



(21) 申請案號：113109056

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 12 日

(51) Int. Cl.:

G03F7/004 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

C07C309/12 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2023/04/04

日本

2023-060723

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

日本

(72) 發明人：八谷明日香 HACHIYA, ASUKA (JP)；錦織克聰 NISHIKORI, KATSUAKI (JP)；

白谷宗大 SHIRATANI, MOTOHIRO (JP)；瀧脇純太 FUCHIWAKI, JUNTA (JP)；

宮崎文 MIYAZAKI, AYA (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：10 項 圖式數：0 共 73 頁

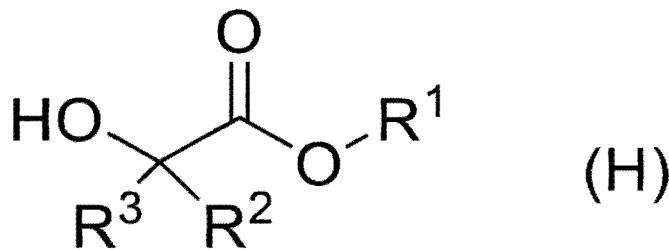
(54) 名稱

感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法

(57) 摘要

本發明提供一種保存穩定性良好並且於應用下一代技術時能夠形成具有優異的感度或 LWR 性能的抗蝕劑膜的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。一種感放射線性樹脂組成物，包含：感放射線性鎘鹽，於陽離子部包含氟原子；下述式 (H) 所表示的化合物；及樹脂，包含具有酸解離性基的結構單元。

[化 1]



(所述式 (H) 中，

 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1 ~ 20 的脂肪族烴基)

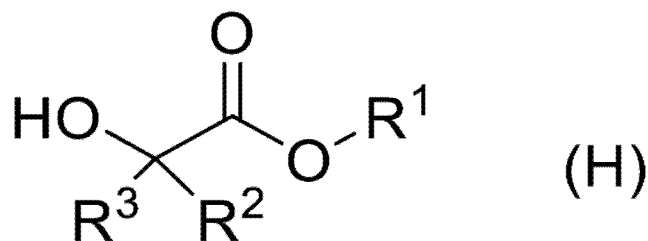
【發明摘要】

【中文發明名稱】感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法

【中文】

本發明提供一種保存穩定性良好並且於應用下一代技術時能夠形成具有優異的感度或 LWR 性能的抗蝕劑膜的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。一種感放射線性樹脂組成物，包含：感放射線性鎘鹽，於陽離子部包含氟原子；下述式 (H) 所表示的化合物；及樹脂，包含具有酸解離性基的結構單元。

[化 1]



(所述式 (H) 中，

R¹~R³ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~20 的脂肪族烴基)

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】 於半導體元件中的微細的電路形成中利用使用抗蝕劑組成物的光微影技術。作為代表性的程序，例如基於對於抗蝕劑組成物的被膜的介隔遮罩圖案的放射線照射進行曝光，藉此產生酸，並藉由將所述酸作為觸媒的反應而於曝光部與未曝光部中產生樹脂相對於鹼系或有機溶劑系的顯影液的溶解度的差，藉此於基板上形成抗蝕劑圖案。

【0003】 於所述光微影技術中，使用 ArF 準分子雷射等短波長的放射線，或將該放射線與液浸曝光法（液體浸沒式微影（liquid immersion lithography））組合來推進圖案微細化。作為下一代技術，實現利用電子束、X 射線及極紫外線（Extreme Ultraviolet，EUV）等波長更短的放射線，並且亦正在研究提高了此種放射線的吸收效率的包含具有氟取代苯環的酸產生劑的抗蝕劑材料。（專利文獻 1）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2014-2359 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

然而，於應用所述放射線的吸收效率提高技術時，判明抗蝕劑組成物的保存穩定性降低。

【0006】 本發明的目的在於提供一種保存穩定性良好並且於應用下一代技術時能夠形成具有優異的感度或線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能的抗蝕劑膜的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人為了解決本課題而反復努力研究，結果發現藉由採用下述結構，可達成所述目的，從而完成了本發明。

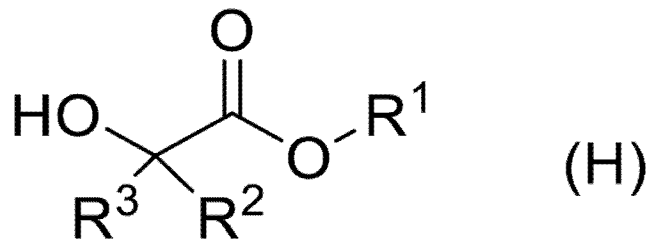
【0008】 本發明於一實施形態中是有關於一種感放射線性樹脂組成物，其包含：

感放射線性鎘鹽，於陽離子部包含氟原子；

下述式（H）所表示的化合物；及

樹脂，包含具有酸解離性基的結構單元。

[化 1]



(所述式 (H) 中，

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~20 的脂肪族烴基)

【0009】 該感放射線性樹脂組成物的保存穩定性良好，並且可形成滿足感度及 LWR 性能的抗蝕劑膜。其理由雖不確定，但是推斷如下。藉由鎘鹽所具有的含氟的鎘陽離子部分，氟原子對波長 13.5 nm 的 EUV 等放射線的吸收變得非常大，二次電子產生效率亦變高，從而將感放射線性樹脂組成物高感度化。

【0010】 另一方面，作為有機酸根陰離子部分，例如於僅應用先前常用的柳酸根陰離子的體系中，存在如下情況：藉由所述含氟的鎘陽離子部分的導入而保存穩定性降低。本發明者等人對其原因進行了研究，結果認為：由於含氟的鎘陽離子的拉電子性高，因此於與鹼性高的有機酸根陰離子併用的情況下，保存穩定性降低。相對於此，推測：藉由採用使所述式 (H) 所表示的化合物存在的技術，可抑制含氟的鎘陽離子部分的分解而揮發良好的保存穩定性。

【0011】 本發明於另一實施形態中是有關於一種圖案形成方法，其包括：

將該感放射線性樹脂組成物直接或間接地塗佈於基板上來形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

利用顯影液對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【0012】 於該圖案形成方法中，由於使用保存穩定性良好並且能夠形成感度及 LWR 性能優異的抗蝕劑膜的所述感放射線性樹脂組成物，因此可有效率地形成高品質的抗蝕劑圖案。

【實施方式】

【0013】 以下，對本發明的實施形態進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施形態。

【0014】 《感放射線性樹脂組成物》

本實施形態的感放射線性樹脂組成物（以下，亦簡稱為「組成物」）包含下述式（H）所表示的化合物與樹脂。只要不損及本發明的效果，則所述組成物亦可包含其他任意成分。感放射線性樹脂組成物藉由包含規定的鎩鹽，能夠發揮良好的保存穩定性，並且可對所獲得的抗蝕劑膜賦予高水準的感度及 LWR 性能。

【0015】 <鎩鹽>

鎩鹽包含有機酸根陰離子部分與鎩陽離子部分，且是藉由曝光而產生酸的成分。藉由所述鎩鹽中的至少一部分所述鎩陽離子部分為包含氟原子的含氟的鎩陽離子部分，可達成由繼放射線吸收效率（及二次電子產生效率）的提高之後的酸產生效率的提高帶來的高感度化。

【0016】 感放射線性樹脂組成物中的鎘鹽的含有形態並無特別限定，但是作為所述鎘鹽，較佳為選自由感放射線性酸產生劑及酸擴散控制劑所組成的群組中的至少一種，所述感放射線性酸產生劑包含所述有機酸根陰離子部分，所述酸擴散控制劑包含所述有機酸根陰離子部分與所述鎘陽離子部分，藉由放射線的照射而產生較由所述感放射線性酸產生劑產生的酸而言具有更高的 pK_a 的酸。以下，對該些功能的不同進行說明。

【0017】 認為藉由對於鎘鹽的曝光而產生的酸根據該酸的強度而於感放射線性樹脂組成物中承擔兩個功能。作為第一功能，可列舉如下功能：於樹脂包含具有酸解離性基的結構單元的情況下，藉由曝光而產生的酸使該結構單元所具有的酸解離性基解離並產生羧基等。將具有該第一功能的鎘鹽稱為感放射線性酸產生劑。作為第二功能，可列舉如下功能：於使用所述感放射線性樹脂組成物的圖案形成條件下，實質上不使樹脂所具有的酸解離性基解離，於未曝光部中藉由鹽交換來抑制由所述感放射線性酸產生劑產生的酸的擴散。將具有該第二功能的鎘鹽稱為酸擴散控制劑。由感放射線性酸產生劑產生的酸可稱為較由酸擴散控制劑產生的酸而言為相對強的酸（ pK_a 低的酸）。由樹脂所具有的酸解離性基進行解離所需的能量及鎘鹽的酸性度等來決定鎘鹽是作為感放射線性酸產生劑發揮功能抑或是作為酸擴散控制劑發揮功能。作為感放射線性樹脂組成物中的感放射線性酸產生劑的含有形態，較佳為鎘鹽結構其單獨以（低分子）化合物的形式存在的形態。

【0018】 藉由感放射線性樹脂組成物含有所述感放射線性酸產生劑，曝光部的樹脂的極性增大，曝光部中的樹脂於鹼性水溶液顯影的情況下相對於顯影液呈溶解性，另一方面，於有機溶媒顯影的情況下相對於顯影液呈難溶性。

【0019】 另外，藉由感放射線性樹脂組成物含有所述酸擴散控制劑，可抑制未曝光部中的酸的擴散，可形成圖案顯影性、LWR 性能更優異的抗蝕劑圖案。

【0020】 於本實施形態中，所述感放射線性酸產生劑中的鎬陽離子部分為含氟的鎬陽離子部分。另外，例如較佳為所述酸擴散控制劑中的鎬陽離子部分及所述感放射線性酸產生劑中的鎬陽離子部分兩者為所述含氟的鎬陽離子部分。

【0021】 含氟的鎬陽離子部分中的氟原子的含有形態並無特別限定，但是所述含氟的鎬陽離子部分較佳為包含具有氟原子的芳香環結構（以下，亦稱為「氟取代芳香環結構」）。藉由將拉電子性的氟原子與芳香環結構組合，可期待放射線吸收效率的進一步的提高。再者，於「具有氟原子的芳香環結構」中不僅包含氟原子與芳香環結構直接鍵結的結構，亦包含氟原子經由其他原子而與芳香環結構鍵結的結構（例如，氟原子與鍵結於芳香環結構的取代基鍵結的結構等）。

【0022】 <感放射線性酸產生劑>

該感放射線性樹脂組成物包含感放射線性酸產生劑，所述感放射線性酸產生劑藉由放射線的照射（曝光）而產生較由所述酸擴

散控制劑產生的酸而言具有更低的 pKa 的酸。藉由感放射線性樹脂組成物含有所述感放射線性酸產生劑，因曝光而產生的酸使樹脂所具有的酸解離性基解離並產生羧基等。其結果，曝光部的樹脂的極性增大，曝光部中的樹脂於鹼性水溶液顯影的情況下相對於顯影液呈溶解性，另一方面，於有機溶媒顯影的情況下相對於顯影液呈難溶性。

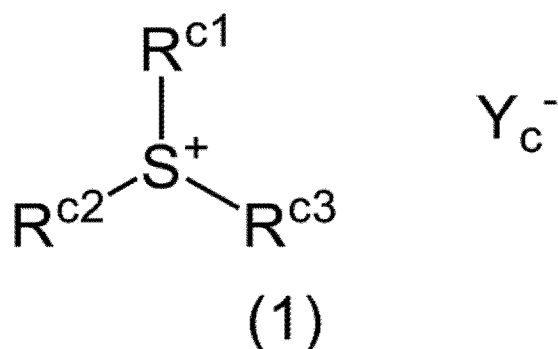
【0023】 感放射線性酸產生劑較佳為包含有機酸根陰離子部分與鎬陽離子部分的感放射線性鎬鹽。有機酸根陰離子部分較佳為具有選自由磺酸根陰離子及磺醯亞胺陰離子所組成的群組中的至少一種。作為藉由曝光而產生的酸，與所述有機酸根陰離子部分對應，可列舉磺酸、磺醯亞胺。有機酸根陰離子部分較佳為包含碘取代芳香環結構。

【0024】 所述感放射線性酸產生劑中的鎬陽離子部分可為含氟的鎬陽離子部分。

【0025】 另外，作為藉由曝光而提供磺酸的感放射線性酸產生劑，可較佳地採用於與磺酸根陰離子鄰接的碳原子上鍵結有一個以上的氟原子或氟化烴基的化合物。

【0026】 作為感放射線性酸產生劑的感放射線性鎬鹽較佳為由下述式（1）表示。

【0027】 [化 2]



【0028】 式（1）中， $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的直鏈狀或分支狀的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基，且 $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ 的至少一個包含氟原子或三氟甲基。

【0029】 作為 $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ 所表示的碳數 1~12 的直鏈狀或分支狀烷基，較佳為碳數 1~12 的烷基或碳數 3~12 的環烷基，該些基的氫原子的一部分或全部可經羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基、砒基或含銻鹽的基取代，構成該些基的亞甲基的一部分可經醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。

【0030】 作為 $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ 所表示的經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基，較佳為碳數 1~12 的芳基，該些基的氫原子的一部分或全部可經羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基、砒基或含銻鹽的基取代，構成該些基的亞甲基的一部分可經醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。其中，較佳為 $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ 中的至少一個為於對位包含氟原子或三氟甲基的苯基、於間位包含氟原子或三氟甲基的苯基、或者於對位包含碘原

子的苯基。

【0031】 式(1)中， Y_c^- 為一價陰離子。

【0032】 Y_c^- 所表示的一價陰離子並無特別限定，例如可列舉 $R^{c\alpha}-SO_3^-$ 所表示的陰離子。

【0033】 式(1)中， $R^{c\alpha}$ 為一價有機基。

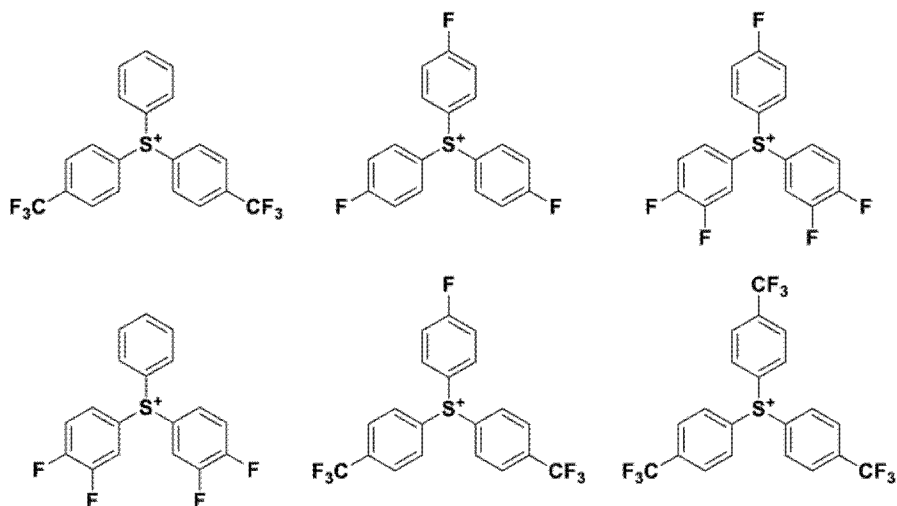
【0034】 $R^{c\alpha}$ 所表示的一價有機基可列舉自碳數 1~40 的一價有機基中去除一個氫原子而成的基。作為所述碳數 1~40 的一價有機基，可為包含鏈狀結構、環狀結構或該些的組合的任一者的基。作為所述鏈狀結構，可列舉飽和或不飽和、直鏈或分支鏈均可的鏈狀烴基。作為所述環狀結構，可列舉脂環式、芳香族或雜環式均可的環狀烴基。其中，作為一價有機基，較佳為碳數 1~20 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基或該些的組合。作為一價有機基，特佳為包含碳數 6~20 的一價芳香族烴基的基。

【0035】 所述感放射線性鎊鹽較佳為包含碘原子。更具體而言，所述 $R^{c\alpha}$ 所表示的一價有機基較佳為包含一個~六個碘原子的碳數 1~40 的一價有機基，更佳為包含經一個~三個碘原子取代的碳數 6~20 的一價芳香族烴基的碳數 6~40 的一價有機基。另外，所述感放射線性鎊鹽亦較佳為包含具有酸解離性基的部分結構。作為具有酸解離性基的部分結構，可列舉利用藉由酸的作用而解離的基對羧基所具有的氫原子進行取代而成的基。作為藉由酸的作用而解離的基，可列舉與後述的基礎樹脂所具有的酸解離性基相同

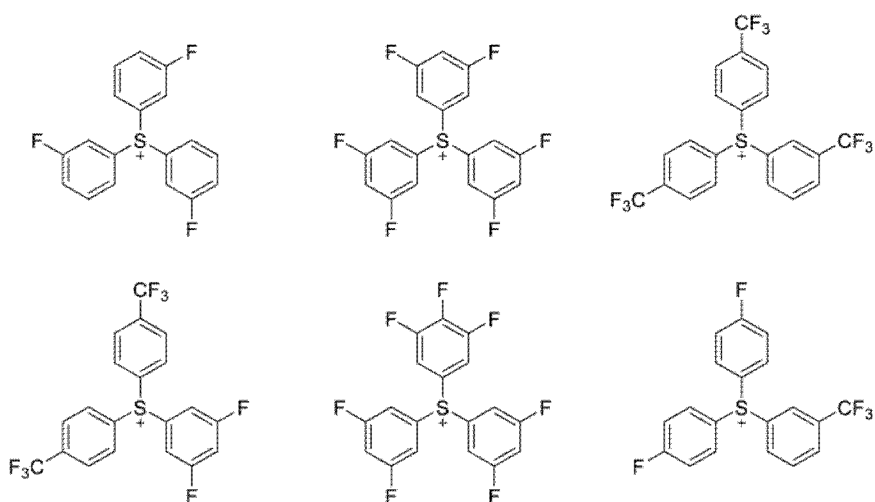
的基。

【0036】 作為式(1)所表示的感放射線性酸產生劑的鎢陽離子部分，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。

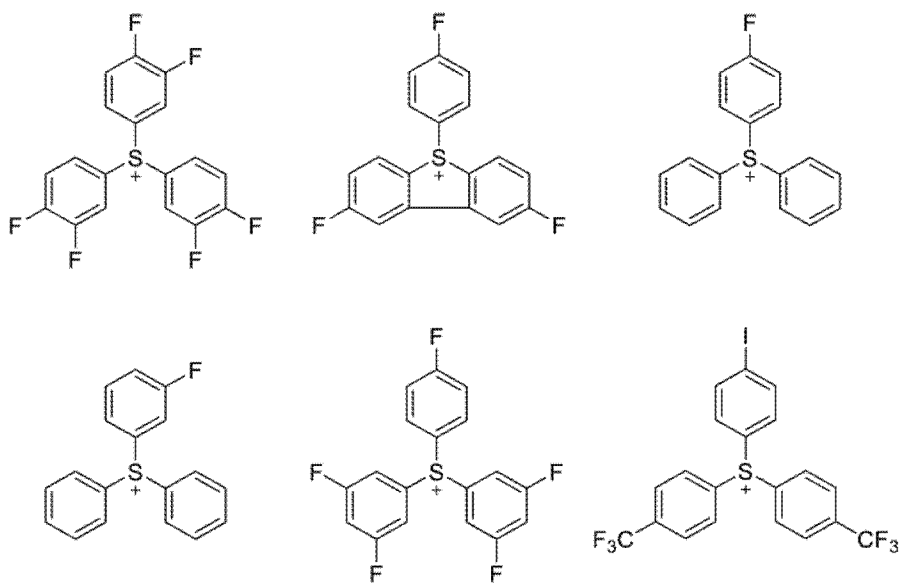
【0037】 [化 3]



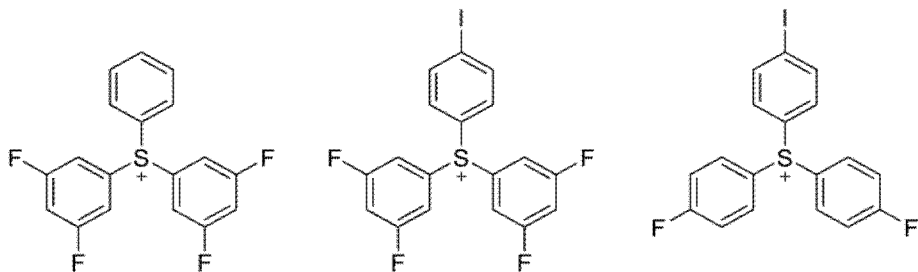
【0038】 [化 4]



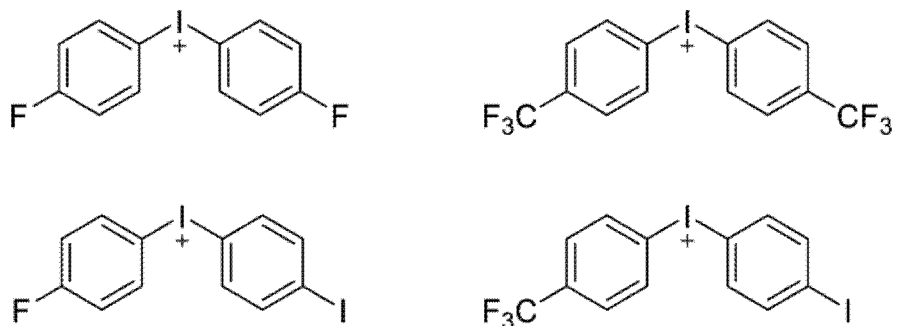
【0039】 [化 5]



【0040】 [化 6]

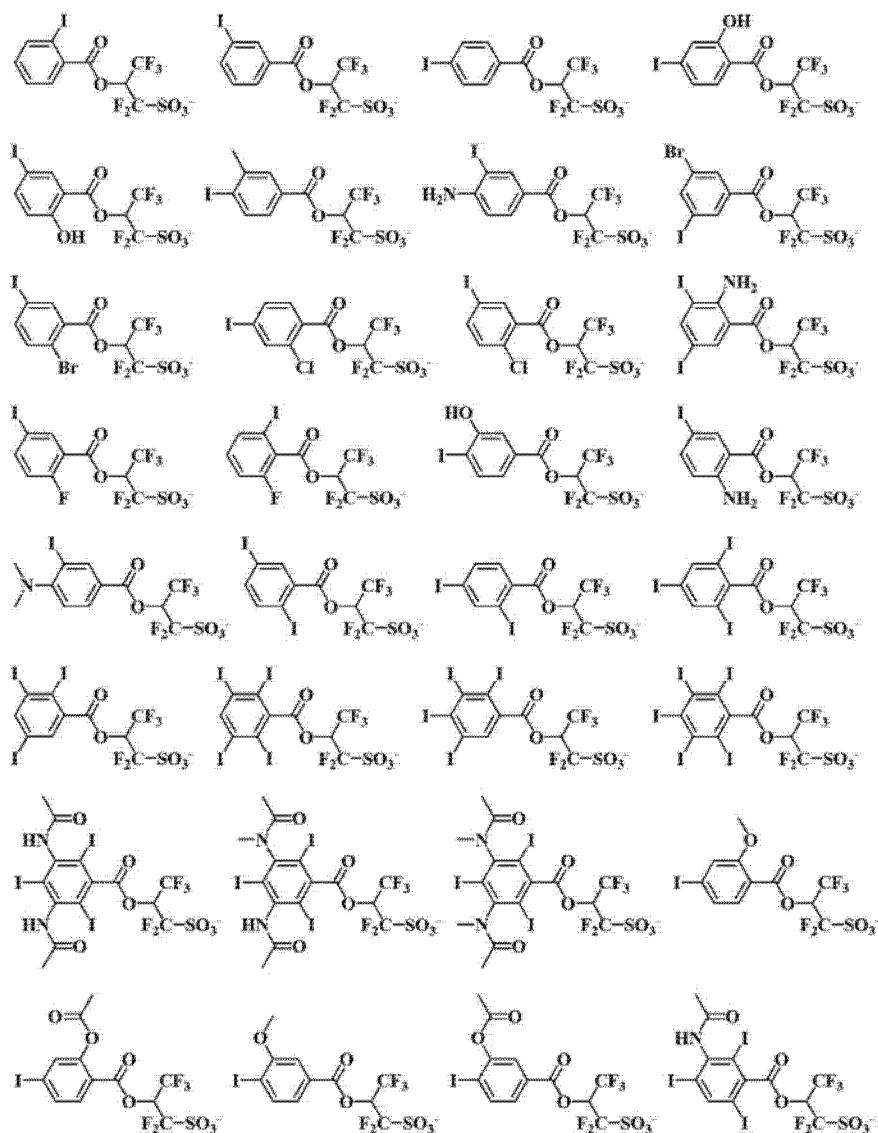


【0041】 [化 7]

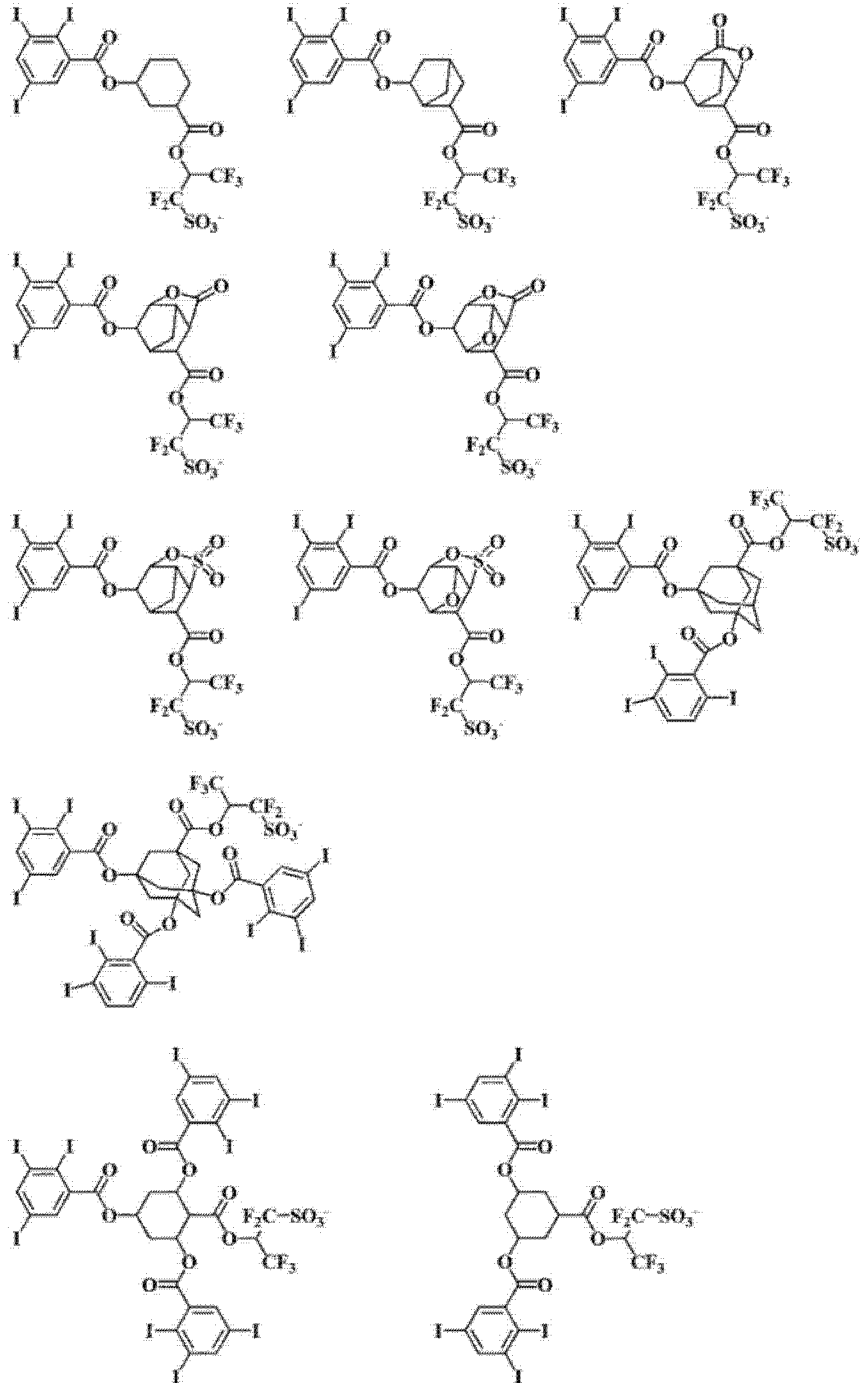


【0042】 作為式(1)所表示的感放射線性酸產生劑的有機酸根陰離子部分，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。再者，作為不具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部分，可較佳地採用利用氫原子或其他取代基等碘原子以外的原子或基對下述式中的碘原子進行取代而成的結構。

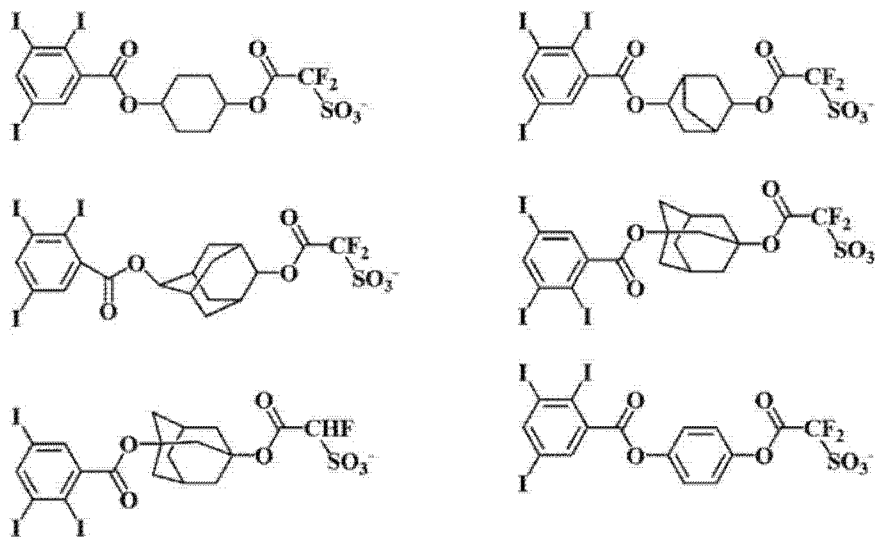
【0043】 [化 8]



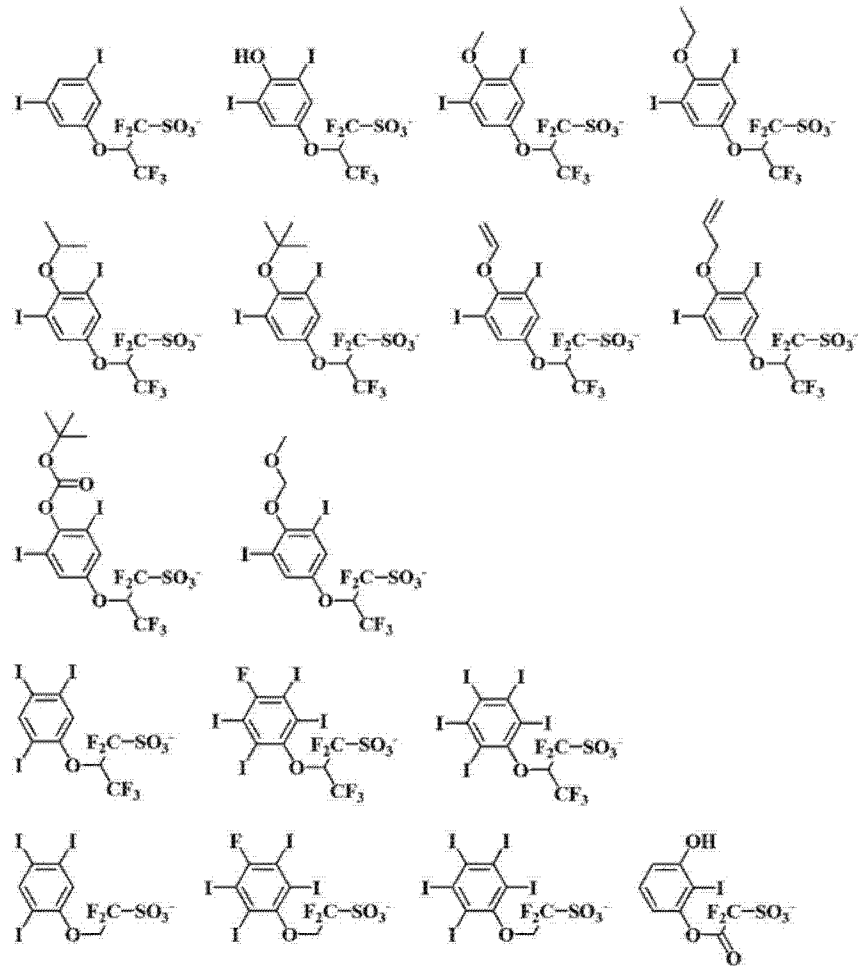
【0044】 [化 9]



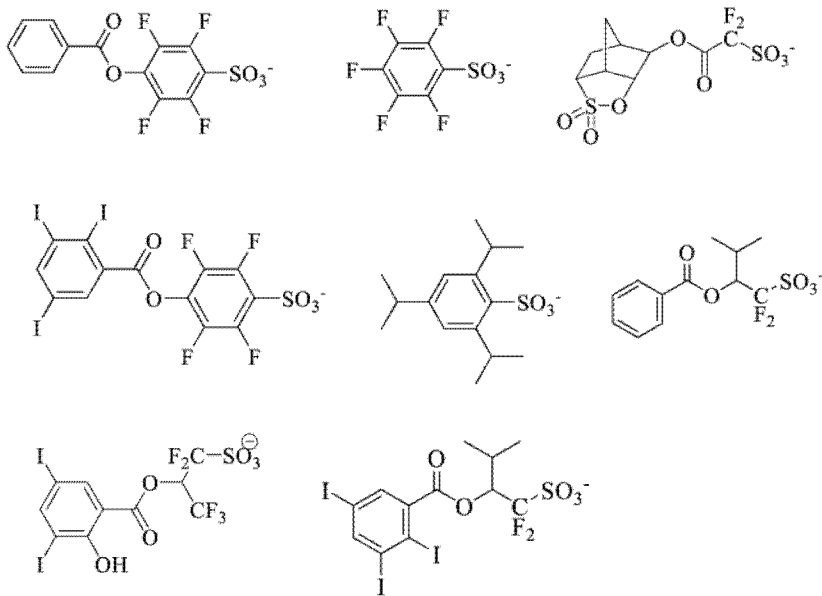
【0045】 [化 10]



【0046】 [化 11]

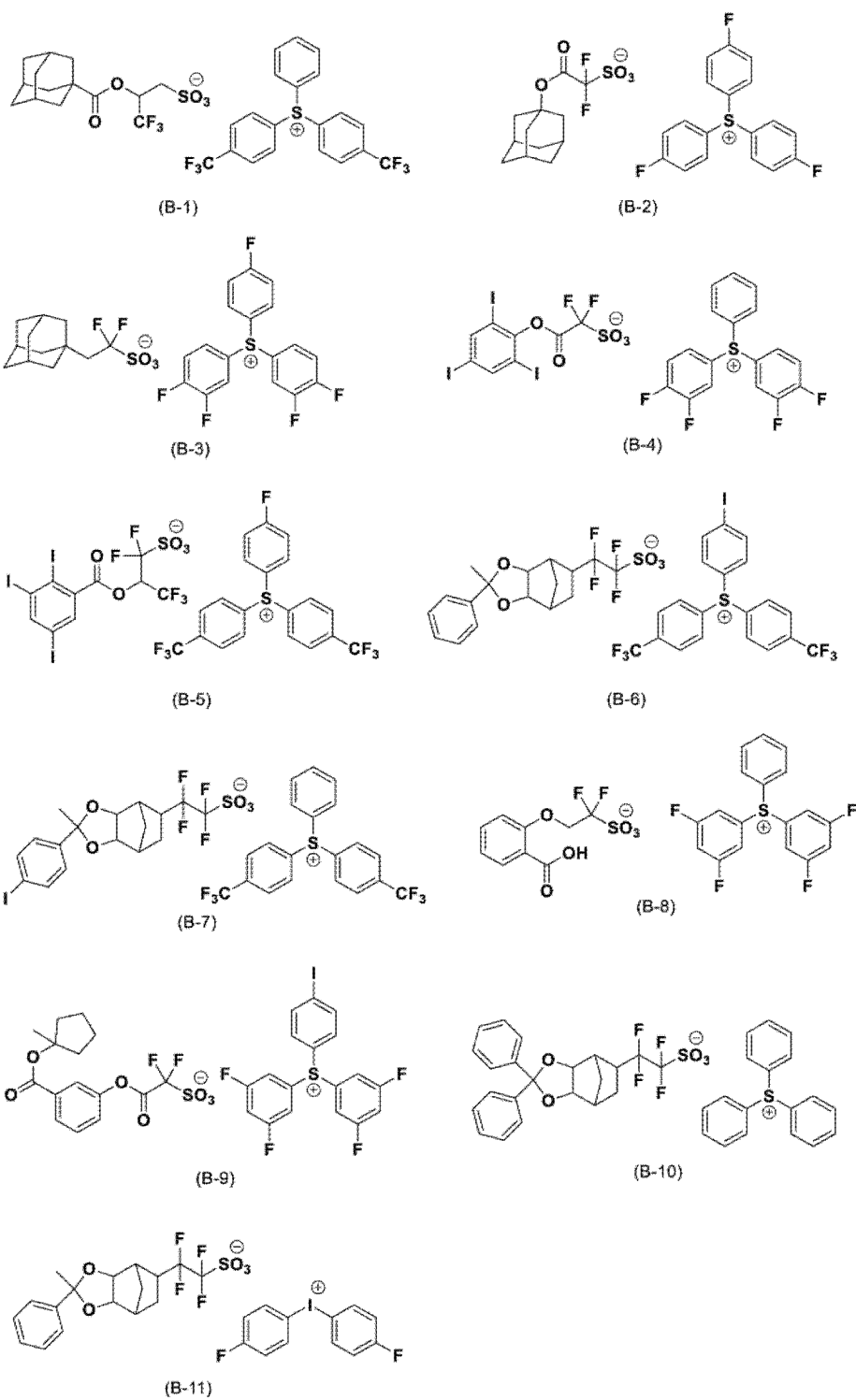


【0047】 [化 12]



【0048】 作為式（1）所表示的感放射線性鎘鹽，例如可列舉下述（B-1）～（B-11）所表示的化合物，但並不限定於該些。

【0049】 [化 13]



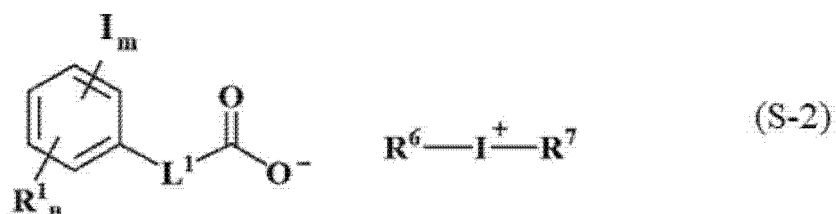
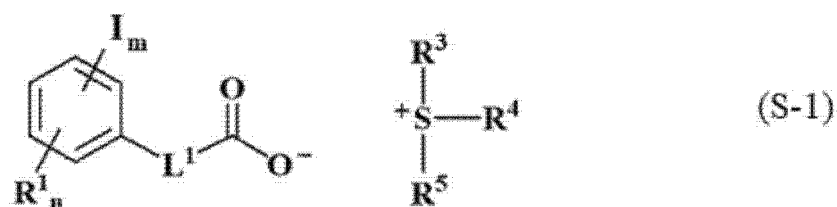
【0050】 該些感放射線性酸產生劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。相對於樹脂 100 質量份，感放射線性酸產生劑的含量的下限較佳為 1 質量份，更佳為 3 質量份，進而佳為 5 質量份，特佳為 8

質量份。另外，相對於所述樹脂 100 質量份，所述含量的上限較佳為 50 質量份，更佳為 40 質量份，進而佳為 30 質量份，特佳為 25 質量份。藉此，於形成抗蝕劑圖案時，可發揮優異的感度或 LWR 性能。

【0051】 <酸擴散控制劑>

酸擴散控制劑包含有機酸根陰離子部分與鎊陽離子部分，藉由放射線的照射而產生較由所述感放射線性酸產生劑產生的酸而言具有更高的 pKa 的酸。作為此種有機酸根陰離子部分，可列舉羧酸。有機酸根陰離子部分較佳為包含碘取代芳香環結構。酸擴散控制劑較佳為由下述式 (S-1) 或下述式 (S-2) 表示。

【0052】 [化 14]



【0053】 式 (S-1) 及式 (S-2) 中，R¹ 為氫原子、羥基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、硝基、羧基或氰基、或者可經鹵素原子取

代的碳數 1~6 的烷基、碳數 1~6 的烷氧基、碳數 2~6 的醯氧基或碳數 1~4 的烷基磺醯基氧基、或者 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 或 $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ 。 R^{1A} 為氫原子或碳數 1~6 的烷基， R^{1B} 為碳數 1~6 的烷基或碳數 2~8 的烯基。

【0054】 所述碳數 1~6 的烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，作為其具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基等。另外，作為碳數 1~6 的烷氧基、碳數 2~7 的醯氧基、碳數 2~7 的烷氧基羰基的烷基部，可列舉與所述烷基的具體例相同者，作為所述碳數 1~4 的烷基磺醯基氧基的烷基部，可列舉所述烷基的具體例中的碳數 1~4 者。所述碳數 2~8 的烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，作為其具體例，可列舉：乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基等。該些中，作為 R^1 ，較佳為氟原子、氯原子、羥基、胺基、碳數 1~3 的烷基、碳數 1~3 的烷氧基、碳數 2~4 的醯氧基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 、 $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ 等。

【0055】 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 分別獨立地為可包含雜原子的碳數 1~20 的一價烴基。於酸擴散控制劑的鎘陽離子部分具有氟原子的情況下， R^3 、 R^4 及 R^5 中的至少一個包含一個以上的氟原子， R^6 及 R^7 中的至少一個包含一個以上的氟原子。另外， R^3 、 R^4 及 R^5 的任意兩個亦可相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一起形成環。所述一價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，作為其具體例，可

列舉：碳數 1~12 的烷基、碳數 2~12 的烯基、碳數 2~12 的炔基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基等。另外，該些基的氫原子的一部分或全部可經羥基、羧基、鹵素原子、氰基、醯胺基、硝基、巰基、磺內酯基、砒基或含銻鹽的基取代，該些基的碳原子的一部分可經醚鍵、酯鍵、羰基、碳酸酯基或磺酸酯鍵取代。其中，較佳為 R^3 、 R^4 及 R^5 中的至少一個為於對位包含氟原子或三氟甲基的苯基、於間位包含氟原子或三氟甲基的苯基、或者於對位包含碘原子的苯基。另外，較佳為 R^6 及 R^7 中的至少一個為於對位包含氟原子或三氟甲基的苯基、於間位包含氟原子或三氟甲基的苯基、或者於對位包含碘原子的苯基。

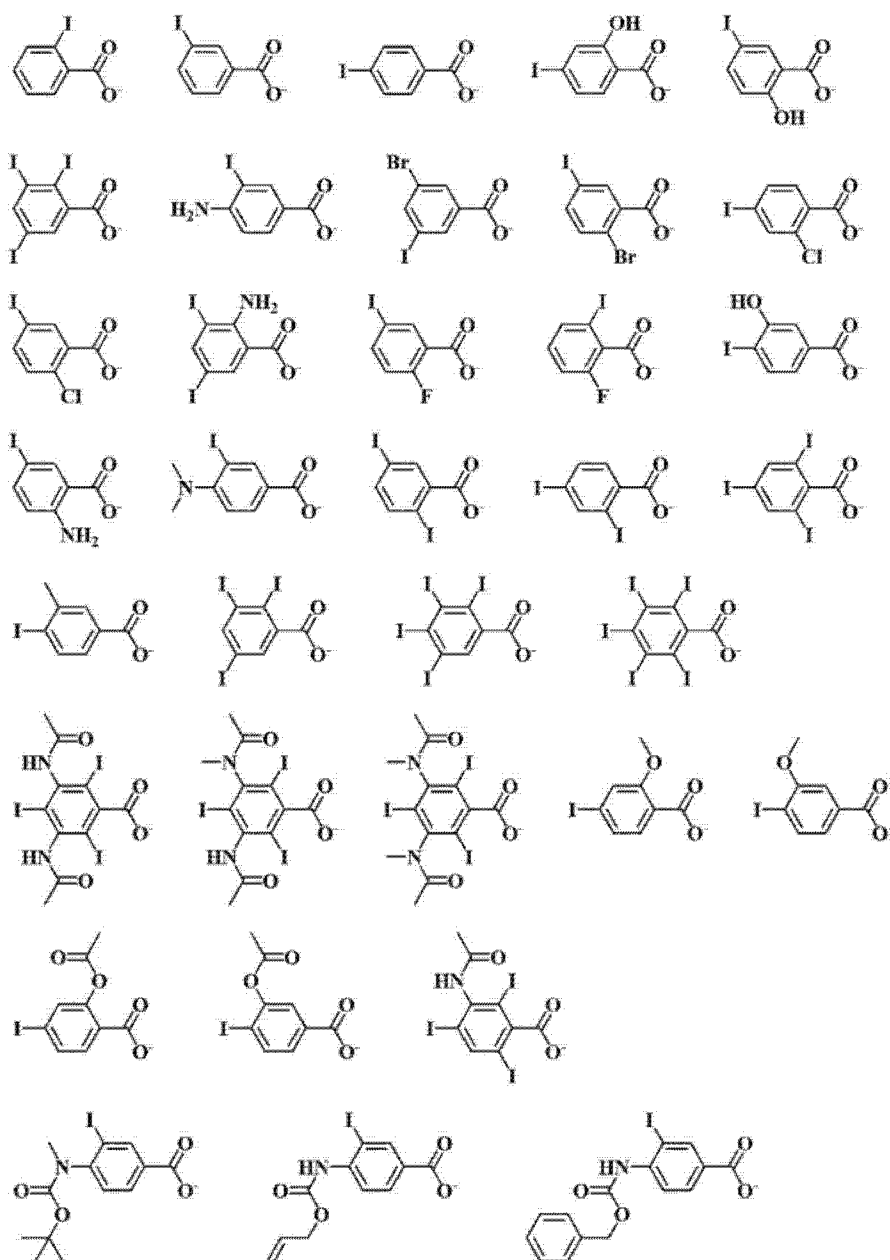
【0056】 L^1 為單鍵或碳數 1~20 的二價連結基，可包含醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、磺內酯環、內醯胺環、碳酸酯鍵、鹵素原子、羥基或羧基。

【0057】 m 及 n 為滿足 $0 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 3$ 及 $0 \leq m+n \leq 5$ 的整數，較佳為滿足 $1 \leq m \leq 3$ 且 $0 \leq n \leq 3$ 或 $0 \leq m \leq 3$ 且 $1 \leq n \leq 3$ 的整數。於 n 為 1 的情況下， R^1 較佳為羥基。於 n 為 2 以上的情況下，較佳為至少一個 R^1 為羥基、氟原子或氟化羥基。於 n 為 2 的情況下，較佳為兩個 R^1 均為羥基，或者一個 R^1 為羥基且剩餘的 R^1 為氟原子或氟化羥基。

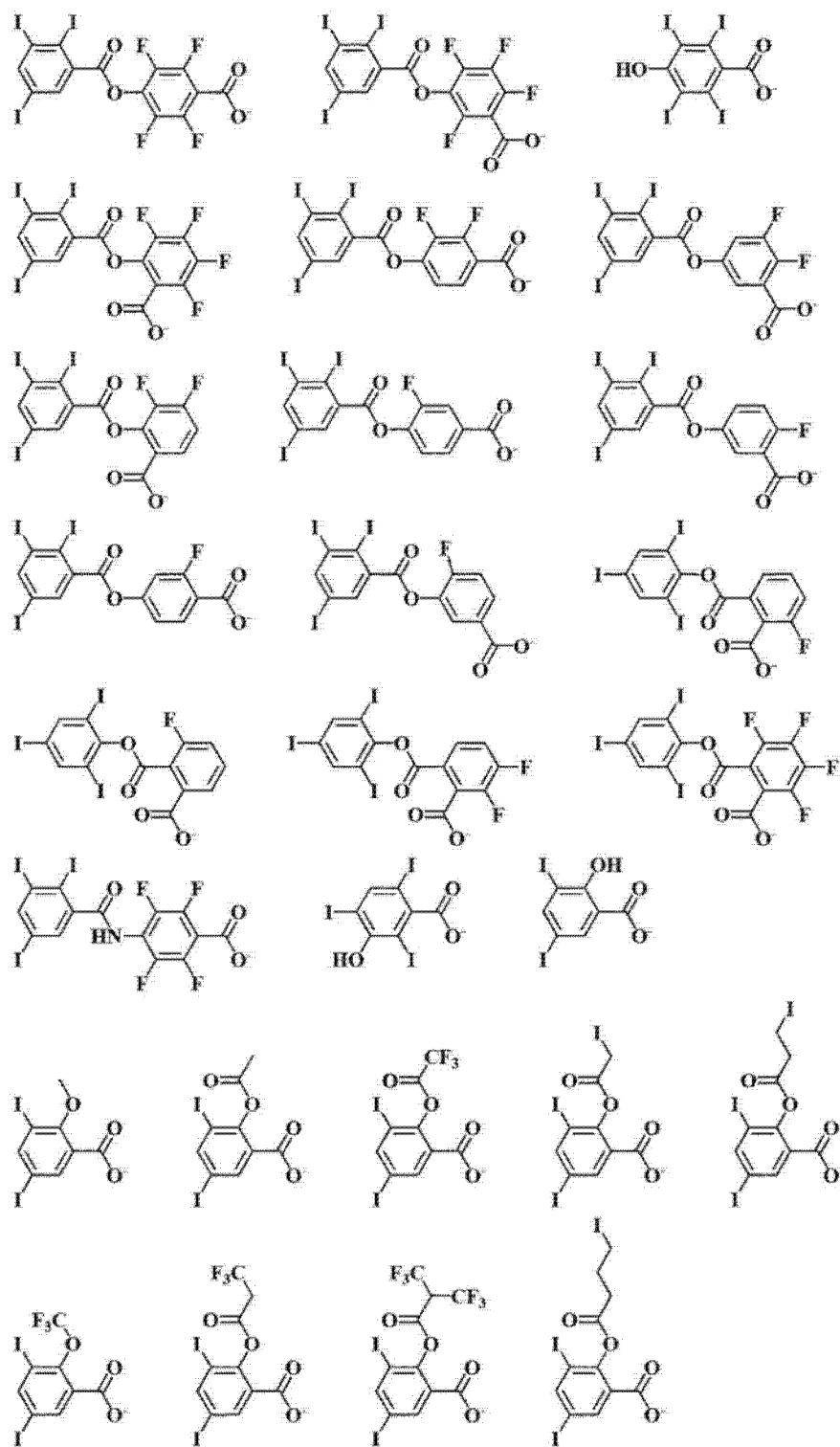
【0058】 作為所述式 (S-1) 或式 (S-2) 所表示的酸擴散控制劑的有機酸根陰離子部分，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。再者，下述所示者均為具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部

分，作為不具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部分，可較佳地採用利用氫原子或其他取代基等碘原子以外的原子或基對下述式中的碘原子進行取代而成的結構。

【0059】 [化 15]



【0060】 [化 16]



【0062】 作為所述式 (S-1) 及式 (S-2) 所表示的酸擴散控制劑中的鎬陽離子部分，較佳為包含具有氟原子的芳香環結構的鎬陽離子，更佳為包含具有氟原子或 CF_3 基的芳香環結構的鎬陽離子。

具體而言，可列舉所述式（1）所表示的感放射線性鎊鹽中的鎊陽離子。

【0063】 所述式（S-1）及式（S-2）所表示的酸擴散控制劑亦可藉由公知的方法、特別是鹽交換反應來合成。只要不損及本發明的效果，則亦可使用公知的酸擴散控制劑。

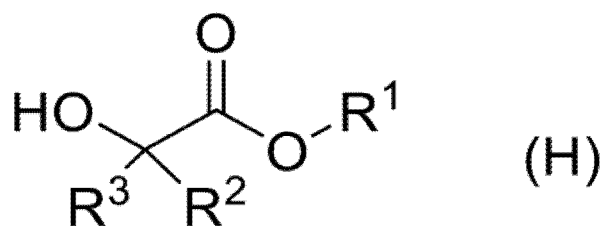
【0064】 該些酸擴散控制劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。相對於感放射線性酸產生劑的含量，酸擴散控制劑的含有比例較佳為 10 質量%以上，更佳為 15 質量%以上，進而佳為 20 質量%以上。另外，所述比例較佳為 100 質量%以下，更佳為 80 質量%以下，進而佳為 60 質量%以下。藉此，於形成抗蝕劑圖案時，可發揮優異的感度或 LWR 性能。

【0065】 另外，相對於感放射線性酸產生劑（於包含多個的情況下為該些的合計），所述酸擴散控制劑的含有比例較佳為 5 mol%以上，更佳為 10 mol%以上，進而佳為 15 mol%以上。另外，所述比例較佳為 50 mol%以下，更佳為 40 mol%以下，進而佳為 30 mol%以下。藉此，可發揮保存穩定性能。

【0066】 <式（H）所表示的化合物>

式（H）所表示的化合物（以下，亦稱為「化合物（H）」）由下述式表示。

【0067】 [化 18]



(所述式 (H) 中，

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~20 的脂肪族烴基)

【0068】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 所表示的碳數 1~20 的脂肪族烴基可為鏈狀、分支狀、環狀的任一種。作為其具體例，可列舉：碳數 1~20 的烷基、碳數 2~20 的烯基、碳數 2~20 的炔基等。作為所述鏈狀結構，可列舉飽和或不飽和、直鏈或分支鏈均可的鏈狀烴基。作為所述環狀結構，可列舉脂環式的環狀烴基。另外， R^2 及 R^3 亦可相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一起形成環。另外，該些基的氫原子的一部分或全部可經羥基、羧基、鹵素原子、氰基、醯胺基、硝基、巯基、磺內酯基、磺基或含銻鹽的基取代，該些基的碳原子的一部分可經醚鍵、酯鍵、羰基、碳酸酯基或磺酸酯鍵取代。

【0069】 所述碳數 1~20 的烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，作為其具體例，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基等。所述碳數 2~20 的烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，作為其具體例，可列舉：乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基等。所述碳數 2~20 的炔基可為直鏈狀、分支狀、環

狀的任一種，作為其具體例，可列舉乙炔基、丙炔基等。

【0070】 化合物 (H) 可適宜使用公知或新穎的相應化合物。

【0071】 作為所述化合物 (H)，例如可列舉：2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、2-羥基異丁酸異丙酯、2-羥基 2-甲基丁酸甲酯等。該些可單獨使用，另外，亦可混合使用兩種以上。

【0072】 所述化合物 (H) 可單獨使用，亦可併用兩種以上。相對於感放射線性樹脂組成物，所述化合物 (H) 的含有比例 (於包含多個所述化合物 (H) 的情況下為該些的合計) 較佳為 30 質量%以上，更佳為 40 質量%以上，進而佳為 50 質量%以上，特佳為 55 質量%以上，尤佳為 60 質量%以上。另外，所述比例較佳為 90 質量%以下，更佳為 85 質量%以下，進而佳為 80 質量%以下，特佳為 75 質量%以下。藉此，可發揮保存穩定性能。

【0073】 於本實施形態的感放射線性樹脂組成物包含後述的溶劑的情況下，相對於所述化合物 (H) 及溶劑的合計，所述化合物 (H) 的含有比例較佳為 5 質量%以上，更佳為 15 質量%以上，進而佳為 45 質量%以上，特佳為 55 質量%以上，尤佳為 65 質量%以上。藉此，可發揮保存穩定性能。另外，所述比例可為 100 質量% (即，可不包含後述的溶劑)，亦可為 95 質量%以下。

【0074】 < 樹脂 >

樹脂為包含具有酸解離性基的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (I)」) 的聚合物的集合體 (以下，將該樹脂亦稱為「基礎樹脂」)。基礎樹脂除包含結構單元 (I) 以外，亦可包含具有酚性

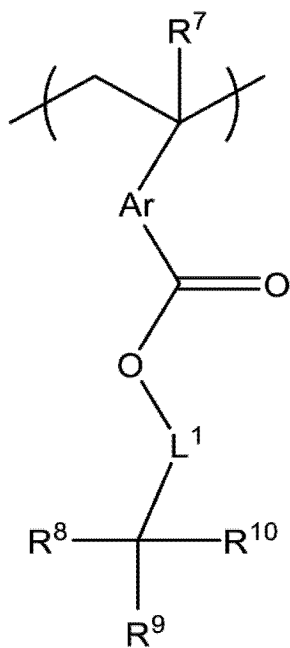
經基的結構單元 (II)、含有含雜原子的取代基的結構單元 (III)、含有內酯結構等的結構單元 (IV) 等。以下，對各結構單元進行說明。

【0075】 (結構單元 (I))

結構單元 (I) 為具有酸解離性基的結構單元。於本說明書中，所謂「酸解離性基」，是指對羧基、酚性經基、磺基、磺醯胺基等鹼可溶性基所具有的氫原子進行取代的基，且為藉由酸的作用而解離的基。因此，酸解離性基和該些官能基中與所述氫原子鍵結的氧原子鍵結。

【0076】 作為結構單元 (I)，只要具有酸解離性基，則並無特別限定，例如可列舉：具有三級烷基酯部分的結構單元、具有酚性經基的氫原子經三級烷基取代的結構的結構單元、具有縮醛鍵的結構單元等。其中，就提高該感放射線性樹脂組成物的圖案形成性的觀點而言，較佳為下述式 (3) 所表示的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (1-1)」)。

【0077】 [化 19]



(3)

【0078】 所述式(3)中， R^7 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^8 為氫原子或碳數 1~20 的一價烴基。 R^9 及 R^{10} 分別獨立地為碳數 1~10 的一價鏈狀烴基或碳數 3~20 的一價脂環式烴基，或者表示該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式基。 Ar 為單鍵、或者經取代或未經取代的伸苯基。 L^1 表示單鍵或二價連結基。

【0079】 作為所述 R^7 ，就提供結構單元(1-1)的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子、甲基，更佳為甲基。

【0080】 作為所述 R^8 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，例如可列舉：碳數 1~10 的鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。

【0081】 作為所述 $R^8 \sim R^{10}$ 所表示的碳數 1~10 的鏈狀烴基，可列

舉碳數 1~10 的直鏈或分支鏈飽和烴基、或者碳數 1~10 的直鏈或分支鏈不飽和烴基。

【0082】 作為所述 $R^8 \sim R^{10}$ 所表示的碳數 3~20 的脂環式烴基，可列舉單環或多環的飽和烴基、或者單環或多環的不飽和烴基。作為單環的飽和烴基，較佳為環戊基、環己基、環庚基、環辛基。作為多環的環烷基，較佳為降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等橋環脂環式烴基。再者，所謂橋環脂環式烴基，是指構成脂環的碳原子中不相互鄰接的兩個碳原子間藉由包含一個以上的碳原子的連結基而鍵結的多環性的脂環式烴基。

【0083】 作為所述 R^8 所表示的碳數 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、萘基甲基等芳烷基等。

【0084】 作為所述 R^8 ，較佳為碳數 1~10 的直鏈或分支鏈飽和烴基、碳數 3~20 的脂環式烴基、碳數 6~10 的一價芳香族烴基。

【0085】 所述 R^9 及 R^{10} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式基只要為自構成所述碳數的單環或多環的脂環式烴的碳環的同一碳原子去除兩個氫原子而成的基，則並無特別限定。可為單環式烴基及多環式烴基的任一種，作為多環式烴基，可為橋環脂環式烴基及縮合脂環式烴基的任一種，亦可為飽和烴基及不飽和烴基的任一種。再者，所謂縮合脂環式烴基是指以多個脂環共有邊（鄰接的兩個碳原子間的鍵）的形式構成的多環性的脂環式烴基。

【0086】 作為單環的脂環式烴基中飽和烴基，較佳為環戊烷二基、環己烷二基、環庚烷二基、環辛烷二基等，作為不飽和烴基，較佳為環戊烯二基、環己烯二基、環庚烯二基、環辛烯二基、環癸烯二基等。作為多環的脂環式烴基，較佳為橋環脂環式飽和烴基，例如較佳為雙環[2.2.1]庚烷-2,2-二基（降冰片烷-2,2-二基）、雙環[2.2.2]辛烷-2,2-二基、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷-2,2-二基（金剛烷-2,2-二基）等。

【0087】 Ar 所表示的伸苯基可為 1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、1,2-伸苯基的任一者。

【0088】 作為所述 L¹ 所表示的二價連結基，例如可列舉：烷二基、環烷二基、烯二基、*-R^{LA}O-、*-R^{LB}COO-等（*表示氧原子的鍵結鍵）。其中，於*-R^{LB}COO-以外的基的情況下，與所述式（3）中的-COO-的氧原子鍵結的碳原子為三級碳，且不具有氫原子。

【0089】 R⁸~R¹⁰ 及 L¹ 中的碳原子上的氫原子的一部分或全部可經氟原子或氯原子、碘原子等鹵素原子、三氟甲基等鹵化烷基、甲氧基等烷氧基、氰基等取代。

【0090】 作為所述烷二基，例如可列舉：甲烷二基、1,1-乙烷二基、1,2-乙烷二基、1,1-丙烷二基、1,2-丙烷二基、1,3-丙烷二基、1,4-丁烷二基、1,5-戊烷二基、1,6-己烷二基、1,7-庚烷二基、1,8-辛烷二基、1,9-壬烷二基、1,10-癸烷二基等。作為所述烷二基，較佳為碳數 1~8 的烷二基。

【0091】 作為所述環烷二基，例如可列舉：環戊烷二基、環己烷二

基等單環的環烷二基；降冰片烷二基、金剛烷二基等多環的環烷二基等。作為所述環烷二基，較佳為碳數 5~12 的環烷二基。

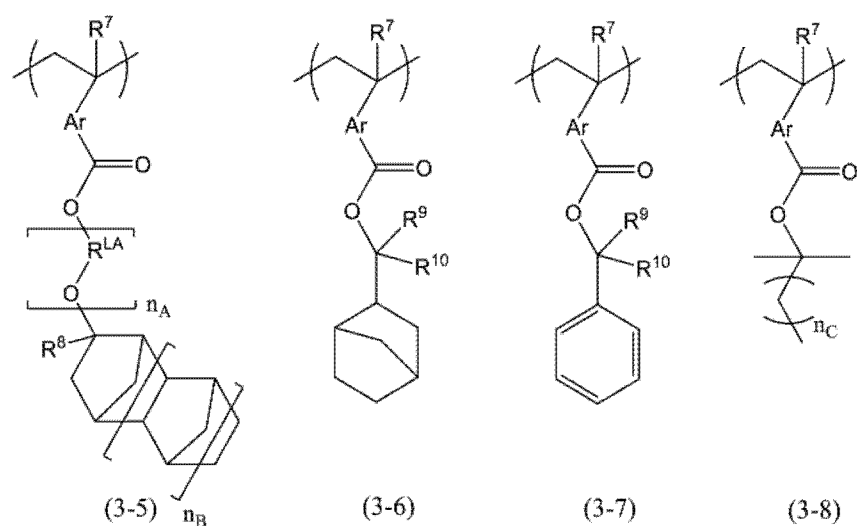
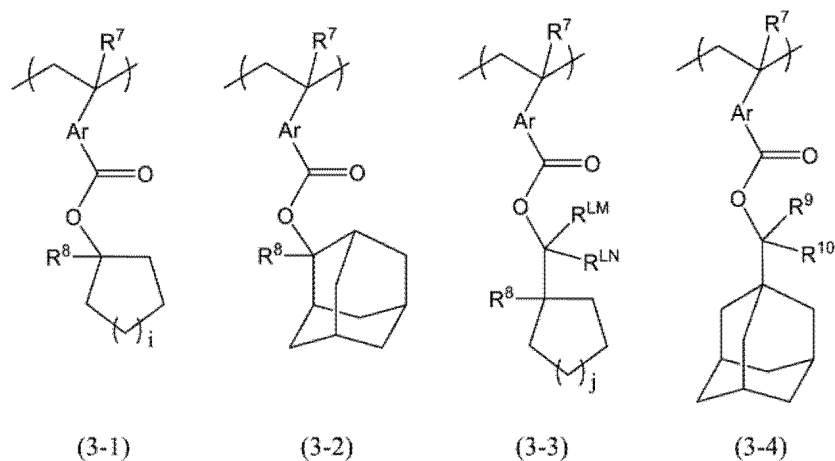
【0092】 作為所述烯二基，例如可列舉：乙烯二基、丙烯二基、丁烯二基等。作為所述烯二基，較佳為碳數 2~6 的烯二基。

【0093】 作為所述*-R^{LA}O-的 R^{LA}，可列舉：所述烷二基、所述環烷二基、所述烯二基等。作為所述*-R^{LB}COO-的 R^{LB}，可列舉：所述烷二基、所述環烷二基、所述烯二基、芳二基等。作為芳二基，例如可列舉：伸苯基、甲伸苯基、伸萘基等。作為所述芳二基，較佳為碳數 6~15 的芳二基。

【0094】 該些中，較佳為 R⁸ 為碳數 1~4 的烷基或碳數 6~10 的芳基，R⁹ 及 R¹⁰ 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的脂環結構為多環或單環的環烷烴結構。L¹ 較佳為單鍵或*-R^{LA}O-。作為 R^{LA}，較佳為烷二基。

【0095】 作為結構單元 (1-1)，例如可列舉下述式 (3-1) ~ 式 (3-8) 所表示的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (1-1-1) ~ 結構單元 (1-1-8)」) 等。

【0096】 [化 20]



【0097】 所述式(3-1)~式(3-8)中， $R^7 \sim R^{10}$ 、 R^{LA} 及Ar與所述式(3)為相同含義。 R^{LM} 及 R^{LN} 分別獨立地為碳數1~10的一價烴基。 i 及 j 分別獨立地為1~4的整數。 n_A 、 n_B 及 n_C 分別獨立地為0或1。

【0098】 作為 R^{LM} 及 R^{LN} ，可列舉所述式(3)的 R^8 所表示的碳數1~20的一價烴基中與碳數1~10對應的基等。作為 R^{LM} 及 R^{LN} ，較佳為甲基、乙基或異丙基。

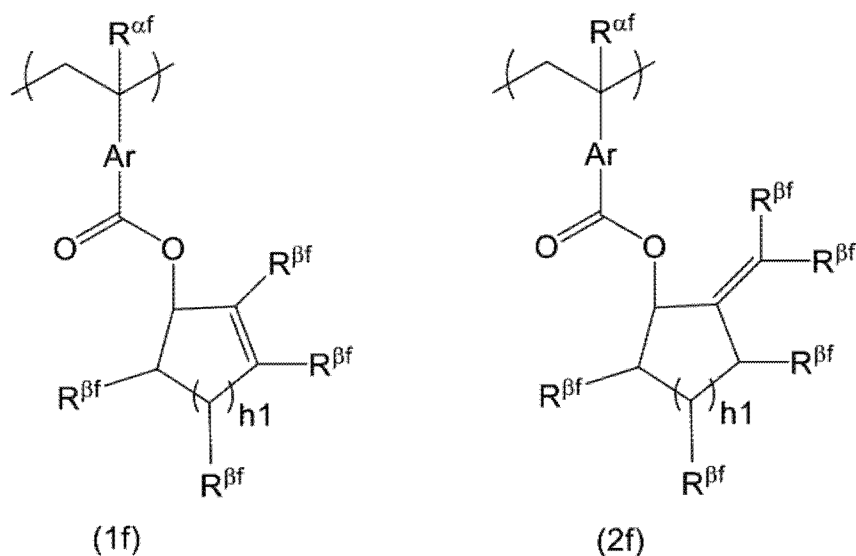
【0099】 作為 i 及 j ，較佳為1、2或4。作為 $R^8 \sim R^{10}$ ，較佳為甲

基、乙基、異丙基、苯基或碘苯基。

【0100】 基礎樹脂可包含一種結構單元 (I) 或組合包含兩種以上的結構單元 (I)。

【0101】 進而，樹脂亦可一併包含所述結構單元 (1-1) 與下述式 (1f) ~ 式 (2f) 所表示的結構單元作為結構單元 (I) 或者代替所述結構單元 (1-1) 而包含下述式 (1f) ~ 式 (2f) 所表示的結構單元作為結構單元 (I)。

【0102】 [化 21]



【0103】 所述式 (1f) ~ 式 (2f) 中， $R^{\alpha f}$ 分別獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 $R^{\beta f}$ 分別獨立地為氫原子或碳數 1~5 的鏈狀烷基。Ar 與所述式 (3) 為相同含義。 $h1$ 分別獨立地為 1~4 的整數。

【0104】 作為所述 $R^{\beta f}$ ，較佳為氫原子、甲基或乙基。作為 $h1$ ，較

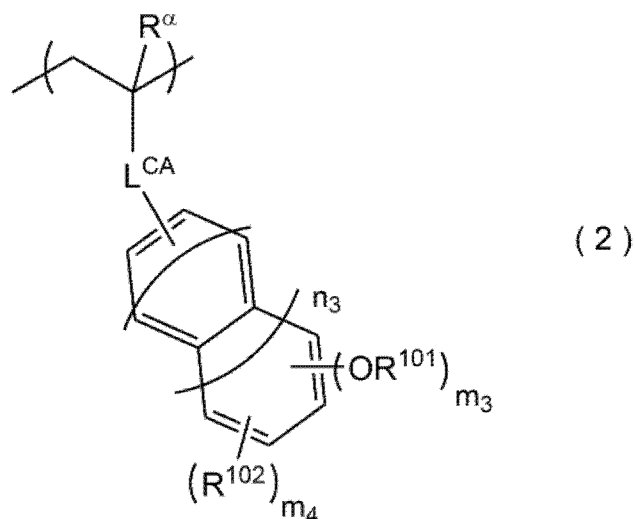
佳為 1 或 2。

【0105】 作為結構單元 (I) 的含有比例的下限，相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，較佳為 20 莫耳%，更佳為 30 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%，特佳為 50 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 90 莫耳%，更佳為 80 莫耳%，進而佳為 70 莫耳%，特佳為 65 莫耳%。藉由將結構單元 (I) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物的圖案形成性。

【0106】 (結構單元 (II))

結構單元 (II) 為具有酚性羥基的結構單元 (其中，相當於結構單元 (I) 的情況除外)。於本發明中，亦包含利用因曝光所產生的酸的作用進行脫保護而生成的酚性羥基作為結構單元 (II) 的酚性羥基。藉由樹脂包含結構單元 (II)，可更適度地調整於顯影液中的溶解性，其結果，可進一步提高所述感放射線性樹脂組成物的感度等。另外，於使用 KrF 準分子雷射光、EUV、電子束等作為於抗蝕劑圖案形成方法中的曝光步驟中所照射的放射線的情況下，結構單元 (II) 有助於耐蝕刻性的提高以及曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差 (溶解對比度) 的提高。特別是可較佳地應用於使用藉由電子束或 EUV 等波長 50 nm 以下的放射線的曝光的圖案形成。結構單元 (II) 較佳為由下述式 (2) 表示。

【0107】 [化 22]



(所述式(2)中，

R^α 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

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

R^{101} 為氫原子或於酸的作用下脫保護的保護基；於存在多個 R^{101} 的情況下，多個 R^{101} 相互相同或不同；

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

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

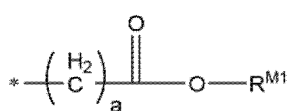
其中，滿足 $1 \leq m_3 + m_4 \leq 2n_3 + 5$)

【0108】 作為所述 R^α ，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。

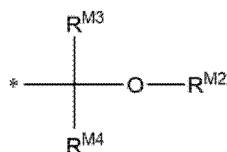
【0109】 作為 L^{CA} ，較佳為單鍵或 $-\text{COO}-*$ 。

【0110】 作為所述 R^{101} 所表示的於酸的作用下脫保護的保護基，例如可列舉下述式(AL-1)~式(AL-3)所表示的基等。

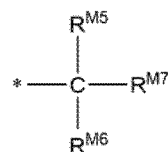
[化 23]



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

【0111】 所述式 (AL-1) 及式 (AL-2) 中， $\text{R}^{\text{M}1}$ 及 $\text{R}^{\text{M}2}$ 為一價烴基，可包含氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。作為所述一價烴基，可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，較佳為碳數 1~40 的烷基，更佳為碳數 1~20 的烷基。式 (AL-1) 中， a 為 0~10 的整數，較佳為 1~5 的整數。所述式 (AL-1) ~ 式 (AL-3) 中，* 為與其他部分的鍵結鍵。

【0112】 所述式 (AL-2) 中， $\text{R}^{\text{M}3}$ 及 $\text{R}^{\text{M}4}$ 分別獨立地為氫原子、或一價烴基，可包含氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。作為所述一價烴基，可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，較佳為碳數 1~20 的烷基。另外， $\text{R}^{\text{M}2}$ 、 $\text{R}^{\text{M}3}$ 及 $\text{R}^{\text{M}4}$ 的任意兩個亦可相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子或碳原子和氧原子一起形成碳數 3~20 的環。作為所述環，較佳為碳數 4~16 的環，特佳為脂環。

【0113】 所述式 (AL-3) 中， $\text{R}^{\text{M}5}$ 、 $\text{R}^{\text{M}6}$ 及 $\text{R}^{\text{M}7}$ 分別獨立地為一價烴基，可包含氧原子、硫原子、氮原子、氟原子等雜原子。作為所述一價烴基，可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，較佳為碳數 1~20 的烷基。另外， $\text{R}^{\text{M}5}$ 、 $\text{R}^{\text{M}6}$ 及 $\text{R}^{\text{M}7}$ 的任意兩個亦可相互鍵結並

與該些所鍵結的碳原子一起形成碳數 3~20 的環。作為所述環，較佳為碳數 4~16 的環，特佳為脂環。

【0114】 該些中，作為於酸的作用下脫保護的保護基，較佳為所述式 (AL-3) 所表示的基。

【0115】 作為 R^{102} 中的烷基，例如可列舉甲基、乙基、丙基等碳數 1~8 的直鏈或分支的烷基。作為氟化烷基，例如可列舉三氟甲基、五氟乙基等碳數 1~8 的直鏈或分支的氟化烷基。作為烷氧基羰基氧基，例如可列舉甲氧基羰基氧基、丁氧基羰基氧基及金剛烷基甲氧基羰基氧基等碳數 2~16 的鏈狀或脂環的烷氧基羰基氧基。作為醯基，例如可列舉乙醯基、丙醯基、苯甲醯基及丙烯醯基等碳數 2~12 的脂肪族或芳香族的醯基。作為醯氧基，例如可列舉乙醯基氧基、丙醯基氧基、苯甲醯基氧基及丙烯醯基氧基等碳數 2~12 的脂肪族或芳香族的醯氧基等。

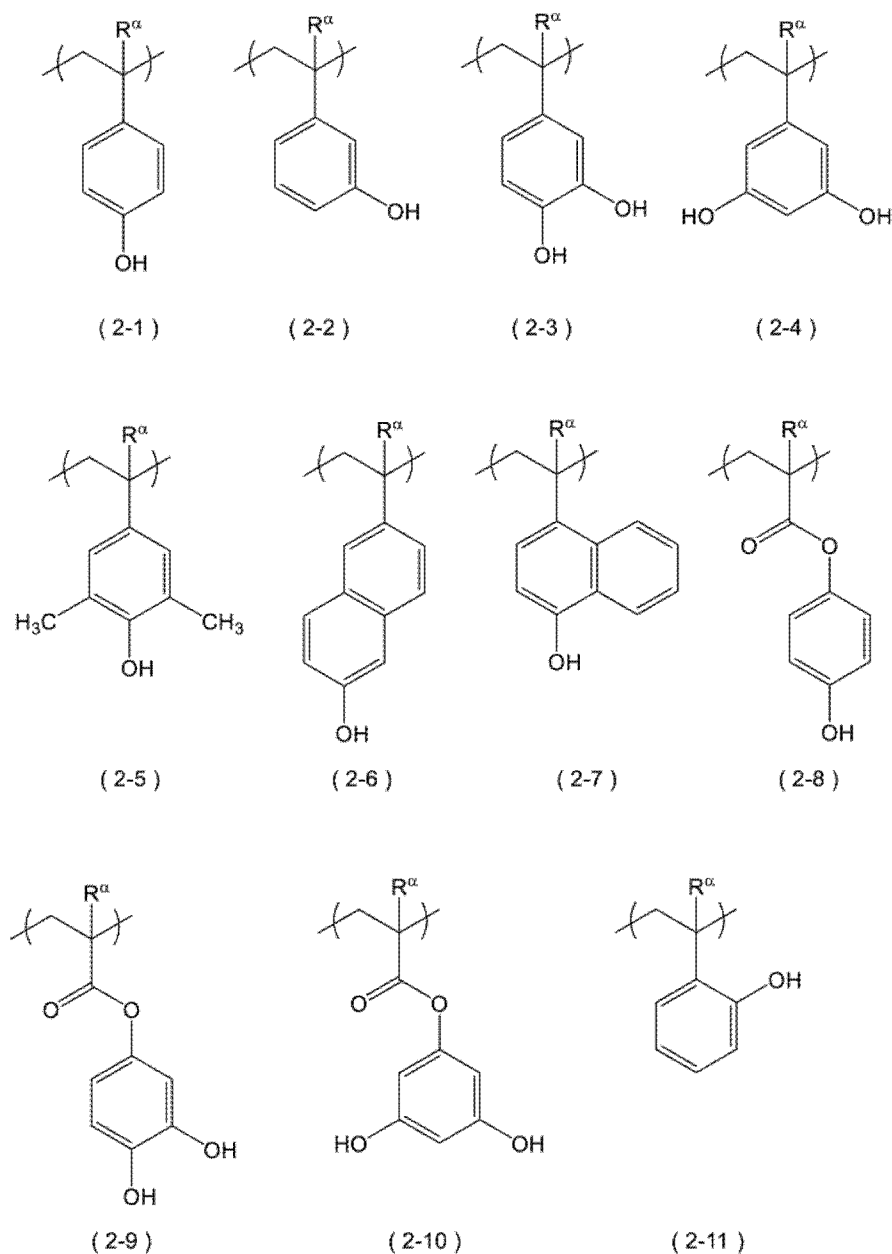
【0116】 作為所述 n_3 ，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

【0117】 作為所述 m_3 ，較佳為 1~3 的整數，更佳為 1 或 2。

【0118】 作為所述 m_4 ，較佳為 0~3 的整數，更佳為 0~2 的整數。

【0119】 作為所述結構單元 (II)，較佳為下述式 (2-1)~式 (2-11) 所表示的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (2-1)~結構單元 (2-11)」) 等。

【0120】 [化 24]



【0121】 所述式 (2-1) ~ 式 (2-11) 中， R^α 與所述式 (2) 相同。

【0122】 該些中，較佳為所述結構單元 (2-1) ~ 結構單元 (2-4)、結構單元 (2-6)、結構單元 (2-8)、結構單元 (2-9) 及結構單元 (2-11)。

【0123】 作為結構單元 (II) 的含有比例 (於存在多種結構單元 (II) 的情況下為合計) 的下限，相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，

較佳為 10 莫耳%，更佳為 15 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%，特佳為 25 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 60 莫耳%，更佳為 55 莫耳%，進而佳為 50 莫耳%，特佳為 45 莫耳%。藉由將結構單元 (II) 的含有比例設為所述範圍，所述感放射線性樹脂組成物可實現感度、LWR 性能及解析度的進一步的提高。

【0124】 於使羥基苯乙烯等具有酚性羥基的單量體聚合的情況下，較佳為於利用鹼解離性基等保護基保護酚性羥基的狀態下聚合，之後進行水解來脫保護，藉此獲得結構單元 (II)。

【0125】 (結構單元 (III))

結構單元 (III) 為具有氟原子、醇性羥基、羧基、氰基、硝基、磺醯胺基等含雜原子的取代基的結構單元 (與結構單元 (I) ~ 結構單元 (II) 對應的結構除外)。該些中，較佳為具有氟原子的結構單元、具有醇性羥基的結構單元及具有羧基的結構單元，更佳為具有氟原子的結構單元及具有醇性羥基的結構單元。

【0126】 作為結構單元 (III)，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

【0127】 [化 25]

耳%。藉由將結構單元(III)的含有比例設為所述範圍，可使樹脂於顯影液中的溶解性更適度。

【0130】 (結構單元(IV))

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

【0131】 (樹脂的合成方法)

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

【0132】 作為基礎樹脂的樹脂的分子量並無特別限定，基於凝膠滲透層析法(gel permeation chromatography, GPC)所得的聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)的下限較佳為1,000，更佳為2,000，進而佳為3,000，特佳為4,000。另外，所述Mw的上限較佳為30,000，更佳為20,000，進而佳為10,000，特佳為8,000。若樹脂的Mw為所述範圍內，則所獲得的抗蝕劑膜的耐熱性及顯影性良好。

【0133】 作為基礎樹脂的樹脂的Mw相對於藉由GPC所得的聚苯乙烯換算數量平均分子量(Mn)的比(Mw/Mn)通常為1以上且5以下，較佳為1以上且3以下，進而佳為1以上且2以下。

【0134】 本說明書中的樹脂的Mw及Mn的測定方法是基於實施

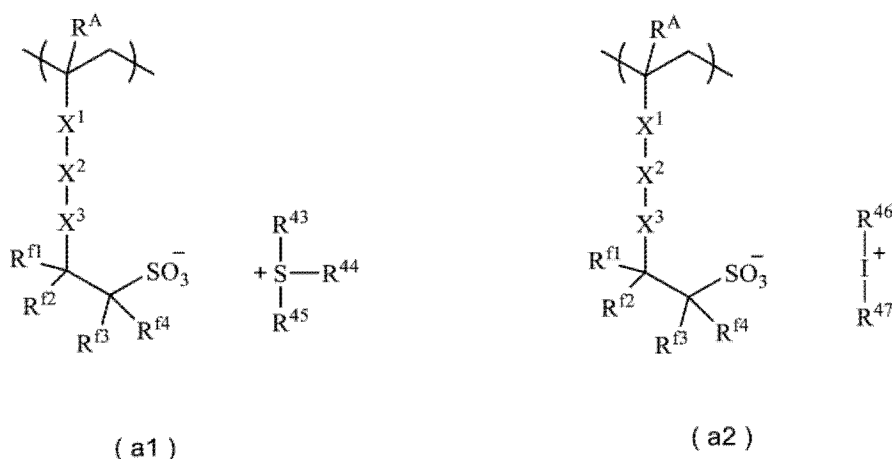
例的記載來進行。

【0135】 作為樹脂的含量，相對於所述感放射線性樹脂組成物的總固體成分，較佳為 70 質量%以上，更佳為 75 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。

【0136】 (結構單元 (V))

樹脂可包含具有有機酸根陰離子部分與鎢陽離子部分的結構單元作為進一步的結構單元 (V)。藉由樹脂包含結構單元 (V)，樹脂可作為酸產生劑發揮功能。於該情況下，該組成物可含有感放射線性酸產生劑，亦可不含有感放射線性酸產生劑。結構單元 (V) 較佳為由下述式 (a1) 或式 (a2) 表示。

【0137】 [化 26]



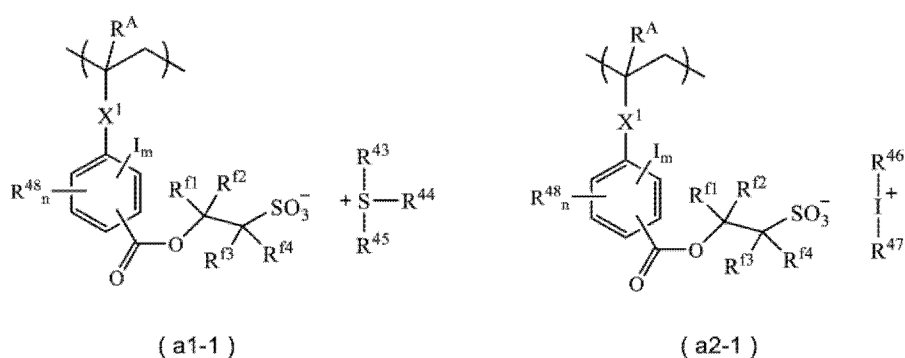
【0138】 式中，R^A 為氫原子或甲基。X¹ 為單鍵或酯基。X² 為直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1~12 的伸烷基、或者碳數 6~10 的伸芳基，構成該伸烷基的亞甲基的一部分可經醚基、酯基或含內酯環

的基取代，另外， X^2 中包含的至少一個氫原子可經碘原子取代。
 X^3 為單鍵、醚基、酯基、或者直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1~12 的伸烷基，構成該伸烷基的亞甲基的一部分亦可經醚基或酯基取代。 $R^{f1} \sim R^{f4}$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但至少一個為氟原子或氟化烴基。 $R^{43} \sim R^{47}$ 分別獨立地為可包含雜原子的碳數 1~20 的一價烴基， R^{43} 與 R^{44} 可相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一起形成環。

【0139】 作為 $R^{43} \sim R^{47}$ 中的可包含雜原子的碳數 1~20 的一價烴基，較佳為碳數 1~12 的烷基、碳數 3~12 的環烷基、或碳數 6~20 的芳基，該些基的氫原子的一部分或全部亦可經羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基、磺基或含銻鹽的基取代，構成該些基的亞甲基的一部分亦可經醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。

【0140】 所述式 (a1) 及式 (a2) 較佳為分別由下述式 (a1-1) 及式 (a2-1) 表示。

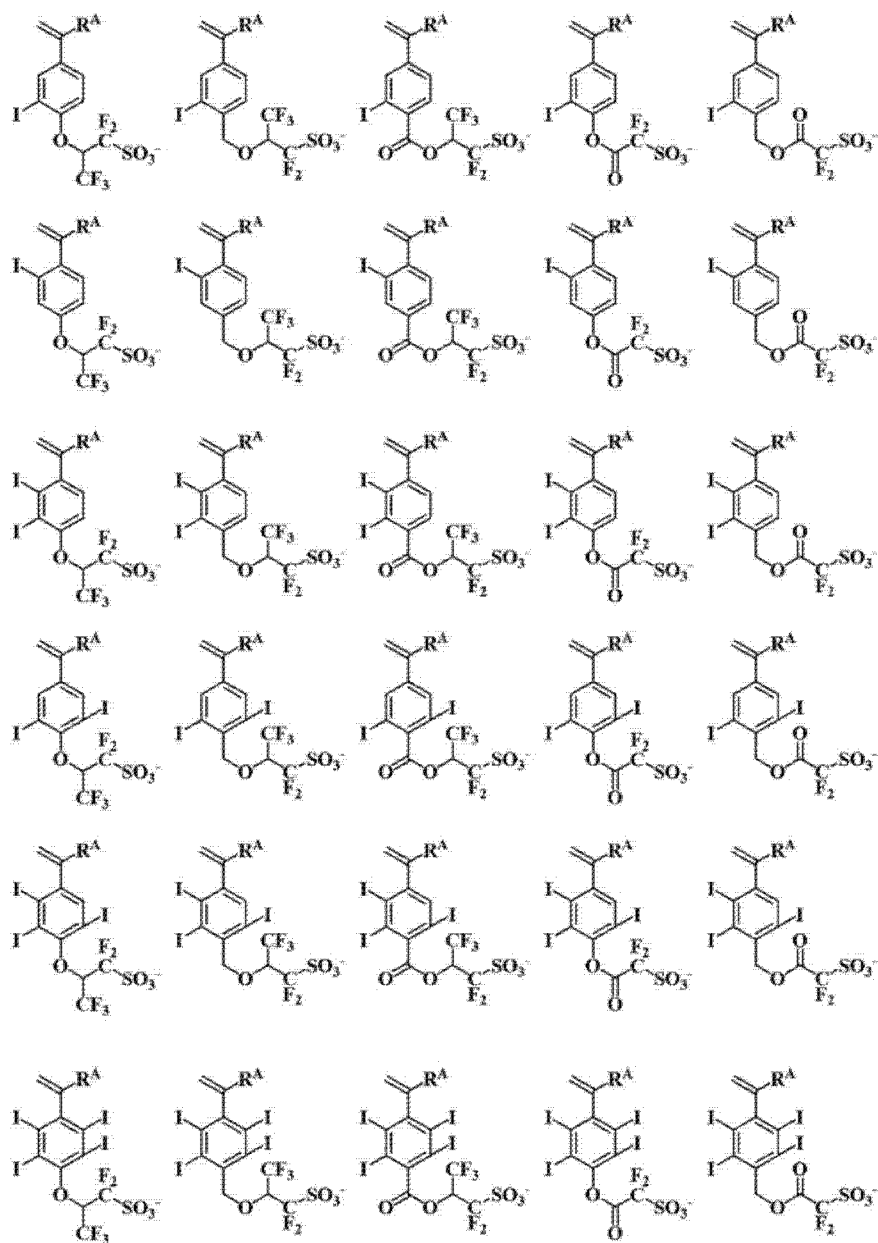
【0141】 [化 27]



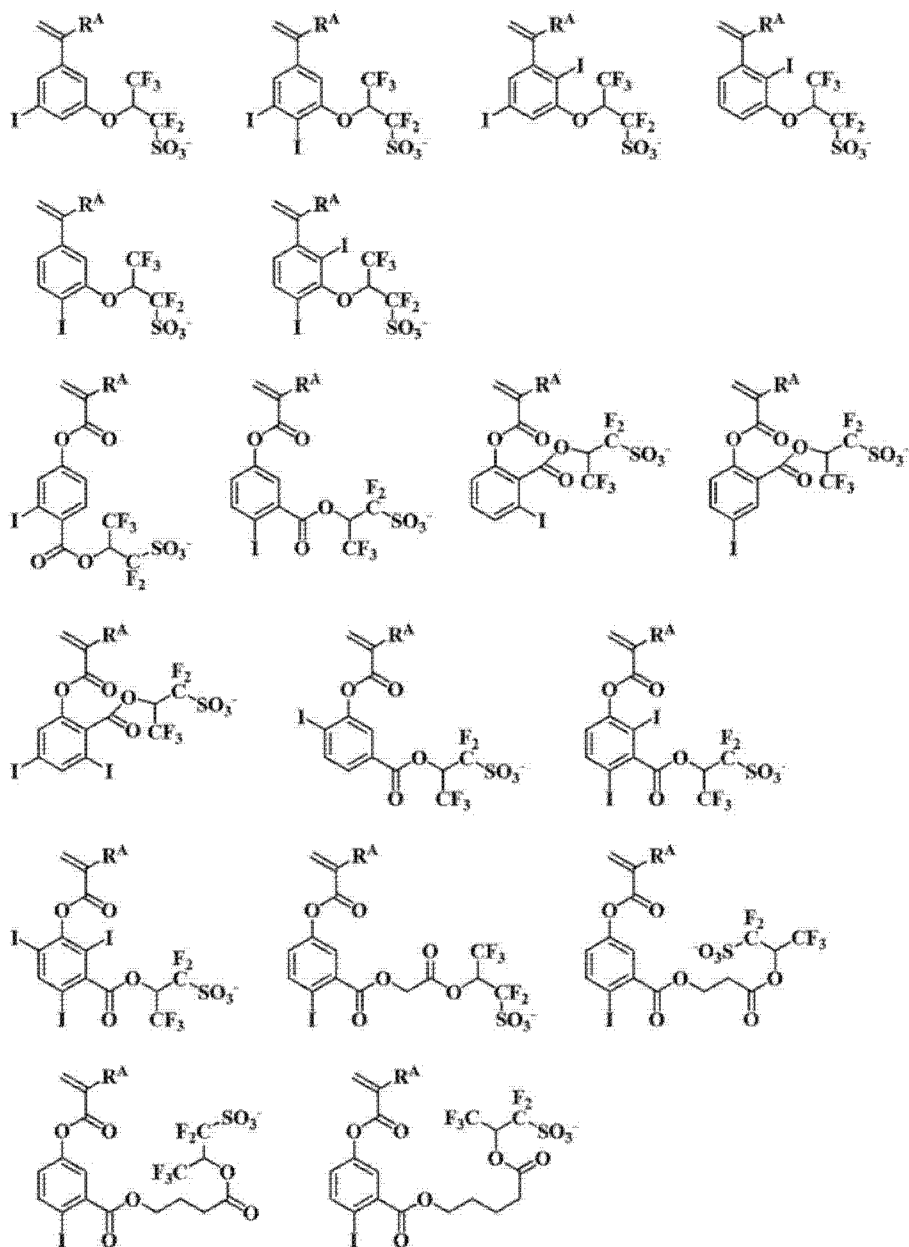
【0142】 式中， R^A 、 $R^{43} \sim R^{47}$ 、 $Rf^1 \sim Rf^4$ 及 X^1 與所述式 (a1) 或式 (a2) 含義相同。 R^{48} 為直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1~4 的烷基、碘原子以外的鹵素原子、羥基、直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1~4 的烷氧基、或者直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 2~5 的烷氧基羰基。 m 為 0~4 的整數。 n 為 0~3 的整數。

【0143】 作為提供結構單元(V)的單量體的有機酸根陰離子部分，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。再者，下述所示者均為具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部分，但作為不具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部分，可較佳地採用下述式中的碘原子經氫原子或其他取代基等碘原子以外的原子或基取代的結構。

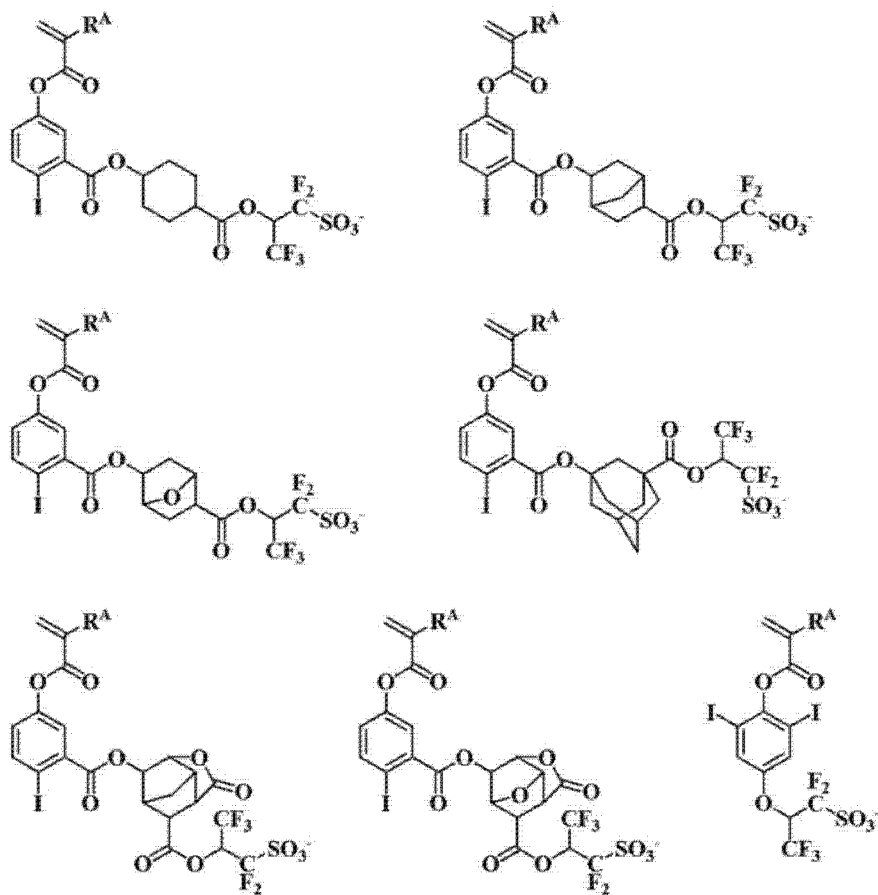
【0144】 [化 28]



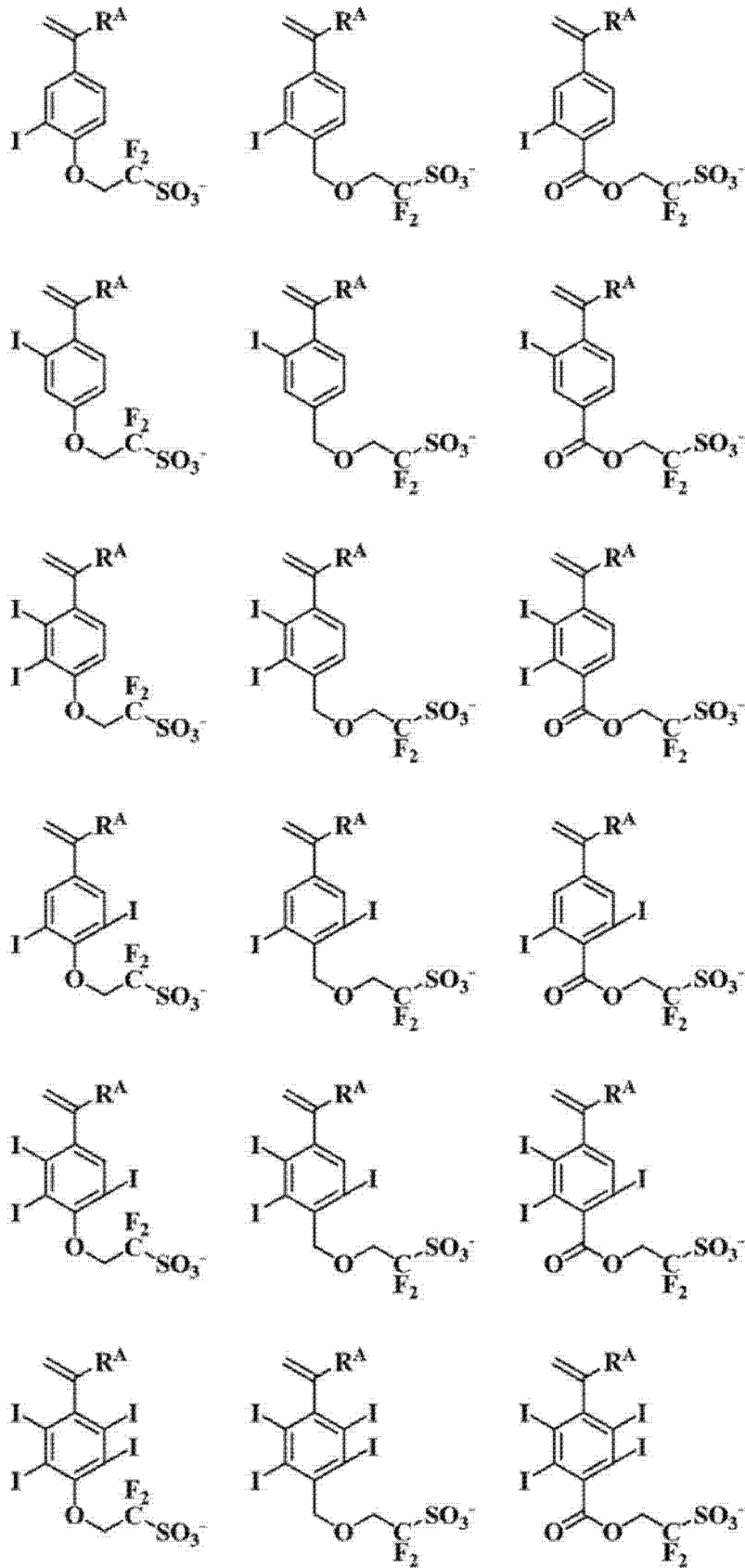
【0145】 [化 29]



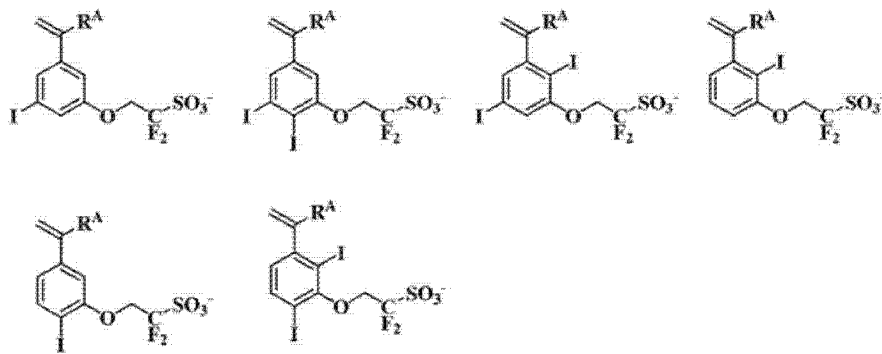
【0146】 [化 30]



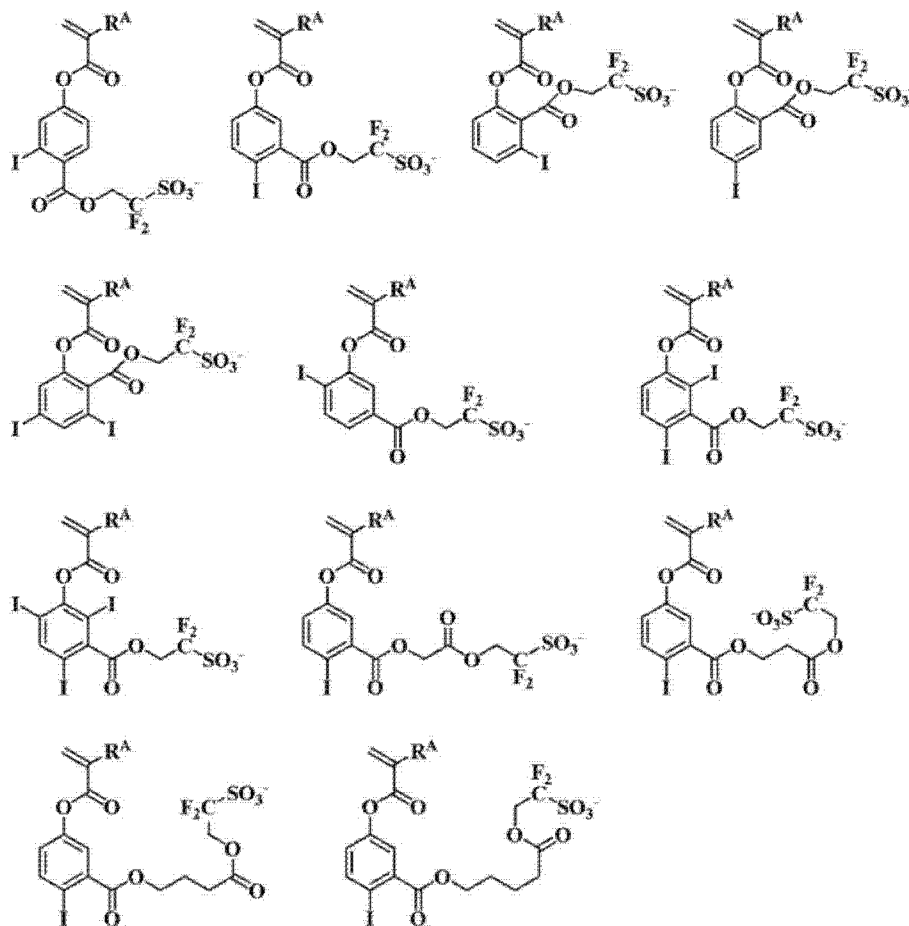
【0147】 [化 31]



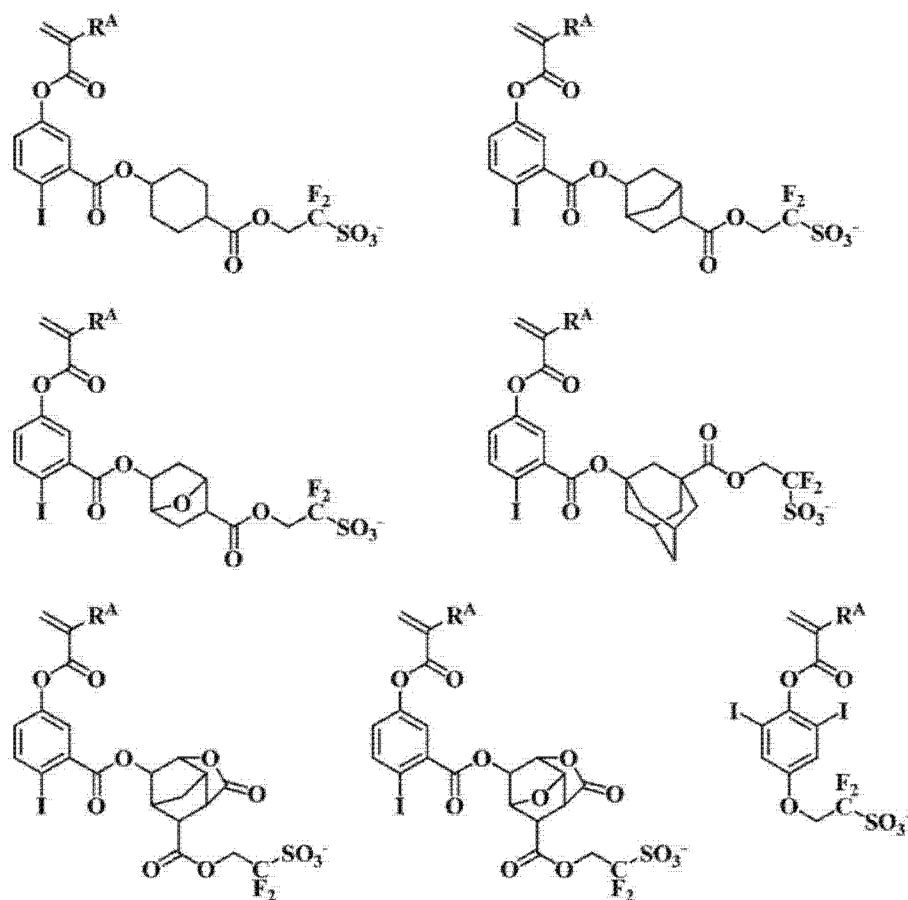
【0148】 [化 32]



【0149】 [化 33]



【0150】 [化 34]



【0151】 結構單元 (V) 中的鎘陽離子部分可較佳地採用所述感放射線性酸產生劑及酸擴散控制劑的鎘陽離子部分。

【0152】 於樹脂包含結構單元 (V) 的情況下，結構單元 (V) 的含有比例 (於包含多種的情況下為合計含有比例) 的下限於構成基礎樹脂的所有結構單元中較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 12 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 30 莫耳%，更佳為 25 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%。藉由將結構單元 (V) 的含有比例設為所述範圍，可充分發揮樹脂作為酸產生劑的功能。

【0153】 提供結構單元 (V) 的單量體例如可利用與日本專利第

5201363 號公報中所記載的具有聚合性陰離子的銻鹽相同的方法來合成。

【0154】 <其他樹脂>

本實施形態的感放射線性樹脂組成物亦可包含氟原子的質量含有率大於所述基礎樹脂的樹脂(以下,亦稱為「高氟含量樹脂」)作為其他樹脂。於所述感放射線性樹脂組成物含有高氟含量樹脂的情況下,可相對於所述基礎樹脂而偏向存在於抗蝕劑膜的表層,其結果,可將抗蝕劑膜表面的狀態或抗蝕劑膜中的成分分佈控制為所期望的狀態。

【0155】 (高氟含量樹脂的合成方法)

高氟含量樹脂可藉由與所述基礎樹脂的合成方法相同的方法來合成。

【0156】 <溶劑>

本實施形態的感放射線性樹脂組成物可進而任意含有溶劑。溶劑只要為至少能夠將銻鹽、基礎樹脂及所述式(H)所表示的化合物及視需要含有的添加劑等溶解或分散的溶劑,則並無特別限定。

【0157】 再者,自溶劑中將與所述「所述式(H)所表示的化合物」相當的化合物去除。

【0158】 作為溶劑,例如可列舉:醇系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑、酯系溶劑、烴系溶劑等。

【0159】 作為醇系溶劑,例如可列舉:

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

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

將所述多元醇系溶劑所具有的羥基的一部分醚化而成的多元醇部分醚系溶劑等。

【0160】 作為醚系溶劑，例如可列舉：

二乙醚、二丙醚、二丁醚等二烷基醚系溶劑；

四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚系溶劑；

二苯醚、苯甲醚（甲基苯醚）等含芳香環的醚系溶劑；

將所述多元醇系溶劑所具有的羥基醚化而成的多元醇醚系溶劑等。

【0161】 作為酮系溶劑，例如可列舉：丙酮、丁酮、甲基-異丁基酮等鏈狀酮系溶劑；

環戊酮、環己酮、甲基環己酮等環狀酮系溶劑；

2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮等。

【0162】 作為醯胺系溶劑，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺系溶劑；

N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺等鏈狀醯

胺系溶劑等。

【0163】 作為酯系溶劑，例如可列舉：

乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯系溶劑；

二乙二醇單正丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚乙酸酯系溶劑；

γ -丁內酯、戊內酯等內酯系溶劑；

碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯系溶劑；

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

【0164】 作為烴系溶劑，例如可列舉：

正己烷、環己烷、甲基環己烷等脂肪族烴系溶劑；

苯、甲苯、二異丙基苯、正戊基萘等芳香族烴系溶劑等。

【0165】 該些中，較佳為醚系溶劑、酯系溶劑，更佳為多元醇部分醚系溶劑、多元醇部分醚乙酸酯系溶劑，進而佳為丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯。該感放射線性樹脂組成物亦可含有一種或兩種以上的溶劑。

【0166】 <其他任意成分>

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

【0167】 <感放射線性樹脂組成物的製備方法>

所述感放射線性樹脂組成物例如可藉由將鑰鹽、基礎樹脂以及所述式(H)所表示的化合物與視需要的其他任意成分以規定的比例混合來製備。所述感放射線性樹脂組成物較佳為於混合後利用例如孔徑 $0.05\ \mu\text{m}\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 左右的過濾器等進行過濾。作為所述感放射線性樹脂組成物的固體成分濃度，通常為 0.1 質量%~50 質量%，較佳為 0.5 質量%~30 質量%，更佳為 1 質量%~20 質量%。

【0168】 《圖案形成方法》

本實施形態的圖案形成方法包括：

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

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟(2)(以下，亦稱為「曝光步驟」)；以及

對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟(3)(以下，亦稱為「顯影步驟」)。

【0169】 根據所述圖案形成方法，由於使用曝光步驟中的感度或 LWR 性能優異的所述感放射線性樹脂組成物，因此可形成高品質的抗蝕劑圖案。以下，對各步驟進行說明。

【0170】 [抗蝕劑膜形成步驟]

於本步驟(所述步驟(1))中，利用所述感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜。作為形成該抗蝕劑膜的基板，例如可列舉：矽晶圓、二氧化矽、鋁所被覆的晶圓等先前公知者等。另外，例如亦可將日本專利特公平 6-12452 號公報或日本專利特開昭 59-93448

號公報等中所揭示的有機系或無機系的抗反射膜形成於基板上。作為塗佈方法，例如可列舉：旋轉塗佈（旋塗）、流延塗佈、輥塗佈等。於塗佈後，為了使塗膜中的溶劑揮發，視需要可進行預烘烤（prebake, PB）。作為 PB 溫度，通常為 60°C~150°C，較佳為 80°C~140°C。作為 PB 時間，通常為 5 秒~600 秒，較佳為 10 秒~300 秒。作為所形成的抗蝕劑膜的膜厚，較佳為 10 nm~1,000 nm，更佳為 10 nm~500 nm。

【0171】 於利用波長 50 nm 以下的放射線進行作為下一步驟的曝光步驟的情況下，較佳為使用具有所述結構單元（I）及結構單元（II）、視需要的結構單元（III）的樹脂作為所述組成物中的基礎樹脂。

【0172】 [曝光步驟]

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

【0173】 較佳為於所述曝光後進行曝光後烘烤（post exposure bake，

PEB)，於抗蝕劑膜的經曝光的部分，利用藉由曝光而由感放射線性酸產生劑產生的酸來促進樹脂等所具有的酸解離性基的解離。藉由該 PEB，於曝光部與未曝光部產生對於顯影液的溶解性的差。作為 PEB 溫度，通常為 50°C~180°C，較佳為 80°C~130°C。作為 PEB 時間，通常為 5 秒~600 秒，較佳為 10 秒~300 秒。

【0174】 [顯影步驟]

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

【0175】 作為所述顯影中使用的顯影液，於鹼顯影的情況下，例如可列舉溶解氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨（tetramethyl ammonium hydroxide，TMAH）、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物的至少一種而成的鹼性水溶液等。該些中，較佳為 TMAH 水溶液，更佳為 2.38 質量%TMAH 水溶液。

【0176】 另外，於有機溶劑顯影的情況下，可列舉：烴系溶劑、醚系溶劑、酯系溶劑、酮系溶劑、醇系溶劑等有機溶劑、或者含有有機溶劑的溶劑。作為所述有機溶劑，例如可列舉作為所述感放射線性樹脂組成物的溶劑而列舉的溶劑的一種或兩種以上等。該些中，較佳為酯系溶劑、酮系溶劑。作為酯系溶劑，較佳為乙酸酯系溶劑，

更佳為乙酸正丁酯、乙酸戊酯。作為酮系溶劑，較佳為鏈狀酮，更佳為 2-庚酮。作為顯影液中的有機溶劑的含量，較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，進而佳為 95 質量%以上，特佳為 99 質量%以上。作為顯影液中的有機溶劑以外的成分，例如可列舉水、矽油等。

【0177】 作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬一定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止一定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；一邊以一定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一邊朝以一定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）等。

[實施例]

【0178】 以下，基於實施例而對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。實施例中的物性值是以如下方式進行測定。

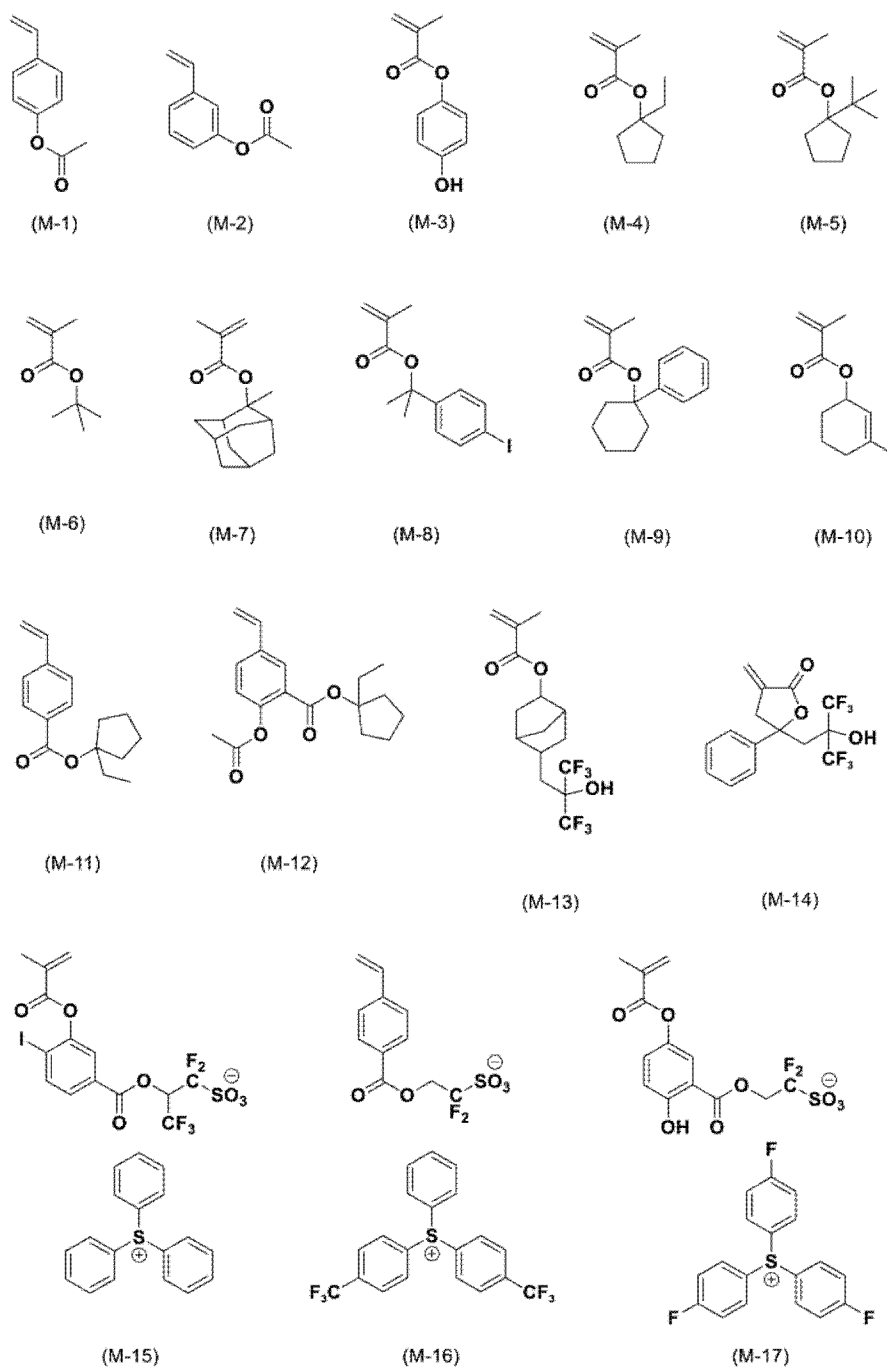
【0179】 [重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）]

使用東曹（Tosoh）製造的 GPC 管柱（G2000HXL：2 根、G3000HXL：1 根、G4000HXL：1 根），於流量：1.0 mL/分鐘、溶出溶媒：四氫呋喃、試樣濃度：1.0 質量%、試樣注入量：100 μ L、管柱溫度：40°C、檢測器：示差折射計的分析條件下，藉由以單分散聚苯乙烯為標準的凝膠滲透層析法（GPC）進行測定。另外，分散度（Mw/Mn）是根據 Mw 及 Mn 的測定結果來算出。

【0180】 <[A]聚合物的合成>

以下示出各實施例及比較例中的各聚合物的合成中使用的單量體。

【0181】 [化 35]



【0182】 [合成例] 聚合物 (A-1) 的合成

將化合物 (M-1) 及化合物 (M-4) 以莫耳比率成為 40/60 的方式溶解於 1-甲氧基-2-丙醇(相對於所有單體量而為 200 質量份) 中。接下來，添加相對於所有單體而為 6 莫耳%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈來製備單體溶液。另一方面，於空的反應容器中加入 1-甲氧基-2-丙醇 (相對於所有單體量而為 100 質量份)，一邊攪拌一邊加熱至 85°C。接下來，歷時 3 小時滴加上述中所製備的單體溶液，其後，進而於 85°C 下加熱 3 小時。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。

【0183】 將經冷卻的聚合溶液投入至己烷 (相對於聚合溶液而為 500 質量份) 中，對所析出的白色粉末進行過濾分離。利用相對於聚合溶液而為 100 質量份的己烷將經過過濾分離的白色粉末清洗兩次後，溶解於 1-甲氧基-2-丙醇 (300 質量份) 中。接下來，加入甲醇 (500 質量份)、三乙基胺 (50 質量份) 及超純水 (10 質量份)，一邊攪拌一邊於 70°C 下實施 6 小時水解反應。

【0184】 反應結束後，將殘留溶媒蒸餾去除，使所獲得的固體溶解於丙酮 (100 質量份) 中。將該溶液滴加至 500 質量份的水中並使樹脂凝固，對所獲得的固體進行過濾分離。於 50°C 下乾燥 12 小時而獲得白色粉末狀的聚合物 (A-1)。

【0185】 [合成例 2~合成例 12 及合成例 14]

關於聚合物 (A-2) ~ 聚合物 (A-12) 及聚合物 (A-14)，如表 1 所示般變更單體種與比率，除此以外，亦與所述合成例 1 同樣地合成。

【0186】 [合成例 13]

將 4-羥基苯乙烯、化合物 (M-4) 及化合物 (M-3) 以莫耳比率成為 30/60/10 的方式溶解於 1-甲氧基-2-丙醇 (相對於所有單體量而為 200 質量份) 中。接下來, 添加相對於所有單體而為 6 莫耳%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈來製備單量體溶液。另一方面, 於空的反應容器中加入 1-甲氧基-2-丙醇 (相對於所有單體量而為 100 質量份), 一邊攪拌一邊加熱至 85°C。接下來, 歷時 3 小時滴加上述中所製備的單量體溶液, 其後, 進而於 85°C 下加熱 3 小時。聚合反應結束後, 將聚合溶液冷卻至室溫。

【0187】 將經冷卻的聚合溶液投入至己烷 (相對於聚合溶液而為 500 質量份) 中, 對所析出的白色粉末進行過濾分離。利用相對於聚合溶液而為 100 質量份的己烷將經過過濾分離的白色粉末清洗兩次後, 於 50°C 下乾燥 12 小時而獲得白色粉末狀的聚合物 (A-11)。

【0188】 [合成例 15~合成例 16]

關於聚合物 (A-15) 及聚合物 (A-16), 如表 1 所示般變更單體種與比率, 除此以外, 亦與所述合成例 13 同樣地合成。

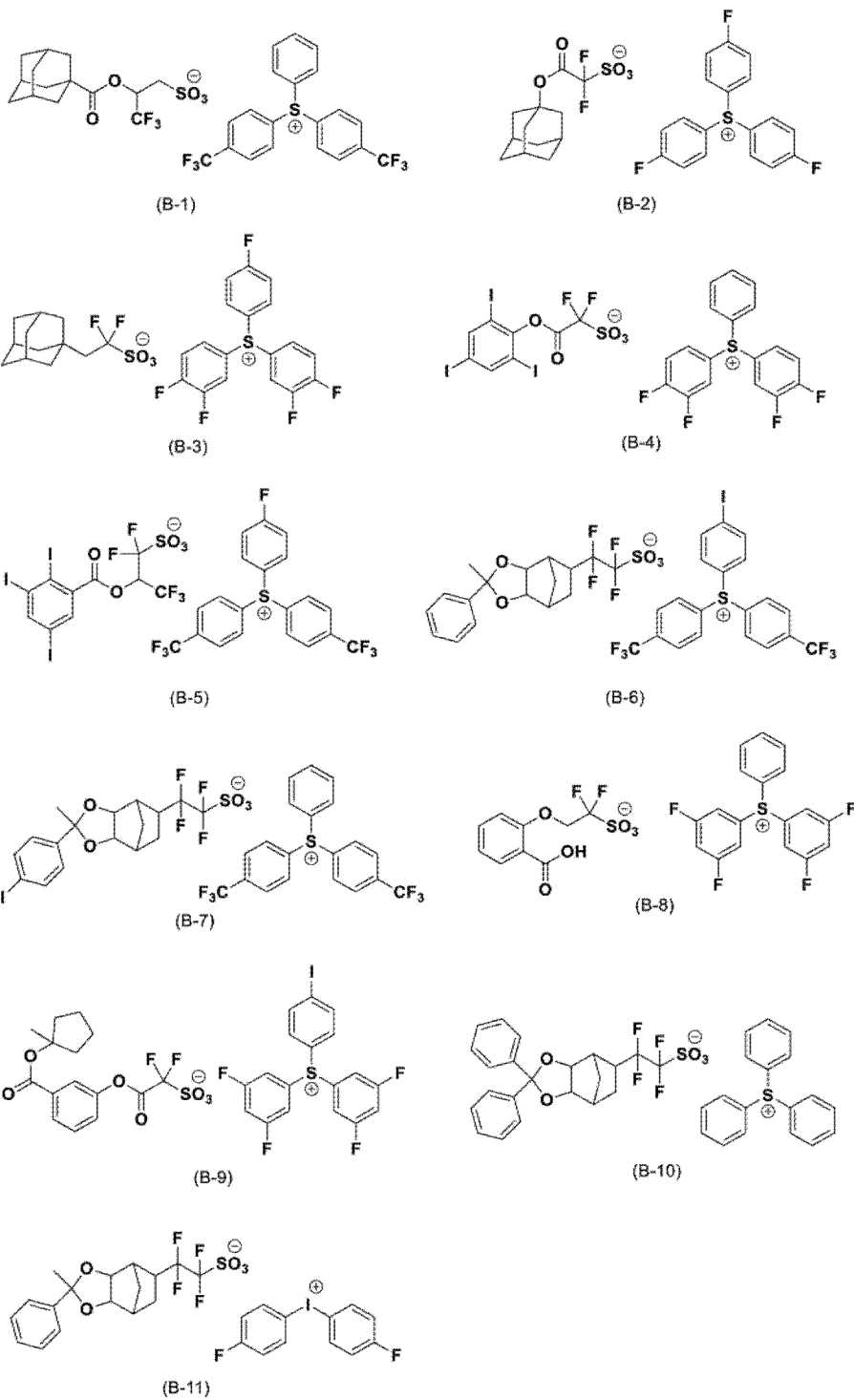
【0189】 [表 1]

聚合物	單體 1		單體 2		單體 3		Mw	Mw/Mn
	種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)	種類	使用量 (莫耳%)		
A-1	M-1	40	M-4	60	-	-	5700	1.6
A-2	M-1	40	M-5	60	-	-	5800	1.6
A-3	M-1	40	M-6	60	-	-	5900	1.5
A-4	M-1	40	M-7	60	-	-	6000	1.7
A-5	M-1	45	M-8	45	M-2	10	6200	1.7
A-6	M-1	40	M-9	60	-	-	5500	1.5
A-7	M-1	45	M-10	45	M-2	10	5400	1.6
A-8	M-1	20	M-10	40	M-11	40	5900	1.4
A-9	M-1	50	M-8	35	M-12	15	5800	1.6
A-10	M-1	60	M-4	40	-	-	6300	1.5
A-11	M-1	30	M-5	60	M-13	10	6900	1.7
A-12	M-1	35	M-5	60	M-14	5	6800	1.6
A-13	M-1	30	M-4	60	M-3	10	6700	1.7
A-14	M-1	25	M-4	55	M-15	20	6800	1.7
A-15	M-1	35	M-5	55	M-16	10	6500	1.6
A-16	M-1	35	M-9	55	M-17	10	6700	1.5

【0190】 < [B]感放射線性酸產生劑 >

使用下述 (B-1) ~ (B-11) 所表示的化合物作為感放射線性酸產生劑。

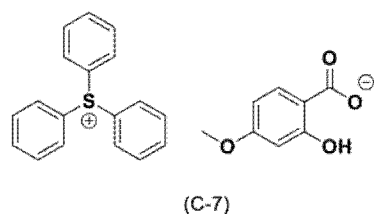
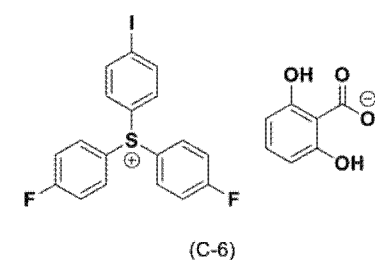
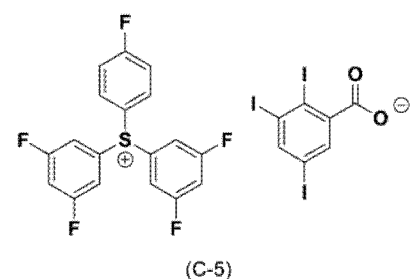
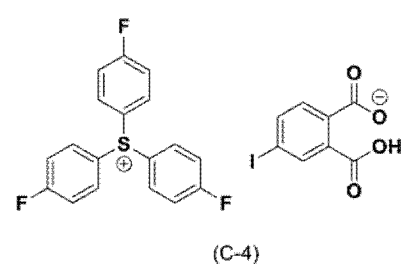
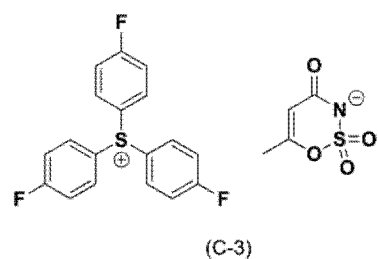
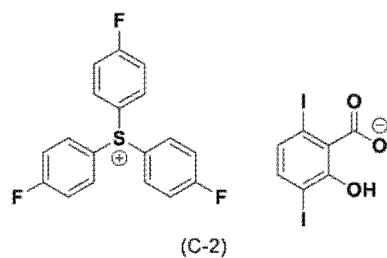
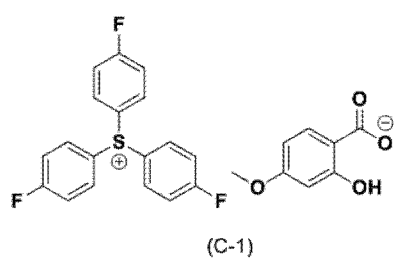
【0191】 [化 36]



【0192】 <[C]酸擴散控制劑>

使用下述 (C-1) ~ (C-7) 所表示的化合物作為酸擴散控制劑。

【0193】 [化 37]



【0194】 [實施例 1]

調配[A]聚合物 (A-1) 100 質量份、[B]感放射線性酸產生劑 (B-1) 20 質量份、相對於 (B-1) 而為 20 莫耳%的[C]酸擴散控制劑 (C-1)、[E]有機溶媒 (E-1) 2,000 質量份、以及[D]有機溶媒 (D-1) 4,800 質量份並加以混合後，利用孔徑 0.20 μm 的過濾器進行過濾，從而製備感放射線性樹脂組成物 (R-1)。

【0195】 [實施例 2～實施例 34 及比較例 1～比較例 6]

除使用下述表 2 所示的種類及調配量的各成分以外，與實施例 1 同樣地進行操作，從而製備感放射線性樹脂組成物 (R-2)～感放射線性樹脂組成物 (R-34) 及感放射線性樹脂組成物 (CR-1)～感放射線性樹脂組成物 (CR-6)。繼而，與實施例 1 同樣地評價感度、LWR 性能及保存穩定性。將結果示於表 3 中。

【0196】 [表 2]

	感放射線性樹脂組成物	[A]聚合物		[B]感放射線性酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[D]有機溶媒及[E]有機溶媒			
		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)	種類	含量 (質量份)
實施例 1	R-1	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 2	R-2	A-2	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 3	R-3	A-3	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 4	R-4	A-4	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 5	R-5	A-5	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 6	R-6	A-6	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 7	R-7	A-7	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 8	R-8	A-8	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 9	R-9	A-9	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 10	R-10	A-10	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 11	R-11	A-1	100	B-2	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 12	R-12	A-1	100	B-3	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 13	R-13	A-1	100	B-4	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 14	R-14	A-1	100	B-5	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 15	R-15	A-1	100	B-6	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 16	R-16	A-1	100	B-7	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 17	R-17	A-1	100	B-8	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 18	R-18	A-1	100	B-9	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 19	R-19	A-1	100	B-10	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 20	R-20	A-11	100	B-7	20	C-2	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 21	R-21	A-12	100	B-5	20	C-3	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 22	R-22	A-13	100	B-4	20	C-4	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 23	R-23	A-7	100	B-6	20	C-5	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 24	R-24	A-7	100	B-6	20	C-6	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 25	R-25	A-14	100	B-3	20	C-2	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 26	R-26	A-15	100	-	-	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 27	R-27	A-16	100	-	-	C-5	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 28	R-28	A-6	100	B-6	20	C-7	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 29	R-29	A-1	100	B-11	20	C-4	20	E-1	2000	D-1	4800
實施例 30	R-30	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-2	4800
實施例 31	R-31	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-3	4800
實施例 32	R-32	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-4	4800
實施例 33	R-33	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1/E-2	1360/2720	D-1	2720
實施例 34	R-34	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1/E-2	4760/1360	D-1	680
比較例 1	CR-1	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	E-2	4800
比較例 2	CR-2	A-1	100	B-10	20	C-1	20	E-1	2000	E-2	4800
比較例 3	CR-3	A-1	100	B-10	20	C-7	20	E-1	2000	D-1	4800
比較例 4	CR-4	A-1	100	B-11	20	C-4	20	E-1	2000	E-2	4800
比較例 5	CR-5	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	E-3	4800
比較例 6	CR-6	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	E-4	4800

【0197】 <[D]有機溶媒及[E]有機溶媒>

D-1：2-羥基異丁酸甲酯

D-2：2-羥基異丁酸乙酯

D-3：2-羥基異丁酸異丙酯

D-4：2-羥基 2-甲基丁酸甲酯

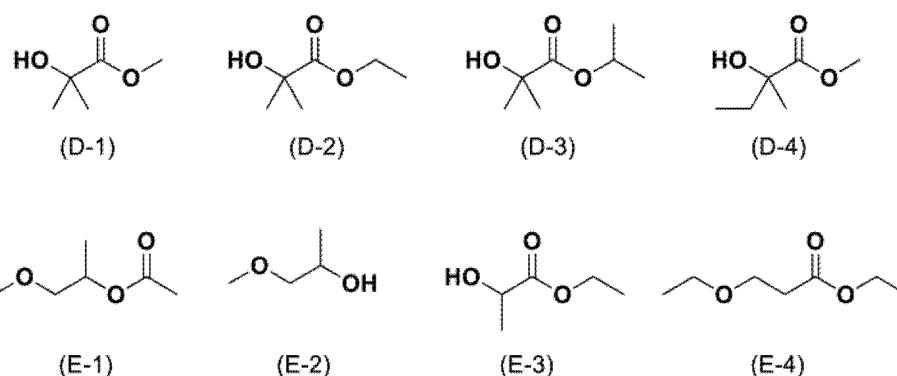
E-1：乙酸丙二醇單甲醚

E-2：丙二醇 1-單甲醚

E-3：乳酸乙酯

E-4：3-乙氧基丙酸乙酯

【0198】 [化 38]



【0199】 <抗蝕劑圖案的形成 (EUV 曝光、鹼顯影)>

使用旋塗機 (克林特拉克 (CLEAN TRACK) ACT 12、東京電子 (Tokyo Electron) 製造), 將上述所製備的感放射線性樹脂組成物塗佈於形成有膜厚 50 nm 的底層膜 (AL412 (布魯爾科技 (Brewer Science) 公司製造)) 的 12 吋的矽晶圓表面。於 130°C

下進行 60 秒鐘軟性烘烤 (soft bake, SB) 後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘而形成膜厚 50 nm 的抗蝕劑膜。接下來，使用 EUV 曝光機 (型號「NXE3300」、ASML 製造、數值孔徑 (numerical aperture, NA) =0.33、照明條件：常規 (Conventional) s=0.89、遮罩 imecDEFECT32FFR02) 對該抗蝕劑膜照射 EUV 光。對所述抗蝕劑膜於 110°C 下進行 60 秒鐘 PEB。繼而，使用 2.38 wt% 的 TMAH 水溶液，於 23°C 下顯影 30 秒鐘，從而形成正型的 32 nm 線與空間圖案。

【0200】 <抗蝕劑圖案的形成 (KrF 曝光、鹼顯影) >

使用旋塗機 (克林特拉克 (CLEAN TRACK) ACT 12、東京電子 (Tokyo Electron) 製造)，將上述所製備的感放射線性樹脂組成物塗佈於形成有膜厚 20 nm 的底層膜 (DUV42 (日產化學製造)) 的 12 吋的矽晶圓表面。於 130°C 下進行 60 秒鐘 SB 後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘而形成膜厚 70 nm 的抗蝕劑膜。接下來，使用 KrF 曝光機 (型號「S210D」、尼康製造、NA=0.55、照明條件：環形 (Annular) s=0.8、遮罩 150 nmLS) 對該抗蝕劑膜照射 KrF 光。對所述抗蝕劑膜於 110°C 下進行 60 秒鐘 PEB。繼而，使用 2.38 wt% 的 TMAH 水溶液，於 23°C 下顯影 30 秒鐘，從而形成正型的 150 nm 線與空間圖案。

【0201】 [感度]

於所述基於 EUV 曝光的 EUV 抗蝕劑圖案的形成中，將形成 32 nm 線與空間圖案的曝光量設為最佳曝光量，並將該最佳曝光量

設為感度 (mJ/cm^2)。關於感度，將 $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下的情況判定為「A」(良好)，將超過 $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 且為 $32 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下的情況判定為「B」(稍良好)，將超過 $32 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況判定為「C」(差)。

【0202】 [LWR 性能]

使用掃描式電子顯微鏡自上部觀察藉由所述基於 EUV 曝光的抗蝕劑圖案形成方法而形成的抗蝕劑圖案。於任意的部位測定合計 50 點的線寬，並根據該測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將其設為 LWR (單位: nm)。關於 LWR 性能，LWR 的值越小，表示線的晃動越小而良好。關於 LWR 性能，將 LWR 為 4.0 nm 以下的情況評價為「A」(良好)，將超過 4.0 nm 且為 4.2 nm 以下的情況評價為「B」(稍良好)，將超過 4.2 nm 的情況評價為「C」(不良)。

【0203】 [保存穩定性]

製備感放射線性樹脂組成物後，於 -15°C 下保管兩週或於 35°C 下保管兩週。其後，依據所述中記載的感度評價方法來求出感度。以於 15°C 下保管兩週的感放射線性樹脂組成物的感度為基準，將於 35°C 下保管兩週的感放射線性樹脂組成物的感度高感度化 1% 以上或低感度化 1% 以上的情況判定為「不良」。將其以外的情況判定為「良好」。於 -15°C 下保管兩週或於 35°C 下保管兩週。其後，於所述中記載的基於 KrF 曝光的抗蝕劑圖案形成中，求出形成 150 nm 線與空間圖案的最佳曝光量。以於 15°C 下保管兩週的感放射線性樹脂組成物的最佳曝光量為基準，將於 35°C 下保管兩週的感放射線性樹脂組成物的最佳曝光量高感度化 1.0% 以上或低感度化

1.0%以上的情況判定為「C」，將高感度化 0.7%以上且未滿 1.0%或低感度化 0.7%以上且未滿 1.0%的情況判定為「B」。將其以外的情況判定為「A」。

【0204】 [表 3]

	感放射線性樹脂組成物	感度	LWR	保存穩定性
實施例 1	R-1	A	B	A
實施例 2	R-2	A	A	A
實施例 3	R-3	A	B	A
實施例 4	R-4	A	B	A
實施例 5	R-5	A	A	A
實施例 6	R-6	A	B	A
實施例 7	R-7	A	A	A
實施例 8	R-8	A	A	A
實施例 9	R-9	A	A	A
實施例 10	R-10	A	B	A
實施例 11	R-11	B	A	A
實施例 12	R-12	A	B	A
實施例 13	R-13	B	B	A
實施例 14	R-14	A	A	A
實施例 15	R-15	A	B	A
實施例 16	R-16	A	B	A
實施例 17	R-17	A	A	A
實施例 18	R-18	A	A	A
實施例 19	R-19	C	B	A
實施例 20	R-20	A	A	A
實施例 21	R-21	B	B	A
實施例 22	R-22	A	B	A
實施例 23	R-23	A	A	A
實施例 24	R-24	A	A	A
實施例 25	R-25	A	A	A
實施例 26	R-26	A	A	A
實施例 27	R-27	A	A	A
實施例 28	R-28	B	B	A
實施例 29	R-29	A	A	A
實施例 30	R-30	A	B	A
實施例 31	R-31	A	B	A
實施例 32	R-32	A	B	A
實施例 33	R-33	A	B	A
實施例 34	R-34	A	B	B
比較例 1	CR-1	A	B	C
比較例 2	CR-2	C	C	A
比較例 3	CR-3	C	C	A
比較例 4	CR-4	A	A	C
比較例 5	CR-5	A	B	C
比較例 6	CR-6	A	B	C

【0205】 根據表 3 的結果而明確，於比較例的感放射線性樹脂組成物對比中，實施例的感放射線性樹脂組成物均在確保保存穩定性的同時感度、LWR 良好。

[產業上之可利用性]

【0206】 藉由本發明的感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法，可在確保保存穩定性的同時改良感度、LWR。因此，該些可較佳地用於半導體器件、液晶器件等各種電子器件的微影步驟中的微細抗蝕劑圖案形成。

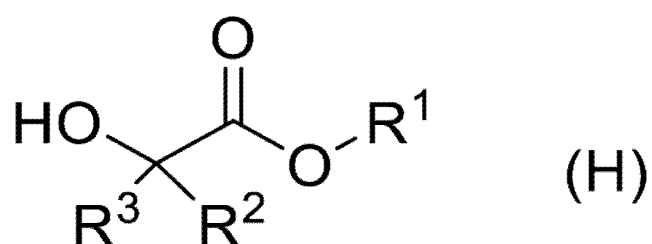
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性樹脂組成物，包含：

感放射線性鎩鹽，於陽離子部包含氟原子；

下述式（H）所表示的化合物；及

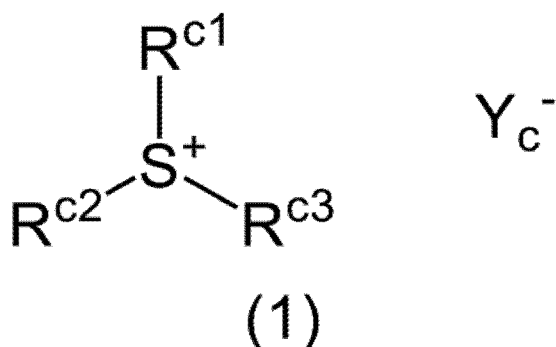
樹脂，包含具有酸解離性基的結構單元；



所述式（H）中，

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~20 的脂肪族烴基。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中，所述感放射線性鎩鹽由下述式（1）表示；



所述式(1)中，

$R^{c1} \sim R^{c3}$ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的直鏈狀或分支狀的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基，且 $R^{c1} \sim R^{c3}$ 的至少一個包含氟原子或三氟甲基；

Y_c^- 為一價陰離子。

【請求項3】 如請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物，其中， $R^{c1} \sim R^{c3}$ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基。

【請求項4】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中，所述感放射線性鎩鹽包含碘原子。

【請求項5】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中，於所述式(H)所表示的化合物中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~5 的脂肪族烴基。

【請求項6】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中，所述樹脂包含具有酚性烴基的結構單元。

【請求項7】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其更包含酸擴散控制劑。

【請求項8】 如請求項 7 所述的感放射線性樹脂組成物，其中，所述酸擴散控制劑為含羧酸的酸擴散控制劑。

【請求項9】 一種圖案形成方法，包括：

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

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

利用顯影液對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【請求項10】 如請求項 9 所述的圖案形成方法，其中，藉由極紫外線或電子束來進行所述曝光。