



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202500599 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：113118530

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 20 日

(51) Int. Cl. :

*C08F212/14 (2006.01)**C08F212/32 (2006.01)**C08L25/18 (2006.01)**C08L33/04 (2006.01)**C08L33/16 (2006.01)**C08K5/09 (2006.01)**C08K5/095 (2006.01)**C08K5/10 (2006.01)**C08K5/375 (2006.01)**C08K5/42 (2006.01)**C08K5/45 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/32 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30) 優先權：2023/06/13 日本

2023-096867

(71) 申請人：日商 J S R 股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：錦織克聰 NISHIKORI, KATSUAKI (JP)；白谷宗大 SHIRATANI, MOTOHIRO

(JP)；大宮拓也 OMIYA, TAKUYA (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 104 頁

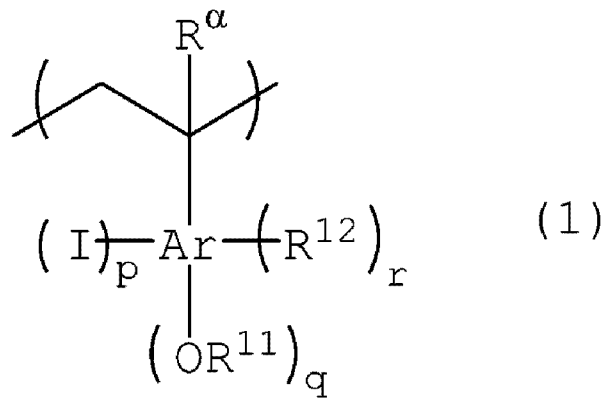
(54) 名稱

感放射線性組成物及圖案形成方法

(57) 摘要

本發明提供一種於應用下一代技術的情況下能夠以充分的水準發揮感度或 CDU 性能、顯影缺陷抑制性的感放射線性組成物及圖案形成方法。一種感放射線性組成物，含有：聚合物，包含下述式 (1) 所表示的結構單元 (I)；高氟含量聚合物，氟原子的質量含有率較所述聚合物大；一種或兩種以上的鎘鹽，包含有機酸根陰離子與鎘陽離子；以及溶劑，所述鎘鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子包含碘取代芳香環結構。

[化 1]



(式(1)中， $\text{R}^\alpha$ 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；Ar為環員數5~20的 $(p+q+r+1)$ 價芳香環； $\text{R}^{11}$ 為氫原子或碳數1~20的一價有機基；於 $\text{R}^{11}$ 存在多個的情況下，多個 $\text{R}^{11}$ 相互相同或不同； $\text{R}^{12}$ 為氰基、硝基、烷基、氟化烷基或醯基；於 $\text{R}^{12}$ 存在多個的情況下，多個 $\text{R}^{12}$ 相互相同或不同；p及q分別獨立地為1~6的整數；r為0~3的整數)



同； $R^{12}$  為氰基、硝基、烷基、氟化烷基或醯基；於  $R^{12}$  存在多個的情況下，多個  $R^{12}$  相互相同或不同； $p$  及  $q$  分別獨立地為 1~6 的整數； $r$  為 0~3 的整數)

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】感放射線性組成物及圖案形成方法

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種感放射線性組成物及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】於半導體元件的微細的電路形成中利用使用抗蝕劑組成物的光微影技術。作為代表性的程序，例如藉由介隔遮罩圖案並利用放射線照射對抗蝕劑組成物的被膜進行曝光來產生酸，並藉由將所述酸作為觸媒的反應而於曝光部與未曝光部中產生聚合物對於鹼系或有機溶劑系的顯影液的溶解度的差，藉此於基板上形成抗蝕劑圖案。

【0003】於所述光微影技術中，使用 ArF 準分子雷射等波長短的放射線、或將該放射線與液浸曝光法（液體浸沒式微影（Liquid Immersion Lithography））組合來推進圖案微細化。作為下一代技術，謀求利用電子束、X 射線及極紫外線（Extreme Ultraviolet，EUV）等波長更短的放射線，亦正在研究提高了此種放射線的吸收效率的包含具有苯環的聚合物的抗蝕劑材料（國際公開第 2021/106535 號）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】[專利文獻 1]國際公開第 2021/106535 號

**【發明內容】****[發明所欲解決之課題]**

**【0005】** 於所述下一代技術中，對於感度或作為線寬或孔徑的均勻性的指標的臨界尺寸均勻性（**Critical Dimension Uniformity**，**CDU**）性能等抗蝕劑諸性能、以及抑制顯影時的缺陷的顯影缺陷抑制性，亦一併要求充分的水準。

**【0006】** 本發明的目的在於提供一種於應用下一代技術的情況下能夠以充分的水準發揮感度或 **CDU** 性能、顯影缺陷抑制性的感放射線性組成物及圖案形成方法。

**[解決課題之手段]**

**【0007】** 本發明者等人為解決本課題而重複努力研究，結果發現，藉由採用下述結構，可達成所述目的，從而完成了本發明。

**【0008】** 本發明於一實施形態中是有關於一種感放射線性組成物，其含有：

包含下述式（1）所表示的結構單元（I）的聚合物（以下，亦稱為「基礎聚合物」）；

高氟含量聚合物，氟原子的質量含有率較所述聚合物大；

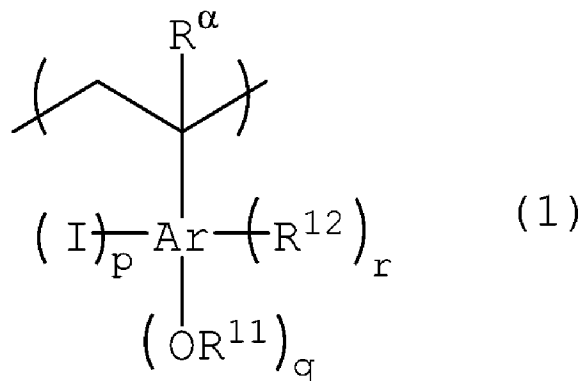
一種或兩種以上的鎢鹽，包含有機酸根陰離子與鎢陽離子；

以及

溶劑，

所述鎢鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子包含碘取代芳香環結構。

[化 1]



(式 (1) 中，

$\text{R}^\alpha$  為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

$\text{Ar}$  為環員數 5~20 的  $(p+q+r+1)$  價芳香環；

$\text{R}^{11}$  為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基；於  $\text{R}^{11}$  存在多個的情況下，多個  $\text{R}^{11}$  相互相同或不同；

$\text{R}^{12}$  為氰基、硝基、烷基、氟化烷基或醯基；於  $\text{R}^{12}$  存在多個的情況下，多個  $\text{R}^{12}$  相互相同或不同；

$p$  及  $q$  分別獨立地為 1~6 的整數； $r$  為 0~3 的整數)

**【0009】** 藉由該感放射線性組成物，於圖案形成時可發揮優異的感度、CDU 性能及顯影缺陷抑制性。其理由雖不確定，但推測如下所述。藉由基礎聚合物所包含的結構單元 (I) 及鎊鹽所包含的碘取代芳香環結構，二次電子產生效率提高，其結果，將感放射線性組成物高感度化。另外，若於鎊鹽的有機酸根陰離子中包含碘取代芳香環結構，則根據其碘原子的分子量的大小而可控制酸擴

散，可提高 CDU 性能。進而，藉由聚合物包含結構單元 (I)，抗蝕劑膜的接觸角降低，與顯影液的親和性提高。除此以外，藉由與基礎聚合物一起併用高氟含量聚合物，可適度地控制抗蝕劑膜的表面特性。推測藉由該些的複合作用而可發揮所述抗蝕劑性能及顯影缺陷抑制性。

**【0010】** 本發明於另一實施形態中是有關於一種圖案形成方法，其包括：

將該感放射線性組成物直接或間接地塗佈於基板上而形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

利用顯影液對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

**【0011】** 於該圖案形成方法中，由於使用提供優異的感度、CDU 性能及顯影缺陷抑制性的所述感放射線性組成物，因此可有效率地形成高品質的抗蝕劑圖案。

**【圖式簡單說明】**

無

**【實施方式】**

**【0012】** 以下，對本發明的實施形態進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施形態。

**【0013】** 《感放射線性組成物》

本實施形態的感放射線性組成物(以下，亦簡稱為「組成物」)包含基礎聚合物、高氟含量聚合物、一種或兩種以上的鎔鹽及溶

劑。只要不損及本發明的效果，則所述組成物亦可包含其他任意成分。

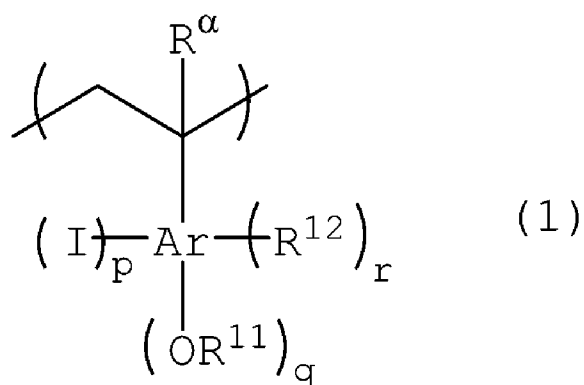
**【0014】** < 聚合物 >

聚合物（即，基礎聚合物）為包含結構單元（I）的聚合鏈的集合體。基礎聚合物除結構單元（I）以外，亦可包含具有酚性羥基等的結構單元（II）或具有酸解離性基的結構單元（III）、含有內酯結構等的結構單元（IV）等。以下，對各結構單元進行說明。

**【0015】** （結構單元（I））

結構單元（I）由下述式（1）表示。

[化 2]



（式（1）中，

$\text{R}^\alpha$  為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

$\text{Ar}$  為環員數 5~20 的  $(p+q+r+1)$  價芳香環；

$\text{R}^{11}$  為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基；於  $\text{R}^{11}$  存在多個的情況下，多個  $\text{R}^{11}$  相互相同或不同；

$R^{12}$  為氰基、硝基、烷基、氟化烷基或醯基；於  $R^{12}$  存在多個的情況下，多個  $R^{12}$  相互相同或不同；

$p$  及  $q$  分別獨立地為 1~6 的整數； $r$  為 0~3 的整數)

**【0016】** 作為  $Ar$  所表示的環員數 5~20 的芳香環，例如可列舉：苯環、萘環、蔥環、萵環、菲環、芘環、芴環、芘環等芳香族烴環；呋喃環、吡咯環、噻吩環、磷雜環戊二烯 (phosphole) 環、吡啶環、噁唑環、異噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噁嗪環、三嗪環等芳香族雜環；或該些的組合等。作為組合，可為縮合環（鄰接的兩個環共有一個邊（鄰接的兩個原子間鍵）的結構）、鄰接的環藉由單鍵而鍵結的環集合體或該些的組合的任一種。所述芳香環較佳為苯環。 $Ar$  具有自所述芳香環中去除 ( $p+q+r+1$ ) 個氫原子而成的結構。

**【0017】** 作為  $R^{11}$  所表示的碳數 1~20 的一價有機基，例如可列舉：碳數 1~20 的一價烴基、於該烴基的碳-碳間（鄰接或不鄰接的兩個碳原子間）具有二價含雜原子的基的基、利用一價含雜原子的基對所述烴基所具有的氫原子的一部分或全部進行取代而成的基或將該些組合而成的基等。再者，所謂「有機基」為具有至少一個碳原子的基。

**【0018】** 作為碳數 1~20 的一價烴基，例如可列舉：碳數 1~20 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基。

**【0019】** 作為碳數 1~20 的一價鏈狀烴基，例如可列舉：甲基、乙

基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基等烷基；乙烯基、丙烯基、丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基等。

【0020】 作為碳數 3~20 的一價脂環式烴基，例如可列舉：環戊基、環己基等單環的脂環式飽和烴基；降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等多環的脂環式飽和烴基；環戊烯基、環己烯基等單環的脂環式不飽和烴基；降冰片烯基、三環癸烯基、四環十二烯基等多環的脂環式不飽和烴基等。

【0021】 作為碳數 6~20 的一價芳香族烴基，例如可列舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等芳基；苜基、苜乙基、萘基甲基、蒽基甲基等芳烷基等。

【0022】 作為構成二價或一價含雜原子的基的雜原子，例如可列舉：氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、矽原子、鹵素原子等。作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

【0023】 作為二價含雜原子的基，例如可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{NR}'-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或將該些組合而成的二價基等。 $\text{R}'$ 為氫原子或碳數 1~10 的烴基。

【0024】 作為一價含雜原子的基，例如可列舉：烴基、羧基、氫硫基、氫基、硝基、鹵素原子等。

【0025】 作為  $\text{R}^{12}$  所表示的烷基，可較佳地採用在所述碳數 1~20 的一價鏈狀烴基中示出的碳數 1~10 的直鏈或分支的烷基。

【0026】 作為  $\text{R}^{12}$  所表示的氟化烷基，例如可列舉三氟甲基、2,2,2-

三氟乙基、五氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基、七氟正丙基、七氟異丙基、九氟正丁基、九氟異丁基、九氟第三丁基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟正戊基、十三氟正己基、5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基等碳數 1~10 的直鏈或分支的氟化烷基。

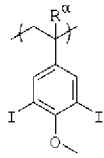
【0027】 作為  $R^{12}$  所表示的醯基，可列舉乙醯基、丙醯基、丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、苯甲醯基等碳數 2~12 的脂肪族或芳香族的醯基。

【0028】  $p$  及  $q$  分別獨立地較佳為 1~4 的整數，更佳為 1~3 的整數，進而佳為 1 或 2。 $p$  特佳為 2。

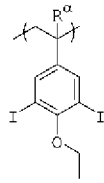
【0029】  $r$  較佳為 0~2 的整數，更佳為 0 或 1。

【0030】 結構單元 (I) 較佳為由下述式 (1-1)~式 (1-32) 表示。

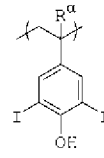
【0031】 [化 3]



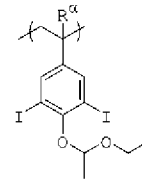
(1 - 1)



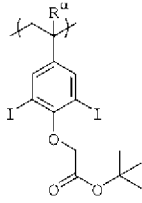
(1 - 2)



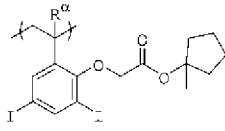
(1 - 3)



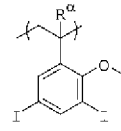
(1 - 4)



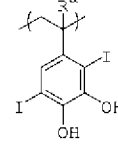
(1 - 5)



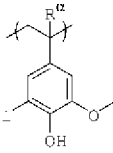
(1 - 6)



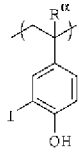
(1 - 7)



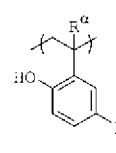
(1 - 8)



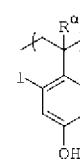
(1 - 9)



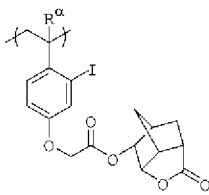
(1 - 10)



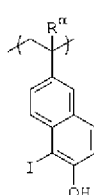
(1 - 11)



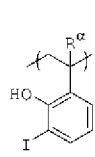
(1 - 12)



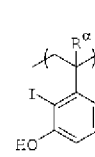
(1 - 13)



(1 - 14)

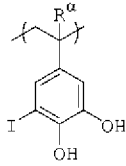


(1 - 15)

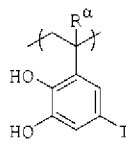


(1 - 16)

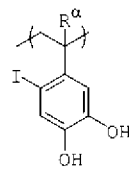
【0032】 [化 4]



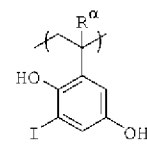
(1 - 17)



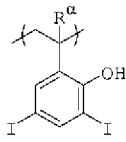
(1 - 18)



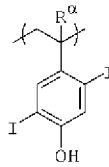
(1 - 19)



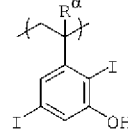
(1 - 20)



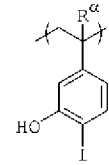
(1 - 21)



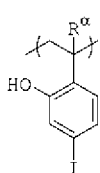
(1 - 22)



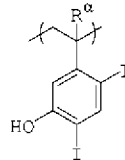
(1 - 23)



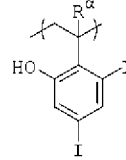
(1 - 24)



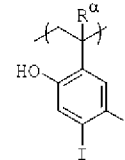
(1 - 25)



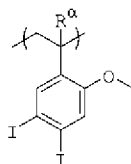
(1 - 26)



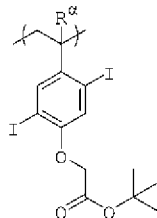
(1 - 27)



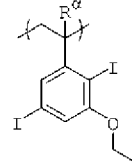
(1 - 28)



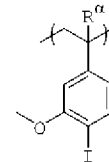
(1 - 29)



(1 - 30)



(1 - 31)



(1 - 32)

**【0033】** 所述式 (1-1) ~ 式 (1-32) 中， $R^\alpha$  與所述式 (1) 為相同含義。

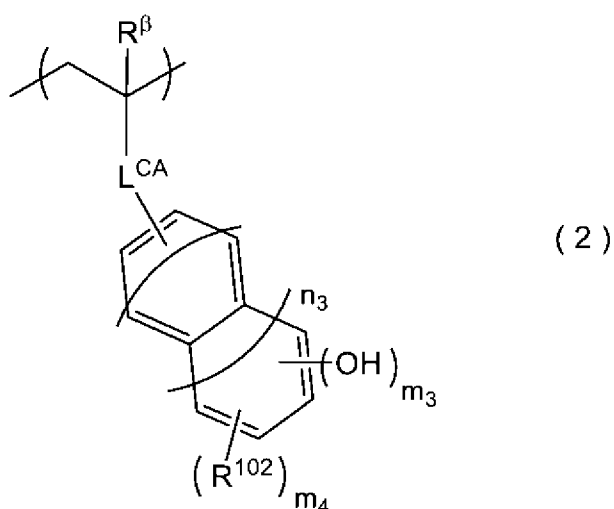
**【0034】** 聚合物中，作為結構單元 (I) 的含有比例 (於結構單元 (I) 存在多種的情況下為合計) 的下限，相對於構成聚合物的所有結構單元，較佳為 1 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 8 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 50 莫耳%，更佳為 40 莫耳%

%，進而佳為 30 莫耳%，特佳為 20 莫耳%。藉由將結構單元 (I) 的含有比例設為所述範圍，所述感放射線性組成物可實現感度、CDU 性能及顯影缺陷抑制性的進一步提高。

**【0035】** (結構單元 (II))

結構單元 (II) 為具有酚性羥基的結構單元。其中，作為結構單元 (II)，將相當於結構單元 (I) 者及相當於後述的結構單元 (III) 者除外。藉由聚合物包含結構單元 (II)，可更適度地調整對於顯影液的溶解性，其結果，可進一步提高所述感放射線性組成物的感度等。另外，於使用 KrF 準分子雷射光、EUV、電子束等作為抗蝕劑圖案形成方法中的曝光步驟中所照射的放射線的情況下，結構單元 (II) 有助於提高耐蝕刻性、以及提高曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差 (溶解對比度)。特別是可較佳地應用於使用基於電子束或 EUV 等波長 50 nm 以下的放射線的曝光的圖案形成。結構單元 (II) 較佳為由下述式 (2) 表示。

**【0036】** [化 5]



(所述式(2)中，

$R^{\beta}$  為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

$L^{CA}$  為單鍵、 $-\text{COO}-^*$ 或 $-\text{O}-$ ； $*$ 為芳香環側的鍵結鍵；

$R^{102}$  為氰基、硝基、烷基、氟化烷基、烷氧基羰基氧基、醯基或醯氧基；於  $R^{102}$  存在多個的情況下，多個  $R^{102}$  相互相同或不同；

$n_3$  為 0~2 的整數， $m_3$  為 1~8 的整數， $m_4$  為 0~8 的整數；

其中，滿足  $1 \leq m_3 + m_4 \leq 2n_3 + 5$ )

**【0037】** 作為所述  $R^{\beta}$ ，就提供結構單元(II)的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子或甲基。

**【0038】** 作為  $L^{CA}$ ，較佳為單鍵或 $-\text{COO}-^*$ 。

**【0039】** 作為  $R^{102}$  中的烷基，例如可列舉甲基、乙基、丙基等碳數 1~8 的直鏈或分支的烷基。作為氟化烷基，例如可列舉三氟甲基、五氟乙基等碳數 1~8 的直鏈或分支的氟化烷基。作為烷氧基羰基氧基，例如可列舉甲氧基羰基氧基、丁氧基羰基氧基及金剛烷基甲基氧基羰基氧基等碳數 2~16 的鏈狀或脂環的烷氧基羰基氧基。作為醯基，例如可列舉乙醯基、丙醯基、苯甲醯基及丙烯醯基等碳數 2~12 的脂肪族或芳香族的醯基。作為醯氧基，例如可列舉乙醯基氧基、丙醯基氧基、苯甲醯基氧基及丙烯醯基氧基等碳數 2~12 的脂肪族或芳香族的醯氧基等。

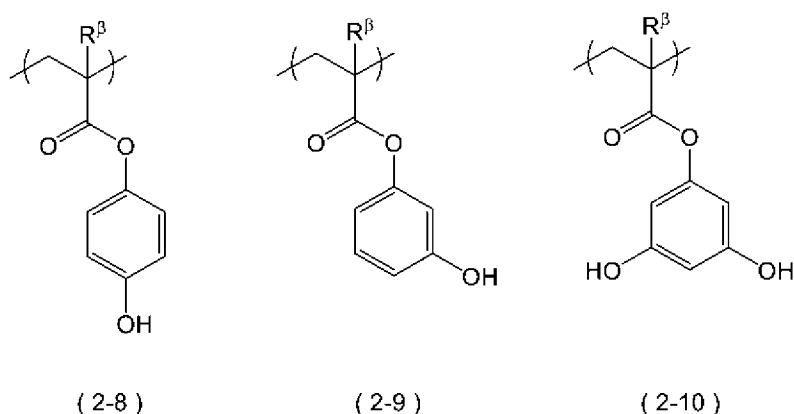
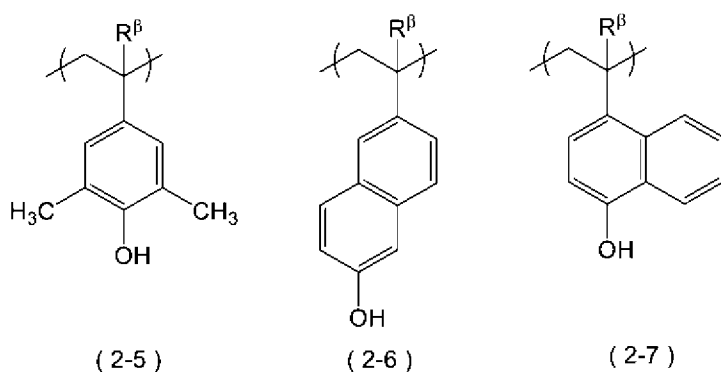
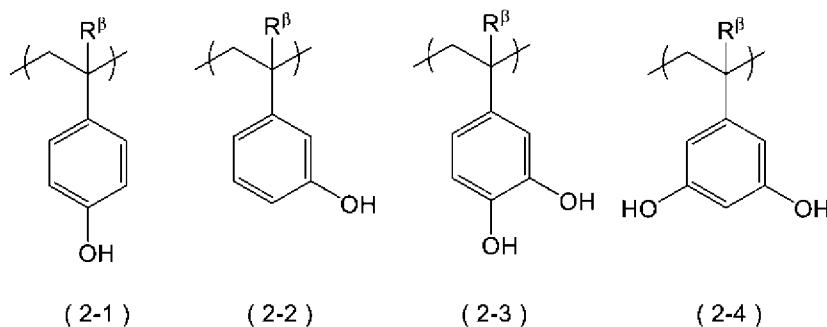
**【0040】** 作為所述  $n_3$ ，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

**【0041】** 作為所述  $m_3$ ，較佳為 1~3 的整數，更佳為 1 或 2。

【0042】 作為所述  $m_4$ ，較佳為 0~3 的整數，更佳為 0~2 的整數。

【0043】 作為所述結構單元 (II)，較佳為下述式 (2-1) ~ 式 (2-10) 所表示的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (2-1) ~ 結構單元 (2-10)」) 等。

【0044】 [化 6]



【0045】 所述式(2-1)~式(2-10)中， $R^B$ 與所述式(2)相同。

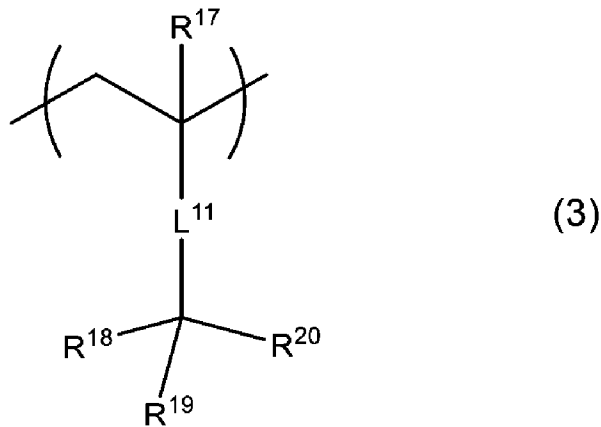
【0046】 作為結構單元(II)的含有比例(於結構單元(II)存在多種的情況下為合計)的下限，相對於構成聚合物的所有結構單元，較佳為10莫耳%，更佳為15莫耳%，進而佳為20莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為60莫耳%，更佳為55莫耳%，進而佳為45莫耳%。藉由將結構單元(II)的含有比例設為所述範圍，所述感放射線性組成物可實現感度、CDU性能及解析度的進一步提高。

【0047】 於使具有羥基苯乙烯等酚性羥基的單量體聚合的情況下，較佳為於藉由鹼解離性基等保護基(例如，醯基等)來保護酚性羥基的狀態下進行聚合，之後進行水解並脫保護，藉此獲得結構單元(II)。

【0048】 (結構單元(III))

結構單元(III)為具有酸解離性基的結構單元。其中，作為結構單元(III)，將相當於結構單元(II)者除外。作為結構單元(III)，只要具有酸解離性基，則並無特別限定，例如可列舉具有三級烷基酯部分的結構單元、具有酚性羥基的氫原子經三級烷基取代的結構的結構單元、具有縮醛鍵的結構單元等，就提高該感放射線性組成物的圖案形成性的觀點而言，較佳為下述式(3)所表示的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(III-1)」)。

【0049】 [化7]



【0050】 所述式(3)中， $R^{17}$  為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 $R^{18}$  為碳數 1~20 的一價經取代或未經取代的烴基。 $R^{19}$  及  $R^{20}$  分別獨立地為碳數 1~10 的一價經取代或未經取代的鏈狀烴基或者碳數 3~20 的一價經取代或未經取代的脂環式烴基，或者表示該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式基。 $L^{11}$  表示  $^*-\text{COO}-$  或  $^*-\text{L}^{11a}\text{COO}-$ 。 $L^{11a}$  為經取代或未經取代的芳二基。 $*$  為與  $R^{17}$  所鍵結的碳原子的鍵結鍵。

【0051】 作為所述  $R^{17}$ ，就提供結構單元(III-1)的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子、甲基，更佳為甲基。

【0052】 作為  $L^{11a}$  所表示的芳二基，可列舉苯二基、萘二基等碳數 6~20 的二價芳香族烴基。作為  $L^{11a}$ ，較佳為苯二基。

【0053】 作為  $L^{11a}$  所表示的芳二基可具有的取代基，可列舉：鹵素原子、羧基、氰基、硝基、烷基、氟化烷基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基、烷氧基等。

【0054】 作為  $L^{11a}$  的取代基的烷基、氟化烷基、烷氧基羰基氧基、

醯基、醯氧基可較佳地採用在所述式(2)的  $R^{102}$  中列舉的對應的基。作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基等碳數 1~8 的直鏈或分支的烷氧基。

**【0055】** 作為所述  $R^{18}$  所表示的碳數 1~20 的一價烴基，例如可列舉：碳數 1~10 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。

**【0056】** 作為所述  $R^{18} \sim R^{20}$  所表示的碳數 1~10 的一價鏈狀烴基，可列舉碳數 1~10 的一價的直鏈或分支鏈飽和烴基、或者碳數 1~10 的一價的直鏈或分支鏈不飽和烴基。

**【0057】** 作為所述  $R^{18} \sim R^{20}$  所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基，可較佳地採用所述式(1)的  $R^{11}$  中的碳數 3~20 的一價脂環式烴基。

**【0058】** 作為所述  $R^{18}$  所表示的碳數 6~20 的一價芳香族烴基，可較佳地採用所述式(1)的  $R^{11}$  中的碳數 6~20 的一價芳香族烴基。

**【0059】** 作為所述  $R^{18}$ ，較佳為碳數 1~10 的直鏈或分支鏈飽和烴基、碳數 3~20 的脂環式烴基。

**【0060】** 所述  $R^{19}$  及  $R^{20}$  相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式基只要是自構成所述碳數的單環或多環的脂環式烴的碳環的同一碳原子上去除兩個氫原子而成的基，則並無特別限定。可為單環式烴基及多環式烴基的任一種，作為多環式烴基，可為橋環脂環式烴基及縮合脂環式烴基的任一種，亦可為飽和烴基及不飽和烴基的任一種。

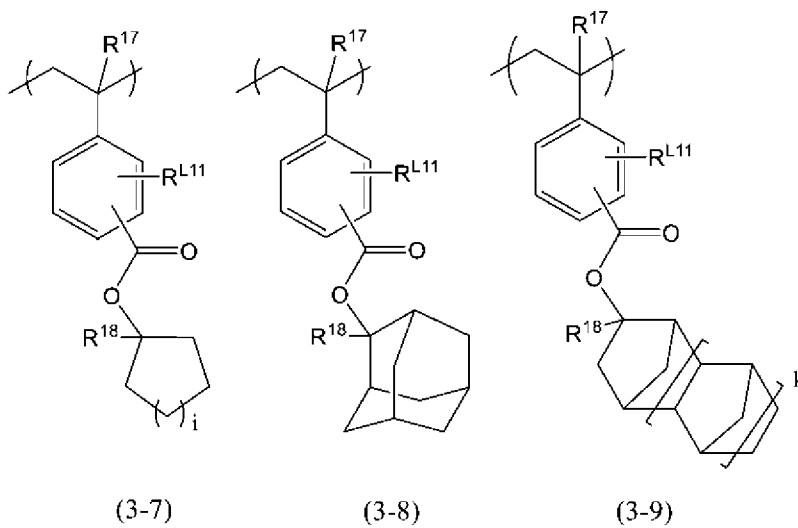
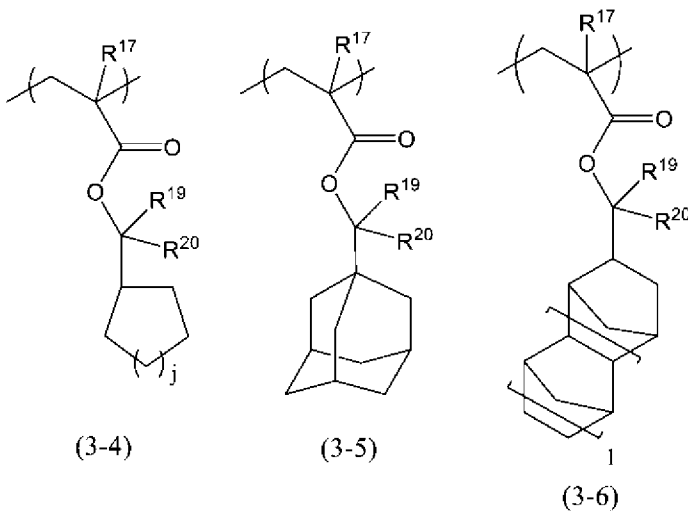
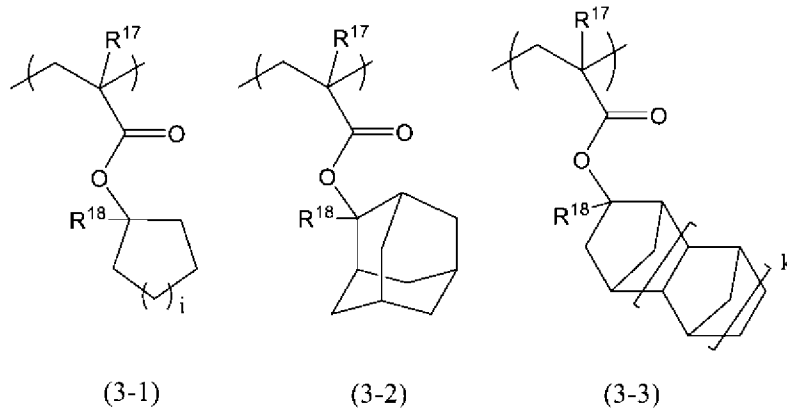
【0061】 作為單環的脂環式烴基中飽和烴基，較佳為環戊烷二基、環己烷二基、環庚烷二基、環辛烷二基等，作為不飽和烴基，較佳為環戊烯二基、環己烯二基、環庚烯二基、環辛烯二基、環癸烯二基等。作為多環的脂環式烴基，較佳為橋環脂環式飽和烴基，例如較佳為雙環[2.2.1]庚烷-2,2-二基(降冰片烷-2,2-二基)、雙環[2.2.2]辛烷-2,2-二基、三環[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]癸烷-2,2-二基(金剛烷-2,2-二基)等。

【0062】 該些中，較佳為  $R^{18}$  為碳數 1~4 的烷基、烯基或苯基， $R^{19}$  及  $R^{20}$  相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的脂環結構為多環或單環的環烷烴結構。

【0063】 作為所述  $R^{18} \sim R^{20}$  可具有的取代基，可較佳地採用  $L^{11a}$  所表示的芳二基可具有的取代基。

【0064】 作為結構單元(III-1)，例如可列舉下述式(3-1)~式(3-9)所表示的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(III-1-1)~結構單元(III-1-9)」)等。

【0065】 [化 8]



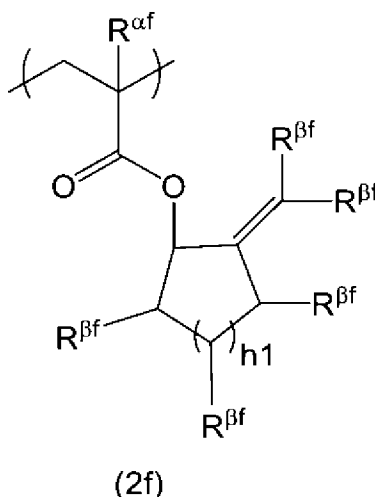
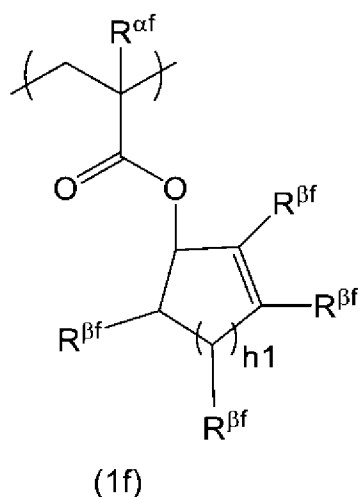
【0066】 所述式(3-1)~式(3-9)中， $R^{17} \sim R^{20}$ 與所述式(3)為相同含義。 $R^{L11}$ 為鹵素原子、羧基、氰基、硝基、烷基、氟化烷基、

烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基或烷氧基。i 及 j 分別獨立地為 1 ~ 4 的整數。k 及 l 為 0 或 1。

【0067】 作為 i 及 j，較佳為 1。作為  $R^{18}$ ，較佳為甲基、乙基、異丙基、乙烯基、苯基、碘苯基。作為  $R^{19}$  及  $R^{20}$ ，較佳為甲基或乙基。

【0068】 進而，聚合物亦可包含下述式 (1f) ~ 式 (2f) 所表示的結構單元作為結構單元 (III)。

【0069】 [化 9]



【0070】 所述式 (1f) ~ 式 (2f) 中， $R^{\alpha f}$  分別獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 $R^{\beta f}$  分別獨立地為氫原子或碳數 1 ~ 5 的鏈狀烷基。 $h1$  為 1 ~ 4 的整數。

【0071】 作為所述  $R^{\beta f}$ ，較佳為氫原子、甲基或乙基。作為  $h1$ ，較佳為 1 或 2。

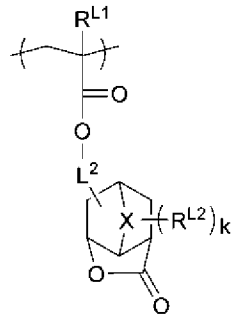
【0072】 於聚合物包含結構單元 (III) 的情況下，作為結構單元 (III) 的含有比例 (於結構單元 (III) 存在多種的情況下為合計) 的下限，相對於構成基礎聚合物的所有結構單元，更佳為 20 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%，特佳為 40 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 70 莫耳%，更佳為 60 莫耳%，進而佳為 50 莫耳%，特佳為 70 莫耳%。藉由將結構單元 (III) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性組成物的圖案形成性。

【0073】 (結構單元 (IV))

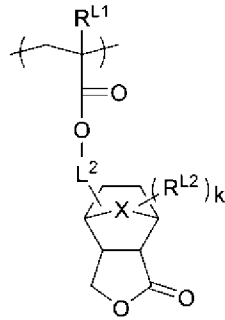
結構單元 (IV) 為包含選自由內酯結構、環狀碳酸酯結構及磺內酯結構所組成的群組中的至少一種的結構單元。基礎聚合物藉由更具有結構單元 (IV)，可調整對於顯影液的溶解性，其結果，該感放射線性組成物可提高解析性等微影性能。另外，可提高由基礎聚合物所形成的抗蝕劑圖案與基板的密接性。

【0074】 作為結構單元 (IV)，例如可列舉下述式 (T-1) ~ 式 (T-11) 所表示的結構單元等。

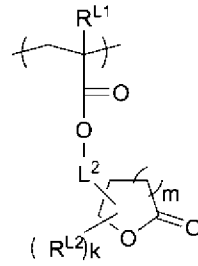
【0075】 [化 10]



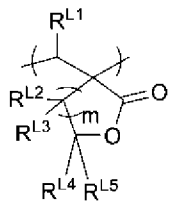
(T-1)



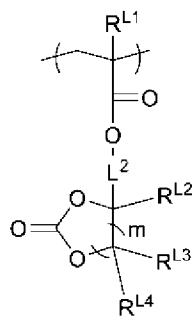
(T-2)



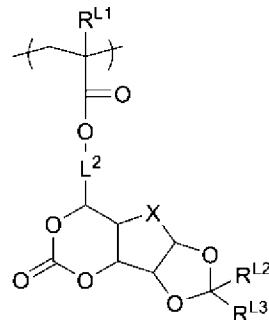
(T-3)



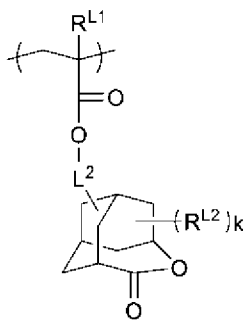
(T-4)



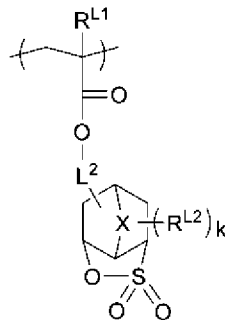
(T-5)



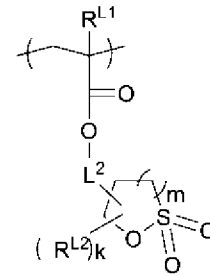
(T-6)



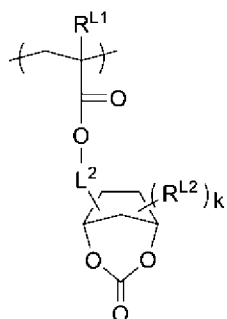
(T-7)



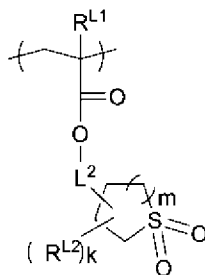
(T-8)



(T-9)



(T-10)



(T-11)

【0076】 所述式中， $R^{L1}$  為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 $R^{L2}$

$\sim R^{L5}$  分別獨立地為氫原子、碳數 1~4 的烷基、氰基、三氟甲基、甲氧基、甲氧基羰基、羥基、羥基甲基、二甲基胺基。 $R^{L4}$  及  $R^{L5}$  亦可為相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價脂環式基。 $L^2$  為單鍵或二價連結基。 $X$  為氧原子或亞甲基。 $k$  為 0~3 的整數。 $m$  為 1~3 的整數。

**【0077】** 作為所述  $R^{L4}$  及  $R^{L5}$  相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價脂環式基，可較佳地採用所述式(3)的  $R^{19}$  及  $R^{20}$  相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式基中與碳數 3~8 的結構對應的基。該脂環式基的一個以上的氫原子亦可經羥基取代。

**【0078】** 作為所述  $L^2$  所表示的二價連結基，例如可列舉：碳數 1~10 的二價直鏈狀或分支狀的羥基、碳數 4~12 的二價脂環式羥基、或者由該些羥基的一個以上與  $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$  及  $-S-$  中的至少一種基構成的基等。

**【0079】** 作為結構單元 (IV)，該些中較佳為包含內酯結構的結構單元，更佳為包含降冰片烷內酯結構的結構單元，進而佳為源自(甲基)丙烯酸降冰片烷內酯-基酯的結構單元。

**【0080】** 作為結構單元 (IV) 的含有比例的下限，相對於構成基礎聚合物的所有結構單元，較佳為 2 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 8 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 30 莫耳%，更佳為 20 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%。藉由將結構單元 (IV) 的含有比例設為所述範圍，該感放射線性組成物可進一步提高解析性

等微影性能及所形成的抗蝕劑圖案與基板的密接性。

**【0081】**（聚合物的合成方法）

作為基礎聚合物的聚合物例如可藉由使用公知的自由基聚合起始劑等，使提供各結構單元的單量體於適當的溶劑中進行聚合反應來合成。

**【0082】** 作為基礎聚合物的聚合物的分子量並無特別限定，基於凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）所得的聚苯乙烯換算重量平均分子量（ $M_w$ ）的下限較佳為 2,000，更佳為 3,000，進而佳為 4,000，特佳為 5,000。另外，所述  $M_w$  的上限較佳為 20,000，更佳為 15,000，進而佳為 10,000，特佳為 8,000。若聚合物的  $M_w$  為所述範圍內，則所獲得的抗蝕劑膜的耐熱性及顯影性良好。

**【0083】** 作為基礎聚合物的聚合物的  $M_w$  相對於基於 GPC 所得的聚苯乙烯換算數量平均分子量（ $M_n$ ）的比（ $M_w/M_n$ ）通常為 1 以上且 5 以下，較佳為 1 以上且 3 以下，進而佳為 1 以上且 2 以下。

**【0084】** 本說明書中的聚合物的  $M_w$  及  $M_n$  為使用基於以下條件的凝膠滲透層析法（GPC）而測定的值。

GPC 管柱：G2000HXL 2 根、G3000HXL 1 根、G4000HXL 1 根（以上為東曹（Tosoh）製造）

管柱溫度：40°C

溶出溶劑：四氫呋喃

流速：1.0 mL/分鐘

試樣濃度：1.0 質量%

試樣注入量：100  $\mu\text{L}$

檢測器：示差折射計

標準物質：單分散聚苯乙烯

【0085】 作為聚合物的含量，相對於所述感放射線性組成物的總固體成分，較佳為 70 質量%以上，更佳為 75 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。

【0086】 <高氟含量聚合物>

高氟含量聚合物為氟原子的質量含有率較所述基礎聚合物大的聚合物。高氟含量聚合物雖較佳為相對於所述基礎聚合物而偏向存在於抗蝕劑膜的表層，但未必限於此。藉由含有高氟含量聚合物而可將抗蝕劑膜表面的狀態或抗蝕劑膜中的成分分佈控制為所期望的狀態，其結果，可將所獲得的抗蝕劑膜的顯影特性最佳化。

【0087】 所述高氟含量聚合物較佳為具有藉由鹼的作用而對於鹼性水溶液的溶解性發生變化的結構。藉此，顯影時抗蝕劑膜對於鹼性顯影液的溶解性提高，可抑制顯影缺陷的產生。

【0088】 高氟含量聚合物較佳為具有下述式 (f-1) 所表示的含氟原子的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (V)」)。藉由高氟含量聚合物具有結構單元 (V)，對於鹼性顯影液的溶解性提高，可抑制顯影缺陷的產生。

[化 11]



特佳為  $A^1$  為氧原子且  $W^1$  為 1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-甲烷二基的情況。

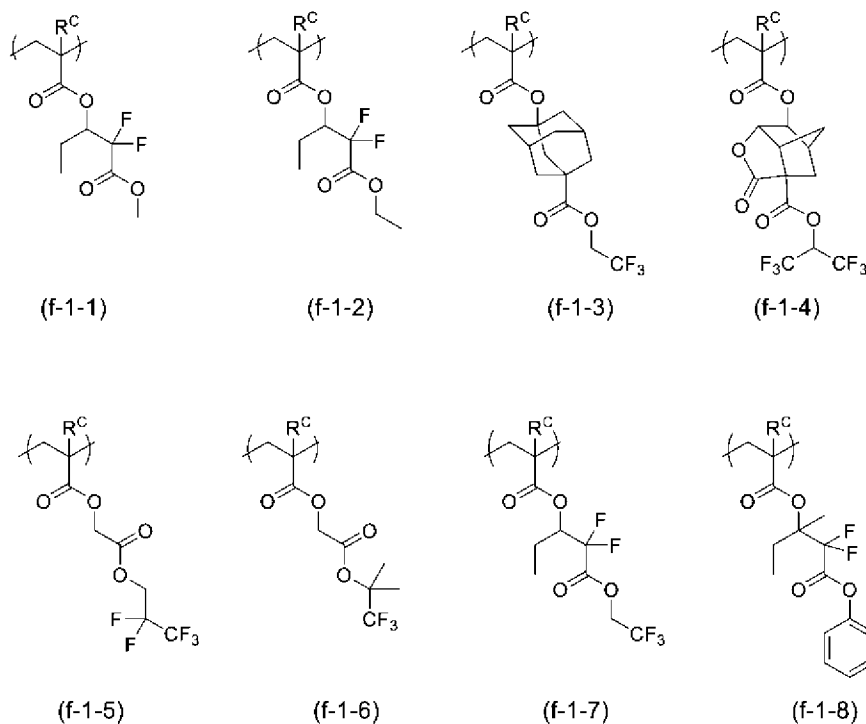
【0091】於結構單元 (V) 具有 (y) 鹼解離性基的情況下， $R^F$  為碳數 1~30 的一價有機基， $A^1$  為氧原子、 $-NR^{aa}$ 、 $-\text{COO}-*$  或  $-\text{SO}_2\text{O}-*$ 。 $R^{aa}$  為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基。 $*$  表示鍵結於  $R^F$  的部位。 $W^1$  為單鍵或碳數 1~20 的二價氟化烴基。 $R^E$  為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。於  $A^1$  為  $-\text{COO}-*$  或  $-\text{SO}_2\text{O}-*$  的情況下， $W^1$  或  $R^F$  於與  $A^1$  鍵結的碳原子或與其鄰接的碳原子上具有氟原子。於  $A^1$  為氧原子的情況下， $W^1$ 、 $R^E$  為單鍵， $R^D$  為於碳數 1~20 的烴基的  $R^E$  側的末端鍵結有羰基而成的結構， $R^F$  為具有氟原子的有機基。於  $s$  為 2 或 3 的情況下，多個  $R^E$ 、 $W^1$ 、 $A^1$  及  $R^F$  可分別相同亦可不同。藉由結構單元 (V) 具有 (y) 鹼解離性基，於鹼顯影步驟中，抗蝕劑膜表面自疏水性變化為親水性。其結果，可大幅提高對於顯影液的親和性，更有效率地抑制顯影缺陷。即，結構單元 (V) 中的 (y) 鹼解離性基可作為藉由鹼的作用而對於鹼性水溶液的溶解性發生變化的結構較佳地發揮功能。作為具有 (y) 鹼解離性基的結構單元 (V)，特佳為  $A^1$  為  $-\text{COO}-*$  且  $R^F$  或  $W^1$  或者該些兩者具有氟原子者。

【0092】作為  $R^C$ ，就提供結構單元 (V) 的單量體的共聚性等觀點而言，較佳為氫原子及甲基，更佳為甲基。

【0093】於  $R^E$  為二價有機基的情況下，較佳為具有內酯結構的基，更佳為具有多環的內酯結構的基，進而佳為具有降冰片烷內酯結構的基。

【0094】 作為結構單元 (V)，例如可列舉下述式 (f-1-1) ~ 式 (f-1-8) 所表示的結構單元等。

【0095】 [化 12]



【0096】 式中， $R^C$  與所述式 (f-1) 為相同含義。

【0097】 於高氟含量聚合物具有結構單元 (V) 的情況下，作為結構單元 (V) 的含有比例的下限，相對於構成高氟含量聚合物的所有結構單元，較佳為 30 莫耳%，更佳為 40 莫耳%，進而佳為 50 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 90 莫耳%，更佳為 80 莫耳%，進而佳為 70 莫耳%。藉由將結構單元 (V) 的含有比例設為所述範圍，可一併使將顯影缺陷抑制性以及撥水性進一步提高。

【0098】 高氟含量聚合物亦可與結構單元 (V) 一併或者代替結構



基，可列舉碳數 3~20 的單環或多環式烴基所具有的氫原子的一部分或全部經氟原子取代而成者。

【0104】 作為所述  $R^{14}$ ，較佳為氟化鏈狀烴基，更佳為氟化烷基，進而佳為 2,2,2-三氟乙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基、5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基及 1,1,1,2,2,3,3-七氟-6-甲基-4-辛基。

【0105】 於高氟含量聚合物具有結構單元 (VI) 的情況下，作為結構單元 (VI) 的含有比例的下限，相對於構成高氟含量聚合物的所有結構單元，較佳為 10 莫耳%，更佳為 20 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 60 莫耳%，更佳為 50 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%。藉由將結構單元 (VI) 的含有比例設為所述範圍，可更適度地調整高氟含量聚合物的氟原子的質量含有率，進一步促進向抗蝕劑膜的表層的偏向存在化。

【0106】 作為高氟含量聚合物的  $M_w$  的下限，較佳為 3,000，更佳為 4,000，進而佳為 5,000，特佳為 6,000。作為所述  $M_w$  的上限，較佳為 30,000，更佳為 15,000，進而佳為 12,000，特佳為 8,500。

【0107】 作為高氟含量聚合物的  $M_w/M_n$ ，通常為 1 以上，更佳為 1.1 以上。作為所述  $M_w/M_n$ ，通常為 5 以下，較佳為 3 以下，更佳為 2.5 以下，進而佳為 2.2 以下。

【0108】 作為高氟含量聚合物的含量，相對於所述基礎聚合物 100 質量份，較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.5 質量份以上，進而佳為 1 質量份以上，特佳為 1.5 質量份以上。作為所述含量，較佳為 12 質量份以下，更佳為 10 質量份以下，進而佳為 8 質量份以下，

特佳為 5 質量份以下。藉由將高氟含量聚合物的含量設為所述範圍，可使高氟含量聚合物更有效地偏向存在於抗蝕劑膜的表層，其結果，於顯影時可抑制顯影缺陷或抑制圖案上部的溶出而提高顯影特性。所述感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的高氟含量聚合物。

**【0109】**（高氟含量聚合物的合成方法）

高氟含量聚合物可藉由與所述基礎聚合物的合成方法相同的方法來合成。

**【0110】** < 鎊鹽 >

鎊鹽為包含有機酸根陰離子與鎊陽離子且藉由曝光而產生酸的成分。所述鎊鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子包含碘取代芳香環結構。碘原子對波長 13.5 nm 的 EUV 等放射線的吸收非常大，藉此進行高感度化。另外，若於鎊鹽的有機酸根陰離子中包含碘取代芳香環結構，則根據其碘原子的分子量的大小而可控制酸擴散，可提高 CDU 性能。

**【0111】** 作為碘取代芳香環結構中的芳香環，可較佳地採用所述式 (1) 的 Ar 所表示的環員數 5~20 的芳香環。其中，作為碘取代芳香環結構中的芳香環，較佳為苯環。碘取代芳香環結構為利用碘基對該些芳香環所具有的氫原子的一部分進行取代而成的結構。

**【0112】** 鎊鹽中的至少一部分鎊陽離子較佳為包含具有氟原子的芳香環結構或碘取代芳香環結構。氟原子及碘原子對波長 13.5 nm 的 EUV 等放射線的吸收大，藉此，將感放射線性組成物高感度化。

再者，於「具有氟原子的芳香環結構」中不僅包含氟原子與芳香環結構直接鍵結的結構，亦包含氟原子經由其他原子而與芳香環結構鍵結的結構（例如，氟原子鍵結於與芳香環結構鍵結的取代基的結構等）。

**【0113】** 於本實施形態中，如上所述，所述鎊鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子包含碘取代芳香環結構。因此，於鎊鹽中的至少一部分鎊陽離子包含具有氟原子的芳香環結構的情況下，碘取代芳香環結構與具有氟原子的芳香環結構可存在於同一化合物中，亦可分別存在於不同的化合物中。

**【0114】** 感放射線性組成物中的鎊鹽的含有形態雖並無特別限定，但所述鎊鹽較佳為選自由感放射線性酸產生劑及酸擴散控制劑所組成的群組中的至少一種，所述感放射線性酸產生劑包含所述有機酸根陰離子與所述鎊陽離子，所述酸擴散控制劑包含所述有機酸根陰離子與所述鎊陽離子，藉由放射線的照射而產生具有較自所述感放射線性酸產生劑產生的酸高的  $pK_a$  的酸。以下，對該些的功能的不同進行說明。

**【0115】** 認為藉由對鎊鹽的曝光而產生的酸根據該酸的強度而於感放射線性組成物中承擔兩個功能。作為第一功能，可列舉如下功能：於聚合物包含具有酸解離性基的結構單元的情況下，藉由曝光而產生的酸使該結構單元所具有的酸解離性基解離並產生羧基等。將具有該第一功能的鎊鹽稱為感放射線性酸產生劑。作為第二功能，可列舉如下功能：於使用所述感放射線性組成物的圖案形成條

件中，實質上不使聚合物所具有的酸解離性基解離，且於未曝光部藉由鹽交換來抑制自所述感放射線性酸產生劑產生的酸的擴散。將具有該第二功能的鎊鹽稱為酸擴散控制劑（亦稱為「光降解性鹼」）。自酸擴散控制劑產生的酸可稱為較自感放射線性酸產生劑產生的酸相對弱的酸（ $pK_a$  高的酸）。鎊鹽是作為感放射線性酸產生劑抑或是作為酸擴散控制劑發揮功能取決於聚合物所具有的酸解離性基進行解離所需的能量及鎊鹽的酸性度等。作為感放射線性組成物中的感放射線性酸產生劑的含有形態，較佳為鎊鹽結構其單獨作為（低分子）化合物而存在的形態。

【0116】 於本說明書中，所謂酸解離性基的「解離」，是指於 110 °C 下曝光後烘烤 60 秒鐘時進行解離。

【0117】 藉由感放射線性組成物含有所述感放射線性酸產生劑，曝光部的聚合物的極性增大，曝光部中的聚合物於鹼性水溶液顯影的情況下相對於顯影液成為溶解性，另一方面，於有機溶媒顯影的情況下相對於顯影液成為難溶性。

【0118】 另外，藉由感放射線性組成物含有所述酸擴散控制劑，可抑制酸於未曝光部中的擴散，可形成圖案顯影性、CDU 性能更優異的抗蝕劑圖案。

【0119】 無論鎊鹽為哪種含有形態，有機酸根陰離子均較佳為具有選自由磺酸根陰離子、羧酸根陰離子及磺醯亞胺陰離子所組成的群組中的至少一種。另外，鎊陽離子較佳為選自由銻陽離子及鏷陽離子所組成的群組中的至少一種。藉由鎊鹽組合具有該些結構，

可有效率地發揮所述功能。

**【0120】** 作為藉由曝光而產生的酸，可列舉與所述有機酸根陰離子對應地藉由曝光而產生磺酸、羧酸、磺醯亞胺者。

**【0121】** 例如，作為藉由曝光而提供磺酸的鎊鹽，可列舉

(1) 於相對於磺酸根陰離子的硫原子而為  $\alpha$  位或  $\beta$  位的碳原子上鍵結有一個以上的氟原子或氟化烴基的化合物、

(2) 於相對於磺酸根陰離子的硫原子而為  $\alpha$  位或  $\beta$  位的碳原子上未鍵結氟原子及氟化烴基的任一種的化合物。

**【0122】** 作為藉由曝光而提供羧酸的鎊鹽，可列舉

(3) 於相對於羧酸根陰離子的硫原子而為  $\alpha$  位或  $\beta$  位的碳原子上鍵結有一個以上的氟原子或氟化烴基的化合物、

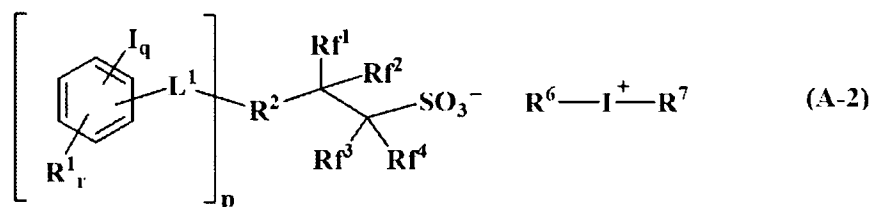
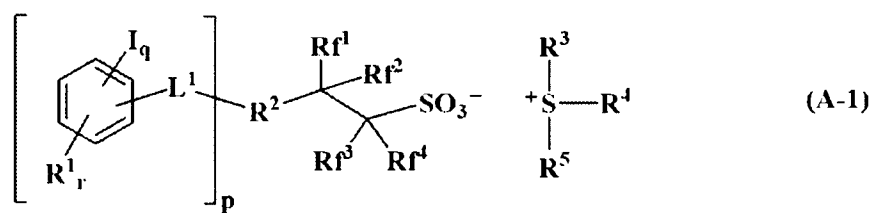
(4) 於相對於羧酸根陰離子的硫原子而為  $\alpha$  位或  $\beta$  位的碳原子上未鍵結氟原子及氟化烴基的任一種的化合物。

**【0123】** 該些中，作為感放射線性酸產生劑，較佳為相當於所述(1)者。作為酸擴散控制劑，較佳為相當於所述(2)、(3)或(4)者，特佳為相當於(2)或(4)者。

**【0124】** <感放射線性酸產生劑>

感放射線性酸產生劑包含有機酸根陰離子與鎊陽離子。感放射線性酸產生劑較佳為由下述式(A-1)或下述式(A-2)表示。

**【0125】** [化 14]



【0126】 式 (A-1) 及式 (A-2) 中， $L^1$  為單鍵、醚鍵或酯鍵，或者為可包含醚鍵或酯鍵的碳數 1~6 的伸烷基。所述伸烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種。

【0127】  $R^1$  為羥基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基，或者為可包含氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基或碳數 1~10 的烷氧基的碳數 1~20 的烷基、碳數 1~20 的烷氧基、碳數 2~10 的烷氧基羰基、碳數 2~20 的醯氧基或碳數 1~20 的烷基磺醯基氧基、或者  $-\text{NR}^8-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^9$  或  $-\text{NR}^8-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^9$ ， $R^8$  為氫原子或者可包含鹵素原子、羥基、碳數 1~6 的烷氧基、碳數 2~6 的醯基或碳數 2~6 的醯氧基的碳數 1~6 的烷基， $R^9$  為碳數 1~16 的烷基、碳數 2~16 的烯基或碳數 6~12 的芳基，可包含鹵素原子、羥基、碳數 1~6 的烷氧基、碳數 2~6 的醯基或碳數 2~6 的醯氧基。所述烷基、烷氧基、烷氧基羰基、醯氧基、醯基及烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種。

【0128】 該些中，作為  $R^1$ ，較佳為羥基、 $-NR^8-C(=O)-R^9$ 、氟原子、氯原子、溴原子、甲基、甲氧基等。

【0129】 於  $p$  為 1 時， $R^2$  為單鍵或碳數 1~20 的二價連結基，於  $p$  為 2 或 3 時， $R^2$  為碳數 1~20 的三價或四價連結基。作為該連結基，可列舉自所述式 (1) 的  $R^{11}$  所表示的碳數 1~20 的一價有機基中去除一個氫原子而成的基。該連結基較佳為包含氧原子、硫原子、氮原子、 $-CO-$ 、環狀結構或該些的組合。於該組合中亦包含在環狀結構中組入有  $-O-$  或  $-CO-$  作為形成環的部分的結構 (雜環結構)。作為雜芳香環，可列舉：內酯結構、環狀縮醛結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構或該些的組合。

【0130】  $Rf^1 \sim Rf^4$  分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，該些中至少一個為氟原子或三氟甲基。另外， $Rf^1$  與  $Rf^2$  亦可結合而形成羰基。特佳為  $Rf^3$  及  $Rf^4$  均為氟原子。

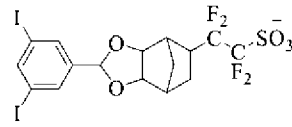
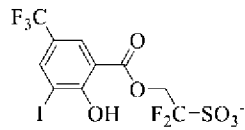
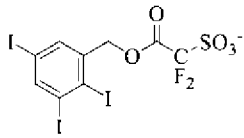
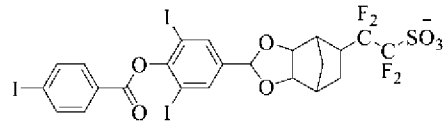
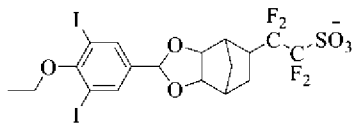
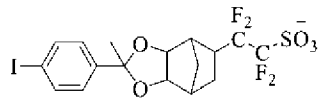
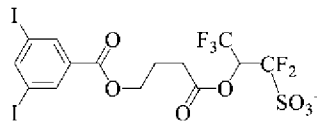
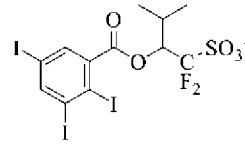
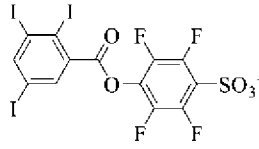
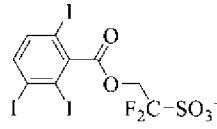
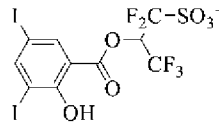
【0131】  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及  $R^7$  分別獨立地為可包含雜原子的碳數 1~20 的一價羥基。於感放射線性酸產生劑的鎬陽離子具有氟原子的情況下， $R^3$ 、 $R^4$  及  $R^5$  中的至少一個包含一個以上的氟原子， $R^6$  及  $R^7$  中的至少一個包含一個以上的氟原子。另外， $R^3$ 、 $R^4$  及  $R^5$  的任意兩個亦可相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一起形成環。所述一價羥基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，作為其具體例，可列舉：碳數 1~12 的烷基、碳數 2~12 的烯基、碳數 2~12 的炔基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基等。另外，該些基的氫原子的一部分或全部可經羥基、羧基、鹵素原子、氰基、醯

胺基、硝基、巰基、磺內酯基、磺基或含銻鹽的基取代，該些基的碳原子的一部分可經醚鍵、酯鍵、羰基、碳酸酯基或磺酸酯鍵取代。

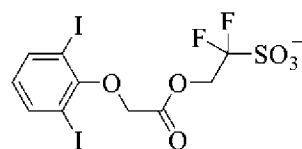
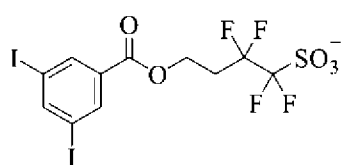
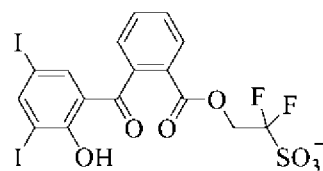
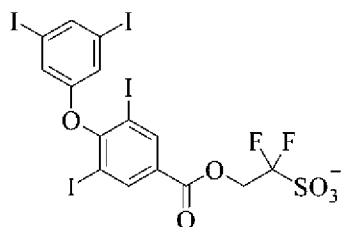
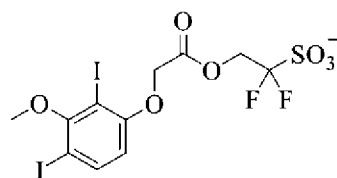
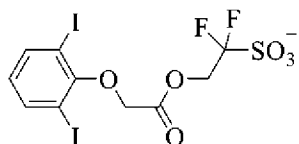
**【0132】**  $p$  為滿足  $1 \leq p \leq 3$  的整數。 $q$  及  $r$  為滿足  $0 \leq q \leq 5$ 、 $0 \leq r \leq 3$  及  $0 \leq q+r \leq 5$  的整數。 $q$  較佳為滿足  $1 \leq q \leq 3$  的整數，更佳為 2 或 3。 $r$  較佳為滿足  $0 \leq r \leq 2$  的整數。

**【0133】** 作為所述式 (A-1) 及式 (A-2) 所表示的感放射線性酸產生劑的有機酸根陰離子，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。再者，下述所示者均為具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子，作為不具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子，可較佳地採用利用氫原子或其他取代基等碘原子以外的原子或基對下述式中的碘原子進行取代而成的結構。

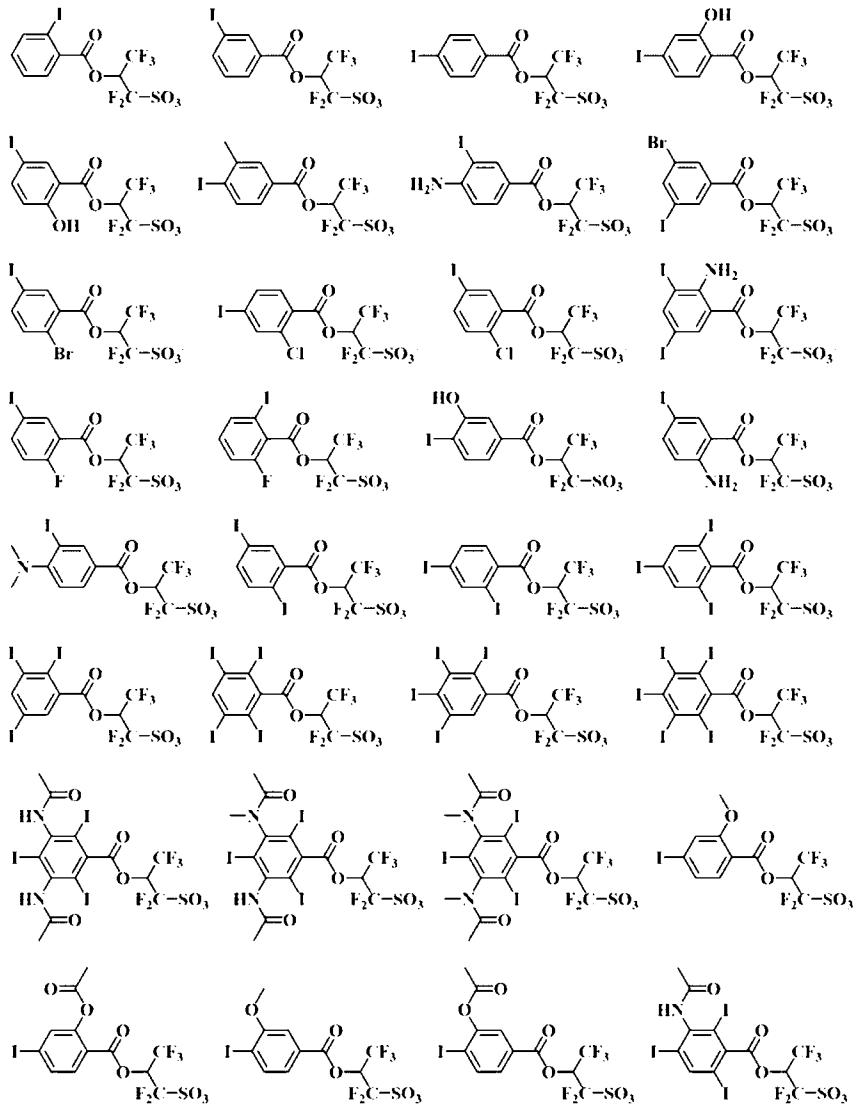
**【0134】** [化 15]



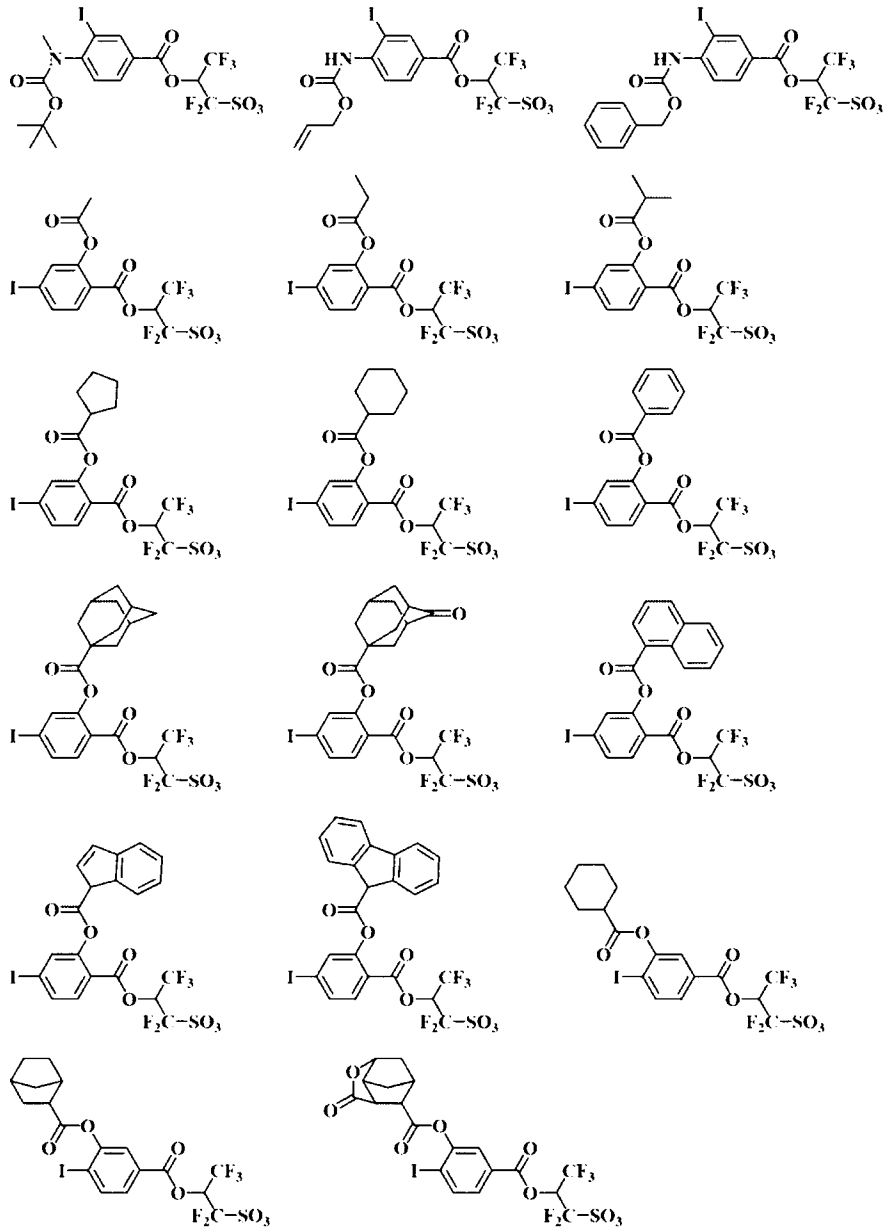
【0135】 [化 16]



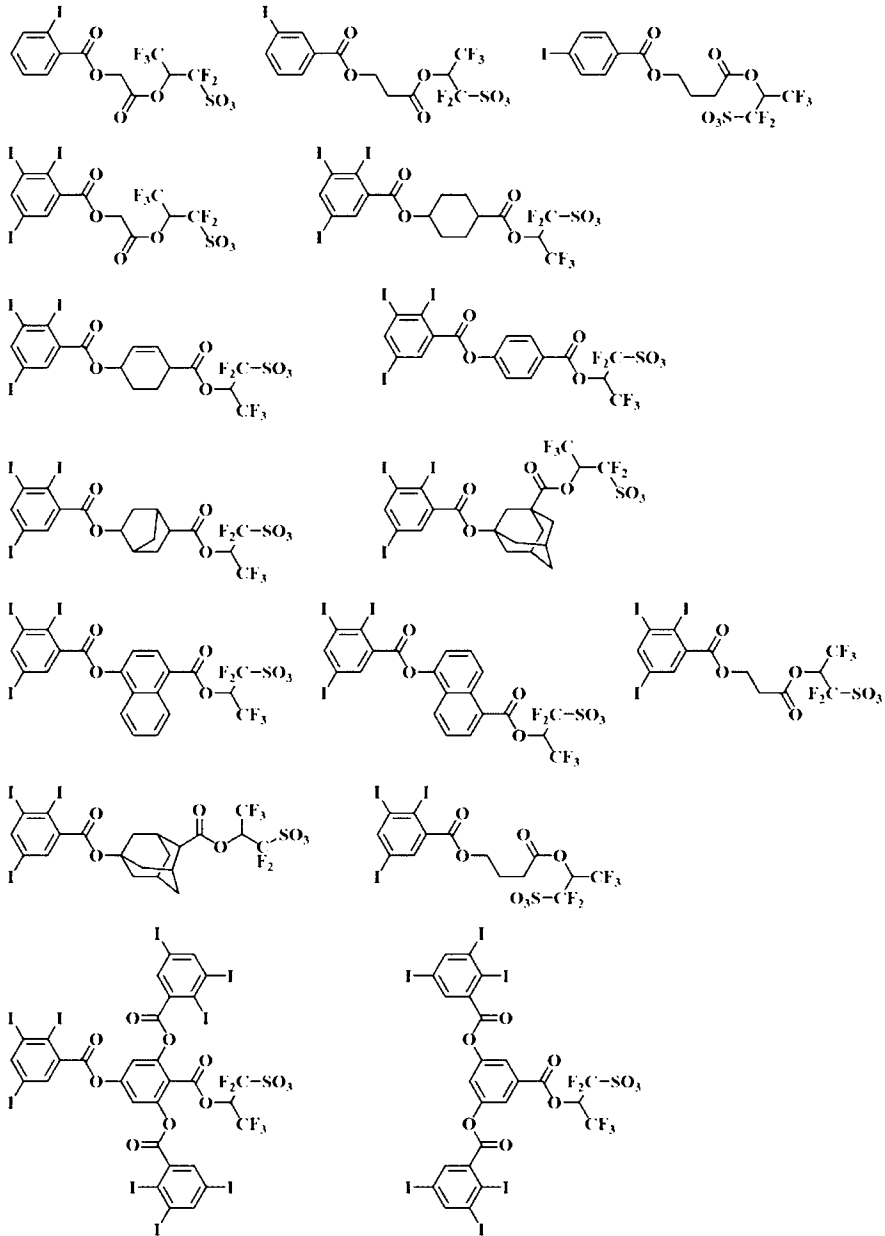
【0136】 [化 17]



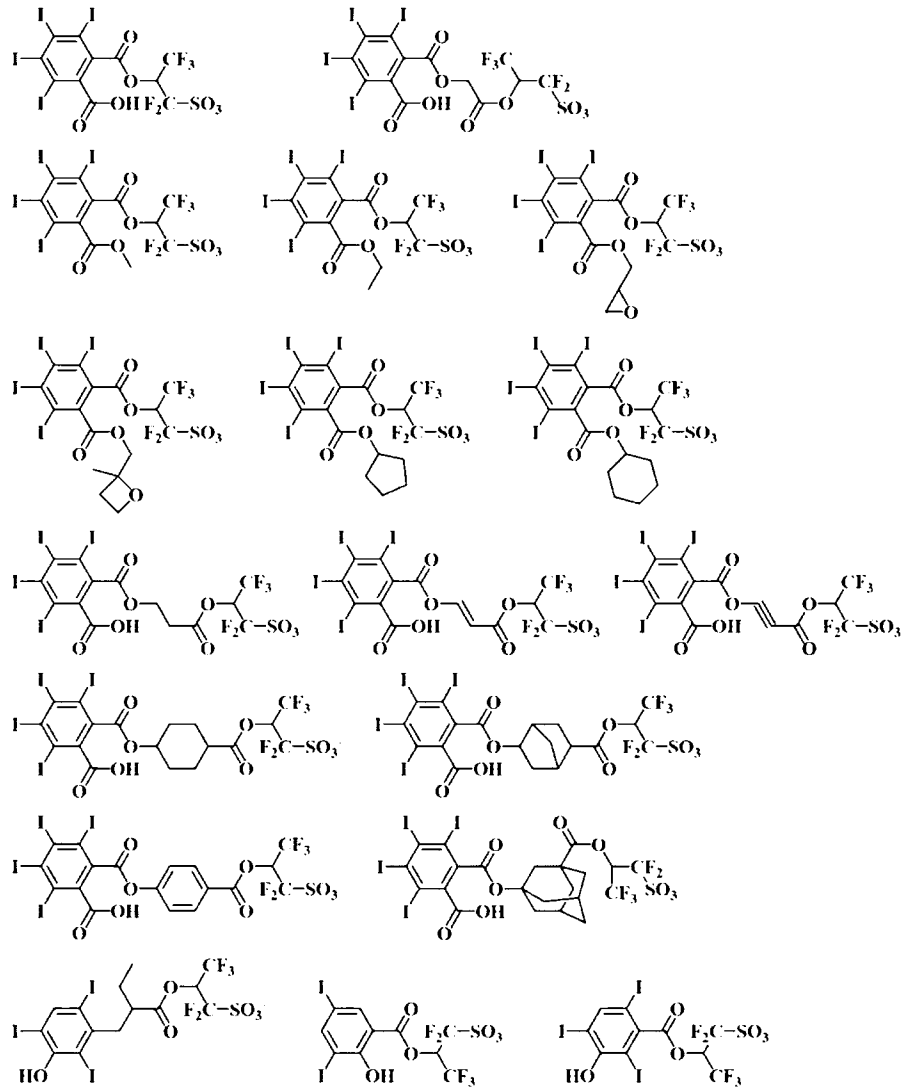
【0137】 [化 18]



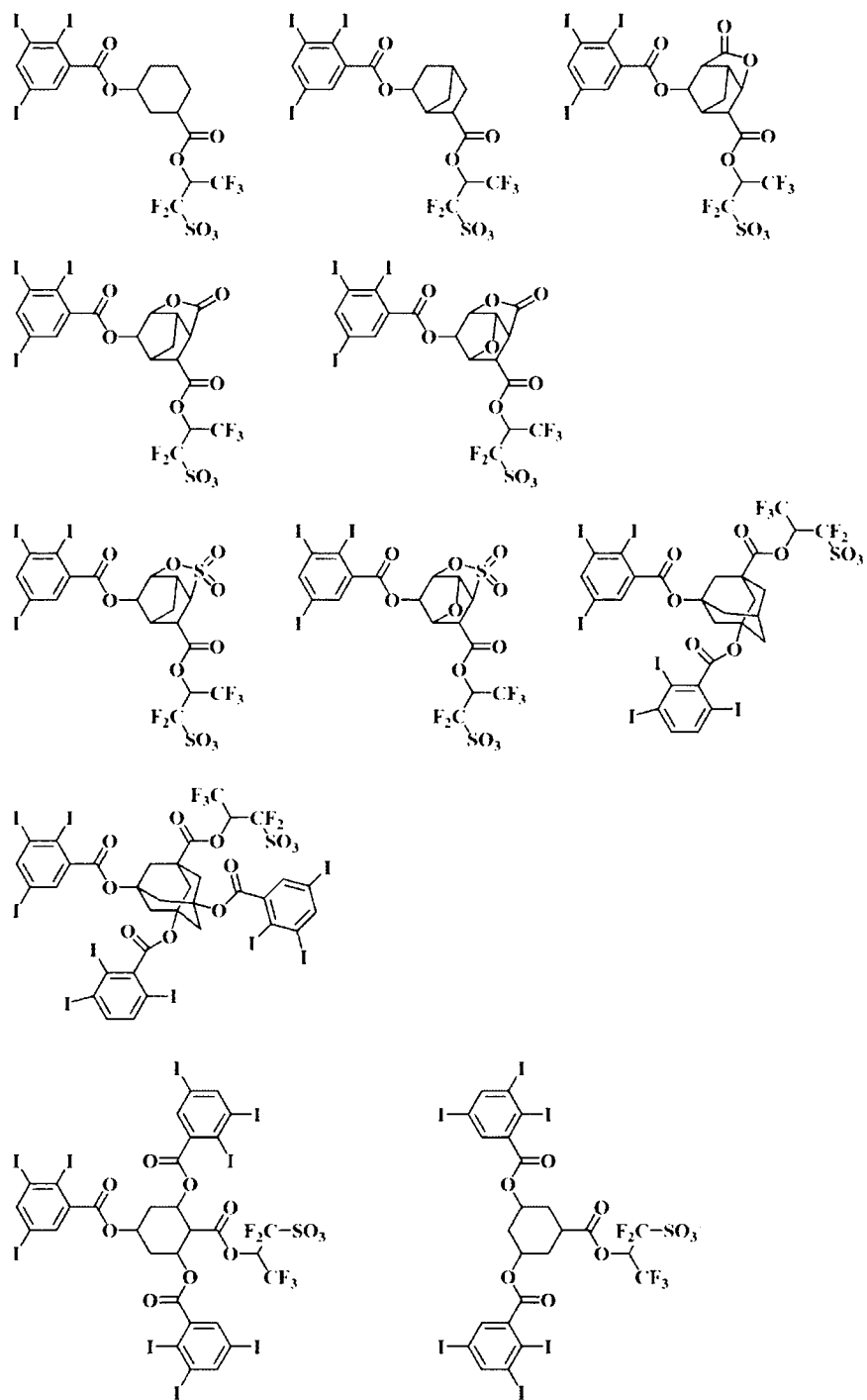
【0138】 [化 19]



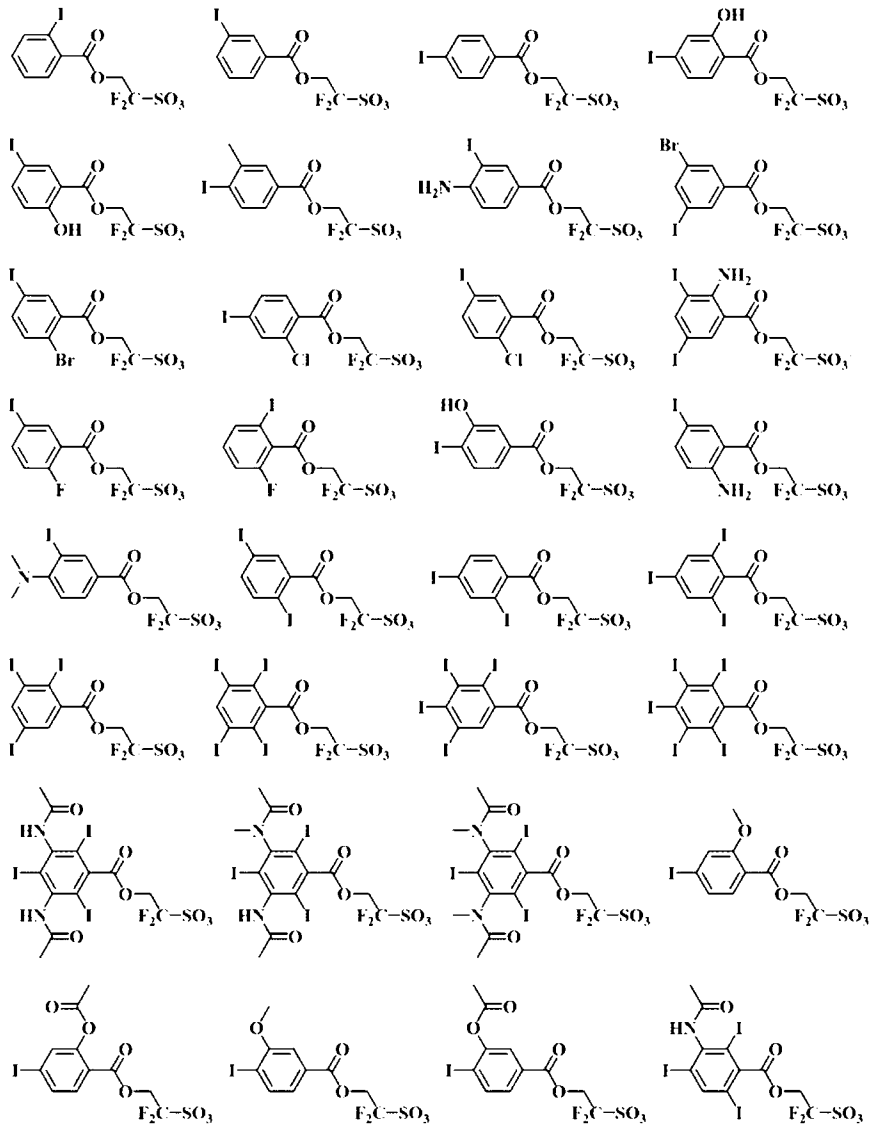
【0139】 [化 20]



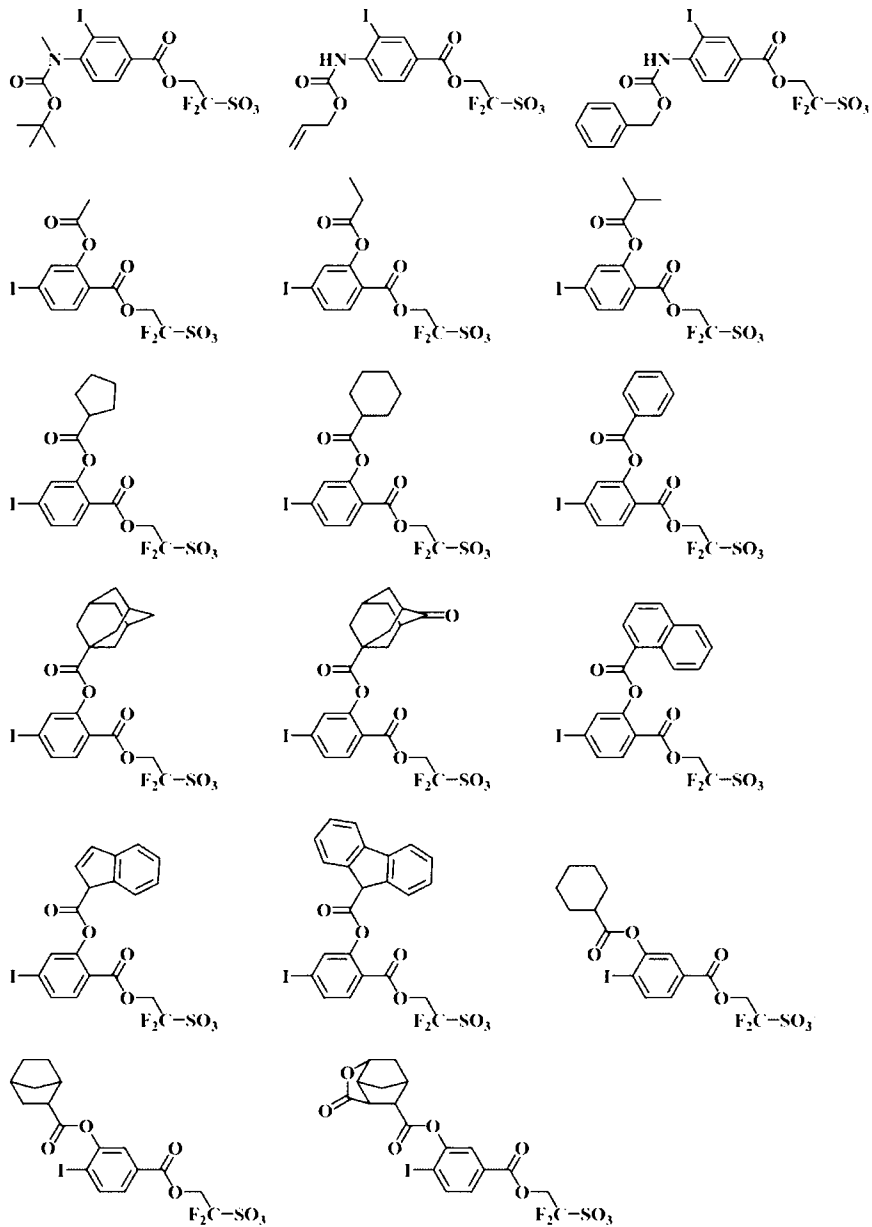
【0140】 [化 21]



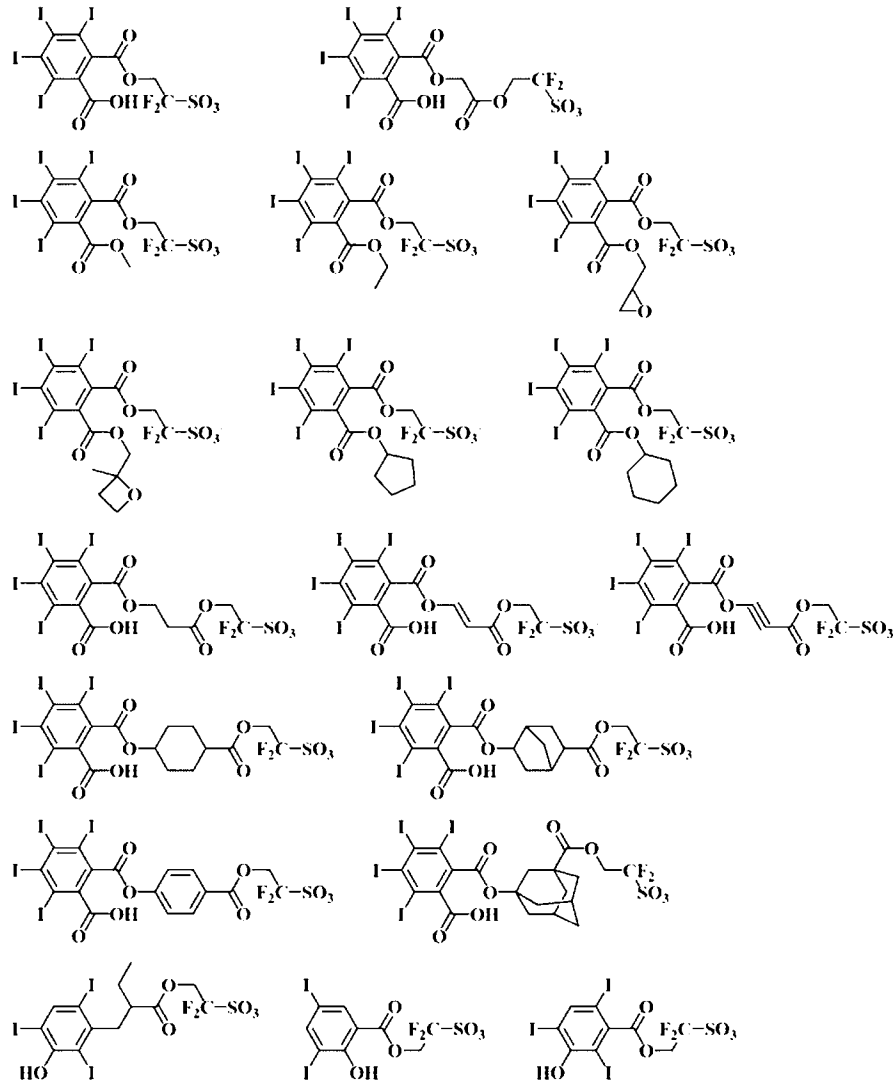
【0141】 [化 22]



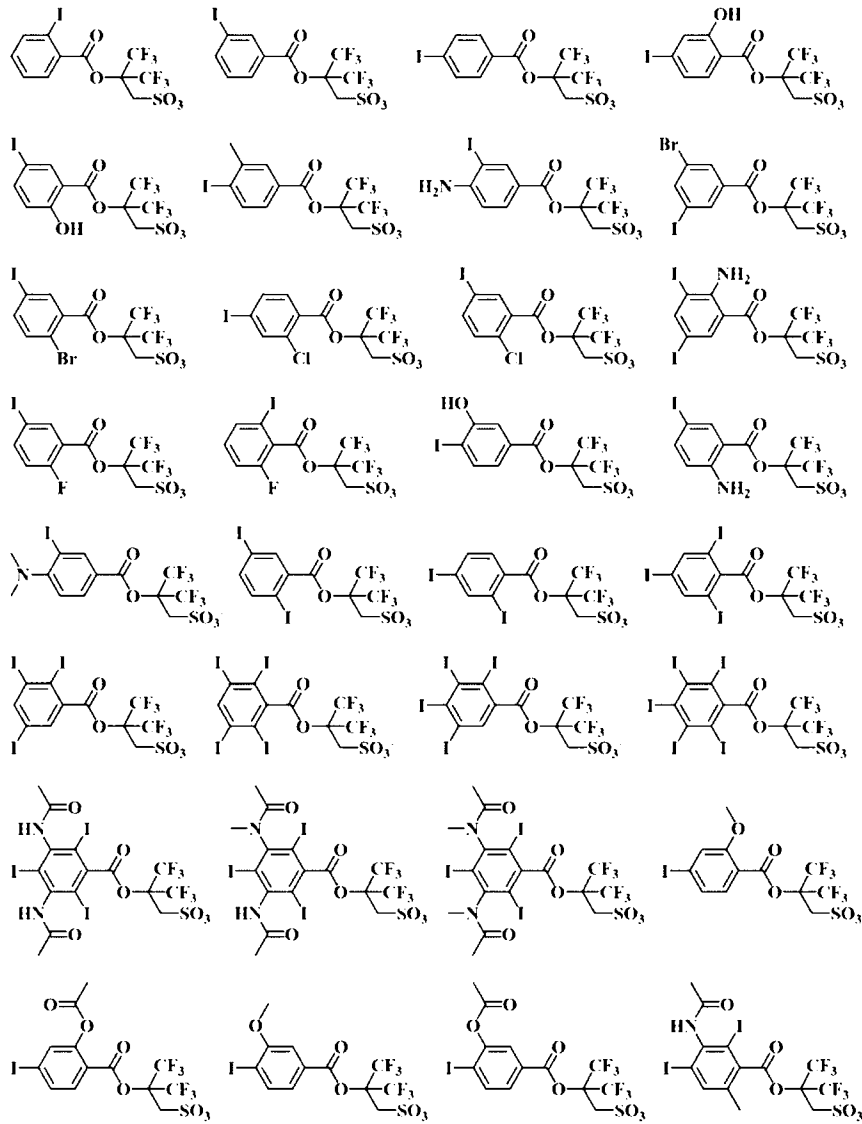
【0142】 [化 23]



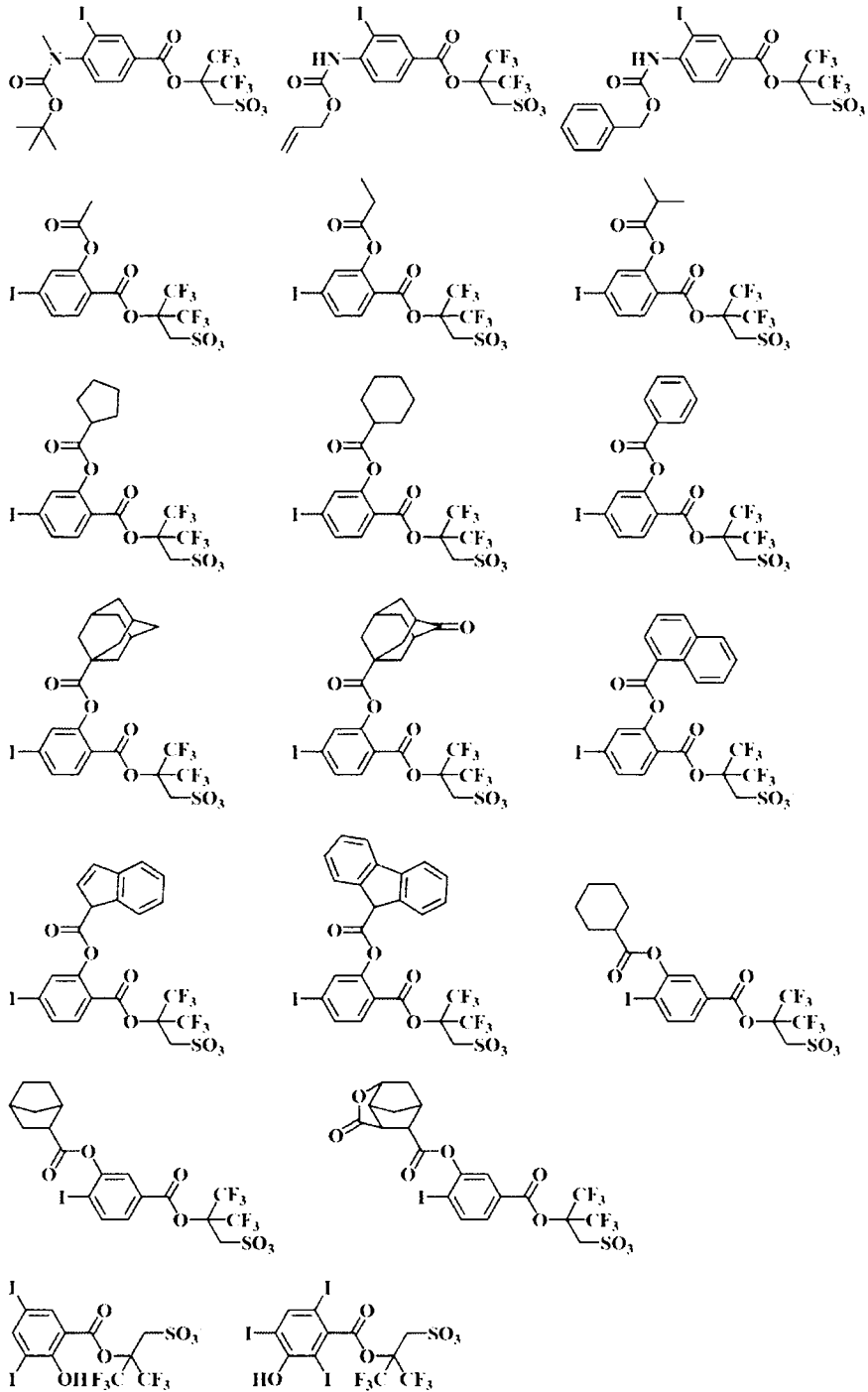
【0143】 [化 24]



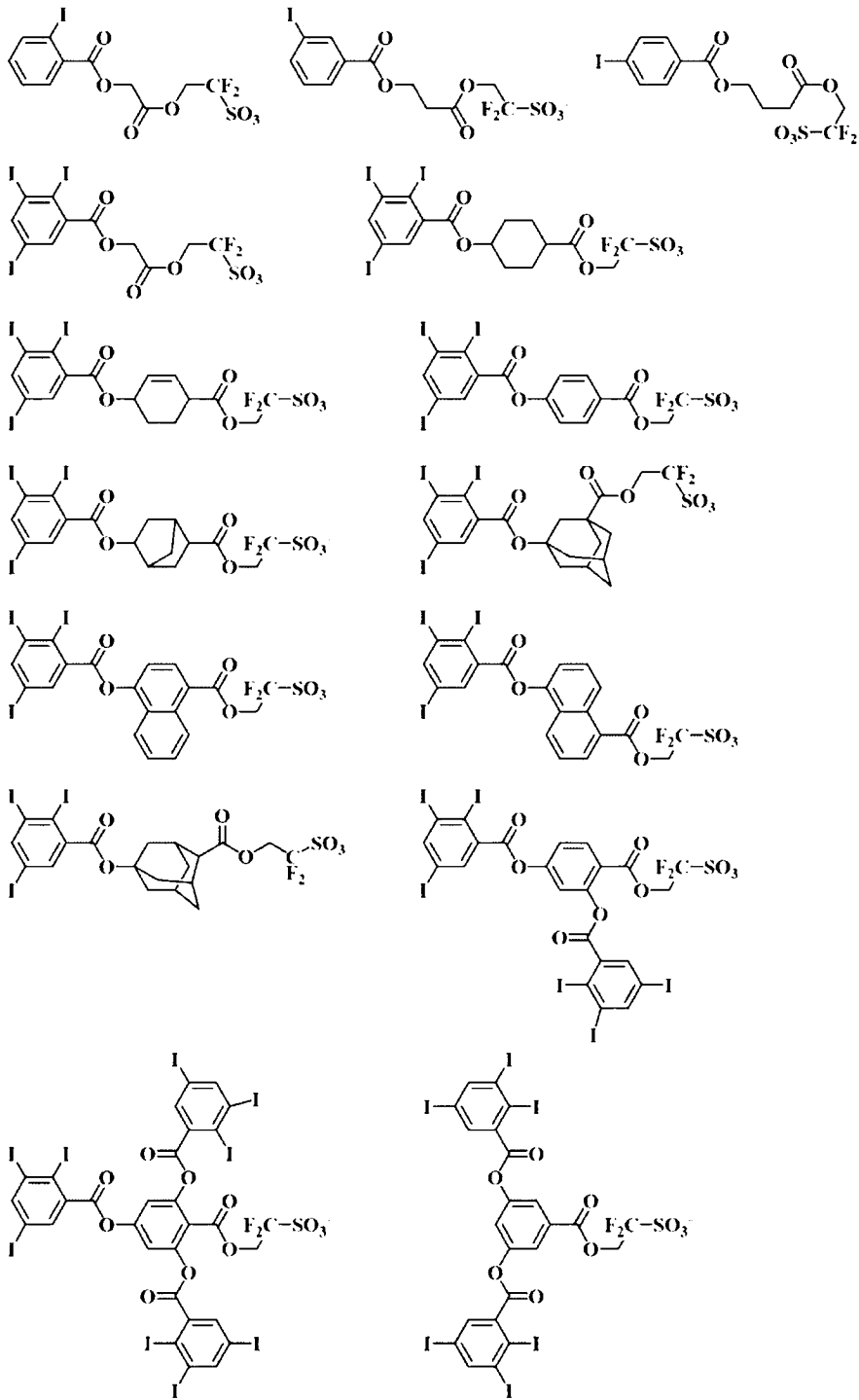
【0144】 [化 25]



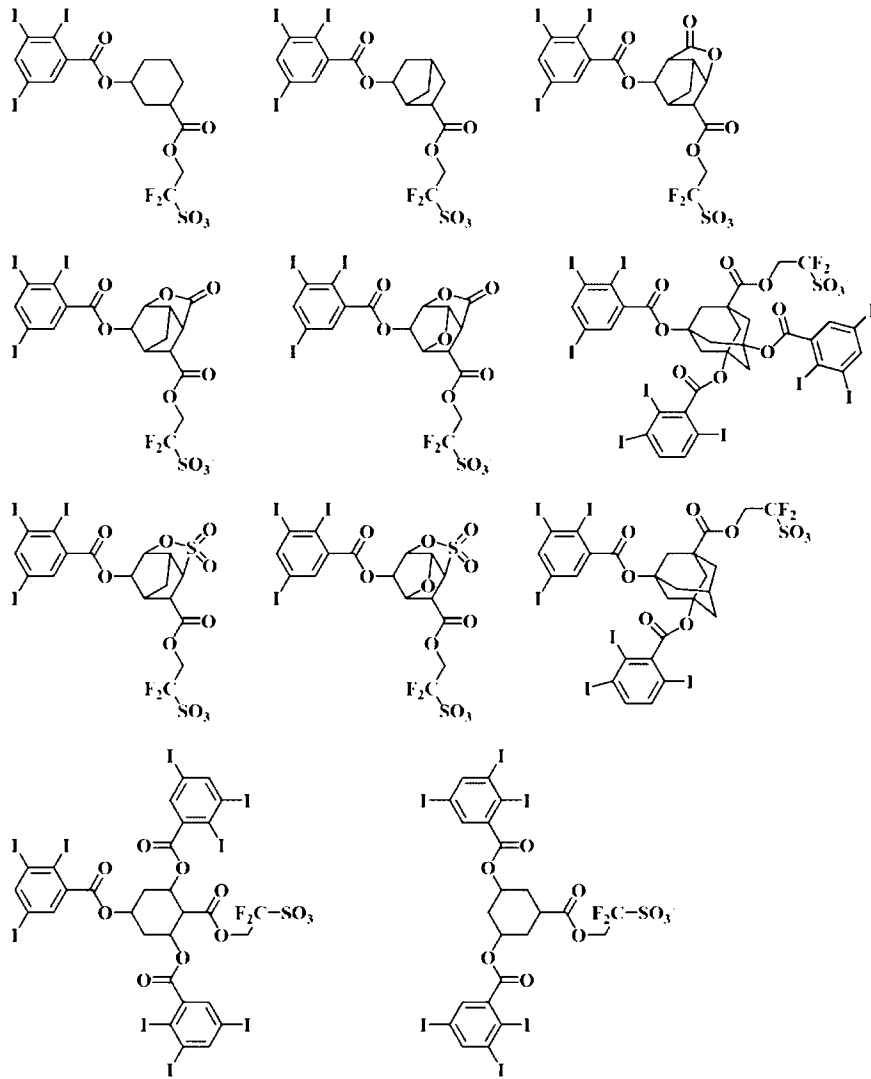
【0145】 [化 26]



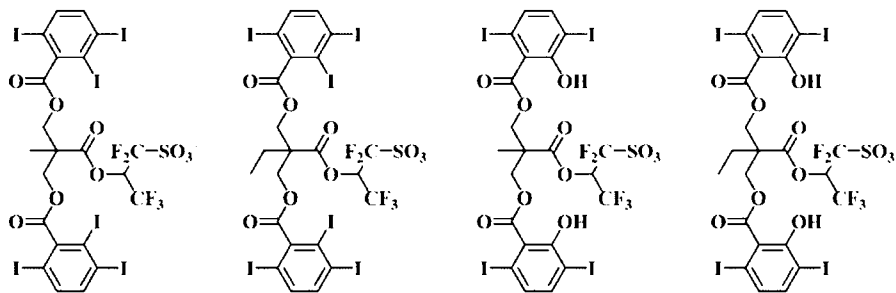
【0146】 [化 27]



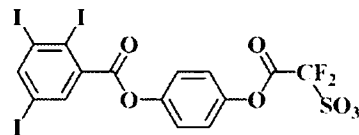
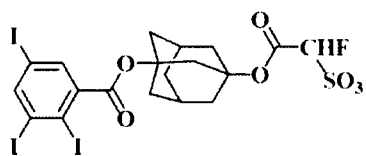
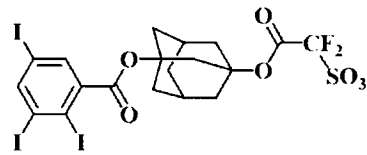
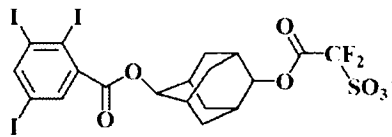
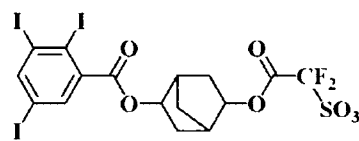
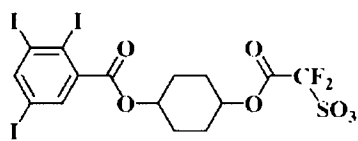
【0147】 [化 28]



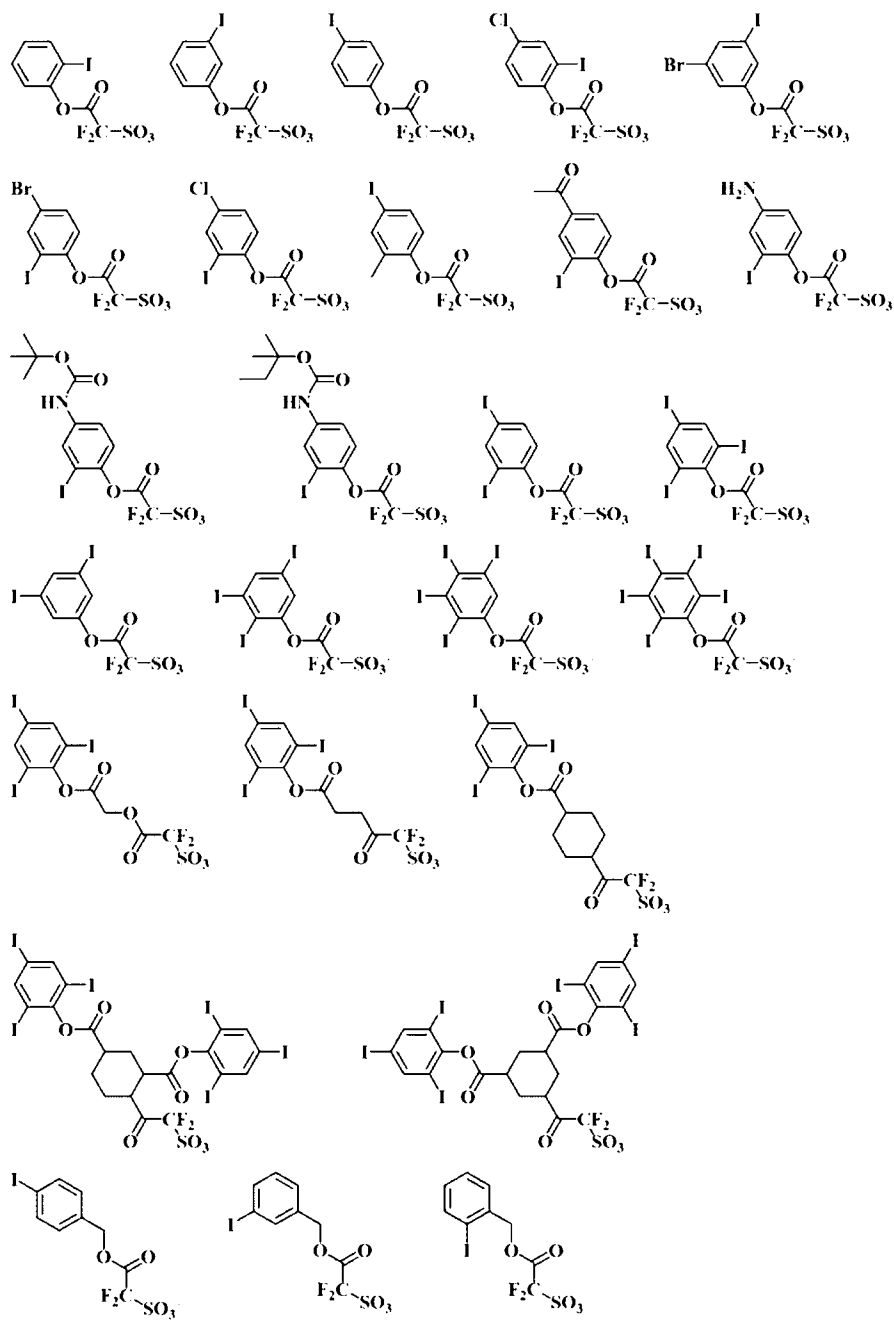
【0148】 [化 29]



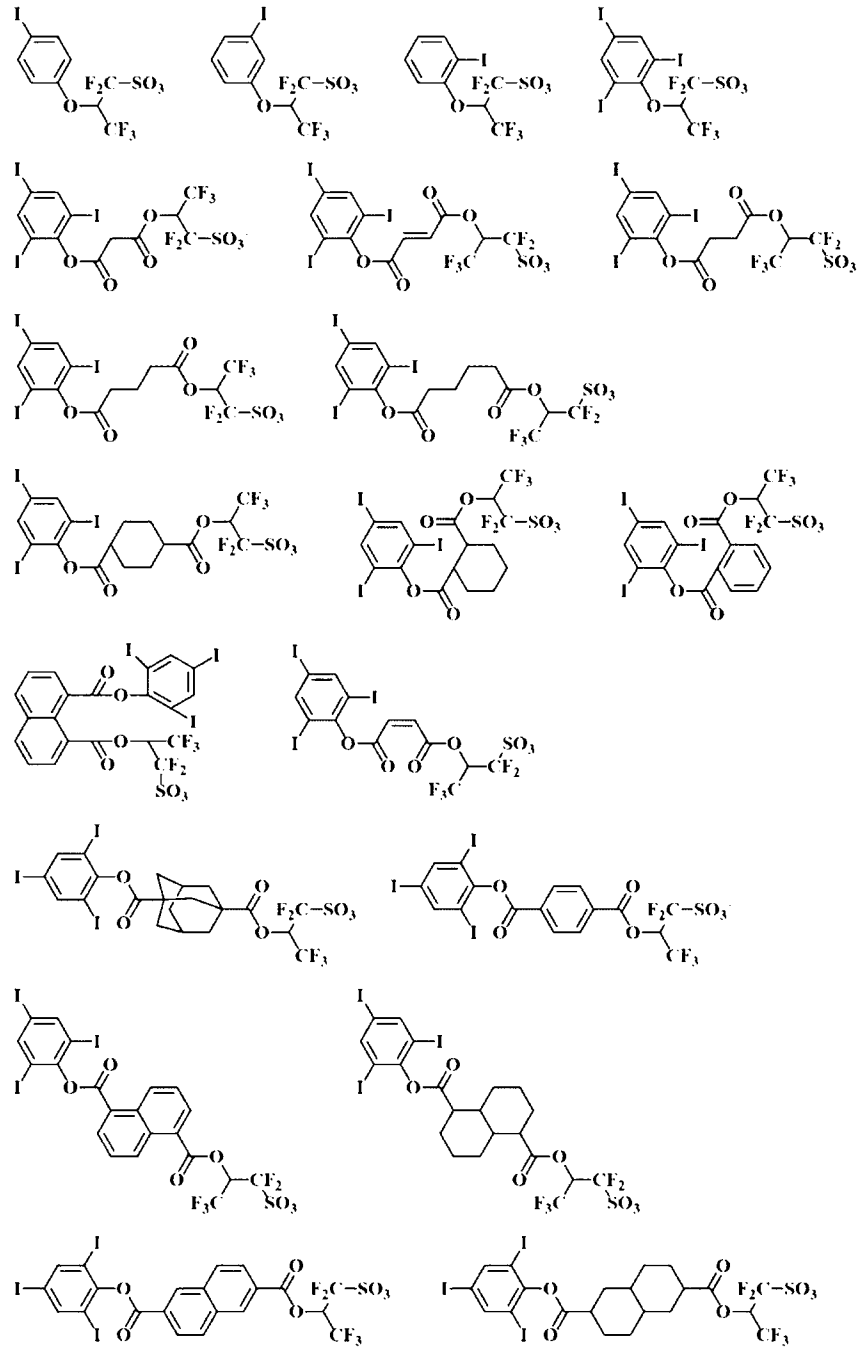
【0149】 [化 30]



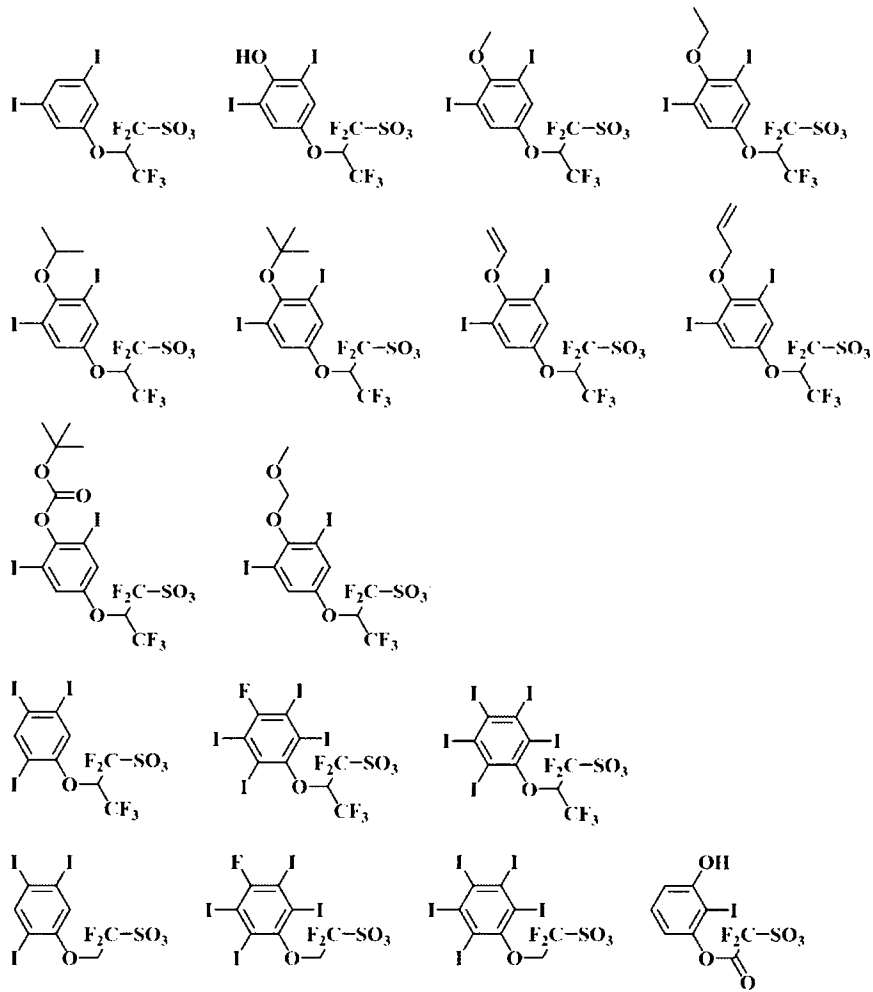
【0150】 [化 31]



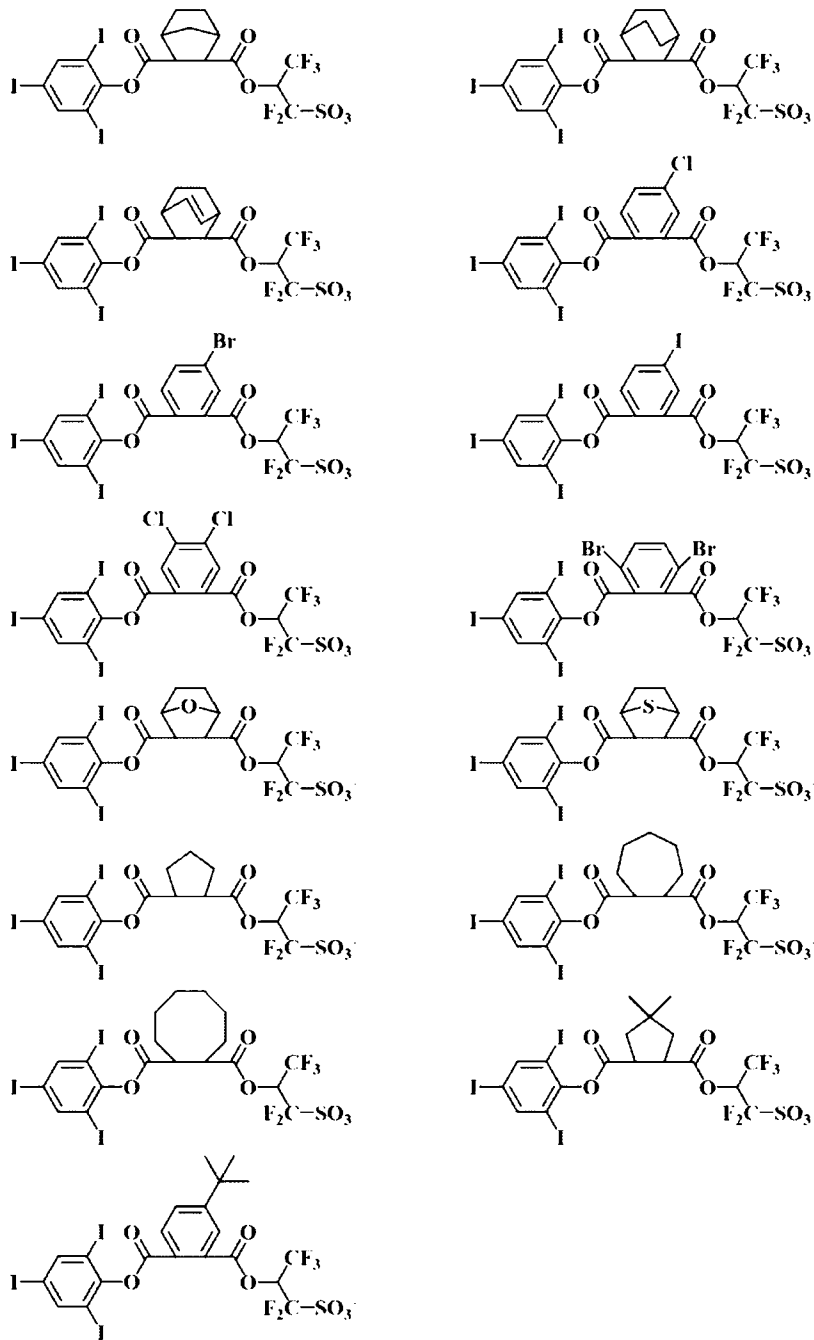
【0151】 [化 32]



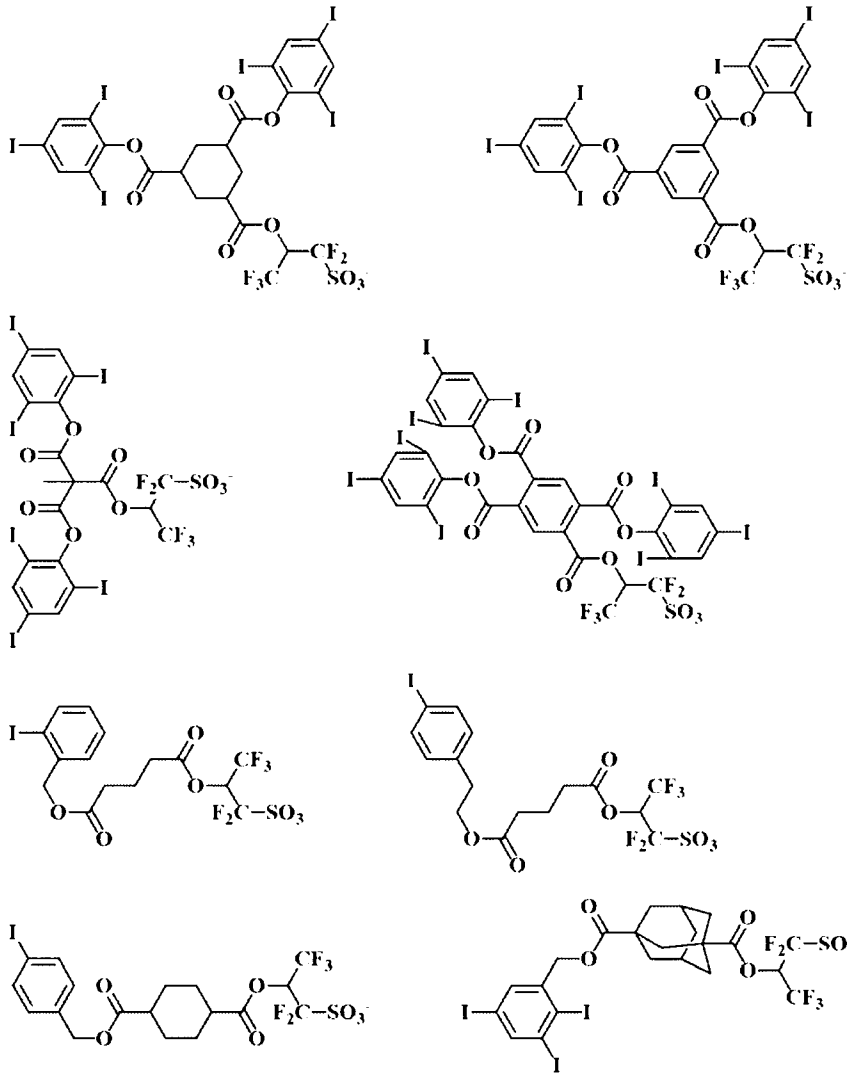
【0152】 [化 33]



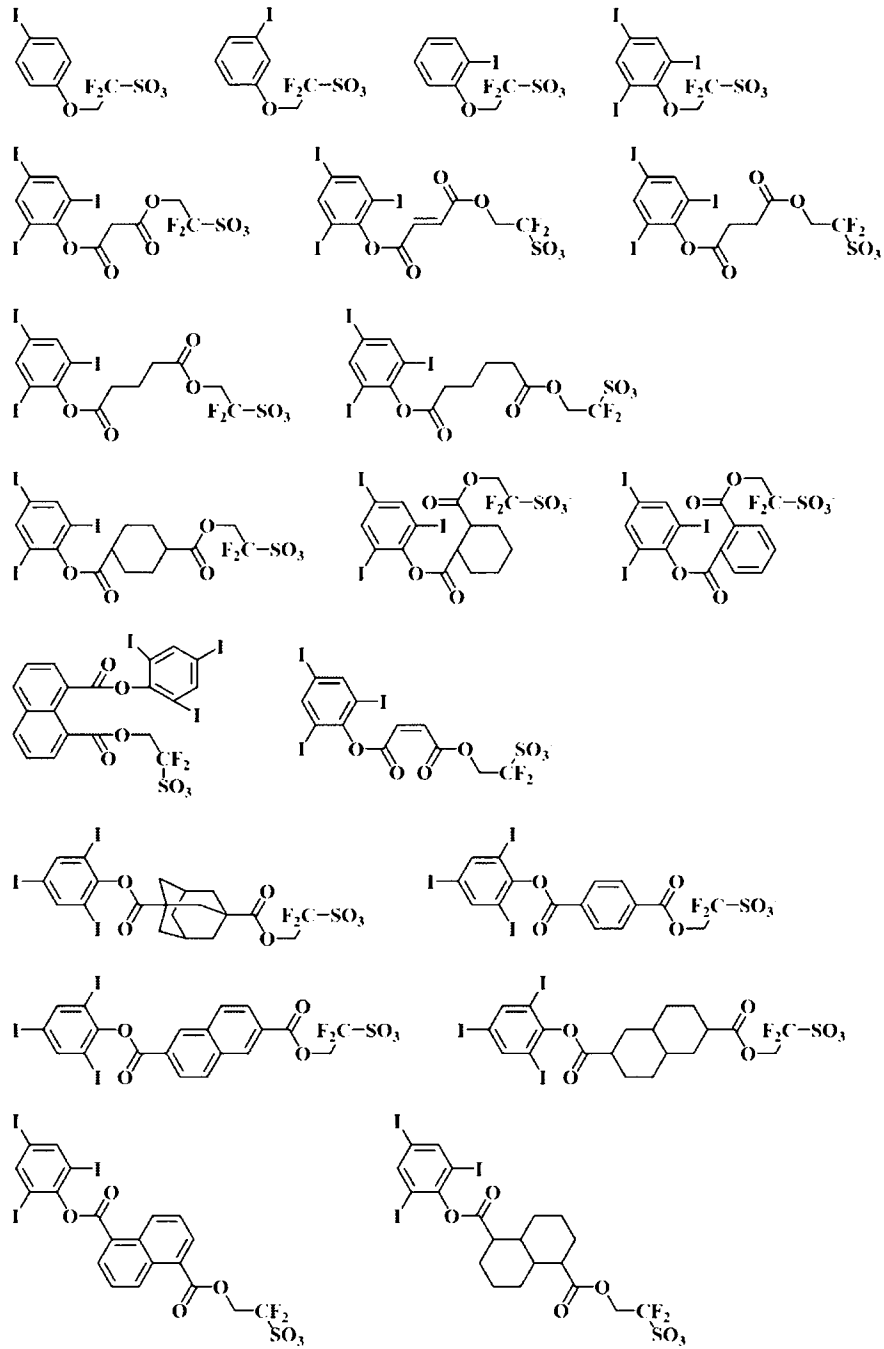
【0153】 [化 34]



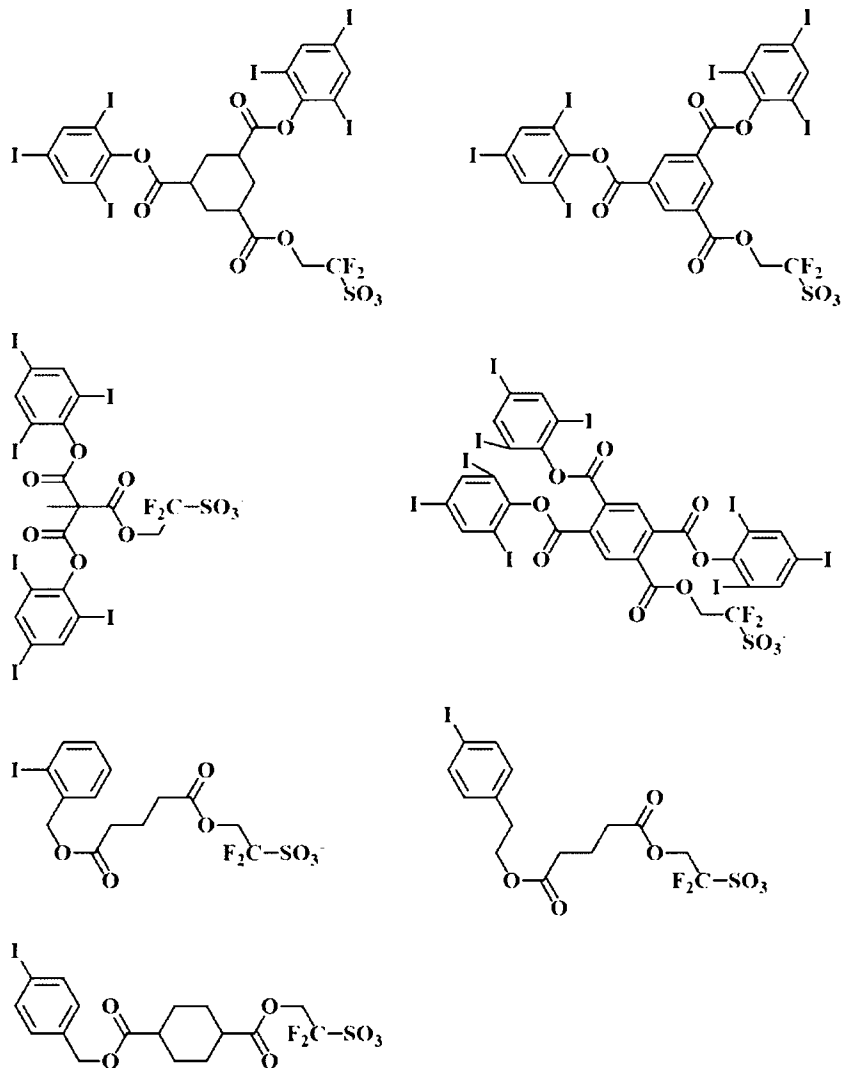
【0154】 [化 35]



【0155】 [化 36]

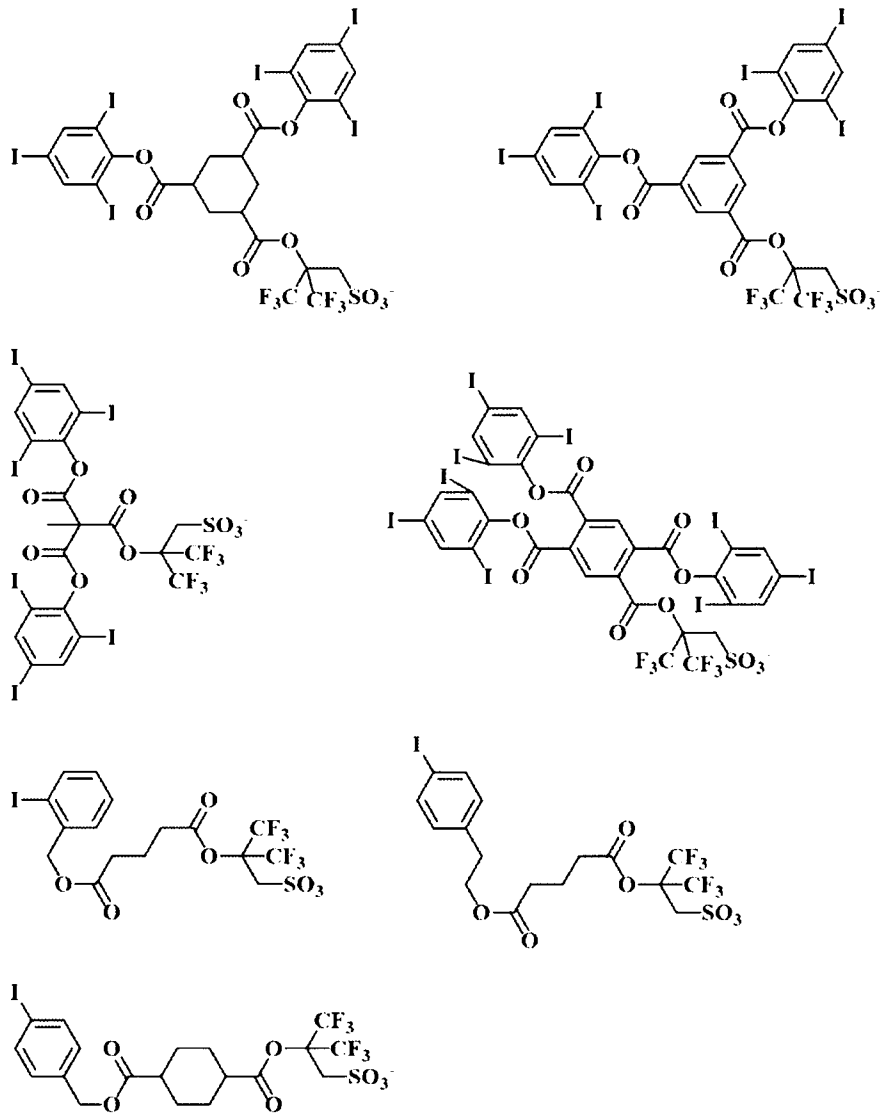


【0156】 [化 37]



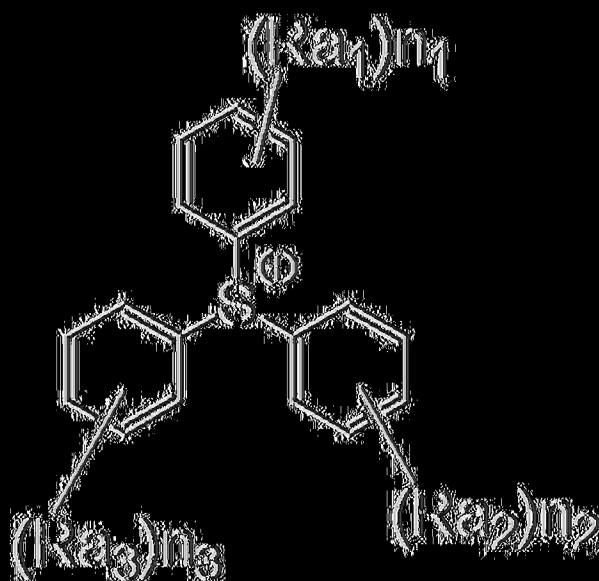
【0157】 [化 38]





【0159】 所述式 (A-1) 所表示的感放射線性酸產生劑中的鎬陽離子較佳為由下述式 (Q-1) 表示。

【0160】 [化 40]



(Q-1)

(0161) 於所述式(Q-1)中， $Ra_1$  及  $Ra_2$  各自獨立地表示取代基。 $n_1$  表示 0~5 的整數，於  $n_1$  為 2 以上的情況下，存在多個的  $Ra_1$  可相同亦可不同。 $n_2$  表示 0~5 的整數，於  $n_2$  為 2 以上的情況下，存在多個的  $Ra_2$  可相同亦可不同。 $n_3$  表示 0~5 的整數，於  $n_3$  為 2 以上的情況下，存在多個的  $Ra_3$  可相同亦可不同。 $Ra_3$  較佳為表示氮原子或具有一個以上的氮原子的基。 $Ra_1$  及  $Ra_2$  可相互連結而形成環。於  $n_1$  為 2 以上的情況下，多個  $Ra_1$  可相互連結而形成環。於  $n_2$  為 2 以上的情況下，多個  $Ra_2$  可相互連結而形成環。於  $n_1$  為 1 以上且  $n_2$  為 1 以上的情況下， $Ra_1$  與  $Ra_2$  可相互連結而形成環（即，包含硫原子的雜環）。

(0162) 作為  $Ra_1$  及  $Ra_2$  所表示的取代基，較佳為烷基、環烷基、烷氧基、環烷基氧基、烷氧基羰基、烷基磺酰基、羰基、鹵素原子、

鹵化烴基。

【0163】 Ra1 及 Ra2 的烷基可為直鏈烷基，亦可為分支鏈烷基。作為該烷基，較佳為碳數 1~10 者，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基及正癸基。該些中，特佳為甲基、乙基、正丁基及第三丁基。

【0164】 作為 Ra1 及 Ra2 的環烷基，可列舉單環或多環的環烷基（較佳為碳數 3~20 的環烷基），例如可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環十二烷基、環戊烯基、環己烯基及環辛二烯基。該些中，特佳為環丙基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。

【0165】 作為 Ra1 及 Ra2 的烷氧基的烷基部分，例如可列舉之前作為 Ra1 及 Ra2 的烷基而列舉者。作為該烷氧基，特佳為甲氧基、乙氧基、正丙氧基及正丁氧基。

【0166】 作為 Ra1 及 Ra2 的環烷基氧基的環烷基部分，例如可列舉之前作為 Ra1 及 Ra2 的環烷基而列舉者。作為該環烷基氧基，特佳為環戊基氧基及環己基氧基。

【0167】 作為 Ra1 及 Ra2 的烷氧基羰基的烷氧基部分，例如可列舉之前作為 Ra1 及 Ra2 的烷氧基而列舉者。作為該烷氧基羰基，特佳為甲氧基羰基、乙氧基羰基及正丁氧基羰基。

【0168】 作為 Ra1 及 Ra2 的烷基磺醯基的烷基部分，例如可列舉之前作為 Ra1 及 Ra2 的烷基而列舉者。另外，作為 Ra1 及 Ra2 的

環烷基磺醯基的環烷基部分，例如可列舉之前作為 Ra1 及 Ra2 的環烷基而列舉者。作為該些烷基磺醯基或環烷基磺醯基，特佳為甲磺醯基、乙磺醯基、正丙磺醯基、正丁磺醯基、環戊磺醯基及環己磺醯基。

**【0169】** Ra1 及 Ra2 的各基亦可更具有取代基。作為該取代基，例如可列舉：氟原子等鹵素原子（較佳為氟原子）、羥基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、環烷基氧基、烷氧基烷基、環烷基氧基烷基、烷氧基羰基、環烷基氧基羰基、烷氧基羰基氧基及環烷基氧基羰基氧基。

**【0170】** 作為 Ra1 及 Ra2 的鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，較佳為氟原子、碘原子。

**【0171】** 作為 Ra1 及 Ra2 的鹵化烴基，較佳為鹵化烷基。作為構成鹵化烷基的烷基及鹵素原子，可列舉與所述相同者。其中，較佳為氟化烷基，更佳為 CF<sub>3</sub>。

**【0172】** 如所述般，Ra1 及 Ra2 可相互連結而形成環（即，包含硫原子的雜環）。於該情況下，較佳為 Ra1 及 Ra2 相互鍵結而形成單鍵或二價連結基。作為二價連結基，例如可列舉：-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、伸烷基、伸環烷基、伸烯基或該些的兩種以上的組合，較佳為總碳數為 20 以下者。於 Ra1 及 Ra2 相互連結而形成環的情況下，Ra1 及 Ra2 較佳為相互鍵結而形成-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-或單鍵。其中，更佳為形成-O-、-S-或單鍵，特佳為形成單鍵。另外，於 n1 為 2 以上

的情況下，多個 Ra1 可相互連結而形成環，於 n2 為 2 以上的情況下，多個 Ra2 可相互連結而形成環。作為此種例子，例如可列舉兩個 Ra1 相互連結並與該些所鍵結的苯環一起形成萘環的態樣。

**【0173】** Ra3 較佳為氟原子或具有一個以上的氟原子的基。作為具有氟原子的基，可列舉作為 Ra1 及 Ra2 的烷基、環烷基、烷氧基、環烷基氧基、烷氧基羰基及烷基磺醯基經氟原子取代的基。其中，可較佳地列舉氟化烷基，可進而佳地列舉  $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$  及  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ ，可特佳地列舉  $\text{CF}_3$ 。

**【0174】** Ra3 較佳為氟原子、碘原子或  $\text{CF}_3$ ，更佳為氟原子、碘原子。

**【0175】** 作為 Ra3，可採用 Ra1 及 Ra2 所表示的所述取代基。

**【0176】** n1 及 n2 較佳為各自獨立地為 0~3 的整數，更佳為 0~2 的整數。

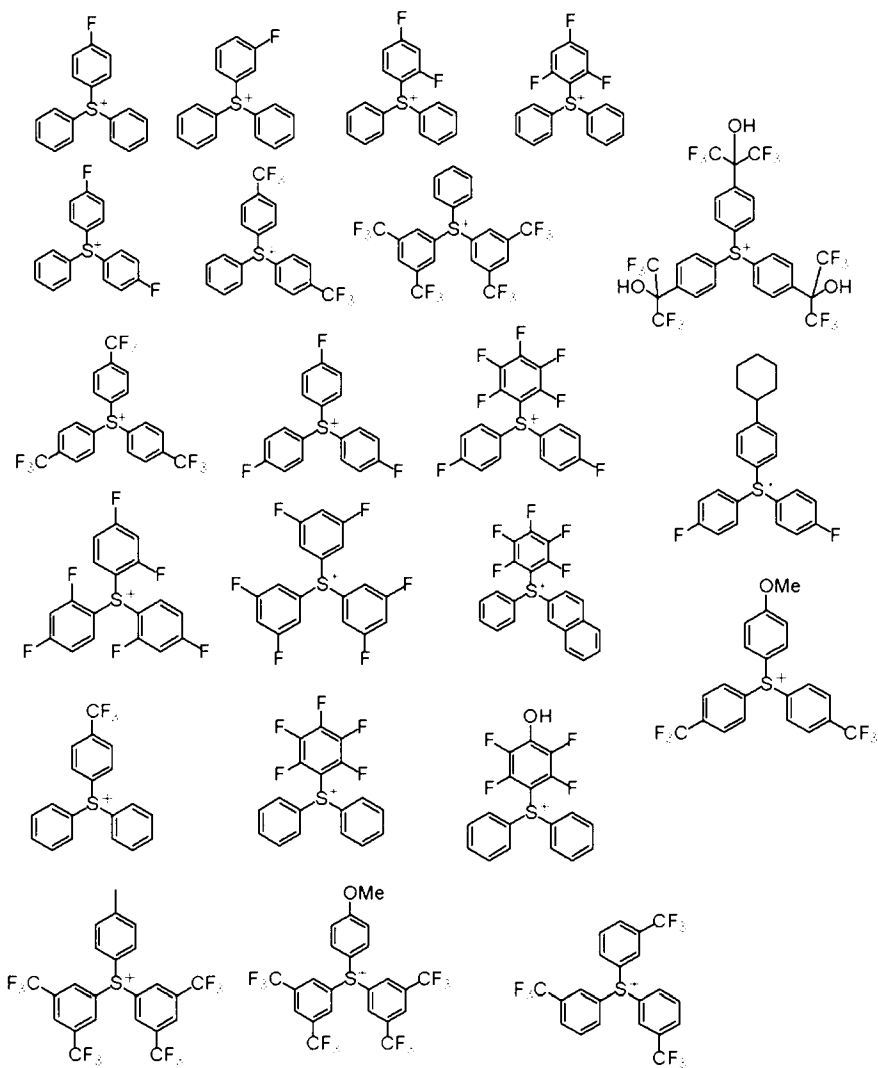
**【0177】** n3 較佳為 1~3 的整數，更佳為 1 或 2。

**【0178】**  $(n1+n2+n3)$  較佳為 1~15 的整數，更佳為 1~9 的整數，進而佳為 2~6 的整數，特佳為 3~6 的整數。於  $(n1+n2+n3)$  為 1 的情況下，較佳為  $n3=1$  且 Ra3 為氟原子、碘原子或  $\text{CF}_3$ 。於  $(n1+n2+n3)$  為 2 的情況下，較佳為  $n1=n3=1$  且 Ra1 及 Ra3 各自獨立地為氟原子、碘原子或  $\text{CF}_3$  的組合、以及  $n3=2$  且 Ra3 為氟原子、碘原子或  $\text{CF}_3$  的組合。於  $(n1+n2+n3)$  為 3 的情況下，較佳

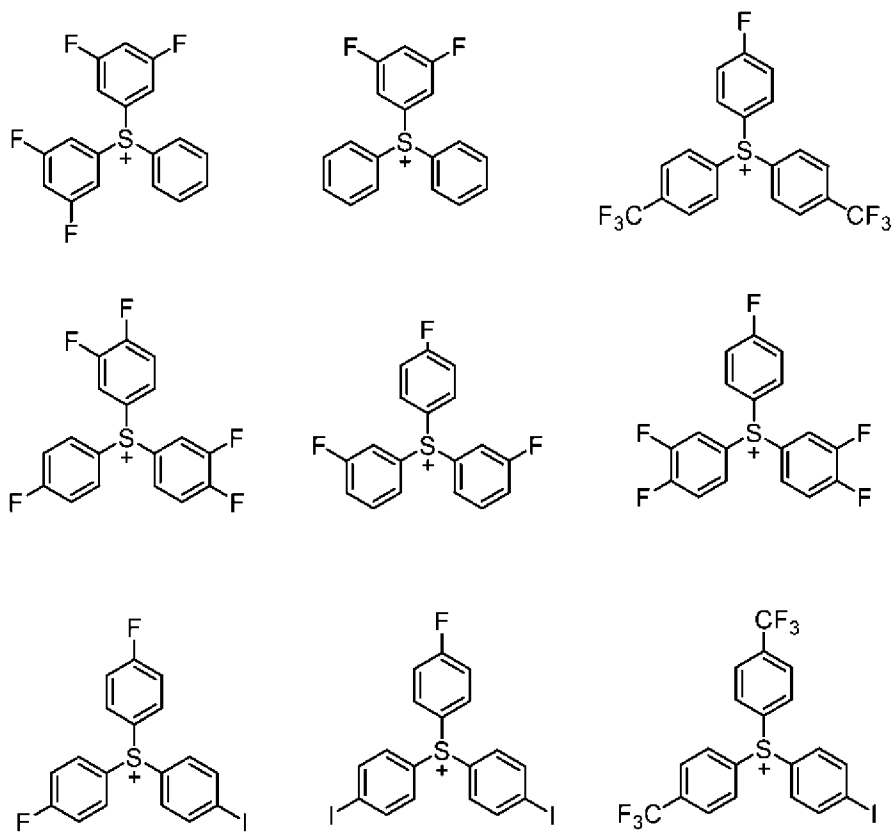
為  $n_1=n_2=n_3=1$  且  $Ra_1 \sim Ra_3$  各自獨立地為氟原子、碘原子或  $CF_3$  的組合。於  $(n_1+n_2+n_3)$  為 4 的情況下，較佳為  $n_1=n_3=2$  且  $Ra_1$  及  $Ra_3$  各自獨立地為氟原子、碘原子或  $CF_3$  的組合。於  $(n_1+n_2+n_3)$  為 5 的情況下，較佳為  $n_1=n_2=1$  且  $n_3=3$  且  $Ra_1 \sim Ra_3$  各自獨立地為氟原子、碘原子或  $CF_3$  的組合、 $n_1=n_2=2$  且  $n_3=1$  且  $Ra_1 \sim Ra_3$  各自獨立地為氟原子、碘原子或  $CF_3$  的組合及  $n_3=5$  且  $Ra_3$  各自獨立地為氟原子、碘原子或  $CF_3$  的組合。於  $(n_1+n_2+n_3)$  為 6 的情況下，較佳為  $n_1=n_2=n_3=2$  且  $Ra_1 \sim Ra_3$  各自獨立地為氟原子、碘原子或  $CF_3$  的組合。

**【0179】** 作為此種所述式 (Q-1) 所表示的鎬陽離子的具體例，可列舉以下者。再者，下述所示者均為包含具有氟原子的芳香環結構的鎬陽離子部分，作為不包含具有氟原子的芳香環結構的鎬陽離子，可較佳地採用利用氫原子或其他取代基等氟原子以外的原子或基對下述式中的氟原子或  $CF_3$  進行取代而成的結構。

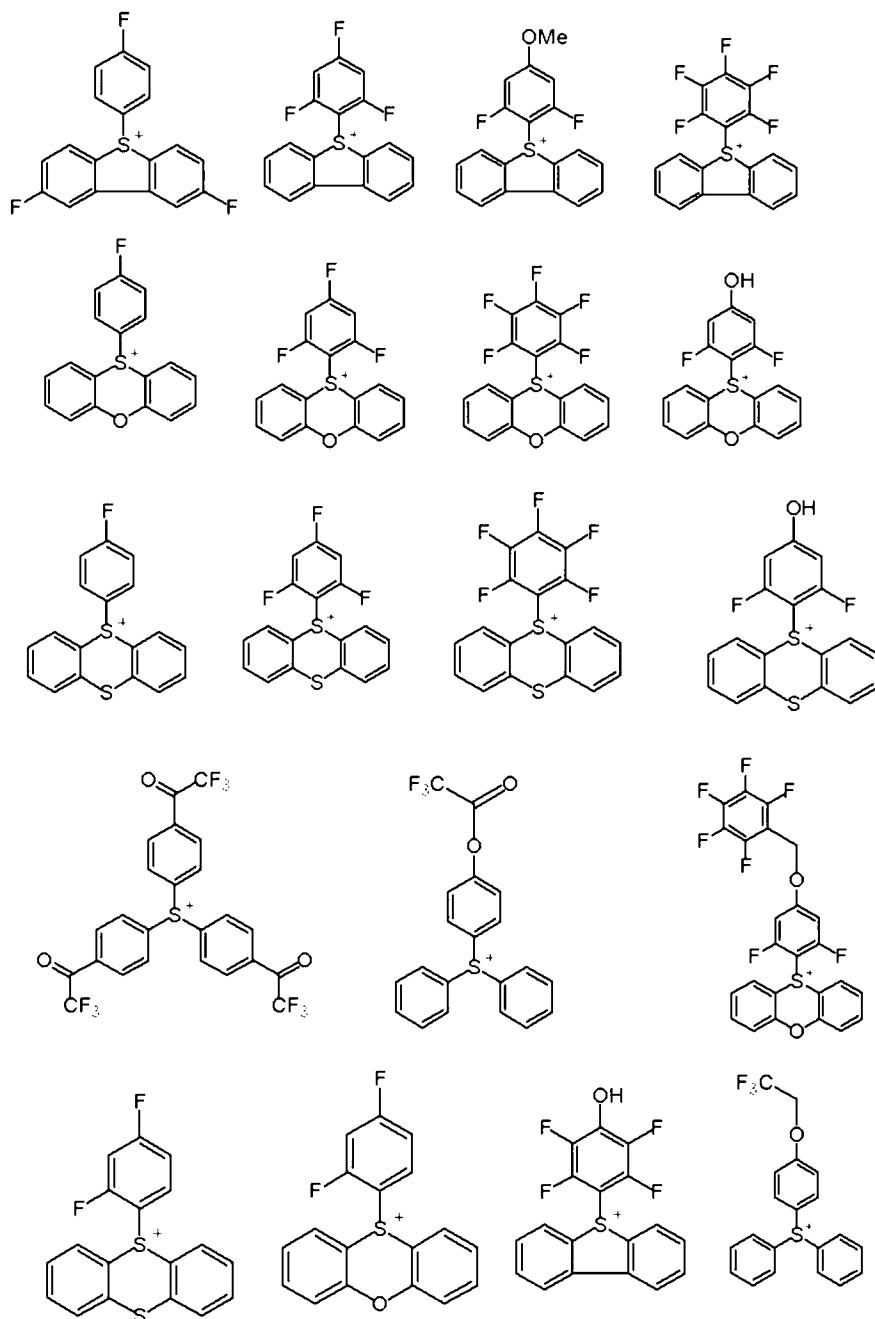
**【0180】** [化 41]



【0181】 [化 42]



【0182】 [化 43]



【0183】 於所述式 (A-2) 所表示的感放射線性酸產生劑中的鎬陽離子包含具有氟原子的芳香環結構的情況下，鎬陽離子較佳為具有一個以上的氟原子的二芳基鎬陽離子。

【0184】 關於所述式 (A-1) 及式 (A-2) 所表示的感放射線性酸產生劑的合成方法，亦可藉由公知的方法、特別是鹽交換反應來合

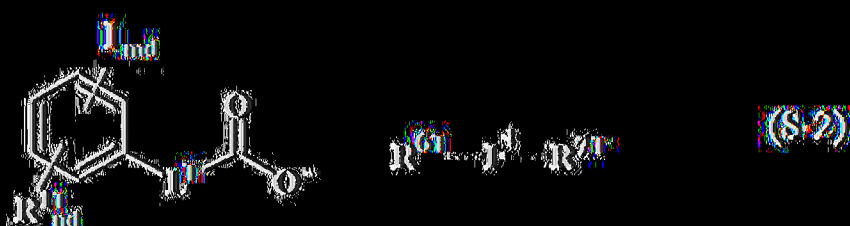
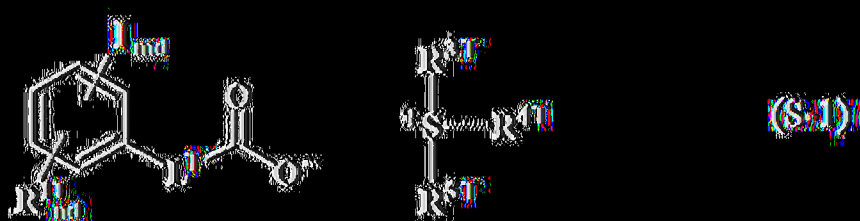
成。只要不損及本發明的效果，則亦可使用公知的感放射線性酸產生劑。

(0185) 該些感放射線性酸產生劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。相對於基礎聚合物 100 質量份，感放射線性酸產生劑的含量（於存在多種的情況下為合計）的下限較佳為 10 質量份，更佳為 20 質量份，進而佳為 30 質量份，特佳為 40 質量份。另外，所述含量的上限較佳為 70 質量份，更佳為 60 質量份，進而佳為 50 質量份。藉此，於抗蝕劑圖案形成時可發揮優異的感度或 CDU 性能。

(0186) < 酸擴散控制劑 >

酸擴散控制劑包含有機酸根陰離子與鎢陽離子，且藉由放射線的照射而產生具有較自所述感放射線性酸產生劑產生的酸高的 pKa 的酸。酸擴散控制劑較佳為由下述式 (S-1) 或下述式 (S-2) 表示。

(0187) [化 44]



【0188】 式(S-1)及式(S-2)中， $R^{1T}$ 為氫原子、羥基、氟原子、氯原子、胺基、硝基或氰基、或者可經鹵素原子取代的碳數1~6的烷基、碳數1~6的烷氧基、碳數2~6的醯氧基或碳數1~4的烷基磺醯基氧基、或者 $-NR^{TA}-C(=O)-R^{TB}$ 或 $-NR^{TA}-C(=O)-O-R^{TB}$ 。 $R^{TA}$ 為氫原子或碳數1~6的烷基， $R^{TB}$ 為碳數1~6的烷基或碳數2~8的烯基。

【0189】 所述碳數1~6的烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，作為其具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基等。另外，作為碳數1~6的烷氧基、碳數2~7的醯氧基、碳數2~7的烷氧基羰基的烷基部，可列舉與所述烷基的具體例相同者，作為所述碳數1~4的烷基磺醯基氧基的烷基部，可列舉所述烷基的具體例中碳數1~4者。所述碳數2~8的烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，作為其具體例，可列舉：乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基等。該些中，作為 $R^{1T}$ ，較佳為氟原子、氯原子、羥基、胺基、碳數1~3的烷基、碳數1~3的烷氧基、碳數2~4的醯氧基、 $-NR^{TA}-C(=O)-R^{TB}$ 、 $-NR^{TA}-C(=O)-O-R^{TB}$ 等。

【0190】  $R^{3T}$ 、 $R^{4T}$ 、 $R^{5T}$ 、 $R^{6T}$ 及 $R^{7T}$ 分別獨立地為可包含雜原子的碳數1~20的一價烴基。於酸擴散控制劑的鎘陽離子具有氟原子的情況下， $R^{3T}$ 、 $R^{4T}$ 及 $R^{5T}$ 中的至少一個包含一個以上的氟原子，

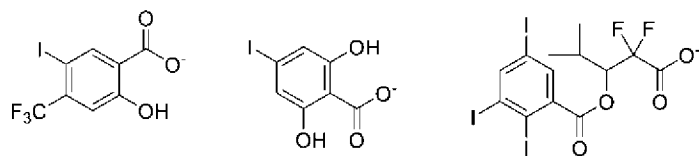
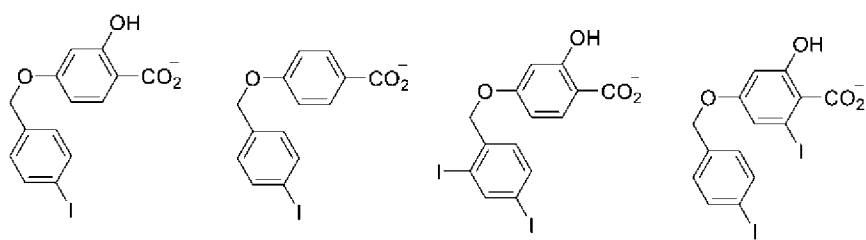
$R^{6T}$  及  $R^{7T}$  中的至少一個包含一個以上的氟原子。另外， $R^{3T}$ 、 $R^{4T}$  及  $R^{5T}$  的任意兩個亦可相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一起形成環。所述一價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，作為其具體例，可列舉：碳數 1~12 的烷基、碳數 2~12 的烯基、碳數 2~12 的炔基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基等。另外，該些基的氫原子的一部分或全部可經羥基、羧基、鹵素原子、氰基、醯胺基、硝基、巰基、磺內酯基、砜基或含銻鹽的基取代，該些基的碳原子的一部分可經醚鍵、酯鍵、羰基、碳酸酯基或磺酸酯鍵取代。

【0191】  $L^T$  為單鍵或碳數 1~20 的二價連結基，可包含醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、磺內酯環、內醯胺環、碳酸酯鍵、鹵素原子、羥基或羧基作為取代基。就殘膜率的方面而言， $L^T$  較佳為可經所述取代基取代的碳數 1~20 的二價連結基。

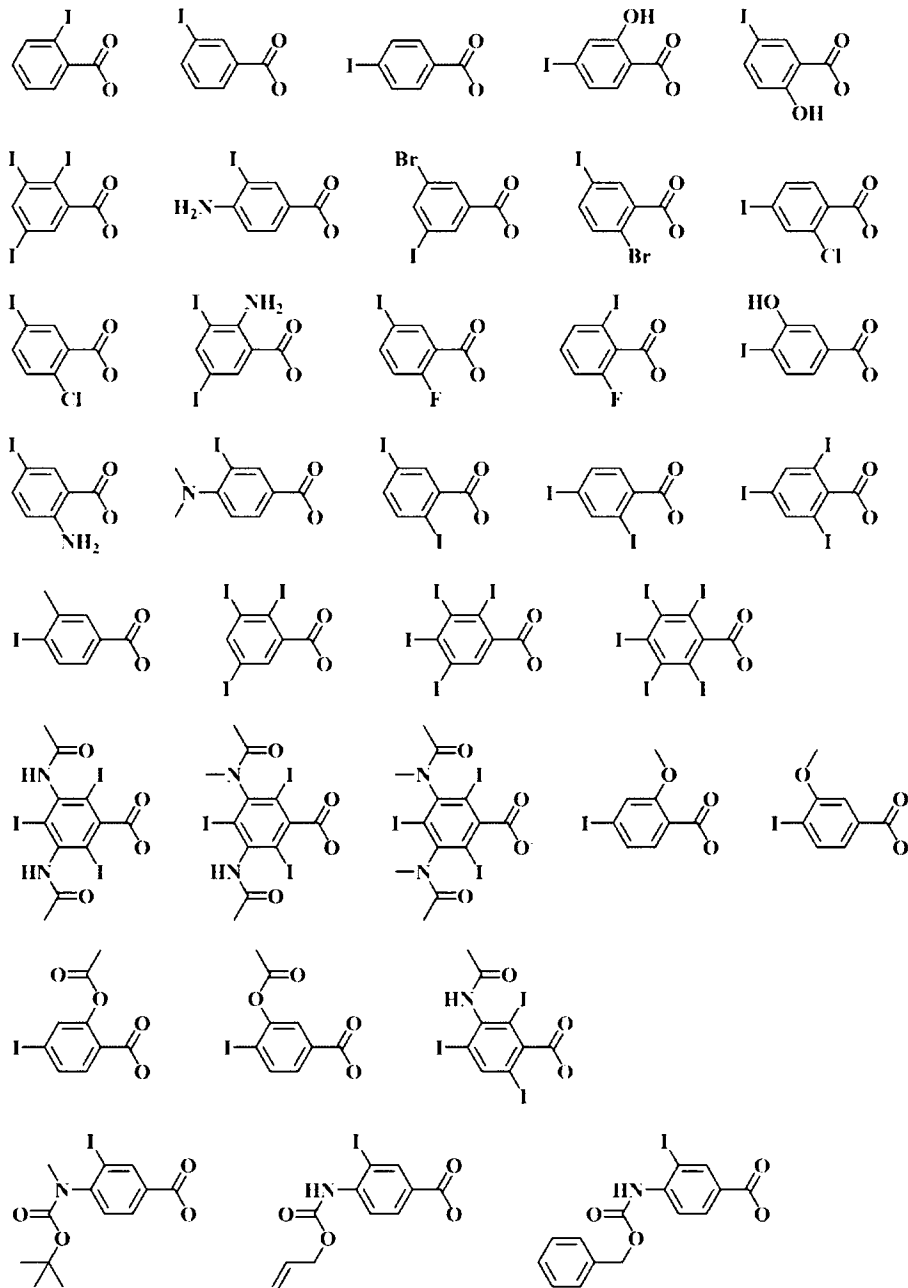
【0192】  $md$  及  $nd$  為滿足  $0 \leq md \leq 5$ 、 $0 \leq nd \leq 3$  及  $0 \leq md+nd \leq 5$  的整數，較佳為滿足  $1 \leq md \leq 3$ 、 $0 \leq nd \leq 2$  的整數。

【0193】 作為所述式 (S-1) 或式 (S-2) 所表示的酸擴散控制劑的有機酸根陰離子，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。再者，下述所示者均為具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子，但所述酸擴散控制劑不需要碘取代芳香環結構。作為不具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子，可較佳地採用利用氫原子或其他取代基等碘原子以外的原子或基對下述式中的碘原子進行取代而成的結構。

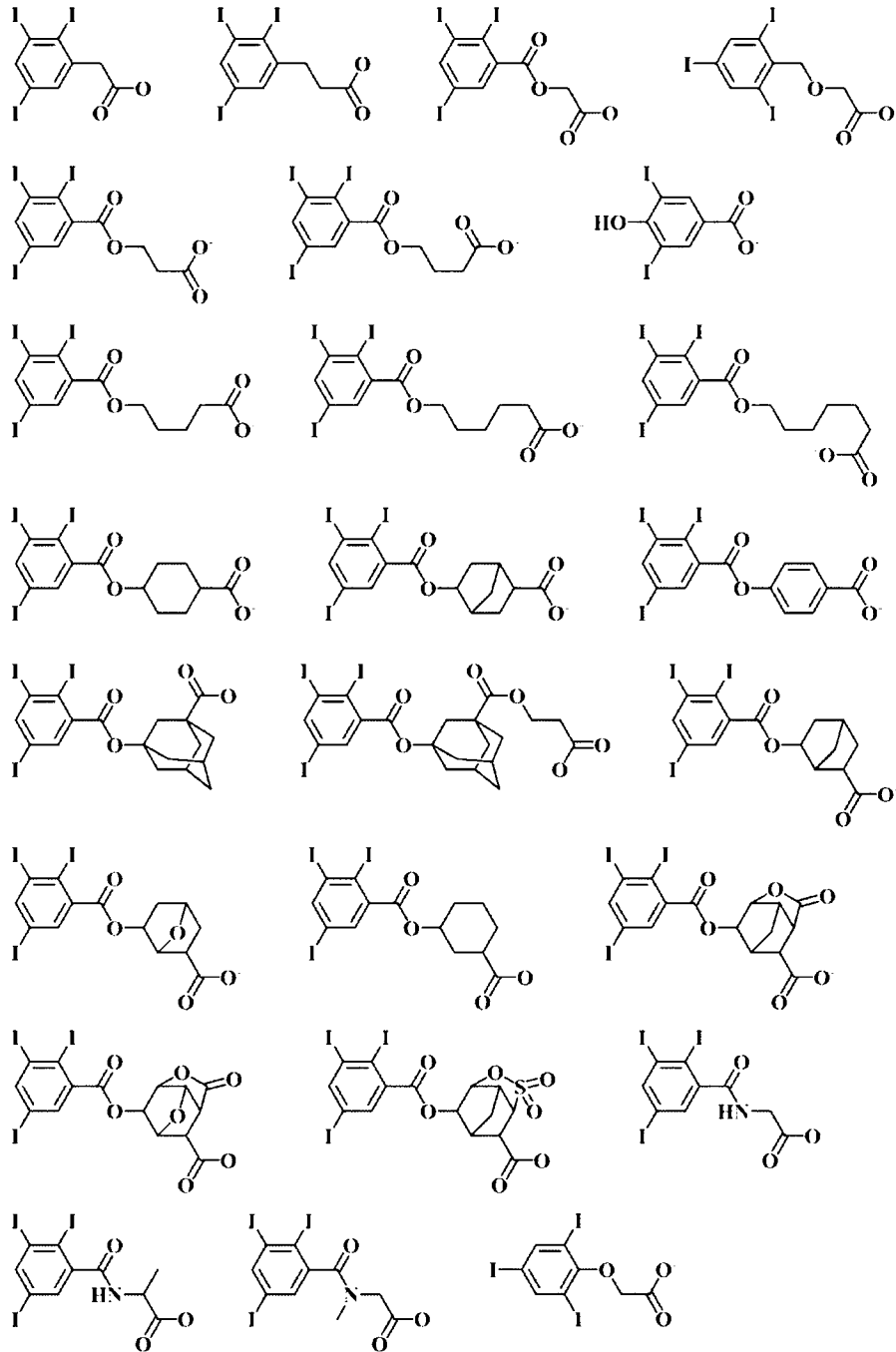
## 【0194】 [化 45]



## 【0195】 [化 46]

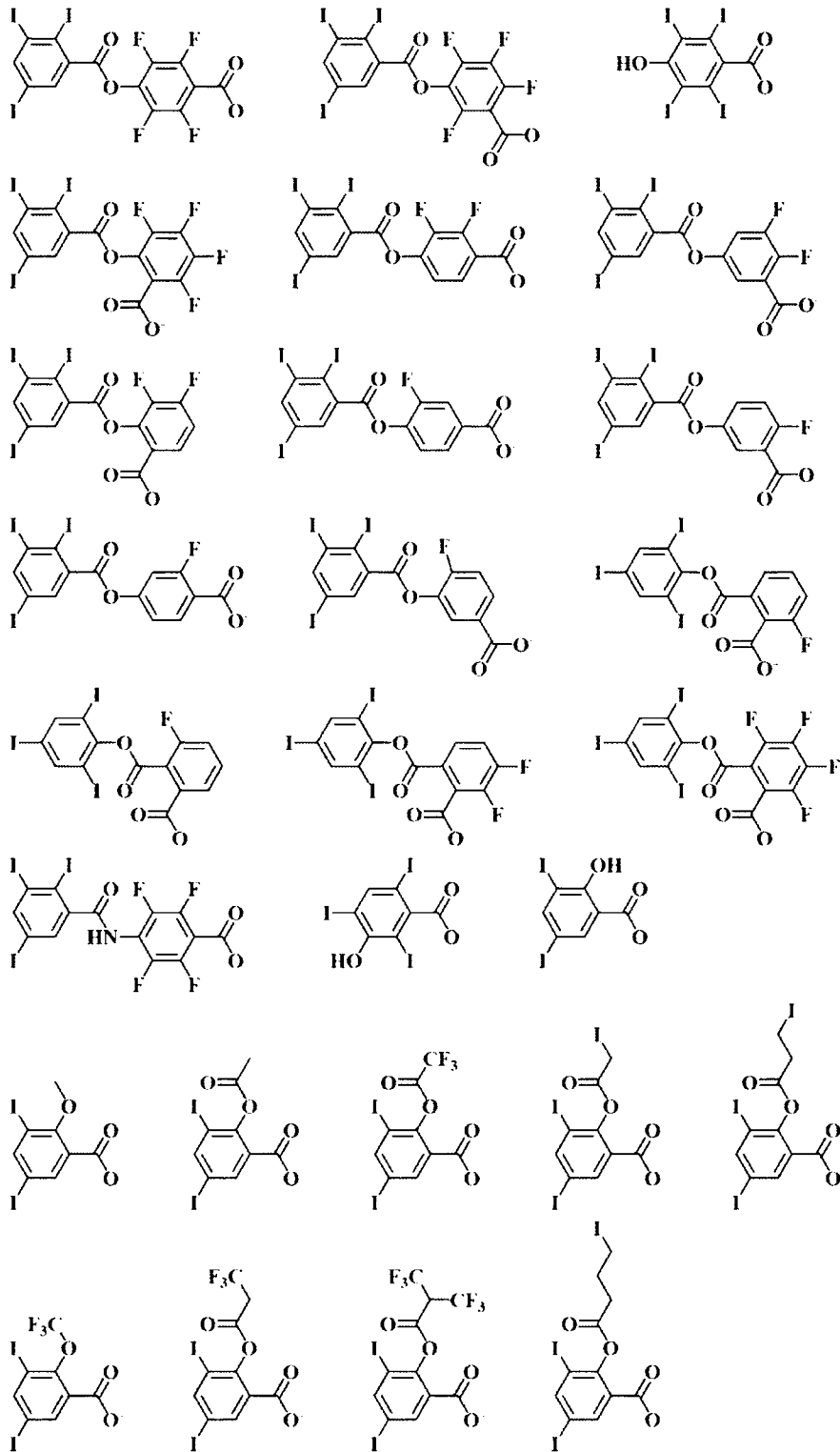


【0196】 [化 47]

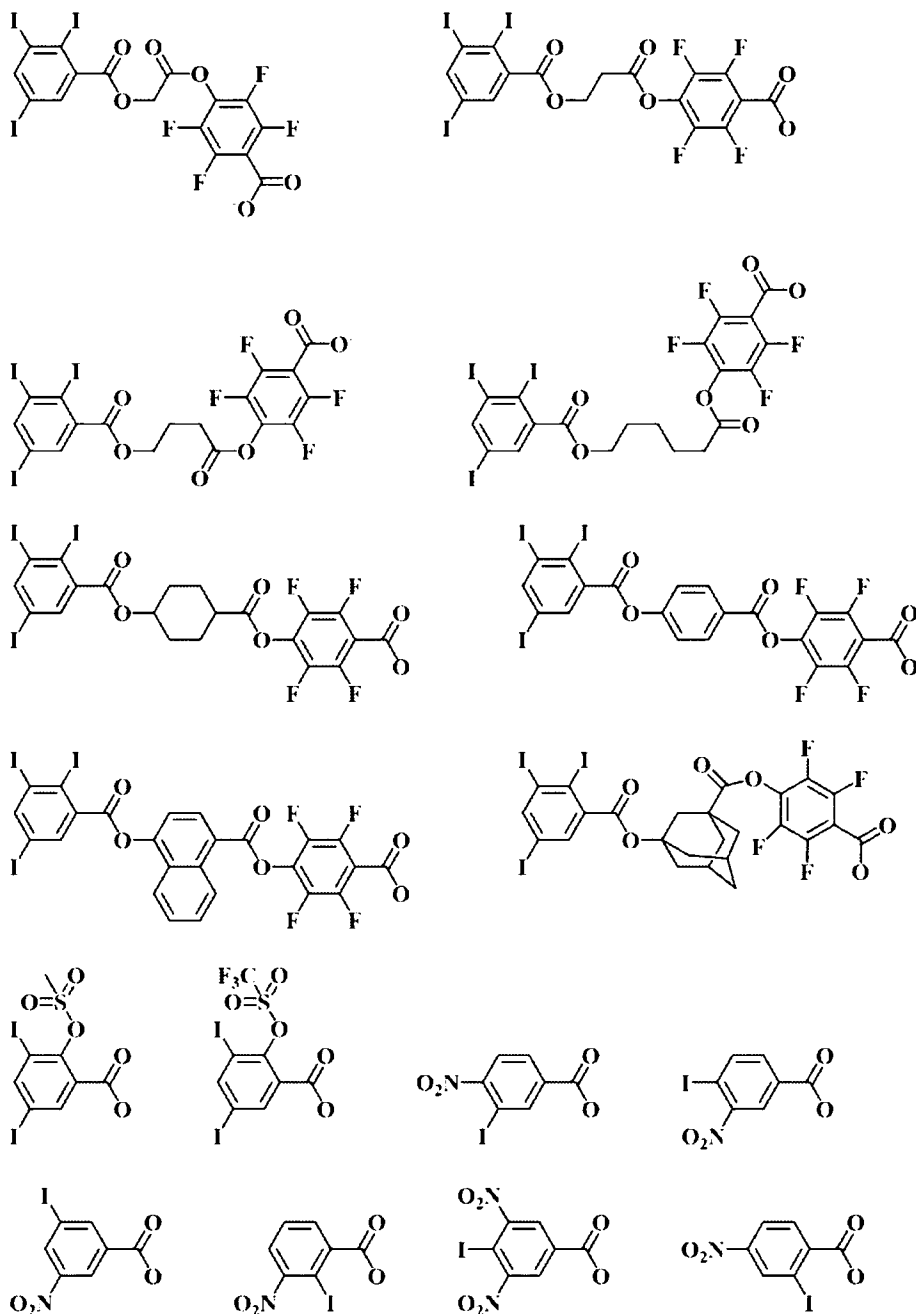


【0197】 [化 48]





【0199】 [化 50]



【0200】 作為所述式 (S-1) 及式 (S-2) 所表示的酸擴散控制劑中的鎬陽離子，可較佳地採用感放射線性酸產生劑中的鎬陽離子。

【0201】 所述式 (S-1) 及式 (S-2) 所表示的酸擴散控制劑亦可藉由公知的方法、特別是鹽交換反應來合成。只要不損及本發明的效果，則亦可使用公知的酸擴散控制劑。另外，於有機酸根陰離子與

鎬陽離子共有同一芳香環結構的情況下，亦包含於本實施形態的酸擴散控制劑中。

**【0202】** 該些酸擴散控制劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。相對於基礎聚合物 100 質量份，酸擴散控制劑的含量（於存在多種的情況下為合計）的下限較佳為 10 質量份，更佳為 20 質量份，進而佳為 30 質量份，特佳為 40 質量份。另外，所述含量的上限較佳為 70 質量份，更佳為 60 質量份，進而佳為 50 質量份。藉此，於抗蝕劑圖案形成時可發揮優異的感度或 CDU 性能。

**【0203】** < 溶劑 >

本實施形態的感放射線性組成物含有溶劑。溶劑只要是至少能夠將基礎聚合物、高氟含量聚合物及鎬鹽、以及視需要含有的添加劑等溶解或分散的溶劑，則並無特別限定。

**【0204】** 作為溶劑，例如可列舉：醇系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑、酯系溶劑、烴系溶劑等。

**【0205】** 作為醇系溶劑，例如可列舉：

異丙醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-乙基己醇、糠醇、環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、二丙酮醇等碳數 1~18 的一元醇系溶劑；

乙二醇、1,2-丙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等碳數 2~18 的多元醇系溶劑；

將所述多元醇系溶劑所具有的羥基的一部分醚化而成的多元

醇部分醚系溶劑等。

於本實施形態中，乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸異丙酯、2-羥基異丁酸異丁酯、2-羥基異丁酸正丁酯等醇酸酯系溶劑亦包含於醇系溶劑中。

**【0206】** 作為醚系溶劑，例如可列舉：

二乙醚、二丙醚、二丁醚等二烷基醚系溶劑；

四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚系溶劑；

二苯基醚、苯甲醚（甲基苯基醚）等含芳香環的醚系溶劑；

將所述多元醇系溶劑所具有的羥基醚化而成的多元醇醚系溶劑等。

**【0207】** 作為酮系溶劑，例如可列舉：丙酮、丁酮、甲基-異丁基酮等鏈狀酮系溶劑；

環戊酮、環己酮、甲基環己酮等環狀酮系溶劑；

2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮等。

**【0208】** 作為醯胺系溶劑，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺系溶劑；

N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺等鏈狀醯胺系溶劑等。

**【0209】** 作為酯系溶劑，例如可列舉：

乙酸正丁酯等單羧酸酯系溶劑；

二乙二醇單正丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇

單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚乙酸酯系溶劑；

$\gamma$ -丁內酯、戊內酯等內酯系溶劑；

碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯系溶劑；

二乙酸丙二醇、乙酸甲氧基三甘醇酯、乙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯、鄰苯二甲酸二乙酯等多元羧酸二酯系溶劑。

**【0210】** 作為烴系溶劑，例如可列舉：

正己烷、環己烷、甲基環己烷等脂肪族烴系溶劑；

苯、甲苯、二異丙基苯、正戊基萘等芳香族烴系溶劑等。

**【0211】** 該些中，較佳為醇系溶劑、酯系溶劑，更佳為多元醇部分醚系溶劑、多元醇部分醚乙酸酯系溶劑，進而佳為丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的溶劑。

**【0212】** <其他任意成分>

所述感放射線性組成物除所述成分以外，亦可含有其他任意成分。作為所述其他任意成分，例如可列舉：交聯劑、偏向存在化促進劑、界面活性劑、含脂環式骨架的化合物、增感劑等。該些其他任意成分可分別併用一種或兩種以上。

**【0213】** <感放射線性組成物的製備方法>

所述感放射線性組成物例如可藉由以規定的比例將基礎聚合物、高氟含量聚合物及鎘鹽及溶劑、以及視需要的其他任意成分混合來製備。所述感放射線性組成物較佳為於混合後，例如利用孔徑 $0.05\ \mu\text{m}\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 左右的過濾器等進行過濾。作為所述感放射線性

組成物的固體成分濃度，通常為 0.1 質量%～50 質量%，較佳為 0.5 質量%～30 質量%，更佳為 1 質量%～20 質量%。

**【0214】** <圖案形成方法>

本實施形態的圖案形成方法包括：

將所述感放射線性組成物直接或間接地塗佈於基板而形成抗蝕劑膜的步驟（1）（以下，亦稱為「抗蝕劑膜形成步驟」）；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟（2）（以下，亦稱為「曝光步驟」）；以及

對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟（3）（以下，亦稱為「顯影步驟」）。

**【0215】** 根據所述圖案形成方法，由於使用曝光步驟中的感度或 CDU 性能、顯影步驟中的顯影缺陷抑制性優異的所述感放射線性組成物，因此可形成高品質的抗蝕劑圖案。以下，對各步驟進行說明。

**【0216】** [抗蝕劑膜形成步驟]

於本步驟（所述步驟（1））中，利用所述感放射線性組成物形成抗蝕劑膜。作為形成該抗蝕劑膜的基板，例如可列舉矽晶圓、二氧化矽、經鋁被覆的晶圓等先前公知者等。另外，亦可將例如日本專利特公平 6-12452 號公報或日本專利特開昭 59-93448 號公報等中所揭示的有機系或無機系的抗反射膜形成於基板上。作為塗佈方法，例如可列舉：旋轉塗佈（旋塗）、流延塗佈、輥塗佈等。於塗佈後，視需要亦可進行預烘烤（prebake，PB）以使塗膜中的

溶劑揮發。作為 PB 溫度，通常為 60°C ~ 140°C，較佳為 80°C ~ 120°C。作為 PB 時間，通常為 5 秒 ~ 600 秒，較佳為 10 秒 ~ 300 秒。作為所形成的抗蝕劑膜的膜厚，較佳為 10 nm ~ 1,000 nm，更佳為 10 nm ~ 500 nm。

**【0217】** 另外，於利用波長 50 nm 以下的放射線進行作為下一步驟的曝光步驟的情況下，較佳為使用具有所述結構單元 (I) 及結構單元 (II)、視需要的結構單元 (III) 的聚合物作為所述組成物中的基礎聚合物。

**【0218】** [曝光步驟]

於本步驟 (所述步驟 (2)) 中，介隔光罩 (視情況介隔水等液浸介質) 對所述步驟 (1) 即抗蝕劑膜形成步驟中所形成的抗蝕劑膜照射放射線來進行曝光。作為用於曝光的放射線，根據目標圖案的線寬，例如可列舉：可見光線、紫外線、遠紫外線、EUV (極紫外線)、X 射線、 $\gamma$  射線等電磁波；電子束、 $\alpha$  射線等帶電粒子束等。該些中，亦較佳為遠紫外線、電子束、EUV，更佳為 ArF 準分子雷射光 (波長 193 nm)、KrF 準分子雷射光 (波長 248 nm)、電子束、EUV，進而佳為定位為下一代曝光技術的波長 50 nm 以下的電子束、EUV。

**【0219】** 較佳為於所述曝光後進行曝光後烘烤 (post exposure bake, PEB)，於抗蝕劑膜的經曝光的部分，利用藉由曝光而自感放射線性酸產生劑產生的酸來促進聚合物等所具有的酸解離性基的解離。藉由該 PEB，於曝光部與未曝光部於對於顯影液的溶解性的方面

產生差異。作為 PEB 溫度，通常為 50°C ~ 180°C，較佳為 80°C ~ 130°C。作為 PEB 時間，通常為 5 秒 ~ 600 秒，較佳為 10 秒 ~ 300 秒。

**【0220】 [顯影步驟]**

於本步驟（所述步驟（3））中，對所述步驟（2）即所述曝光步驟中經曝光的抗蝕劑膜進行顯影。藉此，可形成規定的抗蝕劑圖案。一般而言，於顯影後利用水或醇等淋洗液進行清洗並加以乾燥。

**【0221】** 作為所述顯影中使用的顯影液，於鹼顯影的情況下，例如可列舉溶解氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨（tetramethyl ammonium hydroxide，TMAH）、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物的至少一種而成的鹼水溶液等。該些中，亦較佳為 TMAH 水溶液，更佳為 2.38 質量%TMAH 水溶液。

**【0222】** 另外，於有機溶劑顯影的情況下，可列舉：烴系溶劑、醚系溶劑、酯系溶劑、酮系溶劑、醇系溶劑等有機溶劑或含有有機溶劑的溶劑。作為所述有機溶劑，例如可列舉作為所述感放射線性組成物的溶劑而列舉的溶劑的一種或兩種以上等。該些中，亦較佳為酯系溶劑、酮系溶劑。作為酯系溶劑，較佳為乙酸酯系溶劑，更佳為乙酸正丁酯、乙酸戊酯。作為酮系溶劑，較佳為鏈狀酮，更佳為

2-庚酮。作為顯影液中的有機溶劑的含量，較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，進而佳為 95 質量%以上，特佳為 99 質量%以上。作為顯影液中的有機溶劑以外的成分，例如可列舉水、矽油等。

【0223】 作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬一定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止一定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；一邊以一定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一邊朝以一定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）等。

#### [實施例]

【0224】 以下，基於實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。以下示出各種物性值的測定方法。

【0225】 [重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）]

聚合物的 Mw 及 Mn 是藉由所述條件來進行測定。另外，分散度（Mw/Mn）是根據 Mw 及 Mn 的測定結果來算出。

【0226】 <[Z]單量體的合成>

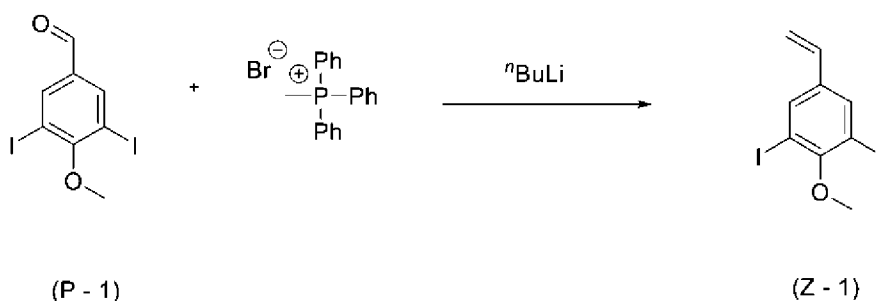
【0227】 [合成例 1：化合物（Z-1）的合成]

依照下述反應流程來合成化合物（Z-1）。

【0228】 於放入有四氫呋喃（150 mL）的容器中加入甲基三苯基溴化鎘（113 mmol）並冷卻至-78℃。於該容器中滴加正丁基鋰的 1.6 mol/L 四氫呋喃溶液（57 mL）中。於室溫下攪拌 2 小時並冷卻

至 0°C。向其中滴加 (P-1) (75.5 mmol) 的 0.5 mol/L 四氫呋喃溶液 (151 mL) 並於 0°C 下進行攪拌。加入 2.0 mol/L 的鹽酸水溶液，進行矽膠過濾。於濾液中加入乙酸乙酯，利用食鹽水對有機層進行清洗。利用硫酸鈉對有機層進行乾燥並加以過濾。利用矽膠層析儀來分離目標物，獲得化合物 (Z-1)。

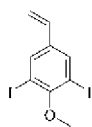
【0229】 [化 51]



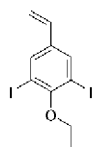
【0230】 [合成例 2~合成例 14：化合物 (Z-2) ~ 化合物 (Z-14) 的合成]

適當選擇前驅物，除此以外，選擇與合成例 1 相同的配方，藉此合成下述式 (Z-2) ~ 式 (Z-14) 所表示的[Z]單量體。

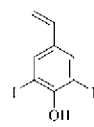
【0231】 [化 52]



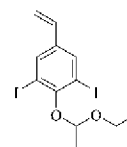
(Z - 1)



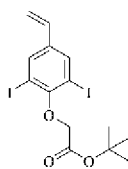
(Z - 2)



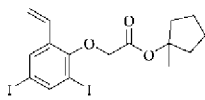
(Z - 3)



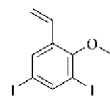
(Z - 4)



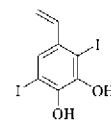
(Z - 5)



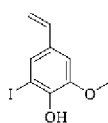
(Z - 6)



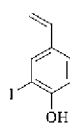
(Z - 7)



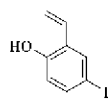
(Z - 8)



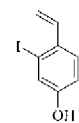
(Z - 9)



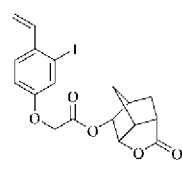
(Z - 10)



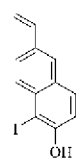
(Z - 11)



(Z - 12)



(Z - 13)

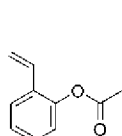


(Z - 14)

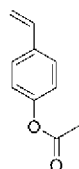
### 【0232】 <[A]聚合物的合成>

以下示出各實施例及比較例中的各聚合物的合成中使用的單量體。於以下的合成例中，只要無特別說明，則「質量份」是指將所使用的單量體的合計質量設為 100 質量份時的值，「莫耳%」是指將所使用的單量體的合計莫耳數設為 100 莫耳%時的值。

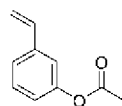
### 【0233】 [化 53]



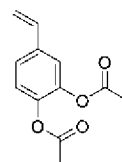
(M-1)



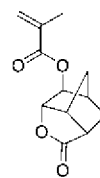
(M-2)



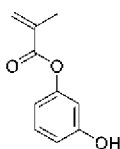
(M-3)



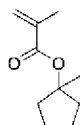
(M-4)



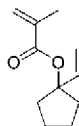
(M-5)



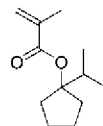
(M-6)



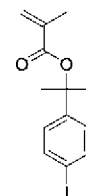
(M-7)



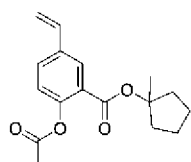
(M-8)



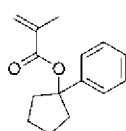
(M-9)



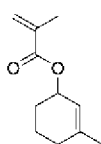
(M-10)



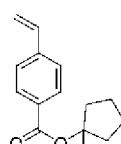
(M-11)



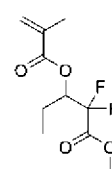
(M-12)



(M-13)



(M-14)



(M-15)

### 【0234】 [聚合物合成例 1：聚合物 (A-1) 的合成]

將作為單量體的化合物 (Z-1)、化合物 (M-2)、化合物 (M-7) 以莫耳比率成為 10/45/45 的方式溶解於丙二醇單甲醚 (200 質量份) 中。向其中加入作為起始劑的 2,2'-偶氮雙(異丁酸甲酯) (10 莫耳%) 來製備單量體溶液。另一方面，於空的反應容器中加入丙二醇單甲醚 (相對於所有單體量而為 100 質量份)，一邊攪拌一邊加熱至 85°C。接下來，歷時 3 小時滴加上述中製備的單量體溶液，之後，進而於 85°C 下加熱 3 小時。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。將聚合溶液滴加至正己烷 (1,000 質量份) 中，對聚合物進行凝固精製。於所回收的所述聚合物中加入丙二醇單甲醚

(150 質量份)、甲醇(150 質量份)、三乙基胺(相對於化合物(M-2)的使用量而為 1.5 莫耳當量)及水(相對於化合物(M-2)的使用量而為 1.5 莫耳當量)。一邊於沸點下回流，一邊進行 8 小時水解反應。反應結束後，將溶媒及三乙基胺減壓蒸餾去除，將所獲得的聚合物溶解於丙酮(150 質量份)中。將其滴加至水(2,000 質量份)中而使其凝固，對所生成的白色粉末進行過濾分離。於 50 °C 下乾燥 17 小時而以良好的產率獲得白色粉末狀的聚合物(A-1)。

**【0235】** [聚合物合成例 2~ 聚合物合成例 29：聚合物(A-2)~ 聚合物(A-29)的合成]

將單量體設為表 1 所示的組成，除此以外，進行與聚合物合成例 1 相同的操作，藉此合成聚合物(A-2)~ 聚合物(A-29)。

**【0236】** 將所獲得的聚合物的各結構單元的使用量、 $M_w$  及  $M_w/M_n$  的值示於表 1 中。

**【0237】** [表 1]

	[A]聚合物	提供結構單元 (I) 的單量體		提供結構單元 (II) 的單量體		提供結構單元 (III) 的單量體		提供結構單元 (IV) 的單量體		Mw	Mw/Mn
		種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)		
聚合物合成例 1	A-1	Z-1	10	M-2	45	M-7	45	-	-	5,600	1.5
聚合物合成例 2	A-2	Z-2	10	M-2	45	M-7	45	-	-	5,900	1.6
聚合物合成例 3	A-3	Z-3	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,100	1.5
聚合物合成例 4	A-4	Z-4	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,400	1.4
聚合物合成例 5	A-5	Z-5	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,100	1.5
聚合物合成例 6	A-6	Z-6	10	M-2	45	M-7	45	-	-	5,500	1.5
聚合物合成例 7	A-7	Z-7	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,200	1.6
聚合物合成例 8	A-8	Z-8	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,600	1.6
聚合物合成例 9	A-9	Z-9	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,500	1.6
聚合物合成例 10	A-10	Z-10	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,800	1.5
聚合物合成例 11	A-11	Z-11	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,200	1.5
聚合物合成例 12	A-12	Z-12	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,300	1.5
聚合物合成例 13	A-13	Z-13	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,700	1.6
聚合物合成例 14	A-14	Z-14	10	M-2	45	M-7	45	-	-	6,500	1.5
聚合物合成例 15	A-15	Z-1	10	M-2	45	M-8	45	-	-	6,100	1.5
聚合物合成例 16	A-16	Z-1	10	M-2	45	M-9	45	-	-	6,400	1.4
聚合物合成例 17	A-17	Z-1	10	M-2	45	M-10	45	-	-	6,100	1.5
聚合物合成例 18	A-18	Z-1	10	M-2	45	M-11	45	-	-	5,500	1.5
聚合物合成例 19	A-19	Z-1	10	M-2	45	M-12	45	-	-	5,700	1.7
聚合物合成例 20	A-20	Z-1	10	M-2	45	M-13	45	-	-	5,700	1.7
聚合物合成例 21	A-21	Z-1	10	M-2	45	M-14	45	-	-	5,900	1.6
聚合物合成例 22	A-22	Z-1	10	M-2/M-1	35/10	M-7	45	-	-	5,600	1.5
聚合物合成例 23	A-23	Z-1	10	M-2/M-3	35/10	M-7	45	-	-	5,900	1.6
聚合物合成例 24	A-24	Z-1	10	M-2/M-4	35/10	M-7	45	-	-	6,100	1.6
聚合物合成例 25	A-25	Z-1	10	M-2	35	M-7	45	M-5	10	6,100	1.5
聚合物合成例 26	A-26	Z-1	10	M-2/M-6	35/10	M-7	45	-	-	6,500	1.6
聚合物合成例 27	A-27	Z-9	20	M-2	35	M-7	45	-	-	6,800	1.5
聚合物合成例 28	A-28	Z-9	30	M-2	25	M-7	45	-	-	6,200	1.5
聚合物合成例 29	A-29	-	-	M-2	45	M-7	55	-	-	5,500	1.5

**【0238】** [聚合物合成例 30：聚合物 (F-1) 的合成]

將化合物 (M-9)、化合物 (M-15) 以莫耳比率成為 40/60 的方式溶解於 2-丁酮 (相對於所有單體量而為 100 質量份) 中。向其中添加作為起始劑的偶氮雙異丁腈 (相對於所有單體而為 5 莫耳%) 來製備單量體溶液。另一方面, 於空的容器中放入 2-丁酮 (50 質量份) 並氮氣沖洗 30 分鐘。將該容器內加熱至 80°C, 一邊攪拌一邊歷時 3 小時滴加所述單量體溶液。滴加結束後, 進而於 80°C 下加熱 3 小時, 然後將聚合溶液冷卻至 30°C 以下。將聚合溶液移液至分液漏斗後, 加入己烷 (150 質量份) 而將所述聚合溶液均勻地稀釋。進而, 投入甲醇 (600 質量份) 及水 (30 質量份) 並加以混合。靜置 30 分鐘後, 回收下層, 將溶媒置換為丙二醇單甲醚乙酸酯。如此, 獲得聚合物 (F-1) 的 10% 丙二醇單甲醚乙酸酯溶液。聚合物 (F-1) 的  $M_w=7,200$ ,  $M_w/M_n=1.7$ 。

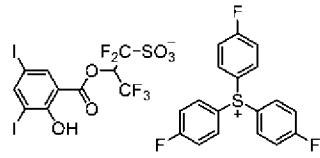
**【0239】** <感放射線性組成物的製備>

以下示出下述實施例及比較例的感放射線性組成物的製備中使用的作為鎘鹽的[B]感放射線性酸產生劑及[D]酸擴散控制劑、以及[E]溶劑。

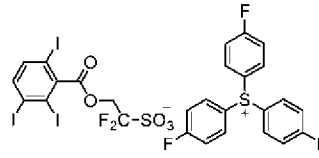
**【0240】** [B]感放射線性酸產生劑

使用 (B-1) ~ (B-12) 所表示的化合物作為感放射線性酸產生劑。

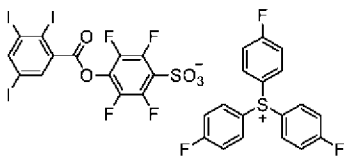
**【0241】** [化 54]



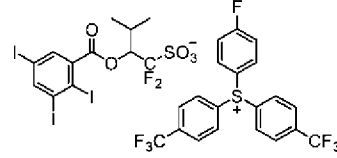
(B-1)



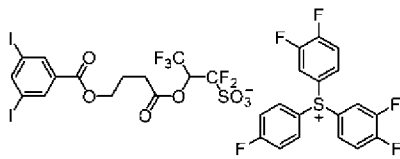
(B-2)



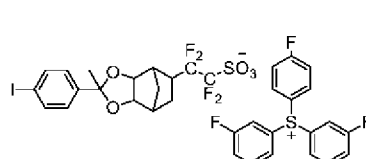
(B-3)



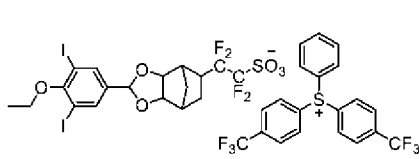
(B-4)



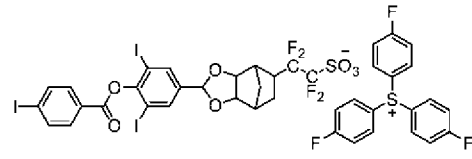
(B-5)



(B-6)

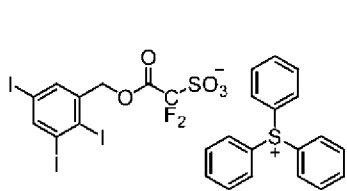


(B-7)

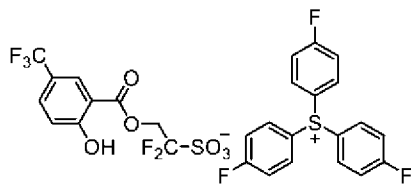


(B-8)

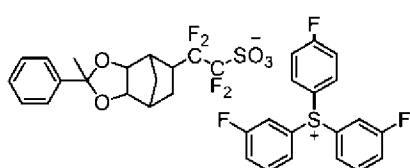
【0242】 [化 55]



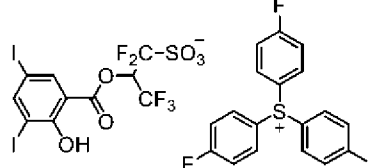
(B-9)



(B-10)



(B-11)

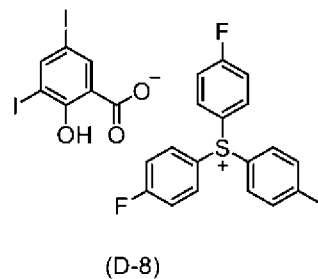
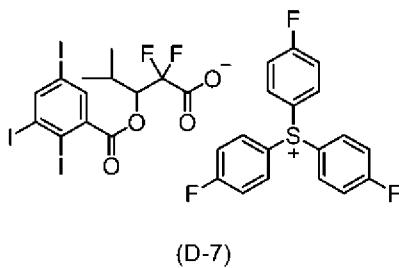
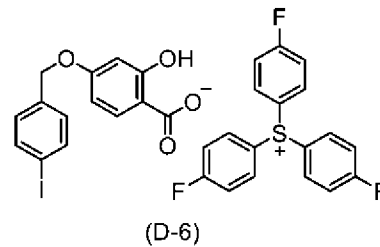
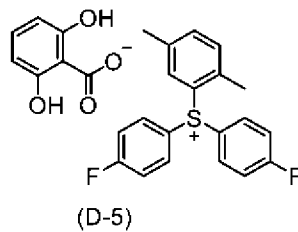
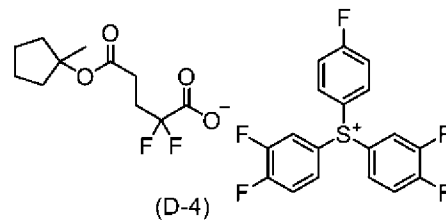
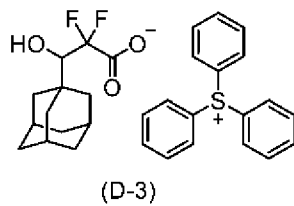
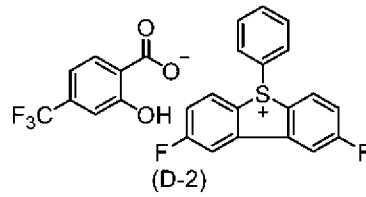
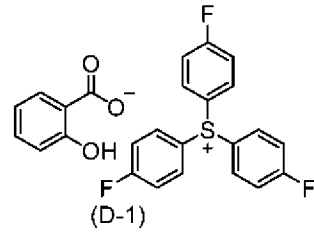


(B-12)

## 【0243】 [D]酸擴散控制劑

使用 (D-1) ~ (D-8) 所表示的化合物作為酸擴散控制劑。

## 【0244】 [化 56]



## 【0245】 [E]溶劑

E-1：丙二醇單甲醚乙酸酯

E-2：丙二醇單甲醚

**【0246】** [實施例 1]

將[A]聚合物 (A-1) 100 質量份、以固體成分計為 3 質量份的 [F]聚合物 (F-1)、作為[B]感放射線性酸產生劑的 (B-1) 45 質量份、相對於 (B-1) 的陰離子而為 45 莫耳%的作為[D]酸擴散控制劑的 (D-1)、作為[E]溶劑的 (E-1) 5,500 質量份及 (E-2) 1,500 質量份加以調配。利用孔徑 0.2  $\mu\text{m}$  的薄膜過濾器對其進行過濾而製備感放射線性組成物 (R-1)。

**【0247】** [實施例 2~實施例 46 及比較例 1~比較例 3]

使用下述表 2 所示的種類及調配量的各成分，除此以外，與實施例 1 同樣地操作而製備感放射線性組成物 (R-2)~感放射線性組成物 (R-46) 及感放射線性組成物 (CR-1)~感放射線性組成物 (CR-3)。

**【0248】** [表 2]

	感放射線性組成物	[A]聚合物		[F]高氟含量聚合物		銻鹽				[E]溶劑	
		種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	[B]感放射線性酸產生劑		[D]酸擴散控制劑		種類	含量 (質量份)
						種類	含量 (質量份)	種類	對[B]含量 (莫耳%)		
實施例 1	R-1	A-1	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 2	R-2	A-2	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 3	R-3	A-3	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 4	R-4	A-4	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 5	R-5	A-5	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 6	R-6	A-6	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 7	R-7	A-7	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 8	R-8	A-8	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 9	R-9	A-9	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 10	R-10	A-10	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 11	R-11	A-11	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 12	R-12	A-12	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 13	R-13	A-13	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 14	R-14	A-14	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 15	R-15	A-15	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 16	R-16	A-16	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 17	R-17	A-17	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 18	R-18	A-18	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 19	R-19	A-19	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 20	R-20	A-20	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 21	R-21	A-21	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 22	R-22	A-22	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 23	R-23	A-23	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 24	R-24	A-24	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 25	R-25	A-25	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 26	R-26	A-26	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 27	R-27	A-27	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 28	R-28	A-28	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 29	R-29	A-1	100	F-1	3	B-2	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 30	R-30	A-1	100	F-1	3	B-3	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 31	R-31	A-1	100	F-1	3	B-4	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 32	R-32	A-1	100	F-1	3	B-5	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500

實施例 33	R-33	A-1	100	F-1	3	B-6	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 34	R-34	A-1	100	F-1	3	B-7	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 35	R-35	A-1	100	F-1	3	B-8	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 36	R-36	A-1	100	F-1	3	B-9	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 37	R-37	A-1	100	F-1	3	B-10	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 38	R-38	A-1	100	F-1	3	B-11	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 39	R-39	A-1	100	F-1	3	B-1	45	D-1	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 40	R-40	A-1	100	F-1	3	B-1	45	D-2	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 41	R-41	A-1	100	F-1	3	B-1	45	D-3	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 42	R-42	A-1	100	F-1	3	B-1	45	D-4	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 43	R-43	A-1	100	F-1	3	B-1	45	D-5	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 44	R-44	A-1	100	F-1	3	B-1	45	D-7	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 45	R-45	A-1	100	F-1	3	B-12	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
實施例 46	R-46	A-1	100	F-1	3	B-1	45	D-8	45	E-1/E-2	5500/1500
比較例 1	CR-1	A-29	100	F-1	3	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
比較例 2	CR-2	A-1	100	-	-	B-1	45	D-6	45	E-1/E-2	5500/1500
比較例 3	CR-3	A-1	100	F-1	3	B-11	45	D-1	45	E-1/E-2	5500/1500

**【0249】** <抗蝕劑圖案的形成>

使用旋塗機（克林特拉克（CLEAN TRACK）ACT12、東京電子（Tokyo Electron）製造）將所述製備的各感放射線性組成物塗佈於形成有膜厚 20 nm 的下層膜（AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造））的 12 吋的矽晶圓表面。於 100°C 下進行 60 秒鐘預烘烤（pre-bake，PB）後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘而形成膜厚 30 nm 的抗蝕劑膜。接下來，針對該抗蝕劑膜，使用 EUV 曝光機（型號「NXE3300」、ASML 製造、NA=0.33、照明條件：常規（Conventional） $s=0.89$ ）照射 EUV 光。於 100°C 下對所述抗蝕劑膜進行 60 秒鐘曝光後烘烤（PEB）。繼而，使用 2.38 wt% 的 TMAH 水溶液於 23°C 下顯影 30 秒鐘，形成正型的 50 nm 間距-25 nm 接觸孔圖案。

**【0250】** <評價>

依照下述方法，對所述形成的各抗蝕劑圖案進行測定，藉此對各感放射線性組成物的感度、CDU 性能及顯影缺陷數進行評價。再者，於抗蝕劑圖案的測長中，使用掃描式電子顯微鏡（日立高新技術（Hitachi High-Technologies）公司的「CG-5000」）。將評價結果示於下述表 3 中。

**【0251】** [感度]

於所述抗蝕劑圖案的形成中，將形成 25 nm 接觸孔圖案的曝光量設為最佳曝光量，將該最佳曝光量設為感度（ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）。感度的值越小，表示越良好。關於感度，將未滿  $57 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  的情況判定

為「A」(極其良好), 將  $57 \text{ mJ/cm}^2$  以上且  $60 \text{ mJ/cm}^2$  以下的情況判定為「B」(良好), 將超過  $60 \text{ mJ/cm}^2$  的情況判定為「C」(不良)。

**【0252】 [CDU 性能]**

使用所述掃描式電子顯微鏡自上部觀察 25 nm 接觸孔圖案, 於任意的共計 800 個點進行測長。求出尺寸的偏差 ( $3\sigma$ ), 並將其設為 CDU 性能 (nm)。CDU 的值越小, 表示長週期下的孔徑的偏差越小而良好。關於 CDU 性能, 將未滿 3.6 nm 的情況判定為「A」(極其良好), 將 3.6 nm 以上且未滿 3.8 nm 的情況判定為「B」(良好), 將 3.8 nm 以上的情況判定為「C」(不良)。

**【0253】 [顯影缺陷數]**

以最佳曝光量對抗蝕劑膜進行曝光、顯影而形成 25 nm 接觸孔圖案。使用缺陷檢查裝置(科磊(KLA-Tencor)公司的「KLA2810」)來測定晶圓上的缺陷數。然後, 將所述測定的缺陷中直徑  $0.5 \mu\text{m}$  以下的缺陷判斷為源自抗蝕劑膜。關於顯影缺陷數, 將該判斷為源自抗蝕劑膜的缺陷的數量未滿 30 個的情況判定為「A」(極其良好), 將 30 個以上且 50 個以下的情況判定為「B」(良好), 將超過 50 個的情況判定為「C」(不良)。

**【0254】 [表 3]**

	感放射線性組成物	感度	CDU	顯影缺陷
實施例 1	R-1	A	A	A
實施例 2	R-2	A	A	B
實施例 3	R-3	A	A	A
實施例 4	R-4	A	B	B
實施例 5	R-5	A	B	B
實施例 6	R-6	A	A	B
實施例 7	R-7	A	A	A
實施例 8	R-8	A	A	A
實施例 9	R-9	B	A	A
實施例 10	R-10	B	A	A
實施例 11	R-11	B	A	A
實施例 12	R-12	B	A	A
實施例 13	R-13	B	A	A
實施例 14	R-14	B	A	A
實施例 15	R-15	A	A	A
實施例 16	R-16	A	A	A
實施例 17	R-17	A	A	A
實施例 18	R-18	A	A	A
實施例 19	R-19	A	A	A
實施例 20	R-20	A	A	A
實施例 21	R-21	A	A	A
實施例 22	R-22	A	A	A
實施例 23	R-23	A	A	A
實施例 24	R-24	A	A	A
實施例 25	R-25	A	A	A
實施例 26	R-26	A	A	A
實施例 27	R-27	B	A	A
實施例 28	R-28	A	A	A
實施例 29	R-29	A	A	A
實施例 30	R-30	A	A	A
實施例 31	R-31	A	A	A
實施例 32	R-32	A	A	A
實施例 33	R-33	B	A	A
實施例 34	R-34	A	A	A
實施例 35	R-35	A	A	A
實施例 36	R-36	B	B	A
實施例 37	R-37	B	B	A
實施例 38	R-38	B	B	A
實施例 39	R-39	B	B	B
實施例 40	R-40	B	B	B
實施例 41	R-41	B	B	B
實施例 42	R-42	B	B	A
實施例 43	R-43	B	B	B
實施例 44	R-44	A	A	A
實施例 45	R-45	A	A	A
實施例 46	R-46	A	A	A
比較例 1	CR-1	C	C	B
比較例 2	CR-2	B	B	C
比較例 3	CR-3	C	C	B

【0255】 根據表 3 的結果而明確，於實施例的感放射線性組成物中，相對於比較例，感度、CDU 性能及顯影缺陷抑制性良好。

[產業上之可利用性]

【0256】 根據本發明的感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法，可較先前改良感度、CDU 性能及顯影缺陷數。因此，該些可較佳地用於半導體設備、液晶設備等各種電子設備的微影步驟中的微細抗蝕劑圖案形成。

【符號說明】

【0257】

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性組成物，含有：

聚合物，包含下述式（1）所表示的結構單元（I）；

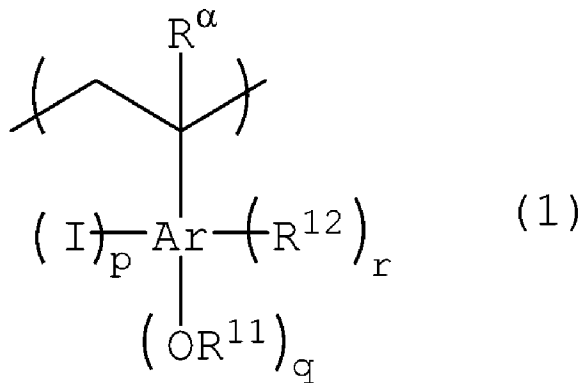
高氟含量聚合物，氟原子的質量含有率較所述聚合物大；

一種或兩種以上的鎊鹽，包含有機酸根陰離子與鎊陽離子；

以及

溶劑，

所述鎊鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子包含碘取代芳香環結構；



式（1）中，

$\text{R}^\alpha$  為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

$\text{Ar}$  為環員數 5~20 的  $(p+q+r+1)$  價芳香環；

$\text{R}^{11}$  為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基；於  $\text{R}^{11}$  存在多個的情況下，多個  $\text{R}^{11}$  相互相同或不同；

$\text{R}^{12}$  為氰基、硝基、烷基、氟化烷基或醯基；於  $\text{R}^{12}$  存在多個

的情況下，多個  $R^{12}$  相互相同或不同；

p 及 q 分別獨立地為 1~6 的整數；r 為 0~3 的整數。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述芳香環為苯環。

【請求項3】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述式 (1) 中，p 及 q 分別獨立地為 1~3 的整數，r 為 0 或 1，滿足  $2 \leq p+q+r \leq 5$ 。

【請求項4】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述結構單元 (I) 於所述聚合物的所有結構單元中所佔的含有比例為 1 莫耳%以上且 30 莫耳%以下。

【請求項5】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述聚合物更包含具有酸解離性基的結構單元。

【請求項6】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述鎊鹽為選自由感放射線性酸產生劑及酸擴散控制劑所組成的群組中的至少一種，

所述感放射線性酸產生劑包含所述有機酸根陰離子與所述鎊陽離子，

所述酸擴散控制劑包含所述有機酸根陰離子與所述鎊陽離子，藉由放射線的照射而產生具有較自所述感放射線性酸產生劑產生的酸高的 pKa 的酸。

【請求項7】 如請求項 6 所述的感放射線性組成物，其中，選自由所述感放射線性酸產生劑及所述酸擴散控制劑所組成的群組中

的至少一種中的所述鎬陽離子包含具有氟原子的芳香環結構或碘取代芳香環結構。

【請求項8】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述鎬陽離子為銻陽離子或銨陽離子。

【請求項9】 如請求項 1 至 8 中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述高氟含量聚合物具有藉由鹼的作用而對於鹼性水溶液的溶解性發生變化的結構。

【請求項10】 一種圖案形成方法，包括：

將如請求項 1 至 8 中任一項所述的感放射線性組成物直接或間接地塗佈於基板上而形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

利用顯影液對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【請求項11】 如請求項 10 所述的圖案形成方法，其中，藉由極紫外線或電子束來進行所述曝光。