



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107407887 B

(45) 授权公告日 2021.06.08

(21) 申请号 201680017158.7

(22) 申请日 2016.02.02

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107407887 A

(43) 申请公布日 2017.11.28

(30) 优先权数据  
2015-071831 2015.03.31 JP  
2015-133265 2015.07.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2016/052985 2016.02.02

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/157988 JA 2016.10.06

(73) 专利权人 富士胶片株式会社  
地址 日本国东京都

(72) 发明人 畠山直也 井上尚纪 丹吴直纮  
白川三千纮 后藤研由

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
代理人 薛海蛟

(51) Int.Cl.  
G03F 7/11 (2006.01)  
G08F 20/36 (2006.01)  
G08F 26/02 (2006.01)  
G08K 5/32 (2006.01)  
G08L 33/10 (2006.01)  
G08L 33/16 (2006.01)  
G08L 101/00 (2006.01)  
G03F 7/32 (2006.01)  
H01L 21/027 (2006.01)

审查员 李妍

权利要求书1页 说明书73页

(54) 发明名称

上层膜形成用组合物、图案形成方法、抗蚀剂图案及电子器件的制造方法

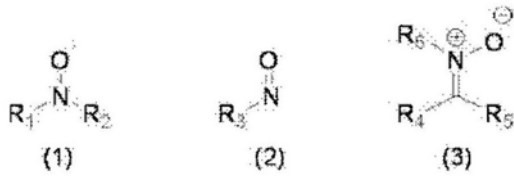
(57) 摘要

一种上层膜形成用组合物,其涂布于利用感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的抗蚀剂膜上而形成上层膜,且含有树脂X及具有自由基捕获基的化合物A。一种图案形成方法,其具备:工序a,将感光化射线性或感放射线性树脂组合物涂布于基板上,从而形成抗蚀剂膜;工序b,通过在抗蚀剂膜上涂布上述上层膜形成用组合物,在抗蚀剂膜上形成上层膜;工序c,将形成有上层膜的抗蚀剂膜进行曝光;及工序d,使用含有有机溶剂的显影液对经曝光的抗蚀剂膜进行显影来形成图案。

1. 一种半导体器件制造用的上层膜形成用组合物,其涂布于利用感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的抗蚀剂膜上而形成上层膜,

所述上层膜形成用组合物含有树脂X及具有自由基捕获基的化合物A,

所述具有自由基捕获基的化合物A是下述通式(1)~(3)中任一个所表示的化合物,



通式(1)~(3)中, $R_1 \sim R_6$ 分别独立地表示烷基、环烷基或芳基,式(1)中, $R_1$ 及 $R_2$ 可键合而形成环,式(3)中, $R_4 \sim R_6$ 中的至少两个可键合而形成环,

所述上层膜形成用组合物不含有包含至少一个选自自由醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键所组成的组群中的键或基团的化合物B2。

2. 根据权利要求1所述的上层膜形成用组合物,其中,

所述具有自由基捕获基的化合物A的分子量为100至1000。

3. 根据权利要求1或2所述的上层膜形成用组合物,其中所述树脂X包含在侧链部分至少具有3个 $\text{CH}_3$ 部分结构的重复单元。

4. 一种图案形成方法,其具备:

工序a,将感光化射线性或感放射线性树脂组合物涂布于基板上,从而形成抗蚀剂膜;

工序b,通过在所述抗蚀剂膜上涂布权利要求1~3中任一项所述的上层膜形成用组合物,在所述抗蚀剂膜上形成上层膜;

工序c,将形成有所述上层膜的所述抗蚀剂膜进行曝光;及

工序d,使用含有有机溶剂的显影液对经曝光的所述抗蚀剂膜进行显影来形成图案。

5. 一种图案化的抗蚀剂,其通过权利要求4所述的图案形成方法形成。

6. 一种电子器件的制造方法,其包含权利要求4所述的图案形成方法。

## 上层膜形成用组合物、图案形成方法、抗蚀剂图案及电子器件的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种上层膜形成用组合物、使用了上述上层膜形成用组合物的图案形成方法、通过上述图案形成方法形成的抗蚀剂图案及包含上述图案形成方法的电子器件的制造方法。

### 背景技术

[0002] 以往,在IC等半导体器件的制造工序中,通过使用了各种抗蚀剂组合物的光刻法进行微细加工。例如,专利文献1中记载有“一种形成电子器件的方法,其包含:(a)提供包含进行图案形成的1个以上的层的半导体基体;(b)在所述进行图案形成的1个以上的层上形成光致抗蚀剂层;(c)在所述光致抗蚀剂层上涂布光致抗蚀剂上涂组合物,所述上涂组合物包含碱性淬灭剂(quencher)、聚合物及有机溶剂;(d)将所述层曝光于光化射线;及(e)以有机溶剂显影剂对所述经曝光的膜进行显影”。

[0003] 以往技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2013-061647号公报

### 发明内容

[0006] 发明要解决的技术课题

[0007] 本发明人等使用专利文献1中记载的含有“碱性猝灭剂”的组合物在抗蚀剂膜上形成上层膜(顶涂层),进行曝光以及显影来形成抗蚀剂图案。其结果,得知有时曝光宽容度(EL:Exposure Latitude)、景深(DOF:Depth Of Focus)以及灵敏度不够充分。

[0008] 本发明鉴于以上问题点而完成,其目的在于提供一种能够获得良好的EL、DOF以及灵敏度的上层膜形成用组合物、使用了上述上层膜形成用组合物的图案形成方法、通过上述图案形成方法形成的抗蚀剂图案及包含上述图案形成方法的电子器件的制造方法。

[0009] 用于解决技术课题的手段

[0010] 本发明人等发现通过采用以下结构,可实现上述目的。即,本发明提供以下[1]~[8]。

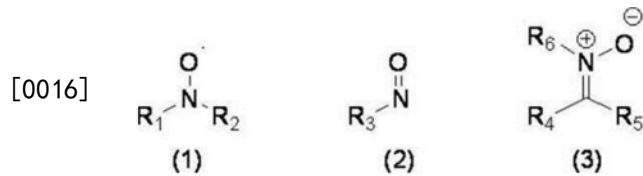
[0011] [1]一种上层膜形成用组合物,其涂布于利用感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的抗蚀剂膜上而形成上层膜,所述上层膜形成用组合物含有树脂X及具有自由基捕获基的化合物A。

[0012] [2]根据上述[1]所述的上层膜形成用组合物,其中,上述具有自由基捕获基的化合物A是具有选自包括受阻酚基、对苯二酚基、N-氧基自由基、亚硝基及硝酮基的组中的至少1种基团的化合物。

[0013] [3]根据上述[1]或[2]所述的上层膜形成用组合物,其中,上述具有自由基捕获基的化合物A是具有氮氧键的化合物。

[0014] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的上层膜形成用组合物,其中,上述具有自由基捕获基的化合物A是下述通式(1)~(3)中任一个所表示的化合物。

[0015] [化学式1]



[0017] 通式(1)~(3)中, $R_1 \sim R_6$ 分别独立地表示烷基、环烷基或芳基。式(1)中, $R_1$ 及 $R_2$ 可键合而形成环,式(3)中, $R_4 \sim R_6$ 中的至少两个可键合而形成环。

[0018] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的上层膜形成用组合物,其中,上述树脂X包含在侧链部分至少具有3个 $\text{CH}_3$ 部分结构的重复单元。

[0019] [6]一种图案形成方法,其具备:工序a,将感光化射线性或感放射线性树脂组合物涂布于基板上,从而形成抗蚀剂膜;工序b,通过在上述抗蚀剂膜上涂布上述[1]~[5]中任一项所述的上层膜形成用组合物,在上述抗蚀剂膜上形成上层膜;工序c,将形成有上述上层膜的上述抗蚀剂膜进行曝光;及工序d,使用含有有机溶剂的显影液对上述经曝光的上述抗蚀剂膜进行显影来形成图案。

[0020] [7]一种抗蚀剂图案,其通过上述[6]所述的图案形成方法形成。

[0021] [8]一种电子器件的制造方法,其包含上述[6]所述的图案形成方法。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,能够提供可获得良好的EL、DOF以及灵敏度的上层膜形成用组合物、使用了上述上层膜形成用组合物的图案形成方法、通过上述图案形成方法形成的抗蚀剂图案及包含上述图案形成方法的电子器件的制造方法。

## 具体实施方式

[0024] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0025] 另外,本说明书中的基团(原子团)的表述中,未记载经取代以及未经取代的表述不仅包含不具有取代基的基团(原子团),而且也包含具有取代基的基团(原子团)。例如,所谓“烷基”,不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),而且也包含具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0026] 本说明书中的所谓“光化射线”或“放射线”,是指例如水银灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束等。并且,本发明中所谓光,是指光化射线或放射线。并且,本说明书中的所谓“曝光”,只要未特别说明,则不仅包含利用水银灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、X射线、EUV光等的曝光,而且利用电子束、离子束等粒子束的描画也包含于曝光中。

[0027] 本发明的上层膜形成用组合物(以下,也称为“顶涂层组合物”)是,涂布于利用感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的抗蚀剂膜上而形成上层膜的上层膜形成用组合物,且含有树脂X及具有自由基捕获基的化合物A。

[0028] 通过使用这种本发明的顶涂层组合物,能够获得良好的曝光宽容度(EL)、景深(DOF)以及灵敏度。其理由推测如下。

[0029] 首先,在抗蚀剂膜的非曝光部溶解于含有有机溶剂的显影液(以下,也称为“有机类显影液”)的所谓的负型的图案形成方法中,将作为抗蚀剂图案残留的部分作为曝光部。此时,曝光从抗蚀剂膜的与基板侧相反的一侧开始进行,因此,与抗蚀剂膜的基板侧部分及中央部分相比,在抗蚀剂膜的与基板侧相反的一侧的表面附近曝光量容易相对变多,这样一来,在抗蚀剂膜的表面附近会产生过剩的酸,并且酸还扩散到周围的非曝光部,其结果,在显影后的抗蚀剂图案中,有时截面成为所谓的T-top形状,而非矩形形状。

[0030] 但是,通过使用本发明的顶涂层组合物在抗蚀剂膜上形成上层膜(以下,也称为“顶涂层”),顶涂层中的具有自由基捕获基的化合物A移动至抗蚀剂膜的表面附近。由此,抑制酸在抗蚀剂膜的表面附近的产生和/或扩散,其结果,在显影后的抗蚀剂图案中,可抑制截面成为T-top形状。以此获得良好的EL。

[0031] 并且,抗蚀剂膜中有时作为猝灭剂含有碱性化合物,此时,抗蚀剂膜的与非曝光部的边界附近成为酸难以扩散的状态。认为,这是由于抗蚀剂膜的非曝光部中存在猝灭剂,因此在抗蚀剂膜的曝光部产生的酸处于难以向非曝光部移动的状态。

[0032] 但是,使用本发明的顶涂层组合物在抗蚀剂膜上形成顶涂层时,抗蚀剂膜的非曝光部中的猝灭剂被顶涂层中的具有自由基捕获基的化合物A所吸引,从而存在量减少。其结果,在抗蚀剂膜的曝光部与非曝光部的边界附近也变成酸容易扩散的状态。以此获得良好的DOF。

[0033] 并且,使用专利文献1中记载的含有“碱性猝灭剂”的组合物在抗蚀剂膜上形成顶涂层时,“碱性猝灭剂”有可能从顶涂层过剩移动到抗蚀剂膜中,从而过度阻碍抗蚀剂膜的曝光部中的扩散。

[0034] 但是,使用本发明的顶涂层组合物来形成顶涂层时,此时也同样认为具有自由基捕获基的化合物A移动到抗蚀剂膜中,但是该移动是仅移动到抗蚀剂膜的表面附近,其结果,过度阻碍抗蚀剂膜的曝光部中的扩散得到抑制。以此获得良好的灵敏度。

[0035] 以下,首先对本发明的图案形成方法进行说明,之后对用于本发明的图案形成方法的感光化射线性或感放射线性树脂组合物(以下,方便起见也称为“本发明的抗蚀剂组合物”)进行说明,接着对本发明的上层膜形成用组合物(本发明的顶涂层组合物)进行说明。

[0036] [图案形成方法]

[0037] 本发明的图案形成方法具备:工序a,将感光化射线性或感放射线性树脂组合物涂布于基板上,从而形成抗蚀剂膜;工序b,通过在上述抗蚀剂膜上涂布后述的本发明的上层膜形成用组合物,在上述抗蚀剂膜上形成上层膜;工序c,将形成有上述上层膜的上述抗蚀剂膜进行曝光;及工序d,使用含有有机溶剂的显影液对上述经曝光的上述抗蚀剂膜进行显影来形成图案。

[0038] <工序a>

[0039] 工序a中,将本发明的抗蚀剂组合物涂布于基板上形成抗蚀剂膜(感光化射线性或感放射线性膜)。作为涂布方法,并无特别限定,能够利用以往公知的旋涂法、喷雾法、辊涂法、浸渍法等,优选为旋涂法。

[0040] 在涂布本发明的抗蚀剂组合物之后,可以根据需要对基板进行加热(预烘)。由此,能够均匀地形成已去除不溶性残留溶剂的膜。预烘温度并无特别限定,但优选50℃~160℃,更优选60℃~140℃。

[0041] 形成抗蚀剂膜的基板并无特别限定,能够使用硅、SiO<sub>2</sub>、SiN等无机基板、SOG等涂布类无机基板等、IC等半导体制造工序、液晶、热能头等电路基板制造工序以及在其他感光蚀刻加工的光刻工序中通常使用的基板。

[0042] 在形成抗蚀剂膜之前,可以将防反射膜预先涂设在基板上。

[0043] 作为防反射膜,能够使用钛、二氧化钛、氮化钛、氧化铬、碳、非晶硅等无机膜型和包括吸光剂及聚合物材料的有机膜型中的任一个。并且,作为有机防反射膜,还能够使用 BREWER SCIENCE, INC. 制 DUV-30 系列或 DUV-40 系列、Shipley Japan, Ltd. 制 AR-2、AR-3、AR-5、NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES. LTD. 制 ARC29A 等 ARC 系列等市售的有机防反射膜。

[0044] <工序b>

[0045] 工序b中,在工序a中所形成的抗蚀剂膜上涂布后述的本发明的顶涂层组合物,然后根据需要进行加热(预烘(PB;Prebake)),由此在抗蚀剂膜上形成上层膜(以下,也称为“顶涂层”)。

[0046] 从本发明的效果更优异的理由考虑,工序b中的预烘烤的温度(以下,也称为“PB温度”)例如为80℃以上,优选为100℃以上,更优选为105℃以上,进一步优选为110℃以上。

[0047] PB温度的上限值并无特别限定,例如可列举200℃以下,优选170℃以下,更优选160℃以下,进一步优选150℃以下。

[0048] 当将后述的工序c的曝光设为液浸曝光时,顶涂层配置于抗蚀剂膜与液浸液之间,并作为不使抗蚀剂膜直接与液浸液接触的层而发挥功能。在这种情况下,顶涂层(顶涂层组合物)所具有的优选特性为对抗蚀剂膜的涂布适性、放射线,尤其针对193nm的透明性、针对液浸液(优选水)的难溶性。并且,顶涂层优选不与抗蚀剂膜混合,而且能够均匀地涂布于抗蚀剂膜的表面。

[0049] 另外,为了将顶涂层组合物均匀地涂布于抗蚀剂膜的表面且不溶解抗蚀剂膜,顶涂层组合物优选含有不溶解抗蚀剂膜的溶剂。作为不溶解抗蚀剂膜的溶剂,更优选使用与后述的有机类显影液不同的成分的溶剂。顶涂层组合物的涂布方法并无特别限定,能够利用以往公知的旋涂法、喷雾法、辊涂法、浸渍法等。

[0050] 从针对193nm的透明性这样的观点考虑,顶涂层组合物优选为含有实质上不含芳香族的树脂,具体而言,例如可以列举后述的具有氟原子及硅原子中的至少任一种的树脂、以及具有在侧链部分具有CH<sub>3</sub>部分结构的重复单元的树脂,但只要溶解于不会溶解抗蚀剂膜的溶剂中,则并无特别限定。

[0051] 顶涂层的膜厚并无特别限制,从针对曝光光源的透明性的观点考虑,通常以5nm~300nm,优选以10nm~300nm,更优选以20nm~200nm,进一步优选以30nm~100nm的厚度形成。

[0052] 在形成顶涂层之后,根据需要对基板进行加热。

[0053] 从分辨性的观点考虑,顶涂层的折射率优选接近抗蚀剂膜的折射率。

[0054] 顶涂层优选不溶于液浸液,更优选不溶于水。

[0055] 从液浸液追随性等的观点考虑,通过本发明的顶涂层组合物形成的膜(顶涂层)的表面(顶涂层中与抗蚀剂膜侧相反一侧的面)中的水的后退接触角优选70°以上,更优选80°以上,进一步优选80~100°。

[0056] 另外,顶涂层的表面中的水的前进接触角并无特别限定,但优选90~120°,更优选

90~110°。

[0057] 本发明中,顶涂层的表面中的水的后退接触角及前进接触角,如下进行测定。

[0058] 通过旋涂仪将顶涂层组合物涂布于硅晶圆上,在100℃下干燥60秒而形成膜(膜厚120nm),利用动态接触角测量仪(例如,Kyowa Interface Science Co.,LTD.制造),通过扩张收缩法来测定水滴的前进接触角及后退接触角。

[0059] 即,在膜(顶涂层)的表面上滴加液滴(初始液滴尺寸35μL)之后,以6μL/秒的速度吐出或抽吸引5秒,求出吐出过程中动态接触角稳定时的前进接触角及抽吸引过程中动态接触角稳定时的后退接触角。测定环境为,23±3℃、相对湿度45±5%。

[0060] 液浸曝光中,液浸液需要追随曝光头在晶圆上以高速扫描而形成曝光图案的动作而在晶圆上移动,因此动态状态下的液浸液相对于抗蚀剂膜的接触角变得重要,且为了得到更加良好的抗蚀性能,优选具有上述范围的后退接触角。

[0061] 剥离顶涂层时,可以使用后述的有机类显影液,也可以单独使用剥离剂。作为剥离剂,优选对抗蚀剂膜的浸透较小的溶剂。从能够同时进行顶涂层的剥离和抗蚀剂膜的显影的方面考虑,顶涂层优选能够通过有机类显影液剥离。作为使用于剥离的有机类显影液,只要能够溶解去除抗蚀剂膜的低曝光部,则并无特别限制,能够从后述的包含酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂、醚类溶剂等极性溶剂及烃类溶剂的显影液中选择,优选包含酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、醚类溶剂的显影液,更优选包含酯类溶剂的显影液,进一步优选包含乙酸丁酯的显影液。可同时进行顶涂层的剥离与抗蚀剂膜的显影,优选通过有机类显影液同时进行顶涂层的剥离与抗蚀剂膜的显影。

[0062] 从以有机类显影液进行剥离的观点考虑,顶涂层相对于有机类显影液的溶解速度优选1~300nm/sec,更优选10~100nm/sec。

[0063] 在此,顶涂层相对于有机类显影液的溶解速度是指,在形成顶涂层之后暴露在显影液时的膜厚减少速度,本发明中为浸渍在23℃的乙酸丁酯溶液时的速度。

[0064] 通过将顶涂层相对于有机类显影液的溶解速度设为1nm/sec以上,优选10nm/sec以上,具有减少对抗蚀剂膜进行显影之后产生显影缺陷的效果。并且,通过设为300nm/sec以下,优选100nm/sec,具有有可能因液浸曝光时的曝光不均减少的影响,而对抗蚀剂膜进行显影之后的图案的线边缘粗糙度变得更加良好的效果。

[0065] 顶涂层可以利用其它公知的显影液、例如,碱性水溶液等去除。作为能够使用的碱性水溶液,具体而言,可列举四甲基氢氧化铵的水溶液。

[0066] 工序a与工序b之间,也可具有在抗蚀剂膜上涂布预湿溶剂的工序。由此,顶涂层组合物的涂布性变得良好,能够实现省液化。

[0067] 预湿溶剂只要相对于抗蚀剂膜的溶解性较小,则无特别限定,例如能够使用顶涂层用预湿溶剂,该项涂层用预湿溶剂含有选自包括醇类溶剂、氟类溶剂、醚类溶剂、烃类溶剂及酯类溶剂的组中的至少1种。

[0068] 从涂布性观点考虑,作为醇类溶剂,优选为一元醇,进一步优选为碳原子数4~8的一元醇。

[0069] 作为碳原子数4~8的一元醇,能够使用直链状、支链状、环状的醇,但优选为直链状或支链状的醇。作为这种醇类溶剂,例如能够使用1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己

醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇等醇；乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇等乙二醇；乙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚、二乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、甲氧基甲基丁醇等乙二醇醚；等，其中，优选为醇、乙二醇醚，更优选为1-丁醇、1-己醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、丙二醇单甲基醚。

[0070] 作为醚类溶剂，可列举：二丙醚、二异丙醚、丁基甲基醚、丁基乙基醚、丁基丙基醚、二丁醚、二异丁醚、叔丁基甲基醚、叔丁基乙基醚、叔丁基丙基醚、二-叔丁基醚、二戊基醚、二异戊醚、环戊基甲基醚、环己基甲基醚、环戊基乙基醚、环己基乙基醚、环戊基丙基醚、环戊基-2-丙基醚、环己基丙基醚、环己基-2-丙基醚、环戊基丁基醚、环戊基-叔丁基醚、环己基丁基醚、环己基-叔丁基醚等。

[0071] 作为氟类溶剂，例如可列举2,2,3,3,4,4-六氟-1-丁醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-己醇、2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1,8-辛二醇、2-氟苯甲醚、2,3-二氟苯甲醚、全氟己烷、全氟庚烷、全氟-2-戊酮、全氟-2-丁基四氢呋喃、全氟四氢呋喃、全氟三丁胺、全氟四戊胺等，其中，能够优选地使用氟化醇或氟化烃类溶剂。

[0072] 作为烃类溶剂，例如可列举甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香烃类溶剂；正庚烷、正壬烷、正辛烷、正癸烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、3,3-二甲基己烷、2,3,4-三甲基戊烷等脂肪烃类溶剂；等。

[0073] 作为酯类溶剂，例如可列举乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯（乙酸正丁酯）、乙酸戊酯、乙酸己酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯（丙酸正丁酯）、丁酸丁酯（butyl butyrate）、丁酸异丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、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、2-羟基异丁酸甲酯、异丁酸异丁酯、丙酸丁酯等。

[0074] 这些溶剂可单独使用1种，也可混合2种以上来使用。

[0075] 并且，通过混合上述以外的溶剂，能够适当调整相对于抗蚀剂膜的溶解性、顶涂层组合物中的树脂的溶解性、从抗蚀剂膜的洗脱特性等。

[0076] <工序c>

[0077] 工序c中的曝光能够通过通常已知的方法进行，例如，对形成有顶涂层的抗蚀剂膜，透过规定的掩模照射光化射线或放射线。此时，优选经由液浸液照射光化射线或放射线，但并不限于此。曝光量能够适当设定，通常为 $1\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0078] 本发明中的曝光装置中所使用的光源的波长并无特别限定，优选使用250nm以下的波长的光，作为其例，可列举KrF准分子激光(248nm)、ArF准分子激光(193nm)、 $\text{F}_2$ 准分子激光(157nm)、EUV光(13.5nm)、电子束等。在这些中，也优选使用ArF准分子激光(193nm)。

[0079] 当进行液浸曝光时，可以在曝光之前和/或曝光之后，且在进行后述的加热之前，以水系的化学溶液对膜表面进行清洗。

[0080] 液浸液优选对曝光波长呈透明，且折射率的温度系数尽可能较小的液体，以使将投影于膜上的光学像的变形抑制为最小限，尤其当曝光光源为ArF准分子激光(波长：193nm)时，除了上述观点，还从易获取性、易操作性的方面考虑，优选使用水。

[0081] 当使用水时，可以以微小比例添加减少水的表面张力，并且增大表面活性力的添



加剂(液体)。该添加剂优选不溶解基板上的抗蚀剂膜,且能够无视对透镜元件的下表面的光学涂层的影响。作为所使用的水,优选蒸馏水。而且,可以使用通过离子交换过滤器等进行了过滤的纯水。由此,能够抑制因杂质的混入引起的投影于抗蚀剂膜上的光学像的变形。

[0082] 并且,从还能够提高折射率的方面考虑,也能够使用折射率1.5以上的介质。该介质可以是水溶液也可以是有机溶剂。

[0083] 本发明的图案形成方法中,可以具有多次工序c(曝光工序)。这种情况下的多次曝光可以使用相同的光源,也可以使用不同的光源,但在第一次曝光时,优选使用ArF准分子激光(波长;193nm)。

[0084] 曝光之后,优选进行加热(烘烤、以下也称为“PEB”:Post Exposure Bake。),并进行显影(优选还进行冲洗)。由此,能够得到良好图案。关于PEB温度,只要可得到良好的抗蚀剂图案,则并无特别限定,通常为40℃~160℃,优选60℃~130℃,更优选70℃~110℃。PEB可以进行一次也可以进行多次。一次PEB的时间例如为30秒~120秒。

[0085] <工序d>

[0086] 本发明的图案形成方法具有显影工序。作为显影液并无特别限定,例如可以举出包含碱性显影液及有机溶剂的显影液。

[0087] 碱性显影液优选使用含有碱的碱性水溶液。碱性水溶液的种类并无特别限制,例如可以举出含有以四甲基氢氧化铵为代表的季铵盐、无机碱、伯胺、仲胺、叔胺、醇胺、环状胺等的碱性水溶液等。其中,优选以四甲基氢氧化铵(TMAH)为代表的季铵盐的水溶液。

[0088] 以能够同时进行顶涂层的剥离及显影的观点来看,优选使用含有有机溶剂的显影液进行显影。

[0089] 在工序d中,通过使用含有有机溶剂的显影液进行显影,从而形成负型抗蚀剂图案。工序d优选为同时去除抗蚀剂膜的可溶部分的工序。

[0090] 作为工序d中所使用的含有有机溶剂的显影液,可列举含有酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂、醚类溶剂等极性溶剂及烃类溶剂的显影液。

[0091] 作为酮类溶剂,例如可列举1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酰丙酮、丙酮基丙酮、紫罗兰酮(ionone)、二丙酮醇(diacetonyl alcohol)、乙酰基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、异佛尔酮、碳酸丙烯酯等。

[0092] 作为酯类溶剂,例如,可列举乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯(乙酸正丁酯)、乙酸戊酯、乙酸己酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯(丙酸正丁酯)、丁酸丁酯(butyl butyrate)、丁酸异丁酯、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、2-羟基异丁酸甲酯、异丁酸异丁酯、丙酸丁酯等。

[0093] 作为醇类溶剂,例如,能够列举甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇等醇;乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇等二醇类溶剂;乙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚、二乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、甲氧基甲基丁醇等乙二醇醚类溶剂等。

[0094] 作为醚类溶剂,除了上述乙二醇醚类溶剂以外,例如还可列举二恶烷、四氢呋喃

等。并且,也能够优选地使用作为上述预湿溶剂所记载的醚类溶剂。

[0095] 作为酰胺类溶剂,例如,能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等。

[0096] 作为烃类溶剂,例如,可列举甲苯、二甲苯等芳香烃类溶剂;戊烷、己烷、辛烷、癸烷等脂肪烃类溶剂等。

[0097] 上述溶剂可以混合多种来使用,也可以与上述以外的溶剂或水混合来使用。但是,为了充分发挥本发明的效果,优选显影液整体的含水率小于10质量%,更优选实质上不含水分。

[0098] 即,相对于显影液的总量,有机溶剂对有机类显影液的含量优选为90质量%以上且100质量%以下,更优选95质量%以上且100质量%以下。

[0099] 这些中,作为有机类显影液,优选含有选自包括酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂及醚类溶剂的组中的至少1种有机溶剂的显影液,更优选包含酮类溶剂或酯类溶剂的显影液,进一步优选包含乙酸丁酯、丙酸丁酯或2-庚酮的显影液。

[0100] 有机类显影液的蒸气压在20℃下优选5kPa以下,更优选3kPa以下,进一步优选2kPa以下。通过将有机类显影液的蒸气压设为5kPa以下,显影液在基板上或显影杯内的蒸发得到抑制,晶圆表面内的温度均匀性得到提高,作为结果,晶圆表面内的尺寸均匀性得到改善。

[0101] 作为具有5kPa以下(2kPa以下)的蒸气压的具体例,可列举日本特开2014-71304号公报的<0165>段中所记载的溶剂。

[0102] 根据需要能够向有机类显影液添加适当量的表面活性剂。

[0103] 作为表面活性剂,并无特别限定,例如,能够使用离子性或非离子性氟类和/或硅类表面活性剂等。作为这些氟类和/或硅类表面活性剂,例如能够列举日本特开昭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、美国专利第5360692号说明书、美国专利第5529881号说明书、美国专利第5296330号说明书、美国专利第5436098号说明书、美国专利第5576143号说明书、美国专利第5294511号说明书、美国专利第5824451号说明书中所记载的表面活性剂,优选非离子性表面活性剂。作为非离子性表面活性剂,并无特别限定,更优选使用氟类表面活性剂或硅类表面活性剂。

[0104] 相对于显影液的总量,表面活性剂的使用量通常为0.001~5质量%,优选0.005~2质量%,更优选0.01~0.5质量%。

[0105] 有机类显影液可以含有碱性化合物。作为本发明中所使用的有机类显影液可包含的碱性化合物的具体例及优选例,与作为感光化射线性或感放射线性树脂组合物可包含的碱性化合物而后述的例相同。

[0106] 作为显影方法,例如,可列举在装满显影液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(浸渍法)、通过表面张力在基板表面堆积显影液而静止一定时间来进行显影的方法(旋覆浸没法)、对基板表面以雾状喷射显影液的方法(喷雾法)、在以定速旋转的基板上以定速对显影液吐出喷嘴进行扫描的同时持续吐出显影液的方法(动态分配法)等。

[0107] 并且,可在使用含有有机溶剂的显影液进行显影的工序之后,具有置换为其他溶剂的同时停止显影的工序。

[0108] 可在使用含有有机溶剂的显影液进行显影的工序之后,包含使用冲洗液进行清洗的工序。

[0109] 作为冲洗液,只要不溶解抗蚀剂图案,则并无特别限制,能够使用含有通常的有机溶剂的溶液。作为上述冲洗液,优选使用例如作为在有机类显影液中包含的有机溶剂而在前面叙述的含有选自包括烃类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂及醚类溶剂的组中的至少1种有机溶剂的冲洗液。更优选进行如下工序,即使用含有选自包括烃类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂的组中的至少1种有机溶剂的冲洗液进行清洗的工序。进一步优选进行如下工序,即使用含有烃类溶剂、醇类溶剂或酯类溶剂的冲洗液进行清洗的工序。尤其优选进行使用含有一元醇的冲洗液进行清洗的工序。并且,癸烷、十一烷等烃类溶剂也同样优选。

[0110] 在此,作为在冲洗工序中所使用的一元醇,例如,可列举直链状、支链状、环状一元醇,具体而言,能够使用1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-甲基-2-戊醇、4-甲基-2-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、4-甲基-2-己醇、5-甲基-2-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、4-甲基-2-庚醇、5-甲基-2-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、4-辛醇、4-甲基-2-辛醇、5-甲基-2-辛醇、6-甲基-2-辛醇、2-壬醇、4-甲基-2-壬醇、5-甲基-2-壬醇、6-甲基-2-壬醇、7-甲基-2-壬醇、2-癸醇等,优选1-己醇、2-己醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇、4-甲基-2-庚醇。

[0111] 并且,作为在冲洗工序中所使用的烃类溶剂,例如,可列举甲苯、二甲苯等芳香烃类溶剂;戊烷、己烷、辛烷、癸烷(正癸烷)、十一烷等脂肪烃类溶剂等。

[0112] 当作为冲洗液使用酯类溶剂时,除了酯类溶剂(1种或2种以上)以外,还可以使用乙二醇醚类溶剂。作为这种情况下的具体例,可列举将酯类溶剂(优选为乙酸丁酯)用作主成分,且将乙二醇醚类溶剂(优选为丙二醇单甲基醚(PGME))用作副成分。由此,残渣缺陷得到抑制。

[0113] 上述各成分可以混合多种来使用,也可以与上述以外的有机溶剂混合来使用。

[0114] 冲洗液中的含水率优选10质量%以下,更优选5质量%以下,尤其优选3质量%以下。通过将含水率设为10质量%以下,能够得到良好的显影特性。

[0115] 冲洗液的蒸气压在20℃下优选0.05~5kPa,更优选0.1~5kPa,进一步优选0.12~3kPa。通过将冲洗液的蒸气压设为0.05~5kPa,晶圆表面内的温度均匀性得到提高,而且因冲洗液的浸透引起的膨润得到抑制,从而晶圆表面内的尺寸均匀性得到改善。

[0116] 冲洗液中也能够添加适当量的表面活性剂来使用。

[0117] 冲洗工序中,使用含有上述有机溶剂的冲洗液对进行了使用含有有机溶剂的显影液的显影的晶圆进行清洗处理。清洗处理的方法并无特别限定,例如,能够应用在以定速旋转的基板上连续吐出冲洗液的方法(旋转涂布法)、在装满冲洗液的槽中将基板浸渍一定时间的方法(浸渍法)、对基板表面以雾状喷射冲洗液的方法(喷雾法)等,其中,优选以旋转涂布方法进行清洗处理,在清洗之后使基板以2000rpm~4000rpm的转速旋转,从而从基板上去除冲洗液。并且,还优选在冲洗工序之后包含加热工序(Post Bake)。通过烘烤去除残留在图案之间及图案内部的显影液及冲洗液。冲洗工序之后的加热工序通常在40~160℃,优

选70~95℃下,通常进行10秒钟~3分钟,优选进行30秒~90秒钟。

[0118] 并且,本发明的图案形成方法可以在使用了有机类显影液的显影之后,使用碱性显影液进行显影。通过使用了有机类溶剂的显影去除曝光强度较弱的部分,但通过进行使用了碱性显影液的显影进一步还去除了曝光强度较强的部分。如此,通过进行多次显影的多重显影工艺,能够仅不溶解中间曝光强度的区域而进行图案形成,因此能够形成比通常更微细的图案(与日本特开2008-292975号公报的<0077>段相同的机理)。

[0119] 作为碱性显影液,例如,能够使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱类;乙胺、正丙胺等伯胺类;二乙胺、二正丁胺等仲胺类;三乙胺、甲基二乙胺等叔胺类;二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺类;四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵等季铵盐;吡咯、哌啶等环状胺类等的碱性水溶液。这些中,优选使用四乙基氢氧化铵的水溶液。

[0120] 而且,也能够向上述碱性显影液添加适当量的醇类、表面活性剂来使用。

[0121] 碱性显影液的碱浓度通常为0.01~20质量%。

[0122] 碱性显影液的pH通常为10.0~15.0。

[0123] 使用碱性显影液进行显影的时间通常为10~300秒。

[0124] 碱性显影液的碱浓度(及pH)及显影时间能够根据所形成的图案适当调整。

[0125] 可以在使用了碱性显影液的显影之后使用冲洗液进行清洗,作为该冲洗液,使用纯水,也能够添加适当量的表面活性剂来使用。

[0126] 并且,在显影处理或冲洗处理之后,能够进行通过超临界流体去除粘附在图案上的显影液或冲洗液的处理。

[0127] 而且,在基于冲洗处理或超临界流体的处理之后,为了去除残留在图案中的水分而能够进行加热处理。

[0128] 在本发明的抗蚀剂组合物及本发明的图案形成方法中使用的各种材料(例如,抗蚀剂溶剂、显影液、冲洗液、防反射膜形成用组合物、顶涂层形成用组合物等)优选不含金属或过氧化物等杂质。作为这些材料所含的杂质的含量,优选1ppm以下,更优选10ppb以下,进一步优选100ppt以下,尤其优选10ppt以下,最优选实质上不含的情况(为测定装置的检测极限以下的情况)。

[0129] 作为从各种材料去除金属等杂质的方法,例如能够举出使用过滤器的过滤。作为过滤器孔径,优选孔径为10nm以下,更优选5nm以下,进一步优选3nm以下。作为过滤器的材质,优选聚四氟乙烯制、聚乙烯制、尼龙制的过滤器。过滤器可以是组合这些材质与离子交换介质而成的复合材料。过滤器也可使用预先用有机溶剂进行清洗的过滤器。在过滤器过滤工序中,可串联或并联连接多种过滤器来使用。使用多种过滤器时,可组合使用孔径和/或材质不同的过滤器。并且,可将各种材料过滤多次,过滤多次的工序可以是循环过滤工序。

[0130] 并且,作为减少各种材料中所含的金属等杂质的方法,能够举出下述的方法:作为构成各种材料的原料而选择金属含量较少的原料;对构成各种材料的原料进行过滤器过滤;以Teflon(注册商标)对装置内进行内衬等,从而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏等。对构成各种材料的原料进行的过滤器过滤中的优选条件,与前述的条件相同。

[0131] 除了过滤器过滤之外,也可通过吸附材料去除杂质,也可组合使用过滤器过滤及吸附材料。作为吸附材料,能够使用公知的吸附材料,例如能够使用硅胶、沸石等无机类吸

附材料、活性炭等有机类吸附材料。

[0132] 为了防止伴随静电的带电、持续产生的静电放电的化工管道或各种零件(过滤器、O-环、软管等)的故障,显影液、冲洗液等有机类处理液中可以添加导电性化合物。作为导电性化合物并无特别限制,例如可以举出甲醇。添加量并无特别限制,但从维持优选的显影特性、冲洗特性的观点考虑,优选10质量%以下,进一步优选5质量%以下。关于化工管道的部件,能够使用被SUS(不锈钢)、或已实施防静电处理的聚乙烯、聚丙烯或氟树脂(聚四氟乙烯、全氟烷氧基树脂等)覆膜的各种配管。关于过滤器或O-环,也同样地能够使用已实施防静电处理的聚乙烯、聚丙烯或氟树脂(聚四氟乙烯、全氟烷氧基树脂等)。

[0133] 另外,可使用本发明的抗蚀剂组合物来制作压印模具,关于其详细内容,例如可参考日本专利第4109085号公报、日本特开2008-162101号公报。

[0134] 本发明的图案形成方法也能够用于DSA(Directed Self-Assembly:定向自组装)中的引导图案(guide pattern)形成(例如,参考ACS Nano Vol.4No.8Page4815-4823)。

[0135] 并且,通过上述方法形成的抗蚀剂图案例如能够用作日本特开平3-270227号公报及日本特开2013-164509号公报中公开的间隔物工序(spacer process)的芯材(芯)。

[0136] 可对通过本发明的图案形成方法形成的图案,应用改善图案的表面粗糙度的方法。作为改善图案的表面粗糙度的方法,例如,可以举出国际公开第2014/002808号中所公开的通过含有氢的气体的等离子体对抗蚀剂图案进行处理的方法。除此以外,还可以应用如日本特开2004-235468号公报、美国专利申请公开第2010/0020297号说明书、日本特开2008-83384号公报、Proc.of SPIE Vol.8328 83280N-1“EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement”中所记载的公知的方法。

[0137] [感光化射线性或感放射线性树脂组合物]

[0138] 接着,对本发明的图案形成方法中使用的感光化射线性或感放射线性树脂组合物(本发明的抗蚀剂组合物)进行说明。

[0139] (A) 树脂

[0140] 本发明的抗蚀剂组合物含有通过酸的作用而极性增大的树脂(通过酸的作用而极性增大,并且对含有有机溶剂的显影液的溶解度减少的树脂)。

[0141] 通过酸的作用而极性增大并且对含有有机溶剂的显影液的溶解度减小的树脂(以下,也称为“树脂(A)”)。优选为在树脂的主链或侧链、或者主链及侧链这两者上具有通过酸的作用而分解并产生碱可溶性基团的基团(以下,也称为“酸分解性基团”)的树脂(以下,也称为“酸分解性树脂”或“酸分解性树脂(A)”)。

[0142] 而且,树脂(A)更优选为具有单环或多环的脂环烃结构的树脂(以下,也称为“脂环烃类酸分解性树脂”)。认为具有单环或多环的脂环烃结构的树脂具有较高的疏水性,通过有机类显影液对抗蚀剂膜的光照射强度较弱的区域进行显影时的显影性得到提高。

[0143] 含有树脂(A)的本发明的抗蚀剂组合物能够在照射ArF准分子激光时优选地使用。

[0144] 作为树脂(A)中所含的碱可溶性基团,可列举具有酚性羟基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺酰胺基、磺酰亚胺基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)酰亚胺基、三(烷基羰基)亚甲基、三(烷基磺酰基)亚甲基的基团等。

[0145] 作为优选的碱可溶性基团,可列举羧酸基、氟化醇基(优选六氟异丙醇)、磺酸基。

[0146] 作为可通过酸分解的基团(酸分解性基团)而优选的基团为以通过酸脱离的基团取代这些碱可溶性基团的氢原子的基团。

[0147] 另外,还将具有酸分解性基团的重复单元称为酸分解性重复单元。

[0148] 作为通过酸脱离的基团(酸脱离性基),例如能够列举 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

[0149] 式中, $R_{36} \sim R_{39}$ 各自独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。 $R_{36}$ 与 $R_{37}$ 可以彼此键合而形成环。

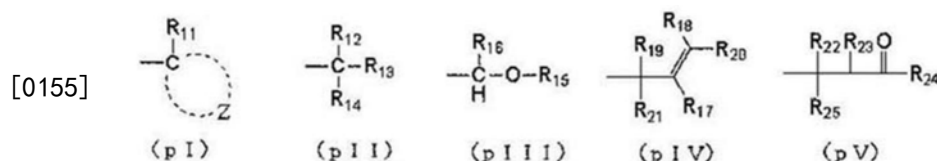
[0150]  $R_{01} \sim R_{02}$ 各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0151] 作为酸分解性基团,优选枯酯基、烯醇酯基、缩醛酯基、叔烷基酯基等。更优选叔烷基酯基。

[0152] 树脂(A)中,具有酸分解性基团的重复单元的含量在所有重复单元中,优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。并且,树脂(A)中,具有酸分解性基团的重复单元的含量在所有重复单元中,优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,进一步优选为60摩尔%以下,尤其优选为50摩尔%以下。

[0153] 作为树脂(A),优选为含有选自具有下述通式(pI)~通式(pV)所表示的部分结构的重复单元及下述通式(II-AB)所表示的重复单元的组中的至少1种的树脂。

[0154] [化学式2]



[0156] 通式(pI)~(pV)中,

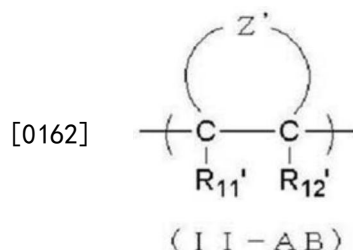
[0157]  $R_{11}$ 表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基,Z表示与碳原子一同形成环烷基时所需要的原子团。

[0158]  $R_{12} \sim R_{16}$ 各自独立地表示环烷基或碳原子数为1~4个的直链或支链烷基。但是, $R_{12} \sim R_{14}$ 中的至少1个或 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 中的任一个表示环烷基。

[0159]  $R_{17} \sim R_{21}$ 各自独立地表示氢原子、环烷基或碳原子数为1~4个的直链或支链烷基。但是, $R_{17} \sim R_{21}$ 中的至少1个表示环烷基。并且, $R_{19}$ 、 $R_{21}$ 中的任一个表示碳原子数为1~4个的直链或支链烷基或环烷基。

[0160]  $R_{22} \sim R_{25}$ 各自独立地表示氢原子、环烷基或碳原子数为1~4个的直链或支链烷基。但是, $R_{22} \sim R_{25}$ 中的至少1个表示环烷基。并且, $R_{23}$ 与 $R_{24}$ 可以彼此键合而形成环。

[0161] [化学式3]



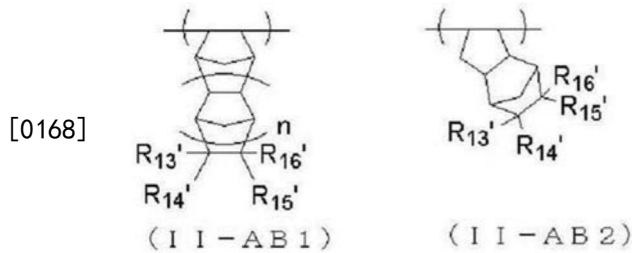
[0163] 通式(II-AB)中,

[0164]  $R_{11}'$ 及 $R_{12}'$ 分别独立地表示氢原子、氰基、卤素原子或烷基。

[0165] Z' 表示包含键合而成的2个碳原子(C-C)且用于形成脂环式结构的原子团。

[0166] 并且,上述通式(II-AB)进一步优选为下述通式(II-AB1)或通式(II-AB2)。

[0167] [化学式4]



[0169] 式(II-AB1)及(II-AB2)中,

[0170]  $R_{13}' \sim R_{16}'$  分别独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、-COOH、-COOR<sub>5</sub>、通过酸的作用而分解的基团、-C(=O)-X-A'-R<sub>17</sub>'、烷基或环烷基。 $R_{13}' \sim R_{16}'$  中的至少2个可键合而形成环。

[0171] 在此,R<sub>5</sub>表示烷基、环烷基或具有内酯结构的基团。

[0172] X表示氧原子、硫原子、-NH-、-NHSO<sub>2</sub>-或-NHSO<sub>2</sub>NH-。

[0173] A'表示单键或2价的连接基团。

[0174] R<sub>17</sub>'表示-COOH、-COOR<sub>5</sub>、-CN、羟基、烷氧基、-CO-NH-R<sub>6</sub>、-CO-NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>或具有内酯结构的基团。

[0175] R<sub>6</sub>表示烷基或环烷基。

[0176] n表示0或1。

[0177] 通式(pI)~(pV)中,作为R<sub>12</sub>~R<sub>25</sub>中的烷基,表示具有1~4个碳原子的直链或支链烷基。

[0178] R<sub>11</sub>~R<sub>25</sub>中的环烷基或由Z和碳原子形成的环烷基可以是单环式,也可以是多环式。具体而言,能够列举碳原子数5以上的具有单环、双环、三环、四环结构等的基团。其碳原子数优选为6~30个,尤其优选碳原子数为7~25个。这些环烷基可以具有取代基。

[0179] 作为优选的环烷基,能够列举金刚烷基、降金刚烷基、萘烷残基、三环癸烷基、四环十二烷基、降冰片基、雪松醇基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环癸基、环十二烷基。更优选能够列举金刚烷基、降冰片基、环己基、环戊基、四环十二烷基、三环癸烷基。

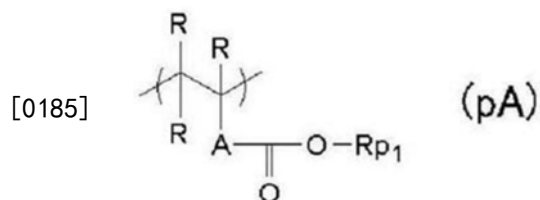
[0180] 作为这些烷基、环烷基的又一取代基,可列举烷基(碳原子数为1~4)、卤素原子、羟基、烷氧基(碳原子数为1~4)、羧基、烷氧基羰基(碳原子数2~6)。作为上述烷基、烷氧基、烷氧基羰基等还可以具有的取代基,能够列举羟基、卤素原子、烷氧基。

[0181] 上述树脂中的通式(pI)~(pV)所表示的结构能够使用于碱可溶性基团的保护。作为碱可溶性基团,可列举在本技术领域中公知的各种基团。

[0182] 具体而言,可列举羧酸基、磺酸基、酚基、巯基的氢原子被通式(pI)~(pV)所表示的结构取代的结构等,优选羧酸基、磺酸基的氢原子被通式(pI)~(pV)所表示的结构取代的结构。

[0183] 作为含有被通式(pI)~(pV)所表示的结构保护的碱可溶性基团的重复单元,优选下述通式(pA)所表示的重复单元。

[0184] [化学式5]



[0186] 在此,R表示氢原子、卤素原子或具有1~4个碳原子的直链或支链烷基。多个R可以分别相同也可以不同。

[0187] A表示选自包括单键、亚烷基、醚基、硫醚基、羰基、酯基、酰胺基、磺酰胺基、氨基甲酸酯基或脲基的组中的单独的基团或2个以上的基团的组合。优选为单键。

[0188]  $R_{p1}$ 表示上述式(pI)~(pV)中的任意基团。

[0189] 通式(pA)所表示的重复单元尤其优选为基于2-烷基-2-(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、二烷基(1-金刚烷基)(甲基)丙烯酸甲酯的重复单元。

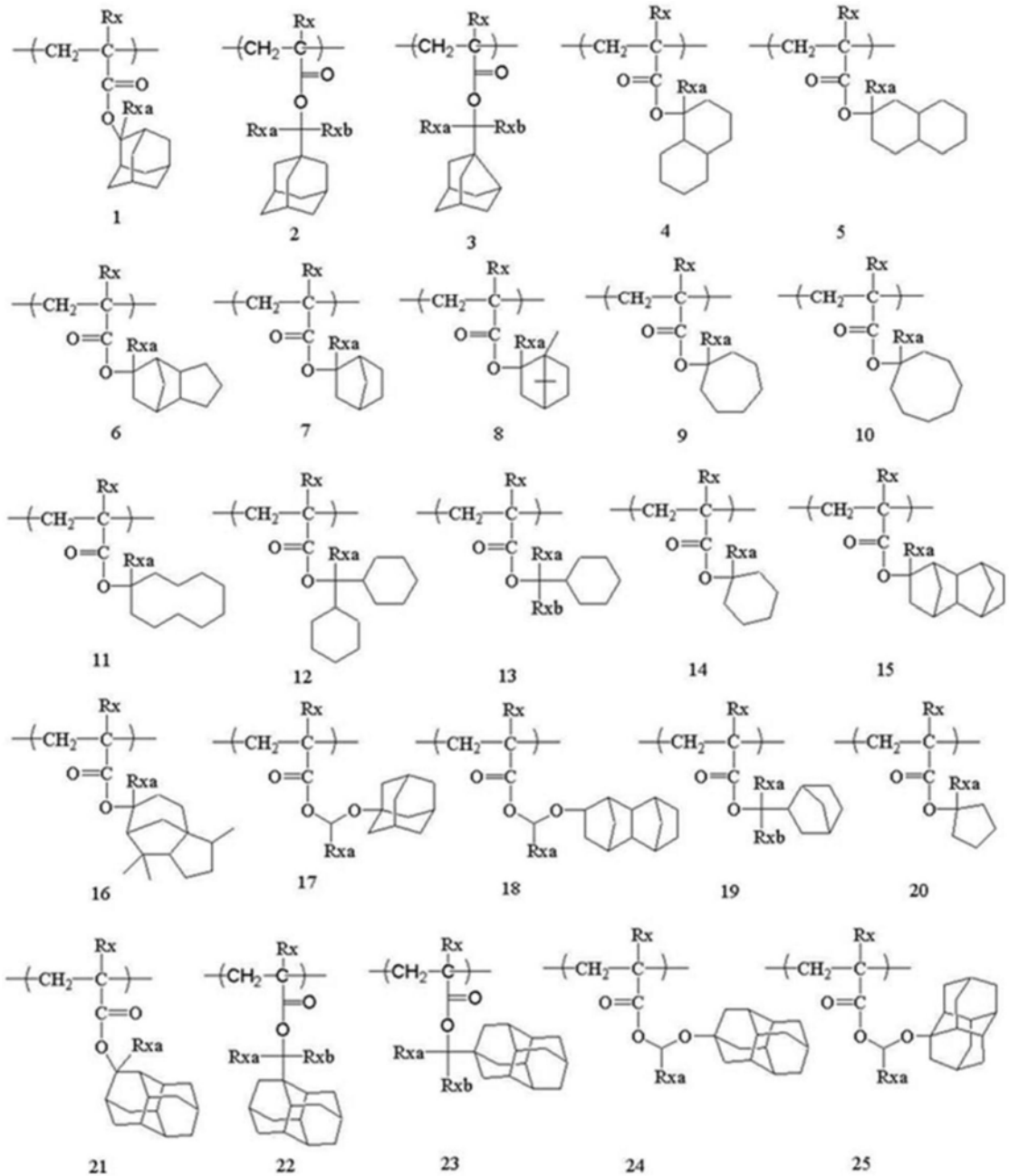
[0190] 以下,示出通式(pA)所表示的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。

[0191] [化学式6]

[0192] (式中 $R_x$ 表示H、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 、 $R_{xa}$ 、 $R_{xb}$ 分别表示碳原子数1~4的烷基)

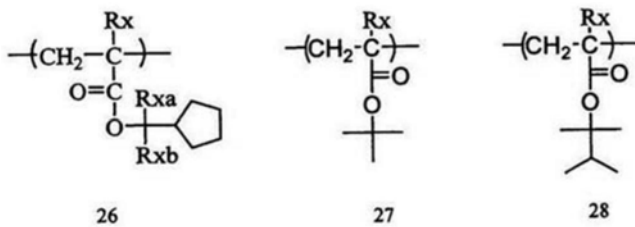


[0193]



[0194] [化学式7]

[0195]



[0196] 上述通式(II-AB)中,作为 $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$ 中的卤素原子,能够列举氯原子、溴原子、氟原子、碘原子等。

[0197] 作为上述 $R_{11}'$ 、 $R_{12}'$ 中的烷基,可列举碳原子数1~10个的直链状或支链状烷基。

[0198] 上述Z'的用于形成脂环式结构的原子团为将可以具有取代基的脂环式烃的重复单元形成为树脂的原子团,其中,优选用于形成桥式脂环式结构的原子团,该桥式脂环式结

构形成桥式脂环式烃的重复单元。

[0199] 作为所形成的脂环式烃的骨架,可列举与通式 (pI) ~ (pV) 中的  $R_{12} \sim R_{25}$  的脂环式烃基相同的骨架。

[0200] 在上述脂环式烃的骨架中可以具有取代基。作为这种取代基,能够列举上述通式 (II-AB1) 或 (II-AB2) 中的  $R_{13}' \sim R_{16}'$ 。

[0201] 树脂 (A) 中,通过酸的作用而分解的基团例如包含于:具有上述通式 (pI) ~ 通式 (pV) 所表示的部分结构的重复单元、通式 (II-AB) 所表示的重复单元以及后述共聚成分中的至少1种重复单元中。通过酸的作用而分解的基团优选为包含于具有通式 (pI) ~ 通式 (pV) 所表示的部分结构的重复单元中。

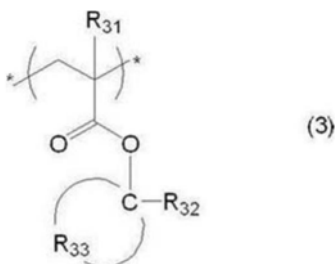
[0202] 上述通式 (II-AB1) 或者通式 (II-AB2) 中的  $R_{13}' \sim R_{16}'$  的各种取代基也可成为用于形成上述通式 (II-AB) 中的脂环式结构的原子团以及用于形成桥式脂环式结构的原子团Z的取代基。

[0203] 树脂 (A) 中,具有通式 (pI) ~ (pV) 所表示的部分结构的重复单元的含量在所有重复单元中,优选为20~70摩尔%,更优选为20~50摩尔%,进一步优选为25~40摩尔%。

[0204] 树脂 (A) 中,通式 (II-AB) 所表示的重复单元的含量在所有重复单元中,优选为10~60摩尔%,更优选为15~55摩尔%,进一步优选为20~50摩尔%为进一。

[0205] 树脂 (A) 优选含有通式 (3) 所表示的重复单元。

[0206] [化学式8]



[0207] 通式 (3) 中,

[0209]  $R_{31}$  表示氢原子或烷基。

[0210]  $R_{32}$  表示烷基或环烷基,作为其具体例,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、环己基等。

[0211]  $R_{33}$  表示与键合有  $R_{32}$  的碳原子一同形成单环脂环烃结构所必要的原子团。脂环烃结构中,构成环的碳原子的一部分可被杂原子或具有杂原子的基团取代。

[0212]  $R_{31}$  的烷基可具有取代基,作为取代基,可以举出氟原子、羟基等。 $R_{31}$  优选为表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。

[0213]  $R_{32}$  优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基或环己基,更优选为甲基、乙基、异丙基或叔丁基。

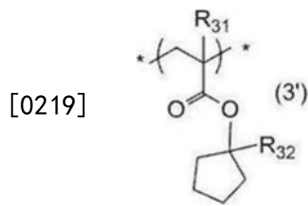
[0214]  $R_{33}$  与碳原子一同形成的单环脂环烃结构优选为3~8元环,更优选为5或6元环。

[0215] 在  $R_{33}$  与碳原子一同形成的单环脂环烃结构中,作为可构成环的杂原子,可以举出氧原子、硫原子等,作为具有杂原子的基团,可以举出羰基等。其中,具有杂原子的基团优选为非酯基(酯键)。

[0216]  $R_{33}$  与碳原子一同形成的单环脂环烃结构优选仅由碳原子及氢原子形成。

[0217] 通式(3)所表示的重复单元优选为下述通式(3')所表示的重复单元。

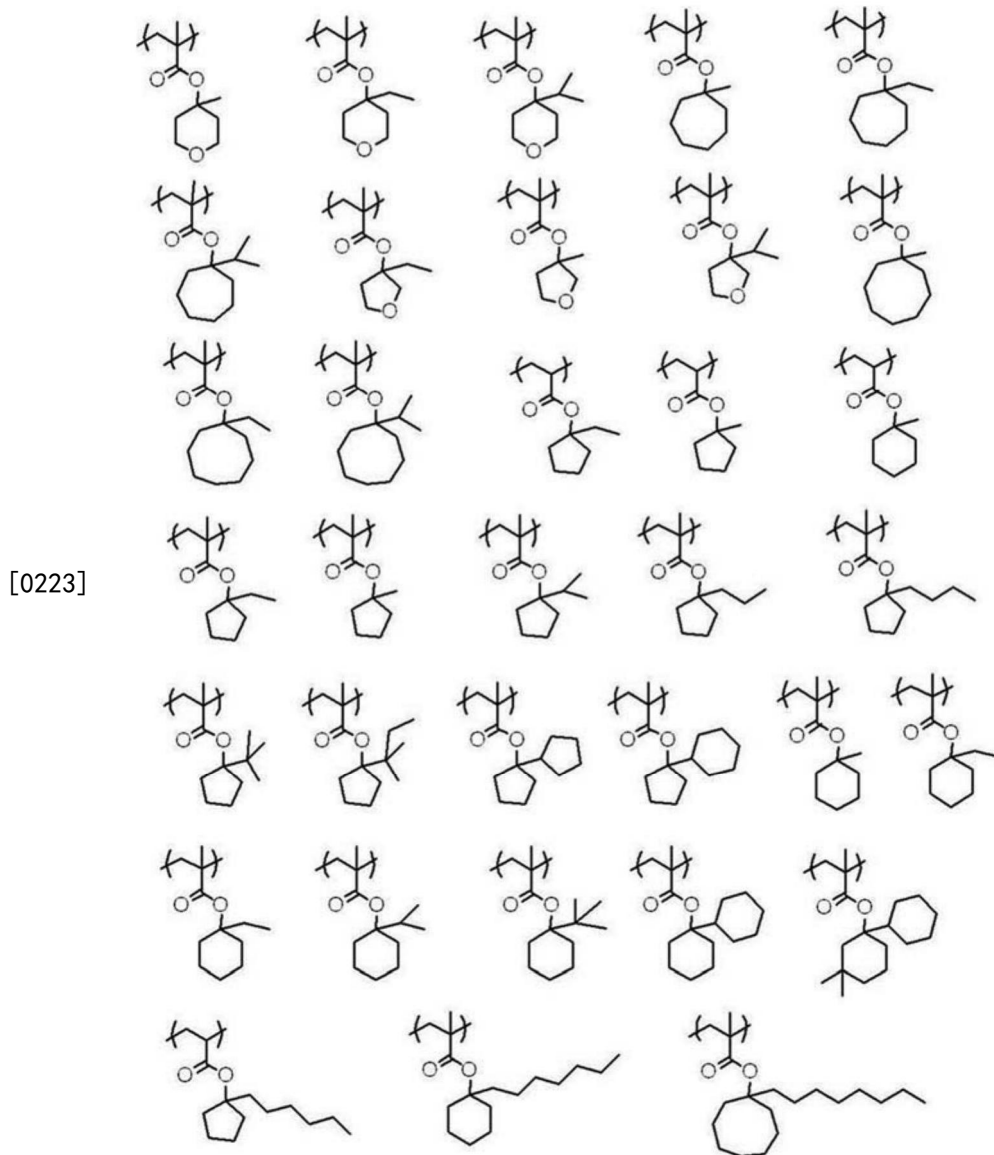
[0218] [化学式9]



[0220] 通式(3')中,  $R_{31}$  及  $R_{32}$  与上述通式(3)中的各含义相同。

[0221] 以下, 举出具有通式(3)所表示的结构的重复单元的具体例, 但并不限于这些。

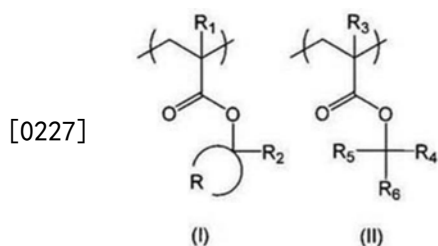
[0222] [化学式10]



[0224] 具有通式(3)所表示的结构的重复单元的含量相对于树脂(A)中的所有重复单元, 优选为20~80摩尔%, 更优选为25~75摩尔%, 进一步优选为30~70摩尔%。

[0225] 树脂(A)优选具有通式(I)所表示的重复单元及通式(II)所表示的重复单元中的至少任一个。

[0226] [化学式11]



[0228] 式(I)及(II)中,

[0229]  $R_1$ 及 $R_3$ 分别独立地表示氢原子、可具有取代基的甲基或由 $-\text{CH}_2-\text{R}_{11}$ 表示的基团。 $\text{R}_{11}$ 表示1价的有机基团。

[0230]  $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 分别独立地表示烷基或环烷基。

[0231] R表示与 $R_2$ 所键合的碳原子一同形成脂环结构所必要的原子团。

[0232]  $R_1$ 及 $R_3$ 优选表示氢原子、甲基、三氟甲基或羟甲基。 $\text{R}_{11}$ 表示卤素原子(氟原子等)、羟基或1价的有机基团,例如可以举出碳原子数5以下的烷基、碳原子数5以下的酰基,优选为碳原子数3以下的烷基,进一步优选为甲基。

[0233]  $R_2$ 中的烷基可以是直链型也可以是支链型,也可具有取代基。

[0234]  $R_2$ 中的环烷基可以是单环也可以是多环,也可具有取代基。

[0235]  $R_2$ 优选为烷基,更优选为碳原子数1~10的烷基,进一步优选为碳原子数1~5的烷基,例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基等。作为 $R_2$ 中的烷基,优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基。

[0236] R表示与碳原子一同形成脂环结构所必要的原子团。作为R与碳原子一同形成的脂环结构,优选为单环的脂环结构,其碳原子数优选为3~7,更优选为5或6。

[0237]  $R_3$ 优选为氢原子或甲基,更优选为甲基。

[0238]  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 中的烷基可以是直链型也可以是支链型,也可具有取代基。作为烷基,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数1~4的烷基。

[0239]  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 中的环烷基可以是单环也可以是多环,也可具有取代基。作为环烷基,优选环戊基、环己基等单环环烷基、降冰片基、四环癸基、四环十二烷基、金刚烷基等多环环烷基。

[0240] 作为上述各基团可具有的取代基,例如可以举出烷基(碳原子数1~4)、卤素原子、羟基、烷氧基(碳原子数1~4)、羧基、烷氧基羰基(碳原子数2~6)等,优选碳原子数8以下。

[0241] 通式(II)中, $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 优选为烷基,作为 $R_4$ 、 $R_5$ 及 $R_6$ 的碳原子数的总计,优选为5以上,更优选为6以上,进一步优选为7以上。

[0242] 树脂(A)更优选为包含通式(I)所表示的重复单元及通式(II)所表示的重复单元的树脂。

[0243] 并且,在其他形态中,更优选包含通式(I)所表示的重复单元的至少2种的树脂。当包含2种以上的通式(I)的重复单元时,优选包含R与碳原子一同形成的脂环结构为单环脂环结构的重复单元、及R与碳原子一同形成的脂环结构为多环脂环结构的重复单元这两者。作为单环脂环结构,优选碳原子数5~8,更优选碳原子数5或6,尤其优选碳原子数5。作为多环脂环结构,优选降冰片基、四环癸基、四环十二烷基、金刚烷基。

[0244] 树脂(A)所含的具有酸分解性基团的重复单元可以是1种,也可同时使用2种以上。

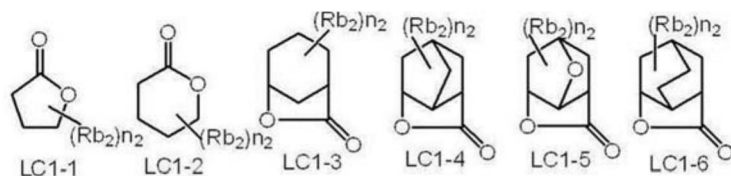
[0245] 通式(I)所表示的重复单元及通式(II)所表示的重复单元中的至少任一个重复单

元的含量相对于树脂(A)中的所有重复单元,优选为20~80摩尔%,更优选为25~75摩尔%,进一步优选为30~70摩尔%。

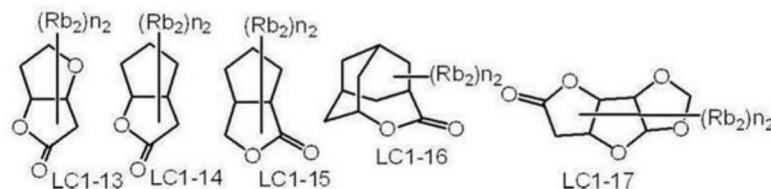
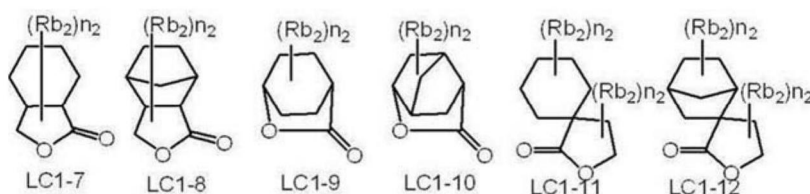
[0246] 树脂(A)优选含有具有内酯结构或磺内酯(环状磺酸酯)结构的重复单元。

[0247] 作为内酯基或磺内酯基,只要具有内酯结构或磺内酯结构,则能够使用任一种基团,优选为5~7元环的内酯结构或磺内酯结构,更优选为在5~7元环的内酯结构或磺内酯结构中,以形成双环结构、螺环结构的形式缩环有其他环结构。更优选为含有具有下述通式(LC1-1)~(LC1-17)、(SL1-1)及(SL1-2)中的任一个所表示的内酯结构或磺内酯结构的重复单元。并且,内酯结构或磺内酯结构可直接键合于主链上。作为优选的内酯结构或磺内酯结构为(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-8),更优选为(LC1-4)。通过使用特定的内酯结构或磺内酯结构,LWR、显影缺陷变得良好。

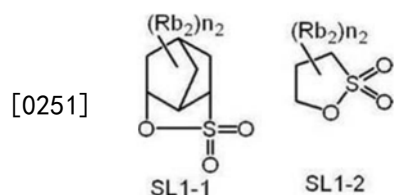
[0248] [化学式12]



[0249]



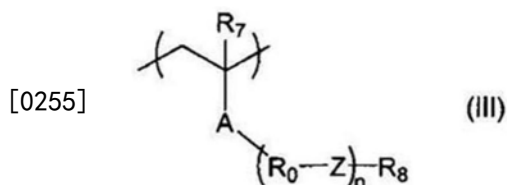
[0250] [化学式13]



[0252] 内酯结构部分或磺内酯结构部分可具有取代基( $Rb_2$ ),也可不具有取代基( $Rb_2$ )。作为优选的取代基( $Rb_2$ ),可列举:碳原子数1~8的烷基、碳原子数4~7的环烷基、碳原子数1~8的烷氧基、碳原子数2~8的烷氧基羰基、羧基、卤素原子、羟基、氰基、酸分解性基团等。更优选为碳原子数1~4的烷基、氰基、酸分解性基团。 $n_2$ 表示0~4的整数。 $n_2$ 为2以上时,存在多个的取代基( $Rb_2$ )可相同,也可不同,并且存在多个的取代基( $Rb_2$ )彼此可键合而形成环。

[0253] 树脂(A)优选含有具有下述通式(III)所表示的内酯结构或磺内酯结构的重复单元。

[0254] [化学式14]



[0256] 式(III)中,

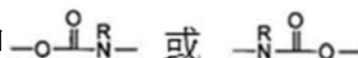
[0257]  $R_8$ 表示具有内酯结构或磺内酯结构的1价的有机基团。

[0258]  $n$ 是由 $-R_0-Z-$ 表示的结构的重复数,表示0~2的整数。

[0259] 关于 $R_0$ ,存在多个时,分别独立地表示亚烷基、亚环烷基或其组合。

[0260] 关于 $Z$ ,存在多个时,分别独立地表示单键、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键

[0261] [化学式15]

[0262] (由  表示的基团)、

[0263] 或脲键

[0264] [化学式16]

[0265] (由  表示的基团)

[0266] 其中, $R$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基或芳基。

[0267]  $A$ 表示酯键(由 $-COO-$ 表示的基团)或酰胺键(由 $-CONH-$ 表示的基团)。

[0268]  $R_7$ 表示氢原子、卤素原子或烷基。

[0269]  $R_0$ 的亚烷基、亚环烷基可具有取代基。

[0270]  $Z$ 优选为醚键、酯键,尤其优选为酯键。

[0271]  $R_7$ 的烷基优选为碳原子数1~4的烷基,更优选为甲基、乙基,尤其优选为甲基。 $R_0$ 的亚烷基、亚环烷基、 $R_7$ 中的烷基可分别被取代,作为取代基,例如可以举出氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子或巯基、羟基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、苄氧基等烷氧基、乙酰氧基、丙酰氧基等酰氧基。 $R_7$ 优选为氢原子、甲基、三氟甲基、羟甲基。

[0272] 作为 $R_0$ 中的优选的链状亚烷基,优选碳原子数为1~10的链状亚烷基,更优选碳原子数1~5,例如可以举出亚甲基、亚乙基、亚丙基等。作为优选的亚环烷基,为碳原子数3~20的亚环烷基,例如可以举出亚环己基、亚环戊基、降冰片基、金刚烷基等。为了体现本发明的效果,更优选链状亚烷基,尤其优选亚甲基。

[0273] 由 $R_8$ 表示的具有内酯结构或磺内酯结构的1价的有机基团,只要具有内酯结构或磺内酯结构,则并不受限定,作为具体例,可以举出上述通式(LC1-1)~(LC1-17)、(SL1-1)及(SL1-2)所表示的内酯结构或磺内酯结构,这些之中,尤其优选(LC1-4)所表示的结构。并且,(LC1-1)~(LC1-17)、(SL1-1)及(SL1-2)中的 $n_2$ 优选为2以下。

[0274] 并且, $R_8$ 优选为具有未经取代的内酯结构或磺内酯结构的1价的有机基团、或具有将甲基、氰基或烷氧基羰基作为取代基而具有的内酯结构或磺内酯结构的1价的有机基团,更优选具有将氰基作为取代基而具有的内酯结构(氰基内酯)或磺内酯结构(氰基磺内酯)的1价的有机基团。

[0275] 在通式(III)中, $n$ 优选0或1。

[0276] 关于通式(III)所表示的重复单元的含量,当含有多种时,进行总计而相对于树脂

(A)中的所有重复单元,优选为15~60摩尔%,更优选为20~60摩尔%,进一步优选为30~50摩尔%。

[0277] 树脂(A)除了通式(III)所表示的单位以外,还可含有具有上述内酯结构或磺内酯结构的重复单元。

[0278] 具有内酯基或磺内酯基的重复单元通常存在光学异构体,可使用任一种光学异构体。并且,可单独使用1种光学异构体,也可将多种光学异构体混合使用。在主要使用1种光学异构体的情况下,其光学纯度(ee)优选为90%以上,更优选为95%以上。

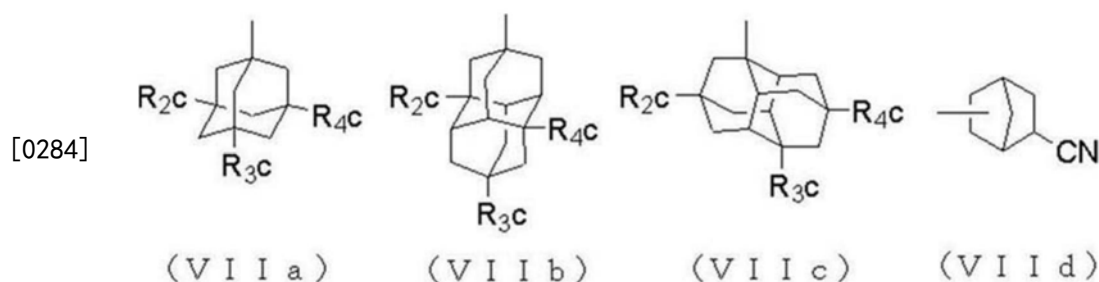
[0279] 关于具有通式(III)所表示的重复单元以外的内酯结构或磺内酯结构的重复单元的含量,当含有多种时,进行总计而相对于树脂中的所有重复单元,优选为15~60摩尔%,更优选为20~50摩尔%,进一步优选为30~50摩尔%。

[0280] 为了提高本发明的效果,还能够同时使用选自通式(III)的2种以上的内酯或磺内酯重复单元。当同时使用时,在通式(III)中,优选从n为0的内酯或磺内酯重复单元选择2种以上来同时使用。

[0281] 树脂(A)优选具有如下重复单元,该重复单元为含有具有极性基团的有机基团的重复单元,尤其为具有被极性基团取代的脂环烃结构的重复单元。由此,基板粘附性、显影液亲和性得到提高。作为被极性基团取代的脂环烃结构的脂环烃结构,优选金刚烷基、二金刚烷基、降冰片烷基。作为极性基团优选羟基、氰基。

[0282] 作为被极性基团取代的脂环烃结构,优选下述通式(VIIa)~(VIId)所表示的部分结构。

[0283] [化学式17]



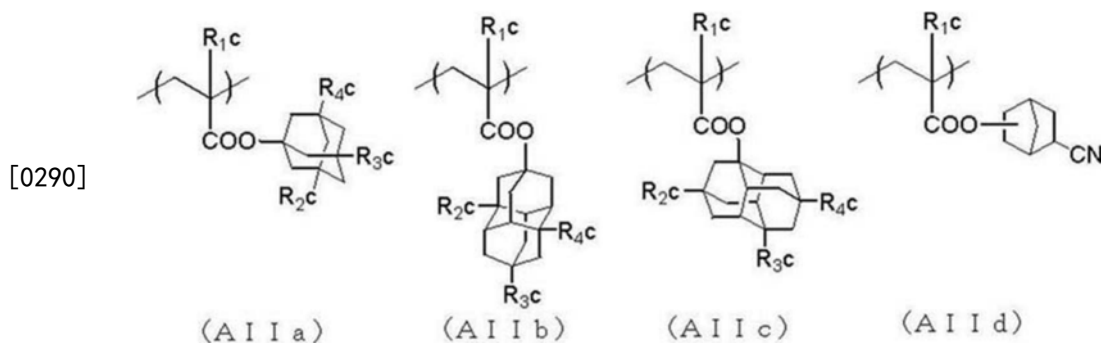
[0285] 通式(VIIa)~(VIIc)中,

[0286]  $R_{2c} \sim R_{4c}$ 各自独立地表示氢原子或羟基、氰基。但是, $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的至少1个表示羟基、氰基。优选 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的1个或2个为羟基,其余为氢原子。

[0287] 通式(VIIa)中,更优选 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的2个为羟基,其余为氢原子。

[0288] 作为含有由通式(VIIa)~(VIId)所表示的基团的重复单元,能够列举上述通式(II-AB1)或(II-AB2)中的 $R_{13}' \sim R_{16}'$ 中的至少1个具有上述通式(VIIa)~(VIId)所表示的基团的重复单元(例如,式(II-AB1)或(II-AB2)中, $R_{13}' \sim R_{16}'$ 是 $-\text{COOR}_5$ 且 $R_5$ 表示通式(VIIa)~(VIId)所表示的基团)或下述通式(AIIa)~(AIIId)所表示的重复单元等。

[0289] [化学式18]



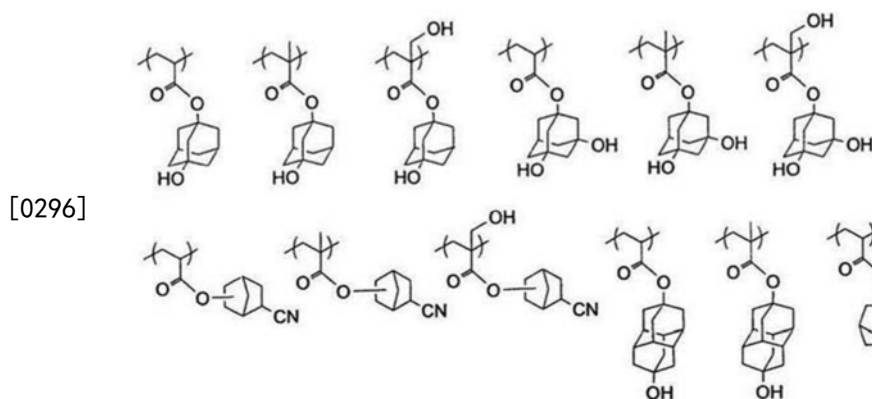
[0291] 通式(AIIa)~(AII d)中,

[0292]  $R_{1c}$ 表示氢原子、甲基、三氟甲基、羟甲基。

[0293]  $R_{2c}$ ~ $R_{4c}$ 的含义与通式(VIIa)~(VIIc)中的 $R_{2c}$ ~ $R_{4c}$ 相同。

[0294] 以下列举具有通式(AIIa)~(AII d)所表示的结构的重叠单元的具体例,但本发明并不限于这些。

[0295] [化学式19]



[0297] 树脂(A)中,含有具有极性基团的有机基团的重叠单元的含在所有重叠单元中,优选为1~40摩尔%,更优选为5~30摩尔%,进一步优选为5~20摩尔%。

[0298] 树脂(A)也可还含有具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重叠单元。由此,能够减少在液浸曝光时低分子成分从抗蚀剂膜向液浸液的洗脱。作为这种重叠单元,例如可列举:(甲基)丙烯酸-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸环己酯等。

[0299] 树脂(A)中,具有脂环烃结构且不显示酸分解性的重叠单元的含在所有重叠单元中,优选为1~40摩尔%,更优选为5~30摩尔%,进一步优选为5~20摩尔%。

[0300] 为了调整各种特性,树脂(A)除了上述重叠单元以外,还能够含有源自各种单体的重叠单元,作为这种单体,例如能够举出选自丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、丙烯酰胺类、甲基丙烯酰胺类、烯丙基化合物、乙烯基醚类、乙烯基酯类等具有1个加成聚合性不饱和键的化合物等。

[0301] 此外,只要是能够与相当于上述各种重叠单元的单体共聚的加成聚合性的不饱和化合物,则也可被共聚。

[0302] 并且,上述源自单体的重叠单元在树脂(A)中的含量也能够适当设定,通常,相对于将具有上述通式(pI)~(pV)所表示的部分结构的重叠单元与上述通式(II-AB)所表示的重叠单元进行总计的总摩尔数,优选为99摩尔%以下,更优选为90摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以下。



[0303] 本发明的抗蚀剂组合物用于ArF曝光时,从对ArF光的透明性的方面考虑,树脂(A)优选为不具有芳香族基。

[0304] 作为树脂(A),优选为重复单元全部由(甲基)丙烯酸酯类重复单元构成。在该情况下,能够使用重复单元全部为甲基丙烯酸酯类重复单元、重复单元全部为丙烯酸酯类重复单元、重复单元全部为甲基丙烯酸酯类重复单元/丙烯酸酯类重复单元的混合中的任一种树脂,但丙烯酸酯类重复单元优选为所有重复单元的50摩尔%以下。

[0305] 树脂(A)优选为至少具有以下3种重复单元的共聚物,该重复单元是具有内酯环的(甲基)丙烯酸酯类重复单元、具有被羟基及氰基中的任一个取代的有机基团的(甲基)丙烯酸酯类重复单元、以及具有酸分解性基团的(甲基)丙烯酸酯类重复单元。

[0306] 优选为含有20~50摩尔%的具有通式(pI)~(pV)所表示的部分结构的重复单元、20~50摩尔%的具有内酯结构的重复单元、及5~30%的具有被极性基团取代的脂环烃结构的重复单元的三元共聚合聚合物,或者进一步含有0~20%的其他重复单元的四元共聚合聚合物。

[0307] 作为优选的树脂(A),例如可以举出日本特开2008-309878号公报的<0152>~<0158>段中记载的树脂,但本发明并不限于此。

[0308] 树脂(A)能够依照常规方法(例如自由基聚合)来合成。例如,作为一般的合成方法可列举:通过使单体种及引发剂溶解于溶剂中,进行加热而进行聚合的总括聚合法;经1~10小时,在加热溶剂中滴加添加单体种与引发剂的溶液的滴加聚合法等,优选为滴加聚合法。作为反应溶剂例如可列举:四氢呋喃、1,4-二恶烷、二异丙醚等醚类;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;乙酸乙酯等酯溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺溶剂;后述的丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、环己酮等溶解本发明的抗蚀剂组合物的溶剂;等。更优选为使用与用于本发明的抗蚀剂组合物的溶剂相同的溶剂来进行聚合。由此,能够抑制保存时的颗粒的产生。

[0309] 聚合反应优选在氮或氩等惰性气体气氛下进行。作为聚合引发剂,使用市售的自由基引发剂(偶氮类引发剂、过氧化物等)来引发聚合。作为自由基引发剂优选为偶氮类引发剂,且优选为具有酯基、氰基、羧基的偶氮类引发剂。作为优选的引发剂可列举:偶氮双异丁腈、偶氮双二甲基戊腈、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)等。根据需要追加或分批进行添加,在反应结束之后,投入到溶剂并以回收粉体或固体等方法来回收所希望的聚合物。反应物的浓度为5~50质量%,优选为10~30质量%。反应温度通常为10°C~150°C,优选为30°C~120°C,进一步优选为60~100°C。

[0310] 纯化能够应用以下等通常方法:通过水洗或将适当的溶剂加以组合而去除残留单量体或低聚物成分的液液提取法;仅将特定分子量以下提取去除的超滤等溶液状态下的纯化方法;通过将树脂溶液滴加于不良溶剂中而使树脂在不良溶剂中凝固,由此去除残留单量体等的再沉淀法;用不良溶剂清洗过滤分离的树脂浆料等固体状态下的纯化方法。

[0311] 树脂(A)的重均分子量(Mw)优选为1,000~200,000,更优选为1,000~20,000,进一步优选为1,000~15,000。

[0312] 作为树脂(A)中的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)的分散度(分子量分布)通常为1~5,优选1~3,更优选1.2~3.0,尤其优选使用1.2~2.0的范围的分散度。

[0313] 本说明书中的重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)是使用HLC-8120(TOSOH

CORPORATION制造)并通过凝胶渗透色谱(GPC:Gel Permeation Chromatography)法求出的聚苯乙烯换算值。并且,作为柱(column)使用TSK gel Multipore HXL-M(TOSOH CORPORATION制造、7.8mmID×30.0cm),作为展开剂使用四氢呋喃(THF)。

[0314] 本发明的抗蚀剂组合物整体中的树脂(A)的调配量在总固体成分中优选为50~99.9质量%,更优选为60~99.0质量%。

[0315] 并且,本发明中,树脂(A)可以使用1种,也可以同时使用多种。

[0316] 从与顶涂层组合物的相溶性的观点考虑,树脂(A)优选不含有氟原子及硅原子。

[0317] 从与后述的疏水性树脂的相溶性的观点考虑,树脂(A)优选不含有氟原子及硅原子。

[0318] (B)通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物

[0319] 本发明的抗蚀剂组合物含有通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物(也称为“产酸剂”、“光产酸剂”或“(B)成分”)。

[0320] 作为这种光产酸剂能够适当选择光阳离子聚合的光引发剂、光自由基聚合的光引发剂、色素类的光脱色剂、光变色剂、或者微抗蚀剂等中使用的通过光化射线或放射线的照射而产生酸的公知的化合物以及它们的混合物来使用。

[0321] 例如,能够列举重氮盐、磷盐、铈盐、碘鎓盐、酰亚胺磺酸酯、脲磺酸酯、重氮二砷、二砷、邻硝基苄基磺酸酯。

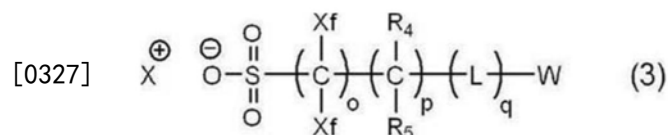
[0322] 并且,能够使用将这些通过光化射线或放射线的照射而产生酸的基团或化合物导入到聚合物的主链或侧链而成的化合物,例如美国专利第3,849,137号、德国专利第3914407号、日本特开昭63-26653号、日本特开昭55-164824号、日本特开昭62-69263号、日本特开昭63-146038号、日本特开昭63-163452号、日本特开昭62-153853号、日本特开昭63-146029号等中所记载的化合物。

[0323] 而且,还能够使用美国专利第3,779,778号、欧洲专利第126,712号等中所记载的通过光产生酸的化合物。

[0324] 作为本发明的组合物所含有的产酸剂,优选为通过光化射线或放射线的照射而产生具有环状结构的酸的化合物。作为环状结构,优选单环式或多环式的脂环基,更优选多环式的脂环基。作为构成脂环基的环骨架的碳原子,优选不含有羰基碳。

[0325] 作为本发明的组合物所含有的产酸剂,例如能够优选地举出下述通式(3)所表示的通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物(特定产酸剂)。

[0326] [化学式20]



[0328] (阴离子)

[0329] 通式(3)中,

[0330] Xf分别独立地表示氟原子或被至少一个氟原子取代的烷基。

[0331] R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或被至少一个氟原子取代的烷基,存在多个时的R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>可分别相同也可不同。

[0332] L表示2价的连接基团,存在多个时的L可相同也可不同。

[0333] W表示含有环状结构的有机基团。

[0334] o表示1~3的整数。p表示0~10的整数。q表示0~10的整数。

[0335] Xf表示氟原子或被至少1个氟原子取代的烷基。该烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。并且,被至少1个氟原子取代的烷基优选为全氟烷基。

[0336] Xf优选为氟原子或碳原子数1~4的全氟烷基。Xf更优选氟原子或CF<sub>3</sub>。双方的Xf尤其优选为氟原子。

[0337] R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基或被至少一个氟原子取代的烷基,存在多个时的R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>可分别相同也可不同。

[0338] 作为R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>的烷基可具有取代基,优选为碳原子数1~4的烷基。R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>优选为氢原子。

[0339] R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>的被至少一个氟原子取代的烷基的具体例及优选的形态与通式(3)中的Xf的具体例及优选的形态相同。

[0340] L表示2价的连接基团,存在多个时的L可相同也可不同。

[0341] 作为2价的连接基团,例如可以举出-COO-(-C(=O)-O-)-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、亚烷基(优选为碳原子数1~6)、亚环烷基(优选为碳原子数3~10)、亚烯基(alkenylene group)(优选为碳原子数2~6)或组合这些多个的2价的连接基团等。这些之中,优选-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-亚烷基-、-OCO-亚烷基-、-CONH-亚烷基-或-NHCO-亚烷基-,更优选-COO-、-OCO-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-亚烷基-或-OCO-亚烷基-。

[0342] W表示含有环状结构的有机基团。其中,优选为环状的有机基团。

[0343] 作为环状的有机基团,例如可以举出脂环基、芳基及杂环基。

[0344] 脂环基可以是单环式,也可以是多环式。作为单环式的脂环基,例如可以举出环戊基、环己基及环辛基等单环的环烷基。作为多环式的脂环基,例如可以举出降冰片基、三环癸烷基、四环癸基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。其中,从PEB(曝光后加热)工序中抑制膜中扩散性及提高MEEF(Mask Error Enhancement Factor:掩模误差增强因子)的观点考虑,优选降冰片基、三环癸烷基、四环癸基、四环十二烷基、二金刚烷基(diamantyl group)及金刚烷基等具有碳原子数7以上的大体积结构的脂环基。

[0345] 芳基可以是单环式,也可以是多环式。作为该芳基,例如可以举出苯基、萘基、菲基及蒽基。其中,优选193nm中的光吸光度比较低的萘基。

[0346] 杂环基可以是单环式,也可以是多环式,多环式更能够抑制酸的扩散。并且,杂环基可具有芳香族性,也可不具有芳香族性。作为具有芳香族性的杂环,例如可以举出,咪唑环、噻吩环、苯并咪唑环、苯并噻吩环、二苯并咪唑环、二苯并噻吩环及吡啶环。作为不具有芳香族性的杂环,例如可以举出四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环及十氢异喹啉环。作为杂环基中的杂环,尤其优选咪唑环、噻吩环、吡啶环或十氢异喹啉环。并且,作为内酯环及磺内酯环的例子,可以举出在前述的树脂中例示的内酯结构及磺内酯结构。

[0347] 上述环状的有机基团也可具有取代基。作为该取代基,例如可以举出烷基(可以是直链、支链中的任意一种,优选碳原子数1~12)、环烷基(可以是单环、多环、螺环中的任意一种,优选碳原子数3~20)、芳基(优选碳原子数6~14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺酰胺基及磺酸酯基。另外,构成环状的有机基团的碳(有助于环

形成的碳)可以是羰基碳。

[0348] o表示1~3的整数。p表示0~10的整数。q表示0~10的整数。

[0349] 在一方式中,优选通式(3)中的o为1~3的整数,p为1~10的整数,q为0。Xf优选为氟原子,R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>优选为均为氢原子,W优选为多环式的烃基。o更优选为1或2,进一步优选为1。p更优选为1~3的整数,进一步优选为1或2,尤其优选为1。W更优选为多环的环烷基,进一步优选为金刚烷基或二金刚烷基。

[0350] (阳离子)

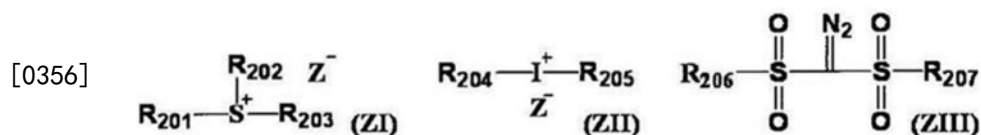
[0351] 通式(3)中,X<sup>+</sup>表示阳离子。

[0352] X<sup>+</sup>只要是阳离子,则并无特别限制,作为优选的形态,例如可以举出后述的通式(ZI)、(ZII)或(ZIII)中的阳离子(Z<sup>-</sup>以外的部分)。

[0353] (优选的形态)

[0354] 作为特定产酸剂的优选的形态,例如可以举出下述通式(ZI)、(ZII)或(ZIII)所表示的化合物。

[0355] [化学式21]



[0357] 在上述通式(ZI)中,

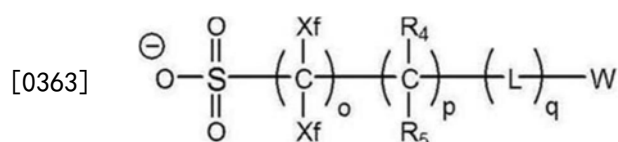
[0358] R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及R<sub>203</sub>分别独立地表示有机基团。

[0359] 作为R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及R<sub>203</sub>的有机基团的碳原子数通常为1~30,优选为1~20。

[0360] 并且,R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>中的2个可以键合而形成环结构,也可以在环内包含氧原子、硫原子、酯键、酰胺键、羰基。作为由R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>中的2个键合而形成的基团,能够列举亚烷基(例如,丁烯基、亚戊基)。

[0361] Z<sup>-</sup>表示通式(3)中的阴离子,具体而言表示下述阴离子。

[0362] [化学式22]



[0364] 作为由R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及R<sub>203</sub>表示的有机基团,例如能够举出后述的化合物(ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3)及(ZI-4)中的对应的基团。

[0365] 另外,也可以是具有多个通式(ZI)所表示的结构的化合物。例如,也可以是具有通式(ZI)所表示的化合物的R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>中的至少1个与通式(ZI)所表示的另一个化合物的R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>中的至少一个,经由单键或连接基团键合而成的结构的化合物。

[0366] 作为进一步优选的(ZI)成分,能够举出以下说明的化合物(ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3)及(ZI-4)。

[0367] 首先,对化合物(ZI-1)进行说明。

[0368] 化合物(ZI-1)是上述通式(ZI)的R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>中的至少1个为芳基的芳基钼化合物,即将芳基钼作为阳离子的化合物。

[0369] 芳基硫化合物中,可以是 $R_{201} \sim R_{203}$ 的全部为芳基,也可以是 $R_{201} \sim R_{203}$ 的一部分为芳基且剩余部分为烷基或环烷基。

[0370] 作为芳基硫化合物,例如能够举出三芳基硫化合物、二芳基烷基硫化合物、芳基二烷基硫化合物、二芳基环烷基硫化合物、芳基二环烷基硫化合物。

[0371] 作为芳基硫化合物的芳基,优选苯基、萘基,进一步优选为苯基。芳基可以是含有具有氧原子、氮原子、硫原子等的杂环结构的芳基。作为杂环结构,可以举出吡咯残基、咪唑残基、噻吩残基、吡啶残基、苯并咪唑残基、苯并噻吩残基等。芳基硫化合物具有2个以上的芳基时,存在2个以上的芳基可以相同也可不同。

[0372] 芳基硫化合物根据需要而具有的烷基或环烷基优选为碳原子数1~15的直链或支链烷基及碳原子数3~15的环烷基,例如能够举出甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环丁基、环己基等。

[0373]  $R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基、环烷基也可具有烷基(例如碳原子数1~15)、环烷基(例如碳原子数3~15)、芳基(例如碳原子数6~14)、烷氧基(例如碳原子数1~15)、卤素原子、羟基、苯硫基作为取代基。

[0374] 接着,对化合物(ZI-2)进行说明。

[0375] 化合物(ZI-2)是式(ZI)中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 分别独立地表示不具有芳香环的有机基团的化合物。其中,芳香环还包含含有杂原子的芳香族环。

[0376] 作为 $R_{201} \sim R_{203}$ 的不含有芳香环的有机基团,通常为碳原子数1~30,优选为碳原子数1~20。

[0377]  $R_{201} \sim R_{203}$ 分别独立地优选为烷基、环烷基、烯丙基、乙烯基,进一步优选为直链或支链的2-氧代烷基、2-氧代环烷基、烷氧基羰基甲基,尤其优选为直链或支链2-氧代烷基。

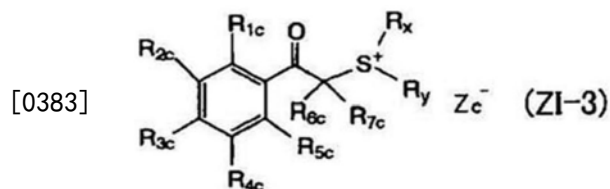
[0378] 作为 $R_{201} \sim R_{203}$ 的烷基及环烷基,优选为能够举出碳原子数1~10的直链或支链烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基)、碳原子数3~10的环烷基(环戊基、环己基、降冰片基)。

[0379]  $R_{201} \sim R_{203}$ 可进一步被卤素原子、烷氧基(例如碳原子数1~5)、羟基、氰基、硝基取代。

[0380] 接着,对化合物(ZI-3)进行说明。

[0381] 化合物(ZI-3)是指以下通式(ZI-3)所表示的化合物,是具有苯甲酰甲基硫盐结构的化合物。

[0382] [化学式23]



[0384] 通式(ZI-3)中,

[0385]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基、环烷基羰基氧基、卤素原子、羟基、硝基、烷硫基或芳硫基。

[0386]  $R_{6c}$ 及 $R_{7c}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子、氰基或芳基。

[0387]  $R_x$ 及 $R_y$ 分别独立地表示烷基、环烷基、2-氧代烷基、2-氧代环烷基、烷氧基羰基烷

基、烯丙基或乙烯基。

[0388]  $R_{1c} \sim R_{5c}$  中的任意2个以上、 $R_{5c}$  与  $R_{6c}$ 、 $R_{6c}$  与  $R_{7c}$ 、 $R_{5c}$  与  $R_x$ 、及  $R_x$  与  $R_y$  可分别键合而形成环结构,该环结构可含有氧原子、硫原子、酮基、酯键、酰胺键。

[0389] 作为上述环结构,能够举出芳香族或非芳香族的烃环、芳香族或非芳香族的杂环或将这些环组合2个以上而成的多环稠环。作为环结构,能够举出3~10元环,优选为4~8元环,更优选为5或6元环。

[0390] 作为  $R_{1c} \sim R_{5c}$  中的任意2个以上、 $R_{6c}$  与  $R_{7c}$ 、及  $R_x$  与  $R_y$  键合而形成的基团,能够举出丁烯基、亚戊基等。

[0391] 作为  $R_{5c}$  与  $R_{6c}$ 、及  $R_{5c}$  与  $R_x$  键合而形成的基团,优选为单键或亚烷基,作为亚烷基,能够举出亚甲基、亚乙基等。

[0392]  $Zc^-$  表示通式(3)中的阴离子,具体而言如上所述。

[0393] 作为  $R_{1c} \sim R_{5c}$  的烷氧基羰基中的烷氧基的具体例,与作为上述  $R_{1c} \sim R_{5c}$  的烷氧基的具体例相同。

[0394] 作为  $R_{1c} \sim R_{5c}$  的烷基羰基氧基及烷硫基中的烷基的具体例,与作为上述  $R_{1c} \sim R_{5c}$  的烷基的具体例相同。

[0395] 作为  $R_{1c} \sim R_{5c}$  的环烷基羰基氧基中的环烷基的具体例,与作为上述  $R_{1c} \sim R_{5c}$  的环烷基的具体例相同。

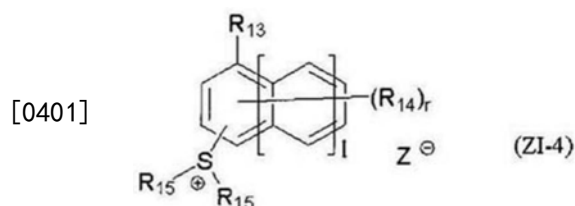
[0396] 作为  $R_{1c} \sim R_{5c}$  的芳氧基及芳硫基中的芳基的具体例,与作为上述  $R_{1c} \sim R_{5c}$  的芳基的具体例相同。

[0397] 作为本发明中的化合物(ZI-2)或(ZI-3)中的阳离子,能够举出美国专利申请公开第2012/0076996号说明书的<0036>段之后所记载的阳离子。

[0398] 接着,对化合物(ZI-4)进行说明。

[0399] 化合物(ZI-4)由下述通式(ZI-4)表示。

[0400] [化学式24]



[0402] 通式(ZI-4)中,

[0403]  $R_{13}$  表示氢原子、氟原子、羟基、烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基羰基或具有环烷基的基团。这些基团也可具有取代基。

[0404]  $R_{14}$  在存在多个时,分别独立地表示羟基、烷基、环烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺酰基、环烷基磺酰基或具有环烷基的基团。这些基团也可具有取代基。

[0405]  $R_{15}$  分别独立地表示烷基、环烷基或萘基。这些基团也可具有取代基。2个  $R_{15}$  可相互键合而形成环。2个  $R_{15}$  相互键合而形成环时,也可在环骨架内含有氧原子、氮原子等杂原子。一形态中,2个  $R_{15}$  为亚烷基,优选相互键合而形成环结构。

[0406] 1表示0~2的整数。

[0407] r表示0~8的整数。

- [0408]  $Z^-$ 表示通式(3)中的阴离子,具体而言如上所述。
- [0409] 在通式(ZI-4)中,作为 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{15}$ 的烷基,优选为直链状或支链状且碳原子数1~10的烷基,优选甲基、乙基、正丁基、叔丁基等。
- [0410] 作为本发明中的通式(ZI-4)所表示的化合物的阳离子,能够举出日本特开2010-256842号公报的<0121>、<0123>、<0124>段、及日本特开2011-76056号公报的<0127>、<0129>、<0130>段等中记载的阳离子。
- [0411] 接着,对通式(ZII)、(ZIII)进行说明。
- [0412] 通式(ZII)、(ZIII)中, $R_{204}$ ~ $R_{207}$ 分别独立地表示芳基、烷基或环烷基。
- [0413] 作为 $R_{204}$ ~ $R_{207}$ 的芳基优选为苯基、萘基,进一步优选为苯基。 $R_{204}$ ~ $R_{207}$ 的芳基可以是具有含氧原子、氮原子、硫原子等的杂环结构的芳基。作为具有杂环结构的芳基的骨架,例如能够举出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯并呋喃、苯并噻吩等。
- [0414] 作为 $R_{204}$ ~ $R_{207}$ 中的烷基及环烷基,优选为能够列举碳原子数1~10的直链或支链烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基)、碳原子数3~10的环烷基(环戊基、环己基、降冰片基)。
- [0415]  $R_{204}$ ~ $R_{207}$ 的芳基、烷基、环烷基可以具有取代基。作为 $R_{204}$ ~ $R_{207}$ 的芳基、烷基、环烷基可以具有的取代基,例如能够列举:烷基(例如,碳原子数1~15)、环烷基(例如,碳原子数3~15)、芳基(例如,碳原子数6~15)、烷氧基(例如,碳原子数1~15)、卤素原子、羟基、苯硫基等。
- [0416]  $Z^-$ 表示通式(3)中的阴离子,具体而言如上所述。
- [0417] 产酸剂能够单独使用1种或组合2种以上来使用。
- [0418] 以本发明的抗蚀剂组合物的总固体成分为基准,本发明的抗蚀剂组合物中的产酸剂的含量(存在多种产酸剂时为其总计(以下相同))优选为5~35质量%,更优选8~30质量%,进一步优选8~25质量%。
- [0419] (C) 溶剂
- [0420] 作为能够在将上述各成分溶解而制备抗蚀剂组合物时使用的溶剂,例如能够列举烷撑二醇单烷基醚羧酸酯、烷撑二醇单烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、碳原子数为4~10的环状内酯、碳原子数为4~10的可以含有环的单酮化合物、碳酸亚烃酯、烷氧基乙酸烷基酯、丙酮酸烷基酯等有机溶剂。
- [0421] 作为烷撑二醇单烷基醚羧酸酯例如可优选地列举:丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚丙酸酯、丙二醇单乙醚丙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯。
- [0422] 作为烷撑二醇单烷基醚例如可优选地列举:丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚。
- [0423] 作为乳酸烷基酯例如可优选地列举:乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯。
- [0424] 作为烷氧基丙酸烷基酯例如可优选地列举:3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯。
- [0425] 作为碳原子数4~10的环状内酯例如可优选地列举: $\beta$ -丙内酯、 $\beta$ -丁内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁内酯、 $\beta$ -甲基- $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\gamma$ -己内酯、 $\gamma$ -辛内酯、 $\alpha$ -羟基- $\gamma$ -丁内酯。

[0426] 作为碳原子数4~10的可含有环的单酮化合物例如可优选地列举:2-丁酮、3-甲基丁酮、频哪酮(pinacolone)、2-戊酮、3-戊酮、3-甲基-2-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2-甲基-3-戊酮、4,4-二甲基-2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮、2-己酮、3-己酮、5-甲基-3-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-甲基-3-庚酮、5-甲基-3-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、3-辛酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、3-癸酮、4-癸酮、5-己烯-2-酮、3-戊烯-2-酮、环戊酮、2-甲基环戊酮、3-甲基环戊酮、2,2-二甲基环戊酮、2,4,4-三甲基环戊酮、环己酮、3-甲基环己酮、4-甲基环己酮、4-乙基环己酮、2,2-二甲基环己酮、2,6-二甲基环己酮、2,2,6-三甲基环己酮、环庚酮、2-甲基环庚酮、3-甲基环庚酮。

[0427] 作为碳酸亚烃酯例如可优选地列举:碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯。

[0428] 作为烷氧基乙酸烷基酯例如可优选地列举:乙酸-2-甲氧基乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯、乙酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、乙酸-3-甲氧基-3-甲基丁酯、乙酸-1-甲氧基-2-丙酯。

[0429] 作为丙酮酸烷基酯例如可优选地列举:丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯。

[0430] 作为能够优选地使用的溶剂可列举在常温常压下沸点为130℃以上的溶剂。具体而言可列举:环戊酮、 $\gamma$ -丁内酯、环己酮、乳酸乙酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯、乙酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、碳酸丙烯酯、丁酸丁酯、乙酸异戊酯、2-羟基异丁酸甲酯。

[0431] 在本发明中,可将上述溶剂单独使用,也可同时使用2种以上。

[0432] 本发明中,也可使用将结构中含有羟基的溶剂与不含羟基的溶剂混合而成的混合溶剂作为有机溶剂。

[0433] 作为含有羟基的溶剂例如能够列举:乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乳酸乙酯等,这些溶剂中尤其优选为丙二醇单甲醚、乳酸乙酯。

[0434] 作为不含羟基的溶剂例如能够列举:丙二醇单甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁内酯、环己酮、乙酸丁酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜等,这些溶剂中尤其优选为丙二醇单甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁内酯、环己酮、乙酸丁酯,最优选为丙二醇单甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮。

[0435] 含有羟基的溶剂与不含羟基的溶剂的混合比(质量比)为1/99~99/1,优选为10/90~90/10,进一步优选为20/80~60/40。从涂布均匀性的观点考虑,尤其优选含有50质量%以上的不含羟基的溶剂的混合溶剂。

[0436] 溶剂优选为含有丙二醇单甲醚乙酸酯的2种以上的混合溶剂。

[0437] (D) 疏水性树脂

[0438] 本发明的抗蚀剂组合物也可含有(D)疏水性树脂。作为疏水性树脂能够优选地使用例如顶涂层组合物可含有的后述树脂(X)。并且,例如也能够优选地列举日本特开2014-149409号公报的<0389>~<0474>段中记载的“[4]疏水性树脂(D)”等。

[0439] 疏水性树脂(D)在标准聚苯乙烯换算下的重均分子量优选为1,000~100,000,更优选为1,000~50,000,进一步优选为2,000~15,000。

[0440] 并且,疏水性树脂(D)可以使用1种,也可以同时使用多种。



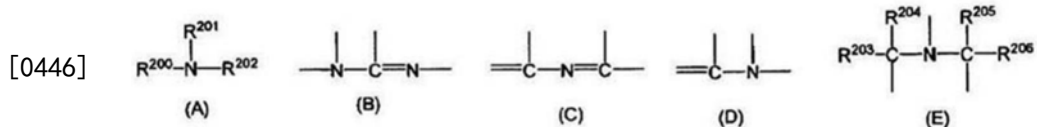
[0441] 相对于本发明的抗蚀剂组合物中的总固体成分,疏水性树脂(D)在抗蚀剂组合物中的含量优选为0.01~10质量%,更优选为0.05~8质量%,进一步优选为0.1~7质量%。

[0442] (E)碱性化合物

[0443] 为了减少从曝光至加热的随时间的性能变化,本发明的抗蚀剂组合物优选含有(E)碱性化合物。

[0444] 作为碱性化合物,优选能够列举具有下述式(A)~(E)所表示的结构的化合物。

[0445] [化学式25]



[0447] 通式(A)~(E)中,

[0448]  $R^{200}$ 、 $R^{201}$ 及 $R^{202}$ 可以相同也可以不同,且表示氢原子、烷基(优选碳原子数为1~20)、环烷基(优选碳原子数3~20)或芳基(碳原子数6~20),其中, $R^{201}$ 与 $R^{202}$ 可以彼此键合而形成环。

[0449] 关于上述烷基,作为具有取代基的烷基,优选碳原子数为1~20的氨基烷基、碳原子数为1~20的羟基烷基或碳原子数为1~20的氰基烷基。

[0450]  $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ 及 $R^{206}$ 可以相同也可以不同,且表示碳原子数为1~20个的烷基。

[0451] 这些通式(A)~(E)中的烷基更优选为未经取代。

[0452] 作为优选的化合物,能够列举胍、氨基吡咯烷、吡唑、吡唑啉、哌嗪、氨基吗啉、氨基烷基吗啉、哌啶等,作为更优选的化合物能够列举具有咪唑结构、二氮杂双环结构、氢氧化镧结构、羧酸镧盐结构、三烷基胺结构、苯胺结构或吡啶结构的化合物、具有羟基和/或醚键的烷基胺衍生物、具有羟基和/或醚键的苯胺衍生物等。

[0453] 作为具有咪唑结构的化合物可列举咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、苯并咪唑等。作为具有二氮杂双环结构的化合物可列举1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷、1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯、1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一-7-烯等。作为具有氢氧化镧结构的化合物可列举氢氧化三芳基镧、氢氧化苯甲酰甲基镧、具有2-氧代烷基的氢氧化镧,具体而言可列举氢氧化三苯基镧、氢氧化三(叔丁基苯基)镧、氢氧化双(叔丁基苯基)碘、氢氧化苯甲酰甲基噻吩镧、氢氧化2-氧代丙基噻吩镧等。作为具有羧酸镧盐结构的化合物可列举具有氢氧化镧结构的化合物的阴离子部成为羧酸盐的化合物,例如乙酸盐、金刚烷-1-羧酸盐、全氟烷基羧酸盐等。作为具有三烷基胺结构的化合物能够列举三(正丁基)胺、三(正辛基)胺等。作为苯胺化合物能够列举2,6-二异丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺等。作为具有羟基和/或醚键的烷基胺衍生物能够列举乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三(甲氧基乙氧基乙基)胺等。作为具有羟基和/或醚键的苯胺衍生物能够列举N,N-双(羟基乙基)苯胺等。

[0454] 并且,作为碱性化合物,还能够优选地使用后述上层膜形成用组合物(顶涂层组合物)可以含有的碱性化合物。

[0455] 这些碱性化合物可以单独使用或同时使用2种以上。

[0456] 以本发明的抗蚀剂组合物的固体成分为基准,碱性化合物的使用量通常为0.001~10质量%,优选为0.01~5质量%。

[0457] 抗蚀剂组合物中的光产酸剂与碱性化合物的使用比例优选为光产酸剂/碱性化合物(摩尔比) = 2.5~300。即,从灵敏度、分辨率的方面考虑,摩尔比优选为2.5以上,从抑制因曝光后加热处理为止抗蚀剂图案随时间经过而变粗所引起的分辨率下降的方面考虑,优选为300以下。光产酸剂/碱性化合物(摩尔比)更优选为5.0~200,进一步优选为7.0~150。

[0458] (F) 表面活性剂

[0459] 本发明的抗蚀剂组合物优选还含有(F)表面活性剂,更优选为含有氟类和/或硅类表面活性剂(氟类表面活性剂、硅类表面活性剂、具有氟原子和硅原子这两者的表面活性剂)中的任一种或2种以上。

[0460] 本发明的抗蚀剂组合物含有上述(F)表面活性剂,由此在使用250nm以下、尤其使用220nm以下的曝光光源时,能够以良好的灵敏度及分辨率赋予粘附性及显影缺陷较少的抗蚀剂图案。

[0461] 作为氟类和/或硅类表面活性剂,例如能够列举日本特开昭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、日本特开2002-277862号公报、美国专利第5405720号说明书、美国专利第5360692号说明书、美国专利第5529881号说明书、美国专利第5296330号说明书、美国专利第5436098号说明书、美国专利第5576143号说明书、美国专利第5294511号说明书、美国专利第5824451号说明书中所记载的表面活性剂,也能够直接使用下述市售的表面活性剂。

[0462] 作为能够使用的市售的表面活性剂例如能够列举:Eftop EF301、EF303 (Shin-Akita Kasei Co.Ltd.制造)、Fluorad FC430、431、4430 (Sumitomo3M Limited制造)、Megafac F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08 (DIC Corporation制造)、Surflon S-382、SC101、102、103、104、105、106 (ASAHI GLASS CO.,LTD.制造)、Troysol S-366 (Troy Chemical Industries Inc.制造)、GF-300、GF-150 (TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、Surflon S-393 (AGC SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.制造)、Eftop EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601 (JEMCO INC.制造)、PF636、PF656、PF6320、PF6520 (OMNOVA Solutions Inc.制造)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218、222D (Neos Corporation制造)等氟类表面活性剂或硅类表面活性剂。并且,聚硅氧烷聚合物KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)也能够用作硅类表面活性剂。

[0463] 并且,作为表面活性剂,除了如上所述的公知的表面活性剂以外,能够使用利用了具有氟脂肪族基的聚合物的表面活性剂,所述氟脂肪族基是由通过调聚法(也称为调聚物(telomer)法)或低聚合法(也称为低聚物法)来制造的氟脂肪族化合物所衍生的。氟脂肪族化合物能够利用日本特开2002-90991号公报中记载的方法来合成。

[0464] 作为具有氟脂肪族基的聚合物优选为具有氟脂肪族基的单体与(聚(氧化烯基))丙烯酸酯和/或(聚(氧化烯基))甲基丙烯酸酯的共聚物,可为不规则地分布的共聚物,也可进行嵌段共聚。并且,作为聚(氧化烯基)可列举:聚(氧乙烯基)、聚(氧丙烯基)、聚(氧丁烯基)等,并且,也可为聚(氧乙烯基与氧丙烯基与氧乙烯基的嵌段连结体)或聚(氧乙烯基与氧丙烯基的嵌段连结体)等在相同的链长内具有不同链长的亚烷基的单元。进而,具有氟

脂肪族基的单体与(聚(氧化烯基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物不仅为二元共聚物,也可为将不同的2种以上的具有氟脂肪族基的单体、或不同的2种以上的(聚(氧化烯基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)等同时进行共聚合而成的三元系以上的共聚物。

[0465] 例如,作为市售的表面活性剂能够列举:Megafac F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(DIC Corporation制造)。进而,能够列举:具有 $C_6F_{13}$ 基的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧化烯基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物、具有 $C_3F_7$ 基的丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧乙烯基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)与(聚(氧丙烯基))丙烯酸酯(或甲基丙烯酸酯)的共聚物等。

[0466] 并且,本发明中,也能够使用氟类和/或硅类表面活性剂以外的其他表面活性剂。具体而言,可列举:聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油烯基醚等聚氧乙烯烷基醚类;聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等聚氧乙烯烷基烯丙基醚类;聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物类;脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯等脱水山梨糖醇脂肪酸酯类;聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子类表面活性剂等。

[0467] 这些表面活性剂可以单独使用,并且也可以组合几种来使用。

[0468] 相对于抗蚀剂组合物总量(除了溶剂以外),(F)表面活性剂的使用量优选为0.01~10质量%,更优选为0.1~5质量%。

[0469] (G) 羧酸镱盐

[0470] 本发明的抗蚀剂组合物可以含有(G)羧酸镱盐。作为羧酸镱盐,能够列举羧酸硫镱盐、羧酸碘镱盐、羧酸铵盐等。尤其,作为(G)羧酸镱盐,优选碘镱盐、硫镱盐。而且,优选(G)羧酸镱盐的羧酸酯残基不含有芳香族基、碳-碳双键。作为尤其优选的阴离子部,优选碳原子数为1~30且直链、支链或环状(单环或多环)烷基羧酸阴离子。进一步优选这些烷基的一部分或全部被氟取代的羧酸的阴离子。在烷基链中可以含有氧原子。由此确保对220nm以下的光的透明性,且灵敏度、分辨力得到提高,疏密依赖性、曝光容限得到改善。

[0471] 作为被氟取代的羧酸的阴离子,可列举氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、五氟丙酸、七氟丁酸、九氟戊酸、全氟十二烷酸、全氟十三烷酸、全氟环己烷羧酸、2,2-双三氟甲基丙酸的阴离子等。

[0472] 这些(G)羧酸镱盐能够通过使氢氧化铊、氢氧化碘、氢氧化铵和羧酸在适当的溶剂中与氧化银反应而合成。

[0473] 相对于抗蚀剂组合物的总固体成分,(G)羧酸镱盐在组合物中的含量通常为0.1~20质量%,优选为0.5~10质量%,更优选为1~7质量%。

[0474] (H) 其他添加剂

[0475] 本发明的抗蚀剂组合物中,能够根据需要而还含有染料、塑化剂、光敏剂、光吸收剂、碱可溶性树脂、溶解抑制剂以及促进对显影液的溶解性的化合物(例如,分子量为1000以下的酚化合物、具有羧基的脂环族或脂肪族化合物)等。

[0476] 关于这种分子量为1000以下的酚化合物,本领域人员例如能够参考日本特开平4-

122938号公报、日本特开平2-28531号公报、美国专利第4,916,210号公报、欧洲专利第219294号公报等中所记载的方法而轻松地合成。

[0477] 作为具有羧基的脂环族或脂肪族化合物的具体例,可列举胆酸、脱氧胆酸、石胆酸等具有类固醇结构的羧酸衍生物、金刚烷羧酸衍生物、金刚烷二羧酸、环己烷羧酸、环己烷二羧酸等,但并不限于这些。

[0478] [上层膜形成用组合物(顶涂层组合物)]

[0479] 接着,对本发明的上层膜形成用组合物(本发明的顶涂层组合物)进行说明。

[0480] 另外,顶涂层组合物是用于在抗蚀剂膜上形成上层膜(顶涂层)而使用的组合物。本发明的图案形成方法中,在进行液浸曝光的情况下,通过在抗蚀剂膜上形成顶涂层,能够防止液浸液与抗蚀剂膜直接接触,由此,能够期待如下效果:抑制由液浸液向抗蚀剂膜内部的浸透及抗蚀剂膜成分向液浸液中的洗脱而引起的抗蚀剂性能的劣化,进而防止由向液浸液中的洗脱成分所引起的曝光装置的透镜污染。

[0481] 本发明的顶涂层组合物含有具有树脂X(以下,还标记为“树脂(X)”)及自由基捕获基的化合物A。以下,对本发明的顶涂层组合物所含有的各成分进行说明。

[0482] (树脂(X))

[0483] 由于曝光时光透过顶涂层而到达抗蚀剂膜,因此顶涂层组合物中的树脂(X)优选为在所使用的曝光光源中为透明。在用于ArF液浸曝光时,从对ArF光的透明性的方面考虑,树脂(X)优选不具有芳香族基。

[0484] 树脂(X)优选具有“氟原子”、“硅原子”及“在树脂的侧链部分所含有的CH<sub>3</sub>部分结构”中的任意1种以上,更优选具有2种以上。并且,优选为疏水性树脂(水不溶性树脂)。

[0485] 树脂(X)具有氟原子和/或硅原子时,氟原子和/或硅原子可键合于树脂(X)的主链中,也可键合于侧链上。

[0486] 树脂(X)具有氟原子时,优选为具有含有氟原子的烷基、含有氟原子的环烷基或含有氟原子的芳基作为含有氟原子的部分结构的树脂。

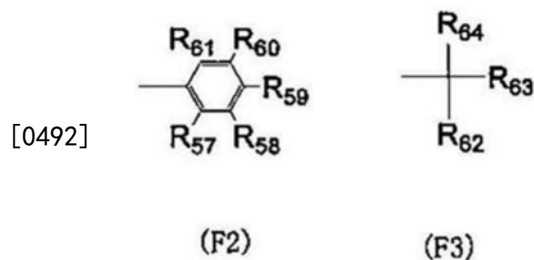
[0487] 含有氟原子的烷基(优选为碳原子数1~10,更优选为碳原子数1~4)为至少1个氢原子被氟原子取代的直链或支链烷基,也可还具有其他取代基。

[0488] 含有氟原子的环烷基为至少1个氢原子被氟原子取代的单环或多环的环烷基,也可还具有其他取代基。

[0489] 作为含有氟原子的芳基,可列举苯基、萘基等芳基的至少1个氢原子被氟原子取代的芳基,也可还具有其他取代基。

[0490] 以下示出含有氟原子的烷基、含有氟原子的环烷基或含有氟原子的芳基的具体例,但本发明不限于此。

[0491] [化26]



[0493] 通式 (F2) ~ (F3) 中,

[0494]  $R_{57} \sim R_{64}$  分别独立地表示氢原子、氟原子或烷基。其中,  $R_{57} \sim R_{61}$  及  $R_{62} \sim R_{64}$  中, 至少1个表示氟原子或至少1个氢原子被氟原子取代的烷基 (优选为碳原子数1~4)。 $R_{57} \sim R_{61}$  优选全部为氟原子。 $R_{62}$  及  $R_{63}$  优选为至少1个氢原子被氟原子取代的烷基 (优选为碳原子数1~4), 进一步优选为碳原子数1~4的全氟烷基。 $R_{62}$  与  $R_{63}$  也可相互连接而形成环。

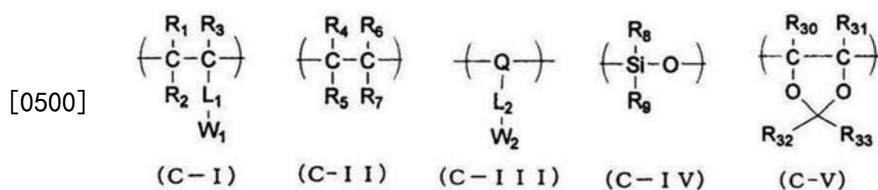
[0495] 作为通式 (F2) 所表示的基团的具体例, 例如可列举对氟苯基、五氟苯基、3,5-二(三氟甲基)苯基等。

[0496] 作为通式 (F3) 所表示的基团的具体例, 可列举三氟乙基、五氟丙基、五氟乙基、七氟丁基、六氟异丙基、七氟异丙基、六氟(2-甲基)异丙基、九氟丁基、八氟异丁基、九氟己基、九氟-叔丁基、全氟异戊基、全氟辛基、全氟(三甲基)己基、2,2,3,3-四氟环丁基、全氟环己基等。优选为六氟异丙基、七氟异丙基、六氟(2-甲基)异丙基、八氟异丁基、九氟-叔丁基、全氟异戊基, 进一步优选为六氟异丙基、七氟异丙基。

[0497] 树脂 (X) 具有硅原子时, 优选为具有烷基硅烷基结构 (优选为三烷基硅烷基)、或环状硅氧烷结构作为含有硅原子的部分结构的树脂。

[0498] 作为树脂 (X), 例如可列举具有选自下述通式 (C-I) ~ (C-V) 所表示的重复单元的组中的至少1种的树脂。

[0499] [化学式27]



[0501] 通式 (C-I) ~ (C-V) 中,

[0502]  $R_1 \sim R_3$  分别独立地表示氢原子、氟原子、碳原子数1~4个的直链或支链烷基、或碳原子数1~4个的直链或支链氟化烷基。

[0503]  $W_1 \sim W_2$  表示具有氟原子及硅原子中的至少任一个的有机基团。

[0504]  $R_4 \sim R_7$  分别独立地表示氢原子、氟原子、碳原子数1~4个的直链或支链烷基、或碳原子数1~4个的直链或支链氟化烷基。其中,  $R_4 \sim R_7$  中的至少1个表示氟原子。 $R_4$  与  $R_5$  或  $R_6$  与  $R_7$  也可形成环。

[0505]  $R_8$  表示氢原子、或碳原子数1~4个的直链或支链烷基。

[0506]  $R_9$  表示碳原子数1~4个的直链或支链烷基、或碳原子数1~4个的直链或支链氟化烷基。

[0507]  $L_1 \sim L_2$  表示单键或二价的连接基团。

[0508] Q 表示单环或多环的环状脂肪族基。即, 表示包含键合而成的2个碳原子 (C-C) 且用于形成脂环式结构的原子团。

[0509]  $R_{30}$  及  $R_{31}$  分别独立地表示氢或氟原子。

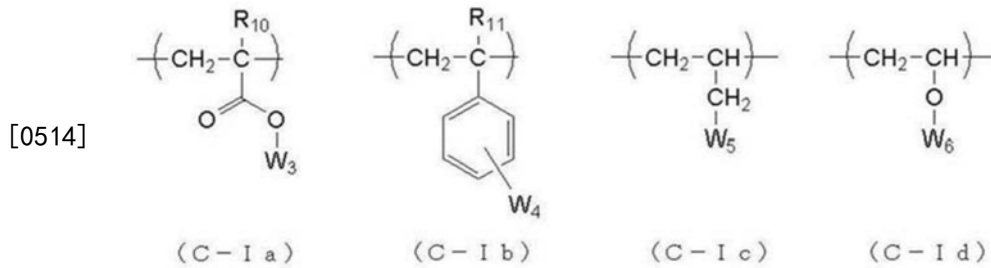
[0510]  $R_{32}$  及  $R_{33}$  分别独立地表示烷基、环烷基、氟化烷基或氟化环烷基。

[0511] 其中, 通式 (C-V) 所表示的重复单元在  $R_{30}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$  及  $R_{33}$  中的至少1个含有至少1个氟原子。

[0512] 树脂 (X) 优选具有通式 (C-I) 所表示的重复单元, 进一步优选具有下述通式 (C-Ia)

~(C-Id) 所表示的重复单元。

[0513] [化学式28]



[0515] 通式(C-Ia)~(C-Id)中,

[0516]  $R_{10}$ 及 $R_{11}$ 表示氢原子、氟原子、碳原子数1~4个的直链或支链烷基、或碳原子数1~4个的直链或支链氟化烷基。

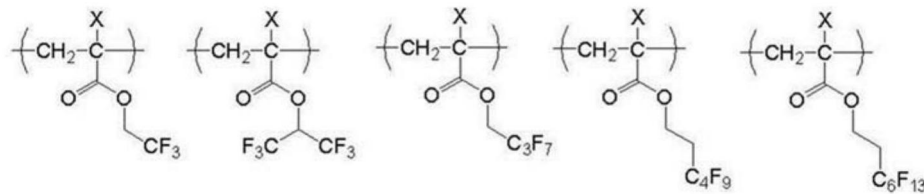
[0517]  $W_3 \sim W_6$ 表示具有1个以上的氟原子及硅原子中的至少任一个的有机基团。

[0518]  $W_1 \sim W_6$ 为含有氟原子的有机基团时,优选为碳原子数1~20的经氟化的直链、支链烷基或环烷基、或碳原子数1~20的经氟化的直链、支链或环状的烷基醚基。

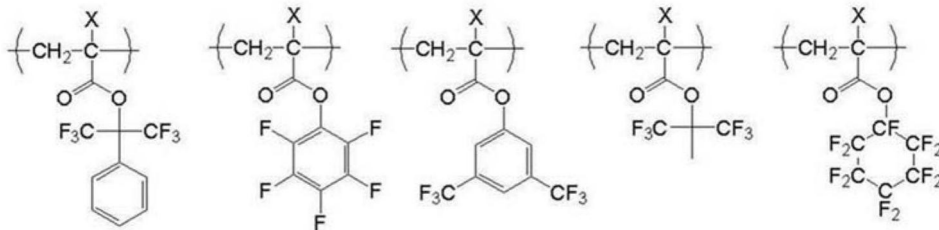
[0519] 作为 $W_1 \sim W_6$ 的氟化烷基,可列举三氟乙基、五氟丙基、六氟异丙基、六氟(2-甲基)异丙基、七氟丁基、七氟异丙基、八氟异丁基、九氟己基、九氟-叔丁基、全氟异戊基、全氟辛基、全氟(三甲基)己基等。

[0520] 以下,示出通式(C-I)所表示的重复单元的具体例,但并不限于此。 $X$ 表示氢原子、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{F}$ 或 $-\text{CF}_3$ 。

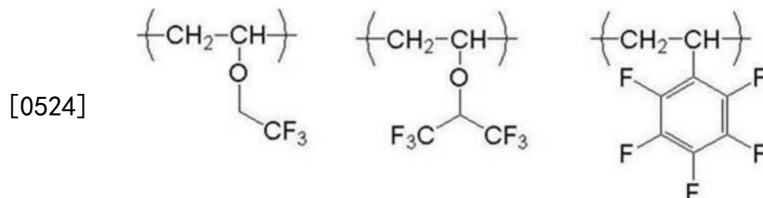
[0521] [化学式29]



[0522]



[0523] [化学式30]



[0525] 并且,如上述,树脂(X)还优选为在侧链部分包含 $\text{CH}_3$ 部分结构。树脂(X)优选含有在侧链部分具有至少1个 $\text{CH}_3$ 部分结构的重复单元,更优选含有在侧链部分具有至少2个 $\text{CH}_3$ 部分结构的重复单元,进一步优选含有在侧链部分具有至少3个 $\text{CH}_3$ 部分结构的重复单元。

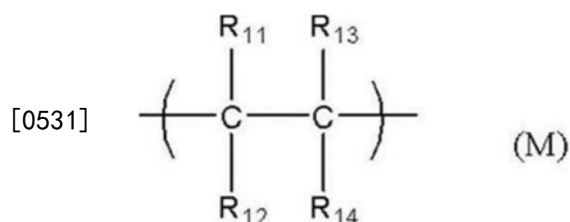
[0526] 其中,树脂(X)中的侧链部分所具有的 $\text{CH}_3$ 部分结构(以下,也简称为“侧链 $\text{CH}_3$ 部分结构”。)包含乙基、丙基等所具有的 $\text{CH}_3$ 部分结构。

[0527] 另一方面,直接键合于树脂(X)的主链上的甲基(例如,具有甲基丙烯酸结构的重复单元的 $\alpha$ -甲基)由于因主链的影响而对树脂(X)的表面分布不均化的贡献较小,因此设为不包含于本发明中的 $\text{CH}_3$ 部分结构。

[0528] 更具体而言,在树脂(X)包含例如下述通式(M)所表示的重复单元等、源自具有包含碳-碳双键的聚合性部位的单体的重复单元的情况,且 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ 为 $\text{CH}_3$ “其本身”的情况下,该 $\text{CH}_3$ 不包含于本发明中的侧链部分所具有的 $\text{CH}_3$ 部分结构。

[0529] 另一方面,从C-C主链上夹着某种原子而存在的 $\text{CH}_3$ 部分结构设为相当于本发明中的 $\text{CH}_3$ 部分结构。例如, $\text{R}_{11}$ 为乙基( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )时,设为具有“1个”本发明中的 $\text{CH}_3$ 部分结构。

[0530] [化学式31]



[0532] 上述通式(M)中,

[0533]  $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ 分别独立地表示侧链部分。

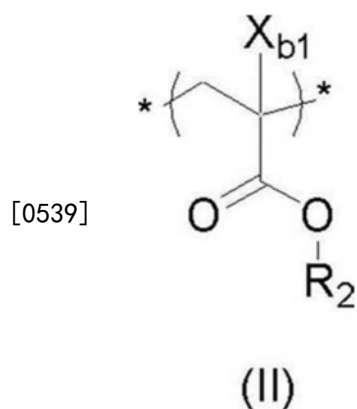
[0534] 作为侧链部分的 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ ,可列举氢原子、一价的有机基团等。

[0535] 作为关于 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ 的一价的有机基团,可列举烷基、环烷基、芳基、烷氧基羰基、环烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基氨基羰基、环烷基氨基羰基、芳基氨基羰基等,这些基团可还具有取代基。

[0536] 树脂(X)优选为具有在侧链部分具有 $\text{CH}_3$ 部分结构的重复单元的树脂,作为这种重复单元,更优选为具有下述通式(II)所表示的重复单元、及下述通式(III)所表示的重复单元中的至少一种重复单元(x)。尤其,作为曝光光源使用KrF、EUV、电子束(EB)时,树脂(X)可优选地含有通式(III)所表示的重复单元。

[0537] 以下,对通式(II)所表示的重复单元进行详细说明。

[0538] [化学式32]



[0540] 上述通式(II)中, $\text{X}_{b1}$ 表示氢原子、烷基、氰基或卤素原子, $\text{R}_2$ 表示具有1个以上的 $\text{CH}_3$ 部分结构的、对酸稳定的有机基团。

[0541]  $X_{b1}$ 的烷基优选为碳原子数1~4的烷基,可列举甲基、乙基、丙基、羟基甲基或三氟甲基等,优选为甲基。

[0542]  $X_{b1}$ 优选为氢原子或甲基。

[0543] 作为 $R_2$ ,可列举具有1个以上的 $CH_3$ 部分结构的、烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基及芳烷基。上述环烷基、烯基、环烯基、芳基及芳烷基可还具有烷基作为取代基。

[0544]  $R_2$ 优选为具有1个以上 $CH_3$ 部分结构的、烷基或经烷基取代的环烷基。

[0545] 作为 $R_2$ 的具有1个以上的 $CH_3$ 部分结构的对酸稳定的有机基团,优选为具有2个以上且10个以下的 $CH_3$ 部分结构,更优选为具有2个以上且8个以下,进一步优选为具有3个以上且8个以下。

[0546] 作为 $R_2$ 中的具有1个以上的 $CH_3$ 部分结构的烷基,优选为碳原子数3~20的支链烷基。具体而言,作为优选的烷基可列举:异丙基、异丁基、叔丁基、3-戊基、2-甲基-3-丁基、3-己基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、异辛基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基等。更优选为异丁基、叔丁基、2-甲基-3-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基。

[0547]  $R_2$ 中的具有1个以上的 $CH_3$ 部分结构的环烷基可为单环式,也可为多环式。具体而言,能够列举碳原子数5以上的具有单环、双环、三环、四环结构等的基团。其碳原子数优选为6~30个,尤其优选为碳原子数7~25个。作为优选的环烷基,能够列举金刚烷基、降金刚烷基、十氢萘残基、三环癸基、四环十二烷基、降冰片基、雪松醇基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环癸基、环十二烷基。更优选为,可列举金刚烷基、降冰片基、环己基、环戊基、四环十二烷基、三环癸基。更优选为降冰片基、环戊基、环己基。

[0548] 作为 $R_2$ 中的具有1个以上的 $CH_3$ 部分结构的烯基,优选碳原子数1~20的直链或支链烯基,更优选为支链烯基。

[0549] 作为 $R_2$ 中的具有1个以上的 $CH_3$ 部分结构的芳基,优选碳原子数6~20的芳基,例如能够列举苯基、萘基,优选为苯基。

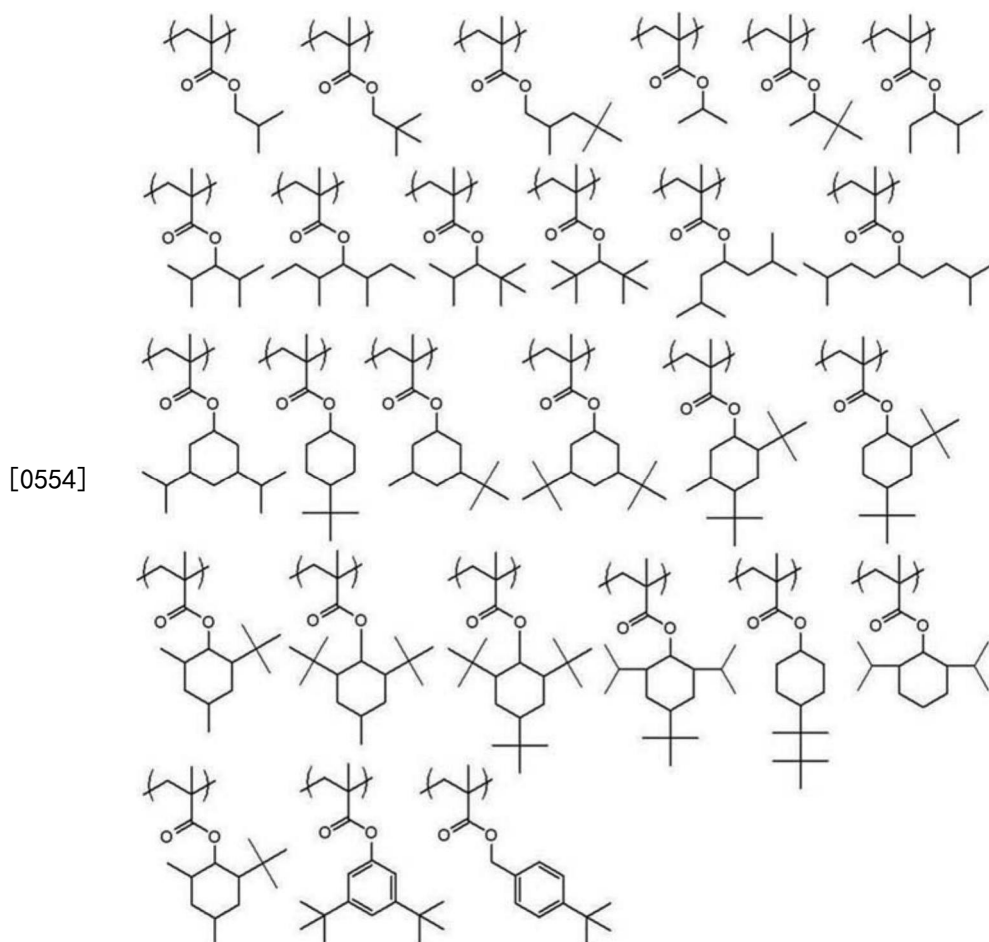
[0550] 作为 $R_2$ 中的具有1个以上的 $CH_3$ 部分结构的芳烷基,优选碳原子数7~12的芳烷基,例如能够列举苄基、苯乙基、萘基甲基等。

[0551] 作为 $R_2$ 中的具有2个以上的 $CH_3$ 部分结构的烃基,具体而言可列举异丙基、异丁基、叔丁基、3-戊基、2-甲基-3-丁基、3-己基、2,3-二甲基-2-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、异辛基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基、3,5-二甲基环己基、3,5-二-叔丁基环己基、4-异丙基环己基、4-叔丁基环己基、异冰片基等。更优选为异丁基、叔丁基、2-甲基-3-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基、3,5-二甲基环己基、3,5-二-叔丁基环己基、4-异丙基环己基、4-叔丁基环己基、异冰片基。

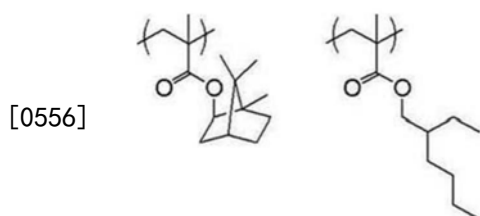
[0552] 以下列举通式(II)所表示的重复单元的优选具体例。另外,本发明不限于于此。

[0553] [化学式33]





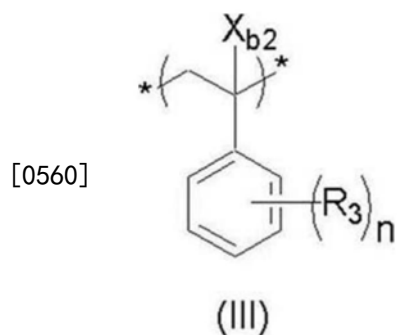
[0555] [化学式34]



[0557] 通式(II)所表示的重复单元优选为对酸稳定的(非酸分解性的)重复单元,具体而言,优选为不具有通过酸的作用而分解并产生极性基团(碱可溶性基团)的基团的重复单元。

[0558] 以下,对通式(III)所表示的重复单元进行详细说明。

[0559] [化学式35]



[0561] 上述通式(III)中,  $X_{b_2}$ 表示氢原子、烷基、氰基或卤素原子,  $R_3$ 表示具有1个以上的  $CH_3$ 部分结构的、对酸稳定的有机基团,  $n$ 表示1至5的整数。

[0562]  $X_{b_2}$ 的烷基优选为碳原子数1~4的烷基, 可列举甲基、乙基、丙基、羟基甲基或三氟甲基等, 优选为氢原子。

[0563]  $X_{b_2}$ 优选为氢原子。

[0564]  $R_3$ 为对酸稳定的有机基团, 因此优选为不具有通过酸的作用而分解并产生极性基团(碱可溶性基团)的基团的有机基团。

[0565] 作为 $R_3$ , 可列举具有1个以上的  $CH_3$ 部分结构的烷基。

[0566] 作为 $R_3$ 的具有1个以上的  $CH_3$ 部分结构的对酸稳定的有机基团, 优选具有1个以上且10个以下的  $CH_3$ 部分结构, 更优选具有1个以上且8个以下, 进一步优选具有1个以上且4个以下。

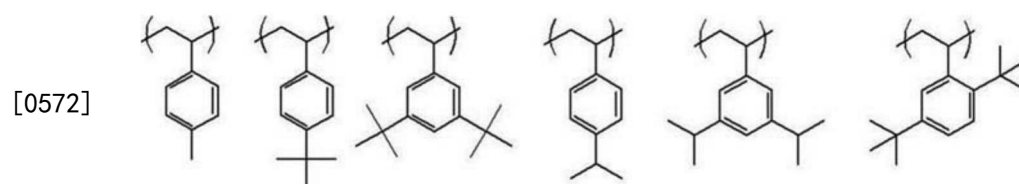
[0567] 作为 $R_3$ 中的具有1个以上的  $CH_3$ 部分结构的烷基, 优选为碳原子数3~20的支链烷基。作为优选的烷基, 具体而言, 可列举异丙基、异丁基、叔丁基、3-戊基、2-甲基-3-丁基、3-己基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、异辛基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基等。更优选为异丁基、叔丁基、2-甲基-3-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基。

[0568] 作为 $R_3$ 中的具有2个以上的  $CH_3$ 部分结构的烷基, 具体而言, 可列举异丙基、异丁基、叔丁基、3-戊基、2,3-二甲基丁基、2-甲基-3-丁基、3-己基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、异辛基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基等。更优选为碳原子数5~20, 且为异丙基、叔丁基、2-甲基-3-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基。

[0569]  $n$ 表示1至5的整数, 更优选表示1~3的整数, 进一步优选表示1或2。

[0570] 以下列举通式(III)所表示的重复单元的优选具体例。另外, 本发明并不限定于此。

[0571] [化学式36]



[0573] 通式(III)所表示的重复单元优选为对酸稳定的(非酸分解性的)重复单元, 具体而言, 优选为不具有通过酸的作用而分解并产生极性基团(碱可溶性基团)的基团的重复单元。

[0574] 树脂(X)在侧链部分包含  $CH_3$ 部分结构时, 而且不具有氟原子及硅原子时, 通式(II)所表示的重复单元及通式(III)所表示的重复单元中的至少一种重复单元(x)的含量相对于树脂(X)的所有重复单元, 例如可以举出20摩尔%以上, 优选为30摩尔%以上, 更优选为90摩尔%以上, 进一步优选为95摩尔%以上。上限并无特别限定, 例如可以举出100摩

尔%以下。

[0575] 树脂(X)在侧链部分包含 $\text{CH}_3$ 部分结构,而且具有氟原子和/或硅原子时,通式(II)所表示的重复单元及通式(III)所表示的重复单元中的至少一种重复单元(x)的含量相对于树脂(X)的所有重复单元,优选为20摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上。上限优选为95摩尔%以下,更优选为90摩尔%以下。

[0576] 作为树脂(X)可含有源自具有碱可溶性基团的单体的重复单元(d)。由此,能够在液浸液中的溶解性或对涂布溶剂的溶解性。作为碱可溶性基团,可列举具有酚性羟基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺酰胺基、磺酰基酰亚胺基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)酰亚胺基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)酰亚胺基、三(烷基羰基)亚甲基、三(烷基磺酰基)亚甲基的基团等。

[0577] 作为具有碱可溶性基团的单体,优选为酸解离常数 $\text{pK}_a$ 为4以上的单体,进一步优选为 $\text{pK}_a$ 为4~13的单体,最优选为 $\text{pK}_a$ 为8~13的单体。通过含有 $\text{pK}_a$ 为4以上的单体,负型及正型的显影时的膨润得到抑制,不仅可获得对有机类显影液的良好显影性,而且在使用了碱性显影液的情况下也可获得良好的显影性。

[0578] 另外,关于本说明书中的酸解离常数 $\text{pK}_a$ 的详细内容,将进行后述,表示用软件包1(后述)通过计算而求出的值。

[0579]  $\text{pK}_a$ 为4以上的单体无特别限定,例如可列举具有酚性羟基、磺酰胺基、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ 、氟醇基、羧酸基等酸基(碱可溶性基团)的单体等。尤其优选为包含氟醇基的单体。氟醇基为被至少1个羟基所取代的氟烷基,优选为碳原子数1~10个,进一步优选为碳原子数1~5个。作为氟醇基的具体例,能够列举例如 $-\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、等。作为氟醇基,尤其优选的基团为六氟异丙醇基。

[0580] 树脂(X)中的源自具有碱可溶性基团的单体的重复单元的总量相对于构成树脂(X)的所有重复单元,优选为0~90摩尔%,更优选为0~80摩尔%,进一步优选为0~70摩尔%。

[0581] 具有碱可溶性基团的单体可只包含1个酸基,也可包含2个以上。该源自单体的重复单元优选为每1个重复单元具有2个以上的酸基,更优选为具有2~5个酸基,尤其优选为具有2~3个酸基。

[0582] 作为源自具有碱可溶性的单体的重复单元的具体例,可列举日本特开2008-309878号公报的<0278>~<0287>段中所记载的例,但并不限于这些。

[0583] 作为树脂(X),还可以列举选自日本特开2008-309878号公报的<0288>段中所记载的(X-1)~(X-8)中的任一个树脂作为优选形态之一。

[0584] 树脂(X)优选为在常温(25℃)下为固体。而且,玻璃化温度( $T_g$ )优选为50℃以上,更优选为70℃以上,进一步优选为80℃以上。

[0585] 另外,作为树脂(X)的 $T_g$ 的上限,例如优选为250℃以下。

[0586] 树脂(X)优选含有具有单环式或多环式的环烷基的重复单元。单环式或多环式的环烷基可包含于重复单元的主链及侧链中的任一个。更优选为具有单环式或多环式的环烷基及 $\text{CH}_3$ 部分结构这两者的重复单元,进一步优选为在侧链具有单环式或多环式的环烷基及 $\text{CH}_3$ 部分结构这两者的重复单元。

[0587] 所谓在25℃下为固体,是指熔点为25℃以上。

[0588] 玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)能够通过差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry)来测定,例如能够通过将对试样暂时升温,接着冷却之后,再次以5℃/分钟升温时的比容变化的值进行分析来测定。

[0589] 树脂(X)优选为不溶于液浸液(优选为水),且可溶于有机类显影液。从能够使用碱性显影液进行显影剥离的观点考虑,树脂(X)优选为也可溶于碱性显影液。

[0590] 树脂(X)含有硅原子时,硅原子的含量相对于树脂(X)的分子量,优选为2~50质量%,更优选为2~30质量%。并且,包含硅原子的重复单元在树脂(X)中优选为10~100质量%,更优选为20~100质量%。

[0591] 树脂(X)含有氟原子时,氟原子的含量相对于树脂(X)的分子量,优选为5~80质量%,更优选为10~80质量%。并且,包含氟原子的重复单元在树脂(X)中优选为10~100质量%,更优选为30~100质量%。

[0592] 另一方面,尤其树脂(X)在侧链部分包含CH<sub>3</sub>部分结构时,树脂(X)还优选为实质上不含氟原子的形态,该情况下,具体而言,具有氟原子的重复单元的含量相对于树脂(X)中的所有重复单元,优选为0~20摩尔%,更优选为0~10摩尔%,进一步优选为0~5摩尔%,尤其优选为0~3摩尔%,理想的是0摩尔%,即不含氟原子。

[0593] 并且,树脂(X)优选实质上仅由重复单元所构成,所述重复单元仅由选自碳原子、氧原子、氢原子、氮原子及硫原子中的原子构成。更具体而言,仅由选自碳原子、氧原子、氢原子、氮原子及硫原子中的原子构成的重复单元在树脂(X)的所有重复单元中,优选为95摩尔%以上,更优选为97摩尔%以上,进一步优选为99摩尔%以上,理想的是100摩尔%。

[0594] 树脂(X)在标准聚苯乙烯换算下的重均分子量优选为1,000~100,000,更优选为1,000~50,000,进一步优选为2,000~15,000,尤其优选为3,000~15,000。

[0595] 树脂(X)中,金属等杂质理应较少,并且从减少从顶涂层向液浸液的洗脱的观点考虑,残存单体量优选为0~10质量%,更优选为0~5质量%,进一步优选为0~1质量%。并且,分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>,以下,也称为“分散度”)优选为1~5,更优选为1~3,进一步优选为1~1.5的范围。

[0596] 树脂(X)还能够利用各种市售品,能够依照常规方法(例如自由基聚合)来合成。例如,作为一般的合成方法可列举:通过使单体种及引发剂溶解于溶剂中,进行加热而进行聚合的总括聚合法;经1~10小时,在加热溶剂中滴加添加单体种与引发剂的溶液的滴加聚合法等,优选为滴加聚合法。作为反应溶剂例如可列举:四氢呋喃、1,4-二恶烷、二异丙醚等醚类;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;乙酸乙酯等酯溶剂;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺溶剂;丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、环己酮等溶解抗蚀剂组合物的溶剂;等。

[0597] 聚合反应优选为在氮或氩等惰性气体气氛下进行。作为聚合引发剂,使用市售的自由基引发剂(偶氮类引发剂、过氧化物等)来引发聚合。作为自由基引发剂优选为偶氮类引发剂,且优选为具有酯基、氰基、羧基的偶氮类引发剂。作为优选的引发剂可列举:偶氮双异丁腈、偶氮双二甲基戊腈、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)等。也能够根据需要来使用链转移剂。反应物的浓度通常为5~50质量%,优选为20~50质量%,更优选为30~50质量%。反应温度通常为10℃~150℃,优选为30℃~120℃,进一步优选为60~100℃。

[0598] 反应结束后,放置冷却至室温,进行纯化。纯化能够应用以下等通常方法:例如,通

过水洗或将适当的溶剂加以组合而去除残留单量体或低聚物成分的液液提取法;仅将特定分子量以下提取去除的超滤等溶液状态下的纯化方法;通过将树脂溶液滴加于不良溶剂中而使树脂在不良溶剂中凝固,由此去除残留单量体等的再沉淀法;用不良溶剂清洗过滤分离的树脂浆料等固体状态下的纯化方法。例如,通过使难以溶解或者不溶解上述树脂的溶剂(不良溶剂),以该反应溶液的10倍以下的体积量、优选为10~5倍的体积量与该反应溶液接触而使树脂作为固体析出。

[0599] 作为从聚合物溶液的沉淀或再沉淀操作时使用的溶剂(沉淀或再沉淀溶剂)只要是该聚合物的不良溶剂即可,能够根据聚合物的种类,例如从烃(戊烷、己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃;环己烷、甲基环己烷等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃)、卤化烃(二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等卤化脂肪族烃;氯苯、二氯苯等卤化芳香族烃等)、硝基化合物(硝基甲烷、硝基乙烷等)、腈(乙腈、苯甲腈等)、醚(二乙醚、二异丙醚、二甲氧基乙烷等链状醚;四氢呋喃、二恶烷等环状醚)、酮(丙酮、甲基乙基酮、二异丁基酮等)、酯(乙酸乙酯、乙酸丁酯等)、碳酸酯(碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等)、醇(甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等)、羧酸(乙酸等)、水、包含这些溶剂的混合溶剂等中适当选择来使用。这些溶剂中,作为沉淀或再沉淀溶剂优选为至少包含醇(特别是甲醇等)或水的溶剂。在这种至少包含烃的溶剂中,醇(特别是甲醇等)与其他溶剂(例如乙酸乙酯等酯、四氢呋喃等醚类等)的比率例如为前者/后者(体积比;25℃)=10/90~99/1,优选为前者/后者(体积比;25℃)=30/70~98/2,进一步优选为前者/后者(体积比;25℃)=50/50~97/3左右。

[0600] 沉淀或再沉淀溶剂的使用量能够考虑效率或产率等而适当选择,通常,相对于聚合物溶液100质量份,所述沉淀或再沉淀溶剂为100~10000质量份,优选为200~2000质量份,进一步优选为300~1000质量份。

[0601] 将聚合物溶液供给至沉淀或再沉淀溶剂(不良溶剂)中时的喷嘴的口径优选为4mm $\phi$ 以下(例如0.2~4mm $\phi$ )。并且,聚合物溶液向不良溶剂中的供给速度(滴加速度)以线速度计,例如为0.1~10m/秒,优选为0.3~5m/秒左右。

[0602] 沉淀或再沉淀操作优选为在搅拌下进行。搅拌所使用的搅拌叶片例如能够使用:圆盘涡轮式、风扇涡轮式(fan turbine)(包含桨式)、弯叶涡轮式、箭叶涡轮式、法德(Pfaudler)型、布鲁马金(Brumagin)型、带有角度的叶风扇涡轮式、螺旋桨式(propeller)、多级式、锚式(anchor)(或者马蹄式)、闸门(gate)式、双带式(double ribbon)、螺杆式(screw)等。搅拌优选为在聚合物溶液的供给结束后,也进一步进行10分钟以上,尤其优选为进行20分钟以上。在搅拌时间少的情况下,产生无法充分减少聚合物粒子中的单体含量的情况。并且,也能够代替搅拌叶片而使用管线搅拌器,将聚合物溶液与不良溶剂混合搅拌。

[0603] 作为进行沉淀或再沉淀时的温度能够考虑效率或操作性来适当选择,通常为0~50℃左右,优选为接近室温(例如20~35℃左右)。沉淀或再沉淀操作能够使用搅拌槽等惯用的混合容器,利用间歇式、连续式等公知的方法来进行。

[0604] 经沉淀或再沉淀的粒子状聚合物通常进行过滤、离心分离等惯用的固液分离,并进行干燥而供于使用。使用耐溶剂性的滤材,优选为在加压下进行过滤。在常压或减压下(优选为减压下),且在30~100℃左右、优选为30℃~50℃左右的温度下进行干燥。

[0605] 另外,也可暂时使树脂析出并分离后,再次溶解于溶剂中,使其与该难以溶解或者

不溶解该树脂的溶剂接触。

[0606] 即,也可为包括以下工序的方法:在上述自由基聚合反应结束后,接触该难以溶解或不溶解聚合物的溶剂,使树脂析出(工序A);从溶液中分离出树脂(工序B);使其重新溶解于溶剂中来制备树脂溶液A(工序C),然后,使难以溶解或不溶解树脂的溶剂以小于树脂溶液A的10倍的体积量(优选为5倍以下的体积量),与树脂溶液A接触,由此使树脂固体析出(工序D),将所析出的树脂分离(工序E)。

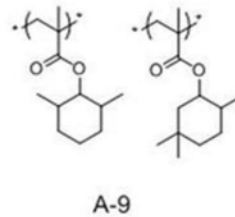
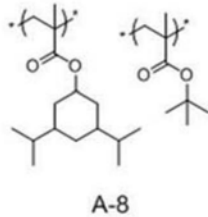
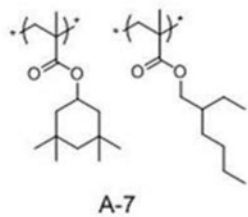
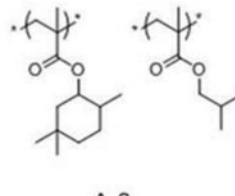
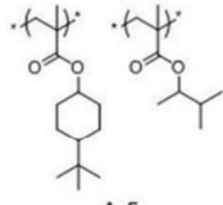
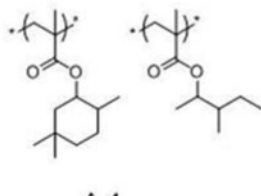
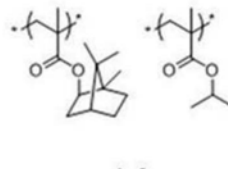
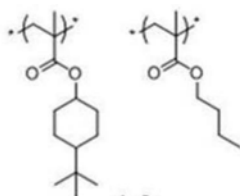
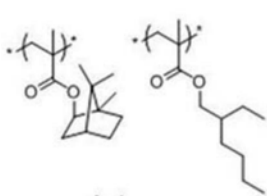
[0607] 制备树脂溶液A时使用的溶剂能够使用与聚合反应时使单体溶解的溶剂相同的溶剂,可与聚合反应时使用的溶剂相同,也可不同。

[0608] 树脂(X)可以使用1种,也可同时使用多种。

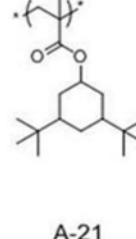
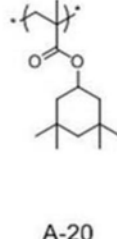
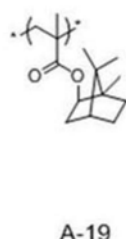
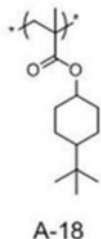
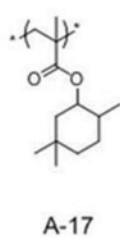
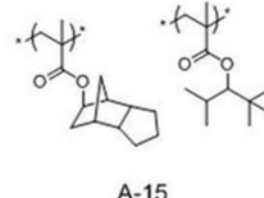
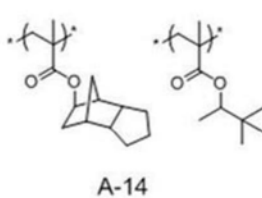
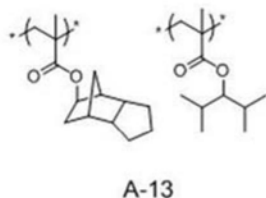
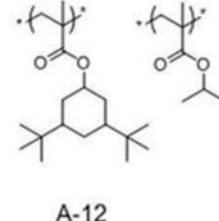
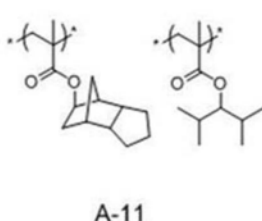
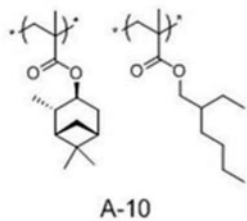
[0609] 本发明的顶涂层组合物整体中的树脂(X)的配合量,在总固体成分中优选为50~99.9质量%,更优选为60~99.0质量%。

[0610] 以下,示出树脂(X)的优选例,但本发明并不限于此。

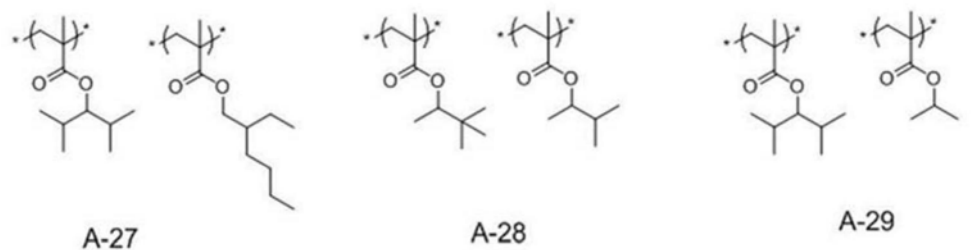
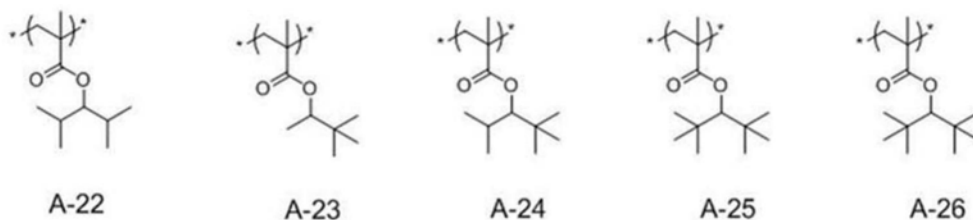
[0611] [化学式37]



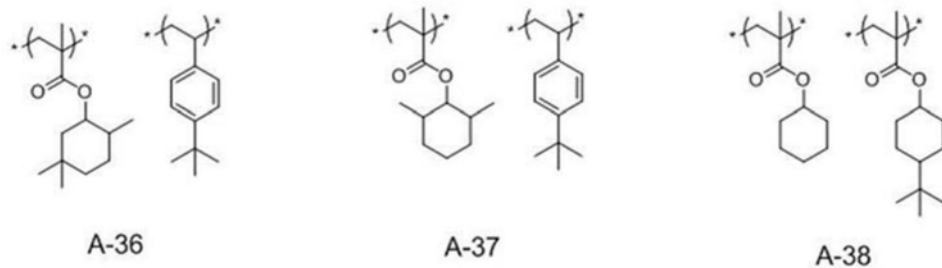
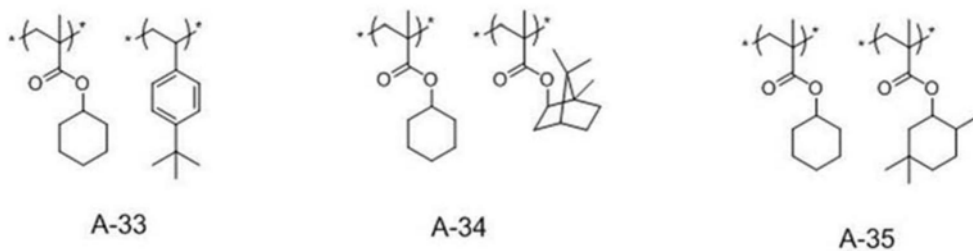
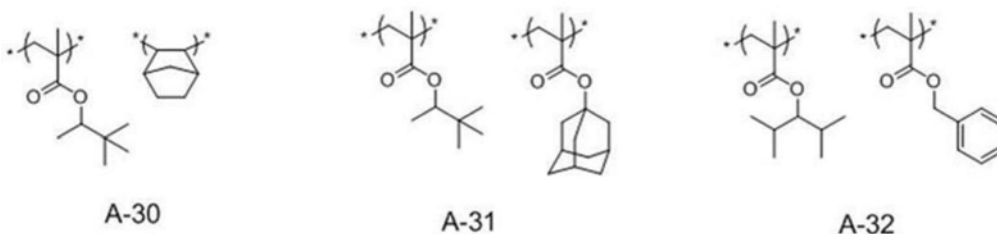
[0612]



[0613] [化学式38]

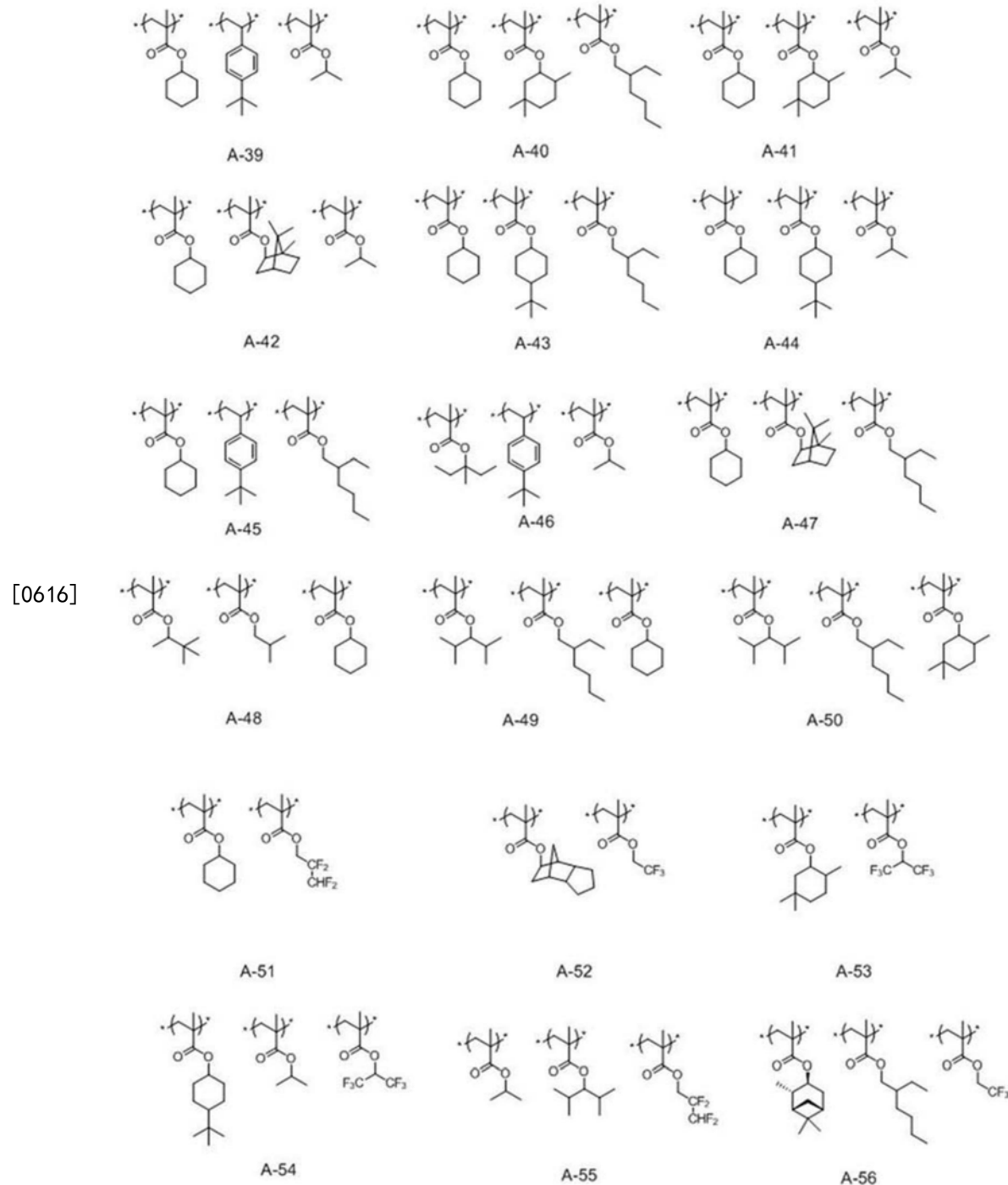


[0614]



[0615] [化学式39]





[0617] (具有自由基捕获基的化合物A)

[0618] 本发明的顶涂层组合物含有具有自由基捕获基的化合物A作为必须成分。

[0619] 自由基捕获基为捕捉活性自由基且停止自由基反应的基团。作为这种自由基捕获基,例如可以举出与活性自由基反应且转换为稳定自由基的基团及具有稳定自由基的基团。

[0620] 作为具有这种自由基捕获基的化合物A,例如可以举出对苯二酚、邻苯二酚、苯醌、硝酰基自由基化合物、芳香族硝基化合物、N-亚硝基化合物、苯并噻唑、二甲基苯胺、吩噻嗪、乙烯基苄及这些衍生物等。

[0621] 并且,作为不具有碱性的自由基捕获基,具体而言,例如可优选地举出选自包括受

阻酚基、对苯二酚基、N-氧基自由基、亚硝基及硝酮基的组中的至少1种基团。

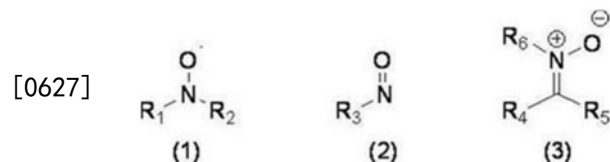
[0622] 作为化合物A所具有的自由基捕获基的数量并无特别限定,当化合物A为上述高分子化合物以外的化合物时,自由基捕获基在1分子中优选为1~10个,更优选为1~5个,进一步优选为1~3个。

[0623] 另一方面,当化合物A为具有重复单元的高分子化合物时,具有自由基捕获基的重复单元优选具有1~5个自由基捕获基,更优选具有1~3个自由基捕获基。并且,上述高分子化合物中的具有自由基捕获基的重复单元的组成比优选为1~100摩尔%,更优选为10~100摩尔%,进一步优选为30~100摩尔%。

[0624] 从本发明的效果更优异的理由考虑,作为具有自由基捕获基的化合物A,优选为具有氮氧键的化合物,从本发明的效果进一步优异的理由考虑,更优选为下述通式(1)~(3)中的任一个所表示的化合物。

[0625] 另外,下述通式(1)所表示的化合物相当于具有N-氧基自由基的化合物,下述通式(2)所表示的化合物相当于具有亚硝基的化合物,下述通式(3)所表示的化合物相当于具有硝酮基的化合物。

[0626] [化学式40]



[0628] 通式(1)~(3)中, $\text{R}_1\sim\text{R}_6$ 分别独立地表示烷基、环烷基或芳基。式(1)中 $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 可键合而形成环,式(3)中 $\text{R}_4\sim\text{R}_6$ 中的至少两个可键合而形成环。

[0629]  $\text{R}_1\sim\text{R}_6$ 所表示的烷基、环烷基及芳基、 $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 可键合而形成的环、以及 $\text{R}_4\sim\text{R}_6$ 中的至少两个可键合而形成的环可具有取代基。

[0630] 作为 $\text{R}_1\sim\text{R}_6$ 所表示的烷基,例如可以举出直链状或支链状的碳原子数1~10的烷基,作为其具体例,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基等,其中,优选甲基、乙基、正丁基、叔丁基。

[0631] 作为 $\text{R}_1\sim\text{R}_6$ 所表示的环烷基,例如可以举出碳原子数3~15的环烷基,作为其具体例,优选地举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、降冰片基、金刚烷基等。

[0632] 作为 $\text{R}_1\sim\text{R}_6$ 所表示的芳基,例如可以举出碳原子数6~14的芳基,作为其具体例,优选地举出苯基、甲苯基、萘基等。

[0633] 作为可由 $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 形成的环、及可由 $\text{R}_4\sim\text{R}_6$ 形成的环,优选为5~10元环,更优选为5或6元环。

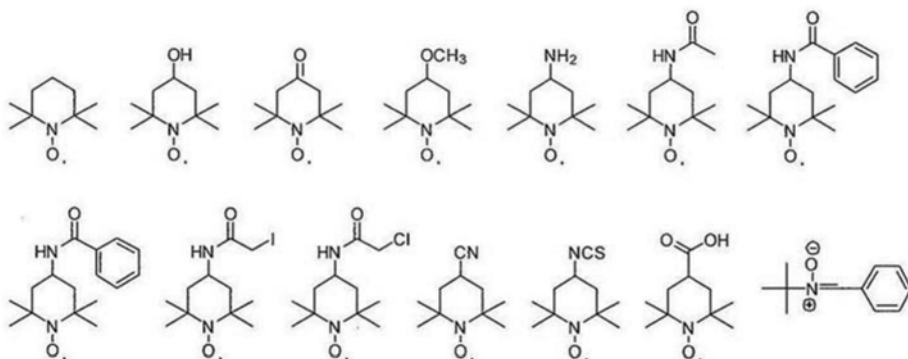
[0634] 作为 $\text{R}_1\sim\text{R}_6$ 所表示的烷基、环烷基及芳基、 $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 可键合而形成的环、以及 $\text{R}_4\sim\text{R}_6$ 中的至少两个可键合而形成的环可具有的取代基,例如能够举出卤素原子(例如氟原子)、羟基、羧基、氰基、硝基、氨基、氧基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、酰胺基( $\text{RCONH-}$ :R为经取代或未经取代的烷基或苯基)、 $-\text{SO}_2\text{Na}$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等。

[0635] 作为 $\text{R}_1\sim\text{R}_6$ 所表示的环烷基及芳基可具有的取代基,能够进一步举出烷基。

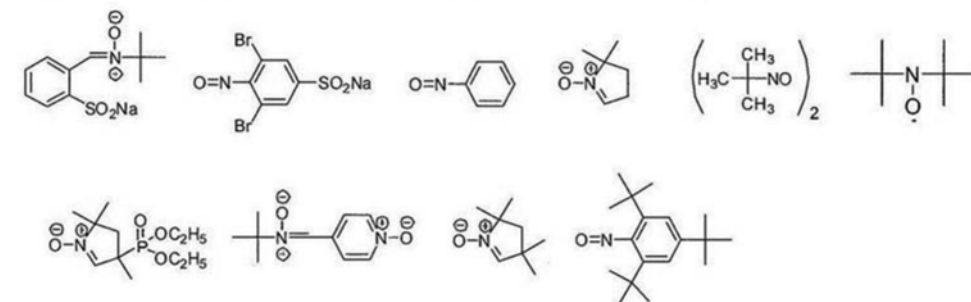
[0636] 另外,通式(1)~(3)中的任一个所表示的化合物可以为树脂的形态,此时, $\text{R}_1\sim\text{R}_6$ 中的至少一个可与树脂的主链或侧链键合。

[0637] 以下,示出具有自由基捕获基的化合物A的具体例,但本发明并不限于此。

[0638] [化学式41]

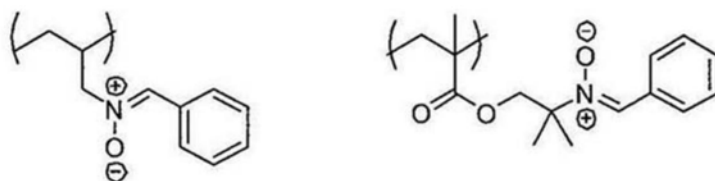


[0639]

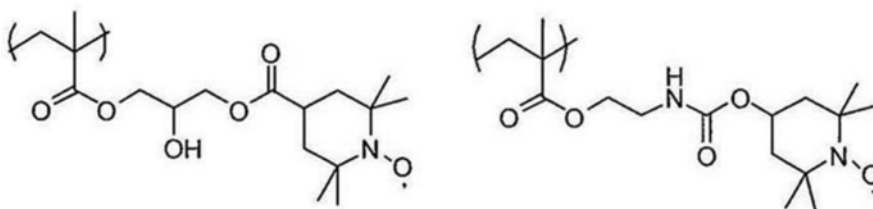


[0640] 并且,如上所述,化合物A可以为具有重复单元的高分子化合物。以下示出作为高分子化合物的化合物A所具有的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。

[0641] [化学式42]



[0642]



[0643] 具有自由基捕获基的化合物A(低分子化合物)的分子量并无特别限定,优选为分子量100~5000,更优选为100~2000,进一步优选为100~1000。

[0644] 并且,当具有自由基捕获基的化合物A为具有重复单元的高分子化合物时,其重均分子量优选为5000~20000,更优选为5000~10000。

[0645] 具有自由基捕获基的化合物A(低分子化合物)的pH并无特别限定,优选4.0~10.0,更优选5.0~9.0,进一步优选6.0~8.0,尤其优选6.5~7.5。

[0646] 作为具有自由基捕获基的化合物A,可以使用市售品的化合物,也可以使用利用公知的方法来合成的化合物。另外,化合物A也可以通过市售的具有自由基捕获基的低分子化合物与具有环氧基、卤化烷基、卤化酰基(Acid halide group)、羧基、异氰酸酯基等反应性

基团的高分子化合物的反应来进行合成。

[0647] 以本发明的顶涂层组合物的总固体成分为基准,具有自由基捕获基的化合物A的含量通常为0.001~10质量%,优选为0.01~5质量%。

[0648] 具有自由基捕获基的化合物A能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0649] (溶剂)

[0650] 本发明的顶涂层组合物可含有溶剂。此时,为了不使抗蚀剂膜溶解而形成良好的图案,优选含有不溶解抗蚀剂膜的溶剂,更优选使用与有机类显影液不同的成分的溶剂。

[0651] 并且,从防止向液浸液洗脱的观点考虑,优选为在液浸液中的溶解性低,进一步优选为在水中的溶解性低。在本说明书中,作为“在液浸液中的溶解性低”表示液浸液不溶性。同样地,所谓“在水中的溶解性低”表示水不溶性。并且,从挥发性及涂布性的观点考虑,溶剂的沸点优选为90℃~200℃。溶剂的蒸气压优选为0.05kPa~0.6kPa为,更优选为0.1kPa~0.4kPa。

[0652] 所谓“在液浸液中的溶解性低”是指,若以在水中的溶解性为例,则将顶涂层组合物涂布于硅晶圆上并干燥而形成膜之后,在23℃下在纯水中浸渍10分钟并干燥后的膜厚的减少率为初始膜厚(典型地为50nm)的3%以内。

[0653] 在本发明中,从均匀地涂布顶涂层的观点考虑,以固体成分浓度优选成为0.01~20质量%、进一步优选成为0.1~15质量%、最优选成为1~10质量%的方式使用溶剂。

[0654] 作为能够使用的溶剂,只要溶解树脂(X)且不溶解抗蚀剂膜,则无特别限定,例如优选地列举醇类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂、氟类溶剂、烃类溶剂等,进一步优选使用非氟类的醇类溶剂。由此,对抗蚀剂膜的非溶解性进一步提高,当将顶涂层组合物涂布于抗蚀剂膜上时,不会溶解抗蚀剂膜而能够更均匀地形成顶涂层。作为溶剂的粘度,优选为5cP(厘泊)以下,更优选为3cP以下,进一步优选为2cP以下,尤其优选为1cP以下。能够通过下式从厘泊换算成帕斯卡秒:1000cP=1Pa·s。

[0655] 从涂布性的观点考虑,醇类溶剂优选为一元醇,进一步优选为碳原子数4~8的一元醇。作为碳原子数4~8的一元醇能够使用直链状、支链状、环状的醇,优选为直链状或支链状的醇。作为这种醇类溶剂例如能够使用:1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇等醇;乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇等二醇;乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、甲氧基甲基丁醇等乙二醇醚等;其中,优选为醇、乙二醇醚,更优选为1-丁醇、1-己醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、丙二醇单甲醚。

[0656] 作为醚类溶剂,除了上述乙二醇醚类溶剂之外,例如还可列举二恶烷、四氢呋喃、异戊醚、二异戊醚等。醚类溶剂中,优选为具有支链结构的醚类溶剂。

[0657] 作为酯类溶剂,例如可列举乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯(乙酸正丁酯)、乙酸戊酯、乙酸己酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯(丙酸正丁酯)、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、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、2-羟基异丁酸甲酯、异丁酸异丁酯、丙酸丁酯、3,5,5-三甲基己酸乙酯(3,5,5-trimethyl hexane acid

ethyl)、异戊酸异戊酯等。酯类溶剂中,优选为具有支链结构的酯类溶剂。

[0658] 作为氟类溶剂,例如可列举2,2,3,3,4,4-六氟-1-丁醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊醇、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟-1-己醇、2,2,3,3,4,4-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1,8-辛二醇、2-氟苯甲醚、2,3-二氟苯甲醚、全氟己烷、全氟庚烷、全氟-2-戊酮、全氟-2-丁基四氢呋喃、全氟四氢呋喃、全氟三丁胺、全氟四戊胺等,其中,能够优选地使用氟化醇或氟化烃类溶剂。

[0659] 作为烃类溶剂,例如可列举甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香烃类溶剂;正庚烷、正壬烷、正辛烷、正癸烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、3,3-二甲基己烷、2,3,4-三甲基戊烷等脂肪烃类溶剂;等。

[0660] 这些溶剂可单独使用一种或混合多种来使用。例如也可使用含有醇类溶剂与烃类溶剂的混合溶剂、含有醇类溶剂与酯类溶剂的混合溶剂等。当混合溶剂含有烃类溶剂时,烃类溶剂的含有率优选为5~30质量%,更优选为10~20质量%。

[0661] 本发明的顶涂层组合物也可含有上述以外的溶剂。通过混合上述以外的溶剂,能够适当调整对抗蚀剂膜的溶解性、本发明的顶涂层组合物中的树脂的溶解性、从抗蚀剂膜的洗脱特性等。

[0662] (其他化合物)

[0663] 本发明的顶涂层组合物也可除了含有具有自由基捕获基的化合物A以外,还含有选自包括下述(B1)及下述(B2)的组中的至少1种化合物。

[0664] (B1) 碱性化合物或产碱剂

[0665] (B2) 含有选自包括醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键的组中的至少1种键或基团的化合物

[0666] 以本发明的顶涂层组合物的总固体成分为基准,上述(B1)~(B2)的含量优选为25质量%以下,更优选为20质量%以下。下限并无特别限定,但优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上。

[0667] <(B1) 碱性化合物及产碱剂>

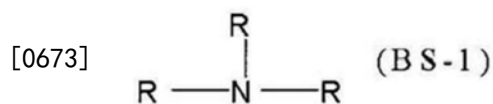
[0668] (碱性化合物)

[0669] 作为顶涂层组合物能够含有的碱性化合物,优选为有机碱性化合物,更优选为含氮碱性化合物。例如,能够使用作为本发明的抗蚀剂组合物可含有的碱性化合物而记载的化合物,具体而言,可优选地举出具有上述式(A)~(E)所示出的结构的化合物。

[0670] 并且,例如能够使用分类为以下(1)~(5)及(7)的化合物。

[0671] (1) 通式(BS-1)所表示的化合物

[0672] [化学式43]



[0674] 通式(BS-1)中,

[0675] R分别独立地表示氢原子或有机基团。其中,3个R中的至少1个为有机基团。该有机基团为直链或支链的烷基、单环或多环的环烷基、芳基或芳烷基。

[0676] 作为R的烷基的碳原子数无特别限定,通常为1~20,优选为1~12。

[0677] 作为R的环烷基的碳原子数无特别限定,通常为3~20,优选为5~15。

[0678] 作为R的芳基的碳原子数无特别限定,通常为6~20,优选为6~10。具体而言,可列举苯基及萘基等。

[0679] 作为R的芳烷基的碳原子数无特别限定,通常为7~20,优选为7~11。具体而言,可列举苄基等。

[0680] 作为R的烷基、环烷基、芳基及芳烷基中,氢原子可被取代基取代。作为该取代基,例如可以举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基、羟基、羧基、烷氧基、芳氧基、烷基羰基氧基及烷基氧基羰基等。

[0681] 另外,通式(BS-1)所表示的化合物中,优选R中的至少2个为有机基团。

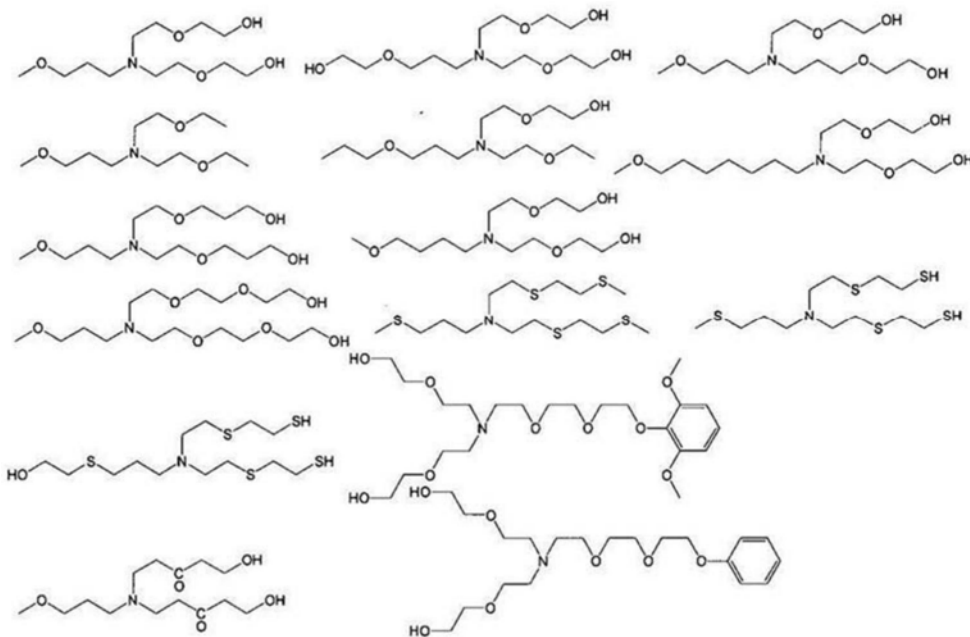
[0682] 作为通式(BS-1)所表示的化合物的具体例,可以举出三正丁胺、三异丙胺、三正戊胺、三正辛胺、三正癸胺、三异癸胺、二环己基甲胺、十四胺、十五胺、十六胺、十八胺、二癸胺、甲基十八胺、二甲基十一胺、N,N-二甲基十二胺、甲基-二-十八胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺、2,6-二异丙基苯胺及2,4,6-三(叔丁基)苯胺。

[0683] 并且,作为通式(BS-1)所表示的优选的碱性化合物,可以举出至少1个R被羟基取代的烷基的碱性化合物。具体而言,例如,可以举出三乙醇胺及N,N-二羟基乙基苯胺。

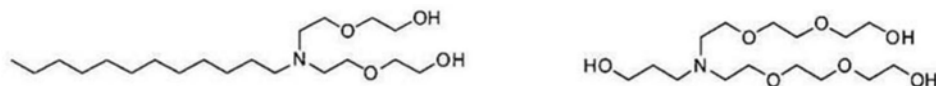
[0684] 另外,作为R的烷基可在烷基链中具有氧原子。即,可形成有氧亚烷基链。作为氧亚烷基链,优选-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-。具体而言,例如可以举出三(甲氧基乙氧基乙基)胺及US6040112号说明书的3栏的第60行以后例示的化合物。

[0685] 作为通式(BS-1)所表示的碱性化合物,例如可以举出以下。

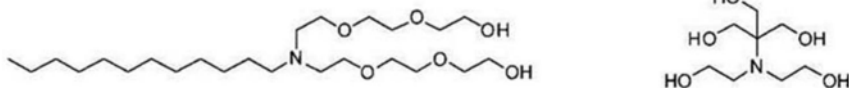
[0686] [化学式44]



[0688] [化学式45]



[0689]



[0690] (2) 具有含氮杂环结构的化合物

[0691] 该含氮杂环可具有芳香族性,也可不具有芳香族性。并且,可具有多个氮原子。而且,可含有氮以外的杂原子。具体而言,例如可以举出具有咪唑结构的化合物(2-苯基苯并咪唑、2,4,5-三苯基咪唑等)、具有哌啶结构的化合物(N-羟乙基哌啶及双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯等)、具有吡啶结构的化合物(4-二甲氨基吡啶等)、以及具有安替比林结构的化合物(安替比林及羟基安替比林等)。

[0692] 并且,也优选地使用具有2个以上的环结构的化合物。具体而言,例如可列举1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯及1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一-7-烯。

[0693] (3) 具有苯氧基的胺化合物

[0694] 具有苯氧基的胺化合物是在与胺化合物所含有的烷基的N原子相反一侧的末端具备苯氧基的化合物。苯氧基也可具有例如烷基、烷氧基、卤素原子、氰基、硝基、羧基、羧酸酯基、磺酸酯基、芳基、芳烷基、酰氧基及芳氧基等取代基。

[0695] 该化合物更优选在苯氧基与氮原子之间具有至少1个氧亚烷基链。1分子中的氧亚烷基链的数量优选为3~9个,进一步优选为4~6个。在氧亚烷基链中也尤其优选-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-。

[0696] 作为具体例,可以举出2-[2-{2-(2,2-二甲氧基苯氧基乙氧基)乙基}-双-(2-甲氧基乙基)]胺及US2007/0224539A1号说明书的<0066>段中例示的化合物(C1-1)~(C3-3)。

[0697] 含有苯氧基的胺化合物例如可通过如下方法而获得:对含有苯氧基的伯胺或仲胺与卤代烷基醚进行加热来使两者进行反应,添加氢氧化钠、氢氧化钾及四烷基铵等强碱的水溶液后,利用乙酸乙酯及氯仿等有机溶剂进行提取。并且,含有苯氧基的胺化合物也能够通过如下方法而获得:对伯胺或仲胺与末端具有苯氧基的卤代烷基醚进行加热来使两者进行反应,添加氢氧化钠、氢氧化钾及四烷基铵等强碱的水溶液后,利用乙酸乙酯及氯仿等有机溶剂进行提取。

[0698] (4) 铵盐

[0699] 作为碱性化合物,也能够适当使用铵盐。作为铵盐的阴离子,例如可列举卤化物、磺酸盐、硼酸盐及磷酸盐。它们之中,尤其优选卤化物及磺酸盐。

[0700] 作为卤化物,尤其优选为氯化物、溴化物及碘化物。

[0701] 作为磺酸盐,尤其优选为碳原子数1~20的有机磺酸盐。作为有机磺酸盐,例如可列举碳原子数1~20的烷基磺酸盐及芳基磺酸盐。

[0702] 烷基磺酸盐中所含的烷基可具有取代基。作为该取代基,例如可列举氟原子、氯原子、溴原子、烷氧基、酰基及芳基。作为烷基磺酸盐,具体而言可列举甲磺酸盐、乙磺酸盐、丁磺酸盐、己磺酸盐、辛磺酸盐、苄基磺酸盐、三氟甲磺酸盐、五氟乙磺酸盐及九氟丁磺酸盐。

[0703] 作为芳基磺酸盐中所含的芳基,例如可列举苯基、萘基及蒽基。这些芳基可具有取代基。作为该取代基,例如优选为碳原子数1~6的直链或支链烷基及碳原子数3~6的环烷基。具体而言,例如优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正己基及环己基。作为其他取代基可列举碳原子数1~6的烷氧基、卤素原子、氰基、硝基、酰基及酰氧基。

[0704] 该铵盐也可以为氢氧化物或羧酸盐。该情况下,该铵盐尤其优选为碳原子数1~8的氢氧化四烷基铵(氢氧化四甲基铵及氢氧化四乙基铵、氢氧化四-(正丁基)铵等氢氧化四烷基铵)。

[0705] 作为优选的碱性化合物,例如可列举胍、氨基吡啶、氨基烷基吡啶、氨基吡咯烷、引

唑、咪唑、吡唑、吡嗪、嘧啶、嘌呤、咪唑啉、吡唑啉、哌嗪、氨基吗啉及氨基烷基吗啉。这些化合物也可还具有取代基。

[0706] 作为优选的取代基,例如可列举氨基、氨基烷基、烷基氨基、氨基芳基、芳基氨基、烷基、烷氧基、酰基、酰氧基、芳基、芳氧基、硝基、羟基及氰基。

[0707] 作为尤其优选的碱性化合物,例如可列举胍、1,1-二甲基胍、1,1,3,3-四甲基胍、咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、N-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4,5-二苯基咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、2-氨基吡啶、3-氨基吡啶、4-氨基吡啶、2-二甲氨基吡啶、4-二甲氨基吡啶、2-二乙氨基吡啶、2-(氨基甲基)吡啶、2-氨基-3-甲基吡啶、2-氨基-4-甲基吡啶、2-氨基-5-甲基吡啶、2-氨基-6-甲基吡啶、3-氨基乙基吡啶、4-氨基乙基吡啶、3-氨基吡咯烷、哌嗪、N-(2-氨基乙基)哌嗪、N-(2-氨基乙基)哌啶、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-哌啶基哌啶、2-亚氨基哌啶、1-(2-氨基乙基)吡咯烷、吡唑、3-氨基-5-甲基吡唑、5-氨基-3-甲基-1-对甲苯基吡唑、吡嗪、2-(氨基甲基)-5-甲基吡嗪、嘧啶、2,4-二氨基嘧啶、4,6-二羟基嘧啶、2-吡唑啉、3-吡唑啉、N-氨基吗啉及N-(2-氨基乙基)吗啉。

[0708] (5) 具有质子受体性官能团,且通过光化射线或放射线的照射而分解并产生质子受体性降低、消失或由质子受体性变化为酸性的化合物的化合物(PA)

[0709] 本发明的顶涂层组合物还可包含具有质子受体性官能团,且通过光化射线或放射线的照射而分解并产生质子受体性降低、消失或由质子受体性变化为酸性的化合物的化合物(以下,也称为化合物(PA))作为碱性化合物。

[0710] 所谓质子受体性官能团是指能够与质子静电性地相互作用的基团或者具有电子的官能团,例如是指环状聚醚等具有巨环结构的官能团、或含有具有无助于 $\pi$ 共轭的非共用电子对的氮原子的官能团。所谓具有无助于 $\pi$ 共轭的非共用电子对的氮原子,例如是具有下述通式所示的部分结构的氮原子。

[0711] [化学式46]

[0712]  非共用电子对

[0713] 作为质子受体性官能团的优选的部分结构,例如能够列举冠醚、氮杂冠醚、伯~叔胺、吡啶、咪唑、吡嗪结构等。

[0714] 化合物(PA)通过光化射线或放射线的照射而分解并产生质子受体性降低、消失或者由质子受体性变化为酸性的化合物。在此,所谓质子受体性的降低、消失、或者由质子受体性向酸性的变化,是由于在质子受体性官能团上加成质子而引起的质子受体性的变化,具体而言,是指由具有质子受体性官能团的化合物(PA)及质子生成质子加成体时,其化学平衡中的平衡常数减少。

[0715] 质子受体性能够通过进行pH测定来确认。在本发明中,通过光化射线或放射线的照射,化合物(PA)分解而产生的化合物的酸解离常数 $pK_a$ 优选为满足 $pK_a < -1$ ,更优选为 $-13 < pK_a < -1$ ,进一步优选为 $-13 < pK_a < -3$ 。

[0716] 在本发明中,所谓酸解离常数 $pK_a$ 表示水溶液中的酸解离常数 $pK_a$ ,例如,记载于化学便览(II)(修订4版,1993年,日本化学会编,Maruzen Inc.)中,该值越低,表示酸强度越大。具体而言,水溶液中的酸解离常数 $pK_a$ 能够通过使用无限稀释水溶液,测定25°C下的酸解离常数来实际测得,并且,也能够使用下述软件包1,通过计算来求出基于哈密特取代基



常数及公知文献值的数据库的值。本说明书中记载的pKa的值全部表示使用该软件包通过计算来求出的值。

[0717] 软件包1:AdvancedChemistryDevelopment (ACD/Labs) SoftwareV8.14forSolaris (1994-2007ACD/Labs)

[0718] 化合物(PA)产生例如下述通式(PA-1)所表示的化合物来作为通过光化射线或放射线的照射而分解并产生的上述质子加成体。通式(PA-1)所表示的化合物通过具有质子受体性官能团,并且具有酸性基团,与化合物(PA)相比,是质子受体性降低、消失或由质子受体性变化为酸性的化合物。

[0719] [化学式47]

[0720]  $Q-A-(X)_n-B-R$  (PA-1)

[0721] 通式(PA-1)中,

[0722] Q表示 $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 或 $-X_1NHX_2R_f$ 。在此, $R_f$ 表示烷基、环烷基或芳基, $X_1$ 及 $X_2$ 分别独立地表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。

[0723] A表示单键或二价的连接基团。

[0724] X表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。

[0725] n表示0或1。

[0726] B表示单键、氧原子或 $-N(R_x)R_y-$ 。 $R_x$ 表示氢原子或一价的有机基团, $R_y$ 表示单键或二价的有机基团。可以与 $R_y$ 键合而形成环或者也可与R键合而形成环。

[0727] R表示具有质子受体性官能团的一价的有机基团。

[0728] 作为化合物(PA)的具体例,可列举日本特开2013-83966号公报的<0743>~<0750>段中记载的化合物,但并不限于这些。

[0729] 并且,在本发明中,也能够适当地选择产生通式(PA-1)所表示的化合物的化合物以外的化合物(PA)。例如,也可使用为离子性化合物且在阳离子部具有质子受体部位的化合物。更具体而言,可列举下述通式(7)所表示的化合物等。

[0730] [化学式48]

[0731]  $(R)_m-A^+-X^--(R_N)_n$  (7)

[0732] 式中,A表示硫原子或碘原子。

[0733] m表示1或2,n表示1或2。其中,A为硫原子时, $m+n=3$ ,A为碘原子时, $m+n=2$ 。

[0734] R表示芳基。

[0735]  $R_N$ 表示被质子受体性官能团取代的芳基。

[0736]  $X^-$ 表示抗衡阴离子。

[0737] 作为 $X^-$ 的具体例,可列举与上述通式(ZI)中的 $Z^-$ 相同的离子。

[0738] 作为R及 $R_N$ 的芳基的具体例,优选列举苯基。

[0739] 作为 $R_N$ 所具有的质子受体性官能团的具体例,与前述式(PA-1)中说明的质子受体性官能团相同。

[0740] (7)具有氮原子且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物

[0741] 本发明的顶涂层组合物能够含有能够含有具有氮原子且具有通过酸的作用而脱

离的基团的低分子化合物(以下,也称为“低分子化合物(D)”或“化合物(D)”)。低分子化合物(D)优选为在通过酸的作用而脱离的基团脱离之后具有碱性。

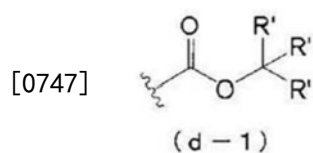
[0742] 作为通过酸的作用而脱离的基团无特别限定,优选为缩醛基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、叔酯基、叔羟基、半胺醛醚基,尤其优选为氨基甲酸酯基、半胺醛醚基。

[0743] 具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(D)的分子量优选为100~1000,更优选为100~700,尤其优选为100~500。

[0744] 作为化合物(D),优选为在氮原子上具有通过酸的作用而脱离的基团的胺衍生物。

[0745] 化合物(D)可具有在氮原子上具有保护基的氨基甲酸酯基。构成氨基甲酸酯基的保护基,能够由下述通式(d-1)表示。

[0746] [化学式49]



[0748] 通式(d-1)中,

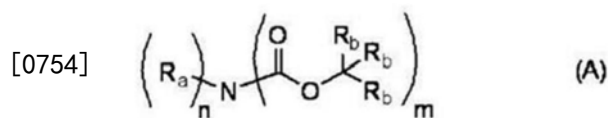
[0749] R' 分别独立地表示氢原子、直链状或支链状烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烷氧基烷基。R' 也可相互键合而形成环。

[0750] 作为R', 优选为直链状或支链状烷基、环烷基、芳基。更优选为直链状或支链状烷基、环烷基。

[0751] 化合物(D)尤其优选具有下述通式(A)所表示的结构。

[0752] 另外,化合物(D)只要是具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物,则也可以是相当于上述碱性化合物的化合物。

[0753] [化学式50]



[0755] 通式(A)中,R<sub>a</sub>表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或芳烷基。并且,n=2时,2个R<sub>a</sub>可以相同也可以不同,2个R<sub>a</sub>也可相互键合而形成二价的杂环式烃基(优选为碳原子数20以下)或其衍生物。

[0756] R<sub>b</sub>分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷氧基烷基。其中,-C(R<sub>b</sub>)(R<sub>b</sub>)(R<sub>b</sub>)中,1个以上的R<sub>b</sub>为氢原子时,剩余的R<sub>b</sub>的至少1个为环丙基、1-烷氧基烷基或芳基。

[0757] 也可至少2个R<sub>b</sub>键合而形成脂环式烃基、芳香烃基、杂环式烃基或其衍生物。

[0758] n表示0~2的整数,m表示1~3的整数,n+m=3。

[0759] 作为本发明中的尤其优选的化合物(D)的具体例,例如可列举日本特开2013-83966号公报的<0786>~<0788>段中记载的化合物,但本发明并不限于此。

[0760] 通式(A)所表示的化合物能够根据日本特开2007-298569号公报、日本特开2009-199021号公报等来合成。

[0761] 本发明中,低分子化合物(D)能够单独使用一种或混合2种以上来使用。

[0762] 除此以外,作为能够使用的化合物,可列举日本特开2002-363146号公报的实施例

中合成的化合物及日本特开2007-298569号公报的0108段中记载的化合物等。

[0763] 作为碱性化合物,可使用感光性的碱性化合物。作为感光性的碱性化合物,例如能够使用日本特表2003-524799号公报及J. Photopolym. Sci&Tech. Vol. 8, P. 543-553 (1995)等中记载的化合物。

[0764] 作为碱性化合物,可使用所谓的被称为光衰变性碱的化合物。作为光衰变性碱,例如能够列举羧酸的鎓盐、 $\alpha$ 位未被氟化的磺酸的鎓盐。光衰变性碱的具体例能够列举W02014/133048A1的0145段、日本特开2008-158339号公报及日本专利399146号公报。

[0765] (产碱剂)

[0766] 作为本发明的顶涂层组合物能够含有的产碱剂(光产碱剂),例如可列举日本特开平4-151156号、日本特开平4-162040号、日本特开平5-197148号、日本特开平5-5995号、日本特开平6-194834号、日本特开平8-146608号、日本特开平10-83079号及欧洲专利622682号中记载的化合物。

[0767] 并且,还能够适当使用日本特开2010-243773号公报中记载的化合物。

[0768] 作为光产碱剂,具体而言,例如可优选地列举2-硝基苄基氨基甲酸酯、2,5-二硝基苄基环己基氨基甲酸酯、N-环己基-4-甲基苄基磺酰胺及1,1-二甲基-2-苯基乙基-N-异丙基氨基甲酸酯,但并不限于这些。

[0769] < (B2) 含有选自包括醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键的组中的键或基团的化合物 >

[0770] 以下对包含至少一个选自包括醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键的组中的基团或键的化合物(以下,也称为“化合物(B2)”或“添加剂(B2)”)进行说明。

[0771] 如上述,化合物(B2)是包含至少一个选自包括醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键的组中的基团或键的化合物。

[0772] 如上述,化合物(B2)包含至少一个选自包括醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键的组中的基团或键。本发明的一方式中,化合物(B2)优选具有2个以上的选自上述组的基团或键,更优选具有3个以上,进一步优选具有4个以上。此时,化合物(B2)中包含多个的选自包括醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键的组中的基团或键可相互相同也可不同。

[0773] 本发明的一方式中,化合物(B2)的分子量优选为3000以下,更优选为2500以下,进一步优选为2000以下,尤其优选为1500以下。

[0774] 并且,本发明的一方式中,化合物(B2)中包含的碳原子数优选为8个以上,更优选为9个以上,进一步优选为10个以上。

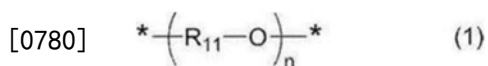
[0775] 并且,本发明的一方式中,化合物(B2)中包含的碳原子数优选为30个以下,更优选为20个以下,进一步优选为15个以下。

[0776] 并且,本发明的一方式中,化合物(B2)优选为沸点为200℃以上的化合物,更优选为沸点为220℃以上的化合物,进一步优选为沸点为240℃以上的化合物。

[0777] 并且,本发明的一方式中,化合物(B2)优选为具有醚键的化合物,优选为具有2个以上的醚键,更优选为具有3个以上,进一步优选为具有4个以上。

[0778] 本发明的一方式中,化合物(B2)进一步优选含有具有下述通式(1)所表示的氧基亚烷基结构的重复单元。

[0779] [化学式51]



[0781] 式中,

[0782]  $R_{11}$ 表示可具有取代基的亚烷基,

[0783]  $n$ 表示2以上的整数,

[0784] \*表示键合键。

[0785] 通式(1)中的由 $R_{11}$ 表示的亚烷基的碳原子数并无特别限制,但优选为1~15,更优选为1~5,进一步优选为2或3,尤其优选为2。该亚烷基具有取代基时,取代基并无特别限制,例如优选为烷基(优选为碳原子数1~10)。

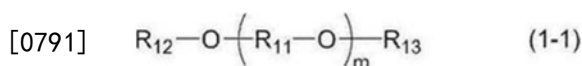
[0786]  $n$ 优选为2~20的整数,其中,从DOF变得更大的理由考虑,更优选为10以下。

[0787] 关于 $n$ 的平均值,从DOF变得更大的理由考虑,优选为20以下,更优选为2~10,进一步优选为2~8,尤其优选为4~6。其中,“ $n$ 的平均值”表示通过GPC测定化合物(B2)的重均分子量,以所获得的重均分子量与通式整合的方式确定的 $n$ 的值。 $n$ 不是整数时,设为四舍五入的值。

[0788] 存在多个的 $R_{11}$ 可相同也可不同。

[0789] 并且,从DOF变得更大的理由考虑,具有上述通式(1)所表示的部分结构的化合物优选为下述通式(1-1)所表示的化合物。

[0790] [化学式52]



[0792] 式中,

[0793]  $R_{11}$ 的定义、具体例及优选的形态与上述通式(1)中的 $R_{11}$ 相同。

[0794]  $R_{12}$ 及 $R_{13}$ 分别独立地表示氢原子或烷基。烷基的碳原子数并无特别限制,但优选为1~15。 $R_{12}$ 及 $R_{13}$ 可相互键合而形成环。

[0795]  $m$ 表示1以上的整数。 $m$ 优选为1~20的整数,其中,从DOF变得更大的理由考虑,更优选为10以下。

[0796] 从DOF变得更大的理由考虑, $m$ 的平均值优选为20以下,更优选为1~10,进一步优选为1~8,尤其优选为4~6。其中,“ $m$ 的平均值”的含义与上述“ $n$ 的平均值”相同。

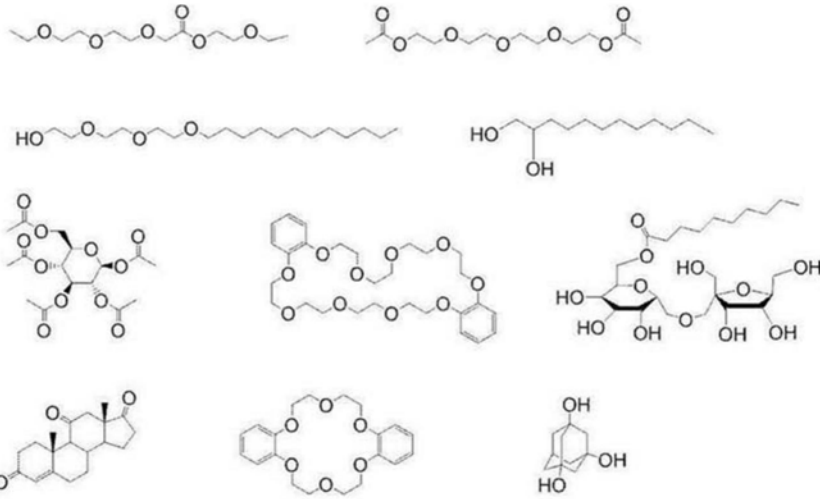
[0797]  $m$ 为2以上时,存在多个的 $R_{11}$ 可相同也可不同。

[0798] 本发明的一方式中,具有通式(1)所表示的部分结构的化合物优选为包含至少2个醚键的亚烷基二醇。

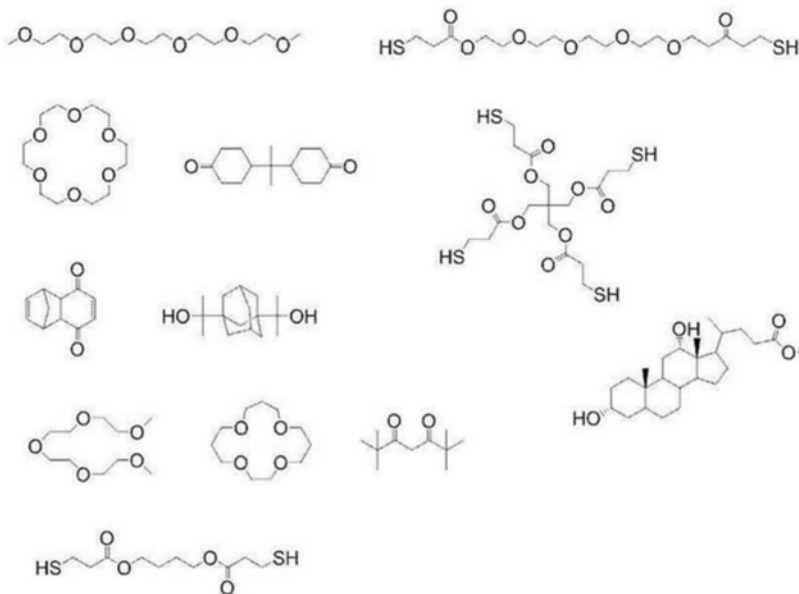
[0799] 化合物(B2)可使用市售品,也可通过公知的方法合成。

[0800] 以下,举出化合物(B2)的具体例,但本发明并不限定于这些。

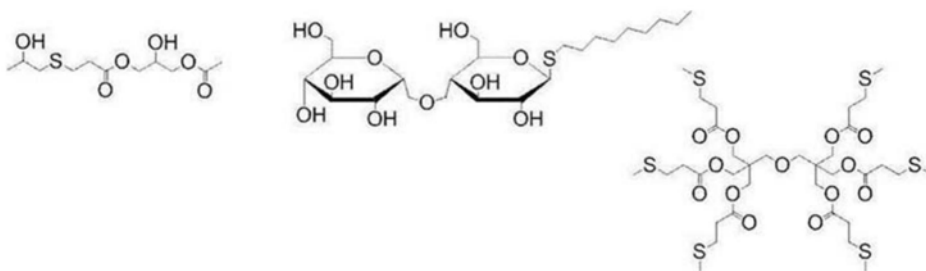
[0801] [化学式53]



[0802]



[0803] [化学式54]



[0804]

[0805] (表面活性剂)

[0806] 作为表面活性剂,无特别限制,例如能够使用作为感光化射线性或感放射性树脂组合物可含有的表面活性剂而举出的表面活性剂。关于优选的方式,也与作为感光化射线性或感放射性树脂组合物可含有的表面活性剂而举出的例相同。

[0807] (顶涂层组合物的制备方法)

[0808] 本发明的顶涂层组合物优选将上述各成分溶解于溶剂,并进行过滤器过滤。过滤器的孔径例如为20nm以下,优选为5nm以下,更优选为3nm以下。孔径的下限值并无特别限定,例如为1nm以上即可。在此,“孔径”是指制造商的公称直径值或基于公称直径值的值。

[0809] 过滤器的材质无特别限制,例如能够举出聚烯烃树脂(聚乙烯、聚丙烯等)、聚酰胺树脂(尼龙6、尼龙66、尼龙46等)、含氟树脂(PTFE等)。过滤器也可以是组合这些材质与离子交换介质而成的复合材料。

[0810] 另外,也可将多种过滤器进行串联或并联连接而使用。并且,也可将组合物过滤多次,过滤多次的工序也可以是循环过滤工序。而且,在过滤器过滤前后,也可对组合物进行脱气处理等。

[0811] 当使用多种过滤器时,优选使用材质相互不同的过滤器。例如,优选为第1过滤器为聚烯烃树脂制过滤器,且第2过滤器为聚酰胺树脂制过滤器。认为聚烯烃树脂制过滤器的孔径通常有助于去除杂质,而聚酰胺树脂制过滤器除了孔径之外,其树脂的酰胺部分的吸附能也发挥去除杂质的作用,通过同时使用该不同特性的过滤器,能够更加高效地去除杂质。

[0812] 顶涂层组合物所含有的溶剂优选不含有金属或过氧化物等杂质。作为这些材料所含的杂质的含量优选为1ppm以下,更优选为10ppb以下,进一步优选为100ppt以下,尤其优选为10ppt以下,最优选为实质上不含的情况(为测定装置的检测极限以下的情况)。

[0813] 并且,优选除了减少原料带入的杂质以外,还尽可能减少制造装置带入的杂质。例如,用清洗液清洗制造装置时,通过监测清洗后的清洗液的成分,并反复进行清洗直至不挥发成分成为规定量以下为止,从而能够将制造装置的清洁度提高至所期望的级别。清洗后的清洗液所含的不挥发成分优选为1ppm以下,更优选为10ppb以下,进一步优选为100ppt以下,尤其优选为10ppt以下,最优选为实质上不含的情况(为测定装置的检测极限以下的情况)。

[0814] [抗蚀剂图案]

[0815] 本发明还涉及一种通过上述本发明的图案形成方法形成的抗蚀剂图案。

[0816] [电子器件的制造方法及电子器件]

[0817] 本发明还涉及一种包括上述本发明的图案形成方法的电子器件的制造方法及通过该制造方法制造的电子器件。

[0818] 本发明的电子器件可优选地搭载于电气电子设备(家电、OA(Office Automation)相关设备、媒体相关设备、光学用设备及通信设备等)。

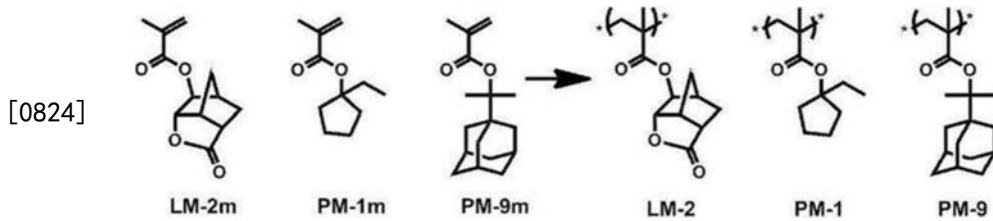
[0819] 实施例

[0820] 以下,通过实施例对本发明进行说明,但本发明并不限于这些。

[0821] <合成例1:树脂(1)的合成>

[0822] 将102.3质量份的环己酮在氮气流下加热至80℃。将该液搅拌的同时经5小时向其滴加了22.2质量份的下述结构式LM-2m所表示的单体、22.8质量份的下述结构式PM-1m所表示的单体、6.6质量份的下述结构式PM-9m所表示的单体、189.9质量份的环己酮、2.40质量份的2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯(V-601、Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制)的混合溶液。将滴加结束后的溶液,在80℃下进一步搅拌了2小时。将所得到的反应液放置冷却后,使用大量的己烷/乙酸乙酯(质量比9:1)进行再沉淀,并过滤,且对所得到的固体进行真空干燥,由此得到了41.1质量份的树脂(1)。

[0823] [化学式55]



[0825] 所得到的树脂(1)的由GPC(详细的测定方法等参考前述记载)求出的重均分子量(Mw)为9500,分散度(Mw/Mn)为1.62。通过<sup>13</sup>C-NMR(Nuclear Magnetic Resonance:核磁共振)测定的组成比以摩尔比计为40/50/10。

[0826] <合成例2:树脂(2)~(13)的合成>

[0827] 进行与合成例1相同的操作,从而作为酸分解性树脂合成了在后面公开的树脂(2)~(13)。

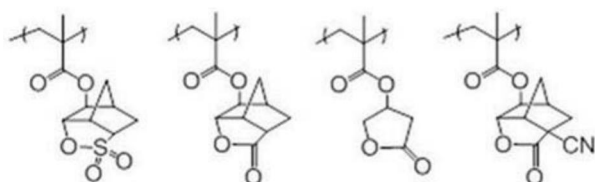
[0828] 以下,将树脂(1)~(13)中的各重复单元的组成比(摩尔比;从左依次对应)、重均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)一并示于表1。

[0829] [表1]

	重复单元				组成比(摩尔比)				重均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
	LM-2	PM-1	PM-9	-	40	50	10	-		
树脂(1)	LM-2	PM-1	PM-9	-	40	50	10	-	9500	1.62
树脂(2)	LM-2	PM-12	PM-13	-	40	40	20	-	17000	1.70
树脂(3)	LM-4	IM-2	PM-2	-	45	5	50	-	11000	1.63
树脂(4)	LM-2	PM-10	-	-	40	60	-	-	15000	1.66
树脂(5)	LM-2	PM-3	PM-9	IM-3	40	40	10	10	10500	1.62
[0830] 树脂(6)	LM-1	PM-10	IM-4	-	40	50	10	-	15500	1.68
树脂(7)	LM-2	PM-15	-	-	40	60	-	-	11000	1.65
树脂(8)	LM-3	PM-3	PM-10	-	40	40	20	-	10000	1.64
树脂(9)	LM-4	PM-12	PM-15	-	40	50	10	-	9000	1.60
树脂(10)	LM-2	PM-13	-	-	40	60	-	-	8000	1.63
树脂(11)	LM-3	PM-13	IM-1	-	40	50	10	-	9500	1.70
树脂(12)	LM-2	PM-12	PM-9	-	40	50	10	-	17000	1.65
树脂(13)	LM-2	PM-3	PM-9	-	30	30	40	-	14000	1.71

[0831] 表1中的重复单元如下。

[0832] [化学式56]

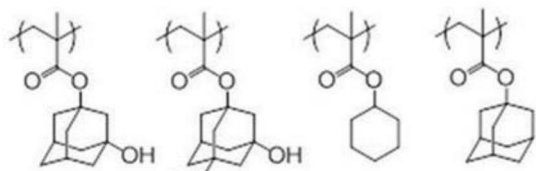


LM-1

LM-2

LM-3

LM-4



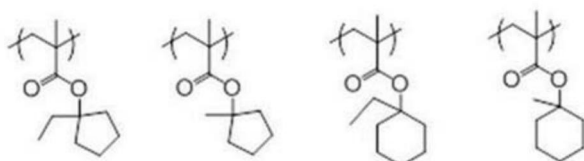
IM-1

IM-2

IM-3

IM-4

[0833]

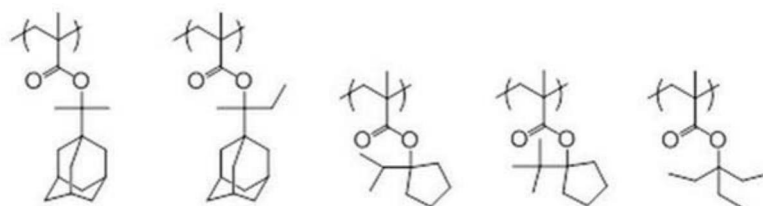


PM-1

PM-2

PM-3

PM-4



PM-9

PM-10

PM-12

PM-13

PM-15

[0834] &lt;抗蚀剂组合物的制备&gt;

[0835] 将下述表2所示的成分溶解于下述表2所示的溶剂中,从而制备了固体成分浓度为3.5质量%的溶液,并将其通过具有0.04 $\mu\text{m}$ 的孔径的聚乙烯过滤器进行过滤,从而制备了抗蚀剂组合物Re-1~Re-16。

[0836] 另外,记载于表2中的溶剂的质量比表示相对于溶剂的总质量的各成分的质量比。

[0837] [表2]



[0838]

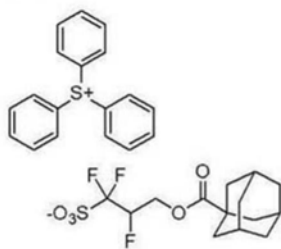
	树脂		产酸剂		碱性化合物		疏水性树脂		溶剂					
		质量份		质量份		质量份		质量份		质量比		质量比		质量比
Re-1	树脂 (1)	85.5	A1	12.0	D-1	1.5	E-1	1.0	SL-1	70	SL-2	30	-	-
Re-2	树脂 (2)	87.2	A2	10.0	D-1	1.3	E-1	1.5	SL-1	95	SL-4	5	-	-
Re-3	树脂 (3)	84.7	A3	9.5	D-1	4.5	E-1	1.3	SL-1	60	SL-2	40	-	-
Re-4	树脂 (4)	82.2	A4	15.5	D-3	1.8	E-1	0.5	SL-1	60	SL-3	40	-	-
Re-5	树脂 (5)	89.9	A5	8.5	D-4	0.8	E-1	0.8	SL-1	90	SL-3	10	-	-
Re-6	树脂 (6)	86.2	A6	10.5	D-5	1.3	E-1	2.0	SL-2	100	-	-	-	-
Re-7	树脂 (7)	86.1	A7	11.0	D-6	1.2	E-1	1.7	SL-1	90	SL-2	5	SL-4	5
Re-8	树脂 (8)	81.9	A8	10.5	D-2	6.0	E-1	1.6	SL-1	80	SL-2	20	-	-
Re-9	树脂 (9)	84.0	A2/ A5	4.0/ 5.0	D-1	3.5	E-2	3.5	SL-1	75	SL-2	25	-	-
Re-10	树脂 (1) / 树脂 (10)	42.2/ 39.1	A3	16.0	D-1	0.9	E-2	1.8	SL-1	80	SL-3	20	-	-
Re-11	树脂 (1)	87.3	A1	10.0	D-5	1.0	E-1	1.7	SL-1	70	SL-2	30	-	-
Re-12	树脂 (10)	85.1	A1/ A9	8.0/ 4.0	D-3	1.5	E-1	1.4	SL-1	70	SL-2	30	-	-
Re-13	树脂 (11)	86.1	A1	10.0	D-3	1.3	E-2	2.6	SL-1	95	SL-4	5	-	-
Re-14	树脂 (12)	84.1	A3	9.5	D-1	4.5	E-2	1.9	SL-1	60	SL-2	40	-	-
Re-15	树脂 (13)	86.5	A1	10.5	D-5	1.3	E-1	1.7	SL-2	100	-	-	-	-
Re-16	树脂 (10)	85.6	A10	10.5	D-3	1.3	E-1	2.6	SL-1	60	SL-2	40	-	-

[0839] 表2中的缩写如下。

[0840] &lt;产酸剂&gt;

[0841] [化学式57]

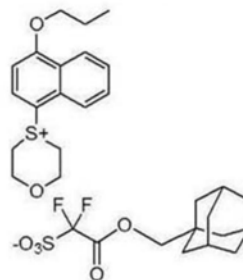
A1 (Mol. Wt.: 618.73)



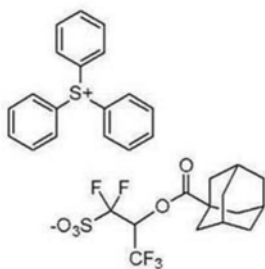
A2 (Mol. Wt.: 586.71)



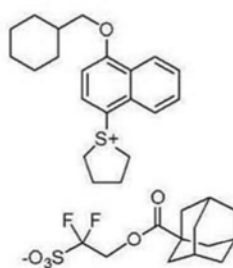
A3 (Mol. Wt.: 612.75)



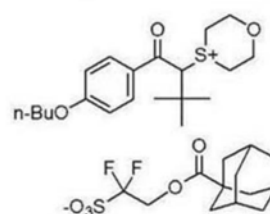
A4 (Mol. Wt.: 654.71)



A5 (Mol. Wt.: 650.84)

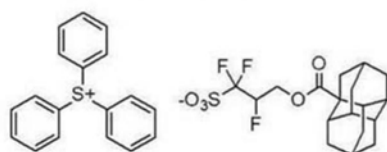


A6 (Mol. Wt.: 674.86)

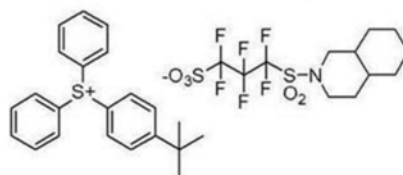


[0842]

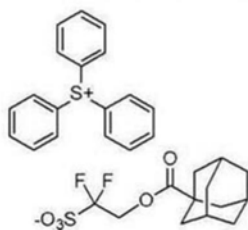
A7 (Mol. Wt.: 670.80)



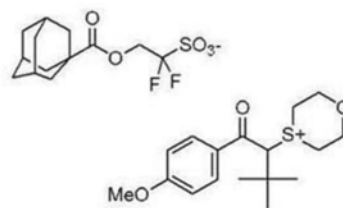
A8 (Mol. Wt.: 751.86)



A9 (Mol. Wt.: 586.71)

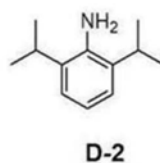
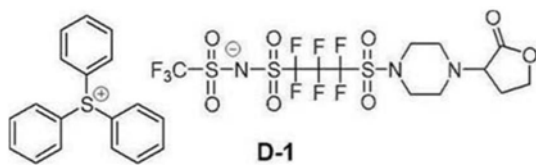


A10 (Mol. Wt.: 632.78)

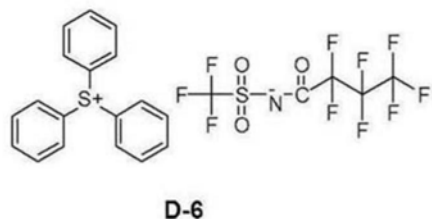
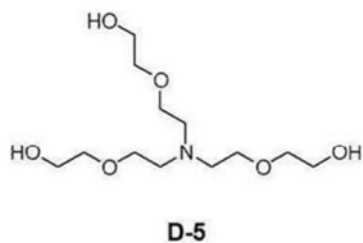
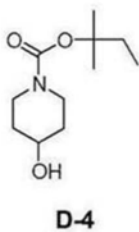
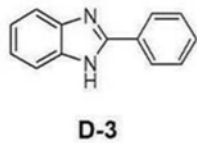


[0843] &lt;碱性化合物&gt;

[0844] [化学式58]



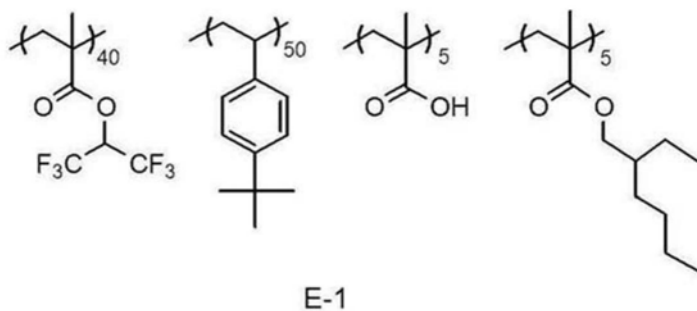
[0845]



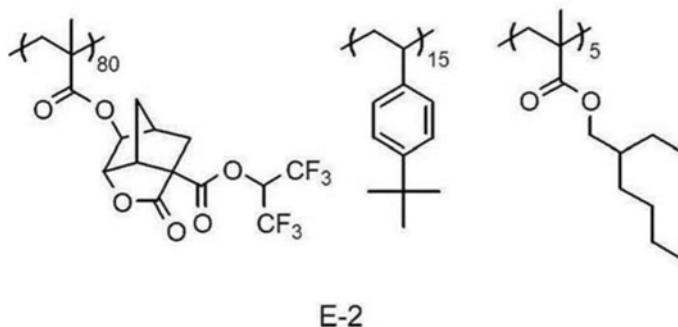
[0846] &lt;疏水性树脂&gt;

[0847] 下述疏水性树脂中,在各重复单元附注组成比(摩尔比)来表示。

[0848] [化学式59]



[0849]



[0850] &lt;溶剂&gt;

[0851] SL-1: 丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)

[0852] SL-2: 环己酮

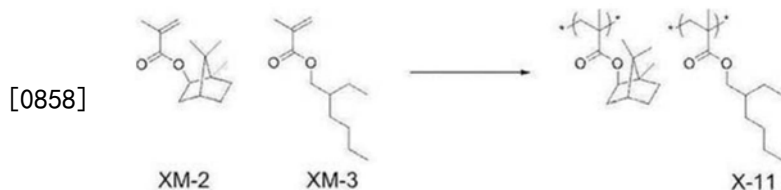
[0853] SL-3: 丙二醇单甲醚 (PGME)

[0854] SL-4:  $\gamma$ -丁内酯

[0855] <合成例3:树脂X-11的合成>

[0856] 在氮气流下,将57.0g的环己酮放入三口烧瓶中,并加热至85℃。经4小时向其滴加了将17.4g的下述结构式XM-2所表示的单体、11.7g的下述结构式XM-3所表示的单体以及聚合引发剂V-601(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造,2.76g)溶解于107.2g的环己酮而得到的溶液。将滴加后的溶液,进一步在85℃下搅拌2小时而进行了反应。将反应液放置冷却后,经20分钟向其中滴加1360g的甲醇,对析出的粉体进行过滤、干燥,从而得到了树脂X-11(24.1g)。所得到的树脂X-11的重均分子量以标准聚苯乙烯换算为9600,分散度(Mw/Mn)为1.68。

[0857] [化学式60]



[0859] <合成例4:树脂X-1~X-10及X-12~X-21的合成>

[0860] 进行与合成例3相同的操作,从而合成了树脂X-1~X-10及X-12~X-21。

[0861] 以下,将树脂X-1~X-21中的相当于各重复单元单体的组成比(摩尔比)、重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)示于下述表3。

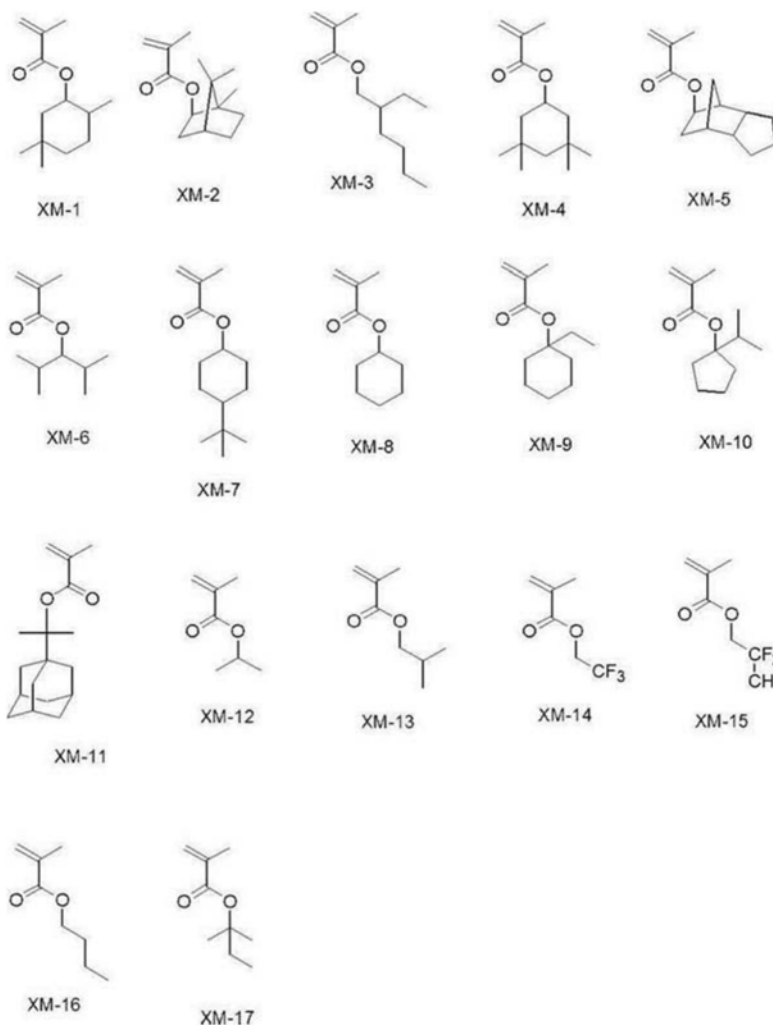
[0862] [表3]

[0863]

	组成比(摩尔比)																	Mw	Mw/Mn
	XM-1	XM-2	XM-3	XM-4	XM-5	XM-6	XM-7	XM-8	XM-9	XM-10	XM-11	XM-12	XM-13	XM-14	XM-15	XM-16	XM-17		
X-1		40	30					30										8000	1.69
X-2		89	9											2				16000	1.71
X-3			30	70														10000	1.68
X-4			18		80									2				9500	1.65
X-5							98							2				12000	1.68
X-6	80							18							2			14500	1.63
X-7		38			60									2				9000	1.75
X-8	50							30	20									10000	1.73
X-9		39	29					30							2			8000	1.63
X-10						65						30			5			27000	2.05
X-11		60	40															9600	1.68
X-12		80							18					2				11000	1.59
X-13					40	55			5									9500	1.70
X-14					50			40			10							15000	1.65
X-15			40			60												8500	1.63
X-16		39	29					30						2				8000	1.64
X-17			40		50												10	9000	1.67
X-18													50			50		10000	1.72
X-19		60	30					10										10000	1.70
X-20		40	40					20										8000	1.53
X-21		40	39					19						2				8000	1.42

[0864] 表3中的单体如下。

[0865] [化学式61]



[0867] <顶涂层组合物的制备>

[0868] 将下述表4所示的成分溶解于下述表4所示的溶剂,制备固体成分浓度3.0质量%的溶液,并利用具有0.04 $\mu\text{m}$ 的孔径的聚乙烯过滤器过滤该溶液,从而制备了顶涂层组合物T-1~T-52及TC-1。

[0869] 下述表4中,化合物(A)及化合物(B)的含量(单位:质量%)以顶涂层组合物的总固体成分为基准。另外,化合物(A)及化合物(B)适当使用了市售品的化合物或以公知的方法合成的化合物。

[0870] 并且,下述表4中,以固体成分基准,将表面活性剂的含量设为0.5质量%。

[0871] [表4]

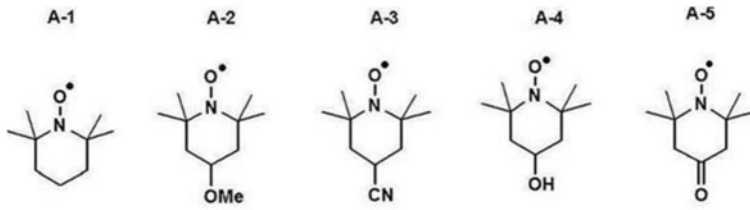
	树脂 (质量比)	化合物 (A)		化合物 (B)		表面活性剂	溶剂 (质量比)
		种类	含量 [质量%]	种类	含量 [质量%]		
T-1	X-16	A-9	0.7%	B-3	12.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-2	X-16	A-9	5.2%	B-3	20.0%	-	二异戊醚/4-甲基-2-戊醇 (80/20)
T-3	X-11	A-9	0.8%	-	-	-	4-甲基-2-戊醇
T-4	X-16	A-9	3.6%	B-3	12.0%	W-1	4-甲基-2-戊醇
T-5	X-16	A-9	0.9%	B-3	14.0%	-	二异戊醚
T-6	X-6	A-1	4.2%	B-5	0.3%	-	4-甲基-2-戊醇
T-7	X-7	A-2	1.1%	B-3	10.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-8	X-8	A-3	0.90%	B-3	22.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-9	X-9	A-4	5.10%	B-3	11.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-10	X-10	A-5	0.80%	-	-	-	4-甲基-2-戊醇
T-11	X-8	A-6	2.00%	B-3	14.0%	-	异丁酸异丁酯/4-甲基-2-戊醇 (60/40)
T-12	X-9	A-7	1.40%	B-3	12.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-13	X-15	A-8	1.50%	B-5	0.4%	-	4-甲基-2-戊醇
T-14	X-16	A-9	1.20%	B-3	16.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-15	X-17	A-10	3.20%	B-3	10.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-16	X-12	A-11	0.80%	B-3	8.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-17	X-16	A-12	0.70%	B-3	7.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-18	X-1	A-13	1.00%	B-2	0.3%	-	4-甲基-2-戊醇
T-19	X-2	A-14	1.20%	-	-	W-2	4-甲基-2-戊醇
T-20	X-3	A-15	0.80%	B-3	12.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-21	X-4	A-16	1.30%	B-3	16.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-22	X-5	A-17	8.60%	-	-	-	4-甲基-2-戊醇
T-23	X-6	A-18	0.40%	B-3	10.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-24	X-7	A-19	0.70%	B-5	0.4%	-	4-甲基-2-戊醇
T-25	X-8	A-20	0.40%	-	-	-	4-甲基-2-戊醇
T-26	X-9	A-21	0.40%	B-3	12.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-27	X-10	A-22	1.20%	B-4	10.0%	-	正癸烷/4-甲基-2-戊醇 (30/70)
T-28	X-6	A-23	0.70%	-	-	-	4-甲基-2-戊醇
T-29	X-7	A-24	6.80%	B-3	14.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-30	X-8	A-25	0.70%	B-3	5.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-31	X-9	A-26	1.20%	B-5	0.4%	W-3	4-甲基-2-戊醇
T-32	X-12	A-27	4.90%	B-3	6.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-33	X-16	A-28	1.20%	B-3	8.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-34	X-17	A-29	0.70%	B-3	6.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-35	X-18	A-30	0.80%	-	-	-	4-甲基-2-戊醇
T-36	X-12	A-31	0.70%	B-3	10.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-37	X-13	A-32	9.30%	-	-	-	4-甲基-2-戊醇
T-38	X-14	A-33	0.70%	B-3	12.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-39	X-16/X-2 (70/30)	A-9/ A-6	0.7%/ 0.2%	B-3	12.0%	-	4-甲基-2-戊醇
T-40	X-20	A-34	0.7%	B-3	12.0%	-	4-甲基-2-戊醇/正癸烷 (90/10)
T-41	X-21	A-35	0.6%	B-5	0.4%	W-1	4-甲基-2-戊醇/正癸烷/异丁酸异丁酯 (80/10/10)
T-42	X-20	A-36	1.2%	B-3	12.0%	W-1	4-甲基-2-戊醇/正癸烷 (80/20)
T-43	X-15	A-37	1.0%	B-5	0.4%	-	4-甲基-2-戊醇
T-44	X-16	A-34	1.4%	B-4	12.4%	-	4-甲基-2-戊醇/正癸烷/异丁酸异丁酯 (80/10/10)
T-45	X-6	A-35	2.0%	B-1	0.3%	W-1	4-甲基-2-戊醇/正癸烷 (90/10)
T-46	X-8	A-11	1.6%	B-2	0.4%	-	4-甲基-2-戊醇
T-47	X-9	A-38	2.0%	B-5	0.4%	W-1	4-甲基-2-戊醇
T-48	X-10	A-7	1.8%	B-4	10.0%	-	4-甲基-2-戊醇/正癸烷/异丁酸异丁酯 (80/10/10)
T-49	X-8	A-16	2.4%	B-1	0.3%	-	4-甲基-2-戊醇/正癸烷 (80/20)
T-50	X-19	A-34	1.4%	B-4	8.0%	W-1	3,5,5-三甲基己酸乙酯/异丁酸异丁酯 (90/10)
T-51	X-19	A-35	2.0%	-	-	-	3,5,5-三甲基己酸乙酯/异戊酸异戊酯 (90/10)
T-52	X-21	A-34	0.7%	B-3	12.0%	-	4-甲基-2-戊醇/正癸烷 (90/10)
TC-1	X-17	-	-	B-1	4.80%	-	4-甲基-2-戊醇

[0872]

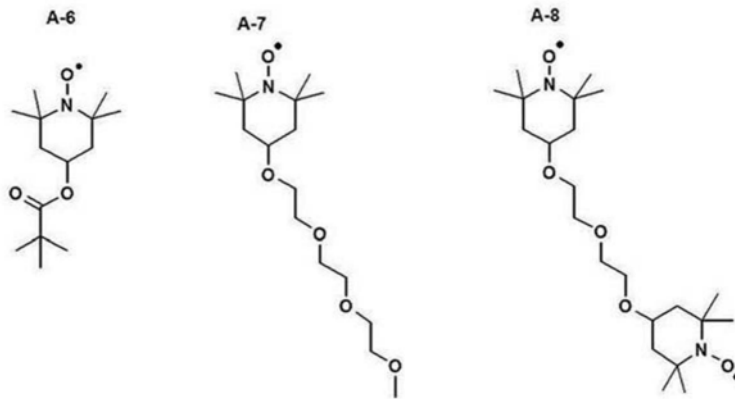
[0873] 表4中的缩写如下。

[0874] &lt;化合物(A)&gt;

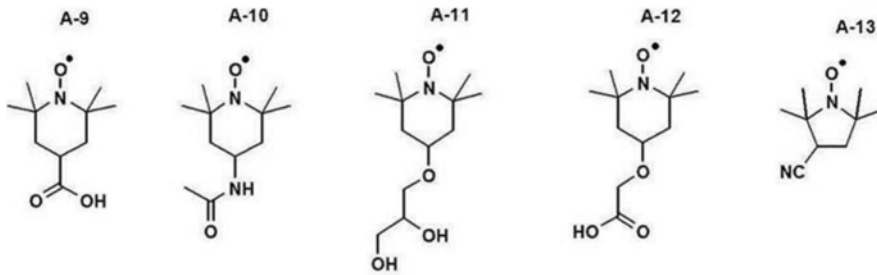
[0875] [化学式62]



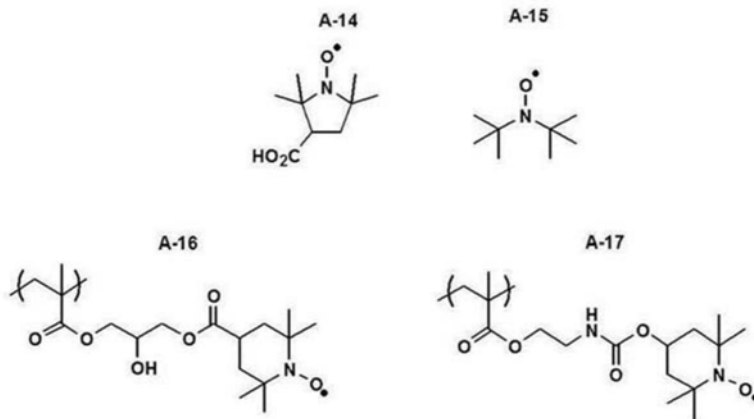
[0876]



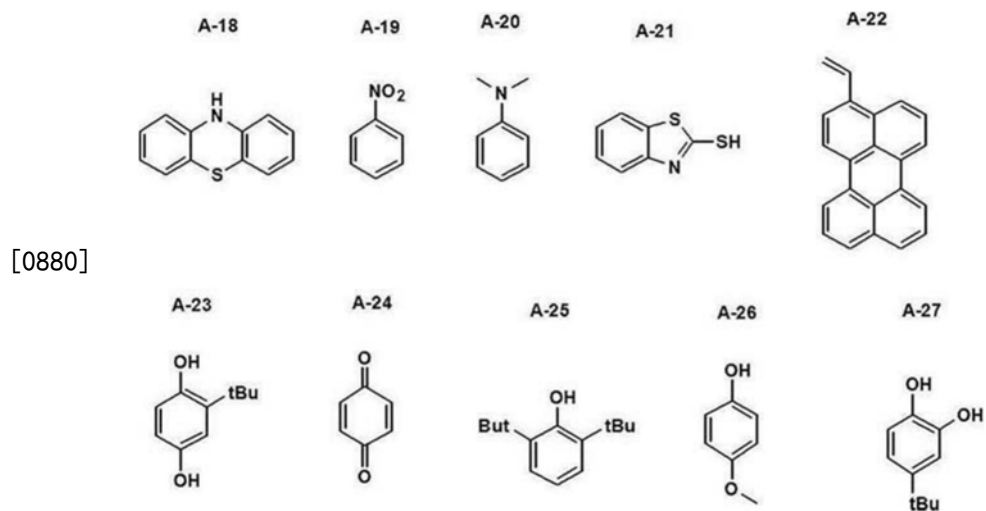
[0877] [化学式63]



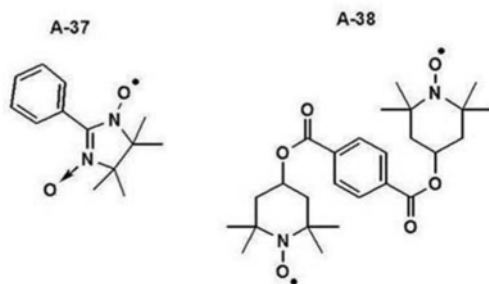
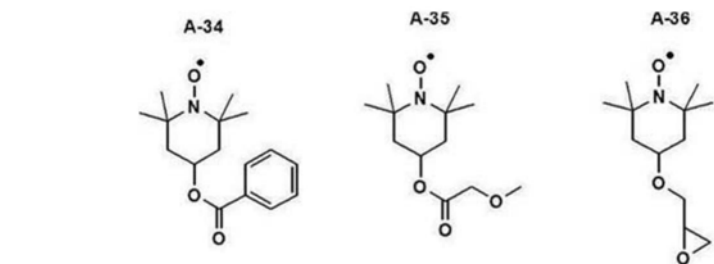
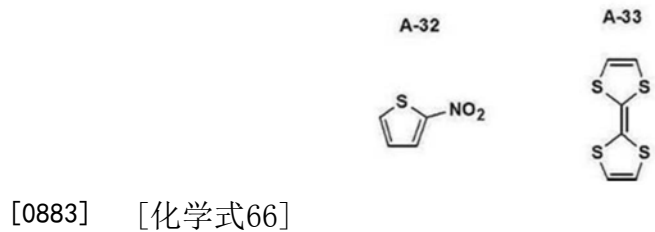
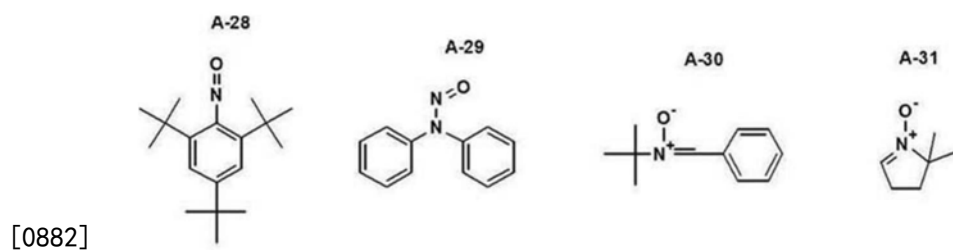
[0878]



[0879] [化学式64]



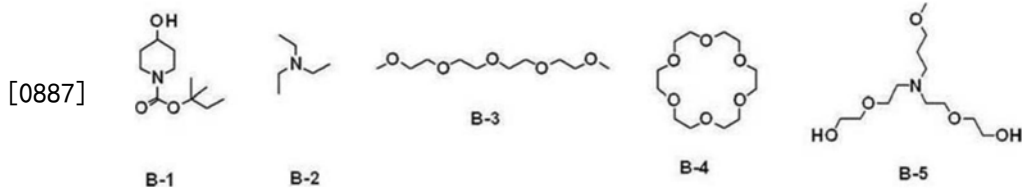
[0881] [化学式65]



[0885] &lt;化合物(B)&gt;

[0886] [化学式67]





[0888] <表面活性剂>

[0889] W-1:PF6320(OMNOVA Solutions Inc.制造,氟类)

[0890] W-2:Troy Sol S-366(Troy Chemical Industries Inc.制造)

[0891] W-3:聚硅氧烷聚合物KP-341(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,硅类)

[0892] <实施例1~54及比较例1>

[0893] 使用如上述制备的抗蚀剂组合物及顶涂层组合物,形成抗蚀剂图案,并以下述方法进行了评价。

[0894] (沟槽图案的形成)

[0895] 将有机防反射膜形成用组合物ARC29SR(Brewer Science,Inc.制造)涂布于300mm口径的硅晶圆上,在205℃下烘烤60秒而形成了膜厚86nm的有机防反射膜。将下述表5所示的抗蚀剂组合物涂布于有机防反射膜上,在100℃下经60秒进行烘烤,形成了下述表5所示的膜厚的抗蚀剂膜。

[0896] 而且,将下述表5所示的顶涂层组合物涂布于抗蚀剂膜上,接着,在下述表5中记载的PB温度下经60秒进行加热(PB:Prebake),形成了下述表5所示的膜厚的顶涂层。

[0897] 接着,使用ArF准分子激光液浸扫描器(ASML公司制造;XT1700i、NA1.20、C-Quad、外西格玛0.900、内西格玛0.790、Y偏向),经由与沟槽对应的遮光部的宽度为50nm且遮光部之间的间距为250nm的半色调掩模进行了图案曝光。使用了超纯水作为液浸液。之后,在下述表5中记载的PEB温度下加热了60秒(PEB:Post Exposure Bake)。接着,用下述表5中记载的有机类显影液旋覆浸没30秒来进行显影,用下述表5中记载的冲洗液旋覆浸没30秒来进行冲洗。接着,以2000rpm的转速使晶圆旋转30秒,由此获得了沟槽宽度50nm的沟槽图案。

[0898] (线宽以及光栅间距图案的形成)

[0899] 与沟槽图案的形成同样地,在硅晶圆上依次形成了有机防反射膜、抗蚀剂膜及顶涂层。形成顶涂层之前,进行了在抗蚀剂膜上涂布4-甲基-2-戊醇的预湿处理。

[0900] 接着,使用ArF准分子激光液浸扫描器(ASML公司制造;XT1700i、NA1.20、Dipole、外西格玛0.800、内西格玛0.564、Y偏向),经由线宽为50nm且间距宽度为50nm的半色调掩模进行了图案曝光。使用了超纯水作为液浸液。之后,在下述表5中记载的PEB温度下对硅晶圆进行了60秒加热(PEB:Post Exposure Bake)。接着,用下述表5中记载的有机类显影液旋覆浸没30秒来进行显影,用下述表5中记载的冲洗液旋覆浸没30秒来进行冲洗。接着,以2000rpm的转速使晶圆旋转30秒,由此获得了线宽50nm的1:1线宽以及光栅间距图案。

[0901] (曝光宽容度(EL))

[0902] 上述线宽以及光栅间距图案的形成中,利用临界尺寸扫描型电子显微镜(Hitachi,Ltd.S-9380II)来观察线宽以及光栅间距图案,并求出了解析线宽50nm的线图案时的最佳曝光量( $E_{opt}$ ,单位: $mJ/cm^2$ )。以所求出的最佳曝光量( $E_{opt}$ )为基准,接着求出线宽成为目标值即50nm的 $\pm 10\%$ (即,45nm以及55nm)时的曝光量(单位: $mJ/cm^2$ )。然后,计算出由下式定义的曝光宽容度(EL,单位:%)。EL的值越大,由曝光量变化所引起的性能变化

越小且越良好。将结果示于下述表5。

[0903]  $[EL(\%)] = [(线宽成为45nm的曝光量) - (线宽成为55nm的曝光量)] / E_{opt} \times 100$

[0904] (景深(DOF))

[0905] 在上述沟槽图案的形成中,沿焦点方向以20nm的间隔改变曝光焦点条件来进行曝光及显影,并使用线宽临界尺寸测量扫描型电子显微镜(Hitachi,Ltd.S-9380)测定所得到的各图案的沟槽宽度,并将与通过勾画上述的各沟槽宽度而得到的曲线的极小值或极大值对应的焦点设为最佳焦点。以该最佳焦点为中心改变焦点时,求出容许沟槽宽度为50nm±10%的焦点的变动宽度,将求出的变动宽度设为景深(DOF,单位:nm)。值越大,表示性能越良好。将结果示于下述表5。

[0906] (灵敏度)

[0907] 上述线宽以及光栅间距图案的形成中,利用临界尺寸扫描型电子显微镜(Hitachi,Ltd.S-9380II)来观察线宽以及光栅间距图案,并将对线宽50nm的线图案进行解析时的最小曝光量(单位:mJ/cm<sup>2</sup>)作为灵敏度。值越大,表示性能越良好。将结果示于下述表5。

[0908] [表5]

	抗蚀剂 组合物	抗蚀剂膜厚 [nm]	顶涂层 组合物	PB温 度[°C]	顶涂层膜 厚[nm]	PEB温 度[°C]	有机显影液 (质量比)	冲洗液 (质量比)	EL [%]	DOF [nm]	灵敏度 [mJ/cm <sup>2</sup> ]
实施例 1	Re-15	90	T-1	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	19.1	122	32
实施例 2	Re-5	90	T-2	90	60	95	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	19.0	120	35
实施例 3	Re-9	90	T-3	90	70	80	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.6	121	33
实施例 4	Re-13	90	T-4	100	30	95	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.1	122	36
实施例 5	Re-15	85	T-5	90	60	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.5	123	32
实施例 6	Re-11	90	T-6	90	50	95	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.9	120	33
实施例 7	Re-15	70	T-7	100	70	80	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.0	119	35
实施例 8	Re-12	90	T-8	90	50	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.6	118	31
实施例 9	Re-6	90	T-9	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.9	120	36
实施例 10	Re-1	90	T-10	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.3	118	32
实施例 11	Re-5	85	T-11	90	60	95	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.6	123	35
实施例 12	Re-13	90	T-12	90	70	80	2-庚酮	二异丁醚	18.9	119	36
实施例 13	Re-2	90	T-13	90	30	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.8	117	33
实施例 14	Re-15	90	T-14	100	60	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.2	123	31
实施例 15	Re-2	90	T-15	90	50	95	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.3	121	33
实施例 16	Re-14	85	T-16	90	70	80	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.7	119	34
实施例 17	Re-13	70	T-17	90	50	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇/二异丁醚 (50/50)	17.8	122	32
实施例 18	Re-7	85	T-18	100	100	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.1	120	35
实施例 19	Re-7	100	T-19	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.6	124	33
实施例 20	Re-17	90	T-20	90	60	95	乙酸丁酯	正癸烷	17.9	118	31
实施例 21	Re-3	90	T-21	90	70	80	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.1	121	32
实施例 22	Re-15	90	T-22	100	30	95	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.0	120	33
实施例 23	Re-1	90	T-23	90	60	90	丙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	16.7	107	35
实施例 24	Re-8	90	T-24	90	50	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.0	115	31
实施例 25	Re-11	90	T-25	90	70	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	16.0	104	32
实施例 26	Re-4	90	T-26	90	50	95	乙酸丁酯	正癸烷	16.3	103	33
实施例 27	Re-15	90	T-27	100	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	16.2	103	34
实施例 28	Re-10	90	T-28	90	90	80	2-庚酮	4-甲基-2-庚醇	16.5	105	31
实施例 29	Re-14	90	T-29	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	16.1	103	35
实施例 30	Re-9	90	T-30	90	90	80	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	15.9	105	35
实施例 31	Re-15	90	T-31	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	16.2	104	34
实施例 32	Re-6	90	T-32	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	16.4	105	33
实施例 33	Re-15	90	T-33	90	90	90	乙酸丁酯/丙酸丁酯 (70/30)	4-甲基-2-庚醇	17.9	120	36
实施例 34	Re-6	90	T-34	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.1	123	33
实施例 35	Re-15	90	T-35	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.1	119	31
实施例 36	Re-15	90	T-36	90	85	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.9	117	37
实施例 37	Re-6	85	T-37	100	70	80	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.2	113	35
实施例 38	Re-15	90	T-38	110	95	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	15.9	105	34
实施例 39	Re-9	90	T-39	90	70	80	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.8	120	32
实施例 40	Re-15	90	T-1	90	90	95	乙酸丁酯/2-庚酮 (70/30)	4-甲基-2-庚醇	19.0	119	33
实施例 41	Re-13	70	T-17	90	50	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇/正癸烷 (50/50)	18.1	122	34
实施例 42	Re-15	90	T-40	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	19.1	122	32
实施例 43	Re-5	85	T-41	80	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.9	123	34
实施例 44	Re-9	95	T-42	60	100	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	19.0	118	33
实施例 45	Re-11	90	T-43	70	110	95	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.8	118	36
实施例 46	Re-15	90	T-44	70	90	95	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.6	124	33
实施例 47	Re-1	90	T-45	50	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.9	118	31
实施例 48	Re-8	85	T-46	100	100	80	丙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.1	121	32
实施例 49	Re-11	90	T-47	90	90	90	乙酸丁酯	正癸烷	17.8	118	36
实施例 50	Re-4	90	T-48	60	90	80	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.7	117	35
实施例 51	Re-15	95	T-49	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.0	120	33
实施例 52	Re-14	90	T-50	90	90	85	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	17.9	119	33
实施例 53	Re-9	90	T-51	85	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	18.1	120	36
实施例 54	Re-15	90	T-52	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	19.0	121	32
比较例 1	Re-11	90	TC-1	90	90	90	乙酸丁酯	4-甲基-2-庚醇	15.3	102	42

[0909]

[0910] 如上述表5所示,实施例1~54与比较例1相比,EL、DOF及灵敏度良好。

[0911] 并且,将实施例1~54进行对比,则顶涂层组合物中使用了化合物A-1~A-17、A-19、A-28~A-32及A-34~A-38的实施例1~22、24、33~37及39~54与使用了化合物A-18、A-20~A-27及A-33的实施例23、25~32及38相比,EL及DOF更加良好。

[0912] 而且,将EL及DOF更加良好的实施例1~22、24、33~37及39~54进行对比,则与使用了化合物A-19的实施例24及使用了化合物A-32的实施例37相比,使用了化合物A-1~A-17及A-28~A-31、A-34~A-38的实施例1~22、33~36及39~54的EL及DOF进一步良好。

[0913] 并且,确认到在与实施例1~54相同的条件下,即使将显影液变更为2.38质量%的四甲基氢氧化铵水溶液时,也可形成良好的抗蚀剂图案。此时,设置在即将显影之前用乙酸丁酯剥离顶涂层的工序并进行了评价。