



(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 202500600 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：113120723

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 05 日

(51) Int. Cl. :

*C08F212/14 (2006.01)**C08F212/32 (2006.01)**C08F220/10 (2006.01)**C07C25/18 (2006.01)**C07C309/12 (2006.01)**C07C309/17 (2006.01)**C07C309/55 (2006.01)**C07C381/12 (2006.01)**C07D317/70 (2006.01)**C07D317/72 (2006.01)**C07D333/76 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30) 優先權：2023/06/28

日本

2023-106132

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

日本

(72) 發明人：桐山和也 KIRIYAMA, KAZUYA (JP)；大宮拓也 OMIYA, TAKUYA (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：16 項 圖式數：0 共 102 頁

(54) 名稱

感放射線性組成物及圖案形成方法

(57) 摘要

本發明提供一種於利用下一代技術來形成抗蝕劑圖案時可以充分的水準發揮感度或 CDU 性能、LWR 性能的感放射線性組成物及圖案形成方法。一種感放射線性組成物，包括：聚合物，包含具有酸解離性基的結構單元；感放射線性酸產生劑，包含第一有機酸根陰離子與第一鎘陽離子；酸擴散控制劑，包含第二有機酸根陰離子與第二鎘陽離子，藉由放射線的照射而產生具有較自所述感放射線性酸產生劑產生的酸高的 pKa 的酸；以及溶劑，所述第一有機酸根陰離子包含酸根陰離子部與至少具有第一取代基及第二取代基兩者的芳香環，所述第一取代基及所述第二取代基分別獨立地為羥基、磺基或氫硫基，選自由所述聚合物、所述感放射線性酸產生劑及所述酸擴散控制劑所組成的群組中的至少一種包含碘基。

【發明摘要】

【中文發明名稱】感放射線性組成物及圖案形成方法

【中文】

本發明提供一種於利用下一代技術來形成抗蝕劑圖案時可以充分的水準發揮感度或 CDU 性能、LWR 性能的感放射線性組成物及圖案形成方法。一種感放射線性組成物，包括：聚合物，包含具有酸解離性基的結構單元；感放射線性酸產生劑，包含第一有機酸根陰離子與第一鎬陽離子；酸擴散控制劑，包含第二有機酸根陰離子與第二鎬陽離子，藉由放射線的照射而產生具有較自所述感放射線性酸產生劑產生的酸高的 pKa 的酸；以及溶劑，所述第一有機酸根陰離子包含酸根陰離子部與至少具有第一取代基及第二取代基兩者的芳香環，所述第一取代基及所述第二取代基分別獨立地為羥基、磺基或氫硫基，選自由所述聚合物、所述感放射線性酸產生劑及所述酸擴散控制劑所組成的群組中的至少一種包含碘基。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】感放射線性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於曝光部與未曝光部中產生聚合物對於鹼系或有機溶劑系的顯影液的溶解度的差，藉此於基板上形成抗蝕劑圖案。

【0003】於所述光微影技術中，使用 ArF 準分子雷射等波長短的放射線、或將該放射線與液浸曝光法（液體浸沒式微影（Liquid Immersion Lithography））組合來推進圖案微細化。作為下一代技術，謀求利用電子束、X 射線及極紫外線（Extreme Ultraviolet，EUV）等波長更短的放射線，正在研究被供於此種基於放射線的曝光的抗蝕劑材料的性能提高（日本專利特開 2020-075910 號公報）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2020-075910 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 於所述下一代技術中，亦於感度、作為線寬或孔徑的均勻性的指標的臨界尺寸均勻性（Critical Dimension Uniformity，CDU）性能及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）性能等方面要求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於利用下一代技術來形成抗蝕劑圖案時可以充分的水準發揮感度或 CDU 性能、LWR 性能的感放射線性組成物及圖案形成方法。

[解決課題之手段]

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

【0008】 本發明於一實施形態中是有關於一種感放射線性組成物，其包括：

聚合物，包含具有酸解離性基的結構單元；

感放射線性酸產生劑，包含第一有機酸根陰離子與第一鎢陽離子；

酸擴散控制劑，包含第二有機酸根陰離子與第二鎢陽離子，藉由放射線的照射而產生具有較自所述感放射線性酸產生劑產生的酸高的 pKa 的酸；以及

溶劑，

所述第一有機酸根陰離子包含酸根陰離子部與至少具有第一取代基及第二取代基兩者的芳香環，所述第一取代基及所述第二取代基分別獨立地為羥基、磺基或氫硫基，

選自由所述聚合物、所述感放射線性酸產生劑及所述酸擴散控制劑所組成的群組中的至少一種包含碘基。

【0009】 藉由該感放射線性組成物，於抗蝕劑圖案形成時可發揮優異的感度、CDU 性能及 LWR 性能。其理由雖不確定，但推測如以下所述。選自由聚合物、感放射線性酸產生劑及酸擴散控制劑所組成的群組中的至少一種包含碘基。碘基（碘原子）對波長 13.5 nm 的 EUV 等放射線的吸收大，藉此，光電子生成效率提高，從而將所獲得的抗蝕劑膜高感度化。另一方面，藉由碘基的採用而存在該感放射線性組成物的疏水性提高且對於顯影液的溶解性降低的情況。於該感放射線性組成物中，第一有機酸根陰離子包含酸根陰離子部與至少具有第一取代基及第二取代基兩者的芳香環，將所述第一取代基及所述第二取代基分別獨立地設為羥基、磺基或氫硫基。藉由將極性高的第一取代基及第二取代基導入至第一有機酸根陰離子所含的芳香環中，該感放射線性組成物整體變得親水，其結果，對於顯影液的溶解性提高，可發揮良好的 CDU 性能及 LWR 性能。另外，感放射線性酸產生劑的極性高的第一取代基及第二取代基與聚合物成分中的具有極性的部分相互作用（例如，藉由氫鍵等），兩者整體的玻璃轉移溫度提高。藉此，可

將來自感放射線性酸產生劑的產生酸適度地短擴散長化，並提高 CDU 性能及 LWR 性能。推測藉由該些的複合作用，可發揮所述抗蝕劑性能。

【0010】 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：

將所述感放射線性組成物直接或間接地塗佈於基板上而形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；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，由於使用在抗蝕劑圖案形成時能夠發揮優異的感度、CDU 性能及 LWR 性能的所述感放射線性組成物，因此可有效率地形成高品質的抗蝕劑圖案。

【圖式簡單說明】

無

【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。另外，較佳實施形態的組合亦較佳。

【0013】 《感放射線性組成物》

本實施形態的感放射線性組成物(以下，亦簡稱為「組成物」)包含聚合物(以下，亦稱為「基礎聚合物」、感放射線性酸產生劑及酸擴散控制劑。該組合物更包含溶劑。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。

【0014】 選自由所述聚合物、所述感放射線性酸產生劑及所述酸擴散控制劑所組成的群組中的至少一種包含碘基。藉此，可實現所獲得的抗蝕劑膜的高感度化。碘基的含有態樣雖並無特別限定，但較佳為以含碘基的芳香環結構的形態包含。含碘基的芳香環結構為芳香環所具有的氫原子的一部分或全部經碘基取代的結構。其中，較佳為選自由所述酸解離性基、所述第一有機酸根陰離子及所述第二有機酸根陰離子所組成的群組中的至少一個包含含碘基的芳香環結構。

【0015】 藉由在基礎聚合物或感放射線性酸產生劑、酸擴散控制劑中含有碘基而增大放射線吸收效率並提高二次電子產生效率，藉此可提高感度。

【0016】 作為含碘基的芳香環結構中的芳香環，只要是具有芳香族性的環結構，則並無特別限定。作為芳香環，例如可列舉：苯環、萘環、蔥環、蒽環、菲環、芘環、芴環、薹環等芳香族烴環；呋喃環、吡咯環、噻吩環、磷雜環戊二烯（phosphole）環、吡啶環、噁唑環、異噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噁嗪環、三嗪環、呋嗪環、二苯並呋喃環等雜芳香環；或該些的組合等。其中，作為芳香環，較佳為苯環。

【0017】 所述含碘基的芳香環結構中的碘基的數量雖並無特別限定，但較佳為一個～四個，更佳為一個、兩個或三個。

【0018】 < 聚合物 >

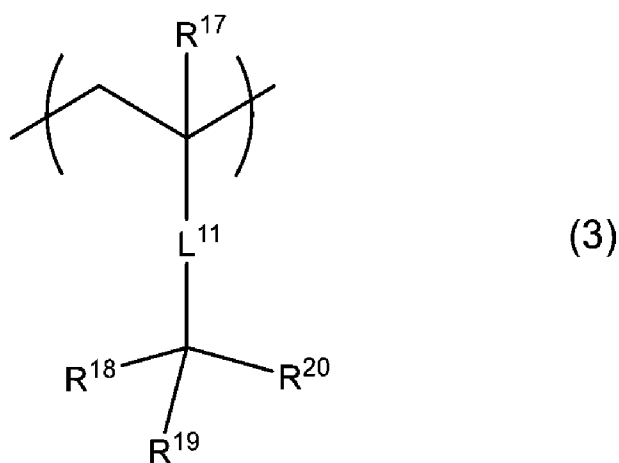
聚合物（即，基礎聚合物）為包含具有酸解離性基的結構單

元（以下，亦稱為「結構單元（I）」）的聚合鏈的集合體。基礎聚合物除結構單元（I）以外，亦可包含具有酚性羥基的結構單元（II）或含有內酯結構等的結構單元（III）等。以下，對各結構單元進行說明。

【0019】 （結構單元（I））

結構單元（I）為具有酸解離性基的結構單元。作為結構單元（I），只要具有酸解離性基，則並無特別限定，例如可列舉：具有三級烷基酯部分的結構單元、具有酚性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。於基礎聚合物中，酸解離性基較佳為包含所述含碘基的芳香環結構。就提高該感放射線性組成物的圖案形成性的觀點而言，較佳為下述式（3）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I-1）」）。

【0020】 [化 1]



【0021】 所述式（3）中， R^{17} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲

基。R¹⁸ 為碳數 1~20 的一價經取代或未經取代的烴基。R¹⁹ 及 R²⁰ 分別獨立地為碳數 1~10 的一價經取代或未經取代的鏈狀烴基或者碳數 3~20 的一價經取代或未經取代的脂環式烴基，或者表示該些基相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式基。L¹¹ 表示 *-COO- 或 *-L^{11a}COO-。L^{11a} 為經取代或未經取代的芳二基。* 為與 R¹⁷ 所鍵結的碳原子的鍵結鍵。

【0022】 作為所述 R¹⁷，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。

【0023】 作為 L^{11a} 所表示的芳二基，可列舉苯二基、萘二基等碳數 6~20 的二價芳香族烴基。作為 L^{11a}，較佳為苯二基。

【0024】 作為 L^{11a} 所表示的芳二基可具有的取代基，可列舉：鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、羧基、氰基、硝基、烷基、氟化烷基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基、烷氧基等。

【0025】 作為 L^{11a} 的取代基的烷基例如可列舉甲基、乙基、丙基等碳數 1~8 的直鏈或分支的烷基。作為氟化烷基，例如可列舉三氟甲基、五氟乙基等碳數 1~8 的直鏈或分支的氟化烷基。作為烷氧基羰基氧基，例如可列舉甲氧基羰基氧基、丁氧基羰基氧基及金剛烷基甲基氧基羰基氧基等碳數 2~16 的鏈狀或脂環的烷氧基羰基氧基。作為醯基，例如可列舉乙醯基、丙醯基、苯甲醯基及丙烯醯基等碳數 2~12 的脂肪族或芳香族的醯基。作為醯氧基，例如可列舉乙醯基氧基、丙醯基氧基、苯甲醯基氧基及丙烯醯基

氧基等碳數 2~12 的脂肪族或芳香族的鹵氧基等。作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基等碳數 1~8 的直鏈或分支的烷氧基。

【0026】 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 1~20 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。

【0027】 作為碳數 1~20 的一價鏈狀烴基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基等烷基；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。

【0028】 作為碳數 3~20 的一價脂環式烴基，例如可列舉：環戊基、環己基、環庚基、環辛基等單環的脂環式飽和烴基；降冰片基、金剛烷基、三環癸基、四環十二烷基等多環的脂環式飽和烴基；環戊烯基、環己烯基等單環的脂環式不飽和烴基；降冰片烯基、三環癸烯基、四環十二烯基等多環的脂環式不飽和烴基等。

【0029】 作為碳數 6~20 的一價芳香族烴基，例如可列舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等芳基；苜基、苯乙基、萘基甲基、蒽基甲基等芳烷基等。

【0030】 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。

【0031】 作為 R^{19} 及 R^{20} 所表示的碳數 1~10 的一價鏈狀烴基，可列舉所述 R^{18} 中的碳數 1~20 的一價鏈狀烴基中與碳數 1~10 對應

的基。

【0032】 作為 R^{19} 及 R^{20} 所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基，可列舉所述 R^{18} 中的碳數 3~20 的一價脂環式烴基。

【0033】 所述 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 的二價脂環式基只要是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上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。

【0034】 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。

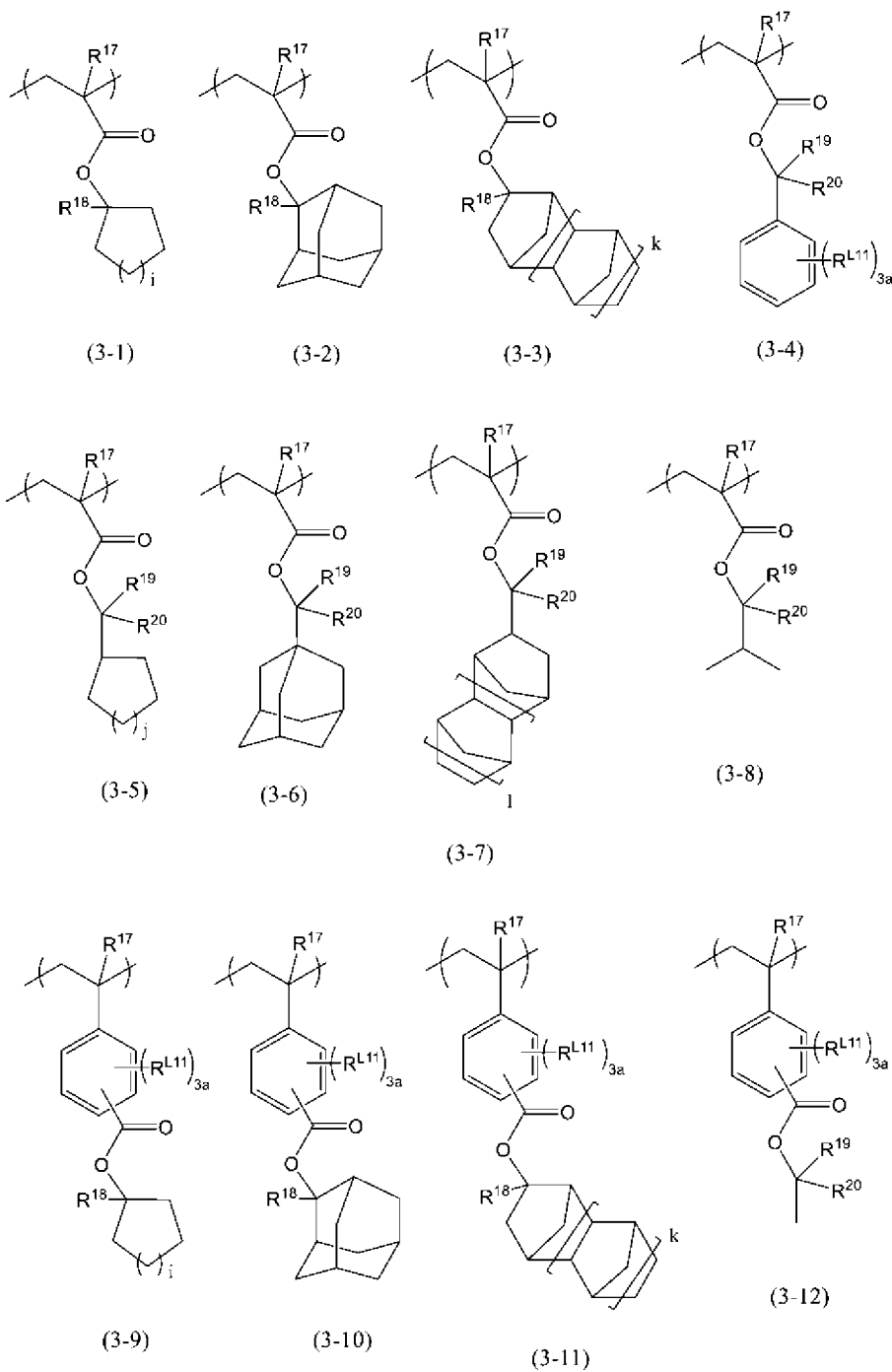
【0035】 該些中，較佳為 R^{18} 為碳數 1~4 的烷基、烯基或苯基， R^{19} 及 R^{20} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的脂環結構為多環或單環的環烷烴結構。

【0036】 作為所述 $R^{18} \sim R^{20}$ 可具有的取代基，可較佳地採用 L^{11a} 所表示的芳二基可具有的取代基。

【0037】 作為結構單元(I-1)，例如可列舉下述式(3-1)~式(3-12)

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-1-12）」等。

【0038】 [化 2]



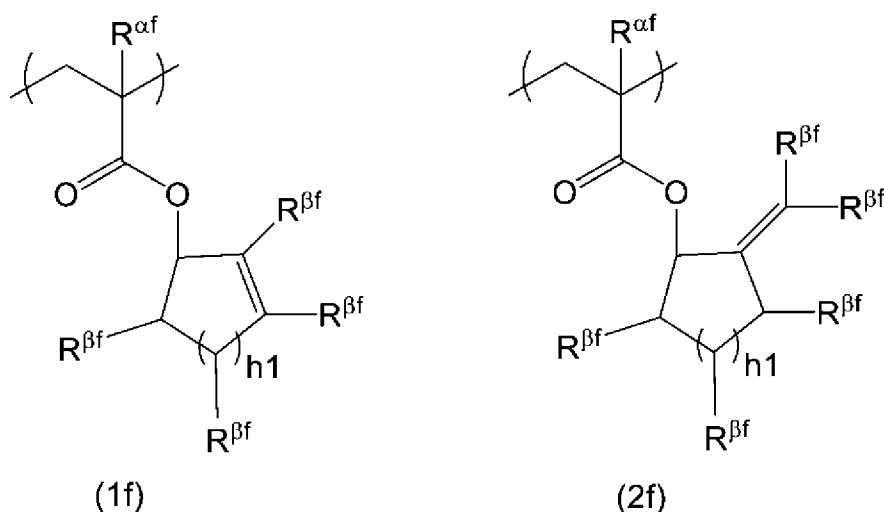
【0039】 所述式（3-1）～式（3-12）中，R¹⁷～R²⁰ 與所述式（3）

為相同含義。 R^{L11} 為鹵素原子、羧基、氰基、硝基、烷基、氟化烷基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基或烷氧基。 i 及 j 分別獨立地為 1~4 的整數。 k 及 l 為 0 或 1。 $3a$ 分別獨立地為 0~3 的整數。於 $3a$ 為 2 以上的情況下，多個 R^{L11} 相互相同或不同。

【0040】 作為 i 及 j ，較佳為 1。作為 R^{18} ，較佳為甲基、乙基、異丙基、乙烯基、苯基、碘苯基。作為 R^{19} 及 R^{20} ，較佳為甲基、乙基、異丙基。作為 R^{L11} ，較佳為碘原子、烷氧基。藉由採用碘原子作為 R^{L11} ，可將所述含碘基的芳香環結構較佳地導入至結構單元 (I) 中。

【0041】 進而，聚合物亦可包含下述式 (1f) ~ 式 (2f) 所表示的結構單元作為結構單元 (I)。

【0042】 [化 3]



【0043】 所述式 (1f) ~ 式 (2f) 中， $R^{\alpha f}$ 分別獨立地為氫原子、

氟原子、甲基或三氟甲基。R^{βf} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~5 的鏈狀烷基。h1 為 1~4 的整數。

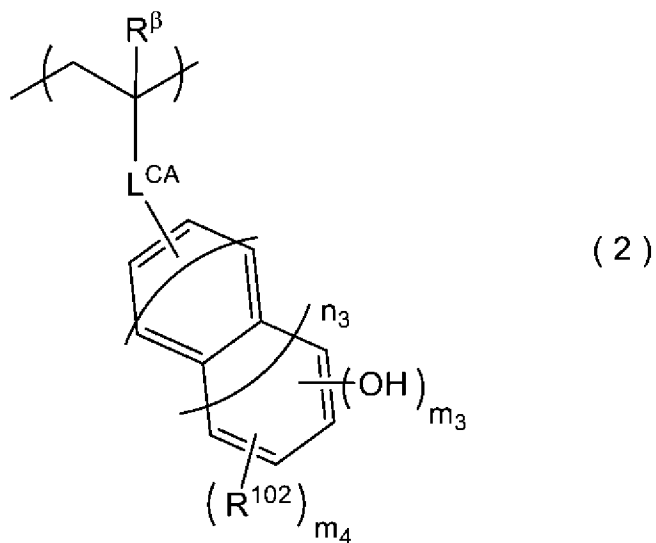
【0044】 作為所述 R^{βf}，較佳為氫原子、甲基或乙基。作為 h1，較佳為 1 或 2。

【0045】 於聚合物包含結構單元(I)的情況下，作為結構單元(I)的含有比例(於結構單元(I)存在多種的情況下為合計)的下限，相對於構成基礎聚合物的所有結構單元，較佳為 20 莫耳%，更佳為 25 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 80 莫耳%，更佳為 70 莫耳%，進而佳為 65 莫耳%。藉由將結構單元(I)的含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性組成物的圖案形成性。

【0046】 (結構單元(II))

結構單元(II)為具有酚性羥基的結構單元。藉由聚合物包含結構單元(II)，可更適度地調整對於顯影液的溶解性，其結果，可進一步提高所述感放射線性組成物的感度等。另外，於使用 KrF 準分子雷射光、EUV、電子束等作為抗蝕劑圖案形成方法中的曝光步驟中所照射的放射線的情況下，結構單元(II)有助於提高耐蝕刻性、以及提高曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差(溶解對比度)。特別是可較佳地應用於使用基於電子束或 EUV 等波長 50 nm 以下的放射線的曝光的圖案形成。結構單元(II)較佳為由下述式(2)表示。

【0047】 [化 4]



(所述式(2)中，

R^β 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基；

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

R^{102} 為鹵素原子、氰基、硝基、烷基、氟化烷基、烷氧基羰基氧基、醯基或醯氧基；於 R^{102} 存在多個的情況下，多個 R^{102} 互相同或不同；

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

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

【0048】 作為所述 R^β ，就提供結構單元(II)的單量體的共聚性的觀點而言，較佳為氫原子或甲基。

【0049】 作為 L^{CA} ，較佳為單鍵或 $-\text{COO}-^*$ 。

【0050】 作為 R^{102} 中的鹵素原子、烷基、氟化烷基、烷氧基羰基氧基、醯基或醯氧基，可較佳地採用作為所述式(3)的 L^{11a} 的取

代基而分別列舉的基。作為 R^{102} 中的鹵素原子，較佳為碘原子。

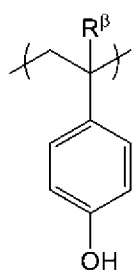
【0051】 作為所述 n_3 ，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

【0052】 作為所述 m_3 ，較佳為 1~3 的整數，更佳為 1 或 2。

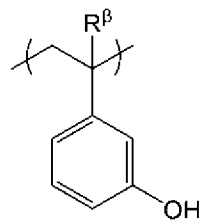
【0053】 作為所述 m_4 ，較佳為 0~3 的整數，更佳為 0~2 的整數。

【0054】 作為所述結構單元(II)，較佳為下述式(2-1)~式(2-20)所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元(2-1)~結構單元(2-20)」)等。

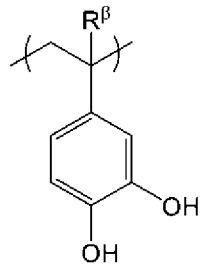
【0055】 [化 5]



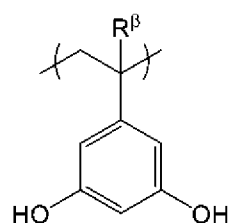
(2-1)



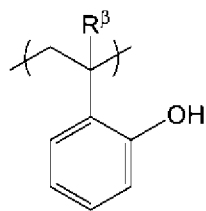
(2-2)



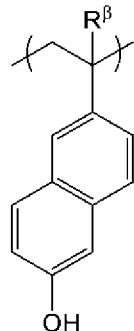
(2-3)



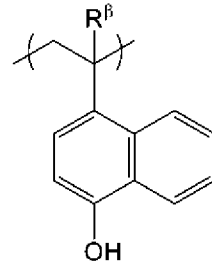
(2-4)



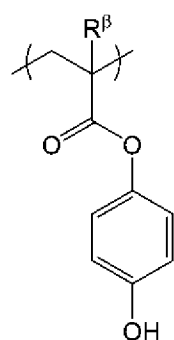
(2-5)



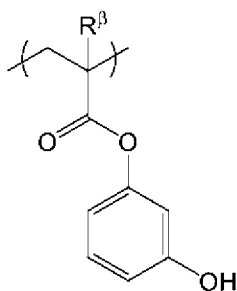
(2-6)



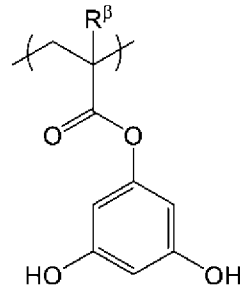
(2-7)



(2-8)

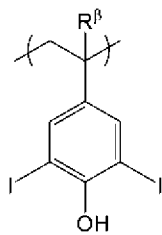


(2-9)

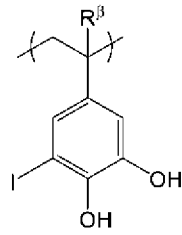


(2-10)

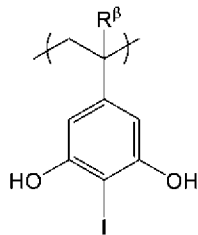
【0056】 [化 6]



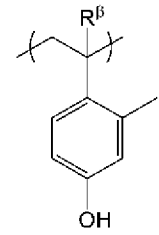
(2-11)



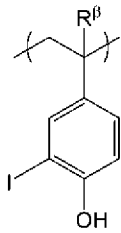
(2-12)



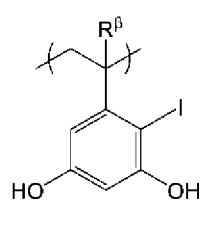
(2-13)



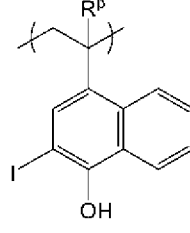
(2-14)



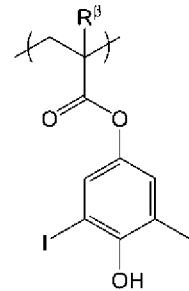
(2-15)



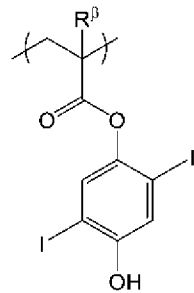
(2-16)



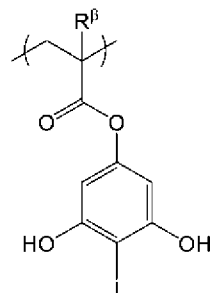
(2-17)



(2-18)



(2-19)



(2-20)

【0057】 所述式(2-1)~式(2-20)中， R^β 與所述式(2)相同。

【0058】 作為結構單元(II)的含有比例(於結構單元(II)存在多種的情況下為合計)的下限，相對於構成基礎聚合物的所有結構單元，較佳為15莫耳%，更佳為25莫耳%，進而佳為35莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為85莫耳%，更佳為75莫耳%，進而佳為70莫耳%。藉由將結構單元(II)的含有比例設為所述範圍，所述感放射線性組成物可實現感度、CDU性能及LWR性能的進一步提高。

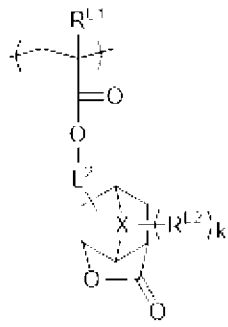
【0059】 於使具有羥基苯乙烯等酚性羥基的單量體聚合的情況下，較佳為於藉由鹼解離性基等保護基（例如，醯基等）來保護酚性羥基的狀態下進行聚合，之後進行水解並脫保護，藉此獲得結構單元（II）。亦可不保護羥基苯乙烯等酚性羥基地進行聚合。

【0060】 （結構單元（III））

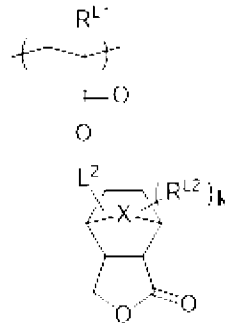
結構單元（III）為包含選自由內酯結構、環狀碳酸酯結構及磺內酯結構所組成的群組中的至少一種的結構單元。基礎聚合物藉由更具有結構單元（III），可調整對於顯影液的溶解性，其結果，該感放射線性組成物可提高解析性等微影性能。另外，可提高由基礎聚合物所形成的抗蝕劑圖案與基板的密接性。

【0061】 作為結構單元（III），例如可列舉下述式（T-1）～式（T-11）所表示的結構單元等。

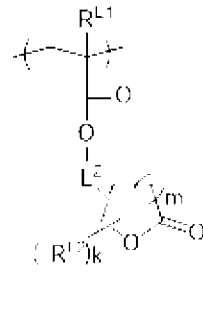
【0062】 [化 7]



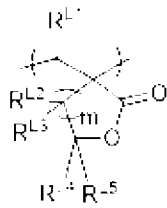
(I 1)



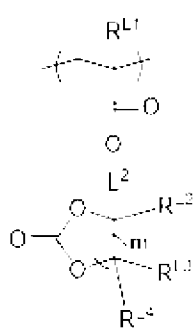
(I 2)



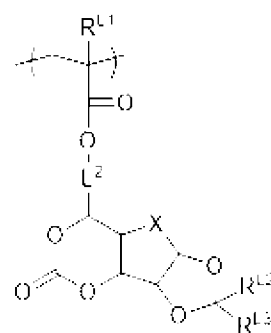
(I 3)



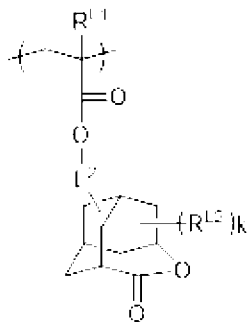
(I 4)



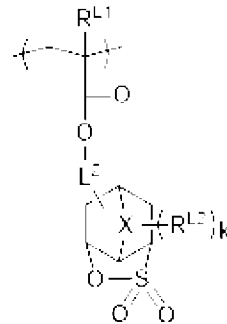
(I 5)



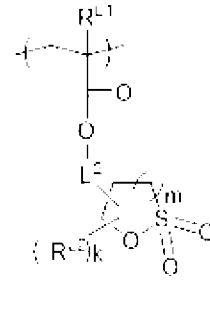
(I 6)



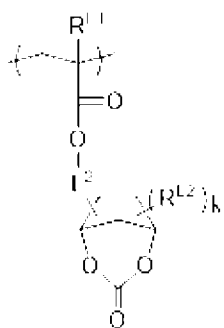
(I 7)



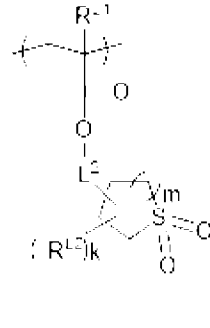
(I 8)



(I 9)



(I 10)



(I 11)

【0063】 所述式中， R^{L1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^{L2}

$\sim R^{L5}$ 分別獨立地為氫原子、碳數 1~4 的烷基、氰基、三氟甲基、甲氧基、甲氧基羰基、羥基、羥基甲基、二甲基胺基。 R^{L4} 及 R^{L5} 亦可為相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的二價脂環式基。 L^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。

【0064】 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，可較佳地採用所述式 (3) 的 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 的二價脂環式基中與碳數 3~8 的結構對應的基。該脂環式基的一個以上的氫原子亦可經羥基取代。

【0065】 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羥基、碳數 4~12 的二價脂環式羥基、或者由該些羥基的一個以上與包含選自由 -CO-、-O-、-NH- 及 -S- 所組成的群組中的至少一種的基構成的基等。

【0066】 作為結構單元 (III)，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。

【0067】 作為結構單元 (III) 的含有比例的下限，相對於構成基礎聚合物的所有結構單元，較佳為 2 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 8 莫耳%。作為所述含有比例的上限，較佳為 40 莫耳%，更佳為 35 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%。藉由將結構單元 (III) 的含有比例設為所述範圍，該感放射線性組成物可進一步提高解析

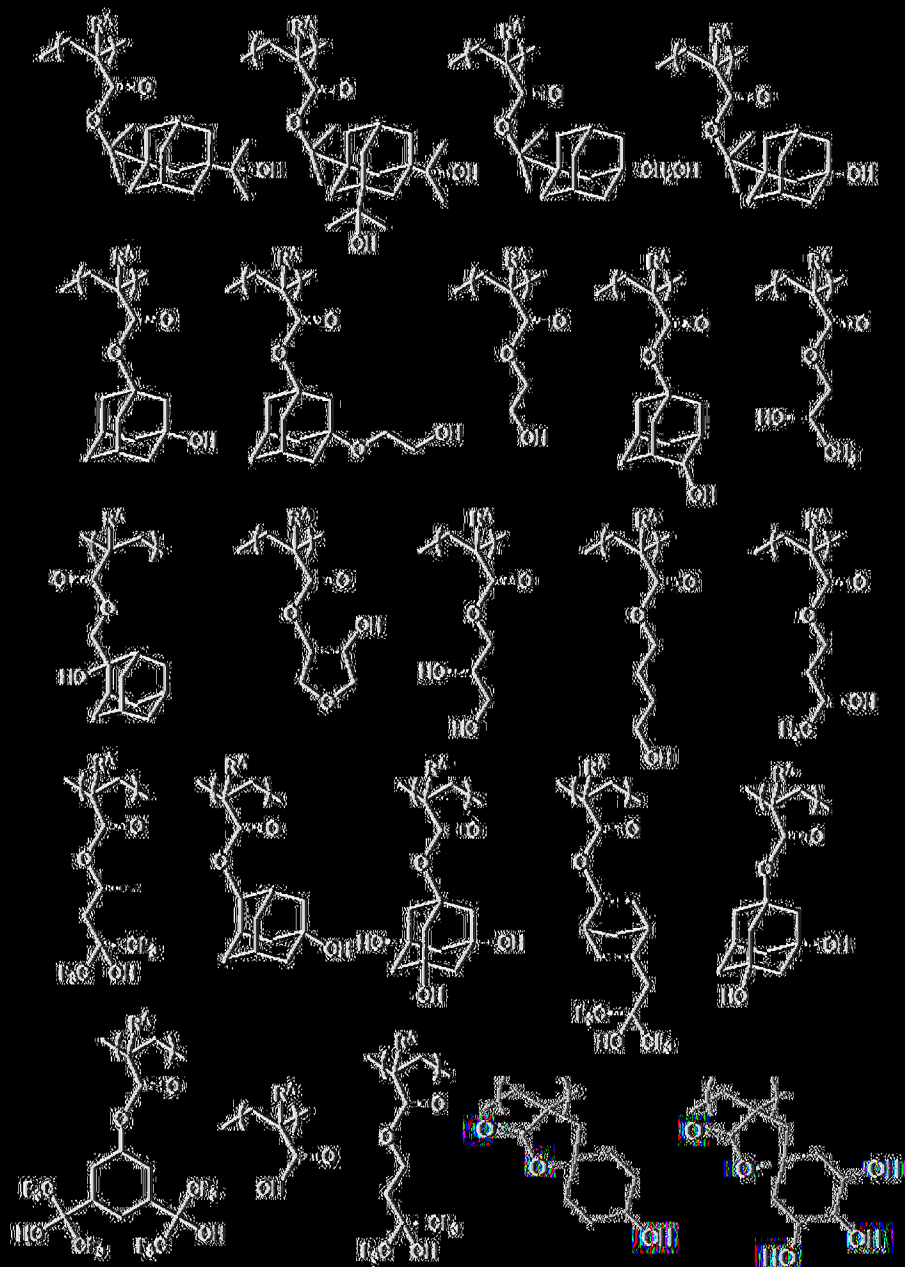
性等微影性能及所形成的抗蝕劑圖案與基板的密接性。

【0068】 (結構單元 (IV))

基礎聚合物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 (IV) 等 (其中，相當於結構單元 (III) 者除外)。基礎聚合物藉由更具有結構單元 (IV)，可調整對於顯影液的溶解性，其結果，可提高該感放射線性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。

【0069】 作為結構單元 (IV)，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

【0070】 [化 8]



(00/1) 所述式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

(00/2) 於所述基礎聚合物含有具有所述極性基的結構單元 (IV) 的情況下，相對於構成基礎聚合物的所有結構單元，所述結構單元 (IV) 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%。藉由將結構單元 (IV) 的

含有比例設為所述範圍，可進一步提高該感放射線性組成物的解析性等微影性能。

【0073】（結構單元（VII））

基礎聚合物亦可包含結構單元（VII），所述結構單元（VII）具有第三有機酸根陰離子與第三鎘陽離子，且包含藉由曝光而產生使所述酸解離性基解離的酸的第一酸產生結構。由第三有機酸根陰離子與第三鎘陽離子形成的鎘鹽結構（即，第一酸產生結構）可以說是作為感放射線性酸產生結構發揮功能。

【0074】 藉由基礎聚合物含有所述感放射線性酸產生結構，曝光部的基礎聚合物的極性增大，於鹼性水溶液顯影的情況下，相對於顯影液成為溶解性，另一方面，於有機溶媒顯影的情況下，相對於顯影液成為難溶性。

【0075】 基礎聚合物的結構單元（VII）中的第三有機酸根陰離子及第三鎘陽離子的含有形態並無特別限定，基礎聚合物可以側鏈部分的形式具有所述第三有機酸根陰離子，亦可以側鏈部分的形式具有第三鎘陽離子。所謂以側鏈部分的形式具有，是指相應的第三有機酸根陰離子或第三鎘陽離子以基礎聚合物的側鏈結構的形式鍵結（共價鍵結）於主鏈。於第三有機酸根陰離子以基礎聚合物的側鏈結構的形式鍵結於主鏈的情況下，第三鎘陽離子以第三有機酸根陰離子的相反離子的形式與第三有機酸根陰離子進行離子鍵結。另一方面，於第三鎘陽離子以基礎聚合物的側鏈結構的形式鍵結於主鏈的情況下，第三有機酸根陰離子以第三鎘陽離

子的相反離子的形式與第三銻陽離子進行離子鍵結。就控制酸擴散長的方面而言，基礎聚合物較佳為以側鏈部分的形式具有所述第三有機酸根陰離子。

【0076】 所述第三有機酸根陰離子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酸根陰離子部。作為藉由曝光而產生的酸，可與所述酸根陰離子部對應地列舉磺酸、磺醯亞胺。

【0077】 所述第三有機酸根陰離子較佳為包含-O-、-CO-、環狀結構或該些的組合作為所述酸根陰離子部以外的結構。於該組合中亦可包含在環狀結構中組入有-O-或-CO-作為形成環的部分的結構（雜環結構）。

【0078】 於所述第一酸產生結構中，較佳為，所述第三有機酸根陰離子具有磺酸根陰離子作為酸根陰離子部，拉電子性基鍵結於相對於所述磺酸根陰離子中的硫原子而為 α 位或 β 位的碳原子。藉此，第一酸產生結構可有效率地發揮所述功能。作為拉電子性基，可列舉：氟原子、氟化烴基、硝基、氰基等。作為氟化烴基，較佳為碳數1~5的全氟烷基。

【0079】 所述第三有機酸根陰離子較佳為具有碘基。作為碘基的含有態樣，所述第三有機酸根陰離子較佳為包含所述含碘基的芳香環結構。

【0080】 作為所述第三銻陽離子，可列舉放射線分解性銻陽離子。作為放射線分解性銻陽離子，例如可列舉：銻陽離子、四氫噻吩

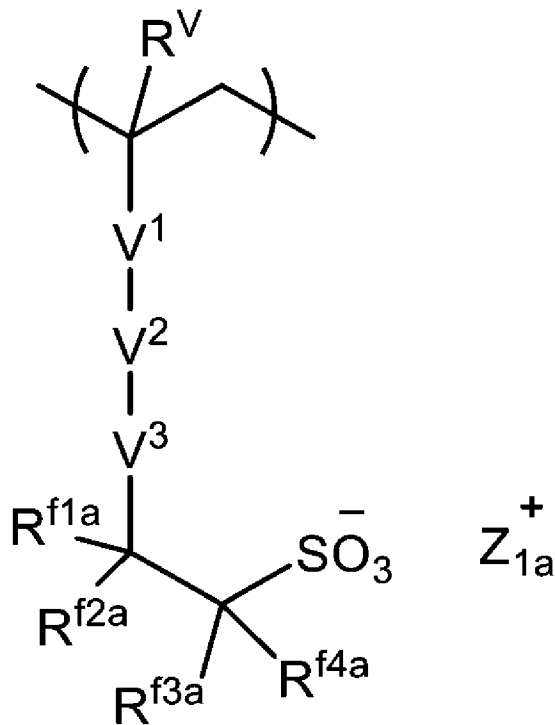
鎬陽離子、鋇陽離子等。其中，較佳為鎬陽離子或鋇陽離子，更佳為鎬陽離子。

【0081】 所述第三鎬陽離子較佳為具有氟基或碘基。作為氟基的含有態樣，所述第三鎬陽離子較佳為具有含氟基的芳香環結構。含氟基的芳香環結構為芳香環所具有的氫原子的一部分或全部經氟基取代而成的結構。作為含氟基的芳香環結構中的芳香環，可較佳地採用含碘基的芳香環結構中的芳香環。另外，作為碘基的含有態樣，所述第三鎬陽離子較佳為包含所述含碘基的芳香環結構。

【0082】 藉由結構單元（VII）組合具有所述結構，可有效率地發揮所述功能。

【0083】 結構單元（VII）較佳為下述式（a1）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（VII-1）」）。

【0084】 [化 9]



(a1)

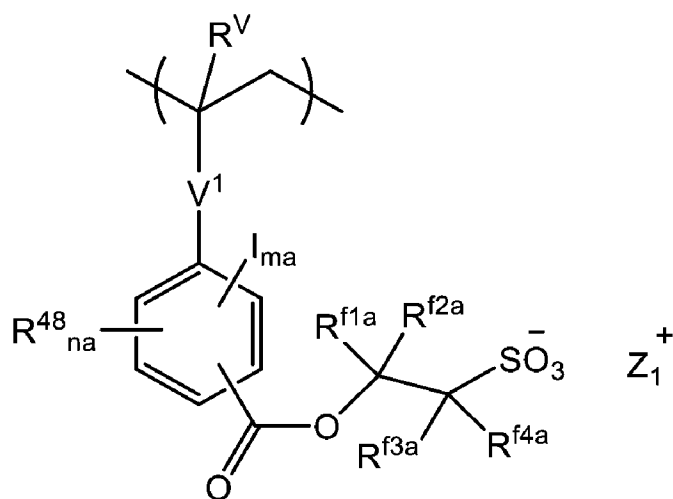
【0085】 式中， R^V 為氫原子或甲基。 V^1 為單鍵或酯基。 V^2 為直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1~12 的伸烷基、碳數 3~12 的伸環烷基、或者碳數 6~10 的伸芳基或該些的組合、或醯胺鍵，構成該伸烷基、該伸環烷基或該伸芳基的亞甲基的一部分可經醚基、酯基或含內酯環的基取代。 V^3 為單鍵、醚基、酯基、或者直鏈狀或分支狀的碳數 1~12 的伸烷基、環狀的碳數 3~12 的伸環烷基，構成該伸烷基的亞甲基的一部分可經醚基或酯基取代。 V^2 及 V^3 所具有的氫原子的一部分或全部可經雜原子或可包含雜原子的碳數 1~20 的一價烴基取代。 $R^{f1a} \sim R^{f4a}$ 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。Z₁⁺為銻陽離子或銨陽離子。

【0086】 作為 V² 及 V³ 中的碳數 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可經羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基、磺基或含銻鹽的基、烷氧基、烷氧基羰基等含雜原子的基取代，構成該些基的亞甲基的一部分可經醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。

【0087】 作為結構單元 (IV-1)，較佳為可列舉下述式 (a1-1) 所表示的結構單元。

【0088】 [化 10]



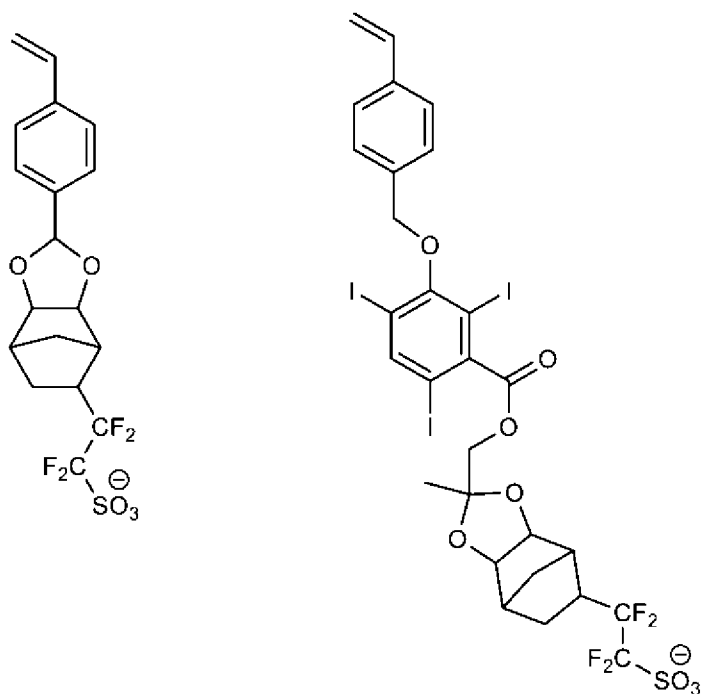
(a1-1)

【0089】 式中，R^V、R^{f1a}~R^{f4a}、V¹ 及 Z₁⁺與所述式 (a1) 為相同

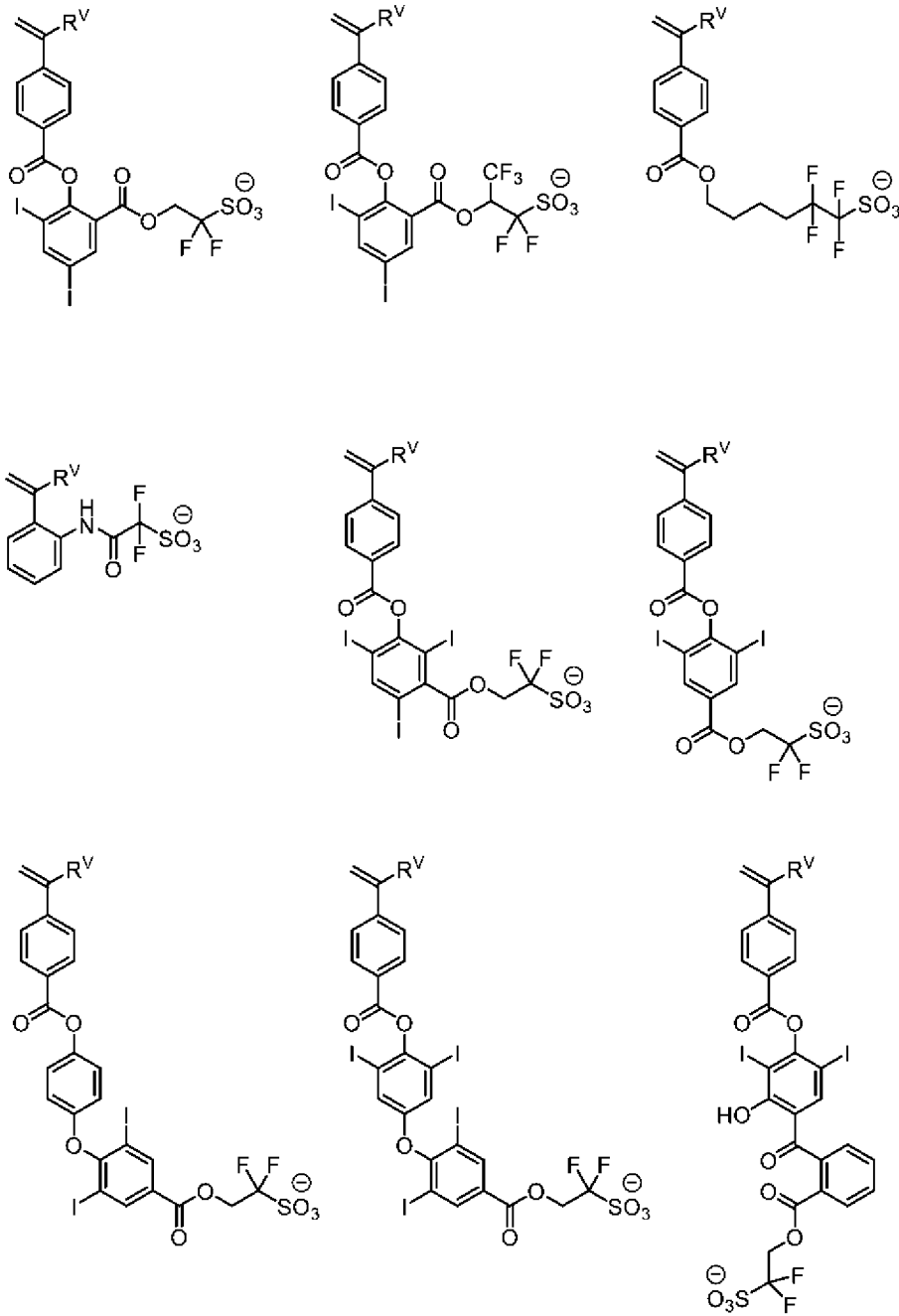
含義。R⁴⁸ 為直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1~4 的烷基、碘以外的鹵素原子、羥基、直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1~4 的烷氧基、或者直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 2~5 的烷氧基羰基。ma 為 0~4 的整數。na 為 0~3 的整數。

【0090】 作為提供結構單元 (VII) (包含結構單元 (IV-1)) 的單量體的第三有機酸根陰離子，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。再者，於下述中，含碘基的芳香環結構的碘基可經氫原子或於所述式 (3) 的 L¹¹ 中示出的取代基等取代。下述式中，R^V 與所述為相同含義。

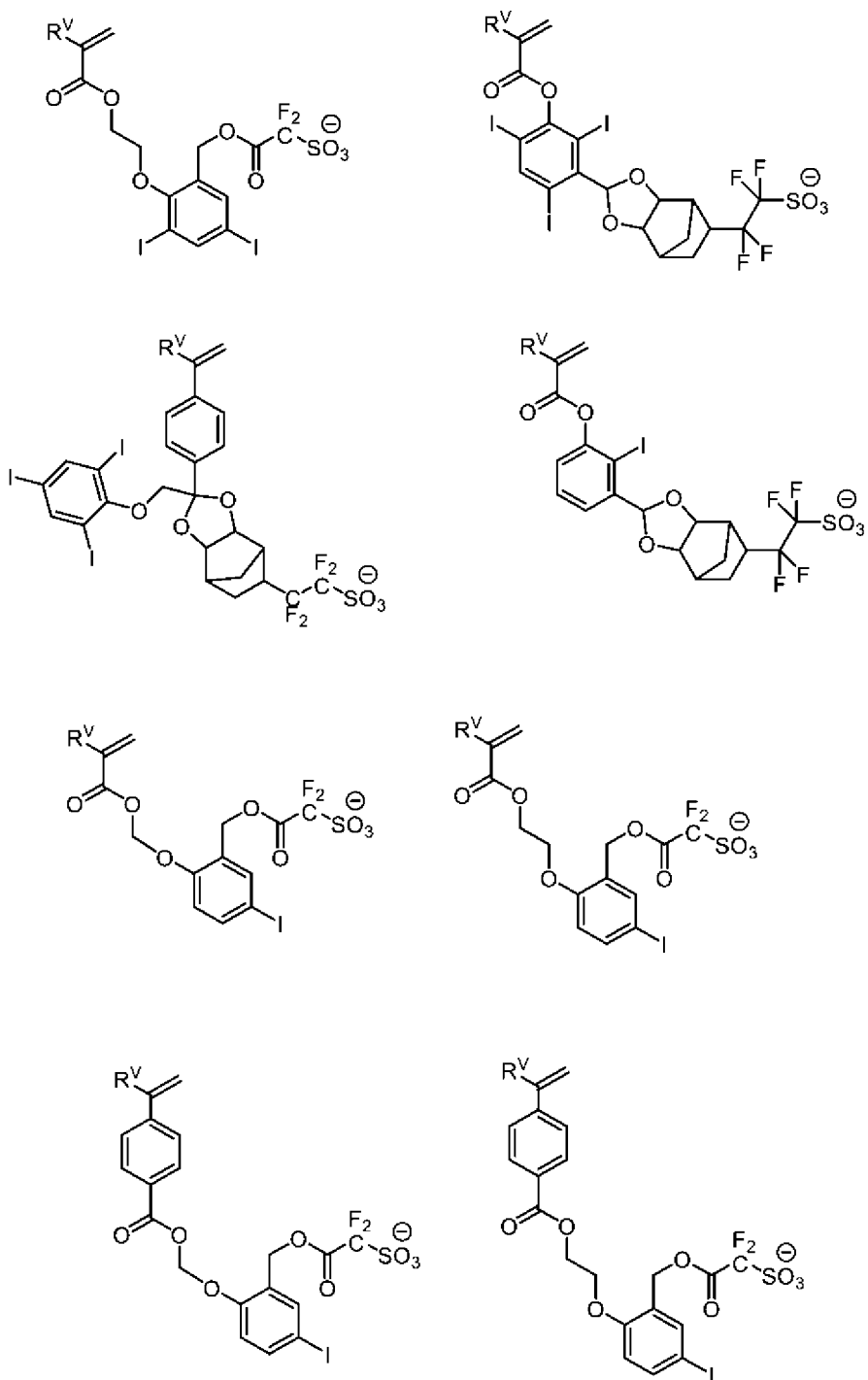
【0091】 [化 11]



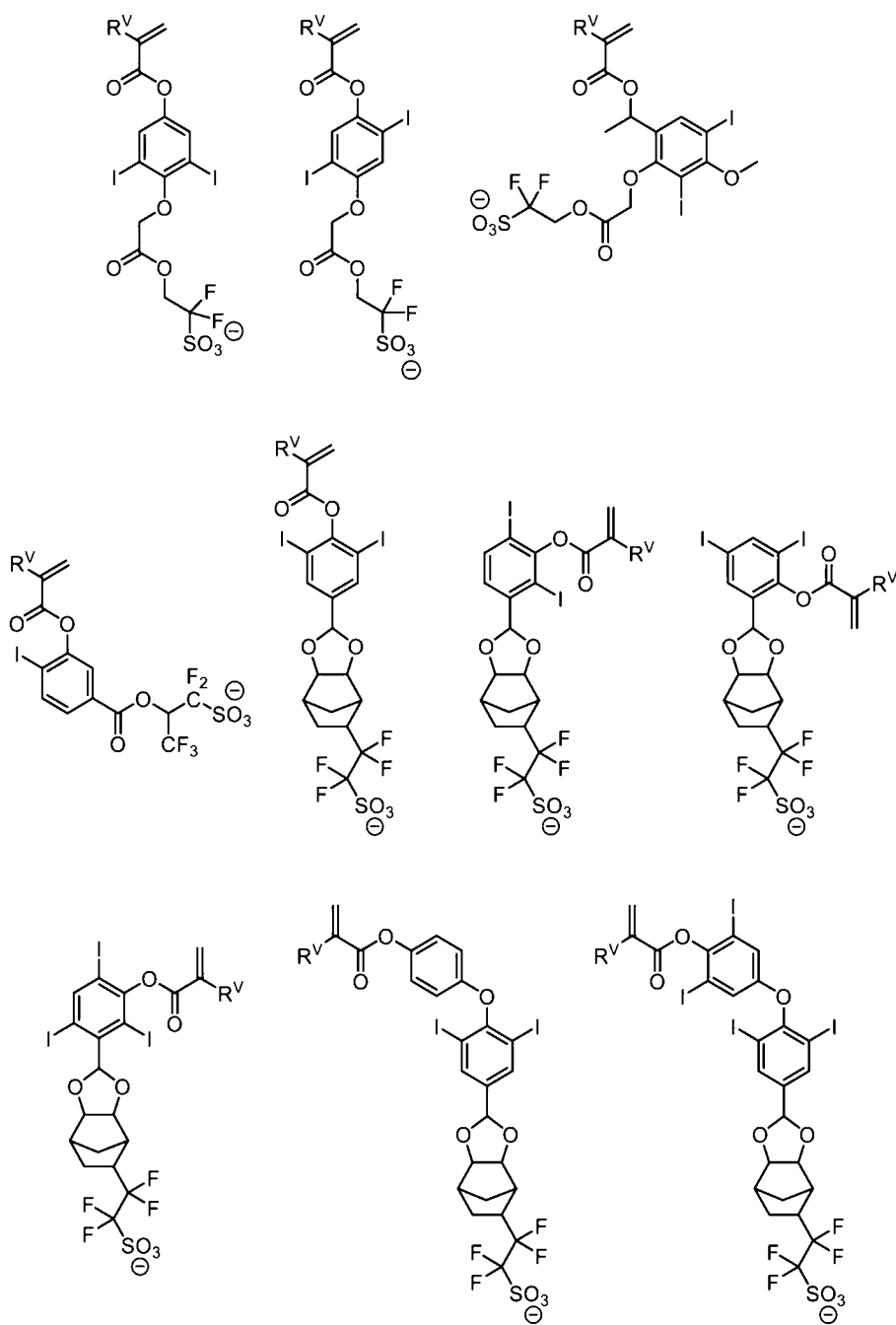
【0092】 [化 12]



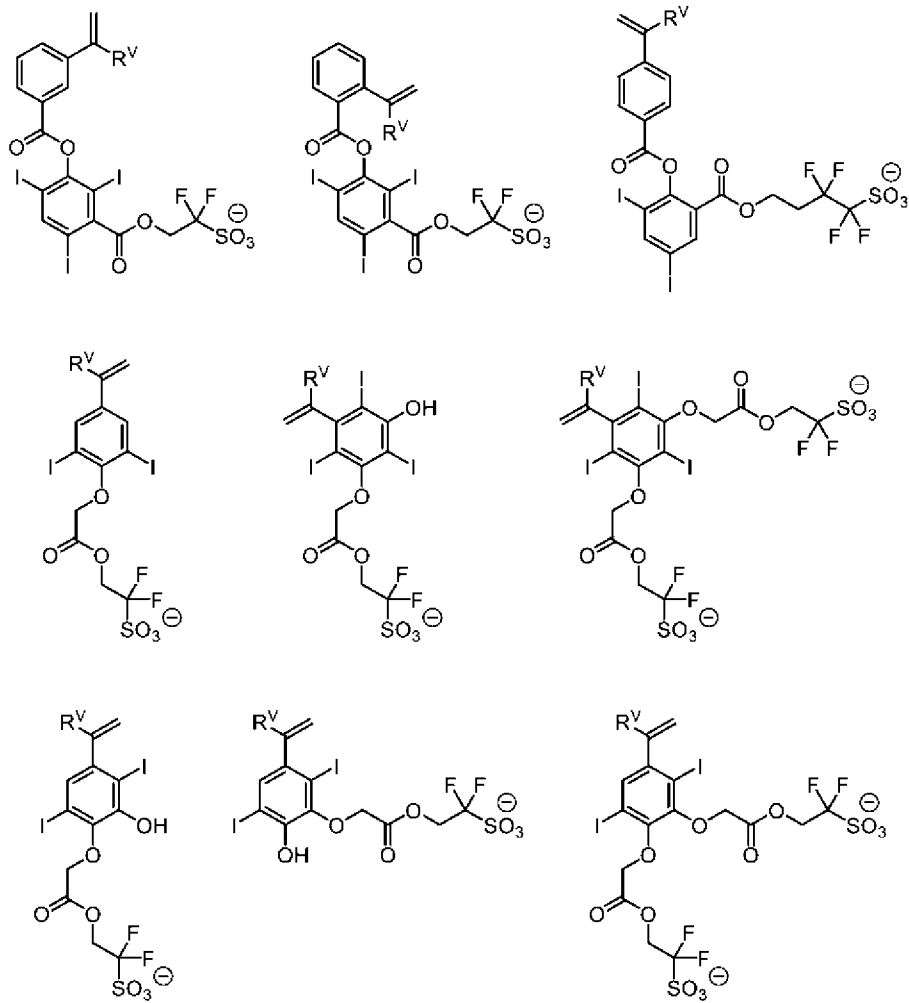
【0093】 [化 13]



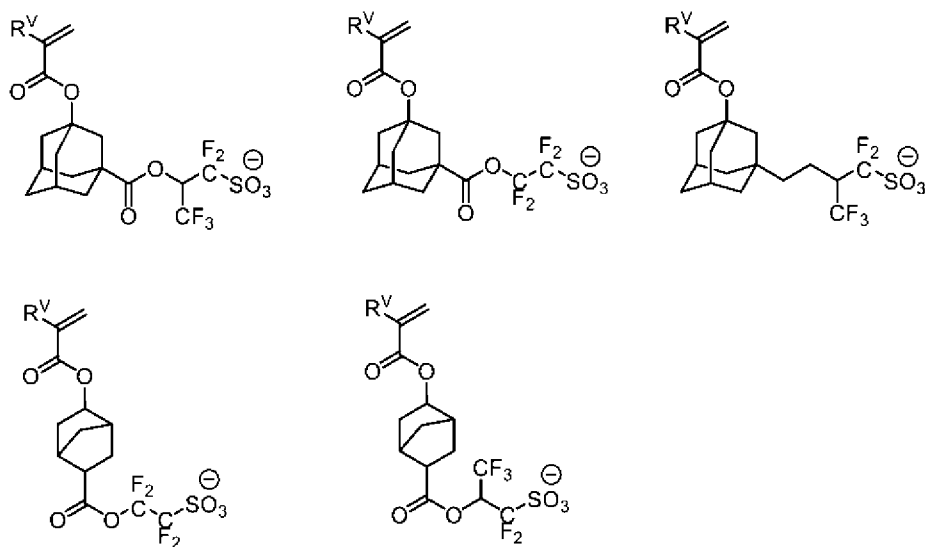
【0094】 [化 14]



【0095】 [化 15]



【0096】 [化 16]



【0097】 作為所述式 (a1) 的 Z_{1a}^+ ，可較佳地採用後述的感放射線性酸產生劑中的第一鎬陽離子。

【0098】 亦可採用如下態樣：第三鎬陽離子以基礎聚合物的側鏈結構的形式鍵結於主鏈，第三有機酸根陰離子以第三鎬陽離子的相反離子的形式與第三鎬陽離子進行離子鍵結。於該情況下，較佳為，所述第三鎬陽離子經由二價連結基或單鍵而鍵結於主鏈，所述式 (a1) 中的 V^2 至 SO_3^- 的結構以相反離子的形式與第三鎬陽離子進行離子鍵結。作為所述二價連結基，可較佳地採用所述式 (3) 的 L^{11} 所表示的基。

【0099】 於基礎聚合物具有結構單元 (VII) 的情況下，相對於構成基礎聚合物的所有結構單元，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 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 15 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 (VII) 的含有比例設為所述範圍，可充分發揮作為酸產生結構的功能，並發揮所述抗蝕劑諸性能。

【0100】 提供結構單元 (VII-1) 的單量體例如可利用與日本專利第 5201363 號公報中所記載的具有聚合性陰離子的銻鹽相同的方法來合成。

【0101】 (結構單元 (VIII))

基礎聚合物亦可包含結構單元 (VIII)，所述結構單元 (VIII)

具有第四有機酸根陰離子與第四鎊陽離子，且包含藉由曝光而產生不使所述酸解離性基解離的酸的第二酸產生結構。由第四有機酸根陰離子與第四鎊陽離子形成的鎊鹽結構（即，第二酸產生結構）作為酸擴散控制結構發揮功能。具體而言，第二酸產生結構具有如下功能：於使用所述感放射線性組成物的圖案形成條件下，實質上不使結構單元（I）的酸解離性基解離，且於未曝光部藉由鹽交換來抑制自所述第一酸產生結構或感放射線性酸產生劑產生的酸的擴散。自第二酸產生結構產生的酸可謂是較自第一酸產生結構產生的酸相對弱的酸（ pK_a 高的酸）。鎊鹽結構是作為感放射線性酸產生結構抑或是作為酸擴散控制結構發揮功能取決於基礎聚合物所具有的酸解離性基的解離所需的能量及鎊鹽結構或產生酸的酸性度。

【0102】 基礎聚合物的結構單元（VIII）中的第四有機酸根陰離子及第四鎊陽離子的含有形態並無特別限定，基礎聚合物可以側鏈部分的形式具有所述第四有機酸根陰離子，亦可以側鏈部分的形式具有第四鎊陽離子。所謂以側鏈部分的形式具有，是指相應的第四有機酸根陰離子或第四鎊陽離子以基礎聚合物的側鏈結構的形式鍵結（共價鍵結）於主鏈。於第四有機酸根陰離子以基礎聚合物的側鏈結構的形式鍵結於主鏈的情況下，第四鎊陽離子以第四有機酸根陰離子的相反離子的形式與第四有機酸根陰離子進行離子鍵結。另一方面，於第四鎊陽離子以基礎聚合物的側鏈結構的形式鍵結於主鏈的情況下，第四有機酸根陰離子以第四鎊陽離

子的相反離子的形式與第四銻陽離子進行離子鍵結。就顯影對比度的方面而言，基礎聚合物較佳為以側鏈部分的形式具有所述第四有機酸根陰離子。

【0103】 所述第四有機酸根陰離子較佳為具有磺酸根陰離子或羧酸根陰離子作為酸根陰離子部，更佳為具有羧酸根陰離子作為酸根陰離子部。其中，於所述第四有機酸根陰離子具有所述磺酸根陰離子的情況下，拉電子性基未鍵結於相對於所述磺酸根陰離子中的硫原子而為 α 位或 β 位的碳原子。作為拉電子性基，於所述第一酸產生結構中，可列舉所述第三有機酸根陰離子可具有的拉電子性基。作為藉由曝光而產生的酸，與所述酸根陰離子部對應地成為羧酸或磺酸。

【0104】 所述第四有機酸根陰離子較佳為包含 -O-、-CO-、環狀結構或該些的組合作為所述酸根陰離子部以外的結構。作為此種結構，可較佳地採用所述第三有機酸根陰離子中示出的結構。

【0105】 所述第四有機酸根陰離子較佳為具有碘基或羥基。作為碘基的含有態樣，所述第四有機酸根陰離子較佳為包含所述含碘基的芳香環結構。

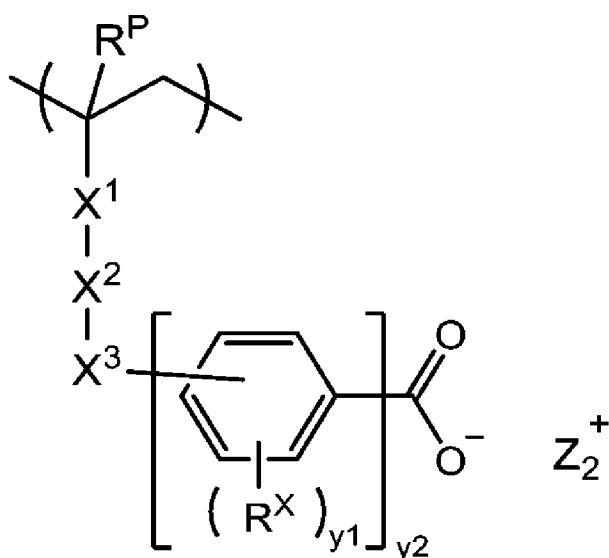
【0106】 作為所述第四銻陽離子，例如可列舉放射線分解性或非放射線分解性的銻陽離子。作為放射線分解性或非放射線分解性的銻陽離子，例如可列舉：銻陽離子、四氫噻吩銻陽離子、鏷陽離子、銻陽離子等。其中，較佳為銻陽離子或鏷陽離子，更佳為銻陽離子。

【0107】 所述第四鎬陽離子較佳為具有氟基或碘基。作為氟基或碘基的含有態樣，所述第四鎬陽離子較佳為包含所述含氟基的芳香環結構或含碘基的芳香環結構。

【0108】 藉由結構單元 (VIII) 組合具有所述結構，可有效率地發揮所述功能。

【0109】 結構單元 (VIII) 較佳為下述式 (p1) 所表示的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (VIII-1)」)。

【0110】 [化 17]



(p1)

【0111】 式 (p1) 中， R^P 為氫原子或甲基。

【0112】 式 (p1) 中， X^1 為單鍵、酯鍵、醚鍵、伸苯基或伸萘基。

【0113】 式 (p1) 中， X^2 為單鍵、碳數 1~12 的飽和伸烴基或伸苯基，該飽和伸烴基可包含醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、內酯環或磺內酯環。 X^2 所表示的伸烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一者，作為其具體例，可列舉：亞甲基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-2,2-二基、丁烷-2,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基等碳數 1~12 的烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降冰片烷二基、金剛烷二基等碳數 3~12 的環式飽和伸烴基；將該些組合而獲得的基等。

【0114】 式 (p1) 中， X^3 為單鍵、酯鍵或醚鍵。

【0115】 式 (p1) 中， R^X 為直鏈狀、分支狀或環狀的碳數 1~5 的烷基、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。

【0116】 式 (p1) 中， Z_2^+ 與所述式 (a1) 的 Z_{1a}^+ 為相同含義。

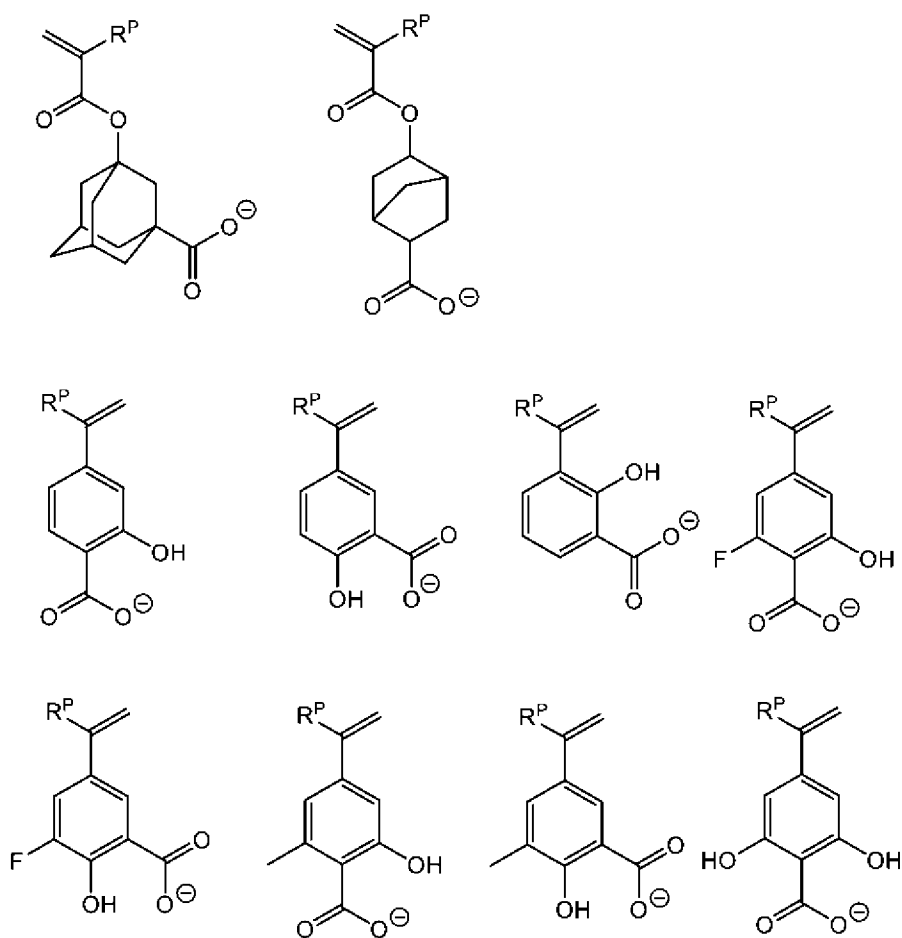
【0117】 式 (p1) 中， y_1 為 0~3 的整數。於 x_1 為 2 以上的情況下，多個 R^X 相同或不同。

【0118】 式 (p1) 中， y_2 為 0 或 1。

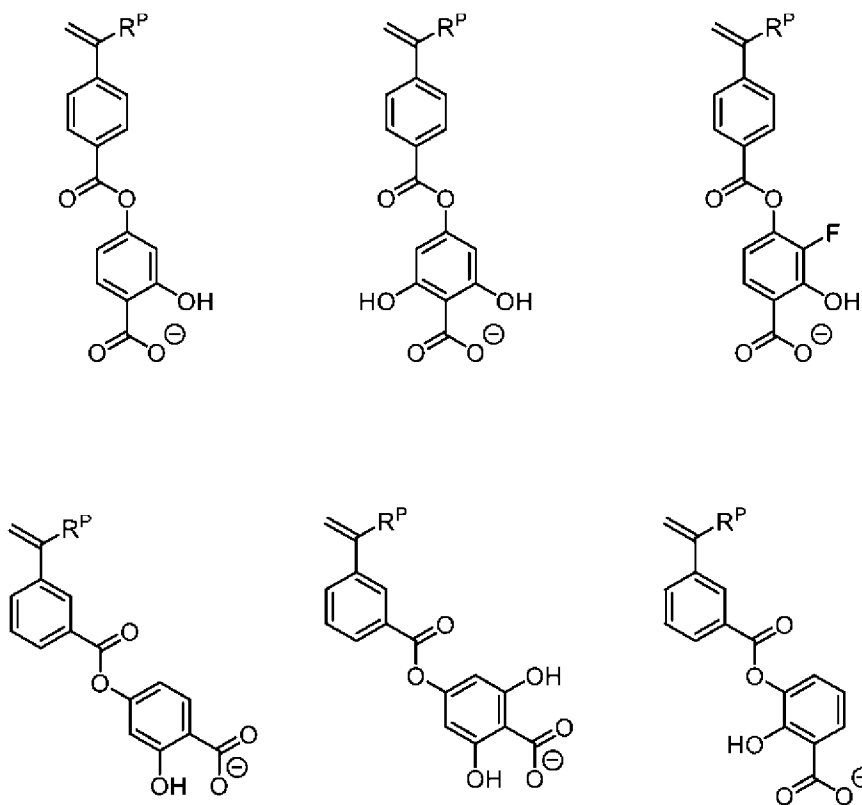
【0119】 作為提供結構單元 (VIII) 的單量體的第四有機酸根陰離子，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。可利用氫原子或於所述式 (3) 的 L^{11} 中示出的取代基等對下述式中的碘基或羥基進行取代。下述式中， R^P 與所述相同。再者，第四有機酸根陰離子

較佳為具有羧酸根陰離子及羥基。於該情況下，較佳為羧酸根陰離子及羥基鍵結於第四有機酸根陰離子中的同一芳香環，更佳為於同一芳香環上，羧酸根陰離子所鍵結的碳原子與羥基所鍵結的碳原子相互直接鍵結。

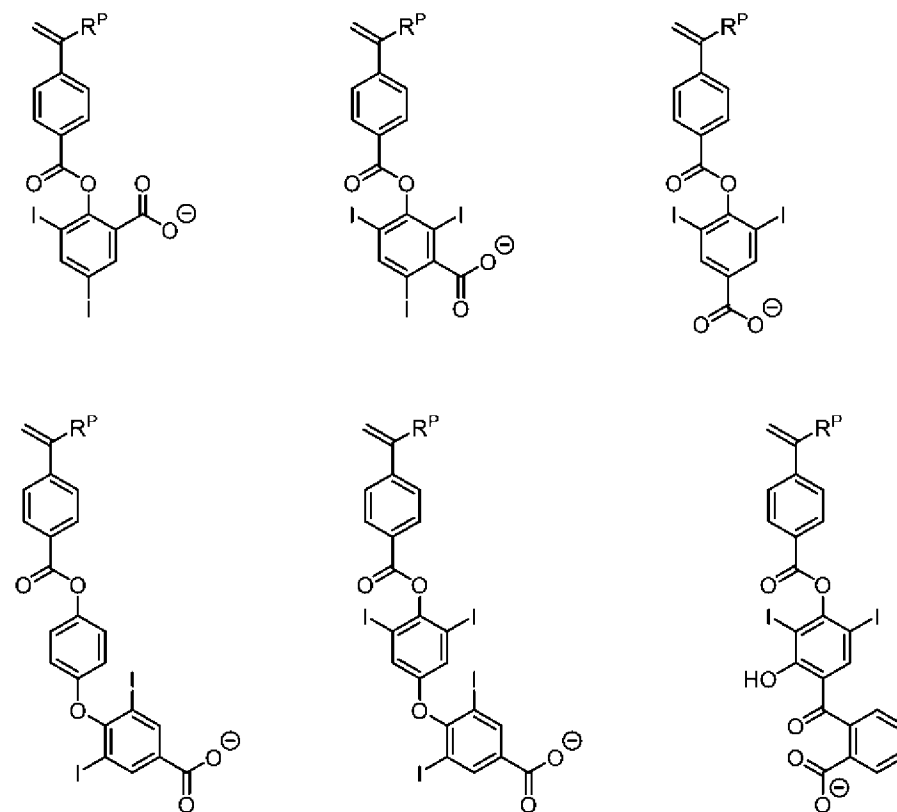
【0120】 [化 18]



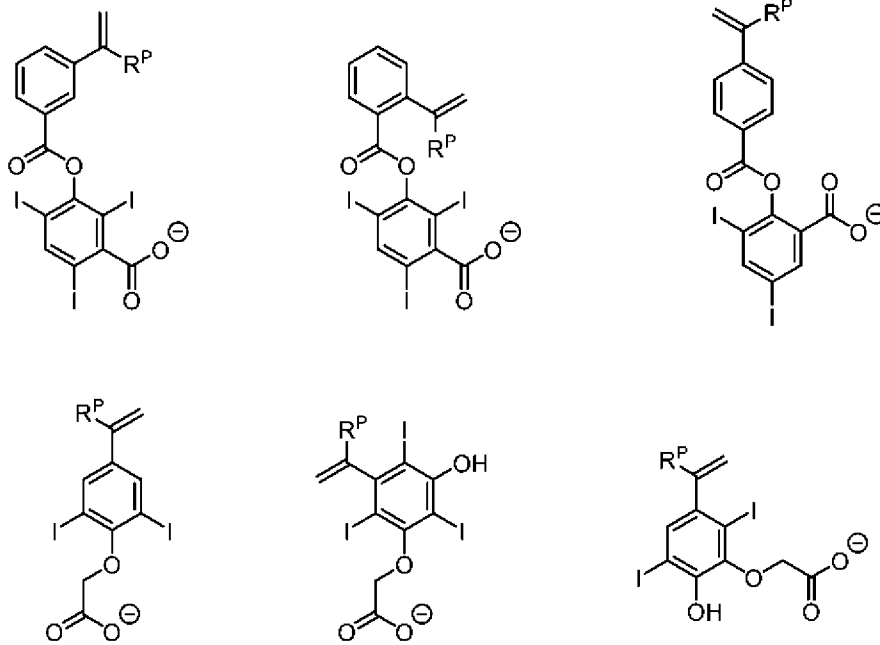
【0121】 [化 19]



【0122】 [化 20]



【0123】 [化 21]



【0124】 亦可採用如下態樣：第四鎬陽離子以基礎聚合物的側鏈結構的形式鍵結於主鏈，第四有機酸根陰離子以第四鎬陽離子的相反離子的形式與第四鎬陽離子進行離子鍵結。於該情況下，較佳為，所述第四鎬陽離子經由二價連結基或單鍵而鍵結於主鏈，所述式 (p1) 中的 X¹ 至 COO⁻ 的結構以相反離子的形式與第四鎬陽離子進行離子鍵結。作為所述二價連結基，可較佳地採用所述式 (3) 的 L¹¹ 所表示的基。

【0125】 於基礎聚合物包含結構單元 (VIII) 的情況下，相對於構成基礎聚合物的所有結構單元，結構單元 (VIII) 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 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 15 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%。於包含作為任意成分的酸擴散控制劑的情況下，只要將提供結構單元 (VIII) 的單量體與酸擴散控制劑的合計量設為所述範圍內即可。藉由將結構單元 (VIII) 的含有比例設為所述範圍，可充分發揮作為酸擴散控制結構的功能。

【0126】 於基礎聚合物包含結構單元 (VII) 及結構單元 (VIII) 的情況下，可為一聚合鏈包含結構單元 (VII) 及結構單元 (VIII)，亦可為一聚合鏈包含結構單元 (VII) 且另一聚合鏈包含結構單元 (VIII)。作為聚合鏈的集合體，只要包含結構單元 (VII) 及結構單元 (VIII) 即可。

【0127】 (基礎聚合物的合成方法)

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

【0128】 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。

【0129】 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、1-甲氧基-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。

【0130】 作為所述聚合中的反應溫度，通常為 40°C ~ 150°C，較佳
為 50°C ~ 120°C。作為反應時間，通常為 1 小時 ~ 48 小時，較佳
為 1 小時 ~ 24 小時。

【0131】 基礎聚合物的分子量並無特別限定，作為基於凝膠滲透
層析法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 所得的聚苯乙烯
換算重量平均分子量 (Mw) 的下限，較佳為 2,000，更佳為 3,000，
進而佳為 4,000，特佳為 4,500。作為 Mw 的上限，較佳為 20,000，
更佳為 10,000，進而佳為 8,000。藉由將基礎聚合物的 Mw 設為所
述範圍，所獲得的抗蝕劑膜可發揮良好的耐熱性或顯影性。

【0132】 基礎聚合物的 Mw 相對於基於 GPC 所得的聚苯乙烯換算

數量平均分子量 (M_n) 的比 (M_w/M_n) 通常為 1 以上且 5 以下，較佳為 1 以上且 3 以下，進而佳為 1 以上且 2 以下。

【0133】 本說明書中的聚合物的 M_w 及 M_n 的測定方法基於實施例的記載。

【0134】 作為基礎聚合物的含有比例的下限，相對於該感放射線性組成物的總固體成分，較佳為 40 質量%，更佳為 50 質量%，進而佳為 55 質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為 80 質量%，更佳為 75 質量%，進而佳為 70 質量%。

【0135】 (其他聚合物)

本實施形態的感放射線性組成物亦可包含氟原子的質量含有率較所述基礎聚合物更大的聚合物(以下，亦稱為「高氟含量聚合物」)作為其他聚合物。於該感放射線性組成物含有高氟含量聚合物的情況下，可相對於所述基礎聚合物而偏向存在於抗蝕劑膜的表層，其結果，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的控制。

【0136】 作為高氟含量聚合物，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聚合物中的結構單元(I)或結構單元(IV)。

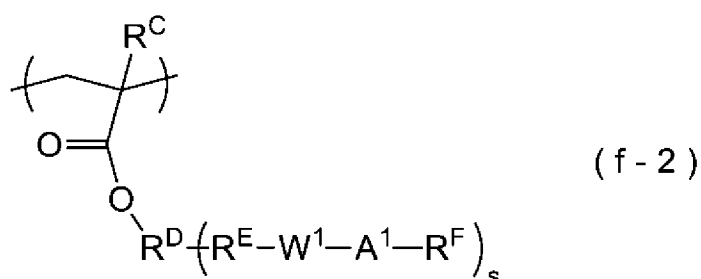
【0137】 [化 9]

烷-2-基及 5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基。

【0144】 於高氟含量聚合物具有結構單元 (V) 的情況下，相對於構成高氟含量聚合物的所有結構單元，結構單元 (V) 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%。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聚合物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，可進一步提高抗蝕劑膜的表面改質性或成分分佈控制性、撥水性。

【0145】 高氟含量聚合物亦可與結構單元 (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))。藉由高氟含量聚合物具有結構單元 (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。

【0146】 [化 10]



【0147】 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) 藉由鹼的作用而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。

【0148】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-SO₂O-*。*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。

【0149】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-SO₂O-*。 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-SO₂O-*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。

【0150】 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。

【0151】 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，進而佳為具有降冰片烷內酯結構的基。

【0152】 於高氟含量聚合物具有結構單元 (VI) 的情況下，相對於構成高氟含量聚合物的所有結構單元，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 95 莫耳%，更佳為 90 莫耳%，進而佳為 85 莫耳%。藉由將結構單元 (VI) 的含有比例設為所述範圍，可提高對於鹼性顯影液的溶解性而抑制顯影缺陷的產生。

【0153】 (其他結構單元)

高氟含量聚合物亦可包含所述基礎聚合物中的結構單元 (I) 或結構單元 (IV) 作為所述列舉的結構單元以外的結構單元。於高氟含量聚合物包含結構單元(IV)的情況下，作為結構單元(IV)，較佳為包含氟原子的結構。

【0154】 於高氟含量聚合物包含結構單元 (I) 的情況下，結構單元 (I) 於高氟含量聚合物中的含有比例可較佳地採用對基礎聚合物敘述的含有比例。

【0155】 於高氟含量聚合物包含結構單元 (IV) 的情況下，結構單元 (IV) 於構成高氟含量聚合物的所有結構單元中所佔的含有比例的下限較佳為 50 莫耳%，更佳為 60 莫耳%，進而佳為 65 莫耳%。另外，所述含有比例的上限較佳為 99 莫耳%，更佳為 98 莫耳%，進而佳為 95 莫耳%。

【0156】 高氟含量聚合物的 M_w 的下限較佳為 2,000，更佳為 3,000，進而佳為 4,000。另外，所述 M_w 的上限較佳為 20,000，更佳為 10,000，進而佳為 7,000。

【0157】 高氟含量聚合物的 M_w/M_n 的下限通常為 1，更佳為 1.1。另外，所述 M_w/M_n 的上限通常為 5，較佳為 3，更佳為 2。

【0158】 於該感放射線性組成物包含高氟含量聚合物的情況下，相對於所述基礎聚合物 100 質量份，高氟含量聚合物的含量較佳為 1 質量份以上，更佳為 3 質量份以上，進而佳為 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。

【0159】 藉由將高氟含量聚合物的含量設為所述範圍，可使高氟含量聚合物更有效果地偏向存在於抗蝕劑膜的表層，其結果，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的控制。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的高氟含量聚合物。

【0160】 （高氟含量聚合物的合成方法）

高氟含量聚合物可利用與所述基礎聚合物的合成方法相同的方法來合成。

【0161】 <感放射線性酸產生劑>

感放射線性酸產生劑包含第一有機酸根陰離子與第一鎬陽離子，且形成了鎬鹽結構。感放射線性酸產生劑為藉由曝光而產生酸的成分。藉由曝光而產生的酸具有如下功能：使基礎聚合物所具有的酸解離性基解離而產生羧基等。作為感放射線性組成物中的感放射線性酸產生劑的含有形態，可為鎬鹽結構其單獨作為化合物存在（自聚合物游離）的形態，亦可為鎬鹽結構作為聚合物的一部分而組入的形態，亦可為該些兩者的形態。作為感放射線性組成物中的感放射線性酸產生劑的含有形態，較佳為鎬鹽結構其單獨作為（低分子）化合物存在的形態。

【0162】 於本說明書中，所謂酸解離性基的「解離」，是指於 110℃下曝光後烘烤 60 秒鐘時進行解離。

【0163】 藉由感放射線性組成物含有感放射線性酸產生劑，曝光部的聚合物的極性增大，於鹼性水溶液顯影的情況下，相對於顯影液成為溶解性，另一方面，於有機溶媒顯影的情況下，相對於

顯影液成為難溶性。

【0164】 所述第一有機酸根陰離子包含酸根陰離子部與至少具有第一取代基及第二取代基兩者的芳香環（以下，亦將成為母骨架的芳香環稱為「特定芳香環」）。所述第一取代基及所述第二取代基分別獨立地為羥基、磺基或氫硫基。

【0165】 作為所述酸根陰離子部，較佳為磺酸根陰離子或磺醯亞胺陰離子，更佳為磺酸根陰離子。

【0166】 作為特定芳香環，可較佳地採用所述含碘基的芳香環結構中的芳香環。所述特定芳香環雖可為多環亦可為單環，但較佳為單環，更佳為苯環。感放射線性酸產生劑中的特定芳香環的數量雖並無特別限定，就溶解性的方面而言，較佳為一個、兩個或三個，更佳為一個或兩個。

【0167】 較佳為所述第一取代基及所述第二取代基中的至少一者為羥基。就對於顯影液的溶解性、CDU 性能及 LWR 性能的方面而言，更佳為所述第一取代基及所述第二取代基均為羥基。

【0168】 特定芳香環中的所述第一取代基及所述第二取代基的位置雖並不確定，但所述第一取代基及所述第二取代基較佳為存在於鄰位（所述第一取代基所鍵結的碳原子與所述第二取代基所鍵結的碳原子鄰接）。藉此，可形成分子內氫鍵，酸性度相對地提高，感放射線性酸產生劑的溶解性提高，並且基於與聚合物的相互作用而引起玻璃轉移溫度的上升，基於短擴散化而帶來 CDU 性能及 LWR 性能的提高。

【0169】 特定芳香環亦可具有一個或多個所述第一取代基及所述第二取代基以外的其他取代基。作為其他取代基，可列舉：鹵素原子、羧基、氰基、硝基、烷基、氟化烷基、烷氧基羰基氧基、醯基、醯氧基、烷氧基等。作為其他取代基，可較佳地採用所述式(3)的 L^{11a} 所表示的芳二基可具有的取代基。

【0170】 就感度提高的方面而言，所述第一有機酸根陰離子較佳為包含所述含碘基的芳香環結構。特定芳香環具有碘原子作為所述第一取代基及所述第二取代基以外的其他取代基，亦可形成所述含碘基的芳香環結構。所述第一有機酸根陰離子可獨立於特定芳香環地包含所述含碘基的芳香環結構。

【0171】 所述第一有機酸根陰離子較佳為包含-O-、-CO-、環狀結構或該些的組合。於該組合中，亦包含在環狀結構中組入-O-或-CO-作為形成環的部分而成的結構(雜環結構)。

【0172】 作為環狀結構，可為單環、多環或該些的組合的任一種。另外，環狀結構可為脂環結構、芳香環結構、雜環結構或該些的組合的任一種。於組合的情況下，可為環結構以鏈狀結構鍵結而成的結構，亦可為兩個以上的環結構形成縮合環結構或橋環結構、螺環結構。於形成環狀結構或鏈狀結構的骨架的碳-碳間可存在二價含雜原子的基，環狀結構或鏈狀結構的碳原子上的氫原子的一部分或全部可經其他取代基取代。

【0173】 作為所述脂環結構，可較佳地採用所述式(3)的 R^{18} 中的碳數 3~20 的一價脂環式烴基所對應的結構。

【0174】 作為所述芳香環結構，可較佳地採用在所述含碘基的芳香環結構中示出的芳香環（包含芳香族烴環及雜芳香環）。

【0175】 作為所述雜環結構，例如可列舉：

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

氮丙啶、吡咯啶、哌啶、哌嗪等含氮原子的脂肪族雜環結構；

硫環丁烷、硫雜環戊烷、噻烷等含硫原子的脂肪族雜環結構；

嗎啉、1,2-氧雜硫雜環戊烷、1,3-氧雜硫雜環戊烷等含有多種雜原子的脂肪族雜環結構；

呋喃、苯並呋喃等含氧原子的芳香族雜環結構；

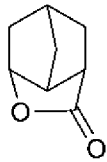
吡咯、吡啶、三嗪等含氮原子的芳香族雜環結構；

噻吩等含硫原子的芳香族雜環結構；

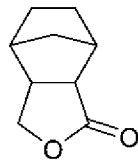
噁唑、異噁唑、噻嗪等含有多種雜原子的芳香族雜環結構等。

【0176】 於雜環結構中包含內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構、環狀縮醛或該些的組合。作為此種結構，例如可列舉下述式（H-1）～式（H-11）所表示的結構等。

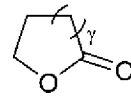
【0177】 [化 11]



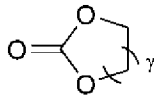
(H-1)



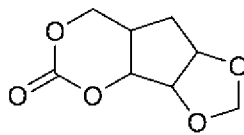
(H-2)



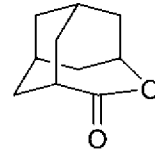
(H-3)



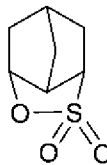
(H-4)



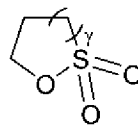
(H-5)



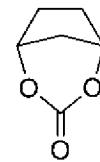
(H-6)



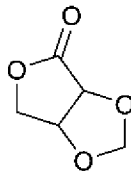
(H-7)



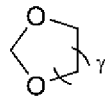
(H-8)



(H-9)



(H-10)



(H-11)

【0178】 所述式中， γ 為 1~3 的整數。

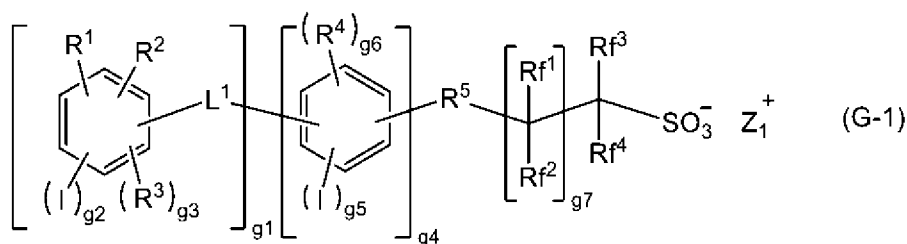
【0179】 作為二價含雜原子的基，例如可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{NR}'-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或將該些組合而成的二價基等。R'為氫原子或碳數 1~10 的烴基。

【0180】 於感放射線性酸產生劑中，較佳為所述酸根陰離子部為

磺酸根陰離子，於與所述磺酸根陰離子的硫原子鄰接的碳原子上鍵結有氟原子或氟化烴基。藉此，感放射線性酸產生劑可有效率地發揮所述功能。

【0181】 感放射線性酸產生劑較佳為由下述式 (G-1) 表示。

【0182】 [化 12]



【0183】 式 (G-1) 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、環狀的任一者。

【0184】 R^1 及 R^2 分別獨立地為羥基、磺基或氫硫基。

【0185】 R^3 及 R^4 分別獨立地為羥基、羧基、氟原子、氯原子、溴原子或胺基，或者為可包含氟原子、氯原子、溴原子、羥基、胺基或碳數 1~10 的烷氧基的碳數 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 的烷基磺醯基氧基、或者 $-\text{NR}^8-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^9$ 或 $-\text{NR}^8-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^9$ ， R^8 為氫原子或者可包含鹵素原子、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。所述烷基、烷氧基、烷氧基羰基、醯氧基、醯基及烯基可為直鏈狀、分支狀、環狀的任一者。

【0186】 該些中，作為 R^3 ，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。

【0187】 於 g_4 為 1 時， R^5 為單鍵或碳數 1~20 的二價連結基，於 g_4 為 0 時， R^5 為碳數 1~20 的 (g_1+1) 價連結基。作為該連結基，可列舉：所述式 (3) 的 R^{18} 所表示的碳數 1~20 的一價烴基、於該烴基的碳-碳間（鄰接或不鄰接的兩個碳原子間）具有所述二價含雜原子的基的基、利用一價含雜原子的基對所述烴基所具有的氫原子的一部分或全部進行取代而成的基或將該些組合而成的基等。作為一價含雜原子的基，例如可列舉：羥基、羧基、氫硫基、氰基、硝基、鹵素原子等。該連結基較佳為包含 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{LL}-$ 、 $-CO-$ 、所述環狀結構或該些的組合。 R^{LL} 為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基。

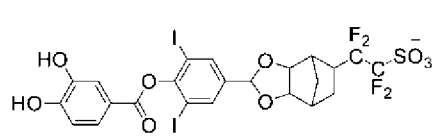
【0188】 $Rf^1 \sim Rf^4$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，該些中至少一個為氟原子或三氟甲基。另外， Rf^1 與 Rf^2 亦可結合而形成羰基。特佳為 Rf^3 及 Rf^4 均為氟原子。

【0189】 g_1 為 1~3 的整數。 g_2 及 g_3 分別獨立地為 0~2 的整數。 g_4 為 0 或 1。 g_5 為 0~3 的整數。 g_6 為 0~2 的整數。 g_7 為 0 或 1。 g_2+g_5 較佳為 1~5 的整數，更佳為 1~3 的整數。於 g_4 為 0 的情況下， g_2 較佳為 1 或 2。於 g_4 為 1 的情況下，較佳為 g_2 為 0， g_5 為 1

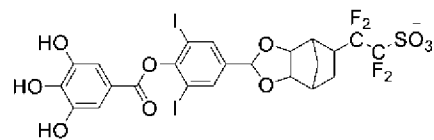
~3 的整數。

【0190】 作為所述式 (G-1) 所表示的感放射線性酸產生劑的第一有機酸根陰離子，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。再者，作為代替具有含碘基的芳香環結構的第一有機酸根陰離子的不具有含碘基的芳香環結構的第一有機酸根陰離子，可較佳地採用利用氫原子或其他取代基等碘基以外的原子或基對下述式中的碘基進行取代而成的結構。

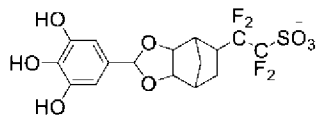
【0191】 [化 13]



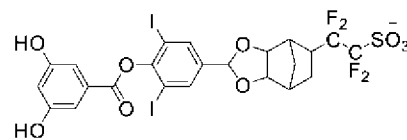
(1-1)



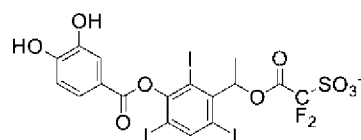
(1-2)



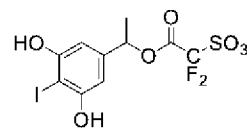
(1-4)



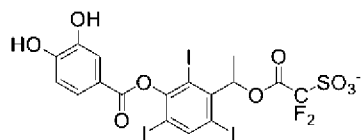
(1-3)



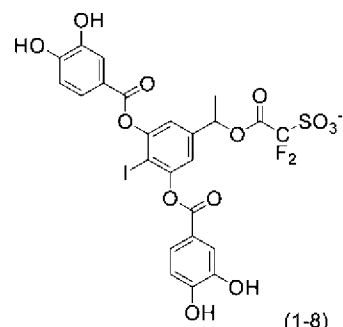
(1-5)



(1-6)

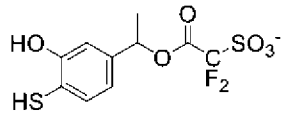


(1-7)

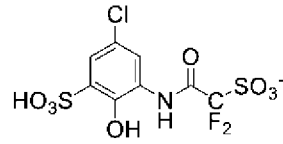


(1-8)

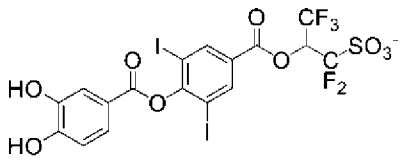
【0192】 [化 14]



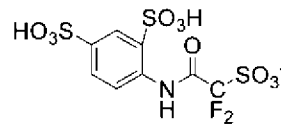
(1-9)



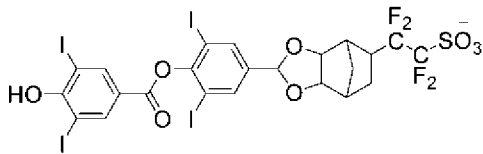
(1-10)



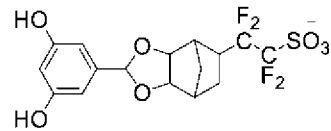
(1-11)



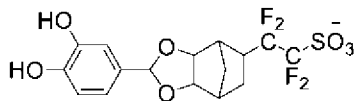
(1-12)



(1-13)

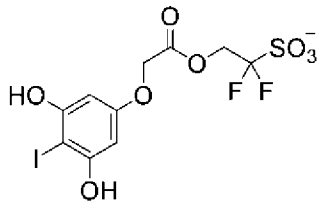


(1-14)

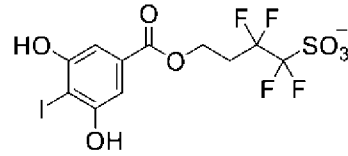


(1-15)

【0193】 [化 15]



(1-16)



(1-17)

【0194】 Z_1^+ 為第一鎊陽離子。所述第一鎊陽離子較佳為包含氟基及碘基中的至少一個。所述第一鎊陽離子較佳為包含具有氟基的芳香環（以下，亦稱為「含氟基的芳香環結構」）。於含氟基的芳香環結構中不僅包含氟基與芳香環直接鍵結的結構，亦包含氟基經由其他結構而與芳香環鍵結的結構。作為含氟基的芳香環結構中的芳香環，可較佳地採用所述含碘基的芳香環結構中的芳香環。

【0195】 所述含氟基的芳香環結構中的氟基的數量雖並無特別限定，但較佳為一個、兩個、三個、四個或五個，更佳為一個、兩個、三個或四個。

【0196】 所述第一鎊陽離子更佳為包含所述含碘基的芳香環結構作為包含碘基的態樣。

所述第一鎊陽離子較佳為銻陽離子或銨陽離子，更佳為銻陽離子。

【0197】 所述第一鎊陽離子較佳為由下述式（Q-1）表示。

【0198】 [化 16]



(Q-1)

(0199) 於所述式(Q-1)中，Ra1 及 Ra2 各自獨立地表示取代基。n1 表示 0~5 的整數，於 n1 為 2 以上的情況下，存在多個的 Ra1 可相同亦可不同。n2 表示 0~5 的整數，於 n2 為 2 以上的情況下，存在多個的 Ra2 可相同亦可不同。n3 表示 0~5 的整數，於 n3 為 2 以上的情況下，存在多個的 Ra3 可相同亦可不同。Ra3 表示取代基。Ra1 及 Ra2 可相互連結而形成環。於 n1 為 2 以上的情況下，多個 Ra1 可相互連結而形成環。於 n2 為 2 以上的情況下，多個 Ra2 可相互連結而形成環。

(0200) 作為 Ra1、Ra2 及 Ra3 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、羰基、鹵素原子、鹵化烷基。

【0201】 Ra1 及 Ra2 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 者，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。

【0202】 作為 Ra1 及 Ra2 的環烷基，可列舉單環或多環的環烷基（較佳為碳數 3~20 的環烷基），例如可列舉：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。

【0203】 作為 Ra1 及 Ra2 的烷氧基的烷基部分，例如可列舉之前作為 Ra1 及 Ra2 的烷基而列舉者。作為該烷氧基，特佳為甲氧基、乙氧基、正丙氧基及正丁氧基。

【0204】 作為 Ra1 及 Ra2 的環烷基氧基的環烷基部分，例如可列舉之前作為 Ra1 及 Ra2 的環烷基而列舉者。作為該環烷基氧基，特佳為環戊基氧基及環己基氧基。

【0205】 作為 Ra1 及 Ra2 的烷氧基羰基的烷氧基部分，例如可列舉之前作為 Ra1 及 Ra2 的烷氧基而列舉者。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。

【0206】 作為 Ra1 及 Ra2 的烷基磺醯基的烷基部分，例如可列舉之前作為 Ra1 及 Ra2 的烷基而列舉者。另外，作為 Ra1 及 Ra2 的環烷基磺醯基的環烷基部分，例如可列舉之前作為 Ra1 及 Ra2 的

環烷基而列舉者。作為該些烷基磺醯基或環烷基磺醯基，特佳為甲磺醯基、乙磺醯基、正丙磺醯基、正丁磺醯基、環戊磺醯基及環己磺醯基。

【0207】 Ra1 及 Ra2 的各基亦可更具有取代基。作為該取代基，例如可列舉：氟基等鹵基（較佳為氟基）、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、烷氧基羰基氧基及環烷基氧基羰基氧基。

【0208】 作為 Ra1 及 Ra2 的鹵素原子（鹵基），可列舉氟原子（氟基）、氯原子（氯基）、溴原子（溴基）、碘原子（碘基），較佳為氟基、碘基。

【0209】 作為 Ra1 及 Ra2 的鹵化烴基，較佳為鹵化烷基。作為構成鹵化烷基的烷基及鹵素原子，可列舉與所述相同者。其中，較佳為氟化烷基，更佳為 CF_3 。

【0210】 如所述般，Ra1 及 Ra2 可相互連結而形成環（即，包含硫原子的雜環）。於該情況下，較佳為 Ra1 及 Ra2 相互鍵結而形成單鍵或二價連結基。作為二價連結基，例如可列舉： $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基、伸環烷基、伸烯基或該些的兩種以上的組合，較佳為總碳數為 20 以下者。於 Ra1 及 Ra2 相互連結而形成環的情況下，Ra1 及 Ra2 較佳為相互鍵結而形成 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或單鍵。其中，更佳為形成 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或單鍵，特佳為形成單鍵。另外，於 n1 為 2 以

上的情況下，多個 Ra1 可相互連結而形成環，於 n2 為 2 以上的情況下，多個 Ra2 可相互連結而形成環。作為此種例子，例如可列舉兩個 Ra1 相互連結並與該些所鍵結的苯環一起形成萘環的態樣。

【0211】 Ra3 較佳為氟基或具有一個以上的氟基的基。作為具有氟基的基，可列舉作為 Ra1 及 Ra2 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基取代的基。其中，可較佳地列舉氟化烷基，可進而佳地列舉 CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉ 及 CH₂CH₂C₄F₉，可特佳地列舉 CF₃。

【0212】 Ra3 較佳為氟基或 CF₃，更佳為氟基。

【0213】 n1 及 n2 較佳為各自獨立地為 0~3 的整數，更佳為 0~2 的整數。

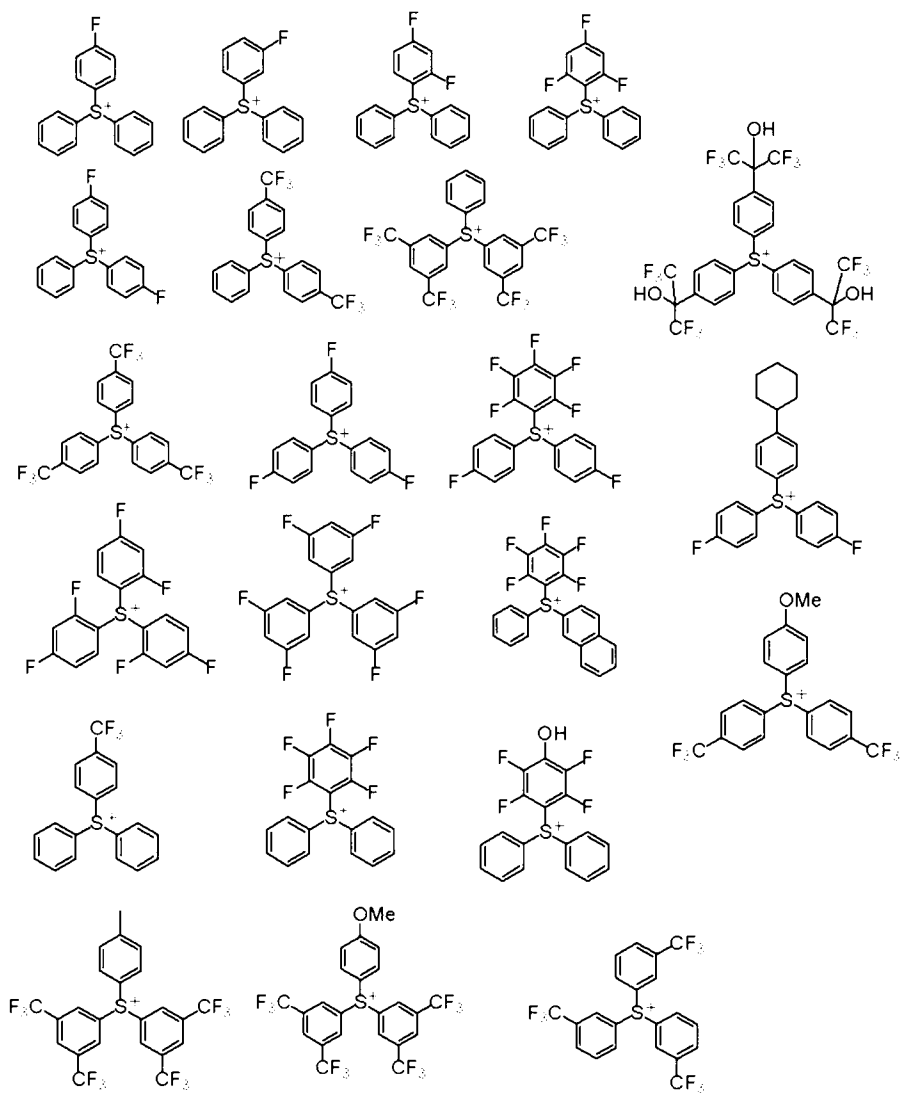
【0214】 n3 較佳為 1~3 的整數，更佳為 1 或 2。

【0215】 (n1+n2+n3)較佳為 1~15 的整數，更佳為 1~9 的整數，進而佳為 2~6 的整數，特佳為 3~6 的整數。於 (n1+n2+n3) 為 1 的情況下，較佳為 n3=1 且 Ra3 為氟基或 CF₃。於 (n1+n2+n3) 為 2 的情況下，較佳為 n1=n3=1 且 Ra1 及 Ra3 各自獨立地為氟基或 CF₃的組合、以及 n3=2 且 Ra3 為氟基或 CF₃的組合。於(n1+n2+n3) 為 3 的情況下，較佳為 n1=n2=n3=1 且 Ra1~Ra3 各自獨立地為氟基或 CF₃的組合。於 (n1+n2+n3) 為 4 的情況下，較佳為 n1=n3=2

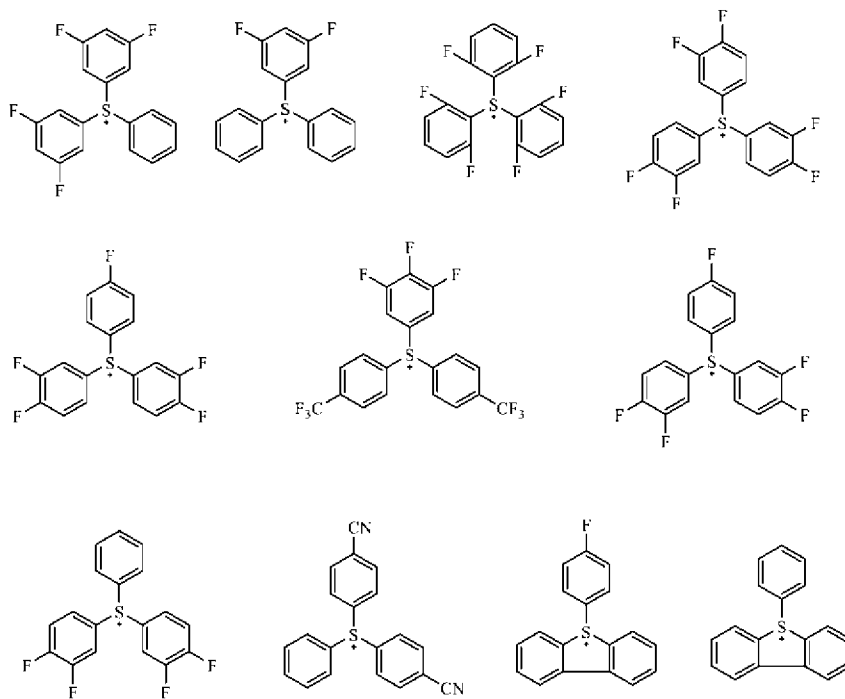
且 Ra1 及 Ra3 各自獨立地為氟基或 CF₃ 的組合。於 (n₁+n₂+n₃) 為 5 的情況下，較佳為 n₁=n₂=1 且 n₃=3 且 Ra1~Ra3 各自獨立地為氟基或 CF₃ 的組合、n₁=n₂=2 且 n₃=1 且 Ra1~Ra3 各自獨立地為氟基或 CF₃ 的組合及 n₃=5 且 Ra3 各自獨立地為氟基或 CF₃ 的組合。於 (n₁+n₂+n₃) 為 6 的情況下，較佳為 n₁=n₂=n₃=2 且 Ra1~Ra3 各自獨立地為氟基或 CF₃ 的組合。

【0216】 作為此種所述式 (Q-1) 所表示的鎬陽離子的具體例，可列舉以下者。下述鎬陽離子中的碘基或氟基可經氫原子或其他取代基取代。

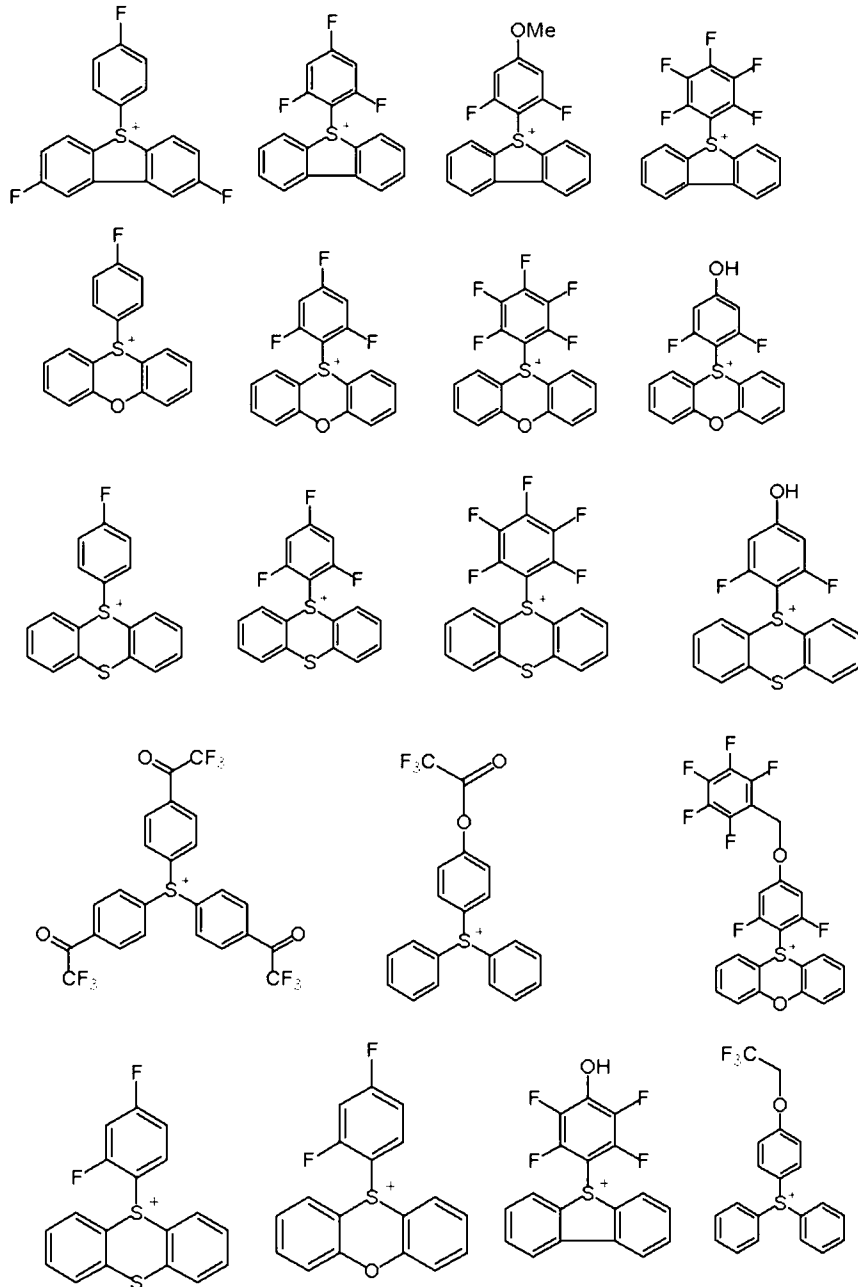
【0217】 [化 17]



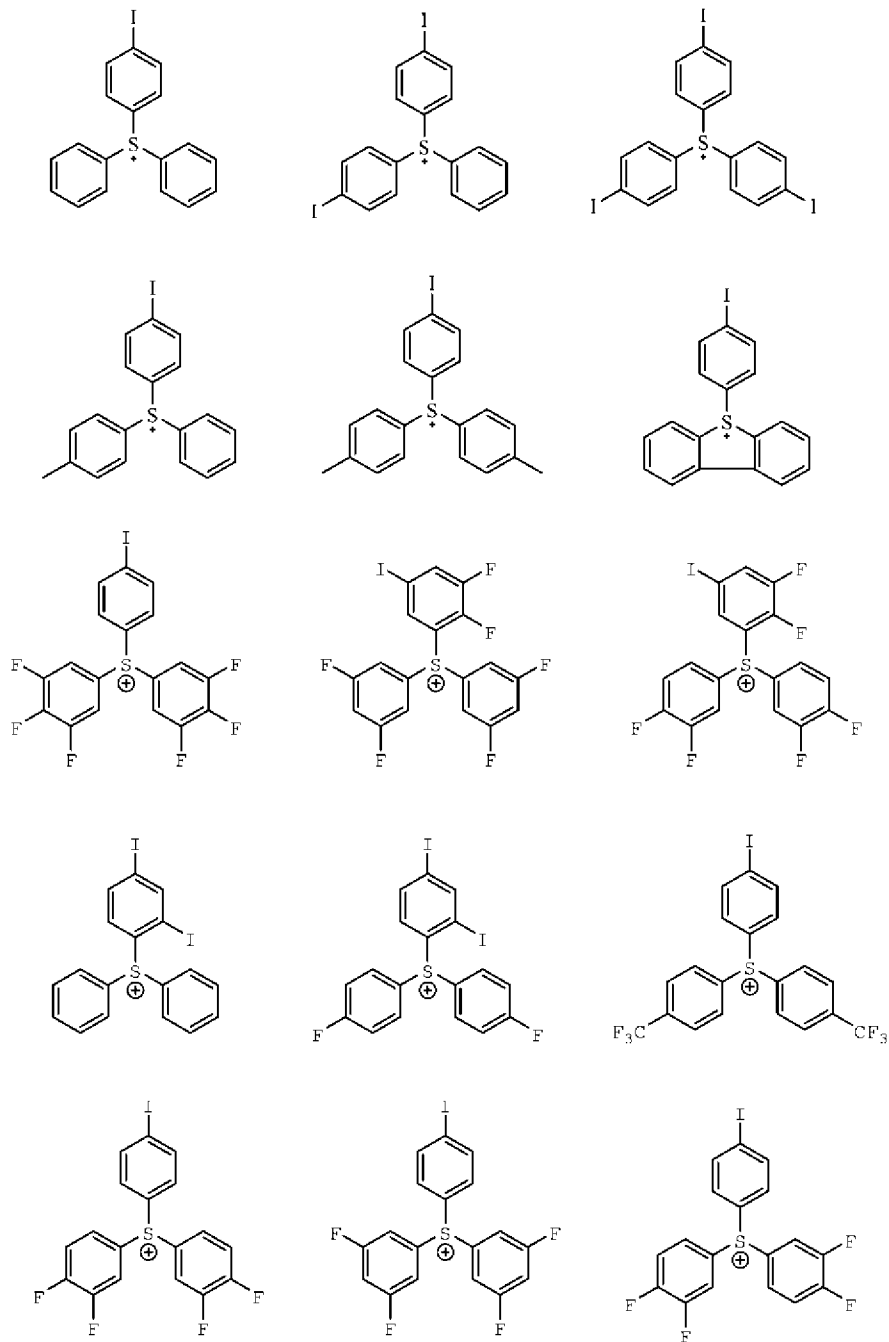
【0218】 [化 18]



【0219】 [化 19]



【0220】 [化 20]



【0221】 於第一鎬陽離子為鎬陽離子的情況下，較佳為二芳基鎬陽離子。二芳基鎬陽離子更佳為具有一個以上的氟基或碘基。

【0222】 所述式 (G-1) 所表示的感放射線性酸產生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，則亦可使用公知的感放射線性酸產生劑。

【0223】 該些感放射線性酸產生劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。相對於基礎聚合物 100 質量份，感放射線性酸產生劑的含量（於多種的情況下為合計）的下限較佳為 10 質量份，更佳為 20 質量份，進而佳為 25 質量份。另外，所述含量的上限較佳為 100 質量份，更佳為 90 質量份，進而佳為 80 質量份。於基礎聚合物包含結構單元（VII）的情況下，相對於基礎聚合物 100 質量份，感放射線性酸產生劑的含量（於多種的情況下為合計）的下限較佳為 2 質量份，更佳為 5 質量份，進而佳為 8 質量份。另外，所述含量的上限較佳為 30 質量份，更佳為 20 質量份，進而佳為 15 質量份。藉此，於抗蝕劑圖案形成時可發揮優異的感度或 CDU 性能、LWR 性能。

【0224】 <酸擴散控制劑>

酸擴散控制劑包含第二有機酸根陰離子與第二鎬陽離子，且藉由放射線的照射而產生具有較自所述感放射線性酸產生劑產生的酸高的 pKa 的酸。酸擴散控制劑具有如下功能：於使用感放射線性組成物的圖案形成條件中，實質上不使基礎聚合物所具有的酸解離性基解離，且於未曝光部藉由鹽交換來抑制自所述感放射線性酸產生劑產生的酸的擴散。

【0225】 藉由感放射線性組成物含有所述酸擴散控制劑，可抑制酸於未曝光部中的擴散，可形成 CDU 性能或 LWR 性能更優異的抗蝕劑圖案。

【0226】 所述第二有機酸根陰離子的結構雖並不確定，但較佳為

包含-O-、-CO-、環狀結構或該些的組合。作為環狀結構，可較佳地採用感放射線性酸產生劑中的環狀結構。

【0227】 所述第二有機酸根陰離子較佳為包含所述含碘基的芳香環結構。

【0228】 於酸擴散控制劑中，所述第二有機酸根陰離子較佳為具有磺酸根陰離子或羧酸根陰離子作為酸根陰離子部（其中，於所述第二有機酸根陰離子具有所述磺酸根陰離子的情況下，於與所述磺酸根陰離子的硫原子鄰接的碳原子上未鍵結氟原子及氟化烴基的任一者）。藉此，酸擴散控制劑可有效率地發揮所述第二功能。

【0229】 酸擴散控制劑例如可列舉下述式（8-1）所表示的銦鹽化合物、下述式（8-2）所表示的銨鹽化合物等。另外，可列舉下述式（8-3）所表示的於同一分子內包含銦陽離子與陰離子的化合物或下述式（8-4）所表示的於同一分子內包含銨陽離子與陰離子的化合物。

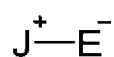
【0230】 [化 21]



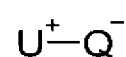
(8-1)



(8-2)



(8-3)



(8-4)

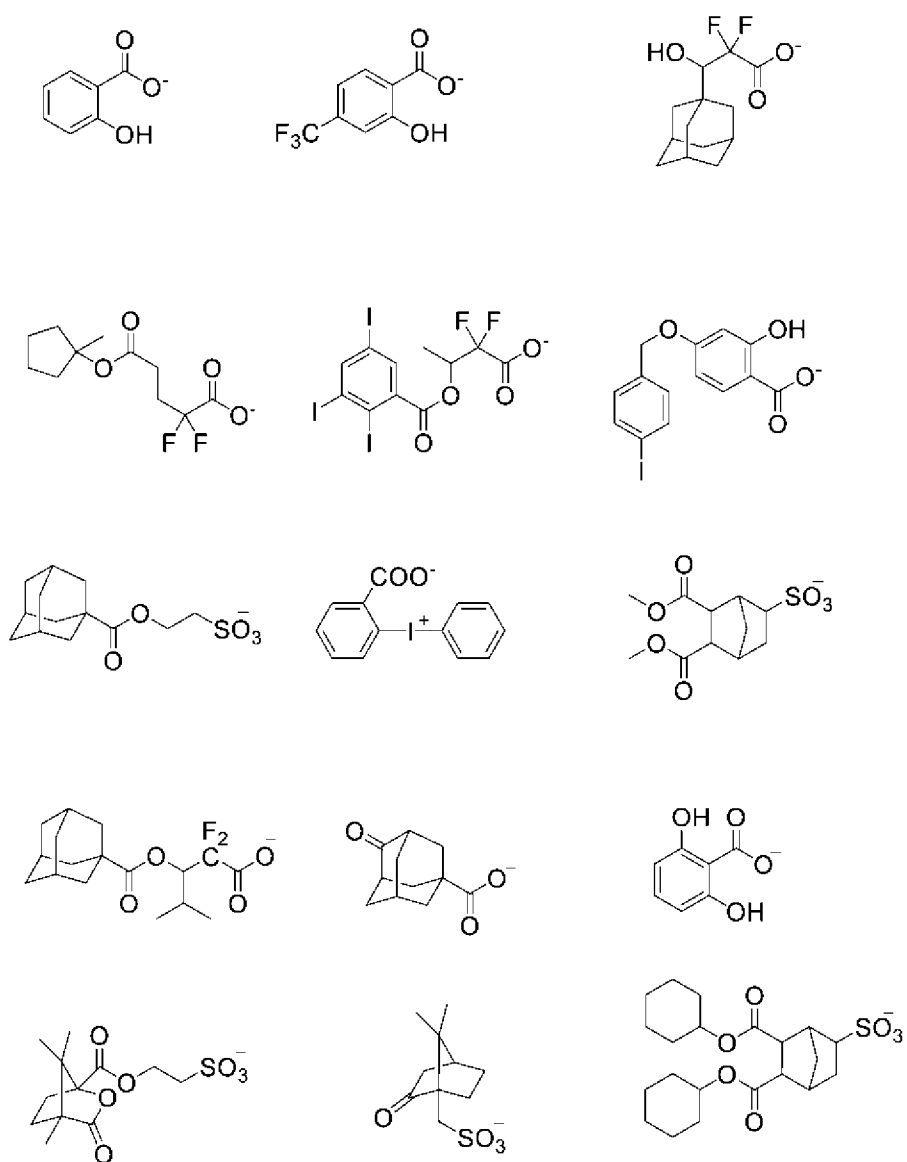
【0231】 所述式（8-1）～式（8-4）中， J^+ 為銦陽離子， U^+ 為銨陽離子。 E^- 及 Q^- 分別獨立地為 OH^- 、 $R^\alpha-COO^-$ 、 $R^\alpha-SO_3^-$ 所表示的第二

有機酸根陰離子。於所述式 (8-1) ~ 式 (8-2) 中， R^{α} 為碳數 1 ~ 30 的一價有機基。於所述式 (8-3) ~ 式 (8-4) 中， R^{α} 為單鍵或碳數 1 ~ 30 的二價有機基。作為該有機基，例如可列舉：碳數 1 ~ 20 的一價烴基、於該烴基的碳-碳間或碳鏈末端具有二價含雜原子的基的基、利用一價含雜原子的基對所述烴基所具有的氫原子的一部分或全部進行取代而成的基、或該些的組合等。

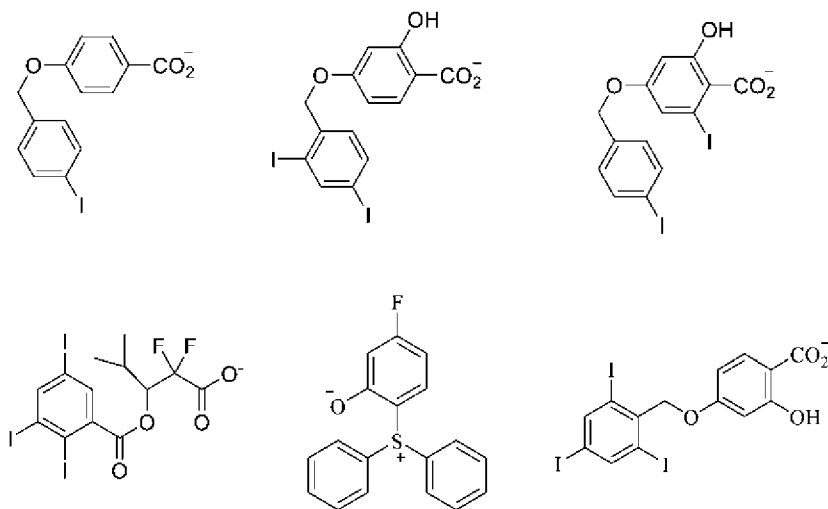
【0232】 作為所述有機基中的碳數 1 ~ 20 的一價烴基，可較佳地採用所述式 (3) 的 R^{18} 所表示的碳數 1 ~ 20 的一價烴基。作為二價含雜原子的基及一價含雜原子的基，可較佳地採用所述感放射線性酸產生劑中的二價含雜原子的基及一價含雜原子的基。

【0233】 作為所述酸擴散控制劑的第二有機酸根陰離子，可列舉以下所示者，但並不限定於該些。亦例示於同一分子內包含銨陽離子與陰離子的化合物及於同一分子內包含銻陽離子與陰離子的化合物。作為不具有含碘基的芳香環結構的有機酸根陰離子，可較佳地採用利用氫原子或其他取代基等碘基以外的原子或基對下述式中的碘基進行取代而成的結構。

【0234】 [化 22]



【0235】 [化 23]



【0236】 所述第二鎬陽離子較佳為銻陽離子或鏷陽離子，更佳為銻陽離子。

【0237】 所述第二鎬陽離子分別獨立地較佳為包含氟基及碘基中的至少一個。所述第二鎬陽離子更佳為包含所述含氟基的芳香環結構作為包含氟基的態樣。所述第二鎬陽離子更佳為包含所述含碘基的芳香環結構作為包含碘基的態樣。

【0238】 作為所述酸擴散控制劑中的第二鎬陽離子，可較佳地採用感放射線性酸產生劑中的第一鎬陽離子。

【0239】 於第二鎬陽離子為鏷陽離子的情況下，較佳為二芳基鏷陽離子。二芳基鏷陽離子更佳為具有一個以上的氟基。

【0240】 所述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。

【0241】 該些酸擴散控制劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。相對於基礎聚合物 100 質量份，酸擴散控制劑的含量（於多種的情

況下為合計)的下限較佳為 2 質量份，更佳為 5 質量份，進而佳為 8 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。於基礎聚合物包含結構單元(VIII)的情況下，該組成物可不含有酸擴散控制劑。藉此，於抗蝕劑圖案形成時可發揮優異的感度或 CDU 性能、LWR 性能。

【0242】 < 溶劑 >

本實施形態的感放射線性組成物含有溶劑。溶劑只要是能夠溶解或分散基礎聚合物、感放射線性酸產生劑及酸擴散控制劑、以及視需要含有的添加劑等的溶劑，則並無特別限定。

【0243】 作為溶劑，例如可列舉：醇系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑、酯系溶劑、烴系溶劑等。

【0244】 作為醇系溶劑，例如可列舉：

異丙醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-乙基己醇、糠醇、環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、二丙酮醇等碳數 1~18 的一元醇系溶劑；

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

將所述多元醇系溶劑所具有的羥基的一部分醚化而成的多元醇部分醚系溶劑等。

於本實施形態中，乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、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-羥基異丁酸正丁酯等醇酸酯系溶劑亦包含於醇系溶劑中。

【0245】 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羥基醚化而成的多元醇醚系溶劑等。

【0246】 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。

【0247】 作為醯胺系溶劑，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺系溶劑；

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

【0248】 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、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯系溶劑；

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

【0249】 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。

【0250】 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、多元醇部分醚系溶劑，進而佳為丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚。該感放射線性組成物可含有一種或兩種以上的溶劑。

【0251】 <其他任意成分>

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

【0252】 <感放射線性組成物的製備方法>

所述感放射線性組成物例如可藉由以規定的比例將基礎聚合物、感放射線性酸產生劑、酸擴散控制劑及溶劑、以及視需要的其他任意成分混合來製備。所述感放射線性組成物較佳為於混合後，例如利用孔徑 0.05 μm ~ 0.4 μm 左右的過濾器等進行過濾。作為所述感放射線性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%。

【0253】 <圖案形成方法>

本實施形態的圖案形成方法包括：

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

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟（2）（以下，亦稱為「曝光步驟」）；以及

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

【0254】 根據所述圖案形成方法，由於使用在圖案形成時能夠發揮優異的感度或 CDU 性能、LWR 性能的所述感放射線性組成物，因此可形成高品質的抗蝕劑圖案。以下，對各步驟進行說明。

【0255】 [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組成物形成抗蝕劑膜。作為形成該抗蝕劑膜的基板，例如可列舉矽晶圓、二氧化矽、經鋁被覆的晶圓等先前公知者等。另外，亦可將例如日本專利特公平 6-12452 號公報或日本專利特開昭 59-93448 號公報等中所揭示的有機系或無機系的抗反射膜形成於基板上。作為塗佈方法，例如可列舉：旋轉塗佈（旋塗）、流延塗佈、輥塗佈等。於塗佈後，視需要亦可進行預烘烤（prebake，PB）以使塗膜中的溶劑揮發。作為 PB 溫度，通常為 60℃～160℃，較佳為 80℃～140℃。作為 PB 時間，通常為 5 秒～600 秒，較佳為 10 秒～300 秒。作為所形成的抗蝕劑膜的膜厚，較佳為 10 nm～1,000 nm，更佳為

10 nm ~ 500 nm。

【0256】 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 (II) 中的至少一個的聚合物作為所述組成物中的基礎聚合物。

【0257】 [曝光步驟]

於本步驟 (所述步驟 (2)) 中，介隔光罩對所述步驟 (1) 即抗蝕劑膜形成步驟中所形成的抗蝕劑膜照射放射線來進行曝光。作為用於曝光的放射線，根據目標圖案的線寬，例如可列舉：可見光線、紫外線、遠紫外線、EUV (極紫外線)、X 射線、 γ 射線等電磁波；電子束、 α 射線等帶電粒子束等。該些中，亦較佳為遠紫外線、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。

【0258】 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聚合物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於對於顯影液的溶解性的方面產生差異。作為 PEB 溫度，通常為 50°C ~ 180°C，較佳為 80°C ~ 150°C。作為 PEB 時間，通常為 5 秒 ~ 600 秒，較佳為 10 秒 ~ 300 秒。

【0259】 [顯影步驟]

於本步驟（所述步驟（3））中，利用顯影液對所述步驟（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。

【0260】 作為所述顯影中使用的顯影液，於鹼顯影的情況下，例如可列舉溶解氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨（tetramethyl ammonium hydroxide, TMAH）、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物的至少一種而成的鹼水溶液等。該些中，亦較佳為 TMAH 水溶液，更佳為 2.38 質量%TMAH 水溶液。

【0261】 另外，於有機溶劑顯影的情況下，可列舉：烴系溶劑、醚系溶劑、酯系溶劑、酮系溶劑、醇系溶劑等有機溶劑、或者含有有機溶劑的溶劑。作為所述有機溶劑，例如可列舉作為所述感放射線性組成物的溶劑而列舉的溶劑的一種或兩種以上等。該些中，亦較佳為酯系溶劑、酮系溶劑。作為酯系溶劑，較佳為乙酸酯系溶劑，更佳為乙酸正丁酯、乙酸戊酯。作為酮系溶劑，較佳為鏈狀酮，更佳為 2-庚酮。作為顯影液中的有機溶劑的含量，較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，進而佳為 95 質量%以上，特佳為 99 質量%以上。作為顯影液中的有機溶劑以外的成分，例如可列舉水、矽油等。

【0262】 作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬一定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止一定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；一邊以一定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一邊朝以一定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）等。

【0263】 [實施例]

【0264】 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。

【0265】 [重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分散度（Mw/Mn）的測定]

使用東曹（Tosoh）公司的 GPC 管柱（「G2000HXL」2 根、「G3000HXL」1 根、「G4000HXL」1 根），於流量：1.0 mL/分鐘、溶出溶媒：四氫呋喃、管柱溫度：40℃的分析條件下，藉由以單分散聚苯乙烯為標準的凝膠滲透層析法（GPC）來測定。

【0266】 [¹H-核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）分析及¹³C-NMR 分析]

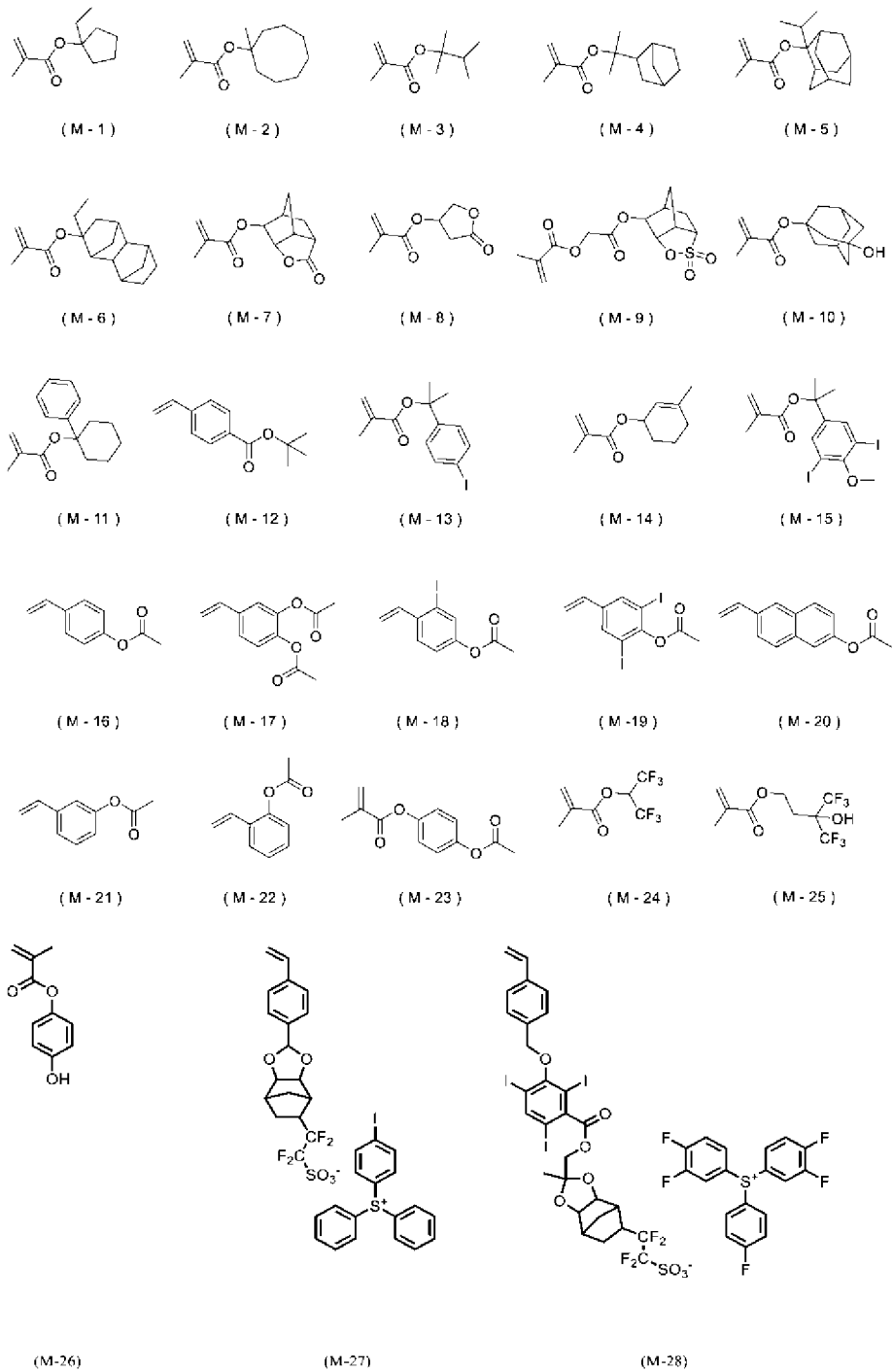
使用日本電子公司的「JNM-Delta400」來測定。

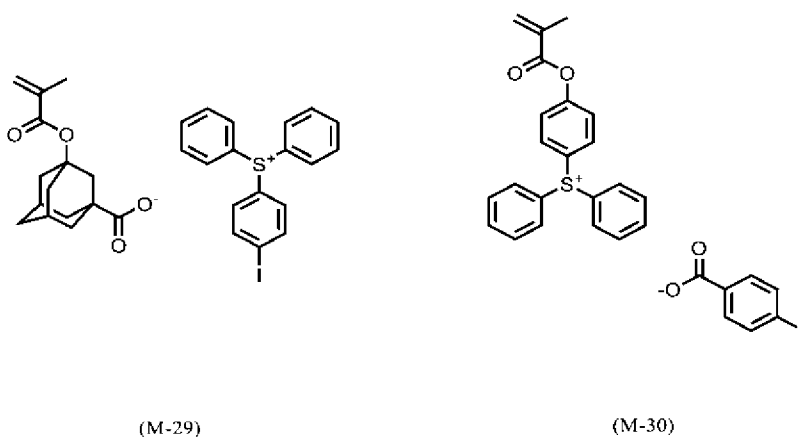
【0267】 <聚合物的合成>

以下示出各實施例及比較例中的各聚合物的合成中使用的單量體。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。另外，
本發明並不限定於下述結構單元。

【0268】 [化 24]





【0269】 [聚合物的合成方法]

[合成例 1] (聚合物 (P-1) 的合成)

將作為單量體的化合物 (M-1)、化合物 (M-16) 以莫耳比率成為 45/55 的方式溶解於 1-甲氧基-2-丙醇 (相對於所有單體量而為 200 質量份) 中。接下來，添加作為起始劑的偶氮雙異丁腈 (4 莫耳%) 來製備單量體溶液。另一方面，於空的反應容器中加入 1-甲氧基-2-丙醇 (相對於所有單體量而為 100 質量份)，一邊攪拌一邊加熱至 85°C。接下來，歷時 3 小時滴加上述中所製備的單量體溶液，之後，進而於 85°C 下加熱 3 小時，實施合計 6 小時聚合反應。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。將冷卻後的聚合溶液投入至己烷 (相對於聚合溶液而為 500 質量份) 中，並對所析出的白色粉末進行過濾分離。利用相對於聚合溶液而為 100 質量份的己烷將過濾分離出的白色粉末清洗兩次後，進行過濾分離並溶解於 1-甲氧基-2-丙醇 (300 質量份) 中。接下來，加入甲醇 (500 質量份)、三乙基胺 (50 質量份) 及超純水 (10 質量份)，

一邊攪拌一邊於 70°C 下實施 6 小時水解反應。反應結束後，將殘留溶媒蒸餾去除，並使所獲得的固體溶解於丙酮(100 質量份)中。滴加至 500 質量份的水中而使聚合物凝固，對所獲得的固體進行過濾分離。於 50°C 下乾燥 12 小時而合成白色粉末狀的聚合物(P-1)。所獲得的聚合物(P-1)的 M_w 為 5102， M_w/M_n 為 1.57。另外， ^{13}C -NMR 分析的結果為源自化合物(M-1)的結構單元：源自化合物(M-16)的結構單元的含有率為 43：57(莫耳%)。

【0270】 [合成例 2~合成例 17](聚合物(P-2)~聚合物(P-17)的合成)

與合成例 1 同樣地操作而獲得調配有規定量的表 1 中記載的種類的單量體的聚合物(P-2)~聚合物(P-17)。另外，將所獲得的各聚合物的 M_w 、 M_w/M_n 、產率(%)及各聚合物中的源自各單量體的結構單元的含有比例一併示於表 1 中。

【0271】 [合成例 18](聚合物(P-18)的合成)

將作為單量體的化合物(M-1)、化合物(M-26)、化合物(M-27)以莫耳比率成為 50/30/20 的方式溶解於 2-丁酮(相對於所有單量體而為 200 質量份)中。添加相對於所有單量體而為 6 莫耳%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈(AIBN)來製備單量體溶液。另一方面，於空的反應容器中放入 2-丁酮(100 質量份)，一邊攪拌一邊加熱至 80°C。接下來，歷時 3 小時滴加上述中所製備的單量體溶液。之後，進而於 80°C 下加熱 3 小時。聚合反應結束後，將聚合溶液冷卻至室溫。於所獲得的聚合溶液中加入乙腈(100 質量份)及己

烷（600 質量份）並進行攪拌。將下層回收後，將溶媒去除，藉此獲得聚合物（P-18）。所獲得的聚合物（P-18）的 M_w 為 6201， M_w/M_n 為 1.46。另外， ^{13}C -NMR 分析的結果為源自化合物（M-1）的結構單元：源自化合物（M-26）的結構單元：源自化合物（M-27）的結構單元的含有率為 48：32：20（莫耳%）。

【0272】 [合成例 19～合成例 21]（聚合物（P-19）～聚合物（P-21）的合成）

與合成例 18 同樣地操作而獲得調配有規定量的表 1 中記載的種類的單量體的聚合物（P-19）～聚合物（P-21）。另外，將所獲得的各聚合物的 M_w 、 M_w/M_n 、產率（%）及各聚合物中的源自各單量體的結構單元的含有比例一併示於表 1 中。

【0273】 [表 1]

| | 聚合物 | 單量體的調配比例 (莫耳%) | | | | | | | | | | | | | | 各結構單元的含有比例 (莫耳%) | | | | | | 產率 (%) | 物性值 | |
|--------|------|-----------------|-------|------------------|-------|------|------|-------------------|------|------------------|------|-------------------|------|--------------------|------|------------------|-----------|------------|-----------|------------|-------------|--------|------|-------|
| | | 提供結構單元 (I) 的單量體 | | 提供結構單元 (II) 的單量體 | | | | 提供結構單元 (III) 的單量體 | | 提供結構單元 (IV) 的單量體 | | 提供結構單元 (VII) 的單量體 | | 提供結構單元 (VIII) 的單量體 | | 結構單元 (I) | 結構單元 (II) | 結構單元 (III) | 結構單元 (IV) | 結構單元 (VII) | 結構單元 (VIII) | | Mw | Mw/Mn |
| | | 種類 | 調配比例 | 種類 | 調配比例 | 種類 | 調配比例 | 種類 | 調配比例 | 種類 | 調配比例 | 種類 | 調配比例 | 種類 | 調配比例 | | | | | | | | | |
| 合成例 1 | P-1 | M-1 | 45 | M-16 | 55 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 43 | 57 | - | - | - | - | 67 | 5102 | 1.57 |
| 合成例 2 | P-2 | M-1/M-2 | 35/20 | M-16 | 45 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 34/18 | 48 | - | - | - | - | 66 | 5086 | 1.56 |
| 合成例 3 | P-3 | M-3 | 45 | M-16 | 55 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 43 | 57 | - | - | - | - | 65 | 5183 | 1.65 |
| 合成例 4 | P-4 | M-1/M-4 | 30/10 | M-21 | 55 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 34/9 | 57 | - | - | - | - | 69 | 5251 | 1.40 |
| 合成例 5 | P-5 | M-1/M-5 | 30/20 | M-17/M-22 | 10/40 | M-22 | 40 | - | - | - | - | - | - | - | - | 29/17 | 11/43 | - | - | - | - | 65 | 4908 | 1.46 |
| 合成例 6 | P-6 | M-1/M-6 | 35/25 | M-22 | 50 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 34/24 | 52 | - | - | - | - | 78 | 5034 | 1.30 |
| 合成例 7 | P-7 | M-11 | 45 | M-16 | 30 | - | - | M-9 | 25 | - | - | - | - | - | - | 42 | 31 | 27 | - | - | - | 79 | 5008 | 1.53 |
| 合成例 8 | P-8 | M-1/M-12 | 35/15 | M-16 | 40 | - | - | M-7 | 10 | - | - | - | - | - | - | 33/16 | 41 | 10 | - | - | - | 74 | 5011 | 1.52 |
| 合成例 9 | P-9 | M-1/M-11 | 20/35 | M-16 | 35 | - | - | M-8 | 10 | - | - | - | - | - | - | 19/33 | 38 | 10 | - | - | - | 65 | 4883 | 1.38 |
| 合成例 10 | P-10 | M-1 | 40 | M-16 | 50 | - | - | - | - | M-10 | 10 | - | - | M-10 | 10 | 39 | 51 | - | 10 | - | - | 66 | 4825 | 1.35 |
| 合成例 11 | P-11 | M-11 | 35 | M-22 | 65 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 34 | 66 | - | - | - | - | 68 | 5033 | 1.31 |
| 合成例 12 | P-12 | M-1/M-13 | 30/25 | M-16 | 45 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 29/25 | 46 | - | - | - | - | 70 | 4742 | 1.28 |
| 合成例 13 | P-13 | M-13 | 55 | M-21/M-23 | 35/10 | M-23 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | 55 | 34/11 | - | - | - | - | 71 | 5083 | 1.31 |
| 合成例 14 | P-14 | M-1/M-13 | 35/15 | M-16/M-20 | 40/10 | M-20 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | 34/15 | 41/10 | - | - | - | - | 65 | 4900 | 1.32 |
| 合成例 15 | P-15 | M-14/M-15 | 40/10 | M-16 | 50 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 40/9 | 51 | - | - | - | - | 66 | 4808 | 1.38 |
| 合成例 16 | P-16 | M-13/M-14 | 35/25 | M-16/M-18 | 30/10 | M-18 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | 34/25 | 32/9 | - | - | - | - | 69 | 4933 | 1.37 |
| 合成例 17 | P-17 | M-1/M-14 | 20/40 | M-16/M-19 | 30/10 | M-19 | 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | 19/38 | 30/13 | - | - | - | - | 71 | 5258 | 1.45 |
| 合成例 18 | P-18 | M-1 | 50 | M-26 | 30 | - | - | - | - | - | - | M-27 | 20 | - | - | 48 | 32 | - | - | 20 | - | 61 | 6201 | 1.46 |
| 合成例 19 | P-19 | M-1 | 50 | M-26 | 30 | - | - | - | - | - | - | M-28 | 20 | - | - | 47 | 32 | - | - | 21 | - | 63 | 6432 | 1.48 |
| 合成例 20 | P-20 | M-1 | 50 | M-26 | 30 | - | - | - | - | - | - | - | - | M-29 | 20 | 49 | 31 | - | - | - | 20 | 61 | 6485 | 1.49 |
| 合成例 21 | P-21 | M-1 | 50 | M-26 | 30 | - | - | - | - | - | - | - | - | M-30 | 20 | 48 | 32 | - | - | - | 20 | 64 | 6146 | 1.44 |

【0274】 [高氟含量聚合物的合成]**[合成例 22] (聚合物 (E-1) 的合成)**

將作為單量體的化合物 (M-24)、化合物 (M-25) 以莫耳比率成為 10/90 的方式溶解於 2-丁酮 (200 質量份) 中。向其中添加作為起始劑的 AIBN (相對於所有單量體而為 5 莫耳%) 來製備單量體溶液。於反應容器中放入 2-丁酮 (100 質量份), 氮氣沖洗 30 分鐘。將反應容器內設為 80°C, 一邊攪拌一邊歷時 3 小時滴加所述單量體溶液。將滴加開始設為聚合反應的開始時間, 實施 6 小時聚合反應。聚合反應結束後, 對聚合溶液進行水冷並冷卻至 30°C 以下。將溶媒置換成乙腈 (400 質量份) 後, 加入己烷 (100 質量份) 進行攪拌並回收乙腈層, 將所述作業重複三次。藉由將溶媒置換成丙二醇單甲醚乙酸酯, 以良好的產率獲得聚合物 (E-1) 的溶液。另外, ¹³C-NMR 分析的結果為源自化合物 (M-24) 的結構單元: 源自化合物 (M-25) 的結構單元的含有率為 9:91 (莫耳%)。

【0275】 [合成例 23] (聚合物 (E-2) 的合成)

與合成例 22 同樣地操作而獲得調配有規定量的表 2 中記載的種類的單量體的聚合物 (E-2)。另外, 將所獲得的各聚合物的 Mw、Mw/Mn、產率 (%) 及各聚合物中的源自各單量體的結構單元的含有率一併示於表 2 中。

[表 2]

| | 高氟含量聚合物 | 單量體的調配比例 (莫耳%) | | | | | | 各結構單元的含有比例 (莫耳%) | | | 產率 (%) | 物性值 | |
|--------|---------|-----------------|------|------------------|------|-----------------|------|------------------|-----------|----------|--------|------|-------|
| | | 提供結構單元 (I) 的單量體 | | 提供結構單元 (IV) 的單量體 | | 提供結構單元 (V) 的單量體 | | 結構單元 (I) | 結構單元 (IV) | 結構單元 (V) | | Mw | Mw/Mn |
| | | 種類 | 調配比例 | 種類 | 調配比例 | 種類 | 調配比例 | | | | | | |
| 合成例 22 | E-1 | - | - | M-25 | 90 | M-24 | 10 | - | 91 | 9 | 87 | 5332 | 1.71 |
| 合成例 23 | E-2 | M-1 | 30 | M-25 | 70 | - | - | 28 | 72 | - | 79 | 4900 | 1.59 |

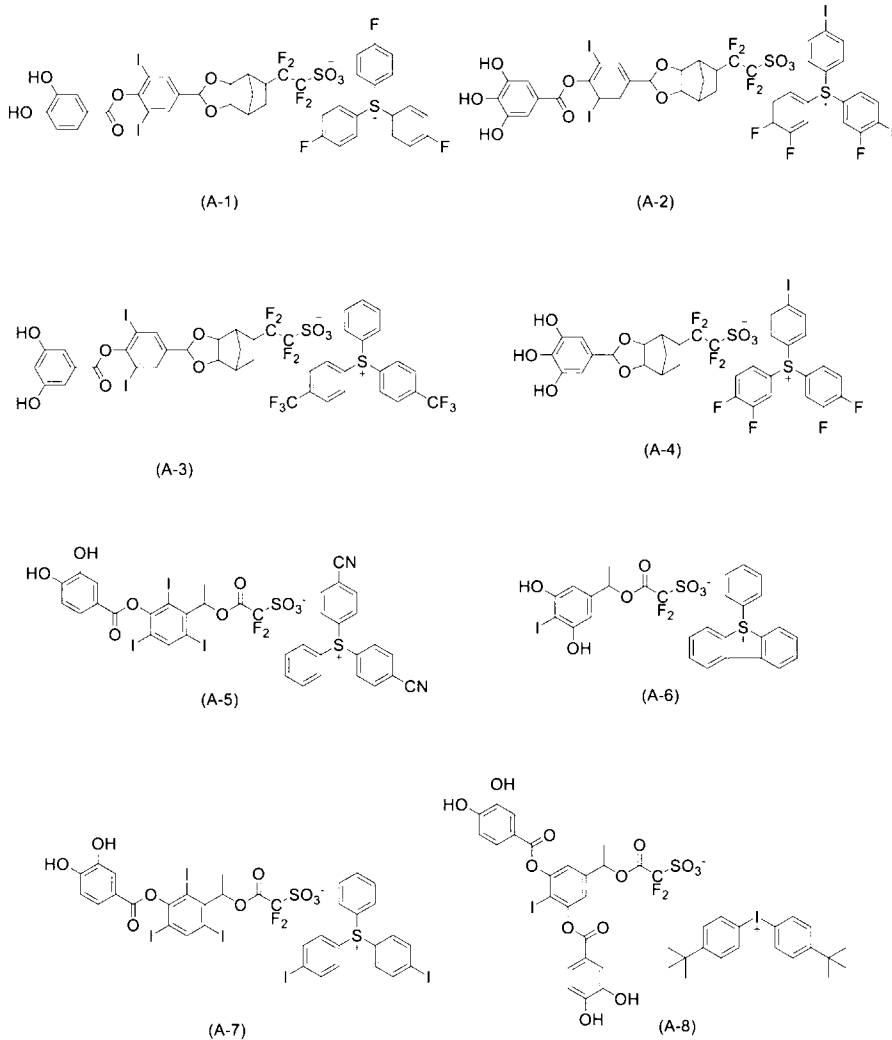
【0276】 <感放射線性組成物的製備>

以下示出構成感放射線性組成物的感放射線性酸產生劑、酸擴散控制劑及溶劑。

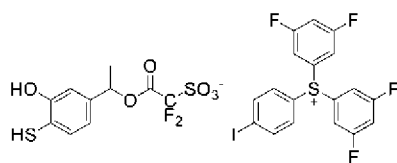
【0277】 [感放射線性酸產生劑]

A-1~A-17：下述式(A-1)~式(A-17)所表示的化合物

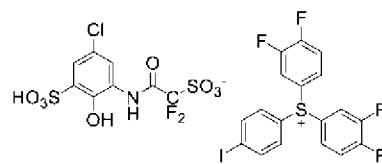
【0278】 [化 25]



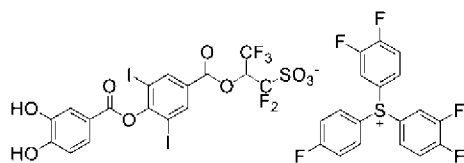
【0279】 [化 26]



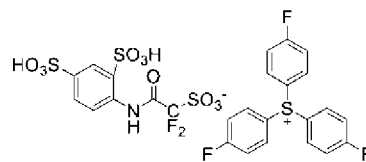
(A-9)



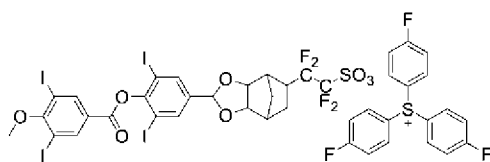
(A-10)



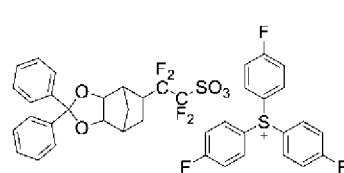
(A-11)



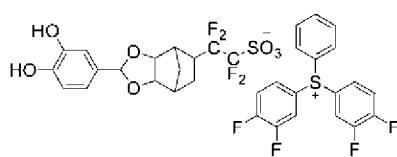
(A-12)



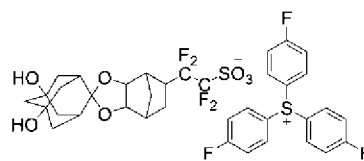
(A-13)



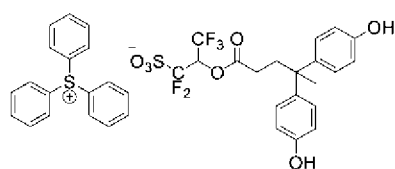
(A-14)



(A-15)



(A-16)



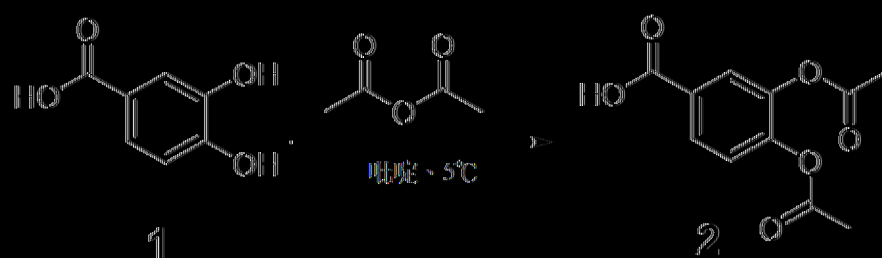
(A-17)

【0280】 以下示出所述式所表示的感放射線性酸產生劑中實施例中使用的感放射線性酸產生劑的合成例。

【0281】 <感放射線性酸產生劑的合成(1)>

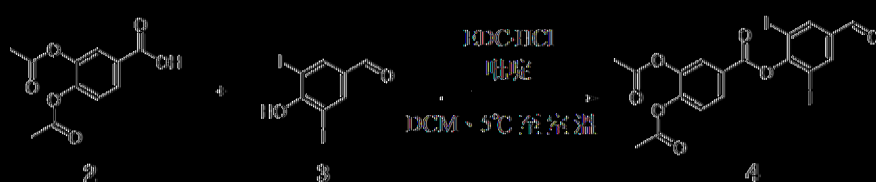
[合成例 24] (感放射線性酸產生劑(A-1)的合成)

【0282】 [化 27]



[0283] 使化合物 1 (5.00 g、1.0 eq.) 溶解於吡啶 15 mL 中後，將溶液冷卻至 5°C。之後，滴加乙酸酐 (7.10 g、2.145 eq.)，於 5°C 下攪拌 2 小時。反應結束後，加入水 200 mL 並進行淬滅。利用二氯甲烷 50 mL 萃取 5 次後，利用 2 N 的 HCl 水溶液 100 mL 對有機層進行清洗。利用無水硫酸鈉對有機層進行乾燥並加以過濾分離後，進行濃縮及乾燥，以產率 84% 獲得化合物 2。

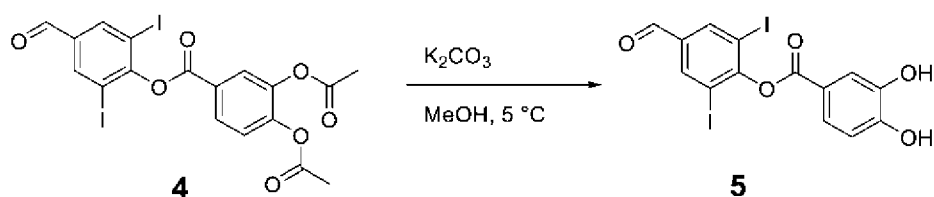
[0284] [化 28]



[0285] 於反應容器中，使化合物 2 (3.50 g、1.1 eq.) 溶解於二氯甲烷 (Dichloromethane, DCM) (30 mL) 中後，將溶液冷卻至 5°C。於冷卻至 5°C 的狀態下加入 1-(3-(2-甲基氨基丙基)-3-乙基碳二膦亞胺鹽酸鹽 (EDC·HCl) (2.82 g、1.1 eq.)、吡啶 (2.12 g、2.0 eq.)、化合物 3 (5.00 g、1.0 eq.) 後，將溶液於室溫 (RT) 下

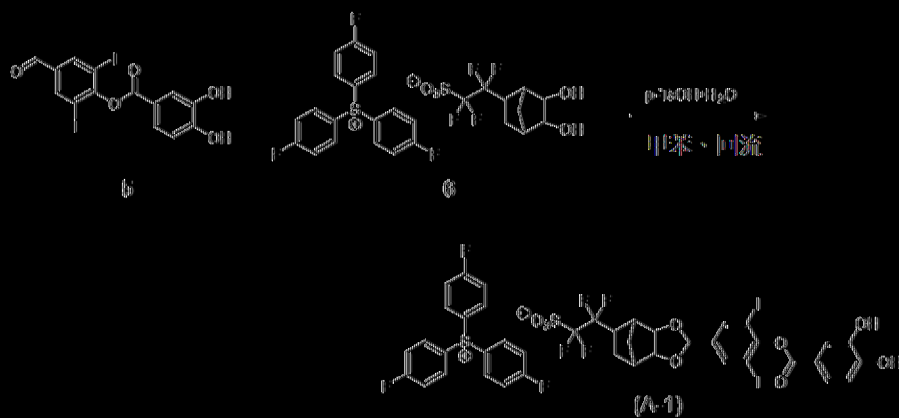
攪拌 1 小時。反應結束後，於溶液中加入甲醇（30 mL）而使粉體析出，於室溫下攪拌 30 分鐘。進行過濾、真空乾燥而以產率 79% 獲得化合物 4。所獲得的化合物用於之後的反應。

【0286】 [化 29]



【0287】 於反應容器中加入化合物 4（5.80 g、1.0 eq.）並溶解於甲醇（MeOH）（30 mL）中後，冷卻至 5°C。冷卻後，歷時 0.5 小時一點點地加入碳酸鉀（2.97 g、2.2 eq.）後，於 5°C 下攪拌 1 小時。反應結束後，利用飽和氯化銨水溶液 100 mL 進行淬滅後，加入乙酸乙酯進行萃取，並分離有機層。利用硫酸鈉對有機層進行乾燥後，將溶媒去除並進行真空乾燥，藉此以產率 98% 獲得化合物 5。

【0288】 [化 30]



[0289] 於反應容器中加入化合物 5 (4.89 g、1.05 eq.)、化合物 6 (5.70 g、1.0 eq.)、對甲苯磺酸一水合物 (p-TsOH·H₂O) (0.521 g、0.3 eq.)、甲苯 15 mL，於 120°C 下攪拌 5 小時。冷卻後，加入乙酸乙酯 100 mL、乙腈 50 mL、飽和碳酸氫鈉水 50 mL 後，分離有機層。利用硫酸鈉對有機層進行乾燥後，將溶媒去除並進行管柱精製，藉此以產率 77% 獲得化合物 (A-1)。

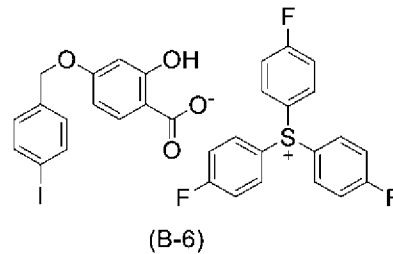
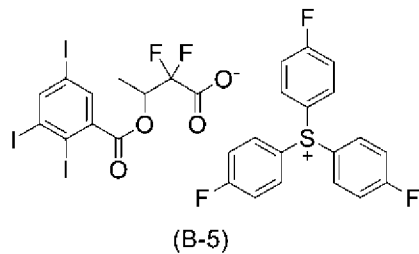
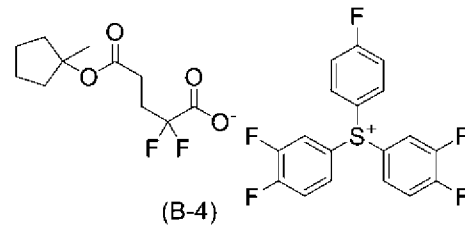
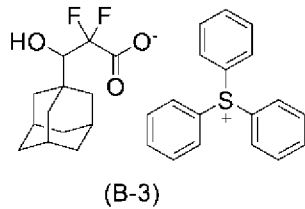
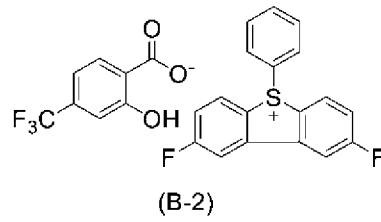
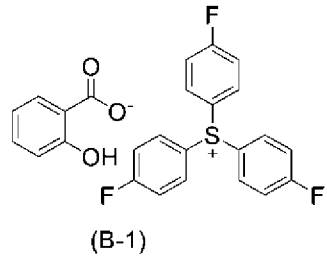
[0290] [合成例 21~合成例 36] (感放射線性酸產生劑 (A-2)~感放射線性酸產生劑 (A-17) 的合成)

適當變更前驅物及中間物，除此以外，與合成例 20 同樣地合成所述式 (A-2)~式 (A-17) 所表示的化合物。

[0291] [酸擴散控制劑]

B-1~B-6：下述式 (B-1)~式 (B-6) 所表示的化合物

[0292] [化 31]



【0293】 [溶劑]F-1～F-2：下述 F-1～F-2 的溶劑

F-1：丙二醇單甲醚乙酸酯

F-2：丙二醇單甲醚

【0294】 [極紫外線 (EUV) 曝光用感放射線性組成物的製備]

[實施例 1]

將作為[A]聚合物的 (P-1) 100 質量份、作為感放射線性酸產生劑的 (A-1) 50 質量份、作為酸擴散控制劑的 (B-6) 15 質量份、作為高氟含量聚合物的 (E-2) 7.0 質量份、以及作為溶劑的 (F-1) 4280 質量份及 (F-2) 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組成物 (J-1)。

【0295】 [實施例 2～實施例 36 及比較例 1～比較例 3]

使用下述表 3 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組成物 (J-2)～感放射線性組成物 (J-36) 及感放射線性組成物 (CJ-1)～感放射線性組成物 (CJ-3)。

【0296】 [表 3]

| | 感放射線性組成物 | 基礎聚合物 | | 感放射線性酸產生劑 | | 酸擴散控制劑 | | 高氟含量聚合物 | | 溶劑 | |
|--------|----------|----------|----------|-----------|----------|--------|----------|---------|----------|---------|-------------|
| | | 種類 | 含量 (質量份) | 種類 | 含量 (質量份) | 種類 | 含量 (質量份) | 種類 | 含量 (質量份) | 種類 | 含量 (質量份) |
| 實施例 1 | J-1 | P-1 | 100 | A-1 | 50 | B-6 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 2 | J-2 | P-1 | 100 | A-2 | 55 | B-6 | 16.5 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 3 | J-3 | P-1 | 100 | A-3 | 50 | B-6 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 4 | J-4 | P-1 | 100 | A-4 | 40 | B-6 | 12 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 5 | J-5 | P-1 | 100 | A-5 | 50 | B-6 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 6 | J-6 | P-1 | 100 | A-6 | 35 | B-6 | 10.5 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 7 | J-7 | P-1 | 100 | A-7 | 60 | B-6 | 18 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 8 | J-8 | P-1 | 100 | A-8 | 70 | B-6 | 21 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 9 | J-9 | P-1 | 100 | A-9 | 30 | B-6 | 9 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 10 | J-10 | P-1 | 100 | A-10 | 35 | B-6 | 10.5 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 11 | J-11 | P-1 | 100 | A-11 | 45 | B-6 | 13.5 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 12 | J-12 | P-1 | 100 | A-2/A-12 | 40/10 | B-6 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 13 | J-13 | P-1 | 100 | A-6/A-13 | 25/25 | B-6 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 14 | J-14 | P-1 | 100 | A-7/A-14 | 35/20 | B-6 | 16.5 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 15 | J-15 | P-1 | 100 | A-13/A-15 | 30/30 | B-3 | 18 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 16 | J-16 | P-2 | 100 | A-1 | 50 | B-5 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 17 | J-17 | P-3 | 100 | A-1 | 50 | B-6 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 18 | J-18 | P-4 | 100 | A-1 | 50 | B-1 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 19 | J-19 | P-5 | 100 | A-1 | 50 | B-2 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 20 | J-20 | P-6 | 100 | A-1 | 50 | B-3 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 21 | J-21 | P-7 | 100 | A-1 | 50 | B-4 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 22 | J-22 | P-8 | 100 | A-1 | 50 | B-2 | 15 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 23 | J-23 | P-9 | 100 | A-1 | 50 | B-2 | 15 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 24 | J-24 | P-10 | 100 | A-1 | 50 | B-2 | 15 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 25 | J-25 | P-11 | 100 | A-1 | 50 | B-1 | 15 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 26 | J-26 | P-12 | 100 | A-2 | 60 | B-5 | 18 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 27 | J-27 | P-13 | 100 | A-2 | 60 | B-3 | 18 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 28 | J-28 | P-14 | 100 | A-2 | 60 | B-1 | 18 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 29 | J-29 | P-15 | 100 | A-1 | 55 | B-3 | 16.5 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 30 | J-30 | P-16 | 100 | A-2 | 65 | B-4 | 19.5 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 31 | J-31 | P-17 | 100 | A-1 | 55 | B-2 | 16.5 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 32 | J-32 | P-18 | 100 | A-1 | 10 | B-6 | 20 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 33 | J-33 | P-19 | 100 | A-1 | 10 | B-6 | 20 | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 34 | J-34 | P-1/P-20 | 80/20 | A-1 | 50 | - | - | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 35 | J-35 | P-1/P-21 | 80/20 | A-1 | 50 | - | - | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 實施例 36 | J-36 | P-18/20 | 80/20 | A-1 | 10 | - | - | E-1 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 比較例 1 | CJ-1 | P-1 | 100 | A-15 | 40 | B-2 | 12 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 比較例 2 | CJ-2 | P-1 | 100 | A-16 | 40 | B-2 | 12 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |
| 比較例 3 | CJ-3 | P-1 | 100 | A-17 | 40 | B-2 | 12 | E-2 | 7 | F-1/F-2 | 4,280/1,830 |

【0297】 <使用 EUV 曝光用感放射線性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 秒鐘，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 曝光用感放射線性組成物塗佈於該下層抗反射膜上，並於 130℃ 下進行 60 秒鐘 PB。之後，於 23℃ 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 55 nm 的抗蝕劑膜。接下來，使用 EUV 曝光裝置（ASML 公司的「NXE3300」），以 NA=0.33、照明條件：常規（Conventional）s=0.89、遮罩：imecDEFECT32FFR02 對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 120℃ 下進行 60 秒鐘 PEB。之後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液作為鹼性顯影液，對所述抗蝕劑膜進行鹼顯影，於顯影後利用水進行清洗，進而進行乾燥，藉此形成正型的抗蝕劑圖案（32 nm 線與空間圖案）。

【0298】 <評價>

對於使用所述 EUV 曝光用感放射線性組成物所形成的抗蝕劑圖案，依照下述方法來評價感度、CDU 性能及 LWR 性能。將其結果示於下述表 4 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」）。

【0299】 [感度]

於使用所述 EUV 曝光用感放射線性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 E_{op} ，將該最佳曝光量設為感度 (mJ/cm^2)。關於感度，將 $35 mJ/cm^2$ 以下的情況評價為「良好」，將超過 $35 mJ/cm^2$ 的情況評價為「不良」。

【0300】 [CDU 性能]

照射上述中求出的 E_{op} 的曝光量，以形成 25 nm 接觸孔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。於 500 nm 的範圍內測定 16 處的孔徑，並求出其平均值，以任意點的形式測定合計 500 處的其平均值，根據其測定值的分佈來求出 1 西格瑪值，將其作為 CDU 性能 (nm)。CDU 性能的值越小，長週期下的孔徑的偏差越小而良好。關於 CDU 性能，可將 2.0 nm 以下的情況評價為「良好」，將超過 2.0 nm 的情況評價為「不良」。

【0301】 [LWR 性能]

照射所述感度的評價中求出的最佳曝光量 E_{op} ，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 50 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 性能 (nm)。LWR 的值越小，表示線的晃動越小而良好。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」。

【0302】 [表 4]

| | 感放射線性組成物 | 感度 (mJ/cm ²) | CDU (nm) | LWR (nm) |
|--------|----------|--------------------------|----------|----------|
| 實施例 1 | J-1 | 33.5 | 1.80 | 2.25 |
| 實施例 2 | J-2 | 32.5 | 1.72 | 2.17 |
| 實施例 3 | J-3 | 34.5 | 1.82 | 2.31 |
| 實施例 4 | J-4 | 33.2 | 1.85 | 2.29 |
| 實施例 5 | J-5 | 34.0 | 1.75 | 2.22 |
| 實施例 6 | J-6 | 32.5 | 1.94 | 2.48 |
| 實施例 7 | J-7 | 34.8 | 1.72 | 2.13 |
| 實施例 8 | J-8 | 34.0 | 1.73 | 2.18 |
| 實施例 9 | J-9 | 33.4 | 1.96 | 2.45 |
| 實施例 10 | J-10 | 33.1 | 1.94 | 2.46 |
| 實施例 11 | J-11 | 33.7 | 1.80 | 2.23 |
| 實施例 12 | J-12 | 32.0 | 1.98 | 2.44 |
| 實施例 13 | J-13 | 34.5 | 1.80 | 2.25 |
| 實施例 14 | J-14 | 34.5 | 1.94 | 2.43 |
| 實施例 15 | J-15 | 33.9 | 1.91 | 2.39 |
| 實施例 16 | J-16 | 33.0 | 1.85 | 2.31 |
| 實施例 17 | J-17 | 33.5 | 1.82 | 2.28 |
| 實施例 18 | J-18 | 33.5 | 1.86 | 2.33 |
| 實施例 19 | J-19 | 34.0 | 1.80 | 2.25 |
| 實施例 20 | J-20 | 34.0 | 1.83 | 2.31 |
| 實施例 21 | J-21 | 33.5 | 1.85 | 2.35 |
| 實施例 22 | J-22 | 34.5 | 1.80 | 2.23 |
| 實施例 23 | J-23 | 34.0 | 1.79 | 2.27 |
| 實施例 24 | J-24 | 33.8 | 1.86 | 2.38 |
| 實施例 25 | J-25 | 34.0 | 1.82 | 2.26 |
| 實施例 26 | J-26 | 32.0 | 1.67 | 2.10 |
| 實施例 27 | J-27 | 31.5 | 1.72 | 2.15 |
| 實施例 28 | J-28 | 31.2 | 1.7 | 2.16 |
| 實施例 29 | J-29 | 32.5 | 1.72 | 2.13 |
| 實施例 30 | J-30 | 31.5 | 1.78 | 2.19 |
| 實施例 31 | J-31 | 32.0 | 1.7 | 2.13 |
| 實施例 32 | J-32 | 34.5 | 1.81 | 2.34 |
| 實施例 33 | J-33 | 33.2 | 1.83 | 2.32 |
| 實施例 34 | J-34 | 33.6 | 1.93 | 2.41 |
| 實施例 35 | J-35 | 32.9 | 1.92 | 2.44 |
| 實施例 36 | J-36 | 36.1 | 1.86 | 2.35 |
| 比較例 1 | CJ-1 | 43.2 | 2.89 | 3.61 |
| 比較例 2 | CJ-2 | 40.5 | 3.00 | 3.75 |
| 比較例 3 | CJ-3 | 38.5 | 3.20 | 4.00 |

【0303】 根據表 4 的結果而明確，實施例的感放射線性組成物的感度、CDU 性能及 LWR 性能均良好。

[產業上之可利用性]

【0304】 藉由本發明的感放射線性組成物及圖案形成方法，可以高感度形成 CDU 性能及 LWR 性能良好的抗蝕劑圖案。因此，該些可較佳地用於預想今後進一步進行微細化的半導體器件的加工製程等中。

【符號說明】

【0305】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性組成物，包括：

聚合物，包含具有酸解離性基的結構單元；

感放射線性酸產生劑，包含第一有機酸根陰離子與第一鎬陽離子；

酸擴散控制劑，包含第二有機酸根陰離子與第二鎬陽離子，藉由放射線的照射而產生具有較自所述感放射線性酸產生劑產生的酸高的 pKa 的酸；以及

溶劑，

所述第一有機酸根陰離子包含酸根陰離子部與至少具有第一取代基及第二取代基兩者的芳香環，所述第一取代基及所述第二取代基分別獨立地為羥基、磺基或氫硫基，

選自由所述聚合物、所述感放射線性酸產生劑及所述酸擴散控制劑所組成的群組中的至少一種包含碘基。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述第一取代基及所述第二取代基中的至少一者為羥基。

【請求項3】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述第一取代基及所述第二取代基存在於鄰位。

【請求項4】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，所述芳香環為苯環。

【請求項5】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，選自由所述聚合物、所述感放射線性酸產生劑及所述酸擴散控制劑所

組成的群組中的至少一個包含含碘基的芳香環結構。

【請求項6】 如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中，選自由所述酸解離性基、所述第一有機酸根陰離子及所述第二有機酸根陰離子所組成的群組中的至少一個包含含碘基的芳香環結構。

【請求項7】 如請求項 5 或 6 所述的感放射線性組成物，其中，所述含碘基的芳香環結構中的碘基的數量為一個、兩個或三個。

【請求項8】 如請求項 5 或 6 所述的感放射線性組成物，其中，所述含碘基的芳香環結構中的芳香環為苯環。

【請求項9】 如請求項 1 至 6 中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述酸根陰離子部為磺酸根陰離子，

於與所述磺酸根陰離子的硫原子鄰接的碳原子上鍵結有氟原子或氟化烴基。

【請求項10】 如請求項 1 至 6 中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述第二有機酸根陰離子具有磺酸根陰離子或羧酸根陰離子（其中，於所述第二有機酸根陰離子具有所述磺酸根陰離子的情況下，於與所述磺酸根陰離子的硫原子鄰接的碳原子上未鍵結氟原子及氟化烴基的任一者）。

【請求項11】 如請求項 1 至 6 中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述第一有機酸根陰離子及所述第二有機酸根陰離子分別獨立地包含-O-、-CO-、環狀結構或該些的組合。

【請求項12】 如請求項 1 至 6 中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述第一鎢陽離子及所述第二鎢陽離子分別獨立地包

含氟基及碘基中的至少一個。

【請求項13】 如請求項1至6中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述第一銻陽離子及所述第二銻陽離子為銻陽離子。

【請求項14】 如請求項1至6中任一項所述的感放射線性組成物，其中，所述聚合物更包含具有酚性羥基的結構單元。

【請求項15】 一種圖案形成方法，包括：

將如請求項1至6中任一項所述的感放射線性組成物直接或間接地塗佈於基板上而形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；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16】 如請求項15所述的圖案形成方法，其中，使用極紫外線或電子束來進行所述曝光。