



(21)申請案號：102110710

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 26 日

(51)Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/28 日本 2012-074913

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

日本

(72)發明人：峯岸信也 MINEGISHI, SHIN-YA (JP)；笠原一樹 KASAHARA, KAZUKI (JP)；堀雅史 HORI, MASAFUMI (JP)；吉田昌史 YOSHIDA, MASAFUMI (JP)；佐藤光央 SATOU, MITSUO (JP)；池田憲彥 IKEDA, NORIHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2005-107476A

審查人員：李惟德

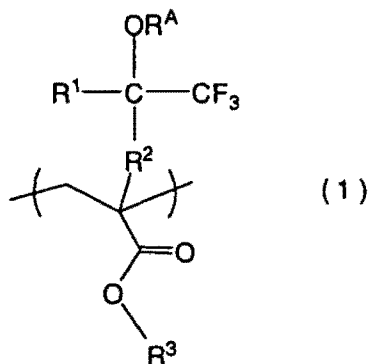
申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 68 頁

(54)名稱

液浸曝光用感放射線性樹脂組成物及光阻圖型形成方法

(57)摘要

本發明為含有[A]具有以下述式(1)表示之構造單位之聚合物，及[B]感放射線性酸產生體之液浸曝光用感放射線性樹脂組成物。下述式(1)中， R^1 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基。 R^2 為單鍵、碳數 1~20 之二價鏈狀烴基、碳數 3~20 之二價脂環式烴基、或該等中之一種或兩種以上與-O-組合之基。 R^3 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基。 R^A 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基。



發明摘要

※申請案號：102110710

※申請日：102年03月26日

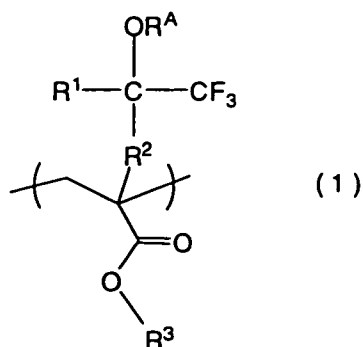
※IPC分類：G03F 7/1039 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

液浸曝光用感放射線性樹脂組成物及光阻圖型形成方法

【中文】

本發明為含有[A]具有以下述式(1)表示之構造單位之聚合物，及[B]感放射線性酸產生體之液浸曝光用感放射線性樹脂組成物。下述式(1)中， R^1 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基。 R^2 為單鍵、碳數 1~20 之二價鏈狀烴基、碳數 3~20 之二價脂環式烴基、或該等中之一種或兩種以上與-O-組合之基。 R^3 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基。 R^A 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基。



【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

789153

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

液浸曝光用感放射線性樹脂組成物及光阻圖型形成方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於液浸曝光用感放射線性樹脂組成物及光阻圖型形成方法。

【先前技術】

[0002] 積體電路元件之製造等中所使用之微細加工用之感放射線性樹脂組成物係藉由例如 ArF 準分子雷射光等之照射在曝光部產生酸，且以該酸作為觸媒進行反應以曝光部與未曝光部之間產生對鹼顯像液之溶解性差異，而形成光阻圖型。

[0003] 近年來，擴大使用液浸曝光法作為形成線寬 45nm 左右之更微細光阻圖型之方法。以液浸曝光法有即使增大透鏡之數值孔徑(numerical aperture, NA)時仍難以使焦點深度下降，且獲得高的解像性之優點。該液浸曝光法中使用之感放射線性樹脂組成物要求藉由抑制酸產生劑等自光阻膜溶出於液浸曝光用液體而防止塗膜性能下降或透鏡等之污染，同時藉由提高光阻膜表面之脫水性而防止水痕，且可高速掃描曝光。

[0004] 達成該等之手段已提案有在光阻膜上形成上

層膜(保護膜)之技術(參照特開 2005-352384 號公報)，但該技術需要另外之成膜步驟，較繁雜。另一方面，已知已檢討提高光阻膜表面之疏水性之技術後，且含有疏水性高之含氟原子聚合物之感放射線性樹脂組成物為(參照國際公開第 2007/116664 號)。

[0005] 另一方面，提高該光阻膜表面之疏水性時，由於顯像液或洗滌液之表面潤濕性下降，故有光阻膜之曝光部顯像或沉積於未曝光部表面之顯像殘渣利用洗滌之去除變不充分之傾向。結果，於光阻圖型中會出現圖形彼此之一部分相連之橋接缺陷，或因顯像殘渣之附著造成之斑點缺陷等之顯像缺陷之異常。以抑制該種顯像缺陷為目的，而提案使用源自(甲基)丙烯酸之含有三氟甲基醇基之烷酯的聚合物之技術(參照特開 2010-176037 號公報)。依據該技術，可使光阻膜表面對水等之液體之接觸角在液浸曝光時提高，且在顯像時變低，結果，同時達成高速掃描曝光與降低顯現缺陷之產生。

[0006] 然而，上述過去之感放射線性樹脂組成物於顯像後之後退接觸角之下降度並不充分，或無法充分抑制顯像缺陷之產生。且，另一方面亦要求進一步提高液浸曝光時之後退接觸角，使掃描曝光進一步高速化，且提高液浸曝光製程之生產性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0007]

[專利文獻 1] 特開 2005-352384 號公報

[專利文獻 2] 國際公開第 2007/116664 號

[專利文獻 3] 特開 2010-176037 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

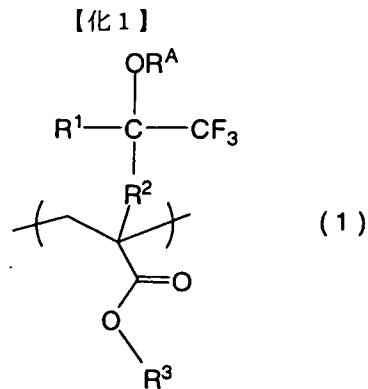
● [0008] 本發明係基於上述課題而完成者，其目的係提供一種可使光阻膜表面之後退接觸角在液浸曝光時變得較大，在顯像後變得較小，且可抑制顯像缺陷之產生的液浸曝光用感放射線性樹脂組成物。

[用以解決課題之手段]

[0009] 用於解決上述課題之發明為一種液浸曝光用感放射線性樹脂組成物，其係含有

● [A] 具有以下述式(1)表示之構造單位(以下亦稱為「構造單位(I)」)之聚合物(以下，亦稱為「[A]聚合物」)、及

[B] 感放射線性酸產生體(以下亦稱為「[B]酸產生體」)，



(式(1)中， R^1 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基， R^2 為單鍵、碳數 1~20 之二價鏈狀烴基、碳數 3~20 之二價脂環式烴基、或該等中之一種或兩種以上與-O-組合之基， R^3 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基， R^A 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基)。

[0010] 本發明之液浸曝光用感放射線性樹脂組成物藉由含有[A]聚合物及[B]酸產生體，可使光阻膜之後退接觸角在液浸曝光時較大，在顯像後變得較小，且可抑制顯像缺陷之產生。藉由使該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物具有上述構成，而發揮上述效果之理由雖尚不明確，但可推測例如如下。亦即，[A]聚合物具有之以 $\text{C}(\text{R}^1)(\text{OR}^A)(\text{CF}_3)$ 表示之基(以下亦稱為「基(a)」)具有氟原子而有助於[A]聚合物之高疏水性。另一方面，該基(a)藉由鹼顯像液之作用而進行離子化等，而對[A]聚合物賦予疏水性。此外，構造單位(I)中，該基(a)存在與該 $-\text{COOR}^3$ 基不同之上述特定位置。起因於該特定之分子構造，而認為可有效地發揮上述疏水性及親水性，其結果，可使由該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物形成之光阻膜表面之後退接觸角在液浸曝光時比過去高，且在顯像後可大幅下降

。又，顯像後，藉由使後退接觸角變得更小，可使顯像液及洗滌液與光阻膜表面更良好接觸，結果，有效地抑制顯像缺陷之產生。

[0011] 該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物進而含有

[C]氟原子含有率比[A]聚合物小之聚合物(以下亦稱爲「[C]聚合物」)，且

該[C]聚合物較好具有酸解離性基。

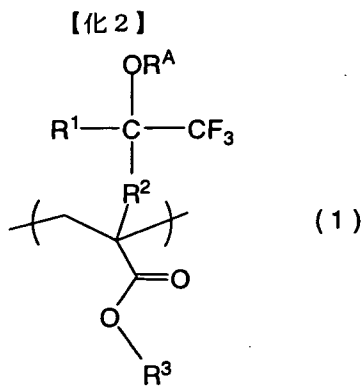
該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物除了[A]聚合物及[B]酸產生體以外，通常含有作爲基底聚合物之[C]聚合物。藉由使[A]聚合物之氟原子含有率比該[C]聚合物高，可使[A]聚合物有效地偏在化於光阻膜表層，其結果，可增大光阻膜表面之後退接觸角變化。據此，依據該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物，可使光阻膜之後退接觸角在液浸曝光時更大，在顯像後更小，且可更抑制顯像缺陷之產生。

[0012] [A]聚合物較好進一步具有含酸解離性基之構造單位(以下亦稱爲「構造單位(II)」)。藉由使[A]聚合物進而具有構造單位(II)，可進一步抑制曝光部中之[A]聚合物對顯像液之溶解殘留。結果，該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物可進一步抑制顯像缺陷之產生。

[0013] 該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物較好進一步含有[D]酸擴散控制體。該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物藉由進一步含有[D]酸擴散控制體，可一面維持

上述後退接觸角等之特性，一面提高解像度等之微影特性。

- [0014] 本發明之感放射線性樹脂組成物係含有
 [A] 具有以下述式(1)表示之構造單位之聚合物，
 [B] 感放射線性酸產生體，及
 [C] 氟原子含有率比[A]聚合物小之聚合物，
 且該[C]聚合物具有酸解離性基，



(式(1)中， R^1 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基， R^2 為單鍵、碳數 1~20 之二價鏈狀烴基、碳數 3~20 之二價脂環式烴基、或該等中之一種或兩種以上與 -O- 組合之基， R^3 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基， R^A 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基)。

[0015] 依據該感放射線性樹脂組成物，可使光阻膜表面之後退接觸角更大，顯像後變得更小，且可抑制顯像缺陷之產生。

[0016] 本發明之光阻圖型形成方法具有下列步驟：

以該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物形成光阻膜之步驟，

介隔液浸曝光用液體以對上述光阻膜液浸曝光之步驟

，及

使經上述液浸曝光之光阻膜顯像之步驟。

依據該光阻圖型形成方法，由於使用上述液浸曝光用感放射線性樹脂組成物，故可實現掃描曝光之高速化，同時可形成顯像缺陷少之光阻圖型。

[0017] 此處，所謂「有機基」意指至少含有一個碳原子之基。

[發明效果]

[0018] 如以上說明，依據本發明之液浸曝光用感放射線性樹脂組成物及光阻圖型形成方法，可實現掃描曝光之高速化，同時可形成顯像缺陷少之光阻圖型。據此，本發明可應用於液浸曝光製程，且可實現其生產性之提高以及形成之光阻圖型品質之提高。

【實施方式】

[0019] 〈液浸曝光用感放射線性樹脂組成物〉

該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物含有[A]聚合物及[B]酸產生體。該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物亦含有[C]聚合物、[D]酸擴散控制體及[E]溶劑作為較佳成分，在不損及本發明效果之範圍內，亦可含有其他任意成分。以下針對各成分加以說明。

[0020] 〈[A]聚合物〉

[A]聚合物為具有構造單位(I)之聚合物。[A]聚合物係發揮作為表面疏水化聚合物之功能。所謂「表面疏水化聚合物」意指藉由含於液浸曝光用感放射線性樹脂組成物中，而具有偏在化於形成之光阻膜表層之傾向的副成分之聚合物。該[A]聚合物在形成光阻膜時可偏在化於其表層，使光阻膜表層疏水化。結果，可使液浸曝光中之高速掃描等成為可能。

[0021] 就提高作為上述表面疏水化聚合物之功能之觀點而言，[A]聚合物之氟原子含有率較好比基底聚合物之氟原子含有率高。基底聚合物列舉為後述之[C]聚合物等。[A]聚合物之氟原子含有率較好為5質量%以上，更好為7質量%以上，又更好為10質量%以上。聚合物之氟原子含有率(質量%)可藉 $^{13}\text{C-NMR}$ 解析聚合物之構造，自所得構造算出。

[0022] [A]聚合物除構造單位(I)以外，較好亦具有含酸解離性基之構造單位(II)，亦可具有含氟原子之構造單位(III)，亦可具有構造單位(I)~(III)以外之其他構造單位。[A]聚合物亦可具有該等各構造單位之一種或兩種以上。以下，針對各構造單位加以說明。

[0023] [構造單位(I)]

構造單位(I)為以上述式(1)表示之構造單位。藉由使[A]聚合物具有構造單位(I)，且具有與 $-\text{COOR}^3$ 基不同之以 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{OR}^A)$ (CF_3)表示之基(a)，該液浸曝光用感放射線

性樹脂組成物可使光阻膜之後退接觸角在液浸曝光時較大，顯像後變得較小，且可抑制顯像缺陷之產生。

藉由使該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物具有構造單位(I)而發揮上述效果之理由雖尚不清楚，但可推測如下。亦即，[A]聚合物具有之以 $-C(R^1)(OR^A)(CF_3)$ 表示之基(a)具有氟原子而有助於[A]聚合物之高疏水性。另一方面，該基藉由鹼顯像液之作用進行離子化等而對[A]聚合物賦予高的疏水性。此外，構造單位(I)中，該基(a)存在於與 $-COOR^3$ 基不同之上述特定位置上。起因於該特定之分子構造，而認為可有效地發揮上述疏水性及親水性，其結果，可使由該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物形成之光阻膜表面之後退接觸角在液浸曝光時比過去高，且在顯像後可大幅下降。且，顯像後，藉由使後退接觸角變較小，可使顯像液及洗滌液與光阻膜表面更良好接觸，而抑制顯像缺陷之產生。

[0024] 上述式(1)中， R^1 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基， R^2 為單鍵、碳數 1~20 之二價鏈狀烴基、碳數 3~20 之二價脂環式烴基、或該等中之一種或兩種以上與-O-組合之基， R^3 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基， R^A 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基。

[0025] 至於以 R^1 及 R^3 表示之碳數 1~20 之一價有機基列舉為一價鏈狀烴基、一價脂環式烴基、一價芳香族烴基或該等中之一種或兩種以上與-O-、-CO-、-OCO-、-COO-、-S-等之含雜原子之連結基組合而成之基等。該等

基具有之氫原子之一部分或全部亦可經氟原子、羥基、羧基、胺基、氰基等取代。

[0026] 上述一價鏈狀烴基列舉為例如，

甲基、乙基、丙基、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。

[0027] 上述一價脂環式烴基列舉為例如，

環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、金剛烷基等環烷基；

環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基、降冰片烯基等環烯基等。

[0028] 上述一價之芳香族烴基列舉為例如，

苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基等芳基；

苣基、苣乙基、萘甲基、蒽甲基等芳烷基等。

[0029] 至於 R^1 ，就提高所形成之光阻膜表面之液浸曝光時之後退接觸角之觀點而言，較好為氫原子、一價鏈狀烴基、一價脂環式烴基、一價氟化鏈狀烴基、一價氟化脂環式烴基，更好為氫原子、一價全氟烷基，又更好為氫原子、三氟甲基，最好為三氟甲基。

[0030] 至於 R^3 ，就提高所形成之光阻膜表面之液浸曝光時之後退接觸角之觀點而言，較好為氫原子、一價鏈狀烴基、一價脂環式烴基、一價氟化鏈狀烴基、一價氟化脂環式烴基，更好為甲基、乙基、環己基、六氟-2-丙基，又更好為六氟-2-丙基。

[0031] 以 R^2 表示之碳數 1~20 之二價鏈狀烴基列舉為例如甲烷二基、乙烷二基、丙烷二基、丁烷二基、戊烷二基、己烷二基、辛烷二基、癸烷二基、十二烷二基、十四烷二基、十六烷二基、十八烷二基、二十烷二基等。

[0032] 以 R^2 表示之碳數 3~20 之二價脂環式烴基列舉為環丙二基、環丁二基、環戊二基、環己二基、環辛二基、環癸二基等。

[0033] 以 R^2 表示之上述鏈狀烴基及脂環式烴基中之一種或兩種以上與 -O- 組合而成之基，例舉為例如甲烷二基氧基、乙烷二基氧基、丙烷二基氧基、丁烷二基氧基、戊烷二基氧基、己烷二基氧基、辛烷二基氧基等烷二基氧基；甲烷二基氧基甲烷二基、甲烷二基氧基乙烷二基、甲烷二基氧基(1,2-丙烷二基)、甲烷二基氧基丁烷二基、甲烷二基氧基環己烷二基等之含一個 -O- 之基；丙烷二基氧基乙烷二基氧基乙烷二基等之含兩個以上 -O- 之基等。

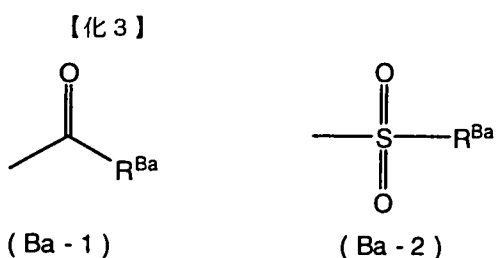
[0034] R^2 在該等中，就提高所形成之光阻膜表面之液浸曝光時之後退接觸角之觀點而言，較好為組合二價之鏈狀烴基、兩個二價鏈狀烴基與一個 -O- 而成之基，更好為組合碳數 1~4 之二價鏈狀烴基或兩個之碳數 1~4 之二價鏈狀烴基與一個 -O- 而成之基，又更好為組合碳數 2 或 3 之二價鏈狀烴基或兩個之碳數 1~3 之二價鏈狀烴基與一個 -O- 而成之基，最好為乙烷二基、甲烷二基氧基乙烷二基、甲烷二基氧基(1,2-丙烷二基)，又最好為甲烷二基氧基乙烷二基、甲烷二基氧基(1,2-丙烷二基)。

[0035] 上述 R^A 為氫原子時，上述式(1)中之 $C(R^1)(OH)(CF_3)$ 列舉為例如 2-羥基-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基、1-羥基-2,2,2-三氟乙基、2-羥基-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁基、2-羥基-1,1,1,3,3,4,4,4-六氟-2-丁基等。該等中，以 2-羥基-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基、1-羥基-2,2,2-三氟乙基較佳，更好為 2-羥基-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基。

[0036] 以 R^A 表示之碳數 1~20 之一價有機基列舉為例如與上述 R^1 及 R^3 所例示之一價有機基同樣之基等。且，上述一價有機基亦列舉為一價鹼解離性基等。所謂「鹼解離性基」意指例如取代羥基之氫原子的基，為在鹼存在下(例如，在 23°C 之 2.38 質量%之氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液中)解離之基。

[0037] 上述一價鹼解離性基列舉為例如以下述式(Ba-1)表示之基、以下述式(Ba-2)表示之基等。

[0038]



[0039] 上述式(Ba-1)及式(Ba-2)中， R^{Ba} 各獨立為碳數 1~20 之一價烴基。該烴基具有之氫原子之一部份或全部亦可經取代。

[0040] 以上述 R^{Ba} 表示之碳數 1~20 之一價烴基列舉為例如碳數 1~20 之一價鏈狀烴基、碳數 3~20 之一價脂環

式烴基、碳數 6~20 之一價芳香族烴基等。

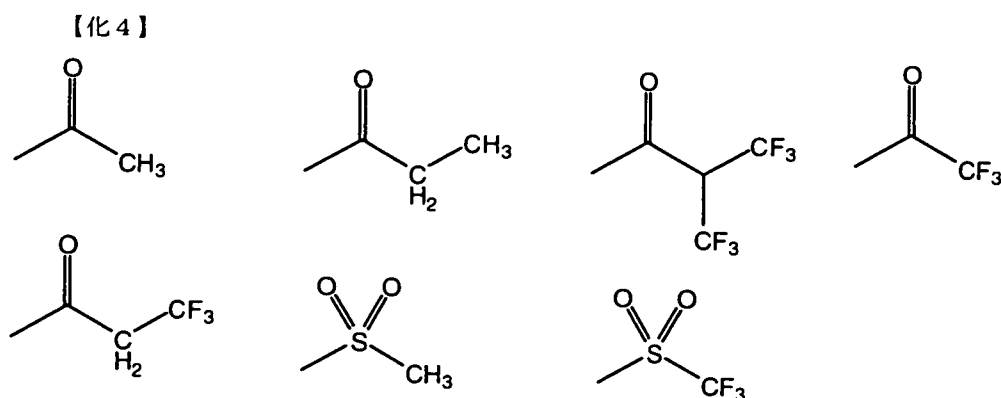
[0041] 上述碳數 1~20 之一價鏈狀烴基、碳數 3~20 之一價脂環式烴基、碳數 6~20 之一價芳香族烴基列舉為例如與上述 R^1 及 R^3 所例示之各種基相同者等。

[0042] 以上述 R^{Ba} 表示之一價烴基之取代基列舉為例如氟原子、羥基、胺基、巯基、羧基、氰基、烷氧基、醯基、醯氧基等。

[0043] 上述 R^{Ba} 較好為一價鏈狀烴基，更好為碳數 1~5 之一價鏈狀烴基，又更好為甲基。

[0044] 以上述式 (Ba-1) 表示之基及以式 (Ba-2) 表示之基列舉為例如以下述式表示之基等。

[0045]

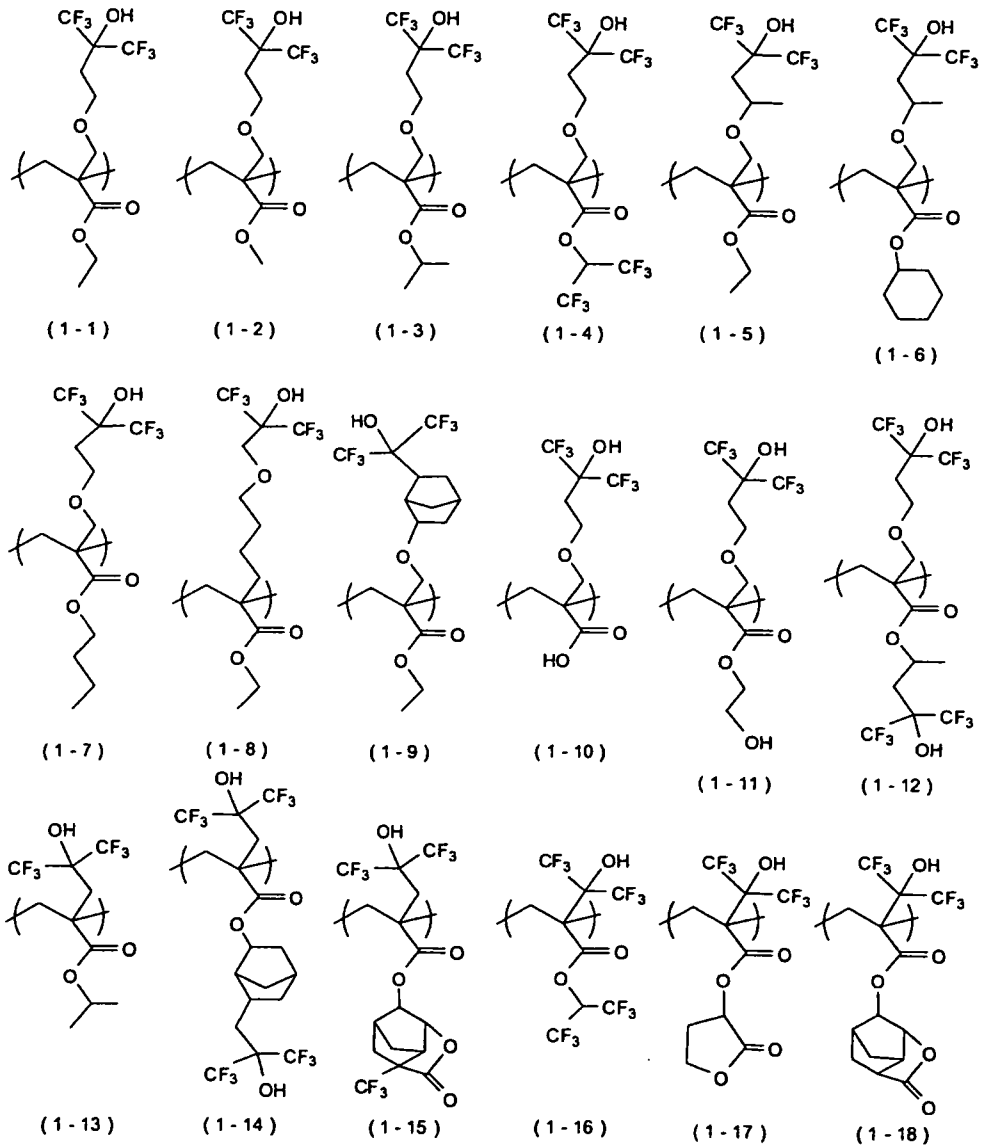


[0046] R^A 較好為氫原子、一價鹼解離性基，更好為氫原子。藉由使 R^A 為上述基，認為可更有效地引起因鹼顯像液之作用所致之離子化等，可使顯像後之光阻膜表面之後退接觸角更小。其結果，可更抑制由該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物形成之光阻圖型中之顯像缺陷之產生。

[0047] 至於單位構造(I)列舉爲例如以下述式(I-1)~(I-18)表示之構造單位等。

[0048]

【化5】



[0049] 該等中，較好爲以上述式(1-1)~(1-9)、(1-13)及(1-16)表示之構造單位，更好爲以上述式(1-1)、(1-2)、(1-4)、(1-5)、(1-6)及(1-16)表示之構造單位，更好爲以上述式(1-4)、(1-5)及(1-6)表示之構造單位。

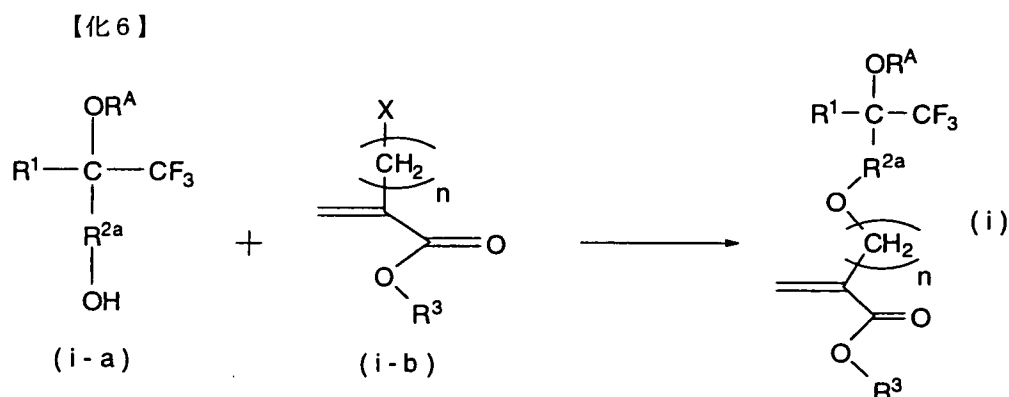
[0050] 又，構造單位(I)亦列舉爲例如以上述式(1-

1)~(1-18)表示之構造單位中之 $-(CF_3)_2C-OH$ 基之氫原子經上述(Ba-1)或式(Ba-2)表示之一價鹼解離性基取代之構造單位等。

[0051] 構造單位(I)之含有比例，相對於構成[A]聚合物之全部構造單位，較好為 1 莫耳%以上 100 莫耳%以下，更好為 10 莫耳%以上 98 莫耳%以下，又更好為 30 莫耳%以上 95 莫耳%以下，最好為 60 莫耳%以上 90 莫耳%以下。藉由使[A]聚合物中之構造單位(I)之含有比例成為上述範圍，可使形成之光阻膜之後退接觸角在液浸曝光時更大，在顯像後可變得較小，且可進一步抑制顯像缺陷之產生。

[0052] [A]聚合物係如後述，可藉由使獲得構造單位(I)之單體以外，又視需要與獲得其他構造單位之單體一起進行自由基聚合而獲得。獲得構造單位(I)之化合物的合成方法在 R^2 為 $-R^{2a}-O-(CH_2)_n-$ 之下述化合物(i)時，係例如如下。至於獲得 R^2 為氟與 $-R^{2a}-O-(CH_2)_n-$ 以外之構造單位(I)之化合物可使用習知化合物。習知化合物可列舉為例如特開 2002-220420 號公報、特開 2002-155112 號公報、特開 2005-107476 號公報等所記載之化合物。

[0053]



[0054] 上述式(i-a)、(i-b)及(i)中， R^1 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基。 $\text{R}^{2\text{a}}$ 為碳數 1~16 之二價鏈狀烴基、或組合該鏈狀烴基與-O-基而成之基。 R^3 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基。 R^{A} 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基。 X 為鹵原子。 n 為 1~4 之整數。

[0055] 藉由使以上述式(i-a)表示之羥基化合物，與以上述式(i-b)表示之鹵烷基丙烯酸酯化合物在二氯甲烷等溶劑中，於三乙胺等鹼化合物存在下反應，獲得以上述式表示之化合物(i)。 R^{A} 為氫原子時，以式(i-a)表示之化合物中，兩個羥基中，鄰接於 CF_3 基之碳原子所鍵結之羥基之反應性較低，故可獲得良好收率之化合物(i)。

[0056] 以上述 X 表示之鹵原子列舉為例如氟原子、鹵原子、溴原子、碘原子等。該等中，就反應收率之觀點而言，以溴原子較佳。

[0057] [構造單位(II)]

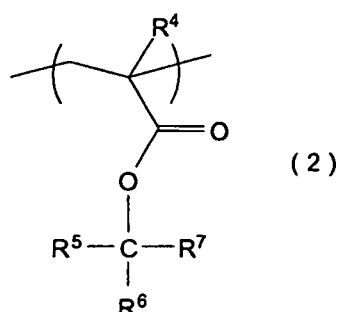
構造單位(II)為含酸解離性基之構造單位。所謂「酸解離性基」意指取代羧基、羥基等之氫原子之基，為藉由酸之作用解離之基。藉由使[A]聚合物具有構造單位(II)，

可進一步抑制曝光部對顯像液之溶解殘渣。結果，依據該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物，可進一步抑制顯像缺陷之產生。

[0058] 至於構造單位(II)列舉為例如以下述式(2)表示之構造單位等。

[0059]

【化7】



[0060] 上述式(2)中， R^4 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^5 為碳數 1~6 之烷基或碳數 4~20 之脂環式烴基。 R^6 及 R^7 各獨立為碳數 1~6 之烷基或碳數 4~20 之脂環式烴基，或 R^6 及 R^7 相互鍵結，與該等所鍵結之碳原子一起形成二價環狀基。

[0061] R^4 就獲得構造單位(II)之單體的共聚合性之觀點而言，較好為氫原子、甲基，更好為甲基。

[0062] 上述以 $R^5 \sim R^7$ 表示之碳數 1~6 之烷基列舉為例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基等。該等中，以甲基、乙基、異丙基較佳。

[0063] 上述以 $R^5 \sim R^7$ 表示之碳數 4~20 之脂環式烴基列舉為例如環丁基、環戊基、環己基、環辛基等之單環環烷基；降冰片基、金剛烷基等多環之環烷基等。該等中，

以環戊基、環己基、降冰片基、金剛烷基較佳。

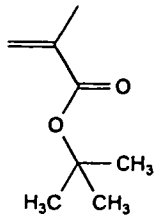
[0064] 上述 R^6 及 R^7 相互鍵結形成之二價環狀基列舉為例如環戊二基、環己二基、環辛二基等之單環環烷二基；降冰片烷二基、金剛烷二基等多環之環烷二基；氮雜環戊二基、氧雜環戊二基等之單環二價脂環式雜環基；氮雜降冰片烷二基、氧雜降冰片烷二基等之多環二價脂肪族雜環基等。該等中，以單環環烷二基、多環環烷二基較佳，更好為環戊二基、環己二基、環辛二基、降冰片烷二基、金剛烷二基，又更好為環戊烷二基、金剛烷二基。

[0065] 至於構造單位(II)較好為具有 R^6 及 R^7 相互鍵結形成之烷二基之構造單位，更好為源自(甲基)丙烯酸 1-烷基-1-環烷酯之構造單位、源自(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯之構造單位，又更好為源自(甲基)丙烯酸 1-烷基-1-環烷酯之構造單位，最好為源自(甲基)丙烯酸 1-烷基-1-環戊酯之構造單位，又最好為源自(甲基)丙烯酸 1-甲基-1-環戊酯之構造單位。

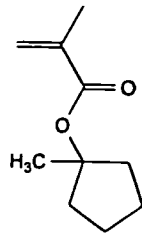
[0066] 至於獲得構造單位(II)之單體列舉為例如以下述式(2-1)~(2-11)表示之單體(以下亦稱為「單體(2-1)~(2-11)」)等。

[0067]

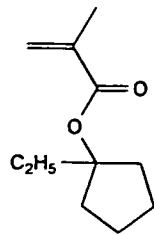
【化8】



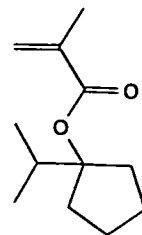
(2-1)



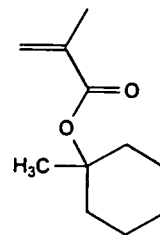
(2-2)



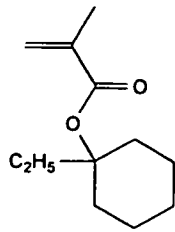
(2-3)



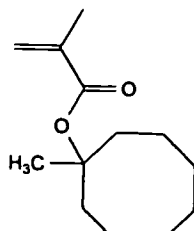
(2-4)



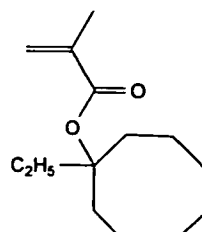
(2-5)



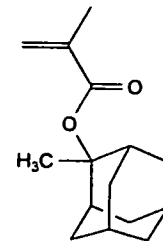
(2-6)



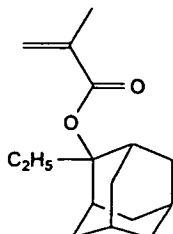
(2-7)



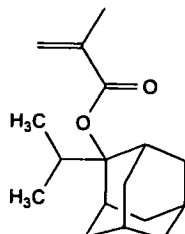
(2-8)



(2-9)



(2-10)



(2-11)

[0068] 上述單體中，以單體(2-2)、(2-3)、(2-4)、(2-9)及(2-10)較佳，更好為單體(2-2)。

[0069] 構造單位(II)之含有比例，相對於構成[A]聚合物之全部構造單位較好為5莫耳%以上90莫耳%以下，更好為8莫耳%以上60莫耳%以下，又更好為10莫耳%以上40莫耳%以下。藉由使構造單位(II)之含有比例在上述範圍，該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物可進一步抑制曝光部中之[A]聚合物對顯像液之溶解殘渣，結果，可進一步抑制顯像缺陷之產生。

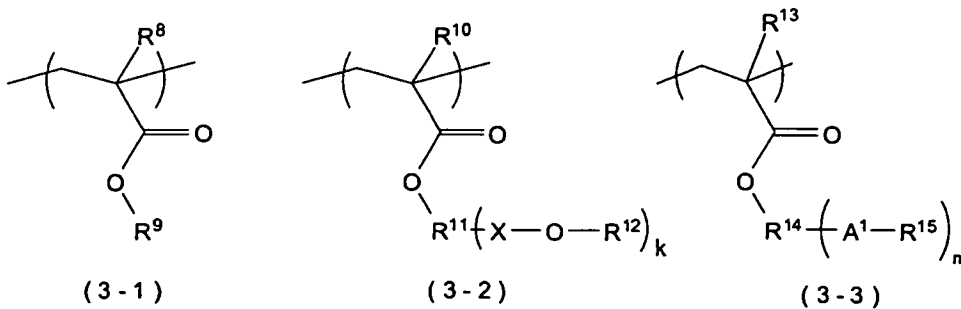
[0070] [構造單位(III)]

構造單位(III)為包含氟原子之構造單位(但，相當於構造單位(I)者除外)。[A]聚合物由於構造單位(I)含有氟原子，故構造單位(III)並不一定需要，但[A]聚合物藉由進而具有構造單位(III)，可提高氟原子含有率，結果，可促進朝光阻表層之偏在化。

[0071] 至於上述構造單位(III)列舉為例如以上述式(3-1)表示之構造單位(以下亦稱為「構造單位(III-1)」)、以式(3-2)表示之構造單位(以下亦稱為「構造單位(III-2)」)、以式(3-3)表示之構造單位(以下亦稱為「構造單位(III-3)」)等。

[0072]

【化9】



[0073] 上述式(3-1)中，R⁸為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，R⁹為具有氟原子之碳數1~6之直鏈狀或分支狀之烷基或具有氟原子之碳數4~20之一價脂環式烴基。但，上述烷基及脂環式烴基具有之氫原子之一部份或全部可經取代。

上述式(3-2)中，R¹⁰為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。R¹¹為(k+1)價之連結基。k為1~3之整數。X為具

有氟原子之二價連結基。R¹² 為氫原子或一價有機基。但，k 為 2 或 3 時，複數個 X 及 R¹² 可分別相同亦可不同。

上述式(3-3)中，R¹³ 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。R¹⁴ 為(m+1)價之不具有氟原子之連結基。m 為 1~3 之整數。A¹ 為-COO-。R¹⁵ 為含有至少一個氟原子之一價烴基。但，m 為 2 或 3 時，複數個 A¹ 及 R¹⁵ 可分別相同亦可不同。

● [0074] 上述以 R⁹ 表示之具有氟原子之碳數 1~6 之直鏈狀或分支狀烷基列舉為例如甲基、乙基、丙基、丁基等碳數 1~6 之直鏈狀或分支狀之烷基所具有之氫原子之一部份或全部經氟原子取代之基等。

● [0075] 上述以 R⁹ 表示之具有氟原子之碳數 4~20 之一價脂環式烴基列舉為例如環丁基、環戊基、環己基、環辛基、降冰片基、金剛烷基、環戊基甲基、環己基甲基等碳數 4~20 之一價脂環式烴基所具有之氫原子之一部份或全部經氟原子取代之基等。

[0076] 上述以 R¹¹ 表示之(k+1)價之連結基列舉為例如碳數 1~30 之直鏈狀或分支狀之烴基、碳數 3~30 之脂環式烴基、碳數 6~30 之芳香族烴基、或該等基與-O-、-S-、-NH-、-CO-及-CS-所組成群組選出之一種以上之基組合而成之基等。又，上述(k+1)價之連結基亦可具有取代基。

[0077] 上述碳數 1~30 之直鏈狀或分支狀之烴基列舉為例如自甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、

癸烷、二十烷、三十烷等之烴基除去(k+1)個氫原子之基等。

[0078] 上述碳數 3~30 之脂環式烴基列舉為例如自下列除去(k+1)個氫原子而成之基等：

環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環癸烷、甲基環己烷、乙基環己烷等單環式飽和烴；

環丁烯、環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯、環癸烯、環戊二烯、環己二烯、環辛二烯、環癸二烯等單環式不飽和烴；

雙環 [2.2.1]庚烷、雙環 [2.2.2]辛烷、三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸烷、三環 [3.3.1.1^{3,7}]癸烷、四環 [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷、金剛烷等多環式飽和烴；

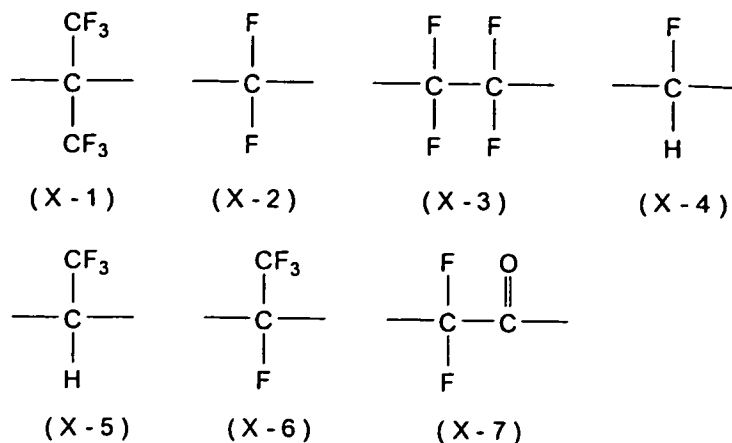
雙環 [2.2.1]庚烯、雙環 [2.2.2]辛烯、三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸烯、三環 [3.3.1.1^{3,7}]癸烯、四環 [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳烯等多環式飽和烴。

[0079] 至於上述碳數 6~30 之芳香族烴基列舉為例如自苯、萘、菲、蔥、并四苯、并五苯、芘、芘(picene)、甲苯、二甲苯、乙基苯、均三甲苯、異丙苯等之芳香族烴除去(k+1)個氫原子而成之基等。

[0080] 以上述 X 表示之具有氟原子之二價連結基列舉為例如具有氟原子之碳數 1~20 之二價直鏈狀烴基、組合該基與羰基而成之二價基等。上述 X 列舉為例如以下述式(X-1)~(X-7)表示之基等。

[0081]

【化10】



[0082] 至於 X，該等中，較好為以上述式(X-7)表示之基。

[0083] 上述以 R^{12} 表示之一價有機基列舉為例如碳數 1~30 之直鏈狀或分支狀之烴基、碳數 3~30 之脂環式烴基、碳數 6~30 之芳香族烴基、或組合該等基與氧原子、硫原子、醚基、酯基、羰基、亞胺基及醯胺基所組成群組選出之一種以上之基而成之基等。

[0084] 上述以 R^{14} 表示之(m+1)價之不具有氟原子之連結基列舉為例如組合碳數 1~30 之直鏈狀或分支狀之烴基、碳數 3~30 之脂環式烴基、碳數 6~30 之芳香族烴基、或碳數 1~30 之烴基與 -CO-、-COO-、-OCO-、-O-、-NR-、-CS-、-S-、-SO-及 -SO₂-所組成群組選出之一種以上之基而成之基等。上述以 R^{13} 表示之(m+1)價之不具有氟原子之連結基列舉為與以上述 R^{11} 表示之(k+1)價之連結基所例示之基中之不具有氟原子者相同之基等。

[0085] 上述以 R^{15} 表示之含至少一個氟原子之一價烴基列舉為例如氟化烷基、氟化脂環式烴基、氟化芳香

族烴基等。

[0086] 獲得構造單位(III-1)之單體列舉爲例如(甲基)丙烯酸三氟甲酯、(甲基)丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟正丙酯、(甲基)丙烯酸全氟異丙酯、(甲基)丙烯酸全氟正丁酯、(甲基)丙烯酸全氟異丁酯、(甲基)丙烯酸全氟第三丁酯、(甲基)丙烯酸全氟環己酯、(甲基)丙烯酸 2-(1,1,1,3,3,3-六氟)丙酯、(甲基)丙烯酸 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟)戊酯、(甲基)丙烯酸 1-(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟)己酯、(甲基)丙烯酸全氟環己基甲酯、(甲基)丙烯酸 1-(2,2,3,3,3-五氟)丙酯、(甲基)丙烯酸 1-(2,2,3,3,4,4,4-七氟)戊酯、(甲基)丙烯酸 1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟)癸酯、(甲基)丙烯酸 1-(5-三氟甲基-3,3,4,4,5,6,6,6-八氟)己酯等。

[0087] 獲得構造單位(III-2)之單體列舉爲例如(甲基)丙烯酸 2-(1-乙氧基羰基-1,1-二氟)丁酯、(甲基)丙烯酸 2-(1-第三丁氧基羰基-1,1-二氟)丁酯、(甲基)丙烯酸(1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-3-丙基)酯、(甲基)丙烯酸(1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-4-丁基)酯、(甲基)丙烯酸(1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-4-環己基-4-丁基)酯、(甲基)丙烯酸(1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-5-戊基)酯、(甲基)丙烯酸(1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羥基-4-戊基)酯、(甲基)丙烯酸 2- {[5-(1',1',1'-三氟-2'-三氟甲基-2'-羥基)丙基]雙環[2.2.1]庚基} 酯等。該等中，以(甲基)丙烯酸 2-(1-第三丁氧基羰基-1,1-二氟)丁基酯及(甲基)丙烯酸 2-(1-乙氧基羰

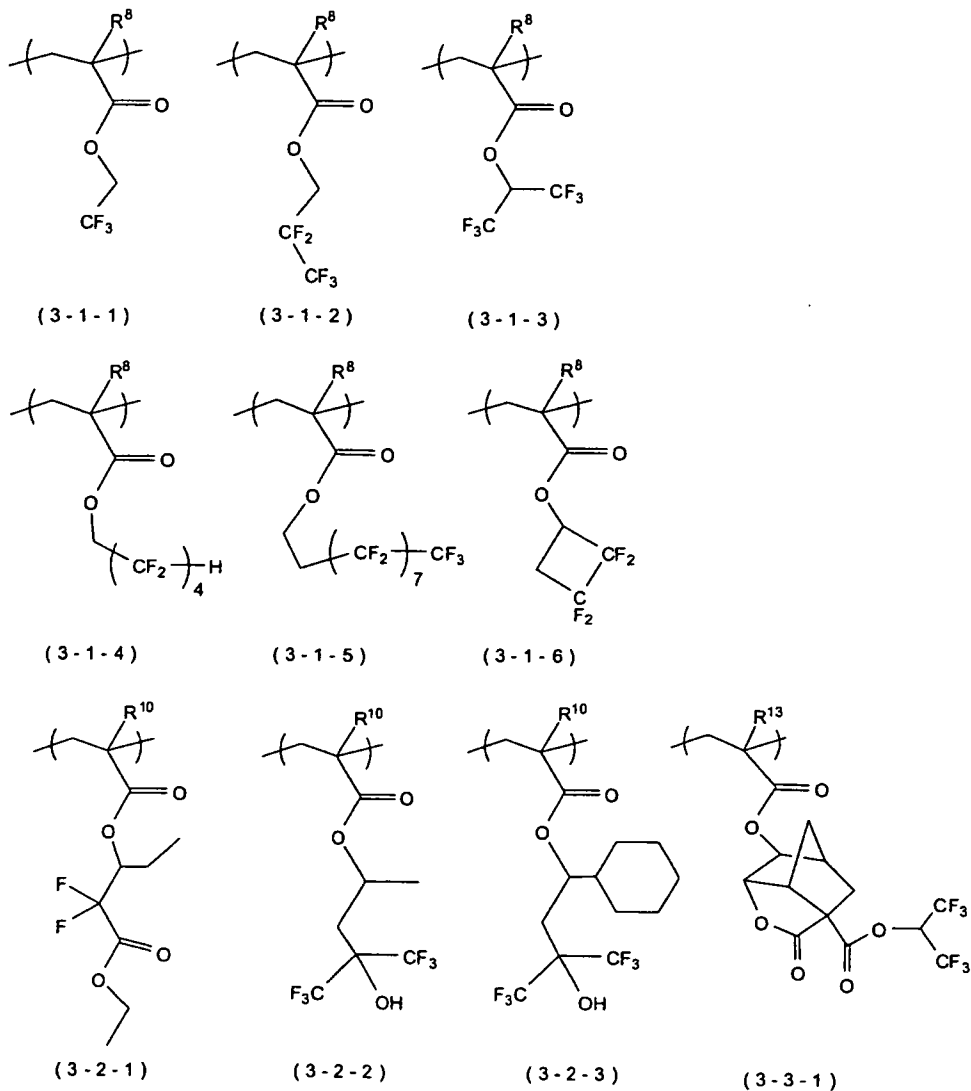
基-1,1-二氟)丁基酯較佳。

[0088] 獲得構造單位(III-3)之單體列舉為例如(甲基)丙烯酸 2-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基羰基)降冰片烷乳醯酯、(甲基)丙烯酸 2-(2,2,2-三氟乙氧基羰基)降冰片烷乳醯酯、(甲基)丙烯酸 4-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基羰基)環己酯、(甲基)丙烯酸 4-(2,2,2-三氟乙氧基羰基)環己酯等。

[0089] 至於構造單位(III)列舉為例如以下述式(3-1-1)~(3-1-6)、式(3-2-1)~(3-2-3)及式(3-3-1)表示之構造單位等。

[0090]

【化11】



[0091] 上述式(3-1-1)~(3-1-6)中， R^8 係與上述式(3-1)同義。上述式(3-2-1)~(3-2-3)中， R^{10} 係與上述式(3-2)同義。上述式(3-3-1)中， R^{13} 係與上述式(3-3)同義。

[0092] 該等中，較好為以上述式(3-1-1)表示之構造單位、以式(3-1-3)表示之構造單位。

[0093] 構造單位(III)之含有比例，較好相對於構成[A]聚合物之全部構造單位為 0 莫耳%以上 90 莫耳%以下，更好為 0 莫耳%以上 50 莫耳%以下。

[0094] [A] 聚合物亦可具有一種以上之構造單位

(I)~(III)以外之其他構造單位。其他構造單位之含有比例較好為 30 莫耳%以下，更好為 20 莫耳%以下。

[0095] [A]聚合物之含量，相對於該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之總固體成分較好為 0.1 質量%以上 50 質量%以下，更好為 0.1 質量%以上 20 質量%以下，又更好為 0.5 質量%以上 15 質量%以下，最好為 1 質量%以上 10 質量%以下。

[0096] [A]聚合物之含量相對於後述之[C]聚合物 100 質量份，較好為 0.1 質量份以上 20 質量份以下，更好為 0.5 質量份以上 15 質量份以下，又更好為 1 質量份以上 10 質量份以下。

[0097] 〈[A]聚合物之合成方法〉

[A]聚合物可例如藉由使用自由基聚合起始劑，在適當溶劑中使獲得特定之各構造單位之單體聚合而合成。

[0098] 聚合反應之方法列舉為例如將含有單體及自由基起始劑之溶液滴加於含有反應溶劑或單體之溶液中進行聚合反應之方法；將含有單體之溶液與含有自由基起始劑之溶液分別滴加於含有反應溶劑或單體之溶液中進行聚合反應之方法；將含有各單體之複數種溶液與含有自由基起始劑之溶液分別滴加於含反應溶劑或含單體之溶劑中進行聚合反應之方法等。

[0099] 上述自由基起始劑列舉例如為 2,2'-偶氮雙異丁腈(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'-偶氮雙丁酸二甲酯等。該等自由基起始劑可混合兩種以上。

[0100] 上述聚合中使用之溶劑列舉為例如：

正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等烷類；

環己烷、環庚烷、環辛烷、十氫萘、降冰片烷等環烷類；

苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、異丙苯等芳香族烴類；

氯丁烷類、溴己烷類、二氯乙烷類、六亞甲基二溴、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、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、2-庚酮等酮類；

四氫呋喃、二甲氧基乙烷類、二乙氧基乙烷類等醚類；

甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、4-甲基-2-戊醇等醇類等。又，該等溶劑亦可併用兩種以上。

[0101] 合成[A]聚合物之聚合反應中，可使用分子量調整劑以調整分子量。分子量調整劑列舉為例如氯仿、四溴化碳等鹵化烴類；正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、第三-十二烷基硫醇、硫乙醇酸等硫醇類；二硫化黃原酸二甲酯、二硫化黃原酸二異丙酯等黃原酸酯類；松節油(terpineolene)、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

[0102] 上述聚合中之反應溫度通常為 $40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，較好為 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。反應時間通常為 1 小時~48 小時，較好為 1 小時~24 小時。

[0103] 由聚合反應獲得之聚合物可藉再沉澱法回收。再沉澱溶劑可使用醇系溶劑等。

[0104] [A]聚合物之利用凝膠滲透層析儀(GPC)測量之聚苯乙烯換算重量平均分子量(M_w)較好為 1,000 以上 50,000 以下，更好為 2,000 以上 30,000 以下，又更好為 3,000 以上 15,000 以下，最好為 3,000 以上 10,000 以下。藉由使[A]聚合物之 M_w 為上述範圍，可促進[A]聚合物朝光阻膜表層之偏在化，結果，該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物可使所形成光阻膜之後退接觸角在液浸曝光時較大，於顯像後變較小。

[0105] [A]聚合物之 M_w 與藉 GPC 測定之聚苯乙烯換算數平均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)較好為 1 以上 5 以下，更好為 1 以上 3 以下，又更好為 1 以上 2 以下，最好為 1.2 以上 1.6 以下。

[0106] 又，本說明書中之聚合物之 M_w 及 M_n 係以下述條件，利用 GPC 測定者。

管柱：G2000HXL 2 根、G3000HXL 1 根及 G4000HXL 1 根(TOSOH 製造)

移動相：四氫呋喃

管柱溫度： 40°C

流速：1.0 毫升/分鐘

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100 μ L

檢測器：示差折射計

標準物質：單分散聚苯乙烯

[0107] 〈[B]酸產生體〉

[B]酸產生體係藉由曝光產生酸，且利用該酸使[A]聚合物及後述之[C]聚合物等所具有之酸解離性基解離而產生羧酸。結果，使該等聚合物之極性增大，使曝光部之聚合物對鹼顯像液成爲可溶。該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物中之[B]酸產生體之含有形態可爲如後述之化合物形態(以下亦稱爲「[B]酸產生劑」)，亦可爲作爲聚合物之一部份納入之形態，亦可爲該二者之形態。

[0108] 至於[B]酸產生劑可列舉爲鎩鹽化合物、N-磺醯氧基醯亞胺化合物、含鹵素之化合物、重氮酮化合物等。

[0109] 至於鎩鹽化合物列舉爲例如銻鹽、四氫噻吩鎩鹽、鈹鹽、磷鹽、重氮鎩鹽、吡啶鎩鹽等。

[0110] 銻鹽列舉爲例如三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、三苯基銻九氟正丁烷磺酸鹽、三苯基銻全氟正辛烷磺酸鹽、三苯基銻 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、三苯基銻 2-(1-金剛烷基)-1,1-二氟乙烷磺酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻九氟正丁烷磺酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻全氟正辛烷磺

酸鹽、4-環己基苯基二苯基銻 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、4-甲烷磺醯基苯基二苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、4-甲烷磺醯基苯基二苯基銻九氟正丁烷磺酸鹽、4-甲烷磺醯基苯基二苯基銻全氟正辛烷磺酸鹽、4-甲烷磺醯基苯基二苯基銻 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、三苯基銻 1,1,2,2-四氟-6-(1-金剛烷羰氧基)-己烷-1-磺酸鹽等。

● [0111] 四氫噻吩鎘鹽列舉為例如 1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸鹽、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘九氟正丁烷磺酸鹽、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘全氟正辛烷磺酸鹽、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(6-正丁氧基萘-2-基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸鹽、1-(6-正丁氧基萘-2-基)四氫噻吩鎘九氟正丁烷磺酸鹽、1-(6-正丁氧基萘-2-基)四氫噻吩鎘全氟正辛烷磺酸鹽、1-(6-正丁氧基萘-2-基)四氫噻吩鎘 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘九氟正丁烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘全氟正辛烷磺酸鹽、1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩鎘 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽等。

● [0112] 至於鎂鹽列舉為例如二苯基鎂三氟甲烷磺酸鹽、二苯基鎂九氟正丁烷磺酸鹽、二苯基鎂全氟正辛烷磺酸鹽、二苯基鎂 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺

酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)銹三氟甲烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)銹九氟正丁烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)銹全氟正辛烷磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)銹 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸鹽等。

[0113] N-磺醯氧基醯亞胺化合物列舉為例如 N-(三氟甲烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧醯亞胺、N-(全氟正辛烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧醯亞胺、N-(2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧醯亞胺等。

[0114] 該等中以銹鹽化合物較佳，更好為銹鹽，又更好為三苯基銹全氟烷磺酸鹽，最好為三苯基銹九氟正丁烷磺酸鹽。

[0115] [B]酸產生體之含量在[B]酸產生體為酸產生劑時之含量，就確保該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之感度及顯像性之觀點而言，相對於[A]聚合物 100 質量份，通常為 0.5 質量份以上 20,000 質量份以下，較好為 5 質量份以上 10,000 質量份以下，更好為 10 質量份以上 1,000 質量份以下，最好為 50 質量份以上 500 質量份以下。

[0116] 另外，[B]酸產生劑之含量就確保該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之感度及顯像性之觀點而言，相對於後述之[C]聚合物 100 質量份，較好為 0.1 質量份以上 20 質量份以下，更好為 0.5 質量份以上 17 質量份以下，

又更好為 1 質量份以上 15 質量份以下。

[0117] 藉由使[B]酸產生劑之含量為上述範圍，可提高該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之感度及顯像性。[B]酸產生體可單獨使用一種或混合兩種以上使用。

[0018] 〈[C]聚合物〉

[C]聚合物為氟原子含有率比[A]聚合物小之聚合物，且為具有酸解離性基之聚合物。[C]聚合物為在該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物中成為基底聚合物之聚合物。又，所謂「基底聚合物」意指成為構成由感放射線性樹脂組成物形成之光阻膜之聚合物的主成分之聚合物，較好意指相對於構成光阻膜之全部聚合物佔 50 質量%以上之聚合物。

[0119] [C]聚合物之氟原子含有率由於比[A]聚合物之氟原子含有率小，故可使[A]聚合物有效地偏在化於所形成之光阻膜表層，結果，該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物可使形成之光阻膜之後退接觸角在液浸曝光時較大，顯像後變得較小。

[0120] [C]聚合物之氟原子含有率較好未達 5 質量%，更好為 3 質量%以下，又更好為 1 質量%以下。

[0121] [C]聚合物具有含酸解離性基之構造單位(以下亦稱為「構造單位(C-II)」)，除該構造單位以外，較好亦具有例如具有由內酯構造、環狀碳酸酯構造及磺內酯構造所組成群組選出之至少一種構造之構造單位(以下亦稱為

「構造單位(IV)」)，且，亦可具有該等構造單位以外之其他構造單位。[C]聚合物可具有一種或兩種以上之各構造單位。以下，針對各構造單位加以說明。

[0122] [構造單位(C-II)]

藉由使[C]聚合物具有構造單位(C-II)，而利用自[B]酸產生體產生之酸之作用，使酸解離性基解離而產生羧基等。其結果，[C]聚合物之極性改變，且改變對鹼顯像液之溶解性。

[0123] 構造單位(C-II)只要具有酸解離性基則無特別限制，但列舉為例如上述[A]聚合物中之構造單位(II)等。

[0124] 至於構造單位(C-II)較好為源自(甲基)丙烯酸 1-烷基-1-環烷酯之構造單位、源自(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯之構造單位，更好為源自(甲基)丙烯酸 1-烷基-1-環戊酯之構造單位、源自(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯之構造單位，又更好為源自(甲基)丙烯酸 1-甲基-1-環戊酯之構造單位、源自(甲基)丙烯酸 1-乙基-1-環戊酯之構造單位、源自(甲基)丙烯酸 1-異丙基-1-環戊酯之構造單位、源自(甲基)丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯之構造單位、源自(甲基)丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯之構造單位。

[0125] 獲得構造單位(C-II)之單體在以獲得上述[A]聚合物之構造單位(II)之單體所例示者中，以單體(2-2)、(2-3)、(2-4)、(2-9)及(2-10)較佳。

[0126] 構造單位(C-II)之含有比例相對於構成[C]聚

合物之全部構造單位，較好為 10 莫耳%以上 90 莫耳%以下，更好為 30 莫耳%以上 80 莫耳%以下，又更好為 40 莫耳%以上 70 莫耳%以下。藉由使構造單位(C-II)之含有比例為上述範圍，可提高該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之圖型形成性。

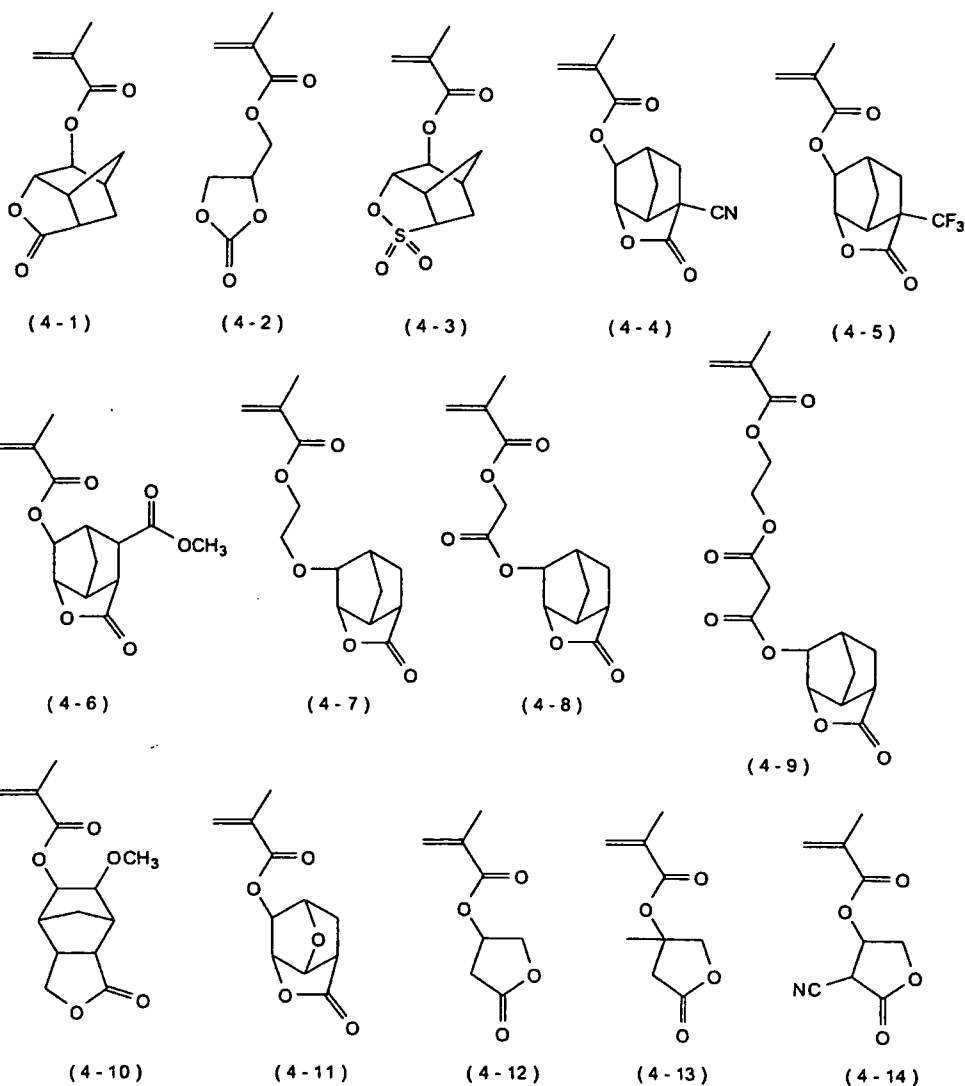
[0127] [構造單位(IV)]

構造單位(IV)為包含由內酯構造、環狀碳酸酯構造及磺內酯構造所組成群組選出之至少一種之構造之構造單位。藉由使[C]聚合物具有構造單位(IV)，可提高由該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物所形成之光阻膜對基板之密著性等。

[0128] 獲得構造單位(IV)之單體列舉為例如以下述式(4-1)~(4-14)表示之單體等。

[0129]

【化12】



[0130] 上述單體中，以單體(4-1)、單體(4-2)、單體(4-3)較佳，更好為單體(4-1)。

[0131] 構造單位(IV)之含有比例相對於構成[C]聚合物之全部構造單位較好為 10 莫耳%以上 80 莫耳%以下，更好為 20 莫耳%以上 70 莫耳%以下，又更好為 30 莫耳%以上 60 莫耳%以下。藉由使構造單位(IV)之含有比例為上述範圍，可提高由該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物所形成之光阻膜對基板之密著性。

[0132] [其他構造單位]

[C]聚合物亦可具有例如包含極性基之構造單位作為除構造單位(C-II)及構造單位(IV)以外之其他構造單位。至於極性基列舉為例如羧基、羥基、氰基、硝基、磺醯胺基等。該等中，以羧基、羥基較佳。其他構造單位之含有比例相對於構成[C]聚合物之全部構造單位較好為 30 莫耳%以下，更好為 20 莫耳%以下。

[0133] [C]聚合物之含量相對於[A]聚合物 100 重量份，較好為 500 質量份以上 10,000 質量份以下，更好為 700 質量份以上 7,000 質量份以下，又更好為 1,000 質量份以上 4,000 質量份以下。

[0134] [C]聚合物之含量相對於該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之總固體成分，較好為 70 質量%以上，更好為 75 質量%以上，又更好為 80 質量%以上。

[0135] 〈[C]聚合物之合成方法〉

[C]聚合物可使用獲得特定構造單位之單體，以與上述[A]聚合物之合成方法相同方法合成。

[0136] [C]聚合物之 M_w 較好為 1,000 以上 50,000 以下，更好為 2,000 以上 30,000 以下，又更好為 3,000 以上 15,000 以下，最好為 3,000 以上 10,000 以下。藉由使[C]聚合物之 M_w 為上述範圍，可提高該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之感度、解像性等之微影性能。

[0137] [C]聚合物之 M_w/M_n 較好為 1 以上 5 以下，更好為 1 以上 3 以下，又更好為 1 以上 2 以下，最好為 1.2

以上 1.6 以下。藉由使[C]聚合物之 M_w/M_n 為上述範圍，可提高該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之感度、解像性等之微影性能。

[0138] 〈[D]酸擴散控制體〉

該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物較好進一步含有[D]酸擴散控制體。[D]酸擴散控制體為控制因曝光而自[B]酸產生體產生之酸在光阻膜中之擴散現象，發揮抑制未曝光部中不佳化學反應之效果。據此，藉由使該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物中進一步含有[D]酸擴散控制體，可一面維持上述後退接觸角等之特性，一面提高解像性等之微影性能。該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物中之[D]酸擴散控制體之含有形態可為如後述之化合物形態(以下適宜稱為「[D]酸擴散控制劑」)，亦可為作為聚合物之一部份納入之形態，亦可為該二者之形態。

[0139] [D]酸擴散控制劑列舉為例如含有 N-第三烷氧基羰基之胺化合物、三級胺化合物、四級銨氫氧化物化合物等。

[0140] 含有 N-第三烷氧基羰基之胺化合物列舉為例如 N-第三丁氧基羰基二正辛基胺、N-第三戊氧基羰基二正辛基胺、N-第三丁氧基羰基二正壬基胺、N-第三戊氧基羰基二正壬基胺、N-第三丁氧基羰基二正癸基胺、N-第三戊氧基羰基二正癸基胺、N-第三丁氧基羰基二環己基胺、N-第三戊氧基羰基二環己基胺、N-第三丁氧基羰基-1-金

剛烷基胺、N-第三戊氧基羰基-1-金剛烷基胺、N-第三丁氧基羰基-2-金剛烷基胺、N-第三戊氧基羰基-2-金剛烷基胺、N-第三丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷基胺、N-第三戊氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷基胺、(S)-(-)-1-(第三丁氧基羰基)-2-吡咯啉甲醇、(S)-(-)-1-(第三戊氧基羰基)-2-吡咯啉甲醇、(R)-(+)-1-(第三丁氧基羰基)-2-吡咯啉甲醇、(R)-(+)-1-(第三戊氧基羰基)-2-吡咯啉甲醇、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、N-第三丁氧基羰基吡咯啉、N-第三戊氧基羰基吡咯啉、N,N'-二第三丁氧基羰基哌嗪、N,N'-二第三戊氧基羰基哌嗪、N,N'-二第三丁氧基羰基-1-金剛烷基胺、N,N'-二第三戊氧基羰基-1-金剛烷基胺、N-第三丁氧基羰基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、N-第三戊氧基羰基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、N,N'-二第三丁氧基羰基六亞甲基二胺、N,N'-二第三戊氧基羰基六亞甲基二胺、N,N,N',N'-四第三丁氧基羰基六亞甲基二胺、N,N,N',N'-四第三戊氧基羰基六亞甲基二胺、N,N'-二第三丁氧基羰基-1,7-二胺基庚烷、N,N'-二第三戊氧基羰基-1,7-二胺基庚烷、N,N'-二第三丁氧基羰基-1,8-二胺基辛烷、N,N'-二第三戊氧基羰基-1,8-二胺基辛烷、N,N'-二第三丁氧基羰基-1,9-二胺基壬烷、N,N'-二第三戊氧基羰基-1,9-二胺基壬烷、N,N'-二第三丁氧基羰基-1,10-二胺基癸烷、N,N'-二第三戊氧基羰基-1,10-二胺基癸烷、N,N'-二第三丁氧基羰基-1,12-二胺基十二烷、N,N'-二第三戊氧基羰基-1,12-二胺基十二烷、N,N'-二第三丁氧基羰

基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、N,N'-二第三戊氧基羰基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、N-第三丁氧基羰基苯并咪唑、N-第三丁氧基羰基苯并咪唑、N-第三戊氧基羰基-2-甲基苯并咪唑、N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯并咪唑、N-第三戊氧基羰基-2-苯基苯并咪唑等。

[0141] 上述三級胺化合物列舉為例如，

三乙胺、三正丙基胺、三正丁基胺、三正戊基胺、三正己基胺、三正庚基胺、三正辛基胺、環己基二甲基胺、二環己基甲基胺、三環己基胺等三(環)烷基胺類；

苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、2,6-二甲基苯胺、2,6-二異丙基苯胺等芳香族胺類；

三乙醇胺、N,N-二(羥基乙基)苯胺等烷醇胺類；

N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-肆(2-羥基丙基)乙二胺、1,3-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯四亞甲基二胺、雙(2-二甲胺基乙基)醚、雙(2-二乙胺基乙基)醚等。

[0142] 上述四級銨氫氧化物列舉為例如氫氧化四正丙基銨、氫氧化四正丁基銨等。

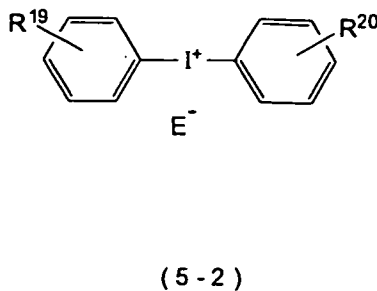
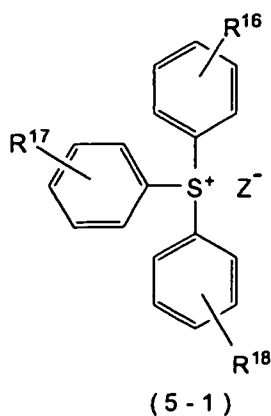
[0143] 該等中，以含有 N-第三烷氧基羰基之胺基化合物較佳，更好為含有 N-第三烷氧基羰基之環狀胺化合物，又更好為 N-第三烷氧基羰基-4-羥基哌啶，最好為 N-第三戊氧基羰基-4-羥基哌啶。

[0144] [D]酸擴散控制劑亦可使用藉由曝光分解而喪失作為酸擴散控制性之鹼性之鎊鹽化合物。至於該等鎊鹽

化合物列舉爲例如以下述式(5-1)表示之銦鹽化合物、以下述式(5-2)表示之鎳鹽化合物等。

[0145]

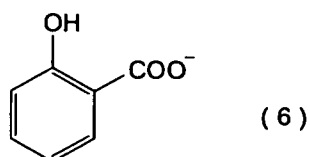
【化13】



[0146] 上述式(5-1)及式(5-2)中， $R^{16} \sim R^{20}$ 各獨立爲氫原子、烷基、烷氧基、羥基或鹵原子。 Z^- 及 E^- 爲 OH^- 、 $R^{21}-COO^-$ 、 $R^{21}-SO_3^-$ 或以下述式(6)表示之陰離子。 R^{21} 各獨立爲烷基、芳基或芳烷基。

[0147]

【化14】



[0148] 上述銦鹽化合物及鎳鹽化合物列舉爲例如三苯基銦過氧化氫、三苯基銦乙酸鹽、三苯基銦水楊酸鹽、二苯基-4-羥基苯基銦過氧化氫、二苯基-4-羥基苯基銦乙酸鹽、二苯基-4-羥基苯基銦水楊酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)鎳過氧化氫、雙(4-第三丁基苯基)鎳乙酸鹽、雙(4-第

三丁基苯基)銹過氧化氫、雙(4-第三丁基苯基)銹乙酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)銹水楊酸鹽、4-第三丁基苯基-4-羥基苯基銹過氧化氫、4-第三丁基苯基-4-羥基苯基銹乙酸鹽、4-第三丁基苯基-4-羥基苯基銹水楊酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)銹 10-樟腦磺酸鹽、二苯基銹 10-樟腦磺酸鹽、三苯基銹 10-樟腦磺酸鹽、4-第三丁氧基苯基·二苯基銹 10-樟腦磺酸鹽等。

[0149] [D]酸擴散控制體之含量在[D]酸擴散控制體為[D]酸擴散控制劑時，相對於[A]聚合物 100 質量份較好為 20,000 質量份以下，更好為 5 質量份以上 10,000 質量份以下，又更好為 10 質量份以上 1,000 質量份以下，最好為 50 質量份以上 500 質量份以下。

[0150] 另外，[D]酸擴散控制劑之含量相對於[C]聚合物 100 質量份，較好為 0.1 質量份以上 20 質量份以下，更好為 0.5 質量份以上 17 質量份以下，又更好為 1 質量份以上 15 質量份以下。

[0151] 藉由使[D]酸擴散控制劑之含量為上述範圍，而提高由該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物獲得之光阻圖型之形狀。[D]酸擴散控制劑可使用一種或兩種以上。

[0152] 〈[E]溶劑〉

該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物通常含有[E]溶劑。[E]溶劑只要是可溶解或分散[A]聚合物、[B]酸產生體、[C]聚合物、[D]酸擴散控制體、視需要含有之其他任意

成分，即無特別限制。至於[E]溶劑列舉為例如醇類、醚類、酮類、醯胺類、酯類等。[E]溶劑可使用一種或混合兩種以上使用。

[0153] 醇類列舉為例如：

甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、第二戊醇、第三戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、第二己醇、2-乙基丁醇、第二庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬醇、2,6-二甲基-4-庚醇、正癸醇、第二-十一烷醇、三甲基壬醇、第二-十四烷醇、第二-十七烷醇、糠醇、酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苜基醇、二丙酮醇等之單醇類；

乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、2,4-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等多元醇類；

乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇單己基醚、乙二醇單苯基醚、乙二醇單-2-乙基丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丙基醚、二乙二醇單丁基醚、二乙二醇單己基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚、二丙二醇單丙基醚等多元醇部分醚類等。

[0154] 醚類列舉為例如，

二乙基醚、二丙基醚、二丁基醚等二烷基醚類；

二苯基醚、苯甲醚等含有芳香環之醚類；

四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚類等。

[0155] 酮類列舉爲例如

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、甲基正戊基酮、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、乙醯基丙酮等二酮類；

苯乙酮等含有芳香環之酮類。

[0156] 醯胺類列舉爲例如

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；

N,N-二甲基咪唑啉酮、N-甲基吡咯烷酮等環狀醯胺類等。

[0157] 酯類列舉爲例如

乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸第二丁酯、乙酸正戊酯、乙酸第二戊酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸甲基戊酯、乙酸 2-乙基丁酯、乙酸 2-乙基己酯、乙酸苜酯、乙酸環己酯、乙酸甲基環己酯、乙酸正壬酯、乙醯基乙酸甲酯、乙醯基乙酸乙酯等乙酸酯類；

乙酸乙二醇單甲基醚、乙酸乙二醇單乙基醚、乙酸二乙二醇單甲基醚、乙酸二乙二醇單乙基醚、乙酸二乙二醇單正丁基醚、乙酸丙二醇單甲基醚、乙酸丙二醇單乙基醚、乙酸丙二醇單丙基醚、乙酸丙二醇單丁基醚、乙酸二丙二醇單甲基醚、乙酸二丙二醇單乙基醚等多元醇部分醚之乙酸酯類；

二乙酸二醇、乙酸甲氧基三-二醇、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯等；

γ -丁內酯、 γ -戊內酯等內酯類；

碳酸二乙酯、碳酸伸丙酯等碳酸酯類等。

[0158] 烴類列舉爲例如

正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、正辛烷、異辛烷、環己烷、甲基環己烷等脂肪族烴類；

苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙基苯、三甲基苯、甲基乙基苯、正丙基苯、異丙基苯、二乙基苯、異丁基苯、三乙基苯、二異丙基苯、正戊基萘等芳香族烴類等。

[0159] 該等中，以酯類、酮類較佳，更好爲多元醇部分醚之乙酸酯類、環狀酮類、內酯類，又更好爲乙酸丙二醇單甲基醚、環己酮、 γ -丁內酯。

[0160] <其他任意成分>

該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物除上述[A]~[E]成分以外，亦可含有例如界面活性劑、增感劑等其他任意成分。該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物可含有其他任意成分分別為一種或兩種以上。

[0161] [界面活性劑]

界面活性劑係發揮改良該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之塗佈性、條紋性、顯像性等之效果。至於界面活性劑列舉為例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯正辛基苯基醚、聚氧乙烯正壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯等非離子系界面活性劑。市售品列舉為例如 KP341(信越化學工業製造)、POLYFLOW No.75、POLYFLOW No.95(以上為共榮社化學製造)、EF TOP EF301、EF TOP EF303、EF TOP EF352 (以上為 TOHCHEM PRODUCTS 製造)、MEGAFAC F171、MEGAFAC F173(以上 DIC 製造)、FLORARD FC430、FLORARD FC431(以上為住友 3M 製造)、ASAHI GUARD AG710、SURFLON S-382、SURFLON SC-101、SURFLON SC-102、SURFLON SC-103、SURFLON SC-104、SURFLON SC-105、SURFLON SC-106(以上為旭硝子製造)等。

[0162] [增感劑]

增感劑為顯示增加[B]酸產生體之生成量之作用者，

且可發揮提高該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之「表觀感度」之效果。增感劑列舉為例如咪唑類、苯乙酮類、二苯甲酮類、萘類、酚類、雙乙醯、伊紅(eosin)、玫瑰紅、苾類、蔥類、菲噻嗪類等。

[0163] 〈液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之調製方法〉

該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物可藉由例如以特定比例混合[A]聚合物、[B]酸產生體、[C]聚合物、[D]酸擴散控制劑、[E]溶劑及視需要之其他任意成分而調製。該情況下，較好以孔徑 $0.20\mu\text{m}$ 左右之過濾器過濾所得混合液。該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之固體成分濃度較好為 0.1 質量%以上 50 質量%，更好為 0.5 質量%以上 30 質量%以下，又更好為 1 質量%以上 10 質量%以下。

[0164] 〈感放射線性樹脂組成物〉

本發明之感放射線性樹脂組成物係含有

[A] 具有以上述式(1)表示之構造單位之聚合物，

[B] 感放射線性酸產生體，及

[C] 氟原子含有率比[A]聚合物小之聚合物，且

該[C]聚合物具有酸解離性基。

[0165] 依據該感放射線性樹脂組成物，可使光阻膜表面之後退接觸角較大，顯像後變得較小，且可抑制顯像

缺陷之產生。

[0166] 〈光阻圖型之形成方法〉

該光阻圖型形成方法具有下列步驟：

以該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物形成光阻膜之步驟(以下亦稱爲「光阻膜形成步驟」)，

介隔液浸曝光用液體使上述光阻膜液浸曝光之步驟(以下亦稱爲「液浸曝光步驟」)，及

使上述經液浸曝光之光阻膜顯像之步驟(以下亦稱爲「顯像步驟」)。

依據該光阻圖型形成方法，由於使用上述液浸曝光用感放射線性樹脂組成物，故可一面實現掃描曝光之高速化，一面形成顯像缺陷少之光阻圖型。以下，針對各步驟加以說明。

[0167] [光阻膜形成步驟]

本步驟係使用該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物，於基板上形成光阻膜。至於基板可使用例如矽晶圓、以鋁被覆之晶圓等過去習知之基板。又，亦可例如特公平 6-12452 號公報或特開昭 59-93448 號公報等所揭示之於基板上形成有機系或無機系之底層抗反射膜。

[0168] 塗佈方法列舉爲例如旋轉塗佈 (spin coating)、澆鑄塗佈、輥塗佈等。又，形成之光阻膜之膜厚較好爲 10nm 以上 300nm 以下，更好爲 30nm 以上 200nm 以下，又更好爲 50nm 以上 150nm 以下。

[0169] 塗佈該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物後，可視需要利用軟烘烤(SB)使塗膜中之溶劑揮發。SB之溫度係依據該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之調配組成適宜選擇，但通常為 $30^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右，較好為 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。SB時間較好為5秒~600秒，更好為10秒~300秒。

[0170] [曝光步驟]

本步驟為介隔液浸曝光用液體使上述曝光步驟中形成之光阻膜進行液浸曝光。該液浸曝光係介隔特定之遮罩及液浸曝光用液體進行。至於該液浸曝光用液體列舉為例如水、氟系惰性液體等。液浸曝光用液體較好為對於曝光波長為透明，且使投影於膜上之光學像之變形限制在最小限度之折射率溫度係數儘可能小的液體。在曝光光源為ArF準分子雷射光(波長193nm)時，除上述觀點以外，就取得容易、操作容易方面而言，較好使用水。使用水時，亦可添加少許比例之減少水的表面張力同時增大界面活性力之添加劑。該添加劑較好為不使晶圓上之光阻膜溶解，且對於透鏡下面之光學塗層之影響可忽略者。使用之水較好為蒸餾水。

[0171] 曝光中使用之放射線係依據[B]酸產生體之種類適宜選擇，列舉為例如紫外線、遠紫外線、X射線、 γ 射線等電磁波；電子束、 α 射線等帶電粒子束等。該等中，較好為遠紫外線，更好為ArF準分子雷射光、KrF準分

子雷射光(波長 248nm)，又更好為 ArF 準分子雷射光。曝光量等之曝光條件係依據該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之調配組成或添加劑之種類等適宜選擇。該光阻圖型形成方法中，亦可具有複數次之曝光步驟，複數次之曝光可使用相同光源，亦可使用不同光源，但第一次曝光較好使用 ArF 準分子雷射光。

[0172] 上述曝光後較好進行曝光後烘烤(PEB)。藉由進行 PEB，可使該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物中之聚合物之酸解離性基之解離反應順利進行。PEB 之溫度條件較好為 30°C 以上 200°C 以下，更好為 50°C 以上 150°C 以下。PEB 溫度未達 30°C 時，會有上述解離反應無法順利進行之情況。PEB 溫度超過 200°C 時，自[B]酸產生體產生之酸會擴散至曝光部而有難以獲得良好圖型之情況。

[0173] [顯像步驟]

本步驟係使上述曝光步驟中經液浸曝光之光阻膜顯像。顯像液較好為使例如氫氧化鈉、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(TMAH)、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物之至少一種溶解而成之鹼性水溶液。該鹼性水溶液之濃度較好為 10 質量%以下。

[0174] 顯像方法列舉為例如將基板浸漬於充滿顯像

液之槽中一定時間之方法(浸漬法)、利用表面張力使顯像液充滿基板表面且靜止一定時間而顯像之方法(覆液法)、將顯像液噴霧於基板表面上之方法(噴佈法)、於以一定速度旋轉之基板上以一定速度邊使顯像液塗佈噴嘴進行掃描邊塗佈顯像液之方法(動態塗佈法)等。

[0175] 上述顯像後，較好以洗滌液洗滌。該洗滌液較好為水。使用該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物時，由於使顯像後之後退接觸角變小，故可使顯像液及洗滌液與光阻膜表面良好接觸，結果，有效地抑制顯像缺陷之產生。

[實施例]

[0176] 以下以實施例更具體說明本發明，但本發明並不限於該等實施例。各種物性值之測定方法示於下。

[0177] [^1H -NMR 分析及 ^{13}C -NMR 分析]

^1H -NMR 分析及 ^{13}C -NMR 分析係使用核磁共振裝置(JNM-ECX400，日本電子製造)，使用 CDCl_3 作為測定溶劑，以四甲基矽烷(TMS)作為內部標準而測定。

[0178] [M_w 及 M_n 之測定]

聚合物之 M_w 及 M_n 係以下述條件，以凝膠滲透層析儀(GPC)測定。

GPC 管柱：G2000HXL 2 根、G3000HXL 1 根、

G4000HXL 1 根 (TOSOH 製造)

溶出溶劑：四氫呋喃

流量：1.0 毫升/分鐘

管柱溫度：40°C

標準物質：單分散聚苯乙烯

檢測器：示差折射計

[0179] 〈化合物之合成〉

[合成例 1]

於具備滴加漏斗及冷凝器之經乾燥之 1L 三頸反應器中饋入 1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2,4-丁二醇 120.9g、三乙基胺 62.9g 及二氯甲烷 200mL，在冰浴中冷卻至 0°C。接著，在 30 分鐘內滴加 2-(溴甲基)丙烯酸乙酯 100.0g。滴加結束後，在室溫攪拌 3 小時。隨後，過濾去除沉澱物，於所得濾液中添加 1N 鹽酸 200mL 終止反應。所得有機層以水及飽和食鹽水依序洗淨。接著，以無水硫酸鎂使有機層乾燥後經減壓濃縮。隨後，以減壓蒸餾進行純化，合成以下述式(S-1)表示之化合物 137.8g(收率 82%)。

[0180] $^1\text{H-NMR}$ 數據示於下。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.31(t、3H)、2.27-2.30(m、2H)、3.89-3.91(m、2H)、4.22-4.28(m、4H)、5.81(s、1H)、6.37(s、1H)。

[0181] [合成例 2]

合成例 1 中，除使用 2-(溴甲基)丙烯酸甲酯 92.7g 替代 2-(溴甲基)丙烯酸乙酯 100.0g 以外，餘與合成例 1 同樣操作，合成以下述式 (S-2) 表示之化合物 124.1g (收率 77%)。

[0182] $^1\text{H-NMR}$ 數據示於下。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 2.29-2.32(m、3H)、3.90-3.93(m、2H)、4.23-4.30(m、4H)、5.83(s、1H)、6.35(s、1H)。

[0183] [合成例 3]

於具備滴加漏斗及冷凝器之經乾燥之 1L 三頸反應器中，使甲基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯 23.6g、N,N'-二溴-N,N'-1,2-伸乙基雙(2,5-二甲基苯磺醯胺)55.4g 及二苯甲醯基過氧化物 24.2g 溶解於四氫乙烷 1,000mL 中，在室溫攪拌 1 小時。隨後，於反應液中添加水 1,000mL 終止反應。所得有機層以飽和食鹽水洗淨。接著，以無水硫酸鎂使有機層乾燥後經減壓濃縮，獲得前驅物 22.0g (收率 70%)。接著，於具備滴加漏斗及冷凝器之經乾燥之 1L 三頸反應器中饋入 1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2,4-丁二醇 14.8g、三乙基胺 7.1g、二氯甲烷 200mL，以冰浴冷卻至 0°C。接著，在 30 分鐘內滴加上述合成之前驅物 22.0g。滴加結束後，在室溫攪拌 3 小時。隨後，過濾去除沉澱物，於所得濾液中添加 1N 鹽酸 200mL 終止反應。所得有機層以水及飽和食鹽水依序洗淨。接著，以無水硫酸鎂使有機層乾燥後減壓濃縮後，以減壓蒸餾進行純化，合成以下述式

(S-3)表示之化合物 25.0g(收率 80%)。

[0184] $^1\text{H-NMR}$ 數據示於下。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ :3.85(S、1H)、3.90-3.93(m、2H)、
4.23-4.30(m、4H)、5.83(s、1H)、6.35(s、1H)。

[0185] [合成例 4]

合成例 1 中，除使用 1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2,4-戊二
醇 128.9g 替代 1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2,4-丁二醇 120.9g
以外，餘與合成例 1 同樣操作，合成以下述式(S-4)表示之
化合物 20.6g(收率 75%)。

[0186] $^1\text{H-NMR}$ 數據示於下。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ :1.31(t、3H)、1.50(t、3H)、2.27-
2.30(m、2H)、3.54(q、1H)、3.89-3.91(m、2H)、4.22-
4.28(m、2H)、5.81(s、1H)、6.37(s、1H)。

[0187] [合成例 5]

合成例 3 中，除使用甲基丙烯酸環己酯 16.8g 替代甲
基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯 23.6g，且使用 1,1,1-三
氟-2-三氟甲基-2,4-戊二醇 15.8g 替代 1,1,1-三氟-2-三氟甲
基-2,4-丁二醇 14.8g 以外，餘與合成例 3 同樣操作，合成
以下述式(S-5)表示之化合物 27.4g(收率 70%)。

[0188] $^1\text{H-NMR}$ 數據示於下。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ :1.21-1.56(m、10H)、2.27-2.30(m、
2H)、3.89-3.91(m、2H)、4.12-4.20(m、1H)、4.22-4.28(m

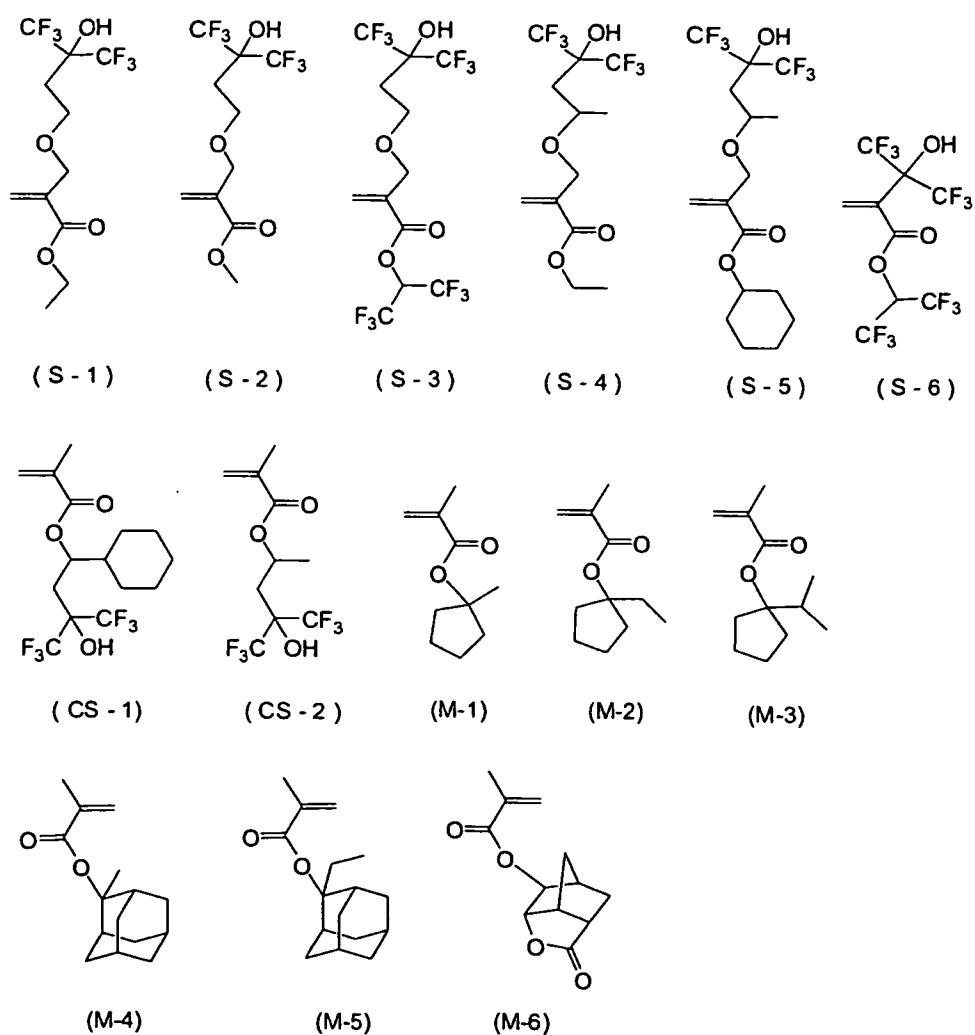
、 4h)、 5.81(s、 1H)、 6.37(s、 1H)。

[0189] 〈 [A] 聚合物之合成 〉

[A] 聚合物之合成所使用之單體示於下。

[0190]

【化 15】



[0191] [合成例 6]

(聚合物(A-1)之合成)

將上述化合物(S-1)8.77g(80 莫耳%)、化合物(M-2)1.23g(20 莫耳%)溶解於 10g 之 2-丁酮中，進而使 AIBN

0.42g 溶解，調製單體溶液。接著，以氮氣吹拂饋入有 20g 2-丁酮之 100mL 三頸燒瓶 30 分鐘後，邊攪拌邊加熱至 80°C，以滴加漏斗於 3 小時滴加上述調製之單體溶液。以滴加開始作為聚合反應之開始時間，實施聚合反應 6 小時。聚合反應結束後，以水冷使聚合反應溶液冷卻至 30°C 以下。將冷卻之聚合反應溶液投入 200g 甲醇中，過濾所析出之白色粉末。以 40g 甲醇洗淨經過濾之白色粉末兩次後，經過濾，於 50°C 乾燥 17 小時，合成白色粉末狀之聚合物 (A-1)(6.2g，收率 62%)。聚合物 (A-1) 之 M_w 為 4,500， M_w/M_n 為 1.43。經 ^{13}C -NMR 分析之結果，源自 (S-1) 之構造單位、源自 (M-2) 之構造單位之含有比例分別為 77.9 莫耳%及 22.1 莫耳%。

[0192] [合成例 7~13]

(聚合物 (A-2)~(A-6) 以及 (CA-1) 及 (CA-2) 之合成)

除使用表 1 所示之種類及量的化合物以外，餘與合成例 6 同樣操作，合成各種聚合物。合成之聚合物中之各構造單位之含有比例、 M_w 及 M_w/M_n 一起示於表 1。

[0193]

[表 1]

| | [A] 成分 | 化合物使用量 | | 聚合物中之構造 單位 | 物性值 | |
|--------|-----------|--------|----------|---------------|-------|-------|
| | | 種類 | 使用量(莫耳%) | 含有比例(莫耳%) | Mw | Mw/Mn |
| 合成例 6 | A-1 | M-2 | 20 | 22.1 | 4,500 | 1.43 |
| | | S-1 | 80 | 77.9 | | |
| 合成例 7 | A-2 | M-2 | 20 | 21.8 | 4,500 | 1.41 |
| | | S-2 | 80 | 78.2 | | |
| 合成例 8 | A-3 | M-2 | 20 | 17.6 | 4,500 | 1.41 |
| | | S-3 | 80 | 82.4 | | |
| 合成例 9 | A-4 | M-2 | 20 | 18.9 | 4,500 | 1.41 |
| | | S-4 | 80 | 81.1 | | |
| 合成例 10 | A-5 | M-2 | 20 | 21.2 | 4,500 | 1.43 |
| | | S-5 | 80 | 78.8 | | |
| 合成例 11 | A-6 | M-2 | 20 | 17.9 | 4,500 | 1.42 |
| | | S-6 | 80 | 82.1 | | |
| 合成例 12 | CA-1 | M-2 | 20 | 18.2 | 4,500 | 1.42 |
| | | CS-1 | 80 | 81.8 | | |
| 合成例 13 | CA-2 | M-2 | 20 | 20.0 | 4,500 | 1.43 |
| | | CS-2 | 80 | 80.0 | | |

[0194] 〈 [C] 聚合物之合成 〉

[合成例 14]

將上述化合物(M-1) 43.1g(50 莫耳%)、化合物(M-6) 56.9g(50 莫耳%)溶解於 100g 2-丁酮中，進而溶解 AIBN 4.21g，調製單體溶液。接著，以氮氣吹拂饋入有 200g 2-丁酮之 1,000mL 三頸燒瓶 30 分鐘後，邊攪拌邊加熱至 80°C，以滴加漏斗於 3 小時內滴加上述調製之單體溶液。以滴加開始作為聚合反應之開始時間，實施聚合反應 6 小時。聚合反應結束後，以水冷使聚合反應溶液冷卻至 30°C

以下。將冷卻之聚合反應溶液投入 2,000g 甲醇中，過濾所析出之白色粉末。以 400g 甲醇洗淨經過濾之白色粉末兩次後，再經過濾，於 50°C 乾燥 17 小時，合成白色粉末狀之聚合物(C-1)(62.3g，收率 62%)。聚合物(C-1)之 Mw 為 5,500，Mw/Mn 為 1.41。經 ^{13}C -NMR 分析之結果，源自(M-1)之構造單位及源自(M-6)之構造單位之含有比例分別為 48.2 莫耳%及 51.8 莫耳%。

[0195] [合成例 15 及 16]

除使用表 2 所示之種類及量之化合物以外，餘與合成例 14 同樣操作，合成各種聚合物。合成之聚合物之各構造單位之含有比例、Mw 及 Mw/Mn 一起示於表 2。

[0196]

[表 2]

| | [C]聚合物 | 化合物 | | 聚合物中之構造單位 | 物性值 | |
|--------|--------|-----|----------|-----------|-------|-------|
| | | 種類 | 使用量(莫耳%) | 含有比例(莫耳%) | Mw | Mw/Mn |
| 合成例 14 | C-1 | M-1 | 50 | 48.2 | 5,500 | 1.41 |
| | | M-6 | 50 | 51.8 | | |
| 合成例 15 | C-2 | M-2 | 20 | 21.1 | 5,500 | 1.43 |
| | | M-4 | 30 | 28.5 | | |
| | | M-5 | 10 | 8.8 | | |
| | | M-6 | 40 | 41.6 | | |
| 合成例 16 | C-3 | M-3 | 30 | 30.8 | 5,500 | 1.41 |
| | | M-4 | 30 | 29.1 | | |
| | | M-6 | 40 | 40.1 | | |

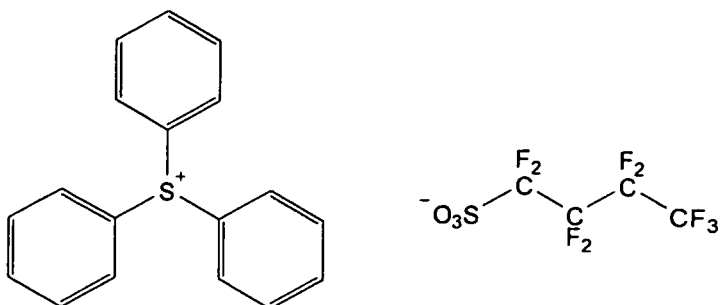
[0197] 〈液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之調製〉

液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之調製所使用之各成分列於下述。

[0198] [[B]酸產生劑] B-1：三苯基鎂九氟正丁烷磺酸鹽(以下述式(B-1)表示之化合物)

[0199]

【化16】



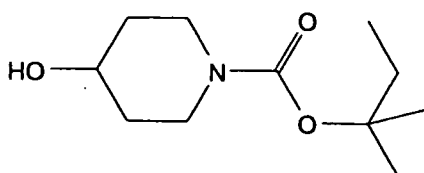
(B-1)

[0200] [[D]酸擴散控制劑]

D-1：N-第三戊氧基羰基-4-羥基哌啶(以下述式(D-1)表示之化合物)

[0201]

【化17】



(D-1)

[0202] [[E]溶劑]

E-1：乙酸丙二醇單甲基醚

E-2：環己酮

E-3 : γ -丁內酯

[0203] [實施例 1]

(液浸曝光用感放射線性樹脂組成物(J-1)之調製)

混合作爲[A]聚合物之(A-1) 5 質量份、作爲[C]聚合物之(C-1) 100 質量份、作爲[B]酸產生劑之(B-1) 9.9 質量份、作爲[D]酸擴散控制劑之(D-1) 7.9 質量份、以及作爲[E]溶劑之(E-1) 2,590 質量份、(E-2) 1,110 質量份及(E-3) 200 質量份，以孔徑 $0.20\mu\text{m}$ 之過濾器過濾所得混合液，調製液浸曝光用感放射線性樹脂組成物(J-1)。

[0204] [實施例 2~8 及比較例 1 及 2]

(液浸曝光用感放射線性樹脂組成物(J-2)~(J-8)以及(CJ-1)及(CJ-2)之調製)

除使用表 3 所示之種類及調配量之各成分以外，餘與實施例 1 同樣操作，調製各液浸曝光用感放射線性樹脂組成物。

[0205] 〈 評價 〉

使用調製之各液浸曝光用感放射線性樹脂組成物，於基板上形成光阻膜。基板在後退接觸角之測定時爲 8 吋矽晶圓，顯像缺陷數之測定時，爲形成下層抗反射膜(ARC66，日產化學製造)之 12 吋矽晶圓。針對形成之各光阻膜進行以下之評價。評價結果一起示於表 3。

[0206] [後退接觸角]

針對形成之光阻膜，在室溫 23℃、濕度 45%、常壓之環境下，使用接觸角針(DSA-10，KRUS 製造)，以下列順序測定後退接觸角。

測定前以丙酮與異丙醇洗淨 DSA-10 之針，接著將水注入於針中，將形成光阻膜之晶圓固定在晶圓台上。以使光阻膜表面與針之前端之距離成爲 1mm 以下之方式調整台之高度，接著自針排出水，於光阻膜上形成 25 μ L 之水滴後，以 10 μ L/分鐘之速度以針吸引水滴 180 秒，同時每秒測定接觸角。自接觸角安定之時點起，針對合計 20 點接觸角算出平均值作爲後退接觸角(°)。

[0207] (SB 後之後退接觸角)

於 8 吋矽晶圓上，塗佈各液浸曝光用感放射線性樹脂組成物後，於 100℃ 進行 SB 60 秒，形成膜厚 110nm 之光阻膜。以該光阻膜表面之後退接觸角作爲「SB 後之後退接觸角」。

[0208] (顯像後之後退接觸角)

於 8 吋矽晶圓上塗佈各液浸曝光用感放射線性樹脂組成物後，於 100℃ 進行 SB 60 秒，形成膜厚 110nm 之光阻膜。接著，以顯像裝置(CLEAN TRACK ACT8，東京電子製造)之 GP 噴嘴，以 2.38 質量%之氫氧化四甲基銨水溶液顯像 30 秒，以純水洗滌 15 秒後，以 2,000rpm 甩掉液體

乾燥後之光阻膜表面之後退接觸角作為「顯像後之後退接觸角」。

[0209] [顯像缺陷數]

將各液浸曝光用感放射線性樹脂組成物塗佈於形成有底層抗反射膜(ARC66，日產化學製造)之 12 吋矽晶圓上後，在 100℃進行 SB 60 秒，形成膜厚 110nm 之光阻膜。接著，使用 ArF 準分子雷射液浸曝光裝置(NSR S610C，NIKON 製造)，以 NA=1.3，比率=0.812，偶極之條件，透過線寬 55nm 之線與間隔形成用遮罩圖型使該光阻膜曝光。曝光後，在 120℃進行 PEB 60 秒。隨後，以 2.38 質量%之氫氧化四甲基銨水溶液顯像，經水洗，乾燥，形成正型之光阻圖型。此時，以形成寬度 55nm 之線與間隔之曝光量作為最適曝光量。該最適曝光量係在晶圓整面上形成線寬 55nm 之線與間隔，且作為顯像缺陷檢查用。又，光阻圖型之測量係使用掃描型電子顯微鏡(S-9380，日立高科技製造)。使用缺陷檢查裝置(KLA2810，KLA-Tencor 製造)測定上述獲得之顯像缺陷檢查用晶圓上之顯像缺陷數。將測定之缺陷分類成判斷源自光阻者與源自外部異物者。分類後，合計判斷源自光阻者之數作為「顯像缺陷數」。顯像缺陷數之數值示於表 3。該液浸曝光用感放射線性樹脂組成物之顯像缺陷抑制性在顯像缺陷數未達 50 個/晶圓時判斷為「良好」，為 50 個/晶圓以上之情況判斷為「不良」。

[0210]

[表3]

| | 液受曝光用 感放射線性 樹脂組成物 | 組成 | | | | | | | | | | | | 評價結果 | | |
|------|-------------------------|-------|--------------|--------|--------------|---------|--------------|-----------|--------------|-------------|-----------------|----------|-----|-----------|-----|----|
| | | [A]成分 | | [C]聚合物 | | [B]酸發生劑 | | [D]酸擴散抑制劑 | | [E]溶劑 | | 後退接觸角(°) | | 顯像 缺陷數 | | |
| | | 種類 | 配合量 (質量份) | 種類 | 配合量 (質量份) | 種類 | 配合量 (質量份) | 種類 | 配合量 (質量份) | 種類 | 配合量 (質量份) | SB後 | 顯像後 | SB後 | 顯像後 | |
| 實施例1 | J-1 | A-1 | 5 | C-1 | 100 | B-1 | 9.9 | D-1 | 7.9 | E-1/E-2/E-3 | 2,590/1,110/200 | 78 | <10 | 0 | <10 | 0 |
| 實施例2 | J-2 | A-2 | 5 | C-1 | 100 | B-1 | 9.9 | D-1 | 7.9 | E-1/E-2/E-3 | 2,590/1,110/200 | 79 | <10 | 0 | <10 | 0 |
| 實施例3 | J-3 | A-3 | 5 | C-1 | 100 | B-1 | 9.9 | D-1 | 7.9 | E-1/E-2/E-3 | 2,590/1,110/200 | 81 | <10 | 0 | <10 | 0 |
| 實施例4 | J-4 | A-4 | 5 | C-1 | 100 | B-1 | 9.9 | D-1 | 7.9 | E-1/E-2/E-3 | 2,590/1,110/200 | 81 | <10 | 0 | <10 | 0 |
| 實施例5 | J-5 | A-5 | 5 | C-1 | 100 | B-1 | 9.9 | D-1 | 7.9 | E-1/E-2/E-3 | 2,590/1,110/200 | 82 | <10 | 0 | <10 | 0 |
| 實施例6 | J-6 | A-6 | 5 | C-1 | 100 | B-1 | 9.9 | D-1 | 7.9 | E-1/E-2/E-3 | 2,590/1,110/200 | 77 | <10 | 0 | <10 | 0 |
| 實施例7 | J-7 | A-4 | 5 | C-2 | 100 | B-1 | 9.9 | D-1 | 7.9 | E-1/E-2/E-3 | 2,590/1,110/200 | 81 | <10 | 0 | <10 | 0 |
| 實施例8 | J-8 | A-4 | 5 | C-3 | 100 | B-1 | 9.9 | D-1 | 7.9 | E-1/E-2/E-3 | 2,590/1,110/200 | 81 | <10 | 0 | <10 | 0 |
| 比較例1 | CJ-1 | CA-1 | 5 | C-1 | 100 | B-1 | 9.9 | D-1 | 7.9 | E-1/E-2/E-3 | 2,590/1,110/200 | 76 | 45 | 1,532 | 76 | 45 |
| 比較例2 | CJ-2 | CA-2 | 5 | C-2 | 100 | B-1 | 9.9 | D-1 | 7.9 | E-1/E-2/E-3 | 2,590/1,110/200 | 74 | 95 | 1,354 | 74 | 95 |

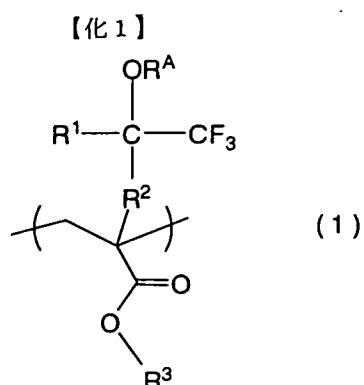
[0211] 由表 3 之結果可了解，使用實施例之液浸曝光用感放射線性樹脂組成物時，與比較例者相較，可確認後退接觸角在 SB 後較大，於顯像後大幅下降，可知液浸曝光時與顯像後之後退接觸角變化優異。且，依據實施例之液浸曝光用感放射線性樹脂組成物，可知極難產生顯像缺陷。

[產業上之可利用性]

[0212] 依據本發明之液浸曝光用感放射線性樹脂組成物及光阻圖型形成方法，可一面實現掃描曝光之高速化，一面形成顯像缺陷少之光阻圖型。據此，本發明可較好地用於液浸曝光製程，可實現其生產性之提高及所形成之光阻圖型品質之提升。

申請專利範圍

1. 一種感放射線性樹脂組成物，其係含有
 - [A] 具有以下述式(1)表示之構造單位之聚合物、
 - [B] 感放射線性酸產生體、及
 - [C] 氟原子含有率比[A]聚合物小的聚合物，且該[C]聚合物具有酸解離性基，



(式(1)中， R^1 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基， R^2 為單鍵、碳數 1~20 之二價鏈狀烴基、碳數 3~20 之二價脂環式烴基、或該等中之一種或兩種以上與 -O- 組合之基， R^3 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基， R^A 為氫原子或碳數 1~20 之一價有機基)。

2. 如請求項 1 之感放射線性樹脂組成物，其中於式(1)中， R^2 為由單鍵及碳數 1~20 之二價鏈狀烴基中選擇之 1 種或 2 種以上與 -O- 組合之基。

3. 如請求項 1 之感放射線性樹脂組成物，其中[A]聚合物進而具有含酸解離性基之構造單位。

4. 如請求項 1 之感放射線性樹脂組成物，其進而含有[D]酸擴散控制體。

5. 一種光阻圖型形成方法，其具有下列步驟：

以如請求項 1 之感放射線性樹脂組成物形成光阻膜之
步驟，

介隔液浸曝光用液體對上述光阻膜液浸曝光之步驟，
及

使經上述液浸曝光之光阻膜顯像之步驟。