



(21) 申請案號：112108986

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 10 日

(51) Int. Cl.:

C07C381/12 (2006.01)

C07D317/12 (2006.01)

C07D317/24 (2006.01)

C07D317/22 (2006.01)

C07D317/32 (2006.01)

C07D317/34 (2006.01)

C07D317/68 (2006.01)

C07D317/72 (2006.01)

C07D319/08 (2006.01)

C07D321/06 (2006.01)

C07D339/08 (2006.01)

C07D493/04 (2006.01)

C09K3/00 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2022/03/31 日本

2022-060692

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

日本

(72) 發明人：根本龍一 NEMOTO, RYUICHI (JP)；三宅正之 MIYAKE, MASAYUKI (JP)；三田倫広 MITA, MICHIMIRO (JP)；阿部祐大 ABE, YUDAI (JP)；桐山和也 KIRIYAMA, KAZUYA (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

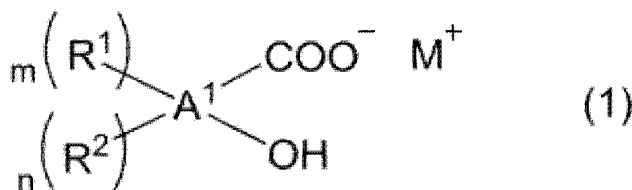
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 100 頁

(54) 名稱

感放射線性組成物、圖案形成方法及光降解性鹼

(57) 摘要

本發明提供一種顯示高感度，且 LWR 性能及圖案形狀性優異的感放射線性組成物及圖案形成方法。一種感放射線性組成物，含有：具有酸解離性基的聚合物、以及式 (1) 所表示的化合物。式 (1) 中，A¹ 為 (m+n+2) 價芳香環基。式 (1) 中的「-OH」及「-COO⁻」鍵結於 A¹ 中的同一苯環，且「-OH」位於「-COO⁻」之鄰位。R¹ 為具有環狀(硫)縮醛結構的一價基。M⁺ 為一價有機陽離子。

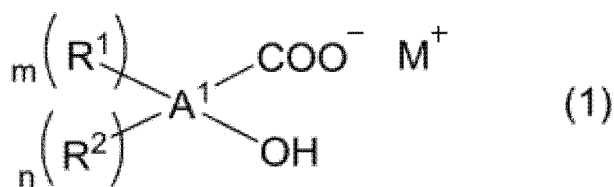


【發明摘要】

【中文發明名稱】感放射線性組成物、圖案形成方法及光降解性鹼

【中文】

本發明提供一種顯示高感度，且 LWR 性能及圖案形狀性優異的感放射線性組成物及圖案形成方法。一種感放射線性組成物，含有：具有酸解離性基的聚合物、以及式 (1) 所表示的化合物。式 (1) 中，A¹ 為 (m+n+2) 價芳香環基。式 (1) 中的「-OH」及「-COO⁻」鍵結於 A¹ 中的同一苯環，且「-OH」位於「-COO⁻」之鄰位。R¹ 為具有環狀(硫)縮醛結構的一價基。M⁺ 為一價有機陽離子。



【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、圖案形成方法及光降解性鹼

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感放射線性組成物、圖案形成方法及光降解性鹼。

【先前技術】

【0002】 在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。作為光微影技術的代表性的程序，首先，對由抗蝕劑組成物形成的被膜（以下亦稱為「抗蝕劑膜」），介隔遮罩圖案利用放射線照射進行曝光。藉由由所述曝光產生的酸所參與的化學反應，在抗蝕劑膜中的曝光部與未曝光部之間，在顯影液中的溶解速度方面產生差異，其次，藉由使抗蝕劑膜與顯影液接觸而在基板上形成抗蝕劑圖案。

【0003】 例如，專利文獻 1 中揭示了一種抗蝕劑組成物，其含有具有包含酸解離性基的結構單元的聚合物、以及具有蓬鬆的立體結構且藉由曝光產生酚性羥基的化合物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2020-203984 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 在使用抗蝕劑組成物的光微影技術中，藉由利用 ArF 準分子雷射等短波長的放射線，或利用在以液狀介質充滿曝光裝置的透鏡與抗蝕劑膜之間的空間的狀態下進行曝光的液浸曝光法（液體浸沒式微影（Liquid Immersion Lithography））來推進圖案的微細化。另外，作為下一代技術，亦研究使用電子束、X 射線及極紫外線（Extreme Ultraviolet，EUV）等波長更短的放射線的微影。在針對此種下一代技術的努力中，要求在抗蝕劑組成物的放射線感度或作為表示抗蝕劑圖案的線寬偏差的指標的線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能、抗蝕劑圖案的形狀性（例如，抗蝕劑圖案的剖面形狀的矩形性等）方面與先前同等以上的性能。

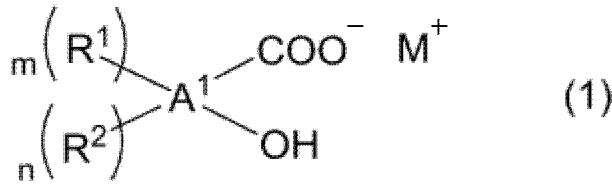
【0006】 本發明是鑒於所述課題而成者，其主要目的在於提供一種顯示高感度，且 LWR 性能及圖案形狀性優異的感放射線性組成物及圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人為了解決本課題而重覆努力研究，結果發現藉由使用具有特定結構的鎵鹽化合物可解決所述課題，從而完成了本發明。具體而言，藉由本發明，提供以下的方式。

【0008】 本發明在一實施方式中提供一種感放射線性組成物，其含有具有酸解離性基的聚合物、以及下述式（1）所表示的化合物（Q）。

【0009】 [化 1]



(式(1)中, A^1 為 $(m+n+2)$ 價芳香環基; 式(1)中的「-OH」及「-COO⁻」鍵結於 A^1 中的同一苯環, 且「-OH」位於「-COO⁻」之鄰位; R^1 為具有環狀(硫)縮醛結構的一價基; m 為 0 以上的整數; 在 m 為 2 以上的情況下, 多個 R^1 相互相同或不同; n 為 0 以上的整數; 在 n 為 1 的情況下, R^2 為鹵素原子或者經取代或未經取代的一價烴基; 在 n 為 2 以上的情況下, 多個 R^2 相互獨立地為鹵素原子、一價烴基或經取代的一價烴基, 或者表示多個 R^2 中的兩個相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的脂環式烴結構或脂肪族雜環結構; 其中, 在 m 為 0 的情況下, n 為 2 以上, 且多個 R^2 中的兩個表示相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的環狀(硫)縮醛結構; M^+ 為一價有機陽離子)

【0010】 本發明在另一實施方式中, 提供一種圖案形成方法, 其包括: 將所述感放射線性組成物塗佈於基板上而形成抗蝕劑膜的步驟、對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟、對曝光後的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【0011】 本發明在另一實施方式中, 提供一種所述式(1)所表

示的光降解性鹼。

[發明的效果]

【0012】 本發明的感放射線性組成物藉由包含具有酸解離性基的聚合物、以及所述式(1)所表示的化合物(Q)，可顯示出高感度，同時在形成抗蝕劑圖案時表現出優異的LWR性能及圖案形狀性。另外，藉由本發明的圖案形成方法，由於使用本發明的感放射線性組成物，因此可實現微細抗蝕劑圖案的進一步高精度化及高品質化。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】 以下，對與本揭示的實施相關聯的事項進行詳細說明。再者，在本說明書中，使用「～」而記載的數值範圍是包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義。

【0014】 《感放射線性組成物》

本揭示的感放射線性組成物(以下，亦稱為「本組成物」)含有具有酸解離性基的聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A)」)、以及具有特定的陰離子結構的化合物(Q)。另外，只要不損及本揭示的效果，則本組成物亦可在範圍內包含其他任意成分。以下，對各成分進行詳細說明。

【0015】 再者，在本說明書中，「烴基」是指包含鏈狀烴基、脂環式烴基及芳香族烴基。「鏈狀烴基」是指不包含環狀結構而僅包

含鏈狀結構的直鏈狀烴基及分支狀烴基。其中，鏈狀烴基可飽和亦可不飽和。「脂環式烴基」是指僅包含脂環式烴的結構作為環結構而不包含芳香環結構的烴基。其中，脂環式烴基無需僅包含脂環式烴的結構，亦可在其一部分中具有鏈狀結構。「芳香族烴基」是指包含芳香環結構作為環結構的烴基。其中，芳香族烴基無需僅包含芳香環結構，亦可在其一部分中包含鏈狀結構或脂環式烴的結構。「有機基」是指自包含碳的化合物（即有機化合物）中除去任意的氫原子而形成的原子團。「(甲基)丙烯酸」是指包含「丙烯酸」及「甲基丙烯醯基」。「(硫)醚」是指包含「醚」及「硫醚」。

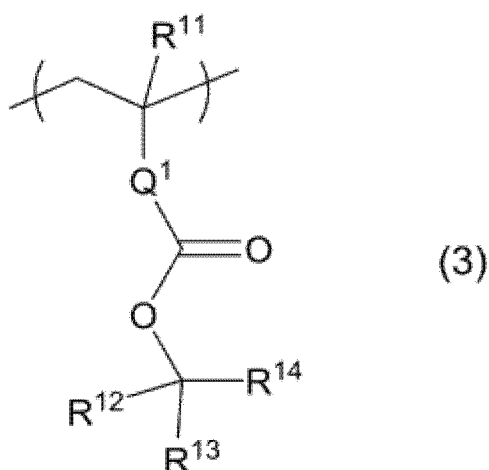
【0016】 < 聚合物 (A) >

聚合物 (A) 所具有的酸解離性基為對酸基（例如羧基、酚性烴基、醇性烴基、磺基等）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。藉由在感放射線性組成物中調配具有酸解離性基的聚合物，利用藉由曝光產生的酸所參與的化學反應，酸解離性基解離而產生酸基，可改變聚合物在顯影液中的溶解性。其結果是，可對本組成物賦予良好的微影特性。

【0017】 聚合物 (A) 較佳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)」）。作為結構單元 (I)，例如可列舉：具有羧基的氫原子被經取代或未經取代的三級烴基取代的結構的結構單元、具有酚性烴基的氫原子被經取代或未經取代的三級烴基取代的結構的結構單元、具有縮醛結構的結構單元等。就提高本組成物的圖案矩形性的觀點而言，結構單元 (I) 其中較佳為具有

羧基的氫原子被經取代或未經取代的三級烴基取代的結構的結構單元，具體而言，較佳為下述式(3)所表示的結構單元(以下亦稱為「結構單元(I-1)」)。

[化 2]



(式(3)中， R^{11} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； Q^1 為單鍵或經取代或未經取代的二價烴基； R^{12} 為碳數 1~20 的經取代或未經取代的一價烴基； R^{13} 及 R^{14} 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 R^{13} 及 R^{14} 相互結合並與 R^{13} 及 R^{14} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式烴基)

【0018】 在式(3)中，就提供結構單元(I-1)的單量體的共聚性的觀點而言， R^{11} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。 Q^1 所表示的二價烴基較佳為二價芳香環基，且較佳為伸苯基或伸萘基。在 Q^1 為經取代的二價烴基的情況下，作為取代基，可列舉鹵素原子

(氟原子等)等。 Q^1 較佳為單鍵。

【0019】 作為 R^{12} 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，可列舉：碳數 1~10 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。在 R^{12} 為經取代的一價烴基的情況下，作為取代基，可列舉鹵素原子（氟原子等）、烷氧基等。

【0020】 作為 $R^{12} \sim R^{14}$ 所表示的碳數 1~10 的一價鏈狀烴基，可列舉：碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基、及碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的不飽和烴基等。該些中， $R^{12} \sim R^{14}$ 所表示的碳數 1~10 的一價鏈狀烴基較佳為碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基。

【0021】 作為 $R^{12} \sim R^{14}$ 所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基，可列舉：自碳數 3~20 的飽和脂環式烴、不飽和脂環式烴或者脂環式多環烴中除去一個氫原子而得的基。就該些脂環式烴的具體例而言，作為單環的飽和脂環式烴，可列舉環戊烷、環己烷、環庚烷及環辛烷等；作為單環的不飽和脂環式烴，可列舉環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及環癸烯等；作為多環的脂環式烴，可列舉雙環[2.2.1]庚烷(降冰片烷)、雙環[2.2.2]辛烷、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷(金剛烷)、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷等。

【0022】 作為 R^{12} 所表示的碳數 6~20 的一價芳香族烴基，可列舉：自苯、萘、蒽、茛及芴等芳香環除去一個氫原子後的基。

【0023】 就充分除去顯影殘渣的觀點、及增大曝光部與未曝光部相對於顯影液的溶解對比度差的觀點而言，其中 R^{12} 中較佳為碳數

1~8 的一價烴基，更佳為碳數 1~8 的直鏈狀或分支狀的一價飽和烴基、或者碳數 3~8 的一價脂環式烴基。

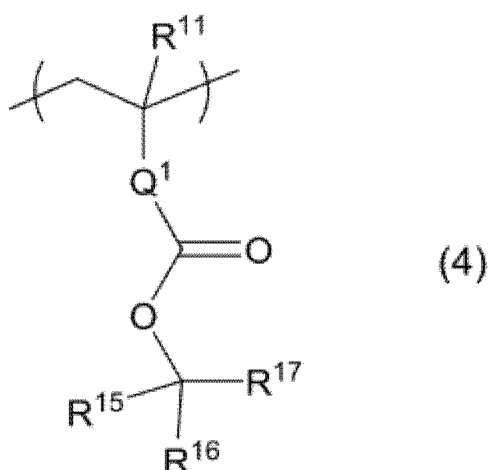
【0024】 作為 R^{13} 與 R^{14} 相互結合且與 R^{13} 及 R^{14} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式烴基，可列舉自構成所述碳數的單環或多環的脂環式烴的碳環的同一碳原子除去兩個氫原子後的基。 R^{13} 與 R^{14} 相互結合而構成的二價脂環式烴基可為單環式烴基，亦可為多環式烴基。在 R^{13} 與 R^{14} 相互結合而構成的二價脂環式烴基為多環式烴基的情況下，該多環式烴基可為橋環脂環式烴基，亦可為縮合脂環式烴基。另外，多環式烴基可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基。較佳為飽和烴基。

【0025】 此處，「橋環脂環式烴」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碳原子的鍵結鏈鍵結的多環性脂環式烴。「縮合脂環式烴」是指多個脂環以共有邊（鄰接的兩個碳原子間的鍵）的形式構成的多環性脂環式烴。

【0026】 單環的脂環式烴基（以下亦稱為「單環脂肪族烴基」）中的飽和烴基較佳為環戊烷二基、環己烷二基、環庚烷二基或者環辛烷二基，不飽和烴基較佳為環戊烯二基、環己烯二基、環庚烯二基或者環辛烯二基。多環的脂環式烴基（以下亦稱為「多環脂肪族烴基」）較佳為橋環脂環式飽和烴基，且較佳為雙環[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、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷二基、或者三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷-2,2-二基（金剛烷-2,2-二基）。

【0027】 就可進一步增大曝光部與未曝光部在顯影液中的溶解速度之差，而能夠形成更微細的圖案的方面而言，聚合物（A）較佳為具有下述式（4）所表示的結構單元。

[化 3]



（式（4）中， R^{11} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； Q^1 為單鍵或者經取代或未經取代的二價烴基； R^{15} 為碳數 1~8 的一價烴基； R^{16} 及 R^{17} 相互獨立地為碳數 1~8 的一價鏈狀烴基或碳數 3~8 的一價單環脂肪族烴基，或者表示 R^{16} 與 R^{17} 相互結合並與 R^{16} 及 R^{17} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價單環脂肪族烴基）

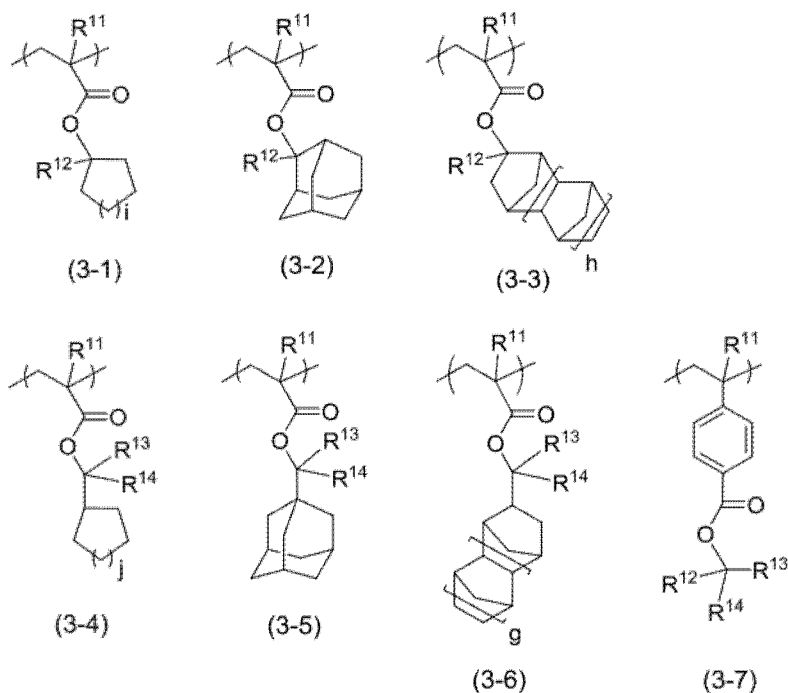
【0028】 在式（4）中，就提供式（4）所表示的結構單元的單量體的共聚性的觀點而言， R^{11} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。 Q^1 的具體例及較佳例可列舉與作為式（3）中的 Q^1 例示的基相同的基。

【0029】 作為 R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 的具體例，可引用所述式 (3) 中的 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 的說明中對應的碳數的例示。該些中， R^{15} 較佳為碳數 1~5 的直鏈狀或分支狀的一價飽和鏈狀烴基、或者碳數 3~8 的一價脂環式烴基，更佳為碳數 1~3 的直鏈狀或分支狀的一價飽和鏈狀烴基、或者碳數 3~5 的一價單環脂肪族烴基。 R^{16} 及 R^{17} 較佳為碳數 1~4 的直鏈狀或分支狀的一價鏈狀飽和烴基，或者表示 R^{16} 與 R^{17} 相互結合並與 R^{16} 及 R^{17} 所鏈結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價單環脂肪族烴基。

【0030】 所述式 (4) 所表示的結構單元在所述中特佳為 R^{15} 為碳數 1~4 的烷基，且 R^{16} 及 R^{17} 為 R^{16} 與 R^{17} 相互結合並與該些所鏈結的碳原子一起構成的碳數 3~6 的環烷二基。

【0031】 作為結構單元 (I) 的具體例，例如可列舉下述式 (3-1)~式 (3-7) 的各個所表示的結構單元。

[化 4]



(式(3-1)~式(3-7)中， $R^{11} \sim R^{14}$ 與所述式(3)為相同含義； i 及 j 分別獨立地為0~4的整數； h 及 g 分別獨立地為0或1)

【0032】式(3-1)~式(3-7)中， i 及 j 較佳為1或2，更佳為1。 h 及 g 較佳為1。 R^{12} 較佳為甲基、乙基或異丙基。 R^{13} 及 R^{14} 較佳為甲基或乙基。

【0033】相對於構成聚合物(A)的全部結構單元，結構單元(I)的含有比例較佳為10莫耳%以上，更佳為25莫耳%以上，進而佳為35莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物(A)的全部結構單元，結構單元(I)的含有比例較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而佳為65莫耳%以下。藉由將結構單元(I)的含有比例設為所述範圍，可使本組成物的LWR性能、作為線寬或孔

徑的均勻性的指標的關鍵尺寸一致性 (Critical Dimension Uniformity, CDU) 性能, 圖案形狀性進一步提高。

【0034】 在聚合物 (A) 具有所述式 (4) 所表示的結構單元作為結構單元 (I) 的情況下, 相對於構成聚合物 (A) 的全部結構單元, 所述式 (4) 所表示的結構單元的含有比例較佳為 10 莫耳%以上, 更佳為 20 莫耳%以上, 進而佳為 25 莫耳%以上。藉由將所述式 (4) 所表示的結構單元的含有比例設為所述範圍, 可進一步增大曝光部與未曝光部在顯影液中的溶解速度之差, 而能夠形成更微細的圖案。再者, 聚合物 (A) 可僅具有一種結構單元 (I), 亦可組合包含兩種以上。

【0035】 (其他結構單元)

除了結構單元 (I) 以外, 聚合物 (A) 可更包含與結構單元 (I) 不同的結構單元 (以下亦稱為「其他結構單元」)。作為其他結構單元, 例如可列舉以下的結構單元 (II)、結構單元 (III)。

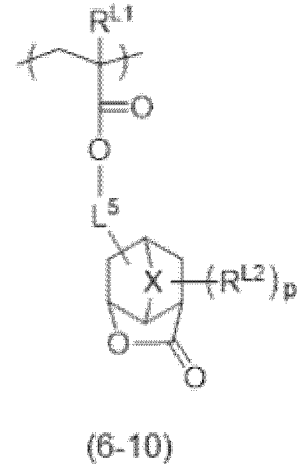
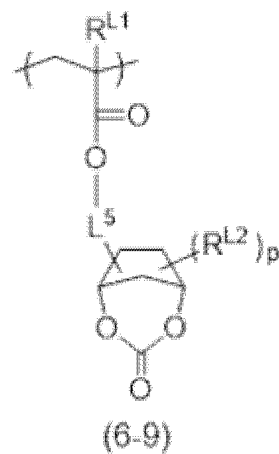
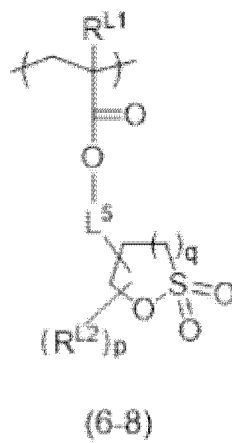
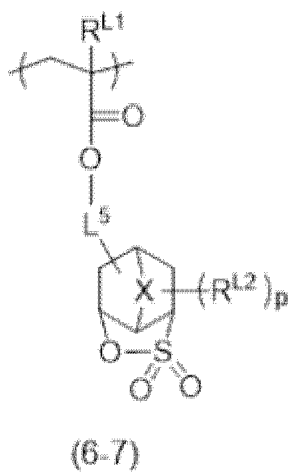
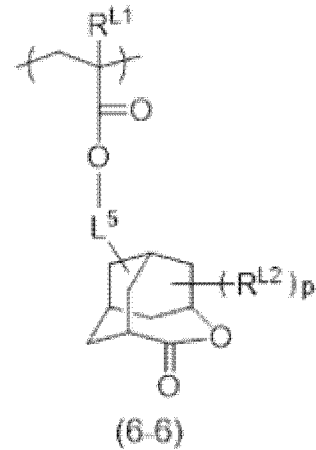
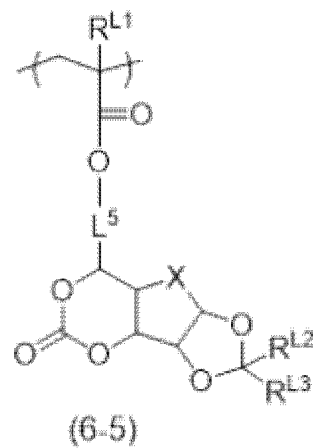
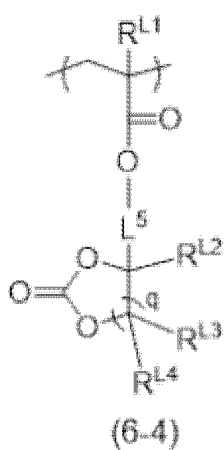
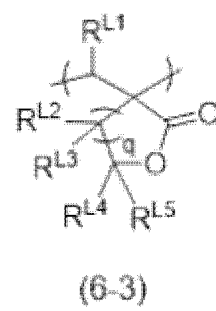
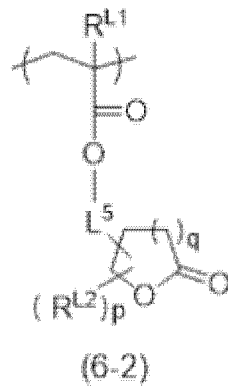
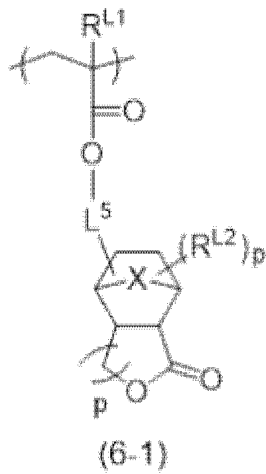
【0036】 結構單元 (II)

聚合物 (A) 可更包含具有極性基的結構單元 (以下亦稱為「結構單元 (II)」)。藉由聚合物 (A) 包含結構單元 (II), 可更容易地調節聚合物 (A) 在顯影液中的溶解性, 從而能夠實現解析度等微影性能的提高。作為結構單元 (II), 可列舉: 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 (以下, 亦稱為「結構單元 (II-1)」)、以及具有一價極性基的結構單元 (以下, 亦稱為「結構單元 (II-2)」)。

【0037】 結構單元 (II-1)

藉由向聚合物 (A) 中導入結構單元 (II-1)，能夠調節聚合物 (A) 在顯影液中的溶解性、或者改善抗蝕劑膜的密接性、或者進一步提高耐蝕刻性。作為結構單元 (II-1)，例如可列舉：下述式 (6-1) ~ 式 (6-10) 所表示的結構單元。

[化 5]



(式(6-1)~式(6-10)中， R^{L1} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； R^{L2} 及 R^{L3} 相互獨立地為氫原子、碳數 1~4 的烷基、氰基、三氟甲基、甲氧基、甲氧基羰基、羥基、羥基

甲基或二甲基胺基； R^{L4} 及 R^{L5} 相互獨立地為氫原子、碳數 1~4 的烷基、氰基、三氟甲基、甲氧基、甲氧基羰基、羥基、羥基甲基或二甲基胺基，或者為 R^{L4} 與 R^{L5} 相互結合並與 R^{L4} 及 R^{L5} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價脂環式烴基； L^5 為單鍵或者二價連結基；X 為氧原子或亞甲基；p 為 0~3 的整數；q 為 1~3 的整數）

【0038】 作為 R^{L4} 與 R^{L5} 相互結合並與 R^{L4} 及 R^{L5} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價脂環式烴基，可列舉所述式 (3) 中的 R^{13} 及 R^{14} 的說明中的碳數 3~8 的基。所述脂環式烴基上的一個以上的氫原子可經烴基取代。

【0039】 作為 L^5 所表示的二價連結基，例如可列舉：碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的二價鏈狀烴基、碳數 4~12 的二價脂環式烴基、或者由該些烴基的一個以上與 -CO-、-O-、-NH- 及 -S- 中的至少一種基構成的基等。

【0040】 結構單元 (II-1) 較佳為式 (6-1) ~ 式 (6-10) 中的式 (6-2)、式 (6-4)、式 (6-6)、(6-7) 或者式 (6-10) 所表示的結構單元。

【0041】 在聚合物 (A) 具有結構單元 (II-1) 的情況下，相對於構成聚合物 (A) 的全部結構單元，結構單元 (II-1) 的含有比例較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進而佳為 65 莫耳%以下。另外，在聚合物 (A) 具有結構單元 (II-1) 的情況下，相對於構成聚合物 (A) 的全部結構單元，結構單元 (II-1) 的含

有比例較佳為 2 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。藉由將結構單元 (II-1) 的含有比例設為所述範圍，可使本組成物的解析度等微影性能進一步提高。

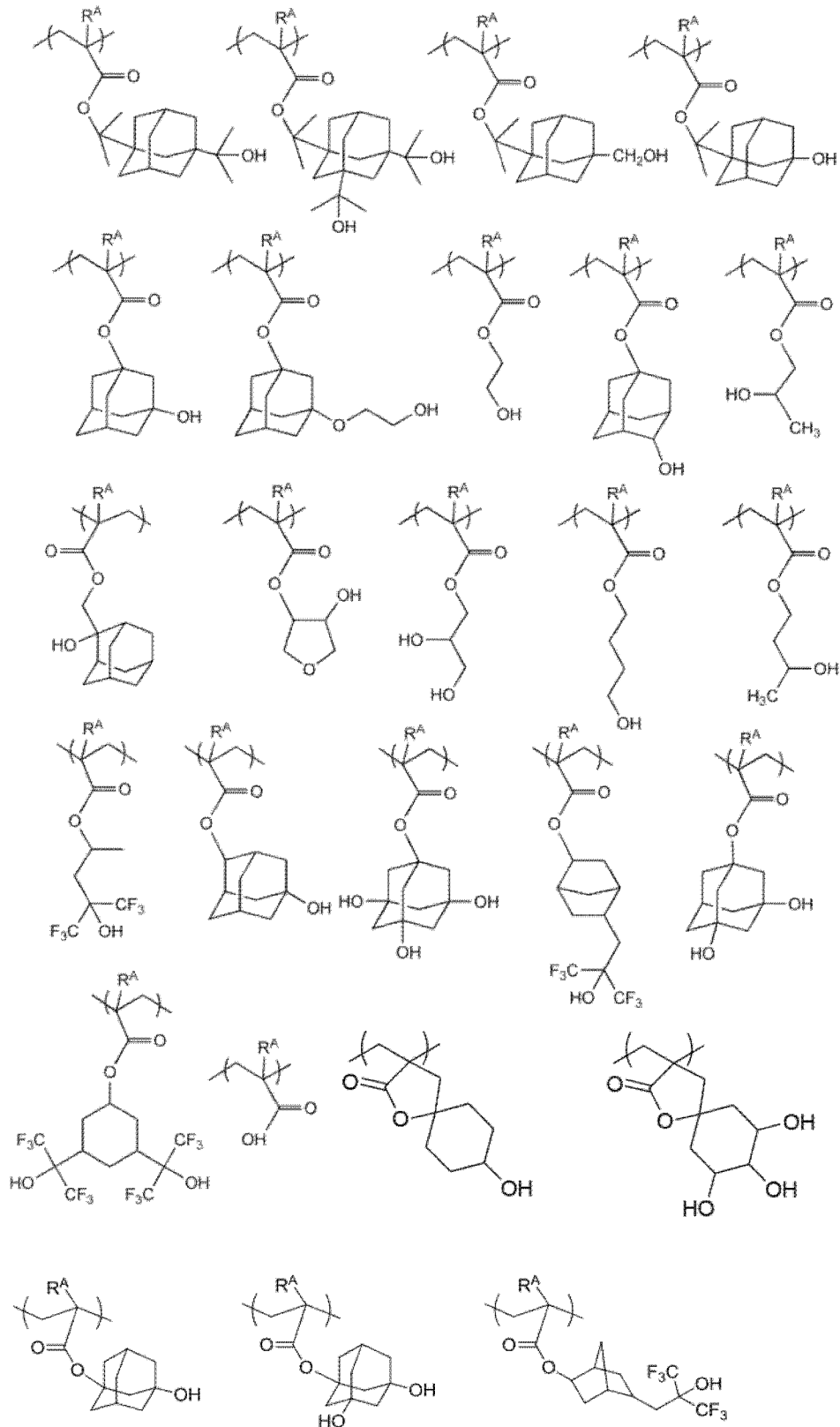
【0042】 結構單元 (II-2)

亦可在聚合物 (A) 中導入結構單元 (II-2)，調節聚合物 (A) 在顯影液中的溶解性從而提高本組成物的解析度等微影性能。作為結構單元 (II-2) 所具有的極性基，例如可列舉：羥基、羧基、氰基、硝基、磺醯胺基等。該些中，較佳羥基及羧基，更佳為羥基 (特別是醇性羥基)。再者，結構單元 (II-2) 是與以下說明的具有酚性羥基的結構單元 (結構單元 (III)) 不同的結構單元。

【0043】 在此，本說明書中的「酚性羥基」是指羥基直接鍵結於芳香族烴結構的基。「醇性羥基」是指羥基直接鍵結於脂肪族烴結構的基。在醇性羥基中，羥基所鍵結的脂肪族烴結構可為鏈狀烴基，亦可為脂環式烴基。

【0044】 作為結構單元 (II-2)，例如可列舉由下式表示的結構單元等。其中，結構單元 (II-2) 並不限定於該些。

[化 6]



(式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或者烷氧基)

烷基)

【0045】 在聚合物(A)具有結構單元(II-2)的情況下，相對於構成聚合物(A)的全部結構單元，結構單元(II-2)的含有比例較佳為2莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物(A)的全部結構單元，結構單元(II-2)的含有比例較佳為30莫耳%以下，更佳為25莫耳%以下。藉由將結構單元(II-2)的含有比例設為所述範圍，可使本組成物的解析度等微影性能進一步提高。

【0046】 結構單元(III)

聚合物(A)可更包含具有酚性羥基的結構單元(以下亦稱為「結構單元(III)」)。藉由聚合物(A)具有結構單元(III)，可實現耐蝕刻性的提高、及曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差(溶解對比度)的提高，因此較佳。

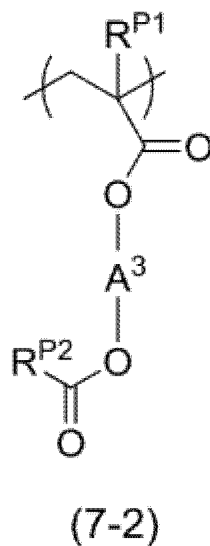
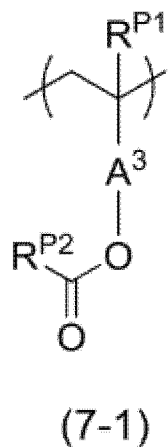
【0047】 特別是在使用利用電子束或 EUV 等波長 50 nm 以下的放射線進行曝光的圖案形成中，可較佳地使用具有結構單元(III)的聚合物(A)。在適用於使用利用波長 50 nm 以下的放射線進行曝光的圖案形成的情況下，聚合物(A)較佳為具有結構單元(III)。

【0048】 結構單元(III)只要包含酚性羥基則並無特別限定。作為結構單元(III)的具體例，可列舉：來源於羥基苯乙烯或其衍生物的結構單元、及來源於具有羥基苯結構的(甲基)丙烯酸化合物的結構單元等。

【0049】 在獲得具有結構單元(III)的聚合物作為聚合物(A)

的情況下，較佳為在聚合時利用鹼解離性基等保護酚性羥基的狀態下進行聚合，然後進行水解而脫保護，藉此獲得結構單元(III)。藉由水解而提供結構單元(III)的結構單元較佳為選自由下述式(7-1)所表示的結構單元及下述式(7-2)所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。

[化 7]



(式(7-1)及(7-2)中， R^{P1} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； A^3 為經取代或未經取代的二價芳香環基； R^{P2} 為碳數 1~20 的一價烴基或烷氧基)

【0050】 A^3 所表示的芳香環基是自經取代或未經取代的芳香環的環部分除去兩個氫原子的基。該芳香環較佳為烴環，例如可列舉：苯、萘、蔥等芳香族烴環。該些中， A^3 較佳為自經取代或未經取代的苯或萘的環部分除去兩個氫原子的基，更佳為經取代或

未經取代的伸苯基。作為取代基，可列舉氟原子等鹵素原子。

【0051】 作為 R^{P2} 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，可列舉作為結構單元 (I) 中的 R^{12} 的碳數 1~20 的一價烴基所例示的基。作為烷氧基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等。 R^{P2} 較佳為該些中的烷基或烷氧基，其中較佳為甲基或第三丁氧基。

【0052】 在獲得用於利用波長 50 nm 以下的放射線進行的曝光的感放射線性組成物的情況下，相對於構成聚合物 (A) 的全部結構單元，聚合物 (A) 中結構單元 (III) 的含有比例較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物 (A) 的全部結構單元，聚合物 (A) 中的結構單元 (III) 的含有比例較佳為 65 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下。

【0053】 聚合物 (A) 的合成

聚合物 (A) 例如可藉由使用自由基聚合起始劑等將提供各結構單元的單量體在適當的溶劑中聚合而合成。

【0054】 作為自由基聚合起始劑，可列舉：偶氮雙異丁腈 (Azobisisobutyronitrile, AIBN)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯等偶氮系自由基起始劑；過氧化苯甲醯、第三丁基過氧化氫、枯烯過氧化氫等過氧化物系自由基起始劑等。該些中，較佳為 AIBN、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯，更佳為 AIBN。該些自由基起始劑可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

【0055】 作為用於聚合的溶劑，例如可列舉：烷烴類、環烷烴類、芳香族烴類、鹵化烴類、飽和羧酸酯類、酮類、醚類、醇類等。作為該些的具體例，作為烷烴類，可列舉正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等；作為環烷烴類，可列舉環己烷、環庚烷、環辛烷、十氫萘、降冰片烷等；作為芳香族烴類，可列舉苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯等；作為鹵化烴類，可列舉氯丁烷類、溴己烷類、二氯乙烷類、六亞甲基二溴（hexamethylene dibromide）、氯苯等；作為飽和羧酸酯類，可列舉乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、丙酸甲酯等；作為酮類，可列舉丙酮、甲基乙基酮、4-甲基-2-戊酮、2-庚酮等；作為醚類，可列舉四氫呋喃、二甲氧基乙烷類、二乙氧基乙烷類等；作為醇類，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、4-甲基-2-戊醇等。所述聚合中使用的溶劑可單獨一種或併用兩種以上。

【0056】 聚合中的反應溫度通常為 40°C ~ 150°C，較佳為 50°C ~ 120°C。反應時間通常為 1 小時 ~ 48 小時，較佳為 1 小時 ~ 24 小時。

【0057】 聚合物（A）的藉由凝膠滲透層析法（gel permeation chromatography，GPC）所得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量（Mw）較佳為 1,000 以上，更佳為 2,000 以上，進而佳為 3,000 以上，更進而佳為 4,000 以上。另外，聚合物（A）的 Mw 較佳為 50,000 以下，更佳為 30,000 以下，進而佳為 20,000 以下，更進而佳為 15,000 以下。藉由將聚合物（A）的 Mw 設為所述範圍，可

提高本組成物的塗佈性，可提高所得的抗蝕劑膜的耐熱性，及可充分抑制顯影缺陷，因此較佳。

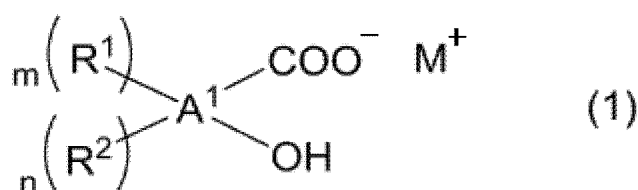
【0058】 聚合物(A)的 M_w 相對於藉由 GPC 所得的聚苯乙烯換算數量平均分子量 (M_n) 的比 (M_w/M_n) 較佳為 5.0 以下，更佳為 3.0 以下，進而佳為 2.0 以下。另外， M_w/M_n 通常為 1.0 以上。

【0059】 在本組成物中，相對於本組成物中所含的固體成分的總量(即，本組成物中所含的溶劑成分以外的成分的合計質量)，聚合物(A)的含有比例較佳為 70 質量%以上，更佳為 75 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。另外，相對於本組成物中所含的固體成分的總量，聚合物(A)的含量較佳為 99 質量%以下，更佳為 98 質量%以下，進而佳為 95 質量%以下。再者，聚合物(A)通常構成本組成物的基礎樹脂。在本說明書中，「基礎樹脂」是指在本組成物中所含的固體成分的總量中佔 50 質量%以上的聚合物成分。本組成物可僅含有一種聚合物(A)，亦可包含兩種以上。

【0060】 <化合物(Q)>

化合物(Q)是下述式(1)所表示的化合物。

[化 8]



(式(1)中， A^1 為 $(m+n+2)$ 價芳香環基；式(1)中的「-OH」及「-COO⁻」鍵結於 A^1 中的同一苯環，且「-OH」位於「-COO⁻」之鄰位； R^1 為具有環狀(硫)縮醛結構的一價基； m 為 0 以上的整數；在 m 為 2 以上的情況下，多個 R^1 相互相同或不同； n 為 0 以上的整數；在 n 為 1 的情況下， R^2 為鹵素原子或者經取代或未經取代的一價烴基；在 n 為 2 以上的情況下，多個 R^2 相互獨立地為鹵素原子、一價烴基或經取代的一價烴基，或者表示多個 R^2 中的兩個相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的脂環式烴結構或脂肪族雜環結構；其中，在 m 為 0 的情況下， n 為 2 以上，且多個 R^2 中的兩個表示相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的環狀(硫)縮醛結構； M^+ 為一價有機陽離子)

【0061】 化合物 (Q) 可作為光降解性鹼發揮功能，所述光降解性鹼為酸擴散控制劑的一種。光降解性鹼具有如下功能：藉由抑制因曝光而在抗蝕劑膜中產生的酸在抗蝕劑膜中擴散，從而抑制未曝光部的酸引起的化學反應。本組成物藉由含有聚合物 (A) 以及化合物 (Q)，顯示出高感度，同時在形成抗蝕劑圖案時表現出優異的 LWR 性能及 CDU 性能。另外，藉由本組成物，可形成圖案的矩形性或圓形性良好的抗蝕劑圖案。

【0062】 此處，光降解性鹼的因曝光而產生的酸是在通常的條件下不誘發酸解離性基的解離的酸。再者，此處所謂的「通常的條件」是指在 110°C 下進行 60 秒鐘曝光後烘烤 (post exposure bake, PEB) 的條件。光降解性鹼在未曝光部由於其鹼性而顯示出酸擴散

抑制作用，另一方面，在曝光部由陽離子分解而產生的質子與陰離子產生弱酸，因此酸擴散抑制作用降低。因此，在包含光降解性鹼的抗蝕劑膜中，在曝光部，藉由對本組成物進行曝光而產生的酸效率良好地發揮作用，聚合物(A)所具有的酸解離性基發生解離。另一方面，在未曝光部，不會產生酸引起的抗蝕劑膜中的成分的變化。藉此，曝光部與未曝光部的溶解性的差更明確地顯現。本組成物藉由包含化合物(Q)，可抑制未曝光部的酸的擴散。藉此，本組成物顯示出高感度，同時LWR性能及CDU性能優異，並且所獲得的抗蝕劑圖案的形狀性亦優異。

【0063】 關於陰離子

所述式(1)中， A^1 所表示的 $(m+n+2)$ 價芳香環基是自芳香環除去 $(m+n+2)$ 個氫原子的基。該芳香環較佳為烴環，例如可列舉：苯、萘、蒽、菲、茛、芴、稠四苯、芘等芳香族烴環。該些中， A^1 較佳為自苯或萘除去 $(m+n+2)$ 個氫原子後的基，更佳為自苯除去 $(m+n+2)$ 個氫原子後的基。

【0064】 在 A^1 中的苯環上直接鍵結有「-OH」及「-COO⁻」。「-OH」與「-COO⁻」被導入至相互鄰接的位置。例如，在 A^1 為自萘中除去 $(m+n+2)$ 個氫原子後的基的情況下，「-OH」及「-COO⁻」分別鍵結於構成萘的兩個苯環中的一個苯環上的鄰接的碳原子。

【0065】 R^1 是具有環狀(硫)縮醛結構的一價基。在本說明書中，「環狀(硫)縮醛結構」是指包含環狀縮醛結構及環狀硫縮醛結構。環狀硫縮醛結構可為環狀單硫縮醛結構，亦可為環狀二硫縮醛結

構。此處，「環狀縮醛結構」具有在同一環內包含構成縮醛結構的兩個醚鍵的環結構，在酸性條件下生成醛結構或者酮結構以及二醇結構。「環狀硫縮醛結構」具有在同一環內包含構成硫縮醛結構的兩個硫醚鍵（在單硫縮醛結構的情況下為一個硫醚鍵與一個醚鍵）的環結構。環狀硫縮醛結構在酸性條件下，在環狀縮醛結構的說明中，生成對應的氧原子經取代為硫原子的結構。

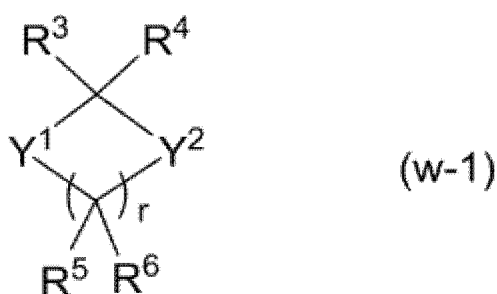
【0066】 R^1 只要具有環狀(硫)縮醛結構即可，並無特別限定。 R^1 較佳為下述式 (r-1) 所表示的基。

[化 9]



(式 (r-1) 中， X^1 為單鍵、醚基、硫醚基、酯基、硫酯基或者醯胺基； L^1 為單鍵或者經取代或未經取代的二價烴基； W^1 是除去一個下述式 (w-1) 所表示的結構所具有的氫原子而成的基。「*」表示鍵結鍵)

[化 10]



(式 (w-1) 中, Y^1 及 Y^2 相互獨立地為氧原子或硫原子; R^3 及 R^4 相互獨立地為氫原子、鹵素原子或一價有機基, 或者表示 R^3 與 R^4 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的脂環式烴結構; R^5 及 R^6 相互獨立地為氫原子、鹵素原子或一價有機基, 或者表示式中存在的 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合並與該些所鍵結的碳原子或碳鏈一起構成的環結構; r 為 2~8 的整數; 多個 R^5 相同或不同, 多個 R^6 相同或不同)

【0067】 在所述式 (r-1) 中, 就化合物 (Q) 的合成容易性的觀點而言, X^1 較佳為醚基、硫醚基、酯基、硫酯基或醯胺基。

【0068】 在 L^1 為經取代或未經取代的二價烴基的情況下, 作為該烴基, 可列舉: 碳數 1~10 的二價鏈狀烴基、碳數 3~20 的二價脂環式烴基、及碳數 6~20 的二價芳香族烴基。作為該些的具體例, 可列舉: 自所述式 (3) 中的 R^{12} 的說明中例示的一價烴基進一步除去一個氫原子後的基。其中, L^1 所表示的二價烴基中較佳為碳數 1~6 的二價鏈狀烴基、碳數 3~10 的二價脂環式烴基或者碳數 6~12 的二價芳香族烴基, 更佳為碳數 1~4 的直鏈狀或分支狀的烷二基、伸環己基或伸苯基。

【0069】 在 L^1 具有取代基的情況下, 作為所述取代基, 可列舉: 鹵素原子 (例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、烴基等。

【0070】 在 X^1 為醚基、硫醚基、 $-\text{CO}-\text{O}-*^1$ 或 $-\text{CO}-\text{S}-*^1$ 的情況 (其中, 「 $*^1$ 」表示與 L^1 的鍵結鍵) 下, L^1 較佳為碳數 1~6 的二價鏈

狀烴基、碳數 3~10 的二價脂環式烴基或者碳數 6~12 的二價芳香族烴基，更佳為碳數 1~4 的烷二基、仲環己基或者仲苯基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷二基或仲苯基。在 X^1 為單鍵、醯胺基、 $-O-CO-^{*1}$ 或者 $-S-CO-^{*1}$ 的情況下， L^1 較佳為單鍵、碳數 1~6 的二價鏈狀烴基、碳數 3~10 的二價脂環式烴基或者碳數 6~12 的二價芳香族烴基，更佳為單鍵、碳數 1~4 的烷二基、仲環己基或者仲苯基，進而佳為單鍵、碳數 1 或 2 的烷二基或仲苯基。

【0071】 W^1 是除去一個所述式 (w-1) 所表示的結構所具有的氫原子後的基。所述式 (w-1) 中，作為 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 所表示的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。作為 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 所表示的一價有機基，可列舉：經取代或者未經取代的一價烴基、及經取代或者未經取代的烴基中的任意亞甲基經取代為醚基、硫醚基、酯基、硫酯基或者醯胺基的一價基等。

【0072】 在 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 為一價烴基的情況下，作為該一價烴基，可列舉所述式 (3) 中的 R^{12} 的說明中例示的一價烴基。這些烴基較佳為碳數 1~15，更佳為碳數 1~10。在 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 具有取代基的情況下，作為該取代基，可列舉：鹵素原子（例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、烴基、側氧基等。

【0073】 R^3 與 R^4 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的脂環式烴結構可為單環式烴結構，亦可為多環式烴結構。另外，多環式烴結構可為橋環脂環式烴結構，亦可為縮合脂環式烴結構。另外進而，單環式烴結構及多環式烴結構可為飽和烴結構，

亦可為不飽和烴結構。較佳為飽和烴結構。作為 R^3 與 R^4 相互結合而構成的脂環式烴結構的具體例，可列舉在所述式 (3) 中的 R^{13} 及 R^{14} 的說明中例示的二價脂環式烴基。

【0074】 作為式 (w-1) 中存在的 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合並與該些所鍵結的碳原子或碳鏈一起構成的環結構，可列舉：脂環式烴結構、脂肪族雜環結構、芳香族烴結構等。作為脂環式烴結構，適用 R^3 及 R^4 的說明。即，作為 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合而構成的脂環式烴結構的具體例，可列舉在所述式 (3) 中的 R^{13} 及 R^{14} 的說明中例示的二價脂環式烴基。

【0075】 作為 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合並與該些所鍵結的碳原子或者碳鏈一起構成的脂肪族雜環結構，可列舉：環狀醚結構、環狀(硫)縮醛結構、內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構等。該脂肪族雜環結構可為單環結構及多環結構中的任一種，並且亦可為橋環結構、縮合環式結構及螺環結構中的任一種。另外， r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合而構成的脂肪族雜環結構可為橋環結構、縮合環結構及螺環結構中的兩個以上的組合。「螺環結構」是指兩個環以共有一個原子的形式構成的多環性的環狀結構。

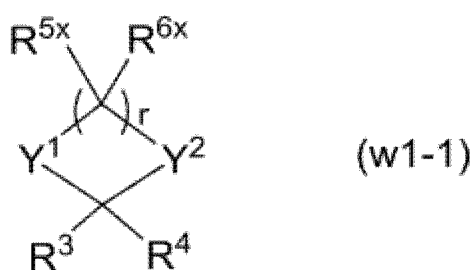
【0076】 作為 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合並與該些所鍵結的碳原子或者碳鏈一起構成的芳香族烴結構，可列舉：苯環結構、萘環結構等。該些中，較佳為苯環結構。

【0077】 r 較佳為 2~6，更佳為 2~4。

Y^1 及 Y^2 較佳為氧原子。

【0078】自所述式 (w-1) 所表示的結構除去的氫原子的位置並無特別限定。作為所述式 (r-1) 中的 w^1 的較佳的具體例，可列舉下述式 (w1-1) 或者式 (w1-2) 所表示的基。

[化 11]

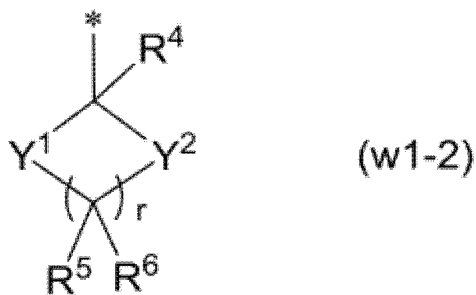


(式 (w1-1) 中， Y^1 、 Y^2 、 R^3 、 R^4 及 r 與式 (w-1) 為相同含義；式中存在的 r 個 R^{5x} 及 r 個 R^{6x} 滿足以下的 (i) 或者 (ii)；

(i) r 個 R^{5x} 及 r 個 R^{6x} 中的一個表示與 L^1 的鍵結鍵，其餘相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基；

(ii) r 個 R^{5x} 及 r 個 R^{6x} 中的任意兩個表示相互結合且與該些所鍵結的碳原子或者碳鏈一起構成的環結構，且該環結構具有與 L^1 的鍵結鍵，其餘相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基)

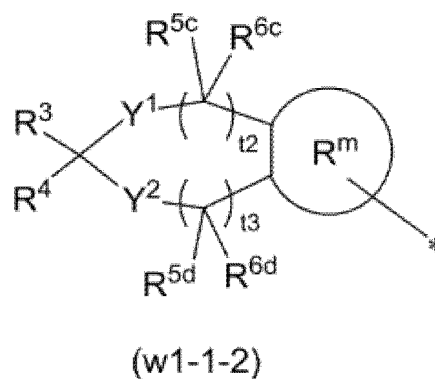
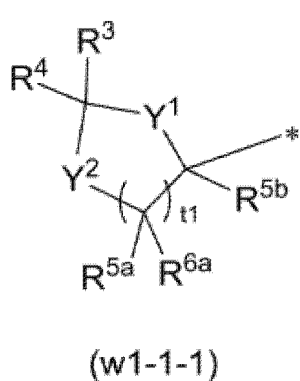
[化 12]



(式 (w1-2) 中， Y^1 、 Y^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 r 與式 (w-1) 為相同含義；「*」表示與 L^1 的鍵結鍵)

【0079】 作為所述式 (w1-1) 所表示的一價基的更具體例，可列舉下述式所表示的結構。

[化 13]



(式 (w1-1-1) 及式 (w1-1-2) 中， Y^1 、 Y^2 、 R^3 及 R^4 與式 (w-1) 為相同含義； R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} 、 R^{6a} 、 R^{6c} 及 R^{6d} 相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基； R^m 為經取代或者未經取代的三價脂環式烴基或者脂肪族雜環基； t_1 為 1~7 的整數； t_2 及 t_3 相互獨立地為 0~3 的整數；「*」表示與 L^1 的鍵結鍵)

【0080】 作為在所述式 (w1-1-1) 及式 (w1-1-2) 中， R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} 、 R^{6a} 、 R^{6c} 或 R^{6d} 所表示的鹵素原子及一價有機基的具體例，可列舉作為所述式 (w-1) 中的 R^5 、 R^6 的具體例而例示的基。

作為 R^m 所表示的脂環式烴基及脂肪族雜環基的具體例，可列舉具有在式 (w-1) 中的 R^5 、 R^6 的說明中例示的脂環式烴結構、脂肪族雜環結構的基。

t1 較佳為 1~5，更佳為 1~3。

t2 及 t3 較佳為 0~2，更佳為 0 或 1。

【0081】 作為所述式 (1) 中 R^2 為鹵素原子時的具體例，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。作為 R^2 為一價烴基時的具體例，可列舉所述式 (3) 中的 R^{12} 的說明中例示的一價烴基。 R^2 所表示的一價烴基較佳為碳數 1~15，更佳為碳數 1~10。其中 R^2 所表示的一價烴基較佳為碳數 1~10 的鏈狀烴基，更佳為碳數 1~5 的飽和鏈狀烴基。在 R^2 為經取代的一價烴基的情況下，作為取代基，可列舉：鹵素原子、烴基、側氧基等。

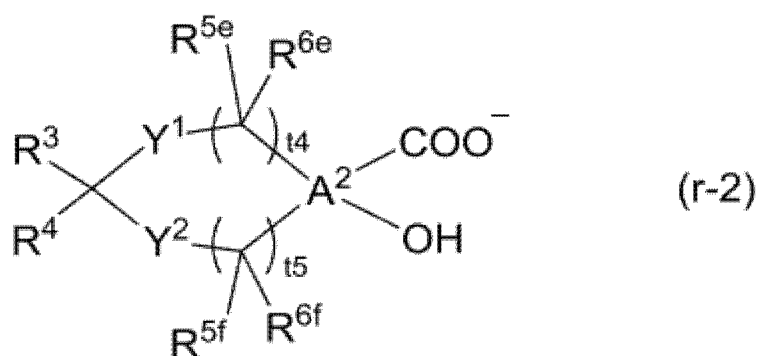
【0082】 在 R^2 為一價基的情況下， R^2 在所述中較佳為鹵素原子或碳數 1~5 的烷二基，更佳為鹵素原子。

【0083】 在表示兩個 R^2 相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的脂環式烴結構或者脂肪族雜環結構的情況下，作為脂環式烴結構及脂肪族雜環結構，可列舉式 (w-1) 中的 R^5 及 R^6 的說明中例示的脂環式烴結構及脂肪族雜環結構。

【0084】 m 較佳為 0~4，更佳為 0~3，進而佳為 0~2，更進而

佳為 1 或 2。n 較佳為 0~4，更佳為 0~3，進而佳為 0 或 1。在 m 為 0 的情況下，n 為 2 以上，且多個 R² 中的兩個表示相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的環狀(硫)縮醛結構。作為兩個 R² 相互結合而形成環狀(硫)縮醛結構時的陰離子結構的具體例，可列舉下述式 (r-2) 所表示的結構。

[化 14]



(式 (r-2) 中，Y¹、Y²、R³ 及 R⁴ 與式 (w-1) 為相同含義；A² 為四價芳香環基；R^{5e}、R^{5f}、R^{6e} 及 R^{6f} 相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基；t₄ 及 t₅ 相互獨立地為 0~3 的整數)

【0085】 作為所述式 (r-2) 中 R^{5e}、R^{5f}、R^{6e} 或者 R^{6f} 所表示的鹵素原子及一價有機基的具體例，可列舉作為所述式 (w-1) 中的 R⁵、R⁶ 的具體例而例示的基。

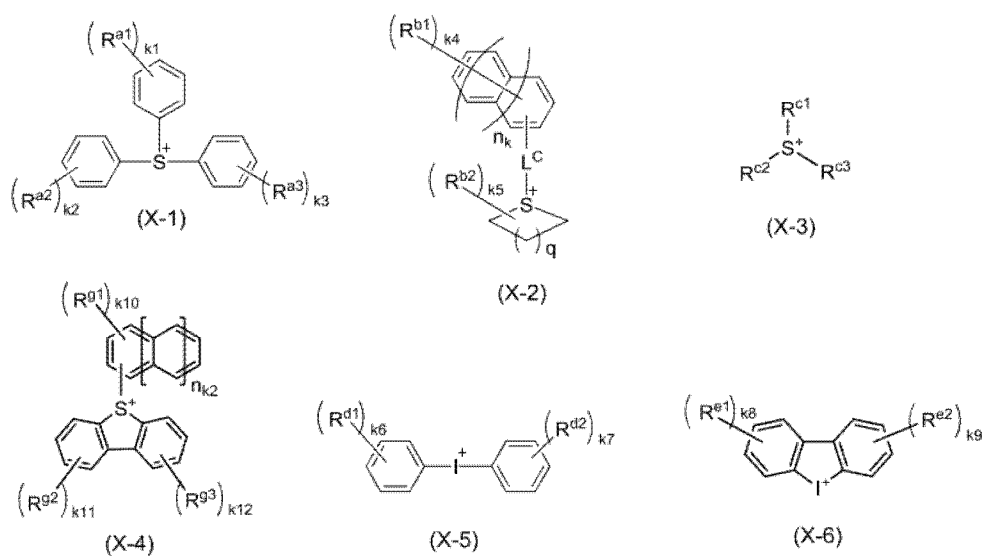
作為 A² 所表示的芳香環基的具體例，可列舉作為所述式 (1) 中的 A¹ 的具體例而例示的基。較佳為自苯或萘中除去四個氫原子的基。

t4 及 t5 較佳為 0~2，更佳為 0 或 1。

【0086】 關於陽離子

所述式 (1) 中， M^+ 為一價陽離子。就可形成 LWR 性能及 CDU 性能更高的抗蝕劑膜的觀點而言， M^+ 較佳為銦陽離子或碘銦陽離子。作為銦陽離子的具體例，可列舉下述式 (X-1)、式 (X-2)、式 (X-3) 或者式 (X-4) 所表示的陽離子。作為碘銦陽離子的具體例，可列舉下述式 (X-5) 或者式 (X-6) 所表示的陽離子。

[化 15]



【0087】 式 (X-1) 中， R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 相互獨立地為經取代或者未經取代的碳數 1~12 的烷基、烷氧基、烷基羰氧基或環烷基羰氧基、碳數 3~12 的單環或多環的環烷基、碳數 6~12 的一價芳香族烴基、經基、鹵素原子、 $-\text{OSO}_2\text{-R}^P$ 、 $-\text{SO}_2\text{-R}^Q$ 、 $-\text{S-R}^T$ ，或者表示 R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 中的兩個以上相互結合而構成的環結構。該環結

構可在形成骨架的碳-碳鍵間包含雜原子（氧原子或硫原子等）。
 R^P 、 R^Q 及 R^T 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、經取代或未經取代的碳數 5~25 的一價脂環式烴基、或者經取代或未經取代的碳數 6~12 的一價芳香族烴基。 k_1 、 k_2 及 k_3 相互獨立地為 0~5 的整數。在 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 以及 R^P 、 R^Q 及 R^T 分別為多個的情況下，多個 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 以及 R^P 、 R^Q 及 R^T 相互相同或不同。在 R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 具有取代基的情況下，該取代基可為烴基、鹵素原子、羧基、經保護的烴基、經保護的羧基、 $-\text{OSO}_2\text{-R}^P$ 、 $-\text{SO}_2\text{-R}^Q$ 、 $-\text{S-R}^T$ 。

【0088】 式 (X-2) 中， R^{b1} 為經取代或未經取代的碳數 1~20 的烷基或烷氧基、經取代或未經取代的碳數 2~8 的醯基、或者經取代或未經取代的碳數 6~8 的一價芳香族烴基、鹵素原子或者烴基。 n_k 為 0 或 1。在 n_k 為 0 時， k_4 為 0~4 的整數，在 n_k 為 1 時， k_4 為 0~7 的整數。在 R^{b1} 為多個的情況下，多個 R^{b1} 相同或不同，多個 R^{b1} 亦可表現為相互結合而構成的環結構。 R^{b2} 為經取代或未經取代的碳數 1~7 的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6 或 7 的一價芳香族烴基。 L^C 為單鍵或二價連結基。 k_5 為 0~4 的整數。在 R^{b2} 為多個的情況下，多個 R^{b2} 相同或不同，另外，多個 R^{b2} 亦可表現為相互結合而構成的環結構。 q 為 0~3 的整數。式中，包含 S^+ 的環結構可於形成骨架的碳-碳鍵間包含雜原子（氧原子或硫原子等）。

【0089】 式 (X-3) 中， R^{c1} 、 R^{c2} 及 R^{c3} 相互獨立地為經取代或者

未經取代的碳數 1~12 的烷基。

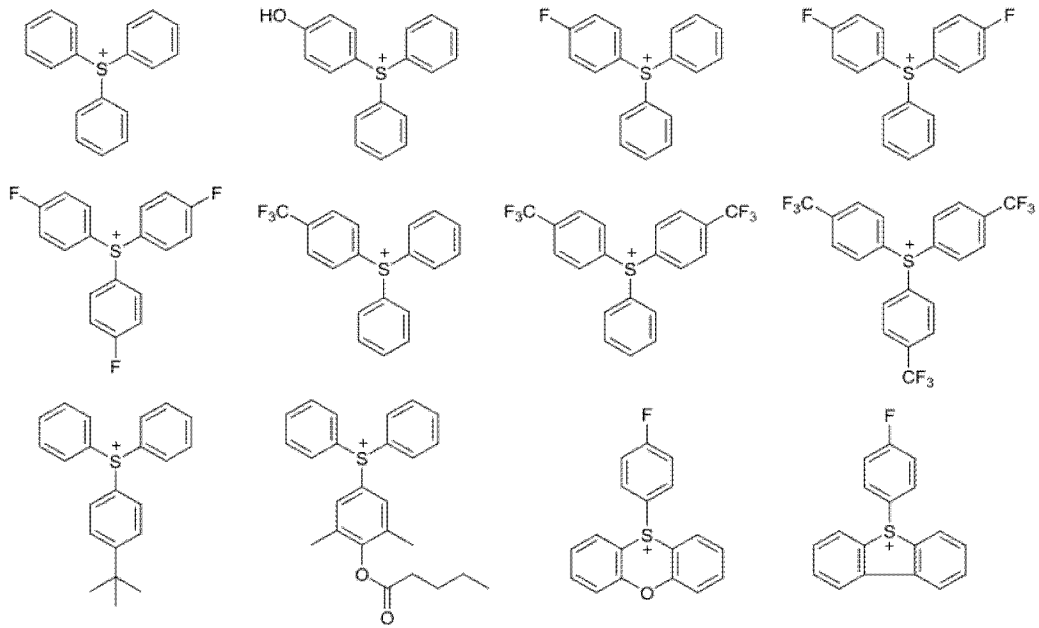
【0090】 式 (X-4) 中， R^{g1} 為經取代或未經取代的碳數 1~20 的烷基或烷氧基、經取代或未經取代的碳數 2~8 的醯基、或者經取代或未經取代的碳數 6~8 的芳香族烴基、或者烴基。 n_{k2} 為 0 或 1。在 n_{k2} 為 0 時， k_{10} 為 0~4 的整數，在 n_{k2} 為 1 時， k_{10} 為 0~7 的整數。在 R^{g1} 為多個的情況下，多個 R^{g1} 相同或不同，另外，多個 R^{g1} 亦可表現為相互結合而構成的環結構。 R^{g2} 及 R^{g3} 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、烷氧基或烷氧基羰基氧基、經取代或未經取代的碳數 3~12 的單環或多環的環烷基、經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基、烴基、鹵素原子，或者表示 R^{g2} 與 R^{g3} 相互結合而構成的環結構。 k_{11} 及 k_{12} 相互獨立地為 0~4 的整數。在 R^{g2} 及 R^{g3} 分別為多個的情況下，多個 R^{g2} 及 R^{g3} 分別相互相同或不同。

【0091】 式 (X-5) 中， R^{d1} 及 R^{d2} 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、烷氧基或者烷氧基羰基、經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基、鹵素原子、碳數 1~4 的鹵化烷基、硝基，或者表示該些基中的兩個以上相互結合而構成的環結構。 k_6 及 k_7 相互獨立地為 0~5 的整數。在 R^{d1} 及 R^{d2} 分別為多個的情況下，多個 R^{d1} 及 R^{d2} 分別相同或不同。

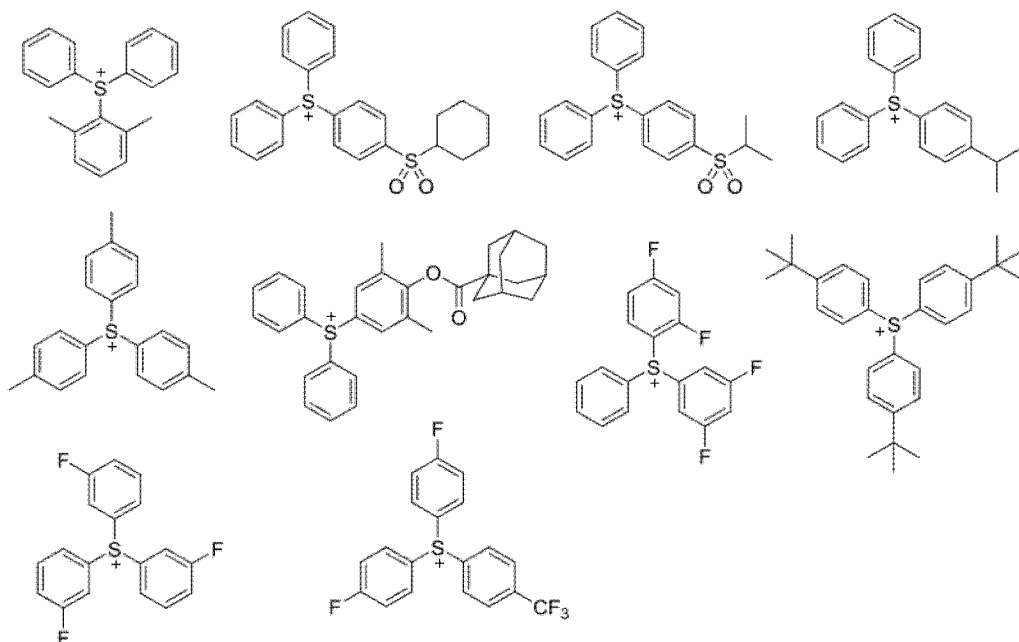
【0092】 式 (X-6) 中， R^{e1} 及 R^{e2} 相互獨立地為鹵素原子、經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基。 k_8 及 k_9 相互獨立地為 0~4 的整數。

【0093】 作為由 M^+ 表示的銻陽離子及碘鎊陽離子的具體例，例如可列舉由下述式表示的結構等。但是，並不限定於該些具體例。

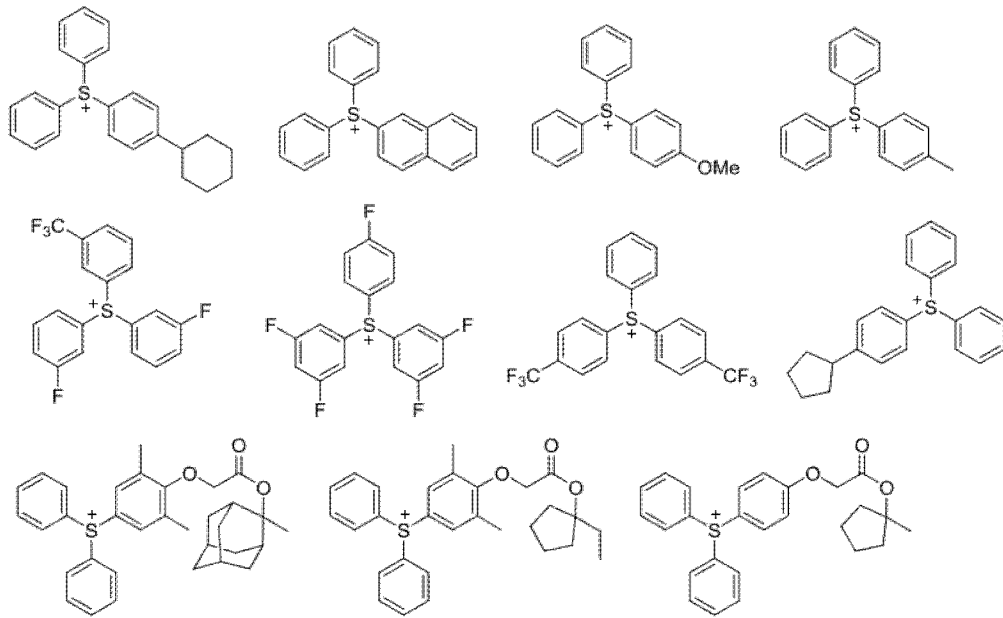
[化 16]



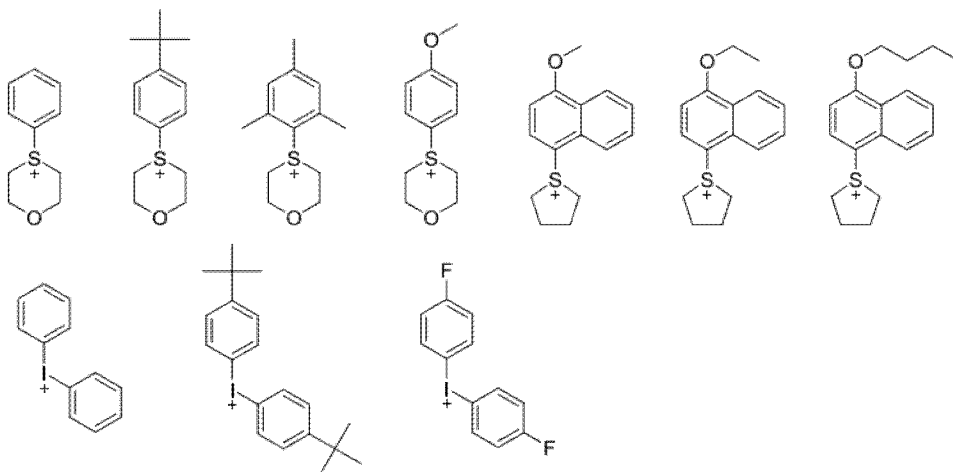
[化 17]



[化 18]



【0094】 [化 19]

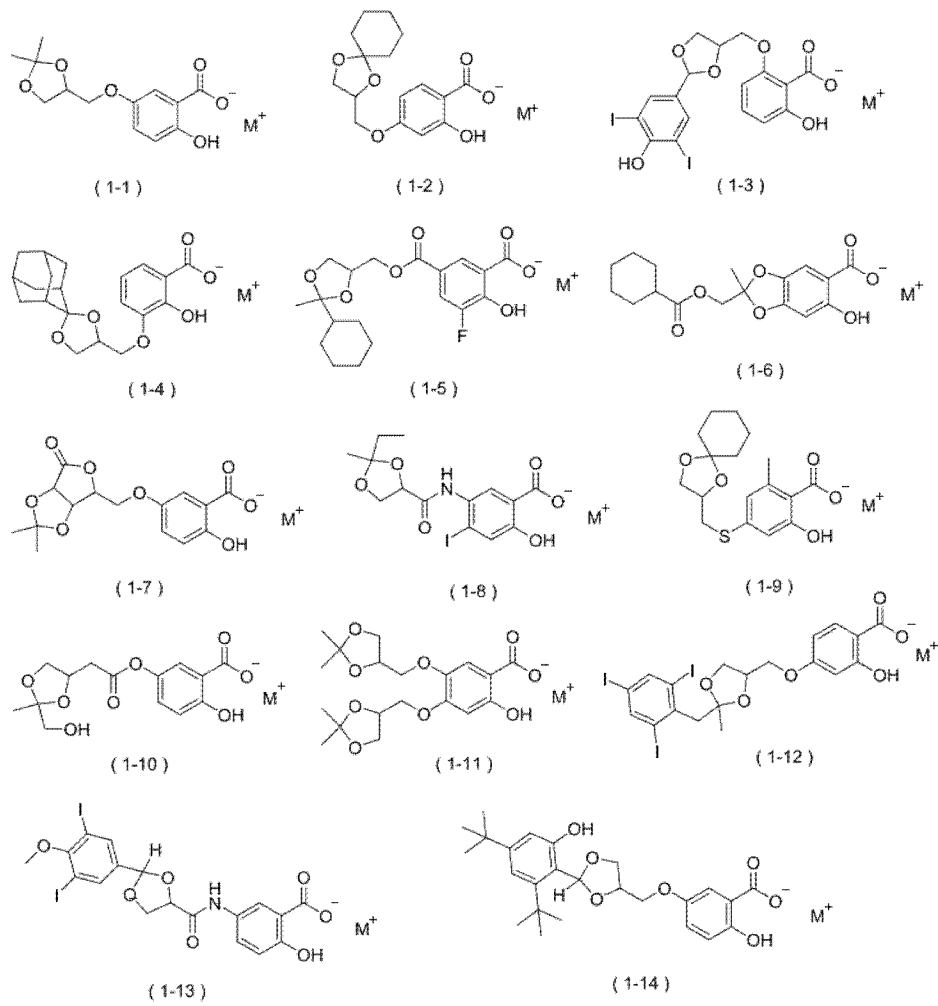


【0095】 該些中，化合物（Q）較佳為鎢鹽，更佳為三芳基鎢鹽。

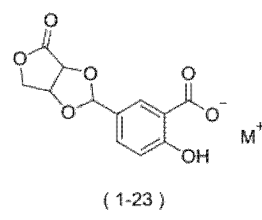
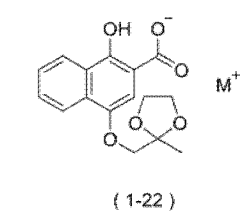
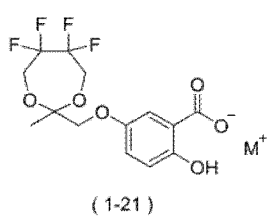
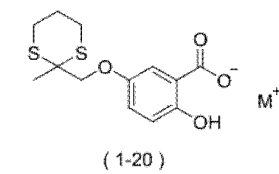
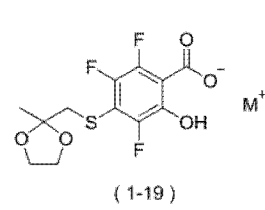
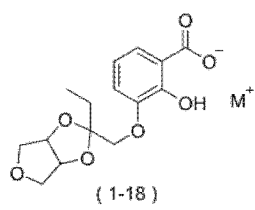
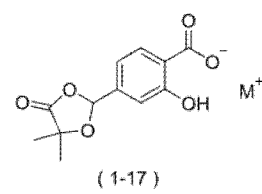
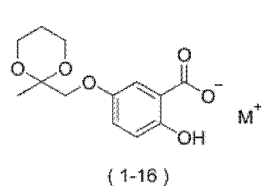
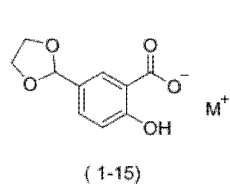
作為化合物 (Q)，可單獨使用一種或組合兩種以上使用。

【0096】 作為化合物 (Q) 的具體例，可列舉下述式 (1-1) ~ 式 (1-42) 各者所表示的化合物等。

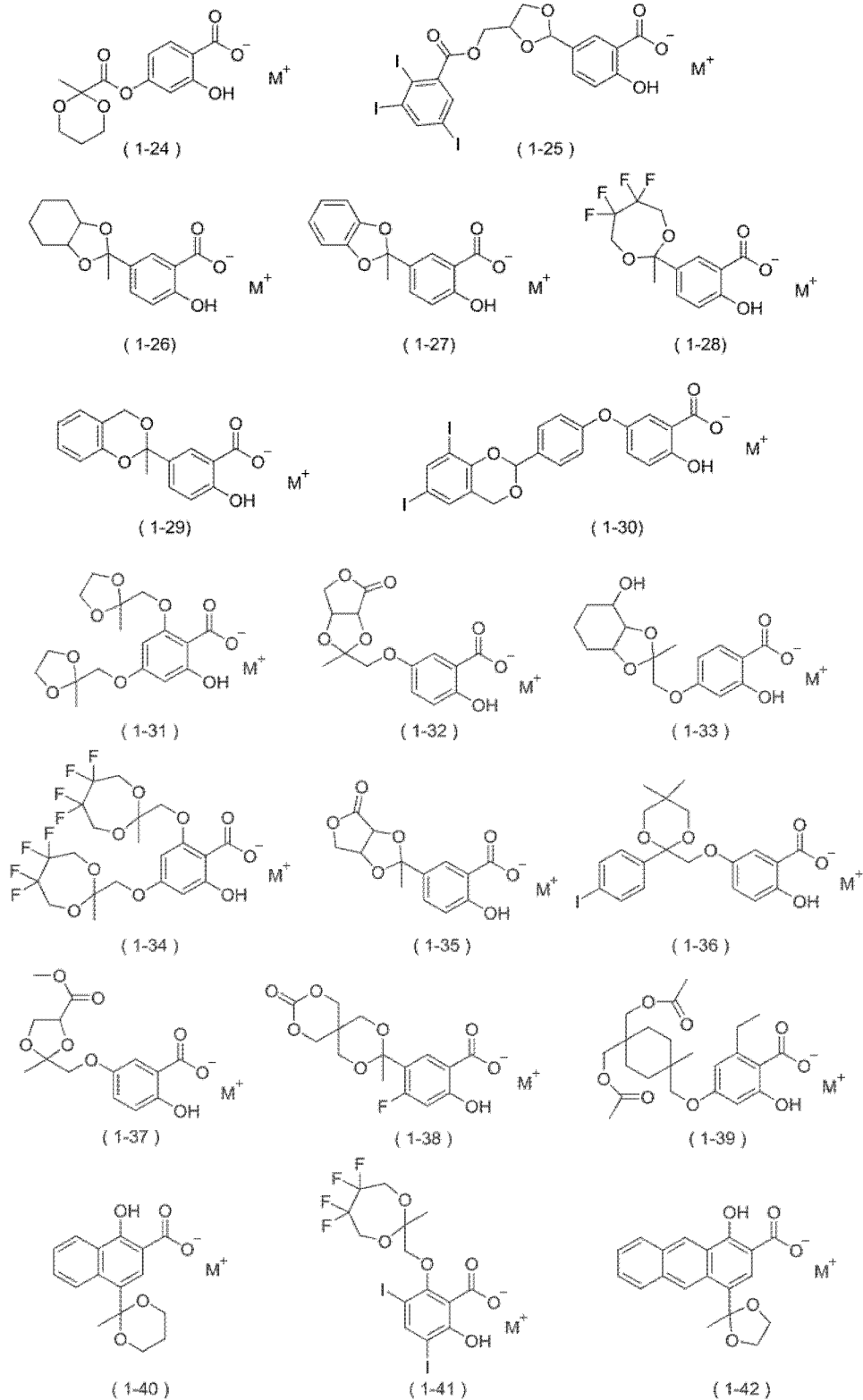
[化 20]



[化 21]



[化 22]



(式(1-1) ~ 式(1-42)中, M^+ 為一價有機陽離子)

【0097】 相對於聚合物(A) 100 質量份, 本組成物中的化合物

(Q) 的含有比例較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上，進而佳為 1 質量%以上。另外，相對於聚合物 (A) 100 質量份，化合物 (Q) 的含有比例較佳為 40 質量%以下，更佳為 30 質量%以下，進而佳為 20 質量%以下。藉由將化合物 (Q) 的含有比例設為所述範圍，可使本組成物的 LWR 性能、CDU 性能及圖案形狀性優異，從而可進一步提高微影性能。再者，作為化合物 (Q)，可單獨使用一種或組合兩種以上使用。

【0098】 <化合物 (Q) 的合成>

化合物 (Q) 如後述的實施例所示般，可藉由適宜組合有機化學的常規方法來合成。例如，具有所述式 (w1-1) 所表示的結構作為環狀縮醛結構的化合物可藉由以下方式來合成：使具有所述式 (w1-1) 所表示的結構的鹵素化合物與「HO-A¹(COOR^X)(OH)」所表示的化合物（其中，R^X 為一價烴基）在適當的溶媒中，根據需要在觸媒的存在下反應，其次，使獲得的中間產物水解後，與提供鎢陽離子部分的氯化銻、溴化銻等發生反應。另外，具有所述式 (w1-2) 所表示的結構的化合物可藉由以下方式來合成：使 [R^Y-CO-A¹(COOR^X)(OH)] 所表示的化合物（其中，R^X 為一價烴基，R^Y 為氫原子或一價烴基）與二醇化合物在適當的溶媒中，根據需要在觸媒的存在下反應，其次，使所獲得的中間產物水解後，與提供鎢陽離子部分的氯化銻、溴化銻等發生反應。其中，化合物 (Q) 的合成方法並不限定於所述方法。

【0099】 <其他任意成分>

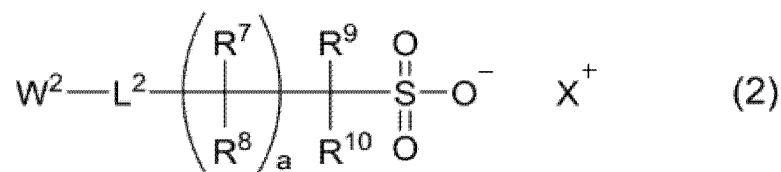
除了聚合物 (A) 及化合物 (Q) 以外，本組成物亦可含有與聚合物 (A) 及化合物 (Q) 不同的其他成分 (以下，亦稱為「其他任意成分」)。作為本組成物可含有的其他任意成分，可列舉感放射線性酸產生劑、溶劑及高氟含量聚合物等。

【0100】 [感放射線性酸產生劑]

感放射線性酸產生劑 (以下，亦簡稱為「酸產生劑」) 是藉由對本組成物進行曝光而產生酸的物質。酸產生劑典型而言為包含感放射線性鎘陽離子以及有機陰離子的鎘鹽，且為在所述通常的條件下誘發酸解離性基的解離，使組成物中產生較化合物 (Q) 所產生的酸更強的酸 (較佳為磺酸、醯亞胺酸、甲基化酸等強酸) 的化合物 (以下，亦稱為「化合物 (B)」)。較佳為在本組成物中調配聚合物 (A) 以及化合物 (B)，利用化合物 (B) 所產生的酸，使聚合物 (A) 所具有的酸解離性基脫離而產生酸基，藉此，在曝光部與未曝光部之間，使聚合物 (A) 在顯影液中的溶解速度不同。

【0101】 本組成物中含有的化合物 (B) 並無特別限定，可使用在抗蝕劑圖案形成中使用的公知的感放射線性酸產生劑。其中，在本組成物中調配的化合物 (B) 較佳為下述式 (2) 所表示的化合物。

[化 23]



(式(2)中， W^2 為碳數 3~40 的一價有機基； L^2 為單鍵或二價連結基； R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 相互獨立地為氫原子、碳數 1~10 的烴基、氟原子或者碳數 1~10 的氟烷基； a 為 0~8 的整數；在 a 為 2 以上的情況下，存在多個的 R^7 及 R^8 相互相同或不同；其中，構成由式中的 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所組成的群組的 ($a \times 2 + 2$) 個基中的至少一個為氟原子或者氟烷基； X^+ 為一價陽離子)

【0102】 所述式(2)中， W^2 所表示的碳數 1~20 的一價有機基可為鏈狀亦可為環狀；在 W^2 為一價鏈狀有機基的情況下，作為其具體例，可列舉：碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基、碳數 2~20 的直鏈狀或分支狀的不飽和烴基、鏈狀烴基所具有的一個以上的氫原子經鹵素原子、烴基、氰基等取代的碳數 1~20 的一價基、在鏈狀烴基的碳-碳鍵間包含酯基、(硫)醚基、醯胺基等的碳數 2~20 的一價基等。

【0103】 在 W^2 為一價環狀有機基的情況下，該環狀有機基只要為具有碳數 3~20 的環狀結構的基即可，並無特別限定。在 W^2 為一價環狀有機基的情況下，作為 W^2 所具有的環狀結構，可列舉：碳數 3~20 的脂環式烴結構、碳數 3~20 的脂肪族雜環結構、及碳數 6~20 的芳香環結構等。該些環狀結構可具有取代基。作

為取代基，可列舉：烷氧基、烷氧基羰基、鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、羥基、氰基等。另外，在 W^2 為一價環狀有機基的情況下， W^2 可具有環狀結構以及鏈狀結構。

【0104】 作為碳數 3~20 的脂環式烴結構，可列舉：碳數 3~20 的脂環式單環結構、及碳數 6~20 的脂環式多環結構。碳數 3~20 的脂環式單環結構及碳數 6~20 的脂環式多環結構可為飽和烴結構及不飽和烴結構中的任一種。另外，脂環式多環結構可為橋環脂環式烴結構及縮合脂環式烴結構中的任一種。

【0105】 作為脂環式單環結構中的飽和烴結構，可列舉：環戊烷、環己烷、環庚烷及環辛烷等。作為不飽和烴結構，可列舉：環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及環癸烯等。作為脂環式多環結構，較佳為橋環脂環式飽和烴結構，例如可列舉：雙環[2.2.1]庚烷、雙環[2.2.2]辛烷、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷等。

【0106】 作為碳數 3~20 的脂肪族雜環結構，可列舉：環狀醚結構、內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構、噁噸結構等。該脂肪族雜環結構可為單環結構及多環結構中的任一種，另外亦可為橋環結構、縮合環式結構及螺環結構中的任一種。 W^2 所表示的碳數 3~20 的脂肪族雜環結構可為橋環結構、縮合環結構及螺環結構中的兩個以上的組合。作為碳數 6~20 的芳香環結構，可列舉：苯、萘、蒽、茛、芴等。

【0107】 就使由本組成物獲得的抗蝕劑膜的透明性良好的同時提高膜的疏水性，藉此進一步增大曝光部與未曝光部相對於顯影

液的溶解性之差的觀點而言，所述式（2）中的 W^2 較佳為一價環狀有機基，更佳為具有脂環式烴結構或者脂肪族雜環結構，進而佳為具有橋環脂環式飽和烴結構或者橋環脂肪族雜環結構。另外，就感度的觀點而言， W^2 較佳為不具有氟原子。

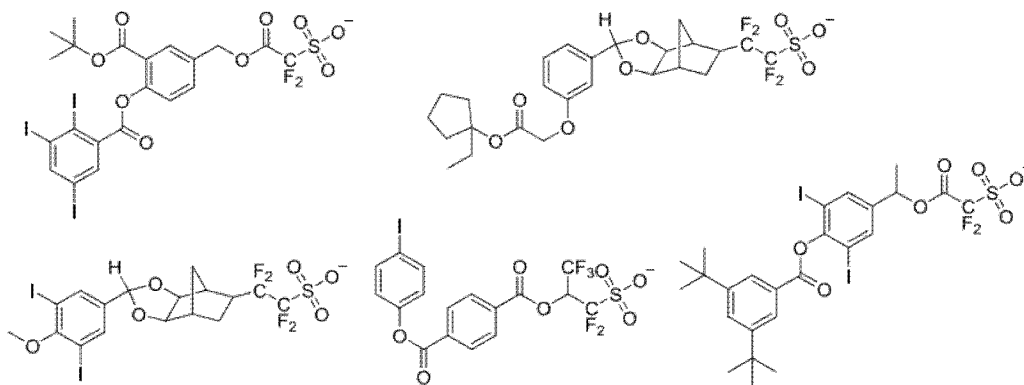
【0108】 由 L^2 表示的二價連結基較佳為 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或者 $-CONH-$ 。

【0109】 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所表示的碳數 1~10 的烴基較佳為烷基及環烷基，特佳為烷基。該些中， R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所表示的烴基更佳為甲基、乙基或者異丙基。作為碳數 1~10 的氟烷基，例如可列舉：三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基、七氟正丙基、七氟異丙基、九氟正丁基、九氟異丁基、九氟第三丁基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟正戊基、十三氟正己基、5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基等。該些中， R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所表示的氟烷基較佳為碳數 1~3 的氟烷基，更佳為三氟甲基。

【0110】 構成由式中的 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所組成的群組的 $(a \times 2 + 2)$ 個基中的一個以上為氟原子或氟烷基。該些中，特別是 R^9 、 R^{10} 或其兩者為氟原子或者三氟甲基時，產生的酸的酸度變高，因此較佳，特佳為 R^9 及 R^{10} 均為氟原子或三氟甲基。

a 較佳為 0~5，更佳為 0~2。

【0111】 作為化合物（B）所具有的陰離子的具體例，例如可列舉下述式所表示的陰離子。



【0112】 所述式(2)中， X^+ 為一價陽離子。 X^+ 所表示的一價陽離子較佳為一價感放射線性鎘陽離子，例如可列舉：包含 S、I、O、N、P、Cl、Br、F、As、Se、Sn、Sb、Te、Bi 等元素的放射線分解性鎘陽離子。作為包含該元素的放射線分解性鎘陽離子的具體例，可列舉：鎘陽離子、四氫噻吩鎘陽離子、碘鎘陽離子、鎘鹽陽離子、重氮鎘陽離子及吡啶鎘陽離子等。該些中， X^+ 較佳為鎘陽離子或者碘鎘陽離子，具體而言，可列舉所述式(X-1)~(X-6)各者所表示的陽離子。

【0113】 作為化合物(B)的具體例，可列舉：將作為化合物(B)中的陰離子的具體例而例示者中的任意一種與作為 X^+ 所表示的一價陽離子的具體例而例示者中的任意一種組合而成的鎘鹽化合物等。作為化合物(B)，可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

【0114】 在本組成物中，酸產生劑的含有比例可根據所使用的聚合物(A)的種類、曝光條件、所要求的感度等適宜選擇。相對於聚合物(A) 100 質量份，酸產生劑的含有比例較佳為 1 質量份以

上，更佳為 2 質量份以上，進而佳為 5 質量份以上。另外，相對於聚合物（A）100 質量份，酸產生劑的含有比例較佳為 50 質量份以下，更佳為 40 質量份以下，進而佳為 30 質量份以下。藉由將酸產生劑的含有比例設為所述範圍，在形成抗蝕劑圖案時，可顯示出高感度，並且可表現出良好的 LWR 性能、CDU 性能及圖案形狀性。

【0115】 < 溶劑 >

溶劑只要是能夠溶解或分散本組成物中調配的成分的溶媒即可，並無特別限定。作為溶劑，例如可列舉：醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯類、烴類等。

【0116】 作為醇類，例如可列舉：4-甲基-2-戊醇、正己醇等碳數 1~18 的脂肪族單醇類；環己醇等碳數 3~18 的脂環式單醇類；1,2-丙二醇等碳數 2~18 的多元醇類；丙二醇單甲醚等碳數 3~19 的多元醇部分醚類等。作為醚類，例如可列舉：二乙基醚、二丙基醚、二丁基醚、二戊基醚、二異戊基醚、二己基醚、二庚基醚等二烷基醚類；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚類；二苯醚、苯甲醚等含芳香環的醚類等。

【0117】 作為酮類，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、乙基正丁基酮、甲基正己基酮、二異丁基酮、三甲基壬酮等鏈狀酮類；環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮等環狀酮類；2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮、二丙酮醇等。作為醯胺類，例如

可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺類；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺等鏈狀醯胺類等。

【0118】 作為酯類，例如可列舉：乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯類；丙二醇乙酸酯等多元醇羧酸酯類；丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯類；草酸二乙酯等多元羧酸二酯類；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯類； γ -丁內酯等環狀酯類等。作為烴類，例如可列舉：正戊烷、正己烷等碳數 5~12 的脂肪族烴類；甲苯、二甲苯等碳數 6~16 的芳香族烴類等。

【0119】 作為溶劑，較佳為包含選自由該些中的酯類及酮類所組成的群組中的至少一種，更佳為包含選自由多元醇部分醚羧酸酯類及環狀酮類所組成的群組中的至少一種，進而佳為包含丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯及環己酮中的至少任一種。作為溶劑，可使用一種或兩種以上。

【0120】 <高氟含量聚合物>

高氟含量聚合物（以下亦稱為「聚合物（E）」）是氟原子的質量含有率較聚合物（A）大的聚合物。在本組成物含有聚合物（E）的情況下，可使聚合物（E）相對於聚合物（A）偏向存在於抗蝕劑膜的表層，藉此，可提高液浸曝光時抗蝕劑膜表面的撥水性。

【0121】 聚合物（E）的氟原子含有率只要較聚合物（A）大即可，並無特別限定。聚合物（E）的氟原子含有率較佳為 1 質量%以上，

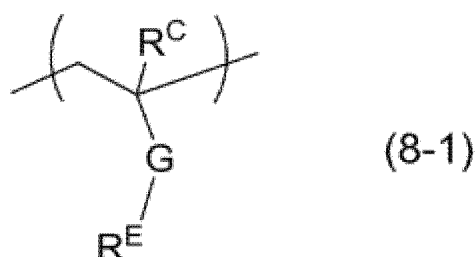
更佳為 2 質量%以上，進而佳為 4 質量%以上，特佳為 7 質量%以上。另外，聚合物 (E) 的氟原子含有率較佳為 60 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進而佳為 30 質量%以下。可藉由 ^{13}C -核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 光譜測定等來求出聚合物的結構，根據該結構來算出聚合物的氟原子含有率 (質量%)。

【0122】 作為聚合物 (E) 所具有的包含氟原子的結構單元 (以下亦稱為「結構單元 (F)」)，例如可列舉下述所示的結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 等。聚合物 (E) 可具有結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 中的任一個作為結構單元 (F)，亦可具有結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 兩者。

【0123】 [結構單元 (fa)]

結構單元 (fa) 是下述式 (8-1) 所表示的結構單元。聚合物 (E) 藉由具有結構單元 (fa) 而可調整氟原子含有率。

[化 27]



(式 (8-1) 中， R^{C} 為氫原子、氟基、甲基或者三氟甲基；G 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{NH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或者

-O-CO-NH-; R^E 為碳數 1~20 的一價氟化鏈狀烴基或者碳數 3~20 的一價氟化脂環式烴基)

【0124】 所述式 (8-1) 中，就提供 R^C 、結構單元 (fa) 的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子及甲基，更佳為甲基。另外，就提供結構單元 (fa) 的單量體的共聚性的觀點而言，G 較佳為單鍵或 -COO-，更佳為 -COO-。

【0125】 作為 R^E 所表示的碳數 1~20 的一價氟化鏈狀烴基，可列舉碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的烷基所具有的氫原子的一部分或全部經氟原子取代而成者。作為 R^E 所表示的碳數 3~20 的一價氟化脂環式烴基，可列舉碳數 3~20 的單環或者多環的脂環式烴基所具有的氫原子的一部分或全部經氟原子取代而成者。該些中， R^E 較佳為一價氟化鏈狀烴基，更佳為一價氟化烷基，進而佳為 2,2,2-三氟乙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基或者 5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基。

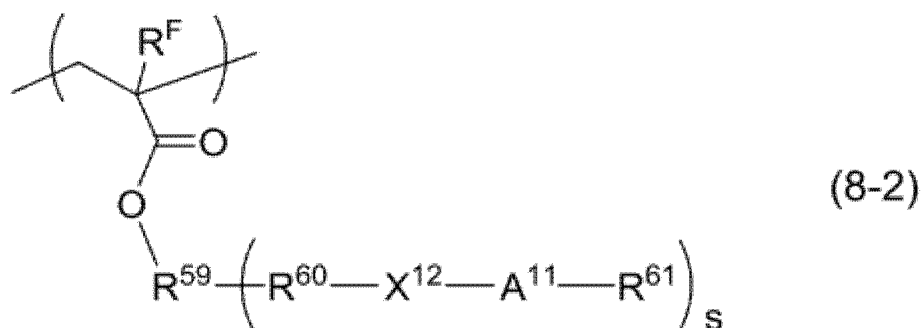
【0126】 在聚合物 (E) 具有結構單元 (fa) 的情況下，相對於構成聚合物 (E) 的全部結構單元，結構單元 (fa) 的含有比例較佳為 30 莫耳%以上，更佳為 40 莫耳%以上，進而佳為 50 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物 (E) 的全部結構單元，結構單元 (fa) 的含有比例較佳為 95 莫耳%以下，更佳為 90 莫耳%以下，進而佳為 85 莫耳%以下。藉由將結構單元 (fa) 的含有比例設為所述範圍，可更適度地調整聚合物 (E) 的氟原子的質量含有率，進一步促進在抗蝕劑膜的表層的偏向存在化，藉此，可進一步提

高液浸曝光時的抗蝕劑膜的撥水性。

【0127】 [結構單元 (fb)]

結構單元 (fb) 是下述式 (8-2) 所表示的結構單元。聚合物 (E) 藉由具有結構單元 (fb)，對於鹼性顯影液中的溶解性提高，藉此可進一步抑制顯影缺陷的產生。

[化 28]



(式 (8-2) 中， R^{F} 為氫原子、氟基、甲基或者三氟甲基； R^{59} 為碳數 1~20 的 (s+1) 價烴基、或在該烴基的 R^{60} 側的末端鍵結有氧原子、硫原子、-NR'-、羰基、-CO-O-或-CO-NH-而成的基； R' 為氫原子或一價有機基； R^{60} 為單鍵或者碳數 1~20 的二價有機基； X^{12} 為單鍵、碳數 1~20 的烴基或者碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基； A^{11} 為氧原子、-NR''-、-CO-O-*或者-SO₂-O-*； R'' 為氫原子或者碳數 1~10 的一價烴基；「*」表示與 R^{61} 鍵結的鍵結部位； R^{61} 為氫原子或者碳數 1~30 的一價有機基；s 為 1~3 的整數；其中，在 s 為 2 或 3 的情況下，多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別相同

或不同)

【0128】 結構單元 (fb) 分為具有鹼可溶性基的情況、以及具有藉由鹼的作用發生解離而在鹼性顯影液中的溶解性增大的基 (以下, 亦簡稱為「鹼解離性基」) 的情況。

【0129】 在結構單元 (fb) 具有鹼可溶性基的情況下, R^{61} 為氫原子, A^{11} 為氧原子、 $-\text{COO}-*$ 或 $-\text{SO}_2\text{O}-*$ 。「*」表示鍵結於 R^{61} 的部位。 X^{12} 為單鍵、碳數 1~20 的烴基或者二價氟化烴基。在 A^{11} 為氧原子的情況下, X^{12} 為於 A^{11} 所鍵結的碳原子上具有氟原子或氟烷基的氟化烴基。 R^{60} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。在 s 為 2 或 3 的情況下, 多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別相同或不同。藉由結構單元 (fb) 具有鹼可溶性基, 可提高對於鹼性顯影液的親和性, 從而抑制顯影缺陷。

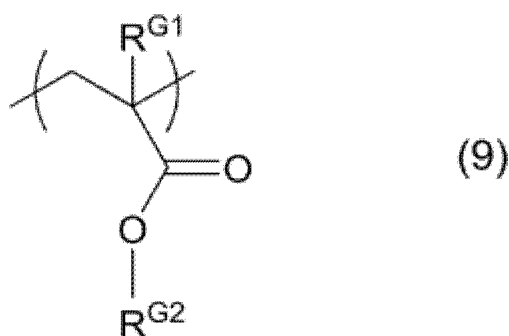
【0130】 於結構單元 (fb) 具有鹼解離性基的情況下, R^{61} 為碳數 1~30 的一價有機基, A^{11} 為氧原子、 $-\text{NR}''-$ 、 $-\text{COO}-*$ 或 $-\text{SO}_2\text{O}-*$ 。「*」表示鍵結於 R^{61} 的部位。 X^{12} 為單鍵或碳數 1~20 的二價氟化烴基。 R^{61} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。在 A^{11} 為 $-\text{COO}-*$ 或 $-\text{SO}_2\text{O}-*$ 的情況下, X^{12} 或 R^{61} 於與 A^{11} 鍵結的碳原子或與其鄰接的碳原子上具有氟原子。在 A^{11} 為氧原子的情況下, X^{12} 或 R^{61} 為單鍵, R^{59} 為在碳數 1~20 的烴基的 R^{60} 側的末端鍵結有羰基而成的結構, R^{61} 為具有氟原子的有機基。在 s 為 2 或 3 的情況下, 多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別相互相同或不同。藉由結構單元 (fb) 具有鹼解離性基, 在鹼顯影步驟中, 抗蝕劑膜表面自撥水性變化

為親水性。藉此，可提高對於顯影液的親和性，更有效率地抑制顯影缺陷。作為具有鹼解離性基的結構單元（fb），特佳為 A¹¹ 為 -COO-* 且 R⁶¹ 或 X¹² 或者所述兩者具有氟原子。

【0131】 在聚合物（E）具有結構單元（fb）的情況下，相對於構成聚合物（E）的全部結構單元，結構單元（fb）的含有比例較佳為 40 莫耳%以上，更佳為 50 莫耳%以上，進而佳為 60 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物（E）的全部結構單元，結構單元（fb）的含有比例較佳為 95 莫耳%以下，更佳為 90 莫耳%以下，進而佳為 85 莫耳%以下。藉由將結構單元（fb）的含有比例設為所述範圍，可進一步提高液浸曝光時的抗蝕劑膜的撥水性。

【0132】 聚合物（E）除了包含結構單元（fa）及結構單元（fb）以外，亦可包含具有酸解離性基的結構單元（I）、具有下述式（9）所表示的脂環式烴結構的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（G）」）。

[化 29]



(所述式(9)中， R^{G1} 為氫原子、氟原子、甲基或者三氟甲基； R^{G2} 為碳數 3~20 的一價脂環式烴基)

【0133】 所述式(9)中，作為 R^{G2} 所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基，可列舉作為所述式(3)的 $R^{13} \sim R^{15}$ 所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基所例示的基。

【0134】 在聚合物(E)包含所述式(9)所表示的結構單元的情況下，相對於構成聚合物(E)的全部結構單元，所述結構單元的含有比例較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進而佳為 30 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物(E)的全部結構單元，所述式(9)所表示的結構單元的含有比例較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下，進而佳為 50 莫耳%以下。

【0135】 聚合物(E)的藉由 GPC 而得的 Mw 較佳為 1,000 以上，更佳為 3,000 以上，進而佳為 4,000 以上。另外，聚合物(E)的 Mw 較佳為 50,000 以下，更佳為 30,000 以下，進而佳為 20,000 以下。聚合物(E)的藉由 GPC 而得的 Mn 與 Mw 之比所表示的分子量分佈 (Mw/Mn) 較佳為 1 以上且 5 以下，更佳為 1 以上且 3 以下。

【0136】 在本組成物含有聚合物(E)的情況下，相對於聚合物(A) 100 質量份，本組成物中的聚合物(E)的含有比例較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.5 質量份以上，進而佳為 1 質量份以上。另外，相對於聚合物(A) 100 質量份，聚合物(E)的含有比例較佳為 10 質量份以下，更佳為 7 質量份以下，進而佳為 5 質量份

以下。再者，本組成物可單獨含有一種聚合物（E），或者亦可組合含有兩種以上。

【0137】 <其他任意成分>

本組成物可更含有與所述的聚合物（A）、化合物（Q）、化合物（B）、溶劑及聚合物（E）不同的成分（以下亦稱為「其他任意成分」）。作為其他任意成分，可列舉：化合物（Q）以外的酸擴散控制劑（例如「 $N(R^{N1})(R^{N2})(R^{N3})$ 」所表示的含氮化合物（其中， R^{N1} 、 R^{N2} 及 R^{N3} 相互獨立地為氫原子、經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的芳基、或者經取代或未經取代的芳烷基）、與所述式（1）所表示的化合物不同的光降解性鹼）、界面活性劑、含脂環式骨架的化合物（例如 1-金剛烷羧酸、2-金剛烷酮、去氧膽酸第三丁酯等）、增感劑、偏向存在化促進劑等。本組成物中的其他任意成分的含有比例可在不損害本揭示的效果的範圍內根據各成分適宜選擇。

【0138】 再者，在本組成物中調配化合物（Q）以外的酸擴散控制劑的情況下，就獲得顯示出良好的感度，同時 CDU 性能及圖案矩形性優異的感放射線性組成物的觀點而言，相對於本組成物中所含的酸擴散控制劑的總量，化合物（Q）以外的酸擴散控制劑的含有比例較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下，特佳為 0.5 質量%以下。

【0139】 <感放射線性組成物的製造方法>

本組成物例如可藉由以下方式來製造：除了聚合物（A）及

化合物 (Q) 以外，根據需要將溶劑等成分以所希望的比例混合，將所得的混合物較佳為使用過濾器（例如孔徑 0.2 μm 左右的過濾器）等進行過濾。本組成物的固體成分濃度較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上，進而佳為 1 質量%以上。另外，本組成物的固體成分濃度較佳為 50 質量%以下，更佳為 20 質量%以下，進而佳為 5 質量%以下。藉由將本組成物的固體成分濃度設為所述範圍，可使塗佈性良好，可使抗蝕劑圖案的形狀良好。

【0140】 如此獲得的本組成物亦可用作使用鹼性顯影液形成圖案的正型圖案形成用組成物，亦可用作使用含有有機溶媒的顯影液形成圖案的負型圖案形成用組成物。該些中，就顯示高感度，同時藉由曝光後的抗蝕劑膜的顯影而表現出更優異的圖案矩形性的效果更高的方面而言，本組成物特別適合作為使用有機溶媒顯影液的負型圖案形成用組成物。

【0141】 《抗蝕劑圖案形成方法》

本揭示中的抗蝕劑圖案形成方法包括：在基板的一個面塗敷本組成物的步驟（以下亦稱為「塗敷步驟」）；對藉由塗敷步驟而獲得的抗蝕劑膜進行曝光的步驟（以下亦稱為「曝光步驟」）；對曝光後的抗蝕劑膜進行顯影的步驟（以下亦稱為「顯影步驟」）。作為藉由本揭示的抗蝕劑圖案形成的圖案，例如可列舉線與空間圖案、孔圖案等。在本揭示的抗蝕劑圖案形成方法中使用本組成物形成抗蝕劑膜，因此可形成感度及微影特性良好，且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。以下，對各步驟進行說明。

【0142】 [塗敷步驟]

在本步驟中，藉由在基板的一個面塗敷本組成物而在基板上形成抗蝕劑膜。作為形成抗蝕劑膜的基板，可使用以往公知的基板，例如可列舉：矽晶圓、二氧化矽、經鋁包覆的晶圓等。另外，亦可將例如日本專利特公平 6-12452 號公報或日本專利特開昭 59-93448 號公報等中所揭示的有機系或無機系的抗反射膜形成於基板上來使用。作為本組成物的塗敷方法，例如可列舉：旋轉塗敷（旋轉塗佈）、流延塗敷、輥塗敷等。塗敷後，為了使塗膜中的溶媒揮發，亦可進行預烘烤（prebake，PB）。PB 的溫度較佳為 60℃ 以上，更佳為 80℃ 以上。另外，PB 的溫度較佳為 140℃ 以下，更佳為 120℃ 以下。PB 的時間較佳為 5 秒以上，更佳為 10 秒以上。另外，PB 的時間較佳為 600 秒以下，更佳為 300 秒以下。所形成的抗蝕劑膜的平均厚度較佳為 10 nm～1,000 nm，更佳為 20 nm～500 nm。

【0143】 在之後的曝光步驟中進行液浸曝光的情況下，不管本組成物中的聚合物（E）等的撥水性聚合物添加劑的有無，出於避免液浸液與抗蝕劑膜的直接接觸的目的，亦可在藉由本組成物形成的抗蝕劑膜上進一步設置對液浸液而言為不溶性的液浸用保護膜。作為液浸用保護膜，亦可使用在顯影步驟之前藉由溶劑而剝離的溶劑剝離型保護膜（例如，參照日本專利特開 2006-227632 號公報）、及與顯影步驟的顯影同時剝離的顯影液剝離型保護膜（例如，參照國際公開第 2005/069076 號、國際公開第 2006/035790

號)的任一種。就產量的觀點而言，較佳為使用顯影液剝離型液浸用保護膜。

【0144】 [曝光步驟]

在本步驟中，對藉由所述塗敷步驟而獲得的抗蝕劑膜進行曝光。該曝光是藉由介隔光罩，視情況而介隔水等液浸介質，對抗蝕劑膜照射放射線來進行。作為放射線，根據目標圖案的線寬，例如可列舉：可見光線、紫外線、遠紫外線、極紫外線 (EUV)、X 射線、 γ 射線等電磁波；電子束、 α 射線等帶電粒子束等。該些中，對使用本組成物形成的抗蝕劑膜照射的放射線較佳為遠紫外線、EUV 或者電子束，更佳為 ArF 準分子雷射光 (波長 193 nm)、KrF 準分子雷射光 (波長 248 nm)、EUV 或者電子束，進而更佳為 ArF 準分子雷射光、EUV 或者電子束。

【0145】 較佳為在所述曝光後進行曝光後烘烤 (PEB)，在抗蝕劑膜的曝光部，利用藉由曝光而自感放射線性酸產生劑產生的酸來促進酸解離性基的解離。藉由該 PEB，可在曝光部與未曝光部之間增大對於顯影液的溶解性的差。PEB 的溫度較佳為 50°C 以上，更佳為 80°C 以上。另外，PEB 的溫度較佳為 180°C 以下，更佳為 130°C 以下。PEB 的時間較佳為 5 秒以上，更佳為 10 秒以上。另外，PEB 的時間較佳為 600 秒以下，更佳為 300 秒以下。

【0146】 [顯影步驟]

在本步驟中，利用顯影液對所述曝光後的抗蝕劑膜進行顯影。藉此，可形成所希望的抗蝕劑圖案。顯影液可為鹼性顯影液，

亦可為有機溶媒顯影液。顯影液可根據目標圖案（正型圖案或者負型圖案）適宜選擇。

【0147】 作為用於鹼性顯影的顯影液，例如可列舉溶解氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二-正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨（「TMAH（Tetramethyl Ammonium Hydroxide）」）、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物的至少一種而成的鹼性水溶液等。該些中，較佳為 TMAH 水溶液，更佳為 2.38 質量%TMAH 水溶液。

【0148】 作為用於有機溶媒顯影的顯影液，可列舉：烴類、醚類、酯類、酮類、醇類等有機溶媒或者含有該有機溶媒的溶媒。作為有機溶媒，例如可列舉：作為可在本組成物中調配的溶劑而列舉的溶劑的一種或兩種以上等。該些中，較佳為醚類、酯類及酮類。作為醚類，較佳為二醇醚類，更佳為乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚。作為酯類，較佳為醋酸酯類，更佳為醋酸正丁酯、醋酸戊酯。作為酮類，較佳為鏈狀酮，更佳為 2-庚酮。作為顯影液中的有機溶媒的含量，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媒以外的成分，例如可列舉水、矽油等。

【0149】 作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆

積至基板表面並靜止固定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴射顯影液的方法（噴霧法）；一面以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）等。

【0150】 以上說明的本組成物藉由包含聚合物（A）以及化合物（Q），在形成抗蝕劑圖案時顯示出高感度，同時 LWR 性能及 CDU 性能優異。另外，藉由本組成物，可使抗蝕劑圖案的圖案形狀良好。因此，本組成物可較佳地用於預想今後會進一步進行微細化的半導體器件的加工製程等。

[實施例]

【0151】 以下，基於實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。再者，以下的例中的「份」及「%」只要並無特別說明，則為質量基準。各種物性值的測定方法示於以下。

【0152】 [重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分散度（Mw/Mn）]

關於聚合物的 Mw 及 Mn，使用東曹（Tosoh）公司製造的 GPC 管柱（G2000HXL：兩根、G3000HXL：一根、G4000HXL：一根），於流量：1.0 mL/min、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 $^{\circ}$ 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 的測定結果而算出。

【0153】 [¹³C-NMR 分析]

聚合物的 ¹³C-NMR 分析使用核磁共振裝置（日本電子（股）的「JNM-Delta400」）進行。

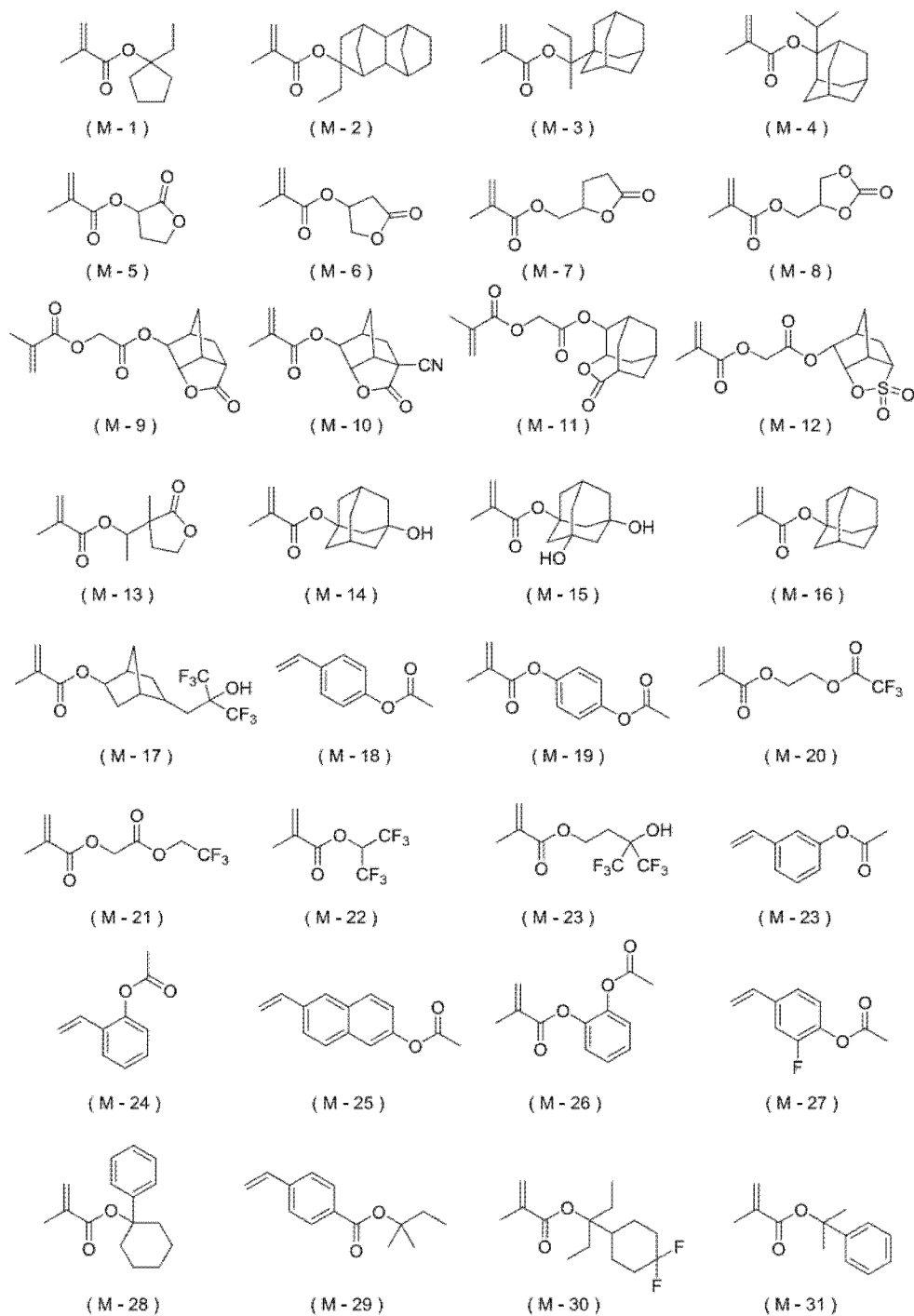
【0154】 各例中的感放射線性樹脂組成物的製備中使用的[A]樹脂、[B]感放射線性酸產生劑、[C]酸擴散控制劑、[D]溶劑及[E]高氟含量樹脂如下所示。

【0155】 <[A]樹脂及[E]高氟含量樹脂>

·[A]樹脂及[E]高氟含量樹脂的合成

以下示出各樹脂及高氟含量樹脂的合成中使用的單量體。再者，在以下的合成例中，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。

【0156】 [化 30]



【0157】 [合成例 1]

(樹脂 (A-1) 的合成)

將單量體 (M-1)、單量體 (M-2)、單量體 (M-10)、單量體 (M-13) 及單量體 (M-14) 以莫耳比率為 30/15/30/15/10 (莫耳%)

的方式溶解於 2-丁酮（200 質量份）中，添加作為起始劑的偶氮雙異丁腈（AIBN）（相對於所使用的單量體的合計 100 莫耳%而為 3 莫耳%）來製備單量體溶液。在反應容器中放入 2-丁酮（100 質量份），氮氣沖洗 30 分鐘後，將反應容器內設為 80°C，攪拌的同時花費 3 小時滴加所述單量體溶液。將滴加開始設為聚合反應的開始時間，實施 6 小時聚合反應。聚合反應結束後，對聚合溶液進行水冷並冷卻至 30°C 以下。將經冷卻的聚合溶液投入至甲醇（2,000 質量份）中，並對所析出的白色粉末進行過濾分離。利用甲醇對經過過濾分離的白色粉末進行兩次清洗後，加以過濾分離，在 50°C 下乾燥 24 小時而獲得白色粉末狀的樹脂（A-1）（產率：83%）。樹脂（A-1）的 M_w 為 8,800， M_w/M_n 為 1.50。另外， $^{13}\text{C-NMR}$ 分析的結果為源自單量體（M-1）、單量體（M-2）、單量體（M-10）、單量體（M-13）及單量體（M-14）的各結構單元的含有比例分別為 31.3 莫耳%、13.8 莫耳%、29.1 莫耳%、15.2 莫耳%及 10.6 莫耳%。

【0158】 [合成例 2～合成例 11]

（樹脂（A-2）～樹脂（A-11）的合成）

除了使用下述表 1 所示的種類及調配比例的單量體以外，與合成例 1 同樣地合成樹脂（A-2）～樹脂（A-11）。將所獲得的樹脂的各結構單元的含有比例（莫耳%）、產率（%）及物性值（ M_w 及 M_w/M_n ）一併示於下述表 1。再者，下述表 1 中的「-」表示未使用相應的單量體（對於以後的表亦同樣）。

【0159】 [表 1]

	[A]樹脂	提供結構單元 (I) 的單量體			提供結構單元 (II-1) 的單量體			提供結構單元 (II-2) 的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)		
合成例 1	A-1	M-1	30	31.3	M-10	30	29.1	M-14	10	10.6	8800	1.50
		M-2	15	13.8	M-13	15	15.2					
合成例 2	A-2	M-1	30	31.4	M-6	60	60.6	-	-	-	9000	1.44
		M-2	10	8.0								
合成例 3	A-3	M-1	30	31.9	M-5	60	59.2	-	-	-	8600	1.51
		M-3	10	8.9								
合成例 4	A-4	M-1	35	34.8	M-12	45	46.4	-	-	-	7700	1.56
		M-3	20	18.8								
合成例 5	A-5	M-1	40	41.1	M-10	45	46.8	-	-	-	7900	1.44
		M-4	15	12.1								
合成例 6	A-6	M-1	40	40.7	M-11	45	46.1	-	-	-	8100	1.45
		M-4	15	13.2								
合成例 7	A-7	M-1	40	42.4	M-10	45	39.5	M-14	15	18.1	7800	1.59
合成例 8	A-8	M-1	40	40.2	M-7	40	41.1	M-15	20	18.7	8500	1.61
合成例 9	A-9	M-1	50	51.0	M-8	50	49.0	-	-	-	7800	1.55
合成例 10	A-10	M-1	40	41.3	M-9	60	58.7	-	-	-	8200	1.55
合成例 11	A-11	M-1	40	42.8	M-6	60	57.2	-	-	-	8000	1.43

【0160】 [合成例 12]

(樹脂 (A-12) 的合成)

將單量體 (M-1) 及單量體 (M-18) 以莫耳比率為 50/50 (莫耳%) 的方式溶解於 1-甲氧基-2-丙醇 (200 質量份) 中, 添加作為起始劑的 AIBN (5 莫耳%) 來製備單量體溶液。於反應容器中放入 1-甲氧基-2-丙醇 (100 質量份), 氮氣沖洗 30 分鐘後, 將反應容器內設為 80°C, 攪拌的同時花費 3 小時滴加所述單量體溶液。將滴加開始設為聚合反應的開始時間, 實施 6 小時聚合反應。聚合反應結束後, 對聚合溶液進行水冷並冷卻至 30°C 以下。將經冷卻的聚合溶液投入至己烷 (2,000 質量份) 中, 並對所析出的白

色粉末進行過濾分離。利用己烷對經過過濾分離的白色粉末進行兩次清洗後，加以過濾分離，並溶解於 1-甲氧基-2-丙醇（300 質量份）中。繼而，加入甲醇（500 質量份）、三乙基胺（50 質量份）及超純水（10 質量份），於攪拌的同時於 70°C 下實施 6 小時水解反應。於反應結束後，將剩餘溶媒蒸餾去除，將所獲得的固體溶解於丙酮（100 質量份）中，並滴加至水（500 質量份）中而使樹脂凝固。過濾分離所獲得的固體，並於 50°C 下乾燥 13 小時而獲得白色粉末狀的樹脂（A-12）（產率 79%）。樹脂（A-12）的 M_w 為 5,200， M_w/M_n 為 1.60。另外， ^{13}C -NMR 分析的結果為源自單量體（M-1）及單量體（M-18）的各結構單元的含有比例分別為 51.3 莫耳%及 48.7 莫耳%。

【0161】 [合成例 13～合成例 21]

（樹脂（A-13）～樹脂（A-21）的合成）

使用下述表 2 所示的種類及調配比例的單量體，除此以外與合成例 12 同樣地合成樹脂（A-13）～樹脂（A-21）。將所獲得的樹脂的各結構單元的含有比例（莫耳%）、產率（%）及物性值（ M_w 及 M_w/M_n ）一併示於下述表 2 中。

【0162】 [表 2]

	[A]樹脂	提供結構單元 (I) 的單量體			提供結構單元 (II-2) 的單量體			提供結構單元 (III) 的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)		
合成例 12	A-12	M-1	50	51.3	-	-	-	M-18	50	48.7	5200	1.60
合成例 13	A-13	M-3	50	47.9	M-14	10	10.3	M-19	40	41.8	5500	1.53
合成例 14	A-14	M-2	50	48.1	M-17	20	21.3	M-18	30	30.6	5100	1.59
合成例 15	A-15	M-1	55	55.7	M-17	15	15.1	M-19	30	29.2	6100	1.50
合成例 16	A-16	M-1	35	34.2	-	-	-	M-23	45	46.2	5600	1.55
		M-30	20	19.6								
合成例 17	A-17	M-1	10	10.8	-	-	-	M-24	55	56.1	5300	1.60
		M-28	35	33.1								
合成例 18	A-18	M-29	50	50.5	-	-	-	M-18	40	41.1	5600	1.55
								M-25	10	8.4		
合成例 19	A-19	M-1	40	40.9	-	-	-	M-18	45	46.2	4800	1.35
		M-30	15	12.9								
合成例 20	A-20	M-1	40	39.5	-	-	-	M-24	35	36.5	5100	1.40
		M-2	15	13.9				M-26	10	10.1		
合成例 21	A-21	M-31	50	49.5	-	-	-	M-24	45	45.4	5600	1.55
								M-27	5	5.1		

【0163】 [合成例 22]

(高氟含量樹脂 (E-1) 的合成)

將單量體 (M-1)、單量體 (M-15)、單量體 (M-16) 及單量體 (M-20) 以莫耳比率為 20/10/10/60 (莫耳%) 的方式溶解於 2-丁酮 (200 質量份) 中, 添加作為起始劑的 AIBN (4 莫耳%) 來製備單量體溶液。於反應容器中放入 2-丁酮 (100 質量份), 氮氣沖洗 30 分鐘後, 將反應容器內設為 80°C, 攪拌的同時花費 3 小時滴加所述單量體溶液。將滴加開始設為聚合反應的開始時間, 實施 6 小時聚合反應。聚合反應結束後, 對聚合溶液進行水冷並冷卻至 30°C 以下。於將溶媒置換成乙腈 (400 質量份) 後, 加入己烷 (100 質量份) 進行攪拌並回收乙腈層, 將所述作業重覆三次。藉由將溶媒置換成丙二醇單甲醚乙酸酯, 獲得高氟含量樹脂 (E-1) 的溶液 (產率: 69%)。高氟含量樹脂 (E-1) 的 Mw 為 6,000, Mw/Mn

為 1.62。¹³C-NMR 分析的結果為，源自單量體 (M-1)、單量體 (M-15)、單量體 (M-16) 及單量體 (M-20) 的各結構單元的含有比例分別為 19.9 莫耳%、10.3 莫耳%、9.7 莫耳%及 60.1 莫耳%。

【0164】 [合成例 23~合成例 27]

(高氟含量樹脂 (E-2) ~ 高氟含量樹脂 (E-6) 的合成)

使用下述表 3 所示的種類及調配比例的單量體，除此以外與合成例 22 同樣地合成高氟含量樹脂 (E-2) ~ 高氟含量樹脂 (E-6)。將所獲得的高氟含量樹脂的各結構單元的含有比例 (莫耳%)、產率 (%) 及物性值 (Mw 及 Mw/Mn) 一併示於下述表 3 中。

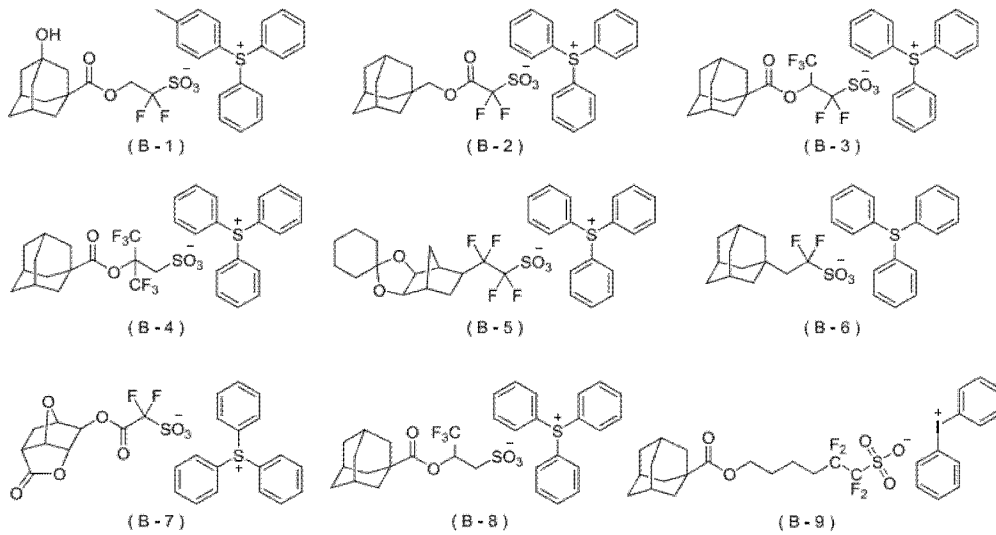
【0165】 [表 3]

	[E]樹脂	提供結構單元 (F) 的單量體			提供結構單元 (I) 的單量體			提供結構單元 (II-2) 的單量體			提供其他結構單元的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元含有比例 (莫耳%)		
合成例 22	E-1	M-20	60	60.1	M-1	20	19.9	M-15	10	10.3	M-16	10	9.7	6000	1.62
合成例 23	E-2	M-21	80	81.9	M-1	20	18.1	-	-	-	-	-	-	7200	1.77
合成例 24	E-3	M-22	60	61.3	-	-	-	-	-	-	M-16	40	38.7	6300	1.82
合成例 25	E-4	M-22	70	68.7	-	-	-	M-14	30	31.3	-	-	-	6500	1.81
合成例 26	E-5	M-20	60	59.2	M-2	10	10.3	-	-	-	M-8	30	30.5	5000	1.86
合成例 27	E-6	M-22	10	9.5	-	-	-	M-23	90	90.5	-	-	-	4800	1.75

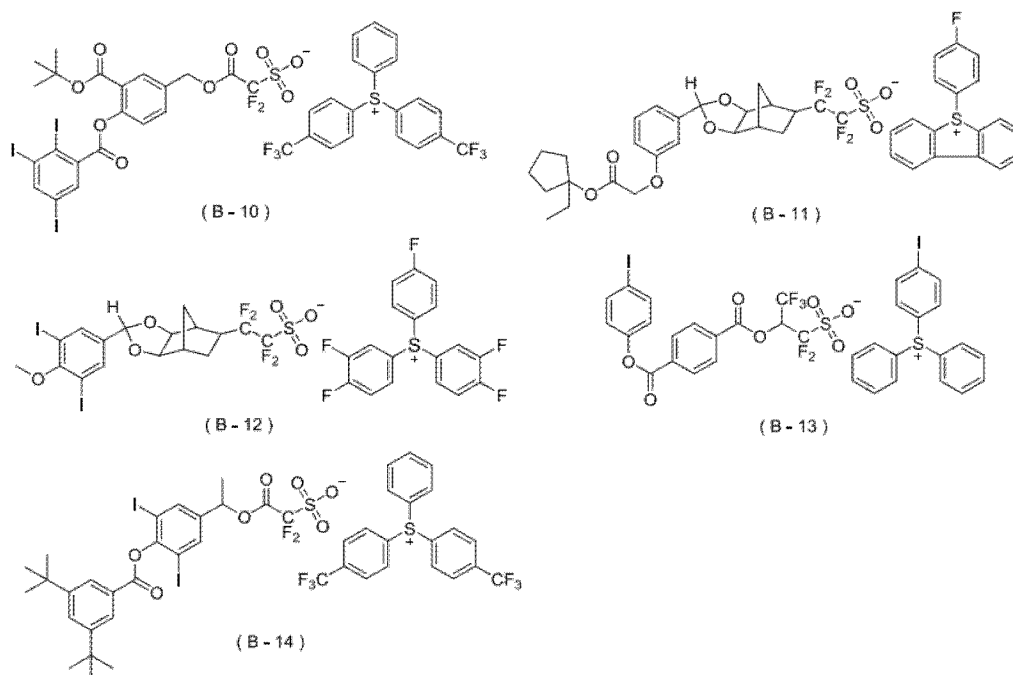
【0166】 < [B]感放射線性酸產生劑 >

B-1~B-14：下述式 (B-1) ~ 式 (B-14) 所表示的化合物 (以下，有時將式 (B-1) ~ 式 (B-14) 所表示的化合物分別記載為「化合物 (B-1)」 ~ 「化合物 (B-14)」)

[化 31]



[化 32]



【0167】 <[C]酸擴散控制劑>

·[C]酸擴散控制劑的合成

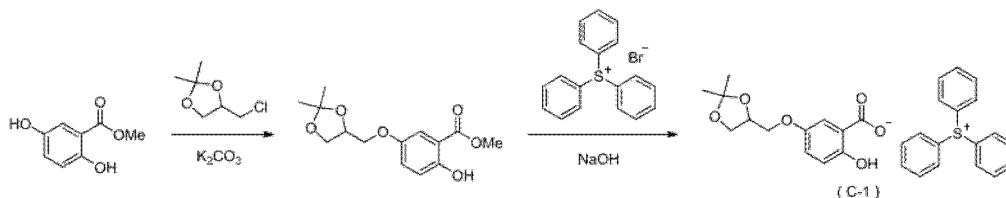
[合成例 28]

(化合物 (C-1) 的合成)

第69頁，共 93 頁(發明說明書)

按照以下的合成流程合成化合物 (C-1)。

[化 33]



【0168】 向反應容器中加入 2,5-二羥基苯甲酸甲酯 20.0 mmol、4-氯甲基-2,2-二甲基-1,3-二氧戊環 20.0 mmol、碳酸鉀 25.0 mmol 及二甲基甲醯胺 40 g，在 120°C 下攪拌 12 小時。然後，在反應溶液中加入飽和氯化銨水溶液使反應結束後，加入乙酸乙酯進行萃取，並分離有機層。將所獲得的有機層利用硫酸鈉乾燥後，將溶媒蒸餾去除，進行重結晶純化，藉此以良好的產率獲得烷基化體。

【0169】 向所述烷基化體中加入氫氧化鈉 20.0 mmol、三苯基溴化銻 20.0 mmol，並加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，藉此製成 0.5M 溶液。在室溫下激烈攪拌 3 小時後，加入二氯甲烷進行萃取，並分離有機層。將所獲得的有機層利用硫酸鈉乾燥後，將溶媒蒸餾去除，進行重結晶純化，從而以良好的產率獲得所述式 (C-1) 所表示的化合物（將其作為「化合物 (C-1)」）。

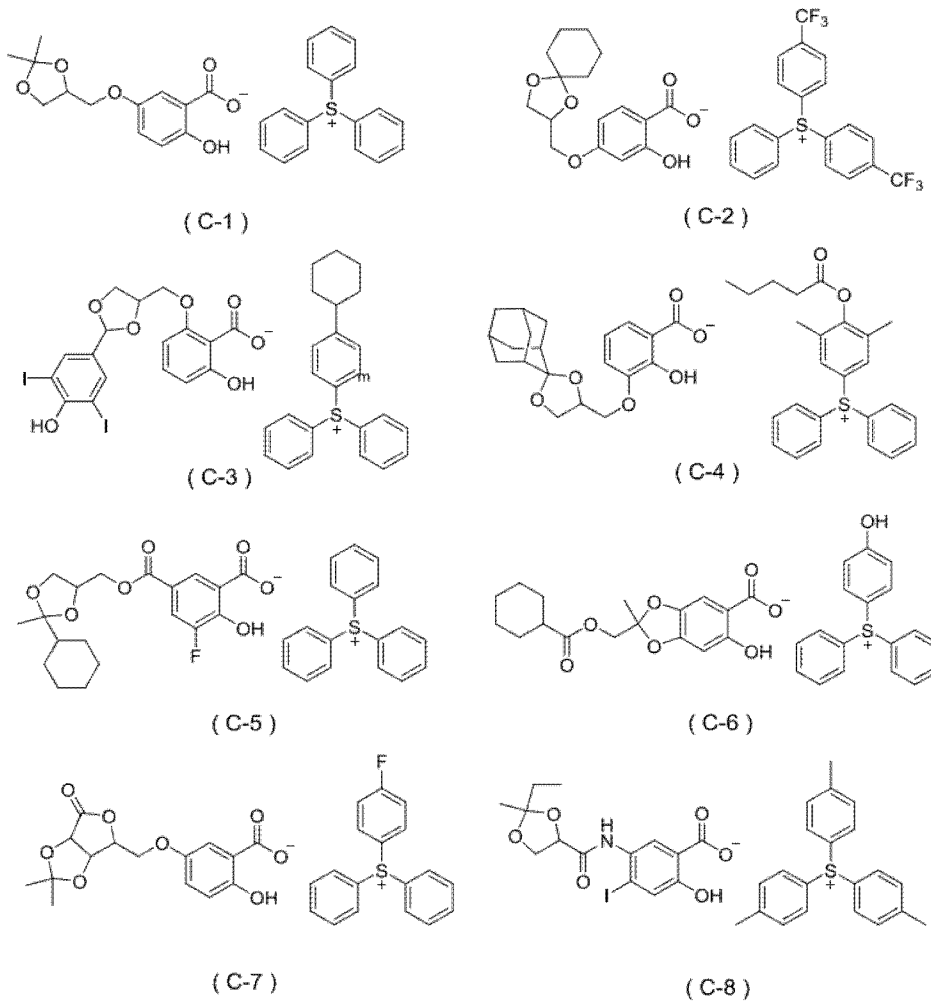
【0170】 [合成例 29～合成例 41]

（化合物 (C-2)～化合物 (C-14) 的合成）

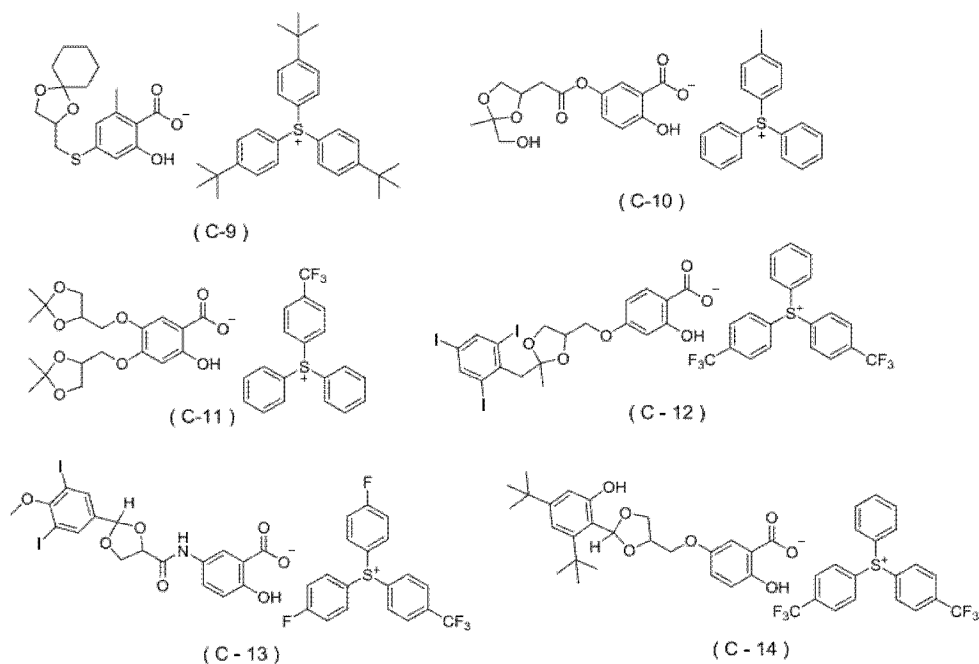
除了適宜改變原料及前驅物以外，與合成例 28 同樣地操作，

合成下述式 (C-2) ~ 式 (C-14) 所表示的鎘鹽 (以下, 有時將式 (C-2) ~ 式 (C-14) 所表示的化合物分別記載為「化合物 (C-2)」~ 「化合物 (C-14)」)。

【0171】 [化 34]



[化 35]

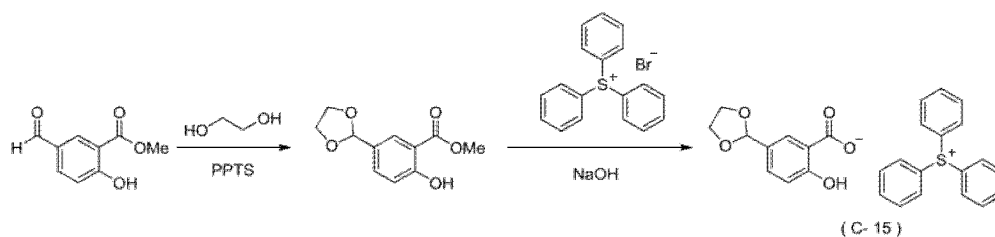


【0172】 [合成例 42]

(化合物 (C-15) 的合成)

按照以下的合成流程合成化合物 (C-15)。

[化 36]



【0173】 向反應容器中加入 5-甲醯基苯甲酸甲酯 20.0 mmol、乙二醇 20.0 mmol、對甲苯磺酸吡啶鎊 5.0 mmol 及甲苯 40 g，在室溫下攪拌 3 小時。然後，向反應溶液中加入飽和碳酸氫鈉水溶液使反應結束後，加入乙酸乙酯進行萃取，並分離有機層。將所獲

得的有機層利用硫酸鈉乾燥後，將溶媒蒸餾去除，進行重結晶純化，從而以良好的產率獲得縮醛體。

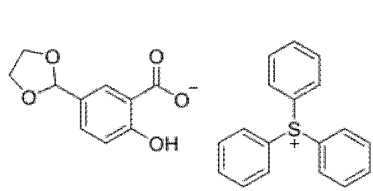
【0174】 向所述縮醛體中加入氫氧化鈉 20.0 mmol、三苯基溴化銻 20.0 mmol，並加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，製成 0.5M 溶液。在室溫下激烈攪拌 3 小時後，加入二氯甲烷進行萃取，並分離有機層。將所獲得的有機層利用硫酸鈉乾燥後，將溶媒蒸餾去除，進行重結晶純化，藉此以良好的產率獲得所述式（C-15）所表示的化合物（將其作為「化合物（C-15）」）。

【0175】 [合成例 43～合成例 52]

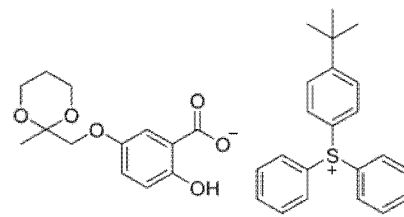
（化合物（C-16）～化合物（C-25）的合成）

除了適宜改變原料及前驅物以外，以與合成例 42 相同的方式合成下述式（C-16）～式（C-25）所表示的鎘鹽（以下，有時將式（C-16）～式（C-25）所表示的化合物分別記載為「化合物（C-16）」～「化合物（C-25）」）。

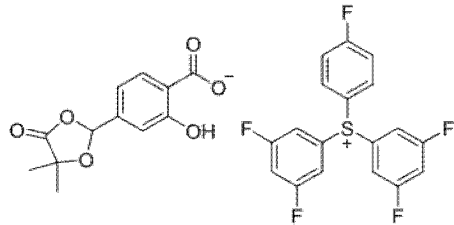
[化 37]



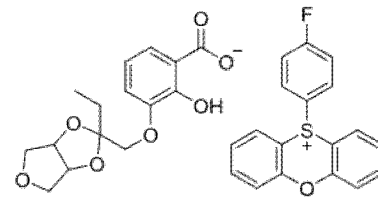
(C-15)



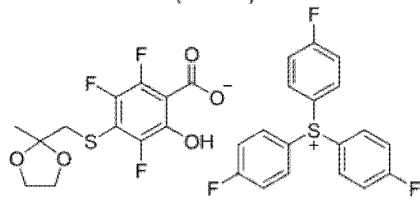
(C-16)



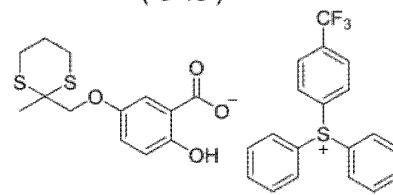
(C-17)



(C-18)

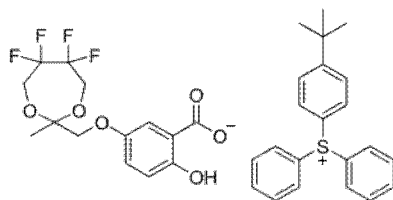


(C-19)

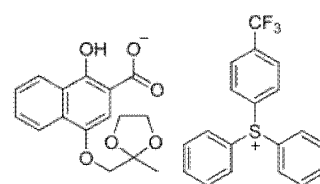


(C-20)

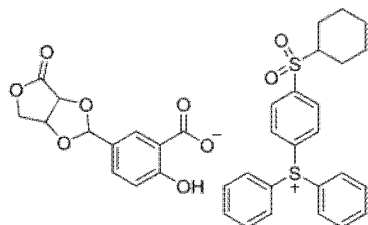
[化 38]



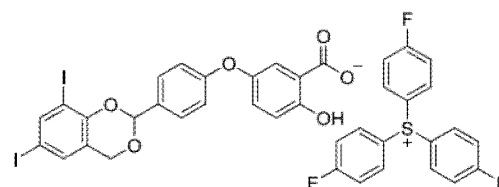
(C-21)



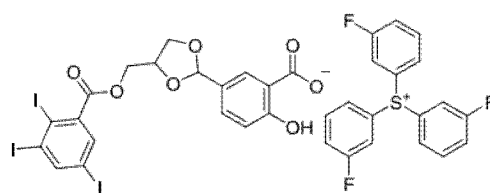
(C-22)



(C-23)



(C-24)

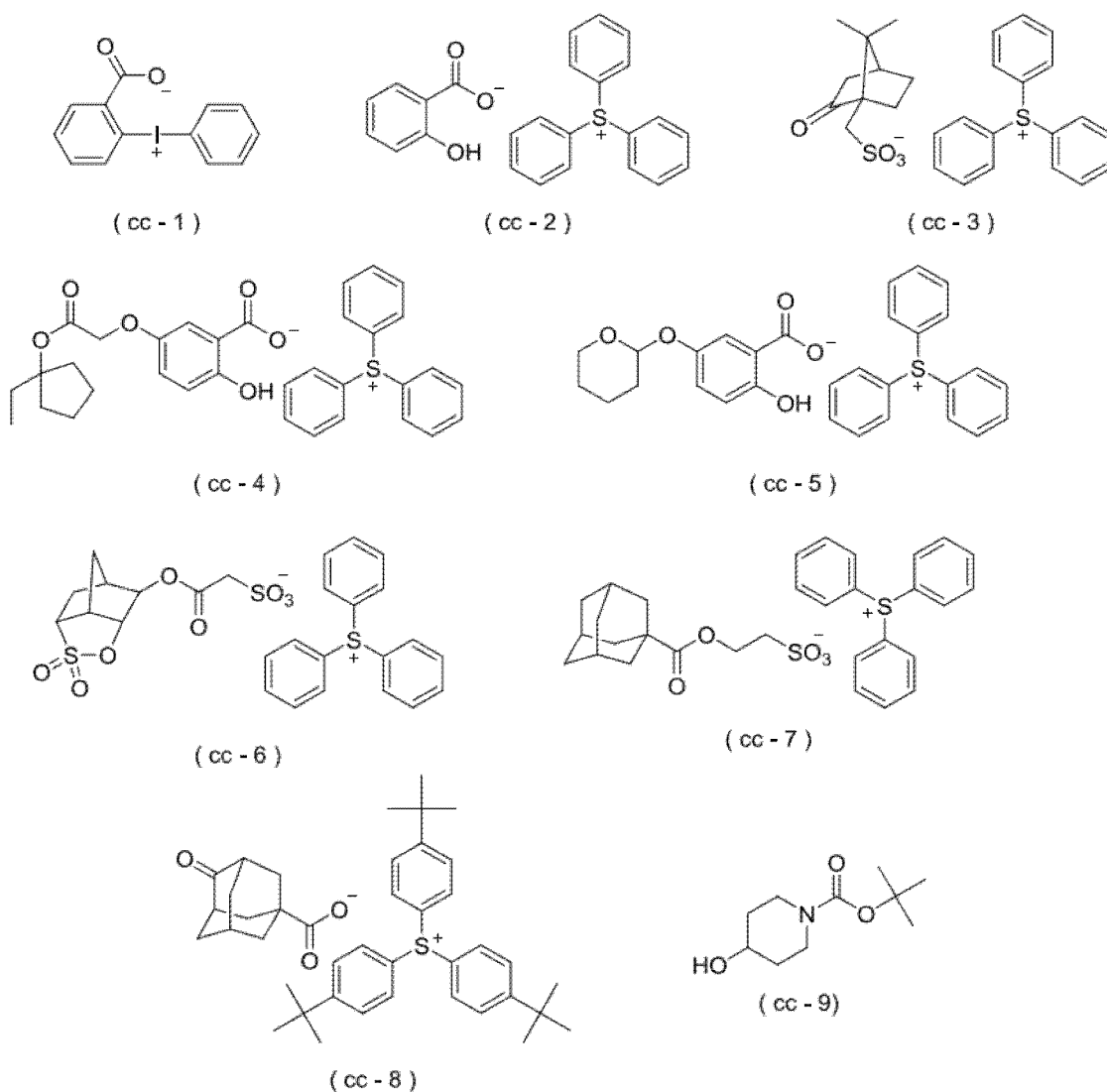


(C-25)

【0176】 化合物 (C-1) ~ 化合物 (C-25) 以外的鎊鹽

cc-1 ~ cc-9: 下述式 (cc-1) ~ 式 (cc-9) 所表示的化合物 (以下, 有時將式 (cc-1) ~ 式 (cc-9) 所表示的化合物分別記載為「化合物 (cc-1)」 ~ 「化合物 (cc-9)」)

[化 39]



【0177】 < [D] 溶劑 >

D-1: 丙二醇單甲醚乙酸酯

D-2：丙二醇單甲醚

D-3： γ -丁內酯

D-4：乳酸乙酯

【0178】 <ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的製備>

[實施例 1]

混合作為[A]樹脂的(A-1) 100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的(B-1) 10.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的(C-1) 5.0 質量份、作為[E]高氟含量樹脂的(E-1)3.0 質量份(固體成分)、以及作為[D]溶劑的(D-1)/(D-2)/(D-3)的混合溶媒 3,230 質量份，利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物(J-1)。

【0179】 [實施例 2～實施例 55 及比較例 1～比較例 9]

除使用下述表 4 及表 5 中所示的種類及含量的各成分以外，與實施例 1 同樣地進行操作，分別製備感放射線性樹脂組成物(J-2)～感放射線性樹脂組成物(J-55)及感放射線性樹脂組成物(CJ-1)～感放射線性樹脂組成物(CJ-9)。

【0180】 [表 4]

	感放射線性 樹脂組成物	[A]樹脂		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]樹脂		[D]溶劑	
		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 (質量份)	種類	含量 (質量份)
實施例 1	J-1	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 2	J-2	A-1	100	B-1	10.0	C-2	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 3	J-3	A-1	100	B-1	10.0	C-3	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 4	J-4	A-1	100	B-1	10.0	C-4	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 5	J-5	A-1	100	B-1	10.0	C-5	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 6	J-6	A-1	100	B-1	10.0	C-6	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 7	J-7	A-1	100	B-1	10.0	C-7	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 8	J-8	A-1	100	B-1	10.0	C-8	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 9	J-9	A-1	100	B-1	10.0	C-9	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 10	J-10	A-1	100	B-1	10.0	C-10	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 11	J-11	A-1	100	B-1	10.0	C-11	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 12	J-12	A-1	100	B-1	10.0	C-12	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 13	J-13	A-1	100	B-1	10.0	C-13	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 14	J-14	A-1	100	B-1	10.0	C-14	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 15	J-15	A-1	100	B-1	10.0	C-15	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 16	J-16	A-1	100	B-1	10.0	C-16	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 17	J-17	A-1	100	B-1	10.0	C-17	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 18	J-18	A-1	100	B-1	10.0	C-18	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 19	J-19	A-1	100	B-1	10.0	C-19	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 20	J-20	A-1	100	B-1	10.0	C-20	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 21	J-21	A-1	100	B-1	10.0	C-21	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 22	J-22	A-1	100	B-1	10.0	C-22	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 23	J-23	A-1	100	B-1	10.0	C-23	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 24	J-24	A-1	100	B-1	10.0	C-24	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 25	J-25	A-1	100	B-1	10.0	C-25	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 26	J-26	A-2	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 27	J-27	A-3	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 28	J-28	A-4	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 29	J-29	A-5	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 30	J-30	A-6	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 31	J-31	A-7	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 32	J-32	A-8	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 33	J-33	A-9	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 34	J-34	A-10	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 35	J-35	A-11	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

【0181】 [表 5]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]樹脂		[D]溶劑	
		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 (質量份)	種類	含量 (質量份)
實施例 36	J-36	A-1	100	B-2	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 37	J-37	A-1	100	B-3	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 38	J-38	A-1	100	B-4	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 39	J-39	A-1	100	B-5	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 40	J-40	A-1	100	B-6	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 41	J-41	A-1	100	B-7	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 42	J-42	A-1	100	B-8	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 43	J-43	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-2	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 44	J-44	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-3	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 45	J-45	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-4	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 46	J-46	A-1	100	B-1	10.0	C-1	0.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 47	J-47	A-1	100	B-1	10.0	C-1	2.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 48	J-48	A-1	100	B-1	10.0	C-1	15.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 49	J-49	A-1	100	B-1	10.0	C-1/C-9	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 50	J-50	A-1	100	B-1	10.0	C-1/C-14	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 51	J-51	A-1	100	B-1	10.0	C-4/C-21	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 52	J-52	A-1	100	B-1	10.0	C-1/cc-2	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 53	J-53	A-1	100	B-1/B-4	5.0/5.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 54	J-54	A-1	100	B-1/B-6	5.0/5.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 55	J-55	A-1	100	B-1/B-8	5.0/5.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 1	CJ-1	A-1	100	B-1	10.0	cc-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 2	CJ-2	A-1	100	B-1	10.0	cc-2	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 3	CJ-3	A-1	100	B-1	10.0	cc-3	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 4	CJ-4	A-1	100	B-1	10.0	cc-4	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 5	CJ-5	A-1	100	B-1	10.0	cc-5	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 6	CJ-6	A-1	100	B-1	10.0	cc-6	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 7	CJ-7	A-1	100	B-1	10.0	cc-7	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 8	CJ-8	A-1	100	B-1	10.0	cc-8	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 9	CJ-9	A-1	100	B-1	10.0	cc-9	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

【0182】 <使用 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成>

使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將下層膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒鐘，藉此形成平均厚度 100 nm 的下層膜。使用所述旋塗機將所述製備的 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物塗佈於該下層膜上，並於 90℃下進行 60 秒鐘預烘烤（PB）。之後，

於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 90 nm 的抗蝕劑膜。其次，使用 ArF 準分子雷射液浸曝光裝置(ASML 公司的「 TWINSKAN XT-1900i 」)，以 NA=1.35、環形 (Annular) ($\sigma=0.8/0.6$) 的光學條件，介隔 40 nm 空間、105 nm 間距的遮罩圖案，對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 90°C 下進行 60 秒鐘曝光後烘烤 (PEB)。之後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液作為鹼性顯影液，對抗蝕劑膜進行鹼顯影，於顯影後利用水進行清洗，進而進行乾燥，藉此形成正型的抗蝕劑圖案 (40 nm 線與空間圖案)。

【0183】 < 評價 >

針對使用所述 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物所形成的抗蝕劑圖案，根據下述方法評價感度、LWR 性能及圖案矩形性。將其結果示於下述表 6、表 7 中。再者，對於抗蝕劑圖案的測長，使用掃描式電子顯微鏡 (日立先端科技 (Hitachi High-Technologies) (股) 的「 CG-5000 」)。

【0184】 [感度]

於使用所述 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成中，將形成 40 nm 孔圖案的曝光量設為最佳曝光量，將所述最佳曝光量設為感度 (mJ/cm^2)。關於感度，將 30 mJ/cm^2 以下的情況評價為「良好」，將超過 30 mJ/cm^2 的情況評價為「不良」。

【0185】 [LWR 性能]

照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量，以形成 40 nm 線

與空間圖案的方式調整遮罩尺寸，而形成抗蝕劑圖案。使用所述掃描式電子顯微鏡，自圖案上部觀察所形成的抗蝕劑圖案。測定合計 500 處的線寬的偏差，並根據其測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將該 3 西格瑪值設為 LWR (nm)。關於 LWR 性能，LWR 的值越小，表示線的粗糙度(間隙)越小而良好。關於 LWR 性能，將 3.0 nm 以下的情況評價為「良好」，將超過 3.0 nm 的情況評價為「不良」。

【0186】 [圖案矩形性]

關於照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量而形成的 40 nm 線與空間的抗蝕劑圖案，使用所述掃描式電子顯微鏡進行觀察，評價該線與空間圖案的剖面形狀。關於抗蝕劑圖案的矩形性，若剖面形狀中的上邊的長度相對於下邊的長度的比為 1 以上且 1.05 以下則評價為「A」(極其良好)，若超過 1.05 且為 1.10 以下則評價為「B」(良好)，若超過 1.10 則評價為「C」(不良)。

【0187】 [表 6]

	感放射線性樹 脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	圖案矩形性
實施例 1	J-1	25	2.5	A
實施例 2	J-2	23	2.2	A
實施例 3	J-3	22	2.3	A
實施例 4	J-4	24	2.1	A
實施例 5	J-5	24	2.4	A
實施例 6	J-6	21	2.6	A
實施例 7	J-7	19	2.5	A
實施例 8	J-8	20	2.1	A
實施例 9	J-9	23	2.0	A
實施例 10	J-10	22	1.9	A
實施例 11	J-11	21	1.9	A
實施例 12	J-12	20	2.4	A
實施例 13	J-13	19	2.7	A
實施例 14	J-14	18	2.8	A
實施例 15	J-15	23	2.6	A
實施例 16	J-16	22	2.1	A
實施例 17	J-17	24	2.4	A
實施例 18	J-18	23	2.7	A
實施例 19	J-19	24	2.3	A
實施例 20	J-20	22	1.9	A
實施例 21	J-21	21	1.8	A
實施例 22	J-22	23	1.9	A
實施例 23	J-23	24	2.0	A
實施例 24	J-24	21	2.1	A
實施例 25	J-25	22	2.3	A
實施例 26	J-26	23	2.4	A
實施例 27	J-27	22	2.5	A
實施例 28	J-28	21	2.8	A
實施例 29	J-29	20	2.6	A
實施例 30	J-30	24	2.5	A
實施例 31	J-31	23	2.4	A
實施例 32	J-32	21	1.8	A
實施例 33	J-33	24	1.9	A
實施例 34	J-34	24	2.0	A
實施例 35	J-35	22	2.1	A

【0188】 [表 7]

	感放射線性 樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	圖案矩形性
實施例 36	J-36	23	1.9	A
實施例 37	J-37	23	1.8	A
實施例 38	J-38	21	2.3	A
實施例 39	J-39	20	2.2	A
實施例 40	J-40	24	2.5	A
實施例 41	J-41	25	2.6	A
實施例 42	J-42	22	2.3	A
實施例 43	J-43	23	2.5	A
實施例 44	J-44	24	2.6	A
實施例 45	J-45	21	2.5	A
實施例 46	J-46	21	2.2	A
實施例 47	J-47	23	2.4	A
實施例 48	J-48	23	2.8	A
實施例 49	J-49	25	2.9	A
實施例 50	J-50	23	2.5	A
實施例 51	J-51	24	2.4	A
實施例 52	J-52	22	2.6	A
實施例 53	J-53	24	2.4	A
實施例 54	J-54	21	2.1	A
實施例 55	J-55	25	2.3	A
比較例 1	CJ-1	33	3.7	C
比較例 2	CJ-2	34	3.7	C
比較例 3	CJ-3	32	3.8	C
比較例 4	CJ-4	31	4.0	B
比較例 5	CJ-5	35	4.1	C
比較例 6	CJ-6	33	3.8	C
比較例 7	CJ-7	32	3.9	C
比較例 8	CJ-8	33	4.0	B
比較例 9	CJ-9	36	4.1	C

【0189】 如根據表 6 及表 7 的結果而明確般，在實施例 1～實施例 55 的感放射線性樹脂組成物用於 ArF 曝光的情況下，感度、LWR 性能及圖案矩形性良好。與此相對，比較例 1～比較例 9 的感放射線性樹脂組成物的感度、LWR 性能及圖案矩形性較實施例 1～實施例 55 差。因此，可謂在將實施例 1～實施例 55 的感放射線性樹脂組成物用於正型 ArF 曝光的情況下，可形成表現出高感度及良

好的 LWR 性能，矩形性優異的抗蝕劑圖案。

【0190】 <極紫外線 (EUV) 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的製備>

[實施例 56]

混合作為[A]樹脂的 (A-12) 100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的 (B-12) 40.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的 (C-1) 24.0 質量份、作為[E]高氟含量樹脂的 (E-5) 3.0 質量份 (固體成分)、以及作為[D]溶劑的 (D-1) / (D-2) 的混合溶媒 6,110 質量份，利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物 (J-56)。

【0191】 [實施例 57~實施例 84 及比較例 10~比較例 13]

使用下述表 8 所示的種類及含量的各成分，除此以外與實施例 56 同樣地分別製備感放射線性樹脂組成物 (J-57) ~ 感放射線性樹脂組成物 (J-84) 及感放射線性樹脂組成物 (CJ-10) ~ 感放射線性樹脂組成物 (CJ-13)。

【0192】 [表 8]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]樹脂		[D]溶劑	
		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 (質量份)	種類	含量 (質量份)
實施例 56	J-56	A-12	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 57	J-57	A-12	100	B-12	40.0	C-3	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 58	J-58	A-12	100	B-12	40.0	C-8	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 59	J-59	A-12	100	B-12	40.0	C-11	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 60	J-60	A-12	100	B-12	40.0	C-12	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 61	J-61	A-12	100	B-12	40.0	C-13	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 62	J-62	A-12	100	B-12	40.0	C-14	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 63	J-63	A-12	100	B-12	40.0	C-19	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 64	J-64	A-12	100	B-12	40.0	C-21	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 65	J-65	A-12	100	B-12	40.0	C-24	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 66	J-66	A-12	100	B-12	40.0	C-25	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 67	J-67	A-13	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 68	J-68	A-14	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 69	J-69	A-15	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 70	J-70	A-16	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 71	J-71	A-17	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 72	J-72	A-18	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 73	J-73	A-19	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 74	J-74	A-20	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 75	J-75	A-21	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 76	J-76	A-12	100	B-1	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 77	J-77	A-12	100	B-3	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 78	J-78	A-12	100	B-5/B-8	20.0/20.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 79	J-79	A-12	100	B-9	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 80	J-80	A-12	100	B-10	40.0	C-21	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 81	J-81	A-12	100	B-11	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 82	J-82	A-12	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 83	J-83	A-12	100	B-13	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 84	J-84	A-12	100	B-7/B-14	10.0/30.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
比較例 10	CJ-10	A-12	100	B-12	40.0	cc-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
比較例 11	CJ-11	A-12	100	B-12	40.0	cc-2	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
比較例 12	CJ-12	A-12	100	B-12	40.0	cc-4	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
比較例 13	CJ-13	A-12	100	B-12	40.0	cc-8	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280

【0193】 <使用 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成>

使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將下層膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒鐘，藉此形成平均厚度 105 nm 的下層膜。使用所述旋塗機將所述製備的 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物塗佈於所述下層膜上，並於 130℃下進行 60 秒鐘 PB。之後，於 23

℃下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 55 nm 的抗蝕劑膜。其次，使用 EUV 曝光裝置（ASML 公司的「NXE3300」），以 NA=0.33、照明條件：Conventional s=0.89、遮罩：imecDEFECT32FFR02 對所述抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 120℃ 下進行 60 秒鐘 PEB。之後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液作為鹼性顯影液，對所述抗蝕劑膜進行鹼顯影，於顯影後利用水進行清洗，進而進行乾燥，藉此形成正型的抗蝕劑圖案（32 nm 線與空間圖案）。

【0194】 < 評價 >

針對使用所述 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物所形成的抗蝕劑圖案，根據下述方法評價感度及 LWR 性能。將其結果示於下述表 9 中。再者，對於抗蝕劑圖案的測長，使用掃描式電子顯微鏡（日立先端科技（Hitachi High-Technologies）（股）的「CG-5000」）。

【0195】 [感度]

於使用所述 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成中，將形成 32 nm 線與空間圖案的曝光量設為最佳曝光量，將所述最佳曝光量設為感度（ mJ/cm^2 ）。關於感度，將 25 mJ/cm^2 以下的情況評價為「良好」，將超過 25 mJ/cm^2 的情況評價為「不良」。

【0196】 [LWR 性能]

照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量，以形成 32 nm 線與空間圖案的方式調整遮罩尺寸，而形成抗蝕劑圖案。使用所述

掃描式電子顯微鏡，自圖案上部觀察所形成的抗蝕劑圖案。測定合計 500 處的線寬的偏差，並根據其測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將該 3 西格瑪值設為 LWR (nm)。關於 LWR 性能，LWR 的值越小，表示線的粗糙度越小而良好。關於 LWR 性能，將 3.0 nm 以下的情況評價為「良好」，將超過 3.0 nm 的情況評價為「不良」。

【0197】 [圖案矩形性]

關於照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量而形成的 40 nm 線與空間的抗蝕劑圖案，使用所述掃描式電子顯微鏡進行觀察，評價該線與空間圖案的剖面形狀。關於抗蝕劑圖案的矩形性，若剖面形狀中的上邊的長度相對於下邊的長度的比為 1 以上且 1.05 以下則評價為「A」(極其良好)，若超過 1.05 且為 1.10 以下則評價為「B」(良好)，若超過 1.10 則評價為「C」(不良)。

【0198】 [表 9]

	感放射線性 樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	圖案矩形性
實施例 56	J-56	21	2.5	A
實施例 57	J-57	22	2.3	A
實施例 58	J-58	23	2.4	A
實施例 59	J-59	21	2.5	A
實施例 60	J-60	21	2.4	A
實施例 61	J-61	23	2.5	A
實施例 62	J-62	22	2.4	A
實施例 63	J-63	22	2.0	A
實施例 64	J-64	21	1.9	A
實施例 65	J-65	22	2.1	A
實施例 66	J-66	21	2.4	A
實施例 67	J-67	23	2.3	A
實施例 68	J-68	22	2.2	A
實施例 69	J-69	23	2.4	A
實施例 70	J-70	24	2.2	A
實施例 71	J-71	22	2.4	A
實施例 72	J-72	21	2.5	A
實施例 73	J-73	22	2.3	A
實施例 74	J-74	21	2.4	A
實施例 75	J-75	23	2.5	A
實施例 76	J-76	21	2.4	A
實施例 77	J-77	22	2.3	A
實施例 78	J-78	22	2.4	A
實施例 79	J-79	24	2.5	A
實施例 80	J-80	22	2.0	A
實施例 81	J-81	22	2.4	A
實施例 82	J-82	23	2.3	A
實施例 83	J-83	24	2.5	A
實施例 84	J-84	24	2.4	A
比較例 10	CJ-10	32	3.3	B
比較例 11	CJ-11	33	3.5	C
比較例 12	CJ-12	33	3.4	C
比較例 13	CJ-13	35	3.2	B

【0199】 如根據表 9 的結果而明確般，在實施例 56～實施例 84 的感放射線性樹脂組成物用於 EUV 曝光的情況下，感度、LWR 性能及圖案矩形性良好。與此相對，比較例 10～比較例 13 的感放射線性樹脂組成物的感度、LWR 性能及圖案矩形性較實施例 56～實施例 84 差。

【0200】 < ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的製備、以及使用所述組成物的抗蝕劑圖案的形成及評價 >

[實施例 85]

混合作為[A]樹脂的(A-6) 100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的(B-2) 10.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的(C-1) 8.0 質量份、作為[E]高氟含量樹脂的(E-2) 5.0 質量份(固體成分)、以及作為[D]溶劑的(D-1) / (D-2) / (D-3) 的混合溶媒 3,230 質量份，利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物(J-85)。

【0201】 [實施例 86～實施例 97 及比較例 14～比較例 17]

使用下述表 10 所示的種類及含量的各成分，除此以外與實施例 85 同樣地製備感放射線性樹脂組成物(J-86)～感放射線性樹脂組成物(J-97)及感放射線性樹脂組成物(CJ-14)～感放射線性樹脂組成物(CJ-17)。

【0202】 [表 10]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]樹脂		[D]溶劑	
		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 (質量份)	種類	含量 (質量份)
實施例 85	J-85	A-6	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 86	J-86	A-6	100	B-2	10.0	C-2	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 87	J-87	A-6	100	B-2	10.0	C-4	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 88	J-88	A-6	100	B-2	10.0	C-9	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 89	J-89	A-6	100	B-2	10.0	C-15	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 90	J-90	A-6	100	B-2	10.0	C-19	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 91	J-91	A-6	100	B-2	10.0	C-21	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 92	J-92	A-3	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 93	J-93	A-4	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 94	J-94	A-7	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 95	J-95	A-6	100	B-6	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 96	J-96	A-6	100	B-7	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 97	J-97	A-6	100	B-5/B-8	5.0/5.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 14	CJ-14	A-6	100	B-2	10.0	cc-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 15	CJ-15	A-6	100	B-2	10.0	cc-2	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 16	CJ-16	A-6	100	B-2	10.0	cc-4	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 17	CJ-17	A-6	100	B-2	10.0	cc-5	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

【0203】 <使用 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成>

使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將下層膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒鐘，藉此形成平均厚度 100 nm 的下層膜。使用所述旋塗機將所述製備的 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物塗佈於該下層膜上，並於 100℃下進行 60 秒鐘預烘烤（PB）。之後，於 23℃下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 90 nm 的抗蝕劑膜。其次，使用 ArF 準分子雷射液浸曝光裝置（ASML 公司的「TWINSCAN XT-1900i」），以 NA=1.35、偶極（Dipole）（ $\sigma=0.9/0.7$ ）的光學條件，介隔 40 nm 孔、105 nm 間距的遮罩圖案，對抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 100℃下進行 60 秒鐘曝光後烘烤（PEB）。之後，使用乙酸正丁酯作為有機溶媒顯影液，對抗蝕劑膜進行有機溶媒

顯影，並進行乾燥，藉此形成負型的抗蝕劑圖案（40 nm 孔，105 nm 間距）。

【0204】 <評價>

針對使用所述 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物所形成的抗蝕劑圖案，根據下述方法評價感度、CDU 性能及圖案圓形性。將其結果示於下述表 11。再者，對於抗蝕劑圖案的測長，使用掃描式電子顯微鏡（日立高新科技（Hitachi High-Technologies）（股）的「CG-5000」）。

【0205】 [感度]

在使用了所述 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成中，將形成 40 nm 孔圖案的曝光量作為最佳曝光量，將該最佳曝光量作為感度（ mJ/cm^2 ）。關於感度，將 $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下的情況評價為「良好」，將超過 $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況評價為「不良」。

【0206】 [CDU 性能]

照射在所述感度的評價中求出的最佳曝光量，形成 40 nm 孔、105 nm 間距的孔圖案。使用所述掃描式電子顯微鏡，自圖案上部於任意的點對合計 1,800 個所形成的抗蝕劑圖案進行測長。求出尺寸的偏差（ 3σ ），並將其設為 CDU 性能（nm）。關於 CDU 性能，CDU 的值越小，表示長週期下的孔徑的偏差越小而良好。關於 CDU 性能，將 2.0 nm 以下的情況評價為「良好」，將超過 2.0 nm 的情況評價為「不良」。

【0207】 [圖案圓形性]

關於照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量而形成的 40 nm 孔、105 nm 間距的孔圖案，使用所述掃描式電子顯微鏡進行觀察，分別測定縱向的尺寸與橫向的尺寸，若縱向的尺寸/橫向的尺寸的比（縱橫比）為 0.95 以上且小於 1.05，則評價為「A」（極其良好）；若為 0.90 以上且小於 0.95，或者為 1.05 以上且小於 1.10，則評價為「B」（良好）；若小於 0.90 或者超過 1.10，則評價為「C」（不良）。

【0208】 [表 11]

	感放射線性樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)	圖案圓形性
實施例 85	J-85	27	1.8	A
實施例 86	J-86	25	1.8	A
實施例 87	J-87	29	1.7	A
實施例 88	J-88	27	1.8	A
實施例 89	J-89	26	1.7	A
實施例 90	J-90	28	1.8	A
實施例 91	J-91	26	1.9	A
實施例 92	J-92	27	1.6	A
實施例 93	J-93	25	1.7	A
實施例 94	J-94	27	1.8	A
實施例 95	J-95	29	1.8	A
實施例 96	J-96	27	1.8	A
實施例 97	J-97	28	1.7	A
比較例 14	CJ-14	33	2.9	C
比較例 15	CJ-15	34	2.5	C
比較例 16	CJ-16	32	2.2	C
比較例 17	CJ-17	33	2.4	C

【0209】 如根據表 11 的結果而明確般，在實施例 85～實施例 97 的感放射線性樹脂組成物用於 ArF 曝光的情況下，感度、CDU 性能及圖案圓形性良好。與此相對，比較例 14～比較例 17 的感放射線性樹脂組成物的感度、CDU 性能及圖案圓形性較實施例 85～實

施例 97 差。

【0210】 < EUV 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的製備、以及使用所述組成物的抗蝕劑圖案的形成及評價 >

[實施例 98]

混合作為[A]樹脂的 (A-13) 100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的 (B-1) 30.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的 (C-9) 20.0 質量份、作為[E]高氟含量樹脂的 (E-5) 1.0 質量份 (固體成分)、以及作為[D]溶劑的 (D-1) / (D-4) 的混合溶媒 6,110 質量份 (4,280/1,830 (質量份)), 利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾, 藉此製備 EUV 曝光用負型感放射線性樹脂組成物 (J-98)。

【0211】 使用旋塗機(東京電子(Tokyo Electron)(股)的「CLEAN TRACK ACT12」), 將下層膜形成用組成物(布魯爾科技(Brewer Science)公司的「ARC66」)塗佈於 12 吋的矽晶圓上後, 於 205 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱 60 秒鐘, 藉此形成平均厚度 105 nm 的下層膜。使用所述旋塗機將所述製備的 EUV 曝光用負型感放射線性樹脂組成物 (J-98) 塗佈於所述下層膜上, 並於 130 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 60 秒鐘 PB。之後, 於 23 $^{\circ}\text{C}$ 下冷卻 30 秒鐘, 藉此形成平均厚度 55 nm 的抗蝕劑膜。其次, 使用 EUV 曝光裝置 (ASML 公司的「NXE3300」), 以 NA=0.33、照明條件: Conventional s=0.89、遮罩: imecDEFECT32FFR02 對所述抗蝕劑膜進行曝光。曝光後, 於 120 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 60 秒鐘 PEB。之後, 使用乙酸正丁酯作為有機溶媒顯影液, 對所述抗蝕劑膜進行有機溶媒顯影, 並進行乾燥, 藉此形成

負型的抗蝕劑圖案（30 nm 孔、60 nm 間距）。

【0212】 針對使用所述 EUV 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案，與所述使用 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的評價同樣地評價感度、CDU 性能及圖案圓形性。其結果，實施例 98 的感放射線性樹脂組成物即便於利用 EUV 曝光形成負型的抗蝕劑圖案的情況下，感度、CDU 性能及圖案圓形性亦良好。

【0213】 藉由所述說明的感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法，相對於曝光光的感度良好、LWR 性能及 CDU 性能優異。另外，所獲得的抗蝕劑圖案的形狀亦良好。因此，該些可較佳地用於預想今後進一步進行微細化的半導體器件的加工製程等中。

【符號說明】

【0214】

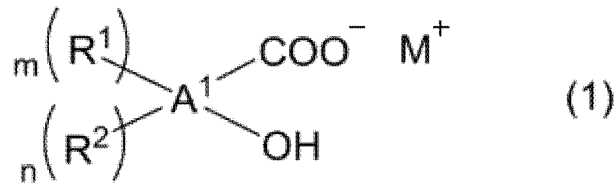
無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性組成物，含有：

具有酸解離性基的聚合物；以及

下述式（1）所表示的化合物，

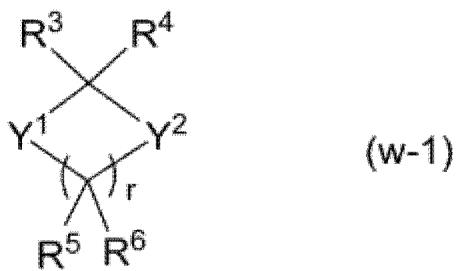


式（1）中， A^1 為 $(m+n+2)$ 價芳香環基；式（1）中的「-OH」及「-COO⁻」鍵結於 A^1 中的同一苯環，且「-OH」位於「-COO⁻」之鄰位； R^1 為具有環狀(硫)縮醛結構的一價基； m 為 0 以上的整數；在 m 為 2 以上的情況下，多個 R^1 相互相同或不同； n 為 0 以上的整數；在 n 為 1 的情況下， R^2 為鹵素原子或者經取代或未經取代的一價烴基；在 n 為 2 以上的情況下，多個 R^2 相互獨立地為鹵素原子、一價烴基或經取代的一價烴基，或者表示多個 R^2 中的兩個相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的脂環式烴結構或脂肪族雜環結構；其中，在 m 為 0 的情況下， n 為 2 以上，且多個 R^2 中的兩個表示相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的環狀(硫)縮醛結構； M^+ 為一價有機陽離子。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中所述 R^1 為下述式（r-1）所表示的基，

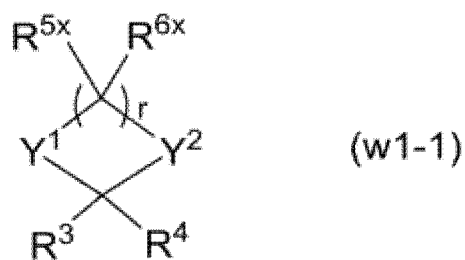


式 (r-1) 中， X^1 為單鍵、醚基、硫醚基、酯基、硫酯基或者醯胺基； L^1 為單鍵或者經取代或未經取代的二價烴基； W^1 為除去一個下述式 (w-1) 所表示的結構所具有的氫原子而成的基；「*」表示鍵結鍵，



式 (w-1) 中， Y^1 及 Y^2 相互獨立地為氧原子或者硫原子； R^3 及 R^4 相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基，或者表示 R^3 及 R^4 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的脂環式烴結構； R^5 及 R^6 相互獨立地為氫原子、鹵素原子或一價有機基，或者表示式中存在的 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合並與該些所鍵結的碳原子或碳鏈一起構成的環結構； r 為 2~8 的整數；多個 R^5 相同或不同，多個 R^6 相同或不同。

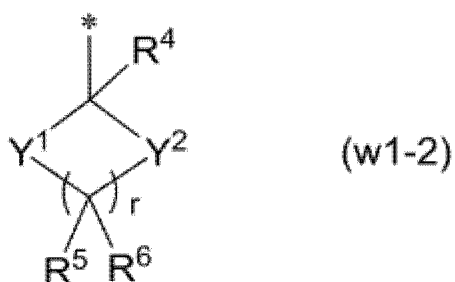
【請求項3】 如請求項 2 所述的感放射線性組成物，其中所述 W^1 為下述式 (w1-1) 或者式 (w1-2) 所表示的基，



式 (w1-1) 中， Y^1 、 Y^2 、 R^3 、 R^4 及 r 與式 (w-1) 為相同含義；式中存在的 r 個 R^{5x} 及 r 個 R^{6x} 滿足以下的 (i) 或者 (ii)；

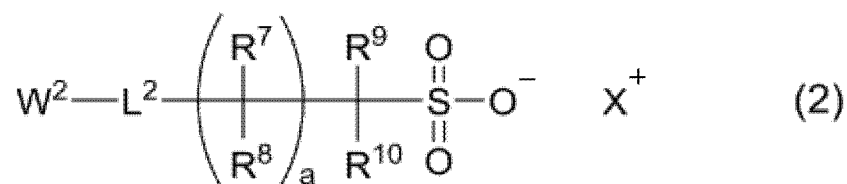
(i) r 個 R^{5x} 及 r 個 R^{6x} 中的一個表示與 L^1 的鍵結鍵，其餘相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基；

(ii) r 個 R^{5x} 及 r 個 R^{6x} 中的任意兩個表示相互結合並與該些所鍵結的碳原子或者碳鏈一起構成的環結構，且所述環結構具有與 L^1 的鍵結鍵，其餘相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基，



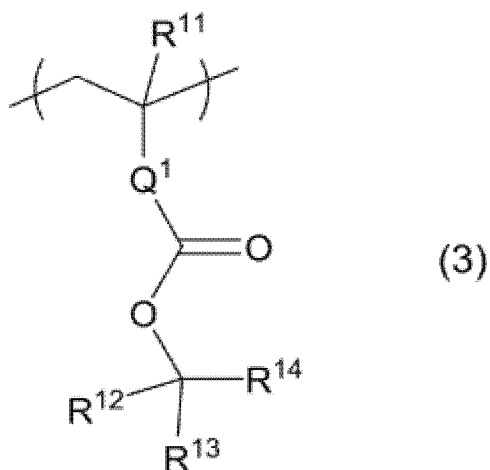
式 (w1-2) 中， Y^1 、 Y^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 r 與式 (w-1) 為相同含義，「*」表示與 L^1 的鍵結鍵。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感放射線性組成物，更包含下述式 (2) 所表示的化合物，



式 (2) 中， W^2 為碳數 3~40 的一價有機基； L^2 為單鍵或者二價連結基； R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 相互獨立地為氫原子、碳數 1~10 的烴基、氟原子或者碳數 1~10 的氟烷基； a 為 0~8 的整數；在 a 為 2 以上的情況下，存在多個的 R^7 及 R^8 相互相同或不同；其中，構成由式中的 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所組成的群組的 ($a \times 2 + 2$) 個基中的至少一個為氟原子或者氟烷基； X^+ 為一價陽離子。

【請求項5】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述聚合物具有下述式 (3) 所表示的結構單元，



式(3)中， R^{11} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； Q^1 為單鍵或經取代或未經取代的二價烴基； R^{12} 為碳數 1~20 的經取代或未經取代的一價烴基； R^{13} 及 R^{14} 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 R^{13} 及 R^{14} 相互結合並與 R^{13} 及 R^{14} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式烴基。

【請求項6】 一種圖案形成方法，包括：

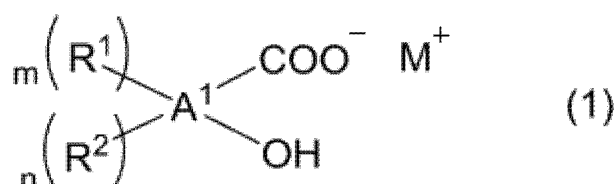
在基板上塗佈如請求項 1 至 5 中任一項所述的感放射線性組成物而形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

對曝光後的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【請求項7】 如請求項 6 所述的圖案形成方法，其中所述進行顯影的步驟為利用鹼性顯影液對曝光後的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【請求項8】 一種光降解性鹼，由下述式(1)表示，



式(1)中， A^1 為 $(m+n+2)$ 價芳香環基；式(1)中的「-OH」及「-COO⁻」鍵結於 A^1 中的同一苯環，且「-OH」位於「-COO⁻」

之鄰位； R^1 為具有環狀(硫)縮醛結構的一價基； m 為 0 以上的整數；在 m 為 2 以上的情況下，多個 R^1 相互相同或不同； n 為 0 以上的整數；在 n 為 1 的情況下， R^2 為鹵素原子或者經取代或未經取代的一價烴基；在 n 為 2 以上的情況下，多個 R^2 相互獨立地為鹵素原子、一價烴基或經取代的一價烴基，或者表示多個 R^2 中的兩個相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的脂環式烴結構或脂肪族雜環結構；其中，在 m 為 0 的情況下， n 為 2 以上，且多個 R^2 中的兩個表示相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的環狀(硫)縮醛結構； M^+ 為一價有機陽離子。

【發明說明書】

【中文發明名稱】感放射線性組成物、圖案形成方法及光降解性鹼

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感放射線性組成物、圖案形成方法及光降解性鹼。

【先前技術】

【0002】 在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。作為光微影技術的代表性的程序，首先，對由抗蝕劑組成物形成的被膜（以下亦稱為「抗蝕劑膜」），介隔遮罩圖案利用放射線照射進行曝光。藉由由所述曝光產生的酸所參與的化學反應，在抗蝕劑膜中的曝光部與未曝光部之間，在顯影液中的溶解速度方面產生差異，其次，藉由使抗蝕劑膜與顯影液接觸而在基板上形成抗蝕劑圖案。

【0003】 例如，專利文獻 1 中揭示了一種抗蝕劑組成物，其含有具有包含酸解離性基的結構單元的聚合物、以及具有蓬鬆的立體結構且藉由曝光產生酚性羥基的化合物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2020-203984 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 在使用抗蝕劑組成物的光微影技術中，藉由利用 ArF 準分子雷射等短波長的放射線，或利用在以液狀介質充滿曝光裝置的透鏡與抗蝕劑膜之間的空間的狀態下進行曝光的液浸曝光法（液體浸沒式微影（Liquid Immersion Lithography））來推進圖案的微細化。另外，作為下一代技術，亦研究使用電子束、X 射線及極紫外線（Extreme Ultraviolet，EUV）等波長更短的放射線的微影。在針對此種下一代技術的努力中，要求在抗蝕劑組成物的放射線感度或作為表示抗蝕劑圖案的線寬偏差的指標的線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能、抗蝕劑圖案的形狀性（例如，抗蝕劑圖案的剖面形狀的矩形性等）方面與先前同等以上的性能。

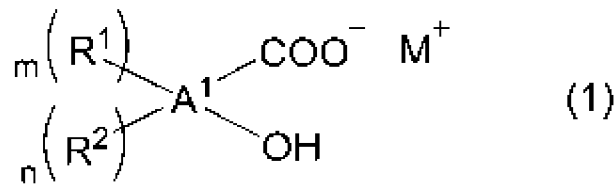
【0006】 本發明是鑒於所述課題而成者，其主要目的在於提供一種顯示高感度，且 LWR 性能及圖案形狀性優異的感放射線性組成物及圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人為了解決本課題而重覆努力研究，結果發現藉由使用具有特定結構的鎵鹽化合物可解決所述課題，從而完成了本發明。具體而言，藉由本發明，提供以下的方式。

【0008】 本發明在一實施方式中提供一種感放射線性組成物，其含有具有酸解離性基的聚合物、以及下述式（1）所表示的化合物（Q）。

【0009】 [化 1]



(式(1)中，A¹為(m+n+2)價芳香環基；式(1)中的「-OH」及「-COO⁻」鍵結於A¹中的同一苯環，且「-OH」位於「-COO⁻」之鄰位；R¹為具有環狀(硫)縮醛結構的一價基；m為0以上的整數；在m為2以上的情況下，多個R¹相互相同或不同；n為0以上的整數；在n為1的情況下，R²為鹵素原子或者經取代或未經取代的一價烴基；在n為2以上的情況下，多個R²相互獨立地為鹵素原子、一價烴基或經取代的一價烴基，或者表示多個R²中的兩個相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的脂環式烴結構或脂肪族雜環結構；其中，在m為0的情況下，n為2以上，且多個R²中的兩個表示相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的環狀(硫)縮醛結構；M⁺為一價有機陽離子)

【0010】本發明在另一實施方式中，提供一種圖案形成方法，其包括：將所述感放射線性組成物塗佈於基板上而形成抗蝕劑膜的步驟、對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟、對曝光後的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【0011】本發明在另一實施方式中，提供一種所述式(1)所表

示的光降解性鹼。

[發明的效果]

【0012】 本發明的感放射線性組成物藉由包含具有酸解離性基的聚合物、以及所述式(1)所表示的化合物(Q)，可顯示出高感度，同時在形成抗蝕劑圖案時表現出優異的LWR性能及圖案形狀性。另外，藉由本發明的圖案形成方法，由於使用本發明的感放射線性組成物，因此可實現微細抗蝕劑圖案的進一步高精度化及高品質化。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】 以下，對與本揭示的實施相關聯的事項進行詳細說明。再者，在本說明書中，使用「～」而記載的數值範圍是包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義。

【0014】 《感放射線性組成物》

本揭示的感放射線性組成物(以下，亦稱為「本組成物」)含有具有酸解離性基的聚合物(以下，亦稱為「聚合物(A)」)、以及具有特定的陰離子結構的化合物(Q)。另外，只要不損及本揭示的效果，則本組成物亦可在範圍內包含其他任意成分。以下，對各成分進行詳細說明。

【0015】 再者，在本說明書中，「烴基」是指包含鏈狀烴基、脂環式烴基及芳香族烴基。「鏈狀烴基」是指不包含環狀結構而僅包

含鏈狀結構的直鏈狀烴基及分支狀烴基。其中，鏈狀烴基可飽和亦可不飽和。「脂環式烴基」是指僅包含脂環式烴的結構作為環結構而不包含芳香環結構的烴基。其中，脂環式烴基無需僅包含脂環式烴的結構，亦可在其一部分中具有鏈狀結構。「芳香族烴基」是指包含芳香環結構作為環結構的烴基。其中，芳香族烴基無需僅包含芳香環結構，亦可在其一部分中包含鏈狀結構或脂環式烴的結構。「有機基」是指自包含碳的化合物（即有機化合物）中除去任意的氫原子而形成的原子團。「(甲基)丙烯酸」是指包含「丙烯酸」及「甲基丙烯醯基」。「(硫)醚」是指包含「醚」及「硫醚」。

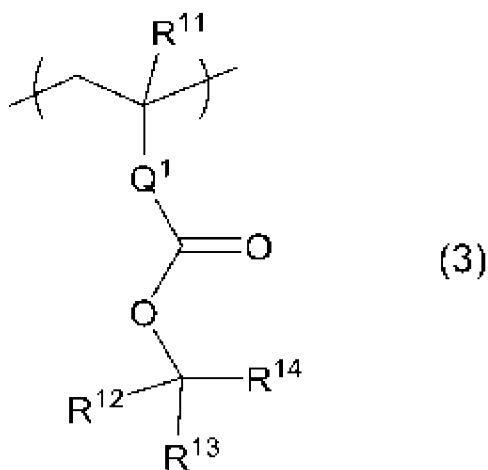
【0016】 < 聚合物 (A) >

聚合物 (A) 所具有的酸解離性基為對酸基（例如羧基、酚性烴基、醇性烴基、磺基等）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。藉由在感放射線性組成物中調配具有酸解離性基的聚合物，利用藉由曝光產生的酸所參與的化學反應，酸解離性基解離而產生酸基，可改變聚合物在顯影液中的溶解性。其結果是，可對本組成物賦予良好的微影特性。

【0017】 聚合物 (A) 較佳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)」）。作為結構單元 (I)，例如可列舉：具有羧基的氫原子被經取代或未經取代的三級烴基取代的結構的結構單元、具有酚性烴基的氫原子被經取代或未經取代的三級烴基取代的結構的結構單元、具有縮醛結構的結構單元等。就提高本組成物的圖案矩形性的觀點而言，結構單元 (I) 其中較佳為具有

羧基的氫原子被經取代或未經取代的三級烴基取代的結構的結構單元，具體而言，較佳為下述式(3)所表示的結構單元(以下亦稱為「結構單元(I-1)」)。

[化 2]



(式(3)中， R^{11} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； Q^1 為單鍵或經取代或未經取代的二價烴基； R^{12} 為碳數 1~20 的經取代或未經取代的一價烴基； R^{13} 及 R^{14} 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 R^{13} 及 R^{14} 相互結合並與 R^{13} 及 R^{14} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式烴基)

【0018】 在式(3)中，就提供結構單元(I-1)的單量體的共聚性的觀點而言， R^{11} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。 Q^1 所表示的二價烴基較佳為二價芳香環基，且較佳為伸苯基或伸萘基。在 Q^1 為經取代的二價烴基的情況下，作為取代基，可列舉鹵素原子

(氟原子等)等。 Q^1 較佳為單鍵。

【0019】 作為 R^{12} 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，可列舉：碳數 1~10 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。在 R^{12} 為經取代的一價烴基的情況下，作為取代基，可列舉鹵素原子（氟原子等）、烷氧基等。

【0020】 作為 $R^{12} \sim R^{14}$ 所表示的碳數 1~10 的一價鏈狀烴基，可列舉：碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基、及碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的不飽和烴基等。該些中， $R^{12} \sim R^{14}$ 所表示的碳數 1~10 的一價鏈狀烴基較佳為碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基。

【0021】 作為 $R^{12} \sim R^{14}$ 所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基，可列舉：自碳數 3~20 的飽和脂環式烴、不飽和脂環式烴或者脂環式多環烴中除去一個氫原子而得的基。就該些脂環式烴的具體例而言，作為單環的飽和脂環式烴，可列舉環戊烷、環己烷、環庚烷及環辛烷等；作為單環的不飽和脂環式烴，可列舉環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及環癸烯等；作為多環的脂環式烴，可列舉雙環[2.2.1]庚烷(降冰片烷)、雙環[2.2.2]辛烷、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷(金剛烷)、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷等。

【0022】 作為 R^{12} 所表示的碳數 6~20 的一價芳香族烴基，可列舉：自苯、萘、蒽、茛及芴等芳香環除去一個氫原子後的基。

【0023】 就充分除去顯影殘渣的觀點、及增大曝光部與未曝光部相對於顯影液的溶解對比度差的觀點而言，其中 R^{12} 中較佳為碳數

1~8 的一價烴基，更佳為碳數 1~8 的直鏈狀或分支狀的一價飽和烴基、或者碳數 3~8 的一價脂環式烴基。

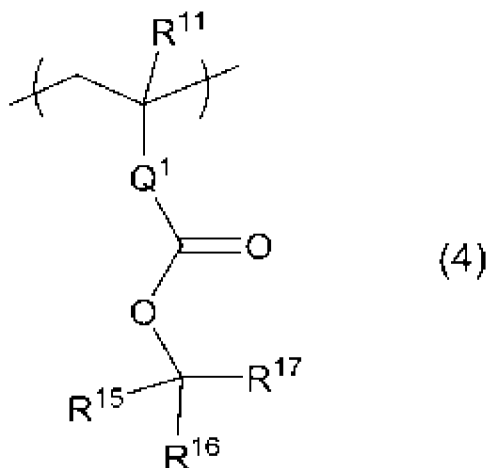
【0024】 作為 R^{13} 與 R^{14} 相互結合且與 R^{13} 及 R^{14} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式烴基，可列舉自構成所述碳數的單環或多環的脂環式烴的碳環的同一碳原子除去兩個氫原子後的基。 R^{13} 與 R^{14} 相互結合而構成的二價脂環式烴基可為單環式烴基，亦可為多環式烴基。在 R^{13} 與 R^{14} 相互結合而構成的二價脂環式烴基為多環式烴基的情況下，該多環式烴基可為橋環脂環式烴基，亦可為縮合脂環式烴基。另外，多環式烴基可為飽和烴基，亦可為不飽和烴基。較佳為飽和烴基。

【0025】 此處，「橋環脂環式烴」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碳原子的鍵結鏈鍵結的多環性脂環式烴。「縮合脂環式烴」是指多個脂環以共有邊（鄰接的兩個碳原子間的鍵）的形式構成的多環性脂環式烴。

【0026】 單環的脂環式烴基（以下亦稱為「單環脂肪族烴基」）中的飽和烴基較佳為環戊烷二基、環己烷二基、環庚烷二基或者環辛烷二基，不飽和烴基較佳為環戊烯二基、環己烯二基、環庚烯二基或者環辛烯二基。多環的脂環式烴基（以下亦稱為「多環脂肪族烴基」）較佳為橋環脂環式飽和烴基，且較佳為雙環[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、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷二基、或者三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷-2,2-二基（金剛烷-2,2-二基）。

【0027】 就可進一步增大曝光部與未曝光部在顯影液中的溶解速度之差，而能夠形成更微細的圖案的方面而言，聚合物（A）較佳為具有下述式（4）所表示的結構單元。

[化 3]



（式（4）中， R^{11} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； Q^1 為單鍵或者經取代或未經取代的二價烴基； R^{15} 為碳數 1~8 的一價烴基； R^{16} 及 R^{17} 相互獨立地為碳數 1~8 的一價鏈狀烴基或碳數 3~8 的一價單環脂肪族烴基，或者表示 R^{16} 與 R^{17} 相互結合並與 R^{16} 及 R^{17} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價單環脂肪族烴基）

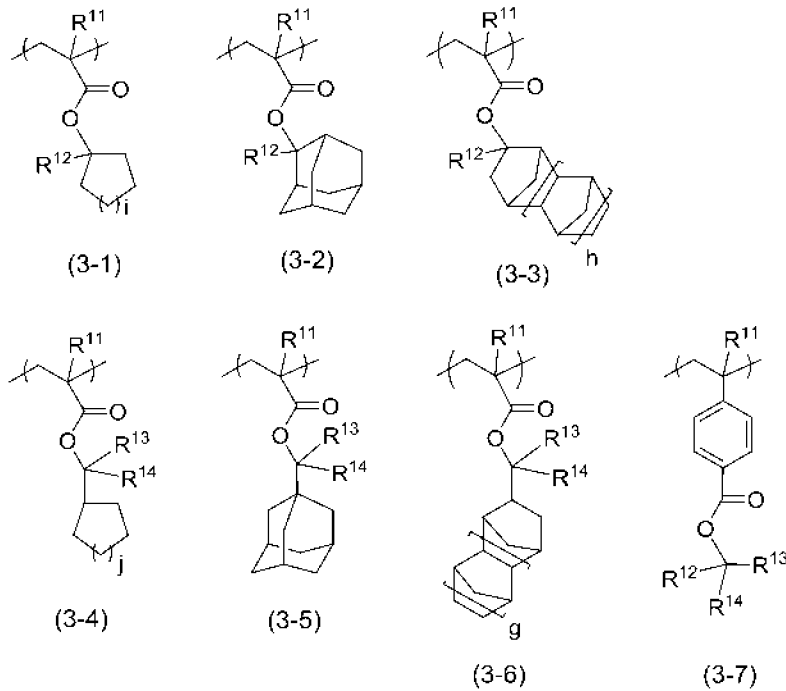
【0028】 在式（4）中，就提供式（4）所表示的結構單元的單量體的共聚性的觀點而言， R^{11} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。 Q^1 的具體例及較佳例可列舉與作為式（3）中的 Q^1 例示的基相同的基。

【0029】 作為 R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 的具體例，可引用所述式 (3) 中的 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 的說明中對應的碳數的例示。該些中， R^{15} 較佳為碳數 1~5 的直鏈狀或分支狀的一價飽和鏈狀烴基、或者碳數 3~8 的一價脂環式烴基，更佳為碳數 1~3 的直鏈狀或分支狀的一價飽和鏈狀烴基、或者碳數 3~5 的一價單環脂肪族烴基。 R^{16} 及 R^{17} 較佳為碳數 1~4 的直鏈狀或分支狀的一價鏈狀飽和烴基，或者表示 R^{16} 與 R^{17} 相互結合並與 R^{16} 及 R^{17} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價單環脂肪族烴基。

【0030】 所述式 (4) 所表示的結構單元在所述中特佳為 R^{15} 為碳數 1~4 的烷基，且 R^{16} 及 R^{17} 為 R^{16} 與 R^{17} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~6 的環烷二基。

【0031】 作為結構單元 (I) 的具體例，例如可列舉下述式 (3-1)~式 (3-7) 的各個所表示的結構單元。

[化 4]



(式(3-1)~式(3-7)中， $R^{11} \sim R^{14}$ 與所述式(3)為相同含義； i 及 j 分別獨立地為0~4的整數； h 及 g 分別獨立地為0或1)

【0032】式(3-1)~式(3-7)中， i 及 j 較佳為1或2，更佳為1。 h 及 g 較佳為1。 R^{12} 較佳為甲基、乙基或異丙基。 R^{13} 及 R^{14} 較佳為甲基或乙基。

【0033】相對於構成聚合物(A)的全部結構單元，結構單元(I)的含有比例較佳為10莫耳%以上，更佳為25莫耳%以上，進而佳為35莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物(A)的全部結構單元，結構單元(I)的含有比例較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而佳為65莫耳%以下。藉由將結構單元(I)的含有比例設為所述範圍，可使本組成物的LWR性能、作為線寬或孔

徑的均勻性的指標的關鍵尺寸一致性（Critical Dimension Uniformity，CDU）性能，圖案形狀性進一步提高。

【0034】 在聚合物（A）具有所述式（4）所表示的結構單元作為結構單元（I）的情況下，相對於構成聚合物（A）的全部結構單元，所述式（4）所表示的結構單元的含有比例較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進而佳為 25 莫耳%以上。藉由將所述式（4）所表示的結構單元的含有比例設為所述範圍，可進一步增大曝光部與未曝光部在顯影液中的溶解速度之差，而能夠形成更微細的圖案。再者，聚合物（A）可僅具有一種結構單元（I），亦可組合包含兩種以上。

【0035】 （其他結構單元）

除了結構單元（I）以外，聚合物（A）可更包含與結構單元（I）不同的結構單元（以下亦稱為「其他結構單元」）。作為其他結構單元，例如可列舉以下的結構單元（II）、結構單元（III）。

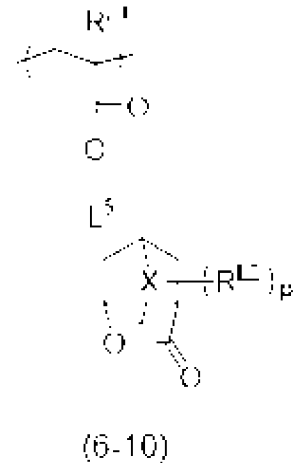
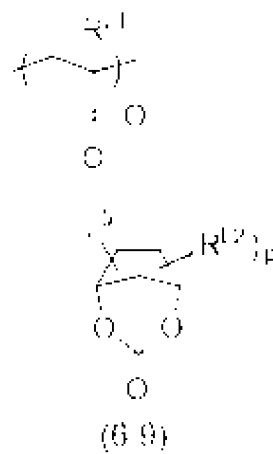
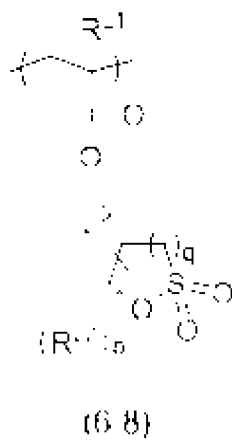
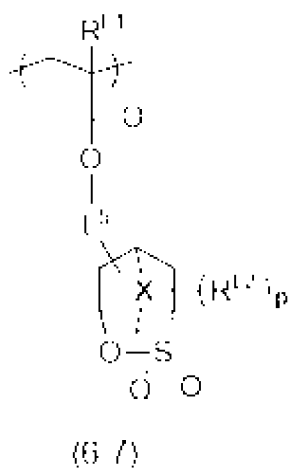
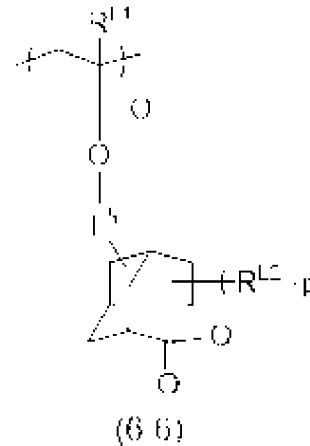
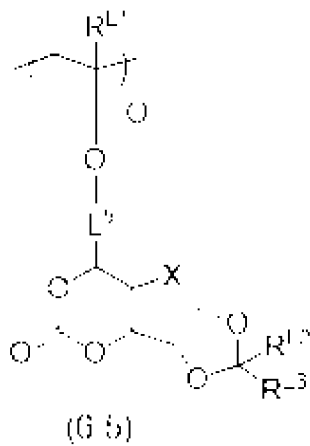
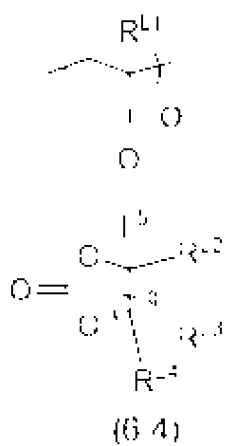
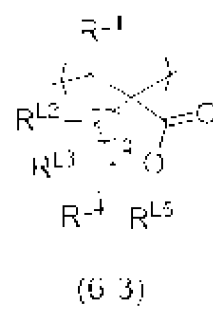
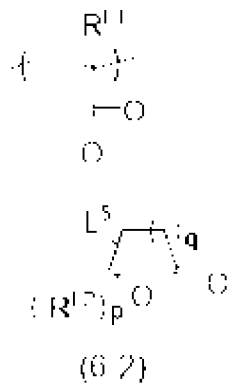
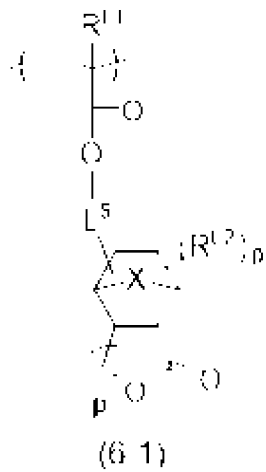
【0036】 結構單元（II）

聚合物（A）可更包含具有極性基的結構單元（以下亦稱為「結構單元（II）」）。藉由聚合物（A）包含結構單元（II），可更容易地調節聚合物（A）在顯影液中的溶解性，從而能夠實現解析度等微影性能的提高。作為結構單元（II），可列舉：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（以下，亦稱為「結構單元（II-1）」）、以及具有一價極性基的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（II-2）」）。

【0037】 結構單元 (II-1)

藉由向聚合物 (A) 中導入結構單元 (II-1)，能夠調節聚合物 (A) 在顯影液中的溶解性、或者改善抗蝕劑膜的密接性、或者進一步提高耐蝕刻性。作為結構單元 (II-1)，例如可列舉：下述式 (6-1) ~ 式 (6-10) 所表示的結構單元。

[化 5]



(式(6-1)~式(6-10)中， R^{L1} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； R^{L2} 及 R^{L3} 相互獨立地為氫原子、碳數 1~4 的烷基、氰基、三氟甲基、甲氧基、甲氧基羰基、羥基、羥基

甲基或二甲基胺基； R^{L4} 及 R^{L5} 相互獨立地為氫原子、碳數 1~4 的烷基、氰基、三氟甲基、甲氧基、甲氧基羰基、羥基、羥基甲基或二甲基胺基，或者為 R^{L4} 與 R^{L5} 相互結合並與 R^{L4} 及 R^{L5} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價脂環式烴基； L^5 為單鍵或者二價連結基；X 為氧原子或亞甲基；p 為 0~3 的整數；q 為 1~3 的整數）

【0038】 作為 R^{L4} 與 R^{L5} 相互結合並與 R^{L4} 及 R^{L5} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價脂環式烴基，可列舉所述式 (3) 中的 R^{13} 及 R^{14} 的說明中的碳數 3~8 的基。所述脂環式烴基上的一個以上的氫原子可經羥基取代。

【0039】 作為 L^5 所表示的二價連結基，例如可列舉：碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的二價鏈狀烴基、碳數 4~12 的二價脂環式烴基、或者由該些烴基的一個以上與 -CO-、-O-、-NH- 及 -S- 中的至少一種基構成的基等。

【0040】 結構單元 (II-1) 較佳為式 (6-1) ~ 式 (6-10) 中的式 (6-2)、式 (6-4)、式 (6-6)、(6-7) 或者式 (6-10) 所表示的結構單元。

【0041】 在聚合物 (A) 具有結構單元 (II-1) 的情況下，相對於構成聚合物 (A) 的全部結構單元，結構單元 (II-1) 的含有比例較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進而佳為 65 莫耳%以下。另外，在聚合物 (A) 具有結構單元 (II-1) 的情況下，相對於構成聚合物 (A) 的全部結構單元，結構單元 (II-1) 的含

有比例較佳為 2 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。藉由將結構單元 (II-1) 的含有比例設為所述範圍，可使本組成物的解析度等微影性能進一步提高。

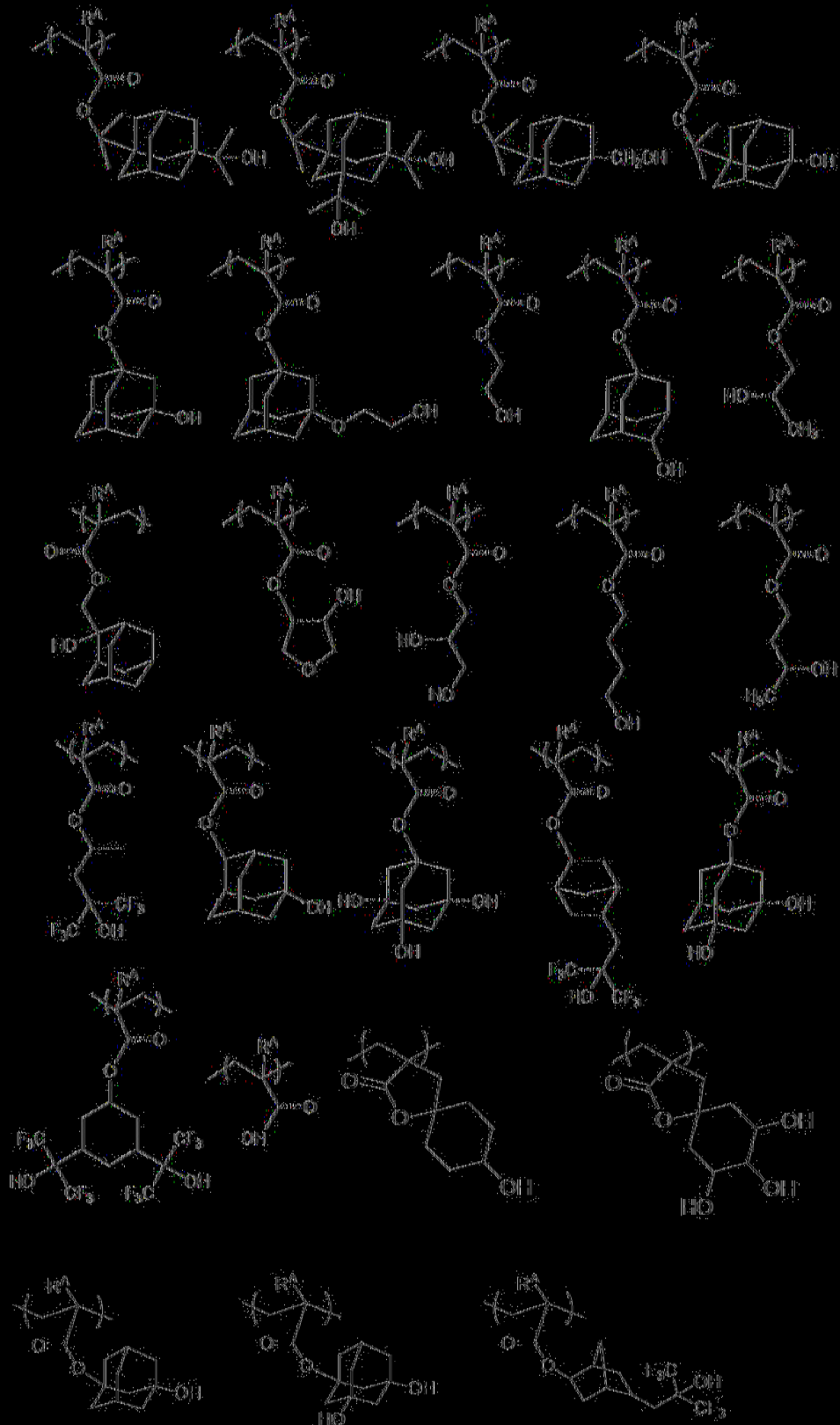
【0042】 結構單元 (II-2)

亦可在聚合物 (A) 中導入結構單元 (II-2)，調節聚合物 (A) 在顯影液中的溶解性從而提高本組成物的解析度等微影性能。作為結構單元 (II-2) 所具有的極性基，例如可列舉：羥基、羧基、氰基、硝基、磺醯胺基等。該些中，較佳羥基及羧基，更佳為羥基 (特別是醇性羥基)。再者，結構單元 (II-2) 是與以下說明的具有酚性羥基的結構單元 (結構單元 (III)) 不同的結構單元。

【0043】 在此，本說明書中的「酚性羥基」是指羥基直接鍵結於芳香族烴結構的基。「醇性羥基」是指羥基直接鍵結於脂肪族烴結構的基。在醇性羥基中，羥基所鍵結的脂肪族烴結構可為鏈狀烴基，亦可為脂環式烴基。

【0044】 作為結構單元 (II-2)，例如可列舉由下式表示的結構單元等。其中，結構單元 (II-2) 並不限定於該些。

[化 6]



(式中，R^A為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或者烷氧基

烷基)

【0045】 在聚合物(A)具有結構單元(II-2)的情況下，相對於構成聚合物(A)的全部結構單元，結構單元(II-2)的含有比例較佳為2莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物(A)的全部結構單元，結構單元(II-2)的含有比例較佳為30莫耳%以下，更佳為25莫耳%以下。藉由將結構單元(II-2)的含有比例設為所述範圍，可使本組成物的解析度等微影性能進一步提高。

【0046】 結構單元(III)

聚合物(A)可更包含具有酚性羥基的結構單元(以下亦稱為「結構單元(III)」)。藉由聚合物(A)具有結構單元(III)，可實現耐蝕刻性的提高、及曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差(溶解對比度)的提高，因此較佳。

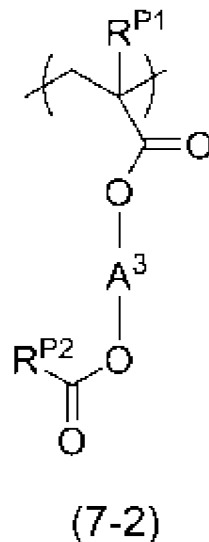
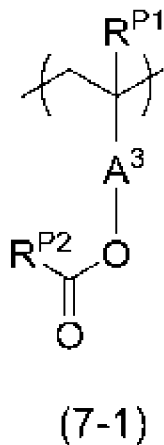
【0047】 特別是在使用利用電子束或 EUV 等波長 50 nm 以下的放射線進行曝光的圖案形成中，可較佳地使用具有結構單元(III)的聚合物(A)。在適用於使用利用波長 50 nm 以下的放射線進行曝光的圖案形成的情況下，聚合物(A)較佳為具有結構單元(III)。

【0048】 結構單元(III)只要包含酚性羥基則並無特別限定。作為結構單元(III)的具體例，可列舉：來源於羥基苯乙烯或其衍生物的結構單元、及來源於具有羥基苯結構的(甲基)丙烯酸化合物的結構單元等。

【0049】 在獲得具有結構單元(III)的聚合物作為聚合物(A)

的情況下，較佳為在聚合時利用鹼解離性基等保護酚性羥基的狀態下進行聚合，然後進行水解而脫保護，藉此獲得結構單元(III)。藉由水解而提供結構單元(III)的結構單元較佳為選自由下述式(7-1)所表示的結構單元及下述式(7-2)所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。

[化 7]



(式(7-1)及(7-2)中， R^{P1} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； A^3 為經取代或未經取代的二價芳香環基； R^{P2} 為碳數 1~20 的一價烴基或烷氧基)

【0050】 A^3 所表示的芳香環基是自經取代或未經取代的芳香環的環部分除去兩個氫原子的基。該芳香環較佳為烴環，例如可列舉：苯、萘、蒽等芳香族烴環。該些中， A^3 較佳為自經取代或未經取代的苯或萘的環部分除去兩個氫原子的基，更佳為經取代或

未經取代的伸苯基。作為取代基，可列舉氟原子等鹵素原子。

【0051】 作為 R^{P2} 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，可列舉作為結構單元 (I) 中的 R^{12} 的碳數 1~20 的一價烴基所例示的基。作為烷氧基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等。 R^{P2} 較佳為該些中的烷基或烷氧基，其中較佳為甲基或第三丁氧基。

【0052】 在獲得用於利用波長 50 nm 以下的放射線進行的曝光的感放射線性組成物的情況下，相對於構成聚合物 (A) 的全部結構單元，聚合物 (A) 中結構單元 (III) 的含有比例較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物 (A) 的全部結構單元，聚合物 (A) 中的結構單元 (III) 的含有比例較佳為 65 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下。

【0053】 聚合物 (A) 的合成

聚合物 (A) 例如可藉由使用自由基聚合起始劑等將提供各結構單元的單量體在適當的溶劑中聚合而合成。

【0054】 作為自由基聚合起始劑，可列舉：偶氮雙異丁腈 (Azobisisobutyronitrile, AIBN)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯等偶氮系自由基起始劑；過氧化苯甲醯、第三丁基過氧化氫、枯烯過氧化氫等過氧化物系自由基起始劑等。該些中，較佳為 AIBN、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯，更佳為 AIBN。該些自由基起始劑可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

【0055】 作為用於聚合的溶劑，例如可列舉：烷烴類、環烷烴類、芳香族烴類、鹵化烴類、飽和羧酸酯類、酮類、醚類、醇類等。作為該些的具體例，作為烷烴類，可列舉正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等；作為環烷烴類，可列舉環己烷、環庚烷、環辛烷、十氫萘、降冰片烷等；作為芳香族烴類，可列舉苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯等；作為鹵化烴類，可列舉氯丁烷類、溴己烷類、二氯乙烷類、六亞甲基二溴（hexamethylene dibromide）、氯苯等；作為飽和羧酸酯類，可列舉乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、丙酸甲酯等；作為酮類，可列舉丙酮、甲基乙基酮、4-甲基-2-戊酮、2-庚酮等；作為醚類，可列舉四氫呋喃、二甲氧基乙烷類、二乙氧基乙烷類等；作為醇類，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、4-甲基-2-戊醇等。所述聚合中使用的溶劑可單獨一種或併用兩種以上。

【0056】 聚合中的反應溫度通常為 40°C ~ 150°C，較佳為 50°C ~ 120°C。反應時間通常為 1 小時 ~ 48 小時，較佳為 1 小時 ~ 24 小時。

【0057】 聚合物（A）的藉由凝膠滲透層析法（gel permeation chromatography，GPC）所得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量（Mw）較佳為 1,000 以上，更佳為 2,000 以上，進而佳為 3,000 以上，更進而佳為 4,000 以上。另外，聚合物（A）的 Mw 較佳為 50,000 以下，更佳為 30,000 以下，進而佳為 20,000 以下，更進而佳為 15,000 以下。藉由將聚合物（A）的 Mw 設為所述範圍，可

提高本組成物的塗佈性，可提高所得的抗蝕劑膜的耐熱性，及可充分抑制顯影缺陷，因此較佳。

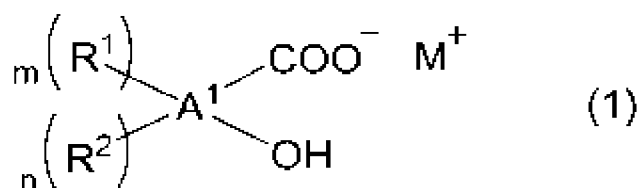
【0058】 聚合物(A)的 M_w 相對於藉由 GPC 所得的聚苯乙烯換算數量平均分子量 (M_n) 的比 (M_w/M_n) 較佳為 5.0 以下，更佳為 3.0 以下，進而佳為 2.0 以下。另外， M_w/M_n 通常為 1.0 以上。

【0059】 在本組成物中，相對於本組成物中所含的固體成分的總量(即，本組成物中所含的溶劑成分以外的成分的合計質量)，聚合物(A)的含有比例較佳為 70 質量%以上，更佳為 75 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。另外，相對於本組成物中所含的固體成分的總量，聚合物(A)的含量較佳為 99 質量%以下，更佳為 98 質量%以下，進而佳為 95 質量%以下。再者，聚合物(A)通常構成本組成物的基礎樹脂。在本說明書中，「基礎樹脂」是指在本組成物中所含的固體成分的總量中佔 50 質量%以上的聚合物成分。本組成物可僅含有一種聚合物(A)，亦可包含兩種以上。

【0060】 <化合物(Q)>

化合物(Q)是下述式(1)所表示的化合物。

[化 8]



(式(1)中， A^1 為 $(m+n+2)$ 價芳香環基；式(1)中的「-OH」及「-COO⁻」鍵結於 A^1 中的同一苯環，且「-OH」位於「-COO⁻」之鄰位； R^1 為具有環狀(硫)縮醛結構的一價基； m 為 0 以上的整數；在 m 為 2 以上的情況下，多個 R^1 相互相同或不同； n 為 0 以上的整數；在 n 為 1 的情況下， R^2 為鹵素原子或者經取代或未經取代的一價烴基；在 n 為 2 以上的情況下，多個 R^2 相互獨立地為鹵素原子、一價烴基或經取代的一價烴基，或者表示多個 R^2 中的兩個相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的脂環式烴結構或脂肪族雜環結構；其中，在 m 為 0 的情況下， n 為 2 以上，且多個 R^2 中的兩個表示相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的環狀(硫)縮醛結構； M^+ 為一價有機陽離子)

【0061】 化合物 (Q) 可作為光降解性鹼發揮功能，所述光降解性鹼為酸擴散控制劑的一種。光降解性鹼具有如下功能：藉由抑制因曝光而在抗蝕劑膜中產生的酸在抗蝕劑膜中擴散，從而抑制未曝光部的酸引起的化學反應。本組成物藉由含有聚合物 (A) 以及化合物 (Q)，顯示出高感度，同時在形成抗蝕劑圖案時表現出優異的 LWR 性能及 CDU 性能。另外，藉由本組成物，可形成圖案的矩形性或圓形性良好的抗蝕劑圖案。

【0062】 此處，光降解性鹼的因曝光而產生的酸是在通常的條件下不誘發酸解離性基的解離的酸。再者，此處所謂的「通常的條件」是指在 110°C 下進行 60 秒鐘曝光後烘烤 (post exposure bake, PEB) 的條件。光降解性鹼在未曝光部由於其鹼性而顯示出酸擴散

抑制作用，另一方面，在曝光部由陽離子分解而產生的質子與陰離子產生弱酸，因此酸擴散抑制作用降低。因此，在包含光降解性鹼的抗蝕劑膜中，在曝光部，藉由對本組成物進行曝光而產生的酸效率良好地發揮作用，聚合物(A)所具有的酸解離性基發生解離。另一方面，在未曝光部，不會產生酸引起的抗蝕劑膜中的成分的變化。藉此，曝光部與未曝光部的溶解性的差更明確地顯現。本組成物藉由包含化合物(Q)，可抑制未曝光部的酸的擴散。藉此，本組成物顯示出高感度，同時LWR性能及CDU性能優異，並且所獲得的抗蝕劑圖案的形狀性亦優異。

【0063】 關於陰離子

所述式(1)中， A^1 所表示的 $(m+n+2)$ 價芳香環基是自芳香環除去 $(m+n+2)$ 個氫原子的基。該芳香環較佳為烴環，例如可列舉：苯、萘、蔥、菲、茛、芴、稠四苯、芘等芳香族烴環。該些中， A^1 較佳為自苯或萘除去 $(m+n+2)$ 個氫原子後的基，更佳為自苯除去 $(m+n+2)$ 個氫原子後的基。

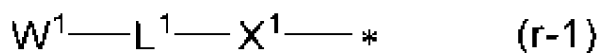
【0064】 在 A^1 中的苯環上直接鍵結有「-OH」及「-COO⁻」。「-OH」與「-COO⁻」被導入至相互鄰接的位置。例如，在 A^1 為自萘中除去 $(m+n+2)$ 個氫原子後的基的情況下，「-OH」及「-COO⁻」分別鍵結於構成萘的兩個苯環中的一個苯環上的鄰接的碳原子。

【0065】 R^1 是具有環狀(硫)縮醛結構的一價基。在本說明書中，「環狀(硫)縮醛結構」是指包含環狀縮醛結構及環狀硫縮醛結構。環狀硫縮醛結構可為環狀單硫縮醛結構，亦可為環狀二硫縮醛結

構。此處，「環狀縮醛結構」具有在同一環內包含構成縮醛結構的兩個醚鍵的環結構，在酸性條件下生成醛結構或者酮結構以及二醇結構。「環狀硫縮醛結構」具有在同一環內包含構成硫縮醛結構的兩個硫醚鍵（在單硫縮醛結構的情況下為一個硫醚鍵與一個醚鍵）的環結構。環狀硫縮醛結構在酸性條件下，在環狀縮醛結構的說明中，生成對應的氧原子經取代為硫原子的結構。

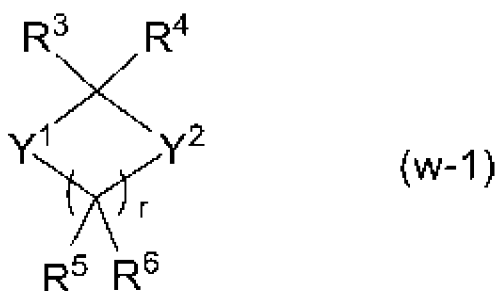
【0066】 R^1 只要具有環狀(硫)縮醛結構即可，並無特別限定。 R^1 較佳為下述式 (r-1) 所表示的基。

[化 9]



(式 (r-1) 中， X^1 為單鍵、醚基、硫醚基、酯基、硫酯基或者醯胺基； L^1 為單鍵或者經取代或未經取代的二價烴基； W^1 是除去一個下述式 (w-1) 所表示的結構所具有的氫原子而成的基。「*」表示鍵結鍵)

[化 10]



(式 (w-1) 中, Y^1 及 Y^2 相互獨立地為氧原子或硫原子; R^3 及 R^4 相互獨立地為氫原子、鹵素原子或一價有機基, 或者表示 R^3 與 R^4 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的脂環式烴結構; R^5 及 R^6 相互獨立地為氫原子、鹵素原子或一價有機基, 或者表示式中存在的 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合並與該些所鍵結的碳原子或碳鏈一起構成的環結構; r 為 2~8 的整數; 多個 R^5 相同或不同, 多個 R^6 相同或不同)

【0067】 在所述式 (r-1) 中, 就化合物 (Q) 的合成容易性的觀點而言, X^1 較佳為醚基、硫醚基、酯基、硫酯基或醯胺基。

【0068】 在 L^1 為經取代或未經取代的二價烴基的情況下, 作為該烴基, 可列舉: 碳數 1~10 的二價鏈狀烴基、碳數 3~20 的二價脂環式烴基、及碳數 6~20 的二價芳香族烴基。作為該些的具體例, 可列舉: 自所述式 (3) 中的 R^{12} 的說明中例示的一價烴基進一步除去一個氫原子後的基。其中, L^1 所表示的二價烴基中較佳為碳數 1~6 的二價鏈狀烴基、碳數 3~10 的二價脂環式烴基或者碳數 6~12 的二價芳香族烴基, 更佳為碳數 1~4 的直鏈狀或分支狀的烷二基、伸環己基或伸苯基。

【0069】 在 L^1 具有取代基的情況下, 作為所述取代基, 可列舉: 鹵素原子 (例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、烴基等。

【0070】 在 X^1 為醚基、硫醚基、 $-\text{CO}-\text{O}-*^1$ 或 $-\text{CO}-\text{S}-*^1$ 的情況 (其中, 「 $*^1$ 」表示與 L^1 的鍵結鍵) 下, L^1 較佳為碳數 1~6 的二價鏈

狀烴基、碳數 3~10 的二價脂環式烴基或者碳數 6~12 的二價芳香族烴基，更佳為碳數 1~4 的烷二基、仲環己基或者仲苯基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷二基或仲苯基。在 X^1 為單鍵、醯胺基、 $-O-CO-*^1$ 或者 $-S-CO-*^1$ 的情況下， L^1 較佳為單鍵、碳數 1~6 的二價鏈狀烴基、碳數 3~10 的二價脂環式烴基或者碳數 6~12 的二價芳香族烴基，更佳為單鍵、碳數 1~4 的烷二基、仲環己基或者仲苯基，進而佳為單鍵、碳數 1 或 2 的烷二基或仲苯基。

【0071】 W^1 是除去一個所述式 (w-1) 所表示的結構所具有的氫原子後的基。所述式 (w-1) 中，作為 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 所表示的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。作為 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 所表示的一價有機基，可列舉：經取代或者未經取代的一價烴基、及經取代或者未經取代的烴基中的任意亞甲基經取代為醚基、硫醚基、酯基、硫酯基或者醯胺基的一價基等。

【0072】 在 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 為一價烴基的情況下，作為該一價烴基，可列舉所述式 (3) 中的 R^{12} 的說明中例示的一價烴基。這些烴基較佳為碳數 1~15，更佳為碳數 1~10。在 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 具有取代基的情況下，作為該取代基，可列舉：鹵素原子（例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、烴基、側氧基等。

【0073】 R^3 與 R^4 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的脂環式烴結構可為單環式烴結構，亦可為多環式烴結構。另外，多環式烴結構可為橋環脂環式烴結構，亦可為縮合脂環式烴結構。另外進而，單環式烴結構及多環式烴結構可為飽和烴結構，

亦可為不飽和烴結構。較佳為飽和烴結構。作為 R^3 與 R^4 相互結合而構成的脂環式烴結構的具體例，可列舉在所述式 (3) 中的 R^{13} 及 R^{14} 的說明中例示的二價脂環式烴基。

【0074】 作為式 (w-1) 中存在的 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合並與該些所鍵結的碳原子或碳鏈一起構成的環結構，可列舉：脂環式烴結構、脂肪族雜環結構、芳香族烴結構等。作為脂環式烴結構，適用 R^3 及 R^4 的說明。即，作為 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合而構成的脂環式烴結構的具體例，可列舉在所述式 (3) 中的 R^{13} 及 R^{14} 的說明中例示的二價脂環式烴基。

【0075】 作為 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合並與該些所鍵結的碳原子或者碳鏈一起構成的脂肪族雜環結構，可列舉：環狀醚結構、環狀(硫)縮醛結構、內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構等。該脂肪族雜環結構可為單環結構及多環結構中的任一種，並且亦可為橋環結構、縮合環式結構及螺環結構中的任一種。另外， r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合而構成的脂肪族雜環結構可為橋環結構、縮合環結構及螺環結構中的兩個以上的組合。「螺環結構」是指兩個環以共有一個原子的形式構成的多環性的環狀結構。

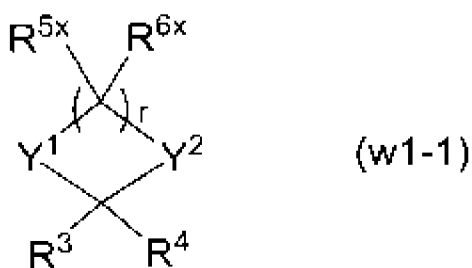
【0076】 作為 r 個 R^5 及 r 個 R^6 中的任意兩個相互結合並與該些所鍵結的碳原子或者碳鏈一起構成的芳香族烴結構，可列舉：苯環結構、萘環結構等。該些中，較佳為苯環結構。

【0077】 r 較佳為 2~6，更佳為 2~4。

Y^1 及 Y^2 較佳為氧原子。

【0078】 自所述式 (w-1) 所表示的結構除去的氫原子的位置並無特別限定。作為所述式 (r-1) 中的 w^1 的較佳的具體例，可列舉下述式 (w1-1) 或者式 (w1-2) 所表示的基。

[化 11]

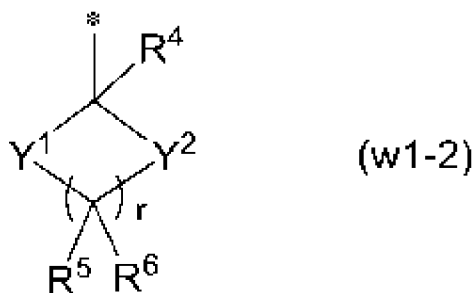


(式 (w1-1) 中， Y^1 、 Y^2 、 R^3 、 R^4 及 r 與式 (w-1) 為相同含義；式中存在的 r 個 R^{5x} 及 r 個 R^{6x} 滿足以下的 (i) 或者 (ii)；

(i) r 個 R^{5x} 及 r 個 R^{6x} 中的一個表示與 L^1 的鍵結鍵，其餘相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基；

(ii) r 個 R^{5x} 及 r 個 R^{6x} 中的任意兩個表示相互結合且與該些所鍵結的碳原子或者碳鏈一起構成的環結構，且該環結構具有與 L^1 的鍵結鍵，其餘相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基)

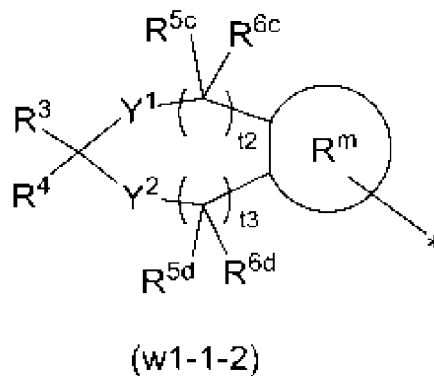
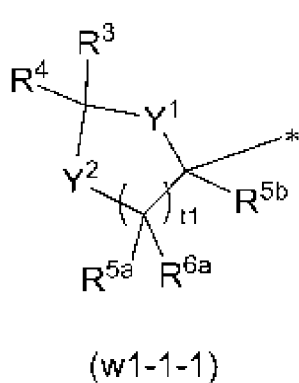
[化 12]



(式 (w1-2) 中， Y^1 、 Y^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 r 與式 (w-1) 為相同含義；「*」表示與 L^1 的鍵結鍵)

【0079】 作為所述式 (w1-1) 所表示的一價基的更具體例，可列舉下述式所表示的結構。

[化 13]



(式 (w1-1-1) 及式 (w1-1-2) 中， Y^1 、 Y^2 、 R^3 及 R^4 與式 (w-1) 為相同含義； R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} 、 R^{6a} 、 R^{6c} 及 R^{6d} 相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基； R^m 為經取代或者未經取代的三價脂環式烴基或者脂肪族雜環基； t_1 為 1~7 的整數； t_2 及 t_3 相互獨立地為 0~3 的整數；「*」表示與 L^1 的鍵結鍵)

【0080】 作為在所述式 (w1-1-1) 及式 (w1-1-2) 中， R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} 、 R^{6a} 、 R^{6c} 或 R^{6d} 所表示的鹵素原子及一價有機基的具體例，可列舉作為所述式 (w-1) 中的 R^5 、 R^6 的具體例而例示的基。

作為 R^m 所表示的脂環式烴基及脂肪族雜環基的具體例，可列舉具有在式 (w-1) 中的 R^5 、 R^6 的說明中例示的脂環式烴結構、脂肪族雜環結構的基。

t1 較佳為 1~5，更佳為 1~3。

t2 及 t3 較佳為 0~2，更佳為 0 或 1。

【0081】 作為所述式 (1) 中 R^2 為鹵素原子時的具體例，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。作為 R^2 為一價烴基時的具體例，可列舉所述式 (3) 中的 R^{12} 的說明中例示的一價烴基。 R^2 所表示的一價烴基較佳為碳數 1~15，更佳為碳數 1~10。其中 R^2 所表示的一價烴基較佳為碳數 1~10 的鏈狀烴基，更佳為碳數 1~5 的飽和鏈狀烴基。在 R^2 為經取代的一價烴基的情況下，作為取代基，可列舉：鹵素原子、烴基、側氧基等。

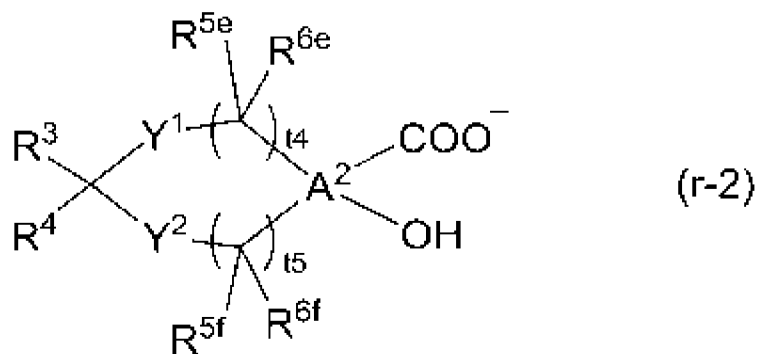
【0082】 在 R^2 為一價基的情況下， R^2 在所述中較佳為鹵素原子或碳數 1~5 的烷二基，更佳為鹵素原子。

【0083】 在表示兩個 R^2 相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的脂環式烴結構或者脂肪族雜環結構的情況下，作為脂環式烴結構及脂肪族雜環結構，可列舉式 (w-1) 中的 R^5 及 R^6 的說明中例示的脂環式烴結構及脂肪族雜環結構。

【0084】 m 較佳為 0~4，更佳為 0~3，進而佳為 0~2，更進而

佳為 1 或 2。n 較佳為 0~4，更佳為 0~3，進而佳為 0 或 1。在 m 為 0 的情況下，n 為 2 以上，且多個 R² 中的兩個表示相互結合並與該些所鍵結的原子鏈一起構成的環狀(硫)縮醛結構。作為兩個 R² 相互結合而形成環狀(硫)縮醛結構時的陰離子結構的具體例，可列舉下述式 (r-2) 所表示的結構。

[化 14]



(式 (r-2) 中，Y¹、Y²、R³ 及 R⁴ 與式 (w-1) 為相同含義；A² 為四價芳香環基；R^{5e}、R^{5f}、R^{6e} 及 R^{6f} 相互獨立地為氫原子、鹵素原子或者一價有機基；t₄ 及 t₅ 相互獨立地為 0~3 的整數)

【0085】 作為所述式 (r-2) 中 R^{5e}、R^{5f}、R^{6e} 或者 R^{6f} 所表示的鹵素原子及一價有機基的具體例，可列舉作為所述式 (w-1) 中的 R⁵、R⁶ 的具體例而例示的基。

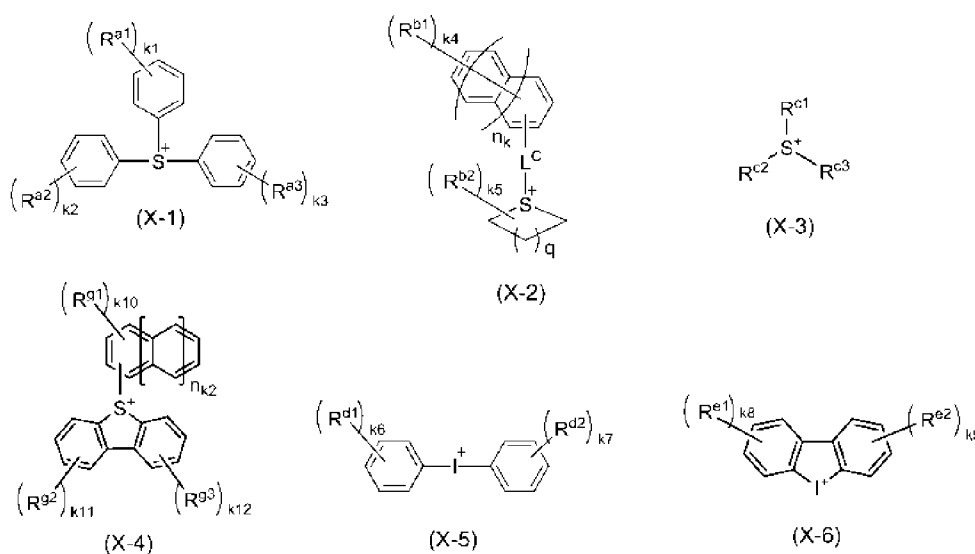
作為 A² 所表示的芳香環基的具體例，可列舉作為所述式 (1) 中的 A¹ 的具體例而例示的基。較佳為自苯或萘中除去四個氫原子的基。

t4 及 t5 較佳為 0~2，更佳為 0 或 1。

【0086】 關於陽離子

所述式 (1) 中， M^+ 為一價陽離子。就可形成 LWR 性能及 CDU 性能更高的抗蝕劑膜的觀點而言， M^+ 較佳為銦陽離子或碘鎘陽離子。作為銦陽離子的具體例，可列舉下述式 (X-1)、式 (X-2)、式 (X-3) 或者式 (X-4) 所表示的陽離子。作為碘鎘陽離子的具體例，可列舉下述式 (X-5) 或者式 (X-6) 所表示的陽離子。

[化 15]



【0087】 式 (X-1) 中， R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 相互獨立地為經取代或者未經取代的碳數 1~12 的烷基、烷氧基、烷基羰氧基或環烷基羰氧基、碳數 3~12 的單環或多環的環烷基、碳數 6~12 的一價芳香族烴基、經基、鹵素原子、 $-\text{OSO}_2\text{-R}^P$ 、 $-\text{SO}_2\text{-R}^Q$ 、 $-\text{S-R}^T$ ，或者表示 R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 中的兩個以上相互結合而構成的環結構。該環結

構可在形成骨架的碳-碳鍵間包含雜原子（氧原子或硫原子等）。
 R^P 、 R^Q 及 R^T 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、經取代或未經取代的碳數 5~25 的一價脂環式烴基、或者經取代或未經取代的碳數 6~12 的一價芳香族烴基。 k_1 、 k_2 及 k_3 相互獨立地為 0~5 的整數。在 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 以及 R^P 、 R^Q 及 R^T 分別為多個的情況下，多個 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 以及 R^P 、 R^Q 及 R^T 相互相同或不同。在 R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 具有取代基的情況下，該取代基可為烴基、鹵素原子、羧基、經保護的烴基、經保護的羧基、 $-\text{OSO}_2\text{-R}^P$ 、 $-\text{SO}_2\text{-R}^Q$ 、 $-\text{S-R}^T$ 。

【0088】式 (X-2) 中， R^{b1} 為經取代或未經取代的碳數 1~20 的烷基或烷氧基、經取代或未經取代的碳數 2~8 的醯基、或者經取代或未經取代的碳數 6~8 的一價芳香族烴基、鹵素原子或者烴基。 n_k 為 0 或 1。在 n_k 為 0 時， k_4 為 0~4 的整數，在 n_k 為 1 時， k_4 為 0~7 的整數。在 R^{b1} 為多個的情況下，多個 R^{b1} 相同或不同，多個 R^{b1} 亦可表現為相互結合而構成的環結構。 R^{b2} 為經取代或未經取代的碳數 1~7 的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6 或 7 的一價芳香族烴基。 L^C 為單鍵或二價連結基。 k_5 為 0~4 的整數。在 R^{b2} 為多個的情況下，多個 R^{b2} 相同或不同，另外，多個 R^{b2} 亦可表現為相互結合而構成的環結構。 q 為 0~3 的整數。式中，包含 S^+ 的環結構可於形成骨架的碳-碳鍵間包含雜原子（氧原子或硫原子等）。

【0089】式 (X-3) 中， R^{c1} 、 R^{c2} 及 R^{c3} 相互獨立地為經取代或者

未經取代的碳數 1~12 的烷基。

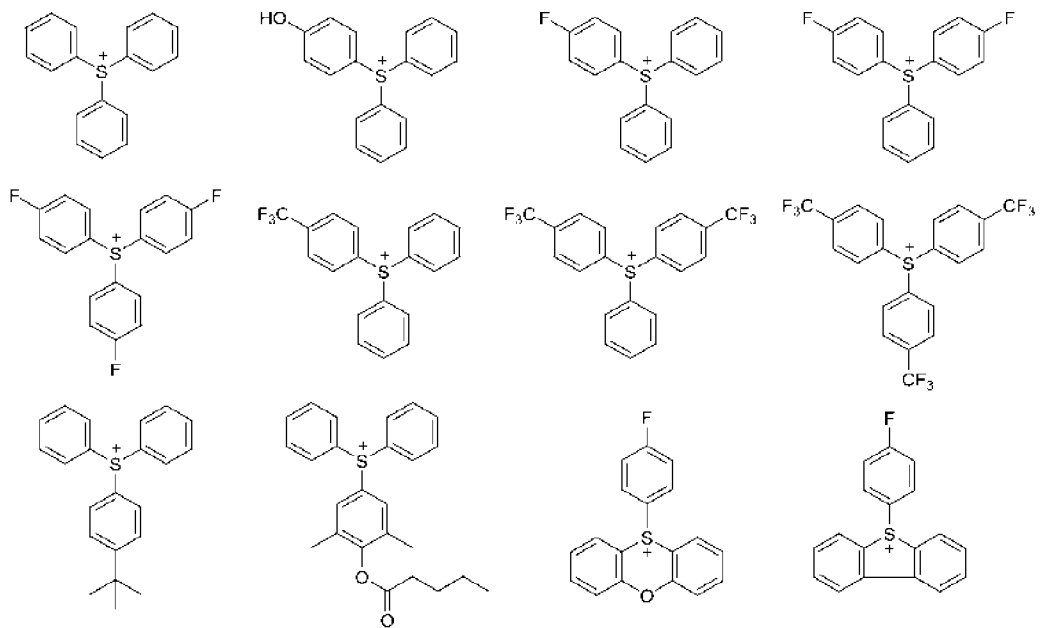
【0090】 式 (X-4) 中， R^{g1} 為經取代或未經取代的碳數 1~20 的烷基或烷氧基、經取代或未經取代的碳數 2~8 的醯基、或者經取代或未經取代的碳數 6~8 的芳香族烴基、或者羥基。 n_{k2} 為 0 或 1。在 n_{k2} 為 0 時， k_{10} 為 0~4 的整數，在 n_{k2} 為 1 時， k_{10} 為 0~7 的整數。在 R^{g1} 為多個的情況下，多個 R^{g1} 相同或不同，另外，多個 R^{g1} 亦可表現為相互結合而構成的環結構。 R^{g2} 及 R^{g3} 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、烷氧基或烷氧基羰基氧基、經取代或未經取代的碳數 3~12 的單環或多環的環烷基、經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基、羥基、鹵素原子，或者表示 R^{g2} 與 R^{g3} 相互結合而構成的環結構。 k_{11} 及 k_{12} 相互獨立地為 0~4 的整數。在 R^{g2} 及 R^{g3} 分別為多個的情況下，多個 R^{g2} 及 R^{g3} 分別相互相同或不同。

【0091】 式 (X-5) 中， R^{d1} 及 R^{d2} 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、烷氧基或者烷氧基羰基、經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基、鹵素原子、碳數 1~4 的鹵化烷基、硝基，或者表示該些基中的兩個以上相互結合而構成的環結構。 k_6 及 k_7 相互獨立地為 0~5 的整數。在 R^{d1} 及 R^{d2} 分別為多個的情況下，多個 R^{d1} 及 R^{d2} 分別相同或不同。

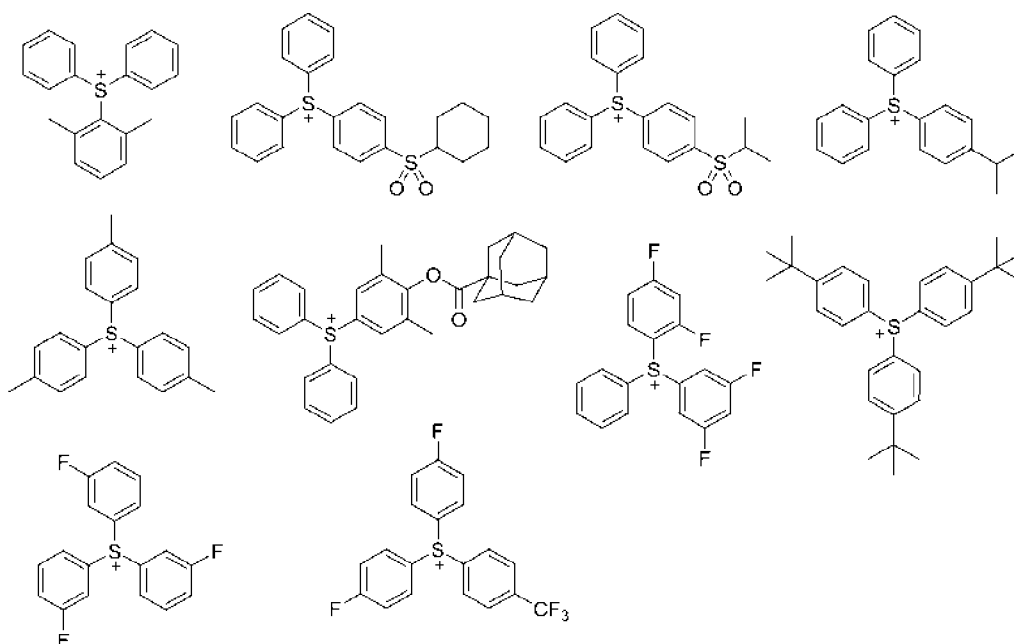
【0092】 式 (X-6) 中， R^{e1} 及 R^{e2} 相互獨立地為鹵素原子、經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基。 k_8 及 k_9 相互獨立地為 0~4 的整數。

【0093】 作為由 M^+ 表示的銻陽離子及碘鎊陽離子的具體例，例如可列舉由下述式表示的結構等。但是，並不限定於該些具體例。

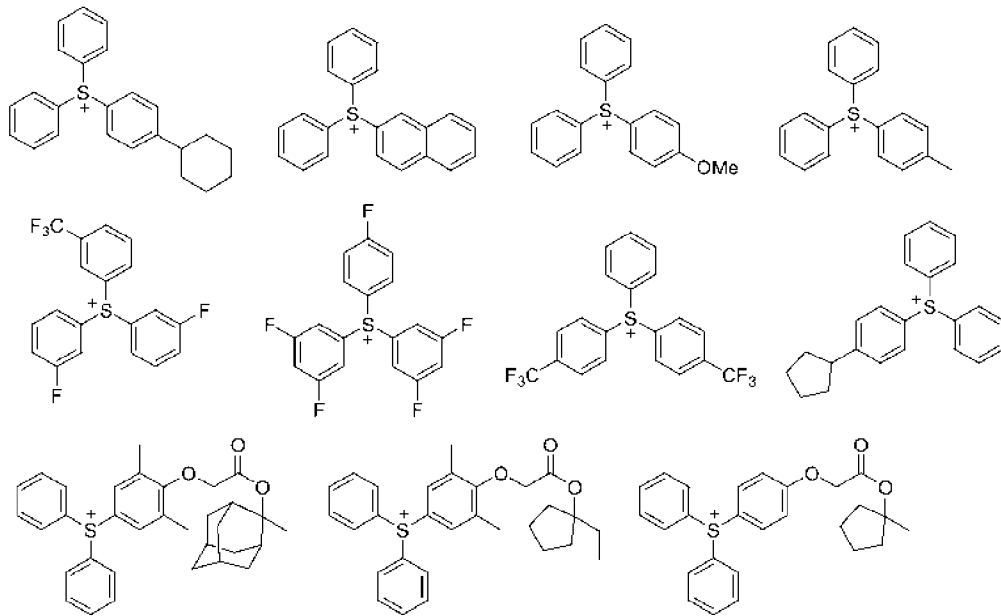
[化 16]



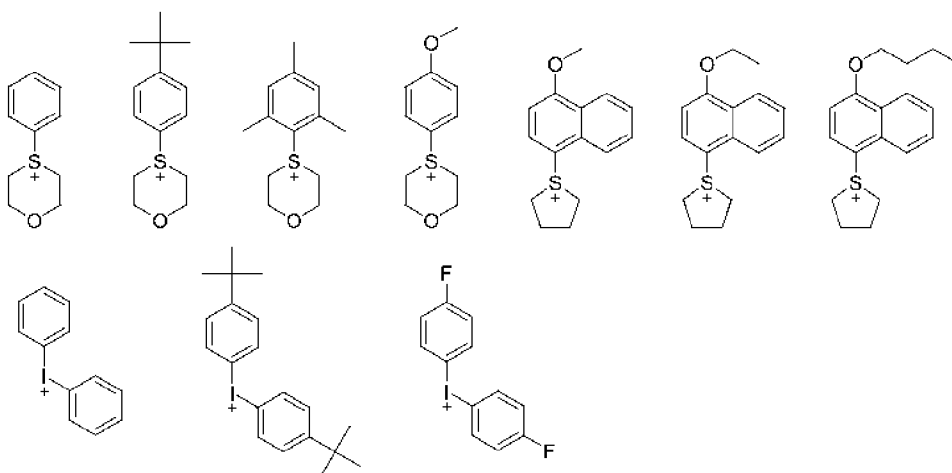
[化 17]



[化 18]



【0094】 [化 19]

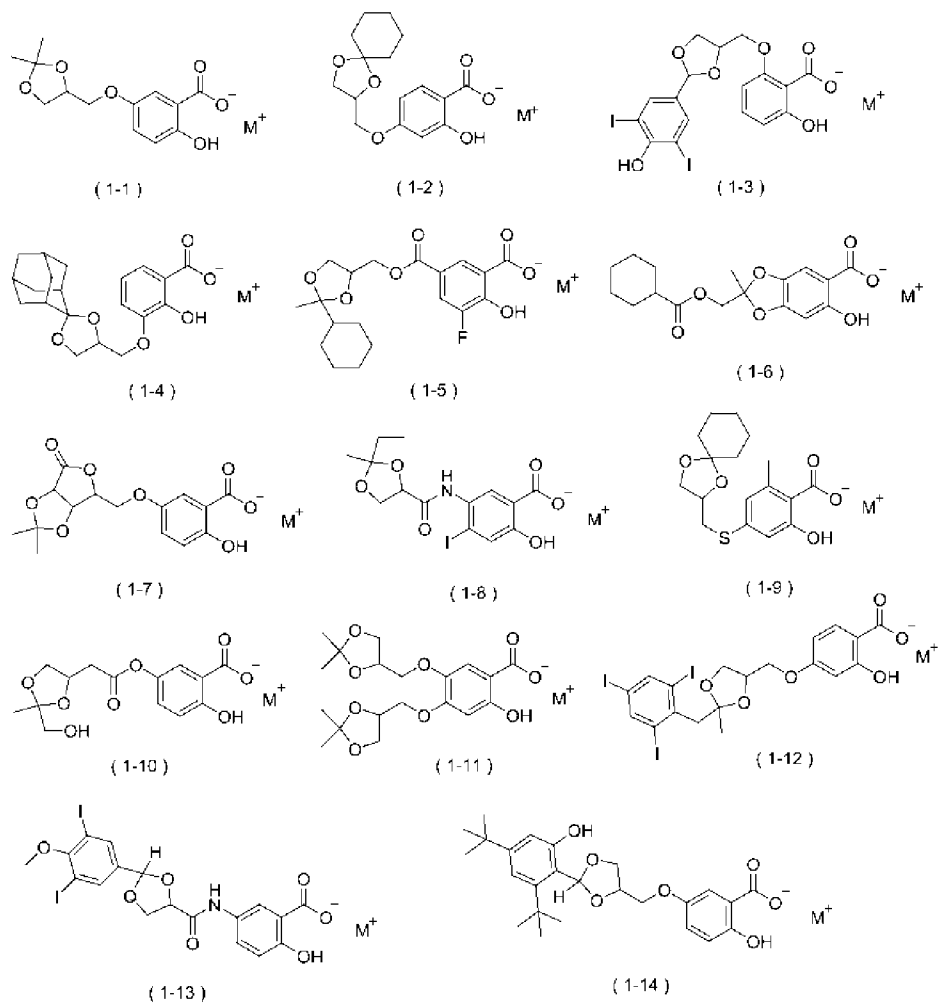


【0095】 該些中，化合物（Q）較佳為鎢鹽，更佳為三芳基鎢鹽。

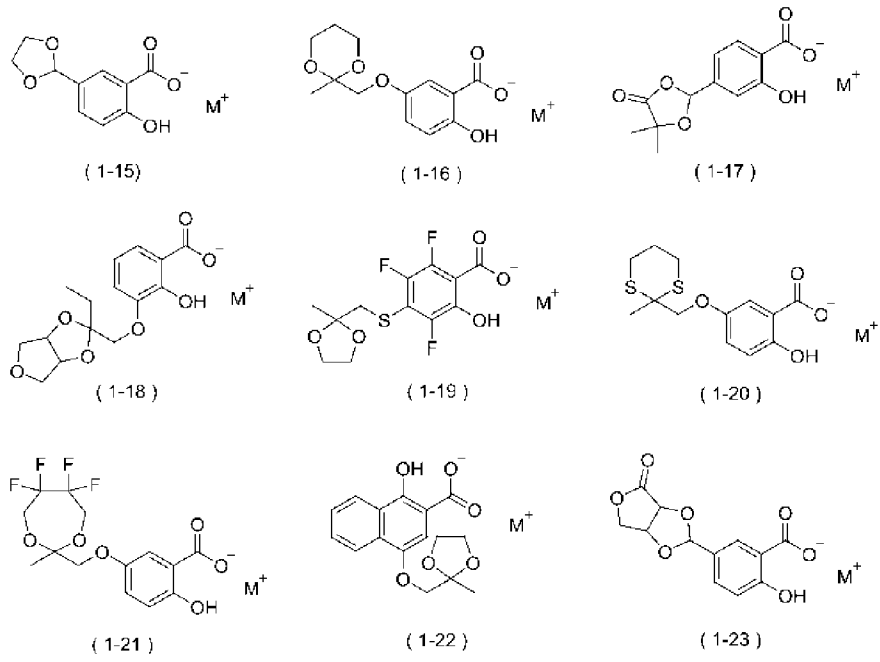
作為化合物 (Q)，可單獨使用一種或組合兩種以上使用。

【0096】 作為化合物 (Q) 的具體例，可列舉下述式 (1-1) ~ 式 (1-42) 各者所表示的化合物等。

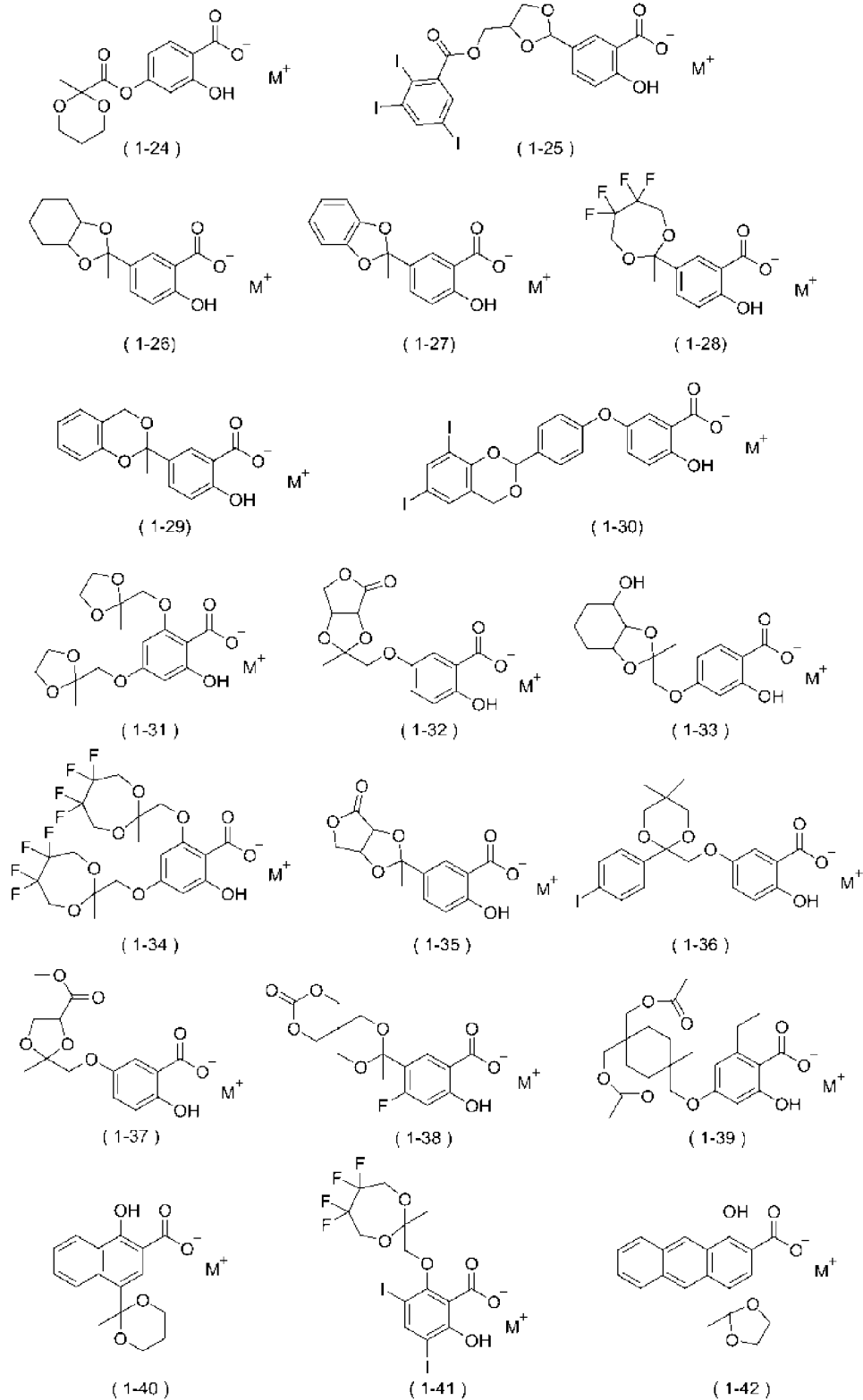
[化 20]



[化 21]



[化 22]



(式(1-1) ~ 式(1-42)中, M^+ 為一價有機陽離子)

【0097】 相對於聚合物(A) 100 質量份, 本組成物中的化合物

(Q) 的含有比例較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上，進而佳為 1 質量%以上。另外，相對於聚合物 (A) 100 質量份，化合物 (Q) 的含有比例較佳為 40 質量%以下，更佳為 30 質量%以下，進而佳為 20 質量%以下。藉由將化合物 (Q) 的含有比例設為所述範圍，可使本組成物的 LWR 性能、CDU 性能及圖案形狀性優異，從而可進一步提高微影性能。再者，作為化合物 (Q)，可單獨使用一種或組合兩種以上使用。

【0098】 <化合物 (Q) 的合成>

化合物 (Q) 如後述的實施例所示般，可藉由適宜組合有機化學的常規方法來合成。例如，具有所述式 (w1-1) 所表示的結構作為環狀縮醛結構的化合物可藉由以下方式來合成：使具有所述式 (w1-1) 所表示的結構的鹵素化合物與「HO-A¹(COOR^X)(OH)」所表示的化合物（其中，R^X 為一價烴基）在適當的溶媒中，根據需要在觸媒的存在下反應，其次，使獲得的中間產物水解後，與提供鎢陽離子部分的氯化銻、溴化銻等發生反應。另外，具有所述式 (w1-2) 所表示的結構的化合物可藉由以下方式來合成：使 [R^Y-CO-A¹(COOR^X)(OH)] 所表示的化合物（其中，R^X 為一價烴基，R^Y 為氫原子或一價烴基）與二醇化合物在適當的溶媒中，根據需要在觸媒的存在下反應，其次，使所獲得的中間產物水解後，與提供鎢陽離子部分的氯化銻、溴化銻等發生反應。其中，化合物 (Q) 的合成方法並不限定於所述方法。

【0099】 <其他任意成分>

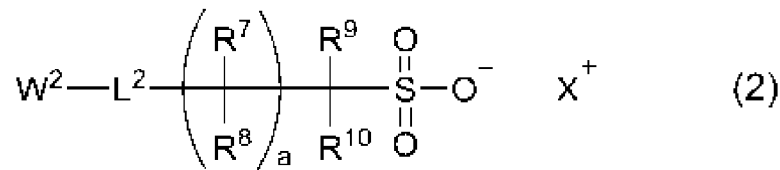
除了聚合物 (A) 及化合物 (Q) 以外，本組成物亦可含有與聚合物 (A) 及化合物 (Q) 不同的其他成分 (以下，亦稱為「其他任意成分」)。作為本組成物可含有的其他任意成分，可列舉感放射線性酸產生劑、溶劑及高氟含量聚合物等。

【0100】 [感放射線性酸產生劑]

感放射線性酸產生劑 (以下，亦簡稱為「酸產生劑」) 是藉由對本組成物進行曝光而產生酸的物質。酸產生劑典型而言為包含感放射線性鎘陽離子以及有機陰離子的鎘鹽，且為在所述通常的條件下誘發酸解離性基的解離，使組成物中產生較化合物 (Q) 所產生的酸更強的酸 (較佳為磺酸、醯亞胺酸、甲基化酸等強酸) 的化合物 (以下，亦稱為「化合物 (B)」)。較佳為在本組成物中調配聚合物 (A) 以及化合物 (B)，利用化合物 (B) 所產生的酸，使聚合物 (A) 所具有的酸解離性基脫離而產生酸基，藉此，在曝光部與未曝光部之間，使聚合物 (A) 在顯影液中的溶解速度不同。

【0101】 本組成物中含有的化合物 (B) 並無特別限定，可使用在抗蝕劑圖案形成中使用的公知的感放射線性酸產生劑。其中，在本組成物中調配的化合物 (B) 較佳為下述式 (2) 所表示的化合物。

[化 23]



(式(2)中， W^2 為碳數 3~40 的一價有機基； L^2 為單鍵或二價連結基； R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 相互獨立地為氫原子、碳數 1~10 的烴基、氟原子或者碳數 1~10 的氟烷基； a 為 0~8 的整數；在 a 為 2 以上的情況下，存在多個的 R^7 及 R^8 相互相同或不同；其中，構成由式中的 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所組成的群組的 ($a \times 2 + 2$) 個基中的至少一個為氟原子或者氟烷基； X^+ 為一價陽離子)

【0102】 所述式(2)中， W^2 所表示的碳數 1~20 的一價有機基可為鏈狀亦可為環狀；在 W^2 為一價鏈狀有機基的情況下，作為其具體例，可列舉：碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基、碳數 2~20 的直鏈狀或分支狀的不飽和烴基、鏈狀烴基所具有的一個以上的氫原子經鹵素原子、羥基、氰基等取代的碳數 1~20 的一價基、在鏈狀烴基的碳-碳鍵間包含酯基、(硫)醚基、醯胺基等的碳數 2~20 的一價基等。

【0103】 在 W^2 為一價環狀有機基的情況下，該環狀有機基只要為具有碳數 3~20 的環狀結構的基即可，並無特別限定。在 W^2 為一價環狀有機基的情況下，作為 W^2 所具有的環狀結構，可列舉：碳數 3~20 的脂環式烴結構、碳數 3~20 的脂肪族雜環結構、及碳數 6~20 的芳香環結構等。該些環狀結構可具有取代基。作

為取代基，可列舉：烷氧基、烷氧基羰基、鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、羥基、氰基等。另外，在 W^2 為一價環狀有機基的情況下， W^2 可具有環狀結構以及鏈狀結構。

【0104】 作為碳數 3~20 的脂環式烴結構，可列舉：碳數 3~20 的脂環式單環結構、及碳數 6~20 的脂環式多環結構。碳數 3~20 的脂環式單環結構及碳數 6~20 的脂環式多環結構可為飽和烴結構及不飽和烴結構中的任一種。另外，脂環式多環結構可為橋環脂環式烴結構及縮合脂環式烴結構中的任一種。

【0105】 作為脂環式單環結構中的飽和烴結構，可列舉：環戊烷、環己烷、環庚烷及環辛烷等。作為不飽和烴結構，可列舉：環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及環癸烯等。作為脂環式多環結構，較佳為橋環脂環式飽和烴結構，例如可列舉：雙環[2.2.1]庚烷、雙環[2.2.2]辛烷、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷等。

【0106】 作為碳數 3~20 的脂肪族雜環結構，可列舉：環狀醚結構、內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構、噁噸結構等。該脂肪族雜環結構可為單環結構及多環結構中的任一種，另外亦可為橋環結構、縮合環式結構及螺環結構中的任一種。 W^2 所表示的碳數 3~20 的脂肪族雜環結構可為橋環結構、縮合環結構及螺環結構中的兩個以上的組合。作為碳數 6~20 的芳香環結構，可列舉：苯、萘、蒽、茛、芴等。

【0107】 就使由本組成物獲得的抗蝕劑膜的透明性良好的同時提高膜的疏水性，藉此進一步增大曝光部與未曝光部相對於顯影

液的溶解性之差的觀點而言，所述式(2)中的 W^2 較佳為一價環狀有機基，更佳為具有脂環式烴結構或者脂肪族雜環結構，進而佳為具有橋環脂環式飽和烴結構或者橋環脂肪族雜環結構。另外，就感度的觀點而言， W^2 較佳為不具有氟原子。

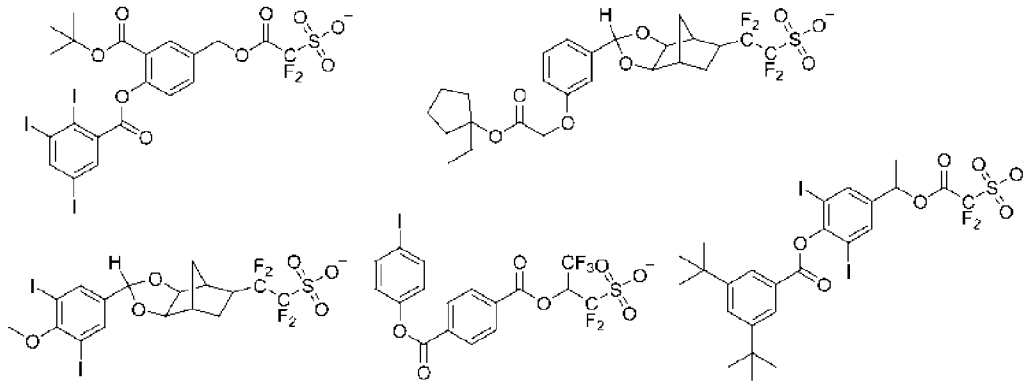
【0108】 由 L^2 表示的二價連結基較佳為 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或者 $-CONH-$ 。

【0109】 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所表示的碳數 1~10 的烴基較佳為烷基及環烷基，特佳為烷基。該些中， R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所表示的烴基更佳為甲基、乙基或者異丙基。作為碳數 1~10 的氟烷基，例如可列舉：三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基、七氟正丙基、七氟異丙基、九氟正丁基、九氟異丁基、九氟第三丁基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟正戊基、十三氟正己基、5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基等。該些中， R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所表示的氟烷基較佳為碳數 1~3 的氟烷基，更佳為三氟甲基。

【0110】 構成由式中的 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 所組成的群組的 $(a \times 2 + 2)$ 個基中的一個以上為氟原子或氟烷基。該些中，特別是 R^9 、 R^{10} 或其兩者為氟原子或者三氟甲基時，產生的酸的酸度變高，因此較佳，特佳為 R^9 及 R^{10} 均為氟原子或三氟甲基。

a 較佳為 0~5，更佳為 0~2。

【0111】 作為化合物(B)所具有的陰離子的具體例，例如可列舉下述式所表示的陰離子。



【0112】 所述式(2)中，X⁺為一價陽離子。X⁺所表示的一價陽離子較佳為一價感放射線性鎩陽離子，例如可列舉：包含 S、I、O、N、P、Cl、Br、F、As、Se、Sn、Sb、Te、Bi 等元素的放射線分解性鎩陽離子。作為包含該元素的放射線分解性鎩陽離子的具體例，可列舉：鎩陽離子、四氫噻吩鎩陽離子、碘鎩陽離子、鎩鹽陽離子、重氮鎩陽離子及吡啶鎩陽離子等。該些中，X⁺較佳為鎩陽離子或者碘鎩陽離子，具體而言，可列舉所述式(X-1)~(X-6)各者所表示的陽離子。

【0113】 作為化合物(B)的具體例，可列舉：將作為化合物(B)中的陰離子的具體例而例示者中的任意一種與作為 X⁺所表示的一價陽離子的具體例而例示者中的任意一種組合而成的鎩鹽化合物等。作為化合物(B)，可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

【0114】 在本組成物中，酸產生劑的含有比例可根據所使用的聚合物(A)的種類、曝光條件、所要求的感度等適宜選擇。相對於聚合物(A) 100 質量份，酸產生劑的含有比例較佳為 1 質量份以

上，更佳為 2 質量份以上，進而佳為 5 質量份以上。另外，相對於聚合物（A）100 質量份，酸產生劑的含有比例較佳為 50 質量份以下，更佳為 40 質量份以下，進而佳為 30 質量份以下。藉由將酸產生劑的含有比例設為所述範圍，在形成抗蝕劑圖案時，可顯示出高感度，並且可表現出良好的 LWR 性能、CDU 性能及圖案形狀性。

【0115】 < 溶劑 >

溶劑只要是能夠溶解或分散本組成物中調配的成分的溶媒即可，並無特別限定。作為溶劑，例如可列舉：醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯類、烴類等。

【0116】 作為醇類，例如可列舉：4-甲基-2-戊醇、正己醇等碳數 1~18 的脂肪族單醇類；環己醇等碳數 3~18 的脂環式單醇類；1,2-丙二醇等碳數 2~18 的多元醇類；丙二醇單甲醚等碳數 3~19 的多元醇部分醚類等。作為醚類，例如可列舉：二乙基醚、二丙基醚、二丁基醚、二戊基醚、二異戊基醚、二己基醚、二庚基醚等二烷基醚類；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚類；二苯醚、苯甲醚等含芳香環的醚類等。

【0117】 作為酮類，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、乙基正丁基酮、甲基正己基酮、二異丁基酮、三甲基壬酮等鏈狀酮類；環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮等環狀酮類；2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮、二丙酮醇等。作為醯胺類，例如

可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺類；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺等鏈狀醯胺類等。

【0118】 作為酯類，例如可列舉：乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯類；丙二醇乙酸酯等多元醇羧酸酯類；丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯類；草酸二乙酯等多元羧酸二酯類；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯類； γ -丁內酯等環狀酯類等。作為烴類，例如可列舉：正戊烷、正己烷等碳數 5~12 的脂肪族烴類；甲苯、二甲苯等碳數 6~16 的芳香族烴類等。

【0119】 作為溶劑，較佳為包含選自由該些中的酯類及酮類所組成的群組中的至少一種，更佳為包含選自由多元醇部分醚羧酸酯類及環狀酮類所組成的群組中的至少一種，進而佳為包含丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯及環己酮中的至少任一種。作為溶劑，可使用一種或兩種以上。

【0120】 <高氟含量聚合物>

高氟含量聚合物（以下亦稱為「聚合物（E）」）是氟原子的質量含有率較聚合物（A）大的聚合物。在本組成物含有聚合物（E）的情況下，可使聚合物（E）相對於聚合物（A）偏向存在於抗蝕劑膜的表層，藉此，可提高液浸曝光時抗蝕劑膜表面的撥水性。

【0121】 聚合物（E）的氟原子含有率只要較聚合物（A）大即可，並無特別限定。聚合物（E）的氟原子含有率較佳為 1 質量%以上，

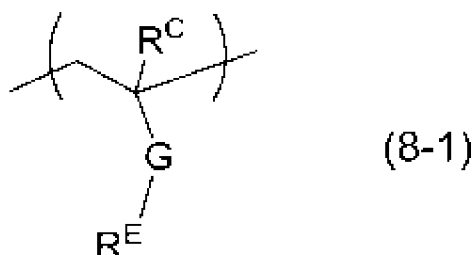
更佳為 2 質量%以上，進而佳為 4 質量%以上，特佳為 7 質量%以上。另外，聚合物 (E) 的氟原子含有率較佳為 60 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進而佳為 30 質量%以下。可藉由 ^{13}C -核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 光譜測定等來求出聚合物的結構，根據該結構來算出聚合物的氟原子含有率 (質量%)。

【0122】 作為聚合物 (E) 所具有的包含氟原子的結構單元 (以下亦稱為「結構單元 (F)」)，例如可列舉下述所示的結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 等。聚合物 (E) 可具有結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 中的任一個作為結構單元 (F)，亦可具有結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 兩者。

【0123】 [結構單元 (fa)]

結構單元 (fa) 是下述式 (8-1) 所表示的結構單元。聚合物 (E) 藉由具有結構單元 (fa) 而可調整氟原子含有率。

[化 27]



(式 (8-1) 中， R^{C} 為氫原子、氟基、甲基或者三氟甲基；G 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{NH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或者

-O-CO-NH-; R^E 為碳數 1~20 的一價氟化鏈狀烴基或者碳數 3~20 的一價氟化脂環式烴基)

【0124】 所述式 (8-1) 中，就提供 R^C 、結構單元 (fa) 的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子及甲基，更佳為甲基。另外，就提供結構單元 (fa) 的單量體的共聚性的觀點而言，G 較佳為單鍵或-COO-，更佳為-COO-。

【0125】 作為 R^E 所表示的碳數 1~20 的一價氟化鏈狀烴基，可列舉碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的烷基所具有的氫原子的一部分或全部經氟原子取代而成者。作為 R^E 所表示的碳數 3~20 的一價氟化脂環式烴基，可列舉碳數 3~20 的單環或者多環的脂環式烴基所具有的氫原子的一部分或全部經氟原子取代而成者。該些中， R^E 較佳為一價氟化鏈狀烴基，更佳為一價氟化烷基，進而佳為 2,2,2-三氟乙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基或者 5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基。

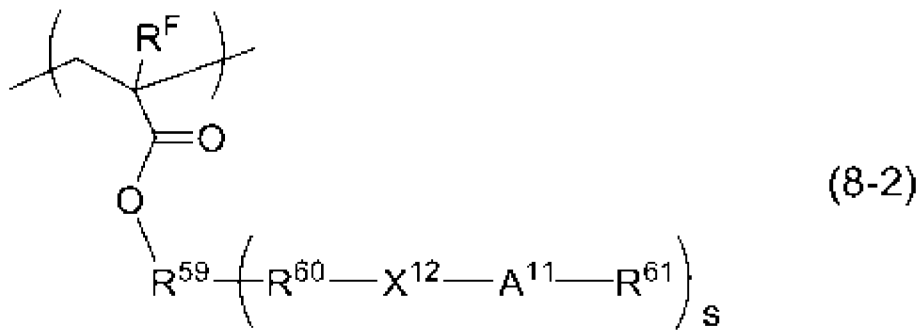
【0126】 在聚合物 (E) 具有結構單元 (fa) 的情況下，相對於構成聚合物 (E) 的全部結構單元，結構單元 (fa) 的含有比例較佳為 30 莫耳%以上，更佳為 40 莫耳%以上，進而佳為 50 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物 (E) 的全部結構單元，結構單元 (fa) 的含有比例較佳為 95 莫耳%以下，更佳為 90 莫耳%以下，進而佳為 85 莫耳%以下。藉由將結構單元 (fa) 的含有比例設為所述範圍，可更適度地調整聚合物 (E) 的氟原子的質量含有率，進一步促進在抗蝕劑膜的表層的偏向存在化，藉此，可進一步提

高液浸曝光時的抗蝕劑膜的撥水性。

【0127】 [結構單元 (fb)]

結構單元 (fb) 是下述式 (8-2) 所表示的結構單元。聚合物 (E) 藉由具有結構單元 (fb)，對於鹼性顯影液中的溶解性提高，藉此可進一步抑制顯影缺陷的產生。

[化 28]



(式 (8-2) 中， R^{F} 為氫原子、氟基、甲基或者三氟甲基； R^{59} 為碳數 1~20 的 (s+1) 價烴基、或在該烴基的 R^{60} 側的末端鍵結有氧原子、硫原子、-NR'-、羰基、-CO-O-或-CO-NH-而成的基； R' 為氫原子或一價有機基； R^{60} 為單鍵或者碳數 1~20 的二價有機基； X^{12} 為單鍵、碳數 1~20 的烴基或者碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基； A^{11} 為氧原子、-NR''-、-CO-O-* 或者 -SO₂-O-*； R'' 為氫原子或者碳數 1~10 的一價烴基；「*」表示與 R^{61} 鍵結的鍵結部位； R^{61} 為氫原子或者碳數 1~30 的一價有機基；s 為 1~3 的整數；其中，在 s 為 2 或 3 的情況下，多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別相同

或不同)

【0128】 結構單元 (fb) 分為具有鹼可溶性基的情況、以及具有藉由鹼的作用發生解離而在鹼性顯影液中的溶解性增大的基 (以下, 亦簡稱為「鹼解離性基」) 的情況。

【0129】 在結構單元 (fb) 具有鹼可溶性基的情況下, R^{61} 為氫原子, A^{11} 為氧原子、 $-\text{COO}-*$ 或 $-\text{SO}_2\text{O}-*$ 。「*」表示鍵結於 R^{61} 的部位。 X^{12} 為單鍵、碳數 1~20 的烴基或者二價氟化烴基。在 A^{11} 為氧原子的情況下, X^{12} 為於 A^{11} 所鍵結的碳原子上具有氟原子或氟烷基的氟化烴基。 R^{60} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。在 s 為 2 或 3 的情況下, 多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別相同或不同。藉由結構單元 (fb) 具有鹼可溶性基, 可提高對於鹼性顯影液的親和性, 從而抑制顯影缺陷。

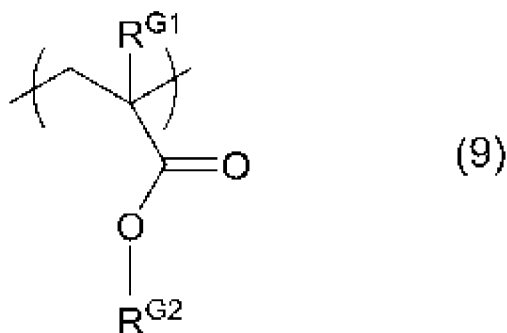
【0130】 於結構單元 (fb) 具有鹼解離性基的情況下, R^{61} 為碳數 1~30 的一價有機基, A^{11} 為氧原子、 $-\text{NR}''-$ 、 $-\text{COO}-*$ 或 $-\text{SO}_2\text{O}-*$ 。「*」表示鍵結於 R^{61} 的部位。 X^{12} 為單鍵或碳數 1~20 的二價氟化烴基。 R^{61} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。在 A^{11} 為 $-\text{COO}-*$ 或 $-\text{SO}_2\text{O}-*$ 的情況下, X^{12} 或 R^{61} 於與 A^{11} 鍵結的碳原子或與其鄰接的碳原子上具有氟原子。在 A^{11} 為氧原子的情況下, X^{12} 或 R^{61} 為單鍵, R^{59} 為在碳數 1~20 的烴基的 R^{60} 側的末端鍵結有羰基而成的結構, R^{61} 為具有氟原子的有機基。在 s 為 2 或 3 的情況下, 多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別相互相同或不同。藉由結構單元 (fb) 具有鹼解離性基, 在鹼顯影步驟中, 抗蝕劑膜表面自撥水性變化

為親水性。藉此，可提高對於顯影液的親和性，更有效率地抑制顯影缺陷。作為具有鹼解離性基的結構單元 (fb)，特佳為 A¹¹ 為 -COO-* 且 R⁶¹ 或 X¹² 或者所述兩者具有氟原子。

【0131】 在聚合物 (E) 具有結構單元 (fb) 的情況下，相對於構成聚合物 (E) 的全部結構單元，結構單元 (fb) 的含有比例較佳為 40 莫耳%以上，更佳為 50 莫耳%以上，進而佳為 60 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物 (E) 的全部結構單元，結構單元 (fb) 的含有比例較佳為 95 莫耳%以下，更佳為 90 莫耳%以下，進而佳為 85 莫耳%以下。藉由將結構單元 (fb) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高液浸曝光時的抗蝕劑膜的撥水性。

【0132】 聚合物 (E) 除了包含結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 以外，亦可包含具有酸解離性基的結構單元 (I)、具有下述式 (9) 所表示的脂環式烴結構的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (G)」)。

[化 29]



(所述式(9)中， R^{G1} 為氫原子、氟原子、甲基或者三氟甲基； R^{G2} 為碳數 3~20 的一價脂環式烴基)

【0133】 所述式(9)中，作為 R^{G2} 所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基，可列舉作為所述式(3)的 $R^{13} \sim R^{15}$ 所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基所例示的基。

【0134】 在聚合物(E)包含所述式(9)所表示的結構單元的情況下，相對於構成聚合物(E)的全部結構單元，所述結構單元的含有比例較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進而佳為 30 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物(E)的全部結構單元，所述式(9)所表示的結構單元的含有比例較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下，進而佳為 50 莫耳%以下。

【0135】 聚合物(E)的藉由 GPC 而得的 Mw 較佳為 1,000 以上，更佳為 3,000 以上，進而佳為 4,000 以上。另外，聚合物(E)的 Mw 較佳為 50,000 以下，更佳為 30,000 以下，進而佳為 20,000 以下。聚合物(E)的藉由 GPC 而得的 Mn 與 Mw 之比所表示的分子量分佈 (Mw/Mn) 較佳為 1 以上且 5 以下，更佳為 1 以上且 3 以下。

【0136】 在本組成物含有聚合物(E)的情況下，相對於聚合物(A) 100 質量份，本組成物中的聚合物(E)的含有比例較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.5 質量份以上，進而佳為 1 質量份以上。另外，相對於聚合物(A) 100 質量份，聚合物(E)的含有比例較佳為 10 質量份以下，更佳為 7 質量份以下，進而佳為 5 質量份

以下。再者，本組成物可單獨含有一種聚合物（E），或者亦可組合含有兩種以上。

【0137】 <其他任意成分>

本組成物可更含有與所述的聚合物（A）、化合物（Q）、化合物（B）、溶劑及聚合物（E）不同的成分（以下亦稱為「其他任意成分」）。作為其他任意成分，可列舉：化合物（Q）以外的酸擴散控制劑（例如「 $N(R^{N1})(R^{N2})(R^{N3})$ 」所表示的含氮化合物（其中， R^{N1} 、 R^{N2} 及 R^{N3} 相互獨立地為氫原子、經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的芳基、或者經取代或未經取代的芳烷基）、與所述式（1）所表示的化合物不同的光降解性鹼）、界面活性劑、含脂環式骨架的化合物（例如 1-金剛烷羧酸、2-金剛烷酮、去氧膽酸第三丁酯等）、增感劑、偏向存在化促進劑等。本組成物中的其他任意成分的含有比例可在不損害本揭示的效果的範圍內根據各成分適宜選擇。

【0138】 再者，在本組成物中調配化合物（Q）以外的酸擴散控制劑的情況下，就獲得顯示出良好的感度，同時 CDU 性能及圖案矩形性優異的感放射線性組成物的觀點而言，相對於本組成物中所含的酸擴散控制劑的總量，化合物（Q）以外的酸擴散控制劑的含有比例較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下，特佳為 0.5 質量%以下。

【0139】 <感放射線性組成物的製造方法>

本組成物例如可藉由以下方式來製造：除了聚合物（A）及

化合物 (Q) 以外，根據需要將溶劑等成分以所希望的比例混合，將所得的混合物較佳為使用過濾器 (例如孔徑 0.2 μm 左右的過濾器) 等進行過濾。本組成物的固體成分濃度較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上，進而佳為 1 質量%以上。另外，本組成物的固體成分濃度較佳為 50 質量%以下，更佳為 20 質量%以下，進而佳為 5 質量%以下。藉由將本組成物的固體成分濃度設為所述範圍，可使塗佈性良好，可使抗蝕劑圖案的形狀良好。

【0140】 如此獲得的本組成物亦可用作使用鹼性顯影液形成圖案的正型圖案形成用組成物，亦可用作使用含有有機溶媒的顯影液形成圖案的負型圖案形成用組成物。該些中，就顯示高感度，同時藉由曝光後的抗蝕劑膜的顯影而表現出更優異的圖案矩形性的效果更高的方面而言，本組成物特別適合作為使用有機溶媒顯影液的負型圖案形成用組成物。

【0141】 《抗蝕劑圖案形成方法》

本揭示中的抗蝕劑圖案形成方法包括：在基板的一個面塗敷本組成物的步驟 (以下亦稱為「塗敷步驟」)；對藉由塗敷步驟而獲得的抗蝕劑膜進行曝光的步驟 (以下亦稱為「曝光步驟」)；對曝光後的抗蝕劑膜進行顯影的步驟 (以下亦稱為「顯影步驟」)。作為藉由本揭示的抗蝕劑圖案形成的圖案，例如可列舉線與空間圖案、孔圖案等。在本揭示的抗蝕劑圖案形成方法中使用本組成物形成抗蝕劑膜，因此可形成感度及微影特性良好，且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。以下，對各步驟進行說明。

【0142】 [塗敷步驟]

在本步驟中，藉由在基板的一個面塗敷本組成物而在基板上形成抗蝕劑膜。作為形成抗蝕劑膜的基板，可使用以往公知的基板，例如可列舉：矽晶圓、二氧化矽、經鋁包覆的晶圓等。另外，亦可將例如日本專利特公平 6-12452 號公報或日本專利特開昭 59-93448 號公報等中所揭示的有機系或無機系的抗反射膜形成於基板上來使用。作為本組成物的塗敷方法，例如可列舉：旋轉塗敷（旋轉塗佈）、流延塗敷、輥塗敷等。塗敷後，為了使塗膜中的溶媒揮發，亦可進行預烘烤（prebake，PB）。PB 的溫度較佳為 60℃ 以上，更佳為 80℃ 以上。另外，PB 的溫度較佳為 140℃ 以下，更佳為 120℃ 以下。PB 的時間較佳為 5 秒以上，更佳為 10 秒以上。另外，PB 的時間較佳為 600 秒以下，更佳為 300 秒以下。所形成的抗蝕劑膜的平均厚度較佳為 10 nm～1,000 nm，更佳為 20 nm～500 nm。

【0143】 在之後的曝光步驟中進行液浸曝光的情況下，不管本組成物中的聚合物（E）等的撥水性聚合物添加劑的有無，出於避免液浸液與抗蝕劑膜的直接接觸的目的，亦可在藉由本組成物形成的抗蝕劑膜上進一步設置對液浸液而言為不溶性的液浸用保護膜。作為液浸用保護膜，亦可使用在顯影步驟之前藉由溶劑而剝離的溶劑剝離型保護膜（例如，參照日本專利特開 2006-227632 號公報）、及與顯影步驟的顯影同時剝離的顯影液剝離型保護膜（例如，參照國際公開第 2005/069076 號、國際公開第 2006/035790

號)的任一種。就產量的觀點而言，較佳為使用顯影液剝離型液浸用保護膜。

【0144】 [曝光步驟]

在本步驟中，對藉由所述塗敷步驟而獲得的抗蝕劑膜進行曝光。該曝光是藉由介隔光罩，視情況而介隔水等液浸介質，對抗蝕劑膜照射放射線來進行。作為放射線，根據目標圖案的線寬，例如可列舉：可見光線、紫外線、遠紫外線、極紫外線 (EUV)、X 射線、 γ 射線等電磁波；電子束、 α 射線等帶電粒子束等。該些中，對使用本組成物形成的抗蝕劑膜照射的放射線較佳為遠紫外線、EUV 或者電子束，更佳為 ArF 準分子雷射光 (波長 193 nm)、KrF 準分子雷射光 (波長 248 nm)、EUV 或者電子束，進而更佳為 ArF 準分子雷射光、EUV 或者電子束。

【0145】 較佳為在所述曝光後進行曝光後烘烤 (PEB)，在抗蝕劑膜的曝光部，利用藉由曝光而自感放射線性酸產生劑產生的酸來促進酸解離性基的解離。藉由該 PEB，可在曝光部與未曝光部之間增大對於顯影液的溶解性的差。PEB 的溫度較佳為 50°C 以上，更佳為 80°C 以上。另外，PEB 的溫度較佳為 180°C 以下，更佳為 130°C 以下。PEB 的時間較佳為 5 秒以上，更佳為 10 秒以上。另外，PEB 的時間較佳為 600 秒以下，更佳為 300 秒以下。

【0146】 [顯影步驟]

在本步驟中，利用顯影液對所述曝光後的抗蝕劑膜進行顯影。藉此，可形成所希望的抗蝕劑圖案。顯影液可為鹼性顯影液，

亦可為有機溶媒顯影液。顯影液可根據目標圖案（正型圖案或者負型圖案）適宜選擇。

【0147】 作為用於鹼性顯影的顯影液，例如可列舉溶解氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二-正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨（「TMAH（Tetramethyl Ammonium Hydroxide）」）、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物的至少一種而成的鹼性水溶液等。該些中，較佳為 TMAH 水溶液，更佳為 2.38 質量%TMAH 水溶液。

【0148】 作為用於有機溶媒顯影的顯影液，可列舉：烴類、醚類、酯類、酮類、醇類等有機溶媒或者含有該有機溶媒的溶媒。作為有機溶媒，例如可列舉：作為可在本組成物中調配的溶劑而列舉的溶劑的一種或兩種以上等。該些中，較佳為醚類、酯類及酮類。作為醚類，較佳為二醇醚類，更佳為乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚。作為酯類，較佳為醋酸酯類，更佳為醋酸正丁酯、醋酸戊酯。作為酮類，較佳為鏈狀酮，更佳為 2-庚酮。作為顯影液中的有機溶媒的含量，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媒以外的成分，例如可列舉水、矽油等。

【0149】 作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆

積至基板表面並靜止固定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴射顯影液的方法（噴霧法）；一面以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）等。

【0150】 以上說明的本組成物藉由包含聚合物（A）以及化合物（Q），在形成抗蝕劑圖案時顯示出高感度，同時 LWR 性能及 CDU 性能優異。另外，藉由本組成物，可使抗蝕劑圖案的圖案形狀良好。因此，本組成物可較佳地用於預想今後會進一步進行微細化的半導體器件的加工製程等。

[實施例]

【0151】 以下，基於實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。再者，以下的例中的「份」及「%」只要並無特別說明，則為質量基準。各種物性值的測定方法示於以下。

【0152】 [重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分散度（Mw/Mn）]

關於聚合物的 Mw 及 Mn，使用東曹（Tosoh）公司製造的 GPC 管柱（G2000HXL：兩根、G3000HXL：一根、G4000HXL：一根），於流量：1.0 mL/min、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 $^{\circ}$ 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 的測定結果而算出。

【0153】 [¹³C-NMR 分析]

聚合物的 ¹³C-NMR 分析使用核磁共振裝置（日本電子（股）的「JNM-Delta400」）進行。

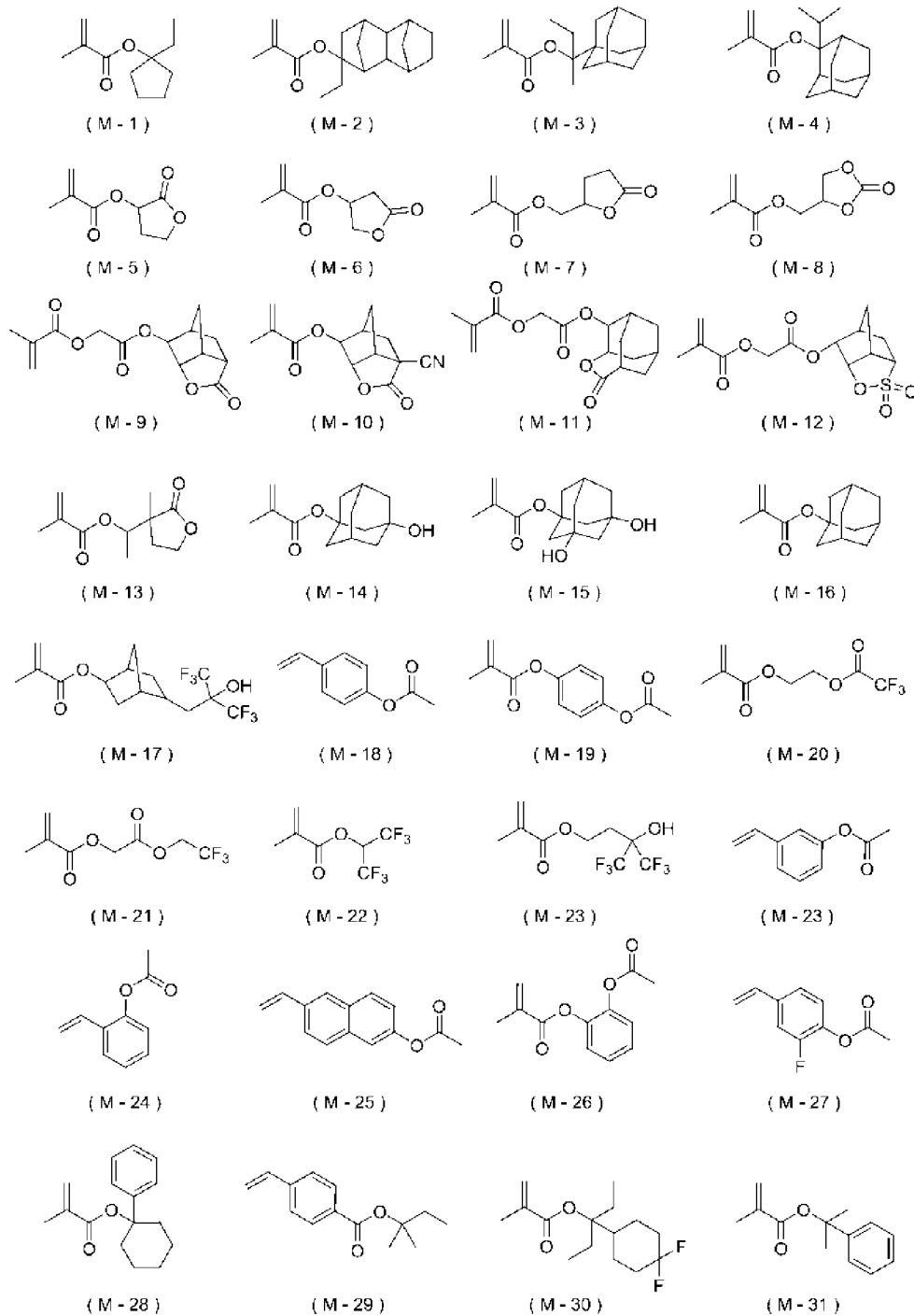
【0154】 各例中的感放射線性樹脂組成物的製備中使用的[A]樹脂、[B]感放射線性酸產生劑、[C]酸擴散控制劑、[D]溶劑及[E]高氟含量樹脂如下所示。

【0155】 < [A]樹脂及[E]高氟含量樹脂 >

·[A]樹脂及[E]高氟含量樹脂的合成

以下示出各樹脂及高氟含量樹脂的合成中使用的單量體。再者，在以下的合成例中，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。

【0156】 [化 30]



【0157】 [合成例 1]

(樹脂 (A-1) 的合成)

將單量體 (M-1)、單量體 (M-2)、單量體 (M-10)、單量體 (M-13) 及單量體 (M-14) 以莫耳比率為 30/15/30/15/10 (莫耳%)

的方式溶解於 2-丁酮（200 質量份）中，添加作為起始劑的偶氮雙異丁腈（AIBN）（相對於所使用的單量體的合計 100 莫耳%而為 3 莫耳%）來製備單量體溶液。在反應容器中放入 2-丁酮（100 質量份），氮氣沖洗 30 分鐘後，將反應容器內設為 80°C，攪拌的同時花費 3 小時滴加所述單量體溶液。將滴加開始設為聚合反應的開始時間，實施 6 小時聚合反應。聚合反應結束後，對聚合溶液進行水冷並冷卻至 30°C 以下。將經冷卻的聚合溶液投入至甲醇（2,000 質量份）中，並對所析出的白色粉末進行過濾分離。利用甲醇對經過過濾分離的白色粉末進行兩次清洗後，加以過濾分離，在 50°C 下乾燥 24 小時而獲得白色粉末狀的樹脂（A-1）（產率：83%）。樹脂（A-1）的 M_w 為 8,800， M_w/M_n 為 1.50。另外， $^{13}\text{C-NMR}$ 分析的結果為源自單量體（M-1）、單量體（M-2）、單量體（M-10）、單量體（M-13）及單量體（M-14）的各結構單元的含有比例分別為 31.3 莫耳%、13.8 莫耳%、29.1 莫耳%、15.2 莫耳%及 10.6 莫耳%。

【0158】 [合成例 2～合成例 11]

（樹脂（A-2）～樹脂（A-11）的合成）

除了使用下述表 1 所示的種類及調配比例的單量體以外，與合成例 1 同樣地合成樹脂（A-2）～樹脂（A-11）。將所獲得的樹脂的各結構單元的含有比例（莫耳%）、產率（%）及物性值（ M_w 及 M_w/M_n ）一併示於下述表 1。再者，下述表 1 中的「-」表示未使用相應的單量體（對於以後的表亦同樣）。

【0159】 [表 1]

	[A]樹脂	提供結構單元 (I) 的單量體			提供結構單元 (II-1) 的單量體			提供結構單元 (II-2) 的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)		
合成例 1	A-1	M-1	30	31.3	M-10	30	29.1	M-14	10	10.6	8800	1.50
		M-2	15	13.8	M-13	15	15.2					
合成例 2	A-2	M-1	30	31.4	M-6	60	60.6	-	-	-	9000	1.44
		M-2	10	8.0								
合成例 3	A-3	M-1	30	31.9	M-5	60	59.2	-	-	-	8600	1.51
		M-3	10	8.9								
合成例 4	A-4	M-1	35	34.8	M-12	45	46.4	-	-	-	7700	1.56
		M-3	20	18.8								
合成例 5	A-5	M-1	40	41.1	M-10	45	46.8	-	-	-	7900	1.44
		M-4	15	12.1								
合成例 6	A-6	M-1	40	40.7	M-11	45	46.1	-	-	-	8100	1.45
		M-4	15	13.2								
合成例 7	A-7	M-1	40	42.4	M-10	45	39.5	M-14	15	18.1	7800	1.59
合成例 8	A-8	M-1	40	40.2	M-7	40	41.1	M-15	20	18.7	8500	1.61
合成例 9	A-9	M-1	50	51.0	M-8	50	49.0	-	-	-	7800	1.55
合成例 10	A-10	M-1	40	41.3	M-9	60	58.7	-	-	-	8200	1.55
合成例 11	A-11	M-1	40	42.8	M-6	60	57.2	-	-	-	8000	1.43

【0160】 [合成例 12]

(樹脂 (A-12) 的合成)

將單量體 (M-1) 及單量體 (M-18) 以莫耳比率為 50/50 (莫耳%) 的方式溶解於 1-甲氧基-2-丙醇 (200 質量份) 中, 添加作為起始劑的 AIBN (5 莫耳%) 來製備單量體溶液。於反應容器中放入 1-甲氧基-2-丙醇 (100 質量份), 氮氣沖洗 30 分鐘後, 將反應容器內設為 80°C, 攪拌的同時花費 3 小時滴加所述單量體溶液。將滴加開始設為聚合反應的開始時間, 實施 6 小時聚合反應。聚合反應結束後, 對聚合溶液進行水冷並冷卻至 30°C 以下。將經冷卻的聚合溶液投入至己烷 (2,000 質量份) 中, 並對所析出的白

色粉末進行過濾分離。利用己烷對經過過濾分離的白色粉末進行兩次清洗後，加以過濾分離，並溶解於 1-甲氧基-2-丙醇（300 質量份）中。繼而，加入甲醇（500 質量份）、三乙基胺（50 質量份）及超純水（10 質量份），於攪拌的同時於 70°C 下實施 6 小時水解反應。於反應結束後，將剩餘溶媒蒸餾去除，將所獲得的固體溶解於丙酮（100 質量份）中，並滴加至水（500 質量份）中而使樹脂凝固。過濾分離所獲得的固體，並於 50°C 下乾燥 13 小時而獲得白色粉末狀的樹脂（A-12）（產率 79%）。樹脂（A-12）的 M_w 為 5,200， M_w/M_n 為 1.60。另外， ^{13}C -NMR 分析的結果為源自單量體（M-1）及單量體（M-18）的各結構單元的含有比例分別為 51.3 莫耳%及 48.7 莫耳%。

【0161】 [合成例 13～合成例 21]

（樹脂（A-13）～樹脂（A-21）的合成）

使用下述表 2 所示的種類及調配比例的單量體，除此以外與合成例 12 同樣地合成樹脂（A-13）～樹脂（A-21）。將所獲得的樹脂的各結構單元的含有比例（莫耳%）、產率（%）及物性值（ M_w 及 M_w/M_n ）一併示於下述表 2 中。

【0162】 [表 2]

	[A]樹脂	提供結構單元 (I) 的單量體			提供結構單元 (II-2) 的單量體			提供結構單元 (III) 的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)		
合成例 12	A-12	M-1	50	51.3	-	-	-	M-18	50	48.7	5200	1.60
合成例 13	A-13	M-3	50	47.9	M-14	10	10.3	M-19	40	41.8	5500	1.53
合成例 14	A-14	M-2	50	48.1	M-17	20	21.3	M-18	30	30.6	5100	1.59
合成例 15	A-15	M-1	55	55.7	M-17	15	15.1	M-19	30	29.2	6100	1.50
合成例 16	A-16	M-1	35	34.2	-	-	-	M-23	45	46.2	5600	1.55
		M-30	20	19.6								
合成例 17	A-17	M-1	10	10.8	-	-	-	M-24	55	56.1	5300	1.60
		M-28	35	33.1								
合成例 18	A-18	M-29	50	50.5	-	-	-	M-18	40	41.1	5600	1.55
								M-25	10	8.4		
合成例 19	A-19	M-1	40	40.9	-	-	-	M-18	45	46.2	4800	1.35
		M-30	15	12.9								
合成例 20	A-20	M-1	40	39.5	-	-	-	M-24	35	36.5	5100	1.40
		M-2	15	13.9				M-26	10	10.1		
合成例 21	A-21	M-31	50	49.5	-	-	-	M-24	45	45.4	5600	1.55
								M-27	5	5.1		

【0163】 [合成例 22]

(高氟含量樹脂 (E-1) 的合成)

將單量體 (M-1)、單量體 (M-15)、單量體 (M-16) 及單量體 (M-20) 以莫耳比率為 20/10/10/60 (莫耳%) 的方式溶解於 2-丁酮 (200 質量份) 中, 添加作為起始劑的 AIBN (4 莫耳%) 來製備單量體溶液。於反應容器中放入 2-丁酮 (100 質量份), 氮氣沖洗 30 分鐘後, 將反應容器內設為 80°C, 攪拌的同時花費 3 小時滴加所述單量體溶液。將滴加開始設為聚合反應的開始時間, 實施 6 小時聚合反應。聚合反應結束後, 對聚合溶液進行水冷並冷卻至 30°C 以下。於將溶媒置換成乙腈 (400 質量份) 後, 加入己烷 (100 質量份) 進行攪拌並回收乙腈層, 將所述作業重覆三次。藉由將溶媒置換成丙二醇單甲醚乙酸酯, 獲得高氟含量樹脂 (E-1) 的溶液 (產率: 69%)。高氟含量樹脂 (E-1) 的 Mw 為 6,000, Mw/Mn

為 1.62。¹³C-NMR 分析的結果為，源自單量體 (M-1)、單量體 (M-15)、單量體 (M-16) 及單量體 (M-20) 的各結構單元的含有比例分別為 19.9 莫耳%、10.3 莫耳%、9.7 莫耳%及 60.1 莫耳%。

【0164】 [合成例 23～合成例 27]

(高氟含量樹脂 (E-2)～高氟含量樹脂 (E-6) 的合成)

使用下述表 3 所示的種類及調配比例的單量體，除此以外與合成例 22 同樣地合成高氟含量樹脂 (E-2)～高氟含量樹脂 (E-6)。將所獲得的高氟含量樹脂的各結構單元的含有比例 (莫耳%)、產率 (%) 及物性值 (Mw 及 Mw/Mn) 一併示於下述表 3 中。

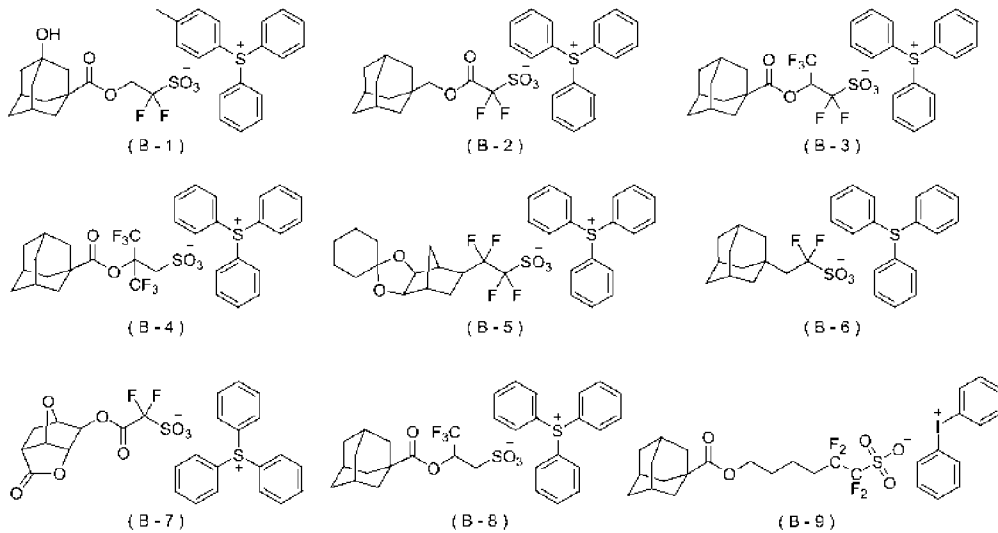
【0165】 [表 3]

	[E]樹脂	提供結構單元 (F) 的單量體			提供結構單元 (I) 的單量體			提供結構單元 (II-2) 的單量體			提供其他結構單元的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元含有比例 (莫耳%)		
合成例 22	E-1	M-20	60	60.1	M-1	20	19.9	M-15	10	10.3	M-16	10	9.7	6000	1.62
合成例 23	E-2	M-21	80	81.9	M-1	20	18.1	-	-	-	-	-	-	7200	1.77
合成例 24	E-3	M-22	60	61.3	-	-	-	-	-	-	M-16	40	38.7	6300	1.82
合成例 25	E-4	M-22	70	68.7	-	-	-	M-14	30	31.3	-	-	-	6500	1.81
合成例 26	E-5	M-20	60	59.2	M-2	10	10.3	-	-	-	M-8	30	30.5	5000	1.86
合成例 27	E-6	M-22	10	9.5	-	-	-	M-23	90	90.5	-	-	-	4800	1.75

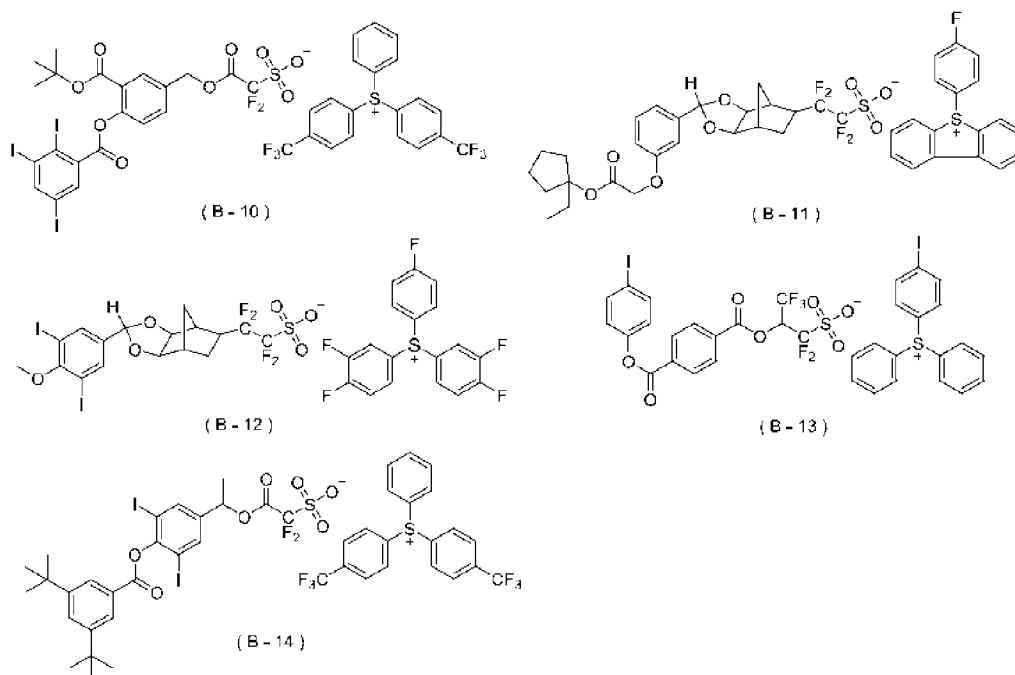
【0166】 < [B]感放射線性酸產生劑 >

B-1～B-14：下述式 (B-1)～式 (B-14) 所表示的化合物 (以下，有時將式 (B-1)～式 (B-14) 所表示的化合物分別記載為「化合物 (B-1)」～「化合物 (B-14)」)

[化 31]



[化 32]



【0167】 <[C]酸擴散控制劑>

·[C]酸擴散控制劑的合成

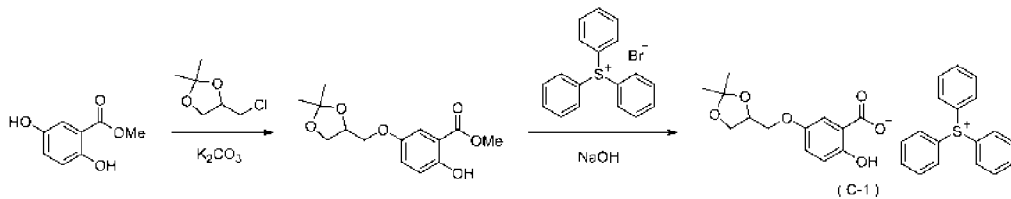
[合成例 28]

(化合物 (C-1) 的合成)

第 69 頁，共 93 頁(發明說明書)

按照以下的合成流程合成化合物 (C-1)。

[化 33]



【0168】 向反應容器中加入 2,5-二羥基苯甲酸甲酯 20.0 mmol、4-氯甲基-2,2-二甲基-1,3-二氧戊環 20.0 mmol、碳酸鉀 25.0 mmol 及二甲基甲醯胺 40 g，在 120°C 下攪拌 12 小時。然後，在反應溶液中加入飽和氯化銨水溶液使反應結束後，加入乙酸乙酯進行萃取，並分離有機層。將所獲得的有機層利用硫酸鈉乾燥後，將溶媒蒸餾去除，進行重結晶純化，藉此以良好的產率獲得烷基化體。

【0169】 向所述烷基化體中加入氫氧化鈉 20.0 mmol、三苯基溴化銻 20.0 mmol，並加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，藉此製成 0.5M 溶液。在室溫下激烈攪拌 3 小時後，加入二氯甲烷進行萃取，並分離有機層。將所獲得的有機層利用硫酸鈉乾燥後，將溶媒蒸餾去除，進行重結晶純化，從而以良好的產率獲得所述式 (C-1) 所表示的化合物（將其作為「化合物 (C-1)」）。

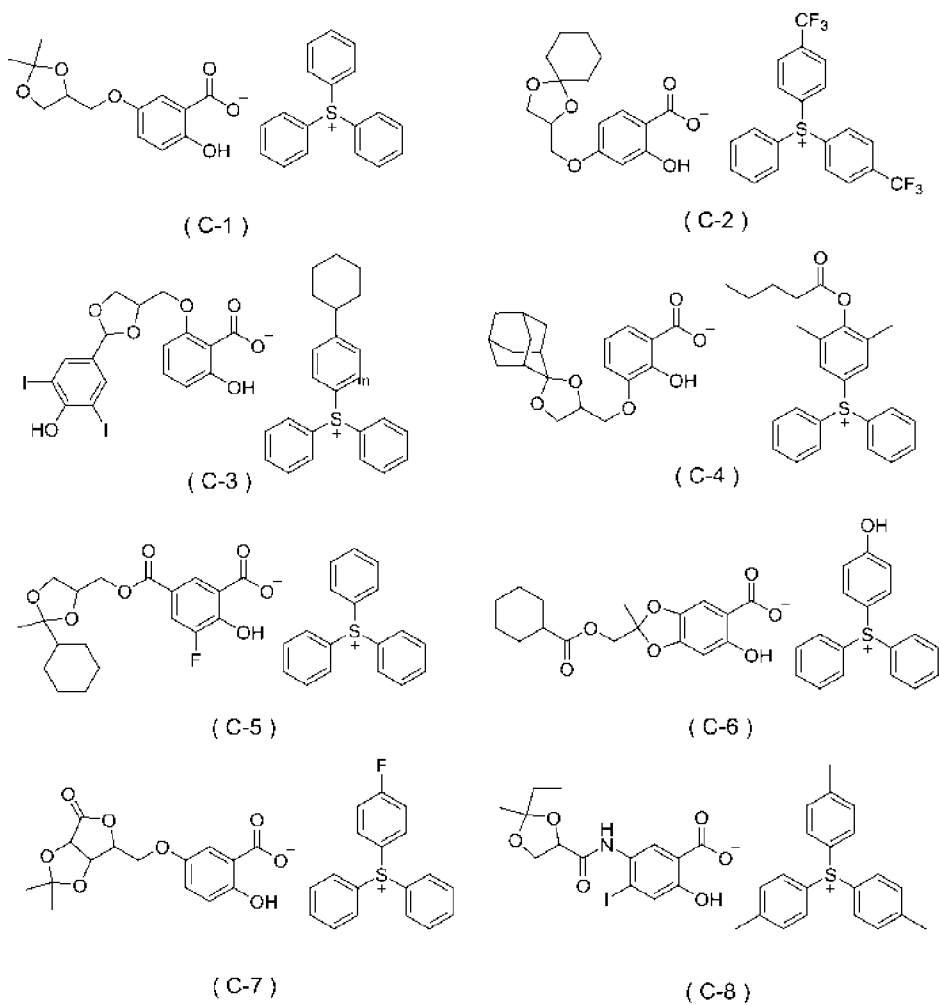
【0170】 [合成例 29～合成例 41]

（化合物 (C-2)～化合物 (C-14) 的合成）

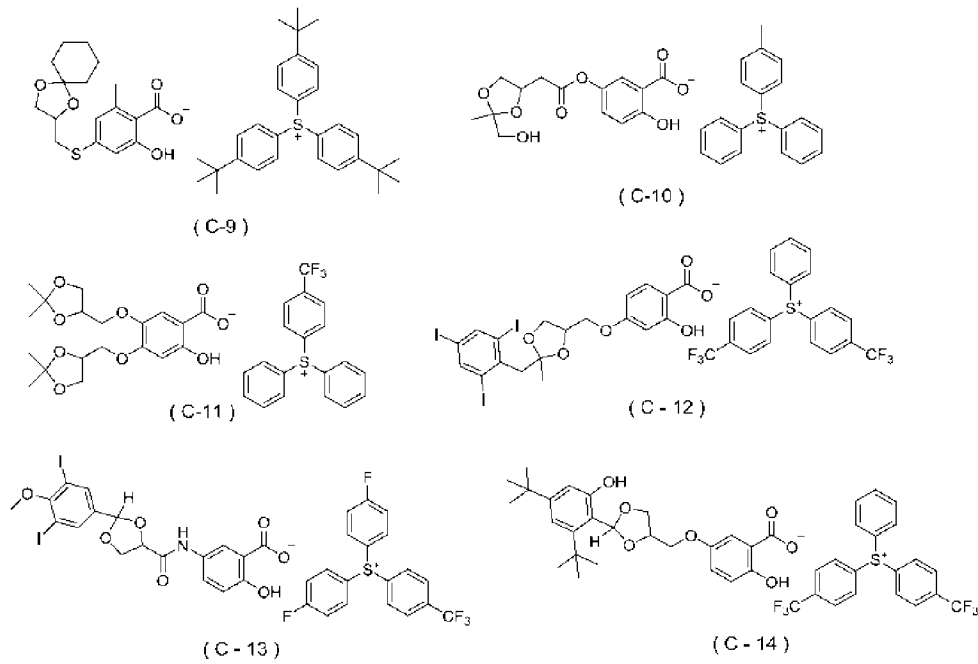
除了適宜改變原料及前驅物以外，與合成例 28 同樣地操作，

合成下述式 (C-2) ~ 式 (C-14) 所表示的鎘鹽 (以下, 有時將式 (C-2) ~ 式 (C-14) 所表示的化合物分別記載為「化合物 (C-2)」~ 「化合物 (C-14)」)。

【0171】 [化 34]



[化 35]

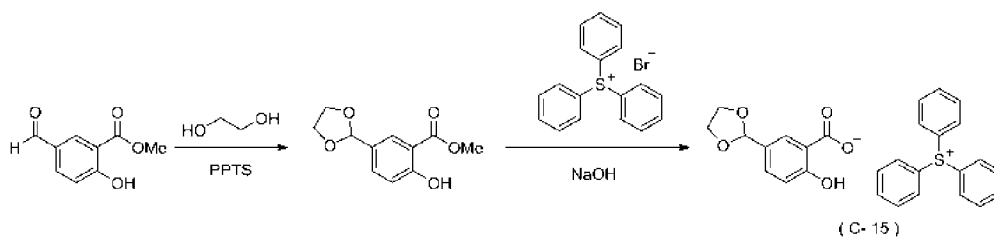


【0172】 [合成例 42]

(化合物 (C-15) 的合成)

按照以下的合成流程合成化合物 (C-15)。

[化 36]



【0173】 向反應容器中加入 5-甲醯基苯甲酸甲酯 20.0 mmol、乙二醇 20.0 mmol、對甲苯磺酸吡啶鎊 5.0 mmol 及甲苯 40 g，在室溫下攪拌 3 小時。然後，向反應溶液中加入飽和碳酸氫鈉水溶液使反應結束後，加入乙酸乙酯進行萃取，並分離有機層。將所獲

得的有機層利用硫酸鈉乾燥後，將溶媒蒸餾去除，進行重結晶純化，從而以良好的產率獲得縮醛體。

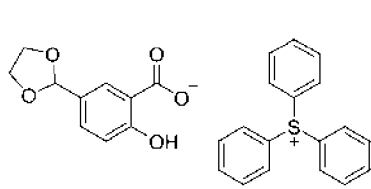
【0174】 向所述縮醛體中加入氫氧化鈉 20.0 mmol、三苯基溴化鎘 20.0 mmol，並加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，製成 0.5M 溶液。在室溫下激烈攪拌 3 小時後，加入二氯甲烷進行萃取，並分離有機層。將所獲得的有機層利用硫酸鈉乾燥後，將溶媒蒸餾去除，進行重結晶純化，藉此以良好的產率獲得所述式（C-15）所表示的化合物（將其作為「化合物（C-15）」）。

【0175】 [合成例 43～合成例 52]

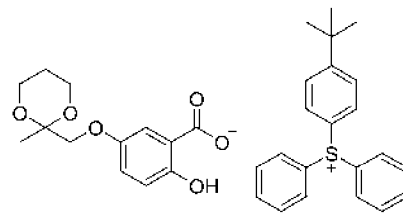
（化合物（C-16）～化合物（C-25）的合成）

除了適宜改變原料及前驅物以外，以與合成例 42 相同的方式合成下述式（C-16）～式（C-25）所表示的鎘鹽（以下，有時將式（C-16）～式（C-25）所表示的化合物分別記載為「化合物（C-16）」～「化合物（C-25）」）。

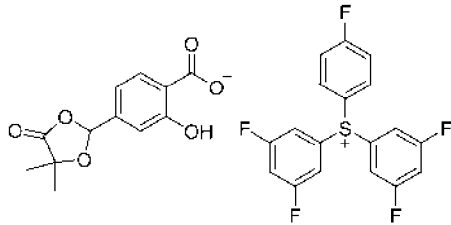
[化 37]



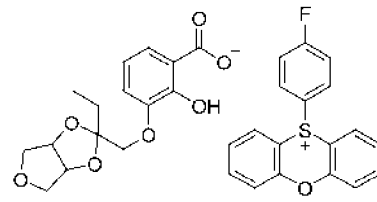
(C-15)



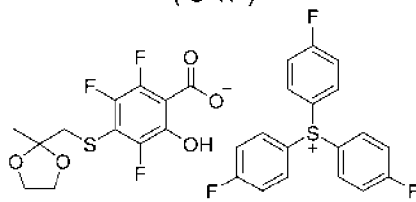
(C-16)



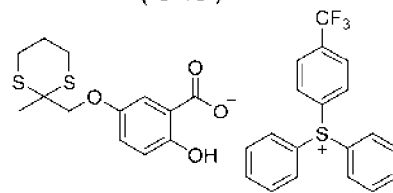
(C-17)



(C-18)

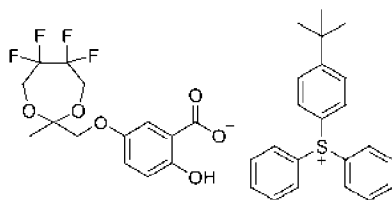


(C-19)

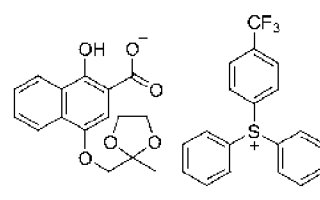


(C-20)

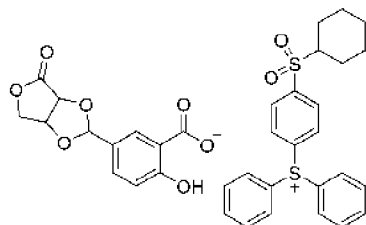
[化 38]



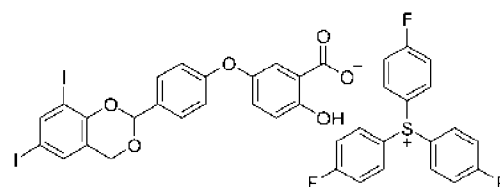
(C-21)



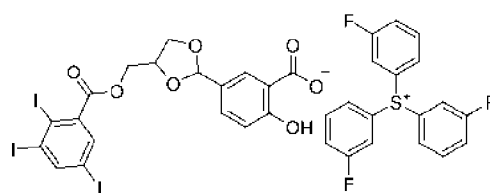
(C-22)



(C-23)



(C-24)

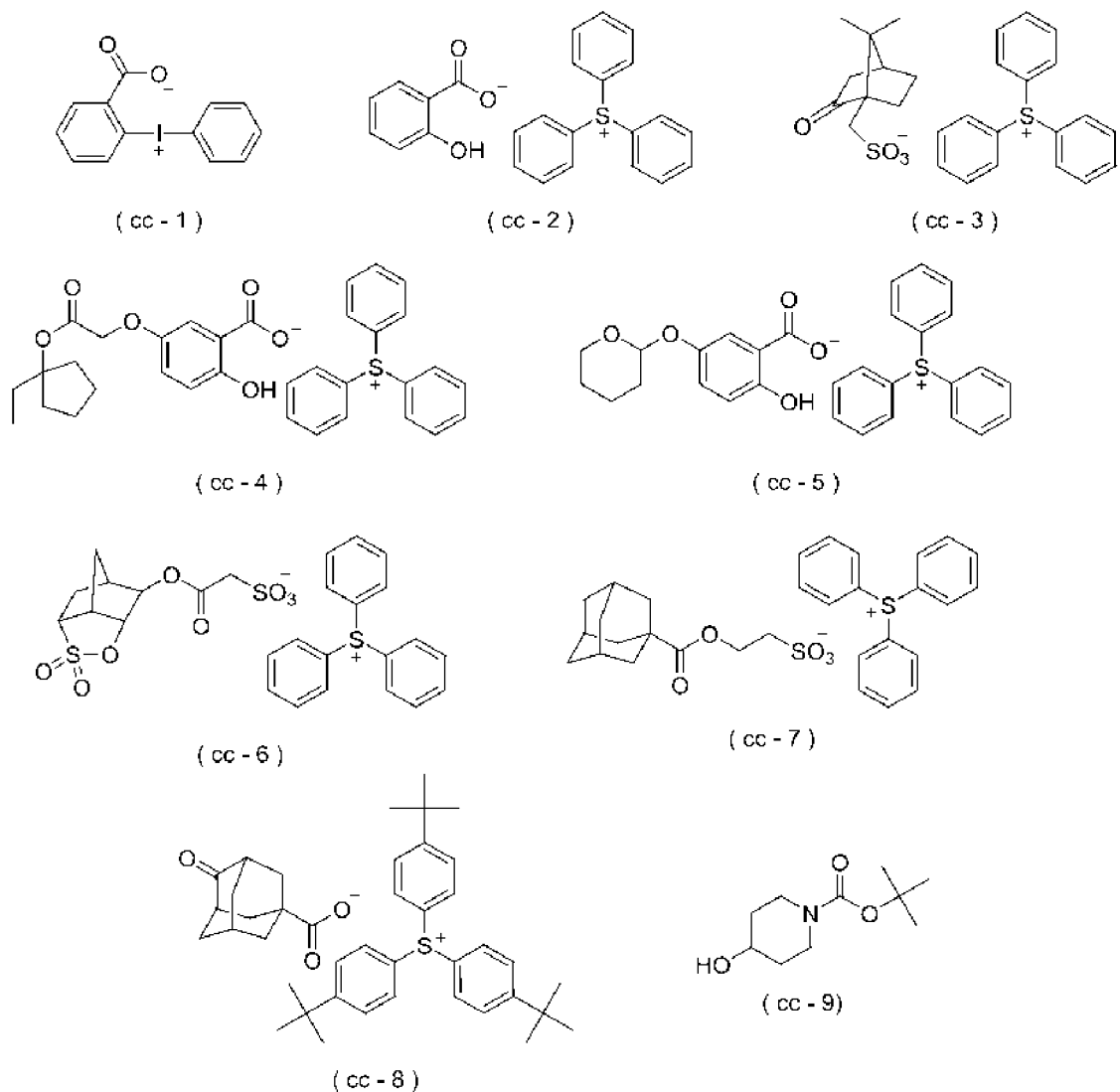


(C-25)

【0176】 化合物 (C-1) ~ 化合物 (C-25) 以外的鎘鹽

cc-1 ~ cc-9: 下述式 (cc-1) ~ 式 (cc-9) 所表示的化合物 (以下, 有時將式 (cc-1) ~ 式 (cc-9) 所表示的化合物分別記載為「化合物 (cc-1)」 ~ 「化合物 (cc-9)」)

[化 39]



【0177】 < [D] 溶劑 >

D-1: 丙二醇單甲醚乙酸酯

D-2：丙二醇單甲醚

D-3： γ -丁內酯

D-4：乳酸乙酯

【0178】 < ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的製備 >

[實施例 1]

混合作為[A]樹脂的 (A-1) 100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的 (B-1) 10.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的 (C-1) 5.0 質量份、作為[E]高氟含量樹脂的 (E-1) 3.0 質量份 (固體成分)、以及作為[D]溶劑的 (D-1) / (D-2) / (D-3) 的混合溶媒 3,230 質量份，利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物 (J-1)。

【0179】 [實施例 2～實施例 55 及比較例 1～比較例 9]

除使用下述表 4 及表 5 中所示的種類及含量的各成分以外，與實施例 1 同樣地進行操作，分別製備感放射線性樹脂組成物 (J-2)～感放射線性樹脂組成物 (J-55) 及感放射線性樹脂組成物 (CJ-1)～感放射線性樹脂組成物 (CJ-9)。

【0180】 [表 4]

	感放射線性 樹脂組成物	[A]樹脂		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]樹脂		[D]溶劑	
		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 (質量份)	種類	含量 (質量份)
實施例 1	J-1	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 2	J-2	A-1	100	B-1	10.0	C-2	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 3	J-3	A-1	100	B-1	10.0	C-3	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 4	J-4	A-1	100	B-1	10.0	C-4	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 5	J-5	A-1	100	B-1	10.0	C-5	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 6	J-6	A-1	100	B-1	10.0	C-6	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 7	J-7	A-1	100	B-1	10.0	C-7	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 8	J-8	A-1	100	B-1	10.0	C-8	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 9	J-9	A-1	100	B-1	10.0	C-9	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 10	J-10	A-1	100	B-1	10.0	C-10	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 11	J-11	A-1	100	B-1	10.0	C-11	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 12	J-12	A-1	100	B-1	10.0	C-12	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 13	J-13	A-1	100	B-1	10.0	C-13	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 14	J-14	A-1	100	B-1	10.0	C-14	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 15	J-15	A-1	100	B-1	10.0	C-15	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 16	J-16	A-1	100	B-1	10.0	C-16	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 17	J-17	A-1	100	B-1	10.0	C-17	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 18	J-18	A-1	100	B-1	10.0	C-18	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 19	J-19	A-1	100	B-1	10.0	C-19	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 20	J-20	A-1	100	B-1	10.0	C-20	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 21	J-21	A-1	100	B-1	10.0	C-21	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 22	J-22	A-1	100	B-1	10.0	C-22	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 23	J-23	A-1	100	B-1	10.0	C-23	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 24	J-24	A-1	100	B-1	10.0	C-24	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 25	J-25	A-1	100	B-1	10.0	C-25	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 26	J-26	A-2	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 27	J-27	A-3	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 28	J-28	A-4	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 29	J-29	A-5	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 30	J-30	A-6	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 31	J-31	A-7	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 32	J-32	A-8	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 33	J-33	A-9	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 34	J-34	A-10	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 35	J-35	A-11	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

【0181】 [表 5]

	感放射線性 樹脂組成物	[A]樹脂		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]樹脂		[D]溶劑	
		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 (質量份)	種類	含量 (質量份)
實施例 36	J-36	A-1	100	B-2	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 37	J-37	A-1	100	B-3	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 38	J-38	A-1	100	B-4	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 39	J-39	A-1	100	B-5	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 40	J-40	A-1	100	B-6	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 41	J-41	A-1	100	B-7	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 42	J-42	A-1	100	B-8	10.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 43	J-43	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-2	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 44	J-44	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-3	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 45	J-45	A-1	100	B-1	10.0	C-1	5.0	E-4	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 46	J-46	A-1	100	B-1	10.0	C-1	0.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 47	J-47	A-1	100	B-1	10.0	C-1	2.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 48	J-48	A-1	100	B-1	10.0	C-1	15.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 49	J-49	A-1	100	B-1	10.0	C-1/C-9	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 50	J-50	A-1	100	B-1	10.0	C-1/C-14	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 51	J-51	A-1	100	B-1	10.0	C-4/C-21	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 52	J-52	A-1	100	B-1	10.0	C-1/cc-2	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 53	J-53	A-1	100	B-1/B-4	5.0/5.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 54	J-54	A-1	100	B-1/B-6	5.0/5.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 55	J-55	A-1	100	B-1/B-8	5.0/5.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 1	CJ-1	A-1	100	B-1	10.0	cc-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 2	CJ-2	A-1	100	B-1	10.0	cc-2	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 3	CJ-3	A-1	100	B-1	10.0	cc-3	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 4	CJ-4	A-1	100	B-1	10.0	cc-4	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 5	CJ-5	A-1	100	B-1	10.0	cc-5	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 6	CJ-6	A-1	100	B-1	10.0	cc-6	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 7	CJ-7	A-1	100	B-1	10.0	cc-7	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 8	CJ-8	A-1	100	B-1	10.0	cc-8	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 9	CJ-9	A-1	100	B-1	10.0	cc-9	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

【0182】 <使用 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成>

使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將下層膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒鐘，藉此形成平均厚度 100 nm 的下層膜。使用所述旋塗機將所述製備的 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物塗佈於該下層膜上，並於 90℃下進行 60 秒鐘預烘烤（PB）。之後，

於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 90 nm 的抗蝕劑膜。其次，使用 ArF 準分子雷射液浸曝光裝置(ASML 公司的「 TWINSKAN XT-1900i 」)，以 NA=1.35、環形 (Annular) ($\sigma=0.8/0.6$) 的光學條件，介隔 40 nm 空間、105 nm 間距的遮罩圖案，對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 90°C 下進行 60 秒鐘曝光後烘烤 (PEB)。之後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液作為鹼性顯影液，對抗蝕劑膜進行鹼顯影，於顯影後利用水進行清洗，進而進行乾燥，藉此形成正型的抗蝕劑圖案 (40 nm 線與空間圖案)。

【0183】 < 評價 >

針對使用所述 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物所形成的抗蝕劑圖案，根據下述方法評價感度、LWR 性能及圖案矩形性。將其結果示於下述表 6、表 7 中。再者，對於抗蝕劑圖案的測長，使用掃描式電子顯微鏡 (日立先端科技 (Hitachi High-Technologies) (股) 的「 CG-5000 」)。

【0184】 [感度]

於使用所述 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成中，將形成 40 nm 孔圖案的曝光量設為最佳曝光量，將所述最佳曝光量設為感度 (mJ/cm^2)。關於感度，將 30 mJ/cm^2 以下的情況評價為「良好」，將超過 30 mJ/cm^2 的情況評價為「不良」。

【0185】 [LWR 性能]

照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量，以形成 40 nm 線

與空間圖案的方式調整遮罩尺寸，而形成抗蝕劑圖案。使用所述掃描式電子顯微鏡，自圖案上部觀察所形成的抗蝕劑圖案。測定合計 500 處的線寬的偏差，並根據其測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將該 3 西格瑪值設為 LWR (nm)。關於 LWR 性能，LWR 的值越小，表示線的粗糙度(間隙)越小而良好。關於 LWR 性能，將 3.0 nm 以下的情況評價為「良好」，將超過 3.0 nm 的情況評價為「不良」。

【0186】 [圖案矩形性]

關於照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量而形成的 40 nm 線與空間的抗蝕劑圖案，使用所述掃描式電子顯微鏡進行觀察，評價該線與空間圖案的剖面形狀。關於抗蝕劑圖案的矩形性，若剖面形狀中的上邊的長度相對於下邊的長度的比為 1 以上且 1.05 以下則評價為「A」(極其良好)，若超過 1.05 且為 1.10 以下則評價為「B」(良好)，若超過 1.10 則評價為「C」(不良)。

【0187】 [表 6]

	感放射線性樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	圖案矩形性
實施例 1	J-1	25	2.5	A
實施例 2	J-2	23	2.2	A
實施例 3	J-3	22	2.3	A
實施例 4	J-4	24	2.1	A
實施例 5	J-5	24	2.4	A
實施例 6	J-6	21	2.6	A
實施例 7	J-7	19	2.5	A
實施例 8	J-8	20	2.1	A
實施例 9	J-9	23	2.0	A
實施例 10	J-10	22	1.9	A
實施例 11	J-11	21	1.9	A
實施例 12	J-12	20	2.4	A
實施例 13	J-13	19	2.7	A
實施例 14	J-14	18	2.8	A
實施例 15	J-15	23	2.6	A
實施例 16	J-16	22	2.1	A
實施例 17	J-17	24	2.4	A
實施例 18	J-18	23	2.7	A
實施例 19	J-19	24	2.3	A
實施例 20	J-20	22	1.9	A
實施例 21	J-21	21	1.8	A
實施例 22	J-22	23	1.9	A
實施例 23	J-23	24	2.0	A
實施例 24	J-24	21	2.1	A
實施例 25	J-25	22	2.3	A
實施例 26	J-26	23	2.4	A
實施例 27	J-27	22	2.5	A
實施例 28	J-28	21	2.8	A
實施例 29	J-29	20	2.6	A
實施例 30	J-30	24	2.5	A
實施例 31	J-31	23	2.4	A
實施例 32	J-32	21	1.8	A
實施例 33	J-33	24	1.9	A
實施例 34	J-34	24	2.0	A
實施例 35	J-35	22	2.1	A

【0188】 [表 7]

	感放射線性 樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	圖案矩形性
實施例 36	J-36	23	1.9	A
實施例 37	J-37	23	1.8	A
實施例 38	J-38	21	2.3	A
實施例 39	J-39	20	2.2	A
實施例 40	J-40	24	2.5	A
實施例 41	J-41	25	2.6	A
實施例 42	J-42	22	2.3	A
實施例 43	J-43	23	2.5	A
實施例 44	J-44	24	2.6	A
實施例 45	J-45	21	2.5	A
實施例 46	J-46	21	2.2	A
實施例 47	J-47	23	2.4	A
實施例 48	J-48	23	2.8	A
實施例 49	J-49	25	2.9	A
實施例 50	J-50	23	2.5	A
實施例 51	J-51	24	2.4	A
實施例 52	J-52	22	2.6	A
實施例 53	J-53	24	2.4	A
實施例 54	J-54	21	2.1	A
實施例 55	J-55	25	2.3	A
比較例 1	CJ-1	33	3.7	C
比較例 2	CJ-2	34	3.7	C
比較例 3	CJ-3	32	3.8	C
比較例 4	CJ-4	31	4.0	B
比較例 5	CJ-5	35	4.1	C
比較例 6	CJ-6	33	3.8	C
比較例 7	CJ-7	32	3.9	C
比較例 8	CJ-8	33	4.0	B
比較例 9	CJ-9	36	4.1	C

【0189】 如根據表 6 及表 7 的結果而明確般，在實施例 1～實施例 55 的感放射線性樹脂組成物用於 ArF 曝光的情況下，感度、LWR 性能及圖案矩形性良好。與此相對，比較例 1～比較例 9 的感放射線性樹脂組成物的感度、LWR 性能及圖案矩形性較實施例 1～實施例 55 差。因此，可謂在將實施例 1～實施例 55 的感放射線性樹脂組成物用於正型 ArF 曝光的情況下，可形成表現出高感度及良

好的 LWR 性能，矩形性優異的抗蝕劑圖案。

【0190】 <極紫外線（EUV）曝光用正型感放射線性樹脂組成物的製備>

[實施例 56]

混合作為[A]樹脂的（A-12）100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的（B-12）40.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的（C-1）24.0 質量份、作為[E]高氟含量樹脂的（E-5）3.0 質量份（固體成分）、以及作為[D]溶劑的（D-1）/（D-2）的混合溶媒 6,110 質量份，利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物（J-56）。

【0191】 [實施例 57～實施例 84 及比較例 10～比較例 13]

使用下述表 8 所示的種類及含量的各成分，除此以外與實施例 56 同樣地分別製備感放射線性樹脂組成物（J-57）～感放射線性樹脂組成物（J-84）及感放射線性樹脂組成物（CJ-10）～感放射線性樹脂組成物（CJ-13）。

【0192】 [表 8]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]樹脂		[D]溶劑	
		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 (質量份)	種類	含量 (質量份)
實施例 56	J-56	A-12	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 57	J-57	A-12	100	B-12	40.0	C-3	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 58	J-58	A-12	100	B-12	40.0	C-8	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 59	J-59	A-12	100	B-12	40.0	C-11	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 60	J-60	A-12	100	B-12	40.0	C-12	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 61	J-61	A-12	100	B-12	40.0	C-13	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 62	J-62	A-12	100	B-12	40.0	C-14	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 63	J-63	A-12	100	B-12	40.0	C-19	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 64	J-64	A-12	100	B-12	40.0	C-21	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 65	J-65	A-12	100	B-12	40.0	C-24	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 66	J-66	A-12	100	B-12	40.0	C-25	24.0	E-6	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 67	J-67	A-13	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 68	J-68	A-14	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 69	J-69	A-15	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 70	J-70	A-16	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 71	J-71	A-17	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 72	J-72	A-18	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 73	J-73	A-19	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 74	J-74	A-20	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 75	J-75	A-21	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 76	J-76	A-12	100	B-1	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 77	J-77	A-12	100	B-3	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 78	J-78	A-12	100	B-5/B-8	20.0/20.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 79	J-79	A-12	100	B-9	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 80	J-80	A-12	100	B-10	40.0	C-21	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 81	J-81	A-12	100	B-11	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 82	J-82	A-12	100	B-12	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 83	J-83	A-12	100	B-13	40.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
實施例 84	J-84	A-12	100	B-7/B-14	10.0/30.0	C-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
比較例 10	CJ-10	A-12	100	B-12	40.0	cc-1	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
比較例 11	CJ-11	A-12	100	B-12	40.0	cc-2	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
比較例 12	CJ-12	A-12	100	B-12	40.0	cc-4	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280
比較例 13	CJ-13	A-12	100	B-12	40.0	cc-8	24.0	E-5	3.0	D-1/D-2	1830/4280

【0193】 < 使用 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成 >

使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將下層膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒鐘，藉此形成平均厚度 105 nm 的下層膜。使用所述旋塗機將所述製備的 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物塗佈於所述下層膜上，並於 130℃下進行 60 秒鐘 PB。之後，於 23

℃下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 55 nm 的抗蝕劑膜。其次，使用 EUV 曝光裝置（ASML 公司的「NXE3300」），以 NA=0.33、照明條件：Conventional s=0.89、遮罩：imecDEFECT32FFR02 對所述抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 120℃ 下進行 60 秒鐘 PEB。之後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液作為鹼性顯影液，對所述抗蝕劑膜進行鹼顯影，於顯影後利用水進行清洗，進而進行乾燥，藉此形成正型的抗蝕劑圖案（32 nm 線與空間圖案）。

【0194】 < 評價 >

針對使用所述 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物所形成的抗蝕劑圖案，根據下述方法評價感度及 LWR 性能。將其結果示於下述表 9 中。再者，對於抗蝕劑圖案的測長，使用掃描式電子顯微鏡（日立先端科技（Hitachi High-Technologies）（股）的「CG-5000」）。

【0195】 [感度]

於使用所述 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成中，將形成 32 nm 線與空間圖案的曝光量設為最佳曝光量，將所述最佳曝光量設為感度（ mJ/cm^2 ）。關於感度，將 25 mJ/cm^2 以下的情況評價為「良好」，將超過 25 mJ/cm^2 的情況評價為「不良」。

【0196】 [LWR 性能]

照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量，以形成 32 nm 線與空間圖案的方式調整遮罩尺寸，而形成抗蝕劑圖案。使用所述

掃描式電子顯微鏡，自圖案上部觀察所形成的抗蝕劑圖案。測定合計 500 處的線寬的偏差，並根據其測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將該 3 西格瑪值設為 LWR (nm)。關於 LWR 性能，LWR 的值越小，表示線的粗糙度越小而良好。關於 LWR 性能，將 3.0 nm 以下的情況評價為「良好」，將超過 3.0 nm 的情況評價為「不良」。

【0197】 [圖案矩形性]

關於照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量而形成的 40 nm 線與空間的抗蝕劑圖案，使用所述掃描式電子顯微鏡進行觀察，評價該線與空間圖案的剖面形狀。關於抗蝕劑圖案的矩形性，若剖面形狀中的上邊的長度相對於下邊的長度的比為 1 以上且 1.05 以下則評價為「A」(極其良好)，若超過 1.05 且為 1.10 以下則評價為「B」(良好)，若超過 1.10 則評價為「C」(不良)。

【0198】 [表 9]

	感放射線性 樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	圖案矩形性
實施例 56	J-56	21	2.5	A
實施例 57	J-57	22	2.3	A
實施例 58	J-58	23	2.4	A
實施例 59	J-59	21	2.5	A
實施例 60	J-60	21	2.4	A
實施例 61	J-61	23	2.5	A
實施例 62	J-62	22	2.4	A
實施例 63	J-63	22	2.0	A
實施例 64	J-64	21	1.9	A
實施例 65	J-65	22	2.1	A
實施例 66	J-66	21	2.4	A
實施例 67	J-67	23	2.3	A
實施例 68	J-68	22	2.2	A
實施例 69	J-69	23	2.4	A
實施例 70	J-70	24	2.2	A
實施例 71	J-71	22	2.4	A
實施例 72	J-72	21	2.5	A
實施例 73	J-73	22	2.3	A
實施例 74	J-74	21	2.4	A
實施例 75	J-75	23	2.5	A
實施例 76	J-76	21	2.4	A
實施例 77	J-77	22	2.3	A
實施例 78	J-78	22	2.4	A
實施例 79	J-79	24	2.5	A
實施例 80	J-80	22	2.0	A
實施例 81	J-81	22	2.4	A
實施例 82	J-82	23	2.3	A
實施例 83	J-83	24	2.5	A
實施例 84	J-84	24	2.4	A
比較例 10	CJ-10	32	3.3	B
比較例 11	CJ-11	33	3.5	C
比較例 12	CJ-12	33	3.4	C
比較例 13	CJ-13	35	3.2	B

【0199】 如根據表 9 的結果而明確般，在實施例 56～實施例 84 的感放射線性樹脂組成物用於 EUV 曝光的情況下，感度、LWR 性能及圖案矩形性良好。與此相對，比較例 10～比較例 13 的感放射線性樹脂組成物的感度、LWR 性能及圖案矩形性較實施例 56～實施例 84 差。

【0200】 < ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的製備、以及使用所述組成物的抗蝕劑圖案的形成及評價 >

[實施例 85]

混合作為[A]樹脂的(A-6) 100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的(B-2) 10.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的(C-1) 8.0 質量份、作為[E]高氟含量樹脂的(E-2) 5.0 質量份(固體成分)、以及作為[D]溶劑的(D-1) / (D-2) / (D-3) 的混合溶媒 3,230 質量份，利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物(J-85)。

【0201】 [實施例 86 ~ 實施例 97 及比較例 14 ~ 比較例 17]

使用下述表 10 所示的種類及含量的各成分，除此以外與實施例 85 同樣地製備感放射線性樹脂組成物(J-86) ~ 感放射線性樹脂組成物(J-97) 及感放射線性樹脂組成物(CJ-14) ~ 感放射線性樹脂組成物(CJ-17)。

【0202】 [表 10]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]樹脂		[D]溶劑	
		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 (質量份)	種類	含量 (質量份)
實施例 85	J-85	A-6	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 86	J-86	A-6	100	B-2	10.0	C-2	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 87	J-87	A-6	100	B-2	10.0	C-4	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 88	J-88	A-6	100	B-2	10.0	C-9	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 89	J-89	A-6	100	B-2	10.0	C-15	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 90	J-90	A-6	100	B-2	10.0	C-19	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 91	J-91	A-6	100	B-2	10.0	C-21	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 92	J-92	A-3	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 93	J-93	A-4	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 94	J-94	A-7	100	B-2	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 95	J-95	A-6	100	B-6	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 96	J-96	A-6	100	B-7	10.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 97	J-97	A-6	100	B-5/B-8	5.0/5.0	C-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 14	CJ-14	A-6	100	B-2	10.0	cc-1	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 15	CJ-15	A-6	100	B-2	10.0	cc-2	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 16	CJ-16	A-6	100	B-2	10.0	cc-4	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 17	CJ-17	A-6	100	B-2	10.0	cc-5	8.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

【0203】 <使用 ArF 曝光用負性感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成>

使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將下層膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒鐘，藉此形成平均厚度 100 nm 的下層膜。使用所述旋塗機將所述製備的 ArF 曝光用負性感放射線性樹脂組成物塗佈於該下層膜上，並於 100℃下進行 60 秒鐘預烘烤（PB）。之後，於 23℃下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 90 nm 的抗蝕劑膜。其次，使用 ArF 準分子雷射液浸曝光裝置（ASML 公司的「TWINSCAN XT-1900i」），以 NA=1.35、偶極（Dipole）（ $\sigma=0.9/0.7$ ）的光學條件，介隔 40 nm 孔、105 nm 間距的遮罩圖案，對抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 100℃下進行 60 秒鐘曝光後烘烤（PEB）。之後，使用乙酸正丁酯作為有機溶媒顯影液，對抗蝕劑膜進行有機溶媒

顯影，並進行乾燥，藉此形成負型的抗蝕劑圖案（40 nm 孔，105 nm 間距）。

【0204】 <評價>

針對使用所述 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物所形成的抗蝕劑圖案，根據下述方法評價感度、CDU 性能及圖案圓形性。將其結果示於下述表 11。再者，對於抗蝕劑圖案的測長，使用掃描式電子顯微鏡（日立高新科技（Hitachi High-Technologies）（股）的「CG-5000」）。

【0205】 [感度]

在使用了所述 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成中，將形成 40 nm 孔圖案的曝光量作為最佳曝光量，將該最佳曝光量作為感度（ mJ/cm^2 ）。關於感度，將 $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下的情況評價為「良好」，將超過 $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況評價為「不良」。

【0206】 [CDU 性能]

照射在所述感度的評價中求出的最佳曝光量，形成 40 nm 孔、105 nm 間距的孔圖案。使用所述掃描式電子顯微鏡，自圖案上部於任意的點對合計 1,800 個所形成的抗蝕劑圖案進行測長。求出尺寸的偏差（ 3σ ），並將其設為 CDU 性能（nm）。關於 CDU 性能，CDU 的值越小，表示長週期下的孔徑的偏差越小而良好。關於 CDU 性能，將 2.0 nm 以下的情況評價為「良好」，將超過 2.0 nm 的情況評價為「不良」。

【0207】 [圖案圓形性]

關於照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量而形成的 40 nm 孔、105 nm 間距的孔圖案，使用所述掃描式電子顯微鏡進行觀察，分別測定縱向的尺寸與橫向的尺寸，若縱向的尺寸/橫向的尺寸的比（縱橫比）為 0.95 以上且小於 1.05，則評價為「A」（極其良好）；若為 0.90 以上且小於 0.95，或者為 1.05 以上且小於 1.10，則評價為「B」（良好）；若小於 0.90 或者超過 1.10，則評價為「C」（不良）。

【0208】 [表 11]

	感放射線性樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	CDU (nm)	圖案圓形性
實施例 85	J-85	27	1.8	A
實施例 86	J-86	25	1.8	A
實施例 87	J-87	29	1.7	A
實施例 88	J-88	27	1.8	A
實施例 89	J-89	26	1.7	A
實施例 90	J-90	28	1.8	A
實施例 91	J-91	26	1.9	A
實施例 92	J-92	27	1.6	A
實施例 93	J-93	25	1.7	A
實施例 94	J-94	27	1.8	A
實施例 95	J-95	29	1.8	A
實施例 96	J-96	27	1.8	A
實施例 97	J-97	28	1.7	A
比較例 14	CJ-14	33	2.9	C
比較例 15	CJ-15	34	2.5	C
比較例 16	CJ-16	32	2.2	C
比較例 17	CJ-17	33	2.4	C

【0209】 如根據表 11 的結果而明確般，在實施例 85～實施例 97 的感放射線性樹脂組成物用於 ArF 曝光的情況下，感度、CDU 性能及圖案圓形性良好。與此相對，比較例 14～比較例 17 的感放射線性樹脂組成物的感度、CDU 性能及圖案圓形性較實施例 85～實

施例 97 差。

【0210】 < EUV 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的製備、以及使用所述組成物的抗蝕劑圖案的形成及評價 >

[實施例 98]

混合作為[A]樹脂的 (A-13) 100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的 (B-1) 30.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的 (C-9) 20.0 質量份、作為[E]高氟含量樹脂的 (E-5) 1.0 質量份 (固體成分)、以及作為[D]溶劑的 (D-1) / (D-4) 的混合溶媒 6,110 質量份 (4,280/1,830 (質量份)), 利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾, 藉此製備 EUV 曝光用負型感放射線性樹脂組成物 (J-98)。

【0211】 使用旋塗機(東京電子(Tokyo Electron)(股)的「CLEAN TRACK ACT12」), 將下層膜形成用組成物(布魯爾科技(Brewer Science)公司的「ARC66」)塗佈於 12 吋的矽晶圓上後, 於 205 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱 60 秒鐘, 藉此形成平均厚度 105 nm 的下層膜。使用所述旋塗機將所述製備的 EUV 曝光用負型感放射線性樹脂組成物 (J-98) 塗佈於所述下層膜上, 並於 130 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 60 秒鐘 PB。之後, 於 23 $^{\circ}\text{C}$ 下冷卻 30 秒鐘, 藉此形成平均厚度 55 nm 的抗蝕劑膜。其次, 使用 EUV 曝光裝置 (ASML 公司的「NXE3300」), 以 NA=0.33、照明條件: Conventional s=0.89、遮罩: imecDEFECT32FFR02 對所述抗蝕劑膜進行曝光。曝光後, 於 120 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 60 秒鐘 PEB。之後, 使用乙酸正丁酯作為有機溶媒顯影液, 對所述抗蝕劑膜進行有機溶媒顯影, 並進行乾燥, 藉此形成

負型的抗蝕劑圖案（30 nm 孔、60 nm 間距）。

【0212】 針對使用所述 EUV 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案，與所述使用 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的評價同樣地評價感度、CDU 性能及圖案圓形性。其結果，實施例 98 的感放射線性樹脂組成物即便於利用 EUV 曝光形成負型的抗蝕劑圖案的情況下，感度、CDU 性能及圖案圓形性亦良好。

【0213】 藉由所述說明的感放射線性樹脂組成物及抗蝕劑圖案形成方法，相對於曝光光的感度良好、LWR 性能及 CDU 性能優異。另外，所獲得的抗蝕劑圖案的形狀亦良好。因此，該些可較佳地用於預想今後進一步進行微細化的半導體器件的加工製程等中。

【符號說明】

【0214】

無