的2价的连接基优选为全氟亚烷基,更优选为全氟乙烯基、全氟亚丙基或全氟亚丁基。

[0717] 作为Rx中的1价的有机基团,优选碳原子数为2~30,例如可以举出烷基、可以在环内具有氧原子的环烷基、芳基、芳烷基及烯基等。

[0718] 作为Rx中的烷基,可以具有取代基,优选为碳原子数1~20的直链及分岐烷基,也可以在烷基链中具有氧原子、硫原子和/或氮原子。

[0719] 另外,作为具有取代基的烷基,可以举出在直链状或支链状烷基上取代环烷基而成的基团(例如、金刚烷基甲基、金刚烷基乙基、环己基乙基及樟脑残基等)。

[0720] 作为Rx中的环烷基,可以具有取代基,优选为碳原子数3~20的环烷基。并且,可以在环烷基的环内具有氧原子。

[0721] 作为Rx中的芳基,可以具有取代基,优选为碳原子数6~14的芳基。

[0722] 作为Rx中的芳烷基,可以具有取代基,优选举出碳原子数7~20的芳烷基。

[0723] 作为Rx中的烯基,可以具有取代基,例如可以举出在作为Rx举出的烷基的任意位置具有双键的基团。

[0724] 当B表示-N(Rx)Ry-时,作为Ry中的2价的有机基团,优选为亚烷基。并且,此时,作为Rx与Ry可以彼此键合而形成的环结构,例如可以举出包含氮原子的5~8元环,尤其优选举出6元环。

[0725] 当B表示-N(Rx)Ry-时,优选R与Rx彼此键合而形成环。通过形成环结构,稳定性提高,使用该环结构的组合物的保存稳定性提高。形成环的碳原子数优选为4~20,可以是单

环也可以是多环,可以在环内包含氧原子、硫原子和/或氮原子。

[0726] 作为单环,可以举出包含氮原子的4元环、5元环、6元环、7元环及8元环等。作为这种环结构,例如可以举出哌嗪环及哌啶环。作为多环,可以举出由2或3个以上的单环式结构的组合构成的结构。单环及多环可以分别具有取代基,例如优选为卤原子、羟基、氰基、羧基、羰基、环烷基(优选碳原子数为3~10)、芳基(优选碳原子数为6~14)、烷氧基(优选碳原子数为1~10)、酰基(优选碳原子数为2~15)、酰氧基(优选碳原子数为2~15)、烷氧基羰基(优选碳原子数为2~15)或氨酰基(优选碳原子数为2~20)等。如果可能,则这些取代基还可以具有取代基。作为芳基及环烷基进一步具有取代基的情况的例子,可以举出烷基(优选碳原子数为1~15)。作为氨酰基进一步具有的取代基的例子,可以举出烷基(优选碳原子数为1~15)。

[0727] 作为R中的质子受体性官能团,如上所述,作为优选的部分结构,例如可以举出冠醚、伯~叔胺及含氮杂环(吡啶、咪唑及吡嗪等)的结构。

[0728] 另外,作为质子受体性官能团,优选为具有氮原子的官能团,更优选为具有伯~叔胺基的基团或含氮杂环基。在这些结构中,优选与结构中所包含的氮原子相邻的所有原子均为碳原子或氢原子。并且,优选吸电子性的官能团(羰基、磺酰基、氰基及卤原子等)不与氮原子直接连接。

[0729] 作为这种包含质子受体性官能团的1价的有机基团(基团R)中的1价的有机基团,优选碳原子数为2~30,可以举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基等,各基团可以具有取代基。

[0730] R中的包含质子受体性官能团的、烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基中的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基分别为与作为Rx列举的烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基相同的基团。

[0731] 作为上述各基团可以具有的取代基,例如可以举出卤原子、羟基、硝基、氰基、羧基、环烷基(优选碳原子数为3~10。一部分可以被杂原子或具有杂原子的基团(酯基等)取代)、芳基(优选碳原子数为6~14)、烷氧基(优选碳原子数为1~10)、酰基(优选碳原子数为2~20)、酰氧基(优选碳原子数为2~10)、烷氧基羰基(优选碳原子数为2~20)及氨酰基(优选碳原子数为2~20)等。作为芳基及环烷基等中的环状基所具有的取代基,例如可以举出烷基(优选碳原子数为1~20)。作为氨酰基所具有的取代基,例如可以举出1或2个烷基(优选碳原子数为1~20)。

[0732] •阳离子

[0733] 作为阳离子,可以举出上述其他光产酸剂所具有的有机阳离子,优选为阳离子(ZaI)或阳离子(ZaII)。

[0734] 并且,在作为由阴离子和阳离子构成的鎓盐化合物的化合物(CB)中,阳离子优选具有包含氮原子的碱性部位的阳离子。即,化合物(CB)还优选为在阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物(CE)。

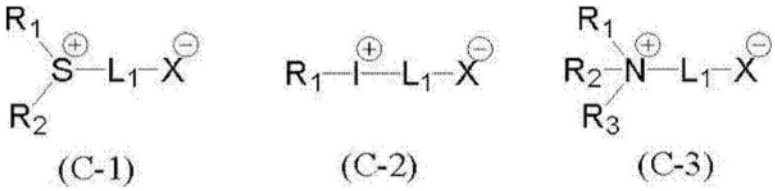
[0735] 碱性部位优选为氨基,更优选为脂肪族氨基。进一步优选碱性部位中的与氮原子相邻的所有原子均为氢原子或碳原子。并且,从提高碱性的观点考虑,优选吸电子性的官能团(羰基、磺酰基、氰基及卤原子等)不与氮原子直接连接。

[0736] 化合物(CB)是在同一分子内具有阳离子基团和阴离子性基团,并且阳离子基团与

阴离子性基团通过共价键连接的化合物(以下,也称为“化合物(CCA)”。)。

[0737] 作为化合物(CCA),优选为由式(C-1)～(C-3)中的任意者表示的化合物,更优选为由式(C-1)表示的化合物。

[0738] [化学式54]

[0739] 

(C-1) (C-2) (C-3)

[0740] 在式(C-1)～(C-3)中,

[0741] R_1、R_2及R_3分别独立地表示有机基团。

[0742] L_1表示连接阳离子基团(S^+、I^+、或、N^+)与$-X^-$的2价的连接基或单键。

[0743] $-X^-$表示$-COO^-$、$-SO_3^-$、$-SO_2^-$或$-N^--R_4$。

[0744] R_4表示在与相邻的N原子的连结部位具有选自羰基(-CO-)、磺酰基($-SO_2-$)及亚硫酰基(-S(=O)-)中的至少1个的1价的取代基。

[0745] R_1～R_4及L_1可以彼此键合而形成环。其中,式(C-1)中的R_1与R_2彼此键合而形成的环不具有除S^+以外的杂原子。

[0746] 并且,式(C-3)中,R_1～R_3中的2个合起来表示1个2价的取代基,可以通过双键与N原子键合。

[0747] 作为由R_1～R_3表示的有机基团,可以举出烷基、环烷基、芳基(优选为碳原子数6～15)、烷氧基羰基、环烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基氨基羰基、环烷基氨基羰基及芳基氨基羰基。其中,优选为烷基、环烷基或芳基,更优选为芳基。

[0748] 作为2价的连接基的L_1可以举出直链状或支链状的亚烷基、亚环烷基、亚芳基(优选碳原子数为6～15)、羰基、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键、脲键及将这些2种以上组合而成的基团。其中,优选为亚烷基、亚芳基、醚键、酯键或将它们中的2种以上组合而成的基团,更优选为亚芳基,进一步优选为苯基。

[0749] (化合物(CD))

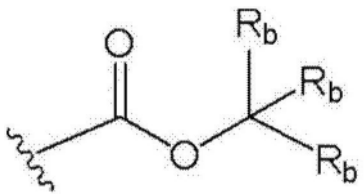
[0750] 作为化合物(CD),优选为在氮原子上具有通过酸的作用脱离的基团的胺衍生物。

[0751] 作为通过酸的作用而脱离的基团,优选为缩醛基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、叔酯基、叔羟基或半缩醛胺醚基,更优选为氨基甲酸酯基或半缩醛胺醚基。

[0752] 化合物(CD)的分子量优选为100～1000,更优选为100～700,进一步优选为100～500。

[0753] 化合物(CD)也可以具有在氮原子上具有保护基的氨基甲酸酯基。作为构成氨基甲酸酯基的保护基,优选为由式(d-1)表示的基团。

[0754] [化学式55]

[0755] 

(d-1)

[0756] 在式(d-1)中,

[0757] R_b分别独立地表示氢原子、烷基(优选碳原子数为1～10)、环烷基(优选碳原子数

为3～30)、芳基(优选碳原子数为3～30)、芳烷基(优选碳原子数为1～10)或烷氧基烷基(优选碳原子数为1～10)。R_b可以相互连接而形成环。

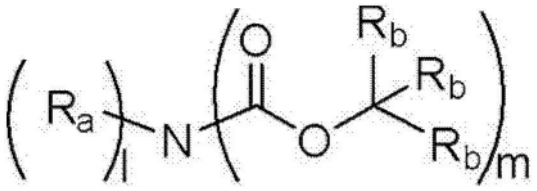
[0758] R_b所表示的烷基、环烷基、芳基及芳烷基可以分别独立地被羟基、氰基、氨基、吡咯烷子基、哌啶子基、吗啉代基、氧代基等官能团、烷氧基或卤原子取代。对于R_b所表示的烷氧基烷基也相同。

[0759] 作为R_b,优选为直链状或支链状的烷基、环烷基或芳基,更优选为直链状或支链状的烷基或环烷基。

[0760] 作为2个R_b相互连接而形成的环,可以举出脂环式烃、芳香族烃、杂环式烃及其衍生物。

[0761] 化合物(CD)优选具有由式(6)表示的结构。

[0762] [化学式56]

[0763] 

(6)

[0764] 式(6)中,

[0765] l表示0～2的整数,m表示1～3的整数,并且满足l+m＝3。

[0766] R_a表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或芳烷基。当l为2时,2个R_a可以相同,也可以不同,2个R_a也可以相互连接而与式中的氮原子一起形成杂环。该杂环中也可以含有除式中的氮原子以外的杂原子。

[0767] R_b与上述式(d-1)中的R_b含义相同,优选方式也相同。

[0768] 式(6)中,作为R_a的烷基、环烷基、芳基及芳烷基可以分别独立地被与作为如下基团而前述的基团相同的基团取代,所述基团可以取代作为R_b的烷基、环烷基、芳基及芳烷基。

[0769] 作为上述R_a的烷基、环烷基、芳基及芳烷基(这些基团可以被上述基团取代)的具体例,可以举出与针对R_b的上述具体例相同的基团。

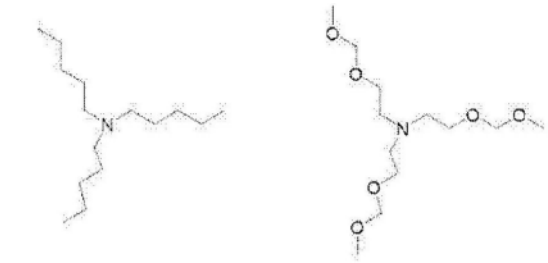
[0770] 并且,例如,作为碱性化合物(CA)的具体例,可以举出国际公开第2020/066824号的[0132]～[0136]段中所记载的化合物,作为通过光化射线或放射线的照射而碱性降低或消失的碱性化合物(CB)的具体例,可以举出国际公开第2020/066824号的[0137]～[0155]段中所记载的化合物,作为具有氮原子且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(CD)的具体例,可以举出国际公开第2020/066824号的[0156]～[0163]段中所记载的化合物,作为在阳离子部具有氮原子的鎓盐化合物(CE)的具体例,可以举出国际公开第2020/066824号公报的[0164]段中所记载的化合物。

[0771] 并且,还可以举出相对于光产酸剂成为相对弱酸的鎓盐化合物(CC),作为具体例,可以举出国际公开第2020/158337号的[0305]～[0314]段中所记载的化合物。

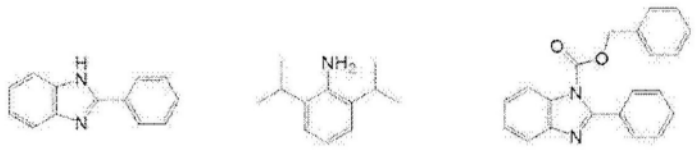
[0772] 除上述以外,例如,能够优选使用美国专利申请公开2016/0070167A1号的[0627]～[0664]段、美国专利申请公开2015/0004544A1号的[0095]～[0187]段、美国专利申请公开2016/0237190A1号的[0403]～[0423]段及美国专利申请公开2016/0274458A1号的[0259]～[0328]段中所公开的公知的化合物作为酸扩散控制剂。

[0773] 作为特定酸扩散控制剂,可以举出以下化合物。

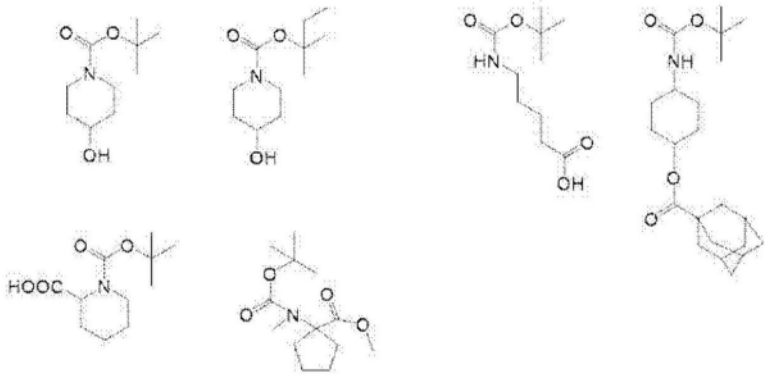
[0774] [化学式57]

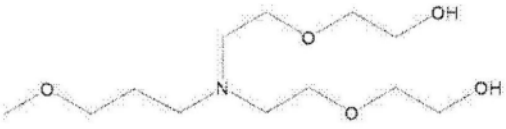


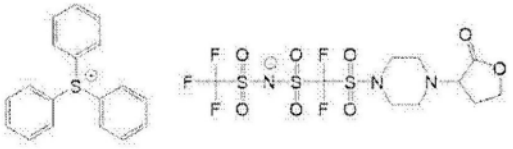


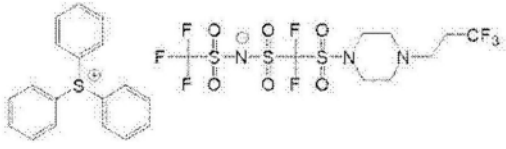


[0775]

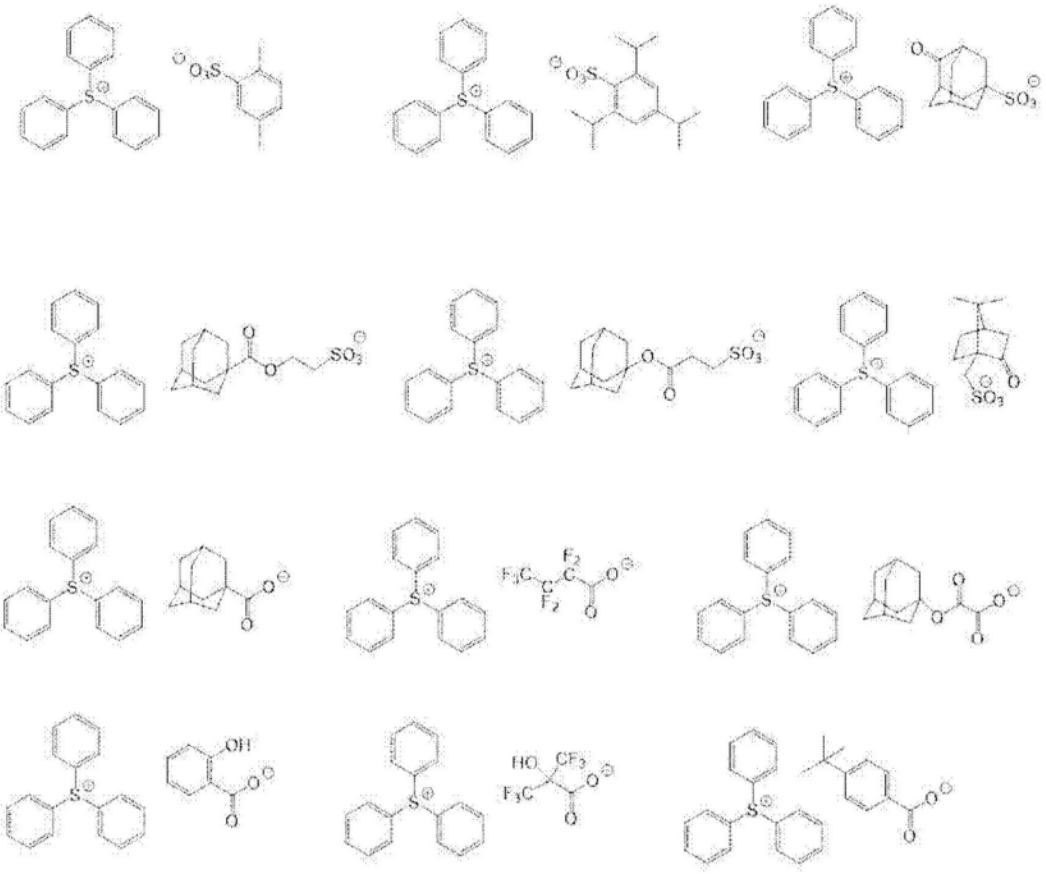




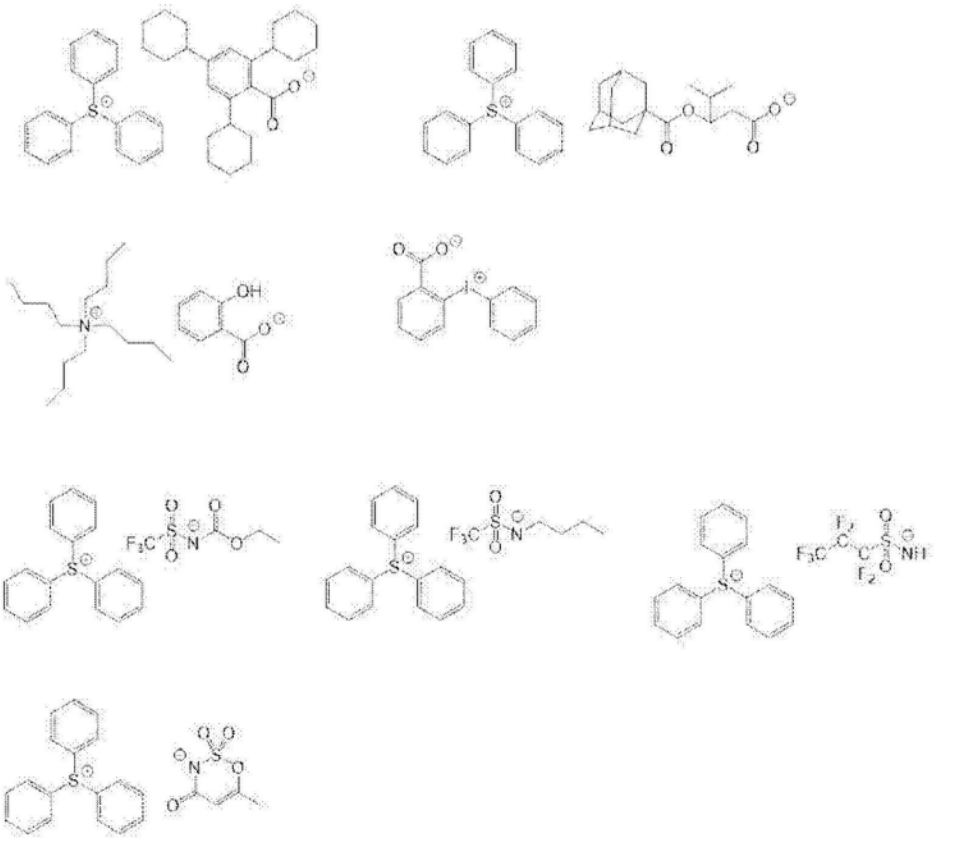




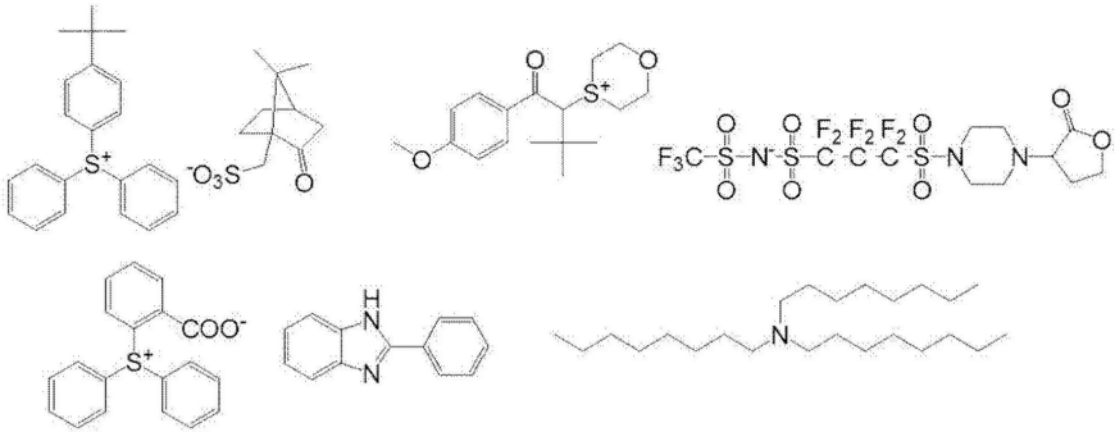
[0776] [化学式58]



[0777]



[0778] [化学式59]

[0779] 

[0780] 特定酸扩散控制剂可以单独使用1种或2种以上。

[0781] 当抗蚀剂组合物包含特定酸扩散控制剂时,特定酸扩散控制剂的含量(存在多种时,为其合计)相对于抗蚀剂组合物的总固体成分,优选为0.1～50.0质量%,更优选为1.0～40.0质量%,进一步优选为5.0～30.0质量%。

[0782] <疏水性树脂(D)>

[0783] 抗蚀剂组合物还可以包含与树脂A不同的疏水性树脂。

[0784] 疏水性树脂优选设计为偏在于抗蚀剂膜的表面,但与表面活性剂不同,并不一定需要在分子内具有亲水基团,也可以不对极性物质和非极性物质的均匀的混合作出贡献。

[0785] 作为添加疏水性树脂带来的效果,可以举出抗蚀剂膜表面相对于水的静态及动态接触角的控制以及脱气(outgas)的抑制。

[0786] 从向膜表层偏在化的观点考虑,疏水性树脂优选具有氟原子、硅原子及树脂的侧链部分中所含的CH_3部分结构中的任意1种以上,更优选具有2种以上。并且,上述疏水性树脂优选具有碳原子数5以上的烃基。这些基团可以在树脂的主链中具有,也可以被侧链取代。

[0787] 作为疏水性树脂,例如可以举出国际公开第2020/004306号的[0275]～[0279]段中所记载的化合物。

[0788] 疏水性树脂可以单独使用1种或2种以上。

[0789] 当抗蚀剂组合物包含疏水性树脂时,相对于抗蚀剂组合物的总固体成分,疏水性树脂的含量优选为0.01～20.0质量%,更优选为0.1～15.0质量%。

[0790] <表面活性剂(E)>

[0791] 抗蚀剂组合物也可以含有表面活性剂。

[0792] 当含有表面活性剂时,能够形成密合性更优异、显影缺陷更少的图案。

[0793] 表面活性剂优选为氟系和/或硅系表面活性剂,从环境限制的观点考虑,更优选为硅系表面活性剂。

[0794] 作为氟系和/或硅系表面活性剂,例如可以举出国际公开第2018/19395号的[0218]及[0219]段中所公开的表面活性剂。

[0795] 表面活性剂可以单独使用1种或2种以上。

[0796] 当抗蚀剂组合物包含表面活性剂时,相对于抗蚀剂组合物的总固体成分,表面活性剂的含量优选为0.0001～2.0质量%,更优选为0.0005～1.0质量%,进一步优选为0.1～1.0质量%。

[0797] <溶剂(F)>

[0798] 抗蚀剂组合物优选包含溶剂。

[0799] 溶剂优选含有(M1)丙二醇单烷基醚羧酸酯及(M2)中的至少一者,该(M2)选自丙二醇单烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、链状酮、环状酮、内酯及碳酸亚烷基酯中的至少一个。另外,上述溶剂还可以含有除了成分(M1)及(M2)以外的成分。

[0800] 本发明人等发现若通过将这种溶剂与上述树脂组合使用,则抗蚀剂组合物的涂布性提高,并且能够形成显影缺陷数少的图案。虽然其理由尚未明确,但本发明人等认为其原因在于,由于这些溶剂在上述树脂中的溶解性、沸点及粘度的平衡良好,因此能够抑制抗蚀剂膜的膜厚的不均匀及旋涂过程中的析出物的产生等。

[0801] 成分(M1)及成分(M2)的详细内容记载于国际公开第2020/004306号的[0218]~[0226]段中,这些内容编入本说明书中。

[0802] 当溶剂进一步包含除成分(M1)及(M2)以外的成分时,除成分(M1)及(M2)以外的成分的含量相对于溶剂的总质量优选为5~30质量%。

[0803] 抗蚀剂组合物中的溶剂的含量优选设定成固体成分浓度为0.5~30质量%,更优选设定成1~20质量%。这样,可进一步提高抗蚀剂组合物的涂布性。

[0804] <其他添加剂>

[0805] 抗蚀剂组合物可以进一步包含除树脂A以外的树脂、抑制溶解化合物、染料、增塑剂、光敏剂、光吸收剂和/或促进对显影液的溶解性的化合物(例如,分子量1000以下的酚化合物或包含羧基的脂环族或脂肪族化合物)。

[0806] 抗蚀剂组合物可以进一步包含抑制溶解化合物。在此,“抑制溶解化合物”是通过酸的作用分解并在有机系显影液中的溶解度降低的分子量3000以下的化合物。

[0807] 本发明的抗蚀剂组合物适合用作EUV光用抗蚀剂组合物或EB光用抗蚀剂组合物。

[0808] 在EUV光用抗蚀剂组合物的情况下,EUV光的波长为13.5nm,与ArF(波长193nm)光等相比为更短波长,因此以相同的灵敏度曝光时的入射光子数少。因此,光子的数量概率上有偏差的“光子散粒噪声”的影响大,容易产生LER的恶化及桥接缺陷。为了减少光子散粒噪声,有通过增加曝光量来增加入射光子数量的方法,但是这与高灵敏度化的要求折衷。

[0809] 当由式(1)求出的A值高时,由抗蚀剂组合物形成的抗蚀剂膜的EUV光及电子束的吸收效率变高,对降低光子散粒噪声有效。A值表示抗蚀剂膜的质量比例中的EUV光和电子束的吸收效率。

[0810] 式(1):A=([H]×0.04+[C]×1.0+[N]×2.1+[O]×3.6+[F]×5.6+[S]×1.5+[I]×39.5)/([H]×1+[C]×12+[N]×14+[O]×16+[F]×19+[S]×32+[I]×127)

[0811] A值优选为0.120以上。作为上限,当A值过大时,抗蚀剂膜的EUV光及电子束透射率降低,抗蚀剂膜中的光学像轮廓劣化,结果难以得到良好的图案形状,因此优选为0.240以下,更优选为0.220以下。

[0812] 另外,式(1)中,[H]表示源自总固体成分的氢原子相对于感光化射线性或感放射线性树脂组合物中的总固体成分的所有原子的摩尔比率,[C]表示源自总固体成分的碳原子相对于感光化射线性或感放射线性树脂组合物中总固体成分的所有原子的摩尔比率,[N]表示源自总固体成分的氮原子相对于感光化射线性或感放射线性树脂组合物中总固体成分的所有原子的摩尔比率,[O]表示源自总固体成分的氧原子相对于感光化射线性或感

放射线性树脂组合物中总固体成分的所有原子的摩尔比率,[F]表示源自总固体成分的氟原子相对于感光化射线性或感放射线性树脂组合物中总固体成分的所有原子的摩尔比率,[S]表示源自总固体成分的硫原子相对于感光化射线性或感放射线性树脂组合物中总固体成分的所有原子的摩尔比率,[I]表示源自总固体成分的碘原子相对于感光化射线性或感放射线性树脂组合物中总固体成分的所有原子的摩尔比率。

[0813] 例如,当抗蚀剂组合物包含树脂A、其他光产酸剂、特定酸扩散控制剂及溶剂时,上述树脂A、上述其他光产酸剂及上述特定酸扩散控制剂相当于固体成分。即,总固体成分的所有原子相当于源自上述树脂A的所有原子、源自上述其他光产酸剂的所有原子及源自上述特定酸扩散控制剂的所有原子的总计。

[0814] 例如,[H]表示源自总固体成分的氢原子相对于总固体成分的所有原子的摩尔比率,基于上述例进行说明,[H]表示源自上述树脂A的氢原子、源自上述其他光产酸剂的氢原子及源自上述特定酸扩散控制剂的氢原子的总计相对于源自上述树脂A的所有原子、源自上述其他光产酸剂的所有原子及源自上述特定酸扩散控制剂的所有原子的总计的摩尔比率。

[0815] A值的计算在抗蚀剂组合物中的总固体成分的构成成分的结构及含量已知的情况下,可以通过计算所含的原子数比来算出。并且,即使在构成成分未知的情况下,对于使抗蚀剂组合物的溶剂成分蒸发而得到的抗蚀剂膜,也可以通过元素分析等解析方法计算出构成原子数比。

[0816] <抗蚀剂膜、图案形成方法>

[0817] 使用了上述抗蚀剂组合物的图案形成方法的步骤优选具有以下工序。

[0818] 工序1:使用抗蚀剂组合物,在基板上形成抗蚀剂膜的工序

[0819] 工序2:对抗蚀剂膜进行曝光的工序

[0820] 工序3:使用显影液对经曝光的抗蚀剂膜进行显影的工序

[0821] 以下,对上述各个工序的步骤进行详细说明。

[0822] (工序1:抗蚀剂膜形成工序)

[0823] 工序1为使用抗蚀剂组合物,在基板上形成抗蚀剂膜的工序。

[0824] 抗蚀剂组合物的定义如上所述。

[0825] 作为使用抗蚀剂组合物在基板上形成抗蚀剂膜的方法,例如可以举出将抗蚀剂组合物涂布于基板上的方法。

[0826] 另外,优选在涂布之前根据需要对抗蚀剂组合物进行过滤器过滤。过滤器的孔径尺寸优选为0.1μm以下,更优选为0.05μm以下,进一步优选为0.03μm以下。作为下限,优选为0.01μm以上。并且,过滤器优选为聚四氟乙烯制、聚乙烯制或者尼龙制。

[0827] 抗蚀剂组合物能够通过旋涂机或涂布机等适当的涂布方法涂布于诸如集成电路元件的制造中所使用的基板(例如:硅、二氧化硅涂覆)上。涂布方法优选使用了旋涂机的旋涂。进行使用了旋涂机的旋涂时的转速优选为1000~3000rpm。

[0828] 可以在涂布抗蚀剂组合物之后,干燥基板而形成抗蚀剂膜。另外,可以根据需要而在抗蚀剂膜的下层形成各种基底膜(无机膜、有机膜、防反射膜)。

[0829] 作为干燥方法,例如可以举出通过加热进行干燥的方法。能够利用一般的曝光机和/或显影机中所具备的装置实施加热,也可以使用热板等来实施加热。加热温度优选为80

～150℃,更优选为80～140℃,进一步优选为80～130℃。加热时间优选为30～1000秒,更优选为60～800秒,进一步优选为60～600秒。

[0830] 从能够形成更高精度的微细图案的观点考虑,抗蚀剂膜的膜厚优选为10～120nm。其中,在设为EUV曝光的情况下,作为抗蚀剂膜的膜厚,更优选为10～65nm,进一步优选为15～50nm。并且,在设为ArF液浸曝光的情况下,作为抗蚀剂膜的膜厚,更优选为10～120nm,进一步优选为15～90nm。

[0831] 另外,可以在抗蚀剂膜的上层,使用顶涂层组合物来形成顶涂层。

[0832] 优选顶涂层组合物能够不与抗蚀剂膜混合而进一步均匀地涂布于抗蚀剂膜的上层。顶涂层并没有特别限制,能够通过以往公知的方法来形成以往公知的顶涂层,例如,能够基于日本特开2014-059543号公报中的[0072]～[0082]段中所记载的内容来形成顶涂层。

[0833] 例如,优选在抗蚀剂膜上形成诸如日本特开2013-61648号公报中所记载的包含碱性化合物的顶涂层。顶涂层能够包含的碱性化合物的具体例,可以举出抗蚀剂组合物可以包含的碱性化合物。

[0834] 并且,顶涂层优选包含如下化合物,该化合物包含至少一个选自醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键中的基团或键。

[0835] (工序2:曝光工序)

[0836] 工序2为对抗蚀剂膜进行曝光的工序。

[0837] 作为曝光的方法,可以举出通过规定的掩模对所形成的抗蚀剂膜照射光化射线或放射线的方法。

[0838] 作为光化射线或放射线,可以举出红外光、可见光、紫外光、远紫外光、极紫外光、X射线及电子束,优选波长为250nm以下,更优选为220nm以下,尤其优选为1～200nm的波长的远紫外光,具体而言,可以举出KrF准分子激光(248nm)、ArF准分子激光(193nm)、F_2准分子激光(157nm)、EUV(13nm)、X射线及电子束。

[0839] 作为照射光化射线或放射线的方法,可以举出使用电子束的方法,优选为使用单个电子束或多电子束的方法。

[0840] 其中,从描绘时间的缩短化及图案形状优异(分辨率及粗糙度性能等)的观点考虑,曝光工序优选为使用多电子束进行曝光的工序。

[0841] 作为使用多电子束的描绘装置,例如可以举出日本特开2020-136289号公报及日本特开2020-145401号公报。

[0842] 优选在曝光后进行显影之前进行烘烤(加热)。通过烘烤而促进曝光部的反应,灵敏度及图案形状变得更加良好。

[0843] 加热温度优选为80～150℃,更优选为80～140℃,进一步优选为80～130℃。

[0844] 加热时间优选为10～1000秒,更优选为10～180秒,进一步优选为30～120秒。

[0845] 能够利用一般的曝光机和/或显影机中所具备的装置实施加热,也可以使用热板等来进行加热。将该工序也称为曝光后烘烤。

[0846] (工序3:显影工序)

[0847] 工序3为使用显影液对经曝光的抗蚀剂膜进行显影并形成图案的工序。

[0848] 显影液可以是碱性显影液,也可以是含有有机溶剂的显影液(以下,也称为“有机

类显影液”。)。

[0849] 作为显影方法,例如可以举出:在充满显影液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(dip method,浸渍法);通过表面张力使显影液在基板表面隆起并静置一定时间而显影的方法(puddle method,旋覆浸没法);向基板表面喷雾显影液的方法(spray method,喷涂法);以及在以一定速度旋转的基板上一边以一定速度对显影液喷出喷嘴进行扫描一边持续喷出显影液的方法(dynamic dispense method,动态分配法)。

[0850] 并且,在进行显影的工序之后,可以实施一边置换成其他溶剂一边停止显影的工序。

[0851] 只要显影时间为未曝光部的树脂充分溶解的时间,则并没有特别限制,优选为10～300秒,更优选为20～120秒。

[0852] 显影液的温度优选为0～50℃,更优选为15～35℃。

[0853] 碱性显影液优选使用含有碱的碱水溶液。碱水溶液的种类例如可以举出含有以四甲基氢氧化铵为代表的季铵盐、无机碱、伯胺、仲胺、叔胺、醇胺或环状胺等的碱水溶液。其中,碱性显影液优选为以四甲基氢氧化铵(TMAH)为代表的季铵盐的水溶液。碱性显影液中,可以添加适当量的醇类、表面活性剂等。碱性显影液的碱浓度通常为0.1～20质量%。并且,碱性显影液的pH通常为10.0～15.0。

[0854] 有机类显影液优选为含有选自酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂、醚类溶剂及烃类溶剂中的至少一种有机溶剂的显影液。

[0855] 可以混合多种上述溶剂,也可以与除上述以外的溶剂或水混合。作为显影液整体的含水率,优选小于50质量%,更优选小于20质量%,进一步优选小于10质量%,尤其优选实际上不含有水分。

[0856] 相对于有机系显影液的有机溶剂的含量相对于显影液的总质量,优选为50～100质量%,更优选为80～100质量%,进一步优选为90～100质量%,尤其优选为95～100质量%。

[0857] (其他工序)

[0858] 上述图案形成方法优选在工序3之后包括使用冲洗液进行清洗的工序。

[0859] 作为使用碱性显影液进行显影的工序之后的冲洗工序中使用的冲洗液,例如可以举出纯水。另外,在纯水中,可以添加适当量的表面活性剂。

[0860] 冲洗液中可以添加适当量的表面活性剂。

[0861] 使用有机类显影液的显影工序后的冲洗工序中使用的冲洗液只要是不溶解图案的冲洗液,则并无特别限制,能够使用包含通常的有机溶剂的溶液。冲洗液优选使用含有选自烃类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂及醚类溶剂中的至少一种有机溶剂的冲洗液。

[0862] 冲洗工序的方法并没有特别限定,例如可以举出在以一定速度旋转的基板上持续喷出冲洗液的方法(旋涂法)、在充满冲洗液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(浸渍法)以及向基板表面喷雾冲洗液的方法(喷涂法)。

[0863] 并且,本发明的图案形成方法可以在冲洗工序之后包括加热工序(Post Bake)。通过本工序可去除通过烘烤而残留于图案之间及图案内部的显影液及冲洗液。并且,通过本工序,还具有使抗蚀剂图案平滑并且图案的表面粗糙度得到改善的效果。冲洗工序之后的

加热工序通常在40～250℃(优选为90～200℃)下,通常进行10秒～3分钟(优选为30秒～120秒)。

[0864] 并且,可以将所形成的图案作为掩模实施基板的蚀刻处理。

[0865] 即,也可以将工序3中所形成的图案作为掩模,通过对基板(或者下层膜及基板)进行加工而在基板上形成图案。

[0866] 基板(或者下层膜及基板)的加工方法并没有特别限定,优选为通过将工序3中所形成的图案作为掩模,并对基板(或者下层膜及基板)进行干式蚀刻从而在基板上形成图案的方法。干式蚀刻优选为氧等离子体蚀刻。

[0867] 在抗蚀剂组合物及本发明的图案形成方法中使用的各种材料(例如,溶剂、显影液、冲洗液、防反射膜形成用组合物及顶涂层形成用组合物等)优选不含有金属等杂质。这些材料中所包含的杂质的含量优选为1质量ppm以下,更优选为10质量ppb以下,进一步优选为100质量ppt以下,尤其优选为10质量ppt以下,最优选为1质量ppt以下。作为下限并无特别限制,优选为0质量ppt以上。在此,作为金属杂质,例如可以举出Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W及Zn。

[0868] 作为从各种材料中去除金属等杂质的方法,例如可以举出使用过滤器的过滤。使用过滤器的过滤的详细内容记载于国际公开第2020/004306号的[0321]段中。

[0869] 并且,作为减少各种材料中所包含的金属等杂质的方法,例如可以举出作为构成各种材料的原料而选择金属含量少的原料的方法、对构成各种材料的原料进行过滤器过滤的方法以及通过用特氟龙(注册商标)对装置内进行加衬等而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏的方法。

[0870] 除了过滤器过滤之外,可以通过吸附材料去除杂质,还可以将过滤器过滤和吸附材料组合使用。作为吸附材料,可以使用公知的吸附材料,例如,可以使用硅胶及沸石等无机系吸附材料以及活性炭等有机系吸附材料。为了减少上述各种材料中所含的金属等杂质,需要防止在制造工序中金属杂质的混入。能够通过测定在清洗制造装置时所使用的清洗液中所含的金属成分的含量来确认金属杂质是否从制造装置中充分地被去除。使用后的清洗液中所包含的金属成分的含量优选为100质量ppt(parts per trillion)以下,更优选为10质量ppt以下,进一步优选为1质量ppt以下。作为下限并无特别限制,优选为0质量ppt以上。

[0871] 为了防止伴随静电的带电、继而产生的静电放电引起的药液配管及各种组件(过滤器、O型环及软管等)的故障,可以在冲洗液等有机类处理液中添加导电性化合物。导电性化合物例如可以举出甲醇。从维持优选的显影特性或冲洗特性的观点考虑,添加量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。作为下限并无特别限制,优选为0.01质量%以上。

[0872] 作为药液配管,例如能够使用SUS(不锈钢)或者由实施了抗静电处理的聚乙烯、聚丙烯或氟树脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基树脂等)进行了涂覆的各种配管。关于过滤器及O型环也同样地,能够使用实施了抗静电处理的聚乙烯、聚丙烯或者氟树脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基树脂等)。

[0873] <电子器件的制造方法>

[0874] 并且,本发明涉及包括上述图案形成方法的电子器件的制造方法以及通过该制造方法制造的电子器件。

[0875] 作为本发明的电子器件的优选方式,可以举出搭载于电气电子设备(家电、OA(Office Automation,办公自动化)、媒体相关设备、光学用设备及通讯设备等)的方式。

[0876] 实施例

[0877] 以下,根据实施例对本发明进一步进行详细说明。

[0878] 只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当地变更以下实施例中示出的材料、使用量、比例、处理内容及处理步骤等。因此,本发明的范围不应被以下所示实施例限定性地解释。

[0879] [抗蚀剂组合物的各成分]

[0880] 以下示出实施例及比较例中使用的抗蚀剂组合物中所包含的各成分。

[0881] 〔树脂〕

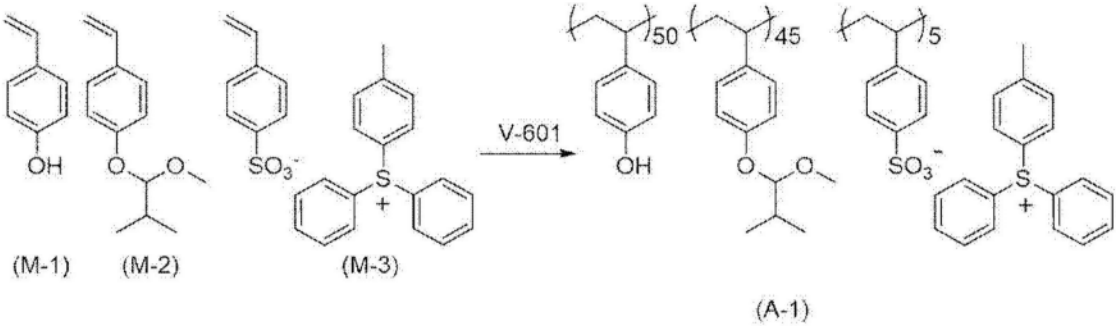
[0882] 树脂A-1通过以下合成方法来合成。参考树脂A-1的合成方法,合成了其他树脂。并且,以下示出用于各树脂的单体。

[0883] <合成例1:树脂A-1的合成>

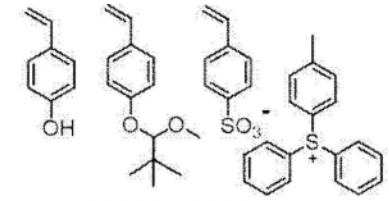
[0884] 将环己酮(70g)在氮气流下加热至85℃。一边搅拌该溶液,一边历时3小时滴加由下述式M-1表示的单体(60.1g)、由下述式M-2表示的单体(92.8g)、由下述式M-3表示的单体(23.0g)、环己酮(130g)及2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯〔V-601,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制〕(6.0g)的混合溶液,从而得到反应液。滴加结束后,将反应液在85℃下进一步搅拌了3小时。将所获得的反应液自然冷却后,用5000g的乙酸乙酯/庚烷(质量比1:9)再沉淀后进行过滤,将所获得的固体真空干燥,从而获得了树脂A-1(110g)。其中,上述工作全部在黄色灯下进行。

[0885] 另外,下述中,重复单元的含量为摩尔比率。

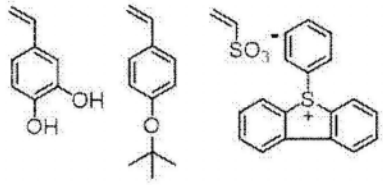
[0886] [化学式60]

[0887] 

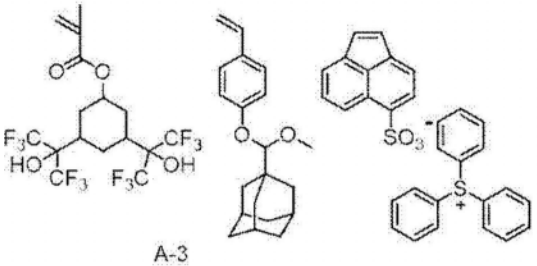
[0888] [化学式61]



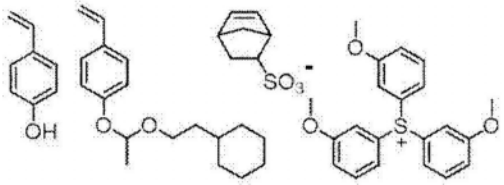
A-1



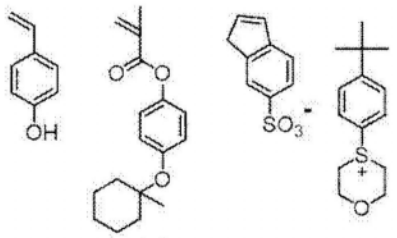
A-2



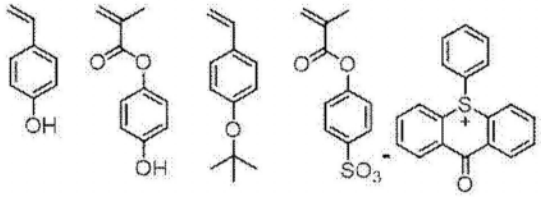
A-3



A-4

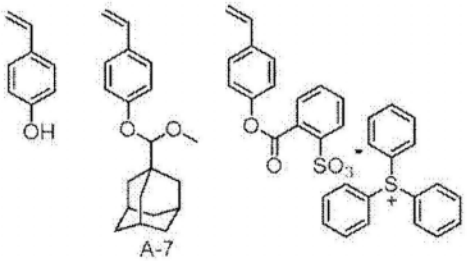


A-5

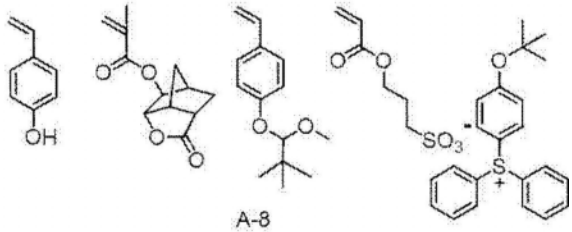


A-6

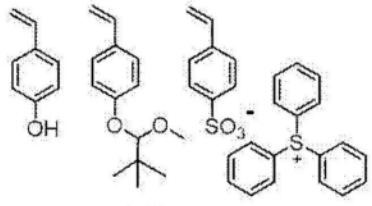
[0889]



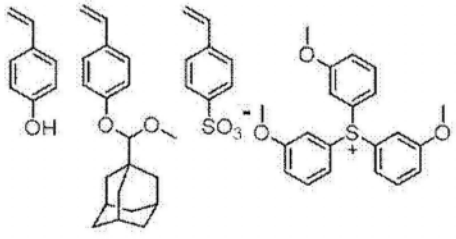
A-7



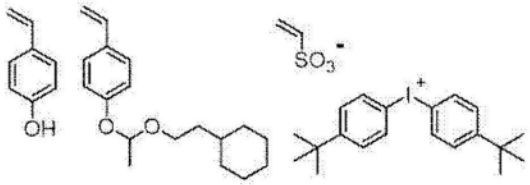
A-8



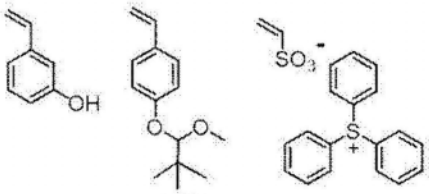
A-9



A-10



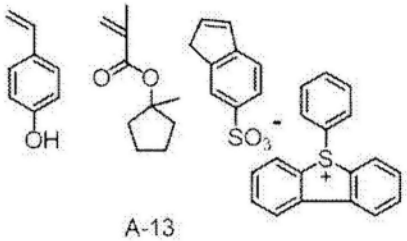
A-11

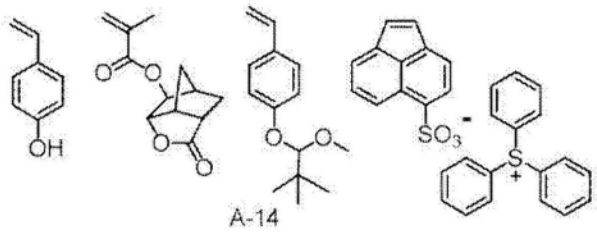


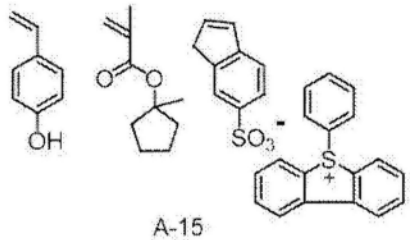
A-12

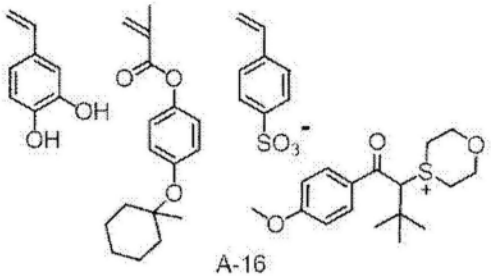
[0890] [化学式62]

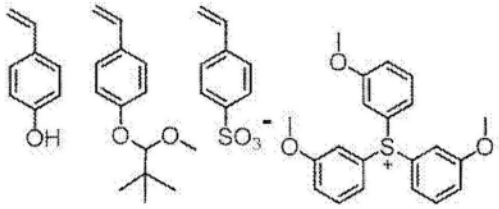
[0891]

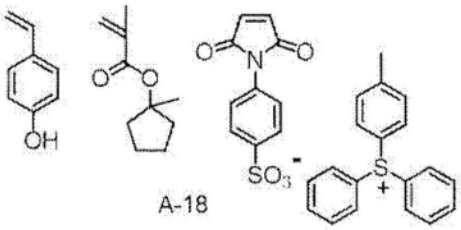

A-13

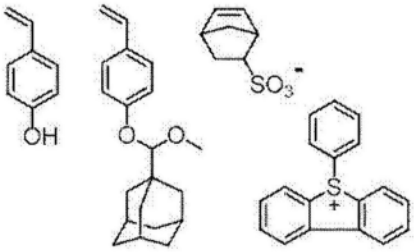

A-14

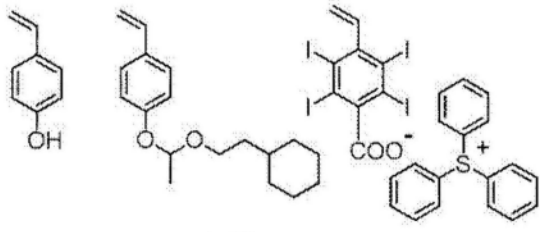

A-15

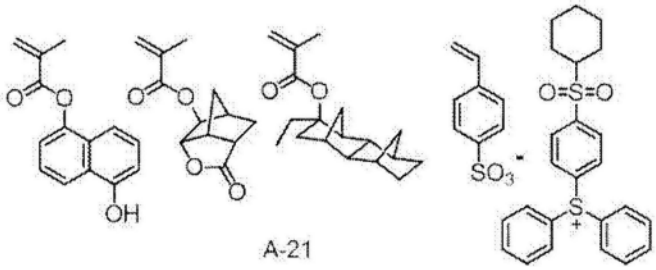

A-16


A-17

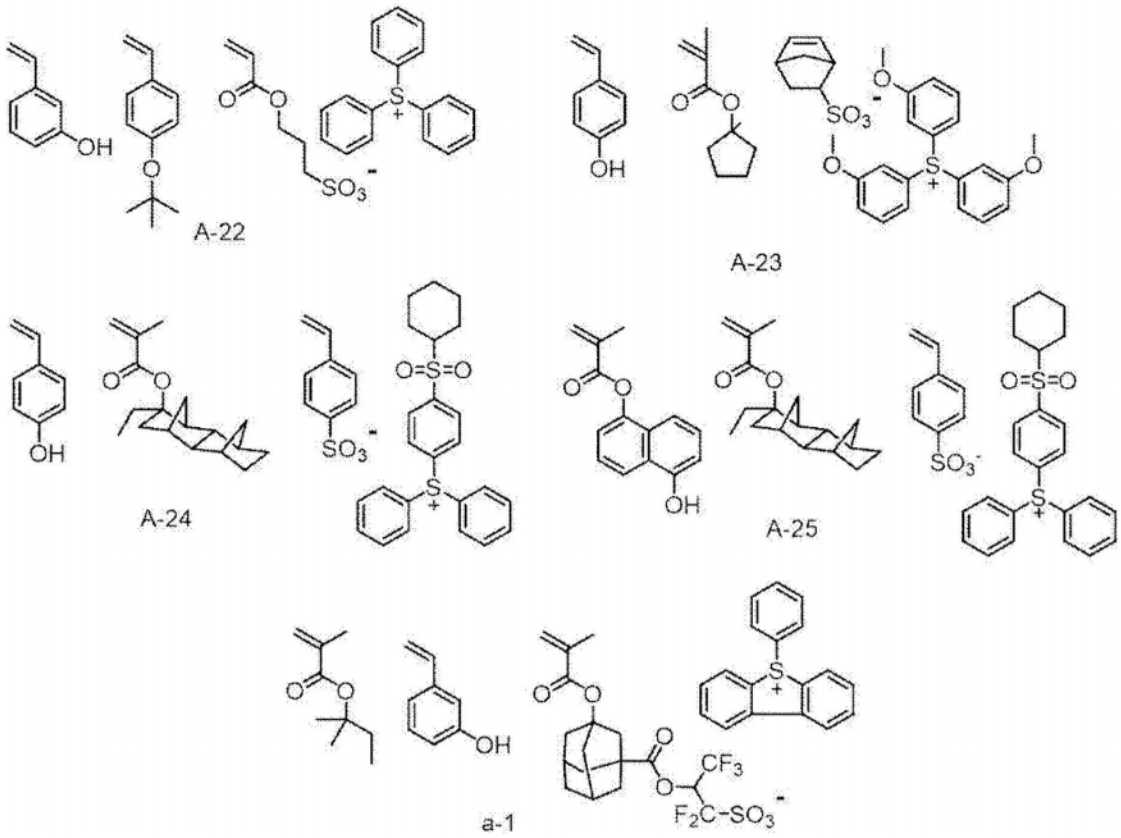

A-18


A-19


A-20


A-21

[0892] [化学式63]

[0893] 

[0894] 表中,各重复单元的组成比从上述所示的各树脂中使用的单体的左起依次对应于重复单元1、重复单元2、重复单元3、重复单元4。

[0895] [表1]

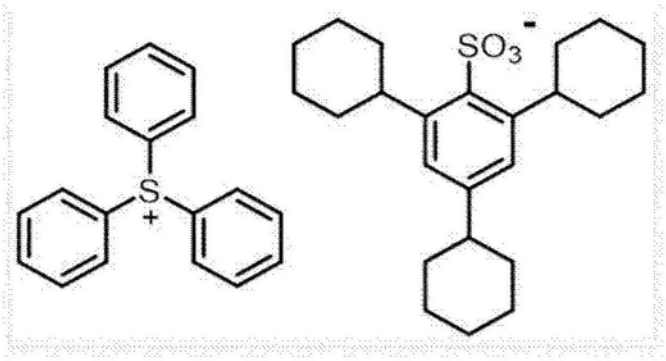
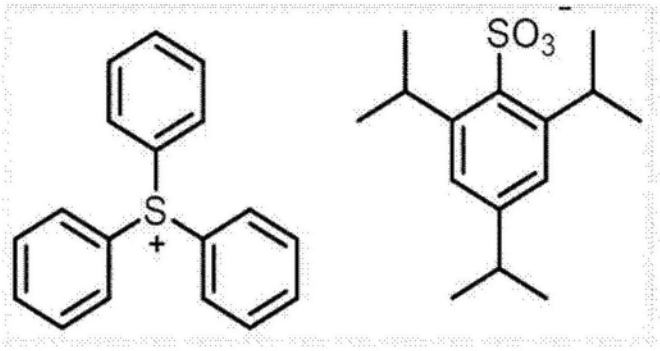
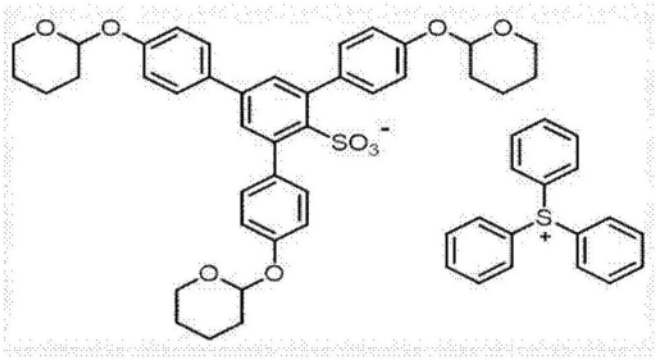
[0896]

树脂	组成比mol%				重均分子量	分散度
	重复单元1	重复单元2	重复单元3	重复单元4		
A-1	50.0	45.0	5.0	-	11000	1.59
A-2	50.0	45.0	5.0	-	13500	1.77
A-3	50.0	45.0	5.0	-	13700	1.72
A-4	50.0	45.0	5.0	-	12000	1.68
A-5	50.0	45.0	5.0	-	12800	1.50
A-6	30.0	20.0	45.0	5.0	13100	1.60
A-7	50.0	45.0	5.0	-	12700	1.61
A-8	30.0	20.0	45.0	5.0	13600	1.58
A-9	50.0	45.0	5.0	-	12000	1.66
A-10	50.0	45.0	5.0	-	12500	1.65
A-11	50.0	45.0	5.0	-	13100	1.70
A-12	35.0	50.0	15.0	-	12300	1.62
A-13	25.0	55.0	20.0	-	12600	1.68
A-14	30.0	55.0	15.0	-	14000	1.66
A-15	30.0	55.0	15.0	-	13200	1.61
A-16	40.0	55.0	5.0	-	13400	1.77
A-17	40.0	55.0	5.0	-	12700	1.60
A-18	50.0	45.0	5.0	-	13300	1.77
A-19	50.0	45.0	5.0	-	12000	1.61
A-20	50.0	45.0	5.0	-	12200	1.66
A-21	21.0	32.0	39.0	8.0	13600	1.62
a-1	35.0	50.0	15.0	-	13300	1.63
A-22	35.0	50.0	15.0	-	13400	1.66
A-23	35.0	50.0	15.0	-	13800	1.68
A-24	43.0	55.0	2.0	-	13700	1.70
A-25	10.0	30.0	60.0	-	14000	1.66

[0897] 〔其他光产酸剂〕

[0898] [化学式64]

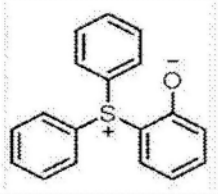
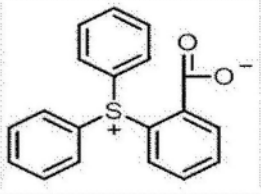
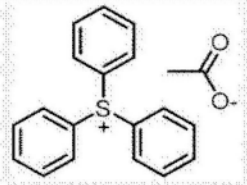
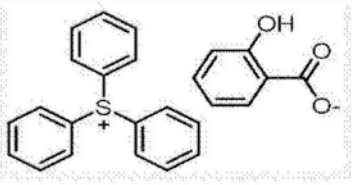
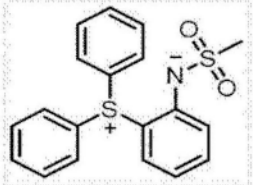
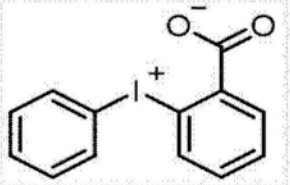
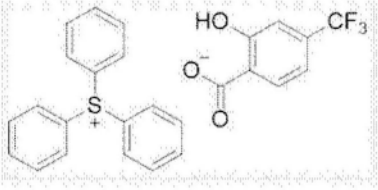
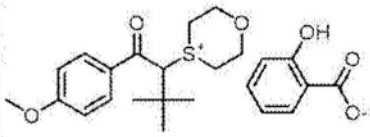
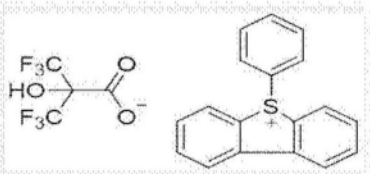
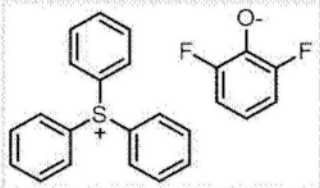
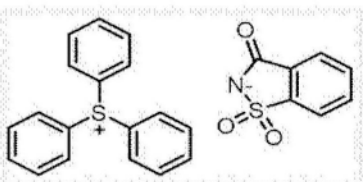
[0899]

P-1	
P-2	
P-3	

[0900] 〔酸扩散控制剂〕

[0901] [化学式65]

[0902]

Q-1		Q-8	
Q-2		Q-9	
Q-3		Q-10	
Q-4		Q-11	
Q-5		Q-12	
Q-6		Q-13	
Q-7			

[0903] 〔表面活性剂〕

[0904] • W-1:Megaface R-41(Dainippon Ink and Chemicals,Inc.制)

[0905] • W-2:PolyFox PF-6320(OMNOVA Solutions公司制;氟系)

[0906] 〔溶剂〕

[0907] • EL:乳酸乙酯

[0908] • PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0909] • PGME:丙二醇单甲醚

[0910] • γ-BL:γ-丁内酯

[0911] • CyHx:环己酮

[0912] [试验]

[0913] 〔抗蚀剂组合物的涂液制备及涂设〕

[0914] (1)支承体的准备

[0915] 准备了蒸镀有氧化氮化Cr的8英寸晶片(实施通常的空白光掩模中使用的屏蔽膜处理的物质)。

[0916] (2)抗蚀剂组合物的制备

[0917] 将以下所示的成分溶解于表1所示的溶剂中以制备溶液,将该溶液用具有0.03μm的孔径尺寸的聚乙烯过滤器进行过滤而制备了抗蚀剂组合物。

[0918] (3)抗蚀剂膜的制作

[0919] 在上述8英寸晶片上使用Tokyo Electron Ltd.制旋涂机Mark8涂布抗蚀剂组合物,在120℃下在热板上干燥600秒钟,从而获得了膜厚100nm的抗蚀剂膜。1英寸为25.4mm。

[0920] (4)抗蚀剂图案的制作

[0921] 使用电子束描绘装置(ADVANTEST CORPORATION制;F7000S、加速电压50KeV)对上述(3)获得的抗蚀剂膜进行了图案照射。照射后,在100℃、热板上加热600秒,使用2.38质量%四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液浸渍60秒钟之后,用水冲洗30秒钟并进行了干燥。

[0922] 〔评价〕

[0923] (5)抗蚀剂图案的评价

[0924] 对于IS分辨率及粗糙度性能(LWR),通过下述方法评价了所获得的图案。将结果示于下表。

[0925] <孤立空间图案(IS)分辨率>

[0926] 首先,将对线宽50nm的1:1线和空间图案进行分辨时的照射能量作为灵敏度(Eop)。

[0927] 求出上述灵敏度(Eop)中的孤立空间(线:空间=100:1)的极限解析力(线与空间进行分离解析的最小的空间宽度)。并且,将该值设为“IS分辨率(nm)”。表示该值越小,性能越良好。

[0928] <LWR(粗糙度性能)>

[0929] 针对用在解析线宽平均为30nm的线图案时的最佳曝光量进行了解析的20nm(1:1)的线与空间图案,使用测长扫描型电子显微镜(SEM,由Hitachi,Ltd.制造的S-9380II))从图案上部进行观察时,在任意点观测线宽,用3σ(nm)评价了其测量偏差。表示该值越小,性能越良好。

[0930] 将配合量及评价结果示于下述表。

[0931] 表2中,各成分中的含量的单位为质量%。

[0932] “溶剂”中的各溶剂的混合比为质量比。

[0933] “固体成分浓度”栏表示抗蚀剂组合物的固体成分浓度(质量%)。

[0934] 表3中,“树脂”的“pKa”栏表示重复单元a中的光产酸基团的pKa。

[0935] “酸扩散控制剂”的“pKa”栏表示酸扩散控制剂的pKa。

[0936] “a含量”栏表示相对于抗蚀剂组合物中的总固体成分质量的重复单元a的含量(mmol/g)。

[0937] “Δpka”栏表示通过(酸扩散控制剂的pKa)-(重复单元a中的光产酸基团的pKa)计

算出的值。

[0938] [表2]

抗蚀剂组合物	树脂		酸扩散控制剂		其他光产酸剂		表面活性剂		溶剂	固体成分浓度
	种类	含量	种类	含量	种类	含量	种类	含量		
R-1	A-1	94.5	Q-1	5.5	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-2	A-2	92.0	Q-2	8.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-3	A-3	89.0	Q-3	11.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-4	A-4	88.0	Q-4	12.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-5	A-5	89.0	Q-5	11.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-6	A-6	91.0	Q-6	9.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-7	A-7	88.0	Q-7	12.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-8	A-8	92.0	Q-9	8.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-9	A-9	81.0	Q-9	14.0	P-1	5.0	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-10	A-10	91.0	Q-5	9.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-11	A-11	93.0	Q-10	7.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
R-12	A-12	80.0	Q-9	20.0	-	-	-	-	PGME/r-BL =8/2	3
R-13	A-13	75.0	Q-2	25.0	-	-	-	-	PGME/r-BL =8/2	3
R-14	A-14	70.0	Q-6	25.0	P-2	5.0	-	-	PGME/r-BL =8/2	3
R-15	A-15	70.0	Q-9	25.0	P-3	5.0	-	-	PGME/r-BL =8/2	3
R-16	A-16	87.0	Q-11	12.0	-	-	W-1	1.0	EL/PGMEA =8/2	3
R-17	A-17	89.0	Q-7	10.0	-	-	W-2	1.0	EL/PGMEA =8/2	3
R-18	A-18	92.0	Q-2	8.0	-	-	-	-	EL/PGMEA =8/2	3
R-19	A-19	87.0	Q-5	13.0	-	-	-	-	EL/PGMEA =8/2	3
R-20	A-20	91.0	Q-6	9.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
r-1	A-21	97.1	Q-4	2.9	-	-	-	-	CyHx/PGMEA =7/3	3
r-2	a-1	94.3	Q-12	5.7	-	-	-	-	CyHx/PGMEA/r-BL =4.5/4.5/1	3
r-3	A-22	95.0	Q-13	5.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
r-4	A-23	85.0	Q-8	15.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
r-5	A-24	95.5	Q-4	4.5	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME =6/2/2	3
r-6	A-25	65.0	Q-7	35.0	-	-	-	-	EL/PGMEA =8/2	3

[0940] [表3]

[0941]

	抗蚀剂组合物	树脂		酸扩散控制剂		其他光产酸剂	Qp	a含量	Δpka	评价结果	
		种类	pka	种类	pka	种类				IS分辨率	LWR
实施例1	R-1	A-1	-0.56	Q-1	5.29	-	0.47	0.42	5.85	20.0	4.9
实施例2	R-2	A-2	-2.71	Q-2	4.79	-	0.47	0.53	7.50	17.5	4.5
实施例3	R-3	A-3	0.33	Q-3	7.61	-	0.74	0.42	7.28	15.0	3.9
实施例4	R-4	A-4	1.70	Q-4	2.45	-	0.55	0.47	0.75	25.0	5.1
实施例5	R-5	A-5	-0.47	Q-5	5.47	-	0.49	0.43	5.94	20.0	4.6
实施例6	R-6	A-6	-0.82	Q-6	7.10	-	0.47	0.49	7.92	17.5	4.7
实施例7	R-7	A-7	-1.07	Q-7	3.34	-	0.54	0.43	4.41	17.5	4.1
实施例8	R-8	A-8	1.54	Q-9	3.01	-	0.47	0.42	1.47	20.0	4.7
实施例9	R-9	A-9	-0.56	Q-9	3.01	P-1	0.57	0.61	3.57	15.0	3.4
实施例10	R-10	A-10	-0.56	Q-5	5.47	-	0.49	0.41	6.03	20.0	4.4
实施例11	R-11	A-11	-0.56	Q-10	3.43	-	0.49	0.44	3.99	20.0	4.4
实施例12	R-12	A-12	-2.71	Q-9	3.01	-	0.46	1.08	5.72	20.0	3.7
实施例13	R-13	A-13	1.70	Q-2	4.79	-	0.53	1.48	3.09	12.5	3.0
实施例14	R-14	A-14	0.33	Q-6	7.10	P-2	0.54	1.18	6.77	15.0	3.3
实施例15	R-15	A-15	1.70	Q-9	3.01	P-3	0.58	1.07	1.31	15.0	3.4
实施例16	R-16	A-16	-0.56	Q-11	4.79	-	0.62	0.49	5.35	17.5	4.1
实施例17	R-17	A-17	-0.56	Q-7	3.34	-	0.48	0.40	3.90	20.0	4.6
实施例18	R-18	A-18	-0.87	Q-2	4.79	-	0.47	0.53	5.66	20.0	4.2
实施例19	R-19	A-19	1.70	Q-5	5.47	-	0.61	0.41	3.77	17.5	4.2
实施例20	R-20	A-20	1.70	Q-6	7.10	-	0.54	0.43	6.24	17.5	4.5
比较例1	r-1	A-21	-0.56	Q-4	2.45	-	0.18	0.35	3.01	40	6.3
比较例2	r-2	a-1	-3.10	Q-12	0.84	-	0.16	0.73	3.94	40	5.9
比较例3	r-3	A-22	1.54	Q-13	1.60	-	0.14	0.83	0.06	>50	7.1
比较例4	r-4	A-23	1.70	Q-8	1.81	-	0.44	1.11	0.11	>50	6.7
比较例5	r-5	A-24	0.33	Q-4	2.45	-	0.48	0.20	2.12	40	5.7
比较例6	r-6	A-25	-0.56	Q-7	3.34	-	0.45	1.52	3.90	>50	7.3

[0942] 根据由表3所示的评价结果,确认到使用本发明的抗蚀剂组合物而得的图案的分辨率优异,LWR也优异。

[0943] 确认到,当Qp为0.50～1.00时,本发明的效果更高优异(实施例7、16、19、20与实施例1的比较等)。并且,确认到,当Qp为0.70～1.00时,本发明的效果更优异(实施例3与实施例2的比较等)。

[0944] 确认到,重复单元a的含量相对于抗蚀剂组合物中的总固体成分质量为0.60～1.50mmol/g时,本发明的效果更优异(实施例9、13～15与实施例7、16的比较等)。并且,确认到,重复单元a的含量相对于抗蚀剂组合物中的总固体成分质量为1.20～1.50mmol/g时,本发明的效果更优异(实施例13与实施例9、14、15的比较等)。

[0945] 确认到,当产生pKa比由式(c)表示的光产酸基团产生的酸高1.00以上的酸时,本发明的效果更优异(实施例1与实施例4的比较等)。并且,确认到,当产生pKa比由式(c)表示的光产酸基团产生的酸高7.00以上的酸时,本发明的效果更优异(实施例2、3、6与实施例1的比较等)。

[0946] 此外,确认到,当包含其他光产酸剂时,本发明的效果更优异(实施例9、14、15与实施例1的比较等)。