



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202427059 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：112147942

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 08 日

(51) Int. Cl. :

G03F7/004 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)****C08F220/18 (2006.01)****C08F220/22 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30) 優先權：2022/12/28

日本

2022-212189

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

日本

(72) 發明人：錦織克聰 NISHIKORI, KATSUAKI (JP)；大宮拓也 OMIYA, TAKUYA (JP)；白谷

宗大 SHIRATANI, MOTOHIRO (JP)；八谷明日香 HACHIYA, ASUKA (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

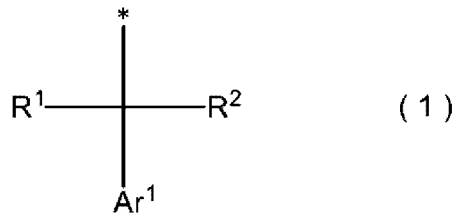
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 67 頁

(54) 名稱

感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法

(57) 摘要

一種感放射線性組成物，含有：具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經下述式 (1) 所表示的酸解離性基取代的部分結構的第一結構單元的聚合物、以及具有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎘陽離子部的化合物。

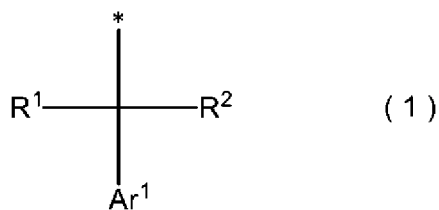


【發明摘要】

【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】

一種感放射線性組成物，含有：具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經下述式（1）所表示的酸解離性基取代的部分結構的第一結構單元的聚合物、以及具有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎊陽離子部的化合物。



【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無

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

【0003】對於感放射線性組成物，除要求對於極紫外線、電子束等放射線的感度良好以外，亦要求臨界尺寸均勻性（Critical Dimension Uniformity，CDU）性能及顯影缺陷抑制性等優異。

【0004】針對該些要求，對感放射線性組成物中所使用的聚合物、酸產生劑及其他成分の種類、分子結構等進行研究，進而對其組合亦進行詳細研究（參照日本專利特開 2010-134279 號公報、日本專利特開 2014-224984 號公報以及日本專利特開 2016-047815 號公報及日本專利特開 2021-009357 號公報）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1] 日本專利特開 2010-134279 號公報

[專利文獻 2] 日本專利特開 2014-224984 號公報

[專利文獻 3] 日本專利特開 2016-047815 號公報

[專利文獻 4] 日本專利特開 2021-009357 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

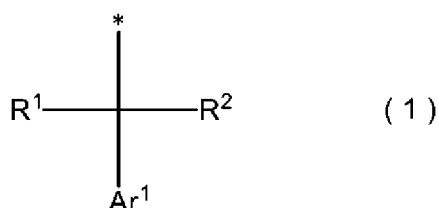
隨著抗蝕劑圖案的進一步的微細化，所述性能的要求水準進一步提高，要求滿足該些要求的感放射線性組成物。

【0007】 本發明的課題在於提供一種感度、CDU 及顯影缺陷抑制性優異的感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0008】 為了解決所述課題而成的發明為一種感放射線性組成物，其含有：具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經下述式（1）所表示的酸解離性基取代的部分結構的第一結構單元的聚合物（以下，亦稱為「[A]聚合物」）、以及具有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎊陽離子部的化合物（以下，亦稱為「[Z]化合物」）。

[化 1]



(式(1)中， Ar^1 為自至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環中去除一個氫原子而成的基； R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、或者經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價烴基，或者該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的脂環；其中， R^1 及 R^2 不同時為氫原子；*表示與羧基的醚性氧原子或酚性烴基的氧原子的鍵結部位)

【0009】 為了解決所述課題而成的另一發明為一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：將所述該感放射線性組成物直接或間接地塗敷於基板上的步驟；對藉由所述塗敷而形成的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

[發明的效果]

【0010】 本發明的感放射線性組成物的感度、CDU 及顯影缺陷抑制性優異。藉由本發明的抗蝕劑圖案形成方法，可形成感度良好、CDU 優異且顯影缺陷的產生得到抑制的抗蝕劑圖案。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明的感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法進行詳細說明。

【0012】 本說明書中的與數值範圍的上限及下限相關的記載只要並無特別說明，則上限可為「以下」亦可為「未滿」，下限可為「以上」亦可為「超過」。另外，關於上限值及下限值，可將所揭示的數值任意組合。另外，於使用記號「~」表示數值範圍的情況下，是指包含上限及下限的數值的數值範圍。例如，所謂「碳數 3~10」，

是指「碳數 3 以上且 10 以下」。

【0013】 < 感放射線性組成物 >

該感放射線性組成物含有[A]聚合物以及[Z]化合物。該感放射線性組成物通常含有有機溶媒（以下，亦稱為「[D]有機溶媒」）。該感放射線性組成物亦可含有[Z]化合物以外的感放射線性酸產生劑（以下，亦稱為「[B]酸產生劑」）作為適宜成分。該感放射線性組成物亦可含有[Z]化合物以外的酸擴散控制劑（以下，亦稱為「[C]酸擴散控制劑」）。該感放射線性組成物亦可含有氟原子含有率大於[A]聚合物的聚合物（以下，亦稱為「[F]聚合物」）。該感放射線性組成物可於不損及本發明的效果的範圍內含有其他任意成分。

【0014】 該感放射線性組成物藉由含有[A]聚合物以及[Z]化合物，從而感度、CDU 及顯影缺陷抑制性優異。關於藉由該感放射線性組成物包括所述結構而發揮所述效果的理由，雖未必明確，但例如如下般推測。即，認為，藉由併用後述的具有特定的結構單元的[A]聚合物及後述的具有特定的陰離子結構的[Z]化合物，曝光光的吸收效率提高，酸產生效果增加，藉此感度及 CDU 優異。進而，認為，藉由[A]聚合物，抗蝕劑膜的潤濕性提高，藉此顯影缺陷抑制性優異。

【0015】 該感放射線性組成物例如可藉由如下方式來製備：將[A]聚合物及[Z]化合物、以及視需要的[B]酸產生劑、[C]酸擴散控制劑、[D]有機溶媒、[F]聚合物及其他任意成分等以規定的比例混合，利用孔徑 0.2 μm 以下的薄膜過濾器對所獲得的混合物進行過濾。

【0016】以下，對該感放射線性組成物所含有的各成分進行說明。

【0017】< [A]聚合物 >

[A]聚合物具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經後述的式(1)所表示的酸解離性基(以下，亦稱為「酸解離性基(a)」)取代的部分結構的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(I)」)。[A]聚合物為藉由酸的作用而於顯影液中的溶解性發生變化的聚合物。雖並不期望限定性的解釋，但[A]聚合物藉由具有結構單元(I)，可發揮藉由酸的作用而於顯影液中的溶解性發生變化的性質。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[A]聚合物。

【0018】[A]聚合物較佳為更具有包含酚性羥基的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(II)」)。[A]聚合物亦可更具有包含酸解離性基(a)以外的酸解離性基的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(III)」)。[A]聚合物亦可更具有結構單元(I)~結構單元(III)以外的其他結構單元(以下，亦稱為「其他結構單元」)。[A]聚合物可具有一種或兩種以上的各結構單元。

【0019】作為該感放射線性組成物中的[A]聚合物的含有比例的下限，相對於該感放射線性組成物所含有的[D]有機溶媒以外的所有成分，較佳為50質量%，更佳為70質量%，進而佳為80質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為99質量%，更佳為95質量%。

【0020】作為[A]聚合物的利用凝膠滲透層析法(Gel Permeation Chromatography, GPC)而得的聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)的下限，較佳為1,000，更佳為2,000，進而佳為3,000，尤佳為

5,000。作為所述 Mw 的上限，較佳為 30,000，更佳為 20,000，進而佳為 10,000，尤佳為 8,000。藉由將[A]聚合物的 Mw 設為所述範圍，可提高該感放射線性組成物的塗敷性。[A]聚合物的 Mw 例如可藉由對合成中使用的聚合起始劑的種類或其使用量等進行調整來調節。

【0021】 作為[A]聚合物的 Mw 相對於利用 GPC 而得的聚苯乙烯換算數量平均分子量 (Mn) 的比 (以下，亦稱為「Mw/Mn」或「多分散度」) 的上限，較佳為 2.5，更佳為 2.0，進而佳為 1.8，尤佳為 1.7。作為所述比的下限，通常為 1.0，較佳為 1.1，更佳為 1.2，進而佳為 1.3，尤佳為 1.4。

【0022】 [Mw 及 Mn 的測定方法]

本說明書中的聚合物的 Mw 及 Mn 是使用以下條件下的凝膠滲透層析法 (GPC) 而測定的值。

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

管柱溫度 : 40°C

溶出溶媒 : 四氫呋喃

流速 : 1.0 mL/分鐘

試樣濃度 : 1.0 質量%

試樣注入量 : 100 μL

檢測器 : 示差折射計

標準物質 : 單分散聚苯乙烯

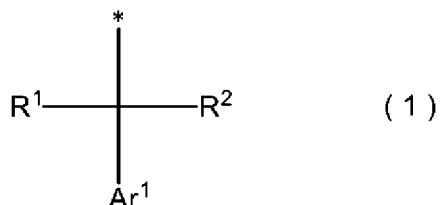
【0023】[A]聚合物例如可藉由利用公知的方法使提供各結構單元的單量體進行聚合來合成。

【0024】以下，對[A]聚合物所具有的各結構單元進行說明。

【0025】[結構單元 (I)]

結構單元 (I) 為包含羧基或酚性羥基的氫原子經下述式 (1) 所表示的酸解離性基 (酸解離性基 (a)) 取代的部分結構的結構單元。[A]聚合物可具有一種或兩種以上的結構單元 (I)。

【0026】[化 2]



【0027】所述式 (1) 中， Ar^1 為自至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環中去除一個氫原子而成的基。 R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、或者經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價烴基，或者該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的脂環。其中， R^1 及 R^2 不同時為氫原子。*表示與羧基的醚性氧原子或酚性羥基的氧原子的鍵結部位。

【0028】結構單元 (I) 為包含酸解離性基 (a) 的結構單元。所謂「酸解離性基」，是指對羧基或羥基中的氫原子進行取代的基，且為藉由酸的作用解離而提供羧基或羥基的基。酸解離性基 (a) 為對結構單元 (I) 中的羧基或酚性羥基所具有的氫原子進行取代的基。換言之，於結構單元 (I) 中，酸解離性基 (a) 鍵結於羧基的

醚性氧原子或酚性羥基的氧原子。所謂「酚性羥基」，並不限於與苯環直接鍵結的羥基，是指與芳香環直接鍵結的所有羥基。

【0029】藉由[A]聚合物具有結構單元(I)，從而藉由因曝光而自[Z]化合物或[B]酸產生劑等產生的酸的作用，酸解離性基(a)自結構單元(I)解離，曝光部與未曝光部之間的[A]聚合物於顯影液中的溶解性產生差異，藉此可形成抗蝕劑圖案。認為[A]聚合物於結構單元(I)中包含酸解離性基(a)是該感放射線性組成物發揮優異的感度、CDU及顯影缺陷抑制性的主要原因之一。

【0030】所謂「自環結構中去除X個氫原子而成的基」，是指去除與構成環結構的原子鍵結的X個氫原子而成的基。於「環結構」中包含「脂環」及「芳香環」。於「脂環」中包含「脂肪族烴環」及「脂肪族雜環」。脂環結構中的包含脂肪族烴環及脂肪族雜環的多環者相當於「脂肪族雜環」。於「芳香環」中包含「芳香族烴環」及「芳香族雜環」。芳香環中的包含芳香族烴環及芳香族雜環的多環芳香環相當於「芳香族雜環」。

【0031】作為提供 Ar^1 的芳香環的環員數，並無特別限制，例如為5~30，較佳為5~20。所謂「環員數」，是指構成環結構的原子數，於多環的情況下，是指構成該多環的原子數。於「多環」中不僅包含兩個環具有一個共有原子的螺環型多環、或兩個環具有兩個共有原子的縮合多環，而且亦包含兩個環不具有共有原子而是藉由單鍵連結的環集合型多環。

【0032】作為提供 Ar^1 的芳香環，例如可列舉環員數6~30的芳香

族烴環、環員數 5~30 的芳香族雜環。

【0033】作為環員數 6~30 的芳香族烴環，例如可列舉：苯環；萘環、蔥環、芴環、伸聯苯環、菲環、芘環等縮合多環型芳香族烴環；聯苯基環、三聯苯基環、聯萘環、苯基萘環等環集合型芳香族烴環。

【0034】作為環員數 5~30 的芳香族雜環結構，例如可列舉：呋喃環、吡喃環、苯並呋喃環、苯並吡喃環等含氧原子的芳香族雜環；吡咯環、吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、喹啉環等含氮原子的芳香族雜環；噻吩環、二苯並噻吩環等含硫原子的芳香族雜環。

【0035】作為提供 Ar^1 的芳香環，較佳為環員數 6~30 的芳香族烴環，更佳為苯環或縮合多環型芳香族烴環，進而佳為苯環或萘環。

【0036】提供 Ar^1 的芳香環的至少一個氫原子經碘原子取代。換言之，與構成提供 Ar^1 的芳香環的原子鍵結的至少一個氫原子經碘原子取代。作為碘原子的取代數，只要為 1 以上，則並無特別限制，可適宜決定，例如為 1~5，較佳為 1~3。於碘原子的取代數為 2 以上的情況下，與碘原子的取代數為 1 的情況相比較，有感度及顯影缺陷抑制性的至少一者進一步提高的傾向，因此較佳。

【0037】提供 Ar^1 的芳香環的至少一個氫原子亦可進而經碘原子以外的取代基取代。作為取代基，例如可列舉：碘原子以外的鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、烷基、氟化烷基（利用氟原子對烷基所具有的至少一個氫原子進行取代而成的基）、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基、側氧基（=O）。作為取代基，較佳為烷氧基，更佳為甲氧基。

【0038】作為提供 R^1 及 R^2 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。

【0039】所謂「碳數」，是指構成基的碳原子數。於「烴基」中包含「脂肪族烴基」及「芳香族烴基」。於「脂肪族烴基」中包含「鏈狀烴基」及「脂環式烴基」。就其他觀點而言，於「脂肪族烴基」中包含「飽和烴基」及「不飽和烴基」。所謂「鏈狀烴基」，是指不包含環結構而僅由鏈狀結構構成的烴基，包含直鏈狀烴基及分支鏈狀烴基兩者。所謂「脂環式烴基」，是指僅包含脂環作為環結構，而不包含芳香環的烴基，包含單環的脂環式烴基及多環的脂環式烴基兩者。其中，無需僅由脂環結構構成，亦可於其一部分中包含鏈狀結構。所謂「芳香族烴基」，是指包含芳香環作為環結構的烴基。其中，無需僅由芳香環構成，亦可於其一部分中包含鏈狀結構或脂環。

【0040】作為碳數 1~20 的一價鏈狀烴基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基等烷基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、2-甲基丙-1-烯-1-基等烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基。

【0041】作為碳數 3~20 的一價脂環式烴基，例如可列舉：環戊基、環己基等單環的脂環式飽和烴基；降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等多環的脂環式飽和烴基；環戊烯基、環己烯基等單環的脂環式不飽和烴基；降冰片烯基、三環癸烯基、四環十二烯基

等多環的脂環式不飽和烴基。

【0042】作為碳數 6~20 的一價芳香族烴基，例如可列舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等芳基；苄基、苯乙基、萘基甲基、蒽基甲基等芳烷基。

【0043】碳數 1~20 的一價烴基的至少一個氫原子亦可進而經取代基取代。作為取代基，例如可列舉：氟原子、碘原子等鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基。作為取代基，較佳為烷氧基，更佳為甲氧基。

【0044】作為所述烴基，較佳為碳數 1~20 的一價鏈狀烴基，更佳為烷基，進而佳為甲基、乙基或異丙基。

【0045】作為 R^1 及 R^2 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3~20 的脂環，例如可列舉：環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環等單環的飽和脂環；降冰片烷環、金剛烷環、三環癸烷環、四環十二烷環等多環的飽和脂環；環丙烯環、環丁烯環、環戊烯環、環己烯環等單環的不飽和脂環；降冰片烯環、三環癸烯環、四環十二烯環等多環的不飽和脂環等脂肪族烴環。

【0046】作為所述脂環，較佳為環員數 3~20 的脂肪族烴環，更佳為環員數 3~20 的飽和脂肪族烴環，進而佳為環員數 3~20 的單環的飽和脂肪族烴環，尤佳為環戊烷環、環己烷環。

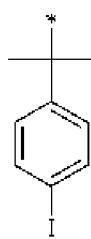
【0047】 R^1 及 R^2 不同時為氫原子。雖並不期望限定性的解釋，但於 R^1 及 R^2 同時為氫原子的情況下，酸解離性基 (a) 中的與羧基的醚性氧原子或酚性烴基的氧原子鍵結的碳原子 (與所述式 (1))

中的*鍵結的碳原子) 成為一級碳原子，不顯示酸解離性。於 R^1 及 R^2 不同時為氫原子的情況下，與所述式 (1) 中的*鍵結的碳原子成為二級碳原子或三級碳原子，顯示出酸解離性。作為與所述式 (1) 中的*鍵結的碳原子，較佳為三級碳原子。於為三級碳原子的情況下，與為二級碳原子的情況相比較，有 CDU 進一步提高的傾向，因此較佳。再者，碳原子的級數通常表示與該碳原子直接鍵結的碳原子的數量。於本說明書中，碳原子的級數是根據鍵結於氧原子的狀態來判斷。

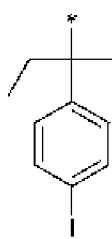
【0048】作為酸解離性基 (a)，較佳為對結構單元 (I) 中的羧基所具有的氫原子進行取代的基。換言之，於結構單元 (I) 中，酸解離性基 (a) 較佳為鍵結於羧基的醚性氧原子。

【0049】作為酸解離性基 (a)，較佳為下述式 (1-1) ~ 式 (1-11) 所表示的基。

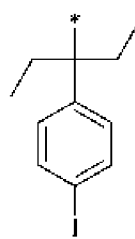
【0050】[化 3]



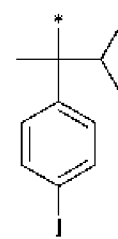
(1-1)



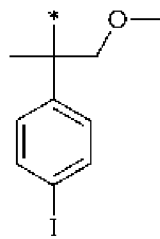
(1-2)



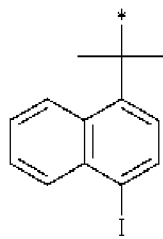
(1-3)



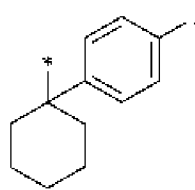
(1-4)



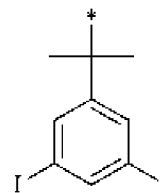
(1-5)



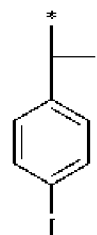
(1-6)



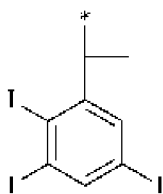
(1-7)



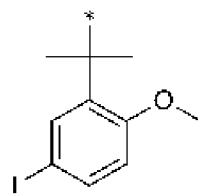
(1-8)



(1-9)



(1-10)

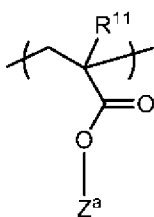


(1-11)

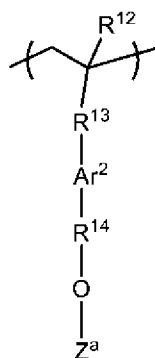
【0051】所述式(1-1)～式(1-11)中，*與所述式(1)為相同含義。

【0052】作為結構單元(I)，例如可列舉下述式(I-1)或式(I-2)所表示的結構單元。

【0053】[化4]



(I-1)



(I-2)

【0054】所述式(I-1)及式(I-2)中，Z^a為所述式(1)所表示的酸解離性基(酸解離性基(a))。

【0055】所述式(I-1)中，R¹¹為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0056】所述式 (I-2) 中， R^{12} 為氫原子或甲基。 R^{13} 為單鍵、-O-、-COO-或-CONH-。 Ar^2 為自經取代或未經取代的芳香環中去除兩個氫原子而成的基。 R^{14} 為單鍵或-CO-。

【0057】作為 R^{11} ，就提供結構單元 (I) 的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子或甲基。

【0058】作為 R^{12} ，較佳為氫原子。

【0059】作為 R^{13} ，較佳為單鍵。

【0060】作為提供 Ar^2 的芳香環的環員數及種類，例如可列舉作為提供所述式 (1) 的 Ar^1 的芳香環而例示的環員數及種類。作為提供 Ar^2 的芳香環，較佳為環員數 6~30 的芳香族烴環，更佳為苯環。

【0061】提供 Ar^2 的芳香環的至少一個氫原子亦可進而經取代基取代。作為取代基，例如可列舉：氟原子、碘原子等鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、烷基、氟化烷基（利用氟原子對烷基所具有的至少一個氫原子進行取代而成的基）、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基、側氧基 (=O)。

【0062】作為 R^{14} ，較佳為單鍵。

【0063】作為[A]聚合物中的結構單元 (I) 的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%，尤佳為 20 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 80 莫耳%，更佳為 70 莫耳%，進而佳為 60 莫耳%。藉由將結構單元 (I) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提

高該感放射線性組成物的感度、CDU 及顯影缺陷抑制性。另外，於結構單元 (I) 的含有比例超過 20 莫耳%的情況下，與為 20 莫耳%以下的情況相比較，有進一步提高感度及顯影缺陷抑制性的傾向，因此較佳。

【0064】藉由利用公知的方法使提供結構單元(I)的單量體(以下，亦稱為「[X]單量體」)聚合，可合成具有結構單元 (I) 的[A]聚合物。

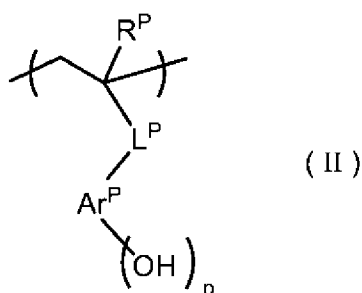
【0065】 [結構單元 (II)]

結構單元 (II) 為包含酚性羥基的結構單元。[A]聚合物可含有一種或兩種以上的結構單元 (II)。

【0066】於 KrF 曝光、EUV 曝光或電子束曝光的情況下，藉由[A]聚合物具有結構單元 (II)，可進一步提高該感放射線性組成物對於曝光光的感度。因此，於[A]聚合物具有結構單元 (II) 的情況下，該感放射線性組成物可適宜地用作 KrF 曝光用、EUV 曝光用或電子束曝光用的感放射線性組成物。

【0067】作為結構單元 (II)，例如可列舉下述式 (II) 所表示的結構單元。

【0068】 [化 5]



【0069】所述式 (II) 中， R^P 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 L^P 為單鍵、-COO-、-O-或-CONH-。 Ar^P 為自經取代或未經取代的芳香環中去除 ($p+1$) 個氫原子而成的基。 p 為 1~3 的整數。

【0070】作為 R^P ，就提供結構單元 (II) 的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子或甲基。

【0071】作為 L^P ，較佳為單鍵或-COO-，更佳為單鍵。

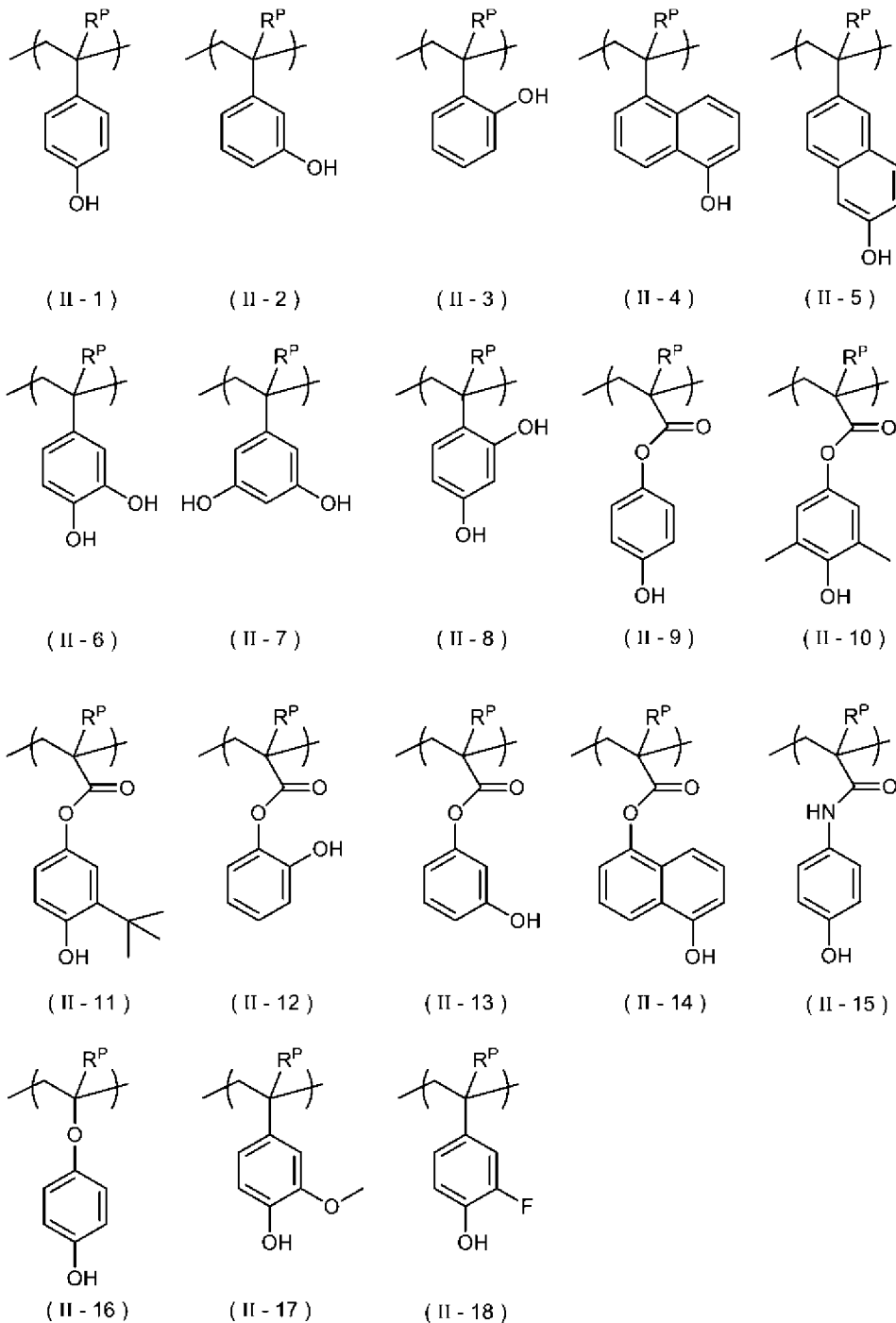
【0072】作為提供 Ar^P 的芳香環的環員數及種類，例如可列舉作為提供所述式 (1) 的 Ar^1 的芳香環而例示的環員數及種類。作為提供 Ar^P 的芳香環，較佳為環員數 6~30 的芳香族烴環，更佳為苯環。

【0073】提供 Ar^P 的芳香環的至少一個氫原子亦可進而經取代基取代。作為取代基，例如可列舉作為提供所述式 (I-2) 的 Ar^2 的芳香環有時具有的取代基而例示的基。

【0074】作為 p ，較佳為 1 或 2。於 p 為 1 的情況下，與 p 為 2 的情況相比較，有可進一步提高該感放射線性組成物的 CDU 的傾向，因此較佳。於 p 為 2 的情況下，與 p 為 1 的情況相比較，有可進一步提高該感放射線性組成物的感度及顯影缺陷抑制性的傾向，因此較佳。

【0075】作為結構單元 (II)，例如可列舉下述式 (II-1) ~ 式 (II-18) 所表示的結構單元。

【0076】[化 6]



【0077】所述式 (II-1) ~ 式 (II-18) 中， R^P 與所述式 (II) 為相同含義。

【0078】於[A]聚合物具有結構單元 (II) 的情況下，作為[A]聚合物中的結構單元 (II) 的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 10 莫耳%，更佳為 20 莫耳%，進而佳為 25

莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 70 莫耳%，更佳為 60 莫耳%，進而佳為 50 莫耳%。藉由將結構單元 (II) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性組成物的感度、CDU 及顯影缺陷抑制性。另外，於結構單元 (II) 的含有比例超過 25 莫耳%的情況下，與為 25 莫耳%以下的情況相比較，有感度更優異的傾向，因此較佳。

【0079】[結構單元 (III)]

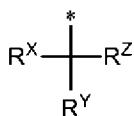
結構單元 (III) 為包含酸解離性基 (a) 以外的酸解離性基 (以下，亦稱為「酸解離性基 (b)」) 的結構單元。更詳細而言，結構單元 (III) 為包含羧基或酚性羥基的氫原子經酸解離性基 (b) 取代的部分結構的結構單元。結構單元 (III) 為與結構單元 (I) 不同的結構單元。[A] 聚合物可具有一種或兩種以上的結構單元 (III)。

【0080】藉由 [A] 聚合物具有結構單元 (III)，可調節製程窗口 (process window)。

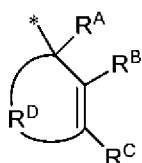
【0081】酸解離性基 (b) 為對結構單元 (III) 中的羧基或酚性羥基所具有的氫原子進行取代的基。換言之，於結構單元 (III) 中，酸解離性基 (b) 鍵結於羧基的醚性氧原子或酚性羥基的氧原子。

【0082】作為酸解離性基 (b)，若為酸解離性基 (a) 以外的基，則並無特別限制，例如可列舉下述式 (b-1) ~ 式 (b-3) 所表示的基 (以下，亦稱為「酸解離性基 (b-1) ~ 酸解離性基 (b-3)」)。

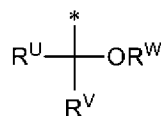
【0083】[化 7]



(b-1)



(b-2)



(b-3)

【0084】所述式 (b-1) ~ 式 (b-3) 中，* 表示與羧基的醚性氧原子或酚性羥基的氧原子的鍵結部位。

【0085】所述式 (b-1) 中， R^X 為經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價烴基。 R^Y 及 R^Z 分別獨立地為碳數 1~20 的一價烴基，或者該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的飽和脂環。其中，將 R^X 、 R^Y 及 R^Z 為所述式 (1) 中所含的組合的情況除外。

【0086】所述式 (b-2) 中， R^A 為氫原子。 R^B 及 R^C 分別獨立地為氫原子或碳數 1~20 的一價烴基。 R^D 為與 R^A 、 R^B 及 R^C 分別所鍵結的碳原子三個一起構成環員數 4~20 的不飽和脂環的碳數 1~20 的二價烴基。

【0087】所述式 (b-3) 中， R^U 及 R^V 分別獨立地為氫原子或碳數 1~20 的一價烴基， R^W 為碳數 1~20 的一價烴基，或者 R^U 及 R^V 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的飽和脂環，或者 R^U 及 R^W 相互結合並與 R^U 所鍵結的碳原子及 R^W 所鍵結的氧原子一起構成環員數 4~20 的含氧原子的脂肪族雜環。

【0088】作為提供 R^X 、 R^Y 、 R^Z 、 R^B 、 R^C 、 R^U 、 R^V 或 R^W 的碳數 1~20 的一價烴基，例如可列舉作為提供所述式 (1) 的 R^1 及 R^2 的碳數 1~20 的一價烴基而例示的基。

【0089】作為所述 R^X 所表示的烴基有時具有的取代基，例如可列舉與作為提供所述式 (1) 的 R^1 及 R^2 的碳數 1~20 的一價烴基有時具有的取代基而例示的基。

【0090】作為 R^Y 及 R^Z 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3~20 的飽和脂環以及 R^U 及 R^V 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3~20 的飽和脂環，例如可列舉作為所述式 (1) 的 R^1 及 R^2 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3~20 的脂環而例示的脂環中與飽和脂環相當的脂環。

【0091】作為 R^D 所表示的碳數 1~20 的二價烴基，例如可列舉自作為所述 R^X 、 R^Y 、 R^Z 、 R^B 、 R^C 、 R^U 、 R^V 或 R^W 所表示的碳數 1~20 的一價烴基而例示的基中去除一個氫原子而成的基。

【0092】作為由 R^D 與 R^A 、 R^B 及 R^C 分別所鍵結的碳原子三個構成的環員數 4~20 的不飽和脂環，例如可列舉：環丁烯結構、環戊烯結構、環己烯結構等單環的不飽和脂環結構；降冰片烯結構等多環的不飽和脂環結構等。

【0093】作為 R^U 及 R^W 相互結合並與 R^U 所鍵結的碳原子及 R^W 所鍵結的氧原子一起構成的環員數 4~20 的含氧原子的脂肪族雜環，例如可列舉：氧雜環丁烷環、氧雜環戊烷環、氧雜環己烷環、氧雜環丁烯環、氧雜環戊烯環、氧雜環己烯環等。

【0094】於 R^Y 及 R^Z 為碳數 1~20 的一價烴基的情況下，作為 R^Y 及 R^Z ，較佳為鏈狀烴基，較佳為烷基，更佳為甲基。作為此時的

R^X ，較佳為經取代或未經取代的鏈狀烴基、或者經取代或未經取代的芳香族烴基，更佳為未經取代的烷基、或者經取代或未經取代的芳基，進而佳為甲基、苯基或 4-氟苯基。

【0095】於 R^Y 及 R^Z 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的飽和脂環的情況下，作為所述飽和脂環，較佳為單環的飽和脂環，更佳為環戊烷環、環己烷環。作為此時的 R^X ，較佳為經取代或未經取代的鏈狀烴基、或者經取代或未經取代的芳香族烴基，更佳為未經取代的烷基、或者未經取代的芳基，進而佳為甲基、乙基、異丙基、第三丁基或苯基。

【0096】作為 R^Y 及 R^Z ，於該些相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的飽和脂環的情況下，有可進一步提高該感放射線性組成物的 CDU 的傾向，因此較佳。於該情況下，若 R^X 為經取代或未經取代的芳香族烴基，則有可進一步提高該感放射線性組成物的感度的傾向，因此進而佳。

【0097】作為 R^B ，較佳為氫原子。

【0098】作為 R^C ，較佳為鏈狀烴基，更佳為烷基，進而佳為甲基。

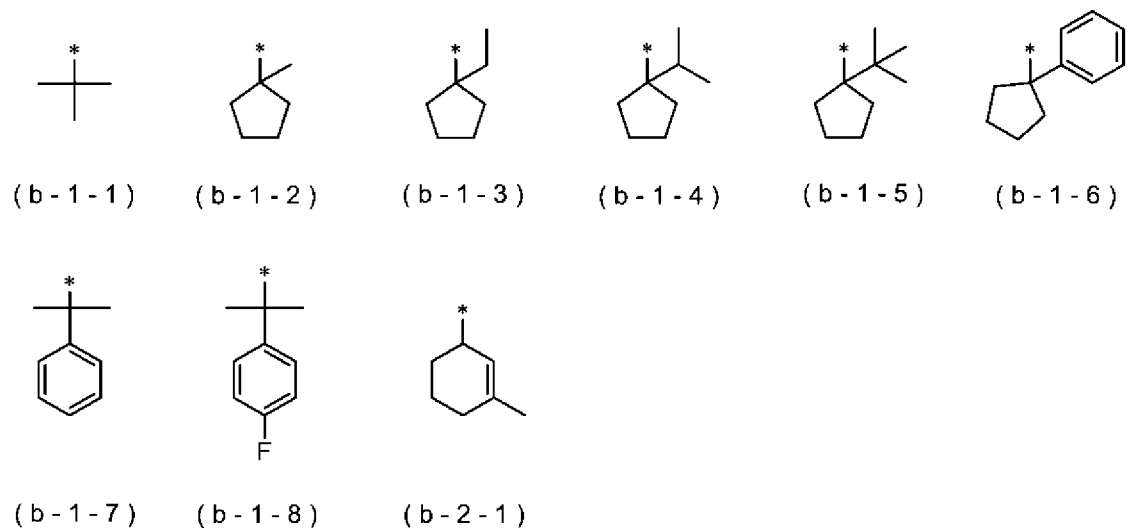
【0099】作為 R^D 與 R^A 、 R^B 及 R^C 分別所鍵結的碳原子三個一起構成的環員數 4~20 的不飽和脂環，較佳為單環的不飽和脂環，更佳為環戊烯環、環己烯環。

【0100】作為酸解離性基 (b)，較佳為酸解離性基 (b-1) 或酸解離性基 (b-2)。

【0101】作為酸解離性基 (b-1)，例如可列舉下述式 (b-1-1) ~ 式

(b-1-8) 所表示的基。作為酸解離性基 (b-2)，例如可列舉下述式 (b-2-1) 所表示的基。

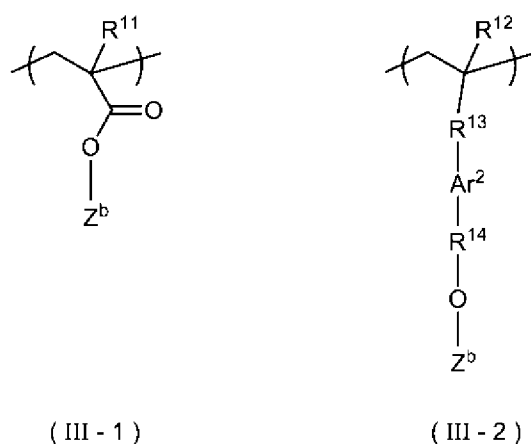
【0102】[化 8]



【0103】所述式 (b-1-1) ~ 式 (b-1-8) 及式 (b-2-1) 中，* 與所述式 (b-1) 及式 (b-2) 為相同含義。

【0104】作為結構單元 (III)，例如可列舉下述式 (III-1) 或式 (III-2) 所表示的結構單元。

【0105】[化 9]



【0106】所述式 (III-1) 及式 (III-2) 中， Z^b 為所述式 (b-1) ~ 式 (b-3) 所表示的基 (酸解離性基 (b))。

【0107】所述式 (III-1) 中， R^{11} 與所述式 (I-1) 為相同含義。所述式 (III-2) 中， R^{12} 、 R^{13} 、 Ar^2 及 R^{14} 與所述式 (I-2) 為相同含義。

【0108】所述式 (III-1) 的 R^{11} 、以及所述式 (III-2) 的 R^{12} 、 R^{13} 、 Ar^2 及 R^{14} 的較佳態樣亦與所述式 (I-1) 及式 (I-2) 相同。

【0109】於[A]聚合物具有結構單元 (III) 的情況下，作為[A]聚合物中的結構單元 (III) 的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 60 莫耳%，更佳為 50 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%。

【0110】另外，於[A]聚合物具有結構單元 (III) 的情況下，作為[A]聚合物中的結構單元 (III) 的含有比例的上限，相對於[A]聚合物中所含的包含酸解離性基的結構單元 (即，結構單元 (I) 及結構單元 (III) 的合計)，較佳為 90 莫耳%，更佳為 65 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%，特佳為 20 莫耳%。作為所述含有比例的下限，只要超過 0 莫耳%即可。再者，[A]聚合物亦可設為不具有結構單元 (III) 的態樣，因此相對於[A]聚合物中所含的包含酸解離性基的結構單元，亦可將[A]聚合物中的結構單元(I)的含有比例設為 100 莫耳%。

【0111】[其他結構單元]

其他結構單元為所述結構單元 (I) ~ 結構單元 (III) 以外的結構單元。作為其他結構單元，例如可列舉：包含內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構或者該些的組合的結構單元 (以下，亦稱

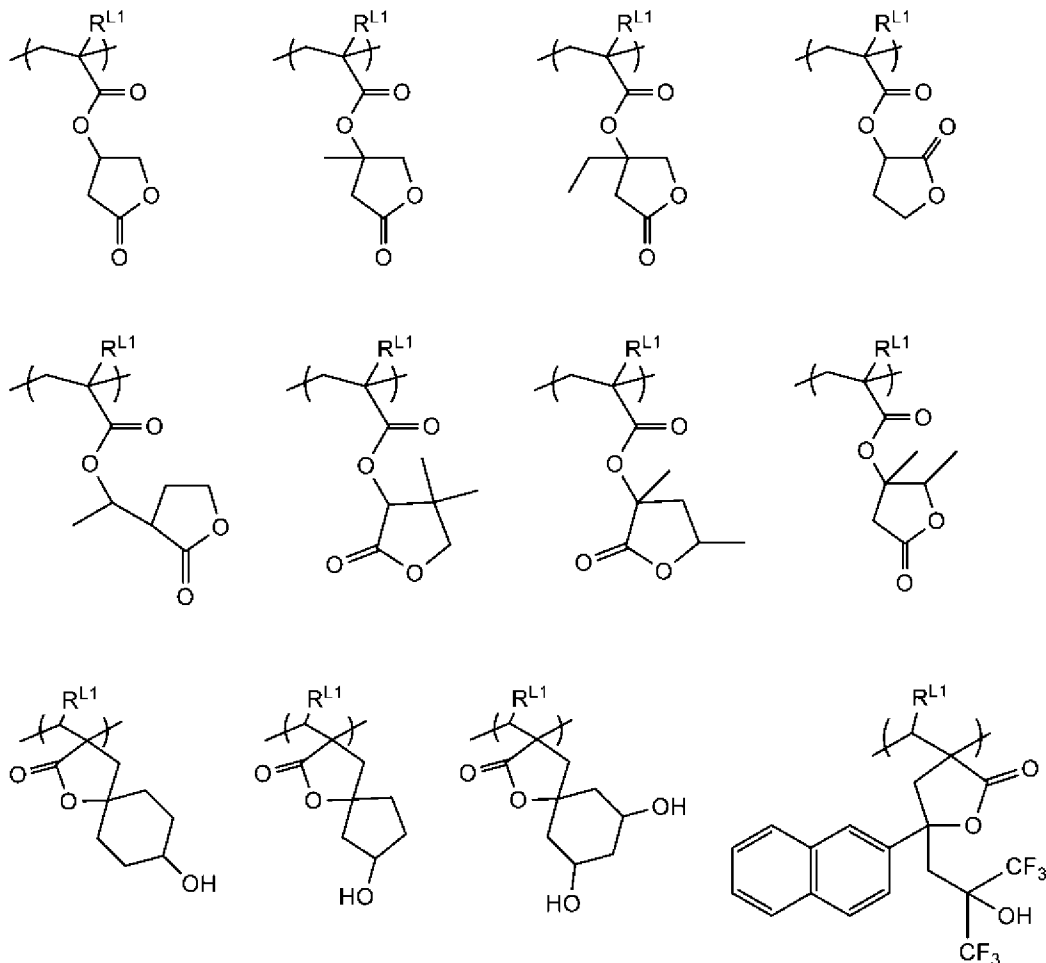
為「結構單元 (IV)」)、包含醇性羥基的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (V)」)。 $[A]$ 聚合物除具有該些結構單元以外，亦可具有包含藉由放射線的照射而產生酸的部分結構的結構單元。

【0112】 (結構單元 (IV))

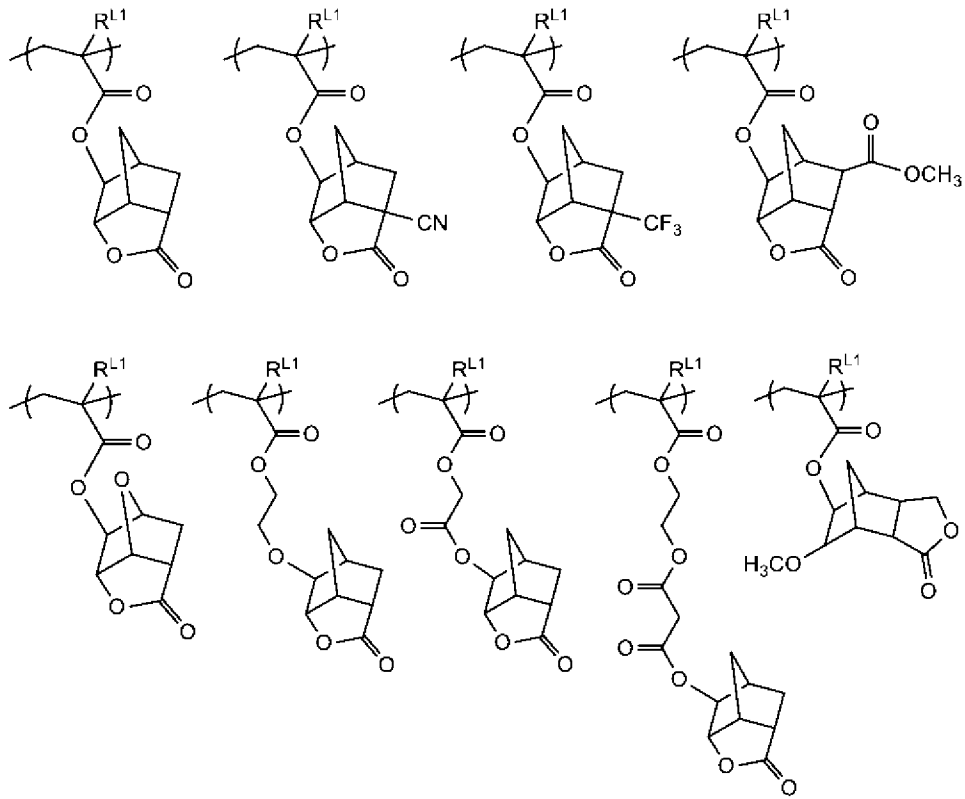
結構單元 (IV) 為包含內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構或者該些的組合的結構單元。藉由 $[A]$ 聚合物更具有結構單元 (IV)，可提高與基板的密接性。 $[A]$ 聚合物可含有一種或兩種以上的結構單元 (IV)。

【0113】 作為結構單元 (IV)，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

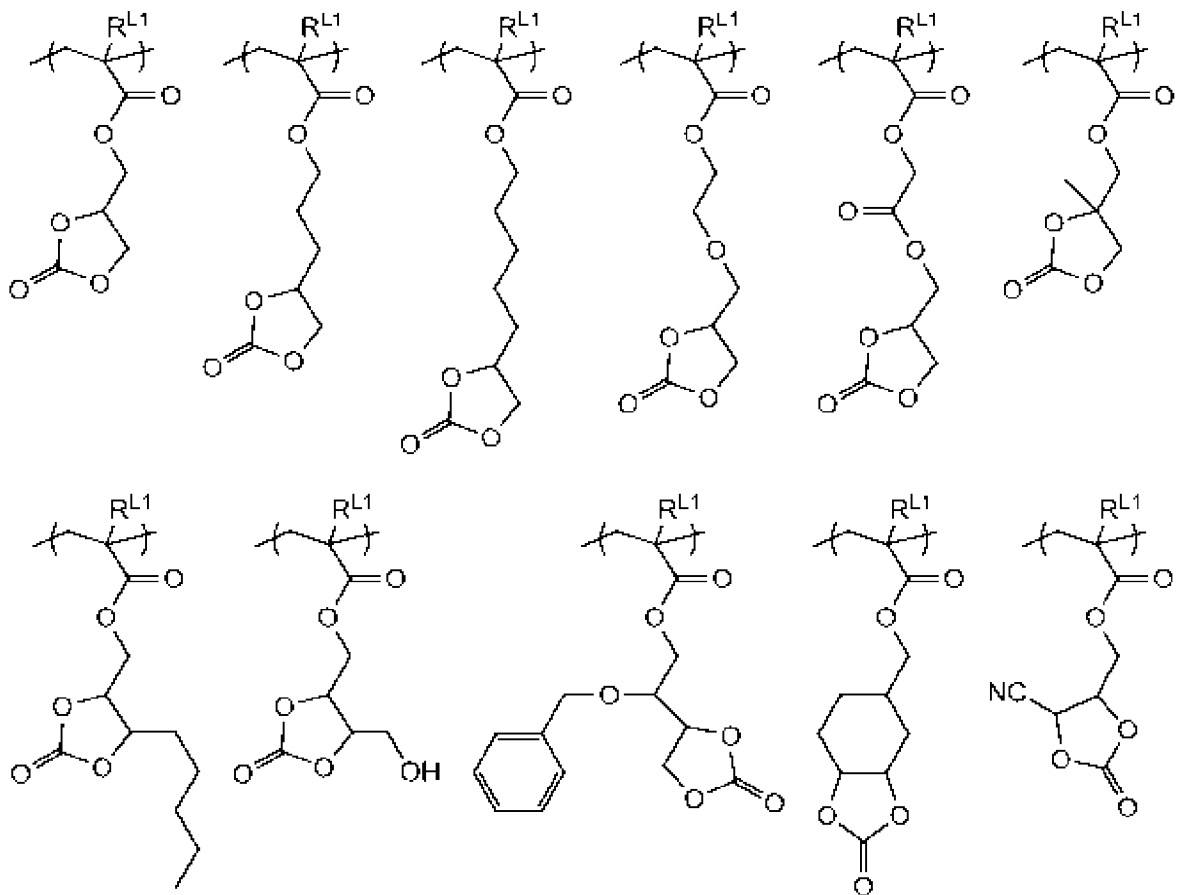
【0114】 [化 10]

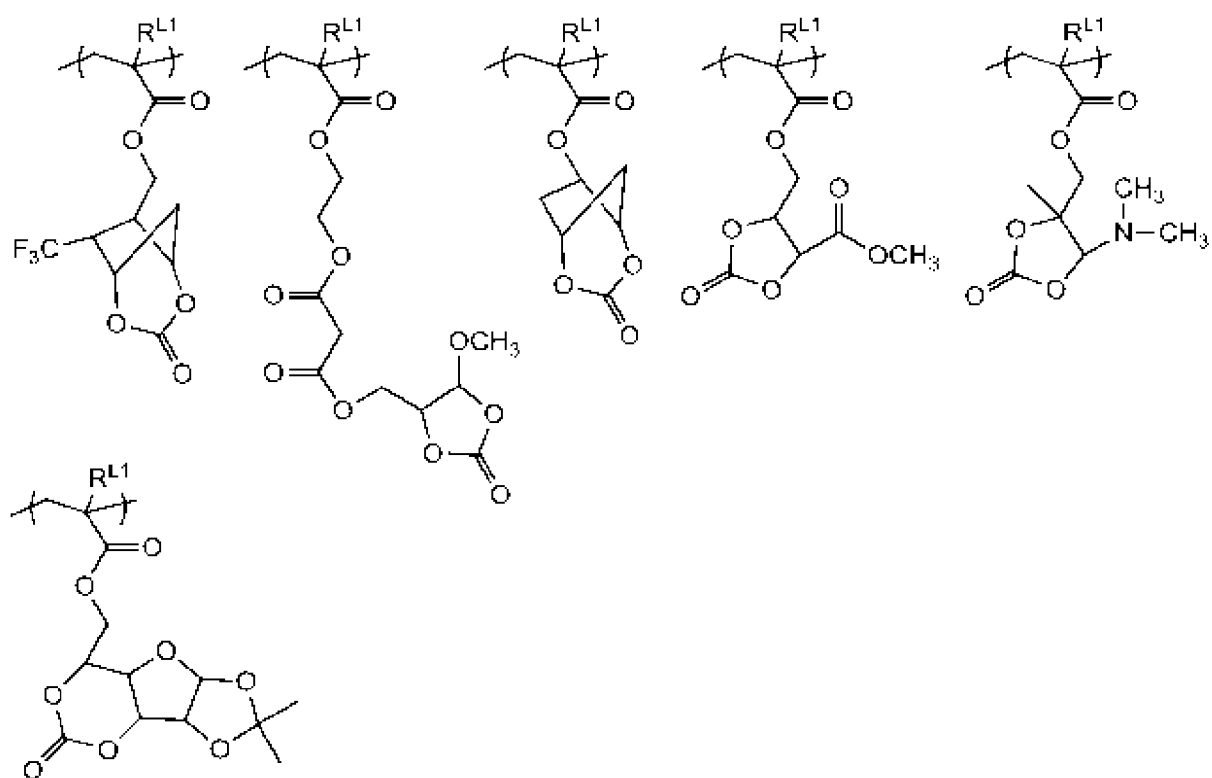


【0115】 [化 11]

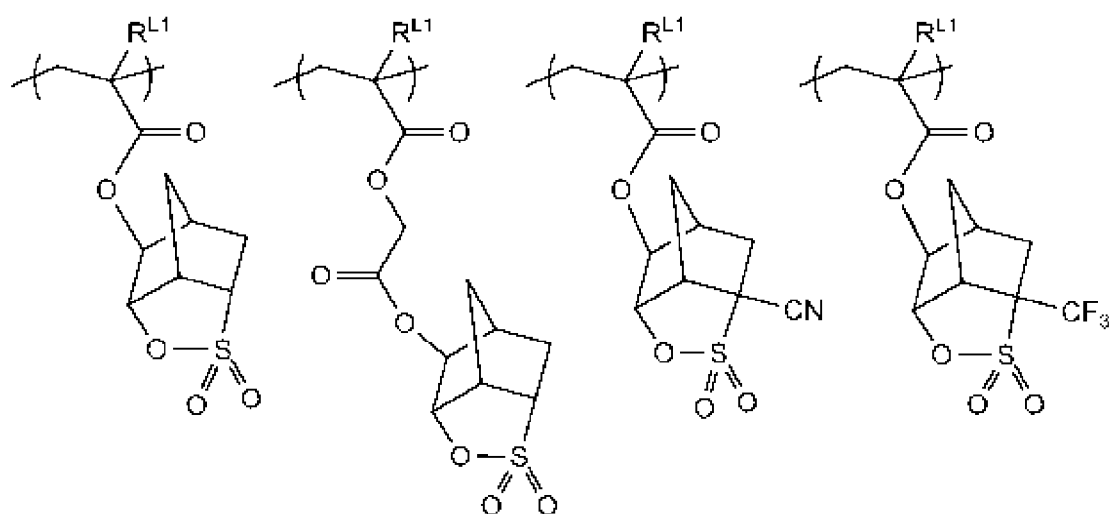


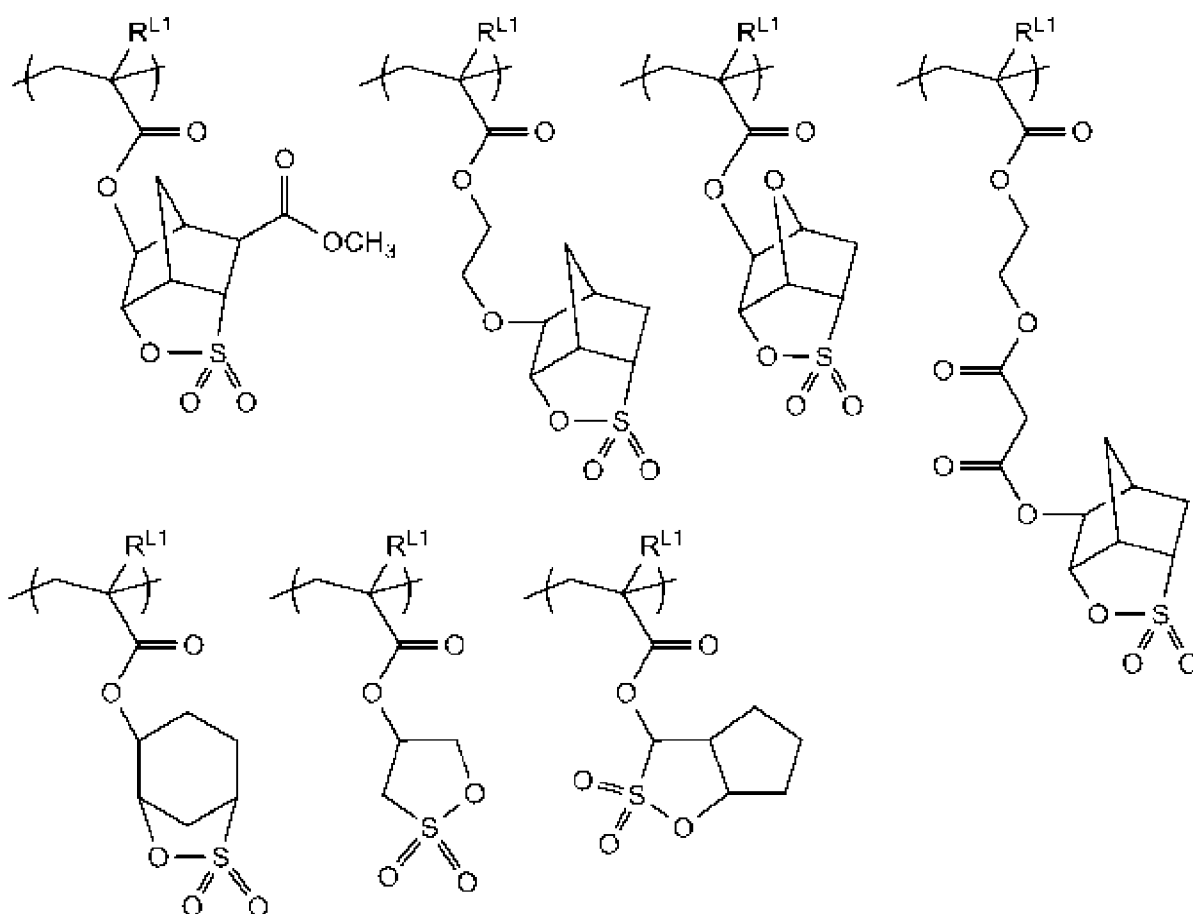
【0116】 [化 12]





【0117】 [化 13]





【0118】所述式中， R^{L1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0119】作為結構單元 (IV)，較佳為包含內酯結構的結構單元。

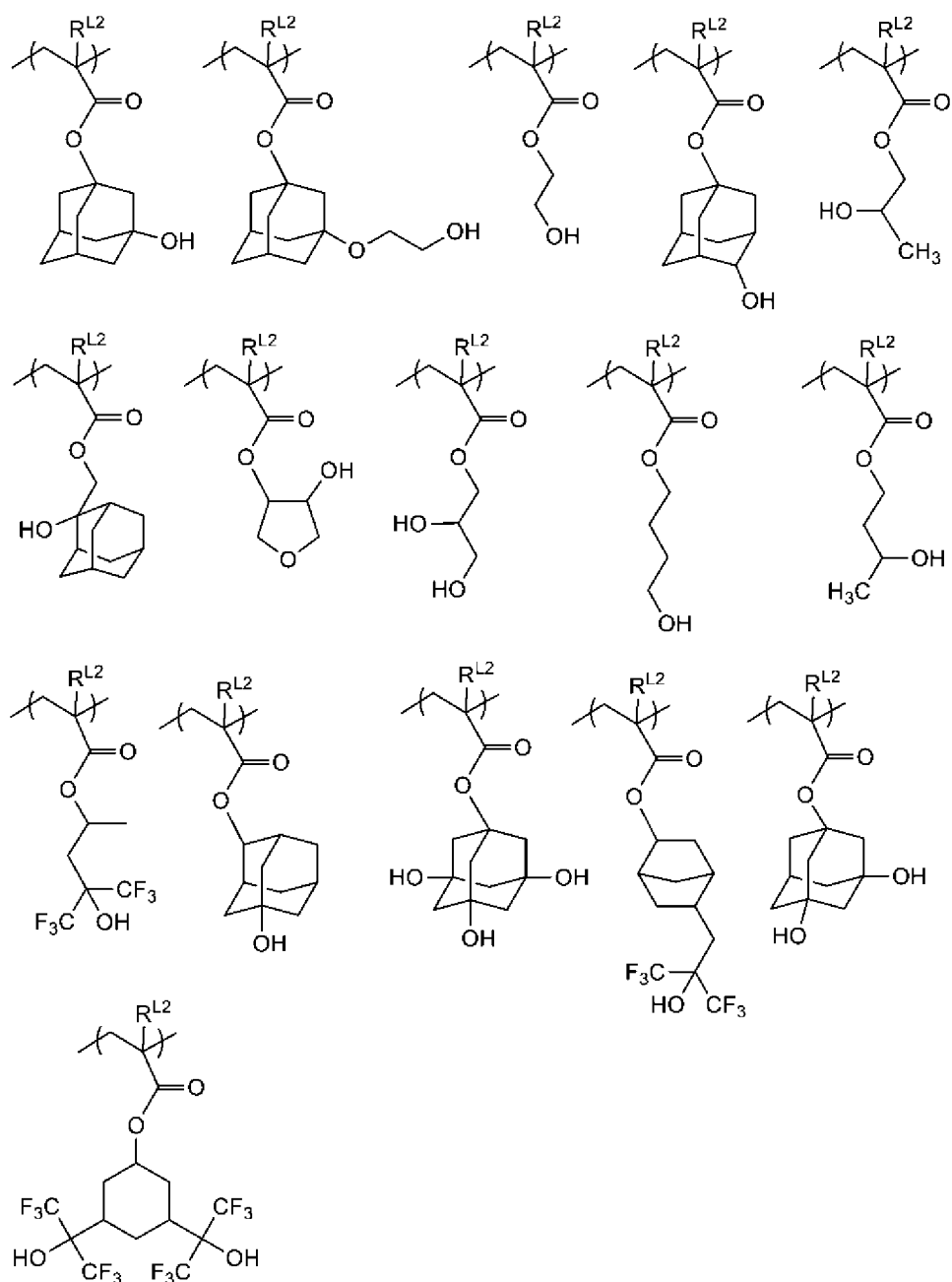
【0120】於[A]聚合物具有結構單元 (IV) 的情況下，作為結構單元 (IV) 的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 40 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%。

【0121】（結構單元 (V)）

結構單元 (V) 為包含醇性羥基的結構單元。藉由[A]聚合物更具有結構單元 (V)，可更適度地調整於顯影液中的溶解性。[A]聚合物可含有一種或兩種以上的結構單元 (V)。

【0122】作為結構單元 (V)，例如可列舉下述式所表示的結構單元。

【0123】[化 14]



【0124】所述式中，R^{L2} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0125】於[A]聚合物具有結構單元(V)的情況下，作為結構單元(V)的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 40 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%。

【0126】[[Z]化合物]

[Z]化合物具有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部（以下，亦稱為「陰離子部（X）」）以及感放射線性鎊陽離子部（以下，亦稱為「陽離子部（Y）」）。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[Z]化合物。

【0127】 [Z]化合物根據陰離子部（Q）所包含的陰離子基的種類而於該感放射線性組成物中具有如下作用：藉由放射線的照射而產生酸的作用；或者控制藉由曝光而自後述的[B]酸產生劑等產生的酸於抗蝕劑膜中的擴散現象，從而抑制未曝光部中的不佳的化學反應（例如，酸解離性基的解離反應）的作用。換言之，[Z]化合物根據陰離子基的種類而於該感放射線性組成物中作為感放射線性酸產生劑或酸擴散控制劑（淬滅劑）發揮功能。

【0128】 於[Z]化合物作為感放射線性酸產生劑發揮功能的情況下，藉由因放射線的照射而自[Z]化合物產生的酸，[A]聚合物所具有的結構單元（I）中所含的酸解離性基（a）等解離而產生羧基或酚性羥基，於曝光部與未曝光部之間抗蝕劑膜於顯影液中的溶解性產生差異，藉此可形成抗蝕劑圖案。

【0129】 於[Z]化合物作為酸擴散控制劑發揮功能的情況下，於曝光部中產生酸而提高[A]聚合物對於顯影液的溶解性或不溶性，於未曝光部中發揮由陰離子帶來的高的酸捕捉功能而作為淬滅劑發揮功能，捕捉自曝光部擴散的酸。藉此，可改善曝光部與未曝光部的界面的粗糙度，並且增大對於顯影液的曝光部與未曝光部之間的於顯影液中的溶解度的差而提高解析性。

【0130】認為與所述該感放射線性組成物中的[Z]化合物的功能無關，該感放射線性組成物包含[Z]化合物是該感放射線性組成物發揮優異的感度及 CDU 的主要原因之一。

【0131】於[Z]化合物作為感放射線性酸產生劑發揮功能的情況下，作為該感放射線性組成物中的[Z]化合物的含量的下限，相對於[A]聚合物 100 質量份，較佳為 1 質量份，更佳為 5 質量份，進而佳為 10 質量份。作為所述含量的上限，較佳為 70 質量份，更佳為 60 質量份，進而佳為 50 質量份。

【0132】於[Z]化合物作為酸擴散控制劑發揮功能的情況下，作為該感放射線性組成物中的[Z]化合物的含有比例的下限，相對於感放射線性酸產生劑（作為感放射線性酸產生劑發揮功能時的[Z]化合物及視需要併用的後述的[B]酸產生劑的合計）的陰離子部 100 莫耳%，較佳為 20 莫耳%，更佳為 30 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 80 莫耳%，更佳為 70 莫耳%，進而佳為 60 莫耳%。

【0133】以下，對[Z]化合物所具有的各結構進行說明。

【0134】<陰離子部（X）>

陰離子部（X）包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環（以下，亦稱為「芳香環（x1）」）及一種陰離子基（以下，亦稱為「陰離子基（x2）」）。

【0135】[芳香環（x1）]

芳香環（x1）為至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環。陰

離子部 (X) 可包含一種或兩種以上的芳香環 (x1)。

【0136】提供芳香環 (x1) 的芳香環的至少一個氫原子經碘原子取代。換言之，與構成提供芳香環 (x1) 的芳香環的原子鍵結的至少一個氫原子經碘原子取代。作為碘原子的取代數，只要為 1 以上，則並無特別限制，例如為 1~5，較佳為 1~3。於碘原子的取代數為 2 以上的情況下，與碘原子的取代數為 1 的情況相比較，有 CDU 進一步提高的傾向，因此較佳。

【0137】作為提供芳香環 (x1) 的芳香環的環員數及種類，例如可列舉作為提供所述式(1)的 Ar¹ 的芳香環而例示的環員數及種類。作為提供芳香環 (x1) 的芳香環，較佳為環員數 6~30 的芳香族烴環，更佳為苯環。

【0138】提供芳香環 (x1) 的芳香環的至少一個氫原子亦可進而經碘原子以外的取代基取代。作為取代基，例如可列舉作為提供所述式 (1) 的 Ar¹ 的芳香環有時具有的取代基而例示的基。

【0139】再者，所謂「包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環」，不僅包括包含一個至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環的情況，而且亦包括具有兩個以上的至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環且該些芳香環經由連結基而鍵結的情況。

【0140】所謂「連結基」，是指將兩個以上的結構連結的基。連結基因合成材料或合成方法等而殘存於化合物的結構內，不對本發明的效果造成影響或對本發明的效果的影響極其小。再者，此並不意味著連結基以外的結構全部有助於發揮本發明的效果。作為連結

基，只要為將兩個以上的結構連結的基，則並無特別限制，例如可列舉：羰基、醚基、羰基氧基、硫醚基、碳數 1~10 的烷二基或將該些組合而成的基。

【0141】 [陰離子基 (x2)]

陰離子基 (x2) 為一種陰離子基。所謂「包含一種陰離子基」，顧名思義，是指陰離子部 (X) 包含一種陰離子基。只要有一種陰離子基，則陰離子基的數量 (即，陰離子部的價數) 可為任意。作為陰離子部 (X) 的價數，例如為一價~三價，較佳為一價或二價，更佳為一價。

【0142】 作為陰離子基 (x2) 的種類，只要為作為感放射線性酸產生劑的陰離子基或酸擴散控制劑的陰離子基而公知的陰離子基，則並無限制，例如可列舉磺酸根陰離子基 ($-\text{SO}_3^-$)、羧酸根陰離子基 ($-\text{COO}^-$)。

【0143】 於陰離子基 (x2) 為磺酸根陰離子基的情況下，[Z]化合物有時於該感放射線性組成物中作為感放射線性酸產生劑發揮功能。於該情況下，該感放射線性組成物較佳為含有酸擴散控制劑。作為酸擴散控制劑，可為作為酸擴散控制劑發揮功能時的[Z]化合物，亦可為[Z]化合物以外的酸擴散控制劑 ([C]酸擴散控制劑)。於該感放射線性組成物除含有作為感放射線性酸產生劑發揮功能的[Z]化合物以外，亦更含有作為酸擴散控制劑發揮功能的[Z]化合物的情況下，有感度及顯影缺陷抑制性進一步提高的傾向，因此較佳。

【0144】 於陰離子基 (x2) 為羧酸根陰離子基的情況下，[Z]化合物

有時於該感放射線性組成物中作為酸擴散控制劑發揮功能。於該情況下，該感放射線性組成物通常含有感放射線性酸產生劑。作為感放射線性酸產生劑，可為作為感放射線性酸產生劑發揮功能時的[Z]化合物，亦可為[Z]化合物以外的感放射線性酸產生劑（[B]酸產生劑）。

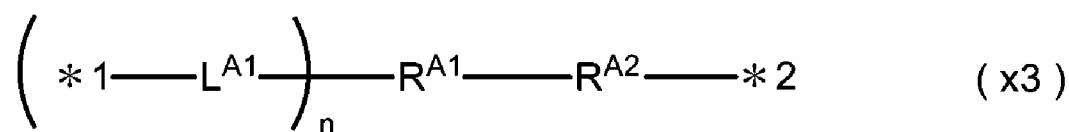
【0145】該感放射線性組成物較佳為至少含有作為感放射線性酸產生劑發揮功能的[Z]化合物作為[Z]化合物。於該情況下，與僅含有作為酸擴散控制劑發揮功能的[Z]化合物作為[Z]化合物的情況相比較，有可進一步提高 CDU 的傾向。

【0146】芳香環（x1）與陰離子基（x2）可直接鍵結，亦可經由部分結構（以下，亦稱為「部分結構（x3）」）而鍵結。

【0147】[部分結構（x3）]

作為部分結構(x3)，例如可列舉下述式(x3)所表示的(n+1)價基。

【0148】[化 15]



【0149】所述式（x3）中，R^{A1} 為單鍵或自環結構中去除（n+1）個氫原子而成的基。n 為 1~5 的整數。R^{A2} 為單鍵、或者經取代或未經取代的碳數 1~20 的二價烴基。L^{A1} 為單鍵或連結基。於 n 為 2 以上的情況下，多個 L^{A1} 相同或不同。*1 表示與芳香環（x1）的鍵結部位。*2 表示與陰離子基（x2）的鍵結部位。其中，R^{A1}、R^{A2}

及 L^{A1} 不全部為單鍵。

【0150】作為提供 R^{A1} 的環結構的環員數，例如為 3~30，較佳為 6~20。

【0151】作為提供 R^{A1} 的環結構，可列舉所述脂環、芳香環或該些的組合。作為提供 R^{A1} 的環結構，較佳為將脂肪族烴環與脂肪族雜環組合而成的環或芳香族烴環，更佳為 3,5-二噁三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷或苯環。

【0152】作為提供 R^{A2} 的經取代或未經取代的碳數 1~20 的二價烴基，較佳為碳數 1~20 的二價氟化烴基。碳數 1~20 的二價氟化烴基為碳數 1~20 的二價烴基所具有的至少一個氫原子經氟原子取代而成的基。作為碳數 1~20 的二價烴基，可列舉自所述碳數 1~20 的一價烴基中去除一個氫原子而成的基。

【0153】作為所述二價氟化烴基中的氟原子的取代數，例如為 1~10，較佳為 2~6。於氟原子的取代數為 3 以上的情況下，有該感放射線性組成物的 CDU 進一步提高的傾向，因此較佳。

【0154】於陰離子基 (x2) 為磺酸根陰離子基的情況下，作為 R^{A2} ，較佳為碳數 1~20 的二價氟化烴基。

【0155】作為提供 R^{A2} 的碳數 1~20 的二價氟化烴基，較佳為氟化烷二基或氟化伸芳基。於為氟化烷二基的情況下，有該感放射線性組成物的 CDU 進一步提高的傾向，因此較佳。

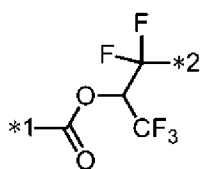
【0156】作為提供 L^{A1} 的連結基，例如可列舉所述[芳香環 (x1)] 一項中例示的基。

【0157】作為 n ，較佳為 1 或 2，更佳為 1。

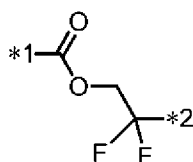
【0158】 R^{A1} 、 R^{A2} 及 L^{A1} 不全部為單鍵。原因在於，於該情況下，部分結構 (x3) 整體成為單鍵，相當於所述芳香環 (x1) 與陰離子基 (x2) 直接鍵結的情況。

【0159】作為部分結構 (x3)，較佳為下述式 (x3-1) ~ 式 (x3-11) 所表示的二價基。

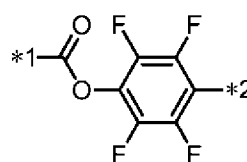
【0160】[化 16]



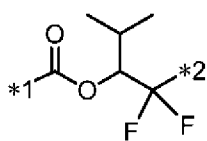
(x3-1)



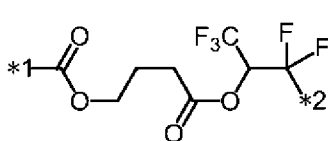
(x3-2)



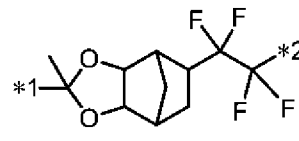
(x3-3)



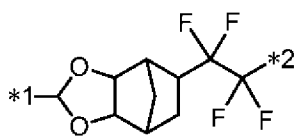
(x3-4)



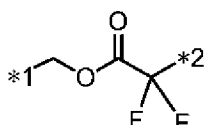
(x3-5)



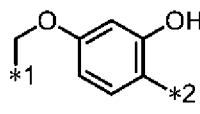
(x3-6)



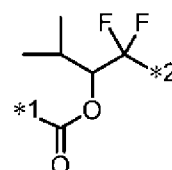
(x3-7)



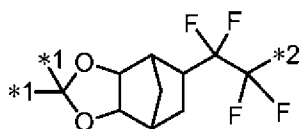
(x3-8)



(x3-9)



(x3-10)



(x3-11)

【0161】所述式 (x3-1) ~ 式 (x3-11) 中，*1 及 *2 與所述式 (x3) 為相同含義。

【0162】 <陽離子部 (Y)>

陽離子部 (Y) 為感放射線性鎘陽離子。作為陽離子部 (Y) 的價數，可根據陰離子部 (X) 的價數來適宜決定，例如為一價～三價，較佳為一價。再者，例如於陰離子部 (Y) 為二價以上的陰離子且陽離子部 (X) 為一價陽離子的情況下，[Z]化合物具有一個陰離子部與兩個陽離子部。

【0163】 作為陽離子部 (Y) 為一價陽離子時的陽離子種，例如可列舉銻陽離子 (S^+)、銨陽離子 (I^+)。

【0164】 陽離子部 (Y) 較佳為包含至少一個氫原子經氟原子或含氟原子的基取代的芳香環 (以下，亦稱為「芳香環 (y1)」)。於該情況下，有可進一步提高該感放射線性組成物的感度的傾向。陽離子部 (Y) 可含有一個或兩個以上的芳香環 (y1)。

【0165】 提供芳香環 (y1) 的芳香環的至少一個氫原子經氟原子或含氟原子的基取代。換言之，與構成提供芳香環 (y1) 的芳香環的原子鍵結的至少一個氫原子經碘原子或含氟原子的基取代。作為碘原子或含氟原子的基的取代數，只要為 1 以上，則並無特別限制，例如為 1～10。於陽離子部 (Y) 整體中的芳香環 (y1) 上所鍵結的氟原子及含氟原子的基中的氟原子的合計為四個以上的情況下，與氟原子的合計為三個以下的情況相比較，有該感放射線性組成物的感度進一步提高的傾向，因此較佳。

【0166】 作為提供芳香環 (y1) 的芳香環的環員數及種類，例如可列舉作為提供所述式(1)的 Ar^1 的芳香環而例示的環員數及種類。

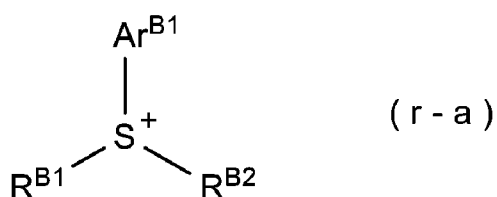
作為提供芳香環 (y1) 的芳香環，較佳為環員數 6~30 的芳香族烴環或環員數 5~30 的芳香族雜環，更佳為苯環、縮合多環型芳香族烴環或含硫原子的芳香族雜環，進而佳為苯環、萘環或二苯並噻吩環。

【0167】所謂「含氟原子的基」，是指具有至少一個氟原子的基。作為含氟原子的基，例如可列舉所述氟化烴基。作為含氟原子的基，較佳為氟化烷基，更佳為三氟甲基。

【0168】提供芳香環 (y1) 的芳香環的至少一個氫原子亦可進而經氟原子及含氟原子的基以外的取代基取代。作為取代基，例如可列舉：氟原子以外的鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基、側氧基 (=O)。

【0169】作為陽離子部 (Y)，例如可列舉下述式 (r-a) 所表示的一價陽離子。

【0170】[化 17]



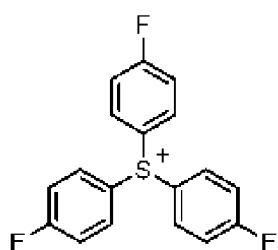
【0171】所述式 (r-a) 中，Ar^{B1} 為自經取代或未經取代的環員數 6~20 的芳香族烴環中去除一個氫原子而成的基。R^{B1} 及 R^{B2} 分別獨立地為自經取代或未經取代的環員數 6~20 的芳香族烴環中去除一個氫原子而成的基，或者 R^{B1} 及 R^{B2} 相互結合並與該些所鍵結的硫原子一起構成經取代或未經取代的環員數 9~30 的多環的含硫

原子的芳香族雜環。

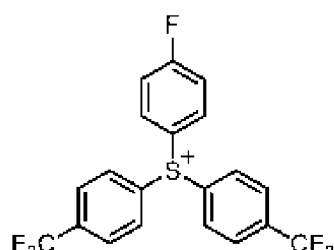
【0172】提供 $\text{Ar}^{\text{B}1}$ 、 $\text{R}^{\text{B}1}$ 或 $\text{R}^{\text{B}2}$ 的環員數 6~20 的芳香族烴環作為所述芳香環 (y1) 的較佳態樣而進行了說明。 $\text{R}^{\text{B}1}$ 及 $\text{R}^{\text{B}2}$ 相互結合並與該些所鍵結的硫原子一起構成的環員數 9~30 的多環的含硫原子的芳香族雜環亦作為所述芳香環 (y1) 的較佳態樣而進行了說明。

【0173】作為陽離子部 (Y)，較佳為下述式 (r-a-1) ~ 式 (r-a-10) 所表示的一價陽離子。

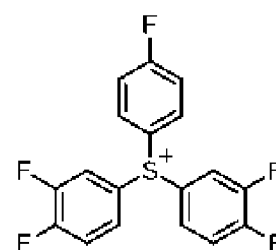
【0174】[化 18]



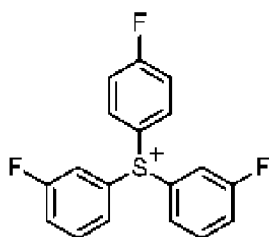
(r-a-1)



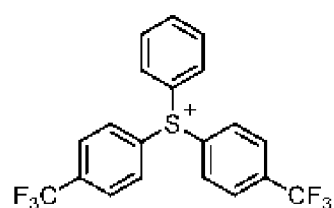
(r-a-2)



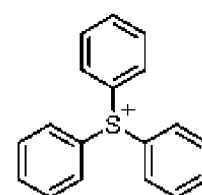
(r-a-3)



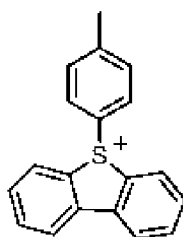
(r-a-4)



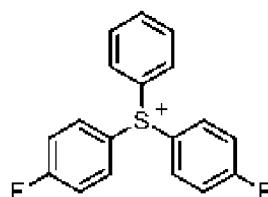
(r-a-5)



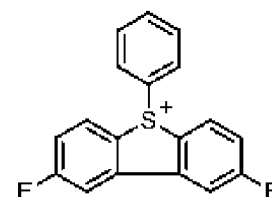
(r-a-6)



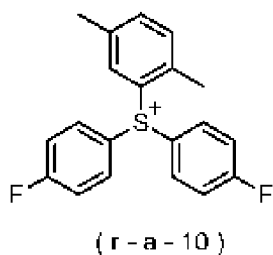
(r-a-7)



(r-a-8)



(r-a-9)



【0175】作為[Z]化合物，可使用將所述陰離子部（X）與所述陽離子部（Y）適宜組合而成的化合物。

【0176】< [B]酸產生劑 >

[B]酸產生劑為[Z]化合物以外的感放射線性酸產生劑。[B]酸產生劑為藉由放射線的照射而產生酸的化合物。於該感放射線性組成物中所含有的[Z]化合物作為酸擴散控制劑發揮功能的情況下，該感放射線性組成物通常含有[B]酸產生劑。於該情況下，藉由因放射線的照射而自[B]酸產生劑產生的酸，[A]聚合物所具有的結構單元（I）中所含的酸解離性基（a）等解離而產生羧基、酚性羥基等，於曝光部與未曝光部之間抗蝕劑膜於顯影液中的溶解性產生差異，藉此可形成抗蝕劑圖案。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[B]酸產生劑。

【0177】作為[B]酸產生劑，只要為不相當於[Z]化合物的化合物且是用作感放射線性酸產生劑的化合物，則可無特別限制地使用。作為[B]酸產生劑，例如可列舉：鎘鹽化合物、N-磺醯基氧基醯亞胺化合物、磺醯亞胺化合物、含鹵素的化合物、重氮酮化合物。另外，作為[B]酸產生劑的具體例，例如可列舉日本專利特開 2009-134088 號公報的段落 0080～段落 0113 中所記載的化合物。

【0178】作為[B]酸產生劑，較佳為鎘鹽化合物，更佳為具有感放射

線性鎘陽離子部與強酸的陰離子部的化合物，進而佳為具有感放射線性鎘陽離子部與磺酸根陰離子部的化合物。換言之，作為[B]酸產生劑，更佳為藉由曝光而產生強酸的化合物，進而佳為藉由曝光而產生磺酸的化合物。

【0179】作為感放射線性鎘陽離子，例如可列舉所述[[Z]化合物]一項中作為一價感放射線性鎘陽離子而例示的感放射線性鎘陽離子。

【0180】作為強酸的陰離子部，例如可列舉包含磺酸根陰離子基作為陰離子基的陰離子部等。

【0181】所述強酸的陰離子部較佳為更具有環結構。作為所述環結構，可列舉所述環結構中的環員數 5 以上的環結構。作為所述環結構的環員數，例如為 6～30。

【0182】作為[B]酸產生劑，可使用將所述感放射線性鎘陽離子部與所述強酸的陰離子部適宜組合而成的化合物。作為[B]酸產生劑，例如可列舉後述的實施例中的酸產生劑（B-10）～酸產生劑（B-12）。

【0183】於該感放射線性組成物含有[B]酸產生劑的情況下，作為該感放射線性組成物中的[B]酸產生劑的含量的下限，相對於[A]聚合物 100 質量份，較佳為 1 質量份，更佳為 5 質量份，進而佳為 10 質量份。作為所述含量的上限，較佳為 70 質量份，更佳為 60 質量份，進而佳為 50 質量份。

【0184】< [C]酸擴散控制劑 >

[C]酸擴散控制劑為[Z]化合物以外的酸擴散控制劑。特別是，

於該感放射線性組成物中所含有的[Z]化合物作為感放射線性酸產生劑發揮功能的情況下，該感放射線性組成物較佳為含有[C]酸擴散控制劑。於該情況下，[C]酸擴散控制劑控制藉由曝光而自[Z]化合物及視需要併用的所述[B]酸產生劑產生的酸於抗蝕劑膜中的擴散現象，並控制未曝光部中的欠佳的化學反應。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[C]酸擴散控制劑。

【0185】作為[C]酸擴散控制劑，例如可列舉：含氮原子的化合物、藉由曝光而感光並產生弱酸的化合物（以下，亦稱為「光降解性鹼」）等。作為[C]酸擴散控制劑，較佳為光降解性鹼。

【0186】作為含氮原子的化合物，例如可列舉：三戊基胺、三辛基胺等胺化合物，甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等含醯胺基的化合物，脲、1,1-二甲基脲等脲化合物，吡啶、N-(十一基羰基氧基乙基)嗎啉、N-第三戊基氧基羰基-4-羥基哌啶等含氮雜環化合物等。

【0187】作為光降解性鹼，可列舉包含感放射線性鎘陽離子部與弱酸的陰離子部的化合物等。光降解性鹼於曝光部中產生弱酸，提高[A]聚合物對於顯影液的溶解性或不溶性，結果抑制顯影後的曝光部表面的粗糙度。另一方面，於未曝光部中發揮由陰離子帶來的高的酸捕捉功能而作為淬滅劑發揮功能，捕捉自曝光部擴散的酸。即，由於僅於未曝光部中作為淬滅劑發揮功能，因此酸解離性基的脫離反應的對比度提高，結果可提高解析性。光降解性鹼藉由曝光而產生酸，因此廣義上亦可稱為感放射線性酸產生劑，但於藉由曝光而自[B]酸產生劑產生的酸使酸解離性基解離的條件下，光降解

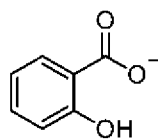
性鹼並不藉由曝光而使所述酸解離性基解離，因此可明確區分。

【0188】作為感放射線性鎊陽離子部，例如可列舉與[[Z]化合物]一項中作為一價感放射線性鎊陽離子而例示的感放射線性鎊陽離子相同的感放射線性鎊陽離子。

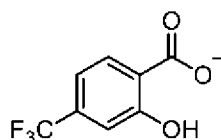
【0189】作為所述弱酸的陰離子部，例如可列舉包含羧酸根陰離子基作為陰離子基的陰離子部。

【0190】作為弱酸的陰離子部，例如較佳為下述式(Q-1)～式(Q-5)所表示的羧酸根陰離子。

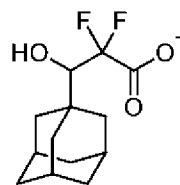
【0191】[化 19]



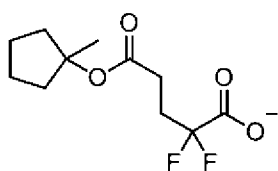
(Q-1)



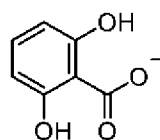
(Q-2)



(Q-3)



(Q-4)



(Q-5)

【0192】作為光降解性鹼，可使用將所述感放射線性鎊陽離子部與所述弱酸的陰離子部適宜組合而成的化合物。

【0193】於該感放射線性組成物含有[C]酸擴散控制劑的情況下，作為該感放射線性組成物中的[C]酸擴散控制劑的含有比例的下限，相對於感放射線性酸產生劑(作為感放射線性酸產生劑發揮功能時的[Z]化合物及/或[B]酸產生劑)的陰離子部 100 莫耳%，較佳

為 20 莫耳%，更佳為 30 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 200 莫耳%，更佳為 120 莫耳%，進而佳為 80 莫耳%。

【0194】 < [D]有機溶媒 >

該感放射線性組成物通常含有[D]有機溶媒。[D]有機溶媒只要為至少能夠溶解或分散[A]聚合物及[Z]化合物、以及[B]酸產生劑、[C]酸擴散控制劑及視需要含有的其他任意成分的溶媒，則並無特別限定。

【0195】 作為[D]有機溶媒，例如可列舉：醇系溶媒、醚系溶媒、酮系溶媒、醯胺系溶媒、酯系溶媒、烴系溶媒。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[D]有機溶媒。

【0196】 作為醇系溶媒，例如可列舉：4-甲基-2-戊醇、正己醇、二丙酮醇等脂肪族單醇系溶媒；環己醇等脂環式單醇系溶媒；1,2-丙二醇等多元醇系溶媒；丙二醇單甲醚等多元醇部分醚系溶媒。

【0197】 作為醚系溶媒，例如可列舉：二乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚、二異戊醚、二己醚、二庚醚等二烷基醚系溶媒；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚系溶媒；二苯基醚、苯甲醚等含芳香環的醚系溶媒。

【0198】 作為酮系溶媒，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基-正丙基酮、甲基-正丁基酮、二乙基酮、甲基-異丁基酮、2-庚酮、乙基-正丁基酮、甲基-正己基酮、二-異丁基酮、三甲基王酮等鏈狀酮系溶媒；環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮等環狀酮

系溶媒；2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮。

【0199】作為醯胺系溶媒，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺系溶媒；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺等鏈狀醯胺系溶媒。

【0200】作為酯系溶媒，例如可列舉：乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯系溶媒； γ -丁內酯、戊內酯等內酯系溶媒；丙二醇乙酸酯等多元醇羧酸酯系溶媒；丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯系溶媒；乙二酸二乙酯等多元羧酸二酯系溶媒；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯系溶媒。

【0201】作為烴系溶媒，例如可列舉：正戊烷、正己烷等脂肪族烴系溶媒；甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶媒。

【0202】作為[D]有機溶媒，較佳為醇系溶媒、酯系溶媒或該些的組合，更佳為多元醇部分醚系溶媒、多元醇部分醚羧酸酯系溶媒或該些的組合，進而佳為丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯或該些的組合。

【0203】於該感放射線性組成物含有[D]有機溶媒的情況下，作為[D]有機溶媒的含有比例的下限，相對於該感放射線性組成物中所含的所有成分，較佳為 50 質量%，更佳為 60 質量%，進而佳為 70 質量%，特佳為 80 質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為 99.9 質量%，較佳為 99.5 質量%，進而佳為 99.0 質量%。

【0204】< [F]聚合物 >

[F]聚合物為與[A]聚合物不同的聚合物，且為氟原子含有率大於[A]聚合物的聚合物。通常，疏水性比成為基礎聚合物的聚合物高的聚合物有偏向存在於抗蝕劑膜表層的傾向。[F]聚合物由於氟原子含有率比[A]聚合物大，因此有藉由由該疏水性所帶來的特性而偏向存在於抗蝕劑膜表層的傾向。結果，於該感放射線性組成物含有[F]聚合物的情況下，可期待所形成的抗蝕劑圖案的剖面形狀變得良好。該感放射線性組成物例如可含有[F]聚合物作為抗蝕劑膜的表面調整劑。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[F]聚合物。

【0205】 < 其他任意成分 >

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

【0206】 另外，作為該感放射線性組成物，亦可為含有如下聚合物，即具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經所述式(1)所表示的酸解離性基取代的部分結構的結構單元、以及含有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎘陽離子部的結構單元的聚合物(以下，亦稱為「[A2]聚合物」)的感放射線性組成物。

【0207】 包含羧基或酚性羥基的氫原子經所述式(1)所表示的酸解離性基取代的部分結構的結構單元為所述[[A]聚合物]一項中說明的結構單元(I)。

【0208】 含有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種

陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎊陽離子部的結構單元為所述[[Z]化合物]一項中說明的包含陰離子部(X)與陽離子部(Y)的結構單元。此種結構單元為藉由放射線的作用而產生與陰離子部(X)所具有的陰離子基對應的酸的結構單元。因此，[A2]聚合物根據陰離子部(X)所具有的陰離子基的種類而於該感放射線性樹脂組成物中作為感放射線性酸產生劑或酸擴散控制劑(淬滅劑)發揮作用。

【0209】<抗蝕劑圖案形成方法>

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

【0210】於所述塗敷步驟中，使用所述該感放射線性組成物作為感放射線性組成物。因此，藉由該抗蝕劑圖案形成方法，可形成感度良好、CDU 優異且顯影缺陷的產生得到抑制的抗蝕劑圖案。

【0211】以下，對該抗蝕劑圖案形成方法所包括的各步驟進行說明。

【0212】[塗敷步驟]

於本步驟中，將感放射線性組成物直接或間接地塗敷於基板上。藉此，可於基板上直接或間接地形成抗蝕劑膜。

【0213】於本步驟中，使用所述該感放射線性組成物作為感放射線性組成物。

【0214】作為基板，例如可列舉：矽晶圓、二氧化矽、由鋁被覆的晶圓等現有公知者。

【0215】作為塗敷方法，例如可列舉：旋轉塗敷（旋轉塗佈）、流延塗敷、輥塗敷等。於進行塗敷後，為了使塗膜中的溶媒揮發，亦可視需要進行預烘烤（Prebake）（以下，亦稱為「PB」）。PB 的溫度及 PB 的時間並無特別限制，例如於 60°C 以上且 150°C 以下的溫度下以 5 秒以上且 300 以下的時間進行。所形成的抗蝕劑膜的平均厚度並無特別限制，例如為 10 nm 以上且 1,000 nm 以下。

【0216】[曝光步驟]

於本步驟中，對藉由所述塗敷步驟而形成的抗蝕劑膜進行曝光。該曝光是藉由介隔光罩（視情況而介隔水等液浸介質）照射曝光光來進行。作為曝光光，較佳為遠紫外線、EUV 或電子束，更佳為 ArF 準分子雷射光（波長 193 nm）、KrF 準分子雷射光（波長 248 nm）、EUV（波長 13.5 nm）或電子束，進而佳為 KrF 準分子雷射光、EUV 或電子束，特佳為 EUV 或電子束。

【0217】較佳為於所述曝光後進行曝光後烘烤（Post Exposure Bake）（以下，亦稱為「PEB」）。藉由該 PEB，可於曝光部與未曝光部之間增大對於顯影液的溶解性的差異。PEB 的溫度及 PEB 的時間並無特別限制，例如可於 50°C 以上且 180°C 以下的溫度下以 5 秒以上且 600 以下的時間進行。

【0218】[顯影步驟]

於本步驟中，對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影。藉此，可

形成規定的抗蝕劑圖案。顯影步驟中的顯影方法可為鹼顯影，亦可為有機溶媒顯影。

【0219】於鹼顯影的情況下，作為顯影中使用的顯影液，例如可列舉溶解氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二-正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨 (Tetramethyl Ammonium Hydroxide) (以下，亦稱為「TMAH」)、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物的至少一種而成的鹼性水溶液。該些中，較佳為TMAH水溶液，更佳為2.38質量%TMAH水溶液。

【0220】於有機溶媒顯影的情況下，作為顯影液，例如可列舉作為所述該感放射線性組成物的[D]有機溶媒而例示的有機溶媒。

[實施例]

【0221】以下，基於實施例對本發明加以具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。以下示出各物性值的測定方法。

【0222】[重量平均分子量 (Mw)、數量平均分子量 (Mn) 及多分散度 (Mw/Mn)]

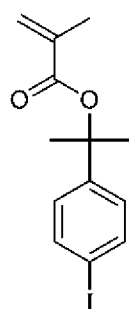
聚合物的 Mw 及 Mn 是依照所述[Mw 及 Mn 的測定方法]一項中記載的條件來測定。聚合物的多分散度 (Mw/Mn) 是根據 Mw 及 Mn 的測定結果來算出。

【0223】< [X]單量體的合成 >

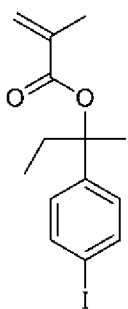
依照以下方法，合成作為[X]單量體的下述式 (X-1) ~ 式 (X-

12) 所表示的化合物(以下,亦稱為「單量體(X-1)~單量體(X-12)」)。

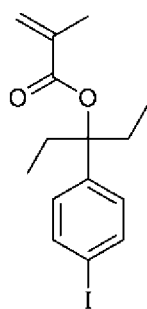
【0224】[化 20]



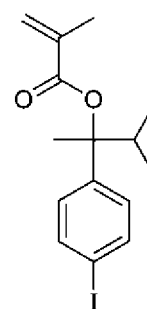
(X-1)



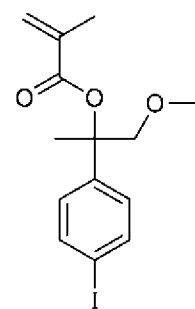
(X-2)



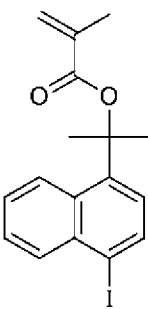
(X-3)



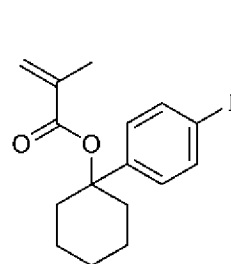
(X-4)



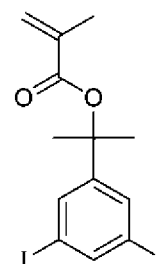
(X-5)



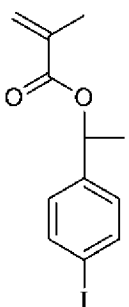
(X-6)



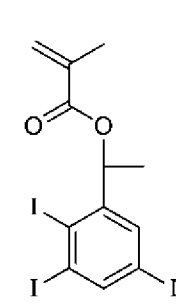
(X-7)



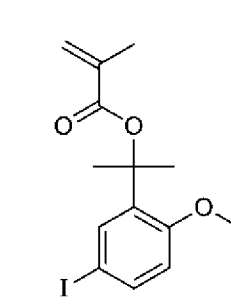
(X-8)



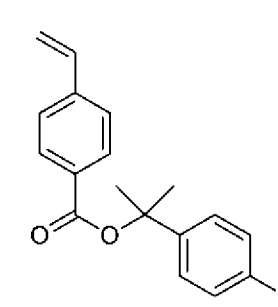
(X-9)



(X-10)



(X-11)



(X-12)

【0225】[合成例 1-1]單量體(X-1)的合成

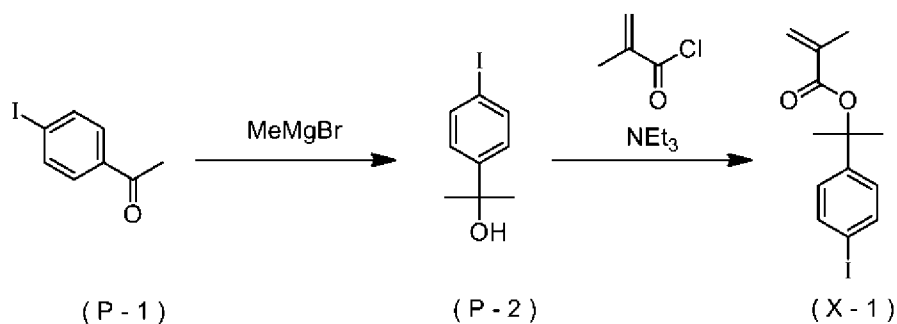
向放入有四氫呋喃(300 mL)的容器中加入化合物(P-1)(150 mmol),冷卻至 0°C。向該容器中滴加甲基溴化鎂的 1 mol/L 四氫呋喃溶液 180 mL,於室溫下攪拌 8 小時。冷卻至 0°C 後,加入氯化銨水溶液及乙酸乙酯。按照食鹽水、繼而超純水的順序對有機層

進行清洗。利用硫酸鈉將有機層乾燥，進行過濾。將溶媒餾去，獲得化合物 (P-2)。

【0226】向放入有乙腈 (150 mL) 的容器中加入化合物 (P-2) (150 mmol) 及三乙基胺 (180 mmol)，冷卻至 0°C。向該容器中滴加甲基丙烯醯氯 (180 mmol)。於室溫下攪拌 3 小時後，加入氯化銨水溶液及乙酸乙酯。按照食鹽水、繼而超純水的順序對有機層進行清洗。利用硫酸鈉將有機層乾燥，進行過濾。將溶媒餾去，獲得單量體 (X-1)。

【0227】以下示出單量體 (X-1) 的合成流程。下述合成流程中，NEt₃ 為三乙基胺。

【0228】[化 21]



【0229】[合成例 1-2 ~ 合成例 1-14] 單量體 (X-2) ~ 單量體 (X-12) 的合成

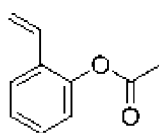
除適宜選擇前驅物以外，與合成例 1-1 同樣地合成單量體 (X-2) ~ 單量體 (X-12)。

【0230】< [A] 聚合物的合成 >

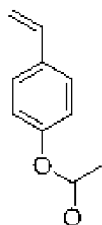
依照以下方法來合成作為 [A] 聚合物的聚合物 (A-1) ~ 聚合物 (A-30)、聚合物 (CA-1) 及聚合物 (CA-2)。於 [A] 聚合物的合

成中，使用所述單量體 (X-1) ~ 單量體 (X-12) 以及下述式 (M-1) ~ 式 (M-16)、式 (CX-1) 及式 (CX-2) 所表示的化合物 (以下，亦稱為「單量體 (M-1) ~ 單量體 (M-16)、單量體 (CX-1) 及單量體 (CX-2)」)。於以下的合成例中，只要並無特別說明，則「質量份」是指將所使用的單量體的合計質量設為 100 質量份時的值，「莫耳%」是指將所使用的單量體的合計莫耳數設為 100 莫耳%時的值。

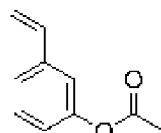
【0231】 [化 22]



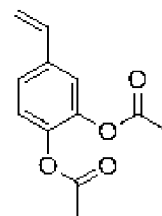
(M-1)



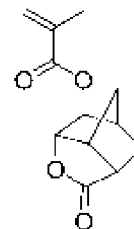
(M-2)



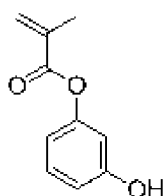
(M-3)



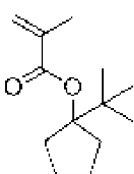
(M-4)



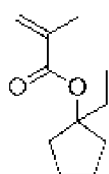
(M-5)



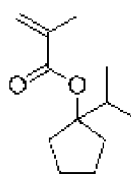
(M-6)



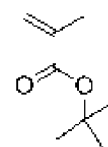
(M-7)



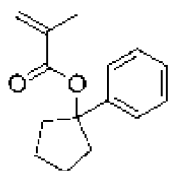
(M-8)



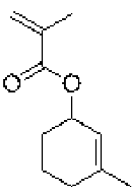
(M-9)



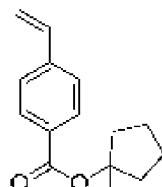
(M-10)



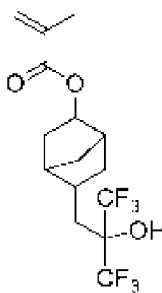
(M-11)



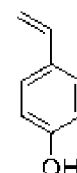
(M-12)



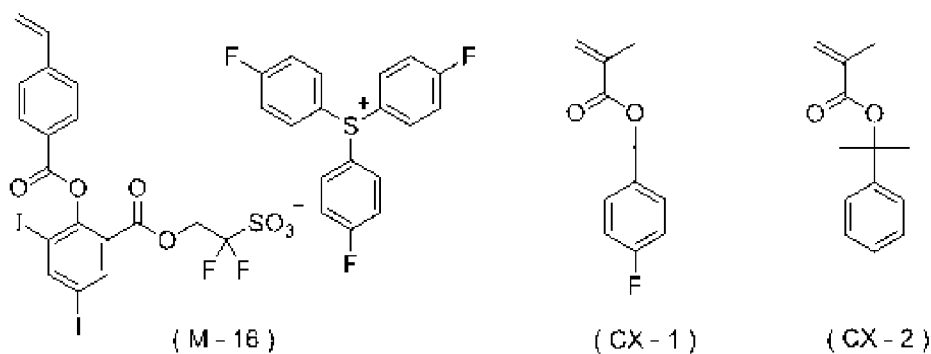
(M-13)



(M-14)



(M-15)



【0232】 [合成例 2-1] 聚合物 (A-1) 的合成

將單量體 (X-1)、單量體 (M-2) 及單量體 (M-8) 以莫耳比率成為 20/45/35 的方式溶解於丙二醇單甲醚 (200 質量份) 中。接下來，添加作為起始劑的偶氮雙(異丁酸甲酯) (10 莫耳%) 來製備單量體溶液。向空的反應容器中加入丙二醇單甲醚 (100 質量份)，一邊攪拌一邊加熱至 85°C。接下來，歷時 3 小時滴加所述製備的單量體溶液，之後，進而於 85°C 下加熱 3 小時。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。將經冷卻的聚合溶液投入至正己烷 (1,000 質量份) 中，對聚合物進行凝固精製。向所回收的聚合物中加入丙二醇單甲醚 (150 質量份)、甲醇 (150 質量份)、三乙基胺 (相對於單量體 (M-2) 的使用量而為 1.5 莫耳等量) 及水 (相對於單量體 (M-2) 的使用量而為 1.5 莫耳等量)。於沸點下一邊進行回流一邊進行 8 小時水解反應。反應結束後，將溶媒及三乙基胺減壓餾去，將所獲得的聚合物溶解於丙酮 (150 質量份) 中。將其滴加至水 (2,000 質量份) 中而使其凝固，對所生成的白色粉末進行過濾分離。於 50°C 下乾燥 17 小時，以良好的產率獲得白色粉末狀的聚合物 (A-1)。聚合物 (A-1) 的 Mw 為 5,900，Mw/Mn 為 1.5。

【0233】 [合成例 2-2 ~ 合成例 2-31] 聚合物 (A-2) ~ 聚合物 (A-29)、

聚合物 (CA-1) 及聚合物 (CA-2) 的合成

除使用下述表 1 所示的種類及使用量的單量體以外，與合成例 2-1 同樣地合成聚合物 (A-2) ~ 聚合物 (A-29)、聚合物 (CA-1) 及聚合物 (CA-2)。

【0234】 [合成例 2-32] 聚合物 (A-30) 的合成

除於合成例 2-1 中不進行使用三乙基胺的水解的步驟以外，與合成例 2-1 同樣地，將各單體組合，於四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF) 溶劑下進行共聚反應，之後進行分離、乾燥，獲得以下所示的組成的基礎聚合物 (A-30)。所獲得的基礎聚合物的組成是藉由¹H-核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 來確認，Mw 及分散度 (Mw/Mn) 是藉由所述 GPC 條件來確認。聚合物 (A-30) 相當於所述[A2]聚合物。

【0235】 將提供合成例 2-1 ~ 合成例 2-32 中所獲得的[A]聚合物的各結構單元的單量體的種類及使用比例、以及 Mw 及 Mw/Mn 示於下述表 1 中。下述表 1 中，「-」表示未使用與之相當的單量體。

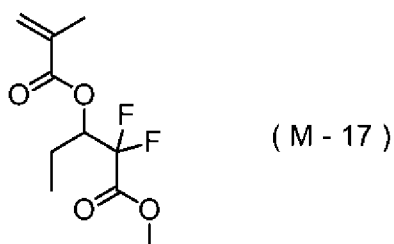
【0236】 [表 1]

	[A]聚合物	提供結構單元 (I) 的單量體		提供結構單元 (II) 的單量體		提供結構單元 (III) 的單量體		提供其他結構單元的單量體		Mw	Mw/Mn
		種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)		
合成例 2-1	A-1	X-1	20	M-2	45	M-8	35	-	-	5,900	1.5
合成例 2-2	A-2	X-2	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,000	1.6
合成例 2-3	A-3	X-3	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,200	1.5
合成例 2-4	A-4	X-4	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,500	1.5
合成例 2-5	A-5	X-5	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,300	1.5
合成例 2-6	A-6	X-6	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,400	1.5
合成例 2-7	A-7	X-7	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,500	1.5
合成例 2-8	A-8	X-8	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,600	1.6
合成例 2-9	A-9	X-9	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,500	1.6
合成例 2-10	A-10	X-10	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,800	1.5
合成例 2-11	A-11	X-11	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,200	1.5
合成例 2-12	A-12	X-12	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,300	1.5
合成例 2-13	A-13	X-1	55	M-2	45	-	-	-	-	6,100	1.5
合成例 2-14	A-14	X-2	55	M-2	45	-	-	-	-	6,400	1.4
合成例 2-15	A-15	X-3	55	M-2	45	-	-	-	-	6,100	1.5
合成例 2-16	A-16	X-7	55	M-2	45	-	-	-	-	5,500	1.5
合成例 2-17	A-17	X-1/X-9	20/35	M-2	45	-	-	-	-	5,700	1.7
合成例 2-18	A-18	X-1	20	M-2	45	M-7	35	-	-	5,600	1.5
合成例 2-19	A-19	X-1	20	M-2	45	M-9	35	-	-	5,900	1.6
合成例 2-20	A-20	X-1	20	M-2	45	M-10	35	-	-	6,100	1.6
合成例 2-21	A-21	X-1	20	M-2	45	M-11	35	-	-	6,100	1.5
合成例 2-22	A-22	X-1	20	M-2	45	M-12	35	-	-	6,200	1.6
合成例 2-23	A-23	X-1	20	M-2	45	M-13	35	-	-	6,300	1.6
合成例 2-24	A-24	X-1	20	M-2/M-3	25/20	M-8	35	-	-	5,500	1.6
合成例 2-25	A-25	X-1	20	M-2/M-1	25/20	M-8	35	-	-	5,200	1.6
合成例 2-26	A-26	X-1	20	M-2/M-4	25/20	M-8	35	-	-	5,700	1.5
合成例 2-27	A-27	X-1	20	M-2	25	M-8	35	M-5	20	6,500	1.5
合成例 2-28	A-28	X-1	20	M-2/M-6	25/20	M-8	35	-	-	6,100	1.5
合成例 2-29	A-29	X-1	20	M-2	25	M-8	35	M-14	20	6,000	1.5
合成例 2-30	CA-1	-	-	M-2	45	CX-1	55	-	-	5,500	1.5
合成例 2-31	CA-2	-	-	M-2	45	CX-2	55	-	-	5,400	1.5
合成例 2-32	A-30	X-1	20	M-15	37	M-8	35	M-16	8	5,800	1.7

【0237】 < [F]聚合物的合成 >

依照以下方法來合成作為[F]聚合物的聚合物 (F-1)。於[F]聚合物的合成中，使用所述單量體 (M-9) 及下述式 (M-17) 所表示的化合物 (以下，亦稱為「單量體 (M-17)」)。

【0238】 [化 23]



【0239】 [合成例 3] 聚合物 (F-1) 的合成

將單量體 (M-9) 及單量體 (M-17) 以莫耳比率成為 40/60 的方式溶解於 2-丁酮 (100 質量份) 中。向其中添加作為起始劑的偶氮雙異丁腈 (5 莫耳%) 來製備單量體溶液。向空的反應容器中放入 2-丁酮 (50 質量份)，並進行 30 分鐘氮氣沖洗。將該反應容器內加熱至 80°C，一邊攪拌一邊歷時 3 小時滴加所述單量體溶液。滴加結束後，進而於 80°C 下加熱 3 小時，之後將聚合溶液冷卻至 30°C 以下。將聚合溶液移液至分液漏斗後，加入己烷 (150 質量份) 而將所述聚合溶液均勻地稀釋。進而投入甲醇 (600 質量份) 及水 (30 質量份) 並加以混合。靜置 30 分鐘後，回收下層，將溶媒置換為丙二醇單甲醚乙酸酯。以所述方式獲得聚合物 (F-1) 的 10% 丙二醇單甲醚乙酸酯溶液。聚合物 (F-1) 為 $M_w=7,200$ 且 $M_w/M_n=1.7$ 。

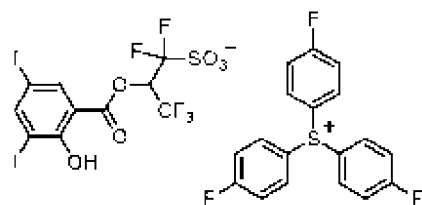
【0240】 < 感放射線性組成物的製備 >

以下示出感放射線性組成物的製備中使用的[B]酸產生劑、[C]酸擴散控制劑及[D]有機溶媒。於以下的實施例及比較例中，只要並無特別說明，則「質量份」是指將所使用的[A]聚合物的質量設為 100 質量份時的值，「莫耳%」是指將所使用的[B]酸產生劑的陰離子部的莫耳數設為 100 莫耳%時的值。

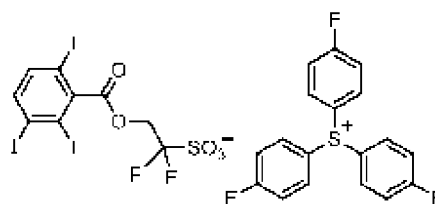
【0241】 [[B]酸產生劑]

作為[B]酸產生劑，使用下述式 (B-1) ~ 式 (B-12) 所表示的化合物 (以下，亦稱為「酸產生劑 (B-1) ~ 酸產生劑 (B-12)」)。
酸產生劑 (B-1) ~ 酸產生劑 (B-9) 相當於[Z]化合物。酸產生劑 (B-11) 為具有包含磺酸根陰離子基及氮陰離子基 (-N⁻) 此兩種陰離子基的陰離子部的化合物。

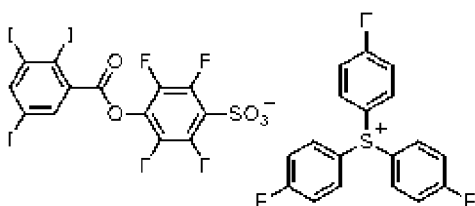
【0242】 [化 24]



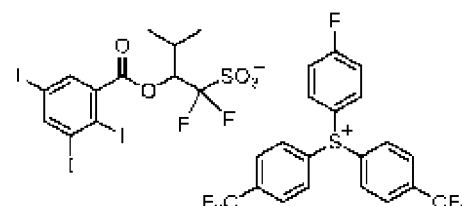
(B-1)



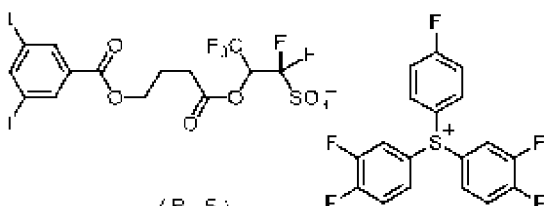
(B-2)



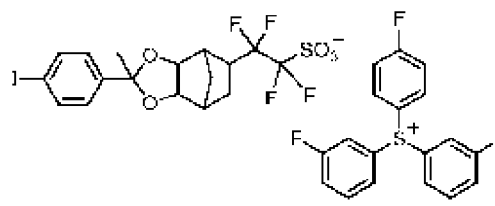
(B-3)



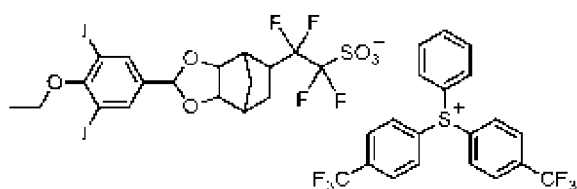
(B-4)



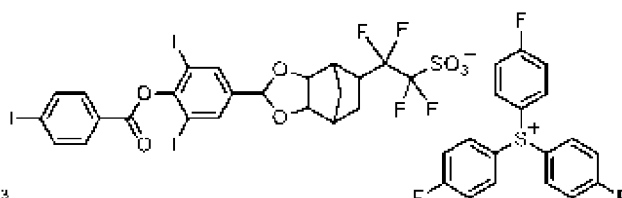
(B-5)



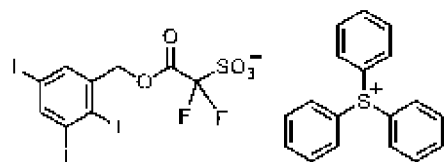
(B-6)



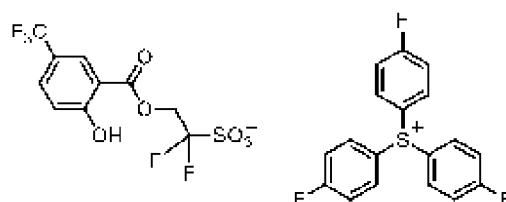
(B-7)



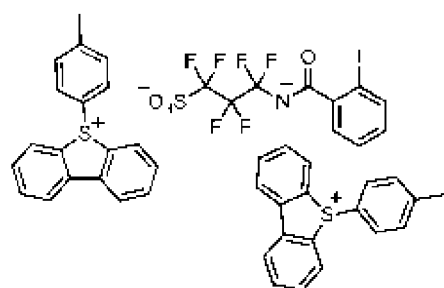
(B-8)



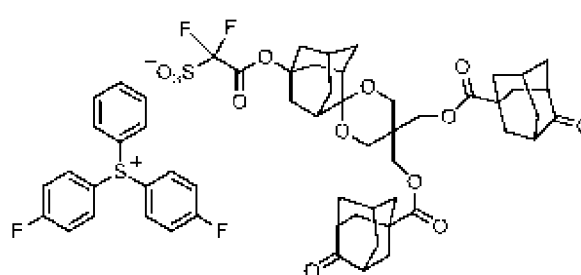
(B-9)



(B-10)



(B-11)

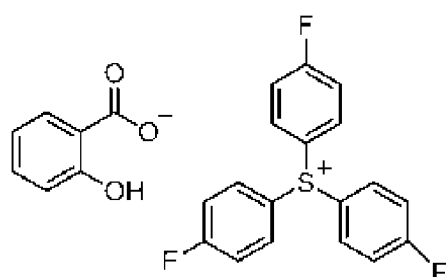


(B-12)

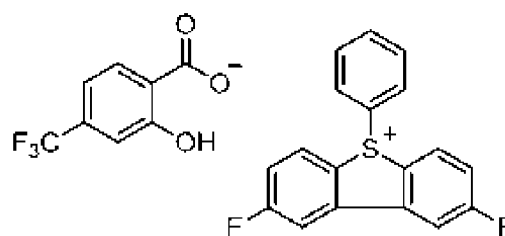
【0243】[[C]酸擴散控制劑]

作為[C]酸擴散控制劑，使用下述式(C-1)～式(C-7)所表示的化合物(以下，亦稱為「酸擴散控制劑(C-1)～酸擴散控制劑(C-7)」)。酸擴散控制劑(D-6)～酸擴散控制劑(D-7)相當於[Z]化合物。

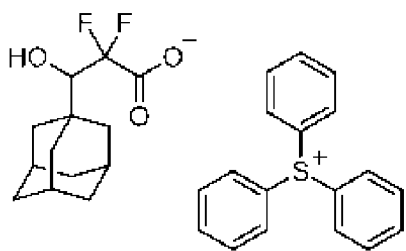
【0244】[化 25]



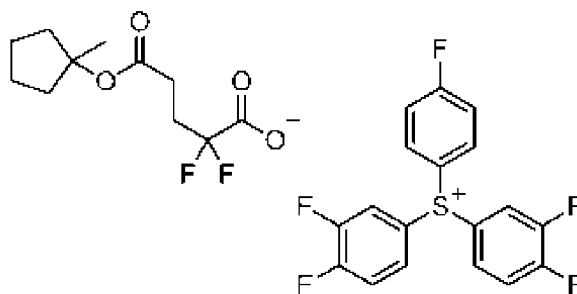
(C-1)



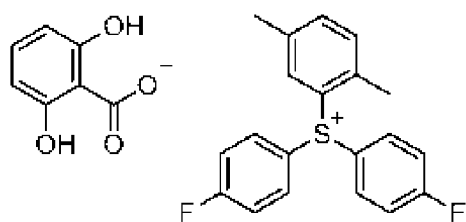
(C-2)



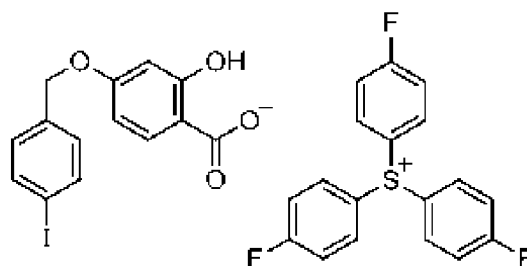
(C-3)



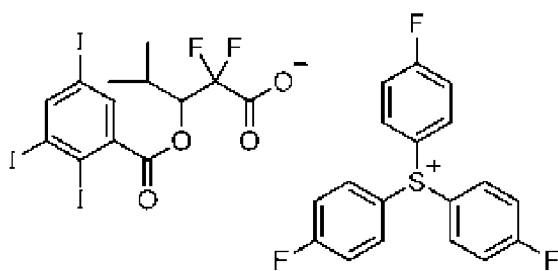
(C-4)



(C-5)



(C-6)



(C-7)

【0245】[[D]有機溶媒]

作為[D]有機溶媒，使用下述有機溶媒。

(D-1)：丙二醇單甲醚乙酸酯

(D-2)：丙二醇單甲醚

【0246】[實施例 1]感放射線性組成物 (R-1) 的製備

將作為[A]聚合物的聚合物 (A-1) 100 質量份、作為[F]聚合物的聚合物 (F-1) 3 質量份、作為[B]酸產生劑的酸產生劑 (B-1)

45 質量份、相對於酸產生劑 (B-1) 的陰離子部而為 50 莫耳%的作為[C]酸擴散控制劑的酸擴散控制劑 (C-1)、以及作為[D]有機溶媒的 (D-1) 5,500 質量份及 (D-2) 1,500 質量份混合。利用孔徑 0.2 μm 的薄膜過濾器對所獲得的混合液進行過濾，製備感放射線性組成物 (R-1)。

【0247】[實施例 2～實施例 45 及比較例 1～比較例 6]感放射線性組成物 (R-2)～感放射線性組成物 (R-45) 及感放射線性組成物 (CR-1)～感放射線性組成物 (CR-6) 的製備

除使用下述表 2 所示的種類及含量的各成分以外，與實施例 1 同樣地製備感放射線性組成物 (R-2)～感放射線性組成物 (R-45) 及感放射線性組成物 (CR-1)～感放射線性組成物 (CR-6)。

【0248】[表 2]

	感放射線性組成物	[A]聚合物		[F]聚合物		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[D]溶媒	
		種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (莫耳%)	種類	含量 (質量份)
實施例 1	R-1	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 2	R-2	A-2	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 3	R-3	A-3	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 4	R-4	A-4	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 5	R-5	A-5	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 6	R-6	A-6	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 7	R-7	A-7	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 8	R-8	A-8	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 9	R-9	A-9	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 10	R-10	A-10	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 11	R-11	A-11	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 12	R-12	A-12	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 13	R-13	A-13	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 14	R-14	A-14	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 15	R-15	A-15	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 16	R-16	A-16	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 17	R-17	A-17	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 18	R-18	A-18	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 19	R-19	A-19	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 20	R-20	A-20	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 21	R-21	A-21	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 22	R-22	A-22	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 23	R-23	A-23	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 24	R-24	A-24	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 25	R-25	A-25	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 26	R-26	A-26	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 27	R-27	A-27	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 28	R-28	A-28	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 29	R-29	A-29	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 30	R-30	A-1	100	F-1	3	B-2	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500

實施例 31	R-31	A-1	100	F-1	3	B-3	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 32	R-32	A-1	100	F-1	3	B-4	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 33	R-33	A-1	100	F-1	3	B-5	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 34	R-34	A-1	100	F-1	3	B-6	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 35	R-35	A-1	100	F-1	3	B-7	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 36	R-36	A-1	100	F-1	3	B-8	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 37	R-37	A-1	100	F-1	3	B-9	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 38	R-38	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-2	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 39	R-39	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-3	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 40	R-40	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-4	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 41	R-41	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-5	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 42	R-42	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-6	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 43	R-43	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-7	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 44	R-44	A-1	100	F-1	3	B-10	45	C-6	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 1	CR-1	A-1	100	F-1	3	B-10	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 2	CR-2	A-1	100	F-1	3	B-11	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 3	CR-3	A-1	100	F-1	3	B-12	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 4	CR-4	CA-1	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 5	CR-5	CA-2	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 6	CR-6	CA-1	100	F-1	3	B-10	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 45	R-45	A-30	100	F-1	3	-	-	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500

【0249】 < 抗蝕劑圖案的形成 >

於形成有平均厚度 20 nm 的下層膜（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「AL412」）的 12 英吋的矽晶圓表面，使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「庫林特拉庫（CLEAN TRACK）ACT12」）來塗敷所述製備的感放射線性組成物。於 100°C 下進行 60 秒鐘 PB 後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，形成平均厚度 30 nm 的抗蝕劑膜。對於該抗蝕劑膜，使用 EUV 曝光機（艾斯摩爾（ASML）公司的「NXE3300」、數值孔徑（numerical aperture, NA）=0.33、照明條件：常規（Conventional）s=0.89）照射 EUV 光。對所述抗蝕劑膜於 100°C 下進行 60 秒鐘 PEB。使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液，於 23°C 下顯影 30 秒鐘，形成正型的 50 nm 間距-25 nm 接觸孔圖案。

【0250】 < 評價 >

依照下述方法來評價感度、CDU 及顯影缺陷抑制性。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-Tech）（股）的「CG-4100」）。將評價結果示於下述表 3 中。

【0251】 [感度]

於所述抗蝕劑圖案的形成中，將形成 25 nm 接觸孔圖案的曝光量設為最佳曝光量，將該最佳曝光量設為感度（ mJ/cm^2 ）。值越小，表示感度越良好。關於感度，將未滿 $60 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況評價為「A」（極其良好），將 $60 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上且 $63 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下的情況評價為「B」（良好），將超過 $63 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況評價為「C」（不良）。

【0252】 [CDU]

使用所述掃描式電子顯微鏡，自上部觀察 25 nm 接觸孔圖案，於任意部位對共計 800 個接觸孔圖案的直徑進行測定，並根據該測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將其設為 CDU（單位：nm）。關於 CDU，CDU 的值越小，表示長週期下的孔徑的偏差越小而良好。關於 CDU，將未滿 3.5 nm 的情況評價為「A」（極其良好），將 3.5 nm 以上且未滿 3.7 nm 的情況評價為「B」（良好），將 3.7 nm 以上的情況評價為「C」（不良）。

【0253】 [顯影缺陷抑制性]

以所述[感度]一項中決定的最佳曝光量對抗蝕劑膜進行曝光及顯影而形成 25 nm 接觸孔圖案。使用缺陷檢查裝置（科磊（KLA-Tencor）公司的「KLA2810」）來測定晶圓上的缺陷數。將所述測定的缺陷分類為判斷為源自抗蝕劑膜的缺陷、與源自外部環境的異物。關於顯影缺陷抑制性，將判斷為源自抗蝕劑膜的缺陷數未滿 30 個的情況評價為「A」（極其良好），將 30 個以上且 50 個以下的情況評價為「B」（良好），將超過 50 個的情況評價為「C」（不良）。

【0254】[表 3]

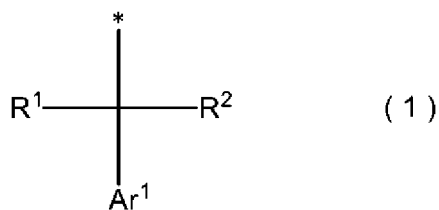
	感放射線性組成物	感度	CDU 性能	顯影缺陷抑制性
實施例 1	R-1	B	A	B
實施例 2	R-2	B	A	B
實施例 3	R-3	B	A	B
實施例 4	R-4	B	A	B
實施例 5	R-5	B	A	B
實施例 6	R-6	B	A	B
實施例 7	R-7	B	A	B
實施例 8	R-8	A	A	B
實施例 9	R-9	B	B	B
實施例 10	R-10	B	A	A
實施例 11	R-11	B	A	B
實施例 12	R-12	B	A	B
實施例 13	R-13	A	A	A
實施例 14	R-14	A	A	A
實施例 15	R-15	A	A	A
實施例 16	R-16	A	A	A
實施例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

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種感放射線性組成物，含有：

具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經下述式(1)所表示的酸解離性基取代的部分結構的第一結構單元的聚合物、以及

具有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎊陽離子部的化合物；



式(1)中， Ar^1 為自至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環中去除一個氫原子而成的基； R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、或者經取代或未經取代的碳數1~20的一價烴基，或者該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數3~20的脂環；其中， R^1 及 R^2 不同時為氫原子；*表示與羧基的醚性氧原子或酚性羥基的氧原子的鍵結部位。

【請求項2】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中，所述陰離子部為一價陰離子。

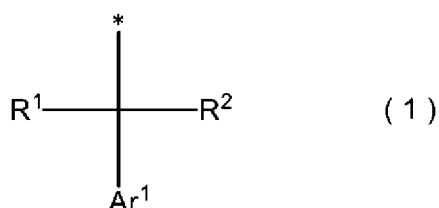
【請求項3】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中，所述一種陰離子基為磺酸基。

【請求項4】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中，提供 Ar^1 的所述芳香環為芳香族烴環。

【請求項5】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中，所述聚

合物具有包含酚性羥基的第二結構單元。

【請求項6】一種感放射線性組成物，含有如下聚合物，即具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經下述式（1）所表示的酸解離性基取代的部分結構的結構單元、以及含有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎊陽離子部的結構單元的聚合物；



式（1）中， Ar^1 為自至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環中去除一個氫原子而成的基； R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、或者經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價烴基，或者該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的脂環；其中， R^1 及 R^2 不同時為氫原子；*表示與羧基的醚性氧原子或酚性羥基的氧原子的鍵結部位。

【請求項7】一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：

將如請求項 1 至 6 中任一項所述的感放射線性組成物直接或間接地塗敷於基板上的步驟；

對藉由所述塗敷而形成的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【發明說明書】

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

【0003】對於感放射線性組成物，除要求對於極紫外線、電子束等放射線的感度良好以外，亦要求臨界尺寸均勻性（Critical Dimension Uniformity，CDU）性能及顯影缺陷抑制性等優異。

【0004】針對該些要求，對感放射線性組成物中所使用的聚合物、酸產生劑及其他成分の種類、分子結構等進行研究，進而對其組合亦進行詳細研究（參照日本專利特開 2010-134279 號公報、日本專利特開 2014-224984 號公報以及日本專利特開 2016-047815 號公報及日本專利特開 2021-009357 號公報）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2010-134279 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2014-224984 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2016-047815 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2021-009357 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

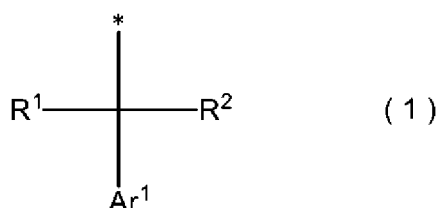
隨著抗蝕劑圖案的進一步的微細化，所述性能的要求水準進一步提高，要求滿足該些要求的感放射線性組成物。

【0007】 本發明的課題在於提供一種感度、CDU 及顯影缺陷抑制性優異的感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0008】 為了解決所述課題而成的發明為一種感放射線性組成物，其含有：具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經下述式（1）所表示的酸解離性基取代的部分結構的第一結構單元的聚合物（以下，亦稱為「[A]聚合物」）、以及具有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎘陽離子部的化合物（以下，亦稱為「[Z]化合物」）。

[化 1]



(式(1)中， Ar^1 為自至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環中去除一個氫原子而成的基； R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、或者經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價烴基，或者該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的脂環；其中， R^1 及 R^2 不同時為氫原子；*表示與羧基的醚性氧原子或酚性烴基的氧原子的鍵結部位)

【0009】 為了解決所述課題而成的另一發明為一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：將所述該感放射線性組成物直接或間接地塗敷於基板上的步驟；對藉由所述塗敷而形成的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

[發明的效果]

【0010】 本發明的感放射線性組成物的感度、CDU 及顯影缺陷抑制性優異。藉由本發明的抗蝕劑圖案形成方法，可形成感度良好、CDU 優異且顯影缺陷的產生得到抑制的抗蝕劑圖案。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明的感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法進行詳細說明。

【0012】 本說明書中的與數值範圍的上限及下限相關的記載只要並無特別說明，則上限可為「以下」亦可為「未滿」，下限可為「以上」亦可為「超過」。另外，關於上限值及下限值，可將所揭示的數值任意組合。另外，於使用記號「~」表示數值範圍的情況下，是指包含上限及下限的數值的數值範圍。例如，所謂「碳數 3~10」，

是指「碳數 3 以上且 10 以下」。

【0013】 < 感放射線性組成物 >

該感放射線性組成物含有[A]聚合物以及[Z]化合物。該感放射線性組成物通常含有有機溶媒（以下，亦稱為「[D]有機溶媒」）。該感放射線性組成物亦可含有[Z]化合物以外的感放射線性酸產生劑（以下，亦稱為「[B]酸產生劑」）作為適宜成分。該感放射線性組成物亦可含有[Z]化合物以外的酸擴散控制劑（以下，亦稱為「[C]酸擴散控制劑」）。該感放射線性組成物亦可含有氟原子含有率大於[A]聚合物的聚合物（以下，亦稱為「[F]聚合物」）。該感放射線性組成物可於不損及本發明的效果的範圍內含有其他任意成分。

【0014】 該感放射線性組成物藉由含有[A]聚合物以及[Z]化合物，從而感度、CDU 及顯影缺陷抑制性優異。關於藉由該感放射線性組成物包括所述結構而發揮所述效果的理由，雖未必明確，但例如如下般推測。即，認為，藉由併用後述的具有特定的結構單元的[A]聚合物及後述的具有特定的陰離子結構的[Z]化合物，曝光光的吸收效率提高，酸產生效果增加，藉此感度及 CDU 優異。進而，認為，藉由[A]聚合物，抗蝕劑膜的潤濕性提高，藉此顯影缺陷抑制性優異。

【0015】 該感放射線性組成物例如可藉由如下方式來製備：將[A]聚合物及[Z]化合物、以及視需要的[B]酸產生劑、[C]酸擴散控制劑、[D]有機溶媒、[F]聚合物及其他任意成分等以規定的比例混合，利用孔徑 0.2 μm 以下的薄膜過濾器對所獲得的混合物進行過濾。

【0016】以下，對該感放射線性組成物所含有的各成分進行說明。

【0017】< [A]聚合物 >

[A]聚合物具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經後述的式(1)所表示的酸解離性基(以下，亦稱為「酸解離性基(a)」)取代的部分結構的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(I)」)。[A]聚合物為藉由酸的作用而於顯影液中的溶解性發生變化的聚合物。雖並不期望限定性的解釋，但[A]聚合物藉由具有結構單元(I)，可發揮藉由酸的作用而於顯影液中的溶解性發生變化的性質。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[A]聚合物。

【0018】[A]聚合物較佳為更具有包含酚性羥基的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(II)」)。[A]聚合物亦可更具有包含酸解離性基(a)以外的酸解離性基的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(III)」)。[A]聚合物亦可更具有結構單元(I)~結構單元(III)以外的其他結構單元(以下，亦稱為「其他結構單元」)。[A]聚合物可具有一種或兩種以上的各結構單元。

【0019】作為該感放射線性組成物中的[A]聚合物的含有比例的下限，相對於該感放射線性組成物所含有的[D]有機溶媒以外的所有成分，較佳為50質量%，更佳為70質量%，進而佳為80質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為99質量%，更佳為95質量%。

【0020】作為[A]聚合物的利用凝膠滲透層析法(Gel Permeation Chromatography, GPC)而得的聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)的下限，較佳為1,000，更佳為2,000，進而佳為3,000，尤佳為

5,000。作為所述 Mw 的上限，較佳為 30,000，更佳為 20,000，進而佳為 10,000，尤佳為 8,000。藉由將[A]聚合物的 Mw 設為所述範圍，可提高該感放射線性組成物的塗敷性。[A]聚合物的 Mw 例如可藉由對合成中使用的聚合起始劑的種類或其使用量等進行調整來調節。

【0021】作為[A]聚合物的 Mw 相對於利用 GPC 而得的聚苯乙烯換算數量平均分子量 (Mn) 的比 (以下，亦稱為「Mw/Mn」或「多分散度」) 的上限，較佳為 2.5，更佳為 2.0，進而佳為 1.8，尤佳為 1.7。作為所述比的下限，通常為 1.0，較佳為 1.1，更佳為 1.2，進而佳為 1.3，尤佳為 1.4。

【0022】 [Mw 及 Mn 的測定方法]

本說明書中的聚合物的 Mw 及 Mn 是使用以下條件下的凝膠滲透層析法 (GPC) 而測定的值。

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

管柱溫度 : 40°C

溶出溶媒 : 四氫呋喃

流速 : 1.0 mL/分鐘

試樣濃度 : 1.0 質量%

試樣注入量 : 100 μL

檢測器 : 示差折射計

標準物質 : 單分散聚苯乙烯

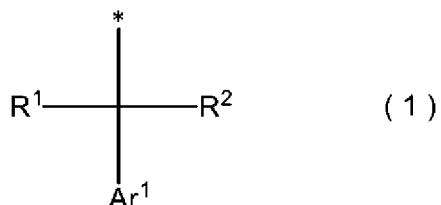
【0023】[A]聚合物例如可藉由利用公知的方法使提供各結構單元的單量體進行聚合來合成。

【0024】以下，對[A]聚合物所具有的各結構單元進行說明。

【0025】[結構單元 (I)]

結構單元 (I) 為包含羧基或酚性羥基的氫原子經下述式 (1) 所表示的酸解離性基 (酸解離性基 (a)) 取代的部分結構的結構單元。[A]聚合物可具有一種或兩種以上的結構單元 (I)。

【0026】[化 2]



【0027】所述式 (1) 中， Ar^1 為自至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環中去除一個氫原子而成的基。 R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、或者經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價烴基，或者該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的脂環。其中， R^1 及 R^2 不同時為氫原子。 $*$ 表示與羧基的醚性氧原子或酚性羥基的氧原子的鍵結部位。

【0028】結構單元 (I) 為包含酸解離性基 (a) 的結構單元。所謂「酸解離性基」，是指對羧基或羥基中的氫原子進行取代的基，且為藉由酸的作用解離而提供羧基或羥基的基。酸解離性基 (a) 為對結構單元 (I) 中的羧基或酚性羥基所具有的氫原子進行取代的基。換言之，於結構單元 (I) 中，酸解離性基 (a) 鍵結於羧基的

醚性氧原子或酚性羥基的氧原子。所謂「酚性羥基」，並不限於與苯環直接鍵結的羥基，是指與芳香環直接鍵結的所有羥基。

【0029】藉由[A]聚合物具有結構單元(I)，從而藉由因曝光而自[Z]化合物或[B]酸產生劑等產生的酸的作用，酸解離性基(a)自結構單元(I)解離，曝光部與未曝光部之間的[A]聚合物於顯影液中的溶解性產生差異，藉此可形成抗蝕劑圖案。認為[A]聚合物於結構單元(I)中包含酸解離性基(a)是該感放射線性組成物發揮優異的感度、CDU及顯影缺陷抑制性的主要原因之一。

【0030】所謂「自環結構中去除X個氫原子而成的基」，是指去除與構成環結構的原子鍵結的X個氫原子而成的基。於「環結構」中包含「脂環」及「芳香環」。於「脂環」中包含「脂肪族烴環」及「脂肪族雜環」。脂環中的包含脂肪族烴環及脂肪族雜環的多環者相當於「脂肪族雜環」。於「芳香環」中包含「芳香族烴環」及「芳香族雜環」。芳香環中的包含芳香族烴環及芳香族雜環的多環芳香環相當於「芳香族雜環」。

【0031】作為提供 Ar^1 的芳香環的環員數，並無特別限制，例如為5~30，較佳為5~20。所謂「環員數」，是指構成環結構的原子數，於多環的情況下，是指構成該多環的原子數。於「多環」中不僅包含兩個環具有一個共有原子的螺環型多環、或兩個環具有兩個共有原子的縮合多環，而且亦包含兩個環不具有共有原子而是藉由單鍵連結的環集合型多環。

【0032】作為提供 Ar^1 的芳香環，例如可列舉環員數6~30的芳香

族烴環、環員數 5~30 的芳香族雜環。

【0033】作為環員數 6~30 的芳香族烴環，例如可列舉：苯環；萘環、蔥環、芴環、伸聯苯環、菲環、芘環等縮合多環型芳香族烴環；聯苯基環、三聯苯基環、聯萘環、苯基萘環等環集合型芳香族烴環。

【0034】作為環員數 5~30 的芳香族雜環，例如可列舉：呋喃環、吡喃環、苯並呋喃環、苯並吡喃環等含氧原子的芳香族雜環；吡咯環、吡啶環、嘧啶環、吲哚環、喹啉環等含氮原子的芳香族雜環；噻吩環、二苯並噻吩環等含硫原子的芳香族雜環。

【0035】作為提供 Ar^1 的芳香環，較佳為環員數 6~30 的芳香族烴環，更佳為苯環或縮合多環型芳香族烴環，進而佳為苯環或萘環。

【0036】提供 Ar^1 的芳香環的至少一個氫原子經碘原子取代。換言之，與構成提供 Ar^1 的芳香環的原子鍵結的至少一個氫原子經碘原子取代。作為碘原子的取代數，只要為 1 以上，則並無特別限制，可適宜決定，例如為 1~5，較佳為 1~3。於碘原子的取代數為 2 以上的情況下，與碘原子的取代數為 1 的情況相比較，有感度及顯影缺陷抑制性的至少一者進一步提高的傾向，因此較佳。

【0037】提供 Ar^1 的芳香環的至少一個氫原子亦可進而經碘原子以外的取代基取代。作為取代基，例如可列舉：碘原子以外的鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、烷基、氟化烷基（利用氟原子對烷基所具有的至少一個氫原子進行取代而成的基）、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基、側氧基（=O）。作為取代基，較佳為烷氧基，更佳為甲氧基。

【0038】作為提供 R^1 及 R^2 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。

【0039】所謂「碳數」，是指構成基的碳原子數。於「烴基」中包含「脂肪族烴基」及「芳香族烴基」。於「脂肪族烴基」中包含「鏈狀烴基」及「脂環式烴基」。就其他觀點而言，於「脂肪族烴基」中包含「飽和烴基」及「不飽和烴基」。所謂「鏈狀烴基」，是指不包含環結構而僅由鏈狀結構構成的烴基，包含直鏈狀烴基及分支鏈狀烴基兩者。所謂「脂環式烴基」，是指僅包含脂環作為環結構，而不包含芳香環的烴基，包含單環的脂環式烴基及多環的脂環式烴基兩者。其中，無需僅由脂環構成，亦可於其一部分中包含鏈狀結構。所謂「芳香族烴基」，是指包含芳香環作為環結構的烴基。其中，無需僅由芳香環構成，亦可於其一部分中包含鏈狀結構或脂環。

【0040】作為碳數 1~20 的一價鏈狀烴基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基等烷基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、2-甲基丙-1-烯-1-基等烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基。

【0041】作為碳數 3~20 的一價脂環式烴基，例如可列舉：環戊基、環己基等單環的脂環式飽和烴基；降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等多環的脂環式飽和烴基；環戊烯基、環己烯基等單環的脂環式不飽和烴基；降冰片烯基、三環癸烯基、四環十二烯基

等多環的脂環式不飽和烴基。

【0042】作為碳數 6~20 的一價芳香族烴基，例如可列舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等芳基；苄基、苯乙基、萘基甲基、蒽基甲基等芳烷基。

【0043】碳數 1~20 的一價烴基的至少一個氫原子亦可進而經取代基取代。作為取代基，例如可列舉：氟原子、碘原子等鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基。作為取代基，較佳為烷氧基，更佳為甲氧基。

【0044】作為所述烴基，較佳為碳數 1~20 的一價鏈狀烴基，更佳為烷基，進而佳為甲基、乙基或異丙基。

【0045】作為 R^1 及 R^2 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3~20 的脂環，例如可列舉：環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環等單環的飽和脂環；降冰片烷環、金剛烷環、三環癸烷環、四環十二烷環等多環的飽和脂環；環丙烯環、環丁烯環、環戊烯環、環己烯環等單環的不飽和脂環；降冰片烯環、三環癸烯環、四環十二烯環等多環的不飽和脂環等脂肪族烴環。

【0046】作為所述脂環，較佳為環員數 3~20 的脂肪族烴環，更佳為環員數 3~20 的飽和脂肪族烴環，進而佳為環員數 3~20 的單環的飽和脂肪族烴環，尤佳為環戊烷環、環己烷環。

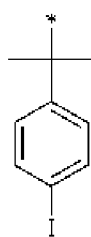
【0047】 R^1 及 R^2 不同時為氫原子。雖並不期望限定性的解釋，但於 R^1 及 R^2 同時為氫原子的情況下，酸解離性基 (a) 中的與羧基的醚性氧原子或酚性烴基的氧原子鍵結的碳原子 (與所述式 (1))

中的*鍵結的碳原子)成為一級碳原子,不顯示酸解離性。於 R^1 及 R^2 不同時為氫原子的情況下,與所述式(1)中的*鍵結的碳原子成為二級碳原子或三級碳原子,顯示出酸解離性。作為與所述式(1)中的*鍵結的碳原子,較佳為三級碳原子。於為三級碳原子的情況下,與為二級碳原子的情況相比較,有 CDU 進一步提高的傾向,因此較佳。再者,碳原子的級數通常表示與該碳原子直接鍵結的碳原子的數量。於本說明書中,碳原子的級數是根據鍵結於氧原子的狀態來判斷。

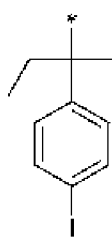
【0048】 作為酸解離性基(a),較佳為對結構單元(I)中的羧基所具有的氫原子進行取代的基。換言之,於結構單元(I)中,酸解離性基(a)較佳為鍵結於羧基的醚性氧原子。

【0049】 作為酸解離性基(a),較佳為下述式(1-1)~式(1-11)所表示的基。

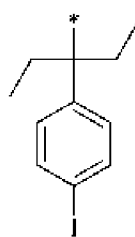
【0050】 [化 3]



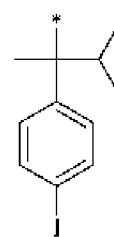
(1-1)



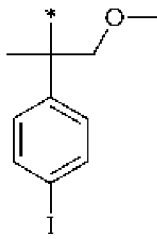
(1-2)



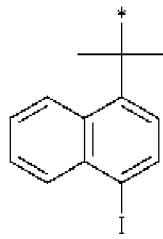
(1-3)



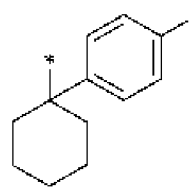
(1-4)



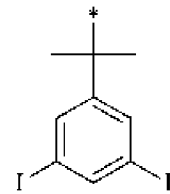
(1-5)



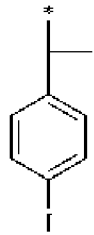
(1-6)



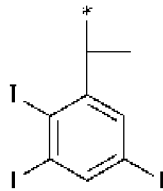
(1-7)



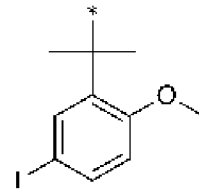
(1-8)



(1-9)



(1-10)

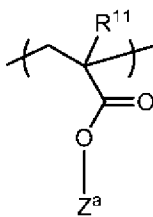


(1-11)

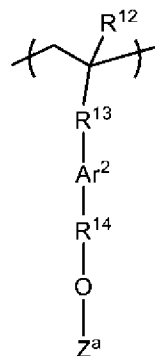
【0051】所述式(1-1)~式(1-11)中，*與所述式(1)為相同含義。

【0052】作為結構單元(I)，例如可列舉下述式(I-1)或式(I-2)所表示的結構單元。

【0053】[化4]



(I-1)



(I-2)

【0054】所述式(I-1)及式(I-2)中，Z^a為所述式(1)所表示的酸解離性基(酸解離性基(a))。

【0055】所述式(I-1)中，R¹¹為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0056】所述式 (I-2) 中， R^{12} 為氫原子或甲基。 R^{13} 為單鍵、-O-、-COO-或-CONH-。 Ar^2 為自經取代或未經取代的芳香環中去除兩個氫原子而成的基。 R^{14} 為單鍵或-CO-。

【0057】作為 R^{11} ，就提供結構單元 (I) 的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子或甲基。

【0058】作為 R^{12} ，較佳為氫原子。

【0059】作為 R^{13} ，較佳為單鍵。

【0060】作為提供 Ar^2 的芳香環的環員數及種類，例如可列舉作為提供所述式 (1) 的 Ar^1 的芳香環而例示的環員數及種類。作為提供 Ar^2 的芳香環，較佳為環員數 6~30 的芳香族烴環，更佳為苯環。

【0061】提供 Ar^2 的芳香環的至少一個氫原子亦可進而經取代基取代。作為取代基，例如可列舉：氟原子、碘原子等鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、烷基、氟化烷基（利用氟原子對烷基所具有的至少一個氫原子進行取代而成的基）、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基、側氧基 (=O)。

【0062】作為 R^{14} ，較佳為單鍵。

【0063】作為[A]聚合物中的結構單元 (I) 的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%，尤佳為 20 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 80 莫耳%，更佳為 70 莫耳%，進而佳為 60 莫耳%。藉由將結構單元 (I) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提

高該感放射線性組成物的感度、CDU 及顯影缺陷抑制性。另外，於結構單元 (I) 的含有比例超過 20 莫耳%的情況下，與為 20 莫耳%以下的情況相比較，有進一步提高感度及顯影缺陷抑制性的傾向，因此較佳。

【0064】藉由利用公知的方法使提供結構單元(I)的單量體(以下，亦稱為「[X]單量體」)聚合，可合成具有結構單元 (I) 的[A]聚合物。

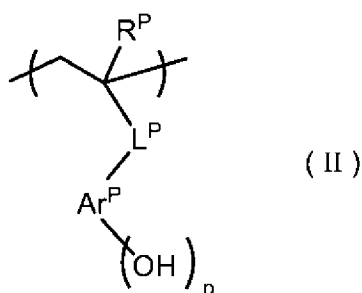
【0065】 [結構單元 (II)]

結構單元 (II) 為包含酚性羥基的結構單元。[A]聚合物可含有一種或兩種以上的結構單元 (II)。

【0066】於 KrF 曝光、EUV 曝光或電子束曝光的情況下，藉由[A]聚合物具有結構單元 (II)，可進一步提高該感放射線性組成物對於曝光光的感度。因此，於[A]聚合物具有結構單元 (II) 的情況下，該感放射線性組成物可適宜地用作 KrF 曝光用、EUV 曝光用或電子束曝光用的感放射線性組成物。

【0067】作為結構單元 (II)，例如可列舉下述式 (II) 所表示的結構單元。

【0068】 [化 5]



【0069】所述式 (II) 中， R^P 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 L^P 為單鍵、-COO-、-O-或-CONH-。 Ar^P 為自經取代或未經取代的芳香環中去除 ($p+1$) 個氫原子而成的基。 p 為 1~3 的整數。

【0070】作為 R^P ，就提供結構單元 (II) 的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子或甲基。

【0071】作為 L^P ，較佳為單鍵或-COO-，更佳為單鍵。

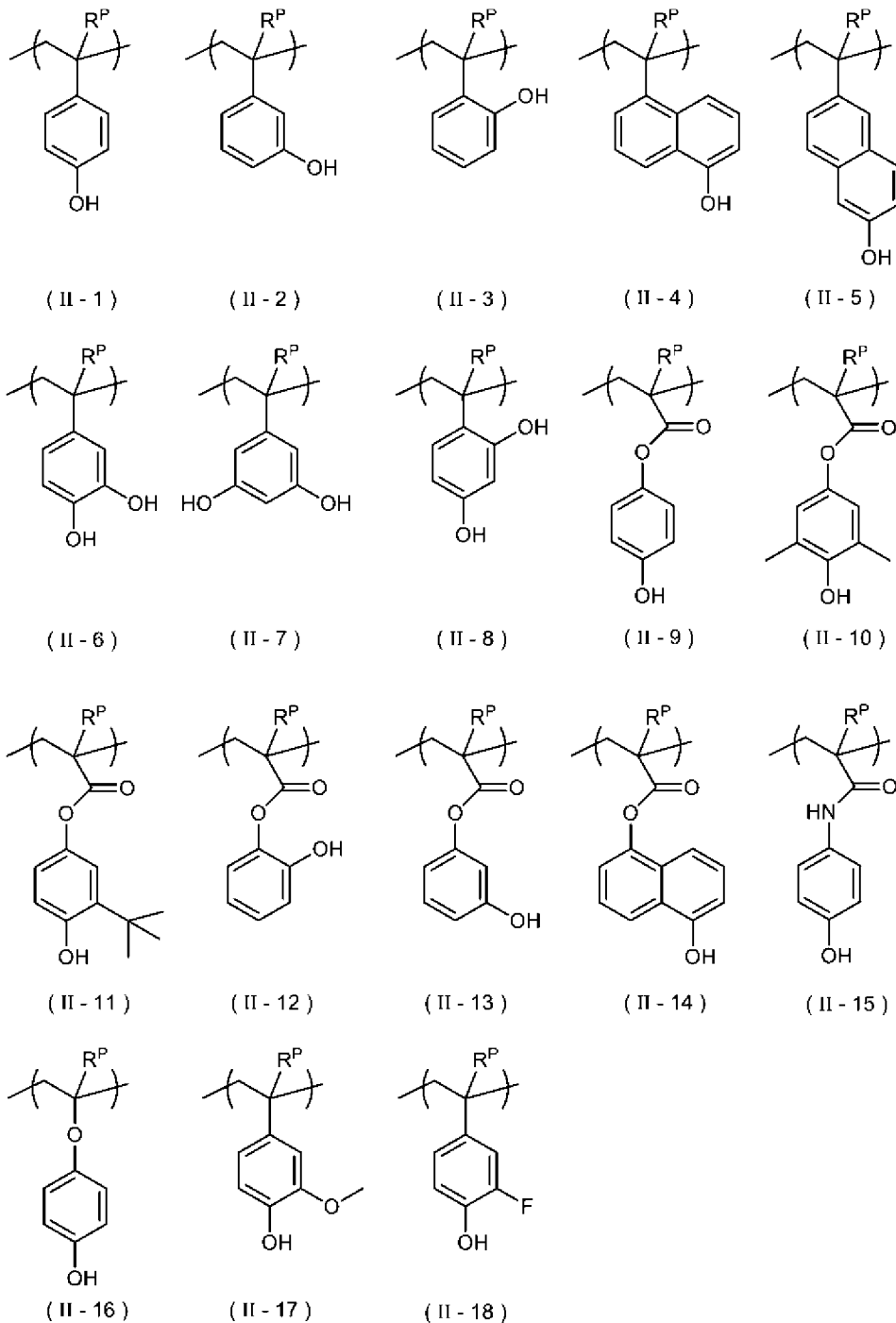
【0072】作為提供 Ar^P 的芳香環的環員數及種類，例如可列舉作為提供所述式 (1) 的 Ar^1 的芳香環而例示的環員數及種類。作為提供 Ar^P 的芳香環，較佳為環員數 6~30 的芳香族烴環，更佳為苯環。

【0073】提供 Ar^P 的芳香環的至少一個氫原子亦可進而經取代基取代。作為取代基，例如可列舉作為提供所述式 (I-2) 的 Ar^2 的芳香環有時具有的取代基而例示的基。

【0074】作為 p ，較佳為 1 或 2。於 p 為 1 的情況下，與 p 為 2 的情況相比較，有可進一步提高該感放射線性組成物的 CDU 的傾向，因此較佳。於 p 為 2 的情況下，與 p 為 1 的情況相比較，有可進一步提高該感放射線性組成物的感度及顯影缺陷抑制性的傾向，因此較佳。

【0075】作為結構單元 (II)，例如可列舉下述式 (II-1) ~ 式 (II-18) 所表示的結構單元。

【0076】[化 6]



【0077】所述式 (II-1) ~ 式 (II-18) 中， R^P 與所述式 (II) 為相同含義。

【0078】於[A]聚合物具有結構單元 (II) 的情況下，作為[A]聚合物中的結構單元 (II) 的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 10 莫耳%，更佳為 20 莫耳%，進而佳為 25

莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 70 莫耳%，更佳為 60 莫耳%，進而佳為 50 莫耳%。藉由將結構單元 (II) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性組成物的感度、CDU 及顯影缺陷抑制性。另外，於結構單元 (II) 的含有比例超過 25 莫耳%的情況下，與為 25 莫耳%以下的情況相比較，有感度更優異的傾向，因此較佳。

【0079】 [結構單元 (III)]

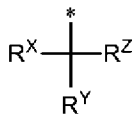
結構單元 (III) 為包含酸解離性基 (a) 以外的酸解離性基 (以下，亦稱為「酸解離性基 (b)」) 的結構單元。更詳細而言，結構單元 (III) 為包含羧基或酚性羥基的氫原子經酸解離性基 (b) 取代的部分結構的結構單元。結構單元 (III) 為與結構單元 (I) 不同的結構單元。[A] 聚合物可具有一種或兩種以上的結構單元 (III)。

【0080】 藉由 [A] 聚合物具有結構單元 (III)，可調節製程窗口 (process window)。

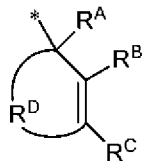
【0081】 酸解離性基 (b) 為對結構單元 (III) 中的羧基或酚性羥基所具有的氫原子進行取代的基。換言之，於結構單元 (III) 中，酸解離性基 (b) 鍵結於羧基的醚性氧原子或酚性羥基的氧原子。

【0082】 作為酸解離性基 (b)，若為酸解離性基 (a) 以外的基，則並無特別限制，例如可列舉下述式 (b-1) ~ 式 (b-3) 所表示的基 (以下，亦稱為「酸解離性基 (b-1) ~ 酸解離性基 (b-3)」)。

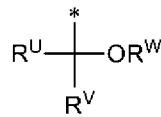
【0083】 [化 7]



(b-1)



(b-2)



(b-3)

【0084】所述式 (b-1) ~ 式 (b-3) 中，* 表示與羧基的醚性氧原子或酚性羥基的氧原子的鍵結部位。

【0085】所述式 (b-1) 中， R^X 為經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價烴基。 R^Y 及 R^Z 分別獨立地為碳數 1~20 的一價烴基，或者該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的飽和脂環。其中，將 R^X 、 R^Y 及 R^Z 為所述式 (1) 中所含的組合的情況除外。

【0086】所述式 (b-2) 中， R^A 為氫原子。 R^B 及 R^C 分別獨立地為氫原子或碳數 1~20 的一價烴基。 R^D 為與 R^A 、 R^B 及 R^C 分別所鍵結的碳原子三個一起構成環員數 4~20 的不飽和脂環的碳數 1~20 的二價烴基。

【0087】所述式 (b-3) 中， R^U 及 R^V 分別獨立地為氫原子或碳數 1~20 的一價烴基， R^W 為碳數 1~20 的一價烴基，或者 R^U 及 R^V 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的飽和脂環，或者 R^U 及 R^W 相互結合並與 R^U 所鍵結的碳原子及 R^W 所鍵結的氧原子一起構成環員數 4~20 的含氧原子的脂肪族雜環。

【0088】作為提供 R^X 、 R^Y 、 R^Z 、 R^B 、 R^C 、 R^U 、 R^V 或 R^W 的碳數 1~20 的一價烴基，例如可列舉作為提供所述式 (1) 的 R^1 及 R^2 的碳數 1~20 的一價烴基而例示的基。

【0089】作為所述 R^X 所表示的烴基有時具有的取代基，例如可列舉與作為提供所述式 (1) 的 R^1 及 R^2 的碳數 1~20 的一價烴基有時具有的取代基而例示的基。

【0090】作為 R^Y 及 R^Z 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3~20 的飽和脂環以及 R^U 及 R^V 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3~20 的飽和脂環，例如可列舉作為所述式 (1) 的 R^1 及 R^2 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的環員數 3~20 的脂環而例示的脂環中與飽和脂環相當的脂環。

【0091】作為 R^D 所表示的碳數 1~20 的二價烴基，例如可列舉自作為所述 R^X 、 R^Y 、 R^Z 、 R^B 、 R^C 、 R^U 、 R^V 或 R^W 所表示的碳數 1~20 的一價烴基而例示的基中去除一個氫原子而成的基。

【0092】作為由 R^D 與 R^A 、 R^B 及 R^C 分別所鍵結的碳原子三個構成的環員數 4~20 的不飽和脂環，例如可列舉：環丁烯結構、環戊烯結構、環己烯結構等單環的不飽和脂環結構；降冰片烯結構等多環的不飽和脂環結構等。

【0093】作為 R^U 及 R^W 相互結合並與 R^U 所鍵結的碳原子及 R^W 所鍵結的氧原子一起構成的環員數 4~20 的含氧原子的脂肪族雜環，例如可列舉：氧雜環丁烷環、氧雜環戊烷環、氧雜環己烷環、氧雜環丁烯環、氧雜環戊烯環、氧雜環己烯環等。

【0094】於 R^Y 及 R^Z 為碳數 1~20 的一價烴基的情況下，作為 R^Y 及 R^Z ，較佳為鏈狀烴基，較佳為烷基，更佳為甲基。作為此時的

R^X ，較佳為經取代或未經取代的鏈狀烴基、或者經取代或未經取代的芳香族烴基，更佳為未經取代的烷基、或者經取代或未經取代的芳基，進而佳為甲基、苯基或 4-氟苯基。

【0095】於 R^Y 及 R^Z 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的飽和脂環的情況下，作為所述飽和脂環，較佳為單環的飽和脂環，更佳為環戊烷環、環己烷環。作為此時的 R^X ，較佳為經取代或未經取代的鏈狀烴基、或者經取代或未經取代的芳香族烴基，更佳為未經取代的烷基、或者未經取代的芳基，進而佳為甲基、乙基、異丙基、第三丁基或苯基。

【0096】作為 R^Y 及 R^Z ，於該些相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的飽和脂環的情況下，有可進一步提高該感放射線性組成物的 CDU 的傾向，因此較佳。於該情況下，若 R^X 為經取代或未經取代的芳香族烴基，則有可進一步提高該感放射線性組成物的感度的傾向，因此進而佳。

【0097】作為 R^B ，較佳為氫原子。

【0098】作為 R^C ，較佳為鏈狀烴基，更佳為烷基，進而佳為甲基。

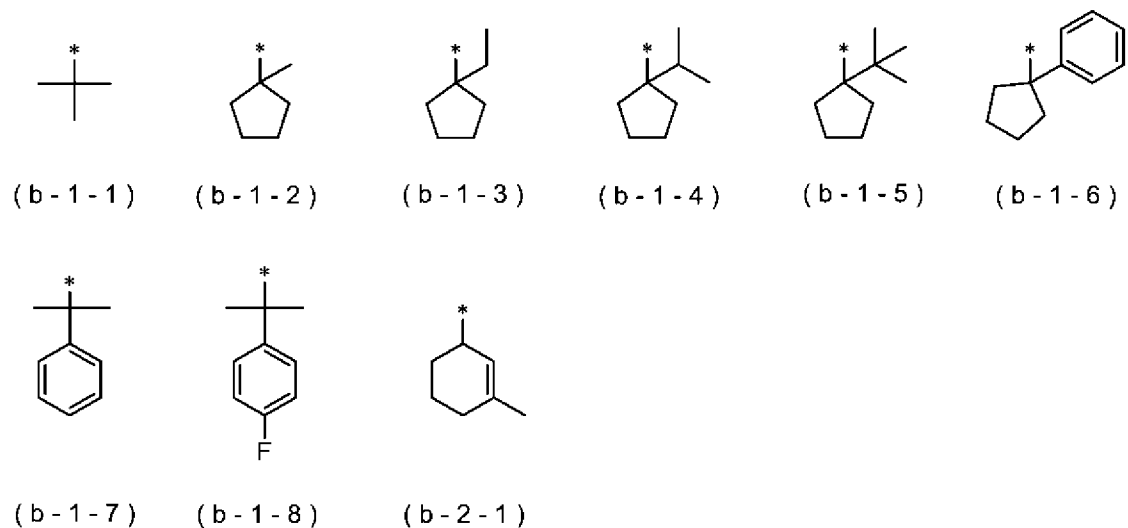
【0099】作為 R^D 與 R^A 、 R^B 及 R^C 分別所鍵結的碳原子三個一起構成的環員數 4~20 的不飽和脂環，較佳為單環的不飽和脂環，更佳為環戊烯環、環己烯環。

【0100】作為酸解離性基 (b)，較佳為酸解離性基 (b-1) 或酸解離性基 (b-2)。

【0101】作為酸解離性基 (b-1)，例如可列舉下述式 (b-1-1) ~ 式

(b-1-8) 所表示的基。作為酸解離性基 (b-2)，例如可列舉下述式 (b-2-1) 所表示的基。

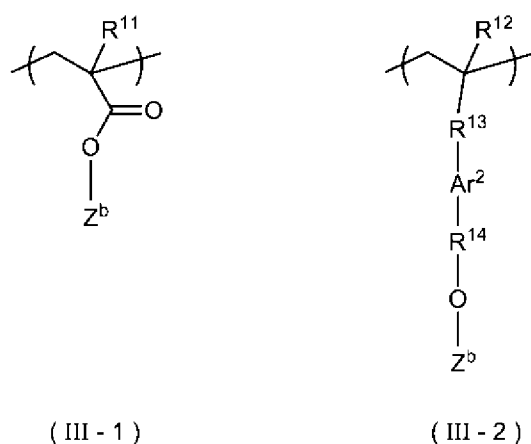
【0102】[化 8]



【0103】所述式 (b-1-1) ~ 式 (b-1-8) 及式 (b-2-1) 中，* 與所述式 (b-1) 及式 (b-2) 為相同含義。

【0104】作為結構單元 (III)，例如可列舉下述式 (III-1) 或式 (III-2) 所表示的結構單元。

【0105】[化 9]



【0106】所述式 (III-1) 及式 (III-2) 中， Z^b 為所述式 (b-1) ~ 式 (b-3) 所表示的基 (酸解離性基 (b))。

【0107】所述式 (III-1) 中， R^{11} 與所述式 (I-1) 為相同含義。所述式 (III-2) 中， R^{12} 、 R^{13} 、 Ar^2 及 R^{14} 與所述式 (I-2) 為相同含義。

【0108】所述式 (III-1) 的 R^{11} 、以及所述式 (III-2) 的 R^{12} 、 R^{13} 、 Ar^2 及 R^{14} 的較佳態樣亦與所述式 (I-1) 及式 (I-2) 相同。

【0109】於[A]聚合物具有結構單元 (III) 的情況下，作為[A]聚合物中的結構單元 (III) 的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 60 莫耳%，更佳為 50 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%。

【0110】另外，於[A]聚合物具有結構單元 (III) 的情況下，作為[A]聚合物中的結構單元 (III) 的含有比例的上限，相對於[A]聚合物中所含的包含酸解離性基的結構單元 (即，結構單元 (I) 及結構單元 (III) 的合計)，較佳為 90 莫耳%，更佳為 65 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%，特佳為 20 莫耳%。作為所述含有比例的下限，只要超過 0 莫耳%即可。再者，[A]聚合物亦可設為不具有結構單元 (III) 的態樣，因此相對於[A]聚合物中所含的包含酸解離性基的結構單元，亦可將[A]聚合物中的結構單元(I)的含有比例設為 100 莫耳%。

【0111】[其他結構單元]

其他結構單元為所述結構單元 (I) ~ 結構單元 (III) 以外的結構單元。作為其他結構單元，例如可列舉：包含內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構或者該些的組合的結構單元 (以下，亦稱

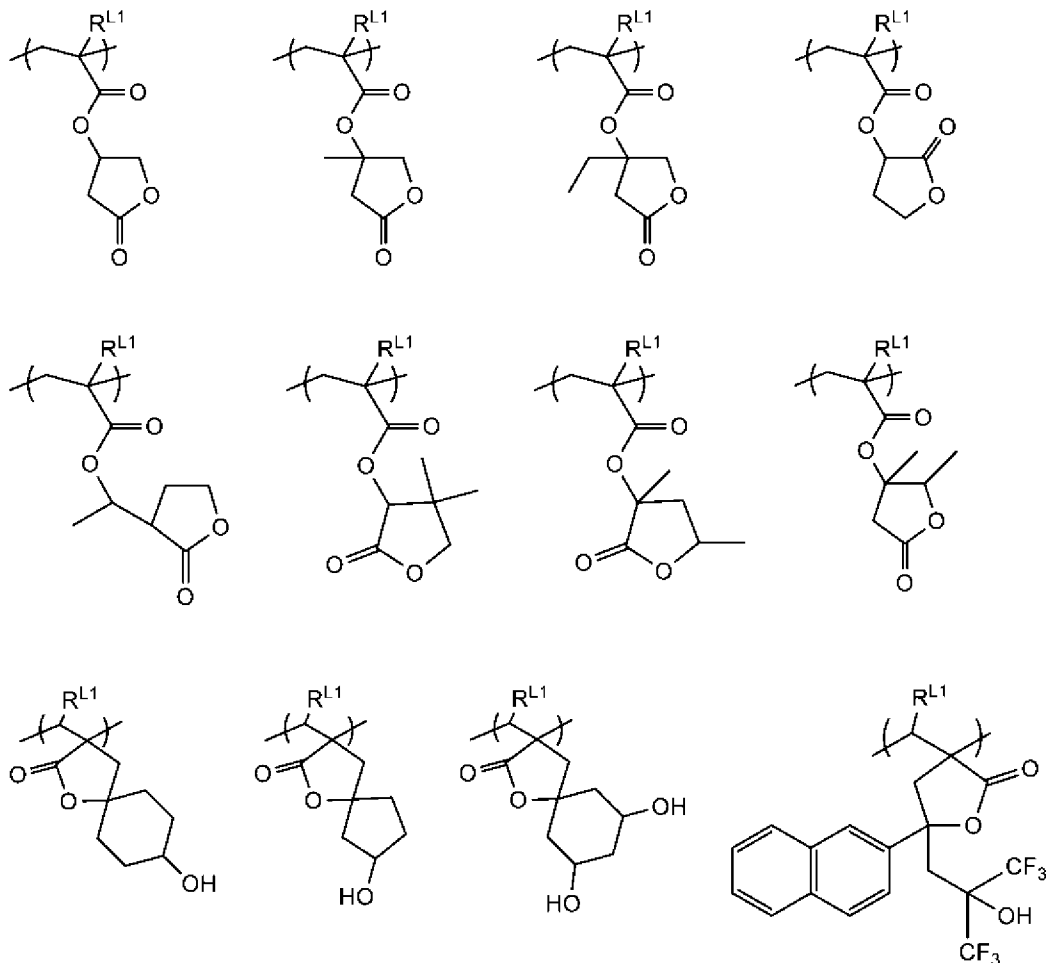
為「結構單元 (IV)」)、包含醇性羥基的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (V)」)。 $[A]$ 聚合物除具有該些結構單元以外，亦可具有包含藉由放射線的照射而產生酸的部分結構的結構單元。

【0112】 (結構單元 (IV))

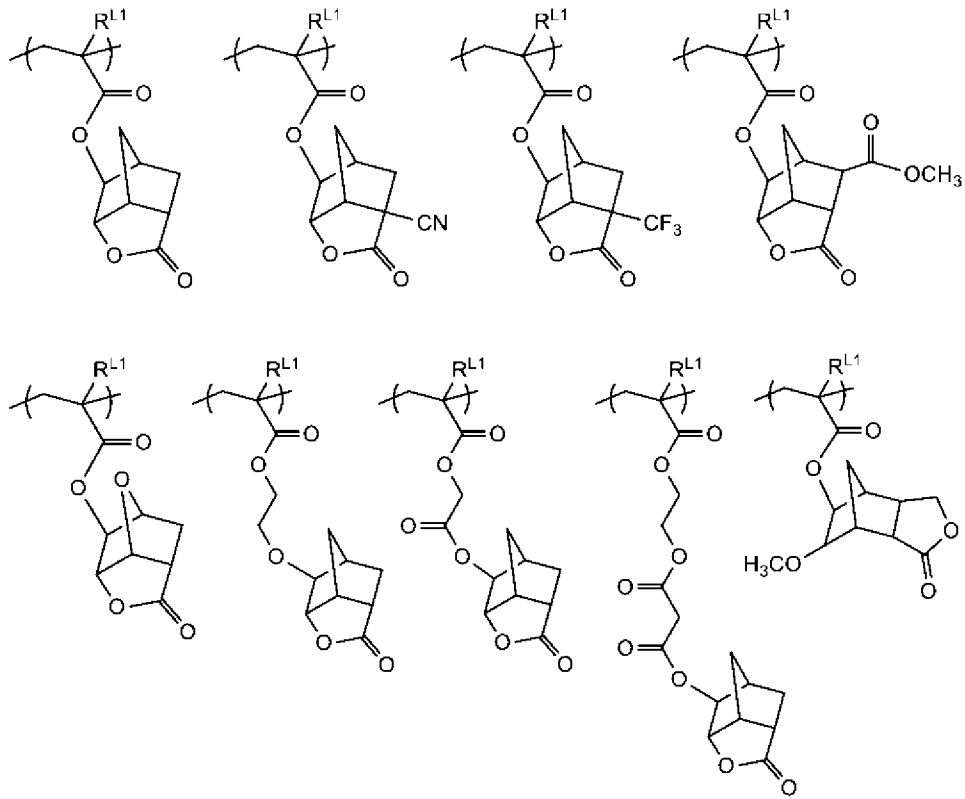
結構單元 (IV) 為包含內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構或者該些的組合的結構單元。藉由 $[A]$ 聚合物更具有結構單元 (IV)，可提高與基板的密接性。 $[A]$ 聚合物可含有一種或兩種以上的結構單元 (IV)。

【0113】 作為結構單元 (IV)，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

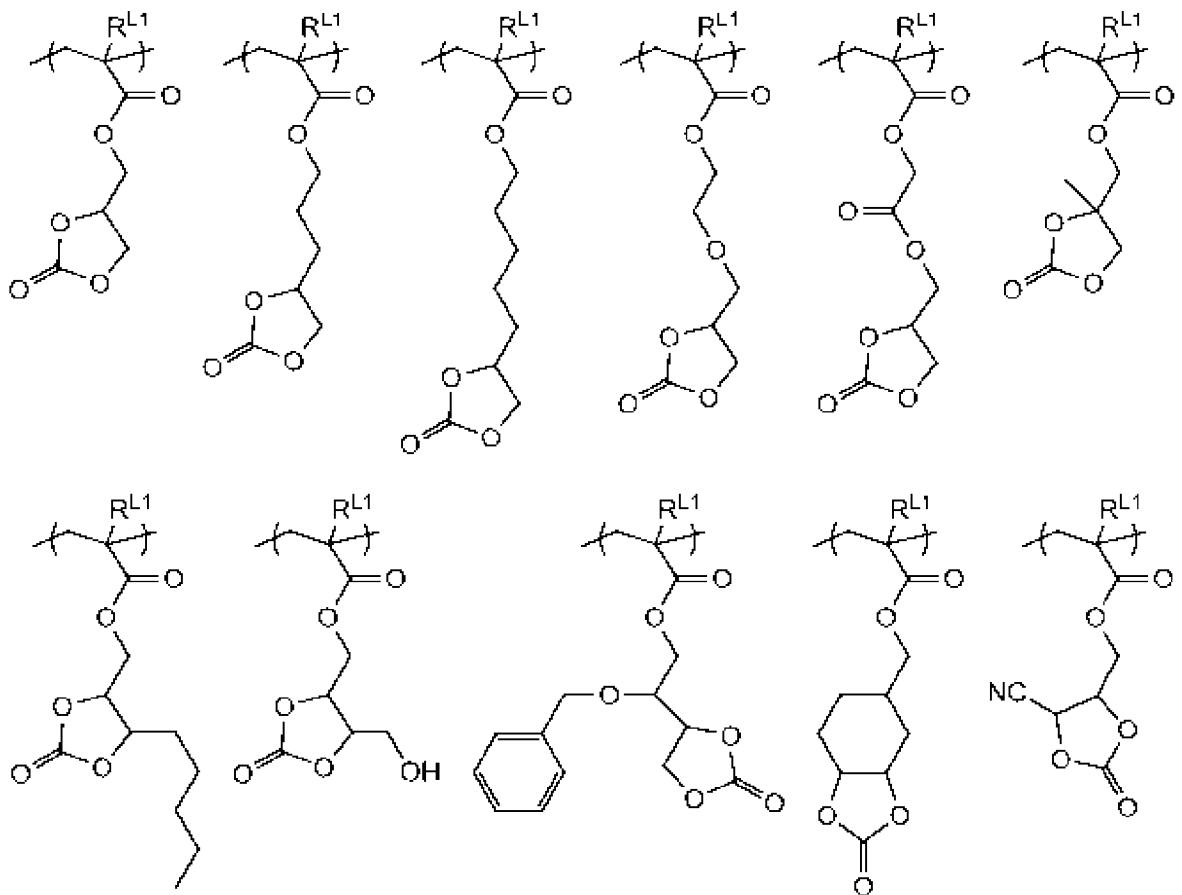
【0114】 [化 10]

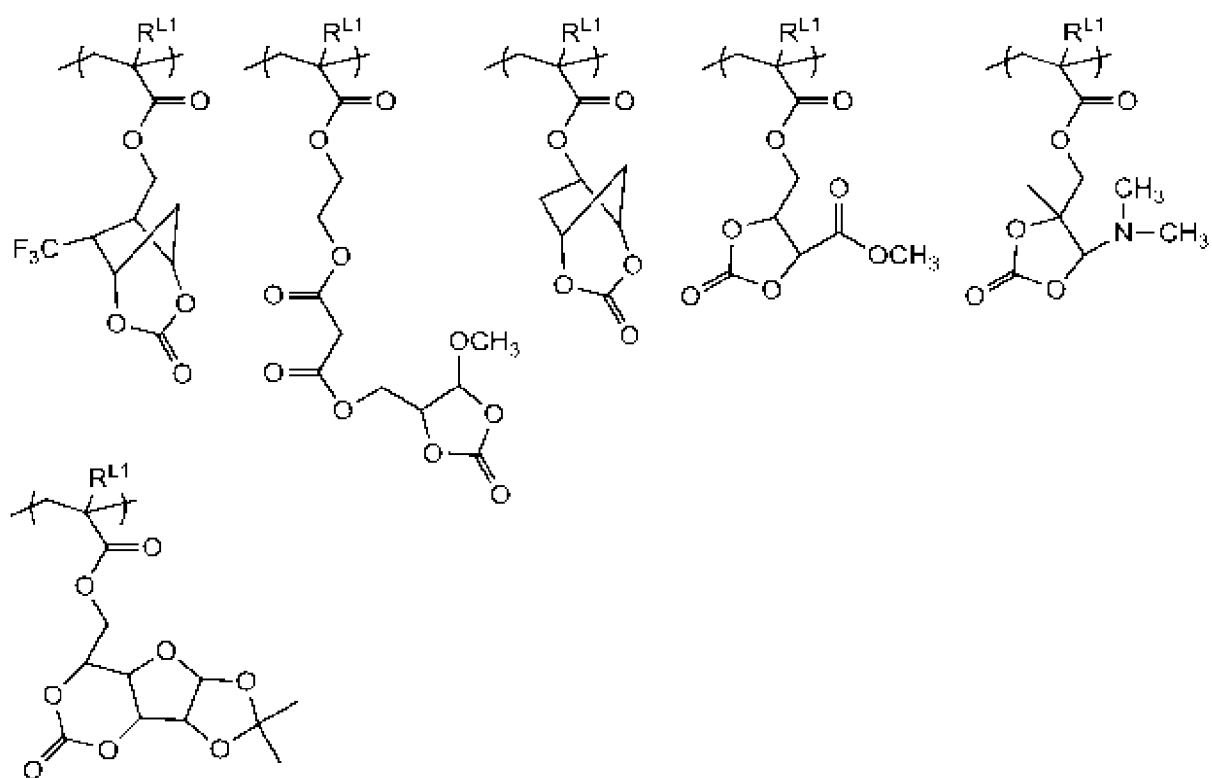


【0115】 [化 11]

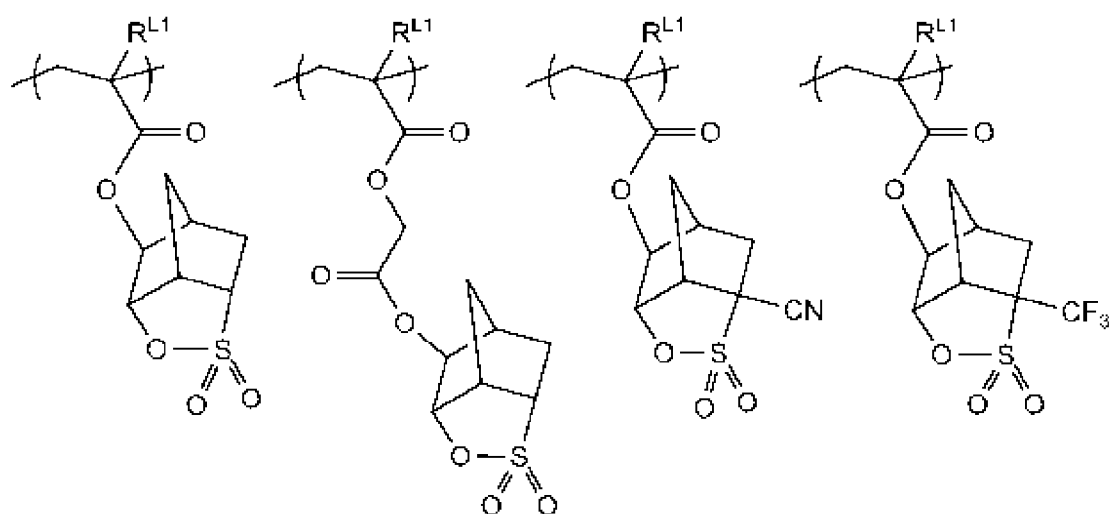


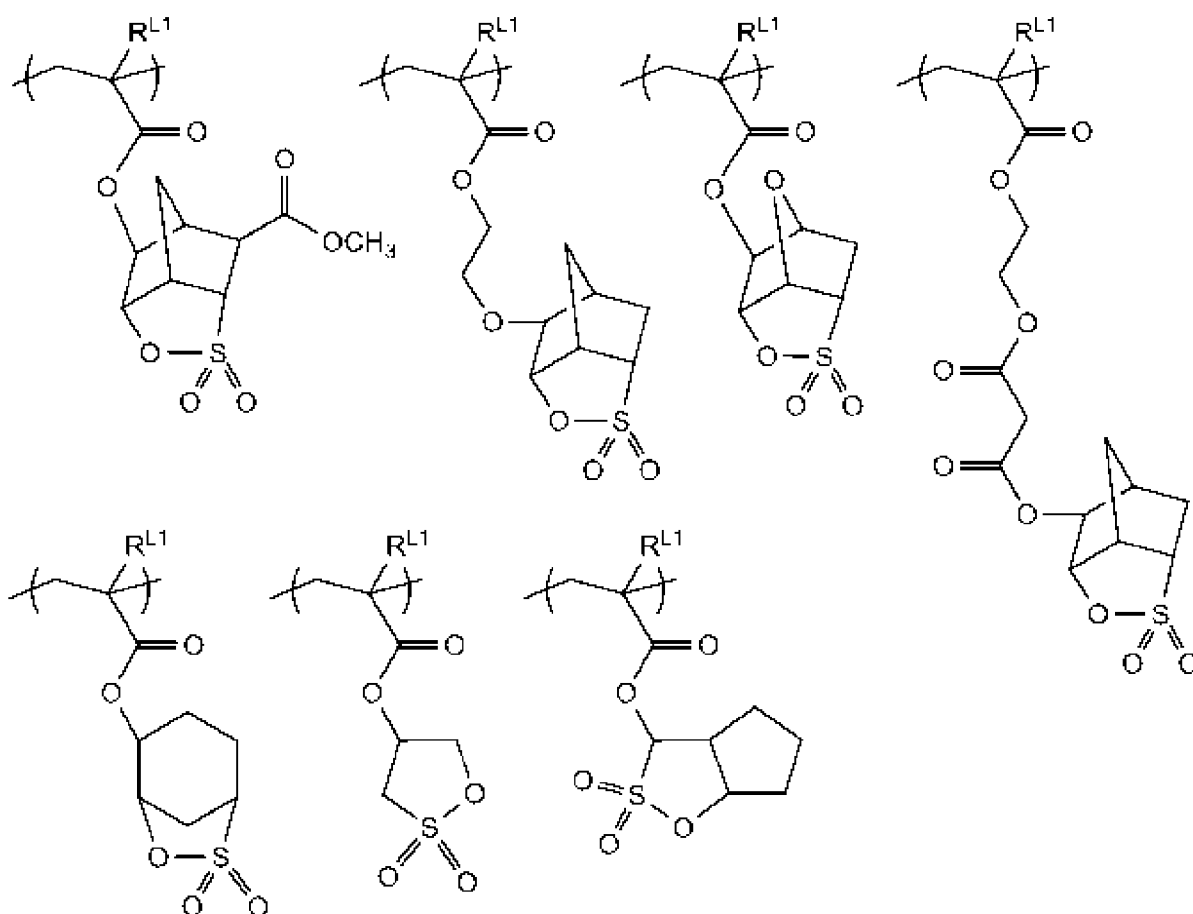
【0116】 [化 12]





【0117】 [化 13]





【0118】所述式中， R^{L1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0119】作為結構單元 (IV)，較佳為包含內酯結構的結構單元。

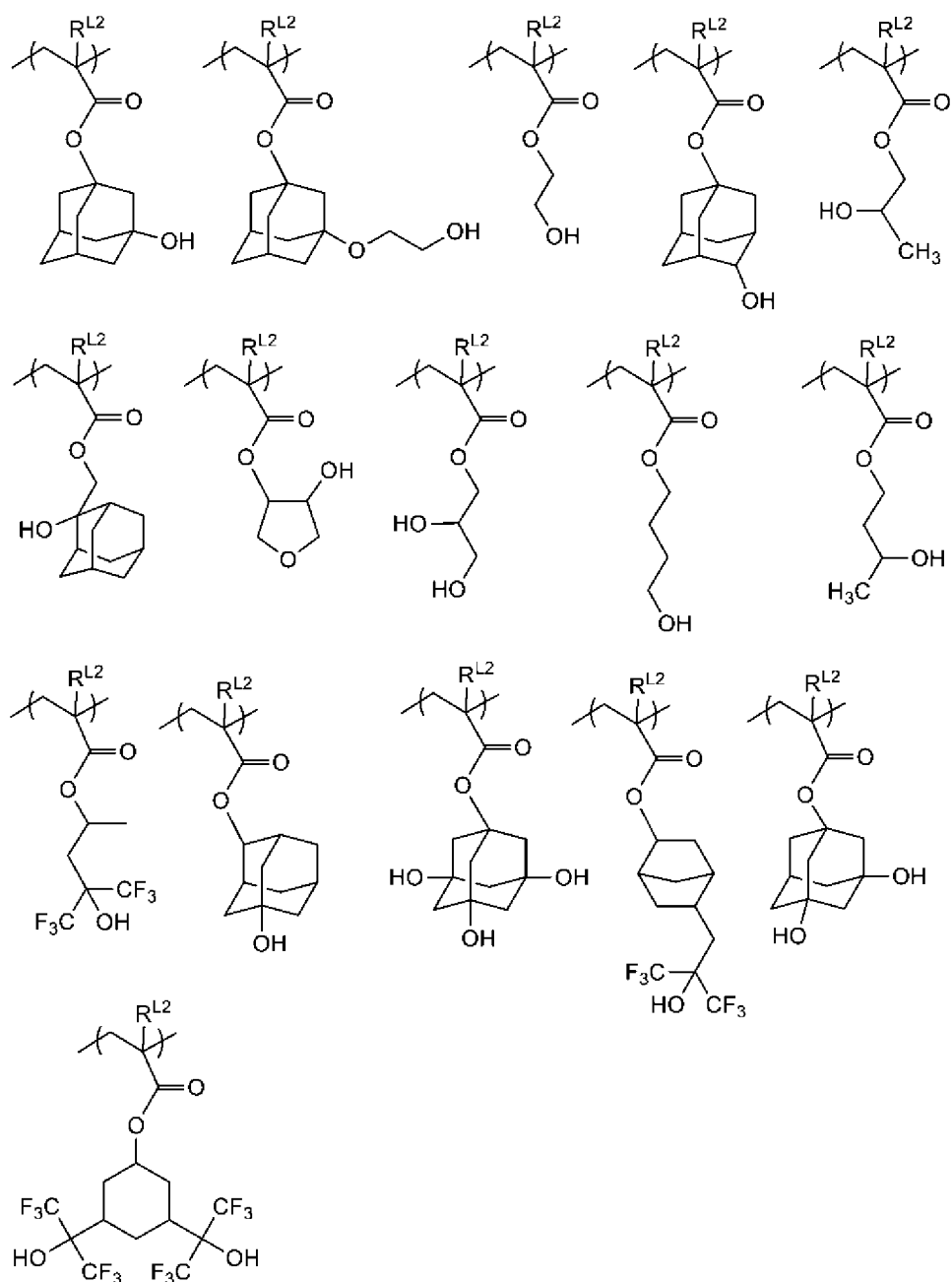
【0120】於[A]聚合物具有結構單元 (IV) 的情況下，作為結構單元 (IV) 的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 40 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%。

【0121】（結構單元 (V)）

結構單元 (V) 為包含醇性羥基的結構單元。藉由[A]聚合物更具有結構單元 (V)，可更適度地調整於顯影液中的溶解性。[A]聚合物可含有一種或兩種以上的結構單元 (V)。

【0122】作為結構單元 (V)，例如可列舉下述式所表示的結構單元。

【0123】[化 14]



【0124】所述式中， R^{L2} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0125】於[A]聚合物具有結構單元(V)的情況下，作為結構單元(V)的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合物的所有結構單元，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 40 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%。

【0126】[[Z]化合物]

[Z]化合物具有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部（以下，亦稱為「陰離子部（X）」）以及感放射線性鎊陽離子部（以下，亦稱為「陽離子部（Y）」）。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[Z]化合物。

【0127】 [Z]化合物根據陰離子部（X）所包含的陰離子基的種類而於該感放射線性組成物中具有如下作用：藉由放射線的照射而產生酸的作用；或者控制藉由曝光而自後述的[B]酸產生劑等產生的酸於抗蝕劑膜中的擴散現象，從而抑制未曝光部中的不佳的化學反應（例如，酸解離性基的解離反應）的作用。換言之，[Z]化合物根據陰離子基的種類而於該感放射線性組成物中作為感放射線性酸產生劑或酸擴散控制劑（淬滅劑）發揮功能。

【0128】 於[Z]化合物作為感放射線性酸產生劑發揮功能的情況下，藉由因放射線的照射而自[Z]化合物產生的酸，[A]聚合物所具有的結構單元（I）中所含的酸解離性基（a）等解離而產生羧基或酚性羥基，於曝光部與未曝光部之間抗蝕劑膜於顯影液中的溶解性產生差異，藉此可形成抗蝕劑圖案。

【0129】 於[Z]化合物作為酸擴散控制劑發揮功能的情況下，於曝光部中產生酸而提高[A]聚合物對於顯影液的溶解性或不溶性，於未曝光部中發揮由陰離子帶來的高的酸捕捉功能而作為淬滅劑發揮功能，捕捉自曝光部擴散的酸。藉此，可改善曝光部與未曝光部的界面的粗糙度，並且增大對於顯影液的曝光部與未曝光部之間的溶解度的差而提高解析性。

【0130】認為與所述該感放射線性組成物中的[Z]化合物的功能無關，該感放射線性組成物包含[Z]化合物是該感放射線性組成物發揮優異的感度及 CDU 的主要原因之一。

【0131】於[Z]化合物作為感放射線性酸產生劑發揮功能的情況下，作為該感放射線性組成物中的[Z]化合物的含量的下限，相對於[A]聚合物 100 質量份，較佳為 1 質量份，更佳為 5 質量份，進而佳為 10 質量份。作為所述含量的上限，較佳為 70 質量份，更佳為 60 質量份，進而佳為 50 質量份。

【0132】於[Z]化合物作為酸擴散控制劑發揮功能的情況下，作為該感放射線性組成物中的[Z]化合物的含有比例的下限，相對於感放射線性酸產生劑（作為感放射線性酸產生劑發揮功能時的[Z]化合物及視需要併用的後述的[B]酸產生劑的合計）的陰離子部 100 莫耳%，較佳為 20 莫耳%，更佳為 30 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 80 莫耳%，更佳為 70 莫耳%，進而佳為 60 莫耳%。

【0133】以下，對[Z]化合物所具有的各結構進行說明。

【0134】<陰離子部（X）>

陰離子部（X）包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環（以下，亦稱為「芳香環（x1）」）及一種陰離子基（以下，亦稱為「陰離子基（x2）」）。

【0135】[芳香環（x1）]

芳香環（x1）為至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環。陰

離子部 (X) 可包含一種或兩種以上的芳香環 (x1)。

【0136】提供芳香環 (x1) 的芳香環的至少一個氫原子經碘原子取代。換言之，與構成提供芳香環 (x1) 的芳香環的原子鍵結的至少一個氫原子經碘原子取代。作為碘原子的取代數，只要為 1 以上，則並無特別限制，例如為 1~5，較佳為 1~3。於碘原子的取代數為 2 以上的情況下，與碘原子的取代數為 1 的情況相比較，有 CDU 進一步提高的傾向，因此較佳。

【0137】作為提供芳香環 (x1) 的芳香環的環員數及種類，例如可列舉作為提供所述式(1)的 Ar¹ 的芳香環而例示的環員數及種類。作為提供芳香環 (x1) 的芳香環，較佳為環員數 6~30 的芳香族烴環，更佳為苯環。

【0138】提供芳香環 (x1) 的芳香環的至少一個氫原子亦可進而經碘原子以外的取代基取代。作為取代基，例如可列舉作為提供所述式 (1) 的 Ar¹ 的芳香環有時具有的取代基而例示的基。

【0139】再者，所謂「包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環」，不僅包括包含一個至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環的情況，而且亦包括具有兩個以上的至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環且該些芳香環經由連結基而鍵結的情況。

【0140】所謂「連結基」，是指將兩個以上的結構連結的基。連結基因合成材料或合成方法等而殘存於化合物的結構內，不對本發明的效果造成影響或對本發明的效果的影響極其小。再者，此並不意味著連結基以外的結構全部有助於發揮本發明的效果。作為連結

基，只要為將兩個以上的結構連結的基，則並無特別限制，例如可列舉：羰基、醚基、羰基氧基、硫醚基、碳數 1~10 的烷二基或將該些組合而成的基。

【0141】 [陰離子基 (x2)]

陰離子基 (x2) 為一種陰離子基。所謂「包含一種陰離子基」，顧名思義，是指陰離子部 (X) 包含一種陰離子基。只要有一種陰離子基，則陰離子基的數量 (即，陰離子部的價數) 可為任意。作為陰離子部 (X) 的價數，例如為一價~三價，較佳為一價或二價，更佳為一價。

【0142】 作為陰離子基 (x2) 的種類，只要為作為感放射線性酸產生劑的陰離子基或酸擴散控制劑的陰離子基而公知的陰離子基，則並無限制，例如可列舉磺酸根陰離子基 ($-\text{SO}_3^-$)、羧酸根陰離子基 ($-\text{COO}^-$)。

【0143】 於陰離子基 (x2) 為磺酸根陰離子基的情況下，[Z]化合物有時於該感放射線性組成物中作為感放射線性酸產生劑發揮功能。於該情況下，該感放射線性組成物較佳為含有酸擴散控制劑。作為酸擴散控制劑，可為作為酸擴散控制劑發揮功能時的[Z]化合物，亦可為[Z]化合物以外的酸擴散控制劑 ([C]酸擴散控制劑)。於該感放射線性組成物除含有作為感放射線性酸產生劑發揮功能的[Z]化合物以外，亦更含有作為酸擴散控制劑發揮功能的[Z]化合物的情況下，有感度及顯影缺陷抑制性進一步提高的傾向，因此較佳。

【0144】 於陰離子基 (x2) 為羧酸根陰離子基的情況下，[Z]化合物

有時於該感放射線性組成物中作為酸擴散控制劑發揮功能。於該情況下，該感放射線性組成物通常含有感放射線性酸產生劑。作為感放射線性酸產生劑，可為作為感放射線性酸產生劑發揮功能時的[Z]化合物，亦可為[Z]化合物以外的感放射線性酸產生劑（[B]酸產生劑）。

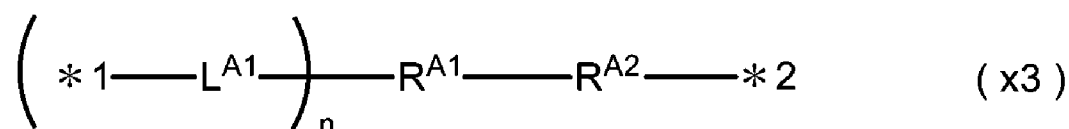
【0145】該感放射線性組成物較佳為至少含有作為感放射線性酸產生劑發揮功能的[Z]化合物作為[Z]化合物。於該情況下，與僅含有作為酸擴散控制劑發揮功能的[Z]化合物作為[Z]化合物的情況相比較，有可進一步提高 CDU 的傾向。

【0146】芳香環（x1）與陰離子基（x2）可直接鍵結，亦可經由部分結構（以下，亦稱為「部分結構（x3）」）而鍵結。

【0147】[部分結構（x3）]

作為部分結構(x3)，例如可列舉下述式(x3)所表示的(n+1)價基。

【0148】[化 15]



【0149】所述式（x3）中，R^{A1} 為單鍵或自環結構中去除（n+1）個氫原子而成的基。n 為 1~5 的整數。R^{A2} 為單鍵、或者經取代或未經取代的碳數 1~20 的二價烴基。L^{A1} 為單鍵或連結基。於 n 為 2 以上的情況下，多個 L^{A1} 相同或不同。*1 表示與芳香環（x1）的鍵結部位。*2 表示與陰離子基（x2）的鍵結部位。其中，R^{A1}、R^{A2}

及 L^{A1} 不全部為單鍵。

【0150】作為提供 R^{A1} 的環結構的環員數，例如為 3~30，較佳為 6~20。

【0151】作為提供 R^{A1} 的環結構，可列舉所述脂環、芳香環或該些的組合。作為提供 R^{A1} 的環結構，較佳為將脂肪族烴環與脂肪族雜環組合而成的環或芳香族烴環，更佳為 3,5-二噁三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷或苯環。

【0152】作為提供 R^{A2} 的經取代或未經取代的碳數 1~20 的二價烴基，較佳為碳數 1~20 的二價氟化烴基。碳數 1~20 的二價氟化烴基為碳數 1~20 的二價烴基所具有的至少一個氫原子經氟原子取代而成的基。作為碳數 1~20 的二價烴基，可列舉自所述碳數 1~20 的一價烴基中去除一個氫原子而成的基。

【0153】作為所述二價氟化烴基中的氟原子的取代數，例如為 1~10，較佳為 2~6。於氟原子的取代數為 3 以上的情況下，有該感放射線性組成物的 CDU 進一步提高的傾向，因此較佳。

【0154】於陰離子基 (x2) 為磺酸根陰離子基的情況下，作為 R^{A2} ，較佳為碳數 1~20 的二價氟化烴基。

【0155】作為提供 R^{A2} 的碳數 1~20 的二價氟化烴基，較佳為氟化烷二基或氟化伸芳基。於為氟化烷二基的情況下，有該感放射線性組成物的 CDU 進一步提高的傾向，因此較佳。

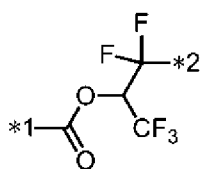
【0156】作為提供 L^{A1} 的連結基，例如可列舉所述[芳香環 (x1)] 一項中例示的基。

【0157】作為 n，較佳為 1 或 2，更佳為 1。

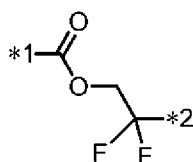
【0158】 R^{A1} 、 R^{A2} 及 L^{A1} 不全部為單鍵。原因在於，於該情況下，部分結構 (x3) 整體成為單鍵，相當於所述芳香環 (x1) 與陰離子基 (x2) 直接鍵結的情況。

【0159】作為部分結構 (x3)，較佳為下述式 (x3-1) ~ 式 (x3-11) 所表示的二價基。

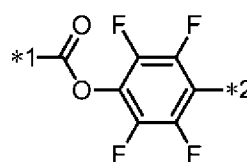
【0160】[化 16]



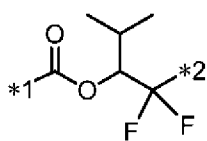
(x3-1)



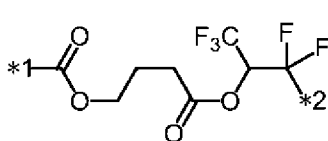
(x3-2)



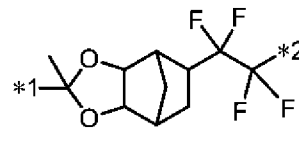
(x3-3)



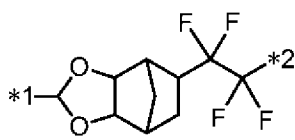
(x3-4)



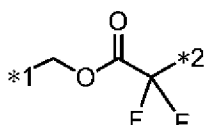
(x3-5)



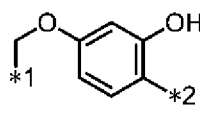
(x3-6)



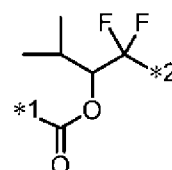
(x3-7)



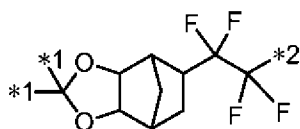
(x3-8)



(x3-9)



(x3-10)



(x3-11)

【0161】所述式 (x3-1) ~ 式 (x3-11) 中，*1 及 *2 與所述式 (x3) 為相同含義。

【0162】 <陽離子部 (Y)>

陽離子部 (Y) 為感放射線性鎘陽離子。作為陽離子部 (Y) 的價數，可根據陰離子部 (X) 的價數來適宜決定，例如為一價～三價，較佳為一價。再者，例如於陰離子部 (X) 為二價以上的陰離子且陽離子部 (Y) 為一價陽離子的情況下，[Z]化合物具有一個陰離子部與兩個陽離子部。

【0163】 作為陽離子部 (Y) 為一價陽離子時的陽離子種，例如可列舉銻陽離子 (S^+)、銨陽離子 (I^+)。

【0164】 陽離子部 (Y) 較佳為包含至少一個氫原子經氟原子或含氟原子的基取代的芳香環 (以下，亦稱為「芳香環 (y1)」)。於該情況下，有可進一步提高該感放射線性組成物的感度的傾向。陽離子部 (Y) 可含有一個或兩個以上的芳香環 (y1)。

【0165】 提供芳香環 (y1) 的芳香環的至少一個氫原子經氟原子或含氟原子的基取代。換言之，與構成提供芳香環 (y1) 的芳香環的原子鍵結的至少一個氫原子經氟原子或含氟原子的基取代。作為氟原子或含氟原子的基的取代數，只要為 1 以上，則並無特別限制，例如為 1～10。於陽離子部 (Y) 整體中的芳香環 (y1) 上所鍵結的氟原子及含氟原子的基中的氟原子的合計為四個以上的情況下，與氟原子的合計為三個以下的情況相比較，有該感放射線性組成物的感度進一步提高的傾向，因此較佳。

【0166】 作為提供芳香環 (y1) 的芳香環的環員數及種類，例如可列舉作為提供所述式(1)的 Ar^1 的芳香環而例示的環員數及種類。

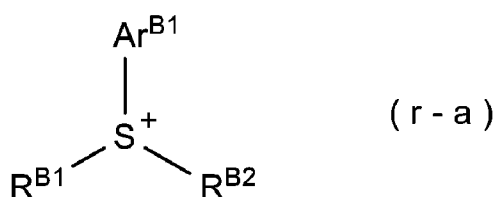
作為提供芳香環 (y1) 的芳香環，較佳為環員數 6~30 的芳香族烴環或環員數 5~30 的芳香族雜環，更佳為苯環、縮合多環型芳香族烴環或含硫原子的芳香族雜環，進而佳為苯環、萘環或二苯並噻吩環。

【0167】所謂「含氟原子的基」，是指具有至少一個氟原子的基。作為含氟原子的基，例如可列舉所述氟化烴基。作為含氟原子的基，較佳為氟化烷基，更佳為三氟甲基。

【0168】提供芳香環 (y1) 的芳香環的至少一個氫原子亦可進而經氟原子及含氟原子的基以外的取代基取代。作為取代基，例如可列舉：氟原子以外的鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基、側氧基 (=O)。

【0169】作為陽離子部 (Y)，例如可列舉下述式 (r-a) 所表示的一價陽離子。

【0170】[化 17]



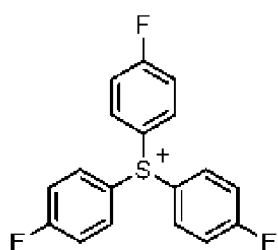
【0171】所述式 (r-a) 中，Ar^{B1} 為自經取代或未經取代的環員數 6~20 的芳香族烴環中去除一個氫原子而成的基。R^{B1} 及 R^{B2} 分別獨立地為自經取代或未經取代的環員數 6~20 的芳香族烴環中去除一個氫原子而成的基，或者 R^{B1} 及 R^{B2} 相互結合並與該些所鍵結的硫原子一起構成經取代或未經取代的環員數 9~30 的多環的含硫

原子的芳香族雜環。

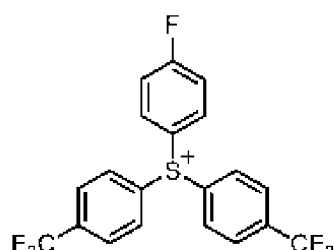
【0172】提供 $\text{Ar}^{\text{B}1}$ 、 $\text{R}^{\text{B}1}$ 或 $\text{R}^{\text{B}2}$ 的環員數 6~20 的芳香族烴環作為所述芳香環 (y1) 的較佳態樣而進行了說明。 $\text{R}^{\text{B}1}$ 及 $\text{R}^{\text{B}2}$ 相互結合並與該些所鍵結的硫原子一起構成的環員數 9~30 的多環的含硫原子的芳香族雜環亦作為所述芳香環 (y1) 的較佳態樣而進行了說明。

【0173】作為陽離子部 (Y)，較佳為下述式 (r-a-1) ~ 式 (r-a-10) 所表示的一價陽離子。

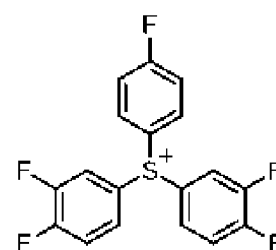
【0174】[化 18]



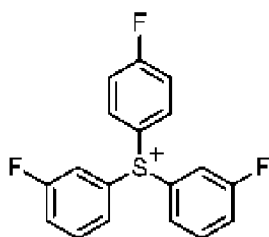
(r-a-1)



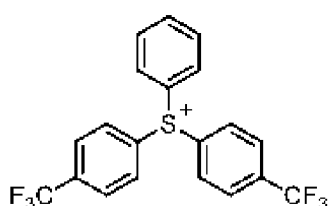
(r-a-2)



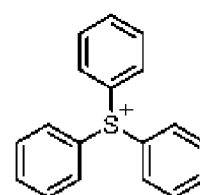
(r-a-3)



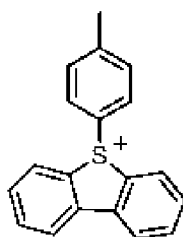
(r-a-4)



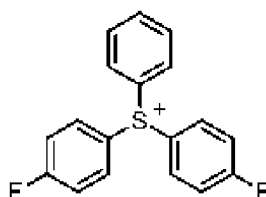
(r-a-5)



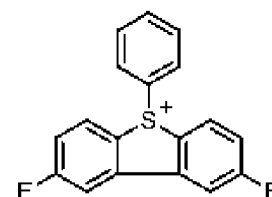
(r-a-6)



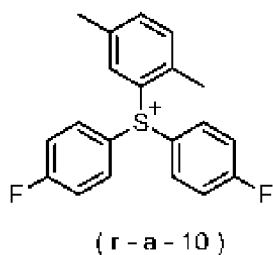
(r-a-7)



(r-a-8)



(r-a-9)



【0175】 作為[Z]化合物，可使用將所述陰離子部（X）與所述陽離子部（Y）適宜組合而成的化合物。

【0176】 < [B]酸產生劑 >

[B]酸產生劑為[Z]化合物以外的感放射線性酸產生劑。[B]酸產生劑為藉由放射線的照射而產生酸的化合物。於該感放射線性組成物中所含有的[Z]化合物作為酸擴散控制劑發揮功能的情況下，該感放射線性組成物通常含有[B]酸產生劑。於該情況下，藉由因放射線的照射而自[B]酸產生劑產生的酸，[A]聚合物所具有的結構單元（I）中所含的酸解離性基（a）等解離而產生羧基、酚性羥基等，於曝光部與未曝光部之間抗蝕劑膜於顯影液中的溶解性產生差異，藉此可形成抗蝕劑圖案。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[B]酸產生劑。

【0177】 作為[B]酸產生劑，只要為不相當於[Z]化合物的化合物且是用作感放射線性酸產生劑的化合物，則可無特別限制地使用。作為[B]酸產生劑，例如可列舉：鎘鹽化合物、N-磺醯基氧基醯亞胺化合物、磺醯亞胺化合物、含鹵素的化合物、重氮酮化合物。另外，作為[B]酸產生劑的具體例，例如可列舉日本專利特開 2009-134088 號公報的段落 0080～段落 0113 中所記載的化合物。

【0178】 作為[B]酸產生劑，較佳為鎘鹽化合物，更佳為具有感放射

線性鎘陽離子部與強酸的陰離子部的化合物，進而佳為具有感放射線性鎘陽離子部與磺酸根陰離子部的化合物。換言之，作為[B]酸產生劑，更佳為藉由曝光而產生強酸的化合物，進而佳為藉由曝光而產生磺酸的化合物。

【0179】作為感放射線性鎘陽離子，例如可列舉所述[[Z]化合物]一項中作為一價感放射線性鎘陽離子而例示的感放射線性鎘陽離子。

【0180】作為強酸的陰離子部，例如可列舉包含磺酸根陰離子基作為陰離子基的陰離子部等。

【0181】所述強酸的陰離子部較佳為更具有環結構。作為所述環結構，可列舉所述環結構中的環員數 5 以上的環結構。作為所述環結構的環員數，例如為 6～30。

【0182】作為[B]酸產生劑，可使用將所述感放射線性鎘陽離子部與所述強酸的陰離子部適宜組合而成的化合物。作為[B]酸產生劑，例如可列舉後述的實施例中的酸產生劑（B-10）～酸產生劑（B-12）。

【0183】於該感放射線性組成物含有[B]酸產生劑的情況下，作為該感放射線性組成物中的[B]酸產生劑的含量的下限，相對於[A]聚合物 100 質量份，較佳為 1 質量份，更佳為 5 質量份，進而佳為 10 質量份。作為所述含量的上限，較佳為 70 質量份，更佳為 60 質量份，進而佳為 50 質量份。

【0184】< [C]酸擴散控制劑 >

[C]酸擴散控制劑為[Z]化合物以外的酸擴散控制劑。特別是，

於該感放射線性組成物中所含有的[Z]化合物作為感放射線性酸產生劑發揮功能的情況下，該感放射線性組成物較佳為含有[C]酸擴散控制劑。於該情況下，[C]酸擴散控制劑控制藉由曝光而自[Z]化合物及視需要併用的所述[B]酸產生劑產生的酸於抗蝕劑膜中的擴散現象，並控制未曝光部中的欠佳的化學反應。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[C]酸擴散控制劑。

【0185】作為[C]酸擴散控制劑，例如可列舉：含氮原子的化合物、藉由曝光而感光並產生弱酸的化合物（以下，亦稱為「光降解性鹼」）等。作為[C]酸擴散控制劑，較佳為光降解性鹼。

【0186】作為含氮原子的化合物，例如可列舉：三戊基胺、三辛基胺等胺化合物，甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等含醯胺基的化合物，脲、1,1-二甲基脲等脲化合物，吡啶、N-(十一基羰基氧基乙基)嗎啉、N-第三戊基氧基羰基-4-羥基哌啶等含氮雜環化合物等。

【0187】作為光降解性鹼，可列舉包含感放射線性鎘陽離子部與弱酸的陰離子部的化合物等。光降解性鹼於曝光部中產生弱酸，提高[A]聚合物對於顯影液的溶解性或不溶性，結果抑制顯影後的曝光部表面的粗糙度。另一方面，於未曝光部中發揮由陰離子帶來的高的酸捕捉功能而作為淬滅劑發揮功能，捕捉自曝光部擴散的酸。即，由於僅於未曝光部中作為淬滅劑發揮功能，因此酸解離性基的脫離反應的對比度提高，結果可提高解析性。光降解性鹼藉由曝光而產生酸，因此廣義上亦可稱為感放射線性酸產生劑，但於藉由曝光而自[B]酸產生劑產生的酸使酸解離性基解離的條件下，光降解

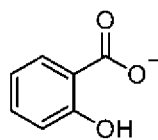
性鹼並不藉由曝光而使所述酸解離性基解離，因此可明確區分。

【0188】作為感放射線性鎊陽離子部，例如可列舉與[[Z]化合物]一項中作為一價感放射線性鎊陽離子而例示的感放射線性鎊陽離子相同的感放射線性鎊陽離子。

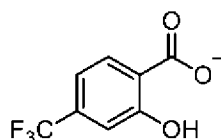
【0189】作為所述弱酸的陰離子部，例如可列舉包含羧酸根陰離子基作為陰離子基的陰離子部。

【0190】作為弱酸的陰離子部，例如較佳為下述式(Q-1)～式(Q-5)所表示的羧酸根陰離子。

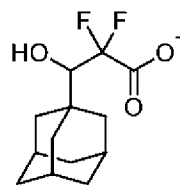
【0191】[化 19]



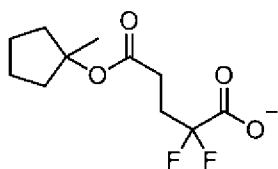
(Q-1)



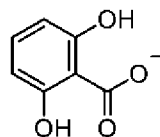
(Q-2)



(Q-3)



(Q-4)



(Q-5)

【0192】作為光降解性鹼，可使用將所述感放射線性鎊陽離子部與所述弱酸的陰離子部適宜組合而成的化合物。

【0193】於該感放射線性組成物含有[C]酸擴散控制劑的情況下，作為該感放射線性組成物中的[C]酸擴散控制劑的含有比例的下限，相對於感放射線性酸產生劑(作為感放射線性酸產生劑發揮功能時的[Z]化合物及/或[B]酸產生劑)的陰離子部 100 莫耳%，較佳

為 20 莫耳%，更佳為 30 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 200 莫耳%，更佳為 120 莫耳%，進而佳為 80 莫耳%。

【0194】 < [D]有機溶媒 >

該感放射線性組成物通常含有[D]有機溶媒。[D]有機溶媒只要為至少能夠溶解或分散[A]聚合物及[Z]化合物、以及[B]酸產生劑、[C]酸擴散控制劑及視需要含有的其他任意成分的溶媒，則並無特別限定。

【0195】 作為[D]有機溶媒，例如可列舉：醇系溶媒、醚系溶媒、酮系溶媒、醯胺系溶媒、酯系溶媒、烴系溶媒。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[D]有機溶媒。

【0196】 作為醇系溶媒，例如可列舉：4-甲基-2-戊醇、正己醇、二丙酮醇等脂肪族單醇系溶媒；環己醇等脂環式單醇系溶媒；1,2-丙二醇等多元醇系溶媒；丙二醇單甲醚等多元醇部分醚系溶媒。

【0197】 作為醚系溶媒，例如可列舉：二乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚、二異戊醚、二己醚、二庚醚等二烷基醚系溶媒；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚系溶媒；二苯基醚、苯甲醚等含芳香環的醚系溶媒。

【0198】 作為酮系溶媒，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基-正丙基酮、甲基-正丁基酮、二乙基酮、甲基-異丁基酮、2-庚酮、乙基-正丁基酮、甲基-正己基酮、二-異丁基酮、三甲基王酮等鏈狀酮系溶媒；環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮等環狀酮

系溶媒；2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮。

【0199】作為醯胺系溶媒，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺系溶媒；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺等鏈狀醯胺系溶媒。

【0200】作為酯系溶媒，例如可列舉：乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯系溶媒； γ -丁內酯、戊內酯等內酯系溶媒；丙二醇乙酸酯等多元醇羧酸酯系溶媒；丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯系溶媒；乙二酸二乙酯等多元羧酸二酯系溶媒；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯系溶媒。

【0201】作為烴系溶媒，例如可列舉：正戊烷、正己烷等脂肪族烴系溶媒；甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶媒。

【0202】作為[D]有機溶媒，較佳為醇系溶媒、酯系溶媒或該些的組合，更佳為多元醇部分醚系溶媒、多元醇部分醚羧酸酯系溶媒或該些的組合，進而佳為丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯或該些的組合。

【0203】於該感放射線性組成物含有[D]有機溶媒的情況下，作為[D]有機溶媒的含有比例的下限，相對於該感放射線性組成物中所含的所有成分，較佳為 50 質量%，更佳為 60 質量%，進而佳為 70 質量%，特佳為 80 質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為 99.9 質量%，更佳為 99.5 質量%，進而佳為 99.0 質量%。

【0204】< [F]聚合物 >

[F]聚合物為與[A]聚合物不同的聚合物，且為氟原子含有率大於[A]聚合物的聚合物。通常，疏水性比成為基礎聚合物的聚合物高的聚合物有偏向存在於抗蝕劑膜表層的傾向。[F]聚合物由於氟原子含有率比[A]聚合物大，因此有藉由由該疏水性所帶來的特性而偏向存在於抗蝕劑膜表層的傾向。結果，於該感放射線性組成物含有[F]聚合物的情況下，可期待所形成的抗蝕劑圖案的剖面形狀變得良好。該感放射線性組成物例如可含有[F]聚合物作為抗蝕劑膜的表面調整劑。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的[F]聚合物。

【0205】 < 其他任意成分 >

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

【0206】 另外，作為該感放射線性組成物，亦可為含有如下聚合物，即具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經所述式(1)所表示的酸解離性基取代的部分結構的結構單元、以及含有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎢陽離子部的結構單元的聚合物(以下，亦稱為「[A2]聚合物」)的感放射線性組成物。

【0207】 包含羧基或酚性羥基的氫原子經所述式(1)所表示的酸解離性基取代的部分結構的結構單元為所述[[A]聚合物]一項中說明的結構單元(I)。

【0208】 含有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種

陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎊陽離子部的結構單元為所述[[Z]化合物]一項中說明的包含陰離子部(X)與陽離子部(Y)的結構單元。此種結構單元為藉由放射線的作用而產生與陰離子部(X)所具有的陰離子基對應的酸的結構單元。因此，[A2]聚合物根據陰離子部(X)所具有的陰離子基的種類而於該感放射線性組成物中作為感放射線性酸產生劑或酸擴散控制劑(淬滅劑)發揮作用。

【0209】<抗蝕劑圖案形成方法>

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

【0210】於所述塗敷步驟中，使用所述該感放射線性組成物作為感放射線性組成物。因此，藉由該抗蝕劑圖案形成方法，可形成感度良好、CDU 優異且顯影缺陷的產生得到抑制的抗蝕劑圖案。

【0211】以下，對該抗蝕劑圖案形成方法所包括的各步驟進行說明。

【0212】[塗敷步驟]

於本步驟中，將感放射線性組成物直接或間接地塗敷於基板上。藉此，可於基板上直接或間接地形成抗蝕劑膜。

【0213】於本步驟中，使用所述該感放射線性組成物作為感放射線性組成物。

【0214】作為基板，例如可列舉：矽晶圓、二氧化矽、由鋁被覆的晶圓等現有公知者。

【0215】作為塗敷方法，例如可列舉：旋轉塗敷（旋轉塗佈）、流延塗敷、輥塗敷等。於進行塗敷後，為了使塗膜中的溶媒揮發，亦可視需要進行預烘烤（Prebake）（以下，亦稱為「PB」）。PB 的溫度及 PB 的時間並無特別限制，例如於 60°C 以上且 150°C 以下的溫度下以 5 秒以上且 300 以下的時間進行。所形成的抗蝕劑膜的平均厚度並無特別限制，例如為 10 nm 以上且 1,000 nm 以下。

【0216】[曝光步驟]

於本步驟中，對藉由所述塗敷步驟而形成的抗蝕劑膜進行曝光。該曝光是藉由介隔光罩（視情況而介隔水等液浸介質）照射曝光光來進行。作為曝光光，較佳為遠紫外線、EUV 或電子束，更佳為 ArF 準分子雷射光（波長 193 nm）、KrF 準分子雷射光（波長 248 nm）、EUV（波長 13.5 nm）或電子束，進而佳為 KrF 準分子雷射光、EUV 或電子束，特佳為 EUV 或電子束。

【0217】較佳為於所述曝光後進行曝光後烘烤（Post Exposure Bake）（以下，亦稱為「PEB」）。藉由該 PEB，可於曝光部與未曝光部之間增大對於顯影液的溶解性的差異。PEB 的溫度及 PEB 的時間並無特別限制，例如可於 50°C 以上且 180°C 以下的溫度下以 5 秒以上且 600 以下的時間進行。

【0218】[顯影步驟]

於本步驟中，對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影。藉此，可

形成規定的抗蝕劑圖案。顯影步驟中的顯影方法可為鹼顯影，亦可為有機溶媒顯影。

【0219】於鹼顯影的情況下，作為顯影中使用的顯影液，例如可列舉溶解氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二-正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨 (Tetramethyl Ammonium Hydroxide) (以下，亦稱為「TMAH」)、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物的至少一種而成的鹼性水溶液。該些中，較佳為TMAH水溶液，更佳為2.38質量%TMAH水溶液。

【0220】於有機溶媒顯影的情況下，作為顯影液，例如可列舉作為所述該感放射線性組成物的[D]有機溶媒而例示的有機溶媒。

[實施例]

【0221】以下，基於實施例對本發明加以具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。以下示出各物性值的測定方法。

【0222】[重量平均分子量 (Mw)、數量平均分子量 (Mn) 及多分散度 (Mw/Mn)]

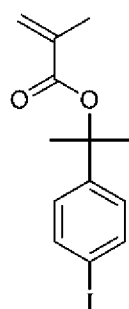
聚合物的 Mw 及 Mn 是依照所述[Mw 及 Mn 的測定方法]一項中記載的條件來測定。聚合物的多分散度 (Mw/Mn) 是根據 Mw 及 Mn 的測定結果來算出。

【0223】< [X]單量體的合成 >

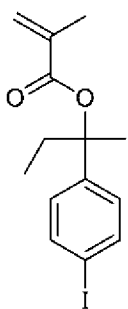
依照以下方法，合成作為[X]單量體的下述式 (X-1) ~ 式 (X-

12) 所表示的化合物(以下,亦稱為「單量體(X-1)~單量體(X-12)」)。

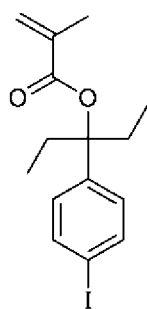
【0224】[化 20]



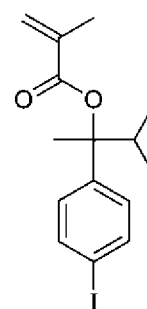
(X-1)



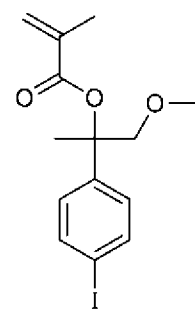
(X-2)



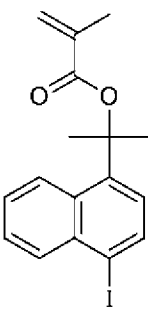
(X-3)



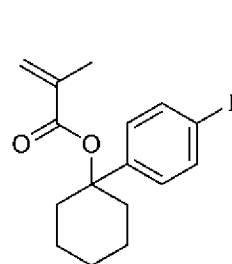
(X-4)



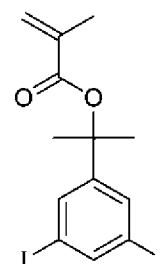
(X-5)



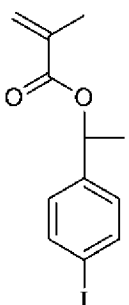
(X-6)



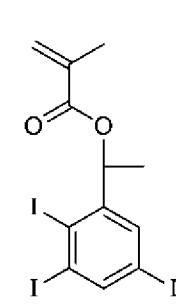
(X-7)



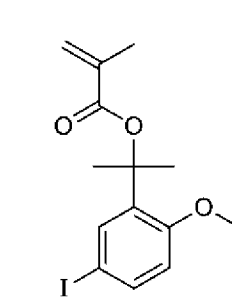
(X-8)



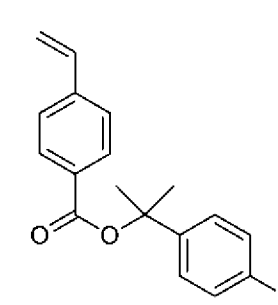
(X-9)



(X-10)



(X-11)



(X-12)

【0225】[合成例 1-1]單量體(X-1)的合成

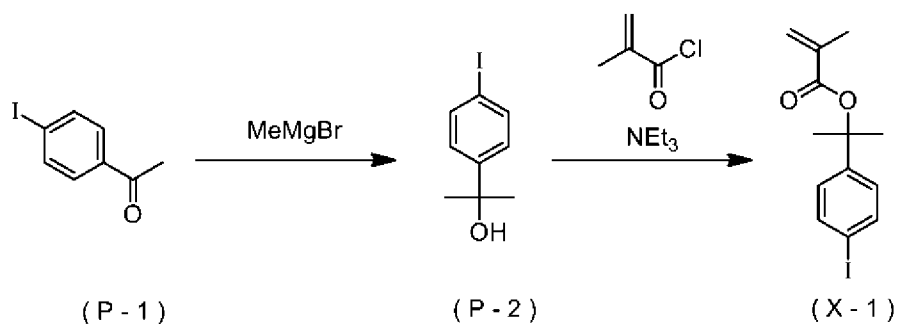
向放入有四氫呋喃(300 mL)的容器中加入化合物(P-1)(150 mmol),冷卻至 0°C。向該容器中滴加甲基溴化鎂的 1 mol/L 四氫呋喃溶液 180 mL,於室溫下攪拌 8 小時。冷卻至 0°C 後,加入氯化銨水溶液及乙酸乙酯。按照食鹽水、繼而超純水的順序對有機層

進行清洗。利用硫酸鈉將有機層乾燥，進行過濾。將溶媒餾去，獲得化合物 (P-2)。

【0226】向放入有乙腈 (150 mL) 的容器中加入化合物 (P-2) (150 mmol) 及三乙基胺 (180 mmol)，冷卻至 0°C。向該容器中滴加甲基丙烯醯氯 (180 mmol)。於室溫下攪拌 3 小時後，加入氯化銨水溶液及乙酸乙酯。按照食鹽水、繼而超純水的順序對有機層進行清洗。利用硫酸鈉將有機層乾燥，進行過濾。將溶媒餾去，獲得單量體 (X-1)。

【0227】以下示出單量體 (X-1) 的合成流程。下述合成流程中，NEt₃ 為三乙基胺。

【0228】[化 21]



【0229】[合成例 1-2 ~ 合成例 1-12] 單量體 (X-2) ~ 單量體 (X-12) 的合成

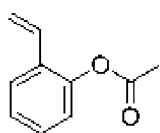
除適宜選擇前驅物以外，與合成例 1-1 同樣地合成單量體 (X-2) ~ 單量體 (X-12)。

【0230】< [A] 聚合物的合成 >

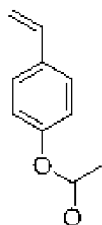
依照以下方法來合成作為 [A] 聚合物的聚合物 (A-1) ~ 聚合物 (A-30)、聚合物 (CA-1) 及聚合物 (CA-2)。於 [A] 聚合物的合

成中，使用所述單量體 (X-1) ~ 單量體 (X-12) 以及下述式 (M-1) ~ 式 (M-16)、式 (CX-1) 及式 (CX-2) 所表示的化合物 (以下，亦稱為「單量體 (M-1) ~ 單量體 (M-16)、單量體 (CX-1) 及單量體 (CX-2)」)。於以下的合成例中，只要並無特別說明，則「質量份」是指將所使用的單量體的合計質量設為 100 質量份時的值，「莫耳%」是指將所使用的單量體的合計莫耳數設為 100 莫耳%時的值。

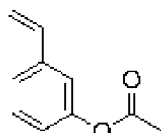
【0231】 [化 22]



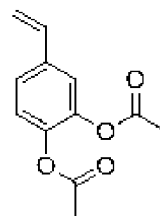
(M-1)



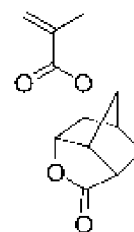
(M-2)



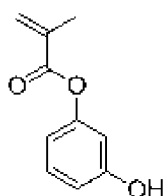
(M-3)



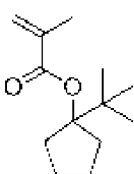
(M-4)



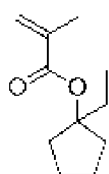
(M-5)



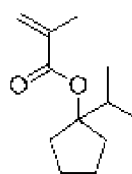
(M-6)



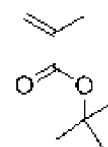
(M-7)



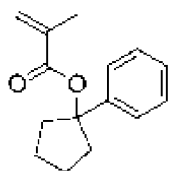
(M-8)



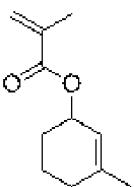
(M-9)



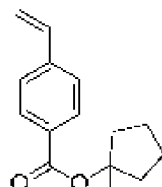
(M-10)



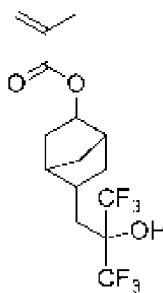
(M-11)



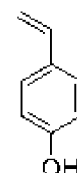
(M-12)



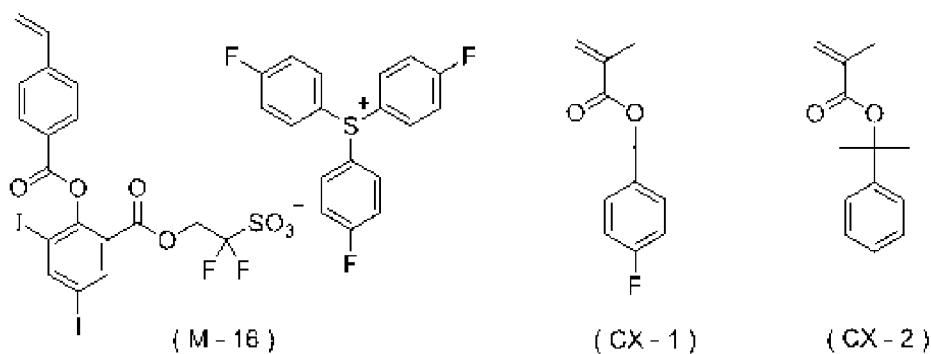
(M-13)



(M-14)



(M-15)



【0232】 [合成例 2-1] 聚合物 (A-1) 的合成

將單量體 (X-1)、單量體 (M-2) 及單量體 (M-8) 以莫耳比率成為 20/45/35 的方式溶解於丙二醇單甲醚 (200 質量份) 中。接下來，添加作為起始劑的偶氮雙(異丁酸甲酯) (10 莫耳%) 來製備單量體溶液。向空的反應容器中加入丙二醇單甲醚 (100 質量份)，一邊攪拌一邊加熱至 85°C。接下來，歷時 3 小時滴加所述製備的單量體溶液，之後，進而於 85°C 下加熱 3 小時。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。將經冷卻的聚合溶液投入至正己烷 (1,000 質量份) 中，對聚合物進行凝固精製。向所回收的聚合物中加入丙二醇單甲醚 (150 質量份)、甲醇 (150 質量份)、三乙基胺 (相對於單量體 (M-2) 的使用量而為 1.5 莫耳等量) 及水 (相對於單量體 (M-2) 的使用量而為 1.5 莫耳等量)。於沸點下一邊進行回流一邊進行 8 小時水解反應。反應結束後，將溶媒及三乙基胺減壓餾去，將所獲得的聚合物溶解於丙酮 (150 質量份) 中。將其滴加至水 (2,000 質量份) 中而使其凝固，對所生成的白色粉末進行過濾分離。於 50°C 下乾燥 17 小時，以良好的產率獲得白色粉末狀的聚合物 (A-1)。聚合物 (A-1) 的 Mw 為 5,900，Mw/Mn 為 1.5。

【0233】 [合成例 2-2 ~ 合成例 2-31] 聚合物 (A-2) ~ 聚合物 (A-29)、

聚合物 (CA-1) 及聚合物 (CA-2) 的合成

除使用下述表 1 所示的種類及使用量的單量體以外，與合成例 2-1 同樣地合成聚合物 (A-2) ~ 聚合物 (A-29)、聚合物 (CA-1) 及聚合物 (CA-2)。

【0234】 [合成例 2-32] 聚合物 (A-30) 的合成

除於合成例 2-1 中不進行使用三乙基胺的水解的步驟以外，與合成例 2-1 同樣地，將各單體組合，於四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 溶劑下進行共聚反應，之後進行分離、乾燥，獲得以下所示的組成的基礎聚合物 (A-30)。所獲得的基礎聚合物的組成是藉由 ^1H -核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 來確認， M_w 及分散度 (M_w/M_n) 是藉由所述 GPC 條件來確認。聚合物 (A-30) 相當於所述 [A2] 聚合物。

【0235】 將提供合成例 2-1 ~ 合成例 2-32 中所獲得的 [A] 聚合物的各結構單元的單量體的種類及使用比例、以及 M_w 及 M_w/M_n 示於下述表 1 中。下述表 1 中，「-」表示未使用與之相當的單量體。

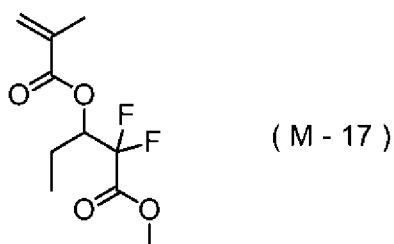
【0236】 [表 1]

	[A]聚合物	提供結構單元 (I) 的單量體		提供結構單元 (II) 的單量體		提供結構單元 (III) 的單量體		提供其他結構單元的單量體		Mw	Mw/Mn
		種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)		
合成例 2-1	A-1	X-1	20	M-2	45	M-8	35	-	-	5,900	1.5
合成例 2-2	A-2	X-2	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,000	1.6
合成例 2-3	A-3	X-3	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,200	1.5
合成例 2-4	A-4	X-4	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,500	1.5
合成例 2-5	A-5	X-5	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,300	1.5
合成例 2-6	A-6	X-6	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,400	1.5
合成例 2-7	A-7	X-7	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,500	1.5
合成例 2-8	A-8	X-8	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,600	1.6
合成例 2-9	A-9	X-9	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,500	1.6
合成例 2-10	A-10	X-10	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,800	1.5
合成例 2-11	A-11	X-11	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,200	1.5
合成例 2-12	A-12	X-12	20	M-2	45	M-8	35	-	-	6,300	1.5
合成例 2-13	A-13	X-1	55	M-2	45	-	-	-	-	6,100	1.5
合成例 2-14	A-14	X-2	55	M-2	45	-	-	-	-	6,400	1.4
合成例 2-15	A-15	X-3	55	M-2	45	-	-	-	-	6,100	1.5
合成例 2-16	A-16	X-7	55	M-2	45	-	-	-	-	5,500	1.5
合成例 2-17	A-17	X-1/X-9	20/35	M-2	45	-	-	-	-	5,700	1.7
合成例 2-18	A-18	X-1	20	M-2	45	M-7	35	-	-	5,600	1.5
合成例 2-19	A-19	X-1	20	M-2	45	M-9	35	-	-	5,900	1.6
合成例 2-20	A-20	X-1	20	M-2	45	M-10	35	-	-	6,100	1.6
合成例 2-21	A-21	X-1	20	M-2	45	M-11	35	-	-	6,100	1.5
合成例 2-22	A-22	X-1	20	M-2	45	M-12	35	-	-	6,200	1.6
合成例 2-23	A-23	X-1	20	M-2	45	M-13	35	-	-	6,300	1.6
合成例 2-24	A-24	X-1	20	M-2/M-3	25/20	M-8	35	-	-	5,500	1.6
合成例 2-25	A-25	X-1	20	M-2/M-1	25/20	M-8	35	-	-	5,200	1.6
合成例 2-26	A-26	X-1	20	M-2/M-4	25/20	M-8	35	-	-	5,700	1.5
合成例 2-27	A-27	X-1	20	M-2	25	M-8	35	M-5	20	6,500	1.5
合成例 2-28	A-28	X-1	20	M-2/M-6	25/20	M-8	35	-	-	6,100	1.5
合成例 2-29	A-29	X-1	20	M-2	25	M-8	35	M-14	20	6,000	1.5
合成例 2-30	CA-1	-	-	M-2	45	CX-1	55	-	-	5,500	1.5
合成例 2-31	CA-2	-	-	M-2	45	CX-2	55	-	-	5,400	1.5
合成例 2-32	A-30	X-1	20	M-15	37	M-8	35	M-16	8	5,800	1.7

【0237】 < [F]聚合物的合成 >

依照以下方法來合成作為[F]聚合物的聚合物 (F-1)。於[F]聚合物的合成中，使用所述單量體 (M-9) 及下述式 (M-17) 所表示的化合物 (以下，亦稱為「單量體 (M-17)」)。

【0238】 [化 23]



【0239】 [合成例 3] 聚合物 (F-1) 的合成

將單量體 (M-9) 及單量體 (M-17) 以莫耳比率成為 40/60 的方式溶解於 2-丁酮 (100 質量份) 中。向其中添加作為起始劑的偶氮雙異丁腈 (5 莫耳%) 來製備單量體溶液。向空的反應容器中放入 2-丁酮 (50 質量份)，並進行 30 分鐘氮氣沖洗。將該反應容器內加熱至 80°C，一邊攪拌一邊歷時 3 小時滴加所述單量體溶液。滴加結束後，進而於 80°C 下加熱 3 小時，之後將聚合溶液冷卻至 30°C 以下。將聚合溶液移液至分液漏斗後，加入己烷 (150 質量份) 而將所述聚合溶液均勻地稀釋。進而投入甲醇 (600 質量份) 及水 (30 質量份) 並加以混合。靜置 30 分鐘後，回收下層，將溶媒置換為丙二醇單甲醚乙酸酯。以所述方式獲得聚合物 (F-1) 的 10% 丙二醇單甲醚乙酸酯溶液。聚合物 (F-1) 為 $M_w=7,200$ 且 $M_w/M_n=1.7$ 。

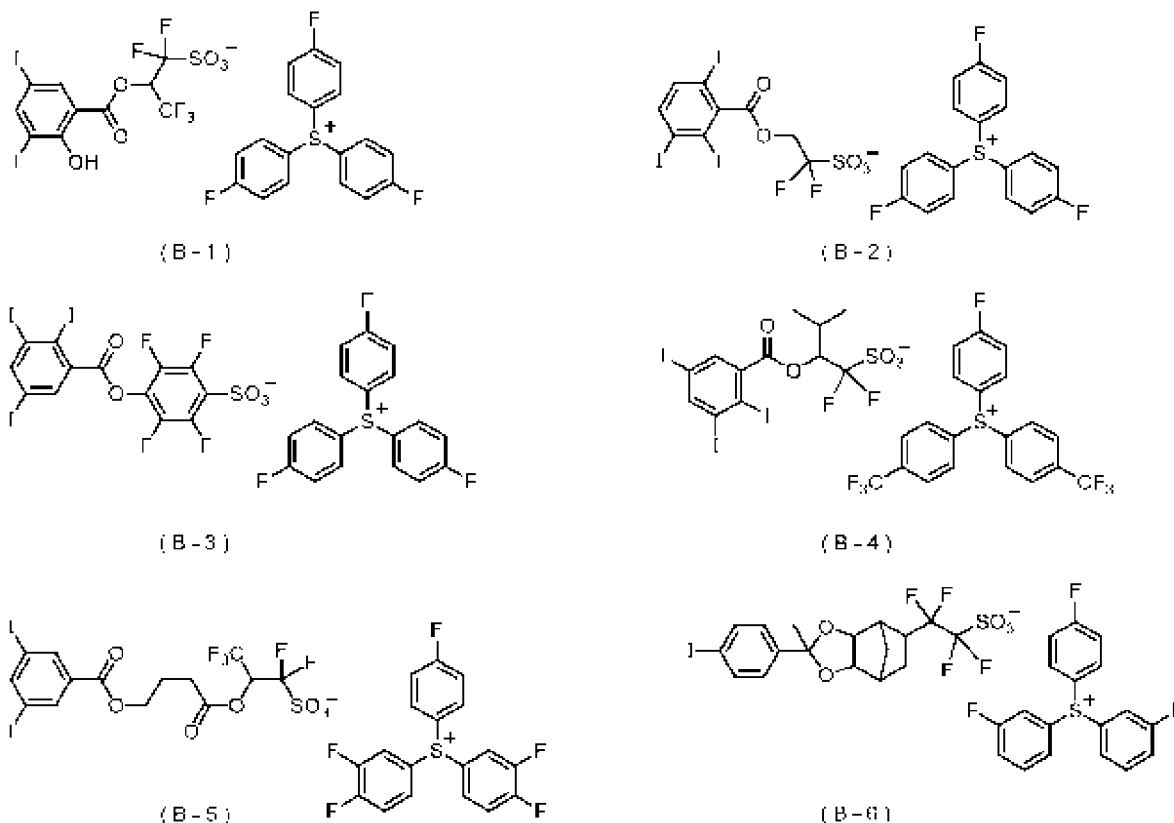
【0240】 < 感放射線性組成物的製備 >

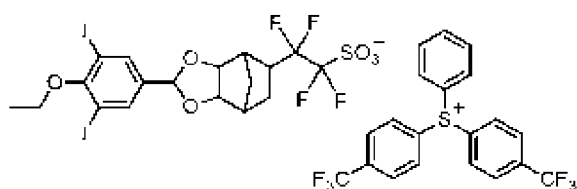
以下示出感放射線性組成物的製備中使用的[B]酸產生劑、[C]酸擴散控制劑及[D]有機溶媒。於以下的實施例及比較例中，只要並無特別說明，則「質量份」是指將所使用的[A]聚合物的質量設為 100 質量份時的值，「莫耳%」是指將所使用的[B]酸產生劑的陰離子部的莫耳數設為 100 莫耳%時的值。

【0241】 [[B]酸產生劑]

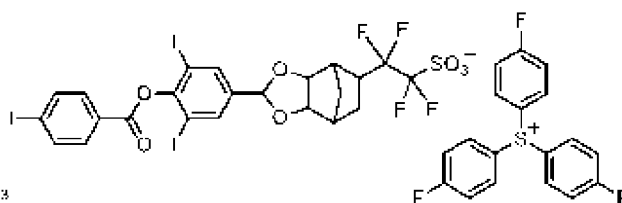
作為[B]酸產生劑，使用下述式(B-1)～式(B-12)所表示的化合物(以下，亦稱為「酸產生劑(B-1)～酸產生劑(B-12)」)。酸產生劑(B-1)～酸產生劑(B-9)相當於[Z]化合物。酸產生劑(B-11)為具有包含磺酸根陰離子基及氮陰離子基(-N⁻)此兩種陰離子基的陰離子部的化合物。

【0242】 [化 24]

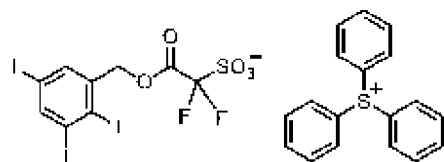




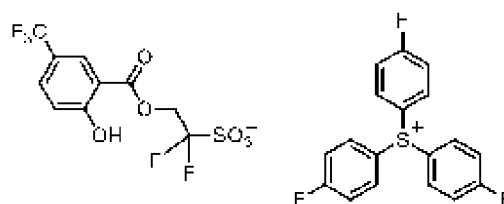
(B-7)



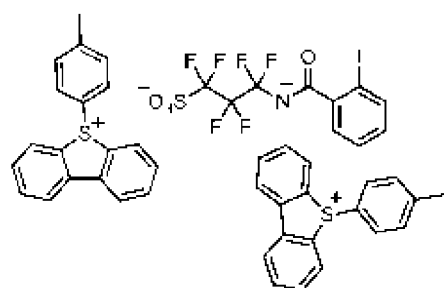
(B-8)



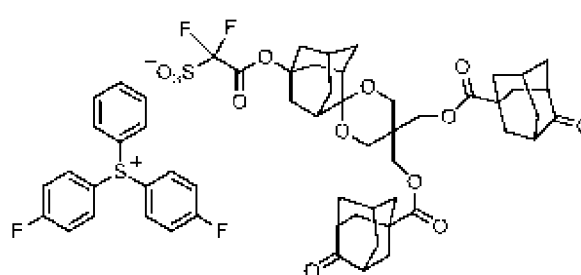
(B-9)



(B-10)



(B-11)

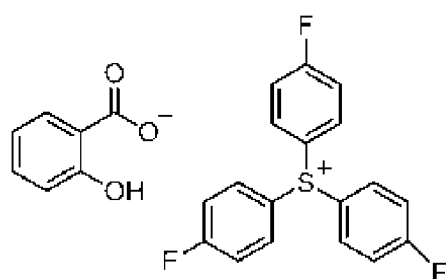


(B-12)

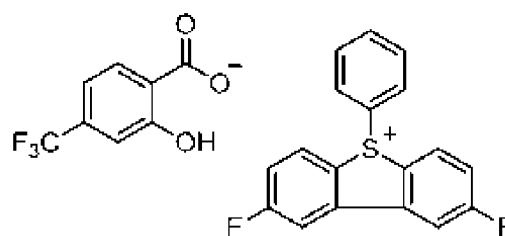
【0243】[[C]酸擴散控制劑]

作為[C]酸擴散控制劑，使用下述式(C-1)～式(C-7)所表示的化合物(以下，亦稱為「酸擴散控制劑(C-1)～酸擴散控制劑(C-7)」)。酸擴散控制劑(C-6)～酸擴散控制劑(C-7)相當於[Z]化合物。

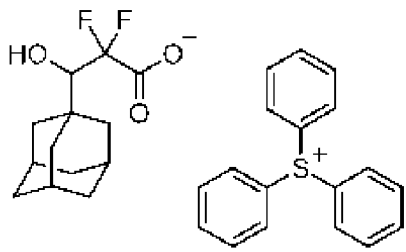
【0244】[化 25]



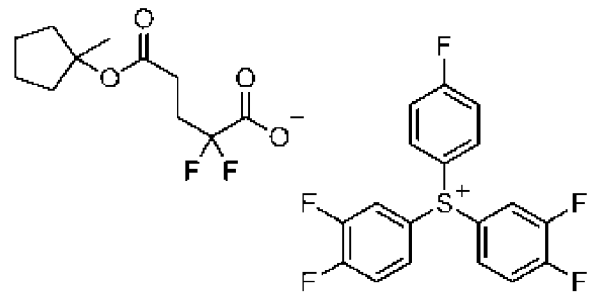
(C-1)



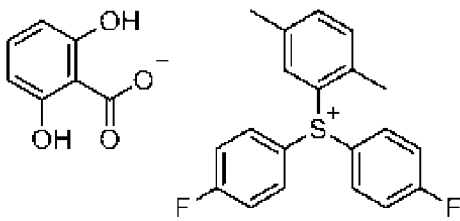
(C-2)



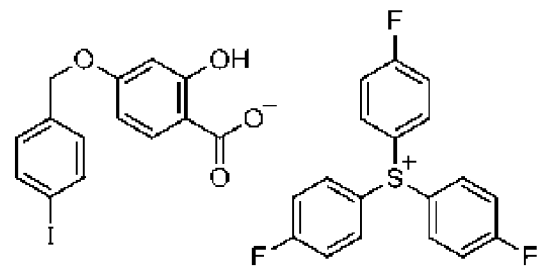
(C-3)



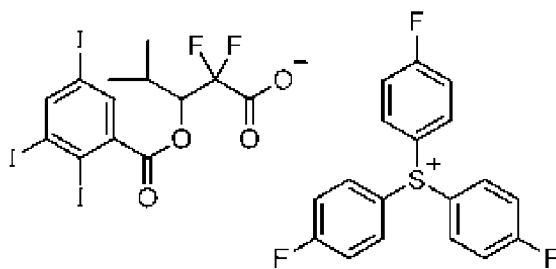
(C-4)



(C-5)



(C-6)



(C-7)

【0245】[[D]有機溶媒]

作為[D]有機溶媒，使用下述有機溶媒。

(D-1)：丙二醇單甲醚乙酸酯

(D-2)：丙二醇單甲醚

【0246】[實施例 1]感放射線性組成物 (R-1) 的製備

將作為[A]聚合物的聚合物 (A-1) 100 質量份、作為[F]聚合物的聚合物 (F-1) 3 質量份、作為[B]酸產生劑的酸產生劑 (B-1)

45 質量份、相對於酸產生劑 (B-1) 的陰離子部而為 50 莫耳%的作為[C]酸擴散控制劑的酸擴散控制劑 (C-1)、以及作為[D]有機溶媒的 (D-1) 5,500 質量份及 (D-2) 1,500 質量份混合。利用孔徑 0.2 μm 的薄膜過濾器對所獲得的混合液進行過濾，製備感放射線性組成物 (R-1)。

【0247】[實施例 2～實施例 45 及比較例 1～比較例 6]感放射線性組成物 (R-2)～感放射線性組成物 (R-45) 及感放射線性組成物 (CR-1)～感放射線性組成物 (CR-6) 的製備

除使用下述表 2 所示的種類及含量的各成分以外，與實施例 1 同樣地製備感放射線性組成物 (R-2)～感放射線性組成物 (R-45) 及感放射線性組成物 (CR-1)～感放射線性組成物 (CR-6)。

【0248】[表 2]

	感放射線性組成物	[A]聚合物		[F]聚合物		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[D]溶媒	
		種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (莫耳%)	種類	含量 (質量份)
實施例 1	R-1	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 2	R-2	A-2	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 3	R-3	A-3	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 4	R-4	A-4	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 5	R-5	A-5	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 6	R-6	A-6	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 7	R-7	A-7	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 8	R-8	A-8	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 9	R-9	A-9	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 10	R-10	A-10	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 11	R-11	A-11	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 12	R-12	A-12	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 13	R-13	A-13	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 14	R-14	A-14	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 15	R-15	A-15	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 16	R-16	A-16	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 17	R-17	A-17	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 18	R-18	A-18	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 19	R-19	A-19	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 20	R-20	A-20	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 21	R-21	A-21	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 22	R-22	A-22	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 23	R-23	A-23	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 24	R-24	A-24	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 25	R-25	A-25	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 26	R-26	A-26	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 27	R-27	A-27	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 28	R-28	A-28	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 29	R-29	A-29	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 30	R-30	A-1	100	F-1	3	B-2	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500

實施例 31	R-31	A-1	100	F-1	3	B-3	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 32	R-32	A-1	100	F-1	3	B-4	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 33	R-33	A-1	100	F-1	3	B-5	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 34	R-34	A-1	100	F-1	3	B-6	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 35	R-35	A-1	100	F-1	3	B-7	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 36	R-36	A-1	100	F-1	3	B-8	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 37	R-37	A-1	100	F-1	3	B-9	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 38	R-38	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-2	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 39	R-39	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-3	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 40	R-40	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-4	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 41	R-41	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-5	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 42	R-42	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-6	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 43	R-43	A-1	100	F-1	3	B-1	45	C-7	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 44	R-44	A-1	100	F-1	3	B-10	45	C-6	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 1	CR-1	A-1	100	F-1	3	B-10	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 2	CR-2	A-1	100	F-1	3	B-11	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 3	CR-3	A-1	100	F-1	3	B-12	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 4	CR-4	CA-1	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 5	CR-5	CA-2	100	F-1	3	B-1	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
比較例 6	CR-6	CA-1	100	F-1	3	B-10	45	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500
實施例 45	R-45	A-30	100	F-1	3	-	-	C-1	50	D-1/D-2	5500/1500

【0249】 < 抗蝕劑圖案的形成 >

於形成有平均厚度 20 nm 的下層膜（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「AL412」）的 12 英吋的矽晶圓表面，使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「庫林特拉庫（CLEAN TRACK）ACT12」）來塗敷所述製備的感放射線性組成物。於 100°C 下進行 60 秒鐘 PB 後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，形成平均厚度 30 nm 的抗蝕劑膜。對於該抗蝕劑膜，使用 EUV 曝光機（艾斯摩爾（ASML）公司的「NXE3300」、數值孔徑（numerical aperture，NA）=0.33、照明條件：常規（Conventional）s=0.89）照射 EUV 光。對所述抗蝕劑膜於 100°C 下進行 60 秒鐘 PEB。使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液，於 23°C 下顯影 30 秒鐘，形成正型的 50 nm 間距-25 nm 接觸孔圖案。

【0250】 < 評價 >

依照下述方法來評價感度、CDU 及顯影缺陷抑制性。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-Tech）（股）的「CG-4100」）。將評價結果示於下述表 3 中。

【0251】 [感度]

於所述抗蝕劑圖案的形成中，將形成 25 nm 接觸孔圖案的曝光量設為最佳曝光量，將該最佳曝光量設為感度（ mJ/cm^2 ）。值越小，表示感度越良好。關於感度，將未滿 $60 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況評價為「A」（極其良好），將 $60 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上且 $63 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下的情況評價為「B」（良好），將超過 $63 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況評價為「C」（不良）。

【0252】 [CDU]

使用所述掃描式電子顯微鏡，自上部觀察 25 nm 接觸孔圖案，於任意部位對共計 800 個接觸孔圖案的直徑進行測定，並根據該測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將其設為 CDU（單位：nm）。關於 CDU，CDU 的值越小，表示長週期下的孔徑的偏差越小而良好。關於 CDU，將未滿 3.5 nm 的情況評價為「A」（極其良好），將 3.5 nm 以上且未滿 3.7 nm 的情況評價為「B」（良好），將 3.7 nm 以上的情況評價為「C」（不良）。

【0253】 [顯影缺陷抑制性]

以所述[感度]一項中決定的最佳曝光量對抗蝕劑膜進行曝光及顯影而形成 25 nm 接觸孔圖案。使用缺陷檢查裝置（科磊（KLA-Tencor）公司的「KLA2810」）來測定晶圓上的缺陷數。將所述測定的缺陷分類為判斷為源自抗蝕劑膜的缺陷、與源自外部環境的異物。關於顯影缺陷抑制性，將判斷為源自抗蝕劑膜的缺陷數未滿 30 個的情況評價為「A」（極其良好），將 30 個以上且 50 個以下的情況評價為「B」（良好），將超過 50 個的情況評價為「C」（不良）。

【0254】[表 3]

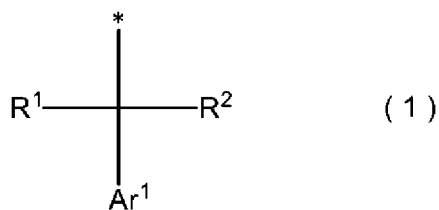
	感放射線性組成物	感度	CDU 性能	顯影缺陷抑制性
實施例 1	R-1	B	A	B
實施例 2	R-2	B	A	B
實施例 3	R-3	B	A	B
實施例 4	R-4	B	A	B
實施例 5	R-5	B	A	B
實施例 6	R-6	B	A	B
實施例 7	R-7	B	A	B
實施例 8	R-8	A	A	B
實施例 9	R-9	B	B	B
實施例 10	R-10	B	A	A
實施例 11	R-11	B	A	B
實施例 12	R-12	B	A	B
實施例 13	R-13	A	A	A
實施例 14	R-14	A	A	A
實施例 15	R-15	A	A	A
實施例 16	R-16	A	A	A
實施例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

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種感放射線性組成物，含有：

具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經下述式(1)所表示的酸解離性基取代的部分結構的第一結構單元的聚合物、以及

具有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎊陽離子部的化合物；



式(1)中， Ar^1 為自至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環中去除一個氫原子而成的基； R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、或者經取代或未經取代的碳數1~20的一價烴基，或者該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數3~20的脂環；其中， R^1 及 R^2 不同時為氫原子；*表示與羧基的醚性氧原子或酚性羥基的氧原子的鍵結部位。

【請求項2】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中，所述陰離子部為一價陰離子。

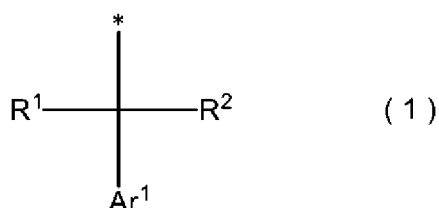
【請求項3】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中，所述一種陰離子基為磺酸基。

【請求項4】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中，提供 Ar^1 的所述芳香環為芳香族烴環。

【請求項5】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中，所述聚

合物具有包含酚性羥基的第二結構單元。

【請求項6】一種感放射線性組成物，含有如下聚合物，即具有包含羧基或酚性羥基的氫原子經下述式（1）所表示的酸解離性基取代的部分結構的結構單元、以及含有包含至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環及一種陰離子基的陰離子部以及感放射線性鎊陽離子部的結構單元的聚合物；



式（1）中， Ar^1 為自至少一個氫原子經碘原子取代的芳香環中去除一個氫原子而成的基； R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子、或者經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價烴基，或者該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成環員數 3~20 的脂環；其中， R^1 及 R^2 不同時為氫原子；*表示與羧基的醚性氧原子或酚性羥基的氧原子的鍵結部位。

【請求項7】一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：

將如請求項 1 至 6 中任一項所述的感放射線性組成物直接或間接地塗敷於基板上的步驟；

對藉由所述塗敷而形成的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。