



(21)申請案號：112127548

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 24 日

(51)Int. Cl. :

C08K5/42 (2006.01)C08L33/04 (2006.01)G03F7/004 (2006.01)G03F7/039 (2006.01)G03F7/20 (2006.01)H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/07/26 日本 2022-119054

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

(72)發明人：根本龍一 NEMOTO, RYUICHI (JP)；三宅正之 MIYAKE, MASAYUKI (JP)；三田
倫広 MITA, MICHIMIRO (JP)；宮尾健介 MIYAO, KENSUKE (JP)；岡寄聡司
OKAZAKI, SATOSHI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

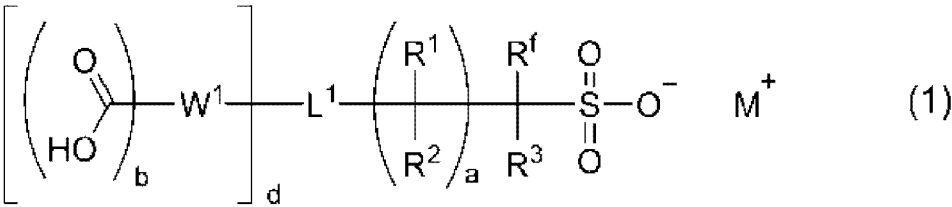
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 114 頁

(54)名稱

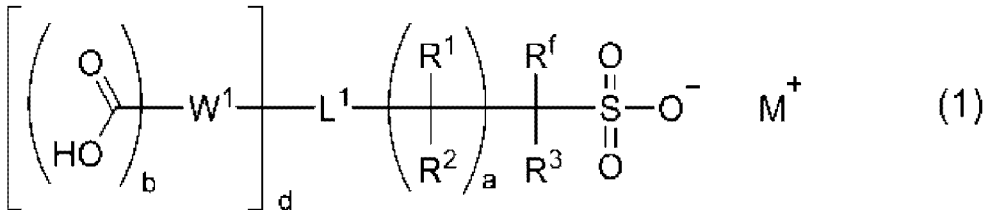
感放射線性組成物、抗蝕劑圖案形成方法及感放射線性酸產生劑

(57)摘要

一種感放射線性組成物，含有：具有酸解離性基的聚合物、以及式 (1) 所表示的化合物。 L^1 為具有(硫)縮醛環的基等。 W^1 為單鍵或碳數 1 ~ 40 的 (b+1) 價的有機基。 R^1 、 R^2 及 R^3 相互獨立地為氫原子、碳數 1 ~ 10 的烴基、氟原子或氟烷基。 R^f 為氟原子或氟烷基。 a 為 0 ~ 8 的整數。 b 為 1 ~ 4 的整數。 d 為 1 或 2。於 a 為 2 以上的情況下，多個 R^1 相同或不同，多個 R^2 相同或不同。於 d 為 2 的情況下，多個 W^1 相同或不同，多個 b 相同或不同。 M^+ 為一價陽離子。



特徵化學式：

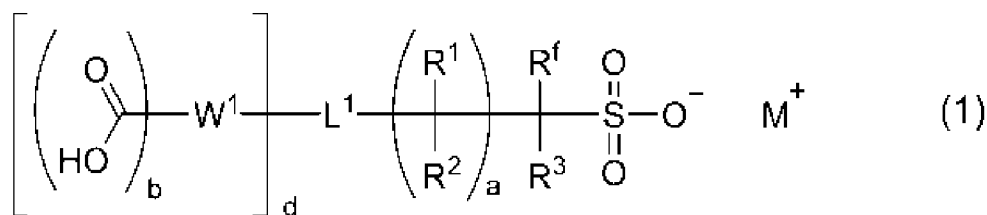


【發明摘要】

【中文發明名稱】感放射線性組成物、抗蝕劑圖案形成方法及感放射線性酸產生劑

【中文】

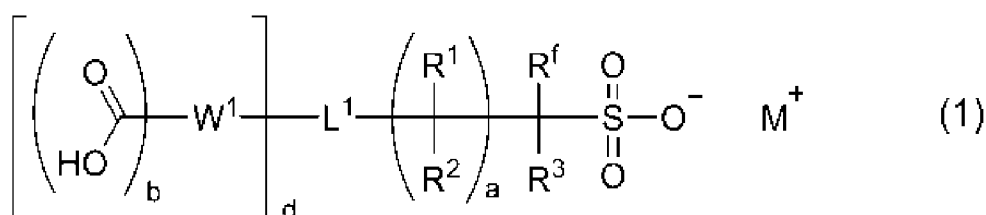
一種感放射線性組成物，含有：具有酸解離性基的聚合物、以及式（1）所表示的化合物。 L^1 為具有(硫)縮醛環的基等。 W^1 為單鍵或碳數 1~40 的 $(b+1)$ 價的有機基。 R^1 、 R^2 及 R^3 相互獨立地為氫原子、碳數 1~10 的烴基、氟原子或氟烷基。 R^f 為氟原子或氟烷基。 a 為 0~8 的整數。 b 為 1~4 的整數。 d 為 1 或 2。於 a 為 2 以上的情況下，多個 R^1 相同或不同，多個 R^2 相同或不同。於 d 為 2 的情況下，多個 W^1 相同或不同，多個 b 相同或不同。 M^+ 為一價陽離子。



【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】感放射線性組成物、抗蝕劑圖案形成方法及感放射線性酸產生劑

【技術領域】

【0001】[相關申請案的交叉參照]

本申請案主張基於 2022 年 7 月 26 日提出申請的日本專利申請案編號 2022-119054 號的優先權，將其全文以參照方式併入本說明書中。

本揭示是有關於一種感放射線性組成物、抗蝕劑圖案形成方法及感放射線性酸產生劑。

【先前技術】

【0002】於半導體元件中的微細的電路形成中，利用了使用感放射線性組成物的光微影技術。作為光微影技術的代表性順序，首先，對由感放射線性組成物形成的被膜（以下，亦稱為「抗蝕劑膜」），介隔遮罩圖案照射放射線，利用藉由放射線照射而產生的酸所參與的化學反應，使抗蝕劑膜中的曝光部與未曝光部之間產生相對於顯影液的溶解速度的差。繼而，使曝光後的抗蝕劑膜與顯影液接觸，藉此使曝光部或未曝光部溶解於顯影液中。藉此，於基板上形成抗蝕劑圖案。

【0003】於利用光微影技術的半導體元件的電路形成中，為了形成更微細的抗蝕劑圖案，對作為感放射線性組成物的主要成分之一的感放射線性酸產生劑進行了各種研究（例如，參照專利文獻 1 及

專利文獻 2)。於專利文獻 1 中，揭示了一種感放射線性組成物，其含有如下鹽、即包含具有(硫)縮醛環與飽和環的螺環結構的陰離子、以及陽離子的鹽作為酸產生劑。另外，於專利文獻 2 中，揭示了一種感放射線性組成物，其含有如下鹽、即包含具有(硫)縮醛內酯環與脂環式烴的螺環結構的陰離子、以及陽離子的鹽作為酸產生劑。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】[專利文獻 1]日本專利特開 2011-37837 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2018-135321 號公報

【發明內容】

【0005】[發明所欲解決之課題]

於使用感放射線性組成物的光微影技術中，藉由利用 ArF 準分子雷射等短波長的放射線、或使用於利用液狀介質充滿曝光裝置的透鏡與抗蝕劑膜之間的空間的狀態下進行曝光的液浸曝光法（液體浸沒式微影（liquid immersion lithography））來推進圖案的微細化。另外，作為下一代技術，亦研究了使用電子束、X 射線及極紫外線（extreme ultraviolet，EUV）等波長更短的放射線的微影技術。於針對此種下一代技術的努力中，於感放射線性組成物的放射線感度、或作為表示抗蝕劑圖案的線寬的偏差的指標的線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能、抗蝕劑圖案的形狀性（例如，抗蝕劑圖案的剖面形狀的矩形性等）、顯影缺陷的減少的

方面，要求超出先前性能的性能。

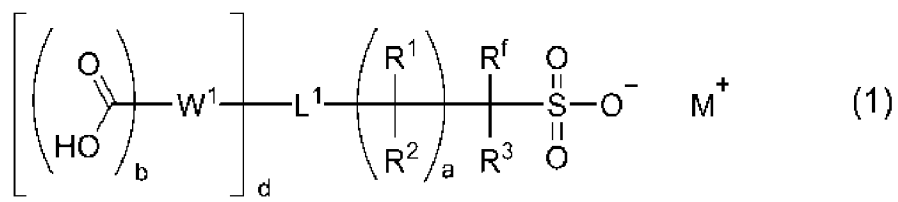
【0006】本揭示是鑒於所述課題而成，其目的之一在於提供一種顯示出高感度、且 LWR 性能及圖案形狀性優異、並且顯影缺陷少的感放射線性組成物、圖案形成方法及感放射線性酸產生劑。

[解決課題之手段]

【0007】本發明者等人為了解決本課題而反覆努力研究，結果發現，藉由使用具有特定結構的鎔鹽化合物，可解決所述課題。具體而言，根據本揭示，提供以下手段。

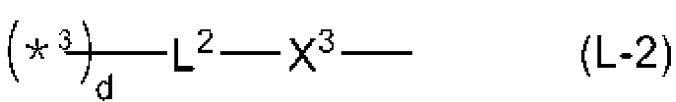
【0008】本揭示於一實施形態中提供一種感放射線性組成物，其含有：具有酸解離性基的聚合物、以及下述式（1）所表示的化合物。

[化 1]



（式（1）中，L¹ 為具有藉由單環式飽和脂肪族烴環的兩個亞甲基分別經取代為(硫)醚鍵而於同一碳上鍵結有兩個氧、兩個硫或一個氧與一個硫的(硫)縮醛環的基，或者為下述式（L-2）所表示的基；

[化 2]



（式（L-2）中，L² 為碳數 7 以上的橋環脂環式基；X³ 為單鍵、氧原子、硫原子或-SO₂-；d 為 1 或 2；「*³」表示與 W¹ 或羧基

的鍵結鍵)

W^1 為單鍵或碳數 1~40 的 $(b+1)$ 價的有機基； R^1 、 R^2 及 R^3 相互獨立地為氫原子、碳數 1~10 的烴基、氟原子或氟烷基； R^f 為氟原子或氟烷基； a 為 0~8 的整數； b 為 1~4 的整數； d 為 1 或 2；其中，於 L^1 為所述式 (L-2) 所表示的基的情況下，式 (1) 中的 d 與所述式 (L-2) 中的 d 為相同的值；於 a 為 2 以上的的情況下，多個 R^1 相同或不同，多個 R^2 相同或不同；於 d 為 2 的情況下，多個 W^1 相同或不同，多個 b 相同或不同； M^+ 為一價陽離子)

【0009】本揭示於另一實施形態中提供一種抗蝕劑圖案形成方法，其包括：將所述感放射線性組成物塗佈於基板上來形成抗蝕劑膜的步驟；對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及對曝光後的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【0010】本揭示於另一實施形態中提供一種感放射線性酸產生劑，其由所述式 (1) 表示。

[發明的效果]

【0011】本揭示的感放射線性組成物藉由一併包含具有酸解離性基的聚合物、以及所述式 (1) 所表示的化合物，可顯示出高感度、且於抗蝕劑圖案形成時可顯現出優異的 LWR 性能及圖案形狀性、並且可減少顯影缺陷。另外，藉由本揭示的抗蝕劑圖案形成方法，由於使用本揭示的感放射線性組成物，因此可獲得 LWR 性能及圖案形狀性優異、而且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。因此，可實現微細的抗蝕劑圖案的進一步的高精度化及高品質化。另外，藉由本揭示

的感放射線性酸產生劑，可形成可顯示出高感度、於抗蝕劑圖案形成時可顯現出優異的 LWR 性能及圖案形狀性、並且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。

【實施方式】

【0012】以下，對與本揭示的實施相關聯的事項進行詳細說明。再者，於本說明書中，使用「～」所記載的數值範圍是包含「～」前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義。

【0013】《感放射線性組成物》

本揭示的感放射線性組成物（以下，亦稱為「本組成物」）含有：具有酸解離性基的聚合物（以下，亦稱為「聚合物（A）」）、以及具有特定的陰離子結構的化合物（以下，亦稱為「化合物（B）」）。另外，於不損害本揭示的效果的範圍內，本組成物亦可包含其他任意成分。以下，對各成分進行詳細說明。

【0014】再者，於本說明書中，所謂「烴基」，是包含鏈狀烴基、脂環式烴基及芳香族烴基的含義。所謂「鏈狀烴基」，是指不含環狀結構而僅由鏈狀結構構成的直鏈狀烴基及分支狀烴基。其中，鏈狀烴基可為飽和亦可為不飽和。所謂「脂環式烴基」，是指作為環結構僅包含脂環式烴的結構，而不含芳香環結構的烴基。其中，脂環式烴基無需僅由脂環式烴的結構構成，亦包含於其一部分中具有鏈狀結構者。所謂「芳香族烴基」，是指包含芳香環結構作為環結構的烴基。其中，芳香族烴基無需僅由芳香環結構構成，亦可於其一部分中包含鏈狀結構或脂環式烴的結構。所謂「有機基」，是指

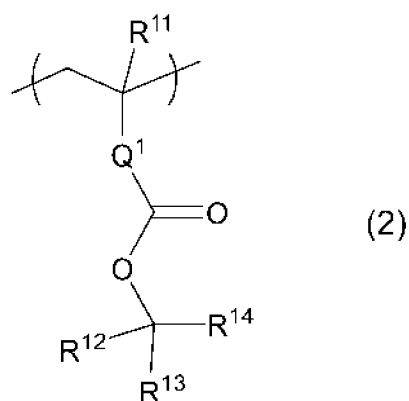
自包含碳的化合物(即有機化合物)中除去任意的氫原子而成的原子團。「(甲基)丙烯酸」為包含「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」的用語。「(硫)醚」為包含「醚」及「硫醚」的用語。「(硫)縮醛」為包含「縮醛」及「硫縮醛」的用語。

【0015】＜聚合物（A）＞

聚合物（A）所具有的酸解離性基為對酸基（例如，羧基、酚性羥基、醇性羥基、磺基等）所具有的氫原子進行取代的基，且為藉由酸的作用而解離的基。藉由將具有酸解離性基的聚合物調配至感放射線性組成物中，利用藉由對感放射線性組成物照射放射線而產生的酸所參與的化學反應，酸解離性基解離而產生羧基，可使聚合物於顯影液中的溶解性發生變化。結果，可對本組成物賦予良好的微影特性。

【0016】聚合物（A）較佳為包含具有酸解離性基的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I）」）。作為結構單元（I），例如可列舉：具有羧基的氫原子被經取代或未經取代的三級羥基取代的結構的結構單元、具有酚性羥基的氫原子被經取代或未經取代的三級羥基取代的結構的結構單元、具有縮醛結構的結構單元等。就提高本組成物的圖案形狀性的觀點而言，其中，結構單元（I）較佳為具有羧基的氫原子被經取代或未經取代的三級羥基取代的結構的結構單元，具體而言，較佳為下述式（2）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I-1）」）。

[化 3]



(式(2)中， R^{11} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； Q^1 為單鍵或者經取代或未經取代的二價烴基； R^{12} 為碳數 1~20 的經取代或未經取代的一價烴基； R^{13} 及 R^{14} 相互獨立地為碳數 1~10 的一價鏈狀烴基或碳數 3~20 的一價脂環式烴基，或者表示 R^{13} 及 R^{14} 相互結合並與 R^{13} 及 R^{14} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~20 的二價脂環式烴基)

【0017】於式(2)中，就提供結構單元(I-1)的單量體的共聚性的觀點而言， R^{11} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。 Q^1 所表示的二價烴基較佳為二價芳香環基，較佳為伸苯基或伸萘基。於 Q^1 為經取代的二價烴基的情況下，作為取代基，可列舉鹵素原子(氟原子等)等。

【0018】作為 R^{12} 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，可列舉：碳數 1~10 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。於 R^{12} 為經取代的一價烴基的情況下，作為取代基，可列舉鹵素原子(氟原子等)、烷氧基等。

【0019】作為 $R^{12} \sim R^{14}$ 所表示的碳數 1~10 的一價鏈狀烴基，可列舉碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的飽和烴基、及碳數 1~10 的直

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

【0020】作為 $R^{12} \sim R^{14}$ 所表示的碳數 3～20 的一價脂環式烴基，可列舉自碳數 3～20 的單環的飽和脂環式烴或不飽和脂環式烴或脂環式多環烴中除去一個氫原子後的基。關於該些脂環式烴的具體例，作為單環的飽和脂環式烴，可列舉環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷及環辛烷等；作為單環的不飽和脂環式烴，可列舉環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及環癸烯等；作為多環的脂環式烴，可列舉：雙環[2.2.1]庚烷（降冰片烷）、雙環[2.2.2]辛烷、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷（金剛烷）、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷等。

【0021】作為 R^{12} 所表示的碳數 6～20 的一價芳香族烴基，可列舉自苯、萘、蒽、茛及芴等的芳香環中除去一個氫原子後的基。

【0022】就充分去除顯影殘渣的觀點、及增大曝光部與未曝光部相對於顯影液的溶解對比度差的觀點而言，其中， R^{12} 較佳為碳數 1～8 的一價的經取代或未經取代的烴基，更佳為碳數 1～8 的直鏈狀或分支狀的一價飽和烴基、或者碳數 3～8 的一價脂環式烴基。

【0023】作為 R^{13} 及 R^{14} 相互結合並與 R^{13} 及 R^{14} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3～20 的二價脂環式烴基，可列舉自構成所述碳數的單環或多環的脂肪族烴的碳環的同一碳原子中除去兩個氫原子後的基。 R^{13} 及 R^{14} 相互結合而構成的二價脂環式烴基可為單環式烴基亦可為多環式烴基。於 R^{13} 及 R^{14} 相互結合而構成的二價脂環

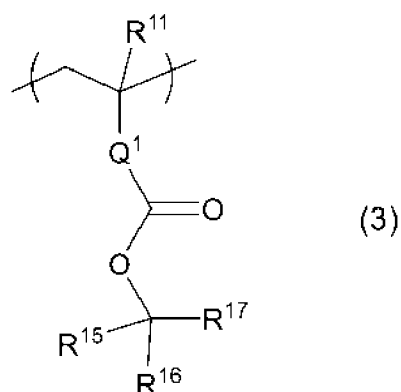
式烴基為多環式烴基的情況下，該多環式烴基可為橋環脂環式烴基亦可為縮合脂環式烴基。另外，多環式烴基可為飽和烴基亦可為不飽和烴基。較佳為飽和烴基。

【0024】此處，所謂「橋環脂環式烴」，是指構成脂環的碳原子中的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脂環式烴。所謂「縮合脂環式烴」，是指以多個脂環共有邊（鄰接的兩個碳原子間的鍵）的形式構成的多環性脂環式烴。作為橋環脂環式烴的具體例，可列舉：雙環[2.2.1]庚烷（降冰片烷）、雙環[2.2.2]辛烷、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷（金剛烷）、四環[6.2.1.1^{3,6,0^{2,7}}]十二烷等。作為縮合脂環式烴的具體例，可列舉十氫萘、八氫萘等。

【0025】單環的脂環式烴基中的飽和烴基較佳為環戊烷二基、環己烷二基、環庚烷二基或環辛烷二基。不飽和烴基較佳為環戊烯二基、環己烯二基、環庚烯二基或環辛烯二基。多環的脂環式烴基較佳為橋環脂肪族飽和烴基，更佳為雙環[2.2.1]庚烷-2,2-二基（降冰片烷-2,2-二基）、雙環[2.2.2]辛烷-2,2-二基、四環[6.2.1.1^{3,6,0^{2,7}}]十二烷二基、或三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷-2,2-二基（金剛烷-2,2-二基）。

【0026】就可增大曝光部與未曝光部於顯影液中的溶解速度的差、可使得能夠形成更微細的圖案的方面而言，聚合物（A）特佳為包含下述式（3）所表示的結構單元。

[化 4]



(式(3)中， R^{11} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； Q^1 為單鍵或者經取代或未經取代的二價烴基； R^{15} 為碳數 1~8 的經取代或未經取代的一價烴基； R^{16} 及 R^{17} 相互獨立地為碳數 1~8 的一價鏈狀烴基或碳數 3~12 的一價脂環式烴基，或者表示 R^{16} 及 R^{17} 相互結合並與 R^{16} 及 R^{17} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~12 的二價脂環式烴基)

【0027】於式(3)中，就提供式(3)所表示的結構單元的單量體的共聚性的觀點而言， R^{11} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。 Q^1 的具體例及較佳例可列舉與作為式(2)中的 Q^1 而例示的基相同的基。

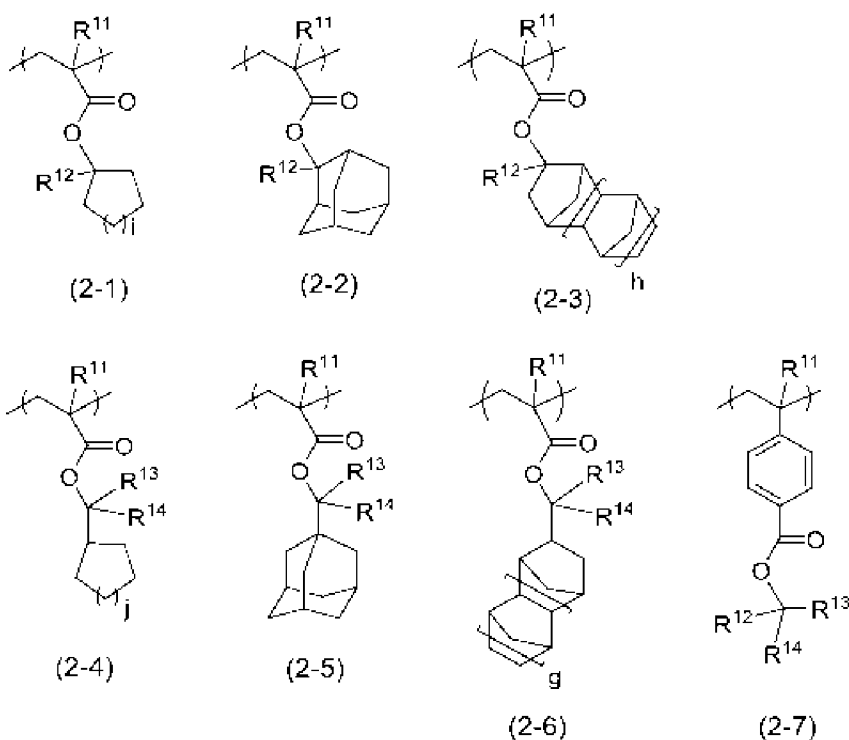
【0028】作為 R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 的具體例，可引用所述式(2)中的 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 的說明中的對應碳數的例示。該些中， R^{15} 較佳為碳數 1~5 的直鏈狀或分支狀的一價飽和鏈狀烴基、或者碳數 3~8 的一價脂環式烴基，更佳為碳數 1~3 的直鏈狀或分支狀的一價飽和鏈狀烴基、或者碳數 3~5 的一價單環脂肪族烴基。 R^{16} 及 R^{17} 較佳為碳數 1~4 的直鏈狀或分支狀的一價鏈狀飽和烴基、或者為碳數 3~12 的一價脂環式烴基、或者表示 R^{16} 及 R^{17} 相互結合並與

R^{16} 及 R^{17} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~12 的二價脂環式烴基。

【0029】關於所述式 (3) 所表示的結構單元，上述中，特佳為： R^{15} 及 R^{16} 為碳數 1~4 的烷基、且 R^{17} 為碳數 3~8 的環烷基、降冰片基或金剛烷基，或者 R^{15} 為碳數 1~4 的烷基、且 R^{16} 及 R^{17} 為 R^{16} 及 R^{17} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~8 的環烷二基、降冰片烷二基或金剛烷二基。

【0030】作為結構單元 (I) 的具體例，例如可列舉下述式 (2-1) ~ 式 (2-7) 的各者所表示的結構單元。

[化 5]



(式 (2-1) ~ 式 (2-7) 中， $R^{11} \sim R^{14}$ 與所述式 (2) 為相同含義；i 及 j 分別獨立地為 0~4 的整數；h 及 g 分別獨立地為 0 或 1)

【0031】於式(2-1)～式(2-7)中， i 及 j 較佳為1或2，更佳為1。 h 及 g 較佳為1。 R^{12} 較佳為甲基、乙基或異丙基。 R^{13} 及 R^{14} 較佳為甲基或乙基。

【0032】相對於構成聚合物(A)的所有結構單元，結構單元(I)的含有比例較佳為10莫耳%以上，更佳為25莫耳%以上，進而佳為35莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物(A)的所有結構單元，結構單元(I)的含有比例較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而佳為65莫耳%以下。藉由將結構單元(I)的含有比例設為所述範圍，可進一步提高本組成物的LWR性能、或作為線寬或孔直徑的均勻性的指標的關鍵尺寸一致性(Critical Dimension Uniformity, CDU)性能、圖案形狀性。

【0033】於聚合物(A)包含所述式(3)所表示的結構單元作為結構單元(I)的情況下，相對於構成聚合物(A)的所有結構單元，所述式(3)所表示的結構單元的含有比例較佳為10莫耳%以上，更佳為30莫耳%以上，進而佳為50莫耳%以上。藉由將所述式(3)所表示的結構單元的含有比例設為所述範圍，可增大曝光部與未曝光部於顯影液中的溶解速度的差，可使得能夠形成更微細的圖案。再者，聚合物(A)可僅具有一種結構單元(I)，亦可組合包含兩種以上。

【0034】[其他結構單位]

聚合物(A)亦可於包含結構單元(I)的同時進而包含與結構單元(I)不同的結構單元(以下，亦稱為「其他結構單元」)。

作為其他結構單元，例如可列舉以下的結構單元（II）、結構單元（III）。

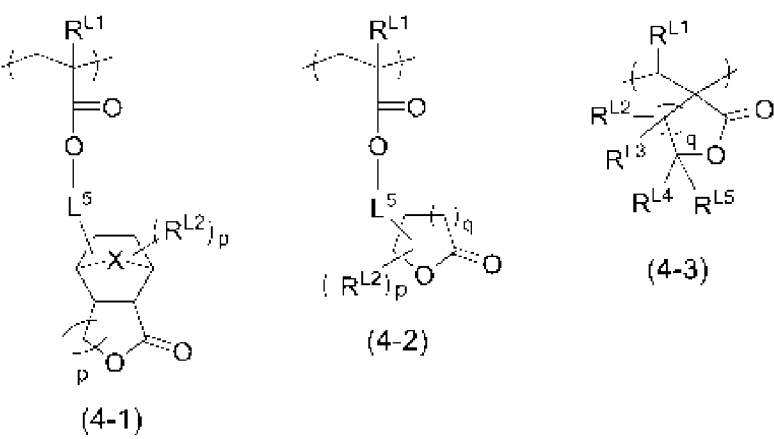
【0035】・結構單元（II）

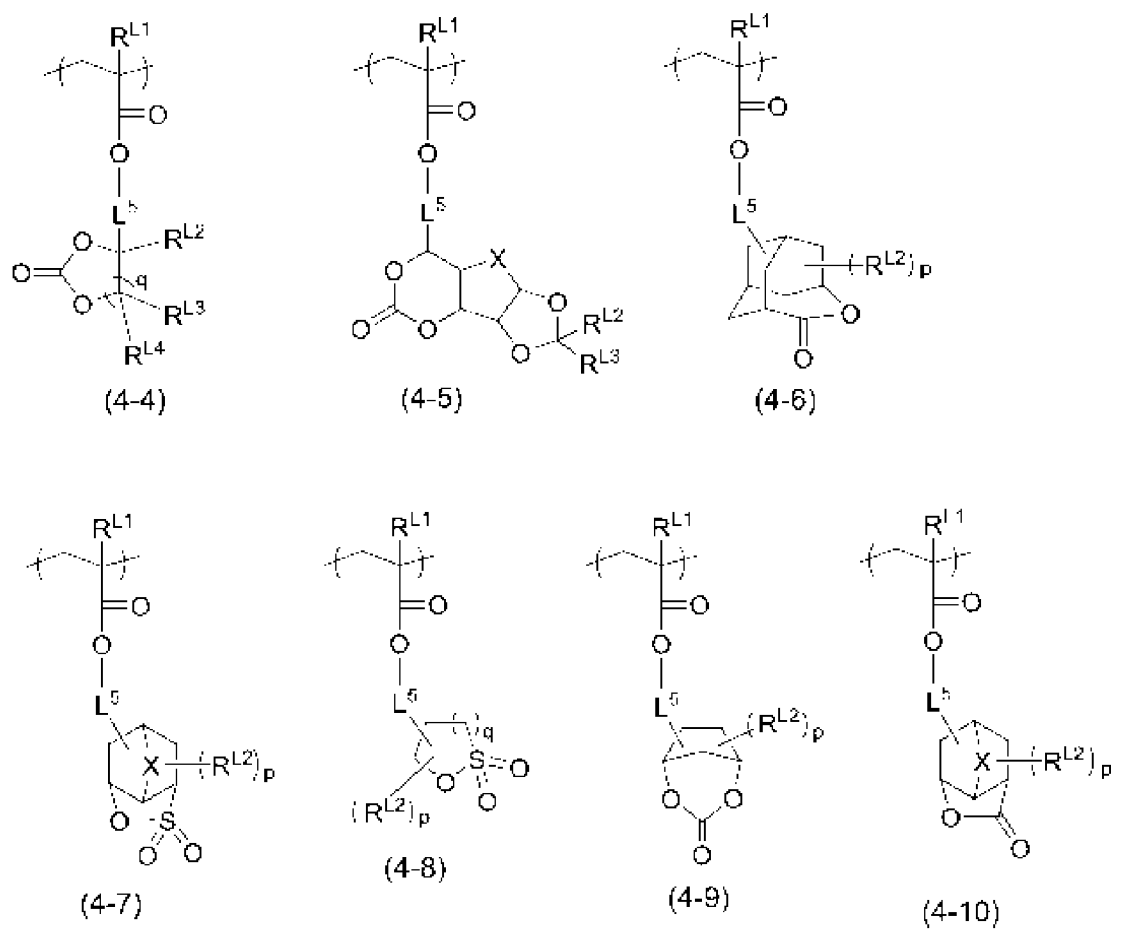
聚合物（A）亦可進而包含具有極性基的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（II）」）。藉由聚合物（A）包含結構單元（II），可更容易調整聚合物（A）於顯影液中的溶解性，能夠實現解析性等微影性能的提高。作為結構單元（II），可列舉：包含選自由內酯結構、環狀碳酸酯結構及磺內酯結構所組成的群組中的至少一種的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（II-1）」）、以及具有一價極性基的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（II-2）」）。

【0036】・結構單元（II-1）

藉由對聚合物（A）導入結構單元（II-1），能夠調整聚合物（A）相對於顯影液的溶解性，或者改善抗蝕劑膜的密接性，或者進一步提高耐蝕刻性。作為結構單元（II-1），例如可列舉下述式（4-1）～式（4-10）所表示的結構單元。

[化 6]





(式(4-1)～式(4-10)中， R^{L1} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； R^{L2} 及 R^{L3} 相互獨立地為氫原子、碳數 1～4 的烷基、氰基、三氟甲基、甲氧基、甲氧基羰基、羥基、羥基甲基或二甲基胺基； R^{L4} 及 R^{L5} 相互獨立地為氫原子、碳數 1～4 的烷基、氰基、三氟甲基、甲氧基、甲氧基羰基、羥基、羥基甲基或二甲基胺基，或者為 R^{L4} 及 R^{L5} 相互結合並與 R^{L4} 及 R^{L5} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3～8 的二價脂環式烴基； L^5 為單鍵或二價連結基； X 為氧原子或亞甲基； p 為 0～3 的整數； q 為 1～3 的整數)

【0037】作為 R^{L4} 及 R^{L5} 相互結合並與 R^{L4} 及 R^{L5} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3～8 的二價脂環式烴基，可列舉所述式(2)中的

R^{13} 及 R^{14} 的說明中的碳數為 3～8 的基。所述脂環式烴基上的一個以上的氫原子亦可經烴基取代。

【0038】作為 L^5 所表示的二價連結基，例如可列舉：碳數 1～10 的直鏈狀或分支狀的二價鏈狀烴基、碳數 4～12 的二價脂環式烴基、或者包含該些烴基的一個以上與 -CO-、-O-、-NH- 及 -S- 中的至少一種基的基等。

【0039】結構單元 (II-1) 較佳為式 (4-1)～式 (4-10) 中的式 (4-2)、式 (4-4)、式 (4-6)、式 (4-7) 或式 (4-10) 所表示的結構單元。

【0040】於聚合物 (A) 具有結構單元 (II-1) 的情況下，相對於構成聚合物 (A) 的所有結構單元，結構單元 (II-1) 的含有比例較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進而佳為 65 莫耳%以下。另外，於聚合物 (A) 具有結構單元 (II-1) 的情況下，相對於構成聚合物 (A) 的所有結構單元，結構單元 (II-1) 的含有比例較佳為 2 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。藉由將結構單元 (II-1) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高本組成物中的解析性等微影性能。

【0041】・結構單元 (II-2)

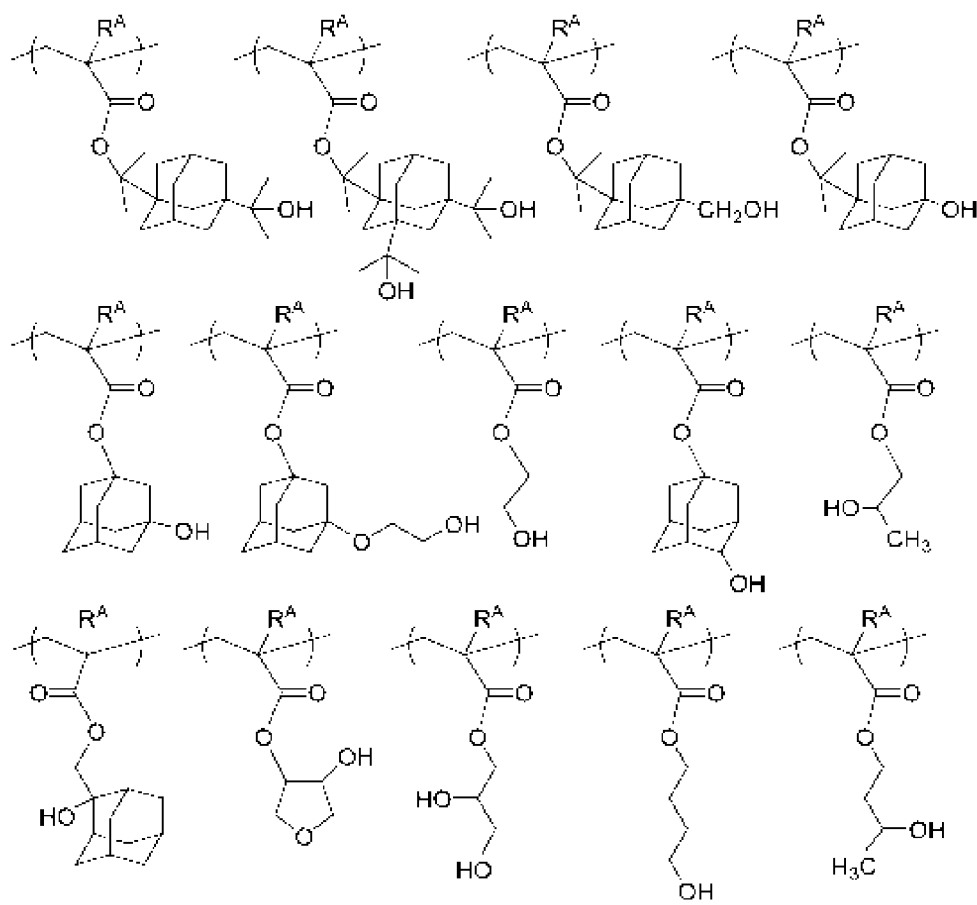
亦可對聚合物 (A) 導入結構單元 (II-2) 來調整聚合物 (A) 於顯影液中的溶解性，從而提高本組成物的解析性等微影性能。作為結構單元 (II-2) 所具有的極性基，例如可列舉：烴基、羧基、氰基、硝基、磺醯胺基等。該些中，較佳為烴基及羧基，更佳為烴

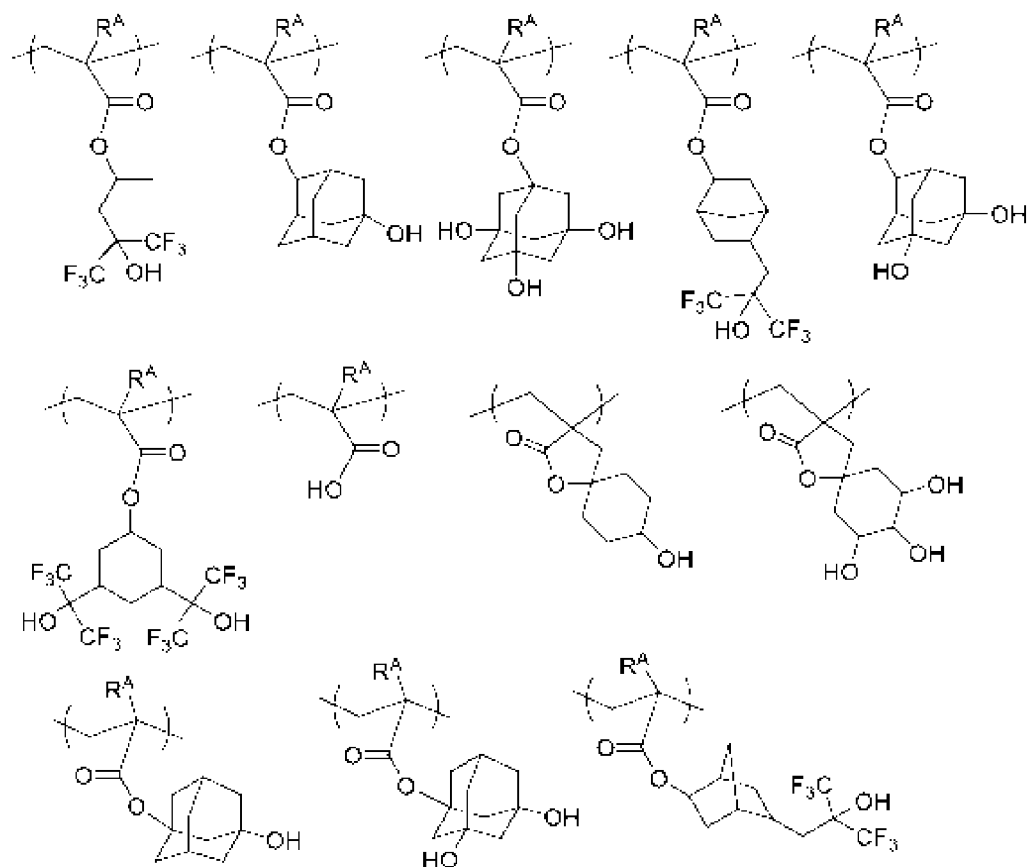
基（特別是醇性羥基）。再者，結構單元（II-2）為與以下說明的具有酚性羥基的結構單元（結構單元（III））不同的結構單元。

【0042】此處，於本說明書中，所謂「酚性羥基」，是指於芳香族烴結構上直接鍵結有羥基的基。所謂「醇性羥基」，是指於脂肪族烴結構上直接鍵結有羥基的基。於醇性羥基中，羥基所鍵結的脂肪族烴結構可為鏈狀烴基亦可為脂環式烴基。

【0043】作為結構單元（II-2），例如可列舉下述式所表示的結構單元等。其中，結構單元（II-2）並不限定於該些。

[化 7]





(式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基)

【0044】於聚合物 (A) 包含結構單元 (II-2) 的情況下，相對於構成聚合物 (A) 的所有結構單元，結構單元 (II-2) 的含有比例較佳為 2 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物 (A) 的所有結構單元，結構單元 (II-2) 的含有比例較佳為 30 莫耳%以下，更佳為 25 莫耳%以下。藉由將結構單元 (II-2) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高本組成物中的解析性等微影性能。

【0045】・結構單元 (III)

聚合物 (A) 亦可進而包含具有酚性羟基的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (III)」)。藉由聚合物 (A) 包含結構單元 (III)，

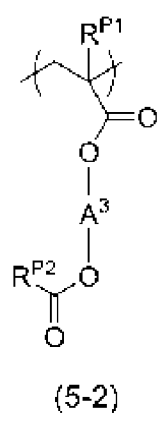
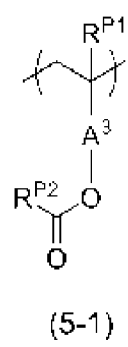
可實現耐蝕刻性的提高、以及曝光部與未曝光部之間的顯影液溶解性的差異（溶解對比度）的提高，就所述方面而言較佳。

【0046】特別是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中，可較佳地使用具有結構單元 (III) 的聚合物 (A)。於應用於使用利用波長 50 nm 以下的放射線的曝光的圖案形成中時，聚合物 (A) 較佳為具有結構單元 (III)。

【0047】結構單元 (III) 只要包含酚性羥基，則並無特別限定。作為結構單元 (III) 的具體例，可列舉源自羥基苯乙烯或其衍生物的結構單元、及源自具有羥基苯結構的(甲基)丙烯酸化合物的結構單元等。

【0048】於獲得具有結構單元 (III) 的聚合物作為聚合物 (A) 的情況下，可於聚合時以利用鹼解離性基等對酚性羥基進行了保護的狀態進行聚合，其後進行水解並脫保護，藉此使聚合物 (A) 具有結構單元 (III)。藉由水解而提供結構單元 (III) 的結構單元較佳為選自由下述式 (5-1) 所表示的結構單元及下述式 (5-2) 所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。

[化 8]



(式(5-1)及式(5-2)中， R^{P1} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； A^3 為經取代或未經取代的二價芳香環基； R^{P2} 為碳數 1~20 的一價烴基或烷氧基)

【0049】 A^3 所表示的芳香環基為自經取代或未經取代的芳香環的環部分中去除兩個氫原子後的基。該芳香環較佳為烴環，例如可列舉：苯、萘、蒽等芳香族烴環。該些中， A^3 較佳為自經取代或未經取代的苯或萘的環部分中去除兩個氫原子後的基，更佳為經取代或未經取代的仲苯基。作為取代基，可列舉氟原子等鹵素原子。

【0050】作為 R^{P2} 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，可列舉作為結構單元(I)中的 R^{12} 的碳數 1~20 的一價烴基而例示的基。作為烷氧基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等。 R^{P2} 較佳為該些中的烷基或烷氧基，其中較佳為甲基或第三丁氧基。

【0051】於獲得利用波長 50 nm 以下的放射線的曝光用的感放射線性組成物的情況下，相對於構成聚合物(A)的所有結構單元，聚合物(A)中的結構單元(III)的含有比例較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物(A)的所有結構單元，聚合物(A)中的結構單元(III)的含有比例較佳為 65 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下。

【0052】·聚合物(A)的合成

聚合物(A)例如可藉由如下方式來合成：使用自由基聚合起始劑等在適當的溶劑中使提供各結構單元的單量體聚合。

【0053】作為自由基聚合起始劑，可列舉：偶氮雙異丁腈

(azobisisobutyronitrile , AIBN)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯等偶氮系自由基起始劑；過氧化苯甲醯、第三丁基過氧化氫、枯烯過氧化氫等過氧化物系自由基起始劑等。該些中，較佳為 AIBN、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯，更佳為 AIBN。該些自由基起始劑可單獨使用一種或將兩種以上混合使用。

【0054】作為聚合中所使用的溶劑，例如可列舉：烷烴類、環烷烴類、芳香族烴類、鹵化烴類、飽和羧酸酯類、酮類、醚類、醇類等。關於該些的具體例，作為烷烴類，可列舉正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等；作為環烷烴類，可列舉環己烷、環庚烷、環辛烷、十氫萘、降冰片烷等；作為芳香族烴類，可列舉苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯等；作為鹵化烴類，可列舉氯丁烷類、溴己烷類、二氯乙烷類、六亞甲基二溴化物、氯苯等；作為飽和羧酸酯類，可列舉乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、丙酸甲酯等；作為酮類，可列舉丙酮、甲基乙基酮、4-甲基-2-戊酮、2-庚酮等；作為醚類，可列舉四氫呋喃、二甲氧基乙烷類、二乙氧基乙烷類等；作為醇類，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、4-甲基-2-戊醇等。所述聚合中所使用的溶劑可為單獨一種，或者亦可併用兩種以上。

【0055】聚合中的反應溫度通常為 40℃～150℃，較佳為 50℃～120℃。反應時間通常為 1 小時～48 小時，較佳為 1 小時～24 小時。

【0056】聚合物（A）的利用凝膠滲透層析法（gel permeation chromatography，GPC）而得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量

(M_w) 較佳為 1,000 以上，更佳為 2,000 以上，進而佳為 3,000 以上，進而更佳為 4,000 以上。另外，聚合物 (A) 的 M_w 較佳為 50,000 以下，更佳為 30,000 以下，進而佳為 20,000 以下，進而更佳為 15,000 以下。藉由將聚合物 (A) 的 M_w 設為所述範圍，就可提高本組成物的塗敷性的方面、可提高所獲得的抗蝕劑膜的耐熱性的方面、以及可充分抑制顯影缺陷的方面而言適宜。

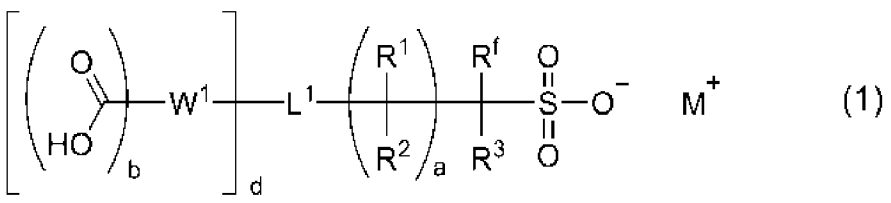
【0057】聚合物 (A) 的 M_w 相對於利用 GPC 而得的聚苯乙烯換算數量平均分子量 (M_n) 之比 (M_w/M_n) 較佳為 5.0 以下，更佳為 3.0 以下，進而佳為 2.0 以下。另外， M_w/M_n 通常為 1.0 以上。

【0058】於本組成物中，相對於本組成物中所含的固體成分的總量 (即，本組成物中所含的溶劑成分以外的成分的合計質量)，聚合物 (A) 的含有比例較佳為 70 質量%以上，更佳為 75 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。另外，相對於本組成物中所含的固體成分的總量，聚合物 (A) 的含有比例較佳為 99 質量%以下，更佳為 98 質量%以下，進而佳為 95 質量%以下。再者，聚合物 (A) 較佳為構成本組成物的基礎樹脂。於本說明書中，所謂「基礎樹脂」，是指於本組成物中所含的固體成分的總量中佔 50 質量%以上的聚合物成分。本組成物可僅包含一種聚合物 (A)，亦可包含兩種以上。

【0059】< 化合物 (B) >

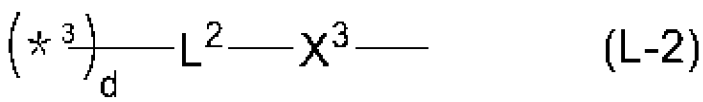
化合物 (B) 為下述式 (1) 所表示的化合物。

[化 9]



（式（1）中，L¹ 為具有藉由單環式飽和脂肪族烴環的兩個亞甲基分別經取代為(硫)醚鍵而於同一碳上鍵結有兩個氧、兩個硫或一個氧與一個硫的(硫)縮醛環的基，或者下述式（L-2）所表示的基；

[化 10]



（式（L-2）中，L² 為碳數 7 以上的橋環脂環式基；X³ 為單鍵、氧原子、硫原子或-SO₂-；d 為 1 或 2；「*³」表示與 W¹ 或羧基的鍵結鍵）

W¹ 為單鍵或碳數 1~40 的（b+1）價的有機基；R¹、R² 及 R³ 相互獨立地為氫原子、碳數 1~10 的烴基、氟原子或氟烷基；R^f 為氟原子或氟烷基；a 為 0~8 的整數；b 為 1~4 的整數；d 為 1 或 2；其中，於 L¹ 為所述式（L-2）所表示的基的情況下，式（1）中的 d 與所述式（L-2）中的 d 為相同的值；於 a 為 2 以上的情況下，多個 R¹ 相同或不同，多個 R² 相同或不同；於 d 為 2 的情況下，多個 W¹ 相同或不同，多個 b 相同或不同；M⁺ 為一價陽離子）

【0060】化合物（B）可作為感放射線性酸產生劑發揮功能。感放射線性酸產生劑（以下，亦簡稱為「酸產生劑」）為藉由對感放射線性組成物照射放射線而於組成物中產生酸的物質。酸產生劑典

型地為包含感放射線性鎘陽離子與有機陰離子的鎘鹽，較佳為藉由產生磺酸、醯亞胺酸、甲基化酸等強酸而利用通常的條件誘發酸解離性基的解離的化合物。再者，此處所述的「通常的條件」是指於 110℃ 下進行 60 秒曝光後烘烤（post exposure bake，PEB）的條件。較佳為將化合物（B）與聚合物（A）一起調配至本組成物中，利用自化合物（B）產生的酸，使聚合物（A）所具有的酸解離性基脫離而產生酸基，藉此，於曝光部與未曝光部之間，使聚合物（A）於顯影液中的溶解速度不同。

【0061】藉由本組成物包含化合物（B）作為酸產生劑，可適度縮短藉由針對本組成物的曝光而產生的酸的擴散長度。藉此，藉由本組成物，可形成顯示出高感度、且 LWR 性能或 CDU 性能等微影特性及圖案矩形性優異的抗蝕劑膜。另外，可減少顯影後的圖案中殘存的不溶成分，藉此，可減少顯影缺陷。

【0062】於所述式（1）中，L¹所表示的基具有(硫)縮醛環，或者為所述式（L-2）所表示的基。此處，所謂(硫)縮醛環，是指包含如下環、即藉由構成單環式飽和脂肪族烴環（例如，環戊烷環、環己烷環、環庚烷環、環辛烷環等）的兩個亞甲基分別經取代為(硫)醚鍵而於同一碳上鍵結有兩個氧、兩個硫、或一個氧與一個硫的環（以下，亦稱為「(硫)縮醛環」）的環結構。再者，(硫)縮醛環中並不包含環骨架中具有氧及硫以外的雜原子的環、環骨架中具有直接鍵結有雜原子的碳（例如，鍵結有側氧基的碳）的環。因此，例如，環骨架中具有酯鍵（-C(=O)-O-）的環不相當於「(硫)縮醛環」。

【0063】(硫)縮醛環的環員數較佳為 5~18，更佳為 5~10，進而佳為 5 或 6。環狀(硫)縮醛結構可具有於環部分（即(硫)縮醛環）上直接鍵結有所述式（1）中的羧基的結構，亦可具有與羧基不同的其他取代基鍵結於(硫)縮醛環上的結構。作為該其他取代基，可列舉經取代或未經取代的碳數 1~10 的一價烴基等，該些中，較佳為碳數 1~10 的一價鏈狀烴基，更佳為碳數 1~3 的烷基。

【0064】於 L^1 為具有(硫)縮醛環的基的情況下， L^1 只要具有環狀(硫)縮醛結構即可。因此，例如， L^1 可為一併具有(硫)縮醛環以及二價連結基、且藉由二價連結基而鍵結於基「 $-C(R^1)(R^2)-$ 」或基「 $-C(R^f)(R^3)-$ 」上的基。另外， L^1 所具有的(硫)縮醛環可為單環，亦可為構成多環結構的環的一部分。於 L^1 所具有的(硫)縮醛環為構成多環結構的環的一部分的情況下， L^1 中的(硫)縮醛環可為構成與其他環縮合的縮合環結構的環的一部分，亦可為構成與其他環共有碳的螺環結構的環的一部分。於 L^1 中的(硫)縮醛環為構成與其他環縮合的縮合環結構的環的一部分的情況下，該其他環可為單環的脂環或芳香環，亦可為橋環脂環。另外，於 L^1 中的(硫)縮醛環為構成與其他環共有碳的螺環結構的環的一部分的情況下，該其他環可為單環的脂環或芳香環，亦可為橋環脂環。與(硫)縮醛環一起形成多環結構的環亦可具有取代基。作為該取代基，可列舉：鹵素原子（例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、烴基、羧基、氰基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、環烷氧基羰基、環烷基羰氧基等。

【0065】就合成容易性的觀點而言， L^1 所具有的(硫)縮醛環較佳為構成單環式飽和脂肪族烴環的兩個亞甲基均經取代為醚鍵的縮醛環。

【0066】於 L^1 為所述式 (L-2) 所表示的基的情況下， L^2 所表示的碳數 7 以上的橋環脂環式基可為脂環式烴基，亦可為脂肪族雜環基。此處，所謂「橋環脂環式基」，是指自構成脂環式烴或脂肪族雜環的碳原子中的相互不鄰接的兩個碳原子間藉由包含一個以上的原子的鍵結鏈而鍵結的多環性脂環式烴或脂肪族雜環中除去 n 個氫原子後的 n 價基 (n 為 1 以上的整數)。橋環脂環式基亦可於環部分具有取代基。橋環脂環式基所具有的環(橋環脂環式烴或橋環脂肪族雜環)的碳數較佳為 7 以上，更佳為 8 以上。另外，橋環脂環式基所具有的環的碳數例如為 20 以下。

【0067】關於 L^2 所表示的橋環脂環式基所具有的環的具體例，作為橋環脂環式烴，可列舉雙環[2.2.1]庚烷、雙環[2.2.2]辛烷、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷、四環[6.2.1.1^{3,6.0^{2,7}}]十二烷等；作為橋環脂肪族雜環，可列舉 7-氧雜雙環[2.2.1]庚烷、7-氮雜雙環[2.2.1]庚烷、9-氧雜四環[6.2.1.1^{3,6.0^{2,7}}]十二烷等。於 L^2 所表示的橋環脂環式基於環部分具有取代基的情況下，作為該取代基，可列舉和作為與(硫)縮醛環一起形成多環結構的環可具有的取代基而例示的基相同的基。

【0068】 X^3 為單鍵、氧原子、硫原子或 $-SO_2-$ 。該些中，就合成容易性的觀點而言，較佳為單鍵或氧原子。

【0069】 W^1 所表示的碳數 1~40 的 ($b+1$) 價的有機基可為僅包含

鏈狀結構的基，亦可為具有環狀結構的基。作為該 (b+1) 價的有機基，可列舉：碳數 1~40 的經取代或未經取代的 (b+1) 價的烴基、經取代或未經取代的烴基中的任意的亞甲基經 -O-、-CO- 或 -COO- 取代的 (b+1) 價的基、具有碳數 3~40 的脂肪族雜環結構（其中，環狀(硫)縮醛結構除外）的 (b+1) 價的基、具有碳數 4~40 的芳香族雜環結構的 (b+1) 價的基等。

【0070】於 W^1 為 (b+1) 價的烴基的情況下，作為該烴基，可列舉：碳數 1~40 的 (b+1) 價的鏈狀烴基、碳數 3~40 的 (b+1) 價的脂環式烴基、及碳數 6~40 的 (b+1) 價的芳香族烴基。作為該些的具體例，可列舉自所述式 (2) 中的 R^{12} 的說明中所例示的一價烴基中進一步除去 b 個氫原子後的基等。其中， W^1 所表示的 (b+1) 價的烴基較佳為碳數 1~6 的 (b+1) 價的鏈狀烴基、碳數 3~20 的 (b+1) 價的脂環式烴基或碳數 6~20 的 (b+1) 價的芳香族烴基。就抑制因曝光而產生的酸的擴散的觀點、或抑制顯影缺陷的產生的觀點而言，該些中， W^1 所表示的 (b+1) 價的烴基更佳為碳數 3~20 的 (b+1) 價的脂環式烴基或碳數 6~20 的 (b+1) 價的芳香族烴基，進而佳為碳數 7~20 的 (b+1) 價的多環脂環式烴基或碳數 6~20 的 (b+1) 價的芳香族烴基，進而更佳為碳數 6~20 的 (b+1) 價的芳香族烴基。

【0071】於 W^1 為經取代的 (b+1) 價的烴基的情況下，作為取代基，可列舉：鹵素原子（例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、烴基、氰基、烷氧基、烷氧基羰基等。

【0072】於 W^1 為具有脂肪族雜環結構的 $(b+1)$ 價的基的情況下，作為 W^1 所具有的脂肪族雜環結構，可列舉：環狀醚結構（其中，環狀(硫)縮醛結構除外）、內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構、硫雜噁烷（Thioxane）結構等。該脂肪族雜環結構可為單環結構及多環結構的任一種，另外亦可為橋環結構、縮合環結構及螺環結構的任一種。 W^1 所表示的脂肪族雜環結構亦可為橋環結構、縮合環結構及螺環結構中的兩種以上的組合。

【0073】就抑制源自化合物（B）的酸的擴散、使抗蝕劑圖案的品質良好的觀點、及使抗蝕劑膜的透明性良好並且提高膜的疏水性而進一步增大曝光部與未曝光部相對於顯影液的溶解速度的差的觀點而言， W^1 所表示的 $(b+1)$ 價的有機基較佳為具有環狀結構的 $(b+1)$ 價的基。具體而言， W^1 所表示的 $(b+1)$ 價的有機基較佳為具有脂環式烴結構、脂肪族雜環結構、芳香族烴結構或芳香族雜環結構，更佳為具有脂環式烴結構、脂肪族雜環結構或芳香族烴結構。

【0074】作為 W^1 所表示的 $(b+1)$ 價的有機基為具有脂環式烴結構的基時的具體例，可列舉具有環丁烷結構、環戊烷結構、環己烷結構、環庚烷結構、環辛烷結構、環戊烯結構、環己烯結構、雙環[2.2.1]庚烷結構、雙環[2.2.2]辛烷結構、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷結構、四環[6.2.1.1^{3,6,0^{2,7}}]十二烷結構、十氫萘結構或八氫萘結構的基。

作為 W^1 所表示的 $(b+1)$ 價的有機基為具有脂肪族雜環結構的基時的具體例，可列舉具有內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯

結構或硫雜噁烷結構的基。

作為 W^1 所表示的 $(b+1)$ 價的有機基為具有芳香族烴結構的基時的具體例，可列舉具有苯環結構、萘環結構、茚環結構、蔥環結構、菲環結構或芴環結構的基。

作為 W^1 所表示的 $(b+1)$ 價的有機基為具有芳香族雜環結構的基時的具體例，可列舉具有呋喃結構或噻吩結構的基。

【0075】上述中， W^1 所表示的 $(b+1)$ 價的有機基更佳為具有橋環脂肪族飽和烴結構、橋環脂肪族雜環結構或芳香族烴結構，進而佳為具有芳香族烴結構。另外，就感度的觀點而言， W^1 較佳為不具有氟原子。

【0076】於所述式(1)中的與 L^1 鍵結的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」的一個以上中 W^1 為碳數 1~40 的 $(b+1)$ 價的有機基的情況下，較佳為該 W^1 為具有環結構的基、且一個或多個羧基直接鍵結於 W^1 中的環上。該情況下的 W^1 中的環較佳為脂環式烴環、脂肪族雜環或芳香族烴環，更佳為橋環脂肪族飽和烴環、橋環脂肪族雜環或芳香族烴環，進而佳為芳香族烴環。該些環的具體例為如上所述。

【0077】於所述式(1)中的與 L^1 鍵結的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」的一個以上中 W^1 為單鍵、且 L^1 為具有(硫)縮醛環的基的情況下，較佳為 L^1 具有與 L^1 中的(硫)縮醛環一起形成縮合環結構或螺環結構的環（以下，亦稱為「環 R^x 」）、且於環 R^x 或(硫)縮醛環上鍵結有羧基。環 R^x 較佳為脂肪族烴環、芳香族烴環或脂肪族雜環，該

些可為單環及多環的任一種。於環 R^x 為多環的情況下，環 R^x 可為具有橋環結構、縮合環結構及螺環結構的任一種的環。另外，於環 R^x 為多環的情況下，環 R^x 亦可為橋環結構、縮合環結構及螺環結構中的兩種以上的組合。

【0078】作為環 R^x 的具體例，可列舉：環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及環癸烯等單環脂肪族烴環；雙環[2.2.1]庚烷（降冰片烷）、雙環[2.2.2]辛烷、三環[3.3.1.1^{3,7}]癸烷（金剛烷）、四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷、十氫萘及八氫萘等多環脂肪族烴環；具有內酯結構、環狀碳酸酯結構、磺內酯結構或硫雜噁烷結構的多環飽和雜環；萘環、茛環、蔥環、菲環、芴環等多環芳香族烴環。

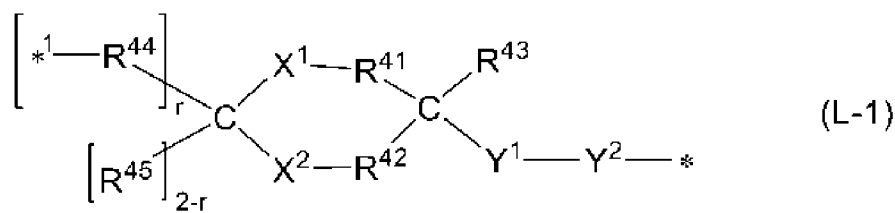
【0079】就抑制藉由曝光而產生的酸的擴散的觀點而言，於所述式（1）中的與 L^1 鍵結的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」的一個以上中 W^1 為單鍵的情況下， L^1 所具有的環 R^x 較佳為多環脂肪族烴環、多環飽和雜環或多環芳香族烴環，更佳為橋環脂肪族飽和烴環、橋環脂肪族雜環或多環芳香族烴環，進而佳為橋環脂肪族飽和烴環。於所述式（1）中的與 L^1 鍵結的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」的一個以上中的 W^1 為單鍵、且羧基鍵結於 L^1 中的環上的情況下，就可進一步提高顯影缺陷的抑制效果的方面而言，較佳為於環 R^x 上直接鍵結有羧基。

【0080】再者，環 R^x 可具有羧基以外的取代基。作為該取代基，可列舉：鹵素原子（例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、

經基、氰基、烷氧基、烷氧基羰基等。

【0081】於所述式(1)中，於 L^1 為具有(硫)縮醛環的基的情況下， L^1 所具有的(硫)縮醛環的朝向並無特別限定。因此， L^1 所具有的(硫)縮醛環可以兩個氧、兩個硫、或一個氧與一個硫所鍵結的碳位於「 $-\text{SO}_3^-$ 」側的方式配置，亦可與其反向地配置。就合成的容易度的觀點而言， L^1 所具有的(硫)縮醛環較佳為以兩個氧、兩個硫、或一個氧與一個硫所鍵結的碳位於與「 $-\text{SO}_3^-$ 」相反的一側（即，所述式(1)中的 W^1 或羧基側）的方式配置。具體而言，於 L^1 為具有(硫)縮醛環的基的情況下， L^1 較佳為下述式(L-1)所表示的基。再者，於下述式(L-1)中， X^1 與 X^2 所鍵結的碳為(硫)縮醛環中的「兩個氧、兩個硫、或一個氧與一個硫所鍵結的碳」。

[化 11]



（式(L-1)中， X^1 及 X^2 相互獨立地為氧原子或硫原子； R^{41} 為單鍵或碳數 1~10 的烷二基； r 為 1 或 2；於 r 為 1 的情況下，關於 R^{44} 及 R^{45} ， R^{44} 為單鍵， R^{45} 為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基，或者表示 R^{44} 及 R^{45} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子及式(L-1)中的(硫)縮醛環一起形成螺環結構的環結構；於 r 為 2 的情況下， R^{44} 為單鍵；其中，於所述式(1)中，與 L^1 鍵結的部分結構「 $-\text{W}^1-(\text{COOH})_b$ 」中的 W^1 為單鍵的部分結構中的 b 為 1； R^{42} 、

R^{43} 、 Y^1 及 Y^2 滿足以下的 (i)、(ii) 或 (iii)；

(i) R^{42} 為碳數 1~10 的烷二基； R^{43} 為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基； Y^1 為單鍵或二價連結基； Y^2 為單鍵；

(ii) R^{42} 及 Y^1 表示相互結合並與該些所鍵結的碳原子及式 (L-1) 中的(硫)縮醛環一起形成縮合環結構的環結構； R^{43} 為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基； Y^2 為單鍵或二價連結基；

(iii) R^{43} 及 Y^1 表示相互結合並與該些所鍵結的碳原子及式 (L-1) 中的(硫)縮醛環一起形成螺環結構的環結構； R^{42} 為碳數 1~10 的烷二基； Y^2 為單鍵或二價連結基；

「*¹」表示與所述式 (1) 中的 W^1 或羧基的鍵結鍵；「*」表示鍵結鍵)

【0082】所述式 (L-1) 中， X^1 及 X^2 較佳為均為氧原子、或均為硫原子，更佳為均為氧原子。

R^{41} 所表示的碳數 1~10 的烷二基可為直鏈狀亦可為分支狀。就合成容易性的觀點而言，該烷二基較佳為碳數 1~3，更佳為亞甲基。

R^{41} 較佳為單鍵或者直鏈狀或分支狀的碳數 1~3 的烷二基，更佳為單鍵或亞甲基。

【0083】關於 R^{44} 及 R^{45} ，於表示 R^{44} 及 R^{45} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子及(硫)縮醛環一起形成螺環結構的環結構的情況下，作為與(硫)縮醛環一起形成螺環結構的環的具體例，可列舉環 R^x 的說明中所例示的環。其中， R^{44} 及 R^{45} 相互結合並與(硫)縮醛環一

起構成的螺環結構較佳為具有橋環脂肪族飽和烴環、橋環脂肪族雜環或多環芳香族烴環，更佳為具有橋環脂肪族飽和烴環或橋環脂肪族雜環，進而佳為具有橋環脂肪族飽和烴環。

【0084】於 R^{45} 為碳數 1~10 的一價烴基的情況下，作為該一價烴基的具體例，可列舉與所述式 (2) 中的 R^{12} 的說明中所例示的一價烴基中的對應碳數的例示相同的基。其中， R^{45} 所表示的碳數 1~10 的一價烴基較佳為碳數 1~10 的一價鏈狀烴基、碳數 3~10 的一價脂環式烴基或碳數 6~10 的一價芳香族烴基，更佳為碳數 1~4 的直鏈狀或分支狀的飽和鏈狀烴基或碳數 3~8 的單環脂肪族烴基，進而佳為碳數 1~3 的烷基。

【0085】於 R^{42} 、 R^{43} 、 Y^1 及 Y^2 滿足所述 (i) 的情況下， R^{42} 所表示的碳數 1~10 的烷二基可為直鏈狀亦可為分支狀。就合成容易性的觀點而言， R^{42} 較佳為碳數 1~3 的烷二基，更佳為亞甲基。

【0086】於 Y^1 所表示的基為二價連結基的情況下，作為該二價連結基，可列舉：羰基、羧基、 $*^2-R^{20}-O-$ 、 $*^2-R^{20}-CO-$ 、 $*^2-R^{20}-CO-O-$ 、 $*^2-R^{20}-O-CO-$ （其中， R^{20} 為碳數 1~3 的烷二基，「 $*^2$ 」表示與 R^{41} 、 R^{42} 及 R^{43} 所鍵結的碳的鍵結鍵）等。就抑制藉由針對本組成物的曝光而產生的酸的擴散的觀點以及合成容易度的觀點而言， Y^1 較佳為單鍵、羰基、羧基或 $-CH_2-O-CO-$ ，更佳為單鍵。

【0087】作為 R^{43} 所表示的碳數 1~10 的一價烴基的具體例，可列舉與所述式 (2) 中的 R^{12} 的說明中所例示的一價烴基中的對應碳數的例示相同的基。該些中， R^{43} 較佳為氫原子、碳數 1~4 的直

鏈狀或分支狀的飽和鏈狀烴基或碳數 3～8 的單環脂肪族烴基。

【0088】於 R^{42} 、 R^{43} 、 Y^1 及 Y^2 滿足所述 (ii) 的情況下，作為 R^{42} 及 Y^1 相互結合並與該些所鍵結的碳原子及(硫)縮醛環一起形成縮合環結構的環的具體例，可列舉環 R^x 的說明中所例示的環。其中， R^{42} 及 Y^1 相互結合而形成的縮合環結構較佳為具有橋環脂肪族飽和烴環、橋環脂肪族雜環或多環芳香族烴環，更佳為具有橋環脂肪族飽和烴環或橋環脂肪族雜環。

【0089】關於 R^{43} 所表示的碳數 1～10 的一價烴基的具體例及較佳例，與所述 (i) 的說明相同。

關於 Y^2 所表示的基為二價連結基時的具體例及較佳例，與所述 Y^1 的具體例及較佳例的說明相同。

【0090】於 R^{42} 、 R^{43} 、 Y^1 及 Y^2 滿足所述 (iii) 的情況下，作為 R^{43} 及 Y^1 相互結合並與該些所鍵結的碳原子及(硫)縮醛環一起形成螺環結構的環的具體例，可列舉環 R^x 的說明中所例示的環。其中， R^{43} 及 Y^1 相互結合並與(硫)縮醛環一起構成的螺環結構較佳為具有橋環脂肪族飽和烴環、橋環脂肪族雜環或多環芳香族烴環，更佳為具有橋環脂肪族飽和烴環或橋環脂肪族雜環。

R^{42} 的碳數 1～10 的烷二基可為直鏈狀亦可為分支狀。就合成容易性的觀點而言， R^{42} 較佳為碳數 1～3 的烷二基，更佳為亞甲基。

關於 Y^2 所表示的基為二價連結基時的具體例及較佳例，與所述 Y^1 的具體例及較佳例的說明相同。

【0091】作為所述式(1)中的與 L^1 鍵結的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」，於具有 W^1 為 $(b+1)$ 價的有機基的部分結構的情況下，「 $-W^1-(COOH)_b$ 」中的 b 個羧基可鍵結於 W^1 中的鏈狀結構上，亦可鍵結於環上。就可進一步提高顯影缺陷的抑制效果的方面而言，於 L^1 為具有(硫)縮醛環的基的情況下，較佳為 W^1 為 $(b+1)$ 價的有機基的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」中的 b 個羧基中的一個以上鍵結於 W^1 中的環上，更佳為 b 個羧基全部鍵結於 W^1 中的環上。另外，作為所述式(1)中的與 L^1 鍵結的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」，於具有 W^1 為單鍵的部分結構、且 L^1 為具有(硫)縮醛環的基的情況下，較佳為「 $-W^1-(COOH)_b$ 」中的 b 個羧基鍵結於 L^1 中的環 R^x 或(硫)縮醛環上。

【0092】即，於 L^1 為具有(硫)縮醛環的基的情況下，化合物(B)較佳為所述式(1)中的與 L^1 鍵結的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」的一個以上滿足下述必要條件(I)或必要條件(II)。

(I) 所述式(1)中的與 L^1 鍵結的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」的一個以上中， W^1 為具有環結構的基，羧基的一個以上鍵結於 W^1 中的環上。

(II) 所述式(1)中的與 L^1 鍵結的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」的一個以上中， W^1 為單鍵，所述式(1)中的 L^1 具有與 L^1 中的(硫)縮醛環一起形成縮合環結構或螺環結構的環 R^x 、且於環 R^x 或(硫)縮醛環上鍵結有羧基。

【0093】於化合物(B)滿足必要條件(I)的情況下，羧基所鍵結

的 W^1 中的環較佳為脂肪族烴環、脂肪族雜環或芳香環，更佳為橋環脂肪族飽和烴環、橋環脂肪族雜環或芳香環。該些中，就提高顯影缺陷的抑制效果的觀點而言，較佳為式（1）中的羧基中的一個以上鍵結於 W^1 中的芳香環上，更佳為式（1）中的羧基全部鍵結於 W^1 中的芳香環上。式（1）中的羧基所鍵結的芳香環較佳為芳香族烴環。作為芳香族烴環，可列舉苯環、萘環、蒽環等，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。

【0094】於化合物（B）滿足必要條件（II）的情況下，關於羧基所鍵結的 L^1 中的環 R^x 的較佳的具體例，可列舉於 W^1 為單鍵時的環 R^x 的說明中所例示者。

【0095】於 L^1 為所述式（L-2）所表示的基的情況下， W^1 較佳為單鍵或者經取代或未經取代的鏈狀烴基，更佳為單鍵、碳數 1~3 的烷二基或碳數 1~3 的氟烷二基，進而佳為單鍵。

【0096】再者，認為藉由化合物（B）具有與式（1）中的 W^1 或 L^1 鍵結的羧基，化合物（B）相對於鹼性顯影液的溶解性提高，藉此可減少曝光部中的不溶成分。結果，認為可使本組成物的 LWR 性能及顯影缺陷抑制性能優化。認為，特別是於化合物（B）所具有的羧基直接鍵結於環上的情況下，羧基的自由度變小，藉此抑制化合物（B）的凝聚，可進一步減少顯影後殘存的不溶成分，可進一步提高顯影缺陷的抑制效果。另外，認為於將本組成物應用於負型的情況下，相對於有機溶媒顯影液的溶解抑制效果提高，藉此可使 CDU 性能優化。

【0097】作為 R^1 、 R^2 或 R^3 所表示的一價烴基，可列舉與所述式(2)中的 R^{12} 的說明中所例示的一價烴基中的對應碳數的例示相同的基。該些中， R^1 、 R^2 或 R^3 所表示的碳數 1~10 的一價烴基較佳為碳數 1~10 的一價鏈狀烴基或碳數 3~10 的一價脂環式烴基，更佳為碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的烷基或碳數 3~10 的環烷基，進而佳為碳數 1~3 的烷基，進而更佳為甲基、乙基或異丙基。

【0098】作為 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^f 所表示的氟烷基，可列舉碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的氟烷基。作為該些的具體例，可列舉：三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基、七氟正丙基、七氟異丙基、九氟正丁基、九氟異丁基、九氟第三丁基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟正戊基、十三氟正己基、5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基等。該些中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^f 所表示的氟烷基較佳為碳數 1~3 的直鏈狀或分支狀的氟烷基，更佳為三氟甲基。

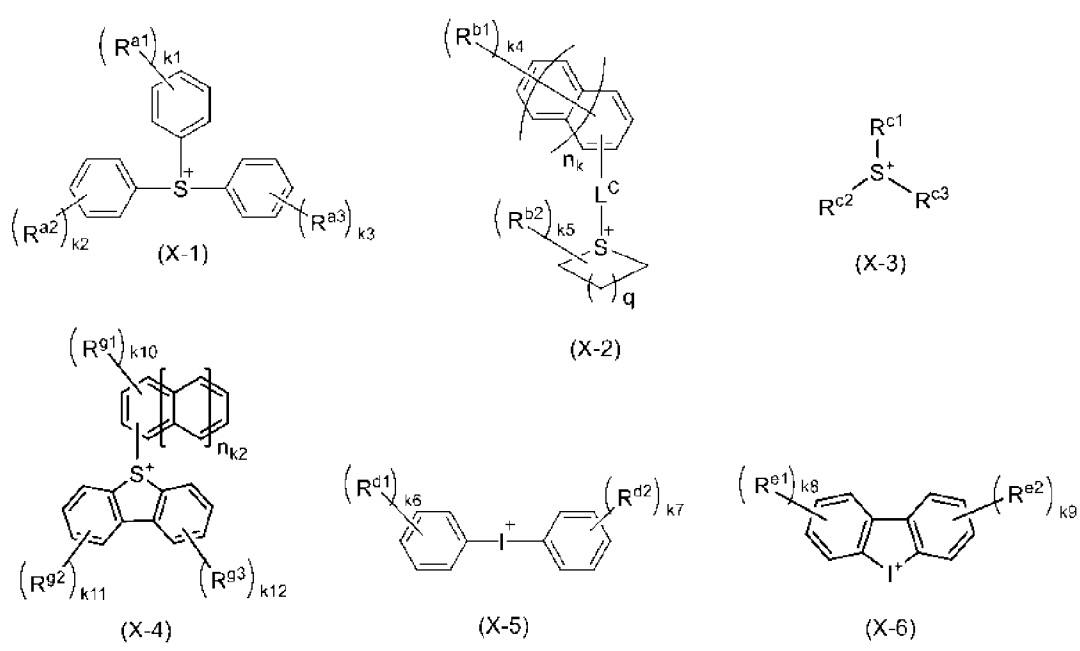
【0099】 R^1 及 R^2 較佳為氫原子、氟原子或碳數 1~3 的氟烷基，更佳為氫原子、氟原子或三氟甲基。另外，就可提高所產生的酸的酸性度的方面而言， R^3 及 R^f 較佳為其兩者為氟原子或三氟烷基。其中，更佳為 R^3 及 R^f 兩者為氟原子或三氟甲基，進而佳為 R^3 及 R^f 兩者為氟原子。就抑制藉由針對本組成物的曝光而產生的酸的擴散的觀點而言，a 較佳為 0~5，更佳為 0~3，進而佳為 0 或 1。b 較佳為 1 或 2。

【0100】·關於陽離子

於所述式(1)中， M^+ 為一價陽離子。作為 M^+ 所表示的一價

陽離子，例如可列舉銻陽離子、鎢陽離子、四級銨陽離子等。就可形成 LWR 性能或 CDU 性能高、品質高的抗蝕劑膜的方面而言，該些中， M^+ 較佳為銻陽離子或鎢陽離子。作為銻陽離子的具體例，可列舉下述式 (X-1)、式 (X-2)、式 (X-3) 或式 (X-4) 所表示的陽離子。作為鎢陽離子的具體例，可列舉下述式 (X-5) 或式 (X-6) 所表示的陽離子。

[化 12]



【0101】式 (X-1) 中， R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、烷氧基、烷基羰氧基或者環烷基羰氧基、碳數 3~12 的單環或多環的環烷基、碳數 6~12 的一價芳香族烴基、羥基、鹵素原子、 $-OSO_2-R^P$ 、 $-SO_2-R^Q$ 、 $-S-R^T$ ，或者表示 R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 中的兩個以上相互結合而構成的環結構。該環結構可於形成骨架的碳-碳鍵間包含雜原子（氧原子或硫原子等）。 R^P 、 R^Q 及 R^T 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、經

取代或未經取代的碳數 5~25 的一價脂環式烴基、或者經取代或未經取代的碳數 6~12 的一價芳香族烴基。 k_1 、 k_2 及 k_3 相互獨立地為 0~5 的整數。於 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 以及 R^P 、 R^Q 及 R^T 分別為多個的情況下，多個 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 以及 R^P 、 R^Q 及 R^T 相互相同或不同。於 R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 具有取代基的情況下，該取代基可為烴基、鹵素原子、羧基、經保護的烴基、經保護的羧基、 $-\text{OSO}_2-R^P$ 、 $-\text{SO}_2-R^Q$ 、 $-\text{S}-R^T$ 。

【0102】式 (X-2) 中， R^{b1} 為經取代或未經取代的碳數 1~20 的烷基或烷氧基、經取代或未經取代的碳數 2~8 的酯基、或者經取代或未經取代的碳數 6~8 的一價芳香族烴基、鹵素原子或烴基。 n_k 為 0 或 1。於 n_k 為 0 時， k_4 為 0~4 的整數，於 n_k 為 1 時， k_4 為 0~7 的整數。於 R^{b1} 為多個的情況下，多個 R^{b1} 相同或不同，多個 R^{b1} 亦可表示相互結合而構成的環結構。 R^{b2} 為經取代或未經取代的碳數 1~7 的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6 或 7 的一價芳香族烴基。 L^C 為單鍵或二價連結基。 k_5 為 0~4 的整數。於 R^{b2} 為多個的情況下，多個 R^{b2} 相同或不同，另外，多個 R^{b2} 亦可表示相互結合而構成的環結構。 q 為 0~3 的整數。式中，包含 S^+ 的環結構亦可於形成骨架的碳-碳鍵間包含雜原子（氧原子或硫原子等）。

【0103】式 (X-3) 中， R^{c1} 、 R^{c2} 及 R^{c3} 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基。

【0104】式 (X-4) 中， R^{g1} 為經取代或未經取代的碳數 1~20 的烷基或烷氧基、經取代或未經取代的碳數 2~8 的酯基、經取代或未

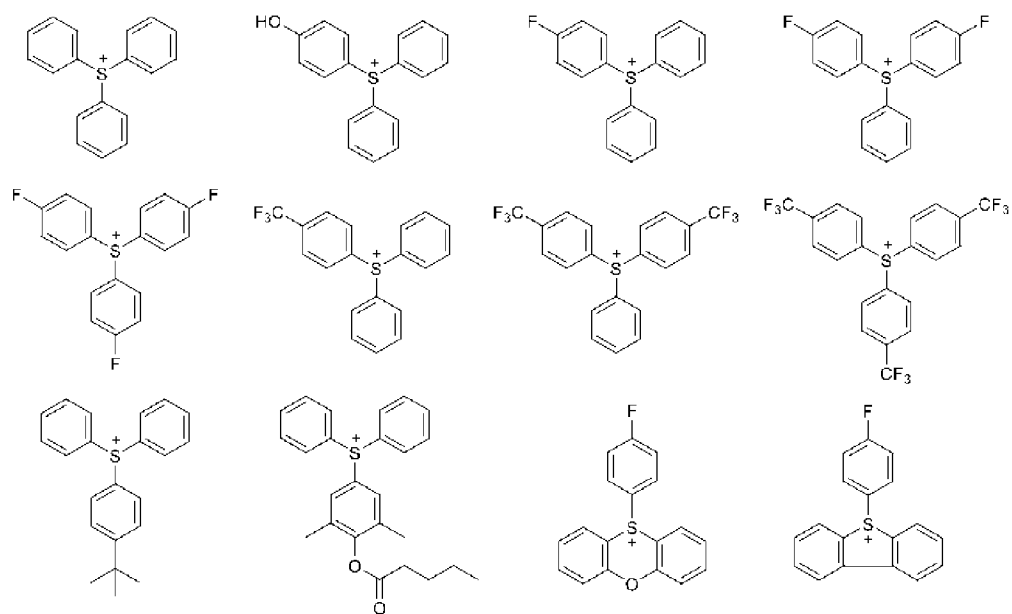
經取代的碳數 6~8 的芳香族烴基、或羥基。 n_{k2} 為 0 或 1。於 n_{k2} 為 0 時， k_{10} 為 0~4 的整數，於 n_{k2} 為 1 時， k_{10} 為 0~7 的整數。於 R^{g1} 為多個的情況下，多個 R^{g1} 相同或不同，另外，多個 R^{g1} 亦可表示相互結合而構成的環結構。 R^{g2} 及 R^{g3} 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、烷氧基或烷氧基羰氧基、經取代或未經取代的碳數 3~12 的單環或多環的環烷基、經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基、羥基、鹵素原子，或者表示 R^{g2} 及 R^{g3} 相互結合而構成的環結構。 k_{11} 及 k_{12} 相互獨立地為 0~4 的整數。於 R^{g2} 及 R^{g3} 分別為多個的情況下，多個 R^{g2} 及 R^{g3} 相互相同或不同。

【0105】式 (X-5) 中， R^{d1} 及 R^{d2} 相互獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、烷氧基或者烷氧基羰基、經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基、鹵素原子、碳數 1~4 的鹵化烷基、硝基，或者表示該些基中的兩個以上相互結合而構成的環結構。 k_6 及 k_7 相互獨立地為 0~5 的整數。於 R^{d1} 及 R^{d2} 分別為多個的情況下，多個 R^{d1} 及 R^{d2} 相互相同或不同。

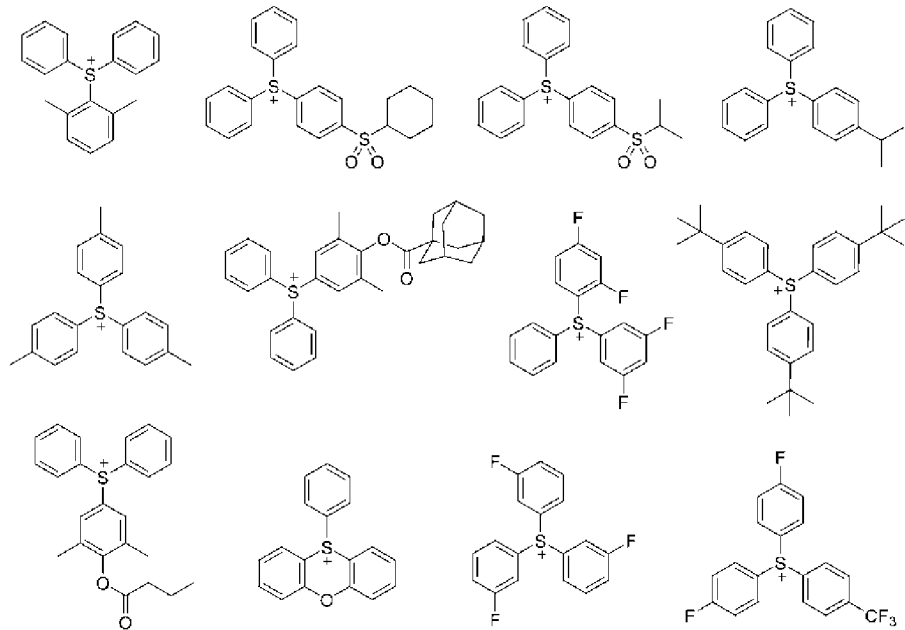
【0106】式 (X-6) 中， R^{e1} 及 R^{e2} 相互獨立地為鹵素原子、經取代或未經取代的碳數 1~12 的烷基、或者經取代或未經取代的碳數 6~12 的芳香族烴基。 k_8 及 k_9 相互獨立地為 0~4 的整數。於 R^{e1} 及 R^{e2} 分別為多個的情況下，多個 R^{e1} 及 R^{e2} 相互相同或不同。

【0107】作為 M^+ 所表示的銻陽離子及鎳陽離子的具體例，例如可列舉下述式所表示的結構等。其中，並不限定於該些具體例。

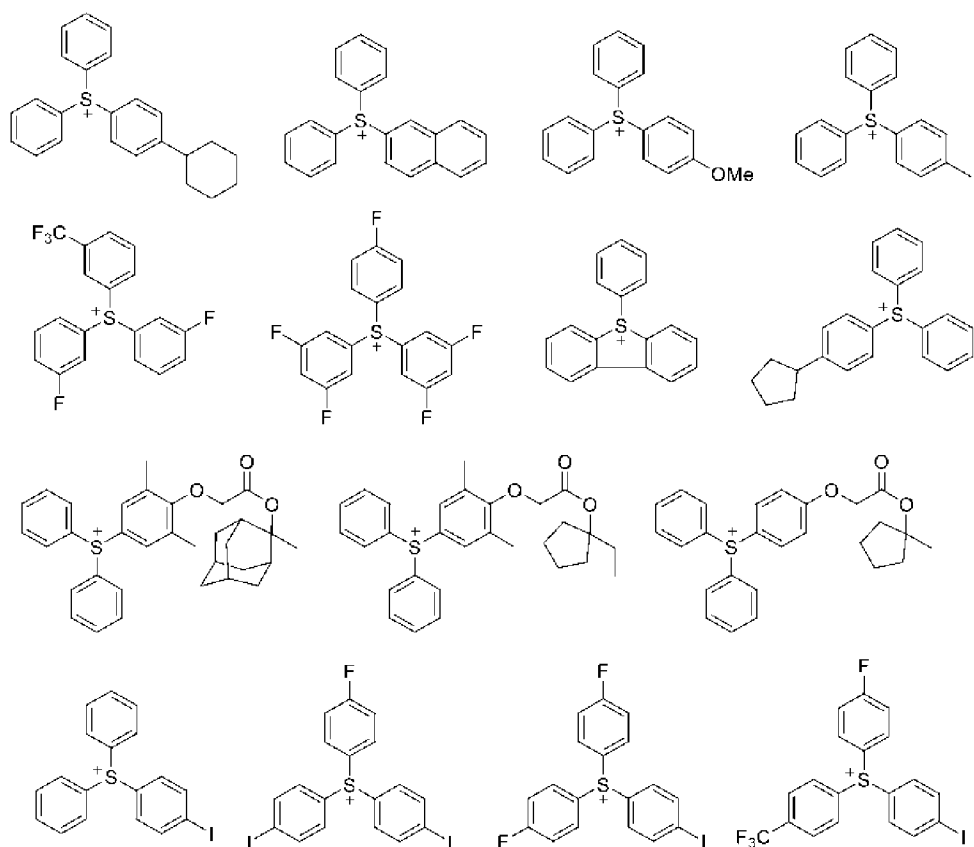
[化 13]



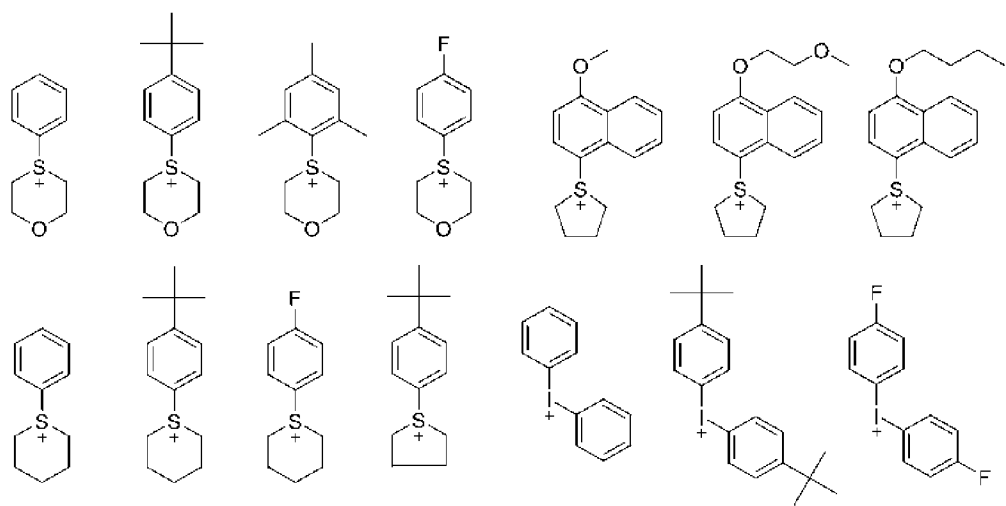
[化 14]



[化 15]



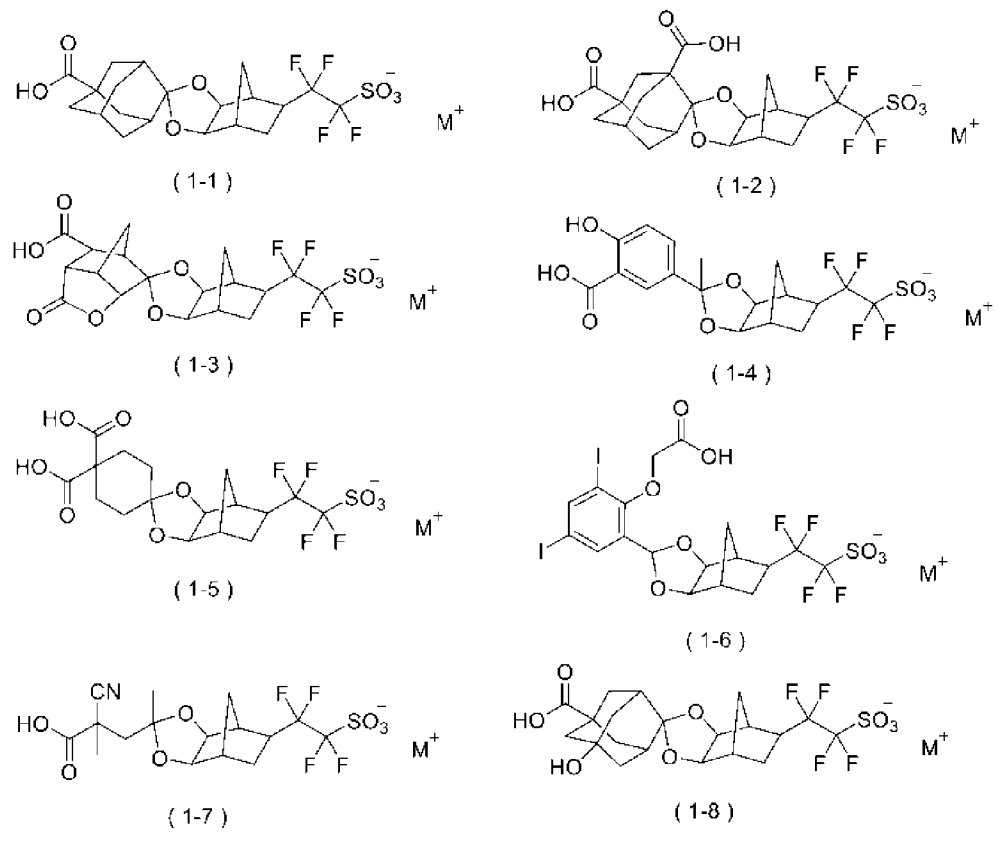
【0108】[化 16]



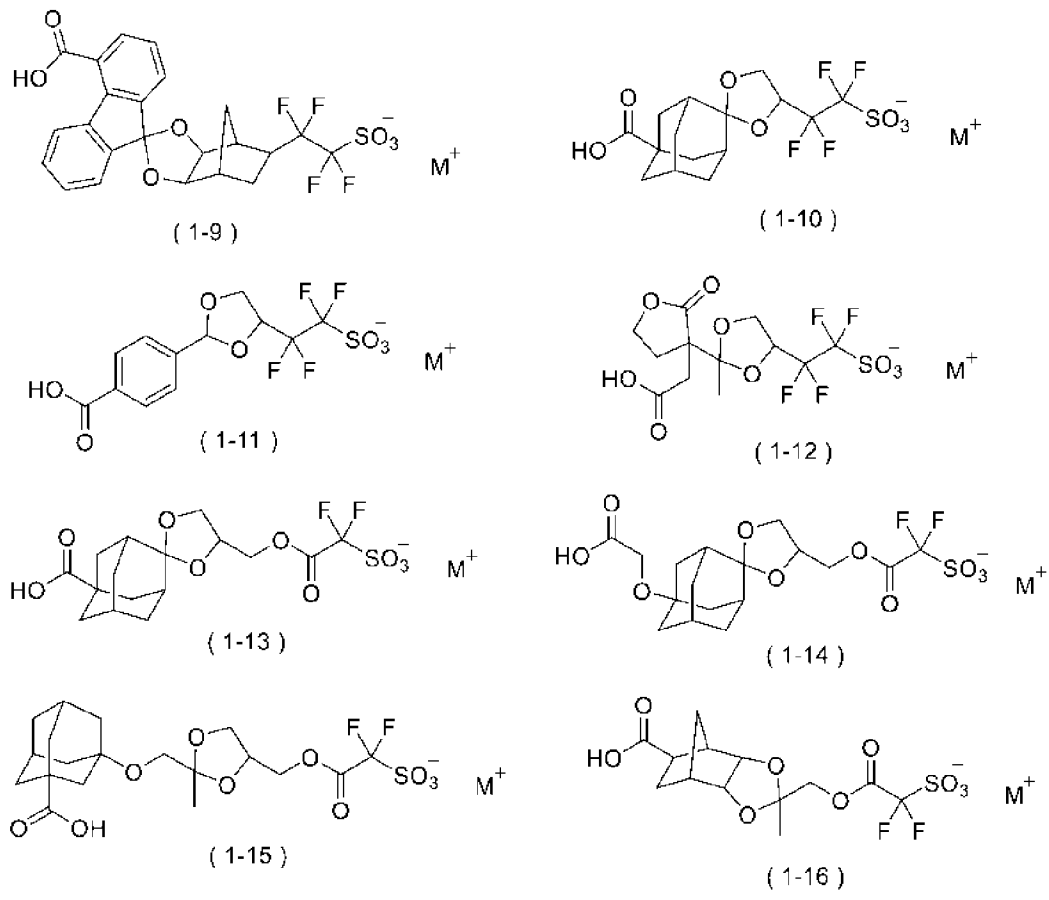
【0109】該些中，化合物（B）較佳為鎢鹽，更佳為三芳基鎢鹽。作為化合物（B），可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0110】作為化合物（B）的具體例，可列舉下述式（1-1）～式（1-65）的各者所表示的化合物等。

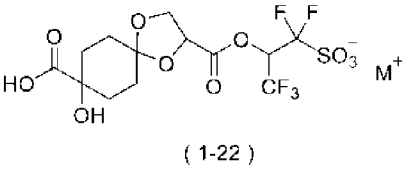
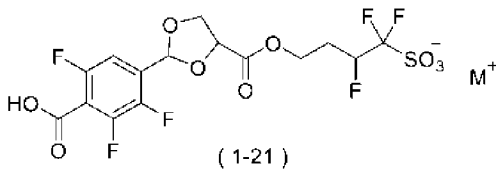
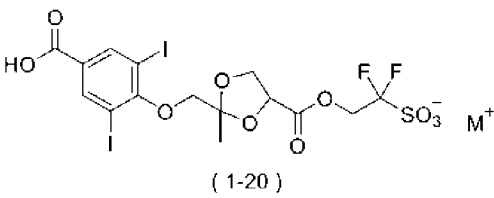
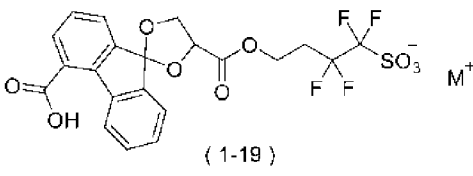
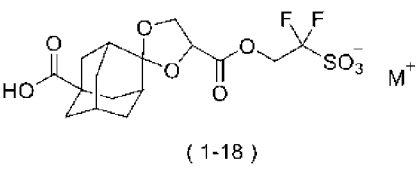
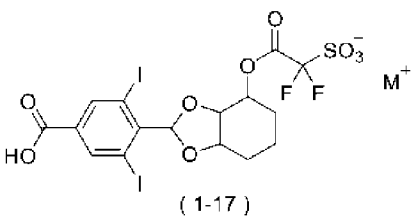
[化 17]



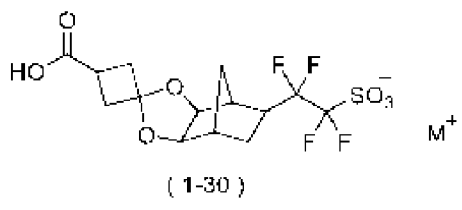
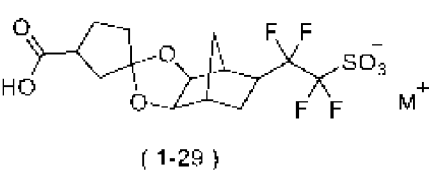
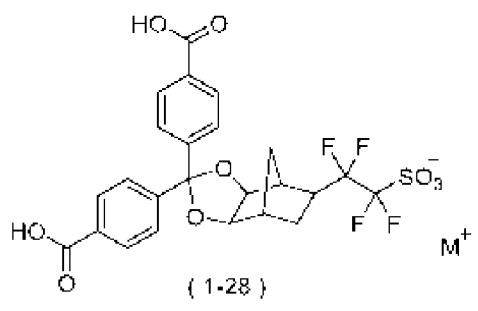
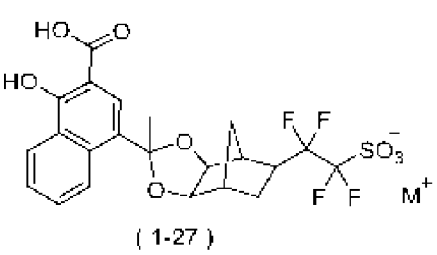
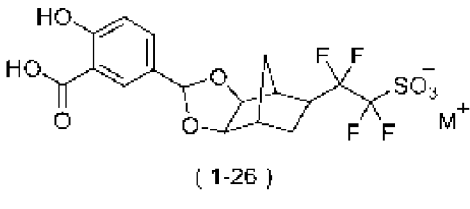
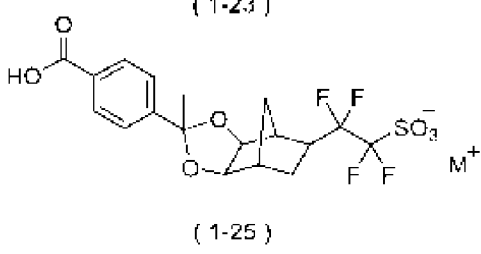
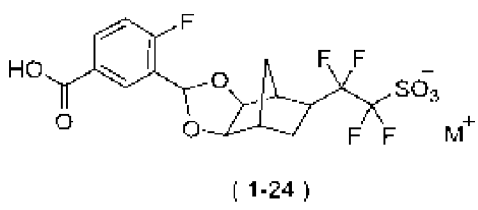
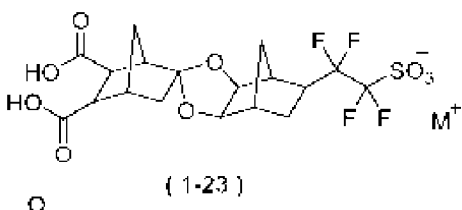
[化 18]

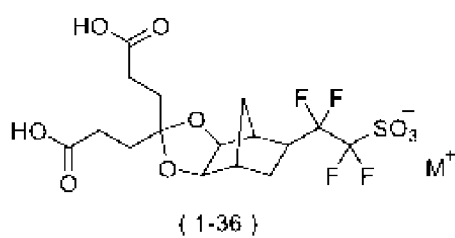
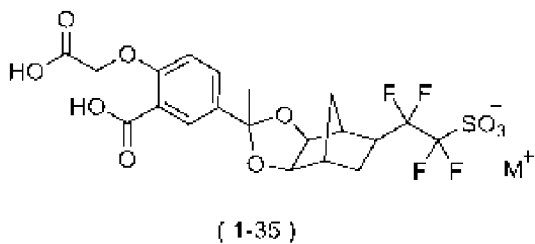
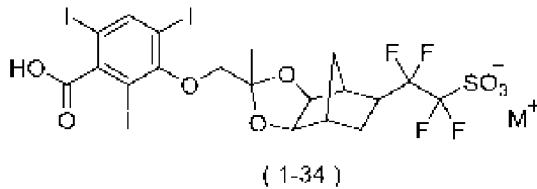
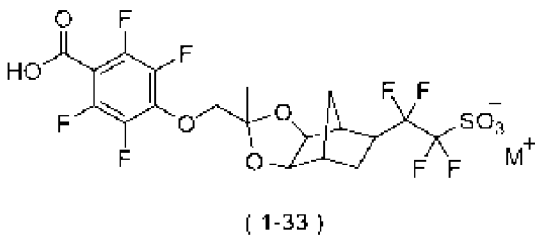
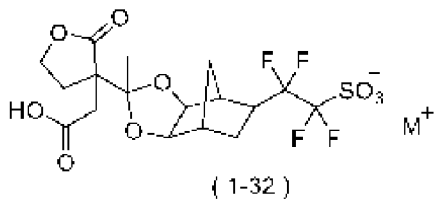
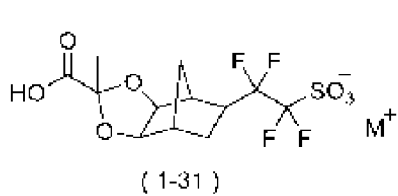


[化 19]

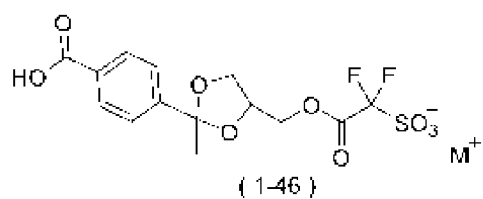
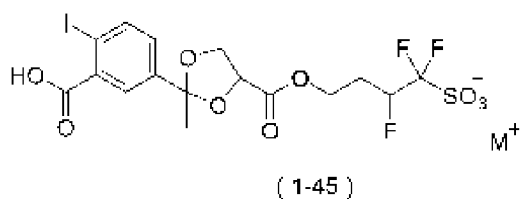
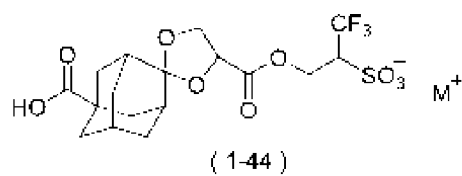
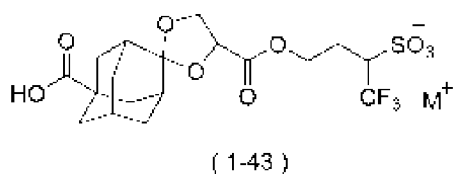
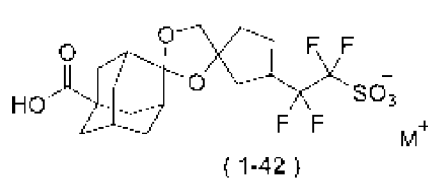
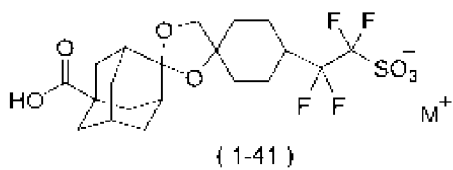
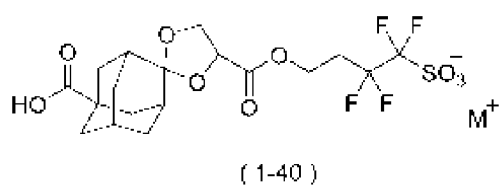
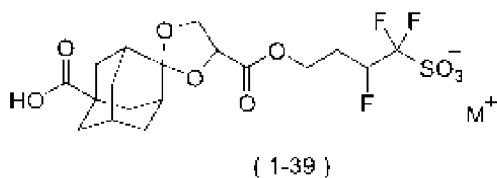
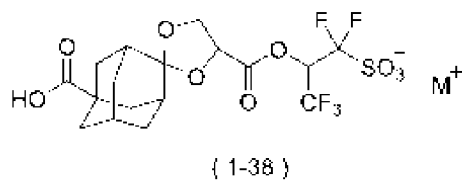
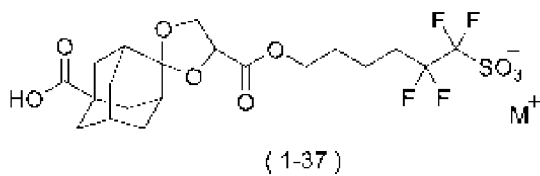


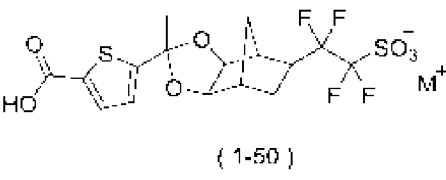
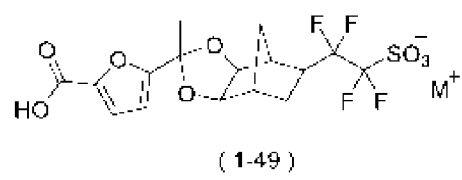
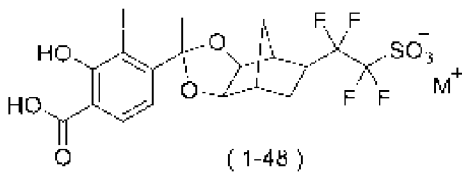
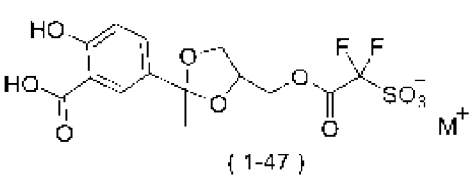
[化 20]



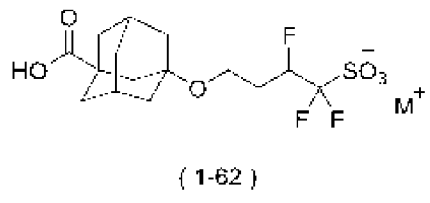
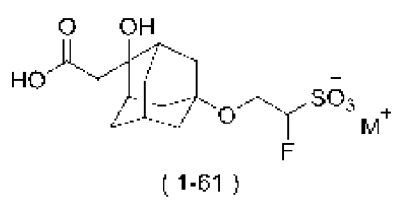
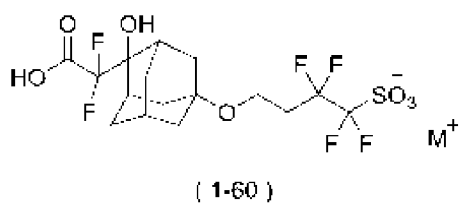
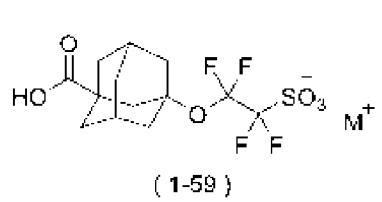
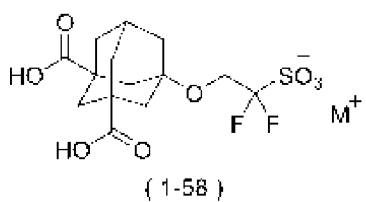
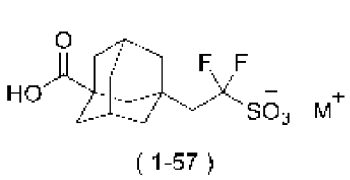
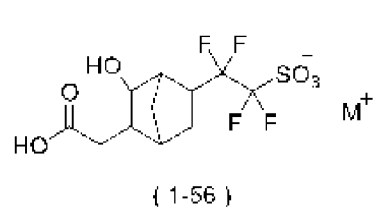
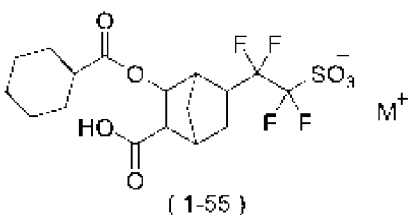
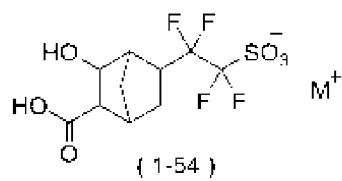
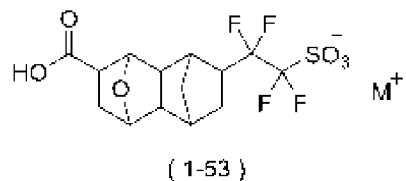
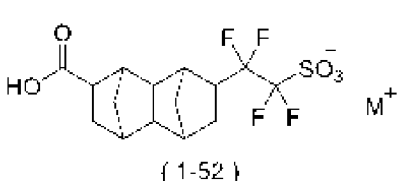
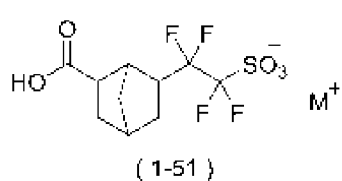


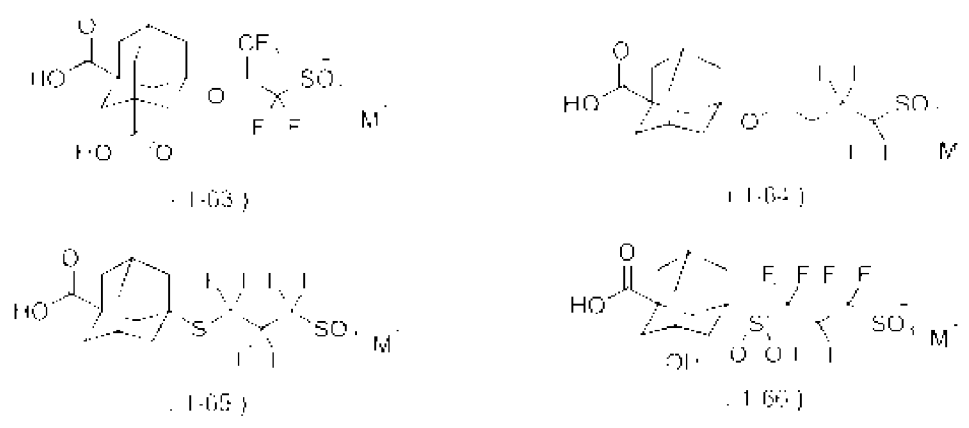
[化 21]





[化 22]





(式(1-1)～式(1-66)中，M⁺為一價陽離子)

【0111】相對於聚合物(A)100 質量份，本組成物中的化合物(B)的含有比例較佳為 0.5 質量份以上，更佳為 1 質量份以上，進而佳為 3 質量份以上。另外，相對於聚合物(A)100 質量份，化合物(B)的含有比例較佳為 45 質量份以下，更佳為 35 質量份以下，進而佳為 25 質量份以下。藉由將化合物(B)的含有比例設為所述範圍，可提高本組成物的感度、且可使 LWR 性能、CDU 性能及圖案形狀性優異，並且可減少顯影缺陷。再者，作為化合物(B)，可單獨使用一種或者組合使用兩種以上。

【0112】·化合物(B)的合成

化合物(B)可如後述的實施例所示般藉由適宜組合有機化學的通用方法來合成。例如，於式(1)中的 L¹ 具有(硫)縮醛環的情況下，可藉由如下方式來合成：合成具有部分結構「-(CR¹R²)_a-CR^fR³-X⁵」的二醇體(其中，X⁵ 為鹵素原子)，繼而，使該二醇體和具有與 W¹ 或 L¹ 對應的結構的含有羧基的化合物於適當的溶媒中、視需要於觸媒的存在下進行反應，繼而，使所獲得的中間生成物水解，之後與提供鎬陽離子部分的氯化鎬、溴化鎬等進行反應。

【0113】或者，可藉由如下方式來合成：合成具有環狀(硫)縮醛結構與式(1)中的部分結構「 $-(CR^1R^2)_a-CR^fR^3-X^5$ 」的鹵化化合物，使其水解，之後與提供鎘陽離子部分的氯化鎘、溴化鎘等進行反應，使藉此所得的鎘鹽和具有與 W^1 或 L^1 對應的結構的含有羧基的化合物於適當的溶媒中、視需要於觸媒的存在下進行反應。其中，化合物(B)的合成方法並不限定於所述方法。

【0114】＜其他成分＞

本組成物亦可一併含有聚合物(A)及化合物(B)、以及與聚合物(A)及化合物(B)不同的成分(以下，亦稱為「其他成分」)。作為本組成物可含有的其他成分，可列舉酸擴散控制劑、溶劑及高氟含量聚合物等。

【0115】(酸擴散控制劑)

酸擴散控制劑是出於如下目的而調配至本組成物中，所述目的為：對藉由曝光而自酸產生劑產生的酸於抗蝕劑膜中擴散的情況進行抑制，藉此抑制未曝光部中的由酸引起的化學反應。藉由將酸擴散控制劑調配至本組成物中，可進一步提高本組成物的微影特性，就所述方面而言適宜。進而，可抑制由曝光至顯影處理為止的放置時間的變動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組成物。

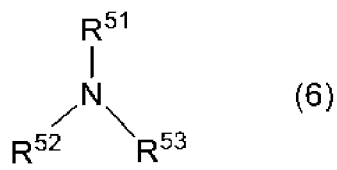
【0116】作為酸擴散控制劑，例如可列舉含氮化合物或光降解性鹼。作為光降解性鹼，可使用藉由曝光而產生比自化合物(B)產生的酸弱的酸(即，酸性度低的酸)的化合物，例如可列舉藉由曝光而

產生弱酸（較佳為羧酸）、磺酸或磺醯胺的化合物。酸性度的大小可藉由酸解離常數（ pK_a ）進行評價。光降解性鹼所產生的酸的酸解離常數通常為-3 以上，較佳為 $-1 \leq pK_a \leq 7$ ，更佳為 $0 \leq pK_a \leq 5$ 。

【0117】・含氮化合物

作為含氮化合物，例如可列舉：下述式（6）所表示的化合物（以下，亦稱為「含氮化合物（6A）」）、具有兩個氮原子的化合物（以下，亦稱為「含氮化合物（6B）」）、具有三個氮原子的化合物（以下，亦稱為「含氮化合物（6C）」）、含醯胺基的化合物、脲化合物、含氮雜環化合物、具有酸解離性基的含氮化合物等。

[化 23]



（式（6）中， R^{51} 、 R^{52} 及 R^{53} 相互獨立地為氫原子、經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的環烷基、經取代或未經取代的芳基、或者經取代或未經取代的芳烷基）

【0118】關於含氮化合物的具體例，作為含氮化合物（6A），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、三正戊基胺等三烷基胺類；苯胺、2,6-二異丙基苯胺等芳香族胺類等。

作為含氮化合物（6B），例如可列舉乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺等。

作為含氮化合物（6C），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。

【0119】作為含醯胺基的化合物，例如可列舉：甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺、吡咯啉酮、N-甲基吡咯啉酮等。

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。

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-1-基羰氧基乙基)嗎啉等嗎啉類；吡嗪、吡唑等。

【0120】作為具有酸解離性基的含氮化合物，例如可列舉：N-第三丁氧基羰基哌啶、N-第三丁氧基羰基咪唑、N-第三丁氧基羰基苯並咪唑、N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯並咪唑、N-(第三丁氧基羰基)二-正辛基胺、N-(第三丁氧基羰基)二乙醇胺、N-(第三丁氧基羰基)二環己基胺、N-(第三丁氧基羰基)二苯基胺、N-第三丁氧基羰基-4-羥基哌啶、N-第三戊氧基羰基-4-羥基哌啶等。

【0121】·光降解性鹼

光降解性鹼是藉由放射線照射而產生酸的化合物。光降解性鹼所產生的酸為於通常條件下不會誘發酸解離性基的解離的酸。作為光降解性鹼，可較佳地使用藉由放射線的照射而產生羧酸、磺酸或磺醯胺的鎔鹽。

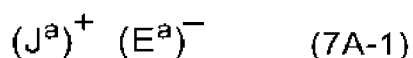
【0122】於本組成物含有酸產生劑與光降解性鹼的情況下，光降解性鹼為藉由曝光而產生比酸產生劑所產生的酸弱的酸的成分。酸

性度的大小可藉由酸解離常數 (pK_a) 進行評價。光降解性鹼所產生的酸的酸解離常數 (pK_a) 較佳為 -3 以上，更佳為 $-1 \leq pK_a \leq 7$ ，進而佳為 $0 \leq pK_a \leq 5$ 。

【0123】光降解性鹼由於在未曝光部具有鹼性，因此顯示出酸擴散抑制作用，但於曝光部，由陽離子發生分解而產生的質子與陰離子產生弱的酸，因此酸擴散抑制作用降低。因此，於包含光降解性鹼的抗蝕劑膜中，於曝光部，所產生的酸效率良好地發揮作用而抗蝕劑膜中的酸解離性基解離，於未曝光部，抗蝕劑膜中的成分不會因酸而發生變化。藉此，曝光部與未曝光部的溶解性的差異更明確地顯現出。

【0124】作為光降解性鹼，例如可列舉具有銻陽離子結構、鏷陽離子結構、四級銨陽離子結構等陽離子結構的鎧鹽。就可將本組成物的感度維持得高、且可形成 LWR 性能更高的抗蝕劑膜的方面而言，作為光降解性鹼，可較佳地使用具有銻陽離子結構或鏷陽離子結構的鎧鹽，具體而言，可較佳地使用選自由下述式 (7A-1) 所表示的化合物、下述式 (7A-2) 所表示的化合物、下述式 (7B-1) 所表示的化合物及下述式 (7B-2) 所表示的化合物所組成的群組中的至少一種。

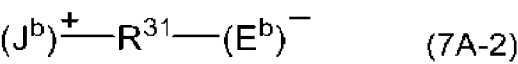
[化 24]



(式 (7A-1) 中， $(J^a)^+$ 為銻陽離子； $(E^a)^-$ 為 OH^- 、 R^a-COO^- 、 $R^a-SO_3^-$ 或 $R^a-N^-(SO_2R^{f2})$ 所表示的陰離子； R^a 為一價烴基，或者為

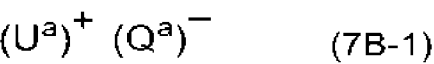
一價烴基中的任意的亞甲基經-O-、-CO-、-COO-、-O-CO-O-、-S-、-SO₂-或-CONR^β-取代的一價基（以下，亦稱為「基 F^A」），或者為一價烴基或基 F^A 的任意的氫原子經氟原子、碘原子或烴基取代的一價基；R^β 為氫原子或一價烴基；R^{f2} 為全氟烷基）

[化 25]



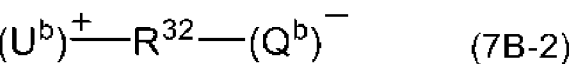
（式（7A-2）中，(J^b)⁺為具有銻陽離子結構的基；(E^b)⁻為^{*2}-COO⁻、^{*2}-SO₃⁻或^{*2}-N⁻(SO₂R^{f2})；「^{*2}」表示鍵結鍵；R^{f2} 為全氟烷基；R³¹ 為單鍵，或者為二價烴基，或者為二價烴基中的任意的亞甲基經-O-、-CO-、-COO-、-O-CO-O-、-S-、-SO₂-或-CONR^β-取代的二價基（以下，亦稱為「基 F^B」），或者為二價烴基或基 F^B 的任意的氫原子經氟原子或烴基取代的二價基；R^β 為氫原子或一價烴基）

[化 26]



（式（7B-1）中，(U^a)⁺為鎢陽離子；(Q^a)⁻為OH⁻、R^α-COO⁻、R^α-SO₃⁻或 R^α-N⁻(SO₂R^{f2})所表示的陰離子；R^α 分別獨立地為一價烴基，或者為一價烴基中的任意的亞甲基經-O-、-CO-、-COO-、-O-CO-O-、-S-、-SO₂-或-CONR^β-取代的一價基 F^A，或者為一價烴基或基 F^A 的任意的氫原子經氟原子或烴基取代的一價基；R^β 為氫原子或一價烴基；R^{f2} 為全氟烷基）

[化 27]



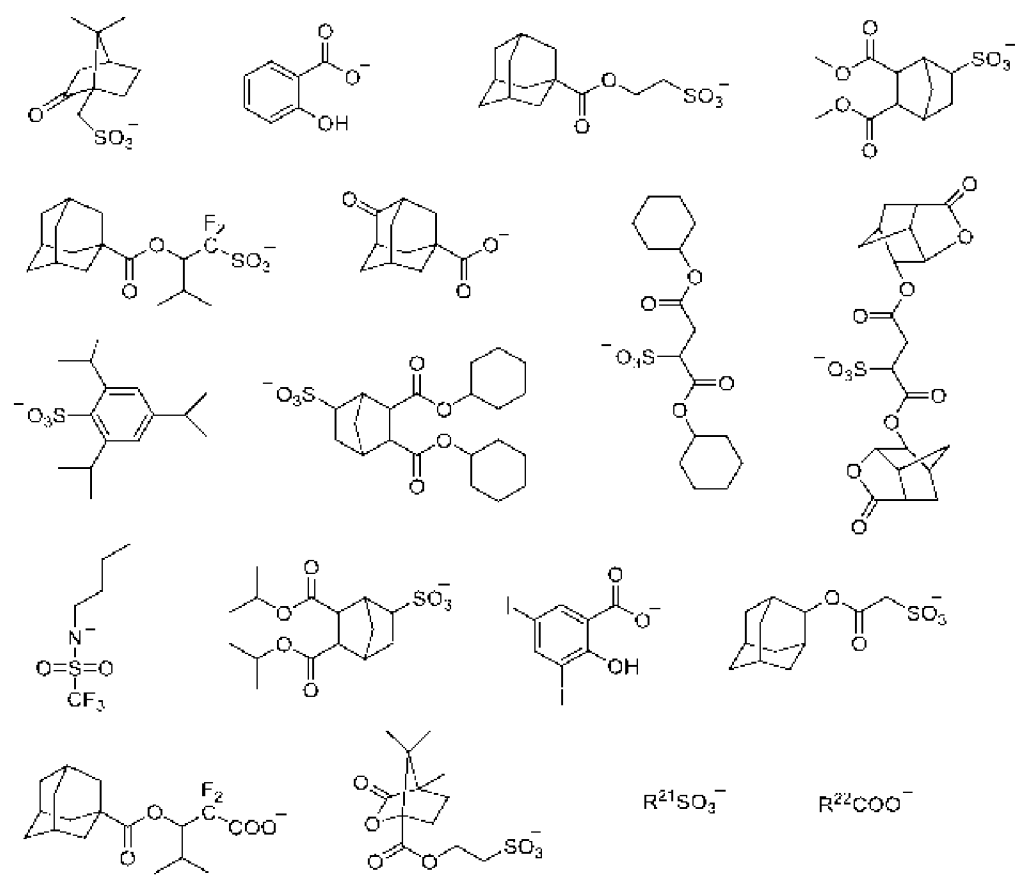
(式(7B-2)中, $(U^b)^+$ 為具有銦陽離子結構的基; $(Q^b)^-$ 為 $^{*2}-COO^-$ 、 $^{*2}-SO_3^-$ 或 $^{*2}-N^-(SO_2R^{f2})$; 「 ^{*2} 」表示鍵結鍵; R^{f2} 為全氟烷基; R^{32} 為單鍵, 或者為二價烴基, 或者為二價烴基中的任意的亞甲基經 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-CONR^B$ -取代的二價基 F^B , 或者為二價烴基或基 F^B 的任意的氫原子經氟原子或烴基取代的二價基; R^B 為氫原子或一價烴基)

【0125】於式(7A-1)中的 $(E^a)^-$ 所表示的一價陰離子、及式(7B-1)中的 $(Q^a)^-$ 所表示的一價陰離子中, 作為 R^a 所表示的一價烴基, 例如可列舉: 碳數 1~10 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。作為該些的具體例, 可列舉作為所述式(2)中的 R^{12} 所表示的碳數 1~20 的一價烴基而例示的基。作為 R^B 所表示的一價烴基, 可列舉: 碳數 1~10 的一價鏈狀烴基、碳數 3~12 的一價脂環式烴基、碳數 6~12 的一價芳香族烴基等。

【0126】作為 R^{f2} 所表示的全氟烷基, 例如可列舉: 三氟甲基、五氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、七氟正丙基、七氟異丙基、九氟正丁基、九氟異丁基、九氟第三丁基等。

【0127】作為 $(E^a)^-$ 或 $(Q^a)^-$ 所表示的陰離子的具體例, 例如可列舉下述式所表示的結構等。其中, 並不限定於該些具體例。再者, 下述式中, R^{21} 及 R^{22} 分別獨立地為碳數 1~20 的烷基。

[化 28]



【0128】於式（7A-1）中，作為(J^a)⁺所表示的銻陽離子，可列舉所述式（X-1）～式（X-4）所表示的銻陽離子。於式（7B-1）中，作為(U^a)⁺所表示的銻陽離子，可列舉所述式（X-5）或式（X-6）所表示的銻陽離子。

【0129】於式（7A-2）中的(E^b)⁻以及式（7B-2）中的(Q^b)⁻中，關於R^{f2}所表示的全氟烷基的具體例，可列舉作為式（7A-1）及式（7B-1）中的 R^{f2} 而例示的基。

作為式（7A-2）中的 R³¹ 以及式（7B-2）中的 R³² 所表示的二價烴基，可列舉自作為 R^a 所表示的一價烴基而例示的基中除去一個氫原子後的基。

【0130】作為式（7A-2）中的「-R³¹-(E^b)⁻」及式（7B-2）中的「-R³²-(Q^b)⁻」所表示的部分結構的具體例，可列舉自作為式（7A-1）中的

或者組合使用兩種以上。

【0134】於本組成物含有酸擴散控制劑的情況下，相對於聚合物(A) 100 質量份，本組成物中的酸擴散控制劑的含有比例較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 1 質量份以上，進而佳為 3 質量份以上。另外，相對於聚合物(A) 100 質量份，酸擴散控制劑的含有比例較佳為 50 質量份以下，更佳為 45 質量份以下，進而佳為 40 質量份以下。藉由將酸擴散控制劑的含有比例設為所述範圍，可進一步提高本組成物的 LWR 性能，就所述方面而言適宜。作為酸擴散控制劑，可單獨使用一種，亦可組合使用兩種以上。

【0135】（溶劑）

溶劑只要為能夠將調配至本組成物中的成分溶解或分散的溶媒即可，並無特別限定。作為溶劑，例如可列舉：醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯類、烴類等。

【0136】作為醇類，例如可列舉：4-甲基-2-戊醇、正己醇等碳數 1～18 的脂肪族單醇類；環己醇等碳數 3～18 的脂環式單醇類；1,2-丙二醇等碳數 2～18 的多元醇類；丙二醇單甲醚等碳數 3～19 的多元醇部分醚類等。作為醚類，例如可列舉：二乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚、二異戊醚、二己醚、二庚醚等二烷基醚類；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚類；二苯醚、苯甲醚等含芳香環的醚類等。

【0137】作為酮類，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、乙基正丁基酮、甲基正己基酮、二異丁基酮、三甲基壬酮等鏈狀酮類；環戊

酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮等環狀酮類；2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮、二丙酮醇等。作為醯胺類，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺類；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺等鏈狀醯胺類等。

【0138】作為酯類，例如可列舉：乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯類；丙二醇乙酸酯等多元醇羧酸酯類；丙二醇單甲醚乙酸酯（乙酸丙二醇單甲醚）等多元醇部分醚羧酸酯類；草酸二乙酯等多元羧酸二酯類；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯類； γ -丁內酯等環狀酯類等。作為烴類，例如可列舉：正戊烷、正己烷等碳數 5~12 的脂肪族烴類；甲苯、二甲苯等碳數 6~16 的芳香族烴類等。

【0139】該些中，作為溶劑，較佳為包含選自由酯類及酮類所組成的群組中的至少一種，更佳為包含選自由多元醇部分醚羧酸酯類及環狀酮類所組成的群組中的至少一種。作為溶劑，可使用一種或兩種以上。

【0140】（高氟含量聚合物）

高氟含量聚合物（以下，亦稱為「聚合物（F）」）為氟原子的質量含有率比聚合物（A）大的聚合物。於本組成物含有聚合物（F）的情況下，可使聚合物（F）相對於聚合物（A）更偏向存在於抗蝕劑膜的表層，藉此於液浸曝光時可提高抗蝕劑膜表面的撥水性。

【0141】聚合物（F）的氟原子含有率只要比聚合物（A）大即可，並無特別限定。聚合物（F）的氟原子含有率較佳為 1 質量%以上，

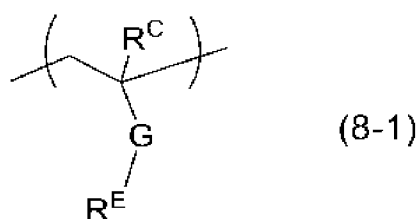
更佳為 2 質量%以上，進而佳為 4 質量%以上，特佳為 7 質量%以上。另外，聚合物 (F) 的氟原子含有率較佳為 60 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進而佳為 30 質量%以下。聚合物的氟原子含有率 (質量%) 可藉由 ^{13}C -核磁共振 (^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance, ^{13}C -NMR) 光譜測定等求出聚合物的結構，並根據該結構來算出。

【0142】作為聚合物 (F) 所具有的包含氟原子的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (f)」)，例如可列舉下述所示的結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 等。聚合物 (F) 可具有結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 的一者作為結構單元 (f)，亦可具有結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 兩者。

【0143】・結構單元 (fa)

結構單元 (fa) 為下述式 (8-1) 所表示的結構單元。聚合物 (F) 可藉由具有結構單元 (fa) 來調整氟原子含有率。

[化 32]



(式 (8-1) 中， R^{C} 為氫原子、氟基、甲基或三氟甲基；G 為單鍵、氧原子、硫原子、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{NH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ ； R^{E} 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)

【0144】於所述式（8-1）中，就提供結構單元（fa）的單量體的共聚性的觀點而言， R^C 較佳為氫原子及甲基，更佳為甲基。另外，就提供結構單元（fa）的單量體的共聚性的觀點而言，G 較佳為單鍵或-COO-，更佳為-COO-。

【0145】作為 R^E 所表示的碳數 1~20 的一價氟化鏈狀烴基，可列舉碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的烷基所具有的氫原子的一部分或全部經氟原子取代的基。作為 R^E 所表示的碳數 3~20 的一價氟化脂環式烴基，可列舉碳數 3~20 的單環或多環的脂環式烴基所具有的氫原子的一部分或全部經氟原子取代的基。該些中， R^E 較佳為一價氟化鏈狀烴基，更佳為一價氟化烷基，進而佳為 2,2,2-三氟乙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙基或 5,5,5-三氟-1,1-二乙基戊基。

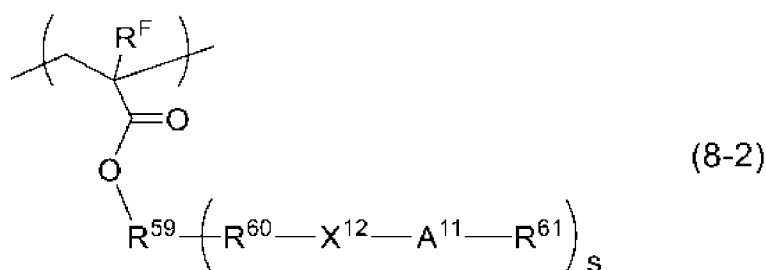
【0146】於聚合物（F）具有結構單元（fa）的情況下，相對於構成聚合物（F）的所有結構單元，結構單元（fa）的含有比例較佳為 30 莫耳%以上，更佳為 40 莫耳%以上，進而佳為 50 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物（F）的所有結構單元，結構單元（fa）的含有比例較佳為 95 莫耳%以下，更佳為 90 莫耳%以下，進而佳為 85 莫耳%以下。藉由將結構單元（fa）的含有比例設為所述範圍，可更適度地調整聚合物（F）的氟原子的質量含有率，從而進一步促進向抗蝕劑膜的表層的偏向存在化，藉此可進一步提高液浸曝光時的抗蝕劑膜的撥水性。

【0147】・結構單元（fb）

結構單元（fb）為下述式（8-2）所表示的結構單元。聚合物

(F)藉由具有結構單元(fb)，而提高於鹼性顯影液中的溶解性，藉此可進一步抑制顯影缺陷的產生。

[化 33]



(式(8-2)中， R^{F} 為氫原子、氟基、甲基或三氟甲基； R^{59} 為碳數1~20的(s+1)價的烴基，或者為於該烴基的 R^{60} 側的末端鍵結有氧原子、硫原子、 $-\text{NR}'$ -、羰基、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 的基； R' 為氫原子或者一價有機基； R^{60} 為單鍵或碳數1~20的二價有機基； X^{12} 為單鍵、碳數1~20的烴基或碳數1~20的二價氟化鏈狀烴基； A^{11} 為氧原子、 $-\text{NR}''$ -、 $-\text{CO}-\text{O}-*$ 或 $-\text{SO}_2-\text{O}-*$ ； R'' 為氫原子或碳數1~10的一價烴基；「*」表示與 R^{61} 鍵結的鍵結部位； R^{61} 為氫原子或碳數1~30的一價有機基；s為1~3的整數；其中，於s為2或3的情況下，多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別相同或不同)

【0148】結構單元(fb)分為具有鹼可溶性基的情況、與具有藉由鹼的作用發生解離而於鹼性顯影液中的溶解性增大的基(以下，亦簡稱為「鹼解離性基」)的情況。

【0149】於結構單元(fb)具有鹼可溶性基的情況下， R^{61} 為氫原子， A^{11} 為氧原子、 $-\text{CO}-\text{O}-*$ 或 $-\text{SO}_2-\text{O}-*$ 。「*」表示與 R^{61} 鍵結的部位。 X^{12} 為單鍵、碳數1~20的烴基或碳數1~20的二價氟化鏈狀烴

基。於 A^{11} 為氧原子的情況下， X^{12} 為於 A^{11} 所鍵結的碳原子上具有氟原子或氟烷基的氟化烴基。 R^{60} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。於 s 為 2 或 3 的情況下，多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別互相同或不同。藉由結構單元 (fb) 具有鹼可溶性基，可提高對於鹼性顯影液的親和性，抑制顯影缺陷。

【0150】於結構單元 (fb) 具有鹼解離性基的情況下， R^{61} 為碳數 1~30 的一價有機基， A^{11} 為氧原子、 $-NR''-$ 、 $-CO-O-*$ 或 $-SO_2-O-*$ 。

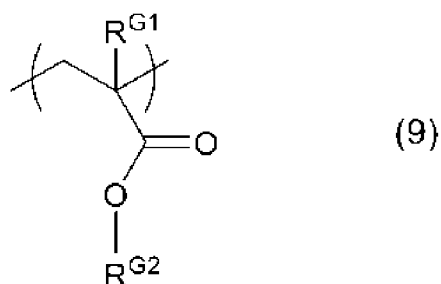
「*」表示與 R^{61} 鍵結的部位。 X^{12} 為單鍵或碳數 1~20 的二價氟化鏈狀烴基。 R^{60} 為單鍵或碳數 1~20 的二價有機基。於 A^{11} 為 $-CO-O-*$ 或 $-SO_2-O-*$ 的情況下， X^{12} 或 R^{61} 於與 A^{11} 鍵結的碳原子或與其鄰接的碳原子上具有氟原子。於 A^{11} 為氧原子的情況下， X^{12} 或 R^{60} 為單鍵， R^{59} 為於碳數 1~20 的烴基的 R^{60} 側的末端鍵結有羰基的結構， R^{61} 為具有氟原子的有機基。於 s 為 2 或 3 的情況下，多個 R^{60} 、 X^{12} 、 A^{11} 及 R^{61} 分別互相同或不同。藉由結構單元 (fb) 具有鹼解離性基，於鹼顯影步驟中抗蝕劑膜表面自疏水性向親水性變化。藉此，可提高對於顯影液的親和性，可更有效率地抑制顯影缺陷。作為具有鹼解離性基的結構單元 (fb)，特佳為 A^{11} 為 $-CO-O-*$ ， R^{61} 或 X^{12} 或者該些兩者具有氟原子。

【0151】於聚合物 (F) 具有結構單元 (fb) 的情況下，相對於構成聚合物 (F) 的所有結構單元，結構單元 (fb) 的含有比例較佳為 40 莫耳%以上，更佳為 50 莫耳%以上，進而佳為 60 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物 (F) 的所有結構單元，結構單元 (fb)

的含有比例較佳為 95 莫耳%以下，更佳為 90 莫耳%以下，進而佳為 85 莫耳%以下。藉由將結構單元 (fb) 的含有比例設為所述範圍，可進一步提高液浸曝光時的抗蝕劑膜的撥水性。

【0152】聚合物 (F) 除了包含結構單元 (fa) 及結構單元 (fb) 以外，亦可包含具有酸解離性基的結構單元 (I)、或下述式 (9) 所表示的具有脂環式烴結構的結構單元 (以下，亦稱為「結構單元 (G)」)。

[化 34]



(所述式 (9) 中， R^{G1} 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基； R^{G2} 為碳數 3~20 的一價脂環式烴基)

【0153】於所述式 (9) 中，作為 R^{G2} 所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基，可列舉作為所述式 (3) 的 $R^{13} \sim R^{15}$ 所表示的碳數 3~20 的一價脂環式烴基而例示的基。

【0154】於聚合物 (F) 包含所述式 (9) 所表示的結構單元的情況下，相對於構成聚合物 (F) 的所有結構單元，該結構單元的含有比例較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進而佳為 30 莫耳%以上。另外，相對於構成聚合物 (F) 的所有結構單元，所述式 (9) 所表示的結構單元的含有比例較佳為 70 莫耳%以下，更

佳為 60 莫耳%以下，進而佳為 50 莫耳%以下。

【0155】聚合物（F）的利用 GPC 而得的 M_w 較佳為 1,000 以上，更佳為 3,000 以上，進而佳為 4,000 以上。另外，聚合物（F）的 M_w 較佳為 50,000 以下，更佳為 30,000 以下，進而佳為 20,000 以下。聚合物（F）的利用 GPC 而得的 M_n 與 M_w 之比所表示的分子量分佈（ M_w/M_n ）較佳為 1 以上且 5 以下，更佳為 1 以上且 3 以下。

【0156】於本組成物含有聚合物（F）的情況下，相對於聚合物（A）100 質量份，本組成物中的聚合物（F）的含有比例較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 0.5 質量份以上，進而佳為 1 質量份以上。另外，相對於聚合物（A）100 質量份，聚合物（F）的含有比例較佳為 10 質量份以下，更佳為 7 質量份以下，進而佳為 5 質量份以下。再者，本組成物可單獨含有一種聚合物（F），或者亦可組合含有兩種以上。

【0157】·其他任意成分

本組成物亦可進而含有與所述聚合物（A）、化合物（B）、酸擴散控制劑、溶劑及聚合物（F）不同的成分（以下，亦稱為「其他任意成分」）。作為其他任意成分，可列舉：化合物（B）以外的酸產生劑、界面活性劑、含脂環式骨架的化合物（例如，1-金剛烷羧酸、2-金剛烷酮、脫氧膽酸第三丁酯等）、增感劑、偏向存在化促進劑等。本組成物中的其他任意成分的含有比例可於不損害本揭示的效果的範圍內根據各成分適宜選擇。

【0158】再者，於在本組成物中調配化合物（B）以外的酸產生劑的情況下，就獲得能夠形成顯示出良好的感度、並且 LWR 性能及圖案形狀性優異且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案的感放射線性組成物的觀點而言，相對於本組成物中所含的酸產生劑的總量，化合物（B）以外的酸產生劑的含有比例較佳為 5 質量%以下，更佳為 3 質量%以下，進而佳為 1 質量%以下，特佳為 0.5 質量%以下。

【0159】＜感放射線性組成物的製造方法＞

本組成物例如可藉由如下方式來製造：以所需的比例將聚合物（A）及化合物（B）、以及此外的視需要的溶劑等成分混合，較佳為使用過濾器（例如，孔徑 0.2 μm 左右的過濾器）等對所獲得的混合物進行過濾。本組成物的固體成分濃度較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上，進而佳為 1 質量%以上。另外，本組成物的固體成分濃度較佳為 50 質量%以下，更佳為 20 質量%以下，進而佳為 5 質量%以下。藉由將本組成物的固體成分濃度設為所述範圍，可使塗佈性良好，可使抗蝕劑圖案的形狀良好。

【0160】如此獲得的本組成物亦可用作使用鹼性顯影液來形成圖案的正型圖案形成用組成物，亦可用作使用含有有機溶媒的顯影液來形成圖案的負型圖案形成用組成物。該些中，就顯示出高感度、並且藉由曝光後的抗蝕劑膜的顯影而顯現出優異的圖案矩形性的效果更高的方面而言，本組成物作為使用鹼性顯影液的正型圖案形成用組成物特別適宜。

【0161】《抗蝕劑圖案形成方法》

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

【0162】[塗敷步驟]

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

【0163】於接下來的曝光步驟中進行液浸曝光的情況下，不管本組

成物中的聚合物（F）等撥水性聚合物添加劑的有無，出於避免液浸液與抗蝕劑膜的直接接觸的目的，亦可於由本組成物所形成的抗蝕劑膜上進一步設置對液浸液而言為不溶性的液浸用保護膜。作為液浸用保護膜，亦可使用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）、及與顯影步驟的顯影同時剝離的顯影液剝離型保護膜（例如，參照國際公開第 2005/069076 號、國際公開第 2006/035790 號）的任一種。就產量的觀點而言，較佳為使用顯影液剝離型液浸用保護膜。

【0164】[曝光步驟]

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

【0165】較佳為於所述曝光後進行曝光後烘烤（PEB），於抗蝕劑膜的曝光部，利用藉由曝光而自感放射線性酸產生劑產生的酸來促進酸解離性基的解離。藉由該 PEB，可於曝光部與未曝光部之間增大對於顯影液的溶解性的差異。PEB 的溫度較佳為 50℃ 以上，

更佳為 80℃ 以上。另外，PEB 的溫度較佳為 180℃ 以下，更佳為 130℃ 以下。PEB 的時間較佳為 5 秒以上，更佳為 10 秒以上。另外，PEB 的時間較佳為 600 秒以下，更佳為 300 秒以下。

【0166】[顯影步驟]

於顯影步驟中，利用顯影液對所述曝光後的抗蝕劑膜進行顯影。藉此，可形成所需的抗蝕劑圖案。顯影液可為鹼性顯影液，亦可為有機溶媒顯影液。顯影液可根據目標圖案（正型圖案或負型圖案）來適宜選擇。

【0167】作為用於鹼顯影的顯影液，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-壬烯等鹼性化合物中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。

【0168】作為有機溶媒顯影中使用的顯影液，可列舉：烴類、醚類、酯類、酮類、醇類等有機溶媒、或者含有該有機溶媒的溶媒。作為有機溶媒，例如可列舉作為可調配至本組成物中的溶劑而列舉的溶劑的一種或兩種以上等。該些中，較佳為醚類、酯類及酮類。作為醚類，較佳為二醇醚類，更佳為乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚。作為酯類，較佳為乙酸酯類，更佳為乙酸正丁酯、乙酸戊酯。作為

酮類，較佳為鏈狀酮，更佳為 2-庚酮。作為顯影液中的有機溶媒的含量，較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，進而佳為 95 質量%以上，特佳為 99 質量%以上。作為顯影液中的有機溶媒以外的成分，例如可列舉水、矽油等。

【0169】作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止固定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；一邊以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一邊朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）等。於顯影後，一般而言利用水或醇等淋洗液進行清洗並加以乾燥。

[實施例]

【0170】以下，基於實施例對本揭示進行具體說明，但本揭示並不限定於該些實施例。再者，以下的例子中的「份」及「%」只要無特別說明則為質量基準。以下示出各種物性值的測定方法。

【0171】[重量平均分子量（ M_w ）、數量平均分子量（ M_n ）及分散度（ M_w/M_n ）]

關於聚合物的 M_w 及 M_n ，使用東曹（Tosoh）公司製造的 GPC 管柱（G2000HXL：兩根、G3000HXL：一根、G4000HXL：一根），於流量：1.0 mL/分鐘、溶出溶媒：四氫呋喃、試樣濃度：1.0 質量%、試樣注入量：100 μ L、管柱溫度：40℃、檢測器：示差折射計的分析條件下，藉由以單分散聚苯乙烯為標準的凝膠滲透層析法

(GPC) 進行測定。另外，分散度 (M_w/M_n) 是根據 M_w 及 M_n 的測定結果而算出。

【0172】 [^{13}C -NMR 分析]

聚合物的 ^{13}C -NMR 分析是使用核磁共振裝置(日本電子(股)的「JNM-代爾塔 (JNM-Delta) 400」) 來進行。

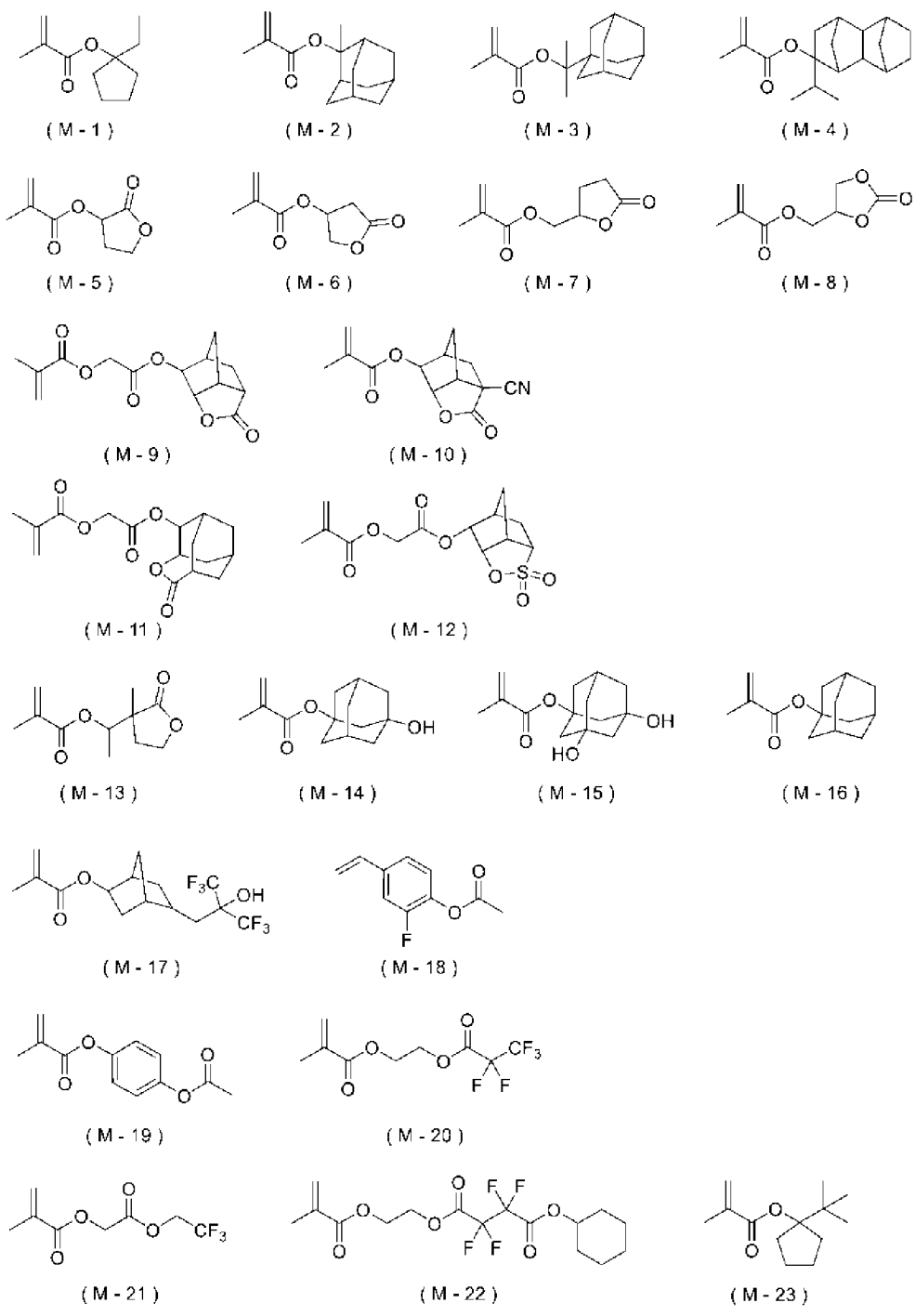
【0173】 各例中的感放射線性組成物的製備中使用的[A]樹脂、[B]感放射線性酸產生劑、[C]酸擴散控制劑、[E]溶劑及[F]高氟含量樹脂為如下所述。

【0174】 <[A]樹脂及[F]高氟含量樹脂>

·[A]樹脂及[F]高氟含量樹脂的合成

以下示出各樹脂及高氟含量樹脂的合成中使用的單量體。再者，於以下的合成例中，只要並無特別說明，則「質量份」是指將所使用的單量體的合計質量設為 100 質量份時的值，「莫耳%」是指將所使用的單量體的合計莫耳數設為 100 莫耳%時的值。

【0175】 [化 35]



【0176】[合成例 1]

(樹脂 (A-1) の合成)

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 AIBN (偶

氮雙異丁腈)(相對於所使用的單量體的合計 100 莫耳%而為 5 莫耳%)來製備單量體溶液。向反應容器中放入 2-丁酮(100 質量份),氮氣沖洗 30 分鐘後,將反應容器內設為 80℃,一邊攪拌一邊花費 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。於聚合反應結束後,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:85%)。樹脂(A-1)的 Mw 為 7,100, Mw/Mn 為 1.61。另外, ¹³C-NMR 分析的結果為源自單量體(M-1)、單量體(M-2)、單量體(M-5)、單量體(M-10)及單量體(M-14)的各結構單元的含有比例分別為 40.3 莫耳%、9.2 莫耳%、20.5 莫耳%、19.8 莫耳%及 10.2 莫耳%。

【0177】[合成例 2~合成例 13]

(樹脂(A-2)~樹脂(A-13)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-13)。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)。

【0178】[表 1]

	[A]樹脂	提供結構單元 (I) 的單量體			提供結構單元 (II-1) 的單量體			提供結構單元 (II-2) 的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)		
合成例 1	A-1	M-1	40	40.3	M-5	20	20.5	M-14	10	10.2	7100	1.61
		M-2	10	9.2	M-10	20	19.8					
合成例 2	A-2	M-1	30	30.2	M-9	50	50.6	-	-	-	7700	1.51
		M-2	20	19.2								
合成例 3	A-3	M-1	30	31.0	M-11	50	49.4	-	-	-	7200	1.59
		M-3	20	19.6								
合成例 4	A-4	M-1	40	40.5	M-12	50	49.2	-	-	-	6800	1.61
		M-3	10	10.3								
合成例 5	A-5	M-1	40	40.6	M-13	50	51.3	-	-	-	6900	1.44
		M-4	10	8.1								
合成例 6	A-6	M-1	40	40.9	M-6	20	20.5	M-15	10	10.0	7500	1.51
		M-4	10	8.3	M-9	20	20.3					
合成例 7	A-7	M-1	50	50.2	M-10	30	29.6	M-14	20	20.2	7200	1.55
合成例 8	A-8	M-1	40	40.0	M-7	20	20.5	M-15	10	9.2	7100	1.62
		M-3	10	10.1	M-11	20	20.2					
合成例 9	A-9	M-1	50	50.3	M-8	50	49.7	-	-	-	7000	1.51
合成例 10	A-10	M-1	40	40.2	M-9	60	59.8	-	-	-	6700	1.50
合成例 11	A-11	M-2	40	39.4	M-10	60	60.6	-	-	-	7500	1.49
合成例 12	A-12	M-23	40	39.5	M-5	20	20.3	M-14	5	5.1	12300	1.59
		M-2	10	10.2	M-12	25	24.9					
合成例 13	A-13	M-23	40	40.2	M-6	20	19.9	M-15	5	5.2	16400	1.61
		M-3	10	9.7	M-11	25	25.0					

【0179】[合成例 14]

(樹脂 (A-14) 的合成)

將單量體 (M-1) 及單量體 (M-18) 以莫耳比率為 50/50 (莫耳%) 的方式溶解於 1-甲氧基-2-丙醇 (200 質量份) 中, 添加作為起始劑的 AIBN (5 莫耳%) 來製備單量體溶液。向反應容器中放入 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℃, 一邊攪拌一邊花費 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。於聚合反應結束後, 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), 一邊攪拌一邊於 70℃ 下實施 6 小時水解反應。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, 滴加至水 (500 質量份) 中使樹脂凝固。對所獲得的固體進行過濾分離, 於 50℃ 下乾燥 13 小時而獲得白色粉末狀的樹脂 (A-14) (產率: 81%)。樹脂 (A-14) 的 M_w 為 5,500, M_w/M_n 為 1.62。另外, ^{13}C -NMR 分析的結果為源自單量體 (M-1) 及單量體 (M-18) 的各結構單元的含有比例分別為 50.2 莫耳% 及 49.8 莫耳%。

【0180】[合成例 15~合成例 18]

（樹脂（A-15）～樹脂（A-18）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 14 同樣地合成樹脂（A-15）～樹脂（A-18）。再者，提供結構單元（III）的單量體中，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。

【0181】[表 2]

	[A]樹脂	提供結構單元（Ⅰ）的單量體			提供結構單元（Ⅱ-2）的單量體			提供結構單元（Ⅲ）的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例 （莫耳%）	結構單元 含有比例 （莫耳%）	種類	調配比例 （莫耳%）	結構單元 含有比例 （莫耳%）	種類	調配比例 （莫耳%）	結構單元 含有比例 （莫耳%）		
合成例 14	A-14	M-1	50	50.2	-	-	-	M-18	50	49.8	5500	1.62
合成例 15	A-15	M-3	50	46.6	M-14	10	11.1	M-19	40	42.3	5600	1.55
合成例 16	A-16	M-2	50	48.1	M-17	20	21.3	M-18	30	30.6	5100	1.59
合成例 17	A-17	M-1	55	55.7	M-17	15	15.1	M-19	30	29.2	6100	1.50
合成例 18	A-18	M-23	55	55.1	M-15	5	4.9	M-18	40	40.0	13100	1.56

【0182】[合成例 19]

（高氟含量樹脂（F-1）的合成）

將單量體（M-1）及單量體（M-20）以莫耳比率為 20/80（莫耳%）的方式溶解於 2-丁酮（200 質量份）中，添加作為起始劑的 AIBN（4 莫耳%）來製備單量體溶液。向反應容器中放入 2-丁酮（100 質量份），氮氣沖洗 30 分鐘後，將反應容器內設為 80℃，一邊攪拌一邊花費 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。於聚合反應結束後，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，將該作業重覆 3 次。將溶媒置換成丙二醇單甲醚乙酸酯，藉此獲得高氟含量樹脂（F-1）的溶液（產率：75%）。高氟含量樹脂（F-1）的 Mw 為 6,200，Mw/Mn 為 1.77。另外，¹³C-NMR 分析的結果為源自（M-1）及（M-20）的各結構單元的含有比例分別為 19.5 莫耳%及 80.5 莫耳%。

【0183】[合成例 20～合成例 23]

（高氟含量樹脂（F-2）～高氟含量樹脂（F-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 19 同樣地合成高氟含量樹脂（F-2）～高氟含量樹脂（F-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。

【0184】[表 3]

	[F]高氟含量樹脂	提供結構單元 (f) 的單量體			提供結構單元 (I) 的單量體			提供結構單元 (II-2) 的單量體			提供其他結構單元的單量體			Mw	Mw/Mn
		種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)	種類	調配比例 (莫耳%)	結構單元 含有比例 (莫耳%)		
合成例 19	F-1	M-20	80	80.5	M-1	20	19.5	-	-	-	-	-	-	6200	1.77
合成例 20	F-2	M-21	80	80.2	M-1	20	19.8	-	-	-	-	-	-	7100	1.82
合成例 21	F-3	M-22	60	61.3	-	-	-	-	-	-	M-16	40	38.7	6900	1.91
合成例 22	F-4	M-22	60	60.2	M-2	20	19.4	M-14	20	20.4	-	-	-	7300	1.88
合成例 23	F-5	M-20	60	60.0	M-3	10	10.1	M-17	30	29.9	-	-	-	6700	1.87

【0185】 < [B]感放射線性酸產生劑 >

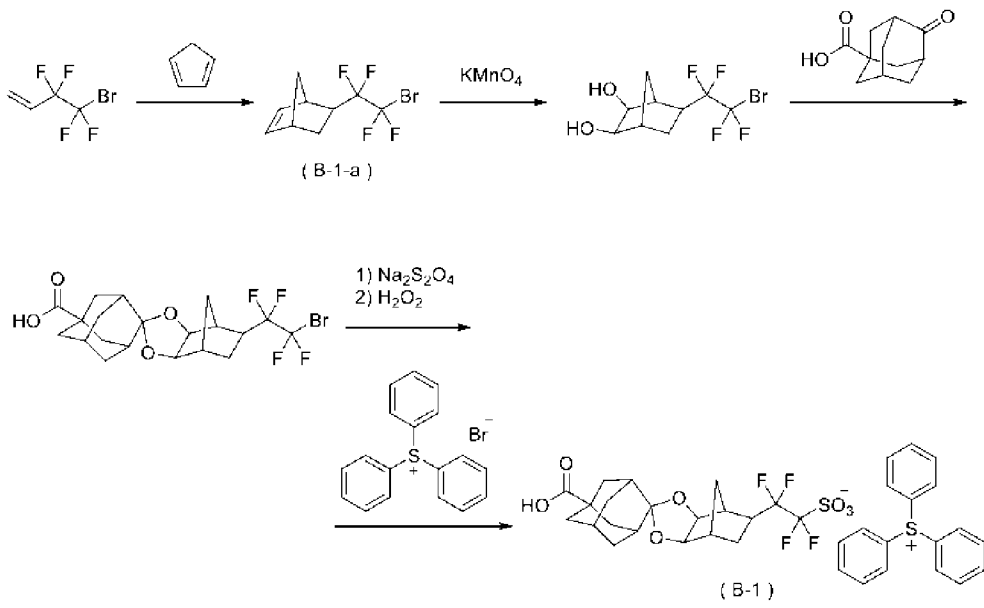
[感放射線性酸產生劑（B）的合成]

[合成例 24]

（化合物（B-1）的合成）

按照以下的合成流程合成化合物（B-1）。

[化 36]



【0186】於反應容器中向 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯 20.0 mmol 中加

入環戊二烯 20.0 mmol 以及氯化甲烷 50 g，於室溫下攪拌 3 小時。

其後，加水稀釋後，加入氯化甲烷進行提取，並分離有機層。對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烯烴體（以下，亦稱為「烯烴體（B-1-a）」）。

【0187】向烯烴體（B-1-a）中加入高錳酸鉀 40.0 mmol 及乙腈 50 g，於 50℃ 下攪拌 10 小時。其後，加入飽和硫代硫酸鈉水溶液，

使反應停止後，加入乙酸乙酯進行提取，並分離有機層。對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二醇體。

【0188】向所述二醇體中加入 2-金剛烷酮-5-羧酸 20.0 mmol、硫酸 2.00 mmol 及二氯甲烷 50 g，於室溫下攪拌 24 小時。其後，加水稀釋後，加入乙酸乙酯進行提取，並分離有機層。對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縮醛體。

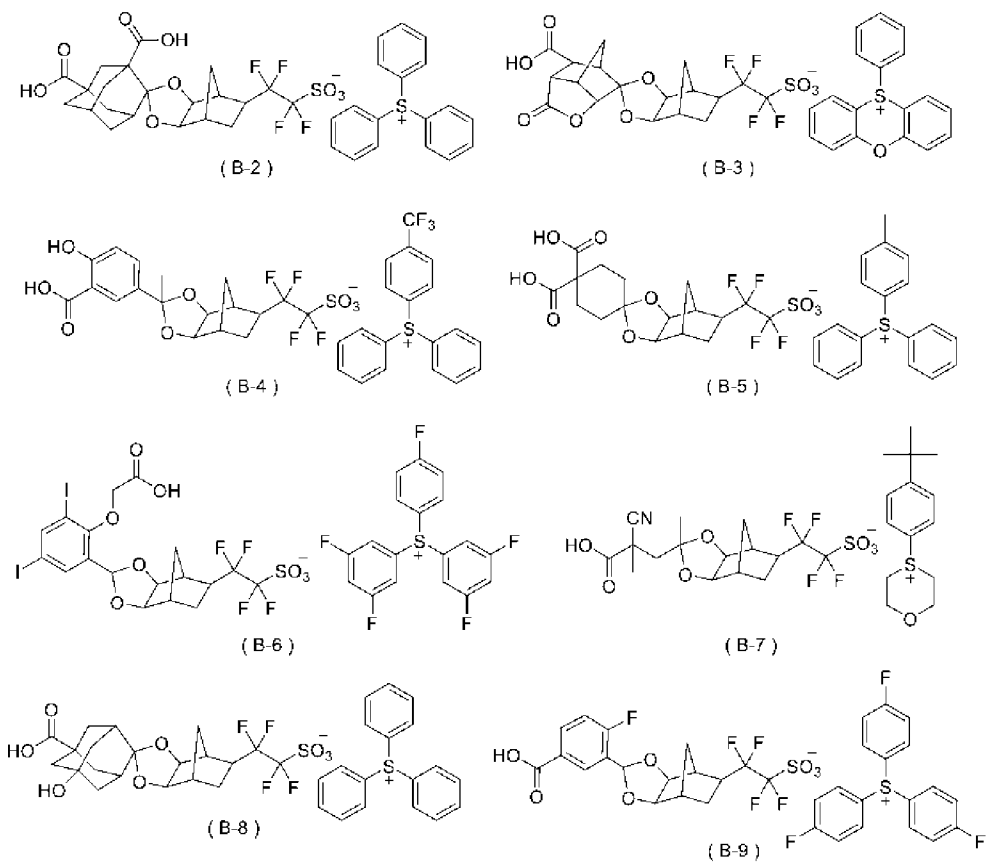
【0189】向所述縮醛體中加入乙腈：水（1：1（質量比））的混合液而製成 1 M 溶液後，加入連二亞硫酸鈉 40.0 mmol 與碳酸氫鈉 60.0 mmol，於 70℃ 下反應 4 小時。利用乙腈進行提取並將溶媒蒸餾去除後，加入乙腈：水（3：1（質量比））的混合液，製成 0.5 M 溶液。加入過氧化氫水 60.0 mmol 及鎢酸鈉 2.00 mmol，於 50℃ 下加熱攪拌 12 小時。利用乙腈進行提取並將溶媒蒸餾去除，藉此獲得磺酸鈉鹽化合物。向所述磺酸鈉鹽化合物中加入三苯基溴化銻 20.0 mmol，並加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，藉此製成 0.5 M 溶液。於室溫下激烈攪拌 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所述式（B-1）所表示的化合物（B-1）。

【0190】 [合成例 25～合成例 32]

（化合物（B-2）～化合物（B-9）的合成）

適宜變更原料及前驅物，除此以外與合成例 24 同樣地合成下述式（B-2）～式（B-9）的各者所表示的鎘鹽化合物。

[化 37]

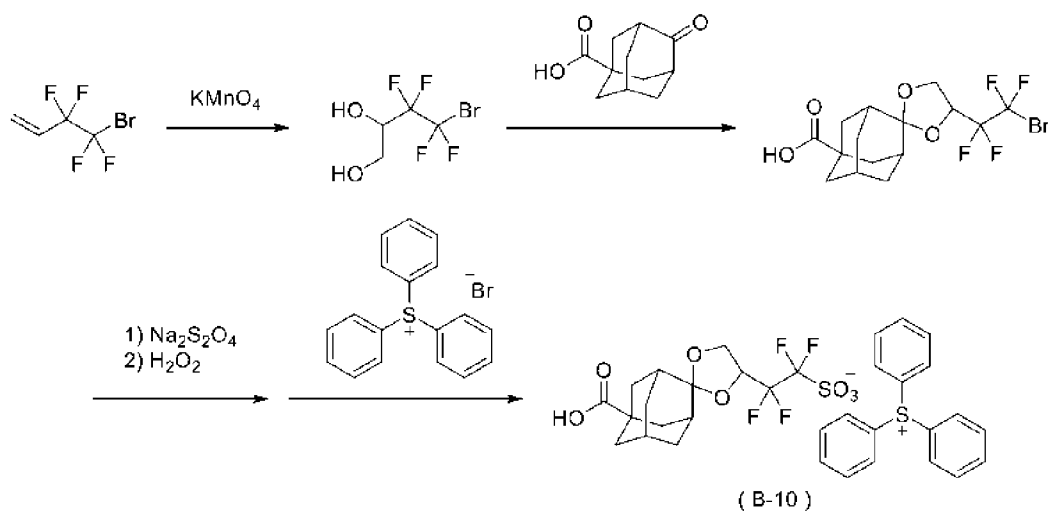


【0191】 [合成例 33]

（化合物（B-10）的合成）

按照以下的合成流程合成化合物（B-10）。

[化 38]



【0192】向反應容器中加入 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁烯 20.0 mmol、高錳酸鉀 40.0 mmol、以及乙腈 50 g，於 50℃ 下攪拌 10 小時。其後，加入飽和硫代硫酸鈉水溶液，使反應停止後，加入乙酸乙酯進行提取，並分離有機層。對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二醇體。

【0193】向所述二醇體中加入 2-金剛烷酮-5-羧酸 20.0 mmol、硫酸 2.00 mmol 及二氯甲烷 50 g，於室溫下攪拌 24 小時。其後，加水稀釋後，加入乙酸乙酯進行提取，並分離有機層。對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縮醛體。

【0194】向所述縮醛體中加入乙腈：水（1：1（質量比））的混合液而製成 1 M 溶液後，加入連二亞硫酸鈉 40.0 mmol 與碳酸氫鈉 60.0

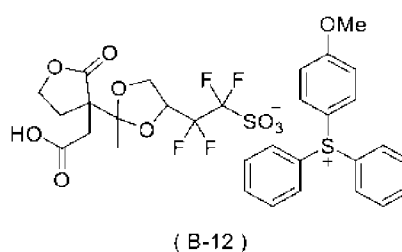
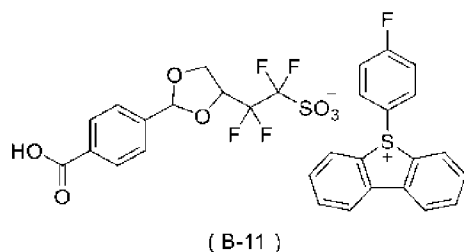
mmol，於 70℃ 下反應 4 小時。利用乙腈進行提取並將溶媒蒸餾去除後，加入乙腈：水（3：1（質量比））的混合液，製成 0.5 M 溶液。加入過氧化氫水 60.0 mmol 及鎢酸鈉 2.00 mmol，於 50℃ 下加熱攪拌 12 小時。利用乙腈進行提取並將溶媒蒸餾去除，藉此獲得磺酸鈉鹽化合物。向所述磺酸鈉鹽化合物中加入三苯基溴化鎢 20.0 mmol，並加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，藉此製成 0.5 M 溶液。於室溫下激烈攪拌 3 小時後，加入二氯甲烷進行提取，並分離有機層。對所獲得的有機層利用硫酸鈉進行乾燥後，將溶媒蒸餾去除，並利用管柱層析法進行精製，藉此以良好的產率獲得所述式（B-10）所表示的化合物（B-10）。

【0195】[合成例 34 及合成例 35]

（化合物（B-11）及化合物（B-12）的合成）

適宜變更原料及前驅物，除此以外與合成例 33 同樣地合成下述式（B-11）及式（B-12）的各者所表示的鎢鹽化合物。

[化 39]

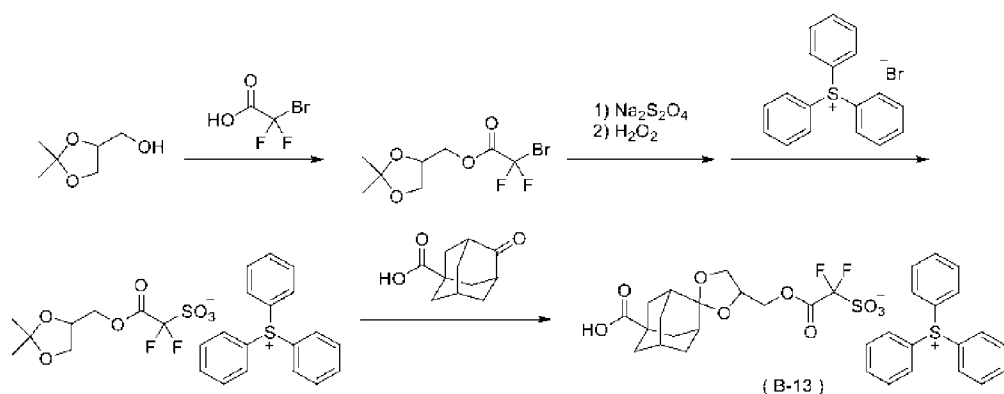


【0196】[合成例 36]

（化合物（B-13）的合成）

按照以下的合成流程合成化合物（B-13）。

[化 40]



【0197】向反應容器中加入 1,2-亞異丙基二醇 20.0 mmol、溴二氟乙酸 20.0 mmol、二環己基碳二醯亞胺 30.0 mmol 以及乙腈 50 g，於室溫下攪拌 4 小時。其後，加水稀釋後，加入乙酸乙酯進行提取，並分離有機層。對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酯體。

【0198】向所述酯體中加入乙腈：水（1：1（質量比））的混合液而製成 1 M 溶液後，加入連二亞硫酸鈉 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。向所述磺酸鈉鹽化合物中加入三苯基溴化銻 20.0 mmol，並加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，藉此製成 0.5 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鎘鹽體。

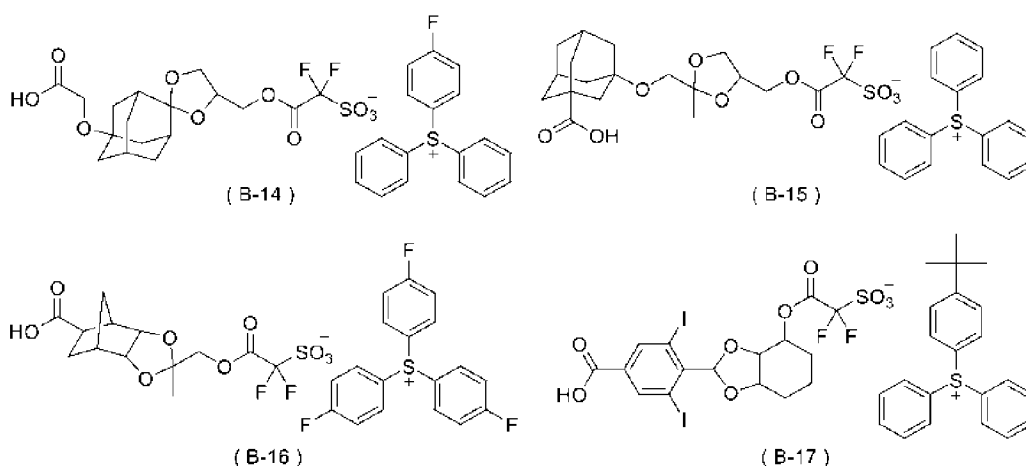
【0199】向所述鎘鹽體中加入 2-金剛烷酮-5-羧酸 20.0 mmol、硫酸 2.00 mmol 及二氯乙烷 50 g，於 70℃ 下攪拌 24 小時。其後，加水稀釋後，加入二氯甲烷進行提取，並分離有機層。對所獲得的有機層利用飽和氯化鈉水溶液進行清洗，繼而利用水進行清洗。利用硫酸鈉進行乾燥後，將溶媒蒸餾去除，並利用管柱層析法進行精製，藉此以良好的產率獲得所述式 (B-13) 所表示的化合物 (B-13)。

【0200】[合成例 37～合成例 40]

(化合物 (B-14)～化合物 (B-17) 的合成)

適宜變更原料及前驅物，除此以外與合成例 36 同樣地合成下述式 (B-14)～式 (B-17) 的各者所表示的鎘鹽化合物。

[化 41]

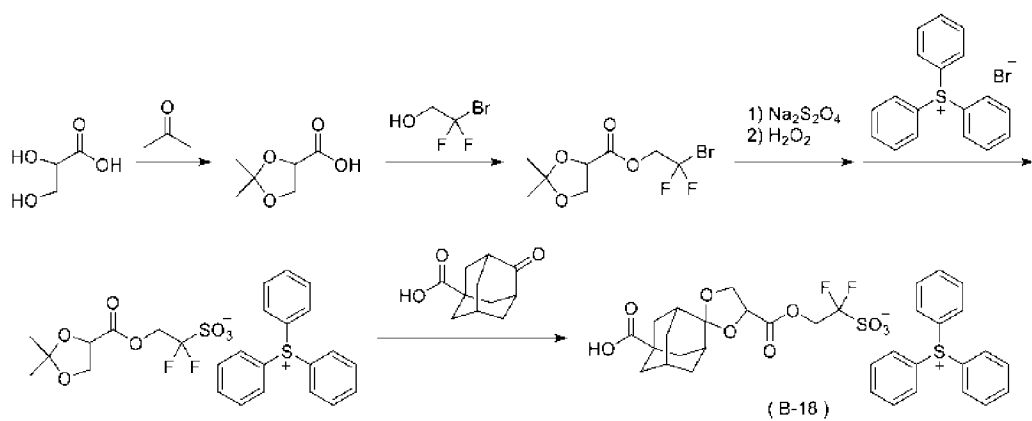


【0201】[合成例 41]

(化合物 (B-18) 的合成)

按照以下的合成流程合成化合物 (B-18)。

[化 42]



【0202】向反應容器中加入甘油酸 20.0 mmol、硫酸 2.00 mmol 及丙酮 50 g，於室溫下攪拌 2 小時。其後，加水稀釋後，加入乙酸乙酯進行提取，並分離有機層。對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縮醛體。

【0203】向所述縮醛體中加入 2-溴-2,2-二氟乙烷-1-醇 20.0 mmol、二環己基碳二醯亞胺 30.0 mmol 及二氯甲烷 50 g，於室溫下攪拌 4 小時。其後，加水稀釋後，加入二氯甲烷進行提取，並分離有機層。對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酯體。

【0204】向所述酯體中加入乙腈：水（1：1（質量比））的混合液而製成 1 M 溶液後，加入連二亞硫酸鈉 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。向所述磺酸鈉鹽化合物中加入三苯基溴化鎢 20.0 mmol，並加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，藉此製成 0.5 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鎢鹽體。

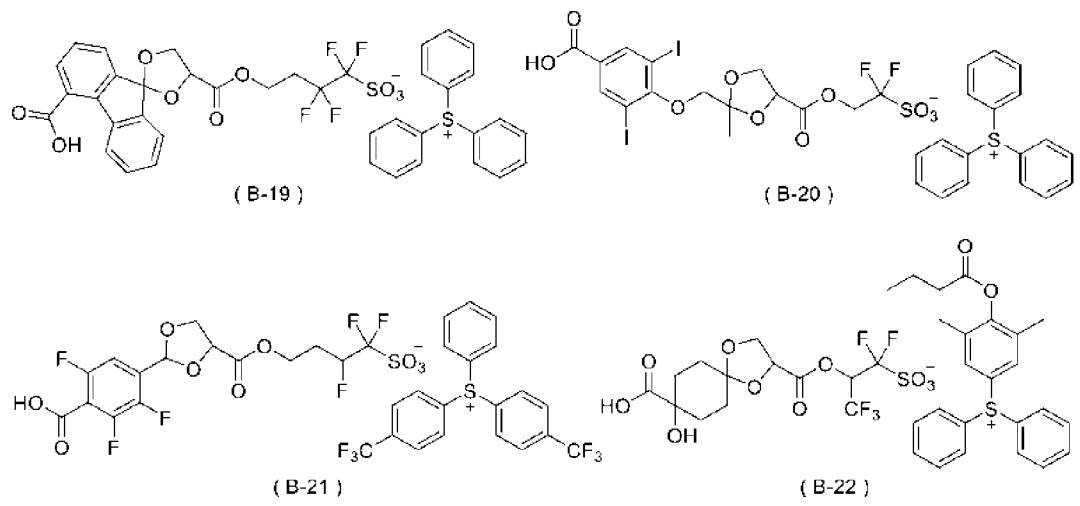
【0205】向所述鎢鹽體中加入 2-金剛烷酮-5-羧酸 20.0 mmol、硫酸 2.00 mmol 及二氯乙烷 50 g，於 70℃ 下攪拌 20 小時。其後，加水稀釋後，加入二氯甲烷進行提取，並分離有機層。對所獲得的有機層利用飽和氯化鈉水溶液進行清洗，繼而利用水進行清洗。利用硫酸鈉進行乾燥後，將溶媒蒸餾去除，並利用管柱層析法進行精製，藉此以良好的產率獲得所述式（B-18）所表示的化合物（B-18）。

【0206】[合成例 42～合成例 45]

（化合物（B-19）～化合物（B-22）的合成）

適宜變更原料及前驅物，除此以外與合成例 41 同樣地合成下述式（B-19）～式（B-22）所表示的鎢鹽化合物。

[化 43]

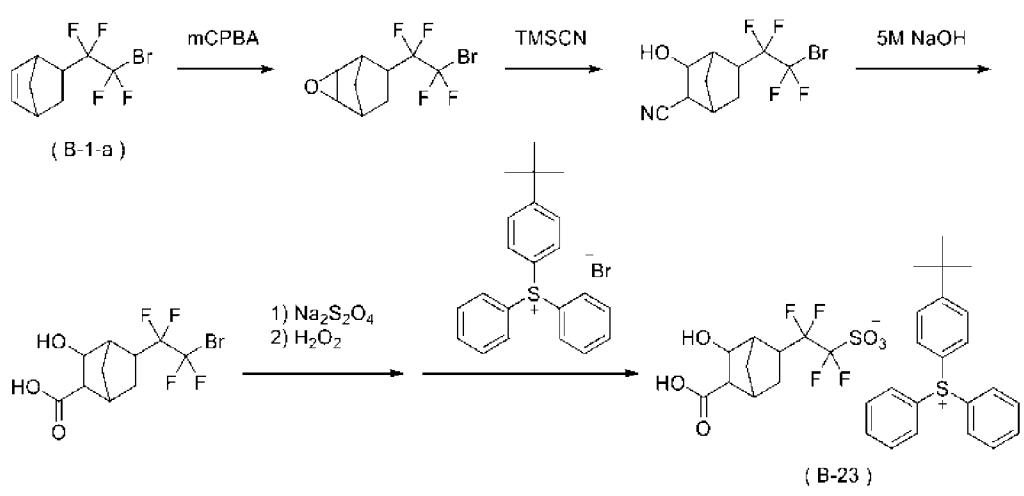


【0207】[合成例 46]

(化合物 (B-23) 的合成)

按照以下的合成流程合成化合物 (B-23)。

[化 44]



【0208】向反應容器中加入所述烯烴體 (B-1-a) 20.0 mmol、間氯過苯甲酸 25.0 mmol 及二氯甲烷 50 g，於室溫下攪拌 4 小時。其後，加入飽和亞硫酸鈉水溶液，使反應停止後，加入乙酸乙酯進行提取，並分離有機層。對所獲得的有機層利用飽和碳酸氫鈉水溶液進行清洗，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環

氧體。

【0209】向所述環氧體中加入三甲基氰矽烷 20.0 mmol、N-甲基嗎啉-N-氧化物 1.00 mmol 及二氯甲烷 50 g，於室溫下攪拌 4 小時。其後，加入 2 M 鹽酸，使反應停止後，加入二氯甲烷進行提取，並分離有機層。對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氰基體。

【0210】向所述氰基體中加入 5 M 氫氧化鈉水溶液 50 g，於 100℃ 下攪拌 12 小時。其後，加入 1 M 鹽酸，使反應停止後，加入乙酸乙酯進行提取，並分離有機層。對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羧酸體。

【0211】向所述羧酸體中加入乙腈：水（1：1（質量比））的混合液而製成 1 M 溶液後，加入連二亞硫酸鈉 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 及錳酸鈉 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。向所述磺酸鈉鹽化合物中加入(4-(第三丁基)苯基)二苯基溴化鎢 20.0 mmol，並加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，藉此製成 0.5 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

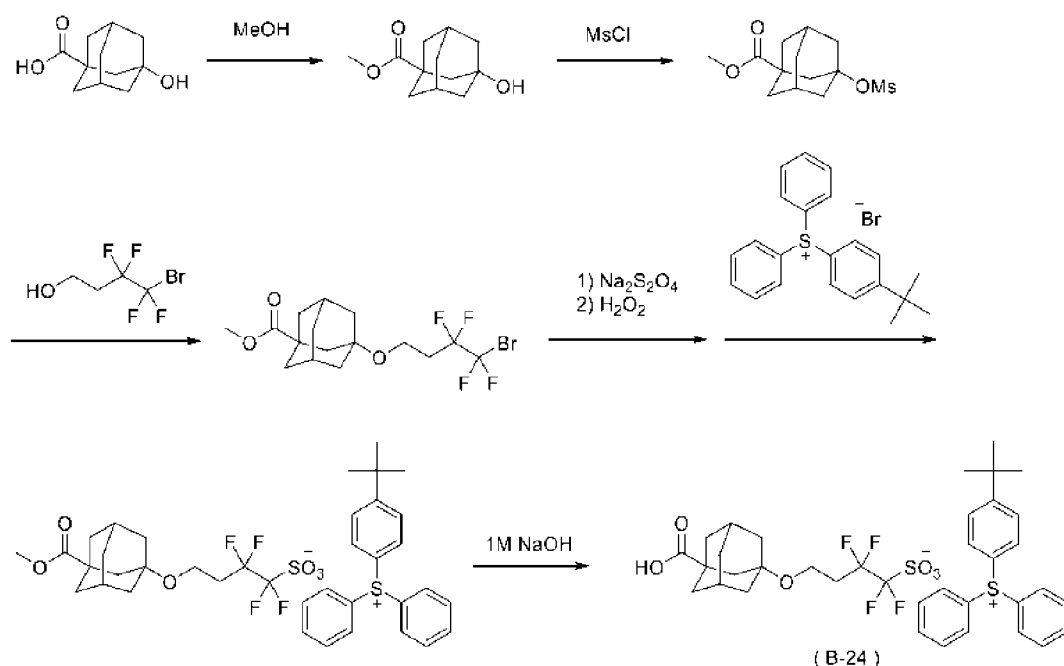
用硫酸鈉進行乾燥後，將溶媒蒸餾去除，並利用管柱層析法進行精製，藉此以良好的產率獲得所述式(B-23)所表示的化合物(B-23)。

【0212】[合成例 47]

(化合物 (B-24) 的合成)

按照以下的合成流程合成化合物 (B-24)。

[化 45]



【0213】向反應容器中加入 3-羥基-1-金剛烷羧酸 20.0 mmol、甲醇 20.0 mmol、二環己基碳二醯亞胺 30.0 mmol 及二氯甲烷 50 g，於室溫下攪拌 4 小時。其後，加水稀釋後，加入二氯甲烷進行提取，並分離有機層。對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酯體。

【0214】向所述酯體中加入甲磺醯氯 30.0 mmol、三乙基胺 30.0 mmol、及二氯甲烷 50 g，於室溫下攪拌 3 小時。其後，加入飽和

氯化銨水溶液，使反應停止後，加入二氯甲烷進行提取，並分離有機層。對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甲磺醯基體。

【0215】向所述甲磺醯基體中加入 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-醇 30.0 mmol、二氮雜雙環十一烯 30.0 mmol 以及乙腈 50 g，於 80℃ 下攪拌 24 小時。其後，加入飽和氯化銨水溶液，使反應停止後，加入乙酸乙酯進行提取，並分離有機層。對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烷氧基體。

【0216】向所述烷氧基體中加入乙腈：水（1：1（質量比））的混合液而製成 1 M 溶液後，加入連二亞硫酸鈉 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。向所述磺酸鈉鹽化合物中加入(4-(第三丁基)苯基)二苯基溴化銻 20.0 mmol，並加入水：二氯甲烷（1：3（質量比））的混合液，藉此製成 0.5 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

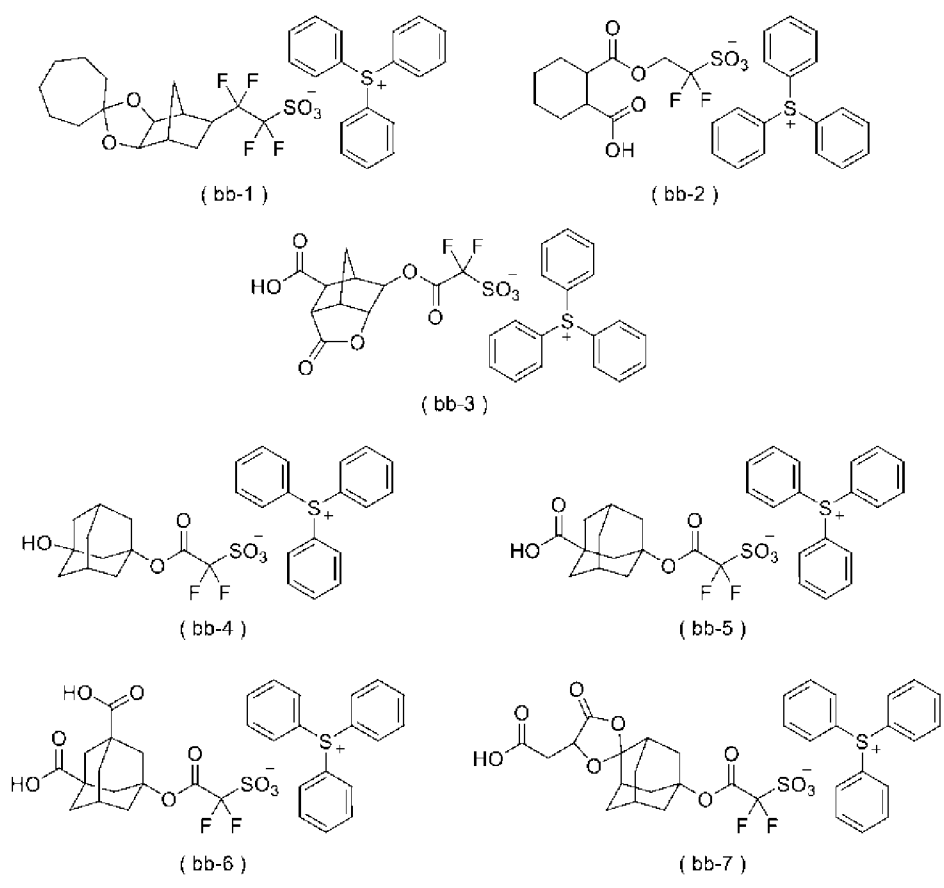
製，藉此以良好的產率獲得鎘鹽體。

【0217】向所述鎘鹽體中加入 1 M 氫氧化鈉水溶液 50 g 及甲醇 50 g，於 100℃ 下攪拌 5 小時。其後，加入 1 M 鹽酸，使反應停止後，加入二氯甲烷進行提取，並分離有機層。對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所述式 (B-24) 所表示的化合物 (B-24)。

【0218】<化合物 (B-1) ~ 化合物 (B-24) 以外的鎘鹽>

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

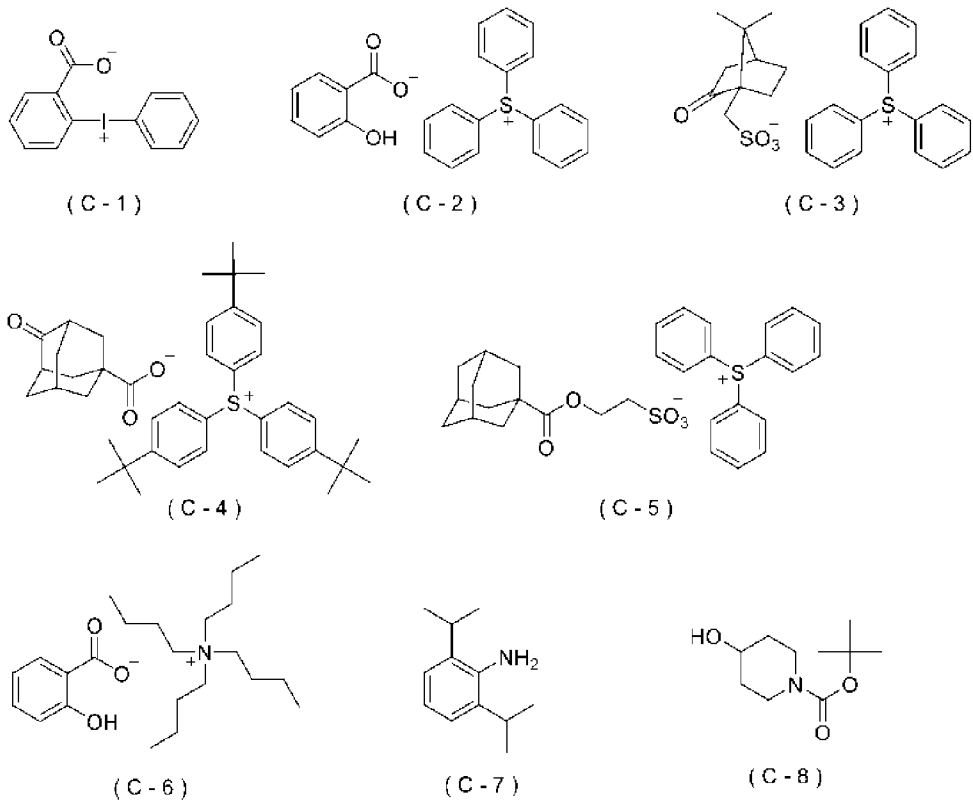
【0219】[化 46]



【0220】< [C]酸擴散控制劑 >

C-1～C-8：下述式（C-1）～式（C-8）所表示的化合物（以下，有時將式（C-1）～式（C-8）所表示的化合物分別記載為「化合物（C-1）」～「化合物（C-8）」）

[化 47]



【0221】< [E]溶劑 >

- E-1：丙二醇單甲醚乙酸酯
- E-2：丙二醇單甲醚
- E-3：γ-丁內酯
- E-4：乳酸乙酯

【0222】< ArF 液浸曝光用正型感放射線性組成物的製備 >

[實施例 1]

將作為[A]樹脂的（A-1）100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的（B-1）10.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的（C-1）8.0 質量份、作為[F]高氟含量樹脂的（F-1）3.0 質量份（固體成分）、以及作為[E]溶劑的（E-1）/（E-2）/（E-3）的混合溶媒 3,230 質量份（2,240/960/30（質量份））混合，利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾，藉此製備感放射線性組成物（J-1）。

【0223】[實施例 2～實施例 51 以及比較例 1～比較例 7]

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，以與實施例 1 相同的方式製備感放射線性組成物（J-2）～感放射線性組成物（J-51）及感放射線性組成物（CJ-1）～感放射線性組成物（CJ-7）。

【0224】[表 4]

	感放射線性組成物	[A]樹脂		[B]感放射線性酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[F]高氟含量樹脂		[E]溶劑	
		種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)
實施例 1	J-1	A-1	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 2	J-2	A-2	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 3	J-3	A-3	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 4	J-4	A-4	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 5	J-5	A-5	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 6	J-6	A-6	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 7	J-7	A-7	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 8	J-8	A-8	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 9	J-9	A-9	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 10	J-10	A-10	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 11	J-11	A-11	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 12	J-12	A-12	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 13	J-13	A-13	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 14	J-14	A-1	100	B-2	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 15	J-15	A-1	100	B-3	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 16	J-16	A-1	100	B-4	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 17	J-17	A-1	100	B-5	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 18	J-18	A-1	100	B-6	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 19	J-19	A-1	100	B-7	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 20	J-20	A-1	100	B-8	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 21	J-21	A-1	100	B-9	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 22	J-22	A-1	100	B-10	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 23	J-23	A-1	100	B-11	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 24	J-24	A-1	100	B-12	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 25	J-25	A-1	100	B-13	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 26	J-26	A-1	100	B-14	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 27	J-27	A-1	100	B-15	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 28	J-28	A-1	100	B-16	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 29	J-29	A-1	100	B-17	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30

【0225】[表 5]

	感放射線性組成物	[A]樹脂		[B]感放射線性酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[F]高氟含量樹脂		[E]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 30	J-30	A-1	100	B-18	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 31	J-31	A-1	100	B-19	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 32	J-32	A-1	100	B-20	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 33	J-33	A-1	100	B-21	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 34	J-34	A-1	100	B-22	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 35	J-35	A-1	100	B-23	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 36	J-36	A-1	100	B-24	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 37	J-37	A-1	100	B-1	10.0	C-2	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 38	J-38	A-1	100	B-1	10.0	C-3	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 39	J-39	A-1	100	B-1	10.0	C-4	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 40	J-40	A-1	100	B-1	10.0	C-5	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 41	J-41	A-1	100	B-1	10.0	C-6	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 42	J-42	A-1	100	B-1	10.0	C-7	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 43	J-43	A-1	100	B-1	10.0	C-8	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 44	J-44	A-1	100	B-1	5.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 45	J-45	A-1	100	B-1	20.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 46	J-46	A-1	100	B-1/B-11	5.0/5.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 47	J-47	A-1	100	B-1/B-14	5.0/5.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 48	J-48	A-1	100	B-1/B-22	5.0/5.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 49	J-49	A-1	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-2	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 50	J-50	A-1	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-3	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
實施例 51	J-51	A-1	100	B-1	10.0	C-1	8.0	F-4	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
比較例 1	CJ-1	A-1	100	bb-1	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
比較例 2	CJ-2	A-1	100	bb-2	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
比較例 3	CJ-3	A-1	100	bb-3	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
比較例 4	CJ-4	A-1	100	bb-4	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
比較例 5	CJ-5	A-1	100	bb-5	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
比較例 6	CJ-6	A-1	100	bb-6	10.0	C-1	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30
比較例 7	CJ-7	A-1	100	bb-7	10.0	bb-4	8.0	F-1	3.0	E-1/E-2/E-3	2240/960/30

【0226】<使用 ArF 液浸曝光用正型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「庫林特拉庫（CLEAN TRACK）ACT12」），將下層膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 英吋的矽晶圓上後，於 205℃ 下加熱 60 秒，藉此形成平均厚度 100 nm 的下層膜。使用所述旋塗機將如所述般製備的 ArF 液浸曝光用正型感放射線性組成物塗佈於該下層膜上，並於 100℃ 下進行 60 秒預烘烤（PB）。其後，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（艾斯摩爾（ASML）公司的「吐溫斯堪（TWINSCAN）XT-1900i」），以 NA=1.35、偶極（Dipole）（ $\sigma=0.9/0.7$ ）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）。其後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液作為鹼性顯影液，對抗蝕劑膜進行鹼顯影，於顯影後利用水進行清洗，進而進行乾燥，藉此形成正型的抗蝕劑圖案（55 nm 線與空間圖案）。

【0227】<評價>

對於使用 ArF 液浸曝光用正型感放射線性組成物而形成的抗蝕劑圖案，按照下述方法評價感度、LWR 性能、圖案矩形性及顯影缺陷數。將其結果示於下述表 6 及表 7 中。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」)。

【0228】[感度]

於使用 ArF 液浸曝光用正型感放射線性組成物的抗蝕劑圖案的形成中，將形成 55 nm 線與空間圖案的曝光量設為最佳曝光量，將該最佳曝光量設為感度 (mJ/cm^2)。關於感度，於為 $25 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下的情況下評價為「良好」，於超過 $25 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況下評價為「不良」。

【0229】[LWR 性能]

照射在所述感度的評價中求出的最佳曝光量而形成 55 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，根據該測定值的分佈求出 3 西格瑪值 (σ value)，將該 3 西格瑪值作為 LWR (nm)。LWR 的值越小，表示線的粗糙度越小而良好。關於 LWR 性能，於為 2.5 nm 以下的情況下評價為「良好」，於超過 2.5 nm 的情況下評價為「不良」。

【0230】[圖案矩形性]

對於照射在所述感度的評價中求出的最佳曝光量而形成的 55 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與上邊的長度之比若為 1.00 以上且為 1.05 以下則評價為「A」(極其良好)，若超過 1.05 且為 1.10 以下則評價為「B」(良好)，若超過 1.10 則評價為「C」(不良)。

【0231】[顯影缺陷數]

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

【0232】[表 6]

	感放射線性 組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	圖案 矩形性	顯影缺陷數 (個)
實施例 1	J-1	20	2.0	A	3
實施例 2	J-2	21	2.1	A	6
實施例 3	J-3	23	2.2	A	0
實施例 4	J-4	22	2.0	A	4
實施例 5	J-5	21	1.9	A	2
實施例 6	J-6	19	2.0	A	5
實施例 7	J-7	20	2.1	A	3
實施例 8	J-8	21	2.2	A	8
實施例 9	J-9	20	2.3	A	0
實施例 10	J-10	21	2.1	A	5
實施例 11	J-11	20	2.1	A	3
實施例 12	J-12	19	1.9	A	2
實施例 13	J-13	21	2.0	A	1
實施例 14	J-14	23	1.8	A	2
實施例 15	J-15	19	2.0	A	6
實施例 16	J-16	21	2.2	A	9
實施例 17	J-17	23	2.1	A	4
實施例 18	J-18	21	2.1	A	1
實施例 19	J-19	19	2.2	A	0
實施例 20	J-20	18	1.8	A	8
實施例 21	J-21	21	1.9	A	3
實施例 22	J-22	20	1.9	A	2
實施例 23	J-23	20	2.0	A	7
實施例 24	J-24	22	2.0	A	8
實施例 25	J-25	22	2.1	A	7
實施例 26	J-26	21	2.0	A	3
實施例 27	J-27	23	2.2	A	7
實施例 28	J-28	18	2.3	A	4
實施例 29	J-29	22	2.1	A	18

【0233】[表 7]

	感放射線性組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	圖案 矩形性	顯影缺陷數 (個)
實施例 30	J-30	21	2.3	A	20
實施例 31	J-31	20	2.1	A	12
實施例 32	J-32	21	2.1	A	27
實施例 33	J-33	23	2.2	A	22
實施例 34	J-34	22	2.1	A	13
實施例 35	J-35	23	2.4	A	24
實施例 36	J-36	21	2.4	A	20
實施例 37	J-37	19	1.9	A	5
實施例 38	J-38	17	2.3	A	4
實施例 39	J-39	22	2.0	A	5
實施例 40	J-40	17	2.2	A	3
實施例 41	J-41	23	2.3	A	6
實施例 42	J-42	23	2.2	A	4
實施例 43	J-43	23	2.3	A	6
實施例 44	J-44	23	2.2	A	3
實施例 45	J-45	17	2.1	A	3
實施例 46	J-46	21	2.2	A	2
實施例 47	J-47	22	2.1	A	5
實施例 48	J-48	21	1.9	A	8
實施例 49	J-49	20	2.0	A	3
實施例 50	J-50	20	2.1	A	4
實施例 51	J-51	20	2.0	A	3
比較例 1	CJ-1	30	2.8	B	149
比較例 2	CJ-2	27	3.4	C	89
比較例 3	CJ-3	27	3.1	C	92
比較例 4	CJ-4	34	3.2	B	232
比較例 5	CJ-5	30	2.8	C	81
比較例 6	CJ-6	35	3.0	C	99
比較例 7	CJ-7	30	3.2	C	82

【0234】如根據表 6 及表 7 的結果而明確般，實施例 1～實施例 51 的感放射線性組成物於用於藉由 ArF 液浸曝光來形成抗蝕劑圖案的用途的情況下，感度、LWR 性能、圖案矩形性及顯影缺陷抑制性能均良好，取得了各特性的平衡。相對於此，比較例 1～比較例 7 的感放射線性組成物的各特性與實施例相比差。因此，可謂於將實施例 1～實施例 51 的感放射線性組成物用於 ArF 液浸曝光用途的情況下，可形成顯示出高感度、並且 LWR 性能及圖案矩形性良好且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。

【0235】<極紫外線（EUV）曝光用正型感放射線性組成物的製備

>

[實施例 52]

將作為[A]樹脂的(A-14) 100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的(B-1) 40.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的(C-1) 30.0 質量份、作為[F]高氟含量樹脂的(F-5) 6.0 質量份(固體成分)、作為[E]溶劑的(E-1)/(E-4)的混合溶媒 6,110 質量份(4,280/1,830 (質量份))混合，利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾，藉此製備感放射線性組成物(J-52)。

【0236】[實施例 53～實施例 72 以及比較例 8～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 52 同樣地製備感放射線性組成物(J-53)～感放射線性組成物(J-72)及感放射線性組成物(CJ-8)～感放射線性組成物(CJ-12)。

【0237】[表 8]

	感放射線性 組成物	[A]樹脂		[B]感放射線性酸產生劑		[C]酸擴散控制劑		[F]高氟含量樹脂		[E]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 52	J-52	A-14	100	B-1	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 53	J-53	A-15	100	B-1	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 54	J-54	A-16	100	B-1	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 55	J-55	A-17	100	B-1	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 56	J-56	A-18	100	B-1	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 57	J-57	A-14	100	B-3	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 58	J-58	A-14	100	B-4	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 59	J-59	A-14	100	B-5	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 60	J-60	A-14	100	B-6	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 61	J-61	A-14	100	B-11	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 62	J-62	A-14	100	B-16	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 63	J-63	A-14	100	B-17	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 64	J-64	A-14	100	B-19	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 65	J-65	A-14	100	B-20	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 66	J-66	A-14	100	B-21	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 67	J-67	A-14	100	B-1	40.0	C-2	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 68	J-68	A-14	100	B-1	40.0	C-4	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 69	J-69	A-14	100	B-1	40.0	C-6	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 70	J-70	A-14	100	B-1/B-16	20.0/20.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 71	J-71	A-14	100	B-1/B-17	20.0/20.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
實施例 72	J-72	A-14	100	B-1/B-19	20.0/20.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
比較例 8	CJ-8	A-14	100	bb-2	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
比較例 9	CJ-9	A-14	100	bb-3	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
比較例 10	CJ-10	A-14	100	bb-5	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
比較例 11	CJ-11	A-14	100	bb-6	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830
比較例 12	CJ-12	A-14	100	bb-7	40.0	C-1	30.0	F-5	6.0	E-1/E-4	4280/1830

【0238】＜使用 EUV 曝光用正型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「庫林特拉庫（CLEAN TRACK）ACT12」），將下層膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 英吋的矽晶圓上後，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膜上，並於 130℃ 下進行 60 秒 PB。其後，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（艾斯摩爾（ASML）公司的「NXE3300」），以 NA=0.33、照明條件：常規型（Conventional） $\sigma=0.89$ 、遮罩：imecDEFECT32FFR02 對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 120℃ 下進行 60 秒 PEB。其後，使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液作為鹼性顯影液，對所述抗蝕劑膜進行鹼顯影，於顯影後利用水進行清洗，進而進行乾燥，藉此形成正型的抗蝕劑圖案（25 nm 線與空間圖案）。

【0239】＜評價＞

對於使用 EUV 曝光用正型感放射線性組成物而形成的抗蝕劑圖案，按照下述方法評價感度、LWR 性能、圖案矩形性及顯影缺陷數。將其結果示於下述表 9。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」）。

【0240】[感度]

於使用 EUV 曝光用正型感放射線性組成物的抗蝕劑圖案的形成中，將形成 25 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，於為 $40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下的情況下評價為「良好」，於超過 $40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的情況下評價為「不良」。

【0241】[LWR 性能]

照射在所述感度的評價中求出的最佳曝光量，以形成 25 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，根據該測定值的分佈求出 3 西格瑪值，將該 3 西格瑪值作為 LWR (nm)。LWR 的值越小，表示線的晃動越小而良好。關於 LWR 性能，於為 3.0 nm 以下的情況下評價為「良好」，於超過 3.0 nm 的情況下評價為「不良」。

【0242】[圖案矩形性]

對於照射在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與上邊的長度之比若為 1.00 以上且為 1.05 以下則評價為「A」(極其良好)，若超過 1.05 且為 1.10 以下則評價為「B」(良好)，若超過 1.10 則評價為「C」(不良)。

【0243】[顯影缺陷數]

以最佳曝光量對抗蝕劑膜進行曝光而形成線寬 25 nm 的線與空間圖案，作為缺陷檢查用晶圓。使用缺陷檢查裝置（科磊天科（KLA-Tencor）公司的「KLA2810」）來測定該缺陷檢查用晶圓上的缺陷數。將直徑 50 μm 以下的缺陷判斷為源自抗蝕劑膜的缺陷，算出其數量。關於顯影後缺陷數，於該判斷為源自抗蝕劑膜的缺陷的數量為 50 個以下的情況下評價為「良好」，於超過 50 個的情況下評價為「不良」。

【0244】[表 9]

	感放射線性組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	圖案 矩形性	顯影缺陷數 (個)
實施例 52	J-52	35	2.6	A	23
實施例 53	J-53	34	2.7	A	25
實施例 54	J-54	36	2.5	A	32
實施例 55	J-55	35	2.5	A	22
實施例 56	J-56	32	2.4	A	14
實施例 57	J-57	33	2.7	A	21
實施例 58	J-58	35	2.3	A	12
實施例 59	J-59	35	2.5	A	4
實施例 60	J-60	35	2.0	A	21
實施例 61	J-61	36	2.4	A	21
實施例 62	J-62	32	2.3	A	15
實施例 63	J-63	35	2.5	A	18
實施例 64	J-64	32	2.3	A	32
實施例 65	J-65	33	2.5	A	14
實施例 66	J-66	32	2.3	A	12
實施例 67	J-67	34	2.3	A	7
實施例 68	J-68	35	2.5	A	21
實施例 69	J-69	33	2.6	A	28
實施例 70	J-70	32	2.3	A	27
實施例 71	J-71	34	2.4	A	19
實施例 72	J-72	32	2.4	A	25
比較例 8	CJ-8	40	3.5	C	213
比較例 9	CJ-9	42	3.6	C	245
比較例 10	CJ-10	43	3.4	C	328
比較例 11	CJ-11	42	3.6	C	189
比較例 12	CJ-12	45	3.5	C	260

【0245】如根據表 9 的結果而明確般，實施例 52～實施例 72 的感放射線性組成物於用於藉由 EUV 曝光來形成抗蝕劑圖案的用途的情況下，感度、LWR 性能、圖案矩形性及顯影缺陷抑制性能均良

好。相對於此，比較例 8～比較例 12 的感放射線性組成物的各特性與實施例相比差。

【0246】＜ArF 液浸曝光用負型感放射線性組成物的製備、使用該組成物的抗蝕劑圖案的形成及評價＞

[實施例 73]

將作為[A]樹脂的（A-1）100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的（B-1）12.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的（C-4）6.0 質量份、作為[F]高氟含量樹脂的（F-4）3.0 質量份（固體成分）、以及作為[E]溶劑的（E-1）/（E-2）/（E-3）的混合溶媒 3,230 質量份（2,240/960/30（質量份））混合，利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾，藉此製備感放射線性組成物（J-73）。

【0247】使用旋塗機（東京電子（Tokyo Electron）（股）的「庫林特拉庫（CLEAN TRACK）ACT12」），將下層膜形成用組成物（布魯爾科技（Brewer Science）公司的「ARC66」）塗佈於 12 英吋的矽晶圓上後，於 205℃ 下加熱 60 秒，藉此形成平均厚度 100 nm 的下層膜。使用所述旋塗機將所述製備的感放射線性組成物（J-73）塗佈於該下層膜上，並於 100℃ 下進行 60 秒預烘烤（PB）。其後，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（艾斯摩爾（ASML）公司的「吐溫斯堪（TWINSCAN）XT-1900i」），以 NA=1.35、環形（Annular）（ $\sigma=0.8/0.6$ ）的光學條件，介隔 40 nm 孔、105 nm 間距的遮罩圖案，對該抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，於 100℃ 下進行 60 秒曝光

後烘烤（PEB）。其後，使用乙酸正丁酯作為有機溶媒顯影液，對所述抗蝕劑膜進行有機溶媒顯影，並進行乾燥，藉此形成負型的抗蝕劑圖案（60 nm 孔、120 nm 間距）。

【0248】對於使用 ArF 液浸曝光用負型感放射線性組成物而形成的抗蝕劑圖案，按照下述方法評價 CDU 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」）。

[CDU 性能]

對於 60 nm 孔、120 nm 間距的抗蝕劑圖案，使用所述掃描式電子顯微鏡，自圖案上部於任意的合計 1,800 個的點進行測長。求出尺寸的偏差（ 3σ ），並將其設為 CDU 性能（nm）。CDU 的值越小，表示長週期下的孔直徑的偏差越小而良好。

【0249】對於使用感放射線性組成物（J-73）的抗蝕劑圖案，如所述般進行評價，結果得知，包含聚合物（A）與化合物（B）的感放射線性組成物於藉由 ArF 液浸曝光形成負型抗蝕劑圖案的情況下，顯示出良好的 CDU 性能。

【0250】＜EUV 曝光用負型感放射線性組成物的製備、使用該組成物的抗蝕劑圖案的形成及評價＞

[實施例 74]

將作為[A]樹脂的（A-17）100 質量份、作為[B]感放射線性酸產生劑的（B-6）40.0 質量份、作為[C]酸擴散控制劑的（C-2）40.0 質量份、作為[F]高氟含量樹脂的（F-5）3.0 質量份（固體成分）、

作為[E]溶劑的(E-1)/(E-4)的混合溶媒 6,110 質量份(4,280/1,830 (質量份))混合，利用孔徑 0.2 μm 的膜濾器進行過濾，藉此製備感放射線性組成物(J-74)。

【0251】使用旋塗機(東京電子(Tokyo Electron)(股)的「庫林特拉庫(CLEAN TRACK)ACT12」)，將下層膜形成用組成物(布魯爾科技(Brewer Science)公司的「ARC66」)塗佈於12英吋的矽晶圓上後，於205℃下加熱60秒，藉此形成平均厚度105 nm的下層膜。使用所述旋塗機將所述製備的感放射線性組成物(J-74)塗佈於該下層膜上，並於130℃下進行60秒PB。其後，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(艾斯摩爾(ASML)公司的「NXE3300」)，以NA=0.33、照明條件：常規型(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PEB。其後，使用乙酸正丁酯作為有機溶媒顯影液，對抗蝕劑膜進行有機溶媒顯影，並進行乾燥，藉此形成負型的抗蝕劑圖案(30 nm孔、60 nm間距)。

【0252】對於使用感放射線性組成物(J-74)的抗蝕劑圖案，與使用所述ArF液浸曝光用負型感放射線性組成物的抗蝕劑圖案的評價同樣地評價CDU性能。結果，包含聚合物(A)與化合物(B)的感放射線性組成物即便於藉由EUV曝光來形成負型抗蝕劑圖案的情況下，亦顯示出良好的CDU性能。

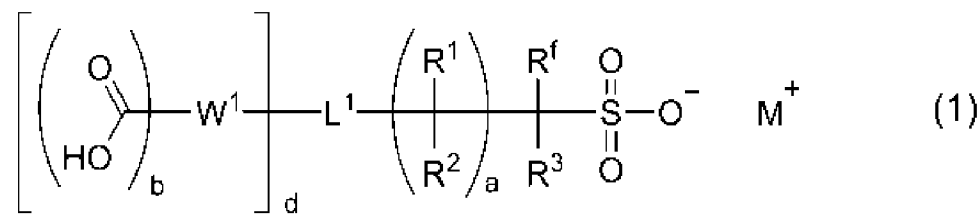
【0253】以上說明的感放射線性組成物及抗蝕劑圖案形成方法中，

對於曝光光的感度良好，LWR 性能、圖案矩形性及顯影缺陷抑制性能優異。因此，該些可適宜地用於預想今後進一步進行微細化的半導體裝置的加工製程等中。

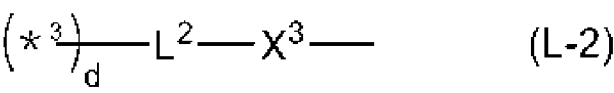
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種感放射線性組成物，含有：

具有酸解離性基的聚合物、以及
下述式（1）所表示的化合物，



式（1）中，L¹ 為具有藉由單環式飽和脂肪族烴環的兩個亞甲基分別經取代為(硫)醚鍵而於同一碳上鍵結有兩個氧、兩個硫或一個氧與一個硫的(硫)縮醛環的基，或者為下述式（L-2）所表示的基；

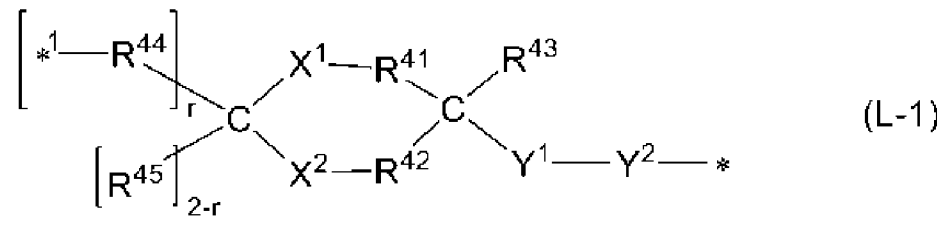


（式（L-2）中，L² 為碳數 7 以上的橋環脂環式基；X³ 為單鍵、氧原子、硫原子或-SO₂-；d 為 1 或 2；「*³」表示與 W¹ 或羧基的鍵結鍵）

W¹ 為單鍵或碳數 1~40 的（b+1）價的有機基；R¹、R² 及 R³ 相互獨立地為氫原子、碳數 1~10 的烴基、氟原子或氟烷基；R^f 為氟原子或氟烷基；a 為 0~8 的整數；b 為 1~4 的整數；d 為 1 或 2；其中，於 L¹ 為所述式（L-2）所表示的基的情況下，式（1）中的 d 與所述式（L-2）中的 d 為相同的值；於 a 為 2 以上的的情況下，多個 R¹ 相同或不同，多個 R² 相同或不同；於 d 為 2 的情況下，多

個 W^1 相同或不同，多個 b 相同或不同； M^+ 為一價陽離子。

【請求項2】如請求項 1 所述的感放射線性組成物，其中所述 L^1 為具有(硫)縮醛環的基，且由下述式 (L-1) 表示，



式 (L-1) 中， X^1 及 X^2 相互獨立地為氧原子或硫原子； R^{41} 為單鍵或碳數 1~10 的烷二基； r 為 1 或 2；於 r 為 1 的情況下，關於 R^{44} 及 R^{45} ， R^{44} 為單鍵， R^{45} 為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基，或者表示 R^{44} 及 R^{45} 相互結合並與該些所鍵結的碳原子及式 (L-1) 中的(硫)縮醛環一起形成螺環結構的環結構；於 r 為 2 的情況下， R^{44} 為單鍵；其中，於所述式 (1) 中，與 L^1 鍵結的部分結構「 $-W^1-(COOH)_b$ 」中的 W^1 為單鍵的部分結構中的 b 為 1； R^{42} 、 R^{43} 、 Y^1 及 Y^2 滿足以下的 (i)、(ii) 或 (iii)；

(i) R^{42} 為碳數 1~10 的烷二基； R^{43} 為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基； Y^1 為單鍵或二價連結基； Y^2 為單鍵；

(ii) R^{42} 及 Y^1 表示相互結合並與該些所鍵結的碳原子及式 (L-1) 中的(硫)縮醛環一起形成縮合環結構的環結構； R^{43} 為氫原子或碳數 1~10 的一價烴基； Y^2 為單鍵或二價連結基；

(iii) R^{43} 及 Y^1 表示相互結合並與該些所鍵結的碳原子及式 (L-1) 中的(硫)縮醛環一起形成螺環結構的環結構； R^{42} 為碳數 1~10 的烷二基； Y^2 為單鍵或二價連結基；

「*¹」表示與所述式(1)中的 W¹ 或羧基的鍵結鍵；「*」表示鍵結鍵。

【請求項3】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中所述式(1)中的與 L¹ 鍵結的部分結構「-W¹-(COOH)_b」的一個以上中，W¹ 為具有環結構的基，羧基的一個以上鍵結於 W¹ 中的環上。

【請求項4】如請求項3所述的感放射線性組成物，其中羧基的一個以上鍵結於芳香環上。

【請求項5】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中所述式(1)中的與 L¹ 鍵結的部分結構「-W¹-(COOH)_b」的一個以上中，W¹ 為單鍵，

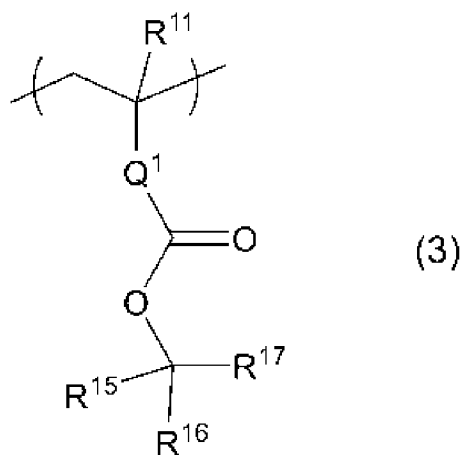
所述式(1)中的 L¹ 為具有(硫)縮醛環的基，且具有與 L¹ 中的(硫)縮醛環一起形成縮合環結構或螺環結構的環 R^x，

於所述環 R^x 或(硫)縮醛環上鍵結有羧基。

【請求項6】如請求項5所述的感放射線性組成物，其中所述環 R^x 為多環脂肪族烴環、多環飽和雜環或多環芳香族烴環，

於所述環 R^x 所具有的多環脂肪族烴環、多環飽和雜環或多環芳香族烴環上鍵結有羧基。

【請求項7】如請求項1所述的感放射線性組成物，其中所述聚合物包含下述式(3)所表示的結構單元，



式(3)中， R^{11} 為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或烷氧基烷基； Q^1 為單鍵或者經取代或未經取代的二價烴基； R^{15} 為碳數 1~8 的經取代或未經取代的一價烴基； R^{16} 及 R^{17} 相互獨立地為碳數 1~8 的一價鏈狀烴基或碳數 3~12 的一價脂環式烴基，或者表示 R^{16} 及 R^{17} 相互結合並與 R^{16} 及 R^{17} 所鍵結的碳原子一起構成的碳數 3~12 的二價脂環式烴基。

【請求項8】如請求項 1 所述的感放射線性組成物，進而含有藉由放射線的照射而產生比自所述式(1)所表示的化合物產生的酸弱的酸的化合物。

【請求項9】一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：

將如請求項 1 至 8 中任一項所述的感放射線性組成物塗佈於基板上來形成抗蝕劑膜的步驟；

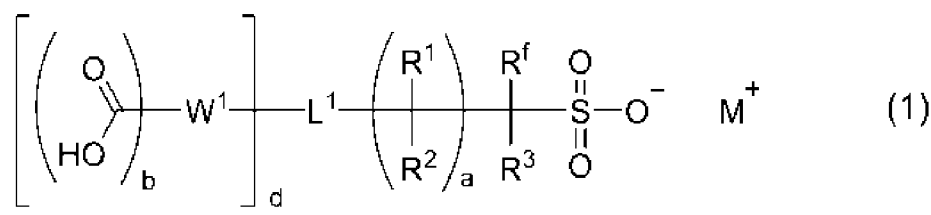
對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

對曝光後的所述抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

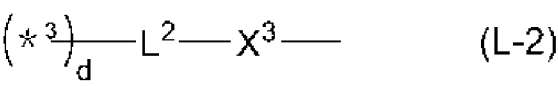
【請求項10】如請求項 9 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中於所述進行顯影的步驟中，利用鹼性顯影液對曝光後的所述抗蝕劑膜

進行顯影。

【請求項11】一種感放射線性酸產生劑，由下述式（1）表示，



式（1）中，L¹為具有藉由單環式飽和脂肪族烴環的兩個亞甲基分別經取代為(硫)醚鍵而於同一碳上鍵結有兩個氧、兩個硫或一個氧與一個硫的(硫)縮醛環的基，或者為下述式（L-2）所表示的基；



（式（L-2）中，L²為碳數 7 以上的橋環脂環式基；X³為單鍵、氧原子、硫原子或-SO₂-；d 為 1 或 2；「*³」表示與 W¹或羧基的鍵結鍵）

W¹為單鍵或碳數 1~40 的（b+1）價的有機基；R¹、R²及 R³相互獨立地為氫原子、碳數 1~10 的烴基、氟原子或氟烷基；R^f為氟原子或氟烷基；a 為 0~8 的整數；b 為 1~4 的整數；d 為 1 或 2；其中，於 L¹為所述式（L-2）所表示的基的情況下，式（1）中的 d 與所述式（L-2）中的 d 為相同的值；於 a 為 2 以上的的情況下，多個 R¹相同或不同，多個 R²相同或不同；於 d 為 2 的情況下，多個 W¹相同或不同，多個 b 相同或不同；M⁺為一價陽離子。