



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107533291 B

(45) 授权公告日 2021.06.11

(21) 申请号 201680020125.8	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2016.03.02	G03F 7/004 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	G07D 311/78 (2006.01)
申请公布号 CN 107533291 A	G03F 7/039 (2006.01)
(43) 申请公布日 2018.01.02	G03F 7/20 (2006.01)
(30) 优先权数据	G03F 7/26 (2006.01)
2015-073497 2015.03.31 JP	(56) 对比文件
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	WO 2014123032 A1, 2014.08.14
2017.09.29	WO 2013024777 A1, 2013.02.21
(86) PCT国际申请的申请数据	JP H05163290 A, 1993.06.29
PCT/JP2016/056332 2016.03.02	WO 2005029189 A1, 2005.03.31
(87) PCT国际申请的公布数据	CN 101088046 A, 2007.12.12
W02016/158168 JA 2016.10.06	CN 103102251 A, 2013.05.15
(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社	JP H1045764 A, 1998.02.17
地址 日本东京都	WO 2008137816 A2, 2008.11.13
(72) 发明人 樋田匠 越后雅敏 佐藤隆	CN 101889247 A, 2010.11.17
清水洋子	Tian-jun Liu 等. CHIRAL CONJUGATED
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事	OLIGOMER BASED ON 1,1-BINOL WITH 3,3'-
务所(普通合伙) 11277	ACETYLENE-PHENYLENE-ACETYLENE SPACER.
代理人 刘新宇 李茂家	《Chinese Journal of Polymer Science》
	.2001,第19卷(第5期),第521-526页.
	审查员 戴翀
	权利要求书8页 说明书59页

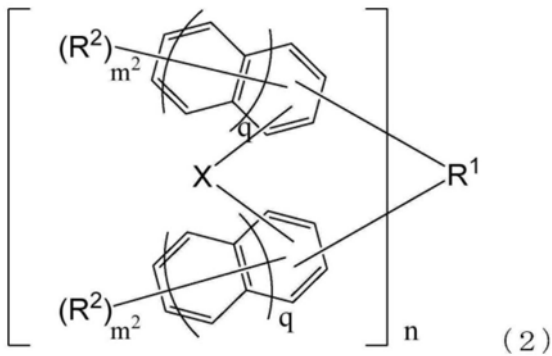
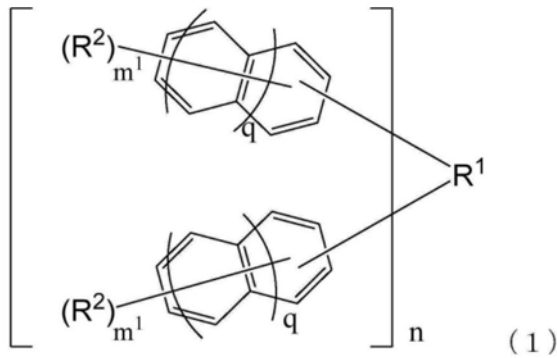
(54) 发明名称

化合物、抗蚀剂组合物及使用其的抗蚀图案形成方法

(57) 摘要

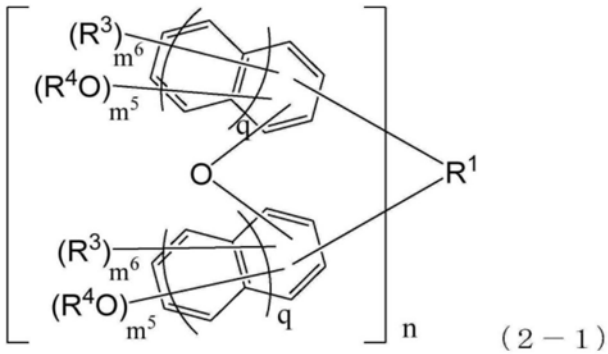
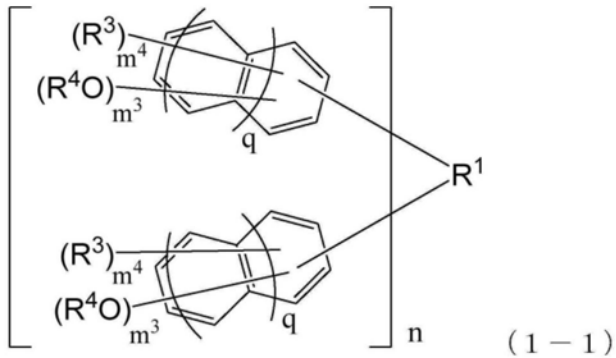
本发明的抗蚀剂组合物含有选自特定式子所示的化合物以及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上。

1. 一种抗蚀剂组合物,其含有选自下述通式(1)所示的化合物、下述通式(2)所示的化合物以及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上,



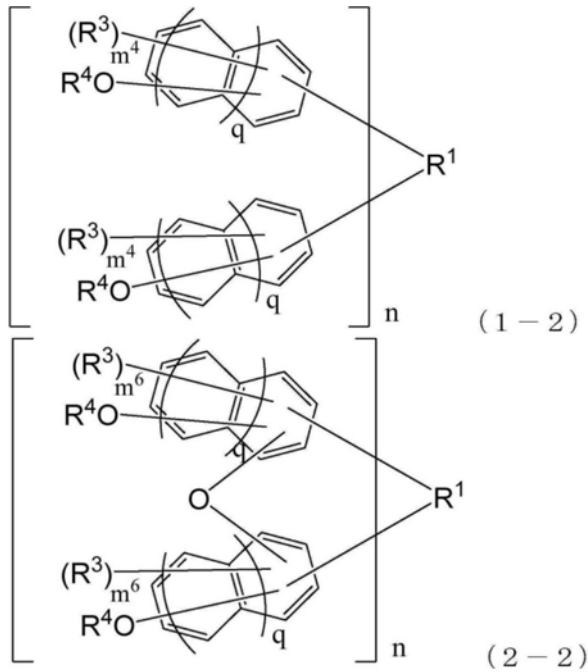
通式(1)及(2)中, R^1 为包含碘原子的碳数1~30的 $2n$ 价基团,所述碳数1~30的 $2n$ 价基团具有脂环式烃基、双键、杂原子或碳数6~30的芳香族基团, R^2 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、碳数2~10的烯基、羟基或羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, n 为1~4的整数,通式(1)及(2)中, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同,也可以不同,通式(1)中, m^1 各自独立地为0~7的整数,其中,至少1个 m^1 为1~7的整数,通式(2)中, X 各自独立地为氧原子或硫原子, m^2 各自独立地为0~6的整数,其中,至少1个 m^2 为1~6的整数,通式(1)及(2)中, q 各自独立地为0或1;其中,通式(1)及(2)中, R^2 的至少1个为羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团。

2. 根据权利要求1所述的抗蚀剂组合物,其中,所述通式(1)所示的化合物为下述通式(1-1)所示的化合物,所述通式(2)所示的化合物为下述通式(2-1)所示的化合物,



通式 (1-1) 及 (2-1) 中, R^1 为包含碘原子的碳数 1~30 的 $2n$ 价基团, 所述碳数 1~30 的 $2n$ 价基团具有脂环式烃基、双键、杂原子或碳数 6~30 的芳香族基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数 1~10 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6~10 的芳基、或碳数 2~10 的烯基, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为 1~4 的整数, 通式 (1-1) 及式 (2-1) 中, n 为 2 以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同, 也可以不同, 通式 (1-1) 中, m^3 各自独立地为 1~7 的整数, m^4 各自独立地为 0~6 的整数, m^3+m^4 为 1~7 的整数, 通式 (2-1) 中, m^5 各自独立地为 1~6 的整数, m^6 各自独立地为 0~5 的整数, m^5+m^6 为 1~6 的整数, 通式 (1-1) 及 (2-1) 中, q 各自独立地为 0 或 1; 其中, 通式 (1-1) 及 (2-1) 中, R^4 的至少一个为酸解离性基团。

3. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中, 所述通式 (1) 所示的化合物为下述通式 (1-2) 所示的化合物, 所述通式 (2) 所示的化合物为下述通式 (2-2) 所示的化合物,



通式 (1-2) 及 (2-2) 中, R^1 为包含碘原子的碳数 1~30 的 $2n$ 价基团, 所述碳数 1~30 的 $2n$ 价基团具有脂环式烃基、双键、杂原子或碳数 6~30 的芳香族基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数 1~10 的直链状、支链状或环状的烷基、碳数 6~10 的芳基、或碳数 2~10 的烯基, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为 1~4 的整数, 通式 (1-2) 及式 (2-2) 中, n 为 2 以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同, 也可以不同, 通式 (1-2) 中, m^4 各自独立地为 0~6 的整数, 通式 (2-2) 中, m^6 各自独立地为 0~5 的整数, 通式 (1-2) 及式 (2-2) 中, q 各自独立地为 0 或 1; 其中, 通式 (1-2) 及 (2-2) 中, R^4 的至少一个为酸解离性基团。

4. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中, 所述 R^1 为包含与碘原子直接键合的芳香族基团的、碳数 6~30 的 $2n$ 价基团。

5. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其还含有溶剂。

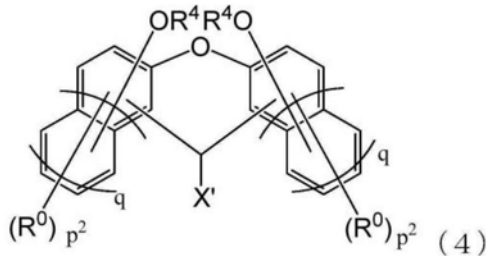
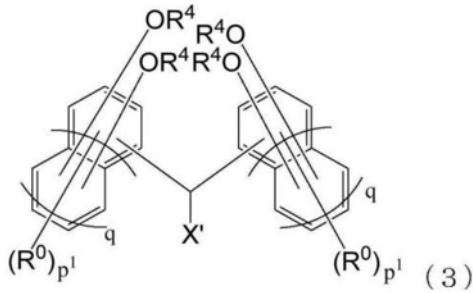
6. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其还含有产酸剂。

7. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其还含有酸扩散控制剂。

8. 一种抗蚀图案形成方法, 其包括如下工序:

将权利要求 1~7 中任一项所述的抗蚀剂组合物涂布在基板上而形成抗蚀膜的工序; 对形成的抗蚀膜进行曝光的工序; 以及对已曝光的抗蚀膜进行显影的工序。

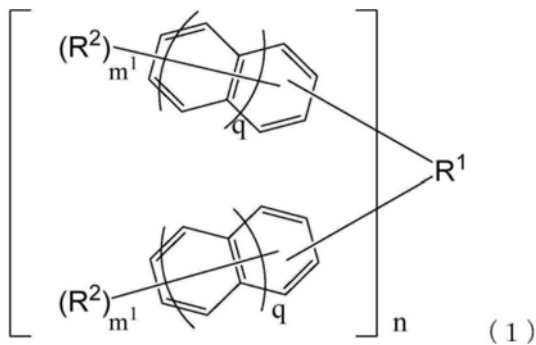
9. 根据权利要求 1 所述的抗蚀剂组合物, 其中, 所述通式 (1) 所示的化合物为下述通式 (3) 所示的化合物, 所述通式 (2) 所示的化合物为下述通式 (4) 所示的化合物,



通式(3)及(4)中, X' 为包含碘原子的碳数1~18的一价基团, R^0 各自独立地为碳数1~4的烷基或卤素原子,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, R^4 为氢原子或酸解离性基团,通式(3)中, p^1 各自独立地为0~5的整数,通式(4)中, p^2 各自独立地为0~5的整数,通式(3)及(4)中, q 各自独立地为0或1;其中,通式(3)及(4)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团。

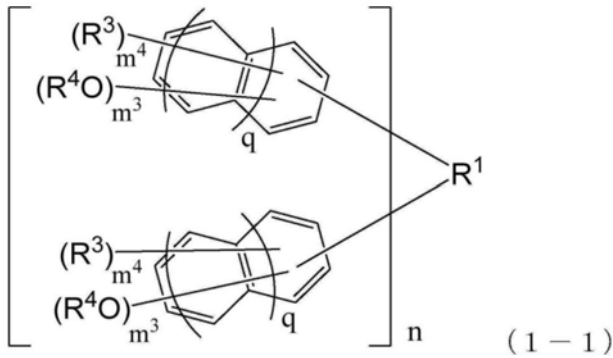
10. 根据权利要求9所述的抗蚀剂组合物,其中,所述 X' 为包含与碘原子直接键合的芳香族基团的、碳数6~18的一价基团。

11. 下述通式(1)所示的化合物,



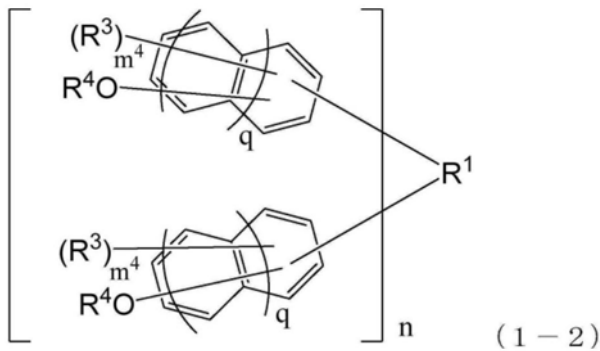
通式(1)中, R^1 为包含碘原子的碳数1~30的 $2n$ 价基团,所述碳数1~30的 $2n$ 价基团具有脂环式烃基、双键、杂原子或碳数6~30的芳香族基团, R^2 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、碳数2~10的烯基、羟基或羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同,也可以不同, m^1 各自独立地为0~7的整数,其中,至少1个 m^1 为1~7的整数, q 各自独立地为0或1;其中,通式(1)中, R^2 的至少1个为羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团。

12. 根据权利要求11所述的化合物,其中,所述通式(1)所示的化合物为下述通式(1-1)所示的化合物,



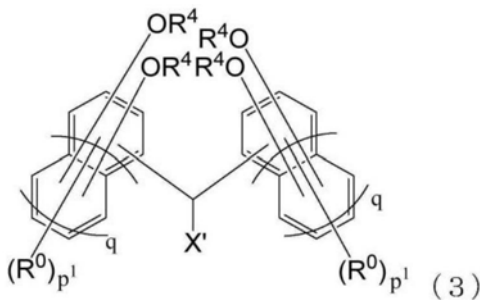
通式(1-1)中, R^1 为包含碘原子的碳数1~30的 $2n$ 价基团, 所述碳数1~30的 $2n$ 价基团具有脂环式烃基、双键、杂原子或碳数6~30的芳香族基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、或碳数2~10的烯基, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同, 也可以不同, m^3 各自独立地为1~7的整数, m^4 各自独立地为0~6的整数, m^3+m^4 为1~7的整数, q 各自独立地为0或1; 其中, 通式(1-1)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团。

13. 根据权利要求11所述的化合物, 其中, 所述通式(1)所示的化合物为下述通式(1-2)所示的化合物,



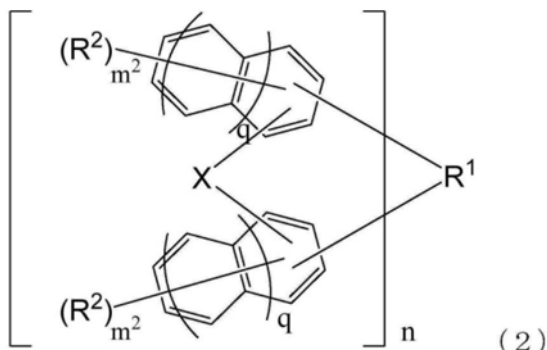
通式(1-2)中, R^1 为包含碘原子的碳数1~30的 $2n$ 价基团, 所述碳数1~30的 $2n$ 价基团具有脂环式烃基、双键、杂原子或碳数6~30的芳香族基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、或碳数2~10的烯基, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同, 也可以不同, m^4 各自独立地为0~6的整数, q 各自独立地为0或1; 其中, 通式(1-2)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团。

14. 根据权利要求11所述的化合物, 其中, 所述通式(1)所示的化合物为下述通式(3)所示的化合物,



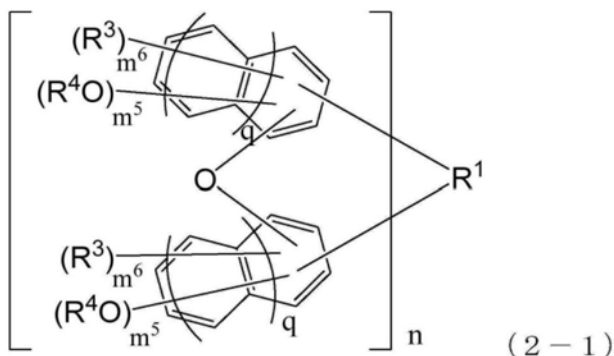
通式(3)中, X' 为包含碘原子的碳数1~18的一价基团, R^0 各自独立地为碳数1~4的烷基或卤素原子, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, R^4 为氢原子或酸解离性基团, p^1 各自独立地为0~5的整数, q 各自独立地为0或1; 其中, 通式(3)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团。

15. 下述通式(2)所示的化合物,



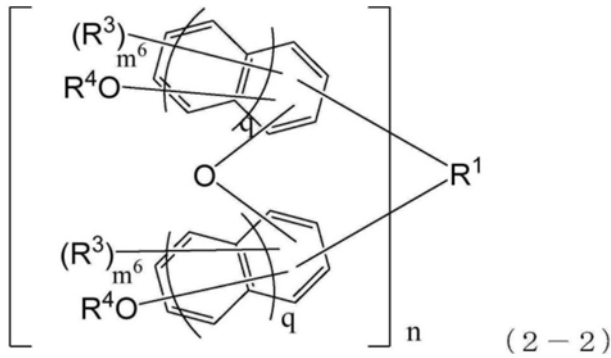
通式(2)中, R^1 为包含碘原子的碳数1~30的 $2n$ 价基团, 所述碳数1~30的 $2n$ 价基团具有脂环式烃基、双键、杂原子或碳数6~30的芳香族基团, R^2 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、碳数2~10的烯基、羟基或羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同, 也可以不同, X 各自独立地为氧原子或硫原子, m^2 各自独立地为0~6的整数, 其中, 至少1个 m^2 为1~6的整数, q 各自独立地为0或1; 其中, 通式(2)中, R^2 的至少1个为羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团。

16. 根据权利要求15所述的化合物, 其中, 所述通式(2)所示的化合物为下述通式(2-1)所示的化合物,



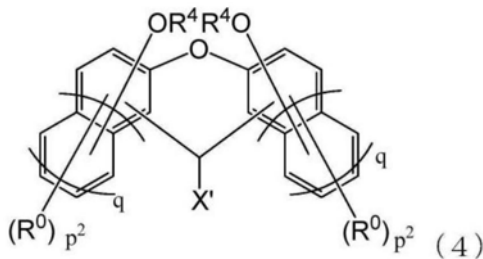
通式(2-1)中, R^1 为包含碘原子的碳数1~30的 $2n$ 价基团, 所述碳数1~30的 $2n$ 价基团具有脂环式烃基、双键、杂原子或碳数6~30的芳香族基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、或碳数2~10的烯基, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同, 也可以不同, m^5 各自独立地为1~6的整数, m^6 各自独立地为0~5的整数, m^5+m^6 为1~6的整数, q 各自独立地为0或1; 其中, 通式(2-1)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团。

17. 根据权利要求15所述的化合物, 其中, 所述通式(2)所示的化合物为下述通式(2-2)所示的化合物,



通式(2-2)中, R^1 为包含碘原子的碳数1~30的 $2n$ 价基团,所述碳数1~30的 $2n$ 价基团具有脂环式烃基、双键、杂原子或碳数6~30的芳香族基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、或碳数2~10的烯基,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同,也可以不同, m^6 各自独立地为0~5的整数, q 各自独立地为0或1;其中,通式(2-2)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团。

18. 根据权利要求15所述的化合物,其中,所述通式(2)所示的化合物为下述通式(4)所示的化合物,



通式(4)中, X' 为包含碘原子的碳数1~18的一价基团, R^0 各自独立地为碳数1~4的烷基或卤素原子,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, R^4 为氢原子或酸解离性基团, p^2 各自独立地为0~5的整数, q 各自独立地为0或1;其中,通式(4)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团。

19. 一种树脂,其是将权利要求11~18中任一项所述的化合物作为单体而得到的。

20. 根据权利要求19所述的树脂,其是通过使权利要求11~18中任一项所述的化合物与具有交联反应性的化合物反应而得到的。

21. 根据权利要求20所述的树脂,其中,所述具有交联反应性的化合物为醛、酮、羧酸、羧酰卤、含卤素的化合物、氨基化合物、亚氨基化合物、异氰酸酯或含不饱和烃基的化合物。

22. 一种纯化方法,其包括如下工序:

使权利要求11~18中任一项所述的化合物、或权利要求19~21中任一项所述的树脂溶解在溶剂中,得到溶液(A)的工序;以及

使得到的溶液(A)与酸性水溶液接触,萃取所述化合物或树脂中的杂质的工序,即第一萃取工序,

得到所述溶液(A)的工序中所使用的溶剂包含不会与水任意混和的有机溶剂。

23. 根据权利要求22所述的纯化方法,其中,所述酸性水溶液为无机酸水溶液或有机酸水溶液,

所述无机酸水溶液为选自由盐酸、硫酸、硝酸及磷酸组成的组中的1种以上的无机酸水溶液，

所述有机酸水溶液为选自由乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、酒石酸、柠檬酸、甲磺酸、苯酚磺酸、对甲苯磺酸及三氟乙酸组成的组中的1种以上的有机酸水溶液。

24. 根据权利要求22所述的纯化方法，其中，所述不会与水任意混和的有机溶剂为选自由甲苯、2-庚酮、环己酮、环戊酮、甲基异丁基酮、丙二醇单甲醚乙酸酯及乙酸乙酯组成的组中的1种以上的有机溶剂。

25. 根据权利要求22所述的纯化方法，其包括：所述第一萃取工序后，使包含所述化合物或所述树脂的溶液相进一步与水接触，萃取所述化合物或所述树脂中的杂质的工序，即第二萃取工序。

化合物、抗蚀剂组合物及使用其的抗蚀图案形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及抗蚀剂组合物及使用其的抗蚀图案形成方法。另外,本发明涉及可用于前述抗蚀剂组合物等的化合物。还涉及该化合物的纯化方法。

背景技术

[0002] 目前为止的通常的抗蚀材料是能够形成非晶薄膜的高分子系抗蚀材料。例如,可以举出聚甲基丙烯酸甲酯、具有酸解离性反应基团的聚羟基苯乙烯或聚甲基丙烯酸烷基酯等高分子系抗蚀材料。而且,通过对将这种高分子系抗蚀材料的溶液涂布在基板上而制作的抗蚀薄膜照射紫外线、远紫外线、电子射线、极紫外线(EUV)、X射线等,从而形成45~100nm左右的线图案。

[0003] 然而,高分子系抗蚀材料的分子量较大、为1万~10万左右,分子量分布也宽,因此,使用高分子系抗蚀材料的光刻中,微细图案表面产生粗糙,难以控制图案尺寸,成品率降低。因此,以往的使用高分子系抗蚀材料的光刻中,对于微细化存在极限。为了制作更微细的图案,提出了各种低分子量抗蚀材料。

[0004] 例如,提出了将低分子量多核多酚化合物用作主要成分的碱显影型负型辐射敏感性组合物(例如,参照专利文献1及专利文献2),作为具有高耐热性的低分子量抗蚀材料的候补,还提出了将低分子量环状多酚化合物用作主要成分的碱显影型的负型辐射敏感性组合物(例如,参照专利文献3及非专利文献1)。

[0005] 另外,作为抗蚀材料的基础化合物,已知多酚化合物为低分子量且能够赋予高耐热性,对于抗蚀图案的分辨率、粗糙度的改善有用(例如,参照非专利文献2)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2005-326838号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2008-145539号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2009-173623号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:T.Nakayama,M.Nomura,K.Haga,M.Ueda:Bu11.Chem.Soc.Jpn.,71,2979(1998)

[0013] 非专利文献2:岡崎信次,其余22名“光致抗蚀材料开发的新发展(フォトレジスト材料開発の新展開)”株式会社CMC出版,2009年9月,p.211-259

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 然而,前述专利文献1、2的组合物存在耐热性不充分、所得抗蚀图案的形状变差的担心,前述专利文献3、非专利文献1的组合物存在如下情况:在半导体制造工艺中使用的安全溶剂中的溶解性不充分、并且灵敏度也不充分、以及所得的抗蚀图案形状变差,期望低分

子量抗蚀材料的进一步改良。

[0016] 另外,前述非专利文献2中没有关于溶解性的记载,记载的化合物的耐热性尚不充分,要求耐热性、耐水性、耐化学药品性、电特性、机械特性等诸特性的进一步提高。

[0017] 本发明的目的在于提供,能够减少膜的缺陷(形成薄膜)、保存稳定性良好、高灵敏度、且能够赋予良好的抗蚀图案形状的抗蚀剂组合物、及使用该抗蚀剂组合物的抗蚀图案形成方法。

[0018] 另外,本发明的另一目的在于提供在安全溶剂中的溶解性高的化合物(例如多酚衍生物)。

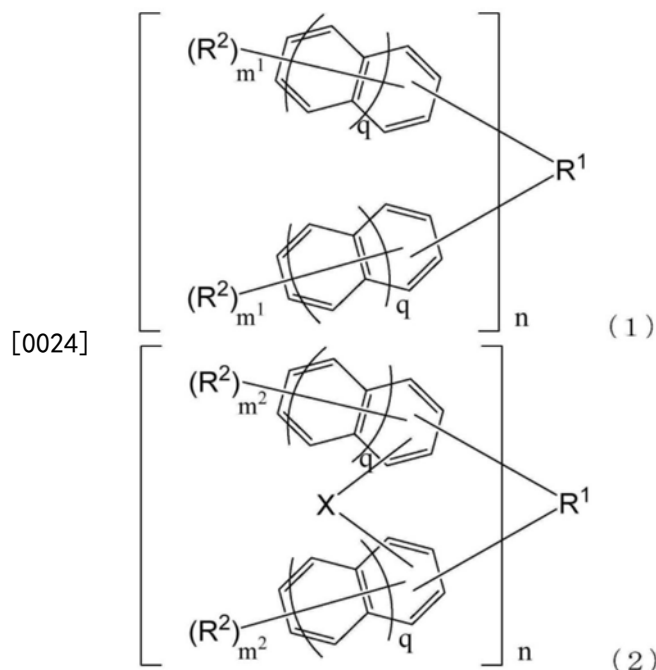
[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人等为了解决前述课题进行了深入研究,结果发现:具有特定结构的化合物在安全溶剂中的溶解性高,包含该化合物的抗蚀剂组合物为高灵敏度、且能够赋予良好的抗蚀图案形状,从而完成了本发明。

[0021] 即,本发明如下所述。

[0022] [1]

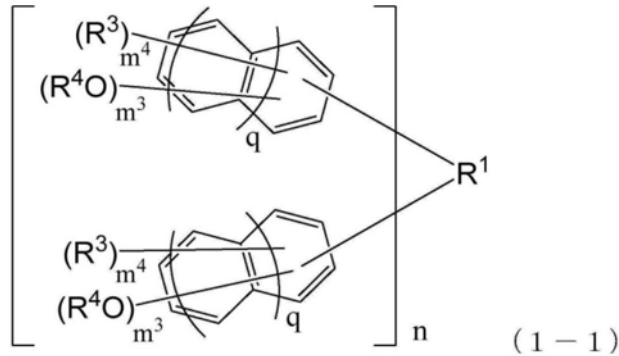
[0023] 一种抗蚀剂组合物,其含有选自下述通式(1)所示的化合物、下述通式(2)所示的化合物以及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上。



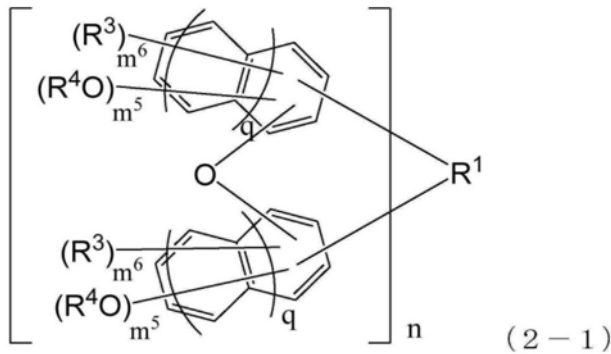
[0025] (通式(1)及(2)中, R^1 为单键或碳数1~30的 $2n$ 价基团, R^2 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、碳数2~10的烯基、羟基或羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, n 为1~4的整数,通式(1)及(2)中, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同,也可以不同,通式(1)中, m^1 各自独立地为0~7的整数,其中,至少1个 m^1 为1~7的整数,通式(2)中, X 各自独立地为氧原子或硫原子, m^2 各自独立地为0~6的整数,其中,至少1个 m^2 为1~6的整数,通式(1)及(2)中, q 各自独立地为0或1。其中,通式(1)及(2)中, R^2 的至少1个为羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团,选自由 R^1 及 R^2 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0026] [2]

[0027] 根据[1]所述的抗蚀剂组合物,其中,前述通式(1)所示的化合物为下述通式(1-1)所示的化合物,前述通式(2)所示的化合物为下述通式(2-1)所示的化合物。



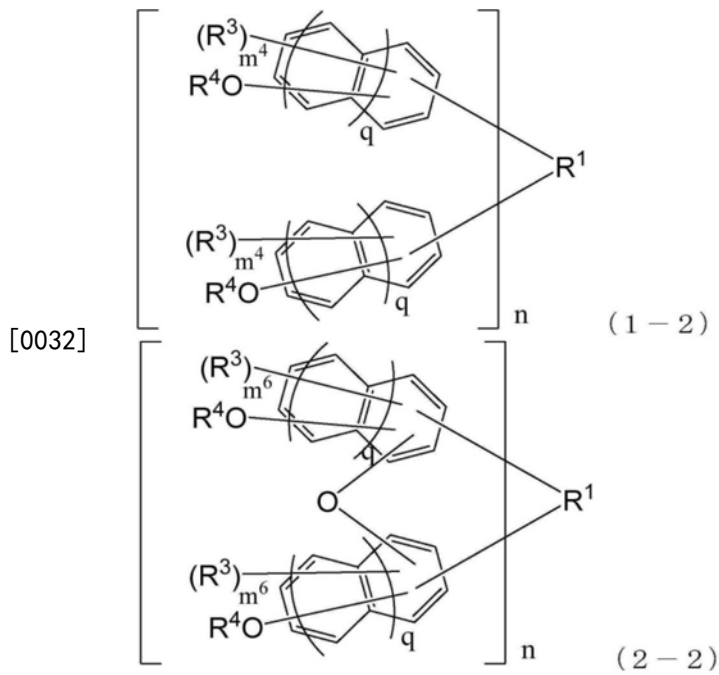
[0028]



[0029] (通式(1-1)及(2-1)中, R^1 为单键或碳数1~30的 $2n$ 价基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、或碳数2~10的烯基,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为1~4的整数,通式(1-1)及式(2-1)中, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同,也可以不同,通式(1-1)中, m^3 各自独立地为1~7的整数, m^4 各自独立地为0~6的整数, m^3+m^4 为1~7的整数,通式(2-1)中, m^5 各自独立地为1~6的整数, m^6 各自独立地为0~5的整数, m^5+m^6 为1~6的整数,通式(1-1)及(2-1)中, q 各自独立地为0或1。其中,通式(1-1)及(2-1)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团,选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0030] [3]

[0031] 根据[1]所述的抗蚀剂组合物,其中,前述通式(1)所示的化合物为下述通式(1-2)所示的化合物,前述通式(2)所示的化合物为下述通式(2-2)所示的化合物。



[0033] (通式(1-2)及(2-2)中, R^1 为单键或碳数1~30的 $2n$ 价基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、或碳数2~10的烯基,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为1~4的整数,通式(1-2)及式(2-2)中, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同,也可以不同,通式(1-2)中, m^4 各自独立地为0~6的整数,通式(2-2)中, m^6 各自独立地为0~5的整数,通式(1-2)及式(2-2)中, q 各自独立地为0或1。其中,通式(1-2)及(2-2)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团,选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0034] [4]

[0035] 根据[1]~[3]中任一项所述的抗蚀剂组合物,其还含有溶剂。

[0036] [5]

[0037] 根据[1]~[4]中任一项所述的抗蚀剂组合物,其还含有产酸剂。

[0038] [6]

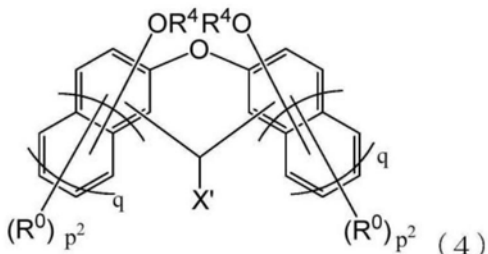
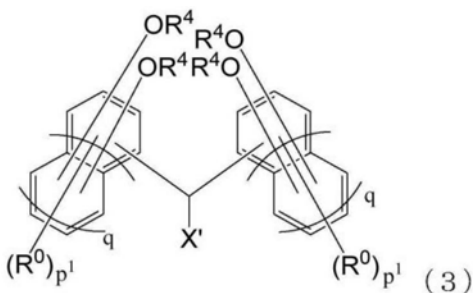
[0039] 根据[1]~[5]中任一项所述的抗蚀剂组合物,其还含有酸扩散控制剂。

[0040] [7]

[0041] 一种抗蚀图案形成方法,其包括如下工序:将[1]~[6]中任一项所述的抗蚀剂组合物涂布在基板上而形成抗蚀膜的工序;对形成的抗蚀膜进行曝光的工序;以及对已曝光的抗蚀膜进行显影的工序。

[0042] [8]

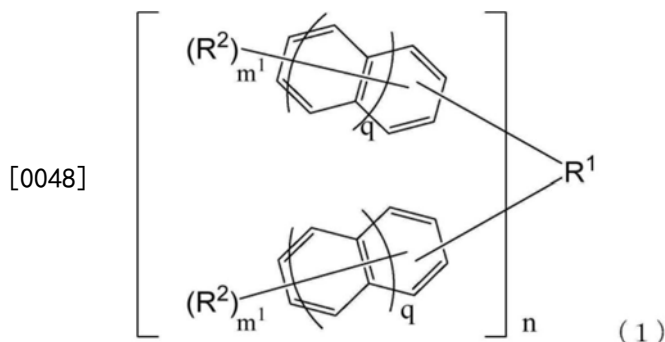
[0043] 根据[1]或[4]~[6]中任一项所述的抗蚀剂组合物,其中,前述通式(1)所示的化合物为下述通式(3)所示的化合物,前述通式(2)所示的化合物为下述通式(4)所示的化合物。



[0045] (通式(3)及(4)中, X' 为氢原子、卤素原子或碳数1~18的一价基团, R⁰各自独立地为碳数1~4的烷基或卤素原子, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, R⁴为氢原子或酸解离性基团, 通式(3)中, p¹各自独立地为0~5的整数, 通式(4)中, p²各自独立地为0~5的整数, 通式(3)及(4)中, q各自独立地为0或1。其中, 通式(3)及(4)中, R⁴的至少一个为酸解离性基团, 选自由X' 及R⁰组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0046] [9]

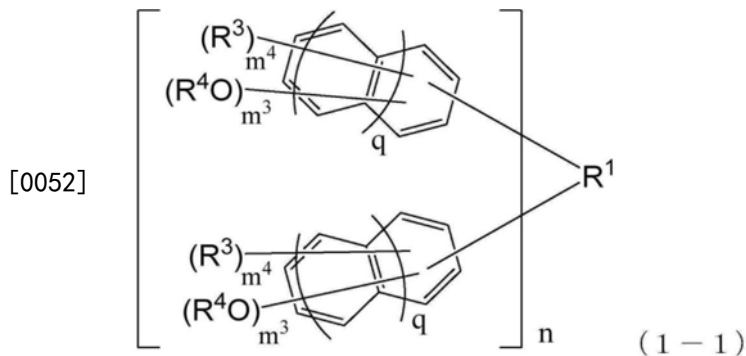
[0047] 下述通式(1)所示的化合物。



[0049] (通式(1)中, R¹为单键或碳数1~30的2n价基团, R²各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、碳数2~10的烯基、羟基或羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, n为1~4的整数, n为2以上的整数时, n个重复单元的结构式可以相同, 也可以不同, m¹各自独立地为0~7的整数, 其中, 至少1个m¹为1~7的整数, q各自独立地为0或1。其中, 通式(1)中, R²的至少1个为羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团, 选自由R¹及R²组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0050] [10]

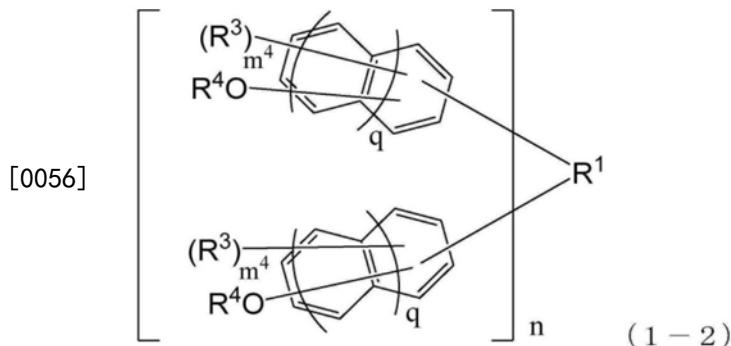
[0051] 根据[9]所述的化合物, 其中, 前述通式(1)所示的化合物为下述通式(1-1)所示的化合物。



[0053] (通式(1-1)中, R^1 为单键或碳数1~30的 $2n$ 价基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、或碳数2~10的烯基, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同, 也可以不同, m^3 各自独立地为1~7的整数, m^4 各自独立地为0~6的整数, m^3+m^4 为1~7的整数, q 各自独立地为0或1。其中, 通式(1-1)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团, 选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0054] [11]

[0055] 根据[9]所述的化合物, 其中, 前述通式(1)所述的化合物为下述通式(1-2)所示的化合物。

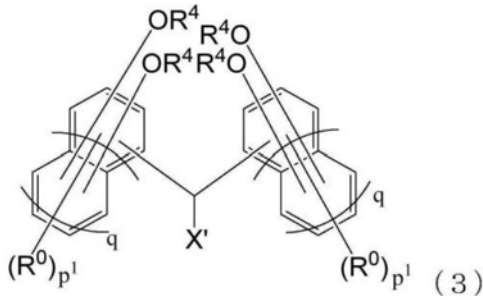


[0057] (通式(1-2)中, R^1 为单键或碳数1~30的 $2n$ 价基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、或碳数2~10的烯基, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同, 也可以不同, m^4 各自独立地为0~6的整数, q 各自独立地为0或1。其中, 通式(1-2)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团, 选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0058] [12]

[0059] 根据[9]所述的化合物, 其中, 前述通式(1)所示的化合物为下述通式(3)所示的化合物。

[0060]

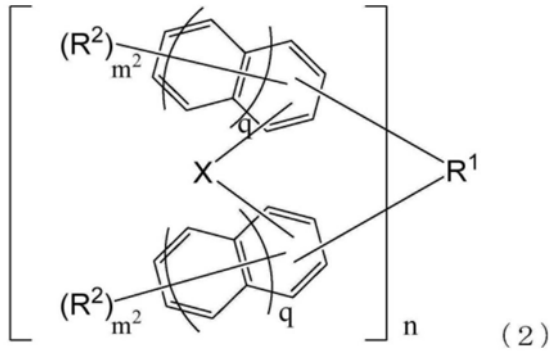


[0061] (通式(3)中, X' 为氢原子、卤素原子或碳数1~18的一价基团, R⁰各自独立地为碳数1~4的烷基或卤素原子, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, R⁴为氢原子或酸解离性基团, p¹各自独立地为0~5的整数, q各自独立地为0或1。其中, 通式(3)中, R⁴的至少一个为酸解离性基团, 选自由X' 及R⁰组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0062] [13]

[0063] 下述通式(2)所示的化合物。

[0064]

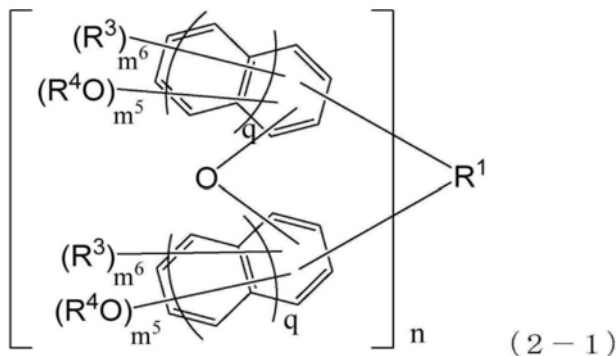


[0065] (通式(2)中, R¹为单键或碳数1~30的2n价基团, R²各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、碳数2~10的烯基、羟基或羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团, 在同一萘环或苯环中可以相同, 也可以不同, n为1~4的整数, n为2以上的整数时, n个重复单元的结构式可以相同, 也可以不同, X各自独立地为氧原子或硫原子, m²各自独立地为0~6的整数, 其中, 至少1个m²为1~6的整数, q各自独立地为0或1。其中, 通式(2)中, R²的至少1个为羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团, 选自由R¹及R²组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0066] [14]

[0067] 根据[13]所述的化合物, 其中, 前述通式(2)所示的化合物为下述通式(2-1)所示的化合物。

[0068]

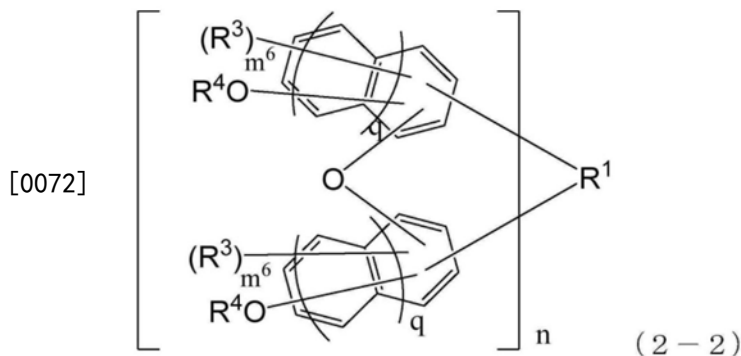


[0069] (通式(2-1)中, R¹为单键或碳数1~30的2n价基团, R³各自独立地为卤素原子、碳数

1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、或碳数2~10的烯基,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同,也可以不同, m^5 各自独立地为1~6的整数, m^6 各自独立地为0~5的整数, m^5+m^6 为1~6的整数, q 各自独立地为0或1。其中,通式(2-1)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团,选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0070] [15]

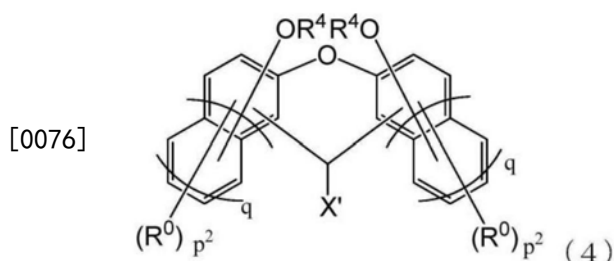
[0071] 根据[13]所述的化合物,其中,前述通式(2)所示的化合物为下述通式(2-2)所示的化合物。



[0073] (通式(2-2)中, R^1 为单键或碳数1~30的 $2n$ 价基团, R^3 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、或碳数2~10的烯基,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, R^4 各自独立地为氢原子或酸解离性基团, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同,也可以不同, m^6 各自独立地为0~5的整数, q 各自独立地为0或1。其中,通式(2-2)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团,选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0074] [16]

[0075] 根据[13]所述的化合物,其中,前述通式(2)所示的化合物为下述通式(4)所示的化合物。



[0077] (通式(4)中, X' 为氢原子、卤素原子或碳数1~18的一价基团, R^0 各自独立地为碳数1~4的烷基或卤素原子,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, R^4 为氢原子或酸解离性基团, p^2 各自独立地为0~5的整数, q 各自独立地为0或1。其中,通式(4)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团,选自由 X' 及 R^0 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0078] [17]

[0079] 一种树脂,其是将[9]~[16]中任一项所述的化合物作为单体而得到的。

[0080] [18]

[0081] 根据[17]所述的树脂,其是通过使[9]~[16]中任一项所述的化合物与具有交联反应性的化合物反应而得到的。

[0082] [19]

[0083] 根据[18]所述的树脂,其中,前述具有交联反应性的化合物为醛、酮、羧酸、羧酰卤、含卤素的化合物、氨基化合物、亚氨基化合物、异氰酸酯或含不饱和烃基的化合物。

[0084] [20]

[0085] 一种纯化方法,其包括如下工序:

[0086] 使[9]~[16]中任一项所述的化合物、或[17]~[19]中任一项所述的树脂溶解在溶剂中,得到溶液(A)的工序;以及

[0087] 使得到的溶液(A)与酸性水溶液接触,萃取前述化合物中的杂质的工序(第一萃取工序),

[0088] 得到前述溶液(A)的工序中使用的溶剂包含不会与水任意混和的有机溶剂。

[0089] [21]

[0090] 根据[20]所述的纯化方法,其中,前述酸性水溶液为无机酸水溶液或有机酸水溶液,

[0091] 前述无机酸水溶液为选自由盐酸、硫酸、硝酸及磷酸组成的组中的1种以上的无机酸水溶液,

[0092] 前述有机酸水溶液为选自由乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、酒石酸、柠檬酸、甲磺酸、苯酚磺酸、对甲苯磺酸及三氟乙酸组成的组中的1种以上的有机酸水溶液。

[0093] [22]

[0094] 根据[20]或[21]所述的纯化方法,其中,前述不会与水任意混和的有机溶剂为选自由甲苯、2-庚酮、环己酮、环戊酮、甲基异丁基酮、丙二醇单甲醚乙酸酯及乙酸乙酯组成的组中的1种以上的有机溶剂。

[0095] [23]

[0096] 根据[20]~[22]中任一项所述的纯化方法,其包括:前述第一萃取工序后,使包含前述化合物的溶液相进一步与水接触,萃取前述化合物中的杂质的工序(第二萃取工序)。

[0097] 发明的效果

[0098] 根据本发明,可以提供在安全溶剂中的溶解性高的化合物,包含该化合物、能够减少膜的缺陷(形成薄膜)、保存稳定性良好、高灵敏度、且能够赋予良好的抗蚀图案形状的抗蚀剂组合物及使用其的抗蚀图案形成方法。

[0099] 另外,根据本发明,可以提供在安全溶剂中的溶解性高的化合物(例如多酚衍生物)。

具体实施方式

[0100] 以下,针对本发明的实施方式进行说明(以下,称为本实施方式)。需要说明的是,本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明不限于本实施方式。

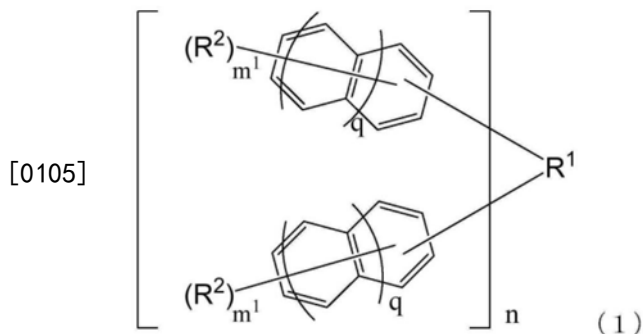
[0101] [抗蚀剂组合物]

[0102] 本实施方式的抗蚀剂组合物含有选自前述通式(1)所示的化合物、前述通式(2)所

示的化合物以及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上。

[0103] (第一实施方式的抗蚀剂组合物)

[0104] 本实施方式的抗蚀剂组合物的第一实施方式含有下述通式(1)所示的化合物。



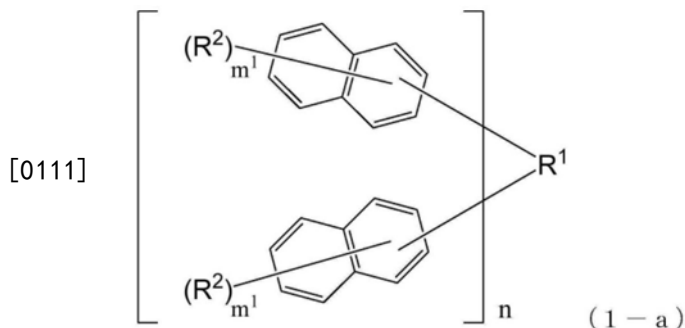
[0106] (通式(1)中, R^1 为单键或碳数1~30的 $2n$ 价基团。其中,碳数1~30的 $2n$ 价基团可以具有脂环式烃基、双键、杂原子或碳数6~30的芳香族基团。另外,通式(1)中, R^2 各自独立地为卤素原子、碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基、碳数6~10的芳基、碳数2~10的烯基、羟基或羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, n 为1~4的整数,通式(1)中, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同,也可以不同,通式(1)中, m^1 各自独立地为0~7的整数,其中, m^1 的至少1个为1~7的整数,通式(1)中, q 各自独立地为0或1。其中,通式(1)中, R^2 的至少1个为羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团,选自由 R^1 及 R^2 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0107] 需要说明的是,“选自由 R^1 及 R^2 组成的组中的至少1个”是指,“选自由 R^1 及 R^2 组成的组中的至少1个基团”,不是指“选自由 R^1 及 R^2 组成的组中的至少1种基团”。

[0108] 本实施方式的抗蚀剂组合物中含有的上述化合物的化学结构可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析来确定。

[0109] 本实施方式的抗蚀剂组合物中含有的上述化合物如前述通式(1)所述具有苯骨架或萘骨架,因此耐热性优异。

[0110] 前述通式(1)中, n 为1~4的整数, n 为2以上的整数时, n 个重复单元的结构式可以相同,也可以不同。从耐热性、分辨率、粗糙度等抗蚀特性的方面出发,前述通式(1)中,优选 n 为1~3。另外,前述通式(1)中, q 优选为1。即,上述通式(1)所示的化合物优选为下述通式(1-a)所示的化合物。



[0112] (通式(1-a)中, R^1 、 R^2 、 n 、及 m^1 的含义与上述通式(1)的情况相同。)

[0113] 需要说明的是,本实施方式中,上述通式(1)所示的化合物不是聚合物,但为了方便起见,将前述通式(1)中的与 R^1 键合的[]部分的结构称为重复单元的结构式(以下,对于

通式(2)也同样)。

[0114] 前述通式(1)中, R^1 为单键、或碳数1~30(以下,有时称为“C1~30”)的 $2n$ 价基团,该基团可以具有脂环式烃基、双键、杂原子或C6~30的芳香族基团。

[0115] 前述 $2n$ 价基团在 $n=1$ 时,表示C1~30的亚烷基, $n=2$ 时表示C1~30的烷烃四基, $n=3$ 时表示C2~30的烷烃六基, $n=4$ 时表示C3~30的烷烃八基。作为前述 $2n$ 价基团,例如可以举出具有直链状、支链状或环状结构的基团。

[0116] 另外,前述 $2n$ 价基团可以具有脂环式烃基、双键、杂原子或C6~30的芳香族基团。其中,对于前述脂环式烃基,也包括桥式脂环式烃基。

[0117] 前述通式(1)中,从耐热性的方面出发, R^1 优选具有稠合多环芳香基团(特别是2~4环的稠环结构),从在安全溶剂中的溶解性、耐热性的方面出发,优选具有联苯基等多苯基。

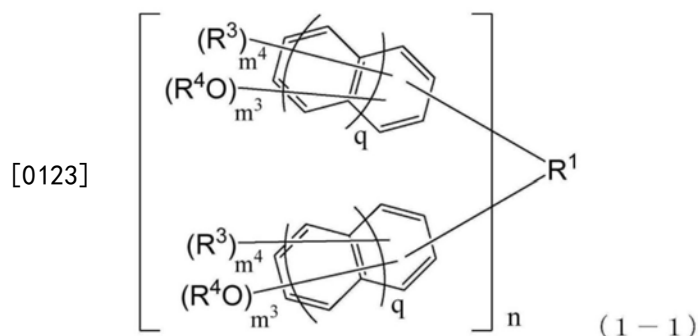
[0118] 前述通式(1)中, R^2 各自独立地为卤素原子、C1~10的直链状、支链状或环状的烷基、C6~10的芳基、C2~10的烯基、羟基或羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团,在同一萘环或苯环中可以相同也可以不同, R^2 的至少1个为羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团, m^1 各自独立地为0~7的整数。其中, m^1 的至少1个为1~7的整数。

[0119] 从抑制抗蚀膜曝光时的装置污染的方面出发,优选的 R^2 为氢原子、C1~10的直链状、支链状或环状的烷基、C6~10的芳基、C2~10的烯基或羟基。

[0120] 其中,前述通式(1)中,选自由 R^1 及 R^2 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。

[0121] 根据前述结构的特征,前述式(1)所示的化合物为低分子量,由于其刚性而具有高耐热性,即使在高温烘焙条件下也可以使用。另外,本实施方式的抗蚀剂组合物由于含有为这样的低分子量、且能够高温烘焙的化合物,所以为高灵敏度,进而能够赋予良好的抗蚀图案形状。

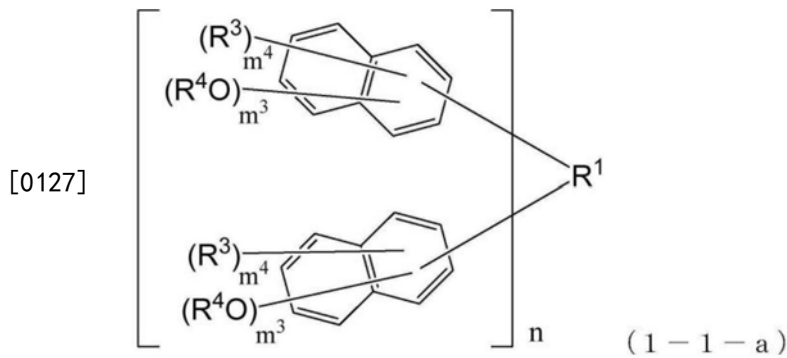
[0122] 本实施方式中,从在安全溶剂中的溶解性、抗蚀图案的特性的方面出发,前述式(1)所示的化合物优选为下述通式(1-1)所示的化合物。



[0124] 通式(1-1)中, R^1 与上述通式(1)的情况同样。通式(1-1)中, R^3 各自独立地为卤素原子、C1~10的直链状、支链状或环状的烷基、C6~10的芳基、或C2~10的烯基。其中,通式(1-1)中,选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。

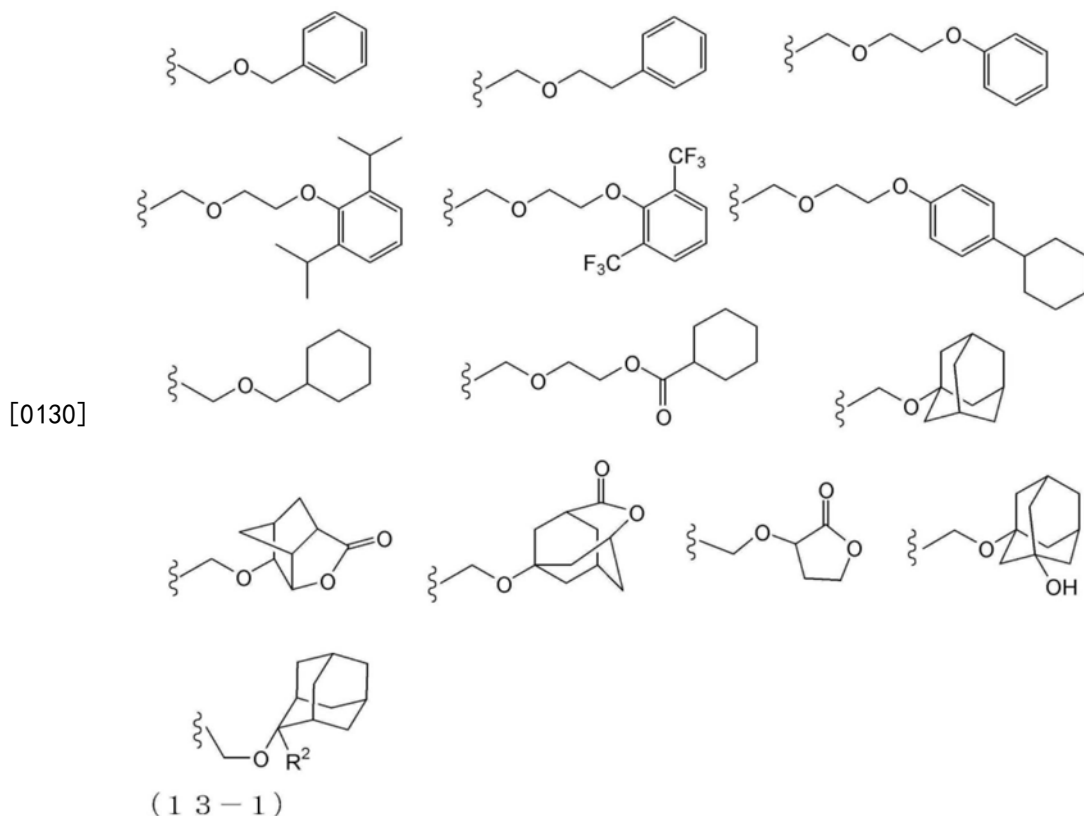
[0125] 需要说明的是,“选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个”是指“选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个基团”,并不是指“选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1种基团”。

[0126] 通式(1-1)中, m^3 各自独立地为1~7的整数, m^4 各自独立地为0~6的整数, m^3+m^4 为1~7的整数。通式(1-1)中, n 为1~4的整数。通式(1-1)中, q 各自独立地为0或1, q 优选为1。即,通式(1-1)所示的化合物优选为下述通式(1-1-a)所示的化合物。



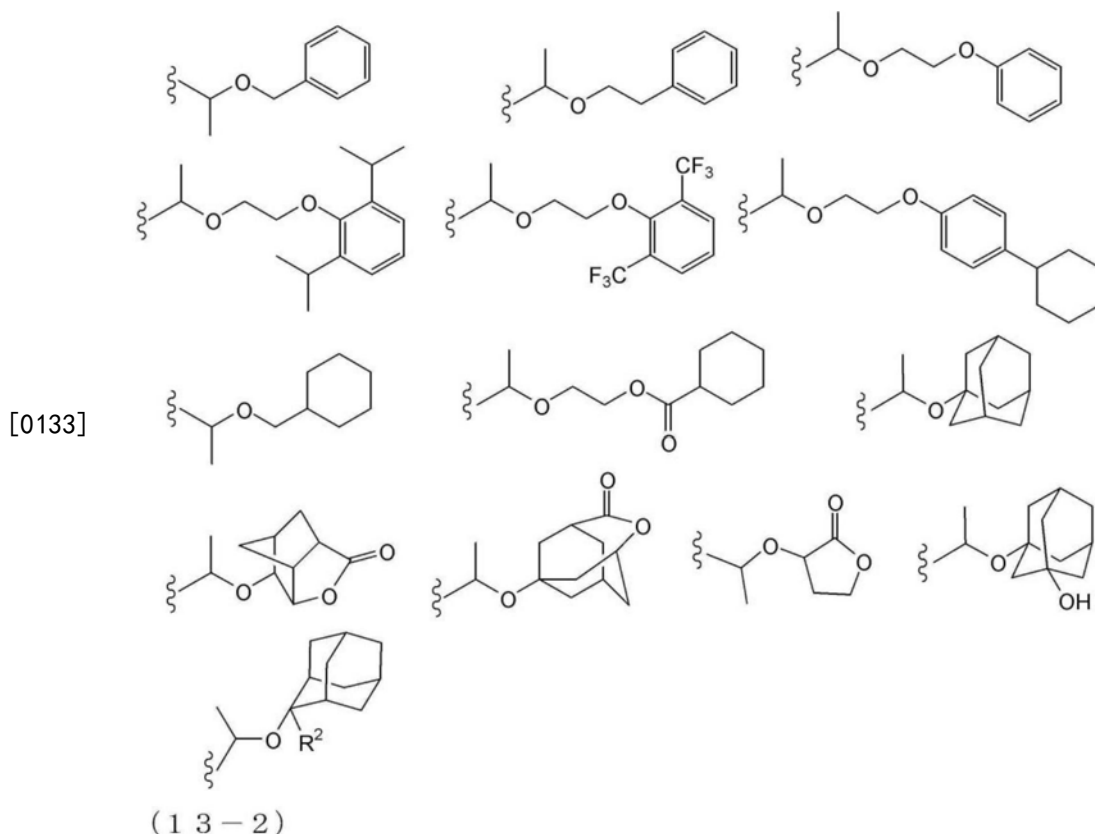
[0128] 通式(1-1)中, R^4 各自独立地为酸解离性基团或氢原子,至少1个为酸解离性基团。本说明书中,酸解离性基团是指,在酸的存在下断裂而产生碱溶性基团等的变化的特性基团。作为碱溶性基团,没有特别限定,例如可以举出酚性羟基、羧基、磺酸基、六氟异丙醇基等,优选酚性羟基及羧基,特别优选酚性羟基。作为前述酸解离性基团,没有特别限定,例如可以从KrF、ArF用的化学放大型抗蚀剂组合物所使用的羟基苯乙烯系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂等中提出的基团中适当选择而使用。具体而言,没有特别限定,例如可以举出取代甲基、1-取代乙基、1-取代-正丙基、1-支链烷基、甲硅烷基、酰基、1-取代烷氧基甲基、环状醚基、烷氧基羰基、烷氧基羰基烷基等。前述酸解离性基团优选不具有交联性官能团。

[0129] 作为取代甲基,没有特别限定,例如可以举出碳数2~20的取代甲基,优选碳数4~18的取代甲基,进一步优选碳数6~16的取代甲基。具体而言没有特别限定,例如可以举出甲氧基甲基、甲硫基甲基、乙氧基甲基、正丙氧基甲基、异丙氧基甲基、正丁氧基甲基、叔丁氧基甲基、2-甲基丙氧基甲基、乙硫基甲基、甲氧基乙氧基甲基、苯氧基甲基、1-环戊基氧基甲基、1-环己基氧基甲基、苄硫基甲基、苯甲酰甲基、4-溴苯甲酰甲基、4-甲氧基苯甲酰甲基、胡椒基和下述式(13-1)所示的取代基等。需要说明的是,作为下述式(13-1)中的 R^2 ,没有特别限定,例如可以举出甲基、乙基、异丙基、正丙基、叔丁基、正丁基等。



[0131] (式(13-1)中, R^2 为碳数1~4的烷基。)

[0132] 作为1-取代乙基,没有特别限定,例如可以举出碳数3~20的1-取代乙基,优选碳数5~18的1-取代乙基,进一步优选碳数7~16的取代乙基。具体而言,没有特别限定,例如可以举出:1-甲氧基乙基、1-甲硫基乙基、1,1-二甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-乙硫基乙基、1,1-二乙氧基乙基、正丙氧基乙基、异丙氧基乙基、正丁氧基乙基、叔丁氧基乙基、2-甲基丙氧基乙基、1-苯氧基乙基、1-苯硫基乙基、1,1-二苯氧基乙基、1-环戊基氧基乙基、1-环己基氧基乙基、1-苯基乙基、1,1-二苯基乙基、以及下述式(13-2)所示的取代基等。



[0134] (式(13-2)中, R^2 与上述式(13-1)的情况相同。)

[0135] 作为1-取代正丙基,没有特别限定,例如可以举出碳数4~20的1-取代正丙基,优选碳数6~18的1-取代正丙基,进一步优选碳数8~16的1-取代正丙基。具体而言,没有特别限定,例如可以举出1-甲氧基正丙基及1-乙氧基正丙基等。

[0136] 作为1-支链烷基,没有特别限定,例如可以举出碳数3~20的1-支链烷基,优选碳数5~18的1-支链烷基,进一步优选碳数7~16的支链烷基。具体而言,没有特别限定,例如可以举出异丙基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基丙基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2-甲基金刚烷基、及2-乙基金刚烷基等。

[0137] 作为甲硅烷基,没有特别限定,例如可以举出碳数1~20的甲硅烷基,优选碳数3~18的甲硅烷基,进一步优选碳数5~16的甲硅烷基。具体而言,没有特别限定,例如可以举出:三甲基甲硅烷基、乙基二甲基甲硅烷基、甲基二乙基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、叔丁基二乙基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基及三苯基甲硅烷基等。

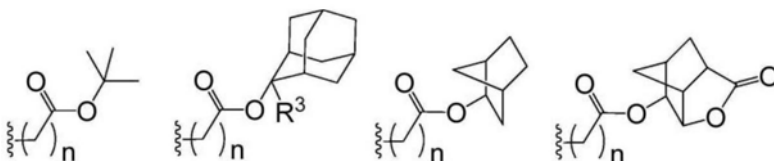
[0138] 作为酰基,没有特别限定,例如可以举出碳数2~20的酰基,优选碳数4~18的酰基,进一步优选为碳数6~16的酰基。具体而言,没有特别限定,例如可以举出:乙酰基、苯氧基乙酰基、丙酰基、丁酰基、庚酰基、己酰基、戊酰基、特戊酰基、异戊酰基、月桂酰基、金刚烷基羰基、苯甲酰基及萘酰基等。

[0139] 作为1-取代烷氧基甲基,没有特别限定,例如可以举出碳数2~20的1-取代烷氧基甲基,优选碳数4~18的1-取代烷氧基甲基,进一步优选碳数6~16的1-取代烷氧基甲基。具体而言,没有特别限定,例如可以举出1-环戊基甲氧基甲基、1-环戊基乙氧基甲基、1-环己基甲氧基甲基、1-环己基乙氧基甲基、1-环辛基甲氧基甲基及1-金刚烷基甲氧基甲基等。

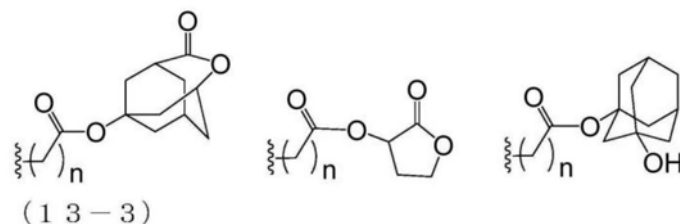
[0140] 作为环状醚基,没有特别限定,例如可以举出碳数2~20的环状醚基,优选碳数4~18的环状醚基,进一步优选碳数6~16的环状醚基。具体而言,没有特别限定,例如可以举出四氢吡喃基、四氢呋喃基、四氢硫代吡喃基、四氢硫代呋喃基、4-甲氧基四氢吡喃基及4-甲氧基四氢硫代吡喃基等。

[0141] 作为烷氧基羰基,没有特别限定,例如可以举出碳数2~20的烷氧基羰基,优选碳数4~18的烷氧基羰基,进一步优选碳数6~16的烷氧基羰基。具体而言,没有特别限定,例如可以举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、叔丁氧基羰基或下述式(13-3)的 $n=0$ 所示的酸解离性基团等。

[0142] 作为烷氧基羰基烷基,没有特别限定,例如可以举出碳数2~20的烷氧基羰基烷基,优选碳数4~18的烷氧基羰基烷基,进一步优选碳数6~16的烷氧基羰基烷基。具体而言,没有特别限定,例如可以举出甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、正丙氧基羰基甲基、异丙氧基羰基甲基、正丁氧基羰基甲基或下述式(13-3)的 $n=1\sim 4$ 所示的酸解离性基团等。



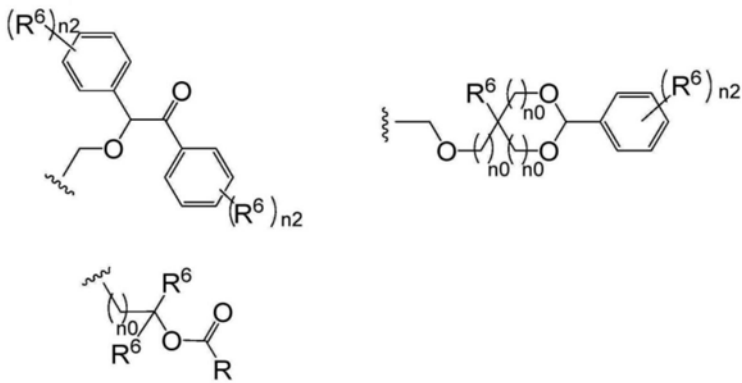
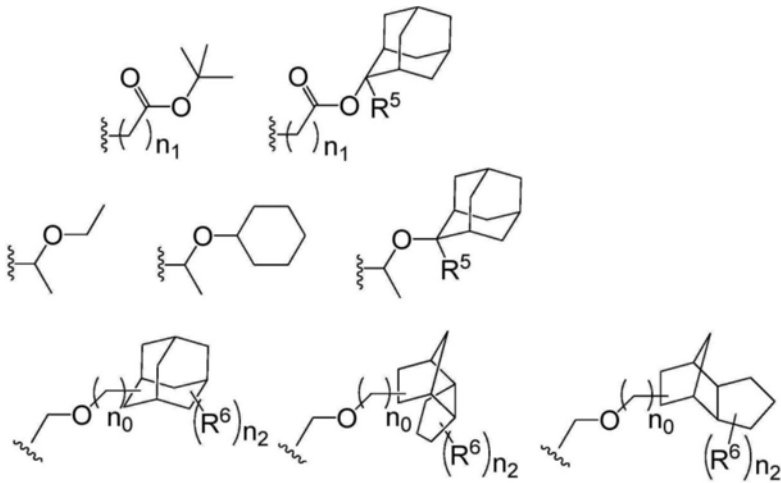
[0143]



[0144] (式(13-3)中, R^3 为氢原子或碳数1~4的直链或支链烷基, n 为0~4的整数。)

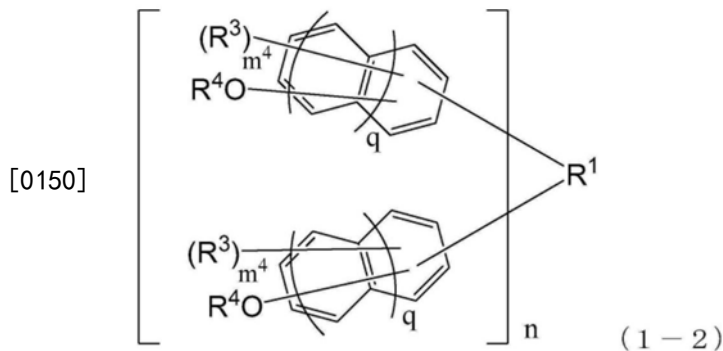
[0145] 这些酸解离性基团中,优选取代甲基、1-取代乙基、1-取代烷氧基甲基、环状醚基、烷氧基羰基、及烷氧基羰基烷基,由于取代甲基、1-取代乙基、烷氧基羰基及烷氧基羰基烷基为高灵敏度,故更优选,进而更优选具有选自碳数3~12的环烷烃、内酯及6~12的芳香族环中的结构的酸解离性基团。作为碳数3~12的环烷烃,可以为单环也可以是多环,更优选为多环。对于具体例,没有特别限定,例如可以举出单环烷烃、双环烷烃、三环烷烃、四环烷烃等,更具体而言,没有特别限定,例如可以举出环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷等单环烷烃;金刚烷、降冰片烷、异萜烷、三环癸烷、四环癸烷等多环烷烃。这些之中,优选金刚烷、三环癸烷、四环癸烷,特别优选金刚烷、三环癸烷。碳数3~12的环烷烃可以具有取代基。作为内酯,没有特别限定,例如可以举出丁内酯或者具有内酯基的碳数3~12的环烷烃基。作为6~12的芳香族环,没有特别限定,例如可以举出苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环等,优选苯环、萘环,特别优选萘环。

[0146] 尤其是,选自由下述式(13-4)所示的各基团组成的组中的酸解离性基团的分辨率高,故优选。



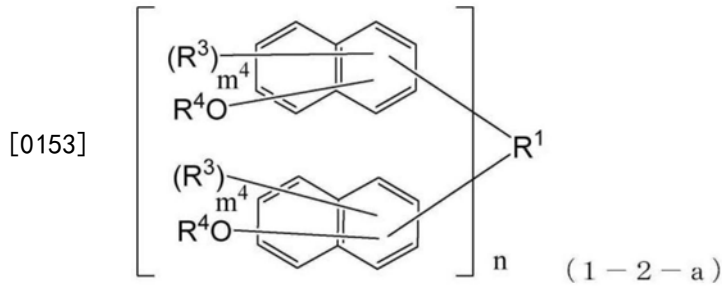
[0148] (式(13-4)中, R^5 为氢原子或碳数1~4的直链或支链烷基, R^6 为氢、碳数1~4的直链或支链烷基、氰基、硝基、杂环基、卤素原子或羧基, n_1 为0~4的整数, n_2 为1~5的整数, n_0 为0~4的整数。)

[0149] 从制成抗蚀剂组合物时的灵敏度的方面出发,本实施方式中,前述通式(1)所示的化合物优选为下述通式(1-2)所示的化合物。



[0151] 前述通式(1-2)中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 m^4 、 n 、 q 与前述通式(1-1)的情况同样,选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。

[0152] 另外,前述通式(1-2)中,更优选 $q=1$ 的情况。即,前述通式(1)所示的化合物更优选为下述通式(1-2-a)所示的化合物。

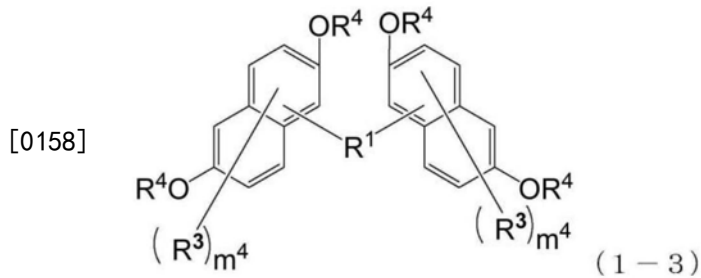


[0154] 前述通式(1-2-a)中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 m^4 、 n 与前述通式(1-1)的情况同样,选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。

[0155] 从溶解性、制成抗蚀剂组合物时的灵敏度的方面出发,前述通式(1-1)中的 m^3 优选为2。

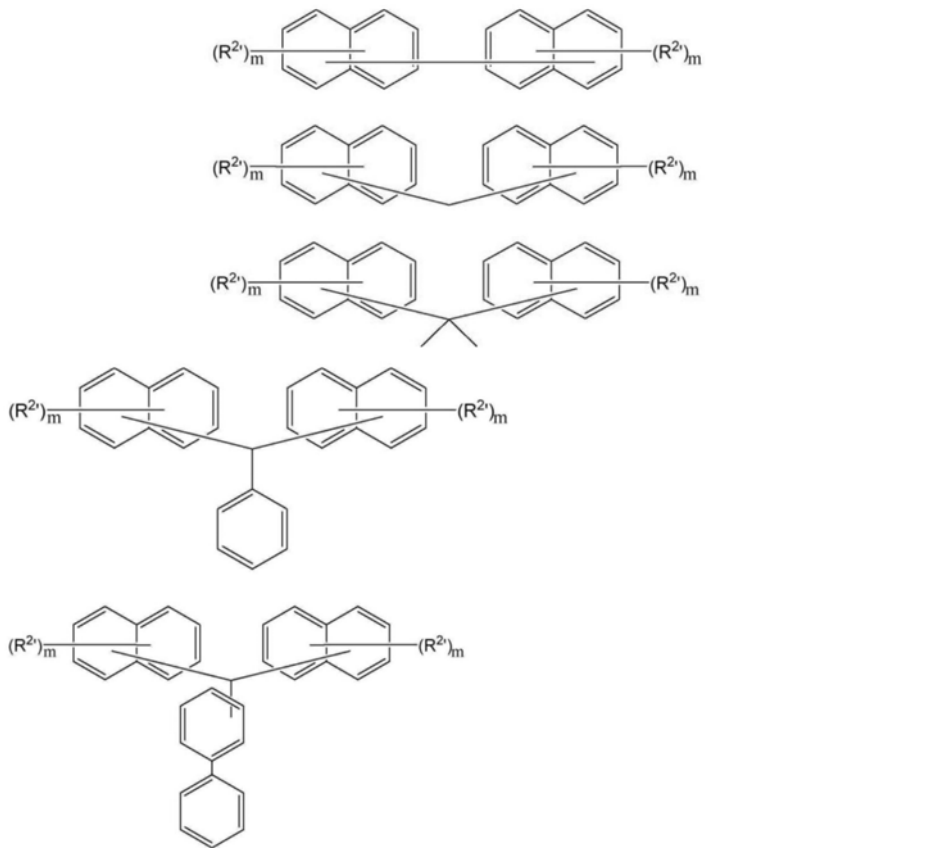
[0156] 从耐热性、灵敏度、分辨率、粗糙度等抗蚀特性的方面出发,本实施方式中,前述通式(1-1)所示的化合物优选前述通式(1-1)中的 n 为1。

[0157] 另外,从溶解性的方面出发,本实施方式中,前述通式(1)所示的化合物进一步优选为下述通式(1-3)所示的化合物。

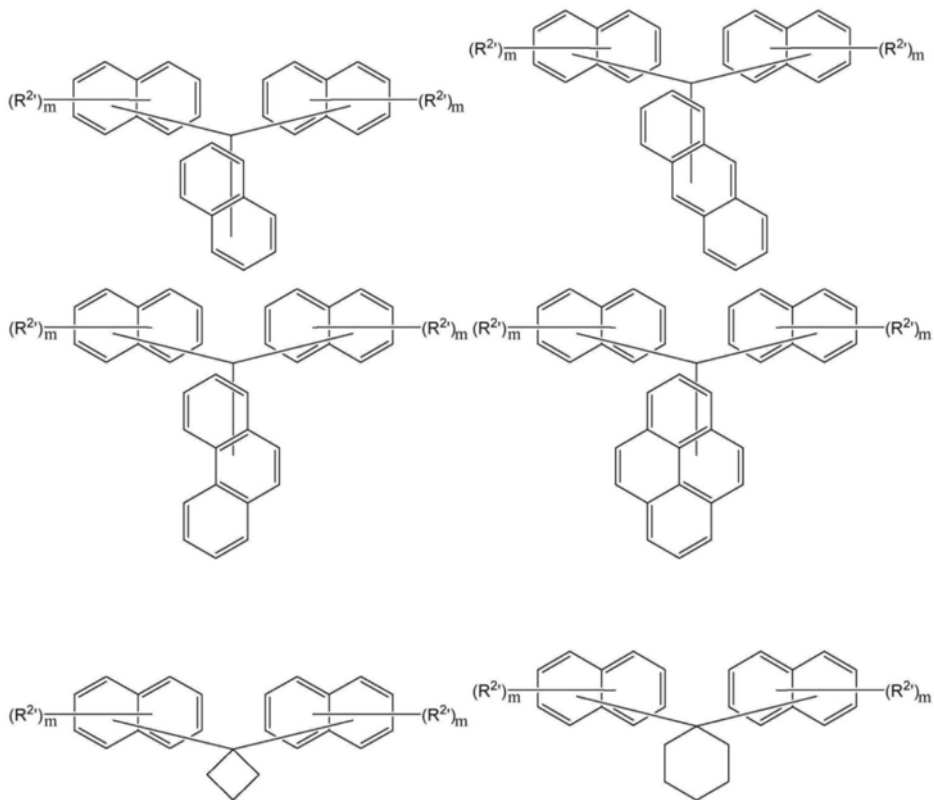


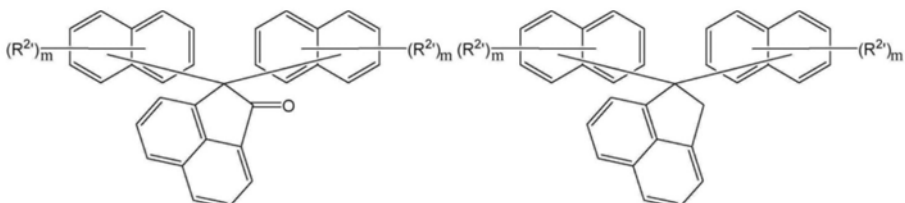
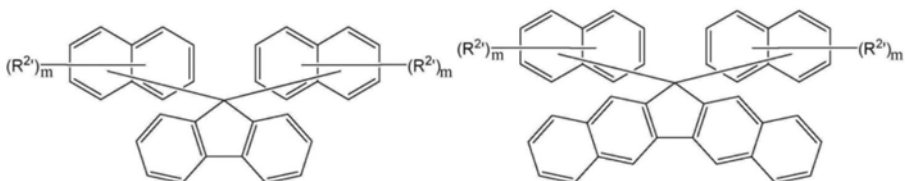
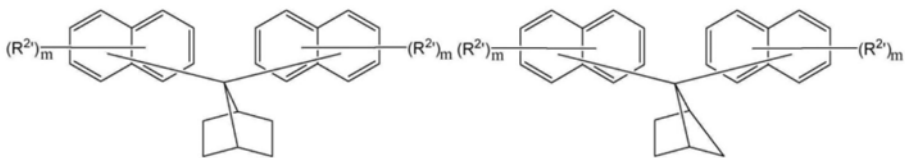
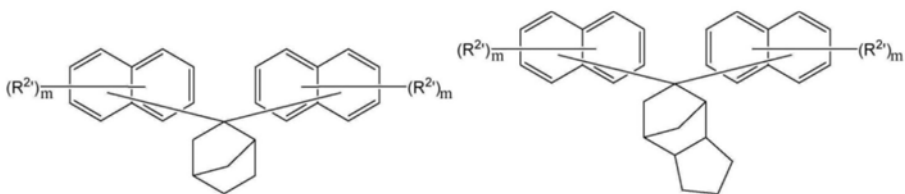
[0159] 通式(1-3)中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 m^4 与前述通式(1-1)的情况同样,选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。

[0160] 作为前述通式(1)所示的化合物,具体在以下例示,但并不限于此处列举的例子。

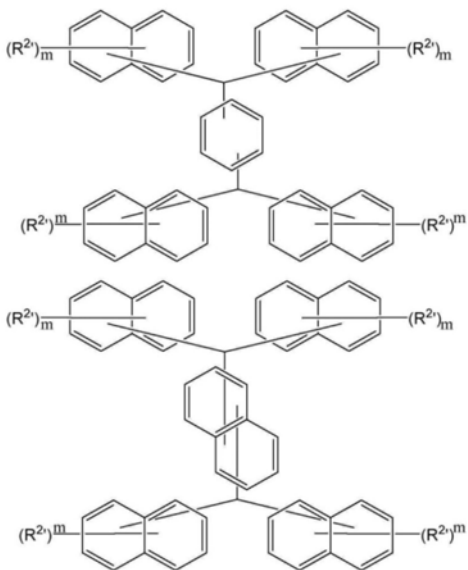
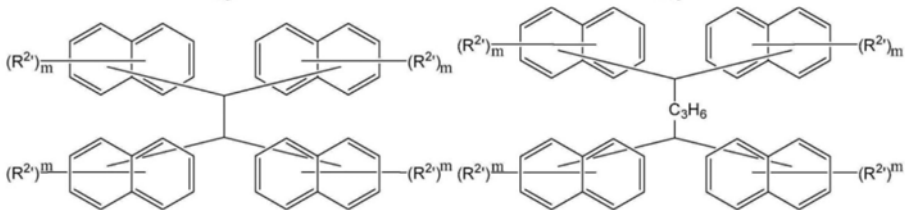


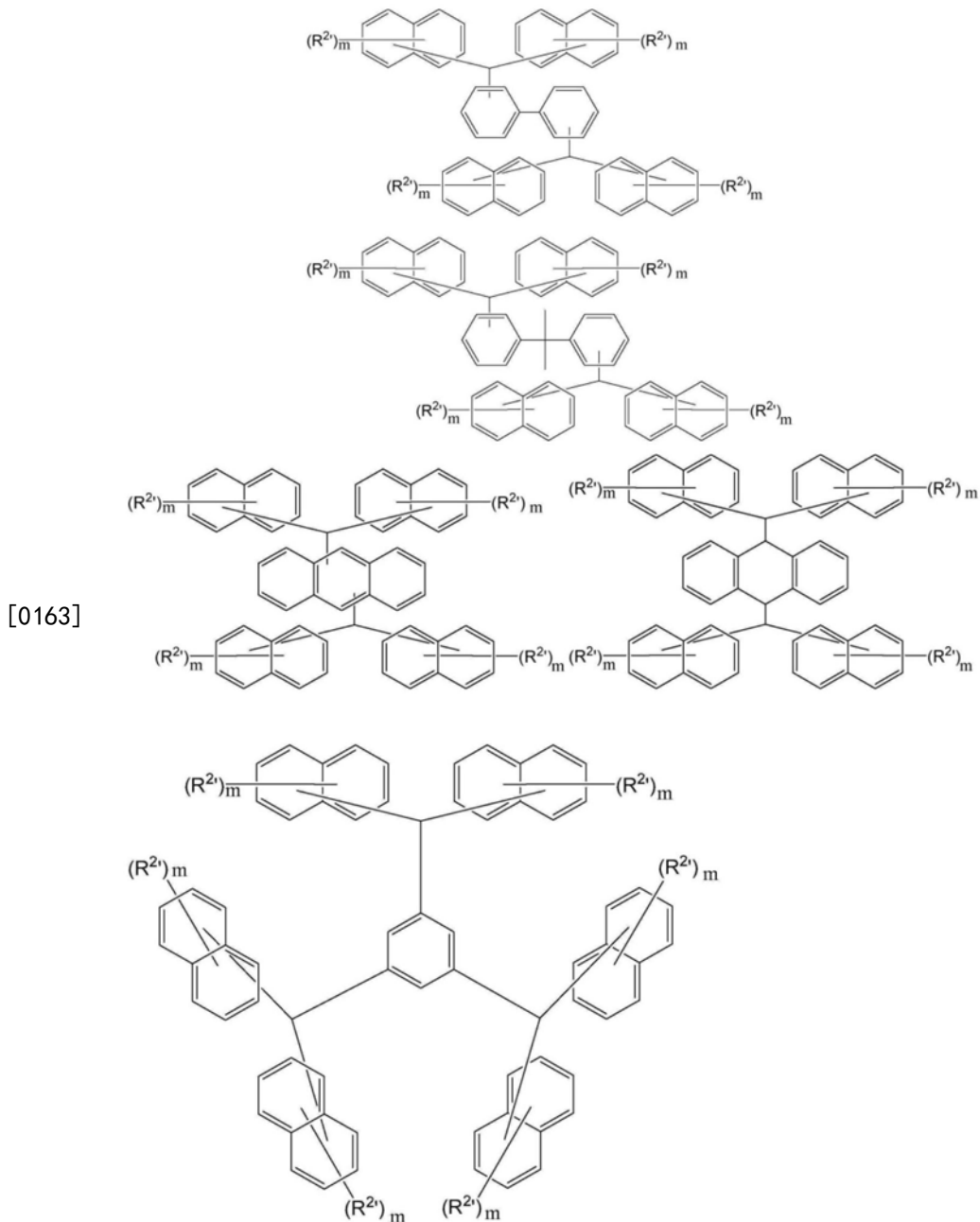
[0161]





[0162]





[0164] 上述式中, R^{2^2} 的含义与上述通式(1)中说明的 R^2 相同, m 的含义与上述通式(1)中说明的 m^1 相同, R^{2^2} 的至少1个为包含碘原子的一价基团。

[0165] 本实施方式中, 前述通式(1)所示的化合物的制造方法没有特别限定, 例如, 通过使萘酚类或硫代萘酚类与对应的醛类或酮类在酸催化剂下反应而得到多酚化合物, 利用公知的方法在所得的多酚化合物的至少1个酚性羟基上导入酸解离性基团, 由此可以得到 $q=1$ 时的前述通式(1)所示的化合物。 $q=0$ 时的前述通式(1)所示的化合物没有特别限定, 例如可以通过在前述萘酚类或硫代萘酚类中组合使用苯酚类或硫代苯酚类来同样地合成。

[0166] 作为前述萘酚类, 没有特别限定, 例如可以举出萘酚、甲基萘酚、甲氧基萘酚、萘二酚等, 在可以容易制作咕吨结构的方面, 更优选使用萘二酚。

[0167] 作为前述硫代萘酚类, 没有特别限定, 例如可以举出萘硫醇、甲基萘硫醇、甲氧基萘硫醇、萘二硫醇等。

[0168] 作为前述苯酚类,没有特别限定,例如可以举出苯酚、甲基苯酚、甲氧基苯、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、三甲基对苯二酚等。

[0169] 作为前述硫代苯酚类,没有特别限定,例如可以举出苯硫醇、甲基苯硫醇、甲氧基苯硫醇、苯二硫醇、三甲基苯二硫醇等。

[0170] 作为前述醛类,没有特别限定,例如可以举出甲醛、三聚甲醛、对甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、己醛、癸醛、十一醛、苯基乙醛、苯基丙醛、糠醛、苯甲醛、羟基苯甲醛、氟苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、环己基苯甲醛、联苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛、乙二醛、戊二醛、邻苯二甲醛、萘二甲醛、联苯二甲醛、双(二甲酰苯基)甲烷、双(二甲酰苯基)丙烷、苯三甲醛等,在赋予高耐热性的方面,优选苯甲醛、羟基苯甲醛、氟苯甲醛、氯苯甲醛、硝基苯甲醛、甲基苯甲醛、二甲基苯甲醛、乙基苯甲醛、丙基苯甲醛、丁基苯甲醛、环己基苯甲醛、联苯甲醛、萘甲醛、蒽甲醛、菲甲醛、芘甲醛、乙二醛、戊二醛、邻苯二甲醛、萘二甲醛、联苯二甲醛、蒽二甲醛、双(二甲酰苯基)甲烷、双(二甲酰苯基)丙烷、苯三甲醛。

[0171] 作为前述酮类,没有特别限定,例如可以举出丙酮、甲基乙基酮、环丁酮、环戊酮、环己酮、降冰片醇、三环己酮、三环癸酮、金刚烷酮、苄酮、苯并苄酮、茚酮、茚酮、蒽酮等,在赋予高耐热性的方面,优选环戊酮、环己酮、降冰片醇、三环己酮、三环癸酮、金刚烷酮、苄酮、苯并苄酮、茚酮、茚酮、蒽酮。

[0172] 前述酸催化剂没有特别限定,可以从公知的无机酸、有机酸中适当选择。例如可以举出盐酸、硫酸、磷酸、氢溴酸、氢氟酸等无机酸;草酸、甲酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、萘磺酸、萘二磺酸等有机酸;氯化锌、氯化铝、氯化铁、三氟化硼等路易斯酸;或者,硅钨酸、磷钨酸、硅钼酸或磷钼酸等固体酸。从获得容易度、处理容易度等制造上的观点出发,优选使用盐酸或硫酸。另外,对于酸催化剂,可以使用1种或2种以上。

[0173] 在制造前述通式(1)所示的化合物时,可以使用反应溶剂。作为反应溶剂,只要使用的醛类或酮类与萘酚类或硫代萘酚类的反应进行就没有特别限定,例如可以使用水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、四氢呋喃、二噁烷或它们的混合溶剂。前述溶剂的量没有特别限定,例如相对于反应原料100质量份,为0~2000质量份的范围。

[0174] 制造前述多酚化合物时,反应温度没有特别限定,可以根据反应原料的反应性适当选择,优选为10~200℃的范围。为了选择性良好地合成本实施方式中使用的前述通式(1)所示的化合物,反应温度越低效果越高,更优选10~60℃的范围。

[0175] 前述多酚化合物的制造方法没有特别限定,例如可以举出:一起投入萘酚类或硫代萘酚类、醛类或酮类、催化剂的方法;在催化剂存在下滴加萘酚类或硫代萘酚类、醛类或酮类的方法。缩聚反应结束后,为了去除体系内存在的未反应原料、催化剂等,也可以使反应釜的温度上升至130~230℃,以1~50mmHg的程度去除挥发成分。

[0176] 制造前述多酚化合物时的原料的量没有特别限定,例如相对于醛类或酮类1摩尔,使用2摩尔~过剩量的萘酚类或硫代萘酚类、醛类或酮类、以及0.001~1摩尔的酸催化剂,通过在常压下、以20~60℃反应20分钟~100小时左右而进行。

[0177] 制造前述多酚化合物时,前述反应结束后,通过公知的方法分离目标物。目标物的分离方法没有特别限定,例如可以举出如下方法:将反应液浓缩,加入纯水使反应产物析出,冷却至室温后,进行过滤而分离,将所得固体物质过滤并使其干燥后,通过柱色谱与副

产物分离纯化,进行溶剂蒸馏去除、过滤、干燥,得到目标化合物。

[0178] 在前述多酚化合物的至少一个酚性羟基上导入酸解离性基团的方法是公知的。例如如以下所述,可以在前述多酚化合物的至少1个酚性羟基上导入酸解离性基团。用于导入酸解离性基团的化合物可以利用公知的方法合成或容易获得,例如可以举出酰氯、酸酐、二碳酸酯等活性羧酸衍生物化合物、卤代烷、乙烯基烷基醚、二氢吡喃、卤代羧酸烷基酯等,没有特别限定。

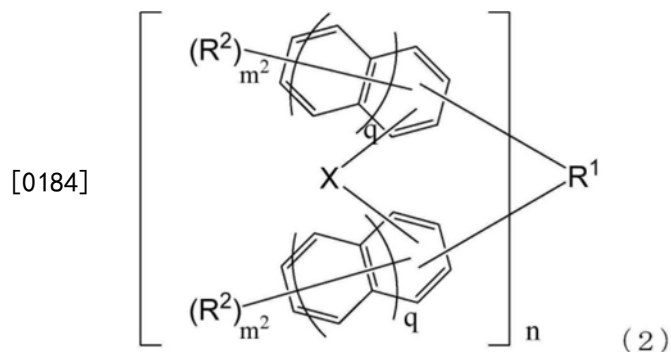
[0179] 例如,使前述多酚化合物溶解或悬浮于丙酮、四氢呋喃(THF)、丙二醇单甲醚乙酸酯等非质子性溶剂。接着,加入乙基乙烯基醚等乙烯基烷基醚或二氢吡喃,在吡啶鎓对甲苯磺酸盐等酸催化剂的存在下,以常压、20~60℃反应6~72小时。用碱化合物将反应液中和,加入到蒸馏水中析出白色固体,然后用蒸馏水清洗分离的白色固体并干燥,由此可以得到上述通式(1)所示的化合物。

[0180] 另外,例如使多酚化合物溶解或悬浮于丙酮、THF、丙二醇单甲醚乙酸酯等非质子性溶剂。接着,加入乙基氯甲基醚等卤代烷或溴乙酸甲基金刚烷酯等卤代羧酸烷基酯,在碳酸钾等碱催化剂的存在下,以常压、20~110℃反应6~72小时。用盐酸等酸中和反应液,加入到蒸馏水中使白色固体析出后,用蒸馏水清洗分离的白色固体并干燥,由此可以得到上述通式(1)所示的化合物。

[0181] 本实施方式中,所谓酸解离性基团是指,在酸的存在下断裂,产生使碱溶性基团等的溶解性变化的官能团的特性基团。作为碱溶性基团,没有特别限定,例如可以举出酚性羟基、羧基、磺酸基、六氟异丙醇基等,优选酚性羟基及羧基,特别优选酚性羟基。对于前述酸解离性基团,为了能够进一步形成高灵敏度、高分辨率的图案,优选具有在酸的存在下连锁地引起断裂反应的性质。

[0182] (第二实施方式的抗蚀剂组合物)

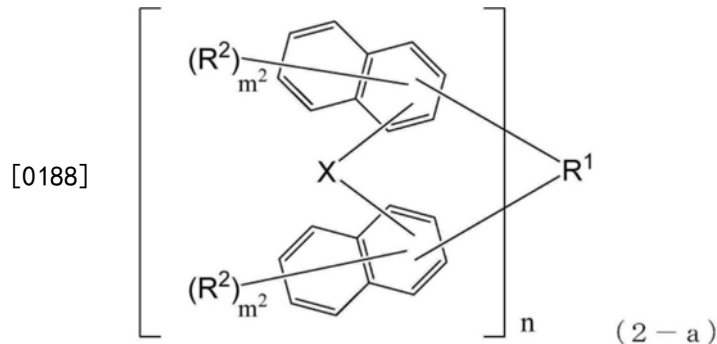
[0183] 本实施方式的抗蚀剂组合物的第二实施方式含有下述通式(2)所示的化合物。



[0185] 前述通式(2)中,X各自独立地为氧原子或硫原子, R^1 为单键或C1~30的2n价基团。此处,C1~30的2n价基团可以具有脂环式烃基、双键、杂原子或C6~30的芳香族基团。通式(2)中, R^2 各自独立地为卤素原子、C1~10的直链状、支链状或环状的烷基、C6~10的芳基、C2~10的烯基、羟基或羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团,在同一萘环或苯环中可以相同也可以不同, m^2 各自独立地为0~6的整数,其中, m^2 的至少1个为1~6的整数,n为1~4的整数,通式(2)中,n为2以上的整数时,n个重复单元的结构式可以相同,也可以不同。其中,通式(2)中, R^2 的至少1个为羟基的氢原子被酸解离性基团所取代的基团,选自由 R^1 及 R^2 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。

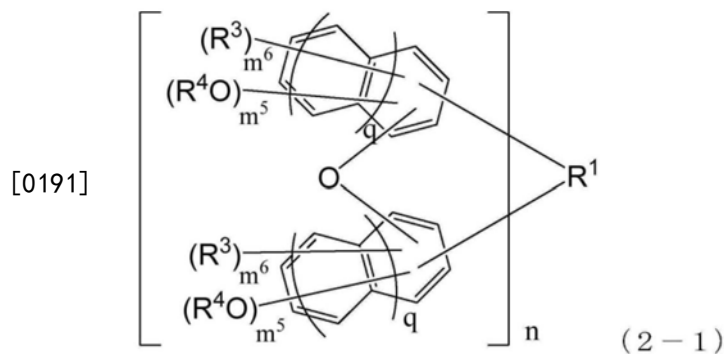
[0186] 需要说明的是，“选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个”是指“选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1个基团”，并不是指“选自由 R^1 及 R^3 组成的组中的至少1种基团”。

[0187] 另外，通式(2)中， q 为0或1，优选 $q=1$ 的情况。即，上述通式(2)所示的化合物优选为下述通式(2-a)所示的化合物。



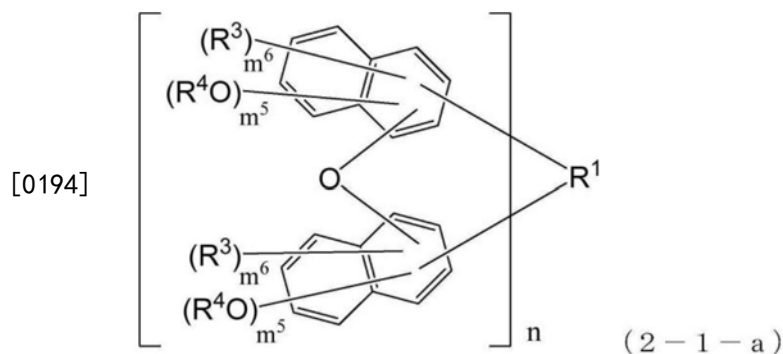
[0189] 需要说明的是，上述通式(2-a)中， R^1 、 R^2 、 n 、及 m^2 的含义与上述通式(2)的情况相同。

[0190] 对于前述通式(2)所示的化合物，从抑制抗蚀膜曝光时的装置污染的方面出发，优选 X 为氧原子，从在安全溶剂中的溶解性、抗蚀图案的特性的方面出发，优选为下述通式(2-1)所示的化合物。



[0192] 上述通式(2-1)中， R^1 、 R^3 、 R^4 、 n 、 q 的含义与上述通式(1-1)的情况相同， m^5 各自独立地为1~6的整数， m^6 各自独立地为0~5的整数， m^5+m^6 为1~6的整数。

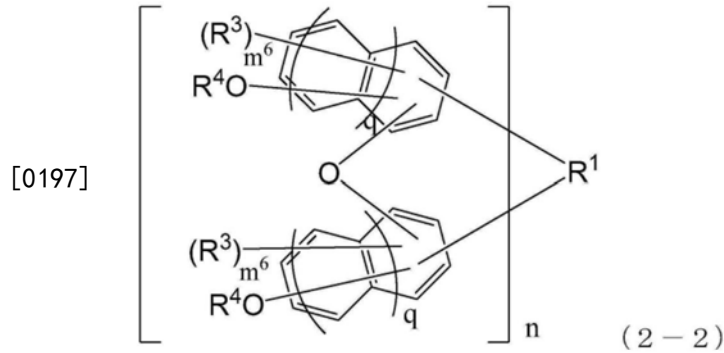
[0193] 上述通式(2-1)中， q 为0或1，更优选 $q=1$ 。即，前述通式(2)所示的化合物更优选为下述式(2-1-a)所示的化合物。



[0195] 需要说明的是，上述通式(2-1-a)中， R^1 、 R^3 、 R^4 、 n 、 m^5 、 m^6 的含义与上述通式(2-1)的情况相同。

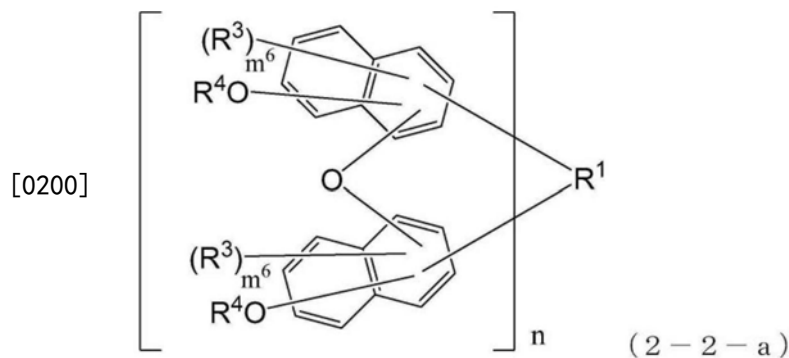
[0196] 从制成抗蚀剂组合物时的灵敏度的方面出发，前述通式(2)所示的化合物更优选

为下述通式 (2-2) 所示的化合物。



[0198] 前述通式 (2-2) 中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 m^6 、 n 、 q 的含义与前述式 (2-1) 的情况相同。

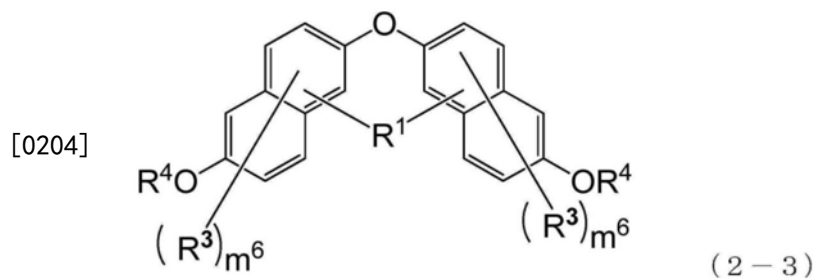
[0199] 前述通式 (2-2) 中, q 更优选为 1。即, 前述通式 (2) 所示的化合物更优选为下述通式 (2-2-a) 所示的化合物。



[0201] 从溶解性、制成抗蚀剂组合物时的灵敏度的方面出发, 优选前述通式 (2-1) 中的 m^5 为 2。

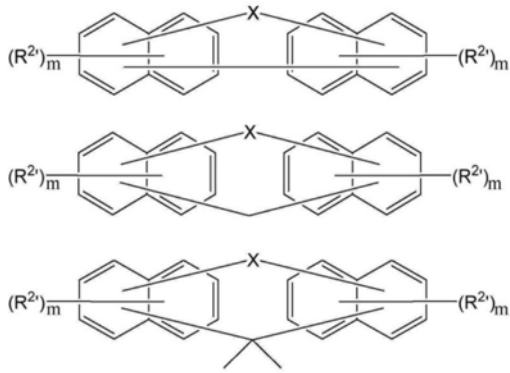
[0202] 从耐热性、灵敏度、分辨率、粗糙度等抗蚀特性的方面出发, 本实施方式中, 前述通式 (2-1) 所示的化合物优选前述通式 (2-1) 中的 n 为 1。

[0203] 另外, 从溶解性的方面出发, 本实施方式中, 前述通式 (2) 所示的化合物进一步优选为下述通式 (2-3) 所示的化合物。

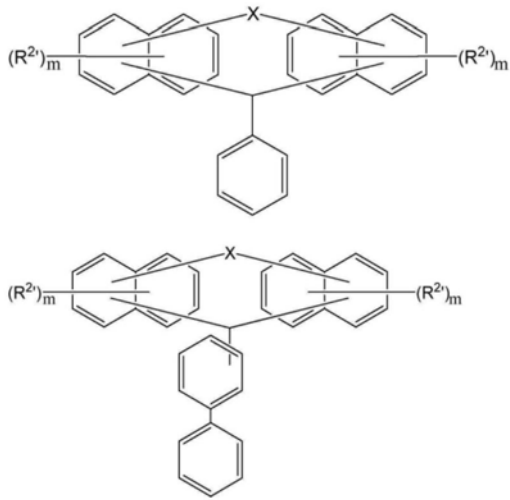


[0205] 前述通式 (2-3) 中, R^1 、 R^3 、 R^4 、 m^6 的含义与前述通式 (2-1) 的情况相同。

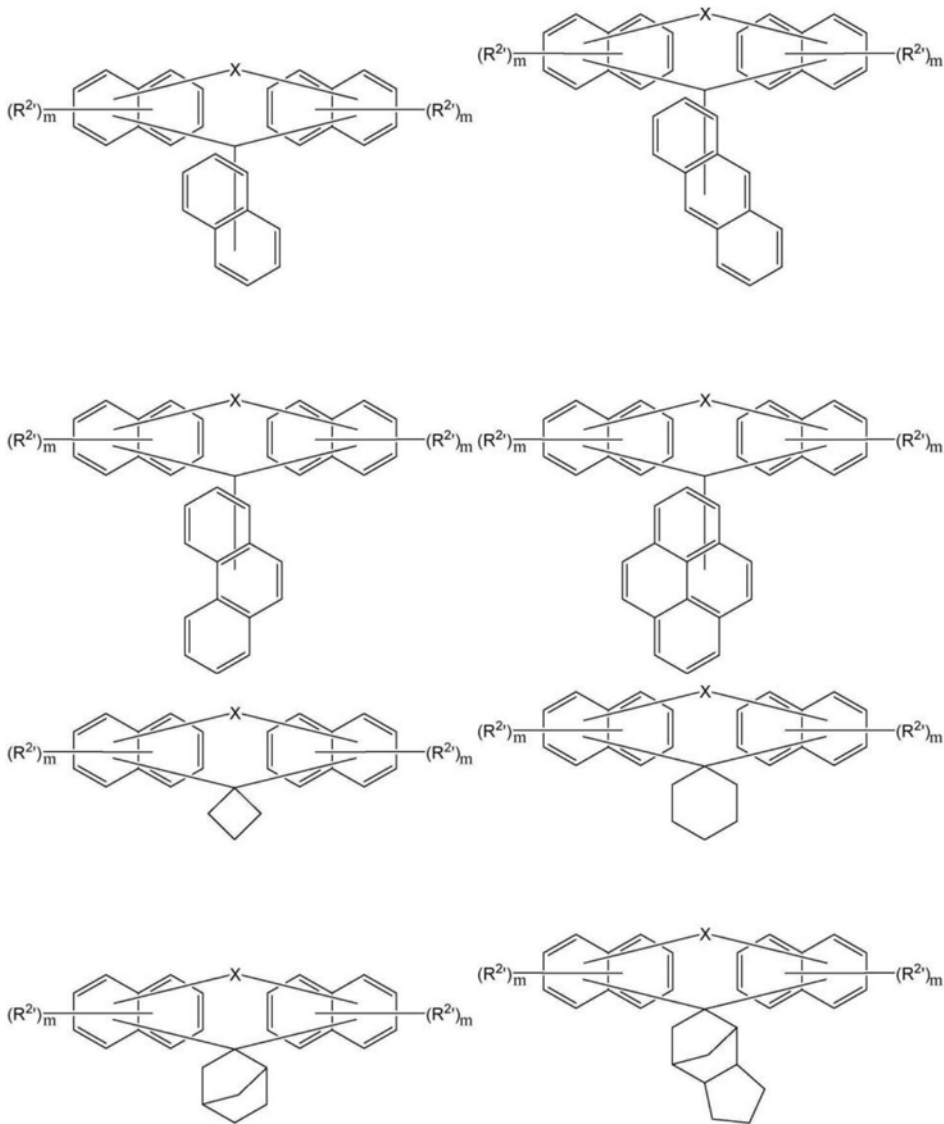
[0206] 作为前述通式 (2) 所示的化合物, 具体可以在以下例示, 但并不限于此处列举的例子。

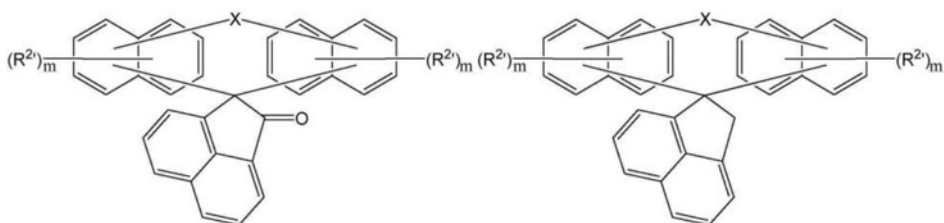
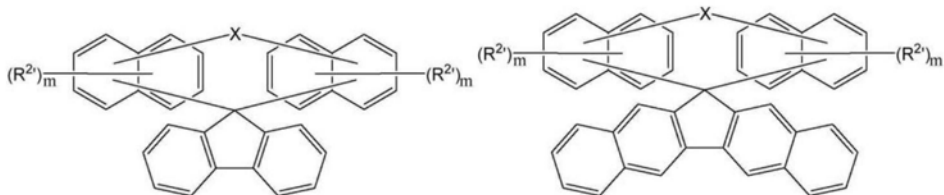
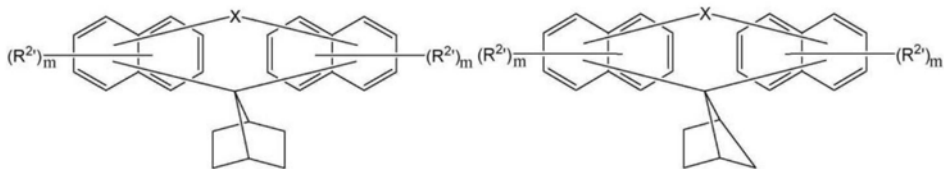


[0207]

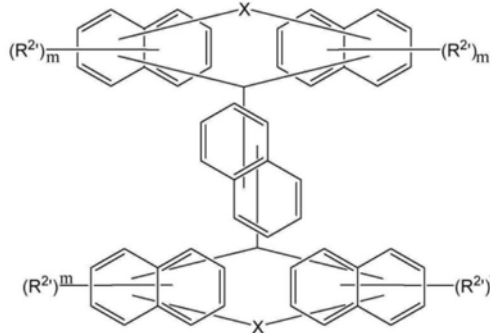
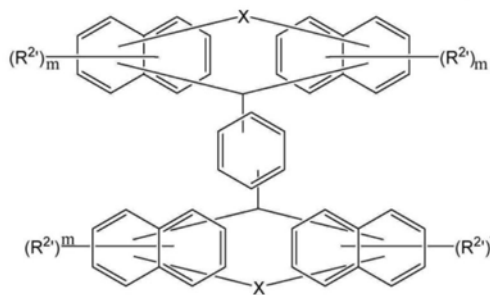
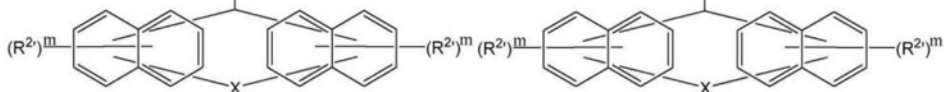
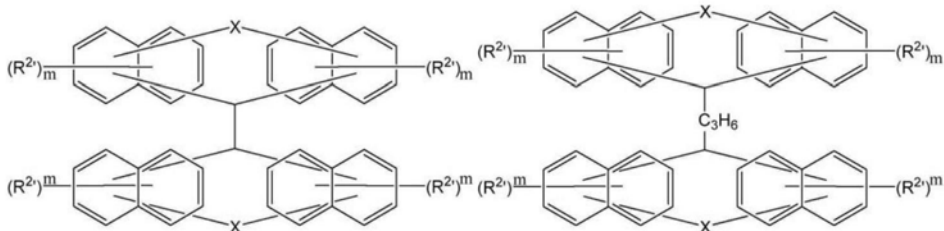


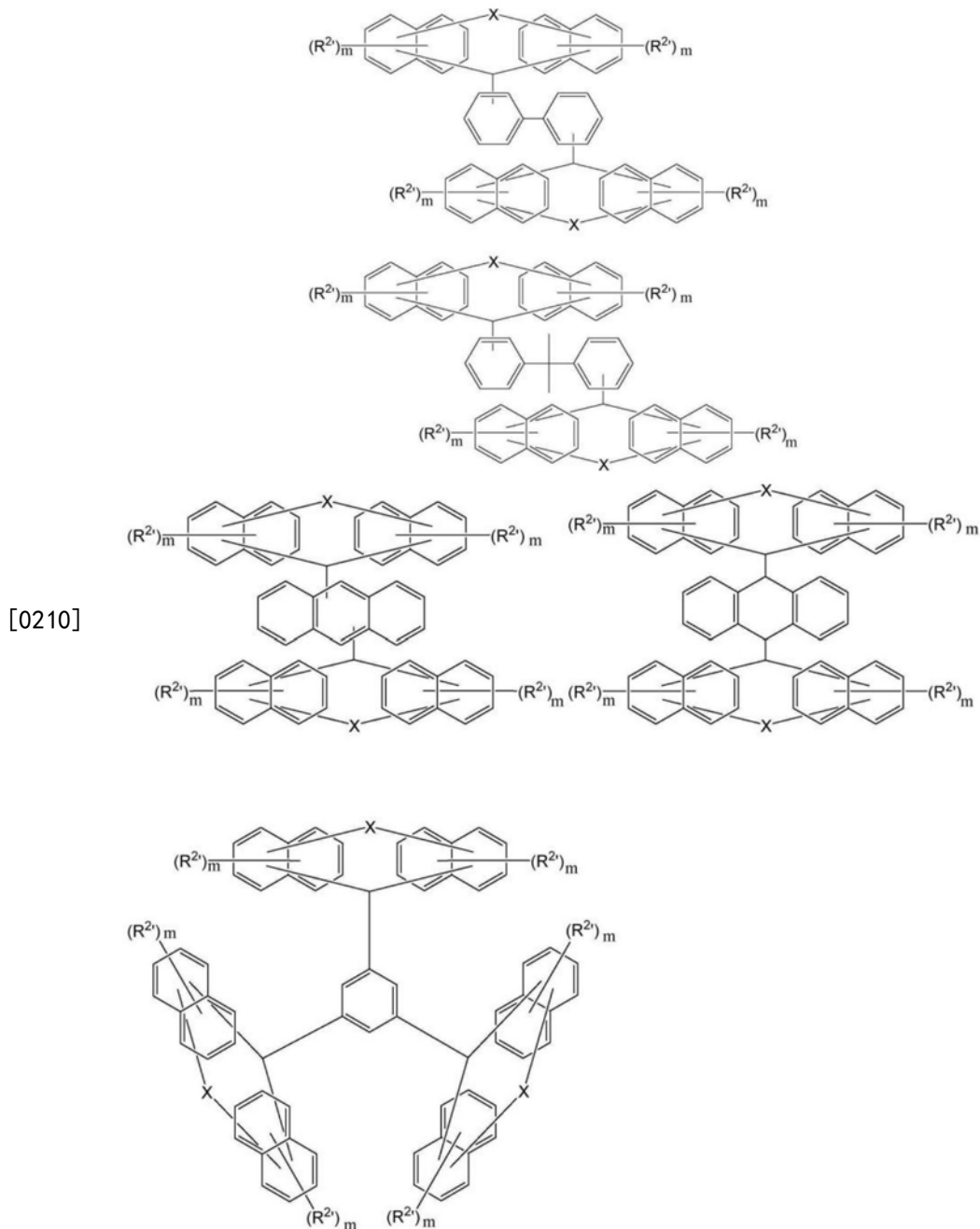
[0208]





[0209]





[0211] 上述式中, X的含义与上述通式(2)的情况相同, $R^{2'}$ 的含义与上述通式(2)中说明的 R^2 相同, m的含义与上述通式(2)中说明的 m^2 相同, $R^{2'}$ 的至少1个为包含碘原子的一价基团。

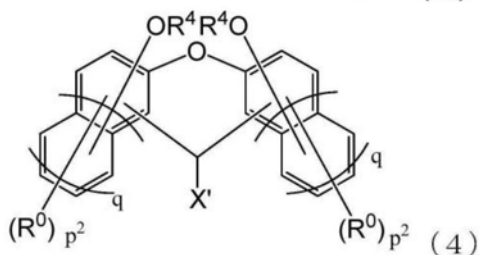
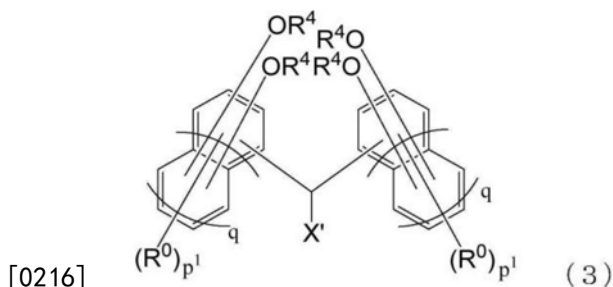
[0212] 前述通式(2)所示的化合物与前述通式(1)所示的化合物同样地, 例如可以如下得到: 通过使萘酚类或硫代萘酚类与对应的醛类或酮类在酸催化剂下反应, 从而得到多酚化合物, 利用公知的方法在所得多酚化合物的至少1个酚性羟基上导入酸解离性官能团, 得到 $q=1$ 时的前述通式(2)所示的化合物。 $q=0$ 时的前述通式(2)所示的化合物没有特别限定, 例如可以通过在前述萘酚类或硫代萘酚类中组合使用苯酚类或硫代苯酚类来同样地合成。

[0213] [化合物]

[0214] 本实施方式的化合物为上述通式(1)或(2)所示的化合物。上述通式(1)所示的化合物优选为上述通式(1-1)所示的化合物, 更优选为上述通式(1-2)所示的化合物。另外, 上

述通式(2)所示的化合物优选为上述通式(2-1)所示的化合物,更优选为上述通式(2-2)所示的化合物。

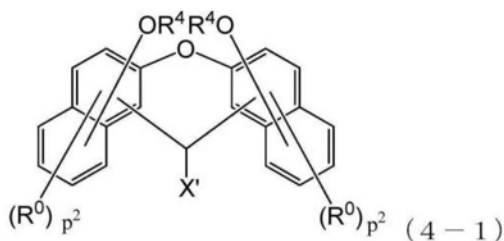
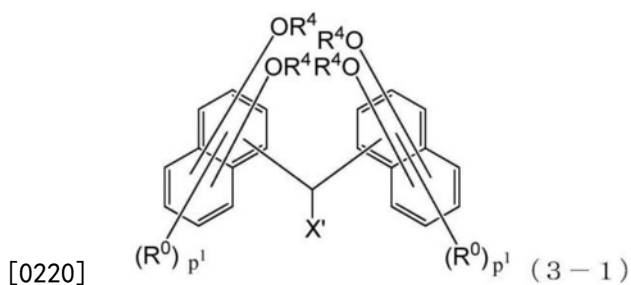
[0215] 进而,本实施方式的化合物特别优选为下述通式(3)或(4)所示的化合物(例如多酚衍生物)。



[0217] (通式(3)及(4)中, X' 为氢原子、卤素原子或碳数1~18的一价基团, R^0 各自独立地为碳数1~4的烷基或卤素原子,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, R^4 为氢原子或酸解离性基团,通式(3)中, p^1 各自独立地为0~5的整数,通式(4)中, p^2 各自独立地为0~5的整数,通式(3)及(4)中, q 各自独立地为0或1。其中,通式(3)及(4)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团,选自由 X' 及 R^0 组成的组中的至少1个为包含碘原子的基团。)

[0218] 通式(3)及(4)中, X' 优选为氢原子、卤素原子或碳数1~18的一价烃基。

[0219] 另外,上述通式(3)或(4)所示的化合物(例如多酚衍生物)优选分别依次为下述通式(3-1)或式(4-1)所示的化合物。



[0221] 通式(3-1)及(4-1)中, X' 为氢原子、卤素原子或碳数1~18的一价基团, R^0 各自独立地为碳数1~4的烷基或卤素原子,在同一萘环或苯环中可以相同,也可以不同, R^4 为氢原子或酸解离性基团,通式(3-1)中, p^1 各自独立地为0~5的整数,通式(4)中, p^2 各自独立地为0~5的整数。其中,通式(3-1)及(4-1)中, R^4 的至少一个为酸解离性基团,选自由 X' 及 R^0 组成

的组中的至少1个为包含碘原子的基团。

[0222] 通式(3-1)及(4-1)中, X' 优选为氢原子、卤素原子或碳数1~18的一价烷基。

[0223] 本实施方式的化合物(例如多酚衍生物)特别是通过具有萘骨架,从而发挥耐热性优异、除了耐热性之外在安全溶剂中的溶解性也优异的效果。

[0224] 萘环中的羟基的位置没有特别限定,从原料的产业利用性的方面出发,优选为1,5位、1,6位、1,7位、2,3位、2,7位、2,6位,从在安全溶剂中的溶解性进一步提高、结晶性低的方面出发,更优选为2,6位。

[0225] 本实施方式的抗蚀剂组合物特别优选含有上述通式(3)或(4)所示的化合物(例如多酚衍生物)。

[0226] [树脂]

[0227] 本实施方式的树脂为将上述式(1)或(2)所示的化合物作为单体而得到的树脂。

[0228] 另外,本实施方式的树脂例如可以通过使上述式(1)或(2)所示的化合物与具有交联反应性的化合物反应而得到。

[0229] 作为具有交联反应性的化合物,只要能够将上述式(1)或(2)所示的化合物低聚物化或聚合物化,就可以没有特别限制地使用公知的化合物。作为其具体例,例如可以举出醛、酮、羧酸、羧酰卤、含卤素的化合物、氨基化合物、亚氨基化合物、异氰酸酯、含不饱和烃基的化合物等,但并不特别限定于这些。

[0230] [化合物或树脂的纯化方法]

[0231] 本实施方式的化合物或树脂的纯化方法包括如下工序:

[0232] 使选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及以它们作为单体而得到的树脂中的1种以上溶解在溶剂中,得到溶液(A)的工序;以及

[0233] 使得到的溶液(A)与酸性水溶液接触,萃取前述化合物或前述树脂中的杂质的工序(第一萃取工序),

[0234] 得到前述溶液(A)的工序中使用的溶剂包含不会与水任意混和的有机溶剂。

[0235] 该第一萃取工序中,上述树脂优选为通过上述式(1)或(2)所示的化合物与具有交联反应性的化合物的反应而得到的树脂。

[0236] 由于如上述地构成,所以根据本实施方式的纯化方法,可以减少上述具有特定结构的化合物或树脂中可能以杂质的形式含有的各种金属的含量。

[0237] 更详细而言,本实施方式的纯化方法中,可以使前述化合物或前述树脂溶解于不会与水任意混和的有机溶剂中而得到溶液(A),进而使该溶液(A)与酸性水溶液接触而进行萃取处理。由此,使包含上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物或将它们作为单体而得到的树脂的溶液(A)中所含的金属成分转移到水相,然后分离有机相和水相,可以得到金属含量减少了的、上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物或将它们作为单体而得到的树脂。

[0238] 本实施方式的纯化方法中使用的上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物或将它们作为单体而得到的树脂可以单独使用,也可以混合2种以上。另外,上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物或将它们作为单体而得到的树脂可以含有各种表面活性剂、各种交联剂、各种产酸剂、各种稳定剂等。

[0239] 作为本实施方式的纯化方法中使用的不会与水任意混和的有机溶剂,没有特别限

定,优选可以安全地适用于半导体制造工艺的有机溶剂,具体而言,为室温下的水中的溶解度小于30%的有机溶剂,更优选溶解度小于20%、特别优选小于10%的有机溶剂。该有机溶剂的用量相对于使用的上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂,优选为1~100质量倍。

[0240] 作为不会与水任意混和的有机溶剂的具体例,并不限于以下,例如可以举出:二乙基醚、二异丙基醚等醚类;乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异戊酯等酯类;甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙基异丁基酮、环己酮(CHN)、环戊酮、2-庚酮、2-戊酮等酮类;乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙基醚乙酸酯等二醇醚乙酸酯类;正己烷、正庚烷等脂肪族烃类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;二氯甲烷、氯仿等卤代烃类等。其中,优选甲苯、2-庚酮、环己酮、环戊酮、甲基异丁基酮、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙酸乙酯等,更优选甲基异丁基酮、乙酸乙酯、环己酮、丙二醇单甲醚乙酸酯,更进一步优选甲基异丁基酮、乙酸乙酯。对于甲基异丁基酮、乙酸乙酯等,上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物或将它们作为单体而得到的树脂的饱和溶解度比较高、沸点比较低,因此可以减少工业上蒸馏去除溶剂时、通过干燥进行去除的工序中的负荷。

[0241] 这些有机溶剂可以各自单独使用,还可以混和2种以上来使用。

[0242] 作为本实施方式的纯化方法中使用的酸性水溶液,从使通常已知的有机系化合物或无机系化合物溶解于水而得到的水溶液中适当选择。并不限于以下,例如可以举出使盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等无机酸溶解于水而得到的无机酸水溶液,或者使乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、酒石酸、柠檬酸、甲磺酸、苯酚磺酸、对甲苯磺酸、三氟乙酸等有机酸溶解于水而得到的有机酸水溶液。这些酸性水溶液可以各自单独使用,另外也可以组合2种以上来使用。这些酸性水溶液中,优选为选自由盐酸、硫酸、硝酸及磷酸组成的组中的1种以上无机酸水溶液、或选自由乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、酒石酸、柠檬酸、甲磺酸、苯酚磺酸、对甲苯磺酸及三氟乙酸组成的组中的1种以上有机酸水溶液,更优选硫酸、硝酸、及乙酸、草酸、酒石酸、柠檬酸等羧酸的水溶液,进一步优选硫酸、草酸、酒石酸、柠檬酸的水溶液,更进一步优选草酸的水溶液。草酸、酒石酸、柠檬酸等多元羧酸与金属离子配位、产生螯合效果,因此认为存在能够更有效地去除金属的倾向。另外,对于此处使用的水,根据本实施方式的纯化方法的目的,优选使用金属含量少的水,例如离子交换水等。

[0243] 本实施方式的纯化方法中使用的酸性水溶液的pH没有特别限定,考虑对上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物或将它们作为单体而得到的树脂的影响,优选调整水溶液的酸性度。通常,pH范围为0~5左右,优选为pH0~3左右。

[0244] 本实施方式的纯化方法中使用的酸性水溶液的用量没有特别限定,从减少用于去除金属的萃取次数的观点、及考虑整体的液量而确保操作性的观点出发,优选调整该用量。从上述观点出发,酸性水溶液的用量相对于前述溶液(A)100质量%,优选为10~200质量%,更优选为20~100质量%。

[0245] 本实施方式的纯化方法中,通过使如上所述的酸性水溶液与包含选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上及不会与水任意混和的有机溶剂的溶液(A)接触,从而能够从溶液(A)中的前述化合物或前述树脂中萃取金属成分。

[0246] 本实施方式的纯化方法中,前述溶液(A)优选还包含与水任意混和的有机溶剂。包含与水任意混和的有机溶剂的情况下,能够增加上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物或将它们作为单体而得到的树脂的投入量,而且分液性提高,存在能以高的釜效率进行纯化的倾向。加入与水任意混和的有机溶剂的方法没有特别限定。例如可以为预先加入到包含有机溶剂的溶液中的方法、预先加入到水或酸性水溶液中的方法、使包含有机溶剂的溶液与水或酸性水溶液接触之后进行添加的方法的任一种。这些之中,在操作的作业性、投入量的管理的容易性的方面,优选预先加入到包含有机溶剂的溶液中的方法。

[0247] 作为本实施方式的纯化方法中使用的与水任意混和的有机溶剂,没有特别限定,优选可以安全适用于半导体制造工艺的有机溶剂。与水任意混和的有机溶剂的用量只要是溶液相与水相会分离的范围就没有特别限定,相对于上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂,优选为0.1~100质量倍,更优选为0.1~50质量倍,进一步优选为0.1~20质量倍。

[0248] 作为本实施方式的纯化方法中使用的与水任意混和的有机溶剂的具体例,不限于以下,可以举出四氢呋喃、1,3-二氧戊环等醚类;甲醇、乙醇、异丙醇等醇类;丙酮、N-甲基吡咯烷酮等酮类;乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚(PGME)、丙二醇单乙基醚等二醇醚类等脂肪族烃类。这些之中,优选N-甲基吡咯烷酮、丙二醇单甲基醚等,更优选N-甲基吡咯烷酮、丙二醇单甲基醚。这些溶剂可以各自单独使用,另外也可以混和2种以上来使用。

[0249] 本实施方式的纯化方法中,溶液(A)与酸性水溶液接触时、即、进行萃取处理时的温度优选为20~90℃,更优选为30~80℃的范围。萃取操作没有特别限定,例如可以如下进行:通过搅拌等使溶液(A)与酸性水溶液均匀混和后,将所得混合溶液静置。由此,包含选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上和有机溶剂的溶液(A)中所含的金属成分转移至水相。另外,通过该操作,溶液(A)的酸性度下降,可以抑制上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂的变质。

[0250] 通过静置,前述混合溶液分离为溶液相与水相,所述溶液相包含选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上和有机溶剂,通过倾析等回收包含选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上和有机溶剂的溶液相。静置的时间没有特别限定,从更良好地分离包含有机溶剂的溶液相与水相的观点出发,优选调整该静置的时间。通常,静置的时间为1分钟以上,优选为10分钟以上,更优选为30分钟以上。另外,萃取处理可以仅为1次,重复进行多次混合、静置、分离这样的操作也是有效的。

[0251] 本实施方式的纯化方法中,优选包括:在前述第一萃取工序后,使包含前述化合物或前述树脂的溶液相进一步与水接触,萃取前述化合物或前述树脂中的杂质的工序(第二萃取工序)。

[0252] 具体而言,例如,优选在使用酸性水溶液进行上述萃取处理后,将从该水溶液萃取、回收的包含选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上和有机溶剂的溶液相进一步供于利用水进行的萃取处理。上述的利用水进行的萃取处理没有特别限定,例如可以通过搅拌等使前述溶液相和水均匀

混合后,将所得混合溶液静置来进行。该静置后的混合溶液分离为包含选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上和有机溶剂的溶液相与水相,因此通过倾析等可以回收包含选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上和有机溶剂的溶液相。

[0253] 另外,此处使用的水根据本实施方式的目的,优选为金属含量少的水,例如离子交换水等。萃取处理可以仅为1次,重复进行多次混合、静置、分离这样的操作也是有效的。另外,萃取处理中的两者的使用比例、温度、时间等条件没有特别限定,跟之前的与酸性水溶液的接触处理的情况同样没有关系。

[0254] 对于如此得到的包含选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上和有机溶剂的溶液中可能混入的水分,可以通过实施减压蒸馏等操作而容易地去除。另外,根据需要在前述溶液中加入有机溶剂,可以将上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂的浓度调整为任意的浓度。

[0255] 从所得的包含选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上和有机溶剂的溶液中分离选自上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物及将它们作为单体而得到的树脂中的1种以上的方法没有特别限定,可以通过减压去除、基于再沉淀的分离、及它们的组合等公知的方法进行。根据需要,可以进行浓缩操作、过滤操作、离心分离操作、干燥操作等公知的处理。

[0256] (抗蚀剂组合物的物性等)

[0257] 本实施方式的抗蚀剂组合物可以通过旋转涂布形成非晶膜。根据使用的显影液的种类,可以分别制作正型抗蚀图案及负型抗蚀图案的任意一者。

[0258] 正型抗蚀图案的情况下,将本实施方式的抗蚀剂组合物旋转涂布而形成的非晶膜在23℃的显影液中的溶解速度优选为 $5\text{\AA}/\text{秒}$ 以下、更优选为 $0.05\sim 5\text{\AA}/\text{秒}$ 、进一步优选为 $0.0005\sim 5\text{\AA}/\text{秒}$ 。该溶解速度为 $5\text{\AA}/\text{秒}$ 以下时,不溶于显影液,可以制成抗蚀剂。另外,若具有 $0.0005\text{\AA}/\text{秒}$ 以上的溶解速度,则也有时分辨率提高。推测这是因为:由于前述通式(1)或(2)所示的化合物的曝光前后的溶解性的变化,溶解于显影液的曝光部与不溶于显影液的未曝光部的界面的对比度变大。另外,有LER的减少、缺陷的减少效果。

[0259] 负型抗蚀图案的情况下,将本实施方式的抗蚀剂组合物旋转涂布而形成的非晶膜在23℃的显影液中的溶解速度优选为 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 以上。若该溶解速度为 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 以上,则容易溶于显影液,更适合于抗蚀剂。另外,若具有 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 以上的溶解速度,则也有时分辨率提高。推测这是因为前述通式(1)或(2)所示的化合物的微观的表面部位溶解,减少LER。还具有缺陷的减少效果。

[0260] 前述溶解速度可以如下确定:在23℃下使非晶膜浸渍于显影液规定时间,通过目视、椭偏仪或QCM法等公知的方法测定其浸渍前后的膜厚来确定。

[0261] 正型抗蚀图案的情况下,将本实施方式的抗蚀剂组合物旋转涂布而形成的非晶膜的通过KrF准分子激光、极紫外线、电子射线或X射线等辐射线而曝光的部分在23℃的显影

液中的溶解速度优选为 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 以上。若该溶解速度为 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 以上,则易溶于显影液,更适合于抗蚀剂。另外,若具有 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 以上的溶解速度,则也有时分辨率提高。推测这是因为前述通式(1)或(2)所示的化合物的微观的表面部位溶解,减少LER。还具有缺陷的减少效果。

[0262] 负型抗蚀图案的情况下,将本实施方式的抗蚀剂组合物旋转涂布而形成的非晶膜的通过KrF准分子激光、极紫外线、电子射线或X射线等辐射线而曝光的部分在 23℃ 的显影液中的溶解速度优选为 $5\text{\AA}/\text{秒}$ 以下,更优选为 $0.05\sim 5\text{\AA}/\text{秒}$,进一步优选为 $0.0005\sim 5\text{\AA}/\text{秒}$ 。

若该溶解速度为 $5\text{\AA}/\text{秒}$ 以下,则不溶于显影液,能够制成抗蚀剂。另外,若具有 $0.0005\text{\AA}/\text{秒}$ 以上的溶解速度,则也有时分辨率提高。推测这是因为:由于前述通式(1)或(2)所示的化合物的曝光前后的溶解性的变化,溶解于显影液的未曝光部与不溶于显影液的曝光部的界面的对比度变大。还具有LER的减少、缺陷的减少效果。

[0263] (抗蚀剂组合物的其它成分)

[0264] 本实施方式的抗蚀剂组合物含有前述通式(1)所示的化合物或(2)所示的化合物作为固体成分。需要说明的是,本实施方式的抗蚀剂组合物可以含有前述通式(1)所示的化合物和前述通式(2)所示的化合物这两者。

[0265] 本实施方式的抗蚀剂组合物除了前述通式(1)或(2)所示的化合物以外,优选还含有溶剂。

[0266] 本实施方式的抗蚀剂组合物中使用的溶剂没有特别限定,例如可以举出乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单正丙基醚乙酸酯、乙二醇单正丁基醚乙酸酯等乙二醇单烷基醚乙酸酯类;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚等乙二醇单烷基醚类;丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单正丙基醚乙酸酯、丙二醇单正丁基醚乙酸酯等丙二醇单烷基醚乙酸酯类;丙二醇单甲基醚(PGME)、丙二醇单乙基醚等丙二醇单烷基醚类;乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯等乳酸酯类;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸正戊酯、乙酸正己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等脂肪族羧酸酯类;3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基-3-甲基丙酸丁酯、3-甲氧基-3-甲基丁酸丁酯、乙酰乙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等其它酯类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;甲基乙基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、环戊酮(CPN)、环己酮(CHN)等酮类;N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类; γ -内酯等内酯类等。这些溶剂可以单独使用或使用2种以上。

[0267] 本实施方式的抗蚀剂组合物中使用的溶剂优选为安全溶剂,更优选为选自PGMEA、PGME、CHN、CPN、2-庚酮、苯甲醚、乙酸丁酯、丙酸乙酯及乳酸乙酯中的至少一种,进一步优选为选自PGMEA、PGME及CHN中的至少一种。

[0268] 本实施方式的抗蚀剂组合物中,固体成分的量 and 溶剂的量没有特别限定,相对于固体成分及溶剂的总质量100质量%,优选为固体成分1~80质量%及溶剂20~99质量%,更优选为固体成分1~50质量%及溶剂50~99质量%,进一步优选为固体成分2~40质量%及溶剂60~98质量%,特别优选为固体成分2~10质量%及溶剂90~98质量%。

[0269] 本实施方式的抗蚀剂组合物可以含有选自由产酸剂(C)、酸扩散控制剂(E)及其它

成分(F)组成的组中的至少一种作为其他固体成分。

[0270] 本实施方式的抗蚀剂组合物中,上述通式(1)所示的化合物和/或上述通式(2)所示的化合物的含量没有特别限定,优选为固体成分的总质量(式(1)所示的化合物、式(2)所示的化合物、产酸剂(C)、酸扩散控制剂(E)及其它成分(F)等任意使用的固体成分的总和,以下同样)的50~99.4质量%,更优选为55~90质量%,进一步优选为60~80质量%,特别优选为60~70质量%。前述含量的情况下,分辨率进一步提高,线边缘粗糙度(LER)进一步变小。

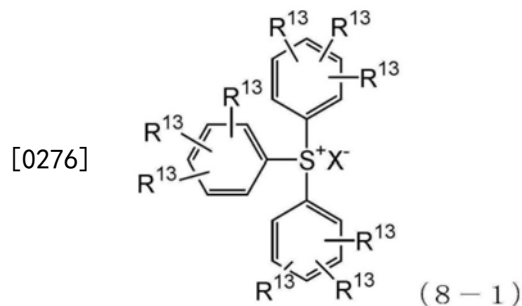
[0271] 需要说明的是,含有前述通式(1)所示的化合物和前述通式(2)所示的化合物这两者的情况下,前述含量为前述通式(1)所示的化合物和前述通式(2)所示的化合物的总量。

[0272] 本实施方式的抗蚀剂组合物优选含有一种以上通过选自可见光线、紫外线、准分子激光、电子射线、极紫外线(EUV)、X射线及离子束中的任意辐射线的照射而直接或间接地产生酸的产酸剂(C)。

[0273] 该情况下,本实施方式的抗蚀剂组合物中,产酸剂(C)的含量优选为固体成分的总质量的0.001~49质量%,更优选为1~40质量%,进一步优选为3~30质量%,特别优选为10~25质量%。通过在前述含量的范围内使用产酸剂(C),可以得到更高灵敏度且更低边缘粗糙度的图案分布。

[0274] 本实施方式的抗蚀剂组合物中,若在体系内产生酸,则酸的产生方法没有限定。若使用准分子激光代替g射线、i射线等紫外线,则更微细加工是可能的,另外,若使用电子射线、极紫外线、X射线、离子束作为高能量射线,则进一步微细加工是可能的。

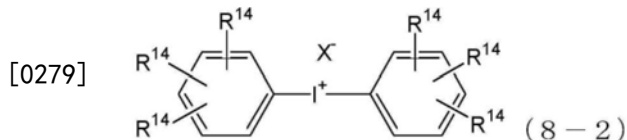
[0275] 前述产酸剂(C)没有特别限定,优选为选自由下述式(8-1)~(8-8)所示的化合物组成的组中的至少一种。



[0277] (式(8-1)中, R^{13} 可以相同也可以不同,各自独立地为氢原子、直链状、支链状或环状烷基、直链状、支链状或环状烷氧基、羟基或卤素原子, X^- 为具有烷基、芳基、卤素取代烷基或卤素取代芳基的磺酸根离子或卤化物离子。)

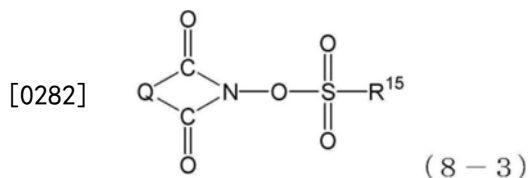
[0278] 前述式(8-1)所示的化合物优选为选自由以下物质组成的组中的至少一种:三苯基铈三氟甲烷磺酸盐、三苯基铈九氟正丁烷磺酸盐、二苯基甲基铈九氟正丁烷磺酸盐、三苯基铈全氟正辛烷磺酸盐、二苯基-4-甲基苯基铈三氟甲烷磺酸盐、二-2,4,6-三甲基苯基铈三氟甲烷磺酸盐、二苯基-4-叔丁氧基苯基铈三氟甲烷磺酸盐、二苯基-4-叔丁氧基苯基铈九氟正丁烷磺酸盐、二苯基-4-羟基苯基铈三氟甲烷磺酸盐、双(4-氟苯基)-4-羟基苯基铈三氟甲烷磺酸盐、二苯基-4-羟基苯基铈九氟正丁烷磺酸盐、双(4-羟基苯基)-苯基铈三氟甲烷磺酸盐、三(4-甲氧基苯基)铈三氟甲烷磺酸盐、三(4-氟苯基)铈三氟甲烷磺酸盐、三苯基铈对甲苯磺酸盐、三苯基铈苯磺酸盐、二苯基-2,4,6-三甲基苯基-对甲苯磺酸盐、二苯

基-2,4,6-三甲基苯基铈-2-三氟甲基苯磺酸盐、二苯基-2,4,6-三甲基苯基铈-4-三氟甲基苯磺酸盐、二苯基-2,4,6-三甲基苯基铈-2,4-二氟苯磺酸盐、二苯基-2,4,6-三甲基苯基铈六氟苯磺酸盐、二苯基萘基铈三氟甲烷磺酸盐、二苯基-4-羟基苯基铈-对甲苯磺酸盐、三苯基铈10-樟脑磺酸盐、二苯基-4-羟基苯基铈10-樟脑磺酸盐及环(1,3-全氟丙烷二砷)亚胺酸酯。



[0280] (式(8-2)中, R^{14} 可以相同也可以不同,各自独立地表示氢原子、直链状、支链状或环状烷基、直链状、支链状或环状烷氧基、羟基或卤素原子。 X^- 与前述同样。)

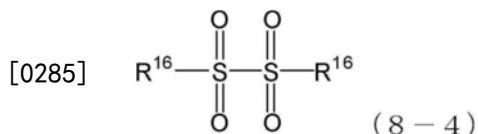
[0281] 前述式(8-2)所示的化合物优选为选自由下述物质组成的组中的至少一种:双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓对甲苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓-2-三氟甲基苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓-4-三氟甲基苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓-2,4-二氟苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓六氟苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓10-樟脑磺酸盐、二苯基碘鎓三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘鎓对甲苯磺酸盐、二苯基碘鎓苯磺酸盐、二苯基碘鎓10-樟脑磺酸盐、二苯基碘鎓-2-三氟甲基苯磺酸盐、二苯基碘鎓-4-三氟甲基苯磺酸盐、二苯基碘鎓-2,4-二氟苯磺酸盐、二苯基碘鎓六氟苯磺酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎓对甲苯磺酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎓苯磺酸盐及二(4-三氟甲基苯基)碘鎓10-樟脑磺酸盐。



[0283] (式(8-3)中, Q 为亚烷基、亚芳基或亚烷氧基, R^{15} 为烷基、芳基、卤素取代烷基或卤素取代芳基。)

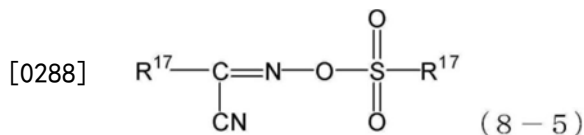
[0284] 前述式(8-3)所示的化合物优选为选自由下述物质组成的组中的至少一种: N-(三氟甲基磺酰基氧基)琥珀酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰基氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰基氧基)琥珀酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰基氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺、N-(正辛烷磺酰基氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-(正辛烷磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺、N-(对甲苯磺酰基氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-(对甲苯磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯磺酰基氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺、N-(4-三氟甲基苯磺酰基氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-(4-三氟甲基苯磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺。

胺、N-(全氟苯磺酰基氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-(全氟苯磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺、N-(1-萘磺酰基氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-(1-萘磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰基氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺、N-(全氟正辛烷磺酰基氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺及N-(全氟正辛烷磺酰基氧基)萘二甲酰亚胺。



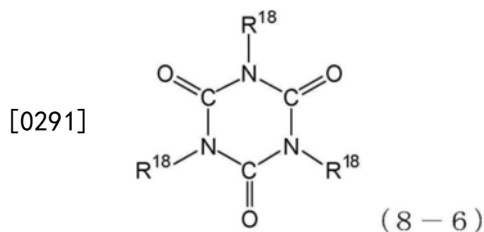
[0286] (式(8-4)中, R^{16} 可以相同也可以不同,各自独立为被任意取代的直链状、支链状或环状烷基、被任意取代的芳基、被任意取代的杂芳基或被任意取代的芳烷基。)

[0287] 前述式(8-4)所示的化合物优选为选自由二苯基二砷、二(4-甲基苯基)二砷、二萘基二砷、二(4-叔丁基苯基)二砷、二(4-羟基苯基)二砷、二(3-羟基萘基)二砷、二(4-氟苯基)二砷、二(2-氟苯基)二砷及二(4-三氟甲基苯基)二砷组成的组中的至少一种。

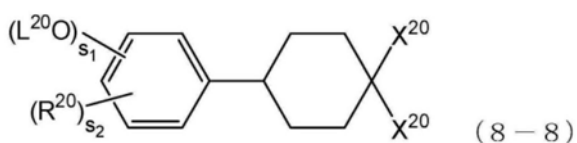
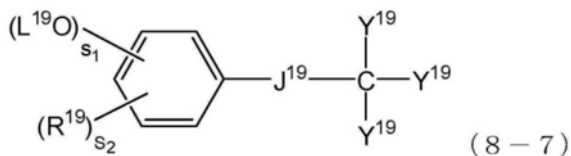


[0289] (式(8-5)中, R^{17} 可以相同也可以不同,各自独立地为被任意取代的直链状、支链状或环状烷基、被任意取代的芳基、被任意取代的杂芳基或被任意取代的芳烷基。)

[0290] 前述式(8-5)所示的化合物优选为选自由 α -(甲基磺酰基氧基亚氨基)-苯基乙腈、 α -(甲基磺酰基氧基亚氨基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(三氟甲基磺酰基氧基亚氨基)-苯基乙腈、 α -(三氟甲基磺酰基氧基亚氨基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(乙基磺酰基氧基亚氨基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(丙基磺酰基氧基亚氨基)-4-甲基苯基乙腈及 α -(甲基磺酰基氧基亚氨基)-4-溴苯基乙腈组成的组中的至少一种。

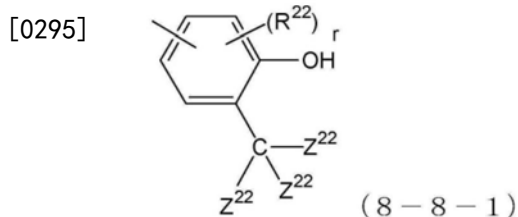
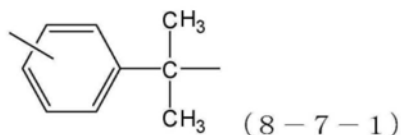


[0292] 式(8-6)中, R^{18} 可以相同也可以不同,各自独立地为具有1个以上氯原子及1个以上溴原子的卤代烷基。卤代烷基的碳数优选为1~5。



[0294] 式(8-7)及(8-8)中, R^{19} 及 R^{20} 各自独立地为甲基、乙基、正丙基、异丙基等C1~3的

烷基;环戊基、环己基等环烷基;甲氧基、乙氧基、丙氧基等C1~3的烷氧基;或苯基、甲苯酰基、萘基等芳基;优选为C6~10的芳基。 L^{19} 及 L^{20} 各自独立地为具有1,2-萘醌重氮基的有机基团。作为具有1,2-萘醌重氮基的有机基团,具体而言,作为优选例可以举出1,2-萘醌重氮-4-磺酰基、1,2-萘醌重氮-5-磺酰基、1,2-萘醌重氮-6-磺酰基等1,2-萘醌重氮磺酰基。特别优选1,2-萘醌重氮-4-磺酰基及1,2-萘醌重氮-5-磺酰基。 s_1 为1~3的整数, s_2 为0~4的整数,并且 $1 \leq s_1 + s_2 \leq 5$ 。 J^{19} 为单键、C1~4的多亚甲基、环亚烷基、亚苯基、下述式(8-7-1)所示的基团、羰基、酯基、酰胺基或醚基, Y^{19} 为氢原子、烷基或芳基, X^{20} 各自独立地为下述式(8-8-1)所示的基团。



[0296] (式(8-8-1)中, Z^{22} 各自独立地为烷基、环烷基或芳基, R^{22} 为烷基、环烷基或烷氧基, r 为0~3的整数。)

[0297] 作为其它产酸剂,可以举出双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(叔丁基磺酰基)重氮甲烷、双(正丁基磺酰基)重氮甲烷、双(异丁基磺酰基)重氮甲烷、双(异丙基磺酰基)重氮甲烷、双(正丙基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(异丙基磺酰基)重氮甲烷、1,3-双(环己基磺酰基偶氮甲基磺酰基)丙烷、1,4-双(苯基磺酰基偶氮甲基磺酰基)丁烷、1,6-双(苯基磺酰基偶氮甲基磺酰基)己烷、1,10-双(环己基磺酰基偶氮甲基磺酰基)癸烷等双磺酰基重氮甲烷类;2-(4-甲氧基苯基)-4,6-(双三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-(双三氯甲基)-1,3,5-三嗪、三(2,3-二溴丙基)-1,3,5-三嗪、三(2,3-二溴丙基)异氰尿酸酯等含有卤素的三嗪衍生物等。

[0298] 前述产酸剂中,优选具有芳香环的产酸剂,更优选为式(8-1)或(8-2)所示的产酸剂。进一步优选为式(8-1)或(8-2)的 X^- 具有含芳基或卤素取代芳基的磺酸根离子的产酸剂,特别优选为具有含芳基的磺酸根离子的产酸剂,特别优选为二苯基三甲基苯基铈对甲苯磺酸盐、三苯基铈对甲苯磺酸盐、三苯基铈三氟甲烷磺酸盐、三苯基铈九氟甲烷磺酸盐。通过使用该产酸剂,可以减少LER。

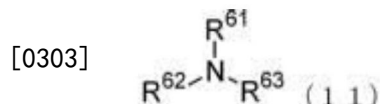
[0299] 前述产酸剂(C)可以单独使用,或者使用2种以上。

[0300] 本实施方式的抗蚀剂组合物可以含有酸扩散控制剂(E),所述酸扩散控制剂(E)具有控制通过辐射线照射而由产酸剂产生的酸在抗蚀膜中的扩散、阻止未曝光区域的不理想的化学反应的作用等。通过使用这样的酸扩散控制剂(E),抗蚀剂组合物的贮存稳定性提高。另外,分辨率进一步提高,并且能够抑制由于辐射线照射前的搁置时间、辐射线照射后的搁置时间的变动所导致的抗蚀图案的线宽变化,工艺稳定性变得极其优异。

[0301] 这种酸扩散控制剂(E)没有特别限定,例如可以举出含氮原子的碱性化合物、碱性铈化合物、碱性碘鎓化合物等辐射线分解性碱性化合物。酸扩散控制剂(E)可以单独使用,

或者使用2种以上。

[0302] 作为前述酸扩散控制剂,没有特别限定,例如可以举出含氮有机化合物、通过曝光而分解的碱性化合物等。作为前述含氮有机化合物,没有特别限定,例如可以举出下述通式(11)所示的化合物(以下称为“含氮化合物(I)”)、同一分子内具有2个氮原子的二氨基化合物(以下称为“含氮化合物(II)”)、具有3个以上氮原子的多氨基化合物或聚合物(以下称为“含氮化合物(III)”)、含酰胺基的化合物、脲化合物、及含氮杂环式化合物等。



[0304] 需要说明的是,酸扩散控制剂(E)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0305] 前述通式(11)中, R^{61} 、 R^{62} 及 R^{63} 相互独立地表示氢原子、直链状、支链状或环状的烷基、芳基或芳烷基。另外,前述烷基、芳基或芳烷基可以为非取代,也可以被羟基等取代。此处,前述直链状、支链状或环状的烷基没有特别限定,例如可以举出C1~15、优选1~10的烷基,具体而言可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、1,1,2-三甲基丙基(hexyl group)、正庚基、正辛基、正乙基己基、正壬基、正癸基等。另外,作为前述芳基,可以举出C6~12的芳基,具体而言,可以举出苯基、甲苯基、二甲苯基、异丙苯基、1-萘基等。进而,前述芳烷基没有特别限定,可以举出C7~19、优选7~13的芳烷基,具体而言,可以举出苄基、 α -甲基苄基、苯乙基、萘基甲基等。

[0306] 前述含氮化合物(I)没有特别限定,具体而言,可以举出例如正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、正十二烷胺、环己胺等单(环)烷胺类;二正丁基胺、二正戊胺、二正己胺、二正庚胺、二正辛胺、二正壬胺、二正癸胺、甲基正十二烷胺、二正十二烷基甲胺、环己基甲胺、双环己胺等二(环)烷胺类;三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、三正壬胺、三正癸胺、二甲基正十二烷胺、二正十二烷基甲胺、双环己基甲胺、三环己胺等三(环)烷胺类;单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等烷醇胺类;苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、二苯胺、三苯胺、1-萘胺等芳香族胺类等。

[0307] 前述含氮化合物(II)没有特别限定,具体而言,例如可以举出乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四(2-羟基丙基)乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯基胺、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2-(3-氨基苯基)-2-(4-氨基苯基)丙烷、2-(4-氨基苯基)-2-(3-羟基苯基)丙烷、2-(4-氨基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷、1,4-双[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯、1,3-双[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯等。

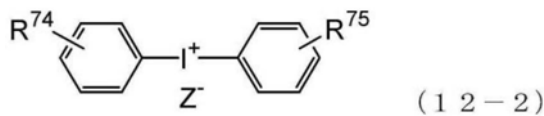
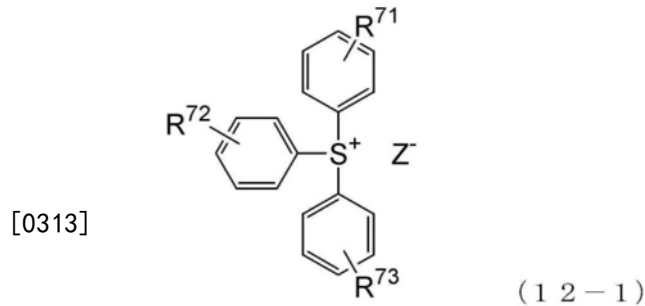
[0308] 前述含氮化合物(III)没有特别限定,具体而言,可以举出例如聚乙烯亚胺、聚烯丙胺、N-(2-二甲基氨基乙基)丙烯酰胺的聚合物等。

[0309] 前述含酰胺基的化合物没有特别限定,具体而言,可以举出了例如甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酰胺、苯甲酰胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等。

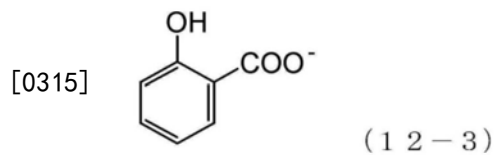
[0310] 前述脲化合物没有特别限定,具体而言,可以举出例如脲、甲基脲、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、1,3-二苯基脲、三正丁基硫脲等。

[0311] 前述含氮杂环式化合物没有特别限定,具体而言,例如可以举出咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-苯基苯并咪唑等咪唑类;吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、2-甲基-4-苯基吡啶、烟碱、烟酸、烟酰胺、喹啉、8-氧基喹啉、吡啶等吡啶类;以及吡嗪、吡唑、哒嗪、喹喔啉、嘌呤、吡咯烷、哌啶、吗啉、4-甲基吗啉、哌嗪、1,4-二甲基哌嗪、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷等。

[0312] 另外,前述辐射线分解性碱性化合物没有特别限定,例如可以举出下述通式(12-1)所示的硫化合物、及下述通式(12-2)所示的碘鎓化合物等。



[0314] 前述通式(12-1)及(12-2)中, R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 及 R^{75} 相互独立地表示氢原子、C1~6的烷基、C1~6的烷氧基、羟基或卤素原子。 Z^- 表示 HO^- 、 R-COO^- (其中,R表示C1~6的烷基、C6~11的芳基或C7~12的烷芳基)或下述通式(12-3)所示的阴离子。



[0316] 作为前述辐射线分解性碱性化合物,没有特别限定,具体而言,例如可以举出氢氧化三苯基硫、三苯基硫乙酸酯、三苯基硫水杨酸酯、氢氧化二苯基-4-羟基苯基硫、二苯基-4-羟基苯基硫乙酸酯、二苯基-4-羟基苯基硫水杨酸酯、氢氧化双(4-叔丁基苯基)碘鎓、双(4-叔丁基苯基)碘鎓乙酸酯、氢氧化双(4-叔丁基苯基)碘鎓、双(4-叔丁基苯基)碘鎓乙酸酯、双(4-叔丁基苯基)碘鎓水杨酸酯、氢氧化4-叔丁基苯基-4-羟基苯基碘鎓、4-叔丁基苯基-4-羟基苯基碘鎓乙酸酯、4-叔丁基苯基-4-羟基苯基碘鎓水杨酸酯等。

[0317] 酸扩散控制剂(E)的含量优选为固体成分的总质量的0.001~49质量%,进一步优选为0.01~10质量%,更进一步优选为0.01~5质量%,特别优选为0.01~3质量%。酸扩散控制剂(E)的含量在前述范围内时,可以进一步抑制分辨率降低、图案形状、尺寸忠实度等的劣化。进而,即使从电子射线照射至辐射线照射后加热为止的搁置时间变长,图案上层部的形状也不会劣化。另外,酸扩散控制剂(E)的含量为10质量%以下时,能够防止灵敏度、未曝光部的显影性等降低。另外,通过使用这种酸扩散控制剂,抗蚀剂组合物的贮存稳定性提高,另外分辨率提高,且能够抑制由辐射线照射前的搁置时间、辐射线照射后的搁置时间的变动所导致的抗蚀图案的线宽变化,工艺稳定性变得极其优异。

[0318] 本实施方式的抗蚀剂组合物中,在不损害本实施方式的目的的范围内,根据需要,作为其它成分(F),可以添加溶解促进剂、溶解控制剂、敏化剂、表面活性剂及有机羧酸或磷

的含氧酸或其衍生物等各种添加剂1种或2种以上。

[0319] (溶解促进剂)

[0320] 低分子量溶解促进剂是具有如下作用的成分:上述式(1)所示的化合物和/或式(2)所示的化合物在显影液中的溶解性过低时,提高其溶解性,适度增大显影时的前述化合物的溶解速度,可在不损害本发明的效果的范围内使用。作为前述溶解促进剂,例如可以举出低分子量的酚性化合物,例如可以举出双酚类、三(羟基苯基)甲烷等。这些溶解促进剂可以单独使用,或者混合2种以上使用。溶解促进剂的含量根据使用的上述式(1)所示的化合物和/或式(2)所示的化合物的种类适当调节,优选为固体成分的总质量的0~49质量%,更优选为0~5质量%,进一步优选为0~1质量%,特别优选为0质量%。

[0321] (溶解控制剂)

[0322] 溶解控制剂是具有如下作用的成分:上述式(1)所示的化合物和/或式(2)所示的化合物在显影液中的溶解性过高时,控制其溶解性而使显影时的溶解速度适当减少。作为这种溶解控制剂,优选在抗蚀被膜的焙烧、辐射线照射、显影等工序中不会发生化学变化的物质。

[0323] 溶解控制剂没有特别限定,可列举出例如菲、蒽、苊等芳香族烃类;苯乙酮、二苯甲酮、苯基萘基酮等酮类;甲基苯基砒、二苯基砒、二萘基砒等砒类等。这些溶解控制剂可以单独使用或者使用2种以上。

[0324] 溶解控制剂的含量没有特别限定,根据使用的前述式(1)所示的化合物和/或式(2)所示的化合物的种类而适当调节,优选为固体成分的总质量的0~49质量%,更优选0~5质量%,进一步优选0~1质量%,特别优选0质量%。

[0325] (敏化剂)

[0326] 敏化剂具有吸收所照射的辐射线的能量并将该能量传递至产酸剂(C)、由此增加酸的产量的作用,是提高抗蚀剂的表现灵敏度的成分。作为这种敏化剂,没有特别限定,例如可以举出二苯甲酮类、双乙酰类、芪类、吩噻嗪类、茆类等。这些敏化剂可以单独使用或使用2种以上。敏化剂的含量根据使用的前述式(1)所示的化合物和/或式(2)所示的化合物的种类来适当调节,优选为固体成分的总质量的0~49质量%,更优选为0~5质量%,进一步优选为0~1质量%,特别优选为0质量%。

[0327] (表面活性剂)

[0328] 表面活性剂是具有改善本实施方式的抗蚀剂组合物的涂布性、条痕、抗蚀剂的显影性等的作用的成分。这种表面活性剂没有特别限定,可以是阴离子系、阳离子系、非离子系或者两性中的任意一种。优选的表面活性剂为非离子系表面活性剂。非离子系表面活性剂与用于制造抗蚀剂组合物的溶剂的亲和性良好,更有效。作为非离子系表面活性剂的例子,可列举出聚氧乙烯高级烷基醚类、聚氧乙烯高级烷基苯基醚类、聚乙二醇高级脂肪酸二酯类等,没有特别限定。作为市售品,以下以商品名的形式可以举出EFTOP(JEMCO公司制)、MEGAFAC(大日本油墨化学工业株式会社制)、Fluorad(住友3M公司制)、AashiGuard、Surflon(以上为旭硝子株式会社制)、Pepole(东邦化学工业株式会社制)、KP(信越化学工业株式会社制)、Polyflow(共荣社油脂化学工业株式会社制)等。表面活性剂的含量没有特别限定,根据使用的前述式(1)所示的化合物和/或式(2)所示的化合物的种类而适当调节,优选为固体成分的总质量的0~49质量%,更优选为0~5质量%,进一步优选为0~1质

量%，特别优选为0质量%。

[0329] (有机羧酸或磷的含氧酸或其衍生物)

[0330] 为了防止灵敏度劣化或提高抗蚀图案形状、搁置稳定性等，本实施方式的抗蚀剂组合物还可以含有有机羧酸或磷的含氧酸或其衍生物作为任选的成分。需要说明的是，可以与酸扩散控制剂组合使用，也可以单独使用。作为有机羧酸，没有特别限定，例如丙二酸、柠檬酸、苹果、琥珀酸、苯甲酸、水杨酸等是适合的。作为磷的含氧酸或其衍生物，可以举出磷酸、磷酸二正丁酯、磷酸二苯酯等磷酸或它们的酯等衍生物；膦酸、膦酸二甲酯、膦酸二正丁酯、苯基膦酸、膦酸二苯酯、膦酸二苄酯等膦酸或它们的酯等衍生物；次膦酸、苯基次膦酸等次膦酸和它们的酯等衍生物，这些之中，特别优选为膦酸。

[0331] 有机羧酸或磷的含氧酸或其衍生物可以单独使用或者使用2种以上。有机羧酸或磷的含氧酸或其衍生物的含量根据使用的前述式(1)所示的化合物和/或式(2)所示的化合物的种类适当调节，优选为固体成分的总质量的0~49质量%，更优选为0~5质量%，进一步优选为0~1质量%，特别优选为0质量%。

[0332] (其它添加剂)

[0333] 进而，本实施方式的抗蚀剂组合物中，在不损害本发明的目的的范围内，根据需要可以含有1种或2种以上的除了前述溶解控制剂、敏化剂、及表面活性剂以外的添加剂。作为这种添加剂，没有特别限定，例如可以举出染料、颜料及粘接助剂等。例如，含有染料或颜料时，使曝光部的潜像可视化，能够缓和曝光时的晕影(halation)的影响，故而优选。另外，含有粘接助剂时，能够改善与基板的粘接性，故优选。进而，作为其它添加剂，没有特别限定，例如可以举出抗光晕剂、保存稳定剂、消泡剂、形状改善剂等，具体而言为4-羟基-4'-甲基查耳酮等。

[0334] 任选成分(F)的总含量优选为固体成分的总质量的0~49质量%，更优选为0~5质量%，进一步优选为0~1质量%，特别优选为0质量%。

[0335] 本实施方式的抗蚀剂组合物中，上述式(1)所示的化合物和/或式(2)所示的化合物、产酸剂(C)、酸扩散控制剂(E)、任选成分(F)的含量(式(1)所示的化合物和/或式(2)所示的化合物/产酸剂(C)/酸扩散控制剂(E)/任选成分(F))以固体物质基准的质量%计，优选为50~99.4/0.001~49/0.001~49/0~49，更优选为55~90/1~40/0.01~10/0~5，进一步优选为60~80/3~30/0.01~5/0~1，特别优选为60~70/10~25/0.01~3/0。

[0336] 各成分的含有比例以其总和成为100质量%的方式从各范围中选择。若为前述含有比例，则灵敏度、分辨率、显影性等性能更加优异。

[0337] 本实施方式的抗蚀剂组合物的制备方法没有特别限定，例如可以举出：在使用时将各成分溶解于溶剂而制成均匀溶液，然后，根据需要例如用孔径0.2 μ m左右的过滤器等过滤的方法等。

[0338] 作为本实施方式的抗蚀剂组合物的制备中使用的前述溶剂，例如可以举出乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单正丙基醚乙酸酯、乙二醇单正丁基醚乙酸酯等乙二醇单烷基醚乙酸酯类；乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚等乙二醇单烷基醚类；丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单正丙基醚乙酸酯、丙二醇单正丁基醚乙酸酯等丙二醇单烷基醚乙酸酯类；丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚等丙二醇单烷基醚类；乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯等乳酸酯类；乙酸甲酯、乙

酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸正戊酯、乙酸正己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等脂肪族羧酸酯类；3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基-3-甲基丙酸丁酯、3-甲氧基-3-甲基丁酸丁酯、乙酰乙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等其它酯类；甲苯、二甲苯等芳香族烃类；2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、环戊酮、环己酮等酮类；N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类； γ -内酯等内酯类等，没有特别限定。这些溶剂可以单独使用，或者使用2种以上。

[0339] 本实施方式的抗蚀剂组合物中，在不阻碍本发明目的的范围内，可以包含树脂。树脂没有特别限定，例如可以举出酚醛清漆树脂、聚乙烯基苯酚类、聚丙烯酸、聚乙烯醇、苯乙烯-马来酸酐树脂、以及包含丙烯酸、乙烯醇、或乙烯基苯酚作为单体单元的聚合物或者它们的衍生物等。该树脂的含量没有特别限定，根据使用的上述式(1)的化合物和/或式(2)所示的化合物的种类而适当调节，相对于该化合物100质量份，优选为30质量份以下、更优选为10质量份以下、进一步优选为5质量份以下、特别优选为0质量份。

[0340] [抗蚀图案的形成方法]

[0341] 本实施方式的抗蚀图案的形成方法没有特别限定，作为适合的方法，可以举出包括如下工序的方法：将上述抗蚀剂组合物涂布在基板上，形成抗蚀膜的工序；将所形成的抗蚀膜曝光的工序；以及，对前述已曝光的抗蚀膜进行显影而形成抗蚀图案的工序。

[0342] 本实施方式的抗蚀图案也可以作为多层工艺中的上层抗蚀剂形成。

[0343] 作为具体的形成抗蚀图案的方法，没有特别限定，例如可以举出以下方法。首先，通过旋转涂布、流延涂布、辊涂布等涂布手段将前述抗蚀剂组合物涂布在现有公知的基板上，由此形成抗蚀膜。现有公知的基板没有特别限定，可例示出电子部件用的基板、该基板上形成有规定的配线图案的基板等。更具体而言，没有特别限定，例如可以举出硅晶片、铜、铬、铁、铝等金属制的基板、玻璃基板等。作为配线图案的材料，没有特别限定，例如可以举出铜、铝、镍、金等。另外，根据需要，还可以在前述基板上设置无机系的膜和/或有机系的膜。作为无机系的膜，没有特别限定，例如可以举出无机防反射膜(无机BARC)。作为有机系的膜，没有特别限定，例如可以举出有机防反射膜(有机BARC)。可以利用六亚甲基二硅氮烷等进行表面处理。

[0344] 接着，根据需要，加热已涂布的基板。加热条件因抗蚀剂组合物的含有组成等而变化，优选为20~250℃，更优选为20~150℃。通过加热，有时抗蚀剂对基板的密合性提高，故优选。接着，通过选自由可见光线、紫外线、准分子激光、电子射线、极紫外线(EUV)、X射线、及离子束组成的组中的任意辐射线，将抗蚀膜曝光成期望的图案。曝光条件等根据抗蚀剂组合物的配方组成等适当选择。

[0345] 本实施方式的抗蚀图案的形成方法中，为了稳定地形成曝光中的高精度的微细图案，优选在辐射线照射后进行加热。加热条件根据抗蚀剂组合物的配方组成等而变化，优选为20~250℃，更优选为20~150℃。

[0346] 接着，通过用显影液对已曝光的抗蚀膜进行显影，从而形成规定的抗蚀图案。

[0347] 作为前述显影液，优选的是，选择与使用的上述式(1)的化合物和/或式(2)所示的化合物的溶解度参数(SP值)接近的溶剂，可以使用酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂等极性溶剂、烃系溶剂或碱水溶液。

[0348] 根据显影液的种类,可以分别制作正型抗蚀图案或负型抗蚀图案,通常而言,在酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂等极性溶剂、烃系溶剂的情况下,可以得到负型抗蚀图案,在碱水溶液的情况下,可以得到正型抗蚀图案。

[0349] 酮系溶剂没有特别限定,例如可以举出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、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酰基丙酮、丙酮基丙酮、紫罗酮、二丙酮基醇、乙酰基卡必醇、苯乙酮、甲基萘基酮、异佛尔酮、碳酸亚丙酯等。

[0350] 酯系溶剂没有特别限定,例如可以举出乙酸甲酯、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。

[0351] 醇系溶剂没有特别限定,例如可以举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇(2-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。

[0352] 醚系溶剂没有特别限定,例如可以举出前述二醇醚系溶剂、以及二噁烷、四氢呋喃等。

[0353] 酰胺系溶剂没有特别限定,例如可以使用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-咪唑啉酮等。

[0354] 烃系溶剂没有特别限定,例如可以举出甲苯、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。

[0355] 前述溶剂可以混合多种,在具有性能的范围,也可以与前述以外的溶剂、水混合使用。其中,为了充分发挥本发明的效果,作为显影液整体的含水率优选低于70质量%、更优选低于50质量%、进一步优选低于30质量%、更进一步优选低于10质量%,特别优选实质上不含水分。即,有机溶剂相对于显影液的含量没有特别限定,相对于显影液的总量优选为30质量%以上且100质量%以下、进一步优选为50质量%以上且100质量%以下、更优选为70质量%以上且100质量%以下、进一步优选为90质量%以上且100质量%以下、特别优选为95质量%以上且100质量%以下。

[0356] 碱水溶液没有特别限定,例如可以举出单烷胺类、二烷胺类或三烷胺类;单烷醇胺类、二烷醇胺类或三烷醇胺类;杂环式胺类、四甲基氢氧化铵(TMAH)、胆碱等碱性化合物。

[0357] 尤其是,对于显影液,含有选自酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂及醚系溶剂中的至少1种溶剂的显影液改善抗蚀图案的分辨率、粗糙度等抗蚀性能,故优选。

[0358] 显影液的蒸气压没有特别限定,例如在20℃下优选为5kPa以下、进一步优选为3kPa以下、特别优选为2kPa以下。通过使显影液的蒸气压为5kPa以下,显影液在基板上或显影杯内的蒸发受到抑制,晶片面内的温度均匀性提高,其结果,晶片面内的尺寸均匀性良好。

[0359] 作为具有5kPa以下的蒸气压的具体的例,可以举出1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基异丁酮等酮系溶剂;乙

酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、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、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等酯系溶剂；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、正癸醇等醇系溶剂；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；四氢呋喃等醚系溶剂；N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂；甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂；辛烷、癸烷等脂肪族烃系溶剂。

[0360] 作为具有特别优选的范围即2kPa以下的蒸气压的具体例，可以举出1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二异丁酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮等酮系溶剂；乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、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、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等酯系溶剂；正丁基醇、仲丁基醇、叔丁基醇、异丁基醇、正己基醇、4-甲基-2-戊醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇等醇系溶剂；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；N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂；二甲苯等芳香族烃系溶剂；辛烷、癸烷等脂肪族烃系溶剂。

[0361] 显影液中根据需要可以添加适当量的表面活性剂。作为表面活性剂，没有特别限定，例如可以使用离子性、非离子性的氟系和/或硅系表面活性剂等。作为这些氟和/或硅系表面活性剂，例如可以举出日本特开昭62-36663号公报、日本特开昭61-226746号公报、日本特开昭61-226745号公报、日本特开昭62-170950号公报、日本特开昭63-34540号公报、日本特开平7-230165号公报、日本特开平8-62834号公报、日本特开平9-54432号公报、日本特开平9-5988号公报、美国专利第5405720号说明书、美国专利5360692号说明书、美国专利5529881号说明书、美国专利5296330号说明书、美国专利5436098号说明书、美国专利5576143号说明书、美国专利5294511号说明书、美国专利5824451号说明书记载的表面活性剂，优选为非离子性的表面活性剂。作为非离子性的表面活性剂，没有特别限定，进一步优选使用氟系表面活性剂或硅系表面活性剂。

[0362] 表面活性剂的用量相对于显影液的总量通常为0.001~5质量%，优选为0.005~2质量%，进一步优选为0.01~0.5质量%。

[0363] 作为显影方法，例如可以应用如下方法：将基板在充满显影液的槽中浸渍一定时间的方法（浸渍法）；在基板表面借助表面张力承载显影液并静止一定时间从而显影的方法（搅动法）；向基板表面喷雾显影液的方法（喷雾法）；在以一定速度进行旋转的基板上以一边以一定速度使显影液排出喷嘴扫描一边持续排出显影液的方法（动态分布法）等。进行图案显影的时间没有特别限定，优选为10秒~90秒。

[0364] 另外，进行显影的工序之后，可以实施一边置换成其它溶剂一边停止显影的工序。

[0365] 在显影后，优选包括使用含有有机溶剂的冲洗液进行清洗的工序。

[0366] 作为显影后的冲洗工序中使用的冲洗液，只要不会溶解因交联而固化的抗蚀图

案,就没有特别限定,可以使用包含一般的有机溶剂的溶液或水。作为前述冲洗液,优选使用含有选自烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂及醚系溶剂中的至少1种有机溶剂的冲洗液。更优选的是,在显影后,实施使用含有选自酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂组成的组中的至少1种有机溶剂的冲洗液进行清洗的工序。进一步优选的是,在显影后,实施使用含有醇系溶剂或酯系溶剂的冲洗液进行清洗的工序。进而更优选的是,在显影后,实施使用含有1元醇的冲洗液进行清洗的工序。特别优选的是,在显影后,实施使用含有C5以上的一元醇的冲洗液进行清洗的工序。进行图案的冲洗的时间没有特别限定,优选为10秒~90秒。

[0367] 此处,作为显影后的冲洗工序中使用的一元醇,没有特别限定,例如可以举出直链状、支链状、环状的一元醇,具体而言,可以使用1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、环戊醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇等,作为特别优选的C5以上的一元醇,可以使用1-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇等。

[0368] 前述各成分可以混合多种,也可以与前述以外的有机溶剂混合使用。

[0369] 冲洗液中的含水率没有特别限定,优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、特别优选为3质量%以下。通过使含水率为10质量%以下,能够获得良好的显影特性。

[0370] 显影后使用的冲洗液的蒸气压在20℃下优选为0.05kPa以上且5kPa以下,更优选为0.1kPa以上且5kPa以下,进一步优选为0.12kPa以上且3kPa以下。通过使冲洗液的蒸气压为0.05kPa以上且5kPa以下,晶片面内的温度均匀性进一步提高,并且进一步抑制由冲洗液的浸透引起的溶胀,晶片面内的尺寸均匀性更好。

[0371] 冲洗液中也可以适当添加表面活性剂来使用。

[0372] 冲洗工序中,对于进行了显影的晶片,使用包含前述有机溶剂的冲洗液进行清洗处理。清洗处理的方法没有特别限定,例如可以应用如下方法:在以一定速度进行旋转的基板上持续涂布冲洗液的方法(旋转涂布法);将基板在充满冲洗液的槽中浸渍一定时间的方法(浸渍法);向基板表面喷雾冲洗液的方法(喷雾法)等,其中,优选的是,利用旋转涂布方法进行清洗处理,在清洗后以2000rpm~4000rpm的转速使基板旋转,将冲洗液从基板上去除。

[0373] 形成抗蚀图案后,通过蚀刻而能够获得图案配线基板。蚀刻的方法可以通过使用等离子体气体的干法蚀刻以及利用碱溶液、氯化铜溶液、氯化铁溶液等的湿法蚀刻等公知的方法来进行。

[0374] 形成抗蚀图案后,也可以进行镀覆。作为前述镀覆方法,没有特别限定,例如有镀铜、焊锡镀、镀镍、镀金等。

[0375] 蚀刻后的残留抗蚀图案可以用有机溶剂进行剥离。作为前述有机溶剂,没有特别限定,例如可以举出PGMEA(丙二醇单甲醚乙酸酯)、PGME(丙二醇单甲基醚)、EL(乳酸乙酯)等。作为前述剥离方法,没有特别限定,例如可以举出浸渍方法、喷雾方式等。另外,形成有抗蚀图案的配线基板可以是多层配线基板,也可以是具有直径小的通孔。

[0376] 本实施方式中,配线基板可以通过如下所述的剥离法来形成,即,在形成抗蚀图案后,在真空中蒸镀金属,之后用溶液溶解抗蚀图案的方法。

[0377] 实施例

- [0378] 以下,举出实施例更具体地说明本实施方式。但是,本发明不限于这些实施例。
- [0379] 以下示出实施例中的化合物的测定方法及抗蚀性能等的评价方法。
- [0380] [测定法]
- [0381] (1) 化合物的结构
- [0382] 化合物的结构使用Bruker公司制Advance600II spectrometer、在以下的条件下进行¹H-NMR测定并确认。
- [0383] 频率:400MHz
- [0384] 溶剂:d6-DMSO(合成例4以外)
- [0385] 内标:TMS
- [0386] 测定温度:23°C
- [0387] (2) 化合物的分子量
- [0388] 化合物的分子量通过GC-MS分析,使用Agilent公司制Agilent5975/6890N进行测定。或者,通过LC-MS分析,使用Water公司制Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMS进行测定。或者,通过凝胶渗透色谱(GPC)分析,求出聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn),求出分散度(Mw/Mn)。
- [0389] 装置:Shodex GPC-101型(昭和电工株式会社制)
- [0390] 柱:KF-80M×3
- [0391] 洗脱液:THF 1ml/min
- [0392] 温度:40°C
- [0393] (3) 化合物的金属含量
- [0394] 化合物的含有金属量通过ICP-MS分析,使用PerkinElmer公司制ELAN DRCII进行测定。
- [0395] [评价方法]
- [0396] (1) 化合物的安全溶剂溶解度试验
- [0397] 对于化合物在CHN、PGME及PGMEA中的溶解性,使用在各溶剂中的溶解量、采用以下的基准进行评价。需要说明的是,溶解量的测定如下进行:在23°C下,将化合物精确称量到试管中,加入作为对象的溶剂使之成为规定的浓度,使用超声波清洗机施加30分钟超声波,目视观察之后液体的状态,从而测定。
- [0398] A:5.0质量%≤溶解量
- [0399] B:3.0质量%≤溶解量<5.0质量%
- [0400] C:溶解量<3.0质量%
- [0401] (2) 抗蚀剂组合物的保存稳定性及薄膜形成
- [0402] 对于包含化合物的抗蚀剂组合物的保存稳定性,在制成抗蚀剂组合物后,于23°C下静置3天,目视观察有无析出,从而进行评价。对于静置3天后的抗蚀剂组合物,为均匀溶液且没有析出的情况下评价为○,有析出的情况评价为×。另外,将均匀状态的抗蚀剂组合物旋转涂布于清洁的硅晶片上后,在110°C的烘箱中进行曝光前烘焙(PB),形成厚度40nm的抗蚀膜。对于制成的抗蚀剂组合物,薄膜形成良好的情况评价为○,形成的膜存在缺陷的情况评价为×。
- [0403] (3) 抗蚀图案的图案化评价

[0404] 将均匀的抗蚀剂组合物旋转涂布在清洁的硅晶片上后,在110℃的烘箱中进行曝光前烘焙(PB),形成厚度60nm的抗蚀膜。对于所得抗蚀膜,使用电子射线描绘装置(ELS-7500、ELIONIX INC.制),照射50nm、40nm及30nm间隔的1:1的线和空间设定的电子射线。该照射后,将抗蚀膜分别在规定的温度下加热90秒,在TMAH 2.38质量%碱显影液中浸渍60秒来进行显影。其后,超纯水清洗抗蚀膜30秒并干燥,形成正型的抗蚀图案。对于所形成的抗蚀图案,利用扫描型电子显微镜(Hitachi High-Technologies Corporation制S-4800)观察线和空间,评价抗蚀剂组合物的由电子射线照射产生的反应性。

[0405] [合成例]

[0406] (合成例1) A-1(咕吨化合物)的合成

[0407] 在具备搅拌机、冷却管及滴定管的内容积300mL的容器中,将2,6-萘二醇(Sigma-Aldrich公司制试剂)7.0g(40mmol)和3-碘苯甲醛(东京化成工业株式会社制试剂)4.6g(20mmol)投入到100mL γ -丁内酯中,加入对甲苯磺酸0.5g,将内容物在90℃下搅拌23小时,进行反应而得到反应液。接着,将反应液加入到纯水1000g中后,通过乙酸乙酯进行萃取、浓缩,得到溶液。

[0408] 利用柱色谱将所得溶液分离后,进行氯仿清洗,得到下述式(A-1)所示的目标化合物(A-1)4.2g。

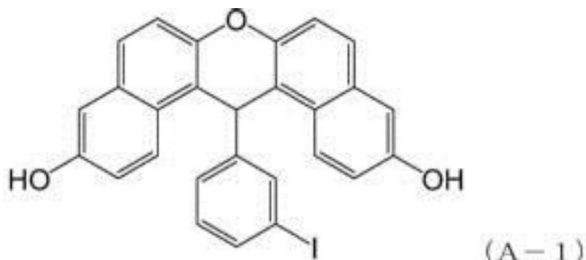
[0409] 针对所得化合物(A-1),利用前述方法测定分子量,结果为516。

[0410] 针对所得化合物(A-1),在前述测定条件下进行NMR测定,结果发现以下的峰,确认了具有下述式(A-1)的化学结构。

[0411] δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.0~8.5 (14H, Ph-H)、6.5 (1H, C-H)

[0412] 需要说明的是,所得化合物(A-1)中,从3位及4位的质子的信号为双峰确认了2,6-萘二醇的取代位置为1位。

[0413]



[0414] [合成实施例]

[0415] (合成实施例1) A-1-BOC的合成

[0416] 在具备搅拌机、冷却管及滴定管的内容积200mL的容器中,将上述所得的化合物(A-1)6.5g(12.5mmol)和二碳酸二叔丁酯(Aldrich公司制)5.5g(25mmol)投入到丙酮100mL中,加入碳酸钾(Aldrich公司制)3.45g(25mmol),将内容物在20℃下搅拌6小时,进行反应而得到反应液。接着,将反应液浓缩,向浓缩液中加入纯水100g使反应产物析出,冷却至室温后,进行过滤,将固体物质分离。

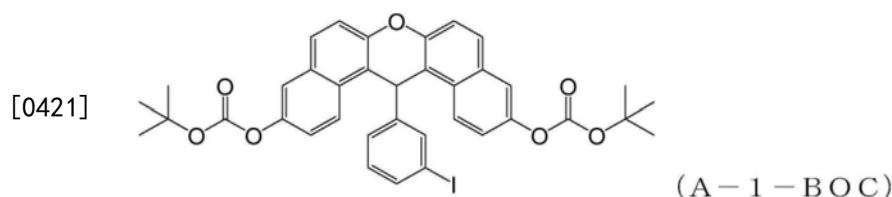
[0417] 将所得固体物质过滤并使其干燥后,进行基于柱色谱的分离纯化,由此得到下述式(A-1-BOC)所示的目标化合物(A-1-BOC)2g。

[0418] 针对所得化合物(A-1-BOC),利用前述方法测定分子量,结果为716。

[0419] 针对所得化合物(A-1-BOC),在前述测定条件下进行NMR测定,结果发现以下的峰,

确认了具有下述式 (A-1-BOC) 的化学结构。

[0420] δ (ppm) 7.2~8.7 (14H, Ph-H)、6.8 (1H, C-H)、1.6 (18H, C-CH₃)



[0422] 另外,对于所得化合物 (A-1-BOC),通过前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1(实施例1)。

[0423] (合成实施例2) A-1-MeBOC的合成

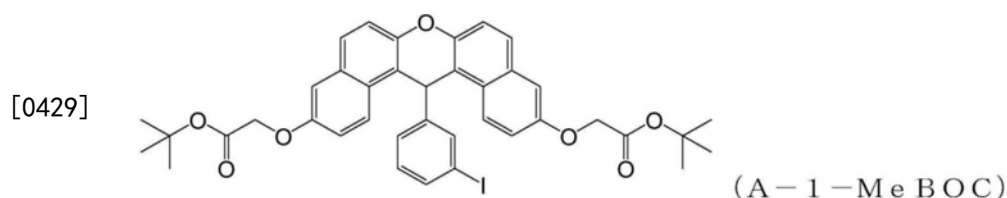
[0424] 在具备搅拌机、冷却管及滴定管的内容积200mL的容器中,将上述所得的化合物 (A-1) 6.4g (12.4mmol) 和溴乙酸叔丁酯 (Aldrich公司制) 5.4g (27mmol) 投入到丙酮100mL中,加入碳酸钾 (Aldrich公司制) 3.8g (27mmol) 及18-冠醚-6 0.8g,将内容物在回流下搅拌3小时,进行反应而得到反应液。接着浓缩反应液,向浓缩液中添加纯水100g而使反应产物析出,冷却至室温后,进行过滤来分离固体物质。

[0425] 对所得固体物质进行过滤并使其干燥后,利用柱色谱进行分离纯化,由此得到下述式 (A-1-MeBOC) 所示的目标化合物 (A-1-MeBOC) 1.8g。

[0426] 针对所得化合物 (A-1-MeBOC),利用前述方法测定分子量,结果为694。

[0427] 针对所得化合物 (A-1-MeBOC),在前述测定条件下进行NMR测定,结果发现以下峰,确认了具有下述式 (A-1-MeBOC) 的化学结构。

[0428] δ (ppm) 7.2~8.7 (14H, Ph-H)、6.7 (1H, C-H)、4.7~4.8 (4H, C-CH₂-C)、1.3~1.4 (18H, C-CH₃)



[0430] 另外,针对所得化合物 (A-1-MeBOC),利用前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1(实施例2)。

[0431] (合成例2) A-3(咕吨化合物)的合成

[0432] 在具备搅拌机、冷却管及滴定管的内容积300mL的容器中,将2,6-萘二醇 (Sigma-Aldrich公司制试剂) 7.0g (40mmol) 和5-碘香草醛 (东京化学工业株式会社制试剂) 5.6g (20mmol) 投入到100mL γ -丁内酯中,加入对甲苯磺酸0.5g,将内容物在90℃下搅拌87小时,进行反应而得到反应液。接着,将反应液加入到纯水1000g中后,利用乙酸乙酯进行萃取,进行浓缩而得到溶液。

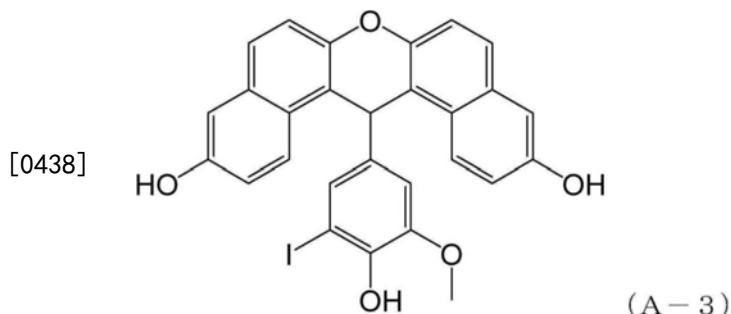
[0433] 针对所得溶液,利用柱色谱进行分离后,进行氯仿清洗,得到下述式 (A-3) 所示的目标化合物 (A-3) 2.0g。

[0434] 针对所得化合物 (A-3),利用前述方法测定分子量,结果为562。

[0435] 针对所得化合物 (A-3),在前述测定条件下进行NMR测定,结果发现以下峰,确认了具有下述式 (A-3) 的化学结构。

[0436] δ (ppm) 9.7, 9.3 (3H, O-H)、7.2~8.5 (12H, Ph-H)、6.4 (1H, C-H)、3.7 (3H, O-C-H)

[0437] 需要说明的是, 所得化合物 (A-3) 中, 从3位及4位的质子信号为双峰确认了2,6-萘二醇的取代位置为1位。



[0439] (合成实施例3) A-3-BOC的合成

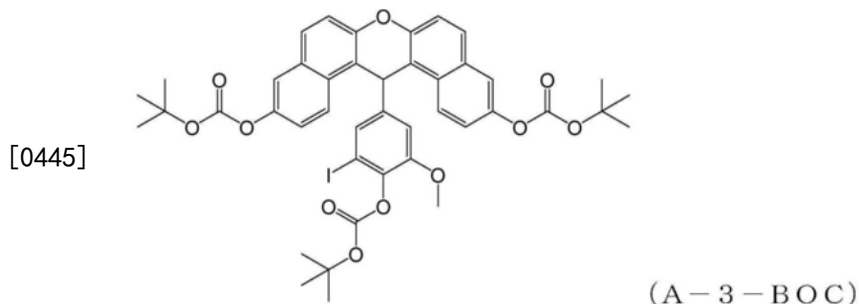
[0440] 在具备搅拌机、冷却管及滴定管的内容积200mL的容器中, 将上述所得化合物 (A-3) 7.0g (12.5mmol) 和二碳酸二叔丁酯 (Aldrich公司制) 8.2g (37.5mmol) 投入到丙酮100mL中, 加入碳酸钾 (Aldrich公司制) 5.2g (37.5mmol), 将内容物在20°C下搅拌6小时, 进行反应而得到反应液。接着浓缩反应液, 向浓缩液中加入纯水100g使反应产物析出, 冷却至室温后, 进行过滤来分离固体物质。

[0441] 对所得固体物质进行过滤并使其干燥后, 利用柱色谱进行分离纯化, 由此得到下述式 (A-3-BOC) 所示的目标化合物 (A-3-BOC) 1.6g。

[0442] 针对所得化合物 (A-3-BOC), 利用前述方法测定分子量, 结果为862。

[0443] 针对所得化合物 (A-3-BOC), 在前述测定条件下进行NMR测定, 结果发现以下峰, 确认了具有下述式 (A-3-BOC) 的化学结构。

[0444] δ (ppm) 7.4~8.7 (12H, Ph-H)、6.4 (1H, C-H)、3.8 (3H, O-C-H)、1.6 (27H, C-CH₃)



[0446] 另外, 针对所得化合物 (A-3-BOC), 利用前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1 (实施例3)。

[0447] (合成实施例4) A-3-MeBOC的合成

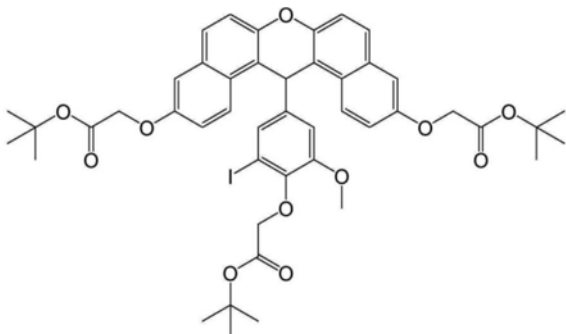
[0448] 在具备搅拌机、冷却管及滴定管的内容积200mL的容器中, 将上述所得化合物 (A-3) 7.0g (12.4mmol) 和溴乙酸叔丁酯 (Aldrich公司制) 7.9g (40.5mmol) 投入到丙酮100mL中, 加入碳酸钾 (Aldrich公司制) 5.6g (40.5mmol) 及18-冠醚-6 1.2g, 将内容物在回流下搅拌3小时, 进行反应而得到反应液。接着浓缩反应液, 向浓缩液中加入纯水100g使反应产物析出, 冷却至室温后, 进行过滤来分离固体物质。

[0449] 对于所得固体物质进行过滤并使其干燥后, 利用柱色谱进行分离纯化, 由此得到下述式 (A-3-MeBOC) 所示的目标化合物 (A-3-MeBOC) 1.8g。

[0450] 针对所得化合物 (A-3-MeBOC), 利用前述方法测定分子量, 结果为904。

[0451] 针对所得化合物 (A-3-MeBOC), 在前述测定条件下进行NMR测定, 结果发现以下峰, 确认了具有下述式 (A-3-MeBOC) 的化学结构。

[0452] δ (ppm) 7.4~8.7 (12, Ph-H)、6.3 (1H, C-H)、4.7~4.8 (6H, C-CH₂-C)、3.7 (3H, O-C-H)、1.3~1.4 (27H, C-CH₃)



[0453]

(A-3-MeBOC)

[0454] 另外, 针对所得化合物 (A-3-MeBOC), 利用前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1 (实施例4)。

[0455] (合成例3) B-1 (咕吨化合物) 的合成

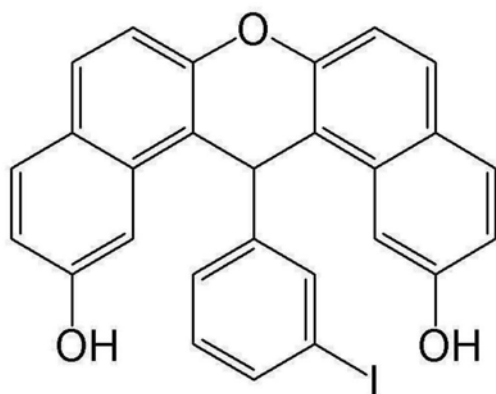
[0456] 使用2,7-萘二醇 (Sigma-Aldrich公司制试剂) 7.0g (40mmol) 代替2,6-萘二醇7.0g (40mmol), 除此之外, 与合成例1同样地操作, 从而得到具有下述式 (B-1) 所示的结构的目标化合物 (B-1) 4.0g。

[0457] 针对所得化合物 (B-1), 利用前述方法测定分子量, 结果为516。

[0458] 针对所得化合物 (B-1), 在前述测定条件下进行NMR测定, 结果发现以下峰, 确认了具有下述式 (B-1) 的化学结构。

[0459] δ (ppm) 9.9 (2H, O-H)、7.0~7.8 (14H, Ph-H)、6.1 (1H, C-H)

[0460] 需要说明的是, 所得化合物 (B-1) 中, 从3位及4位的质子信号为双峰确认了2,7-萘二醇的取代位置为1位。



[0461]

(B-1)

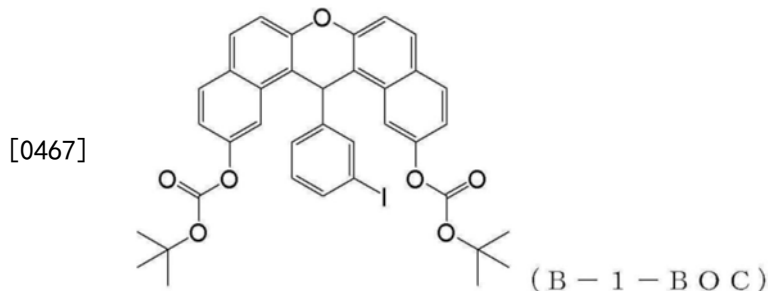
[0462] (合成实施例5) B-1-BOC的合成

[0463] 使用化合物 (B-1) 6.5g (12.5mmol) 代替化合物 (A-1) 6.5g (12.5mmol), 除此之外, 与合成实施例1同样地操作, 从而得到具有下述式 (B-1-BOC) 所示的结构的目标化合物 (B-1-BOC) 2.0g。

[0464] 针对所得化合物 (B-1-BOC), 利用前述方法测定分子量, 结果为716。

[0465] 针对所得化合物 (B-1-BOC), 在前述测定条件下进行NMR测定, 结果发现以下峰, 确认了具有下述式 (B-1-BOC) 的化学结构。

[0466] δ (ppm) 7.2~8.0 (14H, Ph-H)、6.4 (1H, C-H)、1.6 (18H, C-CH₃)



[0468] 另外, 针对所得化合物 (A-1-BOC), 利用前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1 (实施例5)。

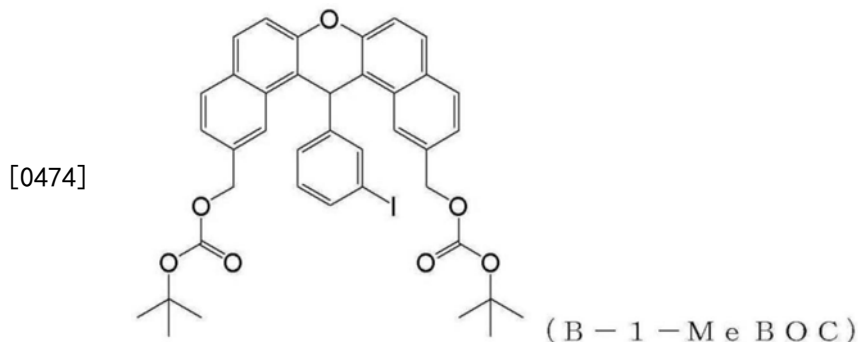
[0469] (合成实施例6) B-1-MeBOC的合成

[0470] 使用化合物 (B-1) 6.4g (12.4mmol) 代替化合物 (A-1) 6.4g (12.4mmol), 除此之外, 与合成实施例2同样地操作, 由此得到具有下述式 (B-1-MeBOC) 所示的结构的目标化合物 (B-1-MeBOC) 1.6g。

[0471] 针对所得化合物 (B-1-MeBOC), 利用前述方法测定分子量, 结果为694。

[0472] 针对所得化合物 (B-1-MeBOC), 在前述测定条件下进行NMR测定, 结果发现以下峰, 确认了具有下述式 (B-1-MeBOC) 的化学结构。

[0473] δ (ppm) 7.2~8.0 (14H, Ph-H)、6.3 (1H, C-H)、4.7~4.8 (4H, C-CH₂-C)、1.3~1.4 (18H, C-CH₃)



[0475] 另外, 针对所得化合物 (B-1-MeBOC), 利用前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1 (实施例6)。

[0476] (合成例4) R1A-1的合成

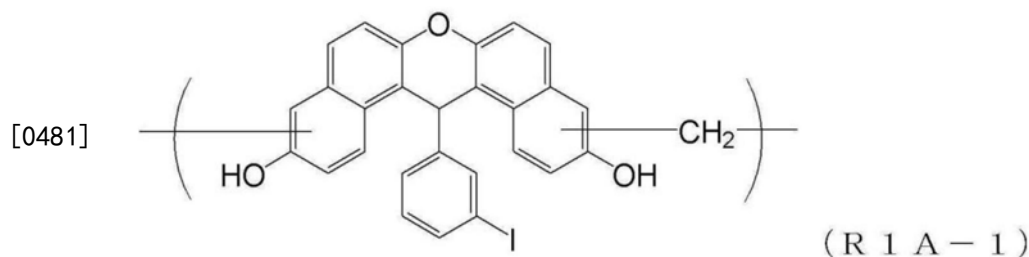
[0477] 在具备搅拌机、冷却管及滴定管的内容积100ml的容器中, 投入化合物 (A-1) 10.8g (21mmol) 和对甲醛0.7g (42mmol)、冰乙酸50ml和PGME50ml, 加入95%的硫酸8ml, 将反应液在100℃下搅拌6小时, 进行反应。接着, 浓缩反应液, 加入甲醇1000ml使反应产物析出, 冷却至室温后, 进行过滤而分离。对所得固体物质进行过滤并使其干燥后, 利用柱色谱进行分离纯化, 由此得到具有下述式 (R1A-1) 所示的结构的目标树脂 (R1A-1) 7.2g。

[0478] 针对所得树脂 (R1A-1), 利用前述方法测定聚苯乙烯换算分子量, 结果为Mn:831、Mw:1846、Mw/Mn:2.22。

[0479] 针对所得树脂 (R1A-1), 在前述测定条件下进行NMR测定, 结果发现以下峰, 确认了

具有下述式 (R1A-1) 的化学结构。

[0480] δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.0~8.5 (12H, Ph-H)、6.5 (1H, C-H)、4.1 (2H, -CH₂)



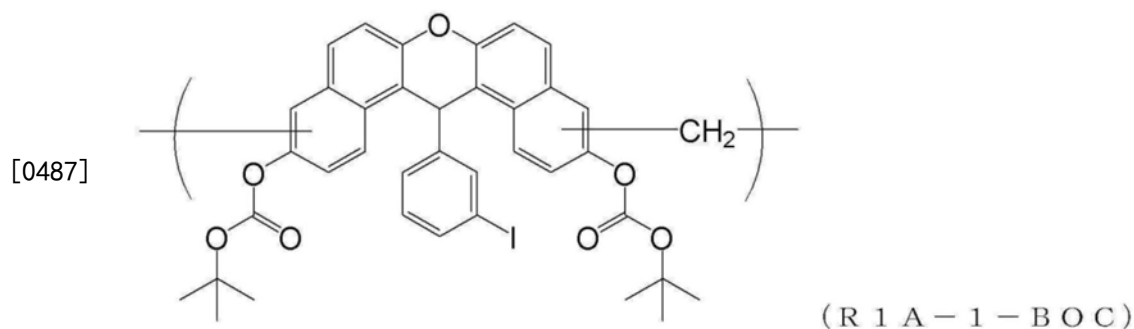
[0482] (合成实施例7) R1A-1-BOC的合成

[0483] 使用树脂 (R1A-1) 23.1g 代替化合物 (A-1) 6.5g (12.5mmol), 除此之外, 与合成实施例1同样地操作, 由此得到具有下述式 (R1A-1-BOC) 所示的结构的目标树脂 (R1A-1-BOC) 7.5g。

[0484] 针对所得树脂 (R1A-1-BOC), 利用前述方法测定聚苯乙烯换算分子量, 结果为 Mn: 1031、Mw: 2299、Mw/Mn: 2.23。

[0485] 针对所得树脂 (R1A-1-BOC), 在前述测定条件下进行 NMR 测定, 结果发现以下峰, 确认了具有下述式 (R1A-1-BOC) 的化学结构。

[0486] δ (ppm) 7.2~8.7 (14H, Ph-H)、6.8 (1H, C-H)、1.6 (18H, C-CH₃)



[0488] 另外, 针对所得树脂 (R1A-1-BOC), 利用前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1 (实施例7)。

[0489] (合成例5) R2A-1的合成

[0490] 使用4-联苯甲醛 (三菱瓦斯化学株式会社制) 7.6g (42mmol) 代替对甲醛 0.7g (42mmol), 除此之外, 与合成例4同样地操作, 由此得到具有下述式 (R2A-1) 所示的结构的目标树脂 (R2A-1) 7.6g。

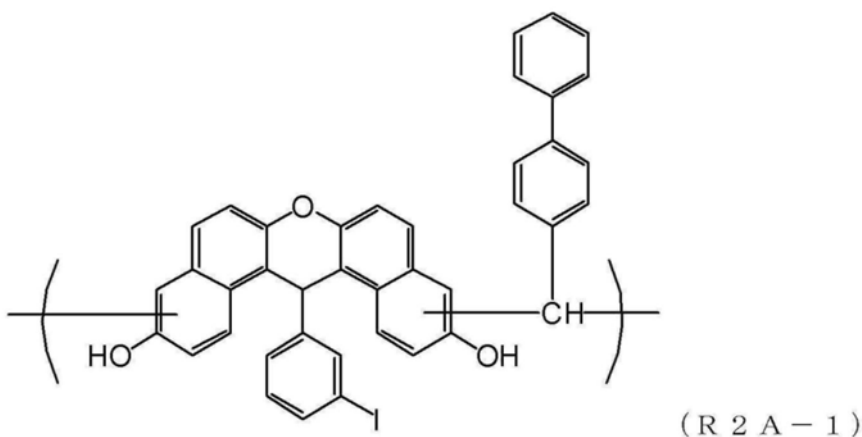
[0491] 针对所得树脂 (R2A-1), 利用前述方法测定聚苯乙烯换算分子量, 结果为 Mn: 614、Mw: 1338、Mw/Mn: 2.18。

[0492] 针对所得树脂 (R2A-1), 在前述测定条件下进行 NMR 测定, 结果发现以下峰, 确认了具有下述式 (R2A-1) 的化学结构。

[0493] δ (ppm) 9.7 (2H, O-H)、7.0~8.8 (21H, Ph-H)、6.6 (1H, C-H)、4.5 (1H, -CH)

[0494] 进而, 针对所得树脂 (R2A-1), 利用前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1。

[0495]



[0496] (合成实施例8) R2A-1-BOC的合成

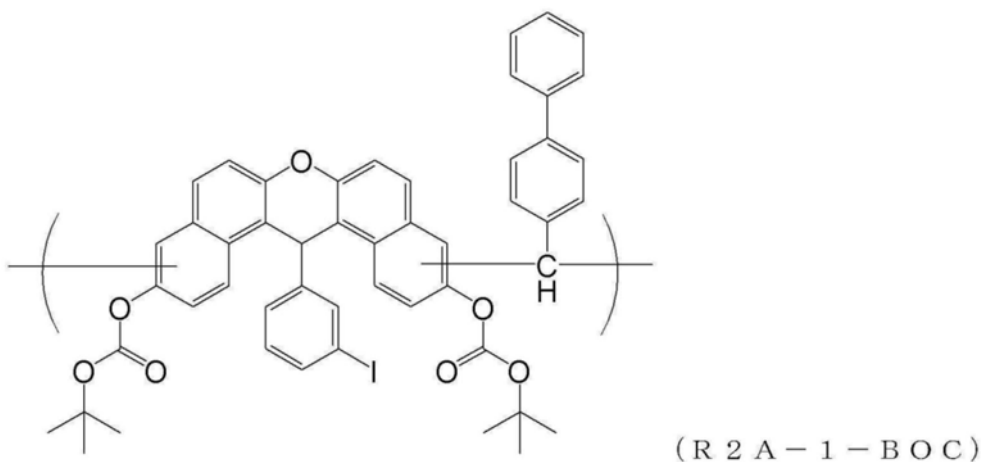
[0497] 使用树脂(R2A-1) 16.8g代替化合物(A-1) 6.5g (12.5mmol),除此之外,与合成实施例1同样地操作,由此得到具有下述式(R1A-1-BOC)所示的结构的目标树脂(R1A-1-BOC) 5.0g。

[0498] 针对所得树脂(R1A-1-BOC),利用前述方法测定聚苯乙烯换算分子量,结果为Mn: 910、Mw:2002、Mw/Mn:2.20。

[0499] 针对所得树脂(R1A-1-BOC),在前述测定条件下进行NMR测定,结果发现以下峰,确认了具有下述式(R1A-1-BOC)的化学结构。

[0500] δ (ppm) 7.2~9.0 (21H, Ph-H)、6.9 (1H, C-H)、4.6 (1H, -CH)、1.6 (18H, C-CH₃)

[0501]



[0502] 另外,针对所得树脂(R1A-1-BOC),利用前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1(实施例8)。

[0503] (比较合成例1) XBisN-1的合成

[0504] 在具备搅拌机、冷却管及滴定管的内容积100mL的容器中,将2,6-萘二醇(Sigma-Aldrich公司制试剂) 3.20g (20mmol)和4-联苯甲醛(三菱瓦斯化学株式会社制) 1.82g (10mmol)投入至30mL甲基异丁基酮中,加入95%的硫酸5mL,将内容物在30℃下搅拌6小时,进行反应而得到反应液。接着浓缩反应液,向浓缩液中加入纯水50g使反应产物析出,冷却至室温后,进行过滤而得到固体物质。

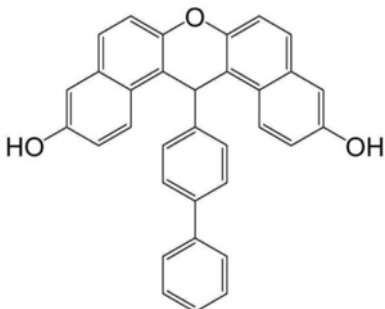
[0505] 对所得固体物质进行过滤并使其干燥后,利用柱色谱进行分离纯化,由此得到下述式(XBisN-1)所示的目标化合物(XBisN-1) 0.2g。

[0506] 针对所得化合物 (XBisN-1), 利用前述方法测定分子量, 结果为466。

[0507] 针对所得化合物 (XBisN-1), 在前述测定条件下进行NMR测定, 结果发现以下峰, 确认了具有下述式 (XBisN-1) 的化学结构。

[0508] δ (ppm) 9.3~9.4 (4H, O-H)、7.0~8.5 (19H, Ph-H)、6.8 (1H, C-H)

[0509] 需要说明的是, 所得化合物 (XBisN-1) 中, 从3位及4位的质子的信号为双峰确认了2,6-萘二酚的取代位置为1位。



[0510]

(XBisN-1)

[0511] XBisN-1-BOC的合成

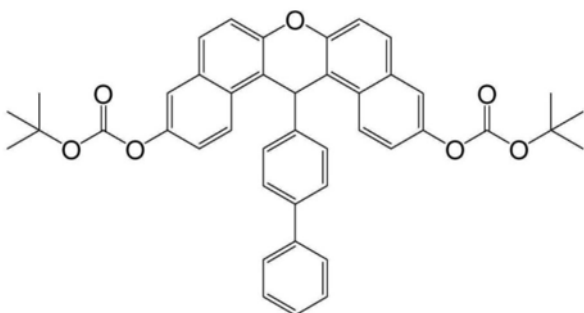
[0512] 在具备搅拌机、冷却管及滴定管的内容积200mL的容器中, 将上述所得化合物 (XBisN-1) 5.8g (12.5mmol) 和二碳酸二叔丁酯 (Aldrich公司制) 5.5g (25mmol) 投入至丙酮100mL中, 加入碳酸钾 (Aldrich公司制) 3.45g (25mmol), 将内容物在20℃下搅拌6小时, 进行反应而得到反应液。接着浓缩反应液, 向浓缩液中加入纯水100g使反应产物析出, 冷却至室温后, 进行过滤而分离固体物质。

[0513] 对所得固体物质进行过滤并使其干燥后, 利用柱色谱进行分离纯化, 由此得到下述式 (XBisN-1-BOC) 所示的目标化合物 (XBisN-1-BOC) 2g。

[0514] 针对所得化合物 (XBisN-1-BOC), 利用前述方法测定分子量, 结果为666。

[0515] 针对所得化合物 (XBisN-1-BOC), 在前述测定条件下进行NMR测定, 结果发现以下峰, 确认了具有下述式 (XBisN-1-BOC) 的化学结构。

[0516] δ (ppm) 7.2~8.7 (19H, Ph-H)、6.8 (1H, C-H)、1.6 (18H, C-CH₃)



[0517]

(XBisN-1-BOC)

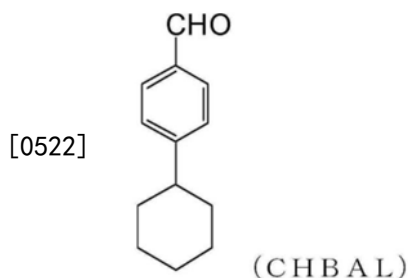
[0518] 另外, 针对所得化合物 (XBisN-1-BOC), 利用前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1 (比较例1)。

[0519] (比较合成例2) CR-1 (多酚化合物) 的合成

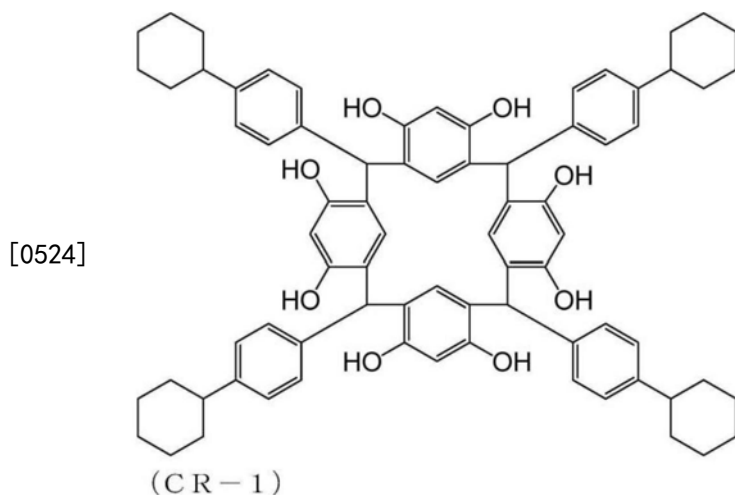
[0520] 在能够控制温度的内容积500mL的带电磁搅拌装置的高压釜 (SUS316L制) 中投入无水HF 74.3g (3.71摩尔)、BF₃·50.5g (0.744摩尔), 搅拌内容物, 在将液体温度保持在-30℃

的状态下,利用一氧化碳将压力升压至2MPa。之后,在高压釜中,在将压力保持在2MPa、液体温度保持在-30℃的状态下,供给将4-环己基苯57.0g(0.248摩尔)和正庚烷50.0g混合而得到的原料,保持1小时后,在冰中采集内容物。将采集的内容物用苯稀释后,进行中和处理而得到油层。利用气相色谱对得到的油层进行分析,求出反应成绩,结果4-环己基苯转化率为100%、4-环己基苯甲醛选择率为97.3%。

[0521] 通过简单蒸馏从所得油层分离目标成分,利用GC-MS进行分析,结果下述式(CHBAL)的4-环己基苯甲醛(CHBAL)的分子量显示为188。另外,针对所得化合物(CHBAL),在前述测定条件下进行NMR测定,确认了具有下述式(CHBAL)的化学结构。



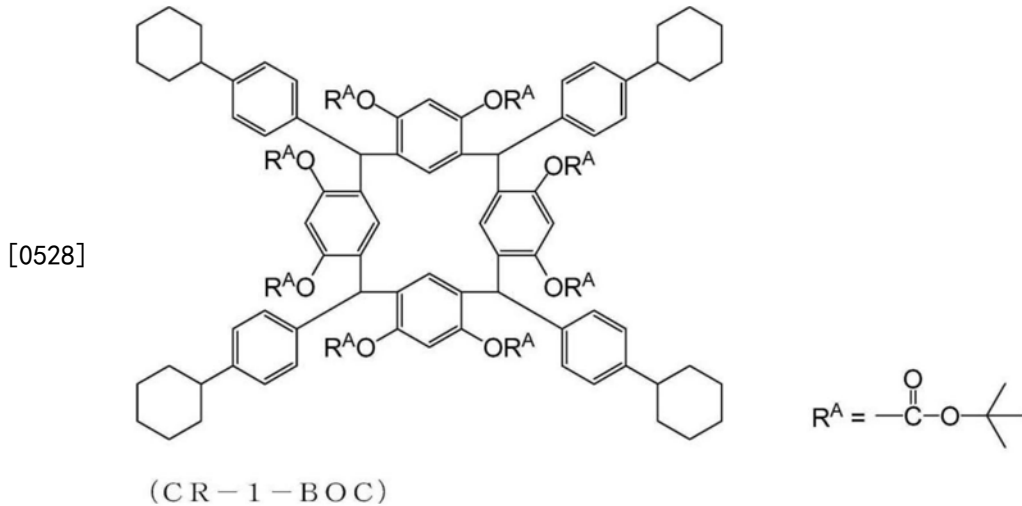
[0523] 在充分干燥且进行了氮气置换的设置有滴液漏斗、戴氏冷却管、温度计、搅拌叶片的四口烧瓶(1000mL)中,在氮气气流下,投入关东化学株式会社制间苯二酚(22g、0.2mol)、前述所得化合物(CHBAL)(46.0g、0.2mol)和脱水乙醇(200mL),制备乙醇溶液。一边搅拌该溶液一边用罩形加热器加热至85℃。接着,向前述溶液中利用滴液漏斗耗时30分钟滴加浓盐酸(35%)75mL后,接着将溶液在85℃下搅拌3小时进行反应。反应结束后,将所得反应液自然冷却,达到室温后,用冰浴冷却。将反应液静置1小时后,生成淡黄色的目标粗晶体,对其进行滤取。用甲醇500mL对粗晶体清洗2次,滤取并真空干燥,由此得到下述式(CR-1)所示的产物(CR-1)50g。



[0525] CR-1-BOC的合成

[0526] 接着,与合成实施例1同样地,使CR-1与二碳酸二叔丁酯反应,得到下述式(CR-1-BOC)所示的目标化合物(CR-1-BOC)25g。

[0527] 针对所得化合物(CR-1-BOC),在前述测定条件下进行NMR测定,确认了具有下述式(CR-1-BOC)的化学结构。



[0529] 另外,针对所得化合物(CR-1-BOC),利用前述方法评价在安全溶剂中的溶解性。将结果示于表1(比较例2)。

[0530] [实施例1~8及比较例1~2]

[0531] 抗蚀剂组合物的合成

[0532] 使用上述合成的各化合物,以表1所示的配方制备抗蚀剂组合物。需要说明的是,表1中的抗蚀剂组合物的各成分中,针对产酸剂(C)、酸扩散控制剂(E)及溶剂,使用以下物质。

[0533] 产酸剂(C)

[0534] P-1:三苯基苯磺三氟甲烷磺酸盐(绿化学株式会社)

[0535] 酸扩散控制剂(E)

[0536] Q-1:三辛胺(东京化成工业株式会社)

[0537] 溶剂

[0538] S-1:丙二醇单甲基醚(东京化成工业株式会社)

[0539] 利用前述方法,评价所得抗蚀剂组合物的保存稳定性。另外,使用均匀状态的抗蚀剂组合物评价薄膜形成。将所得结果示于表1。

[0540] [表1]

	多酚衍生物	安全溶剂			抗蚀性能评价						
		CHN	PGME	PGMEA	抗蚀剂组合物						
					合成例的化合物 [g]	产酸剂 (C) P-1 [g]	酸扩散抑制剂 (E) Q-1 [g]	溶剂 S-1 [g]	稳定性评价	薄膜形成	
[0541]	实施例1	A-1-BOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
	实施例2	A-1-MeBOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
	实施例3	A-3-BOC	A	A	B	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
	实施例4	A-3-MeBOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
	实施例5	B-1-BOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
	实施例6	B-1-MeBOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
	实施例7	R1A-1-BOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
	实施例8	R2A-1-BOC	A	A	A	1.0	0.3	0.03	50.0	○	○
	比较例1	XBisN-1-BOC	A	B	A	1.0	0.3	0.03	50.0	x	○
	比较例2	CR-1-BOC	B	B	C	1.0	0.3	0.03	50.0	x	x

[0542] 由表1可知,能够确认实施例1~8及比较例1中使用的化合物(依次为A-1-BOC、A-1-MeBOC、A-3-BOC、A-3-MeBOC、B-1-BOC、B-1-MeBOC、R1A-1-BOC、R2A-1-BOC、及XBisN-1-BOC)的溶解性良好,比较例2中使用的化合物(CR-1-BOC)的溶解性差。

[0543] 另外,确认了实施例1~8中得到的抗蚀剂组合物没有析出,保存稳定性良好(评

价:○)。另一方面,确认了比较例1及2中得到的抗蚀剂组合物有析出,保存稳定性不良(评价:×)。

[0544] 进而,确认了对于实施例1~8、比较例1中得到的抗蚀剂组合物,薄膜形成良好(评价:○)。另一方面,确认了对于比较例2中得到的抗蚀剂组合物,膜存在缺陷,薄膜形成不良(评价:×)。

[0545] 根据前述方法,使用实施例1及实施例2中得到的抗蚀剂组合物实施图案评价。通过照射50nm间隔的1:1的线和空间设定的电子射线,得到良好的抗蚀图案。

[0546] 由前述结果可知,满足本发明的特征的化合物在安全溶剂中的溶解性高,包含该化合物的抗蚀剂组合物与包含比较化合物(XBisN-1-BOC)、(CR-1-BOC)的抗蚀剂组合物相比,保存稳定性良好,并且能够赋予抗蚀图案形状。只要满足前述本发明的特征,则除了实施例中记载的化合物以外的化合物也显示同样的效果。

[0547] <实施例>减少了金属含量的上述通式(4)所示的化合物的PGMEA溶液的制造

[0548] (实施例9)

[0549] 在1000mL容量的四口烧瓶(底部排液型)中投入使A-1-BOC溶解于PGMEA而得到的溶液(2.5质量%) 150g,一边搅拌一边加热至80℃。接着,加入草酸水溶液(pH1.3) 37.5g,搅拌5分钟后,静置30分钟。由此,分离为油相与水相后,去除水相。重复1次该操作后,向所得油相中投入超纯水37.5g,搅拌5分钟后,静置30分钟,去除水相。重复3次该操作,得到减少了金属含量的A-1-BOC的PGMEA溶液。

[0550] (实施例10)

[0551] 投入PGMEA(120g)/PGME(15g)(10质量%) 150g代替实施例9中的投入PGMEA(2.5质量%) 150g,除此之外,同样地进行处理,得到A-1-BOC的PGMEA溶液。

[0552] (实施例11)

[0553] 投入柠檬酸水溶液(pH 1.8) 130g代替实施例10中的投入草酸水溶液(pH1.3) 37.5g,除此之外,同样地进行处理,得到A-1-BOC的PGMEA溶液。

[0554] (参考例1)利用离子交换树脂的减少了金属含量的化合物的制造

[0555] 用环己酮使离子交换树脂(Mitsubishi Chemical Diaion:SMT100-混合树脂) 25g溶胀后,填充到Teflon(注册商标)柱,通入1,3-二氧戊环500mL,由此进行溶剂置换。接着,通入使A-1-BOC溶解于1,3-二氧戊环而得到的溶液(1.7质量%) 500g,由此得到A-1-BOC的二氧戊环溶液。

[0556] 针对处理前的A-1-BOC的10质量%PGMEA溶液、实施例9~11及参考例1中得到的式(1)所示的化合物或式(2)的溶液,通过ICP-MS测定各种金属含量。将测定结果示于表2。

[0557] [表2]

[0558]

	金属含量(ppb)					
	Na	Mg	K	Fe	Cu	Zn
处理前A-1-BOC	37	1.3	1.4	>99	3.1	12.4
实施例9	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2
实施例10	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2
实施例11	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.2
参考例1	≤0.2	0.3	1.0	>99	1.5	0.9

[0559] 产业上的可利用性

[0560] 本发明的抗蚀剂组合物包含具有特定的结构、在安全溶剂中的溶解性高的化合物,保存稳定性良好,能够形成薄膜,并且能够赋予良好的抗蚀图案形状。因此,本发明在使用酸放大型非高分子系抗蚀材料等抗蚀剂组合物的半导体领域、显示器领域、光掩模、薄膜磁头、化合物半导体、研究开发等中是有用的。

[0561] 另外,根据本发明,可以提供在安全溶剂中的溶解性高、保存稳定性良好、且能够形成薄膜的化合物(例如多酚衍生物)。因此,本发明适合于半导体用光致抗蚀剂等感光性材料的基材、集成电路的密封材料等中使用的环氧树脂的原料、固化剂、热敏记录材料中使用的显色剂、防退色剂、以及杀菌剂、防菌防霉剂等添加剂等。

[0562] 另外,本发明可以工业上有利地制造减少了金属含量的上述通式(1)所示的化合物、上述通式(2)所示的化合物或将它们作为单体而得到的树脂。