



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118838116 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 25

(21) 申请号 202410502699.5

(22) 申请日 2024.04.25

(30) 优先权数据

2023-071288 2023.04.25 JP

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 樋田源太郎 小林知洋 铃木贵大

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/38 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

权利要求书3页 说明书100页 附图1页

(54) 发明名称

化学增幅负型抗蚀剂组合物和图案形成方
法

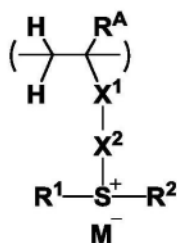
(57) 摘要

一种化学增幅负型抗蚀剂组合物和图案形成方法。[课题]提供具有高溶解对比度、优异的CDU和LWR性能的化学增幅负型抗蚀剂组合物,以及使用该组合物的图案形成方法。[解决手段]一种化学增幅负型抗蚀剂组合物,其包含(A)聚合物P和(B)交联剂X,所述聚合物P包含规定结构的通过曝光而产生酸的重复单元、规定结构的通过酸的作用发生分解而使相对于显影液的溶解性发生变化的重复单元、以及具有酚性羟基的重复单元,所述交联剂X为被选自羟甲基、烷氧基甲基和酰氧基甲基中的至少1种基团取代的、三聚氰胺化合物、甘脲化合物、脲化合物或环氧化合物。

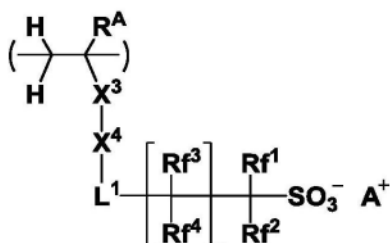
1. 一种化学增幅负型抗蚀剂组合物,其包含 (A) 聚合物P和 (B) 交联剂X,

所述聚合物P包含下述式 (A1) ~ (A4) 中任一者所示的通过曝光而产生酸的重复单元、式 (B) 所示的通过酸的作用发生分解而使相对于显影液的溶解性发生变化的重复单元、以及下述式 (C) 所示的具有酚性羟基的重复单元,

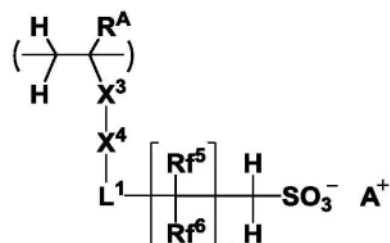
所述交联剂X为被选自羟甲基、烷氧基甲基和酰氧基甲基中的至少1种基团取代的、三聚氰胺化合物、甘脲化合物、脲化合物或环氧化合物,



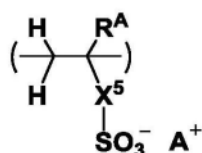
(A1)



(A2)



(A3)



(A4)

式中, R^A 各自独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基;

X^1 为单键或亚苯基;

X^2 为 $^*\text{-C(=O)-O-X}^{21}$ 、 $^*\text{-C(=O)-NH-X}^{21}$ 或 $^*\text{-O-X}^{21}$; X^{21} 为碳原子数1~6的脂肪族亚烷基、亚苯基、或者将它们组合而得到的二价基团,任选包含羰基、酯键、醚键或羟基;

X^3 各自独立地为单键、亚苯基、亚萘基或 $^*\text{-C(=O)-O-X}^{31}$, X^{31} 为碳原子数1~10的脂肪族亚烷基、亚苯基或亚萘基,该脂肪族亚烷基任选包含选自羟基、醚键、酯键和内酯环中的至少1种;

X^4 各自独立地为单键或 $^*\text{-X}^{41}\text{-C(=O)-O-}$, X^{41} 为任选包含杂原子的碳原子数1~20的亚烷基;

X^5 为单键、亚甲基、亚乙基、亚苯基、氟化亚苯基、被三氟甲基取代的亚苯基、 $^*\text{-C(=O)-O-X}^{51}$ 、 $^*\text{-C(=O)-N(H)-X}^{51}$ 或 $^*\text{-O-X}^{51}$; X^{51} 为碳原子数1~6的脂肪族亚烷基、亚苯基、氟化亚苯基、或者被三氟甲基取代的亚苯基,任选包含羰基、酯键、醚键或羟基;

*表示与主链的碳原子连接的键;

R^1 和 R^2 各自独立地为任选包含杂原子的碳原子数1~20的烃基,另外, R^1 与 R^2 任选相互键合并与它们所键合的硫原子一同形成环;

L^1 为单键、醚键、酯键、羰基、磺酸酯键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键;

Rf^1 和 Rf^2 各自独立地为氟原子或碳原子数1~6的氟化饱和烃基;

Rf^3 和 Rf^4 各自独立地为氢原子、氟原子或碳原子数1~6的氟化饱和烃基;

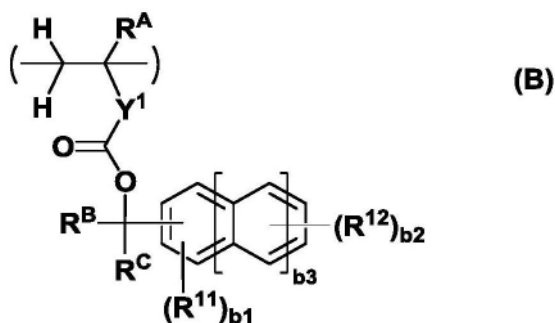
Rf^5 和 Rf^6 各自独立地为氢原子、氟原子或碳原子数1~6的氟化饱和烃基,其中,全部 Rf^5

和 R^6 不同时为氢原子；

M^- 为非亲核性抗衡离子；

A^+ 为镧阳离子；

a为0~3的整数，



式(B)中, R^A 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

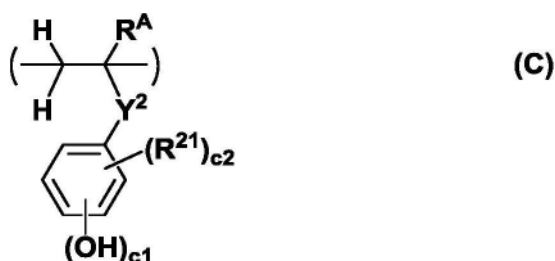
Y^1 为单键、亚苯基、亚萘基或 $*-C(=O)-O-Y^{11}-$, Y^{11} 为碳原子数1~20的脂肪族亚烷基、亚苯基或亚萘基,该亚烷基任选包含选自羟基、醚键、酯键和内酯环中的至少1种,*表示与主链的碳原子连接的键；

R^B 和 R^C 各自独立地为任选包含杂原子的碳原子数1~10的烷基, R^B 与 R^C 任选相互键合并与它们所键合的碳原子一同形成环；

R^{11} 为氟原子、碳原子数1~5的氟化饱和烷基或碳原子数1~5的氟化饱和烷氧基；

R^{12} 为任选包含杂原子的碳原子数1~10的烷基；

b_1 为0~2的整数； b_2 为0~5的整数； b_3 为0~2的整数，



式(C)中, R^A 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

Y^2 为单键或 $*-C(=O)-O-$, *表示与主链的碳原子连接的键；

R^{21} 为卤素原子、氰基、任选包含杂原子的碳原子数1~20的烷基、任选包含杂原子的碳原子数1~20的烷氧基、任选包含杂原子的碳原子数2~20的烷基羰基、任选包含杂原子的碳原子数2~20的烷基羰氧基、或者任选包含杂原子的碳原子数2~20的烷氧基羰基；

c_1 为1~4的整数； c_2 为0~4的整数；其中, $1 \leq c_1 + c_2 \leq 5$ 。

2. 根据权利要求1所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物,其中, b_1 为1或2。

3. 根据权利要求1所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物,其中,聚合物P还含有包含内酯环的重复单元。

4. 根据权利要求1所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物,其还包含下述式(Q1)或(Q2)所示的镧盐型猝灭剂,



(Q1)



(Q2)

式中, R^{31} 为氢原子或任选包含杂原子的碳原子数 1 ~ 40 的烃基, 不包括与磺基的 α 位碳原子键合的氢原子被氟原子或氟烷基取代的基团;

R^{32} 为氢原子或任选包含杂原子的碳原子数 1 ~ 40 的烃基;

Mq^+ 为鎇阳离子。

5. 根据权利要求 1 所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物, 其还包含有机溶剂。

6. 根据权利要求 1 所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物, 其还包含表面活性剂。

7. 一种图案形成方法, 其包括如下工序:

使用权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物, 在基板上形成抗蚀膜的工序;

利用高能射线对所述抗蚀膜进行曝光的工序; 以及

使用包含有机溶剂的显影液, 对所述曝光后的抗蚀膜进行显影的工序。

8. 根据权利要求 7 所述的图案形成方法, 其包括在曝光后且显影前将抗蚀膜加热的工序。

化学增幅负型抗蚀剂组合物和图案形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学增幅负型抗蚀剂组合物和图案形成方法。

背景技术

[0002] 随着LSI的高集成化和高速度化,正在快速进行图案规则的微细化。这是因为:5G的高速通信和人工智能(AI)逐渐普及,需要用于对其进行处理的高性能设备。作为最先进的微细化技术,利用波长13.5nm的极紫外(EUV)光刻法来进行5nm节点的设备的量产。进而,在下一代的3nm节点设备、再下一代的2nm节点设备中,正在进行使用EUV光刻法的研究。

[0003] 在进行微细化的同时,由酸扩散导致的图像模糊成为问题。为了确保加工尺寸为45nm以下的微细图案中的分辨率,不仅要提高以往提出的溶解对比度,还提出了控制酸扩散是重要的(非专利文献1)。然而,化学增幅抗蚀剂组合物通过酸的扩散来提高灵敏度和对比度,因此,若想要降低曝光后烘烤(PEB)温度或缩短时间而将酸扩散抑制至极限,则灵敏度和对比度显著降低。

[0004] 形成间距比波长更狭窄的图案时,使用干涉曝光是有效的。尤其是,通过X方向的线与Y方向的线的高对比度的光干涉而产生高对比度的黑点。通过将其与负型抗蚀剂组合物加以组合,能够形成尺寸均匀性(CDU)优异的孔图案(非专利文献2)。非专利文献2中使用负型抗蚀剂组合物,所述负型抗蚀剂组合物使用通过酸而使聚合物之间发生反应的交联剂。这种化学增幅负型抗蚀剂组合物存在由前述酸扩散导致的图像模糊问题所引起的图案倒塌、CDU和线宽粗糙度(LWR)劣化的问题。

[0005] 此处,通过有机溶剂显影来制作负型图案是一直以来使用的方法。环化橡胶系的抗蚀剂组合物将二甲苯等用作显影液,聚叔丁氧基羰氧基苯乙烯基质的初始化学增幅抗蚀剂组合物将茴香醚用作显影液而得到负型图案(非专利文献3)。

[0006] 使用将羧基被酸不稳定基团置换的聚甲基丙烯酸酯作为基础聚合物的化学增幅抗蚀剂组合物,通过基于ArF准分子激光的曝光和有机溶剂显影,能够形成负型图案(专利文献1)。该有机溶剂显影工艺与使用NA超过1的光学体系进行的液浸曝光、双重图案化(double patterning)组合使用,被用于20nm节点之后的设备制造。

[0007] 近年来,由于光掩模技术的发展,正在开发面向EUV光刻的光亮掩模(bright mask),为了形成孔图案,对于光学图像而言有利的负型抗蚀剂组合物的需求正在提高。

[0008] 另外,在通过EUV光刻来形成孤立图案、柱图案的情况下,负型图案也是有利的。在该情况下,掩模的遮光部分的比例变高,因此,存在不易受到空白掩模中的缺陷影响这一优点。

[0009] 有机溶剂显影与碱水溶液显影相比溶胀少,由此,有时CDU、LWR优异。然而,与碱水溶液显影相比溶解对比度低,因此,存在分辨率低的问题。需要开发出在有机溶剂显影中也保持分辨率且提高溶解对比度的抗蚀剂。

[0010] 而且,为了抑制前述酸扩散,提出了一种包含聚合物的碱水溶液显影用正型抗蚀剂组合物,所述聚合物包含源自具有聚合性不饱和键的磺酸的鎓盐的重复单元(专利文献

1)。这种所谓的聚合物键合型产酸剂通过曝光而产生聚合物型的磺酸,因此,具有酸扩散非常短的特征。另外,通过提高产酸剂的比率,从而也能够提高灵敏度。对于作为添加剂的产酸剂而言,若增加添加量,则实现高灵敏度化,但在该情况下,酸扩散距离也成比例地增大。由于酸会不均匀地扩散,因此,若酸扩散增大,则LWR、CDU发生劣化。在灵敏度、LWR和CDU的平衡方面,可以说聚合物键合型产酸剂具有高能力。

[0011] 但是,前述聚合物键合型产酸剂为高分子,因此,相对于有机溶剂显影用显影液而言的溶解性极低,难以用于有机溶剂显影用负型抗蚀剂组合物。为了导入至有机溶剂显影用负型抗蚀剂组合物中,需要开发出对于显影用有机溶剂显示充分溶解性的聚合物键合型产酸剂。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特许第4425776号公报

[0015] 非专利文献

[0016] 非专利文献1:Proc.SPIE Vol.5377,p.255(2004)

[0017] 非专利文献2:IEEE IEDM Tech.Digest 61(1996)

[0018] 非专利文献3:Proc.SPIE Vol.7274,p.72740N(2009)

发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] 期望开发出显示高溶解对比度和高分辨率、具有良好的CDU和LWR性能的有机溶剂显影用负型抗蚀剂组合物。另外,期望开发出应用与通常的产酸剂相比对有机溶剂显示高溶解性的聚合物键合型产酸剂而得到的有机溶剂显影用负型抗蚀剂组合物。

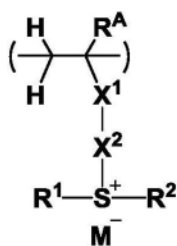
[0021] 本发明是鉴于前述情况而进行的,其目的在于,提供具有高溶解对比度和优异的CDU和LWR性能的化学增幅负型抗蚀剂组合物、以及使用该组合物的图案形成方法。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 本发明人等为了实现前述目的而反复进行深入研究,结果发现:通过使用包含在侧链具有辅助溶解性的酸不稳定基团的重复单元的聚合物作为聚合物键合型产酸剂,且使用交联剂,从而能够得到对比度高、分辨率优异、未曝光部不产生残渣、LWR和CDU性能提高的化学增幅负型抗蚀剂组合物,从而完成了本发明。

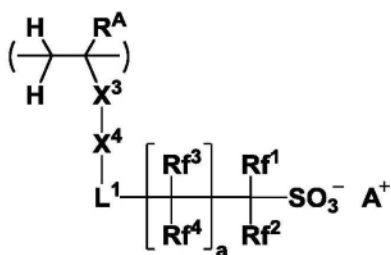
[0024] 即,本发明提供下述化学增幅负型抗蚀剂组合物和图案形成方法。

[0025] 1.一种化学增幅负型抗蚀剂组合物,其包含(A)聚合物P和(B)交联剂X,所述聚合物P包含下述式(A1)~(A4)中任一者所示的通过曝光而产生酸的重复单元、式(B)所示的通过酸的作用发生分解而使相对于显影液的溶解性发生变化的重复单元、以及下述式(C)所示的具有酚性羟基的重复单元,所述交联剂X为被选自羟甲基、烷氧基甲基和酰氧基甲基中的至少1种基团取代的、三聚氰胺化合物、甘脲化合物、脲化合物或环氧化合物。

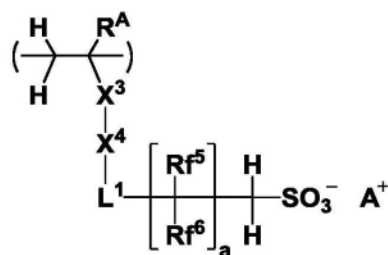


[0026]

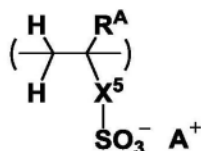
(A1)



(A2)



(A3)



(A4)

[0027] (式中, R^A 各自独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0028] X^1 为单键或亚苯基。

[0029] X^2 为 $^*\text{-C(=O)-O-X}^{21}$ 、 $^*\text{-C(=O)-NH-X}^{21}$ 或 $^*\text{-O-X}^{21}$ 。 X^{21} 为碳原子数1~6的脂肪族亚烷基、亚苯基、或者将它们组合而得到的二价基团,任选包含羰基、酯键、醚键或羟基。

[0030] X^3 各自独立地为单键、亚苯基、亚萘基或 $^*\text{-C(=O)-O-X}^{31}$ 。 X^{31} 为碳原子数1~10的脂肪族亚烷基、亚苯基或亚萘基,该脂肪族亚烷基任选包含选自羟基、醚键、酯键和内酯环中的至少1种。

[0031] X^4 各自独立地为单键或 $^*\text{-X}^{41}\text{-C(=O)-O-}$ 。 X^{41} 为任选包含杂原子的碳原子数1~20的亚烷基。

[0032] X^5 为单键、亚甲基、亚乙基、亚苯基、氟化亚苯基、被三氟甲基取代的亚苯基、 $^*\text{-C(=O)-O-X}^{51}$ 、 $^*\text{-C(=O)-N(H)-X}^{51}$ 或 $^*\text{-O-X}^{51}$ 。 X^{51} 为碳原子数1~6的脂肪族亚烷基、亚苯基、氟化亚苯基、或者被三氟甲基取代的亚苯基,任选包含羰基、酯键、醚键或羟基。

[0033] *表示与主链的碳原子连接的键。

[0034] R^1 和 R^2 各自独立地为任选包含杂原子的碳原子数1~20的烷基。另外, R^1 与 R^2 任选相互键合并与它们所键合的硫原子一同形成环。

[0035] L^1 为单键、醚键、酯键、羰基、磺酸酯键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键。

[0036] Rf^1 和 Rf^2 各自独立地为氟原子或碳原子数1~6的氟化饱和烷基。

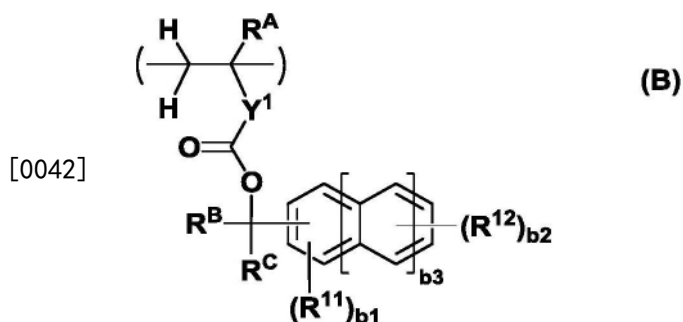
[0037] Rf^3 和 Rf^4 各自独立地为氢原子、氟原子或碳原子数1~6的氟化饱和烷基。

[0038] Rf^5 和 Rf^6 各自独立地为氢原子、氟原子或碳原子数1~6的氟化饱和烷基。其中,全部 Rf^5 和 Rf^6 不同时为氢原子。

[0039] M^- 为非亲核性抗衡离子。

[0040] A^+ 为鎇阳离子。

[0041] a为0~3的整数。)



[0043] (式中, R^A 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

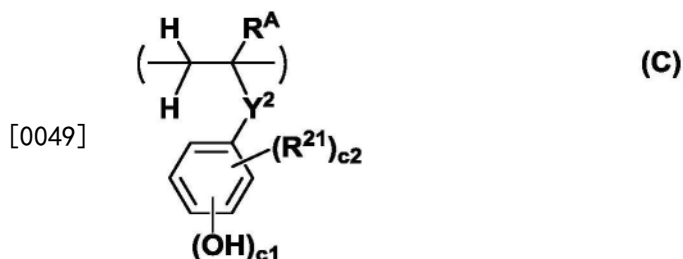
[0044] Y^1 为单键、亚苯基、亚萘基或 $*-C(=O)-O-Y^{11}-$ 。 Y^{11} 为碳原子数 1~20 的脂肪族亚烷基、亚苯基或亚萘基, 该亚烷基任选包含选自羟基、醚键、酯键和内酯环中的至少 1 种。 $*$ 表示与主链的碳原子连接的键。

[0045] R^B 和 R^C 各自独立地为任选包含杂原子的碳原子数 1~10 的烃基, R^B 与 R^C 任选相互键合并与它们所键合的碳原子一同形成环。

[0046] R^{11} 为氟原子、碳原子数 1~5 的氟化饱和烃基或碳原子数 1~5 的氟化饱和烃氧基。

[0047] R^{12} 为任选包含杂原子的碳原子数 1~10 的烃基。

[0048] b_1 为 0~2 的整数。 b_2 为 0~5 的整数。 b_3 为 0~2 的整数。)



[0050] (式中, R^A 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0051] Y^2 为单键或 $*-C(=O)-O-$ 。 $*$ 表示与主链的碳原子连接的键。

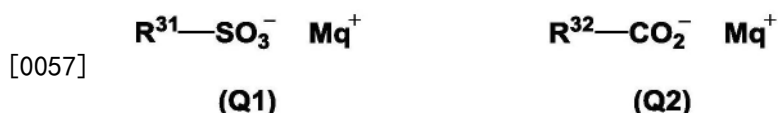
[0052] R^{21} 为卤素原子、氰基、任选包含杂原子的碳原子数 1~20 的烃基、任选包含杂原子的碳原子数 1~20 的烃氧基、任选包含杂原子的碳原子数 2~20 的烃基羰基、任选包含杂原子的碳原子数 2~20 的烃基羰氧基、或者任选包含杂原子的碳原子数 2~20 的烃氧基羰基。

[0053] c_1 为 1~4 的整数。 c_2 为 0~4 的整数。其中, $1 \leq c_1 + c_2 \leq 5$ 。)

[0054] 2. 根据 1 所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物, 其中, b_1 为 1 或 2。

[0055] 3. 根据 1 或 2 所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物, 其中, 聚合物 P 还含有包含内酯环的重复单元。

[0056] 4. 根据 1~3 中任一项所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物, 其还包含下述式 (Q1) 或 (Q2) 所示的鎇盐型猝灭剂。



[0058] (式中, R^{31} 为氢原子或任选包含杂原子的碳原子数 1~40 的烃基, 不包括与磺基的 α 位碳原子键合的氢原子被氟原子或氟烷基取代的基团。

[0059] R^{32} 为氢原子或任选包含杂原子的碳原子数 1~40 的烃基。

[0060] Mq^+ 为鎇阳离子。)

[0061] 5.根据1~4中任一项所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物,其还包含有机溶剂。

[0062] 6.根据1~5中任一项所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物,其还包含表面活性剂。

[0063] 7.一种图案形成方法,其包括如下工序:使用1~6中任一项所述的化学增幅负型抗蚀剂组合物,在基板上形成抗蚀膜的工序;利用高能量射线对前述抗蚀膜进行曝光的工序;以及使用包含有机溶剂的显影液,对前述曝光后的抗蚀膜进行显影的工序。

[0064] 8.根据7所述的图案形成方法,其包括在曝光后且显影前将抗蚀膜加热的工序。

[0065] 发明的效果

[0066] 包含式(B)所示的具有酸不稳定基团的重复单元的聚合物键合型产酸剂显示高的溶剂溶解性,未曝光部在显影后也不产生残渣。另外,由于其呈现低酸扩散性,因此,具有高的溶解对比度、LWR和CDU性能。并且,通过在组合物中包含交联剂,从而在曝光部因由产酸剂产生的酸而使聚合物链彼此发生交联,实现曝光部的高分子量化,进而形成酸扩散长度短的产酸剂。另外,由于未曝光部与曝光部的溶解速度差变大,因此,能够得到高的溶解对比度,能够得到矩形性高、LWR小、CDU得以提高的图案。

附图说明

[0067] 图1为实施例3-17和比较例3-7的抗蚀膜的对比度曲线。

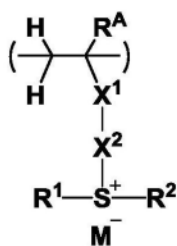
具体实施方式

[0068] [化学增幅抗蚀剂组合物]

[0069] 本发明的化学增幅抗蚀剂组合物包含(A)聚合物P和(B)交联剂X,所述聚合物P包含通过曝光而产生酸的重复单元、通过酸的作用发生分解而使相对于显影液的溶解性发生变化的重复单元、以及具有酚性羟基的重复单元,所述交联剂X为被选自羟甲基、烷氧基甲基和酰氧基甲基中的至少1种基团取代的、三聚氰胺化合物、甘脲化合物、脲化合物或环氧化合物。

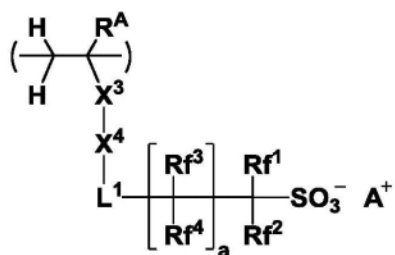
[0070] [(A) 聚合物P]

[0071] (A)成分的聚合物P作为基础聚合物而发挥功能。聚合物P中包含的通过曝光而产生酸的重复单元为下述式(A1)所示的重复单元(以下也称为重复单元A1)、下述式(A2)所示的重复单元(以下也称为重复单元A2)、下述式(A3)所示的重复单元(以下也称为重复单元A3)或下述式(A4)所示的重复单元(以下也称为重复单元A4)。

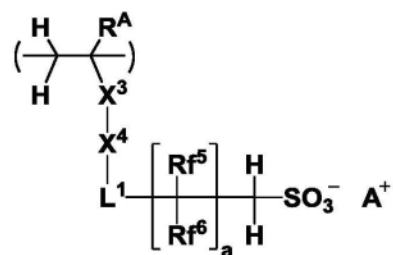


[0072]

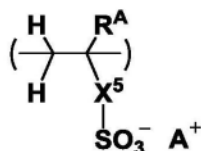
(A1)



(A2)



(A3)

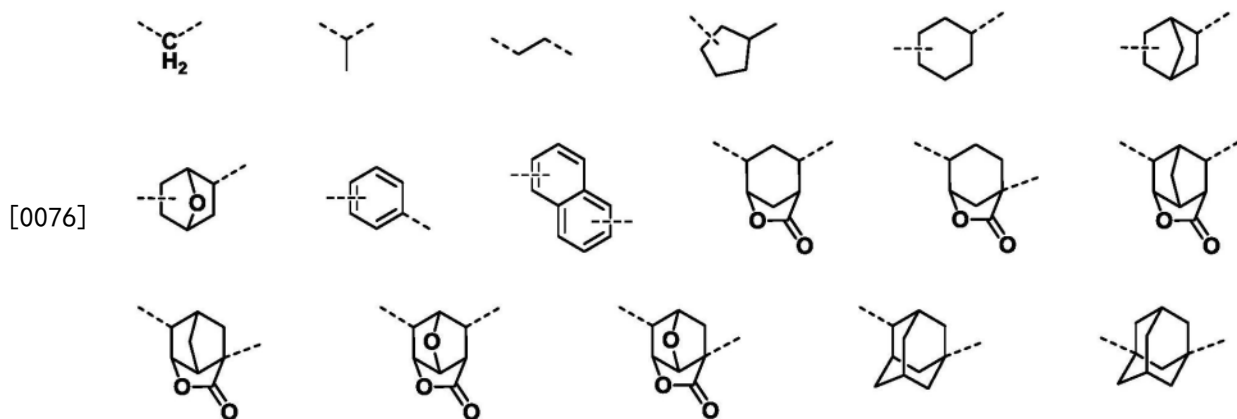


(A4)

[0073] 式(A1)~(A4)中, R^A 各自独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 X^1 为单键或亚苯基。 X^2 为 $^*\text{-C(=O)-O-X}^{21}-$ 、 $^*\text{-C(=O)-NH-X}^{21}-$ 或 $^*\text{-O-X}^{21}-$ 。 X^{21} 为碳原子数1~6的脂肪族亚烷基、亚苯基、或者将它们组合而得到的二价基团,任选包含羰基、酯键、醚键或羟基。 X^3 各自独立地为单键、亚苯基、亚萘基或 $^*\text{-C(=O)-O-X}^{31}-$ 。 X^{31} 为碳原子数1~10的脂肪族亚烷基、亚苯基或亚萘基,该脂肪族亚烷基任选包含选自羟基、醚键、酯键和内酯环中的至少1种。 X^4 各自独立地为单键或 $^*\text{-X}^{41}-\text{C(=O)-O-}$ 。 X^{41} 为任选包含杂原子的碳原子数1~20的亚烷基。 X^5 为单键、亚甲基、亚乙基、亚苯基、氟化亚苯基、被三氟甲基取代的亚苯基、 $^*\text{-C(=O)-O-X}^{51}-$ 、 $^*\text{-C(=O)-N(H)-X}^{51}-$ 或 $^*\text{-O-X}^{51}-$ 。 X^{51} 为碳原子数1~6的脂肪族亚烷基、亚苯基、氟化亚苯基、或者被三氟甲基取代的亚苯基,任选包含羰基、酯键、醚键或羟基。*表示与主链的碳原子连接的键。

[0074] X^{21} 、 X^{31} 和 X^{51} 所示的脂肪族亚烷基可以为直链状、支链状、环状中的任一者,作为其具体例,可列举出甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,1-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-2,3-二基、丁烷-1,4-二基、1,1-二甲基乙烷-1,2-二基、戊烷-1,5-二基、2-甲基丁烷-1,2-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基等碳原子数1~20的烷烃二基;环丙烷二基、环丁烷-1,1-二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基等碳原子数3~20的环烷烃二基;金刚烷二基、降冰片烷二基等碳原子数4~20的多环式饱和亚烷基;以及将它们组合而得到的二价基团等。

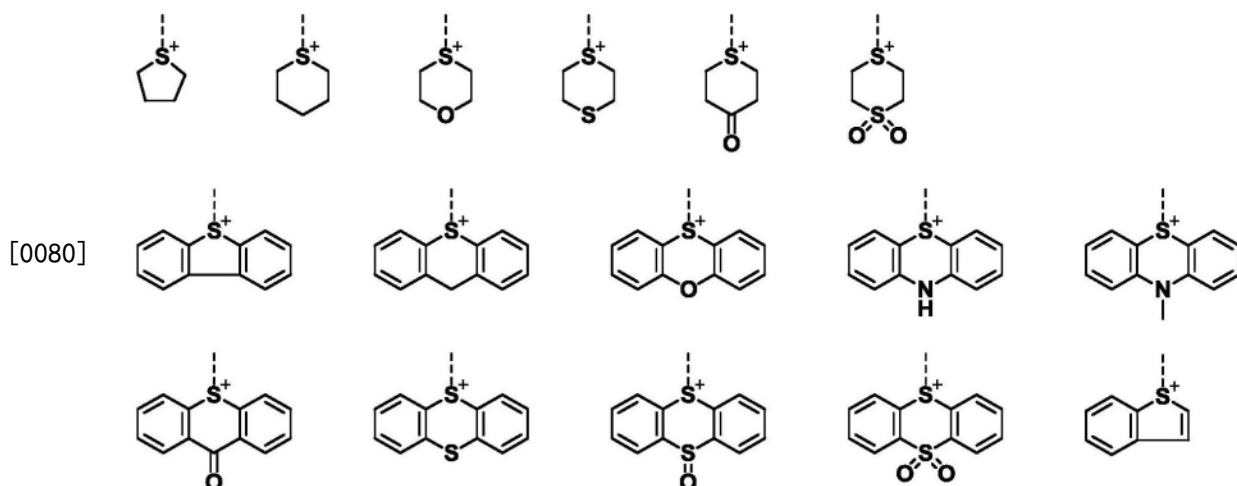
[0075] X^{41} 所示的亚烷基可以饱和也可以不饱和,可以为直链状、支链状、环状中的任一者。作为其具体例,可列举出以下示出的基团,但不限于它们。



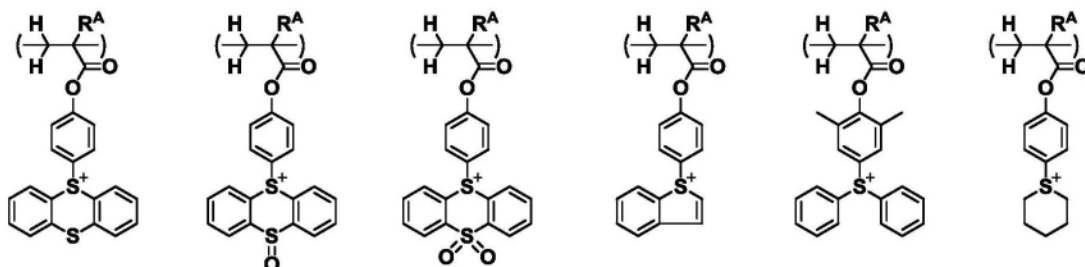
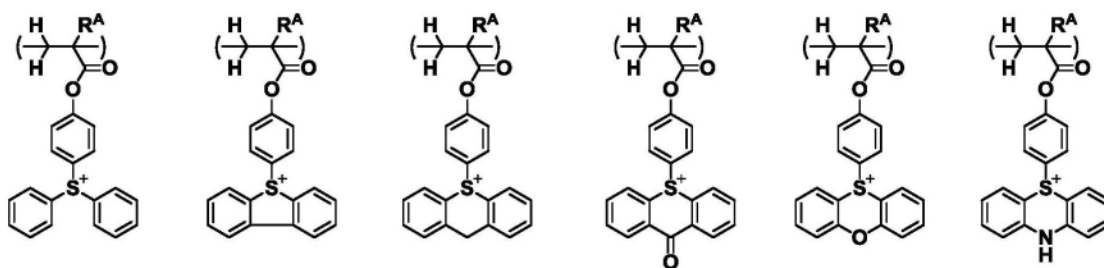
[0077] (式中,虚线为连接键。)

[0078] 式(A1)中, R^1 和 R^2 各自独立地为任选包含杂原子的碳原子数1~20的烃基。前述烃基可以饱和也可以不饱和,可以为直链状、支链状、环状中的任一者。作为其具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基等碳原子数1~20的烷基;环丙基、环戊基、环己基、环丙基甲基、4-甲基环己基、环己基甲基、降冰片基、金刚烷基等碳原子数3~20的环式饱和烃基;乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳原子数2~20的烯基;环己烯基等碳原子数3~20的环式不饱和烃基;苯基、萘基、噻吩基等碳原子数6~20的芳基;苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等碳原子数7~20的芳烷基;将它们组合而得到的基团等,优选为芳基。另外,前述烃基的一部分或全部氢原子任选被包含氧原子、硫原子、氮原子、卤素原子等杂原子的基团取代,前述烃基的一部分- CH_2 -任选被包含氧原子、硫原子、氮原子等杂原子的基团取代,其结果,可以包含羟基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、羰基、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环、羧酸酐($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$)、卤代烷基等。

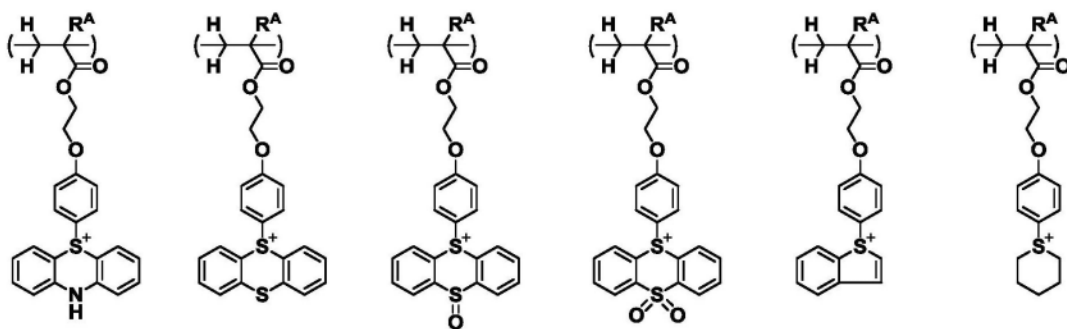
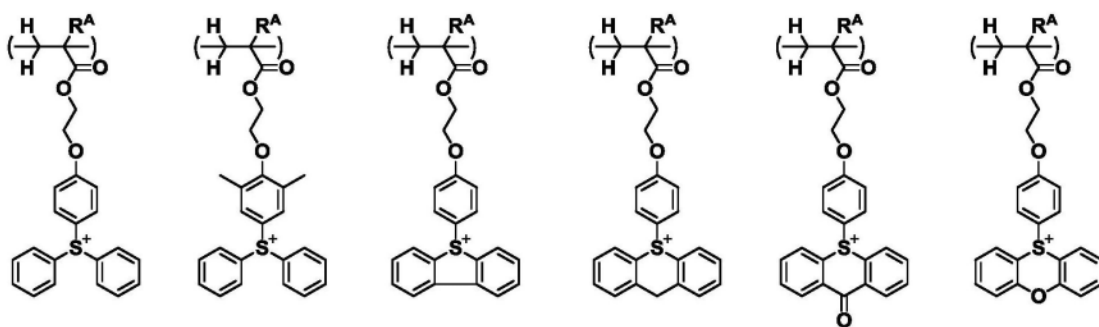
[0079] 另外, R^1 与 R^2 任选相互键合并与它们所键合的硫原子一同形成环。具体而言,可列举出下述式所示的基团等。需要说明的是,下述式中,虚线表示与 X^2 连接的键。

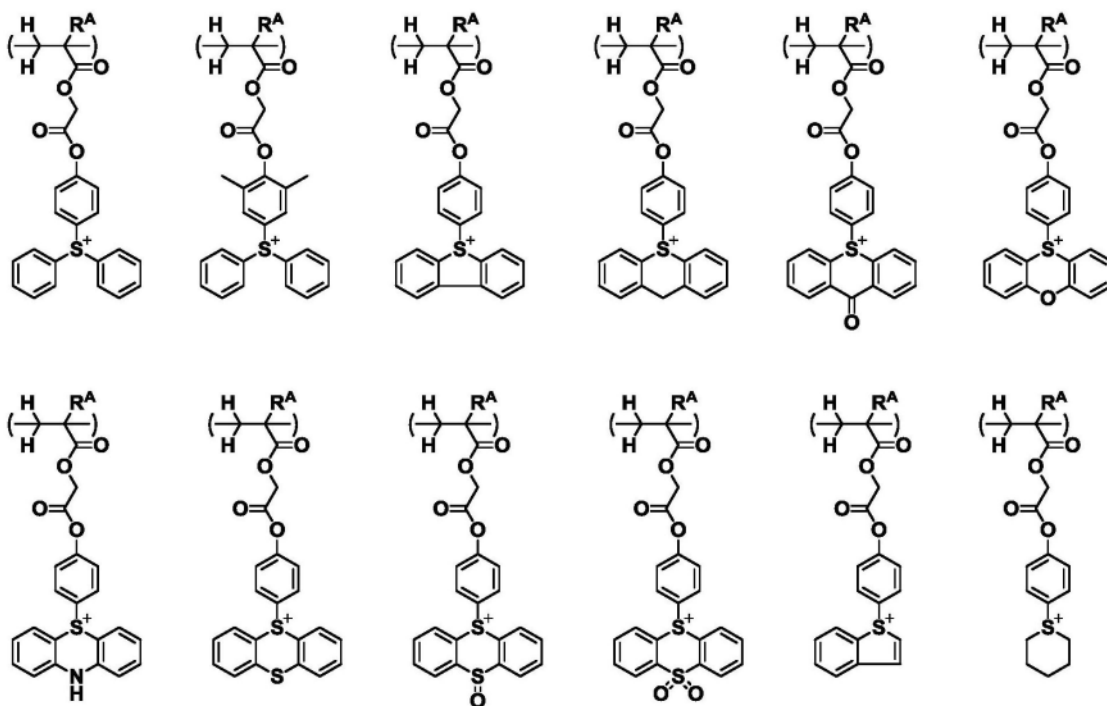


[0081] 作为重复单元A1的阳离子的具体例,可列举出以下示出的例子,但不限于它们。需要说明的是,下述式中, R^A 与上述相同。

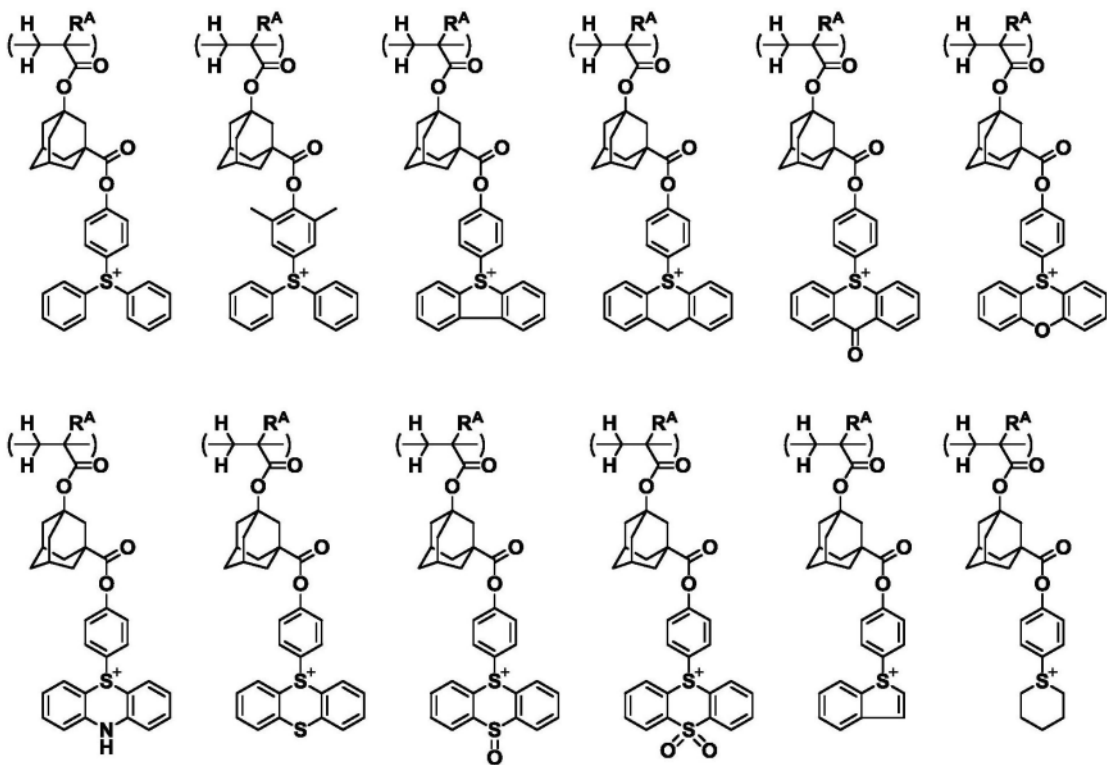


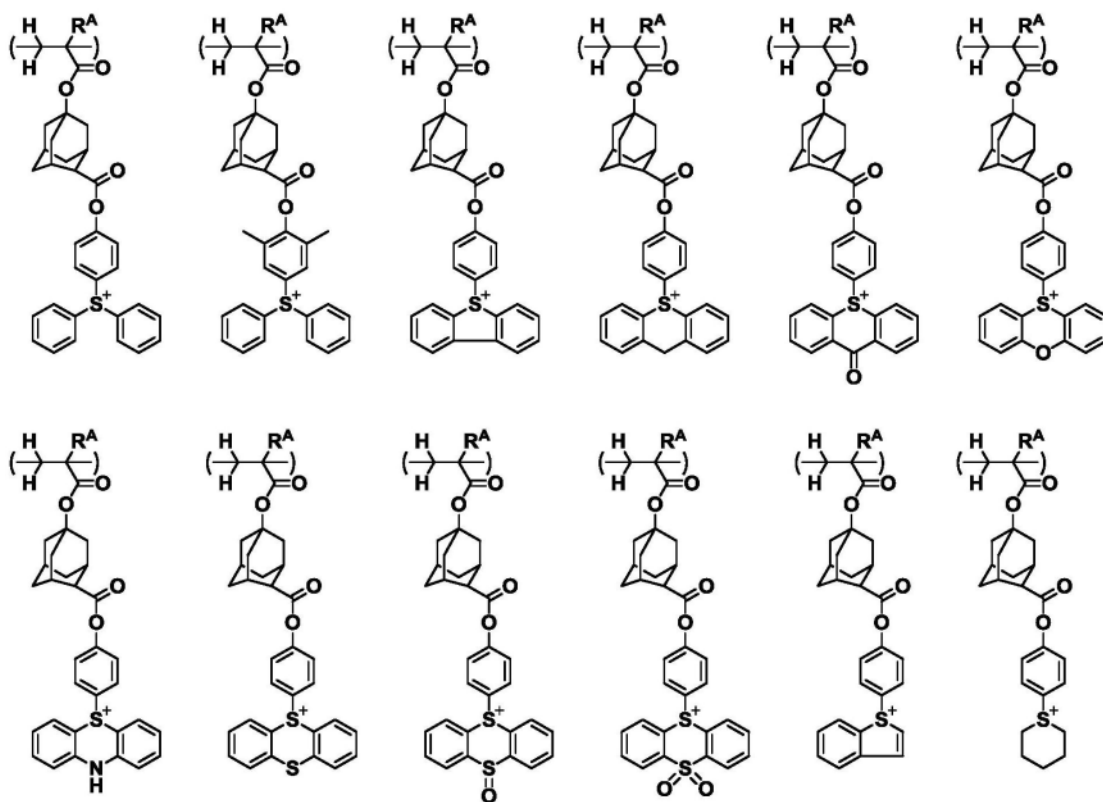
[0082]



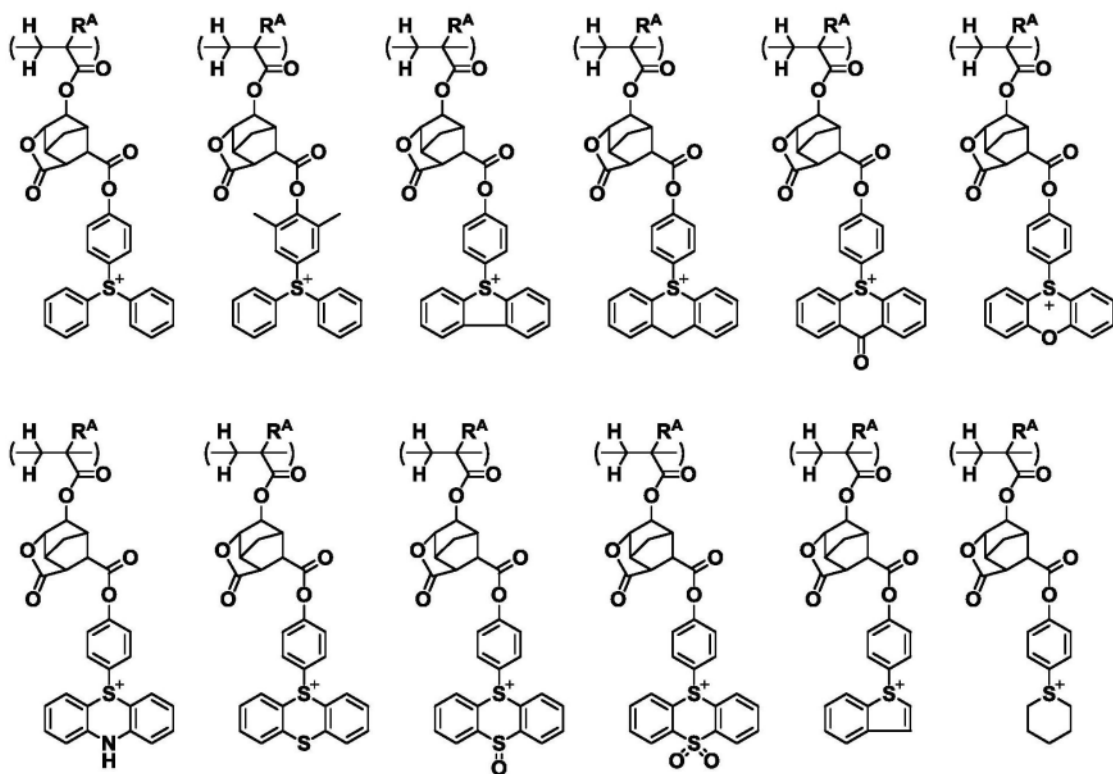


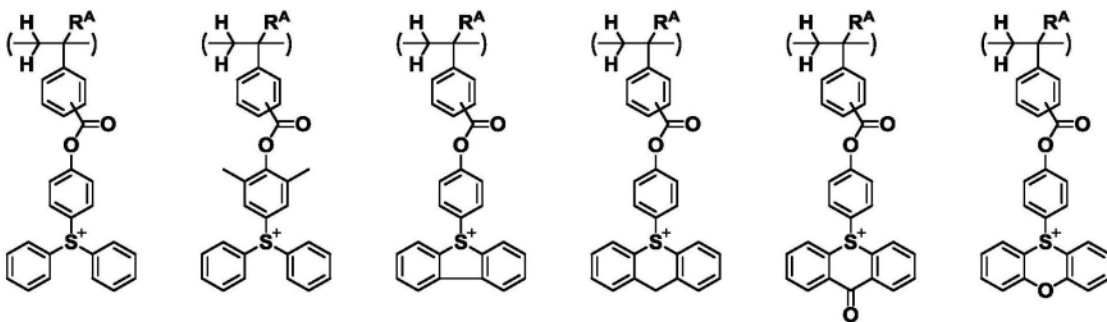
[0083]



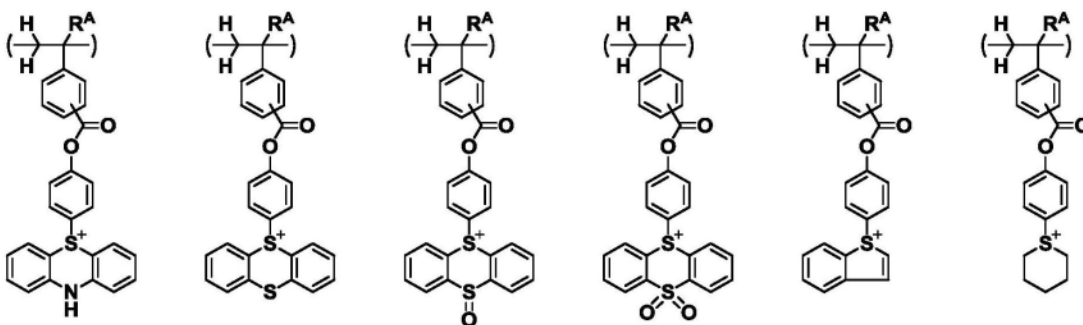


[0084]



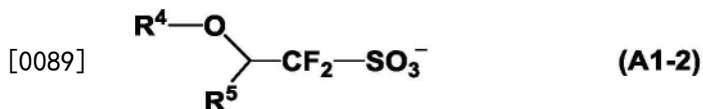
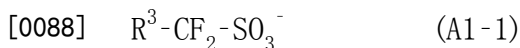


[0085]



[0086] 式(A1)中, M 为非亲核性抗衡离子。作为前述非亲核性抗衡离子的具体例,可列举出氯化物离子、溴化物离子等卤化物离子;三氟甲磺酸盐离子、1,1,1-三氟乙磺酸盐离子、九氟丁磺酸盐离子等氟烷基磺酸盐离子;甲苯磺酸盐离子、苯磺酸盐离子、4-氟苯磺酸盐离子、1,2,3,4,5-五氟苯磺酸盐离子等芳基磺酸盐离子;甲磺酸盐离子、丁磺酸盐离子等烷基磺酸盐离子;双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺离子、双(全氟乙基磺酰基)酰亚胺离子、双(全氟丁基磺酰基)酰亚胺离子等酰亚胺离子;三(三氟甲基磺酰基)甲基化物离子、三(全氟乙基磺酰基)甲基化物离子等甲基化物离子等。

[0087] 进而,作为前述非亲核性抗衡离子,可列举出下述式(A1-1)所示的 α 位被氟原子取代的磺酸阴离子和下述式(A1-2)所示的 α 位被氟原子取代、 β 位被三氟甲基取代的磺酸阴离子。



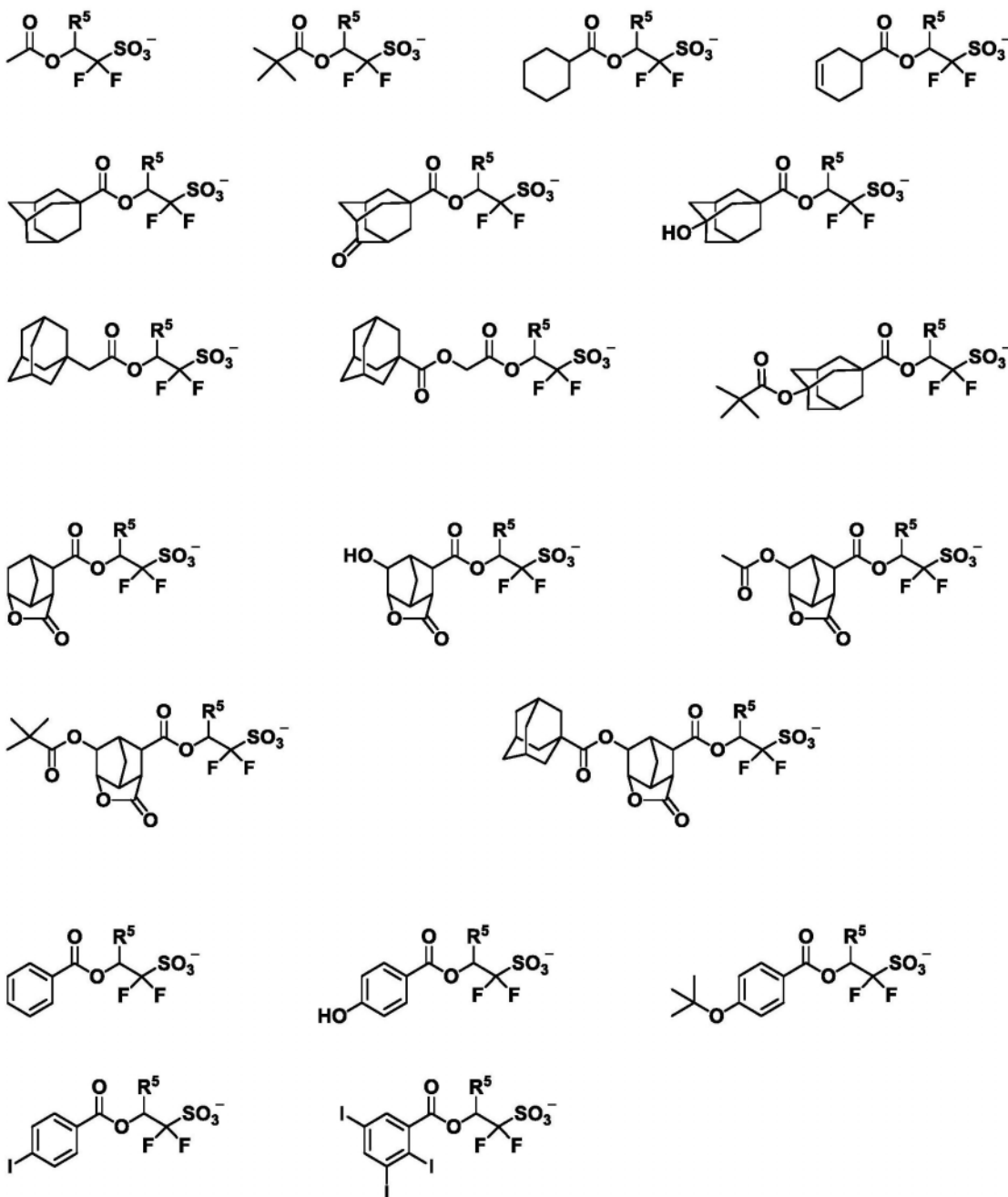
[0090] 式(A1-1)中, R^3 为氢原子、碳原子数1~30的烃基、碳原子数2~30的烃基羰氧基或碳原子数2~30的烃氧基羰基,任选包含卤素原子、醚键、酯键、羰基或内酯环。前述烃基、以及烃基羰氧基和烃氧基羰基的烃基部可以饱和也可以不饱和,可以为直链状、支链状、环状中的任一者。作为其具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、2-乙基己基、壬基、十一烷基、十三烷基、十五烷基、十七烷基、二十烷基等碳原子数1~30的烷基;环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、1-金刚烷基甲基、降冰片基、降冰片基甲基、三环癸基、四环十二烷基、四环十二烷基甲基、二环己基甲基等碳原子数3~30的环式饱和烃基;烯丙基、3-环己烯基等碳原子数2~30的不饱和脂肪族烃基;苯基、1-萘基、2-萘基等碳原子数6~30的芳基;苄基、二苯基甲基等碳原子数7~30的芳烷基;将它们组合而得到的基团等。这些之中,作为 R^3 ,优选为脂肪族基团。另外,

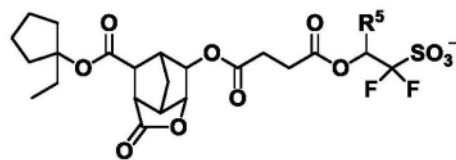
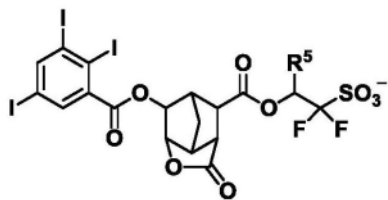
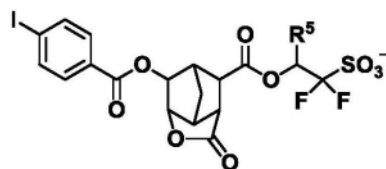
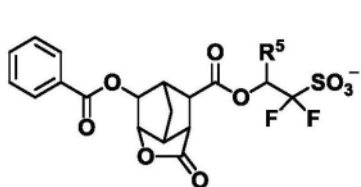
前述烃基的一部分或全部氢原子任选被包含氧原子、硫原子、氮原子、卤素原子等杂原子的基团取代,前述烃基的一部分-CH₂-任选被包含氧原子、硫原子、氮原子等杂原子的基团取代,其结果,可以包含羟基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、羰基、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、卤代烷基等。作为包含杂原子的烃基,可列举出四氢呋喃基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲硫基甲基、乙酰胺甲基、三氟乙基、(2-甲氧基乙氧基)甲基、乙酰氧基甲基、2-羧基-1-环己基、2-氧代丙基、4-氧代-1-金刚烷基、3-氧代环己基等。

[0091] 式(A1-2)中,R⁴为氢原子、碳原子数1~30的烃基或碳原子数2~30的烃基羰基,任选包含卤素原子、醚键、酯键、羰基或内酯环。R⁵为氢原子、氟原子或碳原子数1~6的氟化饱和烃基。前述烃基和烃基羰基的烃基部可以饱和也可以不饱和,可以为直链状、支链状、环状中的任一者。作为其具体例,可列举出与作为式(A1-1)中的R³所示的烃基而例示出的基团相同的基团。作为R⁵,优选为三氟甲基。

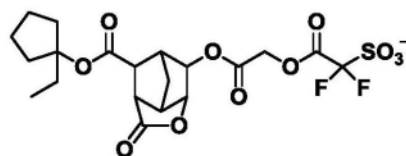
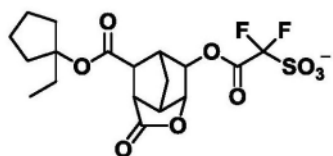
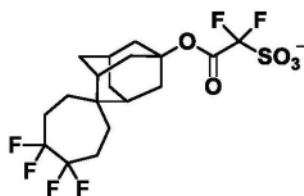
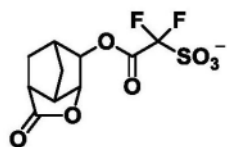
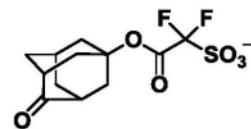
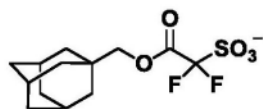
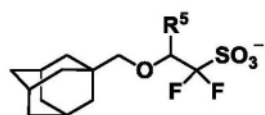
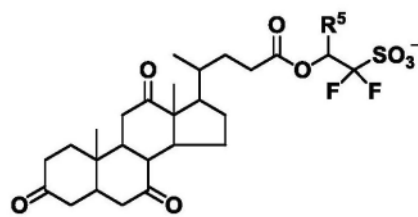
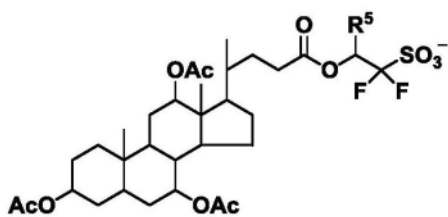
[0092] 作为式(A1-1)或(A1-2)所示的磺酸阴离子的具体例,可列举出以下示出的磺酸阴离子,但不限于它们。需要说明的是,下述式中,R⁵与前述相同,Ac为乙酰基。

[0093]

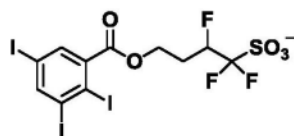
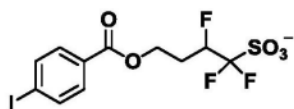
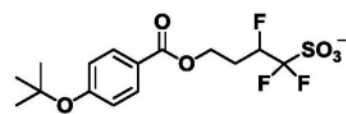
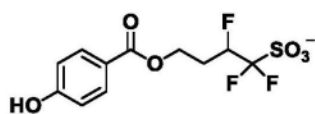
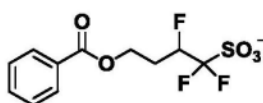
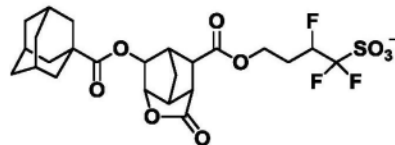
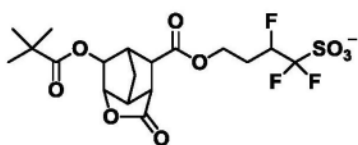
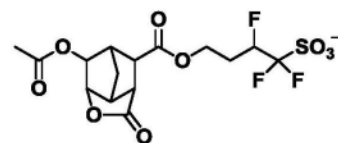
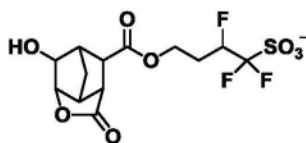
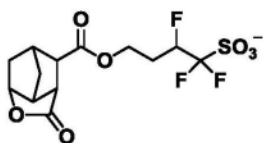
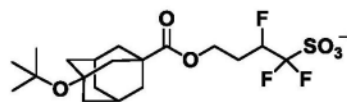
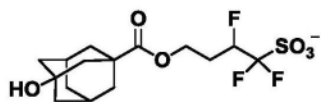
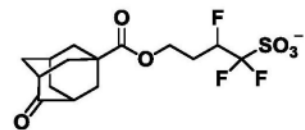
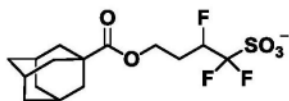
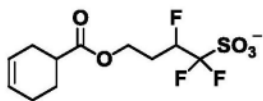
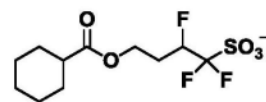
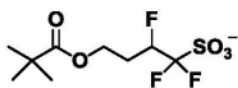
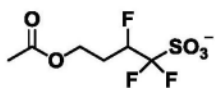


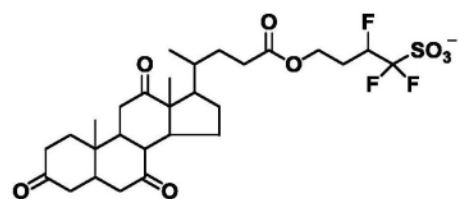
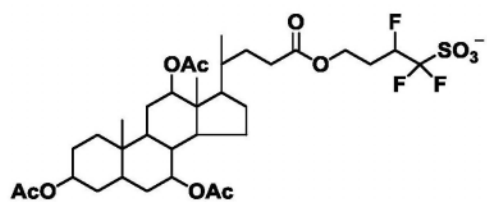
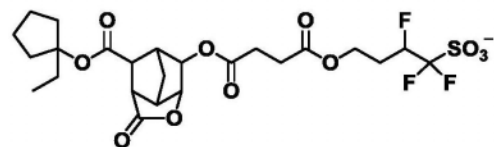
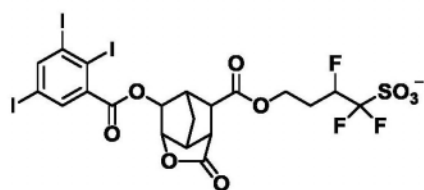
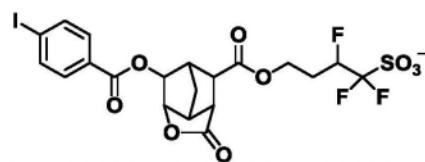
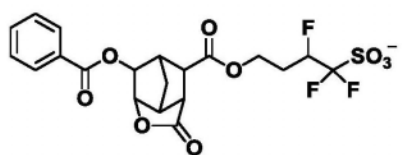


[0094]

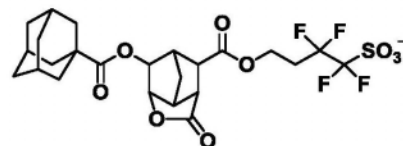
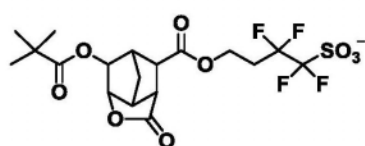
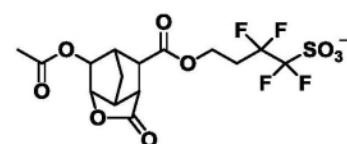
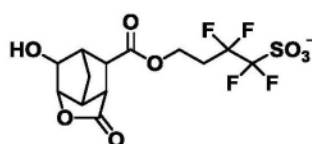
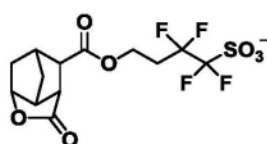
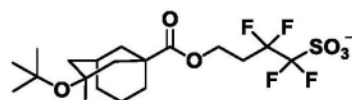
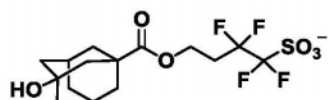
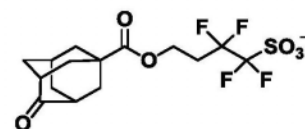
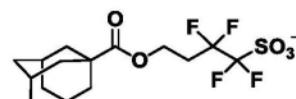
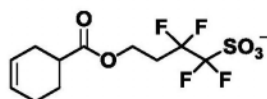
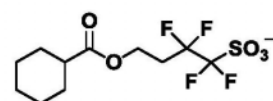
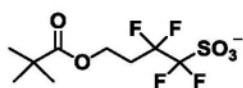
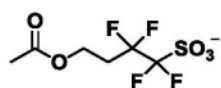


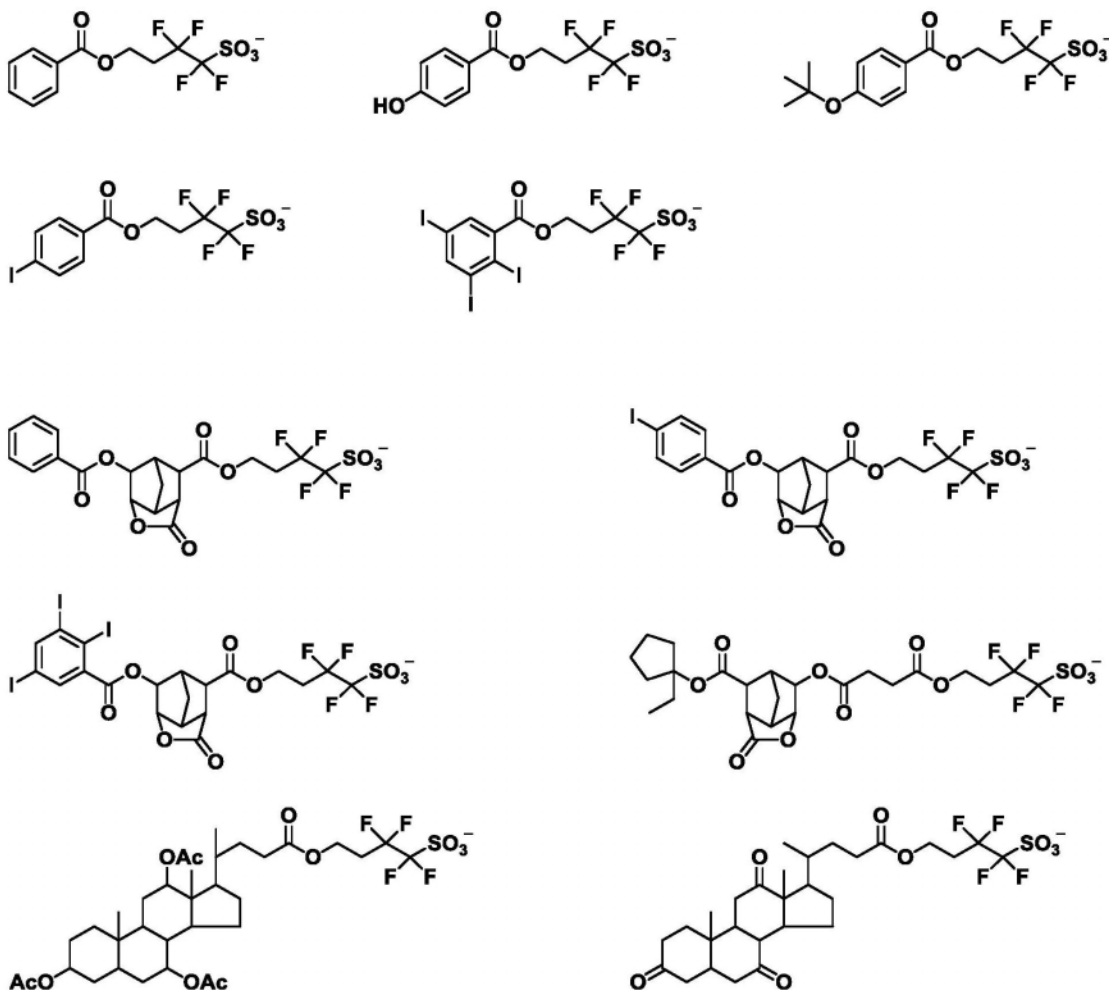
[0095]





[0096]





[0098] 式(A2)和(A3)中, L^1 为单键、醚键、酯键、羰基、磺酸酯键、碳酸酯键或氨基甲酸酯键。这些之中,从合成方面的观点出发,优选为醚键、酯键、羰基,进一步优选为酯键、羰基。

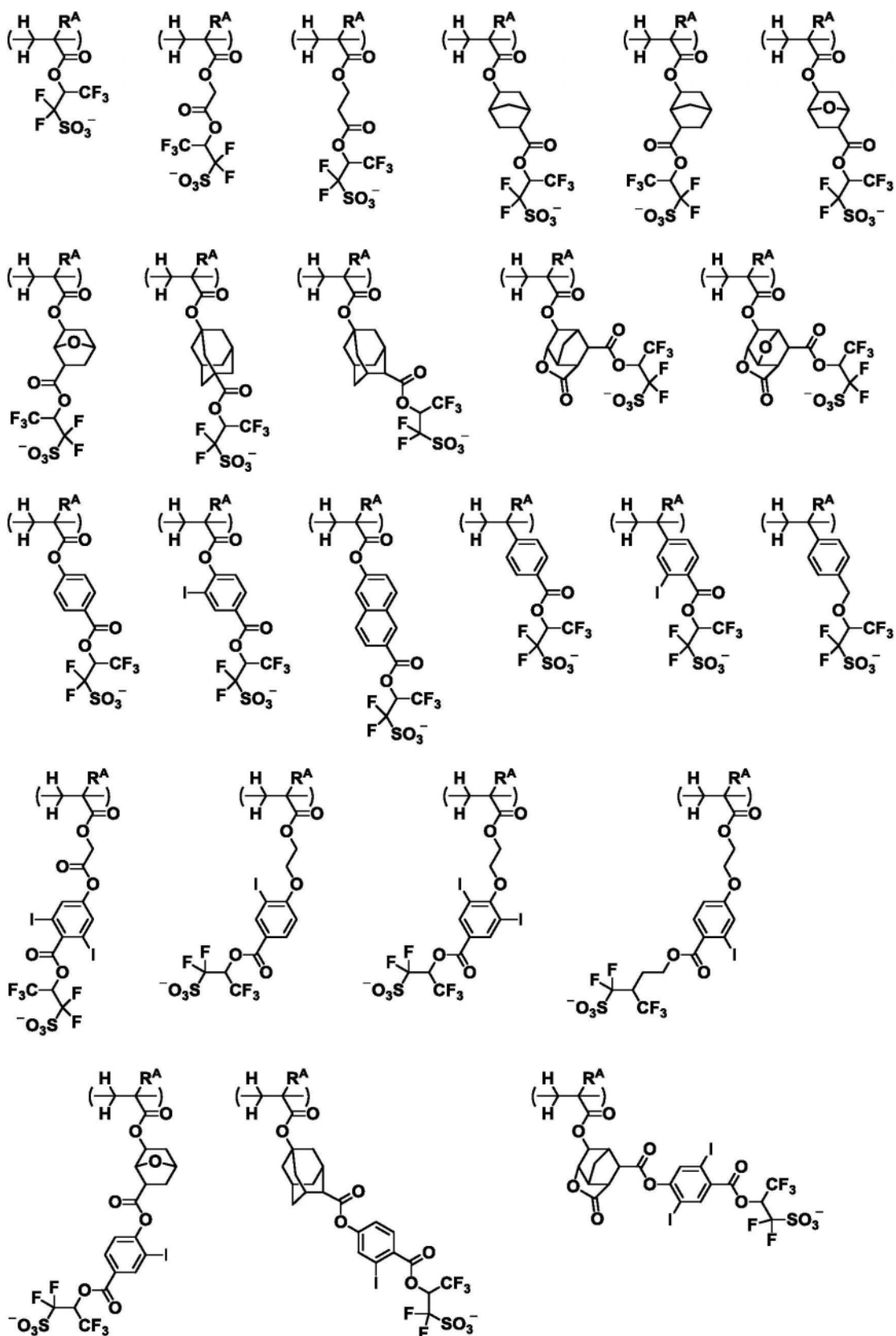
[0099] 式(A2)中, Rf^1 和 Rf^2 各自独立地为氟原子或碳原子数1~6的氟化饱和烃基。这些之中,作为 Rf^1 和 Rf^2 ,为了提高产生酸的酸强度,优选均为氟原子。 Rf^3 和 Rf^4 各自独立地为氢原子、氟原子或碳原子数1~6的氟化饱和烃基。这些之中,为了提高溶剂溶解性,优选 Rf^3 和 Rf^4 中的至少一者为三氟甲基。

[0100] 式(A3)中, Rf^5 和 Rf^6 各自独立地为氢原子、氟原子或碳原子数1~6的氟化饱和烃基。其中,全部 Rf^5 和 Rf^6 不同时为氢原子。这些之中,为了提高溶剂溶解性,优选 Rf^5 和 Rf^6 中的至少一者为三氟甲基。

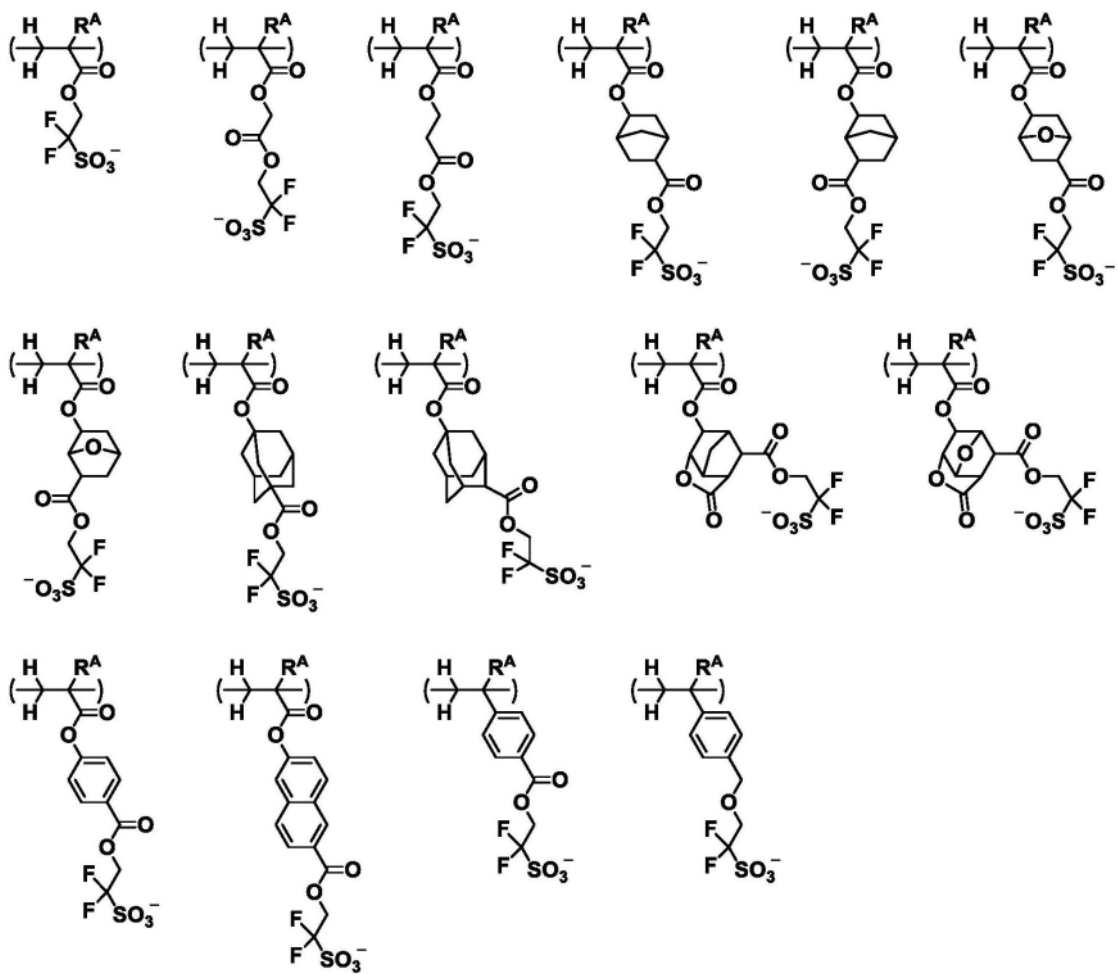
[0101] 式(A2)和(A3)中, a 为0~3的整数,优选为1。

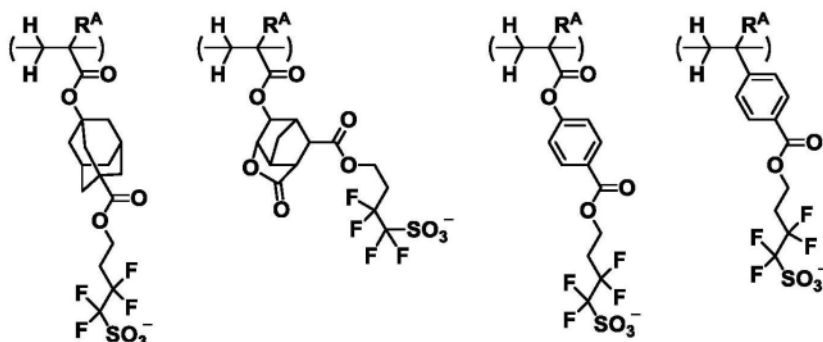
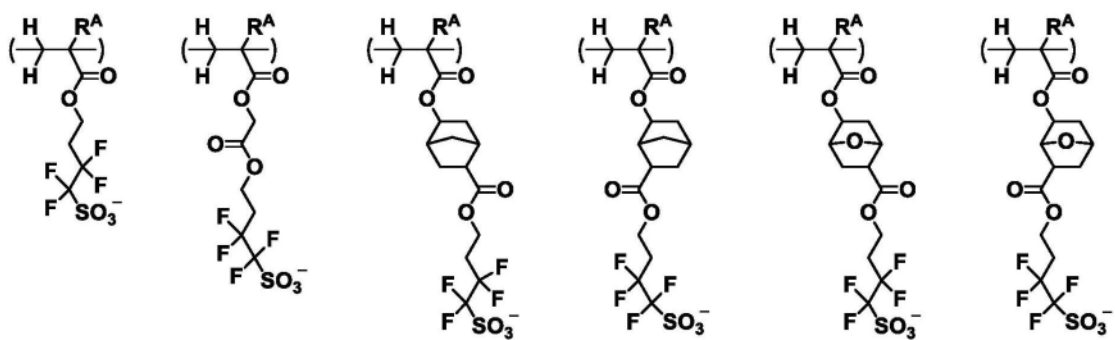
[0102] 作为重复单元A2的阴离子的具体例,可列举出以下示出的阴离子,但不限于它们。需要说明的是,下述式中, R^A 与上述相同。

[0103]

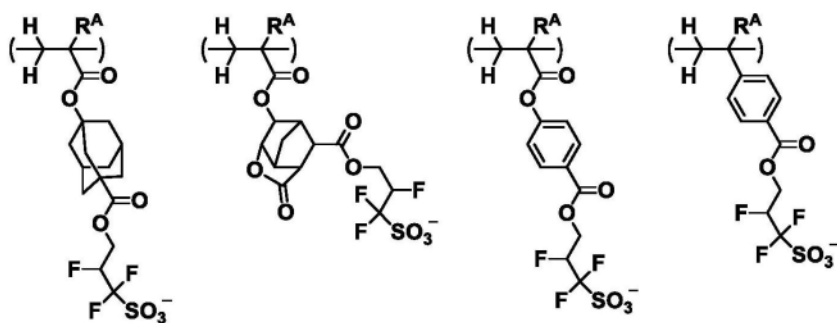
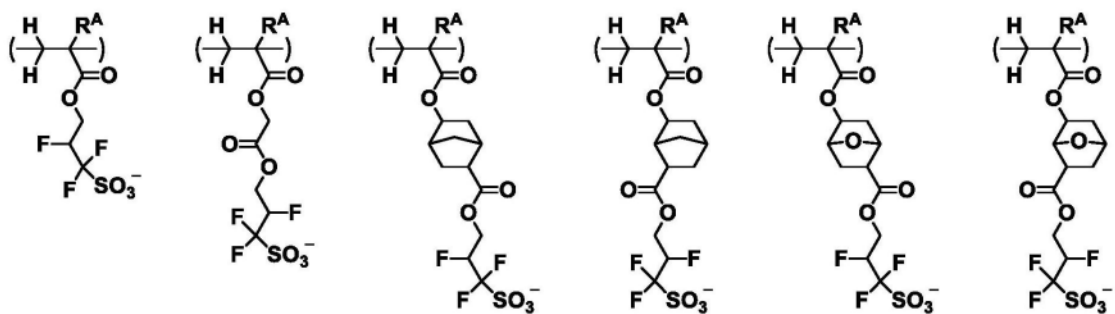


[0104]

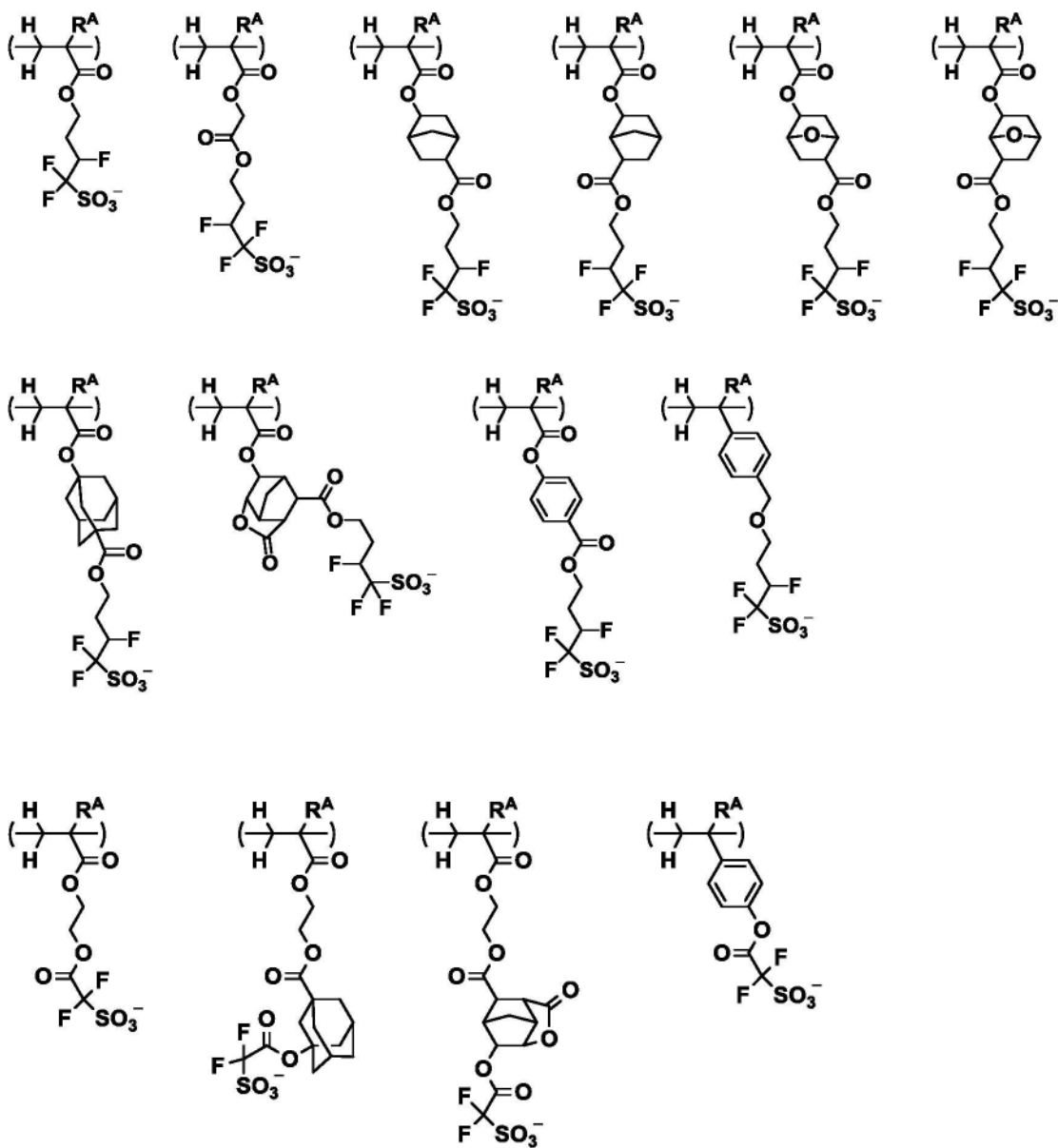




[0105]

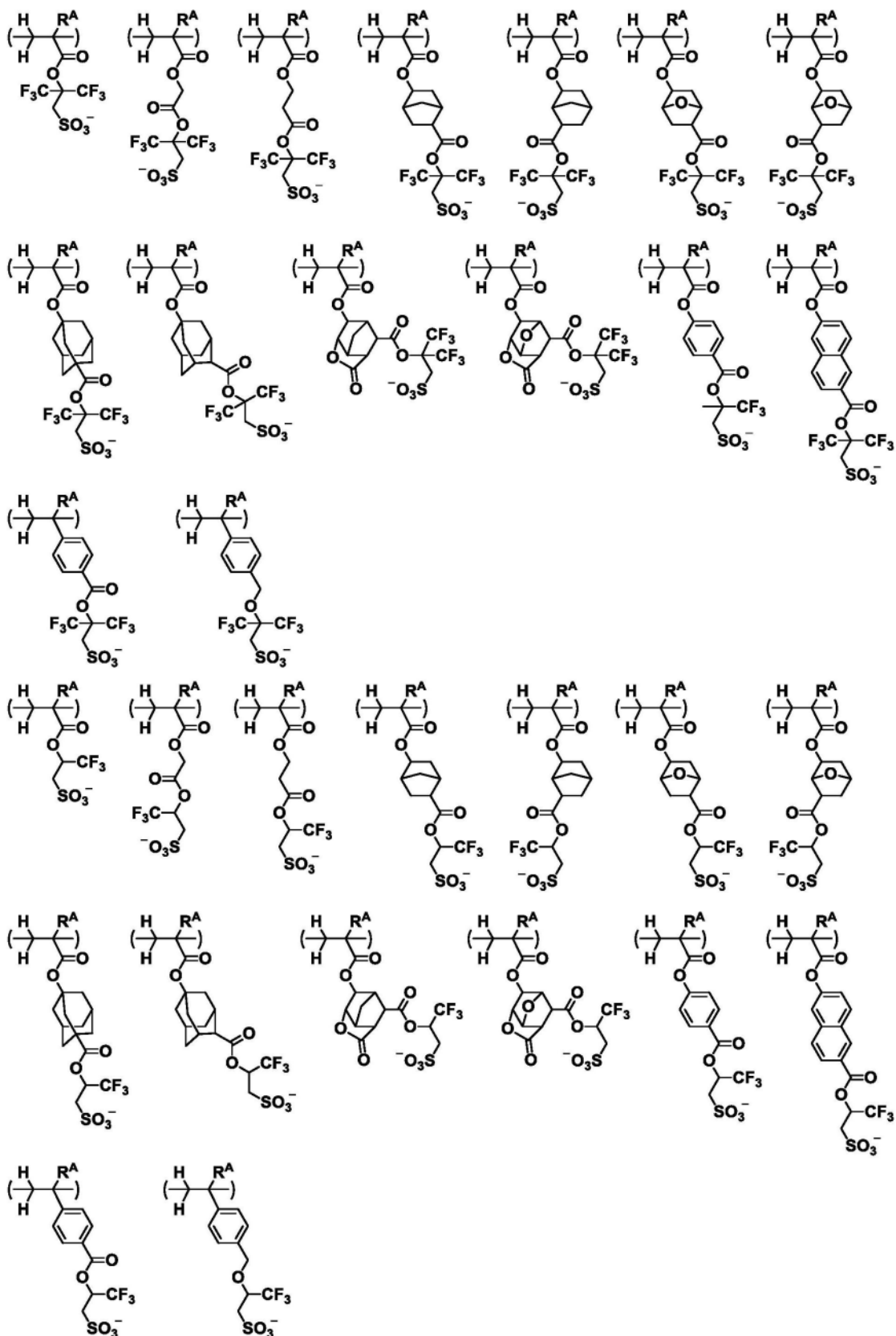


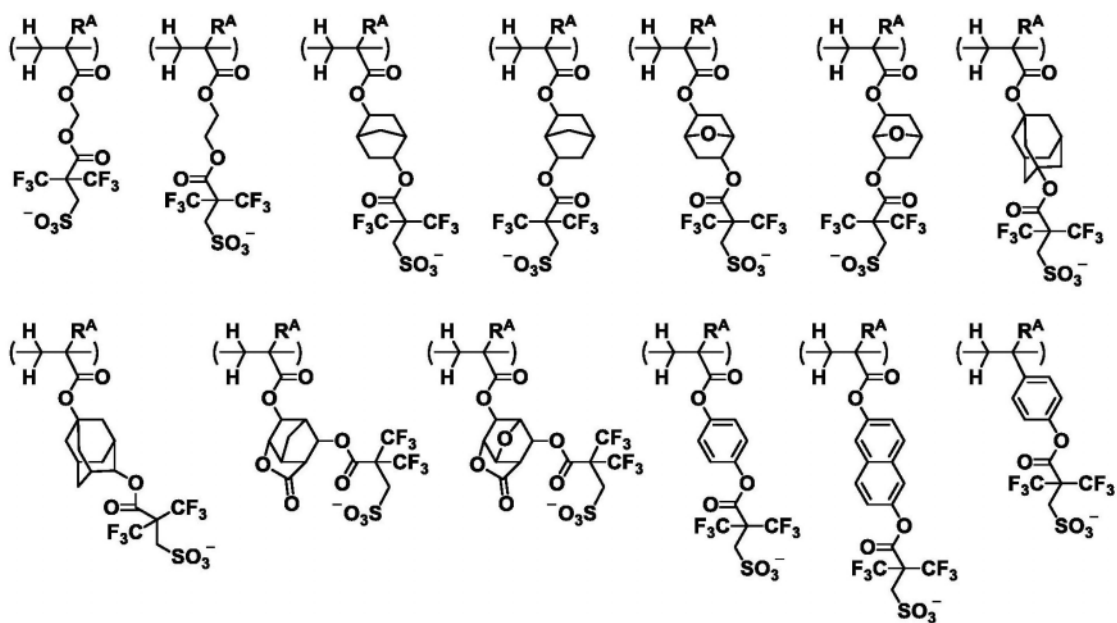
[0106]



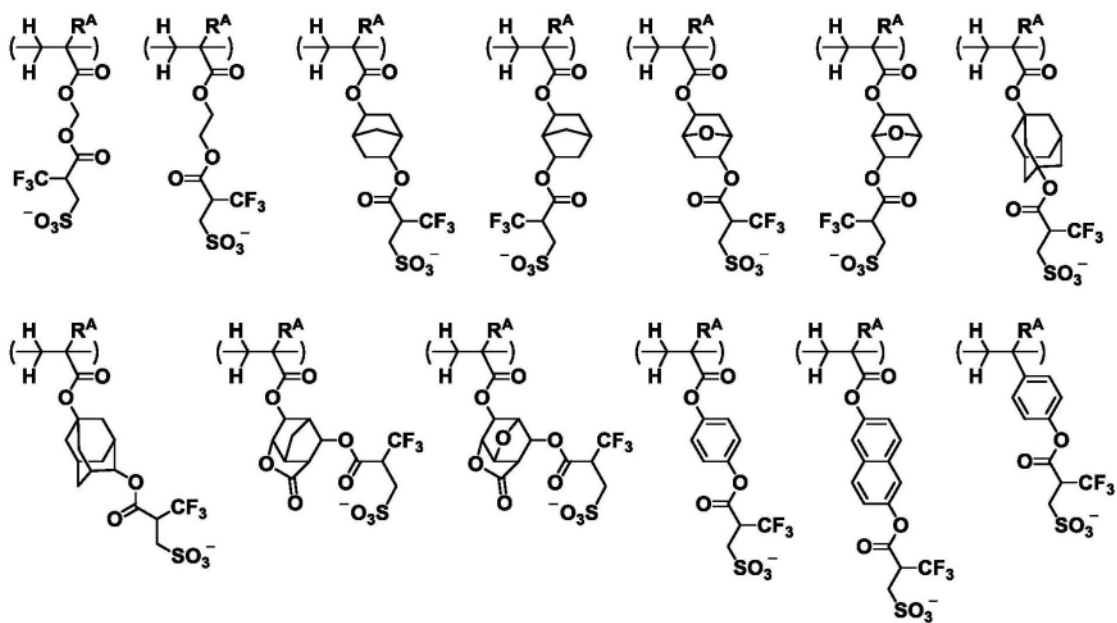
[0107] 作为重复单元A3的阴离子的具体例,可列举出以下示出的阴离子,但不限于它们。需要说明的是,下述式中,R^A与上述相同。

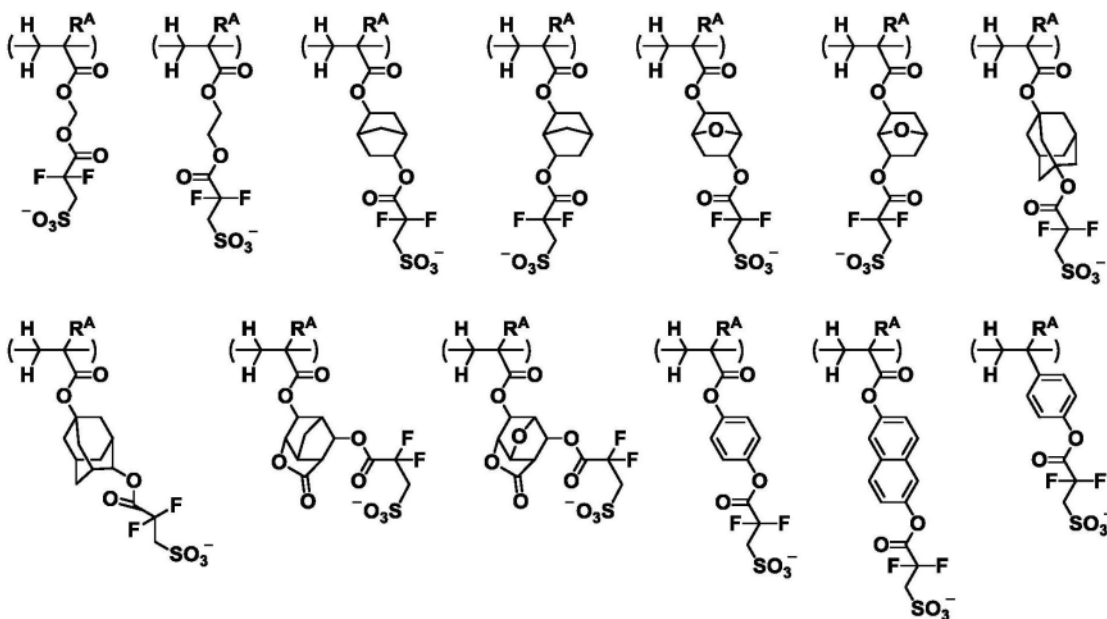
[0108]



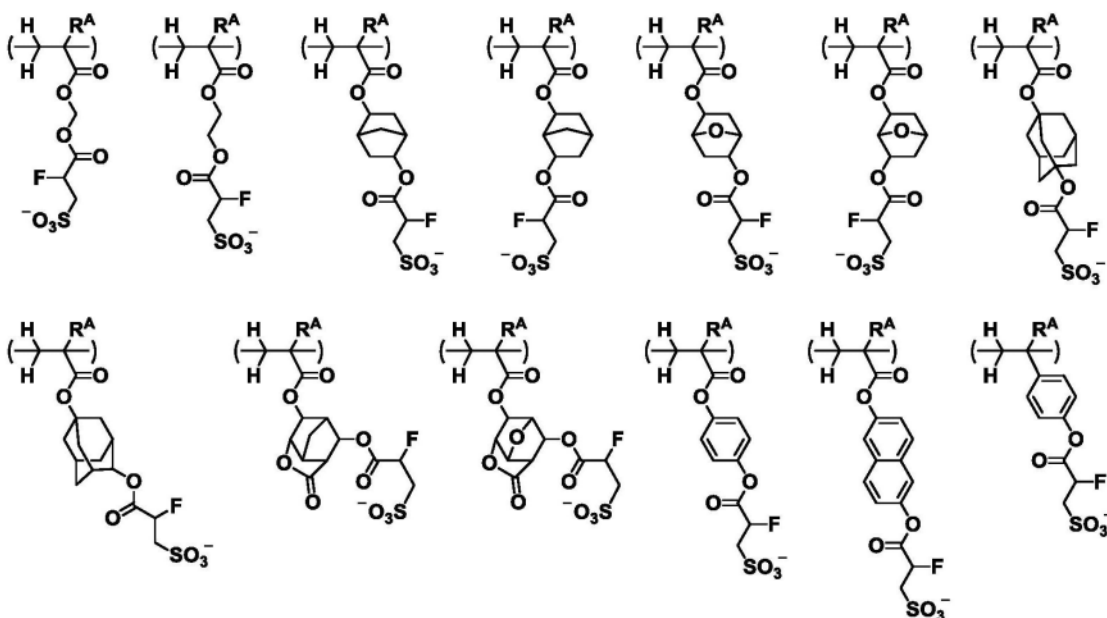


[0109]

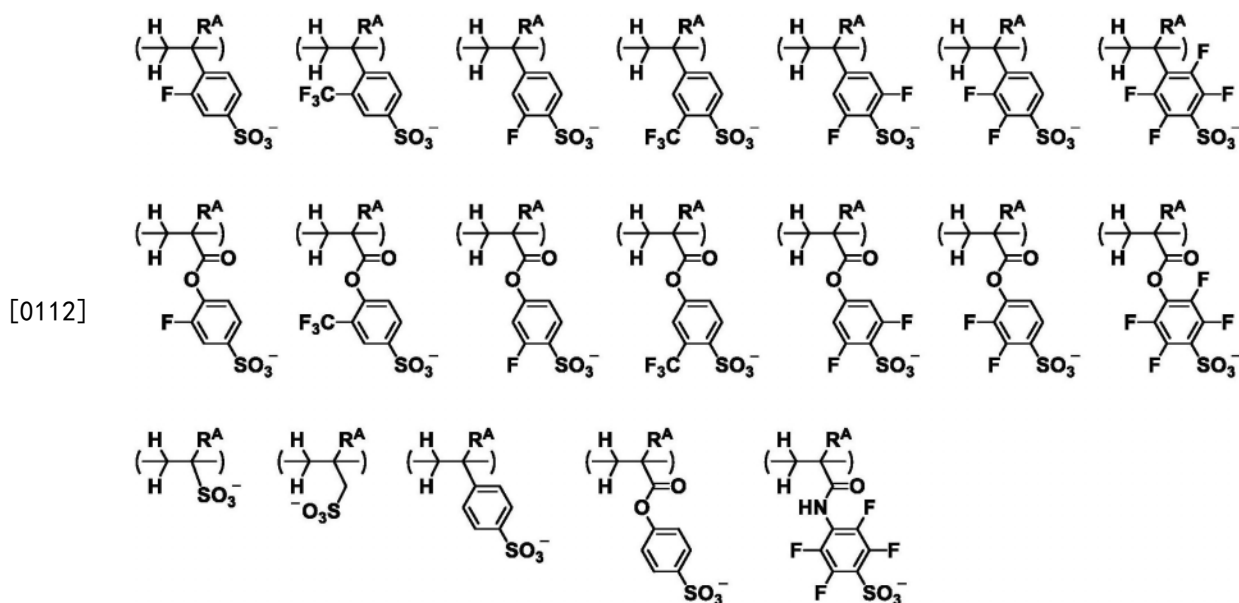




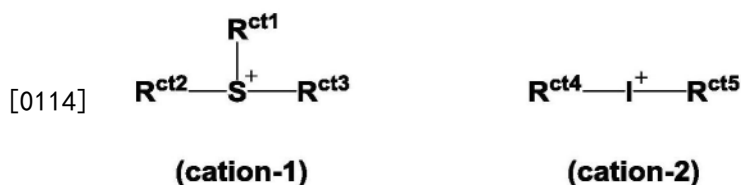
[0110]



[0111] 作为重复单元A4的阴离子的具体例,可列举出以下示出的例子,但不限于它们。需要说明的是,下述式中, R^A 与上述相同。

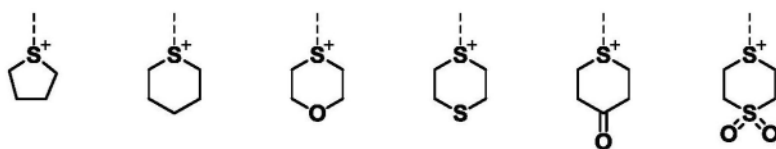


[0113] 式(A2)~(A4)中, A^+ 为鎗阳离子。作为前述鎗阳离子,可列举出铕阳离子、碘鎗阳离子、铵阳离子等,优选为铕阳离子或碘鎗阳离子,更优选为下述式(cation-1)所示的铕阳离子或式(cation-2)所示的碘鎗阳离子。

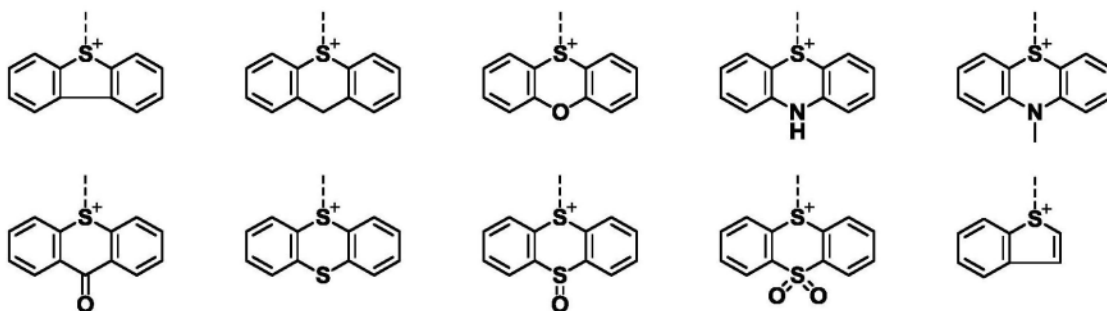


[0115] 式(cation-1)和(cation-2)中, $R^{ct1} \sim R^{ct5}$ 各自独立地为任选包含杂原子的碳原子数1~20的烃基。前述烃基可以饱和也可以不饱和,可以为直链状、支链状、环状中的任一者。作为其具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基等碳原子数1~20的烷基;环丙基、环戊基、环己基、环丙基甲基、4-甲基环己基、环己基甲基、降冰片基、金刚烷基等碳原子数3~20的环式饱和烃基;乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳原子数2~20的烯基;环己烯基等碳原子数3~20的环式不饱和烃基;苯基、萘基、噻吩基等碳原子数6~20的芳基;苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等碳原子数7~20的芳烷基;以及将它们组合而得到的基团等,优选为芳基。另外,前述烃基的一部分或全部氢原子任选被包含氧原子、硫原子、氮原子、卤素原子等杂原子的基团取代,前述烃基的一部分-CH₂-任选被包含氧原子、硫原子、氮原子等杂原子的基团取代,其结果,任选包含羟基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、羰基、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、卤代烷基等。

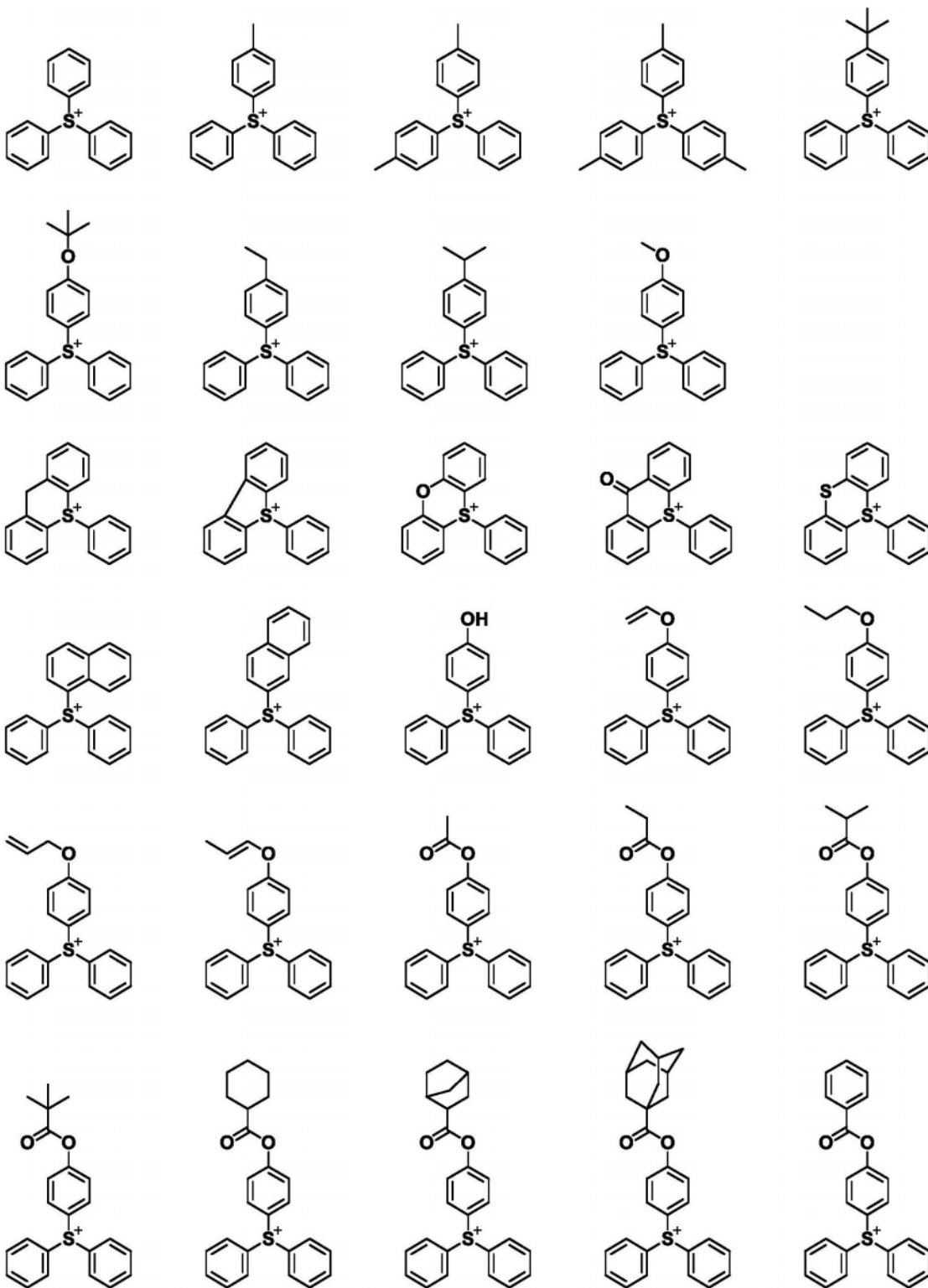
[0116] 另外, R^{ct1} 与 R^{ct2} 任选相互键合并与它们所键合的硫原子一同形成环。此时,作为前述环的具体例,可列举出下述式所示的环等。



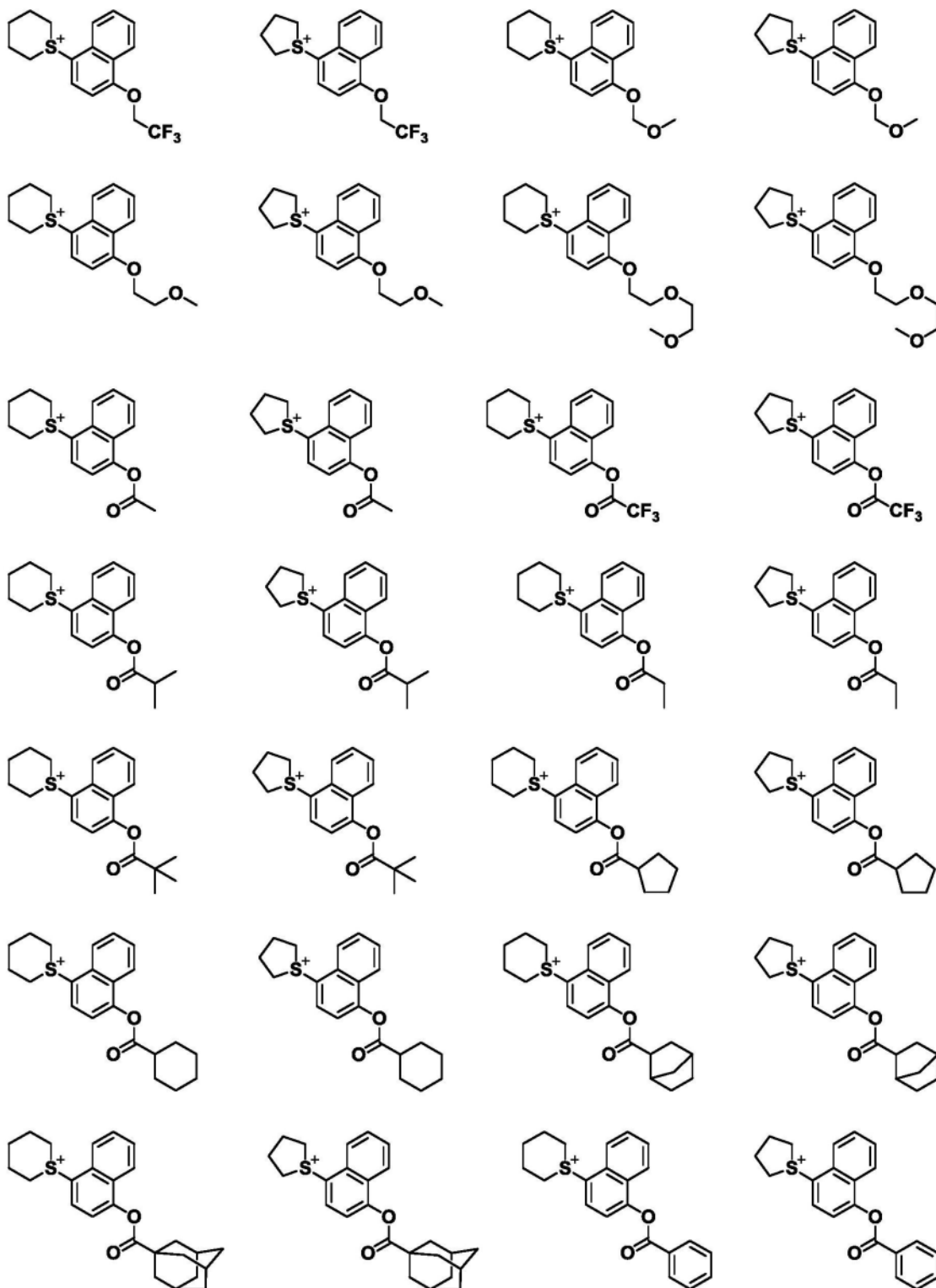
[0117]

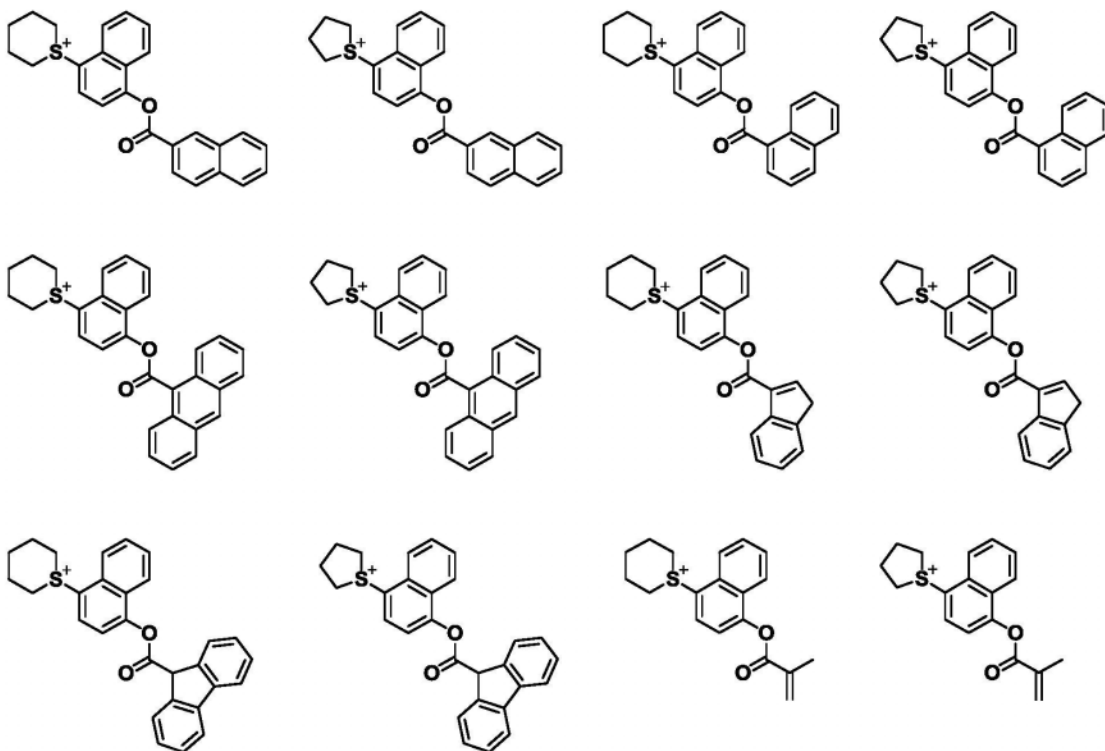
[0118] (式中,虚线为与 R^{ct3} 连接的键。)

[0119] 作为式(cation-1)所示的硫阳离子的具体例,可列举出以下示出的硫阳离子,但
不限于它们。

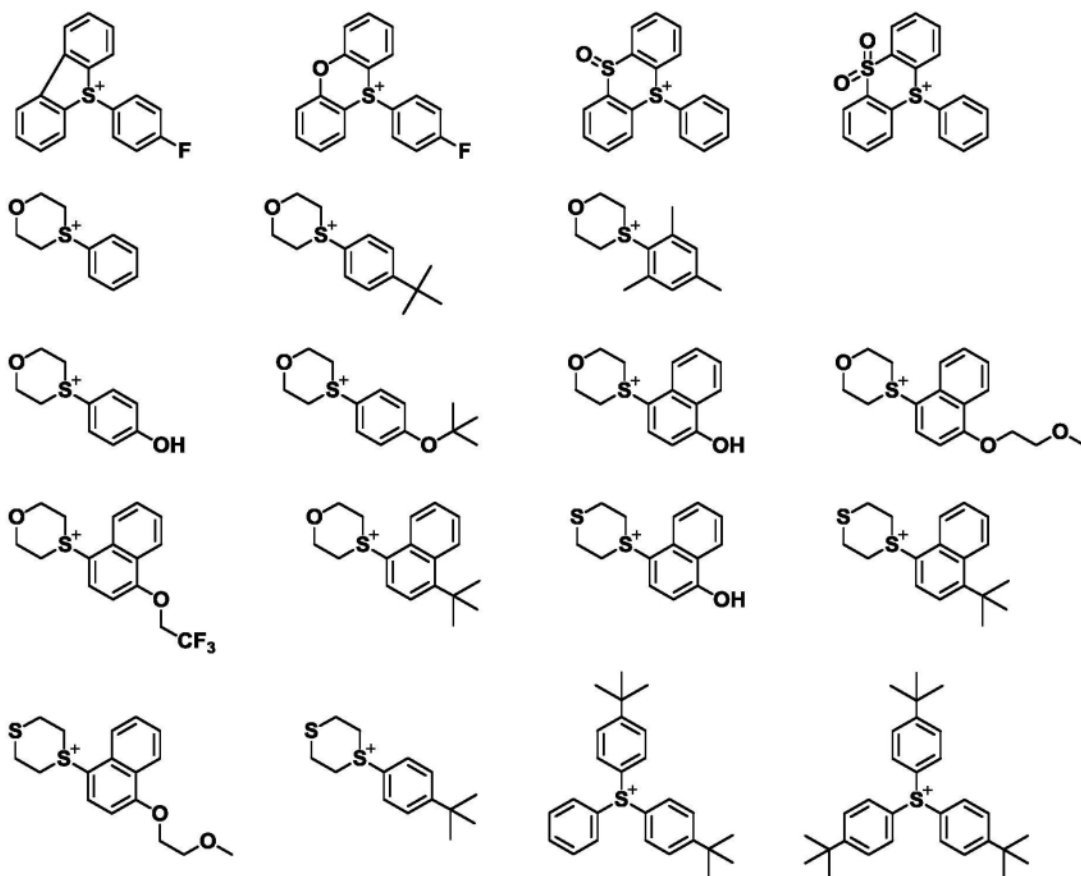


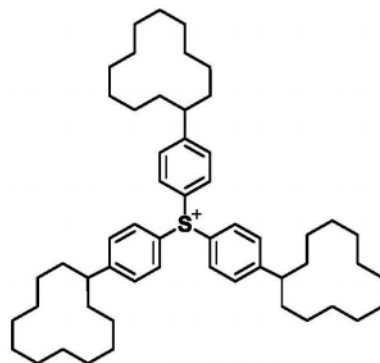
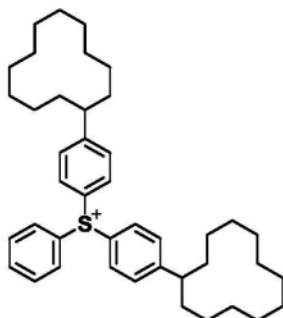
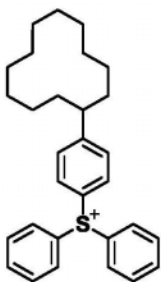
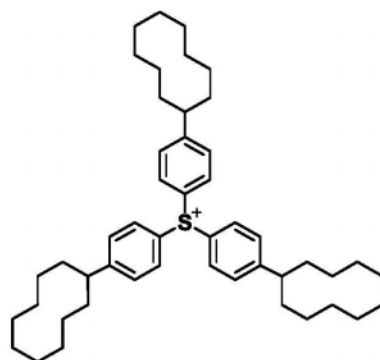
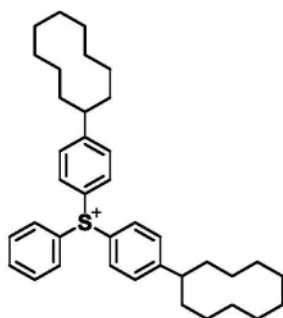
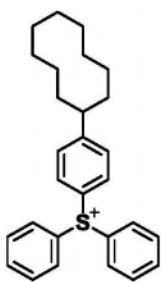
[0124]



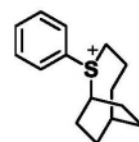
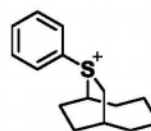
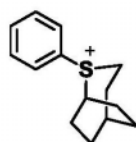
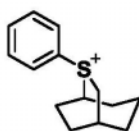
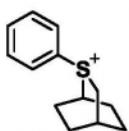
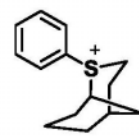
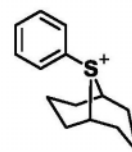
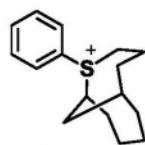
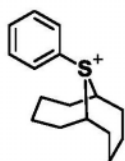
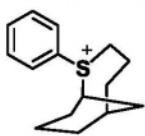
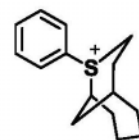
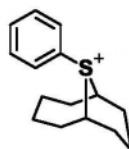
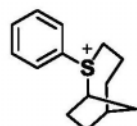
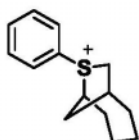
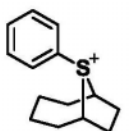
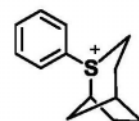
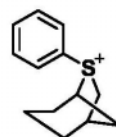
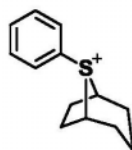
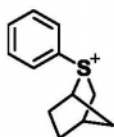
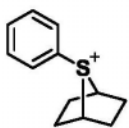


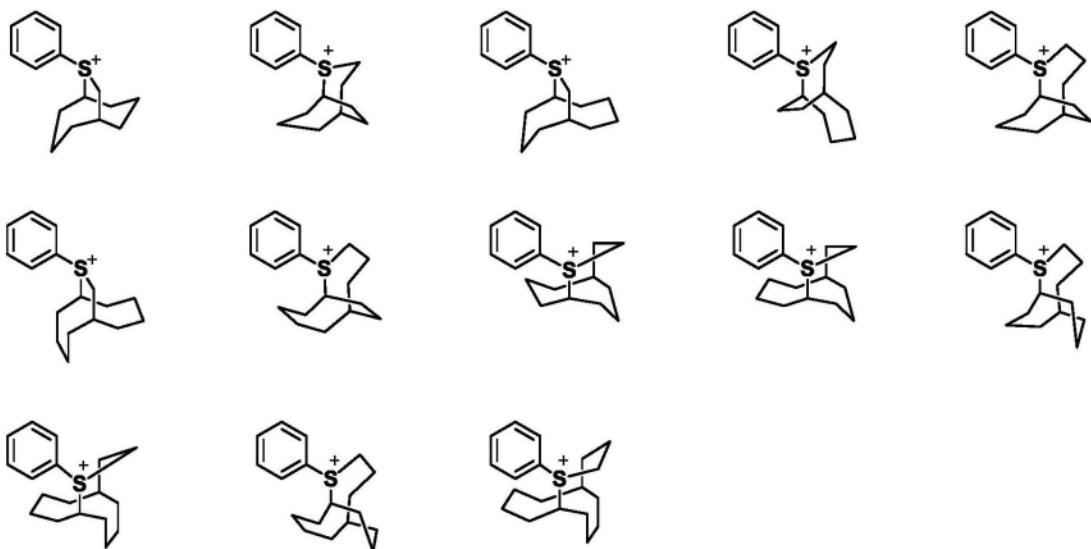
[0125]



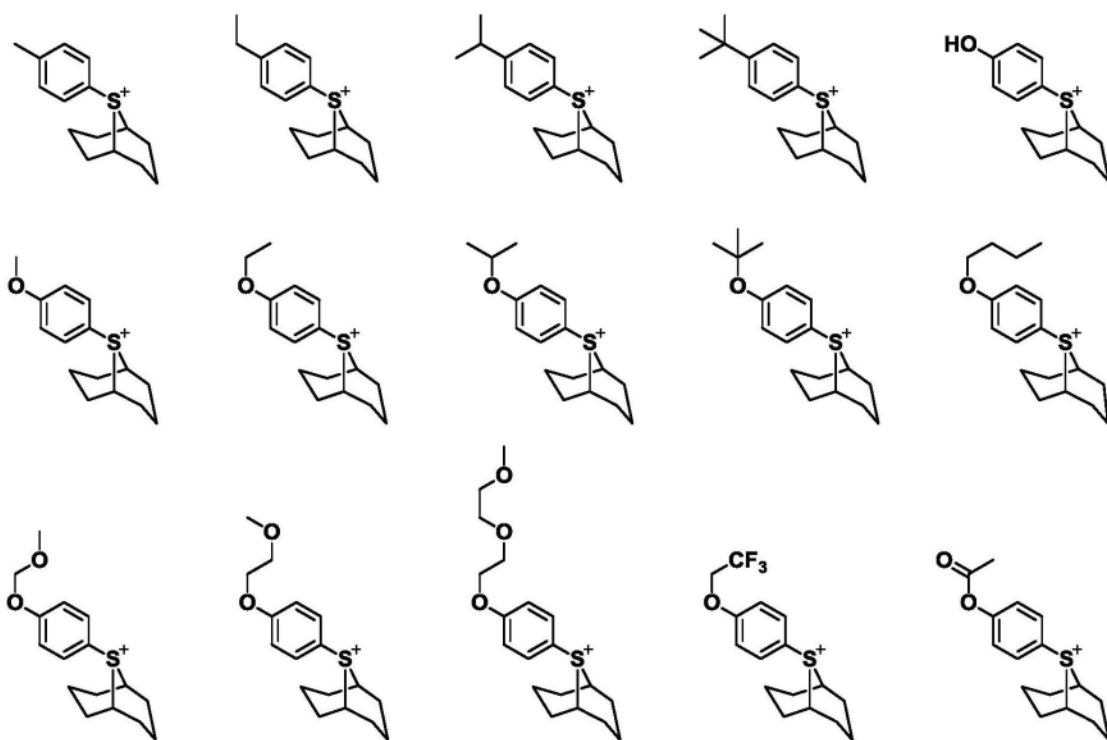


[0127]

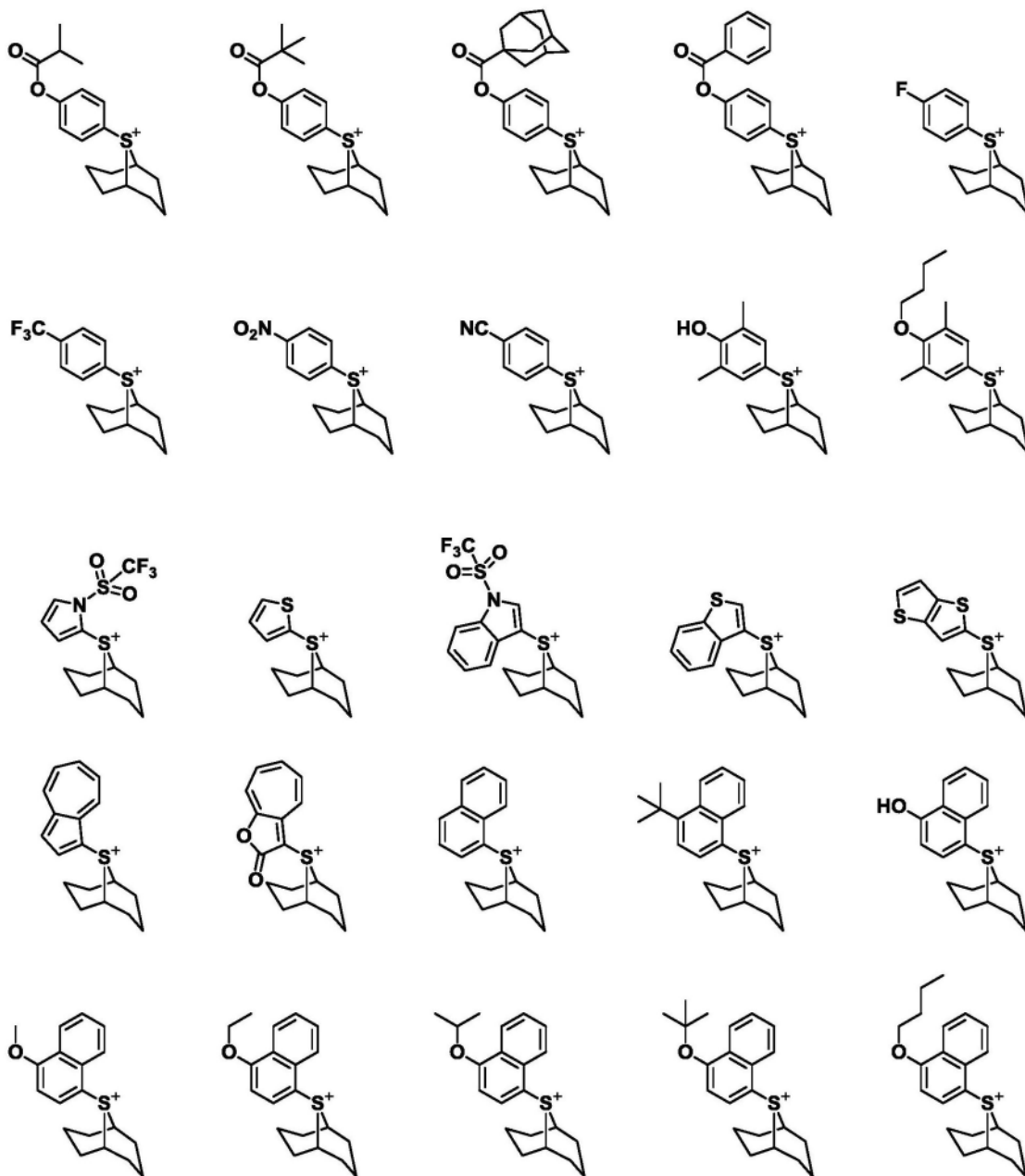




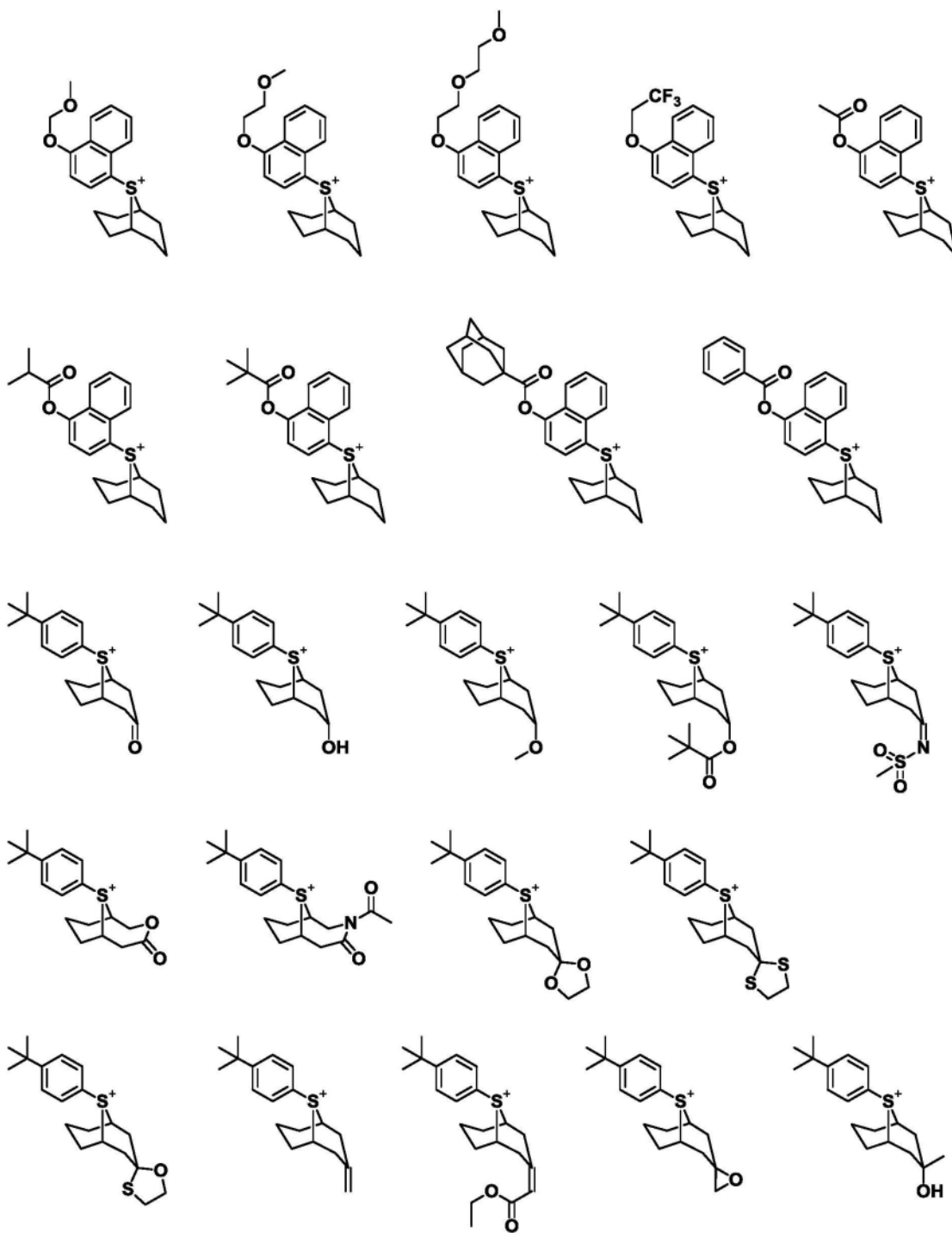
[0128]



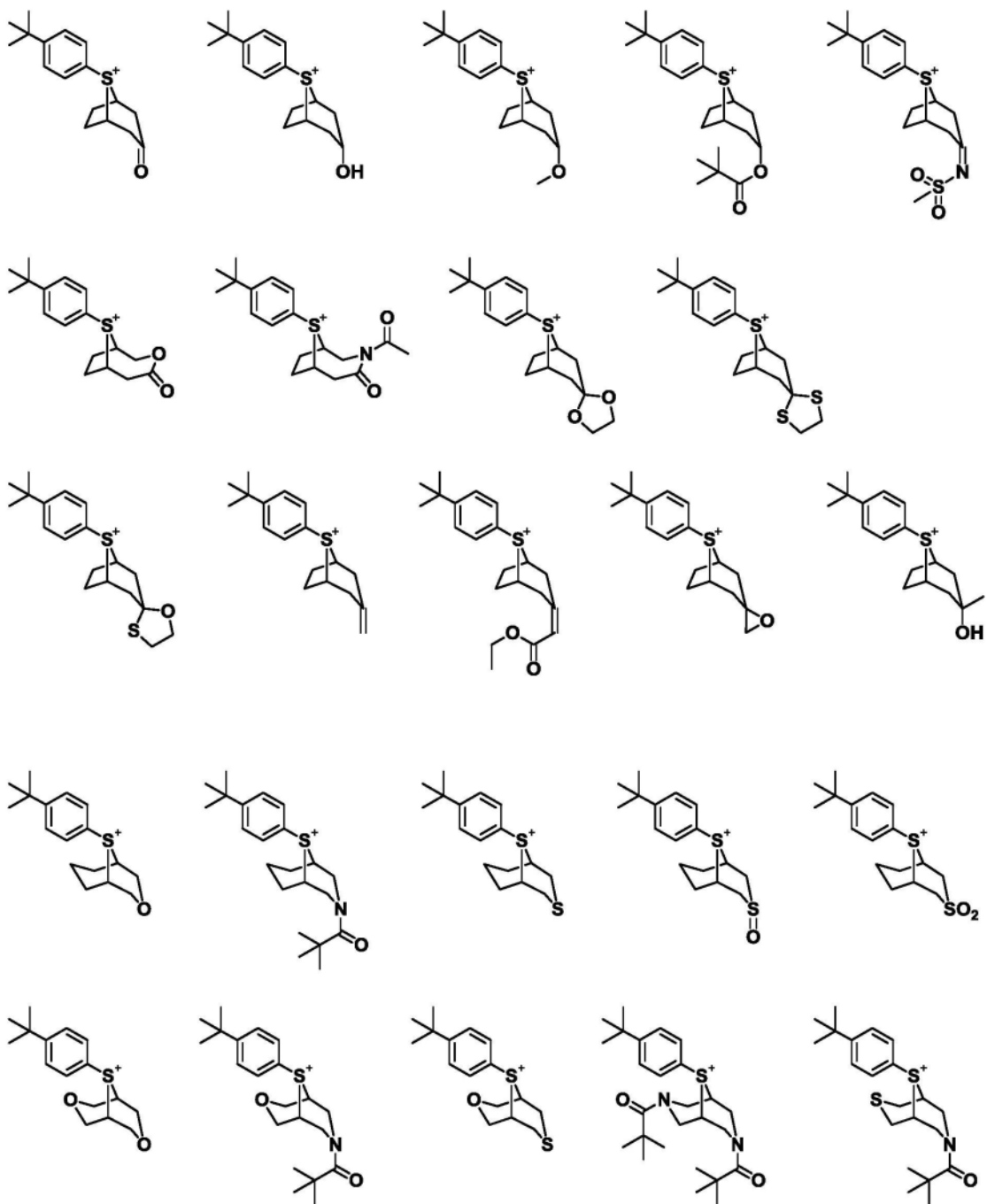
[0129]



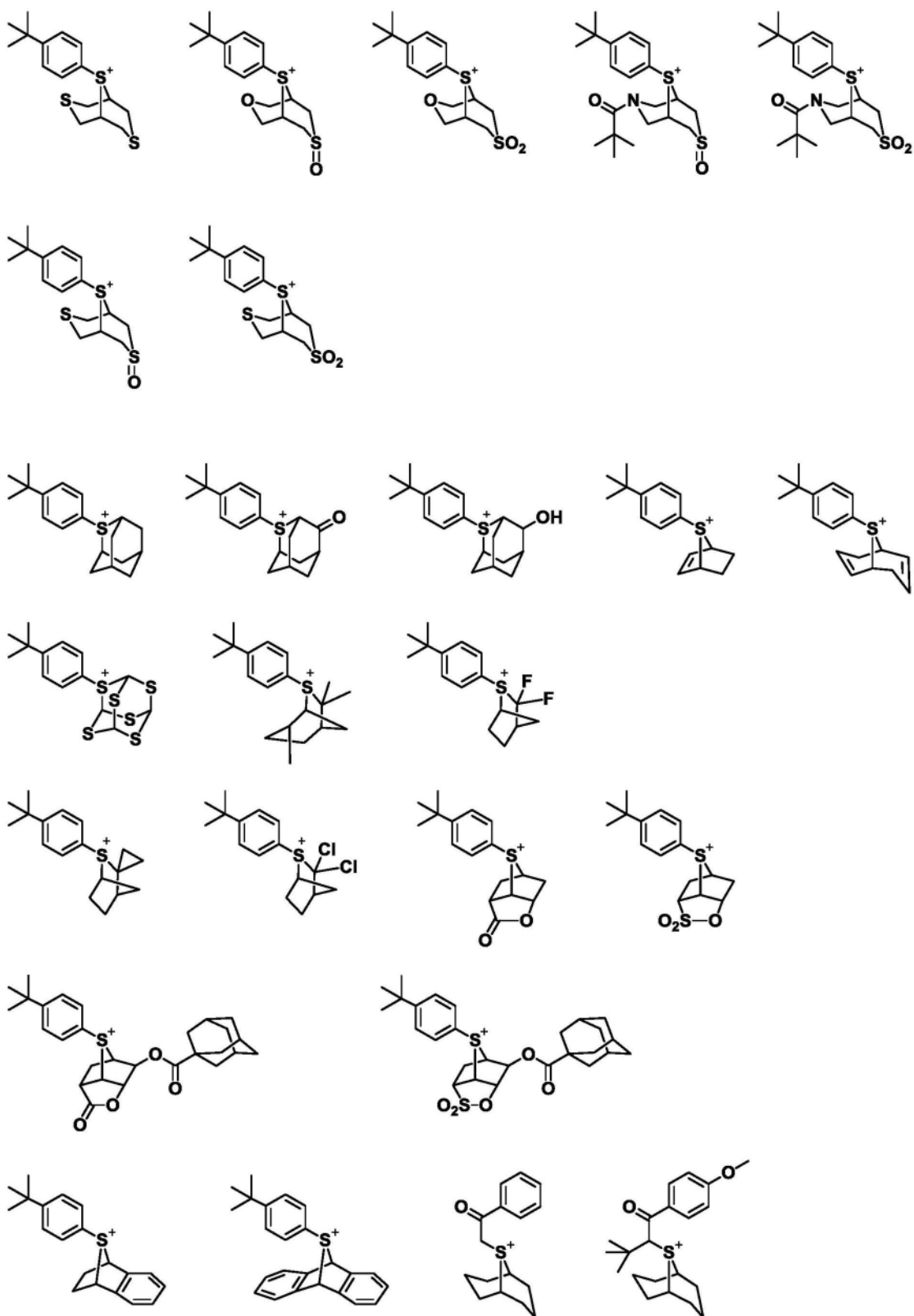
[0130]



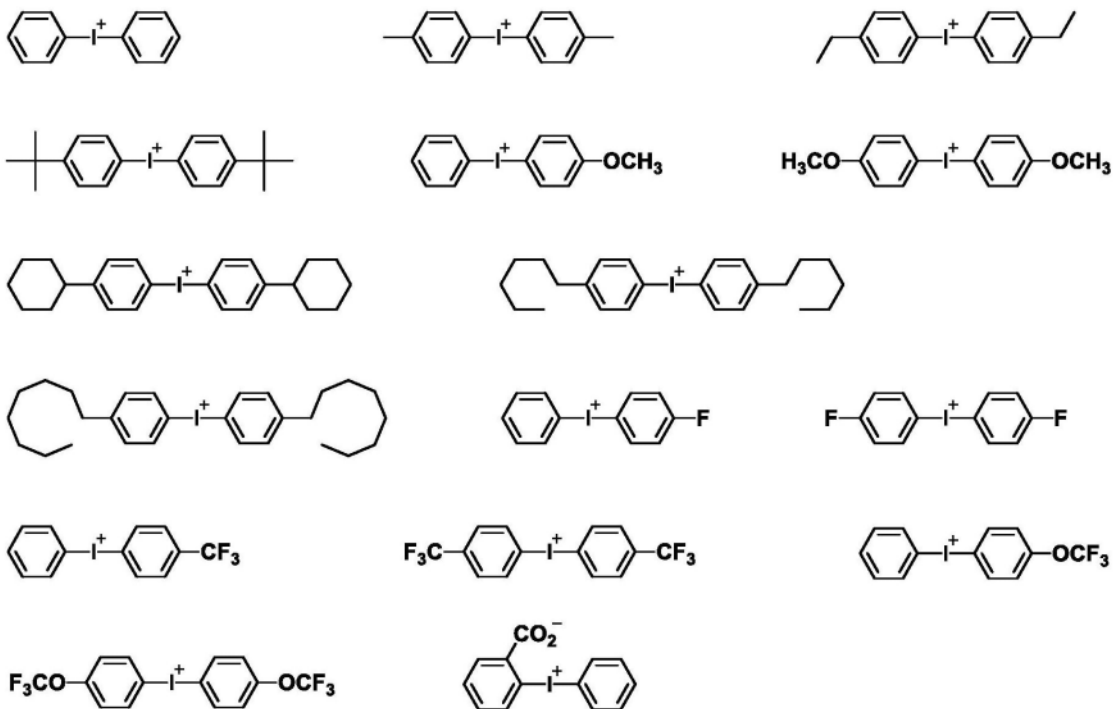
[0131]



[0132]



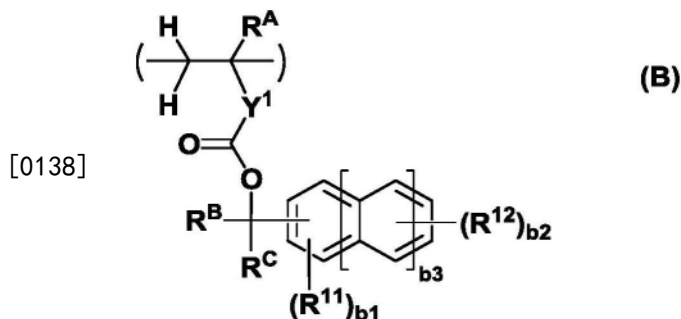
[0133] 作为式(cation-2)所示的碘鎓阳离子的具体例,可列举出以下示出的碘鎓阳离子,但不限于它们。



[0135] 作为重复单元A1~A4的具体例,可列举出前述阴离子与阳离子的任意组合。

[0136] 作为前述通过曝光而产生酸的重复单元,从控制酸扩散的观点出发,优选为重复单元A2、A3和A4,从产生酸的酸强度的观点出发,更优选为重复单元A2和A4,从溶剂溶解性的观点出发,进一步优选为重复单元A2。

[0137] 聚合物P中包含的具有酸不稳定基团且该酸不稳定基团包含含氟原子的芳香环的重复单元(以下也称为重复单元B)用下述式(B)表示。



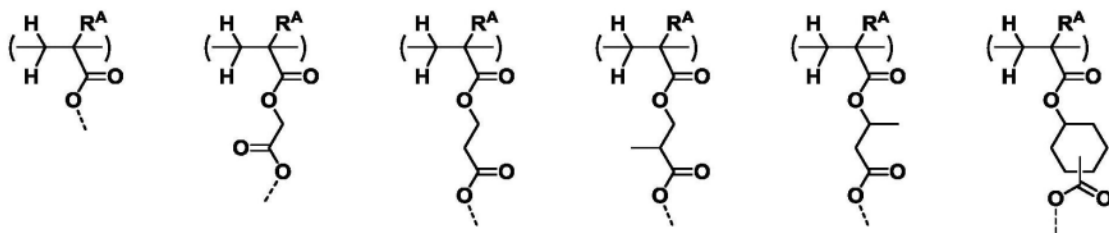
[0139] 式(B)中, R^A 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0140] 式(B)中, Y¹为单键、亚苯基、亚萘基或*-C(=O)-O-Y¹¹。Y¹¹为碳原子数1~20的脂肪族亚烷基、亚苯基或亚萘基, 该亚烷基任选包含选自羟基、醚键、酯键和内酯环中的至少1种。*表示与主链的碳原子连接的键。

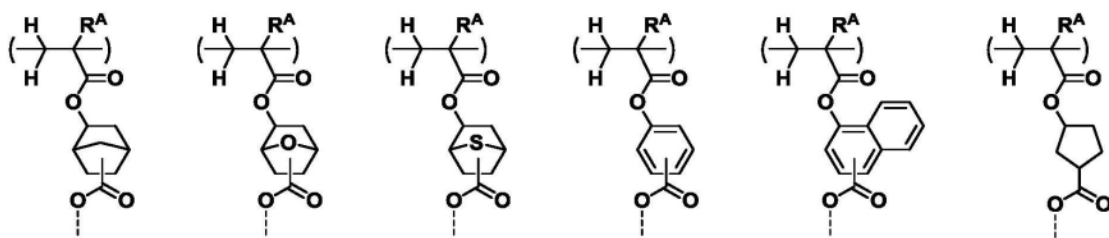
[0141] Y¹所示的脂肪族亚烃基可以为直链状、支链状、环状中的任一者,作为其具体例,可列举出甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,1-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-2,3-二基、丁烷-1,4-二基、1,1-二甲基乙烷-1,2-二基、戊烷-1,5-二基、2-甲基丁烷-1,2-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基等碳原子数1~20的烷烃二基;环丙烷二基、环丁烷-1,1-二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基等碳原子数3~20的环烷烃二基;金刚烷二基、降冰片烷二基等碳原子数4~20的多环式

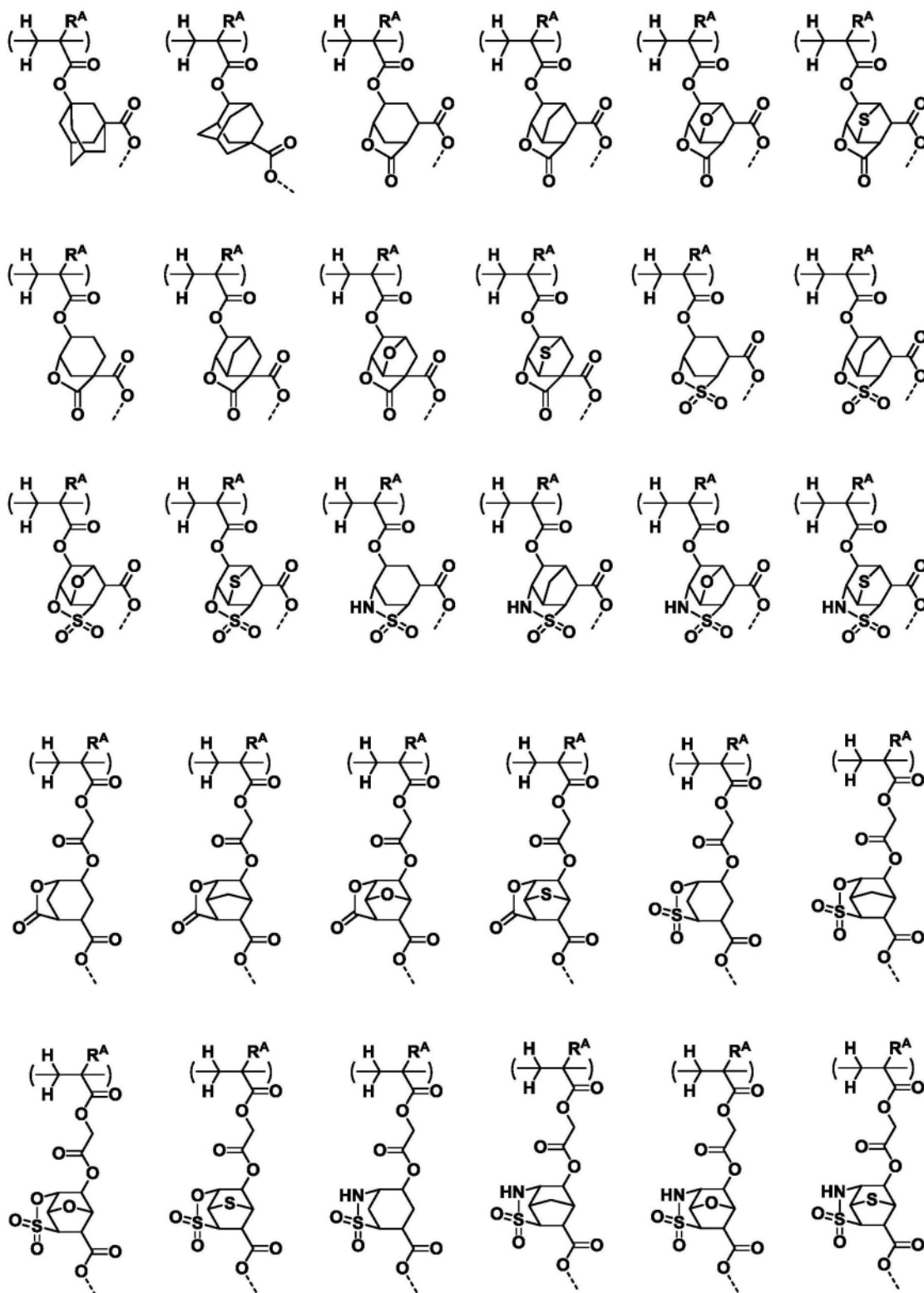
饱和亚烷基；以及将它们组合而得到的二价基团等。

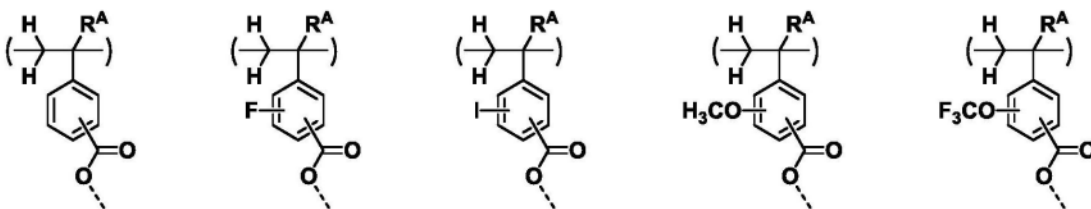
[0142] 作为将式 (B1) 中的 Y^1 加以变更而成的结构的具体例,可列举出以下示出的结构,但不限于它们。需要说明的是,下述式中, R^A 与前述相同,虚线表示与式 (B) 中的 R^B 和 R^C 所键合的碳原子连接的键。



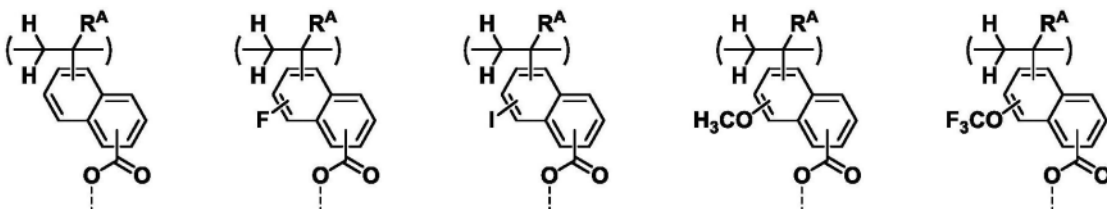
[0143]







[0145]



[0146] 式(B)中, R^B 和 R^C 各自独立地为任选包含杂原子的碳原子数1~10的烃基。前述烃基可以饱和也可以不饱和,可以为直链状、支链状、环状中的任一者。作为其具体例,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、正辛基等烷基;环戊基、环己基、降冰片基、三环癸基、金刚烷基等环式饱和烃基等。

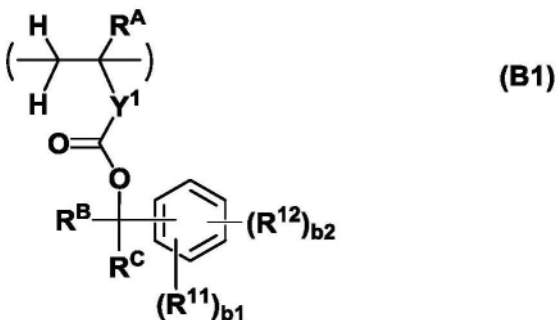
[0147] 另外, R^B 与 R^C 任选相互键合并与它们所键合的碳原子一同形成环。作为前述环,可列举出环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环等。这些之中,优选为环戊烷环和环己烷环。

[0148] 式(B)中, R^{11} 为氟原子、碳原子数1~5的氟化饱和烃基或碳原子数1~5的氟化饱和烃氧基。作为前述氟化饱和烃基,可列举出氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基、九氟丁基等。作为前述氟化饱和烃氧基,可列举出氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、2,2,2-三氟乙氧基、五氟乙氧基、五氟丙氧基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基、九氟丁氧基等。这些之中,作为 R^{11} ,优选为氟原子或碳原子数1~5的氟化饱和烃基,进一步优选为氟原子或三氟甲基。

[0149] 式(B)中, R^{12} 为任选包含杂原子的碳原子数1~10的烃基。前述烃基可以饱和也可以不饱和,可以为直链状、支链状、环状中的任一者。作为其具体例,可列举出与作为 R^B 和 R^C 所示的烃基而例示出的基团相同的基团。

[0150] 式(B)中, b_1 为0~2的整数。 b_2 为0~5的整数,优选为0或1。 b_3 为0~2的整数。 b_3 为0时是苯环, b_3 为1时是萘环, b_3 为2时是蒽环,从溶剂溶解性的观点出发,优选 b_3 为0的苯环。

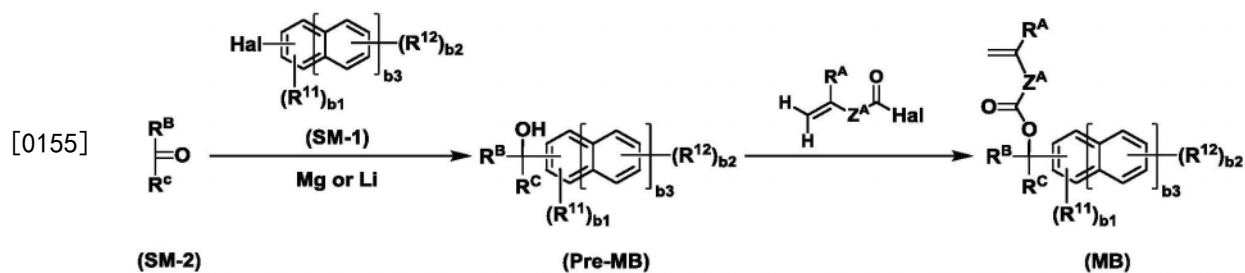
[0151] 作为重复单元B,优选为下述式(B1)所示的重复单元。



[0152]

[0153] (式中, R^A 、 Y^1 、 R^B 、 R^C 、 R^{11} 、 R^{12} 、 b_1 和 b_2 与上述相同。)

[0154] 提供重复单元B的单体MB可按照例如下述路线来制造,但不限于此。



[0156] (式中, R^{A} 、 Y^1 、 R^{B} 、 R^{C} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 b_1 、 b_2 和 b_3 与上述相同。Hal为除氟原子之外的卤素原子。)

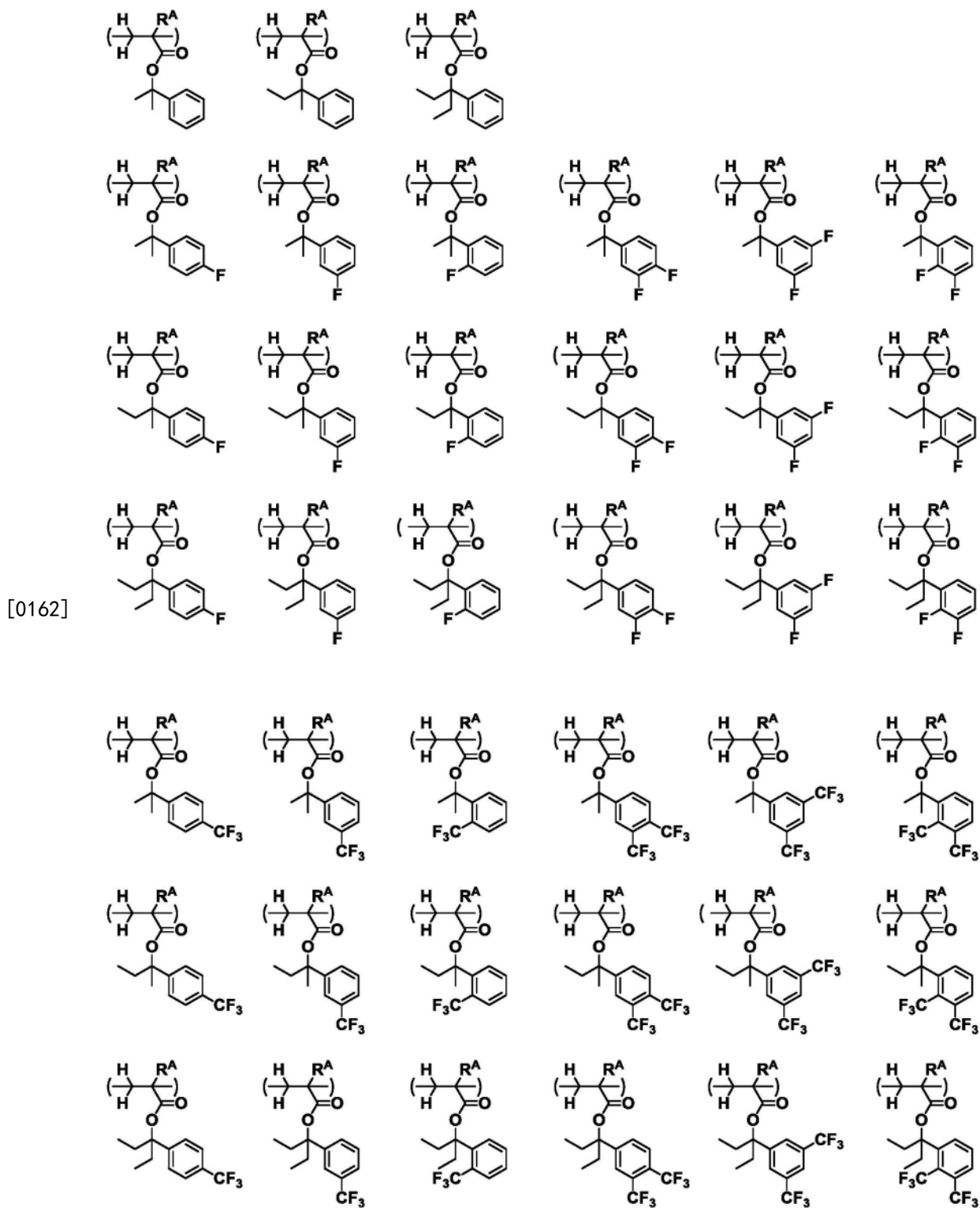
[0157] 第一工序是使市售品或可通过公知的合成方法来合成的酮化合物SM-2与由卤化物SM-1制备的格氏试剂或有机锂试剂发生反应,得到作为单体前体的Pre-MB的工序。

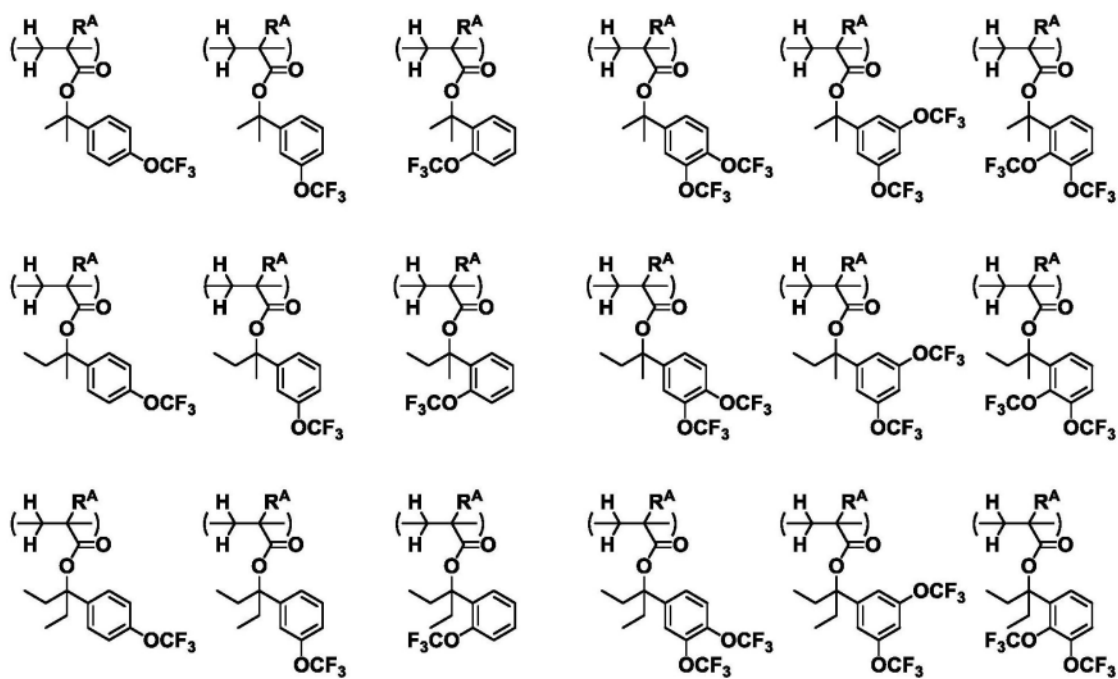
[0158] 反应可通过公知的有机合成方法来进行。具体而言,将金属镁或金属锂悬浮于四氢呋喃(THF)、二乙基醚等醚系溶剂,滴加用所使用的溶剂稀释的卤化物SM-1,制备格氏试剂或有机锂试剂。在制备格氏试剂时,尤其在卤化物SM-1为氯化物的情况下,通过在少量添加少量的1,2-二溴乙烷、碘后,开始滴加卤化物SM-1,从而能够高效地开始反应。相对于所制备的格氏试剂或有机锂试剂,滴加用所使用的溶剂稀释的酮化合物SM-2。关于反应温度,在室温~所用溶剂的沸点左右下进行。从收率的观点出发,期望利用气相色谱法(GC)、硅胶薄层色谱法(TLC)追踪反应而使反应完结,反应时间通常为30分钟~2小时左右。能够利用通常的水系处理(aqueous work-up),由反应混合物得到作为单体前体的Pre-B1。所得单体前体Pre-B1如果需要,则可按照蒸馏、色谱法、重结晶等常规方法进行纯化。

[0159] 第二工序是经由酯键对第一工序中得到的作为叔醇的Pre-MB导入聚合性基团,得到单体MB的工序。

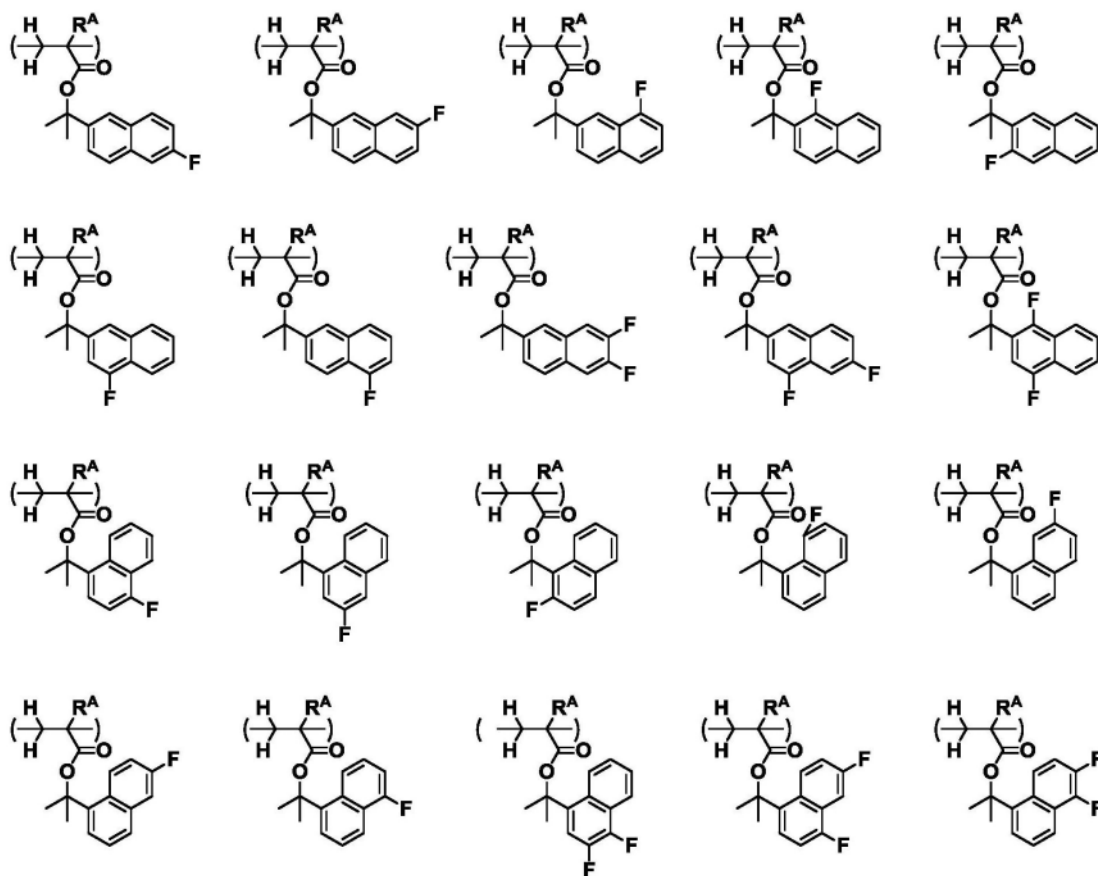
[0160] 反应可利用公知的有机合成方法来进行。具体而言,将Pre-B1的叔醇在三乙基胺、吡啶等有机碱的存在下溶解于甲苯、己烷、THF、乙腈等溶剂,滴加甲基丙烯酰氯、丙烯酰氯等酰卤来进行反应。为了促进反应速度,可以添加4-二甲基氨基吡啶。关于反应温度,在 5°C ~所用溶剂的沸点左右进行。从收率的观点出发,期望利用GC、TLC追踪反应而使反应完结,反应时间通常为1~24小时左右。能够利用通常的水系处理(aqueous work-up),由反应混合物得到单体MB。所得单体MB如有需要,则可按照蒸馏、色谱法、重结晶等常规方法进行纯化。

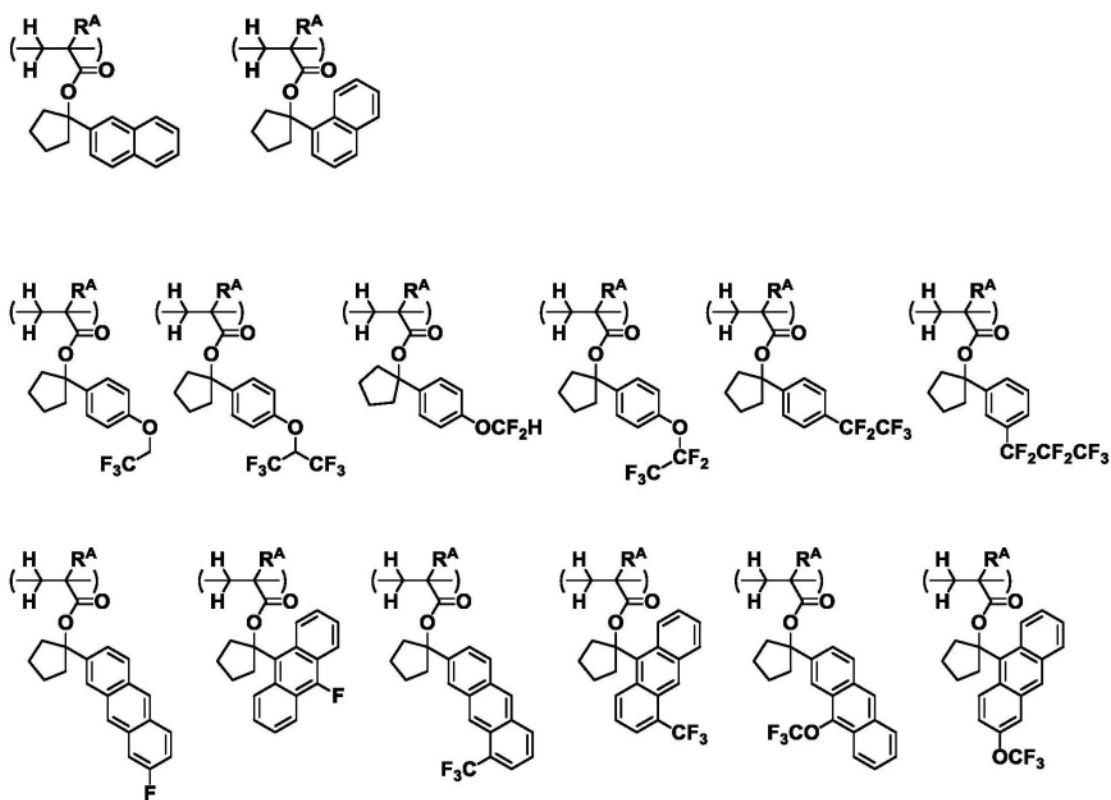
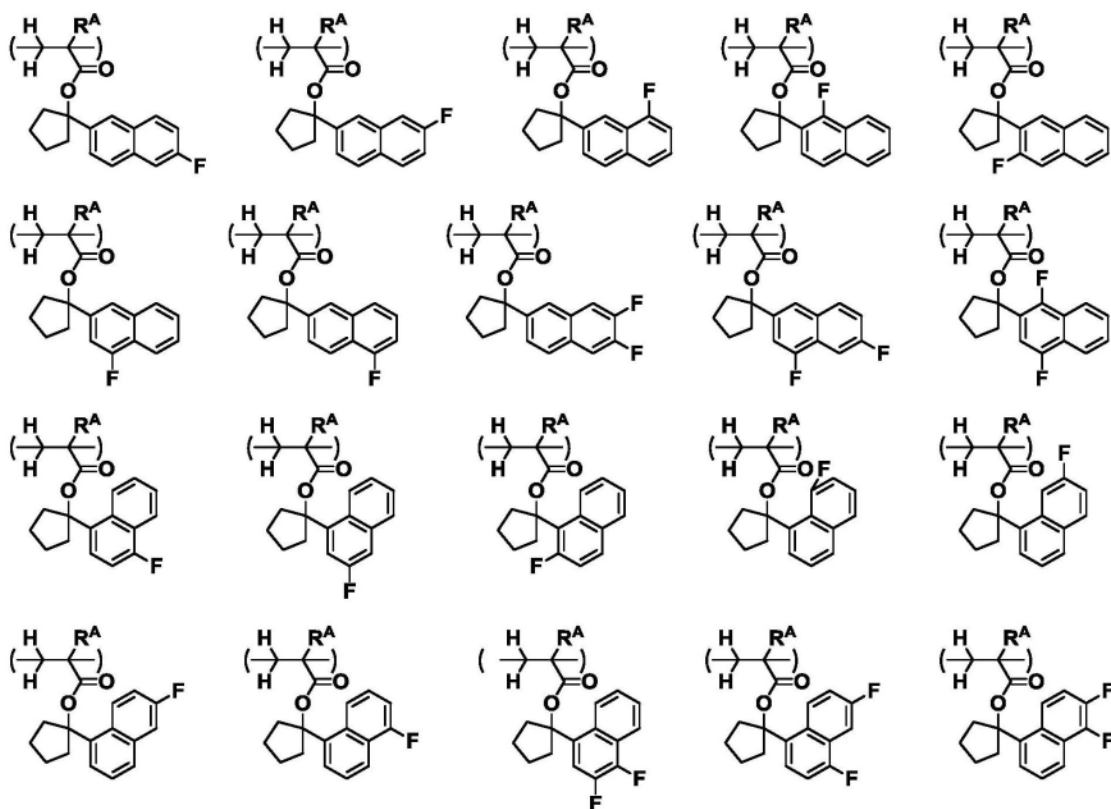
[0161] 作为重复单元B的具体例,可列举出以下示出的重复单元,但不限于它们。需要说明的是,下述式中, R^{A} 与上述相同。



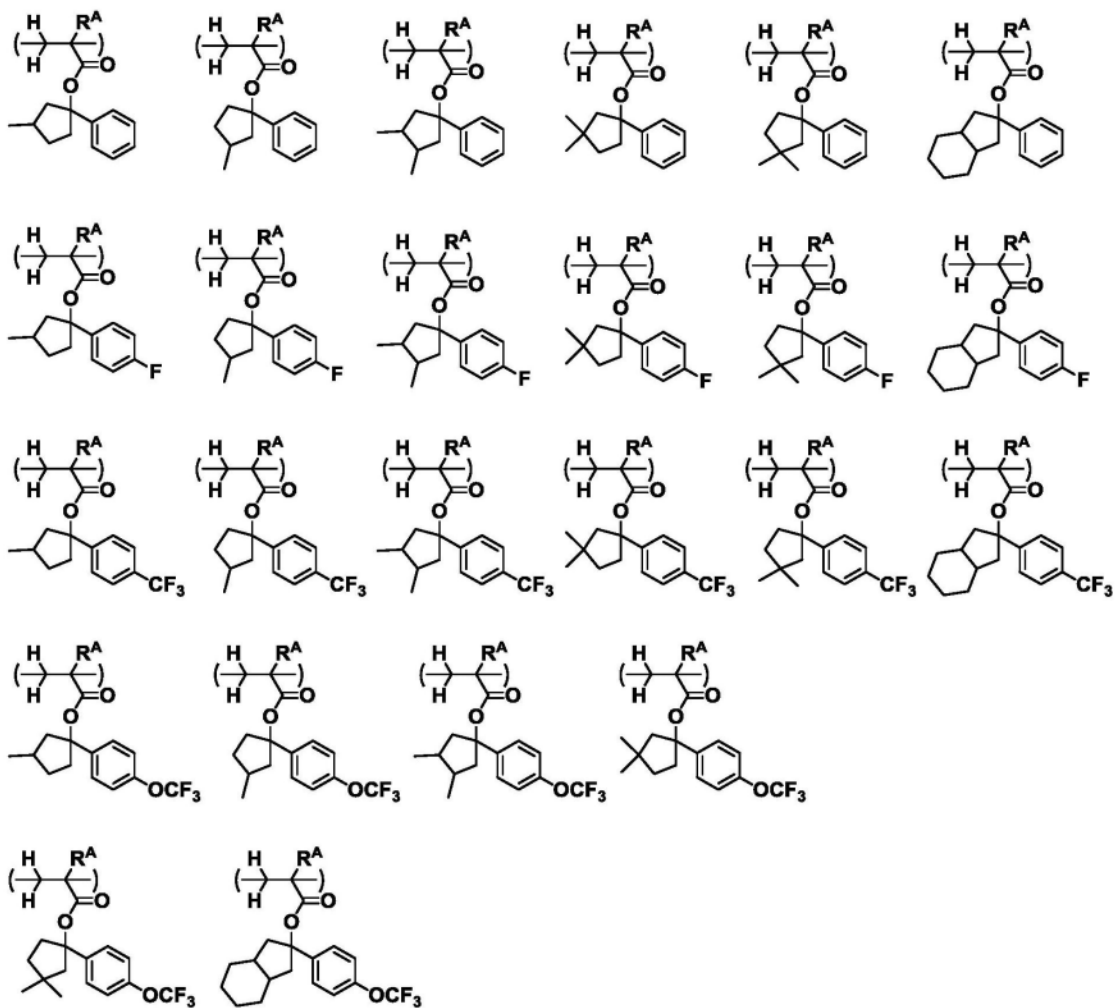


[0163]

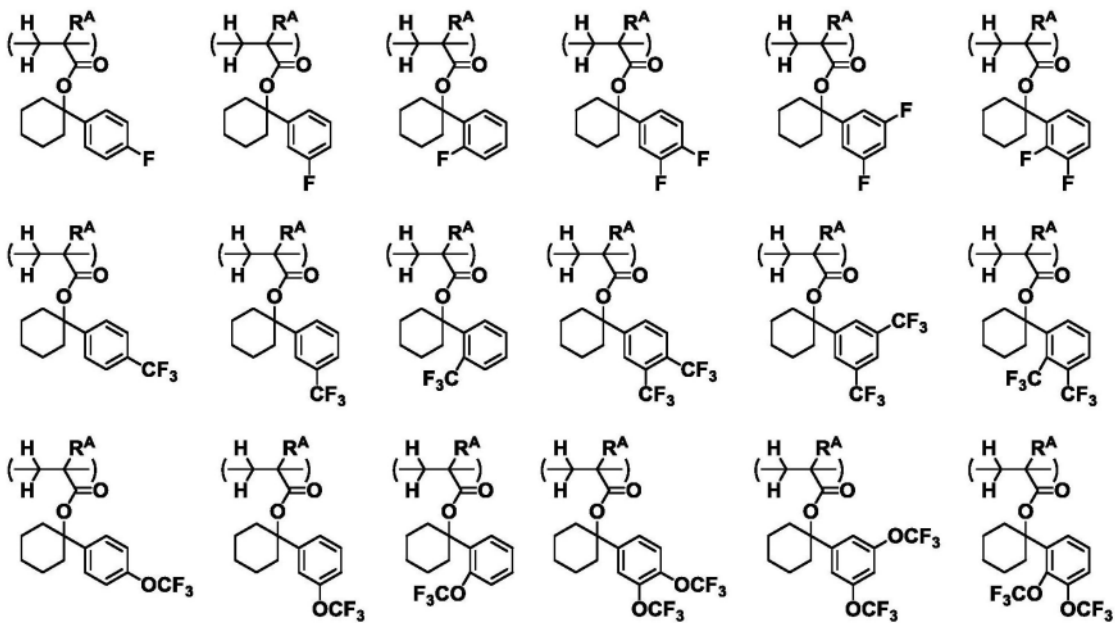


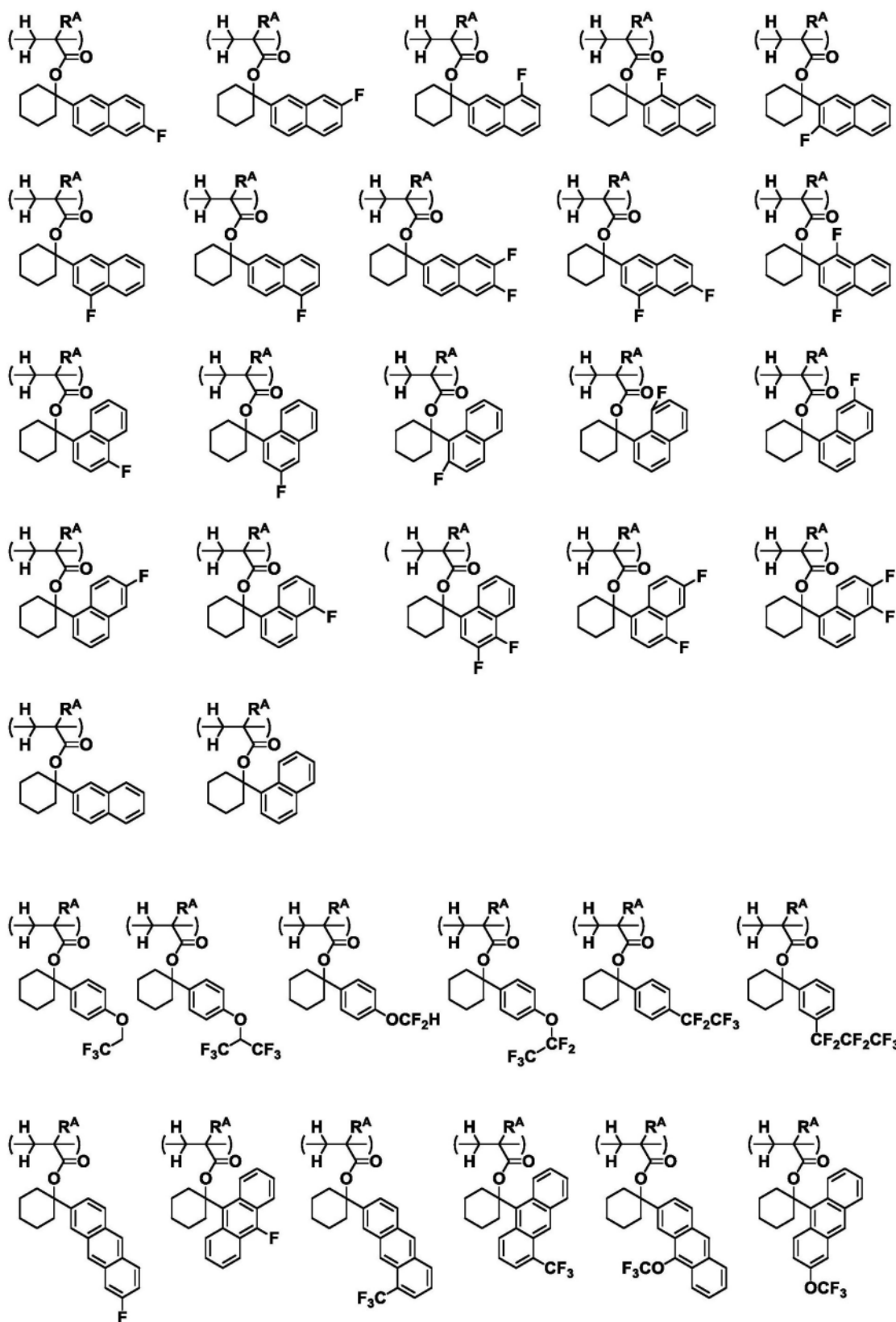


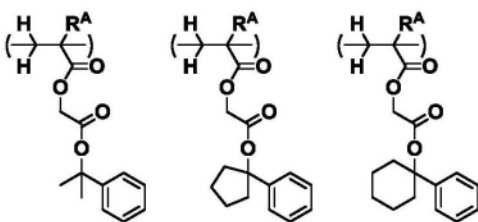
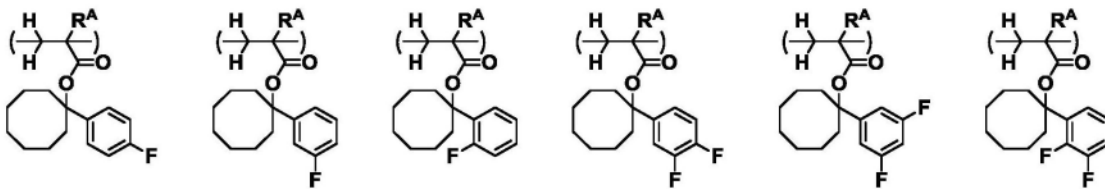
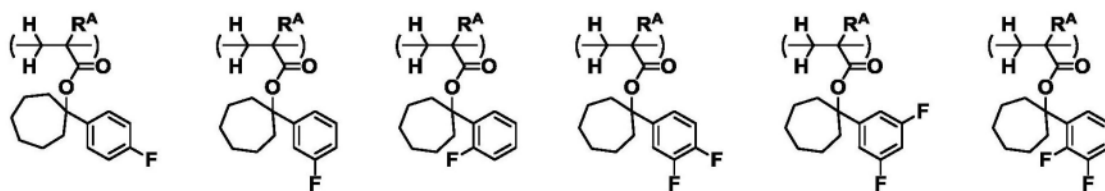
[0166]



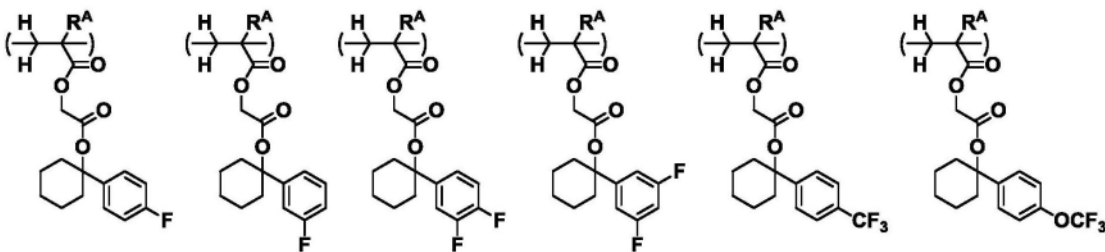
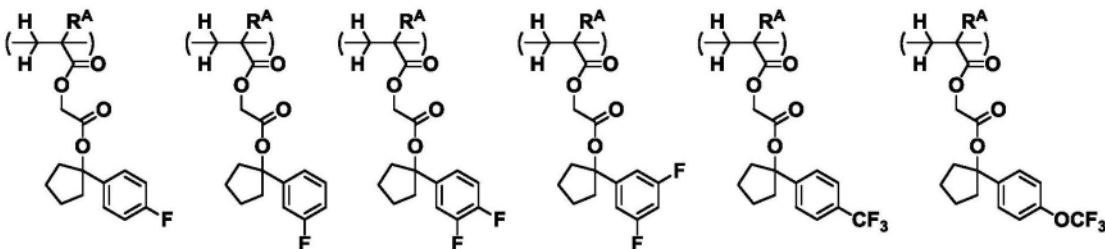
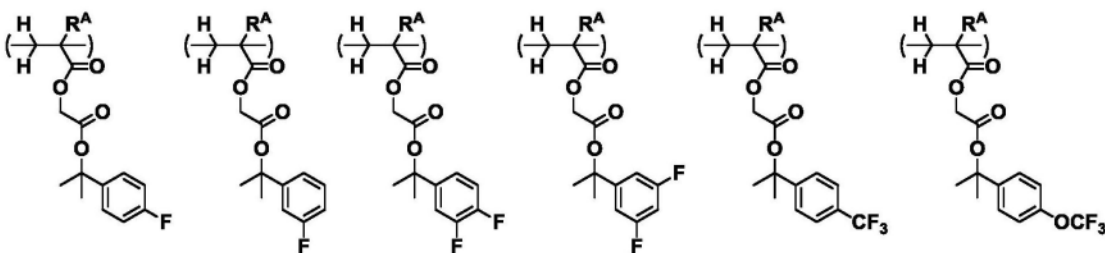
[0167]

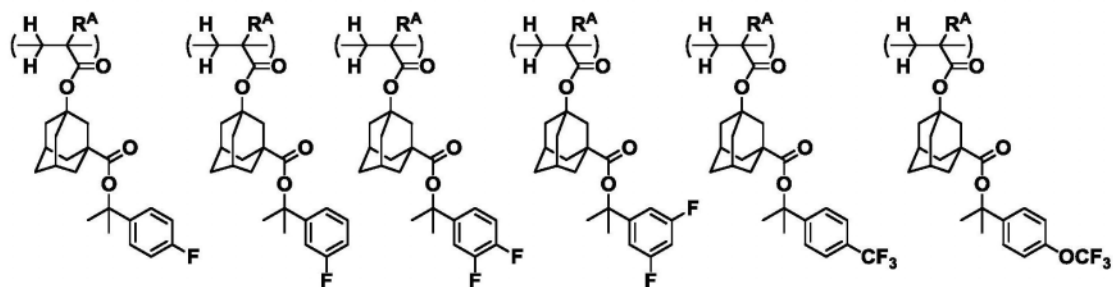
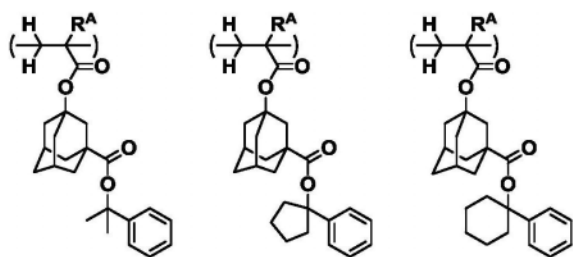




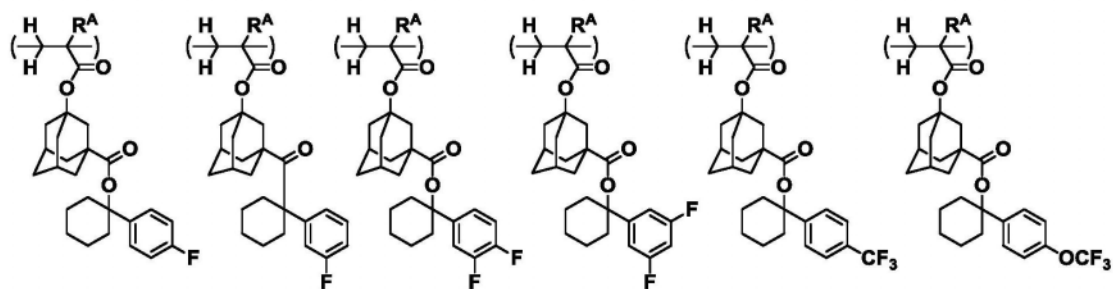
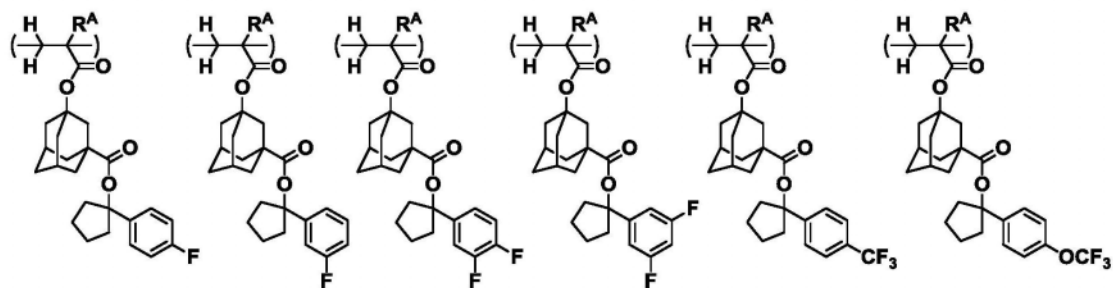


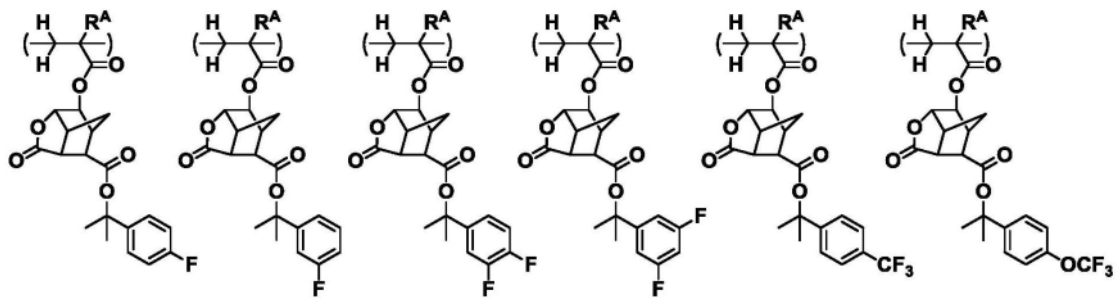
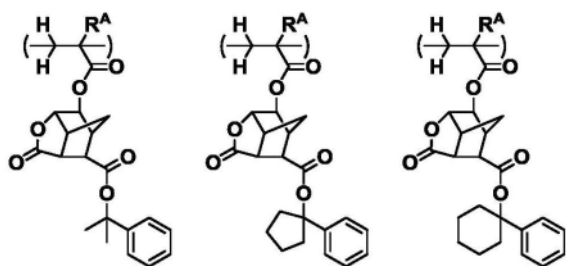
[0169]



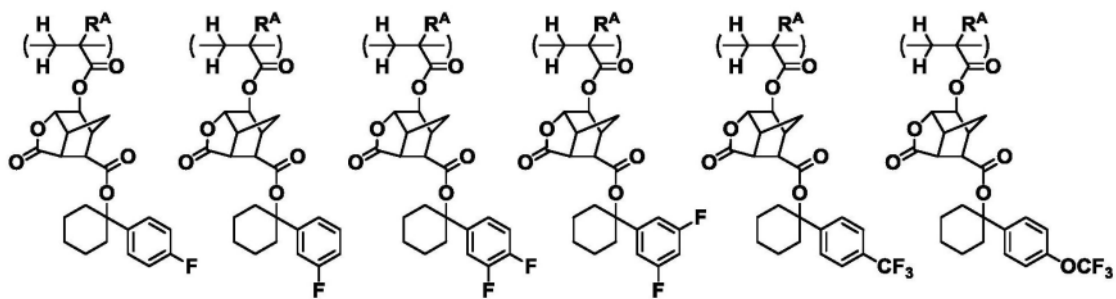
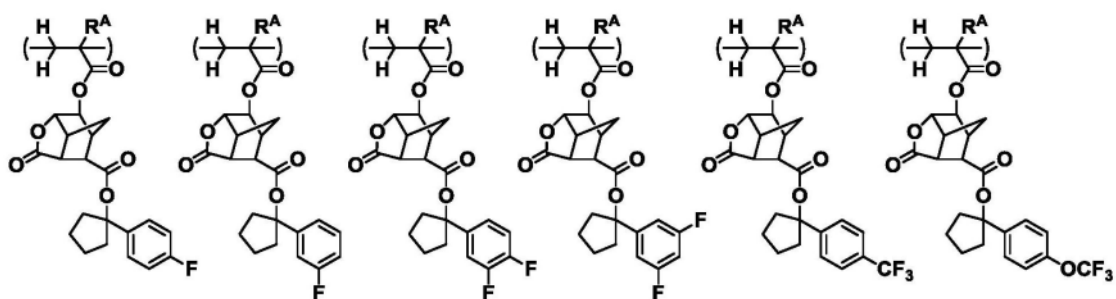


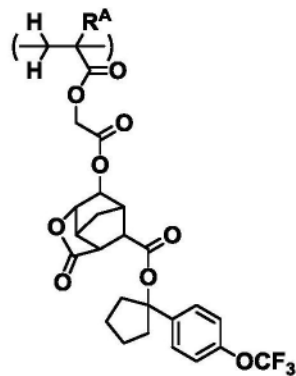
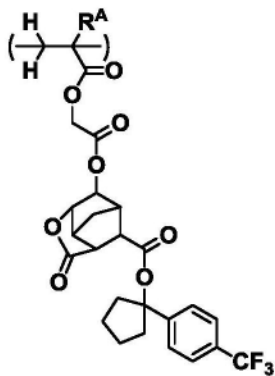
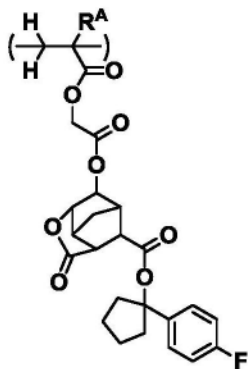
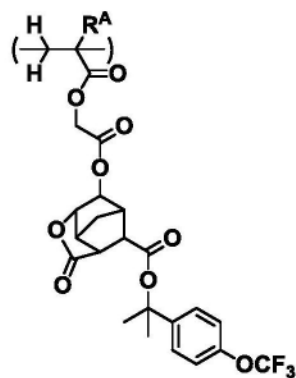
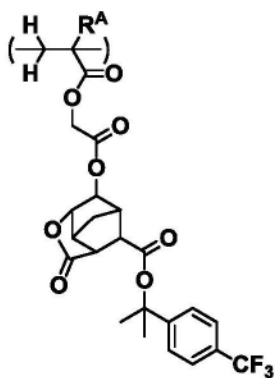
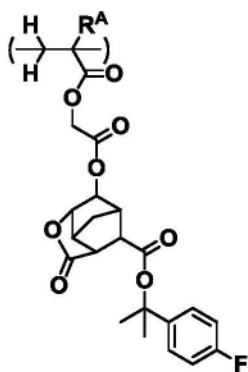
[0170]



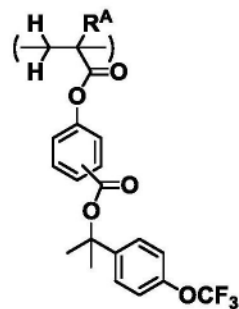
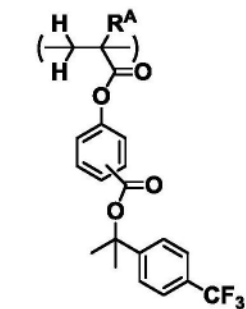
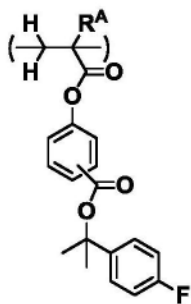
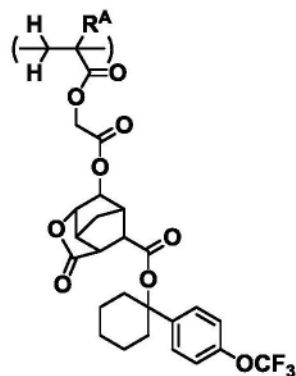
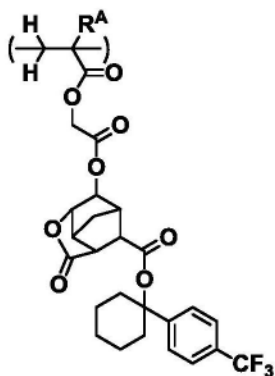
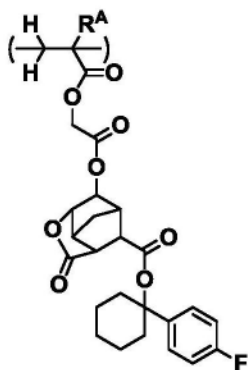


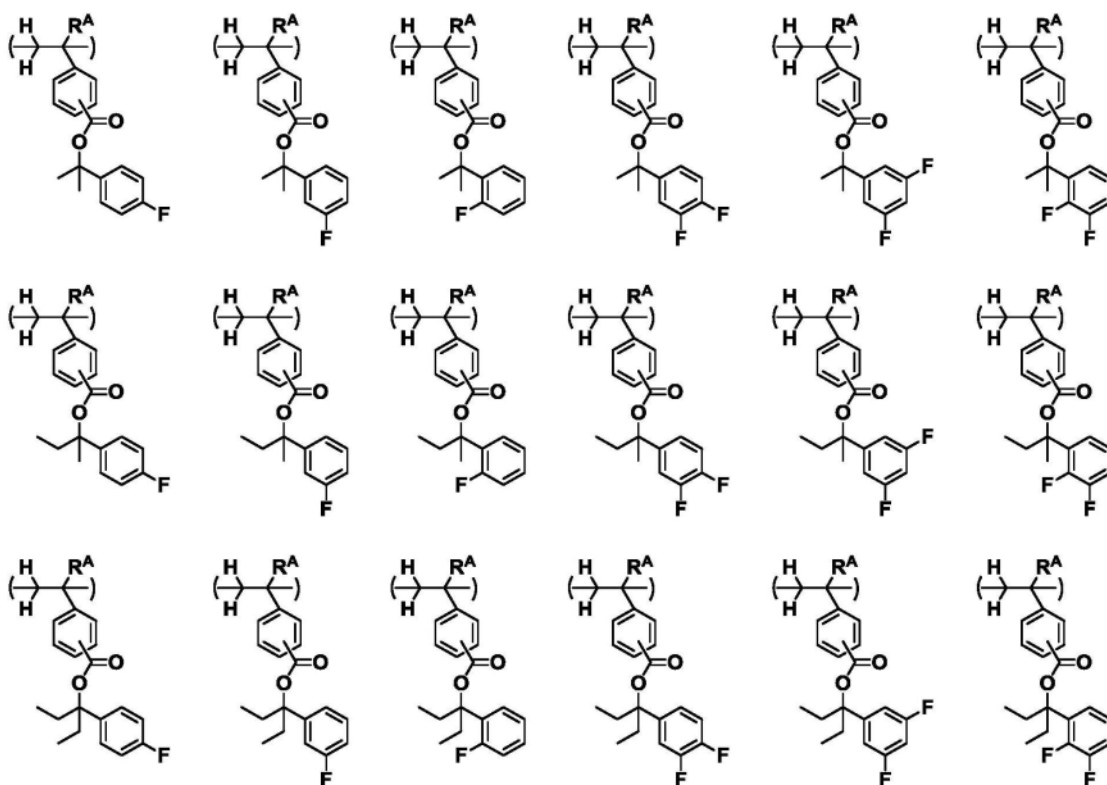
[0171]



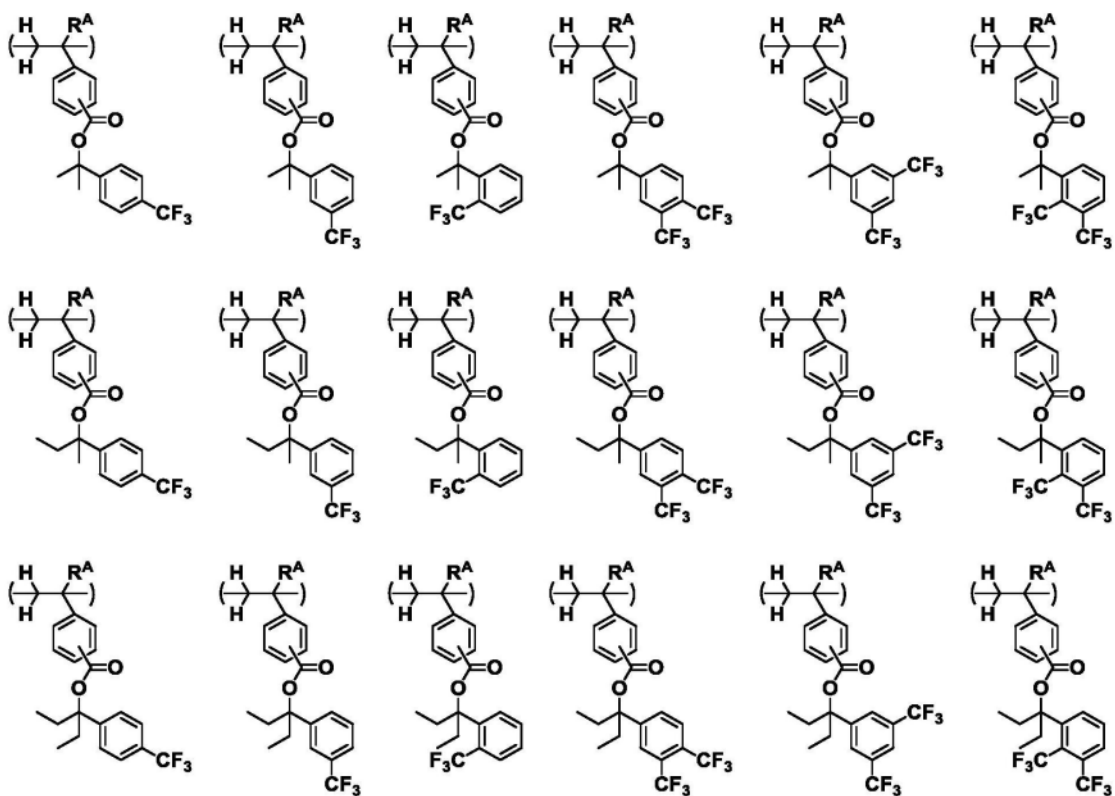


[0172]

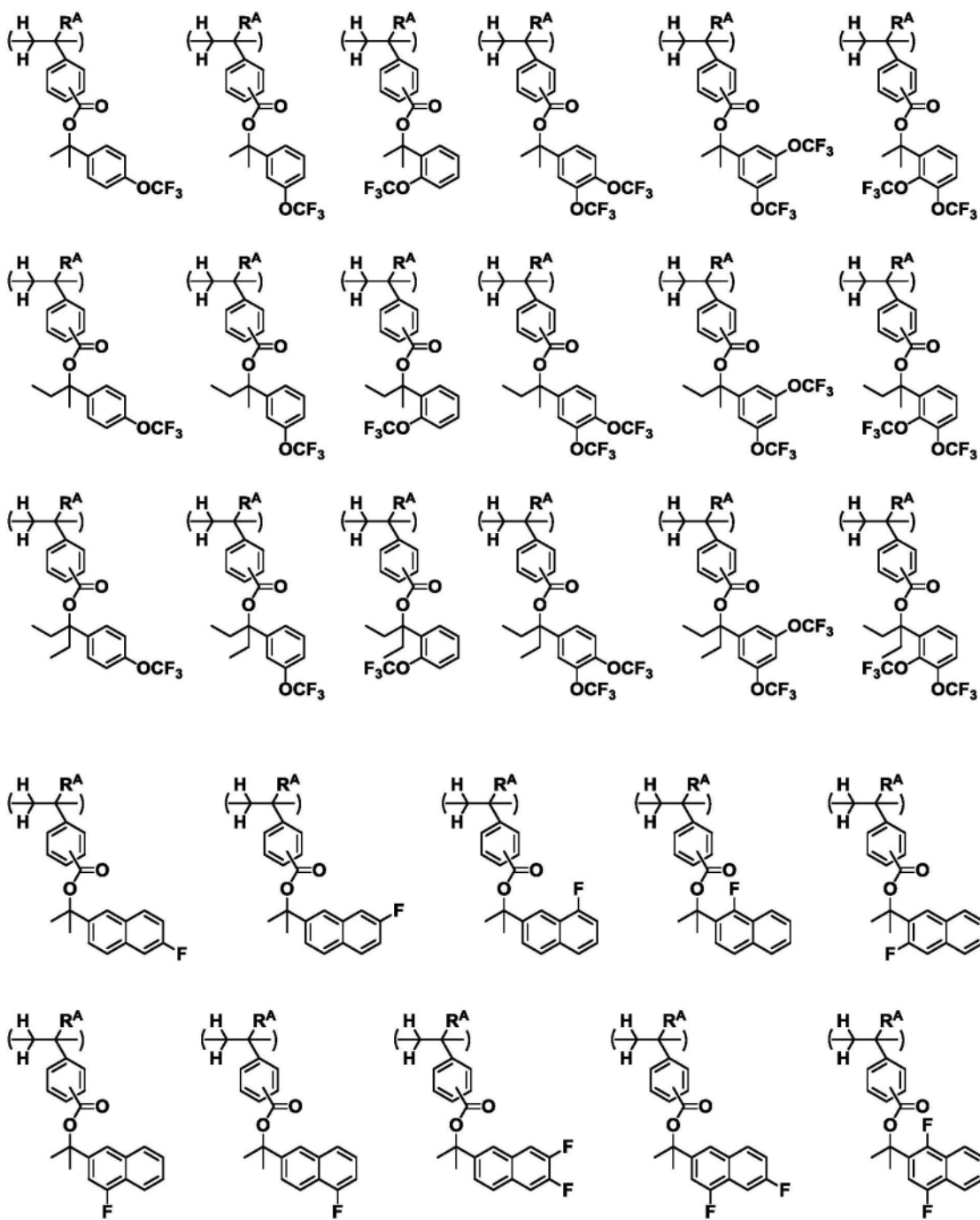




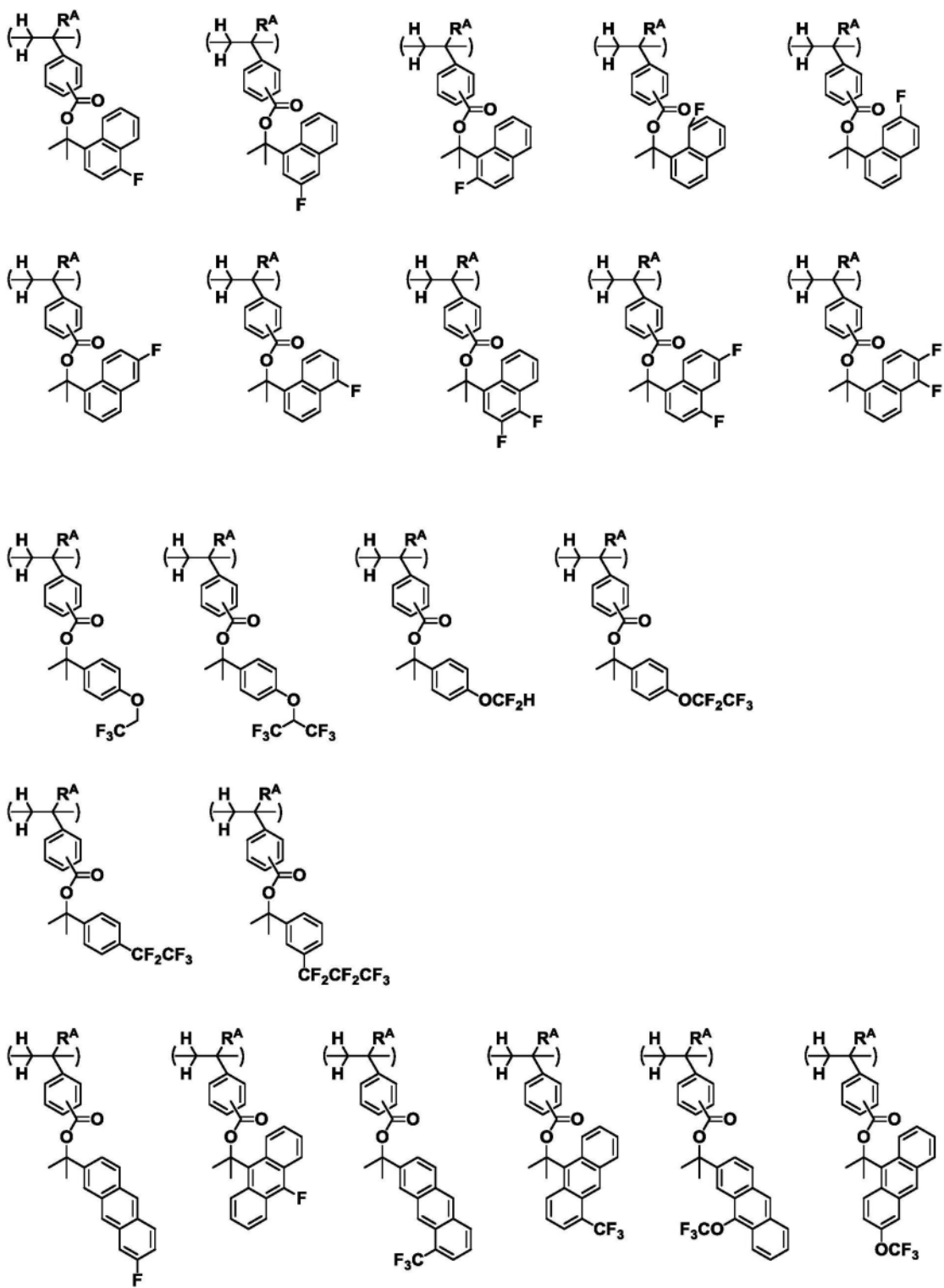
[0173]

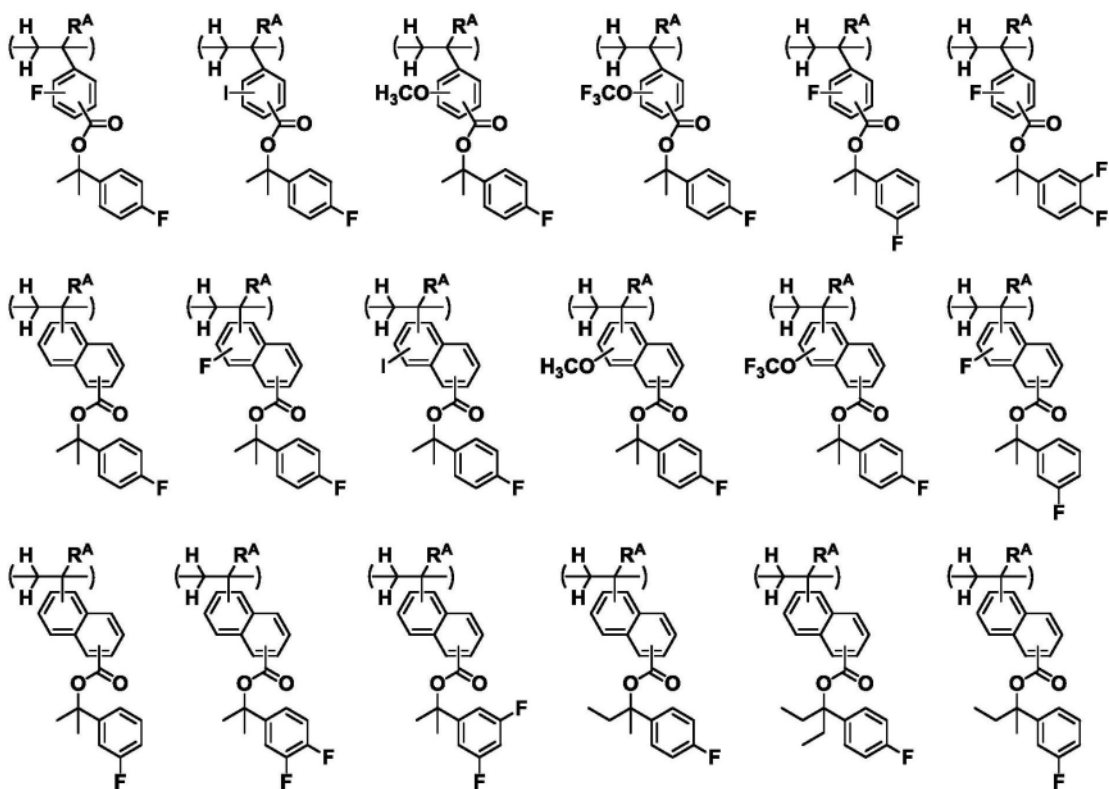


[0174]

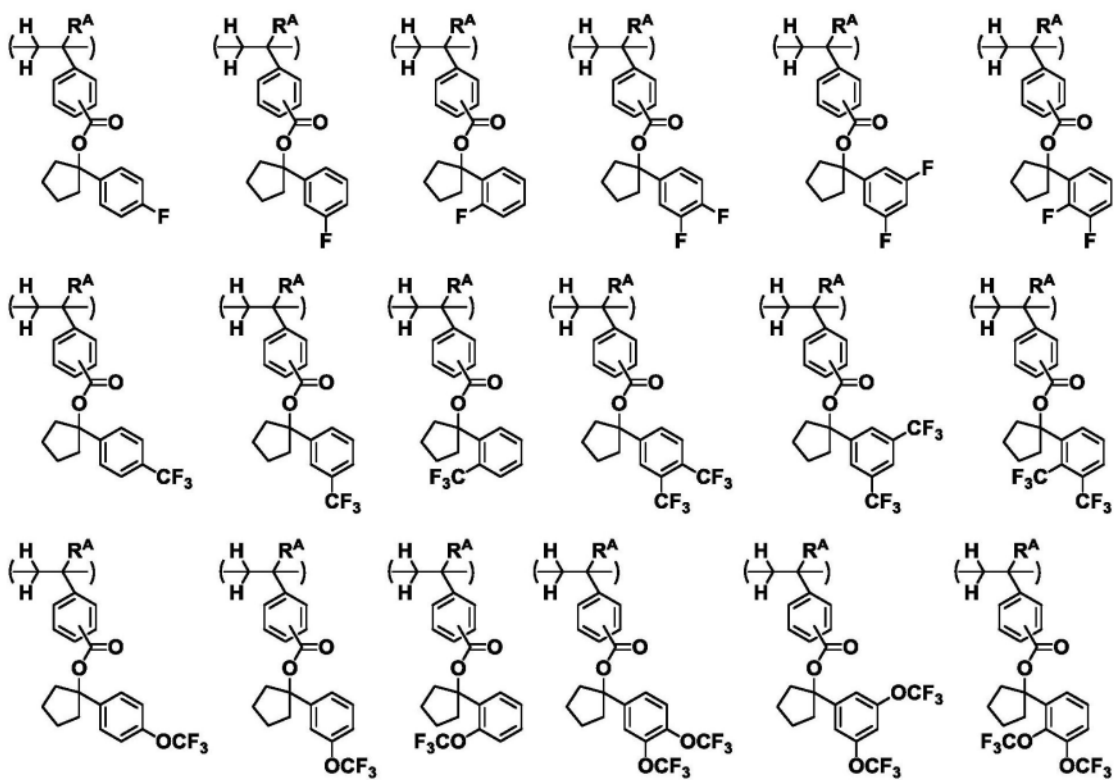


[0175]

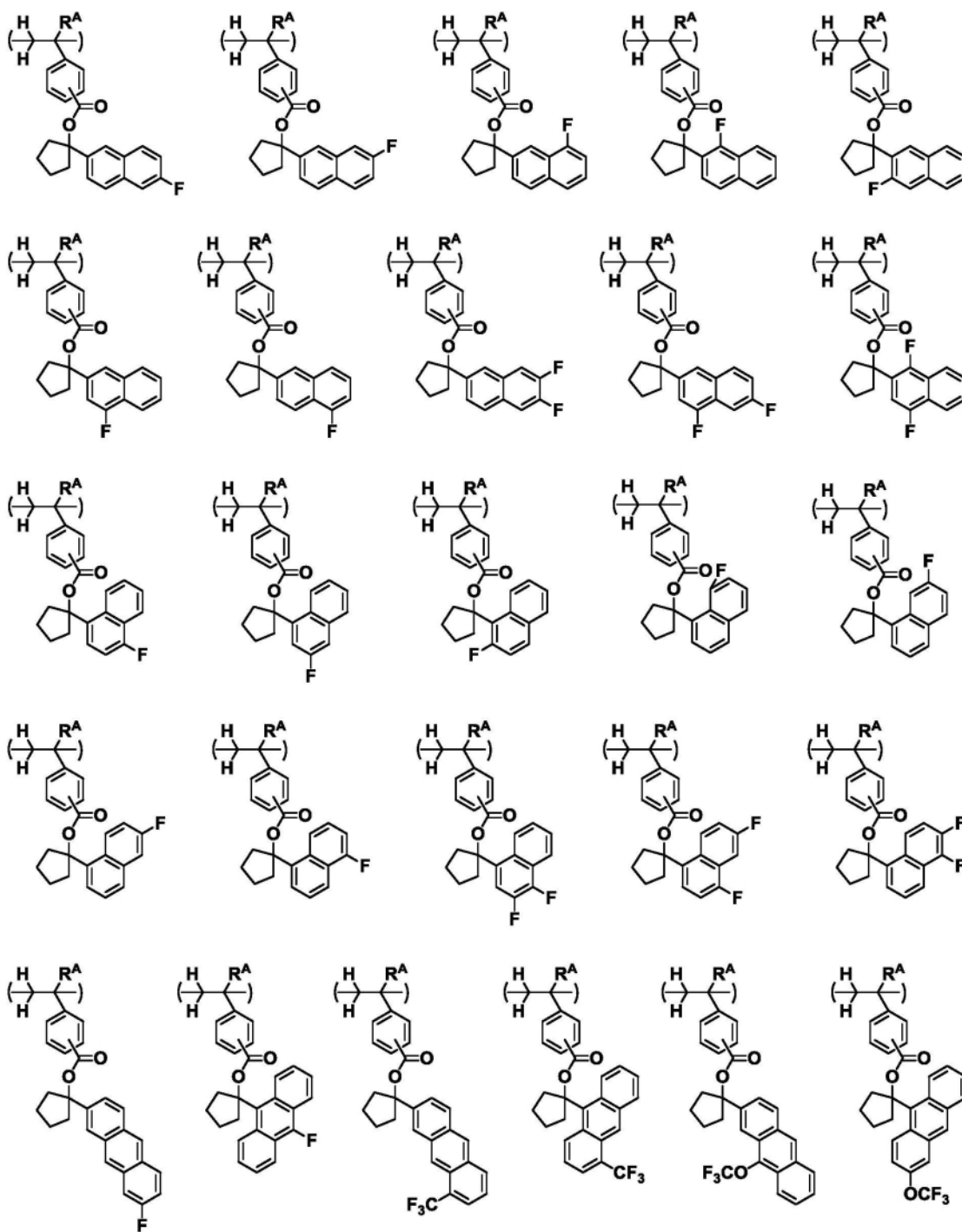


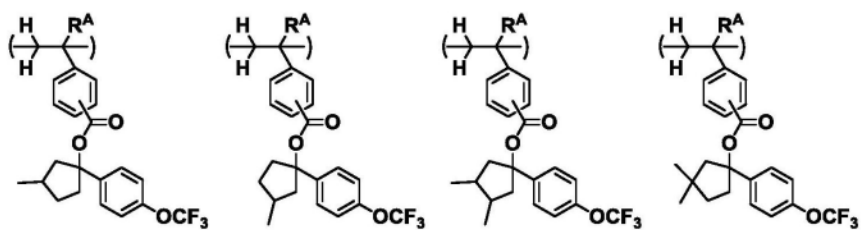
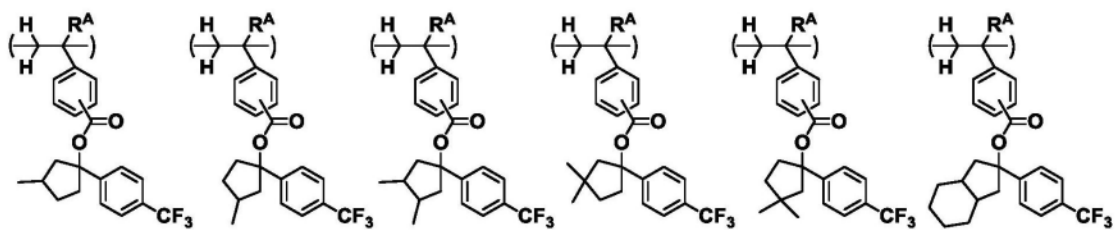
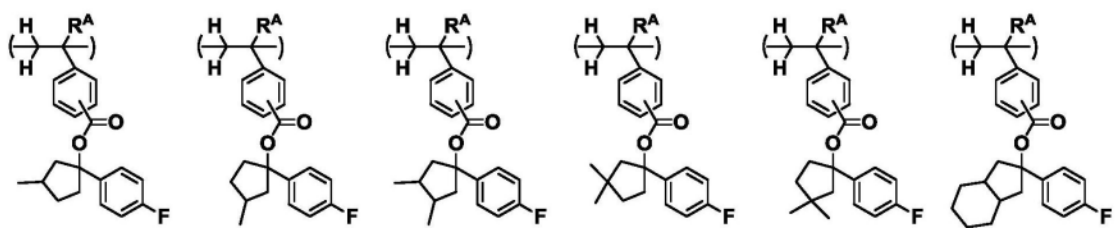


[0176]

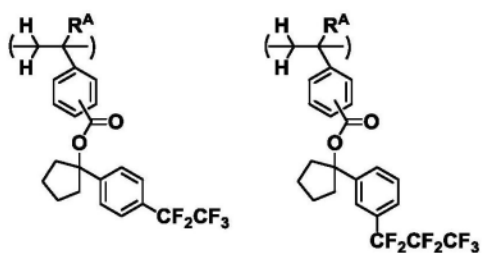
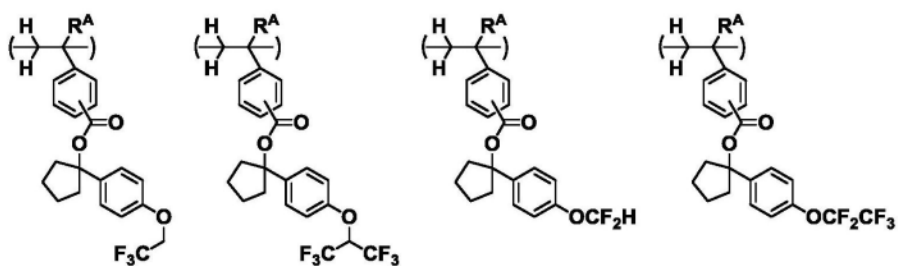
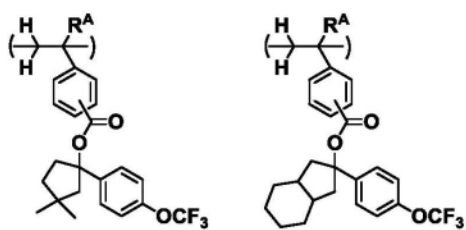


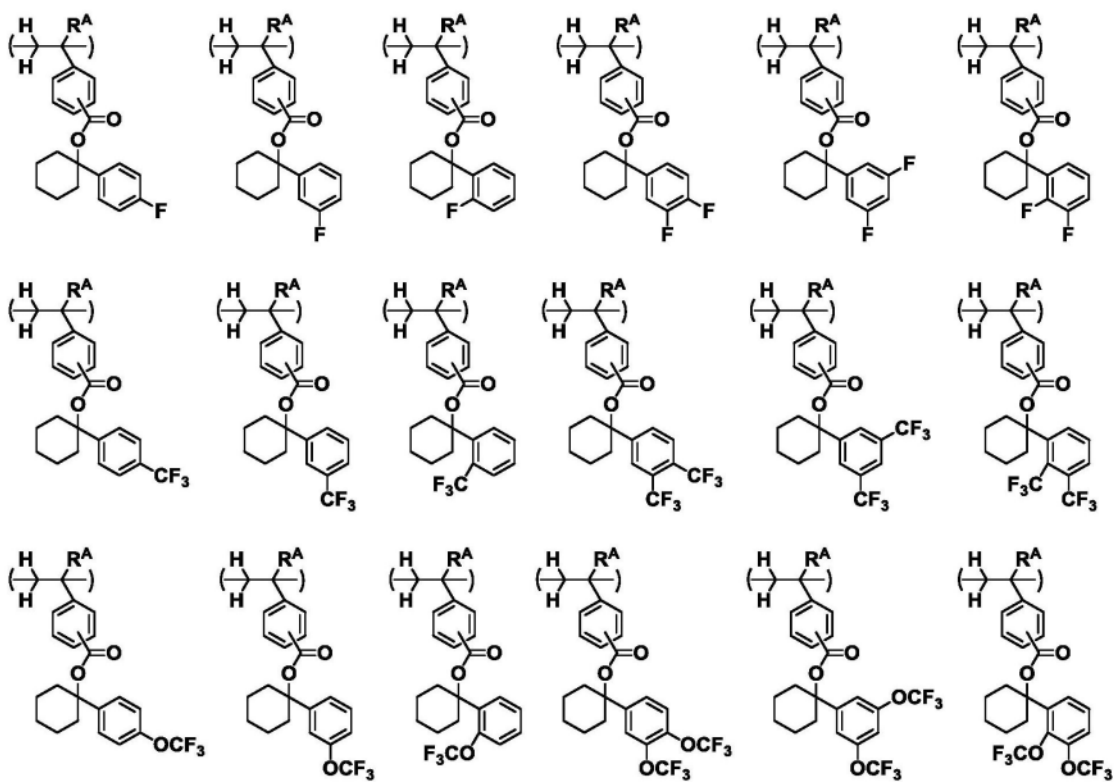
[0177]



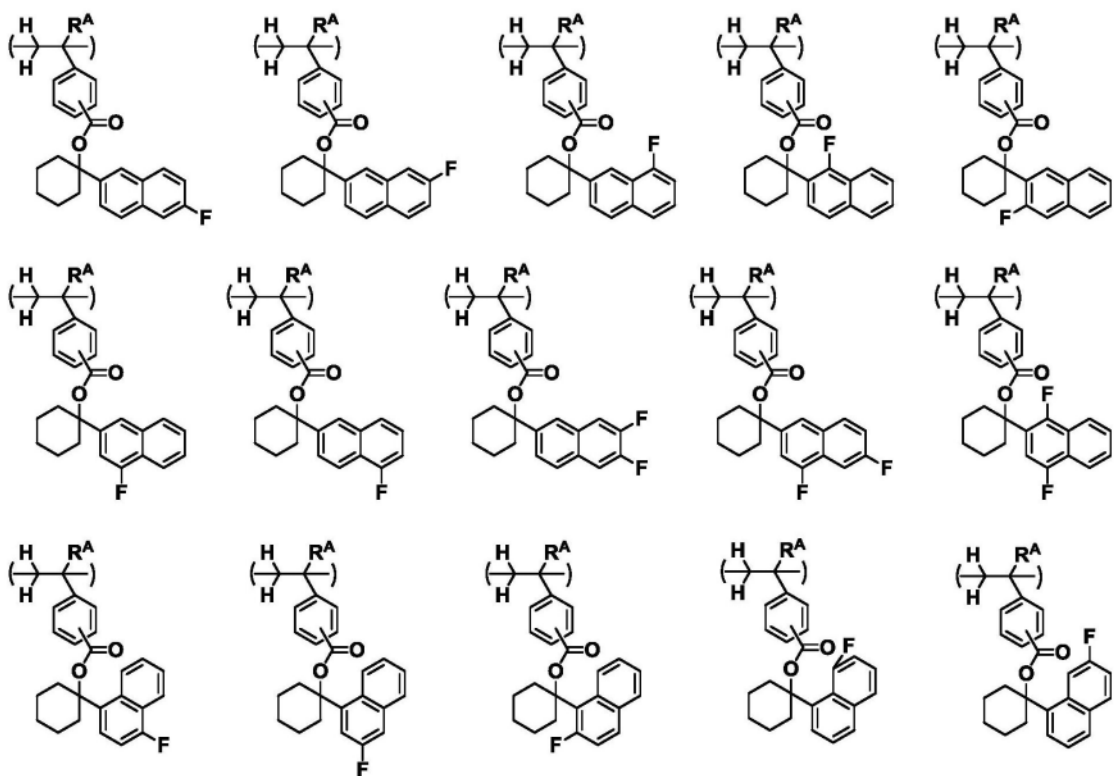


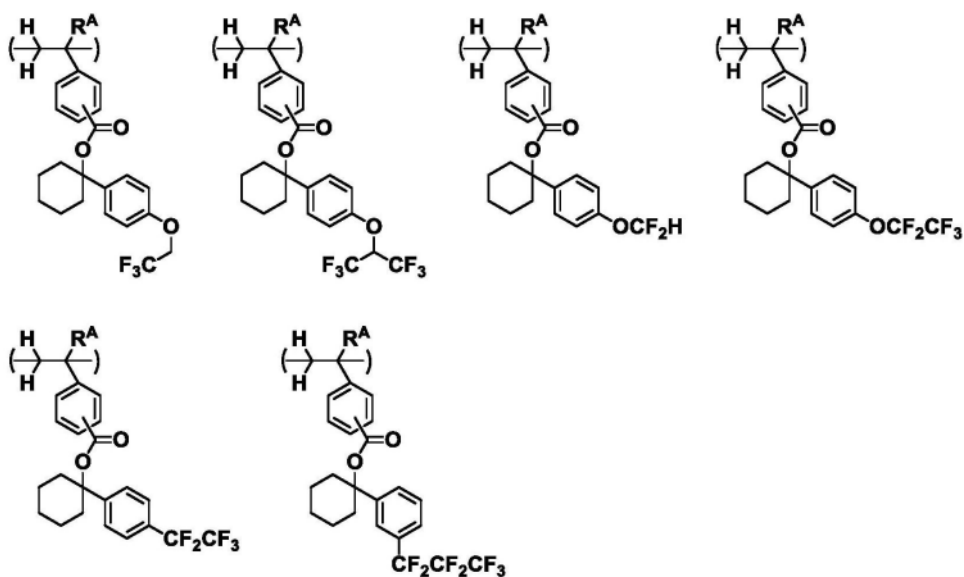
[0178]



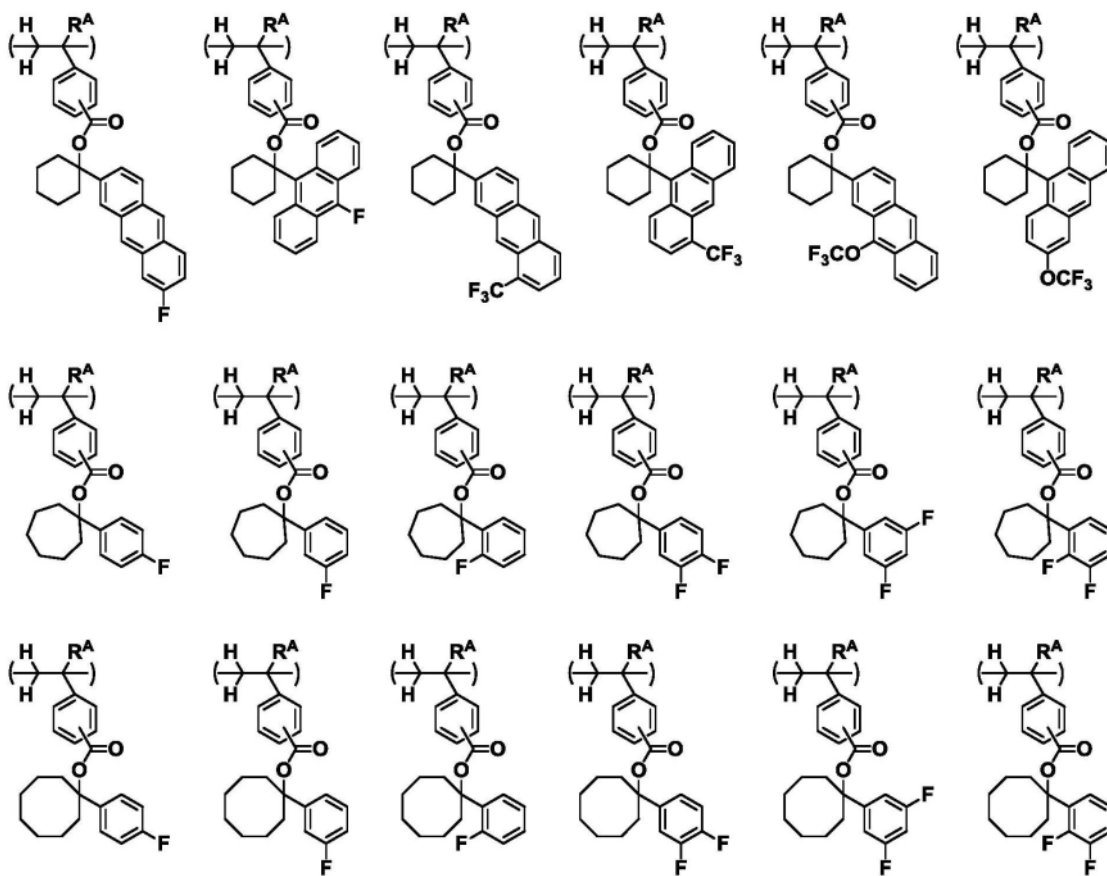


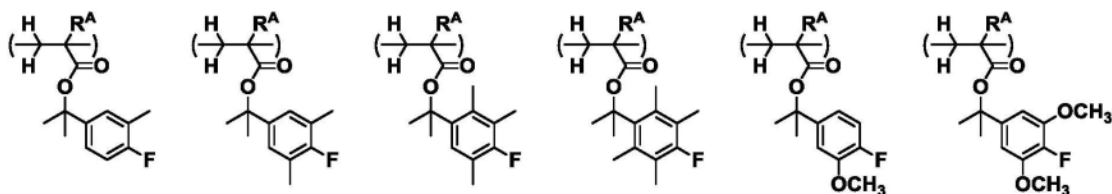
[0179]



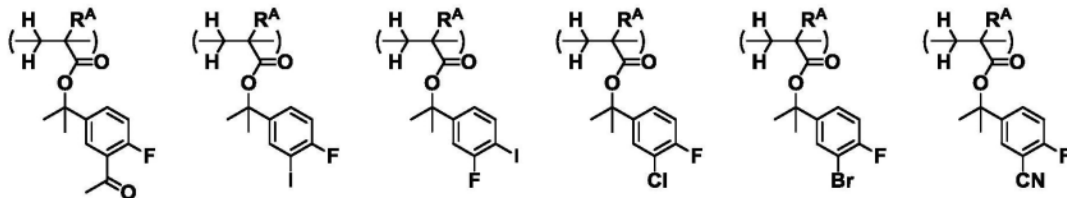


[0180]





[0181]



[0182] 与叔丁基那样的叔烷基的酸不稳定基团相比,利用具有芳基的叔醇将羧酸加以保护的酸不稳定基团的基于酸催化剂的脱保护反应的活化能非常低,在50℃左右的温度下也会进行脱保护反应。将具有脱保护反应的活化能过低的酸不稳定基团的聚合物用作基础聚合物时,PEB温度过低,难以控制温度的均匀性,或者,难以控制酸的扩散。在无法控制酸扩散距离的情况下,显影后的图案的CDU、极限分辨率降低。为了控制酸扩散,需要适度的PEB温度,约80~100℃的范围是适合的。

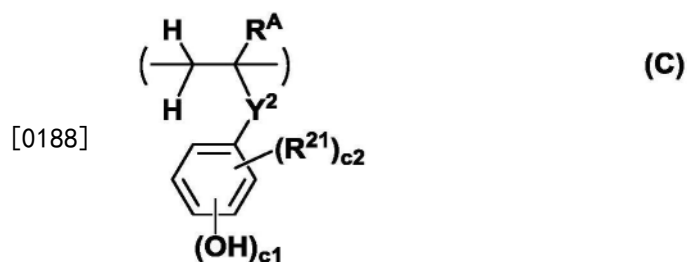
[0183] 作为使用低活化能保护基团时的另一个问题,可列举出:在使光产酸剂发生共聚的聚合物的情况下,保护基在聚合中发生脱离。鎔盐的光产酸剂基本为中性,有时因聚合中的加热而导致鎔盐发生部分解离,或者,具有酚性羟基的重复单元也同时进行共聚时,发生酚性羟基的质子与光产酸剂的阳离子的交换反应,由此产生酸,发生保护基团的脱保护。尤其在使用低活化能保护基团的情况下,聚合中的脱保护是显著的。

[0184] 如上所述那样,利用具有芳基的叔醇将羧酸加以保护的酸不稳定基团因具有苯环而具有耐蚀刻性优异的优点,但在共聚有光产酸剂的情况下,发生聚合中的脱离。若对苯环施加吸电子基团,则脱保护的活化能变高。可认为这是因为脱保护的中间体的苄基阳离子的稳定性因吸电子基团而降低。可以对非常容易脱保护的保护基团施加吸电子基团,降低脱保护反应的反应性来进行优化。

[0185] 氟原子相对于波长13.5nm的EUV具有高吸收,由此被称为具有灵敏度提高的敏化效果。通过向保护基团中导入氟原子,可预估到灵敏度的提高。然而,若向叔烷基的酸不稳定基团中导入氟原子,则因氟的吸电子效应而使脱保护反应的中间体阳离子的稳定性变得非常低,因此,不会由此而生成烯烃,不会发生脱保护反应。然而,具有含氟原子的芳香族基团的叔酸不稳定基团的中间体的阳离子的稳定性最佳,显示出适度的脱保护的反应性。

[0186] 综上,为了抑制酸扩散而提高溶解对比度与耐蚀刻性,通过将重复单元B用作化学增幅负型抗蚀剂组合物的基础聚合物的重复单元,从而曝光前后的相对于有机溶剂显影液的溶解速度对比度大幅提高,抑制酸扩散的效果高,具有高分辨率,曝光后的图案形状和LWR良好,显示出更优异的耐蚀刻性。

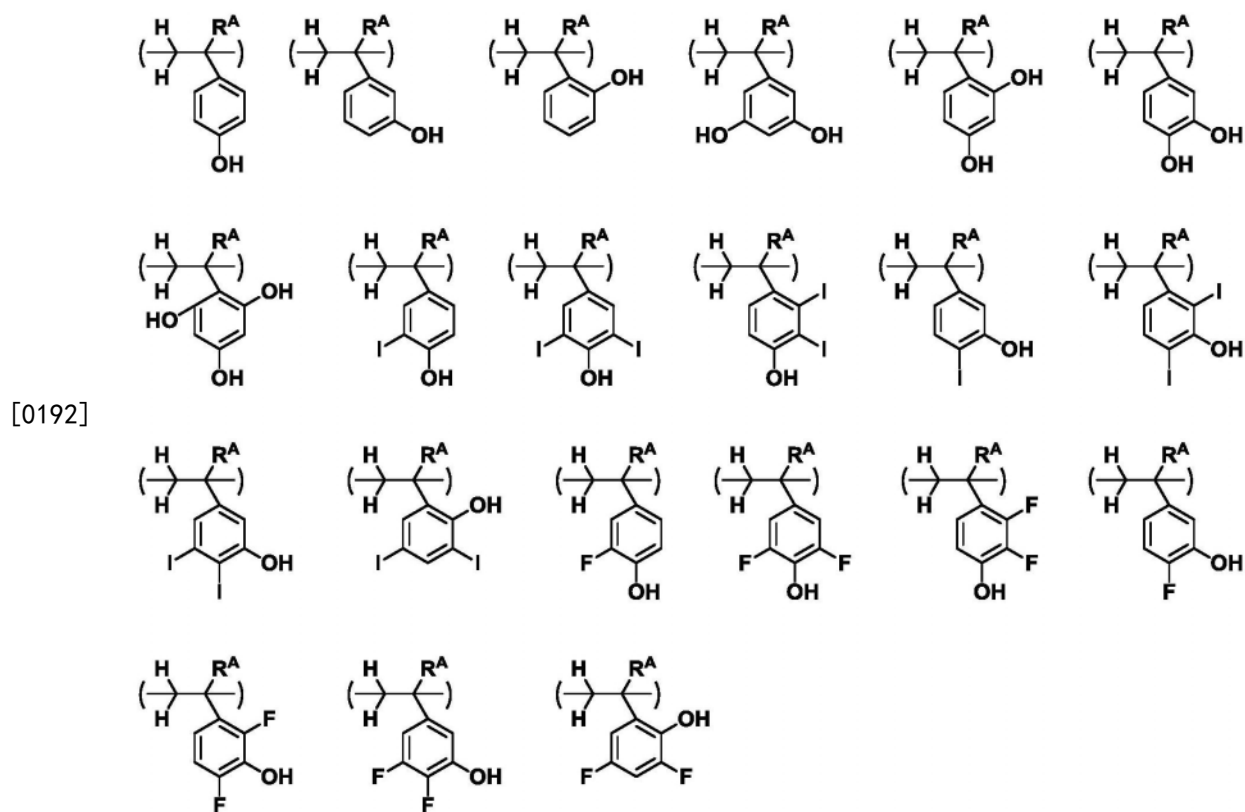
[0187] 聚合物P中包含的具有酚性羟基的重复单元(以下也称为重复单元C)用下述式(C)表示。

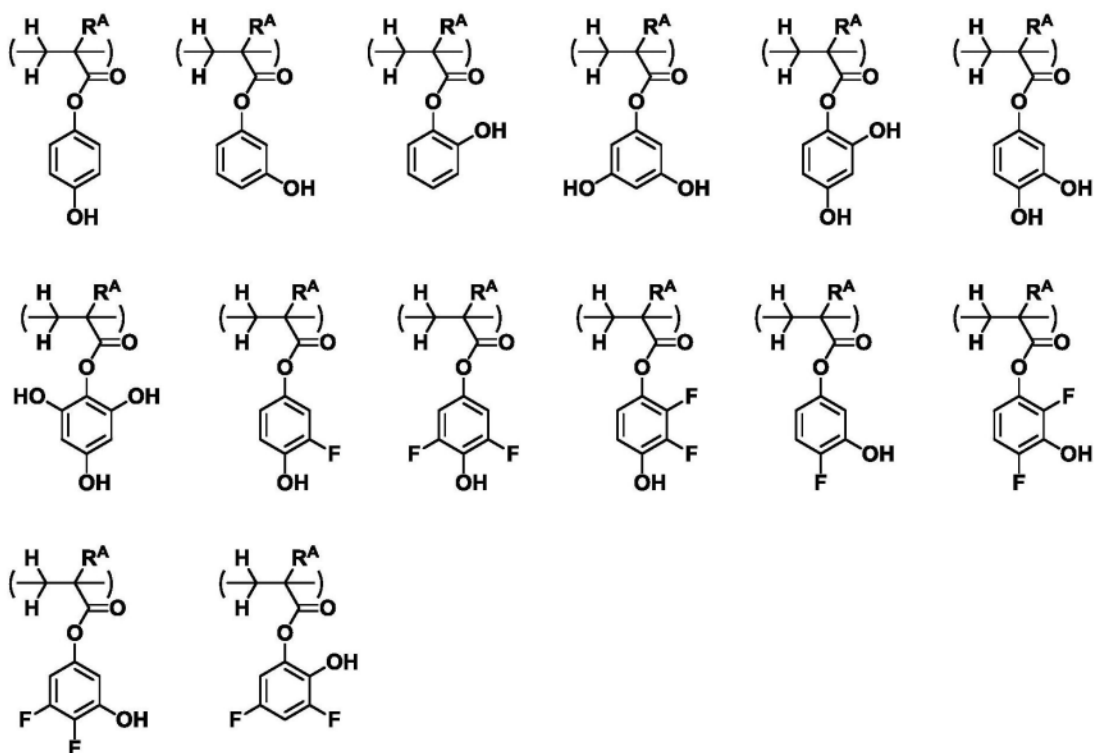


[0189] 式(C)中, R^A 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 Y^2 为单键或 $^*-C(=O)-O-$ 。 * 表示与主链的碳原子连接的键。 R^{21} 为卤素原子、氰基、任选包含杂原子的碳原子数1~20的烃基、任选包含杂原子的碳原子数1~20的烃氧基、任选包含杂原子的碳原子数2~20的烃基羰基、任选包含杂原子的碳原子数2~20的烃基羰氧基、或者任选包含杂原子的碳原子数2~20的烃氧基羰基。 c_1 为1~4的整数。 c_2 为0~4的整数。其中, $1 \leq c_1 + c_2 \leq 5$ 。

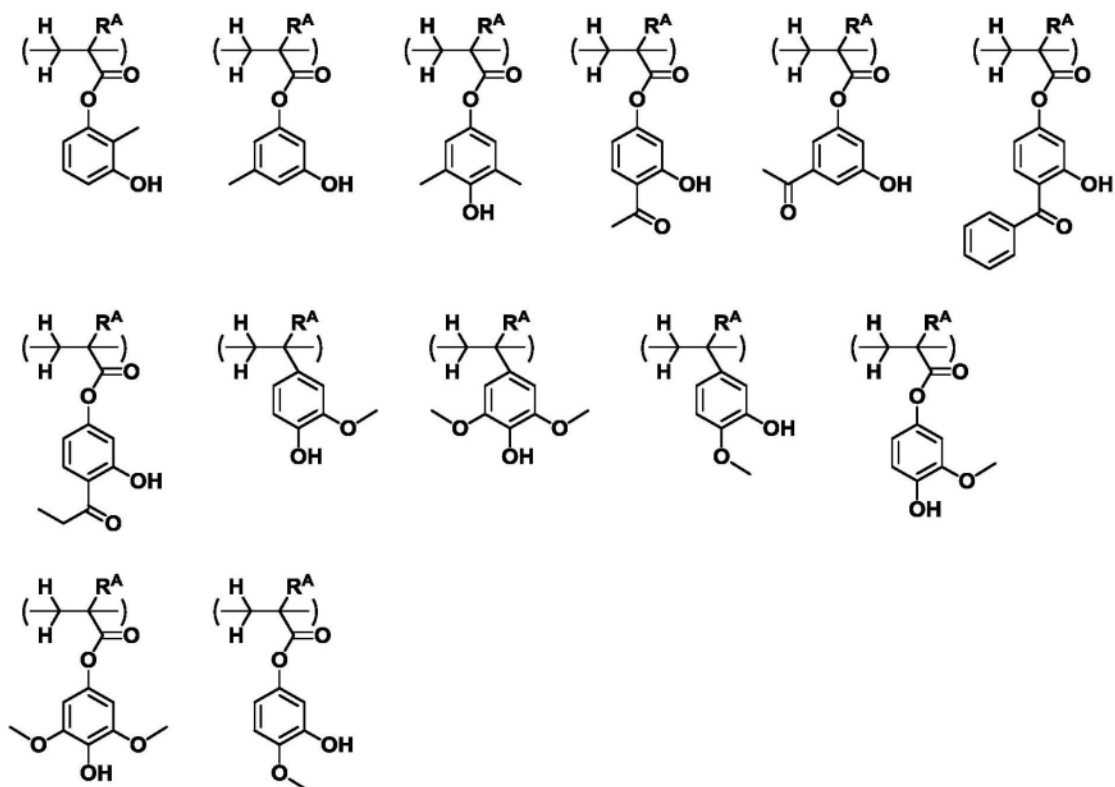
[0190] R^{21} 所示的烃基以及烃氧基、烃基羰基、烃基羰氧基和烃氧基羰基的烃基部可以饱和也可以不饱和,可以为直链状、支链状、环状中的任一者。作为其具体例,可列举出与作为式(A1)中的 R^1 和 R^2 所示的烃基而例示出的基团相同的基团。

[0191] 作为重复单元C,可列举出以下示出的重复单元,但不限于它们。需要说明的是,下述式中, R^A 与上述相同。

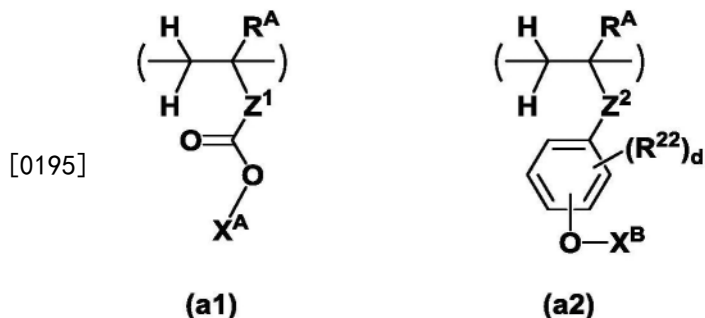




[0193]



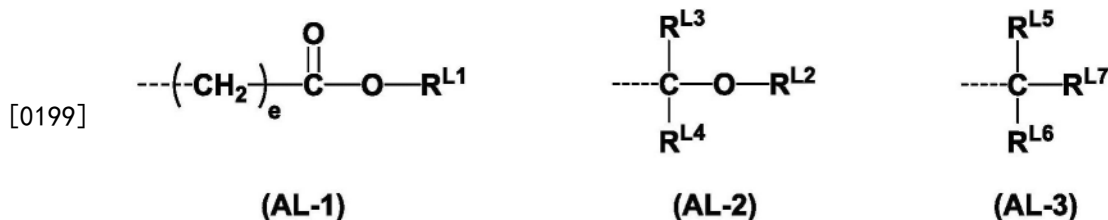
[0194] 聚合物P可以还包含选自下述式(a1)所示的重复单元(以下也称为重复单元a1)和(a2)所示的重复单元(以下也称为重复单元a2)中的至少1种。



[0196] 式(a1)和(a2)中, R^A 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 Z^1 为单键、亚苯基、亚萘基或 $^*-C(=O)-O-Z^{11}-$ 。 Z^{11} 为碳原子数1~20的饱和亚烷基、亚苯基或亚萘基,该饱和亚烷基任选包含选自羟基、醚键、酯键和内酯环中的至少1种。 Z^2 为单键或 $^*-C(=O)-O-$ 。 * 表示与主链的碳原子连接的键。 R^{22} 为任选包含杂原子的碳原子数1~20的烃基。 X^A 和 X^B 各自独立地为不含芳香环的酸不稳定基团。 d 为0~4的整数。

[0197] 式(a1)和(a2)中,作为 X^A 和 X^B 所示的酸不稳定基团,可列举出例如日本特开2013-80033号公报、日本特开2013-83821号公报中记载的基团。

[0198] 典型而言,作为前述酸不稳定基团,可列举出下述式(AL-1)~(AL-3)所示的基团。



[0200] (式中,虚线为连接键。)

[0201] 式(AL-1)和(AL-2)中, R^{L1} 和 R^{L2} 各自独立地为碳原子数1~40的饱和烃基,任选包含氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等杂原子。前述饱和烃基可以为直链状、支链状、环状中的任一者。作为前述饱和烃基,优选为碳原子数1~20的基团。

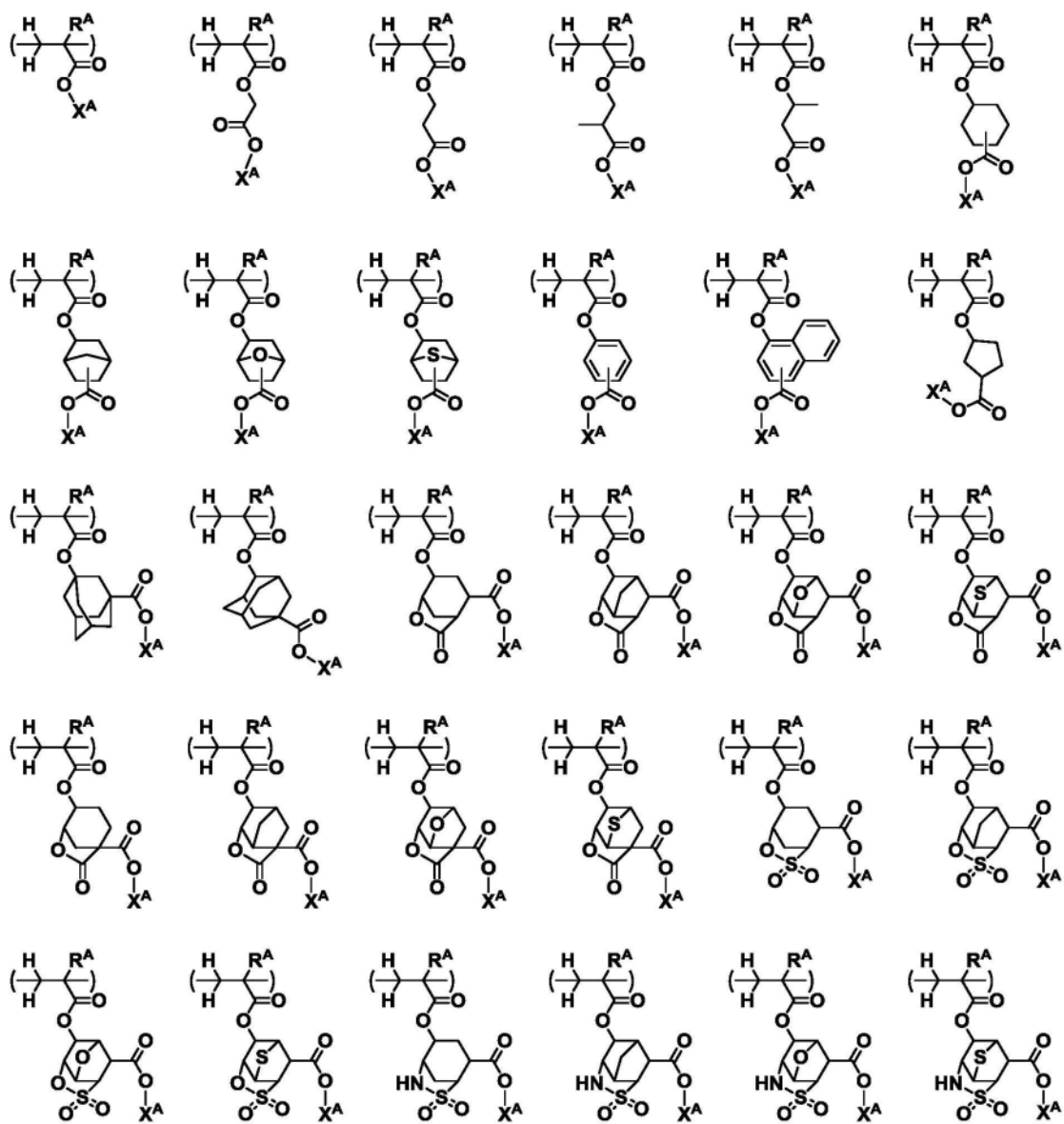
[0202] 式(AL-1)中, e 为0~10的整数,优选为1~5的整数。

[0203] 式(AL-2)中, R^{L3} 和 R^{L4} 各自独立地为氢原子或碳原子数1~20的饱和烃基,任选包含氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等杂原子。前述烃基可以为直链状、支链状、环状中的任一者。另外, R^{L2} 、 R^{L3} 和 R^{L4} 中的任意两者任选相互键合并与它们所键合的碳原子或者与碳原子和氧原子一同形成碳原子数3~20的环。作为前述环,优选为碳原子数4~16的环,特别优选为脂环。

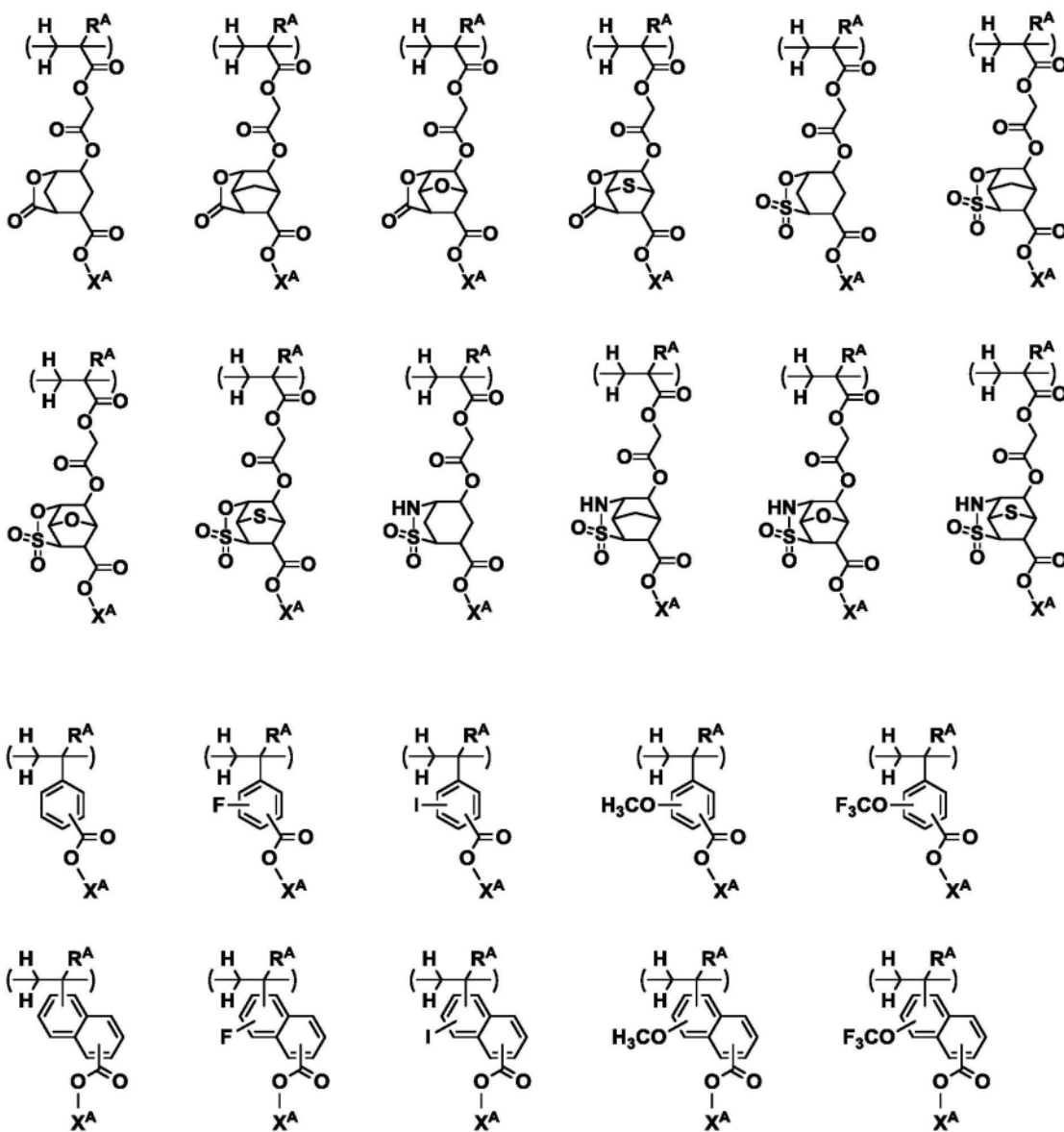
[0204] 式(AL-3)中, R^{L5} 、 R^{L6} 和 R^{L7} 各自独立地为碳原子数1~20的饱和烃基,任选包含氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等杂原子。前述饱和烃基可以为直链状、支链状、环状中的任一者。另外, R^{L5} 、 R^{L6} 和 R^{L7} 中的任意两者任选相互键合并与它们所键合的碳原子一同形成碳原子数3~20的环。作为前述环,优选为碳原子数4~16的环,特别优选为脂环。

[0205] 作为重复单元a1的具体例,可列举出以下示出的重复单元,但不限于它们。需要说明的是,下述式中, R^A 和 X^A 与上述相同。

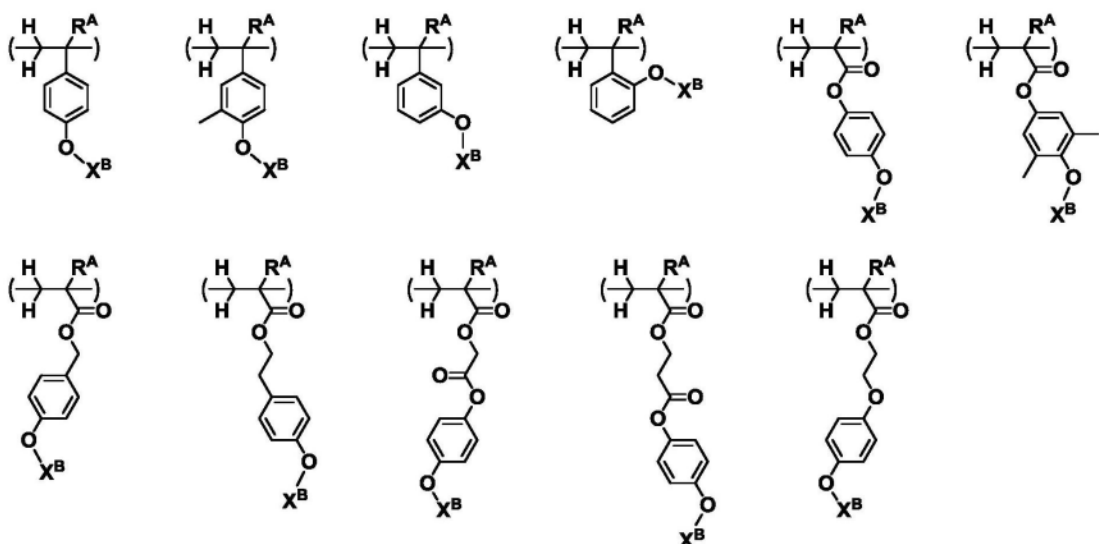
[0206]



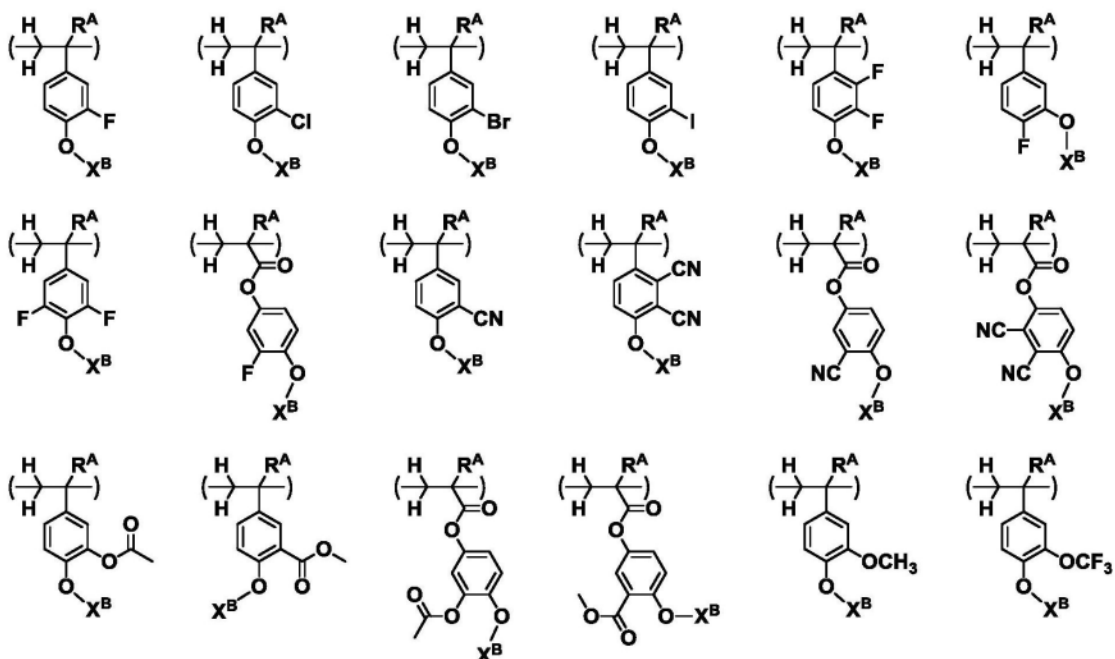
[0207]



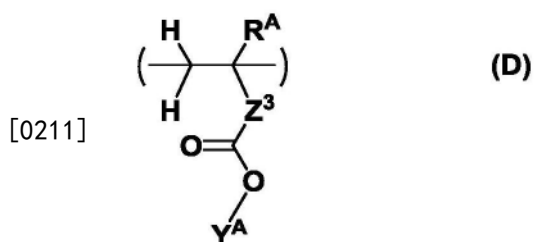
[0208] 作为重复单元a2的具体例,可列举出以下示出的重复单元,但不限于它们。需要说明的是,下述式中,R^A和X^B与上述相同。



[0209]



[0210] 聚合物P可以还包含下述式(D)所示的重复单元(以下也称为重复单元D)。

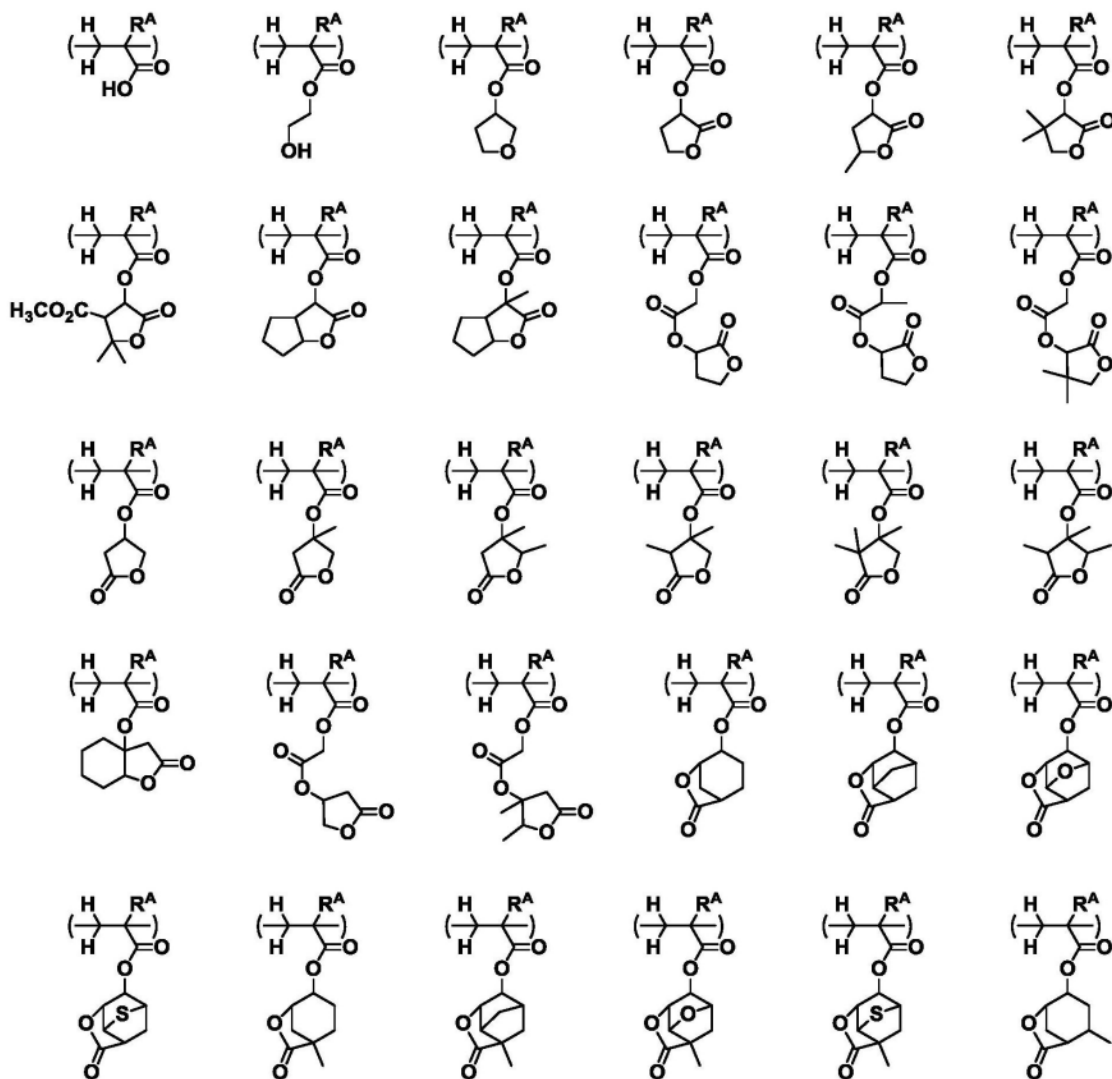


[0212] 式(D1)中, R^A 为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 Z^3 为单键、亚苯基、亚萘基或*-C(=O)- Z^{31} -。 Z^{31} 为碳原子数1~20的饱和亚烷基、亚苯基或亚萘基,该饱和亚烷基任选包含选自羟基、醚键、酯键和内酯环中的至少1种。*表示与主链的碳原子连接的键。 Y^A 为氢原子、或者包含选自羟基、氰基、羰基、羧基、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环和羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)中的至少1种的碳原子数1~20的基团。

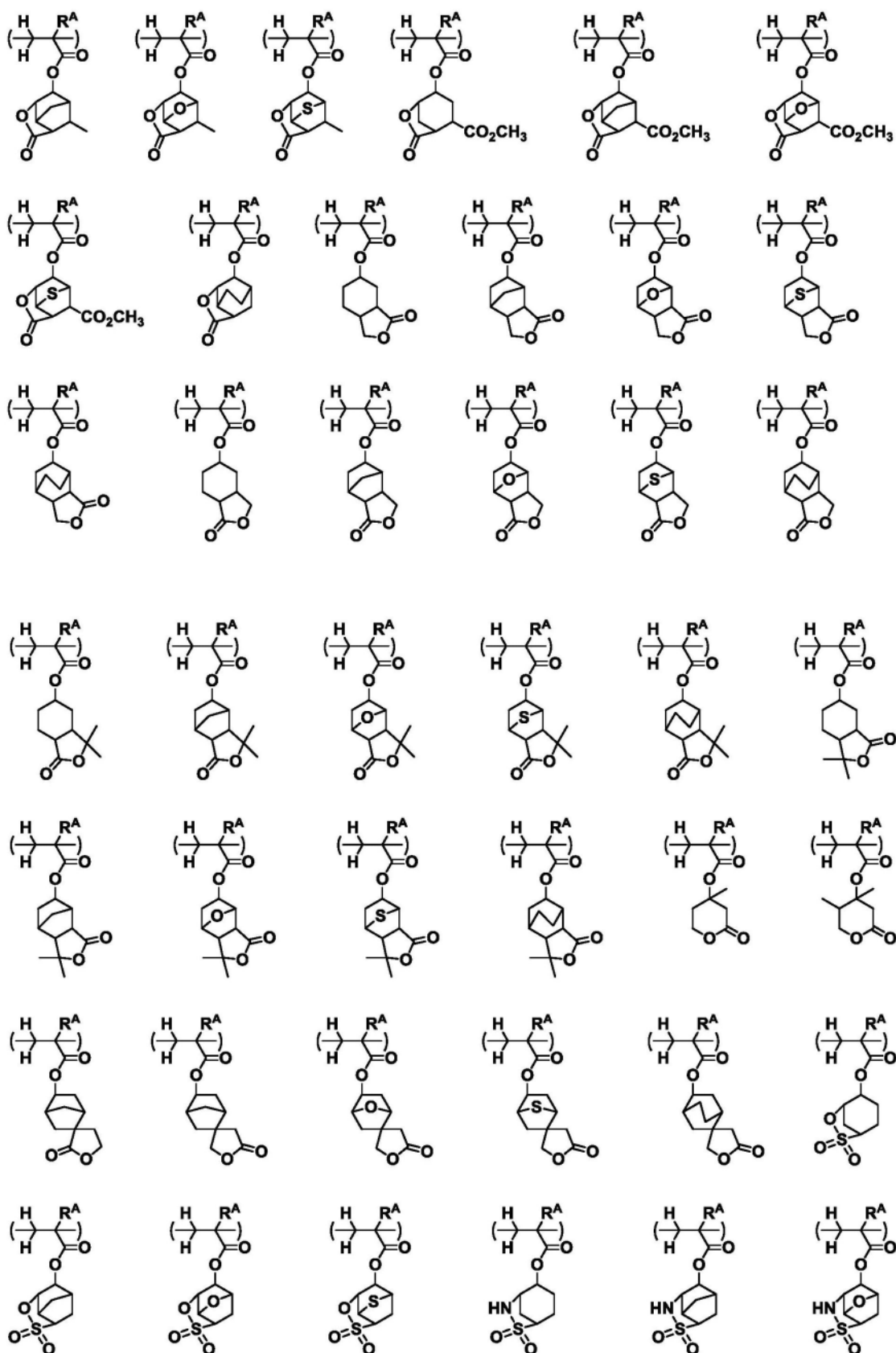
[0213] 作为重复单元D,可列举出以下示出的重复单元,但不限于它们。需要说明的是,

下述式中, R^A 与上述相同。

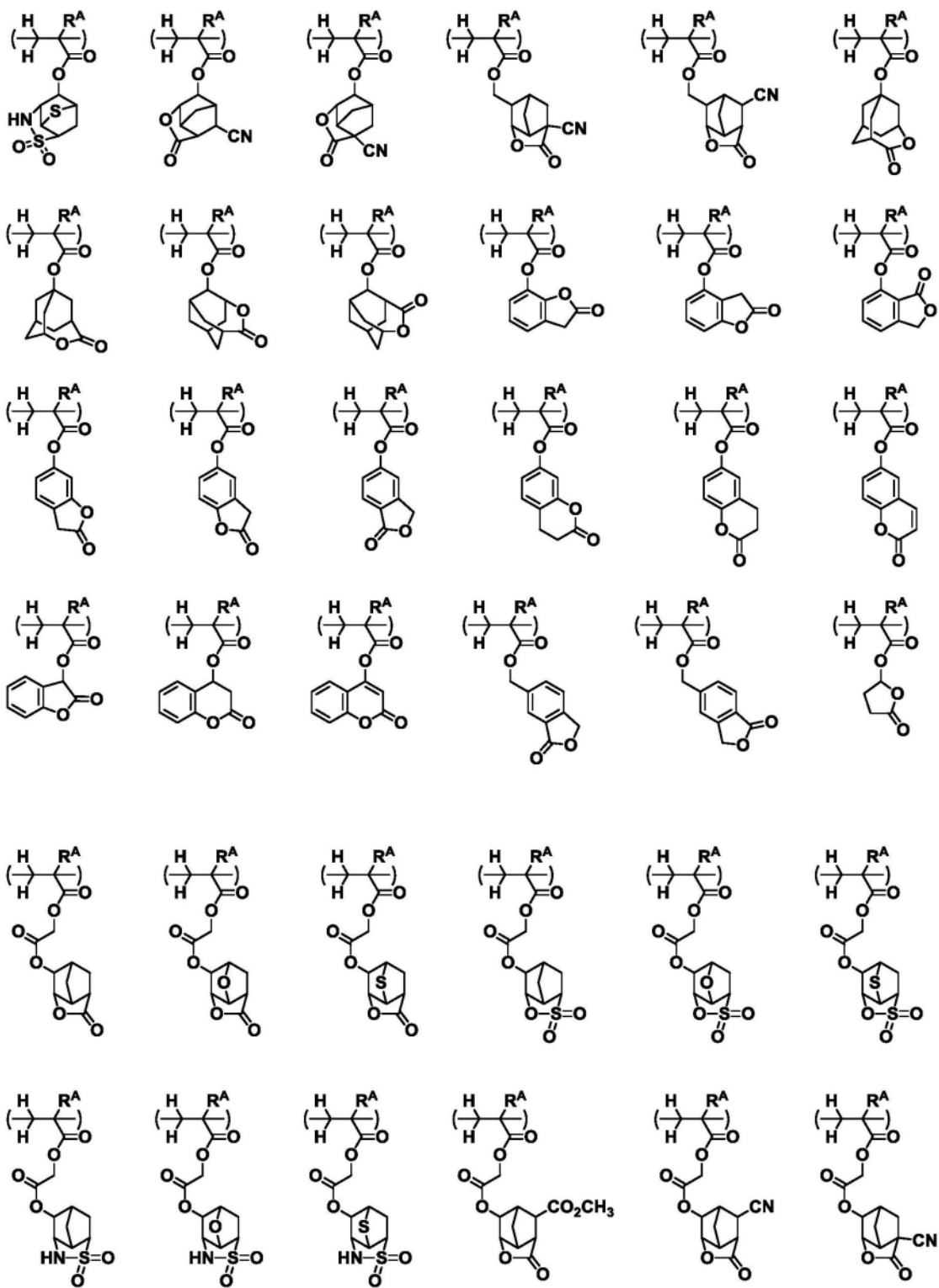
[0214]

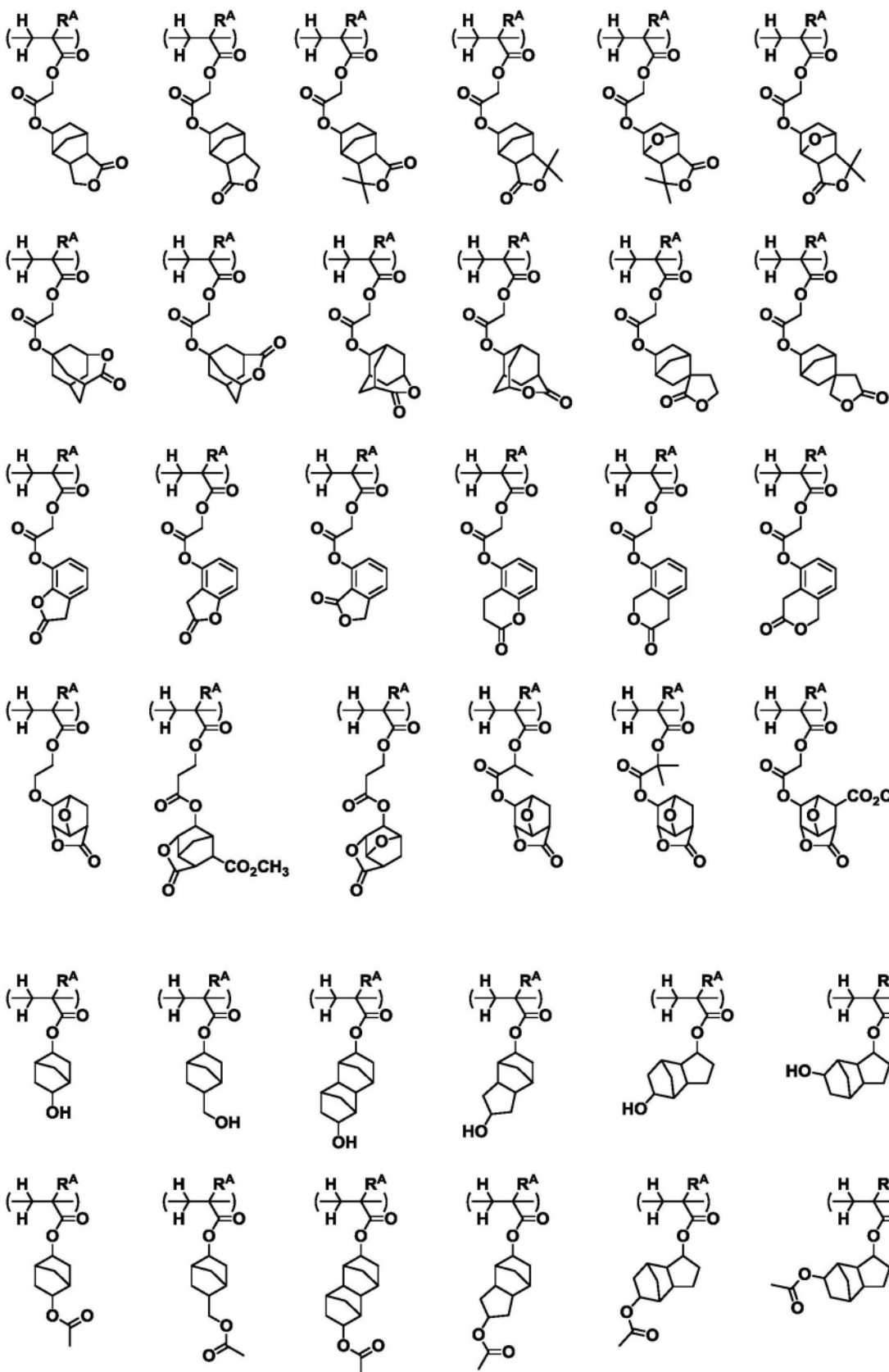


[0215]

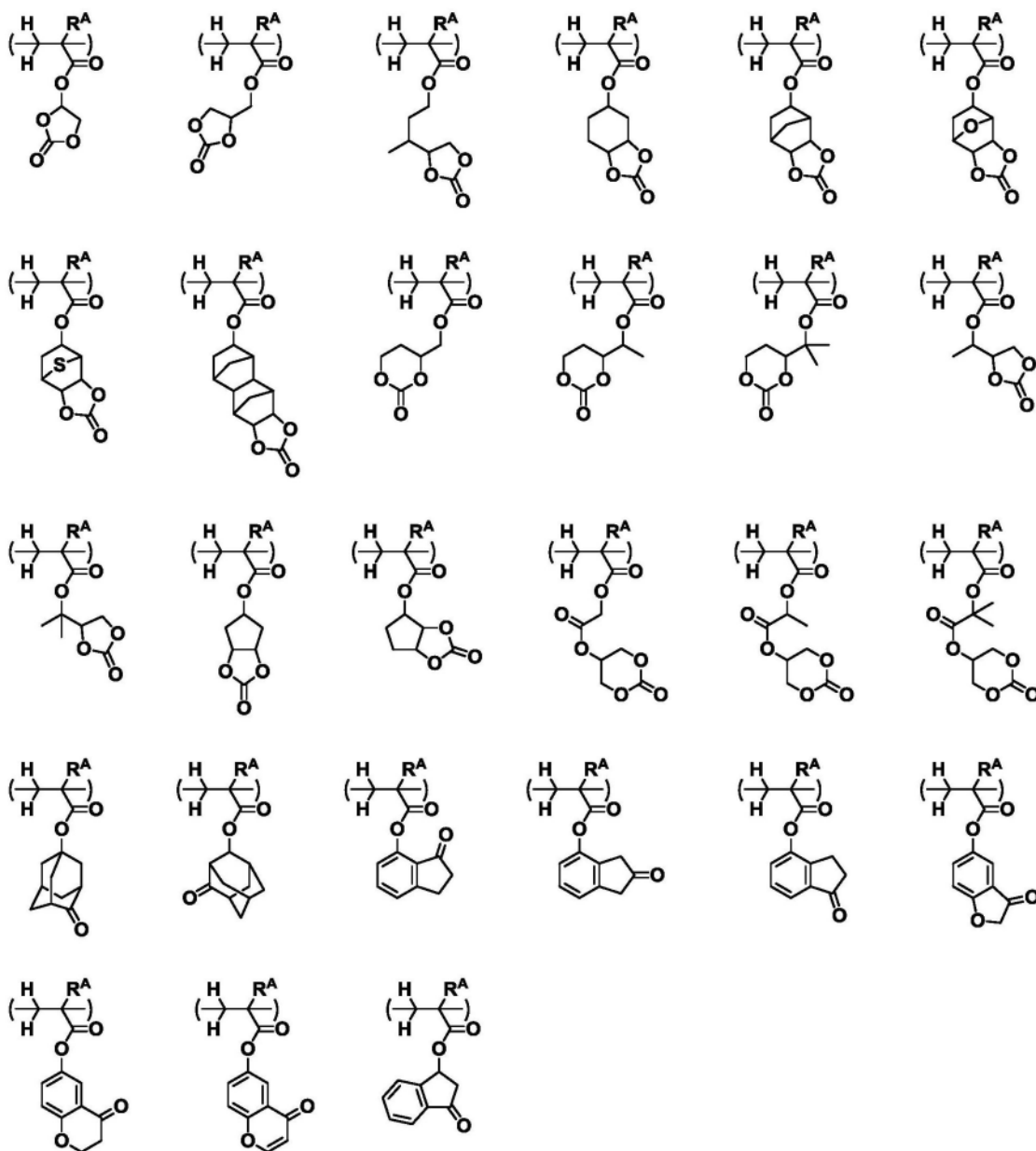


[0216]

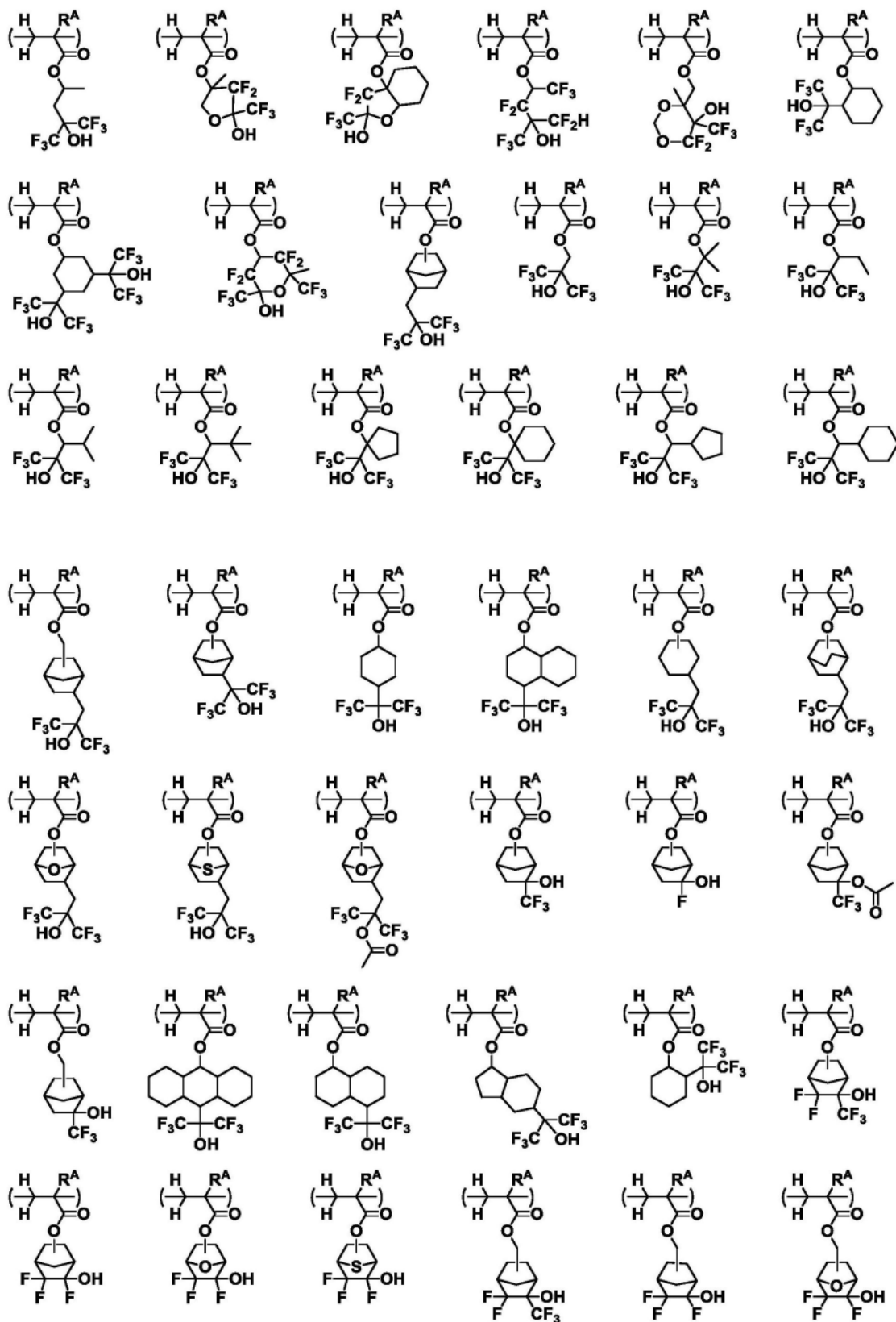




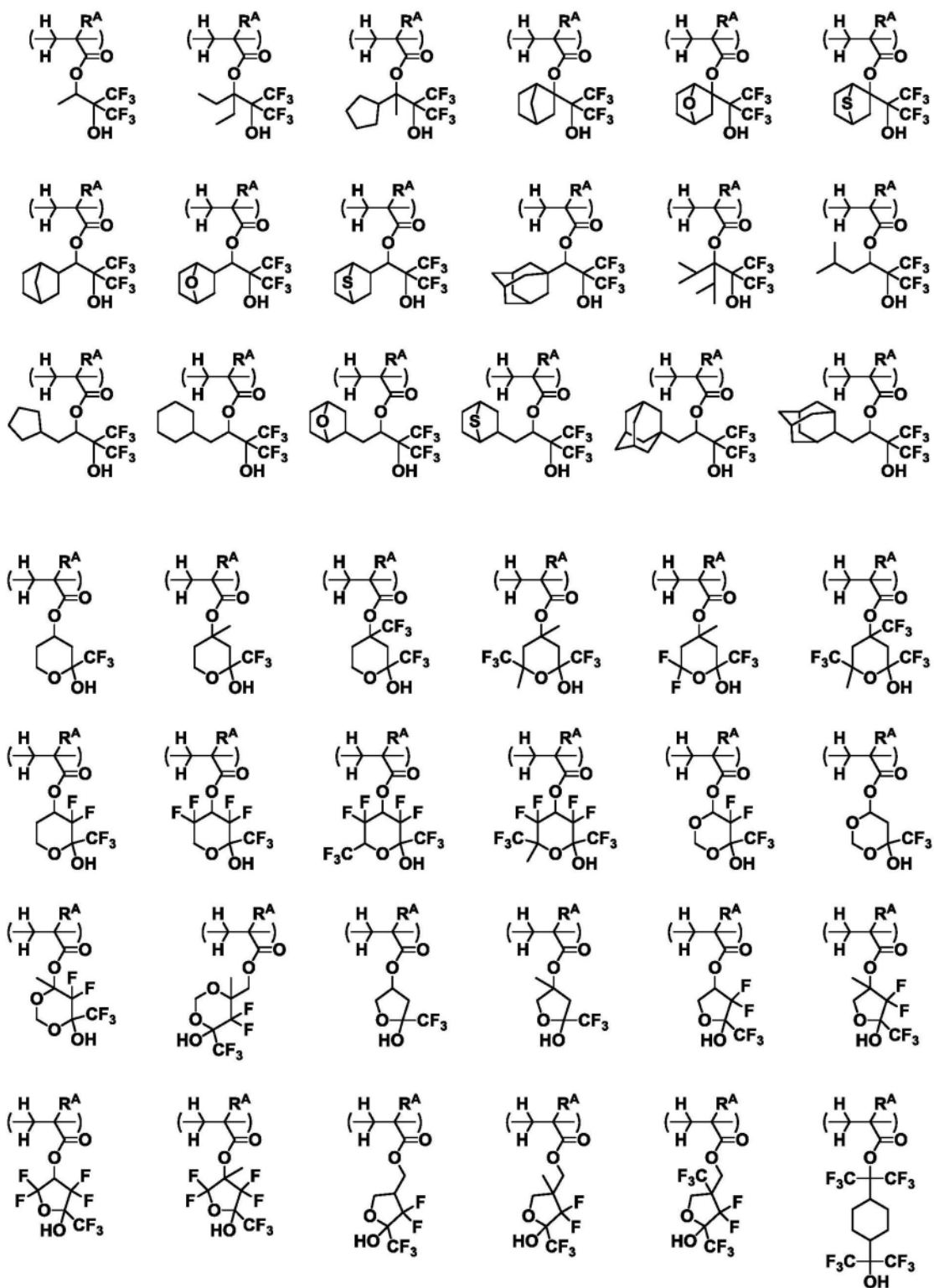
[0219]



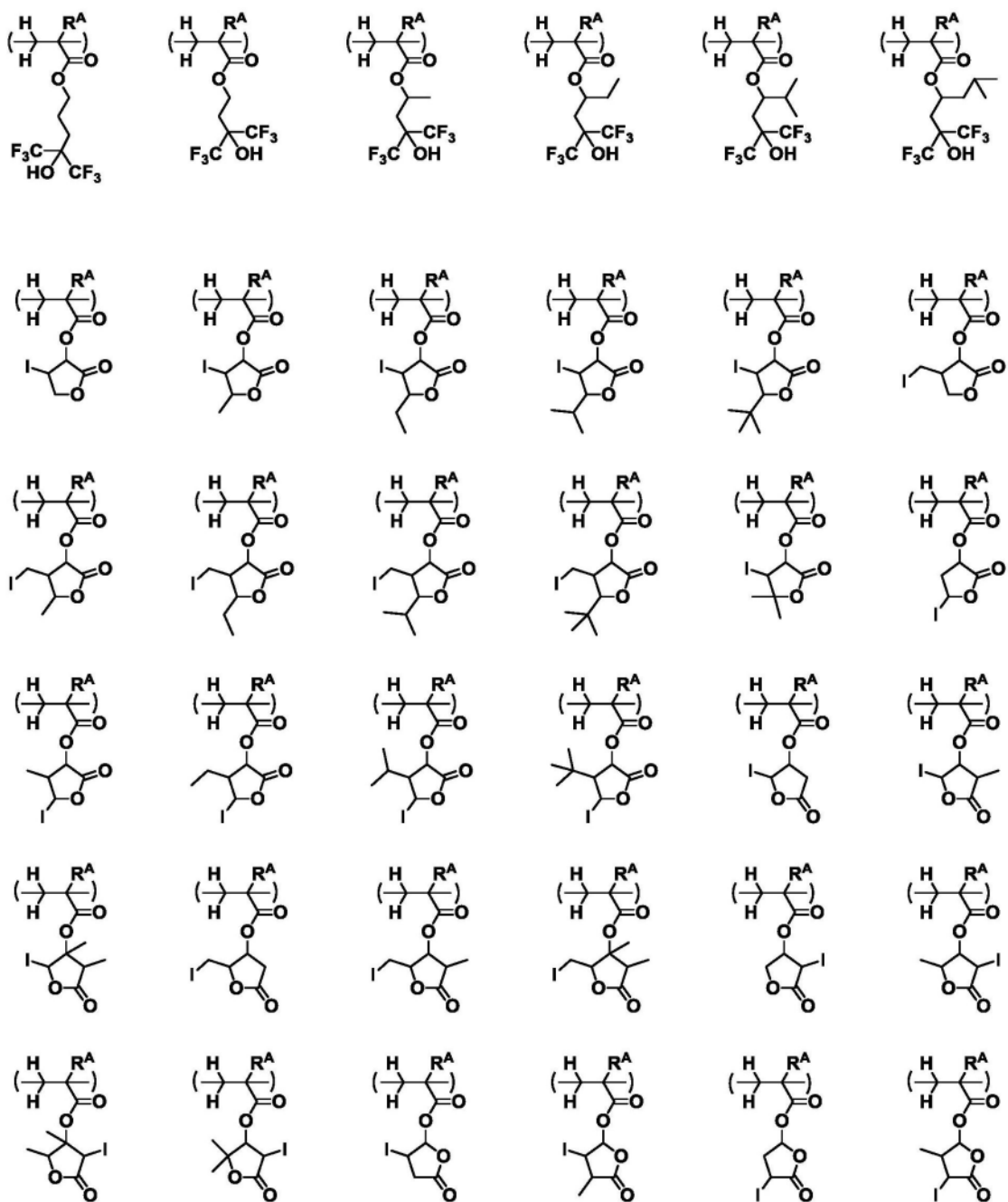
[0220]

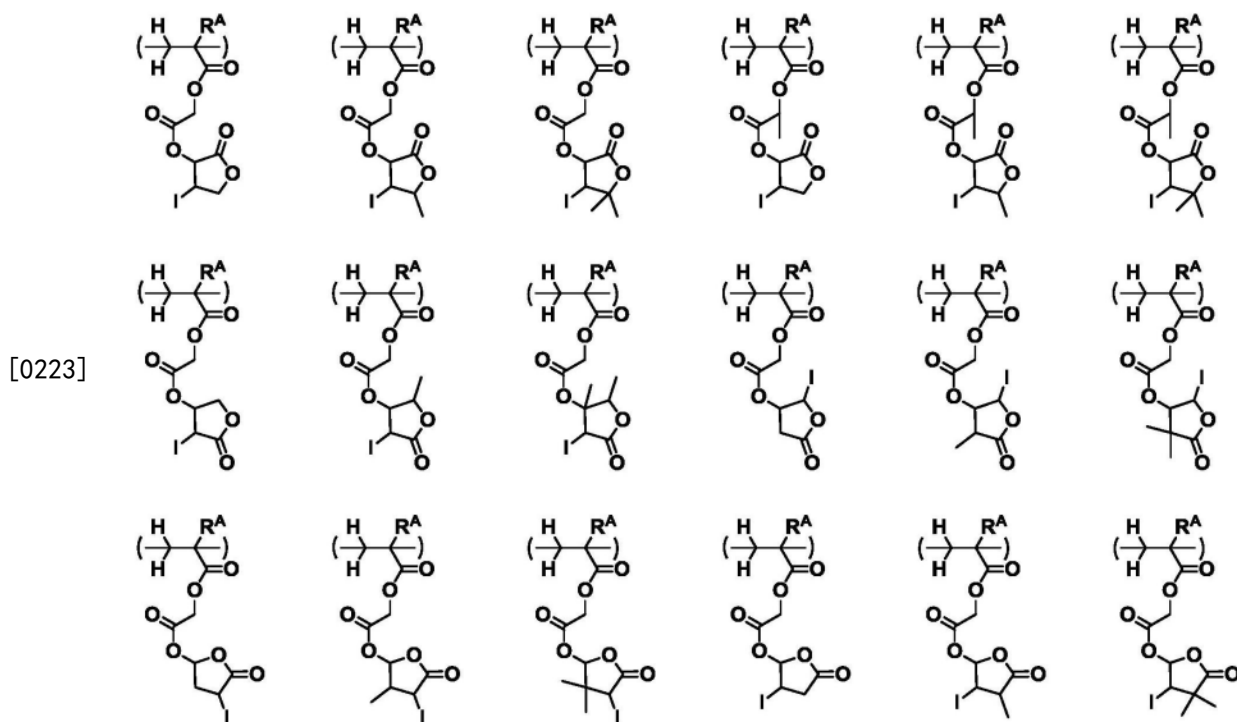


[0221]

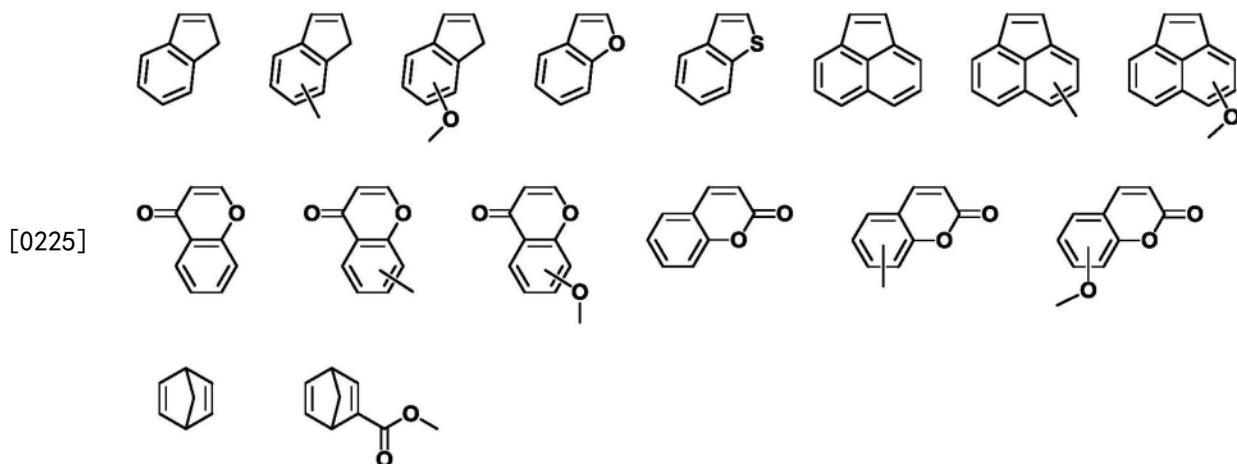


[0222]





[0224] 聚合物P可以还包含源自茚、苯并呋喃、苯并噻吩、茚烯、色酮、香豆素、降冰片二烯或它们的衍生物的重复单元E。作为提供重复单元E的单体,可列举出以下示出的单体,但不限于它们。



[0226] 聚合物P可以还包含源自茚满、乙烯基吡啶或乙烯基咪唑的重复单元F。

[0227] 聚合物P中,重复单元A1、A2、A3、A4、a1、a2、B、C、D、E和F的含有比率优选为 $0 \leq A1 < 1.0$ 、 $0 \leq A2 < 1.0$ 、 $0 \leq A3 < 1.0$ 、 $0 \leq A4 < 1.0$ 、 $0 < A1 + A2 + A3 + A4 < 1.0$ 、 $0 \leq a1 \leq 0.8$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.8$ 、 $0 < B < 1.0$ 、 $0 \leq C < 1.0$ 、 $0 \leq D \leq 0.8$ 、 $0 \leq E \leq 0.8$ 和 $0 \leq F \leq 0.4$,更优选为 $0.05 \leq A1 \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq A2 \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq A3 \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq A4 \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq A1 + A2 + A3 + A4 \leq 0.9$ 、 $0 \leq a1 \leq 0.7$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.7$ 、 $0 \leq a1 + a2 \leq 0.7$ 、 $0.09 \leq B \leq 0.7$ 、 $0.01 \leq C \leq 0.4$ 、 $0 \leq D \leq 0.7$ 、 $0 \leq E \leq 0.7$ 和 $0 \leq F \leq 0.3$,进一步优选为 $0.1 \leq A1 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq A2 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq A3 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq A4 \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq A1 + A2 + A3 + A4 \leq 0.8$ 、 $0 \leq a1 \leq 0.6$ 、 $0 \leq a2 \leq 0.6$ 、 $0 \leq a1 + a2 \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq B \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq C \leq 0.45$ 、 $0 \leq D \leq 0.6$ 、 $0 \leq E \leq 0.6$ 和 $0 \leq F \leq 0.2$ 。需要说明的是, $A1 + A2 + A3 + A4 + a1 + a2 + B + C + D + E + F = 1$ 。

[0228] 聚合物P的重均分子量(Mw)优选为1000~500000,更优选为3000~100000。如果Mw

为该范围,则能够得到充分的耐蚀刻性,不用担心因无法确保曝光前后的溶解速度差而导致分辨率降低。需要说明的是,在本发明中, M_w 是基于将THF或N,N-二甲基甲酰胺(DMF)用作溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)的聚苯乙烯换算测定值。

[0229] 进而,在聚合物P中,在分子量分布(M_w/M_n)宽的情况下,会存在低分子量、高分子量的聚合物,因此,有可能在曝光后在图案上观察到异物,或者图案的形状恶化。因而,随着图案规则发生微细化, M_w/M_n 的影响容易变大,因此,为了获得适用于微细图案尺寸的抗蚀剂组合物,前述聚合物的 M_w/M_n 优选窄分散至1.0~2.0。

[0230] 为了合成聚合物P,例如只要将提供前述重复单元的单体在有机溶剂中添加自由基聚合引发剂并加热来进行聚合即可。

[0231] 作为在聚合时使用的有机溶剂,可列举出甲苯、苯、THF、二乙基醚、二噁烷、环己烷、环戊烷、甲乙酮(MEK)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)、 γ -丁内酯(GBL)等。作为前述聚合引发剂,可列举出2,2'-偶氮双异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、1,1'-偶氮双(1-乙酰氧基-1-苯基乙烷)、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等。这些引发剂的添加量相对于聚合单体的合计优选为0.01~25摩尔%。反应温度优选为50~150℃,更优选为60~100℃。反应时间优选为2~24小时,从生产效率的观点出发,更优选为2~12小时。

[0232] 前述聚合引发剂可以添加至前述单体溶液并供给至反应釜中,也可以与前述单体溶液分开地制备引发剂溶液,并分别独立地供给至反应釜中。在等待时间中有可能因由引发剂产生的自由基而进行聚合反应,生成超高分子体,因此,从品质管理的观点出发,优选分别独立地制备单体溶液和引发剂溶液并滴加。酸不稳定基团可以直接使用向单体中导入的基团,也可以在聚合后进行保护化或部分保护化。另外,为了调整分子量,也可以组合使用十二烷基硫醇、2-巯基乙醇那样的公知的链转移剂。在该情况下,这些链转移剂的添加量相对于聚合单体的合计优选为0.01~20摩尔%。

[0233] 在包含羟基的单体的情况下,可以在聚合时预先将羟基用乙氧基乙氧基等容易因酸而脱保护的缩醛基置换,并在聚合后利用弱酸和水来进行脱保护,也可以预先用乙酰基、甲酰基、特戊酰基等置换,并在聚合后进行碱水解。

[0234] 在将羟基苯乙烯或羟基乙烯基萘共聚的情况下,可以将羟基苯乙烯或羟基乙烯基萘和其它单体在有机溶剂中添加自由基聚合引发剂并进行加热聚合,也可以使用乙酰氧基苯乙烯或乙酰氧基乙烯基萘,在聚合后通过碱水解将乙酰氧基脱保护,制成多羟基苯乙烯或羟基聚乙烯基萘。

[0235] 作为碱水解时的碱,可以使用氨水、三乙基胺等。另外,反应温度优选为-20~100℃、更优选为0~60℃。反应时间优选为0.2~100小时、更优选为0.5~20小时。

[0236] 需要说明的是,前述单体溶液中的各单体的量只要以例如成为前述重复单元的优选含有比例的方式进行适当设定即可。

[0237] 关于通过前述制造方法而得到的聚合物,可以将通过聚合反应而得到的反应溶液作为最终制品,也可以将历经向不良溶液中添加聚合液并得到粉体的再沉淀法等纯化工序而得到的粉体作为最终制品,从作业效率、品质稳定化的观点出发,优选将使通过纯化工序而得到的粉体溶解于溶剂的聚合物溶液作为最终制品。作为此时使用的溶剂的具体例,可列举出日本特开2008-111103号公报第[0144]~[0145]段记载的环己酮、甲基-2-正戊基酮

等酮类;3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇类;丙二醇单甲基醚(PGME)、乙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、乙二醇单乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等醚类;PGMEA、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醇单叔丁基醚乙酸酯等酯类;GBL等内酯类;二丙酮醇(DAA)等酮醇类;二乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇等高沸点的醇系溶剂;以及它们的混合溶剂。

[0238] 前述聚合物溶液中,聚合物的浓度优选为0.01~30质量%,更优选为0.1~20质量%。

[0239] 前述反应溶液、聚合物溶液优选进行过滤器过滤。通过进行过滤器过滤,从而能够去除可能成为缺陷原因的异物、凝胶,在品质稳定化的方面是有效的。

[0240] 作为前述过滤器过滤中使用的过滤器的材质,可列举出氟碳系、纤维素系、尼龙系、聚酯系、烃系等材质,在抗蚀剂组合物的过滤工序中,优选为由被称为特氟隆(注册商标)的氟碳系、聚乙烯、聚丙烯等烃系或尼龙形成的过滤器。过滤器的孔径可根据目标清洁度来适当选择,优选为100nm以下,更优选为20nm以下。另外,这些过滤器可以单独使用1种,也可以组合使用多种过滤器。过滤方法可以仅使溶液通过1次,更优选使溶液循环来进行多次过滤。过滤工序可以在聚合物的制造工序中按照任意的顺序、次数来进行,优选将聚合反应后的反应溶液、聚合物溶液或这两者进行过滤。

[0241] 聚合物P可以包含组成比率、Mw、分子量分布不同的两种以上的聚合物。

[0242] [(B) 交联剂X]

[0243] (B) 成分的交联剂X为被选自羟甲基、烷氧基甲基和酰氧基甲基中的至少1种基团取代的、三聚氰胺化合物、甘脲化合物、脲化合物或环氧化合物。它们可以用作添加剂,也可以作为侧基而导入至聚合物侧链中。

[0244] 作为前述三聚氰胺化合物,可列举出六羟甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺的1~6个羟甲基进行甲氧基甲基化而得到的化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六酰氧基甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺的1~6个羟甲基进行酰氧基甲基化而得到的化合物或其混合物等。

[0245] 作为前述甘脲化合物,可列举出四羟甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羟甲基甘脲的1~4个羟甲基进行甲氧基甲基化而得到的化合物或其混合物、四羟甲基甘脲的1~4个羟甲基进行酰氧基甲基化而得到的化合物或其混合物等。

[0246] 作为前述脲化合物,可列举出四羟甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羟甲基脲的1~4个羟甲基进行甲氧基甲基化而得到的化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

[0247] 作为前述环氧化合物,可列举出三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸酯、三羟甲基甲烷三缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚、三羟乙基乙烷三缩水甘油基醚等。

[0248] 本发明的化学增幅负型抗蚀剂组合物中,交联剂X的含量相对于基础聚合物100质量份优选为0.1~50质量份,更优选为1~40质量份。

[0249] [(C) 鎗盐型猝灭剂]

[0250] 本发明的化学增幅负型抗蚀剂组合物中,作为(C)成分,可以包含鎗盐型猝灭剂。作为(C)成分的鎗盐型猝灭剂,可列举出下述式(Q1)或(Q2)所示的鎗盐。需要说明的是,在本发明中,猝灭剂是指用于通过捕获由化学增幅抗蚀剂组合物中的光产酸剂产生的酸而防

止其向未曝光部扩散、形成期望图案的材料。

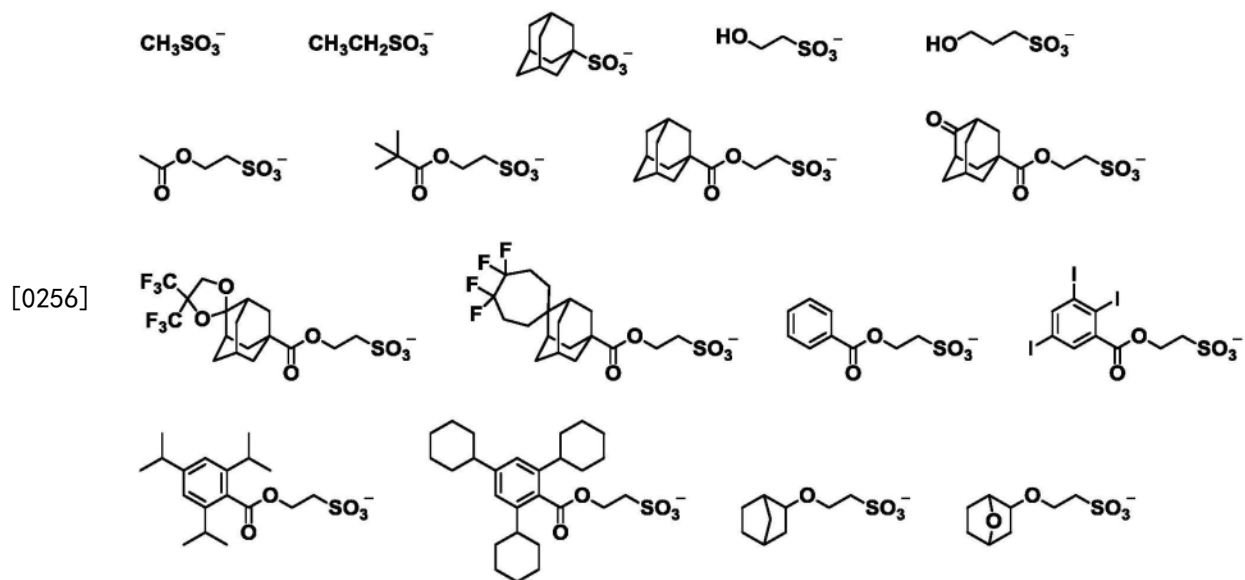


[0252] 式 (Q1) 中, R^{31} 为氢原子或任选包含杂原子的碳原子数 1 ~ 40 的烃基, 不包括与磺基的 α 位碳原子键合的氢原子被氟原子或氟烷基取代的基团。式 (Q2) 中, R^{32} 为氢原子或任选包含杂原子的碳原子数 1 ~ 40 的烃基。

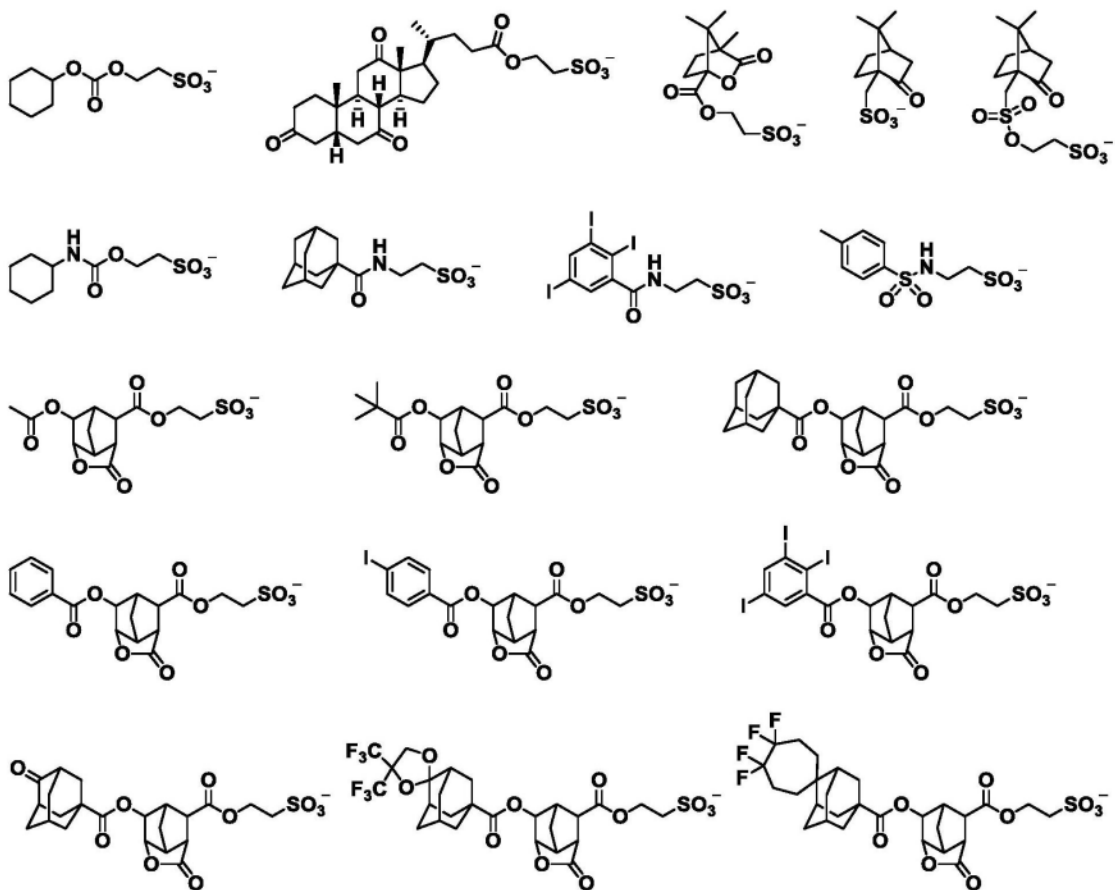
[0253] 作为 R^{31} 所示的碳原子数 1 ~ 40 的烃基, 具体而言, 可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等碳原子数 1 ~ 40 的烷基; 环戊基、环己基、环戊基甲基、环戊基乙基、环戊基丁基、环己基甲基、环己基乙基、环己基丁基、降冰片基、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金刚烷基等碳原子数 3 ~ 40 的环式饱和烃基; 苯基、萘基、蒽基等碳原子数 6 ~ 40 的芳基; 将它们组合而得到的基团等。另外, 前述烃基的一部分或全部氢原子任选被包含氧原子、硫原子、氮原子、卤素原子等杂原子的基团取代, 前述烃基的一部分 $-\text{CH}_2-$ 任选被包含氧原子、硫原子、氮原子等杂原子的基团取代, 其结果, 任选包含羟基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、羰基、醚键、酯键、磺酸酯键、碳酸酯键、内酯环、磺内酯环、羧酸酐 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$)、卤代烷基等。

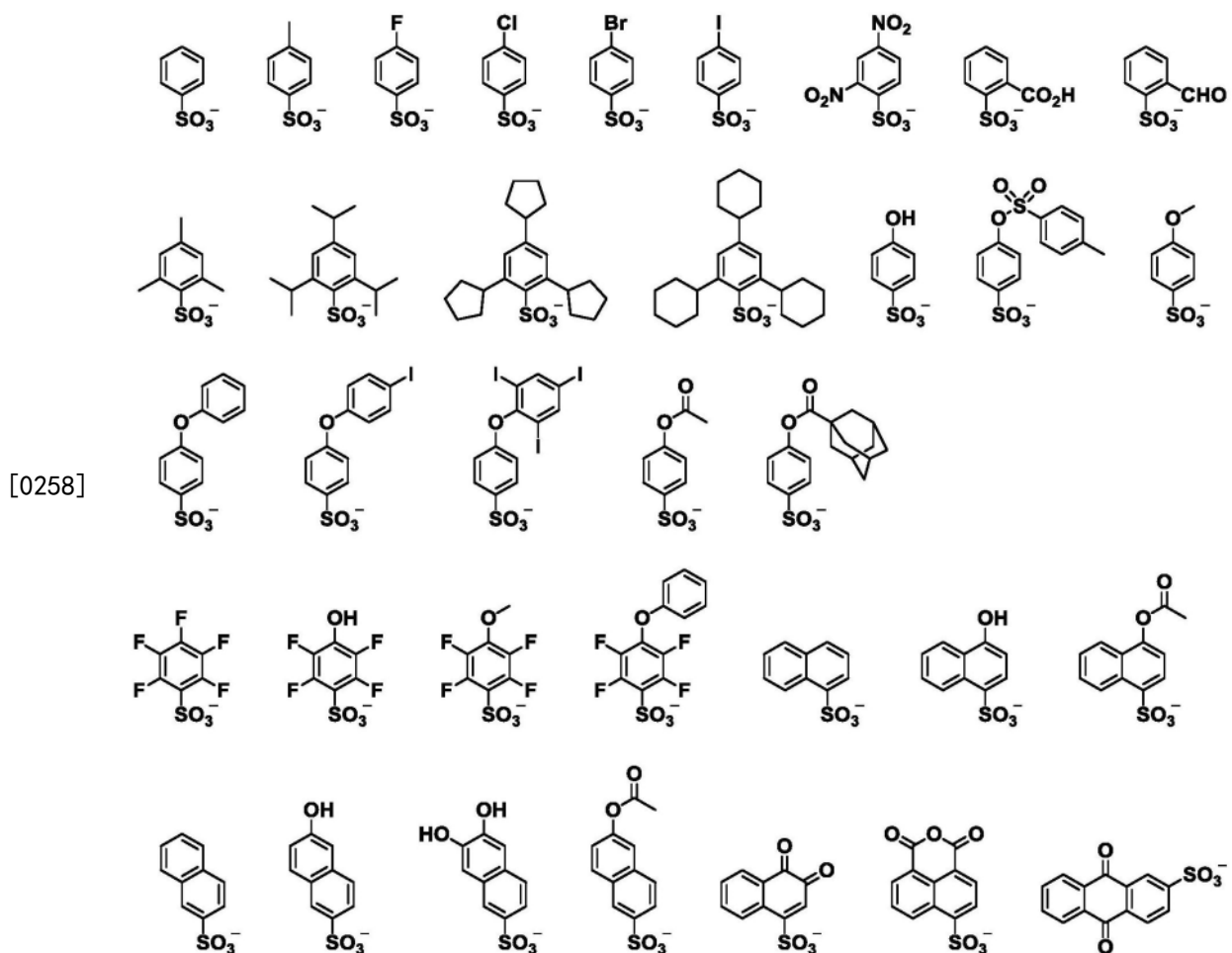
[0254] 作为 R^{32} 所示的烃基, 具体而言, 除作为 R^{31} 的具体例而例示出的取代基之外, 也可列举出三氟甲基、三氟乙基等氟化饱和烃基、五氟苯基、4-三氟甲基苯基等氟化芳基。

[0255] 作为式 (Q1) 所示的鎇盐的阴离子的具体例, 可列举出以下示出的阴离子, 但不限于它们。

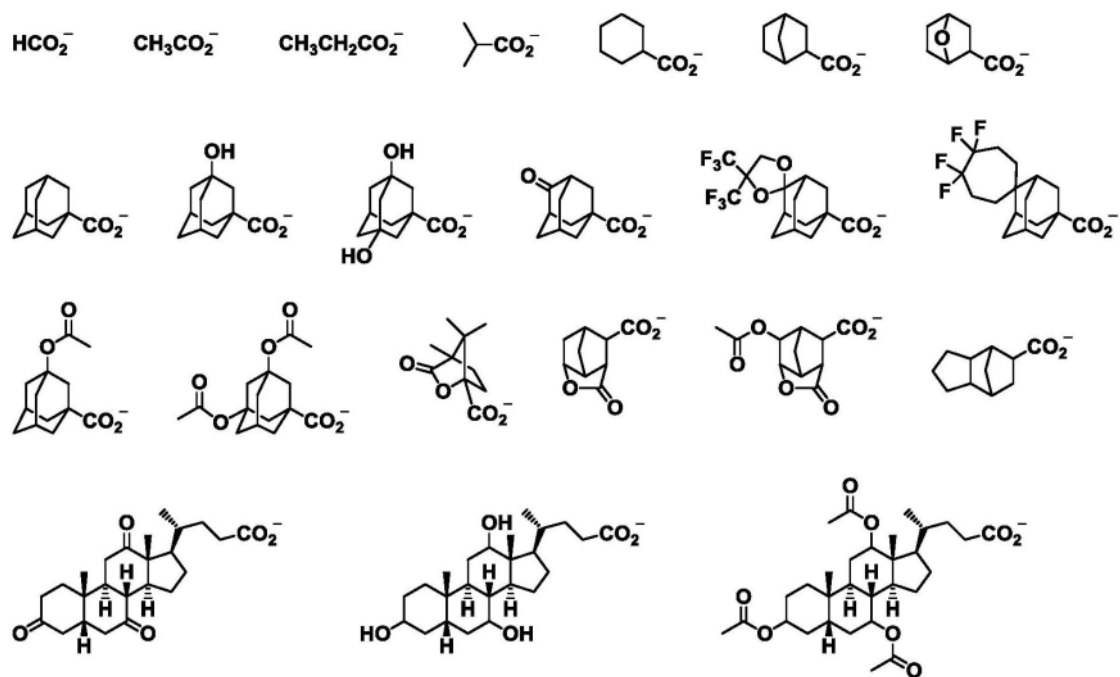


[0257]

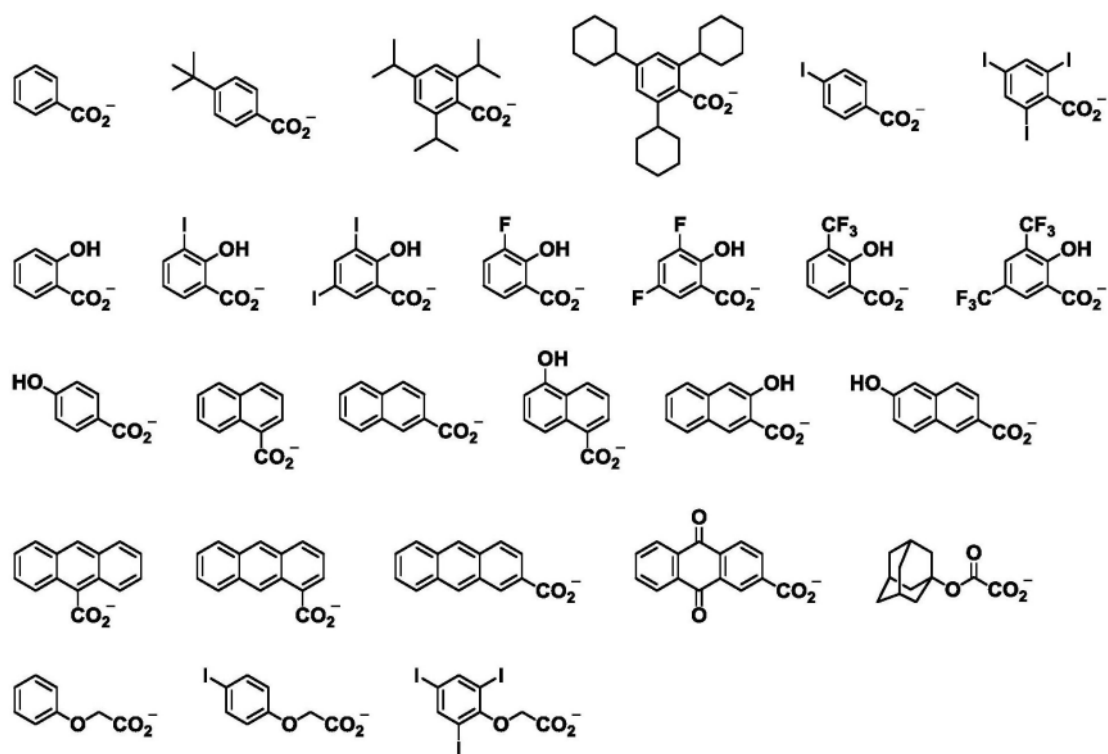




[0259] 作为式(Q2)所示的鎔盐的阴离子的具体例,可列举出以下示出的阴离子,但不限于它们。



[0260]



[0268] 式(Q1)或(Q2)所示的鎇盐在本发明的化学增幅抗蚀剂组合物中作为猝灭剂而发挥作用。这是因为:前述鎇盐的各抗衡阴离子为弱酸的共轭碱。此处提及的弱酸是指:显示出无法使基础聚合物中使用的含有酸不稳定基团的单元的酸不稳定基团发生脱保护这一酸性度的酸。式(Q1)或(Q2)所示的鎇盐与具有 α 位被氟化的磺酸那样的强酸的共轭碱作为抗衡阴离子的鎇盐型光产酸剂组合使用时,作为猝灭剂而发挥功能。即,将产生 α 位被氟化的磺酸那样的强酸的鎇盐与产生未被氟化的磺酸、羧酸那样的弱酸的鎇盐混合使用时,若通过高能量射线照射而由光产酸剂产生的强酸与具有未反应的弱酸阴离子的鎇盐发生冲撞,则通过盐交换而释放弱酸,产生具有强酸阴离子的鎇盐。在该过程中强酸被交换成催化能力更低的弱酸,因此,在表观上,酸失活而能够进行酸扩散的控制。

[0269] 此处,在产生强酸的光产酸剂为鎇盐的情况下,可以认为:如上所述通过高能量射线照射而产生的强酸能够交换成弱酸,但另一方面,通过高能量射线照射而产生的弱酸难以与产生未反应的强酸的鎇盐发生冲撞来进行盐交换。这起因于鎇阳离子更容易与强酸的阴离子形成离子对的现象。

[0270] 在本发明的化学增幅抗蚀剂组合物包含(C)鎇盐型猝灭剂的情况下,其含量相对于(A)聚合物P 80质量份优选为0.1~30质量份,更优选为0.1~20质量份。如果(C)鎇盐型猝灭剂的含量为前述范围,则分辨率良好,灵敏度不会显著降低,故而优选。(C)鎇盐型猝灭剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0271] [(D)有机溶剂]

[0272] 本发明的化学增幅负型抗蚀剂组合物中,作为(D)成分,可以包含有机溶剂。作为(D)成分的有机溶剂,只要能够溶解前述各成分和后述各成分就没有特别限定。作为这种有机溶剂,可列举出环戊酮、环己酮、甲基-2-正戊基酮等酮类;3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇等醇类;DAA等酮醇类;PGME、乙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、乙二醇单乙基醚、丙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等醚类;PGMEA、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乳酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸叔丁酯、丙酸叔丁酯、丙二醇单叔丁基醚乙酸酯等酯类;GBL等内酯类;它们的混合溶剂等。使用包含缩醛系酸不稳定基团的聚合物时,为了使缩醛的脱保护反应加速,也可以添加高沸点的醇系溶剂,具体而言,也可以添加二乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇等。

[0273] 这些有机溶剂之中,优选为(A)成分的聚合物P的溶解性特别优异的1-乙氧基-2-丙醇、PGMEA、环己酮、GBL、DAA和它们的混合溶剂。

[0274] 在本发明的化学增幅抗蚀剂组合物包含(D)有机溶剂的情况下,其含量相对于(A)聚合物P 80质量份优选为200~5000质量份,更优选为400~3000质量份。(D)有机溶剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0275] [(E)表面活性剂]

[0276] 本发明的化学增幅负型抗蚀剂组合物中,在前述成分的基础上,可以包含表面活性剂作为(E)成分。作为前述表面活性剂,可列举出日本特开2008-111103号公报第[0165]~[0166]段记载的表面活性剂。通过添加表面活性剂,从而能够进一步提高或控制抗蚀剂组合物的涂布性。在本发明的化学增幅负型抗蚀剂组合物包含(E)表面活性剂的情况下,其含量相对于基础聚合物100质量份优选为0.0001~10质量份。前述表面活性剂可以单独使

用1种,也可以组合使用2种以上。

[0277] 本发明的化学增幅负型抗蚀剂组合物尤其是通过最佳的脱保护反应而使抗蚀膜的溶解对比度高,抑制酸扩散的效果高,具有高分辨率,存在曝光裕度,工艺适应性优异,曝光后的图案形状良好,且显示出更优异的耐蚀刻性。因此,从具有这些优异特性的方面出发,实用性极高,作为掩模图案形成用材料非常有效。

[0278] [图案形成方法]

[0279] 本发明的图案形成方法包括如下工序:使用前述化学增幅负型抗蚀剂组合物,在基板上形成抗蚀膜的工序;利用高能量射线对前述抗蚀膜进行曝光的工序;以及使用有机溶剂显影液对前述曝光后的抗蚀膜进行显影的工序。

[0280] 作为前述基板,可以使用例如集成电路制造用基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有机防反射膜等)、或者掩模电路制造用基板(Cr、CrO、CrON、MoSi₂、SiO₂等)。

[0281] 抗蚀膜可通过如下操作来形成:例如利用旋涂等方法以膜厚优选成为0.05~2μm的方式将前述化学增幅抗蚀剂组合物涂布在基板上,将其在加热板上优选在60~150℃下预烘烤1~10分钟,更优选在80~140℃下预烘烤1~5分钟。

[0282] 作为在抗蚀膜的曝光中使用的高能量射线,可列举出i射线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、电子束(EB)、EUV等。曝光使用i射线、KrF准分子激光、ArF准分子激光或EUV时,可通过使用用于形成目标图案的掩模,以曝光量优选成为1~200mJ/cm²、更优选成为10~100mJ/cm²的方式进行照射来进行。使用EB时,使用用于形成目标图案的掩模或者直接以曝光量优选成为1~300μC/cm²、更优选成为10~200μC/cm²的方式进行照射。

[0283] 需要说明的是,曝光除使用通常的曝光法之外,也可以使用使折射率为1.0以上的液体夹在抗蚀膜与投影透镜之间来进行的液浸法。在该情况下,也可以使用不溶于水的保护膜。

[0284] 在曝光后,可以进行PEB。PEB可通过例如在加热板上优选在60~150℃下加热1~5分钟、更优选在90~130℃下加热1~3分钟来进行。

[0285] 作为前述有机溶剂显影液,优选选择与基础聚合物相比溶解度参数(SP值)相近的溶剂,可以使用酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、醚系溶剂、酰胺系溶剂等极性溶剂和烃系溶剂。

[0286] 作为前述酮系溶剂,可列举出例如1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、乙酰丙酮、丙酮基丙酮、紫罗酮、二丙酮醇、乙酰基甲醇、苯乙酮、甲基萘酮、异佛尔酮、碳酸亚丙酯等。

[0287] 作为前述酯系溶剂,可列举出例如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等。

[0288] 作为前述醇系溶剂,可列举出例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇等醇;乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等二醇系溶剂;乙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、丙二醇单乙基醚、二乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、甲氧基甲基丁醇等二醇醚系溶剂等。

[0289] 作为前述醚系溶剂,例如,除了前述二醇醚系溶剂之外,可列举出二噁烷、四氢呋喃等。

[0290] 作为前述酰胺系溶剂,可以使用例如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷三酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等。

[0291] 作为前述烃系溶剂,可列举出例如甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂;戊烷、己烷、辛烷、癸烷等脂肪族烃系溶剂。

[0292] 这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

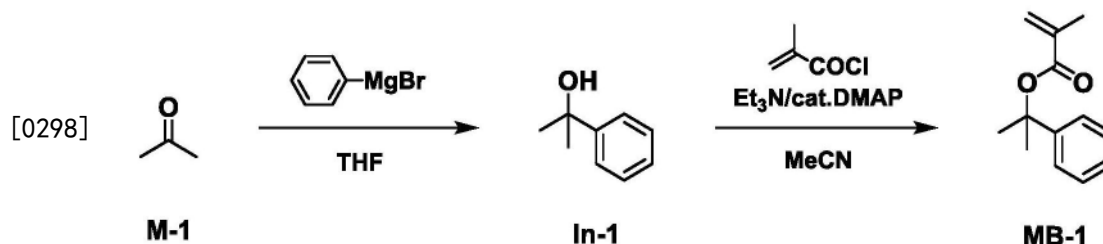
[0293] 作为显影方法,可以应用例如下述方法:将基板在装满显影液的槽中浸渍规定时间的方法(浸渍法);利用表面张力在基板表面盛装显影液并静置规定时间,由此进行显影的方法(桨法);对基板表面喷洒显影液的方法(喷雾法);在以规定速度旋转的基板上,边将显影液涂布喷嘴以规定速度进行扫描边持续涂布显影液的方法(动态分散法)等。进行图案显影的时间没有特别限定,优选为10秒~90秒。

[0294] 实施例

[0295] 以下,示出合成例、实施例和比较例来具体说明本发明,但本发明不限于下述实施例。

[0296] [1]单体的合成

[0297] [合成例1-1]单体MB-1的合成



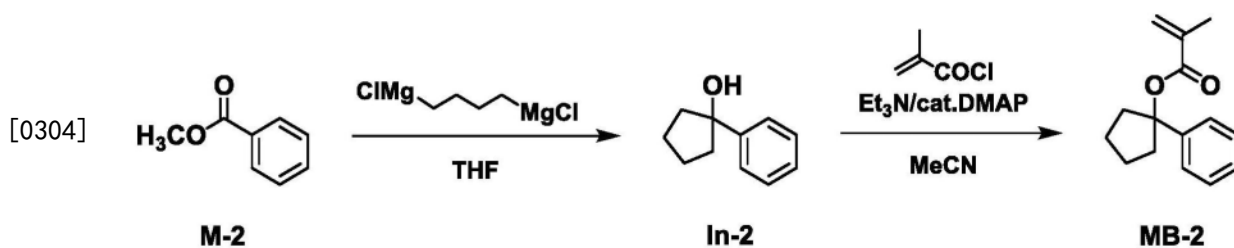
[0299] (1) 中间体In-1的合成

[0300] 在氮气气氛下,由镁(160.5g)、4-溴苯(1155g)和THF(3300g)制备格氏试剂。边将内部温度维持至45℃以下,边滴加包含原料M-1(348.5g)和THF(700g)的溶液。在50℃的内部温度下搅拌2小时后,将反应溶液冰冷,滴加氯化铵(660g)与3.0质量%盐酸水溶液(3960g)的混合水溶液来停止反应。添加甲苯(4500mL),进行通常的水系处理(aqueous work-up),在蒸馏去除溶剂后,进行蒸馏纯化,由此以无色油状物的形式得到865g中间体In-1(收率为94%)。

[0301] (2) 单体MB-1的合成

[0302] 在氮气气氛下,在60℃以下的内部温度下向中间体In-1(865g)、三乙基胺(1022g)、二甲基氨基吡啶(68.5g)和乙腈(3150mL)的溶液中滴加甲基丙烯酰氯(821g)。在55℃的内部温度下熟化20小时后,将反应液冰冷,滴加饱和碳酸氢钠水溶液(2000mL)来停止反应。利用甲苯(4200mL)进行提取,在通常的水系处理(aqueous work-up)、溶剂蒸馏去除后,进行减压蒸馏,以无色透明的油状物的形式得到1012g单体MB-1(收率为81%)。

[0303] [合成例1-2]单体MB-2的合成



[0305] (1) 中间体In-2的合成

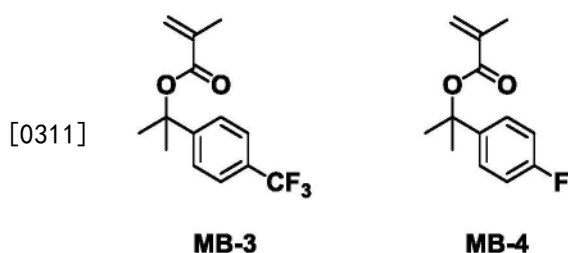
[0306] 在氮气气氛下,由镁(59g)、1,4-二氯丁烷(146g)和THF(1000mL)制备格氏试剂。边将内部温度维持至50℃以下,边滴加包含原料M-2(154g)和THF(150mL)的溶液。在50℃的内部温度下搅拌2小时后,将反应溶液冰冷,滴加氯化铵(240g)与3.0质量%盐酸水溶液(1450g)的混合水溶液来停止反应。添加甲苯(800mL),在进行通常的水系处理(aqueous work-up),蒸馏去除溶剂后,进行减压蒸馏,以无色透明的油状物的形式得到175g中间体In-2(收率为98%)。

[0307] (2) 单体MB-2的合成

[0308] 使用中间体In-2来代替中间体In-1,除此之外,利用与合成例1-1(2)相同的方法来进行合成,以无色透明的油状物的形式得到单体MB-2(收率为82%)。

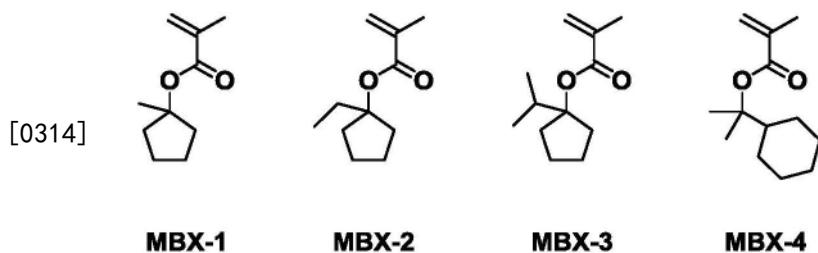
[0309] [合成例1-3~1-4]单体MB-3和MB-4的合成

[0310] 使用对应的原料,合成以下示出的单体MB-3和MB-4。



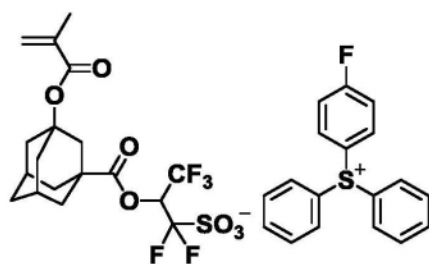
[0312] [比较合成例1-1~1-3]比较单体MBX-1~MBX-3的合成

[0313] 使用对应的原料,合成比较单体MBX-1~MBX-3。

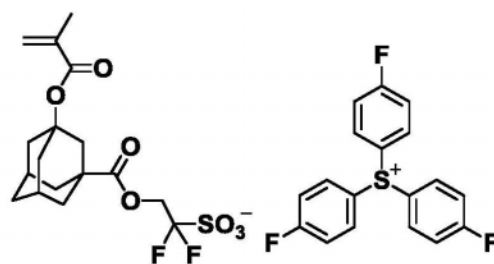


[0315] [2]聚合物的合成

[0316] 用于合成聚合物的单体之中,除单体MB-1~MB-4和比较单体MBX-1~MBX-4之外的单体如下所示。

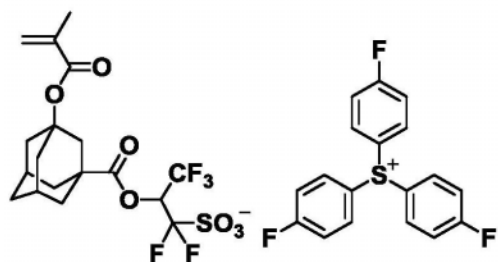


MA-1

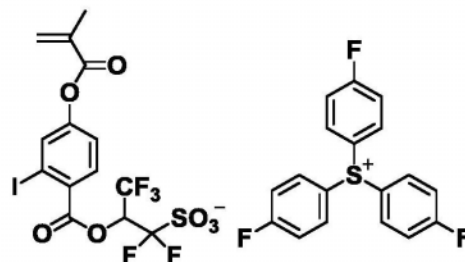


MA-2

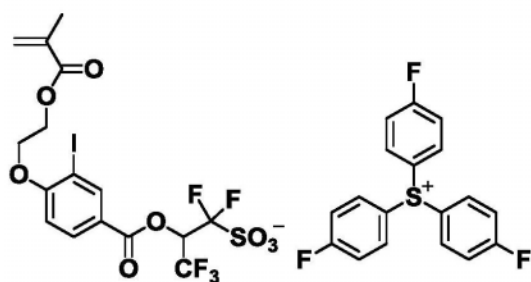
[0317]



MA-3

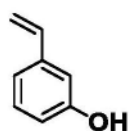


MA-4

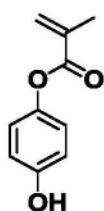


MA-5

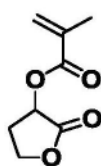
[0318]



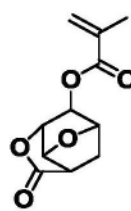
MC-1



MC-2



MD-1



MD-2

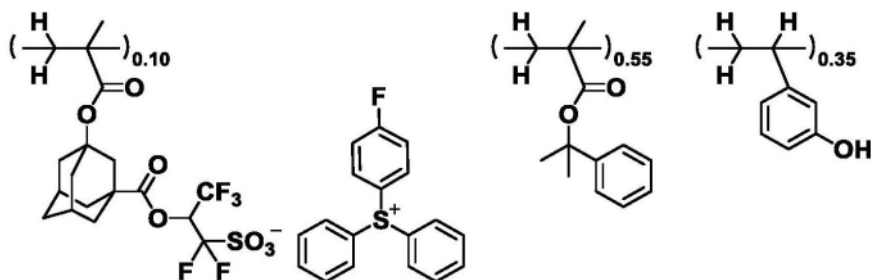
[0319] [合成例2-1]聚合物P-1的合成

[0320] 在氮气气氛下,取单体MB-1 (50.1g)、单体MC-1 (24.8g)、单体MA-1 (38.0g)、V-601 (富士胶片和光纯药公司制) 3.96g和MEK 127g置于烧瓶中,制备单体-聚合引发剂溶液。取MEK 46g置于设成氮气气氛的另一烧瓶中,边搅拌边加热至80℃后,耗用4小时滴加前述单体-聚合引发剂溶液。在滴加结束后,在将聚合液的温度保持至80℃的状态下持续搅拌2小时,接着,冷却至室温。将所得聚合液滴加至剧烈搅拌的己烷2000g中,滤取所析出的聚合物。进而,将所得聚合物用己烷600g清洗2次后,在50℃下真空干燥20小时,得到白色粉末状的聚合物P-1 (收量为98.1g、收率为98%)。聚合物P-1的M_w为10,900、M_w/M_n为1.82。需要说明的是,M_w是基于将DMF用作溶剂的GPC的聚苯乙烯换算测定值。

P-1

Mw=10900
Mw/Mn=1.82

[0321]



[0322] [合成例2-2~2-13、比较合成例2-1~2-6] 聚合物P-2~P-13、比较聚合物CP-1~CP-6的合成

[0323] 变更各单体的种类和配混比,除此之外,利用与合成例2-1相同的方法,合成表1和2所示的聚合物。需要说明的是,在表1和2中,导入比为摩尔%。

[0324] [表1]

[0325]

聚合物	单体A (导入比)	单体B (导入比)	单体C (导入比)	单体D (导入比)	Mw	Mw/Mn
P-1	MA-1 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	-	10277	1.83
P-2	MA-2 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	-	10240	1.84
P-3	MA-3 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	-	10288	1.86
P-4	MA-4 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	-	10384	1.85
P-5	MA-5 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	-	10453	1.87
P-6	MA-3 (10)	MB-1 (55)	MC-1 (35)	-	10232	1.80
P-7	MA-3 (10)	MB-2 (55)	MC-1 (35)	-	10484	1.80
P-8	MA-3 (10)	MB-3 (55)	MC-1 (35)	-	10459	1.87
P-9	MA-3 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (35)	-	10024	1.87
P-10	MA-2 (10)	MB-1 (55)	MC-1 (35)	-	10294	1.83
P-11	MA-2 (10)	MB-1 (55)	MC-2 (35)	-	10245	1.90
P-12	MA-3 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (25)	MD-1 (10)	10284	1.85
P-13	MA-3 (10)	MB-4 (55)	MC-1 (25)	MD-2 (10)	10173	1.82

[0326] [表2]

[0327]

聚合物	单体A (导入比)	单体B (导入比)	单体C (导入比)	单体D (导入比)	Mw	Mw/Mn
CP-1	MA-3 (10)	MBX-1 (55)	MC-1 (35)	-	10432	1.84
CP-2	MA-3 (10)	MBX-2 (55)	MC-1 (35)	-	10483	1.84
CP-3	MA-3 (10)	MBX-3 (55)	MC-1 (35)	-	10008	1.83
CP-4	MA-3 (10)	MBX-4 (55)	MC-1 (35)	-	10172	1.88
CP-5	-	MB-1 (60)	MC-1 (35)	-	10249	1.89
CP-6	-	MB-4 (60)	MC-1 (35)	-	10156	1.83

[0328] [3]化学增幅抗蚀剂组合物的制备及其评价

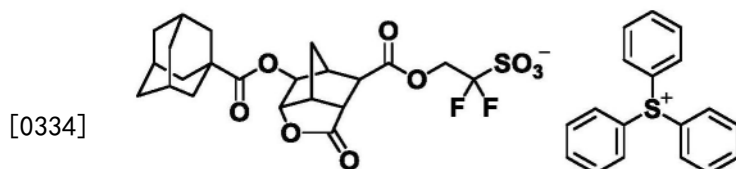
[0329] (1) 化学增幅抗蚀剂组合物的制备

[0330] [实施例1-1 ~ 1-22、比较例1-1 ~ 1-8]

[0331] 按照下述表3和表4中示出的组成,使聚合物P(P-1 ~ P-13)、比较用聚合物(CP-1 ~ CP-6)、光产酸剂(PAG-1)、猝灭剂(Q-1 ~ Q-4)溶解于包含OMNOVA公司制的PolyFox PF-636 50ppm作为表面活性剂的溶剂中,将所得溶液用0.2 μ m的特氟隆(注册商标)制过滤器过滤,由此制备化学增幅抗蚀剂组合物。

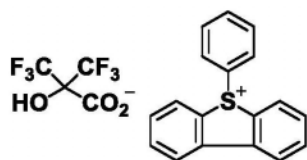
[0332] 需要说明的是,表3和表4中,各成分如下所示。

[0333] • 光产酸剂:PAG-1

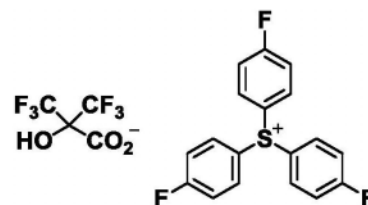


PAG-1

[0335] • 猝灭剂:Q-1 ~ Q-4

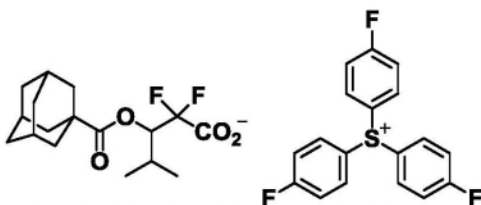


Q-1

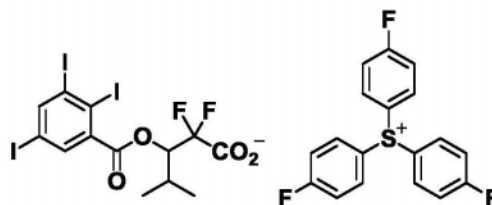


Q-2

[0336]

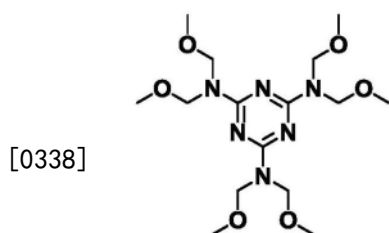


Q-3

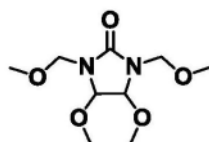


Q-4

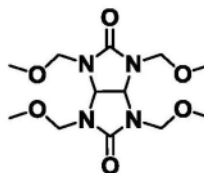
[0337] • 交联剂:X-1 ~ X-4



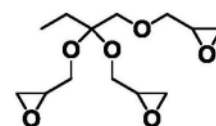
X-1



X-2



X-3



X-4

[0339] • 有机溶剂:PGMEA(丙二醇单甲基醚乙酸酯)

[0340] DAA(二丙酮醇)

[0341] EL(乳酸乙酯)

[0342] [表3]

[0343]

	抗蚀剂 组合物	基础聚合物 (质量份)	光产酸剂 (质量份)	猝灭剂 (质量份)	交联剂 (质量份)	有机溶剂 (质量份)
实施例 1-1	R-1	P-1 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-2	R-2	P-2 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-3	R-3	P-3 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-4	R-4	P-4 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-5	R-5	P-5 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-6	R-6	P-6 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-7	R-7	P-7 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-8	R-8	P-8 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-9	R-9	P-9 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-10	R-10	P-10 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-11	R-11	P-11 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-12	R-12	P-12 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-13	R-13	P-13 (80)	-	Q-2 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-14	R-14	P-9 (80)	-	Q-1 (20)	X-3 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-15	R-15	P-9 (80)	-	Q-2 (20)	X-3 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-16	R-16	P-9 (80)	-	Q-3 (20)	X-3 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-17	R-17	P-9 (80)	-	Q-4 (20)	X-3 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-18	R-18	P-5 (80)	-	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-19	R-19	P-5 (80)	-	Q-3 (20)	X-2 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-20	R-20	P-5 (80)	-	Q-3 (20)	X-3 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
实施例 1-21	R-21	P-5 (80)	-	Q-3 (20)	X-4 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)

[0344] [表4]

[0345]

	抗蚀剂 组合物	基础聚合物 (质量份)	光产酸剂 (质量份)	猝灭剂 (质量份)	交联剂 (质量份)	有机溶剂 (质量份)
比较例 1-1	CR-1	CP-1 (80)	-	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比较例 1-2	CR-2	CP-2 (80)	-	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比较例 1-3	CR-3	CP-3 (80)	-	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比较例 1-4	CR-4	CP-4 (80)	-	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比较例 1-5	CR-5	CP-5 (80)	PAG-1 (25)	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比较例 1-6	CR-6	CP-6 (80)	PAG-1 (25)	Q-3 (20)	X-1 (5)	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比较例 1-7	CR-7	P-9 (80)	-	Q-4 (20)	-	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)
比较例 1-8	CR-8	CP-6 (80)	PAG-1 (25)	Q-3 (20)	-	PGMEA/DAA/EL (1236/309/1546)

[0346] (2) 交联反应性评价

[0347] [实施例2-1~2-23、比较例2-1~2-2]

[0348] 将抗蚀剂组合物R-1~R-21和CR-7~CR-8分别旋涂在Si基板上,使用加热板在表5和表6所示的温度下预烘烤60秒钟,制作膜厚50nm的抗蚀膜。使用KrF曝光机(尼康公司制的S206D),以 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量对其进行曝光,在加热板上在表5和表6所示的温度下进行60秒钟的PEB后,将其自基板上剥离,并溶解于有机溶剂后,通过使用DMF作为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC),测定聚苯乙烯换算重均分子量。将结果示于表5和表6。

[0349] [表5]

[0350]

	抗蚀剂 组合物	预烘烤温度(°C) / PEB温度(°C)	曝光后分子量($\times 10^4$)
实施例 2-1	R-1	105/100	5.7
实施例 2-2	R-2	105/100	5.3
实施例 2-3	R-3	105/100	5.3
实施例 2-4	R-4	105/100	6.8
实施例 2-5	R-5	105/100	6.0
实施例 2-6	R-6	105/100	6.9
实施例 2-7	R-7	105/100	5.2
实施例 2-8	R-8	105/100	6.9
实施例 2-9	R-9	105/100	5.4
实施例 2-10	R-10	105/100	5.0
实施例 2-11	R-11	105/100	6.7
实施例 2-12	R-12	105/100	6.2
实施例 2-13	R-13	105/100	6.9
实施例 2-14	R-14	105/100	6.0
实施例 2-15	R-15	105/100	4.7
实施例 2-16	R-16	105/100	5.8
实施例 2-17	R-17	105/100	5.1
实施例 2-18	R-18	105/100	6.5
实施例 2-19	R-19	105/100	3.4
实施例 2-20	R-20	105/100	5.5
实施例 2-21	R-21	105/100	3.0
实施例 2-22	R-17	105/110	10.5
实施例 2-23	R-17	105/120	不溶

[0351] [表6]

[0352]	抗蚀剂组合物	预烘烤温度(°C) / PEB温度(°C)	曝光后分子量($\times 10^4$)
	比较例 2-1	CR-7	105/100
	比较例 2-2	CR-8	105/100

[0353] 根据表5和表6所示的结果,使用包含交联剂的抗蚀剂组合物R-1~R-21的实施例2-1~2-23中,与使用不含交联剂的抗蚀剂组合物CR-7~CR-8的比较例2-1~2-2相比,曝光后的平均分子量增大,可知进行了交联反应。需要说明的是,将PEB温度设为更高温度的实施例2-23中,可知预烘烤后的抗蚀膜交联至不溶于GPC溶剂的程度。

[0354] (3) 溶解对比度评价

[0355] [实施例3-1~3-23、比较例3-1~3-8]

[0356] 将抗蚀剂组合物R-1~R-21和CR-1~CR-8分别旋涂至在8英寸晶圆上以61nm的膜厚制作的日产化学公司制的防反射膜DUV-42上,使用加热板进行60秒钟的预烘烤,制作膜厚50nm的抗蚀膜。使用KrF曝光机(尼康公司制的S206D)对其进行曝光,在加热板上在表7和表8所示的温度下进行60秒钟的PEB,使用乙酸丁酯作为显影液,进行30秒钟的显影。测定该显影处理后的抗蚀膜厚,对曝光量与显影处理后的抗蚀膜厚的关系进行标绘,分析溶解对比度。进而,按照下述判定基准来进行对比度的评价。另外,膜厚的测定使用日立高新科技公司制的膜厚计VM-2210。并且,在利用乙酸丁酯进行显影后,针对未曝光部有无溶解残留,按照有/无的两个基准进行评价。将结果示于表7和表8。

[0357] 作为前述溶解对比度评价中的代表性组成,将实施例3-17和比较例3-7的抗蚀膜的对比度曲线示于图1。需要说明的是,图1中的纵轴是将显影处理后的膜厚用处理前的膜厚进行标准化而得到的值。表7中的对比度的值表示抗蚀膜的显影液溶解性急剧变化时的膜厚变化相对于曝光量的斜率。在从膜厚成为初始膜厚的8%以上时起至膜厚为初始膜厚的60%以下的区间内,将横轴设为曝光量的对数、纵轴设为成为经标准化的膜厚时的斜率作为对比度值,针对由各抗蚀剂组合物形成的抗蚀膜的对比度的判定,根据对比度值的绝对值,如下那样地进行评价。

[0358] (判定基准)

[0359] ◎:对比度值的绝对值为10以上

[0360] ○:对比度值的绝对值为5以上且小于10

[0361] ×:对比度值的绝对值小于5

[0362] [表7]

[0363]

	抗蚀剂组合物	预烘烤温度(°C) / PEB温度(°C)	对比度	评价	溶解残留
实施例 3-1	R-1	105/100	15.6	◎	无
实施例 3-2	R-2	105/100	15.0	◎	无
实施例 3-3	R-3	105/100	13.3	◎	无
实施例 3-4	R-4	105/100	14.6	◎	无
实施例 3-5	R-5	105/100	13.3	◎	无
实施例 3-6	R-6	105/100	8.5	○	无
实施例 3-7	R-7	105/100	8.8	○	无
实施例 3-8	R-8	105/100	12.7	◎	无
实施例 3-9	R-9	105/100	15.0	◎	无
实施例 3-10	R-10	105/100	13.3	◎	无
实施例 3-11	R-11	105/100	10.3	◎	无
实施例 3-12	R-12	105/100	15.8	◎	无
实施例 3-13	R-13	105/100	14.2	◎	无
实施例 3-14	R-14	105/100	11.1	◎	无
实施例 3-15	R-15	105/100	12.4	◎	无
实施例 3-16	R-16	105/100	11.0	◎	无
实施例 3-17	R-17	105/100	10.3	◎	无
实施例 3-18	R-18	105/100	13.8	◎	无
实施例 3-19	R-19	105/100	9.5	○	无
实施例 3-20	R-20	105/100	11.8	◎	无
实施例 3-21	R-21	105/100	6.5	○	无
实施例 3-22	R-20	105/110	13.9	◎	无
实施例 3-23	R-20	105/120	17.0	◎	无

[0364] [表8]

[0365]

	抗蚀剂组合物	预烘烤温度(°C) / PEB温度(°C)	对比度	评价	溶解残留
比较例 3-1	CR-1	105/100	9.7	○	有
比较例 3-2	CR-2	105/100	10.8	◎	有
比较例 3-3	CR-3	105/100	10.9	◎	有
比较例 3-4	CR-4	105/100	11.2	◎	有
比较例 3-5	CR-5	105/100	8.2	○	无
比较例 3-6	CR-6	105/100	9.5	○	无
比较例 3-7	CR-7	105/100	3.9	×	无
比较例 3-8	CR-8	105/100	4.8	×	无

[0366] 根据图1所示的结果可确认:实施例3-17与比较例3-7相比,曝光部和未曝光部的溶解度差明显不同,相对于曝光量而言的显影处理后的膜厚变化急剧。另外也可确认:曝光部的有机溶剂溶解性也变得非常低,曝光后的膜减量得到大幅改善。表7和表8中的对比度的值表示该膜厚变化的斜率,在负型抗蚀剂中是正斜率,在正型抗蚀剂中为负斜率。另外,绝对值越大,则表示溶解对比度越优异。实施例3-1~3-23均显示良好的对比度,可认为这

是因为:由于在曝光部产生的酸而促进聚合物彼此的交联。另外可以明确:包含具有更多交联部位的交联剂的抗蚀剂显示出良好的对比度。另外,比较例3-1~3-4中,在未曝光部观察到膜发生溶解残留的状态,教导了具有重复单元B作为酸不稳定基团对于提高在有机溶剂显影液中的溶解性是必须的。

[0367] (5)EB光刻评价

[0368] [实施例4-1~4-23、比较例4-1~4-4]

[0369] 将抗蚀剂组合物R-1~R-21和CR-5~CR-8旋涂至在8英寸晶圆上以61nm的膜厚制作的日产化学公司制的防反射膜DUV-42上,使用加热板进行60秒钟的预烘烤,制作膜厚约为50nm的抗蚀膜。使用ELIONIX公司制的电子束描绘装置(ELS-F125、加速电压125kV)对其进行曝光,在加热板上在各种温度下进行60秒钟的PEB,利用乙酸丁酯进行30秒钟的显影。利用日立高新科学公司制的测长SEM(S9380)观察所得44nmP的线和空间的图案,求出由其结果算出的标准偏差(σ)的3倍值(3σ)作为图案宽度的偏差(LWR)。进而,根据下述判定基准来评价图案宽度的偏差。将结果示于表9和表10。

[0370] (判定基准)

[0371] ◎:LWR的值小于3.0

[0372] ○:LWR的值为3.0以上且小于3.5

[0373] ×:LWR的值为3.5以上

[0374] [表9]

[0375]

	抗蚀剂组合物	预烘烤温度(℃) / PEB温度(℃)	LWR (nm)	评价
实施例 4-1	R-1	105/100	3.44	○
实施例 4-2	R-2	105/100	3.29	○
实施例 4-3	R-3	105/100	2.89	◎
实施例 4-4	R-4	105/100	2.78	◎
实施例 4-5	R-5	105/100	2.75	◎
实施例 4-6	R-6	105/100	3.02	○
实施例 4-7	R-7	105/100	3.10	○
实施例 4-8	R-8	105/100	2.88	◎
实施例 4-9	R-9	105/100	2.74	◎
实施例 4-10	R-10	105/100	3.31	○
实施例 4-11	R-11	105/100	3.45	○
实施例 4-12	R-12	105/100	2.64	◎
实施例 4-13	R-13	105/100	2.71	◎
实施例 4-14	R-14	105/100	3.39	○
实施例 4-15	R-15	105/100	3.22	○
实施例 4-16	R-16	105/100	2.95	◎
实施例 4-17	R-17	105/100	2.78	◎
实施例 4-18	R-18	105/100	2.76	◎
实施例 4-19	R-19	105/100	3.15	○
实施例 4-20	R-20	105/100	2.84	◎
实施例 4-21	R-21	105/100	3.28	○
实施例 4-22	R-20	105/110	2.75	◎
实施例 4-23	R-20	105/120	2.58	◎

[0376] [表10]

[0377]

	抗蚀剂组合物	预烘烤温度(℃) / PEB温度(℃)	LWR (nm)	评价
比较例 4-1	CR-5	105/100	3.42	○
比较例 4-2	CR-6	105/100	3.34	○
比较例 4-3	CR-7	105/100	3.84	×
比较例 4-4	CR-8	105/100	3.51	×

[0378] 实施例4-1~4-21均显示良好的LWR。另外,包含具有更多交联部位的交联剂的抗蚀膜显示更优异的LWR。进而,将PEB温度设为更高温度的实施例4-22~4-23获得了特别优异的LWR性能。一般来说,将PEB温度设为玻璃化转变温度以上的高温时,会助长酸扩散,粗糙度恶化,但可预测:本发明的化学增幅负型抗蚀剂组合物通过交联而玻璃化转变温度提高,分子量也增大,因而,酸扩散性受到明显抑制。

[0379] 根据上述结果可知:本发明的化学增幅负型抗蚀剂组合物满足高的溶解对比度和良好的LWR,因此,边缘粗糙度、尺寸偏差小,分辨率优异,曝光后的图案形状良好。

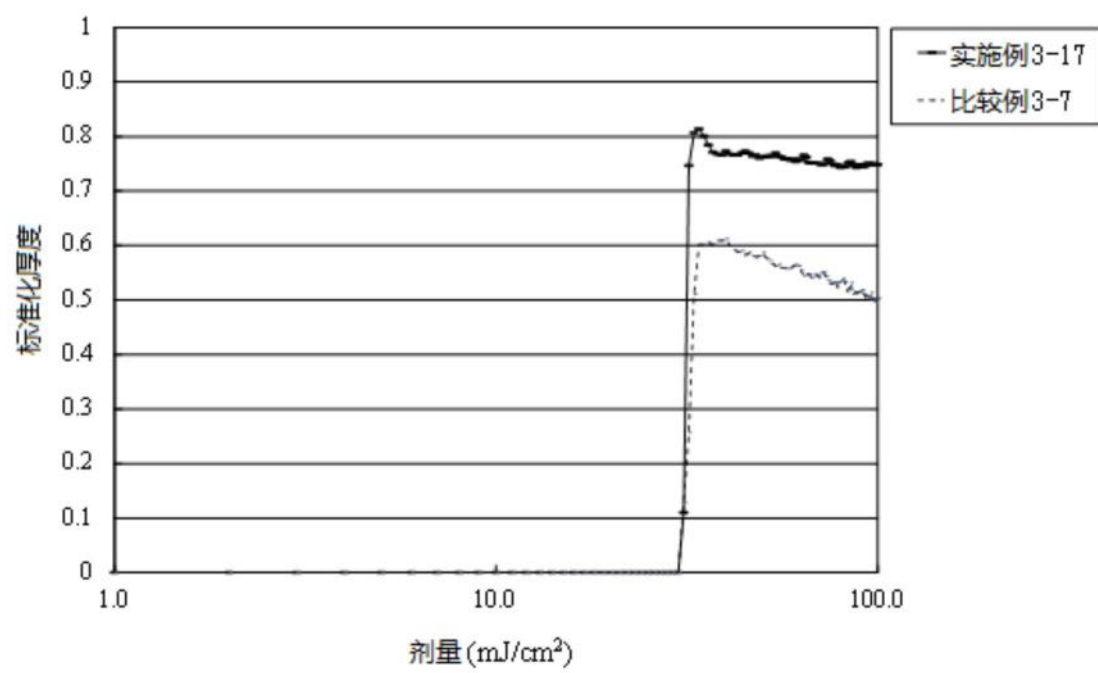


图1