



(21)申請案號：112141343 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08F220/36 (2006.01) C08F220/38 (2006.01)
C08L25/18 (2006.01) C08L33/16 (2006.01)
C08K5/03 (2006.01) C08K5/095 (2006.01)
C08K5/101 (2006.01) C08K5/372 (2006.01)
C08K5/375 (2006.01) C08K5/42 (2006.01)
C08K5/45 (2006.01) G03F7/004 (2006.01)
G03F7/20 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)
H01L21/768 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/13 日本 2022-198953

(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：大宮拓也 OMIYA, TAKUYA (JP)；伊東亮 ITO, RYO (JP)；中川淳史 NAKAGAWA, ATSUSHI (JP)；松村裕史 MATSUMURA, YUUSHI (JP)；錦織克聰 NISHIKORI, KATSUAKI (JP)

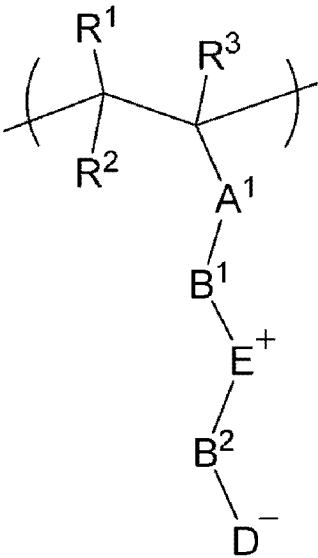
(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 101 頁

(54)名稱
感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法

(57)摘要

使感放射線性組成物含有：(A)具有下述式(1)所表示的結構單元的聚合物；及(B)由有機陰離子與陽離子所組成的，有機陰離子、陽離子或前述兩者具有碘基，且藉由放射線的照射而產生酸的鎔鹽化合物。式中，B¹為單鍵或相對於E⁺以碳原子鍵結的碳數1以上的二價有機基。E⁺為具有銨陽離子結構或鎂陽離子結構的二價基。B²為相對於E⁺及D⁻分別以相同或不同的碳原子鍵結的碳數1以上的二價有機基。D⁻為具有陰離子結構的一價基。



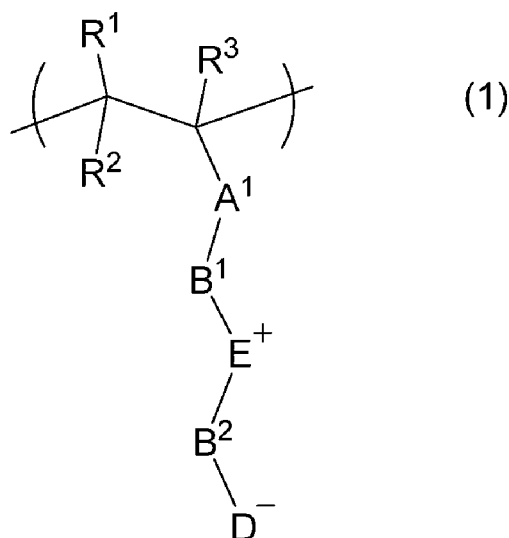
(1)

【發明摘要】

【中文發明名稱】感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法

【中文】

使感放射線性組成物含有：(A)具有下述式(1)所表示的結構單元的聚合物；及(B)由有機陰離子與陽離子所組成的，有機陰離子、陽離子或前述兩者具有碘基，且藉由放射線的照射而產生酸的鎔鹽化合物。式中， B^1 為單鍵或相對於 E^+ 以碳原子鍵結的碳數1以上的二價有機基。 E^+ 為具有銨陽離子結構或鎘陽離子結構的二價基。 B^2 為相對於 E^+ 及 D^- 分別以相同或不同的碳原子鍵結的碳數1以上的二價有機基。 D^- 為具有陰離子結構的一價基。



【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抗蝕劑圖案形成方法

【技術領域】

【0001】 [相關申請案的相互參照]

本申請案主張基於 2022 年 12 月 13 日提出申請的日本專利申請案編號 2022-198953 號的優先權，藉由參照而將其整體併入至本說明書中。

本揭示是有關於一種感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法。

【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，首先，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，並藉由所產生的酸所參與的化學反應而於曝光部與未曝光部之間產生對於顯影液的溶解性的差（溶解對比度），藉此於基板上形成抗蝕劑圖案。

【0003】 例如，於專利文獻 1 中揭示有一種抗蝕劑組成物，其含有如下樹脂，即包含具有分子內鹽結構的重複單元的樹脂。於該專利文獻 1 中揭示有：藉由將具有分子內鹽結構的重複單元導入至樹脂中，而使淬滅劑均勻地分散於抗蝕劑膜的面內，從而於未曝光部中捕捉酸。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2017/104355 號

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

近年來，急速地推進抗蝕劑圖案的進一步的微細化，例如嘗試形成線寬 40 nm 以下的圖案。因此，對於抗蝕劑膜形成用的感放射線性組成物，於形成此種微細的抗蝕劑圖案的情況下，亦要求可以少的曝光量形成良好的抗蝕劑圖案。另外，於即便感放射線性組成物為高感度，亦無法充分抑制因曝光而於抗蝕劑膜中產生的酸的擴散的情況下，抗蝕劑圖案的線寬有可能產生偏差。因此，對於抗蝕劑膜形成用的感放射線性組成物，要求兼具高感度與良好的線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能。

【0006】 於顯影步驟中，顯影液與抗蝕劑膜的接觸不充分，或未溶解於顯影液中的殘渣附著於圖案表面，藉此所獲得的抗蝕劑膜有時產生缺陷。此種顯影缺陷會隨著抗蝕劑圖案微細化的發展而藉由半導體元件的性能來進行影響。因此，需要於實現抗蝕劑圖案的進一步的微細化的同時儘可能抑制顯影缺陷的產生。

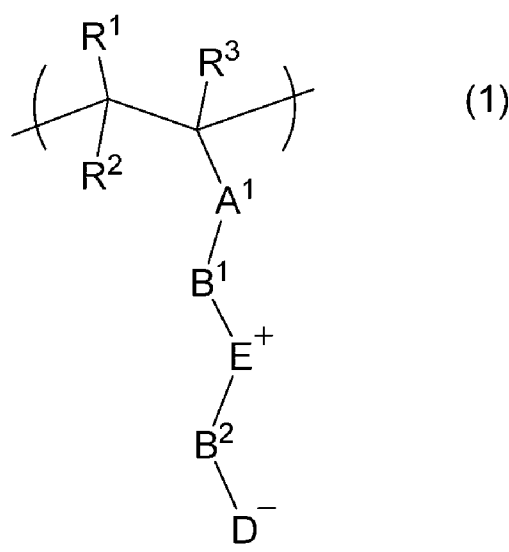
【0007】 本揭示是鑒於所述課題而完成，主要目的在於提供一種可兼顧高感度化與 LWR 性能且可抑制顯影缺陷的產生的感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法。

【0008】 [解決課題之手段]

本發明人等人為了解決本課題而反復進行努力研究，結果發現，藉由製成包含具有特定的甜菜鹼結構的聚合物與具有碘基的感放射線性酸產生體的感放射線性組成物而可解決所述課題。具體而言，藉由本揭示而可提供以下的手段。

【0009】 本揭示於一實施形態中提供一種感放射線性組成物，其含有：(A) 包含下述式(1)所表示的結構單元的聚合物；及(B) 由有機陰離子與陽離子所組成的，有機陰離子、陽離子或前述兩者具有碘基，且藉由放射線的照射而產生酸的鎢鹽化合物。

[化 1]



(式(1)中，R¹、R²及 R³ 相互獨立地為氫原子、鹵素原子、
羥基、氰基、硝基、碳數 1~6 的烷基或碳數 1~6 的鹵化烷基；
A¹ 為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-NH-、-CONH-或^{*}1-Ar¹-A³-；Ar¹
為二價芳香環基；A³ 為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-NH-或-CONH-；

「*¹」表示與 R³ 所鍵結的碳原子的鍵結鍵；B¹ 為單鍵或相對於式 (1) 中的 E⁺ 以碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基；E⁺ 為具有銨陽離子結構或磷陽離子結構的二價基；B² 為相對於式 (1) 中的 E⁺ 及 D 分別以相同或不同的碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基；D⁻ 為具有陰離子結構的一價基)

【0010】 本揭示於另一個實施形態中提供一種抗蝕劑圖案形成方法，其包括：將所述感放射線性組成物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；以及對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【0011】 [發明的效果]

根據本揭示，藉由製成含有包含所述式 (1) 所表示的結構單元的聚合物、以及有機陰離子及陽離子的其中一者或兩者具有碘基的鎘鹽化合物的感放射線性組成物，可於形成抗蝕劑圖案時顯示出高感度及優異的 LWR 性能，並且減低顯影缺陷的產生。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0012】 以下，對與本揭示的實施相關的事項進行詳細說明。再者，於本說明書中，使用「～」所記載的數值範圍是包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義。

【0013】 《感放射線性組成物》

本揭示的感放射線性組成物（以下，亦稱為「本組成物」）含

有：包含具有甜菜鹼結構的結構單元的聚合物(以下，亦稱為「(A) 聚合物」)；及具有碘基的感放射線性酸產生體(以下，亦稱為「(B) 化合物」)。

【0014】 (A) 聚合物可構成感放射線性組成物的基礎樹脂，亦可構成與基礎樹脂不同的成分。作為與基礎樹脂不同的成分，可列舉氟原子的質量含有率較基礎樹脂大的聚合物(以下，亦稱為「高氟含量聚合物」)。再者，於本說明書中，所謂「基礎樹脂」，是指於本組成物中所含的固體成分的總量中佔 50 質量%以上的聚合物成分。就於形成抗蝕劑圖案時顯示出高感度及優異的 LWR 性能，並且可發揮優異的顯影缺陷減低的效果的方面而言，(A) 聚合物較佳為高氟含量聚合物。以下，首先，對本組成物中所含的各成分及視需要而任意調配的成分進行詳細說明。

【0015】 再者，於本說明書中，所謂「烴基」是包含鏈狀烴基、脂環式烴基及芳香族烴基的含義。所謂「鏈狀烴基」，是指不含環狀結構而僅包含鏈狀結構的直鏈狀烴基及分支狀烴基。其中，鏈狀烴基可為飽和亦可為不飽和。所謂「脂環式烴基」，是指僅包含脂環式烴的結構作為環結構且不包含芳香環結構的烴基。其中，脂環式烴基無需僅包含脂環式烴的結構，亦包含於其一部分中具有鏈狀結構者。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，芳香族烴基無需僅包含芳香環結構，亦可於其一部分中包含鏈狀結構或脂環式烴的結構。

【0016】 所謂「芳香環基」，是指自經取代或未經取代的芳香環的

環部分中去除 n 個（其中， n 為 1 以上的整數）氫原子而成的 n 價基。「芳香環」為包含芳香族烴環及芳香族雜環的含義。「經取代或未經取代的 p 價烴基（其中， p 為 1 以上的整數）」的表述包含 p 價烴基（即，未經取代的 p 價烴基）與自具有取代基的烴基中的烴結構部分中去除 p 個氫原子而成的基。列舉經取代或未經取代的 p 價烴基的一例，例如，烷基或氟烷基相當於 $p=1$ 的情況，烷二基或氟烷二基相當於 $p=2$ 的情況。該些中，氟烷基相當於「經取代的一價烴基」，氟烷二基相當於「經取代的二價烴基」。關於帶有「經取代或未經取代的」其他基，亦同樣如此。

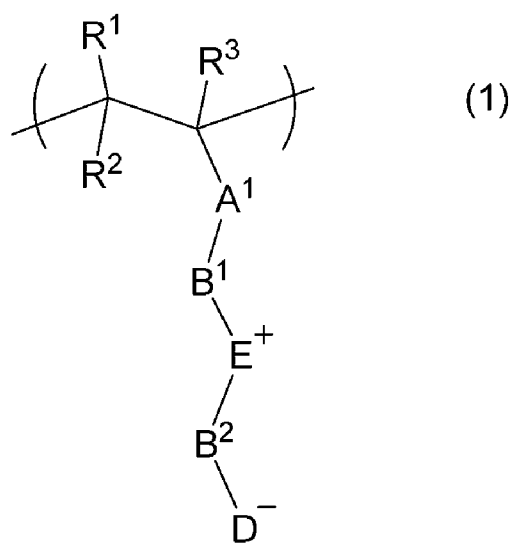
【0017】所謂「橋環結構」，是指構成環的碳原子中相互不鄰接的兩個碳原子間藉由包含一個以上的碳原子的鍵結鏈而鍵結的多環性的環狀結構。所謂「縮合環式結構」，是指多個環以共有邊（鄰接的兩個碳原子間的鍵）的形式構成的多環性的環狀結構。所謂「螺環結構」，是指兩個環以共有一個原子的形式構成的多環性的環狀結構。螺環結構可由單環結構的組合構成，亦可包含橋環結構或縮合環式結構。所謂「有機基」，是指自包含碳的化合物（即有機化合物）中去除任意氫原子而成的原子團。「(甲基)丙烯酸」為包含「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」的用語。所謂「結構單元」，是指主要構成主鏈結構的單元，且為至少於主鏈結構中包含兩個以上的化學結構的結構單元。

【0018】 < (A) 聚合物 >

(A) 聚合物包含下述式 (1) 所表示的結構單元（以下，亦

稱為「第一結構單元」)。

[化 2]



(式(1)中，R¹、R²及 R³ 相互獨立地為氫原子、鹵素原子、
羥基、氰基、硝基、碳數 1~6 的烷基或碳數 1~6 的鹵化烷基；
A¹ 為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-NH-、-CONH-或^{*1}-Ar¹-A³-；Ar¹
為二價芳香環基；A³ 為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-NH-或-CONH-；
「^{*1}」表示與 R³ 所鍵結的碳原子的鍵結鍵；B¹ 為單鍵或相對於式
(1) 中的 E⁺以碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基；E⁺為具有
銨陽離子結構或鎘陽離子結構的二價基；B² 為相對於式(1) 中的
E⁺及 D⁻分別以相同或不同的碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機
基；D⁻為具有陰離子結構的一價基)

【0019】 ·第一結構單元

於所述式(1) 中，R¹、R² 或 R³ 所表示的碳數 1~6 的烷基可

為直鏈狀亦可為分支狀。作為 R^1 、 R^2 或 R^3 所表示的鹵素原子及碳數 1~6 的鹵化烷基所具有的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

所述中， R^1 及 R^2 較佳為氫原子、鹵素原子、羥基、氰基、硝基、碳數 1~3 的烷基或碳數 1~3 的鹵化烷基，特佳為氫原子。

就提高提供第一結構單元的單量體的共聚性的觀點而言， R^3 較佳為氫原子或甲基。

【0020】 於 A^1 為 $*^1\text{-Ar}^1\text{-A}^3\text{-}$ 的情況下，作為 Ar^1 所表示的二價芳香環基，可列舉經取代或未經取代的伸苯基、經取代或未經取代的伸萘基等。作為取代基，可列舉：鹵素原子、羥基、氰基、硝基、碳數 1~6 的烷基、碳數 1~6 的鹵化烷基等。

【0021】 關於 B^1 為相對於所述式 (1) 中的 E^+ 以碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基的情況及 B^2 所表示的二價有機基，作為該二價有機基，例如可列舉碳數 1~20 的經取代或未經取代的二價烴基、於經取代或未經取代的烴基中的碳-碳鍵間包含 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{CONH}-$ 的二價基等。

【0022】 作為碳數 1~20 的二價烴基，例如可列舉：碳數 1~20 的二價鏈狀烴基、碳數 3~20 的二價脂環式烴基、碳數 6~20 的二價芳香族烴基等。

【0023】 作為碳數 1~20 的二價鏈狀烴基，可列舉碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的二價飽和烴基及碳數 2~20 的直鏈狀或分支狀的二價不飽和烴基等。該些中，較佳為碳數 1~20 的直鏈狀或分

支狀的二價飽和烴基，更佳為碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的二價飽和烴基。

【0024】 作為碳數 3~20 的二價脂環式烴基，可列舉自碳數 3~20 的脂環式單環烴或脂環式多環烴中去除 2 個任意氫原子而成的基。作為脂環式單環烴所具有的環，可列舉：環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷及環辛烷等飽和脂肪族環；環丁烯、環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及環癸烯等不飽和脂肪族環。作為脂環式多環烴所具有的環，可列舉：降冰片烷、雙環[2.2.2]辛烷、金剛烷、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷等飽和脂肪族環；降冰片烯等不飽和脂肪族環。

【0025】 作為碳數 6~20 的二價芳香族烴基，可列舉自苯、萘、蒽、茚及芴等芳香環或於該芳香環上鍵結有鏈狀烴或脂環式烴的結構中去除 2 個任意氫原子而成的基。

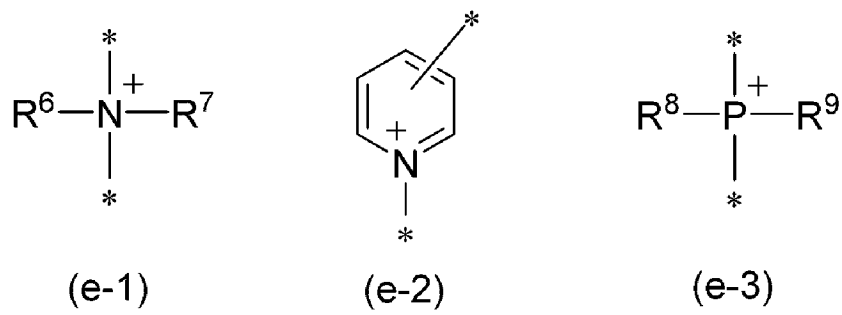
【0026】 於 B¹ 或 B² 為經取代的烴基的情況下，作為 B¹ 或 B² 所具有的取代基，可列舉：鹵素原子、羥基、氰基、硝基、碳數 1~6 的鹵化烷基、碳數 1~6 的烷氧基、碳數 2~6 的烷氧基羰基等。

【0027】 就提高對於顯影液的溶解性的觀點或提供第一結構單元的單量體的合成容易度的觀點而言，所述中，B¹ 較佳為相對於式 (1) 中的 E⁺以碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基。另外，B¹ 及 B² 各自所表示的二價有機基較佳為鏈狀結構，具體而言，較佳為碳數 1~20 的經取代或未經取代的二價鏈狀烴基、或者於該鏈狀烴基的碳-碳鍵間包含-O-、-CO-、-COO-、-NH-或-CONH-的二價基，該些中，更佳為碳數 1~10 的鏈狀結構。

【0028】 再者，所謂 B¹ 相對於 E⁺「以碳原子鍵結」，表示 E⁺（更具體而言為 E⁺中的氮原子或磷原子）直接鍵結於 B¹ 中的碳原子。另外，所謂 B² 相對於 E⁺及 D⁻分別「以碳原子鍵結」，表示 E⁺（更具體而言為 E⁺中的氮原子或磷原子）直接鍵結於 B² 中的碳原子，且 D⁻直接鍵結於 B² 中的碳原子。與 E⁺鍵結的 B¹ 中的碳原子、與 E⁺鍵結的 B² 中的碳原子及與 D⁻鍵結的 B² 中的碳原子分別可為一級碳原子、二級碳原子及三級碳原子的任一者，另外，亦可與 B¹ 或 B² 中的氧原子或羰基等含雜原子的基鄰接。

【0029】 E⁺為具有銨陽離子結構或鎘陽離子結構的二價基。作為 E⁺所表示的二價基的較佳的具體例，可列舉下述式(e-1)、式(e-2)或式(e-3)所表示的結構。

[化 3]



（式(e-1)、式(e-2)及式(e-3)中，R⁶及 R⁷相互獨立地為一價烴基，或者表示 R⁶與 R⁷相互結合並與 R⁶及 R⁷所鍵結的氮原子一起構成的脂肪族雜環結構；R⁸及 R⁹相互獨立地為一價烴基，或者表示 R⁸與 R⁹相互結合並與 R⁸及 R⁹所鍵結的磷原子一起構成

的雜環結構；「*」表示鍵結鍵）

【0030】 於所述式（e-1）～式（e-3）中，作為 R^6 、 R^7 、 R^8 或 R^9 所表示的一價烴基，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。

【0031】 作為碳數 1～10 的一價鏈狀烴基，可列舉：碳數 1～10 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基、碳數 1～10 的直鏈狀或分支狀的不飽和烴基等。該些中，較佳為碳數 1～10 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基。

【0032】 作為碳數 3～20 的一價脂環式烴基，可列舉自碳數 3～20 的飽和脂環式烴、不飽和脂環式烴或脂環式多環烴中去除 1 個氫原子而成的基。作為該些脂環式烴的具體例，可列舉所述式（1）中的 B^1 及 B^2 的說明中例示的脂環式單環烴及脂環式多環烴。作為碳數 6～20 的一價芳香族烴基，可列舉自所述式（1）中的 B^1 及 B^2 的說明中例示的芳香環中去除 1 個氫原子而成的基。

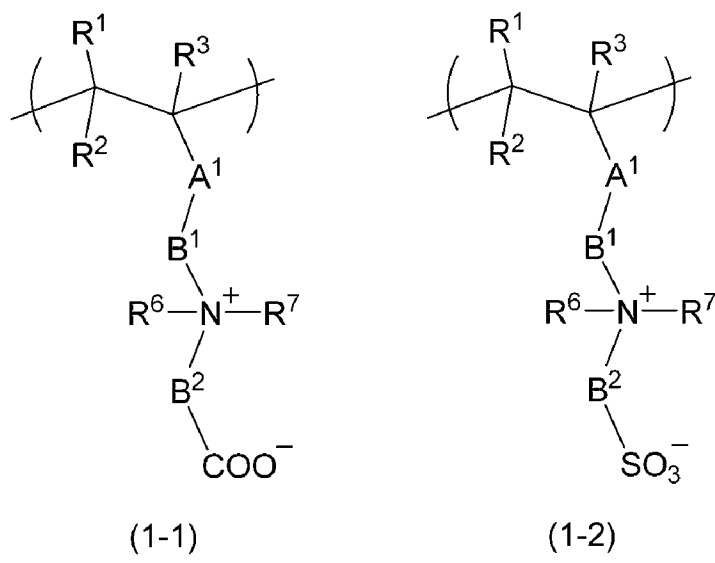
【0033】 作為 R^6 及 R^7 相互結合並與 R^6 及 R^7 所鍵結的氮原子一起構成的脂肪族雜環結構，可列舉自構成含氮的脂肪族雜環（例如，哌啶環等）的氮原子上去除氫原子而成的基。作為 R^8 及 R^9 相互結合並與 R^8 及 R^9 所鍵結的磷原子一起構成的環結構，可列舉自構成含磷的雜環（例如，磷雜環己烷（phosphinane）環、磷雜環戊二烯（phosphole）環等）的磷原子上去除氫原子而成的基。含氮的脂肪族雜環結構及含磷的雜環結構可分別於環上具有烷基等取代基。

【0034】 E⁺所表示的二價基較佳為具有銨陽離子結構，其中，較佳為所述式（e-1）或式（e-2）所表示的基。

【0035】 D⁻為具有陰離子結構的一價基。作為 D⁻的具體例，可列舉：「-COO⁻」、「-SO₃⁻」、「-PO₃⁻」、「-POO⁻」及「-O⁻」。就可於實現本組成物的高感度化的同時充分獲得 LWR 性能及顯影缺陷減低的改善效果的方面而言，其中，D⁻較佳為羧酸鹽結構（-COO⁻）或磺酸鹽結構（-SO₃⁻）。該些中，就感度的觀點而言，更佳為磺酸鹽結構，就充分獲得 LWR 性能及顯影缺陷減低的改善效果的觀點而言，更佳為羧酸鹽結構。

【0036】 第一結構單元所具有的甜菜鹼結構較佳為銨陽離子結構與羧酸鹽結構或磺酸鹽結構的分子內鹽結構。作為第一結構單元的較佳的具體例，可列舉下述式（1-1）或式（1-2）所表示的結構單元。

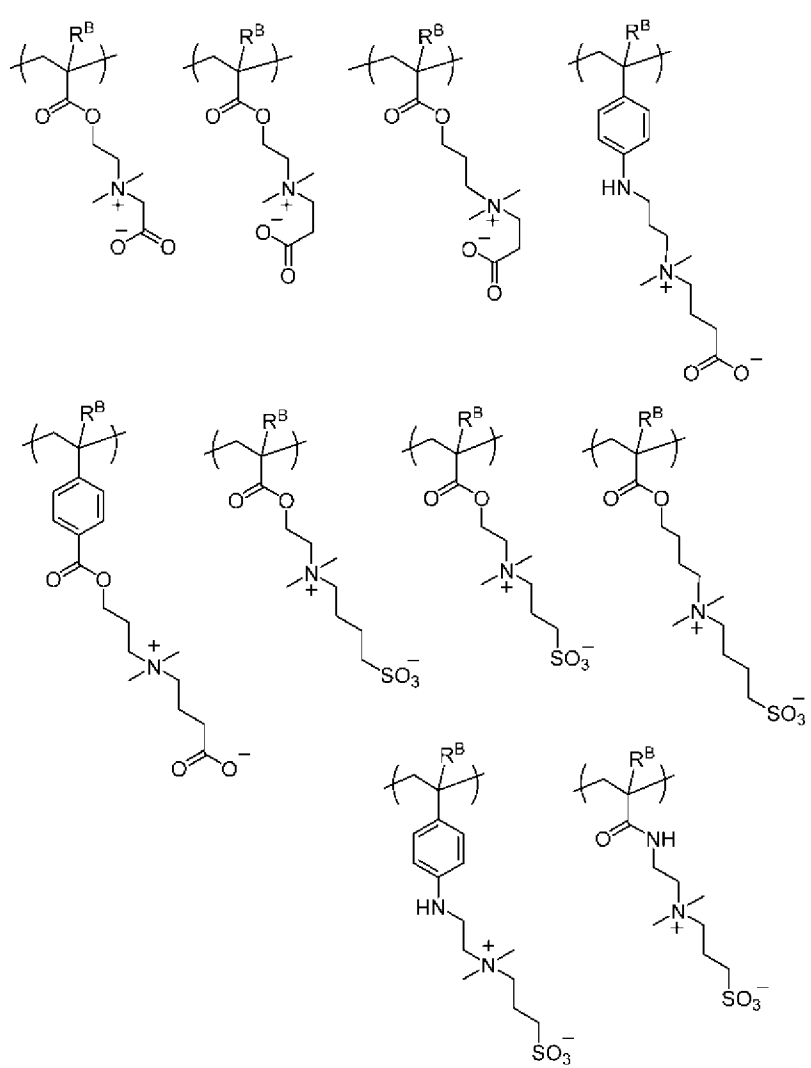
[化 4]



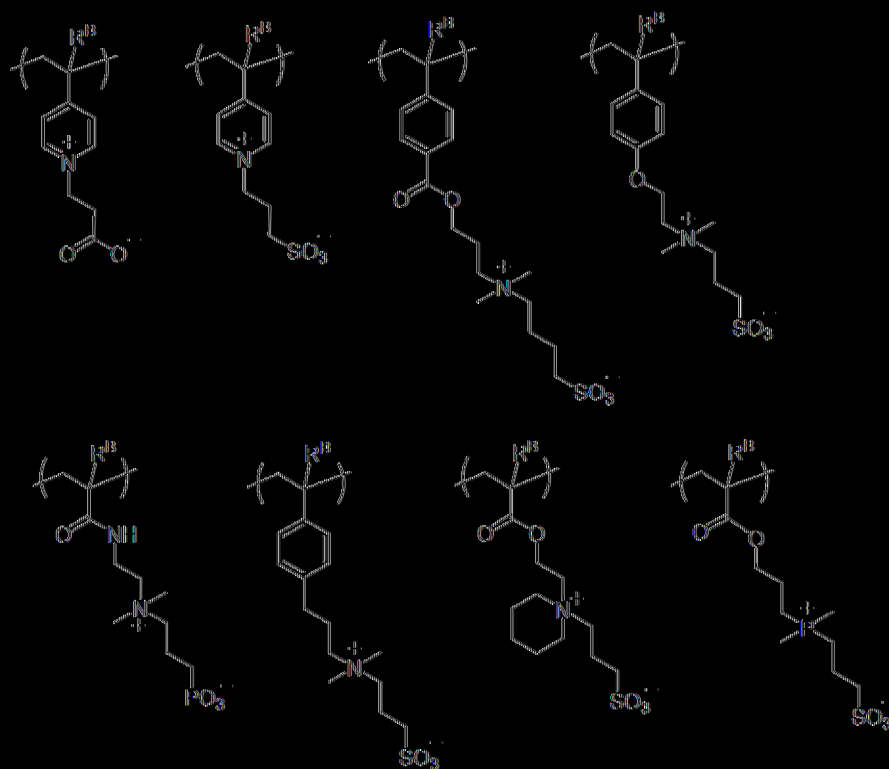
(式(1-1)及式(1-2)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 A^1 、 B^1 及 B^2 分別與所述式(1)為相同含義； R^6 及 R^7 分別與所述式(e-1)為相同含義)

【0037】 作為第一結構單元的具體例，可列舉下述式所表示的結構單元。

[化 5]



[化 6]



(式中， R^B 為氫原子、鹵素原子、羥基、氰基、硝基、碳數 1~6 的烷基或碳數 1~6 的鹵化烷基)

〔0038〕就充分獲得感放射線性組成物的高感度化及抗蝕劑膜的 LWR 性能的改善效果的觀點而言，相對於構成 (A) 聚合物的所有結構單元，(A) 聚合物中的第一結構單元的含有比例較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 2 莫耳%以上，進而佳為 5 莫耳%以上。另外，就於所獲得的抗蝕劑膜中顯示出良好的 LWR 性能的觀點而言，相對於構成 (A) 聚合物的所有結構單元，第一結構單元的含有比例較佳為 55 莫耳%以下，更佳為 50 莫耳%以下，進而佳為 40 莫耳%以下。藉由將第一結構單元的含有比例設為所述範圍，可於保持高感度及良好的 LWR 性能的同時充分獲得減低顯影缺陷的產生的

效果。再者，(A) 聚合物可僅包含一種第一結構單元，亦可包含兩種以上。

【0039】（其他結構單元）

(A) 聚合物亦可於第一結構單元的基礎上更包含與第一結構單元不同的結構單元（以下，亦稱為「其他結構單元」）。作為其他結構單元，可列舉以下的第二結構單元～第五結構單元等。

【0040】·第二結構單元

(A) 聚合物亦可更含有具有氟原子的結構單元（以下，亦稱為「第二結構單元」）。特別是，藉由將第二結構單元導入至(A) 聚合物中並將該聚合物用作高氟含量聚合物，可相對於基礎樹脂而使(A) 聚合物偏向存在於抗蝕劑膜的表層，於液浸曝光時提高抗蝕劑膜的表面的撥水性。再者，第二結構單元於不具有分子內鹽結構此方面與第一結構單元不同。

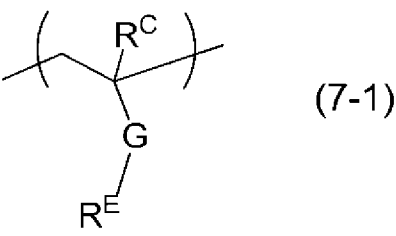
【0041】 於(A) 聚合物為高氟含量聚合物的情況下，(A) 聚合物的氟原子含有率較佳為 1 質量%以上，更佳為 2 質量%以上，進而佳為 4 質量%以上，特佳為 7 質量%以上。另外，(A) 聚合物的氟原子含有率較佳為 60 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進而佳為 30 質量%以下。再者，聚合物的氟原子含有率（質量%）可藉由 ^{13}C -核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）光譜測定等來求出聚合物的結構（例如，提供第一結構單元的單量體來源的碳原子與提供第二結構單元的單量體來源的碳原子的比），並根據該結構來算出。

【0042】 作為第二結構單元，例如可列舉具有氟化脂肪族烴結構的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（fa）」）、具有鹼可溶性基或鹼解離性基與氟原子的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（fb）」）等。此處，所謂鹼解離性基，是指藉由鹼的作用進行解離而於鹼性顯影液中的溶解性增大的基。(A)聚合物可僅包含結構單元(fa)及結構單元(fb)中的其中一者，亦可包含結構單元(fa)及結構單元(fb)兩者。作為第二結構單元，可較佳地使用選自由結構單元(fa)及結構單元(fb)所組成的群組中的至少一種。再者，將於鹼可溶性基或鹼解離性基的基礎上具有氟化脂肪族烴結構的結構單元分類為結構單元(fb)。

【0043】 結構單位 (fa)

作為結構單元 (fa)，可列舉下述式 (7-1) 所表示的結構單元。藉由 (A) 聚合物包含結構單元 (fa)，可調整 (A) 聚合物中的氟原子含有率。

[化 7]



（式（7-1）中，R^C為氫原子、氟基、甲基或者三氟甲基；G為單鍵、氧原子、硫原子、-COO-、-SO₂-O-NH-、-CONH-或

-O-CO-NH-； R^E 為碳數 1～20 的一價氟化鏈狀烴基、該氟化鏈狀烴基中的亞甲基的一部分被氧原子、硫原子、-COO-或-CONH-取代而成的一價基、或者碳數 3～20 的一價氟化脂環式烴基)

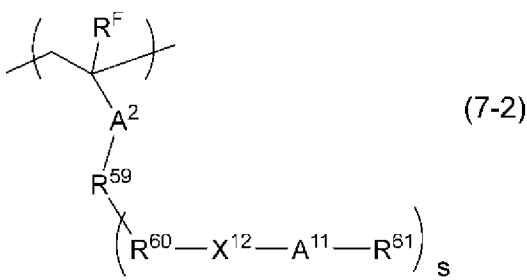
【0044】 於所述式 (7-1) 中，就提供結構單元 (fa) 的單量體的共聚性的觀點而言， R^C 較佳為氫原子及甲基，更佳為甲基。另外，就提供結構單元 (fa) 的單量體的共聚性的觀點而言，G 較佳為單鍵或-COO-，更佳為-COO-。

【0045】 作為 R^E 所表示的碳數 1～20 的一價氟化鏈狀烴基，可列舉碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷基所具有的氫原子的一部分或全部由氟原子取代而成者。作為 R^E 所表示的碳數 3～20 的一價氟化脂環式烴基，可列舉碳數 3～20 的單環或多環的脂環式烴基（例如，自所述式 (1) 的 B^1 及 B^2 的說明中例示的脂環式單環烴或脂環式多環烴中去除 1 個氫原子而成的基）所具有的氫原子的一部分或全部由氟原子取代而成者。

【0046】 該些中， R^E 較佳為一價氟化鏈狀烴基、或者該氟化鏈狀烴基中的亞甲基的一部分被氧原子、硫原子、-COO-或-CONH-取代而成的一價基，更佳為一價氟化烷基、或者該氟化烷基中的亞甲基的一部分被氧原子、硫原子、-COO-或-CONH-取代而成的一價基。

【0047】 作為結構單元 (fa) 的具體例，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

[化 8]



（式（7-2）中， R^{F} 為氫原子、氟基、甲基或三氟甲基； A^2 為單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{CONH}-$ ； R^{59} 為碳數 1~20 的（ $s+1$ ）價烴基、或者於該烴基的 R^{60} 側的末端鍵結有氧原子、硫原子、 $-\text{NR}^{62}-$ 、羰基、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 的基； R^{62} 為氫原子或一價有機基； R^{60} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基； X^{12} 為單鍵、碳數 1~20 的烴基或碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基； A^{11} 為氧原子、 $-\text{NR}^{63}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-^*$ 或 $-\text{SO}_2-\text{O}-^*$ ； R^{63} 為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基；「 * 」表示與 R^{61} 的鍵結鍵； R^{61} 為氫原子或碳數 1~30 的一價有機基； s 為 1~3 的整數；其中，於 s 為 2 或 3 的情況下，多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別相同或不同）

【0050】 於結構單元（fb）具有鹼可溶性基的情況下， R^{61} 為氫原子， A^{11} 為氧原子、 $-\text{CO}-\text{O}-^*$ 或 $-\text{SO}_2-\text{O}-^*$ 。 X^{12} 為單鍵、碳數 1~20 的烴基或碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基。於 A^{11} 為氧原子的情況下， X^{12} 為於 A^{11} 所鍵結的碳原子上具有氟原子或氟烷基的氟化烴基。 R^{60} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。藉由結構單元（fb）具有鹼可溶性基，可提高對於鹼性顯影液的親和性，並進一步抑

制顯影缺陷的產生。

【0051】 具有鹼可溶性基的結構單元 (fb) 較佳為包含鍵結於氟化飽和鏈狀烴結構的羥基的結構單元。具體而言，較佳為所述式 (7-2) 中的 R^{61} 為氫原子、 A^{11} 為氧原子、 X^{12} 為碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基，進而更佳為 X^{12} 為於 A^{11} 所鍵結的碳原子上鍵結有氟原子或氟烷基的氟化烴基（例如，1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-甲烷二基）。

【0052】 於結構單元 (fb) 具有鹼解離性基的情況下， R^{61} 為碳數 1~30 的一價有機基， A^{11} 為氧原子、 $-NR^{63}-$ 、 $-CO-O-*$ 或 $-SO_2-O-*$ 。 X^{12} 為單鍵或碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基。 R^{60} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。於 A^{11} 為 $-CO-O-*$ 或 $-SO_2-O-*$ 的情況下， X^{12} 或 R^{61} 於與 A^{11} 鍵結的碳原子或與其鄰接的碳原子上鍵結有氟原子。於 A^{11} 為氧原子的情況下， X^{12} 及 R^{60} 為單鍵， R^{59} 為於碳數 1~20 的烴基的 R^{60} 側的末端鍵結有羧基的結構， R^{61} 為具有氟原子的有機基，或 X^{12} 及 R^{60} 為單鍵， R^{59} 為碳數 1~20 的烴基， R^{61} 為於 A^{11} 側的末端鍵結有羧基的結構，於與該羧基鄰接的碳原子上鍵結有氟原子。藉由結構單元 (fb) 具有鹼解離性基，可於鹼顯影步驟中使抗蝕劑膜表面自疏水性變化為親水性。藉此，可於液浸曝光時提高抗蝕劑膜的撥水性，同時於顯影時提高抗蝕劑膜與顯影液的親和性，可更有效率地抑制顯影缺陷。具有鹼解離性基的結構單元 (fb) 較佳為 A^{11} 為 $-CO-O-*$ 或氧原子且藉由鹼的作用而產生羧基或烴基。

【0053】 作為結構單元 (fb) 的具體例，例如可列舉下述式所表示

為 95 莫耳%以下。

【0055】 作為第二結構單元，除結構單元（fa）及結構單元（fb）以外，例如亦可列舉於氟原子的基礎上具有酸解離性基的結構單元等。再者，於本說明書中，將於氟原子（其中，與主鏈直接鍵結的氟原子及三氟甲基中的氟原子除外）的基礎上具有酸解離性基的結構單元分類為第二結構單元。就可進一步提高抑制顯影缺陷的產生的效果的方面而言，（A）聚合物較佳為包含結構單元（fb）作為第二結構單元。

【0056】 於（A）聚合物為高氟含量聚合物的情況下，相對於構成（A）聚合物的所有結構單元，（A）聚合物中的第二結構單元的含有比例較佳為 45 莫耳%以上，更佳為 50 莫耳%以上，進而佳為 60 莫耳%以上。另外，於（A）聚合物為高氟含量聚合物的情況下，相對於構成（A）聚合物的所有結構單元，第二結構單元的含有比例較佳為 99 莫耳%以下，更佳為 97 莫耳%以下，進而佳為 95 莫耳%以下。藉由將第二結構單元的含有比例設為所述範圍，可於充分提高液浸曝光時的抗蝕劑膜的撥水性的同時充分抑制顯影缺陷的產生。

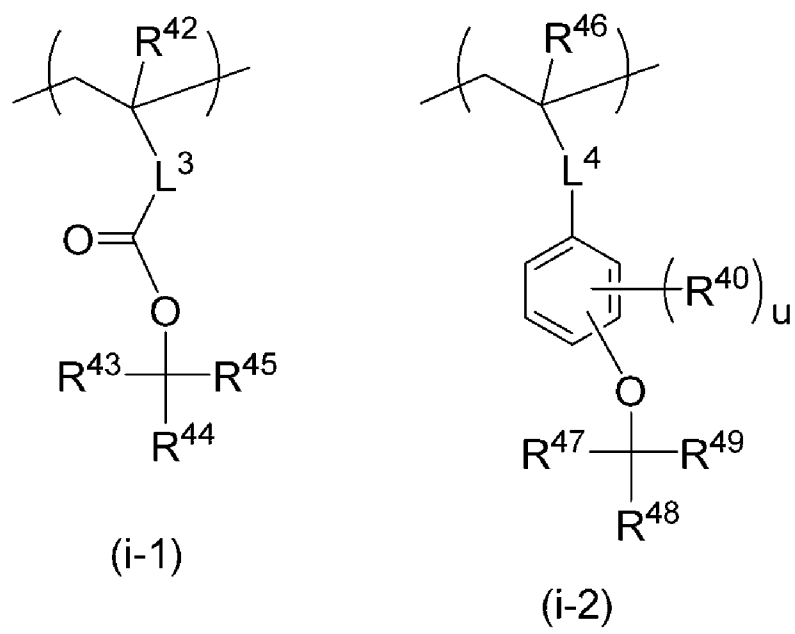
【0057】 於（A）聚合物為基礎樹脂的情況下，相對於構成（A）聚合物的所有結構單元，第二結構單元的含有比例較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 30 莫耳%以下，進而佳為 20 莫耳%以下。再者，（A）聚合物可僅包含一種第二結構單元，亦可包含兩種以上。

【0058】 ·第三結構單元

(A) 聚合物亦可更包含含有酸解離性基的結構單元(其中，相當於第一結構單元或第二結構單元的結構單元除外；以下，亦稱為「第三結構單元」)。此處，酸解離性基為對羧基、羥基等酸基所具有的氫原子進行取代的基，且是藉由酸的作用而進行解離的基。藉由(A) 聚合物更包含第三結構單元，酸解離性基因藉由對本組成物進行曝光所產生的酸而進行解離並產生酸基，聚合物成分於顯影液中的溶解性發生變化。藉此，可對本組成物賦予良好的微影特性。

【0059】 第三結構單元只要具有酸解離性基即可，並無特別限定。作為第三結構單元，例如可列舉下述式(i-1)所表示的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(3-1)」)及下述式(i-2)所表示的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(3-2)」)。

[化 11]



(式(i-1)中， R^{42} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； L^3 為單鍵、經取代或未經取代的伸苯基、 $^{**}-COO-Ar^1-$ 或 $^{**}-CONH-Ar^1-$ ； Ar^1 為經取代或未經取代的伸苯基；「 ** 」表示與 R^{42} 所鍵結的碳原子的鍵結鍵； R^{43} 為氫原子或碳數 1~20 的一價烴基； R^{44} 及 R^{45} 相互獨立地為碳數 1~20 的一價烴基或一價芳香族雜環基，或者表示 R^{44} 及 R^{45} 相互結合並與 R^{44} 及 R^{45} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的脂環式烴結構；其中，於 R^{43} 為氫原子的情況下， R^{44} 及 R^{45} 的任一者或兩者相互獨立地為一價不飽和烴基或一價芳香族雜環基，或者表示 R^{44} 及 R^{45} 相互結合並與 R^{44} 及 R^{45} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的脂環式不飽和烴結構； R^{43} 、 R^{44} 及 R^{45} 所具有的氫原子的至少一部分可經鹵素原子或烷氧基取代；

式(i-2)中， R^{46} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； L^4 為單鍵、 $-COO-$ 或 $-CONH-$ ； R^{47} 、 R^{48} 及 R^{49} 分別獨立地為氫原子、碳數 1~20 的一價烴基或碳數 1~20 的一價氧基烴基； R^{40} 為烴基、碳數 1~10 的一價烴基或碳數 1~10 的氧基烴基； u 為 0~4 的整數； R^{47} 、 R^{48} 及 R^{49} 所具有的氫原子的至少一部分可經鹵素原子或烷氧基取代)

【0060】 於所述式(i-1)中，就提供結構單元(3-1)的單量體的共聚性的觀點而言， R^{42} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。於所述式(i-2)中，就提供結構單元(3-2)的單量體的共聚性的觀點

而言， R^{46} 較佳為氫原子。

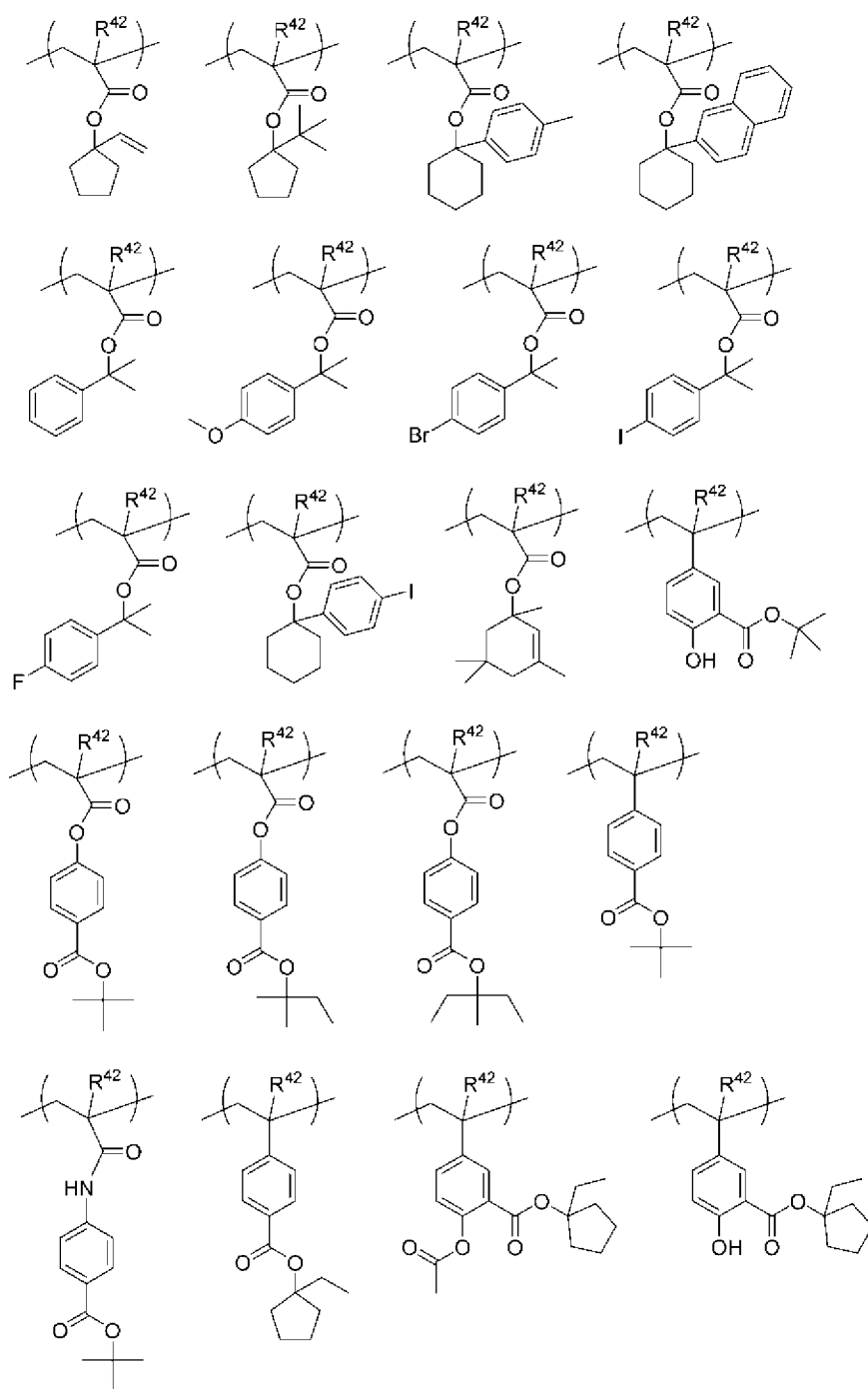
【0061】 作為 $R^{43} \sim R^{45}$ 及 $R^{47} \sim R^{49}$ 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，例如可列舉：碳數 1~20 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。作為該些的具體例，例如可列舉與所述式 (1) 中的 B^1 及 B^2 的說明中例示的碳數 1~20 的二價烴基對應的一價烴基。作為 R^{44} 或 R^{45} 所表示的一價不飽和烴基，可列舉所述式 (1) 中的 B^1 及 B^2 的說明中例示的單環或多環的脂環式不飽和烴基、芳香族烴基。作為一價芳香族雜環基，可列舉呋喃基、噻吩基等。

【0062】 R^{44} 及 R^{45} 相互結合並與 R^{44} 及 R^{45} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的脂環式烴結構可為飽和亦可為不飽和。作為該脂環式烴結構，可列舉自所述式 (1) 中的 B^1 及 B^2 的說明中例示的脂環式單環烴或脂環式多環烴中去除 1 個氫原子而成的基。再者，於脂環式烴結構中的環上亦可鍵結烷基或烷氧基、鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）等。

【0063】 作為 $R^{47} \sim R^{49}$ 所表示的碳數 1~20 的一價氧基烴基，例如可列舉作為所述 $R^{43} \sim R^{45}$ 及 $R^{47} \sim R^{49}$ 的碳數 1~20 的一價烴基而例示者中於鍵結鍵側的末端包含氧原子者等。

所述中， $R^{47} \sim R^{49}$ 較佳為鏈狀烴基及環烷基氧基。

【0064】 於 L^3 或 Ar^1 所表示的取代伸苯基中，作為導入至伸苯基中的取代基，可列舉：烴基、碳數 1~10 的一價烴基、碳數 1~10 的氧基烴基、醯基、醯基氧基等。



(式中，R⁴² 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基)

【0066】 作為結構單元（3-2）的具體例，可列舉下述式所表示的結構單元等。

[化 14]

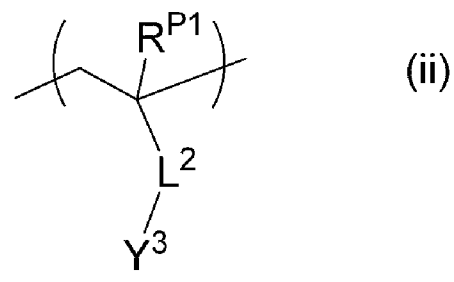
者，(A) 聚合物可僅包含一種第三結構單元，亦可包含兩種以上。

【0068】 第四結構單元

(A) 聚合物亦可更包含具有鍵結於芳香環的羥基的結構單元(其中，相當於第一結構單元～第三結構單元的結構單元除外；以下，亦稱為「第四結構單元」)。藉由(A) 聚合物包含第四結構單元，可實現耐蝕刻性的提高及曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差(溶解對比度)的提高，就該方面而言較佳。特別是於使用利用電子束或極紫外線(extreme ultraviolet, EUV)等波長 50 nm 以下的放射線進行的曝光的圖案形成中，可較佳地使用具有第四結構單元的聚合物。

【0069】 於第四結構單元中，作為羥基所鍵結的芳香環，例如可列舉：苯環、萘環、蒽環等。該些中，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。另外，於第四結構單元中，與芳香環鍵結的羥基的數量及鍵結位置並無特別限定。與芳香環鍵結的羥基的數量較佳為 1 個～3 個，更佳為 1 個或 2 個。作為第四結構單元，例如可列舉下述式(ii)所表示的結構單元。

[化 15]

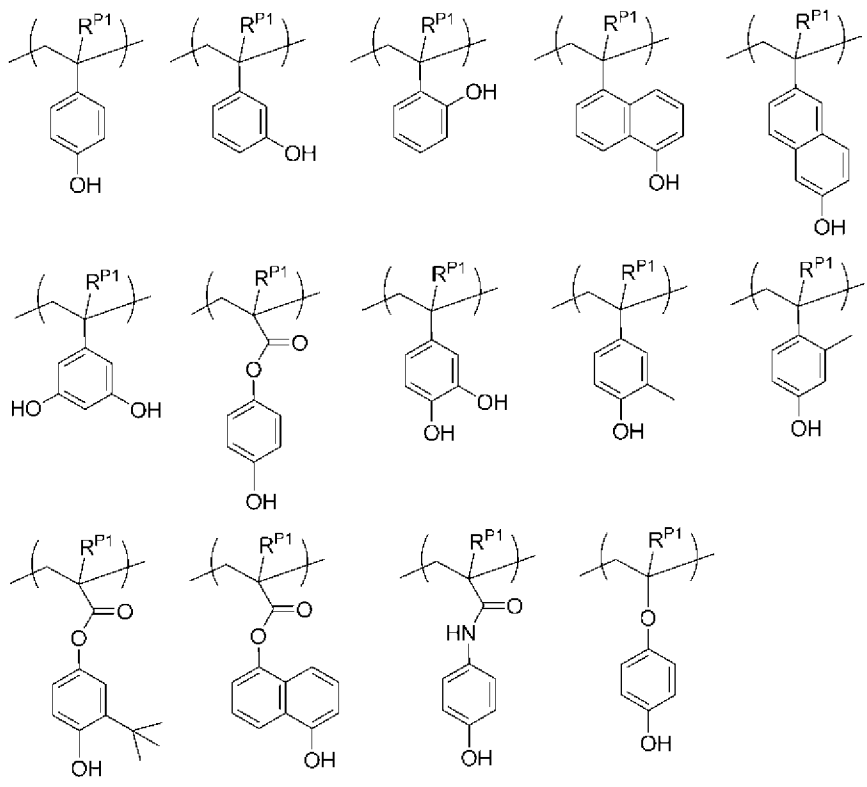


（式（ii）中， R^{P1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； L^2 為單鍵、-O-、-CO-、-COO-或-CONH-； Y^3 為具有鍵結於芳香環的經基的一價基）

【0070】 於所述式（ii）中，就提供第四結構單元的單量體的共聚性的觀點而言， R^{P1} 較佳為氫原子或甲基。 L^2 較佳為單鍵或-COO-。

【0071】 作為第四結構單元的具體例，可列舉下述式所表示的結構單元等。

[化 16]



（式中， R^{P1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基）

【0072】 於（A）聚合物包含第四結構單元的情況下，相對於構成

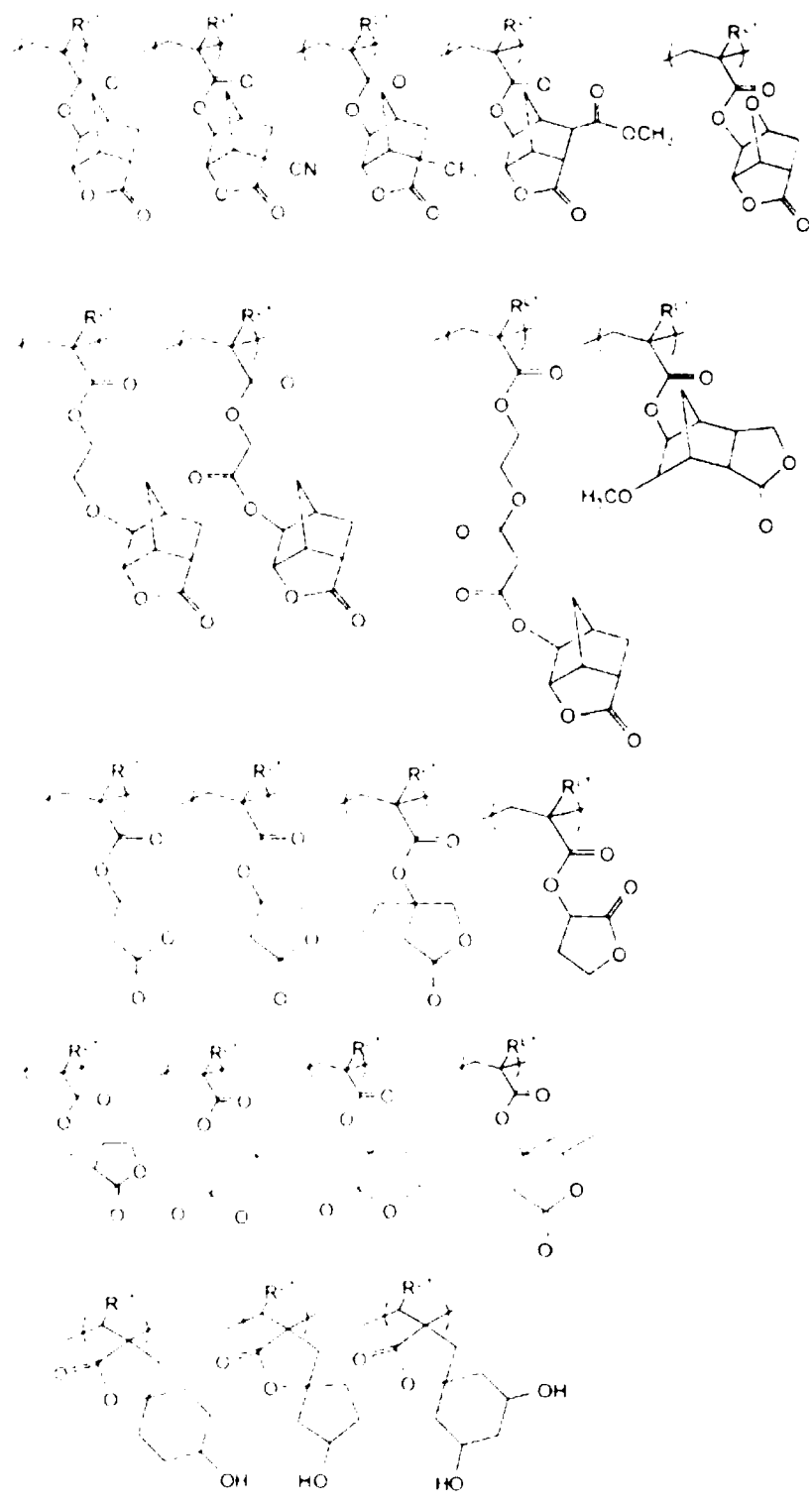
(A) 聚合物的所有結構單元，(A) 聚合物中的第四結構單元的含有比例較佳為 2 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。另外，相對於構成 (A) 聚合物的所有結構單元，第四結構單元的含有比例較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進而佳為 60 莫耳%以下。再者，(A) 聚合物可僅包含一種第四結構單元，亦可包含兩種以上。(A) 聚合物亦可包含酸解離性基與羥基鍵結於相同或不同的芳香環的結構單元。於本說明書中，將酸解離性基與羥基鍵結於相同或不同的芳香環的結構單元分類為第三結構單元。

【0073】·第五結構單元

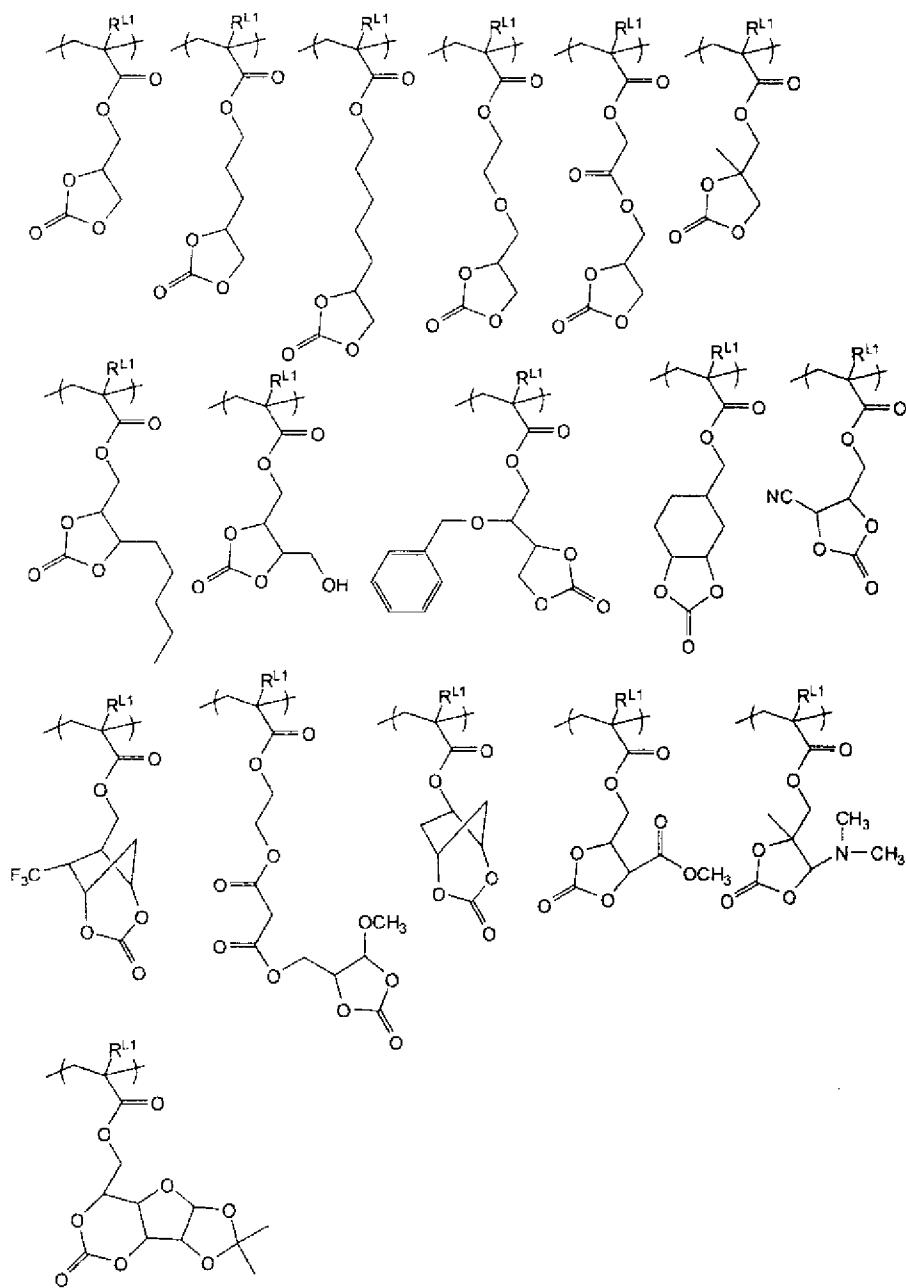
(A) 聚合物亦可更包含具有內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構或組合該些中的兩種以上而成的環結構的結構單元（以下，亦稱為「第五結構單元」）。藉由 (A) 聚合物包含第五結構單元，可調整於顯影液中的溶解性，其結果，可使本組成物的微影特性進一步良化，就該方面而言適宜。另外，藉由 (A) 聚合物包含第五結構單元，可實現使用本組成物而獲得的抗蝕劑膜與基板的密接性的改善。

【0074】 作為第五結構單元，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

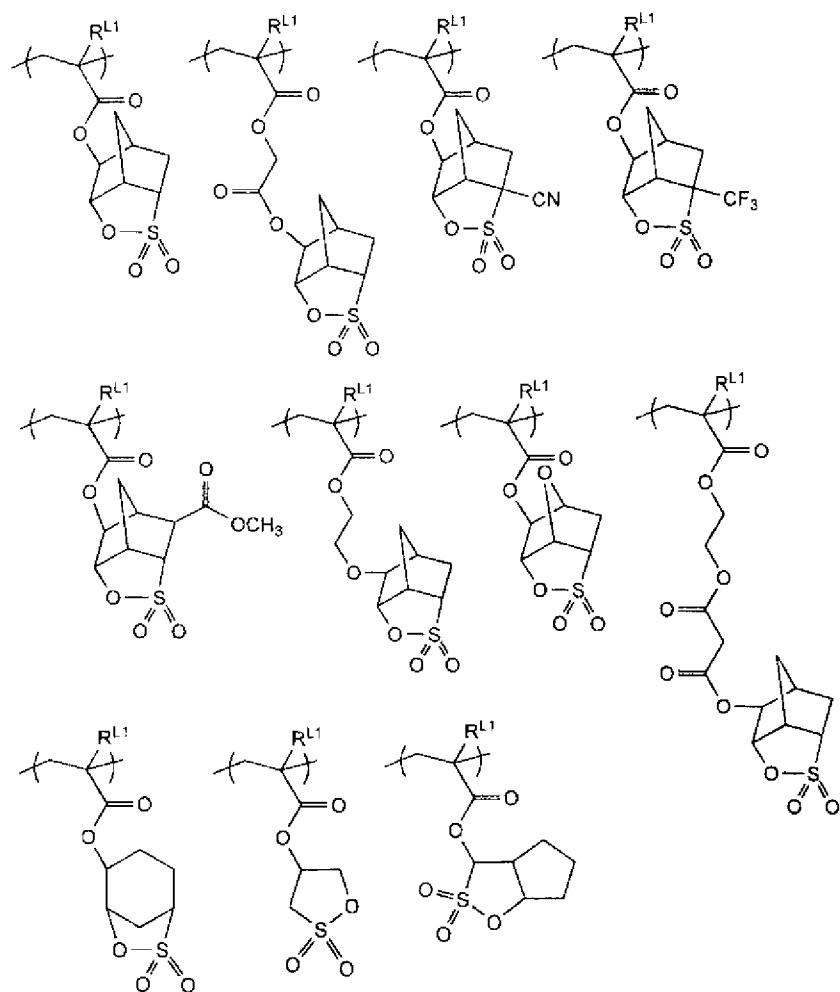
[化 17]



【0075】 [化 18]



【0076】 [化 19]



(式中，R^{L1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基)

【0077】 於 (A) 聚合物包含第五結構單元的情況下，相對於構成 (A) 聚合物的所有結構單元，第五結構單元的含有比例較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 3 莫耳%以上，進而佳為 5 莫耳%以上。另外，相對於構成 (A) 聚合物的所有結構單元，第五結構單元的含有比例較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 40 莫耳%以下，進而佳為 30 莫耳%以下。藉由將 (A) 聚合物中的第五結構單元的含有比例設為所述範圍，就可提高本組成物的微影特性的方面及可提高使用本組成物而獲得的抗蝕劑膜與基板的密接性的方面而言適宜。再者，

(A) 聚合物可僅包含一種第五結構單元，亦可包含兩種以上。

【0078】 作為其他結構單元，除所述以外，例如亦可列舉以下的結構單元。該些結構單元的含有比例可於不損及本揭示的效果的範圍內根據各結構單元來適當設定。

- 具有醇性羥基的結構單元（其中，相當於第一結構單元～第五結構單元的結構單元除外）

- 包含藉由曝光而於本組成物中產生酸的部分結構的結構單元（例如，包含含有三芳基銻陽離子與有機陰離子的部分結構的結構單元、包含含有二芳基鏷陽離子與有機陰離子的部分結構的結構單元）

- 包含氰基、硝基或磺醯胺基的結構單元（例如，源自(甲基)丙烯酸 2-氰基甲基金剛烷-2-基酯的結構單元）

- 包含非酸解離性的羥基的結構單元（例如，源自苯乙烯的結構單元、源自乙烯基萘的結構單元、源自(甲基)丙烯酸正戊酯的結構單元、源自茚的結構單元）

【0079】 作為包含藉由曝光而於本組成物中產生酸的部分結構的結構單元（以下，亦稱為「第六結構單元」），可列舉包含藉由曝光而於本組成物中產生磺酸（包含磺酸基）的部分結構的結構單元；包含藉由曝光而於本組成物中產生羧酸（包含羧酸基）的部分結構的結構單元。該些中，第六結構單元較佳為磺酸根陰離子（ $-\text{SO}_3^-$ ）經由連結基而與聚合物的主鏈鍵結且感放射線性鎢陽離子形成相對離子的結構單元（將其設為「結構單元（6-1）」）或羧

酸根陰離子 ($-\text{CO}_2^-$) 經由連結基而與聚合物的主鏈鍵結且感放射線性鎢陽離子形成相對離子的結構單元 (將其設為「結構單元 (6-2)」)。另外, (A) 聚合物亦可包含結構單元 (6-1) 與結構單元 (6-2) 作為第六結構單元。就可進一步提高本組成物的感度的方面而言, 第六結構單元較佳為具有碘基。

【0080】 (A) 聚合物的藉由凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 而得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 1,000 以上, 更佳為 2,000 以上, 進而佳為 3,000 以上, 尤佳為 4,000 以上。另外, (A) 聚合物的 M_w 較佳為 50,000 以下, 更佳為 30,000 以下, 進而佳為 20,000 以下, 尤佳為 18,000 以下。藉由將 (A) 聚合物的 M_w 設為所述範圍, 就可提高本組成物的塗敷性的方面、可提高所獲得的抗蝕劑膜的耐熱性的方面及可充分抑制顯影缺陷的方面而言適宜。

【0081】 (A) 聚合物的 M_w 相對於藉由 GPC 而得的聚苯乙烯換算數量平均分子量 (M_n) 的比 (M_w/M_n) 較佳為 5.0 以下, 更佳為 3.0 以下, 進而佳為 2.0 以下。另外, M_w/M_n 通常為 1.0 以上。

【0082】 於將 (A) 聚合物用作高氟含量聚合物的情況下, 相對於本組成物中所含的固體成分的總量 (即, 本組成物中所含的溶劑除外的組成物總量), 本組成物中的 (A) 聚合物的含有比例較佳為 0.1 質量%以上, 更佳為 0.5 質量%以上, 進而佳為 1 質量%以上。另外, 相對於本組成物中所含的固體成分的總量, (A) 聚合物的含有比例較佳為 20 質量%以下, 更佳為 15 質量%以下, 進而

佳為 12 質量%以下。

【0083】 於將 (A) 聚合物用作基礎樹脂的情況下，相對於本組成物中所含的固體成分的總量（即，本組成物中所含的溶劑成分以外的成分的合計質量），本組成物中的 (A) 聚合物的含有比例較佳為 70 質量%以上，更佳為 75 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。另外，相對於本組成物中所含的固體成分的總量，(A) 聚合物的含有比例較佳為 99 質量%以下，更佳為 98 質量%以下，進而佳為 95 質量%以下。作為 (A) 聚合物，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0084】 再者，合成 (A) 聚合物的方法並無特別限定，例如可藉由使用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來合成。

【0085】 < (B) 化合物 >

(B) 化合物為包含陽離子與有機陰離子的鎘鹽，構成該鎘鹽的陽離子及有機陰離子中的其中一者或兩者具有碘基。(B) 化合物於本組成物中作為感放射線性酸產生體發揮功能。

【0086】 構成鎘鹽的有機陰離子通常為自有機酸所具有的酸基中去除質子而成的陰離子。作為感放射線性酸產生體的鎘鹽化合物中，藉由放射線的作用，感放射線性的鎘陽離子進行分解而有機陰離子游離，所游離的有機陰離子與自本組成物中所含的成分（例如，感放射線性酸產生體自身或溶劑）脫出的氫鍵結，藉此產生源自有機陰離子的酸。

【0087】 (B)化合物可作為感放射線性的酸產生劑調配於本組成物中，亦可作為酸擴散控制劑（更具體而言為光降解性鹼）調配於本組成物中，亦可作為酸產生劑及酸擴散控制劑兩者調配於本組成物中。此處，於本說明書中，所謂「酸產生劑」是伴隨曝光而於本組成物中產生能夠使感放射線性組成物中的成分所具有的酸解離性基自該成分中脫離的酸（強酸）的成分。「酸擴散控制劑」是抑制藉由曝光而產生的酸產生劑來源的酸於抗蝕劑膜中擴散，能夠抑制非曝光區域中的酸所引起的化學反應的成分。

【0088】 於本組成物包含兩種以上的鎘鹽化合物作為感放射線性酸產生體的情況下，該些鎘鹽化合物根據相對的酸的強度而分類為酸產生劑或酸擴散控制劑。酸性度的大小可藉由酸解離常數（ pK_a ）來評價。光降解性鹼所產生的酸的酸解離常數通常為-3以上，較佳為 $-1 \leq pK_a \leq 7$ ，更佳為 $0 \leq pK_a \leq 5$ 。

【0089】 再者，以下，有時將陽離子及有機陰離子的其中一者或兩者具有碘基的感放射線性的酸產生劑稱為「(B1)酸產生劑」，將陽離子及有機陰離子的其中一者或兩者具有碘基的酸擴散控制劑稱為「(B2)光降解性鹼」。

【0090】 本組成物較佳為含有酸產生劑與光降解性鹼作為感放射線性酸產生體。本組成物中所含的酸產生劑及光降解性鹼只要該些的至少任一者包含(B)化合物即可。作為本組成物中所含的感放射線性酸產生體的具體態樣，可列舉以下的態樣1～態樣3。

〔態樣 1〕 含有(B1)酸產生劑與產生酸性度較(B1)酸

產生劑所產生的酸弱的酸且和 (B) 化合物不同的鎘鹽化合物 (以下, 亦稱為「其他光降解性鹼」) 的態樣。

〔態樣 2〕 更含有 (B2) 光降解性鹼與產生酸性度較 (B2) 光降解性鹼所產生的酸強的酸且和 (B) 化合物不同的鎘鹽化合物 (以下, 亦稱為「其他酸產生劑」) 的態樣。

〔態樣 3〕 包含作為第一鎘鹽化合物的 (B1) 酸產生劑與作為產生酸性度較第一鎘鹽化合物所產生的酸弱的酸的第二鎘鹽化合物的 (B2) 光降解性鹼作為 (B) 化合物的態樣。

藉由該些的任一態樣, 均可於實現感放射線性組成物的高感度化的同時獲得顯示出優異的 LWR 性能並且減低了顯影缺陷的產生的抗蝕劑膜。

【0091】 · (B) 化合物的結構

(B) 化合物只要陽離子及有機陰離子中的至少一者具有碘基即可。因此, (B) 化合物可為陽離子具有碘基且有機陰離子不具有碘基的鎘鹽, 亦可為有機陰離子具有碘基且陽離子不具有碘基的鎘鹽。另外, (B) 化合物亦可為陽離子及有機陰離子兩者具有碘基的鎘鹽。再者, 作為 (B) 化合物, 可單獨包含一種, 亦可組合包含兩種以上。

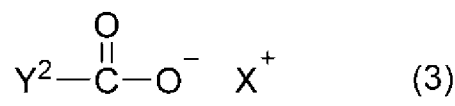
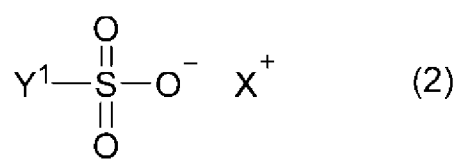
【0092】 (B) 化合物所具有的碘基的數量只要是 1 個以上即可。就實現兼顧本組成物的高感度化與所獲得的抗蝕劑膜的 LWR 性能的提高的觀點而言, (B) 化合物所具有的碘基的合計數量更佳為 2 個以上。另外, 當考慮感度及 LWR 性能與合成容易性的平衡時,

(B) 化合物所具有的碘基的數量較佳為 10 個以下，更佳為 8 個以下。

【0093】 (B) 化合物中的碘基的鍵結位置並無特別限定。就可獲得感度更高的感放射線性組成物的方面而言，(B) 化合物較佳為具有於芳香環上鍵結有碘基的結構。於 (B) 化合物具有多個碘基的情況下，所述多個碘基分別可與 (B) 化合物中的相同芳香環鍵結，亦可與不同的芳香環鍵結。碘基所鍵結的芳香環較佳為苯環及萘環，更佳為苯環。

【0094】 (B) 化合物較佳為藉由曝光而於組成物中產生磺酸、羧酸或磺醯胺的化合物，更佳為於組成物中產生磺酸或羧酸的化合物。具體而言，(B) 化合物較佳為下述式 (2) 或式 (3) 所表示的鎧鹽。

[化 20]



(式 (2) 及式 (3) 中，Y¹ 及 Y² 為碳數 1~40 的一價有機基；X⁺為一價鎧陽離子；其中，式 (2) 中的 Y¹、X⁺或前述兩者具有碘基，式 (3) 中的 Y²、X⁺或前述兩者具有碘基)

【0095】 於所述式(2)及式(3)中， Y^1 或 Y^2 所表示的碳數1~40的一價有機基可為包含鏈狀結構的基(以下，亦稱為「鏈狀有機基」)，亦可為具有環狀結構的基。

【0096】 於 Y^1 或 Y^2 所表示的一價有機基為鏈狀有機基的情況下，作為該鏈狀有機基，可列舉：碳數1~40的直鏈狀或分支狀的飽和烴基、碳數1~40的直鏈狀或分支狀的不飽和烴基、於直鏈狀或分支狀的烴基的碳-碳鍵間具有(硫)醚基或酯基的碳數2~40的一價基、該一價基或者直鏈狀或分支狀的烴基中的任意氫原子經取代的碳數1~40的一價基等。作為取代基，可列舉：鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、烴基、硝基等。

【0097】 於 Y^1 或 Y^2 所表示的一價有機基為具有環狀結構的基的情況下，作為 Y^1 或 Y^2 所具有的環狀結構，可列舉：碳數3~20的脂環式烴結構、碳數3~20的脂肪族雜環結構及碳數6~20的芳香環結構等。該些環狀結構亦可具有取代基。作為取代基，可列舉：烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、烴基、側氧基等。

【0098】 作為碳數3~20的脂環式烴結構，可列舉碳數3~20的脂環式單環烴結構及碳數6~20的脂環式多環烴結構。碳數3~20的脂環式單環烴結構及碳數6~20的脂環式多環烴結構可為飽和及不飽和的任一者。另外，脂環式多環結構可為橋環結構、縮合環式結構及螺環結構的任一者。

【0099】 作為脂環式單環烴結構所具有的環，可列舉：環戊烷、

環己烷、環庚烷及環辛烷、環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及環癸烯等。脂環式多環烴結構較佳為橋環脂環式飽和烴結構或縮合脂環式飽和烴結構，例如可列舉：雙環[2.2.1]庚烷結構、雙環[2.2.2]辛烷結構、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷結構、類固醇結構等。

【0100】 作為碳數 3～20 的脂肪族雜環結構，可列舉：環狀醚結構、內酯結構、環狀縮醛結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構等。該脂肪族雜環結構可為單環結構及多環結構的任一者。另外，多環結構可為橋環結構、縮合環式結構及螺環結構的任一者。再者，Y¹ 或 Y² 所表示的碳數 3～20 的脂肪族雜環結構可為橋環結構、縮合環結構及螺環結構中的兩個以上的組合。於 Y¹ 或 Y² 所表示的碳數 3～20 的脂肪族雜環結構具有螺環結構的情況下，構成螺環結構的 2 個以上的環可僅為脂肪族雜環，亦可為脂肪族雜環與脂環式烴環的組合。

【0101】 作為碳數 6～20 的芳香環結構所具有的環，可列舉：苯環、萘環、蒽環、茚環、芴環等。

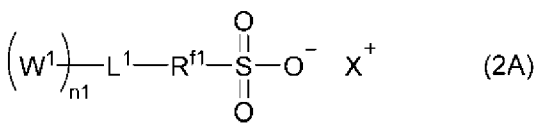
【0102】 再者，於 Y¹ 或 Y² 為具有環狀結構的一價基的情況下，Y¹ 或 Y² 亦可於環狀結構的基礎上具有鏈狀結構。作為 Y¹ 或 Y² 為具有鏈狀結構與環狀結構的基時的具體例，可列舉於自所述一價鏈狀有機基中去除 1 個氫原子而得的二價基上鍵結所述環狀結構而成的基。

【0103】 就提高由本組成物獲得的抗蝕劑膜的疏水性，藉此進一步增大曝光部與未曝光部對於顯影液的溶解性的差的觀點而言，

所述式（2）中的 Y¹ 及所述式（3）中的 Y² 較佳為具有環狀結構的一價基。進而，於 Y¹ 或 Y² 具有碘基的情況下，就提高本組成物的感度的觀點而言，Y¹ 或 Y² 所表示的一價有機基較佳為具有芳香環結構。另外，於 Y¹ 或 Y² 不具有碘基的情況下，就提高膜的透明性的觀點而言，較佳為具有脂環式烴結構或脂肪族雜環結構，更佳為具有橋環脂環式飽和烴結構或橋環脂肪族雜環結構。

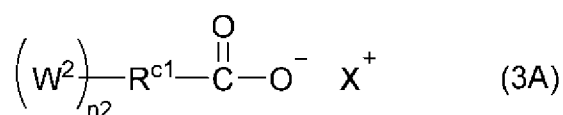
【0104】 於在（B）化合物中有機陰離子具有碘基的情況下，作為（B）化合物，可較佳地使用選自由下述式（2A）所表示的鎘鹽及下述式（3A）所表示的鎘鹽所組成的群組中的至少一種。再者，該些中，下述式（2A）所表示的鎘鹽可較佳地用作酸產生劑。下述式（3A）所表示的鎘鹽可較佳地用作光降解性鹼。

[化 21]



（式（2A）中，W¹ 為具有碘基的碳數 5～40 的一價芳香環基；L¹ 為單鍵或（n1+1）價有機基；n1 為 1 以上的整數；於 L¹ 為單鍵的情況下，R^{f1} 為（n1+1）價氟化烴基，於 L¹ 為（n1+1）價有機基的情況下，R^{f1} 為二價氟化烴基；X⁺為一價鎘陽離子）

[化 22]



(式(3A)中， W^2 為具有碘基的碳數 5~40 的一價芳香環基； $n2$ 為 1 以上的整數；於 $n2$ 為 1 的情況下， R^{c1} 為單鍵或二價有機基，於 $n2$ 為 2 以上的的情況下， R^{c1} 為 ($n2+1$) 價有機基； X^+ 為一價鎗陽離子)

【0105】 於所述式(2A)及式(3A)中，作為 W^1 或 W^2 所表示的一價芳香環基，較佳為自具有取代基的芳香環的環部分中去除 1 個氫原子而成的基。作為芳香環，可列舉苯環、萘環、蒽環、茛環、芴環等，該些中，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。對芳香環上的氫進行取代的取代基包含碘基。另外， W^1 或 W^2 中的芳香環於碘基的基礎上更具有碘基以外的取代基。作為該取代基，可列舉：氟基、溴基、氯基、羥基等。其中，就感度的觀點而言， W^1 及 W^2 較佳為不具有氟原子。

【0106】 R^{f1} 所表示的二價氟化烴基較佳為直鏈狀或分支狀的氟化飽和烴基。氟化飽和烴基較佳為具有直鏈狀的烷二基（較佳為碳數 1~5，更佳為碳數 1~3）中的任意氫原子經氟基或氟烷基取代而成的結構。作為氟烷基，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、2,2,2-三氟乙基-1-(三氟甲基)乙基、5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基等。該些中，較佳為碳數 1~3 的氟烷基，更佳為三氟甲基。

【0107】 就可使本組成物的感度更良好的方面而言， R^{f1} 所表示的二價氟化烴基較佳為於磺酸鹽陰離子（ $-\text{SO}_3^-$ ）所鍵結的碳原子上鍵結有氟原子或三氟烷基，更佳為鍵結有氟原子或三氟甲基。

於 R^{f1} 為 $(n1+1)$ 價氟化烴基的情況下，可列舉自所述二價氟化烴基中去除 $(n1-1)$ 個氫原子而成的基。

$n1$ 較佳為 1~5，更佳為 1~3，進而佳為 1 或 2。

【0108】 L^1 所表示的二價連結基較佳為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、或者碳數 2~10 的烷二基中的任意亞甲基經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{NHCO}-$ 取代而成的二價基。

【0109】 作為 R^{c1} 所表示的二價有機基，可列舉碳數 1~20 的經取代或未經取代的烷二基、該烷二基所具有的任何亞甲基經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{NHCO}-$ 取代而成的二價基等。作為取代基，可列舉氟原子、烴基等。 R^{c1} 所表示的二價有機基的碳數較佳為 1~10。

於 R^{c1} 為 $(n2+1)$ 價有機基的情況下，可列舉自所述二價有機基中去除 $(n2-1)$ 個氫原子而成的基。

$n2$ 較佳為 1~5，更佳為 1~3，進而佳為 1 或 2。

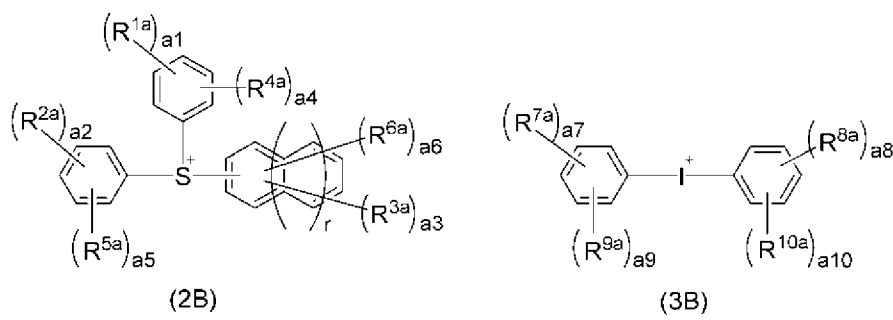
【0110】 ·陽離子

就實現本組成物的高感度化的觀點及形成 LWR 性能更高的抗蝕劑膜的觀點而言，(B) 化合物所具有的陽離子較佳為具有銻陽離子結構或鎂陽離子結構。另外，關於所述式 (2) 或式 (3)

中的 X^+ ，亦同樣如此。其中，(B) 化合物所具有的陽離子及所述式 (2) 或式 (3) 中的 X^+ 較佳為具有與銻陽離子或鎢陽離子鍵結的芳香環且於該芳香環上鍵結有選自由氟烷基、氟基（其中，氟烷基中的氟基除外）及碘基所組成的群組中的至少一種基。

【0111】就感度的觀點而言，(B) 化合物所具有的陽離子較佳為具有三芳基銻陽離子結構或二芳基鎢陽離子結構。具體而言，較佳為下述式 (2B) 所表示的陽離子或下述式 (3B) 所表示的陽離子。

[化 23]



（式 (2B) 中， R^{1a} 、 R^{2a} 及 R^{3a} 相互獨立地為碘基、氟基或氟烷基； R^{4a} 及 R^{5a} 相互獨立地為一價取代基，或者表示 R^{4a} 及 R^{5a} 相互結合並將該些所鍵結的環連結的單鍵或二價基； R^{6a} 為一價取代基； $a1$ 、 $a2$ 及 $a3$ 分別獨立地為 0~5 的整數； $a4$ 、 $a5$ 及 $a6$ 分別獨立地為 0~3 的整數； r 為 0 或 1；其中，滿足 $a1+a4 \leq 5$ 、 $a2+a5 \leq 5$ 及 $a3+a6 \leq 2 \times r + 5$ ；

式 (3B) 中， R^{7a} 及 R^{8a} 相互獨立地為碘基、氟基或氟烷基；

R^{9a} 及 R^{10a} 相互獨立地為一價取代基； a_7 及 a_8 相互獨立地為 0~5 的整數； a_9 及 a_{10} 相互獨立地為 0~3 的整數；其中，滿足 $a_7+a_9 \leq 5$ 及 $a_8+a_{10} \leq 5$)

【0112】 於所述式 (2B) 及式 (3B) 中，作為 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{7a} 及 R^{8a} 所表示的氟烷基的具體例及較佳例，可列舉與於所述式 (2A) 中的 R^{f1} 所表示的二價氟化烴基所具有的氟烷基的說明中示出的基相同的基。

【0113】 其中， R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{7a} 及 R^{8a} 較佳為碘基、氟基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基或全氟乙基，更佳為碘基、氟基或三氟甲基，特佳為碘基或氟基。另外，較佳為 a_1 、 a_2 及 a_3 滿足「 $a_1+a_2+a_3 \geq 1$ 」， a_7 及 a_8 滿足「 $a_7+a_8 \geq 1$ 」。藉由使用具有碘基、氟基或三氟烷基直接鍵結於三芳基鎂陽離子結構或二芳基鋇陽離子結構中的芳香環的結構的鎂鹽，可進一步提高本組成物的感度，另外，可獲得 LWR 性能優異的組成物。

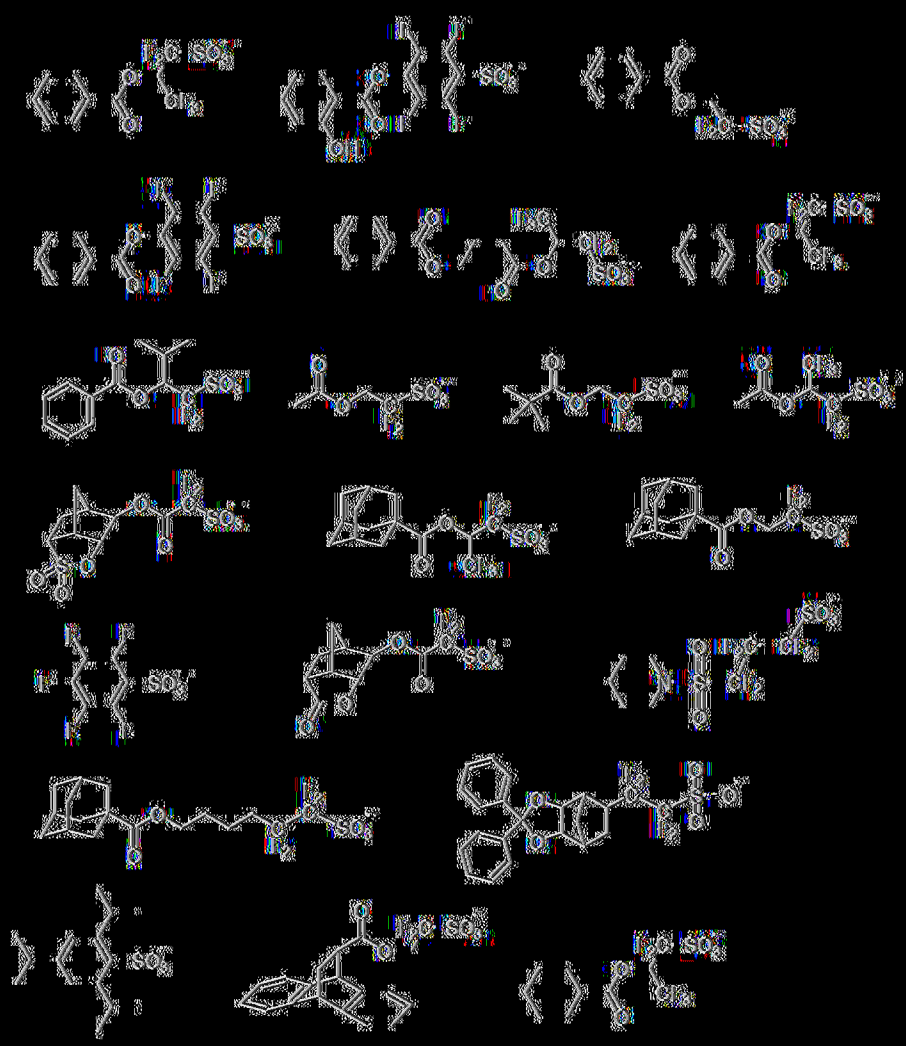
【0114】 於所述式 (2B) 及式 (3B) 中，作為 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{9a} 及 R^{10a} 所表示的一價取代基，例如可列舉：氯基、溴基、經取代或未經取代的烷基（其中，氟烷基除外）、經取代或未經取代的烷氧基、經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的環烷基氧基、酯基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、羥基、羧基、氰基、硝基等。

【0115】 再者，於所述式 (2B) 中的表示 R^{1a} 、 R^{2a} 及 R^{3a} 各自的個數的符號 (a_1 、 a_2 及 a_3) 中的一個以上為 1 以上的整數且與該

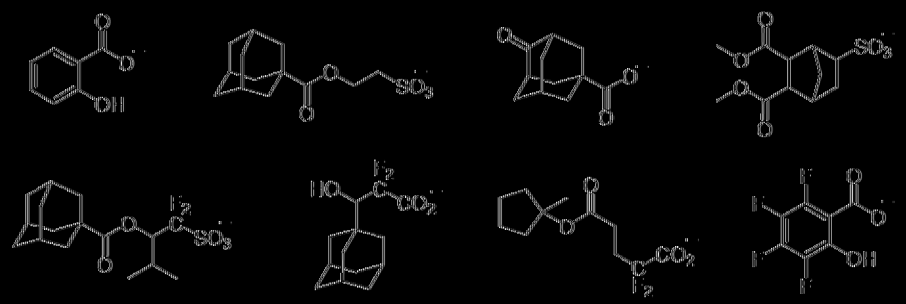
符號對應的基（ R^{1a} 、 R^{2a} 或 R^{3a} ）為碘基的情況下，其結構式的陽離子為「具有碘基的陽離子」。另外，同樣地，於所述式（3B）中的表示 R^{7a} 及 R^{8a} 各自的個數的符號（ $a7$ 及 $a8$ ）中的一個以上為 1 以上的整數且與該符號對應的基（ R^{7a} 或 R^{8a} ）為碘基的情況下，其結構式的陽離子為「具有碘基的陽離子」。

【0116】 於構成(B)化合物的陽離子具有碘基的情況下，構成(B)化合物的有機陰離子可不具有碘基。此時的有機陰離子的結構並無特別限定。作為構成(B)化合物的陽離子具有碘基且有機陰離子不具有碘基時的有機陰離子的具體例，例如可列舉以下者。

[化 24]

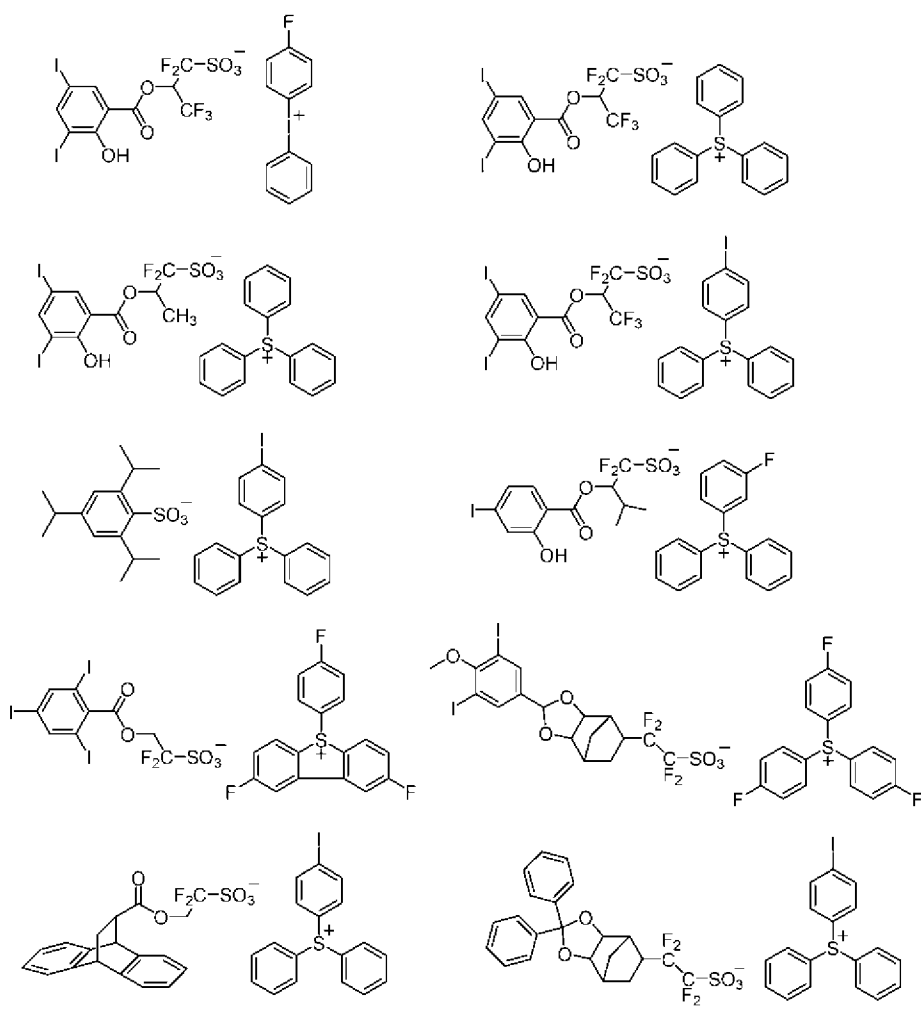


[0117] [化 25]

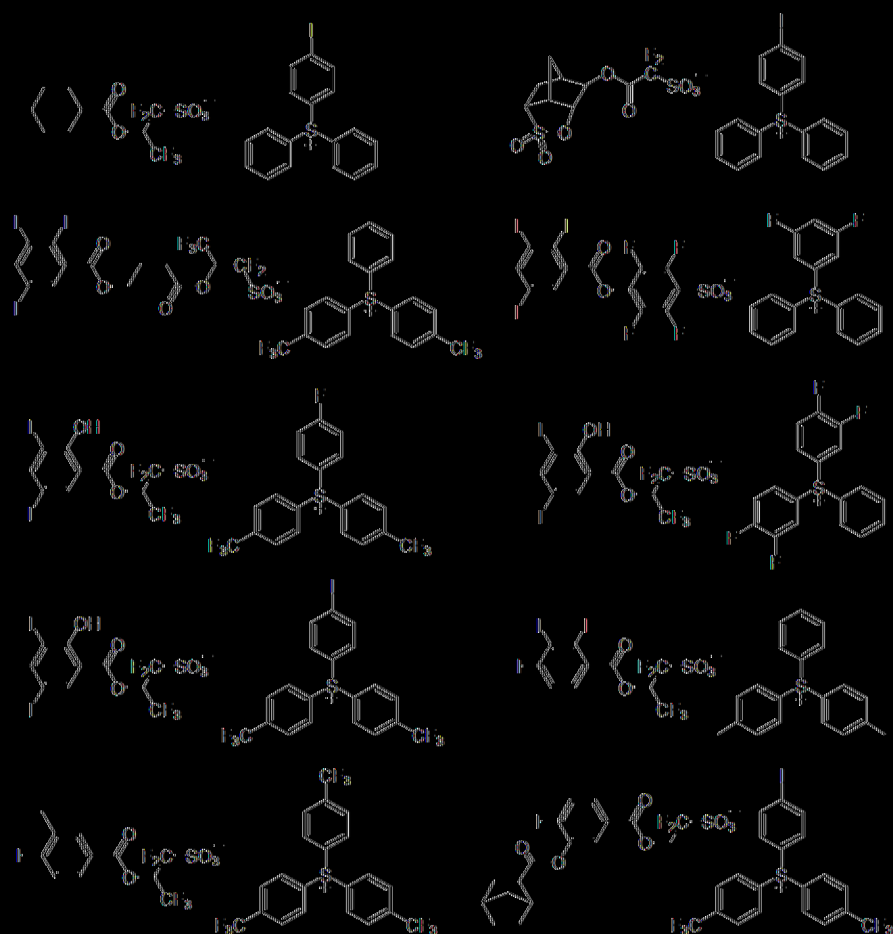


[0118] 作為可適宜地用作 (B1) 酸產生劑的鎢鹽的具體例，例如可列舉以下的結構式所表示的化合物等。再者，(B) 化合物及 (B1) 酸產生劑並不限定於該些示例。

[化 26]

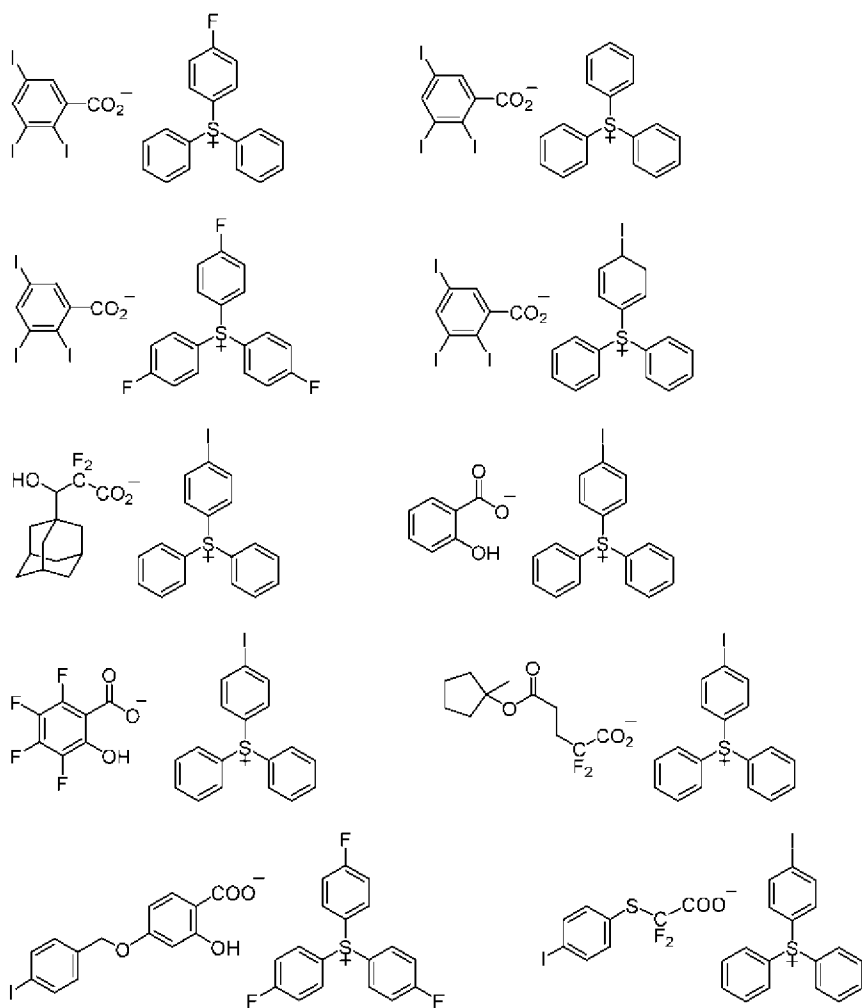


【0119】 [化 27]

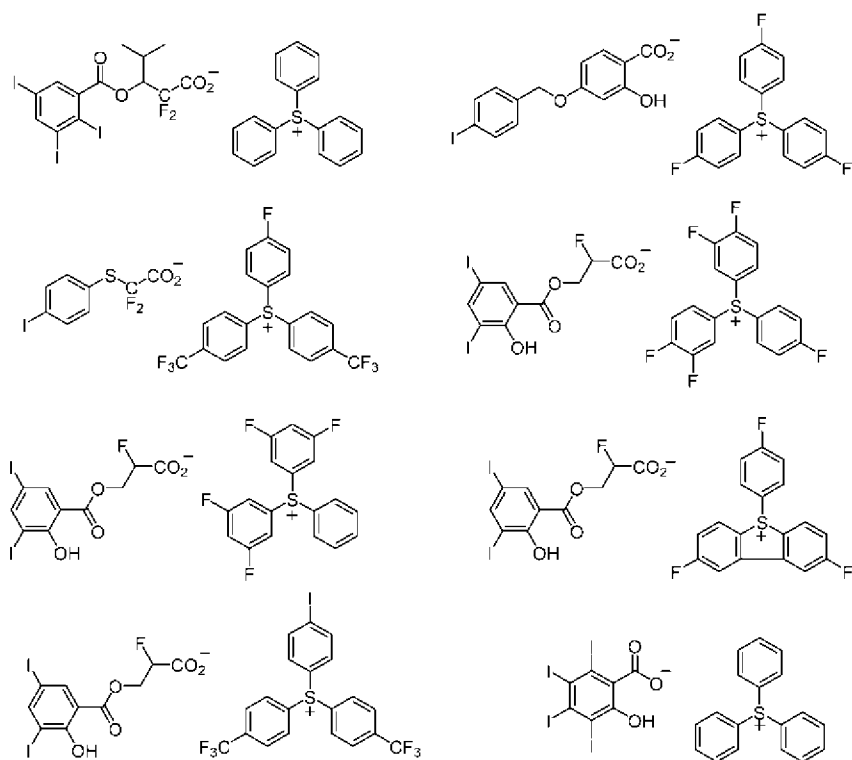


[0120] 另外，作為可適宜地用作（B2）光降解性鹼的鎘鹽的具體例，例如可列舉以下的結構式所表示的化合物等。再者，（B）化合物及（B2）光降解性鹼並不限定於該些示例。

[化 28]



【0121】 [化 29]



【0122】 相對於本組成物中所含的基礎樹脂 100 質量份，本組成物中的（B）化合物的含有比例較佳為 0.5 質量份以上，更佳為 2 質量份以上，進而佳為 5 質量份以上。另外，相對於基礎樹脂 100 質量份，（B）化合物的含有比例較佳為 65 質量份以下，更佳為 50 質量份以下，進而佳為 40 質量份以下。藉由將（B）化合物的含有比例設為所述範圍，可於充分抑制顯影缺陷的產生的同時充分獲得本組成物的高感度化及 LWR 性能提高的效果。

【0123】 關於（B）化合物的含有比例，更詳細而言，於本組成物包含（B1）酸產生劑作為（B）化合物的情況下，相對於本組成物中所含的基礎樹脂 100 質量份，本組成物中的（B1）酸產生劑的含有比例較佳為 1 質量份以上，更佳為 5 質量份以上，進而佳為 10 質量份以上。另外，相對於基礎樹脂 100 質量份，（B1）酸產

生劑的含有比例較佳為 50 質量份以下，更佳為 40 質量份以下，進而佳為 30 質量份以下。藉由將 (B1) 酸產生劑的含有比例設為所述範圍，可進一步提高本組成物的感度及 LWR 性能。作為 (B1) 酸產生劑，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0124】 於本組成物包含 (B2) 光降解性鹼作為 (B) 化合物的情況下，相對於本組成物中所含的基礎樹脂 100 質量份，本組成物中的 (B2) 光降解性鹼的含有比例較佳為 1 質量份以上，更佳為 3 質量份以上，進而佳為 5 質量份以上。另外，相對於基礎樹脂 100 質量份，(B2) 光降解性鹼的含有比例較佳為 30 質量份以下，更佳為 25 質量份以下，進而佳為 20 質量份以下。藉由將 (B2) 光降解性鹼的含有比例設為所述範圍，可進一步提高本組成物的感度及 LWR 性能。作為 (B2) 光降解性鹼，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0125】 再者，藉由製成含有 (A) 聚合物與 (B) 化合物的本組成物，可於實現感放射線性組成物的高感度化的同時使 LWR 性能良化，進而可抑制顯影缺陷的產生，其理由尚不確定，但例如認為如以下所述。基於本發明人等人的研究，可以說具有碘基的感放射線性酸產生體對於放射線的感度高，另一方面，因碘原子的存在而有疏水性容易變高的傾向。因此，認為於使用具有碘基的感放射線性酸產生體（即 (B) 化合物）的情況下，雖然可期待高感度化，但是對於顯影液的溶解性降低，容易產生顯影缺陷。關於該方面，推測藉由在感放射線性組成物中含有包含所述式 (1)

所表示的結構單元的聚合物 ((A) 聚合物), 感放射線性組成物於顯影液中的溶解性提高, 藉此可於實現感放射線性組成物的高感度化的同時實現優異的 LWR 性能與顯影缺陷的減低。

【0126】 <其他成分>

本組成物亦可更含有與 (A) 聚合物及 (B) 化合物不同的成分。作為本組成物可含有的其他成分, 可列舉: 不包含所述式 (1) 所表示的結構單元的聚合物 (以下, 亦稱為「其他聚合物」)、與 (B1) 酸產生劑不同的感放射線性酸產生劑 (以下, 亦稱為「其他酸產生劑」)、與 (B2) 光降解性鹼不同的酸擴散控制劑 (以下, 亦稱為「其他酸擴散控制劑」)、溶劑等。

【0127】 (其他聚合物)

於 (A) 聚合物為高氟含量聚合物的情況下, 本組成物較佳為含有基礎樹脂作為不同於 (A) 聚合物的成分。作為其他聚合物的基礎樹脂為與 (A) 聚合物不同的聚合物, 且是氟原子的質量含有率較 (A) 聚合物小的聚合物。作為其他聚合物的基礎樹脂較佳為包含含有酸解離性基的結構單元 (第三結構單元) 的聚合物 (以下, 亦稱為「(C) 聚合物」)。關於 (C) 聚合物所具有的第三結構單元的具體例及較佳例, 可列舉與作為 (A) 聚合物可具有的第三結構單元而說明者相同的結構單元。

【0128】 就可充分增大曝光部與未曝光部對於顯影液的溶解性的差, 可獲得 LWR 性能優異的抗蝕劑膜, 並且充分減低顯影缺陷的產生的觀點而言, (C) 聚合物中的第三結構單元的含有比例較佳

為較(A)聚合物中所含的第三結構單元的含有比例多。具體而言，相對於構成(C)聚合物的所有結構單元，(C)聚合物中的第三結構單元的含有比例較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進而佳為 30 莫耳%以上。另外，相對於構成(C)聚合物的所有結構單元，第三結構單元的含有比例較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 85 莫耳%以下，進而佳為 80 莫耳%以下。再者，(C)聚合物可僅包含一種第三結構單元，亦可包含兩種以上。

【0129】 另外，(C)聚合物亦可於第三結構單元的基礎上更包含與第三結構單元及第一結構單元不同的結構單元。作為該結構單元，可列舉作為(A)聚合物可包含的其他結構單元而例示者(第二結構單元、第四結構單元、第五結構單元等)。

【0130】 特別是，於將本組成物用於使用利用電子束或 EUV 等波長 50 nm 以下的放射線進行的曝光的圖案形成中的情況下，(C)聚合物較佳為更包含所述第四結構單元。於(C)聚合物包含第四結構單元的情況下，相對於構成(C)聚合物的所有結構單元，(C)聚合物中的第四結構單元的含有比例較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 15 莫耳%以上，進而佳為 20 莫耳%以上。另外，相對於構成(C)聚合物的所有結構單元，第四結構單元的含有比例較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 75 莫耳%以下。再者，(C)聚合物可僅包含一種第四結構單元，亦可包含兩種以上。

【0131】 另一方面，於本組成物中所含的(A)聚合物構成基礎樹脂的情況下，本組成物亦可更含有高氟含量聚合物作為其他聚合

物。作為其他聚合物的高氟含量聚合物可列舉於（A）聚合物的說明中例示的包含第二結構單元的聚合物。另外，作為其他聚合物的高氟含量聚合物亦可於第二結構單元的基礎上更包含第三結構單元～第五結構單元的一種以上或具有非酸解離性的烴基的結構單元等。

【0132】 （其他酸產生劑）

作為其他酸產生劑，可較佳地使用包含陽離子與有機陰離子且不具有碘基的鎘鹽。作為其他酸產生劑的具體例，例如可列舉於（B）化合物的說明中例示的包含不具有碘基的有機陰離子與不具有碘基的陽離子的鎘鹽等。

【0133】 另外，作為其他酸產生劑，亦可使用包含具有藉由曝光而於本組成物中產生酸的部分結構的結構單元（例如，包含含有三芳基銻陽離子與有機陰離子的部分結構的結構單元、包含含有二芳基鎢陽離子與有機陰離子的部分結構的結構單元）的聚合物。

【0134】 本組成物中的其他酸產生劑的含有比例較佳為設為（B1）酸產生劑與其他酸產生劑的合計量相對於本組成物中所含的基礎樹脂 100 質量份而成為 1 質量份以上的量，更佳為設為成為 2 質量份以上的量，進而佳為設為成為 3 質量份以上的量。另外，其他酸產生劑的含有比例較佳為設為（B1）酸產生劑與其他酸產生劑的合計含有比例相對於基礎樹脂 100 質量份而成為 50 質量份以下的量，更佳為設為成為 40 質量份以下的量，進而佳為設為成為

30 質量份以下的量。作為其他酸產生劑，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0135】（其他酸擴散控制劑）

作為其他酸擴散控制劑，可較佳地使用包含陽離子與有機陰離子且不具有碘基的鎘鹽。作為該鎘鹽的具體例，例如可列舉於（B）化合物的說明中例示的包含不具有碘基的有機陰離子與不具有碘基的陽離子的鎘鹽等。

【0136】 另外，作為其他酸擴散控制劑，亦可使用光降解性鹼以外的化合物（例如，含胺基的化合物（烷基胺、芳香族胺、多胺等）、含醯胺基的化合物、脲化合物、含氮雜環化合物、具有酸解離性基的含氮化合物）等。

【0137】 本組成物中的其他酸擴散控制劑的含有比例較佳為設為（B2）酸擴散控制劑與其他酸擴散控制劑的合計量相對於本組成物中所含的基礎樹脂 100 質量份而成為 1 質量份以上的量，更佳為設為成為 3 質量份以上的量，進而佳為設為成為 5 質量份以上的量。另外，其他酸擴散控制劑的含有比例較佳為設為（B2）酸擴散控制劑與其他酸擴散控制劑的合計含有比例相對於基礎樹脂 100 質量份而成為 30 質量份以下的量，更佳為設為成為 25 質量份以下的量，進而佳為設為成為 20 質量份以下的量。作為其他酸擴散控制劑，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0138】 另外，於本組成物含有酸產生劑與酸擴散控制劑的情況下，相對於本組成物中所含的酸產生劑的量（於使用兩種以上的

情況下為該些的合計量)，酸擴散控制劑的含有比例較佳為設為 1 莫耳%以上，更佳為設為 2 莫耳%以上，進而佳為設為 5 莫耳%以上。另外，相對於本組成物中所含的酸產生劑的量，酸擴散控制劑的含有比例較佳為設為 50 莫耳%以下，更佳為設為 40 莫耳%以下。藉由將酸擴散控制劑的含有比例設為所述範圍，可進一步提高本組成物的 LWR 性能。

【0139】 （溶劑）

溶劑只要是能夠使本組成物中所調配的成分溶解或分散的溶媒，則並無特別限定。作為溶劑，例如可列舉：醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯類、烴類等。

【0140】 作為醇類，例如可列舉：4-甲基-2-戊醇、正己醇等碳數 1～18 的脂肪族單醇類；環己醇等碳數 3～18 的脂環式單醇類；1,2-丙二醇等碳數 2～18 的多元醇類；丙二醇單甲醚等碳數 3～19 的多元醇部分醚類等。作為醚類，例如可列舉：二乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚、二異戊醚、二己醚、二庚醚等二烷基醚類；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚類；二苯醚、苯甲醚等含芳香環的醚類等。

【0141】 作為酮類，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類；環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮等環狀酮類；2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮、二丙酮醇等。作為醯胺類，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類；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類等。

【0142】 作為酯類，例如可列舉：乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯類；丙二醇乙酸酯等多元醇羧酸酯類；丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯類；乙二酸二乙酯等多元羧酸二酯類；二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯等碳酸酯類； γ -丁內酯等環狀酯類等。作為烴類，例如可列舉：正戊烷、正己烷等碳數 5~12 的脂肪族烴類；甲苯、二甲苯等碳數 6~16 的芳香族烴類等。

【0143】 作為溶劑，該些中，較佳為包含選自由酯類及酮類所組成的群組中的至少一種，更佳為包含選自由多元醇部分醚羧酸酯類及環狀酮類所組成的群組中的至少一種，進而佳為包含丙二醇單甲醚乙酸酯（乙酸丙二醇單甲醚）、乳酸乙酯及環己酮中的至少任一者。作為溶劑，可使用一種或兩種以上。

【0144】 （其他任意成分）

本組成物亦可更含有與所述（A）聚合物、（B）化合物、（C）聚合物、其他酸產生劑、其他酸擴散控制劑及溶劑不同的成分（以下，亦稱為「其他任意成分」）。作為其他任意成分，可列舉：界面活性劑、含脂環式骨架的化合物（例如，1-金剛烷羧酸、2-金剛烷酮、去氧膽酸第三丁酯等）、增感劑、偏向存在化促進劑等。本組成物中的其他任意成分的含有比例可於不損及本揭示的效果的

範圍內根據各成分來適當選擇。

【0145】 <感放射線性組成物的製造方法>

本組成物例如可藉由如下方式來製造：將(A)聚合物及(B)化合物、以及視需要的(C)聚合物或溶劑等成分以所期望的比例混合，較佳為使用過濾器（例如，孔徑 0.2 μm 左右的過濾器）等對所獲得的混合物進行過濾。本組成物的固體成分濃度較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上，進而佳為 1 質量%以上。另外，本組成物的固體成分濃度較佳為 50 質量%以下，更佳為 20 質量%以下，進而佳為 5 質量%以下。藉由將本組成物的固體成分濃度設為所述範圍，可使塗佈性良好，且可使抗蝕劑圖案的形狀良好，就該方面而言適宜。

【0146】 如此獲得的本組成物亦可用作使用鹼性顯影液來形成圖案的正型圖案形成用組成物，亦可用作使用含有有機溶媒的顯影液的負型圖案形成用組成物。

【0147】 《抗蝕劑圖案形成方法》

本揭示中的抗蝕劑圖案形成方法包括：於基板的其中一面上塗敷本組成物的步驟（以下，亦稱為「塗敷步驟」）；對藉由所述塗敷步驟而獲得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」）。作為藉由本揭示的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。於本揭示的抗蝕劑圖案形成方法中，由於使用本組成物來形成抗蝕劑膜，因

此感度及微影特性良好且可形成顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。以下，對各步驟進行說明。

【0148】 [塗敷步驟]

於塗敷步驟中，藉由在基板的其中一面上塗敷本組成物而於基板上形成抗蝕劑膜。作為形成抗蝕劑膜的基板，可使用先前公知者，例如可列舉：矽晶圓、二氧化矽、經鋁被覆的晶圓等。另外，亦可將有機系或無機系的抗反射膜（例如，參照日本專利特公平 6-12452 號公報）形成於基板上來使用。作為本組成物的塗敷方法，例如可列舉：旋轉塗敷（旋轉塗佈）、流延塗敷、輥塗敷等。可於塗敷後進行預烘烤（PB（prebake），亦稱為軟性烘烤（soft bake，SB）），以使塗膜中的溶媒揮發。PB 的溫度較佳為 60℃～140℃，更佳為 80℃～130℃。PB 的時間較佳為 5 秒～600 秒，更佳為 10 秒～300 秒。所形成的抗蝕劑膜的平均厚度較佳為 10 nm～1,000 nm，更佳為 20 nm～500 nm。

【0149】 [曝光步驟]

於曝光步驟中，對藉由所述塗敷步驟而獲得的抗蝕劑膜進行曝光。該曝光是藉由如下方式來進行：介隔光罩，視情況而介隔水等液浸介質來對抗蝕劑膜照射放射線。作為放射線，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、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。該些中，對使用本組成物而形成的抗蝕劑膜照射的放射線較佳為遠紫外線、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 或電子束，進而佳為 ArF 準分子雷射光、EUV 或電子束。

【0150】於所述曝光後，較佳為進行曝光後烘烤(PEB)，於抗蝕劑膜的曝光部，利用藉由曝光而自感放射線性酸產生劑產生的酸來促進酸解離性基的解離。藉由該 PEB，可於曝光部與未曝光部增大對於顯影液的溶解性的差。PEB 的溫度較佳為 50°C~180°C，更佳為 80°C~130°C。PEB 的時間較佳為 5 秒~600 秒，更佳為 10 秒~300 秒。

【0151】 [顯影步驟]

於顯影步驟中，利用顯影液對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影。藉此，可形成所期望的抗蝕劑圖案。作為顯影液，可使用鹼性顯影液及有機溶媒顯影液的任一者，可根據目標圖案(正型圖案或負型圖案)來適當選擇。

【0152】作為鹼顯影中使用的顯影液，例如可列舉將氫氧化鈉、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、氫氧化四甲基銨(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溶解而成的鹼性水溶液等。該些中，較佳為 TMAH 水溶液。於有機溶媒顯影的情況下，可列舉：烴類、醚類、酯類、酮類、醇類等有機溶媒；或者含有該有機溶媒的溶媒。作為有機溶媒，例如

可列舉作為可調配於本組成物中的溶劑而列舉的溶劑的一種或兩種以上等。關於顯影方法，亦並無特別限定，可適當選擇公知的方法來進行。

【0153】 以上所說明的本組成物藉由包含（A）聚合物及（B）化合物，可形成對於曝光光的感度良好、LWR 性能優異且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。因此，該些可適宜地用於半導體元件或液晶元件等各種電子元件的微影步驟中的微細抗蝕劑圖案形成中。

【0154】 根據以上所說明的本揭示，可提供以下的手段。

〔手段 1〕 一種感放射線性組成物，含有：（A）包含所述式（1）所表示的結構單元的聚合物；及（B）由有機陰離子與陽離子所組成的，有機陰離子、陽離子或前述兩者具有碘基，且藉由放射線的照射而產生酸的鎔鹽化合物。

〔手段 2〕 如〔手段 1〕所述的感放射線性組成物，其中，所述（B）化合物由所述式（2）或式（3）表示。

〔手段 3〕 如〔手段 1〕或〔手段 2〕所述的感放射線性組成物，其中，所述（B）化合物具有於芳香環上鍵結有碘基的結構。

〔手段 4〕 如〔手段 1〕至〔手段 3〕中任一項所述的感放射線性組成物，其包含所述式（2A）所表示的化合物作為所述（B）化合物。

〔手段 5〕 如〔手段 1〕至〔手段 4〕中任一項所述的感放射線性組成物，其包含所述式（3A）所表示的化合物作為所述（B）化合物。

〔手段 6〕 如〔手段 1〕至〔手段 5〕中任一項所述的感放射線性組成物，其更含有如下鎘鹽化合物，即產生酸性度較所述（B）化合物所產生的酸弱的酸且與所述（B）化合物不同的鎘鹽化合物。

〔手段 7〕 如〔手段 1〕至〔手段 6〕中任一項所述的感放射線性組成物，其更含有如下鎘鹽化合物，即產生酸性度較所述（B）化合物所產生的酸強的酸且與所述（B）化合物不同的鎘鹽化合物。

〔手段 8〕 如〔手段 1〕至〔手段 5〕中任一項所述的感放射線性組成物，其包含第一鎘鹽化合物與產生酸性度較所述第一鎘鹽化合物所產生的酸弱的酸的第二鎘鹽化合物作為所述（B）化合物。

〔手段 9〕 如〔手段 1〕至〔手段 8〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述陽離子具有銦陽離子結構或銦陽離子結構。

〔手段 10〕 如〔手段 9〕所述的感放射線性組成物，其中，所述陽離子具有與銦陽離子或銦陽離子鍵結的芳香環，且於該芳香環上鍵結有選自由氟烷基、氟基（其中，氟烷基中的氟基除外）及碘基所組成的群組中的至少一種基。

〔手段 11〕 如〔手段 1〕至〔手段 10〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有酸解離性基的結構單元。

〔手段 12〕 如〔手段 1〕至〔手段 11〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有鍵結於芳香環的羥基的結構單元。

〔手段 13〕 如〔手段 1〕至〔手段 12〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有氟原子的結構單元。

〔手段 14〕 如〔手段 13〕所述的感放射線性組成物，其中，相對於構成所述（A）聚合物的所有結構單元，所述（A）聚合物中的具有氟原子的結構單元的比例為 45 莫耳%~99 莫耳%。

〔手段 15〕 如〔手段 1〕至〔手段 14〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，相對於溶劑除外的組成物總量，所述（A）聚合物的含有比例為 0.1 質量%~20 質量%。

〔手段 16〕 如〔手段 1〕至〔手段 15〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，相對於構成所述（A）聚合物的所有結構單元，所述（A）聚合物中的所述式（1）所表示的結構單元的比例為 1 莫耳%~55 莫耳%。

〔手段 17〕 如〔手段 1〕至〔手段 16〕中任一項所述的感放射線性組成物，其更含有（C）具有包含酸解離性基的結構單元且與所述（A）聚合物不同的聚合物，所述（A）聚合物的氟原子的質量含有率較所述（C）聚合物大。

〔手段 18〕 如〔手段 1〕至〔手段 17〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述式（1）中的 E^+ 由所述式（e-1）、式

(e-2) 或式 (e-3) 表示。

〔手段 19〕 如〔手段 1〕至〔手段 18〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述式(1)中的 D⁻為「-COO⁻」、「-SO₃⁻」、「-PO₃⁻」、「-POO⁻」或「-O⁻」。

〔手段 20〕 一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：將如〔手段 1〕至〔手段 19〕中任一項所述的感放射線性組成物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；以及對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

[實施例]

【0155】 以下，基於實施例對本揭示進行具體說明，但本揭示並不限定於該些實施例。

【0156】 <聚合物的物性值的測定>

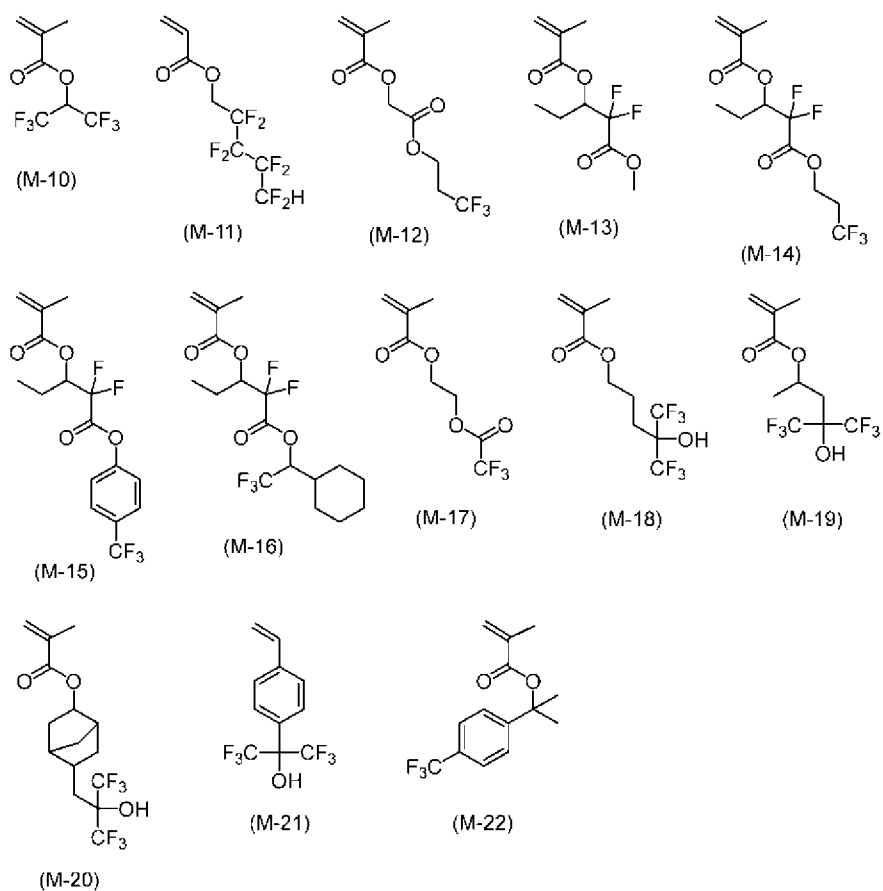
[重量平均分子量 (Mw)、數量平均分子量 (Mn) 及分散度 (Mw/Mn) 的測定]

使用東曹 (Tosoh) 公司的 GPC 管柱 (「G2000HXL」2 根、「G3000HXL」1 根、「G4000HXL」1 根)，於流量：1.0 mL/分鐘、溶出溶媒：四氫呋喃、管柱溫度：40°C 的分析條件下，藉由以單分散聚苯乙烯為標準的凝膠滲透層析法 (GPC) 來測定。

【0157】 [¹H-NMR 分析及 ¹³C-NMR 分析]

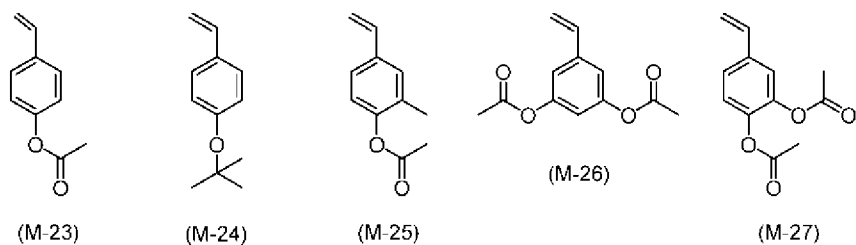
使用日本電子公司的「JNM-代爾塔 (JNM-Delta) 400」進行測定。

【0158】 <聚合物的合成>

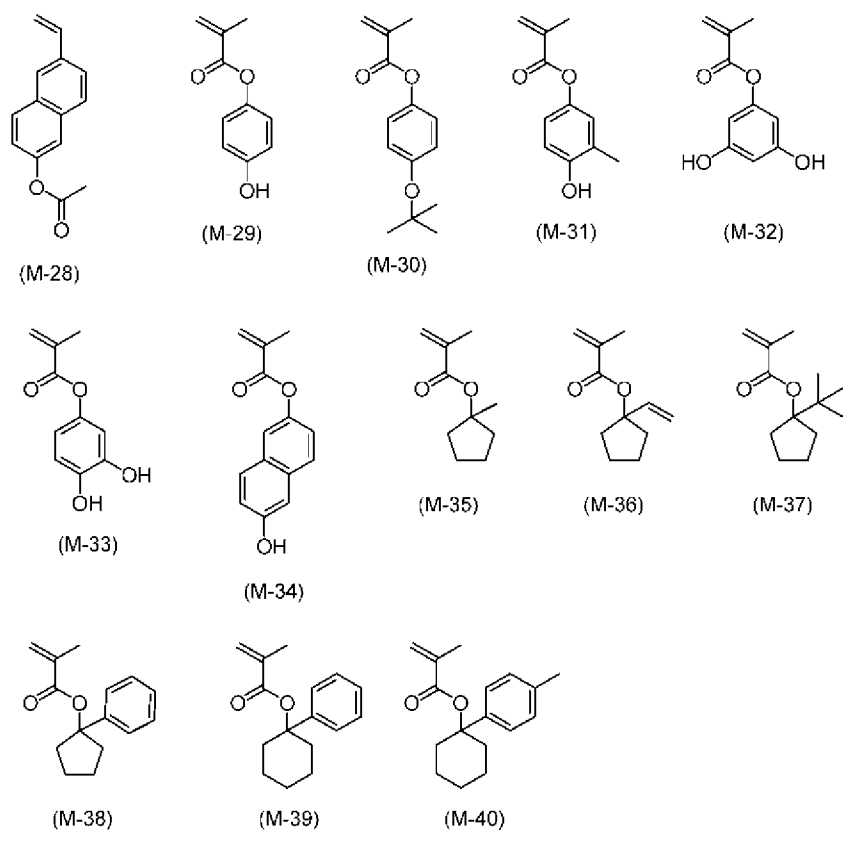


【0161】·第二結構單元以外

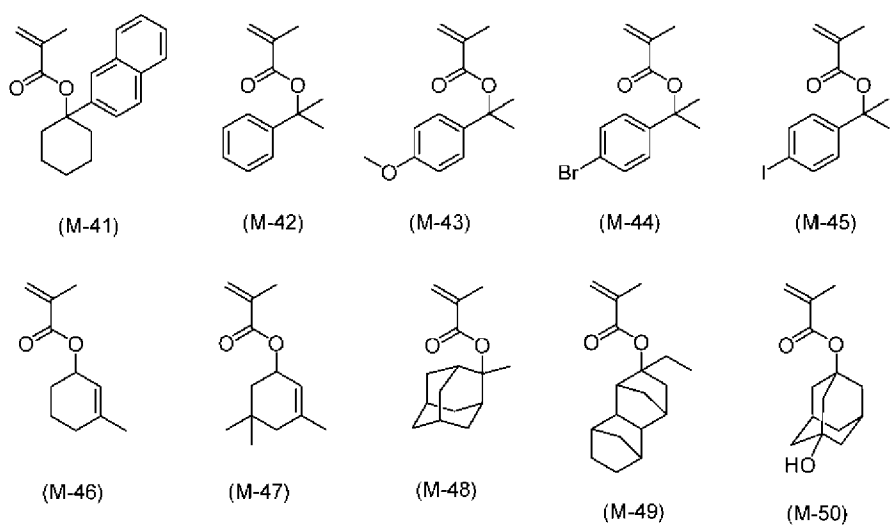
[化 32]



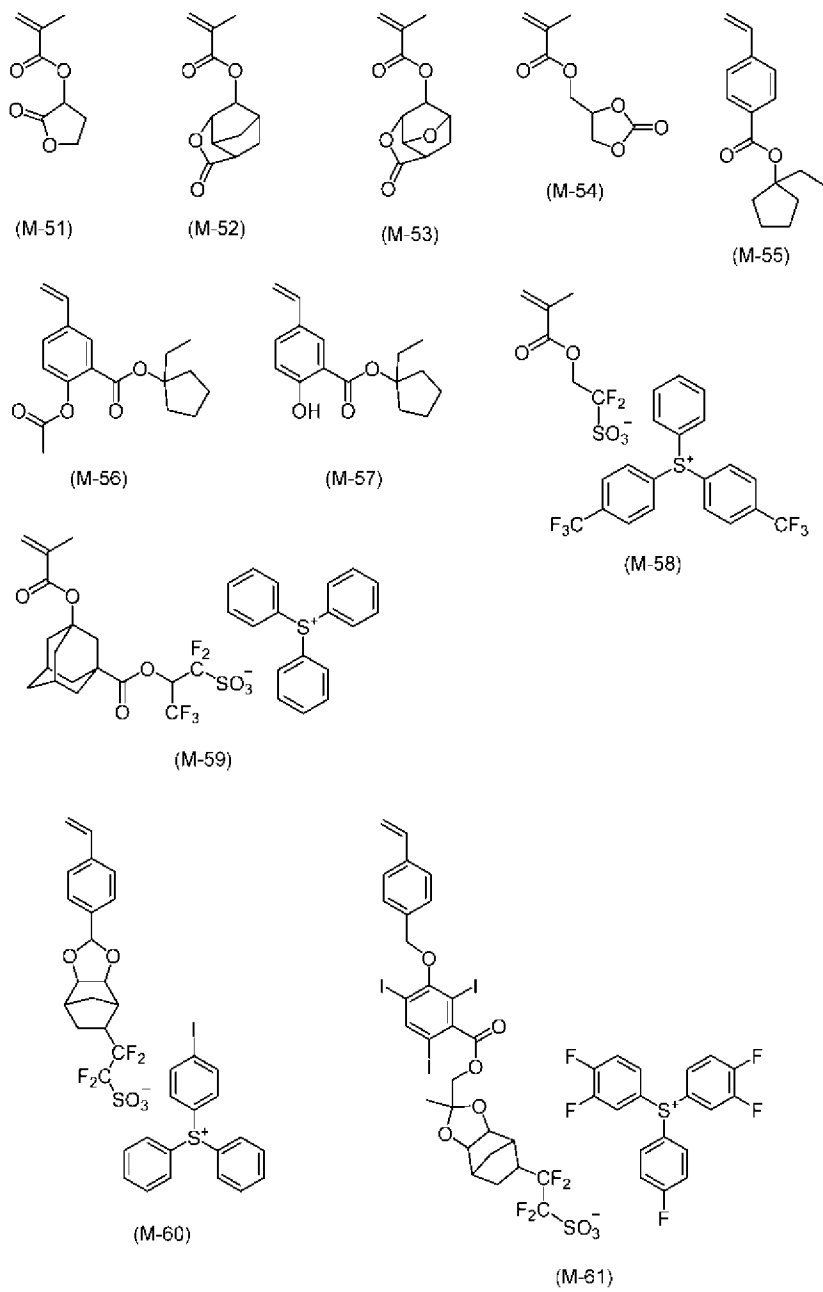
[化 33]



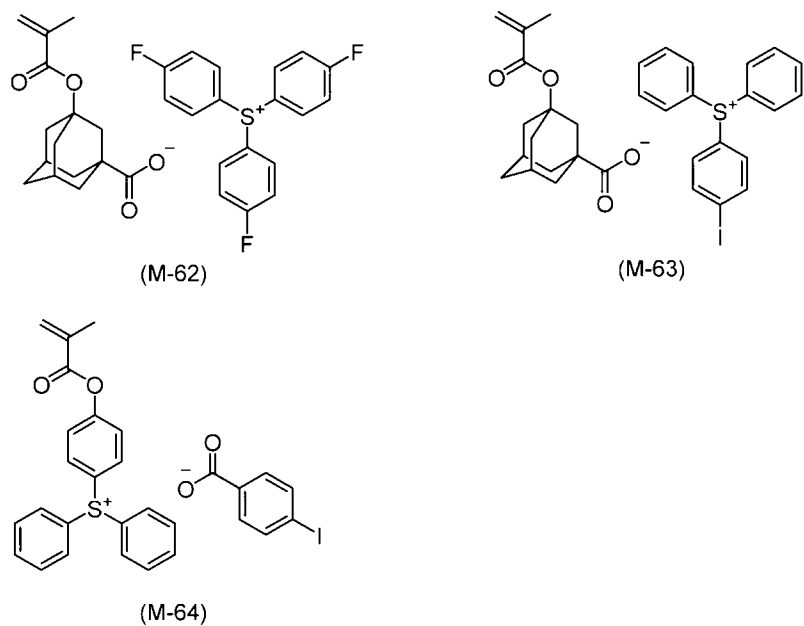
[化 34]



[化 35]



[化 36]



【0162】 聚合物（A）的合成

[合成例 1] 聚合物（A-1）的合成

將化合物（M-1）、化合物（M-12）以莫耳比率成為 5/95 的方式溶解於 2-丁酮（相對於所有單體量而為 200 質量份）中。添加相對於所有單體而為 6 莫耳%的作為聚合起始劑的偶氮雙異丁腈（Azobisisobutyronitrile, AIBN）來製備單量體溶液。另一方面，於空的反應容器中放入 2-丁酮（100 質量份），一邊攪拌一邊加熱至 80℃。接下來，歷時 3 小時滴加上述中所製備的單量體溶液。其後，進而於 80℃下加熱 3 小時。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。於所獲得的聚合溶液中加入乙腈（100 質量份）及己烷（600 質量份）並加以攪拌。回收下層後，去除溶媒，藉此獲得聚合物（A-1）。將所獲得的聚合物的 Mw、Mw/Mn 示於表 1 中。

【0163】 [合成例 2～合成例 46] 聚合物（A-2）～聚合物（A-46）

的合成

除調配表 1 中記載的種類及量的單量體以外，與合成例 1 同樣地操作而獲得聚合物（A-2）～聚合物（A-46）。將所獲得的各聚合物的 M_w 、 M_w/M_n 示於表 1 中。

【0164】 [表 1]

	聚合物（A）	第一結構單元		第二結構單元		其他結構單元		物性值	
		種類	使用量 （mol%）	種類	使用量 （mol%）	種類	使用量 （mol%）	Mw	Mw/Mn
合成例 1	A-1	M-1	5	M-12	95	-	-	9500	1.6
合成例 2	A-2	M-1	15	M-12	85	-	-	9900	1.6
合成例 3	A-3	M-1	30	M-12	70	-	-	9100	1.7
合成例 4	A-4	M-1	50	M-12	50	-	-	8900	1.6
合成例 5	A-5	M-1	15	M-12	85	-	-	4200	1.3
合成例 6	A-6	M-1	15	M-12	85	-	-	15200	2.0
合成例 7	A-7	M-1	15	M-12	85	-	-	19000	2.3
合成例 8	A-8	M-2	15	M-12	85	-	-	8700	1.5
合成例 9	A-9	M-3	15	M-12	85	-	-	9100	1.6
合成例 10	A-10	M-4	15	M-12	85	-	-	9600	1.8
合成例 11	A-11	M-5	15	M-12	85	-	-	7700	1.6
合成例 12	A-12	M-6	15	M-12	85	-	-	9500	1.8
合成例 13	A-13	M-7	15	M-12	85	-	-	11000	1.9
合成例 14	A-14	M-8	15	M-12	85	-	-	8600	1.6
合成例 15	A-15	M-9	15	M-12	85	-	-	9900	1.7
合成例 16	A-16	M-1	15	M-10	85	-	-	7800	1.6
合成例 17	A-17	M-1	15	M-11	85	-	-	8500	1.6
合成例 18	A-18	M-1	15	M-13	85	-	-	9100	1.7
合成例 19	A-19	M-1	15	M-14	85	-	-	9300	1.7
合成例 20	A-20	M-1	15	M-15	85	-	-	7900	1.6
合成例 21	A-21	M-1	15	M-16	85	-	-	8800	1.6
合成例 22	A-22	M-1	15	M-17	85	-	-	7600	1.6
合成例 23	A-23	M-1	15	M-18	85	-	-	9500	1.7
合成例 24	A-24	M-1	15	M-19	85	-	-	8200	1.7
合成例 25	A-25	M-1	15	M-20	85	-	-	7300	1.6
合成例 26	A-26	M-1	15	M-21	85	-	-	9400	1.7
合成例 27	A-27	M-1	15	M-22	85	-	-	8100	1.6
合成例 28	A-28	M-1	15	M-12	70	M-29	15	8300	1.6
合成例 29	A-29	M-1	15	M-12	70	M-32	15	7500	1.5
合成例 30	A-30	M-1	15	M-12	70	M-34	15	7800	1.5
合成例 31	A-31	M-1	15	M-12	70	M-35	15	7700	1.5
合成例 32	A-32	M-1	15	M-12	70	M-36	15	8500	1.9
合成例 33	A-33	M-1	15	M-12	70	M-38	15	8800	1.6
合成例 34	A-34	M-1	15	M-12	70	M-41	15	8700	1.7
合成例 35	A-35	M-1	15	M-12	70	M-44	15	9100	1.8
合成例 36	A-36	M-1	15	M-12	70	M-45	15	7500	1.5
合成例 37	A-37	M-1	15	M-12	70	M-46	15	8300	1.6
合成例 38	A-38	M-1	15	M-12	70	M-49	15	9100	1.8
合成例 39	A-39	M-1	15	M-12	70	M-50	15	7700	1.7
合成例 40	A-40	M-1	15	M-12	70	M-51	15	7600	1.6
合成例 41	A-41	M-1	15	M-12	70	M-52	15	8200	1.7
合成例 42	A-42	M-1	15	M-12	70	M-53	15	8800	1.8
合成例 43	A-43	M-1	15	M-12	70	M-54	15	8400	1.7
合成例 44	A-44	-	-	M-12	100	-	-	7500	1.5
合成例 45	A-45	-	-	M-12	70	M-29	30	7100	1.5
合成例 46	A-46	-	-	M-12	70	M-51	30	7600	1.6

【0165】 聚合物 (C) 的合成**[合成例 47]** 聚合物 (C-1) 的合成

將化合物 (M-35) 及化合物 (M-23) 以莫耳比率成為 70/30 的方式溶解於甲醇 (相對於所有單體量而為 200 質量份) 中。接下來, 添加相對於所有單體而為 6 莫耳%的作為聚合起始劑的 AIBN 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 (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 小時滴加上述中所製備的單量體溶液, 其後, 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。

將經冷卻的聚合溶液投入至己烷 (相對於聚合溶液而為 500 質量份) 中, 並將所析出的白色粉末過濾分離。利用相對於聚合溶液而為 100 質量份的己烷將經過過濾分離的白色粉末清洗兩次後, 再次溶解於 1-甲氧基-2-丙醇 (300 質量份) 中。接下來, 加入甲醇 (500 質量份)、三乙基胺 (50 質量份)、超純水 (10 質量份), 一邊攪拌一邊於 70°C 下實施 6 小時水解反應。

反應結束後, 將殘留溶媒蒸餾去除, 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, 將所獲得的固體過濾分離。於 50°C 下乾燥 12 小時而合成白色粉末狀的聚合物 (C-1)。將所獲得的聚合物的 M_w 、 M_w/M_n 示於表 2 中。

【0166】 [合成例 48~合成例 86] 聚合物 (C-2) ~ 聚合物 (C-40)

的合成

除調配表 2 中記載的種類及量的單量體以外，與合成例 47 同樣地操作而獲得聚合物（C-2）～聚合物（C-40）。將所獲得的各聚合物的 Mw、Mw/Mn 示於表 2 中。

【0167】 [表 2]

	聚合物 (C)	第三結構單元		第四結構單元		其他結構單元		物性值	
		種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)	Mw	Mw/Mn
合成例 47	C-1	M-35	70	M-23	30	-	-	5800	1.4
合成例 48	C-2	M-35	50	M-23	50	-	-	6200	1.5
合成例 49	C-3	M-35	30	M-23	70	-	-	5900	1.4
合成例 50	C-4	M-35	50	M-23	50	-	-	3100	1.3
合成例 51	C-5	M-35	50	M-23	50	-	-	8900	1.6
合成例 52	C-6	M-35	50	M-23	50	-	-	11000	1.8
合成例 53	C-7	M-35	50	M-23/M-24	25/25	-	-	8700	1.5
合成例 54	C-8	M-35	50	M-23/M-25	25/25	-	-	6200	1.4
合成例 55	C-9	M-35	50	M-23/M-26	25/25	-	-	6600	1.5
合成例 56	C-10	M-35	50	M-23/M-27	25/25	-	-	5400	1.4
合成例 57	C-11	M-35	50	M-23/M-28	25/25	-	-	5500	1.3
合成例 58	C-12	M-35	50	M-23/M-29	25/25	-	-	5700	1.4
合成例 59	C-13	M-35	50	M-23/M-30	25/25	-	-	6100	1.4
合成例 60	C-14	M-35	50	M-23/M-31	25/25	-	-	6300	1.5
合成例 61	C-15	M-35	50	M-23/M-32	25/25	-	-	5800	1.4
合成例 62	C-16	M-35	50	M-23/M-33	25/25	-	-	5100	1.4
合成例 63	C-17	M-35	50	M-23/M-34	25/25	-	-	5500	1.4
合成例 64	C-18	M-36	50	M-23	50	-	-	5400	1.6
合成例 65	C-19	M-37	50	M-23	50	-	-	6000	1.4
合成例 66	C-20	M-38	50	M-23	50	-	-	6200	1.5
合成例 67	C-21	M-39	50	M-23	50	-	-	6200	1.5
合成例 68	C-22	M-40	50	M-23	50	-	-	5800	1.4
合成例 69	C-23	M-41	50	M-23	50	-	-	5900	1.4
合成例 70	C-24	M-42	50	M-23	50	-	-	5500	1.4
合成例 71	C-25	M-43	50	M-23	50	-	-	5600	1.4
合成例 72	C-26	M-44	50	M-23	50	-	-	5200	1.3
合成例 73	C-27	M-45	50	M-23	50	-	-	6100	1.5
合成例 74	C-28	M-46	50	M-23	50	-	-	6600	1.5
合成例 75	C-29	M-47	50	M-23	50	-	-	6500	1.5
合成例 76	C-30	M-35	25	M-23	50	M-48	25	6300	1.5
合成例 77	C-31	M-35	25	M-23	50	M-49	25	5800	1.4
合成例 78	C-32	M-35	50	M-23	25	M-50	25	5400	1.4
合成例 79	C-33	M-35	50	M-23	25	M-51	25	5500	1.3
合成例 80	C-34	M-35	50	M-23	25	M-52	25	5700	1.4
合成例 81	C-35	M-35	50	M-23	25	M-53	25	6200	1.5
合成例 82	C-36	M-35	50	M-23	25	M-54	25	5400	1.6
合成例 83	C-37	M-35/M-55	25/25	M-23	50	-	-	5800	1.4
合成例 84	C-38	M-55	50	M-23	50	-	-	4800	1.3
合成例 85	C-39	M-35/M-56	25/25	M-23	50	-	-	5700	1.4
合成例 86	C-40	M-56	50	M-23	50	-	-	5900	1.4

【0168】 [合成例 87]聚合物（C-41）的合成

將化合物（M-29）、化合物（M-35）及化合物（M-58）以莫

耳比率成為 30/50/20 的方式溶解於 2-丁酮（相對於所有單體量而為 200 質量份）中。接下來，添加相對於所有單體而為 6 莫耳% 的作為起始劑的偶氮雙異丁腈（AIBN）來製備單量體溶液。另一方面，於空的反應容器中加入 2-丁酮（相對於所有單體量而為 100 質量份），一邊攪拌一邊加熱至 80°C。接下來，歷時 3 小時滴加上述中所製備的單量體溶液，其後，進而於 80°C 下加熱 3 小時。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。

於經冷卻的聚合溶液中加入乙腈（100 質量份）及己烷（600 質量份）並加以攪拌。回收下層並蒸餾去除溶媒，藉此獲得聚合物（C-41）。

【0169】 [合成例 88～合成例 100] 聚合物(C-42)～聚合物(C-54) 的合成

除調配表 3 中記載的種類及量的單量體以外，與合成例 87 同樣地操作而獲得聚合物（C-42）～聚合物（C-54）。將所獲得的各聚合物的 M_w 、 M_w/M_n 示於表 3 中。

【0170】 [表 3]

	聚合物 (C)	第三結構單元		第四結構單元		其他結構單元		物性值	
		種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)	Mw	Mw/Mn
合成例 87	C-41	M-35	50	M-29	30	M-58	20	6100	1.4
合成例 88	C-42	M-45	50	M-29	30	M-58	20	6600	1.4
合成例 89	C-43	M-55	50	M-29	30	M-58	20	6400	1.4
合成例 90	C-44	M-57	50	M-29	30	M-58	20	5900	1.3
合成例 91	C-45	M-35/M-45	25/25	M-29	30	M-58	20	6800	1.3
合成例 92	C-46	M-35/M-55	25/25	M-29	30	M-58	20	6500	1.3
合成例 93	C-47	M-35/M-57	25/25	M-29	30	M-58	20	6200	1.4
合成例 94	C-48	M-35	50	M-29	30	M-59	20	6200	1.4
合成例 95	C-49	M-35	50	M-29	30	M-60	20	5300	1.3
合成例 96	C-50	M-35	50	M-29	30	M-61	20	5500	1.3
合成例 97	C-51	M-35	50	M-29	30	M-62	20	5900	1.4
合成例 98	C-52	M-35	50	M-29	30	M-63	20	6100	1.4
合成例 99	C-53	M-35	50	M-29	30	M-64	20	6200	1.4
合成例 100	C-54	M-35	50	M-29	30	M-58/M-62	10/10	6000	1.4

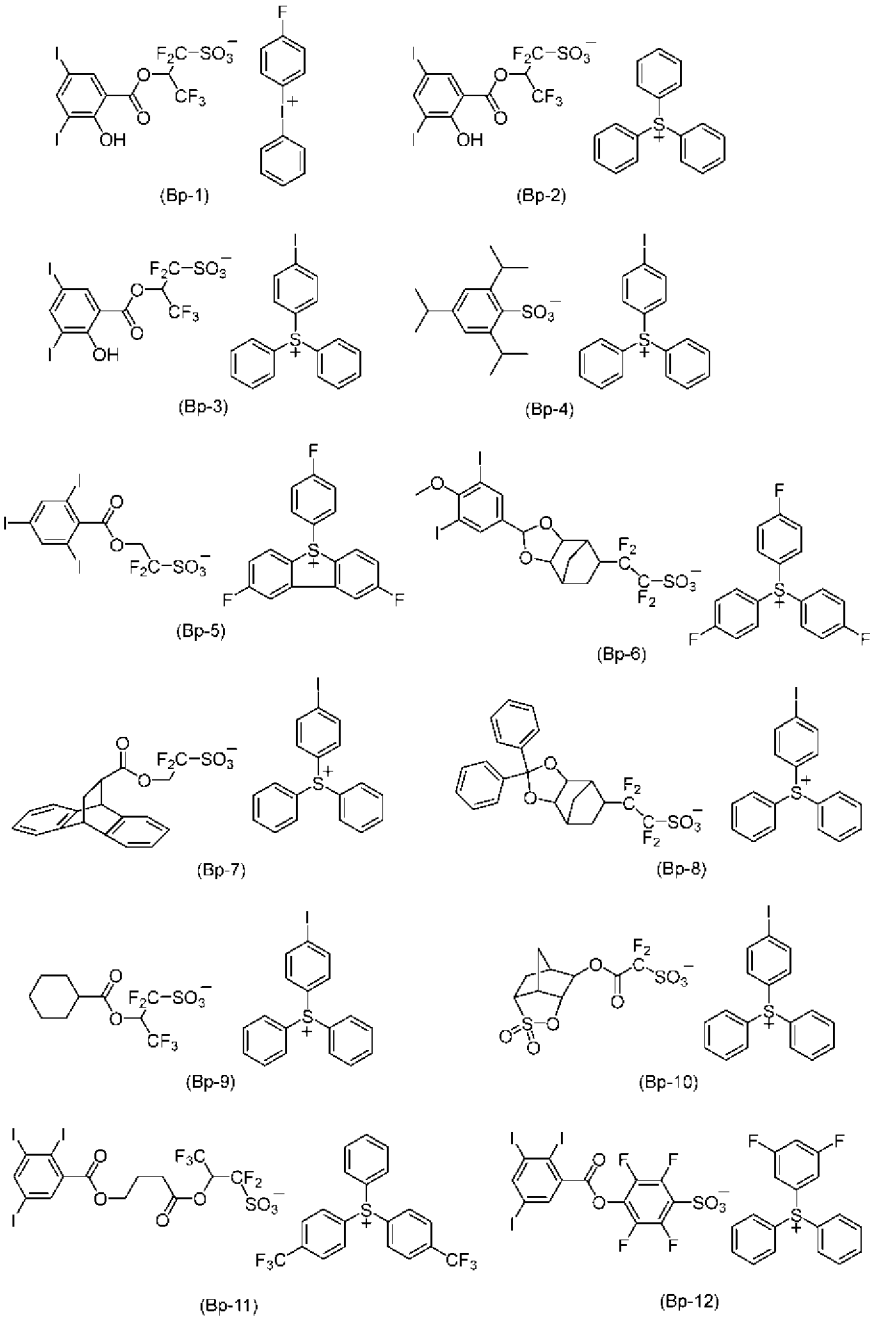
【0171】 <感放射線性組成物的製備>

以下示出感放射線性組成物的製備中使用的酸產生劑（PAG）、
酸擴散控制劑及溶劑。

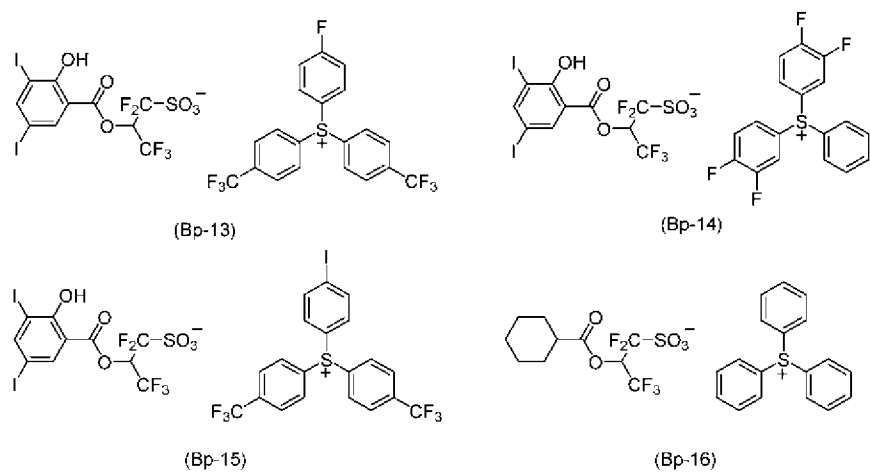
【0172】 [酸產生劑]

Bp-1～Bp-16：下述式（Bp-1）～式（Bp-16）所表示的化合
物

[化 37]



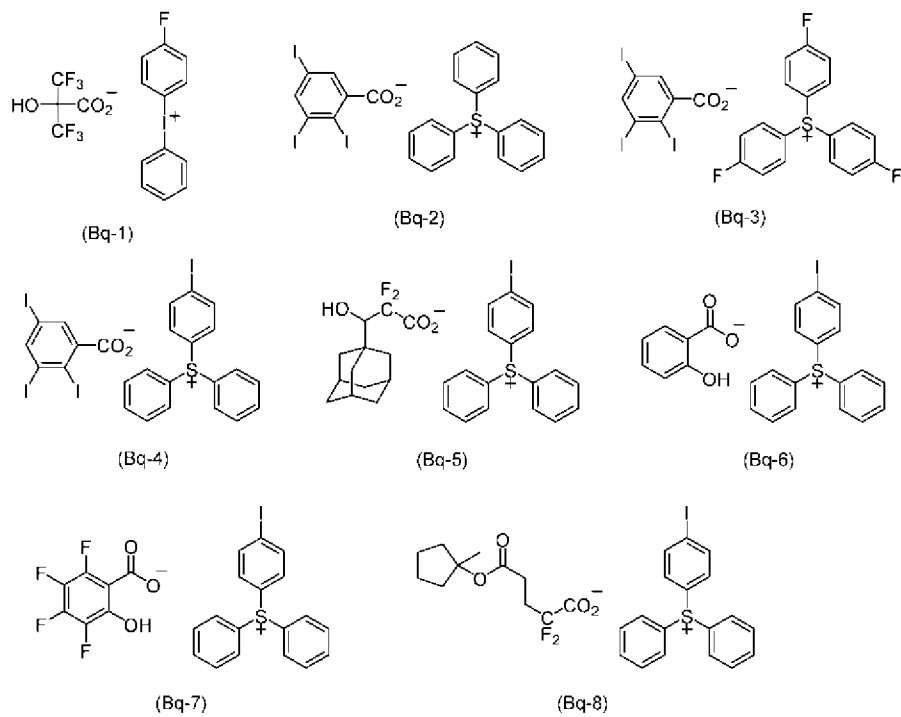
【0173】 [化 38]



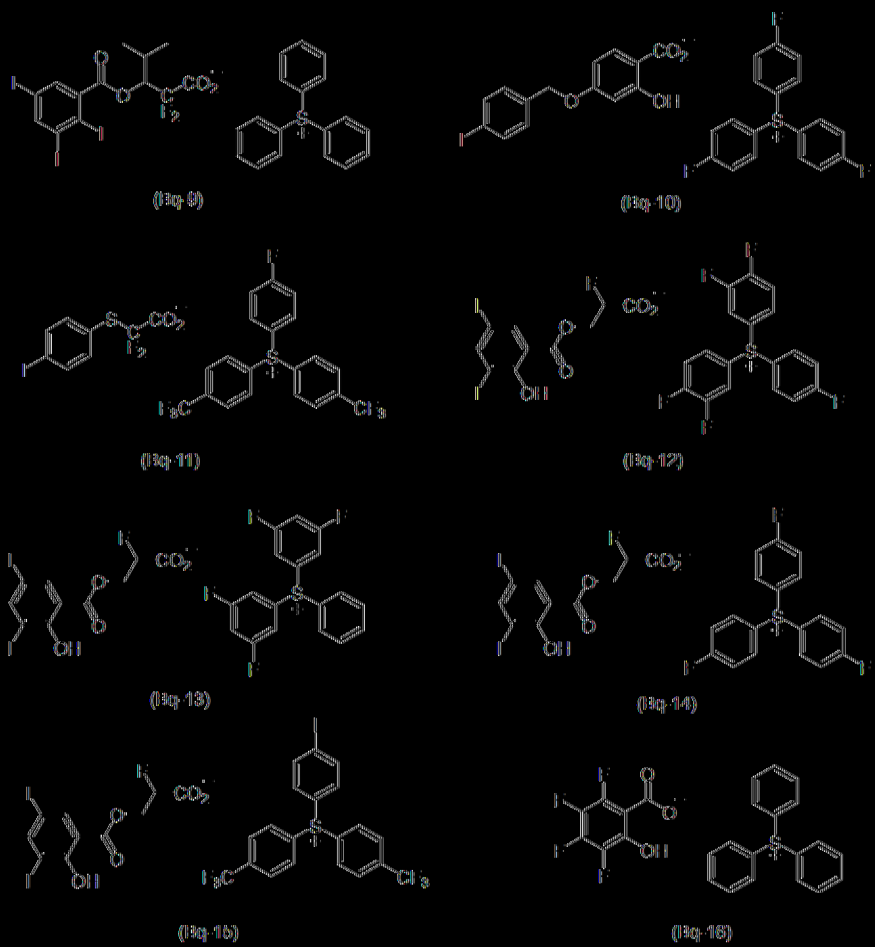
【0174】 [酸擴散控制劑]

Bq-1～Bq-16：下述式（Bq-1）～式（Bq-16）所表示的化合物。

【0175】 [化 39]



【0176】 [化 40]



[0177] [溶劑]

B-1：乙酸丙二醇單甲醚

B-2：丙二醇 1-單甲醚

[0178] [實施例 1]

調配聚合物 (A-2) 1 質量份、聚合物 (C-2) 100 質量份、酸產生劑 (Bp-1) 20 質量份、相對於酸產生劑 (Bp-1) 而為 20 莫耳 % 的酸擴散控制劑 (Bq-1)、溶劑 (B-1) 4,800 質量份及溶劑 (B-2) 2,000 質量份並加以混合。接下來，利用孔徑 0.20 μm 的薄膜過濾器對所獲得的混合液進行過濾，藉此製備感放射線性組成物

(R-1)。

【0179】 [實施例 2～實施例 128 及比較例 1～比較例 4]

除使用下述表 4、表 5、表 6 及表 7 所示的種類及調配量的各成分以外，與實施例 1 同樣地操作而分別製備感放射線性組成物 (R-2)～感放射線性組成物(R-128)及感放射線性組成物(CR-1)～感放射線性組成物 (CR-4)。再者，表 4～表 7 中，酸擴散控制劑的量表示相對於酸產生劑的量的比率 (莫耳%)。

【0180】 [表 4]

	感放射線性組成物	聚合物（A）		聚合物（C）		酸產生劑		酸擴散控制劑		溶劑	
		種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	相對於酸產生劑的 mol%	種類	質量份
實施例 1	R-1	A-2	1	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 2	R-2	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 3	R-3	A-2	15	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 4	R-4	A-1	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 5	R-5	A-3	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 6	R-6	A-4	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 7	R-7	A-5	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 8	R-8	A-6	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 9	R-9	A-7	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 10	R-10	A-8	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 11	R-11	A-9	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 12	R-12	A-10	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 13	R-13	A-11	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 14	R-14	A-12	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 15	R-15	A-13	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 16	R-16	A-14	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 17	R-17	A-15	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 18	R-18	A-16	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 19	R-19	A-17	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 20	R-20	A-18	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 21	R-21	A-19	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 22	R-22	A-20	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 23	R-23	A-21	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 24	R-24	A-22	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 25	R-25	A-23	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 26	R-26	A-24	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 27	R-27	A-25	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 28	R-28	A-26	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 29	R-29	A-27	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 30	R-30	A-28	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 31	R-31	A-29	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 32	R-32	A-30	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 33	R-33	A-31	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 34	R-34	A-32	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 35	R-35	A-33	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000

【0181】 [表 5]

	感放射線性組成物	聚合物（A）		聚合物（C）		酸產生劑		酸擴散控制劑		溶劑	
		種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	相對於酸產生劑的 mol%	種類	質量份
實施例 36	R-36	A-34	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 37	R-37	A-35	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 38	R-38	A-36	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 39	R-39	A-37	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 40	R-40	A-38	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 41	R-41	A-39	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 42	R-42	A-40	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 43	R-43	A-41	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 44	R-44	A-42	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 45	R-45	A-43	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 46	R-46	A-2	7	C-1	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 47	R-47	A-2	7	C-3	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 48	R-48	A-2	7	C-4	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 49	R-49	A-2	7	C-5	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 50	R-50	A-2	7	C-6	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 51	R-51	A-2	7	C-7	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 52	R-52	A-2	7	C-8	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 53	R-53	A-2	7	C-9	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 54	R-54	A-2	7	C-10	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 55	R-55	A-2	7	C-11	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 56	R-56	A-2	7	C-12	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 57	R-57	A-2	7	C-13	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 58	R-58	A-2	7	C-14	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 59	R-59	A-2	7	C-15	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 60	R-60	A-2	7	C-16	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 61	R-61	A-2	7	C-17	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 62	R-62	A-2	7	C-18	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 63	R-63	A-2	7	C-19	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 64	R-64	A-2	7	C-20	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 65	R-65	A-2	7	C-21	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 66	R-66	A-2	7	C-22	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 67	R-67	A-2	7	C-23	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 68	R-68	A-2	7	C-24	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 69	R-69	A-2	7	C-25	100	Bp-1	30	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 70	R-70	A-2	7	C-26	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000

【0182】 [表 6]

	感放射線性組成物	聚合物 (A)		聚合物 (C)		酸產生劑		酸擴散控制劑		溶劑	
		種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	相對於酸產生劑的 mol%	種類	質量份
實施例 71	R-71	A-2	7	C-27	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 72	R-72	A-2	7	C-28	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 73	R-73	A-2	7	C-29	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 74	R-74	A-2	7	C-30	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 75	R-75	A-2	7	C-31	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 76	R-76	A-2	7	C-32	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 77	R-77	A-2	7	C-33	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 78	R-78	A-2	7	C-34	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 79	R-79	A-2	7	C-35	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 80	R-80	A-2	7	C-36	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 81	R-81	A-2	7	C-2	100	Bp-2	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 82	R-82	A-2	7	C-2	100	Bp-3	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 83	R-83	A-2	7	C-2	100	Bp-4	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 84	R-84	A-2	7	C-2	100	Bp-5	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 85	R-85	A-2	7	C-2	100	Bp-6	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 86	R-86	A-2	7	C-2	100	Bp-7	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 87	R-87	A-2	7	C-2	100	Bp-8	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 88	R-88	A-2	7	C-2	100	Bp-9	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 89	R-89	A-2	7	C-2	100	Bp-10	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 90	R-90	A-2	7	C-2	100	Bp-11	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 91	R-91	A-2	7	C-2	100	Bp-12	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 92	R-92	A-2	7	C-2	100	Bp-13	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 93	R-93	A-2	7	C-2	100	Bp-14	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 94	R-94	A-2	7	C-2	100	Bp-15	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 95	R-95	A-2	7	C-2	100	Bp-16	20	Bq-2	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 96	R-96	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-2	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 97	R-97	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-3	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 98	R-98	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-4	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 99	R-99	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-5	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 100	R-100	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-6	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 101	R-101	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-7	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 102	R-102	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-8	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 103	R-103	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-9	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 104	R-104	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-10	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 105	R-105	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-11	20	E-1/E-2	4800/2000

【0183】 [表 7]

	感放射線性組成物	聚合物（A）		聚合物（C）		酸產生劑		酸擴散控制劑		溶劑	
		種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	相對於酸產生劑的 mol%	種類	質量份
實施例 106	R-106	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-12	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 107	R-107	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-13	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 108	R-108	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-14	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 109	R-109	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-15	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 110	R-110	A-2	7	C-37	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 111	R-111	A-2	7	C-38	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 112	R-112	A-2	7	C-39	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 113	R-113	A-2	7	C-40	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 114	R-114	A-2	7	C-41	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 115	R-115	A-2	7	C-41	100	Bp-1	5	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 116	R-116	A-2	7	C-42	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 117	R-117	A-2	7	C-43	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 118	R-118	A-2	7	C-44	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 119	R-119	A-2	7	C-45	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 120	R-120	A-2	7	C-46	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 121	R-121	A-2	7	C-47	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 122	R-122	A-2	7	C-48	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 123	R-123	A-2	7	C-49	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 124	R-124	A-2	7	C-50	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 125	R-125	A-2	7	C-51	100	Bp-1	20	-	-	E-1/E-2	4800/2000
實施例 126	R-126	A-2	7	C-52	100	Bp-1	20	-	-	E-1/E-2	4800/2000
實施例 127	R-127	A-2	7	C-53	100	Bp-1	20	-	-	E-1/E-2	4800/2000
實施例 128	R-128	A-2	7	C-54	100	-	-	Bq-1	10	E-1/E-2	4800/2000
比較例 1	CR-1	A-44	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
比較例 2	CR-2	A-45	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
比較例 3	CR-3	A-46	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
比較例 4	CR-4	A-2	7	C-2	100	Bp-16	20	Bq-16	20	E-1/E-2	4800/2000

【0184】 <抗蝕劑圖案的形成>

使用旋塗機（克林特拉克（CLEAN TRACK）ACT 12、東京電子（Tokyo Electron）公司製造），將上述中所製備的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 130°C 下進行 60 秒鐘軟性烘烤（SB）後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘而形成膜厚 50 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 公司製造、數值孔徑（numerical aperture，NA）=0.33、照明條件：常規（Conventional）s=0.89、遮罩 imecDEFECT32FFR02）照射 EUV 光。接下來，於 90°C 下進行 60 秒鐘曝光後烘烤（post exposure bake，PEB）。其後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液，於 23°C 下進行 30 秒鐘顯影，形成正型的 32 nm 線與空間圖案。

【0185】 <評價>

針對藉由所述方式而形成的抗蝕劑圖案，藉由依照下述方法進行測定，來評價各感放射線性組成物的感度、LWR 性能及顯影缺陷數。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-4100」）。將評價結果示於下述表 8、表 9、表 10 及表 11 中。

【0186】 [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（Eop），並將該最佳曝光量設為感度

(mJ/cm^2)。關於感度，值越小，感度越高，表示越良好。

【0187】 [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。以任意點測定共計 50 個點的線寬，根據其測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，並將其設為 LWR 性能。關於 LWR 性能，值越小，表示越良好。

【0188】 [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 32 nm 線與空間圖案。使用缺陷檢查裝置（科磊（KLA-Tencor）公司的「KLA2810」）來測定該晶圓上的缺陷數。另外，將晶圓上的缺陷分類為判斷為抗蝕劑膜來源的缺陷與外部環境來源的異物。關於顯影缺陷數，將判斷為抗蝕劑膜來源的缺陷的數量未滿 40 個的情況判定為「A」（極其良好），將 40 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）。

【0189】 [表 8]

	感放射線性組成物	Eop (mJ/cm ²)	LWR (nm)	顯影缺陷數
實施例 1	R-1	29	3.5	B
實施例 2	R-2	27	3.6	A
實施例 3	R-3	26	3.9	A
實施例 4	R-4	30	3.6	B
實施例 5	R-5	26	3.8	A
實施例 6	R-6	25	3.9	B
實施例 7	R-7	27	3.6	B
實施例 8	R-8	27	3.6	B
實施例 9	R-9	27	3.6	B
實施例 10	R-10	27	3.6	A
實施例 11	R-11	27	3.6	A
實施例 12	R-12	26	3.7	A
實施例 13	R-13	26	3.7	A
實施例 14	R-14	28	3.5	A
實施例 15	R-15	29	3.5	A
實施例 16	R-16	27	3.7	A
實施例 17	R-17	27	3.7	A
實施例 18	R-18	30	3.5	B
實施例 19	R-19	30	3.6	B
實施例 20	R-20	27	3.6	A
實施例 21	R-21	27	3.6	A
實施例 22	R-22	27	3.6	A
實施例 23	R-23	28	3.5	A
實施例 24	R-24	28	3.5	A
實施例 25	R-25	27	3.6	A
實施例 26	R-26	27	3.6	A
實施例 27	R-27	28	3.5	A
實施例 28	R-28	28	3.5	A
實施例 29	R-29	30	3.5	B
實施例 30	R-30	26	3.7	A
實施例 31	R-31	24	3.9	A
實施例 32	R-32	28	3.5	A
實施例 33	R-33	27	3.6	A
實施例 34	R-34	27	3.6	A
實施例 35	R-35	26	3.6	A

【0190】 [表 9]

	感放射線性組成物	Eop (mJ/cm ²)	LWR (nm)	顯影缺陷數
實施例 36	R-36	26	3.6	A
實施例 37	R-37	27	3.7	A
實施例 38	R-38	26	3.7	A
實施例 39	R-39	26	3.7	A
實施例 40	R-40	30	3.6	A
實施例 41	R-41	25	3.6	A
實施例 42	R-42	25	3.7	A
實施例 43	R-43	25	3.7	A
實施例 44	R-44	25	3.7	A
實施例 45	R-45	25	3.6	A
實施例 46	R-46	31	3.3	A
實施例 47	R-47	26	3.9	A
實施例 48	R-48	27	3.6	A
實施例 49	R-49	28	3.7	A
實施例 50	R-50	28	3.8	A
實施例 51	R-51	30	3.7	A
實施例 52	R-52	29	3.5	A
實施例 53	R-53	25	3.9	A
實施例 54	R-54	25	3.9	A
實施例 55	R-55	28	3.6	A
實施例 56	R-56	27	3.7	A
實施例 57	R-57	29	3.8	A
實施例 58	R-58	28	3.8	A
實施例 59	R-59	25	3.9	A
實施例 60	R-60	25	3.9	A
實施例 61	R-61	28	3.7	A
實施例 62	R-62	26	3.7	A
實施例 63	R-63	25	3.8	A
實施例 64	R-64	25	3.8	A
實施例 65	R-65	26	3.7	A
實施例 66	R-66	25	3.8	A
實施例 67	R-67	27	3.6	A
實施例 68	R-68	27	3.5	A
實施例 69	R-69	26	3.6	A
實施例 70	R-70	27	3.6	A

【0191】 [表 10]

	感放射線性組成物	Eop (mJ/cm ²)	LWR (nm)	顯影缺陷數
實施例 71	R-71	25	3.4	A
實施例 72	R-72	25	3.7	A
實施例 73	R-73	26	3.6	A
實施例 74	R-74	28	3.5	A
實施例 75	R-75	29	3.6	A
實施例 76	R-76	25	3.7	A
實施例 77	R-77	26	3.6	A
實施例 78	R-78	26	3.6	A
實施例 79	R-79	26	3.6	A
實施例 80	R-80	25	3.7	A
實施例 81	R-81	28	3.8	A
實施例 82	R-82	27	3.6	A
實施例 83	R-83	27	3.6	A
實施例 84	R-84	28	3.7	A
實施例 85	R-85	28	3.7	A
實施例 86	R-86	29	3.8	A
實施例 87	R-87	30	3.5	A
實施例 88	R-88	30	3.8	A
實施例 89	R-89	28	3.7	A
實施例 90	R-90	27	3.7	A
實施例 91	R-91	26	3.8	A
實施例 92	R-92	25	3.8	A
實施例 93	R-93	26	3.7	A
實施例 94	R-94	25	3.7	A
實施例 95	R-95	31	3.9	A
實施例 96	R-96	28	3.6	A
實施例 97	R-97	26	3.6	A
實施例 98	R-98	25	3.7	A
實施例 99	R-99	28	3.7	A
實施例 100	R-100	27	3.6	A
實施例 101	R-101	28	3.7	A
實施例 102	R-102	29	3.6	A
實施例 103	R-103	27	3.7	A
實施例 104	R-104	27	3.6	A
實施例 105	R-105	27	3.6	A

【0192】 [表 11]

	感放射線性組成物	Eop (mJ/cm ²)	LWR (nm)	顯影缺陷數
實施例 106	R-106	25	3.8	A
實施例 107	R-107	25	3.8	A
實施例 108	R-108	26	3.9	A
實施例 109	R-109	25	3.7	A
實施例 110	R-110	28	3.5	A
實施例 111	R-111	30	3.4	A
實施例 112	R-112	27	3.6	A
實施例 113	R-113	29	3.4	A
實施例 114	R-114	28	3.8	A
實施例 115	R-115	27	3.8	A
實施例 116	R-116	24	3.8	A
實施例 117	R-117	29	3.7	A
實施例 118	R-118	30	3.7	A
實施例 119	R-119	26	3.7	A
實施例 120	R-120	28	3.8	A
實施例 121	R-121	29	3.7	A
實施例 122	R-122	29	3.8	A
實施例 123	R-123	27	3.7	A
實施例 124	R-124	27	3.6	A
實施例 125	R-125	30	3.8	A
實施例 126	R-126	27	3.8	A
實施例 127	R-127	28	3.7	A
實施例 128	R-128	30	3.9	A
比較例 1	CR-1	34	4.5	C
比較例 2	CR-2	32	3.9	B
比較例 3	CR-3	33	4.0	B
比較例 4	CR-4	35	4.5	A

【0193】 如表 8～表 11 所示，實施例中使用的感放射線性組成物的感度及 LWR 性能良好，另外，顯影缺陷數亦少。相對於此，比較例中使用的感放射線性組成物於感度、LWR 性能及顯影缺陷數的至少一個評價中較實施例差。

【0194】 根據上述中所說明的感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法，可形成對於曝光光的感度良好、LWR 性能優異且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。因此，該些可適宜地用於半導體元件或液晶元件等各種電子元件的微影步驟中的微細抗蝕劑圖案形成中。

【符號說明】

【0195】

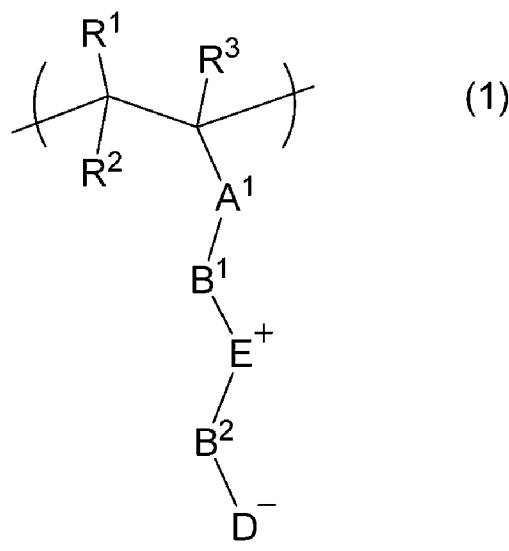
無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性組成物，含有：

(A) 包含下述式 (1) 所表示的結構單元的聚合物；及

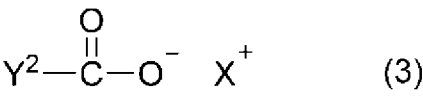
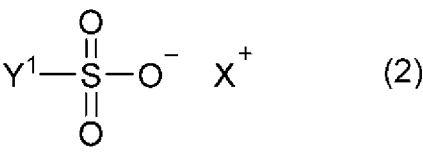
(B) 由有機陰離子與陽離子所組成的，有機陰離子、陽離子或前述兩者具有碘基，且藉由放射線的照射而產生酸的鎔鹽化合物；



式 (1) 中，R¹、R² 及 R³ 相互獨立地為氫原子、鹵素原子、
羥基、氰基、硝基、碳數 1~6 的烷基或碳數 1~6 的鹵化烷基；
A¹ 為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-NH-、-CONH-或*¹-Ar¹-A³-；Ar¹
為二價芳香環基；A³ 為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-NH-或-CONH-；
「*¹」表示與 R³ 所鍵結的碳原子的鍵結鍵；B¹ 為單鍵或相對於式
(1) 中的 E⁺以碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基；E⁺為具有
銨陽離子結構或鎘陽離子結構的二價基；B² 為相對於式 (1) 中的
E⁺及 D⁻分別以相同或不同的碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機

基；D⁻為具有陰離子結構的一價基。

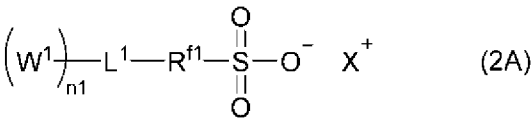
【請求項2】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述（B）化合物由下述式（2）或式（3）表示；



式（2）及式（3）中，Y¹及 Y²為碳數 1～40 的一價有機基；X⁺為一價鎘陽離子；其中，式（2）中的 Y¹、X⁺或前述兩者具有碘基，式（3）中的 Y²、X⁺或前述兩者具有碘基。

【請求項3】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述（B）化合物具有於芳香環上鍵結有碘基的結構。

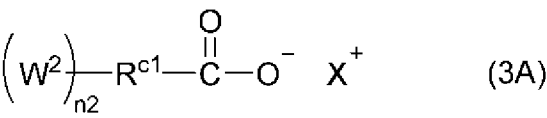
【請求項4】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其包含下述式（2A）所表示的化合物作為所述（B）化合物；



式（2A）中，W¹為具有碘基的碳數 5～40 的一價芳香環基；L¹為單鍵或（n1+1）價有機基；n1為 1 以上的整數；於 L¹為單鍵的情況下，R^{f1}為（n1+1）價氟化烴基，於 L¹為（n1+1）價有機

基的情況下，R^{f1} 為二價氟化烴基；X⁺為一價鎘陽離子。

【請求項5】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其包含下述式（3A）所表示的化合物作為所述（B）化合物；



式（3A）中，W² 為具有碘基的碳數 5～40 的一價芳香環基；n2 為 1 以上的整數；於 n2 為 1 的情況下，R^{c1} 為單鍵或二價有機基，於 n2 為 2 以上的的情況下，R^{c1} 為（n2+1）價有機基；X⁺為一價鎘陽離子。

【請求項6】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其更含有如下鎘鹽化合物，即產生酸性度較所述（B）化合物所產生的酸弱的酸且與所述（B）化合物不同的鎘鹽化合物。

【請求項7】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其更含有如下鎘鹽化合物，即產生酸性度較所述（B）化合物所產生的酸強的酸且與所述（B）化合物不同的鎘鹽化合物。

【請求項8】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其包含第一鎘鹽化合物與產生酸性度較所述第一鎘鹽化合物所產生的酸弱的酸的第二鎘鹽化合物作為所述（B）化合物。

【請求項9】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述陽離子具有鎘陽離子結構或鋇陽離子結構。

【請求項10】 如請求項 9 所述的感放射線性組成物，其中，所述陽離子具有與銻陽離子或鏷陽離子鍵結的芳香環，且於所述芳香環上鍵結有選自由氟烷基、氟基（其中，氟烷基中的氟基除外）及碘基所組成的群組中的至少一種基。

【請求項11】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有酸解離性基的結構單元。

【請求項12】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有鍵結於芳香環的羥基的結構單元。

【請求項13】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有氟原子的結構單元。

【請求項14】 如請求項 13 所述的感放射線性組成物，其中，相對於構成所述（A）聚合物的所有結構單元，所述（A）聚合物中的具有氟原子的結構單元的比例為 45 莫耳%~99 莫耳%。

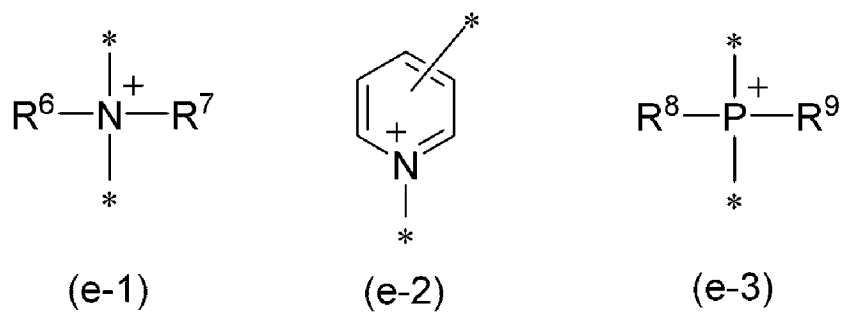
【請求項15】 如請求項 13 所述的感放射線性組成物，其中，相對於溶劑除外的組成物總量，所述（A）聚合物的含有比例為 0.1 質量%~20 質量%。

【請求項16】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，相對於構成所述（A）聚合物的所有結構單元，所述（A）聚合物中的所述式（1）所表示的結構單元的比例為 1 莫耳%~55 莫耳%。

【請求項17】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其更含有（C）具有包含酸解離性基的結構單元且與所述（A）聚合物不同的聚合物，

所述（A）聚合物的氟原子的質量含有率較所述（C）聚合物大。

【請求項18】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述式（1）中的 E⁺由下述式（e-1）、式（e-2）或式（e-3）表示；



式（e-1）、式（e-2）及式（e-3）中，R⁶及 R⁷相互獨立地為一價烴基，或者表示 R⁶與 R⁷相互結合並與 R⁶及 R⁷所鍵結的氮原子一起構成的脂肪族雜環結構；R⁸及 R⁹相互獨立地為一價烴基，或者表示 R⁸與 R⁹相互結合並與 R⁸及 R⁹所鍵結的磷原子一起構成的雜環結構；「*」表示鍵結鍵。

【請求項19】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述式（1）中的 D⁻為「-COO⁻」、「-SO₃⁻」、「-PO₃⁻」、「-POO⁻」或「-O⁻」。

【請求項20】 一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：

將如請求項 1 至 19 中任一項所述的感放射線性組成物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

對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【發明說明書】

【中文發明名稱】感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法

【技術領域】

【0001】 [相關申請案的相互參照]

本申請案主張基於 2022 年 12 月 13 日提出申請的日本專利申請案編號 2022-198953 號的優先權，藉由參照而將其整體併入至本說明書中。

本揭示是有關於一種感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法。

【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，首先，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，並藉由所產生的酸所參與的化學反應而於曝光部與未曝光部之間產生對於顯影液的溶解性的差（溶解對比度），藉此於基板上形成抗蝕劑圖案。

【0003】 例如，於專利文獻 1 中揭示有一種抗蝕劑組成物，其含有如下樹脂，即包含具有分子內鹽結構的重複單元的樹脂。於該專利文獻 1 中揭示有：藉由將具有分子內鹽結構的重複單元導入至樹脂中，而使淬滅劑均勻地分散於抗蝕劑膜的面內，從而於未曝光部中捕捉酸。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2017/104355 號

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

近年來，急速地推進抗蝕劑圖案的進一步的微細化，例如嘗試形成線寬 40 nm 以下的圖案。因此，對於抗蝕劑膜形成用的感放射線性組成物，於形成此種微細的抗蝕劑圖案的情況下，亦要求可以少的曝光量形成良好的抗蝕劑圖案。另外，於即便感放射線性組成物為高感度，亦無法充分抑制因曝光而於抗蝕劑膜中產生的酸的擴散的情況下，抗蝕劑圖案的線寬有可能產生偏差。因此，對於抗蝕劑膜形成用的感放射線性組成物，要求兼具高感度與良好的線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能。

【0006】 於顯影步驟中，顯影液與抗蝕劑膜的接觸不充分，或未溶解於顯影液中的殘渣附著於圖案表面，藉此所獲得的抗蝕劑膜有時產生缺陷。此種顯影缺陷會隨著抗蝕劑圖案微細化的發展而藉由半導體元件的性能來進行影響。因此，需要於實現抗蝕劑圖案的進一步的微細化的同時儘可能抑制顯影缺陷的產生。

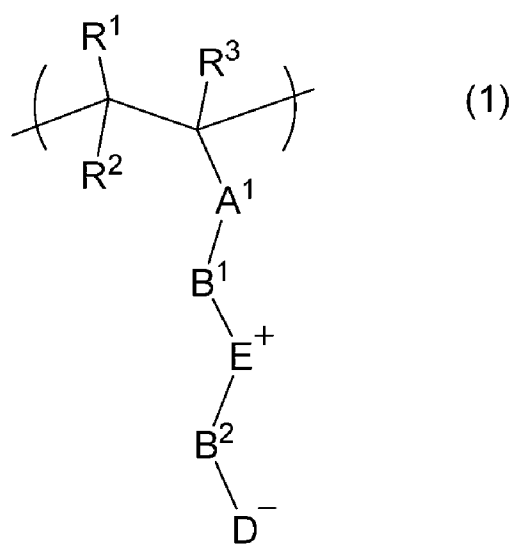
【0007】 本揭示是鑒於所述課題而完成，主要目的在於提供一種可兼顧高感度化與 LWR 性能且可抑制顯影缺陷的產生的感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法。

【0008】 [解決課題之手段]

本發明人等人為了解決本課題而反復進行努力研究，結果發現，藉由製成包含具有特定的甜菜鹼結構的聚合物與具有碘基的感放射線性酸產生體的感放射線性組成物而可解決所述課題。具體而言，藉由本揭示而可提供以下的手段。

【0009】 本揭示於一實施形態中提供一種感放射線性組成物，其含有：(A) 包含下述式(1)所表示的結構單元的聚合物；及(B) 由有機陰離子與陽離子所組成的，有機陰離子、陽離子或前述兩者具有碘基，且藉由放射線的照射而產生酸的鎢鹽化合物。

[化 1]



(式(1)中，R¹、R²及R³相互獨立地為氫原子、鹵素原子、羥基、氰基、硝基、碳數1~6的烷基或碳數1~6的鹵化烷基；A¹為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-NH-、-CONH-或^{*}1-Ar¹-A³-；Ar¹為二價芳香環基；A³為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-NH-或-CONH-；

「*¹」表示與 R³ 所鍵結的碳原子的鍵結鍵；B¹ 為單鍵或相對於式 (1) 中的 E⁺ 以碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基；E⁺ 為具有銨陽離子結構或鎘陽離子結構的二價基；B² 為相對於式 (1) 中的 E⁺ 及 D⁻ 分別以相同或不同的碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基；D⁻ 為具有陰離子結構的一價基)

【0010】 本揭示於另一個實施形態中提供一種抗蝕劑圖案形成方法，其包括：將所述感放射線性組成物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；以及對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【0011】 [發明的效果]

根據本揭示，藉由製成含有包含所述式 (1) 所表示的結構單元的聚合物、以及有機陰離子及陽離子的其中一者或兩者具有碘基的鎘鹽化合物的感放射線性組成物，可於形成抗蝕劑圖案時顯示出高感度及優異的 LWR 性能，並且減低顯影缺陷的產生。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0012】 以下，對與本揭示的實施相關的事項進行詳細說明。再者，於本說明書中，使用「～」所記載的數值範圍是包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義。

【0013】 《感放射線性組成物》

本揭示的感放射線性組成物（以下，亦稱為「本組成物」）含

有：包含具有甜菜鹼結構的結構單元的聚合物(以下，亦稱為「(A) 聚合物」)；及具有碘基的感放射線性酸產生體(以下，亦稱為「(B) 化合物」)。

【0014】 (A) 聚合物可構成感放射線性組成物的基礎樹脂，亦可構成與基礎樹脂不同的成分。作為與基礎樹脂不同的成分，可列舉氟原子的質量含有率較基礎樹脂大的聚合物(以下，亦稱為「高氟含量聚合物」)。再者，於本說明書中，所謂「基礎樹脂」，是指於本組成物中所含的固體成分的總量中佔 50 質量%以上的聚合物成分。就於形成抗蝕劑圖案時顯示出高感度及優異的 LWR 性能，並且可發揮優異的顯影缺陷減低的效果的方面而言，(A) 聚合物較佳為高氟含量聚合物。以下，首先，對本組成物中所含的各成分及視需要而任意調配的成分進行詳細說明。

【0015】 再者，於本說明書中，所謂「烴基」是包含鏈狀烴基、脂環式烴基及芳香族烴基的含義。所謂「鏈狀烴基」，是指不含環狀結構而僅包含鏈狀結構的直鏈狀烴基及分支狀烴基。其中，鏈狀烴基可為飽和亦可為不飽和。所謂「脂環式烴基」，是指僅包含脂環式烴的結構作為環結構且不包含芳香環結構的烴基。其中，脂環式烴基無需僅包含脂環式烴的結構，亦包含於其一部分中具有鏈狀結構者。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，芳香族烴基無需僅包含芳香環結構，亦可於其一部分中包含鏈狀結構或脂環式烴的結構。

【0016】 所謂「芳香環基」，是指自經取代或未經取代的芳香環的

環部分中去除 n 個（其中， n 為 1 以上的整數）氫原子而成的 n 價基。「芳香環」為包含芳香族烴環及芳香族雜環的含義。「經取代或未經取代的 p 價烴基（其中， p 為 1 以上的整數）」的表述包含 p 價烴基（即，未經取代的 p 價烴基）與自具有取代基的烴基中的烴結構部分中去除 p 個氫原子而成的基。列舉經取代或未經取代的 p 價烴基的一例，例如，烷基或氟烷基相當於 $p=1$ 的情況，烷二基或氟烷二基相當於 $p=2$ 的情況。該些中，氟烷基相當於「經取代的一價烴基」，氟烷二基相當於「經取代的二價烴基」。關於帶有「經取代或未經取代的」其他基，亦同樣如此。

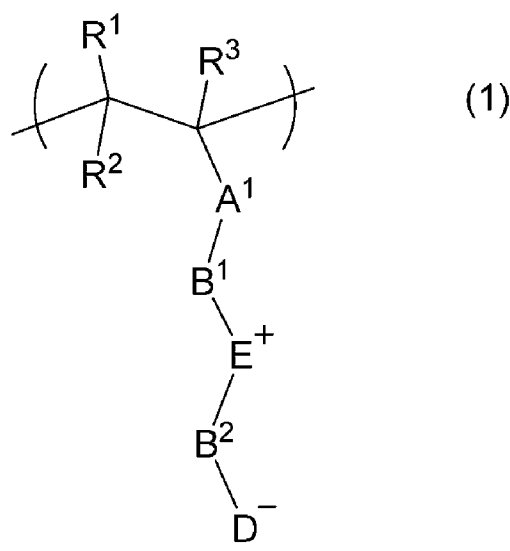
【0017】所謂「橋環結構」，是指構成環的碳原子中相互不鄰接的兩個碳原子間藉由包含一個以上的碳原子的鍵結鏈而鍵結的多環性的環狀結構。所謂「縮合環式結構」，是指多個環以共有邊（鄰接的兩個碳原子間的鍵）的形式構成的多環性的環狀結構。所謂「螺環結構」，是指兩個環以共有一個原子的形式構成的多環性的環狀結構。螺環結構可由單環結構的組合構成，亦可包含橋環結構或縮合環式結構。所謂「有機基」，是指自包含碳的化合物（即有機化合物）中去除任意氫原子而成的原子團。「(甲基)丙烯酸」為包含「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」的用語。所謂「結構單元」，是指主要構成主鏈結構的單元，且為至少於主鏈結構中包含兩個以上的化學結構的結構單元。

【0018】 < (A) 聚合物 >

(A) 聚合物包含下述式 (1) 所表示的結構單元（以下，亦

稱為「第一結構單元」)。

[化 2]



(式(1)中，R¹、R²及R³相互獨立地為氫原子、鹵素原子、
羥基、氰基、硝基、碳數1~6的烷基或碳數1~6的鹵化烷基；
A¹為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-NH-、-CONH-或*¹-Ar¹-A³-；Ar¹
為二價芳香環基；A³為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-NH-或-CONH-；
「*¹」表示與R³所鍵結的碳原子的鍵結鍵；B¹為單鍵或相對於式
(1)中的E⁺以碳原子鍵結的碳數1以上的二價有機基；E⁺為具有
銨陽離子結構或鎘陽離子結構的二價基；B²為相對於式(1)中的
E⁺及D⁻分別以相同或不同的碳原子鍵結的碳數1以上的二價有機
基；D⁻為具有陰離子結構的一價基)

【0019】·第一結構單元

於所述式(1)中，R¹、R²或R³所表示的碳數1~6的烷基可

為直鏈狀亦可為分支狀。作為 R^1 、 R^2 或 R^3 所表示的鹵素原子及碳數 1~6 的鹵化烷基所具有的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

所述中， R^1 及 R^2 較佳為氫原子、鹵素原子、羥基、氰基、硝基、碳數 1~3 的烷基或碳數 1~3 的鹵化烷基，特佳為氫原子。

就提高提供第一結構單元的單量體的共聚性的觀點而言， R^3 較佳為氫原子或甲基。

【0020】 於 A^1 為 $*^1-Ar^1-A^3$ -的情況下，作為 Ar^1 所表示的二價芳香環基，可列舉經取代或未經取代的伸苯基、經取代或未經取代的伸萘基等。作為取代基，可列舉：鹵素原子、羥基、氰基、硝基、碳數 1~6 的烷基、碳數 1~6 的鹵化烷基等。

【0021】 關於 B^1 為相對於所述式 (1) 中的 E^+ 以碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基的情況及 B^2 所表示的二價有機基，作為該二價有機基，例如可列舉碳數 1~20 的經取代或未經取代的二價烴基、於經取代或未經取代的烴基中的碳-碳鍵間包含 -O-、-CO-、-COO-、-NH- 或 -CONH- 的二價基等。

【0022】 作為碳數 1~20 的二價烴基，例如可列舉：碳數 1~20 的二價鏈狀烴基、碳數 3~20 的二價脂環式烴基、碳數 6~20 的二價芳香族烴基等。

【0023】 作為碳數 1~20 的二價鏈狀烴基，可列舉碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的二價飽和烴基及碳數 2~20 的直鏈狀或分支狀的二價不飽和烴基等。該些中，較佳為碳數 1~20 的直鏈狀或分

支狀的二價飽和烴基，更佳為碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的二價飽和烴基。

【0024】 作為碳數 3~20 的二價脂環式烴基，可列舉自碳數 3~20 的脂環式單環烴或脂環式多環烴中去除 2 個任意氫原子而成的基。作為脂環式單環烴所具有的環，可列舉：環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷及環辛烷等飽和脂肪族環；環丁烯、環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及環癸烯等不飽和脂肪族環。作為脂環式多環烴所具有的環，可列舉：降冰片烷、雙環[2.2.2]辛烷、金剛烷、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷等飽和脂肪族環；降冰片烯等不飽和脂肪族環。

【0025】 作為碳數 6~20 的二價芳香族烴基，可列舉自苯、萘、蒽、茚及芴等芳香環或於該芳香環上鍵結有鏈狀烴或脂環式烴的結構中去除 2 個任意氫原子而成的基。

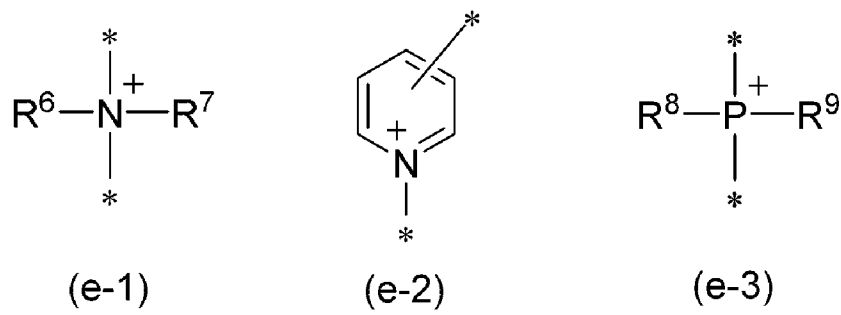
【0026】 於 B¹ 或 B² 為經取代的烴基的情況下，作為 B¹ 或 B² 所具有的取代基，可列舉：鹵素原子、烴基、氰基、硝基、碳數 1~6 的鹵化烷基、碳數 1~6 的烷氧基、碳數 2~6 的烷氧基羰基等。

【0027】 就提高對於顯影液的溶解性的觀點或提供第一結構單元的單量體的合成容易度的觀點而言，所述中，B¹ 較佳為相對於式 (1) 中的 E⁺以碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基。另外，B¹ 及 B² 各自所表示的二價有機基較佳為鏈狀結構，具體而言，較佳為碳數 1~20 的經取代或未經取代的二價鏈狀烴基、或者於該鏈狀烴基的碳-碳鍵間包含-O-、-CO-、-COO-、-NH-或-CONH-的二價基，該些中，更佳為碳數 1~10 的鏈狀結構。

【0028】再者，所謂 B^1 相對於 E^+ 「以碳原子鍵結」，表示 E^+ （更具體而言為 E^+ 中的氮原子或磷原子）直接鍵結於 B^1 中的碳原子。另外，所謂 B^2 相對於 E^+ 及 $D^{\cdot}$ 分別「以碳原子鍵結」，表示 E^+ （更具體而言為 E^+ 中的氮原子或磷原子）直接鍵結於 B^2 中的碳原子，且 $D^{\cdot}$ 直接鍵結於 B^2 中的碳原子。與 E^+ 鍵結的 B^1 中的碳原子、與 E^+ 鍵結的 B^2 中的碳原子及與 $D^{\cdot}$ 鍵結的 B^2 中的碳原子分別可為一級碳原子、二級碳原子及三級碳原子的任一者，另外，亦可與 B^1 或 B^2 中的氧原子或羰基等含雜原子的基鄰接。

【0029】 E^+ 為具有銨陽離子結構或鎘陽離子結構的二價基。作為 E^+ 所表示的二價基的較佳的具體例，可列舉下述式 (e-1)、式 (e-2) 或式 (e-3) 所表示的結構。

[化 3]



（式 (e-1)、式 (e-2) 及式 (e-3) 中， R^6 及 R^7 相互獨立地為一價烴基，或者表示 R^6 與 R^7 相互結合並與 R^6 及 R^7 所鍵結的氮原子一起構成的脂肪族雜環結構； R^8 及 R^9 相互獨立地為一價烴基，或者表示 R^8 與 R^9 相互結合並與 R^8 及 R^9 所鍵結的磷原子一起構成

的雜環結構；「*」表示鍵結鍵）

【0030】 於所述式（e-1）～式（e-3）中，作為 R^6 、 R^7 、 R^8 或 R^9 所表示的一價烴基，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。

【0031】 作為碳數 1～10 的一價鏈狀烴基，可列舉：碳數 1～10 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基、碳數 1～10 的直鏈狀或分支狀的不飽和烴基等。該些中，較佳為碳數 1～10 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基。

【0032】 作為碳數 3～20 的一價脂環式烴基，可列舉自碳數 3～20 的飽和脂環式烴、不飽和脂環式烴或脂環式多環烴中去除 1 個氫原子而成的基。作為該些脂環式烴的具體例，可列舉所述式（1）中的 B^1 及 B^2 的說明中例示的脂環式單環烴及脂環式多環烴。作為碳數 6～20 的一價芳香族烴基，可列舉自所述式（1）中的 B^1 及 B^2 的說明中例示的芳香環中去除 1 個氫原子而成的基。

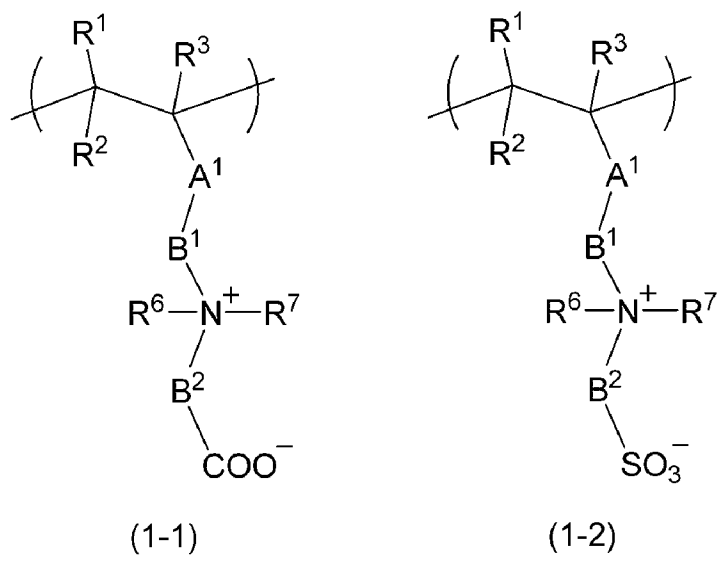
【0033】 作為 R^6 及 R^7 相互結合並與 R^6 及 R^7 所鍵結的氮原子一起構成的脂肪族雜環結構，可列舉自構成含氮的脂肪族雜環（例如，哌啶環等）的氮原子上去除氫原子而成的基。作為 R^8 及 R^9 相互結合並與 R^8 及 R^9 所鍵結的磷原子一起構成的環結構，可列舉自構成含磷的雜環（例如，磷雜環己烷（phosphinane）環、磷雜環戊二烯（phosphole）環等）的磷原子上去除氫原子而成的基。含氮的脂肪族雜環結構及含磷的雜環結構可分別於環上具有烷基等取代基。

【0034】 E^+ 所表示的二價基較佳為具有銨陽離子結構，其中，較佳為所述式（e-1）或式（e-2）所表示的基。

【0035】 D^- 為具有陰離子結構的一價基。作為 D^- 的具體例，可列舉：「 $-\text{COO}^-$ 」、「 $-\text{SO}_3^-$ 」、「 $-\text{PO}_3^-$ 」、「 $-\text{POO}^-$ 」及「 $-\text{O}^-$ 」。就可於實現本組成物的高感度化的同時充分獲得 LWR 性能及顯影缺陷減低的改善效果的方面而言，其中， D^- 較佳為羧酸鹽結構（ $-\text{COO}^-$ ）或磺酸鹽結構（ $-\text{SO}_3^-$ ）。該些中，就感度的觀點而言，更佳為磺酸鹽結構，就充分獲得 LWR 性能及顯影缺陷減低的改善效果的觀點而言，更佳為羧酸鹽結構。

【0036】 第一結構單元所具有的甜菜鹼結構較佳為銨陽離子結構與羧酸鹽結構或磺酸鹽結構的分子內鹽結構。作為第一結構單元的較佳的具體例，可列舉下述式（1-1）或式（1-2）所表示的結構單元。

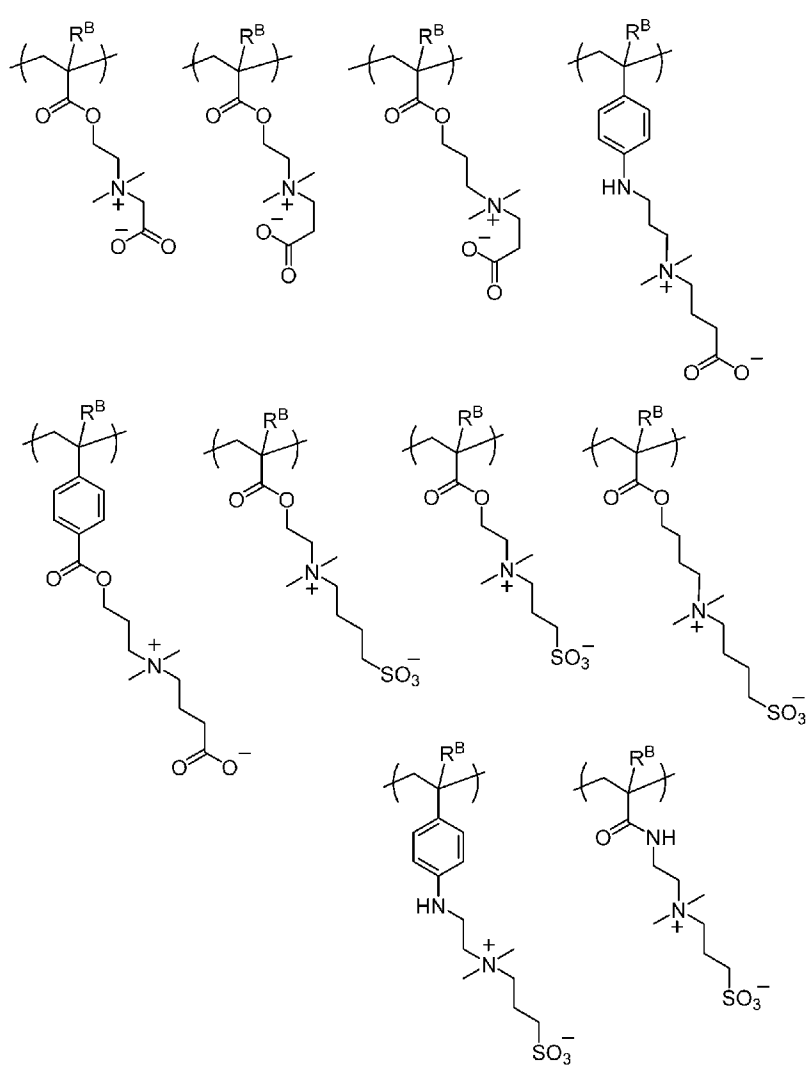
[化 4]



(式(1-1)及式(1-2)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 A^1 、 B^1 及 B^2 分別與所述式(1)為相同含義； R^6 及 R^7 分別與所述式(e-1)為相同含義)

【0037】 作為第一結構單元的具體例，可列舉下述式所表示的結構單元。

[化 5]



[化 6]

效果。再者，(A) 聚合物可僅包含一種第一結構單元，亦可包含兩種以上。

【0039】（其他結構單元）

(A) 聚合物亦可於第一結構單元的基礎上更包含與第一結構單元不同的結構單元（以下，亦稱為「其他結構單元」）。作為其他結構單元，可列舉以下的第二結構單元～第五結構單元等。

【0040】·第二結構單元

(A) 聚合物亦可更含有具有氟原子的結構單元（以下，亦稱為「第二結構單元」）。特別是，藉由將第二結構單元導入至(A) 聚合物中並將該聚合物用作高氟含量聚合物，可相對於基礎樹脂而使(A) 聚合物偏向存在於抗蝕劑膜的表層，於液浸曝光時提高抗蝕劑膜的表面的撥水性。再者，第二結構單元於不具有分子內鹽結構此方面與第一結構單元不同。

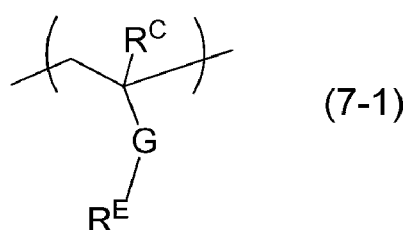
【0041】 於(A) 聚合物為高氟含量聚合物的情況下，(A) 聚合物的氟原子含有率較佳為 1 質量%以上，更佳為 2 質量%以上，進而佳為 4 質量%以上，特佳為 7 質量%以上。另外，(A) 聚合物的氟原子含有率較佳為 60 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進而佳為 30 質量%以下。再者，聚合物的氟原子含有率（質量%）可藉由 ^{13}C -核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance, NMR）光譜測定等來求出聚合物的結構（例如，提供第一結構單元的單量體來源的碳原子與提供第二結構單元的單量體來源的碳原子的比），並根據該結構來算出。

【0042】 作為第二結構單元，例如可列舉具有氟化脂肪族烴結構的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（fa）」）、具有鹼可溶性基或鹼解離性基與氟原子的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（fb）」）等。此處，所謂鹼解離性基，是指藉由鹼的作用進行解離而於鹼性顯影液中的溶解性增大的基。(A)聚合物可僅包含結構單元（fa）及結構單元（fb）中的其中一者，亦可包含結構單元（fa）及結構單元（fb）兩者。作為第二結構單元，可較佳地使用選自由結構單元（fa）及結構單元（fb）所組成的群組中的至少一種。再者，將於鹼可溶性基或鹼解離性基的基礎上具有氟化脂肪族烴結構的結構單元分類為結構單元（fb）。

【0043】 ·結構單位（fa）

作為結構單元（fa），可列舉下述式（7-1）所表示的結構單元。藉由（A）聚合物包含結構單元（fa），可調整（A）聚合物中的氟原子含有率。

[化 7]



（式（7-1）中， R^{C} 為氫原子、氟基、甲基或者三氟甲基；G 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{NH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或

-O-CO-NH-； R^E 為碳數 1～20 的一價氟化鏈狀烴基、該氟化鏈狀烴基中的亞甲基的一部分被氧原子、硫原子、-COO-或-CONH-取代而成的一價基、或者碳數 3～20 的一價氟化脂環式烴基)

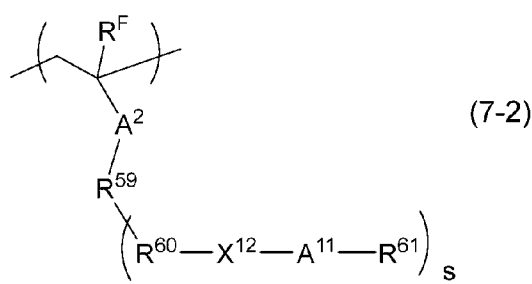
【0044】 於所述式 (7-1) 中，就提供結構單元 (fa) 的單量體的共聚性的觀點而言， R^C 較佳為氫原子及甲基，更佳為甲基。另外，就提供結構單元 (fa) 的單量體的共聚性的觀點而言，G 較佳為單鍵或-COO-，更佳為-COO-。

【0045】 作為 R^E 所表示的碳數 1～20 的一價氟化鏈狀烴基，可列舉碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷基所具有的氫原子的一部分或全部由氟原子取代而成者。作為 R^E 所表示的碳數 3～20 的一價氟化脂環式烴基，可列舉碳數 3～20 的單環或多環的脂環式烴基（例如，自所述式 (1) 的 B^1 及 B^2 的說明中例示的脂環式單環烴或脂環式多環烴中去除 1 個氫原子而成的基）所具有的氫原子的一部分或全部由氟原子取代而成者。

【0046】 該些中， R^E 較佳為一價氟化鏈狀烴基、或者該氟化鏈狀烴基中的亞甲基的一部分被氧原子、硫原子、-COO-或-CONH-取代而成的一價基，更佳為一價氟化烷基、或者該氟化烷基中的亞甲基的一部分被氧原子、硫原子、-COO-或-CONH-取代而成的一價基。

【0047】 作為結構單元 (fa) 的具體例，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

[化 8]



（式（7-2）中， R^{F} 為氫原子、氟基、甲基或三氟甲基； A^2 為單鍵、 -O- 、 -CO- 、 -COO- 、 -NH- 或 -CONH- ； R^{59} 為碳數 1~20 的（ $s+1$ ）價烴基、或者於該烴基的 R^{60} 側的末端鍵結有氧原子、硫原子、 -NR^{62} -、羰基、 -CO-O- 或 -CO-NH- 的基； R^{62} 為氫原子或一價有機基； R^{60} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基； X^{12} 為單鍵、碳數 1~20 的烴基或碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基； A^{11} 為氧原子、 -NR^{63} -、 -CO-O- *或 $\text{-SO}_2\text{-O-}$ *； R^{63} 為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基；「*」表示與 R^{61} 的鍵結鍵； R^{61} 為氫原子或碳數 1~30 的一價有機基； s 為 1~3 的整數；其中，於 s 為 2 或 3 的情況下，多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別相同或不同）

【0050】 於結構單元（fb）具有鹼可溶性基的情況下， R^{61} 為氫原子， A^{11} 為氧原子、 -CO-O- *或 $\text{-SO}_2\text{-O-}$ *。 X^{12} 為單鍵、碳數 1~20 的烴基或碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基。於 A^{11} 為氧原子的情況下， X^{12} 為於 A^{11} 所鍵結的碳原子上具有氟原子或氟烷基的氟化烴基。 R^{60} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。藉由結構單元（fb）具有鹼可溶性基，可提高對於鹼性顯影液的親和性，並進一步抑

制顯影缺陷的產生。

【0051】 具有鹼可溶性基的結構單元 (fb) 較佳為包含鍵結於氟化飽和鏈狀烴結構的烴基的結構單元。具體而言，較佳為所述式 (7-2) 中的 R^{61} 為氫原子、 A^{11} 為氧原子、 X^{12} 為碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基，進而更佳為 X^{12} 為於 A^{11} 所鍵結的碳原子上鍵結有氟原子或氟烷基的氟化烴基（例如，1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-甲烷二基）。

【0052】 於結構單元 (fb) 具有鹼解離性基的情況下， R^{61} 為碳數 1~30 的一價有機基， A^{11} 為氧原子、 $-NR^{63}-$ 、 $-CO-O-*$ 或 $-SO_2-O-*$ 。 X^{12} 為單鍵或碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基。 R^{60} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。於 A^{11} 為 $-CO-O-*$ 或 $-SO_2-O-*$ 的情況下， X^{12} 或 R^{61} 於與 A^{11} 鍵結的碳原子或與其鄰接的碳原子上鍵結有氟原子。於 A^{11} 為氧原子的情況下， X^{12} 及 R^{60} 為單鍵， R^{59} 為於碳數 1~20 的烴基的 R^{60} 側的末端鍵結有羧基的結構， R^{61} 為具有氟原子的有機基，或 X^{12} 及 R^{60} 為單鍵， R^{59} 為碳數 1~20 的烴基， R^{61} 為於 A^{11} 側的末端鍵結有羧基的結構，於與該羧基鄰接的碳原子上鍵結有氟原子。藉由結構單元 (fb) 具有鹼解離性基，可於鹼顯影步驟中使抗蝕劑膜表面自疏水性變化為親水性。藉此，可於液浸曝光時提高抗蝕劑膜的撥水性，同時於顯影時提高抗蝕劑膜與顯影液的親和性，可更有效率地抑制顯影缺陷。具有鹼解離性基的結構單元 (fb) 較佳為 A^{11} 為 $-CO-O-*$ 或氧原子且藉由鹼的作用而產生羧基或烴基。

【0053】 作為結構單元 (fb) 的具體例，例如可列舉下述式所表示

為 95 莫耳%以下。

【0055】 作為第二結構單元，除結構單元（fa）及結構單元（fb）以外，例如亦可列舉於氟原子的基礎上具有酸解離性基的結構單元等。再者，於本說明書中，將於氟原子（其中，與主鏈直接鍵結的氟原子及三氟甲基中的氟原子除外）的基礎上具有酸解離性基的結構單元分類為第二結構單元。就可進一步提高抑制顯影缺陷的產生的效果的方面而言，（A）聚合物較佳為包含結構單元（fb）作為第二結構單元。

【0056】 於（A）聚合物為高氟含量聚合物的情況下，相對於構成（A）聚合物的所有結構單元，（A）聚合物中的第二結構單元的含有比例較佳為 45 莫耳%以上，更佳為 50 莫耳%以上，進而佳為 60 莫耳%以上。另外，於（A）聚合物為高氟含量聚合物的情況下，相對於構成（A）聚合物的所有結構單元，第二結構單元的含有比例較佳為 99 莫耳%以下，更佳為 97 莫耳%以下，進而佳為 95 莫耳%以下。藉由將第二結構單元的含有比例設為所述範圍，可於充分提高液浸曝光時的抗蝕劑膜的撥水性的同時充分抑制顯影缺陷的產生。

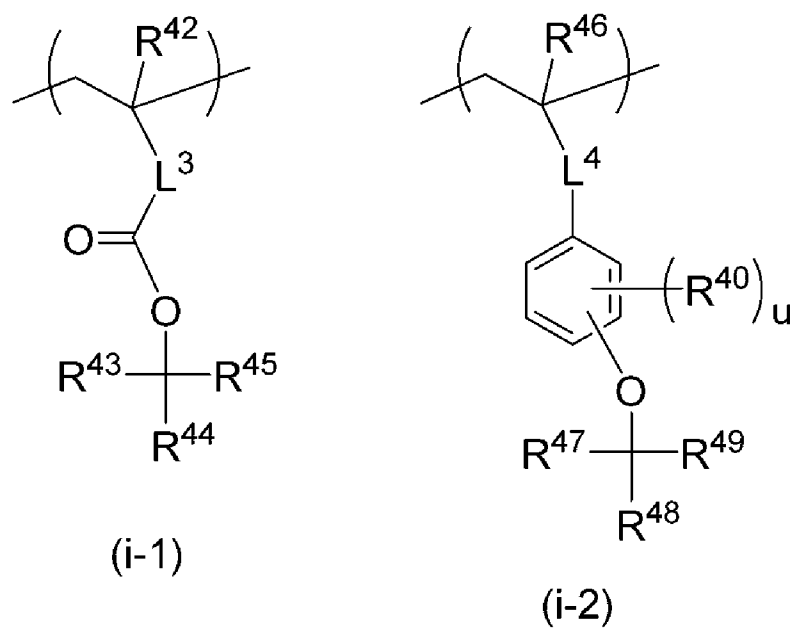
【0057】 於（A）聚合物為基礎樹脂的情況下，相對於構成（A）聚合物的所有結構單元，第二結構單元的含有比例較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 30 莫耳%以下，進而佳為 20 莫耳%以下。再者，（A）聚合物可僅包含一種第二結構單元，亦可包含兩種以上。

【0058】 ·第三結構單元

(A) 聚合物亦可更包含含有酸解離性基的結構單元(其中，相當於第一結構單元或第二結構單元的結構單元除外；以下，亦稱為「第三結構單元」)。此處，酸解離性基為對羧基、羥基等酸基所具有的氫原子進行取代的基，且是藉由酸的作用而進行解離的基。藉由(A) 聚合物更包含第三結構單元，酸解離性基因藉由對本組成物進行曝光所產生的酸而進行解離並產生酸基，聚合物成分於顯影液中的溶解性發生變化。藉此，可對本組成物賦予良好的微影特性。

【0059】 第三結構單元只要具有酸解離性基即可，並無特別限定。作為第三結構單元，例如可列舉下述式(i-1)所表示的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(3-1)」)及下述式(i-2)所表示的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(3-2)」)。

[化 11]



(式(i-1)中， R^{42} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； L^3 為單鍵、經取代或未經取代的伸苯基、 $^{**}-COO-Ar^1-$ 或 $^{**}-CONH-Ar^1-$ ； Ar^1 為經取代或未經取代的伸苯基；「 ** 」表示與 R^{42} 所鍵結的碳原子的鍵結鍵； R^{43} 為氫原子或碳數 1~20 的一價烴基； R^{44} 及 R^{45} 相互獨立地為碳數 1~20 的一價烴基或一價芳香族雜環基，或者表示 R^{44} 及 R^{45} 相互結合並與 R^{44} 及 R^{45} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的脂環式烴結構；其中，於 R^{43} 為氫原子的情況下， R^{44} 及 R^{45} 的任一者或兩者相互獨立地為一價不飽和烴基或一價芳香族雜環基，或者表示 R^{44} 及 R^{45} 相互結合並與 R^{44} 及 R^{45} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的脂環式不飽和烴結構； R^{43} 、 R^{44} 及 R^{45} 所具有的氫原子的至少一部分可經鹵素原子或烷氧基取代；

式(i-2)中， R^{46} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； L^4 為單鍵、 $-COO-$ 或 $-CONH-$ ； R^{47} 、 R^{48} 及 R^{49} 分別獨立地為氫原子、碳數 1~20 的一價烴基或碳數 1~20 的一價氧基烴基； R^{40} 為烴基、碳數 1~10 的一價烴基或碳數 1~10 的氧基烴基； u 為 0~4 的整數； R^{47} 、 R^{48} 及 R^{49} 所具有的氫原子的至少一部分可經鹵素原子或烷氧基取代)

【0060】 於所述式(i-1)中，就提供結構單元(3-1)的單量體的共聚性的觀點而言， R^{42} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。於所述式(i-2)中，就提供結構單元(3-2)的單量體的共聚性的觀點

而言， R^{46} 較佳為氫原子。

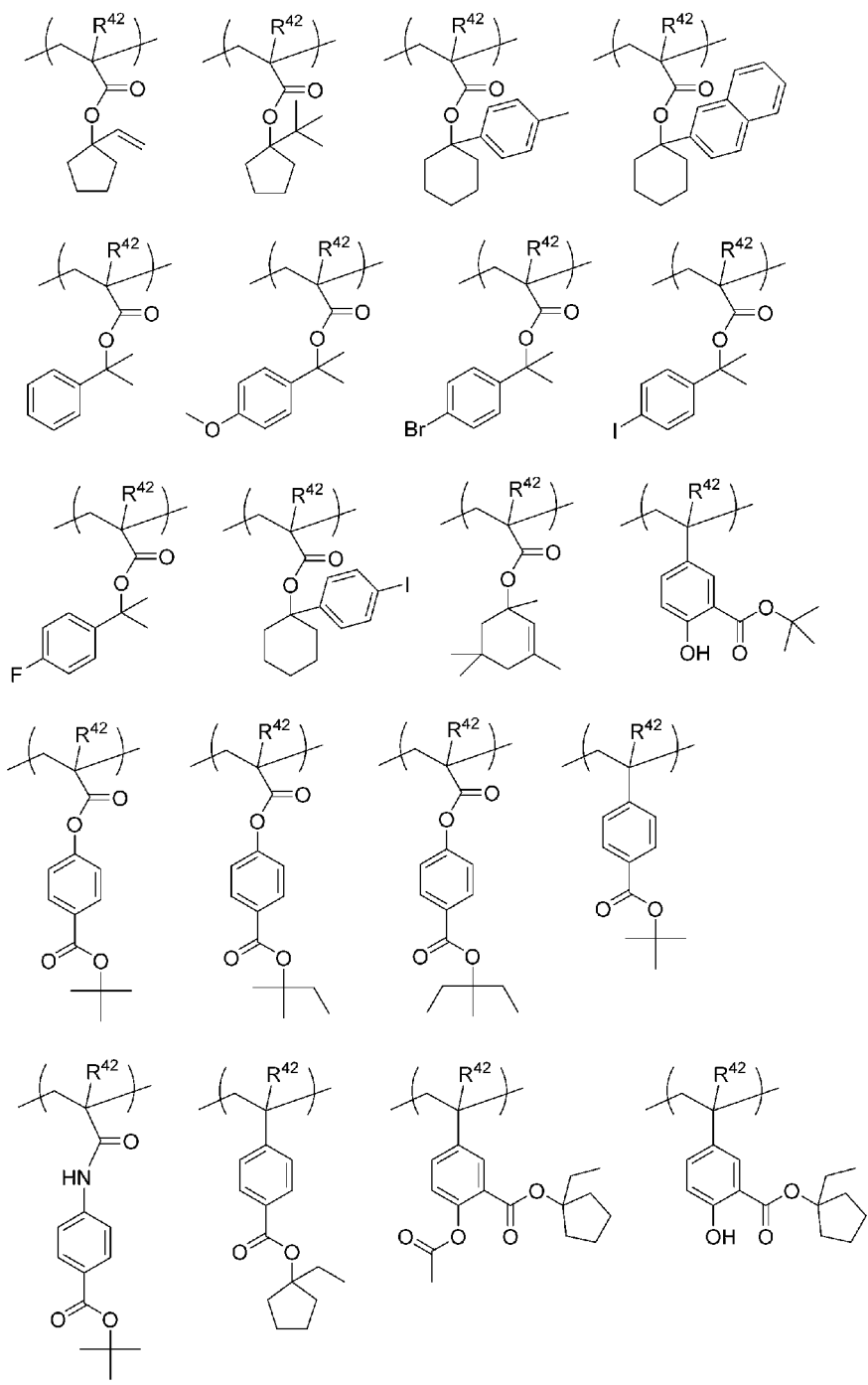
【0061】 作為 $R^{43} \sim R^{45}$ 及 $R^{47} \sim R^{49}$ 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，例如可列舉：碳數 1~20 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。作為該些的具體例，例如可列舉與所述式 (1) 中的 B^1 及 B^2 的說明中例示的碳數 1~20 的二價烴基對應的一價烴基。作為 R^{44} 或 R^{45} 所表示的一價不飽和烴基，可列舉所述式 (1) 中的 B^1 及 B^2 的說明中例示的單環或多環的脂環式不飽和烴基、芳香族烴基。作為一價芳香族雜環基，可列舉呋喃基、噻吩基等。

【0062】 R^{44} 及 R^{45} 相互結合並與 R^{44} 及 R^{45} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的脂環式烴結構可為飽和亦可為不飽和。作為該脂環式烴結構，可列舉自所述式 (1) 中的 B^1 及 B^2 的說明中例示的脂環式單環烴或脂環式多環烴中去除 1 個氫原子而成的基。再者，於脂環式烴結構中的環上亦可鍵結烷基或烷氧基、鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）等。

【0063】 作為 $R^{47} \sim R^{49}$ 所表示的碳數 1~20 的一價氧基烴基，例如可列舉作為所述 $R^{43} \sim R^{45}$ 及 $R^{47} \sim R^{49}$ 的碳數 1~20 的一價烴基而例示者中於鍵結鍵側的末端包含氧原子者等。

所述中， $R^{47} \sim R^{49}$ 較佳為鏈狀烴基及環烷基氧基。

【0064】 於 L^3 或 Ar^1 所表示的取代伸苯基中，作為導入至伸苯基中的取代基，可列舉：烴基、碳數 1~10 的一價烴基、碳數 1~10 的氧基烴基、醯基、醯基氧基等。



(式中， R^{42} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基)

【0066】 作為結構單元（3-2）的具體例，可列舉下述式所表示的結構單元等。

[化 14]

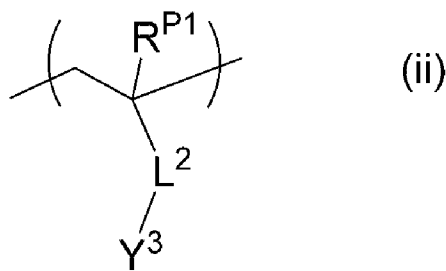
者，(A) 聚合物可僅包含一種第三結構單元，亦可包含兩種以上。

【0068】 ·第四結構單元

(A) 聚合物亦可更包含具有鍵結於芳香環的羥基的結構單元(其中，相當於第一結構單元～第三結構單元的結構單元除外；以下，亦稱為「第四結構單元」)。藉由(A) 聚合物包含第四結構單元，可實現耐蝕刻性的提高及曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差(溶解對比度)的提高，就該方面而言較佳。特別是於使用利用電子束或極紫外線(extreme ultraviolet, EUV)等波長 50 nm 以下的放射線進行的曝光的圖案形成中，可較佳地使用具有第四結構單元的聚合物。

【0069】 於第四結構單元中，作為羥基所鍵結的芳香環，例如可列舉：苯環、萘環、蒽環等。該些中，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。另外，於第四結構單元中，與芳香環鍵結的羥基的數量及鍵結位置並無特別限定。與芳香環鍵結的羥基的數量較佳為 1 個～3 個，更佳為 1 個或 2 個。作為第四結構單元，例如可列舉下述式(ii)所表示的結構單元。

[化 15]

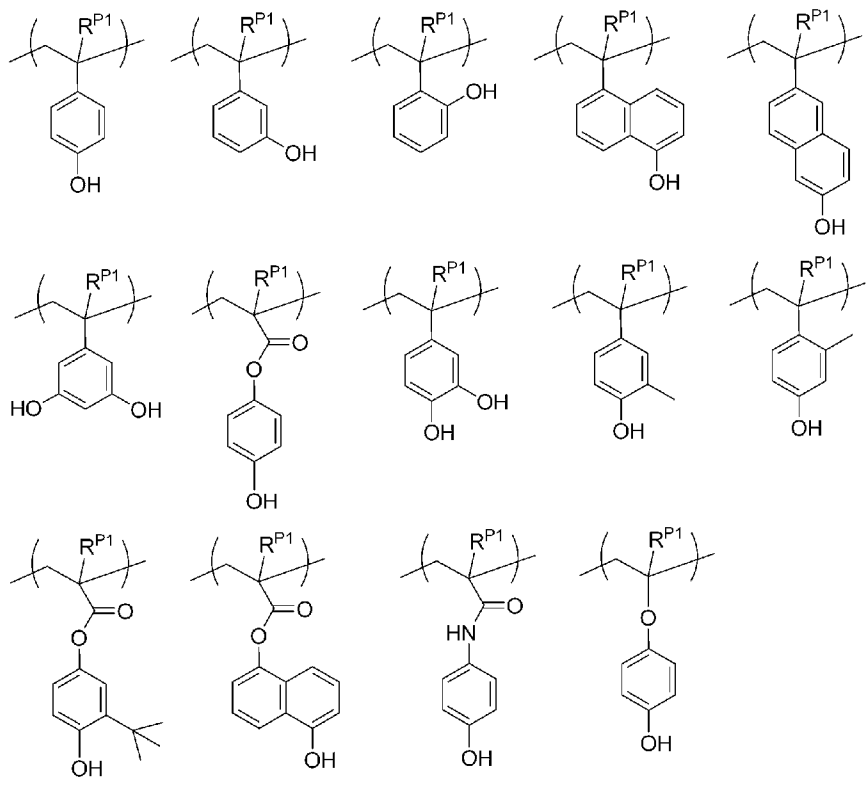


（式（ii）中， R^{P1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； L^2 為單鍵、-O-、-CO-、-COO-或-CONH-； Y^3 為具有鍵結於芳香環的經基的一價基）

【0070】 於所述式（ii）中，就提供第四結構單元的單量體的共聚性的觀點而言， R^{P1} 較佳為氫原子或甲基。 L^2 較佳為單鍵或-COO-。

【0071】 作為第四結構單元的具體例，可列舉下述式所表示的結構單元等。

[化 16]



（式中， R^{P1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基）

【0072】 於（A）聚合物包含第四結構單元的情況下，相對於構成

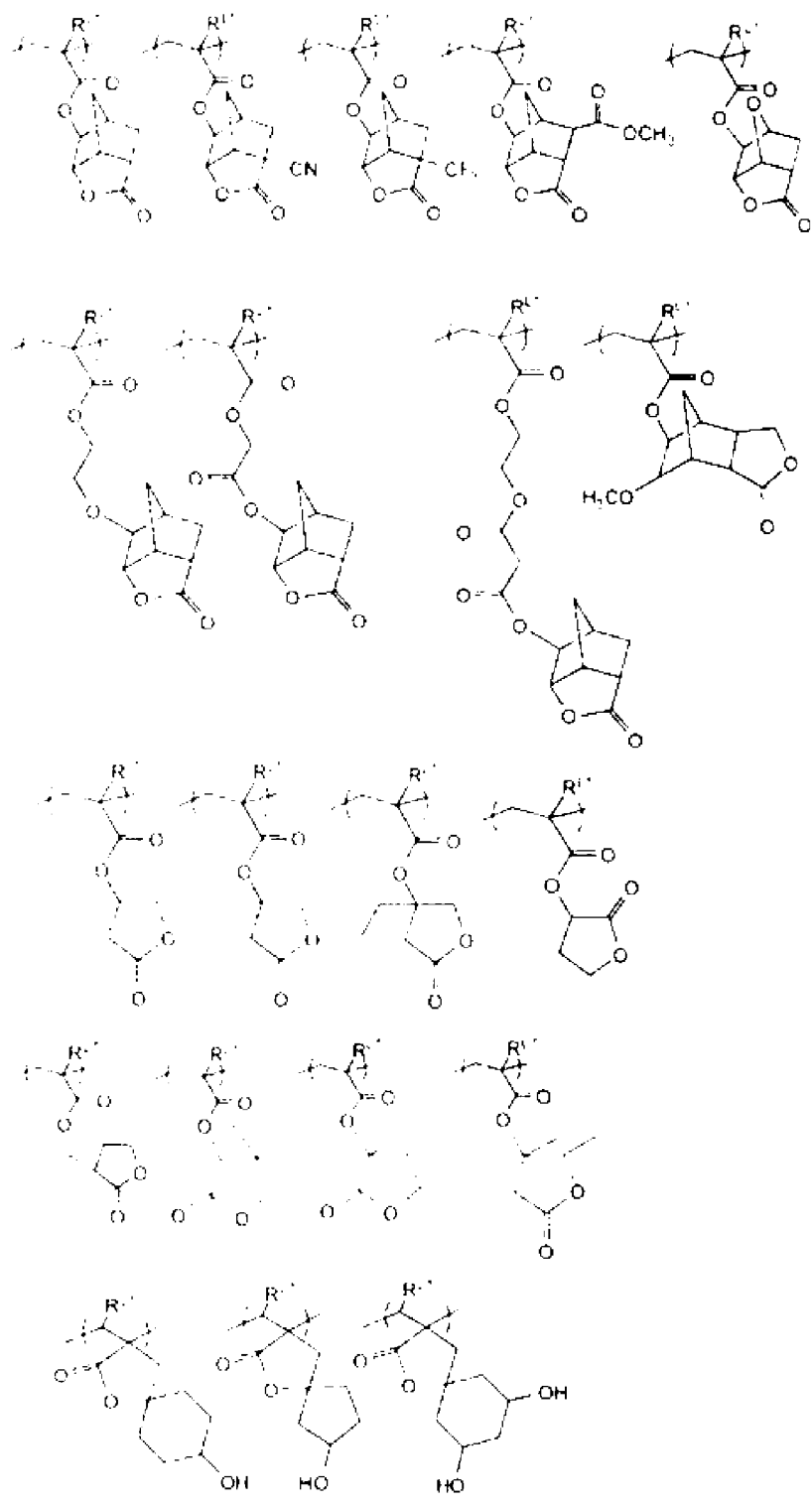
(A) 聚合物的所有結構單元，(A) 聚合物中的第四結構單元的含有比例較佳為 2 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。另外，相對於構成 (A) 聚合物的所有結構單元，第四結構單元的含有比例較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進而佳為 60 莫耳%以下。再者，(A) 聚合物可僅包含一種第四結構單元，亦可包含兩種以上。(A) 聚合物亦可包含酸解離性基與羥基鍵結於相同或不同的芳香環的結構單元。於本說明書中，將酸解離性基與羥基鍵結於相同或不同的芳香環的結構單元分類為第三結構單元。

【0073】·第五結構單元

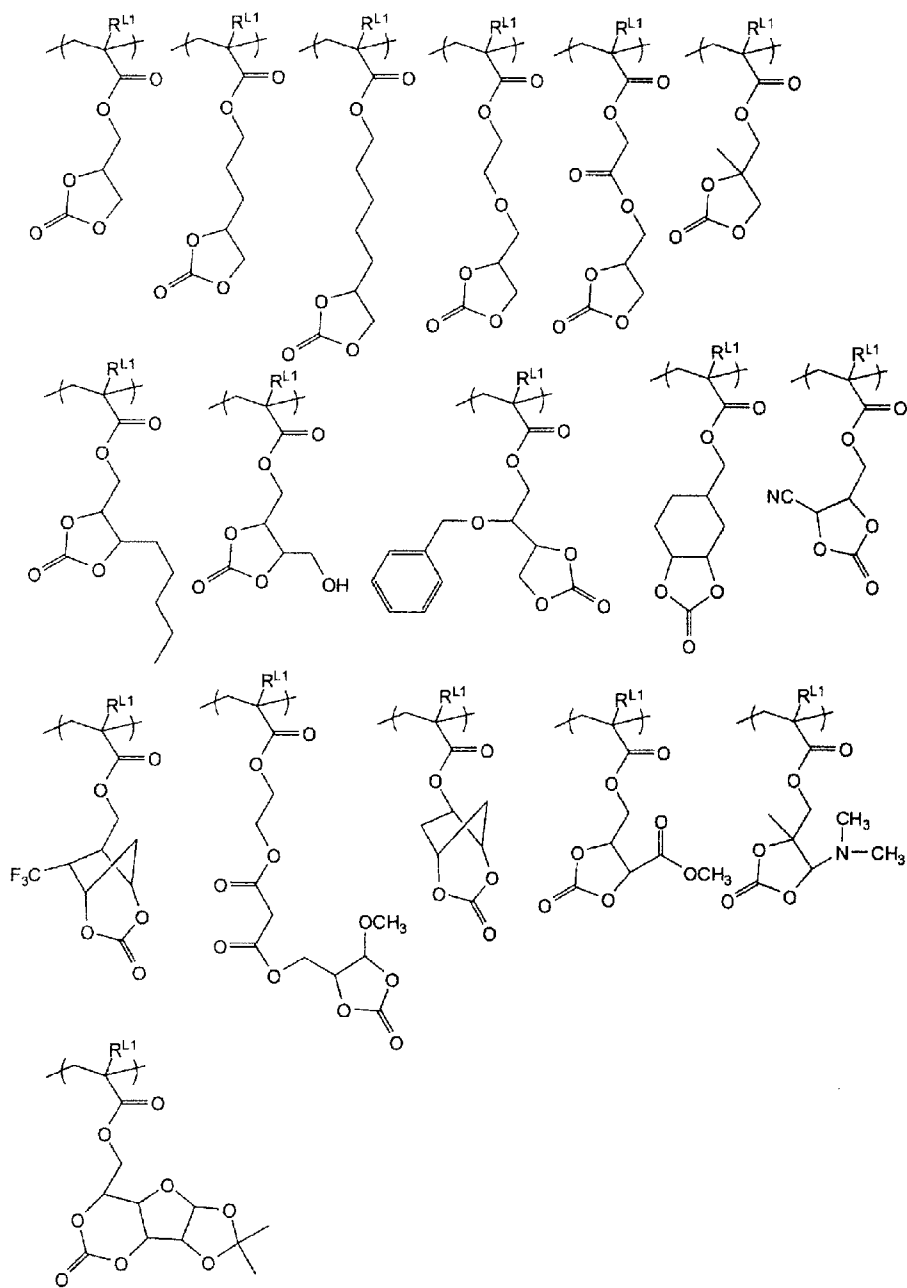
(A) 聚合物亦可更包含具有內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構或組合該些中的兩種以上而成的環結構的結構單元（以下，亦稱為「第五結構單元」）。藉由 (A) 聚合物包含第五結構單元，可調整於顯影液中的溶解性，其結果，可使本組成物的微影特性進一步良化，就該方面而言適宜。另外，藉由 (A) 聚合物包含第五結構單元，可實現使用本組成物而獲得的抗蝕劑膜與基板的密接性的改善。

【0074】 作為第五結構單元，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

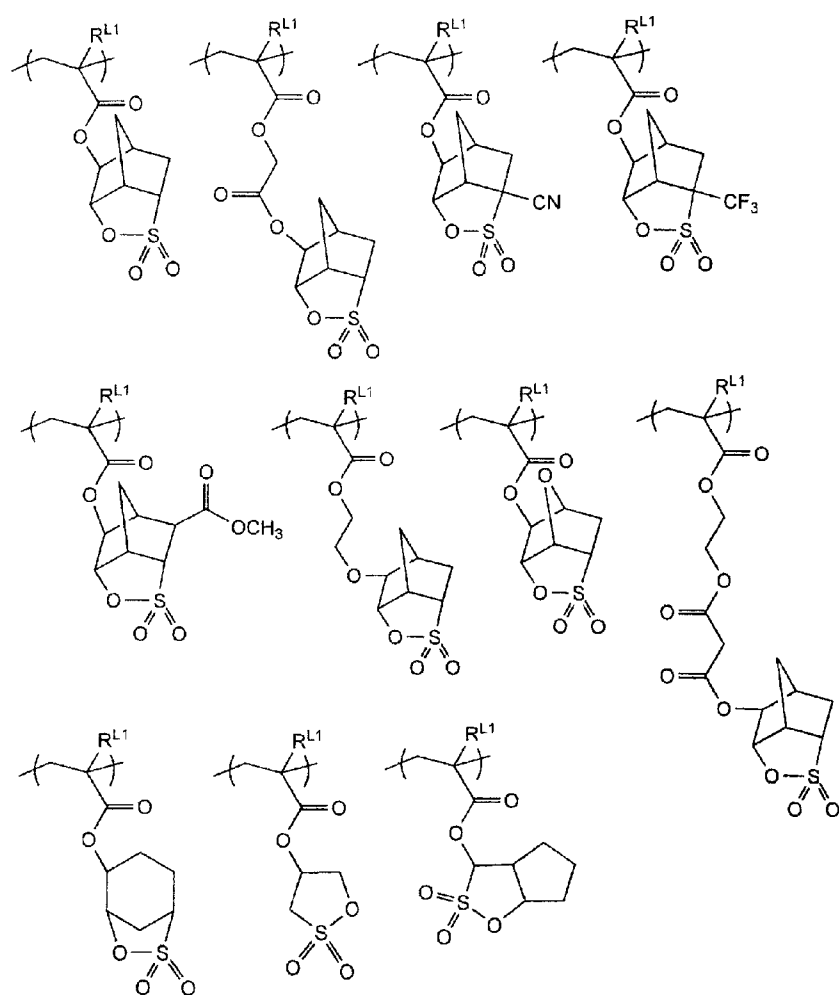
[化 17]



【0075】 [化 18]



【0076】 [化 19]



(式中， R^{L1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基)

【0077】 於 (A) 聚合物包含第五結構單元的情況下，相對於構成 (A) 聚合物的所有結構單元，第五結構單元的含有比例較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 3 莫耳%以上，進而佳為 5 莫耳%以上。另外，相對於構成 (A) 聚合物的所有結構單元，第五結構單元的含有比例較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 40 莫耳%以下，進而佳為 30 莫耳%以下。藉由將 (A) 聚合物中的第五結構單元的含有比例設為所述範圍，就可提高本組成物的微影特性的方面及可提高使用本組成物而獲得的抗蝕劑膜與基板的密接性的方面而言適宜。再者，

(A) 聚合物可僅包含一種第五結構單元，亦可包含兩種以上。

【0078】 作為其他結構單元，除所述以外，例如亦可列舉以下的結構單元。該些結構單元的含有比例可於不損及本揭示的效果的範圍內根據各結構單元來適當設定。

- 具有醇性羥基的結構單元（其中，相當於第一結構單元～第五結構單元的結構單元除外）

- 包含藉由曝光而於本組成物中產生酸的部分結構的結構單元（例如，包含含有三芳基銻陽離子與有機陰離子的部分結構的結構單元、包含含有二芳基鏷陽離子與有機陰離子的部分結構的結構單元）

- 包含氰基、硝基或磺醯胺基的結構單元（例如，源自(甲基)丙烯酸 2-氰基甲基金剛烷-2-基酯的結構單元）

- 包含非酸解離性的羥基的結構單元（例如，源自苯乙烯的結構單元、源自乙烯基萘的結構單元、源自(甲基)丙烯酸正戊酯的結構單元、源自茚的結構單元）

【0079】 作為包含藉由曝光而於本組成物中產生酸的部分結構的結構單元（以下，亦稱為「第六結構單元」），可列舉包含藉由曝光而於本組成物中產生磺酸（包含磺酸基）的部分結構的結構單元；包含藉由曝光而於本組成物中產生羧酸（包含羧酸基）的部分結構的結構單元。該些中，第六結構單元較佳為磺酸根陰離子（ $-\text{SO}_3^-$ ）經由連結基而與聚合物的主鏈鍵結且感放射線性鎢陽離子形成相對離子的結構單元（將其設為「結構單元（6-1）」）或羧

酸根陰離子 ($-\text{CO}_2^-$) 經由連結基而與聚合物的主鏈鍵結且感放射線性鎢陽離子形成相對離子的結構單元 (將其設為「結構單元 (6-2)」)。另外, (A) 聚合物亦可包含結構單元 (6-1) 與結構單元 (6-2) 作為第六結構單元。就可進一步提高本組成物的感度的方面而言, 第六結構單元較佳為具有碘基。

【0080】 (A) 聚合物的藉由凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 而得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 1,000 以上, 更佳為 2,000 以上, 進而佳為 3,000 以上, 尤佳為 4,000 以上。另外, (A) 聚合物的 M_w 較佳為 50,000 以下, 更佳為 30,000 以下, 進而佳為 20,000 以下, 尤佳為 18,000 以下。藉由將 (A) 聚合物的 M_w 設為所述範圍, 就可提高本組成物的塗敷性的方面、可提高所獲得的抗蝕劑膜的耐熱性的方面及可充分抑制顯影缺陷的方面而言適宜。

【0081】 (A) 聚合物的 M_w 相對於藉由 GPC 而得的聚苯乙烯換算數量平均分子量 (M_n) 的比 (M_w/M_n) 較佳為 5.0 以下, 更佳為 3.0 以下, 進而佳為 2.0 以下。另外, M_w/M_n 通常為 1.0 以上。

【0082】 於將 (A) 聚合物用作高氟含量聚合物的情況下, 相對於本組成物中所含的固體成分的總量 (即, 本組成物中所含的溶劑除外的組成物總量), 本組成物中的 (A) 聚合物的含有比例較佳為 0.1 質量%以上, 更佳為 0.5 質量%以上, 進而佳為 1 質量%以上。另外, 相對於本組成物中所含的固體成分的總量, (A) 聚合物的含有比例較佳為 20 質量%以下, 更佳為 15 質量%以下, 進而

佳為 12 質量%以下。

【0083】 於將 (A) 聚合物用作基礎樹脂的情況下，相對於本組成物中所含的固體成分的總量（即，本組成物中所含的溶劑成分以外的成分的合計質量），本組成物中的 (A) 聚合物的含有比例較佳為 70 質量%以上，更佳為 75 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。另外，相對於本組成物中所含的固體成分的總量，(A) 聚合物的含有比例較佳為 99 質量%以下，更佳為 98 質量%以下，進而佳為 95 質量%以下。作為 (A) 聚合物，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0084】 再者，合成 (A) 聚合物的方法並無特別限定，例如可藉由使用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來合成。

【0085】 < (B) 化合物 >

(B) 化合物為包含陽離子與有機陰離子的鎘鹽，構成該鎘鹽的陽離子及有機陰離子中的其中一者或兩者具有碘基。(B) 化合物於本組成物中作為感放射線性酸產生體發揮功能。

【0086】 構成鎘鹽的有機陰離子通常為自有機酸所具有的酸基中去除質子而成的陰離子。作為感放射線性酸產生體的鎘鹽化合物中，藉由放射線的作用，感放射線性的鎘陽離子進行分解而有機陰離子游離，所游離的有機陰離子與自本組成物中所含的成分（例如，感放射線性酸產生體自身或溶劑）脫出的氫鍵結，藉此產生源自有機陰離子的酸。

【0087】 (B)化合物可作為感放射線性的酸產生劑調配於本組成物中，亦可作為酸擴散控制劑（更具體而言為光降解性鹼）調配於本組成物中，亦可作為酸產生劑及酸擴散控制劑兩者調配於本組成物中。此處，於本說明書中，所謂「酸產生劑」是伴隨曝光而於本組成物中產生能夠使感放射線性組成物中的成分所具有的酸解離性基自該成分中脫離的酸（強酸）的成分。「酸擴散控制劑」是抑制藉由曝光而產生的酸產生劑來源的酸於抗蝕劑膜中擴散，能夠抑制非曝光區域中的酸所引起的化學反應的成分。

【0088】 於本組成物包含兩種以上的鎘鹽化合物作為感放射線性酸產生體的情況下，該些鎘鹽化合物根據相對的酸的強度而分類為酸產生劑或酸擴散控制劑。酸性度的大小可藉由酸解離常數（ pK_a ）來評價。光降解性鹼所產生的酸的酸解離常數通常為-3以上，較佳為 $-1 \leq pK_a \leq 7$ ，更佳為 $0 \leq pK_a \leq 5$ 。

【0089】 再者，以下，有時將陽離子及有機陰離子的其中一者或兩者具有碘基的感放射線性的酸產生劑稱為「(B1)酸產生劑」，將陽離子及有機陰離子的其中一者或兩者具有碘基的酸擴散控制劑稱為「(B2)光降解性鹼」。

【0090】 本組成物較佳為含有酸產生劑與光降解性鹼作為感放射線性酸產生體。本組成物中所含的酸產生劑及光降解性鹼只要該些的至少任一者包含(B)化合物即可。作為本組成物中所含的感放射線性酸產生體的具體態樣，可列舉以下的態樣1～態樣3。

〔態樣 1〕 含有(B1)酸產生劑與產生酸性度較(B1)酸

產生劑所產生的酸弱的酸且和 (B) 化合物不同的鎔鹽化合物 (以下，亦稱為「其他光降解性鹼」) 的態樣。

〔態樣 2〕 更含有 (B2) 光降解性鹼與產生酸性度較 (B2) 光降解性鹼所產生的酸強的酸且和 (B) 化合物不同的鎔鹽化合物 (以下，亦稱為「其他酸產生劑」) 的態樣。

〔態樣 3〕 包含作為第一鎔鹽化合物的 (B1) 酸產生劑與作為產生酸性度較第一鎔鹽化合物所產生的酸弱的酸的鎔鹽化合物的 (B2) 光降解性鹼作為 (B) 化合物的態樣。

藉由該些的任一態樣，均可於實現感放射線性組成物的高感度化的同時獲得顯示出優異的 LWR 性能並且減低了顯影缺陷的產生的抗蝕劑膜。

【0091】 · (B) 化合物的結構

(B) 化合物只要陽離子及有機陰離子中的至少一者具有碘基即可。因此，(B) 化合物可為陽離子具有碘基且有機陰離子不具有碘基的鎔鹽，亦可為有機陰離子具有碘基且陽離子不具有碘基的鎔鹽。另外，(B) 化合物亦可為陽離子及有機陰離子兩者具有碘基的鎔鹽。再者，作為 (B) 化合物，可單獨包含一種，亦可組合包含兩種以上。

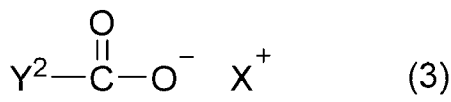
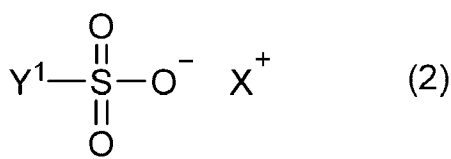
【0092】 (B) 化合物所具有的碘基的數量只要是 1 個以上即可。就實現兼顧本組成物的高感度化與所獲得的抗蝕劑膜的 LWR 性能的提高的觀點而言，(B) 化合物所具有的碘基的合計數量更佳為 2 個以上。另外，當考慮感度及 LWR 性能與合成容易性的平衡時，

(B) 化合物所具有的碘基的數量較佳為 10 個以下，更佳為 8 個以下。

【0093】 (B) 化合物中的碘基的鍵結位置並無特別限定。就可獲得感度更高的感放射線性組成物的方面而言，(B) 化合物較佳為具有於芳香環上鍵結有碘基的結構。於 (B) 化合物具有多個碘基的情況下，所述多個碘基分別可與 (B) 化合物中的相同芳香環鍵結，亦可與不同的芳香環鍵結。碘基所鍵結的芳香環較佳為苯環及萘環，更佳為苯環。

【0094】 (B) 化合物較佳為藉由曝光而於組成物中產生磺酸、羧酸或磺醯胺的化合物，更佳為於組成物中產生磺酸或羧酸的化合物。具體而言，(B) 化合物較佳為下述式 (2) 或式 (3) 所表示的鎧鹽。

[化 20]



(式 (2) 及式 (3) 中，Y¹ 及 Y² 為碳數 1~40 的一價有機基；X⁺為一價鎧陽離子；其中，式 (2) 中的 Y¹、X⁺或前述兩者具有碘基，式 (3) 中的 Y²、X⁺或前述兩者具有碘基)

【0095】 於所述式 (2) 及式 (3) 中， Y^1 或 Y^2 所表示的碳數 1～40 的一價有機基可為包含鏈狀結構的基（以下，亦稱為「鏈狀有機基」），亦可為具有環狀結構的基。

【0096】 於 Y^1 或 Y^2 所表示的一價有機基為鏈狀有機基的情況下，作為該鏈狀有機基，可列舉：碳數 1～40 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基、碳數 1～40 的直鏈狀或分支狀的不飽和烴基、於直鏈狀或分支狀的烴基的碳-碳鍵間具有(硫)醚基或酯基的碳數 2～40 的一價基、該一價基或者直鏈狀或分支狀的烴基中的任意氫原子經取代的碳數 1～40 的一價基等。作為取代基，可列舉：鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、烴基、硝基等。

【0097】 於 Y^1 或 Y^2 所表示的一價有機基為具有環狀結構的基的情況下，作為 Y^1 或 Y^2 所具有的環狀結構，可列舉：碳數 3～20 的脂環式烴結構、碳數 3～20 的脂肪族雜環結構及碳數 6～20 的芳香環結構等。該些環狀結構亦可具有取代基。作為取代基，可列舉：烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、烴基、側氧基等。

【0098】 作為碳數 3～20 的脂環式烴結構，可列舉碳數 3～20 的脂環式單環烴結構及碳數 6～20 的脂環式多環烴結構。碳數 3～20 的脂環式單環烴結構及碳數 6～20 的脂環式多環烴結構可為飽和及不飽和的任一者。另外，脂環式多環結構可為橋環結構、縮合環式結構及螺環結構的任一者。

【0099】 作為脂環式單環烴結構所具有的環，可列舉：環戊烷、

環己烷、環庚烷及環辛烷、環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及環癸烯等。脂環式多環烴結構較佳為橋環脂環式飽和烴結構或縮合脂環式飽和烴結構，例如可列舉：雙環[2.2.1]庚烷結構、雙環[2.2.2]辛烷結構、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷結構、類固醇結構等。

【0100】 作為碳數 3～20 的脂肪族雜環結構，可列舉：環狀醚結構、內酯結構、環狀縮醛結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構等。該脂肪族雜環結構可為單環結構及多環結構的任一者。另外，多環結構可為橋環結構、縮合環式結構及螺環結構的任一者。再者，Y¹ 或 Y² 所表示的碳數 3～20 的脂肪族雜環結構可為橋環結構、縮合環結構及螺環結構中的兩個以上的組合。於 Y¹ 或 Y² 所表示的碳數 3～20 的脂肪族雜環結構具有螺環結構的情況下，構成螺環結構的 2 個以上的環可僅為脂肪族雜環，亦可為脂肪族雜環與脂環式烴環的組合。

【0101】 作為碳數 6～20 的芳香環結構所具有的環，可列舉：苯環、萘環、蒽環、茚環、芴環等。

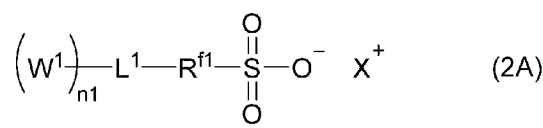
【0102】 再者，於 Y¹ 或 Y² 為具有環狀結構的一價基的情況下，Y¹ 或 Y² 亦可於環狀結構的基礎上具有鏈狀結構。作為 Y¹ 或 Y² 為具有鏈狀結構與環狀結構的基時的具體例，可列舉於自所述一價鏈狀有機基中去除 1 個氫原子而得的二價基上鍵結所述環狀結構而成的基。

【0103】 就提高由本組成物獲得的抗蝕劑膜的疏水性，藉此進一步增大曝光部與未曝光部對於顯影液的溶解性的差的觀點而言，

所述式（2）中的 Y¹ 及所述式（3）中的 Y² 較佳為具有環狀結構的一價基。進而，於 Y¹ 或 Y² 具有碘基的情況下，就提高本組成物的感度的觀點而言，Y¹ 或 Y² 所表示的一價有機基較佳為具有芳香環結構。另外，於 Y¹ 或 Y² 不具有碘基的情況下，就提高膜的透明性的觀點而言，較佳為具有脂環式烴結構或脂肪族雜環結構，更佳為具有橋環脂環式飽和烴結構或橋環脂肪族雜環結構。

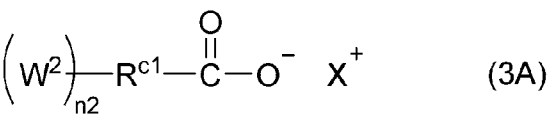
【0104】 於在（B）化合物中有機陰離子具有碘基的情況下，作為（B）化合物，可較佳地使用選自由下述式（2A）所表示的鎢鹽及下述式（3A）所表示的鎢鹽所組成的群組中的至少一種。再者，該些中，下述式（2A）所表示的鎢鹽可較佳地用作酸產生劑。下述式（3A）所表示的鎢鹽可較佳地用作光降解性鹼。

[化 21]



（式（2A）中，W¹ 為具有碘基的碳數 5～40 的一價芳香環基；L¹ 為單鍵或（n1+1）價有機基；n1 為 1 以上的整數；於 L¹ 為單鍵的情況下，R^{f1} 為（n1+1）價氟化烴基，於 L¹ 為（n1+1）價有機基的情況下，R^{f1} 為二價氟化烴基；X⁺ 為一價鎢陽離子）

[化 22]



（式（3A）中，W² 為具有碘基的碳數 5～40 的一價芳香環基；n₂ 為 1 以上的整數；於 n₂ 為 1 的情況下，R^{c1} 為單鍵或二價有機基，於 n₂ 為 2 以上的情況下，R^{c1} 為（n₂+1）價有機基；X⁺ 為一價鎝陽離子）

【0105】 於所述式（2A）及式（3A）中，作為 W¹ 或 W² 所表示的一價芳香環基，較佳為自具有取代基的芳香環的環部分中去除 1 個氫原子而成的基。作為芳香環，可列舉苯環、萘環、蒽環、茛環、芴環等，該些中，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。對芳香環上的氫進行取代的取代基包含碘基。另外，W¹ 或 W² 中的芳香環於碘基的基礎上更具有碘基以外的取代基。作為該取代基，可列舉：氟基、溴基、氯基、羟基等。其中，就感度的觀點而言，W¹ 及 W² 較佳為不具有氟原子。

【0106】 R^{f1} 所表示的二價氟化烴基較佳為直鏈狀或分支狀的氟化飽和烴基。氟化飽和烴基較佳為具有直鏈狀的烷二基（較佳為碳數 1～5，更佳為碳數 1～3）中的任意氫原子經氟基或氟烷基取代而成的結構。作為氟烷基，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、2,2,2-三氟乙基-1-(三氟甲基)乙基、5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基等。該些中，較佳為碳數 1～3 的氟烷基，更佳為三氟甲基。

【0107】 就可使本組成物的感度更良好的方面而言， R^{f1} 所表示的二價氟化烴基較佳為於磺酸鹽陰離子（ $-\text{SO}_3^-$ ）所鍵結的碳原子上鍵結有氟原子或三氟烷基，更佳為鍵結有氟原子或三氟甲基。

於 R^{f1} 為 $(n1+1)$ 價氟化烴基的情況下，可列舉自所述二價氟化烴基中去除 $(n1-1)$ 個氫原子而成的基。

$n1$ 較佳為 1~5，更佳為 1~3，進而佳為 1 或 2。

【0108】 L^1 所表示的二價連結基較佳為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、或者碳數 2~10 的烷二基中的任意亞甲基經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{NHCO}-$ 取代而成的二價基。

【0109】 作為 R^{c1} 所表示的二價有機基，可列舉碳數 1~20 的經取代或未經取代的烷二基、該烷二基所具有的任何亞甲基經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{NHCO}-$ 取代而成的二價基等。作為取代基，可列舉氟原子、烴基等。 R^{c1} 所表示的二價有機基的碳數較佳為 1~10。

於 R^{c1} 為 $(n2+1)$ 價有機基的情況下，可列舉自所述二價有機基中去除 $(n2-1)$ 個氫原子而成的基。

$n2$ 較佳為 1~5，更佳為 1~3，進而佳為 1 或 2。

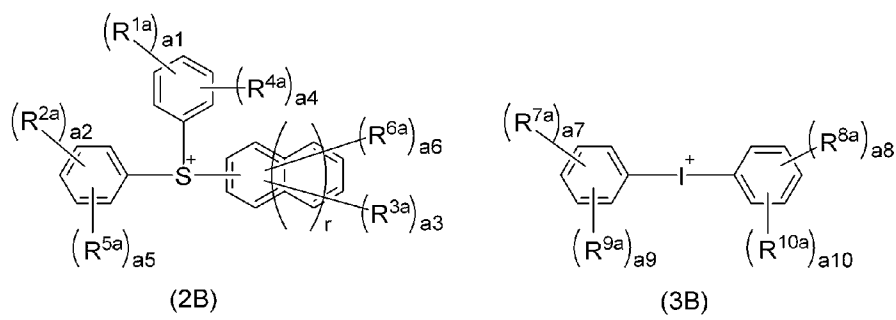
【0110】 ·陽離子

就實現本組成物的高感度化的觀點及形成 LWR 性能更高的抗蝕劑膜的觀點而言，(B) 化合物所具有的陽離子較佳為具有銻陽離子結構或鎂陽離子結構。另外，關於所述式 (2) 或式 (3)

中的 X^+ ，亦同樣如此。其中，(B) 化合物所具有的陽離子及所述式 (2) 或式 (3) 中的 X^+ 較佳為具有與銻陽離子或鎢陽離子鍵結的芳香環且於該芳香環上鍵結有選自由氟烷基、氟基（其中，氟烷基中的氟基除外）及碘基所組成的群組中的至少一種基。

【0111】就感度的觀點而言，(B) 化合物所具有的陽離子較佳為具有三芳基銻陽離子結構或二芳基鎢陽離子結構。具體而言，較佳為下述式 (2B) 所表示的陽離子或下述式 (3B) 所表示的陽離子。

[化 23]



（式 (2B) 中， R^{1a} 、 R^{2a} 及 R^{3a} 相互獨立地為碘基、氟基或氟烷基； R^{4a} 及 R^{5a} 相互獨立地為一價取代基，或者表示 R^{4a} 及 R^{5a} 相互結合並將該些所鍵結的環連結的單鍵或二價基； R^{6a} 為一價取代基； $a1$ 、 $a2$ 及 $a3$ 分別獨立地為 0~5 的整數； $a4$ 、 $a5$ 及 $a6$ 分別獨立地為 0~3 的整數； r 為 0 或 1；其中，滿足 $a1+a4 \leq 5$ 、 $a2+a5 \leq 5$ 及 $a3+a6 \leq 2 \times r + 5$ ；

式 (3B) 中， R^{7a} 及 R^{8a} 相互獨立地為碘基、氟基或氟烷基；

R^{9a} 及 R^{10a} 相互獨立地為一價取代基； a_7 及 a_8 相互獨立地為 0~5 的整數； a_9 及 a_{10} 相互獨立地為 0~3 的整數；其中，滿足 $a_7+a_9 \leq 5$ 及 $a_8+a_{10} \leq 5$)

【0112】 於所述式 (2B) 及式 (3B) 中，作為 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{7a} 及 R^{8a} 所表示的氟烷基的具體例及較佳例，可列舉與於所述式 (2A) 中的 R^{f1} 所表示的二價氟化烴基所具有的氟烷基的說明中示出的基相同的基。

【0113】 其中， R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{7a} 及 R^{8a} 較佳為碘基、氟基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基或全氟乙基，更佳為碘基、氟基或三氟甲基，特佳為碘基或氟基。另外，較佳為 a_1 、 a_2 及 a_3 滿足「 $a_1+a_2+a_3 \geq 1$ 」， a_7 及 a_8 滿足「 $a_7+a_8 \geq 1$ 」。藉由使用具有碘基、氟基或三氟烷基直接鍵結於三芳基鎰陽離子結構或二芳基鎰陽離子結構中的芳香環的結構的鎰鹽，可進一步提高本組成物的感度，另外，可獲得 LWR 性能優異的組成物。

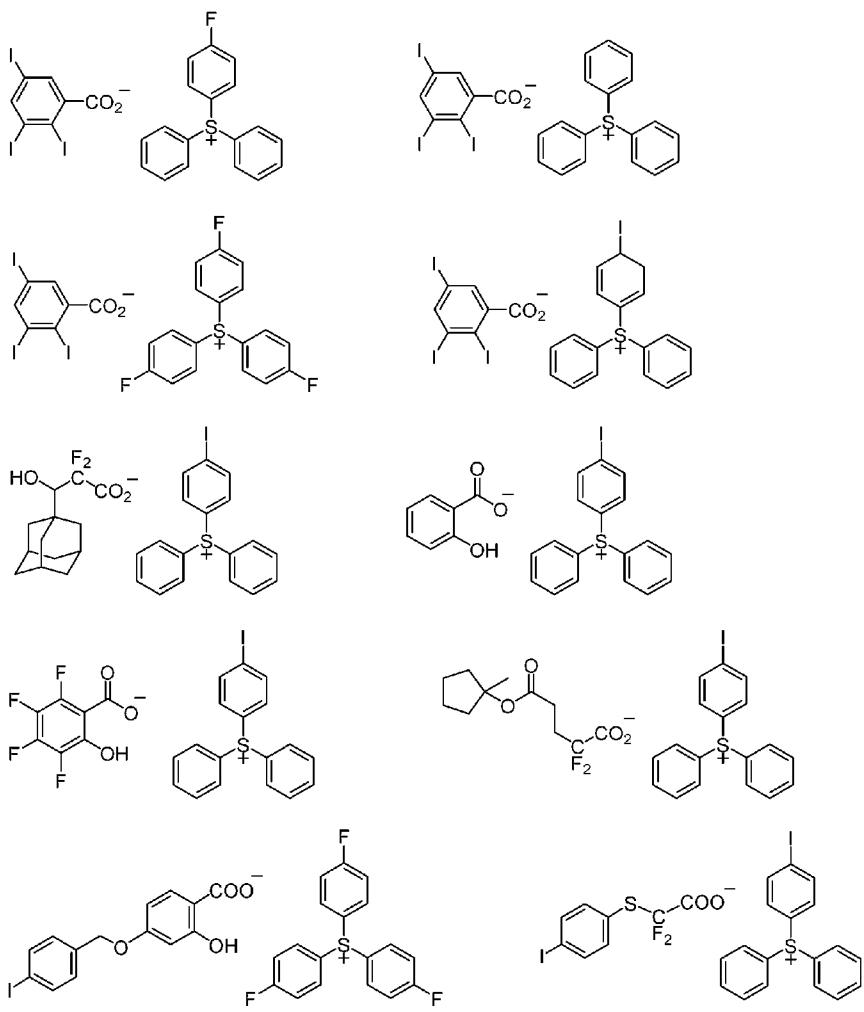
【0114】 於所述式 (2B) 及式 (3B) 中，作為 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{9a} 及 R^{10a} 所表示的一價取代基，例如可列舉：氯基、溴基、經取代或未經取代的烷基（其中，氟烷基除外）、經取代或未經取代的烷氧基、經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的環烷基氧基、酯基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、羥基、羧基、氰基、硝基等。

【0115】 再者，於所述式 (2B) 中的表示 R^{1a} 、 R^{2a} 及 R^{3a} 各自的個數的符號 (a_1 、 a_2 及 a_3) 中的一個以上為 1 以上的整數且與該

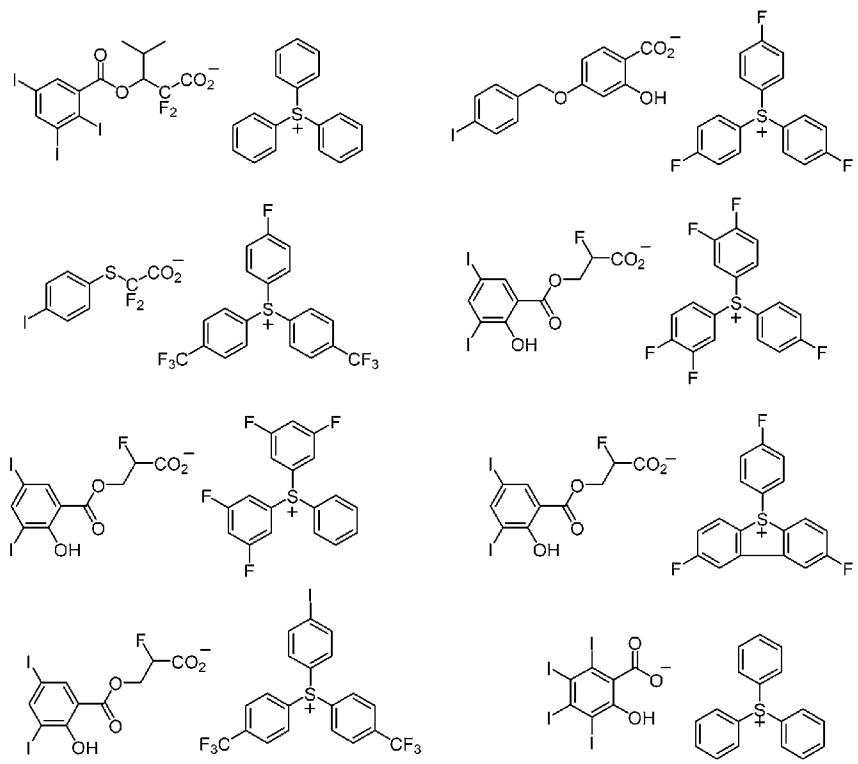
符號對應的基（ R^{1a} 、 R^{2a} 或 R^{3a} ）為碘基的情況下，其結構式的陽離子為「具有碘基的陽離子」。另外，同樣地，於所述式（3B）中的表示 R^{7a} 及 R^{8a} 各自的個數的符號（a7 及 a8）中的一個以上為 1 以上的整數且與該符號對應的基（ R^{7a} 或 R^{8a} ）為碘基的情況下，其結構式的陽離子為「具有碘基的陽離子」。

【0116】於構成(B)化合物的陽離子具有碘基的情況下，構成(B)化合物的有機陰離子可不具有碘基。此時的有機陰離子的結構並無特別限定。作為構成(B)化合物的陽離子具有碘基且有機陰離子不具有碘基時的有機陰離子的具體例，例如可列舉以下者。

[化 24]



【0121】 [化 29]



【0122】 相對於本組成物中所含的基礎樹脂 100 質量份，本組成物中的（B）化合物的含有比例較佳為 0.5 質量份以上，更佳為 2 質量份以上，進而佳為 5 質量份以上。另外，相對於基礎樹脂 100 質量份，（B）化合物的含有比例較佳為 65 質量份以下，更佳為 50 質量份以下，進而佳為 40 質量份以下。藉由將（B）化合物的含有比例設為所述範圍，可於充分抑制顯影缺陷的產生的同時充分獲得本組成物的高感度化及 LWR 性能提高的效果。

【0123】 關於（B）化合物的含有比例，更詳細而言，於本組成物包含（B1）酸產生劑作為（B）化合物的情況下，相對於本組成物中所含的基礎樹脂 100 質量份，本組成物中的（B1）酸產生劑的含有比例較佳為 1 質量份以上，更佳為 5 質量份以上，進而佳為 10 質量份以上。另外，相對於基礎樹脂 100 質量份，（B1）酸產

生劑的含有比例較佳為 50 質量份以下，更佳為 40 質量份以下，進而佳為 30 質量份以下。藉由將 (B1) 酸產生劑的含有比例設為所述範圍，可進一步提高本組成物的感度及 LWR 性能。作為 (B1) 酸產生劑，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0124】於本組成物包含 (B2) 光降解性鹼作為 (B) 化合物的情況下，相對於本組成物中所含的基礎樹脂 100 質量份，本組成物中的 (B2) 光降解性鹼的含有比例較佳為 1 質量份以上，更佳為 3 質量份以上，進而佳為 5 質量份以上。另外，相對於基礎樹脂 100 質量份，(B2) 光降解性鹼的含有比例較佳為 30 質量份以下，更佳為 25 質量份以下，進而佳為 20 質量份以下。藉由將 (B2) 光降解性鹼的含有比例設為所述範圍，可進一步提高本組成物的感度及 LWR 性能。作為 (B2) 光降解性鹼，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0125】再者，藉由製成含有 (A) 聚合物與 (B) 化合物的本組成物，可於實現感放射線性組成物的高感度化的同時使 LWR 性能良化，進而可抑制顯影缺陷的產生，其理由尚不確定，但例如認為如以下所述。基於本發明人等人的研究，可以說具有碘基的感放射線性酸產生體對於放射線的感度高，另一方面，因碘原子的存在而有疏水性容易變高的傾向。因此，認為於使用具有碘基的感放射線性酸產生體（即 (B) 化合物）的情況下，雖然可期待高感度化，但是對於顯影液的溶解性降低，容易產生顯影缺陷。關於該方面，推測藉由在感放射線性組成物中含有包含所述式 (1)

所表示的結構單元的聚合物（（A）聚合物），感放射線性組成物於顯影液中的溶解性提高，藉此可於實現感放射線性組成物的高感度化的同時實現優異的 LWR 性能與顯影缺陷的減低。

【0126】 < 其他成分 >

本組成物亦可更含有與（A）聚合物及（B）化合物不同的成分。作為本組成物可含有的其他成分，可列舉：不包含所述式（1）所表示的結構單元的聚合物（以下，亦稱為「其他聚合物」）、與（B1）酸產生劑不同的感放射線性酸產生劑（以下，亦稱為「其他酸產生劑」）、與（B2）光降解性鹼不同的酸擴散控制劑（以下，亦稱為「其他酸擴散控制劑」）、溶劑等。

【0127】 （其他聚合物）

於（A）聚合物為高氟含量聚合物的情況下，本組成物較佳為含有基礎樹脂作為不同於（A）聚合物的成分。作為其他聚合物的基礎樹脂為與（A）聚合物不同的聚合物，且是氟原子的質量含有率較（A）聚合物小的聚合物。作為其他聚合物的基礎樹脂較佳為包含含有酸解離性基的結構單元（第三結構單元）的聚合物（以下，亦稱為「（C）聚合物」）。關於（C）聚合物所具有的第三結構單元的具體例及較佳例，可列舉與作為（A）聚合物可具有的第三結構單元而說明者相同的結構單元。

【0128】 就可充分增大曝光部與未曝光部對於顯影液的溶解性的差，可獲得 LWR 性能優異的抗蝕劑膜，並且充分減低顯影缺陷的產生的觀點而言，（C）聚合物中的第三結構單元的含有比例較佳

為較(A)聚合物中所含的第三結構單元的含有比例多。具體而言，相對於構成(C)聚合物的所有結構單元，(C)聚合物中的第三結構單元的含有比例較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進而佳為 30 莫耳%以上。另外，相對於構成(C)聚合物的所有結構單元，第三結構單元的含有比例較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 85 莫耳%以下，進而佳為 80 莫耳%以下。再者，(C)聚合物可僅包含一種第三結構單元，亦可包含兩種以上。

【0129】 另外，(C)聚合物亦可於第三結構單元的基礎上更包含與第三結構單元及第一結構單元不同的結構單元。作為該結構單元，可列舉作為(A)聚合物可包含的其他結構單元而例示者(第二結構單元、第四結構單元、第五結構單元等)。

【0130】 特別是，於將本組成物用於使用利用電子束或 EUV 等波長 50 nm 以下的放射線進行的曝光的圖案形成中的情況下，(C)聚合物較佳為更包含所述第四結構單元。於(C)聚合物包含第四結構單元的情況下，相對於構成(C)聚合物的所有結構單元，(C)聚合物中的第四結構單元的含有比例較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 15 莫耳%以上，進而佳為 20 莫耳%以上。另外，相對於構成(C)聚合物的所有結構單元，第四結構單元的含有比例較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 75 莫耳%以下。再者，(C)聚合物可僅包含一種第四結構單元，亦可包含兩種以上。

【0131】 另一方面，於本組成物中所含的(A)聚合物構成基礎樹脂的情況下，本組成物亦可更含有高氟含量聚合物作為其他聚合

物。作為其他聚合物的高氟含量聚合物可列舉於（A）聚合物的說明中例示的包含第二結構單元的聚合物。另外，作為其他聚合物的高氟含量聚合物亦可於第二結構單元的基礎上更包含第三結構單元～第五結構單元的一種以上或具有非酸解離性的烴基的結構單元等。

【0132】 （其他酸產生劑）

作為其他酸產生劑，可較佳地使用包含陽離子與有機陰離子且不具有碘基的鎔鹽。作為其他酸產生劑的具體例，例如可列舉於（B）化合物的說明中例示的包含不具有碘基的有機陰離子與不具有碘基的陽離子的鎔鹽等。

【0133】 另外，作為其他酸產生劑，亦可使用包含具有藉由曝光而於本組成物中產生酸的部分結構的結構單元（例如，包含含有三芳基鎔陽離子與有機陰離子的部分結構的結構單元、包含含有二芳基鎔陽離子與有機陰離子的部分結構的結構單元）的聚合物。

【0134】 本組成物中的其他酸產生劑的含有比例較佳為設為（B1）酸產生劑與其他酸產生劑的含有比例相對於本組成物中所含的基礎樹脂 100 質量份而成為 1 質量份以上的量，更佳為設為成為 2 質量份以上的量，進而佳為設為成為 3 質量份以上的量。另外，其他酸產生劑的含有比例較佳為設為（B1）酸產生劑與其他酸產生劑的合計含有比例相對於基礎樹脂 100 質量份而成為 50 質量份以下的量，更佳為設為成為 40 質量份以下的量，進而佳為設為成

為 30 質量份以下的量。作為其他酸產生劑，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0135】（其他酸擴散控制劑）

作為其他酸擴散控制劑，可較佳地使用包含陽離子與有機陰離子且不具有碘基的鎔鹽。作為該鎔鹽的具體例，例如可列舉於（B）化合物的說明中例示的包含不具有碘基的有機陰離子與不具有碘基的陽離子的鎔鹽等。

【0136】 另外，作為其他酸擴散控制劑，亦可使用光降解性鹼以外的化合物（例如，含胺基的化合物（烷基胺、芳香族胺、多胺等）、含醯胺基的化合物、脲化合物、含氮雜環化合物、具有酸解離性基的含氮化合物）等。

【0137】 本組成物中的其他酸擴散控制劑的含有比例較佳為設為（B2）酸擴散控制劑與其他酸擴散控制劑的含有比例相對於本組成物中所含的基礎樹脂 100 質量份而成為 1 質量份以上的量，更佳為設為成為 3 質量份以上的量，進而佳為設為成為 5 質量份以上的量。另外，其他酸擴散控制劑的含有比例較佳為設為（B2）酸擴散控制劑與其他酸擴散控制劑的合計含有比例相對於基礎樹脂 100 質量份而成為 30 質量份以下的量，更佳為設為成為 25 質量份以下的量，進而佳為設為成為 20 質量份以下的量。作為其他酸擴散控制劑，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0138】 另外，於本組成物含有酸產生劑與酸擴散控制劑的情況下，相對於本組成物中所含的酸產生劑的量（於使用兩種以上的

情況下為該些的合計量)，酸擴散控制劑的含有比例較佳為設為 1 莫耳%以上，更佳為設為 2 莫耳%以上，進而佳為設為 5 莫耳%以上。另外，相對於本組成物中所含的酸產生劑的量，酸擴散控制劑的含有比例較佳為設為 50 莫耳%以下，更佳為設為 40 莫耳%以下。藉由將酸擴散控制劑的含有比例設為所述範圍，可進一步提高本組成物的 LWR 性能。

【0139】 （溶劑）

溶劑只要是能夠使本組成物中所調配的成分溶解或分散的溶媒，則並無特別限定。作為溶劑，例如可列舉：醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯類、烴類等。

【0140】 作為醇類，例如可列舉：4-甲基-2-戊醇、正己醇等碳數 1～18 的脂肪族單醇類；環己醇等碳數 3～18 的脂環式單醇類；1,2-丙二醇等碳數 2～18 的多元醇類；丙二醇單甲醚等碳數 3～19 的多元醇部分醚類等。作為醚類，例如可列舉：二乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚、二異戊醚、二己醚、二庚醚等二烷基醚類；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚類；二苯醚、苯甲醚等含芳香環的醚類等。

【0141】 作為酮類，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類；環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮等環狀酮類；2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮、二丙酮醇等。作為醯胺類，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類；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類等。

【0142】 作為酯類，例如可列舉：乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯類；丙二醇乙酸酯等多元醇羧酸酯類；丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯類；乙二酸二乙酯等多元羧酸二酯類；二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯等碳酸酯類； γ -丁內酯等環狀酯類等。作為烴類，例如可列舉：正戊烷、正己烷等碳數 5~12 的脂肪族烴類；甲苯、二甲苯等碳數 6~16 的芳香族烴類等。

【0143】 作為溶劑，該些中，較佳為包含選自由酯類及酮類所組成的群組中的至少一種，更佳為包含選自由多元醇部分醚羧酸酯類及環狀酮類所組成的群組中的至少一種，進而佳為包含丙二醇單甲醚乙酸酯（乙酸丙二醇單甲醚）、乳酸乙酯及環己酮中的至少任一者。作為溶劑，可使用一種或兩種以上。

【0144】 （其他任意成分）

本組成物亦可更含有與所述（A）聚合物、（B）化合物、（C）聚合物、其他酸產生劑、其他酸擴散控制劑及溶劑不同的成分（以下，亦稱為「其他任意成分」）。作為其他任意成分，可列舉：界面活性劑、含脂環式骨架的化合物（例如，1-金剛烷羧酸、2-金剛烷酮、去氧膽酸第三丁酯等）、增感劑、偏向存在化促進劑等。本組成物中的其他任意成分的含有比例可於不損及本揭示的效果的

範圍內根據各成分來適當選擇。

【0145】 <感放射線性組成物的製造方法>

本組成物例如可藉由如下方式來製造：將(A)聚合物及(B)化合物、以及視需要的(C)聚合物或溶劑等成分以所期望的比例混合，較佳為使用過濾器（例如，孔徑 0.2 μm 左右的過濾器）等對所獲得的混合物進行過濾。本組成物的固體成分濃度較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上，進而佳為 1 質量%以上。另外，本組成物的固體成分濃度較佳為 50 質量%以下，更佳為 20 質量%以下，進而佳為 5 質量%以下。藉由將本組成物的固體成分濃度設為所述範圍，可使塗佈性良好，且可使抗蝕劑圖案的形狀良好，就該方面而言適宜。

【0146】 如此獲得的本組成物亦可用作使用鹼性顯影液來形成圖案的正型圖案形成用組成物，亦可用作使用含有有機溶媒的顯影液的負型圖案形成用組成物。

【0147】 《抗蝕劑圖案形成方法》

本揭示中的抗蝕劑圖案形成方法包括：於基板的其中一面上塗敷本組成物的步驟（以下，亦稱為「塗敷步驟」）；對藉由所述塗敷步驟而獲得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」）。作為藉由本揭示的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。於本揭示的抗蝕劑圖案形成方法中，由於使用本組成物來形成抗蝕劑膜，因

此感度及微影特性良好且可形成顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。以下，對各步驟進行說明。

【0148】 [塗敷步驟]

於塗敷步驟中，藉由在基板的其中一面上塗敷本組成物而於基板上形成抗蝕劑膜。作為形成抗蝕劑膜的基板，可使用先前公知者，例如可列舉：矽晶圓、二氧化矽、經鋁被覆的晶圓等。另外，亦可將有機系或無機系的抗反射膜（例如，參照日本專利特公平 6-12452 號公報）形成於基板上來使用。作為本組成物的塗敷方法，例如可列舉：旋轉塗敷（旋轉塗佈）、流延塗敷、輥塗敷等。可於塗敷後進行預烘烤（PB（prebake），亦稱為軟性烘烤（soft bake，SB）），以使塗膜中的溶媒揮發。PB 的溫度較佳為 60°C～140°C，更佳為 80°C～130°C。PB 的時間較佳為 5 秒～600 秒，更佳為 10 秒～300 秒。所形成的抗蝕劑膜的平均厚度較佳為 10 nm～1,000 nm，更佳為 20 nm～500 nm。

【0149】 [曝光步驟]

於曝光步驟中，對藉由所述塗敷步驟而獲得的抗蝕劑膜進行曝光。該曝光是藉由如下方式來進行：介隔光罩，視情況而介隔水等液浸介質來對抗蝕劑膜照射放射線。作為放射線，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、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。該些中，對使用本組成物而形成的抗蝕劑膜照射的放射線較佳為遠紫外線、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 或電子束，進而佳為 ArF 準分子雷射光、EUV 或電子束。

【0150】於所述曝光後，較佳為進行曝光後烘烤(PEB)，於抗蝕劑膜的曝光部，利用藉由曝光而自感放射線性酸產生劑產生的酸來促進酸解離性基的解離。藉由該 PEB，可於曝光部與未曝光部增大對於顯影液的溶解性的差。PEB 的溫度較佳為 50°C~180°C，更佳為 80°C~130°C。PEB 的時間較佳為 5 秒~600 秒，更佳為 10 秒~300 秒。

【0151】 [顯影步驟]

於顯影步驟中，利用顯影液對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影。藉此，可形成所期望的抗蝕劑圖案。作為顯影液，可使用鹼性顯影液及有機溶媒顯影液的任一者，可根據目標圖案(正型圖案或負型圖案)來適當選擇。

【0152】作為鹼顯影中使用的顯影液，例如可列舉將氫氧化鈉、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、氫氧化四甲基銨(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溶解而成的鹼性水溶液等。該些中，較佳為 TMAH 水溶液。於有機溶媒顯影的情況下，可列舉：烴類、醚類、酯類、酮類、醇類等有機溶媒；或者含有該有機溶媒的溶媒。作為有機溶媒，例如

可列舉作為可調配於本組成物中的溶劑而列舉的溶劑的一種或兩種以上等。關於顯影方法，亦並無特別限定，可適當選擇公知的方法來進行。

【0153】 以上所說明的本組成物藉由包含（A）聚合物及（B）化合物，可形成對於曝光光的感度良好、LWR 性能優異且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。因此，該些可適宜地用於半導體元件或液晶元件等各種電子元件的微影步驟中的微細抗蝕劑圖案形成中。

【0154】 根據以上所說明的本揭示，可提供以下的手段。

〔手段 1〕 一種感放射線性組成物，含有：（A）包含所述式（1）所表示的結構單元的聚合物；及（B）由有機陰離子與陽離子所組成的，有機陰離子、陽離子或前述兩者具有碘基，且藉由放射線的照射而產生酸的鎔鹽化合物。

〔手段 2〕 如〔手段 1〕所述的感放射線性組成物，其中，所述（B）化合物由所述式（2）或式（3）表示。

〔手段 3〕 如〔手段 1〕或〔手段 2〕所述的感放射線性組成物，其中，所述（B）化合物具有於芳香環上鍵結有碘基的結構。

〔手段 4〕 如〔手段 1〕至〔手段 3〕中任一項所述的感放射線性組成物，其包含所述式（2A）所表示的化合物作為所述（B）化合物。

〔手段 5〕 如〔手段 1〕至〔手段 4〕中任一項所述的感放射線性組成物，其包含所述式（3A）所表示的化合物作為所述（B）化合物。

〔手段 6〕 如〔手段 1〕至〔手段 5〕中任一項所述的感放射線性組成物，其更含有如下鎘鹽化合物，即產生酸性度較所述（B）化合物所產生的酸弱的酸且與所述（B）化合物不同的鎘鹽化合物。

〔手段 7〕 如〔手段 1〕至〔手段 6〕中任一項所述的感放射線性組成物，其更含有如下鎘鹽化合物，即產生酸性度較所述（B）化合物所產生的酸強的酸且與所述（B）化合物不同的鎘鹽化合物。

〔手段 8〕 如〔手段 1〕至〔手段 5〕中任一項所述的感放射線性組成物，其包含第一鎘鹽化合物與產生酸性度較所述第一鎘鹽化合物所產生的酸弱的酸的第二鎘鹽化合物作為所述（B）化合物。

〔手段 9〕 如〔手段 1〕至〔手段 8〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述陽離子具有銻陽離子結構或鏷陽離子結構。

〔手段 10〕 如〔手段 9〕所述的感放射線性組成物，其中，所述陽離子具有與銻陽離子或鏷陽離子鍵結的芳香環，且於該芳香環上鍵結有選自由氟烷基、氟基（其中，氟烷基中的氟基除外）及碘基所組成的群組中的至少一種基。

〔手段 11〕 如〔手段 1〕至〔手段 10〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有酸解離性基的結構單元。

〔手段 12〕 如〔手段 1〕至〔手段 11〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有鍵結於芳香環的羥基的結構單元。

〔手段 13〕 如〔手段 1〕至〔手段 12〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有氟原子的結構單元。

〔手段 14〕 如〔手段 13〕所述的感放射線性組成物，其中，相對於構成所述（A）聚合物的所有結構單元，所述（A）聚合物中的具有氟原子的結構單元的比例為 45 莫耳%～99 莫耳%。

〔手段 15〕 如〔手段 1〕至〔手段 14〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，相對於溶劑除外的組成物總量，所述（A）聚合物的含有比例為 0.1 質量%～20 質量%。

〔手段 16〕 如〔手段 1〕至〔手段 15〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，相對於構成所述（A）聚合物的所有結構單元，所述（A）聚合物中的所述式（1）所表示的結構單元的比例為 1 莫耳%～55 莫耳%。

〔手段 17〕 如〔手段 1〕至〔手段 16〕中任一項所述的感放射線性組成物，其更含有（C）具有包含酸解離性基的結構單元且與所述（A）聚合物不同的聚合物，所述（A）聚合物的氟原子的質量含有率較所述（C）聚合物大。

〔手段 18〕 如〔手段 1〕至〔手段 17〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述式（1）中的 E^+ 由所述式（e-1）、式

(e-2) 或式 (e-3) 表示。

〔手段 19〕 如〔手段 1〕至〔手段 18〕中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述式(1)中的 D⁻為「-COO⁻」、「-SO₃⁻」、「-PO₃⁻」、「-POO⁻」或「-O⁻」。

〔手段 20〕 一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：將如〔手段 1〕至〔手段 19〕中任一項所述的感放射線性組成物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；以及對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

[實施例]

【0155】 以下，基於實施例對本揭示進行具體說明，但本揭示並不限定於該些實施例。

【0156】 <聚合物的物性值的測定>

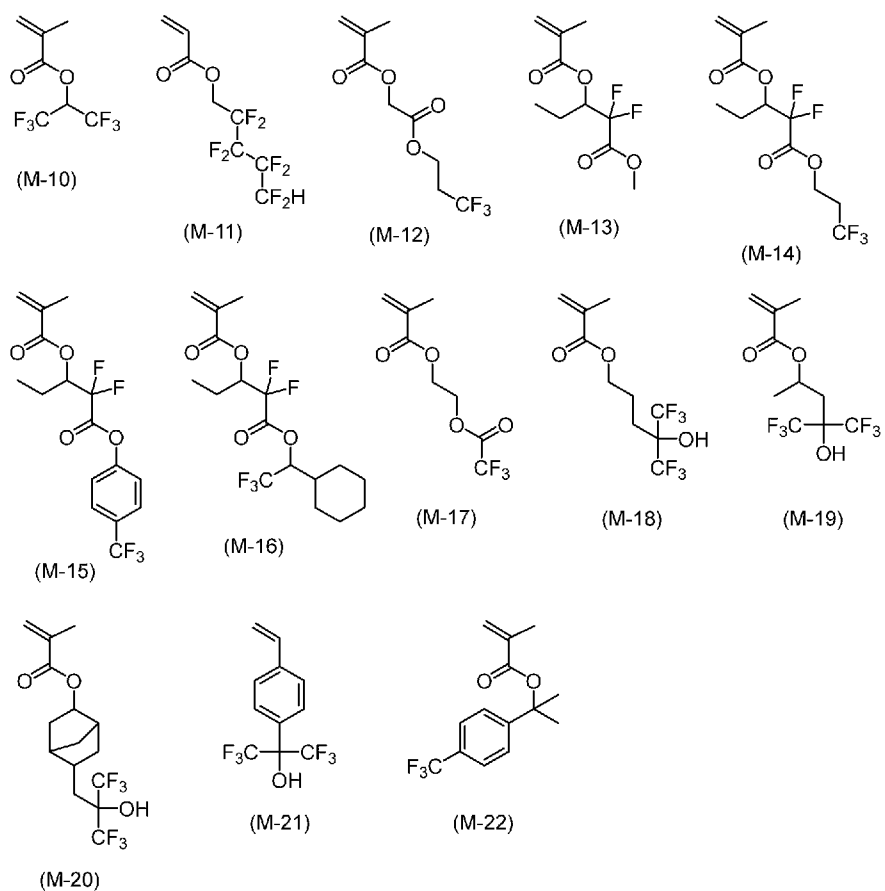
[重量平均分子量 (Mw)、數量平均分子量 (Mn) 及分散度 (Mw/Mn) 的測定]

使用東曹 (Tosoh) 公司的 GPC 管柱 (「G2000HXL」2 根、「G3000HXL」1 根、「G4000HXL」1 根)，於流量：1.0 mL/分鐘、溶出溶媒：四氫呋喃、管柱溫度：40°C 的分析條件下，藉由以單分散聚苯乙烯為標準的凝膠滲透層析法 (GPC) 來測定。

【0157】 [¹H-NMR 分析及 ¹³C-NMR 分析]

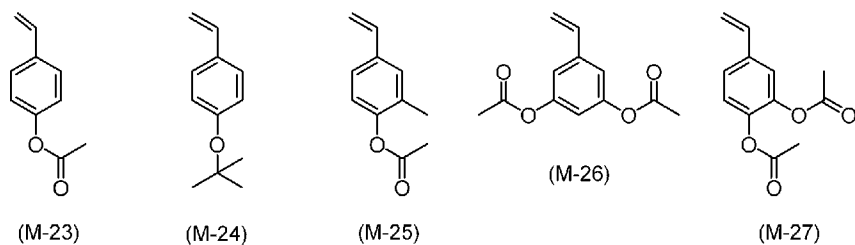
使用日本電子公司的「JNM-代爾塔 (JNM-Delta) 400」進行測定。

【0158】 <聚合物的合成>

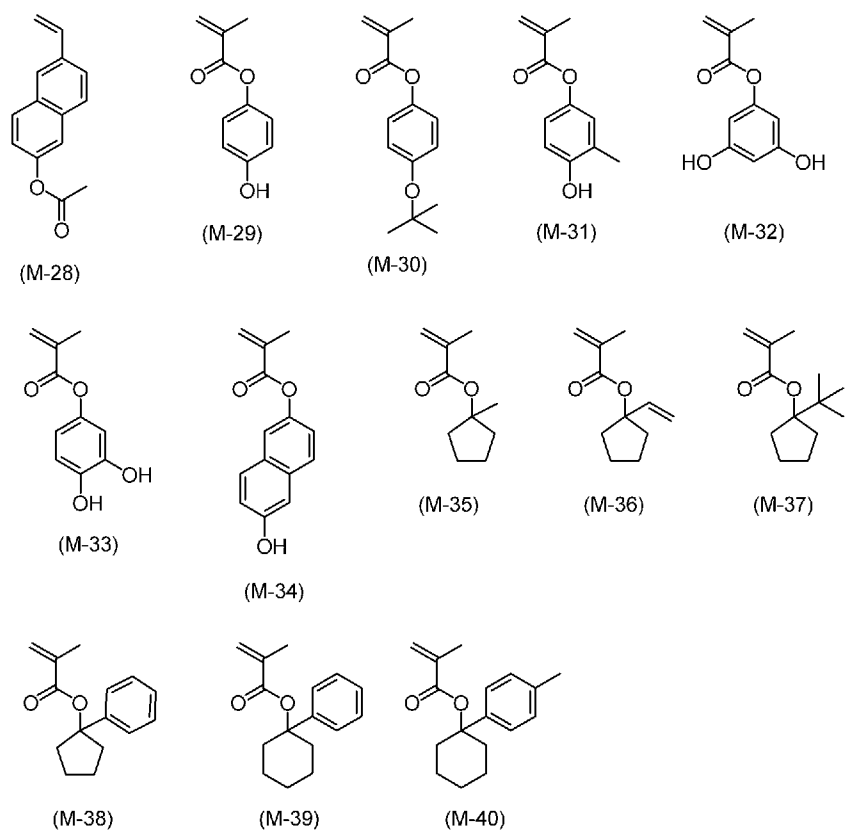


【0161】·第二結構單元以外

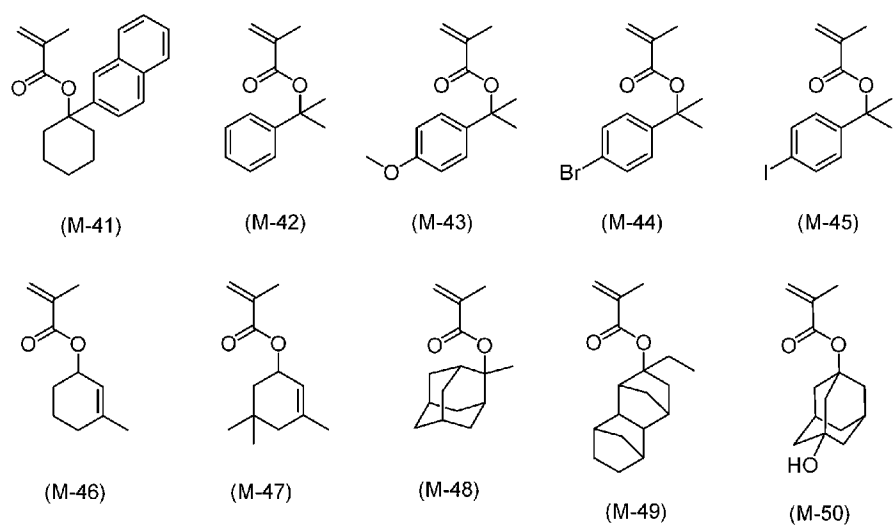
[化 32]



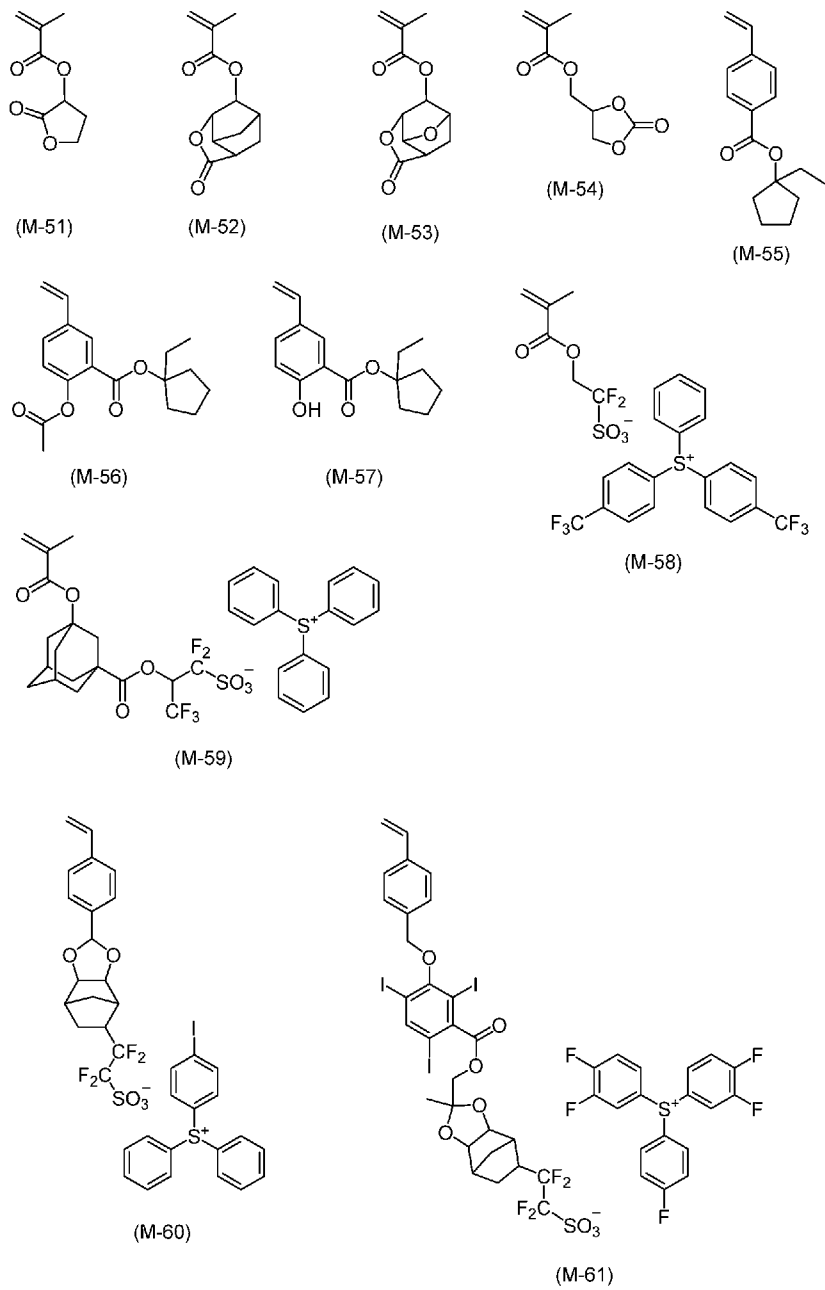
[化 33]



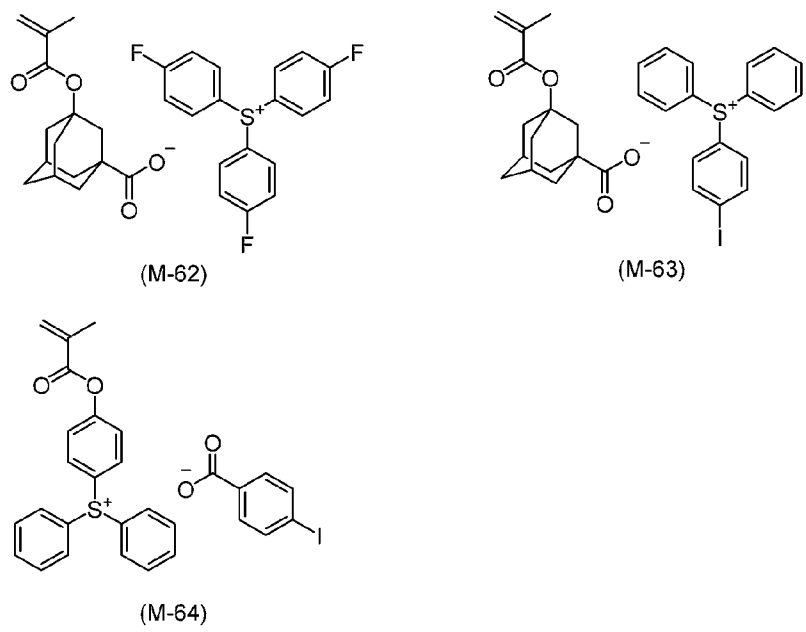
[化 34]



[化 35]



[化 36]



【0162】·聚合物（A）的合成

[合成例 1]聚合物（A-1）的合成

將化合物（M-1）、化合物（M-12）以莫耳比率成為 5/95 的方式溶解於 2-丁酮（相對於所有單體量而為 200 質量份）中。添加相對於所有單體而為 6 莫耳%的作為聚合起始劑的偶氮雙異丁腈（Azobisisobutyronitrile, AIBN）來製備單量體溶液。另一方面，於空的反應容器中放入 2-丁酮（100 質量份），一邊攪拌一邊加熱至 80℃。接下來，歷時 3 小時滴加上述中所製備的單量體溶液。其後，進而於 80℃下加熱 3 小時。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。於所獲得的聚合溶液中加入乙腈（100 質量份）及己烷（600 質量份）並加以攪拌。回收下層後，去除溶媒，藉此獲得聚合物（A-1）。將所獲得的聚合物的 Mw、Mw/Mn 示於表 1 中。

【0163】 [合成例 2～合成例 46]聚合物（A-2）～聚合物（A-46）

的合成

除調配表 1 中記載的種類及量的單量體以外，與合成例 1 同樣地操作而獲得聚合物（A-2）～聚合物（A-46）。將所獲得的各聚合物的 M_w 、 M_w/M_n 示於表 1 中。

【0164】 [表 1]

	聚合物（A）	第一結構單元		第二結構單元		其他結構單元		物性值	
		種類	使用量 （mol%）	種類	使用量 （mol%）	種類	使用量 （mol%）	Mw	Mw/Mn
合成例 1	A-1	M-1	5	M-12	95	-	-	9500	1.6
合成例 2	A-2	M-1	15	M-12	85	-	-	9900	1.6
合成例 3	A-3	M-1	30	M-12	70	-	-	9100	1.7
合成例 4	A-4	M-1	50	M-12	50	-	-	8900	1.6
合成例 5	A-5	M-1	15	M-12	85	-	-	4200	1.3
合成例 6	A-6	M-1	15	M-12	85	-	-	15200	2.0
合成例 7	A-7	M-1	15	M-12	85	-	-	19000	2.3
合成例 8	A-8	M-2	15	M-12	85	-	-	8700	1.5
合成例 9	A-9	M-3	15	M-12	85	-	-	9100	1.6
合成例 10	A-10	M-4	15	M-12	85	-	-	9600	1.8
合成例 11	A-11	M-5	15	M-12	85	-	-	7700	1.6
合成例 12	A-12	M-6	15	M-12	85	-	-	9500	1.8
合成例 13	A-13	M-7	15	M-12	85	-	-	11000	1.9
合成例 14	A-14	M-8	15	M-12	85	-	-	8600	1.6
合成例 15	A-15	M-9	15	M-12	85	-	-	9900	1.7
合成例 16	A-16	M-1	15	M-10	85	-	-	7800	1.6
合成例 17	A-17	M-1	15	M-11	85	-	-	8500	1.6
合成例 18	A-18	M-1	15	M-13	85	-	-	9100	1.7
合成例 19	A-19	M-1	15	M-14	85	-	-	9300	1.7
合成例 20	A-20	M-1	15	M-15	85	-	-	7900	1.6
合成例 21	A-21	M-1	15	M-16	85	-	-	8800	1.6
合成例 22	A-22	M-1	15	M-17	85	-	-	7600	1.6
合成例 23	A-23	M-1	15	M-18	85	-	-	9500	1.7
合成例 24	A-24	M-1	15	M-19	85	-	-	8200	1.7
合成例 25	A-25	M-1	15	M-20	85	-	-	7300	1.6
合成例 26	A-26	M-1	15	M-21	85	-	-	9400	1.7
合成例 27	A-27	M-1	15	M-22	85	-	-	8100	1.6
合成例 28	A-28	M-1	15	M-12	70	M-29	15	8300	1.6
合成例 29	A-29	M-1	15	M-12	70	M-32	15	7500	1.5
合成例 30	A-30	M-1	15	M-12	70	M-34	15	7800	1.5
合成例 31	A-31	M-1	15	M-12	70	M-35	15	7700	1.5
合成例 32	A-32	M-1	15	M-12	70	M-36	15	8500	1.9
合成例 33	A-33	M-1	15	M-12	70	M-38	15	8800	1.6
合成例 34	A-34	M-1	15	M-12	70	M-41	15	8700	1.7
合成例 35	A-35	M-1	15	M-12	70	M-44	15	9100	1.8
合成例 36	A-36	M-1	15	M-12	70	M-45	15	7500	1.5
合成例 37	A-37	M-1	15	M-12	70	M-46	15	8300	1.6
合成例 38	A-38	M-1	15	M-12	70	M-49	15	9100	1.8
合成例 39	A-39	M-1	15	M-12	70	M-50	15	7700	1.7
合成例 40	A-40	M-1	15	M-12	70	M-51	15	7600	1.6
合成例 41	A-41	M-1	15	M-12	70	M-52	15	8200	1.7
合成例 42	A-42	M-1	15	M-12	70	M-53	15	8800	1.8
合成例 43	A-43	M-1	15	M-12	70	M-54	15	8400	1.7
合成例 44	A-44	-	-	M-12	100	-	-	7500	1.5
合成例 45	A-45	-	-	M-12	70	M-29	30	7100	1.5
合成例 46	A-46	-	-	M-12	70	M-51	30	7600	1.6

【0165】 ·聚合物（C）的合成**[合成例 47]** 聚合物（C-1）的合成

將化合物（M-35）及化合物（M-23）以莫耳比率成為 70/30 的方式溶解於甲醇（相對於所有單體量而為 200 質量份）中。接下來，添加相對於所有單體而為 6 莫耳%的作為聚合起始劑的 AIBN 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（相對於所有單體量而為 100 質量份），一邊攪拌一邊加熱至 85℃。接下來，歷時 3 小時滴加上述中所製備的單量體溶液，其後，進而於 85℃下加熱 3 小時。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。

將經冷卻的聚合溶液投入至己烷（相對於聚合溶液而為 500 質量份）中，並將所析出的白色粉末過濾分離。利用相對於聚合溶液而為 100 質量份的己烷將經過過濾分離的白色粉末清洗兩次後，再次溶解於 1-甲氧基-2-丙醇（300 質量份）中。接下來，加入甲醇（500 質量份）、三乙基胺（50 質量份）、超純水（10 質量份），一邊攪拌一邊於 70℃下實施 6 小時水解反應。

反應結束後，將殘留溶媒蒸餾去除，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，將所獲得的固體過濾分離。於 50℃下乾燥 12 小時而合成白色粉末狀的聚合物（C-1）。將所獲得的聚合物的 M_w 、 M_w/M_n 示於表 2 中。

【0166】 [合成例 48～合成例 86] 聚合物（C-2）～聚合物（C-40）

的合成

除調配表 2 中記載的種類及量的單量體以外，與合成例 47 同樣地操作而獲得聚合物（C-2）～聚合物（C-40）。將所獲得的各聚合物的 Mw、Mw/Mn 示於表 2 中。

【0167】 [表 2]

	聚合物 (C)	第三結構單元		第四結構單元		其他結構單元		物性值	
		種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)	Mw	Mw/Mn
合成例 47	C-1	M-35	70	M-23	30	-	-	5800	1.4
合成例 48	C-2	M-35	50	M-23	50	-	-	6200	1.5
合成例 49	C-3	M-35	30	M-23	70	-	-	5900	1.4
合成例 50	C-4	M-35	50	M-23	50	-	-	3100	1.3
合成例 51	C-5	M-35	50	M-23	50	-	-	8900	1.6
合成例 52	C-6	M-35	50	M-23	50	-	-	11000	1.8
合成例 53	C-7	M-35	50	M-23/M-24	25/25	-	-	8700	1.5
合成例 54	C-8	M-35	50	M-23/M-25	25/25	-	-	6200	1.4
合成例 55	C-9	M-35	50	M-23/M-26	25/25	-	-	6600	1.5
合成例 56	C-10	M-35	50	M-23/M-27	25/25	-	-	5400	1.4
合成例 57	C-11	M-35	50	M-23/M-28	25/25	-	-	5500	1.3
合成例 58	C-12	M-35	50	M-23/M-29	25/25	-	-	5700	1.4
合成例 59	C-13	M-35	50	M-23/M-30	25/25	-	-	6100	1.4
合成例 60	C-14	M-35	50	M-23/M-31	25/25	-	-	6300	1.5
合成例 61	C-15	M-35	50	M-23/M-32	25/25	-	-	5800	1.4
合成例 62	C-16	M-35	50	M-23/M-33	25/25	-	-	5100	1.4
合成例 63	C-17	M-35	50	M-23/M-34	25/25	-	-	5500	1.4
合成例 64	C-18	M-36	50	M-23	50	-	-	5400	1.6
合成例 65	C-19	M-37	50	M-23	50	-	-	6000	1.4
合成例 66	C-20	M-38	50	M-23	50	-	-	6200	1.5
合成例 67	C-21	M-39	50	M-23	50	-	-	6200	1.5
合成例 68	C-22	M-40	50	M-23	50	-	-	5800	1.4
合成例 69	C-23	M-41	50	M-23	50	-	-	5900	1.4
合成例 70	C-24	M-42	50	M-23	50	-	-	5500	1.4
合成例 71	C-25	M-43	50	M-23	50	-	-	5600	1.4
合成例 72	C-26	M-44	50	M-23	50	-	-	5200	1.3
合成例 73	C-27	M-45	50	M-23	50	-	-	6100	1.5
合成例 74	C-28	M-46	50	M-23	50	-	-	6600	1.5
合成例 75	C-29	M-47	50	M-23	50	-	-	6500	1.5
合成例 76	C-30	M-35	25	M-23	50	M-48	25	6300	1.5
合成例 77	C-31	M-35	25	M-23	50	M-49	25	5800	1.4
合成例 78	C-32	M-35	50	M-23	25	M-50	25	5400	1.4
合成例 79	C-33	M-35	50	M-23	25	M-51	25	5500	1.3
合成例 80	C-34	M-35	50	M-23	25	M-52	25	5700	1.4
合成例 81	C-35	M-35	50	M-23	25	M-53	25	6200	1.5
合成例 82	C-36	M-35	50	M-23	25	M-54	25	5400	1.6
合成例 83	C-37	M-35/M-55	25/25	M-23	50	-	-	5800	1.4
合成例 84	C-38	M-55	50	M-23	50	-	-	4800	1.3
合成例 85	C-39	M-35/M-56	25/25	M-23	50	-	-	5700	1.4
合成例 86	C-40	M-56	50	M-23	50	-	-	5900	1.4

【0168】 [合成例 87]聚合物（C-41）的合成

將化合物（M-29）、化合物（M-35）及化合物（M-58）以莫

耳比率成為 30/50/20 的方式溶解於 2-丁酮（相對於所有單體量而為 200 質量份）中。接下來，添加相對於所有單體而為 6 莫耳%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈（AIBN）來製備單量體溶液。另一方面，於空的反應容器中加入 2-丁酮（相對於所有單體量而為 100 質量份），一邊攪拌一邊加熱至 80°C。接下來，歷時 3 小時滴加上述中所製備的單量體溶液，其後，進而於 80°C 下加熱 3 小時。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。

於經冷卻的聚合溶液中加入乙腈（100 質量份）及己烷（600 質量份）並加以攪拌。回收下層並蒸餾去除溶媒，藉此獲得聚合物（C-41）。

【0169】 [合成例 88～合成例 100]聚合物(C-42)～聚合物(C-54)的合成

除調配表 3 中記載的種類及量的單量體以外，與合成例 87 同樣地操作而獲得聚合物（C-42）～聚合物（C-54）。將所獲得的各聚合物的 Mw、Mw/Mn 示於表 3 中。

【0170】 [表 3]

	聚合物 (C)	第三結構單元		第四結構單元		其他結構單元		物性值	
		種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)	Mw	Mw/Mn
合成例 87	C-41	M-35	50	M-29	30	M-58	20	6100	1.4
合成例 88	C-42	M-45	50	M-29	30	M-58	20	6600	1.4
合成例 89	C-43	M-55	50	M-29	30	M-58	20	6400	1.4
合成例 90	C-44	M-57	50	M-29	30	M-58	20	5900	1.3
合成例 91	C-45	M-35/M-45	25/25	M-29	30	M-58	20	6800	1.3
合成例 92	C-46	M-35/M-55	25/25	M-29	30	M-58	20	6500	1.3
合成例 93	C-47	M-35/M-57	25/25	M-29	30	M-58	20	6200	1.4
合成例 94	C-48	M-35	50	M-29	30	M-59	20	6200	1.4
合成例 95	C-49	M-35	50	M-29	30	M-60	20	5300	1.3
合成例 96	C-50	M-35	50	M-29	30	M-61	20	5500	1.3
合成例 97	C-51	M-35	50	M-29	30	M-62	20	5900	1.4
合成例 98	C-52	M-35	50	M-29	30	M-63	20	6100	1.4
合成例 99	C-53	M-35	50	M-29	30	M-64	20	6200	1.4
合成例 100	C-54	M-35	50	M-29	30	M-58/M-62	10/10	6000	1.4

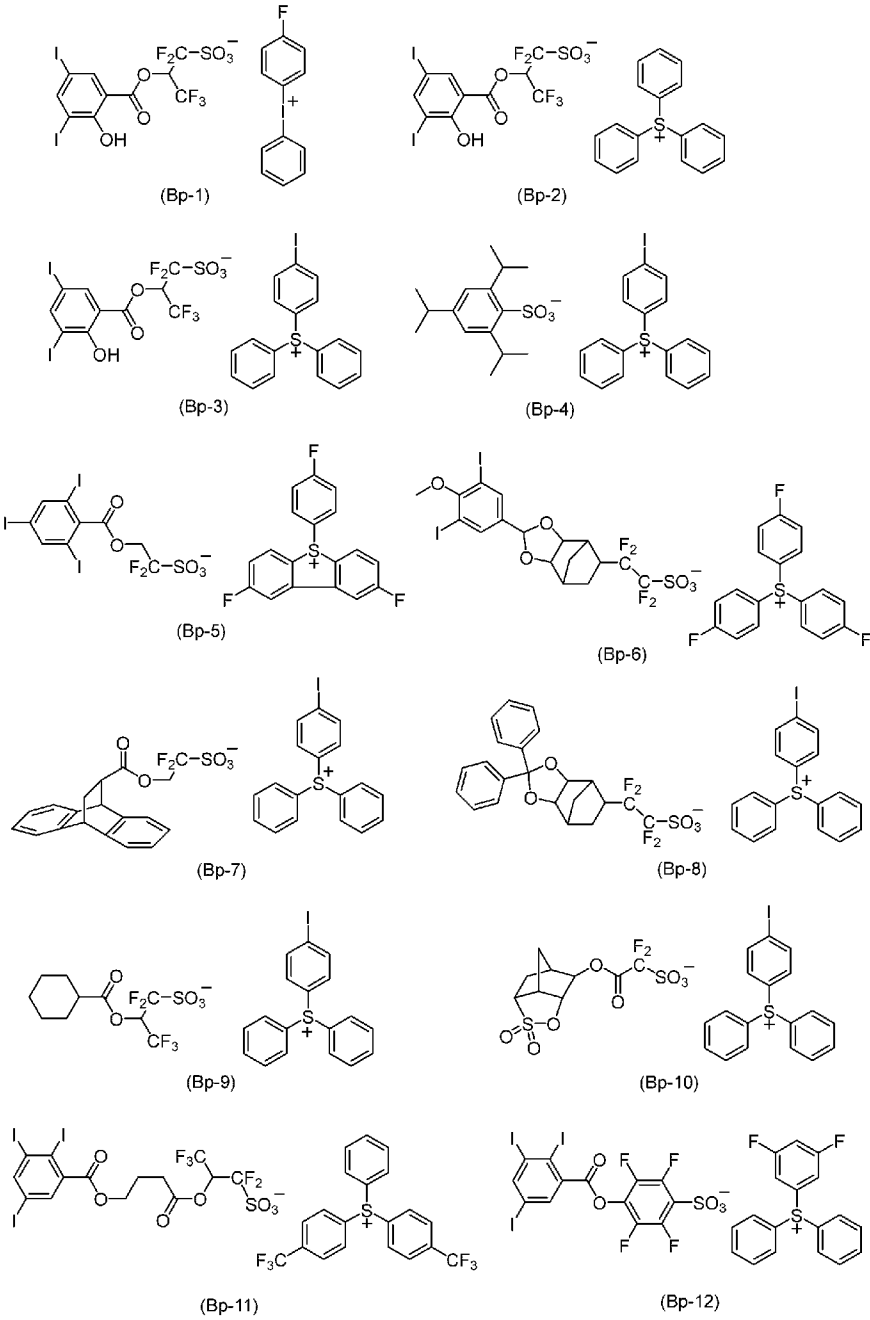
【0171】 <感放射線性組成物的製備>

以下示出感放射線性組成物的製備中使用的酸產生劑(PAG)、
酸擴散控制劑及溶劑。

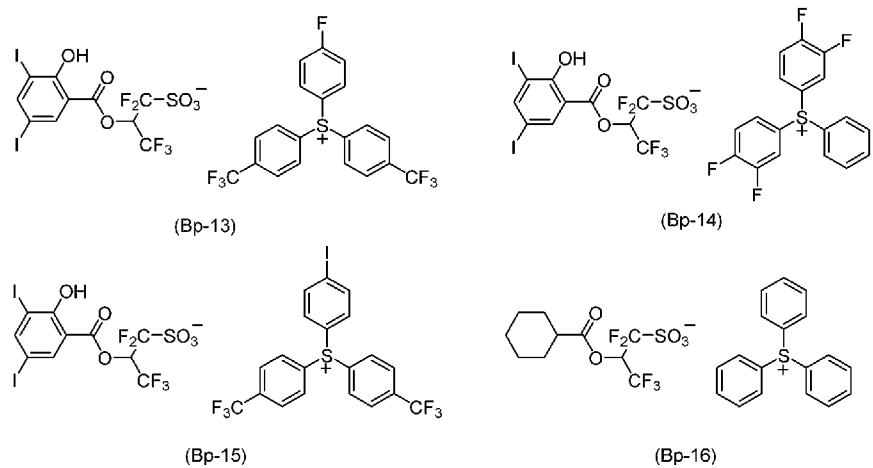
【0172】 [酸產生劑]

Bp-1～Bp-16：下述式(Bp-1)～式(Bp-16)所表示的化合物

[化 37]



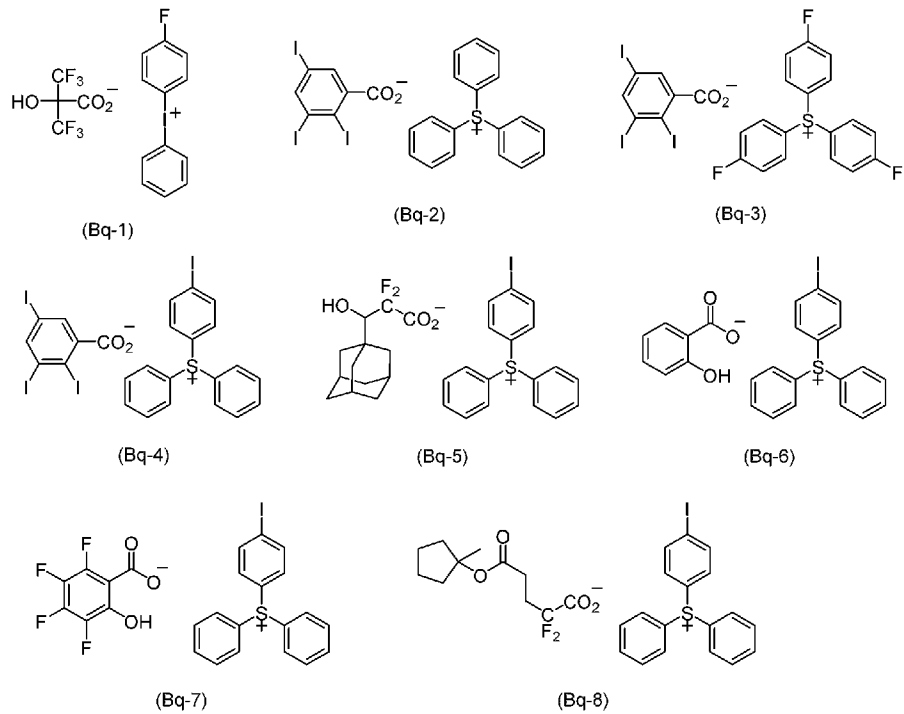
【0173】 [化 38]



【0174】 [酸擴散控制劑]

Bq-1 ~ Bq-16：下述式（Bq-1）～式（Bq-16）所表示的化合物。

【0175】 [化 39]



【0176】 [化 40]

(R-1)。

【0179】 [實施例 2～實施例 128 及比較例 1～比較例 4]

除使用下述表 4、表 5、表 6 及表 7 所示的種類及調配量的各成分以外，與實施例 1 同樣地操作而分別製備感放射線性組成物 (R-2)～感放射線性組成物(R-128)及感放射線性組成物(CR-1)～感放射線性組成物 (CR-4)。再者，表 4～表 7 中，酸擴散控制劑的量表示相對於酸產生劑的量的比率 (莫耳%)。

【0180】 [表 4]

	感放射線性組成物	聚合物（A）		聚合物（C）		酸產生劑		酸擴散控制劑		溶劑	
		種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	相對於酸產生劑的 mol%	種類	質量份
實施例 1	R-1	A-2	1	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 2	R-2	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 3	R-3	A-2	15	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 4	R-4	A-1	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 5	R-5	A-3	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 6	R-6	A-4	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 7	R-7	A-5	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 8	R-8	A-6	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 9	R-9	A-7	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 10	R-10	A-8	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 11	R-11	A-9	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 12	R-12	A-10	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 13	R-13	A-11	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 14	R-14	A-12	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 15	R-15	A-13	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 16	R-16	A-14	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 17	R-17	A-15	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 18	R-18	A-16	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 19	R-19	A-17	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 20	R-20	A-18	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 21	R-21	A-19	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 22	R-22	A-20	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 23	R-23	A-21	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 24	R-24	A-22	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 25	R-25	A-23	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 26	R-26	A-24	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 27	R-27	A-25	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 28	R-28	A-26	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 29	R-29	A-27	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 30	R-30	A-28	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 31	R-31	A-29	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 32	R-32	A-30	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 33	R-33	A-31	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 34	R-34	A-32	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 35	R-35	A-33	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000

【0181】 [表 5]

	感放射線性組成物	聚合物 (A)		聚合物 (C)		酸產生劑		酸擴散控制劑		溶劑	
		種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	相對於酸產生劑的 mol%	種類	質量份
實施例 36	R-36	A-34	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 37	R-37	A-35	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 38	R-38	A-36	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 39	R-39	A-37	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 40	R-40	A-38	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 41	R-41	A-39	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 42	R-42	A-40	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 43	R-43	A-41	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 44	R-44	A-42	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 45	R-45	A-43	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 46	R-46	A-2	7	C-1	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 47	R-47	A-2	7	C-3	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 48	R-48	A-2	7	C-4	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 49	R-49	A-2	7	C-5	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 50	R-50	A-2	7	C-6	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 51	R-51	A-2	7	C-7	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 52	R-52	A-2	7	C-8	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 53	R-53	A-2	7	C-9	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 54	R-54	A-2	7	C-10	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 55	R-55	A-2	7	C-11	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 56	R-56	A-2	7	C-12	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 57	R-57	A-2	7	C-13	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 58	R-58	A-2	7	C-14	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 59	R-59	A-2	7	C-15	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 60	R-60	A-2	7	C-16	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 61	R-61	A-2	7	C-17	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 62	R-62	A-2	7	C-18	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 63	R-63	A-2	7	C-19	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 64	R-64	A-2	7	C-20	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 65	R-65	A-2	7	C-21	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 66	R-66	A-2	7	C-22	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 67	R-67	A-2	7	C-23	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 68	R-68	A-2	7	C-24	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 69	R-69	A-2	7	C-25	100	Bp-1	30	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 70	R-70	A-2	7	C-26	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000

【0182】 [表 6]

	感放射線性組成物	聚合物 (A)		聚合物 (C)		酸產生劑		酸擴散控制劑		溶劑	
		種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	相對於酸產生劑的 mol%	種類	質量份
實施例 71	R-71	A-2	7	C-27	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 72	R-72	A-2	7	C-28	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 73	R-73	A-2	7	C-29	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 74	R-74	A-2	7	C-30	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 75	R-75	A-2	7	C-31	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 76	R-76	A-2	7	C-32	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 77	R-77	A-2	7	C-33	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 78	R-78	A-2	7	C-34	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 79	R-79	A-2	7	C-35	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 80	R-80	A-2	7	C-36	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 81	R-81	A-2	7	C-2	100	Bp-2	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 82	R-82	A-2	7	C-2	100	Bp-3	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 83	R-83	A-2	7	C-2	100	Bp-4	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 84	R-84	A-2	7	C-2	100	Bp-5	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 85	R-85	A-2	7	C-2	100	Bp-6	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 86	R-86	A-2	7	C-2	100	Bp-7	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 87	R-87	A-2	7	C-2	100	Bp-8	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 88	R-88	A-2	7	C-2	100	Bp-9	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 89	R-89	A-2	7	C-2	100	Bp-10	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 90	R-90	A-2	7	C-2	100	Bp-11	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 91	R-91	A-2	7	C-2	100	Bp-12	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 92	R-92	A-2	7	C-2	100	Bp-13	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 93	R-93	A-2	7	C-2	100	Bp-14	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 94	R-94	A-2	7	C-2	100	Bp-15	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 95	R-95	A-2	7	C-2	100	Bp-16	20	Bq-2	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 96	R-96	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-2	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 97	R-97	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-3	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 98	R-98	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-4	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 99	R-99	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-5	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 100	R-100	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-6	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 101	R-101	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-7	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 102	R-102	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-8	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 103	R-103	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-9	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 104	R-104	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-10	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 105	R-105	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-11	20	E-1/E-2	4800/2000

【0183】 [表 7]

	感放射線性組成物	聚合物（A）		聚合物（C）		酸產生劑		酸擴散控制劑		溶劑	
		種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	相對於酸產生劑的 mol%	種類	質量份
實施例 106	R-106	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-12	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 107	R-107	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-13	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 108	R-108	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-14	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 109	R-109	A-2	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-15	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 110	R-110	A-2	7	C-37	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 111	R-111	A-2	7	C-38	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 112	R-112	A-2	7	C-39	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 113	R-113	A-2	7	C-40	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 114	R-114	A-2	7	C-41	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 115	R-115	A-2	7	C-41	100	Bp-1	5	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 116	R-116	A-2	7	C-42	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 117	R-117	A-2	7	C-43	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 118	R-118	A-2	7	C-44	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 119	R-119	A-2	7	C-45	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 120	R-120	A-2	7	C-46	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 121	R-121	A-2	7	C-47	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 122	R-122	A-2	7	C-48	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 123	R-123	A-2	7	C-49	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 124	R-124	A-2	7	C-50	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
實施例 125	R-125	A-2	7	C-51	100	Bp-1	20	-	-	E-1/E-2	4800/2000
實施例 126	R-126	A-2	7	C-52	100	Bp-1	20	-	-	E-1/E-2	4800/2000
實施例 127	R-127	A-2	7	C-53	100	Bp-1	20	-	-	E-1/E-2	4800/2000
實施例 128	R-128	A-2	7	C-54	100	-	-	Bq-1	10	E-1/E-2	4800/2000
比較例 1	CR-1	A-44	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
比較例 2	CR-2	A-45	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
比較例 3	CR-3	A-46	7	C-2	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-2	4800/2000
比較例 4	CR-4	A-2	7	C-2	100	Bp-16	20	Bq-16	20	E-1/E-2	4800/2000

【0184】 <抗蝕劑圖案的形成>

使用旋塗機（克林特拉克（CLEAN TRACK）ACT 12、東京電子（Tokyo Electron）公司製造），將上述中所製備的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 130°C 下進行 60 秒鐘軟性烘烤（SB）後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘而形成膜厚 50 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 公司製造、數值孔徑（numerical aperture，NA）=0.33、照明條件：常規（Conventional）s=0.89、遮罩 imecDEFECT32FFR02）照射 EUV 光。接下來，於 90°C 下進行 60 秒鐘曝光後烘烤（post exposure bake，PEB）。其後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液，於 23°C 下進行 30 秒鐘顯影，形成正型的 32 nm 線與空間圖案。

【0185】 <評價>

針對藉由所述方式而形成的抗蝕劑圖案，藉由依照下述方法進行測定，來評價各感放射線性組成物的感度、LWR 性能及顯影缺陷數。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-4100」）。將評價結果示於下述表 8、表 9、表 10 及表 11 中。

【0186】 [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（Eop），並將該最佳曝光量設為感度

(mJ/cm^2)。關於感度，值越小，感度越高，表示越良好。

【0187】 [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。以任意點測定共計 50 個點的線寬，根據其測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，並將其設為 LWR 性能。關於 LWR 性能，值越小，表示越良好。

【0188】 [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 32 nm 線與空間圖案。使用缺陷檢查裝置（科磊（KLA-Tencor）公司的「KLA2810」）來測定該晶圓上的缺陷數。另外，將晶圓上的缺陷分類為判斷為抗蝕劑膜來源的缺陷與外部環境來源的異物。關於顯影缺陷數，將判斷為抗蝕劑膜來源的缺陷的數量未滿 40 個的情況判定為「A」（極其良好），將 40 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）。

【0189】 [表 8]

	感放射線性組成物	Eop (mJ/cm ²)	LWR (nm)	顯影缺陷數
實施例 1	R-1	29	3.5	B
實施例 2	R-2	27	3.6	A
實施例 3	R-3	26	3.9	A
實施例 4	R-4	30	3.6	B
實施例 5	R-5	26	3.8	A
實施例 6	R-6	25	3.9	B
實施例 7	R-7	27	3.6	B
實施例 8	R-8	27	3.6	B
實施例 9	R-9	27	3.6	B
實施例 10	R-10	27	3.6	A
實施例 11	R-11	27	3.6	A
實施例 12	R-12	26	3.7	A
實施例 13	R-13	26	3.7	A
實施例 14	R-14	28	3.5	A
實施例 15	R-15	29	3.5	A
實施例 16	R-16	27	3.7	A
實施例 17	R-17	27	3.7	A
實施例 18	R-18	30	3.5	B
實施例 19	R-19	30	3.6	B
實施例 20	R-20	27	3.6	A
實施例 21	R-21	27	3.6	A
實施例 22	R-22	27	3.6	A
實施例 23	R-23	28	3.5	A
實施例 24	R-24	28	3.5	A
實施例 25	R-25	27	3.6	A
實施例 26	R-26	27	3.6	A
實施例 27	R-27	28	3.5	A
實施例 28	R-28	28	3.5	A
實施例 29	R-29	30	3.5	B
實施例 30	R-30	26	3.7	A
實施例 31	R-31	24	3.9	A
實施例 32	R-32	28	3.5	A
實施例 33	R-33	27	3.6	A
實施例 34	R-34	27	3.6	A
實施例 35	R-35	26	3.6	A

【0190】 [表 9]

	感放射線性組成物	Eop (mJ/cm ²)	LWR (nm)	顯影缺陷數
實施例 36	R-36	26	3.6	A
實施例 37	R-37	27	3.7	A
實施例 38	R-38	26	3.7	A
實施例 39	R-39	26	3.7	A
實施例 40	R-40	30	3.6	A
實施例 41	R-41	25	3.6	A
實施例 42	R-42	25	3.7	A
實施例 43	R-43	25	3.7	A
實施例 44	R-44	25	3.7	A
實施例 45	R-45	25	3.6	A
實施例 46	R-46	31	3.3	A
實施例 47	R-47	26	3.9	A
實施例 48	R-48	27	3.6	A
實施例 49	R-49	28	3.7	A
實施例 50	R-50	28	3.8	A
實施例 51	R-51	30	3.7	A
實施例 52	R-52	29	3.5	A
實施例 53	R-53	25	3.9	A
實施例 54	R-54	25	3.9	A
實施例 55	R-55	28	3.6	A
實施例 56	R-56	27	3.7	A
實施例 57	R-57	29	3.8	A
實施例 58	R-58	28	3.8	A
實施例 59	R-59	25	3.9	A
實施例 60	R-60	25	3.9	A
實施例 61	R-61	28	3.7	A
實施例 62	R-62	26	3.7	A
實施例 63	R-63	25	3.8	A
實施例 64	R-64	25	3.8	A
實施例 65	R-65	26	3.7	A
實施例 66	R-66	25	3.8	A
實施例 67	R-67	27	3.6	A
實施例 68	R-68	27	3.5	A
實施例 69	R-69	26	3.6	A
實施例 70	R-70	27	3.6	A

【0191】 [表 10]

	感放射線性組成物	Eop (mJ/cm ²)	LWR (nm)	顯影缺陷數
實施例 71	R-71	25	3.4	A
實施例 72	R-72	25	3.7	A
實施例 73	R-73	26	3.6	A
實施例 74	R-74	28	3.5	A
實施例 75	R-75	29	3.6	A
實施例 76	R-76	25	3.7	A
實施例 77	R-77	26	3.6	A
實施例 78	R-78	26	3.6	A
實施例 79	R-79	26	3.6	A
實施例 80	R-80	25	3.7	A
實施例 81	R-81	28	3.8	A
實施例 82	R-82	27	3.6	A
實施例 83	R-83	27	3.6	A
實施例 84	R-84	28	3.7	A
實施例 85	R-85	28	3.7	A
實施例 86	R-86	29	3.8	A
實施例 87	R-87	30	3.5	A
實施例 88	R-88	30	3.8	A
實施例 89	R-89	28	3.7	A
實施例 90	R-90	27	3.7	A
實施例 91	R-91	26	3.8	A
實施例 92	R-92	25	3.8	A
實施例 93	R-93	26	3.7	A
實施例 94	R-94	25	3.7	A
實施例 95	R-95	31	3.9	A
實施例 96	R-96	28	3.6	A
實施例 97	R-97	26	3.6	A
實施例 98	R-98	25	3.7	A
實施例 99	R-99	28	3.7	A
實施例 100	R-100	27	3.6	A
實施例 101	R-101	28	3.7	A
實施例 102	R-102	29	3.6	A
實施例 103	R-103	27	3.7	A
實施例 104	R-104	27	3.6	A
實施例 105	R-105	27	3.6	A

【0192】 [表 11]

	感放射線性組成物	Eop (mJ/cm ²)	LWR (nm)	顯影缺陷數
實施例 106	R-106	25	3.8	A
實施例 107	R-107	25	3.8	A
實施例 108	R-108	26	3.9	A
實施例 109	R-109	25	3.7	A
實施例 110	R-110	28	3.5	A
實施例 111	R-111	30	3.4	A
實施例 112	R-112	27	3.6	A
實施例 113	R-113	29	3.4	A
實施例 114	R-114	28	3.8	A
實施例 115	R-115	27	3.8	A
實施例 116	R-116	24	3.8	A
實施例 117	R-117	29	3.7	A
實施例 118	R-118	30	3.7	A
實施例 119	R-119	26	3.7	A
實施例 120	R-120	28	3.8	A
實施例 121	R-121	29	3.7	A
實施例 122	R-122	29	3.8	A
實施例 123	R-123	27	3.7	A
實施例 124	R-124	27	3.6	A
實施例 125	R-125	30	3.8	A
實施例 126	R-126	27	3.8	A
實施例 127	R-127	28	3.7	A
實施例 128	R-128	30	3.9	A
比較例 1	CR-1	34	4.5	C
比較例 2	CR-2	32	3.9	B
比較例 3	CR-3	33	4.0	B
比較例 4	CR-4	35	4.5	A

【0193】 如表 8～表 11 所示，實施例中使用的感放射線性組成物的感度及 LWR 性能良好，另外，顯影缺陷數亦少。相對於此，比較例中使用的感放射線性組成物於感度、LWR 性能及顯影缺陷數的至少一個評價中較實施例差。

【0194】 根據上述中所說明的感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法，可形成對於曝光光的感度良好、LWR 性能優異且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。因此，該些可適宜地用於半導體元件或液晶元件等各種電子元件的微影步驟中的微細抗蝕劑圖案形成中。

【符號說明】

【0195】

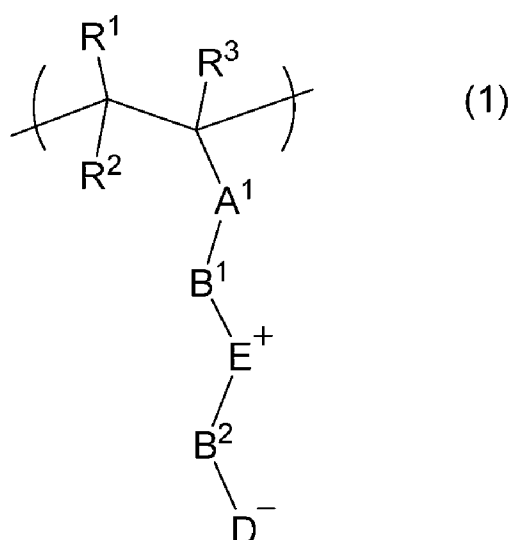
無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性組成物，含有：

(A) 聚合物，即包含下述式(1)所表示的結構單元的聚合物；及

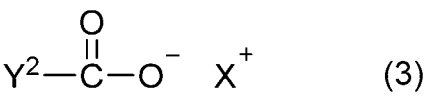
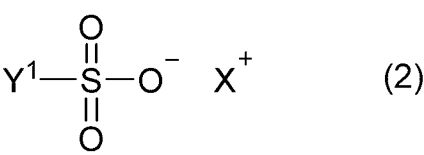
(B) 化合物，即由有機陰離子與陽離子所組成的，有機陰離子、陽離子或前述兩者具有碘基，且藉由放射線的照射而產生酸的鎢鹽化合物；



式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 相互獨立地為氫原子、鹵素原子、羥基、氰基、硝基、碳數1~6的烷基或碳數1~6的鹵化烷基； A^1 為單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $^*\text{1}-\text{Ar}^1-\text{A}^3-$ ； Ar^1 為二價芳香環基； A^3 為單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{CONH}-$ ；「 $^*\text{1}$ 」表示與 R^3 所鍵結的碳原子的鍵結鍵； B^1 為單鍵或相對於式(1)中的 E^+ 以碳原子鍵結的碳數1以上的二價有機基； E^+ 為具有銨陽離子結構或鎘陽離子結構的二價基； B^2 為相對於式(1)中的

E⁺及 D⁻分別以相同或不同的碳原子鍵結的碳數 1 以上的二價有機基；D⁻為具有陰離子結構的一價基。

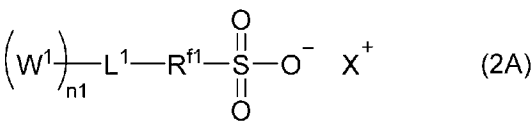
【請求項2】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述（B）化合物由下述式（2）或式（3）表示；



式（2）及式（3）中，Y¹及 Y²為碳數 1～40 的一價有機基；X⁺為一價鎢陽離子；其中，式（2）中的 Y¹、X⁺或前述兩者具有碘基，式（3）中的 Y²、X⁺或前述兩者具有碘基。

【請求項3】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述（B）化合物具有於芳香環上鍵結有碘基的結構。

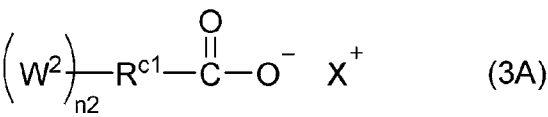
【請求項4】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其包含下述式（2A）所表示的化合物作為所述（B）化合物；



式（2A）中，W¹為具有碘基的碳數 5～40 的一價芳香環基；L¹為單鍵或（n1+1）價有機基；n1為 1 以上的整數；於 L¹為單鍵

的情況下， R^{f1} 為 $(n1+1)$ 價氟化烴基，於 L^1 為 $(n1+1)$ 價有機基的情況下， R^{f1} 為二價氟化烴基； X^+ 為一價鎘陽離子。

【請求項5】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其包含下述式 (3A) 所表示的化合物作為所述 (B) 化合物；



式 (3A) 中， W^2 為具有碘基的碳數 5~40 的一價芳香環基；
 $n2$ 為 1 以上的整數；於 $n2$ 為 1 的情況下， R^{c1} 為單鍵或二價有機基，於 $n2$ 為 2 以上的的情況下， R^{c1} 為 $(n2+1)$ 價有機基； X^+ 為一價鎘陽離子。

【請求項6】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其更含有如下鎘鹽化合物，即產生酸性度較所述 (B) 化合物所產生的酸弱的酸且與所述 (B) 化合物不同的鎘鹽化合物。

【請求項7】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其更含有如下鎘鹽化合物，即產生酸性度較所述 (B) 化合物所產生的酸強的酸且與所述 (B) 化合物不同的鎘鹽化合物。

【請求項8】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其包含第一鎘鹽化合物與產生酸性度較所述第一鎘鹽化合物所產生的酸弱的酸的第二鎘鹽化合物作為所述 (B) 化合物。

【請求項9】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述

陽離子具有銻陽離子結構或鏷陽離子結構。

【請求項10】 如請求項 9 所述的感放射線性組成物，其中，所述陽離子具有與銻陽離子或鏷陽離子鍵結的芳香環，且於所述芳香環上鍵結有選自由氟烷基、氟基（其中，氟烷基中的氟基除外）及碘基所組成的群組中的至少一種基。

【請求項11】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有酸解離性基的結構單元。

【請求項12】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有鍵結於芳香環的羥基的結構單元。

【請求項13】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述（A）聚合物更包含具有氟原子的結構單元。

【請求項14】 如請求項 13 所述的感放射線性組成物，其中，相對於構成所述（A）聚合物的所有結構單元，所述（A）聚合物中的具有氟原子的結構單元的比例為 45 莫耳%～99 莫耳%。

【請求項15】 如請求項 13 所述的感放射線性組成物，其中，相對於溶劑除外的組成物總量，所述（A）聚合物的含有比例為 0.1 質量%～20 質量%。

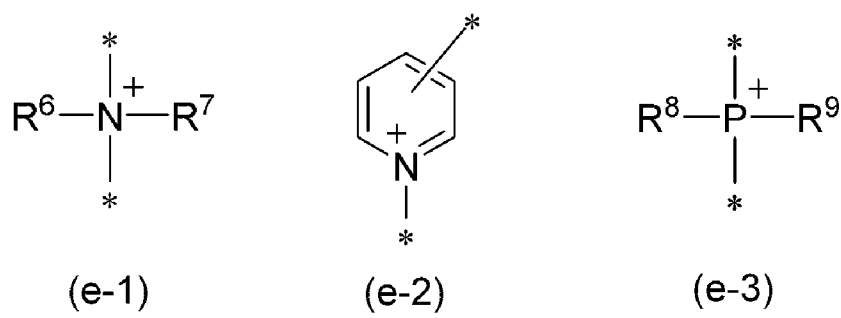
【請求項16】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，相對於構成所述（A）聚合物的所有結構單元，所述（A）聚合物中的所述式（1）所表示的結構單元的比例為 1 莫耳%～55 莫耳%。

【請求項17】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其更含有（C）聚合物，即具有包含酸解離性基的結構單元且與所述（A）

聚合物不同的聚合物，

所述（A）聚合物的氟原子的質量含有率較所述（C）聚合物大。

【請求項18】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述式（1）中的 E⁺由下述式（e-1）、式（e-2）或式（e-3）表示；



式（e-1）、式（e-2）及式（e-3）中，R⁶及 R⁷相互獨立地為一價烴基，或者表示 R⁶與 R⁷相互結合並與 R⁶及 R⁷所鍵結的氮原子一起構成的脂肪族雜環結構；R⁸及 R⁹相互獨立地為一價烴基，或者表示 R⁸與 R⁹相互結合並與 R⁸及 R⁹所鍵結的磷原子一起構成的雜環結構；「*」表示鍵結鍵。

【請求項19】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述式（1）中的 D⁻為「-COO⁻」、「-SO₃⁻」、「-PO₃⁻」、「-POO⁻」或「-O⁻」。

【請求項20】 一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：

將如請求項 1 至 19 中任一項所述的感放射線性組成物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

對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。