I851841

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I851841 B**

(45)公告日： 中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：109136803 (22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 10 月 23 日

(51)Int. Cl.： ***G03F7/004 (2006.01)*** ***H01L21/027 (2006.01)***

(30)優先權：2019/10/28 日本 2019-195559

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

(72)發明人：錦織克聡 NISHIKORI, KATSUAKI (JP) ；桐山和也 KIRIYAMA, KAZUYA (JP) ；
谷口拓弘 TANIGUCHI, TAKUHIRO (JP) ；丸山研 MARUYAMA, KEN (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

TW 201708280A TW 201905007A

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 82 頁

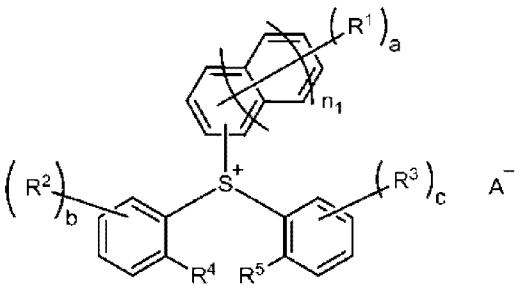
(54)名稱

感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法

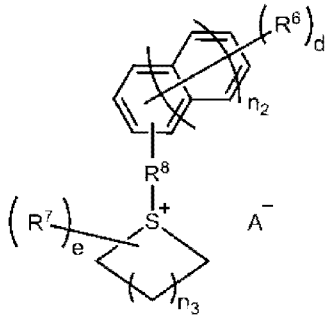
(57)摘要

本發明提供一種可形成對曝光光的感度良好、LWR 性能及解析性優異的抗蝕劑圖案的感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法。一種感放射線性樹脂組成物，含有：具有包含酚性羥基的第一結構單元的聚合物；下述式（1-1）或式（1-2）所表示的化合物；以及下述式（2）所表示的化合物。

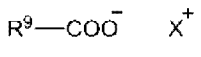
特徵化學式：



（1-1）



（1-2）



（2）

專利案號：109136803

公告本

I851841

【發明摘要】

【中文發明名稱】感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法

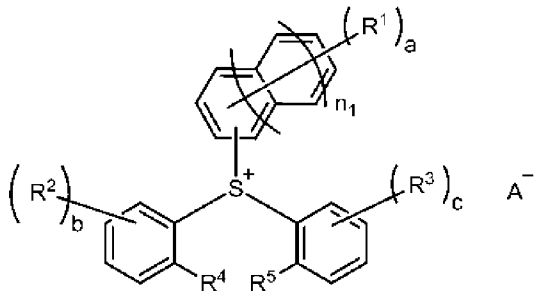
【中文】

本發明提供一種可形成對曝光光的感度良好、LWR 性能及解析性優異的抗蝕劑圖案的感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法。一種感放射線性樹脂組成物，含有：具有包含酚性羥基的第一結構單元的聚合物；下述式（1-1）或式（1-2）所表示的化合物；以及下述式（2）所表示的化合物。

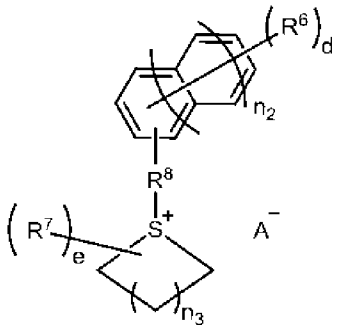
【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無。

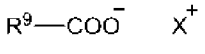
【特徵化學式】



(1-1)



(1-2)



(2)

【發明說明書】

【中文發明名稱】感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】 利用微影進行的微細加工中所使用的感放射線性樹脂組成物是藉由 ArF 準分子雷射光（波長 193 nm）、KrF 準分子雷射光（波長 248 nm）等遠紫外線、極紫外線（Extreme Ultraviolet，EUV）（波長 13.5 nm）等電磁波、電子束等帶電粒子束等放射線的照射而於曝光部產生酸，藉由以該酸為觸媒的化學反應而使曝光部與非曝光部於顯影液中的溶解速度產生差異，從而於基板上形成抗蝕劑圖案。

【0003】 對於感放射線性組成物，除了要求對極紫外線、電子束等曝光光的感度良好以外，要求表示線寬的均勻性的線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能及解析性優異。

【0004】 針對該些要求，對感放射線性樹脂組成物中所使用的聚合物、酸產生劑及其他成分的種類、分子結構等進行研究，進而對其組合亦進行詳細研究（參照日本專利特開 2010-134279 號公報、日本專利特開 2014-224984 號公報以及日本專利特開 2016-047815 號公報）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2010-134279 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2014-224984 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2016-047815 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

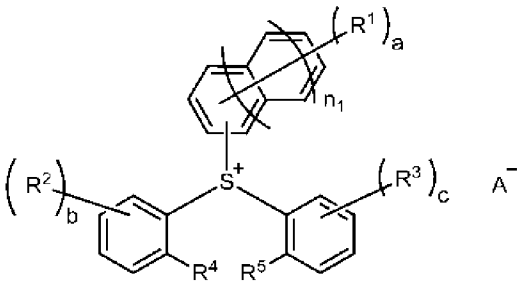
目前抗蝕劑圖案的微細化已發展至線寬 40 nm 以下的水準，所述性能的要求水準進一步提高，所述先前的感放射線性樹脂組成物無法滿足所述要求。

【0007】 本發明是基於所述情況而完成，其目的在於提供一種可形成對曝光光的感度良好、LWR 性能及解析性優異的抗蝕劑圖案的感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法。

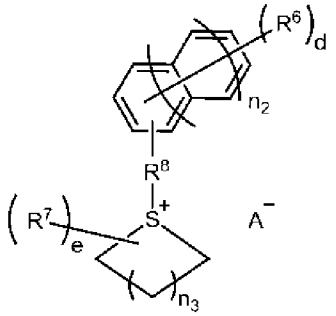
[解決課題之手段]

【0008】 為了解決所述課題而完成的發明是一種感放射線性樹脂組成物，含有：具有包含酚性羥基的第一結構單元的聚合物（以下，亦稱為「[A]聚合物」）；下述式（1-1）或式（1-2）所表示的化合物（以下為「[B]酸產生劑」）；以及下述式（2）所表示的化合物（以下，亦稱為「[C]酸擴散控制劑」）。

[化 1]



(1-1)



(1-2)

（式（1-1）及式（1-2）中，A^-為一價磺酸根陰離子。

式（1-1）中，a 為 0～11 的整數。b 為 0～4 的整數。c 為 0～4 的整數。其中，a+b+c 為 1 以上。R^1、R^2 及 R^3 分別獨立地為碳數 1～20 的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子。其中，R^1、R^2 及 R^3 中的至少一個為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基。於 a 為 2 以上的情況下，多個 R^1 彼此相同或不同。於 b 為 2 以上的情況下，多個 R^2 彼此相同或不同。於 c 為 2 以上的情況下，多個 R^3 彼此相同或不同。n_1 為 0 或 1。R^4 及 R^5 分別獨立地為氫原子、氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基，或者表示 R^4 與 R^5 彼此結合而成的單鍵。

式（1-2）中，d 為 1～11 的整數。e 為 0～10 的整數。於 d 為 1 的情況下，R^6 為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基。於 d 為 2 以上的情況下，多個 R^6 彼此相同或不同，為碳數 1～20 的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子。其中，多個 R^6 中的至少一個為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基。R^7 為碳數 1～20 的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子。於 e 為 2 以上的情況下，多個

R^7彼此相同或不同。R^8為單鍵或碳數 1～20 的二價有機基。n_2為 0 或 1。n_3為 0～3 的整數）

[化 2]



（2）

（式（2）中，R^9為碳數 1～30 的一價有機基。X^+為一價感放射線性鎓陽離子）

【0009】 為了解決所述課題而完成的另一發明是一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：於基板直接或間接地塗敷所述該感放射線性樹脂組成物的步驟；對藉由所述塗敷步驟而形成的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

[發明的效果]

【0010】 根據本發明的感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法，可形成對曝光光的感度良好、LWR 性能及解析性優異的抗蝕劑圖案。因此，該些可較佳地用於預想今後進一步進行微細化的半導體元件的加工製程等中。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明的感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案

形成方法進行詳細說明。

【0012】 ＜感放射線性樹脂組成物＞

該感放射線性樹脂組成物含有[A]聚合物、[B]酸產生劑及[C]酸擴散控制劑。該感放射線性樹脂組成物通常含有有機溶媒（以下，亦稱為「[D]有機溶媒」）。該感放射線性樹脂組成物亦可於不損及本發明的效果的範圍內含有其他任意成分。

【0013】 該感放射線性樹脂組成物藉由含有[A]聚合物、[B]酸產生劑及[C]酸擴散控制劑，可形成對曝光光的感度良好、LWR 性能及解析性優異的抗蝕劑圖案。關於該感放射線性樹脂組成物藉由包括所述結構而發揮所述效果的理由，雖未必明確，但例如可如以下般推測。即，認為，藉由該感放射線性樹脂組成物所含的[B]酸產生劑具有特定結構的陽離子，容易吸收曝光光，由曝光所引起的酸的產生效率提高，其結果，該感放射線性樹脂組成物可形成對曝光光的感度良好、LWR 性能及解析性優異的抗蝕劑圖案。

【0014】 以下，對該感放射線性樹脂組成物所含的各成分進行說明。

【0015】 ＜[A]聚合物＞

[A]聚合物具有包含酚性羥基的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I）」或「第一結構單元」）。

【0016】 [A]聚合物較佳為進而具有包含因酸的作用解離而提供羧基的酸解離性基的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（II）」或「第二結構單元」）。[A]聚合物較佳為進而具有包含後述的下述

式（5）所表示的部分結構的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（III）」或「第三結構單元」）。[A]聚合物亦可進而具有結構單元（I）～結構單元（III）以外的其他結構單元（以下，亦簡稱為「其他結構單元」）。該感放射線性樹脂組成物可含有一種或兩種以上的[A]聚合物。

【0017】 以下，對[A]聚合物所具有的各結構單元進行說明。

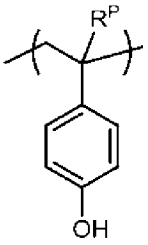
【0018】 [結構單元（I）]

結構單元(I)為包含酚性羥基的結構單元。所謂「酚性羥基」，並不限於直接鍵結於苯環的羥基，是指直接鍵結於芳香環的全部羥基。

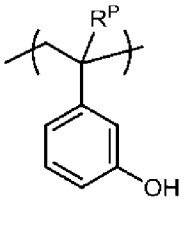
【0019】 於 KrF 曝光、EUV 曝光或電子束曝光的情況下，藉由[A]聚合物具有結構單元（I），可進一步提高該感放射線性樹脂組成物對曝光光的感度。因此，該感放射線性樹脂組成物可較佳地用作 KrF 曝光用、EUV 曝光用或電子束曝光用感放射線性樹脂組成物。

【0020】 作為結構單元(I)，例如可列舉下述式(I-1)～式(I-14)所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I-1）～結構單元（I-14）」）等。

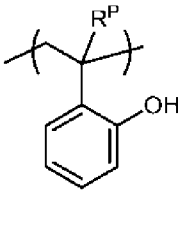
【0021】 [化 3]



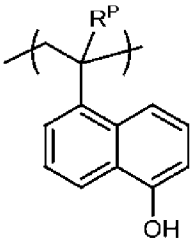
(I-1)



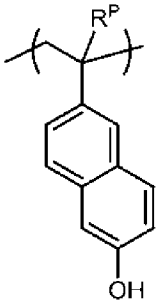
(I-2)



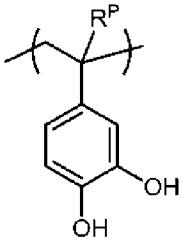
(I-3)



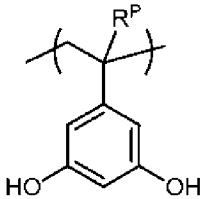
(I-4)



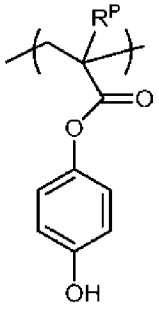
(I-5)



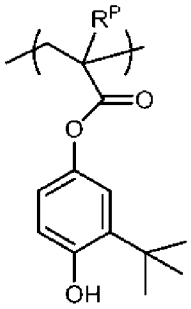
(I-6)



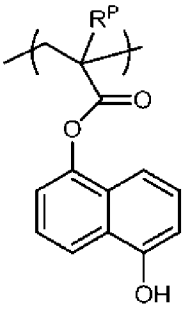
(I-7)



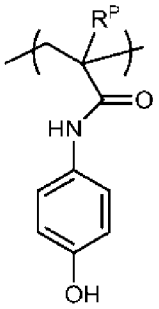
(I-8)



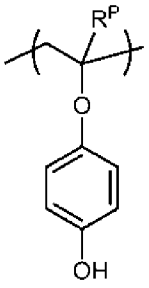
(I-9)



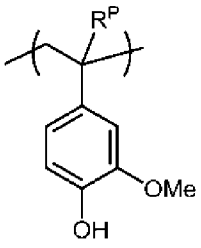
(I-10)



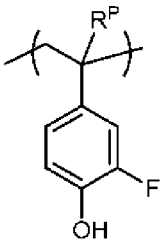
(I-11)



(I-12)



(I-13)



(I-14)

【0022】 所述式（I-1）～式（I-14）中，R^P為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0023】 作為 R^P，就提供結構單元（I）的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子或甲基，更佳為氫原子。

【0024】 作為結構單元（I），較佳為結構單元（I-1）、結構單元（I-2）或該些的組合。

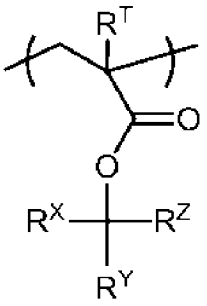
【0025】 作為[A]聚合物中的結構單元（I）的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 10 莫耳%，更佳為 20 莫耳%，進而佳為 25 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 80 莫耳%，更佳為 60 莫耳%，進而佳為 50 莫耳%。藉由將結構單元（I）的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物對曝光光的感度、LWR 性能及解析性。

【0026】 [結構單元（II）]

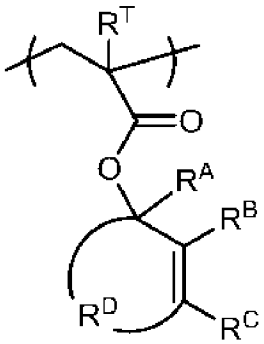
結構單元（II）為包含因酸的作用解離而提供羧基的酸解離性基（以下，亦稱為「酸解離性基（a）」）的結構單元。「酸解離性基（a）」是取代羧基中的氫原子的基，且為因酸的作用解離而提供羧基的基。藉由利用曝光而由[B]酸產生劑產生的酸的作用，酸解離性基（a）解離，曝光部與非曝光部之間的[A]聚合物於顯影液中的溶解性產生差異，藉此可形成抗蝕劑圖案。

【0027】 作為結構單元（II），例如可列舉下述式（4-1）～式（4-3）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（II-1）～結構單元（II-3）」）等。再者，例如下述式（4-1）中，與源自羧基的氧基氧原子鍵結的$-C(R^X)(R^Y)(R^Z)$相當於酸解離性基（a）。

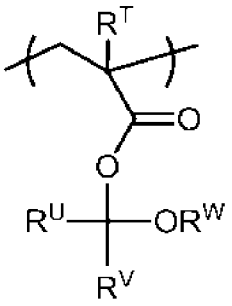
【0028】 [化 4]



(4-1)



(4-2)



(4-3)

【0029】 所述式（4-1）、式（4-2）及式（4-3）中，R^T 分別獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0030】 所述式（4-1）中，R^X 分別獨立地為碳數 1～20 的一價烴基。R^Y 及 R^Z 分別獨立地為碳數 1～20 的一價烴基，或者為該些基彼此結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3～20 的脂環結構的一部分。

【0031】 所述式（4-2）中，R^A 為氫原子。R^B 及 R^C 分別獨立地為氫原子或碳數 1～20 的一價烴基。R^D 為與 R^A、R^B 及 R^C 分別所鍵結的碳原子一起構成環員數 4～20 的不飽和脂環結構的碳數 1～20 的二價烴基。

【0032】 所述式（4-3）中，R^U 及 R^V 分別獨立地為氫原子或碳數 1～20 的一價烴基，R^W 分別獨立地為碳數 1～20 的一價烴基，或者為 R^U 及 R^V 彼此結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3～20 的脂環結構的一部分，或者為 R^U 及 R^W 彼此結合並與 R^U 所鍵結的碳原子及 R^W 所鍵結的氧原子一起構成的環員數 5～20 的

脂肪族雜環結構的一部分。

【0033】 本說明書中，「烴基」中包含鏈狀烴基、脂環式烴基及芳香族烴基。該「烴基」可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基。所謂「鏈狀烴基」，是指不含環狀結構而僅由鏈狀結構構成的烴基，包含直鏈狀烴基及分支狀烴基此兩者。所謂「脂環式烴基」是指僅包含脂環結構作為環結構而不包含芳香環結構的烴基，包含單環的脂環式烴基及多環的脂環式烴基此兩者。其中，無須僅包含脂環結構，亦可於其一部分中包含鏈狀結構。所謂「芳香族烴基」，是指包含芳香環結構作為環結構的烴基。其中，無須僅包含芳香環結構，亦可於其一部分中包含鏈狀結構或脂環結構。

【0034】 作為 R^X、R^Y、R^Z、R^B、R^C、R^U、R^V 或 R^W 所表示的碳數 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 的一價芳香族烴基等。

【0035】 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。

【0036】 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、降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等脂環式飽和烴基；

環戊烯基、環己烯基、降冰片烯基、三環癸烯基、四環十二

烯基等脂環式不飽和烴基等。

【0037】 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；

苄基、苯乙基、萘基甲基、蒽基甲基等芳烷基等。

【0038】 作為 R^Y 及 R^Z 彼此結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3～20 的脂環結構，例如可列舉：

環丙烷結構、環丁烷結構、環戊烷結構、環己烷結構等單環的飽和脂環結構；

降冰片烷結構、金剛烷結構等多環的飽和脂環結構；

環丙烯結構、環丁烯結構、環戊烯結構、環己烯結構等單環的不飽和脂環結構；

降冰片烯結構等多環的不飽和脂環結構等。

【0039】 作為 R^D 所表示的碳數 1～20 的二價烴基，例如可列舉自作為 R^X、R^Y、R^Z、R^B、R^C、R^U、R^V 或 R^W 所表示的碳數 1～20 的一價烴基而例示的基中去除一個氫原子而成的基等。

【0040】 作為 R^D 與 R^A、R^B 及 R^C 分別所鍵結的碳原子一起構成的環員數 4～20 的不飽和脂環結構，例如可列舉：

環丁烯結構、環戊烯結構、環己烯結構等單環的不飽和脂環結構；

降冰片烯結構等多環的不飽和脂環結構等。

【0041】 作為 R^U 及 R^V 彼此結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3～20 的脂環結構，例如可列舉與作為 R^Y 及 R^Z 彼此

結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3～20 的脂環結構而例示的結構相同的結構等。

【0042】 作為 R^U 及 R^W 彼此結合並與 R^U 所鍵結的碳原子及 R^W 所鍵結的氧原子一起構成的環員數 5～20 的脂肪族雜環結構，例如可列舉：

氧雜環丁烷結構、氧雜環戊烷結構、氧雜環己烷結構等含有飽和氧的雜環結構；

氧雜環丁烯結構、氧雜環戊烯結構、氧雜環己烯結構等含有不飽和氧的雜環結構等。

【0043】 作為 R^T，就提供結構單元（I）的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子或甲基。

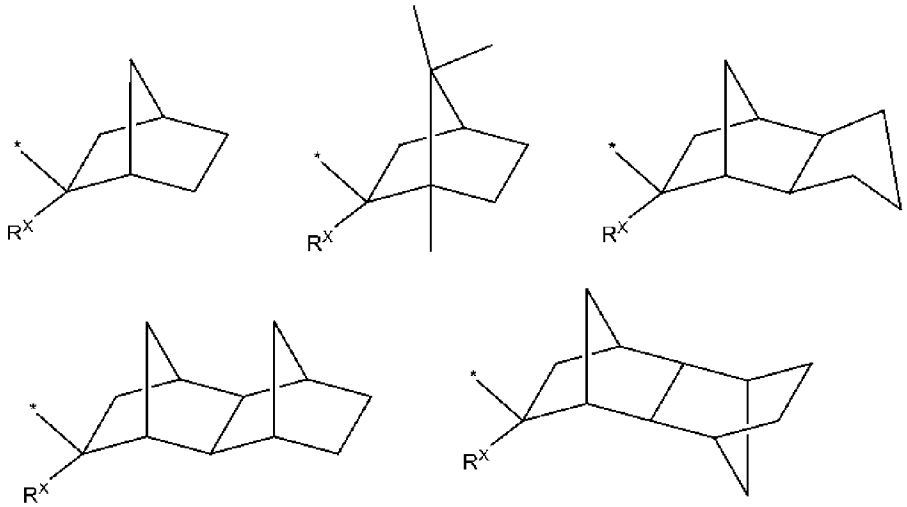
【0044】 作為 R^X，較佳為鏈狀烴基或芳香族烴基，更佳為烷基或芳基，進而佳為甲基、乙基、異丙基、第三丁基或苯基。

【0045】 作為 R^Y 及 R^Z，較佳為該些彼此結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3～20 的脂環結構的一部分。作為所述脂環結構，較佳為飽和脂環結構，更佳為單環的飽和脂環結構，進而佳為環戊烷結構或環己烷結構。於為 R^Y 及 R^Z 彼此結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3～20 的脂環結構的一部分的情況下，作為 R^X，較佳為烷基、乙烯基或苯基。尤其是，於所述脂環結構包含降冰片烷骨架的情況下，作為 R^X，較佳為烷基，更佳為乙基。

【0046】 所述式（4-1）中，作為 R^Y 及 R^Z 彼此結合並與該些所

鍵結的碳原子一起構成的包含降冰片烷骨架的環員數 3～20 的脂環結構，可列舉下述式所表示的結構。下述式中，R^X 與所述為相同含義，*為鍵結鍵。

【0047】 [化 5]



【0048】 作為 R^B，較佳為氫原子。

【0049】 作為 R^C，較佳為氫原子或鏈狀烴基，更佳為氫原子或烷基，進而佳為氫原子或甲基。

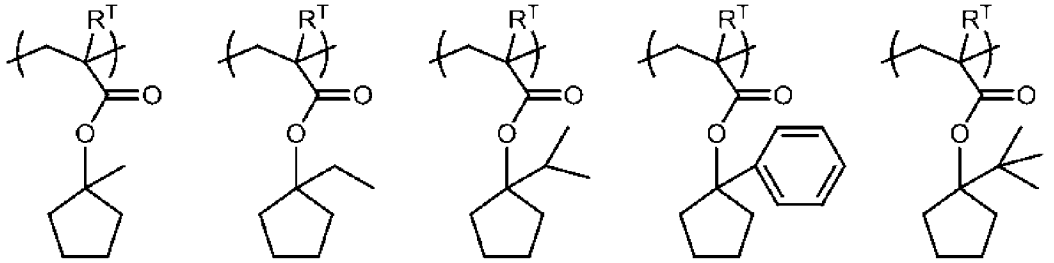
【0050】 作為 R^D 與 R^A、R^B 及 R^C 分別所鍵結的碳原子一起構成的環員數 4～20 的不飽和脂環結構，較佳為單環的不飽和脂環結構，更佳為環庚烷結構或環己烯結構。

【0051】 作為結構單元（II），較佳為結構單元（II-1）或結構單元（II-2）。

【0052】 作為結構單元（II-1），較佳為下述式（II-1-1）～式

（II-1-5）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（II-1-1）～結構單元（II-1-5）」）。

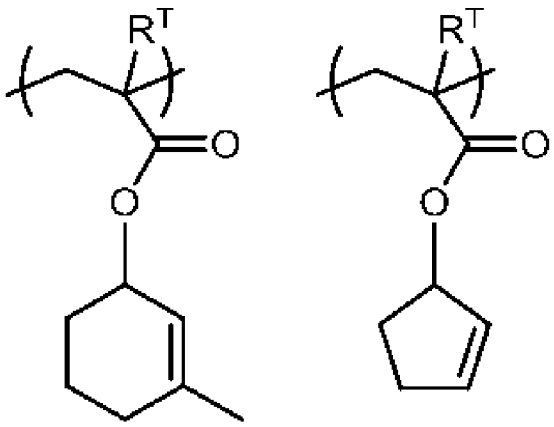
【0053】 [化 6]



【0054】 於所述式（II-1-1）～式（II-1-5）中，R^T 與所述式（4-1）為相同含義。

【0055】 作為結構單元（II-2），較佳為下述式（II-2-1）～式（II-2-2）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（II-2-1）～結構單元（II-2-2）」）。

【0056】 [化 7]



（II-2-1）　　（II-2-2）

【0057】 於所述式（II-2-1）及式（II-2-2）中，R^T與所述式（4-2）為相同含義。

【0058】 於結構單元（II）中，亦較佳為酸解離性基（a）自聚合物主鏈以原子數計至少隔開 5 原子以上。所謂「聚合物主鏈」，是指構成聚合物的原子鏈中的最長的原子鏈。關於酸解離性基（a）自聚合物主鏈以原子數計至少隔開 5 原子以上的情況，較佳為於聚合物主鏈與酸解離性基（a）之間具有-CO-O-J-CO-O-所表示的部分結構的結構單元。此處，J 為碳數 1～20 的二價有機基，羰基的碳原子與聚合物主鏈鍵結，醚性氧原子與酸解離性基鍵結。作為所述碳數 1～20 的二價有機基，可列舉與作為所述 R^8 中的碳數 1～20 的二價有機基而例示的基相同的基。於例如所述部分結構中的 J 為亞甲基的情況下，酸解離性基（a）自聚合物主鏈以原子數計隔開 5 原子。作為 J，較佳為碳數 1～10 的烷二基，更佳為碳數 1～6 的烷二基，進而佳為碳數 1～3 的烷二基，尤佳為亞甲基或

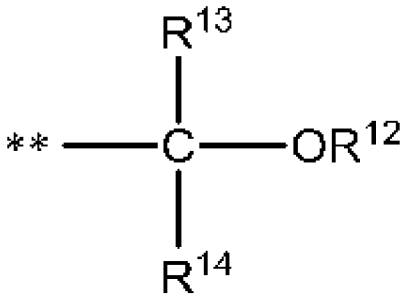
1,2-乙烷二基。

【0059】 於[A]聚合物具有結構單元（II）的情況下，作為[A]聚合物中的結構單元（II）的含有比例的下限，相對於構成[A]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（II）的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物對曝光光的感度、LWR 性能及解析性。

【0060】 [結構單元（III）]

結構單元（III）為包含下述式（5）所表示的基的結構單元。藉由[A]聚合物進而具有結構單元（III），可進一步提高該感放射線性樹脂組成物對曝光光的感度、LWR 性能及解析性。

【0061】 [化 8]



（5）

【0062】 所述式（5）中，R^{12} 為氫原子或碳數 1～20 的一價有機基。R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基。**表示與所述第三結構單元中的所述式（5）所表示的基以外的部

分的鍵結部位。

【0063】 本說明書中，所謂「有機基」，是指包含至少一個碳原子的基。

【0064】 作為 R^{12} 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、所述烴基的碳-碳間包含二價含雜原子的基的基（以下，亦稱為「基（α）」）、所述烴基所具有的氫原子的一部分或全部經一價含雜原子的基取代而成的基（以下，亦稱為「基（β）」）、所述基（α）所具有的氫原子的一部分或全部經一價含雜原子的基取代而成的基（以下，亦稱為「基（γ）」）等。

【0065】 作為 R^{13} 及 R^{14} 所表示的碳數 1～10 的一價氟化烴基，例如可列舉碳數 1～10 的一價烴基所具有的至少一個氫原子經氟原子取代而成的基等。具體而言，可列舉：氟甲基、二氟甲基、二氟乙基、三氟乙基、三氟丙基等部分氟化烷基；三氟甲基、五氟乙基、六氟丙基等全氟烷基等。

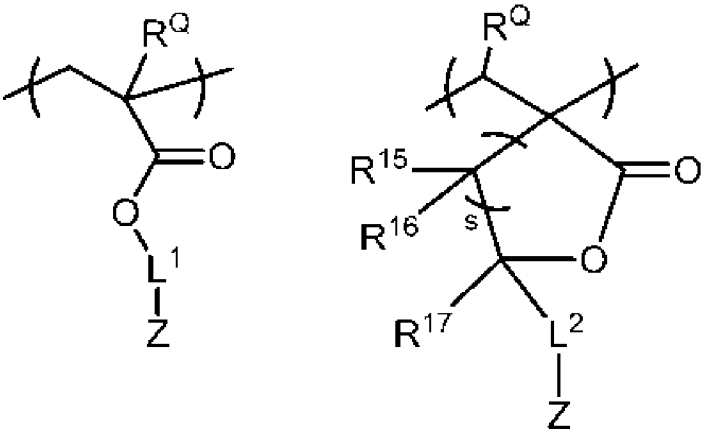
【0066】 作為 R^{12}，較佳為氫原子。

【0067】 作為 R^{13} 及 R^{14}，較佳為碳數 1～10 的一價氟化烴基，更佳為碳數 1～10 的一價全氟烷基，進而佳為三氟甲基。

【0068】 作為所述式（5）所表示的基，較佳為羥基雙(全氟烷基)甲基，更佳為羥基雙(三氟甲基)甲基。

【0069】 作為結構單元（III），例如可列舉下述式（III-1）～式（III-2）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（III-1）～結構單元（III-2）」）。

【0070】 [化 9]



(III-1)　　(III-2)

【0071】 所述式(III-1)及式(III-2)中，R^Q 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。Z 為所述式(5)所表示的基。

【0072】 所述式(III-1)中，L^1 為單鍵或碳數 1～20 的二價有機基。

【0073】 所述式(III-2)中，L^2 為單鍵或碳數 1～20 的二價有機基。R^{15}、R^{16} 及 R^{17} 分別獨立地為氫原子或碳數 1～20 的一價有機基。s 為 1～4 的整數。於 s 為 2 以上的情況下，多個 R^{15} 相同或不同，多個 R^{16} 相同或不同，多個 R^{17} 相同或不同。

【0074】 作為 L^1 及 L^2 所表示的碳數 1～20 的二價有機基，例如可列舉自作為所述式(5)的 R^{12} 所表示的碳數 1～20 的一價有機基而例示的基中去除一個氫原子而成的基等。

【0075】 作為 R^{15}、R^{16} 及 R^{17} 所表示的碳數 1～20 的一價有機基，

例如可列舉與作為所述式（5）的 R^{12} 所表示的碳數 1～20 的一價有機基而例示的基相同的基等。

【0076】 作為所述式（III-1）中的 R^Q，較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。

【0077】 作為所述式（III-2）中的 R^Q，較佳為氫原子。

【0078】 作為 L^1，較佳為碳數 1～20 的二價烴基，更佳為碳數 3～20 的二價脂環式烴基。

【0079】 作為 L^2，較佳為碳數 1～20 的二價烴基，更佳為碳數 1～20 的二價鏈狀烴基。

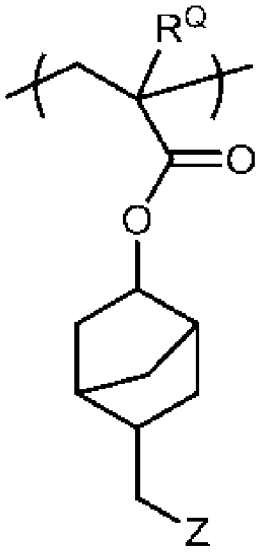
【0080】 作為 R^{15} 及 R^{16}，較佳為氫原子。

【0081】 作為 R^{17}，較佳為碳數 1～20 的一價烴基，更佳為碳數 6～20 的一價芳香族烴基。

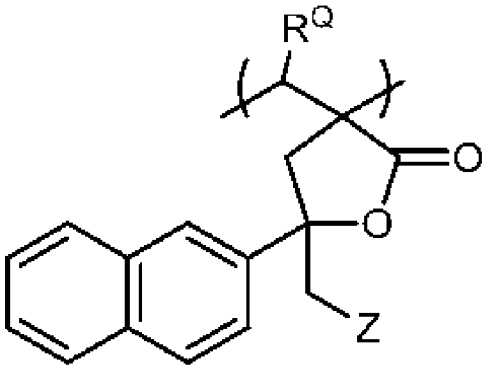
【0082】 作為 s，較佳為 1。

【0083】 作為結構單元（III-1），較佳為下述式（III-1-1）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（III-1-1）」），作為結構單元（III-2），較佳為下述式（III-2-1）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（III-2-1）」）。

【0084】 [化 10]



（III-1-1）



（III-2-1）

【0085】 所述式（III-1-1）及式（III-2-1）中，R^Q及Z分別與所述式（III-1）及式（III-2）為相同含義。

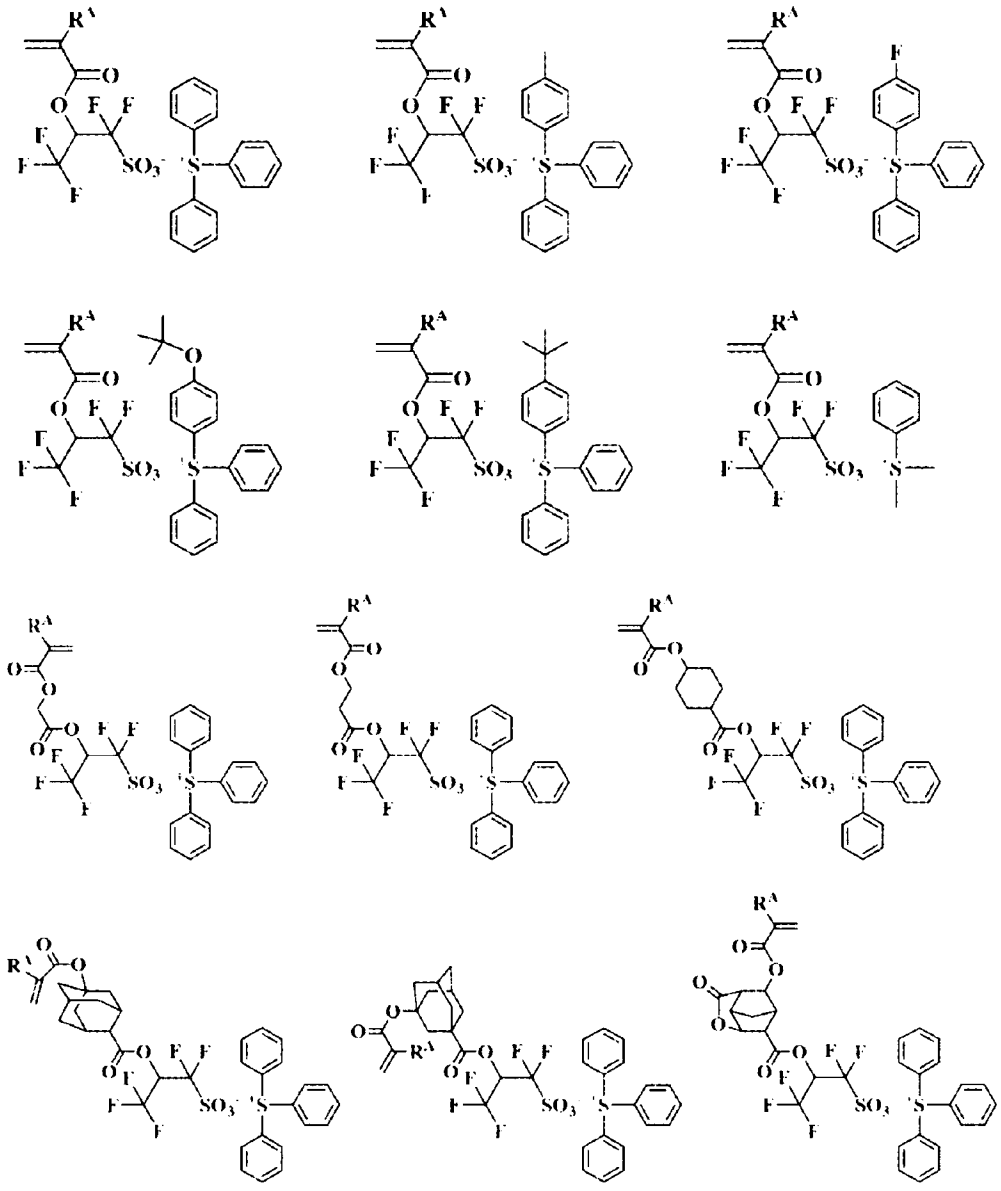
【0086】 於[A]聚合物具有結構單元（III）的情況下，作為[A]聚合物中的結構單元（III）的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為1莫耳%，更佳為5莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為30莫耳%，更佳為20莫耳%。藉由將結構單元（III）的含有比例設為所述範圍，可更進一步提高該感放射線性樹脂組成物對曝光光的感度、LWR性能及解析性。

【0087】 [結構單元（IV）]

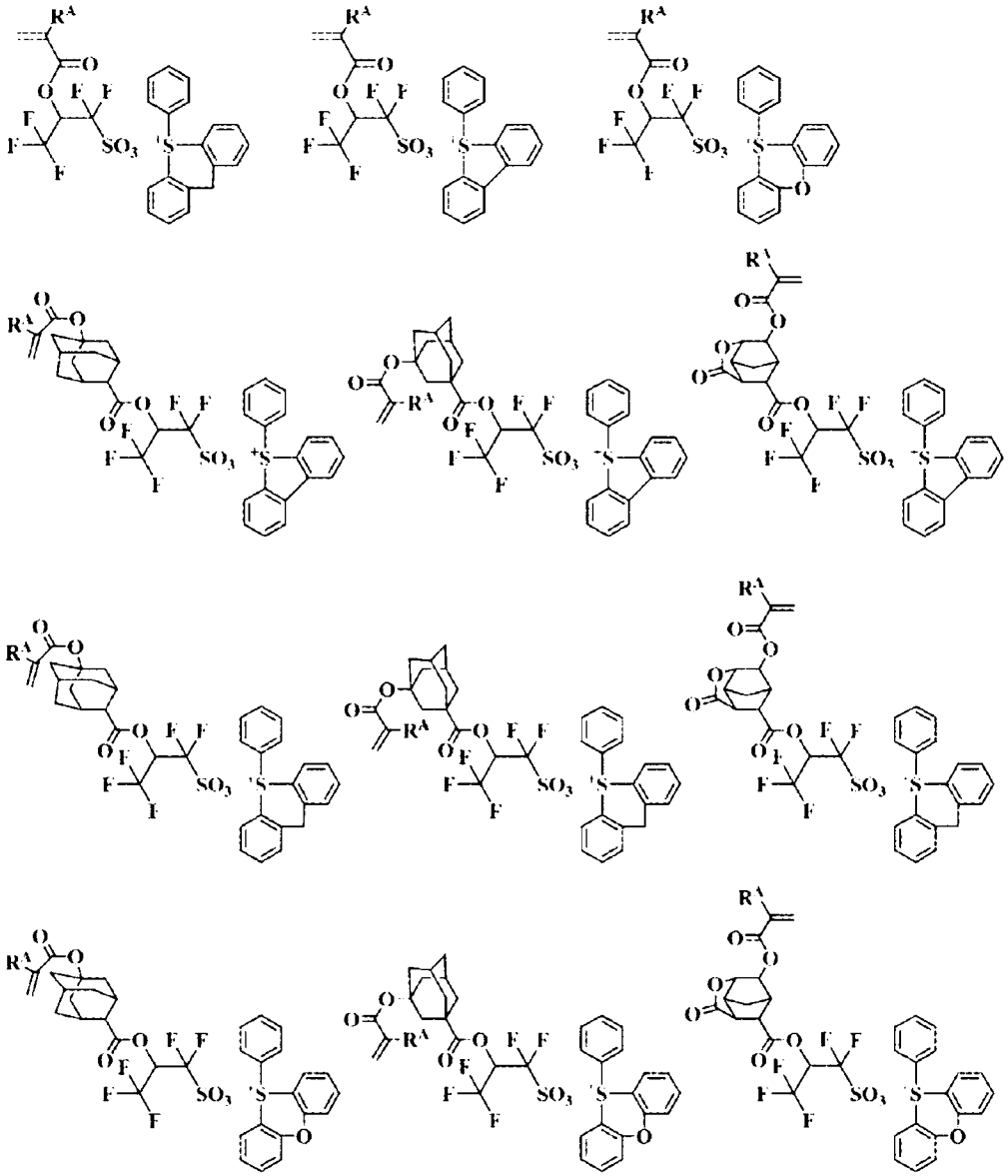
結構單元（IV）為包含藉由曝光而產生磺酸的部分結構的結構單元。[A]聚合物藉由進而具有結構單元（IV），可進一步提高該感放射線性樹脂組成物對曝光光的感度、LWR性能及解析性。作為提供此種結構單元的單量體，例如可列舉下述式所表示的單

量體。再者，下述式中的 R^A 為氫原子或甲基。

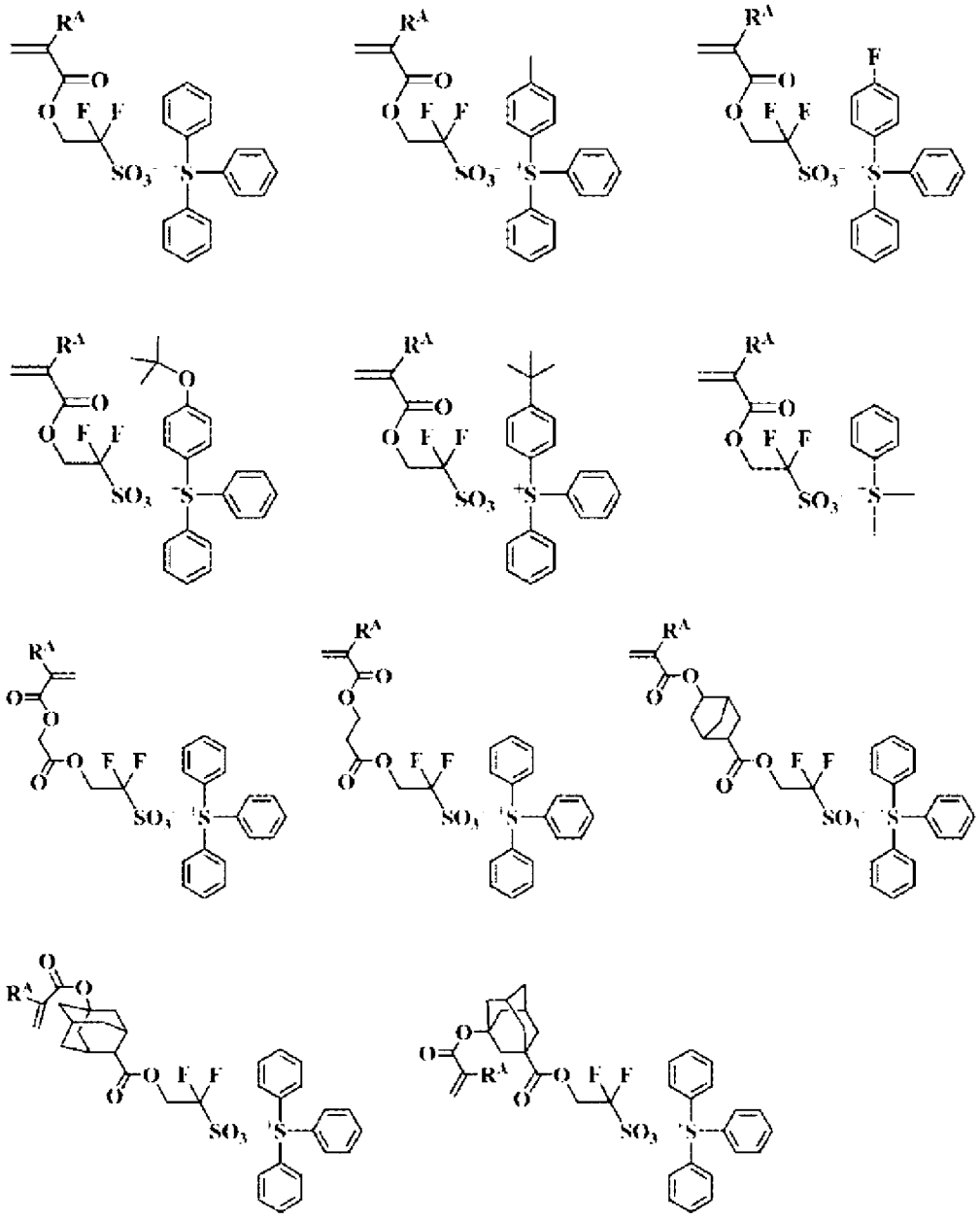
【0088】 [化 11]



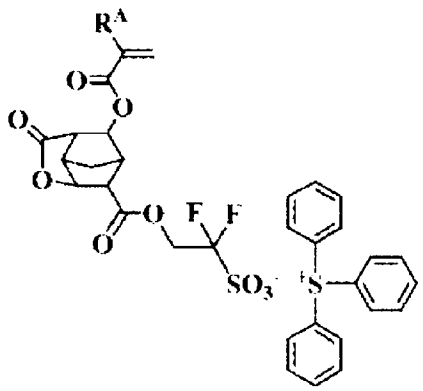
【0089】 [化 12]

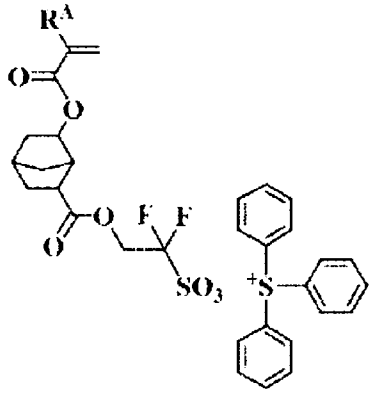


【0090】 [化 13]



【0091】 [化 14]





【0092】 [其他結構單元]

作為其他結構單元，例如可列舉所述結構單元（III）以外的包含醇性羥基的結構單元、包含內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構或該些結構的組合的結構單元等。

【0093】 於[A]聚合物具有其他結構單元的情況下，作為其他結構單元的含有比例的上限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 20 莫耳%，更佳為 10 莫耳%。

【0094】 作為該感放射線性樹脂組成物中的[A]聚合物的含有比例的下限，相對於該感放射線性樹脂組成物的[D]有機溶媒以外的所有成分，較佳為 50 質量%，更佳為 70 質量%，進而佳為 80 質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為 99 質量%，更佳為 95 質量%。

【0095】 作為[A]聚合物的利用凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）而得的聚苯乙烯換算重量平均分子量（Mw）的下限，較佳為 1,000，更佳為 3,000，進而佳為 4,000，尤佳為

5,000。作為所述 Mw 的上限，較佳為 50,000，更佳為 30,000，進而佳為 20,000，尤佳為 10,000。藉由將[A]聚合物的 Mw 設為所述範圍，可提高該感放射線性樹脂組成物的塗敷性，其結果，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物對曝光光的感度、LWR 性能及解析性。

【0096】 作為[A]聚合物的利用 GPC 而得的 Mw 相對於聚苯乙烯換算數量平均分子量（Mn）的比（以下，亦稱為「分散度」或「Mw/Mn」）的上限，較佳為 5，更佳為 3，進而佳為 2，尤佳為 1.8。作為所述比的下限，通常為 1.0，較佳為 1.1。

【0097】 本說明書中的聚合物的 Mw 及 Mn 是使用基於以下條件的凝膠滲透層析法（GPC）測定而得的值。

GPC 管柱：東曹（Tosoh）（股）的「G2000HXL」2 根、「G3000HXL」1 根及「G4000HXL」1 根

管柱溫度：40℃

溶出溶媒：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 μL

檢測器：示差折射計

標準物質：單分散聚苯乙烯

【0098】 ＜[B]酸產生劑＞

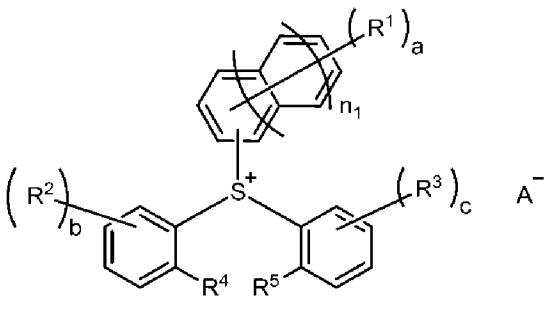
[B]酸產生劑為後述的下述式（1-1）或式（1-2）所表示的化

合物（以下，亦稱為「化合物（B1）」或「化合物（B2）」，將該些總稱而亦稱為「化合物（B）」）。化合物（B）為藉由放射線的照射而產生酸的化合物。作為放射線，例如可列舉與作為後述的該抗蝕劑圖案形成方法的曝光步驟中的曝光光而例示者相同的放射線等。藉由利用放射線的照射而由化合物（B）產生的酸，[A]聚合物有時所具有的結構單元（II）中所含的酸解離性基（a）等解離而產生羧基，於曝光部與非曝光部之間抗蝕劑膜於顯影液中的溶解性產生差異，藉此可形成抗蝕劑圖案。

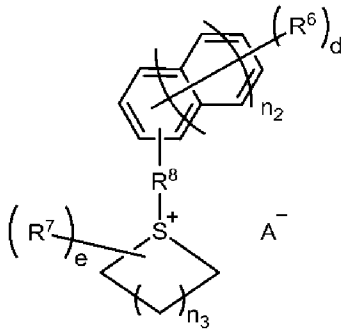
【0099】 作為由化合物（B）產生的酸使[A]聚合物有時所具有的結構單元（II）中所含的酸解離性基（a）解離的溫度的下限，較佳為 80℃，更佳為 90℃，進而佳為 100℃。作為所述溫度的上限，較佳為 130℃，更佳為 120℃，進而佳為 110℃。作為酸使酸解離性基（a）解離的時間的下限，較佳為 10 秒，更佳為 1 分鐘。作為所述時間的上限，較佳為 10 分鐘，更佳為 2 分鐘。

【0100】 本說明書中，有時將下述式（1-1）或式（1-2）所表示的化合物（B）中的 A^-所表示的部分稱為「磺酸根陰離子」，將 A^-所表示的部分以外的部分稱為「感放射線性鎓陽離子」，將感放射線性鎓陽離子中下述式（1-1）中的感放射線性鎓陽離子稱為「感放射線性鎓陽離子（1-1）」，下述式（1-2）中的感放射線性鎓陽離子稱為「感放射線性鎓陽離子（1-2）」。

【0101】 [化 15]



(1-1)



(1-2)

【0102】 所述式(1-1)及式(1-2)中，A^-為一價磺酸根陰離子。

【0103】 所述式(1-1)中，a為0～11的整數。b為0～4的整數。c為0～4的整數。其中，a+b+c為1以上。R^1、R^2及R^3分別獨立地為碳數1～20的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子。其中，R^1、R^2及R^3中的至少一個為氟原子或碳數1～10的一價氟化烴基。於a為2以上的情況下，多個R^1彼此相同或不同。於b為2以上的情況下，多個R^2彼此相同或不同。於c為2以上的情況下，多個R^3彼此相同或不同。n_1為0或1。R^4及R^5分別獨立地為氫原子、氟原子或碳數1～10的一價氟化烴基，或者表示R^4與R^5彼此結合而成的單鍵。

【0104】 所述式(1-2)中，d為1～11的整數。e為0～10的整數。於d為1的情況下，R^6為氟原子或碳數1～10的一價氟化烴基。於d為2以上的情況下，多個R^6彼此相同或不同，為碳數1～20的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子。其中，多個R^6中的至少一個為氟原子或碳數1～10的一價氟化烴基。R^7為碳數1～20的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子。於e為2以上的情況

下，多個 R^7 彼此相同或不同。R^8 為單鍵或碳數 1～20 的二價有機基。n_2 為 0 或 1。n_3 為 0～3 的整數。

【0105】 作為 R^1、R^2、R^3、R^6 及 R^7 所表示的碳數 1～20 的一價有機基，例如可列舉與作為所述式（5）的 R^{12} 所表示的碳數 1～20 的一價有機基而例示的基相同的基等。

【0106】 作為 R^1、R^2、R^3、R^6 及 R^7 所表示的鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

【0107】 作為 R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6 及 R^7 所表示的碳數 1～10 的一價氟化烴基，例如可列舉與作為所述式（5）的 R^{13} 及 R^{14} 所表示的碳數 1～10 的一價氟化烴基而例示的基相同的基等。

【0108】 作為 R^8 所表示的碳數 1～20 的二價有機基，例如可列舉自作為所述式（5）的 R^{12} 所表示的碳數 1～20 的一價有機基而例示的基中去除一個氫原子而成的基等。

【0109】 作為 n_1 及 n_2，就可進一步提高對曝光光的感度的觀點而言，較佳為 0。

【0110】 作為 R^1、R^2、R^3、R^6 及 R^7，較佳為氟原子或碳數 1～10 的一價全氟烷基，進而佳為氟原子或三氟甲基。另外，就可進一步提高對曝光光的感度及 LWR 性能的觀點而言，有時相較於氟原子而言較佳為三氟甲基。

【0111】 作為 a，較佳為 0～4，更佳為 0～3，進而佳為 0～2。作為 b，較佳為 0～4，更佳為 0～3，進而佳為 0～2。作為 c，較佳為 0～4，更佳為 0～3，進而佳為 0～2。作為 a+b+c，較佳為 1

～6，更佳為 1～3。另外，作為 a+b+c，有時按照 1、2 及 3 的順序對曝光光的感度提高。於 a+b+c 為 2 的情況下，較佳為 a=0 且 b=c=1。於 a+b+c 為 3 的情況下，較佳為 a=b=c=1、或者 a=3 且 b=c=0。於 a+b+c 為 4 的情況下，較佳為 a=0 且 b=c=2。於 a+b+c 為 5 的情況下，較佳為 a=1 且 b=c=2、或者 a=5 且 b=c=0。於 a+b+c 為 6 的情況下，較佳為 a=b=c=2、或者 a=0 且 b=c=3。於 a+b+c 為 7 以上的情況下，較佳為 a、b 及 c 均為 1 以上。

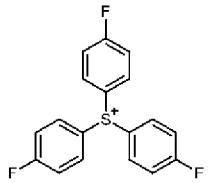
【0112】 R^1、R^2 及 R^3 中的至少一個較佳為相對於銃陽離子（S^+）處於對位。

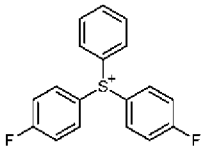
【0113】 作為 R^4 及 R^5，較佳為表示氫原子或該些彼此結合而成的單鍵。

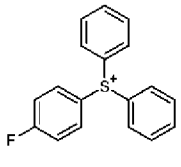
【0114】 作為感放射線性鎓陽離子，較佳為感放射線性鎓陽離子（1-1）。

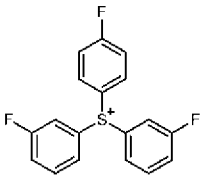
【0115】 作為感放射線性鎓陽離子（1-1），例如可列舉下述式（1-1-1）～式（1-1-14）所表示的感放射線性鎓陽離子（以下，亦稱為「感放射線性鎓陽離子（1-1-1）～感放射線性鎓陽離子（1-1-14）」）。

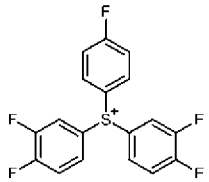
【0116】 [化 16]

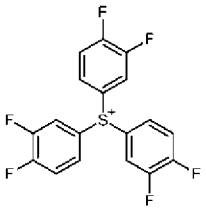

(1-1-1)

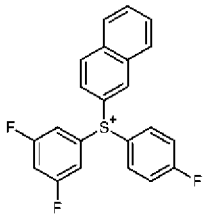

(1-1-2)

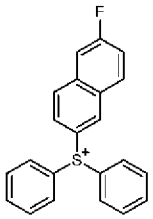

(1-1-3)

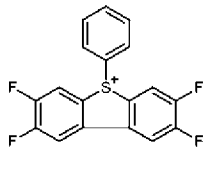

(1-1-4)

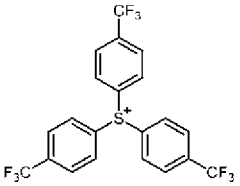

(1-1-5)

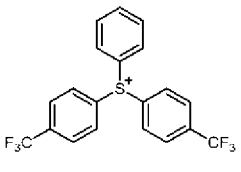

(1-1-6)

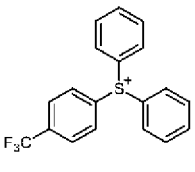

(1-1-7)

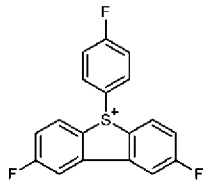

(1-1-8)

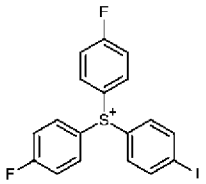

(1-1-9)


(1-1-10)


(1-1-11)


(1-1-12)


(1-1-13)

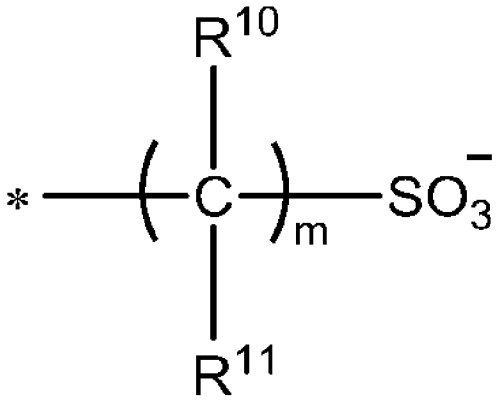

(1-1-14)

【0117】 A^-所表示的一價磺酸根陰離子較佳為具有環結構。藉由磺酸根陰離子具有環結構，可進一步提高 LWR 性能。

【0118】 作為所述環結構，例如可列舉脂環結構、脂肪族雜環結構等。其中，作為所述環結構，較佳為金剛烷環結構、降冰片烷環結構或磺內酯環結構，更佳為降冰片烷環結構。

【0119】 另外，A^-所表示的一價磺酸根陰離子較佳為具有下述式（3）所表示的部分結構。藉由磺酸根陰離子具有下述式（3）所表示的部分結構，可進一步提高對曝光光的感度、LWR 性能及解析性。

【0120】 [化 17]



（3）

【0121】 所述式（3）中，R^{10}及 R^{11}分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～20 的一價烴基或碳數 1～20 的一價氟化烴基。其中，R^{10}及 R^{11}中的至少一者為氟原子或碳數 1～20 的一價氟化烴基。m 為 1～10 的整數。於 m 為 2 以上的情況下，多個 R^{10}彼此相同或不同，多個 R^{11}彼此相同或不同。*表示與所述磺酸根陰離子中的式（3）所表示的結構以外的部分的鍵結部位。

【0122】 作為 R^{10}及 R^{11}所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉與作為所述式（4-1）～式（4-3）的 R^X、R^Y、R^Z、R^B、R^C、R^U、R^V或 R^W所表示的碳數 1～20 的一價烴基而例示的基相同的基等。

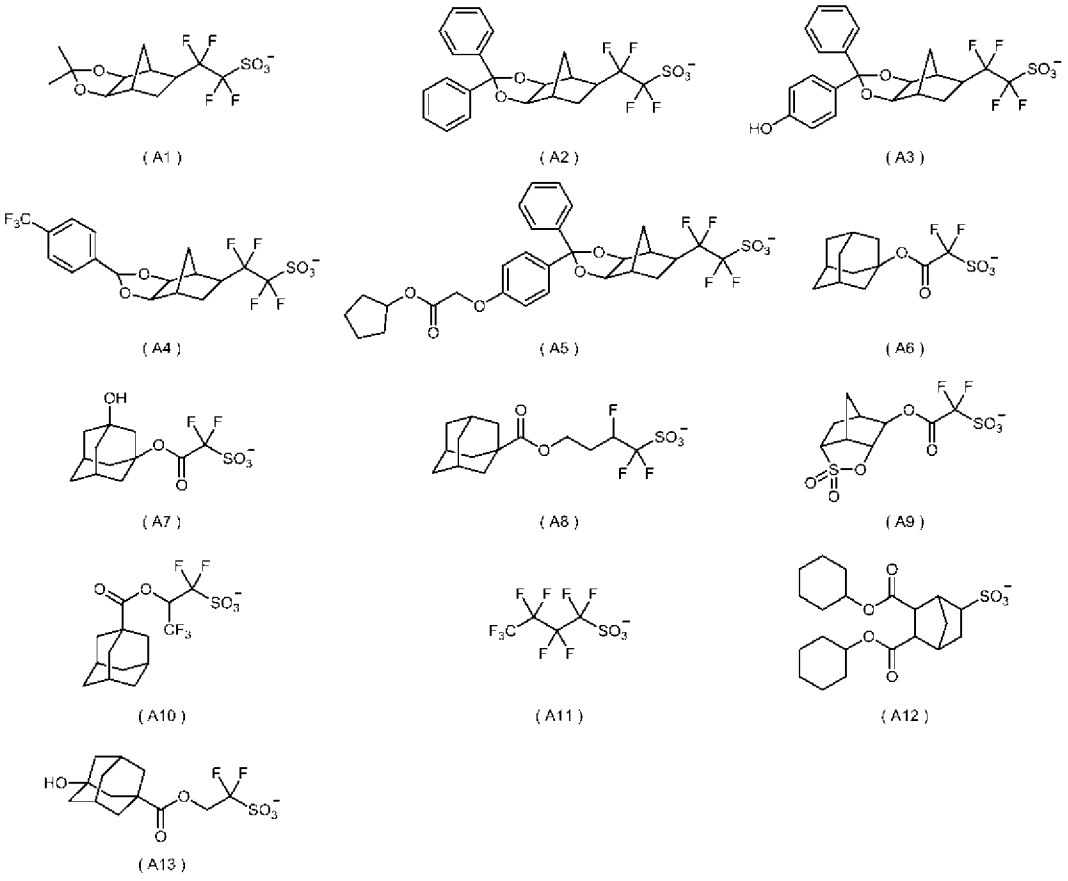
【0123】 作為 R^{10}及 R^{11}所表示的碳數 1～20 的一價氟化烴基，例如可列舉作為所述式（4-1）～式（4-3）的 R^X、R^Y、R^Z、R^B、R^C、R^U、R^V或 R^W所表示的碳數 1～20 的一價烴基而例示的基所具有的至少一個氫原子經氟原子取代而成的基等。

【0124】 進而，磺酸根陰離子較佳為進而具有環狀縮醛結構。藉

由磺酸根陰離子具有環狀縮醛骨架，可進一步提高對曝光光的感度及 LWR 性能。

【0125】 作為磺酸根陰離子，例如可列舉下述式（A1）～式（A13）所表示的磺酸根陰離子（以下，亦稱為「磺酸根陰離子（A1）～磺酸根陰離子（A13）」）等。

【0126】 [化 18]

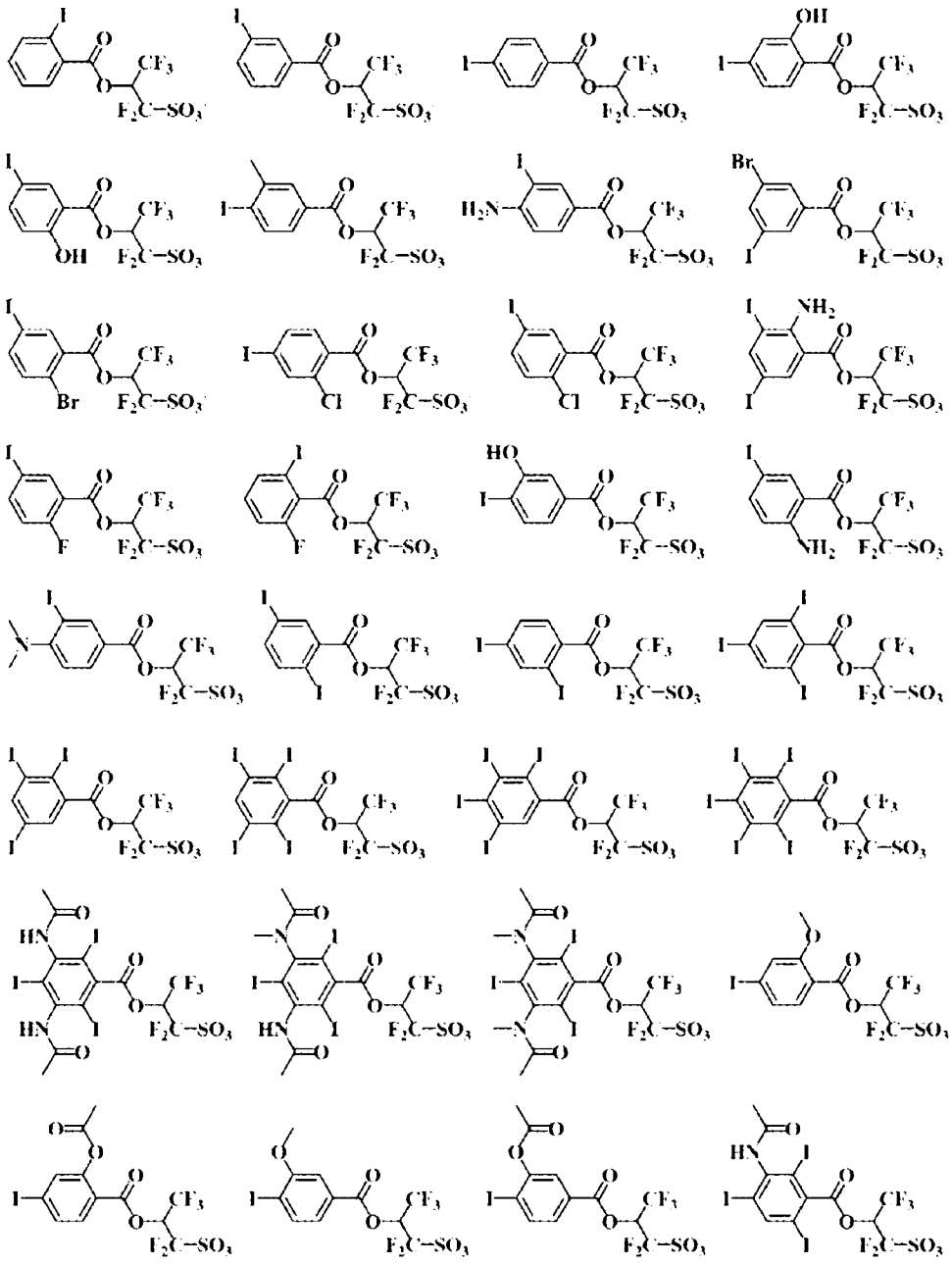


【0127】 作為磺酸根陰離子，較佳為磺酸根陰離子（A1）～磺酸根陰離子（A10）或磺酸根陰離子（A13），更佳為磺酸根陰離子（A1）～磺酸根陰離子（A5）。

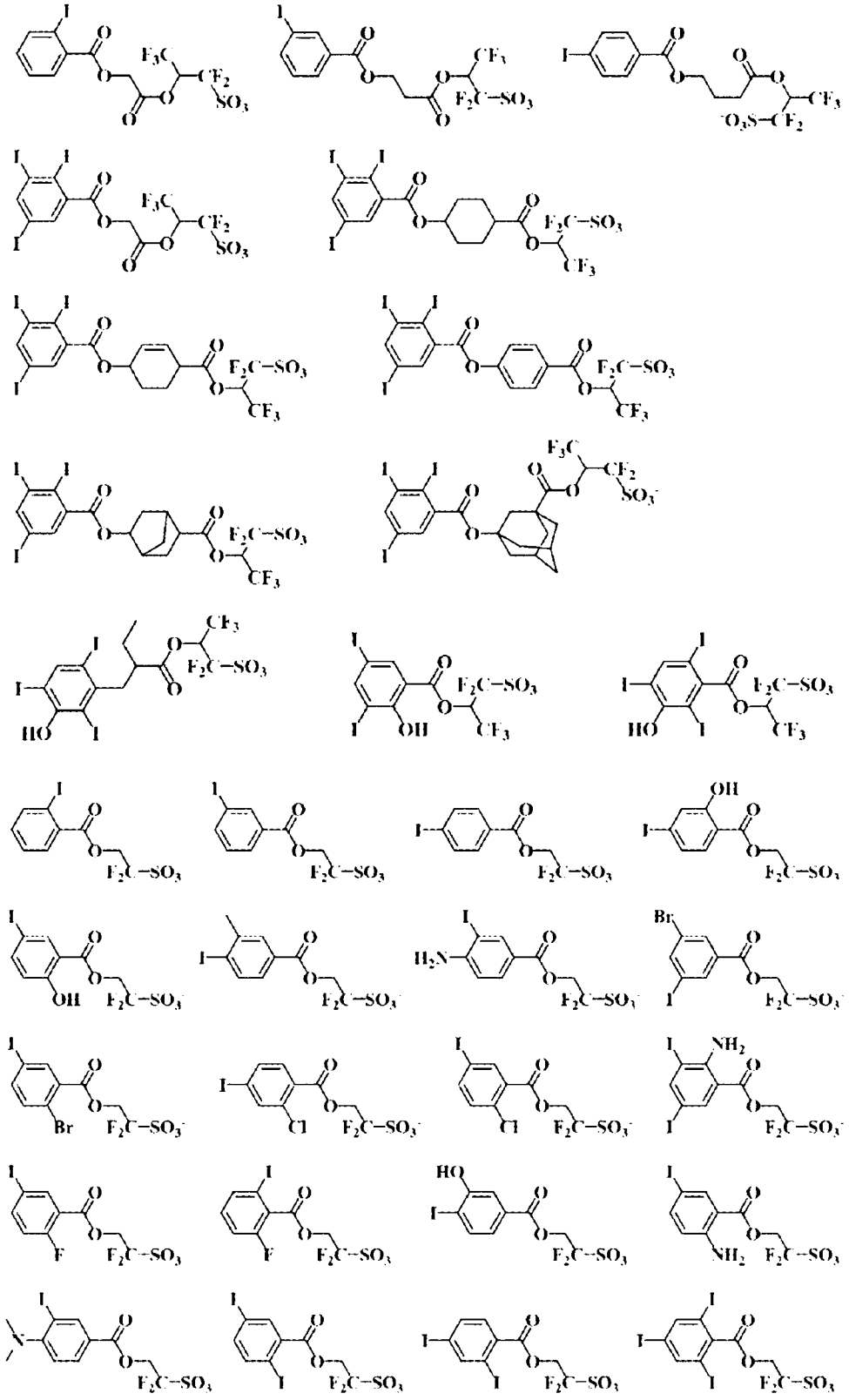
【0128】 另外，磺酸根陰離子所具有的環結構亦較佳為經碘原子取代而成的芳香環結構。所述芳香環較佳為經 1 個～4 個碘原子取代而成，更佳為經 1 個～3 個碘原子取代而成，進而佳為經 2 個～3 個碘原子取代而成。作為所述芳香環，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。

【0129】 作為具有經碘原子取代而成的芳香環結構的磺酸根陰離子，例如可列舉下述式所表示的磺酸根陰離子等。

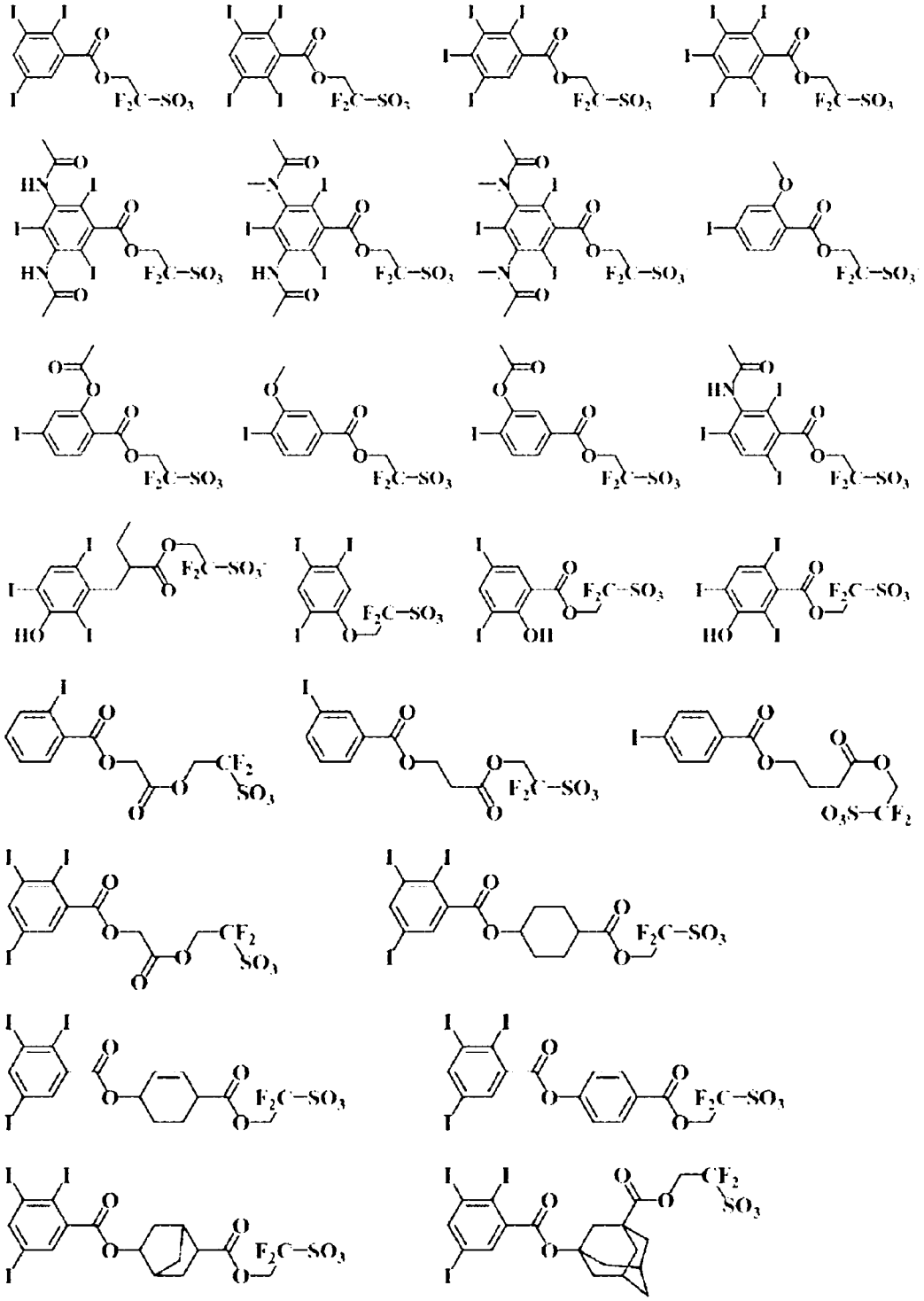
【0130】 [化 19]



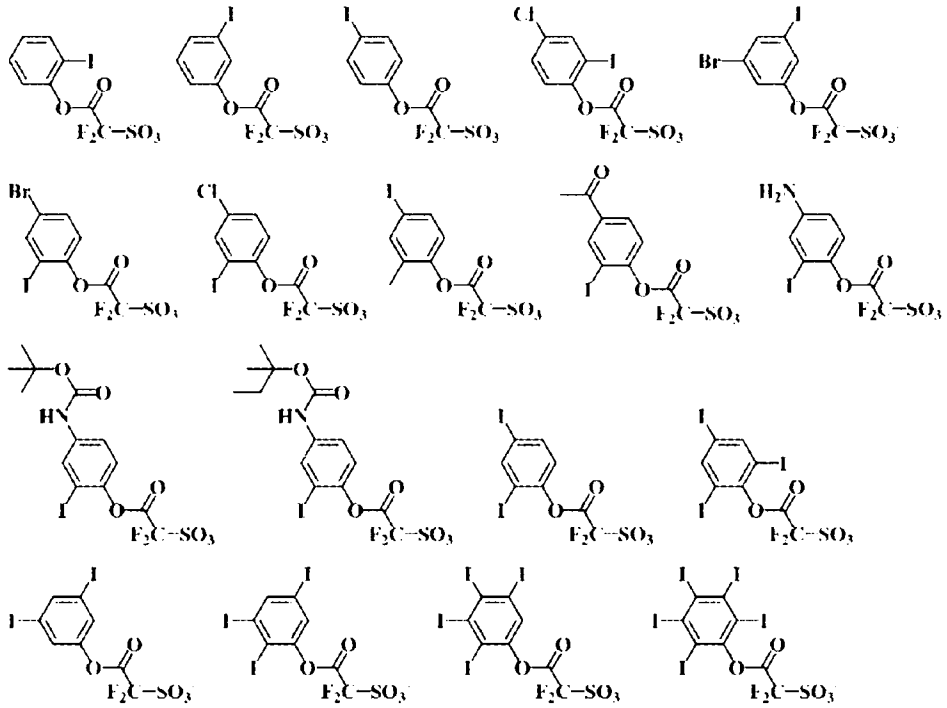
【0131】 [化 20]



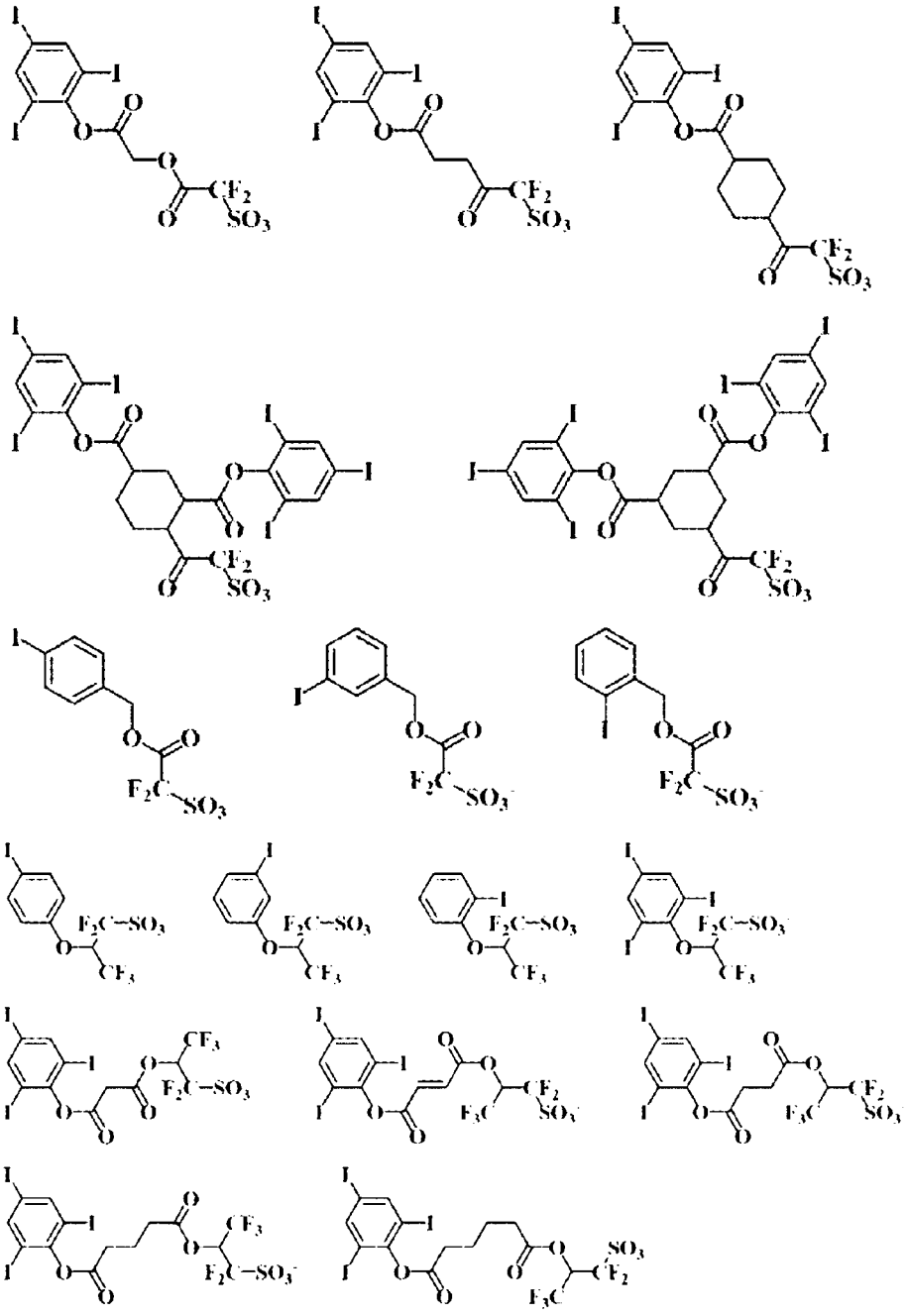
【0132】 [化 21]



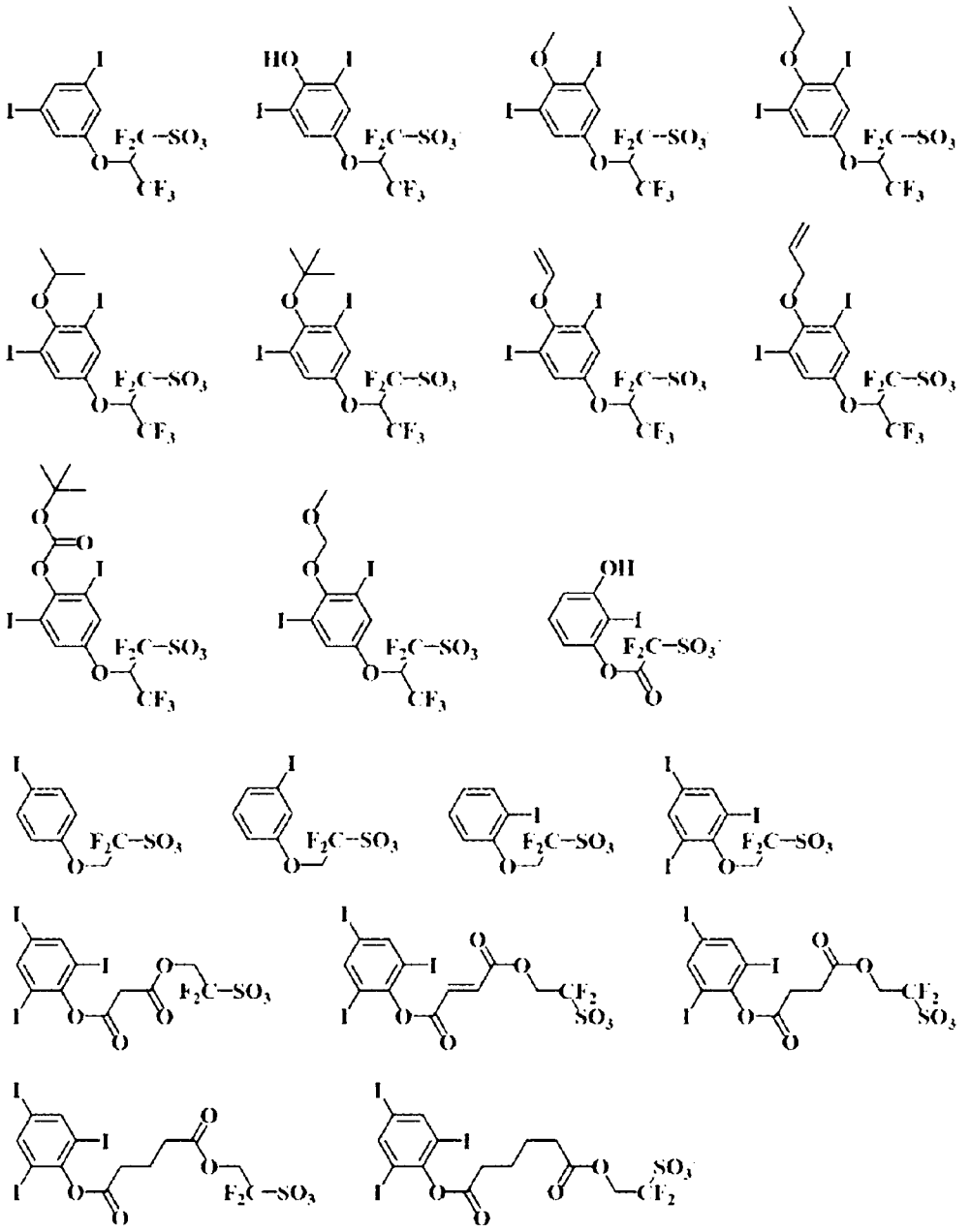
【0133】 [化 22]



【0134】 [化 23]



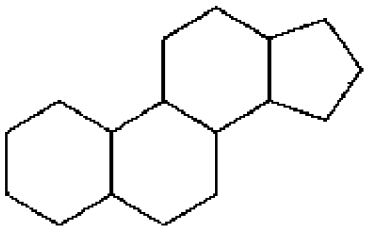
【0135】 [化 24]



【0136】 另外，磺酸根陰離子所具有的環結構亦較佳為包含類固醇骨架或 9,10-乙橋蒽（9,10-ethanoanthracene）骨架。

【0137】 所謂「類固醇骨架」，是指 3 個 6 員環與 1 個 4 員環縮合而成的下述式（St）所表示的環結構。

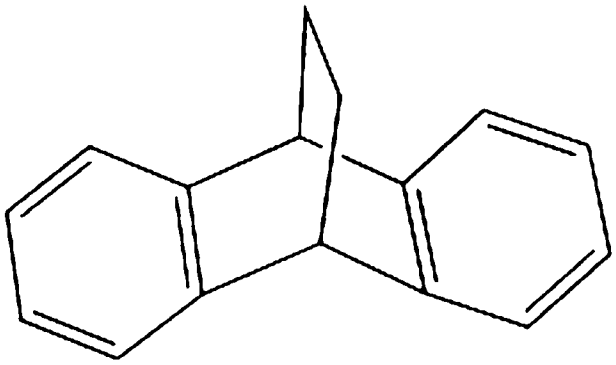
【0138】 [化 25]



…(St)

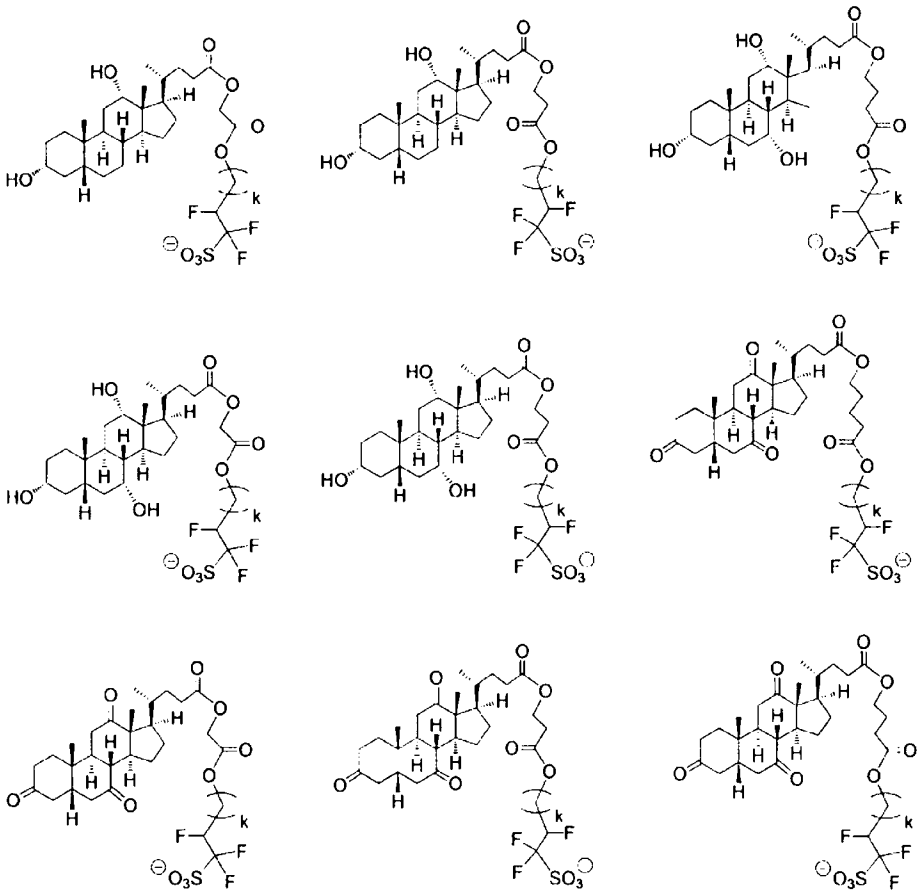
【0139】 所謂「9,10-乙橋蒽骨架」，是指下述式所表示的環結構。

【0140】 [化 26]



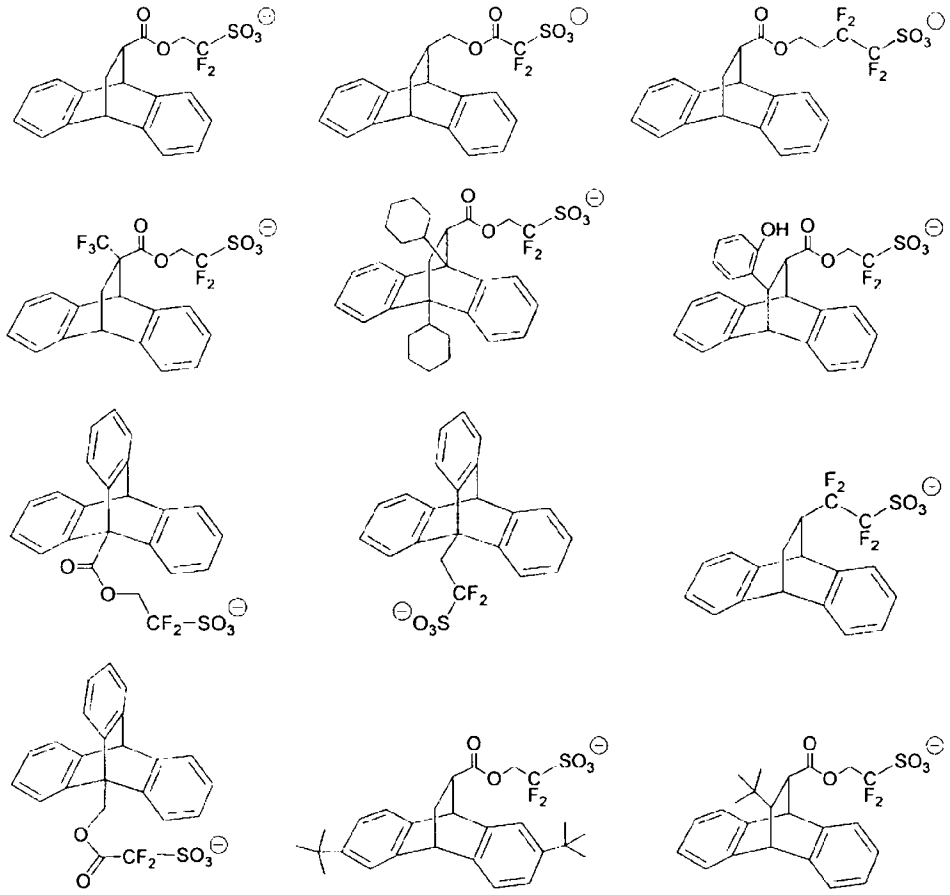
【0141】 作為具有類固醇骨架的磺酸根陰離子，例如可列舉下述式所表示的磺酸根陰離子等。下述式中，k 為 1～5 的整數。

【0142】 [化 27]



【0143】 作為具有蒽骨架的磺酸根陰離子，例如可列舉下述式所表示的磺酸根陰離子等。

【0144】 [化 28]



【0145】 作為該感放射線性樹脂組成物中的[B]酸產生劑的含量的下限，相對於[A]聚合物 100 質量份，較佳為 5 質量份，更佳為 10 質量份，進而佳為 15 質量份。作為所述含量的上限，較佳為 60 質量份，更佳為 55 質量份，進而佳為 50 質量份。藉由將[B]酸產生劑的含量設為所述範圍，可進一步提高對曝光光的感度、LWR 性能及解析性。

【0146】 ＜[C]酸擴散控制劑＞

[C]酸擴散控制劑為後述的下述式（2）所表示的化合物（以下，亦稱為「化合物（C）」）。化合物（C）具有如下作用：控制藉由曝光而由[B]酸產生劑等產生的酸於抗蝕劑膜中的擴散現象，且

抑制非曝光部中的欠佳的化學反應。

【0147】 [化 29]

$$R^9—COO^- \quad X^+ \qquad (2)$$

【0148】 所述式（2）中，R^9 為碳數 1～30 的一價有機基。X^+ 為一價感放射線性鎓陽離子。

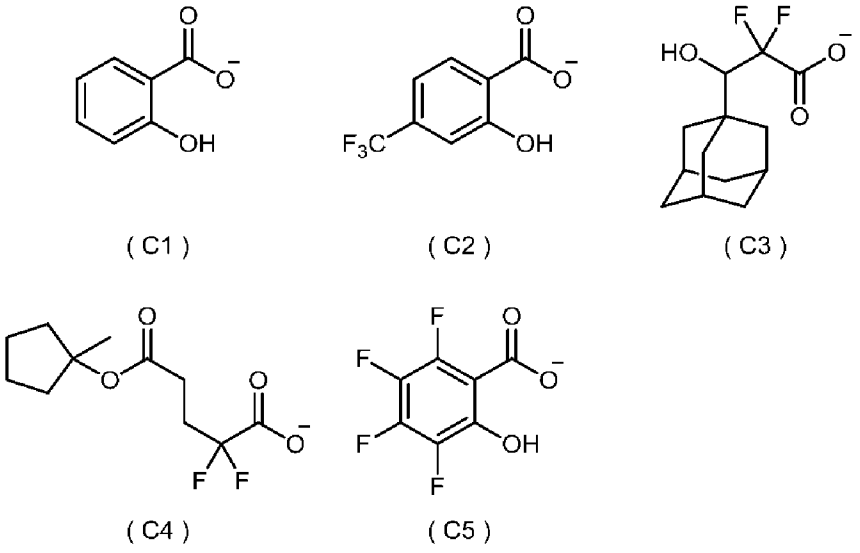
【0149】 作為 R^9 所表示的碳數 1～30 的一價有機基，例如可列舉：碳數 1～30 的一價烴基、所述烴基的碳-碳間包含二價含雜原子的基的基（以下，亦稱為「基（α'）」）、所述烴基所具有的氫原子的一部分或全部經一價含雜原子的基取代而成的基（以下，亦稱為「基（β'）」）、所述基（α'）所具有的氫原子的一部分或全部經一價含雜原子的基取代而成的基（以下，亦稱為「基（γ'）」）等。其中，較佳為經選自由羥基、鹵素原子及鹵化烴基所組成的群組中的至少一種含雜原子的基取代而成的芳基，更佳為經選自由羥基、氟原子、碘原子及三氟甲基所組成的群組中的至少一種含雜原子的基取代而成的苯基。另外，亦較佳為具有經選自由羥基、氟原子、碘原子及三氟甲基所組成的群組中的至少一種含雜原子的基取代而成的芳基的碳數 7～30 的一價有機基。

【0150】 本說明書中，將所述式（2）所表示的化合物（C）中的

R^9-COO^-所表示的部分稱為「弱酸的陰離子」，將 X^+所表示的部分稱為「感放射線性鎓陽離子」。

【0151】 作為所述弱酸的陰離子，例如可列舉下述式（C1）～式（C5）所表示的陰離子等。

【0152】 [化 30]



【0153】 作為所述感放射線性鎓陽離子，例如可列舉：三苯基銃陽離子、苯基二苯並噻吩鎓陽離子、1-萘基二苯基銃陽離子、2-萘基二苯基銃陽離子、所述式（1-1）中的感放射線性鎓陽離子、所述式（1-2）中的感放射線性鎓陽離子等。

【0154】 作為化合物（C），可使用將所述弱酸的陰離子與所述感放射線性鎓陽離子適宜組合而成的化合物。

【0155】 作為該感放射線性樹脂組成物中的[C]酸擴散控制劑的含有比例的下限，相對於[B]酸產生劑 100 莫耳%，較佳為 1 莫耳

%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%。作為所述含量的上限，較佳為 100 莫耳%，更佳為 50 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%。藉由將[C]酸擴散控制劑的含有比例設為所述範圍，可進一步提高由該感放射線性樹脂組成物所形成的抗蝕劑圖案對曝光光的感度、LWR 性能及解析性。

【0156】 ＜[D]有機溶媒＞

該感放射線性樹脂組成物通常含有[D]有機溶媒。[D]有機溶媒只要是至少可使[A]聚合物、[B]酸產生劑及[C]酸擴散控制劑、以及視需要而含有的其他任意成分溶解或分散的溶媒，則並無特別限定。

【0157】 作為[D]有機溶媒，例如可列舉：醇系溶媒、醚系溶媒、酮系溶媒、醯胺系溶媒、酯系溶媒、烴系溶媒等。[D]有機溶媒可含有一種或兩種以上。

【0158】 作為醇系溶媒，例如可列舉：4-甲基-2-戊醇、正己醇等碳數 1～18 的脂肪族單醇系溶媒；環己醇等碳數 3～18 的脂環式單醇系溶媒；1,2-丙二醇等碳數 2～18 的多元醇系溶媒；丙二醇-1-單甲醚等碳數 3～19 的多元醇部分醚系溶媒等。

【0159】 作為醚系溶媒，例如可列舉：二乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚、二異戊醚、二己醚、二庚醚等二烷基醚系溶媒；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚系溶媒；二苯基醚、苯甲醚等含芳香環的醚系溶媒等。

【0160】 作為酮系溶媒，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基

-正丙基酮、甲基-正丁基酮、二乙基酮、甲基-異丁基酮、2-庚酮、乙基-正丁基酮、甲基-正己基酮、二-異丁基酮、三甲基壬酮等鏈狀酮系溶媒；環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮等環狀酮系溶媒；2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮等。

【0161】 作為醯胺系溶媒，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啶酮等環狀醯胺系溶媒；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媒等。

【0162】 作為酯系溶媒，例如可列舉：乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯系溶媒；γ-丁內酯、戊內酯等內酯系溶媒；丙二醇乙酸酯等多元醇羧酸酯系溶媒；丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯系溶媒；乙二酸二乙酯等多元羧酸二酯系溶媒；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯系溶媒等。

【0163】 作為烴系溶媒，例如可列舉：正戊烷、正己烷等碳數 5～12 的脂肪族烴系溶媒；甲苯、二甲苯等碳數 6～16 的芳香族烴系溶媒等。

【0164】 作為[D]有機溶媒，較佳為醇系溶媒及/或酯系溶媒，更佳為碳數 3～19 的多元醇部分醚系溶媒及/或多元醇部分醚羧酸酯系溶媒，進而佳為丙二醇-1-單甲醚及/或丙二醇單甲醚乙酸酯。

【0165】 於該感放射線性樹脂組成物含有[D]有機溶媒的情況下，作為[D]有機溶媒的含有比例的下限，相對於該感放射線性樹脂組成物中所含的所有成分，較佳為 50 質量%，更佳為 60 質量%，

進而佳為 70 質量%，尤佳為 80 質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為 99.9 質量%，更佳為 99.5 質量%，進而佳為 99.0 質量%。

【0166】 ＜其他任意成分＞

作為其他任意成分，例如可列舉界面活性劑等。該感放射線性樹脂組成物可分別含有一種或兩種以上的其他任意成分。

【0167】 ＜抗蝕劑圖案形成方法＞

該抗蝕劑圖案形成方法包括：於基板直接或間接地塗敷感放射線性樹脂組成物的步驟（以下，亦稱為「塗敷步驟」）；對藉由所述塗敷步驟而形成的抗蝕劑膜進行曝光的步驟（以下，亦稱為「曝光步驟」）；以及對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟（以下，亦稱為「顯影步驟」）。

【0168】 根據該抗蝕劑圖案形成方法，藉由於所述塗敷步驟中使用所述該感放射線性樹脂組成物作為感放射線性樹脂組成物，可形成對曝光光的感度良好、LWR 性能及解析性優異的抗蝕劑圖案。

【0169】 以下，對該抗蝕劑圖案形成方法所包括的各步驟進行說明。

【0170】 [塗敷步驟]

於本步驟中，於基板直接或間接地塗敷感放射線性樹脂組成物。藉此，於基板直接或間接地形成抗蝕劑膜。

【0171】 於本步驟中，使用所述該感放射線性樹脂組成物作為感放射線性樹脂組成物。

【0172】 作為基板，例如可列舉矽晶圓、經二氧化矽、鋁被覆的

晶圓等現有公知者等。另外，作為於基板間接地塗敷該感放射線性樹脂組成物的情況，例如可列舉於形成於基板上的抗反射膜上塗敷該感放射線性樹脂組成物的情況等。作為此種抗反射膜，例如可列舉日本專利特公平 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等。

【0173】 作為塗敷方法，例如可列舉：旋轉塗敷（旋轉塗佈）、流延塗敷、輥塗敷等。於塗敷後，為了使塗膜中的溶媒揮發，亦可視需要進行預烘烤（以下，亦稱為「PB（prebake）」）。作為 PB 的溫度的下限，較佳為 60℃，更佳為 80℃。作為所述溫度的上限，較佳為 150℃，更佳為 140℃。作為 PB 的時間的下限，較佳為 5 秒，更佳為 10 秒。作為所述時間的下限，較佳為 600 秒，更佳為 300 秒。作為所形成的抗蝕劑膜的平均厚度的下限，較佳為 10 nm，更佳為 20 nm。作為所述平均厚度的上限，較佳為 1,000 nm，更佳為 500 nm。

【0174】 [曝光步驟]

於本步驟中，對藉由所述塗敷步驟而形成的抗蝕劑膜進行曝光。該曝光是藉由介隔光罩（視情況而介隔水等液浸介質）照射曝光光來進行。作為曝光光，根據目標圖案的線寬等，例如可列舉：可見光線、紫外線、遠紫外線、極紫外線（EUV）、X 射線、γ 射線等電磁波；電子束、α 射線等帶電粒子束等。該些中，較佳為遠紫外線、EUV 或電子束，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）、EUV（波長 13.5 nm）

或電子束，進而佳為 ArF 準分子雷射光、EUV 或電子束，尤佳為 EUV 或電子束。

【0175】 較佳為於所述曝光後進行曝光後烘烤（以下，亦稱為「PEB（Post Exposure Bake）」），於抗蝕劑膜的經曝光的部分，利用藉由曝光而由[B]酸產生劑等產生的酸來促進[A]聚合物等所具有的酸解離性基的解離。藉由該 PEB，可於曝光部與非曝光部增大於顯影液中的溶解性的差異。作為 PEB 的溫度的下限，較佳為 50℃，更佳為 80℃，進而佳為 100℃。作為所述溫度的上限，較佳為 180℃，更佳為 130℃。作為 PEB 的時間的下限，較佳為 5 秒，更佳為 10 秒，進而佳為 30 秒。作為所述時間的上限，較佳為 600 秒，更佳為 300 秒，進而佳為 100 秒。

【0176】 [顯影步驟]

於本步驟中，對所述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。一般於顯影後利用水或醇等淋洗液進行清洗並加以乾燥。顯影步驟中的顯影方法可為鹼顯影，亦可為有機溶媒顯影。

【0177】 於鹼顯影的情況下，作為用於顯影的顯影液，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（以下，亦稱為「TMAH（Tetramethyl Ammonium Hydroxide）」）、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性水溶液等。該些中，較佳為 TMAH 水溶液，更佳為 2.38 質量%TMAH 水溶液。

【0178】 於有機溶媒顯影的情況下，作為顯影液，可列舉：烴系溶媒、醚系溶媒、酯系溶媒、酮系溶媒、醇系溶媒等有機溶媒；含有所述有機溶媒的溶液等。作為所述有機溶媒，例如可列舉作為所述感放射線性樹脂組成物的[D]有機溶媒而例示的溶媒中的一種或兩種以上等。該些中，較佳為酯系溶媒或酮系溶媒。作為酯系溶媒，較佳為乙酸酯系溶媒，更佳為乙酸正丁酯。作為酮系溶媒，較佳為鏈狀酮，更佳為 2-庚酮。作為顯影液中的有機溶媒的含量的下限，較佳為 80 質量%，更佳為 90 質量%，進而佳為 95 質量%，尤佳為 99 質量%。作為顯影液中的有機溶媒以外的成分，例如可列舉水、矽油等。

【0179】 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固定時間的方法（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固定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴射顯影液的方法（噴霧法）；一面以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面朝以固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。

【0180】 作為藉由該抗蝕劑圖案形成方法而形成的圖案，例如可列舉線與空間圖案、孔圖案等。

[實施例]

【0181】 以下，基於實施例對本發明進行了具體說明，但本發明

並不限定於該些實施例。實施例中的物性值是如下述般進行測定。

【0182】 [重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分散度（Mw/Mn）]

聚合物的重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）是藉由凝膠滲透層析法（GPC），使用東曹（Tosoh）（股）的 GPC 管柱（「G2000HXL」2 根、「G3000HXL」1 根及「G4000HXL」1 根），利用以下條件進行測定。另外，分散度（Mw/Mn）是根據 Mw 及 Mn 的測定結果而算出。

溶出溶媒：四氫呋喃

流量：1.0 mL/分鐘

試樣濃度：1.0 質量%

試樣注入量：100 μL

管柱溫度：40℃

檢測器：示差折射計

標準物質：單分散聚苯乙烯

【0183】 [結構單元的含有比例]

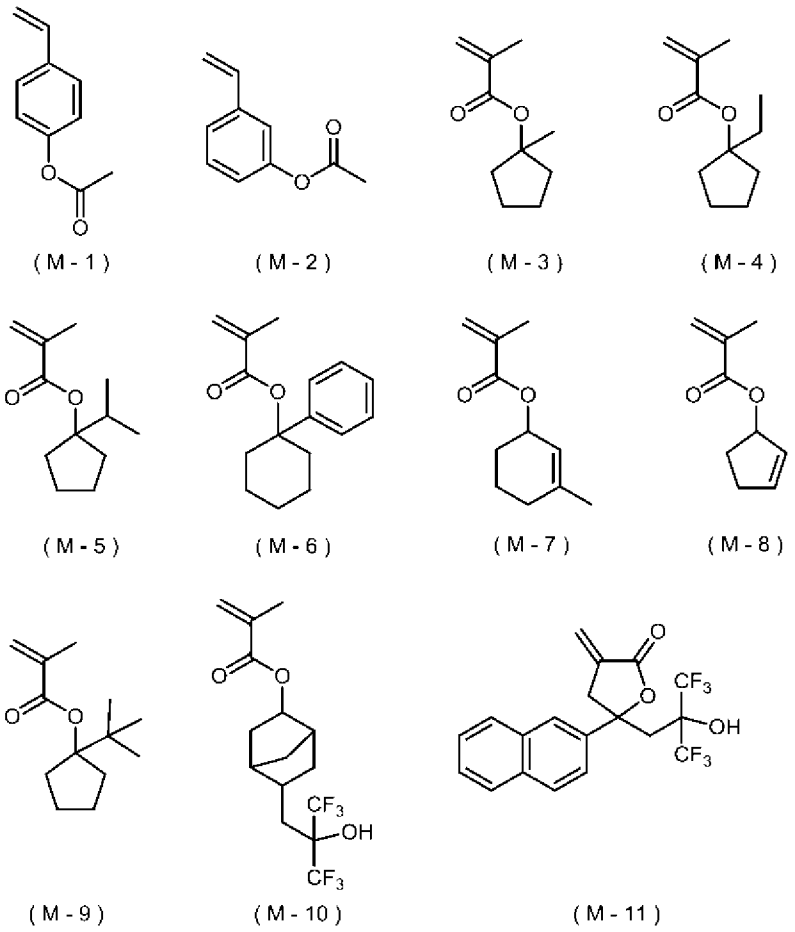
聚合物中的各結構單元的含有比例是藉由使用了核磁共振裝置（日本電子（股）的「JNM-代爾塔（JNM-Delta）400」）的 ^{13}C-核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）分析而進行測定。

【0184】 ＜[A]聚合物的合成＞

於[A]聚合物的合成中使用下述式（M-1）～式（M-11）所表示的單量體（以下，亦稱為「單量體（M-1）～單量體（M-11）」）。

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。

【0185】 [化 31]



【0186】 [合成例 1]聚合物（A-1）的合成

將單量體（M-1）及單量體（M-3）以莫耳比率成為 40/60 的方式溶解於 1-甲氧基-2-丙醇（200 質量份）中。其次，添加 6 莫耳%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈來製備單量體溶液。另一方面，於空的反應容器中加入 1-甲氧基-2-丙醇（100 質量份），一面攪拌

一面加熱至 85℃。其次，歷時 3 小時滴加所述製備的單量體溶液，之後進而於 85℃下加熱 3 小時，並實施合計 6 小時的聚合反應。於聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。

【0187】 於己烷（相對於聚合溶液為 500 質量份）中投入冷卻的聚合溶液，並將所析出的白色粉末過濾分離。利用相對於聚合溶液而言為 100 質量份的己烷對過濾分離的白色粉末進行兩次清洗後，進行過濾分離，並溶解於 1-甲氧基-2-丙醇（300 質量份）中。其次，加入甲醇（500 質量份）、三乙基胺（50 質量份）及超純水（10 質量份），一面攪拌一面於 70℃下實施 6 小時水解反應。於水解反應結束後，將殘留溶媒蒸餾去除，並使所獲得的固體溶解於丙酮（100 質量份）中。滴加至 500 質量份的水中並使樹脂凝固，對所獲得的固體進行過濾分離。於 50℃下乾燥 12 小時而獲得白色粉末狀的聚合物（A-1）。

【0188】 聚合物（A-1）的 Mw 為 5,700，Mw/Mn 為 1.61。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為源自聚合物（A-1）中的單量體（M-1）及單量體（M-3）的各結構單元的含有比例分別為 41.2 莫耳%及 58.8 莫耳%。

【0189】 [合成例 2～合成例 9]聚合物（A-2）～聚合物（A-9）的合成

除了使用下述表 1 所示的種類及使用比例的單量體以外，與合成例 1 同樣地合成聚合物（A-2）～聚合物（A-9）。

【0190】 [表 1]

	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			Mw	Mw/Mn
		種類	使用量（莫耳%）	結構單元含有比例（莫耳%）	種類	使用量（莫耳%）	結構單元含有比例（莫耳%）	種類	使用量（莫耳%）	結構單元含有比例（莫耳%）		
合成例	A-1	M-1[a]	40	41.2	M-3	60	58.8	-	-	-	5700	1.61
	A-2	M-1[a]	40	42.3	M-4	60	57.7	-	-	-	5800	1.64
	A-3	M-1[a]	30	33.1	M-5	60	56.8	-	-	-	6100	1.65
		M-2[a]	10	10.1								
	A-4	M-1[a]	40	41.9	M-6	60	58.1	-	-	-	6200	1.50
	A-5	M-1[a]	40	39.9	M-7	60	60.1	-	-	-	5500	1.54
	A-6	M-1[a]	40	40.1	M-8	60	59.9	-	-	-	5400	1.53
	A-7	M-1[a]	40	43.2	M-9	60	56.8	-	-	-	6000	1.67
	A-8	M-1[a]	30	30.4	M-3	60	58.2	M-10	10	11.4	6900	1.70
	A-9	M-1[a]	30	30.2	M-3	60	59.1	M-11	10	10.7	6800	1.65

a：作為羥基苯乙烯單元存在

【0191】 ＜[B]酸產生劑的合成＞

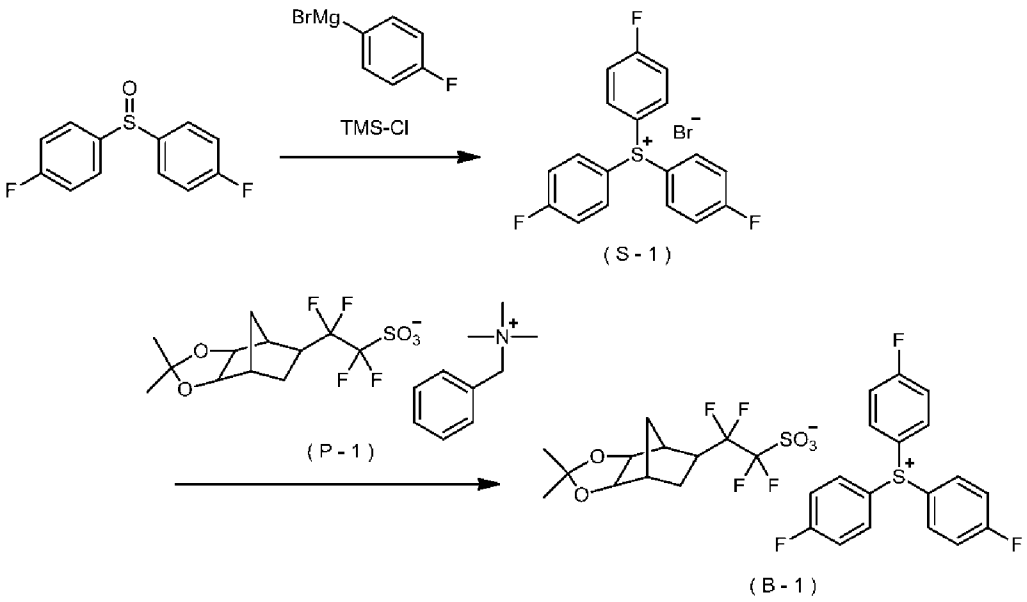
[合成例 10]酸產生劑（B-1）的合成

於反應容器中加入雙(4-氟苯基)亞碸 40.3 mmol、四氫呋喃 290 g。於在 0℃下攪拌後，滴加氯三甲基矽烷 121 mmol。繼而，滴加 4-氟苯基溴化鎂 121 mmol。於在室溫下攪拌 1 小時後，加入 2 M 鹽酸水溶液後，分離水層。利用二乙醚對所獲得的水層進行清洗，利用二氯甲烷萃取有機層。於利用硫酸鈉進行乾燥後將溶媒蒸餾去除並利用管柱層析法進行精製，藉此獲得下述式（S-1）所表示的化合物（以下，亦稱為「溴化鹽（S-1）」）。

【0192】 於反應溶液中加入所述獲得的溴化鹽（S-1）20.0 mmol、下述式（P-1）所表示的銨鹽 20.0 mmol、二氯甲烷 150 g、超純水 150 g。於在室溫下攪拌 2 小時後，分離有機層。利用超純水對所獲得的有機層進行清洗。於利用硫酸鈉進行乾燥後將溶媒蒸餾去除並利用管柱層析法進行精製，藉此獲得下述式（B-1）所表示的化合物（以下，亦稱為「酸產生劑（B-1）」）。

【0193】 以下示出酸產生劑（B-1）的合成流程。

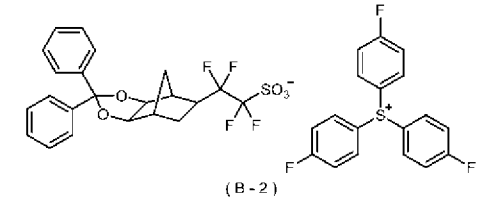
【0194】 [化 32]



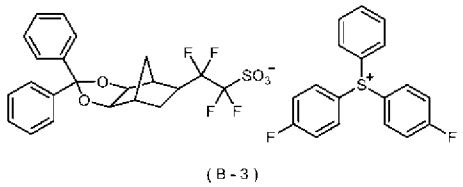
【0195】 [合成例 11～合成例 34]酸產生劑（B-2）～酸產生劑（B-25）的合成

除了適宜選擇前驅物以外，與合成例 10 同樣地合成下述式（B-2）～式（B-25）所表示的化合物（以下，亦稱為「酸產生劑（B-2）～酸產生劑（B-25）」）。

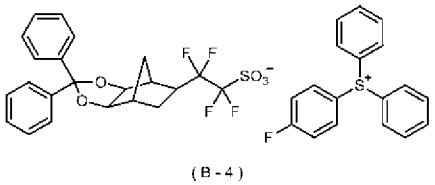
【0196】 [化 33]



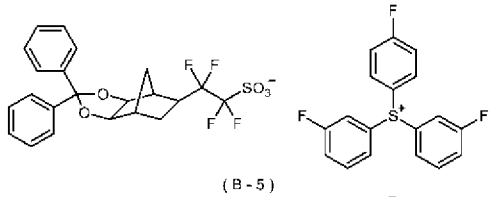
(B-2)



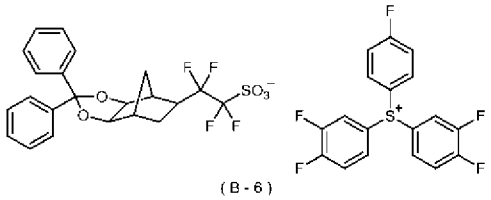
(B-3)



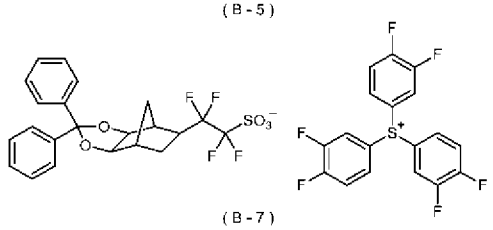
(B-4)



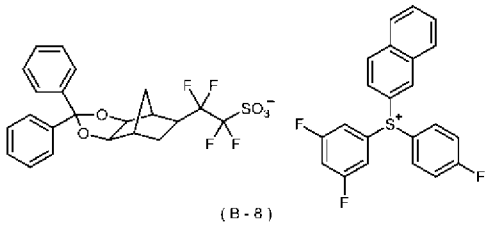
(B-5)



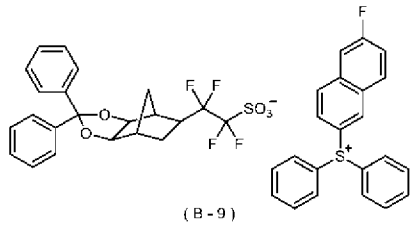
(B-6)



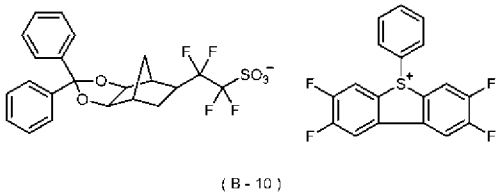
(B-7)



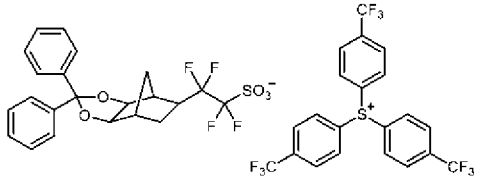
(B-8)



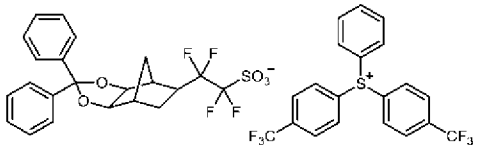
(B-9)



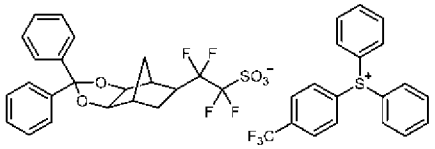
(B-10)



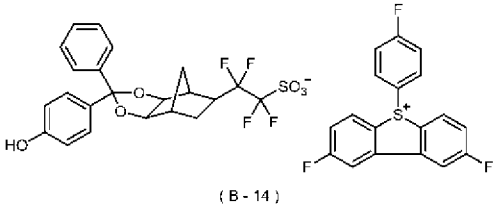
(B-11)



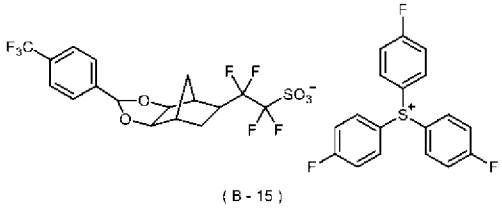
(B-12)



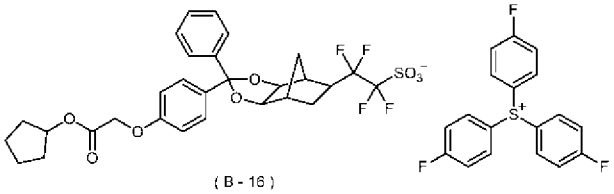
(B-13)



(B-14)

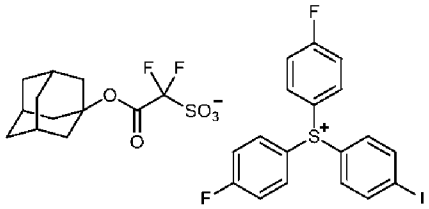


(B-15)

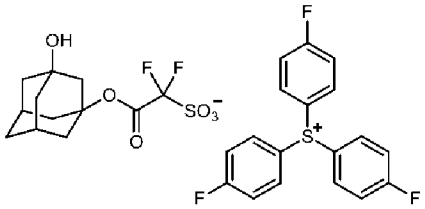


(B-16)

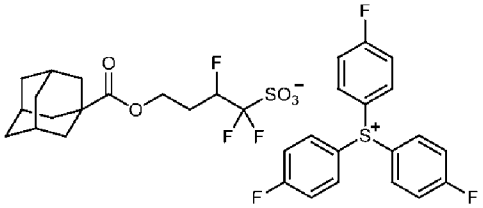
【0197】 [化 34]



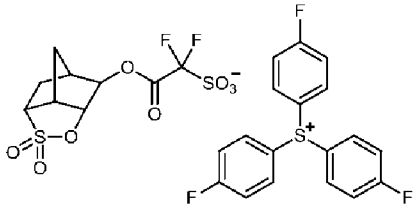
(B-17)



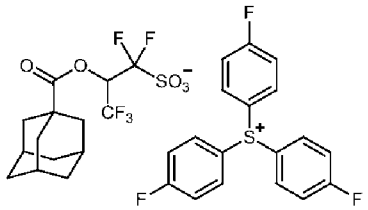
(B-18)



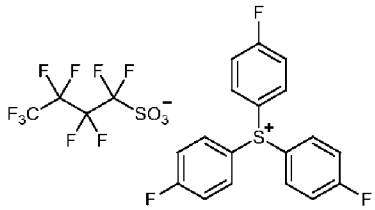
(B-19)



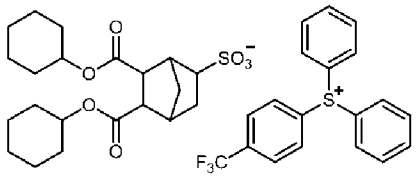
(B-20)



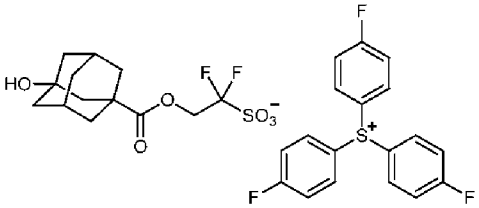
(B-21)



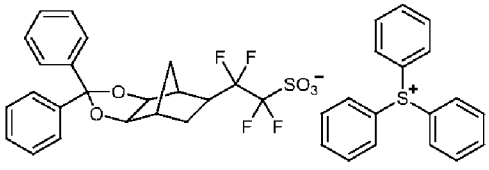
(B-22)



(B-23)



(B-24)



(B-25)

【0198】 ＜感放射線性樹脂組成物的製備＞

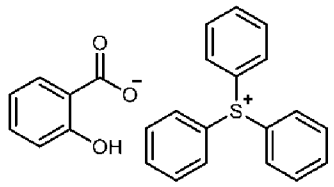
以下示出用於感放射線性樹脂組成物的製備的[C]酸擴散控制劑及[D]有機溶媒。再者，於以下的實施例及比較例中，只要無特別說明，則質量份是指將所使用的[A]聚合物的質量設為 100 質量份時的值，莫耳%是指將所使用的[B]酸產生劑的莫耳數設為 100

莫耳%時的值。

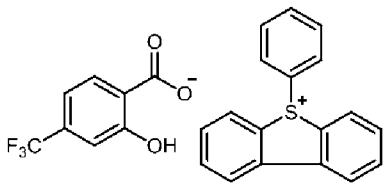
【0199】 [[C]酸擴散控制劑]

（C-1）～（C-10）：下述式（C-1）～式（C-10）所表示的化合物

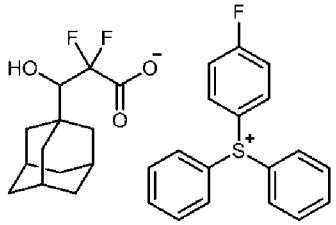
【0200】 [化 35]



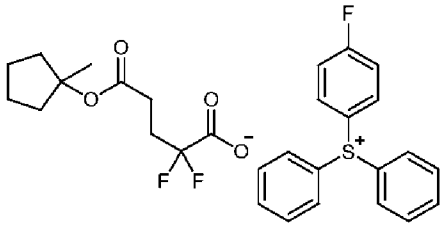
（C-1）



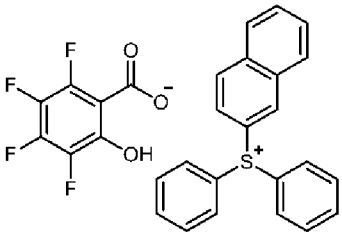
（C-2）



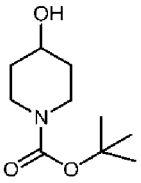
（C-3）



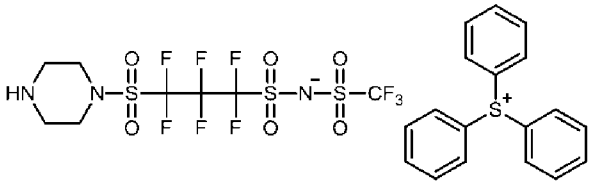
（C-4）



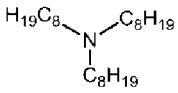
（C-5）



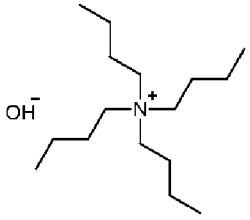
（C-6）



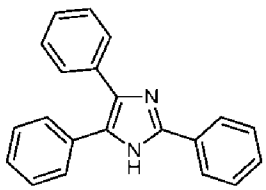
（C-7）



（C-8）



（C-9）



（C-10）

【0201】 [[D]有機溶媒]

（D-1）：丙二醇單甲醚乙酸酯

（D-2）：丙二醇-1-單甲醚

【0202】 [實施例 1]感放射線性樹脂組成物（R-1）的製備

將作為[A]聚合物的（A-1）100 質量份、作為[B]酸產生劑的（B-1）20 質量份、相對於（B-1）100 莫耳%而言為 20 莫耳%的作為[C]酸擴散控制劑的（C-1）、以及作為[D]有機溶媒的（D-1）4,800 質量份及（D-2）2,000 質量份混合，從而製備感放射線性樹脂組成物（R-1）。

【0203】 [實施例 2～實施例 39 及比較例 1～比較例 15]感放射線性樹脂組成物（R-2）～感放射線性樹脂組成物（R-39）及感放射線性樹脂組成物（CR-1）～感放射線性樹脂組成物（CR-15）的製備

除了使用下述表 2 所示的種類及含量的各成分以外，與實施例 1 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（R-2）～感放射線性樹脂組成物（R-39）及感放射線性樹脂組成物（CR-1）～感放射線性樹脂組成物（CR-15）。

【0204】 [表 2]

	感放射線性樹脂組成物	[A]聚合物		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[D]有機溶媒	
		種類	含量（質量份）	種類	含量（質量份）	種類	含有比例（莫耳%）	溶媒	質量份
實施例 1	R-1	A-1	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 2	R-2	A-1	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 3	R-3	A-1	100	B-3	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 4	R-4	A-1	100	B-4	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 5	R-5	A-1	100	B-5	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 6	R-6	A-1	100	B-6	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 7	R-7	A-1	100	B-7	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 8	R-8	A-1	100	B-8	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 9	R-9	A-1	100	B-9	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 10	R-10	A-1	100	B-10	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 11	R-11	A-1	100	B-11	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 12	R-12	A-1	100	B-12	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 13	R-13	A-1	100	B-13	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 14	R-14	A-1	100	B-14	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 15	R-15	A-1	100	B-15	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 16	R-16	A-1	100	B-16	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 17	R-17	A-1	100	B-17	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 18	R-18	A-1	100	B-18	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 19	R-19	A-1	100	B-19	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 20	R-20	A-1	100	B-20	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 21	R-21	A-1	100	B-21	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 22	R-22	A-1	100	B-22	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 23	R-23	A-1	100	B-23	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 24	R-24	A-1	100	B-24	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 25	R-25	A-1	100	B-2	40	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 26	R-26	A-1	100	B-2	30	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 27	R-27	A-1	100	B-2	15	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 28	R-28	A-1	100	B-2	20	C-2	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 29	R-29	A-1	100	B-2	20	C-3	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 30	R-30	A-1	100	B-2	20	C-4	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 31	R-31	A-1	100	B-2	20	C-5	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 32	R-32	A-2	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 33	R-33	A-3	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 34	R-34	A-4	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 35	R-35	A-5	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 36	R-36	A-6	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 37	R-37	A-7	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 38	R-38	A-8	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
實施例 39	R-39	A-9	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 1	CR-1	A-1	100	B-25	20	C-6	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 2	CR-2	A-1	100	B-25	20	C-7	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 3	CR-3	A-1	100	B-25	20	C-8	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 4	CR-4	A-1	100	B-25	20	C-9	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 5	CR-5	A-1	100	B-25	20	C-10	20	D-1/D-2	4800/2000

比較例 6	CR-6	A-1	100	B-25	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 7	CR-7	A-1	100	B-25	20	C-2	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 8	CR-8	A-1	100	B-25	20	C-3	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 9	CR-9	A-1	100	B-25	20	C-4	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 10	CR-10	A-1	100	B-25	20	C-5	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 11	CR-11	A-1	100	B-1	20	C-6	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 12	CR-12	A-1	100	B-1	20	C-7	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 13	CR-13	A-1	100	B-1	20	C-8	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 14	CR-14	A-1	100	B-1	20	C-9	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例 15	CR-15	A-1	100	B-1	20	C-10	20	D-1/D-2	4800/2000

【0205】 ＜抗蝕劑圖案的形成＞

使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將所述製備的各感放射線性樹脂組成物塗敷於形成有平均厚度 20 nm 的下層膜（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「AL412」）的 12 吋的矽晶圓表面，於 130℃下進行 60 秒的軟烤（Soft Bake，SB）後，於 23℃下冷卻 30 秒而形成平均厚度 50 nm 的抗蝕劑膜。其次，使用 EUV 曝光機（ASML 公司的「NXE3300」、數值孔徑（numerical aperture，NA）=0.33、照明條件：常規（Conventional）s=0.89、遮罩：imecDEFECT32FFR02）對所述抗蝕劑膜照射 EUV 光。於照射後，於 130℃下對所述抗蝕劑膜進行 60 秒的曝光後烘烤（PEB）。繼而，使用 2.38 質量%TMAH 水溶液，於 23℃下進行 30 秒顯影，從而形成正型的抗蝕劑圖案（32 nm 線與空間圖案）。

【0206】 ＜評價＞

關於所述形成的各抗蝕劑圖案，按照下述方法評價各感放射線性樹脂組成物的感度、LWR 性能及解析性。再者，對於抗蝕劑圖案的測長，使用掃描式電子顯微鏡（日立先端科技（Hitachi

High-Technologies）（股）的「CG-4100」）。將評價結果示於下述表 3 中。

【0207】 [感度]

於所述抗蝕劑圖案的形成中，將形成 32 nm 線與空間圖案的曝光量設為最佳曝光量，將該最佳曝光量作為 Eop（單位：mJ/cm^2）。關於感度，可將 Eop 為 30 mJ/cm^2 以下的情況評價為「良好」，可將超過 30 mJ/cm^2 的情況評價為「不良」。

【0208】 [LWR 性能]

使用所述掃描式電子顯微鏡自上部觀察抗蝕劑圖案。於任意部位測定合計 50 點的線寬，根據其測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將其作為 LWR（單位：nm）。LWR 的值越小，線的晃動越小，表示 LWR 越良好。關於 LWR 性能，可將 LWR 為 4.0 nm 以下的情況評價為「良好」，可將超過 4.0 nm 的情況評價為「不良」。

【0209】 [解析性]

於所述最佳曝光量中，於改變形成線與空間（1L/1S）的遮罩圖案的尺寸的情況下測定得到解析的最小的抗蝕劑圖案的尺寸，並將該測定值作為解析度（單位：nm）。解析度的值越小，越可形成更微細的圖案，表示解析度越良好。關於解析性，可將解析度為 25 nm 以下的情況評價為「良好」，可將超過 25 nm 的情況評價為「不良」。

【0210】 [表 3]

	感放射線性樹脂組成物	Eop（mJ/cm^2）	LWR（nm）	解析度（nm）
實施例 1	R-1	25	3.7	24
實施例 2	R-2	26	3.5	22
實施例 3	R-3	27	3.6	23
實施例 4	R-4	28	3.7	24
實施例 5	R-5	26	3.5	23
實施例 6	R-6	26	3.5	22
實施例 7	R-7	26	3.5	23
實施例 8	R-8	27	3.5	23
實施例 9	R-9	28	3.5	23
實施例 10	R-10	27	3.4	22
實施例 11	R-11	25	3.4	23
實施例 12	R-12	25	3.4	22
實施例 13	R-13	26	3.5	22
實施例 14	R-14	27	3.5	22
實施例 15	R-15	25	3.4	23
實施例 16	R-16	25	3.4	21
實施例 17	R-17	27	3.7	23
實施例 18	R-18	28	3.8	24
實施例 19	R-19	27	3.7	23
實施例 20	R-20	27	3.6	23
實施例 21	R-21	28	3.7	23
實施例 22	R-22	27	3.9	24
實施例 23	R-23	29	3.9	24
實施例 24	R-24	27	3.7	23
實施例 25	R-25	25	3.3	22
實施例 26	R-26	26	3.4	22
實施例 27	R-27	28	3.8	24
實施例 28	R-28	25	3.6	22
實施例 29	R-29	26	3.7	23
實施例 30	R-30	24	3.5	23
實施例 31	R-31	27	3.5	23
實施例 32	R-32	27	3.4	22
實施例 33	R-33	27	3.5	22
實施例 34	R-34	28	3.7	23
實施例 35	R-35	28	3.6	23
實施例 36	R-36	28	3.7	23
實施例 37	R-37	28	3.8	24
實施例 38	R-38	25	3.4	21
實施例 39	R-39	26	3.4	22
比較例 1	CR-1	34	4.2	28
比較例 2	CR-2	32	3.9	27
比較例 3	CR-3	35	4.3	29
比較例 4	CR-4	35	4.4	28
比較例 5	CR-5	34	4.2	29
比較例 6	CR-6	31	3.8	27
比較例 7	CR-7	30	3.9	26
比較例 8	CR-8	32	4.1	25
比較例 9	CR-9	32	3.9	26
比較例 10	CR-10	31	4.0	28
比較例 11	CR-11	33	4.3	28

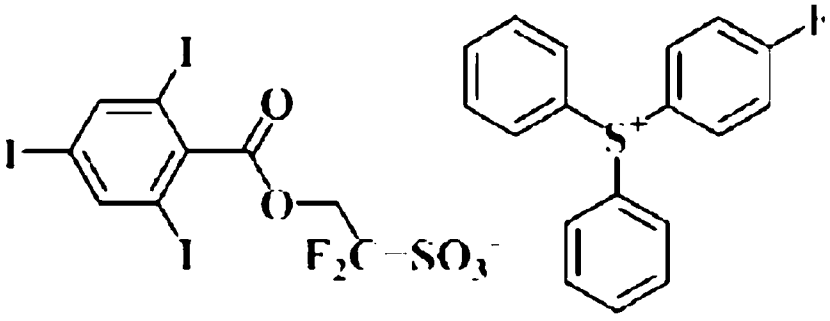
比較例 12	CR-12	32	4.3	27
比較例 13	CR-13	29	4.2	29
比較例 14	CR-14	31	4.1	26
比較例 15	CR-15	33	4.5	28

【0211】 如根據表 3 的結果而明確般，實施例的感放射線性樹脂組成物與比較例的感放射線性樹脂組成物相比，感度、LWR 性能及解析性均良好。

【0212】 [實施例 40]感放射線性樹脂組成物（R-40）的製備

除了使用下述式所表示的化合物（酸產生劑（B-26））來代替酸產生劑（B-1）以外，與實施例 1 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（R-40）。繼而，與所述同樣地形成抗蝕劑圖案，評價感度、LWR 性能及解析性。其結果，感放射線性樹脂組成物（R-40）與比較例的感放射線性樹脂組成物相比，感度、LWR 性能及解析性良好。

【0213】 [化 36]

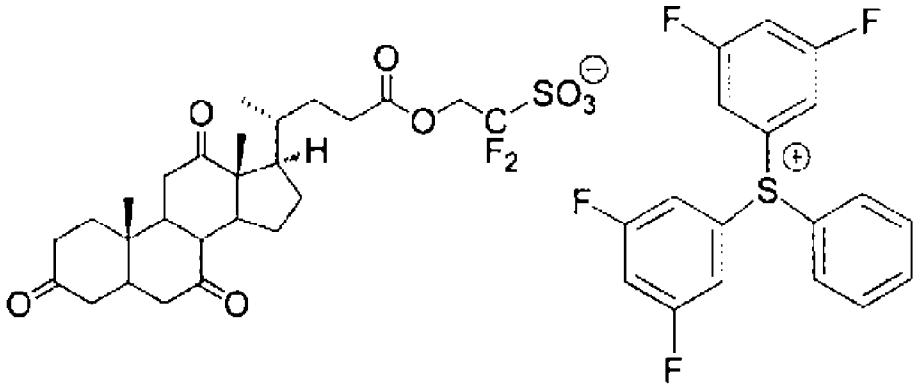


【0214】 [實施例 41]感放射線性樹脂組成物（R-41）的製備

除了使用下述式所表示的化合物（酸產生劑（B-27））來代替

酸產生劑（B-1）以外，與實施例 1 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（R-41）。繼而，與所述同樣地形成抗蝕劑圖案，評價感度、LWR 性能及解析性。其結果，感放射線性樹脂組成物（R-41）與比較例的感放射線性樹脂組成物相比，感度、LWR 性能及解析性良好。

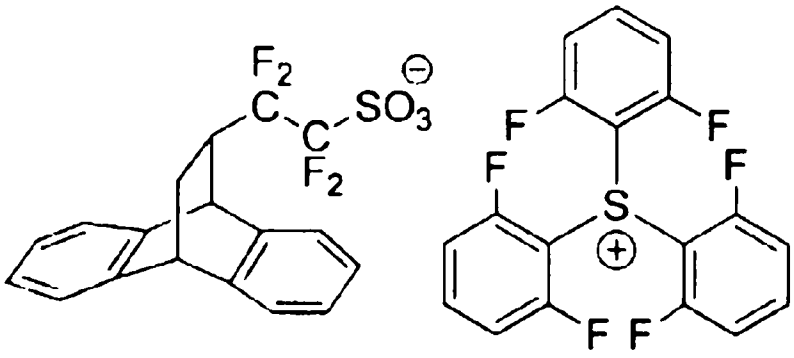
【0215】 [化 37]



【0216】 [實施例 42]感放射線性樹脂組成物（R-42）的製備

除了使用下述式所表示的化合物（酸產生劑（B-28））來代替酸產生劑（B-1）以外，與實施例 1 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（R-42）。繼而，與所述同樣地形成抗蝕劑圖案，評價感度、LWR 性能及解析性。其結果，感放射線性樹脂組成物（R-42）與比較例的感放射線性樹脂組成物相比，感度、LWR 性能及解析性良好。

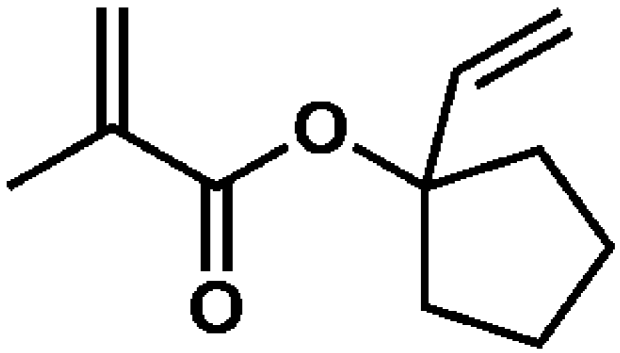
【0217】 [化 38]



【0218】 [實施例 43]感放射線性樹脂組成物（R-43）的製備

除了使用下述式所表示的單量體（單量體（M-12））來代替單量體（M-6）以外，與合成例 4 同樣地合成聚合物（A-10）。繼而，除了使用聚合物（A-10）來代替聚合物（A-4）以外，與實施例 34 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（R-43），與所述同樣地形成抗蝕劑圖案，評價感度、LWR 性能及解析性。其結果，感放射線性樹脂組成物（R-43）與比較例的感放射線性樹脂組成物相比，感度、LWR 性能及解析性良好。

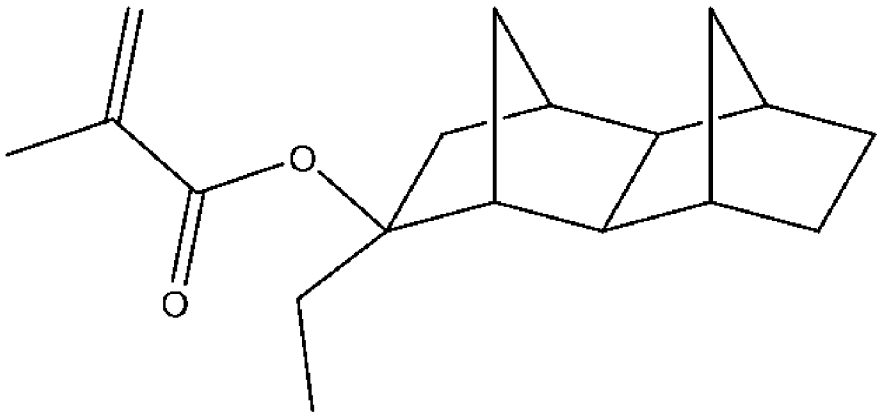
【0219】 [化 39]



【0220】 [實施例 44]感放射線性樹脂組成物（R-44）的製備

除了使用下述式所表示的單量體（單量體（M-13））來代替單量體（M-4）以外，與合成例 2 同樣地合成聚合物（A-11）。繼而，除了使用聚合物（A-11）來代替聚合物（A-2）以外，與實施例 32 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（R-44），與所述同樣地形成抗蝕劑圖案，評價感度、LWR 性能及解析性。其結果，感放射線性樹脂組成物（R-44）與比較例的感放射線性樹脂組成物相比，感度、LWR 性能及解析性良好。

【0221】 [化 40]

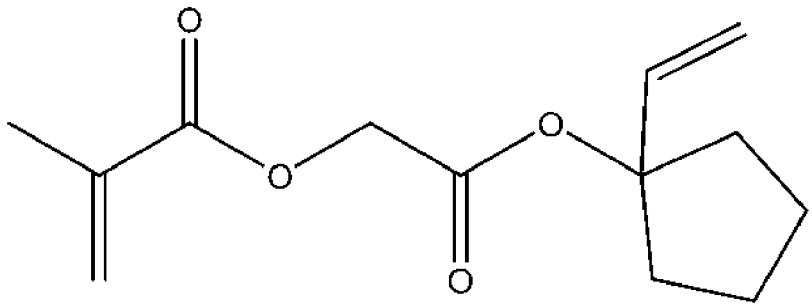


【0222】 [實施例 45]感放射線性樹脂組成物（R-45）的製備

除了使用下述式所表示的單量體（單量體（M-14））來代替單量體（M-6）以外，與合成例 4 同樣地合成聚合物（A-12）。繼而，除了使用聚合物（A-12）來代替聚合物（A-4）以外，與實施例 34 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（R-45），與所述同樣地形成抗蝕劑圖案，評價感度、LWR 性能及解析性。其結果，感放射線性樹脂組成物（R-45）與比較例的感放射線性樹脂組成物相

比，感度、LWR 性能及解析性良好。

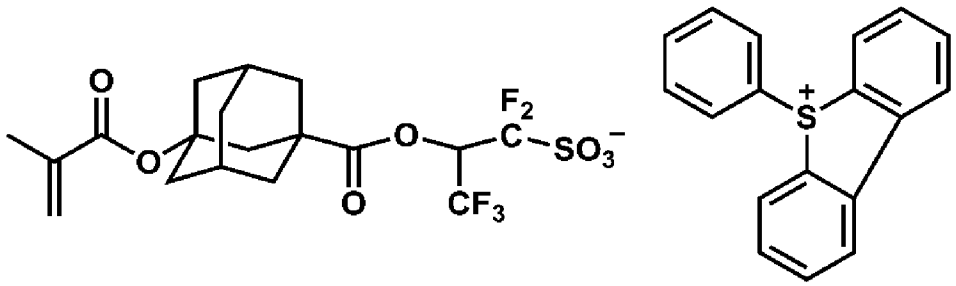
【0223】 [化 41]



【0224】 [實施例 46]感放射線性樹脂組成物（R-46）的製備

除了以莫耳比率成為 30/55/15 的方式使用單量體（M-1）、單量體（M-3）及下述式所表示的單量體（單量體（M-15））以外，與合成例 1 同樣地合成聚合物（A-13）。繼而，除了使用聚合物（A-13）來代替聚合物（A-1）以外，與實施例 1 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（R-46），與所述同樣地形成抗蝕劑圖案，評價感度、LWR 性能及解析性。其結果，感放射線性樹脂組成物（R-46）與比較例的感放射線性樹脂組成物相比，感度、LWR 性能及解析性良好。

【0225】 [化 42]



[產業上之可利用性]

【0226】 根據本發明的感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法，可形成對曝光光的感度良好、LWR 性能及解析性優異的抗蝕劑圖案。因此，可較佳地用於半導體元件、液晶元件等各種電子元件的微影步驟中的微細的抗蝕劑圖案的形成。

【符號說明】

【0227】

無

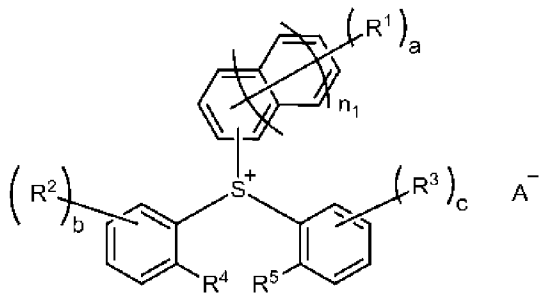
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性樹脂組成物，含有：

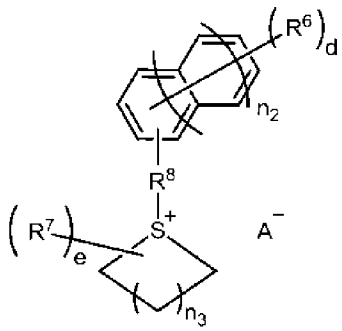
具有包含酚性羥基的第一結構單元的聚合物；

下述式（1-1）或式（1-2）所表示的第一化合物；以及

下述式（2）所表示的第二化合物；



（1-1）



（1-2）

式（1-1）及式（1-2）中，A^-為一價磺酸根陰離子；

式（1-1）中，a 為 0～11 的整數；b 為 0～4 的整數；c 為 0～4 的整數；其中，a+b+c 為 1 以上；R^1、R^2 及 R^3 分別獨立地為碳數 1～20 的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子；其中，R^1、R^2 及 R^3 中的至少一個為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基；於 a 為 2 以上的情況下，多個 R^1 彼此相同或不同；於 b 為 2 以上的情況下，多個 R^2 彼此相同或不同；於 c 為 2 以上的情況下，多個 R^3 彼此相同或不同；n_1 為 0 或 1；R^4 及 R^5 分別獨立地為氫原子、氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基，或者表示 R^4 與 R^5 彼此結合而成的單鍵；

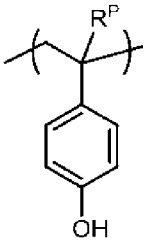
式（1-2）中，d 為 1～11 的整數；e 為 0～10 的整數；於 d 為 1 的情況下，R^6 為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基；於 d 為 2 以上的情況下，多個 R^6 彼此相同或不同，為碳數 1～20 的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子；其中，多個 R^6 中的至少一個為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基；R^7 為碳數 1～20 的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子；於 e 為 2 以上的情況下，多個 R^7 彼此相同或不同；R^8 為單鍵或碳數 1～20 的二價有機基；n_2 為 0 或 1；n_3 為 0～3 的整數，



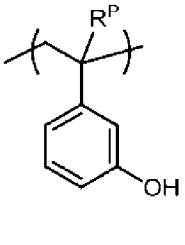
（2）

式（2）中，R^9 為碳數 1～30 的一價有機基；X^+為一價感放射線性鎓陽離子，

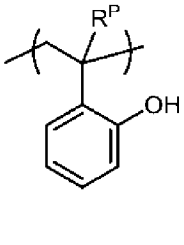
所述包含酚性羥基的第一結構單元為選自式（I-1）～式（I-14）所表示的結構單元：



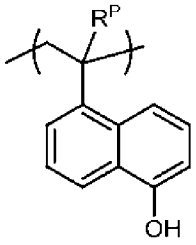
(I-1)



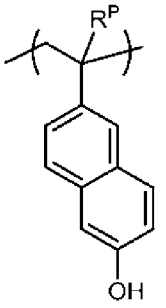
(I-2)



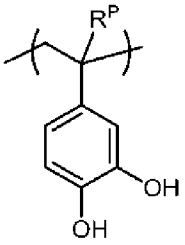
(I-3)



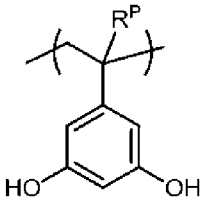
(I-4)



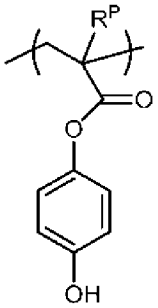
(I-5)



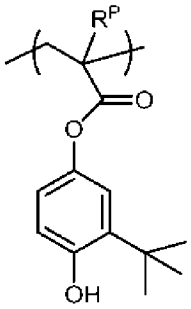
(I-6)



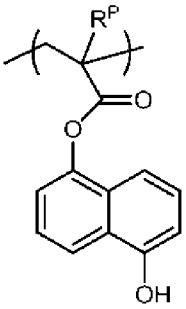
(I-7)



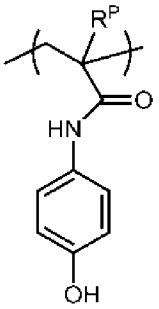
(I-8)



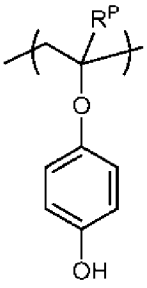
(I-9)



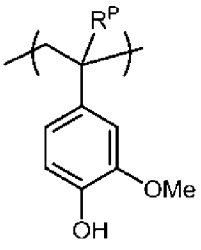
(I-10)



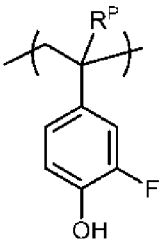
(I-11)



(I-12)



(I-13)



(I-14)

所述式（I-1）～式（I-14）中，R^P為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

相對於構成所述聚合物的所有結構單元，所述聚合物中的第一結構單元的含有比例的為 10 莫耳%至 80 莫耳%，

所述聚合物具有第二結構單元，所述第二結構單元包含因酸

的作用解離而提供羧基的酸解離性基，

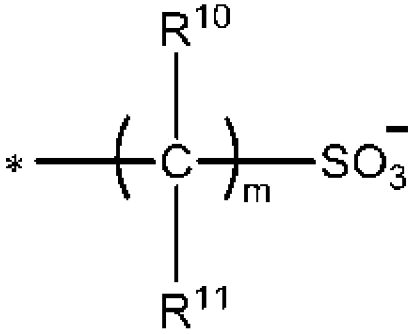
相對於所述聚合物 100 質量份，所述式（1-1）或所述式（1-2）所表示的所述第一化合物的含量為 5 質量份～60 質量份，

相對於所述式（1-1）或所述式（1-2）所表示的所述第一化合物 100 莫耳%，所述式（2）所表示的所述第二化合物含有比例為 1 莫耳%～100 莫耳%。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述磺酸根陰離子具有環結構。

【請求項3】 如請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述環結構為選自降冰片烷結構、金剛烷結構及磺內酯結構中的至少一種。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述磺酸根陰離子具有下述式（3）所表示的部分結構；



（3）

式（3）中，R^{10} 及 R^{11} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～20 的一價烴基或碳數 1～20 的一價氟化烴基；其中，R^{10} 及 R^{11}

中的至少一者為氟原子或碳數 1～20 的一價氟化烴基；m 為 1～10 的整數；於 m 為 2 以上的情況下，多個 R^{10} 彼此相同或不同，多個 R^{11} 彼此相同或不同；*表示與所述磺酸根陰離子中的式（3）所表示的結構以外的部分的鍵結部位。

【請求項5】 如請求項 4 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述 m 為 2～10 的整數，R^{10} 及 R^{11} 分別獨立地為氟原子、碳數 1～20 的一價烴基或碳數 1～20 的一價氟化烴基。

【請求項6】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述第一化合物為式（1-1）所表示的化合物，

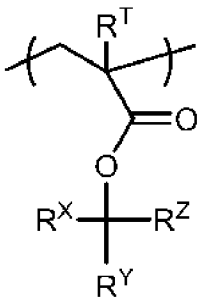
式（1-1）中，a+b+c 為 3～6 的整數。

【請求項7】 如請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述環結構為經碘原子取代而成的芳香環結構。

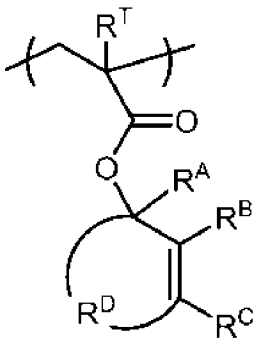
【請求項8】 如請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述環結構包含類固醇骨架或 9,10-乙橋蒽骨架。

【請求項9】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中相對於構成所述聚合物的所有結構單元，所述聚合物中的所述第二結構單元的含有比例的下限為 30 莫耳%。

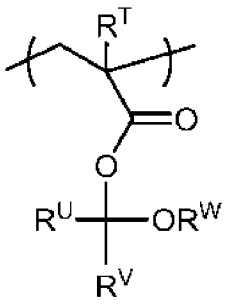
【請求項10】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述第二結構單元是由下述式（4-1）、式（4-2）或式（4-3）所表示；



(4-1)



(4-2)



(4-3)

式(4-1)、式(4-2)及式(4-3)中，R^T分別獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

式(4-1)中，R^X分別獨立地為碳數1～20的一價烴基；R^Y及R^Z分別獨立地為碳數1～20的一價烴基，或者為該些基彼此結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數3～20的脂環結構的一部分；

式(4-2)中，R^A為氫原子；R^B及R^C分別獨立地為氫原子或碳數1～20的一價烴基；R^D為與R^A、R^B及R^C分別所鍵結的碳原子一起構成環員數4～20的不飽和脂環結構的碳數1～20的二價烴基；

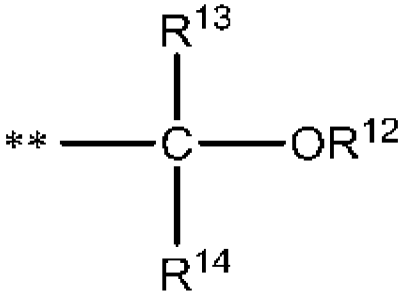
式(4-3)中，R^U及R^V分別獨立地為氫原子或碳數1～20的一價烴基，R^W分別獨立地為碳數1～20的一價烴基，或者為R^U及R^V彼此結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數3～20的脂環結構的一部分，或者為R^U及R^W彼此結合並與R^U所鍵結的碳原子及R^W所鍵結的氧原子一起構成的環員數5～20的脂肪族雜環結構的一部分。

【請求項11】　如請求項 10 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述式（4-1）中，R^X 為烷基、乙烯基或苯基，且為 R^Y 及 R^Z 彼此結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3～20 的脂環結構的一部分。

【請求項12】　如請求項 11 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述脂環結構包含降冰片烷骨架。

【請求項13】　如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中於所述第二結構單元中，所述酸解離性基自聚合物主鏈以原子數計至少隔開 5 原子以上。

【請求項14】　如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述聚合物進而具有第三結構單元，所述第三結構單元包含下述式（5）所表示的部分結構；



（5）

式（5）中，R^{12} 為氫原子或碳數 1～20 的一價有機基；R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基；**表示與所述第三結構單元中的式（5）所表示的部分結構以外的部分的鍵

結部位。

【請求項15】　如請求項1至請求項3中任一項所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述聚合物進而具有第四結構單元，所述第四結構單元包含藉由曝光而產生磺酸的部分結構。

【請求項16】　一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：

於基板直接或間接地塗敷感放射線性樹脂組成物的步驟；

對藉由所述塗敷步驟而形成的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

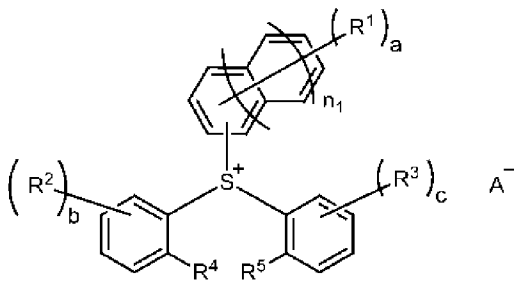
對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟，

所述感放射線性樹脂組成物含有：

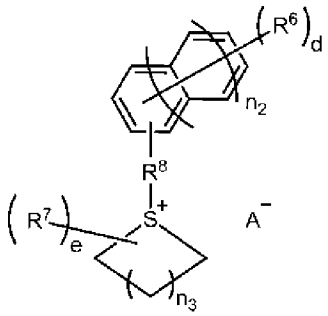
具有包含酚性羥基的第一結構單元的聚合物；

下述式（1-1）或式（1-2）所表示的第一化合物；以及

下述式（2）所表示的第二化合物，



（1-1）



（1-2）

式（1-1）及式（1-2）中，A^-為一價磺酸根陰離子；

式（1-1）中，a為0～11的整數；b為0～4的整數；c為0

～4 的整數；其中，a+b+c 為 1 以上；R^1、R^2 及 R^3 分別獨立地為碳數 1～20 的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子；其中，R^1、R^2 及 R^3 中的至少一個為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基；於 a 為 2 以上的情況下，多個 R^1 彼此相同或不同；於 b 為 2 以上的情況下，多個 R^2 彼此相同或不同；於 c 為 2 以上的情況下，多個 R^3 彼此相同或不同；n_1 為 0 或 1；R^4 及 R^5 分別獨立地為氫原子、氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基，或者為 R^4 與 R^5 彼此結合而成的單鍵；

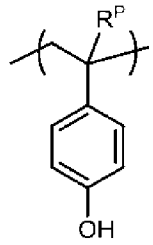
式（1-2）中，d 為 1～11 的整數；e 為 0～10 的整數；於 d 為 1 的情況下，R^6 為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基；於 d 為 2 以上的情況下，多個 R^6 彼此相同或不同，為碳數 1～20 的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子；其中，多個 R^6 中的至少一個為氟原子或碳數 1～10 的一價氟化烴基；R^7 為碳數 1～20 的一價有機基、羥基、硝基或鹵素原子；於 e 為 2 以上的情況下，多個 R^7 彼此相同或不同；R^8 為單鍵或碳數 1～20 的二價有機基；n_2 為 0 或 1；n_3 為 0～3 的整數，



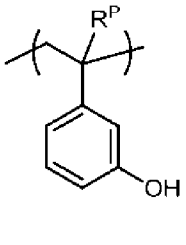
（2）

式（2）中，R^9 為碳數 1～30 的一價有機基；X^+為一價感放射線性鎓陽離子，

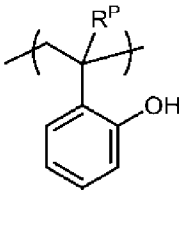
所述包含酚性羥基的第一結構單元為選自式（I-1）～式（I-14）所表示的結構單元：



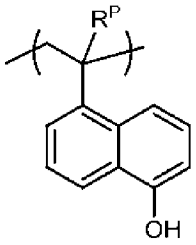
(I-1)



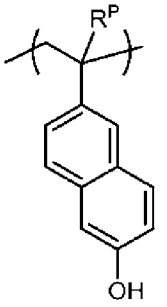
(I-2)



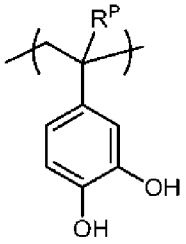
(I-3)



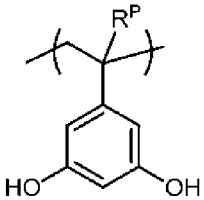
(I-4)



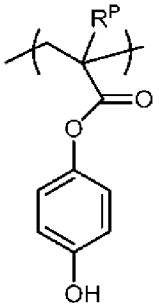
(I-5)



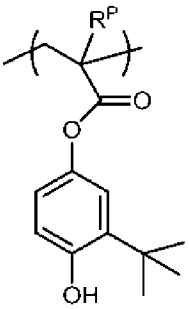
(I-6)



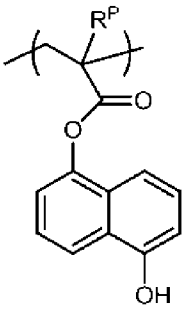
(I-7)



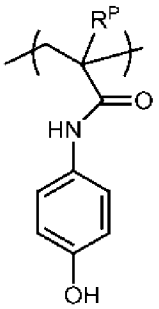
(I-8)



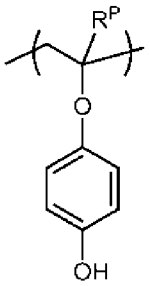
(I-9)



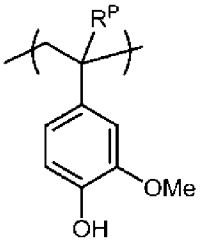
(I-10)



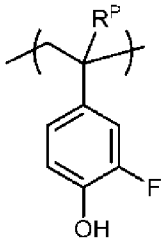
(I-11)



(I-12)



(I-13)



(I-14)

所述式（I-1）～式（I-14）中，R^P 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

相對於構成所述聚合物的所有結構單元，所述聚合物中的第一結構單元的含有比例的為 10 莫耳%至 80 莫耳%，

所述聚合物具有第二結構單元，所述第二結構單元包含因酸的作用解離而提供羧基的酸解離性基，

相對於所述聚合物 100 質量份，所述式（1-1）或所述式（1-2）所表示的所述第一化合物的含量為 5 質量份～60 質量份，

相對於所述式（1-1）或所述式（1-2）所表示的所述第一化合物 100 莫耳%，所述式（2）所表示的所述第二化合物含有比例為 1 莫耳%～100 莫耳%。