202315860

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202315860 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：111133550 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 09 月 05 日

(51)Int. Cl.： *C07C309/12 (2006.01)* *C07C309/17 (2006.01)*
C07C381/12 (2006.01) *C07D307/00 (2006.01)*
C09K3/00 (2006.01) *C09K11/00 (2006.01)*
G03F7/004 (2006.01) *G03F7/039 (2006.01)*

(30)優先權：2021/10/04 日本 2021-163675

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

(72)發明人：丸山研 MARUYAMA, KEN (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

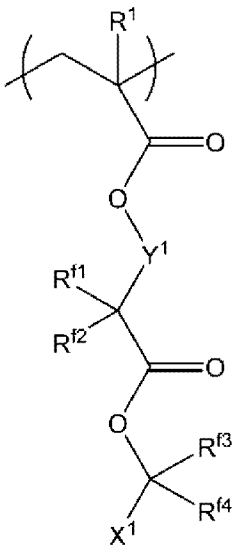
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 85 頁

(54)名稱

感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法

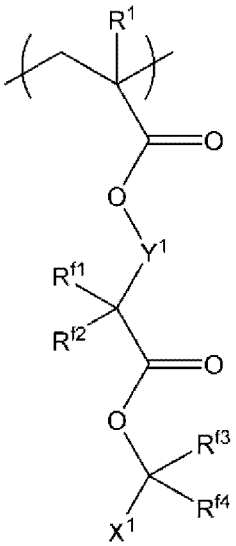
(57)摘要

本發明提供一種應用於下一代技術時亦能形成感度或 CDU 性能、顯影缺陷性能優良的抗蝕劑膜的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。該樹脂組成物含有：包含下式(1)表示的結構單元（式中 R^1 為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 1~5 的鹵化烷基等）等的樹脂 A、包含具有酸解離性基之結構單元的樹脂 B、包含有機酸根陰離子部分與陽離子部分的一種或兩種以上的鹽，以及溶劑。所述鹽於所述有機酸根陰離子部分中包含羧酸根陰離子。所述鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子部分包含碘取代芳香環結構。



(1)

特徵化學式：



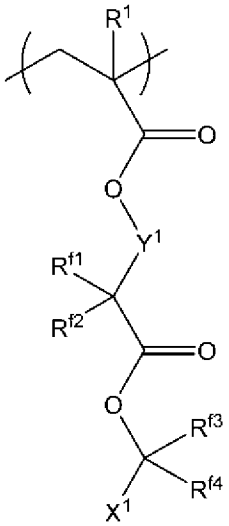
(1)

【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】

本發明提供一種應用於下一代技術時亦能形成感度或CDU性能、顯影缺陷性能優良的抗蝕劑膜的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。該樹脂組成物含有：包含下式(1)表示的結構單元（式中 R^1 為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 1~5 的鹵化烷基等）等的樹脂 A、包含具有酸解離性基之結構單元的樹脂 B、包含有機酸根陰離子部分與陽離子部分的一種或兩種以上的鹽，以及溶劑。所述鹽於所述有機酸根陰離子部分中包含羧酸根陰離子。所述鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子部分包含碘取代芳香環結構。

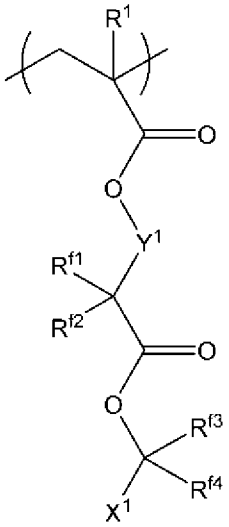


（1）

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】



(1)

【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】半導體元件中的微細電路的形成利用使用抗蝕劑組成物的光微影技術。代表性的程序例如是，隔著遮罩圖案對抗蝕劑組成物的被膜照射放射線而進行曝光，藉此產生酸，並藉由將該酸作為觸媒的反應而於曝光部與未曝光部中產生樹脂相對於鹼系或有機溶劑系顯影液的溶解度的差，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，或將該放射線與液浸曝光法（液體浸沒式微影）組合來推進圖案微細化。下一代技術則利用電子束、X 射線及極紫外光（EUV）等波長更短的放射線，且亦正在研究提高了所述放射線的吸收效率的包含具環結構的樹脂的抗蝕劑材料（參日本專利 6531723 號）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】專利文獻 1：日本專利第 6531723 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】於所述下一代技術中，亦要求於感度以及作為線寬或孔徑的均勻性的指標的臨界尺寸均勻性（CDU）性能、顯影缺陷性能等方面與先前同等以上的抗蝕劑諸性能。

【0006】本發明的目的在於提供一種應用於下一代技術時亦能夠形成感度或 CDU 性能、顯影缺陷性能優良的抗蝕劑膜的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。

[解決課題之手段]

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

【0008】於一實施形態中，本發明是有關於一種感放射線性樹脂組成物，含有：

樹脂 A，包含下式(1)表示的結構單元、下式(2)表示的結構單元，或此兩者；

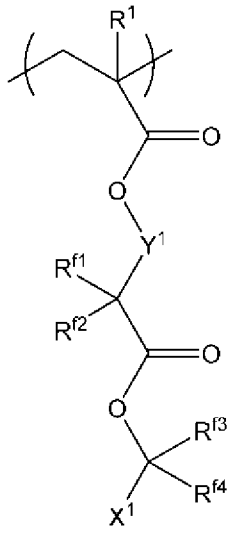
樹脂 B，包含具有酸解離性基的結構單元；

一種或兩種以上的鹽，包含有機酸根陰離子部分與陽離子部分；以及

溶劑，

所述鹽於所述有機酸根陰離子部分中包含羧酸根陰離子，

所述鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子部分包含碘取代芳香環結構；



(1)

式(1)中，

R^1 為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 1~5 的鹵化烷基。

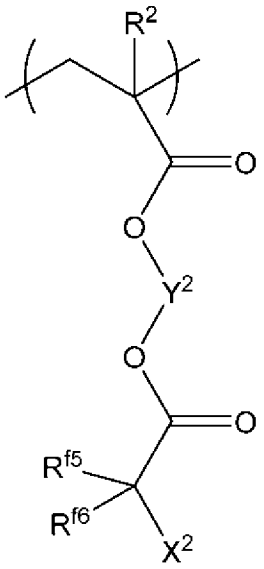
Y^1 為單鍵或二價連結基。

R^{f1} 及 R^{f2} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f1} 及 Y^1 可相互鍵結而形成碳數 3~15 的環結構。

R^{f3} 及 R^{f4} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基。

X^1 為碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基。R^{f3}、R^{f4} 及 X^1 中的任意二個或三個可一起形成碳數 3~15 的環結構。

其中，R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}、R^{f4}、或 X^1 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基或硝基；



(2)

式(2)中，

R^2 為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 1~5 的鹵化烷基。

Y^2 為二價連結基。

R^{f5} 及 R^{f6} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基。

X^2 為氫原子、氟原子、碳數 1~20 的一價烴基、碳數 1~20 的一價氟化烴基、氰基或硝基。R^{f5}、R^{f6} 及 X^2 中的任意二個或三個可一起形成碳數 3~15 的環結構。

其中，R^{f5}、R^{f6} 或 X^2 中的至少一個為氟原子、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基。

【0009】根據該感放射線性樹脂組成物，可構建滿足感度、CDU 性能及殘存缺陷性能的抗蝕劑膜。雖然其理由並不確定且不受限定，但推測如下。樹脂 A 中的結構單元(1)及結構單元(2)中於顯影

步驟時發生解離反應，可使溶解性發生變化，因此提高顯影缺陷性能，並且曝光部與未曝光部的對比度提高，從而可發揮優異的圖案形成性。另外，酸擴散控制劑所具有的碘原子對波長 13.5 nm 的 EUV 等放射線的吸收非常大，藉此使感放射線性樹脂組成物高感度化。推測藉由該些的複合作用而可發揮所述抗蝕劑性能。

【0010】於另一實施形態中，本發明是有關於一種圖案形成方法，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。

【0011】於該圖案形成方法中，由於使用能夠形成感度、CDU 性能及顯影缺陷性能優異的抗蝕劑膜的所述感放射線性樹脂組成物，因此可有效率地形成高品質的抗蝕劑圖案。

【實施方式】

【0012】以下，對本發明的實施形態進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施形態。

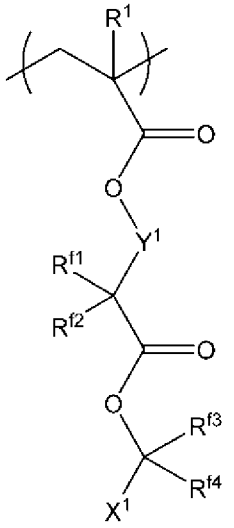
【0013】《感放射線性樹脂組成物》

本實施形態的感放射線性樹脂組成物（以下，亦簡稱為「組成物」）包含樹脂 A、樹脂 B、酸擴散控制劑及溶劑。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。感放射線

性樹脂組成物藉由包含規定的樹脂與酸擴散控制劑，可對所獲得的抗蝕劑膜賦予高水準的感度、CDU 性能及顯影缺陷性能。

【0014】＜樹脂 A＞

樹脂 A 為包含下式(1)表示的結構單元（以下亦稱「結構單元(1)」）、下式(2)表示的結構單元（以下亦稱「結構單元(2)」），或此兩者的聚合體的集合體。



(1)

（式中，

R^1 為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。

Y^1 為單鍵或二價連結基。

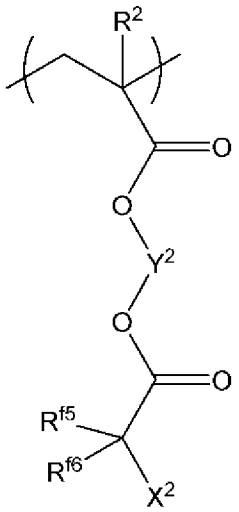
R^{f1} 及 R^{f2} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f1} 及 Y^1 可相互鍵結而形成碳數 3～15 的環結構。

R^{f3} 及 R^{f4} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

X^1 為碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰

基、或硝基。R^{f3}、R^{f4}、及 X^1 中的任意兩個或三個可一起形成碳數 3～15 的環結構。

其中，R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}、R^{f4}、或 X^1 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基）



(2)

（式中，

R^2 為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。

Y^2 為二價連結基。

R^{f5} 及 R^{f6} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

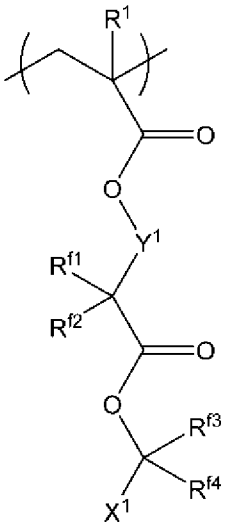
X^2 為氫原子、氟原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f5}、R^{f6}、及 X^2 中的任意兩個或三個可一起形成碳數 3～15 的環結構。

其中，R^{f5}、R^{f6}、或 X^2 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基）

【0015】只要不損及本發明的作用效果，則樹脂 A 除包含結構單元(1)、結構單元(2)以外，亦可包含其他結構單元。以下，對各結構單元進行說明。

【0016】（結構單元(1)）

結構單元(1)由下式(1)表示。



（1）

（式中，

R^1 為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。

Y^1 為單鍵或二價連結基。

R^{f1} 及 R^{f2} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f1} 及 Y^1 可相互鍵結而形成碳數 3～15 的環結構。

R^{f3} 及 R^{f4} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

X^1 為碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f3}、R^{f4}、及 X^1 中的任意兩個或三個可一起形成碳

數 3～15 的環結構。

其中，R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}、R^{f4}、或 X^1 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基）

【0017】R^1 為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。作為 R^1，就提供結構單元(1)的單體的共聚性的方面而言，較佳為氫原子或甲基。

【0018】Y^1 為單鍵或二價連結基。關於作為 Y^1 的二價連結基，可例舉碳數 1～20 的二價烴基、或碳數 1～20 的二價氟化烴基等。

【0019】作為 Y^1 的所述碳數 1～20 的二價烴基可例舉：碳數 1～20 的二價鏈狀烴基、碳數 3～20 的二價脂環式烴基、碳數 6～20 的二價芳香族烴基等。

【0020】所述碳數 1~20 的二價鏈狀烴基可例舉碳數 1~20 的二價的直鏈或分支鏈飽和烴基，或者碳數 1~20 的二價的直鏈或分支鏈不飽和烴基。所述碳數 1~20 的二價的直鏈或分支鏈飽和烴基可例舉自甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、第三丁基等烷基去除一個氫原子而獲得的基。碳數 1~20 的直鏈或分支鏈不飽和烴基可例舉自乙烯基、丙烯基、丁烯基等烯基去除一個氫原子而獲得的基；自乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基去除一個氫原子而獲得的基。

【0021】所述碳數 3~20 的二價脂環式烴基可例舉單環或多環的二價飽和烴基或者單環或多環的二價不飽和烴基。單環二價飽和烴基較佳為自環戊基、環己基、環庚基、環辛基去除一個氫原子而

得的基。多環二價飽和烴基較佳為自降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等橋環脂環式烴基去除一個氫原子而得者。所謂橋環脂環式烴基是指構成脂環的碳原子中不相鄰接的兩個碳原子間藉由包含一個以上碳原子的結合鏈鍵結的多環性脂環式烴基。又，該脂環式烴基亦可包含氮原子、氧原子、硫原子、鹵素原子等雜原子。構成脂環式烴基的亞甲基亦可經此種雜原子取代。

【0022】所述碳數 6~20 的二價芳香族烴基可例舉：伸苯基、甲伸苯基、伸二甲苯基、伸萘基、伸蒽基等伸芳基；甲基伸苯基等伸芳烷基等。

【0023】關於作為 Y^1 的所述碳數 1～20 的二價氟化烴基，各自獨立地可例舉碳數 1~20 的二價的氟化鏈狀烴基、碳數 3~20 的二價的氟化脂環式烴基等。作為構成此種二價的氟化鏈狀烴基及氟化脂環式烴基的鏈狀烴基及脂環式烴基，可列舉所述二價烴基。

【0024】R^{f1} 及 R^{f2} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

【0025】作為 R^{f1} 及 R^{f2} 的所述碳數 1～5 的一價烴基例如可列舉碳數 1～5 的一價鏈狀烴基、或碳數 3～5 的一價脂環式烴基等。

【0026】所述碳數 1~5 的一價鏈狀烴基可例舉碳數 1~5 的一價直鏈或分支鏈飽和烴基或者碳數 1~5 的一價直鏈或分支鏈不飽和烴基。該碳數 1~5 的一價直鏈或分支鏈飽和烴基可例舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、三級丁基等烷基等。碳數 1~5 的一價直鏈或分支鏈不飽和烴基可例舉乙烯基、

丙烯基、丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基等。

【0027】所述碳數 3~5 的一價脂環式烴基可例舉單環的一價飽和烴基或者單環或多環的一價不飽和烴基。單環的一價飽和烴基較佳為環戊基。

【0028】所述碳數 1~5 的一價氟化烴基各自獨立地可例舉碳數 1~5 的一價氟化鏈狀烴基、碳數 3~5 的一價氟化脂環式烴基等。

【0029】R^{f3} 及 R^{f4} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

【0030】關於作為 R^{f3} 及 R^{f4} 的所述碳數 1~5 的一價烴基，可例舉碳數 1~5 的一價鏈狀烴基或碳數 3~5 的一價脂環式烴基等。

【0031】作為所述碳數 1～5 的一價鏈狀烴基、碳數 3～5 的一價脂環式烴基，可列舉與作為所述 R^{f1} 及 R^{f2} 的碳數 1～5 的一價鏈狀烴基或碳數 3～5 的一價脂環式烴基而例示的基相同的基。

【0032】所述碳數 1~5 的一價氟化烴基各自獨立地可例舉碳數 1~5 的一價氟化鏈狀烴基、碳數 3~5 的一價氟化脂環式烴基等。

【0033】X^1 為碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

【0034】作為 X^1 的所述碳數 1～5 的烴基可例舉碳數 1~5 的鏈狀烴基或碳數 3~5 的一價脂環式烴基等。

【0035】所述碳數 1~5 的鏈狀烴基可例舉碳數 1~5 的直鏈或分支鏈飽和烴基，或者碳數 1～5 的直鏈或分支鏈不飽和烴基。作為該些的具體的基，可列舉與前述相同的基。

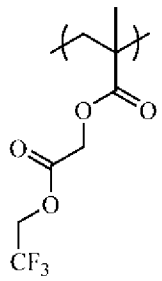
【0036】所述碳數 3~5 的脂環式烴基可例舉單環的飽和烴基或者單或多環的不飽和烴基。單環的飽和烴基較佳為環戊基。

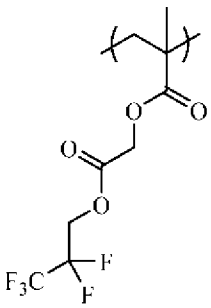
【0037】所述碳數 1~5 的一價氟化烴基各自獨立地可例舉碳數 1~5 的一價的氟化鏈狀烴基、碳數 3~5 的一價的氟化脂環式烴基等。

【0038】所述式(1)中，R^{f1} 及 Y^1 可相互鍵結而形成碳數 3～15 的環結構。另外，所述式(1)中，R^{f3}、R^{f4}、及 X^1 中的任意兩個或三個亦可一起形成碳數 3～15 的環結構。

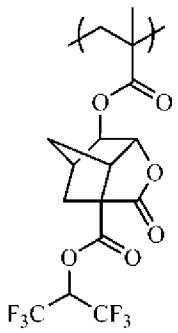
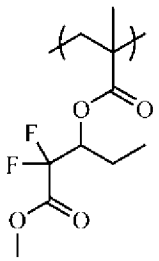
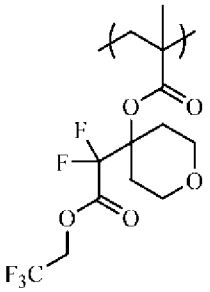
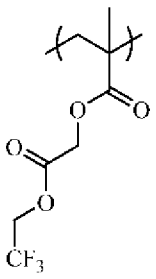
【0039】另外，所述式(1)中，R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}、R^{f4}、或 X^1 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

【0040】作為結構單元(1)，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。再者，下述式中的 R 與所述 R^1 相同。另外，下述式中的 Rf 為可具有氟原子的一價鏈狀烴基。

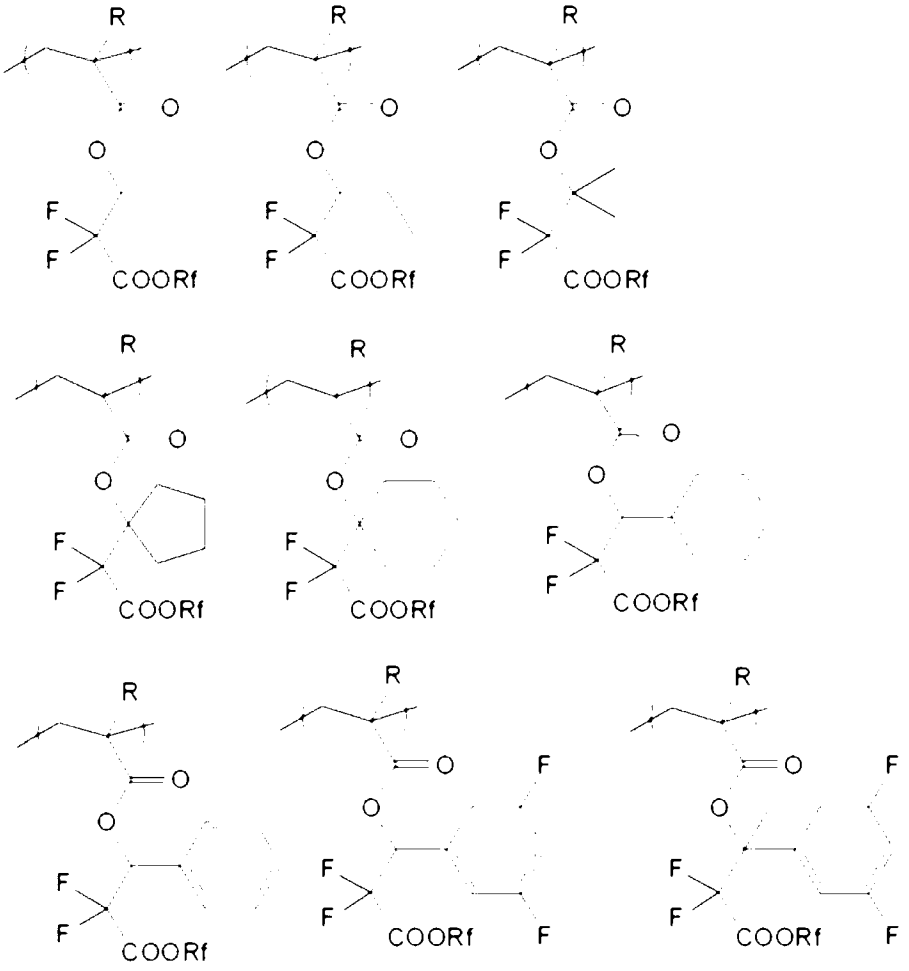




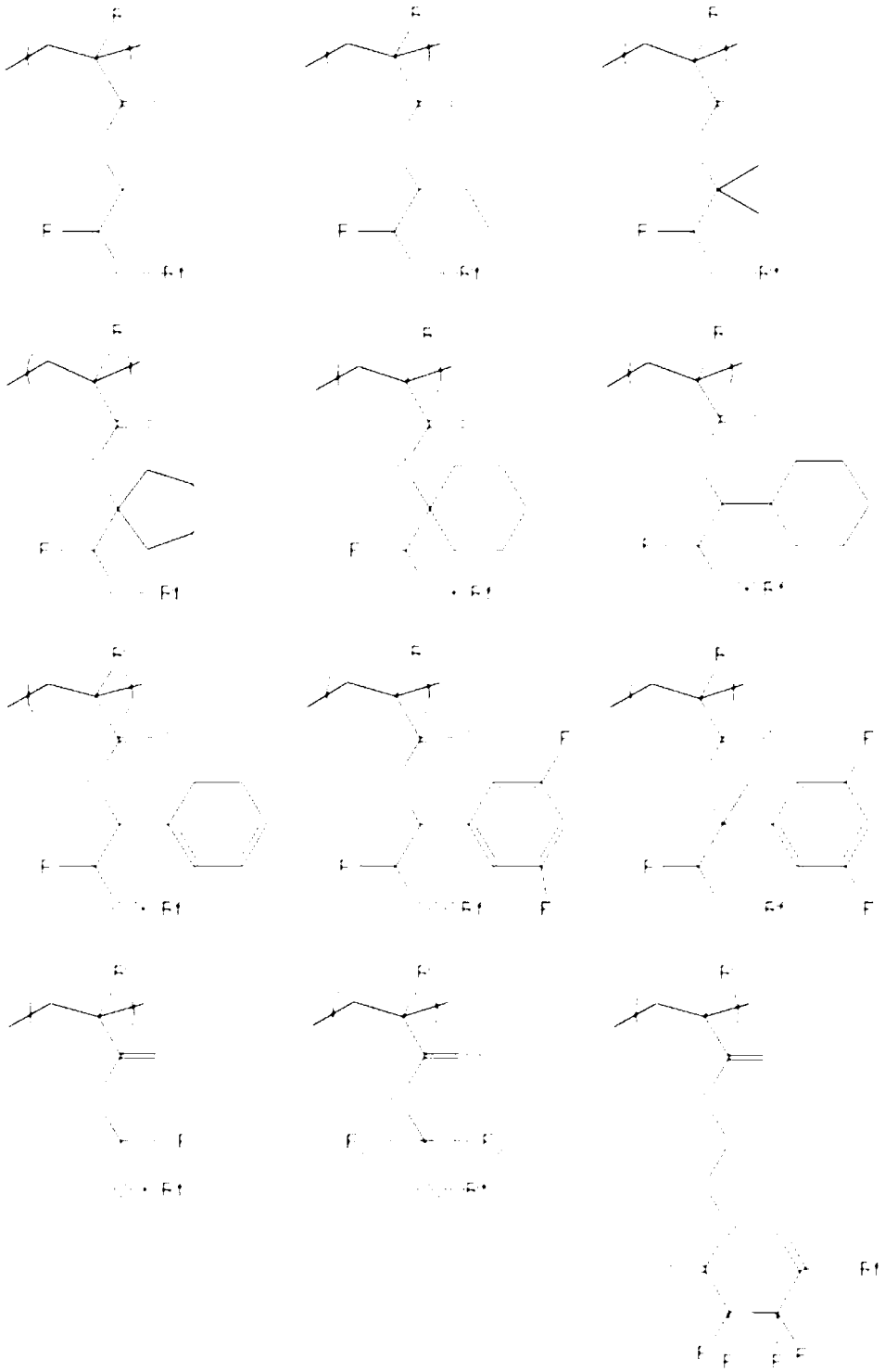
【0041】

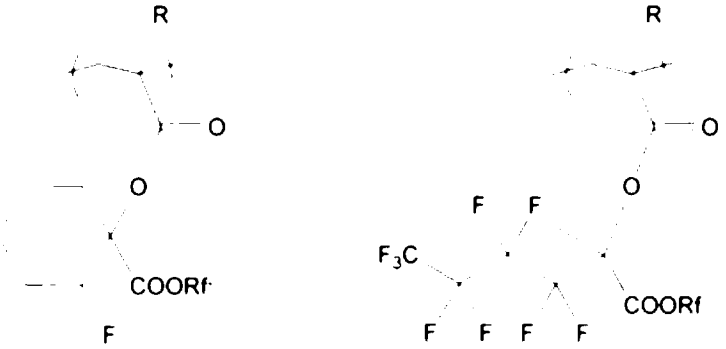
【0042】



【0043】

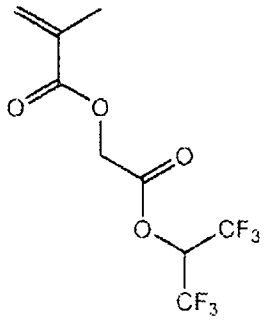


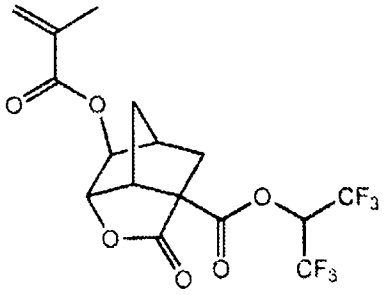
【0044】

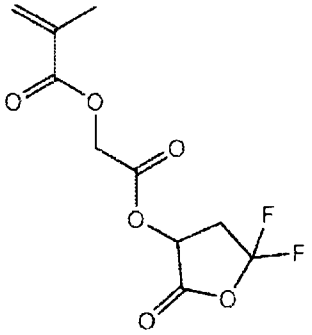


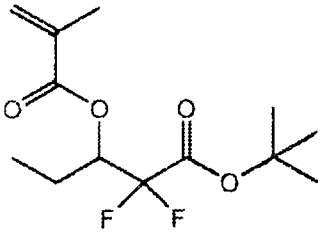
【0045】另外，形成結構單元(1)的單體可例舉下式表示的單體等。

【0046】

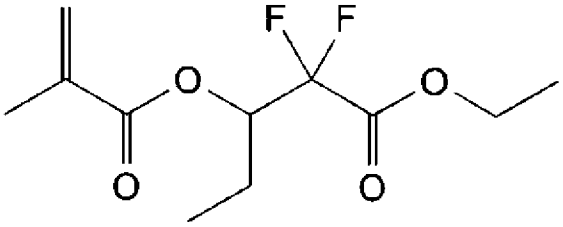




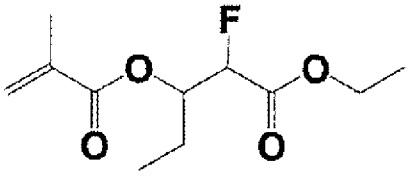


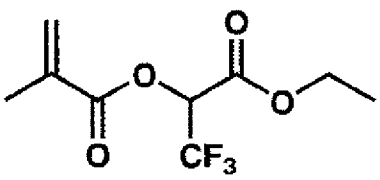


【0047】



【0048】



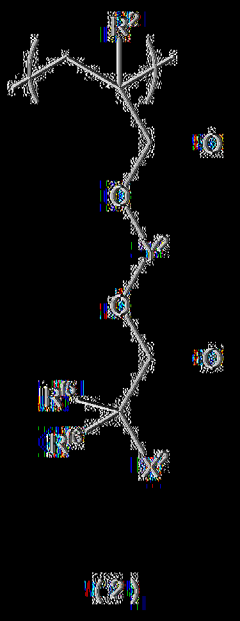


【0049】於樹脂 A 包含結構單元(1)的情況下，於構成樹脂的所有結構單元中，結構單元(1)的含有比例（於存在多種結構單元(1)的情況下為合計）的下限例如為 5 莫耳%，亦可為 10 莫耳%、15 莫耳%、20 莫耳%等。作為所述含有比例的上限，例如為 100 莫耳%，

亦可為 90 莫耳%、80 莫耳%、70 莫耳%。藉由將結構單元(1)的含有比例設為所述範圍，所述感放射線性樹脂組成物可實現感度及 CDU 性能、顯影缺陷性能的進一步提高。

[0050] (結構單元(2))

結構單元(2)由下述式(2)表示。



(2)

(式中，

R^2 為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。

Y^2 為二價連結基。

R^{f5} 及 R^{f6} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

X^2 為氫原子、氟原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f5}、R^{f6}、及 X^2 中的任意兩個或三個可一起形成碳數 3～15 的環結構。

其中，R^{f5}、R^{f6}、或 X^2 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基)

【0051】R^2為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。作為 R^1，就提供結構單元(2)的單體的共聚性的方面而言，較佳為氫原子或甲基。

【0052】Y^2為二價連結基。Y^2可例舉可包含醚基或酯基的碳數 1～20 的二價烴基或者碳數 1～20 的二價氟化烴基等。

【0053】作為 Y^2的所述碳數 1～20 的二價烴基及氟化烴基於包含醚基或酯基的情況下，只要為於該基內包含一個以上的醚基或酯基的烴基即可。

【0054】作為 Y^2的所述碳數 1～20 的二價烴基例如可列舉：碳數 1～20 的二價鏈狀烴基、碳數 3～20 的二價脂環式烴基、碳數 6～20 的二價芳香族烴基等。

【0055】所述碳數 1~20 的二價鏈狀烴基可例舉碳數 1~20 的二價的直鏈或分支鏈飽和烴基，或者碳數 1~20 的二價的直鏈或分支鏈不飽和烴基。該些的具體的基可例舉與前述相同的基。

【0056】作為所述碳數 3～20 的二價脂環式烴基，可列舉單環或多環的二價飽和烴基、或者單環或多環的二價不飽和烴基。該些的具體的基可例舉與前述相同的基。

【0057】作為所述碳數 6～20 的二價芳香族烴基，例如可列舉：伸苯基、甲伸苯基、伸二甲苯基、伸萘基、伸蒽基等伸芳基；甲基伸苯基等伸芳烷基等。

【0058】關於作為 Y^2的所述碳數 1~20 的二價氟化烴基，各自獨立地可例舉碳數 1~20 的二價的氟化鏈狀烴基、碳數 3~20 的二價

的氟化脂環式烴基等。作為構成此種二價的氟化鏈狀烴基及氟化脂環式烴基的鏈狀烴基及脂環式烴基，可例舉所述二價烴基。

【0059】R^{f5} 及 R^{f6} 各自獨立地為一價氫原子、氟原子、碳數 1~5 的烴基、碳數 1~5 的氟化烴基、氰基、或硝基。

【0060】作為 R^{f5} 及 R^{f6} 的所述碳數 1～5 的烴基可例舉碳數 1～5 的鏈狀烴基、或碳數 3～5 的一價脂環式烴基等。

【0061】所述碳數 1~5 的鏈狀烴基可例舉碳數 1~5 的直鏈或分支鏈飽和烴基，或者碳數 1~5 的直鏈或分支鏈不飽和烴基。該些的具體的基可例舉與前述相同的基。

【0062】所述碳數 3~5 的脂環式烴基可例舉單環的飽和烴基或者單或多環的不飽和烴基。單環的飽和烴基較佳為環戊基。

【0063】所述碳數 1~5 的一價氟化烴基各自獨立可例舉碳數 1~20 的一價的氟化鏈狀烴基、碳數 3~5 的一價的氟化脂環式烴基等。

【0064】X^2 為氫原子、氟原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

【0065】作為 X^2 的所述碳數 1～20 的烴基可例舉碳數 1～20 的鏈狀烴基、或碳數 3～20 的一價脂環式烴基等。

【0066】所述碳數 1~20 的鏈狀烴基可例舉碳數 1~20 的直鏈或分支鏈飽和烴基，或者碳數 1~5 的直鏈或分支鏈不飽和烴基。該些的具體的基可例舉與前述相同的基。

【0067】所述碳數 3~20 的脂環式烴基可例舉單環的飽和烴基或者單或多環的不飽和烴基。單環的飽和烴基較佳為環戊基。

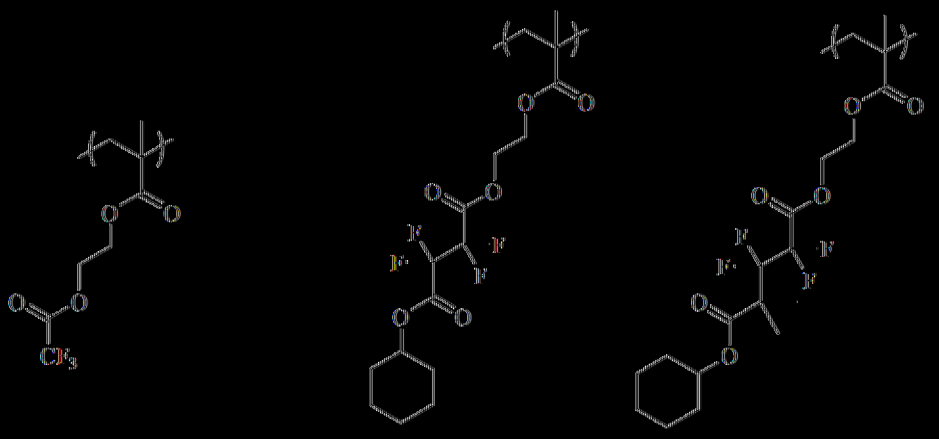
|0068| 所述碳數 1~20 的一價氟化烴基各自獨立地可例舉碳數 1~20 的一價氟化鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價氟化脂環式烴基等。

|0069| 作為 X^2 的所述碳數 1～20 的一價烴基及碳數 1～20 的一價氟化烴基亦可於其碳-碳鍵間含有包含雜原子的二價連結基。作為此種包含雜原子的二價連結基，可列舉：-O-、-CO-、-COO-、-NH-、-CONH-、-S-、-SO-、-SO_2-等。

|0070| 另外，所述式(2)中，R^{f5}、R^{f6}、及 X^2 中的任意兩個或三個亦可一起形成碳數 3～15 的環結構。

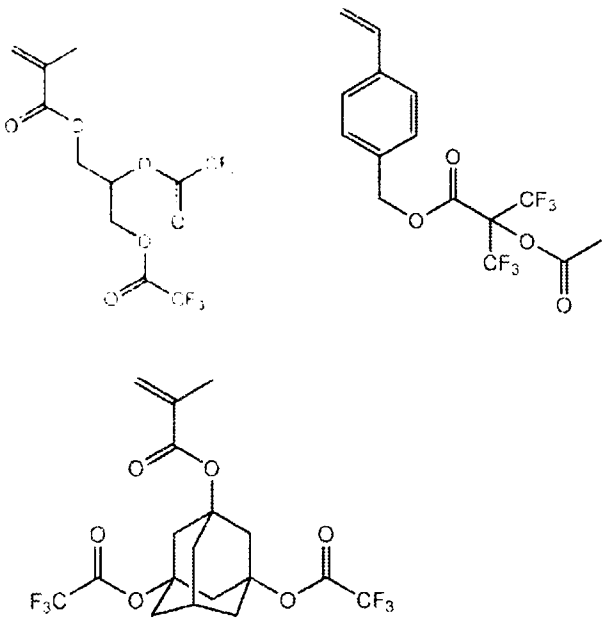
|0071| 另外，所述式(2)中，R^{f5}、R^{f6}、或 X^2 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氟基、或硝基。

|0072| 結構單元(2)可例舉下式所表示的結構單元等。

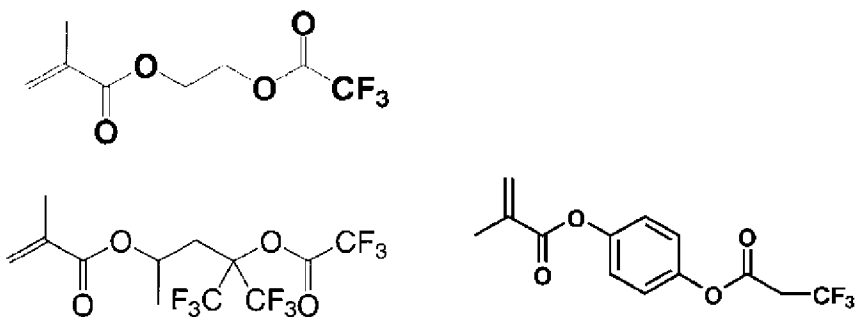


|0073| 另外，形成結構單元(2)的單體可例舉下式表示的單體等。

|0074|



【0075】

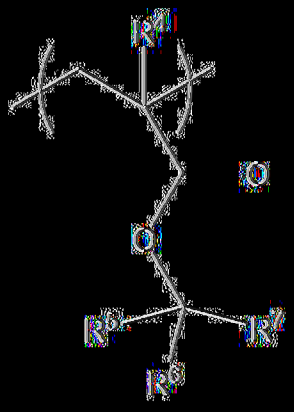


【0076】於樹脂 A 包含結構單元(2)的情況下，於構成樹脂的所有結構單元中，結構單元(2)的含有比例（於存在多種結構單元(2)的情況下為合計）的下限例如為 5 莫耳%，亦可為 10 莫耳%、15 莫耳%、20 莫耳%等。作為所述含有比例的上限，例如為 100 莫耳%，亦可為 90 莫耳%、80 莫耳%、70 莫耳%。藉由將結構單元(2)的含有比例設為所述範圍，所述感放射線性樹脂組成物可實現感度及 CDU 性能、顯影缺陷性能的進一步提高。

【0077】（結構單元(3)）

所述樹脂 A 可更具有下式(3)所表示的第三結構單元（以下亦

稱為「結構單元(3)」)。



(3)

(式(3)中,

R^4為氫原子、氟原子、甲基、或三氟甲基。

R^5為碳數 1～20 的一價烴基。

R^6及 R^7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 R^6及 R^7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)

[0078] 所述式(3)中,作為 R^5所表示的碳數 1~20 的一價烴基,可例舉甲基、乙基、異丙基等脂肪族烴基;苯基等芳香族烴基。

[0079] 所述式(3)中,作為 R^6及 R^7所表示的碳數 1～10 的一價鏈狀烴基,各自獨立地可例舉甲基、乙基等烷基。

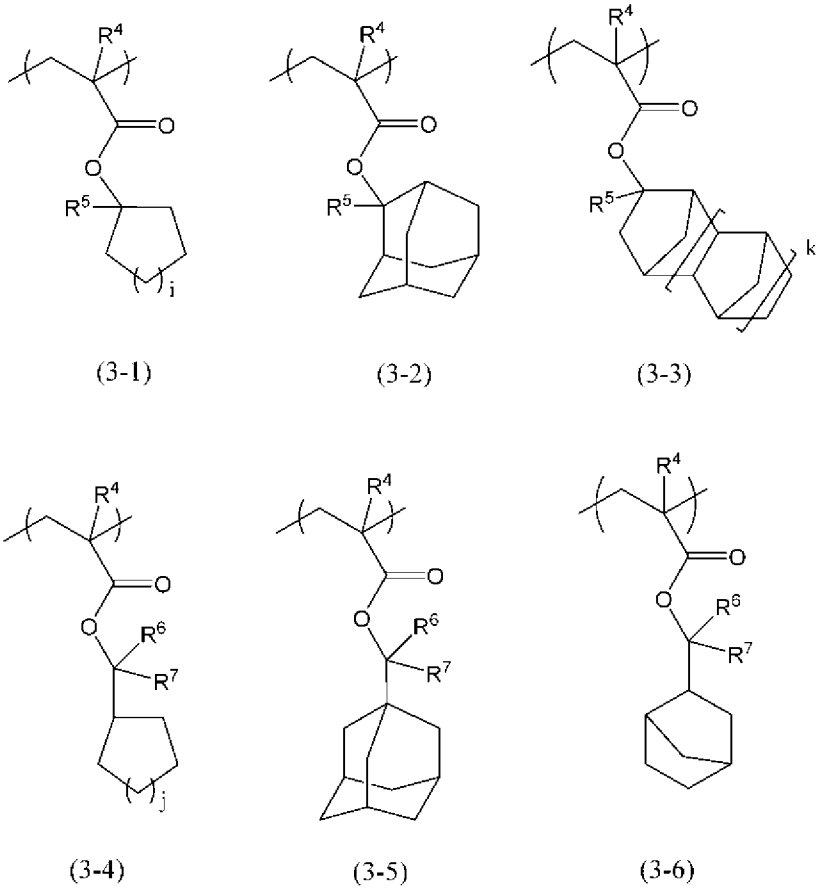
[0080] 所述式(3)中,作為 R^6及 R^7所表示的碳數 3～20 的一價脂環式烴基,各自獨立地可例舉環戊基、環己基等環烷基。

[0081] 所述式(3)中,作為 R^6及 R^7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烴環的同一碳原子去除兩個氫原子而成的基,則並無特

別限定。所述烴環可例舉環戊基環、環己基環、環辛基環等環烷基環；降冰片烷環、金剛烷基環等多環式脂環式環等。

【0082】第三結構單元可例舉下式(3-1)～(3-6)表示的結構單元等。

【0083】



(3-1) (3-2) (3-3)

(3-4) (3-5) (3-6)

【0084】上述式(3-1)～式(3-6)中，R^4～R^7 與前述式(3)中含義相同。i 及 j 各自獨立地為 0～16 的整數。k 為 0～1。

【0085】i 及 j 較佳為 1~4。R^5 較佳為甲基、乙基、異丙基或苯基。

【0086】所述樹脂 A 可包含一種結構單元(3)或兩種以上的組合。

【0087】相對構成樹脂 A 的所有結構單元，含第三結構單元時的樹脂 A 中第三結構單元的含有比例例如較佳為 1 莫耳%以上，更佳 5 莫耳%以上。另外，較佳 70 莫耳%以下，更佳 60 莫耳%以下。

【0088】（樹脂 A 的合成方法）

所述樹脂 A 例如可藉由使用公知的自由基聚合起始劑等，使提供各結構單元的單體於適當的溶劑中進行聚合來合成。

【0089】所述樹脂 A 的分子量無特別限定，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）較佳為 1,000 以上 50,000 以下，更佳 2,000 以上 30,000 以下，再佳為 3,000 以上 15,000 以下，特佳為 4,000 以上 12,000 以下。若樹脂 A 的 Mw 未滿前述下限，則有所得的抗蝕劑膜的耐熱性降低的情況。若樹脂 A 的 Mw 超過前述上限，則有抗蝕劑膜的顯影性降低的情況。

【0090】所述樹脂 A 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 5 以下，較佳為 1 以上 3 以下，進而佳為 1 以上 2 以下。

【0091】所述樹脂 A 的 Mw 及 Mn 是使用以下條件下的凝膠滲透層析法（GPC）而測定的值。

【0092】GPC 管柱：G2000HXL 2 根、G3000HXL 1 根、G4000HXL 1 根（以上為 Tosoh 公司製造）

管柱溫度：40℃

溶出溶劑：四氫呋喃

流速：1.0 mL/min

試樣濃度：1.0 質量%

試樣注入量：100 μL

檢測器：示差折射計

標準物質：單分散聚苯乙烯

【0093】相對於下述基礎樹脂 100 質量份，樹脂 A 的含量較佳為 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，特佳為 1.5 質量份以上。另外，較佳為 15 質量份以下，更佳為 12 質量份以下，進而佳為 10 質量份以下，特佳為 8 質量份以下。

【0094】＜樹脂 B＞

樹脂 B 為包含具有酸解離性基的結構單元的樹脂（其中，相當於樹脂 A 者除外。以下，亦將該樹脂稱為「基礎樹脂」）。樹脂 B 為具有包含酸解離性基的結構單元（以下亦稱為「結構單元(I)」）的聚合體的集合體。所謂「酸解離性基」，是對羧基、酚性羥基、醇性羥基、磺基等所具有的氫原子進行取代的基，且是指利用酸的作用進行解離的基。該感放射線性樹脂組成物藉由所述樹脂 B 具有結構單元(I)，圖案形成性優異。

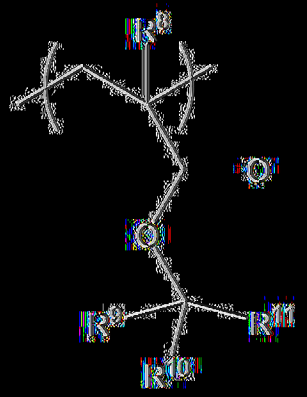
【0095】基礎樹脂除具有結構單元(I)以外，亦可具有包含選自由後述的內酯結構、環狀碳酸酯結構及磺內酯結構所組成的群組中的至少一種的結構單元(II)、或結構單元(I)及結構單元(II)以外的其他結構單元。以下，對各結構單元進行說明。

【0096】（結構單元(I)）

結構單元(I)為包含酸解離性基的結構單元。作為結構單元(I)，只要包含酸解離性基，則並無特別限定，例如可列舉：具有三級烷基酯部分的結構單元、具有酚性羥基的氫原子經三級烷基取代的結構的結構單元、具有縮醛鍵的結構單元等，就提高該感

放射線性樹脂組成物的圖案形成性的觀點而言，較佳為下述式(4)所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元(I-1)」）。

|(0097)|



(4)

（式(4)中，

R^8 為氫原子、氟原子、甲基、或三氟甲基。

R^9 為碳數 1～20 的一價烴基。

R^{10} 及 R^{11} 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 R^{10} 及 R^{11} 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）

|(0098)| 所述式(4)中，作為 R^9 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，可例舉甲基、乙基、異丙基等脂肪族烴基；苯基等芳香族烴基。

|(0099)| 所述式(4)中，作為 R^{10} 及 R^{11} 所表示的碳數 1～10 的一價鏈狀烴基，分別獨立地例如可列舉甲基、乙基等烷基。

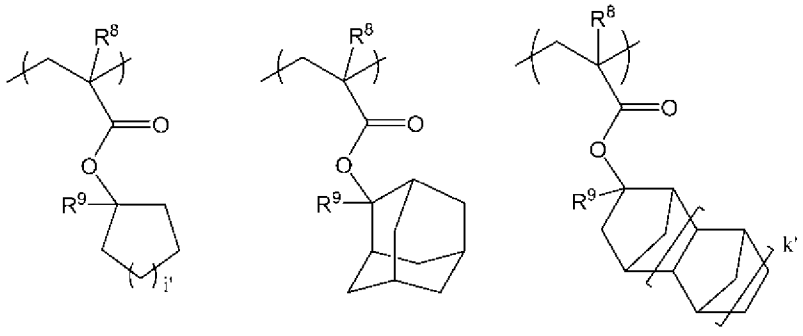
|(0100)| 所述式(4)中，作為 R^{10} 及 R^{11} 所表示的碳數 3～20 的一價脂環式烴基，分別獨立地例如可列舉環戊基、環己基等環烷基。

|(0101)| 所述式(4)中，作為 R^{10} 及 R^{11} 相互結合並與該些所鍵結的

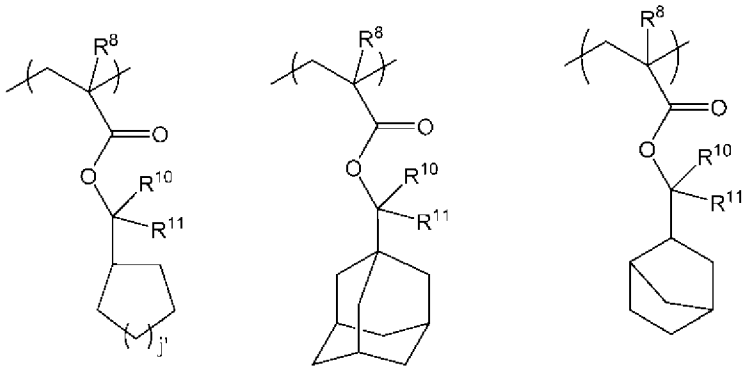
碳原子一起構成的碳數 3～20 的二價脂環式基，只要為自構成所述碳數的烴環的同一碳原子去除兩個氫原子而成的基，則並無特別限定。作為將兩個氫原子去除之前的烴環，例如可列舉環戊基環、環己基環、環辛基基環的環烷基環；降冰片烷環、金剛烷基環等多環式脂環式環等。

【0102】結構單元(I-1)可例舉下式(4-1)～(4-6)表示的結構單元等。

【0103】



(4-1)　(4-2)　(4-3)



(4-4)　(4-5)　(4-6)

【0104】所述式(4-1)～式(4-6)中，R^8～R^{11}與所述式(4)含義相同。i'及 j'分別獨立地為 0～16 的整數。k'為 0～1。

【0105】i'及 j'較佳為 1~2。R^9較佳為甲基、乙基、異丙基或苯基。

【0106】基礎樹脂可包含一種結構單元(I)或兩種以上的組合。

【0107】相對構成基礎樹脂的所有結構單元，結構單元(I)的含有

比例（於包含多種時為合計的含有比例）較佳 10 莫耳%以上，更佳 20 莫耳%以上，再佳為 30 莫耳%以上，特佳為 35 莫耳%以上。另外，較佳 80 莫耳%以下，更佳 75 莫耳%以下，再佳為 70 莫耳%以下，特佳 65 莫耳%以下。藉由將結構單元(I)的含有比例設為上述範圍，可進一步提高感放射線性樹脂組成物的圖案形成性。

【0108】（結構單元(II)）

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

【0109】作為結構單元(II)，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。

【0110】相對構成基礎樹脂的所有結構單元，結構單元(II)的含有比例較佳 20 莫耳%以上，更佳 25 莫耳%以上，再佳 30 莫耳%以上。另較佳為 80 莫耳%以下，更佳 75 莫耳%以下，再佳 70 莫耳%以下。將該含有比例設為上述範圍可進一步提高感放射線樹脂組成物的解析性等微影性能及形成的抗蝕劑圖案與基板的密接性。

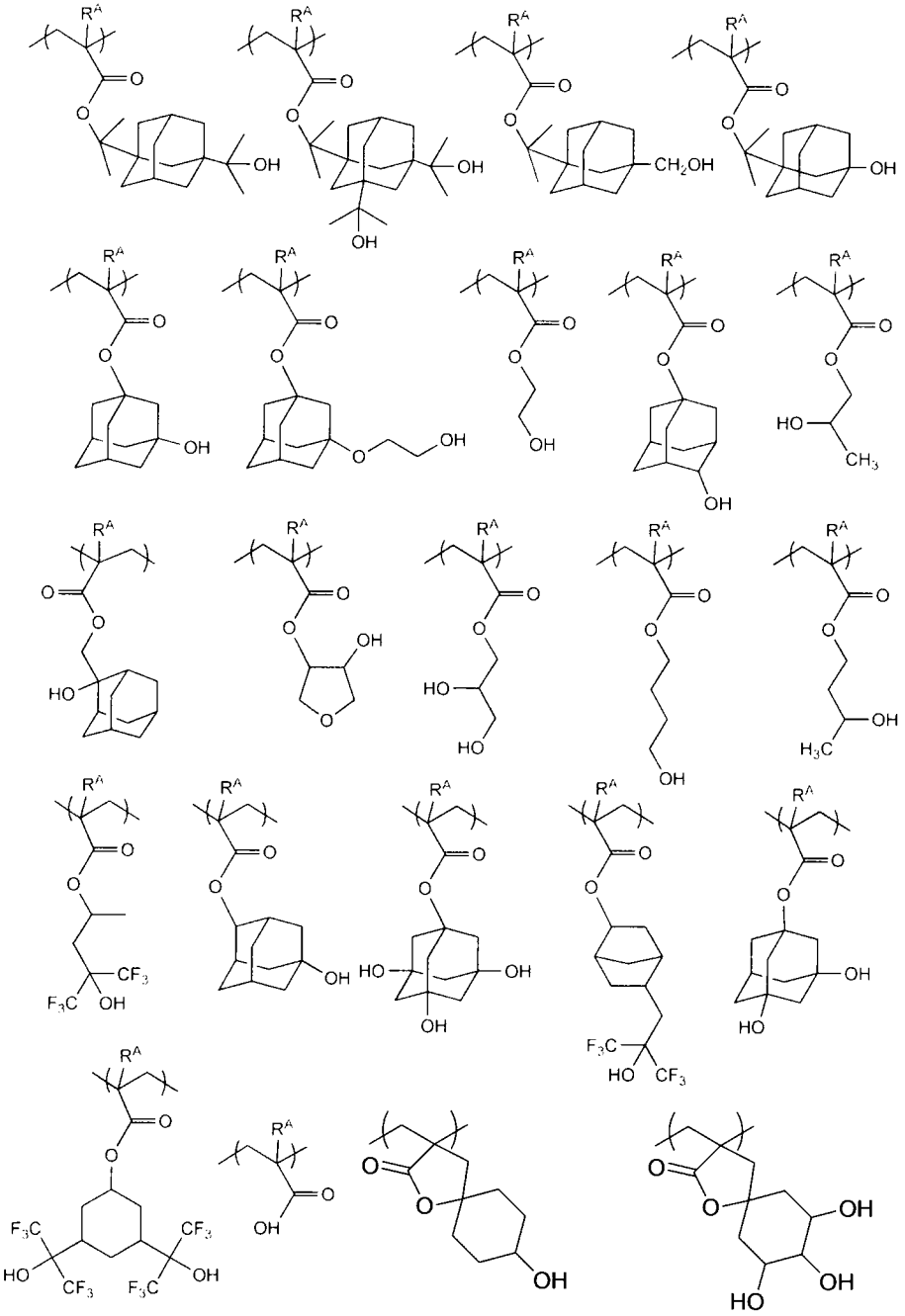
【0111】（結構單元(III)）

基礎樹脂除具有上述結構單元(I)及(II)以外，亦可選擇性地具有其他結構單元。所述其他結構單元可例舉含極性基的結構單元

(III)等（其中相當於結構單元(II)者除外）。基礎樹脂藉由更具有結構單元(III)，可調整對顯影液的溶解性，而可提高感放射線性樹脂組成物的解析性等微影性能。所述極性基可例舉羥基、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。

【0112】結構單元(III)可例舉下述式所表示的結構單元等。

【0113】



【0114】所述式中，R^A為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0115】基礎樹脂含有具有前述極性基的結構單元(III)時，相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，所述結構單元(III)的含有比例較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 8 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。另外，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進而佳為 30 莫耳%以下。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解析性等微影性能。

【0116】（結構單元(IV)）

基礎樹脂中作為其他結構單元，除含有具有所述極性基的結構單元(III)以外，任意地含有具有酚性羥基的結構單元（以下，亦稱為「結構單元(IV)」）。結構單元(IV)有助於耐蝕刻性的提高、以及曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差（溶解對比度）的提高。特別是可較佳地應用於使用藉由電子束或 EUV 等波長 50 nm 以下的放射線的曝光的圖案形成。於該情況下，樹脂較佳為一同具有結構單元(IV)及結構單元(I)。

【0117】結構單元(IV)較佳為源自羥基苯乙烯的結構單元、源自二羥基苯乙烯的結構單元、源自(甲基)丙烯酸羥基苯酯的結構單元。於該情況下，較佳為於聚合時以藉由鹼解離性基等保護基保護酚性羥基的狀態進行聚合，之後進行水解並脫保護，藉此獲得結構單元(IV)。再者，羥基苯乙烯或二羥基苯乙烯、(甲基)丙烯酸羥基苯酯中的酚性羥基的取代位置可為對位、間位、鄰位的任一種。

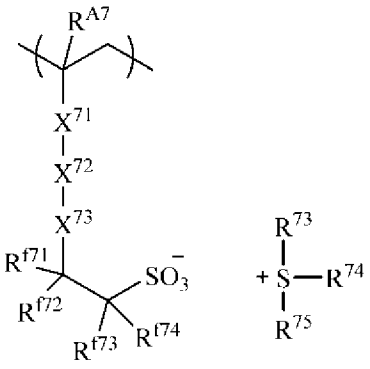
【0118】於藉由波長 50 nm 以下的放射線的曝光用的樹脂的情況下，相對於構成樹脂的所有結構單元，結構單元(IV)的含有比例較

佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上。另外，較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下。

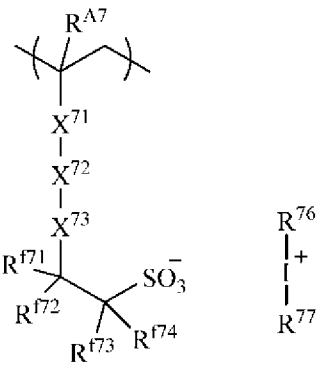
【0119】（結構單元(VII)）

樹脂亦可包含具有有機酸根陰離子部分與鎓陽離子部分的結構單元作為進一步的結構單元(VII)。結構單元(VII)較佳為由下述式（a71）或式（a72）表示。

【0120】



（a71）



（a72）

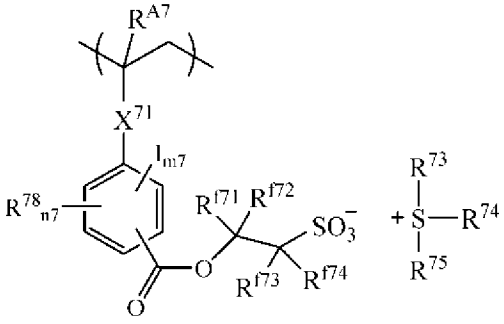
【0121】式中，R^{A7} 為氫原子或甲基。X^{71} 為單鍵或酯基。X^{72} 為直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1～12 的伸烷基、或者碳數 6～10 的伸芳基，構成該伸烷基的亞甲基的一部分可經醚基、酯基或含內酯環的基取代，另外，X^{72} 中包含的至少一個氫原子可經碘原子取代。X^{73} 為單鍵、醚基、酯基、或者直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1～12 的伸烷基，構成該伸烷基的亞甲基的一部分亦可經醚基或酯基取代。Rf^{71}～Rf^{74} 分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但至少一個為氟原子或氟化烴基。R^{73}～R^{77} 分別獨立地為可包含雜原子的碳數 1～20 的一價烴基，R^{73} 與 R^{74} 可相互鍵結並與該些所鍵

結的硫原子一起形成環。

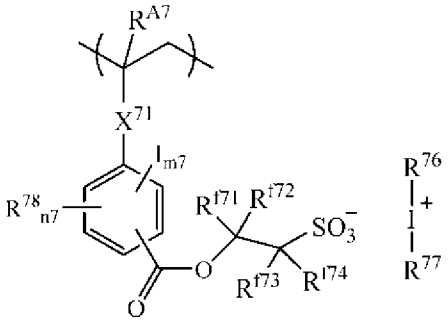
【0122】作為 R^{73}～R^{77} 中的可包含雜原子的碳數 1～20 的一價烴基，較佳為碳數 1～12 的烷基、碳數 3～12 的環烷基、或碳數 6～20 的芳基，該些基的氫原子的一部分或全部亦可經羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基、碸基或含銃鹽的基取代，構成該些基的亞甲基的一部分亦可經醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。

【0123】所述式(a71)及式(a72)較佳分別由下式(a71-1)及式(a72-1)表示。

【0124】



(a71-1)



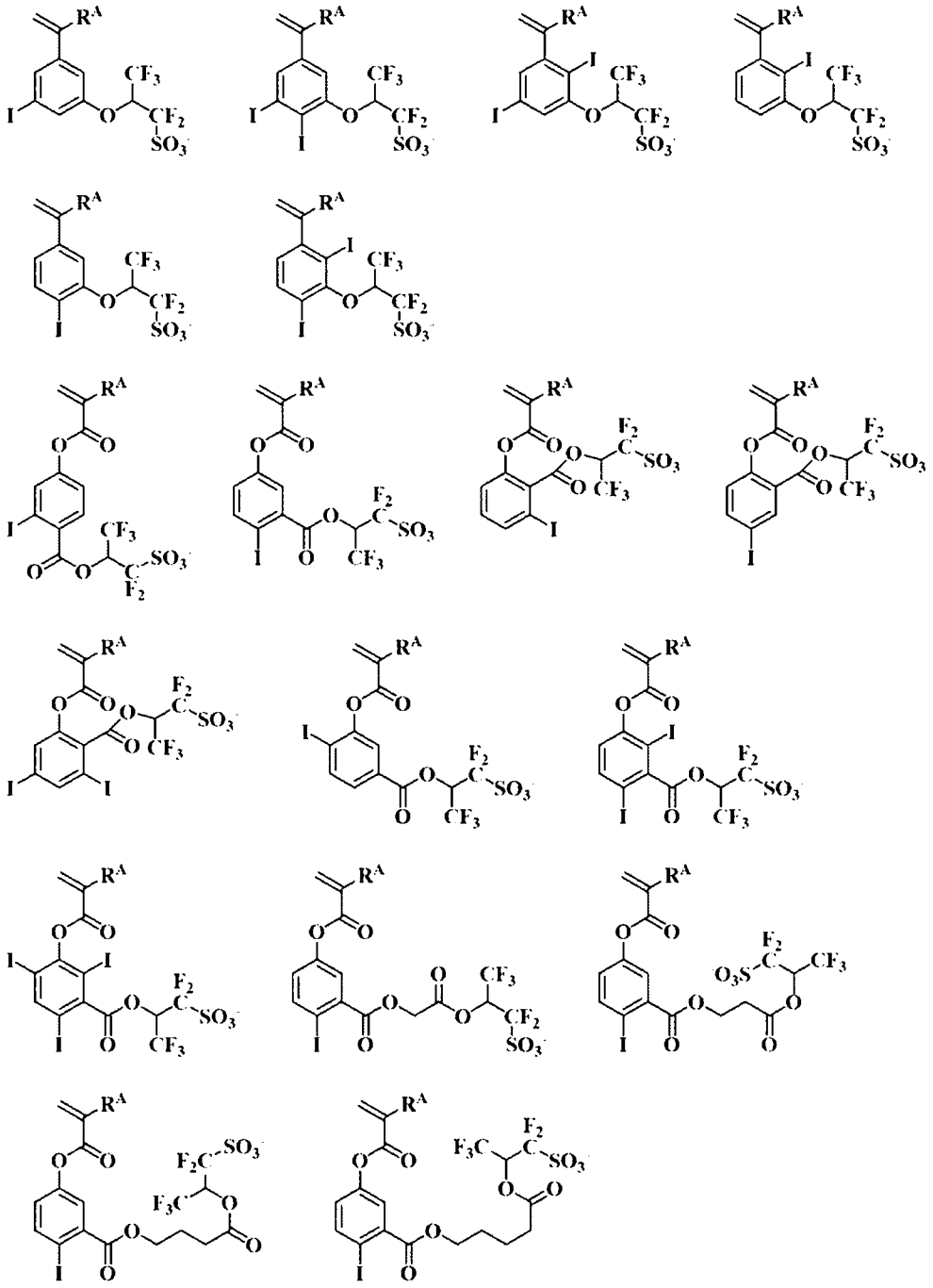
(a72-1)

【0125】式中，R^{A7}、R^{73}～R^{77}、Rf^{71}～Rf^{74} 及 X^{71} 與所述式（a71）或式（a72）含義相同。R^{78} 為直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1～4 的烷基、碘原子以外的鹵素原子、羥基、直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1～4 的烷氧基、或者直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 2～5 的烷氧基羰基。m7 為 0～4 的整數。n7 為 0～3 的整數。

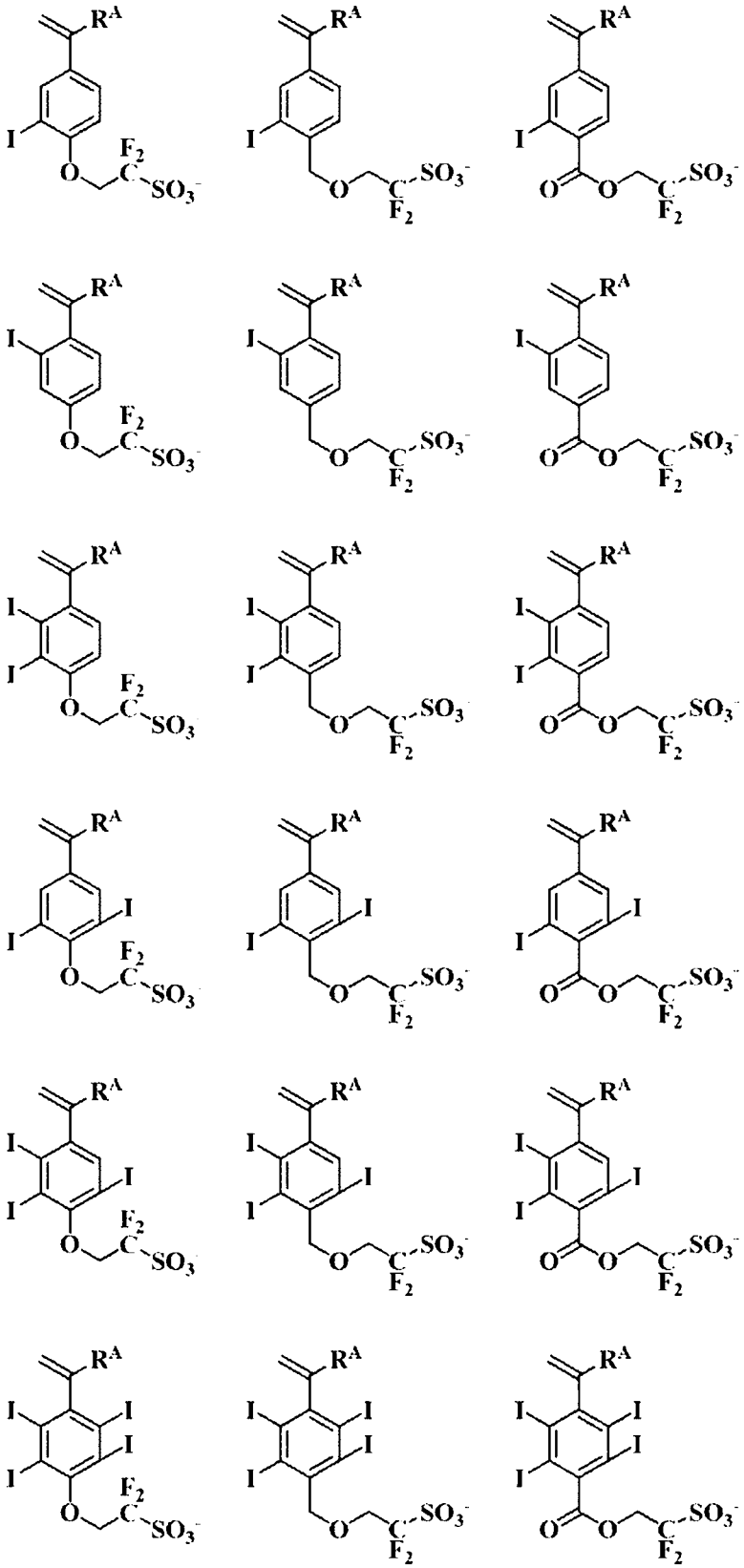
【0126】作為提供結構單元(VII)的單體的有機酸根陰離子部分，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。再者，下述所示者均為

具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部分，但作為不具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部分，可較佳地採用下述式中的碘原子經氫原子或其他取代基等碘原子以外的原子或基取代的結構。再者，以下的式子中的 R^A 與所述 R^{A7} 相同。

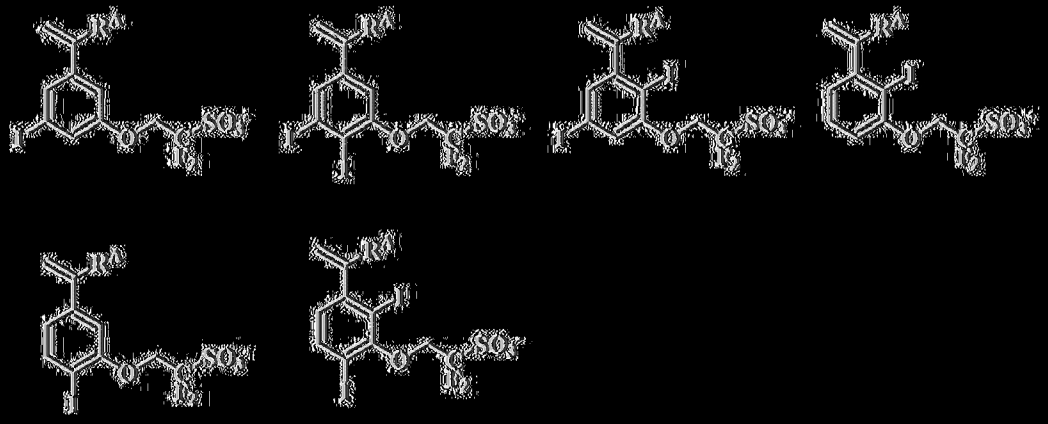
【0127】[化 25]



【0128】



【0129】



[0130]所述式(a7-1-1)的鎓陽離子部分較佳為以下述式(Q-1)表示。

[0131]

(Q-1)

[0132] 所述式(Q-1)中，Ra_1 及 Ra_2 各自獨立地表示取代基。n_1 表示 0～5 的整數，於 n_1 為 2 以上的情況下，存在多個的 Ra_1 可相同亦可不同。n_2 表示 0～5 的整數，於 n_2 為 2 以上的情況下，存在多個的 Ra_2 可相同亦可不同。n_3 表示 0～5 的整數，於 n_3 為 2 以上的情況下，存在多個的 Ra_3 可相同亦可不同。Ra_3 表示氟原子或具有一個以上的氟原子的基。Ra_1 及 Ra_2 亦可相互連結而形成環。於 n_1 為 2 以上的情況下，多個 Ra_1 可相互連結而形成環。於 n_2 為 2 以上的情況下，多個 Ra_2 可相互連結而形成環。於 n_1 為 1 以上且 n_2 為 1 以上的情況下，Ra_1 與 Ra_2 亦可相互連結而形成環（即，包

含硫原子的雜環）。

【0133】Ra_1及Ra_2所表示的取代基較佳為烷基、環烷基、烷氧基、環烷基氧基、烷氧基羰基、烷基磺醯基、羥基、鹵素原子、鹵化烴基。

【0134】Ra_1及Ra_2的烷基可為直鏈烷基，亦可為分支鏈烷基。作為該烷基，較佳為碳數1～10的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基及正癸基。該些中，特佳為甲基、乙基、正丁基及第三丁基。

【0135】作為Ra_1及Ra_2的環烷基可例舉單或多環的環烷基（較佳碳數3~20的環烷基），可例舉環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環十二烷基、環戊烯基、環己烯基及環辛二烯基。該些中特佳為環丙基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。

【0136】作為Ra_1及Ra_2的烷氧基的烷基部分，例如可列舉之前作為Ra_1及Ra_2的烷基而列舉的基。作為該烷氧基，特佳為甲氧基、乙氧基、正丙氧基及正丁氧基。

【0137】作為Ra_1及Ra_2的環烷基氧基的環烷基部分，例如可列舉之前作為Ra_1及Ra_2的環烷基而列舉的基。作為該環烷基氧基，特佳為環戊基氧基及環己基氧基。

【0138】作為Ra_1及Ra_2的烷氧基羰基的烷氧基部分，例如可列舉之前作為Ra_1及Ra_2的烷氧基而列舉的基。作為該烷氧基羰基，特佳為甲氧基羰基、乙氧基羰基及正丁氧基羰基。

【0139】作為 Ra_1 及 Ra_2 的烷基磺醯基的烷基部分，可例舉之前作為 Ra_1 及 Ra_2 的烷基而例舉的基。另作為 Ra_1 及 Ra_2 的環烷基磺醯基的環烷基部分可例舉之前作為 Ra_1 及 Ra_2 的環烷基而例舉者。該些烷基磺醯基或環烷基磺醯基特佳為甲烷磺醯基、乙烷磺醯基、正丙烷磺醯基、正丁烷磺醯基、環戊烷磺醯基及環己烷磺醯基。

【0140】Ra_1 及 Ra_2 的各基亦可更具有取代基。該取代基可例舉：氟原子等鹵素原子（較佳為氟原子）、羥基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、環烷基氧基、烷氧基烷基、環烷基氧基烷基、烷氧基羰基、環烷基氧基羰基、烷氧基羰氧基、及環烷基氧基羰氧基。

【0141】作為 Ra_1 及 Ra_2 的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，較佳為氟原子。

【0142】作為 Ra_1 及 Ra_2 的鹵化烴基較佳為鹵化烷基。構成鹵化烷基的烷基及鹵素原子可例舉與前述相同者。其中，較佳為氟化烷基，更佳為 CF_3。

【0143】如前述，Ra_1 及 Ra_2 亦可相互連結而形成環（即包含硫原子的雜環）。於此情況下，較佳為 Ra_1 及 Ra_2 相互鍵結形成單鍵或二價連結基。二價連結基可例舉：-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基、伸環烷基、伸烯基或該些的兩種以上的組合，較佳為總碳數 20 以下者。Ra_1 及 Ra_2 相互連結形成環的情況下，Ra_1 及 Ra_2 較佳相互鍵結形成-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$或單鍵，更佳形成-O-、-S-或單鍵，特佳為形成單鍵。另外，於 n_1 為 2 以上時，多個 Ra_1 可相互連結而形成環，於 n_2 為

2 以上時，多個 Ra_2 可相互連結而形成環。此種例子可例舉：兩個 Ra_1 相互連結並與該些所鍵結的苯環一起形成萘環的態樣。

【0144】Ra_3 為氟原子或具有一個以上氟原子的基。具氟原子的基可例舉作為 Ra_1 及 Ra_2 的烷基、環烷基、烷氧基、環烷基氧基、烷氧基羰基及烷基磺醯基經氟原子取代而成的基。其中可較佳例舉氟化烷基，更佳例舉 CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、C_5F_{11}、C_6F_{13}、C_7F_{15}、C_8F_{17}、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$ 及 $CH_2CH_2C_4F_9$，可特佳地列舉 CF_3。

【0145】Ra_3 較佳為氟原子或 CF_3，更佳為氟原子。

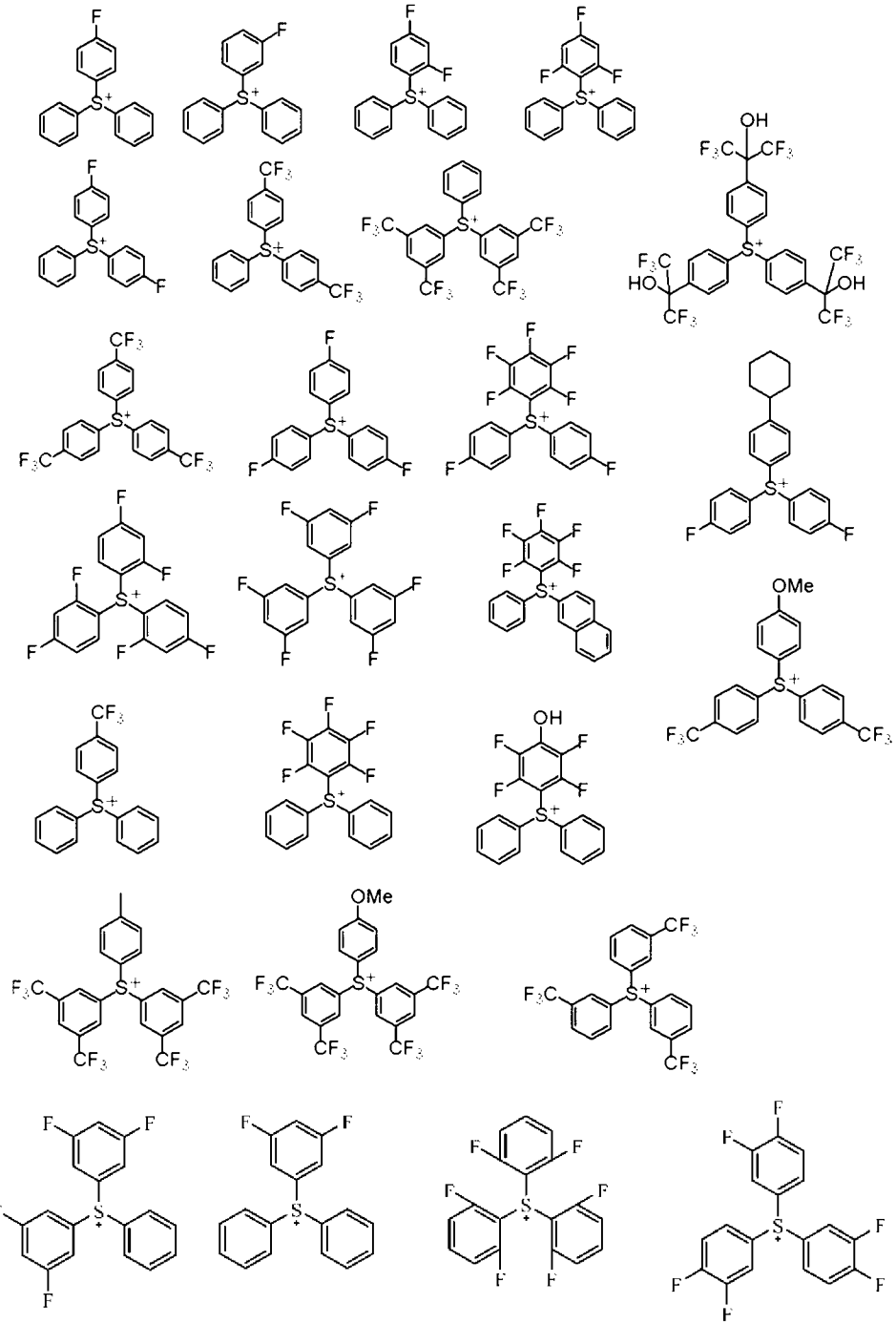
【0146】n_1 及 n_2 各自獨立較佳為 0~3 的整數，更佳為 0~2 的整數。

【0147】n_3 較佳為 1～3 的整數，更佳為 1 或 2。

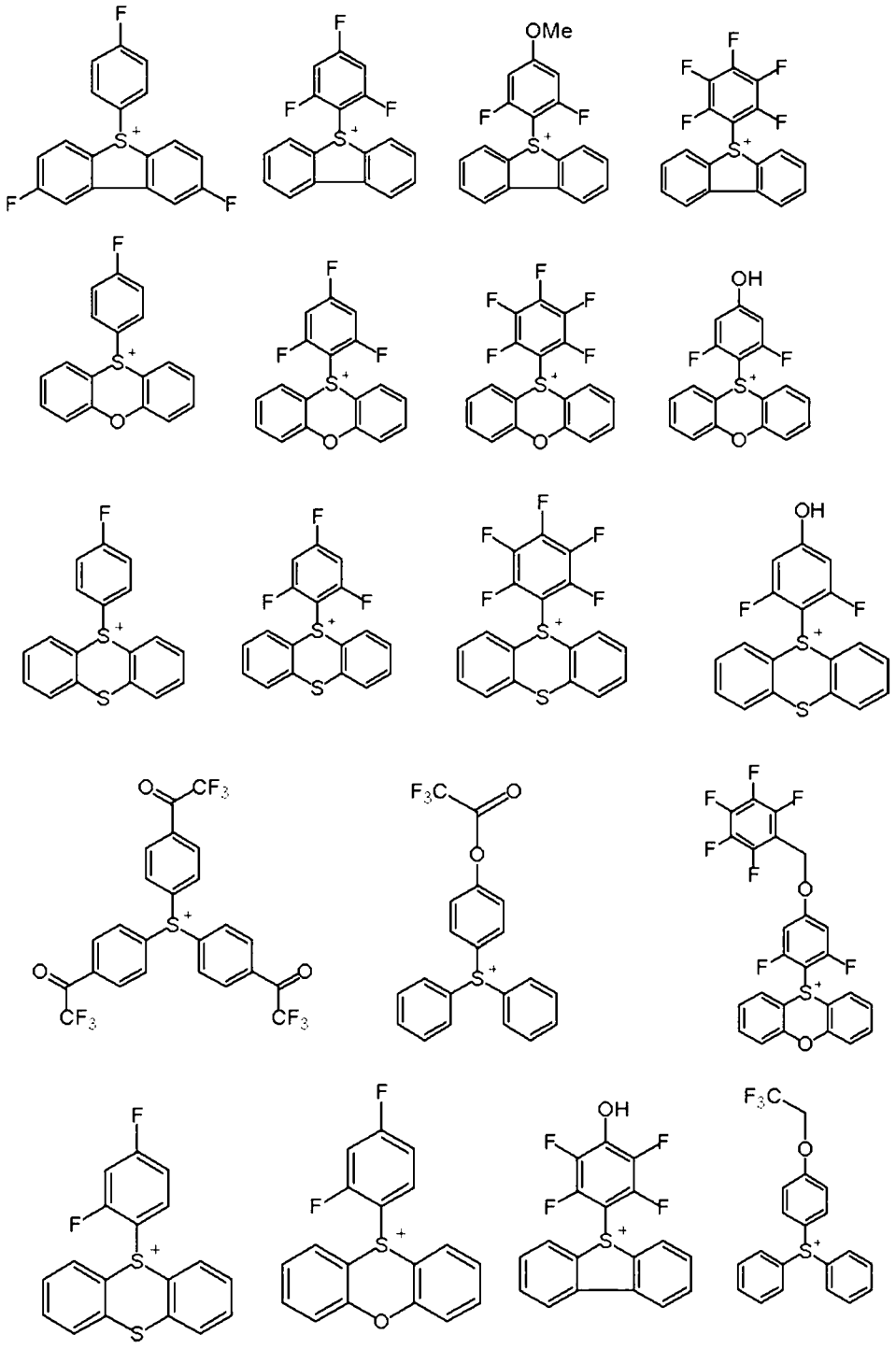
【0148】（$n_1+n_2+n_3$）較佳為 1~15 的整數，更佳 1~9 的整數，再佳為 2~6 的整數，特佳為 3~6 的整數。($n_1+n_2+n_3$)為 1 時，較佳為 $n_3=1$ 且 Ra_3 為氟原子或 CF_3。($n_1+n_2+n_3$)為 2 時，較佳為 $n_1=n_3=1$ 且 Ra_1 及 Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合，以及 $n_3=2$ 且 Ra_3 為氟原子或 CF_3 的組合。($n_1+n_2+n_3$)為 3 時，較佳為 $n_1=n_2=n_3=1$ 且 Ra_1~Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合。($n_1+n_2+n_3$)為 4 時，較佳為 $n_1=n_3=2$ 且 Ra_1 及 Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合。($n_1+n_2+n_3$)為 5 時，較佳為 $n_1=n_2=1$ 且 $n_3=3$ 且 Ra_1~Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合、$n_1=n_2=2$ 且 $n_3=1$ 且 Ra_1~Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合，及 $n_3=5$ 且 Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合。($n_1+n_2+n_3$)為 6 時，較佳為 $n_1=n_2=n_3=2$ 且 Ra_1~Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合。

【0149】此種前述式(Q-1)所表鎓陽離子部分的具體例可例舉以下者。又，下示者均為具氟取代芳香環結構的銃陽離子部分，但不具氟取代芳香環結構的鎓陽離子部分可較佳採用下式中的氟原子或 CF_3 經氫原子或其他取代基等氟原子外的原子或基取代的結構。

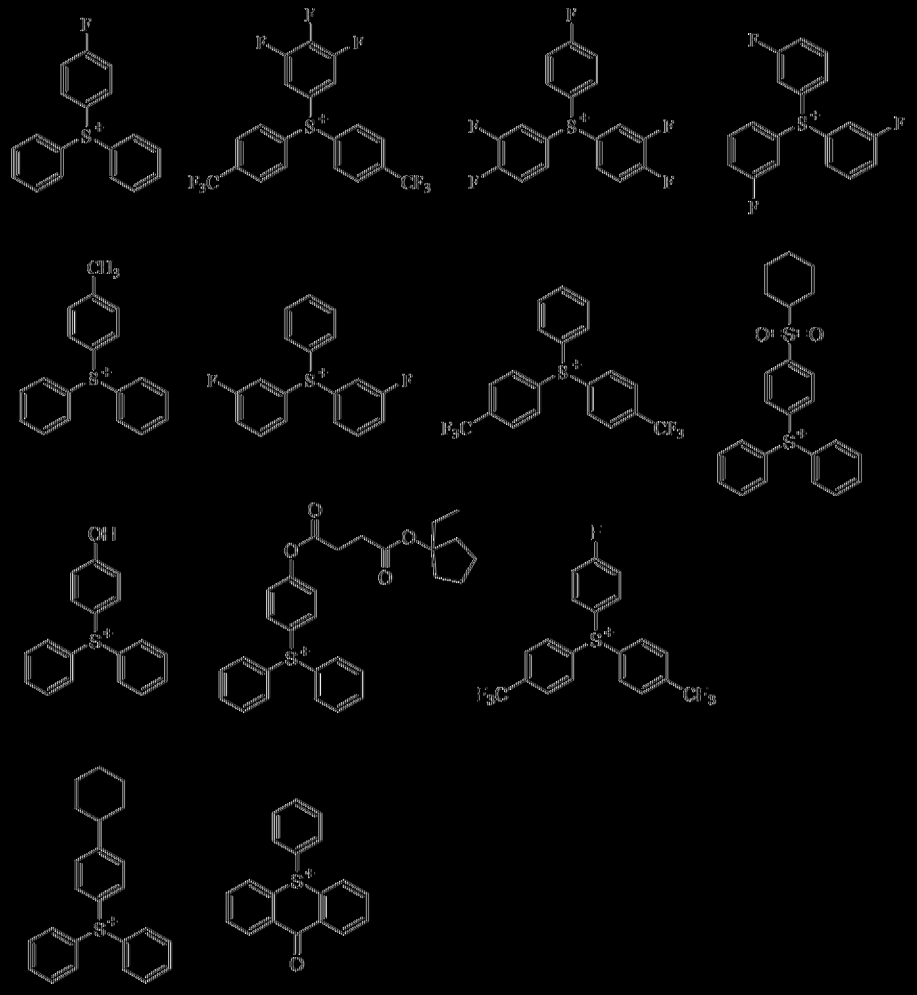
【0150】



【0151】

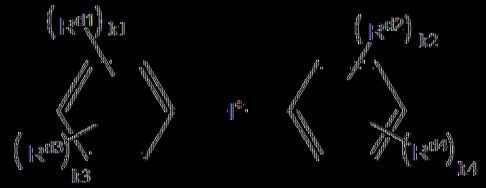


【0152】



[0153] 前述式(a72-1)的鎓陽離子部分較佳為由下式(Q-2)表示。

[0154]



(Q-2)

[0155]式中，R^{d1}及R^{d2}各自獨立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、烷氧基或烷氧基羰基、經取代或未經取代的碳數6~12的芳香族烴基、硝基。R^{d3}及R^{d4}各自獨立為氟原子或具氟原子的基。k1及k2各自獨立為0~5的整數。k3及k4各自獨立為0~5的整數。其中，(k1+k3)及(k2+k4)各為5以下。於R^{d1}~R^{d4}各為多個的情況下，多個R^{d1}~R^{d4}可分別相同亦可不同。

【0156】R^{d1} 及 R^{d2} 所表示的烷基、烷氧基及烷氧基羰基以及 R^{d3} 及 R^{d4} 所表示的具有氟原子的基分別可例舉與前述式(Q-1)相同者。

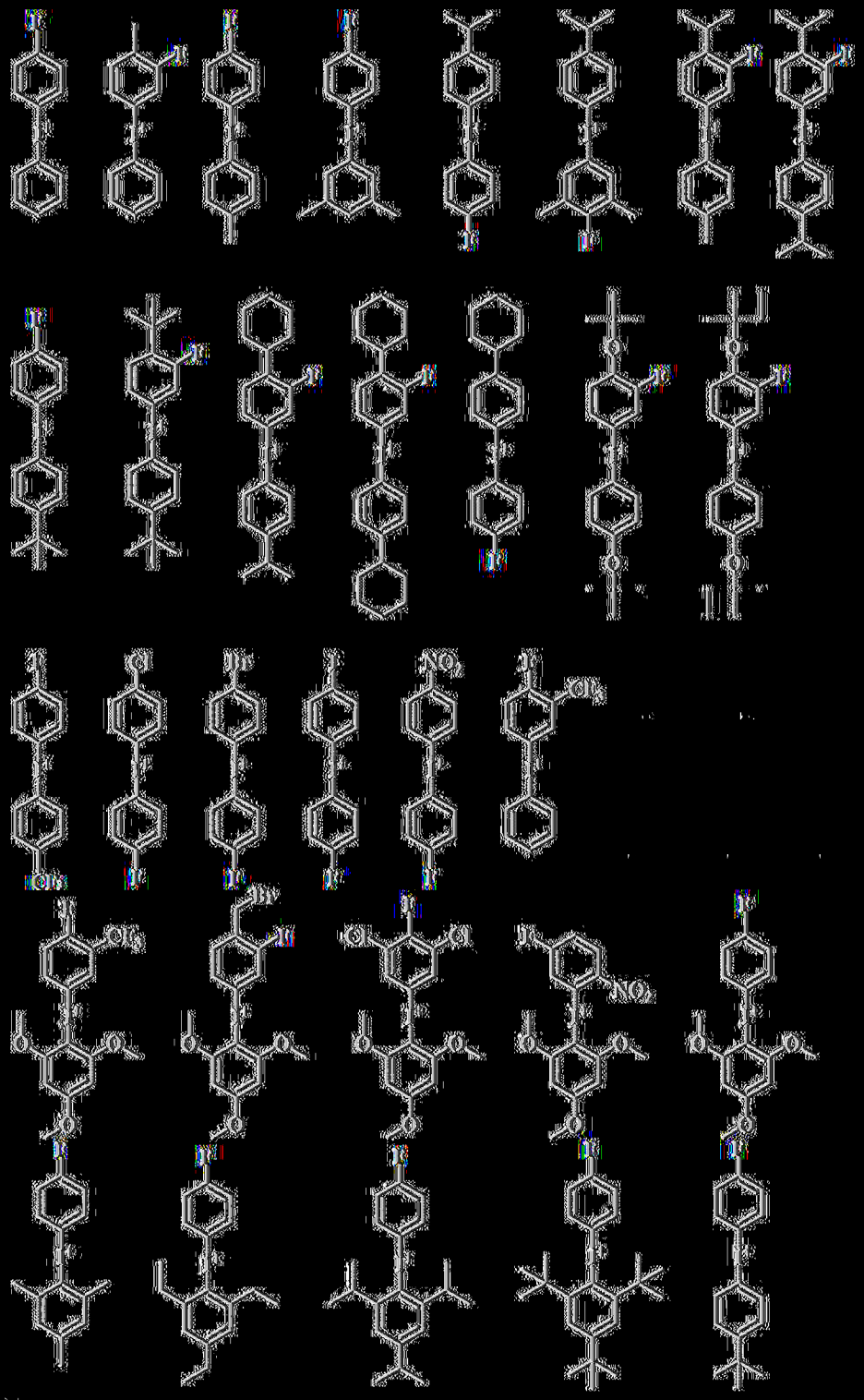
【0157】前述碳數 6~12 的一價芳香族烴基可例舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基等。

【0158】作為各基的取代基，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、烷氧基羰氧基、醯基、醯氧基或該些基的氫原子經鹵素原子取代的基；側氧基（=O）等。

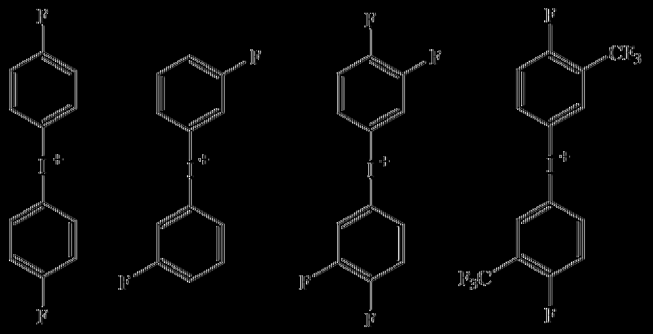
【0159】k1 及 k2 較佳為分別為 0～2，更佳為 0 或 1。k3 及 k4 較佳為分別為 1～3，更佳為 1 或 2。（k3+k4）為 0～10 的整數，但較佳為 1～6 的整數，更佳為 1～4 的整數，進而佳為 1 或 2。

【0160】此種前述式(Q-2)所表示的鎓陽離子部分的具體例可例舉以下者。再者，以下所示者均為具有氟取代芳香環結構的鋶陽離子部分，但不具氟取代芳香環結構的鎓陽離子部分可較佳地採用下式中的氟原子或 CF_3 經氫原子或其他取代基等氟原子以外的原子或基取代的結構。

【0161】



|(0162)|



【0163】於樹脂包含結構單元(VII)的情況下，於構成樹脂的所有結構單元中，結構單元(VII)的含有比例（於包含多種的情況下為合計的含有比例）的下限較佳為 3 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 8 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 30 莫耳%，更佳為 25 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%。藉由將結構單元(VII)的含有比例設為所述範圍，可充分發揮樹脂作為酸產生劑的功能。

【0164】提供結構單元(VII)的單體例如可利用與日本專利第 5201363 號中記載的具有聚合性陰離子的鋶鹽相同的方法來合成。

【0165】（其他結構單元）

樹脂除包含所述結構單元(I)～結構單元(VII)以外，亦可包含源自苯乙烯的結構單元。苯乙烯中的苯環所具有的氫原子的一部分或全部可經鹵素原子取代。作為鹵素原子，較佳為碘原子。

【0166】於樹脂包含源自苯乙烯的結構單元時，於構成樹脂的所有結構單元中，源自苯乙烯的結構單元的含有比例的下限較佳為 1 莫耳%，更佳 2 莫耳%，再佳 3 莫耳%。該含有比例的上限較佳為 10 莫耳%，更佳 8 莫耳%以下，再佳為 6 莫耳%以下。

【0167】（樹脂 B 的合成方法）

所述樹脂 B 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體於適當的溶劑中進行聚合來合成。所使用的自由基聚合起始劑及溶劑的種類、以及聚合條件與樹脂 A 的情況相同。

【0168】基礎樹脂的分子量並無特別限定，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）較佳為 1,000

以上 50,000 以下，更佳 2,000 以上 30,000 以下，再佳為 3,000 以上 15,000 以下，特佳 4,000 以上 12,000 以下。若基礎樹脂的 Mw 未滿前述下限，則有所得抗蝕劑膜的耐熱性降低的情況。若基礎樹脂的 Mw 超過所述上限，則有抗蝕劑膜的顯影性降低的情況。

【0169】基礎樹脂的 Mw 相對於藉由 GPC 所得的聚苯乙烯換算數量平均分子量（Mn）的比（Mw/Mn）通常為 1 以上且 5 以下，較佳為 1 以上且 3 以下，進而佳為 1 以上且 2 以下。

【0170】基礎樹脂的 Mw 及 Mn 與所述樹脂 A 的情況同樣地，是使用凝膠滲透層析法（GPC）而測定的值。

【0171】基礎樹脂之相對於該感放射線性樹脂組成物的總固體成分的含有比例較佳為 70 質量%以上，更佳 80 質量%以上，進而佳為 85 質量%以上。

【0172】＜酸擴散控制劑＞

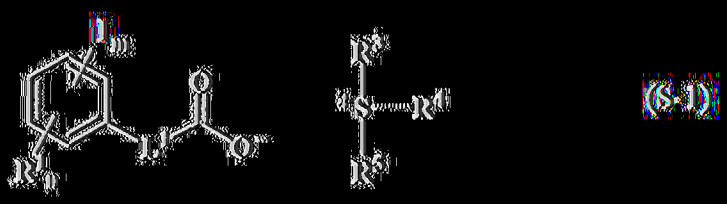
本發明中的酸擴散控制劑包含有機酸根陰離子部分與所述陽離子部分，所述鹽於所述有機酸根陰離子部分中包含羧酸根陰離子，所述鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子部分包含碘取代芳香環結構。

【0173】另外，於使用感放射線性酸產生劑的情況下，所述酸擴散控制劑為藉由放射線的照射而產生較自所述感放射線性酸產生劑產生的酸而言具有更高的 pKa 的酸的酸擴散控制劑，所述鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子部分包含碘取代芳香環結構。

【0174】所述酸擴散控制劑中的所述陽離子部分可例舉：銃陽離

子、鏻陽離子、銨陽離子，較佳為銃陽離子、鏻陽離子。所述酸擴散控制劑較佳為由下式(S-1)或下式(S-2)表示。

|(0175)|



(S-1)

(S-2)

|(0176)| 式(S-1)及式(S-2)中，R^1為氫原子、羥基、氟原子、氯原子、胺基、硝基或氰基，或者可經鹵素原子取代的碳數 1~6 的烷基、碳數 1~6 的烷氧基、碳數 2~6 的醯氧基或碳數 1~4 的烷基磺醯氧基，或者$-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$或$-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$。R^{1A}為氫原子或碳數 1~6 的烷基，R^{1B}為碳數 1~6 的烷基或碳數 2~8 的烯基。

|(0177)| 上述碳數 1~6 烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，具體例可舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、三級丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基等。另外，碳數 1~6 烷氧基、碳數 2~7 醯氧基、碳數 2~7 烷氧基羰基的烷基部可例舉與前述烷基的具體例相同者，上述碳數 1~4 烷基磺醯氧基的烷基部可例舉前述烷基具體例中碳數 1~4 者。上述碳數 2~8 烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，具體例可舉乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基等。該典中R^1較佳為氫原

子、氯原子、羥基、胺基、碳數 1~3 的烷基、碳數 1~3 的烷氧基、碳數 2~4 的醯氧基、$-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$、$-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ 等。

【0178】R^3、R^4、R^5、R^6 及 R^7 各自獨立地為可含雜原子的碳數 1~20 的一價烴基。於酸擴散控制劑的鎓陽離子部分具有氟原子的情況下，R^3、R^4 及 R^5 中的至少一個包含一個以上的氟原子，R^6 及 R^7 中的至少一個包含一個以上的氟原子。另外，R^3、R^4 及 R^5 的任意兩個亦可相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一起形成環。前述一價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，其具體例可例舉：碳數 1~12 的烷基、碳數 2~12 的烯基、碳數 2~12 的炔基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基等。另外，該些基的氫原子的一部分或全部可經羥基、羧基、鹵素原子、氰基、醯胺基、硝基、巰基、磺內酯基、碸基或含銃鹽的基取代，該些基的碳原子的一部分可經醚鍵、酯鍵、羰基、碳酸酯基或磺酸酯鍵取代。

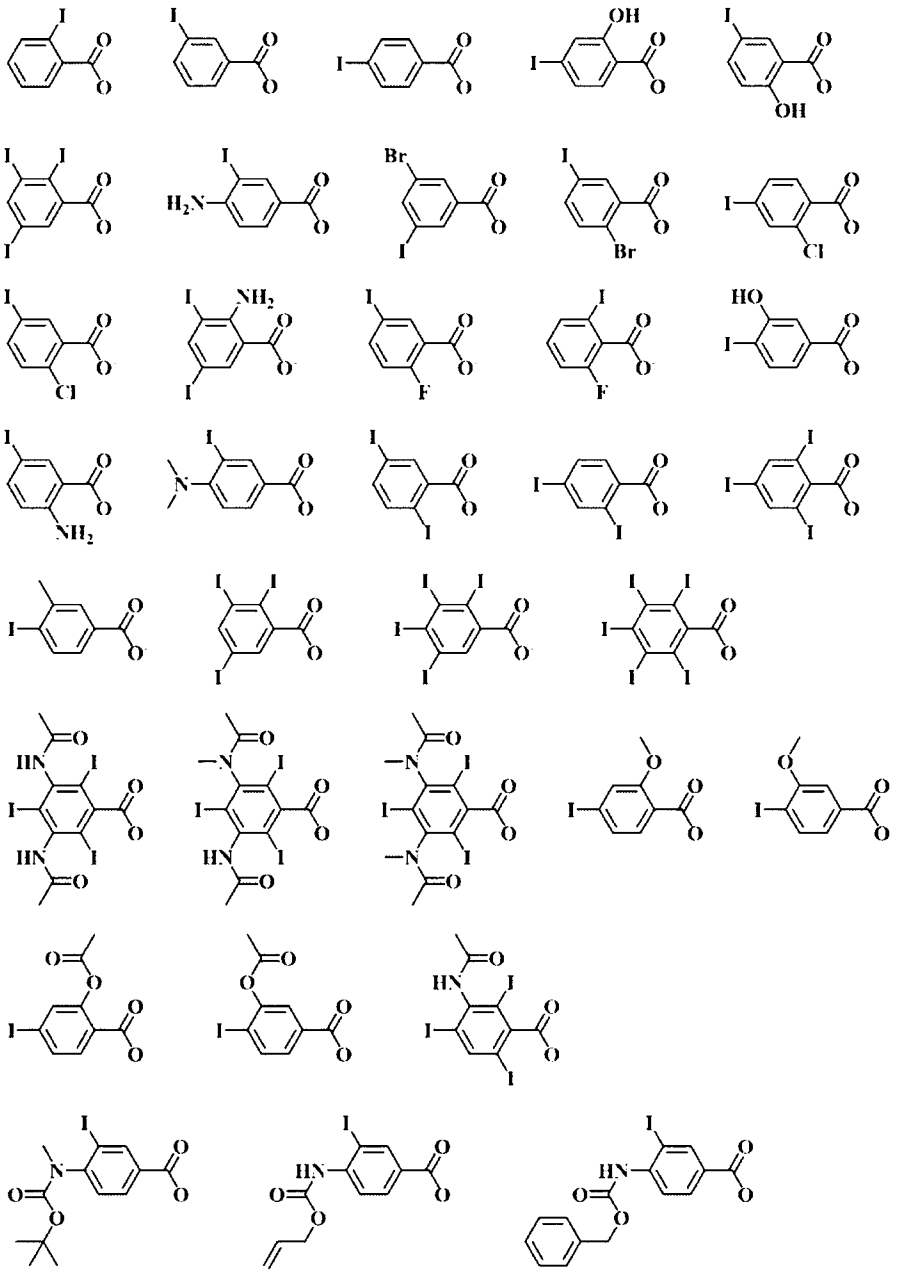
【0179】L^1 為單鍵或碳數 1~20 的二價連結基，二價連結基亦可包含醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、磺內酯環、內醯胺環、碳酸酯鍵、鹵素原子、羥基或羧基。此種碳數 1~20 的二價連結基可例舉將選自由醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵及醯胺鍵所組成的群組中的基與二價烴基組合而成的基。所述二價烴基可例舉：經取代或未經取代的二價脂肪族烴基、經取代或未經取代的二價脂環式烴基、經取代或未經取代的二價芳香族烴基。其中，較佳為經一個以上氟原子取代的二價伸烷基，或者經取代或未經取代的二價伸芳基。當 L^1 為將選自由醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵及醯胺鍵

組成的群組中的基與經取代或未經取代的二價伸芳基組合而成的基時，較佳為二價伸芳基與前述式(S-1)及式(S-2)中的羧基鍵結。

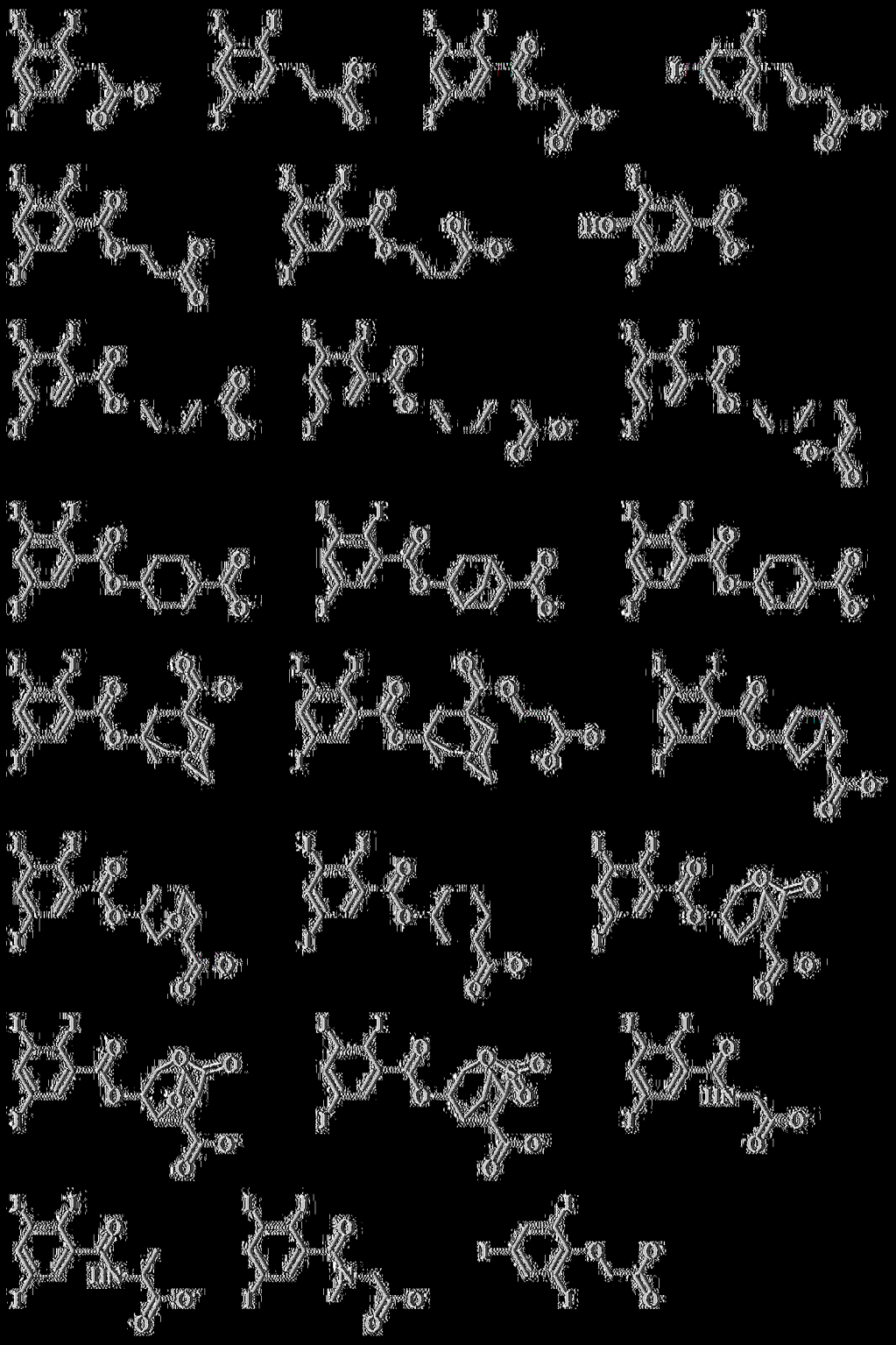
【0180】m 及 n 為滿足 0≦m≦5、0≦n≦3、及 0≦m+n≦5 的整數，較佳為滿足 1≦m≦3、0≦n≦2 的整數。

【0181】前述式(S-1)或式(S-2)所表示的酸擴散控制劑的陰離子可例舉以下所示者，但不限於此。

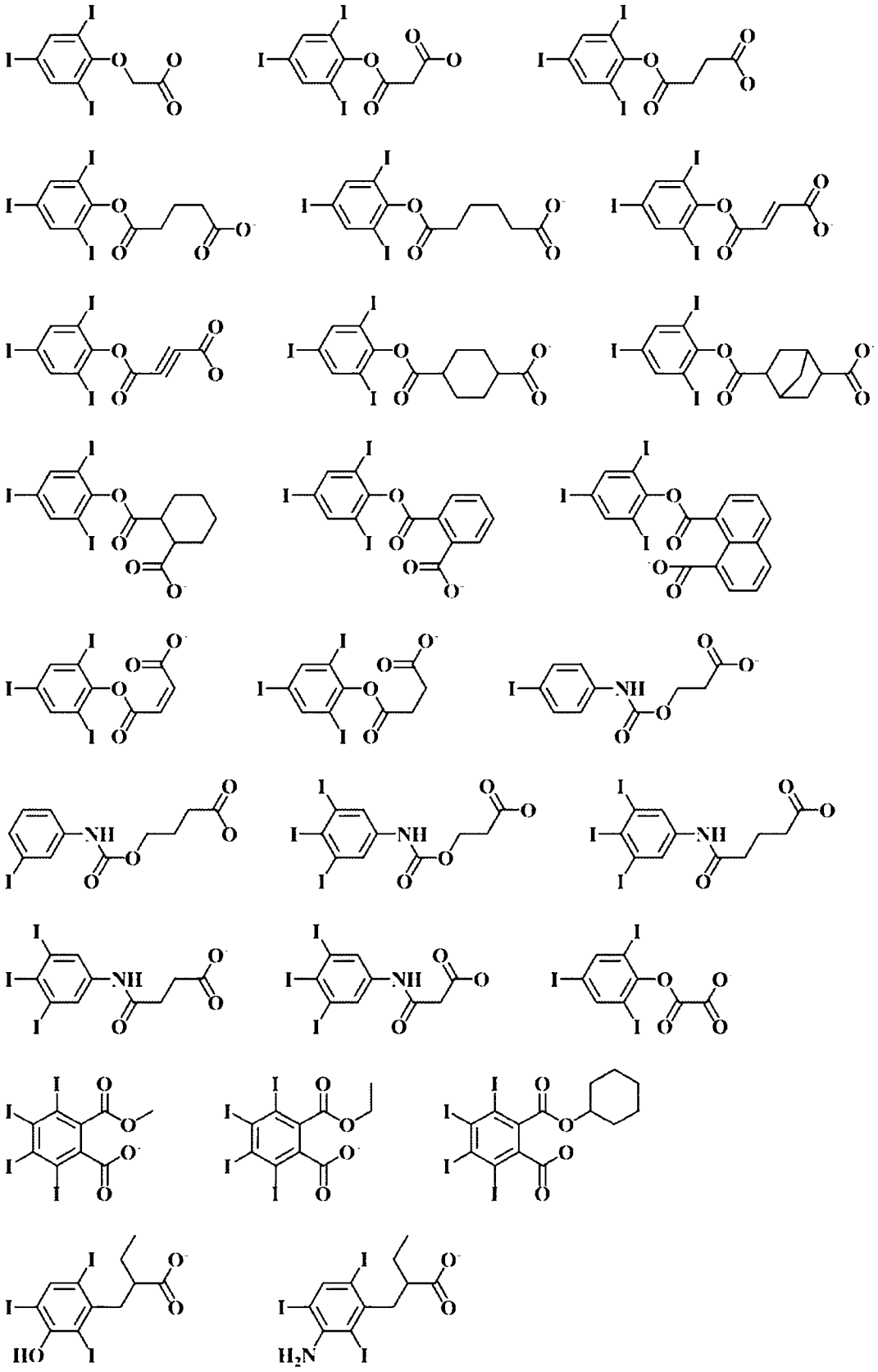
【0182】



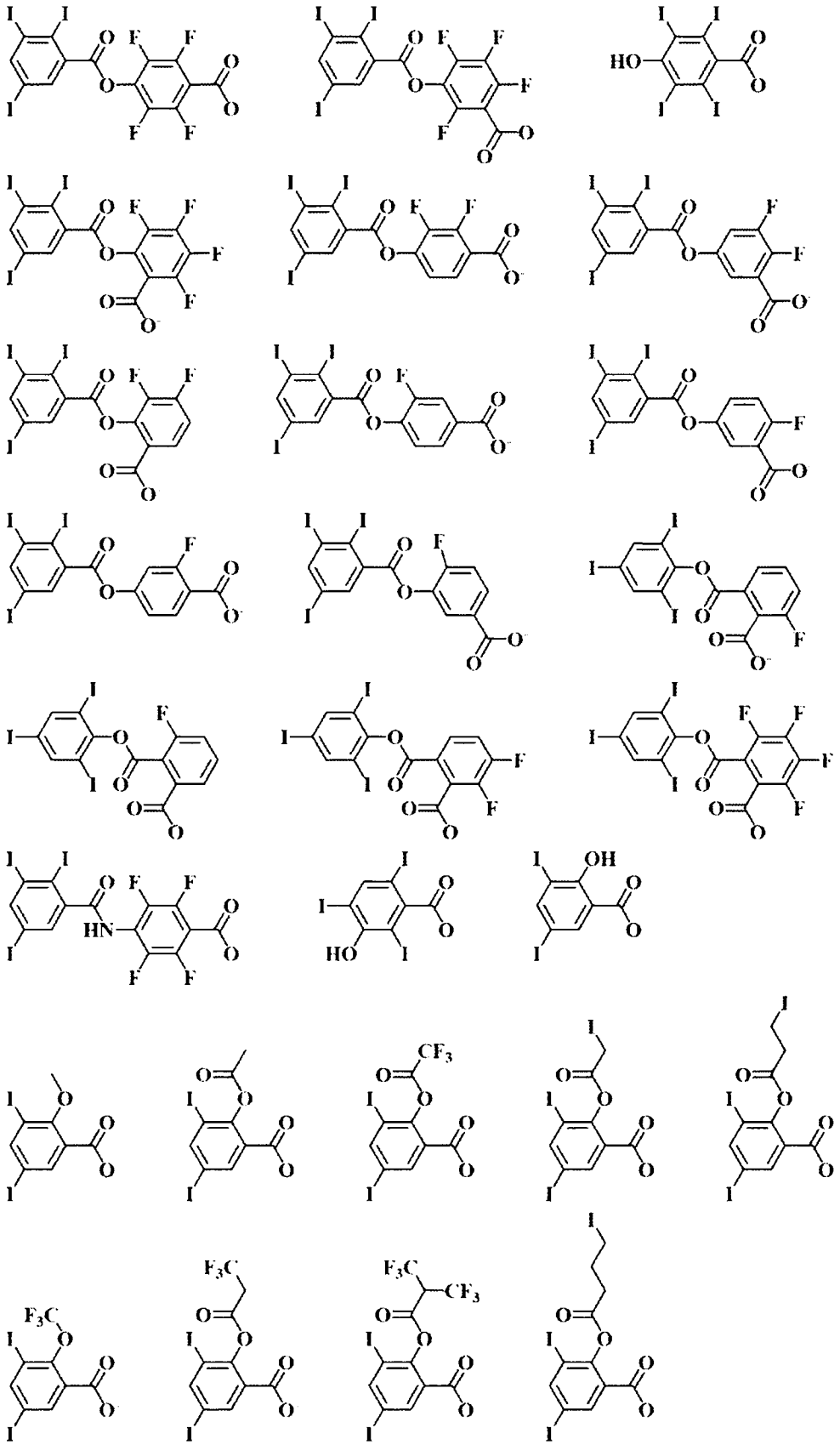
|(0183)|



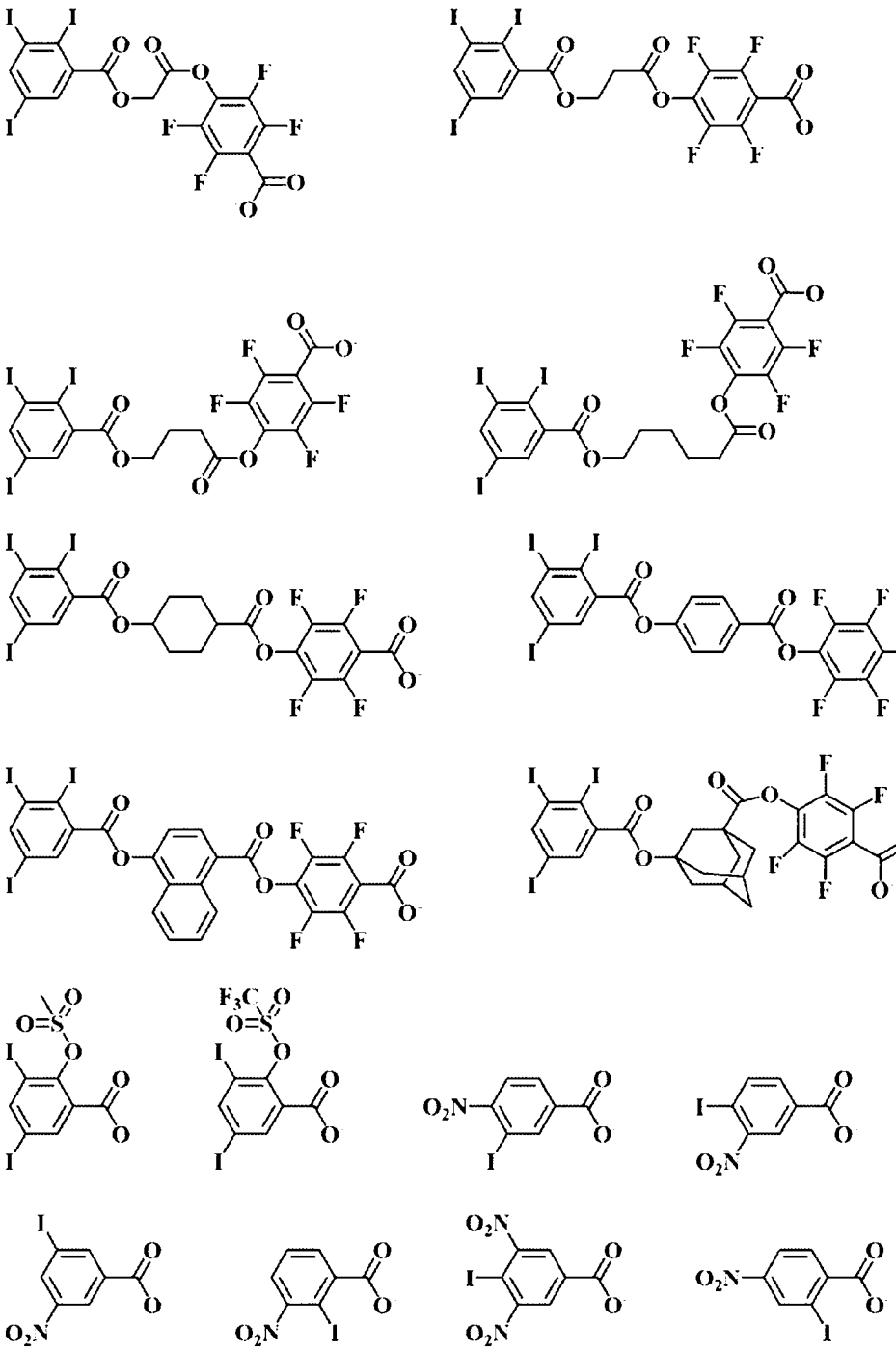
|(0184)|



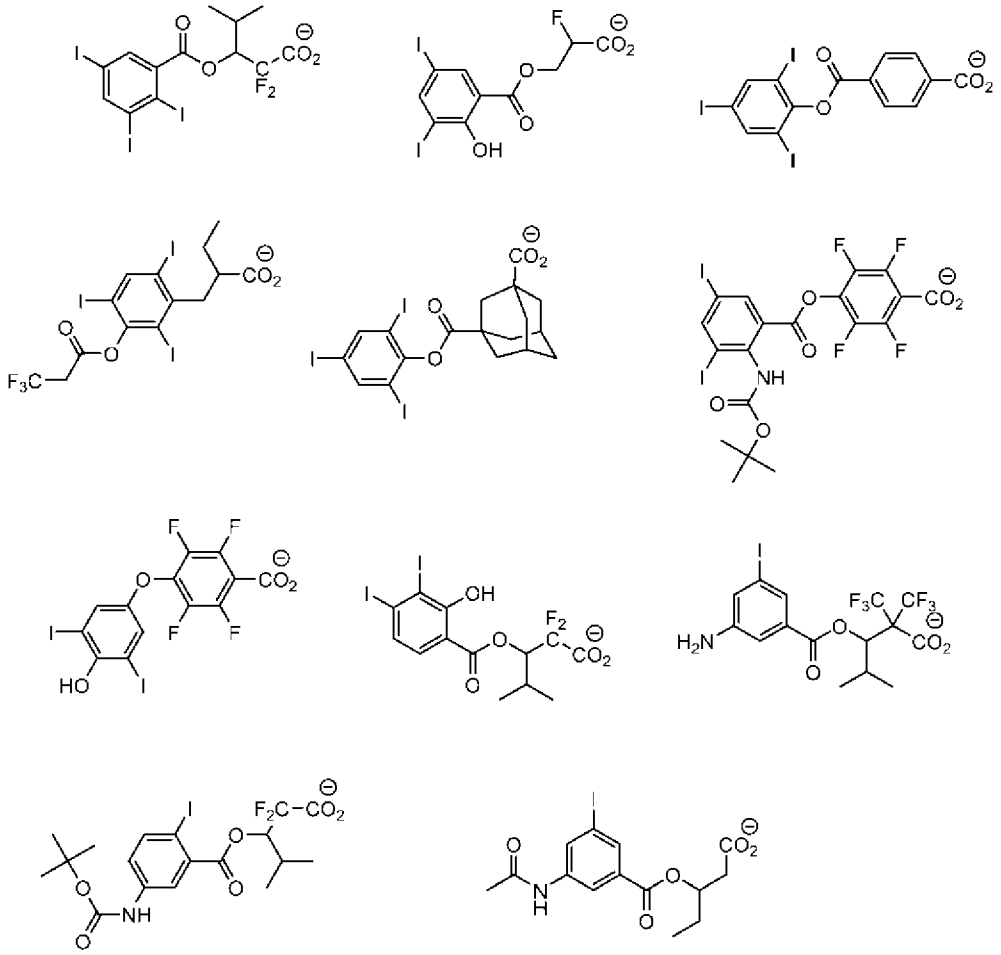
【0185】



【0186】



【0187】



【0188】前述式(S-1)及式(S-2)表示的酸擴散控制劑中的鎓陽離子部分可較佳地採用感放射線性酸產生劑中的鎓陽離子部分。

【0189】所述酸擴散控制劑中亦可代替所述式(S-1)及所述式(S-2)所表示的鎓陽離子部分而為金屬陽離子。

【0190】前述金屬陽離子可例舉 Na^+、Mg^{2+}、K^+、Ca^{2+}、Rb^+、Sr^{2+}、Cs^+、Ba^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Sn^{4+}、Sb^{3+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Ce^{3+}、Al^{3+}、In^{3+}等。該些可單獨使用，亦可將兩種以上混合使用。

【0191】前述式(S-1)及式(S-2)表示的酸擴散控制劑亦可藉由公知的方法，特別是鹽交換反應來合成。只要不損及本發明的效果，則亦可使用公知的酸擴散控制劑。

【0192】該些酸擴散控制劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。相

對於基礎樹脂 100 質量份，酸擴散控制劑的含量的下限較佳為 0.5 質量份，更佳為 1 質量份，進而佳為 1.5 質量份。另外，所述含量的上限較佳為 15 質量份，更佳為 12 質量份，進而佳為 8 質量份。藉此，於形成抗蝕劑圖案時可發揮優異的感度或 CDU 性能。

【0193】＜感放射線性酸產生劑＞

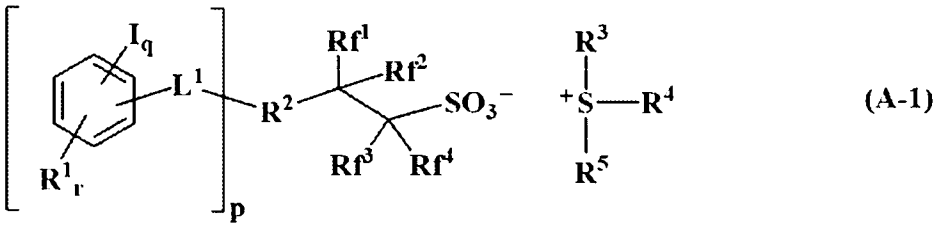
該感放射線性樹脂組成物較佳更含感放射線性酸產生劑，此感放射線性酸產生劑藉放射線照射（曝光）而產生 pKa 低於自所述酸擴散控制劑產生的酸的酸。藉由感放射線性樹脂組成物含有上述感放射線性酸產生劑，因曝光產生的酸使樹脂具有的酸解離性基發生解離，從而產生羧基等。其結果，曝光部的樹脂的極性增大，曝光部中的樹脂於鹼性水溶液顯影的情況下對顯影液呈溶解性，另一方面，於有機溶媒顯影的情況下對顯影液呈難溶性。

【0194】感放射線性酸產生劑較佳為包含有機酸根陰離子部分與鎓陽離子部分。有機酸根陰離子部分較佳為具有選自由磺酸根陰離子及磺醯亞胺陰離子所組成的群組中的至少一種。作為藉由曝光而產生的酸，與所述有機酸根陰離子部分對應，可列舉磺酸、磺醯亞胺。有機酸根陰離子部分較佳為包含碘取代芳香環結構。

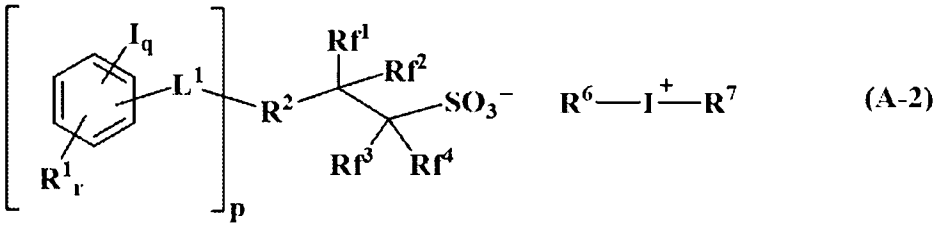
【0195】其中，作為藉由曝光而提供磺酸的感放射線性酸產生劑，可較佳地採用於與磺酸根陰離子鄰接的碳原子上鍵結有一個以上的氟原子或氟化烴基的化合物。

【0196】感放射線性酸產生劑較佳為由下式(A-1)或(A-2)表示。

【0197】



(A-1)



(A-2)

【0198】式(A-1)及式(A-2)中，L^1 為單鍵、醚鍵或酯鍵、或者為可包含醚鍵或酯鍵的碳數 1～6 的伸烷基。所述伸烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種。

【0199】R^1 為羥基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基，或者為可含氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基或碳數 1~10 烷氧基的碳數 1~20 的烷基、碳數 1~20 的烷氧基、碳數 2~10 的烷氧基羰基、碳數 2~20 的醯氧基或碳數 1~20 的烷基磺醯氧基，或者 $-NR^8-C(=O)-R^9$ 或 $-NR^8-C(=O)-O-R^9$，R^8 為氫原子或者可含鹵素原子、羥基、碳數 1~6 烷氧基、碳數 2~6 醯基或碳數 2~6 醯氧基的碳數 1~6 的烷基，R^9 為碳數 1~16 的烷基、碳數 2~16 的烯基或碳數 6~12 的芳基，可包含鹵素原子、羥基、碳數 1~6 的烷氧基、碳數 2~6 的醯基或碳數 2~6 的醯氧基。前述烷基、烷氧基、烷氧基羰基、醯氧基、醯基及烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種。

【0200】該些中，R^1 較佳為羥基、$-NR^8-C(=O)-R^9$、氟原子、氯原子、溴原子、甲基、甲氧基等。

【0201】R^2於 p 為 1 時為單鍵或碳數 1～20 的二價連結基，於 p 為 2 或 3 時為碳數 1～20 的三價連結基或四價連結基，該連結基可包含氧原子、硫原子或氮原子。

【0202】Rf^1～Rf^4 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但該些中至少一個為氟原子或三氟甲基。另外，Rf^1與 Rf^2可結合而形成羰基。特佳為 Rf^3及 Rf^4均為氟原子。

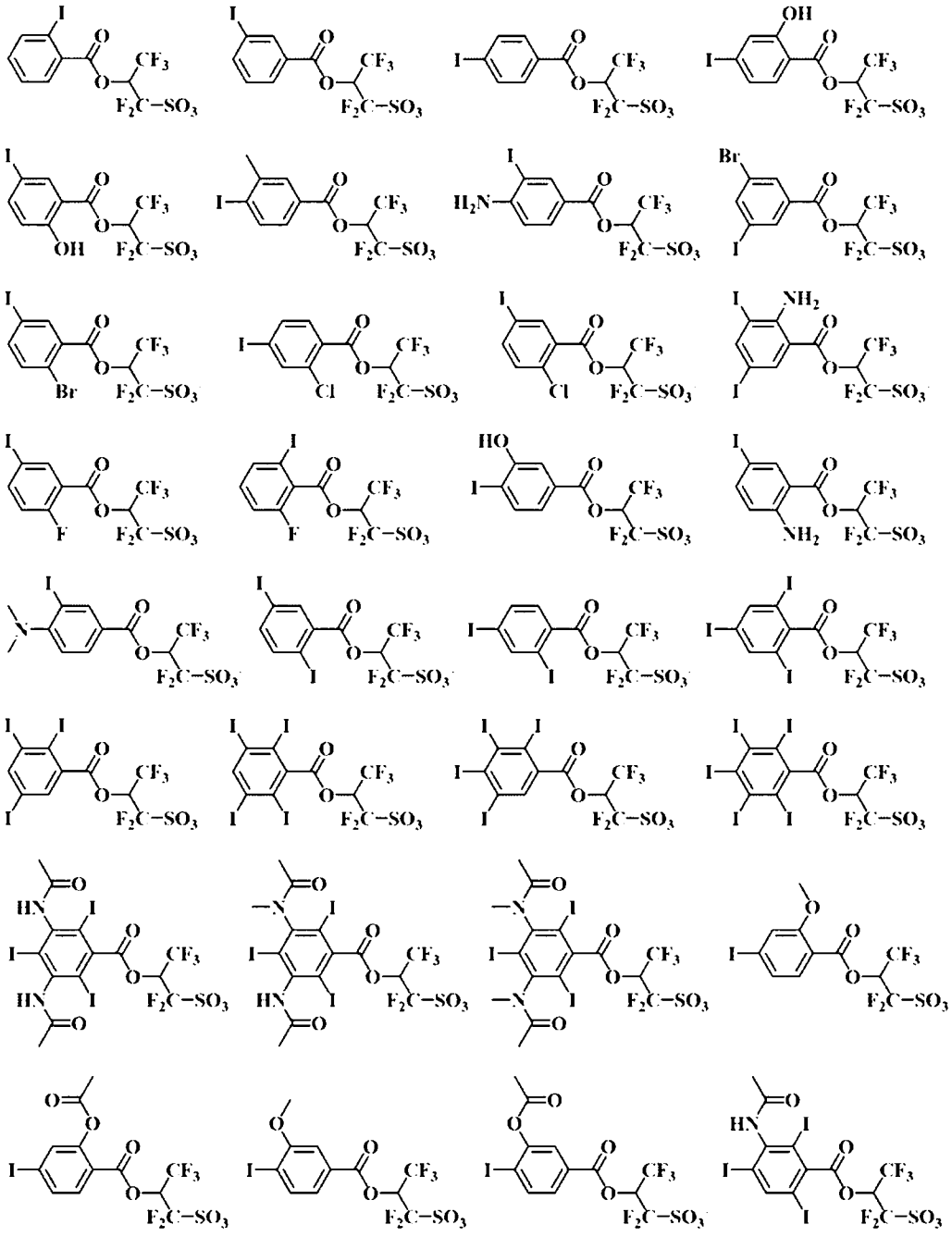
【0203】R^3、R^4、R^5、R^6及 R^7各自獨立為可含雜原子的碳數 1~20 的一價烴基。當感放射線性酸產生劑的鎓陽離子部分具有氟時，R^3、R^4及 R^5中至少一個包含一個以上氟原子，R^6及 R^7中至少一個包含一個以上氟原子。另 R^3、R^4及 R^5中任意兩個可相互鍵結並與其所鍵結的硫原子一起形成環。所述一價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，具體例可舉碳數 1~12 烷基、碳數 2~12 烯基、碳數 2~12 炔基、碳數 6~20 芳基、碳數 7~12 芳烷基等。另該些基的部分或全部氫原子可經羥基、羧基、鹵素原子、氰基、醯胺基、硝基、巰基、磺內酯基、碸基或含錪鹽的基取代，該些基的部分碳原子可經醚鍵、酯鍵、羰基、碳酸酯基或磺酸酯鍵取代。

【0204】p 為滿足 $1 \leqq p \leqq 3$ 的整數。q 及 r 為滿足 $0 \leqq q \leqq 5$、$0 \leqq r \leqq 3$、及 $0 \leqq q+r \leqq 5$ 的整數。q 較佳為滿足 $1 \leqq q \leqq 3$ 的整數，更佳為 2 或 3。r 較佳為滿足 $0 \leqq r \leqq 2$ 的整數。

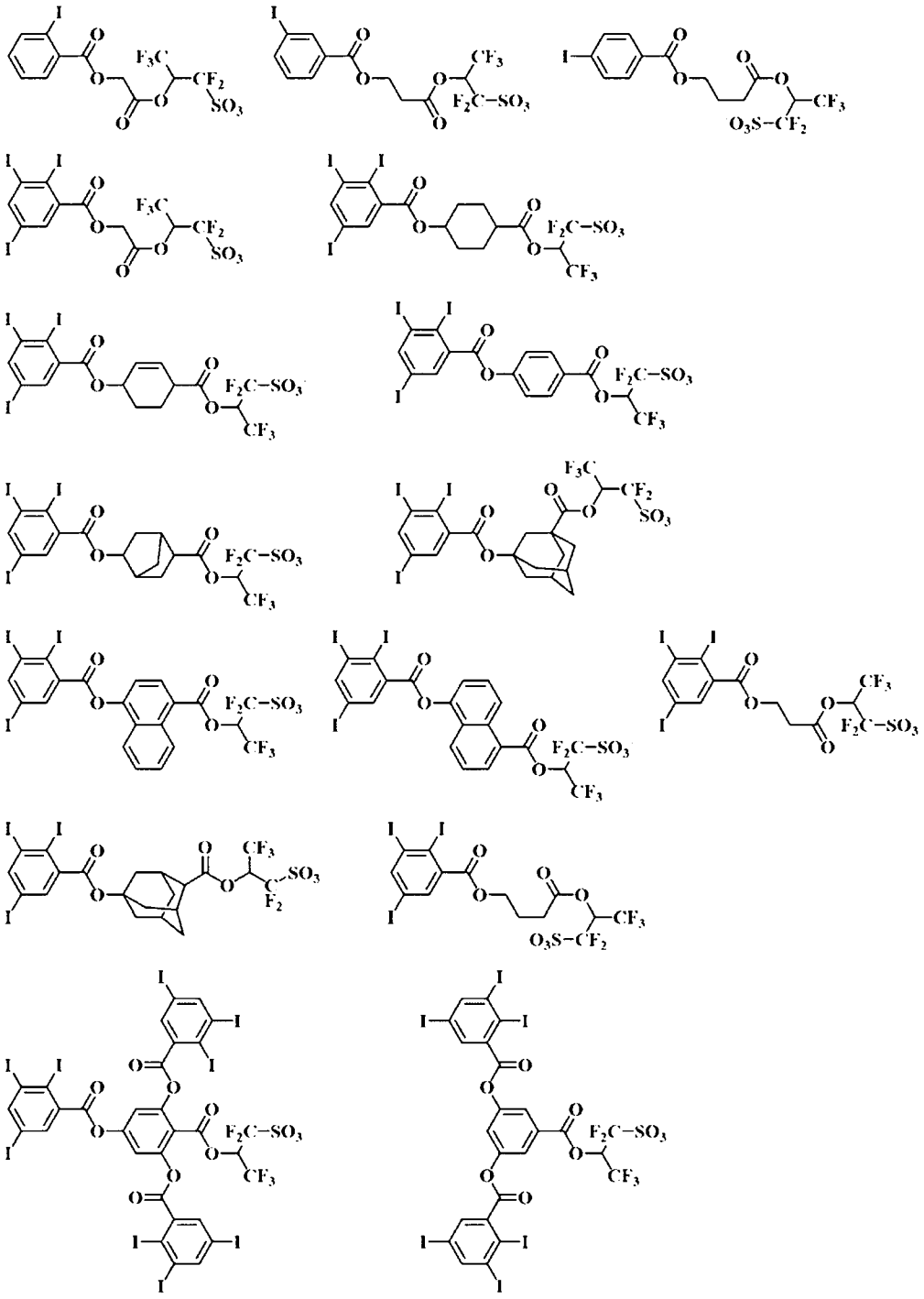
【0205】上述式(A-1)及(A-2)所表感放射線性酸產生劑的有機酸根陰離子部分可例舉以下所示者，但不限於此。再者，下示者均為具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部分，但不具碘取代芳

香環結構的有機酸根陰離子部分可較佳地採用下式中的碘原子經氫原子或其他取代基等碘原子以外的原子或基取代的結構。

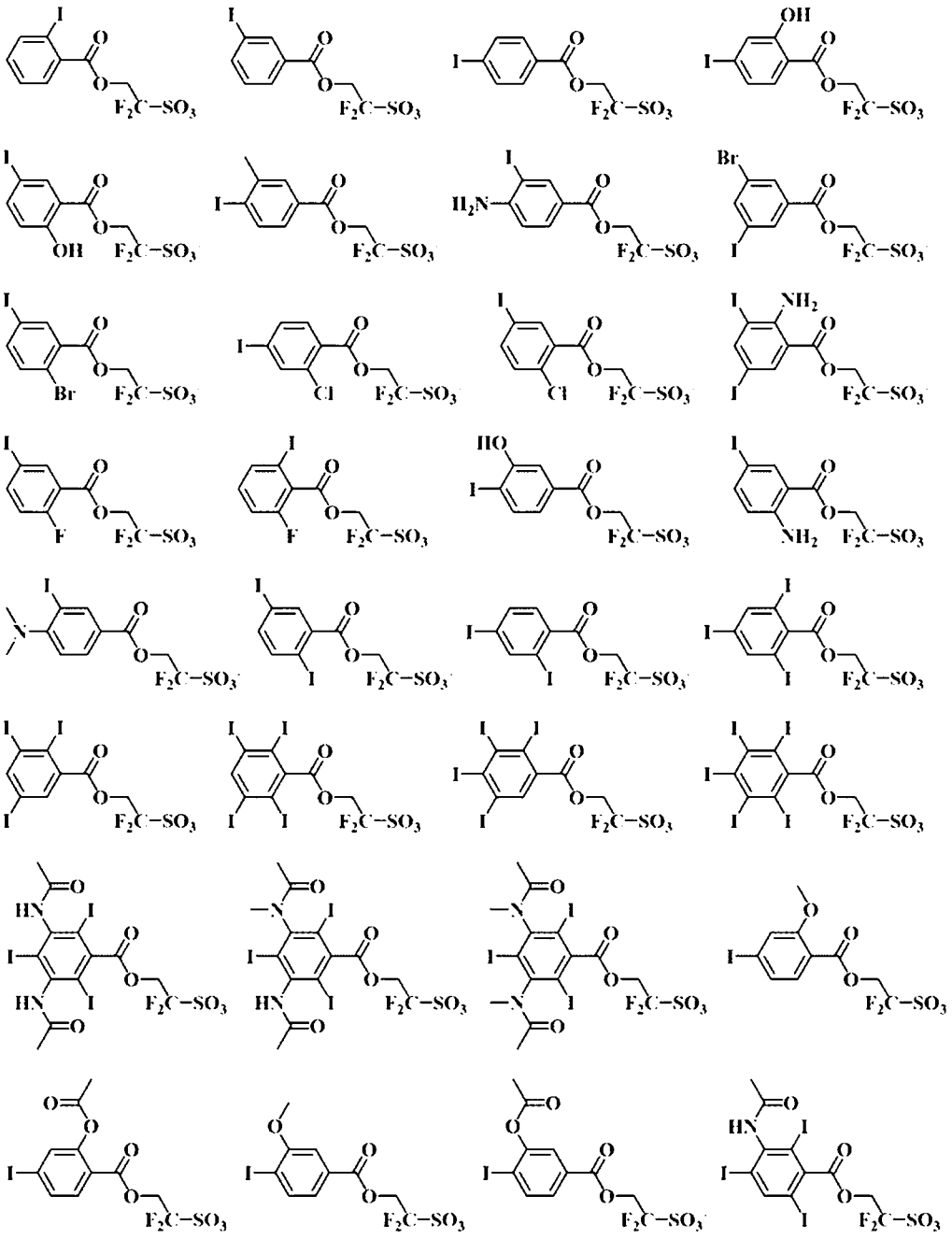
【0206】



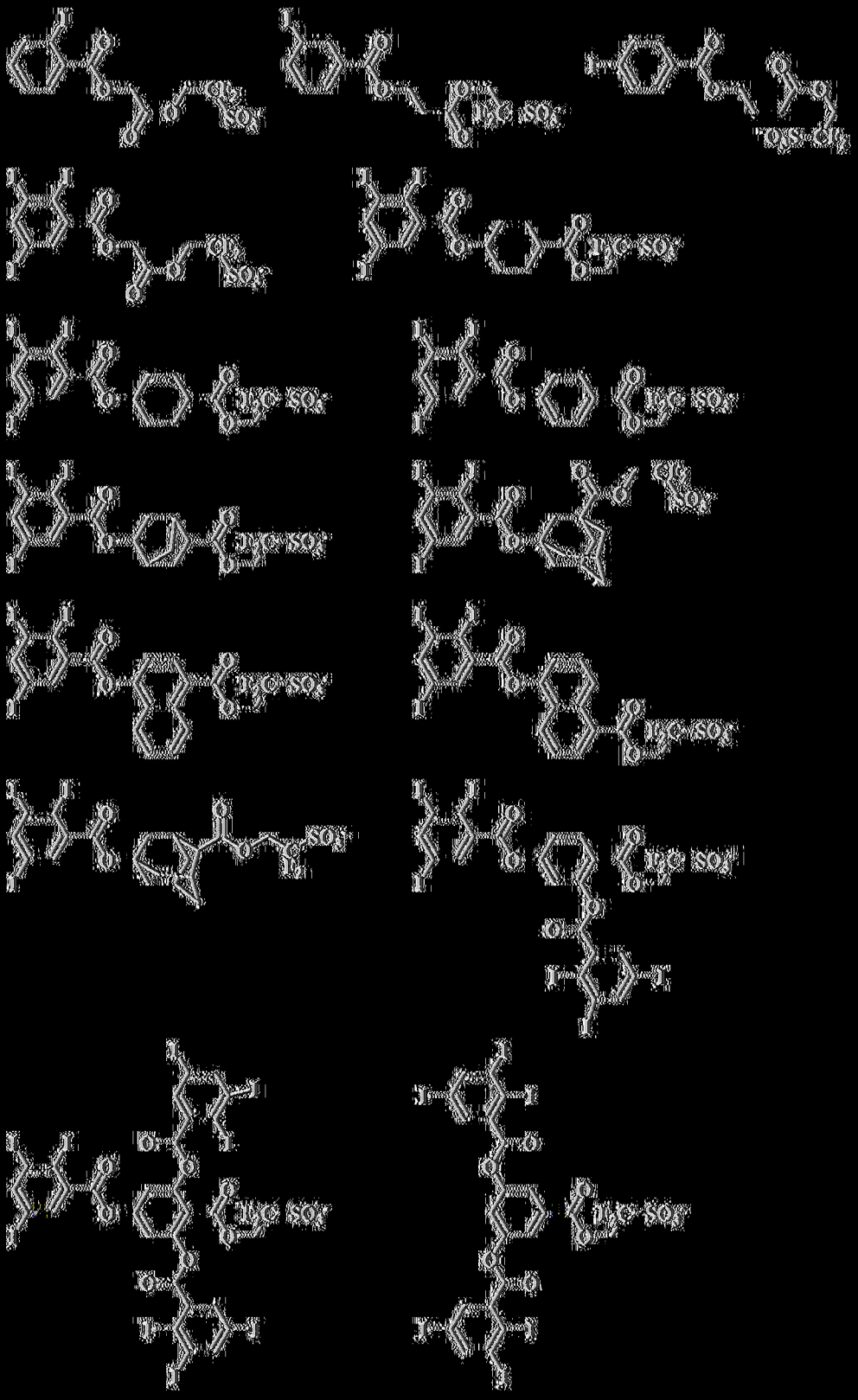
【0207】



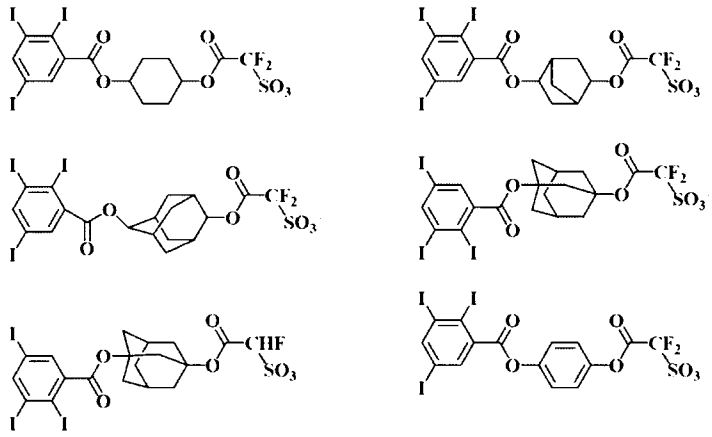
【0208】



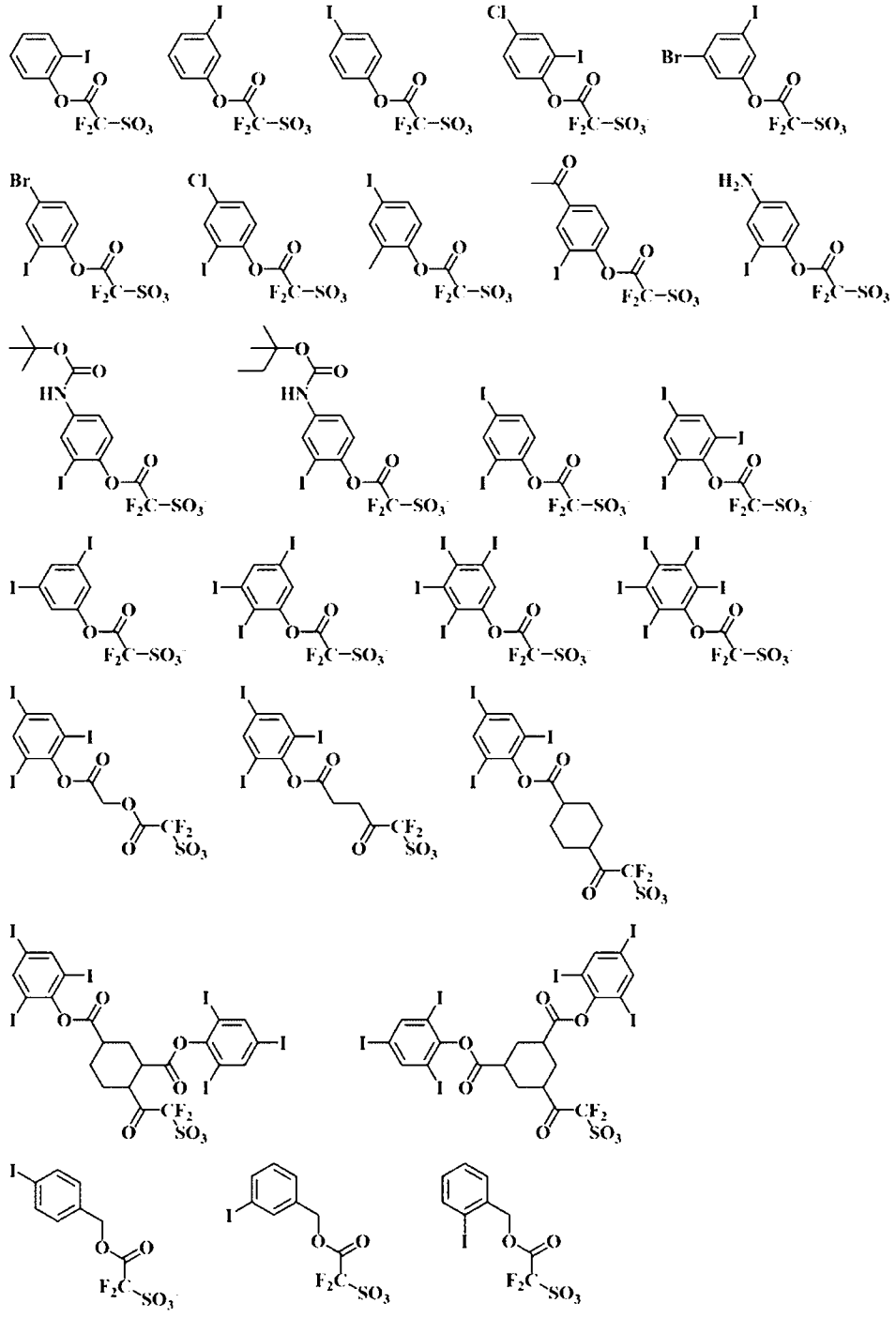
【0209】



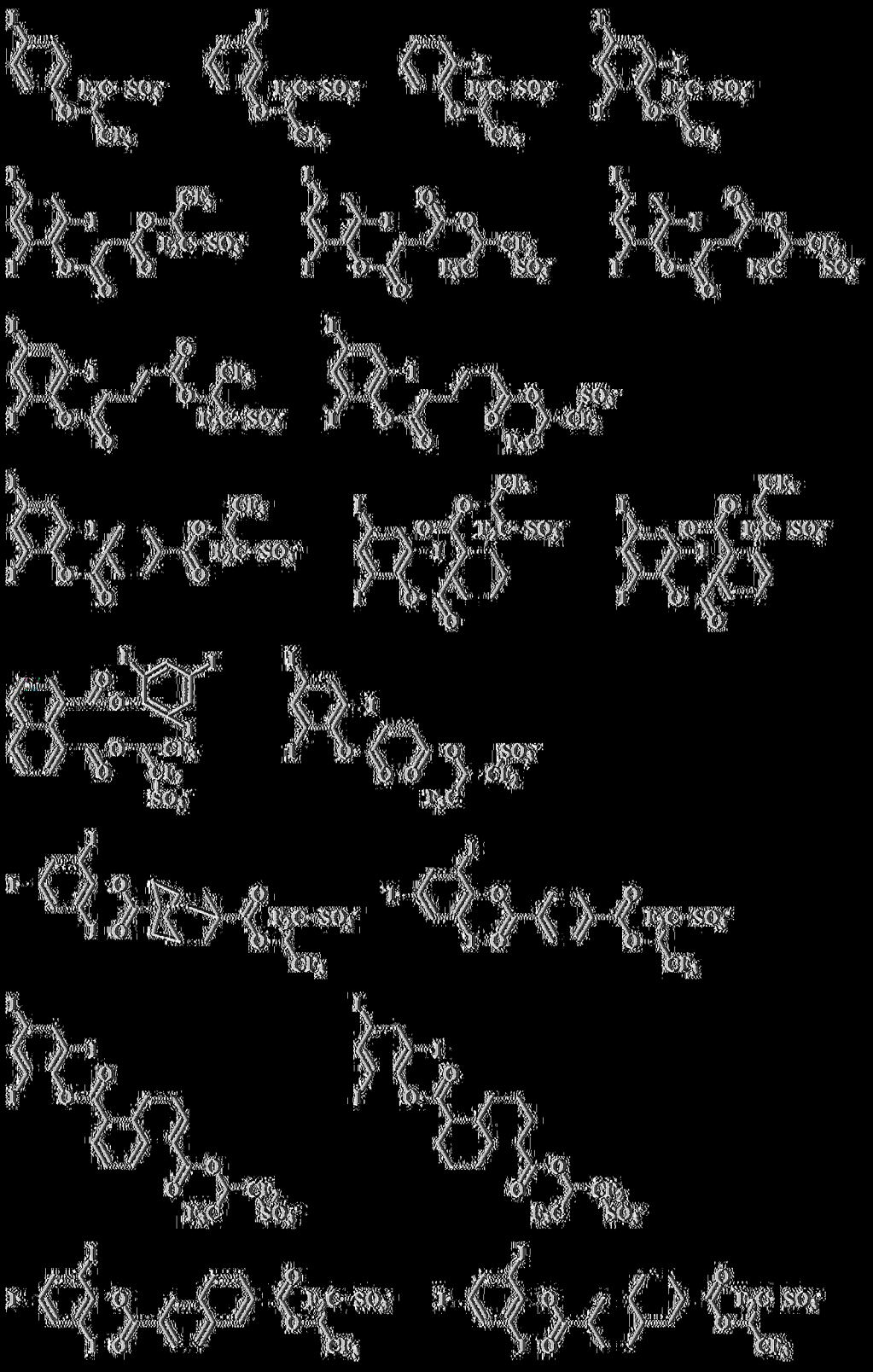
|(0210)|



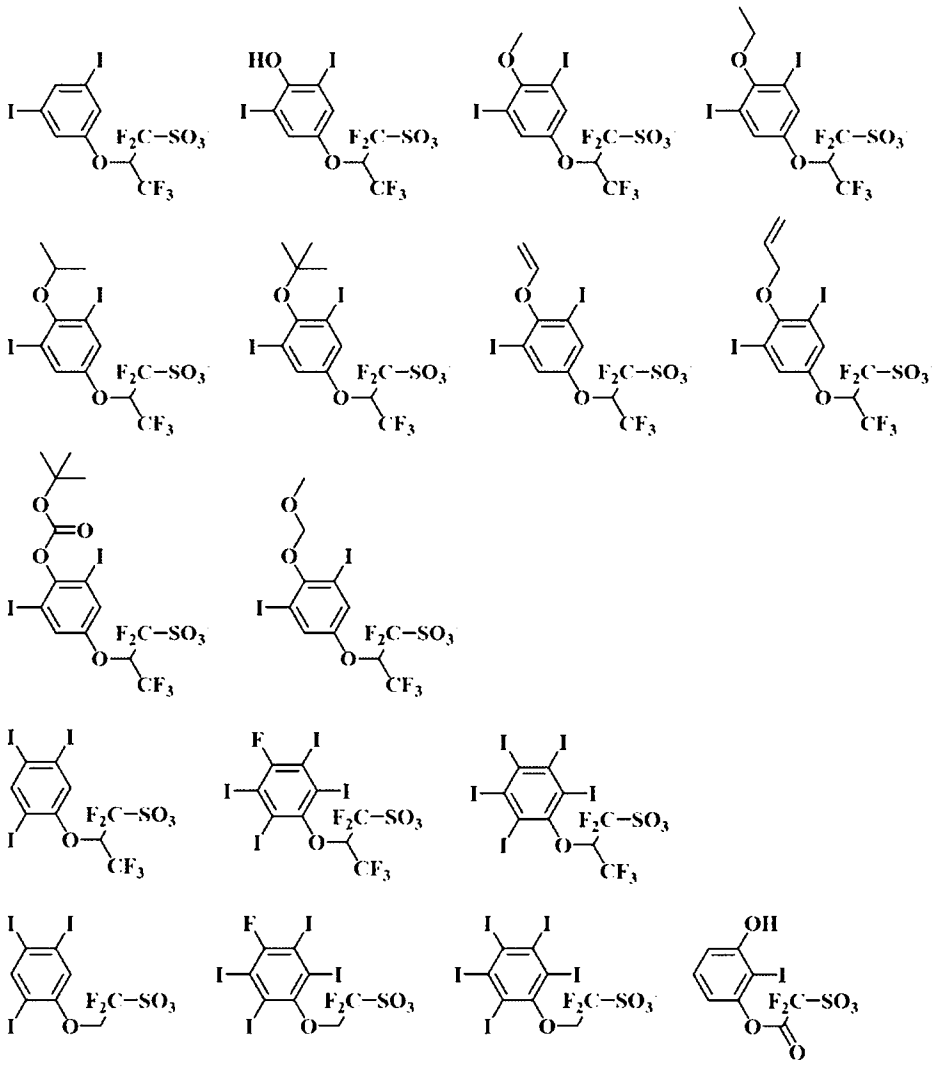
【0211】



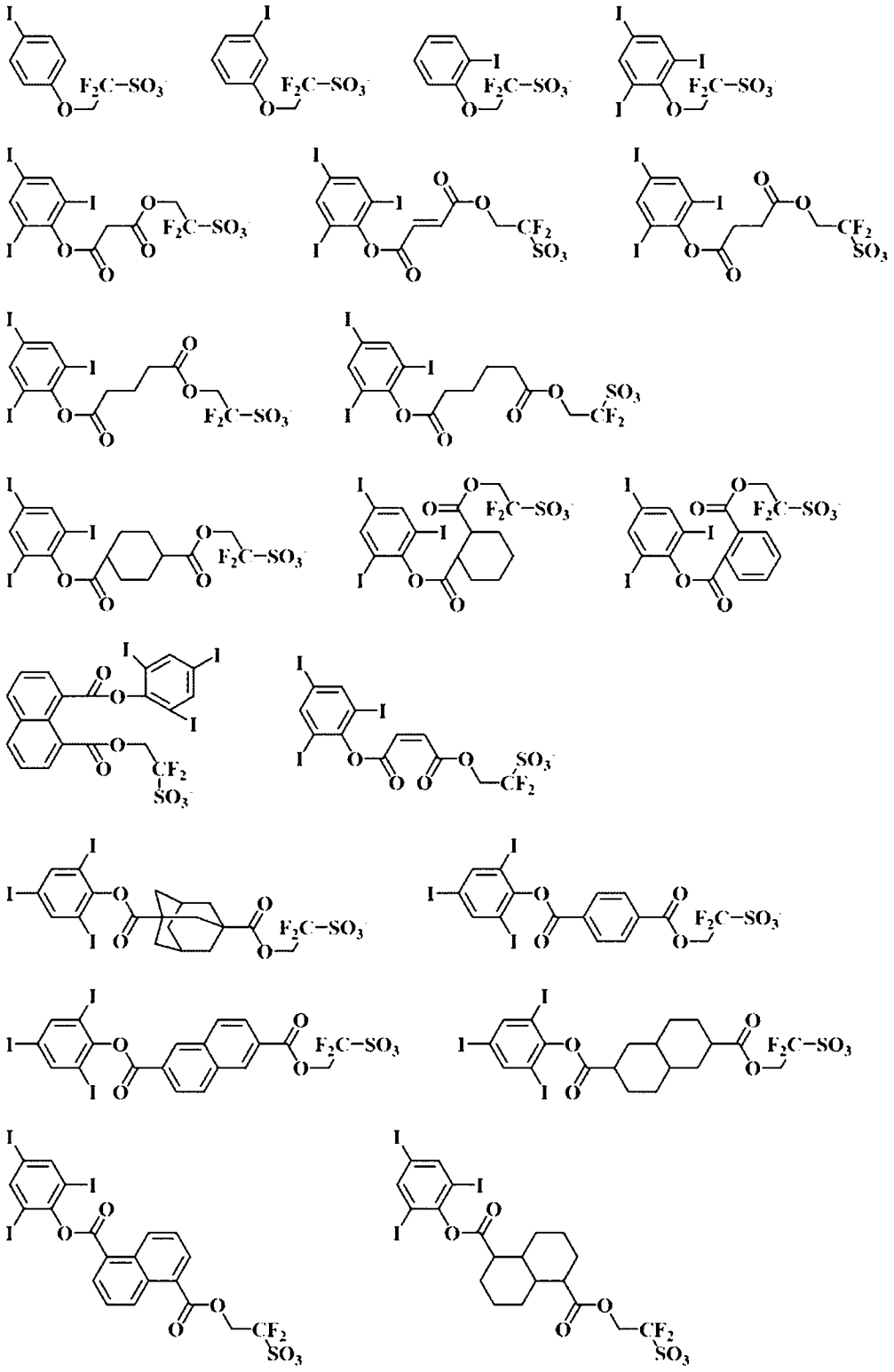
|(0212)|



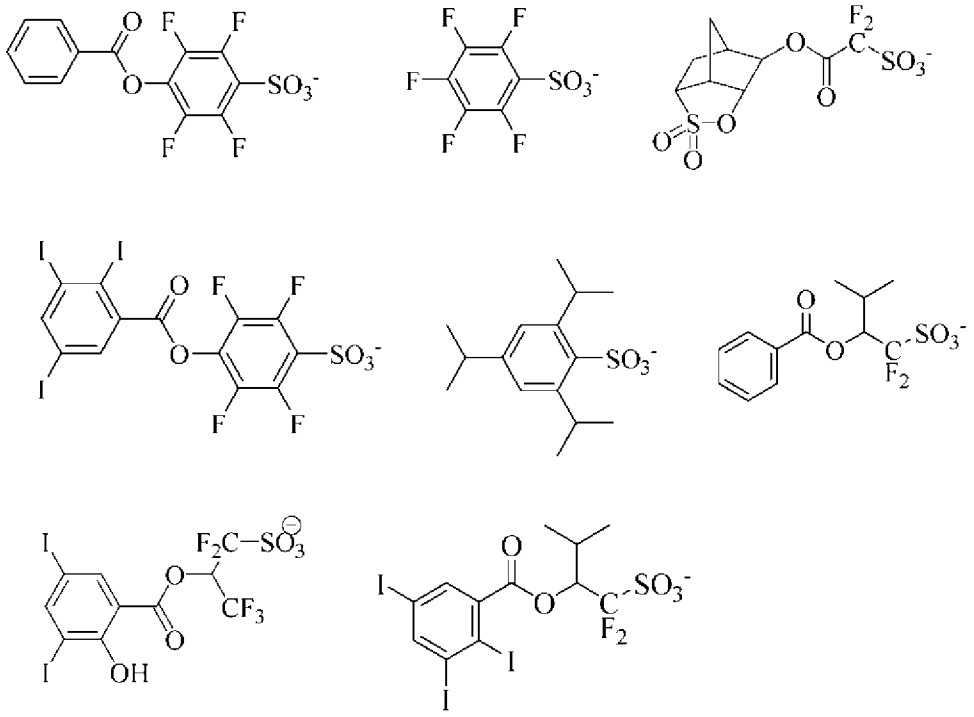
|(0213)|



【0214】



【0215】



【0216】前述式(A-1)表示的感放射線性酸產生劑中的鎓陽離子部分可較佳地採用作為樹脂中可包含的結構單元(VII)中的前述式(Q-1)及(Q-2)所表示的鎓陽離子部分而示出的結構。

【0217】該些感放射線性酸產生劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。相對於基礎樹脂 100 質量份，感放射線性酸產生劑的含量的下限較佳為 0.5 質量份，更佳為 1 質量份，進而佳為 1.5 質量份，特佳為 2 質量份。另外，相對於所述樹脂 100 質量份，所述含量的上限較佳為 20 質量份以下，更佳為 18 質量份以下，進而佳為 15 質量份以下，特佳為 12 質量份以下。藉此，於形成抗蝕劑圖案時可發揮優異的感度或 CDU 性能。

【0218】＜溶劑＞

本實施形態的感放射線性樹脂組成物含有溶劑。溶劑只要為至少能夠將基礎樹脂及酸擴散控制劑、以及視需要含有的添加劑

等溶解或分散的溶劑，則並無特別限定。

【0219】溶劑可例舉：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。

【0220】醇系溶劑可例舉：

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 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。

【0221】醚系溶劑可例舉：

二乙醚、二丙醚、二丁醚等二烷基醚系溶劑；

四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚系溶劑；

二苯醚、苯甲醚（甲基苯醚）等含芳香環的醚系溶劑；

將前述多元醇系溶劑所具羥基醚化成的多元醇醚系溶劑等。

【0222】酮系溶劑可例舉：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。

【0223】醯胺系溶劑可例舉：N,N'-二甲基咪唑啶酮、N-甲基吡咯啶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。

【0224】酯系溶劑可例舉：

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、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等碳酸酯系溶劑；

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

【0225】烴系溶劑可例舉：

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。

【0226】該些中，較佳為酯系溶劑、酮系溶劑，更佳為多元醇部分醚乙酸酯系溶劑、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、環己酮、γ-丁內酯、乳酸乙酯。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。

【0227】＜其他選用成分＞

所述感放射線性樹脂組成物除可含有所述成分以外，亦可含有其他選用成分。所述其他選用成分可例舉：交聯劑、偏向存在化促進劑、界面活性劑、含脂環式骨架的化合物、增感劑等。該

些其他選用成分亦可分別併用一種或兩種以上。

【0228】＜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樹脂、酸擴散控制劑及溶劑與視需要的其他選用成分以規定的比例混合來製備。所述感放射線性樹脂組成物較佳為於混合後利用例如孔徑 0.05 μm～0.2 μm 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%。

【0229】《圖案形成方法》

本實施形態的圖案形成方法包括：

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

對所述抗蝕劑膜曝光的步驟(2)（以下亦稱「曝光步驟」）；及

對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟(3)（以下亦稱「顯影步驟」）。

【0230】根據所述圖案形成方法，由於使用曝光步驟中的感度或 CDU 性能、顯影缺陷性能優良的所述感放射線性樹脂組成物，因此可形成高品質的抗蝕劑圖案。以下，對各步驟進行說明。

【0231】[抗蝕劑膜形成步驟]

於本步驟（前述步驟(1)）中，利用所述感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜。形成該抗蝕劑膜的基板可例舉矽晶圓、經二氧化矽、鋁被覆的晶圓等先前公知者等。另外，例如亦可將日本專

利特公平 6-12452 號或日本專利特開昭 59-93448 號等揭示的有機系或無機系的抗反射膜形成於基板上。塗佈方法可例舉：旋轉塗佈（旋塗）、流延塗佈、輥塗佈等。塗佈後為使塗膜中的溶劑揮發，可視需要進行預烘烤（PB）。PB 溫度通常為 60~150℃，較佳 80~140℃。PB 時間通常為 5~600 秒，較佳為 10~300 秒。所形成的抗蝕劑膜的膜厚較佳為 10~1,000 nm，更佳為 10~500 nm。

【0232】[曝光步驟]

於本步驟（前述步驟(2)）中，隔著光罩（視情況介隔水等液浸介質）對前述步驟(1)即抗蝕劑膜形成步驟所形成的抗蝕劑膜照射放射線來進行曝光。依目標圖案的線寬，曝光中使用的放射線可例舉：可見光、紫外線、遠紫外線、極紫外光（EUV）、X 射線、γ 射線等電磁波；電子束、α 射線等帶電粒子束等。該些中，較佳為遠紫外線、電子束、EUV，更佳為 ArF 準分子雷射（波長 193 nm）、KrF 準分子雷射（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。

【0233】較佳於前述曝光後進行曝光後烘烤（PEB），於抗蝕劑膜的經曝光的部分，利用感放射線性酸產生劑藉曝光產生的酸來促進樹脂等具有的酸解離性基的解離。藉由 PEB，於曝光部與未曝光部產生對顯影液溶解性的差。PEB 溫度通常為 50~180℃，較佳 80~130℃。PEB 時間通常為 5~600 秒，較佳為 10~300 秒。

【0234】[顯影步驟]

於本步驟（前述步驟(3)）中，對前述步驟(2)即所述曝光步驟

中經曝光的抗蝕劑膜進行顯影。藉此，可形成規定的抗蝕劑圖案。一般於顯影後利用水或醇等淋洗液進行清洗並加以乾燥。

【0235】鹼顯影的情況下，前述顯影使用的顯影液可例舉溶解氫氧化鈉、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）、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。

【0236】另外，於有機溶劑顯影的情況下，可例舉烴系溶劑、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。所述有機溶劑可例舉作為所述感放射線性樹脂組成物的溶劑而例舉的溶劑的一種或兩種以上等。該些中，較佳為酯系溶劑、酮系溶劑。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。酮系溶劑較佳為鏈狀酮，更佳為 2-庚酮。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。顯影液中的有機溶劑以外的成分可例舉水、矽油等。

【0237】於本發明中，並不意圖將本發明的權利範圍限定於該作用機理的權利範圍，但推測藉由使用所述鹼顯影，於樹脂的結構單元(1)及結構單元(2)中，於顯影步驟時發生解離反應，可更佳地使溶解性發生變化。

【0238】顯影方法可例舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬一定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止一定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；一面以一定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面朝以一定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）等。

[實施例]

【0239】以下示出合成例、實施例及比較例來具體說明本發明，但本發明並不限於下述實施例。以下示出各種物性值的測定方法。

【0240】[Mw 及 Mn]

聚合體的 Mw 及 Mn 是藉由凝膠滲透層析法（GPC）並使用 Tosoh 公司製造的 GPC 管柱（「G2000HXL」2 根、「G3000HXL」1 根、「G4000HXL」1 根），按照以下的條件進行測定。

溶離液：四氫呋喃（和光純藥工業公司製造）

流量：1.0 mL/min

試樣濃度：1.0 質量%

試樣注入量：100 μL

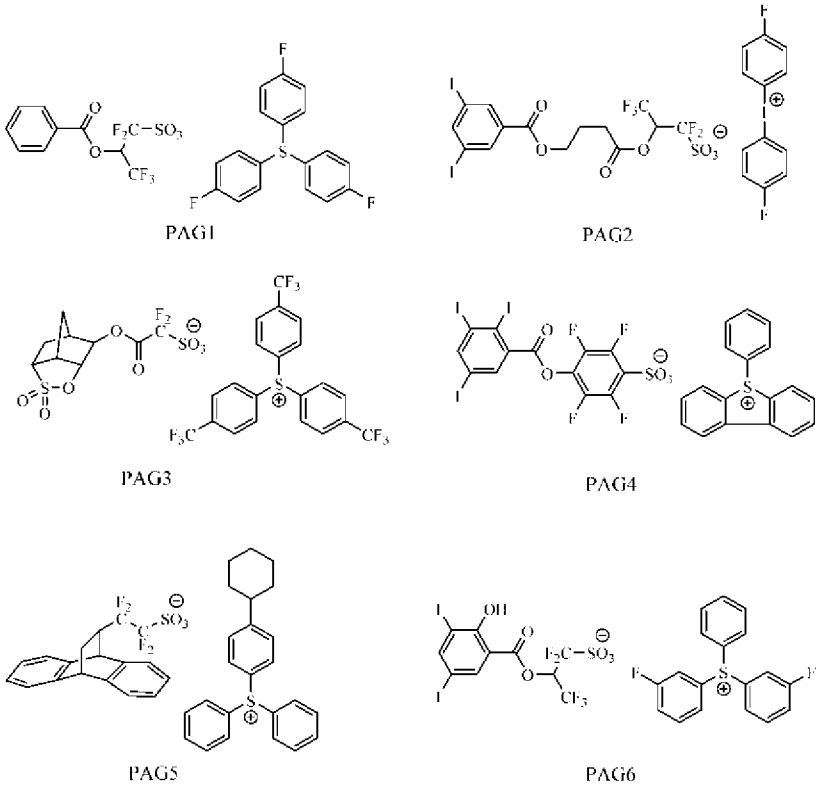
管柱溫度：40℃

檢測器：示差折射計

標準物質：單分散聚苯乙烯

【0241】以下示出實施例的感放射線性樹脂組成物中使用的銃鹽或鎓鹽的感放射線性酸產生劑 PAG1～PAG6 的結構。

【0242】



【0243】[合成例]基礎聚合物(P-1)～(P-6)的合成

將各單體組合並於四氫呋喃（THF）溶劑下進行共聚反應，於甲醇中結晶，進而利用己烷重覆清洗，然後進行分離、乾燥，獲得下示組成的基礎聚合物(P-1)～(P-6)。所獲得的基礎聚合物的組成藉由 ^{1}H-核磁共振（NMR）來確認，Mw 及分散度（Mw/Mn）藉由所述的 GPC 條件來確認。

【0244】P-1：Mw=9,200，Mw/Mn=1.8

P-2：Mw=7,900，Mw/Mn=1.8

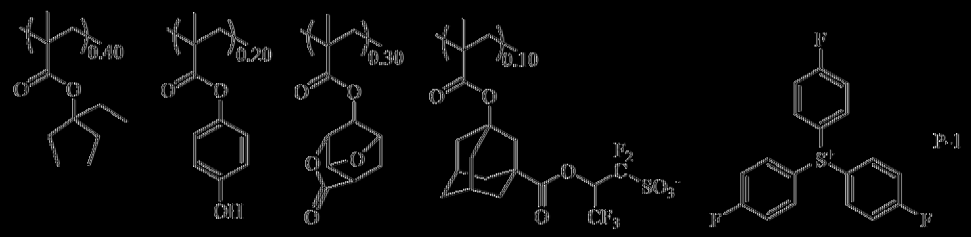
P-3：Mw=8,000，Mw/Mn=1.8

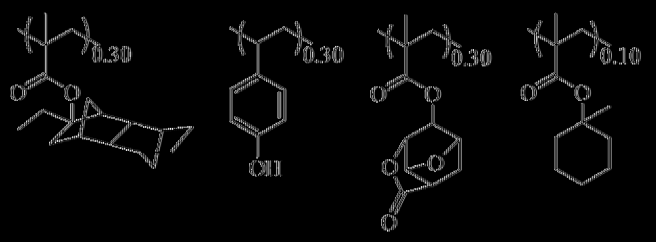
P-4：Mw=7,700，Mw/Mn=1.7

P-5：Mw=8,000，Mw/Mn=1.8

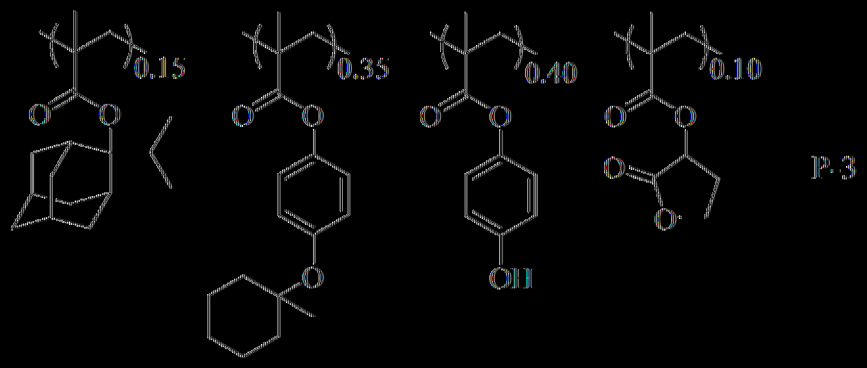
P-6：Mw：8,200，Mw/Mn：1.8

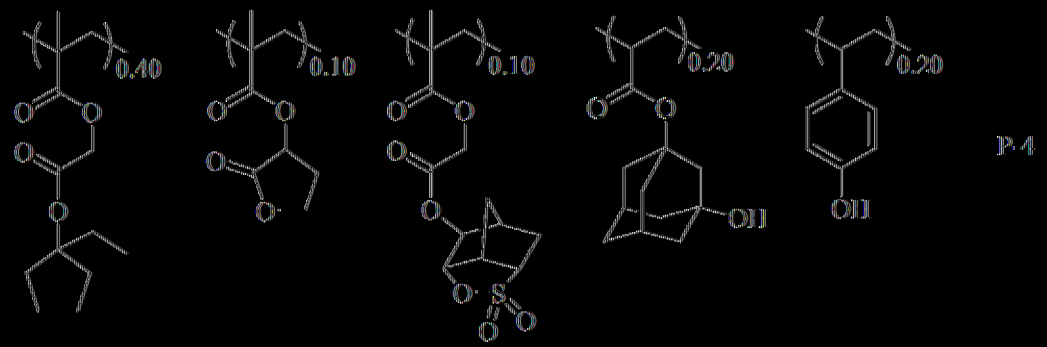
|(0245)|



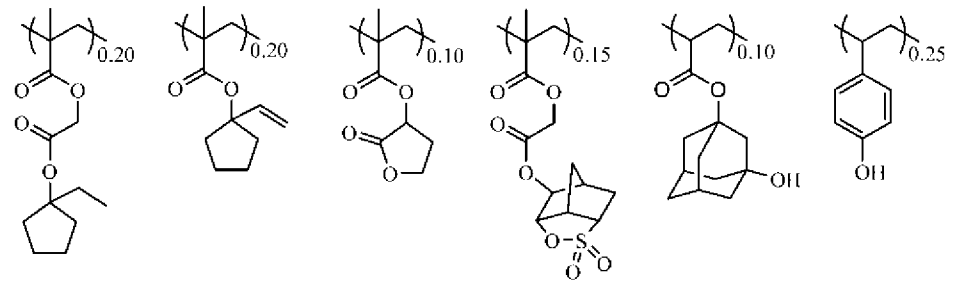


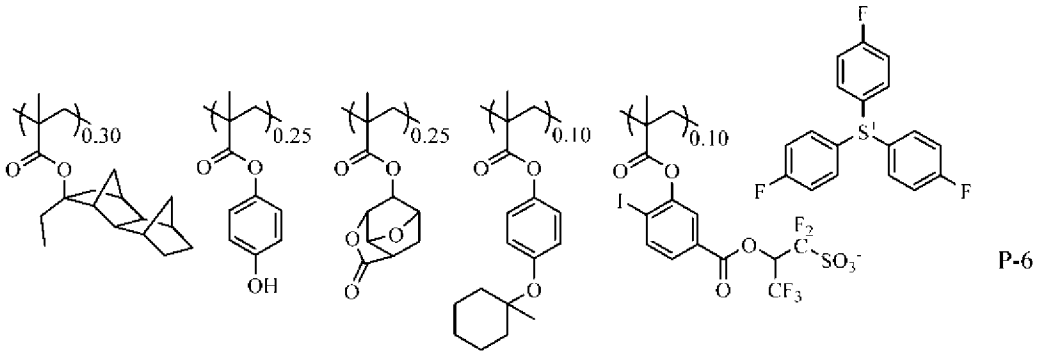
|(0246)|





|(0247)|





【0248】[實施例、比較例]

以表 1 中所示的組成使各成分溶解於溶解有 100 ppm 的作為界面活性劑的 3M 公司製造的 FC-4430 的溶劑中而獲得溶液，利用 0.2 μm 尺寸的過濾器對所獲得的溶液進行過濾，從而製備感放射線性樹脂組成物。

【0249】表 1 中，各成分如以下般。

【0250】有機溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

γ-丁內酯（γ-butyrolactone，GBL）

環己酮（cyclohexanone，CHN）

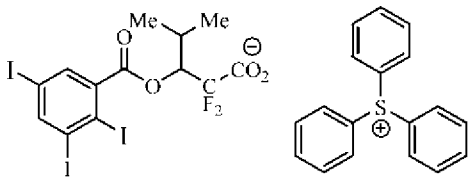
丙二醇單甲醚（propylene glycol monomethyl ether，PGME）

二丙酮醇（diacetone alcohol，DAA）

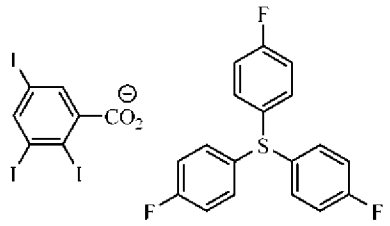
乳酸乙酯（ethyl lactate，EL）

【0251】酸擴散控制劑（Q-1）～酸擴散控制劑（Q-8）

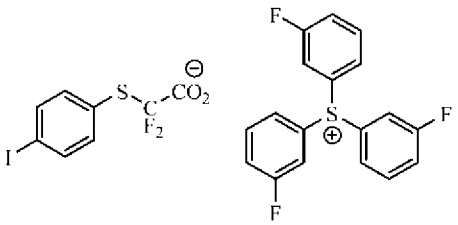
【0252】



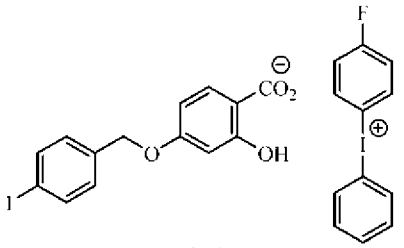
Q-1



Q-2

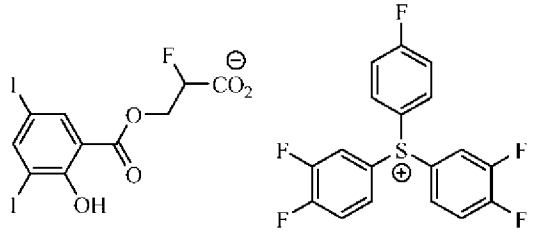


Q-3

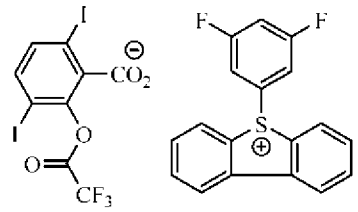


Q-4

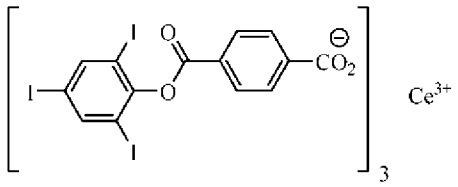
【0253】



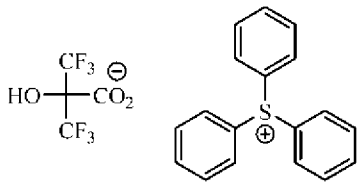
Q-5



Q-6



Q-7



Q-8

【0254】F-1：Mw=8,900，Mw/Mn=2.0

F-2：Mw=9,100，Mw/Mn=2.0

F-3：Mw=9,200，Mw/Mn=2.0

F-4：Mw=9,100，Mw/Mn=2.0

F-5：Mw=10,500，Mw/Mn=1.8

F-6：Mw=9,100，Mw/Mn=1.9

F-7：Mw=10,400，Mw/Mn=1.8

F-8：Mw=8,800，Mw/Mn=2.0

F-9：Mw=8,900，Mw/Mn=2.0

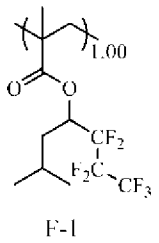
F-10：Mw=9,700，Mw/Mn=2.0

F-11：Mw=9,400，Mw/Mn=1.9

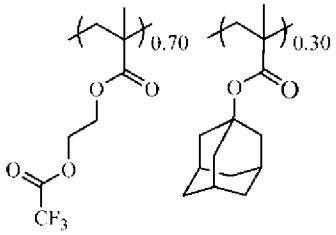
F-12：Mw=8,300，Mw/Mn=2.1

F-13：Mw=10,100，Mw/Mn=1.9

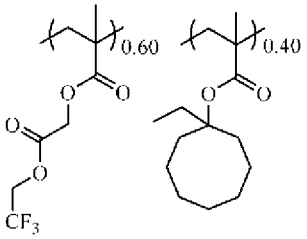
【0255】



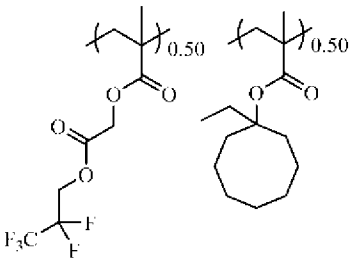
F-1



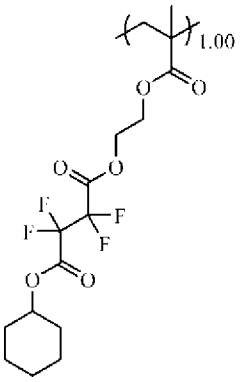
F-2



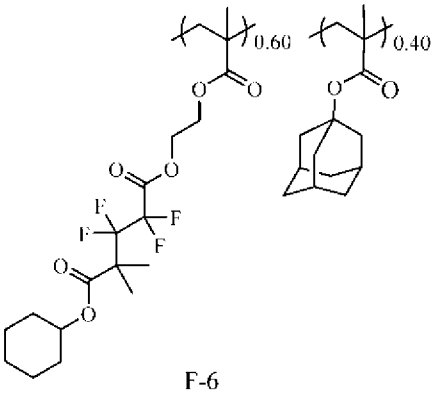
F-3



F-4

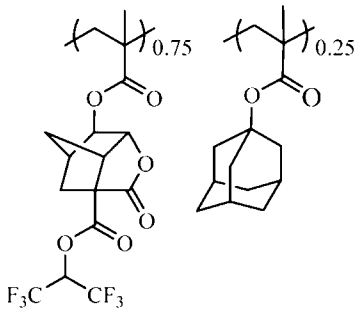


F-5

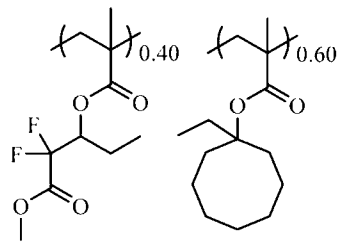


F-6

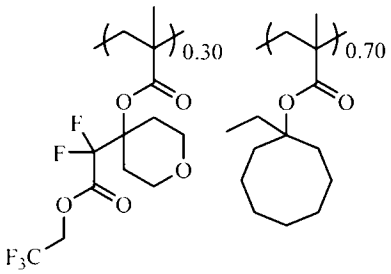
【0256】



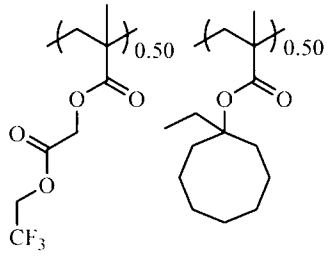
F-7



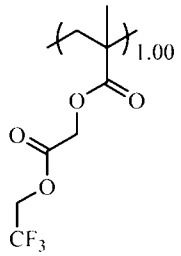
F-8



F-9

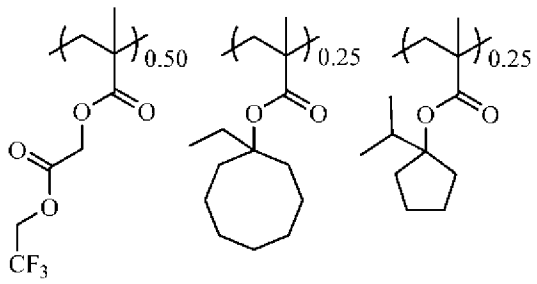


F-10

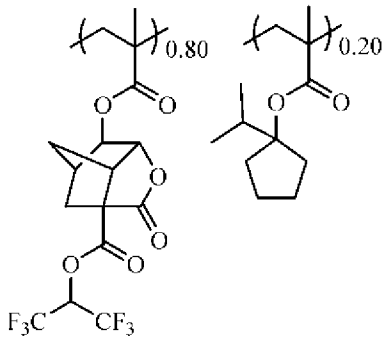


F-11

【0257】



F-12



F-13

【0258】[基於 EUV 曝光的感度的評價]

用旋塗機（Tokyo Electron 公司的 CLEAN TRACK ACT12）將下層抗反射膜形成用組成物（Brewer Science 公司的 ARC66）塗敷於 12 吋矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒而形成平均厚度 105 nm 的下層抗反射膜。用前述旋塗機將表 1 所示各感放射線性樹脂組成物塗敷於該下層抗反射膜上，並於 130℃下進行 60 秒 PB，續於 23℃下冷卻 30 秒而形成平均厚度 55 nm 的抗蝕劑膜。使用 EUV 掃描儀（ASML 公司的 NXE3300（NA 0.33、σ 0.9/0.6、四極照明、

晶圓上尺寸為間距 46 nm、+20%偏差的孔圖案的遮罩））對該抗蝕劑膜曝光。於 120℃加熱板上進行 60 秒 PEB，用 2.38 質量%四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液顯影 30 秒而形成 23 nm 孔 46 nm 間距的抗蝕劑圖案。將形成該 23 nm 孔 46 nm 間距的抗蝕劑圖案的曝光量設為最佳曝光量（Eop），將最佳曝光量設為感度（mJ/cm^2）。

【0259】[CDU 的評價]

照射以上求出的 Eop 的曝光量，與前述同樣地操作而形成 23 nm 孔 46 nm 間距的抗蝕劑圖案。使用掃描式電子顯微鏡（Hitachi High-Technologies 公司的 CG-5000）自圖案上部觀察所形成的抗蝕劑圖案。於 500 nm 範圍內測定 16 點孔徑並求出平均值。另外，於任意點測定共計 500 點的平均值。由測定值的分佈求出 3σ 值，將求出的 3σ 值設為 CDU 性能的評價值（nm）。關於 CDU 性能，其評價值越小，長週期中孔徑的偏差越小而良好。結果示於表 1。

【0260】[顯影缺陷的評價]

於所述最佳曝光量下進行解析的抗蝕劑圖案中，使用缺陷檢查裝置（KLA-Tencor 公司的 KLA2810）測定每 1 cm^2 的顯影缺陷數。然後，將所述測定的顯影缺陷分類為判斷為源自抗蝕劑膜者與源自外部的異物，算出判斷為源自抗蝕劑膜者的數量。顯影缺陷的數量越少越良好。將顯影缺陷為 0.05 個/cm^2 以下的情況設為「A」，將顯影缺陷超過 0.05 個/cm^2 且為 0.1 個/cm^2 以下的情況設為「B」，將顯影缺陷超過 0.1 個/cm^2 的情況設為「C」。

【0261】[解析度的評價]

使用旋塗機（Tokyo Electron 公司的 CLEAN TRACK ACT12）將下層抗反射膜形成用組成物（Brewer Science 公司的 ARC66）塗敷於 12 吋矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒，而形成平均厚度 105 nm 的下層抗反射膜。用前述旋塗機將表 1 所示各感放射線性樹脂組成物塗在該下層抗反射膜上，並於 130℃下進行 60 秒 PB，續於 23℃下冷卻 30 秒而形成平均厚度 55 nm 的抗蝕劑膜。用 EUV 掃描儀（ASML 公司的 NXE3300（NA 0.33、照明條件：Conventional s=0.89、遮罩 imecDEFECT32FFR02））對該抗蝕劑膜曝光。於 120℃加熱板上進行 60 秒 PEB，用 2.38 質量%四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液顯影 30 秒，而形成正型抗蝕劑圖案（32 nm 線/空間圖案）。將形成所述 32 nm 線/空間圖案的曝光量設為最佳曝光量（Eop2）。

【0262】於所述最佳曝光量（Eop2）中，於改變形成線與空間（1L/1S）的遮罩圖案的尺寸的情況下測定所解析的最小的抗蝕劑圖案的尺寸，並將該測定值設為解析度（單位：nm）。解析度的值越小，表示可形成更微細的圖案而良好。將解析度為 25 nm 以下的情況設為「A」，將解析度為 26 nm 以上的情況設為「B」。

【0263】[保存穩定性的評價]

將前述實施例及比較例中所得感放射線性樹脂組成物於 35℃或-15℃下保管一個月。使用該些組成物，與前述同樣地進行感度的評價。將於-15℃下保管一個月時的感度與於 35℃下保管一個月時的感度的差為 1.0%以內的情況設為「A」，將該差超過 1.0%且為 1.5%以內的情況設為「B」，將該差超過 1.5%的情況設為「C」。

【0264】[表 1]

	基礎樹脂（質量份）	PAG（質量份）	酸擴散控制劑(質量份)	溶劑（質量份）	添加劑(質量份）	感度 [mJ/cm^2]	CDU [nm]	顯影缺陷	解析度	保存穩定性
實施例 1	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-2 (3.0)	14	2.3	B	A	A
實施例 2	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-3 (3.0)	14	2.3	A	A	A
實施例 3	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-4 (3.0)	14	2.3	A	A	A
實施例 4	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-5 (3.0)	14	2.3	B	A	A
實施例 5	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-6 (3.0)	14	2.3	B	A	A
實施例 6	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-7 (3.0)	14	2.3	B	A	A
實施例 7	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-8 (3.0)	14	2.3	A	A	A
實施例 8	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-9 (3.0)	14	2.3	A	A	A
實施例 9	P-1 (100)	-	Q-2 (2.5)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-10 (3.0)	14	2.3	A	A	A
實施例 10	P-2 (100)	PAG2 (7.0)	Q-3 (3.5)	PGMEA/GBL (2,200/300)	F-11 (3.0)	14	2.3	B	A	B
實施例 11	P-3 (100)	PAG3 (5.5)	Q-4 (3.0)	PGMEA/EL (2,000/500)	F-12 (3.0)	14	2.3	A	A	B
實施例 12	P-4 (100)	PAG4 (6.0)	Q-5 (3.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-8 (2.5)	13	2.3	A	A	A
實施例 13	P-5 (100)	PAG5 (6.5)	Q-6 (3.5)	PGMEA/PGME/EL (1,500/500/500)	F-4 (3.5)	15	2.3	A	A	A
實施例 14	P-6 (100)	PAG6 (2.0)	Q-7 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (800/1,500/200)	F-13 (3.0)	14	2.3	B	A	A
比較例 1	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-8 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-2 (3.0)	14	2.5	B	B	A
比較例 2	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-1 (3.0)	14	2.3	C	A	A

【0265】關於對經過所述 EUV 曝光而形成的抗蝕劑圖案進行評價的結果，實施例的感放射線性樹脂組成物的感度、CDU 性能、及顯影缺陷性能均良好。

[產業上之可利用性]

【0266】根據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，可形成對於曝光光的感度良好、CDU 性能及顯影缺陷性能優良的抗蝕劑圖案。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。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性樹脂組成物，含有：

樹脂 A，包含下式(1)表示的結構單元、下式(2)表示的結構單元，或此兩者；

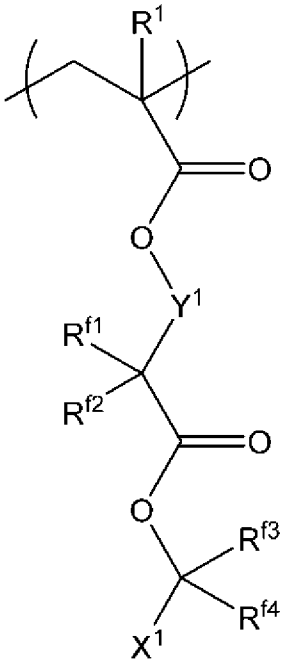
樹脂 B，包含具有酸解離性基的結構單元；

一種或兩種以上的鹽，包含有機酸根陰離子部分與陽離子部分；以及

溶劑，

所述鹽於所述有機酸根陰離子部分中包含羧酸根陰離子，

所述鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子部分包含碘取代芳香環結構，



(1)

式(1)中，

R^1 為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 1~5 的鹵化烷基；

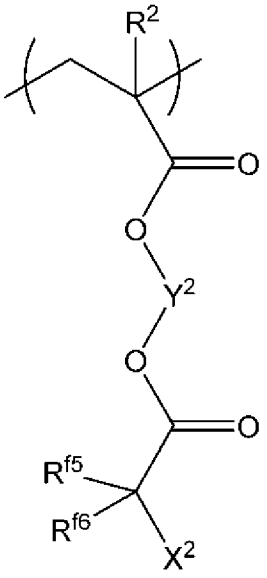
Y^1 為單鍵或二價連結基；

R^{f1} 及 R^{f2} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基；R^{f1} 及 Y^1 可相互鍵結而形成碳數 3~15 的環結構；

R^{f3} 及 R^{f4} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基；

X^1 為碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基；R^{f3}、R^{f4} 及 X^1 中的任意二個或三個可一起形成碳數 3~15 的環結構；

其中，R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}、R^{f4}、或 X^1 中的至少一個為氟原子、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基；



（2）

式(2)中，

R^2 為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 1~5 的鹵化烷基；

Y^2 為二價連結基；

R^{f5} 及 R^{f6} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基；

X^2 為氫原子、氟原子、碳數 1~20 的一價烴基、碳數 1~20 的一價氟化烴基、氰基或硝基；R^{f5}、R^{f6} 及 X^2 中的任意二個或三個可一起形成碳數 3~15 的環結構；

其中，R^{f5}、R^{f6} 或 X^2 中的至少一個為氟原子、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基。

【請求項2】 如請求項 1 或 2 所述的感放射線性樹脂組成物，其中 Y^1 或 Y^2 為可包含醚基或酯基的碳數 1~20 的二價烴基，或者碳數 1~20 的二價氟化烴基。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的感放射線性樹脂組成物，更包含感放射線性酸產生劑，所述感放射線性酸產生劑藉由放射線照射而產生較自所述酸擴散控制劑產生的酸具有更低的 pKa 的酸。

【請求項4】 如請求項 1~3 中任一項所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂 B 更包含具有酚性羥基的結構單元。

【請求項5】 如請求項 1~4 中任一項所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂 B 更包含含有選自由內酯結構、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。

【請求項6】 一種圖案形成方法，包括：

將如請求項 1~5 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7】 如請求項 6 所述的圖案形成方法，其中使用極紫外光或電子束來進行所述曝光。

【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】半導體元件中的微細電路的形成利用使用抗蝕劑組成物的光微影技術。代表性的程序例如是，隔著遮罩圖案對抗蝕劑組成物的被膜照射放射線而進行曝光，藉此產生酸，並藉由將該酸作為觸媒的反應而於曝光部與未曝光部中產生樹脂相對於鹼系或有機溶劑系顯影液的溶解度的差，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，或將該放射線與液浸曝光法（液體浸沒式微影）組合來推進圖案微細化。下一代技術則利用電子束、X 射線及極紫外光（EUV）等波長更短的放射線，且亦正在研究提高了所述放射線的吸收效率的包含具環結構的樹脂的抗蝕劑材料（參日本專利 6531723 號）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】專利文獻 1：日本專利第 6531723 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】於所述下一代技術中，亦要求於感度以及作為線寬或孔徑的均勻性的指標的臨界尺寸均勻性（CDU）性能、顯影缺陷性能等方面與先前同等以上的抗蝕劑諸性能。

【0006】本發明的目的在於提供一種應用於下一代技術時亦能夠形成感度或 CDU 性能、顯影缺陷性能優良的抗蝕劑膜的感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。

[解決課題之手段]

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

【0008】於一實施形態中，本發明是有關於一種感放射線性樹脂組成物，含有：

樹脂 A，包含下式(1)表示的結構單元、下式(2)表示的結構單元，或此兩者；

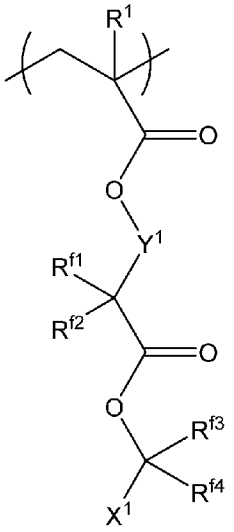
樹脂 B，包含具有酸解離性基的結構單元；

一種或兩種以上的鹽，包含有機酸根陰離子部分與陽離子部分；以及

溶劑，

所述鹽於所述有機酸根陰離子部分中包含羧酸根陰離子，

所述鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子部分包含碘取代芳香環結構；



(1)

式(1)中，

R^1 為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 1~5 的鹵化烷基。

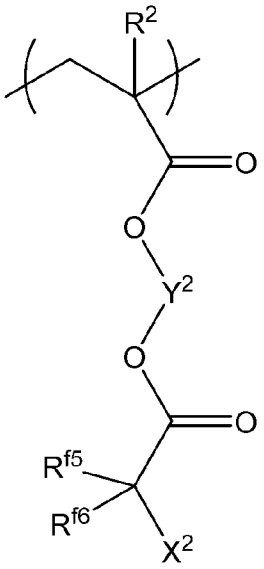
Y^1 為單鍵或二價連結基。

R^{f1} 及 R^{f2} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f1} 及 Y^1 可相互鍵結而形成碳數 3~15 的環結構。

R^{f3} 及 R^{f4} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基。

X^1 為碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基。R^{f3}、R^{f4} 及 X^1 中的任意二個或三個可一起形成碳數 3~15 的環結構。

其中，R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}、R^{f4}、或 X^1 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基或硝基；



(2)

式(2)中，

R^2 為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 1~5 的鹵化烷基。

Y^2 為二價連結基。

R^{f5} 及 R^{f6} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基。

X^2 為氫原子、氟原子、碳數 1~20 的一價烴基、碳數 1~20 的一價氟化烴基、氰基或硝基。R^{f5}、R^{f6} 及 X^2 中的任意二個或三個可一起形成碳數 3~15 的環結構。

其中，R^{f5}、R^{f6} 或 X^2 中的至少一個為氟原子、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基。

【0009】根據該感放射線性樹脂組成物，可構建滿足感度、CDU性能及顯影缺陷性能的抗蝕劑膜。雖然其理由並不確定且不受限定，但推測如下。樹脂 A 中的結構單元(1)及結構單元(2)中於顯影

步驟時發生解離反應，可使溶解性發生變化，因此提高顯影缺陷性能，並且曝光部與未曝光部的對比度提高，從而可發揮優異的圖案形成性。另外，酸擴散控制劑所具有的碘原子對波長 13.5 nm 的 EUV 等放射線的吸收非常大，藉此使感放射線性樹脂組成物高感度化。推測藉由該些的複合作用而可發揮所述抗蝕劑性能。

【0010】於另一實施形態中，本發明是有關於一種圖案形成方法，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。

【0011】於該圖案形成方法中，由於使用能夠形成感度、CDU 性能及顯影缺陷性能優異的抗蝕劑膜的所述感放射線性樹脂組成物，因此可有效率地形成高品質的抗蝕劑圖案。

【實施方式】

【0012】以下，對本發明的實施形態進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施形態。

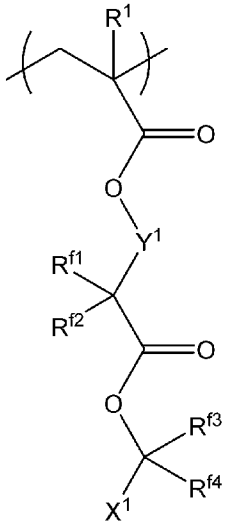
【0013】《感放射線性樹脂組成物》

本實施形態的感放射線性樹脂組成物（以下，亦簡稱為「組成物」）包含樹脂 A、樹脂 B、酸擴散控制劑及溶劑。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。感放射線

性樹脂組成物藉由包含規定的樹脂與酸擴散控制劑，可對所獲得的抗蝕劑膜賦予高水準的感度、CDU 性能及顯影缺陷性能。

【0014】＜樹脂 A＞

樹脂 A 為包含下式(1)表示的結構單元（以下亦稱「結構單元(1)」）、下式(2)表示的結構單元（以下亦稱「結構單元(2)」），或此兩者的聚合體的集合體。



(1)

（式中，

R^1 為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。

Y^1 為單鍵或二價連結基。

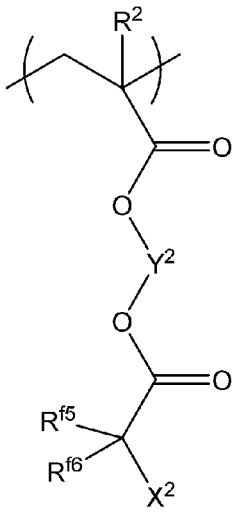
R^{f1} 及 R^{f2} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f1} 及 Y^1 可相互鍵結而形成碳數 3～15 的環結構。

R^{f3} 及 R^{f4} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

X^1 為碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰

基、或硝基。R^{f3}、R^{f4}、及 X^1 中的任意兩個或三個可一起形成碳數 3～15 的環結構。

其中，R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}、R^{f4}、或 X^1 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基）



（2）

（式中，

R^2 為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。

Y^2 為二價連結基。

R^{f5} 及 R^{f6} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

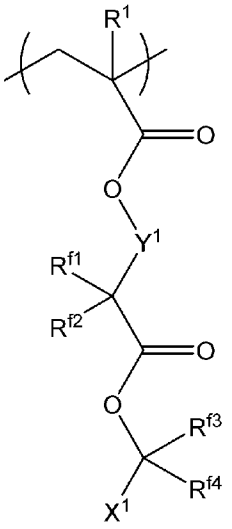
X^2 為氫原子、氟原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f5}、R^{f6}、及 X^2 中的任意兩個或三個可一起形成碳數 3～15 的環結構。

其中，R^{f5}、R^{f6}、或 X^2 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基）

【0015】只要不損及本發明的作用效果，則樹脂 A 除包含結構單元(1)、結構單元(2)以外，亦可包含其他結構單元。以下，對各結構單元進行說明。

【0016】（結構單元(1)）

結構單元(1)由下式(1)表示。



(1)

（式中，

R^1 為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。

Y^1 為單鍵或二價連結基。

R^{f1} 及 R^{f2} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f1} 及 Y^1 可相互鍵結而形成碳數 3～15 的環結構。

R^{f3} 及 R^{f4} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

X^1 為碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f3}、R^{f4}、及 X^1 中的任意兩個或三個可一起形成碳

數 3～15 的環結構。

其中，R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}、R^{f4}、或 X^1 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基）

【0017】R^1 為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。作為 R^1，就提供結構單元(1)的單體的共聚性的方面而言，較佳為氫原子或甲基。

【0018】Y^1 為單鍵或二價連結基。關於作為 Y^1 的二價連結基，可例舉碳數 1～20 的二價烴基、或碳數 1～20 的二價氟化烴基等。

【0019】作為 Y^1 的所述碳數 1～20 的二價烴基可例舉：碳數 1～20 的二價鏈狀烴基、碳數 3～20 的二價脂環式烴基、碳數 6～20 的二價芳香族烴基等。

【0020】所述碳數 1~20 的二價鏈狀烴基可例舉碳數 1~20 的二價的直鏈或分支鏈飽和烴基，或者碳數 1~20 的二價的直鏈或分支鏈不飽和烴基。所述碳數 1~20 的二價的直鏈或分支鏈飽和烴基可例舉自甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、第三丁基等烷基去除一個氫原子而獲得的基。碳數 1~20 的二價的直鏈或分支鏈不飽和烴基可例舉自乙烯基、丙烯基、丁烯基等烯基去除一個氫原子而獲得的基；自乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基去除一個氫原子而獲得的基。

【0021】所述碳數 3~20 的二價脂環式烴基可例舉單環或多環的二價飽和烴基或者單環或多環的二價不飽和烴基。單環二價飽和烴基較佳為自環戊基、環己基、環庚基、環辛基去除一個氫原子而

得的基。多環二價飽和烴基較佳為自降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等橋環脂環式烴基去除一個氫原子而得者。所謂橋環脂環式烴基是指構成脂環的碳原子中不相鄰接的兩個碳原子間藉由包含一個以上碳原子的結合鏈鍵結的多環性脂環式烴基。又，該脂環式烴基亦可包含氮原子、氧原子、硫原子、鹵素原子等雜原子。構成脂環式烴基的亞甲基亦可經此種雜原子取代。

【0022】所述碳數 6~20 的二價芳香族烴基可例舉：伸苯基、甲伸苯基、伸二甲苯基、伸萘基、伸蒽基等伸芳基；甲基伸苯基等伸芳烷基等。

【0023】關於作為 Y^1 的所述碳數 1～20 的二價氟化烴基，各自獨立地可例舉碳數 1~20 的二價的氟化鏈狀烴基、碳數 3~20 的二價的氟化脂環式烴基等。作為構成此種二價的氟化鏈狀烴基及氟化脂環式烴基的鏈狀烴基及脂環式烴基，可列舉所述二價烴基。

【0024】R^{f1} 及 R^{f2} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

【0025】作為 R^{f1} 及 R^{f2} 的所述碳數 1～5 的一價烴基例如可列舉碳數 1～5 的一價鏈狀烴基、或碳數 3～5 的一價脂環式烴基等。

【0026】所述碳數 1~5 的一價鏈狀烴基可例舉碳數 1~5 的一價直鏈或分支鏈飽和烴基或者碳數 1~5 的一價直鏈或分支鏈不飽和烴基。該碳數 1~5 的一價直鏈或分支鏈飽和烴基可例舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、三級丁基等烷基等。碳數 1~5 的一價直鏈或分支鏈不飽和烴基可例舉乙烯基、

丙烯基、丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基等。

【0027】所述碳數 3~5 的一價脂環式烴基可例舉單環的一價飽和烴基或者單環或多環的一價不飽和烴基。單環的一價飽和烴基較佳為環戊基。

【0028】所述碳數 1~5 的一價氟化烴基各自獨立地可例舉碳數 1~5 的一價氟化鏈狀烴基、碳數 3~5 的一價氟化脂環式烴基等。

【0029】R^{f3} 及 R^{f4} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

【0030】關於作為 R^{f3} 及 R^{f4} 的所述碳數 1~5 的一價烴基，可例舉碳數 1~5 的一價鏈狀烴基或碳數 3~5 的一價脂環式烴基等。

【0031】作為所述碳數 1～5 的一價鏈狀烴基、碳數 3～5 的一價脂環式烴基，可列舉與作為所述 R^{f1} 及 R^{f2} 的碳數 1～5 的一價鏈狀烴基或碳數 3～5 的一價脂環式烴基而例示的基相同的基。

【0032】所述碳數 1~5 的一價氟化烴基各自獨立地可例舉碳數 1~5 的一價氟化鏈狀烴基、碳數 3~5 的一價氟化脂環式烴基等。

【0033】X^1 為碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

【0034】作為 X^1 的所述碳數 1～5 的一價烴基可例舉碳數 1~5 的一價鏈狀烴基或碳數 3~5 的一價脂環式烴基等。

【0035】所述碳數 1~5 的一價鏈狀烴基可例舉碳數 1~5 的一價的直鏈或分支鏈飽和烴基，或者碳數 1～5 的一價的直鏈或分支鏈不飽和烴基。作為該些的具體的基，可列舉與前述相同的基。

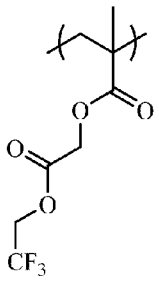
【0036】所述碳數 3~5 的一價脂環式烴基可例舉單環的飽和烴基或者單或多環的不飽和烴基。單環的飽和烴基較佳為環戊基。

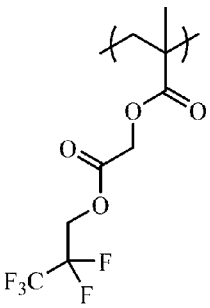
【0037】所述碳數 1~5 的一價氟化烴基各自獨立地可例舉碳數 1~5 的一價的氟化鏈狀烴基、碳數 3~5 的一價的氟化脂環式烴基等。

【0038】所述式(1)中，R^{f1} 及 Y^1 可相互鍵結而形成碳數 3～15 的環結構。另外，所述式(1)中，R^{f3}、R^{f4}、及 X^1 中的任意兩個或三個亦可一起形成碳數 3～15 的環結構。

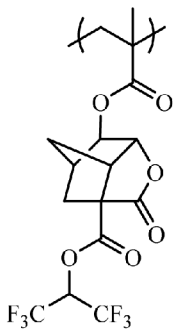
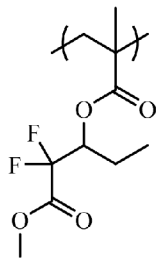
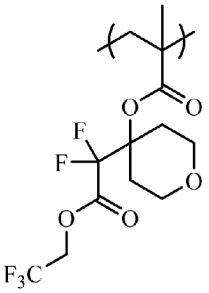
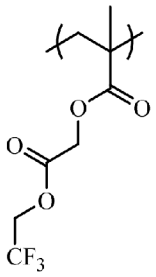
【0039】另外，所述式(1)中，R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}、R^{f4}、或 X^1 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

【0040】作為結構單元(1)，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。再者，下述式中的 R 與所述 R^1 相同。另外，下述式中的 Rf 為可具有氟原子的一價鏈狀烴基。

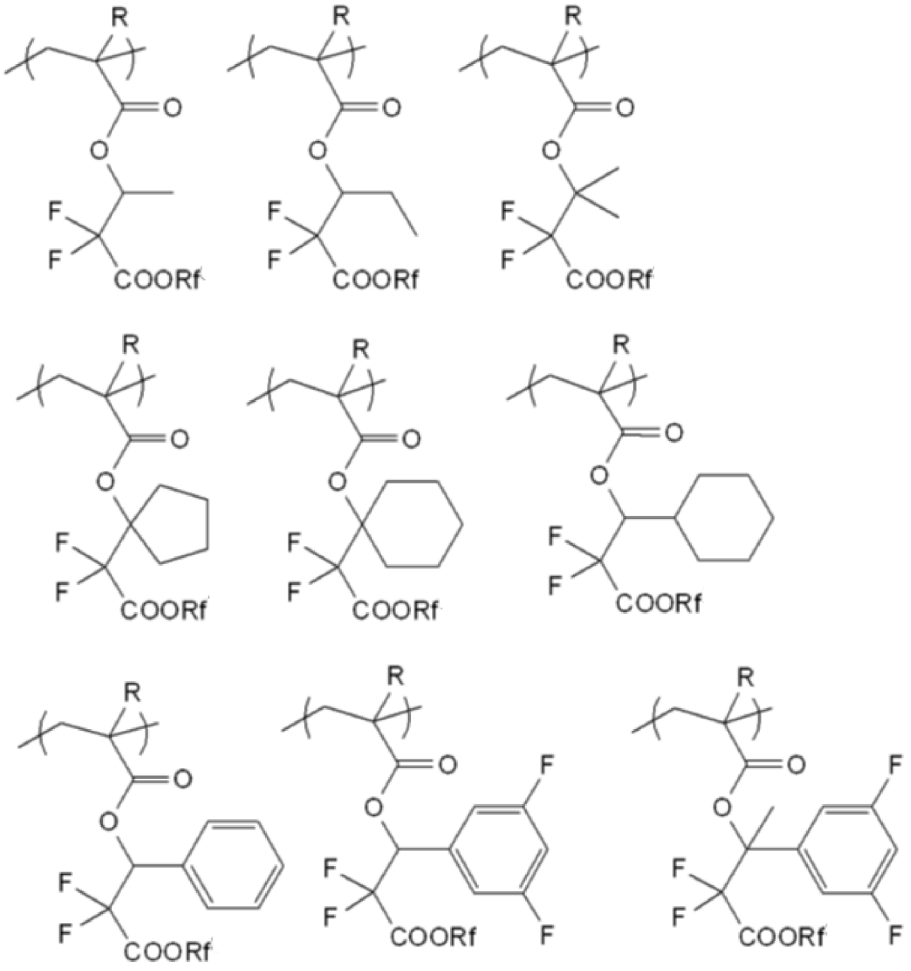




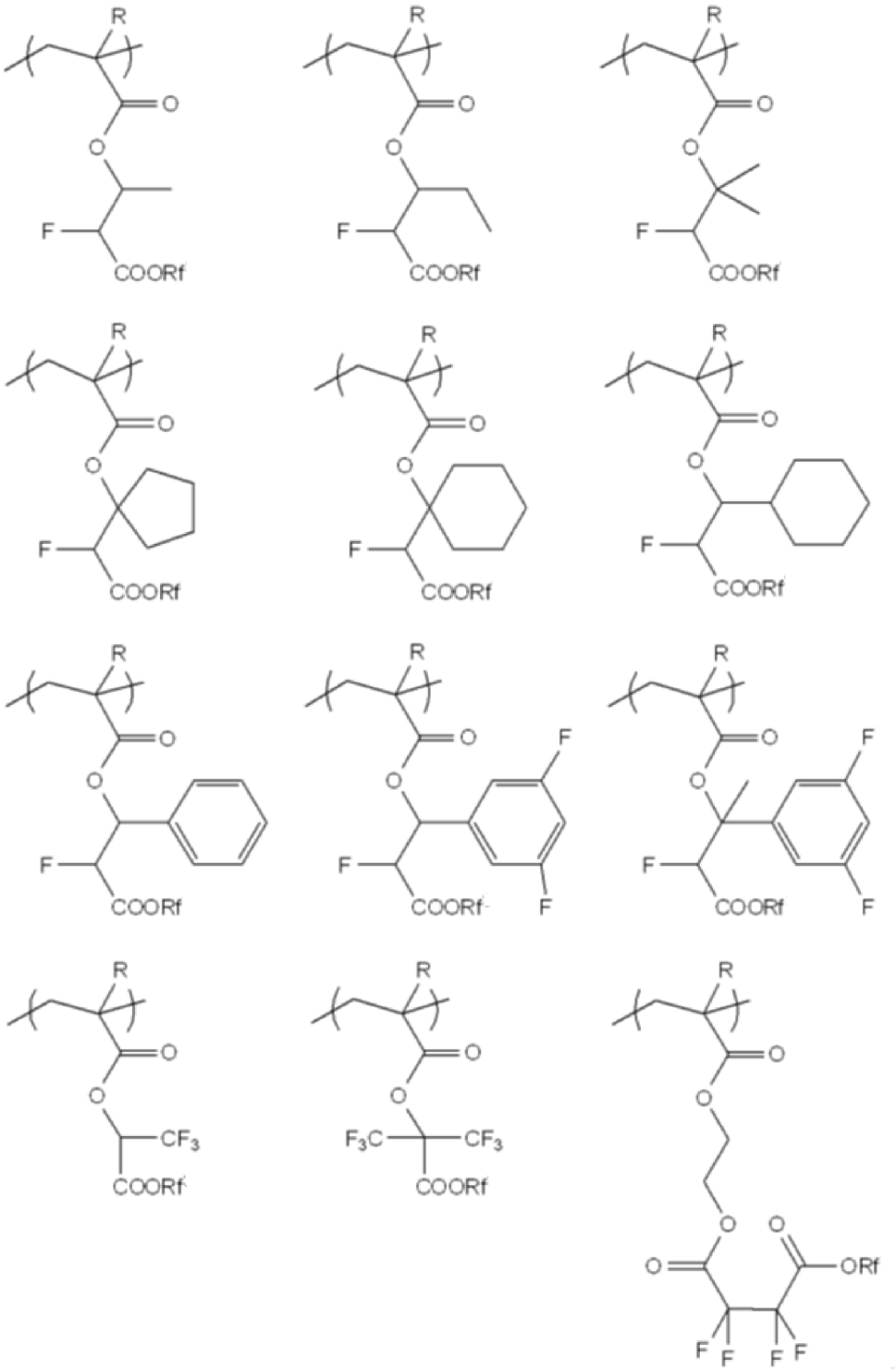
【0041】

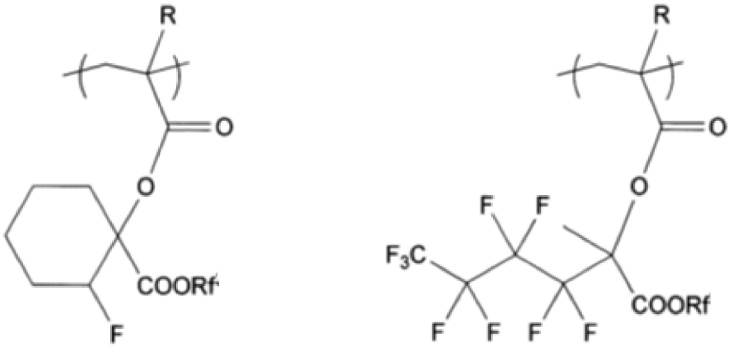
【0042】



【0043】

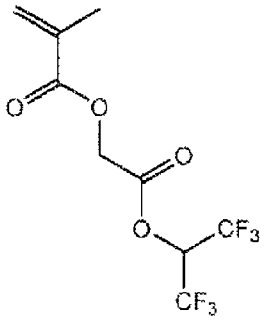


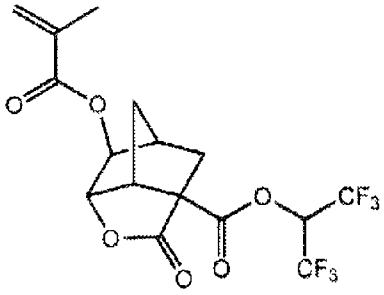
【0044】

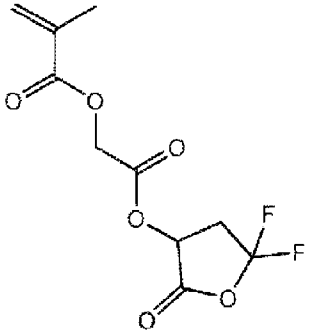


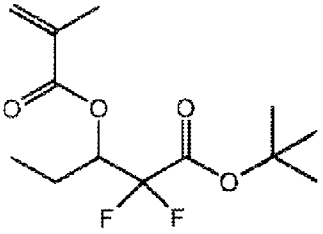
【0045】另外，形成結構單元(1)的單體可例舉下式表示的單體等。

【0046】

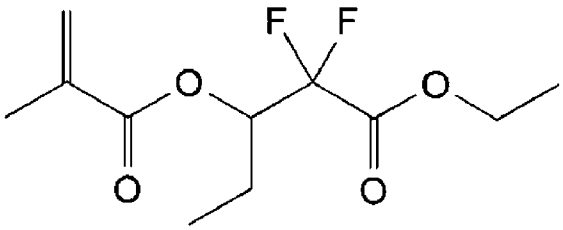




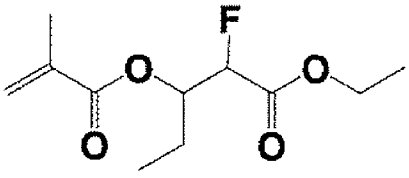


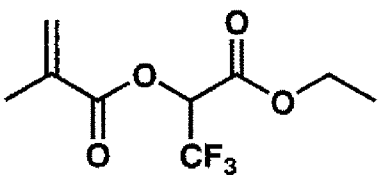


【0047】



【0048】



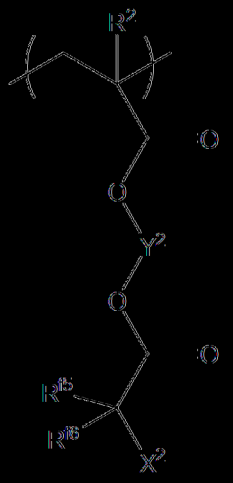


【0049】於樹脂 A 包含結構單元(1)的情況下，於構成樹脂的所有結構單元中，結構單元(1)的含有比例（於存在多種結構單元(1)的情況下為合計）的下限例如為 5 莫耳%，亦可為 10 莫耳%、15 莫耳%、20 莫耳%等。作為所述含有比例的上限，例如為 100 莫耳%，

亦可為 90 莫耳%、80 莫耳%、70 莫耳%。藉由將結構單元(1)的含有比例設為所述範圍，所述感放射線性樹脂組成物可實現感度及 CDU 性能、顯影缺陷性能的進一步提高。

[0050]（結構單元(2)）

結構單元(2)由下述式(2)表示。



(2)

（式中，

R^2 為氫原子、碳數 1～5 的烷基或碳數 1～5 的鹵化烷基。

Y^2 為二價連結基。

R^{f5} 及 R^{f6} 分別獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1～5 的一價烴基、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

X^2 為氫原子、氟原子、碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價氟化烴基、氰基、或硝基。R^{f5}、R^{f6}、及 X^2 中的任意兩個或三個可一起形成碳數 3～15 的環結構。

其中，R^{f5}、R^{f6}、或 X^2 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基）

【0051】R^2為氫原子、碳數1～5的烷基或碳數1～5的鹵化烷基。作為R^2，就提供結構單元(2)的單體的共聚性的方面而言，較佳為氫原子或甲基。

【0052】Y^2為二價連結基。Y^2可例舉可包含醚基或酯基的碳數1～20的二價烴基或者碳數1～20的二價氟化烴基等。

【0053】作為Y^2的所述碳數1～20的二價烴基及氟化烴基於包含醚基或酯基的情況下，只要為於該基內包含一個以上的醚基或酯基的烴基即可。

【0054】作為Y^2的所述碳數1～20的二價烴基例如可列舉：碳數1～20的二價鏈狀烴基、碳數3～20的二價脂環式烴基、碳數6～20的二價芳香族烴基等。

【0055】所述碳數1~20的二價鏈狀烴基可例舉碳數1~20的二價的直鏈或分支鏈飽和烴基，或者碳數1~20的二價的直鏈或分支鏈不飽和烴基。該些的具體的基可例舉與前述相同的基。

【0056】作為所述碳數3～20的二價脂環式烴基，可列舉單環或多環的二價飽和烴基、或者單環或多環的二價不飽和烴基。該些的具體的基可例舉與前述相同的基。

【0057】作為所述碳數6～20的二價芳香族烴基，例如可列舉：伸苯基、甲伸苯基、伸二甲苯基、伸萘基、伸蒽基等伸芳基；甲基伸苯基等伸芳烷基等。

【0058】關於作為Y^2的所述碳數1~20的二價氟化烴基，各自獨立地可例舉碳數1~20的二價的氟化鏈狀烴基、碳數3~20的二價

的氟化脂環式烴基等。作為構成此種二價的氟化鏈狀烴基及氟化脂環式烴基的鏈狀烴基及脂環式烴基，可例舉所述二價烴基。

【0059】R^{f5}及R^{f6}各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數1~5的烴基、碳數1~5的氟化烴基、氰基、或硝基。

【0060】作為R^{f5}及R^{f6}的所述碳數1～5的烴基可例舉碳數1～5的鏈狀烴基、或碳數3～5的一價脂環式烴基等。

【0061】所述碳數1~5的鏈狀烴基可例舉碳數1~5的直鏈或分支鏈飽和烴基，或者碳數1~5的直鏈或分支鏈不飽和烴基。該些的具體的基可例舉與前述相同的基。

【0062】所述碳數3~5的一價脂環式烴基可例舉單環的飽和烴基或者單或多環的不飽和烴基。單環的飽和烴基較佳為環戊基。

【0063】所述碳數1~5的一價氟化烴基各自獨立可例舉碳數1~5的一價的氟化鏈狀烴基、碳數3~5的一價的氟化脂環式烴基等。

【0064】X^2為氫原子、氟原子、碳數1～20的一價烴基、碳數1～20的一價氟化烴基、氰基、或硝基。

【0065】作為X^2的所述碳數1～20的一價烴基可例舉碳數1～20的一價鏈狀烴基、或碳數3～20的一價脂環式烴基等。

【0066】所述碳數1~20的一價鏈狀烴基可例舉碳數1~20的一價的直鏈或分支鏈飽和烴基，或者碳數1~20的一價的直鏈或分支鏈不飽和烴基。該些的具體的基可例舉與前述相同的基。

【0067】所述碳數3~20的一價脂環式烴基可例舉單環的飽和烴基或者單或多環的不飽和烴基。單環的飽和烴基較佳為環戊基。

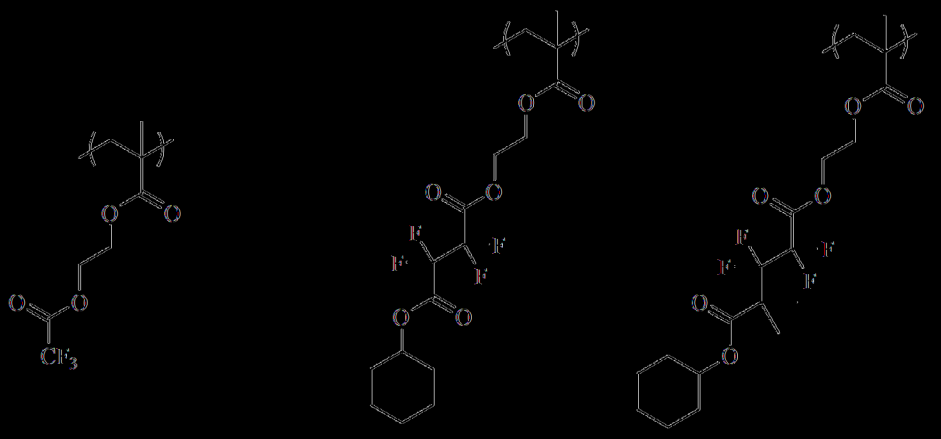
|0068| 所述碳數 1~20 的一價氟化烴基各自獨立地可例舉碳數 1~20 的一價氟化鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價氟化脂環式烴基等。

|0069| 作為 X^2 的所述碳數 1～20 的一價烴基及碳數 1～20 的一價氟化烴基亦可於其碳-碳鍵間含有包含雜原子的二價連結基。作為此種包含雜原子的二價連結基，可列舉：-O-、-CO-、-COO-、-NH-、-CONH-、-S-、-SO-、$-SO_2-$ 等。

|0070| 另外，所述式(2)中，R^{f5}、R^{f6}、及 X^2 中的任意兩個或三個亦可一起形成碳數 3～15 的環結構。

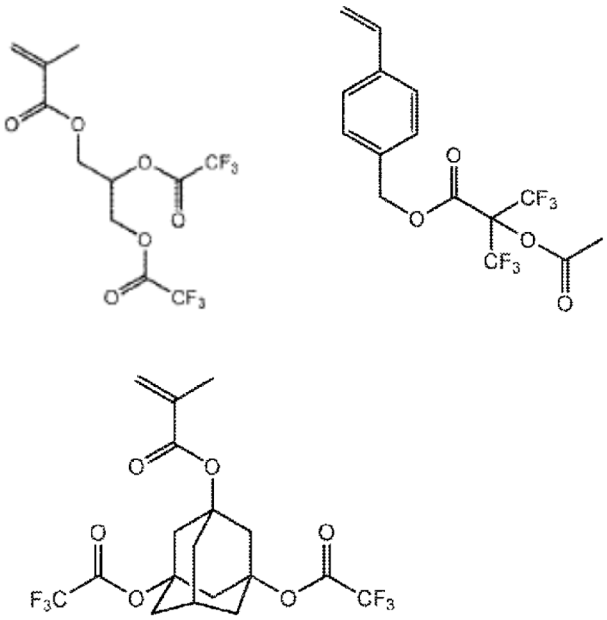
|0071| 另外，所述式(2)中，R^{f5}、R^{f6}、或 X^2 中的至少一個為氟原子、碳數 1～5 的一價氟化烴基、氟基、或硝基。

|0072| 結構單元(2)可例舉下式所表示的結構單元等。

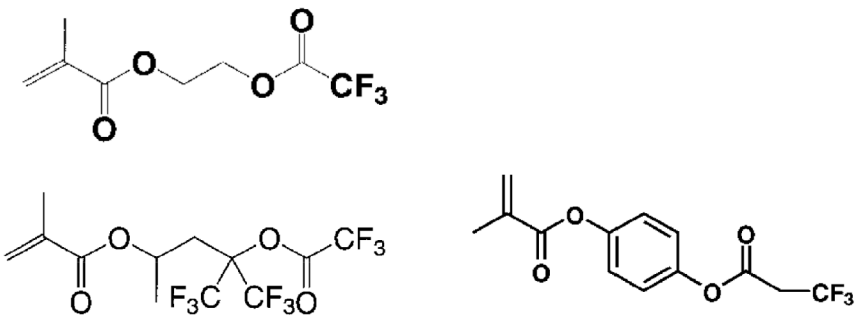


|0073| 另外，形成結構單元(2)的單體可例舉下式表示的單體等。

|0074|



【0075】

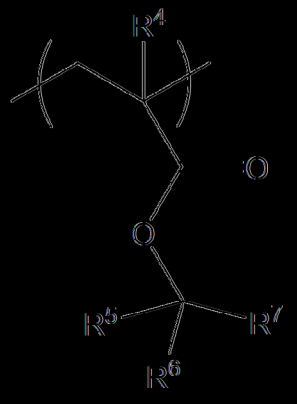


【0076】於樹脂 A 包含結構單元(2)的情況下，於構成樹脂的所有結構單元中，結構單元(2)的含有比例（於存在多種結構單元(2)的情況下為合計）的下限例如為 5 莫耳%，亦可為 10 莫耳%、15 莫耳%、20 莫耳%等。作為所述含有比例的上限，例如為 100 莫耳%，亦可為 90 莫耳%、80 莫耳%、70 莫耳%。藉由將結構單元(2)的含有比例設為所述範圍，所述感放射線性樹脂組成物可實現感度及 CDU 性能、顯影缺陷性能的進一步提高。

【0077】（結構單元(3)）

所述樹脂 A 可更具有下式(3)所表示的第三結構單元（以下亦

稱為「結構單元(3)」。



(3)

（式(3)中，

R^4為氫原子、氟原子、甲基、或三氟甲基。

R^5為碳數 1～20 的一價烴基。

R^6及 R′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 R^6及 R′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）

[0078] 所述式(3)中，作為 R^5所表示的碳數 1~20 的一價烴基，可例舉甲基、乙基、異丙基等脂肪族烴基；苯基等芳香族烴基。

[0079] 所述式(3)中，作為 R^6及 R′所表示的碳數 1～10 的一價鏈狀烴基，各自獨立地可例舉甲基、乙基等烷基。

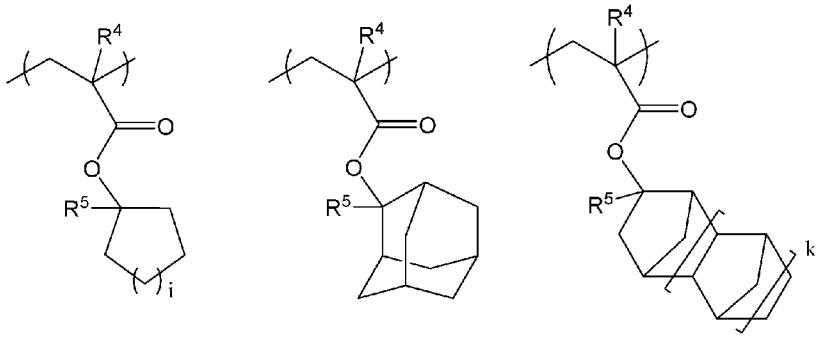
[0080] 所述式(3)中，作為 R^6及 R′所表示的碳數 3～20 的一價脂環式烴基，各自獨立地可例舉環戊基、環己基等環烷基。

[0081] 所述式(3)中，作為 R^6及 R′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烴環的同一碳原子去除兩個氫原子而成的基，則並無特

別限定。所述烴環可例舉環戊基環、環己基環、環辛基環等環烷基環；降冰片烷環、金剛烷基環等多環式脂環式環等。

【0082】第三結構單元可例舉下式(3-1)～(3-6)表示的結構單元等。

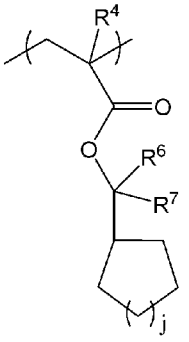
【0083】



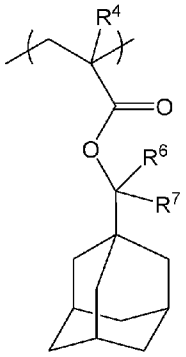
(3-1)

(3-2)

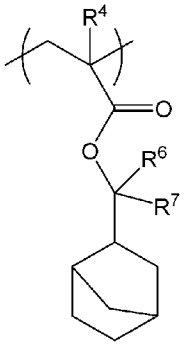
(3-3)



(3-4)



(3-5)



(3-6)

【0084】上述式(3-1)～式(3-6)中，R^4～R^7 與前述式(3)中含義相同。i 及 j 各自獨立地為 0～16 的整數。k 為 0～1。

【0085】i 及 j 較佳為 1~4。R^5 較佳為甲基、乙基、異丙基或苯基。

【0086】所述樹脂 A 可包含一種結構單元(3)或兩種以上的組合。

【0087】相對構成樹脂 A 的所有結構單元，含第三結構單元時的樹脂 A 中第三結構單元的含有比例例如較佳為 1 莫耳%以上，更佳 5 莫耳%以上。另外，較佳 70 莫耳%以下，更佳 60 莫耳%以下。

【0088】（樹脂 A 的合成方法）

所述樹脂 A 例如可藉由使用公知的自由基聚合起始劑等，使提供各結構單元的單體於適當的溶劑中進行聚合來合成。

【0089】所述樹脂 A 的分子量無特別限定，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）較佳為 1,000 以上 50,000 以下，更佳 2,000 以上 30,000 以下，再佳為 3,000 以上 15,000 以下，特佳為 4,000 以上 12,000 以下。若樹脂 A 的 Mw 未滿前述下限，則有所得的抗蝕劑膜的耐熱性降低的情況。若樹脂 A 的 Mw 超過前述上限，則有抗蝕劑膜的顯影性降低的情況。

【0090】所述樹脂 A 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 5 以下，較佳為 1 以上 3 以下，進而佳為 1 以上 2 以下。

【0091】所述樹脂 A 的 Mw 及 Mn 是使用以下條件下的凝膠滲透層析法（GPC）而測定的值。

【0092】GPC 管柱：G2000HXL 2 根、G3000HXL 1 根、G4000HXL 1 根（以上為 Tosoh 公司製造）

管柱溫度：40℃

溶出溶劑：四氫呋喃

流速：1.0 mL/min

試樣濃度：1.0 質量%

試樣注入量：100 μL

檢測器：示差折射計

標準物質：單分散聚苯乙烯

【0093】相對於下述基礎樹脂 100 質量份，樹脂 A 的含量較佳為 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，特佳為 1.5 質量份以上。另外，較佳為 15 質量份以下，更佳為 12 質量份以下，進而佳為 10 質量份以下，特佳為 8 質量份以下。

【0094】＜樹脂 B＞

樹脂 B 為包含具有酸解離性基的結構單元的樹脂（其中，相當於樹脂 A 者除外。以下，亦將該樹脂稱為「基礎樹脂」）。樹脂 B 為具有包含酸解離性基的結構單元（以下亦稱為「結構單元(I)」）的聚合體的集合體。所謂「酸解離性基」，是對羧基、酚性羥基、醇性羥基、磺基等所具有的氫原子進行取代的基，且是指利用酸的作用進行解離的基。該感放射線性樹脂組成物藉由所述樹脂 B 具有結構單元(I)，圖案形成性優異。

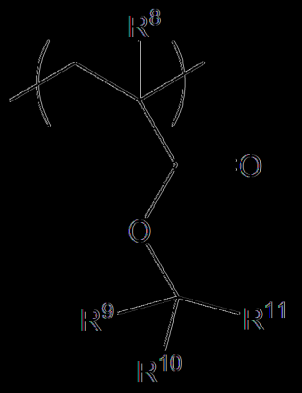
【0095】基礎樹脂除具有結構單元(I)以外，亦可具有包含選自由後述的內酯結構、環狀碳酸酯結構及磺內酯結構所組成的群組中的至少一種的結構單元(II)、或結構單元(I)及結構單元(II)以外的其他結構單元。以下，對各結構單元進行說明。

【0096】（結構單元(I)）

結構單元(I)為包含酸解離性基的結構單元。作為結構單元(I)，只要包含酸解離性基，則並無特別限定，例如可列舉：具有三級烷基酯部分的結構單元、具有酚性羥基的氫原子經三級烷基取代的結構的結構單元、具有縮醛鍵的結構單元等，就提高該感

放射線性樹脂組成物的圖案形成性的觀點而言，較佳為下述式(4)所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元(I-1)」）。

|0097|



(4)

（式(4)中，

R^8 為氫原子、氟原子、甲基、或三氟甲基。

R^9 為碳數 1～20 的一價烴基。

R^{10} 及 R^{11} 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 R^{10} 及 R^{11} 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）

|0098| 所述式(4)中，作為 R^9 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，可例舉甲基、乙基、異丙基等脂肪族烴基；苯基等芳香族烴基。

|0099| 所述式(4)中，作為 R^{10} 及 R^{11} 所表示的碳數 1～10 的一價鏈狀烴基，分別獨立地例如可列舉甲基、乙基等烷基。

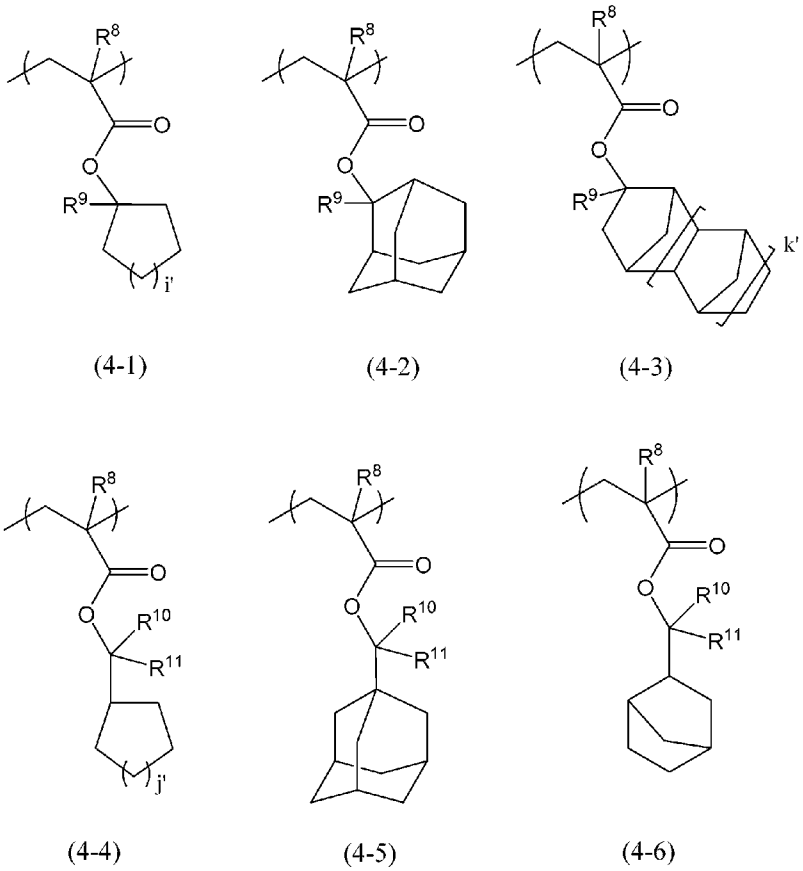
|0100| 所述式(4)中，作為 R^{10} 及 R^{11} 所表示的碳數 3～20 的一價脂環式烴基，分別獨立地例如可列舉環戊基、環己基等環烷基。

|0101| 所述式(4)中，作為 R^{10} 及 R^{11} 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烴環的同一碳原子去除兩個氫原子而成的基，則並無特別限定。作為將兩個氫原子去除之前的烴環，例如可列舉環戊基環、環己基環、環辛基環等環烷基環；降冰片烷環、金剛烷基環等多環式脂環式環等。

【0102】結構單元(I-1)可例舉下式(4-1)～(4-6)表示的結構單元等。

【0103】



(4-1) (4-2) (4-3)

(4-4) (4-5) (4-6)

【0104】所述式(4-1)～式(4-6)中，R^8～R^{11}與所述式(4)含義相同。i'及 j'分別獨立地為 0～16 的整數。k'為 0～1。

【0105】i'及 j'較佳為 1~2。R^9較佳為甲基、乙基、異丙基或苯基。

【0106】基礎樹脂可包含一種結構單元(I)或兩種以上的組合。

【0107】相對構成基礎樹脂的所有結構單元，結構單元(I)的含有

比例（於包含多種時為合計的含有比例）較佳 10 莫耳%以上，更佳 20 莫耳%以上，再佳為 30 莫耳%以上，特佳為 35 莫耳%以上。另外，較佳 80 莫耳%以下，更佳 75 莫耳%以下，再佳為 70 莫耳%以下，特佳 65 莫耳%以下。藉由將結構單元(I)的含有比例設為上述範圍，可進一步提高感放射線性樹脂組成物的圖案形成性。

【0108】（結構單元(II)）

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

【0109】作為結構單元(II)，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。

【0110】相對構成基礎樹脂的所有結構單元，結構單元(II)的含有比例較佳 20 莫耳%以上，更佳 25 莫耳%以上，再佳 30 莫耳%以上。另較佳為 80 莫耳%以下，更佳 75 莫耳%以下，再佳 70 莫耳%以下。將該含有比例設為上述範圍可進一步提高感放射線樹脂組成物的解析性等微影性能及形成的抗蝕劑圖案與基板的密接性。

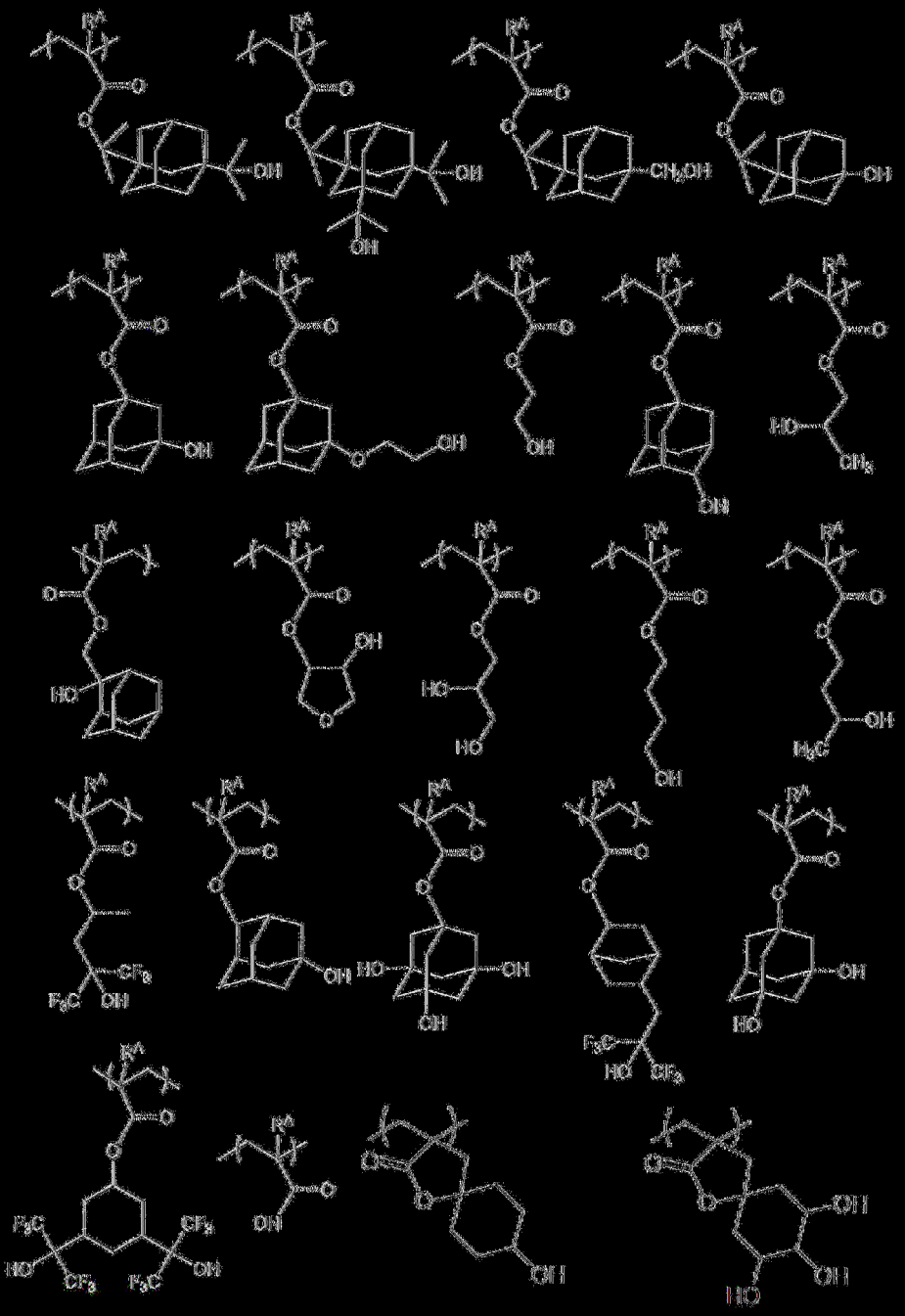
【0111】（結構單元(III)）

基礎樹脂除具有上述結構單元(I)及(II)以外，亦可選擇性地具有其他結構單元。所述其他結構單元可例舉含極性基的結構單元

(III)等（其中相當於結構單元(II)者除外）。基礎樹脂藉由更具有結構單元(III)，可調整對顯影液的溶解性，而可提高感放射線性樹脂組成物的解析性等微影性能。所述極性基可例舉羥基、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。

|0112| 結構單元(III)可例舉下述式所表示的結構單元等。

|0113|



|0114| 所述式中，R^A為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0115】基礎樹脂含有具有前述極性基的結構單元(III)時，相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，所述結構單元(III)的含有比例較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 8 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。另外，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進而佳為 30 莫耳%以下。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解析性等微影性能。

【0116】（結構單元(IV)）

基礎樹脂中作為其他結構單元，除含有具有所述極性基的結構單元(III)以外，任意地含有具有酚性羥基的結構單元（以下，亦稱為「結構單元(IV)」）。結構單元(IV)有助於耐蝕刻性的提高、以及曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差（溶解對比度）的提高。特別是可較佳地應用於使用藉由電子束或 EUV 等波長 50 nm 以下的放射線的曝光的圖案形成。於該情況下，樹脂較佳為一同具有結構單元(IV)及結構單元(I)。

【0117】結構單元(IV)較佳為源自羥基苯乙烯的結構單元、源自二羥基苯乙烯的結構單元、源自(甲基)丙烯酸羥基苯酯的結構單元。於該情況下，較佳為於聚合時以藉由鹼解離性基等保護基保護酚性羥基的狀態進行聚合，之後進行水解並脫保護，藉此獲得結構單元(IV)。再者，羥基苯乙烯或二羥基苯乙烯、(甲基)丙烯酸羥基苯酯中的酚性羥基的取代位置可為對位、間位、鄰位的任一種。

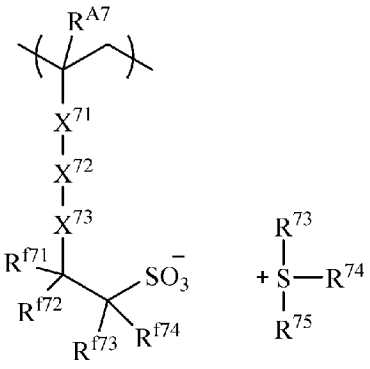
【0118】於藉由波長 50 nm 以下的放射線的曝光用的樹脂的情況下，相對於構成樹脂的所有結構單元，結構單元(IV)的含有比例較

佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上。另外，較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下。

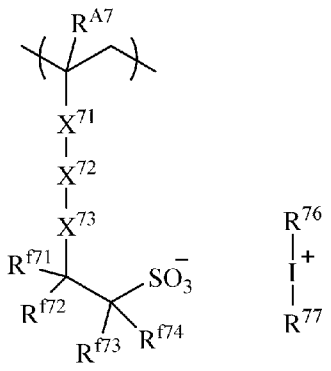
【0119】（結構單元(VII)）

樹脂亦可包含具有有機酸根陰離子部分與鎓陽離子部分的結構單元作為進一步的結構單元(VII)。結構單元(VII)較佳為由下述式（a71）或式（a72）表示。

【0120】



（a71）



（a72）

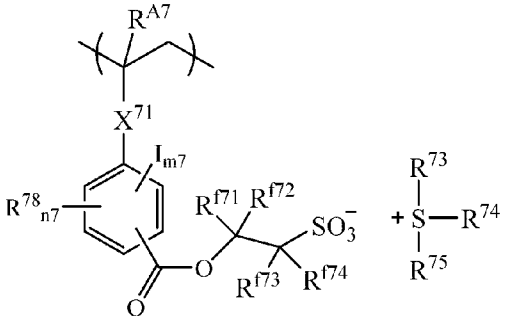
【0121】式中，R^{A7} 為氫原子或甲基。X^{71} 為單鍵或酯基。X^{72} 為直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1～12 的伸烷基、或者碳數 6～10 的伸芳基，構成該伸烷基的亞甲基的一部分可經醚基、酯基或含內酯環的基取代，另外，X^{72} 中包含的至少一個氫原子可經碘原子取代。X^{73} 為單鍵、醚基、酯基、或者直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1～12 的伸烷基，構成該伸烷基的亞甲基的一部分亦可經醚基或酯基取代。Rf^{71}～Rf^{74} 分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但至少一個為氟原子或氟化烴基。R^{73}～R^{77} 分別獨立地為可包含雜原子的碳數 1～20 的一價烴基，R^{73} 與 R^{74} 可相互鍵結並與該些所鍵

結的硫原子一起形成環。

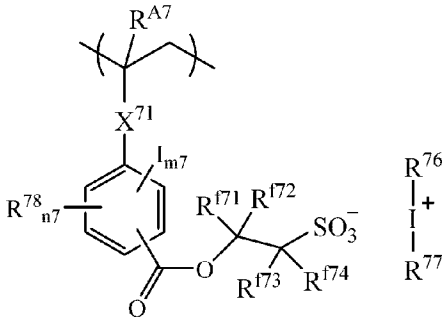
【0122】作為 R^{73}～R^{77} 中的可包含雜原子的碳數 1～20 的一價烴基，較佳為碳數 1～12 的烷基、碳數 3～12 的環烷基、或碳數 6～20 的芳基，該些基的氫原子的一部分或全部亦可經羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基、碸基或含銃鹽的基取代，構成該些基的亞甲基的一部分亦可經醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。

【0123】所述式(a71)及式(a72)較佳分別由下式(a71-1)及式(a72-1)表示。

【0124】



(a71-1)



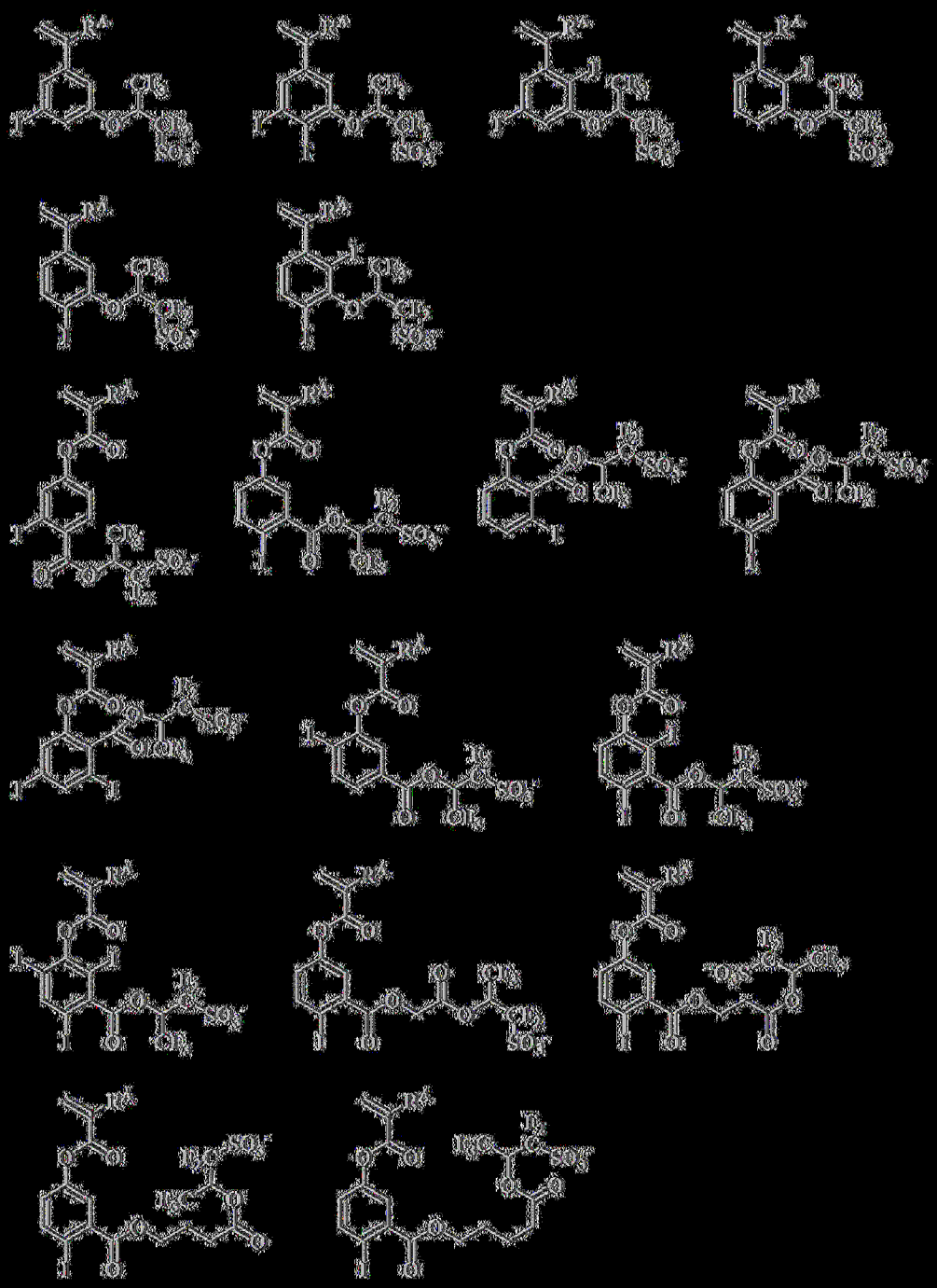
(a72-1)

【0125】式中，R^{A7}、R^{73}～R^{77}、Rf^{71}～Rf^{74} 及 X^{71} 與所述式（a71）或式（a72）含義相同。R^{78} 為直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1～4 的烷基、碘原子以外的鹵素原子、羥基、直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1～4 的烷氧基、或者直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 2～5 的烷氧基羰基。m7 為 0～4 的整數。n7 為 0～3 的整數。

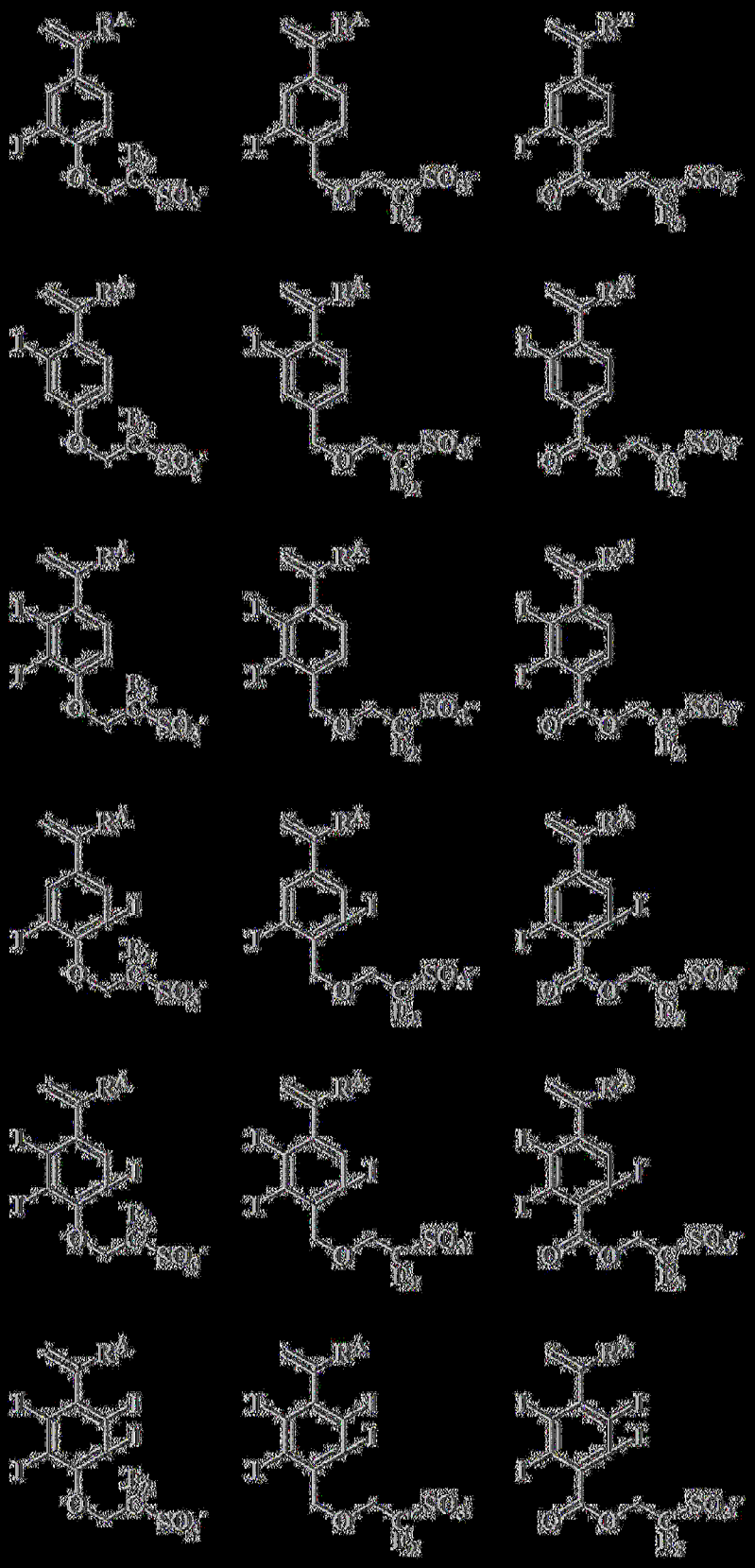
【0126】作為提供結構單元(VII)的單體的有機酸根陰離子部分，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。再者，下述所示者均為

具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部分，但作為不具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部分，可較佳地採用下述式中的碘原子經氫原子或其他取代基等碘原子以外的原子或非取代的結構。再者，以下的式子中的 R^ 與所述 R^' 相同。

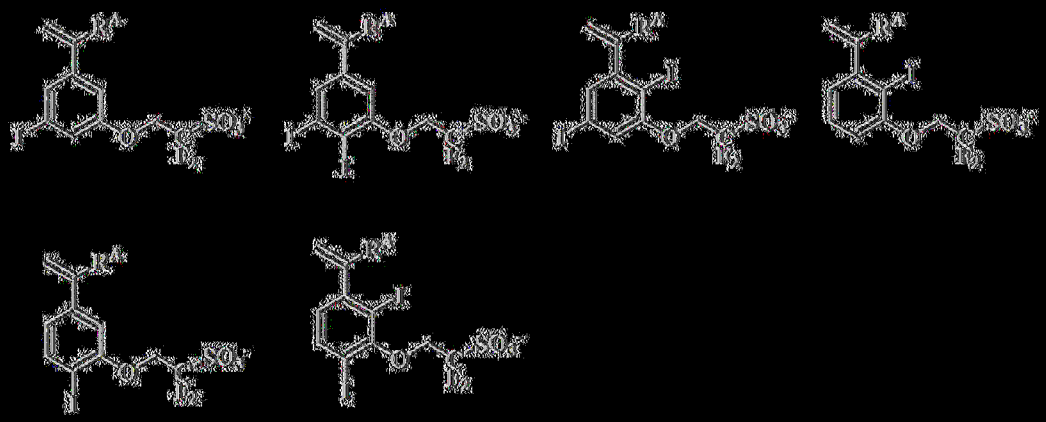
|(0127)| [化 25]



|(0128)|

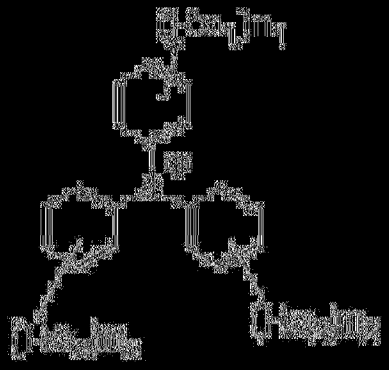


|(0129)|



|0130|所述式(a7-1-1)的鎓陽離子部分較佳為由下述式(Q-1)表示。

|0131|



(Q-1)

|0132| 所述式(Q-1)中，Ra_1 及 Ra_2 各自獨立地表示取代基。n_1 表示 0～5 的整數，於 n_1 為 2 以上的情況下，存在多個的 Ra_1 可相同亦可不同。n_2 表示 0～5 的整數，於 n_2 為 2 以上的情況下，存在多個的 Ra_2 可相同亦可不同。n_3 表示 0～5 的整數，於 n_3 為 2 以上的情況下，存在多個的 Ra_3 可相同亦可不同。Ra_3 表示氟原子或具有一個以上的氟原子的基。Ra_1 及 Ra_2 亦可相互連結而形成環。於 n_1 為 2 以上的情況下，多個 Ra_1 可相互連結而形成環。於 n_2 為 2 以上的情況下，多個 Ra_2 可相互連結而形成環。於 n_1 為 1 以上且 n_2 為 1 以上的情況下，Ra_1 與 Ra_2 亦可相互連結而形成環（即，包

含硫原子的雜環）。

【0133】Ra_1及Ra_2所表示的取代基較佳為烷基、環烷基、烷氧基、環烷基氧基、烷氧基羰基、烷基磺醯基、羥基、鹵素原子、鹵化烴基。

【0134】Ra_1及Ra_2的烷基可為直鏈烷基，亦可為分支鏈烷基。作為該烷基，較佳為碳數1～10的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基及正癸基。該些中，特佳為甲基、乙基、正丁基及第三丁基。

【0135】作為Ra_1及Ra_2的環烷基可例舉單或多環的環烷基（較佳碳數3~20的環烷基），可例舉環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環十二烷基、環戊烯基、環己烯基及環辛二烯基。該些中特佳為環丙基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。

【0136】作為Ra_1及Ra_2的烷氧基的烷基部分，例如可列舉之前作為Ra_1及Ra_2的烷基而列舉的基。作為該烷氧基，特佳為甲氧基、乙氧基、正丙氧基及正丁氧基。

【0137】作為Ra_1及Ra_2的環烷基氧基的環烷基部分，例如可列舉之前作為Ra_1及Ra_2的環烷基而列舉的基。作為該環烷基氧基，特佳為環戊基氧基及環己基氧基。

【0138】作為Ra_1及Ra_2的烷氧基羰基的烷氧基部分，例如可列舉之前作為Ra_1及Ra_2的烷氧基而列舉的基。作為該烷氧基羰基，特佳為甲氧基羰基、乙氧基羰基及正丁氧基羰基。

【0139】作為 Ra_1 及 Ra_2 的烷基磺醯基的烷基部分，可例舉之前作為 Ra_1 及 Ra_2 的烷基而例舉的基。另作為 Ra_1 及 Ra_2 的環烷基磺醯基的環烷基部分可例舉之前作為 Ra_1 及 Ra_2 的環烷基而例舉者。該些烷基磺醯基或環烷基磺醯基特佳為甲烷磺醯基、乙烷磺醯基、正丙烷磺醯基、正丁烷磺醯基、環戊烷磺醯基及環己烷磺醯基。

【0140】Ra_1 及 Ra_2 的各基亦可更具有取代基。該取代基可例舉：氟原子等鹵素原子（較佳為氟原子）、羥基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、環烷基氧基、烷氧基烷基、環烷基氧基烷基、烷氧基羰基、環烷基氧基羰基、烷氧基羰氧基、及環烷基氧基羰氧基。

【0141】作為 Ra_1 及 Ra_2 的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，較佳為氟原子。

【0142】作為 Ra_1 及 Ra_2 的鹵化烴基較佳為鹵化烷基。構成鹵化烷基的烷基及鹵素原子可例舉與前述相同者。其中，較佳為氟化烷基，更佳為 CF_3。

【0143】如前述，Ra_1 及 Ra_2 亦可相互連結而形成環（即包含硫原子的雜環）。於此情況下，較佳為 Ra_1 及 Ra_2 相互鍵結形成單鍵或二價連結基。二價連結基可例舉：-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基、伸環烷基、伸烯基或該些的兩種以上的組合，較佳為總碳數 20 以下者。Ra_1 及 Ra_2 相互連結形成環的情況下，Ra_1 及 Ra_2 較佳相互鍵結形成-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$或單鍵，更佳形成-O-、-S-或單鍵，特佳為形成單鍵。另外，於 n_1 為 2 以上時，多個 Ra_1 可相互連結而形成環，於 n_2 為

2 以上時，多個 Ra_2 可相互連結而形成環。此種例子可例舉：兩個 Ra_1 相互連結並與該些所鍵結的苯環一起形成萘環的態樣。

【0144】Ra_3 為氟原子或具有一個以上氟原子的基。具氟原子的基可例舉作為 Ra_1 及 Ra_2 的烷基、環烷基、烷氧基、環烷基氧基、烷氧基羰基及烷基磺醯基經氟原子取代而成的基。其中可較佳例舉氟化烷基，更佳例舉 CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、C_5F_{11}、C_6F_{13}、C_7F_{15}、C_8F_{17}、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$ 及 $CH_2CH_2C_4F_9$，可特佳地列舉 CF_3。

【0145】Ra_3 較佳為氟原子或 CF_3，更佳為氟原子。

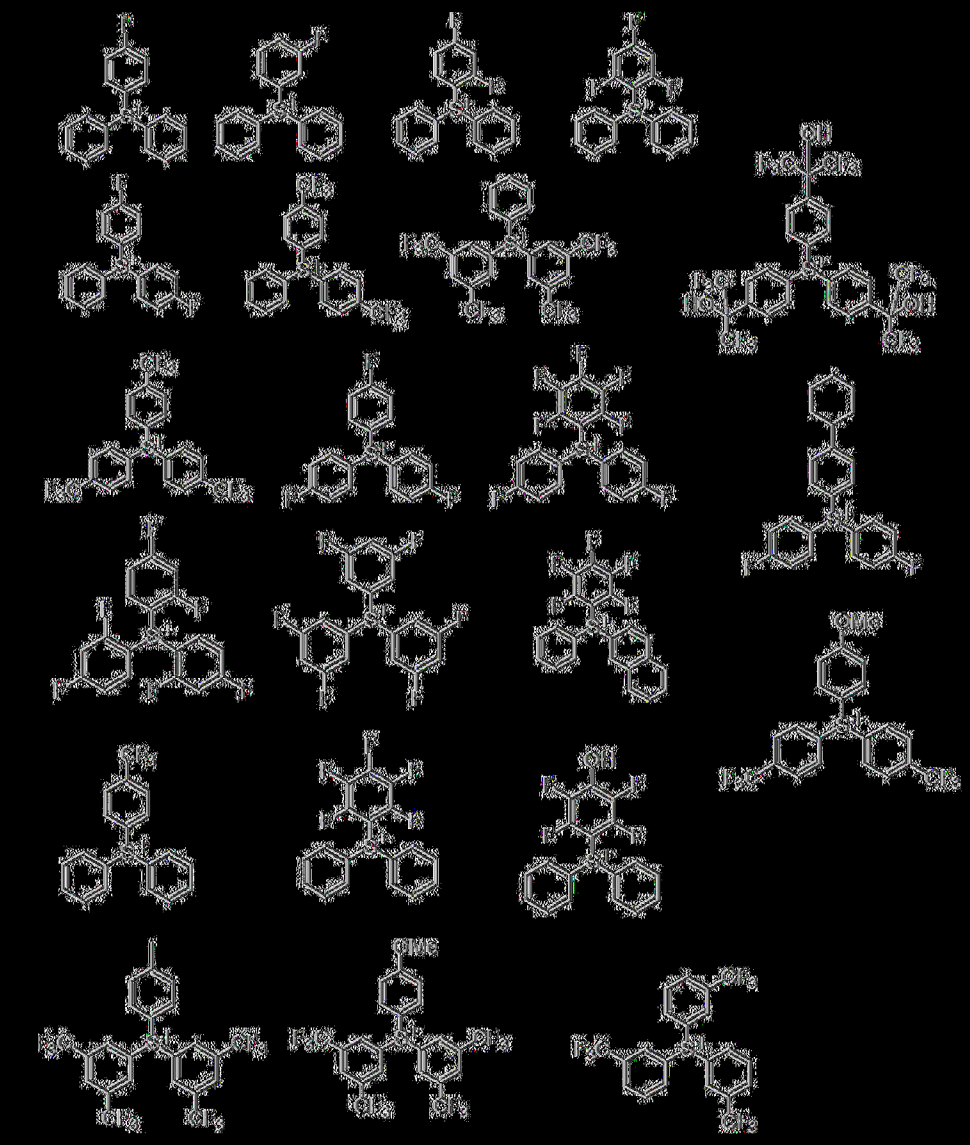
【0146】n_1 及 n_2 各自獨立較佳為 0~3 的整數，更佳為 0~2 的整數。

【0147】n_3 較佳為 1～3 的整數，更佳為 1 或 2。

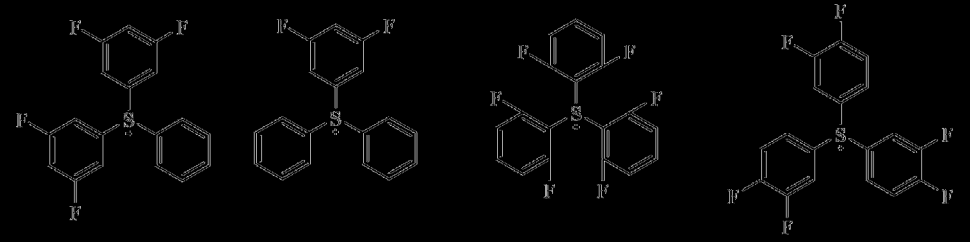
【0148】（$n_1+n_2+n_3$）較佳為 1~15 的整數，更佳 1~9 的整數，再佳為 2~6 的整數，特佳為 3~6 的整數。($n_1+n_2+n_3$)為 1 時，較佳為 $n_3=1$ 且 Ra_3 為氟原子或 CF_3。($n_1+n_2+n_3$)為 2 時，較佳為 $n_1=n_3=1$ 且 Ra_1 及 Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合，以及 $n_3=2$ 且 Ra_3 為氟原子或 CF_3 的組合。($n_1+n_2+n_3$)為 3 時，較佳為 $n_1=n_2=n_3=1$ 且 Ra_1~Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合。($n_1+n_2+n_3$)為 4 時，較佳為 $n_1=n_3=2$ 且 Ra_1 及 Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合。($n_1+n_2+n_3$)為 5 時，較佳為 $n_1=n_2=1$ 且 $n_3=3$ 且 Ra_1~Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合、$n_1=n_2=2$ 且 $n_3=1$ 且 Ra_1~Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合，及 $n_3=5$ 且 Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合。($n_1+n_2+n_3$)為 6 時，較佳為 $n_1=n_2=n_3=2$ 且 Ra_1~Ra_3 各自獨立為氟原子或 CF_3 的組合。

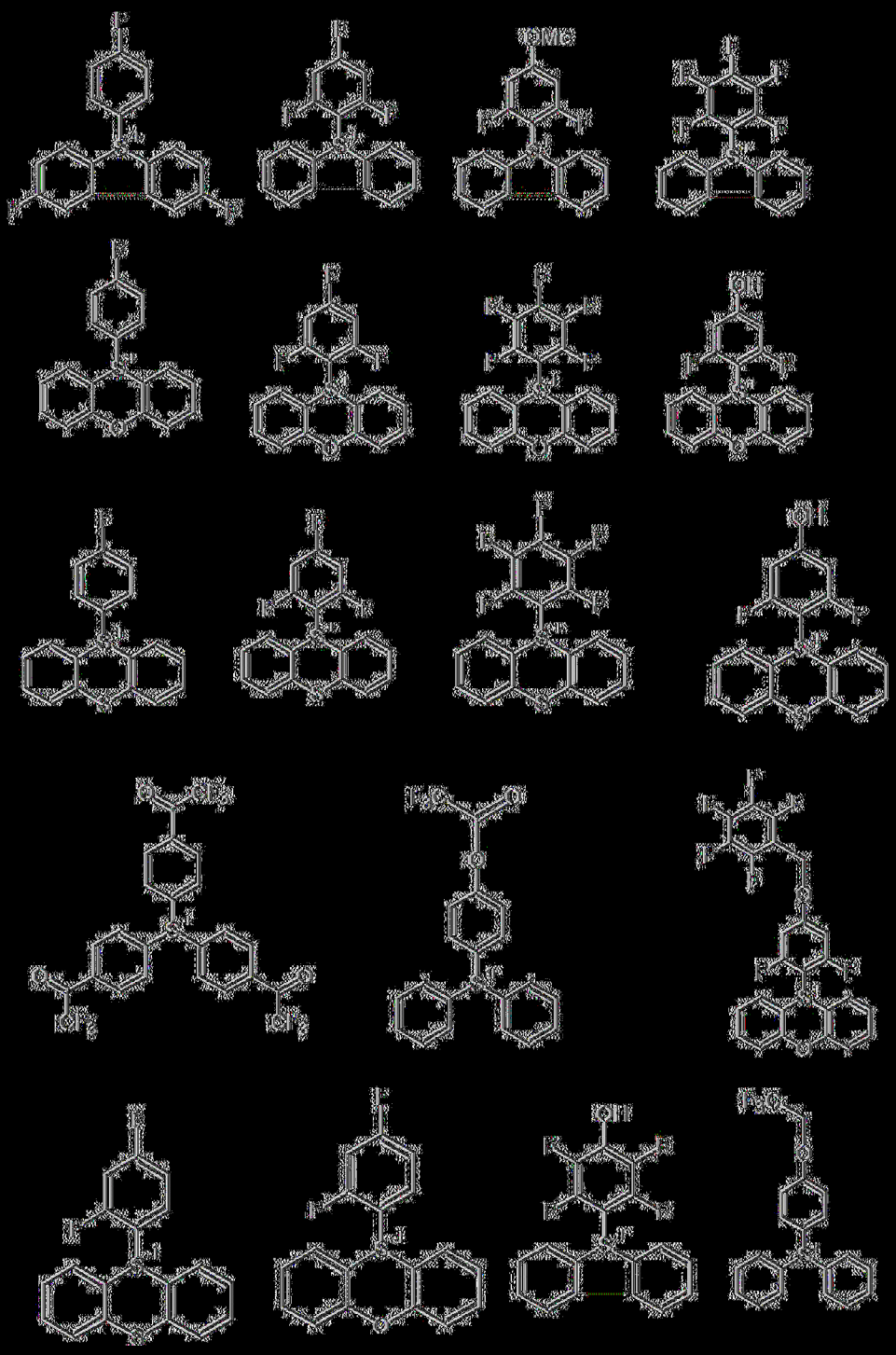
|0149| 此種前述式(Q-1)所表鎓陽離子部分的具體例可例舉以下者。又，下示者均為具氟取代芳香環結構的鋶陽離子部分，但不具氟取代芳香環結構的鎓陽離子部分可較佳採用下式中的氟原子或 CF_3 經氟原子或其他取代基等氟原子外的原子或基取代的結構。

|0150|

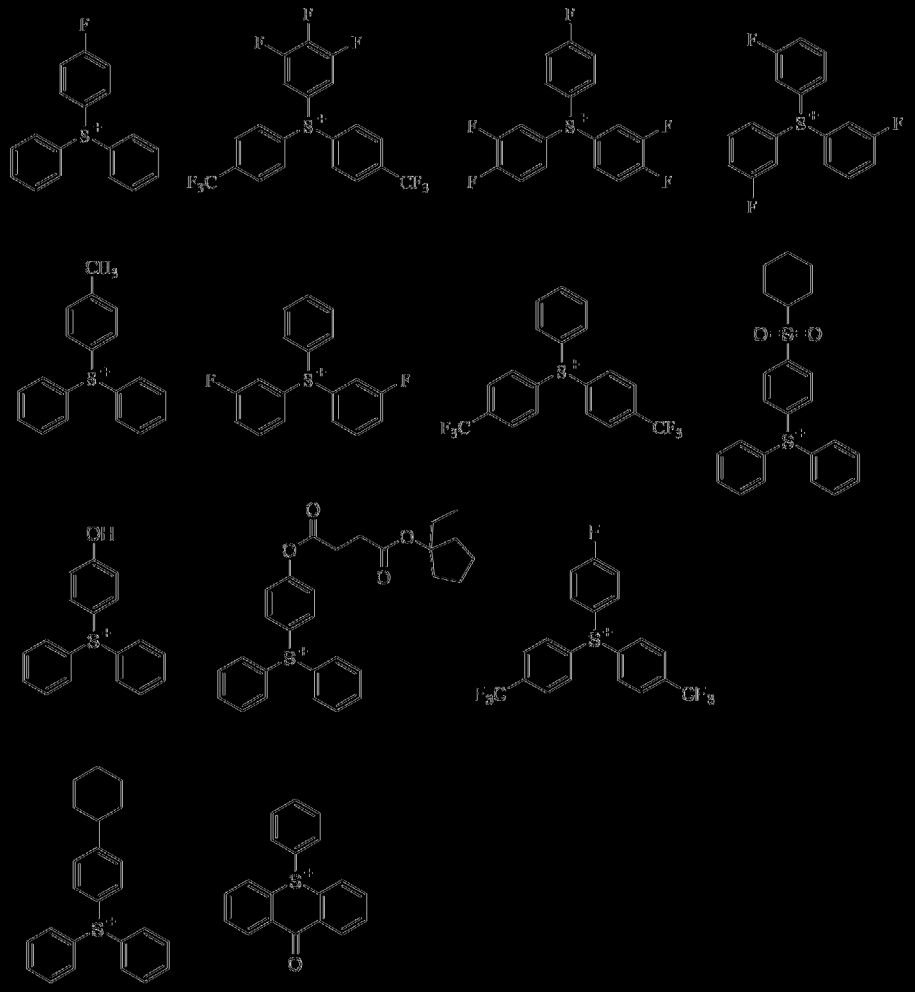


|0151|





|(0152)|



[0153] 前述式(a72-1)的鎓陽離子部分較佳為由下式(Q-2)表示。

[0154]

(Q-2)

[0155]式中，R^{d1}及R^{d2}各自獨立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、烷氧基或烷氧基羰基、經取代或未經取代的碳數6~12的芳香族烴基、硝基。R^{d3}及R^{d4}各自獨立為氟原子或具氟原子的基。k1及k2各自獨立為0~5的整數。k3及k4各自獨立為0~5的整數。其中，(k1-k3)及(k2-k4)各為5以下。於R^{d1}~R^{d4}各為多個的情況下，多個R^{d1}~R^{d4}可分別相同亦可不同。

【0156】R^{d1} 及 R^{d2} 所表示的烷基、烷氧基及烷氧基羰基以及 R^{d3} 及 R^{d4} 所表示的具有氟原子的基分別可例舉與前述式(Q-1)相同者。

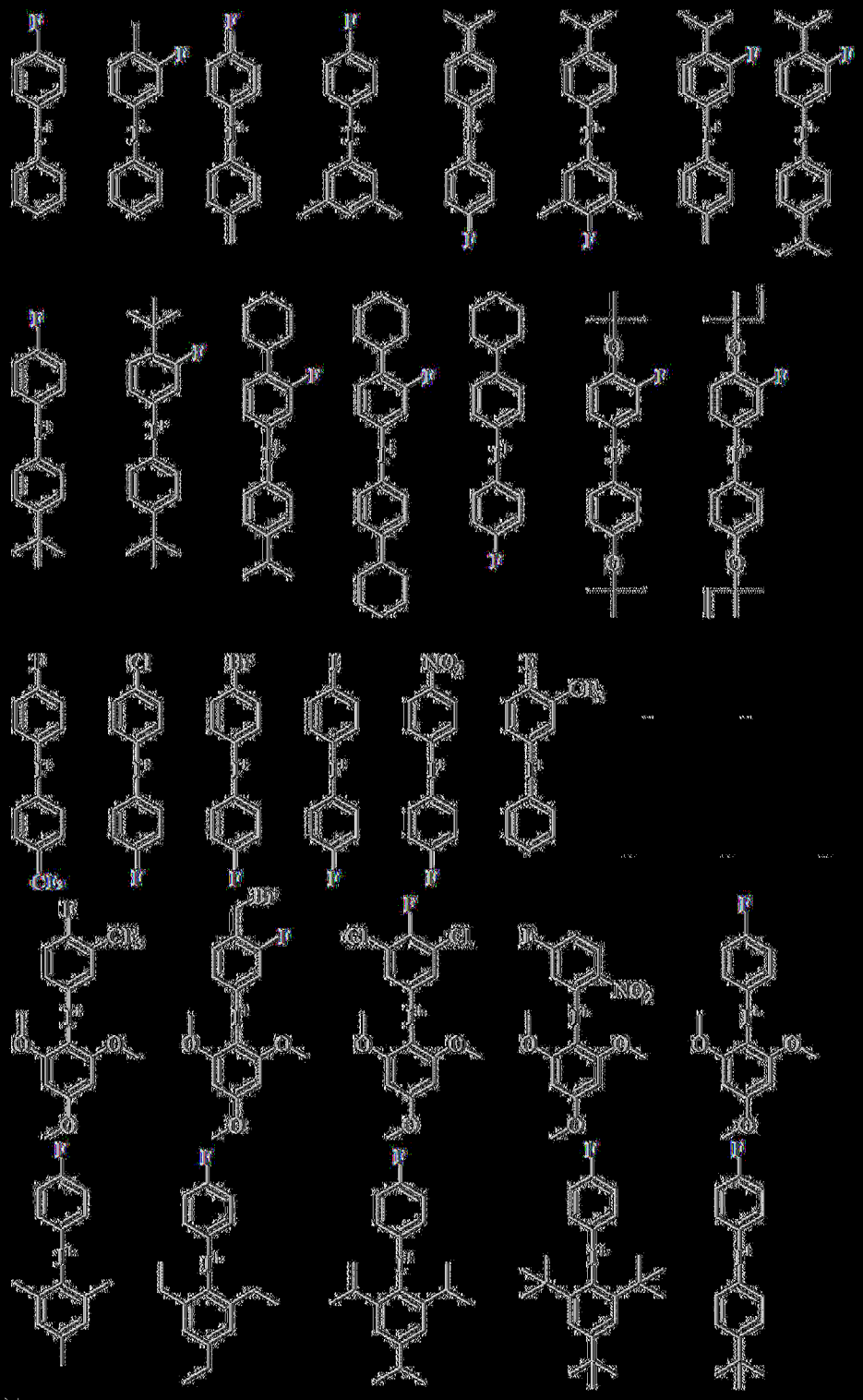
【0157】前述碳數 6~12 的一價芳香族烴基可例舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基等。

【0158】作為各基的取代基，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、烷氧基羰氧基、醯基、醯氧基或該些基的氫原子經鹵素原子取代的基；側氧基（=O）等。

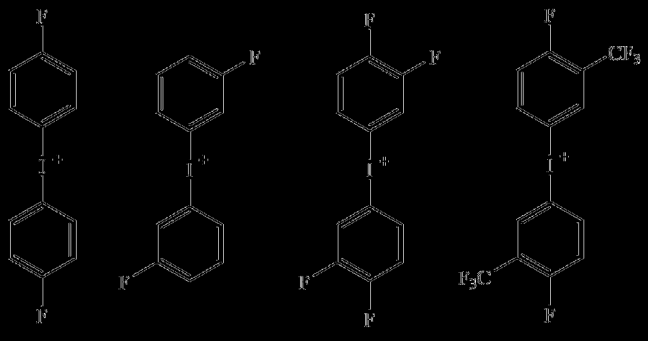
【0159】k1 及 k2 較佳為分別為 0～2，更佳為 0 或 1。k3 及 k4 較佳為分別為 1～3，更佳為 1 或 2。（k3+k4）為 0～10 的整數，但較佳為 1～6 的整數，更佳為 1～4 的整數，進而佳為 1 或 2。

【0160】此種前述式(Q-2)所表示的鎓陽離子部分的具體例可例舉以下者。再者，以下所示者均為具有氟取代芳香環結構的鋶陽離子部分，但不具氟取代芳香環結構的鎓陽離子部分可較佳地採用下式中的氟原子或 CF_3 經氫原子或其他取代基等氟原子以外的原子或基取代的結構。

【0161】



|(0162)|



【0163】於樹脂包含結構單元(VII)的情況下，於構成樹脂的所有結構單元中，結構單元(VII)的含有比例（於包含多種的情況下為合計的含有比例）的下限較佳為 3 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 8 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 30 莫耳%，更佳為 25 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%。藉由將結構單元(VII)的含有比例設為所述範圍，可充分發揮樹脂作為酸產生劑的功能。

【0164】提供結構單元(VII)的單體例如可利用與日本專利第 5201363 號中記載的具有聚合性陰離子的鎏鹽相同的方法來合成。

【0165】（其他結構單元）

樹脂除包含所述結構單元(I)～結構單元(VII)以外，亦可包含源自苯乙烯的結構單元。苯乙烯中的苯環所具有的氫原子的一部分或全部可經鹵素原子取代。作為鹵素原子，較佳為碘原子。

【0166】於樹脂包含源自苯乙烯的結構單元時，於構成樹脂的所有結構單元中，源自苯乙烯的結構單元的含有比例的下限較佳為 1 莫耳%，更佳 2 莫耳%，再佳 3 莫耳%。該含有比例的上限較佳為 10 莫耳%，更佳 8 莫耳%，再佳為 6 莫耳%。

【0167】（樹脂 B 的合成方法）

所述樹脂 B 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體於適當的溶劑中進行聚合來合成。所使用的自由基聚合起始劑及溶劑的種類、以及聚合條件與樹脂 A 的情況相同。

【0168】基礎樹脂的分子量並無特別限定，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）較佳為 1,000

以上 50,000 以下，更佳 2,000 以上 30,000 以下，再佳為 3,000 以上 15,000 以下，特佳 4,000 以上 12,000 以下。若基礎樹脂的 Mw 未滿前述下限，則有所得抗蝕劑膜的耐熱性降低的情況。若基礎樹脂的 Mw 超過所述上限，則有抗蝕劑膜的顯影性降低的情況。

【0169】基礎樹脂的 Mw 相對於藉由 GPC 所得的聚苯乙烯換算數量平均分子量（Mn）的比（Mw/Mn）通常為 1 以上且 5 以下，較佳為 1 以上且 3 以下，進而佳為 1 以上且 2 以下。

【0170】基礎樹脂的 Mw 及 Mn 與所述樹脂 A 的情況同樣地，是使用凝膠滲透層析法（GPC）而測定的值。

【0171】基礎樹脂之相對於該感放射線性樹脂組成物的總固體成分的含有比例較佳為 70 質量%以上，更佳 80 質量%以上，進而佳為 85 質量%以上。

【0172】＜酸擴散控制劑＞

本發明中的酸擴散控制劑包含有機酸根陰離子部分與所述陽離子部分，所述鹽於所述有機酸根陰離子部分中包含羧酸根陰離子，所述鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子部分包含碘取代芳香環結構。

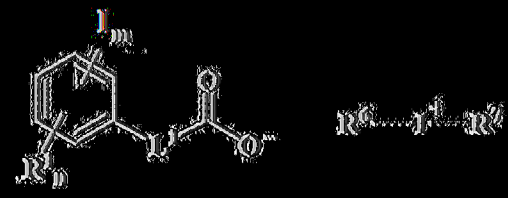
【0173】另外，於使用感放射線性酸產生劑的情況下，所述酸擴散控制劑為藉由放射線的照射而產生較自所述感放射線性酸產生劑產生的酸而言具有更高的 pKa 的酸的酸擴散控制劑，所述鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子部分包含碘取代芳香環結構。

【0174】所述酸擴散控制劑中的所述陽離子部分可例舉：銃陽離

子、鏻陽離子、銨陽離子，較佳為銃陽離子、鏻陽離子。所述酸擴散控制劑較佳為由下式(S-1)或下式(S-2)表示。

|0175|

(S-1)



(S-2)

|0176| 式(S-1)及式(S-2)中，R^1為氫原子、羥基、氟原子、氯原子、胺基、硝基或氰基，或者可經鹵素原子取代的碳數 1~6 的烷基、碳數 1~6 的烷氧基、碳數 2~6 的醯氧基或碳數 1~4 的烷基磺醯氧基，或者 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$或 $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$。R^{1A}為氫原子或碳數 1~6 的烷基，R^{1B}為碳數 1~6 的烷基或碳數 2~8 的烯基。

|0177| 上述碳數 1~6 烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，具體例可舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、三級丁基、環丁基、正戊基、環戊基、正己基、環己基等。另外，碳數 1~6 烷氧基、碳數 2~6 醯氧基的烷基部可例舉與前述烷基的具體例相同者，上述碳數 1~4 烷基磺醯氧基的烷基部可例舉前述烷基具體例中碳數 1~4 者。上述碳數 2~8 烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，具體例可舉乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基等。該典中 R^1較佳為氟原子、氯原子、羥基、胺

基、碳數 1~3 的烷基、碳數 1~3 的烷氧基、碳數 2~4 的醯氧基、$-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$、$-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ 等。

【0178】R^3、R^4、R^5、R^6 及 R^7 各自獨立地為可含雜原子的碳數 1~20 的一價烴基。於酸擴散控制劑的鎓陽離子部分具有氟原子的情況下，R^3、R^4 及 R^5 中的至少一個包含一個以上的氟原子，R^6 及 R^7 中的至少一個包含一個以上的氟原子。另外，R^3、R^4 及 R^5 的任意兩個亦可相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一起形成環。前述一價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，其具體例可例舉：碳數 1~12 的烷基、碳數 2~12 的烯基、碳數 2~12 的炔基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~12 的芳烷基等。另外，該些基的氫原子的一部分或全部可經羥基、羧基、鹵素原子、氰基、醯胺基、硝基、巰基、磺內酯基、碸基或含銃鹽的基取代，該些基的碳原子的一部分可經醚鍵、酯鍵、羰基、碳酸酯基或磺酸酯鍵取代。

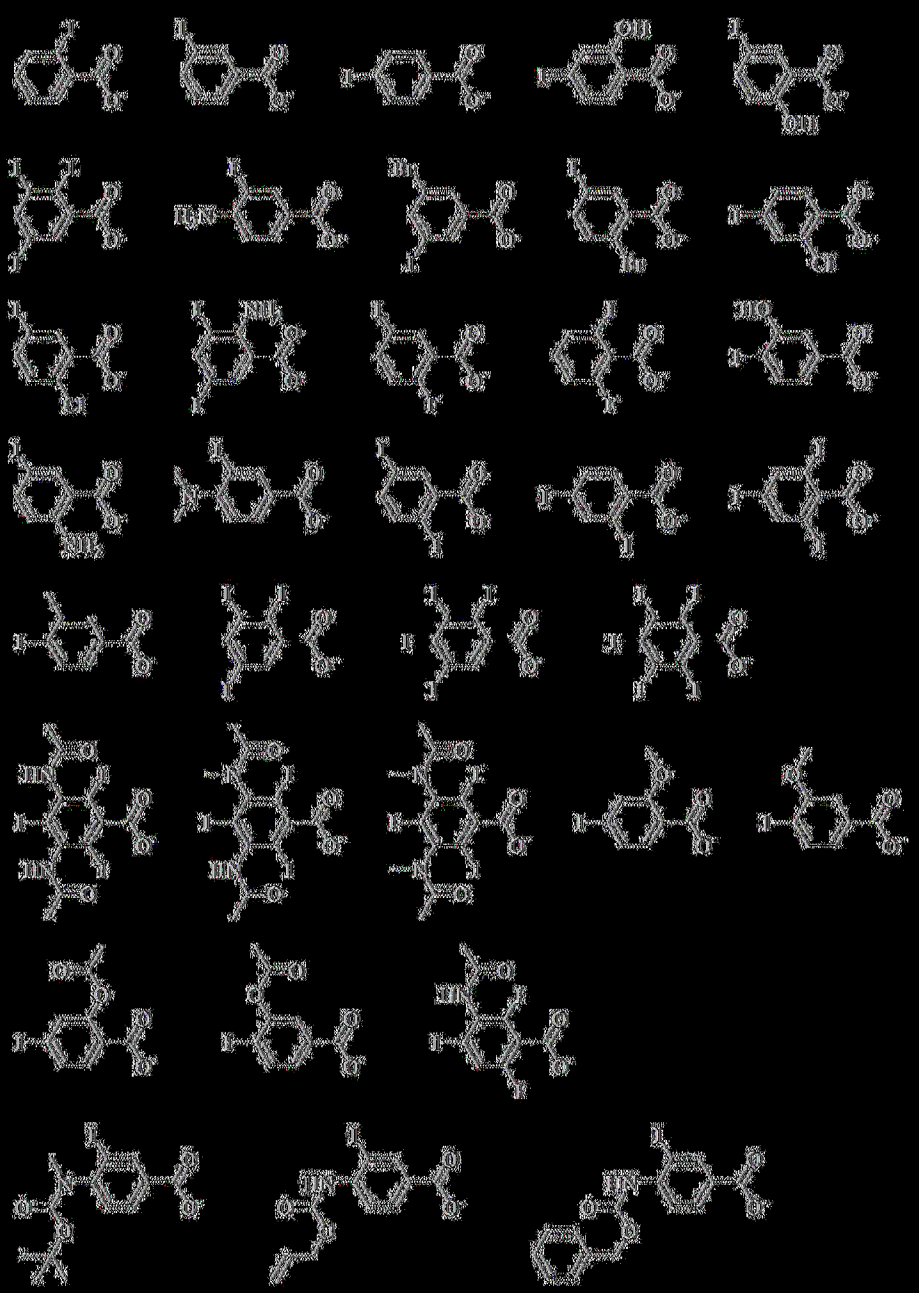
【0179】L^1 為單鍵或碳數 1~20 的二價連結基，二價連結基亦可包含醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、磺內酯環、內醯胺環、碳酸酯鍵、鹵素原子、羥基或羧基。此種碳數 1~20 的二價連結基可例舉將選自由醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵及醯胺鍵所組成的群組中的基與二價烴基組合而成的基。所述二價烴基可例舉：經取代或未經取代的二價脂肪族烴基、經取代或未經取代的二價脂環式烴基、經取代或未經取代的二價芳香族烴基。其中，較佳為經一個以上氟原子取代的二價伸烷基，或者經取代或未經取代的二價伸芳基。當 L^1 為將選自由醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵及醯胺鍵

組成的群組中的基與經取代或未經取代的二價伸芳基組合而成的基時，較佳為二價伸芳基與前述式(S-1)及式(S-2)中的羧基鍵結。

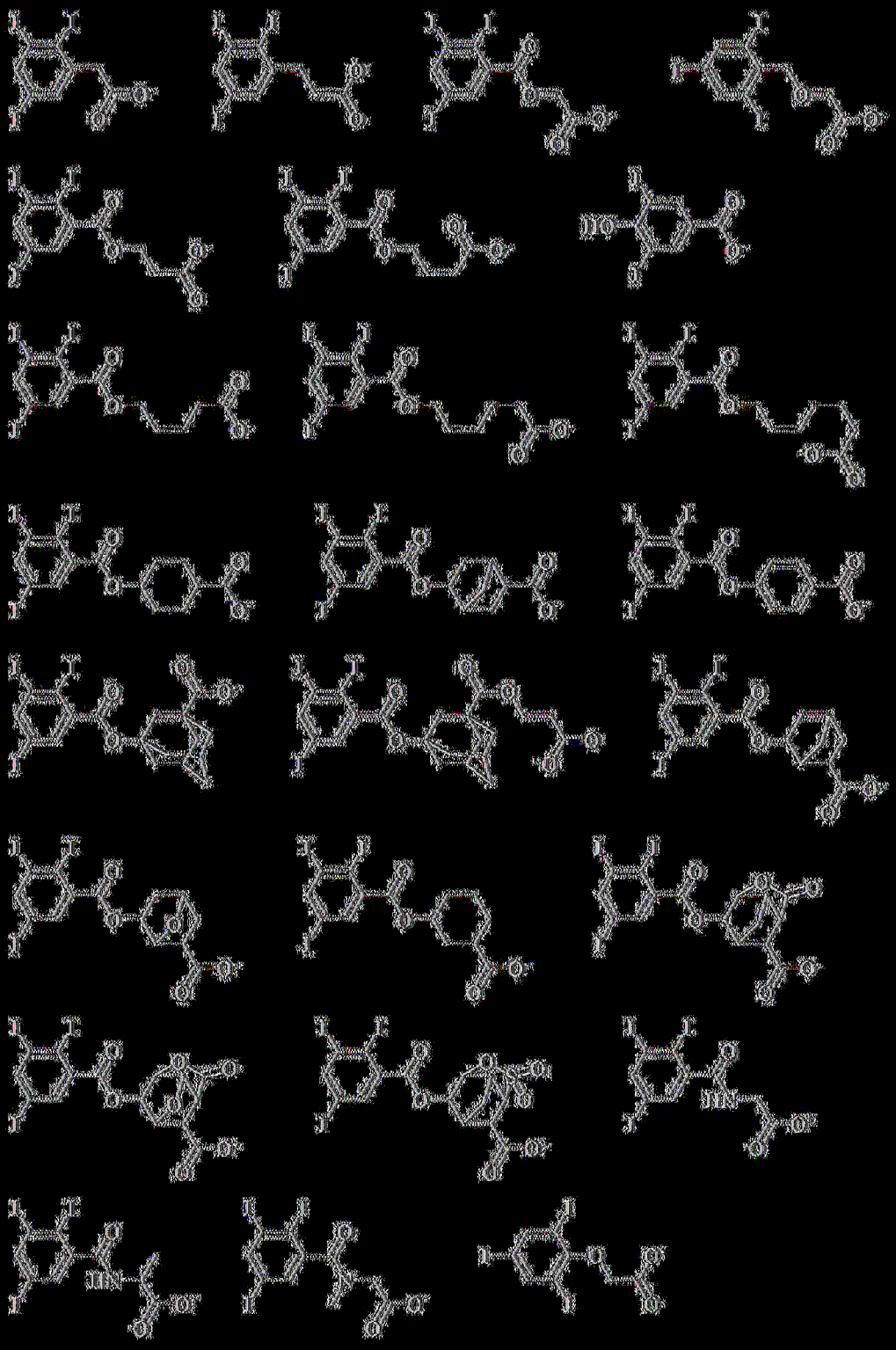
|0180|m及n為滿足0≤m≤5、0≤n≤3、及0≤m+n≤5的整數，較佳為滿足1≤m≤3、0≤n≤2的整數。

|0181| 前述式(S-1)或式(S-2)所表示的酸擴散控制劑的陰離子可例舉以下所示者，但不限於此。

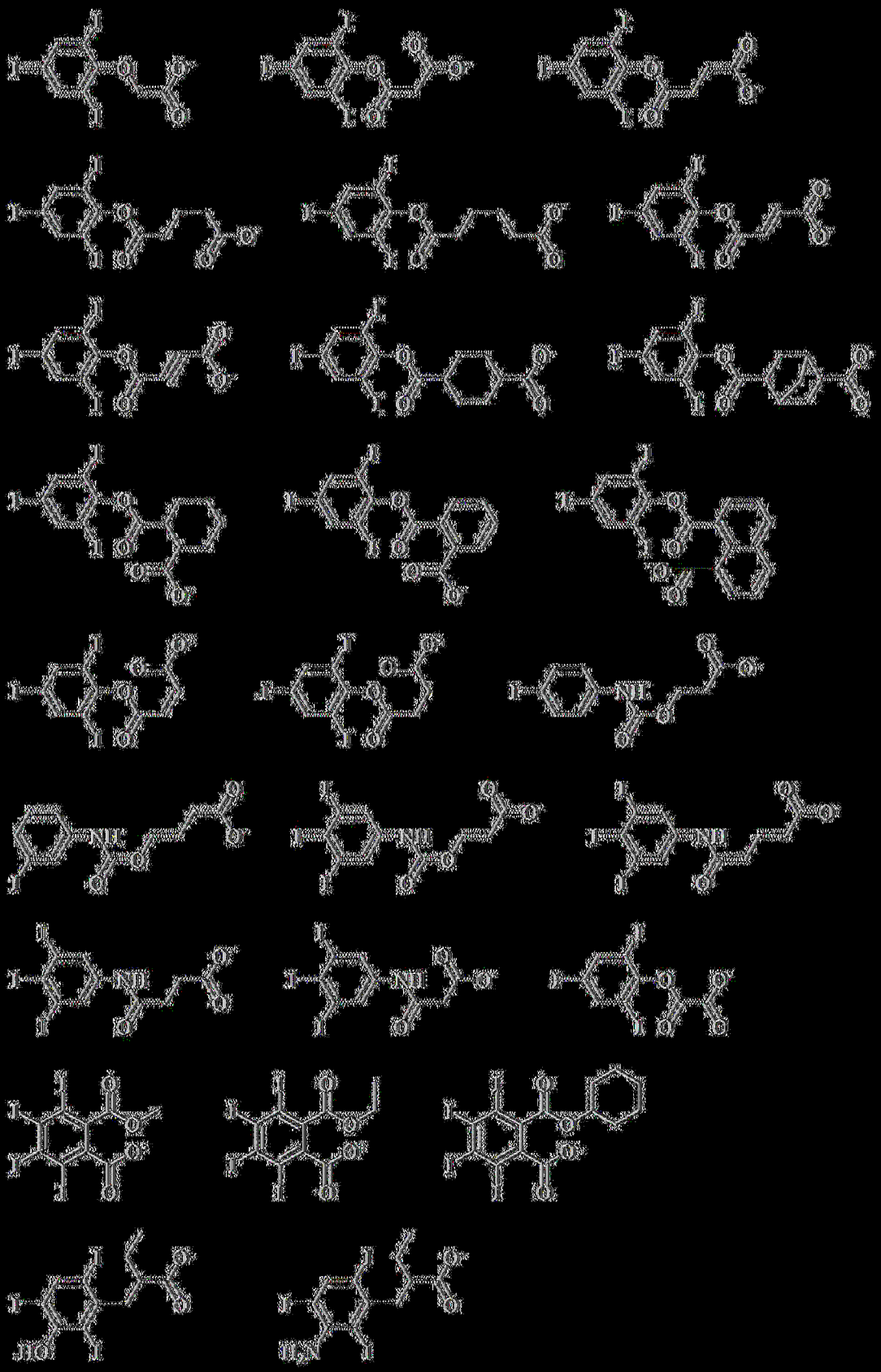
|0182|



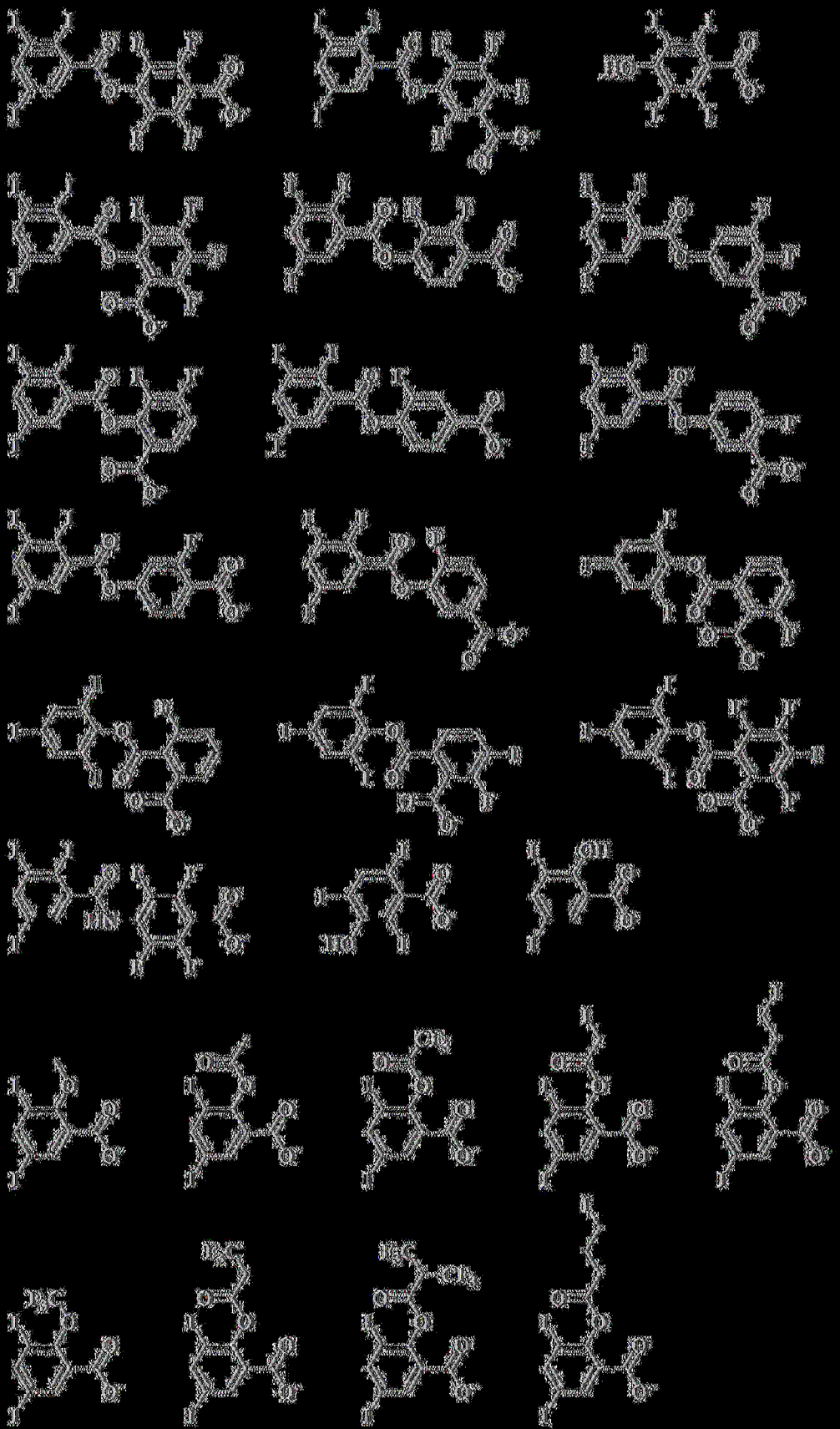
|(0183)|



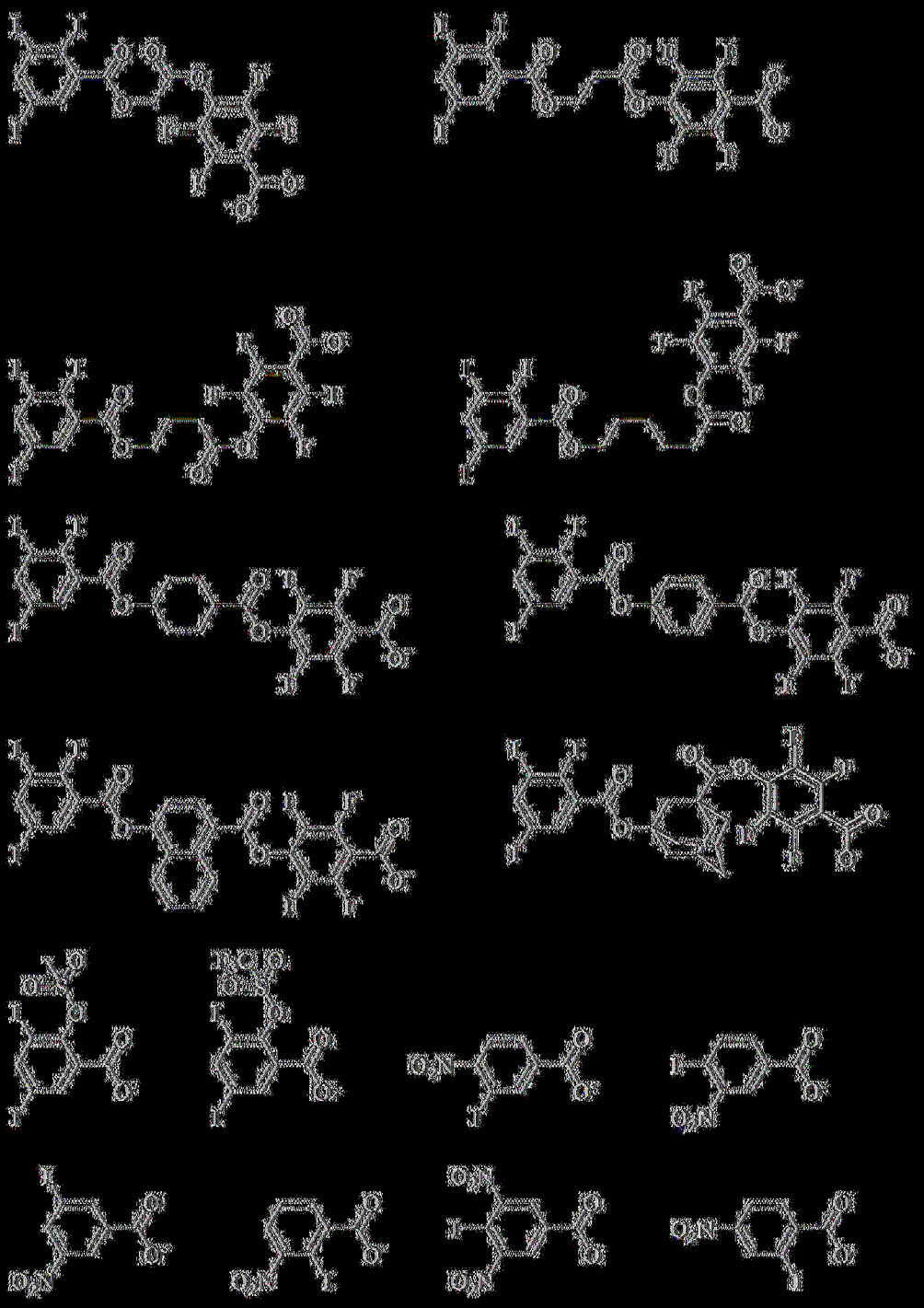
|(0184)|



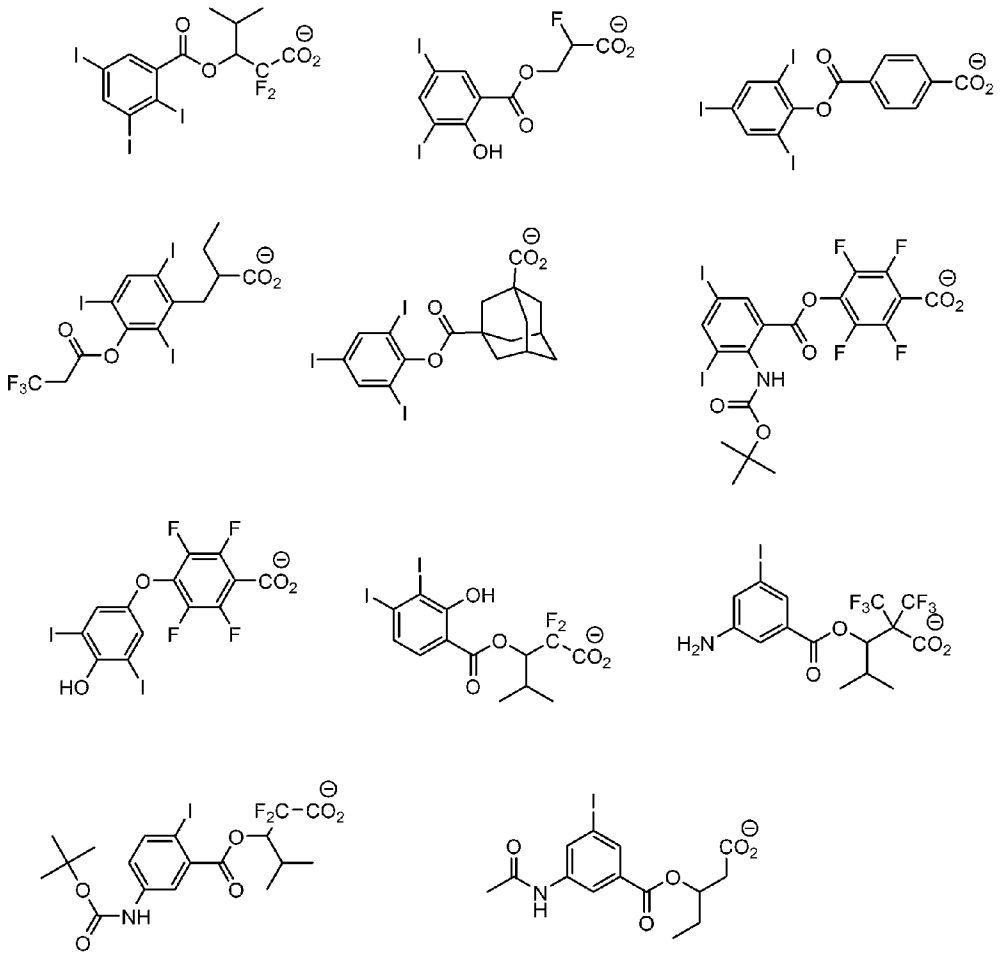
|(0185)|



|(0186)|



|(0187)|



【0188】前述式(S-1)及式(S-2)表示的酸擴散控制劑中的鎓陽離子部分可較佳地採用感放射線性酸產生劑中的鎓陽離子部分。

【0189】所述酸擴散控制劑中亦可代替所述式(S-1)及所述式(S-2)所表示的鎓陽離子部分而為金屬陽離子。

【0190】前述金屬陽離子可例舉 Na^+、Mg^{2+}、K^+、Ca^{2+}、Rb^+、Sr^{2+}、Cs^+、Ba^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Sn^{4+}、Sb^{3+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Ce^{3+}、Al^{3+}、In^{3+}等。該些可單獨使用，亦可將兩種以上混合使用。

【0191】前述式(S-1)及式(S-2)表示的酸擴散控制劑亦可藉由公知的方法，特別是鹽交換反應來合成。只要不損及本發明的效果，則亦可使用公知的酸擴散控制劑。

【0192】該些酸擴散控制劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。相

對於基礎樹脂 100 質量份，酸擴散控制劑的含量的下限較佳為 0.5 質量份，更佳為 1 質量份，進而佳為 1.5 質量份。另外，所述含量的上限較佳為 15 質量份，更佳為 12 質量份，進而佳為 8 質量份。藉此，於形成抗蝕劑圖案時可發揮優異的感度或 CDU 性能。

【0193】＜感放射線性酸產生劑＞

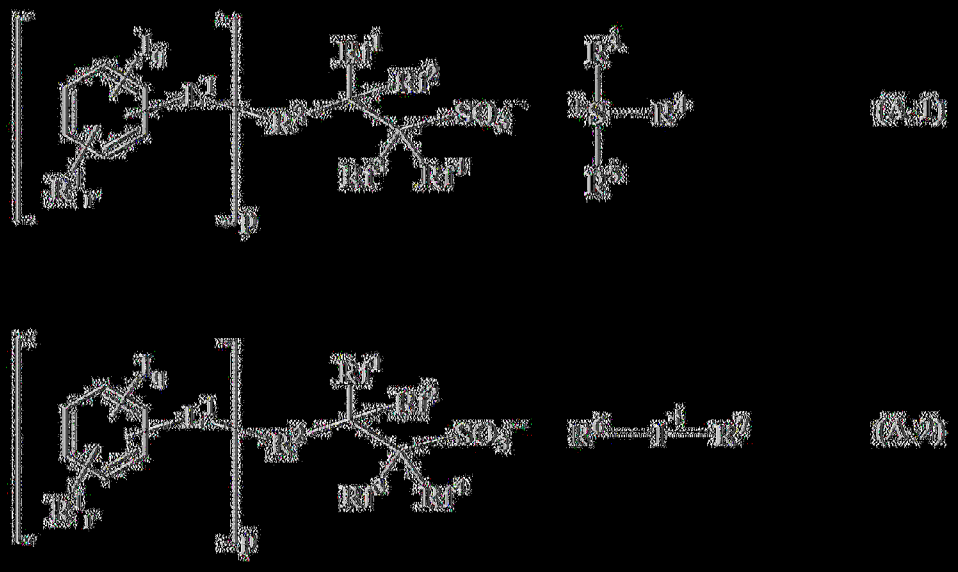
該感放射線性樹脂組成物較佳更含感放射線性酸產生劑，此感放射線性酸產生劑藉放射線照射（曝光）而產生 pKa 低於自所述酸擴散控制劑產生的酸的酸。藉由感放射線性樹脂組成物含有上述感放射線性酸產生劑，因曝光產生的酸使樹脂具有的酸解離性基發生解離，從而產生羧基等。其結果，曝光部的樹脂的極性增大，曝光部中的樹脂於鹼性水溶液顯影的情況下對顯影液呈溶解性，另一方面，於有機溶媒顯影的情況下對顯影液呈難溶性。

【0194】感放射線性酸產生劑較佳為包含有機酸根陰離子部分與鎓陽離子部分。有機酸根陰離子部分較佳為具有選自由磺酸根陰離子及磺醯亞胺陰離子所組成的群組中的至少一種。作為藉由曝光而產生的酸，與所述有機酸根陰離子部分對應，可列舉磺酸、磺醯亞胺。有機酸根陰離子部分較佳為包含碘取代芳香環結構。

【0195】其中，作為藉由曝光而提供磺酸的感放射線性酸產生劑，可較佳地採用於與磺酸根陰離子鄰接的碳原子上鍵結有一個以上的氟原子或氟化烴基的化合物。

【0196】感放射線性酸產生劑較佳為由下式(A-1)或(A-2)表示。

【0197】



|0198| 式(A-1)及式(A-2)中，L^1為單鍵、醚鍵或酯鍵、或者為可包含醚鍵或酯鍵的碳數 1～6 的伸烷基。所述伸烷基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種。

|0199| R^1為羥基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基，或者為可含氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基或碳數 1~10 烷氧基的碳數 1~20 的烷基、碳數 1~20 的烷氧基、碳數 2~10 的烷氧基羰基、碳數 2~20 的醯氧基或碳數 1~20 的烷基磺醯氧基，或者 $-NR^8-C(=O)-R^9$或$-NR^8-C(=O)-O-R^9$，R^8為氫原子或者可含鹵素原子、羥基、碳數 1~6 烷氧基、碳數 2~6 醯基或碳數 2~6 醯氧基的碳數 1~6 的烷基，R^9為碳數 1~16 的烷基、碳數 2~16 的烯基或碳數 6~12 的芳基，可包含鹵素原子、羥基、碳數 1~6 的烷氧基、碳數 2~6 的醯基或碳數 2~6 的醯氧基。前述烷基、烷氧基、烷氧基羰基、醯氧基、醯基及烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種。

|0200| 該典中，R^1較佳為羥基、$-NR^8-C(=O)-R^9$、氟原子、氯原子、溴原子、甲基、甲氧基等。

【0201】R^2於 p 為 1 時為單鍵或碳數 1～20 的二價連結基，於 p 為 2 或 3 時為碳數 1～20 的三價連結基或四價連結基，該連結基可包含氧原子、硫原子或氮原子。

【0202】Rf^1～Rf^4 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但該些中至少一個為氟原子或三氟甲基。另外，Rf^1與 Rf^2可結合而形成羰基。特佳為 Rf^3及 Rf^4均為氟原子。

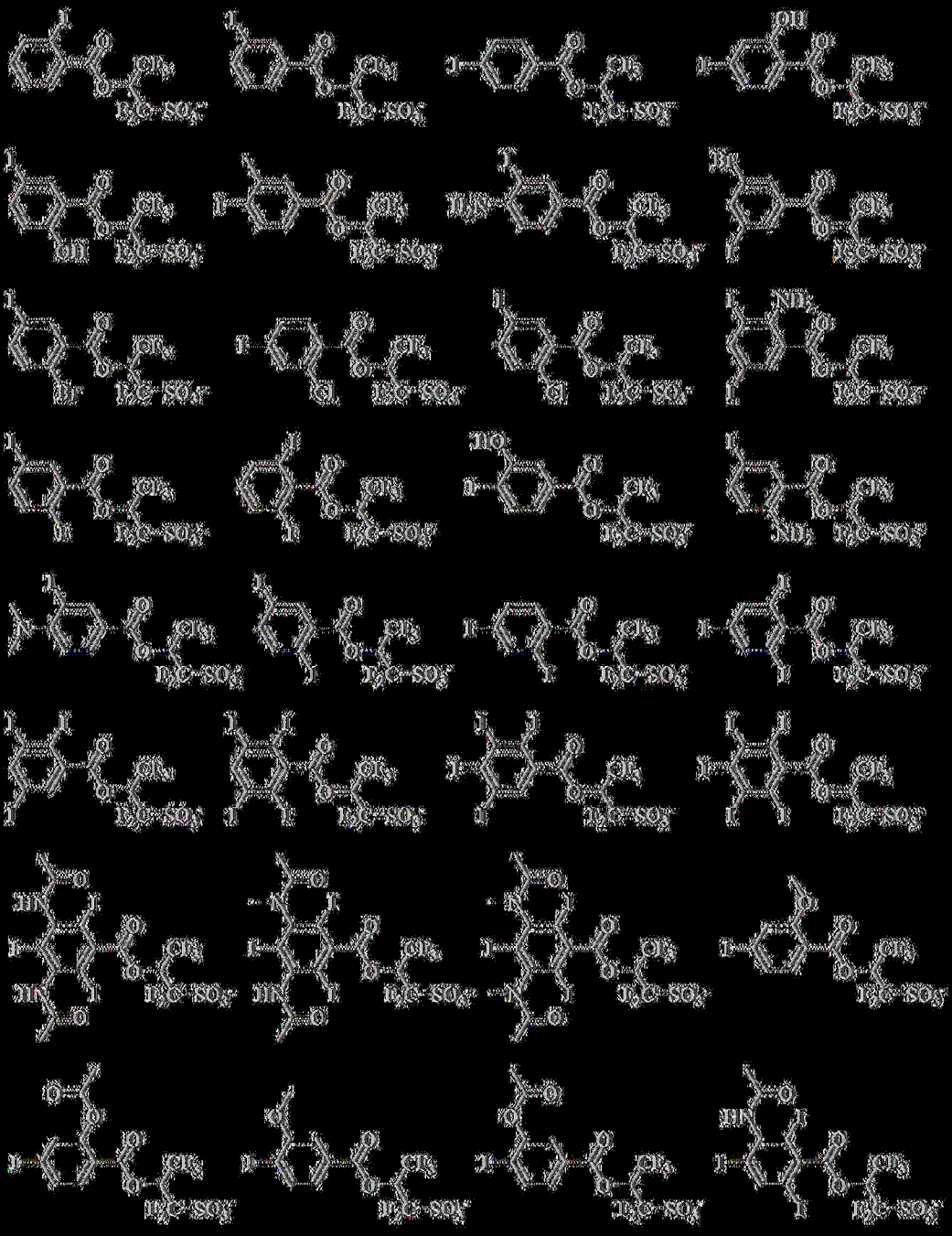
【0203】R^3、R^4、R^5、R^6及 R^7各自獨立為可含雜原子的碳數 1~20 的一價烴基。當感放射線性酸產生劑的鎓陽離子部分具有氟時，R^3、R^4及 R^5中至少一個包含一個以上氟原子，R^6及 R^7中至少一個包含一個以上氟原子。另 R^3、R^4及 R^5中任意兩個可相互鍵結並與其所鍵結的硫原子一起形成環。所述一價烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一種，具體例可舉碳數 1~12 烷基、碳數 2~12 烯基、碳數 2~12 炔基、碳數 6~20 芳基、碳數 7~12 芳烷基等。另該些基的部分或全部氫原子可經羥基、羧基、鹵素原子、氰基、醯胺基、硝基、巰基、磺內酯基、碸基或含錪鹽的基取代，該些基的部分碳原子可經醚鍵、酯鍵、羰基、碳酸酯基或磺酸酯鍵取代。

【0204】p 為滿足 $1 \leqq p \leqq 3$ 的整數。q 及 r 為滿足 $0 \leqq q \leqq 5$、$0 \leqq r \leqq 3$、及 $0 \leqq q+r \leqq 5$ 的整數。q 較佳為滿足 $1 \leqq q \leqq 3$ 的整數，更佳為 2 或 3。r 較佳為滿足 $0 \leqq r \leqq 2$ 的整數。

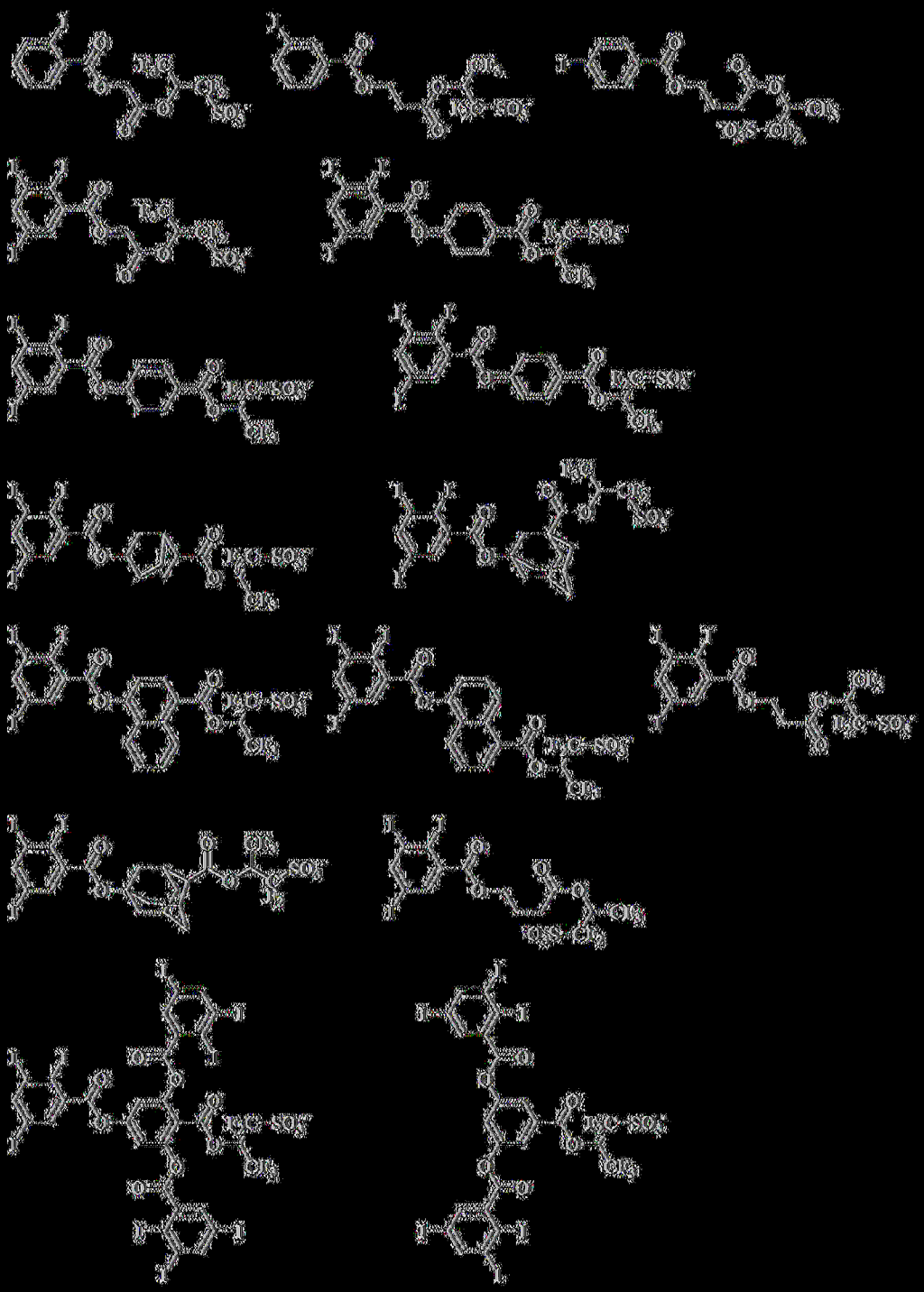
【0205】上述式(A-1)及(A-2)所表感放射線性酸產生劑的有機酸根陰離子部分可例舉以下所示者，但不限於此。再者，下示者均為具有碘取代芳香環結構的有機酸根陰離子部分，但不具碘取代芳

否環結構的有機酸根陰離子部分可較佳地採用下式中的碘原子經氫原子或其他取代基等碘原子以外的原子或基取代的結構。

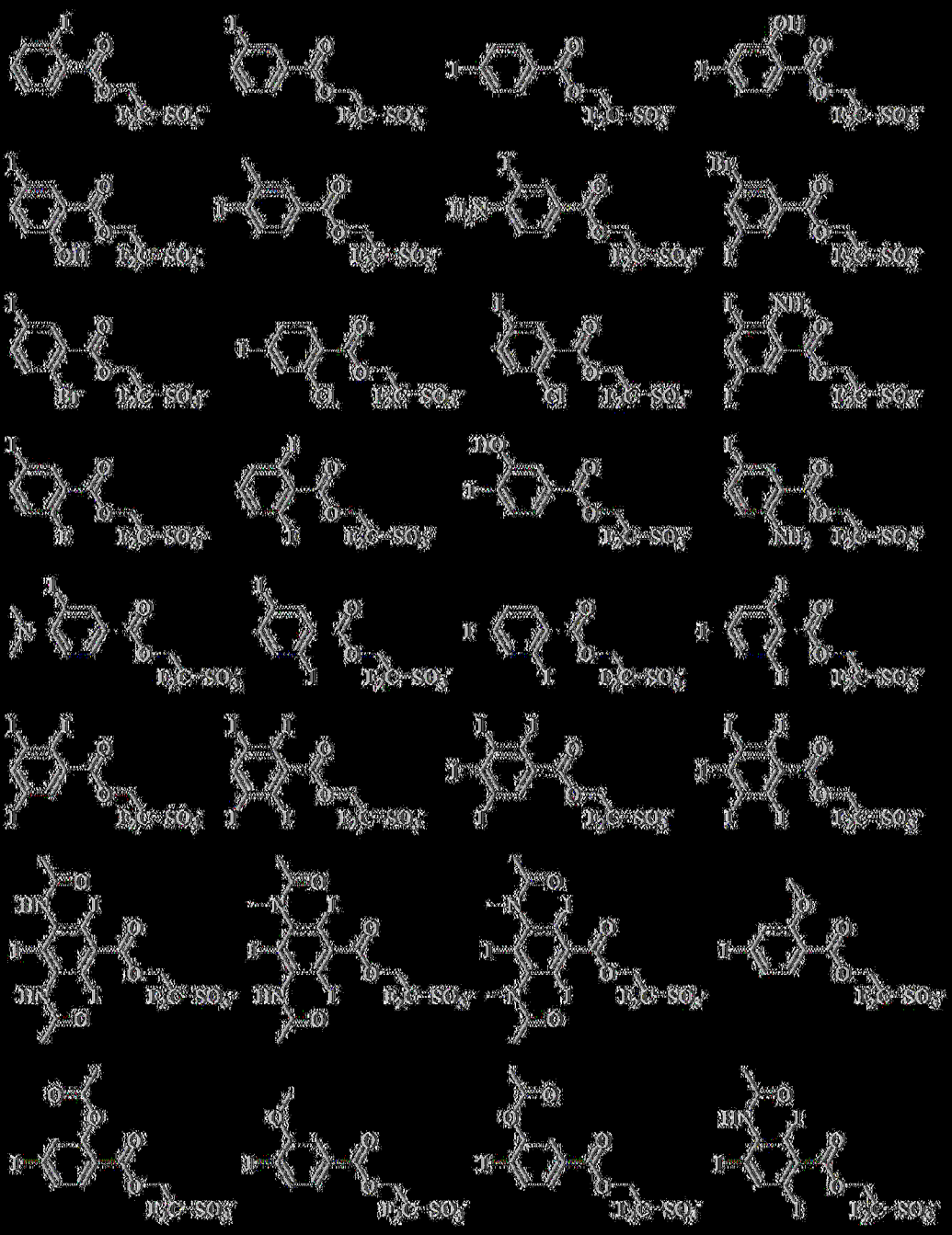
|(02.06)|



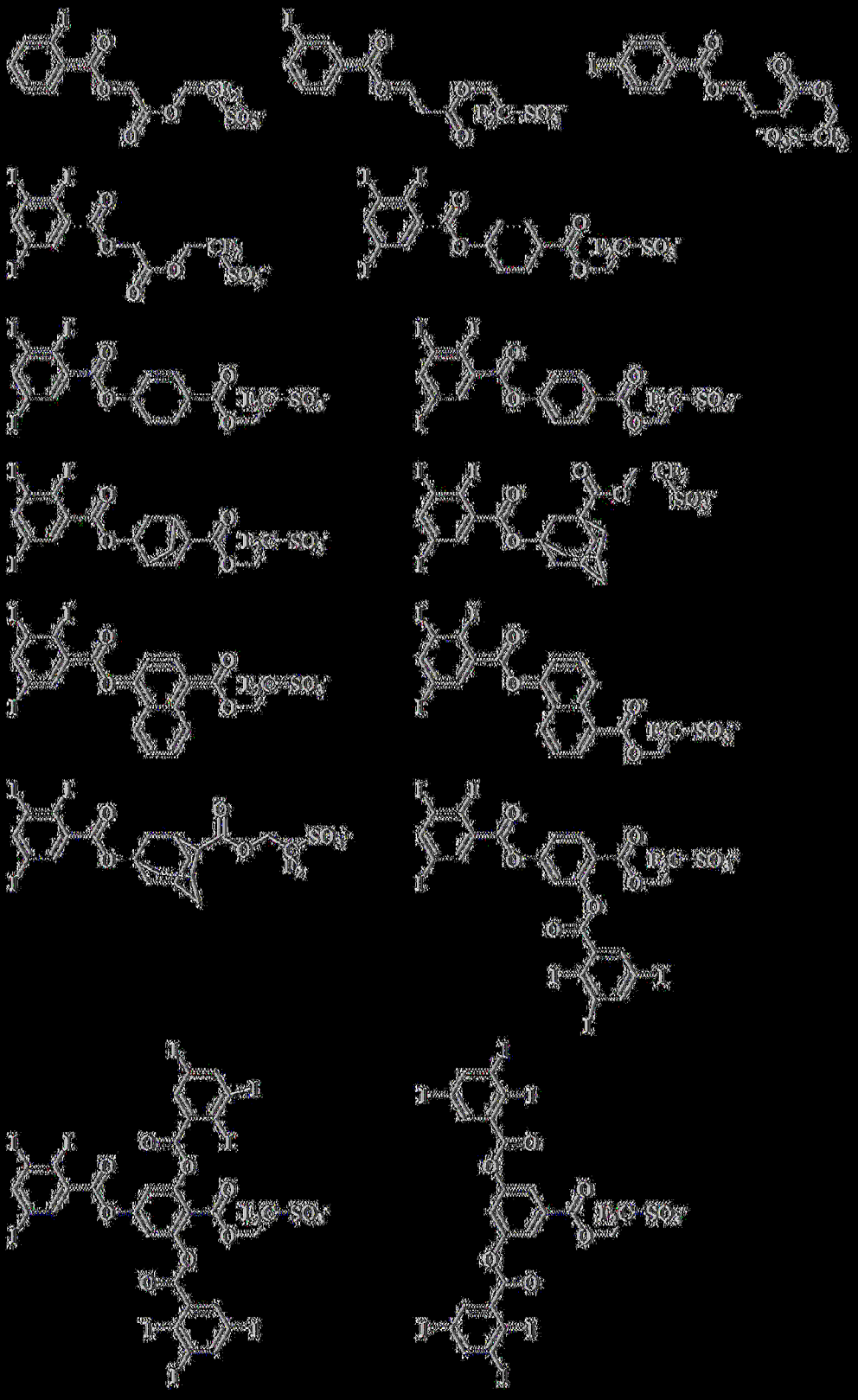
|(02.07)|



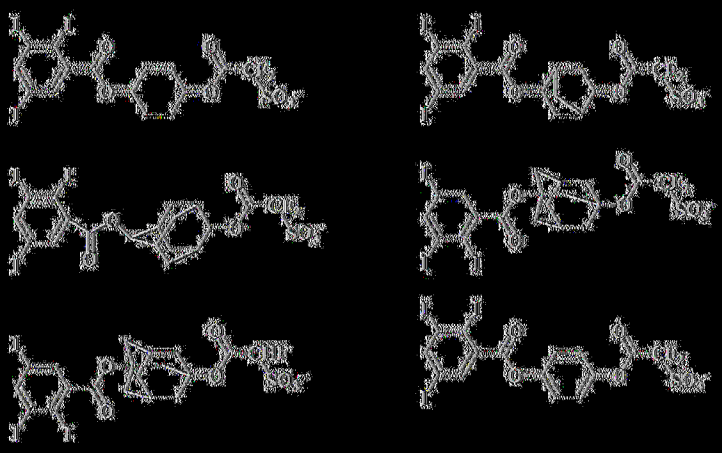
|(0208)|



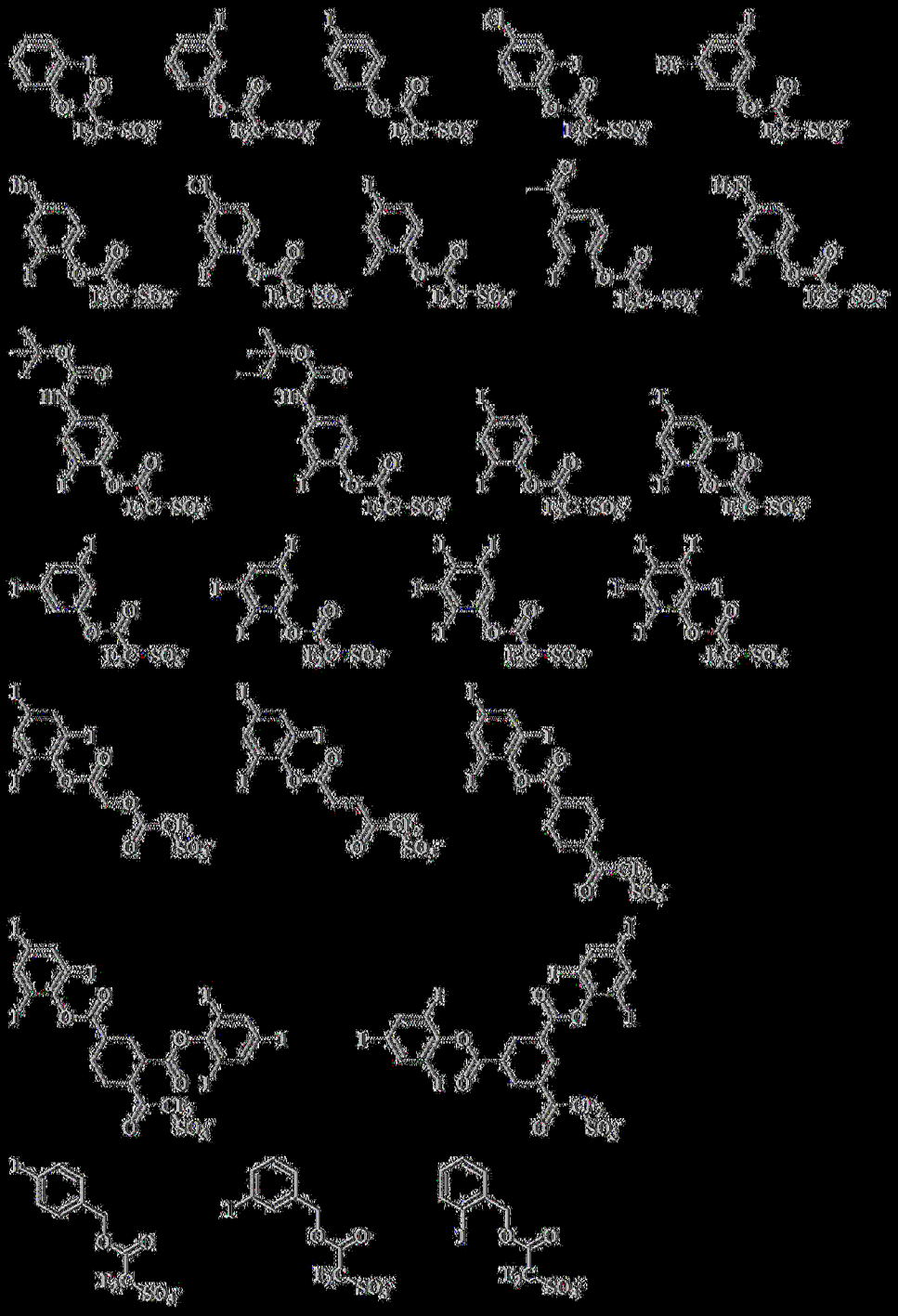
|(02.09)|



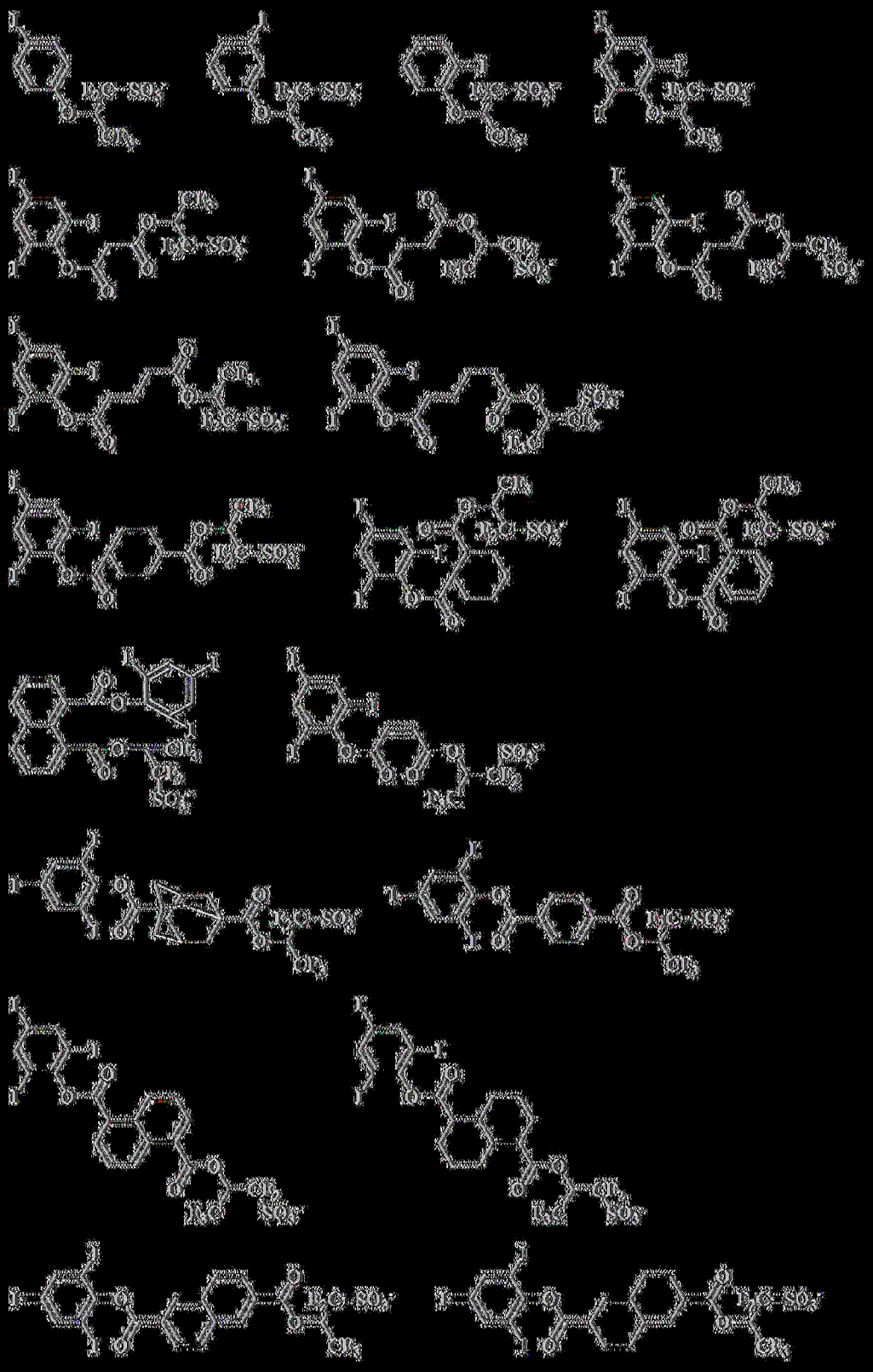
|(0210)|



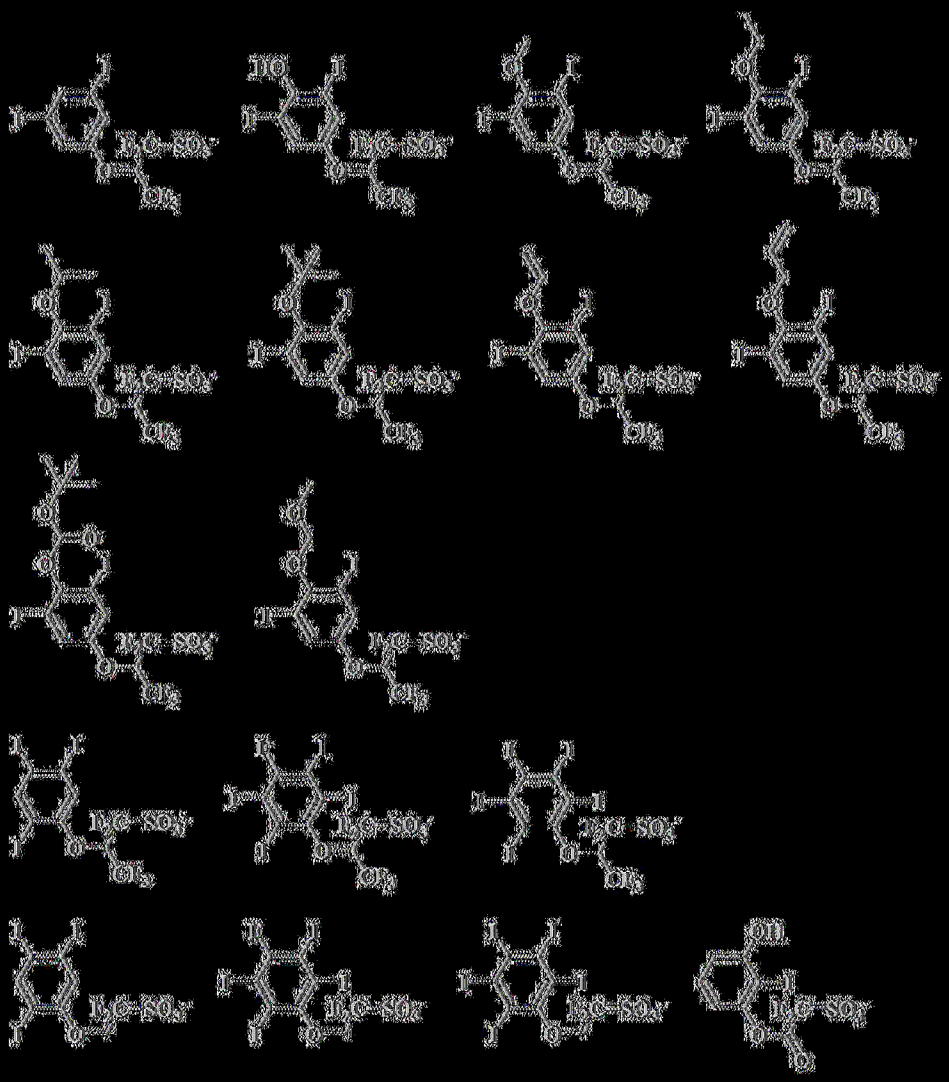
|(0211)|



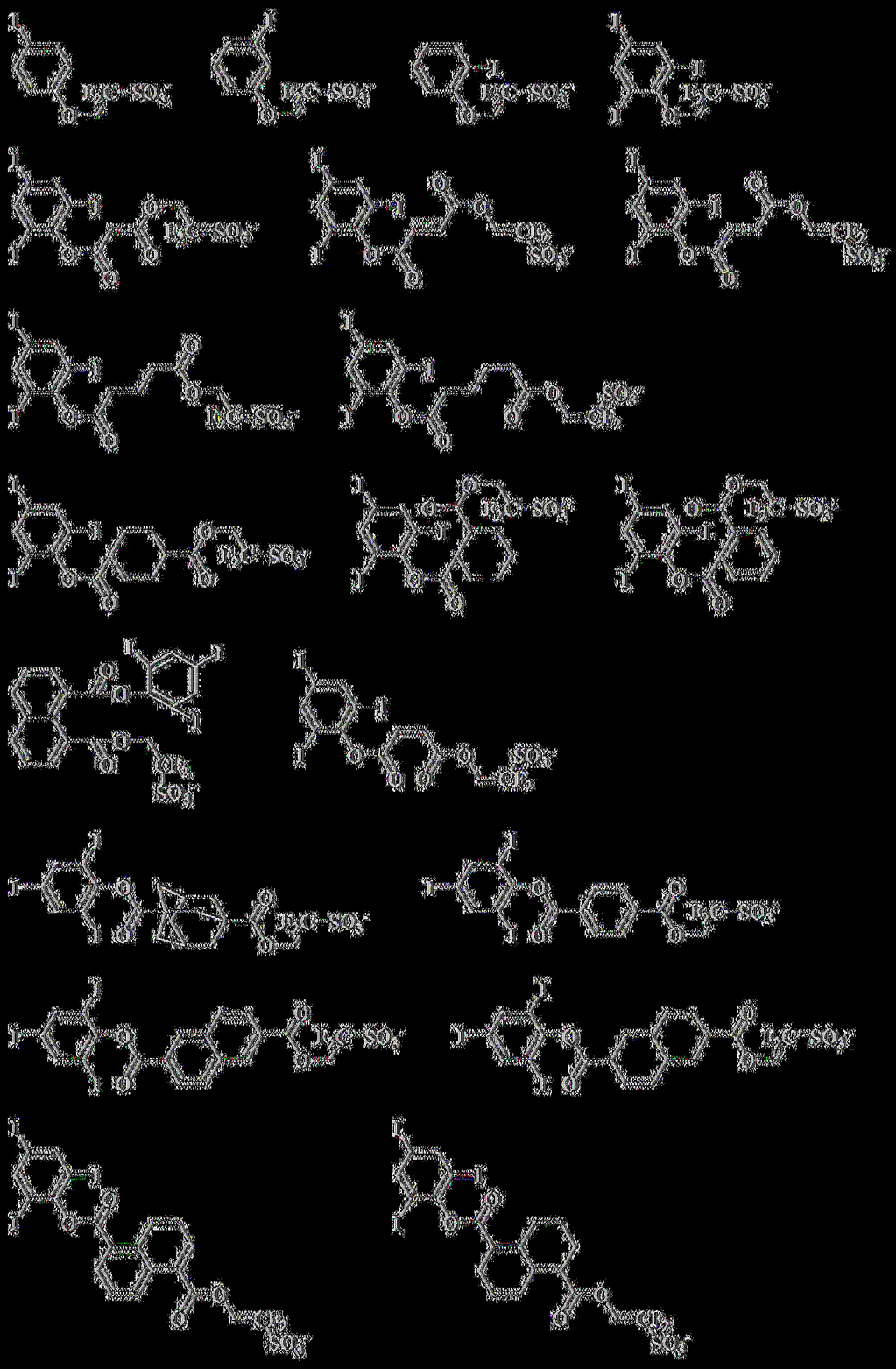
|(0212)|



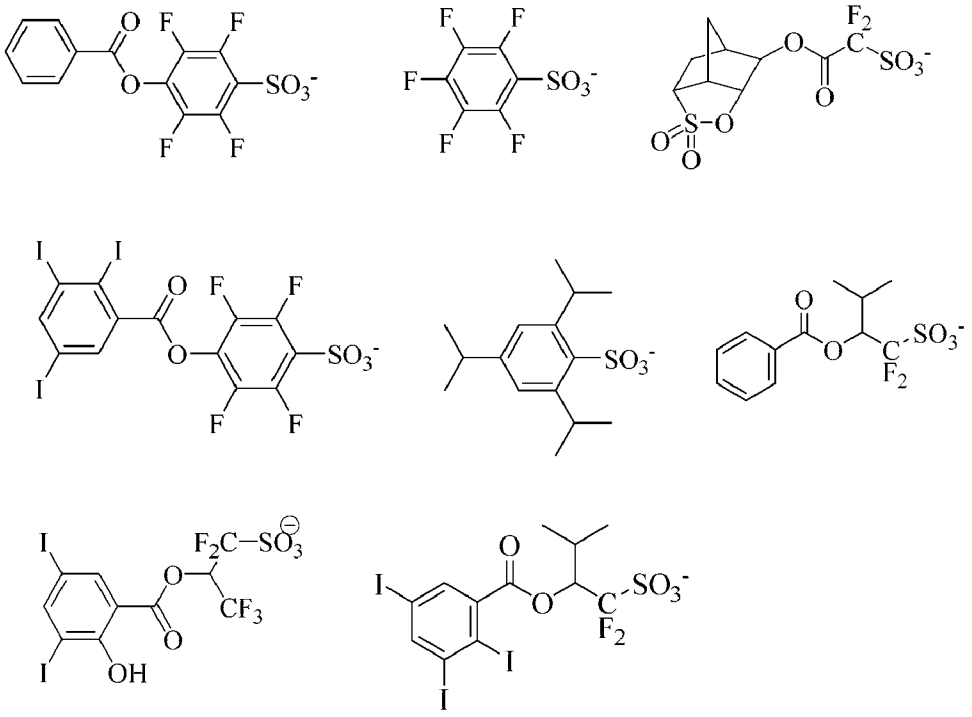
|(0213)|



|(0214)|



|(0215)|



【0216】前述式(A-1)表示的感放射線性酸產生劑中的鎓陽離子部分可較佳地採用作為樹脂中可包含的結構單元(VII)中的前述式(Q-1)及(Q-2)所表示的鎓陽離子部分而示出的結構。

【0217】該些感放射線性酸產生劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。相對於基礎樹脂 100 質量份，感放射線性酸產生劑的含量的下限較佳為 0.5 質量份，更佳為 1 質量份，進而佳為 1.5 質量份，特佳為 2 質量份。另外，相對於所述樹脂 100 質量份，所述含量的上限較佳為 20 質量份，更佳為 18 質量份，進而佳為 15 質量份，特佳為 12 質量份。藉此，於形成抗蝕劑圖案時可發揮優異的感度或 CDU 性能。

【0218】＜溶劑＞

本實施形態的感放射線性樹脂組成物含有溶劑。溶劑只要為至少能夠將基礎樹脂及酸擴散控制劑、以及視需要含有的添加劑

等溶解或分散的溶劑，則並無特別限定。

【0219】溶劑可例舉：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。

【0220】醇系溶劑可例舉：

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 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。

【0221】醚系溶劑可例舉：

二乙醚、二丙醚、二丁醚等二烷基醚系溶劑；

四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚系溶劑；

二苯醚、苯甲醚（甲基苯醚）等含芳香環的醚系溶劑；

將前述多元醇系溶劑所具羥基醚化成的多元醇醚系溶劑等。

【0222】酮系溶劑可例舉：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。

【0223】醯胺系溶劑可例舉：N,N'-二甲基咪唑啶酮、N-甲基吡咯啶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。

【0224】酯系溶劑可例舉：

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、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等碳酸酯系溶劑；

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

【0225】烴系溶劑可例舉：

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。

【0226】該些中，較佳為酯系溶劑、酮系溶劑，更佳為多元醇部分醚乙酸酯系溶劑、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、環己酮、γ-丁內酯、乳酸乙酯。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。

【0227】＜其他選用成分＞

所述感放射線性樹脂組成物除可含有所述成分以外，亦可含有其他選用成分。所述其他選用成分可例舉：交聯劑、偏向存在化促進劑、界面活性劑、含脂環式骨架的化合物、增感劑等。該

些其他選用成分亦可分別併用一種或兩種以上。

【0228】＜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樹脂、酸擴散控制劑及溶劑與視需要的其他選用成分以規定的比例混合來製備。所述感放射線性樹脂組成物較佳為於混合後利用例如孔徑 0.05 μm～0.2 μm 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%。

【0229】《圖案形成方法》

本實施形態的圖案形成方法包括：

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

對所述抗蝕劑膜曝光的步驟(2)（以下亦稱「曝光步驟」）；及

對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟(3)（以下亦稱「顯影步驟」）。

【0230】根據所述圖案形成方法，由於使用曝光步驟中的感度或 CDU 性能、顯影缺陷性能優良的所述感放射線性樹脂組成物，因此可形成高品質的抗蝕劑圖案。以下，對各步驟進行說明。

【0231】[抗蝕劑膜形成步驟]

於本步驟（前述步驟(1)）中，利用所述感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜。形成該抗蝕劑膜的基板可例舉矽晶圓、經二氧化矽、鋁被覆的晶圓等先前公知者等。另外，例如亦可將日本專

利特公平 6-12452 號或日本專利特開昭 59-93448 號等揭示的有機系或無機系的抗反射膜形成於基板上。塗佈方法可例舉：旋轉塗佈（旋塗）、流延塗佈、輥塗佈等。塗佈後為使塗膜中的溶劑揮發，可視需要進行預烘烤（PB）。PB 溫度通常為 60~150℃，較佳 80~140℃。PB 時間通常為 5~600 秒，較佳為 10~300 秒。所形成的抗蝕劑膜的膜厚較佳為 10~1,000 nm，更佳為 10~500 nm。

【0232】[曝光步驟]

於本步驟（前述步驟(2)）中，隔著光罩（視情況介隔水等液浸介質）對前述步驟(1)即抗蝕劑膜形成步驟所形成的抗蝕劑膜照射放射線來進行曝光。依目標圖案的線寬，曝光中使用的放射線可例舉：可見光、紫外線、遠紫外線、極紫外光（EUV）、X 射線、γ 射線等電磁波；電子束、α 射線等帶電粒子束等。該些中，較佳為遠紫外線、電子束、EUV，更佳為 ArF 準分子雷射（波長 193 nm）、KrF 準分子雷射（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。

【0233】較佳於前述曝光後進行曝光後烘烤（PEB），於抗蝕劑膜的經曝光的部分，利用感放射線性酸產生劑藉曝光產生的酸來促進樹脂等具有的酸解離性基的解離。藉由 PEB，於曝光部與未曝光部產生對顯影液溶解性的差。PEB 溫度通常為 50~180℃，較佳 80~130℃。PEB 時間通常為 5~600 秒，較佳為 10~300 秒。

【0234】[顯影步驟]

於本步驟（前述步驟(3)）中，對前述步驟(2)即所述曝光步驟

中經曝光的抗蝕劑膜進行顯影。藉此，可形成規定的抗蝕劑圖案。一般於顯影後利用水或醇等淋洗液進行清洗並加以乾燥。

【0235】鹼顯影的情況下，前述顯影使用的顯影液可例舉溶解氫氧化鈉、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）、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。

【0236】另外，於有機溶劑顯影的情況下，可例舉烴系溶劑、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。所述有機溶劑可例舉作為所述感放射線性樹脂組成物的溶劑而例舉的溶劑的一種或兩種以上等。該些中，較佳為酯系溶劑、酮系溶劑。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。酮系溶劑較佳為鏈狀酮，更佳為 2-庚酮。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。顯影液中的有機溶劑以外的成分可例舉水、矽油等。

【0237】於本發明中，並不意圖將本發明的權利範圍限定於該作用機理的權利範圍，但推測藉由使用所述鹼顯影，於樹脂的結構單元(1)及結構單元(2)中，於顯影步驟時發生解離反應，可更佳地使溶解性發生變化。

【0238】顯影方法可例舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬一定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止一定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；一面以一定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面朝以一定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）等。

[實施例]

【0239】以下示出合成例、實施例及比較例來具體說明本發明，但本發明並不限於下述實施例。以下示出各種物性值的測定方法。

【0240】[Mw 及 Mn]

聚合體的 Mw 及 Mn 是藉由凝膠滲透層析法（GPC）並使用 Tosoh 公司製造的 GPC 管柱（「G2000HXL」2 根、「G3000HXL」1 根、「G4000HXL」1 根），按照以下的條件進行測定。

溶離液：四氫呋喃（和光純藥工業公司製造）

流量：1.0 mL/min

試樣濃度：1.0 質量%

試樣注入量：100 μL

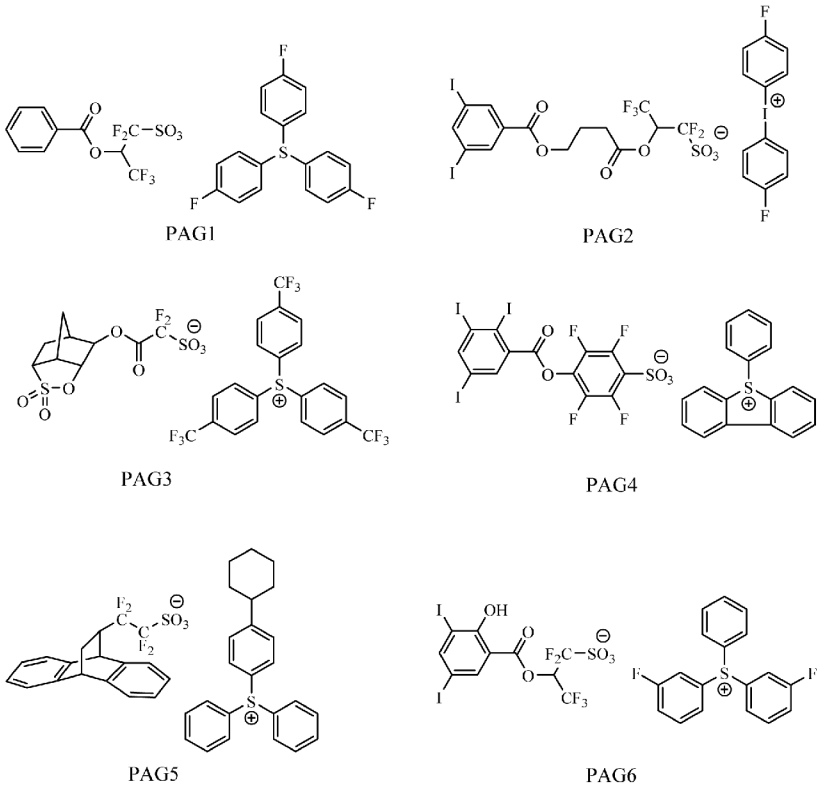
管柱溫度：40℃

檢測器：示差折射計

標準物質：單分散聚苯乙烯

【0241】以下示出實施例的感放射線性樹脂組成物中使用的銃鹽或鎓鹽的感放射線性酸產生劑 PAG1～PAG6 的結構。

【0242】



【0243】[合成例]基礎聚合物(P-1)～(P-6)的合成

將各單體組合並於四氫呋喃（THF）溶劑下進行共聚反應，於甲醇中結晶，進而利用己烷重覆清洗，然後進行分離、乾燥，獲得下示組成的基礎聚合物(P-1)～(P-6)。所獲得的基礎聚合物的組成藉由 ^{1}H-核磁共振（NMR）來確認，Mw 及分散度（Mw/Mn）藉由所述的 GPC 條件來確認。

【0244】P-1：Mw=9,200，Mw/Mn=1.8

P-2：Mw=7,900，Mw/Mn=1.8

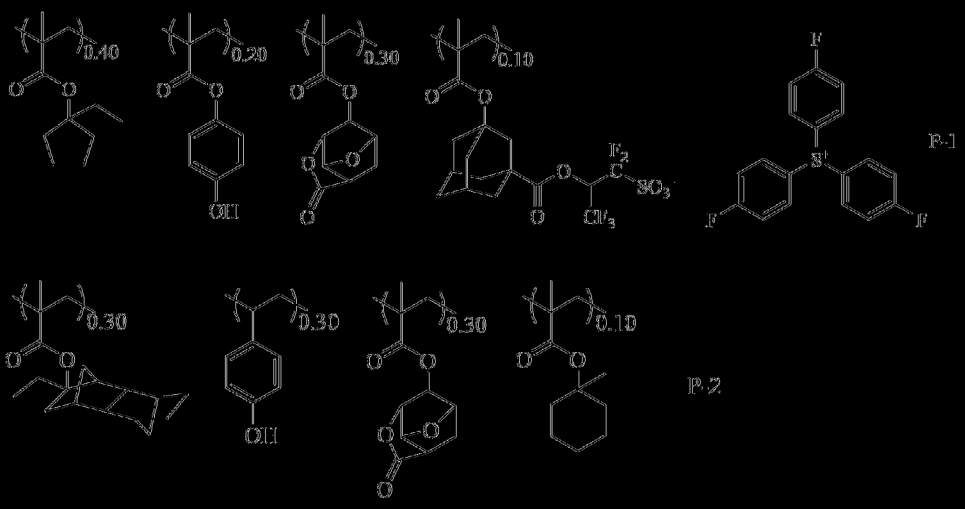
P-3：Mw=8,000，Mw/Mn=1.8

P-4：Mw=7,700，Mw/Mn=1.7

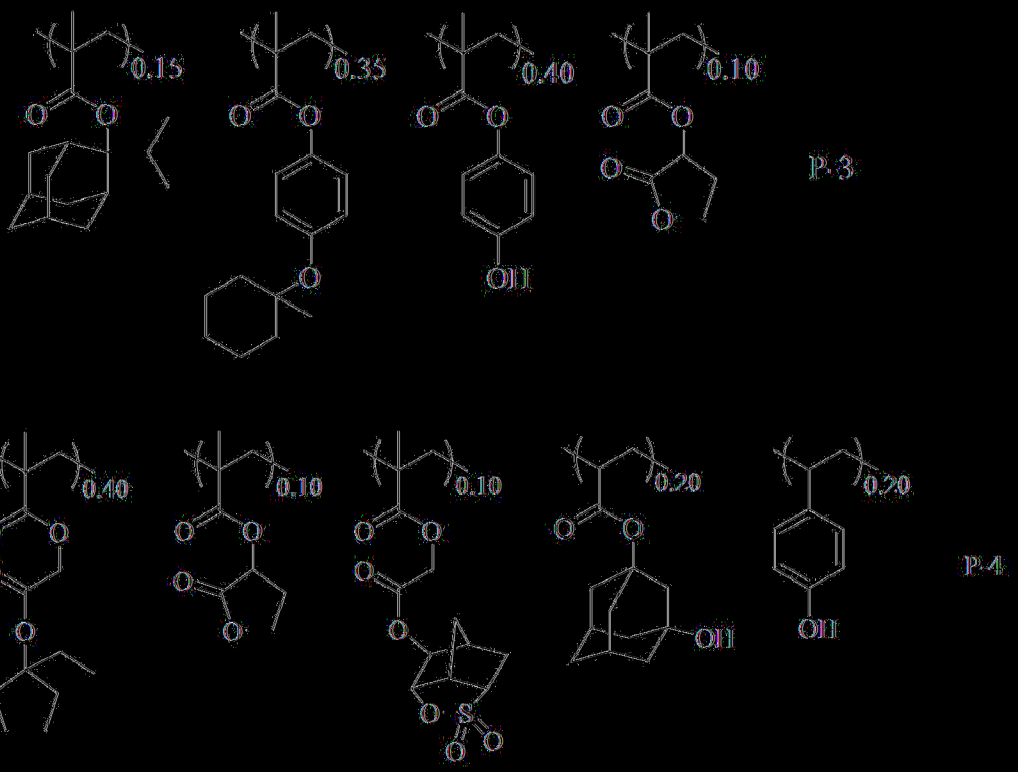
P-5：Mw=8,000，Mw/Mn=1.8

P-6：Mw 8,200，Mw/Mn 1.8

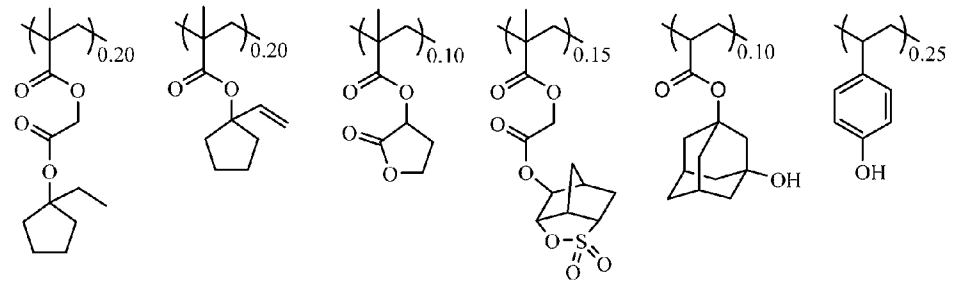
|(0245)|



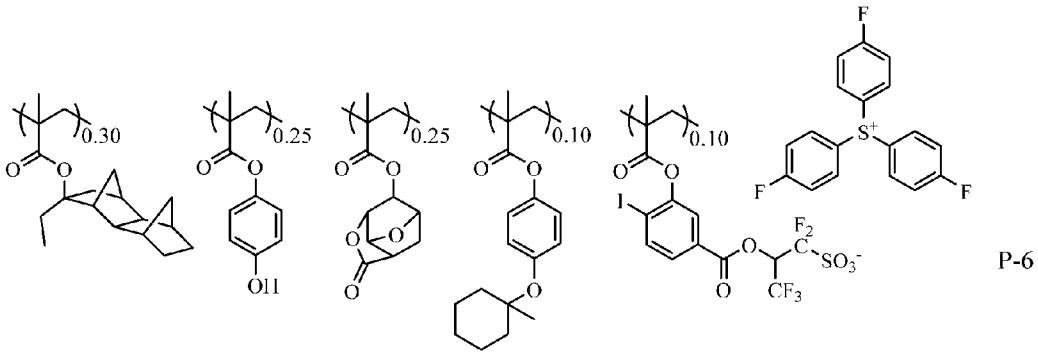
|(0246)|



|(0247)|



P-5



P-6

【0248】[實施例、比較例]

以表 1 中所示的組成使各成分溶解於溶解有 100 ppm 的作為界面活性劑的 3M 公司製造的 FC-4430 的溶劑中而獲得溶液，利用 0.2 μm 尺寸的過濾器對所獲得的溶液進行過濾，從而製備感放射線性樹脂組成物。

【0249】表 1 中，各成分如以下般。

【0250】有機溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

γ-丁內酯（γ-butyrolactone，GBL）

環己酮（cyclohexanone，CHN）

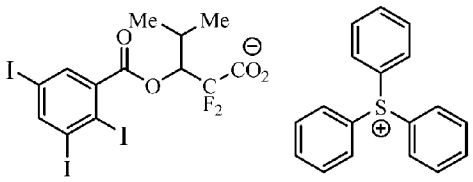
丙二醇單甲醚（propylene glycol monomethyl ether，PGME）

二丙酮醇（diacetone alcohol，DAA）

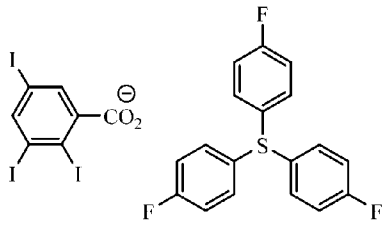
乳酸乙酯（ethyl lactate，EL）

【0251】酸擴散控制劑（Q-1）～酸擴散控制劑（Q-8）

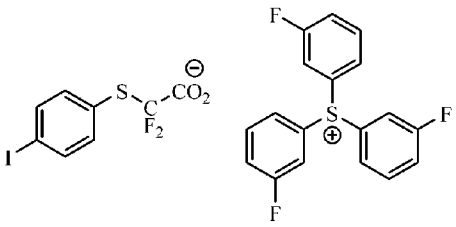
【0252】



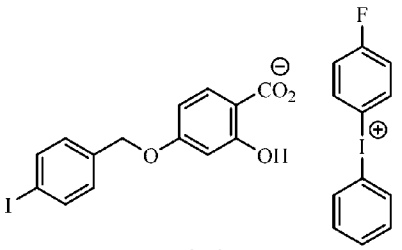
Q-1



Q-2

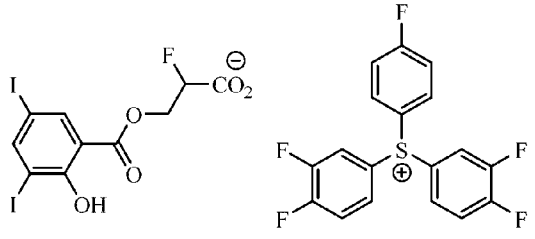


Q-3

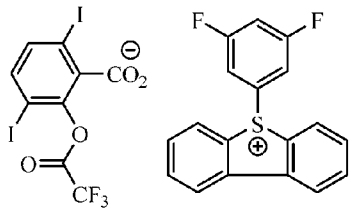


Q-4

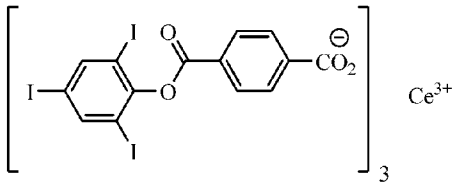
【0253】



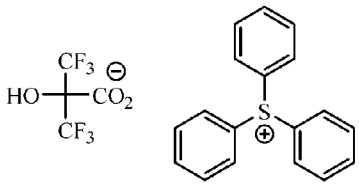
Q-5



Q-6



Q-7



Q-8

【0254】F-1：Mw=8,900，Mw/Mn=2.0

F-2：Mw=9,100，Mw/Mn=2.0

F-3：Mw=9,200，Mw/Mn=2.0

F-4：Mw=9,100，Mw/Mn=2.0

F-5：Mw=10,500，Mw/Mn=1.8

F-6：Mw=9,100，Mw/Mn=1.9

F-7：Mw=10,400，Mw/Mn=1.8

F-8：Mw=8,800，Mw/Mn=2.0

F-9：Mw=8,900，Mw/Mn=2.0

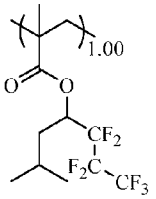
F-10：Mw=9,700，Mw/Mn=2.0

F-11：Mw=9,400，Mw/Mn=1.9

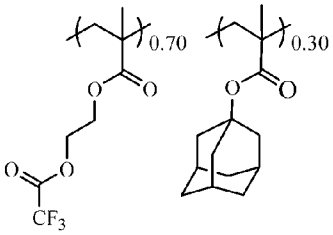
F-12：Mw=8,300，Mw/Mn=2.1

F-13：Mw=10,100，Mw/Mn=1.9

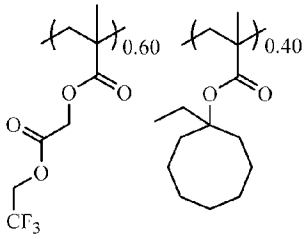
【0255】



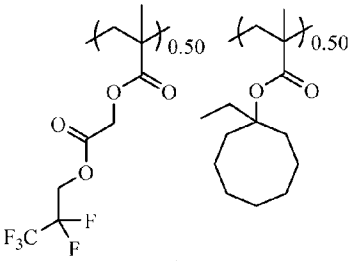
F-1



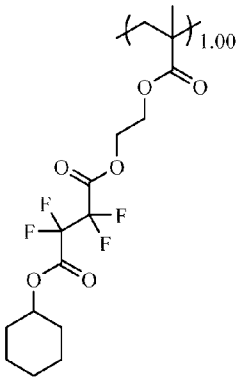
F-2



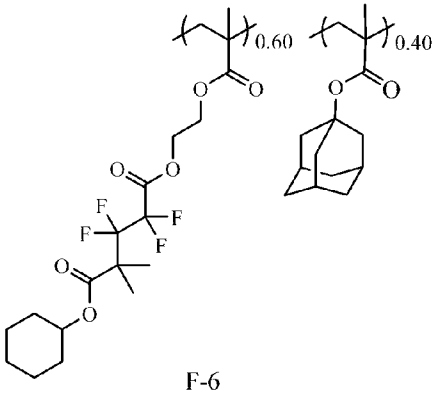
F-3



F-4

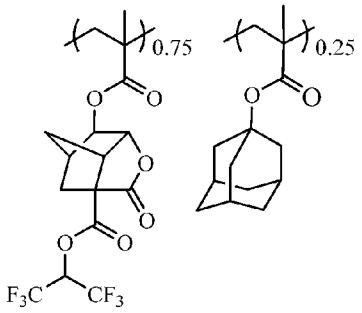


F-5

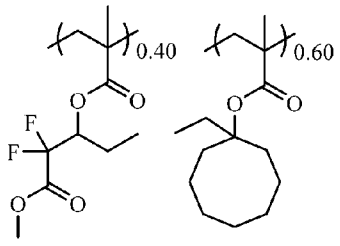


F-6

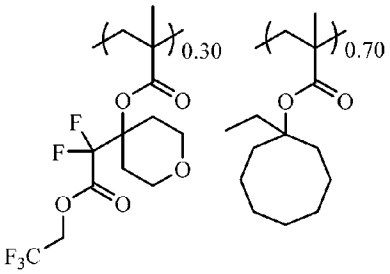
【0256】



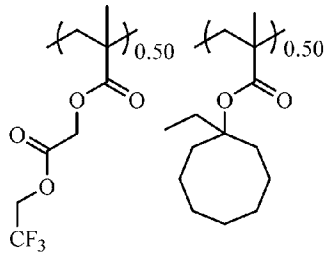
F-7



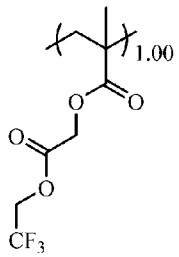
F-8



F-9

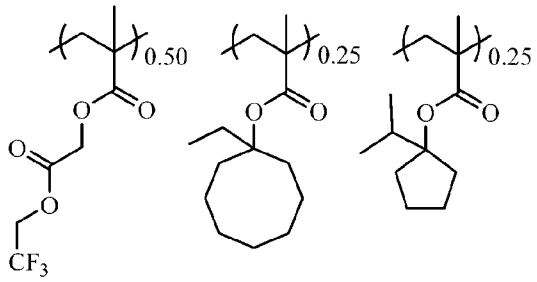


F-10

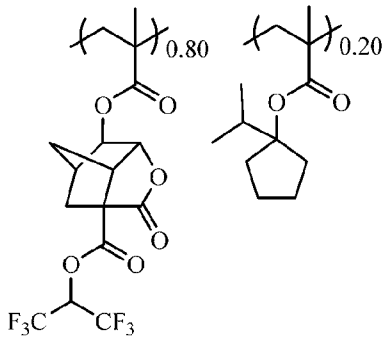


F-11

【0257】



F-12



F-13

【0258】[基於 EUV 曝光的感度的評價]

用旋塗機（Tokyo Electron 公司的 CLEAN TRACK ACT12）將下層抗反射膜形成用組成物（Brewer Science 公司的 ARC66）塗敷於 12 吋矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒而形成平均厚度 105 nm 的下層抗反射膜。用前述旋塗機將表 1 所示各感放射線性樹脂組成物塗敷於該下層抗反射膜上，並於 130℃下進行 60 秒 PB，續於 23℃下冷卻 30 秒而形成平均厚度 55 nm 的抗蝕劑膜。使用 EUV 掃描儀（ASML 公司的 NXE3300（NA 0.33、σ 0.9/0.6、四極照明、

晶圓上尺寸為間距 46 nm、+20%偏差的孔圖案的遮罩））對該抗蝕劑膜曝光。於 120℃加熱板上進行 60 秒 PEB，用 2.38 質量%四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液顯影 30 秒而形成 23 nm 孔 46 nm 間距的抗蝕劑圖案。將形成該 23 nm 孔 46 nm 間距的抗蝕劑圖案的曝光量設為最佳曝光量（Eop），將最佳曝光量設為感度（mJ/cm^2）。

【0259】[CDU 的評價]

照射以上求出的 Eop 的曝光量，與前述同樣地操作而形成 23 nm 孔 46 nm 間距的抗蝕劑圖案。使用掃描式電子顯微鏡（Hitachi High-Technologies 公司的 CG-5000）自圖案上部觀察所形成的抗蝕劑圖案。於 500 nm 範圍內測定 16 點孔徑並求出平均值。另外，於任意點測定共計 500 點的平均值。由測定值的分佈求出 3σ 值，將求出的 3σ 值設為 CDU 性能的評價值（nm）。關於 CDU 性能，其評價值越小，長週期中孔徑的偏差越小而良好。結果示於表 1。

【0260】[顯影缺陷的評價]

於所述最佳曝光量下進行解析的抗蝕劑圖案中，使用缺陷檢查裝置（KLA-Tencor 公司的 KLA2810）測定每 1 cm^2 的顯影缺陷數。然後，將所述測定的顯影缺陷分類為判斷為源自抗蝕劑膜者與源自外部的異物，算出判斷為源自抗蝕劑膜者的數量。顯影缺陷的數量越少越良好。將顯影缺陷為 0.05 個/cm^2 以下的情況設為「A」，將顯影缺陷超過 0.05 個/cm^2 且為 0.1 個/cm^2 以下的情況設為「B」，將顯影缺陷超過 0.1 個/cm^2 的情況設為「C」。

【0261】[解析度的評價]

使用旋塗機（Tokyo Electron 公司的 CLEAN TRACK ACT12）將下層抗反射膜形成用組成物（Brewer Science 公司的 ARC66）塗敷於 12 吋矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒，而形成平均厚度 105 nm 的下層抗反射膜。用前述旋塗機將表 1 所示各感放射線性樹脂組成物塗在該下層抗反射膜上，並於 130℃下進行 60 秒 PB，續於 23℃下冷卻 30 秒而形成平均厚度 55 nm 的抗蝕劑膜。用 EUV 掃描儀（ASML 公司的 NXE3300（NA 0.33、照明條件：Conventional s=0.89、遮罩 imecDEFECT32FFR02））對該抗蝕劑膜曝光。於 120℃加熱板上進行 60 秒 PEB，用 2.38 質量%四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液顯影 30 秒，而形成正型抗蝕劑圖案（32 nm 線/空間圖案）。將形成所述 32 nm 線/空間圖案的曝光量設為最佳曝光量（Eop2）。

【0262】於所述最佳曝光量（Eop2）中，於改變形成線與空間（1L/1S）的遮罩圖案的尺寸的情況下測定所解析的最小的抗蝕劑圖案的尺寸，並將該測定值設為解析度（單位：nm）。解析度的值越小，表示可形成更微細的圖案而良好。將解析度為 25 nm 以下的情況設為「A」，將解析度為 26 nm 以上的情況設為「B」。

【0263】[保存穩定性的評價]

將前述實施例及比較例中所得感放射線性樹脂組成物於 35℃或-15℃下保管一個月。使用該些組成物，與前述同樣地進行感度的評價。將於-15℃下保管一個月時的感度與於 35℃下保管一個月時的感度的差為 1.0%以內的情況設為「A」，將該差超過 1.0%且為 1.5%以內的情況設為「B」，將該差超過 1.5%的情況設為「C」。

【0264】[表 1]

	基礎樹脂（質量份）	PAG（質量份）	酸擴散控制劑(質量份)	溶劑（質量份）	添加劑(質量份)	感度 [mJ/cm^2]	CDU [nm]	顯影缺陷	解析度	保存穩定性
實施例 1	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-2 (3.0)	14	2.3	B	A	A
實施例 2	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-3 (3.0)	14	2.3	A	A	A
實施例 3	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-4 (3.0)	14	2.3	A	A	A
實施例 4	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-5 (3.0)	14	2.3	B	A	A
實施例 5	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-6 (3.0)	14	2.3	B	A	A
實施例 6	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-7 (3.0)	14	2.3	B	A	A
實施例 7	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-8 (3.0)	14	2.3	A	A	A
實施例 8	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-9 (3.0)	14	2.3	A	A	A
實施例 9	P-1 (100)	-	Q-2 (2.5)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-10 (3.0)	14	2.3	A	A	A
實施例 10	P-2 (100)	PAG2 (7.0)	Q-3 (3.5)	PGMEA/GBL (2,200/300)	F-11 (3.0)	14	2.3	B	A	B
實施例 11	P-3 (100)	PAG3 (5.5)	Q-4 (3.0)	PGMEA/EL (2,000/500)	F-12 (3.0)	14	2.3	A	A	B
實施例 12	P-4 (100)	PAG4 (6.0)	Q-5 (3.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-8 (2.5)	13	2.3	A	A	A
實施例 13	P-5 (100)	PAG5 (6.5)	Q-6 (3.5)	PGMEA/PGME/EL (1,500/500/500)	F-4 (3.5)	15	2.3	A	A	A
實施例 14	P-6 (100)	PAG6 (2.0)	Q-7 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (800/1,500/200)	F-13 (3.0)	14	2.3	B	A	A
比較例 1	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-8 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-2 (3.0)	14	2.5	B	B	A
比較例 2	P-1 (100)	PAG1 (6.0)	Q-1 (3.0)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-1 (3.0)	14	2.3	C	A	A

【0265】關於對經過所述 EUV 曝光而形成的抗蝕劑圖案進行評價的結果，實施例的感放射線性樹脂組成物的感度、CDU 性能、及顯影缺陷性能均良好。

[產業上之可利用性]

【0266】根據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，可形成對於曝光光的感度良好、CDU 性能及顯影缺陷性能優良的抗蝕劑圖案。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。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性樹脂組成物，含有：

樹脂 A，包含下式(1)表示的結構單元、下式(2)表示的結構單元，或此兩者；

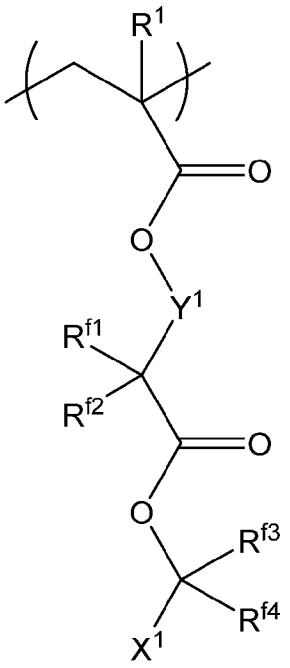
樹脂 B，包含具有酸解離性基的結構單元；

一種或兩種以上的鹽，包含有機酸根陰離子部分與陽離子部分；以及

溶劑，

所述鹽於所述有機酸根陰離子部分中包含羧酸根陰離子，

所述鹽中的至少一部分所述有機酸根陰離子部分包含碘取代芳香環結構，



(1)

式(1)中，

R^1 為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 1~5 的鹵化烷基；

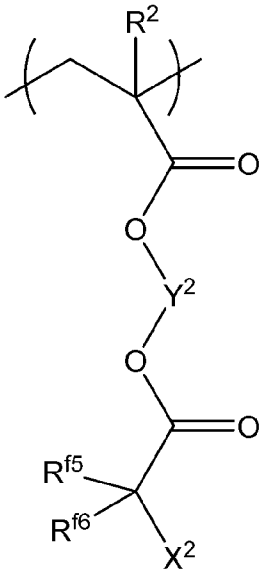
Y^1 為單鍵或二價連結基；

R^{f1} 及 R^{f2} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基；R^{f1} 及 Y^1 可相互鍵結而形成碳數 3~15 的環結構；

R^{f3} 及 R^{f4} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基；

X^1 為碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基、或硝基；R^{f3}、R^{f4} 及 X^1 中的任意二個或三個可一起形成碳數 3~15 的環結構；

其中，R^{f1}、R^{f2}、R^{f3}、R^{f4}、或 X^1 中的至少一個為氟原子、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基；



（2）

式(2)中，

R^2 為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 1~5 的鹵化烷基；

Y^2 為二價連結基；

R^{f5} 及 R^{f6} 各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數 1~5 的一價烴基、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基；

X^2 為氫原子、氟原子、碳數 1~20 的一價烴基、碳數 1~20 的一價氟化烴基、氰基或硝基；R^{f5}、R^{f6} 及 X^2 中的任意二個或三個可一起形成碳數 3~15 的環結構；

其中，R^{f5}、R^{f6} 或 X^2 中的至少一個為氟原子、碳數 1~5 的一價氟化烴基、氰基或硝基。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中 Y^1 或 Y^2 為可包含醚基或酯基的碳數 1~20 的二價烴基，或者碳數 1~20 的二價氟化烴基。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的感放射線性樹脂組成物，更包含感放射線性酸產生劑，所述感放射線性酸產生劑藉由放射線照射而產生較自所述酸擴散控制劑產生的酸具有更低的 pKa 的酸。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂 B 更包含具有酚性羥基的結構單元。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂 B 更包含含有選自由內酯結構、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。

【請求項6】 一種圖案形成方法，包括：

將如請求項 1~5 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7】 如請求項 6 所述的圖案形成方法，其中使用極紫外光或電子束來進行所述曝光。