202428651

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202428651 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：112144371 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 11 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C08F212/14	*(2006.01)*	*C08F220/06*	*(2006.01)*
C08F220/18	*(2006.01)*	*C08F220/26*	*(2006.01)*
C08F220/36	*(2006.01)*	*C08L33/10*	*(2006.01)*
C08L33/14	*(2006.01)*	*C08K5/09*	*(2006.01)*
C08K5/095	*(2006.01)*	*C08K5/101*	*(2006.01)*
C08K5/357	*(2006.01)*	*C08K5/375*	*(2006.01)*
C08K5/42	*(2006.01)*	*C08K5/435*	*(2006.01)*
C08K5/45	*(2006.01)*	*G03F7/004*	*(2006.01)*
G03F7/038	*(2006.01)*	*G03F7/039*	*(2006.01)*
G03F7/20	*(2006.01)*	*G03F7/32*	*(2006.01)*

(30)優先權：2022/11/18 日本 2022-185051

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：森貴大 MORI, TAKAHIRO (JP) ；藤卷錦 FUJIMAKI, NISHIKI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 92 頁

(54)名稱

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種能夠形成 LWR 小的光阻圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含藉由酸的作用極性增大的樹脂、由陽離子和陰離子構成且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的一種以上的光酸產生劑、由第一陽離子及第一陰離子構成的第一酸擴散控制劑、以及由第二陽離子和第二陰離子構成的第二酸擴散控制劑，將上述光酸產生劑中的上述陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 A 為-1.50 以下，將上述第一酸擴散控制劑的上述第一陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 B 及將上述第二酸擴散控制劑的上述第二陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 C 均大於-1.50，且上述第一陽離子之 ClogP 值為 5.400 ～ 6.000，上述第二陽離子之 ClogP 值為 8.000 以上。

【發明摘要】

【中文發明名稱】感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法

【英文發明名稱】ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMATION METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

【中文】本發明提供一種能夠形成LWR小的光阻圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含藉由酸的作用極性增大的樹脂、由陽離子和陰離子構成且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的一種以上的光酸產生劑、由第一陽離子及第一陰離子構成的第一酸擴散控制劑、以及由第二陽離子和第二陰離子構成的第二酸擴散控制劑，將上述光酸產生劑中的上述陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數A為-1.50以下，將上述第一酸擴散控制劑的上述第一陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數B及將上述第二酸擴散控制劑的上述第二陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數C均大於-1.50，且上述第一陽離子之ClogP值為5.400～6.000，上述第二陽離子之ClogP值為8.000以上。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法

【英文發明名稱】ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMATION METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明涉及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 自開發了 KrF 準分子雷射（248nm）用光阻以後，為了補償光吸收引起的感度降低，已使用利用了化學增幅之圖案形成方法。作為圖案形成方法，例如，可舉出下述方法。

將使用含有光酸產生劑的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「光阻組成物」。）形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜（以下，亦稱為「光阻膜」。）曝光，使得從光酸產生劑產生酸。將上述酸作為觸媒，使光阻組成物中所含的樹脂相對於顯影液（例如，鹼水溶液或有機溶媒）的溶解性發生變化。此後，使用顯影液，去除光阻膜的曝光部或未曝光部，以獲得期望的圖案。

【0003】 例如，在專利文獻 1 中，揭示有「一種光阻組成物，包含：基材成分，其相對於顯影液的溶解性藉由酸的作用而發生變化；由陰離子部和陽離子部構成的化合物，其由特定結構表示；以及氟添加劑，其包含具有特定結構單元的氟樹脂成分」。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：日本特開 2021-004993 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明人等對專利文獻 1 中所記載的光阻組成物進行研究時發現，關於所得光阻圖案的 LWR（Line Width Roughness）尚有改善的餘地。

【0006】 鑑於此，本發明之課題在於，提供一種可形成 LWR 小的光阻圖案之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明之課題亦在於，提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、以及使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法及電子器件之製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明人等為解決上述課題進行了銳意研究，結果完成了本發明。亦即，發現了可藉由以下之構成解決上述課題。

【0008】 〔1〕一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含：

藉由酸的作用而極性增大的樹脂；

一種以上的光酸產生劑；

由第一陽離子及第一陰離子構成的第一酸擴散控制劑；以及

由第二陽離子和第二陰離子構成的第二酸擴散控制劑，

上述光酸產生劑由陽離子和陰離子構成，並藉由光化射線或放射線之照射產生酸，

將上述光酸產生劑中的上述陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 A 為-1.50 以下，

將上述第一酸擴散控制劑的上述第一陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 B、及將上述第二酸擴散控制劑的上述第二陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 C 均超過-1.50，

上述第一陽離子之 ClogP 值為 5.400～6.000，

上述第二陽離子之 ClogP 值為 8.000 以上。

其中，上述一種以上的光酸產生劑與上述第一酸擴散控制劑或上述第二酸擴散控制劑可以經由共價鍵鍵結。

〔2〕如〔1〕所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，相對於上述光酸產生劑、上述第一酸擴散控制劑、及上述第二酸擴散控制劑的合計莫耳量，上述第一酸擴散控制劑的含量為 15 莫耳%以下。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述第二陽離子係含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陽離子。

〔4〕如〔1〕至〔3〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述第一陰離子係含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陰離子。

〔5〕如〔1〕至〔4〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述第一陽離子及上述第二陽離子均為鋶陽離子。

〔6〕一種光阻膜，其使用〔1〕至〔5〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

〔7〕一種圖案形成方法，其具有：

製程 1，使用〔1〕至〔5〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成光阻膜；

製程 2，對上述光阻膜進行曝光；以及

製程3，使用顯影液，對上述曝光後之光阻膜進行顯影以形成光阻圖案。

〔8〕一種電子器件之製造方法，其包括〔7〕所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0009】 根據本發明，可提供一種能夠形成 LWR 小的光阻圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明亦可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、以及使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法及電子器件之製造方法。

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載的對構成要素之說明，有時係基於本發明之代表性實施態樣而進行，但本發明並不限於此等實施態樣。

【0011】 在本說明書中，使用「～」表示的數值範圍係意指包含將「～」的前後所記載之數值作為下限值及上限值的範圍。

【0012】 關於本說明書中之基團（原子團）的表述，只要不違背本發明之主旨，未記載有經取代及未經取代之表述，既包括不具有取代基的基團，亦包括含有取代基的基團。例如，「烷基」不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），亦包含具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

作為取代基，若無特別指明，則較佳為一價的取代基。

在本說明書中，所謂「有機基」，係指含有至少一個碳原子之基團。

在本說明書中，作為鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

在本說明書中，所表述的二價的連結基的鍵結方向，若無特別指明，則無特別限制。例如，「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中之 Y 為-COO-時，

Y 可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。亦即，上述化合物既可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

在本說明書中，(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

【0013】 在本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」，例如，係意指水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV光：Extreme Ultraviolet）、X 射線、及電子束（EB：Electron Beam）。

在本說明書中，所謂「光」係意指光化射線或放射線。

在本說明書中，所謂「曝光」，若無特別指明，不僅包括利用水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme ultraviolet）、及 X 射線等進行的曝光，亦包括利用電子束及離子束等粒子束進行的描繪。

【0014】 在本說明書中，「ppm」係意指「parts-per-million（10^{-6}）」，「ppb」係意指「parts-per-billion（10^{-9}）」，「ppt」係意指「parts-per-trillion（10^{-12}）」。

在本說明書中，1Å 為 1×10^{-10}m。

【0015】 在本說明書中，重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）、及分散度（以下亦稱為「分子量分佈」。）（Mw/Mn），係以利用 GPC（Gel Permeation Chromatography）裝置（東曹（Tosoh）公司製 HLC-8120GPC）藉由 GPC 測定（溶媒：四氫呋喃，流量（樣品注入量）：10μL，管柱：東曹公司製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40℃，流速：1.0mL/分，檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector））而得的聚苯乙烯換算值來定義。

【0016】 在本說明書中，酸解離常數（pKa）係指在水溶液中的 pKa，但在無法計算出在水溶液中的 pKa 時，採用在「二甲基亞碸（DMSO）溶液

中的 pKa」。

上述 pKa 可使用例如基於哈米特取代基常數及公知文獻值的資料庫的計算，並可利用分子軌道計算法來計算。作為分子軌道計算法之具體方法，可舉出藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+解離自由能來算出的方法。關於 H^+解離自由能的計算方法，例如可藉由 DFT（密度泛函理論）來計算，但在文獻等中亦報告有其他各種方法，計算方法不限於此。

在本說明書中，pKa 係使用下述軟體包 1，藉由計算基於哈米特取代基常數及公知文獻值的資料庫的值求出的值。

軟體包 1：Advanced Chemistry Development （ACD/Labs） Software V8.14 for Solaris （1994-2007 ACD/Labs）

此外，在藉由上述方法無法計算出 pKa 時，採用利用分子軌道計算法求出的值。作為利用分子軌道計算法之具體方法，採用基於 DFT 使用 Gaussian 16 得到的值。

又，如後所述，在一種以上的光酸產生劑與第一酸擴散控制劑或第二酸擴散控制劑形成經由共價鍵鍵結的鍵結物時，酸解離常數 A、酸解離常數 B、及酸解離常數 C 在鍵結物狀態下計算。亦即，在形成上述鍵結物時，酸解離常數 A、酸解離常數 B、及解離常數 C 設為，以將上述鍵結物所具有的所有陽離子部位取代為質子而成的酸性化合物為對象，使用上述軟體包 1 藉由計算求出的值。

更具體而言，例如，在一個光酸產生劑與一個酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結而成的鍵結物中，以將鍵結物所具有的所有陽離子取代為質子而成的酸性化合物為對象，使用上述軟體包 1，計算出兩個酸解離常數，並且認為，若計算出的酸解離常數為-1.50 以下則相當於酸解離常數 A，若計算出的酸解離常數超過-1.50 則相當於酸解離常數 B（或酸解離常數 C）。

【0017】 在本說明書中，所謂 ClogP 值，係藉由計算對 1-辛醇與水的分配係數 P 之常用對數 logP 所求出的值。關於 ClogP 值的計算所使用的方法及軟體，可使用公知者，但若無特別指明，則在本發明中，採用使用 PerkinElmer 公司製的 ChemDrawProfessional（20.1.1.125 版）繪製結構並使用上述軟體計算出的值。

【0018】 所謂「固體成分」，係意指形成光阻膜之成分，不含溶媒。又，若為形成光阻膜之成分，則即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0019】 在本說明書中，僅記載為「酸擴散控制劑」時，表示包含第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑之概念。

【0020】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

以下，對本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「光阻組成物」。）進行詳細說明。

本發明的光阻組成物係一種如下之光阻組成物，其包含：

藉由酸的作用而極性增大的樹脂；

一種以上的光酸產生劑；

由第一陽離子及第一陰離子構成的第一酸擴散控制劑；以及

由第二陽離子和第二陰離子構成的第二酸擴散控制劑，

光酸產生劑由陽離子和陰離子構成，並藉由光化射線或放射線之照射產生酸，

將光酸產生劑中的陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 A 為-1.50 以下，

將第一酸擴散控制劑的第一陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 B、及將第二酸擴散控制劑的第二陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 C 均超過-1.50，

第一陽離子之 ClogP 值為 5.400～6.000，

第二陽離子之 ClogP 值為 8.000 以上。

其中，一種以上的光酸產生劑與第一酸擴散控制劑或第二酸擴散控制劑可以經由共價鍵鍵結。

【0021】 具有上述結構的光阻組成物能夠解決本發明的課題的原因並不一定明瞭，但本發明人等推測如下。

此外，並非藉由下述推測，限制可獲得效果之機制。換言之，藉由下述以外的機制可獲得效果的情況，亦包含在本發明的範圍內。

藉由對使用本發明之光阻組成物製備的光阻膜實施曝光處理，並使用顯影液對曝光處理後的光阻膜進行顯影處理，能夠獲得光阻圖案。在上述曝光處理中，由於藉由從光酸產生劑產生的酸而特定樹脂的極性增大，使得曝光部變得比未曝光部更親水，因此在曝光部與未曝光部之間產生對顯影液的溶解性之差（溶解對比），可形成圖案。溶解對比之差愈大，LWR 性能愈優異，故較佳。

在上述曝光處理中，雖然光透過遮罩照射，但因一部分光發生洩漏，故導致不僅在曝光部，而且在未曝光部中，亦從一部分光酸產生劑產生酸。當在未曝光部中亦產生酸時，溶解對比之差變小，故並不期望，但可藉由包含酸擴散控制劑來猝滅在未曝光部中產生的酸。

在此，第一酸擴散控制劑由於具有相對較高的親水性，因此容易擴散到親水性的曝光部中，並且能夠在曝光部與未曝光部之間的邊界部猝滅酸。

另一方面，第二酸擴散控制劑由於具有相對較高的疏水性，因此保留在疏水性的未曝光部中而不擴散，即使第一酸擴散控制劑向曝光部側擴散且酸殘留餘未曝光部，亦可藉由第二酸擴散控制劑進行猝滅。

因此，推測透過藉由第一酸擴散控制劑來淬滅上述邊界部的酸並藉由

第二酸擴散控制劑來淬滅未曝光部的酸，其結果，能夠形成具有 LWR 性能優異的圖案。

【0022】　〔特定樹脂〕

本發明之光阻組成物含有藉由酸的作用而極性增大的樹脂（以下，亦稱為「特定樹脂」。）。

特定樹脂較佳為具有藉由酸的作用分解而極性增大的基團（以下，亦稱為「酸分解性基」。），更佳為包含具有酸分解性基的重複單元。

特定樹脂具有酸分解性基時，在本發明的圖案形成方法中，典型而言，當採用鹼顯影液作為顯影液時，可較佳地形成正型圖案，當採用有機系顯影液作為顯影液時，可較佳地形成負型圖案。

作為具有酸分解性基的重複單元，可舉出具有酸分解性基的重複單元、及具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元。

【0023】　＜具有酸分解性基的重複單元＞

特定樹脂較佳為，包含具有酸分解性基的重複單元。

所謂酸分解性基，係指藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。酸分解性基較佳為，具有極性基由藉由酸的作用脫離的基團（脫離基）保護之結構。

亦即，特定樹脂較佳為，具有重複單元，該重複單元具有藉由酸的作用分解、產生極性基的基團。具有該重複單元的樹脂，藉由酸的作用而極性增大，從而對鹼顯影液的溶解度增大，對有機溶媒的溶解度減小。

【0024】　作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如，可舉出羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）伸甲基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基羰基）伸甲基、雙（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基磺醯基）伸甲基、雙（烷基磺醯基）醯亞胺基、參（烷基羰基）伸甲基、及參（烷基磺醯基）伸甲基等酸

性基、以及醇性羥基。

其中，作為極性基，較佳為羧基、酚性羥基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、或磺酸基，更佳為羧基或酚性羥基。

【0025】 作為藉由酸的作用脫離的脫離基，例如，可舉出由式（Y1）～（Y4）表示的基團。

式（Y1）：$-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式（Y2）：$-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式（Y3）：$-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y4）：-C(Rn)(H)(Ar)

【0026】 式（Y1）及式（Y2）中，R_{x1}～R_{x3} 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）或環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。此外，當所有 Rx_1～Rx_3 均為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時，Rx_1～Rx_3 中的至少兩個較佳為甲基。

其中，Rx_1～Rx_3 較佳為分別獨立地表示烷基或環烷基，更佳為表示直鏈狀烷基。

作為上述烷基，較佳為碳數 1～5 的烷基，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及第三丁基。

作為上述環烷基，可舉出環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為上述芳基，較佳為碳數 6～10 的芳基，例如，可舉出苯基、萘基、及蒽基。

作為上述烯基，較佳為乙烯基。

Rx_1～Rx_3 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環。

作為 Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基，且較佳為環

戊基或者環己基等單環的環烷基、或降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基或者金剛烷基等多環的環烷基，更佳為碳數 5～6 的單環的環烷基或碳數 6～12 的多環的環烷基。

Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環烷基中，構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子及硫原子等雜原子、羰基、-SO_2-基、及-SO_3-基等含有雜原子的基團、或亞乙烯基取代。又，構成上述環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基取代。

式（Y1）或式（Y2）所表示的基團較佳為 Rx_1 為甲基或乙基且 Rx_2 與 Rx_3 鍵結而形成上述環烷基之態樣。

光阻組成物例如為 EUV 曝光用光阻組成物時，Rx_1～Rx_3 所表示的基團及 Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環較佳為，進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0027】 式（Y3）中，R_{36}～R_{38} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。R_{37} 與 R_{38} 可以相互鍵結而形成環。

作為一價的有機基，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。

上述烷基、環烷基、芳基、及芳烷基的較佳態樣與上述 Rx_1～Rx_3 所表示的各基團相同。

R_{36} 亦較佳為氫原子。

在上述烷基、環烷基、芳基、及芳烷基中，一個以上的伸甲基可以被氧原子及硫原子等雜原子、羰基、-SO_2-基、及-SO_3-基等含有雜原子的基團取代。

R_{38} 可以與重複單元的主鏈所具有的另一取代基相互鍵結而形成環。R_{38} 與重複單元的主鏈所具有的另一取代基相互鍵結而形成的基團，較佳為伸甲基等伸烷基。

光阻組成物例如為 EUV 曝光用光阻組成物時，R_{36}～R_{38} 所表示的基團、及 R_{37} 與 R_{38} 相互鍵結而形成的環亦較佳作為，進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。

[0028] 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。Rn 表示烷基、環烷基、或芳基。Rn 與 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。作為 Ar，較佳為芳基。

上述烷基、環烷基、及芳基的較佳態樣與上述 Rx_1～Rx_3 所表示的各基團相同。

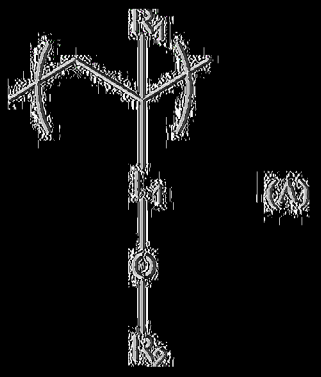
光阻組成物例如為 EUV 曝光用光阻組成物時，Ar 所表示的基團及 Rn 所表示的基團亦較佳作為，具有氟原子或碘原子作為取代基。

[0029] 從重複單元的酸分解性優異之觀點而言，當在保護極性基的脫離基中，非芳香族環直接與極性基（或其殘基）鍵結時，上述非芳香族環中的、與直接鍵結於上述極性基（或其殘基）的環員原子相鄰的環員原子亦較佳作為，不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

[0030] 藉由酸的作用脫離的基團亦可以為，諸如 3-甲基-2-環戊烯基的具有取代基（烷基等）的 2-環戊烯基、及諸如 1,1,4,4-四甲基環己基的具有取代基（烷基等）的環己基。

[0031] 作為具有酸分解性基的重複單元，亦較佳作為由式（A）表示的重複單元。

[0032] [化學式 1]



【0033】 L_1 表示二價的連結基，R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、烷基、或芳基，R_2 表示藉由酸的作用脫離的脫離基。

【0034】 L_1 表示二價的連結基。

作為上述二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、二價的烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基、及伸芳基等）、及此等複數個連結而成的連結基。

上述二價的烴基可以具有氟原子或碘原子作為取代基。

其中，作為 L_1，較佳為-CO-、-Rt-、-COO-Rt-、-COO-Rt-CO-、或-Rt-CO-，更佳為-CO-或-COO-Rt-CO-。Rt 為二價的烴基，較佳為伸烷基或伸芳基，更佳為伸烷基。

作為伸芳基，較佳為伸苯基。

伸烷基可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀。伸烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～3。

具有氟原子或碘原子的伸烷基中所含的氟原子及碘原子之合計數並無特別限制，較佳為 2 以上，更佳為 2～10，進一步較佳為 3～6。

【0035】 R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、烷基、或芳基。上述烷基及芳基可以具有氟原子或碘原子作為取代基。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～3。

上述烷基可以具有的氟原子及碘原子的合計數並無特別限制，較佳為 1 以上，更佳為 1～5，進一步較佳為 1～3。

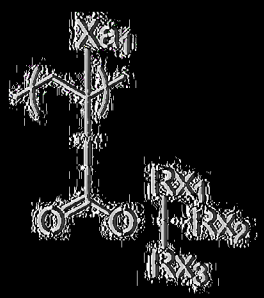
上述烷基可以具有氧原子等雜原子。

【0036】 R_2 表示藉由酸的作用脫離的脫離基。上述脫離基可以具有氟原子或碘原子作為取代基。

作為上述脫離基，可舉出上述式（Y1）～（Y4）所表示的脫離基。

[0037] 作為具有酸分解性基的重複單元，更佳為由式（A1）表示的重複單元。

[0038] [化學式 2]



(A1)

[0039] 式（A1）中，Xa_1 表示氫原子或可以具有取代基的烷基。T 表示單鍵或二價的連結基。Rx_1～Rx_3 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。

Rx_1～Rx_3 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基等）。

[0040] Xa_1 表示氫原子或可以具有取代基的烷基。

作為可以具有上述取代基的烷基，例如，可舉出由甲基或 CH_2-R_{11} 表示的基團。R_{11} 表示鹵素原子、羥基或一價的有機基。作為上述一價的有機基，例如，可舉出可以具有鹵素原子的碳數 5 以下的烷基、可以具有鹵素原子的碳數 5 以下的醯基、以及可以具有鹵素原子的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 1～3 的烷基，更佳為甲基。

作為 Xa_1，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基、或羥基甲基。

[0041] T 表示單鍵或二價的連結基。

作為上述二價的連結基，可舉出伸烷基、芳香環基、-COO-R_t-、及-O-R_t-。R_t 表示伸烷基或伸環烷基。

作為 T，較佳為單鍵或-COO-Rt-。

作為 Rt，較佳為碳數 1～5 的伸烷基，更佳為伸甲基、伸乙基、或伸丙基。

【0042】 Rx_1～Rx_3 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。

Rx_1～Rx_3 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基等）。

上述 Rx_1～Rx_3 所表示的烷基、環烷基、烯基、及芳基的較佳態樣與式（Y1）及式（Y2）中的 Rx_1～Rx_3 所表示的各基團相同。

作為 Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、三環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5～6 的單環的環烷基或為碳數 6～12 的多環的環烷基。

Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環烷基中，例如，構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子及硫原子等雜原子、羰基、-SO_2-基、及-SO_3-基等含有雜原子的基團、或亞乙烯基取代。又，此等環烷基中，構成環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基取代。

式（AI）所表示的重複單元例如較佳為，Rx_1 為甲基或乙基且 Rx_2 與 Rx_3 鍵結而形成上述環烷基之態樣。

Rx_1～Rx_3 所表示的基團可以具有取代基。作為取代基，例如，可舉出碳數 1～4 的烷基、鹵素原子、羥基、碳數 1～4 的烷氧基、羧基、及碳數 2～6 的烷氧基羰基。

【0043】 作為式（AI）所表示的重複單元，較佳為酸分解性（甲基）丙烯酸三級烷基酯系重複單元（Xa_1 表示氫原子或甲基，且 T 為表示單鍵或-

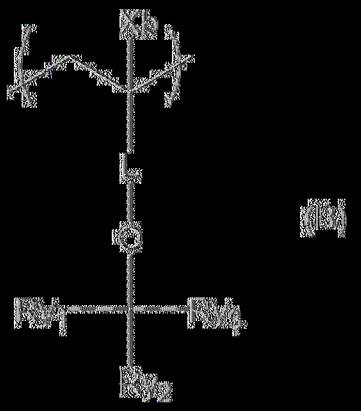
COO-R1 的重複單元）。

[0044]　作為具有酸分解性基的重複單元，例如，可舉出國際公開第2020/158467號之段落[0053]～[0057]中記載的重複單元。

[0045]　作為具有酸分解性基的重複單元，特定樹脂可以含有具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元。

作為具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元，較佳為由式（B）表示的重複單元。

[0046]　[化學式 3]



[0047]　在式（B）中，Xb 表示氫原子、鹵素原子、或可以具有取代基的烷基。L 表示單鍵或可以具有取代基的二價的連結基。Ry_1～Ry_3 分別獨立地表示直鏈狀或者支鏈狀烷基、單環或者多環的環烷基、烯基、炔基、或單環或者多環的芳基。其中，Ry_1～Ry_3 中的至少一個表示烯基、炔基、單環或者多環的環烯基、或單環或者多環的芳基。

Ry_1～Ry_3 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基、環烯基等）。

[0048]　Xb 表示氫原子、鹵素原子、或可以具有取代基的烷基。

Xb 的較佳態樣與式（AI）中的 Xa_1 相同。

[0049]　L 表示單鍵或可以具有取代基的二價的連結基。

作為上述二價的連結基，可舉出-R1 基、-CO 基、-COO-R1 基、-COO-

Rt-CO-基、-Rt-CO-基、及-O-Rt-基。

Rt 表示伸烷基、伸環烷基、或芳香環基，較佳為芳香環基。Rt 可以具有取代基，作為取代基，可舉出鹵素原子、羥基、及烷氧基等。

作為 L，較佳為-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-CO-基、或-Rt-CO-基。

【0050】 Ry_1～Ry_3 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基、炔基、環烯基（單環或多環）、或芳基（單環或多環）。其中，Ry_1～Ry_3 中的至少一個表示烯基、炔基、環烯基（單環或多環）、或芳基（單環或多環）。

Ry_1～Ry_3 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基、環烯基等）。

上述 Ry_1～Ry_3 所表示的烷基、環烷基、烯基、及芳基的較佳態樣與式（Y-1）中的 Rx_1～Rx_3 所表示的各基團相同。

作為 Ry_1～Ry_3 所表示的炔基，較佳為乙炔基。

作為 Ry_1～Ry_3 所表示的環烯基，較佳為在環戊基及環己基等單環的環烷基的一部分中包含雙鍵的結構。

Ry_1～Ry_3 中的兩個鍵結而形成的環烷基或環烯基中，例如，構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子及硫原子等雜原子、羰基、-SO_2-基及-SO_3-基等含有雜原子的基團、亞乙烯基、或此等之組合所取代。又，此等環烷基或環烯基中，構成環烷烴環或環烯烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基所取代。

式（B）所表示的重複單元例如較佳為 Ry_1 為甲基、乙基、乙烯基、烯丙基、或芳基、且 Ry_2 與 Ry_3 鍵結而形成上述環烷基或環烯基之態樣。

【0051】 Ry_1～Ry_3 所表示的基團具有取代基時，作為取代基，較佳為碳數 1～4 的烷基、鹵素原子、羥基、碳數 1～4 的烷氧基、羧基、及碳數 2～

6 的烷氧基羰基。

【0052】 作為式（B）所表示的重複單元，較佳為酸分解性（甲基）丙烯酸三級酯系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示-CO-基的重複單元）、酸分解性羥基苯乙烯三級烷基醚系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示苯基的重複單元）、酸分解性苯乙烯羧酸三級酯系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示-Rt-CO-基（Rt 為芳香族基）的重複單元）。

【0053】 特定樹脂含有具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元時，其含量相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 15～80 莫耳%，更佳為 20～70 莫耳%，進一步較佳為 30～60 莫耳&。

【0054】 具有酸分解性基的重複單元的含量，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。作為上限，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0055】 特定樹脂可以含有選自由以下 A 群組所組成之群組中的至少一種重複單元及/或選自由以下 B 群組所組成之群組中的至少一種重複單元。

A 群組：由以下（20）～（25）的重複單元所組成之群組。

（20）後述的、具有酸基的重複單元

（21）後述的、不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元

（22）後述的、具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元

（23）後述的、具有光酸產生基的重複單元

（24）後述的、由式（V-1）或式（V-2）表示的重複單元

（25）用於使主鏈的運動性降低的重複單元

B 群組：由以下（30）～（32）的重複單元所組成之群組。

（30）後述的、具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基、及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元

（31）後述的、具有脂環式烴結構、且不顯示酸分解性的重複單元

（32）後述的、不具有羥基及氰基中之任一者的、由式（III）表示的重複單元

【0056】 特定樹脂較佳為具有酸基，且較佳為含有具有酸基的重複單元。特定樹脂具有酸基時，特定樹脂與從光酸產生劑產生的酸之間的相互作用性更優異。作為其結果，可進一步抑制酸的擴散，所形成的圖案之截面形狀可更加矩形化。

【0057】 光阻組成物用於 EUV 曝光時，特定樹脂較佳為具有選自上述 A 群組中的至少一種重複單元。

光阻組成物用於 EUV 曝光時，特定樹脂亦較佳為具有氟原子或碘原子。

光阻組成物用於 ArF 曝光時，特定樹脂較佳為具有選自上述 B 群組中的一種重複單元。

光阻組成物用於 ArF 曝光時，特定樹脂亦較佳為不具有氟原子及矽原子中之任一者。

光阻組成物用於 ArF 曝光時，特定樹脂亦較佳為不具有芳香族基。

【0058】 ＜具有酸基的重複單元＞

特定樹脂可以含有具有酸基的重複單元。

上述酸基的酸解離常數較佳為 13 以下，更佳為 10 以下，作為下限，較佳為 3 以上，更佳為 5 以上。

特定樹脂中的酸基含量並無特別限制，但多為 0.2～6.0mmol/g。其中，較佳為 0.8～6.0mmol/g，更佳為 1.2～5.0mmol/g，進一步較佳為 1.6～

4.0mmol/g。若酸基的含量在上述範圍內，則顯影會良好地進行，所形成的圖案形狀及解析度更優異。

作為酸基，例如，較佳為羧基、酚性羥基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、磺酸基、磺醯胺基、或異丙醇基。

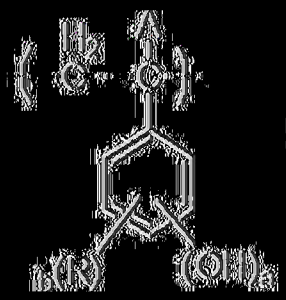
上述六氟異丙醇基中，一個以上（較佳為1～2個）的氟原子可以被氟原子以外的基團（烷氧基羰基等）取代。

具有酸基的重複單元較佳為具有與具有酸分解性基的重複單元、及後述的具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元不同的結構。

具有酸基的重複單元可以具有氟原子或碘原子。

[0059] 作為具有酸基的重複單元，較佳為由下述式（1）表示的重複單元。

[0060] [化學式4]



[0061] 式（1）中，A表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、或氰基。

R表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基、烷基磺醯氧基、烷氧基羰基、或芳氧基羰基。具有複數個R時，R分別可以相同亦可以不同，並且可以相互共同形成環。作為R，較佳為氫原子。

a表示1～3的整數。b表示0～（5-a）的整數。

[0062] 作為具有酸基的重複單元，例如，可舉出國際公開第

2020/158467號之段落[0081]～[0086]中記載的重複單元。

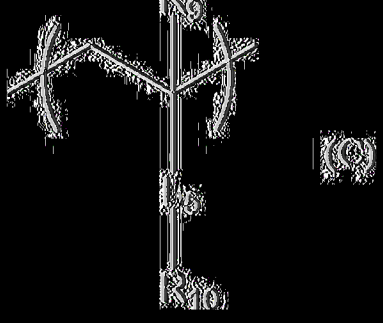
[0063] 具有酸基的重複單元之含量，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為10莫耳%以上，更佳為15莫耳%以上。又，作為上限，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為70莫耳%以下，更佳為65莫耳%以下，進一步較佳為60莫耳%以下。

[0064] ＜不具有酸分解性基及酸基中之任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元＞

特定樹脂可以具有與上述＜具有酸分解性基的重複單元＞及＜具有酸基的重複單元＞不同的、不具有酸分解性基及酸基中之任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元（以下，亦稱為「單元X」。）。單元X較佳為與後述的＜具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元＞及＜具有光酸產生基的重複單元＞等屬於A群組的其他種類的重複單元不同。

[0065] 作為單元X，較佳為由式（C）表示的重複單元。

[0066] [化學式5]



(C)

[0067] L_5表示單鍵或COO-。R_9表示氫原子、或可以具有氟原子或者碘原子的烷基。R_{10}表示氫原子、可以具有氟原子或者碘原子的烷基、可以具有氟原子或者碘原子的環烷基、可以具有氟原子或者碘原子的芳基、或將此等組合而成的基團。

[0068] 作為單元X，例如，可舉出國際公開第2020/158467號之段落

[0093]中記載的重複單元。

【0069】 單元 X 的含量，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進一步較佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 45 莫耳%以下，進一步較佳為 40 莫耳%以下。

【0070】 ＜具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元＞

特定樹脂可以含有具有選自由內酯基、磺內酯基、及碳酸酯基所組成之群組中的至少一種之重複單元（以下，亦稱為「單元 Y」。）。

單元 Y 亦較佳為不具有羥基及六氟丙醇基等酸基。

【0071】 作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構即可。內酯結構或磺內酯結構較佳為 5～7 員環內酯結構或 5～7 員環磺內酯結構。其中，更佳為以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5～7 員環內酯結構上縮環有其他環結構者、或以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5～7 員環磺內酯結構上縮環有其他環結構者。

特定樹脂較佳為含有具有內酯基或磺內酯基的重複單元，該內酯基或磺內酯基係從由下述式（LC1-1）～（LC1-21）中之任一者表示的內酯結構、或由下述式（SL1-1）～（SL1-3）中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個以上氫原子而成，內酯基或磺內酯基可以直接鍵結在主鏈上。例如，內酯基或磺內酯基的環員原子可以構成特定樹脂的主鏈。

【0072】 [化學式 6]

含含有聚合性化合物的液晶組成物及液晶顯示元件

[0073] 上述內酯結構或磺內酯結構亦可以具有取代基（Rb_2）。作為較佳的取代基（Rb_2），可舉出碳數1～8的烷基、碳數4～7的環烷基、碳數1～8的烷氧基、碳數1～8的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、氰基、及酸分解性基。n2表示0～4的整數。n2為2以上時，複數存在的Rb_2可以不同，亦可以為複數存在的Rb_2彼此鍵結而形成環。

[0074] 作為具有含有由式（LC1-1）～（LC1-21）中任一者表示的內酯結構、或由式（SL1-1）～（SL1-3）中任一者表示的磺內酯結構之基團的重複單元，例如，可舉出由下述式（AI）表示的重複單元。

[0075] [化學式7]



[0076] 式（AI）中，Rb_0表示氫原子、鹵素原子、或碳數1～4的烷基。作為Rb_0的烷基可以具有的較佳取代基，可舉出羥基及鹵素原子。作為上述鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

作為 Rb_0，較佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。作為 Ab，較佳為單鍵、或由-Ab_1-CO_2-表示的連結基。Ab_1 為直鏈狀或者支鏈狀的伸烷基，或單環或者多環的伸環烷基，較佳為伸甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基、或伸降冰片基。

V 表示從由式（LC1-1）～（LC1-21）中之任一者表示的內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基團、或從由式（SL1-1）～（SL1-3）中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基團。

【0077】 具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構體時，可以使用任意一種光學異構體。又，可以單獨使用一種光學異構體，亦可以混合使用複數種光學異構體。主要使用一種光學異構體時，其光學純度（ee）較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0078】 作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。

【0079】 作為單元 Y，例如，可舉出國際公開第 2020/158467 號之段落[0104]～[0110]中記載的重複單元。

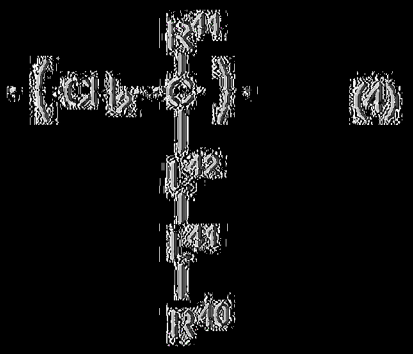
【0080】 單元 Y 的含量相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 85 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0081】 ＜具有光酸產生基的重複單元＞

作為上述之外的重複單元，特定樹脂可以含有具有藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的基團（以下，亦稱為「光酸產生基」）的重複單元。

作為具有光酸產生基的重複單元，可舉出由式（4）表示的重複單元。

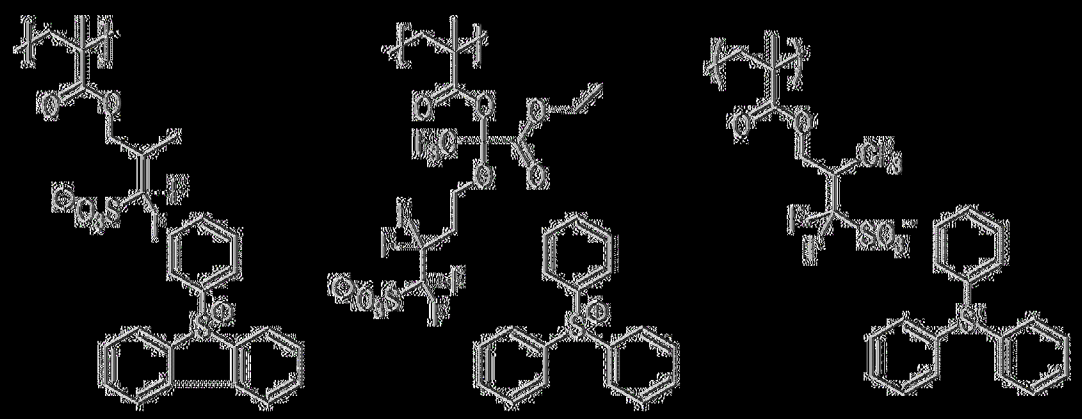
[0082] [化學式 8]



[0083] R^{41}表示氫原子或甲基。L^{41}表示單鍵或二價的連結基。L^{42}表示二價的連結基。R^{40}表示藉由光化射線或放射線之照射發生分解而在側鏈產生酸的結構部位。

以下，例示具有光酸產生基的重複單元。

[0084] [化學式 9]



[0085] 作為具有光酸產生基的重複單元，例如，亦可舉出日本特開2014-041327號公報之段落[0094]～[0105]中所記載的重複單元、及國際公開第2018/193954號之段落[0094]中所記載的重複單元。

[0086] 具有光酸產生基的重複單元的含量，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為1莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上。又，作為其上限，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為40莫耳%以下，更佳為35莫耳

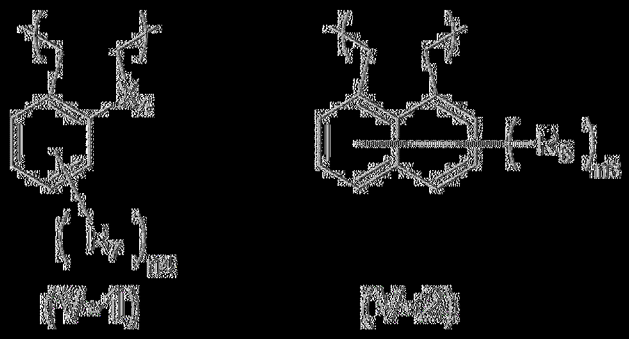
%以下，進一步較佳為30莫耳%以下。

[0087] ＜由式（V-1）或式（V-2）表示的重複單元＞

特定樹脂可以具有由下述式（V-1）或下述式（V-2）表示的重複單元。

由下述式（V-1）及下述式（V-2）表示的重複單元較佳為與上述重複單元不同的重複單元。

[0088] [化學式10]



[0089] 式中，R_6及R_7分別獨立地表示氫原子、羥基、烷基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基（-OCOR或COOR：R為碳數1～6的烷基或氟化烷基）、或羧基。作為烷基，較佳為碳數1～10的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基。

n_3表示0～6的整數。

n_4表示0～4的整數。

X_4為伸甲基、氧原子、或硫原子。

作為式（V-1）或（V-2）所表示的重複單元，例如，可舉出國際公開第2018/193954號之段落[0100]中所記載的重複單元。

[0090] ＜用於使主鏈的運動性降低的重複單元＞

從能夠抑制產生酸的過度擴散或顯影時的圖案崩塌之觀點而言，特定樹脂較佳為具有較高的玻璃轉移溫度（Tg）。Tg較佳為超過90℃，更佳為超過100℃，進一步較佳為超過110℃，特佳為超過125℃。作為上限，從在顯影液中的溶解速度優異之觀點而言，較佳為400℃以下，更佳為350℃

以下。

此外，在本說明書中，利用以下方法計算出特定樹脂等聚合物之 Tg。首先，利用 Bicerano 法分別計算出僅由包含於聚合物中的各重複單元構成的均聚物之 Tg。接著，計算出各重複單元相對於聚合物中的所有重複單元的質量比率（%）。接著，使用 Fox 公式（記載於 Materials Letters 62（2008）3152 等中）計算出各質量比率下的 Tg，並將此等進行總和，設為聚合物之 Tg（℃）。

Bicerano 法記載於 Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York（1993）。利用 Bicerano 法計算 Tg 時，可使用聚合物之物性概算軟體 MDL Polymer（MDL Information Systems, Inc.）來進行。

【0091】 為了提高特定樹脂之 Tg（較佳將 Tg 設為超過 90℃），較佳為使特定樹脂的主鏈的運動性降低。使特定樹脂的主鏈的運動性降低之方法，可舉出以下（a）～（e）之方法。

（a）向主鏈中導入大體積的取代基

（b）向主鏈中導入複數個取代基

（c）向主鏈附近導入誘發特定樹脂間之相互作用的取代基

（d）在環狀結構中形成主鏈

（e）向主鏈連結環狀結構

此外，特定樹脂較佳為具有均聚物之 Tg 顯示 130℃以上的重複單元。

【0092】 作為實現上述目的之具體方法，例如，可舉出國際公開第 2018/193954 號之段落[0107]～[0133]中所記載的導入重複單元的方法。

【0093】 ＜具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基、及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元＞

特定樹脂可以含有具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基、

及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元。

作為特定樹脂所含有的具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元，可舉出在上述的＜具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元＞中所說明的重複單元。較佳的含量亦如在上述＜具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元＞中所作說明。

【0094】 從進一步改善基板密著性、顯影液親和性之觀點而言，特定樹脂可以含有具有羥基或氰基的重複單元。

作為具有羥基或氰基的重複單元，較佳為具有被羥基或氰基取代的脂環式烴結構的重複單元。

具有羥基或氰基的重複單元較佳為不具有酸分解性基。作為具有羥基或氰基的重複單元，例如，可舉出日本特開 2014-098921 號公報之段落[0081]～[0084]中所記載的重複單元。

【0095】 特定樹脂亦可以含有具有鹼可溶性基的重複單元。

作為鹼可溶性基，可舉出羧基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、雙磺醯亞胺基、及 α 位被拉電子基取代的脂肪族醇基（例如，六氟異丙醇基），較佳為羧基。藉由特定樹脂包含具有鹼可溶性基的重複單元，增加在接觸孔用途中的解析度。作為具有鹼可溶性基的重複單元，例如，可舉出日本特開 2014-098921 號公報之段落[0085]及[0086]中所記載的重複單元。

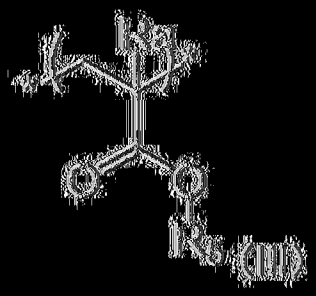
【0096】 ＜具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元＞

特定樹脂可以含有具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。藉此，在浸漬曝光時，能夠減少低分子成分從光阻膜溶出到浸漬液中。作為具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元，例如，可舉出源自（甲基）丙烯酸 1-金剛烷酯、（甲基）丙烯酸二金剛烷酯、（甲基）丙烯酸三環癸酯、或（甲基）丙烯酸環己酯的重複單元。

[0097] <不具有羥基及氰基中之任一者的、由式(III)表示的重複單元>

特定樹脂可以含有不具有羥基及氰基中之任一者的、由式(III)表示的重複單元。

[0098] [化學式 11]



[0099] 式(III)中，R_3表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基中之任一者的烴基。

Ra表示氫原子、烷基或$-CH_2-O-Ra_2$基。式中，Ra_2表示氫原子、烷基或醯基。

作為不具有羥基及氰基中之任一者的、由式(III)表示的重複單元，例如，可舉出日本特開2014-098921號公報之段落[0087]～[0094]中所記載的重複單元。

[0100] <其他重複單元>

特定樹脂亦可以具有上述重複單元以外的其他的重複單元。

例如，特定樹脂可以具有選自由具有氧硫雜環己烷(oxathiane)環的重複單元、具有噁唑啉酮(oxazolone)環的重複單元、具有二噁烷(dioxane)環的重複單元、及具有乙內醯脲(hydantoin)環的重複單元所組成之群組中的重複單元。

[0101] 除了上述重複結構單元之外，特定樹脂亦可以以調節耐乾蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密著性、光阻輪廓、解析度、耐熱性、及感度

等為目的而具有各種重複構造單元。

【0102】 可依據常規方法（例如自由基聚合）合成特定樹脂。

利用 GPC 法以聚苯乙烯換算值計，特定樹脂的重量平均分子量較佳為 30,000 以下，更佳為 1,000～30,000，進一步較佳為 3,000～30,000，特佳為 5,000～15,000。

特定樹脂的分散度（分子量分佈）較佳為 1～5，更佳為 1～3，進一步較佳為 1.2～3.0，特佳為 1.2～2.0。分散度愈小者，其解析度及光阻形狀愈優異，而且，光阻圖案之側壁愈平滑，粗糙度亦愈優異。

【0103】 特定樹脂的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 40.0～99.9 質量%，更佳為 60.0～90.0 質量%。

特定樹脂可以單獨使用一種，亦可以將兩種以上組合使用。

【0104】 〔光酸產生劑〕

光阻組成物由陽離子和陰離子構成，並包含一種以上藉由光化射線或放射線之照射產生酸的光酸產生劑。

又，光酸產生劑係將上述陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 A（pKa（A））為-1.50 以下的化合物。

光酸產生劑可以為低分子化合物的形態，亦可以為組入至聚合物（例如，上述特定樹脂）的一部分中的形態。又，亦可以併用低分子化合物的形態與組入至聚合物一部分中的形態。

光酸產生劑為低分子化合物的形態時，光酸產生劑的分子量較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進一步較佳為 1000 以下。下限並無特別限制，較佳為 100 以上。

在本說明書中，光酸產生劑較佳為低分子化合物的形態。

【0105】 作為光酸產生劑，例如，可舉出由「$M^+ X^-$」表示的化合物（鎓

點），較佳為藉由曝光產生有機酸的化合物。

作為上述有機酸，例如，可舉出磺酸（脂肪族磺酸、芳香族磺酸、及樟腦磺酸等）。

[0106] 在「M+X-」所表示的化合物中，M+表示陽離子。

作為陽離子，較佳為有機陽離子。

其中，作為上述有機陽離子，較佳為由式（ZaI）表示的陽離子（以下亦稱為「陽離子（ZaI）」。）、或由式（ZaII）表示的陽離子（以下亦稱為「陽離子（ZaII）」。）。

[0107] [化學式 12]



(ZaI)



(ZaII)

[0108] 上述式（ZaI）中，R^{201}、R^{202}、及 R^{203} 分別獨立地表示有機基。

上述有機基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～20。R^{201}～R^{203} 中的兩個可以鍵結而形成環結構，亦可以於環內含有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、或羰基。作為 R^{201}～R^{203} 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$。亦即，R^{201}～R^{203} 中的兩個可以例如藉由單鍵或醚鍵（-O-）鍵結而形成環結構。

[0109] 作為式（ZaI）中的有機陽離子的較佳態樣，可舉出後述的陽離子（ZaI-1）、陽離子（ZaI-2）、陽離子（ZaI-3b）、及陽離子（ZaI-4b）。

【0110】　首先，對陽離子（ZaI-1）進行說明。

陽離子（ZaI-1）係芳基銃陽離子，其中，上述式（ZaI）的 R^{201}～R^{203} 中的至少一個為芳基。

芳基銃陽離子可以為 R^{201}～R^{203} 皆為芳基，亦可以為 R^{201}～R^{203} 中的一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

可以為 R^{201}～R^{203} 中的一個為芳基、R^{201}～R^{203} 中剩餘的兩個鍵結而形成環結構，亦可以為在環中包含氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、或羰基。作為 R^{201}～R^{203} 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基、及-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-），其中，一個以上的伸甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、及/或羰基所取代。

作為芳基銃陽離子，可舉出三芳基銃陽離子、二芳基烷基銃陽離子、芳基二烷基銃陽離子、二芳基環烷基銃陽離子及芳基二環烷基銃陽離子。

【0111】　作為芳基銃陽離子中所含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等之雜環結構的芳基。作為雜環結構，可舉出吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吲哚殘基、苯並呋喃殘基、及苯並噻吩殘基。芳基銃陽離子具有兩個以上的芳基時，兩個以上的芳基可以相同亦可以不同。

芳基銃陽離子可以具有的烷基或環烷基，可舉出碳數 1～15 的直鏈狀烷基、碳數 3～15 的支鏈狀烷基、及碳數 3～15 的環烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、或環己基。

【0112】　作為 R^{201}～R^{203} 的芳基、烷基、及環烷基可以具有的取代基，可舉出烷基（例如，碳數 1～15）、環烷基（例如，碳數 3～15）、芳基（例如，碳數 6～14）、烷氧基（例如，碳數 1～15）、環烷基烷氧基（例如，碳數 1～15）、鹵素原子（例如，氟及碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺

醯基、烷硫基、及苯硫基。

上述取代基可以進一步具有取代基，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基，構成三氟甲基等鹵化烷基。

上述取代基可以為酸分解性基。酸分解性基的定義及較佳態樣如上所述。

【0113】 接下來，對陽離子（ZaI-2）進行說明。

陽離子（ZaI-2）係式（ZaI）中的 R^{201}～R^{203} 分別獨立地表示不具有芳香環的有機基之陽離子。所謂芳香環，亦包含含有雜原子的芳香族環。

不具有上述芳香環的有機基之碳數較佳為 1～30，更佳為 1～20。

作為 R^{201}～R^{203}，分別獨立地，較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基、或烷氧羰基甲基，進一步較佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

【0114】 R^{201}～R^{203} 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1～10 的直鏈狀烷基或碳數 3～10 的支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、及戊基）、以及碳數 3～10 的環烷基（例如，環戊基、環己基、及降冰片基）。

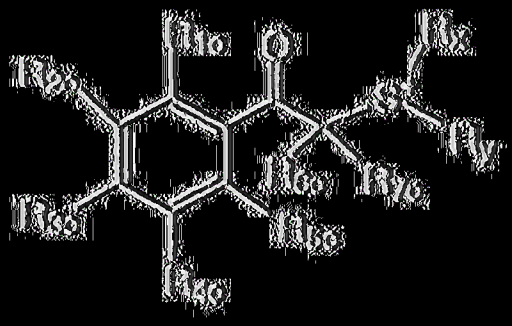
R^{201}～R^{203} 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如，碳數 1～5）、羥基、氰基、或硝基取代。

R^{201}～R^{203} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基之任意組合，形成酸分解性基。

【0115】 接下來，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0116】 [化學式 13]



(Zal-3b)

[0117] 式（Zal-3b）中，R_{1c}～R_{5c}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、環烷基羰基氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷硫基、或芳硫基。

R_{6c}及R_{7c}分別獨立地表示氫原子、烷基（例如，第三丁基等）、環烷基、鹵素原子、氰基、或芳基。

R_x及R_y分別獨立地表示烷基、環烷基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧基羰基烷基、烯丙基、或乙烯基。

R_{1c}～R_{7c}以及R_x及R_y的取代基可以為酸分解性基。

[0118] R_{1c}～R_{5c}中的任意兩個以上及R_x與R_y可以分別鍵結而形成環，該環可以分別獨立地具有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、或碳-碳雙鍵。又，R_{5c}與R_{6c}、及R_{5c}與R_x可以彼此鍵結而形成環，且該環亦較佳為分別獨立地具有碳-碳雙鍵。又，R_{6c}與R_{7c}可以分別鍵結而形成環。

此外，所形成的環具有氧原子等係指例如為如下的形態：可鍵結的兩個基團（例如R_x與R_y）相互鍵結而形成伸烷基，此等伸烷基中的伸甲基被氧原子等取代。

又，作為上述環，可舉出芳香族或非芳香族烴環、芳香族或非芳香族雜環、及兩個以上的此等環組合而成的多環縮合環。作為環，較佳為3～10員環，更佳為4～8員環，進一步較佳為5或6員環。

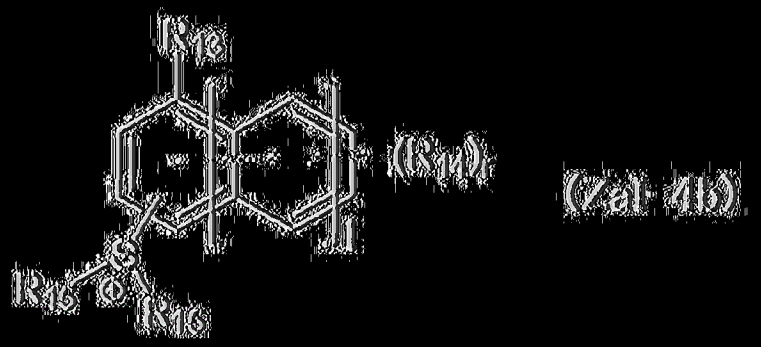
[0119] 作為R_{1c}～R_{5c}中的任意兩個以上、R_{6c}與R_{7c}、以及R_x與R_y鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基、伸戊基、及$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$等。

作為 R_{5c} 與 R_{6c}、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出伸甲基及伸乙基等。

[0120] 接下來，對陽離子（Zal-4b）進行說明。

陽離子（Zal-4b）為由下述式（Zal-4b）表示的陽離子。

[0121] [化學式 14]



(Zal-4b)

[0122] 式（Zal-4b）中，t表示 0～2 的整數，r 表示 0～8 的整數。

R_{13} 表示氟原子、鹵素原子（例如，氟原子及碘原子等）、羥基、烷基、鹵化烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、或含有環烷基的基團（可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團）。此等基團可以具有取代基。

R_{14} 表示羥基、鹵素原子（例如，氟原子及碘原子等）、烷基、鹵化烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或包含環烷基的基團（可以為環烷基其本身，亦可以為部分包含環烷基的基團）。此等基團可以具有取代基。存在複數個 R_{14} 時，複數存在的 R_{14} 分別可以相同亦可以不同。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基、或萘基。兩個 R_{15} 可以相互鍵結而形成環。兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，環骨架內可以含有氧原子或氮原子等雜原子。

在一態樣中，較佳為兩個 R_{15} 為伸烷基且相互鍵結而形成環結構。

此外，上述烷基、上述環烷基、及上述萘基、以及兩個 R_{15} 相互鍵結而

形成的環可以具有取代基。

【0123】 在式（ZaI-4b）中，R_{13}、R_{14}、及 R_{15} 的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。烷基的碳數較佳為 1～10。作為烷基，較佳為甲基、乙基、正丁基、或第三丁基。

R_{13}～R_{15} 所表示的基團亦可以為酸分解性基。

【0124】 接下來，對式（ZaII）進行說明。

式（ZaII）中，R^{204} 及 R^{205} 分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

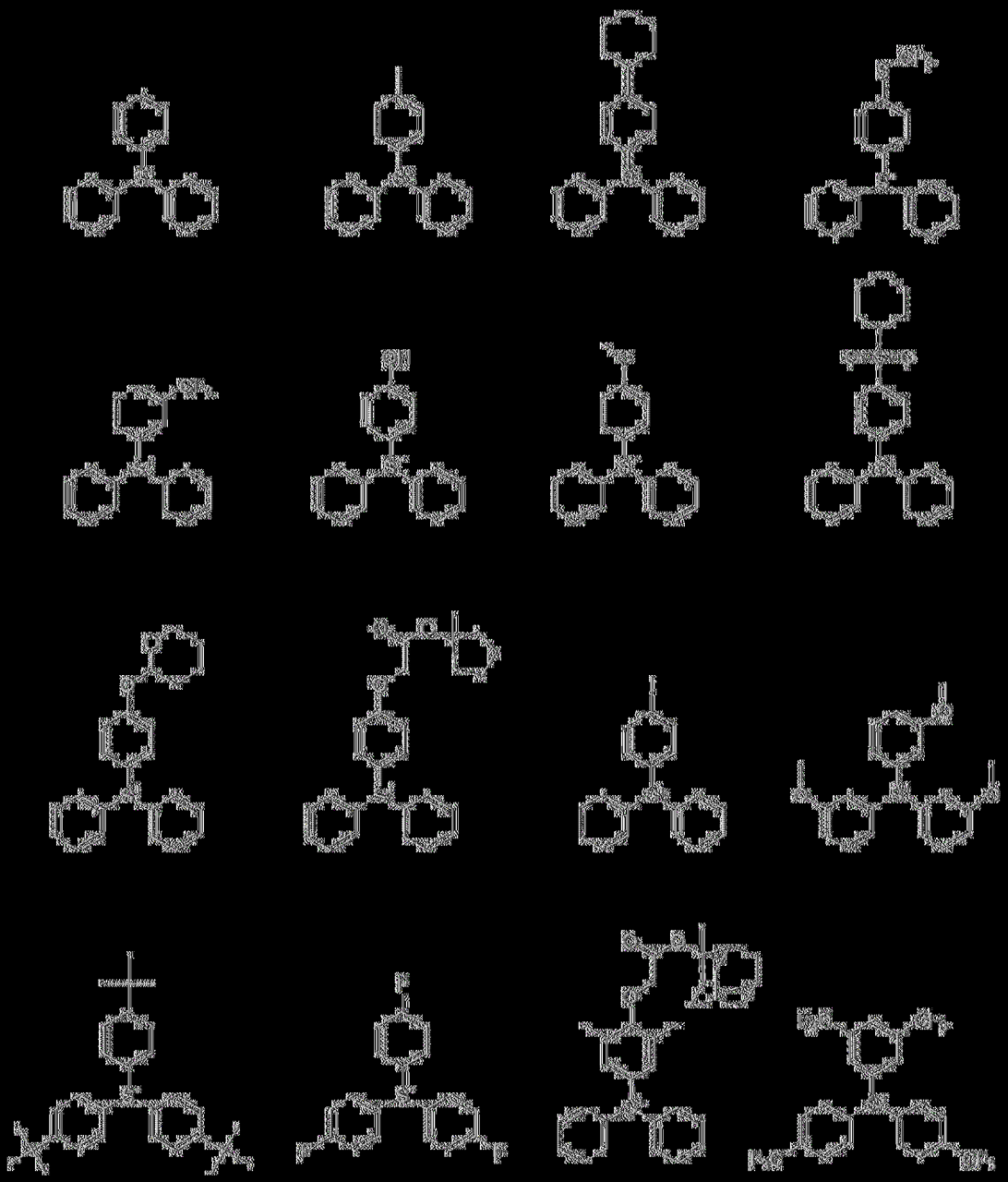
作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。R^{204} 及 R^{205} 的芳基亦可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子、或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯並呋喃、及苯並噻吩。

作為 R^{204} 及 R^{205} 的烷基及環烷基，較佳為碳數 1～10 的直鏈狀烷基或碳數 3～10 的支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、或戊基）、或碳數 3～10 的環烷基（例如，環戊基、環己基、或降冰片基）。

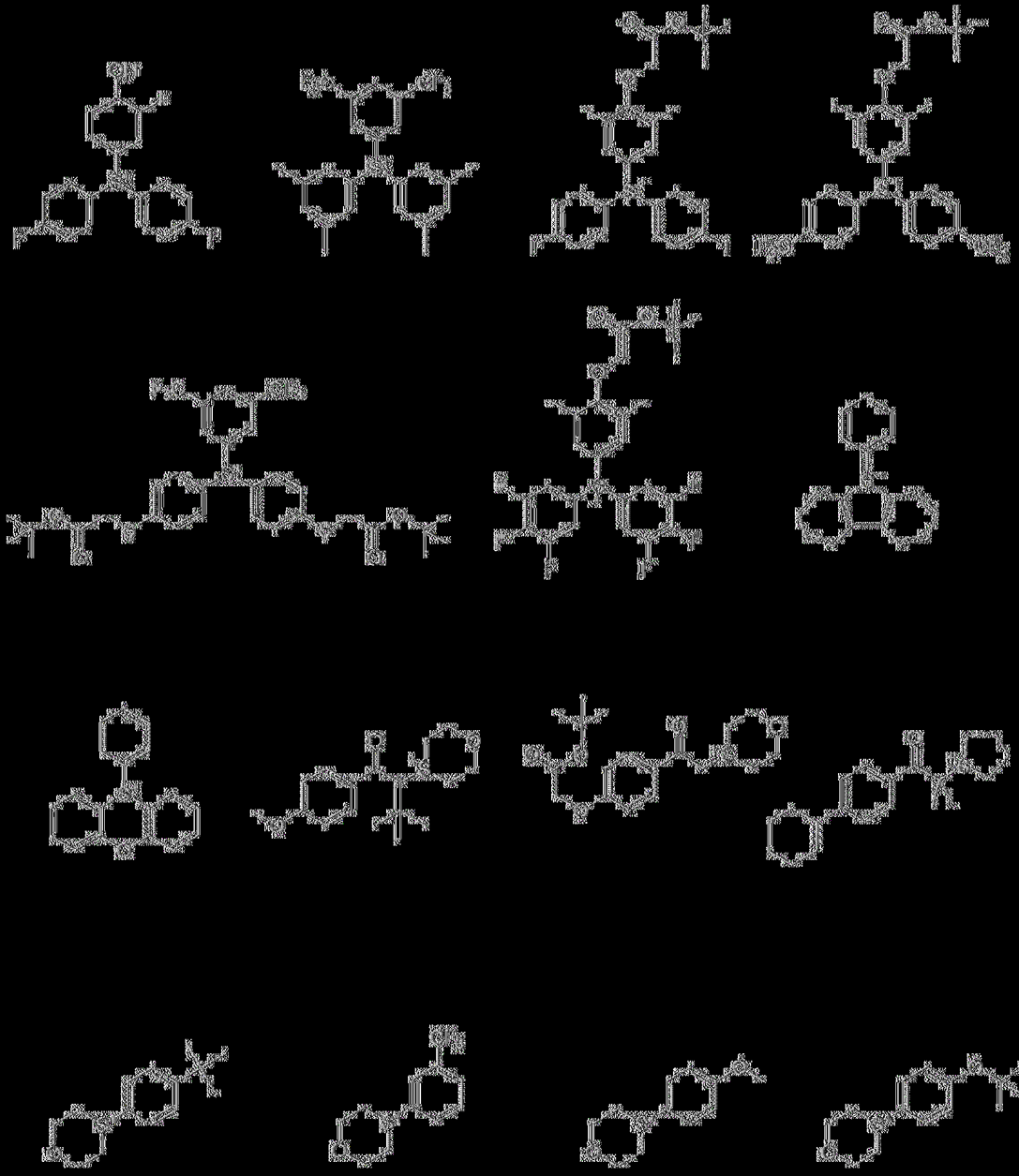
【0125】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基、及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如，碳數 1～15）、環烷基（例如，碳數 3～15）、芳基（例如，碳數 6～15）、烷氧基（例如，碳數 1～15）、鹵素原子、羥基、及苯硫基。R^{204} 及 R^{205} 的取代基可以為酸分解性基。

【0126】 以下示出有機陽離子之具體例，但本發明並非限定於此。

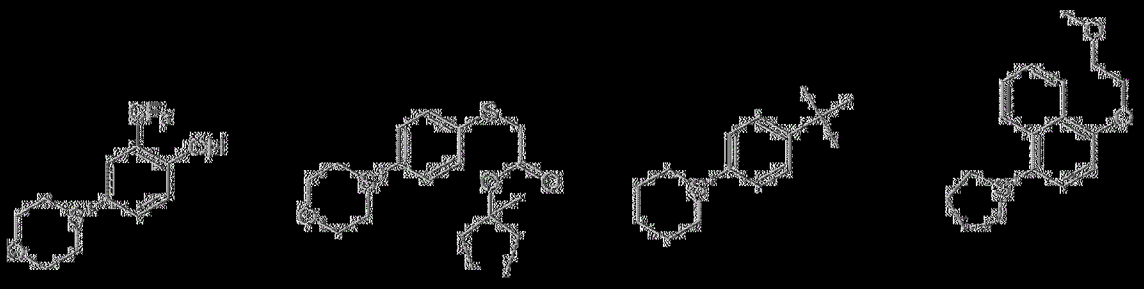
【0127】 [化學式 15]

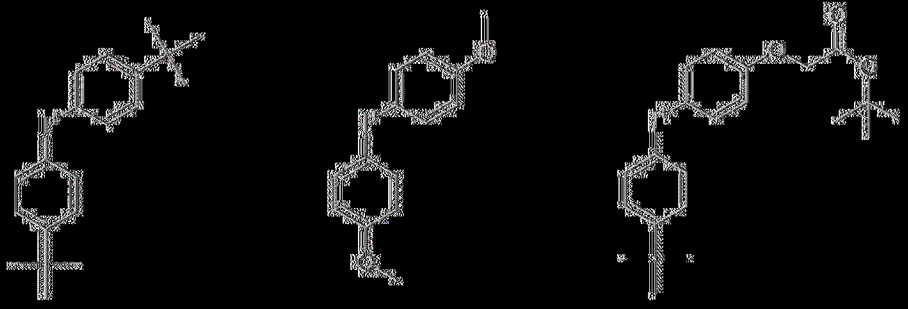


[0128] [化學式 16]



[0129] [化學式 17]





[0130] 「M-X」中，X-係與質子鍵結而成的酸性化合物Ａ之酸解離常數Ａ（pKa（Ａ））為-1.50以下的陰離子。

上述酸解離常數Ａ只要滿足上述要件則並無特別限制，較佳為-8.00～-1.50，更佳為-6.00～-1.50，進一步較佳為-6.00～-1.90。

[0131] 作為陰離子，較佳有機陰離子。

作為有機陰離子，較佳為引起親核反應的能力極低的陰離子，更佳為非親核性陰離子。

[0132] 作為非親核性陰離子，例如，可舉出磺酸陰離子（脂肪族磺酸陰離子、芳香族磺酸陰離子、及樟腦磺酸陰離子等）。

[0133] 脂肪族磺酸陰離子中的脂肪族部位可以為直鏈狀或支鏈狀的烷基及環烷基中的任一種，較佳為碳數1～30的直鏈狀或支鏈狀烷基、或碳數3～30的環烷基。

上述烷基，例如，可以為氟烷基（可以具有氟原子以外的取代基。亦可以為全氟烷基）。

【0134】 作為芳香族磺酸陰離子中的芳基，較佳為碳數 6～14 的芳基，例如，可舉出苯基、甲苯基、及萘基。

又，芳香族磺酸陰離子亦可以具有苯基彼此經由氧原子鍵結的二苯醚結構。

作為芳香族磺酸陰離子，較佳為苯磺酸陰離子，更佳為被支鏈狀烷基或環烷基取代的苯磺酸陰離子。

【0135】 上述舉出的烷基、環烷基、及芳基可以具有取代基。作為取代基，並無特別限制，例如，可舉出硝基、氟原子及氯原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1～15）、烷基（較佳為碳數 1～10）、環烷基（較佳為碳數 3～15）、芳基（較佳為碳數 6～14）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2～7）、醯基（較佳為碳數 2～12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2～7）、烷硫基（較佳為碳數 1～15）、烷基磺醯基（較佳為碳數 1～15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1～15）、及芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6～20）。

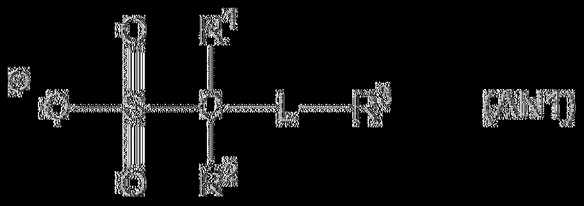
【0136】 作為其他非親核性陰離子，例如，可舉出氟化磷（例如，PF_6^-）、氟化硼（例如，BF_4^-）、及氟化銻（例如，SbF_6^-）。

【0137】 作為非親核性陰離子，較佳為磺酸的至少 α 位被氟原子取代的脂肪族磺酸陰離子、或被氟原子或者具有氟原子的基團取代的芳香族磺酸陰離子。

其中，更佳為全氟脂肪族磺酸陰離子（較佳為碳數 4～8）、或具有氟原子的苯磺酸陰離子，進一步較佳為九氟丁烷磺酸陰離子、全氟辛烷磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、或 3,5-雙（三氟甲基）苯磺酸陰離子。

【0138】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN1）表示的陰離子。

[0139] [化學式 18]



[0140] 式（AN1）中，R^1及R^2分別獨立地表示氫原子或取代基。

取代基並無特別限制，較佳為非拉電子基之基團。作為非拉電子基之基團，例如，可舉烷基、鹵基、氰烷基、氰鹵烷基、胺基、烷取代的胺基、及烷取代的醯胺基。

作為非拉電子基之基團，分別獨立地，較佳為 R’、OH、OR’、OCOR’、NH_2、NR'_2、NHR’、或 NHCOR’。R’為一價的烷基。

[0141] 作為上述 R’所表示的一價的烷基，例如，可舉甲基、乙基、丙基、及丁基等烷基；乙烯基、丙烯基、及丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、及丁炔基等炔基等一價的直鏈狀或支鏈狀烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、及金剛烷基等環烷基；環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、及降冰片烯基等環烯基等一價的脂環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、及甲基蒽基等芳基；苄基、苯乙基、苯丙基、苯甲基、萘甲基等芳烷基等一價的芳香族烷基。

其中，R^1及R^2分別獨立地較佳為烷基（較佳為環烷基）或氫原子。

[0142] L 表示二價的連結基。

作為二價的連結基，例如，可舉 -O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基（較佳為碳數 1～6）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（較佳為碳數 2～6）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。其中，作為二價的連結基，較佳為 -O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、$-SO_2-$、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-伸烷基-、或 -CONH-伸烷基-，

更佳為-O-CO-O-、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-、-CONH-、-SO_2-、或-COO-伸烷基。

【0143】 作為L，例如，較佳為由下述式（AN1-1）表示的基團。

$*^a$-$(CR^{2a}_2)_X$-Q-$(CR^{2b}_2)_Y$-$*^b$ （AN1-1）

【0144】 式（AN1-1）中，$*^a$表示與式（AN1）中的R^3的鍵結位置。

$*^b$表示與式（AN1）中的-$C(R^1)(R^2)$-的鍵結位置。

X及Y分別獨立地表示0～10的整數，較佳為0～3的整數。

R^{2a}及R^{2b}分別獨立地表示氫原子或取代基。

分別存在複數個R^{2a}及R^{2b}時，複數存在的R^{2a}及R^{2b}分別可以相同亦可以不同。

其中，Y為1以上時，與式（AN1）中的-$C(R^1)(R^2)$-直接鍵結的CR^{2b}_2中的R^{2b}係氟原子以外者。

Q表示$*^A$-O-CO-O-$*^B$、$*^A$-CO-$*^B$、$*^A$-CO-O-$*^B$、$*^A$-O-CO-$*^B$、$*^A$-O-$*^B$、$*^A$-S-$*^B$、或$*^A$-SO_2-$*^B$。

其中，式（AN1-1）中的X+Y為1以上，並且式（AN1-1）中的R^{2a}及R^{2b}均皆為氫原子時，Q表示$*^A$-O-CO-O-$*^B$、$*^A$-CO-$*^B$、$*^A$-O-CO-$*^B$、$*^A$-O-$*^B$、$*^A$-S-$*^B$、或$*^A$-SO_2-$*^B$。

$*^A$表示式（AN1）中的R^3側的鍵結位置，$*^B$表示式（AN1）中的-SO_3^-側的鍵結位置。

【0145】 式（AN1）中，R^3表示有機基。

上述有機基只要具有一個以上的碳原子則並無特別限制，可以為直鏈狀基團（例如，直鏈狀烷基），亦可以為支鏈狀基團（例如，第三丁基等支鏈狀烷基），又可以為環狀的基團。上述有機基可以具有取代基，亦可以不具有取代基。上述有機基可以具有雜原子（氧原子、硫原子、及/或氮原子

等），亦可以不具有雜原子。

[0146] 其中，R^3較佳為具有環狀結構的有機基。上述環狀結構可以為單環亦可以為多環，又可以具有取代基。包含環狀結構的有機基中的環較佳為與式（AN1）中的L直接鍵結。

上述具有環狀結構的有機基，例如，可以具有雜原子（氧原子、硫原子、及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。雜原子可以與形成環狀結構的一個以上的碳原子進行取代。

上述具有環狀結構的有機基，例如，較佳為環狀結構的烴基、內酯環基、及磺內酯環基。其中，上述具有環狀結構的有機基，較佳為具有環狀結構的烴基。

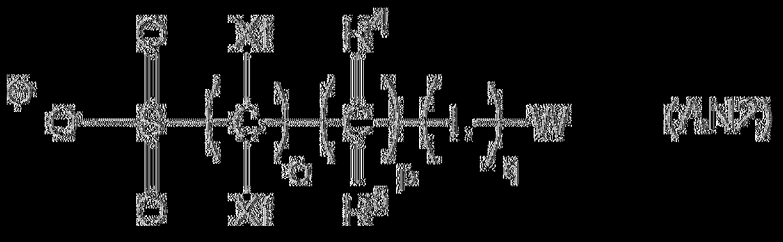
上述環狀結構的烴基，較佳為單環或多環的環烷基。此等基團可以具有取代基。

上述環烷基可以為單環（環丁基等）或多環（金剛烷基等），碳數較佳為5～12。

作為上述內酯基及磺內酯基，較佳為，例如，在上述的式（LC1-1）～（LC1-21）所表示的結構及式（SL1-1）～（SL1-3）所表示的結構的任一結構中，從構成內酯結構或磺內酯結構的環員原子中去除一個氫原子而成的基團。

[0147] 作為非親核性陰離子，亦較佳為以下述式（AN2）表示的陰離子。

[0148] [化學式 19]



【0149】 式（AN2）中，o 表示 1～3 的整數。p 表示 0～10 的整數。q 表示 0～10 的整數。

【0150】 Xf 分別獨立地表示氫原子、氟原子、被至少一個氟原子取代的烷基、或不具有氟原子的有機基。上述烷基的碳數，較佳為 1～10，更佳為 1～4。作為上述被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

存在複數個 Xf 時，Xf 分別可以相同亦可以不同。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1～4 的全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3。其中，較佳為雙方的 Xf 均為氟原子。

【0151】 R^4 及 R^5 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或被至少一個氟原子取代的烷基。存在複數個 R^4 及 R^5 時，R^4 及 R^5 分別可以相同亦可以不同。

上述烷基的碳數較佳為 1～4。上述烷基可以具有取代基。作為 R^4 及 R^5，較佳為氫原子。

【0152】 L 表示二價的連結基。L 的定義與式（AN1）中的 L 同義。

存在複數個 L 時，L 分別可以相同亦可以不同。

作為上述二價的連結基，較佳為-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、-CONH-、或碳數 1～17 的烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、或伸烯基）。

此外，上述烴基可以具有取代基。作為上述取代基，例如，可舉出鹵素原子、羥基、羧基、碳數 1～7 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的醯基、碳數 1～5 的烷氧基羰基、及碳數 6～8 的芳基。又，構成上述伸環烷基的伸甲基中一個以上可以被-O-、-S-、或-CO-取代。

其中，作為二價的連結基，較佳為-O-、-CO-、伸烷基、或伸環烷基。

【0153】 作為 $(L)_q$，例如，較佳為由式（AN2-1）表示的基團。

$$*^a\text{-}(Rt_1)_x\text{-}Q_1\text{-}((Rt_2)_y\text{-}Q_2)_z\text{-}*^b \qquad (AN2\text{-}1)$$

式（AN2-1）中，＊[a]表示與式（AN2）中的 $C(R^4)(R^5)$的鍵結位置。＊[b]表示與式（AN2）中的 W 的鍵結位置。

x、y、及 z 分別獨立地表示 0～10 的整數，較佳為 0～3，更佳為 1～2。

Rt_1 及 Rt_2 分別獨立地表示二價的烴基。

作為上述烴基，可舉出伸烷基（較佳為碳數 1～7）、伸環烷基（較佳為碳數 3～17）、及伸烯基（較佳為碳數 2～8）。此外，上述烴基可以具有取代基，且構成上述伸環烷基的伸甲基可以被-O-、-CO-、-S-或-SO_2-取代。

Q_1 表示-COO-、-CO-、-O-、-O-CO-O-、-S-、-CONH-、-SO-、或-SO_2-，較佳為-COO-、-CO-、或-O-。

y 為 0 時，Q_2 為單鍵，y 為 1 以上的整數時，Q_2 表示單鍵或在 Q_1 中舉出的二價的連結基。作為 Q_2，較佳為單鍵、-COO-、-CO-、或-O-。

存在複數個 Rt_1、Rt_2、及 Q_2 時，複數存在的 Rt_1、Rt_2、及 Q_2 分別可以相同亦可以不同。

【0154】　W 表示含有環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀有機基。

作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基、及雜環基。

上述脂環基可以為單環，亦可以為多環。作為單環的脂環基，例如，可舉出環戊基、環己基、及環辛基等單環的環烷基。作為多環的脂環基，例如，可舉出降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基、十氫萘基、及金剛烷基等多環的環烷基。

其中，較佳為降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等碳數 7 以上的具有大體積結構的脂環基。

上述芳基可以為單環或多環。作為芳基，例如，可舉出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

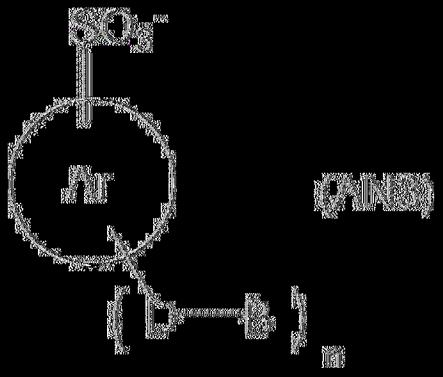
上述雜環其可以為單環或多環。其中，為多環的雜環其時，能夠進一步抑制酸的擴散。雜環其可以具有芳香族性，亦可以不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如，可舉出呋喃環、噻吩環、苯並呋喃環、苯並噻吩環、二苯並呋喃環、二苯並噻吩環、及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如，可舉出四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環、及十氫異喹啉環。作為雜環其，較佳為單環或者多環的內酯環、或單環或者多環的磺內酯環。

[0155] 上述環狀的有機其可以具有取代其。作為上述取代其，例如，可舉出烷其（可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一者，較佳為碳數 1～12）、環烷其（可以為單環、多環、及螺環中的任一者，較佳為碳數 3～20）、芳其（較佳為碳數 6～14）、羥其、烷氧其、酯其、醯胺其、胺甲酸酯其、脲其、硫醚其、磺醯胺其、及磺酸酯其。此外，構成環狀有機其的碳（有助於環形成的碳）可以為羰其碳。

[0156] 作為式（AN2）所表示的陰離子，較佳為 $SO_3^-CF_2CH_2OCO-(L)_q'-W$、$SO_3^-CF_2CHFCH_2OCO-(L)_q'-W$、$SO_3^-CF_2COO-(L)_q'-W$、$SO_3^-CF_2CF_2CH_2CH_2-(L)_q-W$、或 $SO_3^-CF_2CH(CF_3)OCO-(L)_q'-W$。在此，L、q 及 W 與式（AN2）相同。q'表示 0～10 的整數。

[0157] 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN3）表示的芳香族磺酸陰離子。

[0158] [化學式 20]



【0159】 式（AN3）中，Ar 表示可以具有取代基的芳香環。所表示的芳香環可以為單環及多環中的任一種。

又，Ar 所表示的芳香環可以為芳香族烴環及芳香族雜環中的任一種，但較佳為芳香族烴環。

Ar 所表示的芳香環中的環員原子數較佳為 5～20，更佳為 6～12。

其中，作為 Ar 所表示的芳香環，較佳為苯環。

作為 Ar 所表示的芳香環可以具有的取代基，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子）及羥基。

n 表示 0 以上的整數。作為 n，較佳為 1～4，更佳為 2～3，進一步較佳為 3。

【0160】 D 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，可舉出醚基、硫醚基、羰基、亞碸基、碸基、磺酸酯基、酯基、及由此等兩種以上之組合構成的基團。

【0161】 B 表示烴基。B 所表示的烴基可以為脂肪族烴基及芳香族烴基中的任一種。

B 所表示的脂肪族烴基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為環狀。

B 所表示的脂肪族烴基的碳數較佳為 1～20，更佳為 1～10。

其中，作為 B 所表示的脂肪族烴基，較佳為碳數 1～10 的烷基（甲基、異丙基、環己基、及降冰片基等），更佳為碳數 1～10 的環狀烷基。

【0162】 B 所表示的芳香族烴基可以為單環及多環中的任一種。B 所表示的芳香族烴基的碳數較佳為 5～20，更佳為 6～12。

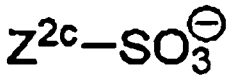
又，B 所表示的芳香族烴基亦可以進一步具有取代基。作為芳香族烴基可以具有的取代基，可舉出碳數 1～10 的烷基、鹵素原子（較佳為氟原子）、

及羥基等。

其中，作為 B 所表示的芳香族烴基，較佳為可以具有取代基的苯基。

【0163】 又，作為非親核性陰離子，亦可舉出由下述式（d1-2）表示的陰離子。

【0164】 [化學式 21]



（d1-2）

【0165】 式（d1-2）中，Z^{2c} 表示可以具有取代基的碳數 1～30 的烴基（其中，與 S 相鄰的碳原子未被氟原子或全氟烷基所取代）。

Z^{2c} 中的上述烴基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，又可以具有環狀結構。又，上述烴基中的碳原子（較佳為上述烴基具有環狀結構時的、作為環員原子的碳原子）可以為羰基碳。作為上述烴基，例如，可舉出具有可以具有取代基的降冰片基的基團。形成上述降冰片基的碳原子可以為羰基碳。

式（d1-2）中的「Z^{2c}-SO_3^-」較佳為與上述式（AN1）～（AN3）所表示的陰離子不同。例如，Z^{2c} 較佳為芳基以外者。例如，Z^{2c} 中的、相對於-SO_3^- 為 α 位及 β 位的原子較佳為具有氟原子作為取代基的碳原子以外的原子。例如，Z^{2c} 中相對於-SO_3^- 為 α 位的原子及/或 β 位的原子較佳為環狀基中的環員原子。

【0166】 從所形成的圖案的截面形狀更加矩形化之觀點而言，光酸產生劑的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.5～50.0 質量%，更佳為 1.0～30.0 質量%，進一步較佳為 1.0～25.0 質量%。

光酸產生劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。光阻組成物含有兩種以上光酸產生劑時，較佳為此等之合計含量在上述範圍內。

【0167】 〔酸擴散控制劑〕

本發明之光阻組成物含有至少兩種酸擴散控制劑：第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑。

酸擴散控制劑係由陽離子和陰離子構成的化合物，其中，將上述酸擴散控制劑的陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數（pKa（Q））超過-1.50。換言之，上述酸擴散控制劑係產生酸的鎓鹽，該酸相對於從上述光酸產生劑產生的酸為弱酸。

當此等酸擴散控制劑與從光酸產生劑產生的酸碰撞時，從光酸產生劑產生的酸與酸擴散控制劑的陽離子進行交換，釋放出催化性能更低的弱酸。藉由該反應，在外表上，酸擴散控制劑作為猝滅劑發揮作用，該猝滅劑捕獲從光酸產生劑等產生的酸，並抑制未曝光部中的酸與上述樹脂的反應。

【0168】 以下，詳細描述第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑。

【0169】 ＜第一酸擴散控制劑＞

第一酸擴散控制劑係由第一陽離子及第一陰離子構成的酸擴散控制劑。

【0170】 （第一陽離子）

第一陽離子係 ClogP 值為 5.400～6.000 的陽離子。

從在形成光阻圖案時，第一陽離子變得適當地親水並擴散到親水性的曝光部，從而在曝光部與未曝光部之間的邊界部容易淬滅酸之觀點而言，第一陽離子之 ClogP 值更佳為 5.600～6.000。

第一陽離子只要係 ClogP 值在上述範圍內之有機陽離子則並無特別限制，例如，可舉出銕陽離子、銨陽離子、及碘鎓陽離子。其中，作為第一陽離子，較佳為銕陽離子。

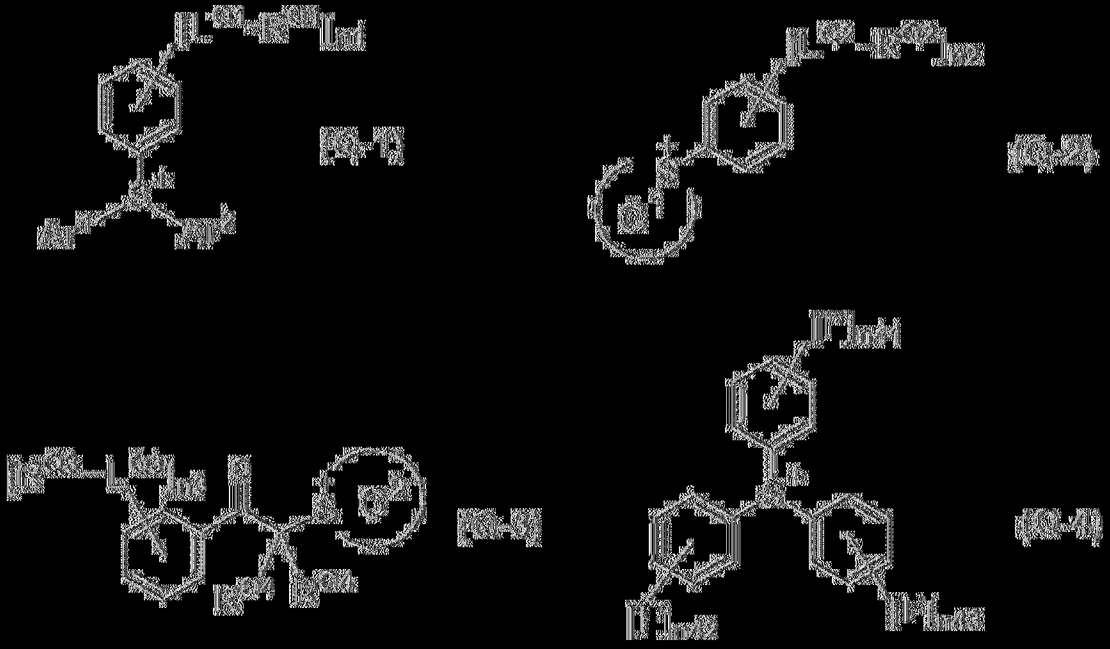
作為上述有機陽離子，例如，可使用可包含在上述光酸產生劑中的有機陽離子。

[0171] 第一陽離子為銨陽離子時，作為第一陽離子，較佳為上述陽離子（Zal），更佳為陽離子（Zal-1）或陽離子（Zal-3b），進一步較佳為陽離子（Zal-1）。

第一陽離子為碘鎓陽離子時，作為第一陽離子，較佳為上述陽離子（Zall）。

[0172] 第一陽離子為銨陽離子時，作為第一陽離子，較佳為選自由式（Q-1）表示的陽離子～由式（Q-4）所表示的陽離子所組成之群組中的陽離子。

[0173] [化學式22]



[0174] 式（Q-1）中，L^{Q1}表示單鍵或二價的連結基。n1為2以上時，複數個L^{Q1}可以相同亦可以不同。

作為L^{Q1}所表示的二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、及此等複數個連結而成的連結基（例如，-CO-O-）。

作為L^{Q1}，較佳為單鍵、-CO-O-（酯鍵）、或$-SO_2-$。

[0175] R^{Q1}表示烷基。n1為2以上時，複數個R^{Q1}可以相同亦可以不同。

R^{Q1} 所表示的烷基的碳數較佳為 1～10，較佳為 1～6，更佳為 1～3。

R^{Q1} 所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為直鏈狀或環狀。

R^{Q1} 所表示的烷基可以在碳-碳鍵之間具有醚性氧原子。烷基為環狀時，可以具有醚性氧原子作為環員原子。

作為上述烷基，較佳為甲基、乙基、環己基、或 2-四氫吡喃基。

【0176】 n1 表示 1～3 的整數。n1 較佳為 1 或 2，更佳為 1。

【0177】 Ar^1 及 Ar^2 分別獨立地表示芳基。

作為 Ar^1 及 Ar^2 所表示的芳基，例如，可舉出苯基及萘基，較佳為苯基。

Ar^1 與 Ar^2 可以經由單鍵或-O-相互鍵結。

【0178】 式（Q-2）中，C^1 表示含有銃陽離子部位的、碳數 4 或 5 的脂環結構。

【0179】 L^{Q2} 表示單鍵或二價的連結基。n2 為 2 以上時，複數個 L^{Q2} 可以相同亦可以不同。

作為 L^{Q2} 所表示的二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、及此等複數個連結而成的連結基。

作為 L^{Q2}，較佳為單鍵。

【0180】 R^{Q2} 表示烷基。n2 為 2 以上時，複數個 R^{Q2} 可以相同亦可以不同。

R^{Q2} 所表示的烷基的碳數較佳為 1～10，較佳為 1～6，更佳為 1～4。

R^{Q2} 所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為直鏈狀或支鏈狀。

作為上述烷基，較佳為第三丁基。

【0181】 n2 表示 1～3 的整數。n2 較佳為 1 或 2，更佳為 1。

【0182】 式（Q-3）中，C^2表示含有銃陽離子部位的、碳數4或5的脂環結構。

【0183】 L^{Q3}表示單鍵或二價的連結基。n3為2以上時，複數個L^{Q3}可以相同亦可以不同。

作為L^{Q3}所表示的二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、及此等複數個連結而成的連結基。

作為L^{Q3}，較佳為單鍵。

【0184】 R^{Q3}表示烷基。n3為2以上時，複數個R^{Q3}可以相同亦可以不同。

R^{Q3}所表示的烷基的碳數較佳為1～10，較佳為1～6。

R^{Q3}所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為環狀。

作為上述烷基，較佳為環己基。

【0185】 n3表示1～3的整數。n3較佳為1或2，更佳為1。

【0186】 R^{Q4}分別獨立地表示烷基。

R^{Q4}所表示的烷基的碳數較佳為1～5，較佳為1或2。

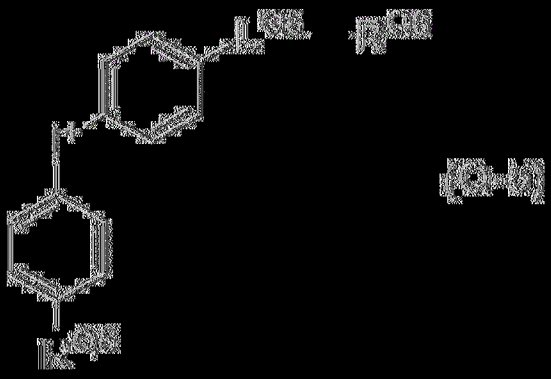
R^{Q4}所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

【0187】 式（Q-4）中，n41、n42、及n43分別獨立地表示0或1，且n41、n42及n43之總和為1～3。

n41、n42及n43之總和較佳為1或3。

【0188】 第一陽離子為碘鎓陽離子時，作為第一陽離子，較佳為由式（Q-5）表示的陽離子。

【0189】 [化學式23]



[0190] 式（Q-5）中，L^{Q5}表示單鍵或二價的連結基。

作為L^{Q5}所表示的二價的連結基，可舉出伸烷基、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、及此等複數個連結而成的連結基（例如，O-伸烷基-CO-O-）。

伸烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為直鏈狀。伸烷基的碳數較佳為1～10，更佳為1～6，進一步較佳為1或2。

[0191] R^{Q5}及R^{Q6}分別獨立地表示烷基。

上述烷基的碳數較佳為1～10，更佳為1～6，進一步較佳為1～4。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為支鏈狀。

作為上述烷基，較佳為第三丁基。

[0192] （第一個陰離子）

第一陰離子的種類並無特別限制，只要酸解離常數B（由第一陰離子及質子構成的酸化合物之酸解離常數）大於-1.50即可。

作為第一陰離子，較佳為有機陰離子。

作為有機陰離子，較佳為引起親核反應的能力極低的陰離子，更佳為非親核性陰離子。

[0193] 第一陰離子與質子鍵結而成的酸性化合物B之pKa（B）只要大於-1.50則並無特別限制，較佳為比pKa（A）大0.50以上，更佳為大1.00以上，進一步較佳為大2.00以上。又，pKa（B）與pKa（A）之差（pKa（B）-pKa（A））的上限並無特別限制，較佳為15.00以下，更佳為10.00以下。

pKa（B）較佳為-1.00 以上，更佳為 0.00 以上，進一步較佳為 0.50 以上。

上限並無特別限制，但較佳為 10.00 以下，更佳為 8.00 以下，進一步較佳為 6.00 以下。

【0194】 作為第一陰離子，例如，可舉出磺酸陰離子、羧酸陰離子、磺醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、及參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子，能夠適當調整 pKa（A）與 pKa（Q）的關係之觀點而言，較佳為羧酸陰離子、磺醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯基）亞胺陰離子、或參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子，更佳為羧酸陰離子。

又，第一陰離子亦較佳為含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種（更佳為氟原子）的陰離子。

第一陰離子含有氟原子時，氟原子數較佳為 1～10，更佳為 1～7。

【0195】 作為第一陰離子，較佳為由式（C-1）表示的陰離子、由式（C-2）表示的陰離子、或由式（C-3）表示的陰離子。

式（C-1） R^{C1}-COO^-

式（C-2） R^{C2}-L^{C1}-COO^-

式（C-3） R^{C3}-CO-N^--SO_2-L^{C2}-R^{C4}

【0196】 式（C-1）中，R^{C1} 表示可以具有取代基的芳基、或可以具有取代基的烷基。

構成 R^{C1} 所表示的芳基的芳香環中的環員原子數較佳為 5～20，更佳為 5～10。

作為芳基，可舉出苯基或萘基，較佳為苯基。

芳基具有取代基時，芳基所具有的取代基數較佳為 1～3，更佳為 1 或 2。

芳基可以具有的取代基並無特別限制，可舉出羥基、或可以具有鹵素原子的烷基。

可以具有鹵素原子的烷基的碳數較佳為 1～3，更佳為 1。

作為烷基可以具有的鹵素原子，較佳為氟原子。

可以具有烷基的烷基，亦可以為全氟烷基。

【0197】 R^{C1} 所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為直鏈狀烷基。

烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5，進一步較佳為 1～3。

烷基具有取代基時，烷基所具有的取代基數較佳為 1～10，更佳為 1～7。

烷基可以具有的取代基並無特別限制，可舉出羥基、或鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0198】 式（C-2）中，R^{C2} 表示雜環基。

作為雜環基，可舉出芳香族雜環及非芳香族雜環，較佳為非芳香族雜環。

非芳香族雜環的環員原子數較佳為 4～8，更佳為 4～6。

L^{C1} 表示單鍵或伸甲基。

【0199】 式（C-3）中，R^{C3} 表示可以具有取代基的烷基。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為直鏈狀或支鏈狀烷基。

R^{C3} 所表示的烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5，進一步較佳為 1～3。

烷基具有取代基時，烷基所具有的取代基數較佳為 1～10，更佳為 1～7。

烷基可以具有的取代基並無特別限制，可舉出羥基、或鹵素原子（較佳

為氟原子）。

【0200】　L^{C2}表示單鍵或伸甲基。

【0201】　R^{C4}表示脂環式烴環，脂環式烴環中的伸甲基可以被-O-、-CO-、-S-、或-SO_2-取代。

脂環式烴環可以為單環，亦可以為多環，較佳為多環。

脂環式烴環的碳數較佳為1～20，更佳為1～10。

作為脂環式烴環，例如，可舉出金剛烷環及降冰片烷環等。金剛烷環及降冰片烷環中的伸甲基可以被-O-、-CO-、-S-、或-SO_2-取代。

【0202】　從所形成的圖案的截面形狀更加矩形化之觀點而言，第一酸擴散控制劑的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為0.1～15.0質量%，更佳為1.0～15.0質量%。

第一酸擴散控制劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。光阻組成物含有兩種以上第一酸擴散控制劑時，較佳為此等之合計含量在上述範圍內。

又，從本發明的效果更優異之觀點而言，第一酸擴散控制劑的含量相對於光酸產生劑、第一酸擴散控制劑、及第二酸擴散控制劑的合計莫耳量，較佳為15莫耳%以下，更佳為12莫耳%以下，進一步較佳為10莫耳%以下。

下限並無特別限制，但較佳為0.1莫耳%以上。

【0203】　＜第二酸擴散控制劑＞

第二酸擴散控制劑係由第二陽離子及第二陰離子構成的酸擴散控制劑。

【0204】　（第二陽離子）

第二陽離子係ClogP值為8.000以上的有機陽離子。

ClogP值的上限並無特別限制，但較佳為15.000以下。

第二陽離子只要係ClogP值在上述範圍內之有機陽離子則並無特別限

制，例如，可舉出銨陽離子、銨陽離子、及碘鎓陽離子。其中，作為第二陽離子，較佳為銨陽離子。

又，第二陽離子亦較佳為含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種（更佳為氟原子）的陽離子。

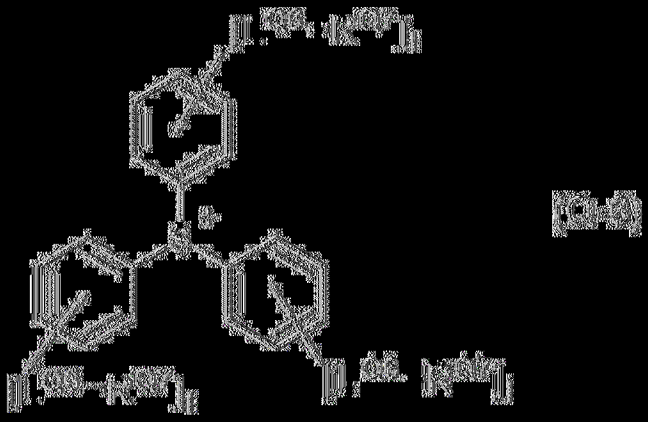
作為上述有機陽離子，例如，可使用可包含在上述光酸產生劑中的有機陽離子。

[0205] 第二陽離子係銨陽離子時，作為第二陽離子，較佳為上述陽離子（Zaa），更佳為陽離子（Zaa-1）。

第二陽離子為碘鎓陽離子時，作為第二陽離子，較佳為上述陽離子（Zaa-II）。

[0206] 其中，作為第二陽離子，較佳為由式（Q-6）表示的陽離子。

[0207] [化學式 24]



[0208] 式（Q-6）中，L^{Q6} 分別獨立地表示單鍵或二價的連結基。

作為 L^{Q6} 所表示的二價的連結基，可舉出碳數 1～10 的伸烷基、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、及此等複數個連結而成的連結基。

作為 L^{Q6} 所表示的二價的連結基，較佳為單鍵、-O-CH_2-COO-、或 -S-CH_2-COO-。

[0209] R^{Q7} 分別獨立地表示可以具有取代基的烷基或鹵素原子。

R^{Q7}所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。又，上述烷基的碳數較佳為1～10，更佳為1～4。

烷基具有取代基時，烷基所具有的取代基數較佳為1～10，更佳為1～7。

烷基可以具有的取代基並無特別限制，可舉出羥基、或鹵素原子（較佳為氟原子）。R^{Q7}可以為烷基中的一個以上的氫原子被氟原子取代而成的氟烷基，較佳為全氟烷基。

作為上述烷基，較佳為甲基、乙基、第三丁基、三氟甲基、除去金剛烷的2位的氫原子而成的基團、或除去2-甲基金剛烷的2位的氫原子而成的基團。

【0210】 l分別獨立地表示1～5的整數。

l較佳為1～3，更佳為1或2。

【0211】 （第二陰離子）

第二陰離子的種類並無特別限制，只要酸解離常數C（由第二陰離子及質子構成的酸化合物之酸解離常數）大於-1.50即可。

作為第二陰離子，較佳有機陰離子。

作為有機陰離子，較佳為引起親核反應的能力極低的陰離子，更佳為非親核性陰離子。

【0212】 第二陰離子與質子鍵結而成的酸性化合物C之pKa（C）只要大於-1.50則並無特別限制，較佳為比pKa（A）大0.50以上，更佳為大1.00以上，進一步較佳為大2.00以上。又，pKa（C）與pKa（A）之差（pKa（C）-pKa（A））的上限並無特別限制，較佳為15.00以下，更佳為10.00以下。

pKa（C）較佳為-1.00以上，更佳為0.00以上，進一步較佳為0.50以上。

上限並無特別限制，但較佳為 10.00 以下，更佳為 8.00 以下，進一步較佳為 6.00 以下。

【0213】 第二陰離子之具體態樣及較佳態樣與第一陰離子之具體態樣及較佳態樣相同。

【0214】 從所形成的圖案的截面形狀更加矩形化之觀點而言，第二酸擴散控制劑的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.1～50.0 質量%，更佳為 1.0～50.0 質量%，進一步較佳為 1.0～20.0 質量%。

第二酸擴散控制劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。光阻組成物含有兩種以上第二酸擴散控制劑時，較佳為此等之合計含量在上述範圍內。

【0215】 光阻組成物可以具有上述以外的酸擴散控制劑。

作為上述以外的酸擴散控制劑，例如，可舉出鹼性化合物、具有氮原子且具有藉由酸的作用而脫離的基團的低分子化合物、及藉由光化射線或放射線之照射而酸擴散控制能力降低或消失的化合物。

例如，可使用國際公開第 2020/066824 號之段落[0132]～[0164]中所記載的化合物、以及美國專利申請公開 2016/0070167A1 號之段落[0627]～[0664]、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號之段落[0095]～[0187]、美國專利申請公開 2016/0237190A1 號之段落[0403]～[0423]、及美國專利申請公開 2016/0274458A1 號之段落[0259]～[0328]中所揭示之公知的化合物。

【0216】 上述之，一種以上的光酸產生劑與第一酸擴散控制劑或第二酸擴散控制劑可以經由共價鍵鍵結。以下，將光酸產生劑與第一酸擴散控制劑或第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結而得的化合物稱為「鍵結物」。

作為鍵結物，可以為光酸產生劑與第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結而得的化合物，亦可以為光酸產生劑與第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結

而得的化合物。又，如後所述，作為鍵結物，可以為兩種以上的光酸產生劑與第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結而得的化合物，亦可以為兩種以上的光酸產生劑與第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結而得的化合物。

光阻組成物中所含的鍵結物，可以僅為一種，亦可以為兩種以上。除了鍵結物之外，光阻組成物可以包含不形成鍵結物的其他光酸產生劑，或者亦可以包含不形成鍵結物的其他酸擴散控制劑。

光阻組成物包含上述鍵結物時，從本發明的效果更優異之觀點而言，較佳為以下的態樣 1～3。

態樣 1：包含兩種光酸產生劑與第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的任一種酸擴散控制劑（以下，亦稱為酸擴散控制劑 X）經由共價鍵鍵結而成的第一鍵結物、一種光酸產生劑與酸擴散控制劑 X 經由共價鍵鍵結而成的第二鍵結物、及第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的另一種酸擴散控制劑之態樣。

態樣 2：包含一種光酸產生劑與第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的任一種經由共價鍵鍵結而成的鍵結物、第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的另一種酸擴散控制劑、及作為與鍵結物不同的化合物的光酸產生劑之態樣。

態樣 3：包含一種光酸產生劑與第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的任一種經由共價鍵鍵結而成的鍵結物、及第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的另一種酸擴散控制劑之態樣。

【0217】 當光酸產生劑與第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩者經由單鍵或二價的連結基鍵結。作為上述二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、二價的烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基、及伸芳基等）、及此等複數個連結而成的連結基。上述二價的烴基可以具有

氟原子或碘原子作為取代基。

當光酸產生劑與第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為光酸產生劑中的陰離子與第一酸擴散控制劑中的第一陰離子經由共價鍵鍵結，亦可以為光酸產生劑中的陽離子與第一酸擴散控制劑中的第一陽離子經由共價鍵鍵結。從易於合成之觀點而言，較佳為光酸產生劑中的陰離子與第一酸擴散控制劑中的第一陰離子經由共價鍵鍵結而得的鍵結物。

此外，作為光酸產生劑與第一酸擴散控制劑共價鍵合的態樣之一例，可舉出除去光酸產生劑中的一個原子而形成的殘基與除去第一酸擴散控制劑中的一個原子而形成的殘基經由單鍵或二價的連結基鍵結的態樣。

當光酸產生劑與第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩種光酸產生劑與一種第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結。當兩種光酸產生劑與一種第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩種光酸產生劑中的陰離子與第一酸擴散控制劑中的第一陰離子經由共價鍵鍵結，亦可以為光酸產生劑中的陽離子與第一酸擴散控制劑中的第一陽離子經由共價鍵鍵結。

【0218】 當光酸產生劑與第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩者經由單鍵或二價的連結基鍵結。作為上述二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、二價的烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基、及伸芳基等）、及此等複數個連結而成的連結基。上述二價的烴基可以具有氟原子或碘原子作為取代基。

當光酸產生劑與第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為光酸產生劑中的陰離子與第二酸擴散控制劑中的第二陰離子經由共價鍵鍵結，亦可以為光酸產生劑中的陽離子與第二酸擴散控制劑中的第二陽離子經由共價鍵鍵結。從易於合成之觀點而言，較佳為光酸產生劑中的陰離子與第二酸擴散控制劑中的第二陰離子經由共價鍵鍵結而得的鍵結物。

此外，作為光酸產生劑與第二酸擴散控制劑共價鍵合的態樣之一例，可舉出除去光酸產生劑中的一個原子而形成的殘基與除去第二酸擴散控制劑中的一個原子而形成的殘基經由單鍵或二價的連結基鍵結的態樣。

當光酸產生劑與第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩種光酸產生劑與一種第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結。當兩種光酸產生劑與一種第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩種光酸產生劑中的陰離子與第二酸擴散控制劑中的第二陰離子經由共價鍵鍵結，亦可以為光酸產生劑中的陽離子與第二酸擴散控制劑中的第二陽離子經由共價鍵鍵結。

【0219】 鍵結物的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.1～50.0 質量%，更佳為 1.0～40.0 質量%，進一步較佳為 1.0～35.0 質量%，特佳為 1.0～35.0 質量%。

【0220】 〔疏水性樹脂〕

光阻組成物可以進一步含有與特定樹脂不同的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏在於光阻膜之表面，但與界面活性劑不同，其分子內並非一定要具有親水基，亦可以無助於極性物質及非極性物質的均勻混合。

作為經添加疏水性樹脂而帶來的效果，可舉出控制光阻膜表面相對於水的靜態及動態之接觸角，以及抑制逸氣。

【0221】 從對膜表層偏在化之觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子、及包含於樹脂的側鏈部分之 CH_3 部分結構中之任一種以上，更佳為具有兩種以上。

上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

作為疏水性樹脂，可舉出國際公開第 2020/004306 號之段落[0275]～

[0279]中所記載之化合物。

【0222】 疏水性樹脂可以單獨使用一種，亦可以將兩種以上組合使用。

本發明之光阻組成物含有疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.01～20.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%。

【0223】 〔界面活性劑〕

光阻組成物可以含有界面活性劑。

含有界面活性劑時，能夠形成密著性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

作為界面活性劑，較佳為氟系及/或矽系界面活性劑，從環境限制之觀點而言，更佳為矽系界面活性劑。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如，可舉出國際公開第 2018/193954 號之段落[0218]及[0219]中所記載的界面活性劑。

【0224】 界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以將兩種以上組合使用。

光阻組成物包含界面活性劑時，界面活性劑的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.0001～2.0 質量%，更佳為 0.0005～1.0 質量%，進一步較佳為 0.1～1.0 質量%。

【0225】 〔溶媒〕

光阻組成物較佳為含有溶媒。

溶媒較佳為包含：（CP）丙二醇單烷基醚羧酸酯；以及（M2）選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯及碳酸伸烷基酯所組成之群組中的至少一個。

【0226】 從提高光阻組成物的塗佈性及減少圖案的顯影缺陷數之觀點而言，較佳為將上述溶媒與特定樹脂組合起來。由於上述樹脂的溶解性、沸點及黏度的平衡良好，故上述溶媒能夠抑制光阻膜的膜厚不均及旋塗過程中

產生析出物等。

成分（CP）及成分（M2）之詳細，記載於國際公開第 2020/004306 號之段落[0218]～[0226]中，此等內容併入本說明書中。

【0227】 上述溶媒亦可以進一步含有成分（CP）及成分（M2）以外的成分。

溶媒進一步含有成分（CP）及成分（M2）以外的成分時，成分（CP）及成分（M2）以外的成分的含量相對於溶媒之總量，較佳為 5～30 質量%。

【0228】 從進一步改善光阻組成物的塗佈性之觀點而言，光阻組成物中的溶媒的含量較佳為 70～95.5 質量%，更佳為 80～99 質量%。

【0229】 〔其他添加劑〕

光阻組成物可以含有上述以外的其他添加劑。

作為其他添加劑，亦可舉出含有溶解抑制化合物（分子量為 3000 以下的化合物，其藉由酸的作用分解從而降低在有機系顯影液中的溶解性）、染料、增塑劑、光增感劑、光吸收劑、及促進對顯影液的溶解性的化合物（例如，分子量為 1000 以下的酚類化合物、及含有羰基的脂環族或者脂肪族化合物）。

【0230】 光阻組成物可以含有水，但較佳為其含量較少。

水的含量相對於光阻組成物的總質量，較多情形為 1～30000 質量 ppm，較佳為 10000 質量 ppm 以下，更佳為 5000 質量 ppm 以下，進一步較佳為 1000 質量 ppm 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppm。

【0231】 光阻組成物可以含有殘留單體，但較佳為其含量較少。作為上述殘留單體，例如，可舉出在上述特定樹脂的合成中所使用的單體。

殘餘單體的含量相對於光阻組成物的總質量，較多情形為 1～30000 質量 ppm，較佳為 10000 質量 ppm 以下，更佳為 5000 質量 ppm 以下，進一

步較佳為 1000 質量 ppm 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppm。

【0232】 本說明書之光阻組成物亦適合用作 EUV 曝光用光阻組成物。

EUV 光的波長為 13.5nm，與 ArF（波長 193nm）光等相比，其波長更短，故以相同感度曝光時的入射光子數少。因此，在概率上光子數有偏差的“光子散粒雜訊”之影響較大，導致 LER 惡化及橋接缺陷。為了減少光子散粒雜訊，有增加曝光量以增加入射光子數之方法，但與高感度化之要求具有權衡關係。

【0233】 [圖案形成方法]

本發明的圖案形成方法包括以下製程。

製程 1：使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程

製程 2：對光阻膜進行曝光之製程

製程 3：使用顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影以形成光阻圖案之製程

此外，各製程可以僅實施一次，亦可以實施複數次。

以下，對各製程進行詳述。

【0234】 〔製程 1：光阻膜形成製程〕

製程 1 係使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程。

光阻組成物的定義如上所述。

【0235】 作為使用光阻組成物在基板上形成光阻膜的方法，例如，可舉出將光阻組成物塗佈在基板上的方法。

此外，較佳為在塗佈之前視需要用過濾器過濾光阻組成物。過濾器的孔徑較佳為 0.1μm 以下，更佳為 0.05μm 以下，進一步較佳為 0.03μm 以下。又，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0236】 作為基板並無特別限制，可使用在 IC 等半導體的製造製程或液晶或者熱敏頭等電路板的製造製程、以及其他光加工的微影製程等中常

用的基板。具體而言，例如，可舉出矽、SiO_2、及 SiN 等無機基板等。

此外，可以在光阻膜的下層形成基底膜（例如，無機膜、有機膜、及抗反射膜）。

【0237】 可使用例如旋轉器或塗佈機等將光阻組成物塗佈到基板上。作為塗佈方法，較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。使用旋轉器進行旋轉塗佈時的旋轉速度較佳為 1000～3000rpm。

【0238】 塗佈光阻組成物之後，可以實施乾燥處理以形成光阻膜。作為乾燥方法，例如，可舉出加熱進行乾燥的方法。加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備的裝置來實施，亦可以使用熱板等來實施。

加熱溫度較佳為 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。加熱時間較佳為 30～1000 秒，更佳為 60～800 秒，進一步較佳為 60～600 秒。

【0239】 光阻膜之膜厚並無特別限制，但從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，較佳為 10～120nm。其中，實施 EUV 曝光時，光阻膜之膜厚更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。又，在實施 ArF 浸漬曝光時，光阻膜之膜厚更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0240】 此外，可以使用頂塗層組成物在光阻膜的上層形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為不與光阻膜混合，而且能夠均勻地塗佈在光阻膜上層的組成物。

頂塗層的膜厚較佳為 10～200nm，更佳為 20～100nm，進一步較佳為 40～80nm。

頂塗層的組成及形成方法並無特別限定，可使用公知的方法來形成公知的頂塗層。例如，可基於日本特開 2014-059543 號公報之段落[0072]～[0082]的記載來形成頂塗層。

例如，較佳為在光阻膜上形成日本特開 2013-061648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。又，頂塗層亦較佳為包含含有至少一個選自由醚鍵、硫醚鍵、羥基、硫醇基、羰基、及酯基所組成之群組中的基團或鍵的化合物。

【0241】 〔製程 2：曝光製程〕

製程 2 係對光阻膜進行曝光之製程。

作為曝光的方法，可舉出透過規定的遮罩對所形成的光阻膜照射光化射線或放射線之方法。

作為光化射線或放射線，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 射線、及電子束，較佳為 250nm 以下，更佳為 220nm 以下，特佳為 1～200nm 之波長的遠紫外光，具體而言，可舉出 KrF 準分子雷射（248nm）、ArF 準分子雷射（193nm）、F_2 準分子雷射（157nm）、EUV（13.5nm）、X 射線、及電子束。

【0242】 較佳為於曝光後，在進行顯影之前，進行曝光後加熱處理（曝光後烘烤、PEB：Post Exposure Bake）。藉由曝光後加熱處理，可促進曝光部的反應，感度及圖案形狀變得更加良好。加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備的裝置來實施，亦可以使用熱板等來實施。

加熱溫度較佳為 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。

加熱時間較佳為 10～1000 秒，更佳為 10～180 秒，進一步較佳為 30～120 秒。

【0243】 〔製程 3：顯影製程〕

製程 3 係使用顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影以獲得光阻圖案之製程。

顯影液可以為鹼性顯影液，亦可以為含有有機溶媒的顯影液（以下，亦稱為「有機系顯影液」。）。

【0244】 作為顯影方法，例如，可舉出將基板浸漬於裝滿顯影液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、藉由表面張力使顯影液堆積於基板表面並靜止一定時間來進行顯影之方法（覆液法）、對基板表面噴灑顯影液之方法（噴塗法）、及在以一定速度旋轉的基板上一邊以一定速度掃描顯影液吐出噴嘴一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

在進行顯影的製程之後，亦可以實施一邊將顯影液取代為其他溶媒一邊停止顯影之製程。

顯影時間只要係使未曝光部的樹脂充分溶解的時間，則並無特別限定，較佳為 10～300 秒，更佳為 20～120 秒。

顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0245】 鹼顯影液較佳為使用含有鹼之鹼水溶液。鹼水溶液的種類，例如，可舉出包含以四甲基氫氧化銨為代表之四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺或環狀胺等之鹼溶液。其中，鹼顯影液較佳為以四甲基氫氧化銨（TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。

可以向鹼顯影液中添加適量的醇類。鹼顯影液之鹼性化合物濃度通常為 0.1～20 質量%。又，鹼顯影液之 pH 值通常為 10.0～15.0。

【0246】 有機系顯影液較佳為包含選自由酮系溶媒、酯系溶媒、醇系溶媒、醯胺系溶媒、醚系溶媒、及烴系溶媒所組成之群組中的至少一種。作為上述酮系溶媒及酯系溶媒，可使用日本特開 2022-125078 號公報之段落[0179]～[0180]中所記載的有機溶媒，作為醇系溶媒、醯胺系溶媒、醚系溶媒、及烴系溶媒，可以使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書之段落＜0715＞～＜0718＞中所揭示之溶媒。

【0247】 有機系顯影液中所含的有機溶媒可以混合複數種，亦可以與水混合。

有機系顯影液整體之含水率較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水分。

有機系顯影液中的有機溶媒的含量，相對於顯影液的總質量，較佳為 50～100 質量%、更佳為 80～100 質量%、進一步較佳為 90～100 質量%、特佳為 95～100 質量%。

上述顯影液視需要可以含有界面活性劑。

【0248】 〔其他製程〕

上述圖案形成方法較佳為，在製程 3 之後，包括用沖洗液清洗圖案之沖洗製程。

【0249】 沖洗液只要係不溶解圖案者，則並無特別限制。

作為在使用了鹼顯影液之顯影製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，例如，可舉出純水。

作為在使用了有機系顯影液之顯影製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，可使用不溶解圖案的、含有一般有機溶媒之溶液。作為沖洗液中所含的有機溶媒，較佳為選自由烴系溶媒、酮系溶媒、酯系溶媒、醇系溶媒、醯胺系溶媒、及醚系溶媒所組成之群組中之的至少一種有機溶媒。

亦可以在沖洗液中添加適量的界面活性劑。

【0250】 上述清洗方法並無特別限定，例如，可舉出向以一定速度旋轉的基板上持續噴出沖洗液之方法（旋轉塗佈法）、將基板浸漬於充滿沖洗液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、及向基板表面噴霧沖洗液之方法（噴塗法）。

【0251】 上述圖案形成方法可以在沖洗製程之後包括加熱製程（Post

Bake）。藉由本製程，殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及沖洗液被去除。又，藉由本製程，可使光阻圖案退火、且可改善圖案的表面粗糙度。

上述沖洗製程之後的加熱製程較佳為，在 40～250℃（較佳為 90～200℃）下進行 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0252】 可以將所形成的圖案作為遮罩，對作為被蝕刻物的基板實施蝕刻處理。亦即，可以將在製程 3 中所形成的圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）之加工方法並無特別限制，但較佳為將在製程 3 中所形成之圖案作為遮罩，藉由對基板（或下層膜及基板）進行乾式蝕刻，在基板上形成圖案之方法。乾法蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0253】 在光阻組成物及本發明之圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，溶媒、顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、及頂塗層形成用組成物等）較佳為不含金屬等雜質。此等材料中所含的雜質的含量較佳為 1 質量 ppm 以下，更佳為 10 質量 ppb 以下，進一步較佳為 100 質量 ppt 以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt。在此，作為金屬雜質，例如，可舉出 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及 Zn 等。

【0254】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器之過濾。使用過濾器之過濾，可使用國際公開第 2020/004306 號之段落[0321]中所記載的方法。

【0255】 作為減少各種材料中所含的金屬等雜質之方法，例如，亦可舉出選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料之方法、對構成各種材料的原料進行過濾器過濾之方法、及利用 TEFLON（註冊商標）在裝置內形

成內襯等而在儘可能抑制污染的條件下進行蒸餾之方法等。

【0256】 除過濾器過濾之外，可以利用吸附材料去除雜質，亦可以將過濾器過濾與吸附材料組合使用。作為吸附材料，可使用公知的吸附材料，例如，可使用矽膠及沸石等無機系吸附材料、以及活性碳等有機系吸附材料。為了減少上述各種材料中所含的金屬等雜質，需要防止製造製程中的金屬雜質的混入。關於金屬雜質係否已從製造裝置中充分去除，可藉由測定用於清洗製造裝置的清洗液中所含的金屬成分之含量來確認。使用後的清洗液中所含的金屬成分之含量，較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion）以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。

【0257】 為了防止伴隨靜電帶電及隨後產生的靜電放電而出現的藥液配管及各種部件（過濾器、O 型環、及管等）的故障，可以在顯影液及沖洗液等有機系處理液中添加導電性化合物。導電性化合物並無特別限制，例如，可舉出甲醇。添加量並無特別限制，但從維持較佳顯影特性或沖洗特性之觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。下限並無特別限制，較佳為 0.01 質量%以上。

作為藥液配管，例如，可使用 SUS（不銹鋼）、或塗覆有已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯、或者氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）之各種配管。同樣，對過濾器及 O 型環亦可使用已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯、或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）。

【0258】 [器件之製造方法]

本發明還涉及包含上述圖案形成方法的電子器件之製造方法、及藉由該製造方法製造的電子器件。

本發明之電子器件適於搭載於電氣電子機器（家電、OA（Office

Automation）、媒體相關機器、光學用機器、及通信機器等）。

[實施例]

【0259】　以下基於實施例對本發明進行更詳細的說明。

以下的實施例中所示的材料、使用量、比率、處理內容、及處理步驟等，只要不脫離本發明之主旨，可適當變更。因此，本發明之範圍不應被如下所示之實施例限定解釋。

【0260】　[光阻組成物的各成分]

以下示出用於實施例及比較例的光阻組成物中所包含的各成分。

【0261】　〔特定樹脂〕

表 1 示出用作特定樹脂的樹脂 E-1～E-14 中的各重複單元之種類、組成比（質量比；自左起依次對應）、重量平均分子量（Mw）、及分散度（Mw/Mn）。

此外，特定樹脂的重量平均分子量（Mw）及分散度（Mw/Mn）藉由 GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定（係聚苯乙烯換算量）。又，藉由 ^{13}C-NMR（nuclear magnetic resonance）測定了組成比（質量%）。

樹脂 E-1～E-14 使用了按照後述的樹脂 E-1 之合成方法（合成例 1）合成的樹脂。

【0262】　[表 1]

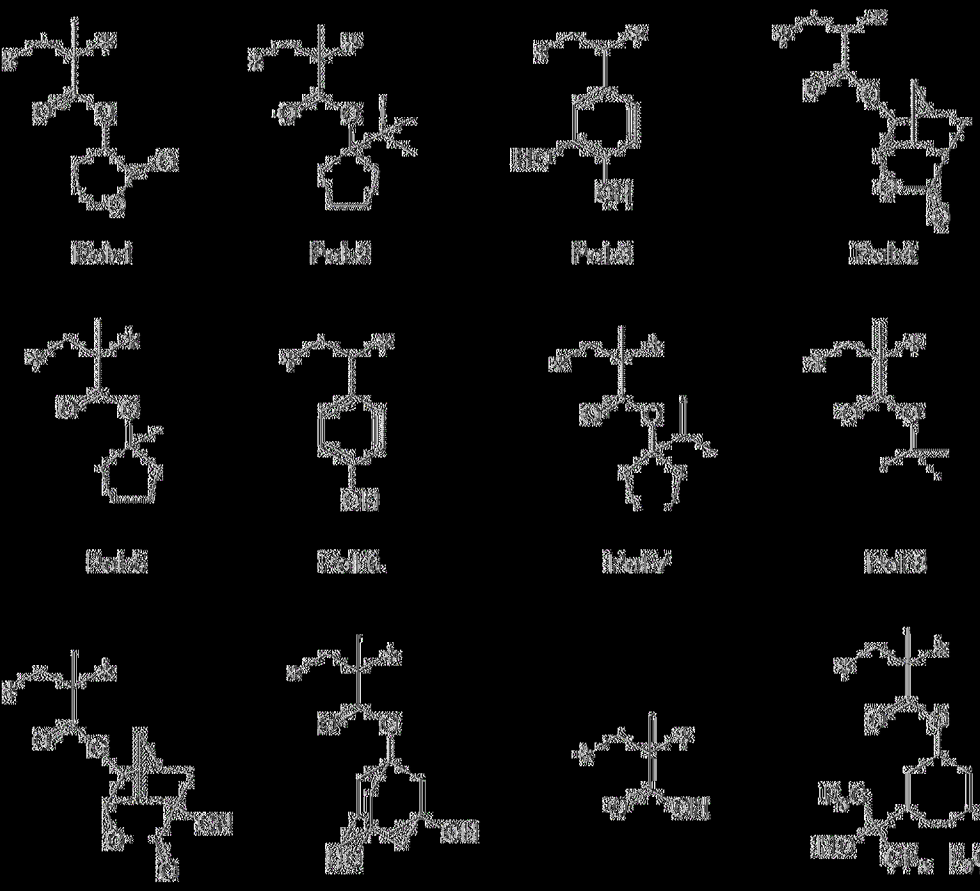
表 1

樹脂	第一單元	第一單元的比率 (wt%)	第二單元	第二單元的比率 (wt%)	第三單元	第三單元的比率 (wt%)	第四單元	第四單元的比率 (wt%)	Mw	Mw/Mn
E-1	Pol-1	50	Pol-2	50	-	-	-	-	6,500	1.52
E-2	Pol-3	20	Pol-4	10	Pol-5	70	-	-	7,400	1.55
E-3	Pol-3	25	Pol-4	15	Pol-5	60	-	-	12,000	1.46
E-4	Pol-6	25	Pol-4	15	Pol-5	60	-	-	6,400	1.76
E-5	Pol-3	20	Pol-4	10	Pol-7	70	-	-	7,800	1.47
E-6	Pol-3	25	Pol-4	15	Pol-8	60	-	-	7,000	1.61
E-7	Pol-3	20	Pol-9	20	Pol-5	60	-	-	6,500	1.57
E-8	Pol-3	20	Pol-10	20	Pol-5	60	-	-	6,900	1.87
E-9	Pol-3	20	Pol-11	20	Pol-5	60	-	-	8,200	1.84
E-10	Pol-3	25	Pol-4	10	Pol-5	60	Pol-10	5	9,200	1.50
E-11	Pol-3	25	Pol-4	10	Pol-5	60	Pol-11	5	9,100	1.49
E-12	Pol-12	30	Pol-9	35	Pol-7	35	-	-	6,500	1.52
E-13	Pol-12	35	Pol-9	20	Pol-5	45	-	-	6,900	1.55
E-14	Pol-13	30	Pol-9	20	Pol-5	50	-	-	7,230	1.69

【0263】 以下示出表 1 中所記載的、樹脂 E-1～E-14 中的重複單元(unit)

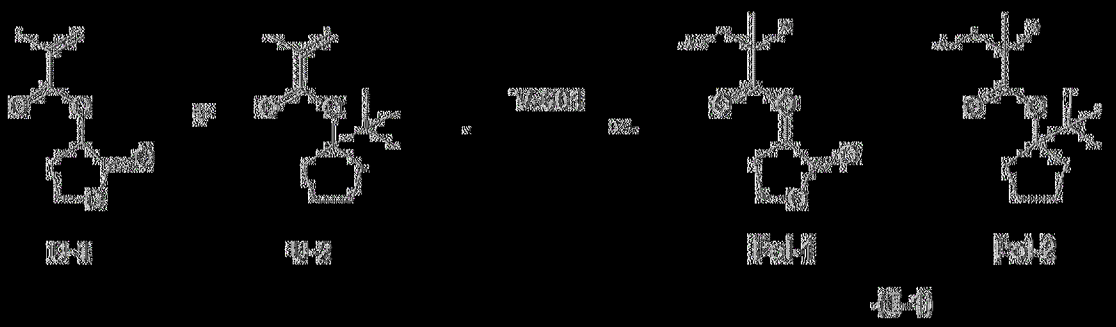
的結構。

[0264] [化學式 25]



[0265] 樹脂 E-1 依照下述方案合成。

[0266] [化學式 26]



[0267] ＜合成例1：樹脂E-1的合成＞

在氮氣流下將環己酮（113g）加熱至80℃。一邊攪拌該液體，一邊滴加單體U-1（25.5g）、單體U-2（31.6g）、環己酮（210g）、及2，2'-偶氮二異丁酸二甲酯〔V-601、和光純藥工業（股）製〕（6.21g）的混合溶液6小時，得到反應液。滴加結束後，將反應液在80℃下再攪拌2小時。

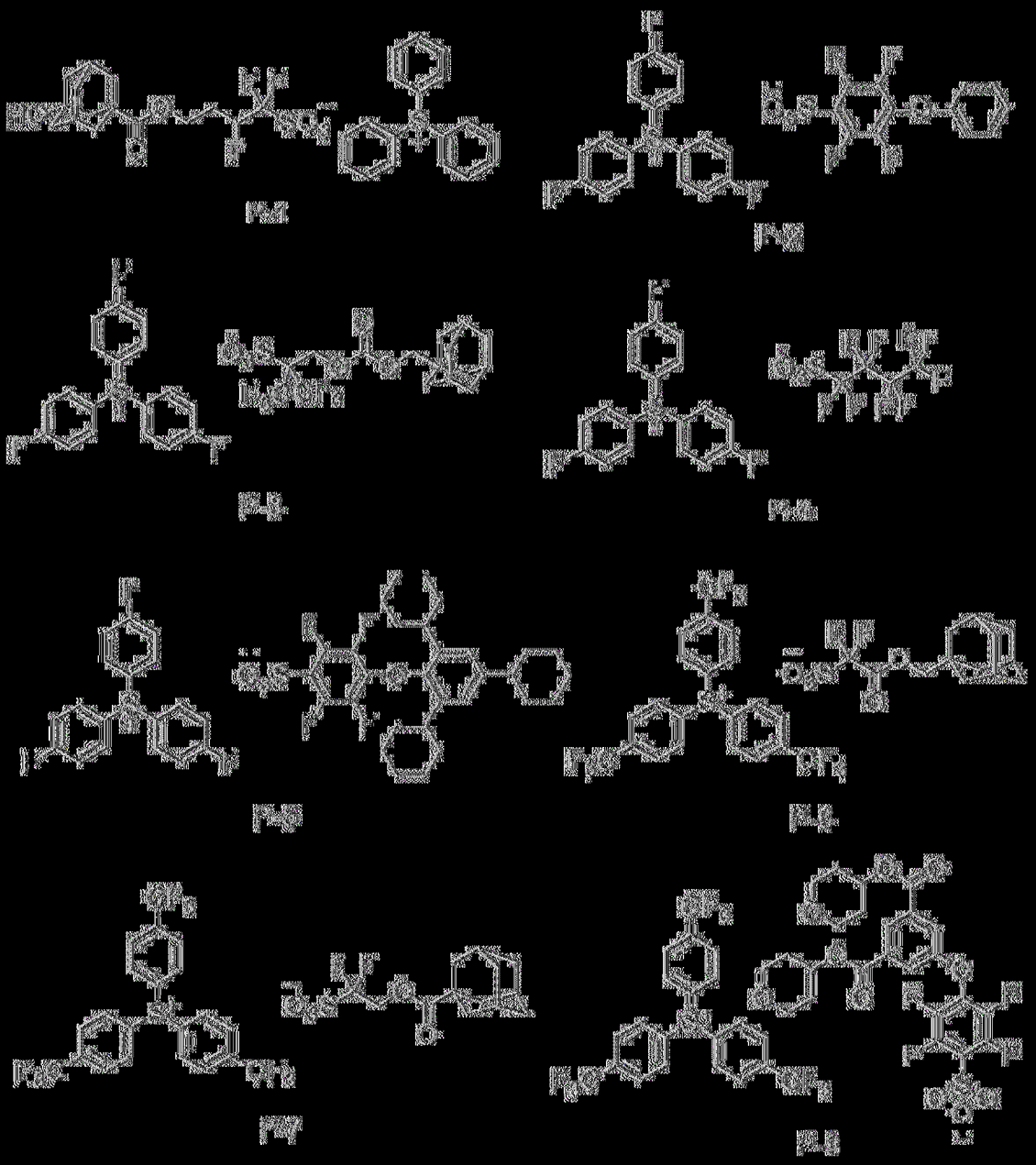
將得到的反應液放冷後，用大量的甲醇/水（質量比9:1）再次沈澱，然後進行過濾，將得到的固體真空乾燥，由此得到52g樹脂E-1。

所得到的樹脂E-1的藉由GPC（載體：四氫呋喃（THF））求得的重量平均分子量（Mw：聚苯乙烯換算）為6500，分散度（Mw/Mn）為1.52。藉由^{13}C NMR（nuclear magnetic resonance，核磁共振）測定的組成比，以質量比計為50/50。

[0268] 〔光酸產生劑〕

以下示出光酸產生劑P-1～P-8的結構。

[0269] [化學式27]

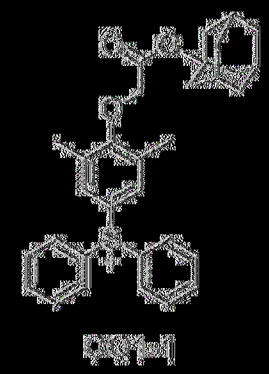


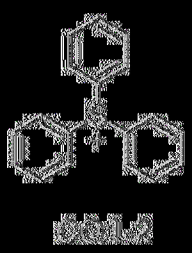
[0270] 〔第一酸擴散控制劑〕

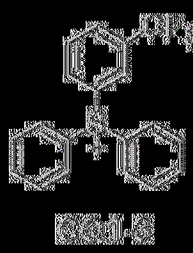
以下示出第一酸擴散控制劑的第一陽離子 CQ1-4～CQ1-12、不對應於第一陽離子的陽離子 CQ1-1～CQ1-3、以及第一陰離子 CA1-1～CA1-9 的結構。

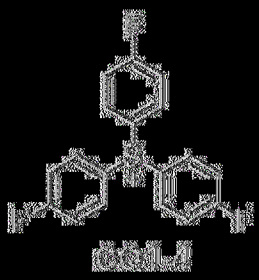
後述的表 2～表 4 中示出各實施例及比較例中的第一酸擴散控制劑的、第一陽離子與第一陰離子的組合。

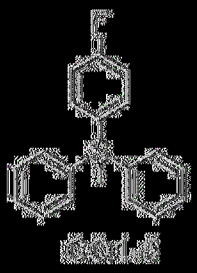
[0271] [化學式 28]

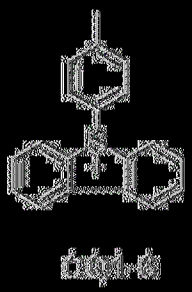


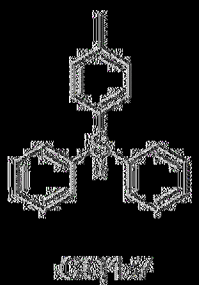


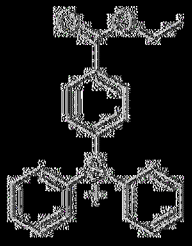


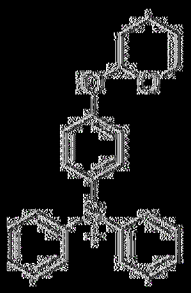


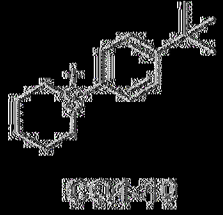


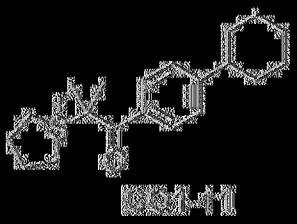


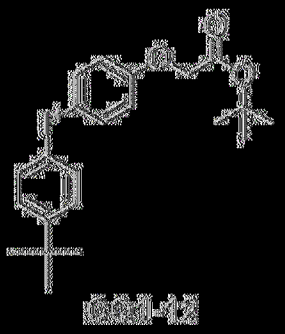






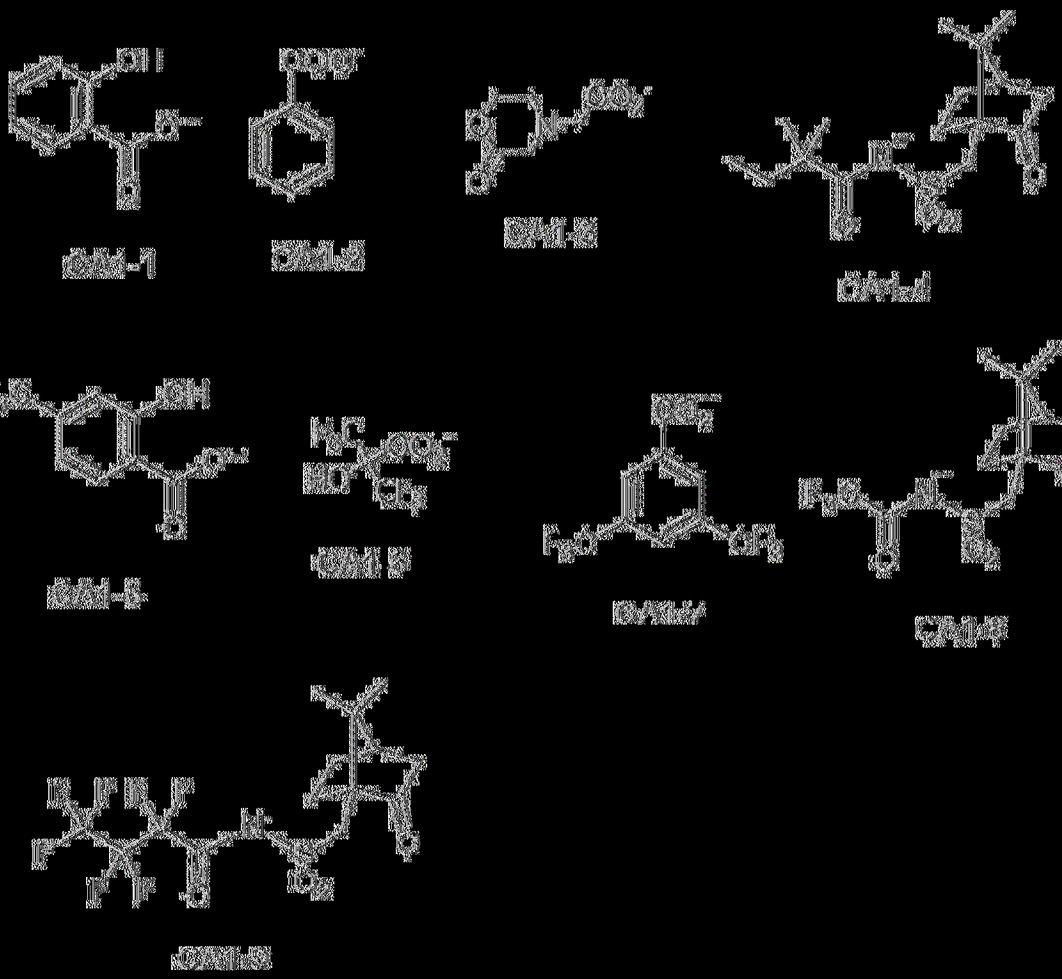






[0272] 以下示出第一酸擴散控制劑的第一個除離子CA1-1～CA1-9的結構。

[0273] [化學式29]

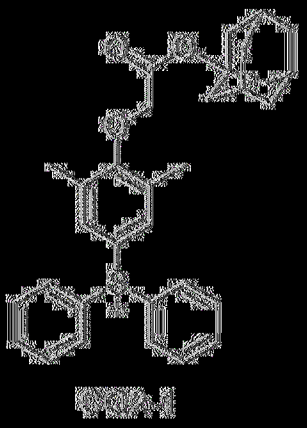


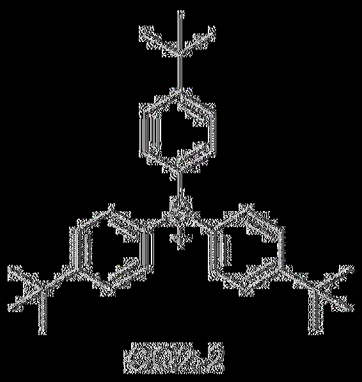
[0274]　〔第二酸擴散控制劑〕

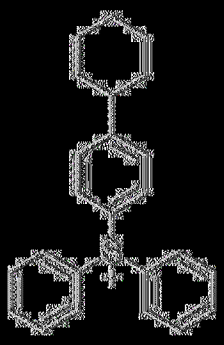
以下示出第二酸擴散控制劑的第二陽離子 CQ2-1、CQ2-2、及 CQ2-4～CQ2-9、不對應於第二陽離子的陽離子 CQ2-3、以及第二陰離子 CA2-1～CA2-5 的結構。

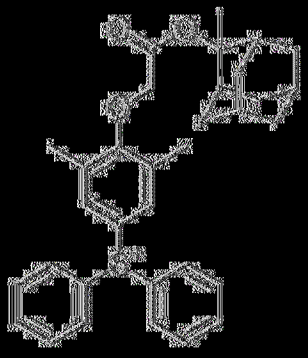
又，後述的表 2～表 4 中示出各實施例及比較例中的第二酸擴散控制劑的、第二陽離子與第二陰離子的組合。

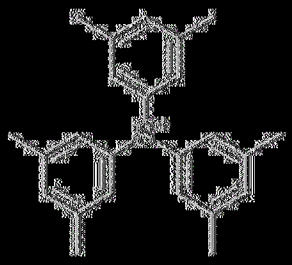
[0275]　[化學式 30]

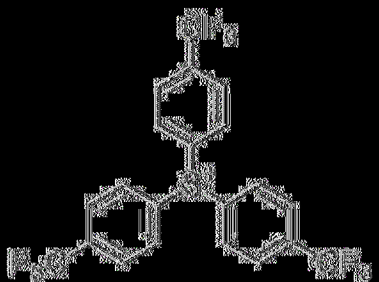


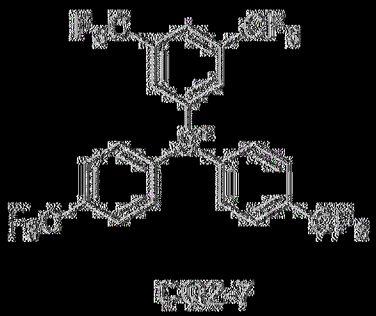


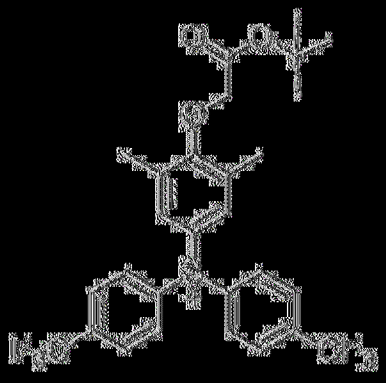


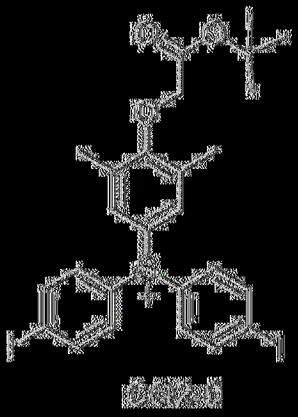






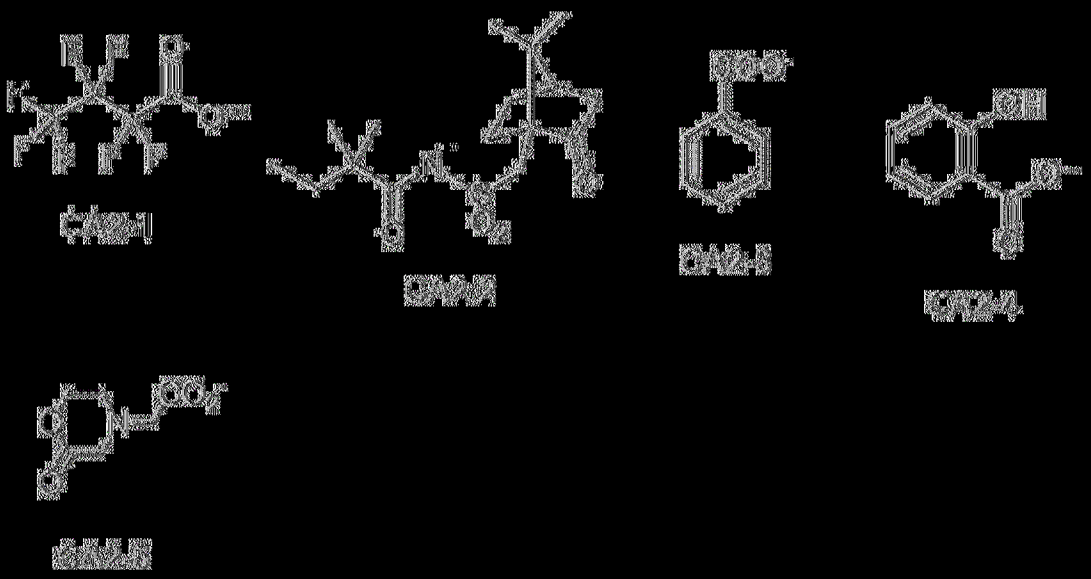






[0276] 以下示出第二酸擴散控制劑的第二陰離子CA2-1～CA2-5的結構。

[0277] [化學式31]



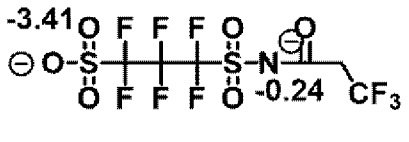
|(0278)| 〔鍵結物〕

以下示出實施例中所使用的鍵結物的陰離子 CA3-1～CA3-6 的結構。

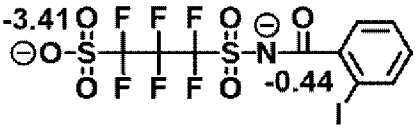
此外，下述結構式中所示的、-1.50 以下的數值表示酸解離常數 A，超過-1.50 的數值，當鍵結物係光酸產生劑與第一酸擴散控制劑之鍵結物時，表示酸解離常數 B，當鍵結物係光酸產生劑與第二酸擴散控制劑之鍵結物時，表示酸解離常數 C。

又，關於鍵結物中的陽離子，係選自下述第一陽離子 CQ1-4～CQ1-12、或下述第二陽離子 CQ2-1、CQ2-2、及 CQ2-4～CQ2-9，後述的表 2～表 4 中示出陰離子 CA3-1～CA3-6 的組合。

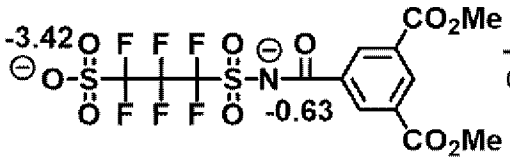
|(0279)| 〔化學式 32〕



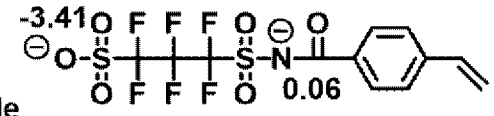
CA3-1



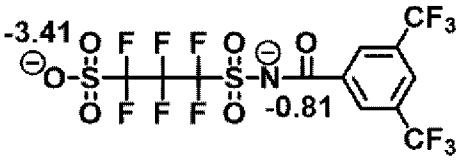
CA3-2



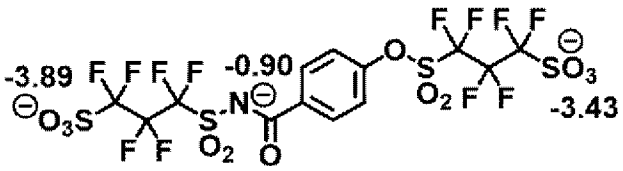
CA3-3



CA3-4



CA3-5



CA3-6

【0280】 〔溶劑〕

在光阻製備液中使用了按下述比例混合下述溶劑而得的溶劑。

S-1：丙二醇單甲醚乙酸酯

S2：丙二醇單甲醚

S3：γ-丁內酯

S1/S2/S3 = 85/10/5

【0281】 將上述各種成分按表 2～表 4 所記載的比例混合，使得溶劑以外的成分的合計含量相對於光阻組成物的總質量成為 1.5 質量%。接下來，將所得混合液用孔徑為 0.03μm 的聚乙烯過濾器過濾，以製備光阻組成物。將所得光阻組成物用於實施例及比較例中。

【0282】 [圖案形成及評價]

〔藉由 EUV 曝光及有機溶劑顯影之圖案形成〕

將下層膜形成用組成物 AL412（Brewer Science 公司製）塗佈於矽晶圓（12 英吋）上，並在 205℃下烘烤 60 秒鐘，形成了膜厚 5nm 的基底膜。在其上塗佈如上製備的光阻組成物，並在 90℃下烘烤 60 秒鐘，形成了膜厚

35nm 的光阻膜。

用艾克西技術（Exitech）公司製 EUV 曝光裝置（Micro Exposure Tool，NA（數值孔徑）0.3，Quadrupole，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36）對在上述中得到的塗佈有光阻膜的晶圓進行圖案曝光。曝光遮罩使用了線寬為 20nm 且線與空間圖案為 1:1 的遮罩。

將曝光後的光阻膜在 90℃下烘烤 60 秒鐘後，用乙酸正丁酯顯影 30 秒鐘，並將其旋轉乾燥而得到了負型圖案。

【0283】 〔LWR 性能評價〕

使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（（股）日立製作所 S-9380II）），自圖案上方對以最佳曝光量解析後的上述線與空間圖案進行了觀察。在任意位置測定線與空間圖案的線寬，並計算出設所得所有測定值的標準偏差為 σ 時的 3σ（nm）。根據所得 3σ 值，按下述評價基準評價 LWR。

LWR 的評價依照下述 5 級基準進行。此外，3 以上為良好的 LWR 性能，較佳為 4 以上，更佳為 5。

【0284】 （評價基準）

「5」：偏差的 3σ 為 3.0nm 以下。

「4」：偏差的 3σ 大於 3.0nm 且為 3.5nm 以下。

「3」：偏差的 3σ 大於 3.5nm 且為 4.0nm 以下。

「2」：偏差的 3σ 大於 4.0nm 且為 4.5nm 以下。

「1」：偏差的 3σ 大於 4.5nm。

【0285】 [結果]

表 2～表 4 中示出以上的評價結果。

表 2 中所記載的實施例 1～25 示出分別含有一種光酸產生劑、一種第一酸擴散控制劑、及一種第二酸擴散控制劑的光阻組成物的評價結果。

表 3 所記載的實施例 26～55 示出使用光酸產生劑中的陰離子與第二酸擴散控制劑中的第二陰離子經由共價鍵鍵結而成的鍵結物之實施例的評價結果。此外，在實施例 26～55 中，使用由「結構（鍵結物）」欄中所示的陰離子和與上述陰離子中的陰離子部位的數量對應的數量的、第二陽離子欄中所示的陽離子組成的鍵結物。又，實施例 50～52 係包括兩種鍵結物之形態，實施例 53～55 係除鍵結物之外還包括不形成鍵結物的其他光酸產生劑的形態。

表 4 中所記載的實施例 56～59 示出使用光酸產生劑中的陰離子與第一酸擴散控制劑中的第一陰離子經由共價鍵鍵結而成的鍵結物之實施例的評價結果。此外，在實施例 56～59 中，使用由「結構（鍵結物）」欄中所示的陰離子和與上述陰離子中的陰離子部位的數量對應的數量的、第一陽離子欄中所示的陽離子組成的鍵結物。

表中，「第一酸擴散控制劑（Q1）」欄的「Q1 量」欄之「wt%」欄中所記載的數值表示第一酸擴散控制劑相對於光阻組成物的固體成分之含量（質量%）。

表 2 中，「第二酸擴散控制劑（Q2）」欄的「Q2 量」欄之「wt%」欄中所記載的數值表示第二酸擴散控制劑相對於光阻組成物的固體成分之含量（質量%）。

表 2 中，「光酸產生劑」欄的「wt%」欄中所記載的數值表示光酸產生劑相對於光阻組成物的固體成分之含量（質量%）。

表 3～表 4 中，「光酸產生劑」欄的「wt%」欄中所記載的數值表示鍵結物相對於光阻組成物的固體成分之含量（質量%）。

表 2～表 4 中，「特定樹脂」欄的「wt%」欄中所記載的數值表示特定樹脂相對於光阻組成物的固體成分之含量（質量%）。

表中，「第一酸擴散控制劑（Q1）」欄的「Q1 量」欄之「mol%」欄中所記載的數值表示第一酸擴散控制劑相對於光酸產生劑、第一酸擴散控制劑、及第二酸擴散控制劑之合計莫耳量的含量（莫耳%）。

表中，「陰離子 pKa（A）」欄、「陰離子 pKa（B）」欄、及「陰離子 pKa（C）」欄中所記載的數值分別表示上述酸解離常數 A、上述酸解離常數 B，或上述酸解離常數 C。

表中，「第一陽離子」及「第二陽離子」欄的「ClogP 值」欄中所記載的數值表示第一陽離子之 ClogP 值或第二陽離子之 ClogP 值。ClogP 值係使用 ChemDrawProfessional（20.1.1.125 版，PerkinElmer 公司製）計算出的值。

【0286】 [表 2]

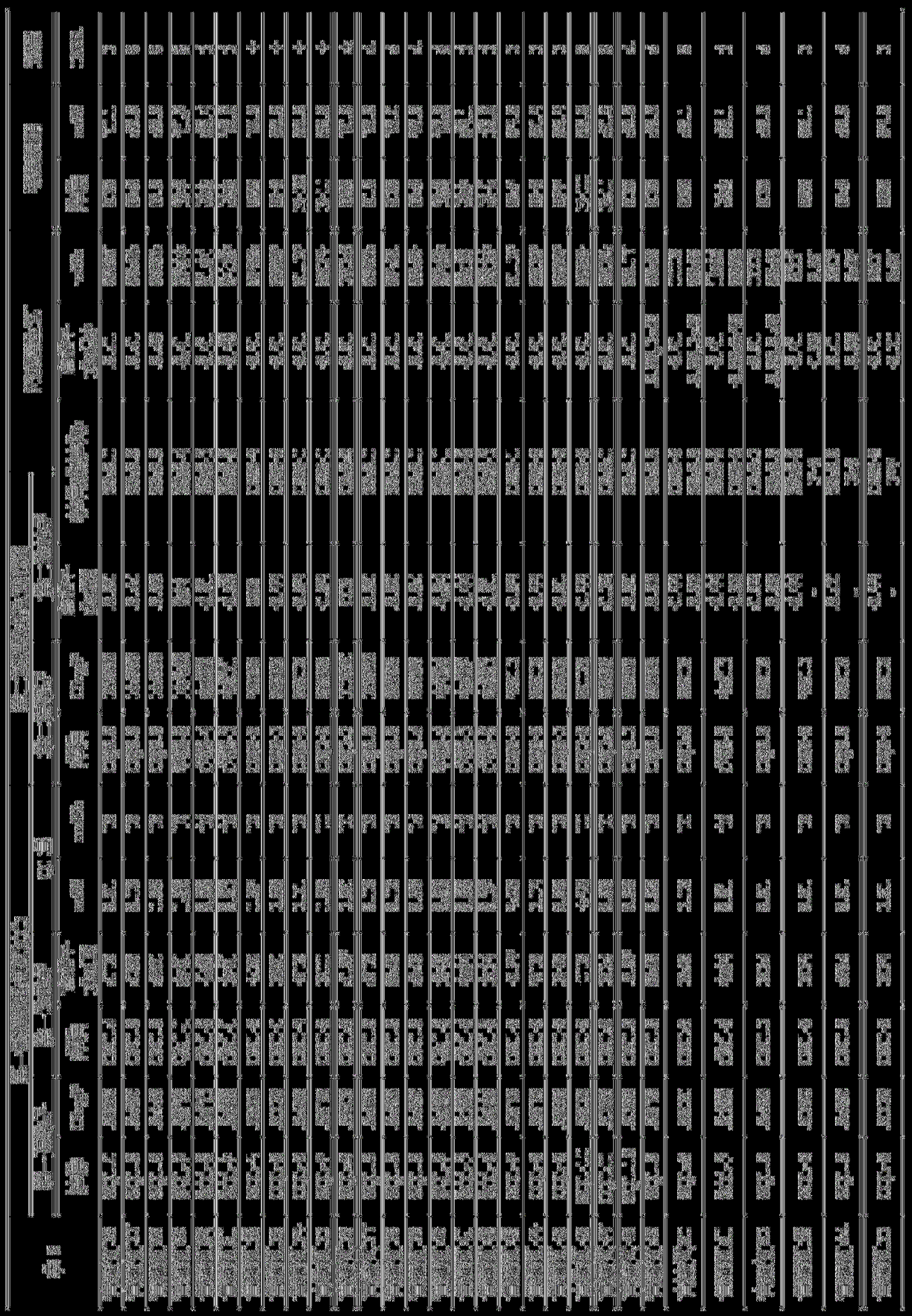
202428651

第85頁／共85頁（發明說明書）

137509pif

TI21443/1　　表單編號 A0202　　TI33064509-0

[0287] [表 3]



[0288] [表 4]

表 4	第二酸擴散控制劑(Q2)						第一酸擴散控制劑(Q1)					光酸產生劑			特定樹脂		效果
	第二陽離子		第二陰離子		Q2 量		第一陽離子		第一陰離子								
	結構	ClogP	結構	陰離子 pka(C)	wt%	mol%	結構	ClogP	陰離子 pka(B)	結構(鍵結物)		陰離子 pka(A)	wt%		結構	wt%	LWR
實施例 56	CQ2-2	10.860	CA2-2	4.19	3.42	10	CQ1-4	5.806	-0.24	CA3-1		-3.41	21.34		E-2	75.2	3
實施例 57	CQ2-4	9.090	CA2-2	4.19	3.79	10	CQ1-4	5.806	-0.24	CA3-1		-3.41	21.34		E-2	74.9	3
實施例 58	CQ2-6	8.026	CA2-2	4.19	3.58	10	CQ1-4	5.806	-0.24	CA3-1		-3.41	21.34		E-2	75.1	4
實施例 59	CQ2-6	8.026	CA2-4	2.45	2.72	10	CQ1-4	5.806	-0.24	CA3-1		-3.41	21.34		E-2	75.9	4

【0289】 從表 2～4 的結果確認到，本發明的實施例之光阻組成物能夠形成 LWR 小的圖案。

另一方面，第一陽離子及第二陽離子中的至少一方之 ClogP 值在範圍之外的、比較例的光阻組成物，圖案不具有足夠的 LWR。

從實施例 15～17 的比較等確認到，在第一酸擴散控制劑的含量相對於光酸產生劑、第一酸擴散控制劑、及第二酸擴散控制劑之合計莫耳量為 15 莫耳%以下時，本發明的效果更優異。

從實施例 1～9 與 10～13 的比較等確認到，第二陽離子為含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陽離子時，本發明的效果更優異。

從實施例 10～13 與實施例 17～24 的比較等確認到，第一陰離子為含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陰離子時，本發明的效果更優異。

從實施例 24 與實施例 25 的比較等確認到，第一陽離子及上述第二陽離子均為銕陽離子時，本發明的效果更優異。

【0290】 又，確認到，替代上述〔藉由 EUV 曝光及有機溶劑顯影之圖案形成〕中所記載的圖案形成方法，如下述〔藉由 EUV 曝光及鹼水溶液顯影之圖案形成〕中所記載，使用藉由鹼水溶液顯影所得的圖案來評價 LWR 性能時，亦能夠得到與表 2～表 4 中所記載的實施例同等的效果。

【0291】 〔藉由 EUV 曝光及鹼水溶液顯影之圖案形成〕

將下層膜形成用組成物 AL412（Brewer Science 公司製）塗佈於矽晶圓（12 英吋）上，並在 205℃下烘烤 60 秒鐘，形成了膜厚 20nm 的基底膜。在其上塗佈如上製備的光阻組成物，並在 100℃下烘烤 60 秒鐘，形成了膜厚 30nm 的光阻膜。

用艾克西技術（Exitech）公司製 EUV 曝光裝置（Micro Exposure Tool，NA（數值孔徑）0.3，Quadrupole，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36）對在上述中得到的塗佈有光阻膜的晶圓進行圖案曝光。曝光遮罩使用了線寬為 20nm 且線與空間圖案為 1:1 的遮罩。

曝光後的光阻膜在 90℃下烘烤 60 秒鐘，之後用四甲基氫氧化銨水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒鐘，接著用純水沖洗 30 秒鐘。之後，將其旋轉乾燥得到了正型圖案。

【符號說明】無

【生物材料寄存】無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】　一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含：

藉由酸的作用而極性增大的樹脂；

一種以上的光酸產生劑；

由第一陽離子及第一陰離子構成的第一酸擴散控制劑；以及

由第二陽離子和第二陰離子構成的第二酸擴散控制劑，

所述光酸產生劑由陽離子和陰離子構成，並藉由光化射線或放射線之照射產生酸，

將所述光酸產生劑中的所述陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 A 為-1.50 以下，

將所述第一酸擴散控制劑的所述第一陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 B、及將所述第二酸擴散控制劑的所述第二陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 C 均超過-1.50，

所述第一陽離子之 ClogP 值為 5.400～6.000，

所述第二陽離子之 ClogP 值為 8.000 以上，

其中，所述一種以上的光酸產生劑與所述第一酸擴散控制劑或所述第二酸擴散控制劑可以經由共價鍵鍵結。

【請求項 2】　如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，相對於所述光酸產生劑、所述第一酸擴散控制劑、及所述第二酸擴散控制劑的合計莫耳量，所述第一酸擴散控制劑的含量為 15 莫耳%以下。

【請求項 3】　如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述第二陽離子係含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陽離子。

【請求項 4】　如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中，所述第一陰離子係含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陰離子。

【請求項 5】　如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述第一陽離子及所述第二陽離子均為銃陽離子。

【請求項 6】　一種光阻膜，其使用請求項 1～5 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【請求項 7】　一種圖案形成方法，其具有：

製程 1，使用請求項 1 至 5 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成光阻膜；

製程 2，對所述光阻膜進行曝光；以及

製程 3，使用顯影液，對所述曝光後之光阻膜進行顯影以形成光阻圖案。

【請求項 8】　一種電子器件之製造方法，其包括請求項 7 所述之圖案形成方法。

【發明摘要】

【中文發明名稱】感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、電子器件之製造方法

【英文發明名稱】ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMATION METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

【中文】本發明提供一種能夠形成LWR小的光阻圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含藉由酸的作用極性增大的樹脂、由陽離子和陰離子構成且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的一種以上的光酸產生劑、由第一陽離子及第一陰離子構成的第一酸擴散控制劑、以及由第二陽離子和第二陰離子構成的第二酸擴散控制劑。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、電子器件之製造方法

【英文發明名稱】ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMATION METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明涉及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 自開發了 KrF 準分子雷射（248nm）用光阻以後，為了補償光吸收引起的感度降低，已使用利用了化學增幅之圖案形成方法。作為圖案形成方法，例如，可舉出下述方法。

將使用含有光酸產生劑的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「光阻組成物」。）形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜（以下，亦稱為「光阻膜」。）曝光，使得從光酸產生劑產生酸。將上述酸作為觸媒，使光阻組成物中所含的樹脂相對於顯影液（例如，鹼水溶液或有機溶媒）的溶解性發生變化。此後，使用顯影液，去除光阻膜的曝光部或未曝光部，以獲得期望的圖案。

【0003】 例如，在專利文獻 1 中，揭示有「一種光阻組成物，包含：基材成分，其相對於顯影液的溶解性藉由酸的作用而發生變化；由陰離子部和陽離子部構成的化合物，其由特定結構表示；以及氟添加劑，其包含具有特定結構單元的氟樹脂成分」。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：日本特開 2021-004993 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明人等對專利文獻 1 中所記載的光阻組成物進行研究時發現，關於所得光阻圖案的 LWR（Line Width Roughness）尚有改善的餘地。

【0006】 鑑於此，本發明之課題在於，提供一種可形成 LWR 小的光阻圖案之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明之課題亦在於，提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、以及使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法及電子器件之製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明人等為解決上述課題進行了銳意研究，結果完成了本發明。亦即，發現了可藉由以下之構成解決上述課題。

【0008】 〔1〕一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含：

藉由酸的作用而極性增大的樹脂；

一種以上的光酸產生劑；

由第一陽離子及第一陰離子構成的第一酸擴散控制劑；以及

由第二陽離子和第二陰離子構成的第二酸擴散控制劑，

上述光酸產生劑由陽離子和陰離子構成，並藉由光化射線或放射線之照射產生酸，

將上述光酸產生劑中的上述陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 A 為-1.50 以下，

將上述第一酸擴散控制劑的上述第一陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 B、及將上述第二酸擴散控制劑的上述第二陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 C 均超過-1.50，

上述第一陽離子之 ClogP 值為 5.400～6.000，

上述第二陽離子之 ClogP 值為 8.000 以上。

其中，上述一種以上的光酸產生劑與上述第一酸擴散控制劑或上述第二酸擴散控制劑可以經由共價鍵鍵結。

〔2〕如〔1〕所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，相對於上述光酸產生劑、上述第一酸擴散控制劑、及上述第二酸擴散控制劑的合計莫耳量，上述第一酸擴散控制劑的含量為 15 莫耳%以下。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述第二陽離子係含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陽離子。

〔4〕如〔1〕至〔3〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述第一陰離子係含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陰離子。

〔5〕如〔1〕至〔4〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述第一陽離子及上述第二陽離子均為鋶陽離子。

〔6〕一種光阻膜，其使用〔1〕至〔5〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

〔7〕一種圖案形成方法，其具有：

製程 1，使用〔1〕至〔5〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成光阻膜；

製程 2，對上述光阻膜進行曝光；以及

製程3，使用顯影液，對上述曝光後之光阻膜進行顯影以形成光阻圖案。

〔8〕一種電子器件之製造方法，其包括〔7〕所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0009】 根據本發明，可提供一種能夠形成 LWR 小的光阻圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明亦可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、以及使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法及電子器件之製造方法。

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載的對構成要素之說明，有時係基於本發明之代表性實施態樣而進行，但本發明並不限於此等實施態樣。

【0011】 在本說明書中，使用「～」表示的數值範圍係意指包含將「～」的前後所記載之數值作為下限值及上限值的範圍。

【0012】 關於本說明書中之基團（原子團）的表述，只要不違背本發明之主旨，未記載有經取代及未經取代之表述，既包括不具有取代基的基團，亦包括含有取代基的基團。例如，「烷基」不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），亦包含具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

作為取代基，若無特別指明，則較佳為一價的取代基。

在本說明書中，所謂「有機基」，係指含有至少一個碳原子之基團。

在本說明書中，作為鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

在本說明書中，所表述的二價的連結基的鍵結方向，若無特別指明，則無特別限制。例如，「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中之 Y 為-COO-時，

Y 可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。亦即，上述化合物既可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

在本說明書中，(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

【0013】 在本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」，例如，係意指水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV光：Extreme Ultraviolet）、X 射線、及電子束（EB：Electron Beam）。

在本說明書中，所謂「光」係意指光化射線或放射線。

在本說明書中，所謂「曝光」，若無特別指明，不僅包括利用水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme ultraviolet）、及 X 射線等進行的曝光，亦包括利用電子束及離子束等粒子束進行的描繪。

【0014】 在本說明書中，「ppm」係意指「parts-per-million（10^{-6}）」，「ppb」係意指「parts-per-billion（10^{-9}）」，「ppt」係意指「parts-per-trillion（10^{-12}）」。

在本說明書中，1Å 為 1×10^{-10}m。

【0015】 在本說明書中，重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）、及分散度（以下亦稱為「分子量分佈」。）（Mw/Mn），係以利用 GPC（Gel Permeation Chromatography）裝置（東曹（Tosoh）公司製 HLC-8120GPC）藉由 GPC 測定（溶媒：四氫呋喃，流量（樣品注入量）：10μL，管柱：東曹公司製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40℃，流速：1.0mL/分，檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector））而得的聚苯乙烯換算值來定義。

【0016】 在本說明書中，酸解離常數（pKa）係指在水溶液中的 pKa，但在無法計算出在水溶液中的 pKa 時，採用在「二甲基亞碸（DMSO）溶液

中的 pKa」。

上述 pKa 可使用例如基於哈米特取代基常數及公知文獻值的資料庫的計算，並可利用分子軌道計算法來計算。作為分子軌道計算法之具體方法，可舉出藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+解離自由能來算出的方法。關於 H^+解離自由能的計算方法，例如可藉由 DFT（密度泛函理論）來計算，但在文獻等中亦報告有其他各種方法，計算方法不限於此。

在本說明書中，pKa 係使用下述軟體包 1，藉由計算基於哈米特取代基常數及公知文獻值的資料庫的值求出的值。

軟體包 1：Advanced Chemistry Development （ACD/Labs） Software V8.14 for Solaris （1994-2007 ACD/Labs）

此外，在藉由上述方法無法計算出 pKa 時，採用利用分子軌道計算法求出的值。作為利用分子軌道計算法之具體方法，採用基於 DFT 使用 Gaussian 16 得到的值。

又，如後所述，在一種以上的光酸產生劑與第一酸擴散控制劑或第二酸擴散控制劑形成經由共價鍵鍵結的鍵結物時，酸解離常數 A、酸解離常數 B、及酸解離常數 C 在鍵結物狀態下計算。亦即，在形成上述鍵結物時，酸解離常數 A、酸解離常數 B、及解離常數 C 設為，以將上述鍵結物所具有的所有陽離子部位取代為質子而成的酸性化合物為對象，使用上述軟體包 1 藉由計算求出的值。

更具體而言，例如，在一個光酸產生劑與一個酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結而成的鍵結物中，以將鍵結物所具有的所有陽離子取代為質子而成的酸性化合物為對象，使用上述軟體包 1，計算出兩個酸解離常數，並且認為，若計算出的酸解離常數為-1.50 以下則相當於酸解離常數 A，若計算出的酸解離常數超過-1.50 則相當於酸解離常數 B（或酸解離常數 C）。

【0017】 在本說明書中，所謂 ClogP 值，係藉由計算對 1-辛醇與水的分配係數 P 之常用對數 logP 所求出的值。關於 ClogP 值的計算所使用的方法及軟體，可使用公知者，但若無特別指明，則在本發明中，採用使用 PerkinElmer 公司製的 ChemDrawProfessional（20.1.1.125 版）繪製結構並使用上述軟體計算出的值。

【0018】 所謂「固體成分」，係意指形成光阻膜之成分，不含溶媒。又，若為形成光阻膜之成分，則即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0019】 在本說明書中，僅記載為「酸擴散控制劑」時，表示包含第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑之概念。

【0020】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

以下，對本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「光阻組成物」。）進行詳細說明。

本發明的光阻組成物係一種如下之光阻組成物，其包含：

藉由酸的作用而極性增大的樹脂；

一種以上的光酸產生劑；

由第一陽離子及第一陰離子構成的第一酸擴散控制劑；以及

由第二陽離子和第二陰離子構成的第二酸擴散控制劑，

光酸產生劑由陽離子和陰離子構成，並藉由光化射線或放射線之照射產生酸，

將光酸產生劑中的陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 A 為-1.50 以下，

將第一酸擴散控制劑的第一陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 B、及將第二酸擴散控制劑的第二陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 C 均超過-1.50，

第一陽離子之 ClogP 值為 5.400～6.000，

第二陽離子之 ClogP 值為 8.000 以上。

其中，一種以上的光酸產生劑與第一酸擴散控制劑或第二酸擴散控制劑可以經由共價鍵鍵結。

【0021】 具有上述結構的光阻組成物能夠解決本發明的課題的原因並不一定明瞭，但本發明人等推測如下。

此外，並非藉由下述推測，限制可獲得效果之機制。換言之，藉由下述以外的機制可獲得效果的情況，亦包含在本發明的範圍內。

藉由對使用本發明之光阻組成物製備的光阻膜實施曝光處理，並使用顯影液對曝光處理後的光阻膜進行顯影處理，能夠獲得光阻圖案。在上述曝光處理中，由於藉由從光酸產生劑產生的酸而特定樹脂的極性增大，使得曝光部變得比未曝光部更親水，因此在曝光部與未曝光部之間產生對顯影液的溶解性之差（溶解對比），可形成圖案。溶解對比之差愈大，LWR 性能愈優異，故較佳。

在上述曝光處理中，雖然光透過遮罩照射，但因一部分光發生洩漏，故導致不僅在曝光部，而且在未曝光部中，亦從一部分光酸產生劑產生酸。當在未曝光部中亦產生酸時，溶解對比之差變小，故並不期望，但可藉由包含酸擴散控制劑來猝滅在未曝光部中產生的酸。

在此，第一酸擴散控制劑由於具有相對較高的親水性，因此容易擴散到親水性的曝光部中，並且能夠在曝光部與未曝光部之間的邊界部猝滅酸。

另一方面，第二酸擴散控制劑由於具有相對較高的疏水性，因此保留在疏水性的未曝光部中而不擴散，即使第一酸擴散控制劑向曝光部側擴散且酸殘留餘未曝光部，亦可藉由第二酸擴散控制劑進行猝滅。

因此，推測透過藉由第一酸擴散控制劑來淬滅上述邊界部的酸並藉由

第二酸擴散控制劑來淬滅未曝光部的酸，其結果，能夠形成具有 LWR 性能優異的圖案。

【0022】 〔特定樹脂〕

本發明之光阻組成物含有藉由酸的作用而極性增大的樹脂（以下，亦稱為「特定樹脂」。）。

特定樹脂較佳為具有藉由酸的作用分解而極性增大的基團（以下，亦稱為「酸分解性基」。），更佳為包含具有酸分解性基的重複單元。

特定樹脂具有酸分解性基時，在本發明的圖案形成方法中，典型而言，當採用鹼顯影液作為顯影液時，可較佳地形成正型圖案，當採用有機系顯影液作為顯影液時，可較佳地形成負型圖案。

作為具有酸分解性基的重複單元，可舉出具有酸分解性基的重複單元、及具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元。

【0023】 ＜具有酸分解性基的重複單元＞

特定樹脂較佳為，包含具有酸分解性基的重複單元。

所謂酸分解性基，係指藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。酸分解性基較佳為，具有極性基由藉由酸的作用脫離的基團（脫離基）保護之結構。

亦即，特定樹脂較佳為，具有重複單元，該重複單元具有藉由酸的作用分解、產生極性基的基團。具有該重複單元的樹脂，藉由酸的作用而極性增大，從而對鹼顯影液的溶解度增大，對有機溶媒的溶解度減小。

【0024】 作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如，可舉出羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）伸甲基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基羰基）伸甲基、雙（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基磺醯基）伸甲基、雙（烷基磺醯基）醯亞胺基、參（烷基羰基）伸甲基、及參（烷基磺醯基）伸甲基等酸

性基、以及醇性羥基。

其中，作為極性基，較佳為羧基、酚性羥基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、或磺酸基，更佳為羧基或酚性羥基。

【0025】 作為藉由酸的作用脫離的脫離基，例如，可舉出由式（Y1）～（Y4）表示的基團。

式（Y1）：$-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式（Y2）：$-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式（Y3）：$-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y4）：-C(Rn)(H)(Ar)

【0026】 式（Y1）及式（Y2）中，R_{x1}～R_{x3} 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）或環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。此外，當所有 Rx_1～Rx_3 均為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時，Rx_1～Rx_3 中的至少兩個較佳為甲基。

其中，Rx_1～Rx_3 較佳為分別獨立地表示烷基或環烷基，更佳為表示直鏈狀烷基。

作為上述烷基，較佳為碳數 1～5 的烷基，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及第三丁基。

作為上述環烷基，可舉出環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為上述芳基，較佳為碳數 6～10 的芳基，例如，可舉出苯基、萘基、及蒽基。

作為上述烯基，較佳為乙烯基。

Rx_1～Rx_3 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環。

作為 Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基，且較佳為環

戊基或者環己基等單環的環烷基、或降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基或者金剛烷基等多環的環烷基，更佳為碳數 5～6 的單環的環烷基或碳數 6～12 的多環的環烷基。

Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環烷基中，構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子及硫原子等雜原子、羰基、-SO_2-基、及-SO_3-基等含有雜原子的基團、或亞乙烯基取代。又，構成上述環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基取代。

式（Y1）或式（Y2）所表示的基團較佳為 Rx_1 為甲基或乙基且 Rx_2 與 Rx_3 鍵結而形成上述環烷基之態樣。

光阻組成物例如為 EUV 曝光用光阻組成物時，Rx_1～Rx_3 所表示的基團及 Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環較佳為，進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0027】 式（Y3）中，R_{36}～R_{38} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。R_{37} 與 R_{38} 可以相互鍵結而形成環。

作為一價的有機基，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。

上述烷基、環烷基、芳基、及芳烷基的較佳態樣與上述 Rx_1～Rx_3 所表示的各基團相同。

R_{36} 亦較佳為氫原子。

在上述烷基、環烷基、芳基、及芳烷基中，一個以上的伸甲基可以被氧原子及硫原子等雜原子、羰基、-SO_2-基、及-SO_3-基等含有雜原子的基團取代。

R_{38} 可以與重複單元的主鏈所具有的另一取代基相互鍵結而形成環。R_{38} 與重複單元的主鏈所具有的另一取代基相互鍵結而形成的基團，較佳為伸甲基等伸烷基。

光阻組成物例如為EUV曝光用光阻組成物時，R_{36}～R_{38}所表示的基團、及R_{37}與R_{38}相互鍵結而形成的環亦較佳為，進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。

[0028] 式（Y4）中，Ar表示芳香環基。Rn表示烷基、環烷基、或芳基。Rn與Ar可以相互鍵結而形成非芳香族環。作為Ar，較佳為芳基。

上述烷基、環烷基、及芳基的較佳態樣與上述Rx_1～Rx_3所表示的各基團相同。

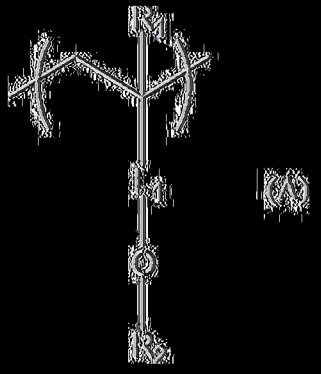
光阻組成物例如為EUV曝光用光阻組成物時，Ar所表示的基團及Rn所表示的基團亦較佳為，具有氟原子或碘原子作為取代基。

[0029] 從重複單元的酸分解性優異之觀點而言，當在保護極性基的脫離基中，非芳香族環直接與極性基（或其殘基）鍵結時，上述非芳香族環中的、與直接鍵結於上述極性基（或其殘基）的環員原子相鄰的環員原子亦較佳為，不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

[0030] 藉由酸的作用脫離的基團亦可以為，諸如1-甲基-2-環戊烯基的具有取代基（烷基等）的2-環戊烯基、及諸如1,1,4,4-四甲基環己基的具有取代基（烷基等）的環己基。

[0031] 作為具有酸分解性基的重複單元，亦較佳為由式（A）表示的重複單元。

[0032] [化學式1]



【0033】 L_1 表示二價的連結基，R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、烷基、或芳基，R_2 表示藉由酸的作用脫離的脫離基。

【0034】 L_1 表示二價的連結基。

作為上述二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、二價的烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基、及伸芳基等）、及此等複數個連結而成的連結基。

上述二價的烴基可以具有氟原子或碘原子作為取代基。

其中，作為 L_1，較佳為-CO-、-Rt-、-COO-Rt-、-COO-Rt-CO-、或-Rt-CO-，更佳為-CO-或-COO-Rt-CO-。Rt 為二價的烴基，較佳為伸烷基或伸芳基，更佳為伸烷基。

作為伸芳基，較佳為伸苯基。

伸烷基可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀。伸烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～3。

具有氟原子或碘原子的伸烷基中所含的氟原子及碘原子之合計數並無特別限制，較佳為 2 以上，更佳為 2～10，進一步較佳為 3～6。

【0035】 R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、烷基、或芳基。上述烷基及芳基可以具有氟原子或碘原子作為取代基。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～3。

上述烷基可以具有的氟原子及碘原子的合計數並無特別限制，較佳為 1 以上，更佳為 1～5，進一步較佳為 1～3。

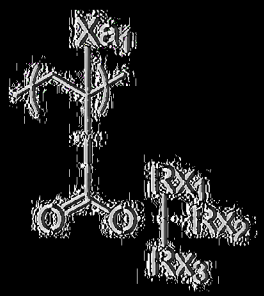
上述烷基可以具有氧原子等雜原子。

【0036】 R_2 表示藉由酸的作用脫離的脫離基。上述脫離基可以具有氟原子或碘原子作為取代基。

作為上述脫離基，可舉出上述式（Y1）～（Y4）所表示的脫離基。

[0037] 作為具有酸分解性基的重複單元，更佳為由式（A1）表示的重複單元。

[0038] [化學式 2]



(A1)

[0039] 式（A1）中，Xa_1表示氫原子或可以具有取代基的烷基。T表示單鍵或二價的連結基。Rx_1～Rx_3分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。

Rx_1～Rx_3中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基等）。

[0040] Xa_1表示氫原子或可以具有取代基的烷基。

作為可以具有上述取代基的烷基，例如，可舉出由甲基或CH_2-R_{11}表示的基團。R_{11}表示鹵素原子、羥基或一價的有機基。作為上述一價的有機基，例如，可舉出可以具有鹵素原子的碳數5以下的烷基、可以具有鹵素原子的碳數5以下的醯基、以及可以具有鹵素原子的碳數5以下的烷氧基，較佳為碳數1～3的烷基，更佳為甲基。

作為Xa_1，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基、或羥基甲基。

[0041] T表示單鍵或二價的連結基。

作為上述二價的連結基，可舉出伸烷基、芳香環基、-COO-R_t-、及-O-R_t-。R_t表示伸烷基或伸環烷基。

作為 T，較佳為單鍵或-COO-Rt-。

作為 Rt，較佳為碳數 1～5 的伸烷基，更佳為伸甲基、伸乙基、或伸丙基。

【0042】 Rx_1～Rx_3 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。

Rx_1～Rx_3 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基等）。

上述 Rx_1～Rx_3 所表示的烷基、環烷基、烯基、及芳基的較佳態樣與式（Y1）及式（Y2）中的 Rx_1～Rx_3 所表示的各基團相同。

作為 Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、三環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5～6 的單環的環烷基或為碳數 6～12 的多環的環烷基。

Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環烷基中，例如，構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子及硫原子等雜原子、羰基、-SO_2-基、及-SO_3-基等含有雜原子的基團、或亞乙烯基取代。又，此等環烷基中，構成環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基取代。

式（AI）所表示的重複單元例如較佳為，Rx_1 為甲基或乙基且 Rx_2 與 Rx_3 鍵結而形成上述環烷基之態樣。

Rx_1～Rx_3 所表示的基團可以具有取代基。作為取代基，例如，可舉出碳數 1～4 的烷基、鹵素原子、羥基、碳數 1～4 的烷氧基、羧基、及碳數 2～6 的烷氧基羰基。

【0043】 作為式（AI）所表示的重複單元，較佳為酸分解性（甲基）丙烯酸三級烷基酯系重複單元（Xa_1 表示氫原子或甲基，且 T 為表示單鍵或-

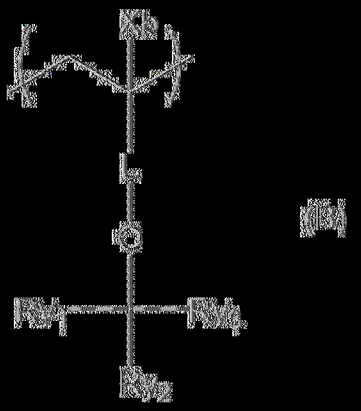
COO-R1 的重複單元）。

[0044] 作為具有酸分解性基的重複單元，例如，可舉出國際公開第2020/158467號之段落[0053]～[0057]中記載的重複單元。

[0045] 作為具有酸分解性基的重複單元，特定樹脂可以含有具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元。

作為具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元，較佳為由式（B）表示的重複單元。

[0046] [化學式 3]



[0047] 在式（B）中，Xb 表示氫原子、鹵素原子、或可以具有取代基的烷基。L 表示單鍵或可以具有取代基的二價的連結基。Ry_1～Ry_3 分別獨立地表示直鏈狀或者支鏈狀烷基、單環或者多環的環烷基、烯基、炔基、或單環或者多環的芳基。其中，Ry_1～Ry_3 中的至少一個表示烯基、炔基、單環或者多環的環烯基、或單環或者多環的芳基。

Ry_1～Ry_3 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基、環烯基等）。

[0048] Xb 表示氫原子、鹵素原子、或可以具有取代基的烷基。

Xb 的較佳態樣與式（AI）中的 Xa_1 相同。

[0049] L 表示單鍵或可以具有取代基的二價的連結基。

作為上述二價的連結基，可舉出-R1 基、-CO 基、-COO-R1 基、-COO-

Rt-CO-基、-Rt-CO-基、及-O-Rt-基。

Rt 表示伸烷基、伸環烷基、或芳香環基，較佳為芳香環基。Rt 可以具有取代基，作為取代基，可舉出鹵素原子、羥基、及烷氧基等。

作為 L，較佳為-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-CO-基、或-Rt-CO-基。

【0050】 Ry_1～Ry_3 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基、炔基、環烯基（單環或多環）、或芳基（單環或多環）。其中，Ry_1～Ry_3 中的至少一個表示烯基、炔基、環烯基（單環或多環）、或芳基（單環或多環）。

Ry_1～Ry_3 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基、環烯基等）。

上述 Ry_1～Ry_3 所表示的烷基、環烷基、烯基、及芳基的較佳態樣與式（Y-1）中的 Rx_1～Rx_3 所表示的各基團相同。

作為 Ry_1～Ry_3 所表示的炔基，較佳為乙炔基。

作為 Ry_1～Ry_3 所表示的環烯基，較佳為在環戊基及環己基等單環的環烷基的一部分中包含雙鍵的結構。

Ry_1～Ry_3 中的兩個鍵結而形成的環烷基或環烯基中，例如，構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子及硫原子等雜原子、羰基、-SO_2-基及-SO_3-基等含有雜原子的基團、亞乙烯基、或此等之組合所取代。又，此等環烷基或環烯基中，構成環烷烴環或環烯烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基所取代。

式（B）所表示的重複單元例如較佳為 Ry_1 為甲基、乙基、乙烯基、烯丙基、或芳基、且 Ry_2 與 Ry_3 鍵結而形成上述環烷基或環烯基之態樣。

【0051】 Ry_1～Ry_3 所表示的基團具有取代基時，作為取代基，較佳為碳數 1～4 的烷基、鹵素原子、羥基、碳數 1～4 的烷氧基、羧基、及碳數 2～

6 的烷氧基羰基。

【0052】 作為式（B）所表示的重複單元，較佳為酸分解性（甲基）丙烯酸三級酯系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示-CO-基的重複單元）、酸分解性羥基苯乙烯三級烷基醚系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示苯基的重複單元）、酸分解性苯乙烯羧酸三級酯系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示-Rt-CO-基（Rt 為芳香族基）的重複單元）。

【0053】 特定樹脂含有具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元時，其含量相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 15～80 莫耳%，更佳為 20～70 莫耳%，進一步較佳為 30～60 莫耳%。

【0054】 具有酸分解性基的重複單元的含量，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。作為上限，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0055】 特定樹脂可以含有選自由以下 A 群組所組成之群組中的至少一種重複單元及/或選自由以下 B 群組所組成之群組中的至少一種重複單元。

A 群組：由以下（20）～（25）的重複單元所組成之群組。

（20）後述的、具有酸基的重複單元

（21）後述的、不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元

（22）後述的、具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元

（23）後述的、具有光酸產生基的重複單元

（24）後述的、由式（V-1）或式（V-2）表示的重複單元

（25）用於使主鏈的運動性降低的重複單元

B 群組：由以下（30）～（32）的重複單元所組成之群組。

（30）後述的、具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基、及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元

（31）後述的、具有脂環式烴結構、且不顯示酸分解性的重複單元

（32）後述的、不具有羥基及氰基中之任一者的、由式（III）表示的重複單元

【0056】 特定樹脂較佳為具有酸基，且較佳為含有具有酸基的重複單元。特定樹脂具有酸基時，特定樹脂與從光酸產生劑產生的酸之間的相互作用性更優異。作為其結果，可進一步抑制酸的擴散，所形成的圖案之截面形狀可更加矩形化。

【0057】 光阻組成物用於 EUV 曝光時，特定樹脂較佳為具有選自上述 A 群組中的至少一種重複單元。

光阻組成物用於 EUV 曝光時，特定樹脂亦較佳為具有氟原子或碘原子。

光阻組成物用於 ArF 曝光時，特定樹脂較佳為具有選自上述 B 群組中的一種重複單元。

光阻組成物用於 ArF 曝光時，特定樹脂亦較佳為不具有氟原子及矽原子中之任一者。

光阻組成物用於 ArF 曝光時，特定樹脂亦較佳為不具有芳香族基。

【0058】 ＜具有酸基的重複單元＞

特定樹脂可以含有具有酸基的重複單元。

上述酸基的酸解離常數較佳為 13 以下，更佳為 10 以下，作為下限，較佳為 3 以上，更佳為 5 以上。

特定樹脂中的酸基含量並無特別限制，但多為 0.2～6.0mmol/g。其中，較佳為 0.8～6.0mmol/g，更佳為 1.2～5.0mmol/g，進一步較佳為 1.6～

4.0mmol/g。若酸基的含量在上述範圍內，則顯影會良好地進行，所形成的圖案形狀及解析度更優異。

作為酸基，例如，較佳為羧基、酚性羥基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、磺酸基、磺醯胺基、或異丙醇基。

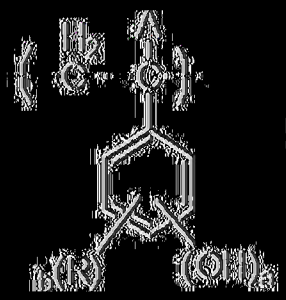
上述六氟異丙醇基中，一個以上（較佳為1～2個）的氟原子可以被氟原子以外的基團（烷氧基羰基等）取代。

具有酸基的重複單元較佳為具有與具有酸分解性基的重複單元、及後述的具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯環基的重複單元不同的結構。

具有酸基的重複單元可以具有氟原子或碘原子。

[0059] 作為具有酸基的重複單元，較佳為由下述式（1）表示的重複單元。

[0060] [化學式4]



[0061] 式（1）中，A表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、或氰基。

R表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基、烷基磺醯氧基、烷氧基羰基、或芳氧基羰基。具有複數個R時，R分別可以相同亦可以不同，並且可以相互共同形成環。作為R，較佳為氫原子。

a表示1～3的整數。b表示0～（5-a）的整數。

[0062] 作為具有酸基的重複單元，例如，可舉出國際公開第

2020/158467號之段落[0081]～[0086]中記載的重複單元。

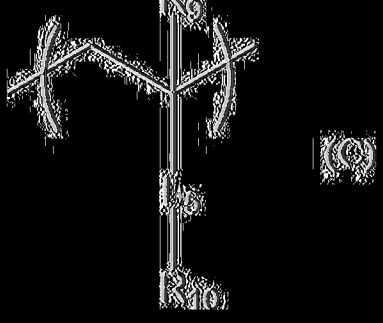
[0063] 具有酸基的重複單元之含量，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為10莫耳%以上，更佳為15莫耳%以上。又，作為上限，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為70莫耳%以下，更佳為65莫耳%以下，進一步較佳為60莫耳%以下。

[0064] <不具有酸分解性基及酸基中之任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元>

特定樹脂可以具有與上述<具有酸分解性基的重複單元>及<具有酸基的重複單元>不同的、不具有酸分解性基及酸基中之任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元（以下，亦稱為「單元X」。）。單元X較佳為與後述的<具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元>及<具有光酸產生基的重複單元>等屬於A群組的其他種類的重複單元不同。

[0065] 作為單元X，較佳為由式（C）表示的重複單元。

[0066] [化學式5]



[0067] L_5表示單鍵或COO-。R_9表示氫原子、或可以具有氟原子或者碘原子的烷基。R_{10}表示氫原子、可以具有氟原子或者碘原子的烷基、可以具有氟原子或者碘原子的環烷基、可以具有氟原子或者碘原子的芳基、或將此等組合而成的基團。

[0068] 作為單元X，例如，可舉出國際公開第2020/158467號之段落

[0093]中記載的重複單元。

【0069】　單元 X 的含量，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進一步較佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 45 莫耳%以下，進一步較佳為 40 莫耳%以下。

【0070】　＜具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元＞

特定樹脂可以含有具有選自由內酯基、磺內酯基、及碳酸酯基所組成之群組中的至少一種之重複單元（以下，亦稱為「單元 Y」。）。

單元 Y 亦較佳為不具有羥基及六氟丙醇基等酸基。

【0071】 作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構即可。內酯結構或磺內酯結構較佳為 5～7 員環內酯結構或 5～7 員環磺內酯結構。其中，更佳為以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5～7 員環內酯結構上縮環有其他環結構者、或以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5～7 員環磺內酯結構上縮環有其他環結構者。

特定樹脂較佳為含有具有內酯基或磺內酯基的重複單元，該內酯基或磺內酯基係從由下述式（LC1-1）～（LC1-21）中之任一者表示的內酯結構、或由下述式（SL1-1）～（SL1-3）中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個以上氫原子而成，內酯基或磺內酯基可以直接鍵結在主鏈上。例如，內酯基或磺內酯基的環員原子可以構成特定樹脂的主鏈。

【0072】　[化學式 6]

含含有環狀結構的化合物、液晶組成物及液晶顯示元件

[0073] 上述內酯結構或磺內酯結構亦可以具有取代基（Rb_2）。作為較佳的取代基（Rb_2），可舉出碳數1～8的烷基、碳數4～7的環烷基、碳數1～8的烷氧基、碳數1～8的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、氰基、及酸分解性基。n2表示0～4的整數。n2為2以上時，複數存在的Rb_2可以不同，亦可以為複數存在的Rb_2彼此鍵結而形成環。

[0074] 作為具有含有由式（LC1-1）～（LC1-21）中任一者表示的內酯結構、或由式（SL1-1）～（SL1-3）中任一者表示的磺內酯結構之基團的重複單元，例如，可舉出由下述式（AI）表示的重複單元。

[0075] [化學式7]



[0076] 式（AI）中，Rb_0表示氫原子、鹵素原子、或碳數1～4的烷基。作為Rb_0的烷基可以具有的較佳取代基，可舉出羥基及鹵素原子。作為上述鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

作為 Rb_0，較佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。作為 Ab，較佳為單鍵、或由-Ab_1-CO_2-表示的連結基。Ab_1 為直鏈狀或者支鏈狀的伸烷基，或單環或者多環的伸環烷基，較佳為伸甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基、或伸降冰片基。

V 表示從由式（LC1-1）～（LC1-21）中之任一者表示的內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基團、或從由式（SL1-1）～（SL1-3）中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基團。

【0077】 具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構體時，可以使用任意一種光學異構體。又，可以單獨使用一種光學異構體，亦可以混合使用複數種光學異構體。主要使用一種光學異構體時，其光學純度（ee）較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0078】 作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。

【0079】 作為單元 Y，例如，可舉出國際公開第 2020/158467 號之段落[0104]～[0110]中記載的重複單元。

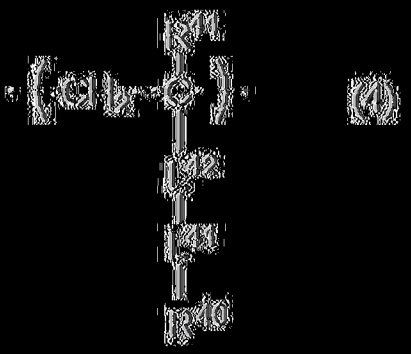
【0080】 單元 Y 的含量相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為 85 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0081】 ＜具有光酸產生基的重複單元＞

作為上述之外的重複單元，特定樹脂可以含有具有藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的基團（以下，亦稱為「光酸產生基」）的重複單元。

作為具有光酸產生基的重複單元，可舉出由式（4）表示的重複單元。

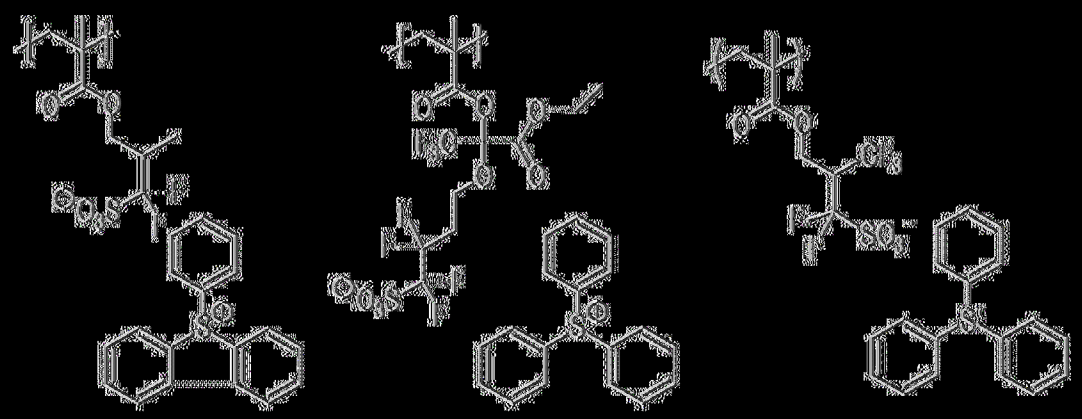
[0082] [化學式 8]



[0083] R^{41}表示氫原子或甲基。L^{41}表示單鍵或二價的連結基。L^{42}表示二價的連結基。R^{40}表示藉由光化射線或放射線之照射發生分解而在側鏈產生酸的結構部位。

以下，例示具有光酸產生基的重複單元。

[0084] [化學式 9]



[0085] 作為具有光酸產生基的重複單元，例如，亦可舉出日本特開2014-041327號公報之段落[0094]～[0105]中所記載的重複單元、及國際公開第2018/193954號之段落[0094]中所記載的重複單元。

[0086] 具有光酸產生基的重複單元的含量，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為1莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上。又，作為其上限，相對於特定樹脂中的所有重複單元，較佳為40莫耳%以下，更佳為35莫耳

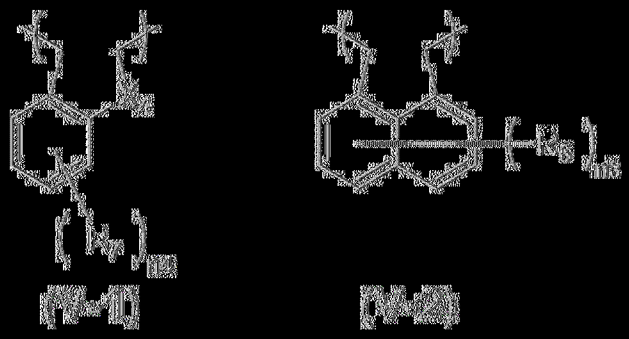
%以下，進一步較佳為30莫耳%以下。

[0087] ＜由式（V-1）或式（V-2）表示的重複單元＞

特定樹脂可以具有由下述式（V-1）或下述式（V-2）表示的重複單元。

由下述式（V-1）及下述式（V-2）表示的重複單元較佳為與上述重複單元不同的重複單元。

[0088] [化學式10]



式（V-1） 式（V-2）

[0089] 式中，R_6及R_7分別獨立地表示氫原子、羥基、烷基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、醯基（-OCOR或COOR：R為碳數1～6的烷基或氟化烷基）、或羧基。作為烷基，較佳為碳數1～10的直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基。

n_3表示0～6的整數。

n_4表示0～4的整數。

X_4為伸甲基、氧原子、或硫原子。

作為式（V-1）或（V-2）所表示的重複單元，例如，可舉出國際公開第2018/193954號之段落[0100]中所記載的重複單元。

[0090] ＜用於使主鏈的運動性降低的重複單元＞

從能夠抑制產生酸的過度擴散或顯影時的圖案崩塌之觀點而言，特定樹脂較佳為具有較高的玻璃轉移溫度（Tg）。Tg較佳為超過90℃，更佳為超過100℃，進一步較佳為超過110℃，特佳為超過125℃。作為上限，從在顯影液中的溶解速度優異之觀點而言，較佳為400℃以下，更佳為350℃

以下。

此外，在本說明書中，利用以下方法計算出特定樹脂等聚合物之 Tg。首先，利用 Bicerano 法分別計算出僅由包含於聚合物中的各重複單元構成的均聚物之 Tg。接著，計算出各重複單元相對於聚合物中的所有重複單元的質量比率（%）。接著，使用 Fox 公式（記載於 Materials Letters 62（2008）3152 等中）計算出各質量比率下的 Tg，並將此等進行總和，設為聚合物之 Tg（℃）。

Bicerano 法記載於 Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York（1993）。利用 Bicerano 法計算 Tg 時，可使用聚合物之物性概算軟體 MDL Polymer（MDL Information Systems, Inc.）來進行。

【0091】 為了提高特定樹脂之 Tg（較佳將 Tg 設為超過 90℃），較佳為使特定樹脂的主鏈的運動性降低。使特定樹脂的主鏈的運動性降低之方法，可舉出以下（a）～（e）之方法。

（a）向主鏈中導入大體積的取代基

（b）向主鏈中導入複數個取代基

（c）向主鏈附近導入誘發特定樹脂間之相互作用的取代基

（d）在環狀結構中形成主鏈

（e）向主鏈連結環狀結構

此外，特定樹脂較佳為具有均聚物之 Tg 顯示 130℃以上的重複單元。

【0092】 作為實現上述目的之具體方法，例如，可舉出國際公開第 2018/193954 號之段落[0107]～[0133]中所記載的導入重複單元的方法。

【0093】 ＜具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基、及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元＞

特定樹脂可以含有具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基、

及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元。

作為特定樹脂所含有的具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元，可舉出在上述的＜具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元＞中所說明的重複單元。較佳的含量亦如在上述＜具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元＞中所作說明。

【0094】 從進一步改善基板密著性、顯影液親和性之觀點而言，特定樹脂可以含有具有羥基或氰基的重複單元。

作為具有羥基或氰基的重複單元，較佳為具有被羥基或氰基取代的脂環式烴結構的重複單元。

具有羥基或氰基的重複單元較佳為不具有酸分解性基。作為具有羥基或氰基的重複單元，例如，可舉出日本特開 2014-098921 號公報之段落[0081]～[0084]中所記載的重複單元。

【0095】 特定樹脂亦可以含有具有鹼可溶性基的重複單元。

作為鹼可溶性基，可舉出羧基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、雙磺醯亞胺基、及 α 位被拉電子基取代的脂肪族醇基（例如，六氟異丙醇基），較佳為羧基。藉由特定樹脂包含具有鹼可溶性基的重複單元，增加在接觸孔用途中的解析度。作為具有鹼可溶性基的重複單元，例如，可舉出日本特開 2014-098921 號公報之段落[0085]及[0086]中所記載的重複單元。

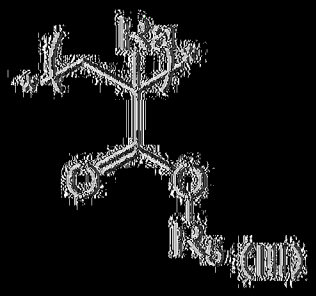
【0096】 ＜具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元＞

特定樹脂可以含有具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。藉此，在浸漬曝光時，能夠減少低分子成分從光阻膜溶出到浸漬液中。作為具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元，例如，可舉出源自（甲基）丙烯酸 1-金剛烷酯、（甲基）丙烯酸二金剛烷酯、（甲基）丙烯酸三環癸酯、或（甲基）丙烯酸環己酯的重複單元。

[0097] <不具有羥基及氰基中之任一者的、由式(III)表示的重複單元>

特定樹脂可以含有不具有羥基及氰基中之任一者的、由式(III)表示的重複單元。

[0098] [化學式 11]



[0099] 式(III)中，R_5表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基中之任一者的烴基。

Ra表示氫原子、烷基或$-CH_2-O-Ra_2$基。式中，Ra_2表示氫原子、烷基或醯基。

作為不具有羥基及氰基中之任一者的、由式(III)表示的重複單元，例如，可舉出日本特開2014-098921號公報之段落[0087]～[0094]中所記載的重複單元。

[0100] <其他重複單元>

特定樹脂亦可以具有上述重複單元以外的其他的重複單元。

例如，特定樹脂可以具有還具有氧硫雜環己烷(oxathiane)環基的重複單元、具有噁唑啉酮(oxazolone)環基的重複單元、具有二噁烷(dioxane)環基的重複單元、及具有乙內醯脲(hydantoin)環基的重複單元所組成之群組中的重複單元。

[0101] 除了上述重複單元之外，特定樹脂亦可以以調節耐乾蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密著性、光阻輪廓、解析度、耐熱性、及感度等為

目的而具有各種重複單元。

【0102】 可依據常規方法（例如自由基聚合）合成特定樹脂。

利用 GPC 法以聚苯乙烯換算值計，特定樹脂的重量平均分子量較佳為 30,000 以下，更佳為 1,000～30,000，進一步較佳為 3,000～30,000，特佳為 5,000～15,000。

特定樹脂的分散度（分子量分佈）較佳為 1～5，更佳為 1～3，進一步較佳為 1.2～3.0，特佳為 1.2～2.0。分散度愈小者，其解析度及光阻形狀愈優異，而且，光阻圖案之側壁愈平滑，粗糙度亦愈優異。

【0103】 特定樹脂的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 40.0～99.9 質量%，更佳為 60.0～90.0 質量%。

特定樹脂可以單獨使用一種，亦可以將兩種以上組合使用。

【0104】 〔光酸產生劑〕

光阻組成物由陽離子和陰離子構成，並包含一種以上藉由光化射線或放射線之照射產生酸的光酸產生劑。

又，光酸產生劑係將上述陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 A（pKa（A））為-1.50 以下的化合物。

光酸產生劑可以為低分子化合物的形態，亦可以為組入至聚合物（例如，上述特定樹脂）的一部分中的形態。又，亦可以併用低分子化合物的形態與組入至聚合物一部分中的形態。

光酸產生劑為低分子化合物的形態時，光酸產生劑的分子量較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進一步較佳為 1000 以下。下限並無特別限制，較佳為 100 以上。

在本說明書中，光酸產生劑較佳為低分子化合物的形態。

【0105】 作為光酸產生劑，例如，可舉出由「$M^+ X^-$」表示的化合物（鎓

照），較佳為藉由曝光產生有機酸的化合物。

作為上述有機酸，例如，可舉出磺酸（脂肪族磺酸、芳香族磺酸、及樟腦磺酸等）。

[0106] 在「M+X-」所表示的化合物中，M+表示陽離子。

作為陽離子，較佳為有機陽離子。

其中，作為上述有機陽離子，較佳為由式（ZaI）表示的陽離子（以下亦稱為「陽離子（ZaI）」。）、或由式（ZaII）表示的陽離子（以下亦稱為「陽離子（ZaII）」。）。

[0107] [化學式 12]



(ZaI)



(ZaII)

[0108] 上述式（ZaI）中，R^{201}、R^{202}、及 R^{203} 分別獨立地表示有機基。

上述有機基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～20。R^{201}～R^{203} 中的兩個可以鍵結而形成環結構，亦可以於環內含有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、或羰基。作為 R^{201}～R^{203} 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$。亦即，R^{201}～R^{203} 中的兩個可以例如藉由單鍵或醚鍵（-O-）鍵結而形成環結構。

[0109] 作為式（ZaI）中的有機陽離子的較佳態樣，可舉出後述的陽離子（ZaI-1）、陽離子（ZaI-2）、陽離子（ZaI-3b）、及陽離子（ZaI-4b）。

【0110】　首先，對陽離子（ZaI-1）進行說明。

陽離子（ZaI-1）係芳基銃陽離子，其中，上述式（ZaI）的 R^{201}～R^{203} 中的至少一個為芳基。

芳基銃陽離子可以為 R^{201}～R^{203} 皆為芳基，亦可以為 R^{201}～R^{203} 中的一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

可以為 R^{201}～R^{203} 中的一個為芳基、R^{201}～R^{203} 中剩餘的兩個鍵結而形成環結構，亦可以為在環中包含氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、或羰基。作為 R^{201}～R^{203} 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基、及-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-），其中，一個以上的伸甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、及/或羰基所取代。

作為芳基銃陽離子，可舉出三芳基銃陽離子、二芳基烷基銃陽離子、芳基二烷基銃陽離子、二芳基環烷基銃陽離子及芳基二環烷基銃陽離子。

【0111】　作為芳基銃陽離子中所含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等之雜環結構的芳基。作為雜環結構，可舉出吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吲哚殘基、苯並呋喃殘基、及苯並噻吩殘基。芳基銃陽離子具有兩個以上的芳基時，兩個以上的芳基可以相同亦可以不同。

芳基銃陽離子可以具有的烷基或環烷基，可舉出碳數 1～15 的直鏈狀烷基、碳數 3～15 的支鏈狀烷基、及碳數 3～15 的環烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、或環己基。

【0112】　作為 R^{201}～R^{203} 的芳基、烷基、及環烷基可以具有的取代基，可舉出烷基（例如，碳數 1～15）、環烷基（例如，碳數 3～15）、芳基（例如，碳數 6～14）、烷氧基（例如，碳數 1～15）、環烷基烷氧基（例如，碳數 1～15）、鹵素原子（例如，氟及碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺

醯基、烷硫基、及苯硫基。

上述取代基可以進一步具有取代基，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基，構成三氟甲基等鹵化烷基。

上述取代基可以為酸分解性基。酸分解性基的定義及較佳態樣如上所述。

【0113】　接下來，對陽離子（ZaI-2）進行說明。

陽離子（ZaI-2）係式（ZaI）中的 R^{201}～R^{203} 分別獨立地表示不具有芳香環的有機基之陽離子。所謂芳香環，亦包含含有雜原子的芳香族環。

不具有上述芳香環的有機基之碳數較佳為 1～30，更佳為 1～20。

作為 R^{201}～R^{203}，分別獨立地，較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基、或烷氧羰基甲基，進一步較佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

【0114】　R^{201}～R^{203} 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1～10 的直鏈狀烷基或碳數 3～10 的支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、及戊基）、以及碳數 3～10 的環烷基（例如，環戊基、環己基、及降冰片基）。

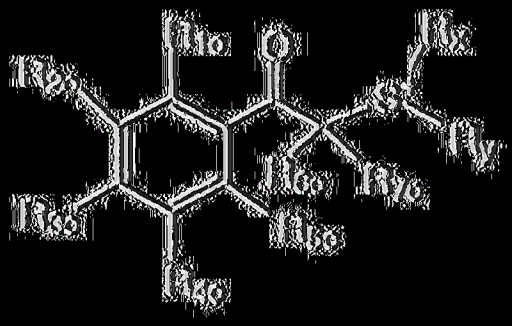
R^{201}～R^{203} 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如，碳數 1～5）、羥基、氰基、或硝基取代。

R^{201}～R^{203} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基之任意組合，形成酸分解性基。

【0115】　接下來，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0116】　[化學式 13]



(Zal-3b)

[0117] 式（Zal-3b）中，R_{1c}～R_{5c}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、環烷基羰基氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷硫基、或芳硫基。

R_{6c}及R_{7c}分別獨立地表示氫原子、烷基（例如，第三丁基等）、環烷基、鹵素原子、氰基、或芳基。

R_x及R_y分別獨立地表示烷基、環烷基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧基羰基烷基、烯丙基、或乙烯基。

R_{1c}～R_{7c}以及R_x及R_y的取代基可以為酸分解性基。

[0118] R_{1c}～R_{5c}中的任意兩個以上及R_x與R_y可以分別鍵結而形成環，該環可以分別獨立地具有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、或碳-碳雙鍵。又，R_{5c}與R_{6c}、及R_{5c}與R_x可以彼此鍵結而形成環，且該環亦較佳為分別獨立地具有碳-碳雙鍵。又，R_{6c}與R_{7c}可以分別鍵結而形成環。

此外，所形成的環具有氧原子等係指例如為如下的形態：可鍵結的兩個基團（例如R_x與R_y）相互鍵結而形成伸烷基，此等伸烷基中的伸甲基被氧原子等取代。

又，作為上述環，可舉出芳香族或非芳香族烴環、芳香族或非芳香族雜環、及兩個以上的此等環組合而成的多環縮合環。作為環，較佳為3～10員環，更佳為4～8員環，進一步較佳為5或6員環。

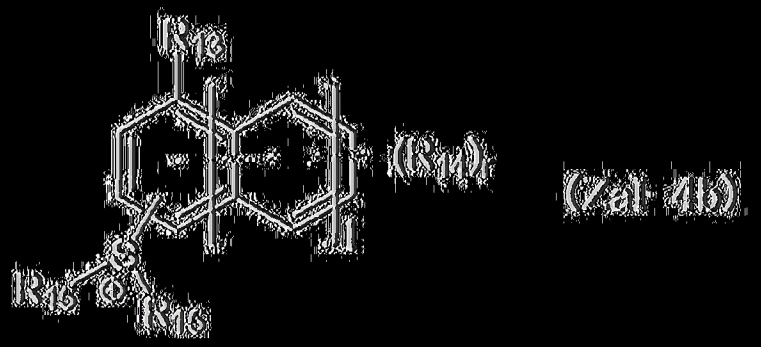
[0119] 作為R_{1c}～R_{5c}中的任意兩個以上、R_{6c}與R_{7c}、以及R_x與R_y鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基、伸戊基、及$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$等。

作為 R_{5c} 與 R_{6c}、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出伸甲基及伸乙基等。

[0120] 接下來，對陽離子（Zal-4b）進行說明。

陽離子（Zal-4b）為由下述式（Zal-4b）表示的陽離子。

[0121] [化學式 14]



(Zal-4b)

[0122] 式（Zal-4b）中，l 表示 0～2 的整數，r 表示 0～8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子（例如，氟原子及碘原子等）、羥基、烷基、鹵化烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、或含有環烷基的基團（可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團）。此等基團可以具有取代基。

R_{14} 表示羥基、鹵素原子（例如，氟原子及碘原子等）、烷基、鹵化烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或包含環烷基的基團（可以為環烷基其本身，亦可以為部分包含環烷基的基團）。此等基團可以具有取代基。存在複數個 R_{14} 時，複數存在的 R_{14} 分別可以相同亦可以不同。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基、或萘基。兩個 R_{15} 可以相互鍵結而形成環。兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，環骨架內可以含有氧原子或氮原子等雜原子。

在一態樣中，較佳為兩個 R_{15} 為伸烷基且相互鍵結而形成環結構。

此外，上述烷基、上述環烷基、及上述萘基、以及兩個 R_{15} 相互鍵結而

形成的環可以具有取代基。

【0123】 在式（ZaI-4b）中，R_{13}、R_{14}、及 R_{15} 的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。烷基的碳數較佳為 1～10。作為烷基，較佳為甲基、乙基、正丁基、或第三丁基。

R_{13}～R_{15} 所表示的基團亦可以為酸分解性基。

【0124】 接下來，對式（ZaII）進行說明。

式（ZaII）中，R^{204} 及 R^{205} 分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

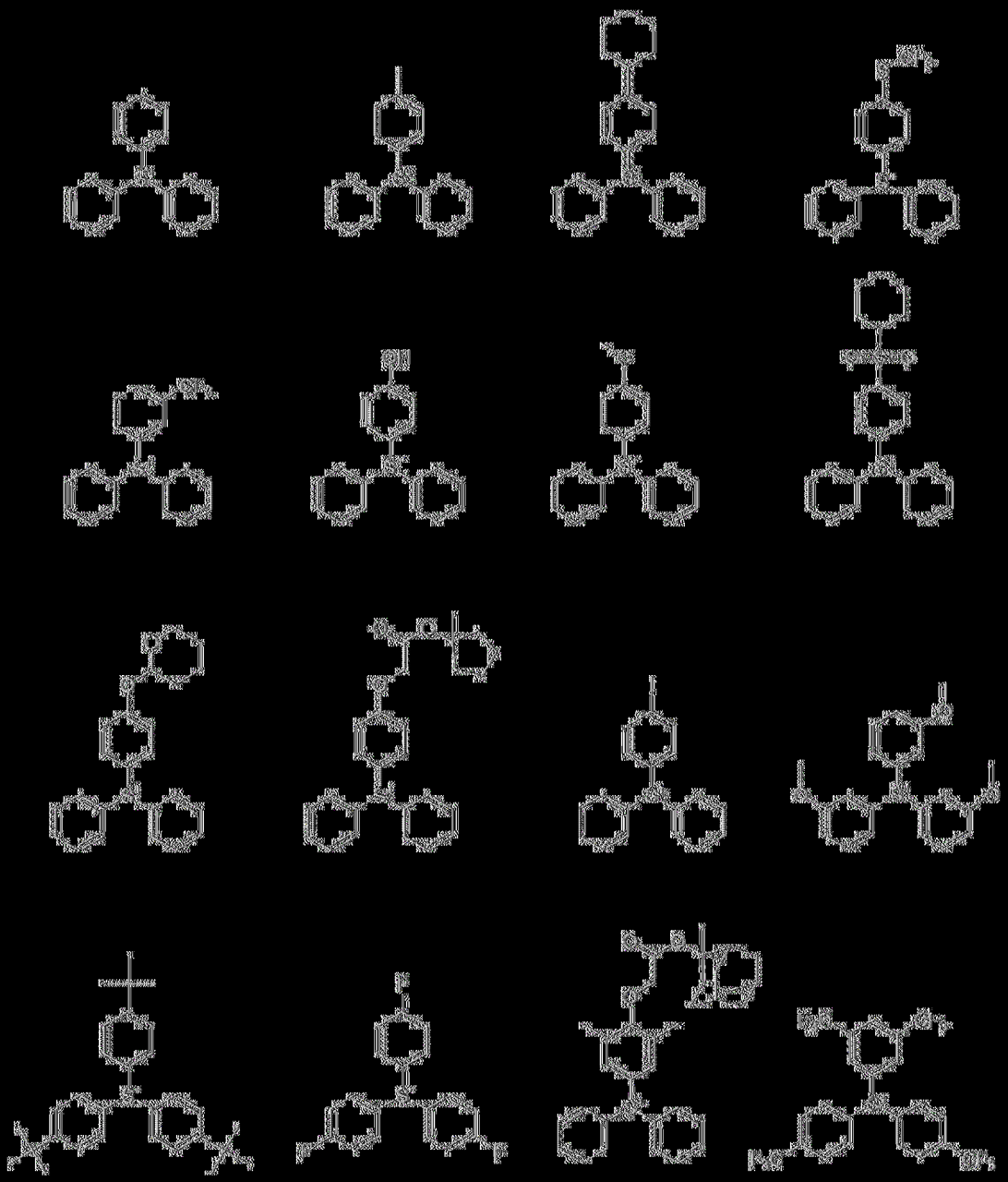
作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。R^{204} 及 R^{205} 的芳基亦可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子、或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯並呋喃、及苯並噻吩。

作為 R^{204} 及 R^{205} 的烷基及環烷基，較佳為碳數 1～10 的直鏈狀烷基或碳數 3～10 的支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、或戊基）、或碳數 3～10 的環烷基（例如，環戊基、環己基、或降冰片基）。

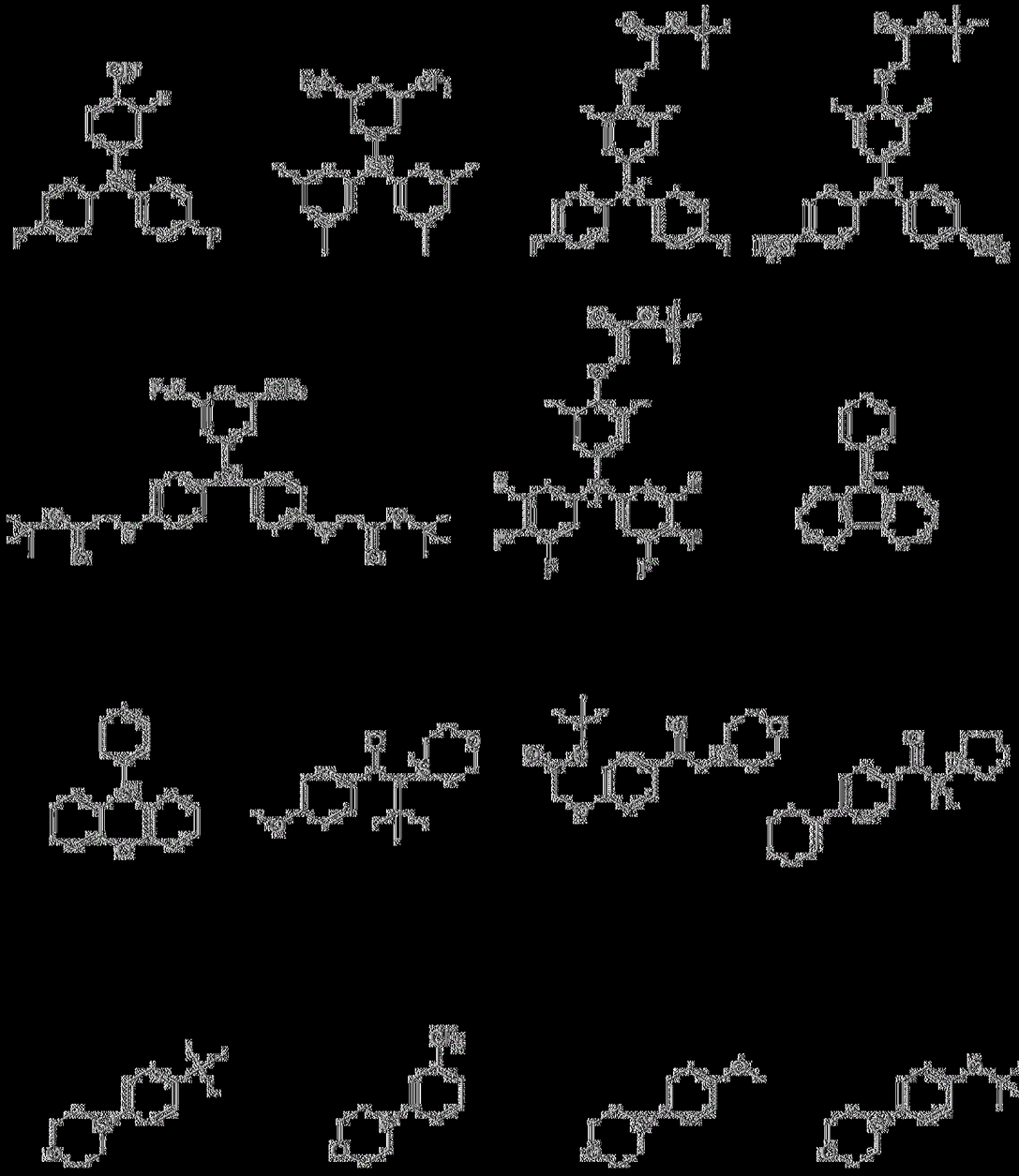
【0125】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基、及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如，碳數 1～15）、環烷基（例如，碳數 3～15）、芳基（例如，碳數 6～15）、烷氧基（例如，碳數 1～15）、鹵素原子、羥基、及苯硫基。R^{204} 及 R^{205} 的取代基可以為酸分解性基。

【0126】 以下示出有機陽離子之具體例，但本發明並非限定於此。

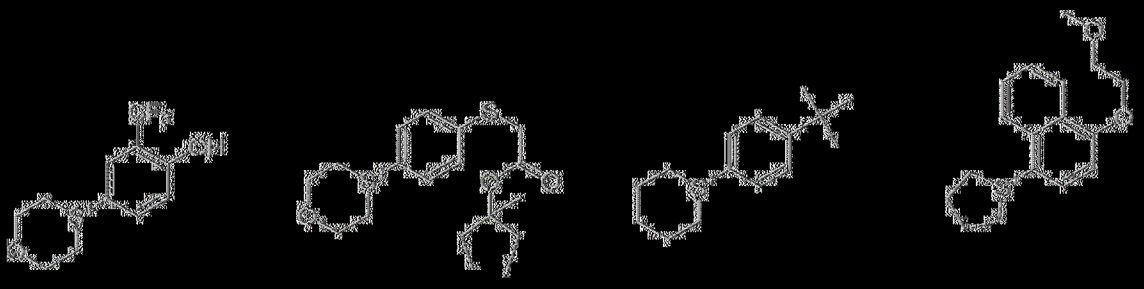
【0127】 [化學式 15]

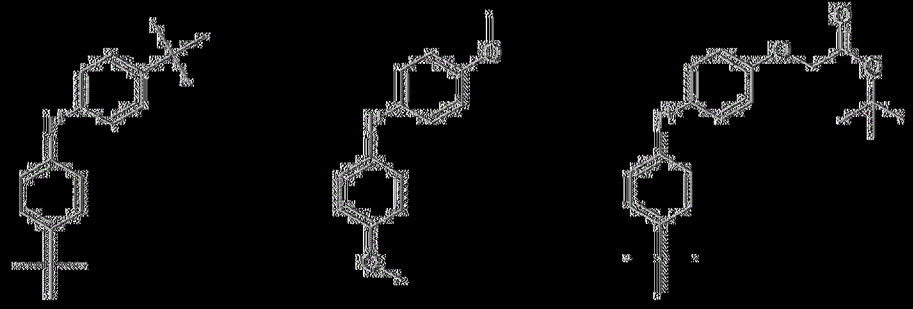


[0128] [化學式 16]



[(0129)]　[化學式 17]





[0130] 「M-X」中，X-係與質子鍵結而成的酸性化合物Ａ之酸解離常數Ａ（pKa（Ａ））為-1.50以下的陰離子。

上述酸解離常數Ａ只要滿足上述要件則並無特別限制，較佳為-8.00～-1.50，更佳為-6.00～-1.50，進一步較佳為-6.00～-1.90。

[0131] 作為陰離子，較佳有機陰離子。

作為有機陰離子，較佳為易進親核反應的能力極低的陰離子，更佳為非親核性陰離子。

[0132] 作為非親核性陰離子，例如，可舉出磺酸陰離子（脂肪族磺酸陰離子、芳香族磺酸陰離子、及樟腦磺酸陰離子等）。

[0133] 脂肪族磺酸陰離子中的脂肪族部位可以為直鏈狀或支鏈狀的烷基及環烷基中的任一種，較佳為碳數1～30的直鏈狀或支鏈狀烷基、或碳數3～30的環烷基。

上述烷基，例如，可以為氟烷基（可以具有氟原子以外的取代基。亦可以為全氟烷基）。

【0134】 作為芳香族磺酸陰離子中的芳基，較佳為碳數 6～14 的芳基，例如，可舉出苯基、甲苯基、及萘基。

又，芳香族磺酸陰離子亦可以具有苯基彼此經由氧原子鍵結的二苯醚結構。

作為芳香族磺酸陰離子，較佳為苯磺酸陰離子，更佳為被支鏈狀烷基或環烷基取代的苯磺酸陰離子。

【0135】 上述舉出的烷基、環烷基、及芳基可以具有取代基。作為取代基，並無特別限制，例如，可舉出硝基、氟原子及氯原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1～15）、烷基（較佳為碳數 1～10）、環烷基（較佳為碳數 3～15）、芳基（較佳為碳數 6～14）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2～7）、醯基（較佳為碳數 2～12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2～7）、烷硫基（較佳為碳數 1～15）、烷基磺醯基（較佳為碳數 1～15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1～15）、及芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6～20）。

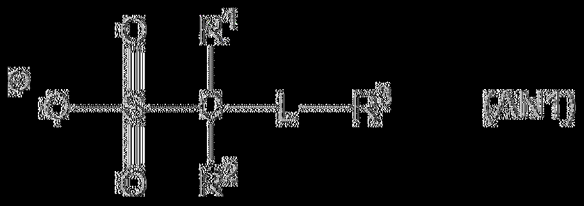
【0136】 作為其他非親核性陰離子，例如，可舉出氟化磷（例如，PF_6^-）、氟化硼（例如，BF_4^-）、及氟化銻（例如，SbF_6^-）。

【0137】 作為非親核性陰離子，較佳為磺酸的至少 α 位被氟原子取代的脂肪族磺酸陰離子、或被氟原子或者具有氟原子的基團取代的芳香族磺酸陰離子。

其中，更佳為全氟脂肪族磺酸陰離子（較佳為碳數 4～8）、或具有氟原子的苯磺酸陰離子，進一步較佳為九氟丁烷磺酸陰離子、全氟辛烷磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、或 3,5-雙（三氟甲基）苯磺酸陰離子。

【0138】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN1）表示的陰離子。

[0139] [化學式 18]



[0140] 式（AN1）中，R^1及R^2分別獨立地表示氫原子或取代基。

取代基並無特別限制，較佳為非拉電子基之基團。作為非拉電子基之基團，例如，可舉出烷基、鹵基、氧烷基、氧羰基烷基、胺基、烷取代的胺基、及烷取代的醯胺基。

作為非拉電子基之基團，分別獨立地，較佳為 R’、OH、OR’、OCOR’、NH_2、NR'_2、NHR’、或 NHCOR’。R’為一價的烷基。

[0141] 作為上述 R’所表示的一價的烷基，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、及丁基等烷基；乙烯基、丙烯基、及丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、及丁炔基等炔基等一價的直鏈狀或支鏈狀烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、及金剛烷基等環烷基；環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、及降冰片烯基等環烯基等一價的脂環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、及甲基蒽基等芳基；苄基、苯乙基、苯丙基、苯甲基、萘甲基等芳烷基等一價的芳香族烷基。

其中，R^1及R^2分別獨立地較佳為烷基（較佳為環烷基）或氫原子。

[0142] L 表示二價的連結基。

作為二價的連結基，例如，可舉出 -O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基（較佳為碳數 1～6）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（較佳為碳數 2～6）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。其中，作為二價的連結基，較佳為 -O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、$-SO_2-$、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-伸烷基-、或 -CONH-伸烷基-，

更佳為-O-CO-O-、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-、-CONH-、-SO_2-、或-COO-伸烷基。

【0143】 作為L，例如，較佳為由下述式（AN1-1）表示的基團。

$*^a$-$(CR^{2a}_2)_X$-Q-$(CR^{2b}_2)_Y$-$*^b$ （AN1-1）

【0144】 式（AN1-1）中，$*^a$表示與式（AN1）中的R^3的鍵結位置。

$*^b$表示與式（AN1）中的-$C(R^1)(R^2)$-的鍵結位置。

X及Y分別獨立地表示0～10的整數，較佳為0～3的整數。

R^{2a}及R^{2b}分別獨立地表示氫原子或取代基。

分別存在複數個R^{2a}及R^{2b}時，複數存在的R^{2a}及R^{2b}分別可以相同亦可以不同。

其中，Y為1以上時，與式（AN1）中的-$C(R^1)(R^2)$-直接鍵結的CR^{2b}_2中的R^{2b}係氟原子以外者。

Q表示$*^A$-O-CO-O-$*^B$、$*^A$-CO-$*^B$、$*^A$-CO-O-$*^B$、$*^A$-O-CO-$*^B$、$*^A$-O-$*^B$、$*^A$-S-$*^B$、或$*^A$-SO_2-$*^B$。

其中，式（AN1-1）中的X+Y為1以上，並且式（AN1-1）中的R^{2a}及R^{2b}均皆為氫原子時，Q表示$*^A$-O-CO-O-$*^B$、$*^A$-CO-$*^B$、$*^A$-O-CO-$*^B$、$*^A$-O-$*^B$、$*^A$-S-$*^B$、或$*^A$-SO_2-$*^B$。

$*^A$表示式（AN1）中的R^3側的鍵結位置，$*^B$表示式（AN1）中的-SO_3^-側的鍵結位置。

【0145】 式（AN1）中，R^3表示有機基。

上述有機基只要具有一個以上的碳原子則並無特別限制，可以為直鏈狀基團（例如，直鏈狀烷基），亦可以為支鏈狀基團（例如，第三丁基等支鏈狀烷基），又可以為環狀的基團。上述有機基可以具有取代基，亦可以不具有取代基。上述有機基可以具有雜原子（氧原子、硫原子、及/或氮原子

等），亦可以不具有雜原子。

[0146] 其中，R^3較佳為具有環狀結構的有機基。上述環狀結構可以為單環亦可以為多環，又可以具有取代基。包含環狀結構的有機基中的環較佳為與式（AN1）中的L直接鍵結。

上述具有環狀結構的有機基，例如，可以具有雜原子（氧原子、硫原子、及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。雜原子可以與形成環狀結構的一個以上的碳原子進行取代。

上述具有環狀結構的有機基，例如，較佳為環狀結構的烴基、內酯環基、及磺內酯環基。其中，上述具有環狀結構的有機基，較佳為具有環狀結構的烴基。

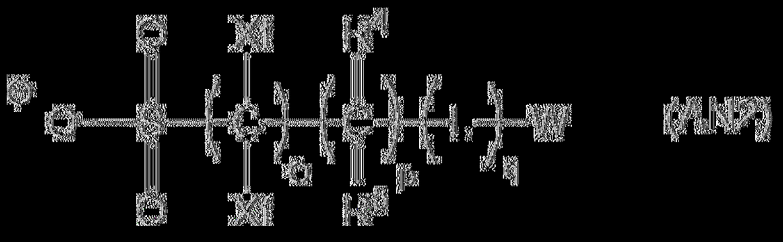
上述環狀結構的烴基，較佳為單環或多環的環烷基。此等基團可以具有取代基。

上述環烷基可以為單環（環丁基等）或多環（金剛烷基等），碳數較佳為5～12。

作為上述內酯基及磺內酯基，較佳為，例如，在上述的式（LC1-1）～（LC1-21）所表示的結構及式（SL1-1）～（SL1-3）所表示的結構的任一結構中，從構成內酯結構或磺內酯結構的環員原子中去除一個氫原子而成的基團。

[0147] 作為非親核性陰離子，亦較佳為日下述式（AN2）表示的陰離子。

[0148] [化學式 19]



(AN2)

【0149】 式（AN2）中，o 表示 1～3 的整數。p 表示 0～10 的整數。q 表示 0～10 的整數。

【0150】 Xf 分別獨立地表示氫原子、氟原子、被至少一個氟原子取代的烷基、或不具有氟原子的有機基。上述烷基的碳數，較佳為 1～10，更佳為 1～4。作為上述被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

存在複數個 Xf 時，Xf 分別可以相同亦可以不同。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1～4 的全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3。其中，較佳為雙方的 Xf 均為氟原子。

【0151】 R^4 及 R^5 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或被至少一個氟原子取代的烷基。存在複數個 R^4 及 R^5 時，R^4 及 R^5 分別可以相同亦可以不同。

上述烷基的碳數較佳為 1～4。上述烷基可以具有取代基。作為 R^4 及 R^5，較佳為氫原子。

【0152】 L 表示二價的連結基。L 的定義與式（AN1）中的 L 同義。

存在複數個 L 時，L 分別可以相同亦可以不同。

作為上述二價的連結基，較佳為-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、-CONH-、或碳數 1～17 的烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、或伸烯基）。

此外，上述烴基可以具有取代基。作為上述取代基，例如，可舉出鹵素原子、羥基、羧基、碳數 1～7 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的醯基、碳數 1～5 的烷氧基羰基、及碳數 6～8 的芳基。又，構成上述伸環烷基的伸甲基中一個以上可以被-O-、-S-、或-CO-取代。

其中，作為二價的連結基，較佳為-O-、-CO-、伸烷基、或伸環烷基。

【0153】 作為 $(L)_q$，例如，較佳為由式（AN2-1）表示的基團。

$$*^a\text{-}(Rt_1)_x\text{-}Q_1\text{-}((Rt_2)_y\text{-}Q_2)_z\text{-}*^b \qquad (AN2\text{-}1)$$

式（AN2-1）中，＊[a]表示與式（AN2）中的 $C(R^4)(R^5)$的鍵結位置。＊[b]表示與式（AN2）中的 W 的鍵結位置。

x、y、及 z 分別獨立地表示 0～10 的整數，較佳為 0～3，更佳為 1～2。

Rt_1 及 Rt_2 分別獨立地表示二價的烴基。

作為上述烴基，可舉出伸烷基（較佳為碳數 1～7）、伸環烷基（較佳為碳數 3～17）、及伸烯基（較佳為碳數 2～8）。此外，上述烴基可以具有取代基，且構成上述伸環烷基的伸甲基可以被-O-、-CO-、-S-或-SO_2-取代。

Q_1 表示-COO-、-CO-、-O-、-O-CO-O-、-S-、-CONH-、-SO-、或-SO_2-，較佳為-COO-、-CO-、或-O-。

y 為 0 時，Q_2 為單鍵，y 為 1 以上的整數時，Q_2 表示單鍵或在 Q_1 中舉出的二價的連結基。作為 Q_2，較佳為單鍵、-COO-、-CO-、或-O-。

存在複數個 Rt_1、Rt_2、及 Q_2 時，複數存在的 Rt_1、Rt_2、及 Q_2 分別可以相同亦可以不同。

【0154】　W 表示含有環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀有機基。

作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基、及雜環基。

上述脂環基可以為單環，亦可以為多環。作為單環的脂環基，例如，可舉出環戊基、環己基、及環辛基等單環的環烷基。作為多環的脂環基，例如，可舉出降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基、十氫萘基、及金剛烷基等多環的環烷基。

其中，較佳為降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等碳數 7 以上的具有大體積結構的脂環基。

上述芳基可以為單環或多環。作為芳基，例如，可舉出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

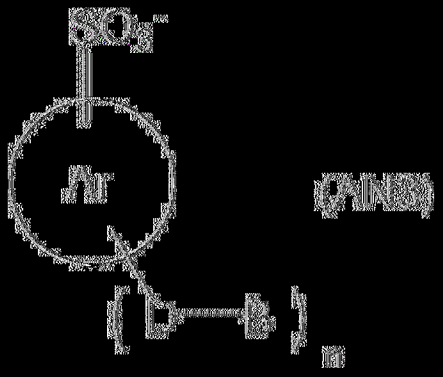
上述雜環其可以為單環或多環。其中，為多環的雜環其時，能夠進一步抑制酸的擴散。雜環其可以具有芳香族性，亦可以不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如，可舉出呋喃環、噻吩環、苯並呋喃環、苯並噻吩環、二苯並呋喃環、二苯並噻吩環、及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如，可舉出四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環、及十氫異喹啉環。作為雜環其，較佳為單環或者多環的內酯環、或單環或者多環的磺內酯環。

[0155] 上述環狀的有機其可以具有取代其。作為上述取代其，例如，可舉出烷其（可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一者，較佳為碳數 1～12）、環烷其（可以為單環、多環、及螺環中的任一者，較佳為碳數 3～20）、芳其（較佳為碳數 6～14）、羥其、烷氧其、酯其、醯胺其、胺甲酸酯其、脲其、硫醚其、磺醯胺其、及磺酸酯其。此外，構成環狀有機其的碳（有助於環形成的碳）可以為羰其碳。

[0156] 作為式（AN2）所表示的陰離子，較佳為 $SO_3^-CF_2CH_2OCO-(L)_q'-W$、$SO_3^-CF_2CHFCH_2OCO-(L)_q'-W$、$SO_3^-CF_2COO-(L)_q'-W$、$SO_3^-CF_2CF_2CH_2CH_2-(L)_q-W$、或 $SO_3^-CF_2CH(CF_3)OCO-(L)_q'-W$。在此，L、q 及 W 與式（AN2）相同。q'表示 0～10 的整數。

[0157] 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN3）表示的芳香族磺酸陰離子。

[0158] [化學式 20]



【0159】 式（AN3）中，Ar 表示可以具有取代基的芳香環。所表示的芳香環可以為單環及多環中的任一種。

又，Ar 所表示的芳香環可以為芳香族烴環及芳香族雜環中的任一種，但較佳為芳香族烴環。

Ar 所表示的芳香環中的環員原子數較佳為 5～20，更佳為 6～12。

其中，作為 Ar 所表示的芳香環，較佳為苯環。

作為 Ar 所表示的芳香環可以具有的取代基，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子）及羥基。

n 表示 0 以上的整數。作為 n，較佳為 1～4，更佳為 2～3，進一步較佳為 3。

【0160】 D 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，可舉出醚基、硫醚基、羰基、亞碸基、碸基、磺酸酯基、酯基、及由此等兩種以上之組合構成的基團。

【0161】 B 表示烴基。B 所表示的烴基可以為脂肪族烴基及芳香族烴基中的任一種。

B 所表示的脂肪族烴基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為環狀。

B 所表示的脂肪族烴基的碳數較佳為 1～20，更佳為 1～10。

其中，作為 B 所表示的脂肪族烴基，較佳為碳數 1～10 的烷基（甲基、異丙基、環己基、及降冰片基等），更佳為碳數 1～10 的環狀烷基。

【0162】 B 所表示的芳香族烴基可以為單環及多環中的任一種。B 所表示的芳香族烴基的碳數較佳為 5～20，更佳為 6～12。

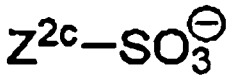
又，B 所表示的芳香族烴基亦可以進一步具有取代基。作為芳香族烴基可以具有的取代基，可舉出碳數 1～10 的烷基、鹵素原子（較佳為氟原子）、

及羥基等。

其中，作為 B 所表示的芳香族烴基，較佳為可以具有取代基的苯基。

【0163】 又，作為非親核性陰離子，亦可舉出由下述式（d1-2）表示的陰離子。

【0164】 [化學式 21]



（d1-2）

【0165】 式（d1-2）中，Z^{2c} 表示可以具有取代基的碳數 1～30 的烴基（其中，與 S 相鄰的碳原子未被氟原子或全氟烷基所取代）。

Z^{2c} 中的上述烴基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，又可以具有環狀結構。又，上述烴基中的碳原子（較佳為上述烴基具有環狀結構時的、作為環員原子的碳原子）可以為羰基碳。作為上述烴基，例如，可舉出具有可以具有取代基的降冰片基的基團。形成上述降冰片基的碳原子可以為羰基碳。

式（d1-2）中的「Z^{2c}-SO_3^-」較佳為與上述式（AN1）～（AN3）所表示的陰離子不同。例如，Z^{2c} 較佳為芳基以外者。例如，Z^{2c} 中的、相對於-SO_3^- 為 α 位及 β 位的原子較佳為具有氟原子作為取代基的碳原子以外的原子。例如，Z^{2c} 中相對於-SO_3^- 為 α 位的原子及/或 β 位的原子較佳為環狀基中的環員原子。

【0166】 從所形成的圖案的截面形狀更加矩形化之觀點而言，光酸產生劑的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.5～50.0 質量%，更佳為 1.0～30.0 質量%，進一步較佳為 1.0～25.0 質量%。

光酸產生劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。光阻組成物含有兩種以上光酸產生劑時，較佳為此等之合計含量在上述範圍內。

【0167】　〔酸擴散控制劑〕

本發明之光阻組成物含有至少兩種酸擴散控制劑：第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑。

酸擴散控制劑係由陽離子和陰離子構成的化合物，其中，將上述酸擴散控制劑的陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數（pKa（Q））超過-1.50。換言之，上述酸擴散控制劑係產生酸的鎓鹽，該酸相對於從上述光酸產生劑產生的酸為弱酸。

當此等酸擴散控制劑與從光酸產生劑產生的酸碰撞時，從光酸產生劑產生的酸與酸擴散控制劑的陽離子進行交換，釋放出催化性能更低的弱酸。藉由該反應，在外表上，酸擴散控制劑作為猝滅劑發揮作用，該猝滅劑捕獲從光酸產生劑等產生的酸，並抑制未曝光部中的酸與上述樹脂的反應。

【0168】　以下，詳細描述第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑。

【0169】　＜第一酸擴散控制劑＞

第一酸擴散控制劑係由第一陽離子及第一陰離子構成的酸擴散控制劑。

【0170】　（第一陽離子）

第一陽離子係 ClogP 值為 5.400～6.000 的陽離子。

從在形成光阻圖案時，第一陽離子變得適當地親水並擴散到親水性的曝光部，從而在曝光部與未曝光部之間的邊界部容易淬滅酸之觀點而言，第一陽離子之 ClogP 值更佳為 5.600～6.000。

第一陽離子只要係 ClogP 值在上述範圍內之有機陽離子則並無特別限制，例如，可舉出銕陽離子、銨陽離子、及碘鎓陽離子。其中，作為第一陽離子，較佳為銕陽離子。

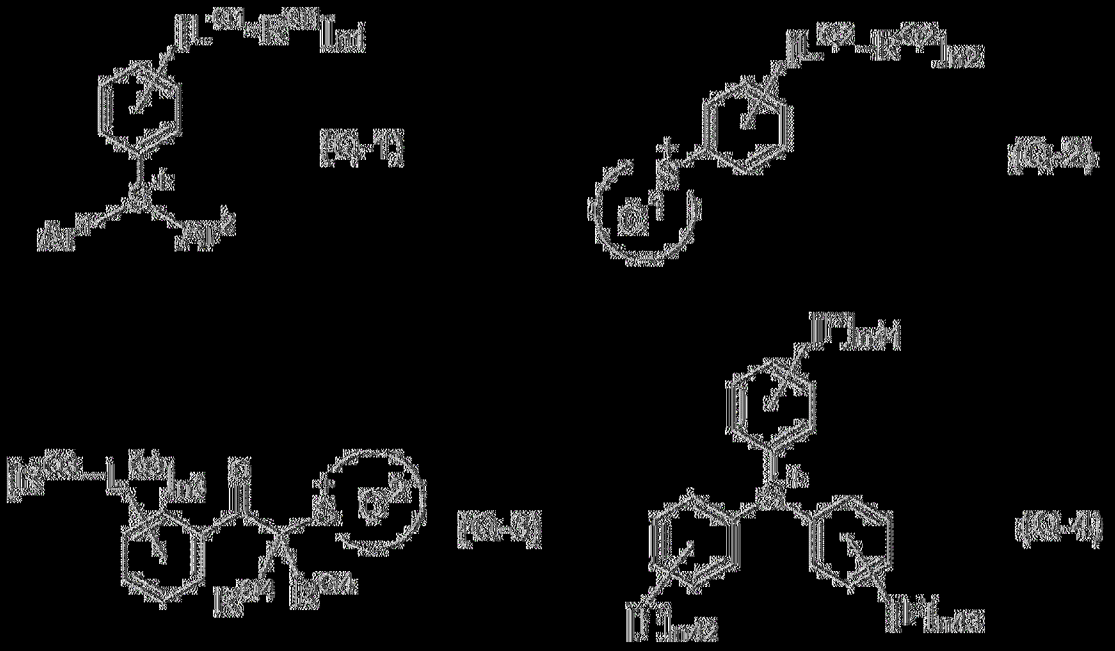
作為上述有機陽離子，例如，可使用可包含在上述光酸產生劑中的有機陽離子。

[0171] 第一陽離子為銨陽離子時，作為第一陽離子，較佳為上述陽離子（Zal），更佳為陽離子（Zal-1）或陽離子（Zal-3b），進一步較佳為陽離子（Zal-1）。

第一陽離子為碘鎓陽離子時，作為第一陽離子，較佳為上述陽離子（Zall）。

[0172] 第一陽離子為銨陽離子時，作為第一陽離子，較佳為選自由式（Q-1）表示的陽離子～由式（Q-4）所表示的陽離子所組成之群組中的陽離子。

[0173] [化學式22]



[0174] 式（Q-1）中，L^{Q1}表示單鍵或二價的連結基。n1為2以上時，複數個L^{Q1}可以相同亦可以不同。

作為L^{Q1}所表示的二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、及此等複數個連結而成的連結基（例如，-CO-O-）。

作為L^{Q1}，較佳為單鍵、-CO-O-（酯鍵）、或$-SO_2-$。

[0175] R^{Q1}表示烷基。n1為2以上時，複數個R^{Q1}可以相同亦可以不同。

R^{Q1} 所表示的烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～3。

R^{Q1} 所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為直鏈狀或環狀。

R^{Q1} 所表示的烷基可以在碳-碳鍵之間具有醚性氧原子。烷基為環狀時，可以具有醚性氧原子作為環員原子。

作為上述烷基，較佳為甲基、乙基、環己基、或 2-四氫吡喃基。

【0176】 n1 表示 1～3 的整數。n1 較佳為 1 或 2，更佳為 1。

【0177】 Ar^1 及 Ar^2 分別獨立地表示芳基。

作為 Ar^1 及 Ar^2 所表示的芳基，例如，可舉出苯基及萘基，較佳為苯基。

Ar^1 與 Ar^2 可以經由單鍵或-O-相互鍵結。

【0178】 式（Q-2）中，C^1 表示含有銨陽離子部位的、碳數 4 或 5 的脂環結構。

【0179】 L^{Q2} 表示單鍵或二價的連結基。n2 為 2 以上時，複數個 L^{Q2} 可以相同亦可以不同。

作為 L^{Q2} 所表示的二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、及此等複數個連結而成的連結基。

作為 L^{Q2}，較佳為單鍵。

【0180】 R^{Q2} 表示烷基。n2 為 2 以上時，複數個 R^{Q2} 可以相同亦可以不同。

R^{Q2} 所表示的烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～4。

R^{Q2} 所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為直鏈狀或支鏈狀。

作為上述烷基，較佳為第三丁基。

【0181】 n2 表示 1～3 的整數。n2 較佳為 1 或 2，更佳為 1。

【0182】 式（Q-3）中，C^2 表示含有銃陽離子部位的、碳數 4 或 5 的脂環結構。

【0183】 L^{Q3} 表示單鍵或二價的連結基。n3 為 2 以上時，複數個 L^{Q3} 可以相同亦可以不同。

作為 L^{Q3} 所表示的二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、及此等複數個連結而成的連結基。

作為 L^{Q3}，較佳為單鍵。

【0184】 R^{Q3} 表示烷基。n3 為 2 以上時，複數個 R^{Q3} 可以相同亦可以不同。

R^{Q3} 所表示的烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～6。

R^{Q3} 所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為環狀。

作為上述烷基，較佳為環己基。

【0185】 n3 表示 1～3 的整數。n3 較佳為 1 或 2，更佳為 1。

【0186】 R^{Q4} 分別獨立地表示烷基。

R^{Q4} 所表示的烷基的碳數較佳為 1～5，更佳為 1 或 2。

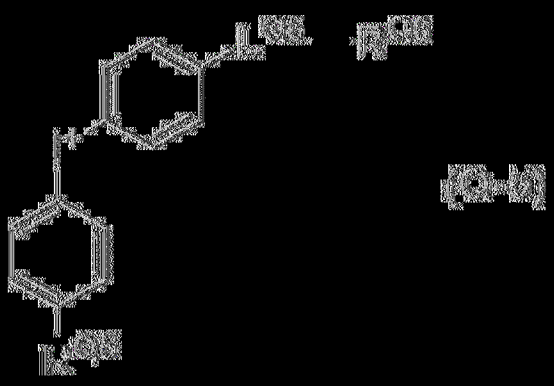
R^{Q4} 所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

【0187】 式（Q-4）中，n41、n42、及 n43 分別獨立地表示 0 或 1，且 n41、n42 及 n43 之總和為 1～3。

n41、n42 及 n43 之總和較佳為 1 或 3。

【0188】 第一陽離子為碘鎓陽離子時，作為第一陽離子，較佳為由式（Q-5）表示的陽離子。

[0189] [化學式 23]



[0190] 式（Q-5）中，L^{Q5} 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L^{Q5} 所表示的二價的連結基，可舉出伸烷基、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、及此等複數個連結而成的連結基（例如，O-伸烷基-CO-O-）。

伸烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為直鏈狀。伸烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～6，進一步較佳為 1 或 2。

[0191] R^{Q5} 及 R^{Q6} 分別獨立地表示烷基。

上述烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～4。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為支鏈狀。

作為上述烷基，較佳為第三丁基。

[0192] （第一個陰離子）

第一陰離子的種類並無特別限制，只要酸解離常數 B（由第一陰離子及質子構成的酸化合物之酸解離常數）大於 -1.50 即可。

作為第一陰離子，較佳為有機陰離子。

作為有機陰離子，較佳為引起親核反應的能力極低的陰離子，更佳為非親核性陰離子。

[0193] 第一陰離子與質子鍵結而成的酸性化合物 B 之 pKa（B）只要大於 -1.50 則並無特別限制，較佳為比 pKa（A）大 0.50 以上，更佳為大 1.00 以上，進一步較佳為大 2.00 以上。又，pKa（B）與 pKa（A）之差（pKa（B）

-pKa（A））的上限並無特別限制，較佳為 15.00 以下，更佳為 10.00 以下。

pKa（B）較佳為-1.00 以上，更佳為 0.00 以上，進一步較佳為 0.50 以上。

上限並無特別限制，但較佳為 10.00 以下，更佳為 8.00 以下，進一步較佳為 6.00 以下。

【0194】 作為第一陰離子，例如，可舉出磺酸陰離子、羧酸陰離子、磺醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、及參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子，能夠適當調整 pKa（A）與 pKa（Q）的關係之觀點而言，較佳為羧酸陰離子、磺醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯基）亞胺陰離子、或參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子，更佳為羧酸陰離子。

又，第一陰離子亦較佳為含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種（更佳為氟原子）的陰離子。

第一陰離子含有氟原子時，氟原子數較佳為 1～10，更佳為 1～7。

【0195】 作為第一陰離子，較佳為由式（C-1）表示的陰離子、由式（C-2）表示的陰離子、或由式（C-3）表示的陰離子。

式（C-1） R^{C1}-COO^-

式（C-2） R^{C2}-L^{C1}-COO^-

式（C-3） R^{C3}-CO-N^--SO_2-L^{C2}-R^{C4}

【0196】 式（C-1）中，R^{C1} 表示可以具有取代基的芳基、或可以具有取代基的烷基。

構成 R^{C1} 所表示的芳基的芳香環中的環員原子數較佳為 5～20，更佳為 5～10。

作為芳基，可舉出苯基或萘基，較佳為苯基。

芳基具有取代基時，芳基所具有的取代基數較佳為 1～3，更佳為 1 或

2。

芳基可以具有的取代基並無特別限制，可舉出羥基、或可以具有鹵素原子的烷基。

可以具有鹵素原子的烷基的碳數較佳為 1～3，更佳為 1。

作為烷基可以具有的鹵素原子，較佳為氟原子。

可以具有烷基的烷基，亦可以為全氟烷基。

【0197】 R^{C1} 所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為直鏈狀烷基。

烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5，進一步較佳為 1～3。

烷基具有取代基時，烷基所具有的取代基數較佳為 1～10，更佳為 1～7。

烷基可以具有的取代基並無特別限制，可舉出羥基、或鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0198】 式（C-2）中，R^{C2} 表示雜環基。

作為雜環基，可舉出芳香族雜環及非芳香族雜環，較佳為非芳香族雜環。

非芳香族雜環的環員原子數較佳為 4～8，更佳為 4～6。

L^{C1} 表示單鍵或伸甲基。

【0199】 式（C-3）中，R^{C3} 表示可以具有取代基的烷基。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，較佳為直鏈狀或支鏈狀烷基。

R^{C3} 所表示的烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5，進一步較佳為 1～3。

烷基具有取代基時，烷基所具有的取代基數較佳為 1～10，更佳為 1～7。

烷基可以具有的取代基並無特別限制，可舉出羥基、或鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0200】 L^{C2}表示單鍵或伸甲基。

【0201】 R^{C4}表示脂環式烴環，脂環式烴環中的伸甲基可以被-O-、-CO-、-S-、或-SO_2-取代。

脂環式烴環可以為單環，亦可以為多環，較佳為多環。

脂環式烴環的碳數較佳為1～20，更佳為1～10。

作為脂環式烴環，例如，可舉出金剛烷環及降冰片烷環等。金剛烷環及降冰片烷環中的伸甲基可以被-O-、-CO-、-S-、或-SO_2-取代。

【0202】 從所形成的圖案的截面形狀更加矩形化之觀點而言，第一酸擴散控制劑的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為0.1～15.0質量%，更佳為1.0～15.0質量%。

第一酸擴散控制劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。光阻組成物含有兩種以上第一酸擴散控制劑時，較佳為此等之合計含量在上述範圍內。

又，從本發明的效果更優異之觀點而言，第一酸擴散控制劑的含量相對於光酸產生劑、第一酸擴散控制劑、及第二酸擴散控制劑的合計莫耳量，較佳為15莫耳%以下，更佳為12莫耳%以下，進一步較佳為10莫耳%以下。

下限並無特別限制，但較佳為0.1莫耳%以上。

【0203】 ＜第二酸擴散控制劑＞

第二酸擴散控制劑係由第二陽離子及第二陰離子構成的酸擴散控制劑。

【0204】 （第二陽離子）

第二陽離子係ClogP值為8.000以上的有機陽離子。

ClogP值的上限並無特別限制，但較佳為15.000以下。

第二陽離子只要係 ClogP 值在上述範圍內之有機陽離子則並無特別限制，例如，可舉出鋶陽離子、銨陽離子、及碘鎓陽離子。其中，作為第二陽離子，較佳為鋶陽離子。

又，第二陽離子亦較佳為含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種（更佳為氟原子）的陽離子。

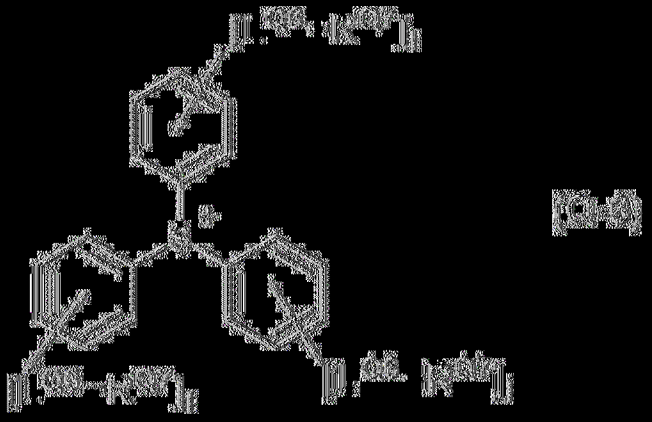
作為上述有機陽離子，例如，可使用可包含在上述光酸產生劑中的有機陽離子。

[0205] 第二陽離子係鋶陽離子時，作為第二陽離子，較佳為上述陽離子（Za1），更佳為陽離子（Za1-1）。

第二陽離子為碘鎓陽離子時，作為第二陽離子，較佳為上述陽離子（Za11）。

[0206] 其中，作為第二陽離子，較佳為下式（Q-6）表示的陽離子。

[0207] [化學式 24]



[0208] 式（Q-6）中，L^{Q6} 分別獨立地表示單鍵或二價的連結基。

作為 L^{Q6} 所表示的二價的連結基，可舉出碳數 1～10 的伸烷基、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、及此等複數個連結而成的連結基。

作為 L^{Q6} 所表示的二價的連結基，較佳為單鍵、-O-CH_2-COO-、或 S-CH_2-COO-。

【0209】 R^{Q7}分別獨立地表示可以具有取代基的烷基或鹵素原子。

R^{Q7}所表示的烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。又，上述烷基的碳數較佳為1～10，更佳為1～4。

烷基具有取代基時，烷基所具有的取代基數較佳為1～10，更佳為1～7。

烷基可以具有的取代基並無特別限制，可舉出羥基、或鹵素原子（較佳為氟原子）。R^{Q7}可以為烷基中的一個以上的氫原子被氟原子取代而成的氟烷基，較佳為全氟烷基。

作為上述烷基，較佳為甲基、乙基、第三丁基、三氟甲基、除去金剛烷的2位的氫原子而成的基團、或除去2-甲基金剛烷的2位的氫原子而成的基團。

【0210】 l分別獨立地表示1～5的整數。

l較佳為1～3，更佳為1或2。

【0211】 （第二陰離子）

第二陰離子的種類並無特別限制，只要酸解離常數C（由第二陰離子及質子構成的酸化合物之酸解離常數）大於-1.50即可。

作為第二陰離子，較佳有機陰離子。

作為有機陰離子，較佳為引起親核反應的能力極低的陰離子，更佳為非親核性陰離子。

【0212】 第二陰離子與質子鍵結而成的酸性化合物C之pKa（C）只要大於-1.50則並無特別限制，較佳為比pKa（A）大0.50以上，更佳為大1.00以上，進一步較佳為大2.00以上。又，pKa（C）與pKa（A）之差（pKa（C）-pKa（A））的上限並無特別限制，較佳為15.00以下，更佳為10.00以下。

pKa（C）較佳為-1.00以上，更佳為0.00以上，進一步較佳為0.50以

上。

上限並無特別限制，但較佳為 10.00 以下，更佳為 8.00 以下，進一步較佳為 6.00 以下。

【0213】 第二陰離子之具體態樣及較佳態樣與第一陰離子之具體態樣及較佳態樣相同。

【0214】 從所形成的圖案的截面形狀更加矩形化之觀點而言，第二酸擴散控制劑的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.1～50.0 質量%，更佳為 1.0～50.0 質量%，進一步較佳為 1.0～20.0 質量%。

第二酸擴散控制劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。光阻組成物含有兩種以上第二酸擴散控制劑時，較佳為此等之合計含量在上述範圍內。

【0215】 光阻組成物可以具有上述以外的酸擴散控制劑。

作為上述以外的酸擴散控制劑，例如，可舉出鹼性化合物、具有氮原子且具有藉由酸的作用而脫離的基團的低分子化合物、及藉由光化射線或放射線之照射而酸擴散控制能力降低或消失的化合物。

例如，可使用國際公開第 2020/066824 號之段落[0132]～[0164]中所記載的化合物、以及美國專利申請公開 2016/0070167A1 號之段落[0627]～[0664]、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號之段落[0095]～[0187]、美國專利申請公開 2016/0237190A1 號之段落[0403]～[0423]、及美國專利申請公開 2016/0274458A1 號之段落[0259]～[0328]中所揭示之公知的化合物。

【0216】 上述之，一種以上的光酸產生劑與第一酸擴散控制劑或第二酸擴散控制劑可以經由共價鍵鍵結。以下，將光酸產生劑與第一酸擴散控制劑或第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結而得的化合物稱為「鍵結物」。

作為鍵結物，可以為光酸產生劑與第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結

而得的化合物，亦可以為光酸產生劑與第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結而得的化合物。又，如後所述，作為鍵結物，可以為兩種以上的光酸產生劑與第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結而得的化合物，亦可以為兩種以上的光酸產生劑與第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結而得的化合物。

光阻組成物中所含的鍵結物，可以僅為一種，亦可以為兩種以上。除了鍵結物之外，光阻組成物可以包含不形成鍵結物的其他光酸產生劑，或者亦可以包含不形成鍵結物的其他酸擴散控制劑。

光阻組成物包含上述鍵結物時，從本發明的效果更優異之觀點而言，較佳為以下的態樣 1～3。

態樣 1：包含兩種光酸產生劑與第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的任一種酸擴散控制劑（以下，亦稱為酸擴散控制劑 X）經由共價鍵鍵結而成的第一鍵結物、一種光酸產生劑與酸擴散控制劑 X 經由共價鍵鍵結而成的第二鍵結物、及第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的另一種酸擴散控制劑之態樣。

態樣 2：包含一種光酸產生劑與第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的任一種經由共價鍵鍵結而成的鍵結物、第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的另一種酸擴散控制劑、及作為與鍵結物不同的化合物的光酸產生劑之態樣。

態樣 3：包含一種光酸產生劑與第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的任一種經由共價鍵鍵結而成的鍵結物、及第一酸擴散控制劑及第二酸擴散控制劑中的另一種酸擴散控制劑之態樣。

【0217】 當光酸產生劑與第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩者經由單鍵或二價的連結基鍵結。作為上述二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、二價的烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基、

及伸芳基等）、及此等複數個連結而成的連結基。上述二價的烴基可以具有氟原子或碘原子作為取代基。

當光酸產生劑與第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為光酸產生劑中的陰離子與第一酸擴散控制劑中的第一陰離子經由共價鍵鍵結，亦可以為光酸產生劑中的陽離子與第一酸擴散控制劑中的第一陽離子經由共價鍵鍵結。從易於合成之觀點而言，較佳為光酸產生劑中的陰離子與第一酸擴散控制劑中的第一陰離子經由共價鍵鍵結而得的鍵結物。

此外，作為光酸產生劑與第一酸擴散控制劑共價鍵合的態樣之一例，可舉出除去光酸產生劑中的一個原子而形成的殘基與除去第一酸擴散控制劑中的一個原子而形成的殘基經由單鍵或二價的連結基鍵結的態樣。

當光酸產生劑與第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩種光酸產生劑與一種第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結。當兩種光酸產生劑與一種第一酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩種光酸產生劑中的陰離子與第一酸擴散控制劑中的第一陰離子經由共價鍵鍵結，亦可以為光酸產生劑中的陽離子與第一酸擴散控制劑中的第一陽離子經由共價鍵鍵結。

【0218】 當光酸產生劑與第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩者經由單鍵或二價的連結基鍵結。作為上述二價的連結基，可舉出-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、二價的烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基、及伸芳基等）、及此等複數個連結而成的連結基。上述二價的烴基可以具有氟原子或碘原子作為取代基。

當光酸產生劑與第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為光酸產生劑中的陰離子與第二酸擴散控制劑中的第二陰離子經由共價鍵鍵結，亦可以為光酸產生劑中的陽離子與第二酸擴散控制劑中的第二陽離子經由共價鍵鍵結。從易於合成之觀點而言，較佳為光酸產生劑中的陰離子與第二酸

擴散控制劑中的第二陰離子經由共價鍵鍵結而得的鍵結物。

此外，作為光酸產生劑與第二酸擴散控制劑共價鍵合的態樣之一例，可舉出除去光酸產生劑中的一個原子而形成的殘基與除去第二酸擴散控制劑中的一個原子而形成的殘基經由單鍵或二價的連結基鍵結的態樣。

當光酸產生劑與第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩種光酸產生劑與一種第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結。當兩種光酸產生劑與一種第二酸擴散控制劑經由共價鍵鍵結時，可以為兩種光酸產生劑中的陰離子與第二酸擴散控制劑中的第二陰離子經由共價鍵鍵結，亦可以為光酸產生劑中的陽離子與第二酸擴散控制劑中的第二陽離子經由共價鍵鍵結。

【0219】 鍵結物的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.1～50.0 質量%，更佳為 1.0～40.0 質量%，進一步較佳為 1.0～35.0 質量%，特佳為 1.0～35.0 質量%。

【0220】 〔疏水性樹脂〕

光阻組成物可以進一步含有與特定樹脂不同的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏在於光阻膜之表面，但與界面活性劑不同，其分子內並非一定要具有親水基，亦可以無助於極性物質及非極性物質的均勻混合。

作為經添加疏水性樹脂而帶來的效果，可舉出控制光阻膜表面相對於水的靜態及動態之接觸角，以及抑制逸氣。

【0221】 從對膜表層偏在化之觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子、及包含於樹脂的側鏈部分之 CH_3 部分結構中之任一種以上，更佳為具有兩種以上。

上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

作為疏水性樹脂，可舉出國際公開第 2020/004306 號之段落[0275]～[0279]中所記載之化合物。

【0222】 疏水性樹脂可以單獨使用一種，亦可以將兩種以上組合使用。

本發明之光阻組成物含有疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.01～20.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%。

【0223】 〔界面活性劑〕

光阻組成物可以含有界面活性劑。

含有界面活性劑時，能夠形成密著性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

作為界面活性劑，較佳為氟系及/或矽系界面活性劑，從環境限制之觀點而言，更佳為矽系界面活性劑。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如，可舉出國際公開第 2018/193954 號之段落[0218]及[0219]中所記載的界面活性劑。

【0224】 界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以將兩種以上組合使用。

光阻組成物包含界面活性劑時，界面活性劑的含量相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.0001～2.0 質量%，更佳為 0.0005～1.0 質量%，進一步較佳為 0.1～1.0 質量%。

【0225】 〔溶媒〕

光阻組成物較佳為含有溶媒。

溶媒較佳為包含：(CP) 丙二醇單烷基醚羧酸酯；以及 (M2) 選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯及碳酸伸烷基酯所組成之群組中的至少一個。

【0226】 從提高光阻組成物的塗佈性及減少圖案的顯影缺陷數之觀點而言，較佳為將上述溶媒與特定樹脂組合起來。由於上述樹脂的溶解性、沸點

及黏度的平衡良好，故上述溶媒能夠抑制光阻膜的膜厚不均及旋塗過程中產生析出物等。

成分（CP）及成分（M2）之詳細，記載於國際公開第 2020/004306 號之段落[0218]～[0226]中，此等內容併入本說明書中。

【0227】 上述溶媒亦可以進一步含有成分（CP）及成分（M2）以外的成分。

溶媒進一步含有成分（CP）及成分（M2）以外的成分時，成分（CP）及成分（M2）以外的成分的含量相對於溶媒之總量，較佳為 5～30 質量%。

【0228】 從進一步改善光阻組成物的塗佈性之觀點而言，光阻組成物中的溶媒的含量較佳為 70～95.5 質量%，更佳為 80～99 質量%。

【0229】 〔其他添加劑〕

光阻組成物可以含有上述以外的其他添加劑。

作為其他添加劑，亦可舉出含有溶解抑制化合物（分子量為 3000 以下的化合物，其藉由酸的作用分解從而降低在有機系顯影液中的溶解性）、染料、增塑劑、光增感劑、光吸收劑、及促進對顯影液的溶解性的化合物（例如，分子量為 1000 以下的酚類化合物、及含有羰基的脂環族或者脂肪族化合物）。

【0230】 光阻組成物可以含有水，但較佳為其含量較少。

水的含量相對於光阻組成物的總質量，較多情形為 1～30000 質量 ppm，較佳為 10000 質量 ppm 以下，更佳為 5000 質量 ppm 以下，進一步較佳為 1000 質量 ppm 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppm。

【0231】 光阻組成物可以含有殘留單體，但較佳為其含量較少。作為上述殘留單體，例如，可舉出在上述特定樹脂的合成中所使用的單體。

殘餘單體的含量相對於光阻組成物的總質量，較多情形為 1～30000 質

量 ppm，較佳為 10000 質量 ppm 以下，更佳為 5000 質量 ppm 以下，進一步較佳為 1000 質量 ppm 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppm。

【0232】 本說明書之光阻組成物亦適合用作 EUV 曝光用光阻組成物。

EUV 光的波長為 13.5nm，與 ArF（波長 193nm）光等相比，其波長更短，故以相同感度曝光時的入射光子數少。因此，在概率上光子數有偏差的“光子散粒雜訊”之影響較大，導致 LER 惡化及橋接缺陷。為了減少光子散粒雜訊，有增加曝光量以增加入射光子數之方法，但與高感度化之要求具有權衡關係。

【0233】 [圖案形成方法]

本發明的圖案形成方法包括以下製程。

製程 1：使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程

製程 2：對光阻膜進行曝光之製程

製程 3：使用顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影以形成光阻圖案之製程

此外，各製程可以僅實施一次，亦可以實施複數次。

以下，對各製程進行詳述。

【0234】 〔製程 1：光阻膜形成製程〕

製程 1 係使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程。

光阻組成物的定義如上所述。

【0235】 作為使用光阻組成物在基板上形成光阻膜的方法，例如，可舉出將光阻組成物塗佈在基板上的方法。

此外，較佳為在塗佈之前視需要用過濾器過濾光阻組成物。過濾器的孔徑較佳為 0.1μm 以下，更佳為 0.05μm 以下，進一步較佳為 0.03μm 以下。又，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0236】 作為基板並無特別限制，可使用在 IC 等半導體的製造製程或

液晶或者熱敏頭等電路板的製造製程、以及其他光加工的微影製程等中常用的基板。具體而言，例如，可舉出矽、SiO_2、及 SiN 等無機基板等。

此外，可以在光阻膜的下層形成基底膜（例如，無機膜、有機膜、及抗反射膜）。

【0237】 可使用例如旋轉器或塗佈機等將光阻組成物塗佈到基板上。作為塗佈方法，較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。使用旋轉器進行旋轉塗佈時的旋轉速度較佳為 1000～3000rpm。

【0238】 塗佈光阻組成物之後，可以實施乾燥處理以形成光阻膜。作為乾燥方法，例如，可舉出加熱進行乾燥的方法。加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備的裝置來實施，亦可以使用熱板等來實施。

加熱溫度較佳為 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。加熱時間較佳為 30～1000 秒，更佳為 60～800 秒，進一步較佳為 60～600 秒。

【0239】 光阻膜之膜厚並無特別限制，但從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，較佳為 10～120nm。其中，實施 EUV 曝光時，光阻膜之膜厚更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。又，在實施 ArF 浸漬曝光時，光阻膜之膜厚更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0240】 此外，可以使用頂塗層組成物在光阻膜的上層形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為不與光阻膜混合，而且能夠均勻地塗佈在光阻膜上層的組成物。

頂塗層的膜厚較佳為 10～200nm，更佳為 20～100nm，進一步較佳為 40～80nm。

頂塗層的組成及形成方法並無特別限定，可使用公知的方法來形成公知的頂塗層。例如，可基於日本特開 2014-059543 號公報之段落[0072]～

[0082]的記載來形成頂塗層。

例如，較佳為在光阻膜上形成日本特開 2013-061648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。又，頂塗層亦較佳為包含含有至少一個選自由醚鍵、硫醚鍵、羥基、硫醇基、羰基、及酯基所組成之群組中的基團或鍵的化合物。

【0241】 〔製程 2：曝光製程〕

製程 2 係對光阻膜進行曝光之製程。

作為曝光的方法，可舉出透過規定的遮罩對所形成的光阻膜照射光化射線或放射線之方法。

作為光化射線或放射線，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 射線、及電子束，較佳為 250nm 以下，更佳為 220nm 以下，特佳為 1～200nm 之波長的遠紫外光，具體而言，可舉出 KrF 準分子雷射（248nm）、ArF 準分子雷射（193nm）、F_2 準分子雷射（157nm）、EUV（13.5nm）、X 射線、及電子束。

【0242】 較佳為於曝光後，在進行顯影之前，進行曝光後加熱處理（曝光後烘烤、PEB：Post Exposure Bake）。藉由曝光後加熱處理，可促進曝光部的反應，感度及圖案形狀變得更加良好。加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備的裝置來實施，亦可以使用熱板等來實施。

加熱溫度較佳為 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。

加熱時間較佳為 10～1000 秒，更佳為 10～180 秒，進一步較佳為 30～120 秒。

【0243】 〔製程 3：顯影製程〕

製程 3 係使用顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影以獲得光阻圖案之製

程。

顯影液可以為鹼性顯影液，亦可以為含有有機溶媒的顯影液（以下，亦稱為「有機系顯影液」。）。

【0244】 作為顯影方法，例如，可舉出將基板浸漬於裝滿顯影液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、藉由表面張力使顯影液堆積於基板表面並靜止一定時間來進行顯影之方法（覆液法）、對基板表面噴灑顯影液之方法（噴塗法）、及在以一定速度旋轉的基板上一邊以一定速度掃描顯影液吐出噴嘴一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

在進行顯影的製程之後，亦可以實施一邊將顯影液取代為其他溶媒一邊停止顯影之製程。

顯影時間只要係使未曝光部的樹脂充分溶解的時間，則並無特別限定，較佳為 10～300 秒，更佳為 20～120 秒。

顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0245】 鹼顯影液較佳為使用含有鹼之鹼水溶液。鹼水溶液的種類，例如，可舉出包含以四甲基氫氧化銨為代表之四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺或環狀胺等之鹼水溶液。其中，鹼顯影液較佳為以四甲基氫氧化銨（TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。

可以向鹼顯影液中添加適量的醇類。鹼顯影液之鹼性化合物濃度通常為 0.1～20 質量%。又，鹼顯影液之 pH 值通常為 10.0～15.0。

【0246】 有機系顯影液較佳為包含選自由酮系溶媒、酯系溶媒、醇系溶媒、醯胺系溶媒、醚系溶媒、及烴系溶媒所組成之群組中的至少一種。作為上述酮系溶媒及酯系溶媒，可使用日本特開 2022-125078 號公報之段落[0179]～[0180]中所記載的有機溶媒，作為醇系溶媒、醯胺系溶媒、醚系溶媒、及烴系溶媒，可以使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書之

段落＜0715＞～＜0718＞中所揭示之溶媒。

【0247】 有機系顯影液中所含的有機溶媒可以混合複數種，亦可以與水混合。

有機系顯影液整體之含水率較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水分。

有機系顯影液中的有機溶媒的含量，相對於顯影液的總質量，較佳為 50～100 質量%、更佳為 80～100 質量%、進一步較佳為 90～100 質量%、特佳為 95～100 質量%。

上述顯影液視需要可以含有界面活性劑。

【0248】 〔其他製程〕

上述圖案形成方法較佳為，在製程 3 之後，包括用沖洗液清洗圖案之沖洗製程。

【0249】 沖洗液只要係不溶解圖案者，則並無特別限制。

作為在使用了鹼顯影液之顯影製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，例如，可舉出純水。

作為在使用了有機系顯影液之顯影製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，可使用不溶解圖案的、含有一般有機溶媒之溶液。作為沖洗液中所含的有機溶媒，較佳為選自由烴系溶媒、酮系溶媒、酯系溶媒、醇系溶媒、醯胺系溶媒、及醚系溶媒所組成之群組中之的至少一種有機溶媒。

亦可以在沖洗液中添加適量的界面活性劑。

【0250】 上述清洗方法並無特別限定，例如，可舉出向以一定速度旋轉的基板上持續噴出沖洗液之方法（旋轉塗佈法）、將基板浸漬於充滿沖洗液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、及向基板表面噴霧沖洗液之方法（噴塗法）。

【0251】 上述圖案形成方法可以在沖洗製程之後包括加熱製程（Post Bake）。藉由本製程，殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及沖洗液被去除。又，藉由本製程，可使光阻圖案退火、且可改善圖案的表面粗糙度。

上述沖洗製程之後的加熱製程較佳為，在 40～250℃（較佳為 90～200℃）下進行 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0252】 可以將所形成的圖案作為遮罩，對作為被蝕刻物的基板實施蝕刻處理。亦即，可以將在製程 3 中所形成的圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）之加工方法並無特別限制，但較佳為將在製程 3 中所形成之圖案作為遮罩，藉由對基板（或下層膜及基板）進行乾式蝕刻，在基板上形成圖案之方法。乾法蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0253】 在光阻組成物及本發明之圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，溶媒、顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、及頂塗層形成用組成物等）較佳為不含金屬等雜質。此等材料中所含的雜質的含量較佳為 1 質量 ppm 以下，更佳為 10 質量 ppb 以下，進一步較佳為 100 質量 ppt 以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt。在此，作為金屬雜質，例如，可舉出 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及 Zn 等。

【0254】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器之過濾。使用過濾器之過濾，可使用國際公開第 2020/004306 號之段落[0321]中所記載的方法。

【0255】 作為減少各種材料中所含的金屬等雜質之方法，例如，亦可舉出選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料之方法、對構成各種材

料的原料進行過濾器過濾之方法、及利用 TEFLON（註冊商標）在裝置內形成內襯等而在儘可能抑制污染的條件下進行蒸餾之方法等。

【0256】 除過濾器過濾之外，可以利用吸附材料去除雜質，亦可以將過濾器過濾與吸附材料組合使用。作為吸附材料，可使用公知的吸附材料，例如，可使用矽膠及沸石等無機系吸附材料、以及活性碳等有機系吸附材料。為了減少上述各種材料中所含的金屬等雜質，需要防止製造製程中的金屬雜質的混入。關於金屬雜質係否已從製造裝置中充分去除，可藉由測定用於清洗製造裝置的清洗液中所含的金屬成分之含量來確認。使用後的清洗液中所含的金屬成分之含量，較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion）以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。

【0257】 為了防止伴隨靜電帶電及隨後產生的靜電放電而出現的藥液配管及各種部件（過濾器、O 型環、及管等）的故障，可以在顯影液及沖洗液等有機系處理液中添加導電性化合物。導電性化合物並無特別限制，例如，可舉出甲醇。添加量並無特別限制，但從維持較佳顯影特性或沖洗特性之觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。下限並無特別限制，較佳為 0.01 質量%以上。

作為藥液配管，例如，可使用 SUS（不銹鋼）、或塗覆有已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯、或者氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）之各種配管。同樣，對過濾器及 O 型環亦可使用已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯、或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）。

【0258】 [電子器件之製造方法]

本發明還涉及包含上述圖案形成方法的電子器件之製造方法、及藉由該製造方法製造的電子器件。

本發明之電子器件適於搭載於電氣電子機器（家電、OA（Office Automation）、媒體相關機器、光學用機器、及通信機器等）。

[實施例]

【0259】 以下基於實施例對本發明進行更詳細的說明。

以下的實施例中所示的材料、使用量、比率、處理內容、及處理步驟等，只要不脫離本發明之主旨，可適當變更。因此，本發明之範圍不應被如下所示之實施例限定解釋。

【0260】 [光阻組成物的各成分]

以下示出用於實施例及比較例的光阻組成物中所包含的各成分。

【0261】 〔特定樹脂〕

表 1 示出用作特定樹脂的樹脂 E-1～E-14 中的各重複單元之種類、組成比（質量比；自左起依次對應）、重量平均分子量（Mw）、及分散度（Mw/Mn）。

此外，特定樹脂的重量平均分子量（Mw）及分散度（Mw/Mn）藉由 GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定（係聚苯乙烯換算量）。又，藉由 ^{13}C-NMR（nuclear magnetic resonance）測定了組成比（質量%）。

樹脂 E-1～E-14 使用了按照後述的樹脂 E-1 之合成方法（合成例 1）合成的樹脂。

【0262】 [表 1]

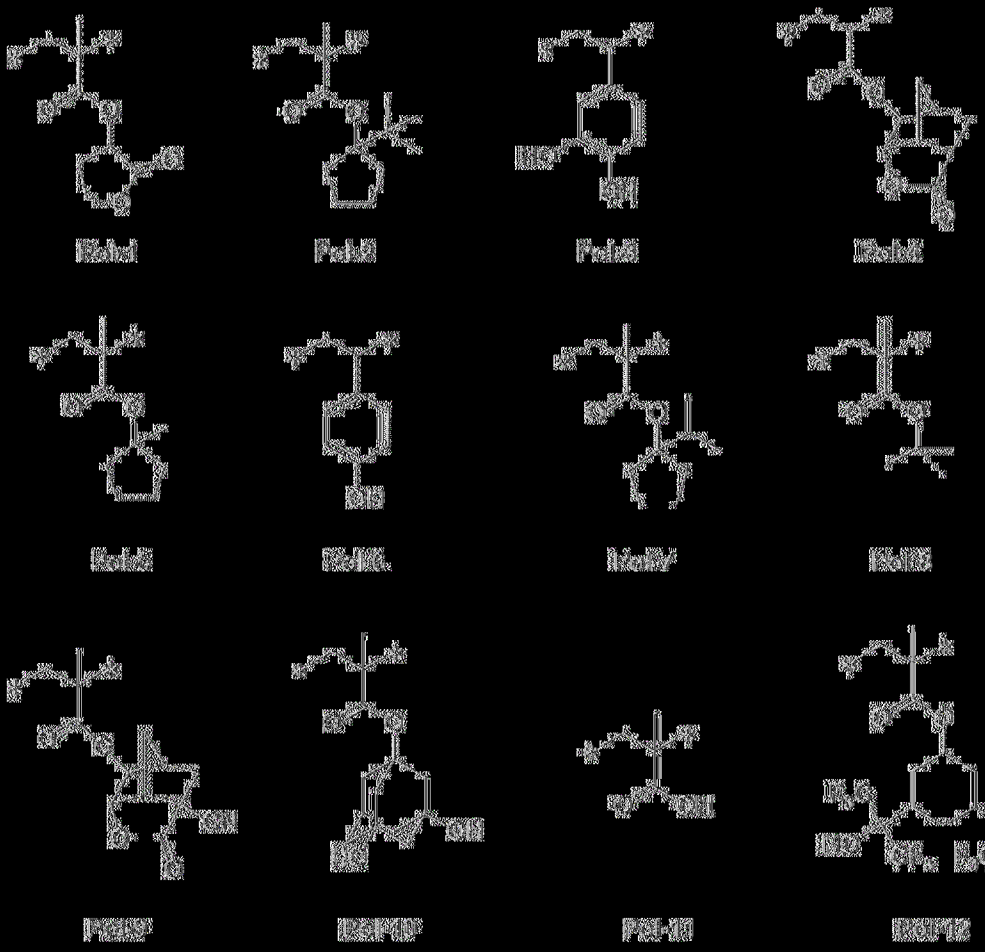
表 1

樹脂	第一單元	第一單元的比率 (wt%)	第二單元	第二單元的比率 (wt%)	第三單元	第三單元的比率 (wt%)	第四單元	第四單元的比率 (wt%)	Mw	Mw/Mn
E-1	Pol-1	50	Pol-2	50	-	-	-	-	6,500	1.52
E-2	Pol-3	20	Pol-4	10	Pol-5	70	-	-	7,400	1.55
E-3	Pol-3	25	Pol-4	15	Pol-5	60	-	-	12,000	1.46
E-4	Pol-6	25	Pol-4	15	Pol-5	60	-	-	6,400	1.76
E-5	Pol-3	20	Pol-4	10	Pol-7	70	-	-	7,800	1.47
E-6	Pol-3	25	Pol-4	15	Pol-8	60	-	-	7,000	1.61
E-7	Pol-3	20	Pol-9	20	Pol-5	60	-	-	6,500	1.57
E-8	Pol-3	20	Pol-10	20	Pol-5	60	-	-	6,900	1.87
E-9	Pol-3	20	Pol-11	20	Pol-5	60	-	-	8,200	1.84
E-10	Pol-3	25	Pol-4	10	Pol-5	60	Pol-10	5	9,200	1.50
E-11	Pol-3	25	Pol-4	10	Pol-5	60	Pol-11	5	9,100	1.49
E-12	Pol-12	30	Pol-9	35	Pol-7	35	-	-	6,500	1.52
E-13	Pol-12	35	Pol-9	20	Pol-5	45	-	-	6,900	1.55
E-14	Pol-13	30	Pol-9	20	Pol-5	50	-	-	7,230	1.69

【0263】 以下示出表 1 中所記載的、樹脂 E-1～E-14 中的重複單元(unit)

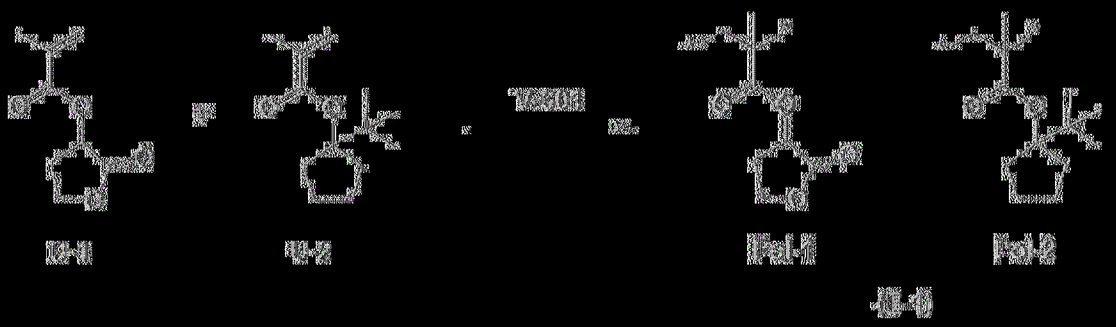
的結構。

[0264] [化學式 25]



[0265] 樹脂E-1依照下述方案合成。

[0266] [化學式 26]



[0267] ＜合成例1：樹脂E-1的合成＞

在氮氣流下將環己酮（113g）加熱至80℃。一邊攪拌該液體，一邊滴加單體U-1（25.5g）、單體U-2（31.6g）、環己酮（210g）、及2，2'-偶氮二異丁酸二甲酯〔V-601、和光純藥工業（股）製〕（6.21g）的混合溶液6小時，得到反應液。滴加結束後，將反應液在80℃下再攪拌2小時。

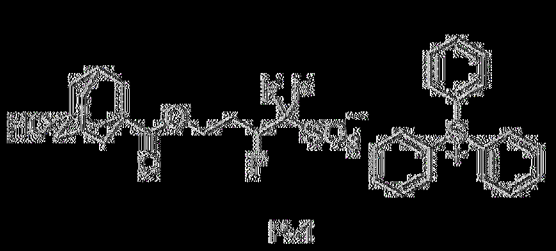
將得到的反應液放冷後，用大量的甲醇/水（質量比9:1）再次沈澱，然後進行過濾，將得到的固體真空乾燥，由此得到52g樹脂E-1。

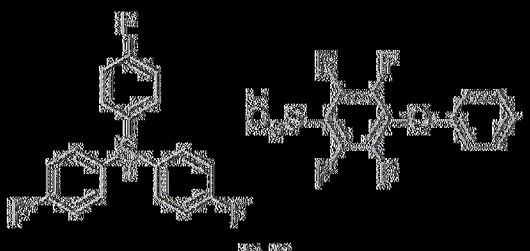
所得到的樹脂E-1的藉由GPC（載體：四氫呋喃（THF））求得的重量平均分子量（Mw：聚苯乙烯換算）為6500，分散度（Mw/Mn）為1.52。藉由^{13}C-NMR（nuclear magnetic resonance，核磁共振）測定的組成比，以質量比計為50/50。

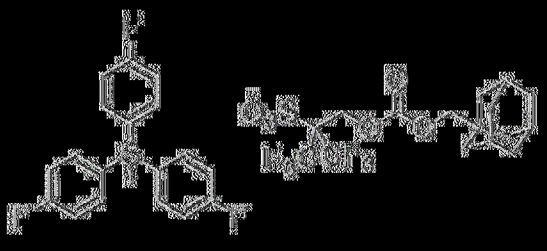
[0268] 〔光酸產生劑〕

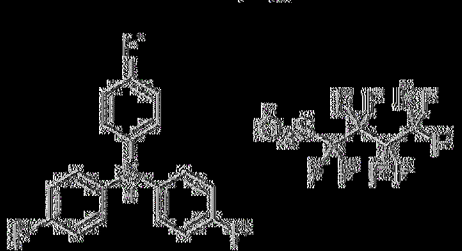
以下示出光酸產生劑P-1～P-8的結構。

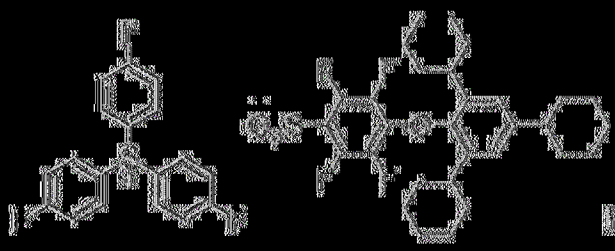
[0269] [化學式27]

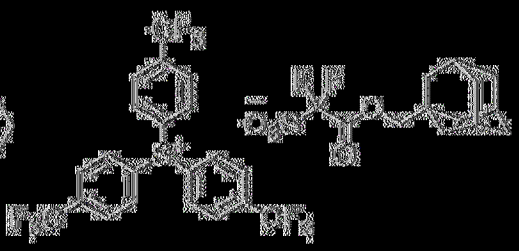


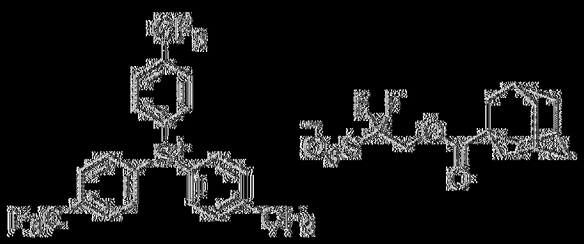


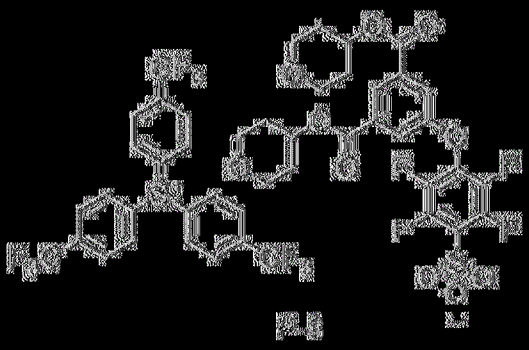










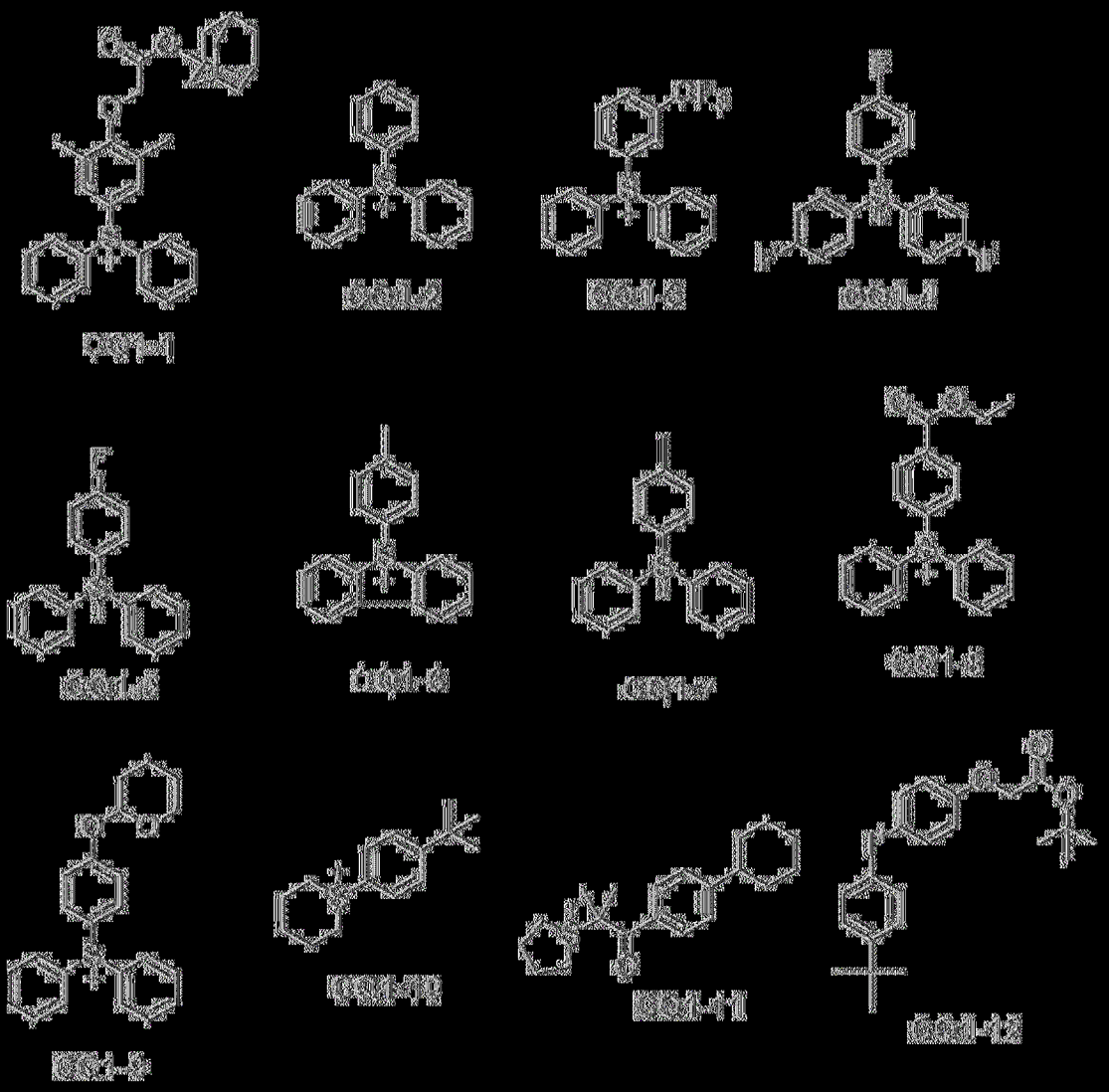


[0270] 〔第一酸擴散控制劑〕

以下示出第一酸擴散控制劑的第一陽離子CQ1-4～CQ1-12、不對應於第一陽離子的陽離子CQ1-1～CQ1-3、以及第一陰離子CA1-1～CA1-9的結構。

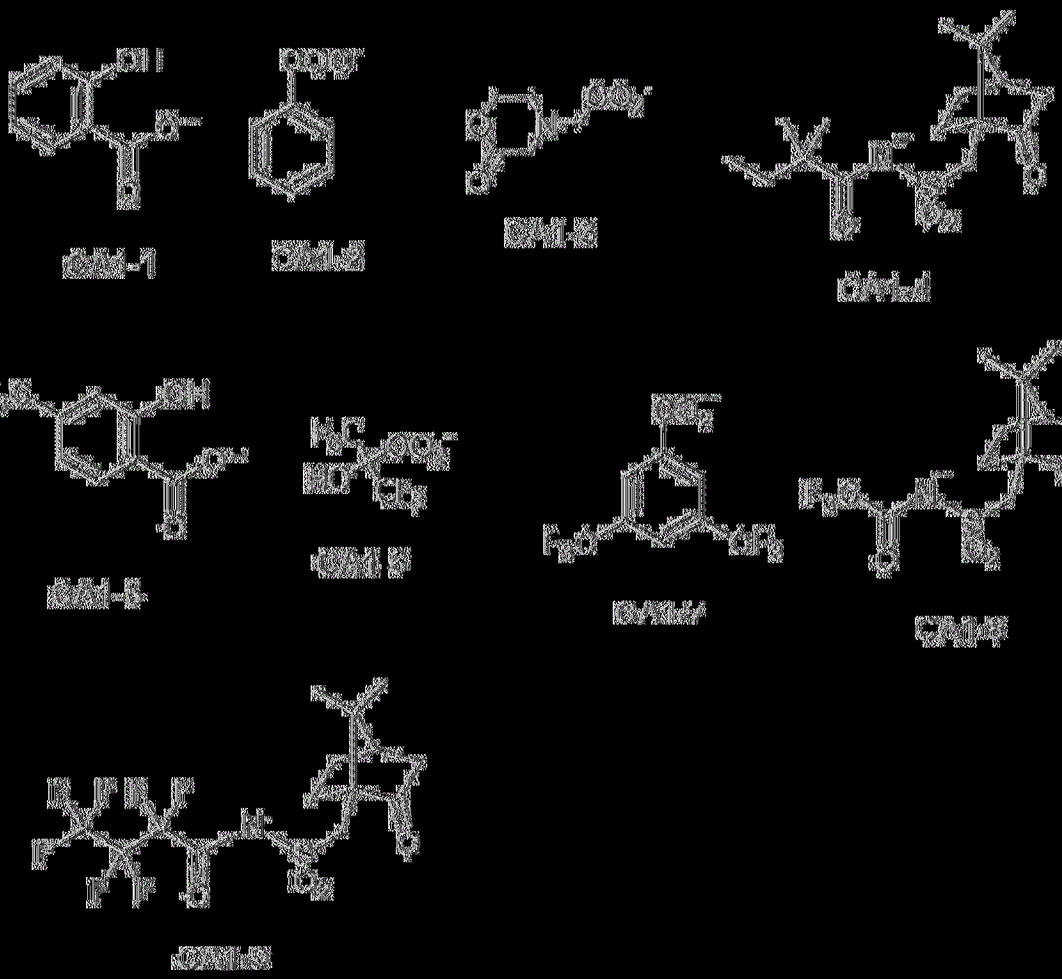
後述的表2～表4中示出各實施例及比較例中的第一酸擴散控制劑的、第一陽離子與第一陰離子的組合。

[0271] [化學式28]



[02/2] 以下示出第一酸擴散控制劑的第一個除離子 CA1-1～CA1-9 的結構。

[02/3] [化學式 29]

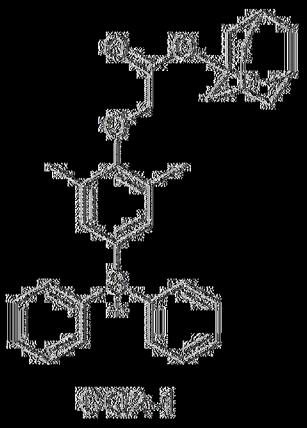


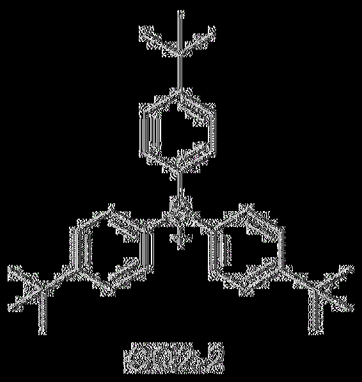
[0274] 〔第二酸擴散控制劑〕

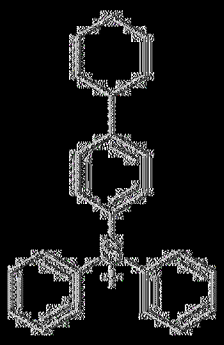
以下示出第二酸擴散控制劑的第二陽離子 CQ2-1、CQ2-2、及 CQ2-4～CQ2-9、不對應於第二陽離子的陽離子 CQ2-3、以及第二陰離子 CA2-1～CA2-5 的結構。

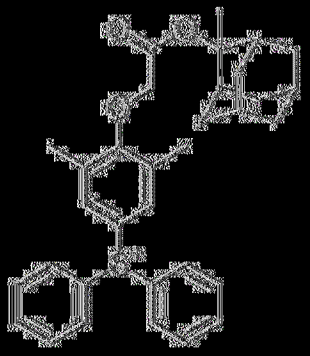
又，後述的表 2～表 4 中示出各實施例及比較例中的第二酸擴散控制劑的、第二陽離子與第二陰離子的組合。

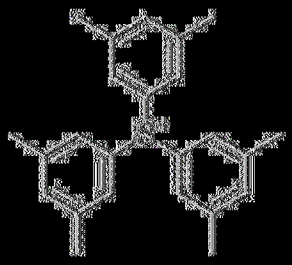
[0275] [化學式 30]

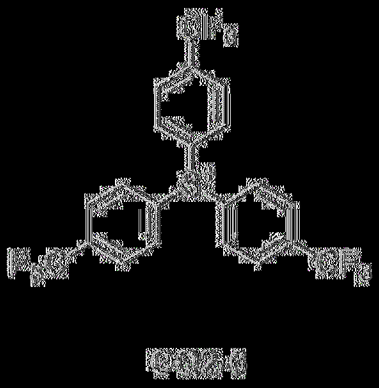


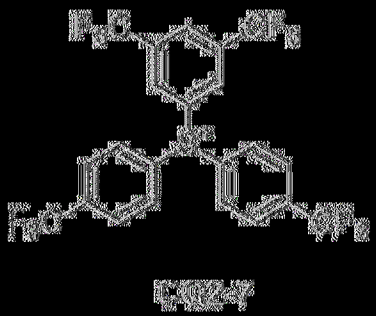


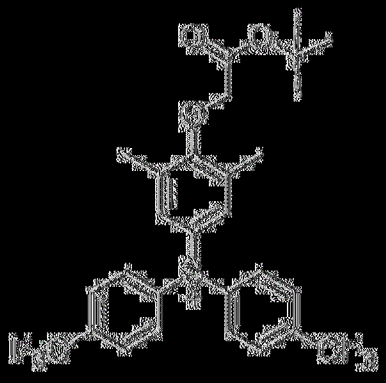


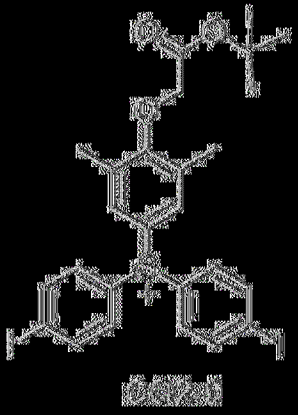






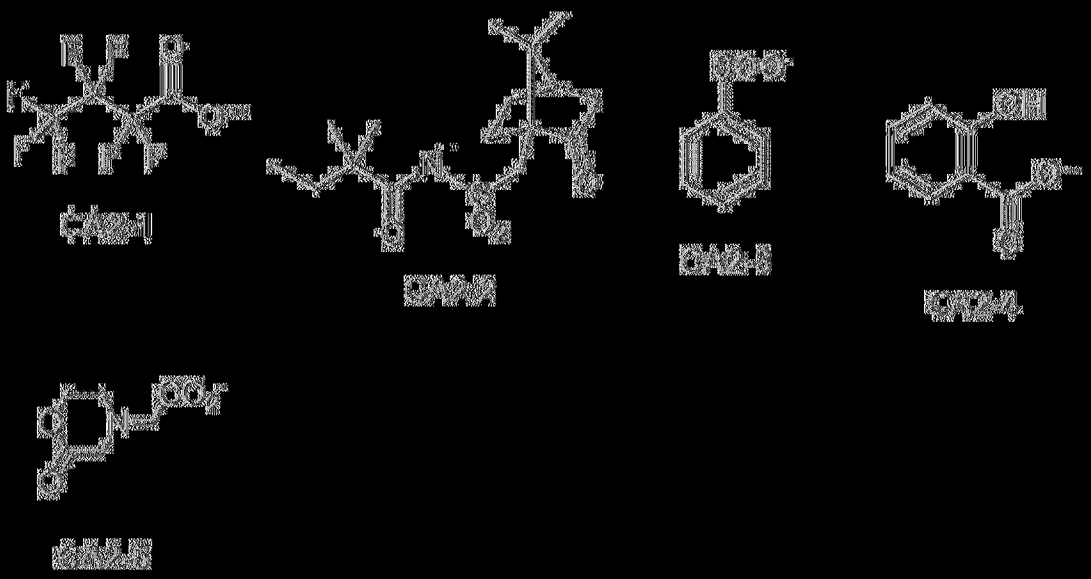






[0276] 以下示出第二酸擴散控制劑的第二陰離子 CA2-1～CA2-5 的結構。

[0277] [化學式 31]



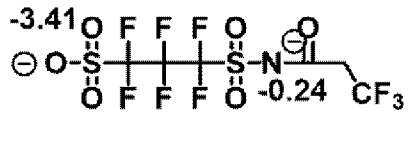
[0278] 〔鍵結物〕

以下示出實施例中所使用的鍵結物的陰離子 CA3-1～CA3-6 的結構。

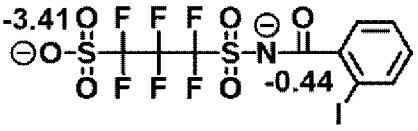
此外，下述結構式中所示的、-1.50 以下的數值表示酸解離常數 A，超過-1.50 的數值，當鍵結物係光酸產生劑與第一酸擴散控制劑之鍵結物時，表示酸解離常數 B，當鍵結物係光酸產生劑與第二酸擴散控制劑之鍵結物時，表示酸解離常數 C。

又，關於鍵結物中的陽離子，係選自上述第一陽離子 CQ1-4～CQ1-12、或上述第二陽離子 CQ2-1、CQ2-2、及 CQ2-4～CQ2-9，後述的表 2～表 4 中示出陰離子 CA3-1～CA3-6 的組合。

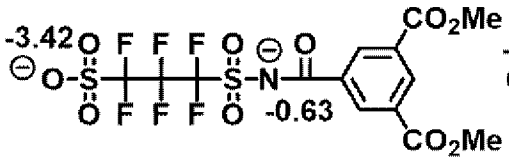
[0279] [化學式 32]



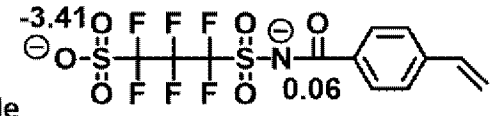
CA3-1



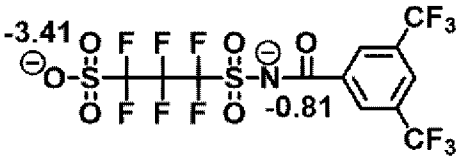
CA3-2



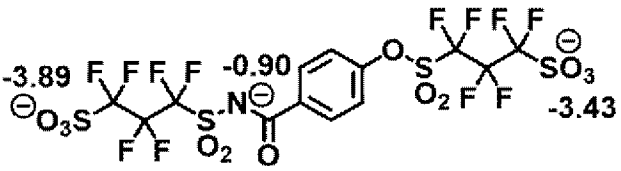
CA3-3



CA3-4



CA3-5



CA3-6

【0280】 〔溶劑〕

在光阻製備液中使用了按下述比例混合下述溶劑而得的溶劑。

S-1：丙二醇單甲醚乙酸酯

S2：丙二醇單甲醚

S3：γ-丁內酯

S1/S2/S3 = 85/10/5

【0281】 將上述各種成分按表 2～表 4 所記載的比例混合，使得溶劑以外的成分的合計含量相對於光阻組成物的總質量成為 1.5 質量%。接下來，將所得混合液用孔徑為 0.03μm 的聚乙烯過濾器過濾，以製備光阻組成物。將所得光阻組成物用於實施例及比較例中。

【0282】 [圖案形成及評價]

〔藉由 EUV 曝光及有機溶劑顯影之圖案形成〕

將下層膜形成用組成物 AL412（Brewer Science 公司製）塗佈於矽晶圓（12 英吋）上，並在 205℃下烘烤 60 秒鐘，形成了膜厚 5nm 的基底膜。在其上塗佈如上製備的光阻組成物，並在 90℃下烘烤 60 秒鐘，形成了膜厚

35nm 的光阻膜。

用艾克西技術（Exitech）公司製 EUV 曝光裝置（Micro Exposure Tool，NA（數值孔徑）0.3，Quadrupole，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36）對在上述中得到的塗佈有光阻膜的晶圓進行圖案曝光。曝光遮罩使用了線寬為 20nm 且線與空間圖案為 1:1 的遮罩。

將曝光後的光阻膜在 90℃下烘烤 60 秒鐘後，用乙酸正丁酯顯影 30 秒鐘，並將其旋轉乾燥而得到了負型圖案。

【0283】 〔LWR 性能評價〕

使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（（股）日立製作所 S-9380II）），自圖案上方對以最佳曝光量解析後的上述線與空間圖案進行了觀察。在任意位置測定線與空間圖案的線寬，並計算出設所得所有測定值的標準偏差為 σ 時的 3σ（nm）。根據所得 3σ 值，按下述評價基準評價 LWR。

LWR 的評價依照下述 5 級基準進行。此外，3 以上為良好的 LWR 性能，較佳為 4 以上，更佳為 5。

【0284】 （評價基準）

「5」：偏差的 3σ 為 3.0nm 以下。

「4」：偏差的 3σ 大於 3.0nm 且為 3.5nm 以下。

「3」：偏差的 3σ 大於 3.5nm 且為 4.0nm 以下。

「2」：偏差的 3σ 大於 4.0nm 且為 4.5nm 以下。

「1」：偏差的 3σ 大於 4.5nm。

【0285】 [結果]

表 2～表 4 中示出以上的評價結果。

表 2 中所記載的實施例 1～25 示出分別含有一種光酸產生劑、一種第一酸擴散控制劑、及一種第二酸擴散控制劑的光阻組成物的評價結果。

表 3 所記載的實施例 26～55 示出使用光酸產生劑中的陰離子與第二酸擴散控制劑中的第二陰離子經由共價鍵鍵結而成的鍵結物之實施例的評價結果。此外，在實施例 26～55 中，使用由「結構（鍵結物）」欄中所示的陰離子和與上述陰離子中的陰離子部位的數量對應的數量的、第二陽離子欄中所示的陽離子組成的鍵結物。又，實施例 50～52 係包括兩種鍵結物之形態，實施例 53～55 係除鍵結物之外還包括不形成鍵結物的其他光酸產生劑的形態。

表 4 中所記載的實施例 56～59 示出使用光酸產生劑中的陰離子與第一酸擴散控制劑中的第一陰離子經由共價鍵鍵結而成的鍵結物之實施例的評價結果。此外，在實施例 56～59 中，使用由「結構（鍵結物）」欄中所示的陰離子和與上述陰離子中的陰離子部位的數量對應的數量的、第一陽離子欄中所示的陽離子組成的鍵結物。

表中，「第一酸擴散控制劑（Q1）」欄的「Q1 量」欄之「wt%」欄中所記載的數值表示第一酸擴散控制劑相對於光阻組成物的固體成分之含量（質量%）。

表 2 中，「第二酸擴散控制劑（Q2）」欄的「Q2 量」欄之「wt%」欄中所記載的數值表示第二酸擴散控制劑相對於光阻組成物的固體成分之含量（質量%）。

表 2 中，「光酸產生劑」欄的「wt%」欄中所記載的數值表示光酸產生劑相對於光阻組成物的固體成分之含量（質量%）。

表 3～表 4 中，「光酸產生劑」欄的「wt%」欄中所記載的數值表示鍵結物相對於光阻組成物的固體成分之含量（質量%）。

表 2～表 4 中，「特定樹脂」欄的「wt%」欄中所記載的數值表示特定樹脂相對於光阻組成物的固體成分之含量（質量%）。

表中，「第一酸擴散控制劑（Q1）」欄的「Q1 量」欄之「mol%」欄中所記載的數值表示第一酸擴散控制劑相對於光酸產生劑、第一酸擴散控制劑、及第二酸擴散控制劑之合計莫耳量的含量（莫耳%）。

表中，「陰離子 pKa（A）」欄、「陰離子 pKa（B）」欄、及「陰離子 pKa（C）」欄中所記載的數值分別表示上述酸解離常數 A、上述酸解離常數 B，或上述酸解離常數 C。

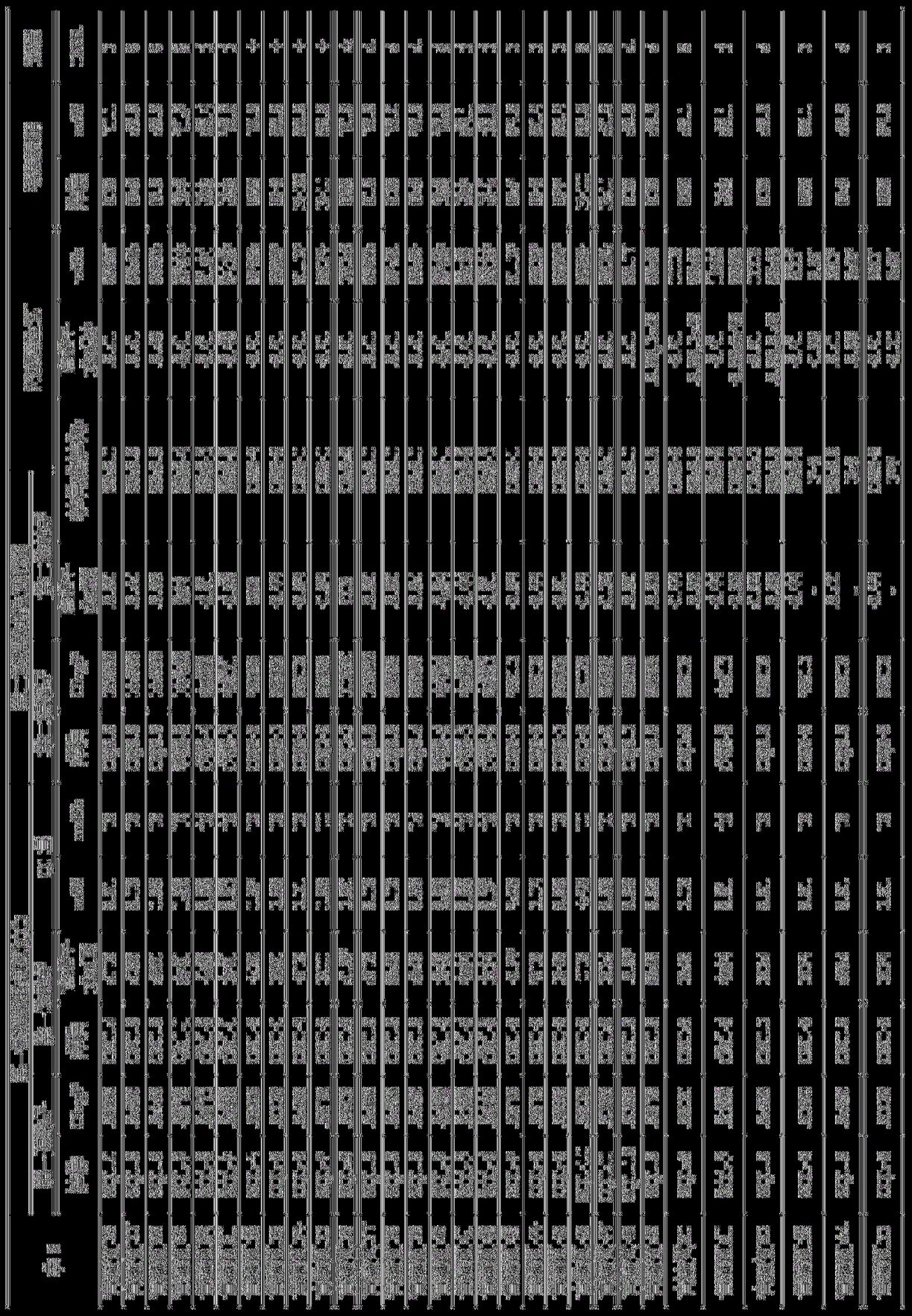
表中，「第一陽離子」及「第二陽離子」欄的「ClogP 值」欄中所記載的數值表示第一陽離子之 ClogP 值或第二陽離子之 ClogP 值。ClogP 值係使用 ChemDrawProfessional（20.1.1.125 版，PerkinElmer 公司製）計算出的值。

【0286】 [表 2]

202428651

137509pi1 主修 1 無關線

[0287] [表 3]



[0288] [表 4]

表 4	第二酸擴散控制劑(Q2)						第一酸擴散控制劑(Q1)				光酸產生劑		特定樹脂		效果
	第二陽離子		第二陰離子		Q2 量		第一陽離子		第一陰離子						
	結構	ClogP	結構	陰離子 pka(C)	wt%	mol%	結構	ClogP	陰離子 pka(B)	結構(鍵結物)	陰離子 pka(A)	wt%	結構	wt%	LWR
實施例 56	CQ2-2	10.860	CA2-2	4.19	3.42	10	CQ1-4	5.806	-0.24	CA3-1	-3.41	21.34	E-2	75.2	3
實施例 57	CQ2-4	9.090	CA2-2	4.19	3.79	10	CQ1-4	5.806	-0.24	CA3-1	-3.41	21.34	E-2	74.9	3
實施例 58	CQ2-6	8.026	CA2-2	4.19	3.58	10	CQ1-4	5.806	-0.24	CA3-1	-3.41	21.34	E-2	75.1	4
實施例 59	CQ2-6	8.026	CA2-4	2.45	2.72	10	CQ1-4	5.806	-0.24	CA3-1	-3.41	21.34	E-2	75.9	4

【0289】　從表 2～4 的結果確認到，本發明的實施例之光阻組成物能夠形成 LWR 小的圖案。

另一方面，第一陽離子及第二陽離子中的至少一方之 ClogP 值在範圍之外的、比較例的光阻組成物，圖案不具有足夠的 LWR。

從實施例 15～17 的比較等確認到，在第一酸擴散控制劑的含量相對於光酸產生劑、第一酸擴散控制劑、及第二酸擴散控制劑之合計莫耳量為 15 莫耳%以下時，本發明的效果更優異。

從實施例 1～9 與 10～13 的比較等確認到，第二陽離子為含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陽離子時，本發明的效果更優異。

從實施例 10～13 與實施例 17～24 的比較等確認到，第一陰離子為含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陰離子時，本發明的效果更優異。

從實施例 24 與實施例 25 的比較等確認到，第一陽離子及上述第二陽離子均為銕陽離子時，本發明的效果更優異。

【0290】　又，確認到，替代上述〔藉由 EUV 曝光及有機溶劑顯影之圖案形成〕中所記載的圖案形成方法，如下述〔藉由 EUV 曝光及鹼水溶液顯影之圖案形成〕中所記載，使用藉由鹼水溶液顯影所得的圖案來評價 LWR 性能時，亦能夠得到與表 2～表 4 中所記載的實施例同等的效果。

【0291】　〔藉由 EUV 曝光及鹼水溶液顯影之圖案形成〕

將下層膜形成用組成物 AL412（Brewer Science 公司製）塗佈於矽晶圓（12 英吋）上，並在 205℃下烘烤 60 秒鐘，形成了膜厚 20nm 的基底膜。在其上塗佈如上製備的光阻組成物，並在 100℃下烘烤 60 秒鐘，形成了膜厚 30nm 的光阻膜。

用艾克西技術（Exitech）公司製 EUV 曝光裝置（Micro Exposure Tool，NA（數值孔徑）0.3，Quadrupole，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36）對在上述中得到的塗佈有光阻膜的晶圓進行圖案曝光。曝光遮罩使用了線寬為 20nm 且線與空間圖案為 1:1 的遮罩。

曝光後的光阻膜在 90℃下烘烤 60 秒鐘，之後用四甲基氫氧化銨水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒鐘，接著用純水沖洗 30 秒鐘。之後，將其旋轉乾燥得到了正型圖案。

【符號說明】無

【生物材料寄存】無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】　一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含：

藉由酸的作用而極性增大的樹脂；

一種以上的光酸產生劑；

由第一陽離子及第一陰離子構成的第一酸擴散控制劑；以及

由第二陽離子和第二陰離子構成的第二酸擴散控制劑，

所述光酸產生劑由陽離子和陰離子構成，並藉由光化射線或放射線之照射產生酸，

將所述光酸產生劑中的所述陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 A 為-1.50 以下，

將所述第一酸擴散控制劑的所述第一陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 B、及將所述第二酸擴散控制劑的所述第二陽離子取代為質子而成的酸性化合物之酸解離常數 C 均超過-1.50，

所述第一陽離子之 ClogP 值為 5.400～6.000，

所述第二陽離子之 ClogP 值為 8.000 以上，

其中，所述一種以上的光酸產生劑與所述第一酸擴散控制劑或所述第二酸擴散控制劑可以經由共價鍵鍵結。

【請求項 2】　如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，相對於所述光酸產生劑、所述第一酸擴散控制劑、及所述第二酸擴散控制劑的合計莫耳量，所述第一酸擴散控制劑的含量為 15 莫耳%以下。

【請求項 3】　如請求項 1 或請求項 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述第二陽離子係含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陽離子。

【請求項 4】　如請求項 1 或請求項 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹

脂組成物，其中，所述第一陰離子係含有選自由氟原子及碘原子所組成之群組中的至少一種之陰離子。

【請求項 5】 如請求項 1 或請求項 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述第一陽離子及所述第二陽離子均為銃陽離子。

【請求項 6】 一種光阻膜，其使用請求項 1～5 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【請求項 7】 一種圖案形成方法，其具有：

製程 1，使用請求項 1 至 5 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成光阻膜；

製程 2，對所述光阻膜進行曝光；以及

製程 3，使用顯影液，對所述曝光後之光阻膜進行顯影以形成光阻圖案。

【請求項 8】 一種電子器件之製造方法，其包括請求項 7 所述之圖案形成方法。