202346262

(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 202346262 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：112118224 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 05 月 17 日

(51)Int. Cl.： *C07C309/12 (2006.01)* *C07C309/17 (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：2022/05/23 日本 2022-083554

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

(72)發明人：根本龍一 NEMOTO, RYUICHI (JP) ；三宅正之 MIYAKE, MASAYUKI (JP) ；稲見甫 INAMI, HAJIME (JP) ；古川剛 FURUKAWA, TSUYOSHI (JP) ；大塚昇 OTSUKA, NOBORU (JP) ；宮尾健介 MIYAO, KENSUKE (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 81 頁

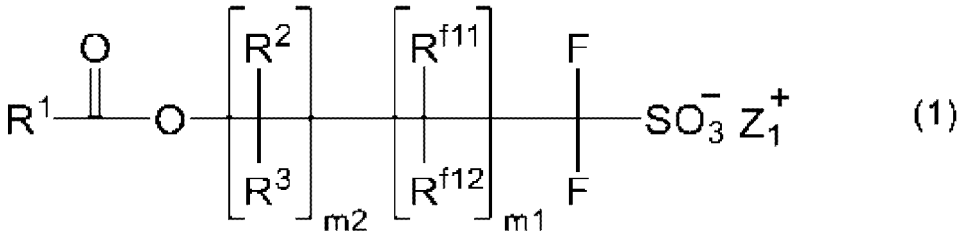
(54)名稱

感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法

(57)摘要

提供一種感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法，其中即便於形成高縱橫比的抗蝕劑圖案時亦能夠形成可以充分的水準發揮感度或 LWR 性能、DOF 性能、圖案矩形性的抗蝕劑膜。一種感放射線性樹脂組成物，包含：式（1）所表示的鎓鹽化合物、包含具有酸解離性基的結構單元的樹脂、以及沸點為 90℃以上的醇系溶劑。

[化 1]



(1)

（式（1）中，R^1 為經取代或未經取代的碳數 1 ～ 5 的一價烴基或於該烴基的碳-碳鍵間包含二價的含雜原子的基的基；R^2 及 R^3 為氫原子或一價烴基；R^{f11} 及 R^{f12} 中的一者為氟原子，另一者為氟原子或一價氟化烴基；Z_1^+為一價感放射線性鎓陽離子）

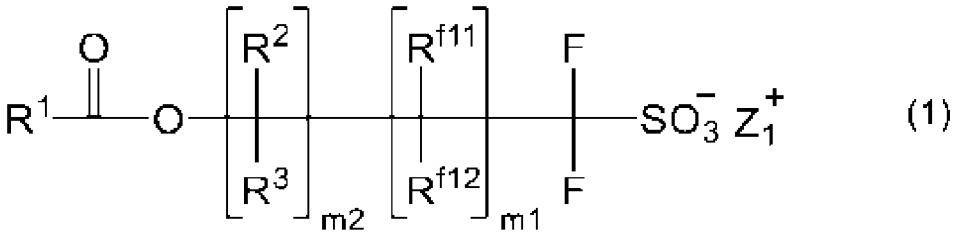
【發明摘要】

【中文發明名稱】感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法

【中文】

提供一種感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法，其中即便於形成高縱橫比的抗蝕劑圖案時亦能夠形成可以充分的水準發揮感度或 LWR 性能、DOF 性能、圖案矩形性的抗蝕劑膜。一種感放射線性樹脂組成物，包含：式（1）所表示的鎓鹽化合物、包含具有酸解離性基的結構單元的樹脂、以及沸點為 90℃以上的醇系溶劑。

[化 1]



(1)

（式（1）中，R^1 為經取代或未經取代的碳數 1～5 的一價烴基或於該烴基的碳-碳鍵間包含二價的含雜原子的基的基；R^2 及 R^3 為氫原子或一價烴基；R^{f11} 及 R^{f12} 中的一者為氟原子，另一者為氟原子或一價氟化烴基；Z_1^+為一價感放射線性鎓陽離子）

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法。

【先前技術】

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

【0003】所述光微影技術中，利用 ArF 準分子雷射等短波長的放射線，或使用進而於以液狀介質充滿曝光裝置的透鏡與抗蝕劑膜之間的空間的狀態下進行曝光的液浸曝光法（液體浸沒式微影（Liquid Immersion Lithography））來推進圖案微細化。作為下一代技術，亦正在研究使用電子束、X 射線及極紫外線（Extreme Ultraviolet，EUV）等更短波長的放射線的微影。

【0004】關於作為抗蝕劑組成物的主要成分的光酸產生劑，就提高感度或解析度等的方面而言，多使用能夠賦予強酸的全氟烷基磺酸。另一方面，由於近年來環境意識的提高，正在研究僅將磺酸的周邊部分氟化而成的酸產生劑（參照日本專利特開 2013-114085

號公報）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】[專利文獻 1]日本專利特開 2013-114085 號公報

【發明內容】

【0006】[發明所欲解決之課題]

作為抗蝕劑組成物的用途展開，有時形成線寬或孔直徑為 100 nm 以下且抗蝕劑膜的厚度為 100 nm 至 200 nm、或者超過該些的高縱橫比的抗蝕劑圖案。即便於形成此種高縱橫比的圖案時，就感度或表示線寬或抗蝕劑圖案的線寬的偏差的線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能、焦點深度（Depth Of Focus，DOF）性能、表示抗蝕劑圖案的剖面形狀的矩形性的圖案矩形性等方面而言，亦要求與先前同等以上的抗蝕劑諸性能。

【0007】本發明的目的在於提供一種感放射線性樹脂組成物及圖案形成方法，其中即便於形成高縱橫比的抗蝕劑圖案時亦能夠形成可以充分的水準發揮感度或 LWR 性能、DOF 性能、圖案矩形性的抗蝕劑膜。

[解決課題之手段]

【0008】本發明者等人為了解決本課題而重覆努力研究，結果發現藉由採用下述結構，可達成所述目的，從而完成了本發明。

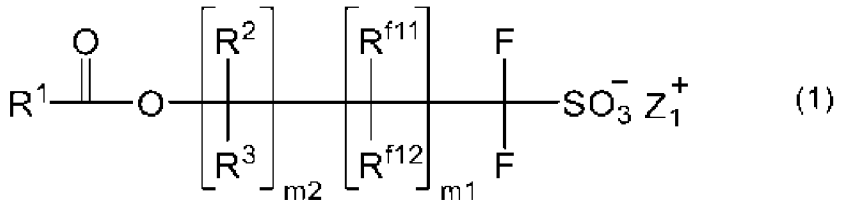
【0009】即，本發明於一實施形態中是有關於一種感放射線性樹脂組成物，其包括：

下述式（1）所表示的鎓鹽化合物（以下，亦稱為「鎓鹽化合物（1）」）、

包含具有酸解離性基的結構單元的樹脂、以及

沸點為 90℃以上的醇系溶劑。

[化 1]



(1)

（式（1）中，

R^1 為經取代或未經取代的碳數 1～5 的一價烴基或於該烴基的碳-碳鍵間包含二價的含雜原子的基的基；

R^2 及 R^3 分別獨立地為氫原子或一價烴基；於 R^2 及 R^3 存在多個的情況下，多個 R^2 及 R^3 分別相同或不同；

R^{f11} 及 R^{f12} 中的一者為氟原子，另一者為氟原子或一價氟化烴基；於 R^{f11} 及 R^{f12} 存在多個的情況下，多個 R^{f11} 及 R^{f12} 分別相同或不同；

m1 為 1～3 的整數；

m2 為 0～8 的整數；

Z_1^+為一價感放射線性鎓陽離子）

【0010】該感放射線性樹脂組成物藉由包含具有特定結構的所述鎓鹽化合物、並且一併包含沸點為 90℃以上的醇系溶劑，即便於形成高縱橫比的抗蝕劑圖案時亦可形成發揮優異的感度或LWR性

能、DOF 性能、圖案矩形性的抗蝕劑膜。

再者，所謂有機基，是指包含至少一個碳原子的基。

【0011】本發明於另一實施形態中是有關於一種圖案形成方法，其包括：

將該感放射線性樹脂組成物直接或間接地塗佈於基板上來形成抗蝕劑膜的步驟、

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟、以及

利用顯影液對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【0012】於該圖案形成方法中，由於使用能夠形成感度、LWR 性能、DOF 性能及圖案矩形性優異的抗蝕劑膜的所述感放射線性樹脂組成物，因此可有效率地形成高品質的抗蝕劑圖案。

【實施方式】

【0013】以下，對本發明的實施形態進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施形態。於實施形態中，較佳態樣的組合亦較佳。

【0014】＜感放射線性樹脂組成物＞

本實施形態的感放射線性樹脂組成物（以下，亦簡稱為「組成物」）包含：鎓鹽化合物（1）、包含具有酸解離性基的結構單元的樹脂及醇系溶劑。進而視需要包含酸擴散控制劑。所述組成物只要不損及本發明的效果，則亦可包含其他任意成分。感放射線性樹脂組成物藉由一併包含鎓鹽化合物（1）及沸點為 90℃ 以上的醇系溶劑，可對該感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑膜或抗蝕劑圖案賦予高水準的感度、LWR 性能、DOF 性能及圖案矩形性。

【0015】（鎓鹽化合物（1））

鎓鹽化合物（1）由所述式（1）表示，作為藉由放射線的照射而產生酸的感放射線性酸產生劑來發揮功能。

【0016】作為 R^1 中的碳數 1～5 的一價烴基，可列舉：碳數 1～5 的一價鏈狀烴基、碳數 3～5 的一價脂環式烴基等。

【0017】作為所述碳數 1～5 的一價鏈狀烴基，例如可列舉碳數 1～5 的一價直鏈或分支鏈飽和烴基、或者碳數 2～5 的一價直鏈或分支鏈不飽和烴基。作為所述碳數 1～5 的一價直鏈或分支鏈飽和烴基，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、異戊基、新戊基等碳數 1～5 的烷基等。作為碳數 2～5 的一價直鏈或分支鏈不飽和烴基，例如可列舉：乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、2-甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基等碳數 2～5 的烯基；乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-甲基-3-丁炔基等碳數 2～5 的炔基等。

【0018】作為所述碳數 3～5 的一價脂環式烴基，可列舉單環的飽和或不飽和烴基、或者多環的飽和烴基。作為單環的飽和烴基，可列舉：環丙基、1-甲基環丙基、環丁基、1-甲基環丁基、環戊基。作為單環的不飽和烴基，可列舉：環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基等。作為多環的環烷基，可列舉雙環丁基、螺環戊基等。

【0019】作為 R^1 所表示的碳數 1～5 的一價烴基，較佳為碳數 1～5 的一價飽和烴基，更佳為碳數 1～5 的一價鏈狀飽和烴基或碳數 3～5 的一價脂環式飽和烴基。

【0020】作為對所述 R^1 所具有的氫原子的一部分或全部進行取代的取代基，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；羥基；羧基；氰基；硝基；烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰氧基、醯基、醯氧基或利用鹵素原子對該些基的氫原子進行取代而成的基；側氧基（=O）等。

【0021】作為 R^1 所表示的於所述烴基的碳-碳鍵間包含二價的含雜原子的基的基中的、二價的含雜原子的基，可列舉-CO-、-CS-、-O-、-S-、-SO_2-、-NR''-等，該些中的兩種以上的組合亦可較佳地使用。R''為氫原子或碳數 1～4 的一價烴基。於 R^1 具有所述二價的含雜原子的基的情況下，所述二價的含雜原子的基的數量較佳為 1 或 2。

【0022】於 R^1 具有所述取代基及二價的含雜原子的基的情況下，將該些基的碳數加以合計而 R^1 滿足碳數 1～5。

【0023】作為 R^2 及 R^3 所表示的一價烴基，可列舉：將所述 R^1 中的碳數 1～5 的一價鏈狀烴基擴張至碳數 20 為止的基及將所述 R^1 中的碳數 3～5 的一價脂環式烴基擴張至碳數 20 為止的基、碳數 6～20 的一價芳香族烴基或該些的組合等。

【0024】作為所述 R^2 及 R^3 中的碳數 1～20 的一價鏈狀烴基，除可列舉作為所述 R^1 中的碳數 1～5 的一價鏈狀烴基而例示的基以

外，亦可列舉碳數 6～20 的一價鏈狀烴基。作為碳數 6～20 的一價鏈狀烴基，例如可列舉：正己基、異己基、第二己基、第三己基、新己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、正庚基、異庚基、第二庚基、第三庚基、新庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、2,2-二甲基戊基、3-乙基戊基、2,4-二甲基戊基、1-乙基-1-甲基丁基、1,2,3-三甲基丁基、正辛基、異辛基、第二辛基、第三辛基、新辛基等碳數 6～20 的烷基；1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、2-甲基-2-戊烯基、1-庚烯基、2-庚烯基、3-庚烯基、4-庚烯基、5-庚烯基、6-庚烯基、1-辛烯基、2-辛烯基等碳數 6～20 的烯基；1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、2-甲基-4-庚炔基、1-庚炔基、2-庚炔基、3-庚炔基、4-庚炔基、5-庚炔基、6-庚炔基、1-辛炔基、2-辛炔基、3-辛炔基、4-辛炔基、5-辛炔基、6-辛炔基、7-辛炔基等碳數 6～20 的炔基等。

【0025】作為所述碳數 3～20 的一價脂環式烴基，除可列舉作為所述 R^1 中的碳數 3～5 的一價脂環式烴基而例示的基以外，亦可列舉碳數 6～20 的一價的單環或多環的飽和烴基、或者單環或多環的不飽和烴基。作為單環的飽和烴基，較佳為環己基、環庚基、環辛基。作為多環的環烷基，較佳為降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等有橋脂環式烴基。再者，所謂有橋脂環式烴基，是指構成脂環的碳原子中相互不鄰接的兩個碳原子間藉由包含一個以上的碳原子的鍵結鏈而鍵結的多環性的脂環式烴基。

【0026】作為所述碳數 6～20 的一價芳香族烴基，例如可列舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等芳基；苄基、苯乙基、萘基甲基等芳烷基等。

【0027】作為 R^{f11} 及 R^{f12} 所表示的一價氟化烴基，可一併列舉碳數 1～20 的一價氟化鏈狀烴基、以及碳數 3～20 的一價氟化脂環式烴基等。

【0028】作為所述碳數 1～20 的一價氟化鏈狀烴基，例如可列舉：

三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基、七氟正丙基、七氟異丙基、九氟正丁基、九氟異丁基、九氟第三丁基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟正戊基、十三氟正己基、5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基等氟化烷基；

三氟乙烯基、五氟丙烯基等氟化烯基；

氟乙炔基、三氟丙炔基等氟化炔基等。

【0029】作為所述碳數 3～20 的一價氟化脂環式烴基，例如可列舉：

氟環戊基、二氟環戊基、九氟環戊基、氟環己基、二氟環己基、十一氟環己基甲基、氟降冰片基、氟金剛烷基、氟冰片基、氟異冰片基、氟三環癸基等氟化環烷基；

氟環戊烯基、九氟環己烯基等氟化環烯基等。

【0030】作為所述氟化烴基，較佳為碳數 1～8 的一價氟化鏈狀烴基，更佳為碳數 1～5 的一價氟化直鏈狀烴基。

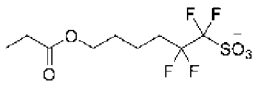
【0031】較佳為 R^{f11} 及 R^{f12} 均為氟原子。

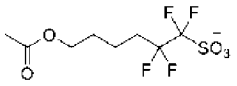
【0032】m1 較佳為 1 或 2，更佳為 1。

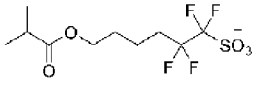
【0033】m2 較佳為 1～6 的整數，更佳為 1～5 的整數，進而佳為 1～4 的整數。

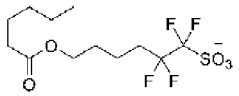
【0034】作為鎓鹽化合物(1)的陰離子部分的具體例，雖無限定，但例如可列舉下述式（1-1-1）～式（1-1-24）的結構等。

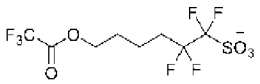
【0035】[化 2]

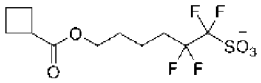

(1-1-1)

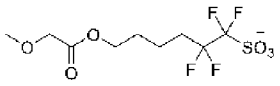

(1-1-2)

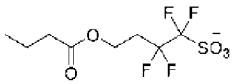

(1-1-3)

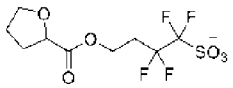

(1-1-4)

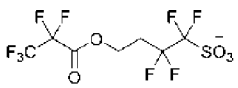

(1-1-5)

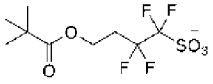

(1-1-6)

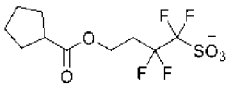

(1-1-7)

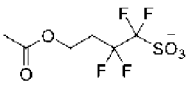

(1-1-8)

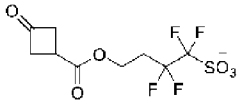

(1-1-9)

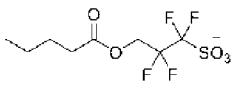

(1-1-10)


(1-1-11)

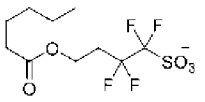

(1-1-12)


(1-1-13)

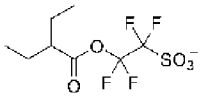

(1-1-14)


(1-1-15)

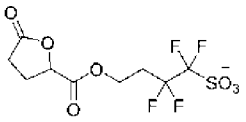
【0036】[化 3]



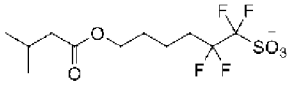
(1-1-16)



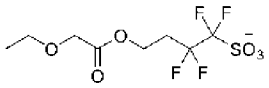
(1-1-17)



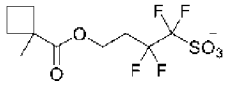
(1-1-18)



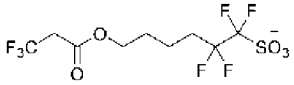
(1-1-19)



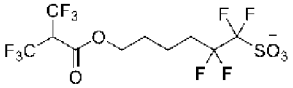
(1-1-20)



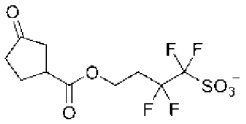
(1-1-21)



(1-1-22)



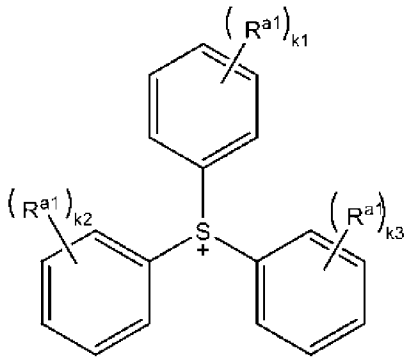
(1-1-23)



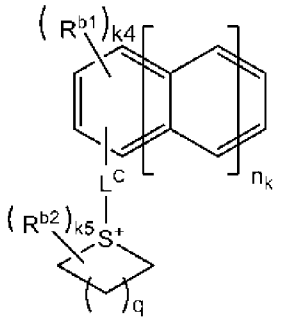
(1-1-24)

【0037】所述式（1）中，作為所述 Z_1^+所表示的一價感放射線性鎓陽離子，例如可列舉：包含 S、I、O、N、P、Cl、Br、F、As、Se、Sn、Sb、Te、Bi 等元素的放射線分解性鎓陽離子。作為放射線分解性鎓陽離子，例如可列舉：銃陽離子、四氫噻吩鎓陽離子、鏘陽離子、鏻陽離子、重氮鎓陽離子、吡啶鎓陽離子等。其中，較佳為銃陽離子或鏘陽離子。銃陽離子或鏘陽離子較佳為由下述式（X-1）～式（X-6）表示。

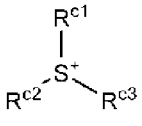
【0038】[化 4]



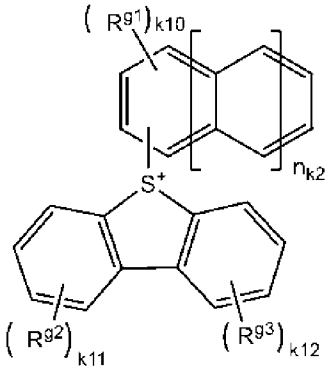
(X-1)



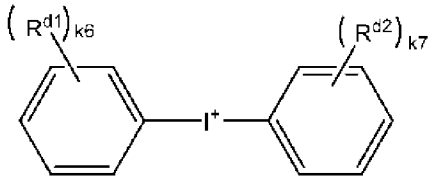
(X-2)



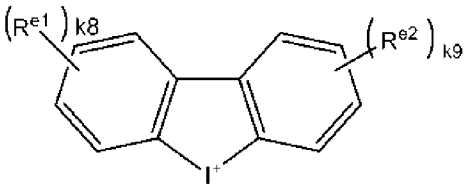
(X-3)



(X-4)



(X-5)



(X-6)

【0039】所述式（X-1）中，R^{a1}、R^{a2}及R^{a3}分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1～12 的直鏈狀或分支狀的烷基、烷氧基、烷氧基羰氧基或(環)烷氧基羰基烷氧基、經取代或未經取代的碳數 3～12 的單環或多環的環烷基、經取代或未經取代的碳數 6～12 的芳

香族烴基、羥基、鹵素原子、$-OSO_2-R^P$、$-SO_2-R^Q$或$-S-R^T$，或者表示該些基中的兩個以上相互結合而構成的環結構。該環結構於形成骨架的碳-碳鍵間可包含 O 或 S 等雜原子。R^P、R^Q及 R^T分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1～12 的直鏈狀或分支狀的烷基、經取代或未經取代的碳數 5～25 的脂環式烴基或者經取代或未經取代的碳數 6～12 的芳香族烴基。k1、k2 及 k3 分別獨立地為 0～5 的整數。於 R^{a1}～R^{a3}以及 R^P、R^Q及 R^T分別為多個的情況下，多個 R^{a1}～R^{a3}以及 R^P、R^Q及 R^T可分別相同亦可不同。

【0040】所述式（X-2）中，R^{b1}為經取代或未經取代的碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷基、烷氧基或烷氧基烷氧基、經取代或未經取代的碳數 2～8 的醯基、或者經取代或未經取代的碳數 6～8 的芳香族烴基、或羥基或鹵素原子。n_k為 0 或 1。於 n_k為 0 時，k4 為 0～4 的整數，於 n_k為 1 時，k4 為 0～7 的整數。於 R^{b1}為多個的情況下，多個 R^{b1}可相同亦可不同，另外，多個 R^{b1}亦可表現為相互結合而構成的環結構。R^{b2} 為經取代或未經取代的碳數 1～7 的直鏈狀或分支狀的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6 或 7 的芳香族烴基。L^C 為單鍵或二價連結基。k5 為 0～4 的整數。於 R^{b2}為多個的情況下，多個 R^{b2}可相同亦可不同，另外，多個 R^{b2}亦可表現為相互結合而構成的環結構。q 為 0～3 的整數。式中，包含 S^+的環結構於形成骨架的碳-碳鍵間可包含 O 或 S 等雜原子。

【0041】所述式（X-3）中，R^{c1}、R^{c2}及 R^{c3}分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1～12 的直鏈狀或分支狀的烷基。

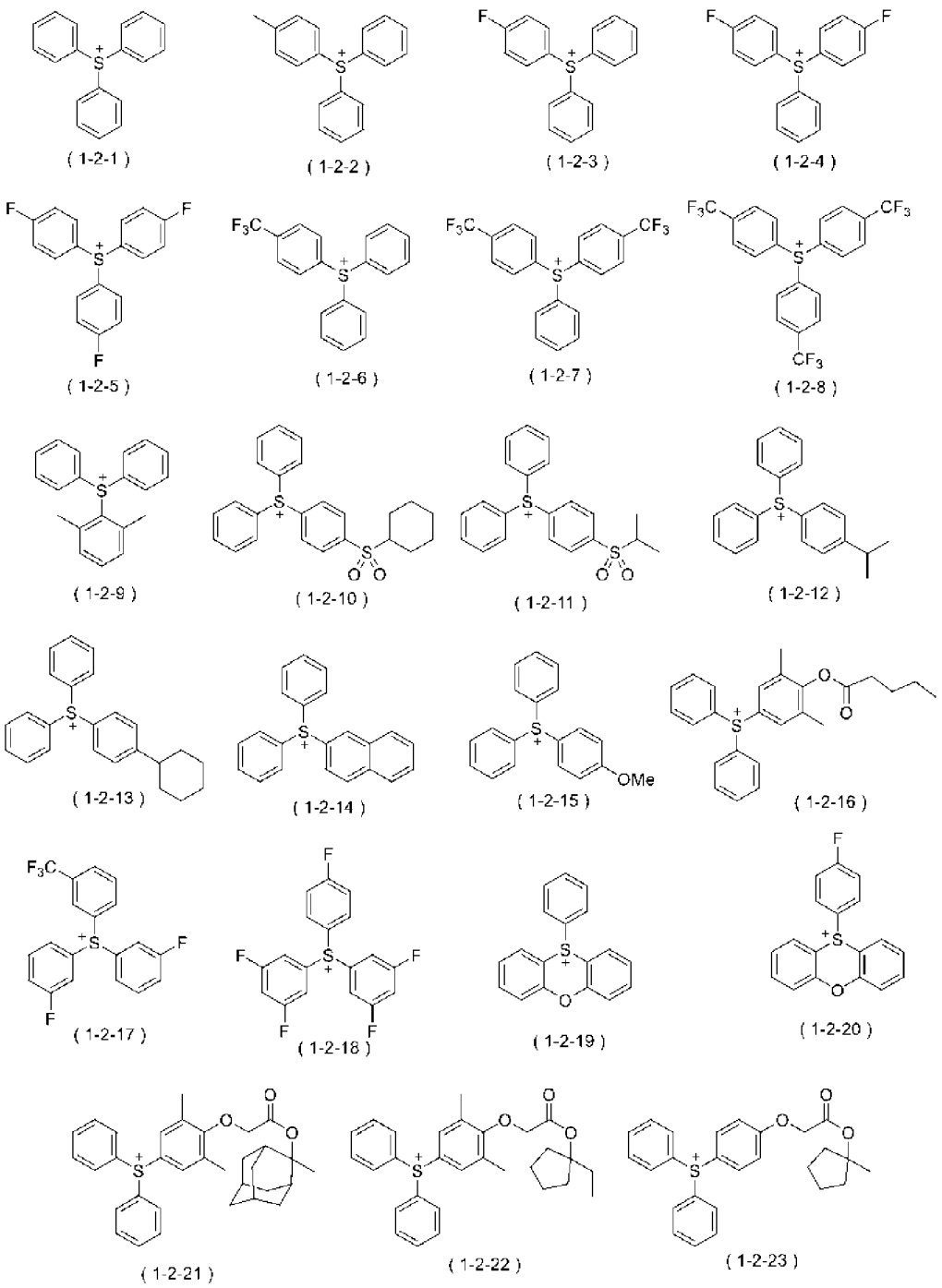
【0042】所述式（X-4）中，R^{g1}為經取代或未經取代的碳數 1～20 的直鏈狀或分支狀的烷基或者烷氧基、經取代或未經取代的碳數 2～8 的醯基、或者經取代或未經取代的碳數 6～8 的芳香族烴基、或羥基。n_{k2}為 0 或 1。於 n_{k2}為 0 時，k10 為 0～4 的整數，於 n_{k2}為 1 時，k10 為 0～7 的整數。於 R^{g1}為多個的情況下，多個 R^{g1}可相同亦可不同，另外，多個 R^{g1}亦可表現為相互結合而構成的環結構。R^{g2}及 R^{g3}分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1～12 的直鏈狀或分支狀的烷基、烷氧基或者烷氧基羰氧基、經取代或未經取代的碳數 3～12 的單環或多環的環烷基、經取代或未經取代的碳數 6～12 的芳香族烴基、羥基、鹵素原子，或者表示該些基相互結合而構成的環結構。k11 及 k12 分別獨立地為 0～4 的整數。於 R^{g2}及 R^{g3}分別為多個的情況下，多個 R^{g2}及 R^{g3}可分別相同亦可不同。

【0043】所述式（X-5）中，R^{d1}及 R^{d2}分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1～12 的直鏈狀或分支狀的烷基、烷氧基或者烷氧基羰基、經取代或未經取代的碳數 6～12 的芳香族烴基、鹵素原子、碳數 1～4 的鹵化烷基、硝基，或者表示該些基中的兩個以上相互結合而構成的環結構。k6 及 k7 分別獨立地為 0～5 的整數。於 R^{d1}及 R^{d2}分別為多個的情況下，多個 R^{d1}及 R^{d2}可分別相同亦可不同。

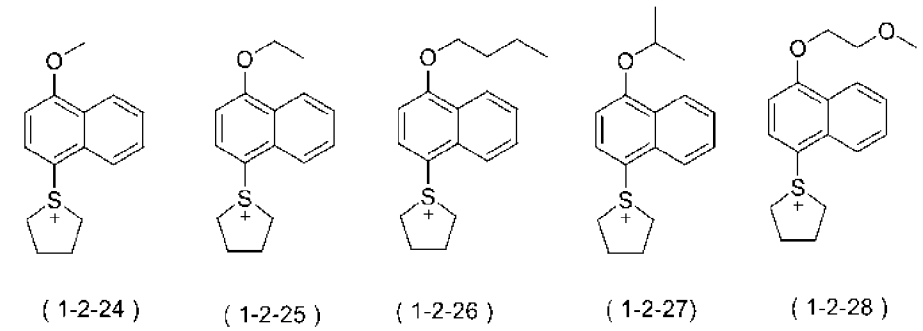
【0044】所述式（X-6）中，R^{e1}及 R^{e2}分別獨立地為鹵素原子、經取代或未經取代的碳數 1～12 的直鏈狀或分支狀的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6～12 的芳香族烴基。k8 及 k9 分別獨立地為 0～4 的整數。

【0045】作為所述感放射線性鎓陽離子的具體例，雖無限定，但例如可列舉下述式（1-2-1）～式（1-2-43）的結構等。

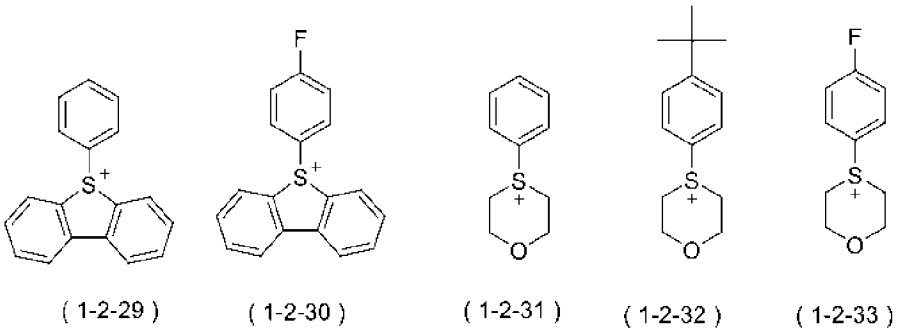
【0046】[化 5]



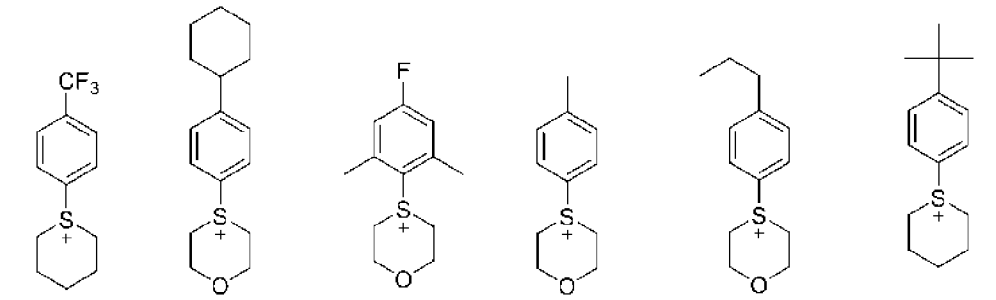
【0047】[化 6]



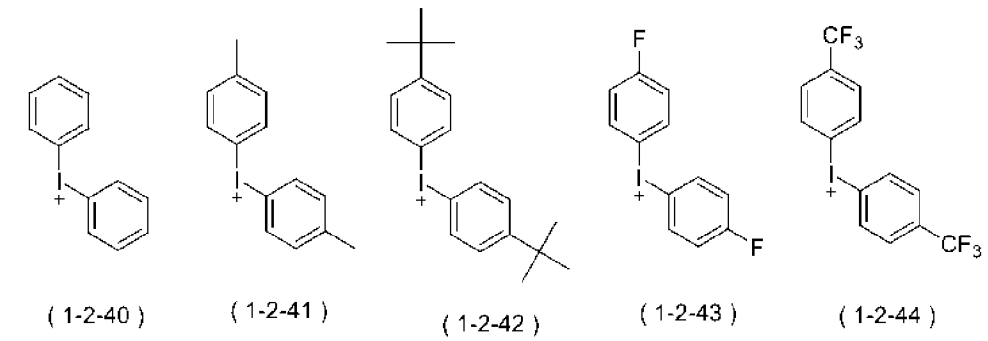
(1-2-24) (1-2-25) (1-2-26) (1-2-27) (1-2-28)



(1-2-29) (1-2-30) (1-2-31) (1-2-32) (1-2-33)



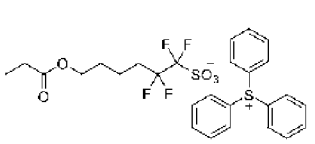
(1-2-34) (1-2-35) (1-2-36) (1-2-37) (1-2-38) (1-2-39)

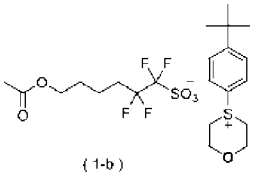


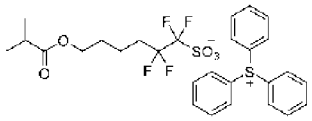
(1-2-40) (1-2-41) (1-2-42) (1-2-43) (1-2-44)

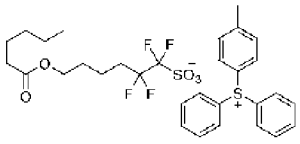
【0048】鎓鹽化合物（1）可藉由將所述陰離子部分與所述感放射線性鎓陽離子適宜組合而獲得。作為具體例，雖無限定，但例如可列舉下述式（1-a）～式（1-x）的結構等。

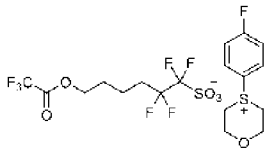
【0049】[化 7]

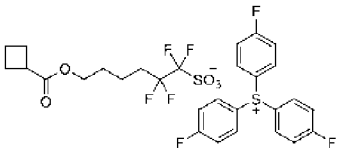

(1-a)

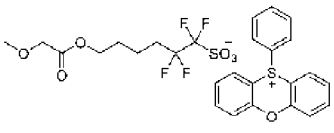

(1-b)

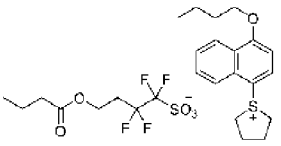

(1-c)

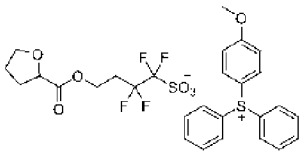

(1-d)

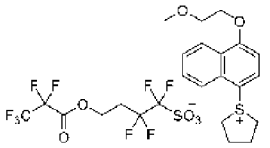

(1-e)

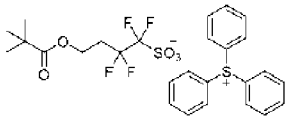

(1-f)

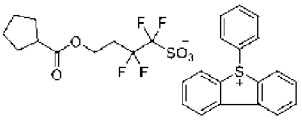

(1-g)

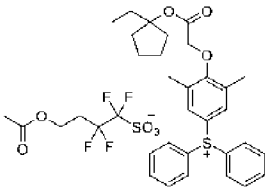

(1-h)

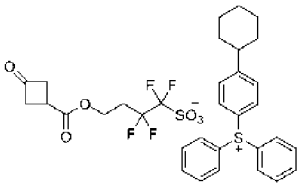

(1-i)

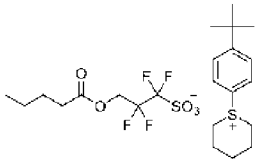

(1-j)


(1-k)

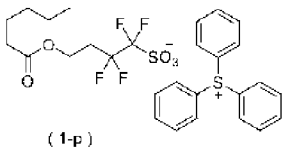

(1-l)

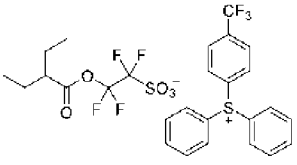

(1-m)

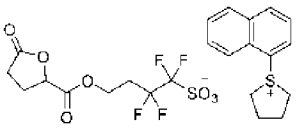

(1-n)

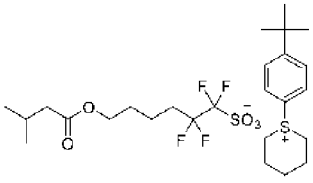

(1-o)

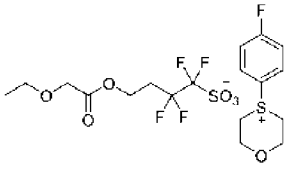
【0050】[化 8]

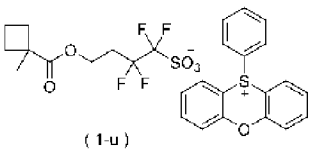

(1-p)

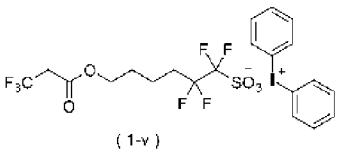

(1-q)

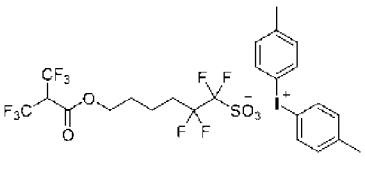

(1-r)

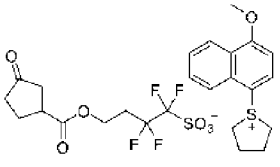

(1-s)


(1-t)


(1-u)


(1-v)


(1-w)


(1-x)

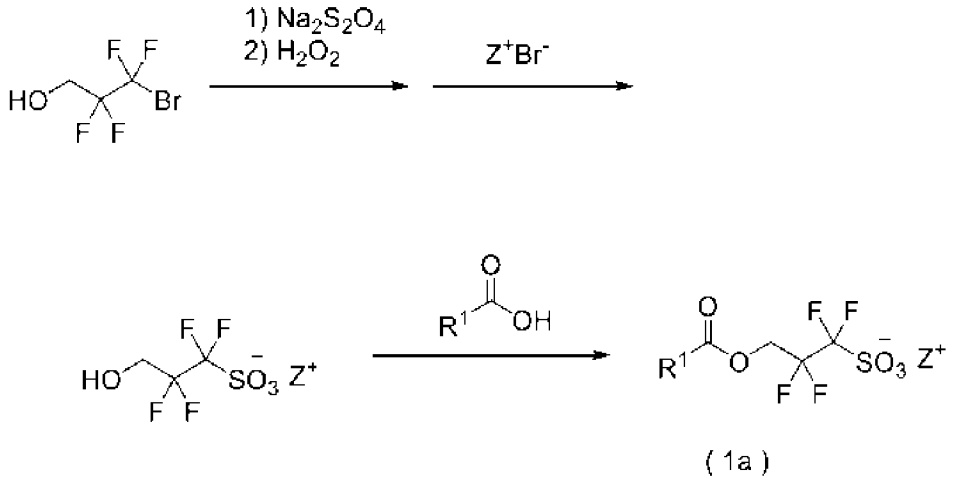
【0051】相對於後述的樹脂 100 質量份，鎓鹽化合物（1）的含量

（於包含多種鎓鹽化合物（1）的情況下為該些的合計）的下限較佳為 1 質量份，更佳為 2 質量份，進而佳為 3 質量份，特佳為 5 質量份。所述含量的上限較佳為 50 質量份，更佳為 40 質量份，進而佳為 30 質量份，特佳為 20 質量份。鎓鹽化合物（1）的含量可根據所使用的樹脂的種類、曝光條件或所要求的感度等來適宜選擇。藉此，於形成抗蝕劑圖案時可發揮優異的感度或 LWR 性能、DOF 性能、圖案矩形性。

【0052】（鎓鹽化合物（1）的合成方法）

作為鎓鹽化合物（1）的合成方法，以所述式（1）中 R^2 及 R^3 均為氫原子、R^{f11} 及 R^{f12} 均為氟原子、m1 及 m2 均為 1 的情況為例進行說明。以下示出代表性流程。

【0053】[化 9]



【0054】所述流程中，R^1 及 Z^+ 與所述式（1）為相同含義。

【0055】藉由二亞硫磺酸鹽及氧化劑使 3-溴-2,2,3,3-四氟丙烷-1-醇的溴部分成為磺酸鹽，並與和鎓陽離子部分對應的鎓陽離子鹵化物（流程中為溴化物）反應，進行鹽交換而獲得鎓鹽。最後，使

鎓鹽的羥基與 R^1 的結構所具有的羧酸反應，藉此可合成目標鎓鹽化合物（1）（1a）。關於具有其他結構的鎓鹽化合物（1），亦可同樣地藉由適宜選擇陰離子部分及鎓陽離子部分所對應的起始原料或前驅物來合成。

【0056】本發明的感放射線性樹脂組成物亦可進而含有其他鎓鹽化合物作為酸產生劑。

所述鎓鹽化合物（1）相對於酸產生劑整體的含有比例的下限較佳為 5 質量%，特佳為 10 質量%。

【0057】（樹脂）

樹脂為包含具有酸解離性基的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I）」）的聚合物的集合體（以下，亦將該樹脂稱為「基礎樹脂」）。所謂「酸解離性基」是指對羧基、酚性羥基、醇性羥基、磺基等所具有的氫原子進行取代的基，且利用酸的作用而進行解離的基。該感放射線性樹脂組成物藉由樹脂具有結構單元（I），圖案形成性優異。

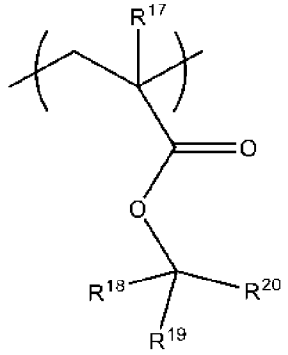
【0058】基礎樹脂較佳為除包含結構單元（I）以外，亦包含後述的包含選自由內酯結構、環狀碳酸酯結構及磺內酯結構所組成的群組中的至少一種的結構單元（II），亦可包含結構單元（I）及結構單元（II）以外的其他結構單元。以下，對各結構單元進行說明。

【0059】[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，就該感放射線性樹脂組成物的圖案形成性的提高的觀點而言，較佳為下述式（3）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I-1）」）。

【0060】[化 10]



(3)

【0061】所述式（3）中，R^{17} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。R^{18} 為碳數 1～20 的一價烴基。R^{19} 及 R^{20} 分別獨立地為碳數 1～10 的一價鏈狀烴基或碳數 3～20 的一價脂環式烴基，或者表示 R^{19} 及 R^{20} 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。

【0062】作為所述 R^{17}，就提供結構單元（I-1）的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子、甲基，更佳為甲基。

【0063】作為所述 R^{18} 所表示的碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉碳數 1～10 的鏈狀烴基、碳數 3～20 的一價脂環式烴基、碳數 6～20 的一價芳香族烴基等。

【0064】作為所述 R^{18}～R^{20} 所表示的碳數 1～10 的鏈狀烴基，可列舉碳數 1～10 的直鏈或分支鏈飽和烴基、或者碳數 1～10 的直

鏈或分支鏈不飽和烴基。

【0065】作為所述 R^{18}～R^{20} 所表示的碳數 3～20 的脂環式烴基，可較佳地採用所述式（1）的 R^2 及 R^3 中的碳數 3～20 的一價脂環式烴基。

【0066】作為所述 R^{18} 所表示的碳數 6～20 的一價芳香族烴基，可較佳地採用所述式（1）的 R^2 及 R^3 中的碳數 6～20 的一價芳香族烴基。

【0067】作為所述 R^{18}，較佳為碳數 1～10 的直鏈或分支鏈飽和烴基、碳數 3～20 的脂環式烴基。

【0068】所述 R^{19} 及 R^{20} 所表示的鏈狀烴基或脂環式烴基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3～20 的二價脂環式基只要為自構成所述碳數的單環或多環的脂環式烴的碳環的同一碳原子去除兩個氫原子而成的基，則並無特別限定。可為單環式烴基及多環式烴基的任一種，作為多環式烴基，可為橋環脂環式烴基及縮合脂環式烴基的任一種，亦可為飽和烴基及不飽和烴基的任一種。再者，所謂縮合脂環式烴基是指以多個脂環共有邊（鄰接的兩個碳原子間的鍵）的形式構成的多環性的脂環式烴基。

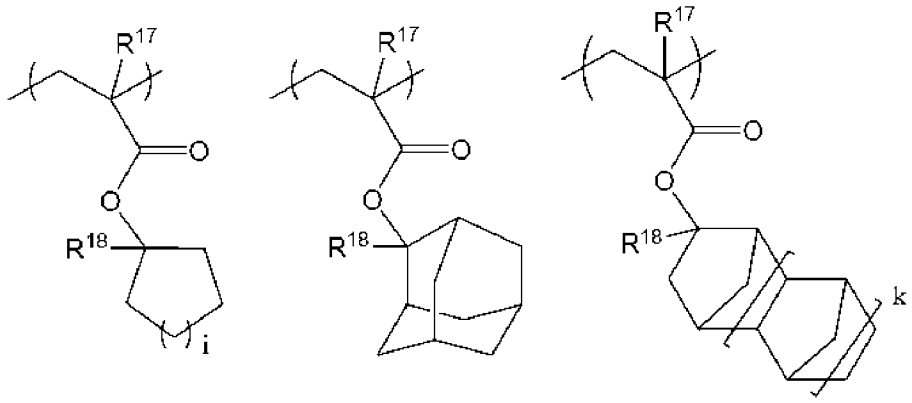
【0069】作為單環的脂環式烴基中飽和烴基，較佳為環戊烷二基、環己烷二基、環庚烷二基、環辛烷二基等，作為不飽和烴基，較佳為環戊烯二基、環己烯二基、環庚烯二基、環辛烯二基、環癸烯二基等。作為多環的脂環式烴基，較佳為橋環脂環式飽和烴基，例如較佳為雙環[2.2.1]庚烷-2,2-二基（降冰片烷-2,2-二基）、雙環[2.2.2]

辛烷-2,2-二基、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷-2,2-二基（金剛烷-2,2-二基）等。

【0070】該些中，較佳為 R^{18} 為碳數 1～4 的烷基，R^{19} 及 R^{20} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的脂環結構為多環或單環的環烷烴結構。

【0071】作為結構單元（I-1），例如可列舉下述式（3-1）～式（3-6）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I-1-1）～結構單元（I-1-6）」）等。

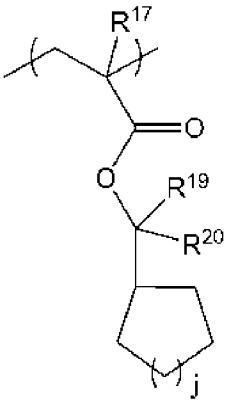
【0072】[化 11]



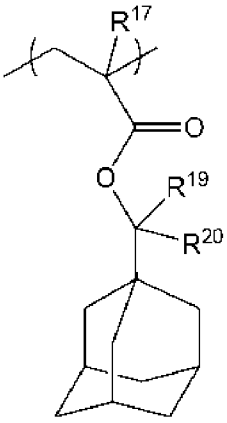
(3-1)

(3-2)

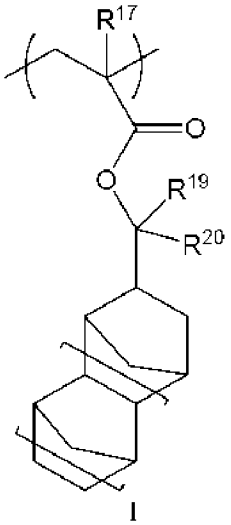
(3-3)



(3-4)



(3-5)



(3-6)

【0073】所述式（3-1）～式（3-6）中，R^{17}～R^{20}與所述式（3）為相同含義。i及j分別獨立地為1～4的整數。k及l為0或1。

【0074】作為i及j，較佳為1。作為R^{18}，較佳為甲基、乙基、異丙基或環戊基。作為R^{19}及R^{20}，較佳為甲基或乙基。

【0075】基礎樹脂可包含一種或組合包含兩種以上的結構單元（I）。

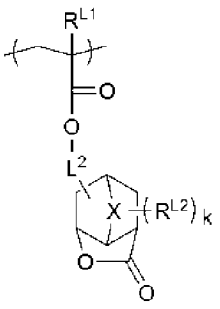
【0076】相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，結構單元（I）的含有比例（於包含多種的情況下為合計的含有比例）的下限較佳為10莫耳%，更佳為20莫耳%，進而佳為30莫耳%，特佳為35莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為80莫耳%，更佳為70莫耳%，進而佳為60莫耳%，特佳為55莫耳%。藉由將結構單元（I）的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物的圖案形成性。

【0077】[結構單元（II）]

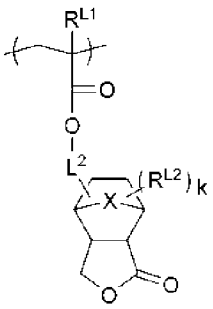
結構單元（II）為包含選自由內酯結構、環狀碳酸酯結構及磺內酯結構所組成的群組中的至少一種的結構單元。基礎樹脂藉由進而具有結構單元（II），可調整對於顯影液的溶解性，其結果，該感放射線性樹脂組成物可提高解析性等微影性能。另外，可提高由基礎樹脂所形成的抗蝕劑圖案與基板的密接性。

【0078】作為結構單元（II），例如可列舉下述式（T-1）～式（T-10）所表示的結構單元等。

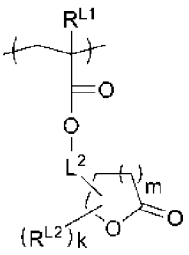
【0079】[化12]



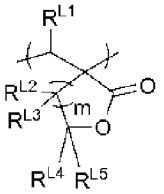
(T-1)



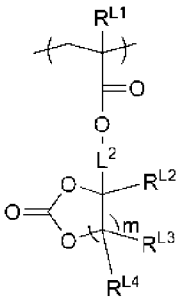
(T-2)



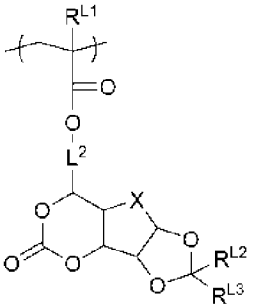
(T-3)



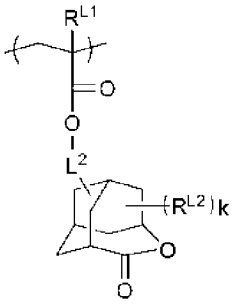
(T-4)



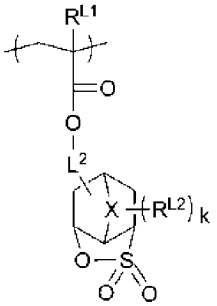
(T-5)



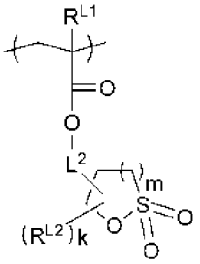
(T-6)



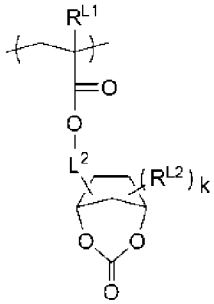
(T-7)



(T-8)



(T-9)



(T-10)

【0080】所述式中，R^{L1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。R^{L2}～R^{L5} 分別獨立地為氫原子、碳數 1～4 的烷基、氰基、三氟甲基、甲氧基、甲氧基羰基、羥基、羥基甲基、二甲基胺基。R^{L4} 及 R^{L5}

亦可為相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3～8 的二價脂環式基。L^2 為單鍵或二價連結基。X 為氧原子或亞甲基。k 為 0～3 的整數。m 為 1～3 的整數。

【0081】作為所述 R^{L4} 及 R^{L5} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3～8 的二價脂環式基，可列舉所述式（3）中的 R^{19} 及 R^{20} 所表示的鏈狀烴基或脂環式烴基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3～20 的二價脂環式基中碳數為 3～8 的基。該脂環式基上的一個以上的氫原子亦可經羥基取代。

【0082】作為所述 L^2 所表示的二價連結基，例如可列舉：碳數 1～10 的二價直鏈狀或分支狀的烴基、碳數 4～12 的二價脂環式烴基、或者由該些烴基的一個以上與-CO-、-O-、-NH-及-S-中的至少一種基構成的基等。

【0083】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。

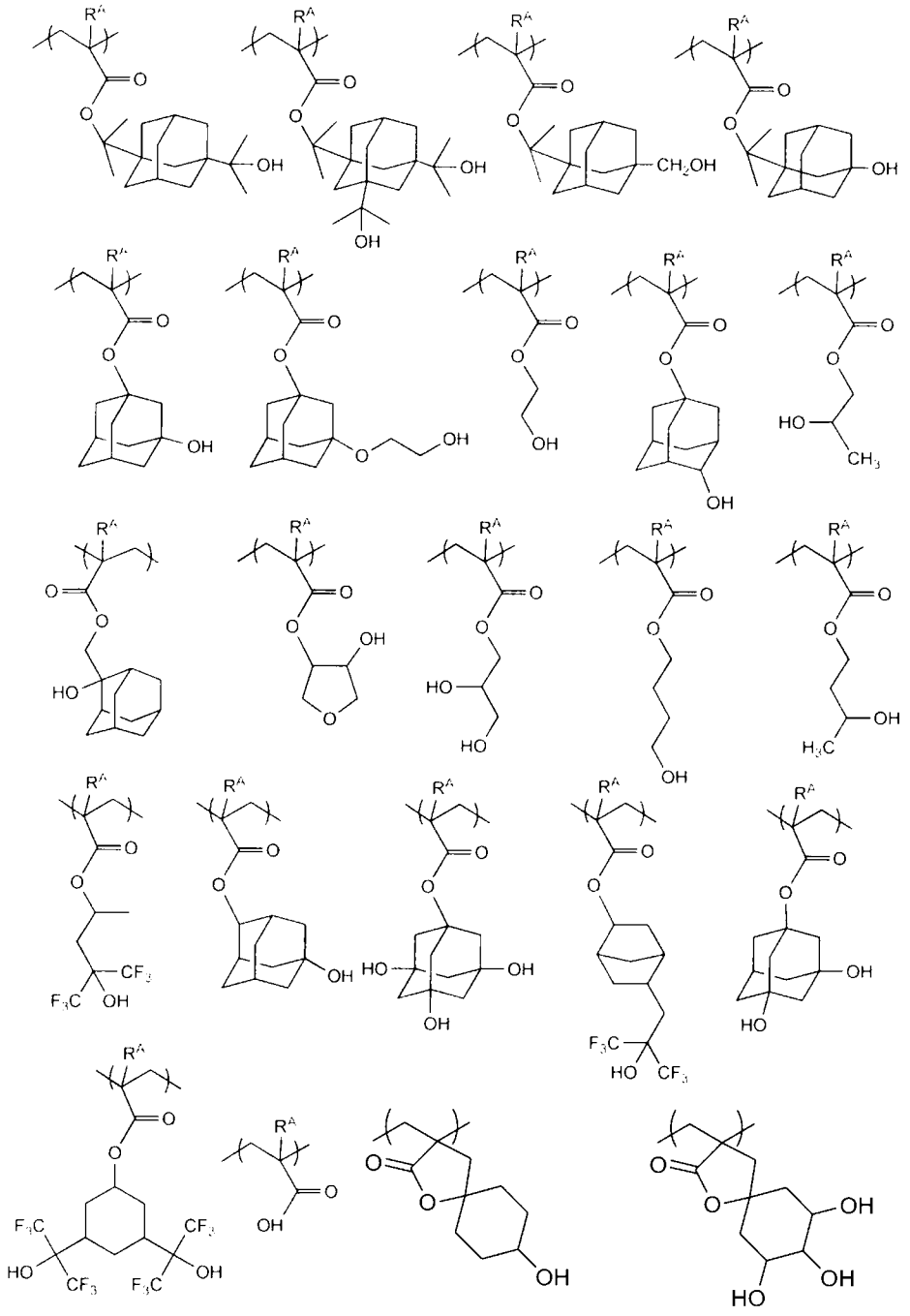
【0084】相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，結構單元（II）的含有比例的下限較佳為 15 莫耳%，更佳為 20 莫耳%，進而佳為 25 莫耳%。另外，含有比例的上限較佳為 80 莫耳%，更佳為 70 莫耳%，進而佳為 65 莫耳%。藉由將結構單元（II）的含有比例設為所述範圍，該感放射線性樹脂組成物可進一步提高解析性等微影性能及所形成的抗蝕劑圖案與基板的密接性。

【0085】[結構單元（III）]

基礎樹脂除具有所述結構單元（I）及結構單元（II）以外，亦任意地具有其他結構單元。作為所述其他結構單元，例如可列舉包含極性基的結構單元（III）等（其中，相當於結構單元（II）者除外）。基礎樹脂藉由進而具有結構單元（III），可調整對於顯影液的溶解性，其結果，可提高該感放射線性樹脂組成物的解析性等微影性能。作為所述極性基，例如可列舉：羥基、羧基、氰基、硝基、磺醯胺基等。該些中，較佳為羥基、羧基，更佳為羥基。

【0086】作為結構單元（III），例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

【0087】[化 13]



【0088】所述式中，R^A為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0089】於所述基礎樹脂含有所述具有極性基的結構單元(III)的情況下，相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，所述結構單元(III)的含有比例的下限較佳為5莫耳%，更佳為8莫耳%，進而佳為10莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為40莫耳%，更佳為30莫耳%，進而佳為25莫耳%。藉由將結構單元(III)的含有比例

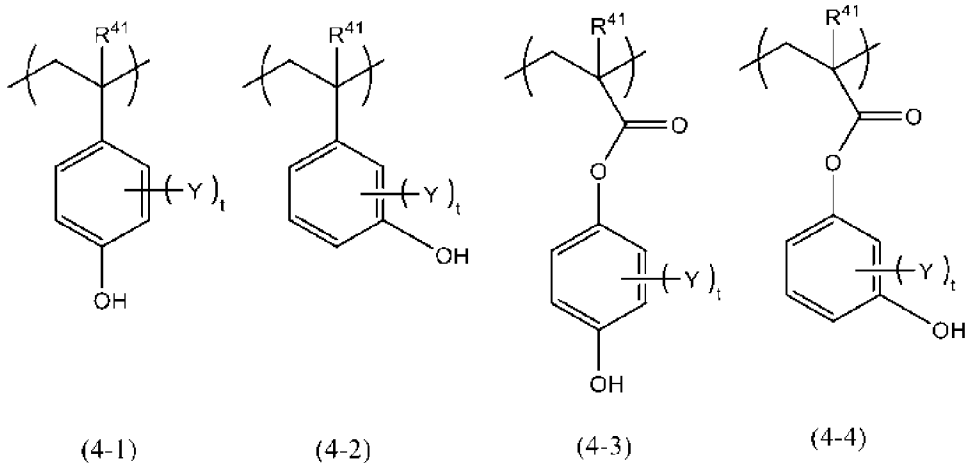
設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物的解析性等微影性能。

【0090】[結構單元（IV）]

作為其他結構單元，除具有所述具有極性基的結構單元(III)以外，基礎樹脂亦任意地具有源自羥基苯乙烯的結構單元或具有酚性羥基的結構單元(以下，亦將兩者一起稱為「結構單元(IV)」)。結構單元（IV）有助於耐蝕刻性的提高和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利用電子束或 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，樹脂較佳為一併具有結構單元（IV）以及結構單元（I）。

【0091】源自羥基苯乙烯的結構單元例如由下述式（4-1）～式（4-2）等表示，具有酚性羥基的結構單元例如由下述式（4-3）～式（4-4）等表示。

【0092】[化 14]



(4-1)　(4-2)　(4-3)　(4-4)

【0093】所述式（4-1）～式（4-4）中，R^{41} 分別獨立地為氫原子、

氟原子、甲基或三氟甲基。Y 為鹵素原子、三氟甲基、氰基、碳數 1～6 的烷基或烷氧基、或者為碳數 2～7 的醯基、醯氧基或烷氧基羰基。於 Y 存在多個的情況下，多個 Y 相互相同或不同。t 為 0～4 的整數。

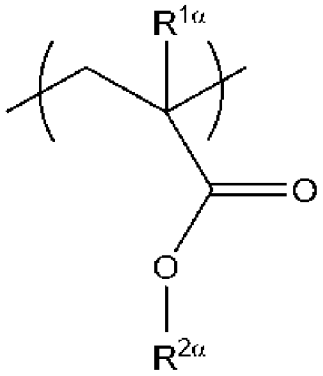
【0094】於獲得結構單元（IV）的情況下，較佳為於聚合時在藉由鹼解離性基（例如醯基）等保護基保護酚性羥基的狀態下進行聚合，之後進行水解並脫保護，藉此獲得結構單元（IV）。

【0095】於利用波長 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）的含有比例的下限較佳為 10 莫耳%，更佳為 20 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 70 莫耳%，更佳為 60 莫耳%。

【0096】[其他結構單元]

基礎樹脂亦可包含下述式（6）所表示的具有脂環結構的結構單元作為所述列舉的結構單元以外的結構單元。

[化 15]



(6)

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

【0097】所述式（6）中，作為 $R^{2\alpha}$所表示的碳數 3～20 的一價脂環式烴基，可較佳地採用所述式（1）的 R^2及 R^3中的碳數 3～20 的一價脂環式烴基。

【0098】於基礎樹脂包含所述具有脂環結構的結構單元的情況下，相對於構成基礎樹脂的所有結構單元，所述具有脂環結構的結構單元的含有比例的下限較佳為 2 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 20 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%。

【0099】（基礎樹脂的合成方法）

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

【0100】作為所述自由基聚合起始劑，可列舉：偶氮雙異丁腈（Azobisisobutyronitrile，AIBN）、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯等偶氮系自由基起始劑；過氧化苯甲醯、第三丁基過氧化氫、枯烯過氧化氫等過氧化物系自由基起始劑等。該些中，較佳為 AIBN、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯，更佳為 AIBN。該些自由基起始劑可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

【0101】作為所述聚合中所使用的溶劑，例如可列舉：

正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等烷烴

類；

環己烷、環庚烷、環辛烷、十氫萘、降冰片烷等環烷烴類；

苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯等芳香族烴類；

氯丁烷類、溴己烷類、二氯乙烷類、六亞甲基二溴（hexamethylene dibromide）、氯苯等鹵化烴類；

乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、丙酸甲酯等飽和羧酸酯類；

丙酮、甲基乙基酮、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、2-庚酮等酮類；

四氫呋喃、二甲氧基乙烷類、二乙氧基乙烷類等醚類；

甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、4-甲基-2-戊醇等醇類等。該些於聚合中所使用的溶劑可單獨一種或併用兩種以上。

【0102】作為所述聚合中的反應溫度，通常為 40℃～150℃，較佳為 50℃～120℃。作為反應時間，通常為 1 小時～48 小時，較佳為 1 小時～24 小時。

【0103】基礎樹脂的分子量並無特別限定，作為藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）所得的聚苯乙烯換算重量平均分子量（Mw）的下限，較佳為 3,000，更佳為 4,000，進而佳為 5,000，特佳為 5,500。作為 Mw 的上限，較佳為 30,000，更佳為 20,000，進而佳為 12,000，特佳為 10,000。若基礎樹脂的 Mw 小於所述下限，則有時所獲得的抗蝕劑膜的耐熱性降低。若基礎樹脂的 Mw 超過所述上限，則有時抗蝕劑膜的顯影性降低。

【0104】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。

【0105】本說明書中的樹脂的 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。

【0106】GPC 管柱：G2000HXL 2 根、G3000HXL 1 根、G4000HXL 1 根（以上為東曹（Tosoh）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

【0107】作為基礎樹脂的含有比例，相對於該感放射線性樹脂組成物的總固體成分，較佳為 60 質量%以上，更佳為 65 質量%以上，進而佳為 70 質量%以上。

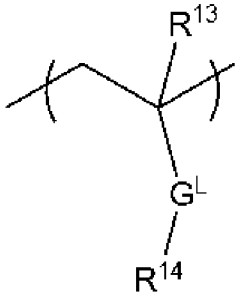
【0108】（其他樹脂）

本實施形態的感放射線性樹脂組成物亦可包含氟原子的質量含有率較所述基礎樹脂更大的樹脂（以下，亦稱為「高氟含量樹脂」）作為其他樹脂。於該感放射線性樹脂組成物含有高氟含量樹脂的情況下，可相對於所述基礎樹脂而偏向存在於抗蝕劑膜的表層，其結果，可提高液浸曝光時的抗蝕劑膜的表面的撥水性、或者

可實現 EUV 曝光時的抗蝕劑膜的表面改質或膜內組成的分佈控制。

【0109】作為高氟含量樹脂，較佳為例如具有下述式（5）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（V）」），視需要亦可具有所述基礎樹脂中的結構單元（I）或結構單元（III）。

【0110】[化 16]



(5)

【0111】所述式（5）中，R^{13} 為氫原子、甲基或三氟甲基。G^{L} 為單鍵、碳數 1～5 的烷二基、氧原子、硫原子、-COO-、$-SO_2ONH-$、-CONH-、-OCONH-或該些的組合。R^{14} 為碳數 1～20 的一價氟化鏈狀烴基或碳數 3～20 的一價氟化脂環式烴基。

【0112】作為所述 R^{13}，就提供結構單元（V）的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子及甲基，更佳為甲基。

【0113】作為所述 G^{L}，就提供結構單元（V）的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為單鍵及-COO-，更佳為-COO-。

【0114】作為所述 R^{14} 所表示的碳數 1～20 的一價氟化鏈狀烴基，可列舉碳數 1～20 的直鏈或分支鏈烷基所具有的氫原子的一部分或全部經氟原子取代而成者。

【0115】作為所述 R^{14} 所表示的碳數 3～20 的一價氟化脂環式烴基，可列舉碳數 3～20 的單環或多環式烴基所具有的氫原子的一

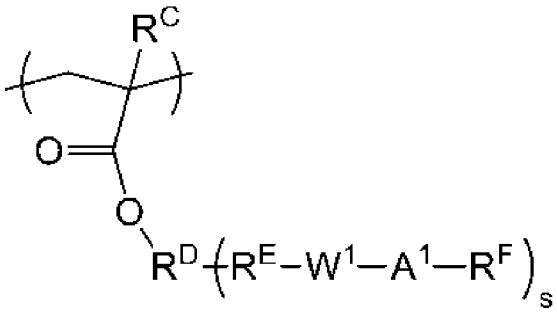
部分或全部經氟原子取代而成者。

【0116】作為所述 R^{14}，較佳為氟化鏈狀烴基，更佳為氟化烷基，進而佳為 2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基及 5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基。

【0117】於高氟含量樹脂具有結構單元（V）的情況下，相對於構成高氟含量樹脂的所有結構單元，結構單元（V）的含有比例的下限較佳為 50 莫耳%，更佳為 60 莫耳%，進而佳為 70 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 95 莫耳%，更佳為 90 莫耳%，進而佳為 85 莫耳%。藉由將結構單元（V）的含有比例設為所述範圍，可更適度地調整高氟含量樹脂的氟原子的質量含有率，進一步促進於抗蝕劑膜的表層的偏向存在化，其結果，可進一步提高液浸曝光時的抗蝕劑膜的撥水性。

【0118】高氟含量樹脂亦可與結構單元（V）一併或者代替結構單元（V）而具有下述式（f-2）所表示的含氟原子的結構單元（以下，亦稱為結構單元（VI））。藉由高氟含量樹脂具有結構單元（f-2），可提高對於鹼性顯影液的溶解性，抑制顯影缺陷的產生。

【0119】[化 17]



(f-2)

【0120】結構單元（VI）大致區分為具有（x）鹼可溶性基的情況、

以及具有（y）藉由鹼的作用解離且對於鹼性顯影液的溶解性增大的基（以下，亦簡稱為「鹼解離性基」）的情況此兩種情況。（x）、（y）兩者共通，所述式（f-2）中，R^C 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。R^D 為單鍵、碳數 1～20 的（s+1）價的烴基、於所述烴基的 R^E 側的末端鍵結有氧原子、硫原子、-NR^{dd}-、羰基、-COO-、-OCO-或-CONH-而成的結構、或者所述烴基所具有的氫原子的一部分經具有雜原子的有機基取代而成的結構。R^{dd} 為氫原子或碳數 1～10 的一價烴基。s 為 1～3 的整數。

【0121】於結構單元（VI）具有（x）鹼可溶性基的情況下，R^F 為氫原子，A^1 為氧原子、-COO-*或-SO_2O-*。*表示鍵結於 R^F 的部位。W^1 為單鍵、碳數 1～20 的烴基或二價氟化烴基。於 A^1 為氧原子的情況下，W^1 為於 A^1 所鍵結的碳原子上具有氟原子或氟烷基的氟化烴基。R^E 為單鍵或碳數 1～20 的二價有機基。於 s 為 2 或 3 的情況下，多個 R^E、W^1、A^1 及 R^F 可分別相同亦可不同。藉由結構單元（VI）具有（x）鹼可溶性基，可提高對於鹼性顯影液的親和性，且抑制顯影缺陷。作為具有（x）鹼可溶性基的結構單元（VI），特佳為 A^1 為氧原子且 W^1 為 1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-甲烷二基的情況。

【0122】於結構單元（VI）具有（y）鹼解離性基的情況下，R^F 為碳數 1～30 的一價有機基，A^1 為氧原子、-NR^{aa}-、-COO-*、-OCO-*或-SO_2O-*。R^{aa} 為氫原子或碳數 1～10 的一價烴基。*表示鍵結於 R^F 的部位。W^1 為單鍵或碳數 1～20 的二價氟化烴基。R^E 為單鍵或碳數 1～20 的二價有機基。於 A^1 為-COO-*、-OCO-*或-SO_2O-

*的情況下，W^1 或 R^F 於與 A^1 鍵結的碳原子或與其鄰接的碳原子上具有氟原子。於 A^1 為氧原子的情況下，W^1、R^E 為單鍵，R^D 為於碳數 1～20 的烴基的 R^E 側的末端鍵結有羰基而成的結構，R^F 為具有氟原子的有機基。於 s 為 2 或 3 的情況下，多個 R^E、W^1、A^1 及 R^F 可分別相同亦可不同。藉由結構單元（VI）具有（y）鹼解離性基，於鹼顯影步驟中，抗蝕劑膜表面自疏水性變化為親水性。其結果，可大幅提高對於顯影液的親和性，更有效率地抑制顯影缺陷。作為具有（y）鹼解離性基的結構單元（VI），特佳為 A^1 為-COO-*且 R^F 或 W^1 或者該些兩者具有氟原子者。

【0123】作為 R^C，就提供結構單元（VI）的單量體的共聚性等觀點而言，較佳為氫原子及甲基，更佳為甲基。

【0124】於 R^E 為二價有機基的情況下，較佳為具有內酯結構的基，更佳為具有多環的內酯結構的基，更佳為具有降冰片烷內酯結構的基。

【0125】於高氟含量樹脂具有結構單元（VI）的情況下，相對於構成高氟含量樹脂的所有結構單元，結構單元（VI）的含有比例的下限較佳為 40 莫耳%，更佳為 50 莫耳%，進而佳為 55 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 90 莫耳%，更佳為 80 莫耳%，進而佳為 75 莫耳%。藉由將結構單元（VI）的含有比例設為所述範圍，可進一步提高液浸曝光時的抗蝕劑膜的撥水性。

【0126】[其他結構單元]

高氟含量樹脂亦可包含所述式（6）所表示的具有脂環結構的

結構單元作為所述列舉的結構單元以外的結構單元。

【0127】於高氟含量樹脂包含所述具有脂環結構的結構單元的情況下，相對於構成高氟含量樹脂的所有結構單元，所述具有脂環結構的結構單元的含有比例的下限較佳為 10 莫耳%，更佳為 20 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 60 莫耳%，更佳為 50 莫耳%，進而佳為 45 莫耳%。

【0128】高氟含量樹脂的 Mw 的下限較佳為 3,500，更佳為 5,000，進而佳為 6,500，特佳為 7,500。另外，所述 Mw 的上限較佳為 30,000，更佳為 20,000，進而佳為 12,000，特佳為 10,000。

【0129】高氟含量樹脂的 Mw/Mn 的下限通常為 1，更佳為 1.1。另外，所述 Mw/Mn 的上限通常為 5，較佳為 3，更佳為 2。

【0130】於該感放射線性樹脂組成物包含高氟含量樹脂的情況下，相對於所述基礎樹脂 100 質量份，高氟含量樹脂的含量較佳為 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 10 質量份以下，進而佳為 8 質量份以下，特佳為 5 質量份以下。

【0131】藉由將高氟含量樹脂的含量設為所述範圍，可使高氟含量樹脂更有效果地偏向存在於抗蝕劑膜的表層，其結果，可進一步提高液浸曝光時的抗蝕劑膜的表面的撥水性。該感放射線性樹脂組成物可含有一種或兩種以上的高氟含量樹脂。

【0132】（高氟含量樹脂的合成方法）

高氟含量樹脂可利用與所述基礎樹脂的合成方法相同的方法

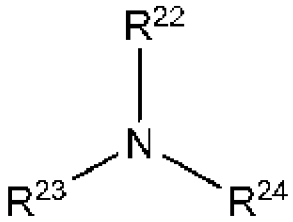
來合成。

【0133】（酸擴散控制劑）

該感放射線性樹脂組成物視需要亦可含有酸擴散控制劑。酸擴散控制劑發揮如下效果：控制藉由曝光而自鎓鹽化合物（1）產生的酸於抗蝕劑膜中的擴散現象，且抑制未曝光部中的欠佳的化學反應。另外，所獲得的感放射線性樹脂組成物的儲存穩定性提高。進而，抗蝕劑圖案的解析度進一步提高，並且可抑制由自曝光至顯影處理為止的放置時間的變動所引起的抗蝕劑圖案的線寬變化，從而可獲得製程穩定性優異的感放射線性樹脂組成物。

【0134】作為酸擴散控制劑，例如可列舉：下述式（7）所表示的化合物（以下，亦稱為「含氮化合物（I）」）、同一分子內具有兩個氮原子的化合物（以下，亦稱為「含氮化合物（II）」）、具有三個氮原子的化合物（以下，亦稱為「含氮化合物（III）」）、含醯胺基的化合物、脲化合物、含氮雜環化合物等。

【0135】[化 18]



(7)

【0136】所述式（7）中，R^{22}、R^{23}及 R^{24}分別獨立地為氫原子、經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的芳基或者經取代或未經取代的芳烷基。

【0137】作為含氮化合物（I），例如可列舉：正己基胺等單烷基胺

類；二-正丁基胺等二烷基胺類；三乙基胺等三烷基胺類；苯胺、2,6-二-異丙基苯胺等芳香族胺類等。

【0138】作為含氮化合物（II），例如可列舉：乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺等。

【0139】作為含氮化合物（III），例如可列舉：聚乙烯亞胺、聚烯丙基胺等多胺化合物；二甲基胺基乙基丙烯醯胺等聚合物等。

【0140】作為含醯胺基的化合物，例如可列舉：甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺、吡咯啶酮、N-甲基吡咯啶酮等。

【0141】作為脲化合物，例如可列舉：脲、甲基脲、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、1,3-二苯基脲、三丁基硫脲等。

【0142】作為含氮雜環化合物，例如可列舉：吡啶、2-甲基吡啶等吡啶類；N-丙基嗎啉、N-(十一烷基羰氧基乙基)嗎啉等嗎啉類；吡嗪、吡唑等。

【0143】另外，作為所述含氮有機化合物，亦可使用具有酸解離性基的化合物。作為此種具有酸解離性基的含氮有機化合物，例如可列舉：N-第三丁氧基羰基哌啶、N-第三丁氧基羰基咪唑、N-第三丁氧基羰基苯並咪唑、N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯並咪唑、N-(第三丁氧基羰基)二-正辛基胺、N-(第三丁氧基羰基)二乙醇胺、N-(第三丁氧基羰基)二環己基胺、N-(第三丁氧基羰基)二苯基胺、N-第三丁氧基羰基-4-羥基哌啶、N-第三丁氧基羰基-4-乙醯氧基哌啶、N-第三戊氧基羰基-4-羥基哌啶、N-第三丁氧基羰基吡咯啶等。

【0144】另外，作為酸擴散控制劑，亦可較佳地使用藉由曝光而產生弱酸的感放射線性弱酸產生劑。由所述感放射線性弱酸產生劑產生的酸是於使所述樹脂中的酸解離性基解離的條件下不會誘發所述酸解離性基的解離的弱酸。再者，於本說明書中，所謂酸解離性基的「解離」，是指於 110℃下進行 60 秒曝光後烘烤時進行解離。

【0145】作為感放射線性弱酸產生劑，例如可列舉藉由曝光而分解並失去酸擴散控制性的鎓鹽化合物等。作為鎓鹽化合物，例如可列舉下述式（8-1）所表示的銃鹽化合物、下述式（8-2）所表示的鎝鹽化合物等。

【0146】[化 19]



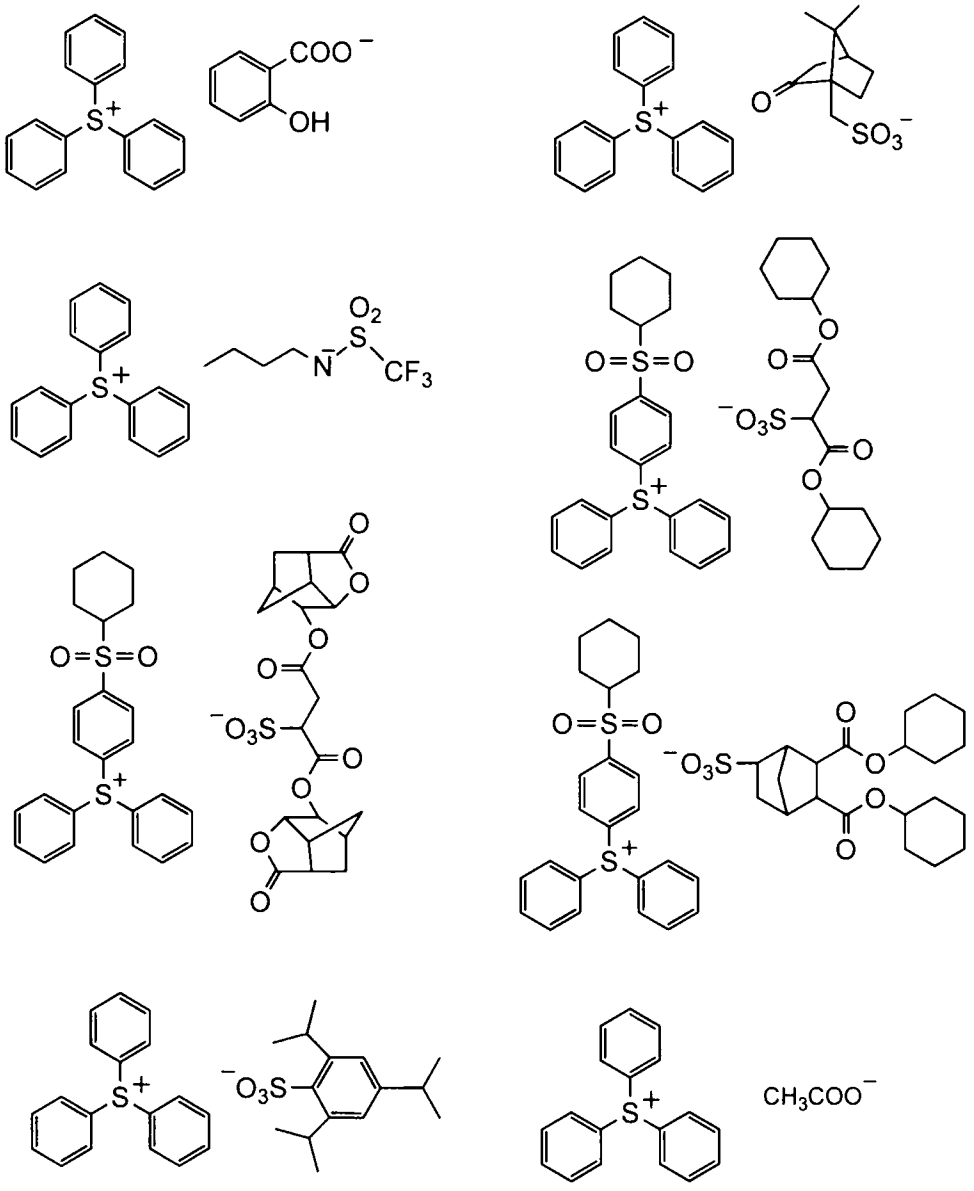
(8-1)　　(8-2)

【0147】所述式（8-1）及式（8-2）中，J^+為銃陽離子，U^+為鎝陽離子。作為 J^+所表示的銃陽離子，可列舉所述式（X-1）～式（X-4）所表示的銃陽離子，作為 U^+所表示的鎝陽離子，可列舉所述式（X-5）～式（X-6）所表示的鎝陽離子。E^-及 Q^-分別獨立地為 OH^-、$R^{\alpha}\text{-}COO^-$、$R^{\alpha}\text{-}SO_3^-$所表示的陰離子。R^{α} 為碳數 1～40 的一價有機基。作為碳數 1～40 的一價有機基，可列舉所述 R^4 所表示的包含環狀結構的碳數 3～40 的一價有機基及自該有機基中去除環狀結構而成的基、以及碳數 1～2 的烴基以及該烴基與所述二價的含雜

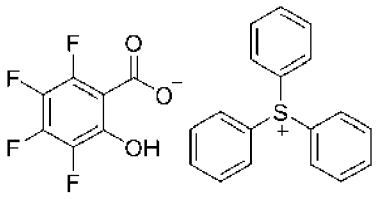
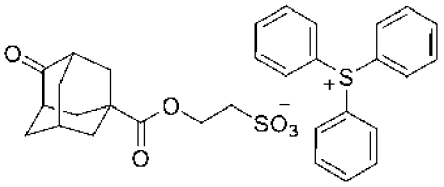
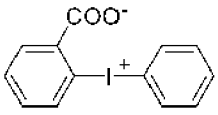
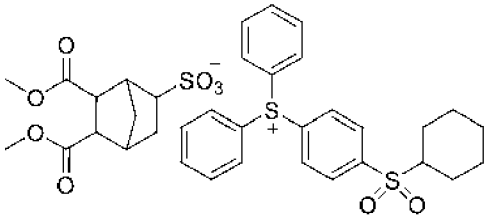
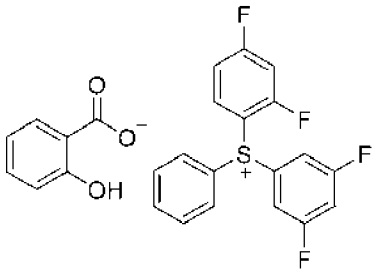
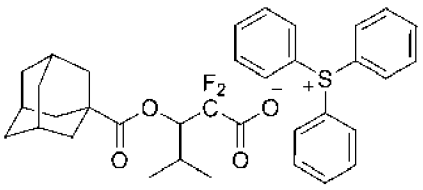
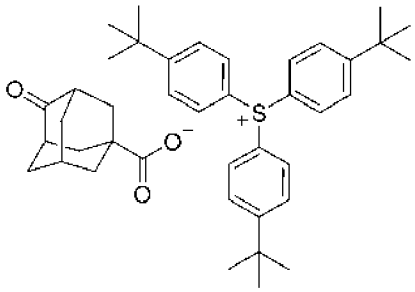
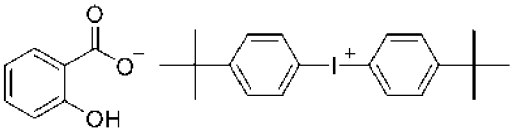
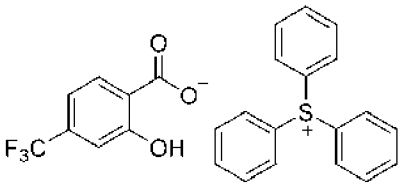
原子的基組合而成的基。所述碳數 1～40 的一價有機基所具有的氫原子亦可經作為對所述 R^1所具有的氫原子進行取代的取代基而列舉的基取代。

【0148】作為所述感放射線性弱酸產生劑，例如可列舉下述式所表示的化合物等。

【0149】[化 20]



【0150】[化 21]

【0151】作為所述感放射線性弱酸產生劑，該些中，較佳為銃鹽，更佳為三芳基銃鹽，進而佳為三苯基銃水楊酸鹽及三苯基銃 10-樟腦磺酸鹽。

【0152】相對於所述樹脂 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 3 質量份，特佳為 5 質量份。另外，所述含量的上限較佳為 40 質量份，更佳為 30 質量份，進而佳為 25 質量份。

【0153】藉由將酸擴散控制劑的含量設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性樹脂組成物的微影性能。該感放射線性樹脂組成物亦可含有一種或兩種以上的酸擴散控制劑。

【0154】（溶劑）

本實施形態的感放射線性樹脂組成物含有沸點為 90℃以上的醇系溶劑作為必需成分。

【0155】作為該醇系溶劑，例如可列舉：

1-丙醇（沸點 97℃）、4-甲基-2-戊醇（沸點 132℃）、3-甲氧基丁醇（沸點 158℃）、正己醇（沸點 157℃）、2-乙基己醇（沸點 185℃）、糠醇（沸點 170℃）、環己醇（沸點 162℃）、3,3,5-三甲基環己醇（沸點 198℃）、二丙酮醇（沸點 166℃）等單醇系溶劑；

乙二醇（沸點 197℃）、1,2-丙二醇（沸點 188℃）、2-甲基-2,4-戊二醇（沸點 197℃）、2,5-己二醇（沸點 217℃）、二乙二醇（沸點 245℃）、二丙二醇（沸點 232℃）、三乙二醇（沸點 245℃）、三丙二醇（沸點 273℃）等碳數 2～18 的多元醇系溶劑；

乙二醇單甲醚（2-甲氧基乙醇）（沸點 124℃）、乙二醇單乙醚（2-乙氧基乙醇）（沸點 136℃）、乙二醇單-正丁醚（丁基溶纖劑）（沸點 168℃）、丙二醇單甲醚（沸點 120℃）、丙二醇單乙醚（沸

點 133℃）、丙二醇單丙醚（沸點 150℃）、丙二醇單丁醚（1-丁氧基-2-丙醇）（沸點 170℃）、二乙二醇單甲醚（甲基卡必醇）（沸點 193℃）、二乙二醇單乙醚（乙基卡必醇）（沸點 202℃）、二乙二醇單丁醚（丁基卡必醇）（沸點 231℃）、二丙二醇甲醚（沸點 190℃）、二丙二醇單丙醚（沸點 210℃）、二丙二醇丁醚（沸點 230℃）等對多元醇系溶劑所具有的羥基的一部分進行醚化而成的多元醇醚系溶劑等。

於本實施形態中，乳酸甲酯（沸點 144℃）、乳酸乙酯（沸點 154℃）、乳酸丙酯（沸點 167℃）、乳酸丁酯（沸點 170℃）、2-羥基異丁酸甲酯（沸點 137℃）、2-羥基異丁酸-異丙酯（沸點 155℃）、2-羥基異丁酸-異丁酯（沸點 181℃）、2-羥基異丁酸-正丁酯（沸點 187℃）等醇酸酯亦包含於醇系溶劑中。

【0156】該些中，較佳為乳酸乙酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙酮醇、二丙二醇單丙醚、4-甲基-2-戊醇、環己醇等，進而佳為乳酸乙酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、二丙酮醇、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸-異丙酯、2-羥基異丁酸-異丁酯、2-羥基異丁酸-正丁酯。該感放射線性樹脂組成物亦可含有一種或兩種以上的溶劑。

【0157】本實施形態的組成物中使用的溶劑可僅為所述醇系溶劑，較佳為與其他溶劑的混合溶劑。

作為其他溶劑，例如可列舉：醚系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑、酯系溶劑、烴系溶劑等。

作為醚系溶劑，例如可列舉：

二乙醚、二丙醚、二丁醚等二烷基醚系溶劑；

四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚系溶劑；

二苯基醚、苯甲醚（甲基苯基醚）等含芳香環的醚系溶劑；

將所述多元醇系溶劑所具有的所有羥基醚化而成的多元醇醚系溶劑等。

【0158】作為酮系溶劑，例如可列舉：丙酮、丁酮、甲基-異丁基酮等鏈狀酮系溶劑；

環戊酮、環己酮、甲基環己酮等環狀酮系溶劑；

2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮等。

【0159】作為醯胺系溶劑，例如可列舉：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。

【0160】作為酯系溶劑，例如可列舉：

乙酸正丁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。

【0161】作為烴系溶劑，例如可列舉：

正己烷、環己烷、甲基環己烷等脂肪族烴系溶劑；

苯、甲苯、二異丙基苯、正戊基萘等芳香族烴系溶劑等。

【0162】該些中，較佳為酯系溶劑、醚系溶劑，更佳為多元醇部分醚乙酸酯系溶劑、內酯系溶劑、單羧酸酯系溶劑、多元醇部分醚系溶劑，進而佳為丙二醇單甲醚乙酸酯、γ-丁內酯。

【0163】作為本發明的感放射線性樹脂組成物中的、沸點為 90℃以上的醇系溶劑的含有比例，相對於所有溶劑，下限較佳為 3 質量%，進而佳為 5 質量%，更佳為 7 質量%，特佳為 10 質量%。另外，上限較佳為 100 質量%，進而佳為 99 質量%，更佳為 50 質量%，特佳為 30 質量%。

【0164】（其他任意成分）

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

【0165】＜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以規定的比例將鎓鹽化合物（1）、樹脂、及視需要的高氟含量樹脂等任意成分、以及溶劑混合來製備。所述感放射線性樹脂組成物較佳為於混合後，例如利用孔徑 0.05 μm～0.40 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%。

【0166】＜圖案形成方法＞

本發明的一實施形態的圖案形成方法包括：

步驟（1）（以下，亦稱為「抗蝕劑膜形成步驟」），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；

步驟（2）（以下，亦稱為「曝光步驟」），對所述抗蝕劑膜進行曝光；以及

步驟（3）（以下，亦稱為「顯影步驟」），對經曝光的所述抗蝕劑膜進行顯影。

【0167】根據所述抗蝕劑圖案形成方法，由於使用能夠形成曝光步驟中的感度或 LWR 性能、DOF 性能、圖案矩形性優異的抗蝕劑膜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。

【0168】[抗蝕劑膜形成步驟]

於本步驟（所述步驟（1））中，利用所述感放射線性樹脂組成物來形成抗蝕劑膜。作為形成該抗蝕劑膜的基板，例如可列舉：矽晶圓、二氧化矽、經鋁包覆的晶圓等先前公知者等。另外，亦可將例如日本專利特公平 6-12452 號公報或日本專利特開昭 59-93448 號公報等中所揭示的有機系或無機系的抗反射膜形成於基板上。作為塗佈方法，例如可列舉：旋轉塗佈（旋塗）、流延塗佈、輥塗佈等。亦可於塗佈後，視需要進行預烘烤（prebake，PB）以

使塗膜中的溶劑揮發。作為 PB 溫度，通常為 60℃～140℃，較佳為 80℃～120℃。作為 PB 時間，通常為 5 秒～600 秒，較佳為 10 秒～300 秒。

【0169】作為所形成的抗蝕劑膜的膜厚的下限，較佳為 10 nm，更佳為 15 nm，進而佳為 20 nm。作為膜厚的上限，較佳為 500 nm，更佳為 400 nm，進而佳為 300 nm。其中，對於厚膜的抗蝕劑膜，於在後述的曝光步驟中進行利用 ArF 準分子雷射光的曝光的情況下，所述膜厚的下限可為 100 nm，亦可為 150 nm，亦可為 200 nm。

【0170】於進行液浸曝光的情況下，不管所述感放射線性樹脂組成物中的所述高氟含量樹脂等的撥水性聚合物添加劑的有無，出於避免液浸液與抗蝕劑膜的直接接觸的目的，亦可於所述形成的抗蝕劑膜上設置對液浸液而言為不溶性的液浸用保護膜。作為液浸用保護膜，亦可使用顯影步驟之前利用溶劑而剝離的溶劑剝離型保護膜（例如，參照日本專利特開 2006-227632 號公報）、與顯影步驟的顯影同時剝離的顯影液剝離型保護膜（例如，參照 WO2005-069076 號公報、WO2006-035790 號公報）的任一種。其中，就產量的觀點而言，較佳為使用顯影液剝離型液浸用保護膜。

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

【0172】[曝光步驟]

於本步驟（所述步驟（2））中，介隔光罩（視情況經由水等

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

【0173】於藉由液浸曝光來進行曝光的情況下，作為所使用的液浸液，例如可列舉水、氟系不活性液體等。液浸液較佳為對曝光波長為透明、且折射率的溫度係數儘可能小以將投影至膜上的光學像的變形抑制於最小限度般的液體，特別是於曝光光源為 ArF 準分子雷射光（波長 193 nm）的情況下，於所述觀點的基礎上，就獲取的容易度、操作的容易度等方面而言，較佳為使用水。於使用水的情況下，亦可以稍許的比例添加使水的表面張力減少、且使界面活性力增大的添加劑。該添加劑較佳為不將晶圓上的抗蝕劑膜溶解，並且對透鏡的下表面的光學塗層的影響可忽視。作為所使用的水，較佳為蒸餾水。

【0174】較佳為於所述曝光後進行曝光後烘烤（post exposure bake，PEB），於抗蝕劑膜的經曝光的部分，利用藉由曝光而自感放射線性酸產生劑產生的酸來促進樹脂等所具有的酸解離性基的解離。藉由該 PEB，於曝光部與未曝光部產生對於顯影液的溶解性的差。作為 PEB 溫度，通常為 50℃～180℃，較佳為 80℃～130℃。作為

PEB 時間，通常為 5 秒～600 秒，較佳為 10 秒～300 秒。

【0175】[顯影步驟]

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

【0176】作為用於所述顯影的顯影液，於鹼顯影的情況下，例如可列舉溶解有氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、氫氧化四甲基銨（tetramethyl ammonium hydroxide，TMAH）、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物的至少一種的鹼性水溶液等。該些中，較佳為 TMAH 水溶液，更佳為 2.38 質量%TMAH 水溶液。

【0177】另外，於有機溶媒顯影的情況下，可列舉：烴系溶媒、醚系溶媒、酯系溶媒、酮系溶媒、醇系溶媒等有機溶媒，或者含有有機溶媒的溶媒。作為所述有機溶媒，例如可列舉作為所述感放射線性樹脂組成物的溶劑而列舉的溶劑的一種或兩種以上等。該些中，較佳為醚系溶媒、酯系溶媒、酮系溶媒。作為醚系溶媒，較佳為甘醇醚系溶媒，更佳為乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚。作為酯系溶媒，較佳為乙酸酯系溶媒，更佳為乙酸正丁酯、乙酸戊酯。作為酮系溶媒，較佳為鏈狀酮，更佳為 2-庚酮。作為顯影液中的有機溶媒的含量，較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，進而佳為 95

質量%以上，特佳為 99 質量%以上。作為顯影液中的有機溶媒以外的成分，例如可列舉水、矽油等。

【0178】如上所述，作為顯影液，可為鹼性顯影液、有機溶媒顯影液的任一種。可根據目標正型圖案或負型圖案的區別來適宜選擇。

【0179】作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止固定時間來進行顯影的方法(覆液(puddle)法)；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；一面以固定速度掃描顯影液塗出噴嘴，一面朝以固定速度旋轉的基板上連續塗出顯影液的方法（動態分配法）等。

[實施例]

【0180】以下，基於實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。以下示出各種物性值的測定方法。

【0181】[重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）]

聚合物的 Mw 及 Mn 藉由所述條件進行測定。另外，分散度（Mw/Mn）是根據 Mw 及 Mn 的測定結果來算出。

【0182】[^{13}C-核磁共振（^{13}C-Nuclear Magnetic Resonance，^{13}C-NMR）分析]

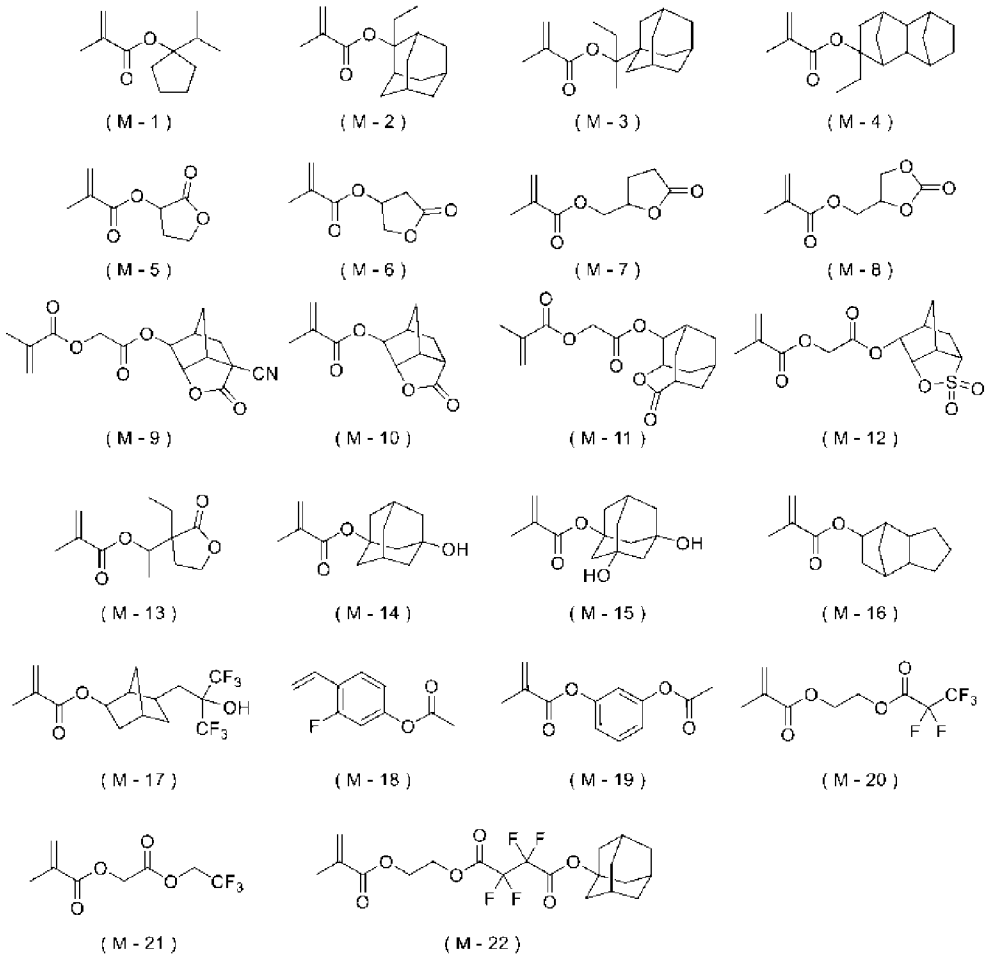
聚合物的 ^{13}C-NMR 分析使用核磁共振裝置（日本電子（股）的「JNM-Delta400」）進行。

【0183】＜樹脂的合成＞

以下示出各實施例及各比較例中的各樹脂的合成中使用的單

量體。再者，於以下的合成例中，只要無特別說明，則質量份是指將所使用的單量體的合計質量設為 100 質量份時的值，莫耳%是指將所使用的單量體的合計莫耳數設為 100 莫耳%時的值。

【0184】[化 22]



【0185】[合成例 1]

（樹脂（A-1）的合成）

將單量體（M-1）、單量體（M-2）、單量體（M-5）、單量體（M-10）及單量體（M-14）以莫耳比率為 40/10/20/20/10（莫耳%）的方式溶解於 2-丁酮（200 質量份）中，添加作為起始劑的偶氮雙異丁腈（AIBN）（相對於所使用的單量體的合計 100 莫耳%而為 3 莫

耳%)來製備單量體溶液。於反應容器中放入 2-丁酮(100 質量份),氮氣沖洗 30 分鐘後，將反應容器內設為 80℃，攪拌的同時花費 3 小時滴加所述單量體溶液。將滴加開始設為聚合反應的開始時間，實施 6 小時聚合反應。聚合反應結束後，對聚合溶液進行水冷並冷卻至 30℃以下。將經冷卻的聚合溶液投入至甲醇(2,000 質量份）中，並對所析出的白色粉末進行過濾分離。利用甲醇對經過濾分離的白色粉末進行兩次清洗後，加以過濾分離，於 50℃下乾燥 24 小時而獲得白色粉末狀的樹脂（A-1）（產率：80%）。樹脂（A-1）的 Mw 為 9,100，Mw/Mn 為 1.63。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為，源自（M-1）、（M-2）、（M-5）、（M-10）及（M-14）的各結構單元的含有比例分別為 40.6 莫耳%、10.1 莫耳%、19.4 莫耳%、19.9 莫耳%及 10.0 莫耳%。

【0186】[合成例 2～合成例 11]

（樹脂（A-2）～樹脂（A-11）的合成）

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

【0187】[表 1]

	[A]樹脂	提供結構單元（I）的單量體			提供結構單元（II）的單量體			提供結構單元（III）等的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例(莫耳%)	結構單元含有比例(莫耳%)	種類	調配比例(莫耳%)	結構單元含有比例(莫耳%)	種類	調配比例(莫耳%)	結構單元含有比例(莫耳%)		
合成例 1	A-1	M-1	40	40.6	M-5	20	19.4	M-14	10	10.0	9100	1.63
		M-2	10	10.1	M-10	20	19.9					
合成例 2	A-2	M-1	30	29.4	M-9	50	51.0	-	-	-	9200	1.67
		M-2	20	19.6								
合成例 3	A-3	M-1	30	29.2	M-11	50	50.9	-	-	-	9000	1.62
		M-3	20	19.9								
合成例 4	A-4	M-1	40	39.2	M-12	50	52.6	-	-	-	8800	1.51
		M-3	10	8.2								
合成例 5	A-5	M-1	40	39.4	M-13	50	52.1	-	-	-	9100	1.50
		M-4	10	8.5								
合成例 6	A-6	M-1	40	39.4	M-6	20	21.2	M-16	10	9.8	8200	1.51
		M-4	10	9.0	M-9	20	20.6					
合成例 7	A-7	M-1	50	48.8	M-10	30	30.1	M-14	20	21.1	8600	1.55
合成例 8	A-8	M-1	40	39.5	M-7	20	20.8	M-15	10	10.4	8900	1.67
		M-3	10	9.3	M-11	20	20.0					
合成例 9	A-9	M-1	50	49.0	M-8	50	51.0	-	-	-	9000	1.61
合成例 10	A-10	M-1	40	38.9	M-9	60	61.1	-	-	-	9200	1.50
合成例 11	A-11	M-2	40	39.6	M-10	60	60.4	-	-	-	9300	1.55

【0188】[合成例 12]

（樹脂（A-12）的合成）

將單量體（M-1）及單量體（M-18）以莫耳比率為 50/50（莫耳%）的方式溶解於 1-甲氧基-2-丙醇（200 質量份）中，添加作為起始劑的 AIBN（4 莫耳%）來製備單量體溶液。於反應容器中放入 1-甲氧基-2-丙醇（100 質量份），氮氣沖洗 30 分鐘後，將反應容器內設為 80℃，攪拌的同時花費 3 小時滴加所述單量體溶液。將滴加開始設為聚合反應的開始時間，實施 6 小時聚合反應。聚合反應結束後，對聚合溶液進行水冷並冷卻至 30℃以下。將經冷卻的聚合溶液投入至己烷（2,000 質量份）中，並對所析出的白色粉末進行過濾分離。利用己烷對經過濾分離的白色粉末進行兩次

清洗後，加以過濾分離，並溶解於 1-甲氧基-2-丙醇（300 質量份）中。繼而，加入甲醇（500 質量份）、三乙基胺（50 質量份）及超純水（10 質量份），於攪拌的同時於 70℃下實施 6 小時水解反應。於反應結束後，將殘留溶媒蒸餾去除，將所獲得的固體溶解於丙酮（100 質量份）中，並滴加至水（500 質量份）中而使樹脂凝固。過濾分離所獲得的固體，並於 50℃下乾燥 24 小時而獲得白色粉末狀的樹脂（A-12）（產率：73%）。樹脂（A-12）的 Mw 為 7,100，Mw/Mn 為 1.71。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為源自（M-1）及（M-18）的各結構單元的含有比例分別為 48.2 莫耳%及 51.8 莫耳%。

【0189】[合成例 13～合成例 15]

（樹脂（A-13）～樹脂（A-15）的合成）

使用下述表 2 所示的種類及調配比例的單量體，除此以外與合成例 12 同樣地合成樹脂（A-13）～樹脂（A-15）。再者，提供結構單元（IV）的單量體的所有鹼解離性基經水解而成為酚性羥基。將所獲得的樹脂的各結構單元的含有比例（莫耳%）及物性值（Mw 及 Mw/Mn）一併示於下述表 2 中。

【0190】[表 2]

	[A]樹脂	提供結構單元(I)的單量體			提供結構單元(III)的單量體			提供結構單元(IV)的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例(莫耳%)	結構單元含有比例(莫耳%)	種類	調配比例(莫耳%)	結構單元含有比例(莫耳%)	種類	調配比例(莫耳%)	結構單元含有比例(莫耳%)		
合成例 12	A-12	M-1	50	48.2	-	-	-	M-18	50	51.8	7100	1.71
合成例 13	A-13	M-3	50	48.9	M-14	10	10.2	M-19	40	40.9	7300	1.67
合成例 14	A-14	M-2	50	49.3	M-17	20	20.4	M-18	30	30.3	6800	1.59
合成例 15	A-15	M-1	50	49.1	M-17	20	20.4	M-19	30	30.5	7500	1.70

【0191】[合成例 16]

（高氟含量樹脂（D-1）的合成）

將單量體（M-1）、單量體（M-15）及單量體（M-20）以莫耳比率為 20/10/70（莫耳%）的方式溶解於 2-丁酮（200 質量份）中，添加作為起始劑的 AIBN（3 莫耳%）來製備單量體溶液。於反應容器中放入 2-丁酮（100 質量份），氮氣沖洗 30 分鐘後，將反應容器內設為 80℃，攪拌的同時花費 3 小時滴加所述單量體溶液。將滴加開始設為聚合反應的開始時間，實施 6 小時聚合反應。聚合反應結束後，對聚合溶液進行水冷並冷卻至 30℃以下。於將溶媒置換成乙腈（400 質量份）後，加入己烷（100 質量份）進行攪拌並回收乙腈層，將所述作業重覆三次。藉由將溶媒置換成丙二醇單甲醚乙酸酯，獲得高氟含量樹脂（D-1）的溶液（產率：79%）。高氟含量樹脂（D-1）的 Mw 為 8,900，Mw/Mn 為 1.89。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為源自（M-1）、（M-15）及（M-20）的各結構單元的含有比例分別為 18.9 莫耳%、10.2 莫耳%、及 70.9 莫耳%。

【0192】[合成例 17～合成例 20]

（高氟含量樹脂（D-2）～高氟含量樹脂（D-5）的合成）

使用下述表 3 所示的種類及調配比例的單量體，除此以外與合成例 16 同樣地合成高氟含量樹脂（D-2）～高氟含量樹脂（D-5）。將所獲得的高氟含量樹脂的各結構單元的含有比例（莫耳%）及物性值（Mw 及 Mw/Mn）一併示於下述表 3 中。

【0193】[表 3]

	[D]高氟含量樹脂	提供結構單元（V）或結構單元（VI）的單量體			提供結構單元（I）的單量體			提供結構單元（III）的單量體			提供其他結構單元的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例（莫耳%）	結構單元含有比例（莫耳%）	種類	調配比例（莫耳%）	結構單元含有比例（莫耳%）	種類	調配比例（莫耳%）	結構單元含有比例（莫耳%）	種類	調配比例（莫耳%）	結構單元含有比例（莫耳%）		
合成例 16	D-1	M-20	70	70.9	M-1	20	18.9	M-15	10	10.2	-	-	-	8900	1.89
合成例 17	D-2	M-21	80	80.6	M-1	20	19.4	-	-	-	-	-	-	9000	1.87
合成例 18	D-3	M-22	60	61.1	-	-	-	-	-	-	M-16	40	38.9	9200	1.77
合成例 19	D-4	M-22	60	60.7	M-2	20	18.9	M-14	20	20.4	-	-	-	8800	1.87
合成例 20	D-5	M-20	60	61.0	M-3	10	9.7	M-17	30	29.3	-	-	-	9100	1.88

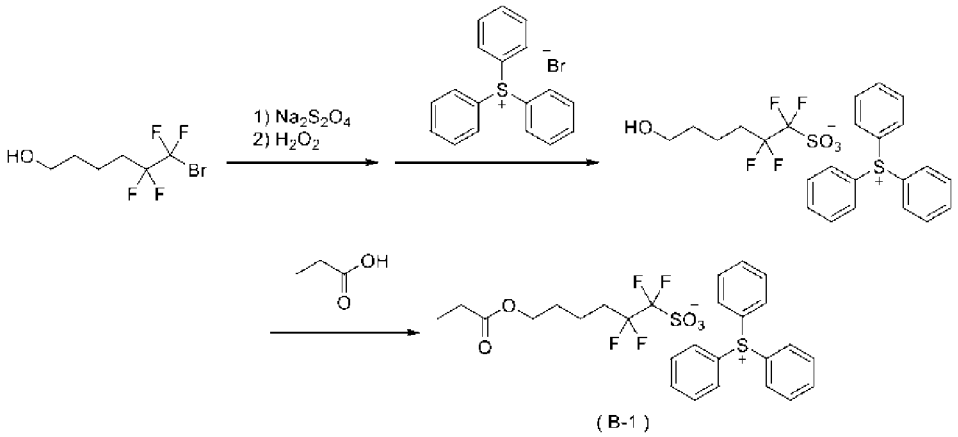
【0194】＜鎓鹽化合物（1）B 的合成＞

[合成例 21]

（化合物（B-1）的合成）

依照以下的合成流程合成化合物（B-1）。

【0195】[化 23]



（B-1）

【0196】於反應容器中，在 6-溴-5,5,6,6-四氟己烷-1-醇 20.0 mmol 中加入乙腈：水（1：1（質量比））的混合液並製成 1 M 溶液後，加入二亞硫磺酸鈉 40.0 mmol 與碳酸氫鈉 60.0 mmol，於 70℃下反應 4 小時。利用乙腈進行提取並將溶媒蒸餾去除後，加入乙腈：水（3：1（質量比））的混合液，製成 0.5 M 溶液。加入過氧化氫水 60.0 mmol 及鎢酸鈉 2.00 mmol，於 50℃下加熱攪拌 12 小時。利用乙腈進行提取並將溶媒蒸餾去除，藉此獲得磺酸鈉鹽化合物。於所述磺酸鈉鹽化合物中加入溴化三苯基銕 20.0 mmol，加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，藉此製成 0.5 M 溶液。於室溫下激烈攪拌 3 小時後，加入二氯甲烷進行提取，並分離有機層。對於所獲得的有機層利用硫酸鈉進行乾燥後，將溶媒蒸餾去除，並

利用管柱層析法進行精製，藉此以良好的產率獲得鎓鹽體。

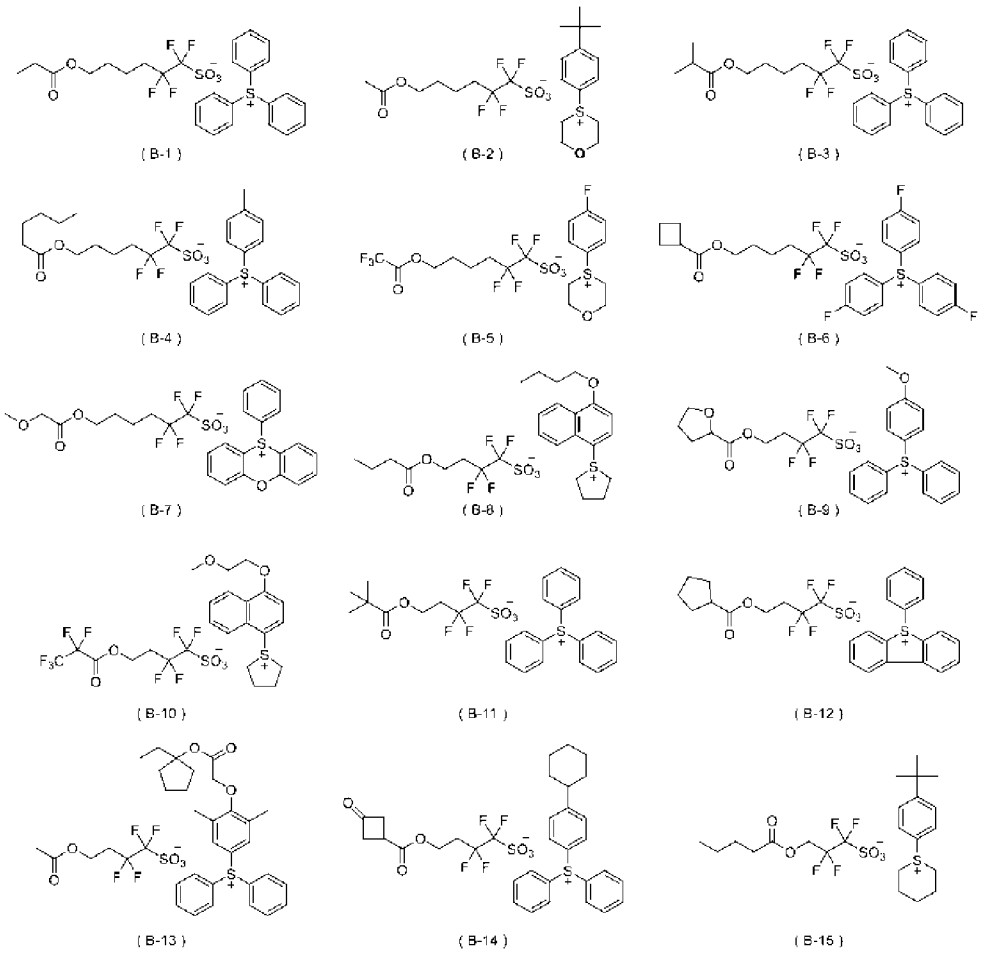
【0197】於所述鎓鹽體中加入丙酸 20.0 mmol、二環己基碳二醯亞胺 30.0 mmol 及氯化甲烷 50 g，於室溫下攪拌 3 小時。之後，加水稀釋後，加入氯化甲烷進行提取，分離有機層。對於所獲得的有機層利用飽和氯化鈉水溶液進行清洗，繼而利用水進行清洗。利用硫酸鈉進行乾燥後，將溶媒蒸餾去除，並利用管柱層析法進行精製，藉此以良好的產率獲得所述式（B-1）所表示的化合物（B-1）。

【0198】[合成例 22～合成例 35]

（化合物（B-2）～化合物（B-15）的合成）

適宜變更原料及前驅物，除此以外與合成例 21 同樣地合成下述式（B-2）～式（B-15）所表示的鎓鹽化合物（1）。

【0199】[化 24]

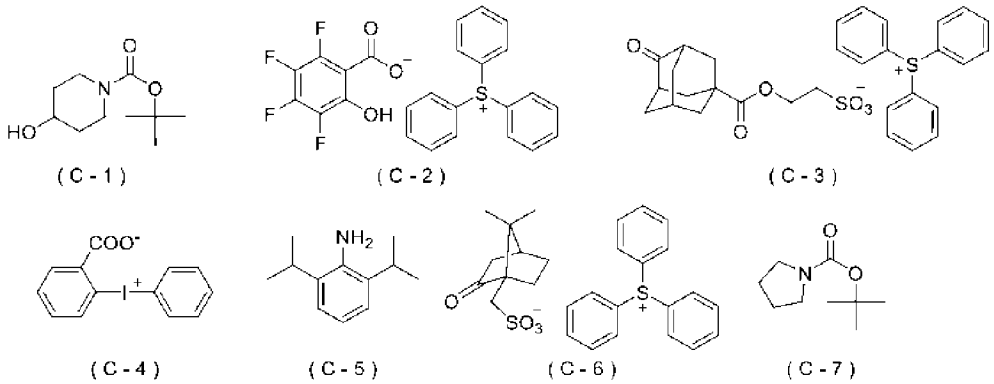


【0200】作為所述合成的成分以外的成分，使用以下化合物。

【0201】[酸擴散控制劑（C-1）～酸擴散控制劑（C-7）]

C-1～C-7：下述式（C-1）～式（C-7）所表示的化合物（以下，有時將式（C-1）～式（C-7）所表示的化合物分別記載為「化合物（C-1）」～「化合物（C-7）」）

【0202】[化 25]

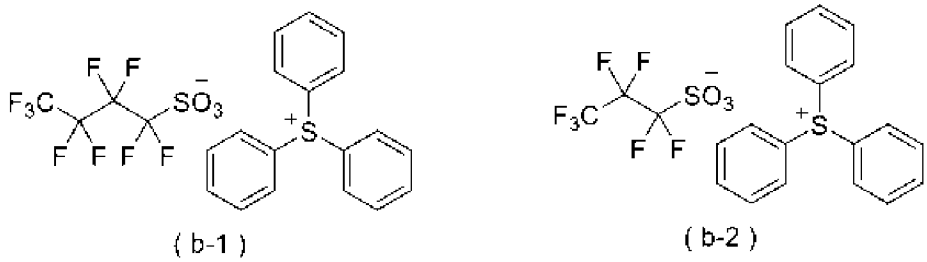


【0203】[其他鎓鹽]

b-1：下述式（b-1）所表示的化合物（以下，有時記載為「化合物（b-1）」）

b-2：下述式（b-2）所表示的化合物（以下，有時記載為「化合物（b-2）」）

【0204】[化 26]



【0205】[[E]非醇系溶劑]

E-1：丙二醇單甲醚乙酸酯

E-2：γ-丁內酯

【0206】[[F]醇系溶劑]

F-1：乳酸乙酯（沸點 154℃）

F-2：丙二醇單甲醚（沸點 120℃）

F-3：丙二醇單乙醚（沸點 133℃）

F-4：丙二醇單丙醚（沸點 150℃）

F-5：二丙酮醇（沸點 166℃）

F-6：1-丙醇（沸點 97℃）

F-7：乙醇（沸點 78℃）

F-8：2-羥基異丁酸甲酯（沸點 137℃）

F-9：2-羥基異丁酸-異丙酯（沸點 155℃）

F-10：2-羥基異丁酸-異丁酯（沸點 181℃）

【0207】[ArF 液浸曝光用正型感放射線性樹脂組成物的製備]

[實施例 1]

將作為[A]樹脂的（A-1）100 質量份、作為[B]鎓鹽化合物的（B-1）5.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的（C-1）6.0 質量份、作為[D]高氟含量樹脂的（D-1）3.0 質量份（固體成分）、作為[E]非醇系溶劑的（E-1）/（E-2）的混合溶媒 2,270 質量份、以及作為[F]醇系溶劑的（F-1）960 質量份混合，利用孔徑 0.2 μm 的薄膜過濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物（J-1）。

【0208】[實施例 2～實施例 49 以及比較例 1～比較例 6]

使用下述表 4 及表 5 所示的種類及含量的各成分，除此以外與實施例 1 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（J-2）～感放射線性樹脂組成物（J-49）及感放射線性樹脂組成物（CJ-1）～感放射線性樹脂組成物（CJ-6）。

【0209】[表 4]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]鎓鹽化合物		[C]酸擴散控制劑		[D]高氟含量樹脂		[E]非醇系溶劑		[F]醇系溶劑	
		種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)
實施例 1	J-1	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 2	J-2	A-2	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 3	J-3	A-3	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 4	J-4	A-4	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 5	J-5	A-5	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 6	J-6	A-6	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 7	J-7	A-7	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 8	J-8	A-8	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 9	J-9	A-9	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 10	J-10	A-10	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 11	J-11	A-11	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 12	J-12	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 13	J-13	A-1	100	B-2	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 14	J-14	A-1	100	B-3	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 15	J-15	A-1	100	B-4	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 16	J-16	A-1	100	B-5	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 17	J-17	A-1	100	B-6	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 18	J-18	A-1	100	B-7	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 19	J-19	A-1	100	B-8	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 20	J-20	A-1	100	B-9	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 21	J-21	A-1	100	B-10	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 22	J-22	A-1	100	B-11	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 23	J-23	A-1	100	B-12	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 24	J-24	A-1	100	B-13	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 25	J-25	A-1	100	B-14	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 26	J-26	A-1	100	B-15	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 27	J-27	A-1	100	B-1/b-1	4.0/1.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 28	J-28	A-1	100	B-1/b-1	2.0/2.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 29	J-29	A-1	100	B-1/b-1	0.5/4.5	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 30	J-30	A-1	100	B-1/b-1	0.25/4.75	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 31	J-31	A-1	100	B-1	5.0	C-2	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 32	J-32	A-1	100	B-1	5.0	C-3	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 33	J-33	A-1	100	B-1	5.0	C-4	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 34	J-34	A-1	100	B-1	5.0	C-5	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 35	J-35	A-1	100	B-1	5.0	C-6	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 36	J-36	A-1	100	B-1	5.0	C-7	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 37	J-37	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-2	30	F-1	3200
實施例 38	J-38	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-2	960
實施例 39	J-39	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-3	960
實施例 40	J-40	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-4	960
實施例 41	J-41	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-5	960
實施例 42	J-42	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-6	960
實施例 43	J-43	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-8	960
實施例 44	J-44	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-9	960
實施例 45	J-45	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-10	960
實施例 46	J-46	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-2	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 47	J-47	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-3	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 48	J-48	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-4	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 49	J-49	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-5	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960

【0210】[表 5]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]鎓鹽化合物		[C]酸擴散控制劑		[D]高氟含量樹脂		[E]非醇系溶劑		[F]醇系溶劑	
		種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)
比較例 1	CJ-1	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-7	960
比較例 2	CJ-2	A-1	100	B-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	3200/30	無	0
比較例 3	CJ-3	A-1	100	b-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
比較例 4	CJ-4	A-1	100	b-2	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
比較例 5	CJ-5	A-1	100	b-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-7	960
比較例 6	CJ-6	A-1	100	b-1	5.0	C-1	6.0	D-1	3.0	E-1/E-2	3200/30	無	0

【0211】＜使用 ArF 液浸曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成＞

使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將下層抗反射膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒，藉此形成平均厚度 100 nm 的下層抗反射膜。使用所述旋塗機將所述製備的 ArF 液浸曝光用正型感放射線性樹脂組成物塗佈於該下層抗反射膜上，並於 100℃下進行 60 秒預烘烤（PB）。之後，於 23℃下冷卻 30 秒，藉此形成平均厚度 90 nm 的抗蝕劑膜。接下來，使用 ArF 準分子雷射液浸曝光裝置（ASML 公司的「TWINSCAN XT-1900i」），以 NA=1.35、偶極（Dipole）（σ=0.9/0.7）的光學條件，介隔 40 nm 線與空間的遮罩圖案，對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 100℃下進行 60 秒曝光後烘烤（PEB）。之後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液作為鹼性顯影液，對所述抗蝕劑膜進行鹼顯影，於顯影後利用水進行清洗，進而進行乾燥，藉此形成正型的抗蝕劑圖案（40 nm 線與空間圖案）。

【0212】＜評價＞

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

【0213】[感度]

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

【0214】[LWR 性能]

照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量，以形成 40 nm 線與空間的抗蝕劑圖案。使用所述掃描式電子顯微鏡，自圖案上部觀察所形成的抗蝕劑圖案。測定合計 500 處的線寬的偏差，並根據其測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將該 3 西格瑪值設為 LWR（nm）。LWR 的值越小，表示線的粗糙度越小而良好。關於 LWR 性能，將 2.5 nm 以下的情況評價為「良好」，將超過 2.5 nm 的情況評價為「不良」。

【0215】[DOF 性能]

依據感度的測定中記載的方法，使用所形成的線與空間圖案

（1L1S）的線寬為 40 nm 般的尺寸的遮罩，測定如所述般形成的線與空間圖案的空間的線寬為 30 nm 以上且 50 nm 以下的焦點深度（DOF）的範圍。關於 DOF 性能，將 150 nm 以上的情況評價為「良好」，將低於 150 nm 的情況評價為「不良」。

【0216】[圖案矩形性]

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

【0217】[表 6]

	感放射線性樹脂組成物	感度（mJ/cm^2）	LWR（nm）	DOF（nm）	圖案矩形性
實施例 1	J-1	25	2.2	180	A
實施例 2	J-2	23	2.3	170	A
實施例 3	J-3	27	2.1	180	A
實施例 4	J-4	25	1.8	180	A
實施例 5	J-5	27	1.9	180	A
實施例 6	J-6	24	1.9	180	A
實施例 7	J-7	24	2.0	200	A
實施例 8	J-8	23	2.2	200	A
實施例 9	J-9	25	2.1	170	A
實施例 10	J-10	24	2.3	210	A
實施例 11	J-11	24	1.8	180	A
實施例 12	J-12	28	1.9	200	A
實施例 13	J-13	25	1.8	180	A
實施例 14	J-14	27	2.9	200	A
實施例 15	J-15	28	2.1	180	A
實施例 16	J-16	24	2.3	200	A
實施例 17	J-17	25	1.9	200	A
實施例 18	J-18	28	1.8	180	A
實施例 19	J-19	27	2.9	200	A
實施例 20	J-20	25	2.1	180	A
實施例 21	J-21	24	2.1	180	A
實施例 22	J-22	27	2.3	200	A
實施例 23	J-23	28	2.2	180	A
實施例 24	J-24	26	2.1	200	A
實施例 25	J-25	24	1.9	200	A
實施例 26	J-26	27	1.8	170	A
實施例 27	J-27	24	2.9	210	A
實施例 28	J-28	26	2.1	200	A
實施例 29	J-29	28	2.1	200	A
實施例 30	J-30	26	2.1	170	A
實施例 31	J-31	25	1.9	210	A
實施例 32	J-32	26	1.8	180	A
實施例 33	J-33	28	2.9	200	A
實施例 34	J-34	27	2.1	180	A
實施例 35	J-35	28	2.1	200	A
實施例 36	J-36	24	2.2	200	A
實施例 37	J-37	25	2.1	180	A
實施例 38	J-38	26	2.1	200	A
實施例 39	J-39	25	2.1	180	A
實施例 40	J-40	26	1.9	180	A
實施例 41	J-41	28	1.8	180	A
實施例 42	J-42	25	2.2	200	A
實施例 43	J-43	24	2.1	180	A
實施例 44	J-44	23	2.0	190	A
實施例 45	J-45	25	2.0	200	A
實施例 46	J-46	24	2.3	180	A
實施例 47	J-47	24	2.2	180	A
實施例 48	J-48	25	2.3	210	A
實施例 49	J-49	27	1.9	180	A

【0218】[表 7]

	感放射線性樹脂組成物	感度（mJ/cm2）	LWR（nm）	DOF（nm）	圖案矩形性
比較例 1	CJ-1	34	3.4	70	C
比較例 2	CJ-2	35	3.2	60	C
比較例 3	CJ-3	33	3.6	70	C
比較例 4	CJ-4	32	3.2	60	C
比較例 5	CJ-5	33	3.7	70	C
比較例 6	CJ-6	35	3.8	60	C

【0219】如根據表 6 及表 7 的結果而明確般，實施例的感放射線性樹脂組成物於用於 ArF 液浸曝光的情況下，感度、LWR 性能、DOF 性能及圖案矩形性良好，相對於此，於比較例中，與實施例相比，各特性差。因此，於將實施例的感放射線性樹脂組成物用於 ArF 液浸曝光的情況下，可以高感度形成 LWR 性能、DOF 性能及圖案矩形性良好的抗蝕劑圖案。

【0220】[ArF-乾式曝光用正型感放射線性樹脂組成物的製備]

[實施例 50]

將作為[A]樹脂的（A-1）100 質量份、作為[B]鎓鹽化合物的（B-1）5.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的（C-1）3.0 質量份、以及作為[E]非醇系溶劑的（E-1）/（E-2）的混合溶媒 2,270 質量份、以及作為[F]醇系溶劑的（F-1）960 質量份混合，利用孔徑 0.2 μm 的薄膜過濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物（J-50）。

【0221】[實施例 51～實施例 62 以及比較例 7～比較例 12]

使用下述表 8 所示的種類及含量的各成分，除此以外與實施例 48 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（J-51）～感放射線性樹

脂組成物（J-59）及感放射線性樹脂組成物（CJ-7）～感放射線性樹脂組成物（CJ-12）。

【0222】[表 8]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]鎓鹽化合物		[C]酸擴散控制劑		[E]非醇系溶劑		[F]醇系溶劑	
		種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)	種類	含量(質量份)
實施例 50	J-50	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 51	J-51	A-2	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 52	J-52	A-4	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 53	J-53	A-5	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 54	J-54	A-1	100	B-1	5.0	C-2	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 55	J-55	A-1	100	B-1	5.0	C-3	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
實施例 56	J-56	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-2	30	F-1	3200
實施例 57	J-57	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-2	960
實施例 58	J-58	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-3	960
實施例 59	J-59	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-4	960
實施例 60	J-60	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-5	960
實施例 61	J-61	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-6	960
實施例 62	J-62	A-1	100	B-1	5.0	C-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-8	960
比較例 7	CJ-7	A-1	100	B-1	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-7	960
比較例 8	CJ-8	A-1	100	B-1	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	3200/30	無	0
比較例 9	CJ-9	A-1	100	b-1	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
比較例 10	CJ-10	A-1	100	b-2	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-1	960
比較例 11	CJ-11	A-1	100	b-1	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	2240/30	F-7	960
比較例 12	CJ-12	A-1	100	b-1	5.0	D-1	3.0	E-1/E-2	3200/30	無	0

【0223】＜使用 ArF-乾式曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成＞

使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT8」），將下層抗反射膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC29」）塗佈於 8 吋的矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒，藉此形成平均厚度 77 nm 的下層抗反射膜。使用所述旋塗機將所述製備的 ArF-乾式曝光用正型感放射線性樹脂組成物塗佈於該下層抗反射膜上，並於 100℃下進行 60 秒預烘烤（PB）。之後，於 23℃下冷卻 30 秒，藉此形成平均厚度 250 nm 的抗蝕劑膜。接下來，對於該抗蝕劑膜，使用 ArF 準分子雷射曝

光裝置(尼康(Nikon)公司的「S306C」),以 NA=0.75、環形(Annular)(σ=0.8/0.6)的光學條件,形成線寬 90 nm 線與空間的抗蝕劑圖案。曝光後,於 100℃下進行 60 秒曝光後烘烤(PEB)。之後,使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液作為鹼性顯影液,對所述抗蝕劑膜進行鹼顯影,於顯影後利用水進行清洗,進而進行乾燥,藉此形成正型的抗蝕劑圖案(90 nm 線與空間的抗蝕劑圖案)。

【0224】<評價>

對於使用所述 ArF-乾式曝光用正型感放射線性樹脂組成物所形成的抗蝕劑圖案,依照下述方法評價感度、LWR 性能、DOF 性能、圖案矩形性。將其結果示於下述表 9 中。再者,對於抗蝕劑圖案的測長,使用掃描式電子顯微鏡(日立高新科技(Hitachi High-Technologies)(股)的「S-9380」)。

【0225】[感度]

於使用所述 ArF-乾式曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成中,將形成 90 nm 線與空間圖案的曝光量設為最佳曝光量,將該最佳曝光量設為感度(mJ/cm^2)。關於感度,將 30 mJ/cm^2 以下的情況評價為「良好」,將超過 30 mJ/cm^2 的情況評價為「不良」。

【0226】[LWR 性能]

照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量,以形成 90 nm 線與空間的抗蝕劑圖案。使用所述掃描式電子顯微鏡,自圖案上部觀察所形成的抗蝕劑圖案。測定合計 500 處的線寬的偏差,並根據

其測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將該 3 西格瑪值設為 LWR（nm）。LWR 的值越小，表示線的粗糙度越小而良好。關於 LWR 性能，將 4.5 nm 以下的情況評價為「良好」，將超過 4.5 nm 的情況評價為「不良」。

【0227】[DOF 性能]

依據感度的測定中記載的方法，使用所形成的線與空間圖案（1L1S）的線寬為 90 nm 般的尺寸的遮罩，測定如所述般形成的線與空間圖案的空間的線寬為 80 nm 以上且 100 nm 以下的焦點深度（DOF）的範圍。關於 DOF 性能，將 200 nm 以上的情況評價為「良好」，將低於 200 nm 的情況評價為「不良」。

【0228】[圖案矩形性]

對於照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量而形成的 90 nm 線與空間的抗蝕劑圖案，使用所述掃描式電子顯微鏡進行觀察，評價該線與空間圖案的剖面形狀。關於抗蝕劑圖案的矩形性，剖面形狀中的下邊的長度相對於上邊的長度之比若為 1 以上且 1.05 以下則評價為「A」（極其良好），若超過 1.05 且 1.10 以下則評價為「B」（良好），若超過 1.10 則評價為「C」（不良）。

【0230】[表 9]

	感放射線性樹脂組成物	感度（mJ/cm^2）	LWR（nm）	DOF（nm）	圖案矩形性
實施例 50	J-50	27	3.4	220	A
實施例 51	J-51	25	3.3	220	A
實施例 52	J-52	23	3.5	230	A
實施例 53	J-53	27	3.5	250	A
實施例 54	J-54	26	3.4	240	A
實施例 55	J-55	24	3.4	230	A
實施例 56	J-56	25	3.8	250	A
實施例 57	J-57	26	3.3	240	A
實施例 58	J-58	27	3.9	240	A
實施例 59	J-59	26	3.4	220	A
實施例 60	J-60	26	3.9	250	A
實施例 61	J-61	26	3.4	220	A
實施例 62	J-62	25	3.6	240	A
比較例 7	CJ-7	34	4.4	70	C
比較例 8	CJ-8	35	5.2	60	C
比較例 9	CJ-9	38	5.0	50	C
比較例 10	CJ-10	35	5.2	50	C
比較例 11	CJ-11	39	5.1	40	C
比較例 12	CJ-12	35	5.2	60	C

【0231】如根據表 9 的結果而明確般，實施例的感放射線性樹脂組成物於用於 ArF-乾式曝光的情況下，感度、LWR 性能、DOF 性能及圖案矩形性良好，相對於此，於比較例中，與實施例相比，各特性差。因此，於將實施例的感放射線性樹脂組成物用於 ArF-乾式曝光的情況下，可以高感度形成 LWR 性能、DOF 性能及圖案矩形性良好的抗蝕劑圖案。

【0232】[極紫外線（EUV）曝光用正型感放射線性樹脂組成物的製備]

[實施例 63]

將作為[A]樹脂的（A-12）100 質量份、作為[B]鎓鹽化合物的（B-1）15.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的（C-1）20.0 質量份、作為[E]非醇系溶劑的（E-1）4280 質量份、作為[F]醇系溶劑的（F-

1）1830 質量份混合，利用孔徑 0.2 μm 的薄膜過濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物（J-63）。

【0233】[實施例 64～實施例 77 以及比較例 13～比較例 18]

使用下述表 10 所示的種類及含量的各成分，除此以外與實施例 64 同樣地製備感放射線性樹脂組成物（J-64）～感放射線性樹脂組成物（J-77）及感放射線性樹脂組成物（CJ-13）～感放射線性樹脂組成物（CJ-18）。

【0234】[表 10]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]鎓鹽化合物		[C]酸擴散控制劑		[E]非醇系溶劑		[F]醇系溶劑	
		種類	含量（質量份）	種類	含量（質量份）	種類	含量（質量份）	種類	含量（質量份）	種類	含量（質量份）
實施例 63	J-63	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
實施例 64	J-64	A-12	100	B-5	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
實施例 65	J-65	A-12	100	B-6	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
實施例 66	J-66	A-12	100	B-11	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
實施例 67	J-67	A-12	100	B-13	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
實施例 68	J-68	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	無	0	F-1	6110
實施例 69	J-69	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-2	1830
實施例 70	J-70	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-3	1830
實施例 71	J-71	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-4	1830
實施例 72	J-72	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-5	1830
實施例 73	J-73	A-12	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-8	1830
實施例 74	J-74	A-12	100	B-1	15.0	C-2	20.0	E-1	4280	F-1	1830
實施例 75	J-75	A-13	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
實施例 76	J-76	A-14	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
實施例 77	J-77	A-15	100	B-1	15.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
比較例 13	CJ-13	A-12	100	B-1	5.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-7	1830
比較例 14	CJ-14	A-12	100	B-1	5.0	C-1	20.0	E-1	6110	無	0
比較例 15	CJ-15	A-12	100	b-1	5.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
比較例 16	CJ-16	A-12	100	b-2	5.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-1	1830
比較例 17	CJ-17	A-12	100	b-1	5.0	C-1	20.0	E-1	4280	F-7	1830
比較例 18	CJ-18	A-12	100	b-1	5.0	C-1	20.0	E-1	6110	無	0

【0235】＜使用 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成＞

使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將下層抗反射膜形成用組成物（布魯爾科技

（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒，藉此形成平均厚度 105 nm 的下層抗反射膜。使用所述旋塗機將所述製備的 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物塗佈於該下層抗反射膜上，並於 130℃下進行 60 秒 PB。之後，於 23℃下冷卻 30 秒，藉此形成平均厚度 55 nm 的抗蝕劑膜。接下來，使用 EUV 曝光裝置（ASML 公司的「NXE3300」），以 NA=0.33、照明條件：Conventional s=0.89、遮罩：imecDEFECT32FFR02 對所述抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 120℃下進行 60 秒 PEB。之後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液作為鹼性顯影液，對所述抗蝕劑膜進行鹼顯影，於顯影後利用水進行清洗，進而進行乾燥，藉此形成正型的抗蝕劑圖案（32 nm 線與空間圖案）。

【0236】＜評價＞

對於使用所述 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物所形成的抗蝕劑圖案，依照下述方法評價感度、LWR 性能及圖案矩形性。將其結果示於下述表 11 中。再者，對於抗蝕劑圖案的測長，使用掃描式電子顯微鏡（日立高新科技（Hitachi High-Technologies）（股）的「CG-5000」）。

【0237】[感度]

於使用所述 EUV 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的形成中，將形成 32 nm 線與空間圖案的曝光量設為最佳曝光量，將該最佳曝光量設為感度（mJ/cm^2）。關於感度，將 30

mJ/cm^2 以下的情況評價為「良好」，將超過 30 mJ/cm^2 的情況評價為「不良」。

【0238】[LWR 性能]

照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量，以形成 32 nm 線與空間圖案的方式調整遮罩尺寸，而形成抗蝕劑圖案。使用所述掃描式電子顯微鏡，自圖案上部觀察所形成的抗蝕劑圖案。測定合計 500 處的線寬的偏差，並根據其測定值的分佈來求出 3 西格瑪值，將該 3 西格瑪值設為 LWR（nm）。LWR 的值越小，表示線的晃動越小而良好。關於 LWR 性能，將 3.0 nm 以下的情況評價為「良好」，將超過 3.0 nm 的情況評價為「不良」。

【0239】[圖案矩形性]

對於照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量而形成的 32 nm 線與空間的抗蝕劑圖案，使用所述掃描式電子顯微鏡進行觀察，評價該線與空間圖案的剖面形狀。關於抗蝕劑圖案的矩形性，剖面形狀中的下邊的長度相對於上邊的長度之比若為 1 以上且 1.05 以下則評價為「A」（極其良好），若超過 1.05 且 1.10 以下則評價為「B」（良好），若超過 1.10 則評價為「C」（不良）。

【0240】[表 11]

	感放射線性樹脂組成物	感度（mJ/cm^2）	LWR（nm）	圖案矩形性
實施例 63	J-63	25	2.2	A
實施例 64	J-64	26	2.3	A
實施例 65	J-65	27	2.7	A
實施例 66	J-66	25	2.4	A
實施例 67	J-67	26	2.3	A
實施例 68	J-68	28	2.4	A
實施例 69	J-69	27	2.2	A
實施例 70	J-70	25	2.8	A
實施例 71	J-71	25	2.2	A
實施例 72	J-72	26	2.3	A
實施例 73	J-73	27	2.2	A
實施例 74	J-74	28	2.4	A
實施例 75	J-75	28	2.4	A
實施例 76	J-76	27	2.5	A
實施例 77	J-77	28	2.8	A
比較例 13	CJ-13	33	3.6	C
比較例 14	CJ-14	40	3.4	B
比較例 15	CJ-15	38	3.6	C
比較例 16	CJ-16	39	4.3	C
比較例 17	CJ-17	39	3.5	C
比較例 18	CJ-18	38	3.4	B

【0241】如根據表 11 的結果而明確般，實施例的感放射線性樹脂組成物於用於 EUV 曝光的情況下，感度、LWR 性能及圖案矩形性良好，相對於此，於比較例中，與實施例相比，各特性差。

【0242】[ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的製備、使用該組成物的抗蝕劑圖案的形成及評價]

[實施例 78]

將作為[A]樹脂的（A-8）100 質量份、作為[B]鎓鹽化合物的（B-8）10.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的（C-6）3.0 質量份、作為[D]高氟含量樹脂的（D-4）2.0 質量份（固體成分）、作為[E]非醇系溶劑的（E-1）/（E-2）的混合溶媒 2,270 質量份（質量比 2200 份/70 份）、以及作為[F]醇系溶劑的（F-1）/（F-8）的混合溶

媒 1,000 質量份（質量比 500 份/500 份）混合，利用孔徑 0.2 μm 的薄膜過濾器進行過濾，藉此製備感放射線性樹脂組成物（J-78）。

【0243】使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「CLEAN TRACK ACT12」），將下層抗反射膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 吋的矽晶圓上後，於 205℃下加熱 60 秒，藉此形成平均厚度 100 nm 的下層抗反射膜。使用所述旋塗機將所述製備的 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物（J-78）塗佈於該下層抗反射膜上，並於 100℃下進行 60 秒預烘烤（PB）。之後，於 23℃下冷卻 30 秒，藉此形成平均厚度 90 nm 的抗蝕劑膜。接下來，使用 ArF 準分子雷射液浸曝光裝置（ASML 公司的「TWINSCAN XT-1900i」），以 NA=1.35、環形（Annular）（σ=0.8/0.6）的光學條件，介隔 40 nm 孔、80 nm 間距的遮罩圖案，對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 100℃下進行 60 秒曝光後烘烤（PEB）。之後，使用乙酸正丁酯作為有機溶媒顯影液，對所述抗蝕劑膜進行有機溶媒顯影，並進行乾燥，藉此形成負型的抗蝕劑圖案（40 nm 孔、80 nm 間距）。

【0244】＜評價＞

對於使用所述 ArF 曝光用負型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案及 ArF 曝光前的抗蝕劑膜，與所述使用 ArF 曝光用正型感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑圖案的評價同樣地評價感度及 DOF 性能。再者，對於抗蝕劑圖案的測長，使用掃描式電子顯微鏡（日立高新科技（Hitachi High-Technologies）（股）的「CG-5000」）。

其結果，實施例 78 的感放射線性樹脂組成物即便於利用 ArF 曝光形成負型的抗蝕劑圖案的情況下，亦為高感度且 DOF 性能良好。

[產業上的可利用性]

【0245】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、且 LWR 性能、DOF 性能、圖案矩形性優異的抗蝕劑圖案。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。

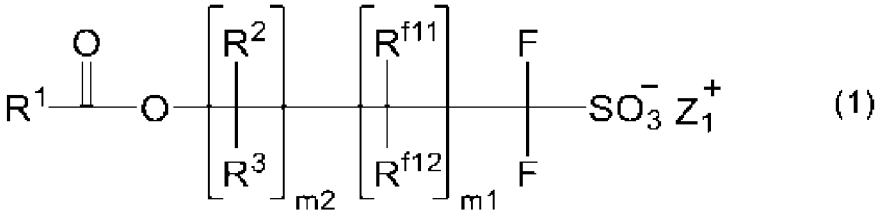
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種感放射線性樹脂組成物，包含：

下述式（1）所表示的鎓鹽化合物、

包含具有酸解離性基的結構單元的樹脂、以及

沸點為 90℃以上的醇系溶劑，



(1)

式（1）中，

R^1 為經取代或未經取代的碳數 1～5 的一價烴基或於所述烴基的碳-碳鍵間包含二價的含雜原子的基的基；

R^2 及 R^3 分別獨立地為氫原子或一價烴基；於 R^2 及 R^3 存在多個的情況下，多個 R^2 及 R^3 分別相同或不同；

R^{f11} 及 R^{f12} 中的一者為氟原子，另一者為氟原子或一價氟化烴基；於 R^{f11} 及 R^{f12} 存在多個的情況下，多個 R^{f11} 及 R^{f12} 分別相同或不同；

m1 為 1～3 的整數；

m2 為 0～8 的整數；

Z_1^+為一價感放射線性鎓陽離子。

【請求項2】如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述式（1）中，R^{f11} 及 R^{f12} 均為氟原子，m1 為 1。

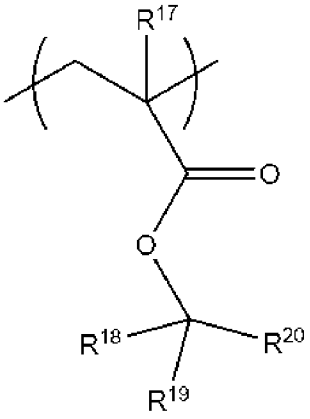
【請求項3】如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述

式（1）中，R^1為碳數1～5的一價飽和烴基。

【請求項4】如請求項1所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述式（1）中，Z_1^+所表示的一價感放射線性鎓陽離子為銃陽離子或鏻陽離子。

【請求項5】如請求項1所述的感放射線性樹脂組成物，其中相對於所述樹脂100質量份，所述鎓鹽化合物的含量為1質量份以上且50質量份以下。

【請求項6】如請求項1所述的感放射線性樹脂組成物，其中所述具有酸解離性基的結構單元由下述式（3）表示，



(3)

式（3）中，

R^{17}為氫原子、氟原子、甲基、或三氟甲基；

R^{18}為碳數1～20的一價烴基；

R^{19}及R^{20}分別獨立地為碳數1～10的一價鏈狀烴基或碳數3～20的一價脂環式烴基，或者表示R^{19}及R^{20}相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數3～20的二價脂環式基。

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

【請求項8】一種圖案形成方法，包括：

將如請求項 1 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。