

(21) 申請案號：112103548

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 02 日

(51) Int. Cl. :

C08K5/42 (2006.01)

C08K5/46 (2006.01)

C08F222/18 (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)

H01L21/768 (2006.01)

(30) 優先權：2022/02/08 日本

2022-018045

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

日本

(72) 發明人：柄川冬輝 EGAWA, FUYUKI (JP)；古川泰一 FURUKAWA, TAIICHI (JP)；古川

剛 FURUKAWA, TSUYOSHI (JP)；稻見甫 INAMI, HAJIME (JP)；根本龍一

NEMOTO, RYUICHI (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：13 項 圖式數：0 共 95 頁

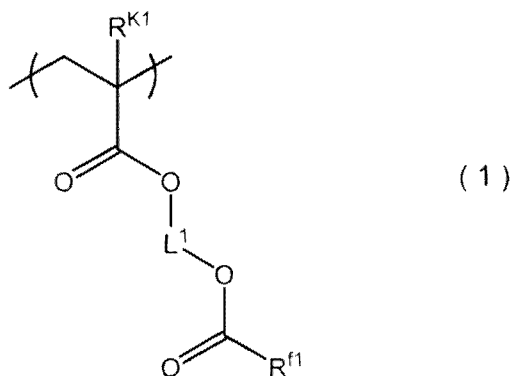
(54) 名稱

感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法

(57) 摘要

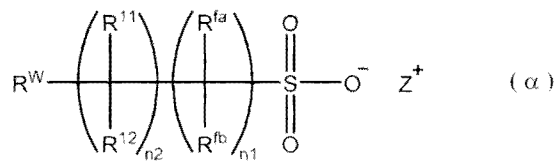
本發明提供一種能夠形成感度、LWR 性能、撥水性、顯影缺陷抑制性優異的抗蝕劑膜且保存穩定性良好的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。一種感放射線性樹脂組成物，包含含有下述式 (1) 所表示的結構單元 (I) 和與所述結構單元 (I) 不同的結構單元的聚合物、下述式 (α) 所表示的感放射線性酸產生劑以及溶劑。

[化 1]



(所述式 (1) 中， R^{K1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； L^1 為碳數 1 ~ 5 的烷二基； R^{f1} 為具有五個 ~ 七個氟原子的碳數 2 ~ 10 的氟化烴基)

[化 2]



(所述式 (α) 中， R^W 為包含環狀結構的碳數 3 ~ 40 的一價有機基； R^{fa} 及 R^{fb} 分別獨立地為氟原子或碳數 1 ~ 10 的氟化烴基； R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1 ~ 10 的烴基或碳數 1 ~ 10 的氟化烴基； $n1$ 為 1 ~ 4 的整數；於 $n1$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{fa} 及 R^{fb} 相互相同或不同； $n2$ 為 0 ~ 4 的整數；於 $n2$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{11} 及 R^{12} 相互相同或不同；其中，於磺酸根離子的硫原子與所述 R^W 的環狀結構之間不存在羰基； Z^+ 為一價鎊陽離子)

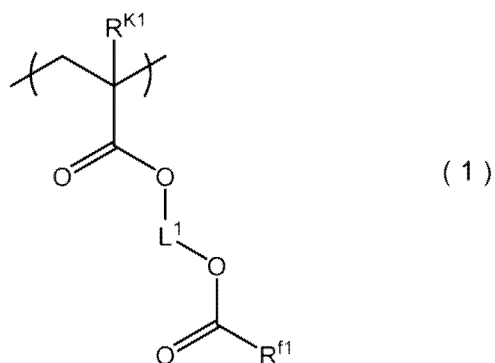
【發明摘要】

【中文發明名稱】感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法

【中文】

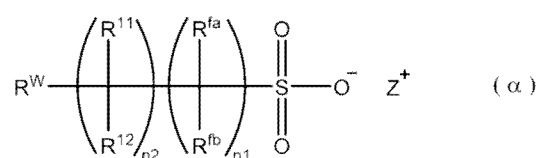
本發明提供一種能夠形成感度、LWR 性能、撥水性、顯影缺陷抑制性優異的抗蝕劑膜且保存穩定性良好的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。一種感放射線性樹脂組成物，包含含有下述式 (1) 所表示的結構單元 (I) 和與所述結構單元 (I) 不同的結構單元的聚合物、下述式 (α) 所表示的感放射線性酸產生劑以及溶劑。

[化 1]



(所述式 (1) 中， R^{K1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； L^1 為碳數 1~5 的烷二基； R^{f1} 為具有五個~七個氟原子的碳數 2~10 的氟化烴基)

[化 2]



(所述式 (α) 中， R^W 為包含環狀結構的碳數 3~40 的一價有機基； R^{fa} 及 R^{fb} 分別獨立地為氟原子或碳數 1~10 的氟化烴基； R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~10 的烴基或碳數 1~10 的氟化烴基； $n1$ 為 1~4 的整數；於 $n1$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{fa} 及 R^{fb} 相互相同或不同； $n2$ 為 0~4 的整數；於 $n2$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{11} 及 R^{12} 相互相同或不同；其中，於磺酸根離子的硫原子與所述 R^W 的環狀結構之間不存在羰基； Z^+ 為一價鎘陽離子)

【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】 感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】 於半導體元件中的微細的電路形成時利用使用抗蝕劑組成物的光微影技術。作為代表性的程序，例如藉由介隔遮罩圖案並利用放射線照射對抗蝕劑組成物的被膜進行曝光來產生酸，並藉由將所述酸作為觸媒的反應而在曝光部與未曝光部中產生樹脂相對於鹼系或有機溶劑系的顯影液的溶解度之差，藉此於基板上形成抗蝕劑圖案。

【0003】 所述光微影技術中，使用 ArF 準分子雷射等短波長的放射線、或將該 ArF 曝光與液浸曝光法（液體浸沒式微影（liquid immersion lithography））組合來推進圖案微細化。

【0004】 於液浸曝光法中所使用的抗蝕劑組成物中，以藉由抗蝕劑膜的表面改質來改善製程效率為目的，正在嘗試於抗蝕劑組成物中添加撥水性的化合物。例如，提出有如下技術：為了提高抗蝕劑性能或缺陷防止性，而添加於抗蝕劑組成物中維持疏水性並對鹼性顯影液顯示出溶解性的撥水性的化合物（參照日本專利第 6774214 號）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利第 6774214 號

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

作為繼 ArF 曝光之後的下一代技術，正在利用電子束、X 射線及極紫外線（Extreme Ultraviolet，EUV）等波長更短的放射線來實現。關於添加有撥水性化合物的抗蝕劑組成物，於所述下一代技術中，亦要求感度或表示抗蝕劑圖案的線寬的偏差的線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能、撥水性、顯影缺陷抑制性。

【0007】 然而，為了提高顯影缺陷抑制性，若提高撥水性化合物於顯影液中的溶解性，則存在因其反應性而不適合長期保存的情況。保存穩定性與顯影缺陷抑制性有所謂的取捨關係，但要求兼顧保存穩定性與顯影缺陷抑制性。

【0008】 本發明的目的在於提供一種能夠形成感度、LWR 性能、撥水性、顯影缺陷抑制性優異的抗蝕劑膜且保存穩定性良好的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明人等人為了解決本課題而反覆努力研究，結果發現，藉由採用下述結構而可達成所述目的，從而完成了本發明。

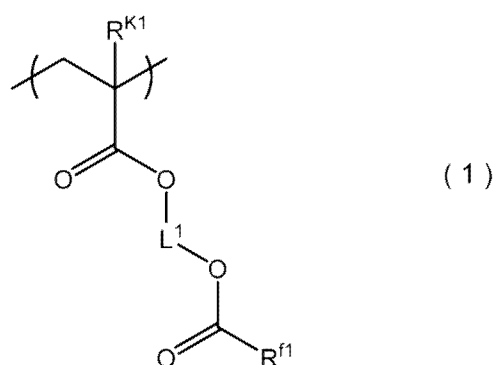
【0010】 即，本發明於一實施方式中是有關於一種感放射線性樹

脂組成物，其包含：

含有下述式（1）所表示的結構單元（I）和與所述結構單元（I）不同的結構單元的聚合物、

下述式（ α ）所表示的感放射線性酸產生劑、以及
溶劑。

[化 1]



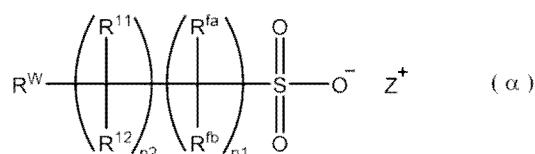
（所述式（1）中，

R^{K1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

L¹ 為碳數 1~5 的烷二基；

R^{f1} 為具有五個~七個氟原子的碳數 2~10 的氟化烴基）

[化 2]



(所述式 (α) 中，

R^W 為包含環狀結構的碳數 3~40 的一價有機基；

R^{fa} 及 R^{fb} 分別獨立地為氟原子或碳數 1~10 的氟化烴基；

R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~10 的烴基或碳數 1~10 的氟化烴基；

$n1$ 為 1~4 的整數；於 $n1$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{fa} 及 R^{fb} 相互相同或不同；

$n2$ 為 0~4 的整數；於 $n2$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{11} 及 R^{12} 相互相同或不同；

其中，於磺酸根離子的硫原子與所述 R^W 的環狀結構之間不存在羰基；

Z^+ 為一價鎘陽離子)

【0011】 藉由該感放射性樹脂組成物，可構築除滿足感度、LWR 性能、撥水性以外，還滿足保存穩定性與顯影缺陷抑制性的抗蝕劑膜。其理由雖不明確且不受限定，但可推測如下所述。聚合物可藉由結構單元 (I) 所包含的氟原子來發揮高的撥水性。另外，於顯影步驟時，於聚合物中的結構單元 (I) 中產生解離反應，可提高聚合物於顯影液中的溶解性，其結果，可提高顯影缺陷抑制性。另一方面，結構單元 (I) 中的產生顯影液解離反應的部分 (主要是側鏈末端側的酯鍵) 的周圍所導入的體積相對高的結構成為反應障壁，可抑制該感放射線性樹脂組成物於保存中的由水分等引起的意外的解離反應。可推測藉由該些的複合作用而可兼顧保

存穩定性與顯影缺陷抑制性的相反的要求性能。進而，可推測藉由將環狀結構導入至感放射線性酸產生劑的結構的末端且不將羰基導入至環狀結構與磺酸根離子之間的連結骨架，可維持撥水性且適度地控制產生酸的擴散長度，其結果，可確保充分的感度、LWR 性能、撥水性及顯影缺陷抑制性。

【0012】 於本說明書中，「有機基」為具有至少一個碳原子的基。「烴基」只要不特別明示，則包含鏈狀烴基、脂環式烴基及芳香族烴基。所述「烴基」包含飽和烴基及不飽和烴基兩者。所述「鏈狀烴基」是指不包含環狀結構而僅包含鏈狀結構的烴基，包含直鏈狀烴基及分支鏈狀烴基兩者。所述「脂環式烴基」是指僅包含脂環結構作為環結構而不包含芳香環結構的烴基，包含單環的脂環式烴基及多環的脂環式烴基兩者。其中，無需僅包含脂環結構，亦可於其一部分中包含鏈狀結構。所述「芳香族烴基」是指包含芳香環結構作為環結構的烴基。其中，無需僅包含芳香環結構，亦可於其一部分中包含鏈狀結構或脂環結構。

【0013】 本發明於另一實施方式中是有關於一種圖案形成方法，其包括：

將該感放射線性樹脂組成物直接或間接地塗佈於基板上來形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

利用顯影液對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【0014】 藉由該圖案形成方法，由於使用能夠形成感度、LWR

性能、撥水性及顯影缺陷抑制性優異的抗蝕劑膜且保存穩定性良好的所述感放射線性樹脂組成物，因此可有效率地形成高品質的抗蝕劑圖案。

【實施方式】

【0015】 以下，對本發明的實施方式進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施方式。

【0016】 《感放射線性樹脂組成物》

本實施方式的感放射線性樹脂組成物（以下，亦簡稱為「組成物」）包含聚合物、感放射線性酸產生劑及溶劑。所述組成物較佳為除包含所述聚合物以外，還包含如下樹脂，即含有具有酸解離性基的結構單元且氟原子的質量含有率小於所述聚合物的樹脂（以下，亦稱為「基礎樹脂」）。所述組成物較佳為更包含酸擴散控制劑。只要不損及本發明的效果，則所述組成物亦可包含其他任意成分。

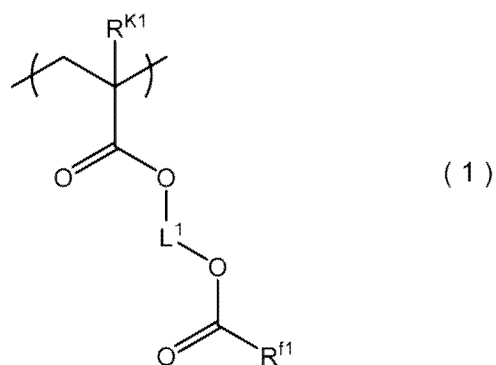
【0017】 < 聚合物 >

聚合物包含所述式（1）所表示的結構單元（I）和與所述結構單元（I）不同的結構單元。以下，對各結構單元進行說明。

【0018】 （結構單元（I））

結構單元（I）由下述式（1）表示。

[化 3]



(所述式(1)中，

R^{K1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

L^1 為碳數 1~5 的烷二基；

R^{f1} 為具有五個~七個氟原子的碳數 2~10 的一價氟化烴基)

【0019】 作為 R^{K1} ，就提供結構單元(I)的單量體的共聚性的方面而言，較佳為氫原子或甲基。

【0020】 作為 L^1 所表示的碳數 1~5 的烷二基，可列舉自對應的碳數的鏈狀或分支狀烷烴中去除兩個氫原子而成的基。兩個氫原子可自同一碳原子中去除，亦可自不同的碳原子中去除。作為具體例，可列舉：甲烷二基、1,1-乙烷二基、1,2-乙烷二基、1,1-二甲基-1,2-乙烷二基、1,1-丙烷二基、1,2-丙烷二基、1,3-丙烷二基、2,2-丙烷二基、1,1-丁烷二基、2,2-丁烷二基、1,2-丁烷二基、1,3-丁烷二基、1,4-丁烷二基、2,3-丁烷二基等。其中， L^1 較佳為甲烷二基或乙烷二基（1,1-乙烷二基或 1,2-乙烷二基）。

【0021】 作為 R^{f1} 所表示的具有五個~七個氟原子的碳數 2~10 的一價氟化烴基，例如可列舉：具有五個~七個氟原子的碳數 2

~10 的一價氟化鏈狀烴基、具有五個~七個氟原子的碳數 3~10 的一價氟化脂環式烴基等。

【0022】 作為所述具有五個~七個氟原子的碳數 2~10 的一價氟化鏈狀烴基，例如可列舉：

五氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、七氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-氟丙基、七氟正丙基等氟化烷基；

五氟丙烯基等氟化烯基；

五氟丁炔基等氟化炔基等。

【0023】 作為所述具有五個~七個氟原子的碳數 3~10 的一價氟化脂環式烴基，例如可列舉：

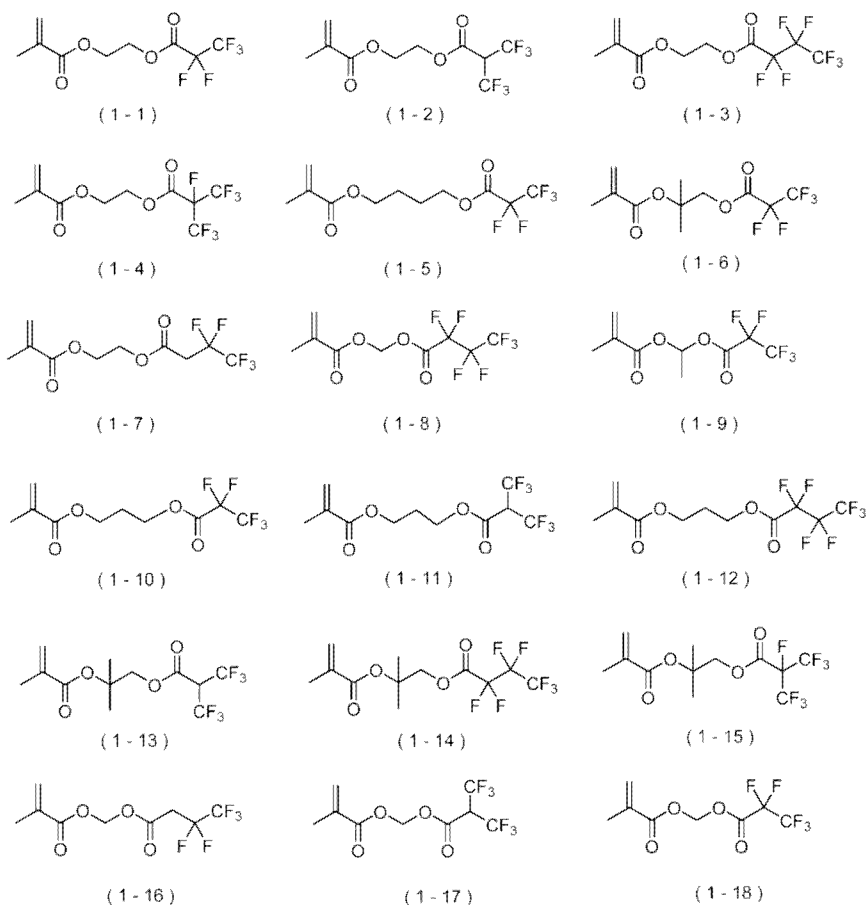
五氟環丁基、六氟環丁基、五氟環戊基、六氟環戊基、七氟環戊基、五氟環己基、六氟環己基、五氟環己基甲基、五氟降冰片基、五氟金剛烷基、五氟冰片基、五氟異冰片基等氟化環烷基；

五氟環戊烯基、五氟環己烯基等氟化環烯基等。

【0024】 作為 R^{fl} ，較佳為具有五個~七個氟原子的碳數 2~8 的一價氟化鏈狀烴基，更佳為具有五個~七個氟原子的碳數 2~6 的一價氟化鏈狀烴基，進而佳為具有五個~七個氟原子的碳數 2~4 的一價直鏈狀烴基，尤佳為具有五個氟原子的碳數 2~4 的一價直鏈狀烴基，特佳為具有五個氟原子的碳數 2~4 的一價直鏈狀飽和烴基。

【0025】 作為提供結構單元 (I) 的單量體，例如可列舉下述式 (1-1) ~ 式 (1-18) 所表示的化合物等。

[化 4]

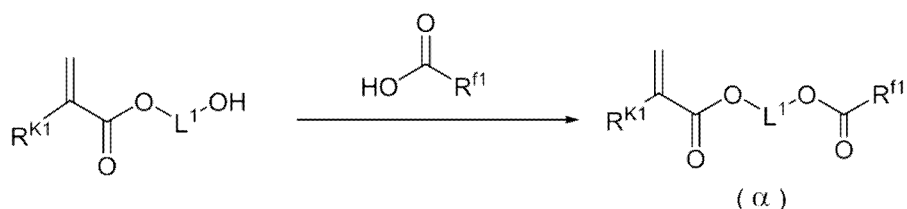


【0026】 結構單元 (I) 於構成聚合物的所有結構單元中所佔的含有比例 (於存在多種結構單元 (I) 的情況下為合計) 的下限較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%，特佳為 20 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 95 莫耳%，更佳為 90 莫耳%，進而佳為 85 莫耳%，特佳為 80 莫耳%。藉由將結構單元 (I) 的含有比例設為所述範圍，所述感放射線性樹脂組成物可進一步提高撥水性、保存穩定性及顯影缺陷抑制性。

【0027】 (提供結構單元 (I) 的單量體的合成方法)

提供結構單元 (I) 的單量體 (α) 可如下述流程所示般藉由具有聚合性基的醇與含氟的羧酸的縮合反應來合成。關於其他結構，可藉由變更醇或羧酸的結構來合成。

【0028】 [化 5]

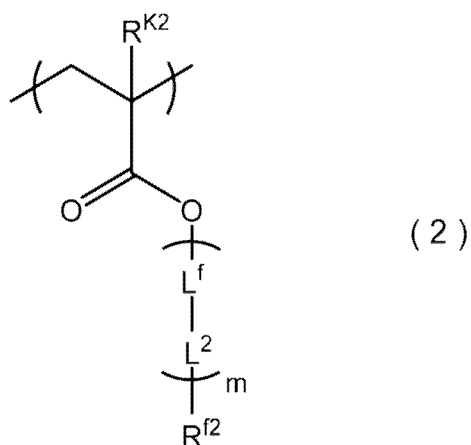


(流程中， R^{K1} 、 L^1 及 R^{f1} 與所述式 (1) 為相同含義)

【0029】 (結構單元 (II))

聚合物較佳為更包含下述式 (2) 所表示的結構單元 (II) (其中，相當於所述結構單元 (I) 的結構除外) 作為與所述結構單元 (I) 不同的結構單元。

[化 6]



(所述式(2)中，

R^{K2} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

L^f 為經氟取代或未經取代的碳數 1~20 的二價有機基；

L^2 為 *-COO- 或 *-OCO-；* 為 L^f 側的鍵結鍵；

m 為 0~2 的整數；於存在多個 L^f 及 L^2 的情況下，多個 L^f 及 L^2 分別相互相同或不同；

R^{f2} 為經氟取代或未經取代的碳數 1~20 的一價有機基；

其中， L^f 及 R^{f2} 合計具有一個以上的氟原子)

【0030】 作為 R^{K2} ，就提供結構單元(II)的單量體的共聚性的方面而言，較佳為氫原子或甲基。

【0031】 L^f 為碳數 1~20 的二價有機基，氫原子的一部分或全部可經氟原子取代，亦可不經氟原子取代(可為未經取代)。作為 L^f 所表示的經氟取代或未經取代的碳數 1~20 的二價有機基，可較佳地採用所述式(2)的 R^{f2} 所表示的經氟取代或未經取代的碳數 1~20 的一價有機基中去除一個氫原子而成的基，因此首先對 R^{f2} 進行說明。

【0032】 R^{f2} 為碳數 1~20 的一價有機基，氫原子的一部分或全部可經氟原子取代，亦可不經氟原子取代(可為未經取代)。作為所述碳數 1~20 的一價有機基，並無特別限定，可為鏈狀結構、環狀結構或該些的組合的任一種。作為所述鏈狀結構，可列舉飽和或不飽和、直鏈或分支鏈的任一種均可的鏈狀烴基。作為所述

環狀結構，可列舉脂環式、芳香族或雜環式的任一種均可的環狀烴基。其中，作為一價有機基，較佳為經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價鏈狀烴基、經取代或未經取代的碳數 3~20 的一價脂環式烴基、經取代或未經取代的碳數 6~20 的一價芳香族烴基或該些的組合。另外，亦可為利用取代基將鏈狀結構或環狀結構所包含的氫原子的一部分或全部取代而成的基、於該些基的碳-碳間或碳鏈末端存在雜原子或含雜原子基的基等。作為所述雜原子或含雜原子基，可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{NR}'-$ 、或該些中的兩種以上的組合等。R'為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基。

【0033】 作為對所述有機基所具有的氫原子的一部分或全部進行取代的取代基，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；羥基；羧基；氰基；硝基；烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基或利用鹵素原子將該些基的氫原子取代而成的基；側氧基（=O）等。

【0034】 作為所述碳數 1~20 的一價鏈狀烴基，例如可列舉碳數 1~20 的直鏈或分支鏈飽和烴基、或者碳數 1~20 的直鏈或分支鏈不飽和烴基等。

【0035】 作為所述碳數 3~20 的一價脂環式烴基，例如可列舉單環或多環的飽和烴基、或者單環或多環的不飽和烴基等。作為單環的飽和烴基，較佳為環戊基、環己基、環庚基、環辛基。作為多環的環烷基，較佳為降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十

二烷基等橋環脂環式烴基。作為單環的不飽和烴基，可列舉環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基等單環的環烯基。作為多環的不飽和烴基，可列舉降冰片烯基、三環癸烯基、四環十二烯基等多環的環烯基。再者，所謂橋環脂環式烴基，是指構成脂環的碳原子中不相互鄰接的兩個碳原子間藉由包含一個以上的碳原子的結合鏈而鏈結的多環性脂環式烴基。

【0036】 作為所述碳數 6~20 的一價芳香族烴基，例如可列舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等芳基；苜基、苯乙基、萘基甲基等芳烴基等。

【0037】 作為所述雜環式的環狀烴基，可列舉自芳香族雜環結構中去除一個氫原子而成的基及自脂環雜環結構中去除一個氫原子而成的基。藉由導入雜原子而具有芳香族性的 5 元環的芳香族結構亦包含於雜環結構中。作為雜原子，可列舉：氧原子、氮原子、硫原子等。

【0038】 作為所述芳香族雜環結構，例如可列舉：

呋喃、吡喃、苯並呋喃、苯並吡喃等含氧原子的芳香族雜環結構；

吡咯、咪唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、吩嗪、吡嗪等含氮原子的芳香族雜環結構；

噻吩等含硫原子的芳香族雜環結構；

噻唑、苯並噻唑、噻嗪、噁嗪等含有多個雜原子的芳香族雜環結構等。

【0039】 作為所述脂環雜環結構，例如可列舉：

氧雜環丙烷、四氫呋喃、四氫吡喃、二氧雜環戊烷、二噁烷等含氧原子的脂環雜環結構；

氮丙啶、吡咯啶、吡唑啶、哌啶、哌嗪等含氮原子的脂環雜環結構；

硫環丁烷（thietane）、硫雜環戊烷、噻烷等含硫原子的脂環雜環結構；

嗎啉、1,2-氧雜硫雜環戊烷、1,3-氧雜硫雜環戊烷等含有多個雜原子的脂環雜環結構等。

【0040】 作為環狀結構，亦可列舉：內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構及包含環狀縮醛的結構。

【0041】 如上所述，作為 L^f 所表示的經氟取代或未經取代的碳數 1~20 的二價有機基，可較佳地採用自所述 R^{f2} 所表示的經氟取代或未經取代的碳數 1~20 的一價有機基中去除一個氫原子而成的基。

【0042】 m 較佳為 1 或 2，更佳為 1。

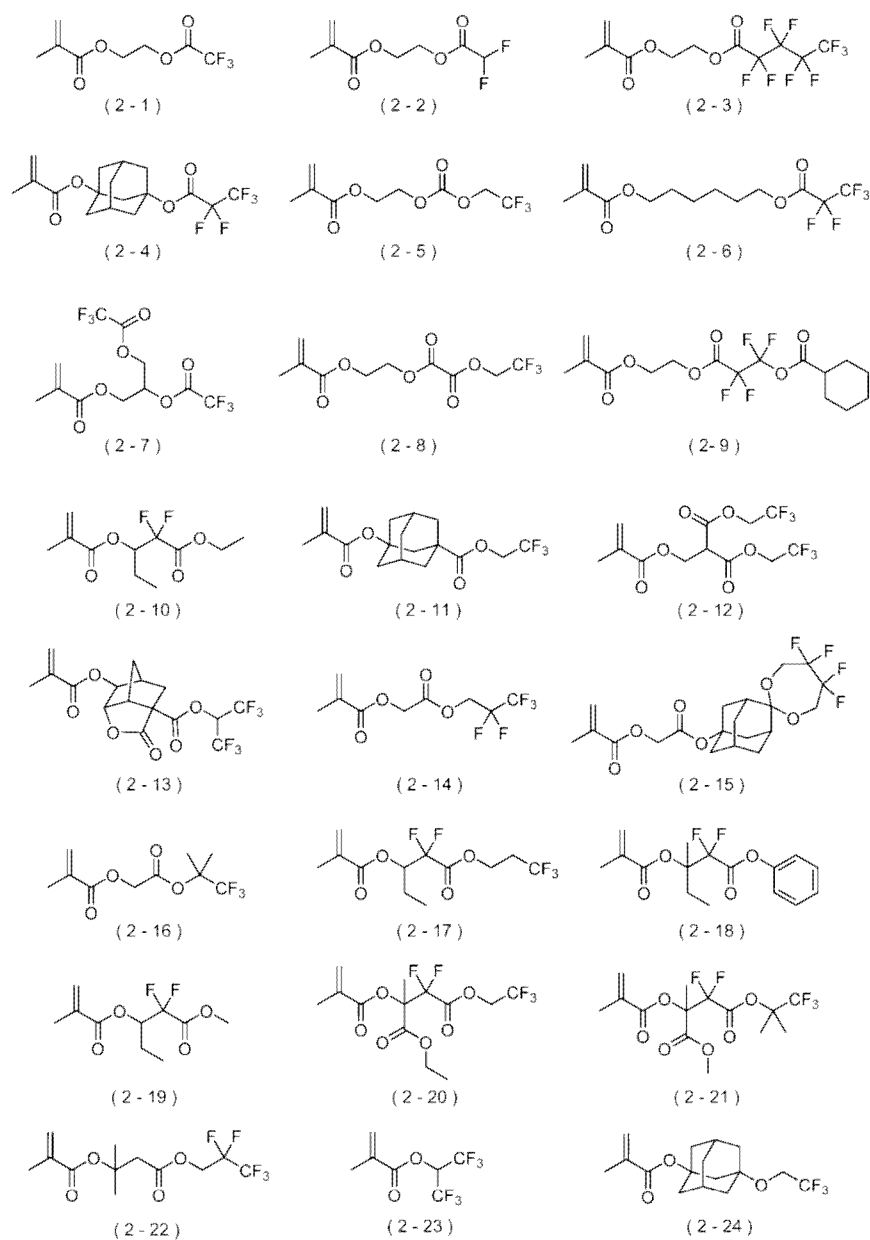
【0043】 L^f 及 R^{f2} 合計具有一個以上的氟原子。作為 L^f 及 R^{f2} 所具有的氟原子的合計數的下限，可為 2，亦可為 3。作為所述合計數的上限，可為 10，亦可為 8，亦可為 6。

【0044】 於所述式（2）中，較佳為一個或兩個氟原子或三氟甲基與和 L^2 中的羰基鄰接的至少一個碳原子鍵結。

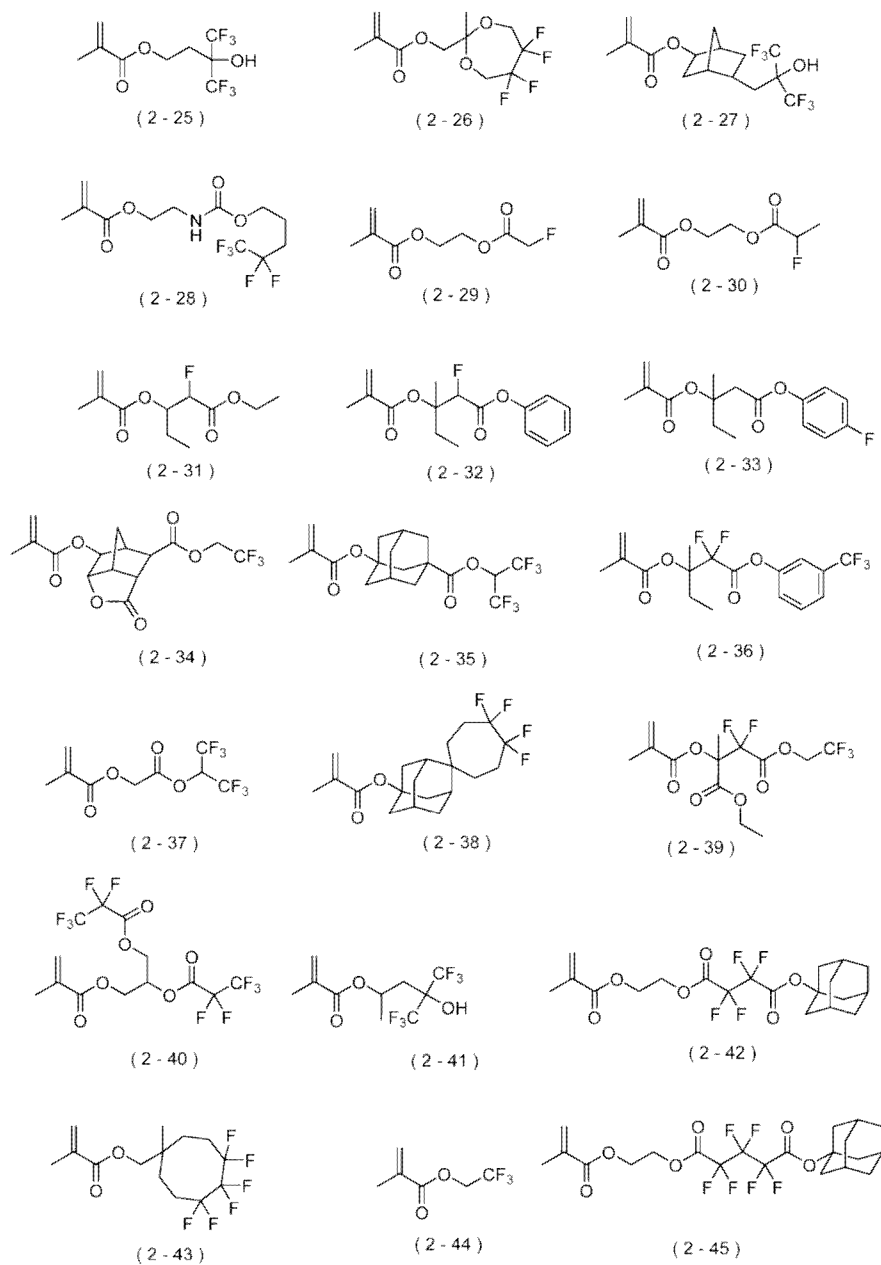
【0045】 作為提供結構單元（II）的單量體，例如可列舉下述式

(2-1) ~ 式 (2-45) 所表示的化合物等。

[化 7]



【0046】 [化 8]



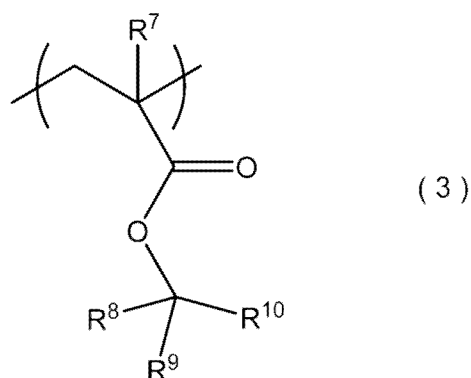
【0047】 結構單元 (II) 於構成聚合物的所有結構單元中所佔的含有比例 (於存在多種結構單元 (II) 的情況下為合計) 的下限較佳為 1 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 8 莫耳%，特佳為 10 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 90 莫耳%，更佳為 80 莫耳%，進而佳為 75 莫耳%，特佳為 70 莫耳%。藉由將結構單元 (II) 的含有比例設為所述範圍，所述感放射線性樹脂組成物可進

一步提高撥水性、保存穩定性及顯影缺陷抑制性。

【0048】 (結構單元 (III))

聚合物較佳為更包含下述式 (3) 所表示的結構單元 (III) 作為與所述結構單元 (I) 不同的結構單元。

[化 9]



【0049】 所述式 (3) 中，

R^7 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

R^8 為碳數 1~20 的一價烴基。

R^9 及 R^{10} 分別獨立地為碳數 1~10 的一價鏈狀烴基或碳數 3~20 的一價脂環式烴基，或者表示該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式基。

【0050】 作為所述 R^7 ，就提供結構單元 (III) 的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子、甲基，更佳為甲基。

【0051】 作為所述 R^8 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，例如可列舉：碳數 1~10 的鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、

碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。

【0052】 作為所述 $R^8 \sim R^{10}$ 所表示的碳數 1~10 的鏈狀烴基，可列舉碳數 1~10 的直鏈或分支鏈飽和烴基、或者碳數 1~10 的直鏈或分支鏈不飽和烴基。

【0053】 作為所述 $R^8 \sim R^{10}$ 所表示的碳數 3~20 的脂環式烴基，可列舉單環或多環的飽和烴基、或者單環或多環的不飽和烴基。作為單環的飽和烴基，較佳為環戊基、環己基、環庚基、環辛基。作為多環的環烷基，較佳為降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等橋環脂環式烴基。

【0054】 作為所述 R^8 所表示的碳數 6~20 的一價芳香族烴基，例如可列舉：

苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蔥基等芳基；苄基、苯乙基、萘基甲基等芳烷基等。

【0055】 作為所述 R^8 ，較佳為碳數 1~10 的直鏈或分支鏈飽和烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基。

【0056】 所述 R^9 及 R^{10} 所表示的鏈狀烴基或脂環式烴基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式基只要為自構成所述碳數的單環或多環的脂環式烴的碳環的同一碳原子中去除兩個氫原子而成的基，則並無特別限定。可為單環式烴基及多環式烴基的任一種，作為多環式烴基，可為橋環脂環式烴基及縮合脂環式烴基的任一種，亦可為飽和烴基及不飽和烴基的任一種。再者，所謂縮合脂環式烴基，是指以多個脂環共有邊

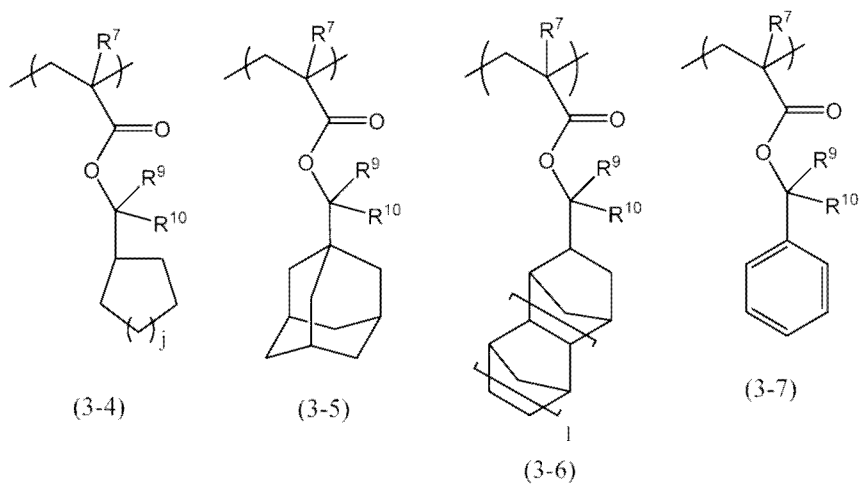
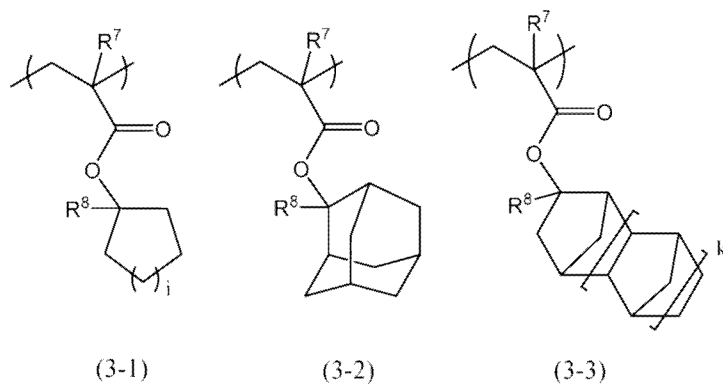
(鄰接的兩個碳原子間的鍵)的形式構成的多環性脂環式烴基。

【0057】 單環的脂環式烴基中，作為飽和烴基，較佳為環戊烷二基、環己烷二基、環庚烷二基、環辛烷二基等，作為不飽和烴基，較佳為環戊烯二基、環己烯二基、環庚烯二基、環辛烯二基、環癸烯二基等。作為多環的脂環式烴基，較佳為橋環脂環式飽和烴基，例如較佳為雙環[2.2.1]庚烷-2,2-二基(降冰片烷-2,2-二基)、雙環[2.2.2]辛烷-2,2-二基、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷-2,2-二基(金剛烷-2,2-二基)等。

【0058】 該些中，較佳為 R^8 為碳數 1~4 的烷基或苯基， R^9 及 R^{10} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的脂環結構為多環或單環的環烷烴結構。

【0059】 作為結構單元(III)，例如可列舉下述式(3-1)~式(3-7)所表示的結構單元(以下，亦稱為「結構單元(III-1)~結構單元(III-7)」)等。

【0060】 [化 10]



【0061】 所述式 (3-1) ~ 式 (3-7) 中， $R^7 \sim R^{10}$ 與所述式 (3) 為相同含義。i 及 j 分別獨立地為 1~4 的整數。k 及 l 為 0 或 1。

【0062】 作為 i 及 j，較佳為 1。作為 R^8 ，較佳為甲基、乙基、異丙基或苯基。作為 R^9 及 R^{10} ，較佳為甲基或乙基。

【0063】 聚合物可包含一種或組合包含兩種以上的結構單元 (III)。

【0064】 於聚合物包含結構單元 (III) 的情況下，作為結構單元 (III) 於構成聚合物的所有結構單元中所佔的含有比例 (於存在多種結構單元 (III) 的情況下為合計) 的下限，較佳為 5 莫耳%，更佳為 8 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%，特佳為 15 莫耳%。另外，

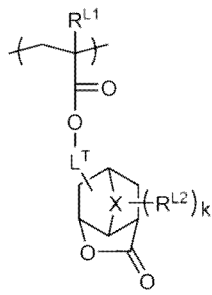
作為所述含有比例的上限，較佳為 80 莫耳%，更佳為 75 莫耳%，進而佳為 70 莫耳%，特佳為 65 莫耳%。藉由將結構單元 (III) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物的感度、LWR 性能及顯影缺陷抑制性。

【0065】 (結構單元 (IV))

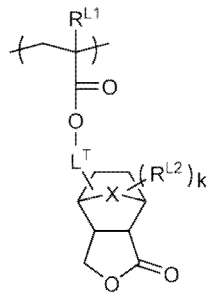
聚合物亦可包含如下結構單元，即包含選自由內酯結構、環狀碳酸酯結構及磺內酯結構所組成的群組中的至少一種的結構單元 (IV) (其中，相當於所述結構單元 (II) 的結構除外) 作為與所述結構單元 (I) 不同的結構單元。聚合物藉由更具有結構單元 (IV)，可調整於顯影液中的溶解性，其結果，該感放射線性樹脂組成物可提高解析性等微影性能。

【0066】 作為結構單元(IV)，例如可列舉下述式(T-1)~式(T-10)所表示的結構單元等。

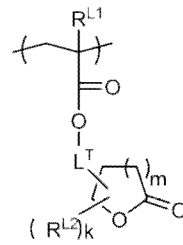
【0067】 [化 11]



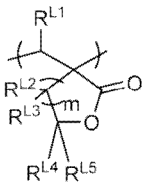
(T-1)



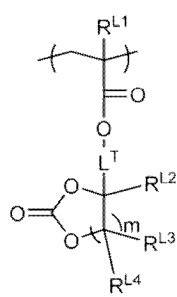
(T-2)



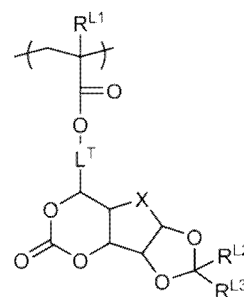
(T-3)



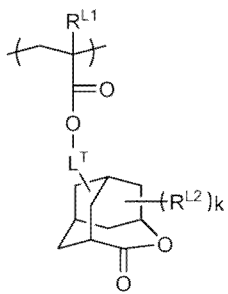
(T-4)



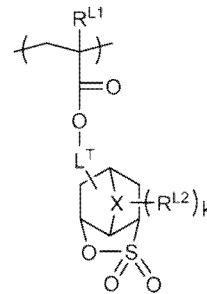
(T-5)



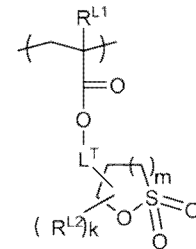
(T-6)



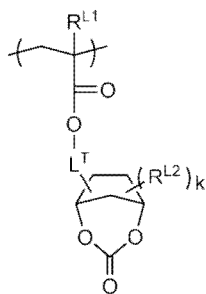
(T-7)



(T-8)



(T-9)



(T-10)

【0068】 所述式中， R^{L1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。
 $R^{L2} \sim R^{L5}$ 分別獨立地為氫原子、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、二甲基胺基。 R^{L4} 及

R^{L5} 亦可為相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價脂環式基。 L^T 為單鍵或二價連結基。 X 為氧原子或亞甲基。 k 為 0~3 的整數。 m 為 1~3 的整數。

【0069】 作為所述 R^{L4} 及 R^{L5} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價脂環式基，可列舉所述式 (3) 中的 R^9 及 R^{10} 所表示的鏈狀烴基或脂環式烴基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式基中碳數為 3~8 的基。該脂環式基上的一個以上的氫原子可經烴基取代。

【0070】 作為所述 L^T 所表示的二價連結基，例如可列舉：碳數 1~10 的二價直鏈狀或分支狀的烴基、碳數 4~12 的二價脂環式烴基、或者包含該些烴基的一個以上與 -CO-、-O-、-NH- 及 -S- 中的至少一種基的基等。

【0071】 作為結構單元 (IV)，該些中，較佳為包含內酯結構的結構單元，更佳為包含降冰片烷內酯結構的結構單元，進而佳為源自(甲基)丙烯酸降冰片烷內酯-基酯的結構單元。

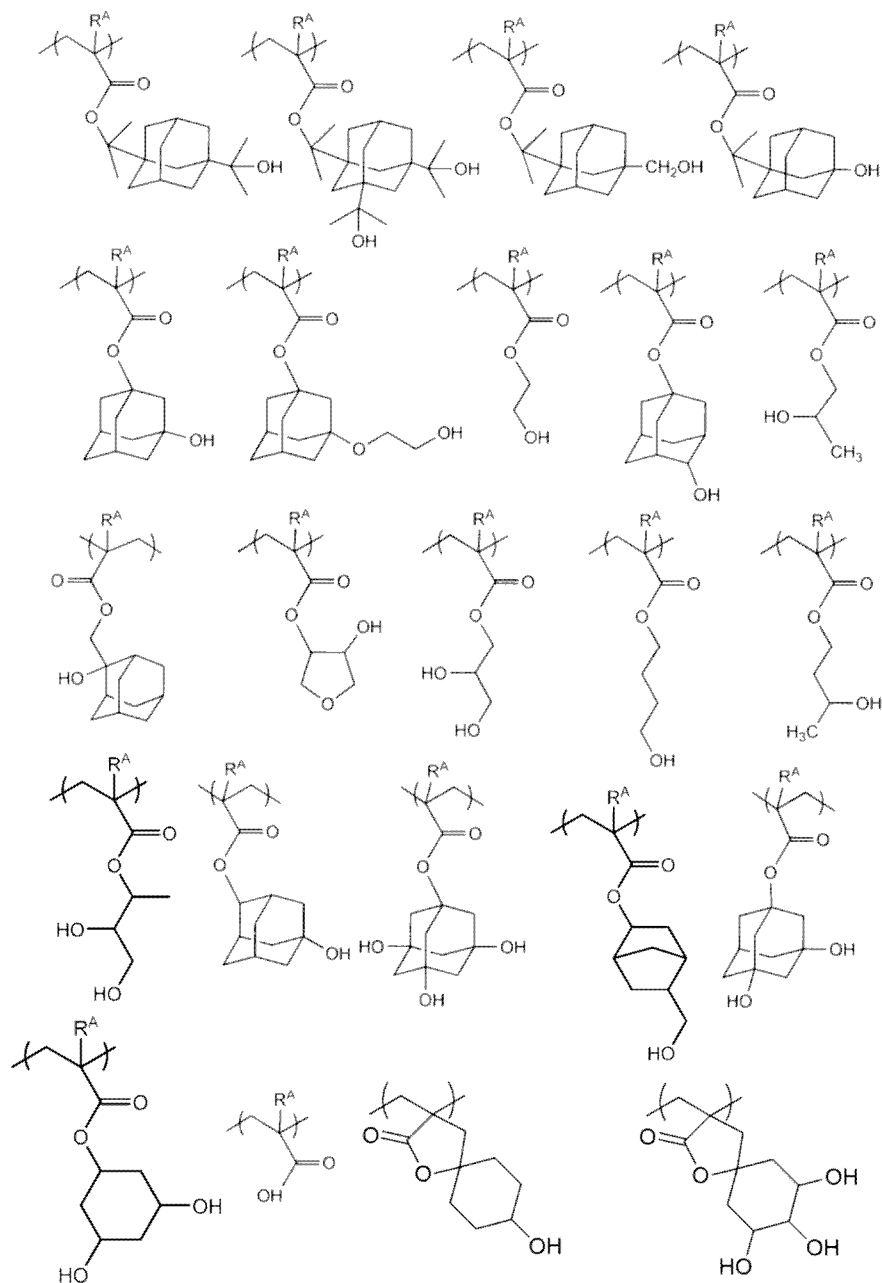
【0072】 於聚合物包含結構單元 (IV) 的情況下，相對於構成聚合物的所有結構單元，結構單元 (IV) 的含有比例 (於存在多種結構單元 (IV) 的情況下為合計) 的下限較佳為 5 莫耳%，更佳為 8 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%。所述含有比例的上限較佳為 50 莫耳%，更佳為 40 莫耳%，進而佳為 35 莫耳%。藉由將結構單元 (IV) 的含有比例設為所述範圍，該感放射線性樹脂組成物可進一步提高解析性等微影性能。

【0073】 (結構單元(V))

聚合物亦可包含含有極性基的結構單元(V)等(其中,相當於結構單元(II)、結構單元(IV)的結構除外)作為與所述結構單元(I)不同的結構單元。聚合物藉由更具有結構單元(V),可調整於顯影液中的溶解性,其結果,可提高該感放射線性樹脂組成物的解析性等微影性能。作為所述極性基,例如可列舉:羥基、羧基、氰基、硝基、磺醯胺基等。該些中,較佳為羥基、羧基,更佳為羥基。

【0074】 作為結構單元(V),例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

【0075】 [化 12]



【0076】 所述式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

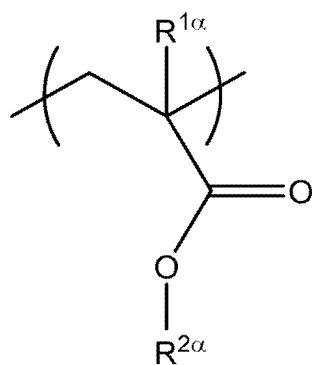
【0077】 於所述聚合物具有所述含有極性基的結構單元（V）的情況下，相對於構成聚合物的所有結構單元，所述結構單元（V）的含有比例（於存在多種結構單元（V）的情況下為合計）的下限較佳為 5 莫耳%，更佳為 8 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%。所述含

有比例的上限較佳為 60 莫耳%，更佳為 50 莫耳%，進而佳為 45 莫耳%。藉由將結構單元 (V) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物的解析性等微影性能。

【0078】 (其他結構單元)

聚合物亦可包含具有下述式 (6) 所表示的脂環結構的結構單元作為所述列舉的結構單元以外的結構單元。

[化 13]



(6)

(所述式 (6) 中， $R^{1\alpha}$ 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； $R^{2\alpha}$ 為碳數 3~20 的一價脂環式烴基)

【0079】 所述式 (6) 中，作為 $R^{2\alpha}$ 所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基，可較佳地採用所述式 (3) 的 $R^8 \sim R^{10}$ 所表示的碳數 3~20 的脂環式烴基。

【0080】 於聚合物包含所述具有脂環結構的結構單元的情況下，相對於構成聚合物的所有結構單元，所述具有脂環結構的結

構單元的含有比例的下限較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%。所述含有比例的上限較佳為 40 莫耳%，更佳為 30 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%。

【0081】（聚合物的合成方法）

聚合物例如可藉由使用自由基聚合起始劑等，使提供各結構單元的單量體於適當的溶劑中進行聚合反應來合成。

【0082】 作為所述自由基聚合起始劑，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。

【0083】 作為所述聚合反應中所使用的溶劑，例如可列舉：正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等烷烴類；環己烷、環庚烷、環辛烷、十氫萘、降冰片烷等環烷烴類；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯等芳香族烴類；氯丁烷類、溴己烷類、二氯乙烷類、六亞甲基二溴（hexamethylene dibromide）、氯苯等鹵化烴類；乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、丙酸甲酯等飽和羧酸酯類；丙酮、甲基乙基酮、4-甲基-2-戊酮、2-庚酮等酮類；四氫呋喃、二甲氧基乙烷類、二乙氧基乙烷類等醚類；甲醇、乙

醇、1-丙醇、2-丙醇、4-甲基-2-戊醇等醇類等。該些於聚合反應中所使用的溶劑可單獨使用一種或併用兩種以上。

【0084】 作為所述聚合反應中的反應溫度，通常為 40°C ~ 150°C，較佳為 50°C ~ 120°C。作為反應時間，通常為 1 小時 ~ 48 小時，較佳為 1 小時 ~ 24 小時。

【0085】 聚合物的分子量並無特別限定，藉由凝膠滲透層析法（gel permeation chromatography, GPC）所得的聚苯乙烯換算重量平均分子量（Mw）的下限較佳為 2,000，更佳為 4,000，進而佳為 5,000，特佳為 6,000。所述 Mw 的上限較佳為 20,000，更佳為 12,000，進而佳為 10,000，特佳為 8,000。藉由將聚合物的 Mw 設為所述範圍，可提高該感放射線性樹脂組成物的保存穩定性及顯影缺陷抑制性。

【0086】 聚合物的 Mw 相對於藉由 GPC 所得的聚苯乙烯換算數量平均分子量（Mn）的比（Mw/Mn）通常為 1 以上且 5 以下，較佳為 1 以上且 3 以下，進而佳為 1 以上且 2 以下。

【0087】 聚合物及後述的第二樹脂的 Mw 及 Mn 的測定方法藉由實施例的記載所得。

【0088】 相對於後述的基礎樹脂 100 質量份，聚合物的含量的下限較佳為 0.1 質量份，更佳為 0.5 質量份，進而佳為 1 質量份，特佳為 2 質量份。所述含量的上限較佳為 40 質量份，更佳為 30 質量份，進而佳為 20 質量份，特佳為 15 質量份。

【0089】 <基礎樹脂>

基礎樹脂為如下樹脂，即包含具有酸解離性基的結構單元且氟原子的質量含有率小於所述聚合物的樹脂。作為基礎樹脂中的具有酸解離性基的結構單元，可較佳地採用所述聚合物中所含的結構單元（III）（以下，於基礎樹脂中亦稱為「結構單元（III）」；其他結構單元亦相同）。該感放射線性樹脂組成物藉由基礎樹脂具有結構單元（III）而圖案形成性優異。

【0090】 作為結構單元（III）於構成基礎樹脂的所有結構單元中所佔的含有比例（於存在多種結構單元（III）的情況下為合計）的下限，較佳為 15 莫耳%，更佳為 25 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%，特佳為 35 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 80 莫耳%，更佳為 75 莫耳%，進而佳為 70 莫耳%，特佳為 65 莫耳%。藉由將基礎樹脂中的結構單元（III）的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物的圖案形成性。

【0091】 基礎樹脂除包含具有酸解離性基的結構單元（III）以外，還包含聚合物中的結構單元（IV）或結構單元（V）。進而，基礎樹脂亦可包含源自羥基苯乙烯的結構單元或具有酚性羥基的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（VI）」）。

【0092】 於基礎樹脂具有結構單元（IV）的情況下，相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，結構單元（IV）的含有比例的下限較佳為 20 莫耳%，更佳為 30 莫耳%，進而佳為 35 莫耳%。所述含有比例的上限較佳為 80 莫耳%，更佳為 70 莫耳%，進而佳為 65 莫耳%。藉由將結構單元（IV）的含有比例設為所述範圍，該感放

射線性樹脂組成物可進一步提高解析性等微影性能及所形成的抗蝕劑圖案與基板的密接性。

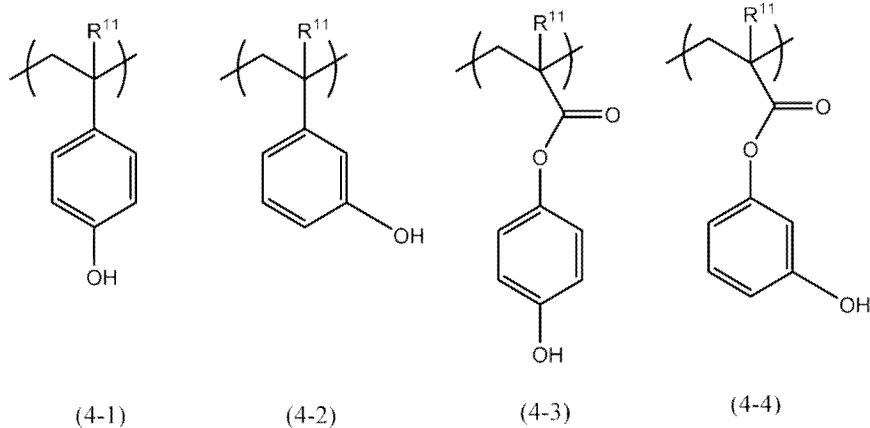
【0093】 於所述基礎樹脂具有結構單元 (V) 的情況下，相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，所述結構單元 (V) 的含有比例的下限較佳為 5 莫耳%，更佳為 8 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%。所述含有比例的上限較佳為 40 莫耳%，更佳為 30 莫耳%，進而佳為 25 莫耳%。藉由將結構單元 (V) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物的解析性等微影性能。

【0094】 (結構單元 (VI))

結構單元 (VI) 為源自羥基苯乙烯的結構單元或具有酚性羥基的結構單元。結構單元 (VI) 有助於提高耐蝕刻性及提高曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差 (溶解對比度)。特別是可較佳地應用於使用藉由電子束或 EUV 等波長為 50 nm 以下的放射線進行的曝光的圖案形成。於藉由波長為 50 nm 以下的放射線進行的曝光的情況下，基礎樹脂較佳為具有結構單元 (VI) 以及所述結構單元 (III)、所期望的結構單元 (V)。

【0095】 源自羥基苯乙烯的結構單元例如由下述式 (4-1) ~ 式 (4-2) 等表示，具有酚性羥基的結構單元例如由下述式 (4-3) ~ 式 (4-4) 等表示。

【0096】 [化 14]



【0097】 所述式(4-1)~式(4-4)中，R¹¹為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0098】 於獲得結構單元(VI)的情況下，較佳為於聚合時以藉由鹼解離性基(例如醯基)等保護基來保護酚性羥基的狀態進行聚合，然後進行水解並脫保護，藉此獲得結構單元(VI)。

【0099】 於藉由波長為50 nm以下的放射線進行的曝光用的基礎樹脂的情況下，相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，結構單元(VI)的含有比例的下限較佳為10莫耳%，更佳為20莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為70莫耳%，更佳為60莫耳%。

【0100】 基礎樹脂的分子量並無特別限定，作為藉由凝膠滲透層析法(GPC)所得的聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)的下限，較佳為1,000，更佳為2,000，進而佳為3,000，特佳為4,000。作為Mw的上限，較佳為20,000，更佳為15,000，進而佳為12,000，特佳為8,000。藉由將基礎樹脂的Mw設為所述範圍，所獲得的抗蝕劑膜可具有良好的耐熱性或顯影性。

【0101】 基礎樹脂的 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) 通常為 1 以上且 5 以下，較佳為 1 以上且 3 以下，進而佳為 1 以上且 2 以下。

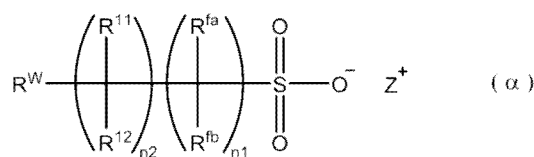
【0102】 (基礎樹脂的合成方法)

基礎樹脂可藉由與所述聚合物的合成方法相同的方法來合成。

【0103】 <感放射線性酸產生劑>

感放射線性酸產生劑由下述式 (α) 表示。於聚合物及基礎樹脂包含所述結構單元 (III) 的情況下，藉由曝光而產生的酸使該結構單元 (III) 所具有的酸解離性基解離並產生羧基等。藉由感放射線性樹脂組成物含有所述感放射線性酸產生劑，曝光部的樹脂的極性增大，曝光部中的樹脂於鹼性水溶液顯影的情況下相對於顯影液而言為溶解性，另一方面，於有機溶劑顯影的情況下相對於顯影液而言為難溶性。該感放射線性樹脂組成物包含特定的感放射線性酸產生劑，因此於圖案形成時，可發揮優異的感度、LWR 性能、撥水性及顯影缺陷抑制性。

[化 15]



(所述式 (α) 中，

R^W 為包含環狀結構的碳數 3~40 的一價有機基；

R^{fa} 及 R^{fb} 分別獨立地為氟原子或碳數 1~10 的氟化烴基；

R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~10 的烴基或碳數 1~10 的氟化烴基；

$n1$ 為 1~4 的整數；於 $n1$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{fa} 及 R^{fb} 相互相同或不同；

$n2$ 為 0~4 的整數；於 $n2$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{11} 及 R^{12} 相互相同或不同；

其中，於磺酸根離子的硫原子與所述 R^W 的環狀結構之間不存在羰基；

Z^+ 為一價鎘陽離子)

【0104】 作為 R^W 所表示的包含環狀結構的碳數 3~40 的一價有機基，可較佳地採用將所述式 (2) 中的 R^{f2} 所表示的碳數 1~20 的一價有機基的碳數擴張至 3~40 並導入環狀結構作為必需結構的基。藉此，於圖案形成時，可發揮優異的感度、LWR 性能及顯影缺陷抑制性。

【0105】 作為所述環狀結構，可較佳地採用所述式 (2) 中的 R^{f2} 的有機基可包含的環狀結構。其中，作為環狀結構，較佳為包含多環結構，更佳為包含碳數 6~15 的多環的脂環式烴結構或碳數 6~15 的多環的脂環式烴結構與內酯結構或環狀縮醛結構的組合。該些結構較佳為作為環狀結構的最小基本骨架而被包含。有機基

中的作為基本骨架的環狀結構的數量可為 1，亦可為 2，亦可為 3。

【0106】 作為 R^{fa} 、 R^{fb} 、 R^{11} 及 R^{12} 所表示的碳數 1~10 的氟化烴基，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-1,1-二乙基戊基等氟化烷基；

三氟乙烯基、五氟丙烯基等氟化烯基；

氟乙炔基、三氟丙炔基等氟化炔基等。

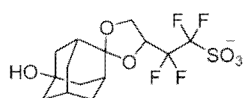
【0107】 作為 R^{11} 及 R^{12} 所表示的碳數 1~10 的烴基，可較佳地採用所述式 (3) 的 R^8 所表示的碳數 1~20 的一價烴基中與碳數 1~10 對應的基。

【0108】 所述式 (α) 中， $n1$ 較佳為 1~3 的整數，更佳為 1 或 2。 $n2$ 較佳為 0~3 的整數，更佳為 0~2 的整數，進而佳為 0 或 1。

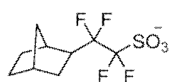
【0109】 於所述式 (α) 中，於磺酸根離子的硫原子與所述 R^W 的環狀結構之間不存在羰基。於所述 R^W 包含多個環狀結構的情況下，考慮為自硫原子側至第一個環狀結構為止（其中，不含形成環狀結構的原子）。因此，於所述 R^W 中，自硫原子側起包含第一個環狀結構，於其以後的末端結構中可不存在羰基。

【0110】 作為所述式 (α) 所表示的感放射線性酸產生劑的陰離子部分，雖並無特別限定，但例如可列舉下述式 ($\alpha-1-1$) ~ 式 ($\alpha-1-19$) 所表示的結構等。

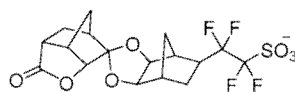
【0111】 [化 16]



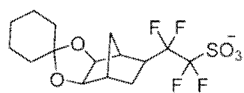
(α-1-1)



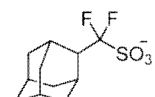
(α-1-2)



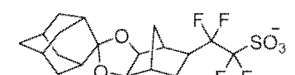
(α-1-3)



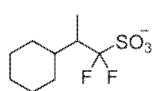
(α-1-4)



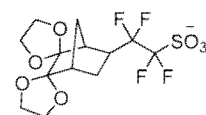
(α-1-5)



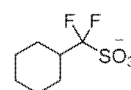
(α-1-6)



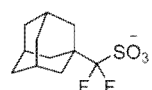
(α-1-7)



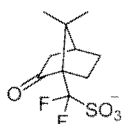
(α-1-8)



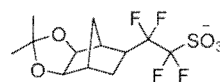
(α-1-9)



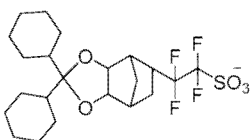
(α-1-10)



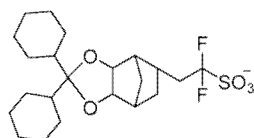
(α-1-11)



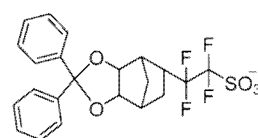
(α-1-12)



(α-1-13)

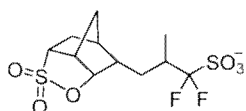


(α-1-14)

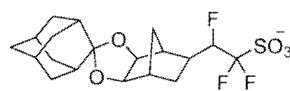


(α-1-15)

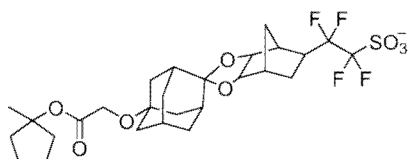
【0112】 [化 17]



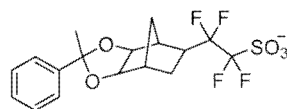
(α-1-16)



(α-1-17)



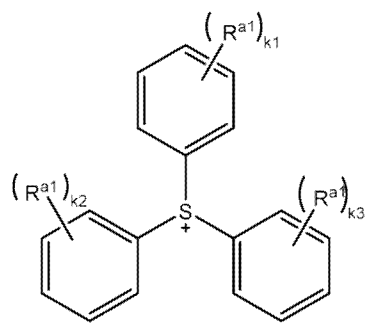
(α-1-18)



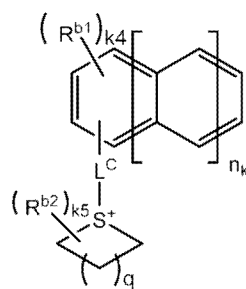
(α-1-19)

【0113】 所述式 (α) 中，作為所述 Z^+ 所表示的一價鎘陽離子，例如可列舉包含 S、I、O、N、P、Cl、Br、F、As、Se、Sn、Sb、Te、Bi 等元素的鎘陽離子。作為鎘陽離子，例如可列舉：銻陽離子、四氫噻吩鎘陽離子、鋇陽離子、鎘陽離子、重氮鎘陽離子、吡啶鎘陽離子、鉍陽離子等。其中，較佳為銻陽離子或鋇陽離子。銻陽離子或鋇陽離子較佳為由下述式 (X-1) ~ 式 (X-6) 表示。

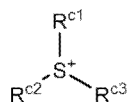
【0114】 [化 18]



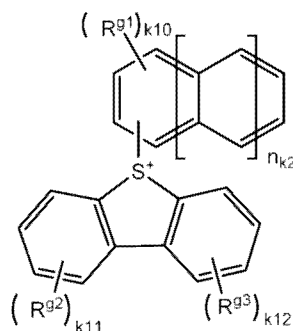
(X-1)



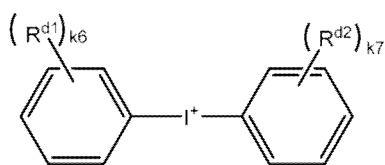
(X-2)



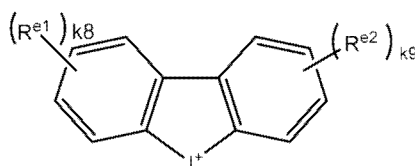
(X-3)



(X-4)



(X-5)



(X-6)

【0115】 所述式 (X-1) 中， R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的直鏈狀或分支狀的烷基、烷氧基或者烷氧基羰基氧基、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、 $-\text{OSO}_2\text{-R}^P$ 、 $-\text{SO}_2\text{-R}^Q$ 或 $-\text{S-R}^T$ ，或者表示該些基中的兩

個以上相互結合而構成的環結構。該環結構可於形成骨架的碳-碳鍵間包含 O 或 S 等雜原子。 R^P 、 R^Q 及 R^T 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的直鏈狀或分支狀的烷基、經取代或未經取代的碳數 5~25 的脂環式烴基或者經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基。 k_1 、 k_2 及 k_3 分別獨立地為 0~5 的整數。於 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 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 可分別相同亦可不同。

【0116】 所述式 (X-2) 中， R^{b1} 為經取代或未經取代的碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的烷基或者烷氧基、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、或烴基。 n_k 為 0 或 1。於 n_k 為 0 時， k_4 為 0~4 的整數，於 n_k 為 1 時， k_4 為 0~7 的整數。於 R^{b1} 為多個的情況下，多個 R^{b1} 可相同亦可不同，另外，多個 R^{b1} 亦可表示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 的直鏈狀或分支狀的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6 或 7 的芳香族烴基。 L^C 為單鍵或二價連結基。 k_5 為 0~4 的整數。於 R^{b2} 為多個的情況下，多個 R^{b2} 可相同亦可不同，另外，多個 R^{b2} 亦可表示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 O 或 S 等雜原子。

【0117】 所述式 (X-3) 中， R^{c1} 、 R^{c2} 及 R^{c3} 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的直鏈狀或分支狀的烷基。

【0118】 所述式 (X-4) 中， R^{g1} 為經取代或未經取代的碳數 1~

20 的直鏈狀或分支狀的烷基或者烷氧基、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、或羥基。 n_{k2} 為 0 或 1。於 n_{k2} 為 0 時， k_{10} 為 0~4 的整數，於 n_{k2} 為 1 時， k_{10} 為 0~7 的整數。於 R^{g1} 為多個的情況下，多個 R^{g1} 可相同亦可不同，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} 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的直鏈狀或分支狀的烷基、烷氧基或者烷氧基羰基氧基、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，或者表示該些基相互結合而構成的環結構。 k_{11} 及 k_{12} 分別獨立地為 0~4 的整數。於 R^{g2} 及 R^{g3} 分別為多個的情況下，多個 R^{g2} 及 R^{g3} 可分別相同亦可不同。

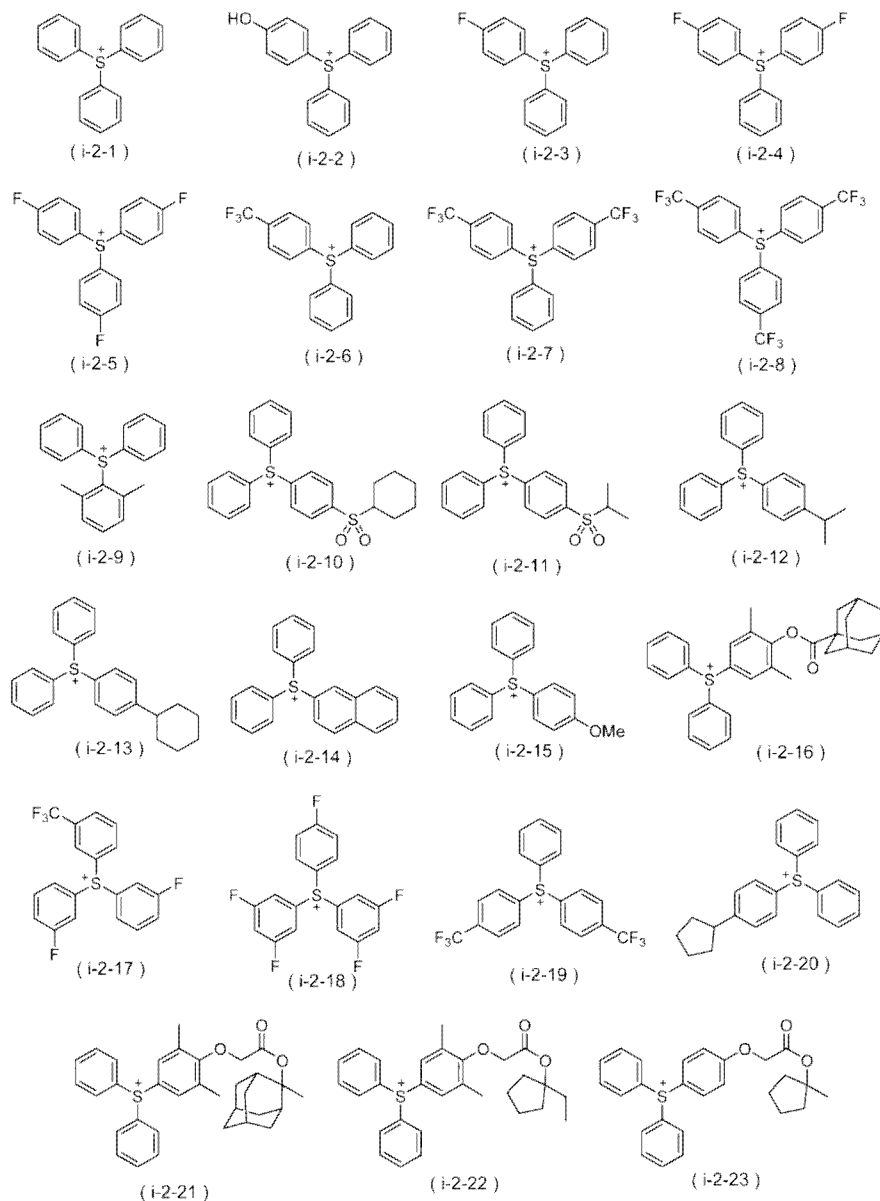
【0119】 所述式 (X-5) 中， R^{d1} 及 R^{d2} 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的直鏈狀或分支狀的烷基、烷氧基或者烷氧基羰基、經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基、鹵素原子、碳數 1~4 的鹵化烷基、硝基，或者表示該些基中的兩個以上相互結合而構成的環結構。 k_6 及 k_7 分別獨立地為 0~5 的整數。於 R^{d1} 及 R^{d2} 分別為多個的情況下，多個 R^{d1} 及 R^{d2} 可分別相同亦可不同。

【0120】 所述式 (X-6) 中， R^{e1} 及 R^{e2} 分別獨立地為鹵素原子、經取代或未經取代的碳數 1~12 的直鏈狀或分支狀的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基。 k_8 及 k_9 分別獨立

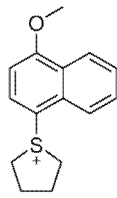
地為 0~4 的整數。

【0121】 作為所述鎢陽離子的具體例，雖並無限定，但例如可列舉下述式 (i-2-1) ~ 式 (i-2-44) 的結構等。

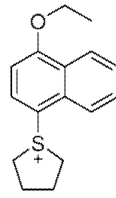
【0122】 [化 19]



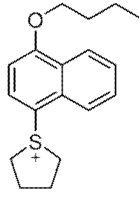
【0123】 [化 20]



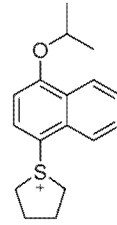
(i-2-24)



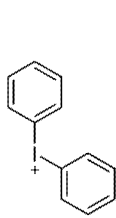
(i-2-25)



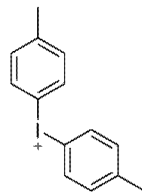
(i-2-26)



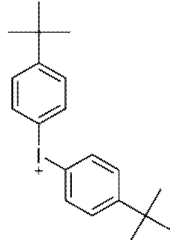
(i-2-27)



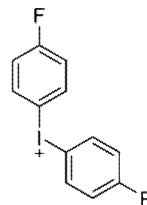
(i-2-28)



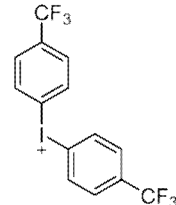
(i-2-29)



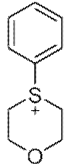
(i-2-30)



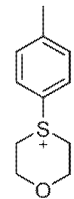
(i-2-31)



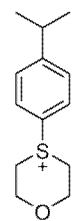
(i-2-32)



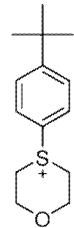
(i-2-33)



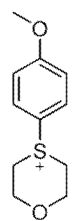
(i-2-34)



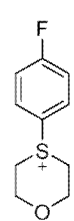
(i-2-35)



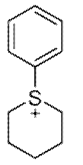
(i-2-36)



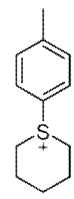
(i-2-37)



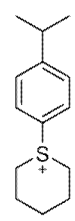
(i-2-38)



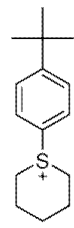
(i-2-39)



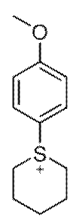
(i-2-40)



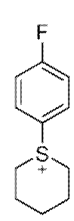
(i-2-41)



(i-2-42)



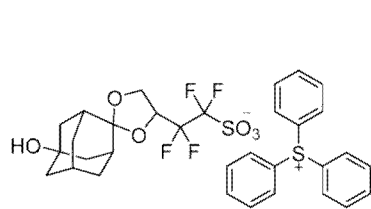
(i-2-43)



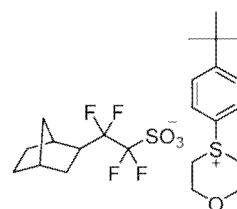
(i-2-44)

【0124】 作為感放射線性酸產生劑，可列舉將所述陰離子部分與所述鎬陽離子任意組合而成的結構。作為感放射線性酸產生劑的具體例，雖並無限定，但例如可列舉下述式（ $\alpha-1$ ）～式（ $\alpha-19$ ）所表示的結構等。

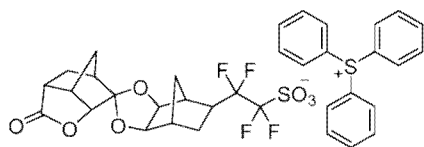
【0125】 [化 21]



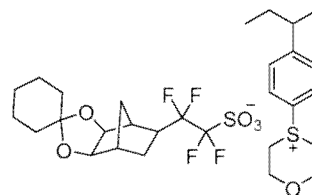
(α-1)



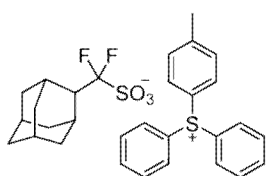
(α-2)



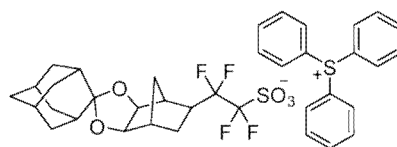
(α-3)



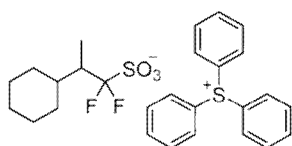
(α-4)



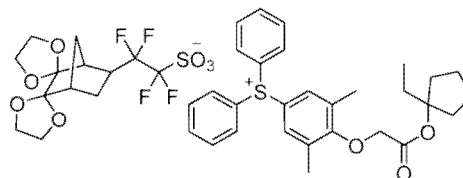
(α-5)



(α-6)

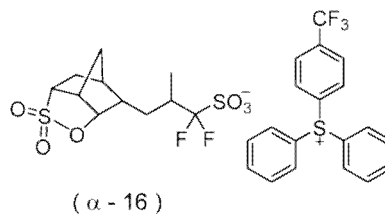
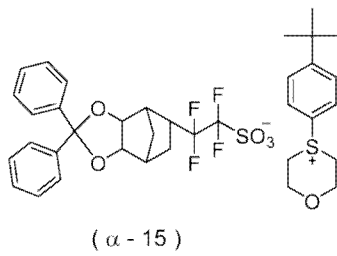
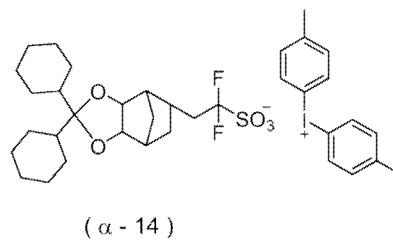
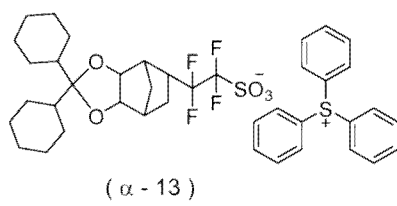
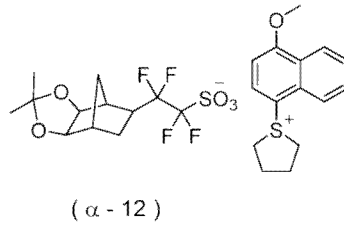
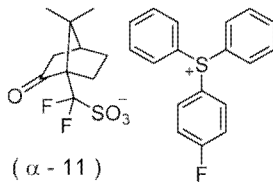
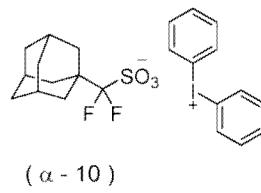
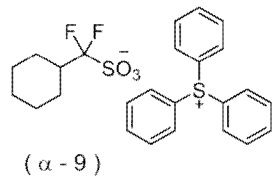


(α-7)

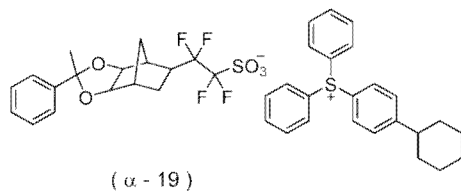
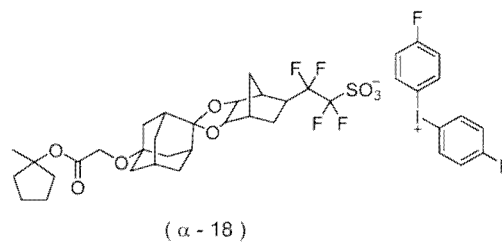
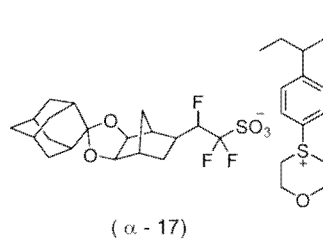


(α-8)

【0126】 [化 22]



【0127】 [化 23]



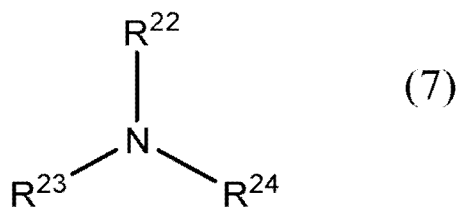
【0128】 感放射線性酸產生劑於所述感放射線性樹脂組成物中溶媒以外的成分的合計質量中所佔的含有比例（於存在多種感放射線性酸產生劑的情況下為合計）的下限較佳為 0.1 質量%，更佳為 1 質量%，進而佳為 2 質量%，特佳為 4 質量%。所述含有比例的上限較佳為 40 質量%，更佳為 25 質量%，進而佳為 20 質量%，特佳為 15 質量%。

【0129】 <酸擴散控制劑>

所述組成物較佳為包含酸擴散控制劑。酸擴散控制劑起到如下效果：控制藉由曝光而自感放射線性酸產生劑產生的酸於抗蝕劑膜中的擴散現象，且抑制非曝光區域中的欠佳的化學反應。另外，所獲得的感放射線性樹脂組成物的儲存穩定性提高。進而，抗蝕劑圖案的解析度進一步提高，並且可抑制由自曝光至顯影處理為止的放置時間的變動所引起的抗蝕劑圖案的線寬變化，從而可獲得製程穩定性優異的感放射線性樹脂組成物。

【0130】 作為酸擴散控制劑，例如可列舉：下述式（7）所表示的化合物（以下，亦稱為「含氮化合物（I）」）、於同一分子內具有兩個氮原子的化合物（以下，亦稱為「含氮化合物（II）」）、具有三個氮原子的化合物（以下，亦稱為「含氮化合物（III）」）、含醯胺基的化合物、脲化合物、含氮雜環化合物等。

【0131】 [化 24]



【0132】 所述式(7)中， R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 分別獨立地為氫原子、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。

【0133】 作為含氮化合物(I)，例如可列舉：正己基胺等單烷基胺類；二正丁基胺等二烷基胺類；三乙基胺等三烷基胺類；苯胺等芳香族胺類等。

【0134】 作為含氮化合物(II)，例如可列舉乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺等。

【0135】 作為含氮化合物(III)，例如可列舉聚乙烯亞胺、聚烯丙基胺等多胺化合物；二甲基胺基乙基丙烯醯胺等聚合物等。

【0136】 作為含醯胺基的化合物，例如可列舉：甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺、吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮等。

【0137】 作為脲化合物，例如可列舉：脲、甲基脲、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、1,3-二苯基脲、三丁基硫脲等。

【0138】 作為含氮雜環化合物，例如可列舉：吡啶、2-甲基吡啶

等吡啶類；N-丙基嗎啉、N-(十一烷基羰基氧基乙基)嗎啉等嗎啉類；吡嗪類、吡啶類等。

【0139】 另外，作為所述含氮有機化合物，亦可使用具有酸解離性基的化合物。作為此種具有酸解離性基的含氮有機化合物，例如可列舉：N-第三丁氧基羰基哌啶、N-第三丁氧基羰基咪唑、N-第三丁氧基羰基苯並咪唑、N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯並咪唑、N-(第三丁氧基羰基)二正辛基胺、N-(第三丁氧基羰基)二乙醇胺、N-(第三丁氧基羰基)二環己基胺、N-(第三丁氧基羰基)二苯基胺、N-第三丁氧基羰基-4-羥基哌啶、N-第三戊基氧基羰基-4-羥基哌啶等。

【0140】 另外，作為酸擴散控制劑，亦可較佳地使用藉由放射線的照射而產生 pK_a 高於自所述感放射線性酸產生劑產生的酸的酸的鎘鹽化合物（以下，為了方便亦稱為「感放射線性弱酸產生劑」）。自所述感放射線性弱酸產生劑產生的酸是不會於使所述樹脂中的酸解離性基解離的條件下誘發所述酸解離性基的解離的弱酸。再者，於本說明書中，所謂酸解離性基的「解離」，是指於 110°C 下進行 60 秒鐘曝光後烘烤時進行解離。

【0141】 作為感放射線性弱酸產生劑，例如可列舉下述式（8-1）所表示的鎘鹽化合物、下述式（8-2）所表示的鎂鹽化合物等。

【0142】 [化 25]



(8-1)

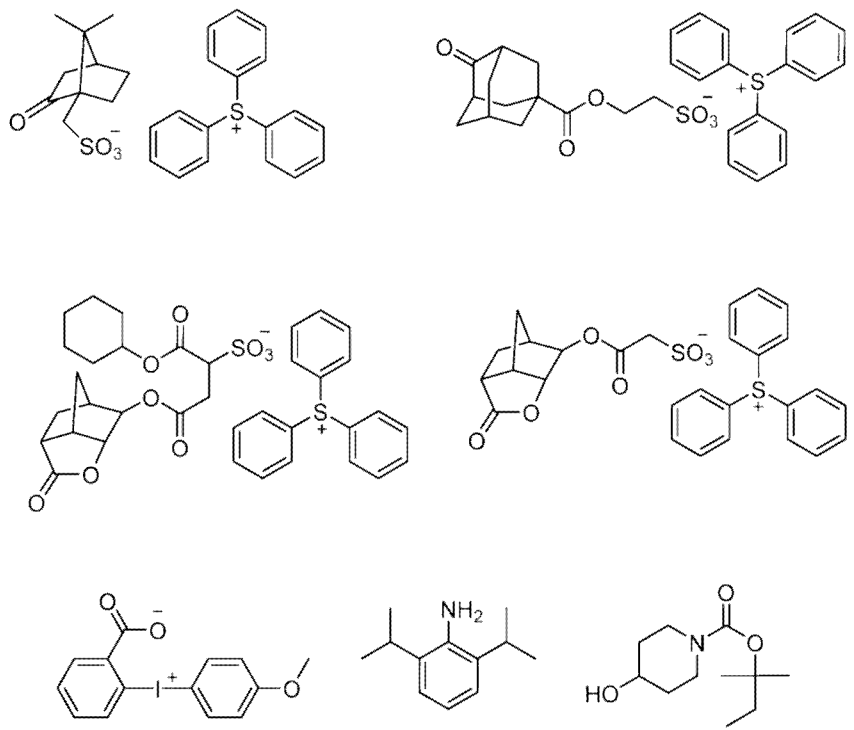


(8-2)

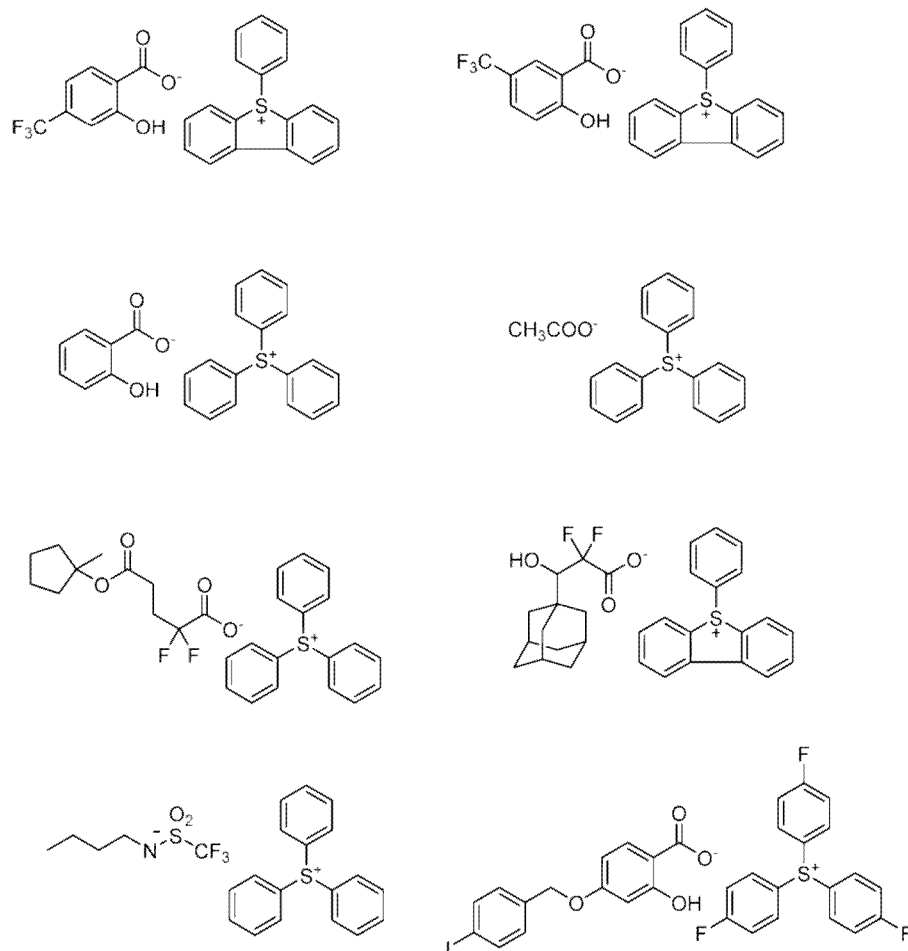
【0143】 所述式(8-1)及式(8-2)中， J^+ 為銦陽離子， U^+ 為鋇陽離子。作為 J^+ 所表示的銦陽離子，可列舉所述式(X-1)~式(X-4)所表示的銦陽離子，其中，較佳為包含經氟取代芳香環結構的銦陽離子。作為 U^+ 所表示的鋇陽離子，可列舉所述式(X-5)~式(X-6)所表示的鋇陽離子，其中，較佳為包含經氟取代芳香環結構的鋇陽離子。 E^- 及 Q^- 分別獨立地為 $R^\alpha-O^-$ 、 $R^\alpha-COO^-$ 、 $-N^-$ 所表示的陰離子。 R^α 為烷基、芳基或芳烷基。 R^α 所表示的烷基的氫原子、或者芳基或芳烷基的芳香環的氫原子亦可經鹵素原子、羥基、硝基、經鹵素原子取代或未經取代的碳數1~12的烷基或碳數1~12的烷氧基取代。

【0144】 作為所述酸擴散控制劑，例如可列舉下述式所表示的化合物等。

【0145】 [化 26]



【0146】 [化 27]



【0147】 酸擴散控制劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。作為酸擴散控制劑的含量（於存在多種酸擴散控制劑的情況下為合計）的下限，就確保作為抗蝕劑的感度及顯影性的觀點而言，相對於基礎樹脂 100 質量份，較佳為 1 質量份，更佳為 3 質量份，進而佳為 5 質量份。作為酸擴散控制劑的含量的上限，就確保對於放射線的透明性的觀點而言，相對於基礎樹脂 100 質量份，較佳為 20 質量份，更佳為 15 質量份，進而佳為 10 質量份。

【0148】 < 溶劑 >

該感放射線性樹脂組成物含有溶劑。溶劑只要為至少能夠將

聚合物以及較佳地含有的基礎樹脂及感放射線性酸產生劑、視需要而含有的其他添加劑等溶解或分散的溶劑，則並無特別限定。

【0149】 作為溶劑，例如可列舉：醇系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑、酯系溶劑、烴系溶劑等。

【0150】 作為醇系溶劑，例如可列舉：

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

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

將所述多元醇系溶劑所具有的羥基的一部分醚化而成的多元醇部分醚系溶劑等。

【0151】 作為醚系溶劑，例如可列舉：

二乙醚、二丙醚、二丁醚等二烷基醚系溶劑；

四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚系溶劑；

二苯基醚、苯甲醚（甲基苯基醚）等含有芳香環的醚系溶劑；

將所述多元醇系溶劑所具有的羥基醚化而成的多元醇醚系溶劑等。

【0152】 作為酮系溶劑，例如可列舉：丙酮、丁酮、甲基-異丁基酮等鏈狀酮系溶劑；

環戊酮、環己酮、甲基環己酮等環狀酮系溶劑；

2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮等。

【0153】 作為醯胺系溶劑，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺系溶劑；

N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺等鏈狀醯胺系溶劑等。

【0154】 作為酯系溶劑，例如可列舉：

乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯系溶劑；

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

γ -丁內酯、戊內酯等內酯系溶劑；

碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯系溶劑；

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

【0155】 作為烴系溶劑，例如可列舉：

正己烷、環己烷、甲基環己烷等脂肪族烴系溶劑；

苯、甲苯、二異丙基苯、正戊基萘等芳香族烴系溶劑等。

【0156】 該些中，較佳為酯系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑，更佳為多元醇部分醚乙酸酯系溶劑、多元醇醚系溶劑、多元羧酸二酯系溶劑、環狀酮系溶劑、內酯系溶劑，進而佳為丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、乳酸乙酯、環己酮、 γ -丁內酯。該感放射線

性樹脂組成物亦可含有一種或兩種以上的溶劑。

【0157】 < 其他任意成分 >

所述感放射線性樹脂組成物除含有所述成分以外，亦可含有其他任意成分。作為所述其他任意成分，例如可列舉：交聯劑、偏向存在化促進劑、界面活性劑、含有脂環式骨架的化合物、增感劑等。該些其他任意成分可分別使用一種或併用兩種以上。

【0158】 < 感放射線性樹脂組成物的製備方法 >

所述感放射線性樹脂組成物例如可藉由將聚合物以及視需要的第二樹脂、感放射線性酸產生劑、酸擴散控制劑及溶劑以規定的比例混合來製備。所述感放射線性樹脂組成物較佳為於混合後，例如利用孔徑為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.2\ \mu\text{m}$ 左右的過濾器等進行過濾。作為所述感放射線性樹脂組成物的固體成分濃度，通常為 0.1 質量%~50 質量%，較佳為 0.5 質量%~30 質量%，更佳為 1 質量%~20 質量%。

【0159】 < 圖案形成方法 >

本發明的一實施方式的圖案形成方法包括：

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

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟 (2) (以下，亦稱為「曝光步驟」)；以及

對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟 (3) (以下，亦稱為「顯影步驟」)。

【0160】 藉由所述抗蝕劑圖案形成方法，由於使用能夠形成感度、LWR 性能、撥水性、顯影缺陷抑制性優異的抗蝕劑膜且保存穩定性良好的感放射線性樹脂組成物，因此可效率良好地形成高品質的抗蝕劑圖案。以下，對各步驟進行說明。

【0161】 [抗蝕劑膜形成步驟]

於本步驟（所述步驟（1））中，利用所述感放射線性樹脂組成物來形成抗蝕劑膜。作為形成該抗蝕劑膜的基板，例如可列舉：矽晶圓、二氧化矽、經鋁被覆的晶圓等先前公知者等。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。作為塗佈方法，例如可列舉：旋轉塗佈（旋塗）、流延塗佈、輥塗佈等。亦可於塗佈後，視需要而進行預烘烤（prebake，PB）以使塗膜中的溶劑揮發。作為 PB 溫度，通常為 60°C ~ 150°C，較佳為 80°C ~ 130°C。作為 PB 時間，通常為 5 秒 ~ 600 秒，較佳為 10 秒 ~ 300 秒。作為所形成的抗蝕劑膜的膜厚，較佳為 10 nm ~ 1,000 nm，更佳為 10 nm ~ 500 nm。

【0162】 作為預烘烤後的抗蝕劑膜的後退接觸角，較佳為 70°以上，更佳為 72°以上，進而佳為 74°以上。後退接觸角的測定方法藉由實施例的記載所得。

【0163】 於進行液浸曝光的情況下，不管所述感放射線性樹脂組成物中的所述聚合物等撥水性聚合物添加劑的有無，出於避免液浸液與抗蝕劑膜直接接觸的目的，可於所述形成的抗蝕劑膜上設

置對於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）、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 WO2005-069076 號公報、WO2006-035790 號公報）的任一種。其中，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。

【0164】 另外，於利用波長 50 nm 以下的放射線進行作為下一步驟的曝光步驟的情況下，較佳為使用具有所述結構單元（III）及結構單元（VI）、視需要的結構單元（V）的樹脂作為所述組成物中的基礎樹脂。

【0165】 [曝光步驟]

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

【0166】 於藉由液浸曝光來進行曝光的情況下，作為所使用的液浸液，例如可列舉：水、氟系不活性液體等。液浸液較佳為對於

曝光波長為透明、且折射率的溫度係數儘可能小以將投影至膜上的光學像的變形抑制於最小限度般的液體，特別是於曝光光源為 ArF 準分子雷射光（波長 193 nm）的情況下，於所述觀點的基礎上，就獲取的容易度、操作的容易度等方面而言，較佳為使用水。於使用水的情況下，亦可以稍許的比例添加使水的表面張力減少、且使界面活性力增大的添加劑。該添加劑較佳為不將晶圓上的抗蝕劑膜溶解，並且可忽視對透鏡的下表面的光學塗層的影響者。作為所使用的水，較佳為蒸餾水。

【0167】 較佳為於所述曝光後進行曝光後烘烤（post exposure bake，PEB），從而於抗蝕劑膜的經曝光的部分中，利用藉由曝光而自感放射線性酸產生劑產生的酸來促進樹脂等所具有的酸解離性基的解離。藉由所述 PEB，於曝光部與未曝光部中對於顯影液的溶解性產生差。作為 PEB 溫度，通常為 50°C ~ 180°C，較佳為 80°C ~ 130°C。作為 PEB 時間，通常為 5 秒 ~ 600 秒，較佳為 10 秒 ~ 300 秒。

【0168】 [顯影步驟]

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

【0169】 作為用於所述顯影的顯影液，於鹼顯影的情況下，例如可列舉溶解有氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、

氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、氫氧化四甲基銨 (tetramethyl ammonium hydroxide, TMAH)、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物的至少一種的鹼性水溶液等。該些中，較佳為 TMAH 水溶液，更佳為 2.38 質量%TMAH 水溶液。

【0170】 另外，於有機溶劑顯影的情況下，可列舉：烴系溶劑、醚系溶劑、酯系溶劑、酮系溶劑、醇系溶劑等有機溶劑，或者含有有機溶劑的溶劑。作為所述有機溶劑，例如可列舉作為所述感放射線性樹脂組成物的溶劑而列舉的溶劑的一種或兩種以上等。該些中，較佳為醚系溶劑、酯系溶劑、酮系溶劑。作為醚系溶劑，較佳為甘醇醚系溶劑，更佳為乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚。作為酯系溶劑，較佳為乙酸酯系溶劑，更佳為乙酸正丁酯、乙酸戊酯。作為酮系溶劑，較佳為鏈狀酮，更佳為 2-庚酮。作為顯影液中的有機溶劑的含量，較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，進而佳為 95 質量%以上，特佳為 99 質量%以上。作為顯影液中的有機溶劑以外的成分，例如可列舉水、矽油等。

【0171】 如上所述，作為顯影液，可為鹼性顯影液、有機溶劑顯影液的任一種，較佳為所述顯影液包含鹼性水溶液，所獲得的圖案為正型圖案。

【0172】 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）；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；一邊以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一邊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。

[實施例]

【0173】 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。以下示出各種物性值的測定方法。

【0174】 [重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）]

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

溶出溶媒：四氫呋喃

流量：1.0 mL/分鐘

試樣濃度：1.0 質量%

試樣注入量：100 μ L

管柱溫度：40°C

檢測器：示差折射計

標準物質：單分散聚苯乙烯

【0175】 [^{13}C -核磁共振（ ^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance， ^{13}C -NMR）分析]

聚合物及基礎樹脂的 ^{13}C -NMR 分析是使用核磁共振裝置（日

本電子（股）的「JNM-Delta400」來進行。

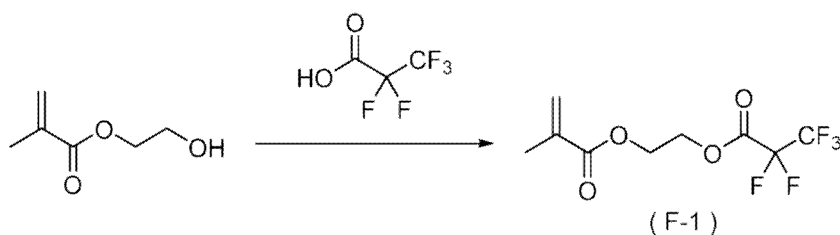
【0176】 <[F]化合物（單量體）的合成>

[合成例 1]

（化合物（F-1）的合成）

依據以下的合成流程來合成化合物（F-1）。

【0177】 [化 28]



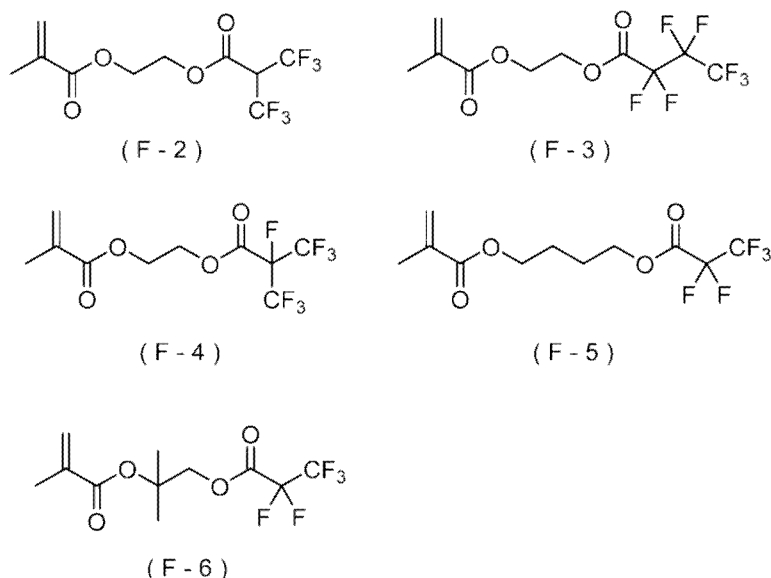
【0178】 於反應容器中，將甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 20 mmol、1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二醯亞胺鹽酸鹽 20.0 mmol、1-二甲基胺基吡啶 4.0 mmol 及二氯甲烷 50 g 混合並冷卻至 0°C。向該溶液中滴加五氟丙酸 20.0 mmol 並攪拌 1 小時。其後，加入水進行稀釋後，加入二氯甲烷進行萃取，分離出有機層。依次利用飽和氯化鈉水溶液、水對所獲得的有機層進行清洗。利用硫酸鈉進行乾燥後，將溶媒蒸餾去除，利用管柱層析法進行精製，藉此以良好的產率獲得化合物（F-1）（以下，有時將式（F-1）所表示的化合物記載為「化合物（F-1）」或「單量體（F-1）」）。

【0179】 [合成例 2~合成例 6]（化合物（F-2）~化合物（F-6）

的合成)

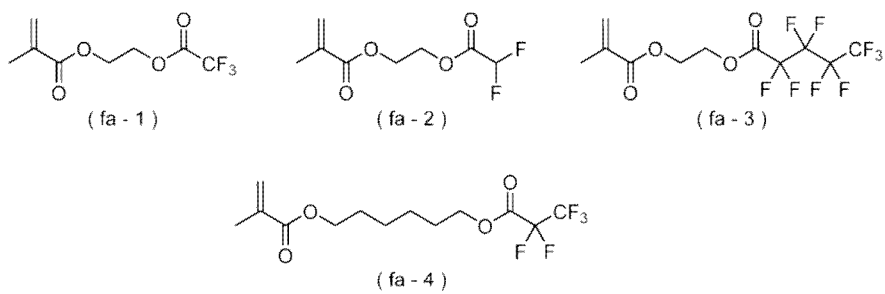
適當變更原料及前驅物，除此以外，與合成例 1 同樣地合成下述式 (F-2) ~ 式 (F-6) 所表示的化合物 (以下，有時將式 (F-2) ~ 式 (F-6) 所表示的化合物分別記載為「化合物 (F-2)」~「化合物 (F-6)」或「單量體 (F-2)」~「單量體 (F-6)」)。

【0180】 [化 29]

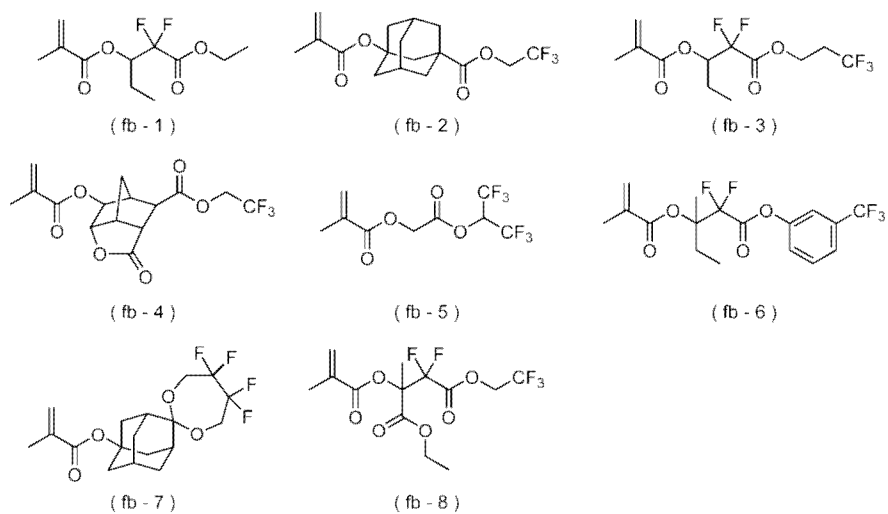


【0181】 以下示出各聚合物及基礎樹脂的合成中使用的單量體中所述單量體 (F-1) ~ 單量體 (F-6) 以外的單量體。再者，於以下的合成例中，只要無特別說明，則質量份是指將所使用的單量體的合計計量設為 100 質量份時的值，莫耳%是指將所使用的單量體的合計莫耳數設為 100 莫耳%時的值。

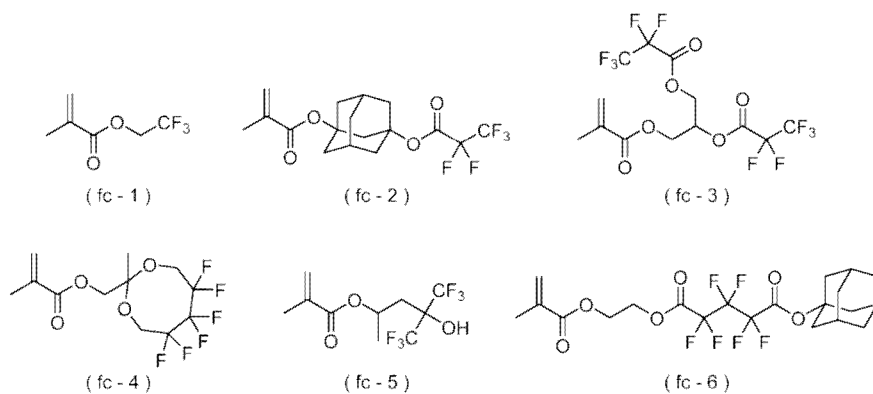
【0182】 [化 30]



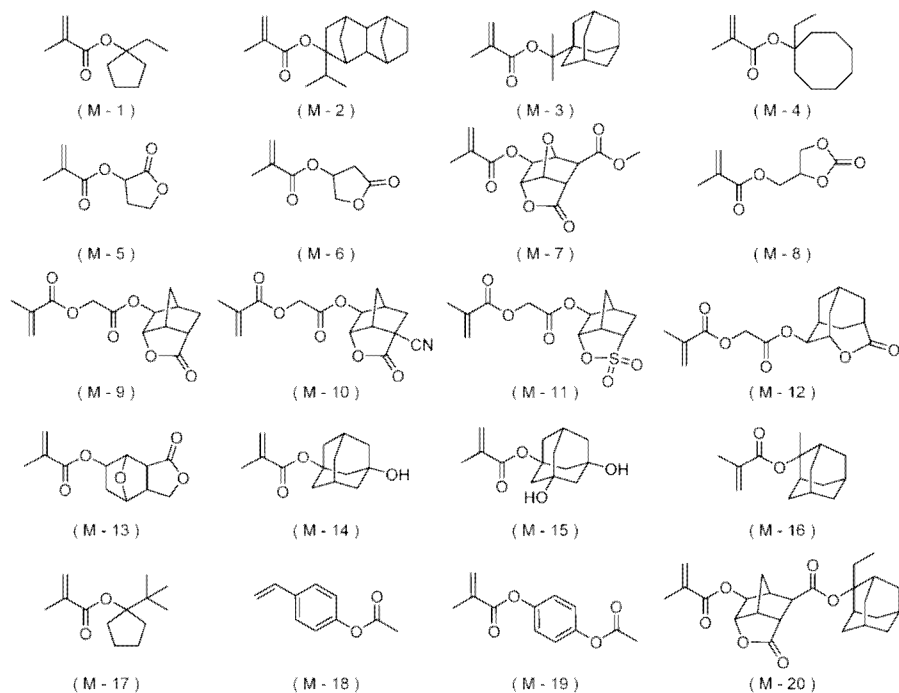
【0183】 [化 31]



【0184】 [化 32]



【0185】 [化 33]



【0186】 [合成例 7]

(基礎樹脂 (A-1) 的合成)

將單量體 (M-1)、單量體 (M-2) 及單量體 (M-10) 以莫耳比率成為 35/20/45 (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 5 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，於攪拌的同時歷時 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

第 61 頁，共 88 頁(發明說明書)

冷卻的聚合溶液投入至甲醇（2,000 質量份）中，並過濾分離出所析出的白色粉末。利用甲醇對過濾分離出的白色粉末進行兩次清洗後，加以過濾分離，於 50°C 下乾燥 24 小時而獲得白色粉末狀的基礎樹脂（A-1）（產率：72%）。基礎樹脂（A-1）的 M_w 為 6,000， M_w/M_n 為 1.53。另外， ^{13}C -NMR 分析的結果為源自（M-1）、（M-2）及（M-10）的各結構單元的含有比例分別為 34.2 莫耳%、19.9 莫耳%及 45.9 莫耳%。

【0187】 [合成例 8～合成例 17]

（基礎樹脂（A-2）～基礎樹脂（A-11）的合成）

使用下述表 1 中所示的種類及調配比例的單量體，除此以外，與合成例 7 同樣地合成基礎樹脂（A-2）～基礎樹脂（A-11）。將所獲得的基礎樹脂的各結構單元的含有比例（莫耳%）及物性值（ M_w 及 M_w/M_n ）一併示於下述表 1 中。再者，下述表 1 中的「-」表示未使用相應的單量體（以後的表亦相同）。

【0188】 [表 1]

	[A]基礎樹脂	提供結構單元 (III) 的單量體			提供結構單元 (IV) 的單量體			提供結構單元 (V) 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 7	A-1	M-1	35	34.2	M-10	45	45.9	-	-	-	6000	1.53
		M-2	20	19.9								
合成例 8	A-2	M-1	30	30.2	M-9	40	40.5	-	-	-	6100	1.52
		M-2	30	29.3								
合成例 9	A-3	M-1	25	24.2	M-11	60	60.4	-	-	-	6300	1.52
		M-3	15	15.4								
合成例 10	A-4	M-1	35	34.8	M-8	45	45.6	-	-	-	6600	1.52
		M-3	20	19.6								
合成例 11	A-5	M-1	45	46.0	M-5	45	44.9	-	-	-	5800	1.56
		M-4	10	9.1								
合成例 12	A-6	M-1	40	40.2	M-7	45	46.1	-	-	-	7000	1.62
		M-16	15	13.7								
合成例 13	A-7	M-1	40	39.7	M-12	45	46.1	M-14	15	14.2	6200	1.53
合成例 14	A-8	M-1	40	39.5	M-6	45	47.4	M-15	15	13.1	6000	1.52
合成例 15	A-9	M-1	30	31.1	M-5	20	21.7	M-14	10	8.1	5500	1.55
		M-3	20	18.5	M-11	20	20.6					
合成例 16	A-10	M-1	30	30.2	M-6	20	21.4	M-15	10	9.2	5600	1.59
		M-16	20	18.7	M-12	20	20.5					
合成例 17	A-11	M-16	40	39.4	M-5	30	31.0	-	-	-	6200	1.61
					M-13	30	29.6					

【0189】 [合成例 18]

(基礎樹脂 (A-12) 的合成)

將單量體 (M-1) 及單量體 (M-18) 以莫耳比率成為 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, 於攪拌的同時歷時 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, 並過濾分離出所析出的白色粉末。利用己烷對過濾分離出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, 將殘留溶媒蒸餾去除, 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。過濾分離出所獲得的固體, 並於 50°C 下乾燥 13 小時而獲得白色粉末狀的基礎樹脂 (A-12) (產率: 75%)。基礎樹脂 (A-12) 的 M_w 為 6,100, M_w/M_n 為 1.49。另外, $^{13}\text{C-NMR}$ 分析的結果為源自 (M-1) 及 (M-18) 的各結構單元的含有比例分別為 49.2 莫耳%及 50.8 莫耳%。

【0190】 [合成例 19~合成例 21]

第 64 頁, 共 88 頁(發明說明書)

(基礎樹脂 (A-13) ~ 基礎樹脂 (A-15) 的合成)

使用下述表 2 中所示的種類及調配比例的單量體，除此以外，與合成例 18 同樣地合成基礎樹脂(A-13)~基礎樹脂(A-15)。將所獲得的基礎樹脂的各結構單元的含有比例(莫耳%)及物性值(Mw 及 Mw/Mn)一併示於下述表 2 中。

【0191】 [表 2]

	[A]基礎樹脂	提供結構單元 (III) 的單量體			提供結構單元 (V) 的單量體			提供結構單元 (VI) 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 18	A-12	M-1	50	49.2	-	-	-	M-18	50	50.8	6100	1.49
合成例 19	A-13	M-3	40	39.4	M-14	20	19.0	M-19	40	41.6	6500	1.55
合成例 20	A-14	M-2	45	43.6	M-15	10	13.2	M-18	45	43.2	6500	1.54
合成例 21	A-15	M-16	50	47.2	M-14	25	25.1	M-19	25	27.7	6400	1.51

【0192】 [合成例 22]

(聚合物 (E-1) 的合成)

將單量體 (F-1)、單量體 (fb-1) 及單量體 (M-1) 以莫耳比率成為 40/30/30 (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 (5 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，於攪拌的同時歷時 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，將此作業反覆進行三次。藉由將溶媒置換成丙二醇單甲醚乙酸酯，而獲得聚合物 (E-1) 的溶液 (產率: 80%)。聚合物 (E-1) 的 Mw 為 6,200，Mw/Mn 為 1.55。另外，¹³C-NMR 分析的結果為源自 (F-1)、(fb-1) 及 (M-1) 的各結構單元的含有比例分別為 41.0 莫耳%、29.4 莫耳%及 29.6 莫耳%。

【0193】 [合成例 23~合成例 60]

(聚合物 (E-2) ~ 聚合物 (E-34) 及聚合物 (CE-1) ~ 聚合物 (CE-5) 的合成)

變更下述表 3 及表 4 中所示的種類、單量體的調配比例及聚合起始劑的調配比例，除此以外，與合成例 22 同樣地合成聚合物 (E-2) ~ 聚合物 (E-34) 及聚合物 (CE-1) ~ 聚合物 (CE-5)。將所獲得的聚合物的各結構單元的含有比例 (莫耳%) 及物性值

(Mw 及 Mw/Mn) 一併示於下述表 3 及表 4 中。

【0194】 [表 3]

	[E]聚合物	提供結構單元 (I) 的單量體		提供結構單元 (II) 的單量體			提供結構單元 (III) ~ 結構單元 (V) 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 22	E-1	F-1	40	41.0	fb-1	30	29.4	M-1	30	29.6	6200	1.55
合成例 23	E-2	F-1	40	40.2	fb-2	30	30.2	M-1	30	29.6	6700	1.49
合成例 24	E-3	F-1	40	40.5	fb-3	30	29.1	M-1	30	30.4	6600	1.48
合成例 25	E-4	F-1	40	41.1	fb-4	40	40.3	M-1	20	18.6	7000	1.60
合成例 26	E-5	F-1	30	30.4	fb-5	20	20.7	M-1	50	48.9	7100	1.46
合成例 27	E-6	F-1	30	30.2	fb-6	40	39.3	M-1	30	30.5	6200	1.49
合成例 28	E-7	F-1	30	30.8	fb-7	40	40.0	M-1	30	29.2	7000	1.55
合成例 29	E-8	F-1	20	20.4	fb-8	20	19.4	M-1	60	60.2	6600	1.49
合成例 30	E-9	F-1	30	30.7	fc-1	40	41.0	M-1	30	28.3	6300	1.51
合成例 31	E-10	F-1	30	30.9	fc-2	40	40.2	M-1	30	28.9	6800	1.60
合成例 32	E-11	F-1	30	31.0	fc-3	20	19.6	M-1	50	49.4	6900	1.49
合成例 33	E-12	F-1	30	31.8	fc-4	40	40.1	M-1	30	28.1	7400	1.55
合成例 34	E-13	F-1	50	49.3	fc-5	30	29.7	M-1	20	21.0	7200	1.49
合成例 35	E-14	F-1	50	50.3	fc-6	30	30.8	M-1	20	18.9	6200	1.51
合成例 36	E-15	F-2	40	40.5	fb-1	30	29.4	M-1	30	30.1	6900	1.60
合成例 37	E-16	F-3	40	40.2	fb-1	30	29.8	M-1	30	30.0	6600	1.43
合成例 38	E-17	F-4	40	40.8	fb-1	30	29.6	M-1	30	29.6	6500	1.52
合成例 39	E-18	F-5	40	40.9	fb-1	30	30.2	M-1	30	28.9	7500	1.55
合成例 40	E-19	F-6	40	39.2	fb-1	30	30.7	M-1	30	30.1	7200	1.49
合成例 41	E-20	F-1	40	40.0	fb-1	40	39.4	M-2	20	20.6	7100	1.48
合成例 42	E-21	F-1	40	40.3	fb-1	40	39.7	M-3	20	20.0	6100	1.60
合成例 43	E-22	F-1	20	20.8	fb-1	40	39.9	M-4	40	39.3	6000	1.46
合成例 44	E-23	F-1	30	29.9	fb-1	40	40.1	M-5	30	30.0	6700	1.51
合成例 45	E-24	F-1	30	30.7	fb-1	30	30.7	M-7	40	38.6	6800	1.60
合成例 46	E-25	F-1	50	50.2	fb-1	30	29.2	M-10	20	20.6	7100	1.49
合成例 47	E-26	F-1	40	40.7	fb-1	30	29.9	M-14	30	29.4	7200	1.55
合成例 48	E-27	F-1	30	30.1	fb-1	30	29.4	M-15	40	40.5	6400	1.49
合成例 49	E-28	F-1	70	70.0	fb-1	20	20.3	M-16	10	9.7	6800	1.51
合成例 50	E-29	F-1	80	79.4	fb-1	10	10.2	M-17	10	10.4	6700	1.60
合成例 51	E-30	F-1	10	10.9	fb-1	70	69.2	M-20	20	19.9	6200	1.43
合成例 52	E-31	F-1	40	41.2	fb-4	20	19.5	M-11	10	11.0	7900	1.71
					fc-1	20	20.4	M-17	10	7.9		
合成例 53	E-32	F-1	40	40.8	fb-5	20	19.5	M-12	10	10.2	7600	1.65
					fc-6	20	19.3	M-16	10	10.2		
合成例 54	E-33	F-1	40	41.2	fb-1	20	19.5	M-4	10	9.4	7200	1.66
					fc-5	20	20.8	M-14	10	9.1		
合成例 55	E-34	F-1	40	40.7	fb-3	20	19.5	M-10	10	9.8	6900	1.59
					fc-6	20	20.7	M-15	10	9.3		

【0195】 [表 4]

	[E]聚合物	提供結構單元 (I) 的單量體			提供結構單元 (II) 的單量體			提供結構單元 (III) 的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	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 56	CE-1	F-1	100	100	-	-	-	-	-	-	6500	1.71
合成例 57	CE-2	-	-	-	fa-1	40	40.3	M-1	30	30.4	7000	1.66
					fb-1	30	29.3					
合成例 58	CE-3	-	-	-	fa-2	40	40.8	M-1	30	30.0	7100	1.65
					fb-1	30	29.2					
合成例 59	CE-4	-	-	-	fa-3	40	40.7	M-1	30	29.6	6600	1.69
					fb-1	30	29.7					
合成例 60	CE-5	-	-	-	fa-4	40	40.2	M-1	30	30.2	6800	1.65
					fb-1	30	29.6					

【0196】 <感放射線性樹脂組成物的製備>

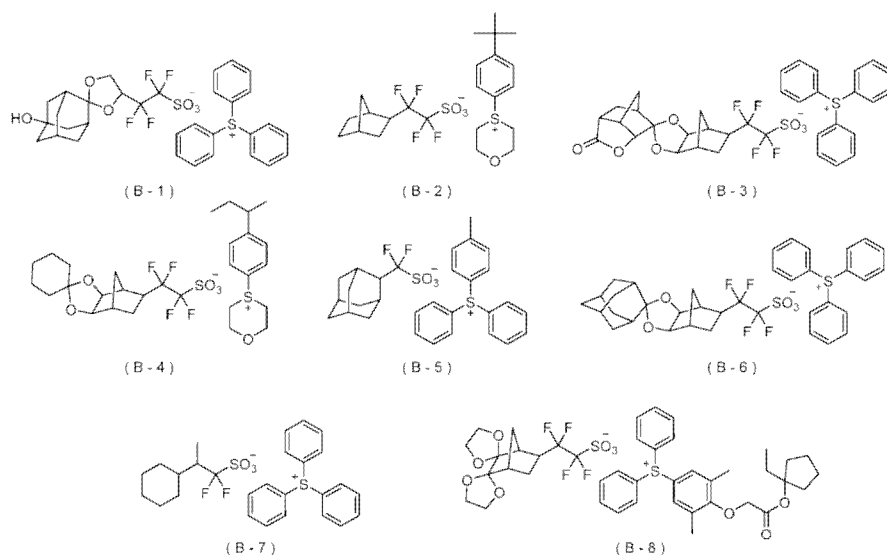
以下示出各感放射線性樹脂組成物的製備中使用的[A]基礎樹脂及[E]聚合物以外的成分。

【0197】 [[B]感放射線性酸產生劑]

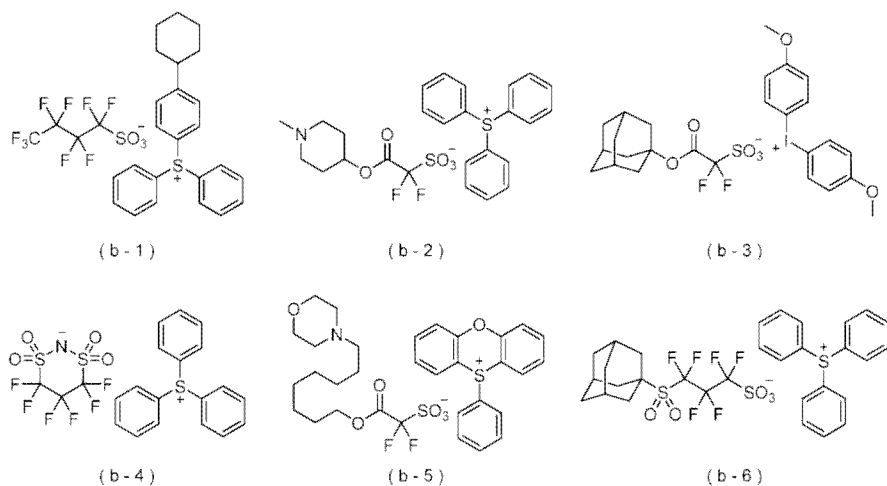
B-1~B-8：下述式(B-1)~式(B-8)所表示的化合物

b-1~b-6：下述式(b-1)~式(b-6)所表示的化合物

【0198】 [化 34]



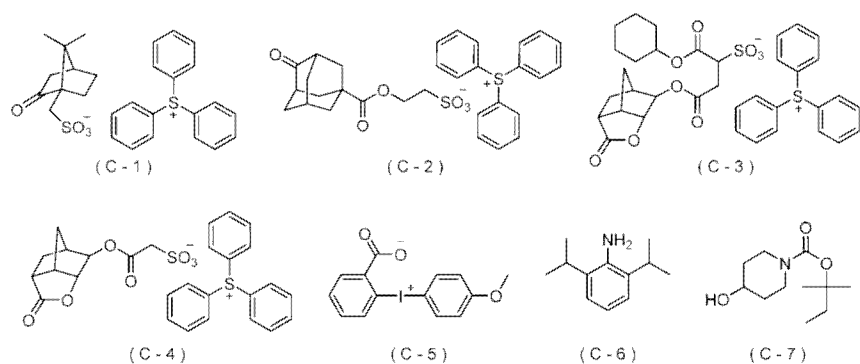
【0199】 [化 35]



【0200】 [[C]酸擴散控制劑]

C-1~C-7：下述式（C-1）~式（C-7）所表示的化合物

【0201】 [化 36]



【0202】 [[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

【0203】 [ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的製備]**[實施例 1]**

將作為[A]基礎樹脂的 (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) 7.0 質量份、作為[E]聚合物的 (E-1) 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 質量份混合，利用孔徑為 0.2 μm 的薄膜過濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物 (J-1)。

【0204】 [實施例 2～實施例 63 及比較例 1～比較例 11]

使用下述表 5-1 及表 5-2 中所示的種類及含量的各成分，除此以外，與實施例 1 同樣地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-63) 及感放射線性樹脂組成物 (CJ-1) ~ 感放射線性樹脂組成物 (CJ-11)。

【0205】 [表 5-1]

	感放射線性樹脂 組成物	[A]基礎樹脂		[B]感放射線性酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]聚合物		[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	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 2	J-2	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 3	J-3	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-3	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 4	J-4	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-4	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 5	J-5	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-5	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 6	J-6	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-6	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 7	J-7	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-7	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 8	J-8	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-8	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 9	J-9	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-9	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 10	J-10	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-10	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 11	J-11	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-11	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 12	J-12	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-12	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 13	J-13	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-13	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 14	J-14	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-14	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 15	J-15	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-15	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 16	J-16	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-16	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 17	J-17	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-17	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 18	J-18	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-18	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 19	J-19	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-19	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 20	J-20	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-20	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 21	J-21	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-21	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 22	J-22	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-22	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 23	J-23	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-23	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 24	J-24	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-24	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 25	J-25	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-25	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 26	J-26	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-26	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 27	J-27	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-27	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 28	J-28	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-28	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 29	J-29	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-29	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 30	J-30	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-30	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 31	J-31	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-31	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 32	J-32	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-32	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 33	J-33	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-33	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 34	J-34	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-34	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 35	J-35	A-2	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 36	J-36	A-3	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 37	J-37	A-4	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 38	J-38	A-5	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 39	J-39	A-6	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 40	J-40	A-7	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 41	J-41	A-8	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 42	J-42	A-9	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 43	J-43	A-10	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 44	J-44	A-11	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 45	J-45	A-1	100	B-2	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 46	J-46	A-1	100	B-3	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 47	J-47	A-1	100	B-4	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 48	J-48	A-1	100	B-5	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 49	J-49	A-1	100	B-6	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 50	J-50	A-1	100	B-7	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 51	J-51	A-1	100	B-8	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 52	J-52	A-1	100	B-1	10.0	C-2	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 53	J-53	A-1	100	B-1	10.0	C-3	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 54	J-54	A-1	100	B-1	10.0	C-4	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 55	J-55	A-1	100	B-1	10.0	C-5	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 56	J-56	A-1	100	B-1	10.0	C-6	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 57	J-57	A-1	100	B-1	10.0	C-7	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 58	J-58	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	2.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 59	J-59	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	10.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 60	J-60	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	E-1	15.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 61	J-61	A-1	100	B-2/B-3	5.0/5.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 62	J-62	A-1	100	B-4/B-6	5.0/5.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
實施例 63	J-63	A-1	100	B-5/B-8	5.0/5.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

【0206】 [表 5-2]

	感放射線性樹脂組成物	[A]基礎樹脂		[B]感放射線性酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]聚合物		[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)
比較例 1	CJ-1	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	CE-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 2	CJ-2	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	CE-2	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 3	CJ-3	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	CE-3	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 4	CJ-4	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	CE-4	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 5	CJ-5	A-1	100	B-1	10.0	C-1	7.0	CE-5	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 6	CJ-6	A-1	100	b-1	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 7	CJ-7	A-1	100	b-2	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 8	CJ-8	A-1	100	b-3	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 9	CJ-9	A-1	100	b-4	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 10	CJ-10	A-1	100	b-5	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例 11	CJ-11	A-1	100	b-6	10.0	C-1	7.0	E-1	5.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

【0207】 < 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」），將下層抗反射膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205°C 下加熱 60 秒鐘，藉此形成平均厚度為 100 nm 的下層抗反射膜。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（J-1）塗佈於該下層抗反射膜上，並於 100°C 下進行 60 秒鐘預烘烤（PB）。其後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度為 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」），以數值孔徑

(Numerical Aperture, NA) = 1.35、偶極 (Dipole) ($\sigma=0.9/0.7$) 的光學條件，介隔 55 nm 線與空間的遮罩圖案，對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 100°C 下進行 60 秒鐘曝光後烘烤 (PEB)。其後，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 (55 nm 線與空間圖案)。

【0208】 < 評價 >

針對使用所述 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物而形成的抗蝕劑圖案，依據下述方法來評價感度、LWR 性能、PB 後的後退接觸角、保存穩定性及顯影後缺陷數。另外，針對 ArF 曝光前的抗蝕劑膜，依據下述方法來評價後退接觸角。將該些的結果示於下述表 6-1 及表 6-2 中。再者，於抗蝕劑圖案的測長中，使用掃描式電子顯微鏡 (日立先端科技 (Hitachi High-Technologies) (股) 的「CG-5000」)。

【0209】 [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 55 nm 線與空間圖案的曝光量設為最佳曝光量，將該最佳曝光量設為感度 (mJ/cm^2)。關於感度，將 $35 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下的情況評價為「良好」，將超過 $35 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況評價為「不良」。

【0210】 [LWR 性能]

以所述感度的評價中求出的最佳曝光量進行照射，以形成 55

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)。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」。

【0211】 [PB 後的後退接觸角]

針對所述抗蝕劑圖案的形成方法中 ArF 曝光前的抗蝕劑膜，於室溫 23°C、相對濕度 40%、常壓的環境下，使用 KRUS 公司的 DSA-10 並按照以下程序來測定後退接觸角。

【0212】 自 DSA-10 的針排出水而於抗蝕劑膜上形成 25 μ L 的水滴後，利用針以 10 μ L/分鐘的速度抽吸水滴 90 秒鐘，並且按每秒（合計 90 次）測定接觸角。於該測定中，針對接觸角穩定的時點起合計 20 處的接觸角，算出平均值，設為 PB 後的後退接觸角(°)。將 PB 後的後退接觸角為 70°以上的情況評價為「良好」，將低於 70°的情況評價為「不良」。

【0213】 [保存穩定性]

將所述 ArF 曝光用感放射線性樹脂組成物於 40°C 下保管一個月後，與所述方法同樣地評價 PB 後的後退接觸角。藉由下述式來求出保管前後的 PB 後的後退接觸角的變化率。若後退接觸角的變化率為 0.5%以下，則評價為「A」（極其良好），若超過 0.5%且為 1.0%以下，則評價為「B」（良好），若超過 1.0%，則評價為「C」

(不良)。

$$\text{後退接觸角的變化率 (\%)} = \{ (\theta_0 - \theta_1) / \theta_0 \} \times 100$$

(θ_0 為保管前的後退接觸角， θ_1 為保管一個月後的後退接觸角)

【0214】 [顯影缺陷數]

以最佳曝光量對抗蝕劑膜進行曝光而形成線寬為 55 nm 的線與空間圖案，設為缺陷檢查用晶圓。使用缺陷檢查裝置（科磊（KLA-Tencor）公司的「KLA2810」）來測定該缺陷檢查用晶圓上的缺陷數。將直徑為 50 μm 以下的缺陷判斷為源自抗蝕劑膜者，並算出其數量。關於顯影後缺陷數，將判斷為源自該抗蝕劑膜的缺陷的數量為 50 個以下的情況評價為「良好」，將超過 50 個的情況評價為「不良」。

【0215】 [表 6-1]

	感放射線性樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	PB 後的後退接觸角 (°)	保存穩定性	顯影缺陷數 (個)
實施例 1	J-1	27	2.5	76	A	5
實施例 2	J-2	28	2.4	77	A	3
實施例 3	J-3	29	2.5	77	A	2
實施例 4	J-4	28	2.6	75	A	6
實施例 5	J-5	28	2.6	75	A	7
實施例 6	J-6	28	2.7	77	A	3
實施例 7	J-7	28	2.5	79	A	7
實施例 8	J-8	29	2.5	80	A	4
實施例 9	J-9	28	2.4	73	A	5
實施例 10	J-10	27	2.5	75	A	6
實施例 11	J-11	28	2.6	74	A	2
實施例 12	J-12	27	2.6	74	A	4
實施例 13	J-13	28	2.6	73	A	7
實施例 14	J-14	29	2.5	78	A	8
實施例 15	J-15	29	2.5	80	A	9
實施例 16	J-16	28	2.5	80	A	3
實施例 17	J-17	27	2.6	81	A	6
實施例 18	J-18	28	2.6	74	A	8
實施例 19	J-19	29	2.7	78	A	3
實施例 20	J-20	28	2.4	78	A	3
實施例 21	J-21	28	2.6	77	A	8
實施例 22	J-22	27	2.5	75	A	4
實施例 23	J-23	28	2.6	74	A	7
實施例 24	J-24	29	2.6	74	A	3
實施例 25	J-25	28	2.7	74	A	3
實施例 26	J-26	28	2.5	78	A	7
實施例 27	J-27	28	2.5	75	A	5
實施例 28	J-28	27	2.5	78	A	9
實施例 29	J-29	28	2.4	79	A	2
實施例 30	J-30	27	2.5	82	A	9
實施例 31	J-31	28	2.6	77	A	4
實施例 32	J-32	28	2.6	74	A	5
實施例 33	J-33	27	2.4	79	A	7
實施例 34	J-34	28	2.5	78	A	8
實施例 35	J-35	28	2.6	77	A	6
實施例 36	J-36	29	2.6	78	A	8
實施例 37	J-37	28	2.5	76	A	1
實施例 38	J-38	28	2.6	77	A	2
實施例 39	J-39	28	2.7	77	A	5
實施例 40	J-40	28	2.5	78	A	1
實施例 41	J-41	27	2.5	76	A	6
實施例 42	J-42	27	2.5	77	A	1
實施例 43	J-43	28	2.4	77	A	6
實施例 44	J-44	28	2.5	76	A	7
實施例 45	J-45	25	2.6	77	A	8
實施例 46	J-46	27	2.6	76	A	4
實施例 47	J-47	28	2.2	77	A	7
實施例 48	J-48	29	2.4	76	A	3
實施例 49	J-49	26	2.3	76	A	6
實施例 50	J-50	32	2.8	72	A	28
實施例 51	J-51	28	2.3	76	A	3
實施例 52	J-52	26	2.4	77	A	4
實施例 53	J-53	25	2.5	78	A	2
實施例 54	J-54	25	2.6	74	A	2
實施例 55	J-55	28	2.8	73	A	5
實施例 56	J-56	29	2.7	77	A	7
實施例 57	J-57	29	2.8	75	A	5
實施例 58	J-58	27	2.5	75	A	9
實施例 59	J-59	27	2.5	77	A	6
實施例 60	J-60	28	2.6	78	A	12
實施例 61	J-61	24	2.7	78	A	2
實施例 62	J-62	27	2.5	77	A	4
實施例 63	J-63	28	2.4	77	A	9

【0216】 [表 6-2]

	感放射線性樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	PB 後的後退接觸角 (°)	保存穩定性	顯影缺陷數 (個)
比較例 1	CJ-1	36	3.2	62	A	342
比較例 2	CJ-2	37	3.1	68	C	266
比較例 3	CJ-3	36	3.3	65	C	210
比較例 4	CJ-4	36	3.4	66	C	431
比較例 5	CJ-5	37	3.0	62	A	367
比較例 6	CJ-6	36	4.8	67	A	103
比較例 7	CJ-7	36	3.7	64	A	207
比較例 8	CJ-8	43	3.9	68	A	265
比較例 9	CJ-9	42	4.0	62	A	278
比較例 10	CJ-10	37	3.8	61	A	310
比較例 11	CJ-11	36	3.4	67	A	129

【0217】 根據表 6-1 及表 6-2 的結果而明確，實施例的感放射線性樹脂組成物於用於 ArF 曝光的情況下，感度、LWR 性能、PB 後的後退接觸角、保存穩定性、顯影缺陷數良好，相對於此，比較例與實施例相比，各特性差。因此，於將實施例的感放射線性樹脂組成物用於 ArF 曝光的情況下，可形成感度高且 LWR 性能、撥水性、保存穩定性、缺陷性能良好的抗蝕劑圖案。

【0218】 [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 64]

將作為[A]基礎樹脂的 (A-12) 100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的 (B-3) 20.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的 (C-5) 12.0 質量份、作為[E]聚合物的 (E-1) 3.0 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 質量份混合，利用孔徑為 0.2 μm 的薄膜過濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物 (J-64)。

【0219】 [實施例 65～實施例 74 及比較例 12～比較例 17]

使用下述表 7 中所示的種類及含量的各成分，除此以外，與實施例 79 同樣地製備感放射線性樹脂組成物 (J-65)～感放射線性樹脂組成物 (J-74) 及感放射線性樹脂組成物 (CJ-12)～感放射線性樹脂組成物 (CJ-17)。

【0220】 [表 7]

	感放射線性樹脂組成物	[A]基礎樹脂		[B]感放射線性酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[E]聚合物		[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 64	J-64	A-12	100	B-3	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
實施例 65	J-65	A-12	100	B-3	20.0	C-5	12.0	E-31	3.0	D-1/D-4	4280/1830
實施例 66	J-66	A-12	100	B-3	20.0	C-5	12.0	E-32	3.0	D-1/D-4	4280/1830
實施例 67	J-67	A-12	100	B-3	20.0	C-5	12.0	E-33	3.0	D-1/D-4	4280/1830
實施例 68	J-68	A-12	100	B-3	20.0	C-5	12.0	E-34	3.0	D-1/D-4	4280/1830
實施例 69	J-69	A-13	100	B-3	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
實施例 70	J-70	A-14	100	B-3	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
實施例 71	J-71	A-15	100	B-3	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
實施例 72	J-72	A-12	100	B-1	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
實施例 73	J-73	A-12	100	B-4	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
實施例 74	J-74	A-12	100	B-8	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
比較例 12	CJ-12	A-12	100	B-3	20.0	C-5	12.0	CE-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
比較例 13	CJ-13	A-12	100	B-3	20.0	C-5	12.0	CE-2	3.0	D-1/D-4	4280/1830
比較例 14	CJ-14	A-12	100	b-1	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
比較例 15	CJ-15	A-12	100	b-2	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
比較例 16	CJ-16	A-12	100	b-5	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830
比較例 17	CJ-17	A-12	100	b-6	20.0	C-5	12.0	E-1	3.0	D-1/D-4	4280/1830

【0221】 <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」），將下層抗反射膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205°C 下加熱 60 秒鐘，藉此形成平均厚度為 105 nm 的下層抗反射膜。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該下層抗反射膜上，並於 130°C 下進行 60 秒鐘 PB。其後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度為 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：常規（Conventional） $s=0.89$ 、遮罩：imecDEFECT32FFR02，對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 120°C 下進行 60 秒鐘 PEB。其後，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）。

【0222】 <評價>

針對使用所述 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物而形成的抗蝕劑圖案，依據下述方法來評價感度、LWR 性能、PB 後的後退接觸角、保存穩定性及顯影後缺陷數。將其結果示於下述表 8 中。再者，於抗蝕劑圖案的測長中，使用掃描式電子顯微鏡（日立先端科技（Hitachi High-Technologies）（股）的「CG-5000」）。

【0223】 [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，將該最佳曝光量設為感度 (mJ/cm^2)。關於感度，將 $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下的情況評價為「良好」，將超過 $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況評價為「不良」。

【0224】 [LWR 性能]

以所述感度的評價中求出的最佳曝光量進行照射，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)。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」。

【0225】 [PB 後的後退接觸角]

針對所述抗蝕劑圖案的形成方法中 EUV 曝光前的抗蝕劑膜，於室溫 23°C 、相對濕度 40%、常壓的環境下，使用 KRUS 公司的 DSA-10 並按照以下程序來測定後退接觸角。

【0226】 自 DSA-10 的針排出水而於抗蝕劑膜上形成 $25 \mu\text{L}$ 的水滴後，利用針以 $10 \mu\text{L}/\text{分鐘}$ 的速度抽吸水滴 90 秒鐘，並且按每秒（合計 90 次）測定接觸角。於該測定中，針對接觸角穩定的時點起合計 20 處的接觸角，算出平均值，設為 PB 後的後退接觸角($^\circ$)。將 PB 後的後退接觸角為 70° 以上的情況評價為「良好」，將低於

70°的情況評價為「不良」。

【0227】 [保存穩定性]

將所述 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物於 40°C 下保管一個月後，與所述方法同樣地評價 PB 後的後退接觸角。藉由下述式來求出保管前後的 PB 後的後退接觸角的變化率。若後退接觸角的變化率為 0.5% 以下，則評價為「A」(極其良好)，若超過 0.5% 且為 1.0% 以下，則評價為「B」(良好)，若超過 1.0%，則評價為「C」(不良)。

$$\text{後退接觸角的變化率 (\%)} = \{ (\theta_0 - \theta_1) / \theta_0 \} \times 100$$

(θ_0 為保管前的後退接觸角， θ_1 為保管一個月後的後退接觸角)

【0228】 [顯影缺陷數]

以最佳曝光量對抗蝕劑膜進行曝光而形成線寬為 32 nm 的線與空間圖案，設為缺陷檢查用晶圓。使用缺陷檢查裝置 (科磊 (KLA-Tencor) 公司的「KLA2810」) 來測定該缺陷檢查用晶圓上的缺陷數。將直徑為 50 μm 以下的缺陷判斷為源自抗蝕劑膜者，並算出其數量。關於顯影後缺陷數，將判斷為源自該抗蝕劑膜的缺陷的數量為 50 個以下的情況評價為「良好」，將超過 50 個的情況評價為「不良」。

【0229】 [表 8]

	感放射線性樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	PB 後的後退接觸角 (°)	保存穩定性	顯影缺陷數 (個)
實施例 64	J-64	21	2.3	78	A	3
實施例 65	J-65	20	2.5	74	A	9
實施例 66	J-66	21	2.6	77	A	5
實施例 67	J-67	22	2.4	75	A	2
實施例 68	J-68	23	2.5	73	A	4
實施例 69	J-69	21	2.3	76	A	5
實施例 70	J-70	22	2.4	77	A	6
實施例 71	J-71	23	2.5	78	A	8
實施例 72	J-72	19	2.4	75	A	3
實施例 73	J-73	24	2.3	76	A	7
實施例 74	J-74	23	2.6	77	A	3
比較例 12	CJ-12	32	3.3	66	A	271
比較例 13	CJ-13	33	3.2	68	C	451
比較例 14	CJ-14	31	3.0	65	A	357
比較例 15	CJ-15	32	3.1	66	A	395
比較例 16	CJ-16	32	3.3	62	A	297
比較例 17	CJ-17	31	3.2	68	A	189

【0230】 根據表 8 的結果而明確，實施例的感放射線性樹脂組成物於用於 EUV 曝光的情況下，感度、LWR 性能、PB 後的後退接觸角、保存穩定性及顯影缺陷數良好，相對於此，比較例與實施例相比，各特性差。因此，於將實施例的感放射線性樹脂組成物用於 EUV 曝光的情況下，可形成感度高且 LWR 性能、撥水性、保存穩定性、缺陷性能良好的抗蝕劑圖案。

【0231】 [ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的製備、使用該組成物的抗蝕劑圖案的形成及評價]

[實施例 75]

將作為[A]基礎樹脂的 (A-10) 100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的 (B-3) 10.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的 (C-4)

8.0 質量份、作為[E]聚合物的 (E-32) 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 質量份混合，利用孔徑為 0.2 μm 的薄膜過濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物 (J-75)。

【0232】 使用旋塗機(東京電子(Tokyo Electron)(股)的「CLEAN TRACK ACT12」)，將下層抗反射膜形成用組成物(布魯爾科技(Brewer Science)公司的「ARC66」)塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205°C 下加熱 60 秒鐘，藉此形成平均厚度為 100 nm 的下層抗反射膜。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 (J-75) 塗佈於該下層抗反射膜上，並於 100°C 下進行 60 秒鐘預烘烤 (PB)。其後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度為 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、環形 (Annular) ($\sigma=0.8/0.6$) 的光學條件，介隔 40 nm 孔、105 nm 間距的遮罩圖案，對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 100°C 下進行 60 秒鐘曝光後烘烤 (PEB)。其後，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 (40 nm 孔、105 nm 間距)。

【0233】 < 評價 >

針對使用所述 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物而形成的抗蝕劑圖案，依據下述方法來評價感度、PB 後的後退接觸角、顯影後缺陷數及保存穩定性。再者，於抗蝕劑圖案的測長中，使

用掃描式電子顯微鏡（日立先端科技（Hitachi High-Technologies）（股）的「CG-5000」）。

【0234】 針對使用所述 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案及 ArF 曝光前的抗蝕劑膜，與使用所述 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的評價同樣地進行評價。其結果，實施例 75 的感放射線性樹脂組成物即便於藉由 ArF 曝光來形成負型的抗蝕劑圖案的情況下，感度亦高且 PB 後的後退接觸角、顯影後缺陷數、保存穩定性亦良好。

【0235】 [EUV 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的製備、使用該組成物的抗蝕劑圖案的形成及評價]

[實施例 76]

將作為[A]基礎樹脂的（A-14）100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的（B-2）20.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的（C-5）12.0 質量份、作為[E]聚合物的（E-32）5.0 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，利用孔徑為 0.2 μm 的薄膜過濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物（J-76）。

【0236】 使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將下層抗反射膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205°C 下加熱 60 秒鐘，藉此形成平均厚度為 105 nm 的下層抗反射膜。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-76) 塗佈於該下層抗反射膜上，並於 130°C 下進行 60 秒鐘 PB。其後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度為 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：常規 (Conventional) s=0.89、遮罩：imecDEFECT32FFR15，對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 120°C 下進行 60 秒鐘 PEB。其後，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 (40 nm 孔、105 nm 間距)。

【0237】 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進行評價。其結果，實施例 76 的感放射線性樹脂組成物即便於藉由 EUV 曝光而形成負型的抗蝕劑圖案的情況下，感度亦高且 PB 後的後退接觸角、顯影後缺陷數、保存穩定性亦良好。

[產業上之可利用性]

【0238】 根據本發明的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法，可形成對於曝光光的感度良好、LWR 性能、撥水性、保存穩定性優異且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。因此，該些可較佳地用於預想今後進一步進行微細化的半導體器件的加工製程等中。

【符號說明】

【0239】

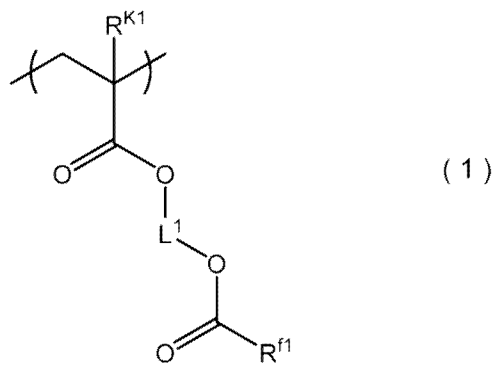
無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性樹脂組成物，包含：

含有下述式（1）所表示的結構單元（I）和與所述結構單元（I）不同的結構單元的聚合物；

下述式（ α ）所表示的感放射線性酸產生劑；以及
溶劑；

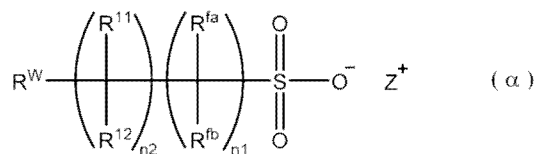


（所述式（1）中，

R^{K1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

L^1 為碳數 1~5 的烷二基；

R^{f1} 為具有五個~七個氟原子的碳數 2~10 的氟化烴基）



（所述式（ α ）中，

R^W 為包含環狀結構的碳數 3~40 的一價有機基；

R^{fa} 及 R^{fb} 分別獨立地為氟原子或碳數 1~10 的氟化烴基；

R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~10 的烴基或碳數 1~10 的氟化烴基；

$n1$ 為 1~4 的整數；於 $n1$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{fa} 及 R^{fb} 相互相同或不同；

$n2$ 為 0~4 的整數；於 $n2$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{11} 及 R^{12} 相互相同或不同；

其中，於磺酸根離子的硫原子與所述 R^W 的環狀結構之間不存在羰基；

Z^+ 為一價鎘陽離子)。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述式 (α) 中， R^W 的環狀結構包含多環結構。

【請求項3】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述式 (α) 中， $n1$ 為 1 或 2， $n2$ 為 0~2 的整數。

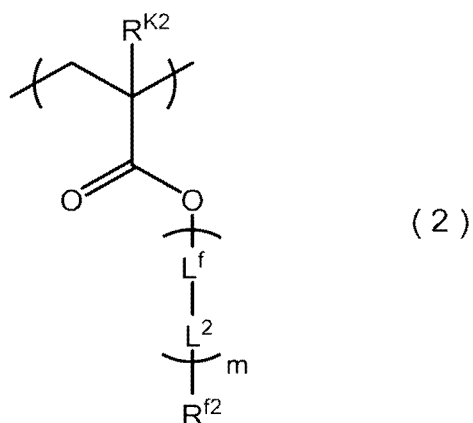
【請求項4】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述感放射線性酸產生劑於所述感放射線性樹脂組成物中的溶媒以外的成分的合計質量中所佔的含有比例為 1 質量%以上且 40 質量%以下。

【請求項5】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述式 (1) 中， R^{f1} 為具有五個氟原子的碳數 2~4 的氟化直鏈狀烴基。

【請求項6】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述式（1）中， L^1 為甲烷二基或乙烷二基。

【請求項7】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述結構單元（I）於構成所述聚合物的所有結構單元中所佔的含有比例為 5 莫耳%以上且 95 莫耳%以下。

【請求項8】 如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述聚合物更包含下述式（2）所表示的結構單元（II）（相當於所述結構單元（I）的結構除外）作為與所述結構單元（I）不同的結構單元；



（所述式（2）中，

R^{K2} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

L^f 為經氟取代或未經取代的碳數 1~20 的二價有機基；

L^2 為 *-COO- 或 *-OCO-；* 為 L^f 側的鍵結鍵；

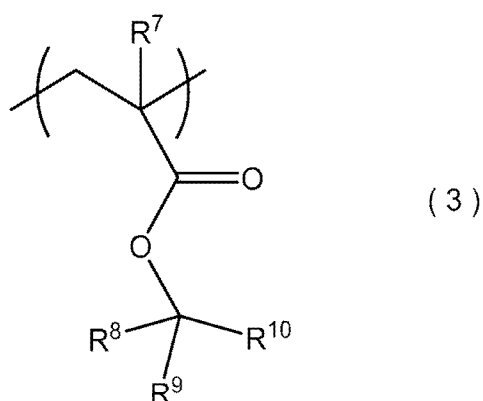
m 為 0~2 的整數；於存在多個 L^f 及 L^2 的情況下，多個 L^f

及 L^2 分別相互相同或不同；

R^{f2} 為經氟取代或未經取代的碳數 1~20 的一價有機基；

其中， L^f 及 R^{f2} 合計具有一個以上的氟原子)。

【請求項9】 如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述聚合物更包含下述式 (3) 所表示的結構單元 (III) 作為與所述結構單元 (I) 不同的結構單元；



(所述式 (3) 中，

R^7 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

R^8 為碳數 1~20 的一價烴基；

R^9 及 R^{10} 分別獨立地為碳數 1~10 的一價鏈狀烴基或碳數 3~20 的一價脂環式烴基，或者表示該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式基)。

【請求項10】 如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的感放射線性樹脂組成物，更包含樹脂，所述樹脂包含具有酸解離性基的結

構單元且氟原子的質量含有率低於所述聚合物。

【請求項11】 如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的感放射線性樹脂組成物，更包含酸擴散控制劑。

【請求項12】 一種圖案形成方法，包括：

將如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的感放射線性樹脂組成物直接或間接地塗佈於基板上來形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

利用顯影液對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【請求項13】 如請求項 12 所述的圖案形成方法，其中利用鹼性水溶液來進行所述顯影。