202115133

(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 202115133 A

(43)公開日： 中華民國 110 (2021) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：109133183　(22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl.：
C08F212/14 (2006.01)　*C08F220/06 (2006.01)*
C08F220/10 (2006.01)　*C08F220/54 (2006.01)*
C08F222/40 (2006.01)　*G03F7/004 (2006.01)*
G03F7/038 (2006.01)　*G03F7/039 (2006.01)*
G03F7/20 (2006.01)　*G03F7/30 (2006.01)*
H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2019/09/30　日本　2019-179963

(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：金子明弘 KANEKO, AKIHIRO (JP) ；加藤啓太 KATO, KEITA (JP) ；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP) ；小島雅史 KOJIMA, MASAFUMI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：13 項　圖式數：0　共 154 頁

(54)名稱

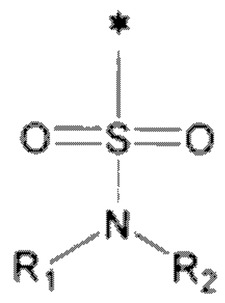
感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、以及電子元件的製造方法

(57)摘要

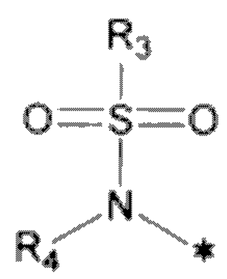
本發明提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、圖案形成方法、以及電子元件的製造方法，其中所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有：（A）包含具有特定的部分結構及芳香族基的重複單元（a1）且不包含特定的重複單元的樹脂；以及（B）藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物。

特徵化學式：

通式（1a）



通式（1b）



202115133

【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、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、以及電子元件的製造方法

【中文】

本發明提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、圖案形成方法、以及電子元件的製造方法，其中所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有：（A）包含具有特定的部分結構及芳香族基的重複單元（a1）且不包含特定的重複單元的樹脂；以及（B）藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物。

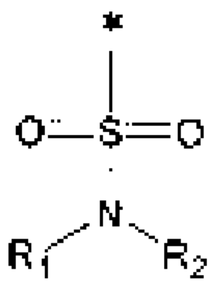
【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

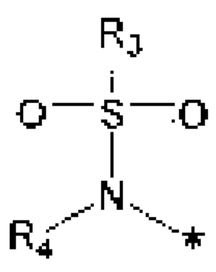
無。

【特徵化學式】

通式（Ia）



通式（Ib）



【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、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、以及電子元件的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、以及電子元件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 於積體電路（Integrated Circuit，IC）及大規模積體電路（Large Scale Integrated circuit，LSI）等半導體元件的製造製程中，藉由使用感光性組成物的微影來進行微細加工。

作為微影的方法，可列舉於由感光性組成物形成抗蝕劑膜後對所得的膜進行曝光，然後進行顯影的方法。尤其是，近年來，進行了在曝光時使用電子束（Electron Beam，EB）、極紫外線（Extreme ultraviolet，EUV）光的研究。

專利文獻 1 揭示了一種抗蝕劑組成物，含有因酸的作用而對顯影液的溶解性發生變化的基材成分（A）、及藉由曝光而產生酸的酸產生劑成分（B），且所述基材成分（A）具有特定的結構，所述酸產生劑成分（B）具有特定的結構。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2012-203261 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2012-208200 號公報

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決之課題]

近年來，要求使用 EB、EUV 光形成的圖案的超微細化，例如，存在如下情況：在線與空間圖案的形成中，要求盡可能減小線部的線寬，或者增大鄰接的線部的線寬，盡可能減小線部間的間隔。

為了應對此種要求，一般考慮調整用於形成圖案的抗蝕劑組成物的組成，但在確保獲得的圖案的粗糙度性能的同時，對線寬極微小的圖案或鄰接的線部的間隔極微小的圖案進行解析非常困難。

再者，已知有上述專利文獻 2 中記載的正型感光性組成物，但並未進行使用 EB、EUV 光形成的圖案的超微細化。

【0005】 因此，本發明的課題在於提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬，從而能夠形成解析性的裕度優異，進而粗糙度性能優異的圖案。

另外，本發明的課題在於提供一種有關所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。

[解決課題之手段]

【0006】 本發明者等人發現藉由以下結構可解決所述課題。

【0007】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，含有：

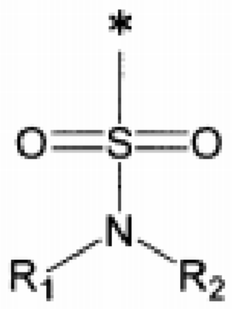
（A）樹脂，包含具有由下述通式（1a）表示的部分結構及下述通式（1b）表示的部分結構的至少一者、及芳香族基的重複單元（a1）；以及

（B）藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，

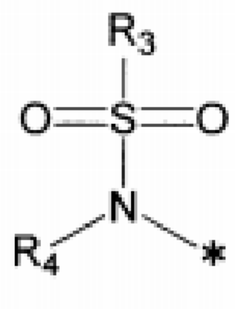
所述樹脂（A）不包含具有環氧基及/或氧雜環丁基的重複單元。

【0008】 [化 1]

通式（1a）



通式（1b）



【0009】 所述通式（1a）中，

R_1 及 R_2 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_1 與 R_2 可彼此鍵結而形成環。

*表示鍵結位置。

所述通式（1b）中，

R_3 分別獨立地表示氫原子或有機基。

R_4 分別獨立地表示氫原子或有機基。

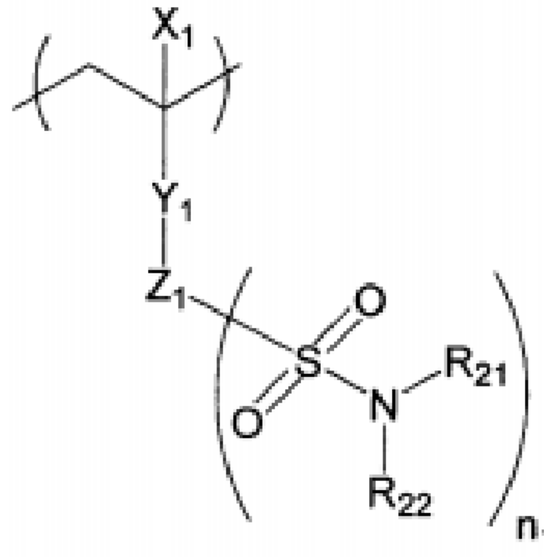
*表示鍵結位置。

【0010】 [2]

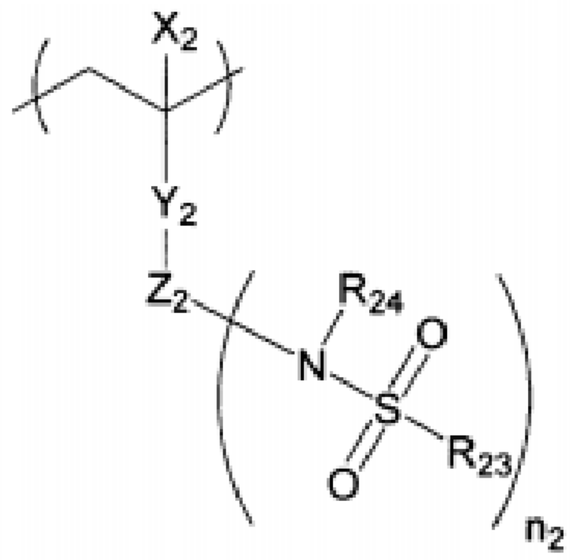
如[1]所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元（a1）由下述通式（2a）或通式（2b）表示。

【0011】 [化 2]

通式（2a）



通式（2b）



【0012】 所述通式（2a）中，

X_1 表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基。

Y_1 表示單鍵或二價連結基。

Z_1 表示單鍵或（n_1+1）價連結基。

R_{21} 及 R_{22} 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_{21} 與 R_{22} 可彼此鍵結而形成環。

n_1 表示 1 以上的整數。於 n_1 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{21} 可相同亦可不同，多個 R_{22} 可相同亦可不同。

X_1、Y_1、Z_1、R_{21}及R_{22}的至少一者包含芳香族基。

所述通式（2b）中，

X_2表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基。

Y_2表示單鍵或二價連結基。

Z_2表示單鍵或（n_2+1）價連結基。

R_{23}表示氫原子或有機基。

R_{24}表示氫原子或有機基。

n_2表示1以上的整數。於n_2表示2以上的整數的情況下，多個R_{23}可相同亦可不同，多個R_{24}可相同亦可不同。

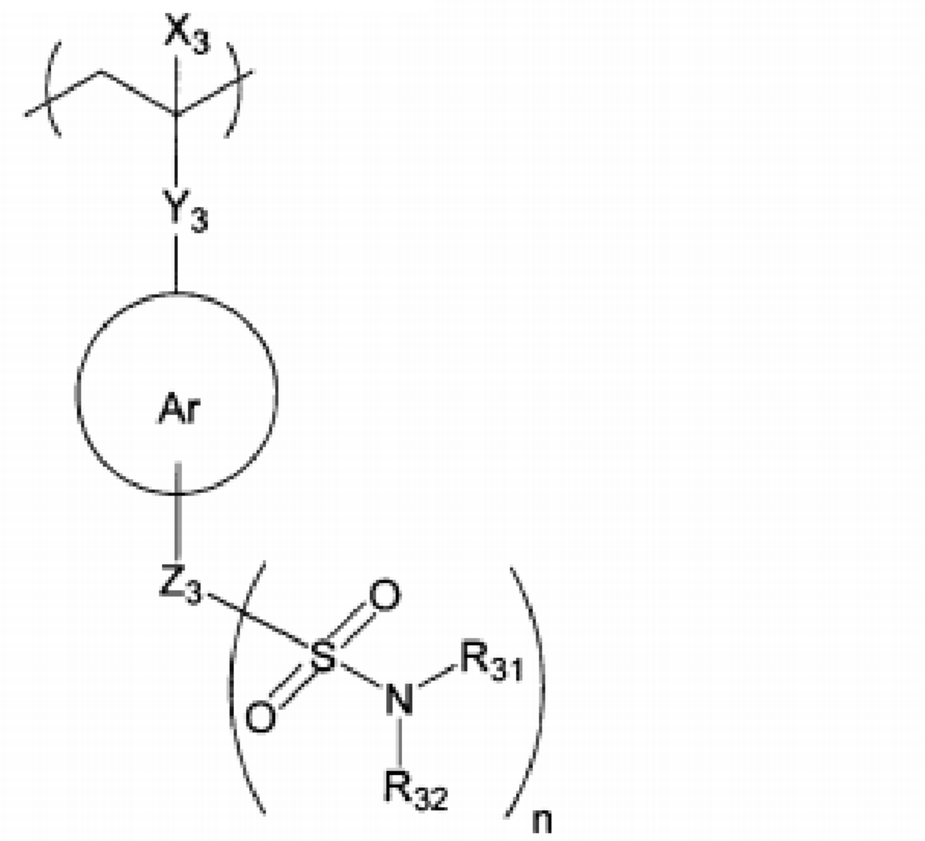
X_2、Y_2、Z_2、R_{23}及R_{24}的至少一者包含芳香族基。

【0013】 [3]

如[2]所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述由通式（2a）或通式（2b）表示的重複單元為下述通式（3）所表示的重複單元。

【0014】 [化3]

通式（3）



【0015】 所述通式（3）中，

X_3 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、或氰基。

Y_3 表示單鍵或二價連結基。

Ar 表示芳香族基。

Z_3 表示單鍵或（n+1）價連結基。

R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_{31} 與 R_{32} 可彼此鍵結而形成環。

n 表示 1 以上的整數。於 n 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{31} 可相同亦可不同，多個 R_{32} 可相同亦可不同。

【0016】 [4]

如[1]～[3]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中相對於樹脂（A）的全部重複單元，樹脂（A）中的所述重複單元（a1）的含量為 10 莫耳%以上。

【0017】 [5]

如[1]～[4]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元（a1）、及所述重複單元（a1）以外的重複單元的至少一者具有酸分解性基。

【0018】 [6]

如[3]～[5]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式(3)中的 Y_3 表示單鍵、-COO-、或-$CONR_6$-，R_6 表示氫原子或烷基。

【0019】 [7]

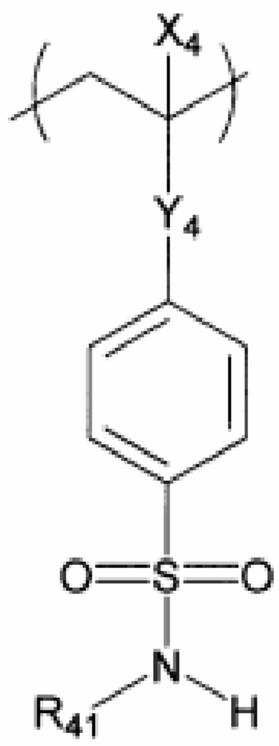
如[3]～[6]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式（3）中的 R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基。

【0020】 [8]

如[3]～[7]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式（3）由下述通式（4）表示。

【0021】 [化 4]

通式（4）



【0022】 通式（4）中，

X_4 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基或氰基。

Y_4 表示單鍵或二價連結基。

R_{41} 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基。

【0023】 [9]

如[8]所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（4）中的 R_{41} 表示烷基羰基或芳基羰基。

[10]

如[1]～[9]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述組成物是抗蝕劑組成物。

[11]

一種感光化射線性或感放射線性膜，其是使用如[1]～[10]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【0024】 [12]

一種圖案形成方法，包括：使用如[1]～[10]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，在基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

將所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液將所述曝光後的抗蝕劑膜顯影而形成圖案的步驟。

[13]

一種電子元件的製造方法，包括如[12]所述的圖案形成方法。

[發明的效果]

【0025】 根據本發明，可提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬，從而能夠形成解析性的裕度優異，進而粗糙度性能優異的圖案。

另外，根據本發明，可提供一種有關所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0026】 以下，說明用於實施本發明的形態的一例。

再者，本說明書中，使用「～」而表示的數值範圍是指包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍的含義。

【0027】 本說明書中，作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

【0028】 本說明書中表述的二價基的鍵結方向只要無特別說明，則並不受限制。例如，於「X-Y-Z」形成的通式所表示的化合物中的 Y 為-COO-的情況下，Y 可為-CO-O-，亦可為-O-CO-。另外，所述化合物可為「X-CO-O-Z」，亦可為「X-O-CO-Z」。

【0029】 所謂本說明書中的「(甲基)丙烯酸基」為包含丙烯酸基及甲基丙烯酸基的總稱，且是指「丙烯酸基及甲基丙烯酸基中的至少一種」。同樣地，所謂「(甲基)丙烯酸」是指「丙烯酸及甲基丙烯酸中的至少一種」。

【0030】 所謂本說明書中的「光化射線」或「放射線」，例如是指水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）等。所謂本說明書中的「光」，是指光化射線或放射線。

所謂本說明書中的「曝光」，並無特別限定，不僅是指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、X 射線及 EUV 光等進行的曝光，亦包含利用電子束及離子束等粒子束進行的描繪。

【0031】 本說明書中，樹脂的重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分散度（亦稱為分子量分佈）（Mw/Mn）定義為藉由利用凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）裝置（東曹（Tosoh）製造的 HLC-8120GPC）進行的 GPC 測定（溶

媒：四氫呋喃、流量（樣品注入量）：10 μL、管柱：東曹（Tosoh）公司製造的 TSK gel Multipore HXL-M、管柱溫度：40℃、流速：1.0 mL/分鐘、檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector））所得的聚苯乙烯換算值。

【0032】 1 Å 為 1×10^{-10} m。

【0033】 本說明書中，所謂酸解離常數（pKa）表示水溶液中的 pKa，具體而言是使用下述軟體包 1，藉由計算求出基於哈米特（Hammett）的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值。本說明書中記載的 pKa 的值全部表示使用所述軟體包並藉由計算而求出的值。

【0034】 軟體包 1：高級化學發展有限公司（Advanced Chemistry Development）（ACD/Labs）Solaris 系統用軟體 V8.14 版（Software V8.14 for Solaris）（1994-2007 ACD/Labs）。

【0035】 另一方面，pKa 亦藉由分子軌道計算法求出。作為該具體的方法，可列舉基於熱力學循環，計算並算出溶媒中的 H^+解離自由能量的方法。（再者，本說明書中，作為所述溶媒，通常使用水，於在水中無法求出 pKa 的情況下，使用二甲基亞碸（dimethylsulfoxide，DMSO））

關於 H^+解離自由能量的計算方法，例如可藉由密度泛函法（Density Functional Theory，DFT）進行計算，除此以外亦在文獻等中報告了其他各種方法，並不限制於此。再者，存在多個可實施 DFT 的軟體，例如可列舉高斯（Gaussian）16。

【0036】 所謂本說明書中的 pKa 如上所述是指使用軟體包 1，藉由計算求出基於哈米特的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值，於無法藉由該方法計算出 pKa 的情況下，採用基於 DFT（密度泛函法）並藉由高斯（Gaussian）16 而所得的值。

【0037】 關於本說明書中的基（原子團）的表述，未記載經取代及未經取代的表述亦包含不具有取代基的基與具有取代基的基。例如，所謂「烷基」不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。另外，所謂本說明書中的「有機基」，是指包含至少一個碳原子的基。

【0038】 另外，本說明書中，提及「可具有取代基」時的取代基的種類、取代基的位置及取代基的數量並無特別限制。取代基的數量例如可為一個、兩個、三個或三個以上。作為取代基的例子，可列舉除氫原子以外的一價非金屬原子團，例如可自以下的取代基 T 中選擇。

【0039】 （取代基 T）

作為取代基 T，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等鹵素原子；甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等烷氧基；苯氧基及對甲苯氧基等芳氧基；甲氧基羰基、丁氧基羰基及苯氧基羰基等烷氧基羰基；乙醯氧基、丙醯氧基及苯甲醯氧基等醯氧基；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及甲氧草醯基（methoxalyl）等醯基；甲基巯基（sulfanyl）及第三丁基巯基等烷基巯基；苯基巯基及對甲苯巯基等芳基巯基；烷基；環烷基；

芳基；雜芳基；羥基；羧基；甲醯基；磺基；氰基；烷基胺基羰基；芳基胺基羰基；磺醯胺基；矽烷基；胺基；單烷基胺基；二烷基胺基；芳基胺基、硝基；以及該些的組合。

【0040】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

對本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「抗蝕劑組成物」）進行說明。

本發明的抗蝕劑組成物可為正型的抗蝕劑組成物，亦可為負型的抗蝕劑組成物。另外，可為鹼顯影用抗蝕劑組成物，亦可為有機溶劑顯影用抗蝕劑組成物。

本發明的組成物典型而言為化學增幅型抗蝕劑組成物。

【0041】 本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有：（A）樹脂，包含重複單元（a1），所述重複單元（a1）具有由後述通式（1a）所表示的部分結構及由後述通式（1b）所表示的部分結構的至少一者、及芳香族基；以及（B）藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物。

根據此種結構，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬，從而能夠形成解析性的裕度優異，且粗糙度性能優異的圖案。

此處，「傾倒前線寬」是指在線部不傾倒的情況下能夠形成（解析）的線寬。

「橋接前線寬」是指在鄰接的線部不接觸的情況下能夠形成（解析）的線寬。

「解析性的裕度」是指自橋接前線寬減去傾倒前線寬而得的

值。該值越大，解析性的容許度（線部中可形成的線寬的範圍）越大，意味著越優異。

本發明能夠表現出所述效果的機制雖未必明確，但本發明者等人如以下般考慮。

【0042】 首先，本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，樹脂（A）包含重複單元（a1），所述重複單元（a1）具有由後述通式（1a）所表示的部分結構及由後述通式（1b）表示的部分結構的至少一者、以及芳香族基。

此處，通式（1a）所表示的部分結構及後述的通式（1b）所表示的部分結構中的至少一者具有極性非常高的磺醯胺基。因此，由上述組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜與基板的表面能之差變小，因此推測感光化射線性或感放射線性膜與基板的密接性提高，即使線部的線寬極微小，線部亦不易傾倒。

但是，如上所述，作為高極性基的磺醯胺基雖然使感光化射線性或感放射線性膜與基板的密接性提高，但另一方面認為曝光部與未曝光部之間的對顯影液的溶解對比度有降低的傾向。

【0043】 具體而言，在使用鹼顯影液形成正型圖案的情況下，在未曝光部亦被磺醯胺基高極性化（未曝光部成為容易被鹼顯影液溶解的狀態），藉此所述溶解對比度降低，進而難以形成線部的線寬極微小的圖案。另外，亦難以形成鄰接的線部的間隔極微小的圖案（其原因在於，即使要增大鄰接的線部的線寬，盡可能減小線部間的間隔，亦由於上述溶解對比度的降低，難以藉由鹼顯影

液使線部與線部之間溶解，線部與線部變得容易相連（橋接））。另外，在使用有機系顯影液形成負型圖案的情況下，在未曝光部亦被磺醯胺基高極性化（未曝光部成為不易被有機系顯影液溶解的狀態），藉此所述溶解對比度降低，進而難以形成線部的線寬極微小的圖案。另外，亦難以形成鄰接的線部的間隔極微小的圖案（其原因在於，即使要增大鄰接的線部的線寬，盡可能減小線部間的間隔，亦由於所述溶解對比度的降低，難以藉由有機系顯影液溶解未曝光部，線部與線部容易相連（橋接））。

【0044】 但是，若要對高極性的磺醯胺基賦予碳數多的烷基之類的疏水基來維持溶解對比度，則會損害所述的密接性提高的效果，無法解析線寬極微小的圖案。反覆進行努力研究的結果發現，具有包含磺醯胺基及芳香族基的所述重複單元的樹脂（A）可兼顧密接性提高與溶解對比度下降的抑制。推測主要原因是芳香族基是疏水性基，分子間相互作用強，表面能大。

如此，由於與基板的高密接性，線部不易傾倒，而且，曝光部與未曝光部之間的對顯影液的溶解對比度不會受損，因此認為根據本發明的結構，可降低傾倒前線寬。

【0045】 另外，如上所述，曝光部與未曝光部之間對顯影液的溶解對比度不會受損，因此認為根據本發明，可增大橋接前線寬。

如上所述，根據本發明，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬。其結果，認為與橋接前線寬和傾倒前線寬的差相對應的曝光裕度亦優異。

【0046】 另外，關於藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物（B）（以下亦簡稱為光酸產生劑），由於光酸產生劑具有極性基、或者為離子性化合物等，光酸產生劑彼此之間有容易凝聚的傾向。

但是，在本發明中，樹脂（A）中所含的作為高極性基的磺醯胺基與光酸產生劑相互作用，藉此可抑制所述的光酸產生劑的凝聚。因此，在感光化射線性或感放射線性膜中更均勻地含有光酸產生劑，進而在曝光部內，由光酸產生劑產生的酸與樹脂的反應更均勻地進行，因此認為粗糙度性能更優異。

【0047】 〔抗蝕劑組成物的成分〕

以下，對抗蝕劑組成物可含有的成分進行詳述。

【0048】 ＜（A）包含具有下述通式（1a）所表示的部分結構及下述通式（1b）所表示的部分結構的至少一種、以及芳香族基的重複單元（a1）的樹脂＞

抗蝕劑組成物含有（A）包含具有後述通式（1a）所表示的部分結構及後述通式（1b）所表示的部分結構的至少一種、以及芳香族基的重複單元（a1）的樹脂（以下，亦成為「樹脂（A）」）。

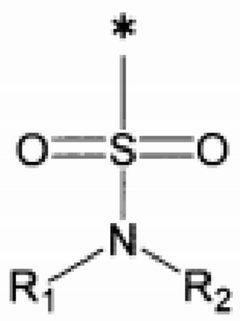
所述樹脂（A）不包含具有環氧基及/或氧雜環丁基的重複單元。

【0049】 （具有上述通式（1a）所表示的部分結構及上述通式（1b）所表示的部分結構的至少一種、及芳香族基的重複單元（a1））（以下，亦稱為「重複單元（a1）」）

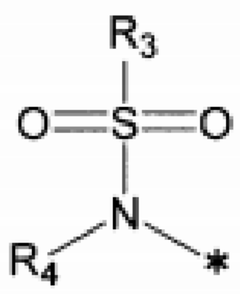
樹脂（A）包含具有由下述通式（1a）表示的部分結構及下述通式（1b）表示的部分結構的至少一種、以及芳香族基的重複單元（a1）。

【0050】 [化 5]

通式（1a）



通式（1b）



【0051】 所述通式（1a）中，

R_1 及 R_2 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_1 與 R_2 可彼此鍵結而形成環。

*表示鍵結位置。

所述通式（1b）中，

R_3 分別獨立地表示氫原子或有機基。

R_4 分別獨立地表示氫原子或有機基。

*表示鍵結位置。

【0052】 作為 R_1 及 R_2 的有機基並無特別限定，具體而言可列舉：烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基或芳基磺醯基。

【0053】 烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為

碳數 1～15。

環烷基可為單環或多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 5～15。

芳基較佳為碳數 6～20，更佳為碳數 6～15。

雜芳基較佳為碳數為 4～20，更佳為碳數 4～15。

烷基羰基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 2～20，更佳為碳數 2～15。

芳基羰基較佳為碳數 7～20，更佳為碳數 7～15。

烷基磺醯基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～15。

芳基磺醯基較佳為碳數 6～20，更佳為碳數 6～15。

【0054】 所述有機基可具有酸分解性基。作為酸分解性基，可列舉後述的作為具有酸分解性基的重複單元中的酸分解性基而記載者。

【0055】 所述有機基可更具有取代基。進一步的取代基沒有特別限定，但較佳為所述取代基 T，更佳為羥基、羧基、烷氧基、烷氧基羰基、及該些的組合。

R_1、R_2 較佳為至少任一者為氫原子，更佳為任一者為氫原子。

【0056】 作為 R_3 的有機基並無特別限定，具體而言可列舉：烷基、環烷基、芳基或雜芳基。

烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～15。

環烷基可為單環或多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 5～15。

芳基較佳為碳數 6～20，更佳為碳數 6～15。

雜芳基較佳為碳數為 4～20，更佳為碳數 4～15。

【0057】 所述有機基可更具有取代基。進一步的取代基並無特別限定，較佳為所述取代基 T。

【0058】 作為 R_4 的有機基並無特別限定，具體而言可列舉：烷基、環烷基、芳基或雜芳基。

烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～15。

環烷基可為單環或多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 5～15。

芳基較佳為碳數 6～20，更佳為碳數 6～15。

雜芳基較佳為碳數 4～20，更佳為碳數 4～15。

【0059】 所述有機基可更具有取代基。進一步的取代基並無特別限定，較佳為所述取代基 T。

【0060】 重複單元（a1）具有芳香族基。

構成芳香族基的芳香環沒有特別限定，例如可列舉碳數 1～20 的芳香環，具體而言，可列舉苯環、萘環、蒽環、噻吩環等。較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。

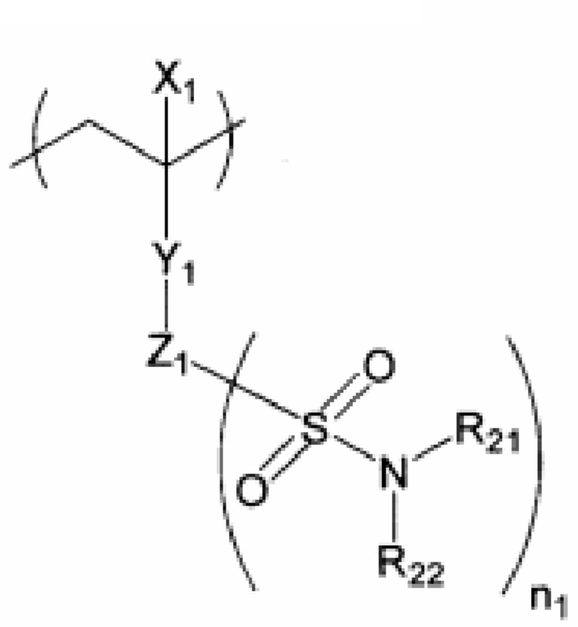
【0061】 所述芳香族基亦可更具有取代基。進一步的取代基並無特別限定，較佳為所述取代基 T。

【0062】 重複單元（a1）較佳為於側鏈上具有所述通式（1a）所表示的部分結構及所述通式（1b）所表示的部分結構的至少一者。

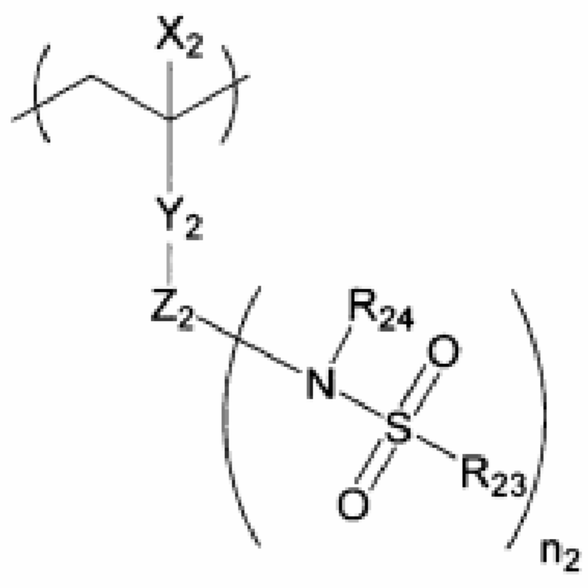
【0063】 所述重複單元（a1）較佳為由下述通式（2a）或通式（2b）表示。

【0064】 [化 6]

通式（2a）



通式（2b）



【0065】 所述通式（2a）中，

X_1 表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基。

Y_1 表示單鍵或二價連結基。

Z_1 表示單鍵或（n_1+1）價連結基。

R_{21} 及 R_{22} 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_{21} 與 R_{22} 可彼此鍵結而形成環。

n_1 表示 1 以上的整數。於 n_1 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{21} 可相同亦可不同，多個 R_{22} 可相同亦可不同。

X_1、Y_1、Z_1、R_{21} 及 R_{22} 的至少一者包含芳香族基。

所述通式（2b）中，

X_2 表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基。

Y_2 表示單鍵或二價連結基。

Z_2 表示單鍵或（n_2+1）價連結基。

R_{23} 表示氫原子或有機基。

R_{24} 表示氫原子或有機基。

n_2 表示 1 以上的整數。於 n_2 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{23} 可相同亦可不同，多個 R_{24} 可相同亦可不同。

X_2、Y_2、Z_2、R_{23} 及 R_{24} 的至少一者包含芳香族基。

【0066】 作為 X_1 的有機基並無特別限定，具體而言可列舉：烷基、環烷基、或芳基。

烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～15。

環烷基可為單環或多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 5～15。

芳基較佳為碳數 6～20，更佳為碳數 6～15。

【0067】 所述有機基可更具有取代基。進一步的取代基並無特別限定，較佳為所述取代基 T。

【0068】 作為 Y_1 的 2 價連結基沒有特別限定，表示伸烷基、伸環烷基、芳香族基、-CO-、-COO-、-SO-、-SO_2-、-$CONR_5$-及將該些組合兩個以上而成的基，R_5 表示氫原子或烷基。

伸烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，進而佳為

碳數 1～10。

伸環烷基可為單環亦可為多環，較佳為碳數 3～20，進而佳為碳數 3～10。

芳香族基較佳為碳數 6～20 的芳香族基，進而佳為碳數 6～15 的芳香族基。

作為 R_5 的烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～10。

【0069】 Z_1 表示單鍵或（n_1+1）價連結基。

作為 Z_1 的（n_1+1）價連結基，例如可列舉自所述作為 Y_1 的 2 價連結基除去（n_1-1）個氫原子而得的基。

【0070】 R_{21} 及 R_{22} 分別獨立地表示氫原子或有機基。

作為 R_{21} 及 R_{22} 的有機基與作為 R_1 及 R_2 記載的有機基相同。

【0071】 n_1 表示 1 以上的整數。n_1 的上限值並無特別限定，較佳為 5 以下。

n_1 進而佳為 1～2 的整數。

X_1、Y_1、Z_1、R_{21} 及 R_{22} 的至少一者包含芳香族基。

【0072】 作為 X_2 的有機基與作為 X_1 記載的有機基相同。

作為 Y_2 的 2 價連結基與作為 Y_1 記載的 2 價連結基相同。

Z_2 表示單鍵或（n_2+1）價連結基。

作為 Z_2 的（n_2+1）價連結基，例如可列舉自所述作為 Y_2 的 2 價連結基除去（n_2-1）個氫原子而得的基。

作為 R_{23} 的有機基與作為 R_3 記載的有機基相同。

作為 R_{24} 的有機基與作為 R_4 記載的有機基相同。

【0073】 n_2 表示 1 以上的整數。n_2 的上限值並無特別限定，較佳為 5 以下。

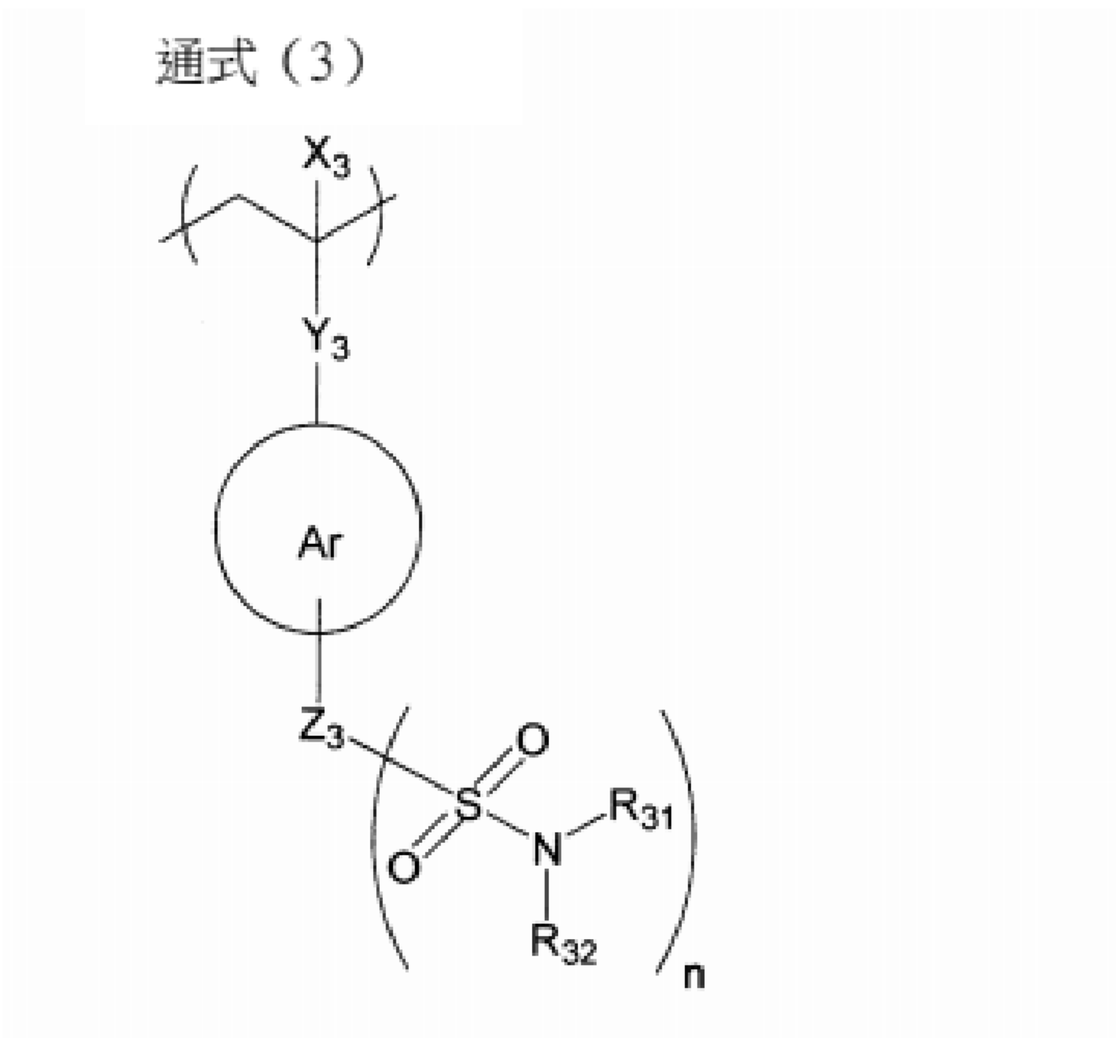
n_2 進而佳為 1～2 的整數。

X_2、Y_2、Z_2、R_{23} 及 R_{24} 的至少一者包含芳香族基。

【0074】 所述通式（2a）或通式（2b）所表示的重複單元較佳為下述通式（3）所表示的重複單元。

【0075】 [化 7]

通式（3）



【0076】 所述通式（3）中，

X_3 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、或氰基。

Y_3 表示單鍵或二價連結基。

Ar 表示芳香族基。

Z_3 表示單鍵或（n+1）價連結基。

R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_{31} 與 R_{32} 可彼此鍵結而形成環。

n 表示 1 以上的整數。於 n 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{31} 可相同亦可不同，多個 R_{32} 可相同亦可不同。

【0077】 作為 X_3 的烷基與作為 X_1 的有機基記載的烷基相同。

作為 X_3 的環烷基與作為 X_1 的有機基記載的環烷基相同。

【0078】 作為 X_3 的烷基、環烷基可更具有取代基。

Y_3 表示單鍵或二價連結基。

作為 Y_3 的 2 價連結基與作為 Y_1 記載的 2 價連結基相同。

Ar 表示芳香族基。

芳香族基為 2 價芳香族基，較佳為碳數 6～20 的芳香族基，更佳為碳數 6～15 的芳香族基。

再者，Z_3 表示單鍵，且 n 表示 2 以上的整數時，Ar 表示（n+1）價芳香族基，具體而言，是自上述 2 價芳香族基中除去（n-1）個氫原子而成的基。

Z_3 表示單鍵或（n+1）價連結基。

作為 Z_3 的（n+1）價連結基，例如可列舉自所述作為 Y_3 的 2 價連結基除去（n-1）個氫原子而得的基。

R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子或有機基。

作為 R_{31} 及 R_{32} 的有機基與作為 R_1 及 R_2 記載的有機基相同。

【0079】 n 表示 1 以上的整數。n 的上限值並無特別限定，較佳

為 5 以下。

n 進而佳為 1～2 的整數。

所述通式（3）中的 Y_3 表示單鍵、-COO-或-$CONR_6$-，R_6 較佳為表示氫原子或烷基。

所述通式（3）中的 Z_3 較佳為表示單鍵。

所述通式(3)中的 R_{31} 及 R_{32} 較佳為分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基。

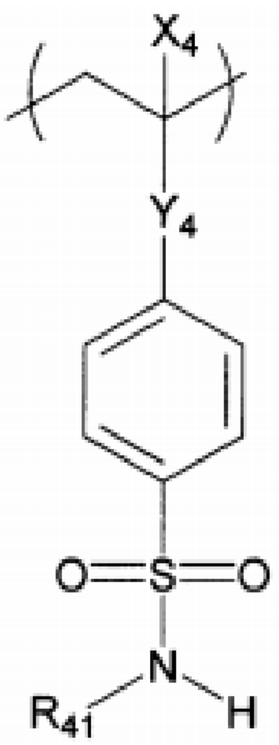
作為 R_{31} 及 R_{32} 的烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基分別與作為 R_1 及 R_2 的有機基記載的烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基相同。

【0080】 作為 R_{31} 及 R_{32} 的烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基可更具有取代基。

【0081】 所述通式（3）較佳為由下述通式（4）表示。

【0082】 [化 8]

通式（4）



【0083】 通式（4）中，

X_4 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基或氰基。

Y_4 表示單鍵或二價連結基。

R_{41} 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基或芳基磺醯基。

【0084】 作為 X_4 的烷基與作為 X_1 的有機基記載的烷基相同。

作為 X_4 的環烷基與作為 X_1 的有機基記載的環烷基相同。

作為 X_4 的烷基、環烷基可更具有取代基。

【0085】 作為 Y_4 的 2 價連結基與作為 Y_1 記載的 2 價連結基相同。

作為 R_{41} 的烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基分別與作為 R_1 及 R_2 的有機基記載的烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基相同。

【0086】 所述通式(4)中的 R_{41} 較佳為表示烷基羰基或芳基羰基。

【0087】 樹脂（A）中的重複單元（a1）的含量相對於樹脂（A）的全部重複單元較佳為 7 莫耳%～60 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～50 莫耳%，特佳為 15 莫耳%～50 莫耳%。

作為較佳的一形態，相對於樹脂（A）中的全部重複單元，樹脂（A）中的重複單元（a1）的含量較佳為 10 莫耳%以上。

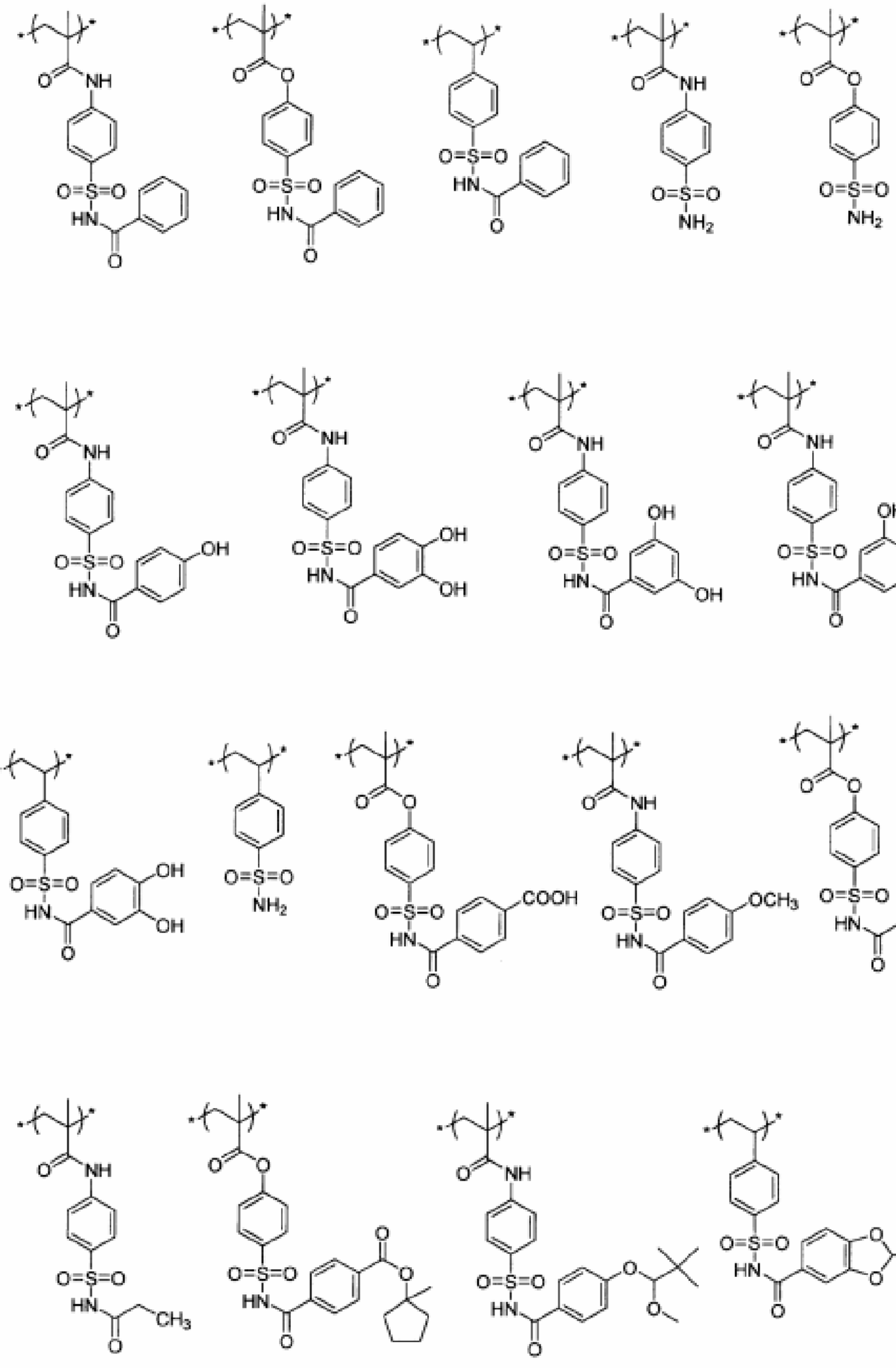
【0088】 樹脂（A）中，重複單元（a1）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0089】 重複單元（a1）、及所述重複單元（a1）以外的重複單元的至少一者較佳為具有酸分解性基。

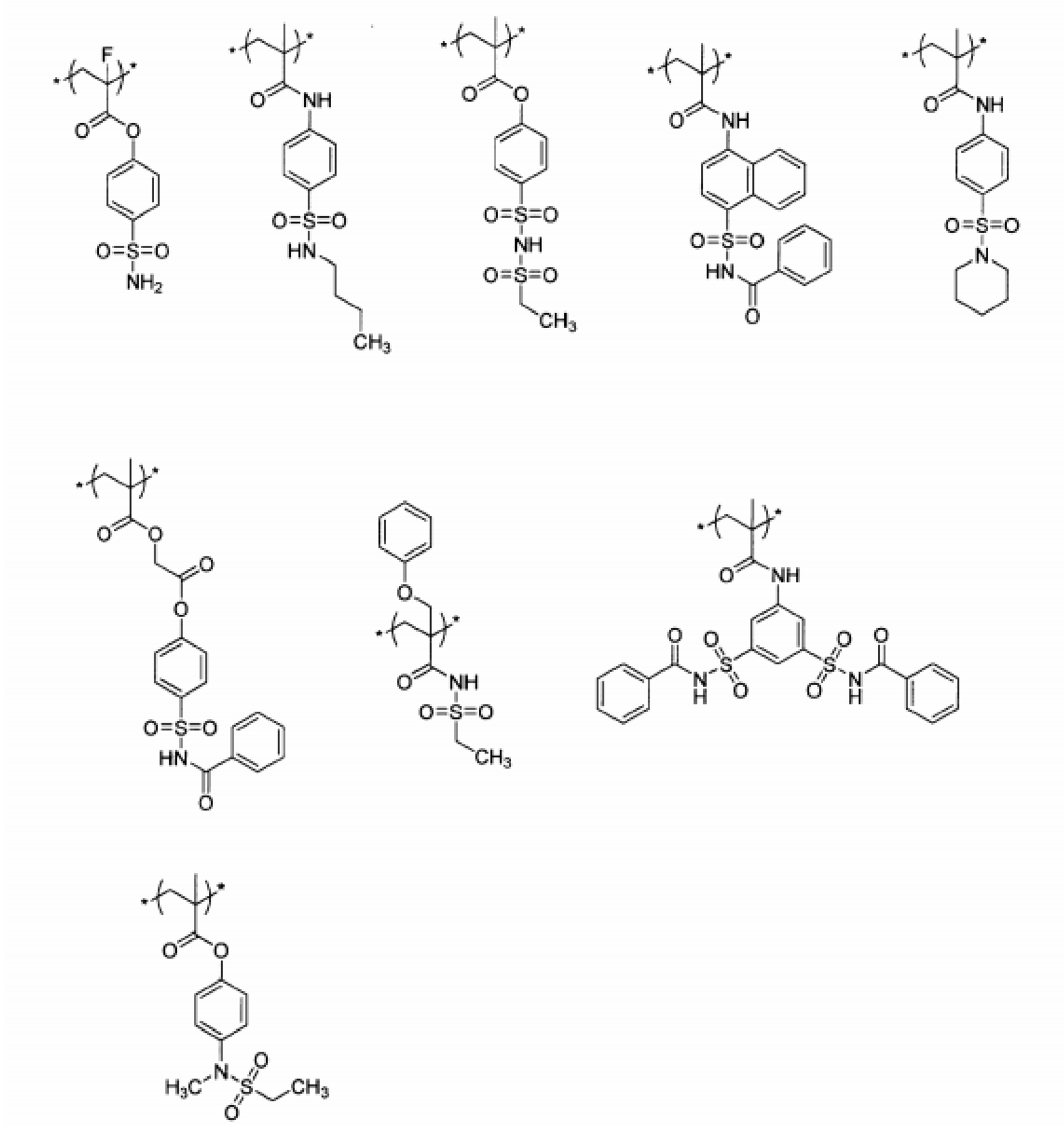
關於重複單元（a1）具有酸分解性基時的酸分解性基，作為酸分解性基，可列舉後述的作為具有酸分解性基的重複單元中的酸分解性基而記載者。

【0090】 以下，例示相當於重複單元（a1）的重複單元，但本發明並不限定於該些重複單元。

【0091】 [化 9]



【0092】 [化 10]



【0093】（其他重複單元）

樹脂（A）亦可包含所述重複單元（a1）以外的重複單元。

【0094】 所述樹脂（A）較佳為含有上述重複單元（a1），且為酸分解性樹脂。

樹脂（A）典型而言是因酸的作用而極性增大且相對於鹼性顯影液的溶解度增大、相對於有機溶劑的溶解度減少的樹脂。樹脂（A）具有因酸的作用分解而生成極性基的基（換言之，極性基

由因酸的作用而脫離的脫離基所保護的結構)。亦將所述基(結構)稱為酸分解性基。具有酸分解性基的樹脂(即,含有具有酸分解性基的重複單元的樹脂)因酸的作用而極性增大且相對於鹼性顯影液的溶解度增大,相對於有機溶劑的溶解度減少。

【0095】 (具有酸分解性基的重複單元)

樹脂(A)可更含有具有酸分解性基的重複單元(亦稱為「重複單元(a2)」)。

【0096】 酸分解性基較佳為具有極性基由因酸的作用而脫離的基(脫離基)保護的結構。

作為極性基,例如可列舉:羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基及三(烷基磺醯基)亞甲基等酸性基(典型而言,2.38 質量%四甲基氫氧化銨水溶液中解離的基)、以及醇性羥基等。

【0097】 再者,所謂醇性羥基,是與烴基鍵結的羥基,是指直接鍵結在芳香環上的羥基(酚性羥基)以外的羥基,作為羥基,α位被氟原子等拉電子基取代的脂肪族醇(例如六氟異丙醇基等)除外。作為醇性羥基,較佳為 pKa(酸解離常數)為 12 以上且 20 以下的羥基。

【0098】 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。

【0099】 作為因酸的作用而脫離的基（脫離基），例如可列舉式（Y1）～式（Y4）所表示的基。

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)

【0100】 式（Y1）及式（Y2）中，Rx_1～Rx_3 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）、或者芳基（單環或多環）。

其中，Rx_1～Rx_3 較佳為分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，Rx_1～Rx_3 更佳為分別獨立地表示直鏈狀的烷基。

Rx_1～Rx_3 的兩個可鍵結而形成單環或多環。

作為 Rx_1～Rx_3 的烷基，並無特別限定，可列舉碳數 1～20 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1～4 的烷基。

作為 Rx_1～Rx_3 的環烷基，並無特別限定，可列舉碳數 3～20 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

Rx_1～Rx_3 的芳基較佳為碳數 6～14 的芳基，例如可列舉：苯基、萘基及蒽基等。

烷基、環烷基及芳基可具有取代基。

【0101】 作為 Rx_1～Rx_3 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、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及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。

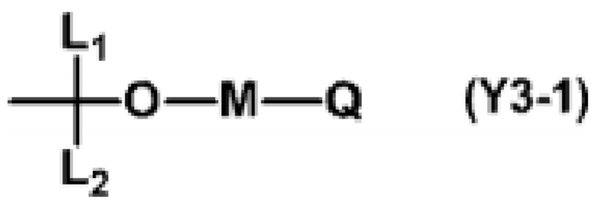
Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環烷基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子的基取代。

Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環烷基可具有取代基。

【0102】 式（Y3）中，R_{36}～R_{38} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基。R_{37} 與 R_{38} 可彼此鍵結而形成環。作為一價有機基，可列舉烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等。R_{36} 亦較佳為氫原子。

【0103】 作為式（Y3），較佳為下述式（Y3-1）所表示的基。

【0104】 [化 11]



【0105】 此處，L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或者將該些組合而成的基（例如將烷基與芳基組合而成的基）。

M 表示單鍵或二價連結基。

Q 表示可含有雜原子的烷基、可含有雜原子的環烷基、可含有雜原子的芳基、胺基、銨基、巰基、氰基、醛基、或者將該些

組合而成的基（例如將烷基與環烷基組合而成的基）。

烷基及環烷基中，例如亞甲基的一個可經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子的基取代。

再者，較佳為 L_1 及 L_2 中的其中一者為氫原子，另一者為烷基、環烷基、芳基或者將伸烷基與芳基組合而成的基。

Q、M 及 L_1 中的至少兩個可鍵結而形成環（較佳為 5 員環或 6 員環）。

就圖案的微細化的方面而言，L_2 較佳為二級烷基或三級烷基，更佳為三級烷基。作為二級烷基，可列舉異丙基、環己基或降冰片基，作為三級烷基，可列舉第三丁基或金剛烷基。該些形態中，由於 Tg（玻璃轉移溫度）或活性化能量變高，因此除了確保膜強度以外，亦可抑制灰霧。

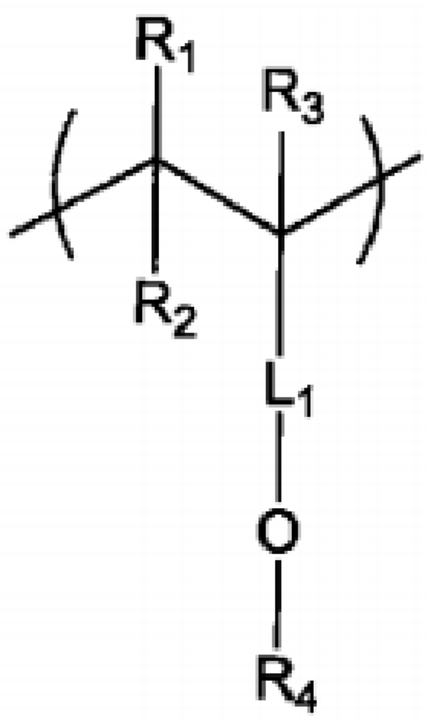
【0106】 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。Rn 表示烷基、環烷基或芳基。Rn 與 Ar 可彼此鍵結而形成非芳香族環。Ar 更佳為芳基。

【0107】 樹脂（A）較佳為具有縮醛結構。

酸分解性基較佳為具有縮醛結構。縮醛結構例如是羧基、酚性羥基、氟化醇基等極性基被所述式（Y3）所表示的基保護的結構。

【0108】 作為具有酸分解性基的重複單元，較佳為式（A）所表示的重複單元。

【0109】 [化 12]



(A)

【0110】 L_1 表示 2 價連結基，R_1～R_3 分別獨立地表示氫原子或 1 價取代基，R_4 表示藉由酸的作用而分解並脫離的基。

L_1 表示二價連結基。作為二價連結基，可列舉-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基等）、以及該些的多個連結而成的連結基等。其中，作為 L_1，較佳為-CO-、伸芳基。

作為伸芳基，較佳為伸苯基。

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

【0111】 R_1～R_3 分別獨立地表示氫原子或一價取代基。作為 1 價取代基，例如可列舉：烷基、環烷基、或鹵素原子。

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

環烷基可為單環型，亦可為多環型。該環烷基的碳數較佳為 3～8。

作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

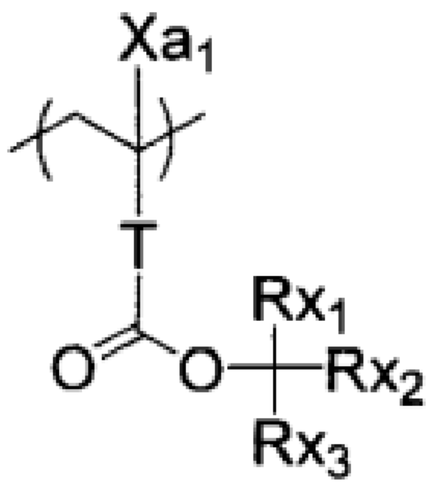
【0112】 R_4 表示藉由酸的作用而脫離的基（脫離基）。

其中，作為脫離基，可列舉所述式（Y1）～式（Y4）所表示的基，較佳為所述式（Y3）所表示的基。

【0113】 於所述各基具有取代基的情況下，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數 1～4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1～4）、羧基及烷氧基羰基（碳數 2～6）等。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0114】 作為具有酸分解性基的重複單元，亦較佳為通式（AI）所表示的重複單元。

【0115】 [化 13]



（AI）

【0116】 通式（AI）中，

Xa_1 表示氫原子或烷基。

T 表示單鍵或二價連結基。

Rx_1～Rx_3 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、或者環烷基（單環或多環）。其中，於 Rx_1～Rx_3 全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）的情況下，較佳為 Rx_1～Rx_3 中的至少兩個為甲基。

Rx_1～Rx_3 的 2 個可鍵結而形成環烷基（單環或多環）。

【0117】 作為 Xa_1 所表示的烷基，例如可列舉甲基或-CH_2-R_{11} 所表示的基。R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或一價的有機基，例如可列舉碳數 5 以下的烷基、及碳數 5 以下的醯基，較佳為碳數 3 以下的烷基，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。

【0118】 作為 T 的二價連結基，可列舉伸烷基、芳香環基、-COO-Rt-基及-O-Rt-基等。式中，Rt 表示伸烷基或伸環烷基。

T 較佳為單鍵或-COO-Rt-。於 T 表示-COO-Rt-基的情況下，Rt 較佳為碳數 1～5 的伸烷基，更佳為-CH_2-基、-$(CH_2)_2$-基或-$(CH_2)_3$-基。

【0119】 作為 Rx_1～Rx_3 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1～4 的烷基。

作為 Rx_1～Rx_3 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或者降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 Rx_1～Rx_3 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，除此以外亦較佳為降冰片基、四環癸基、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。

Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環烷基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子的基取代。

通式（AI）所表示的重複單元較佳為例如 Rx_1 為甲基或乙基、Rx_2 與 Rx_3 鍵結而形成所述環烷基的形態。

【0120】 於所述各基具有取代基的情況下，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數 1～4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1～4）、羧基及烷氧基羰基（碳數 2～6）等。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0121】 作為通式（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 表示單鍵的重複單元）。

【0122】 樹脂（A）可單獨含有一種具有酸分解性基的重複單元，亦可併用且含有兩種以上。

【0123】 所述重複單元（a1）具有酸分解性基時，所述重複單元（a1）亦相當於重複單元（a2）。

【0124】 相對於樹脂（A）的全部重複單元，樹脂（A）所含的具有酸分解性基的重複單元的含量（於存在多個具有酸分解性基的重複單元的情況下為其合計）較佳為 10 莫耳%～90 莫耳%，更佳為 20 莫耳%～80 莫耳%，進而佳為 25 莫耳%～75 莫耳%。

【0125】 （具有內酯基或磺內酯基的重複單元）

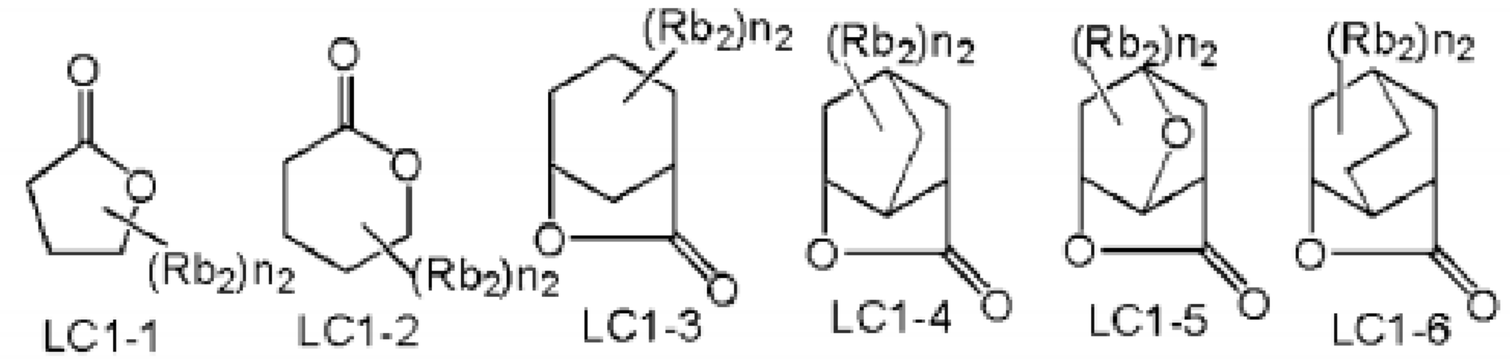
樹脂（A）亦可更含有具有內酯基或磺內酯基的重複單元（亦

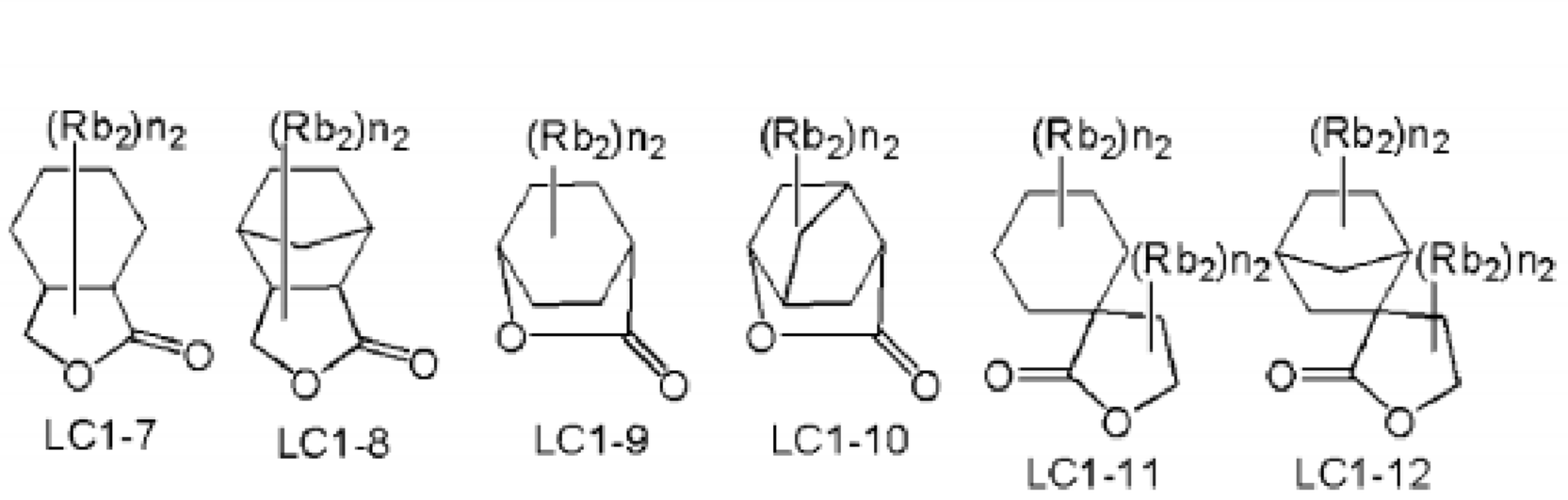
稱為「重複單元（a3）」）。

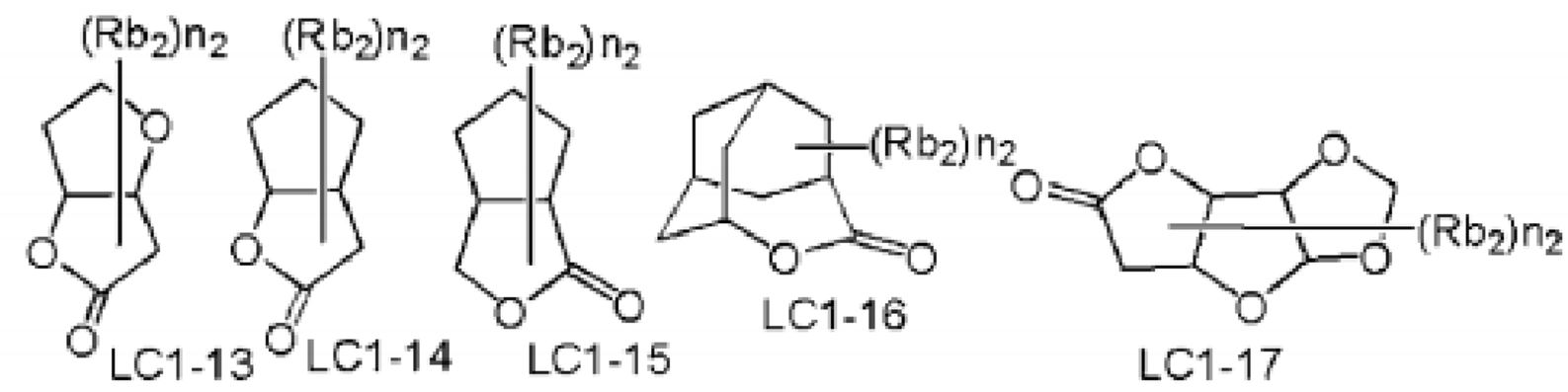
作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構則可使用任一種基，較佳為具有 5 員環～7 員環內酯結構或 5 員環～7 員環磺內酯結構的基，更佳為其他環結構以形成雙環結構或螺環結構的形式與 5 員環～7 員環內酯結構縮環而成者，或者其他環結構以形成雙環結構或螺環結構的形式與 5 員環～7 員環磺內酯結構縮環而成者。更佳為含有具有包含下述通式（LC1-1）～通式（LC1-22）的任一個所表示的內酯結構的基、或包含下述通式（SL1-1）或通式（SL1-3）的任一個所表示的磺內酯結構的基的重複單元。另外，具有內酯結構或磺內酯結構的基可直接鍵結於主鏈。

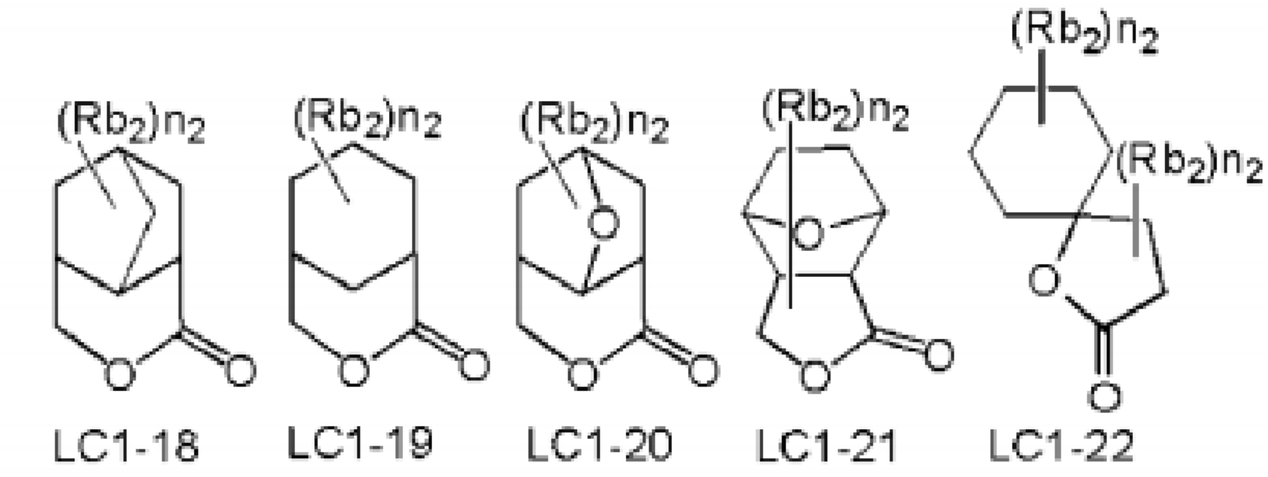
其中，較佳為通式（LC1-1）、通式（LC1-4）、通式（LC1-5）、通式（LC1-8）、通式（LC1-16）、通式（LC1-21）、或通式（LC1-22）所表示的內酯結構、或通式（SL1-1）所表示的磺內酯結構。

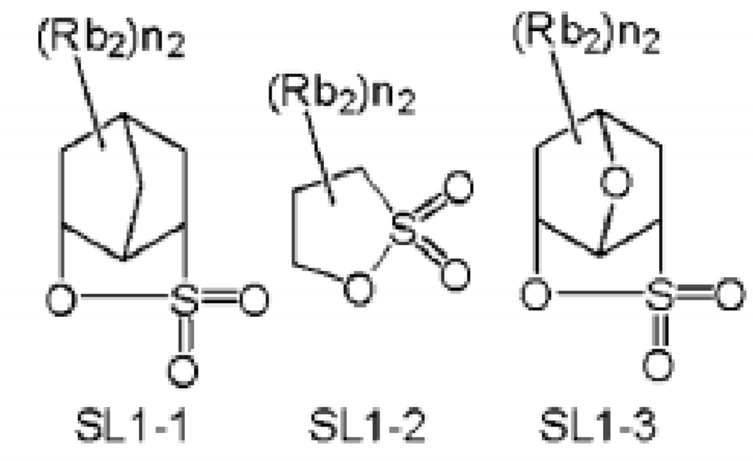
【0126】 [化 14]









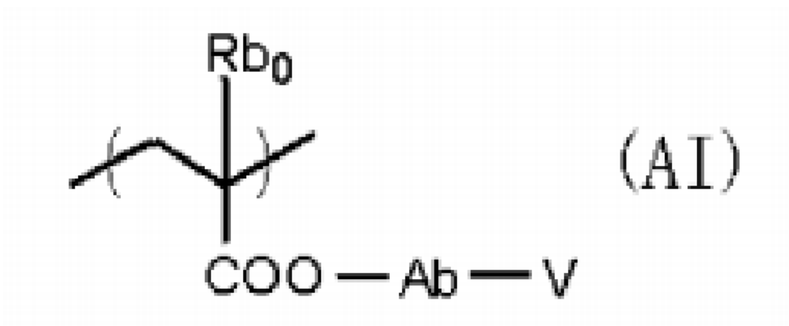


【0127】 內酯結構部分或磺內酯結構部分亦可具有取代基（Rb_2）。作為較佳的取代基（Rb_2），可列舉碳數 1～8 的烷基、碳數 4～7 的環烷基、碳數 1～8 的烷氧基、碳數 1～8 的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基及酸分解性基等。n2 表示 0～4 的整

數。於 n2 為 2 以上時，多個存在的 Rb_2 可不同，另外多個存在的 Rb_2 彼此可鍵結而形成環。

【0128】 作為包含具有內酯結構或磺內酯結構的基的重複單元，例如可列舉下述通式（AI）所表示的重複單元等。

【0129】 [化 15]



【0130】 通式（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 的烷基可具有的較佳的取代基，可列舉羥基及鹵素原子。

作為 Rb_0 的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。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烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或者將該些組合而成的二價基。其中，較佳為單鍵或-Ab_1-CO_2-所表示的連結基。Ab_1 為直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、或者單環或多環的伸環烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片基。

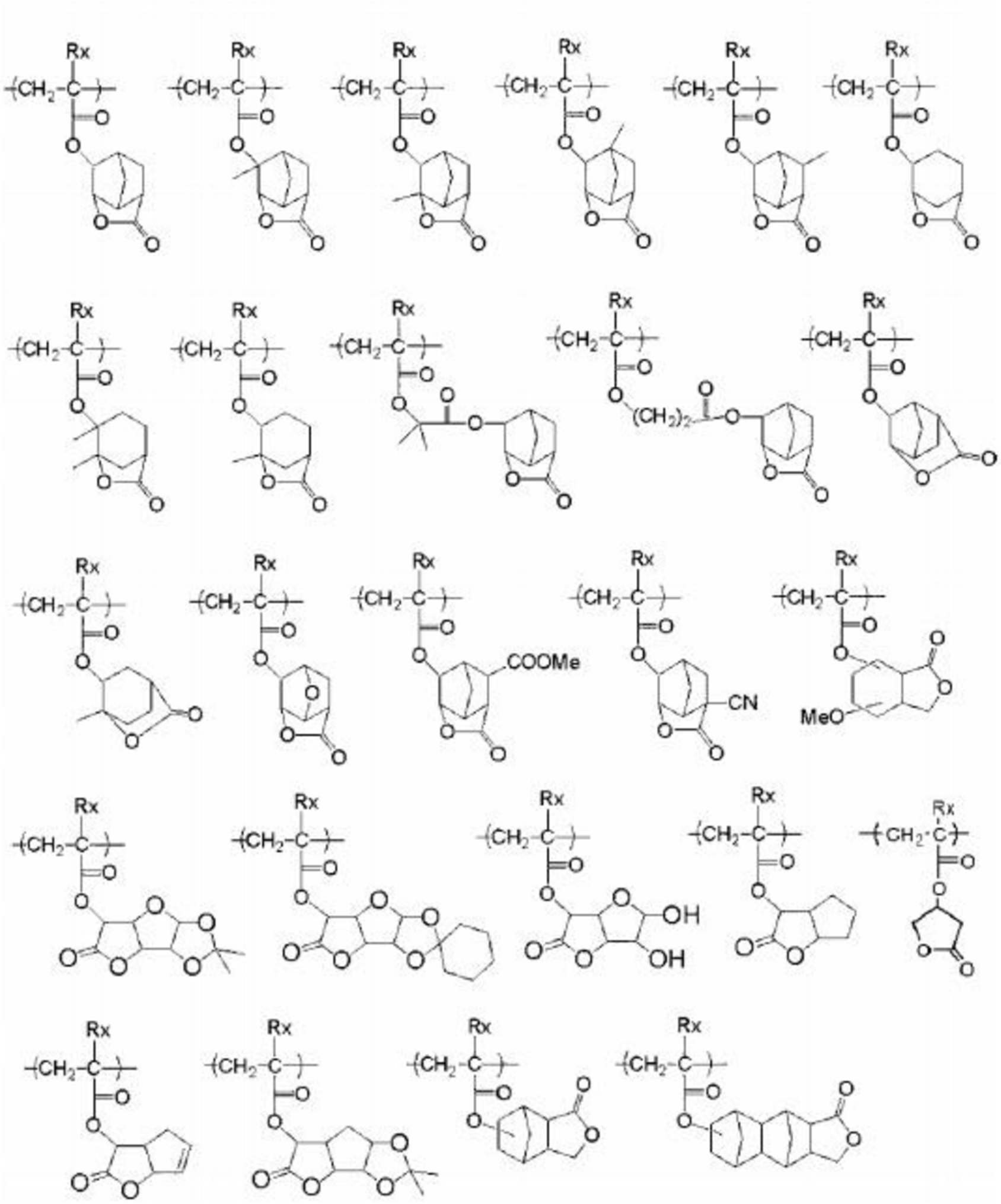
V 表示具有內酯結構或磺內酯結構的基。

作為 V 的具有內酯結構或磺內酯結構的基，在所述通式（LC1-1）～（LC1-22）所表示的結構及通式（SL1-1）～（SL1-3）所表示的結構中的任一結構中，較佳為自構成內酯結構或磺內酯結構的一個碳原子中去除一個氫原子而成的基。再者，所述去除一個氫原子的碳原子較佳為並非構成取代基（Rb_2）的碳原子。

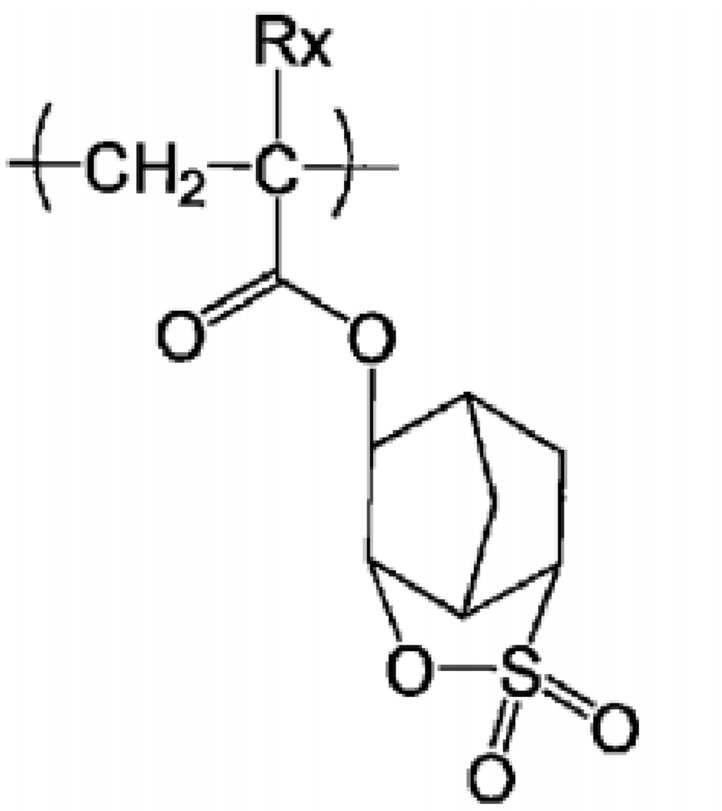
【0131】 含有具有內酯結構或磺內酯結構的基的重複單元通常存在光學異構物，可使用任一種光學異構物。另外，可單獨使用一種光學異構體，亦可混合使用多種光學異構體。於主要使用一種光學異構體的情況下，其光學純度（ee）較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0132】 以下列舉包含具有內酯結構或磺內酯結構的基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些。再者，式中 Rx 表示 H、CH_3、CH_2OH 或 CF_3。

【0133】 [化 16]



【0134】 [化 17]



【0135】 於樹脂（A）具有重複單元（a3）的情況下，相對於樹脂（A）中的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～40 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～40 莫耳%。

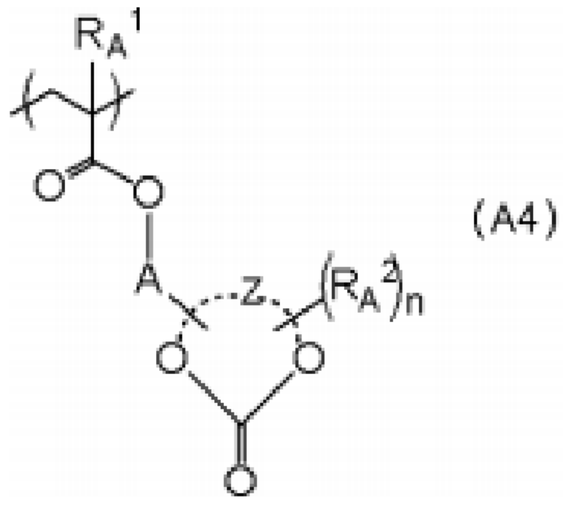
【0136】 （具有碳酸酯基的重複單元）

樹脂（A）亦可更含有具有碳酸酯基的重複單元（亦稱為「重複單元（a4）」）。

【0137】 具有碳酸酯基的重複單元中的碳酸酯基較佳為包含在環狀碳酸酯基中。

具有碳酸酯基的重複單元較佳為通式（A4）所表示的重複單元。

【0138】 [化 18]



(A4)

【0139】 通式（A4）中，

R_A^1表示氫原子、鹵素原子或一價有機基（較佳為甲基）。

n 表示 0 以上（較佳為 0～3）的整數。

R_A^2表示取代基。於 n 為 2 以上的情況下，多個存在的 RA2 可分別相同亦可不同。

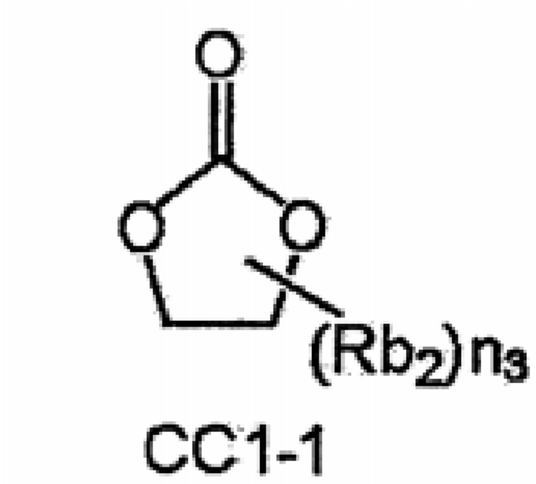
A 表示單鍵或二價連結基。所述二價連結基較佳為伸烷基(較佳為碳數 1～4)、具有單環或多環的脂環烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧酸基、或者將該些組合而成的二價基。

Z 表示與式中的-O-CO-O-所表示的基一起形成單環或多環的原子團。

Z 與式中的-O-CO-O-所表示的基一起形成的單環或多環較佳為 5 員環的環狀碳酸酯基，更佳為下述通式（CC1-1）所表示的環狀碳酸酯結構。

即，通式（A4）中的 A 較佳為與自下述通式（CC1-1）所表示的環狀碳酸酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基鍵結。

【0140】 [化 19]



CC1-1

【0141】 通式（CC1-1）中的環狀碳酸酯結構部分亦可具有取代基（Rb_2）。作為較佳的取代基（Rb_2），例如可列舉：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、羧酸基、鹵素原子（較佳為氟原子）、羥基及氰基等。n3 表示 0 或 1 的整數。

【0142】 於樹脂（A）具有重複單元（a4）的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～60 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～50 莫耳%，進而佳為 7 莫耳%～45 莫耳%。

重複單元（a4）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0143】 （具有極性基的重複單元）

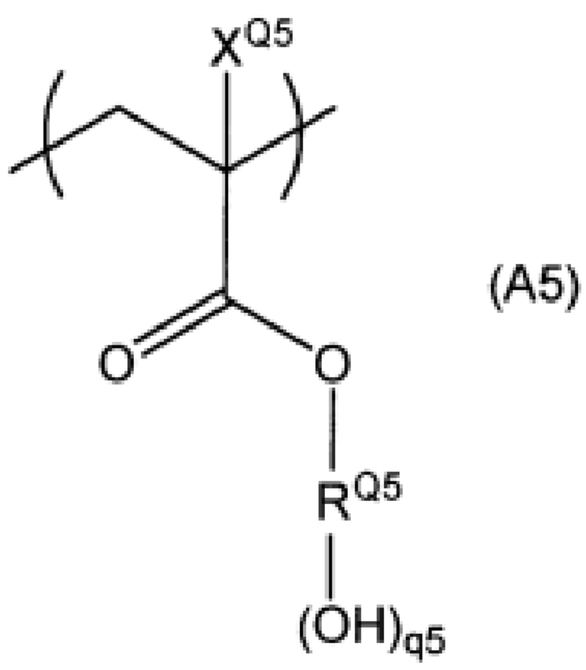
樹脂（A）亦可進而包含與重複單元（a1）、重複單元（a3）、重複單元（a4）不同的具有極性基的重複單元（亦稱為「重複單元（a5）」）。

【0144】 作為重複單元（a5）所具有的極性基，較佳為選自由磺酸酯基、羧酸基、磺酸基、胺甲酸酯基、醇性羥基、氟化醇基（較

佳為六氟異丙醇基）、亞碸基、磺醯基、酮基、醯亞胺基、醯胺基、磺醯亞胺基、氰基、硝基、及酯基所組成的群組中的至少一種基。

【0145】 作為較佳的一形態，重複單元（a5）較佳為通式（A5）所表示的重複單元。

【0146】 [化 20]



(A5)

【0147】 通式（A5）中，

X^{Q5} 表示氫原子、鹵素原子或一價有機基（較佳為甲基）。

R^{Q5} 表示伸烷基（直鏈狀或支鏈狀。較佳為碳數 1～5）或非芳香族性環基。

【0148】 作為所述非芳香族性環基，例如可列舉單環式烴環基及多環式烴環基。作為單環式烴環基，例如可列舉碳數 3～12（較佳為碳數 3～7）的環烷烴環基、以及碳數 3～12 的環烯烴環基。

作為多環式烴環基，例如可列舉環集合烴環基及交聯環式烴環基。

作為交聯環式烴環，例如可列舉：雙環式烴環、三環式烴環及四環式烴環等。另外，交聯環式烴環亦可為縮合有多個 5 員環烷烴環～8 員環烷烴環而成的縮合環。

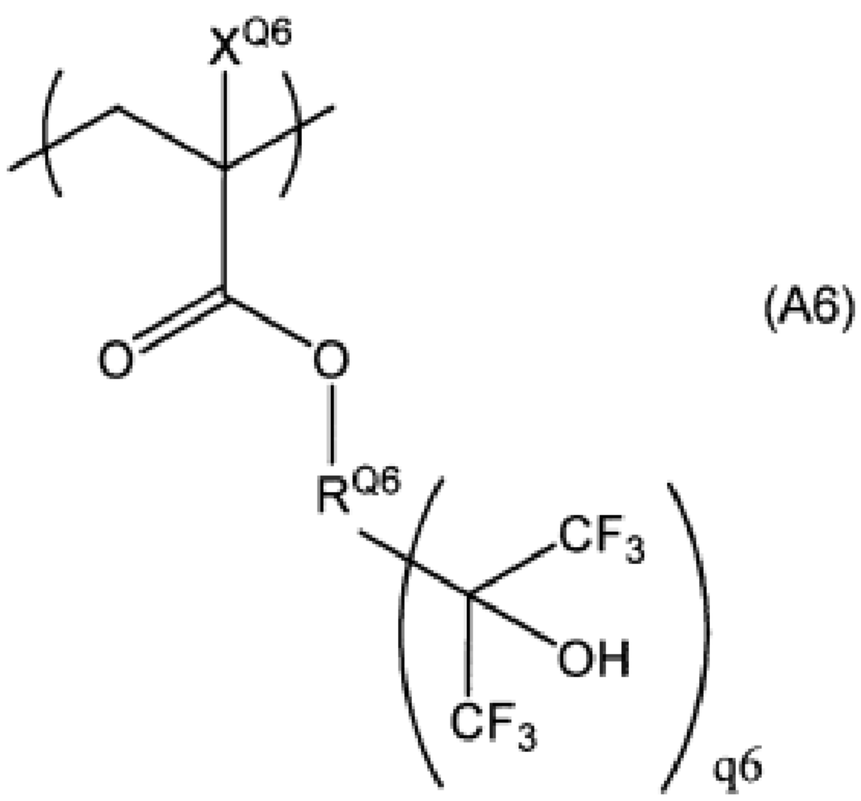
交聯環式烴環基較佳為降冰片烷環基、金剛烷環基、雙環辛烷環基或三環[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷環基。

【0149】 所述烷基及所述非芳香族性環基亦較佳為不具有 -$(OH)_{q5}$ 以外的取代基。

【0150】 通式（A5）中，q5 表示 1～5 的整數。

另外，作為較佳的一形態，重複單元（a5）較佳為通式（A6）所表示的重複單元。

【0151】 [化 21]



(A6)

【0152】 通式（A6）中，

X^{Q6} 表示氫原子、鹵素原子或一價有機基（較佳為甲基）。

R^{Q6}表示伸烷基（直鏈狀或支鏈狀。較佳為碳數 1～5）、非芳香族性環基、或芳香環基、或者組合該些的兩個以上而成的基。

【0153】 作為所述非芳香族性環基，例如可列舉單環式烴環基及多環式烴環基。

作為單環式烴環基，例如可列舉碳數 3～12（較佳為碳數 3～7）的環烷烴環基、以及碳數 3～12 的環烯烴環基。

作為多環式烴環基，例如可列舉環集合烴環基及交聯環式烴環基。

作為交聯環式烴環，例如可列舉：雙環式烴環、三環式烴環及四環式烴環等。另外，交聯環式烴環亦可為縮合有多個 5 員環烷烴環～8 員環烷烴環而成的縮合環。

交聯環式烴環基較佳為降冰片烷環基、金剛烷環基、雙環辛烷環基或三環[$5.2.1.0^{2,6}$]癸烷環基。

【0154】 所述芳香環基較佳為碳數 6～18 的芳香環基，更佳為苯環基、萘環基、蒽環基或伸聯苯環基。

【0155】 所述伸烷基、所述非芳香族性環基及所述芳香環基亦較佳為不具有$-(-C(CF_3)_2OH)_{q6}$以外的取代基。

【0156】 通式（A6）中，q6 表示 1～5 的整數。

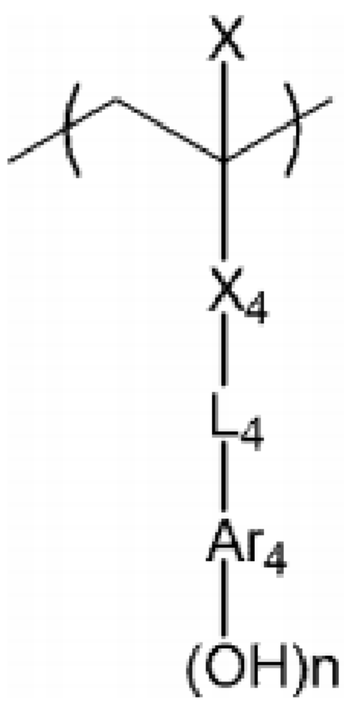
【0157】 於樹脂（A）具有重複單元（a5）的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～60 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～50 莫耳%，進而佳為 7 莫耳%～45 莫耳%。

重複單元（a5）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0158】 （具有酚性羥基的重複單元）

樹脂（A）亦可更含有具有下述通式（B2）所表示的酚性羥基的重複單元（亦稱為「重複單元 a6」）。

【0159】 [化 22]



(B2)

【0160】 通式（B2）中，X 表示氫原子、烷基或鹵素原子。

所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。所述烷基的碳數較佳為 1～10。

所述烷基的取代基較佳為羥基或鹵素原子。於所述烷基具有取代基的情況下，較佳為僅具有羥基及/或鹵素原子作為取代基。所述烷基較佳為-CH_3。

【0161】 通式（B2）中，X_4 表示單鍵、-COO-或-$CONR_{64}$-，R_{64} 表示氫原子或烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～5）。-COO-中的羰基碳較佳為與重複單元的主鏈直接鍵結。

【0162】 通式（B2）中，L_4表示單鍵或伸烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～20）。

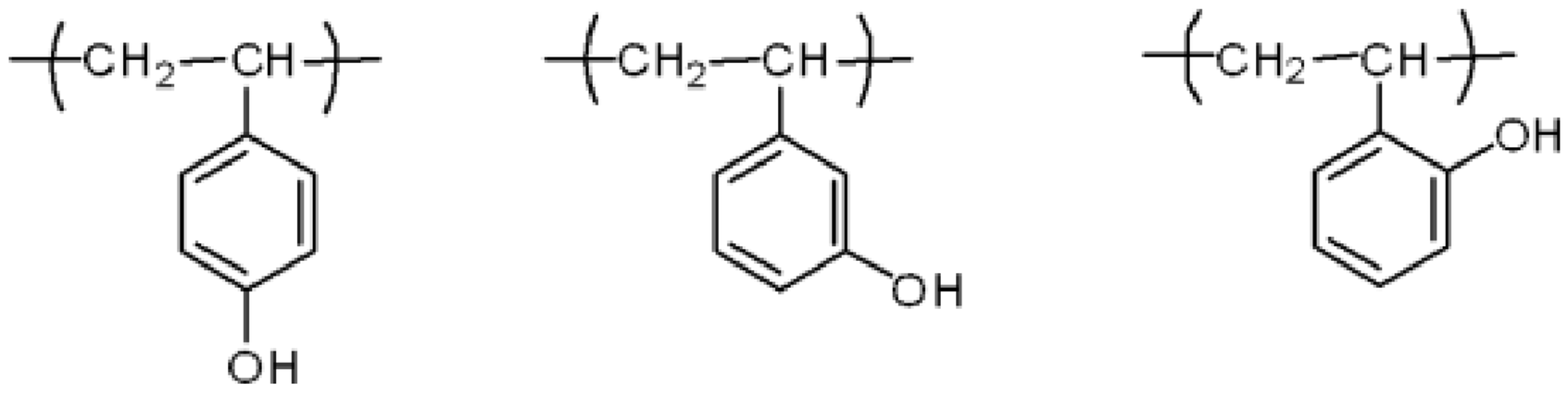
【0163】 通式（B2）中，Ar_4表示（n+1）價芳香環基。所述芳香環基較佳為苯環基、萘環基及蒽環基等碳數 6～18 的伸芳基、或噻吩環基、呋喃環基、吡咯環基、苯並噻吩環基、苯並呋喃環基、苯並吡咯環基、三嗪環基、咪唑環基、苯並咪唑環基、三唑環基、噻二唑環基及噻唑環基等含有雜環的芳香環基，更佳為苯環基。

【0164】 通式（B2）中，n 表示 1～5 的整數。（n+1）價芳香環基亦可進而具有取代基。

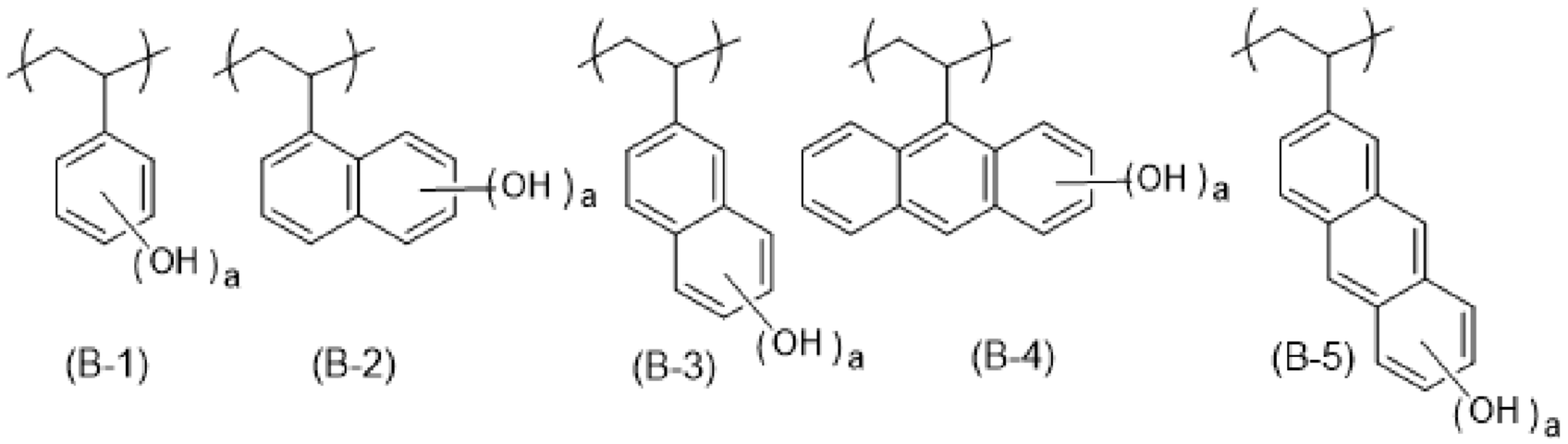
【0165】 作為所述 R_{64}的烷基、L_4的伸烷基及 Ar_4的（n+1）價芳香環基可具有的取代基，例如可列舉：鹵素原子（較佳為氟原子）、甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基及丁氧基等烷氧基；苯基等芳基等。另外，作為 Ar_4的（n+1）價芳香環基可具有的取代基，例如亦可列舉烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～20）。

【0166】 以下，示出重複單元（a6）的具體例，但本發明並不限定於此。式中，a 表示 1 或 2。

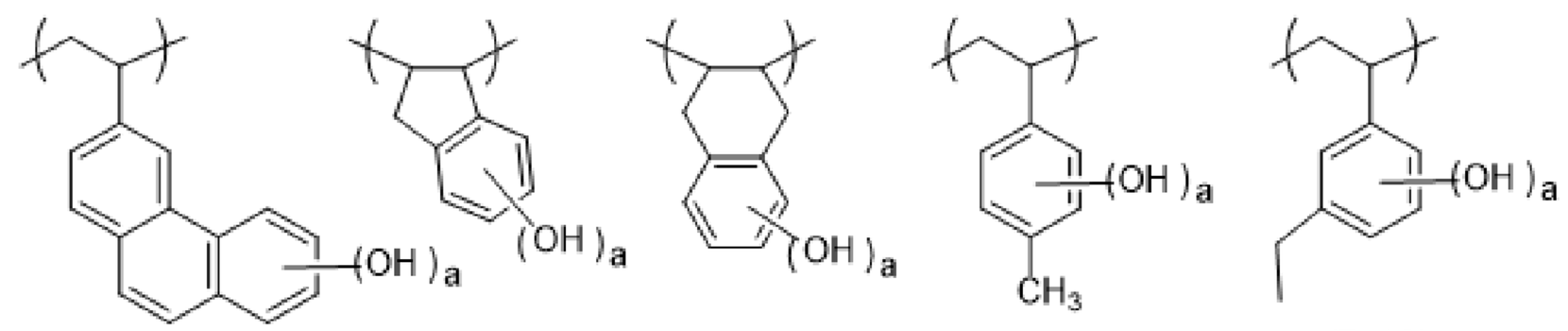
【0167】 [化 23]



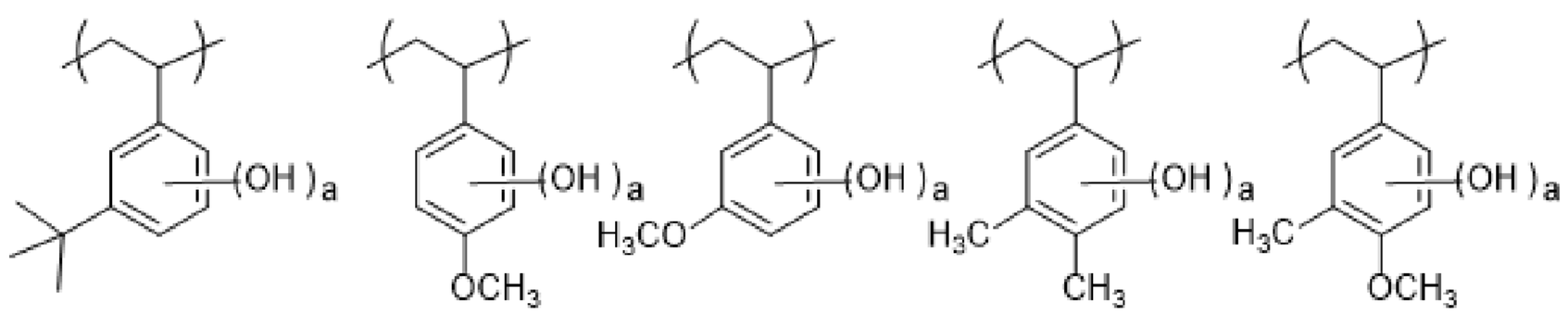
【0168】 [化 24]



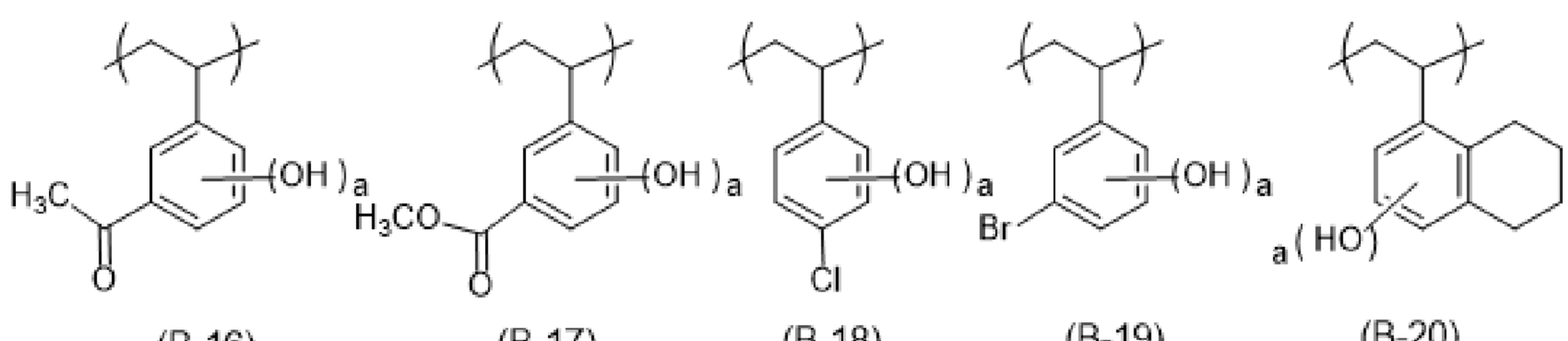
(B-1) (B-2) (B-3) (B-4) (B-5)



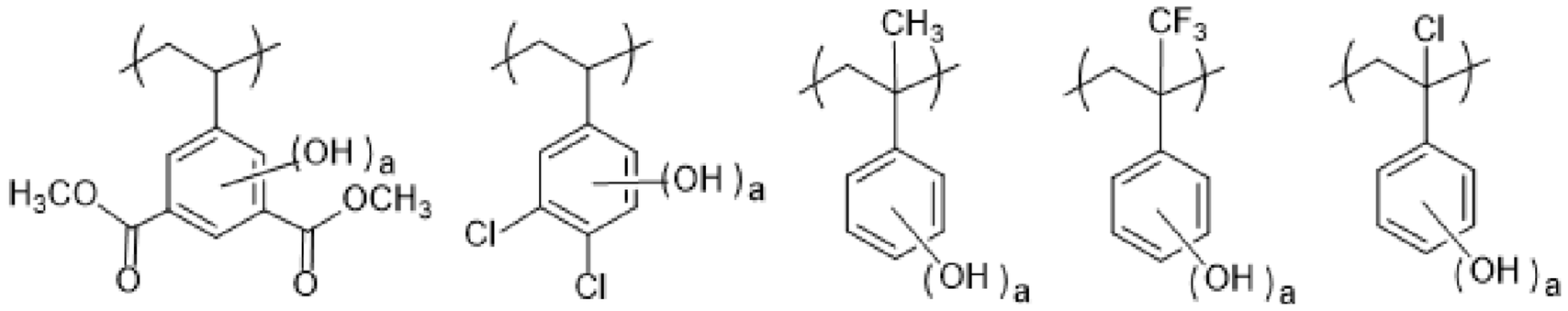
(B-6) (B-7) (B-8) (B-9) (B-10)



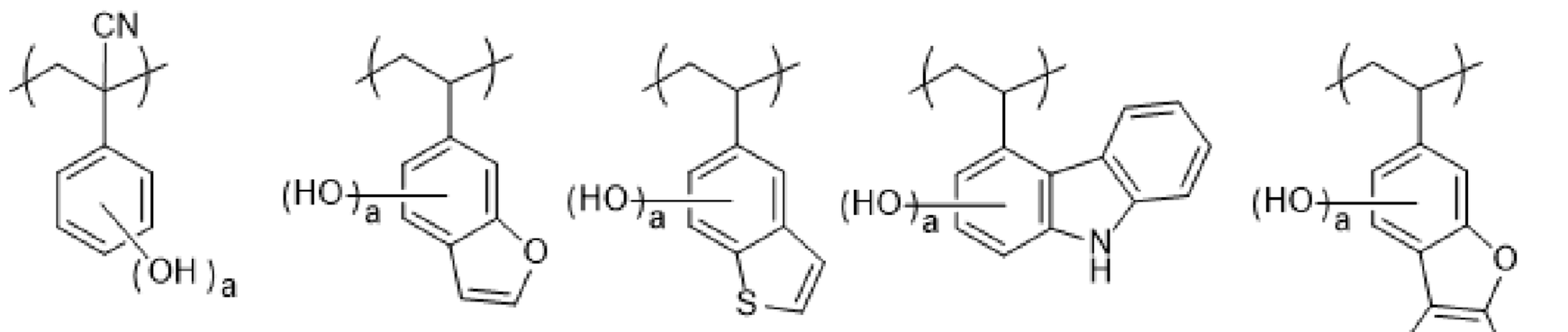
(B-11) (B-12) (B-13) (B-14) (B-15)



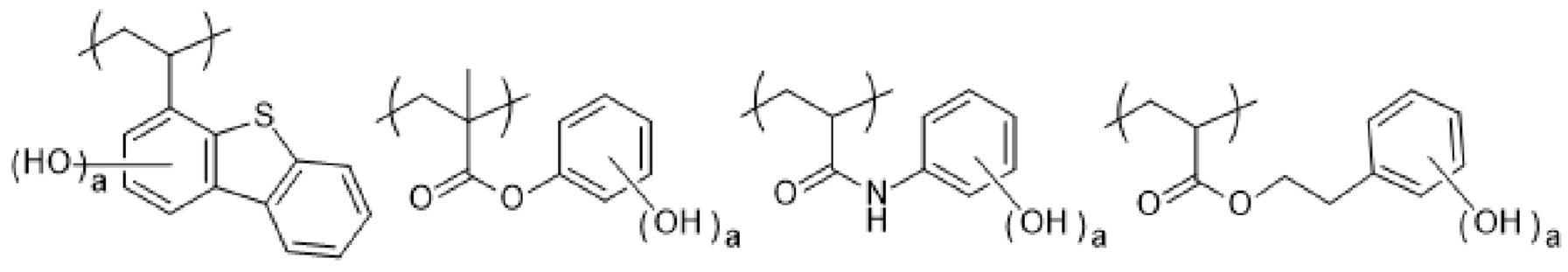
(B-16) (B-17) (B-18) (B-19) (B-20)



(B-21) (B-22) (B-23) (B-24) (B-25)

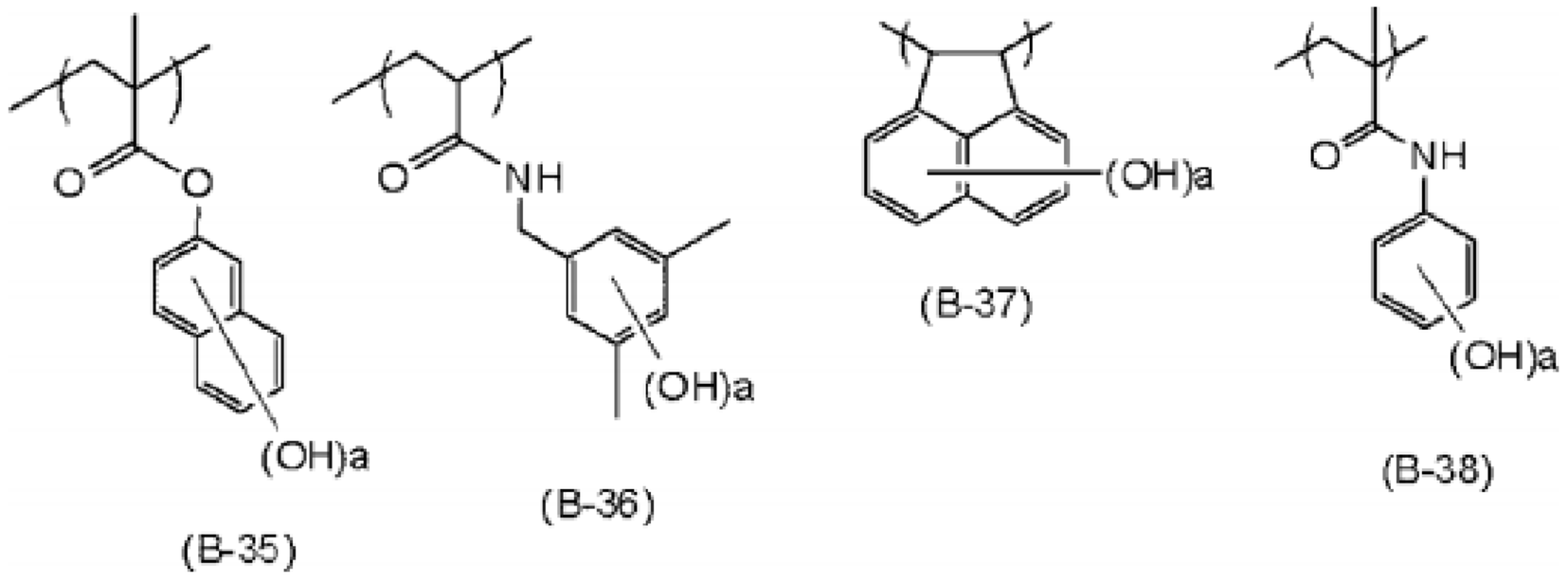


(B-26) (B-27) (B-28) (B-29) (B-30)



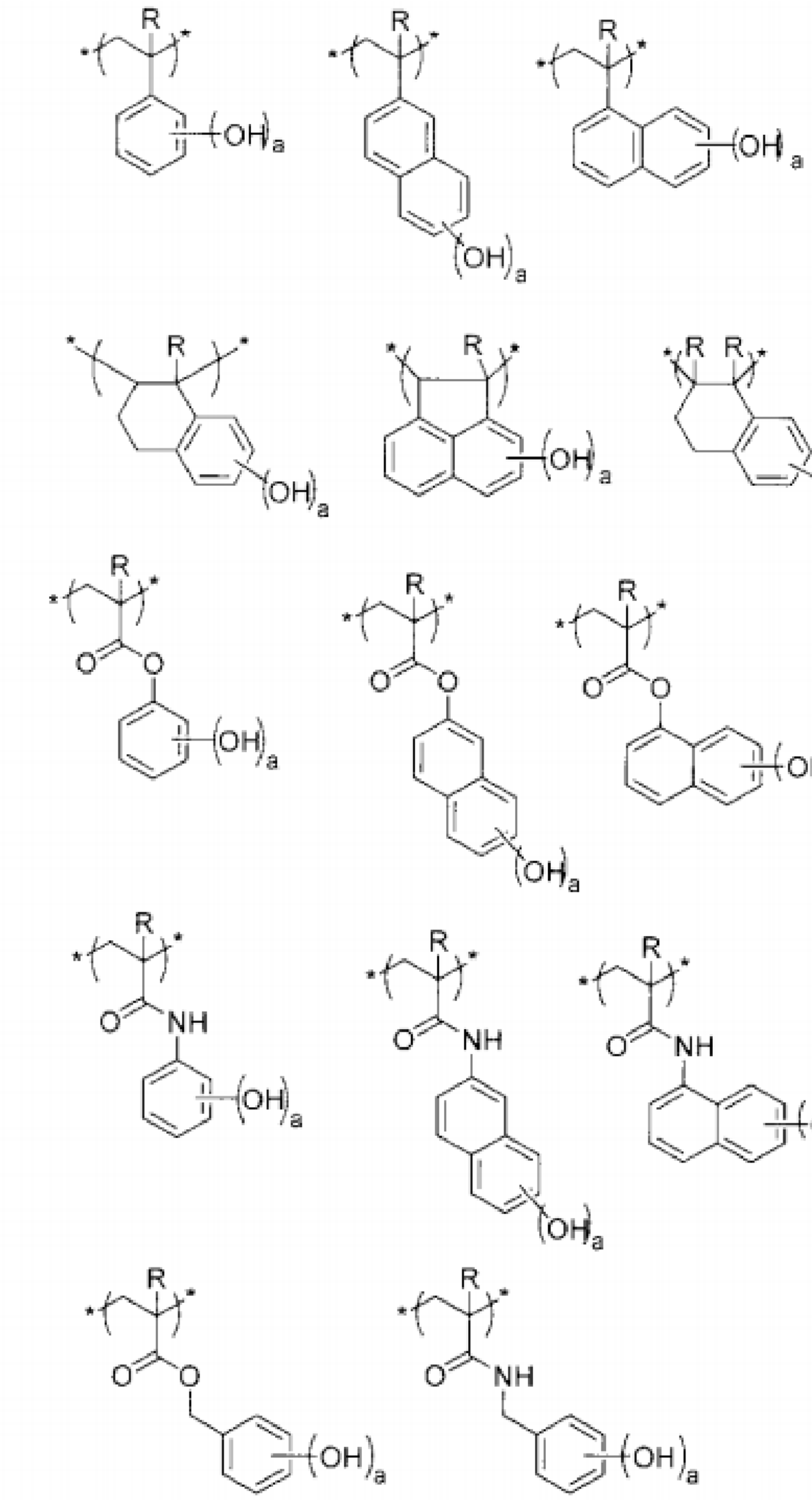
(B-31) (B-32) (B-33) (B-34)

【0169】 [化 25]



【0170】 再者，在所述重複單元中，較佳為以下具體記載的重複單元。式中，R 表示氫原子或甲基，a 表示 1～3 的整數。

【0171】 [化 26]

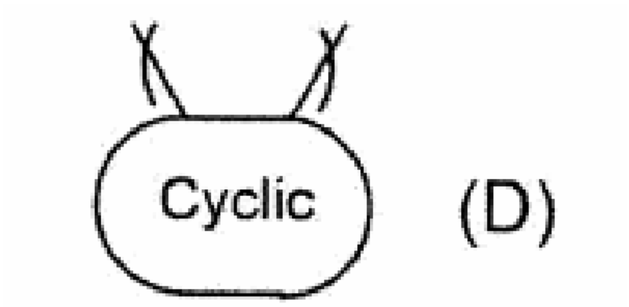


【0172】 於樹脂（A）具有重複單元（a6）的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～75 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～70 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～70 莫耳%。重複單元（a6）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0173】 另外，樹脂（A）亦可更含有下述式（D）所表示的重

複單元（亦稱為「重複單元（a7）」）。

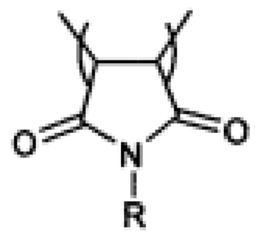
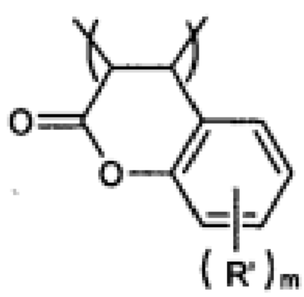
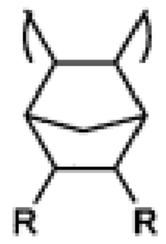
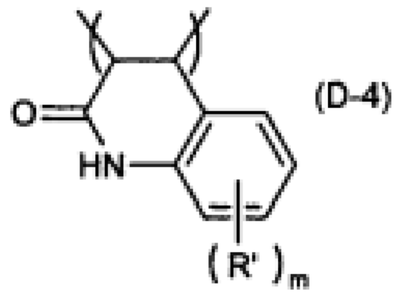
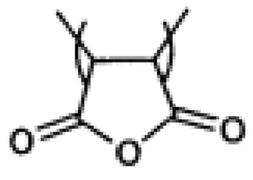
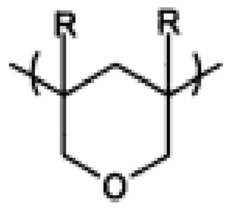
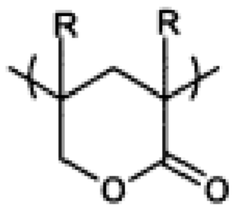
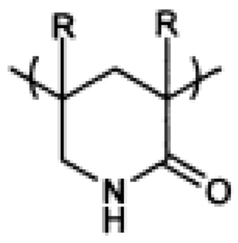
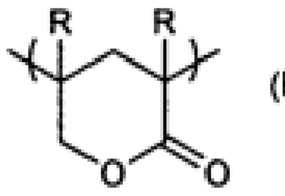
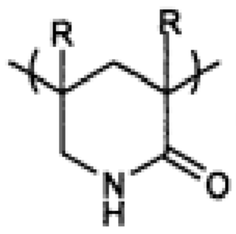
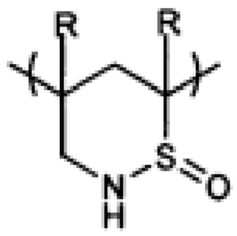
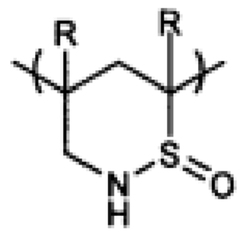
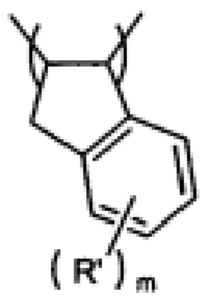
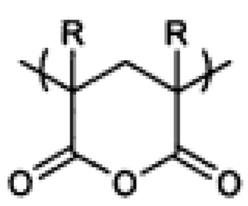
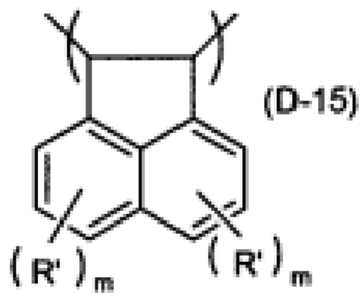
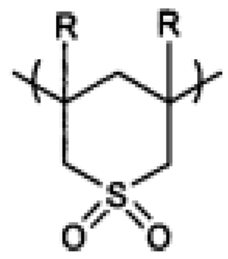
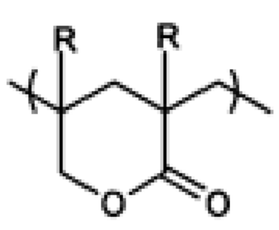
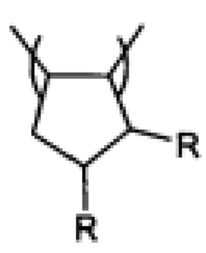
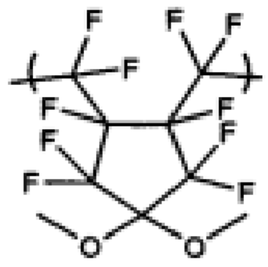
【0174】 [化 27]



【0175】 式（D）中，「Cyclic」表示以環狀結構形成主鏈的基。環的構成原子數並無特別限制。

【0176】 作為式（D）所表示的重複單元，例如可列舉下述重複單元。

【0177】 [化 28]


(D-1)

(D-2)

(D-3)

(D-4)

(D-5)

(D-6)

(D-7)

(D-8)

(D-9)

(D-10)

(D-11)

(D-12)

(D-13)

(D-14)

(D-15)

(D-16)

(D-17)

(D-18)

(D-19)

【0178】 所述式中，R 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、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 1～20 的烷基或氟化烷基）或羧酸基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，R 所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。所述式中，R'分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、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 1～20 的烷基或氟化烷基）或羧酸基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，R'所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

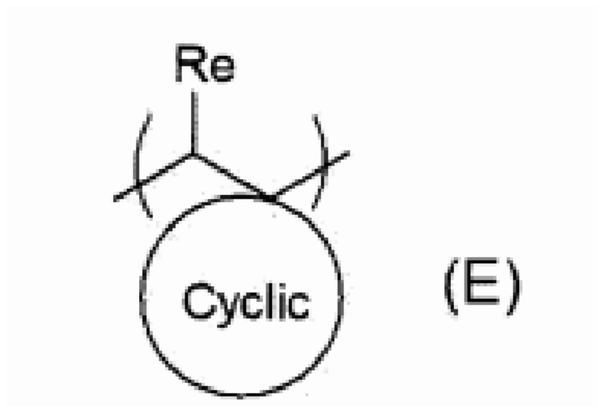
m 表示 0 以上的整數。m 的上限並無特別限制，2 以下的情況較多，1 以下的情況更多。

【0179】 於樹脂（A）含有式（D）所表示的重複單元（重複單元（a7））的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～40 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～30 莫耳%。

重複單元（a7）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0180】 另外，樹脂（A）亦可更含有下述式（E）所表示的重複單元（亦稱為「重複單元（a8）」）。

【0181】 [化 29]



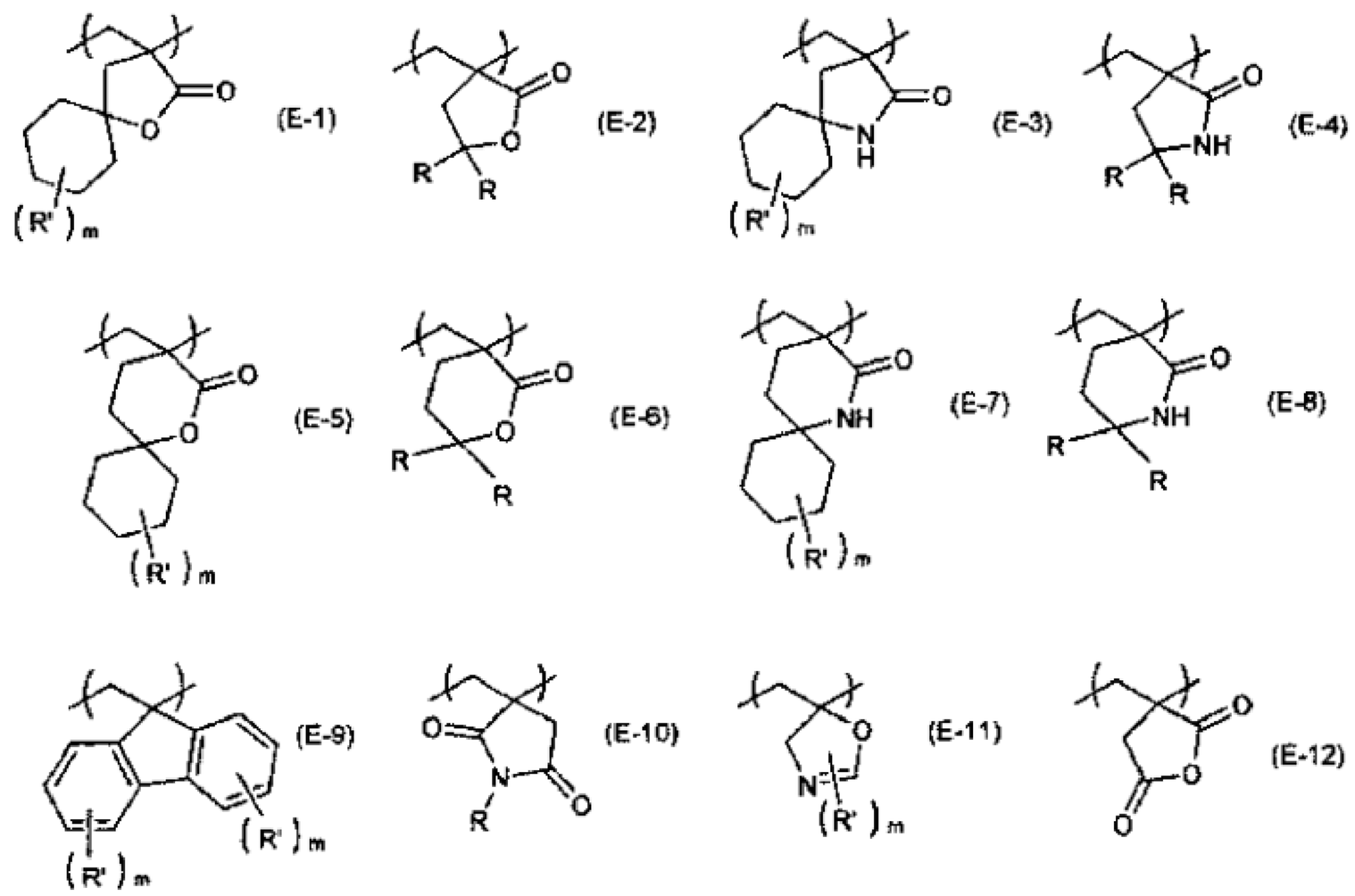
【0182】 式（E）中，Re 分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，例如可列舉可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷

基及烯基等。

「Cyclic」是包含主鏈的碳原子的環狀基。環狀基中所含的原子數並無特別限制。

【0183】 作為式（E）所表示的重複單元，例如可列舉下述重複單元。

【0184】 [化 30]



【0185】 所述式中，R 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基、羥基、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 1～20 的烷基或氟化烷基）或羧酸基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述

芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，R 所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

R'分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基、羥基、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 1～20 的烷基或氟化烷基）或羧酸基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，R'所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

m 表示 0 以上的整數。m 的上限並無特別限制，2 以下的情況較多，1 以下的情況更多。

另外，式（E-2）、式（E-4）、式（E-6）、式（E-8）、及式（E-13）中，兩個 R 可彼此鍵結而形成環。

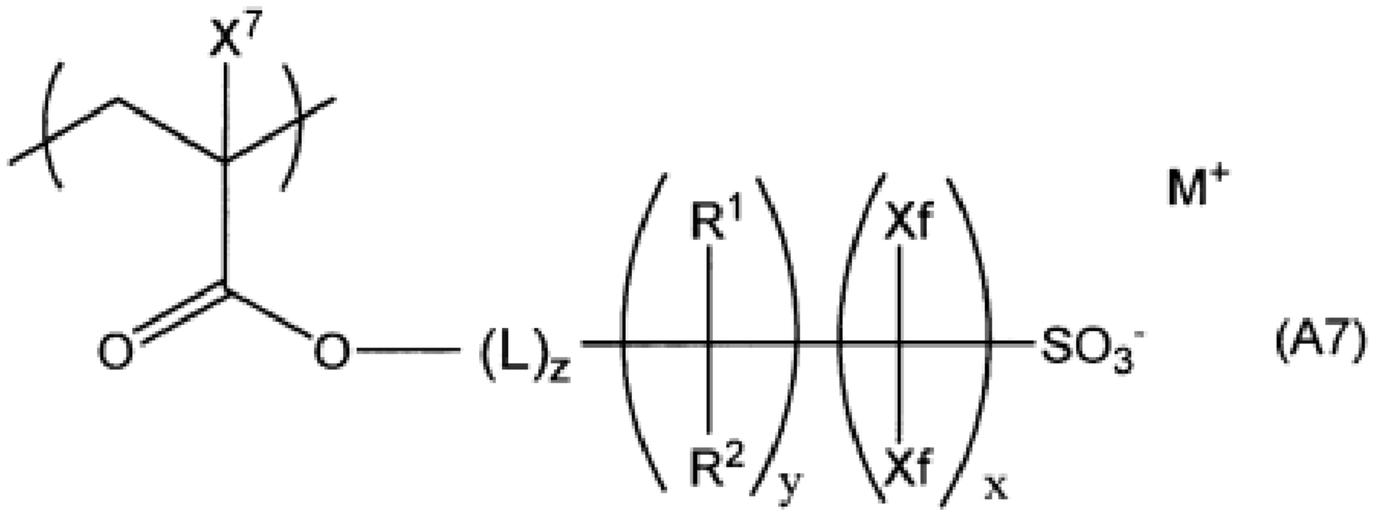
【0186】 於樹脂（A）含有式（E）所表示的重複單元（a8）的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～40 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～35 莫耳%。

重複單元（a8）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0187】 關於樹脂（A），在不妨礙本發明效果的範圍內，作為其他重複單元，可含有上述以外的重複單元，例如，可含有具有光酸產生基的重複單元。

【0188】 具有光酸產生劑的重複單元並無特別限定，較佳為通式（A7）所述表示的重複單元（亦稱為「重複單元（a9）」）。

【0189】 [化 31]



【0190】 通式（A7）中，兩個 Xf 分別獨立地表示氫原子、氟原子或經至少一個氟原子取代的烷基（較佳為 CF_3）。兩個 Xf 中，至少一者較佳為氫原子以外。

所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。所述烷基的碳數較佳為 1～10。所述烷基較佳為僅具有氟原子作為取代基。

【0191】 通式（A7）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，於存在多個時的 R^1 及 R^2 可分別相同亦可不同。

所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。所述烷基的碳數較佳為 1～10。所述烷基的取代基較佳為氟原子。於所述烷基具有取代基的情況下，較佳為僅具有氟原子作為取代基。

【0192】 通式（A7）中，L 表示二價連結基，存在多個時的 L 可相同亦可不同。

L 的二價連結基可列舉-COO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、以及將該些的多個連結而成的連結

基等，較佳為總碳數為 12 以下的連結基。

【0193】 通式（A7）中，x 表示 1～20 的整數，y 表示 0～10 的整數，z 表示 0～10 的整數。

【0194】 通式（A7）中，X^7 表示氫原子、烷基或鹵素原子。

作為 X^7 表示烷基時的烷基，可列舉直鏈狀或支鏈狀的碳數 1～10 的烷基，較佳為甲基、乙基、或丙基，更佳為甲基或乙基，進而佳為甲基。

作為所述烷基具有取代基的情況下的取代基，可列舉所述取代基 T 記載的取代基。

作為 X^7 表示鹵素原子的情況下的鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子，較佳為氟原子。

【0195】 通式（A7）中，M^+表示陽離子。M^+的詳情例如可使用與後述的通式（PA-1）中的 M^+相同的陽離子。

【0196】 於樹脂（A）具有重複單元（a9）的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～30 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～25 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～20 莫耳%。

重複單元（a9）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0197】 樹脂（A）可按照常規方法（例如自由基聚合）合成。

藉由 GPC 法，以聚苯乙烯換算值計，樹脂（A）的重量平均分子量較佳為 1,000～200,000，更佳為 3,000～20,000，進而佳為 4,500～15,000。若將樹脂（A）的重量平均分子量設為 1,000～

200,000，則可防止耐熱性及耐乾式蝕刻性的劣化，進而可防止顯影性的劣化及黏度變高而製膜性劣化。

樹脂（A）的分散度（分子量分佈）通常為 1～5，較佳為 1～3，更佳為 1.2～3.0，進而佳為 1.2～2.0。分散度越小，解析度及抗蝕劑形狀越優異，進而抗蝕劑圖案的側壁越平滑，粗糙度性能越優異。

【0198】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，樹脂（A）中的具有芳香族基的重複單元的含量較佳為 10 莫耳%～100 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%～100 莫耳%。

具有芳香族基的重複單元的含量可藉由 ^{1}H-核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）或 ^{13}C-NMR 進行測定。

【0199】 抗蝕劑組成物中，於總固體成分中，樹脂（A）的含量較佳為 50 質量%～99.9 質量%，更佳為 60 質量%～99.0 質量%。另外，樹脂（A）可使用一種，亦可使用兩種以上。

【0200】 ＜（B）藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物＞

抗蝕劑組成物亦可含有藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物（亦稱為光酸產生劑、或光酸產生劑（B））。光酸產生劑是藉由曝光（較佳為電子束（EB）、EUV 光的曝光）而產生酸的化合物。

光酸產生劑可為低分子化合物的形態，亦可為組入至聚合物的一部分中的形態。另外，亦可併用低分子化合物的形態與組入

至聚合物的一部分中的形態。

於光酸產生劑為低分子化合物的形態的情況下，分子量較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進而佳為 1000 以下。

於光酸產生劑為併入至聚合物的一部分中的形態的情況下，可併入至樹脂（A）的一部分中，亦可併入至與樹脂（A）不同的樹脂中。

本發明中，光酸產生劑較佳為低分子化合物的形態。

光酸產生劑並無特別限定，其中，較佳為藉由電子束（EB）、EUV 光的照射而產生有機酸的化合物，更佳為分子中具有氟原子或碘原子的光酸產生劑。

作為所述有機酸，例如可列舉：磺酸（脂肪族磺酸、芳香族磺酸及樟腦磺酸等）、羧酸（脂肪族羧酸、芳香族羧酸及芳烷基羧酸等）、羰基磺醯亞胺酸、雙(烷基磺醯基)醯亞胺酸及三(烷基磺醯基)甲基化物酸等。

【0201】 由光酸產生劑產生的酸的體積並無特別限制，就抑制由曝光產生的酸向非曝光部的擴散且使解析性良好的方面而言，較佳為 240 $Å^3$ 以上，更佳為 305 $Å^3$ 以上，進而佳為 350 $Å^3$ 以上，尤佳為 400 $Å^3$ 以上。再者，就感度或在塗佈溶劑中的溶解性的方面而言，由光酸產生劑產生的酸的體積較佳為 1500 $Å^3$ 以下，更佳為 1000 $Å^3$ 以下，進而佳為 700 $Å^3$ 以下。

所述體積的值使用富士通股份有限公司製造的「WinMOPAC」求出。於計算所述體積的值時，首先，輸入各例的酸的化學結構，

其次，將該結構作為初始結構，藉由使用分子力學（Molecular Mechanics，MM）3 法的分子力場計算，確定各酸的最穩定立體構象，然後，對該些最穩定立體構象進行使用參數型號（Parameterized Model number，PM）3 法的分子軌道計算，可計算出各酸的「佔有體積（accessible volume）」。

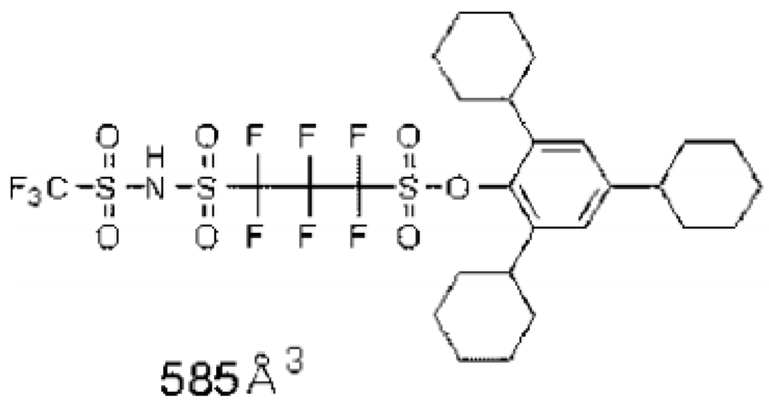
【0202】 由光酸產生劑產生的酸的結構並無特別限制，就抑制酸的擴散且使解析性良好的方面而言，較佳為由光酸產生劑產生的酸與樹脂（A）之間的相互作用強。就該方面而言，於由光酸產生劑產生的酸為有機酸的情況下，較佳為例如除了磺酸基、羧酸基、羰基磺醯亞胺酸基、雙磺醯亞胺酸基及三磺醯基甲基化物酸基等有機酸基以外，進而具有極性基。

作為極性基，例如可列舉：醚基、酯基、醯胺基、醯基、磺基、磺醯氧基、磺醯胺基、硫醚基、硫酯基、脲基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、羥基及巰基。

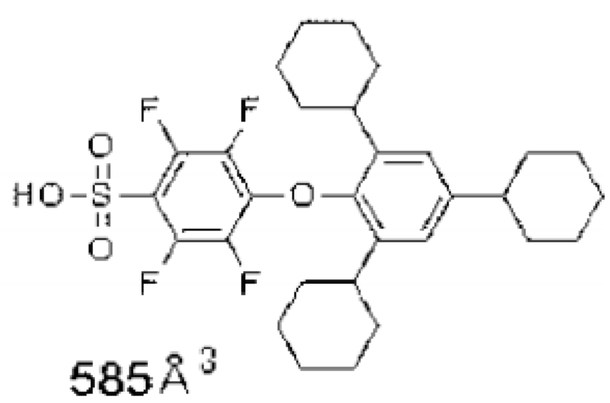
產生的酸所具有的極性基的數量並無特別限制，較佳為一個以上，更佳為兩個以上。其中，就抑制過度的顯影的方面而言，極性基的數量較佳為未滿 6 個，更佳為未滿 4 個。

【0203】 光酸產生劑較佳為產生以下例示的酸的光酸產生劑。再者，對一部分例子標註體積的計算值（單位為 $Å^3$）。

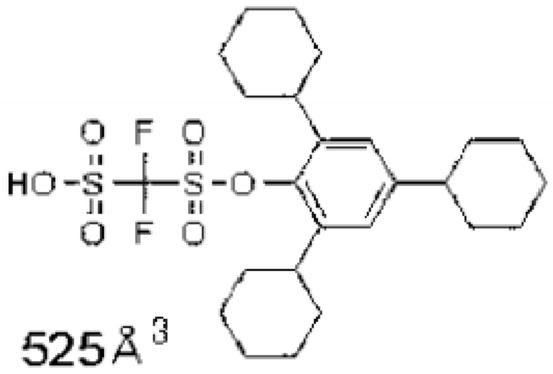
【0204】 [化 32]



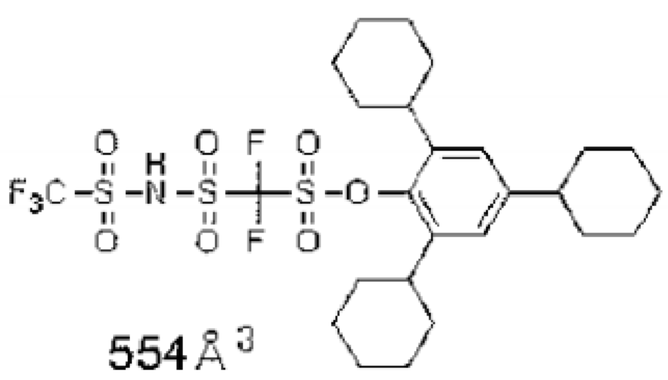
585 Å^3



585 Å^3

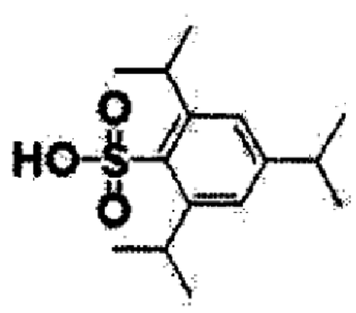


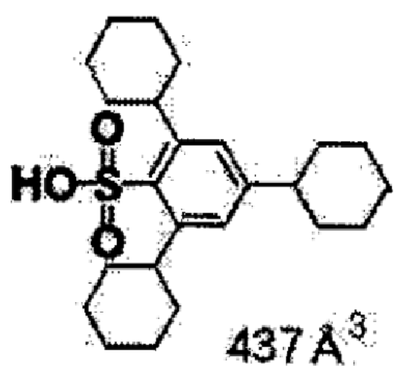
525 Å^3

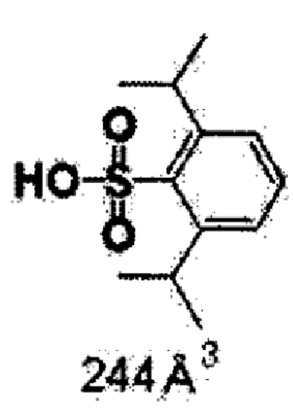


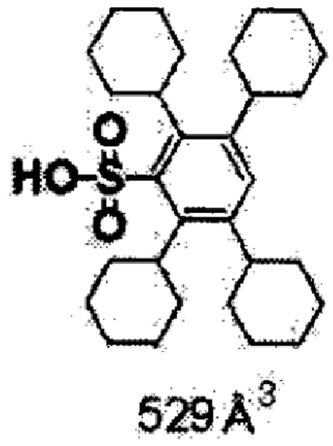
554 Å^3

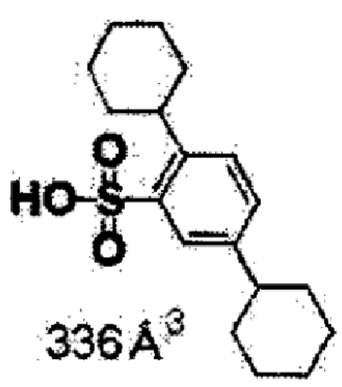
【0205】 [化 33]

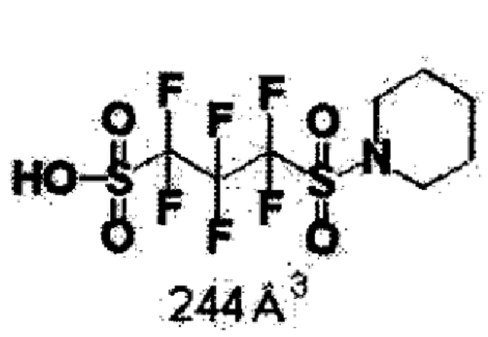

303 Å^3

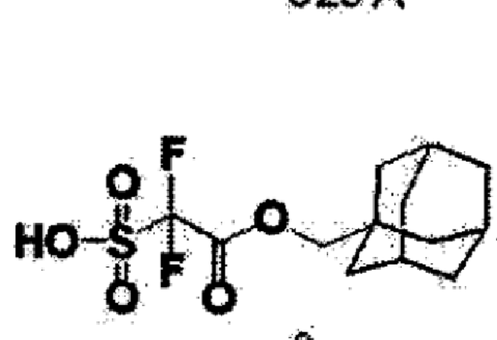

437 Å^3

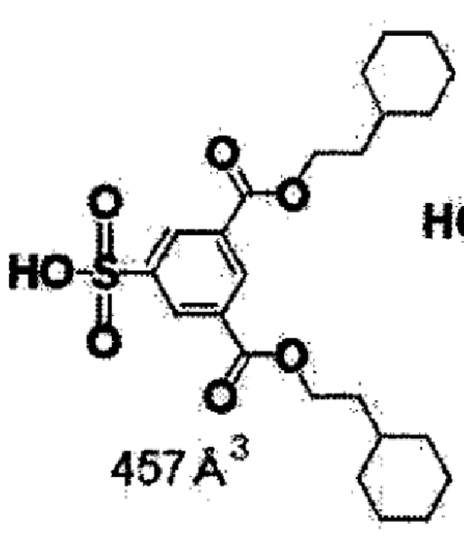

244 Å^3

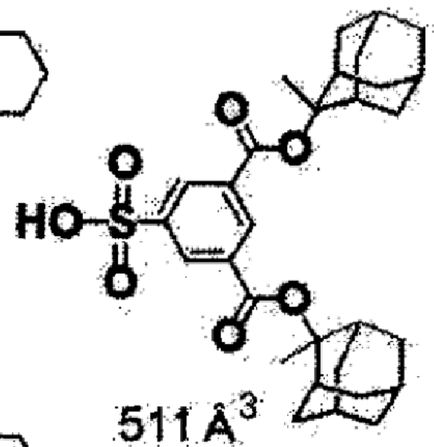

529 Å^3

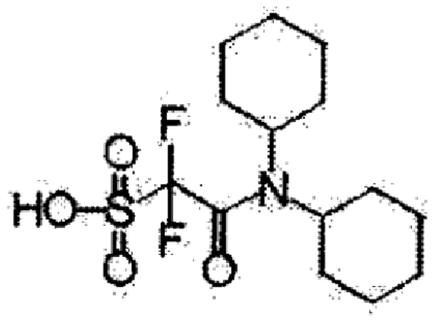

336 Å^3

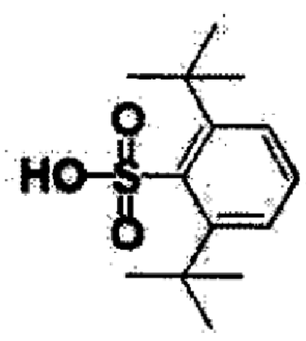

244 Å^3

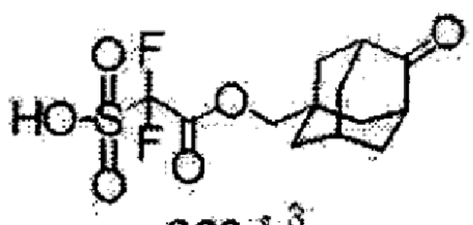

271 Å^3

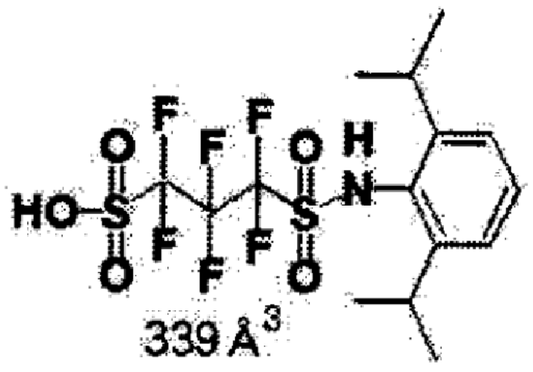

457 Å^3

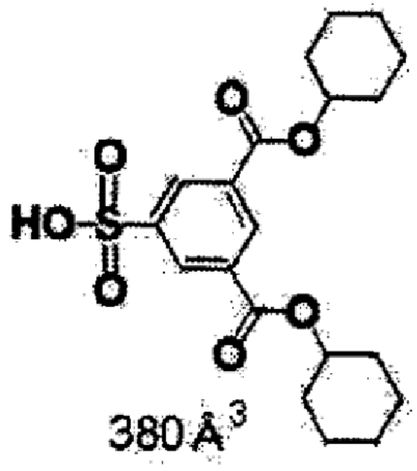

511 Å^3

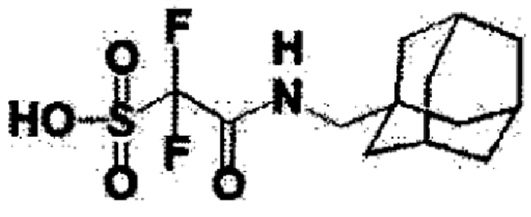

311 Å^3

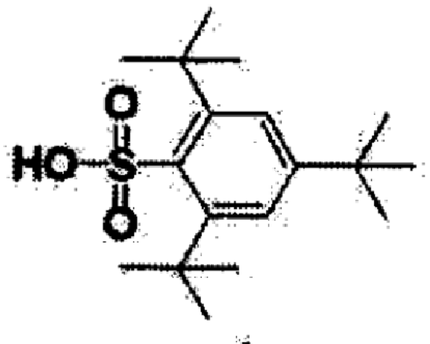

280 Å^3

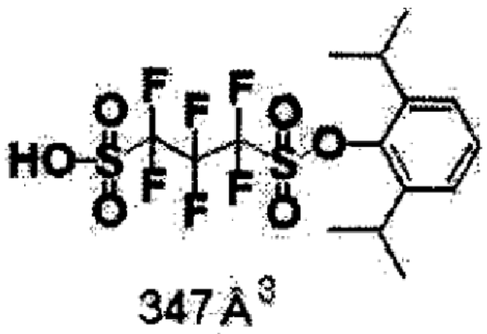

266 Å^3


339 Å^3

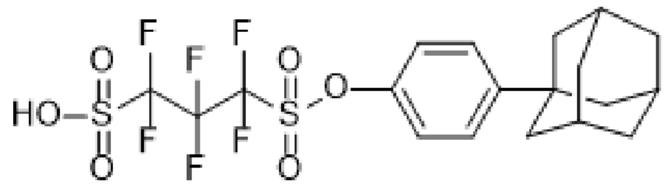

380 Å^3


277 Å^3

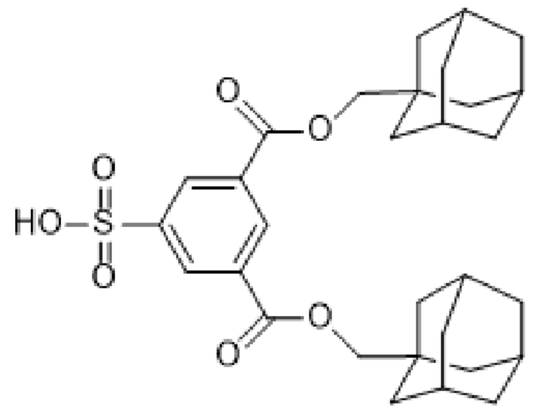

357 Å^3


347 Å^3

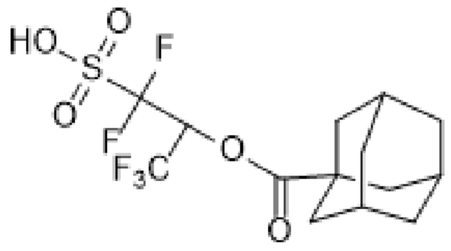
【0206】 [化 34]



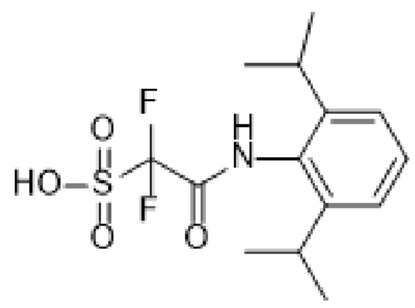
380 Å^3



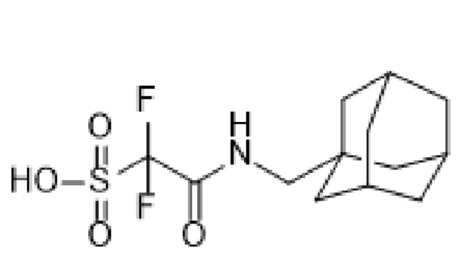
519 Å^3



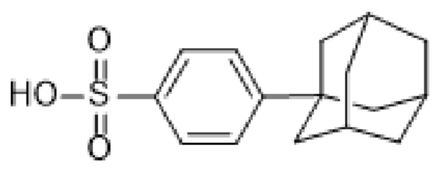
291 Å^3



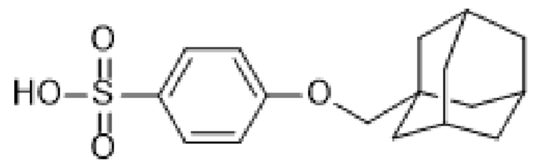
297 Å^3



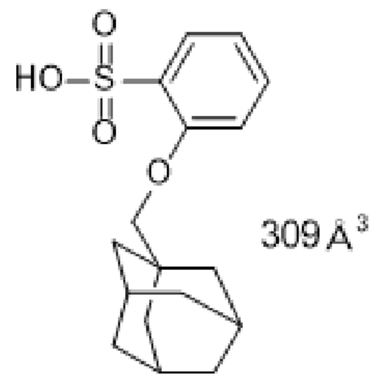
277 Å^3



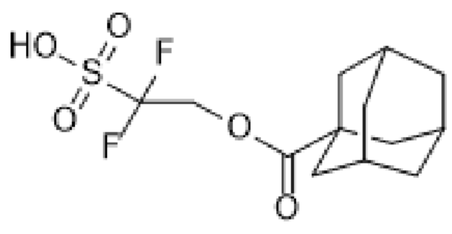
281 Å^3



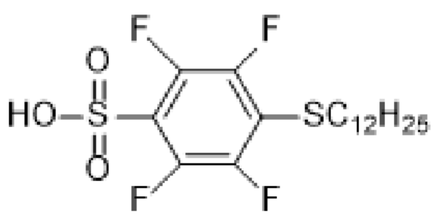
310 Å^3



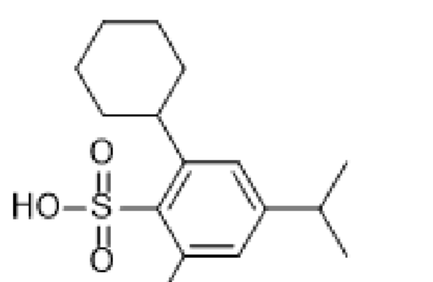
309 Å^3



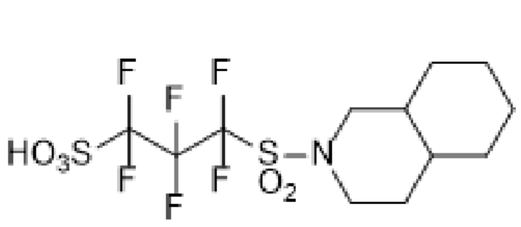
270 Å^3



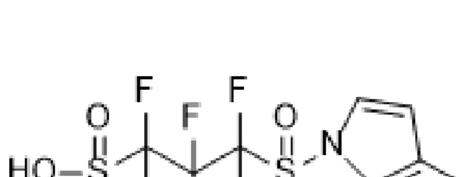
393 Å^3



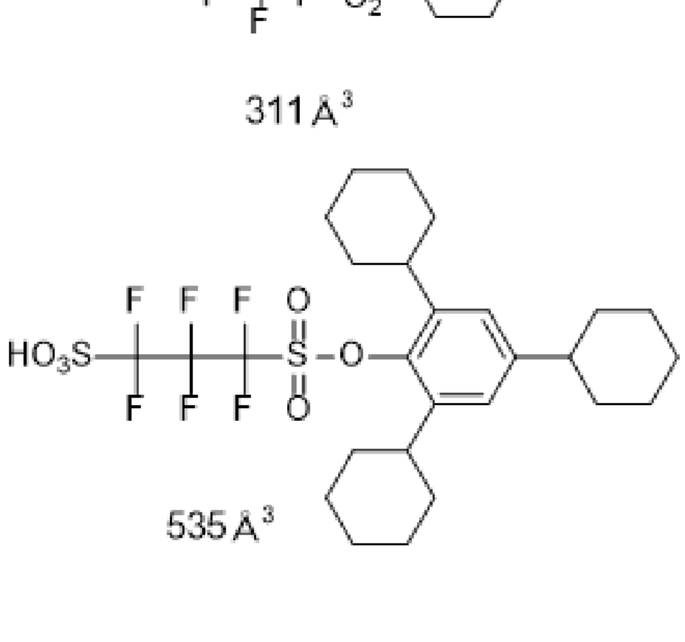
350 Å^3



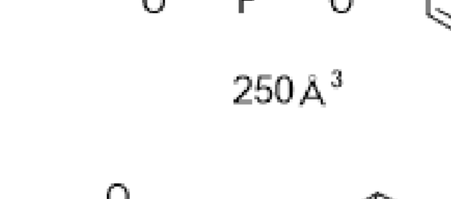
311 Å^3



250 Å^3



535 Å^3



290 Å^3

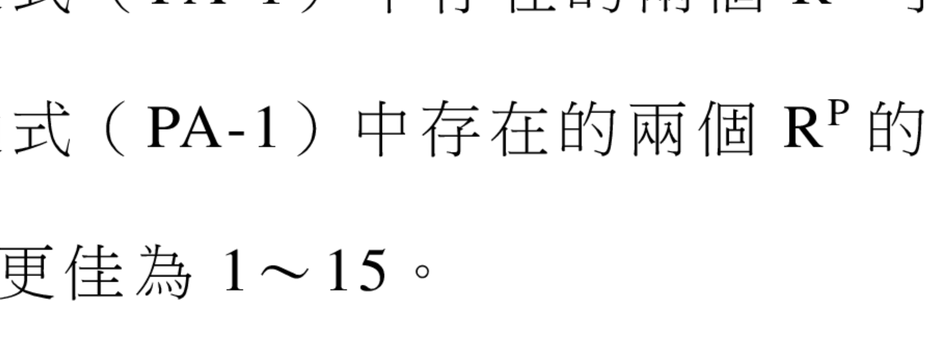
315 Å^3

【0207】 就本發明的效果更優異的方面而言，光酸產生劑較佳為具有陰離子及陽離子的光酸產生劑。

【0208】 （通式（PA-1）所表示的化合物）

光酸產生劑較佳為含有通式（PA-1）所表示的化合物。

【0209】 [化 35]



$$M^+ \quad A^1—N^-—A^2 \qquad (PA\text{-}1)$$

【0210】 通式（PA-1）中，A^1 及 A^2 分別獨立地表示-SO_2-R^P 或-CO-R^P。R^P 表示有機基。

通式（PA-1）中存在的兩個 R^P 可相同亦可不同。

通式（PA-1）中存在的兩個 R^P 的碳數較佳為分別獨立地為 1～25，更佳為 1～15。

通式（PA-1）中存在的兩個 R^P 的除氫原子以外的原子的數量較佳為分別獨立地為 2～30，更佳為 4～20。

R^P 較佳為通式（RF）所表示的基。

-L^{RF}-R^{RF} （RF）

【0211】 通式（RF）中，L^{RF} 表示單鍵或二價連結基。

作為所述二價連結基，例如可列舉：-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、伸烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～6）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 2～6）以及將該些的多個組合而成的二價連結基等。

另外，該些二價連結基在可能的情況下可具有的取代基較佳為鹵素原子，更佳為氟原子。例如，所述伸烷基（亦包括將多個組合而成的二價連結基中可包含的伸烷基）亦較佳為成為全氟伸烷基。

所述二價連結基較佳為-伸烷基-COO-或-伸烷基-SO_2-。-伸烷基-COO-及-伸烷基-SO_2-較佳為伸烷基存在於 N-側。

【0212】 通式（RF）中，R^{RF} 表示環烷基或烷基。

於 R^{RF} 為環烷基的情況下，所述環烷基可為單環亦可為多環。

所述環烷基的碳數較佳為 3～15，更佳為 5～10。

作為所述環烷基，例如可列舉：降冰片基及十氫化萘基（decalinyl）、金剛烷基。

所述環烷基可具有的取代基較佳為烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～5）。所述環烷基亦較佳為不具有除此以外的取代基。

作為所述環烷基的環員原子的碳原子中的一個以上的碳原子亦可經羰基碳原子及/或雜原子取代。例如，環烷基中的與 LRF 鍵結的碳原子（-CH＜）亦可經氮原子（-N＜）取代。

於 R^{RF} 為烷基的情況下，所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

所述烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5。

所述烷基可具有的取代基較佳為環烷基、氟原子或氰基。所述烷基亦較佳為不具有該些以外的取代基。

作為所述取代基的環烷基的例子例如可同樣地列舉於 R^{RF} 為

環烷基的情況下說明的環烷基。

於所述烷基具有作為所述取代基的氟原子的情況下，所述烷基可成為全氟烷基，亦可不成為全氟烷基。於所述烷基具有作為所述取代基的氟原子的情況下，所述烷基的一部分或全部亦較佳為全氟甲基。

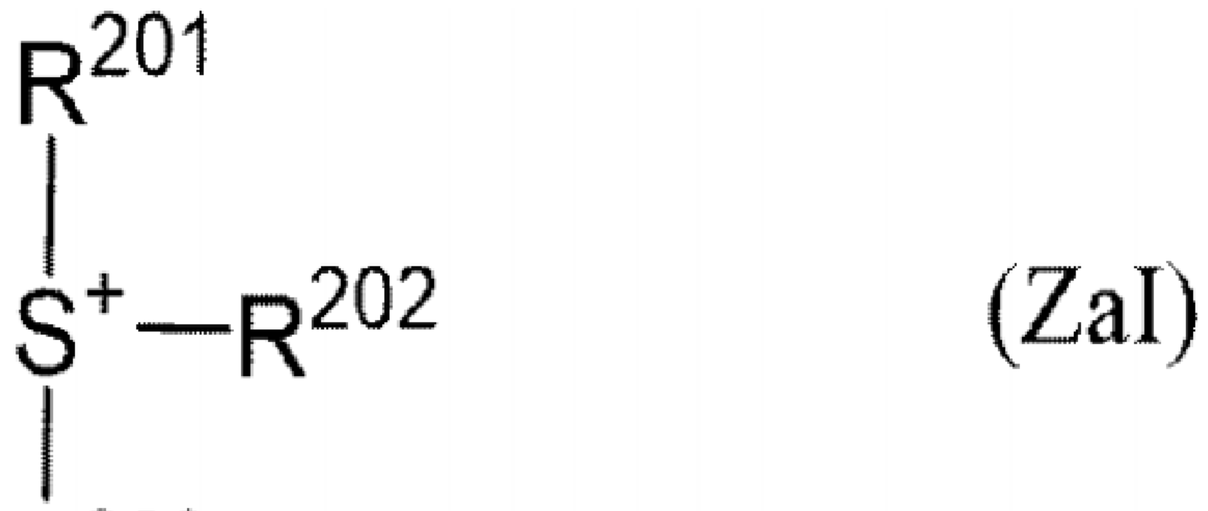
【0213】 通式（PA-1）中，「A^1-N^--A^2」中所含的兩個 R^P 可彼此鍵結而形成環。

【0214】 通式（PA-1）中，M^+表示陽離子。

M^+的陽離子較佳為有機陽離子。

所述有機陽離子較佳為分別獨立地為通式（ZaI）所表示的陽離子（陽離子（ZaI））或通式（ZaII）所表示的陽離子（陽離子（ZaII））。

【0215】 [化 36]



(ZaI)

【0216】 所述通式（ZaI）中，

R^{201}、R^{202} 及 R^{203} 分別獨立地表示有機基。

作為 R^{201}、R^{202} 及 R^{203} 的有機基的碳數通常為 1～30，較佳為 1～20。另外，R^{201}～R^{203} 中的兩個可鍵結而形成環結構，環內可含有氧原子、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，例如可列舉伸烷基（例如伸丁基、伸戊基）及$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$。

【0217】 作為通式（ZaI）中的陽離子，例如可列舉後述的陽離子（ZaI-1）、陽離子（ZaI-2）、通式（ZaI-3b）所表示的陽離子（陽離子（ZaI-3b））、以及通式（ZaI-4b）所表示的陽離子（陽離子（ZaI-4b））。

【0218】 首先，對陽離子（ZaI-1）進行說明。

陽離子（ZaI-1）是所述通式（ZaI）的 R^{201}～R^{203} 中的至少一個為芳基的芳基鋶陽離子。

芳基鋶陽離子可為 R^{201}～R^{203} 全部為芳基，亦可為 R^{201}～R^{203} 的一部分為芳基，剩餘為烷基或環烷基。

另外，R^{201}～R^{203} 中的一個為芳基，R^{201}～R^{203} 中的剩餘兩個可鍵結而形成環結構，環內亦可含有氧原子、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，例如可列舉一個以上的亞甲基可經氧原子、硫原子、酯基、醯胺基及/或羰基取代而成的伸烷基（例如伸丁基、伸戊基或$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$）。

作為芳基鋶陽離子，例如可列舉：三芳基鋶陽離子、二芳基烷基鋶陽離子、芳基二烷基鋶陽離子、二芳基環烷基鋶陽離子及

芳基二環烷基銃陽離子。

【0219】 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。芳基可為含有具有氧原子、氮原子或硫原子等的雜環結構的芳基。作為雜環結構，例如可列舉：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等。於芳基銃陽離子具有兩個以上的芳基的情況下，所具有的兩個以上的芳基可相同亦可不同。

芳基銃陽離子視需要具有的烷基或環烷基較佳為碳數 1～15 的直鏈狀烷基、碳數 3～15 的支鏈狀烷基或碳數 3～15 的環烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基及環己基等。

【0220】 R^{201}～R^{203} 的芳基、烷基及環烷基可具有的取代基分別獨立地較佳為烷基（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、羥基或苯硫基。

所述取代基在可能的情況下可進而具有取代基，例如所述烷基可具有鹵素原子作為取代基且成為三氟甲基等鹵化烷基。

【0221】 其次，對陽離子（ZaI-2）進行說明。

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

作為 R^{201}～R^{203} 的不含芳香環的有機基通常為碳數 1～30，較

佳為碳數 1～20。

R^{201}～R^{203} 較佳為分別獨立地為烷基、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-氧代環烷基或烷氧基羰基甲基，進而佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

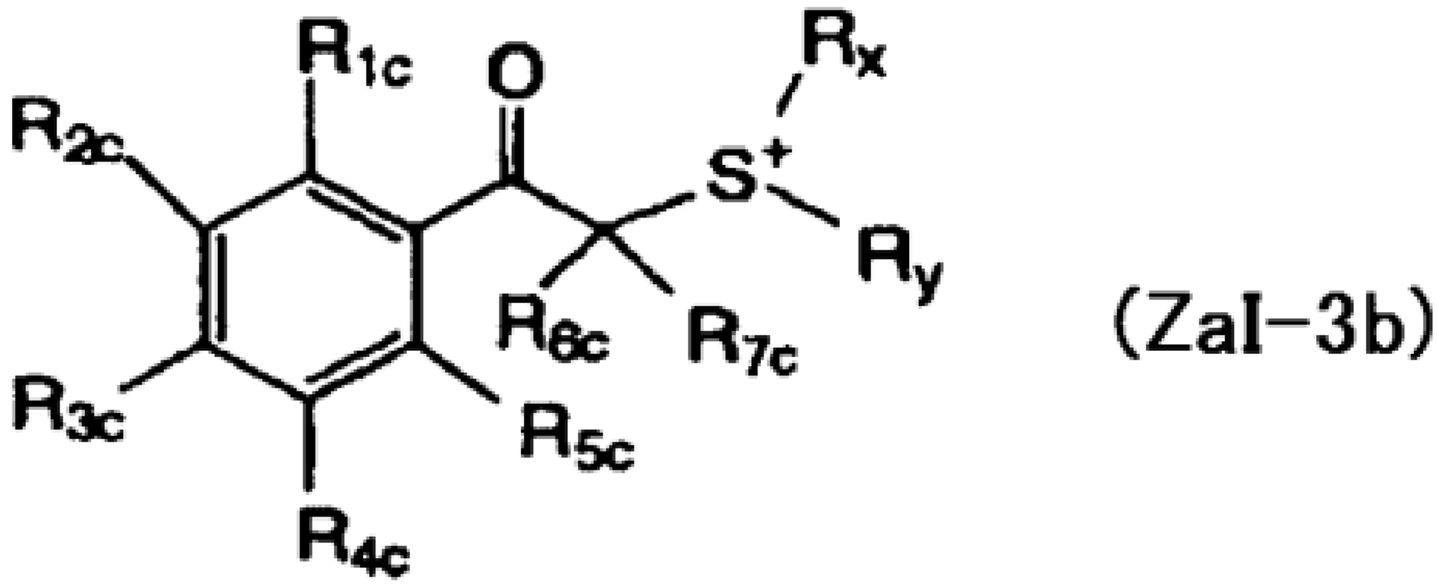
【0222】 作為 R^{201}～R^{203} 的烷基及環烷基，例如可列舉碳數 1～10 的直鏈狀烷基或碳數 3～10 的支鏈狀烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3～10 的環烷基（例如環戊基、環己基及降冰片基）。

R^{201}～R^{203} 亦可經鹵素原子、烷氧基（例如碳數 1～5）、羥基、氰基或硝基進一步取代。

【0223】 其次，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）是下述通式（ZaI-3b）所表示的陽離子。

【0224】 [化 37]



(ZaI-3b)

【0225】 通式（ZaI-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（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。

【0226】 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{5c} 與 R_{6c}、R_{6c} 與 R_{7c}、R_{5c} 與 R_x 以及 R_x 與 R_y 可分別鍵結而形成環，該環亦可分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

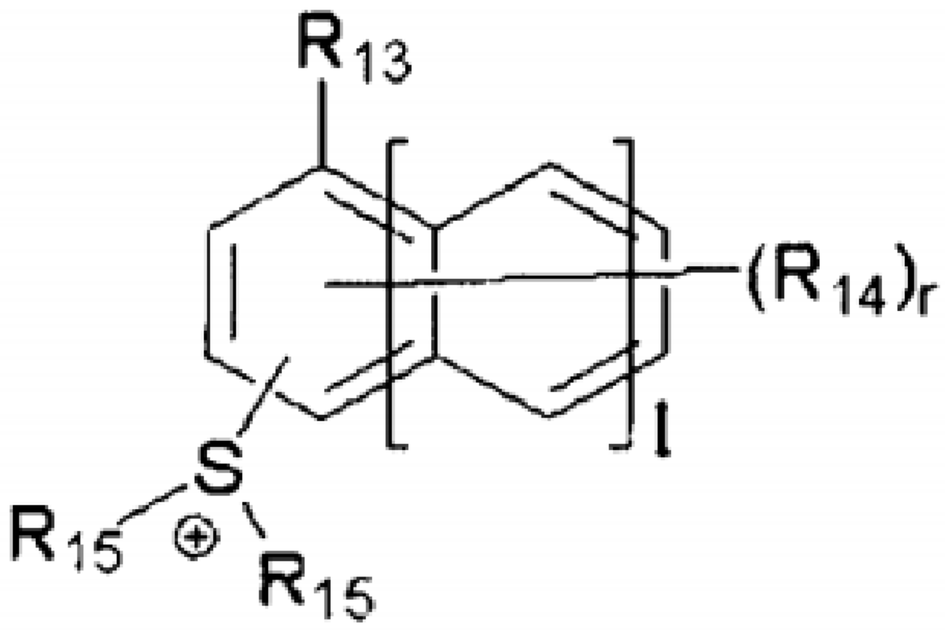
作為所述環，例如可列舉芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜環、以及將該些環組合兩個以上而成的多環縮合環。環可列舉 3 員環～10 員環，較佳為 4 員環～8 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。

【0227】 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，例如可列舉伸丁基及伸戊基等伸烷基。所述伸烷基中的亞甲基可經氧原子等雜原子取代。

R_{5c} 與 R_{6c}、以及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，例如可列舉亞甲基及伸乙基等。

【0228】 其次，對陽離子（ZaI-4b）進行說明。陽離子（ZaI-4b）是下述通式（ZaI-4b）所表示的陽離子。

【0229】 [化 38]



(ZaI-4b)

【0230】 通式（ZaI-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、氟原子、羥基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基或具有環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分中含有環烷基的基）。該些基亦可具有取代基。

R_{14} 表示羥基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基或具有環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分中含有環烷基的基）。該些基亦可具有取代基。R_{14} 於存在多個的情況下分別獨立地表示羥基等所述基。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。該些基亦可具有取代基。兩個 R_{15} 可彼此鍵結而形成環。於兩個 R_{15} 彼此鍵結而形成環時，於環骨架中亦可包含氧原子或氮原子等雜原子。於一形態中，較佳為兩個 R_{15} 為伸烷基且彼此鍵結而形成環結構。

【0231】 通式（ZaI-4b）中，R_{13}、R_{14} 及 R_{15} 的烷基為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1～10。烷基更佳為甲基、乙基、正丁

基或第三丁基等。

【0232】 其次，對通式（ZaII）進行說明。通式（ZaII）中，R^{204}及 R^{205}分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

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}的芳基亦可為含有具有氧原子、氮原子或硫原子等的雜環的芳基。作為具有雜環的芳基的骨架，例如可列舉：吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯並呋喃及苯並噻吩等。

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）。

【0233】 R^{204}及 R^{205}的芳基、烷基及環烷基可分別獨立地具有取代基。作為 R^{204}及 R^{205}的芳基、烷基及環烷基可具有的取代基，例如可列舉：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、羥基及苯硫基等。

【0234】 （通式（PB）所表示的化合物）

光酸產生劑亦較佳為含有通式（PB）所表示的化合物。

$$M_1^+\ A^-\text{-}L\text{-}B^-\ M_2^+ \qquad (PB)$$

【0235】 通式（PB）所表示的化合物於一分子中包含具有相當於通常的光酸產生劑的功能的結構（相當於「$M_1^+\ A^-$-」的部分）、以及具有相當於酸擴散控制劑的功能的結構（相當於「$-B^-\ M_2^+$」的部分）此兩者，因此在抗蝕劑膜中，可使所述結構的各自的存在

比率固定。

因此，本發明者等人推測，即使於抗蝕劑膜被曝光時，在抗蝕劑膜中產生的酸的量以及擴散亦容易變得均勻，顯影後所獲得的圖案的寬度穩定。

【0236】 通式（PB）中，M_1^+及 M_2^+分別獨立地表示有機陽離子。

M_1^+及 M_2^+的有機陽離子可分別獨立地同樣地使用在關於通式（PA-1）的 M^+的說明中列舉的有機陽離子。

【0237】 通式（PB）中，L 表示二價有機基。

作為所述二價有機基，例如可列舉-COO-、-CONH-、-CO-、伸烷基（較佳為碳數 1～6。可為直鏈狀亦可為支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（較佳為碳數 2～6）、以及將該些的多個組合而成的二價連結基等。

構成所述伸環烷基的環烷烴環的亞甲基的一個以上可經羰基碳及/或雜原子（氧原子等）取代。

該些二價連結基亦較佳為進而具有選自由-O-、-S-、-SO-及 $-SO_2-$所組成的群組中的基。

【0238】 其中，L 較佳為下述通式（L）所表示的基。

*A-LA-LB-LC-LD-LE-*B　　（L）

【0239】 通式（L）中，*A 表示與通式（PB）中的 A-的鍵結位置。通式（L）中，*B 表示與通式（PB）中的 B-的鍵結位置。

【0240】 通式（L）中，LA 表示 $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))_{XA}-$。

所述 XA 表示 1 以上的整數，較佳為 1～10，更佳為 1～3。

R_{LA1}及R_{LA2}分別獨立地表示氫原子或取代基。

R_{LA1}及R_{LA2}的取代基較佳為分別獨立地為氟原子或氟烷基，更佳為氟原子或全氟烷基，進而佳為氟原子或全氟甲基。

於XA為2以上的情況下，存在XA個的R_{LA1}可分別相同亦可不同。

於XA為2以上的情況下，存在XA個的R_{LA2}可分別相同亦可不同。

-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))-較佳為-CH_2-、-CHF-、-CH(CF_3)-或-CF_2-。

其中，與通式（PB）中的 A^-直接鍵結的-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))-較佳為-CH_2-、-CHF-、-CH(CF_3)-或-CF_2-。

與通式（PB）中的 A^-直接鍵結的-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))-以外的-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))-較佳為分別獨立地為-CH_2-、-CHF-或-CF_2-。

【0241】 通式（L）中，LB表示單鍵、酯基（-COO-）或磺醯基（-SO_2-）。

【0242】 通式（L）中，LC表示單鍵、伸烷基、伸環烷基、或者將該些組合而成的基（「-伸烷基-伸環烷基-」）等）。

所述伸烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

所述伸烷基的碳數較佳為1～5，更佳為1～2，進而佳為1，所述伸環烷基的碳數較佳為3～15，更佳為5～10。

所述伸環烷基可為單環亦可為多環。

作為所述伸環烷基，例如可列舉降冰片烷二基及金剛烷二基。

所述伸環烷基可具有的取代基較佳為烷基（可為直鏈狀亦可

為支鏈狀。較佳為碳數 1～5）。

構成所述伸環烷基的環烷烴環的亞甲基的一個以上可經羰基碳及/或雜原子（氧原子等）取代。

於 LC 為「-伸烷基-伸環烷基-」的情況下，伸烷基部分較佳為存在於 LB 側。

於 LB 為單鍵的情況下，LC 較佳為單鍵或伸環烷基。

【0243】 通式（L）中，LD 表示單鍵、醚基（-O-）、羰基（-CO-）或酯基（-COO-）。

【0244】 通式（L）中，LE 表示單鍵或-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))$_{XE}$-。

所述-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))$_{XE}$-中的 XE 表示 1 以上的整數，較佳為 1～10，更佳為 1～3。

R_{LE1} 及 R_{LE2} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

於 XE 為 2 以上的情況下，存在 XE 個的 R_{LE1} 可分別相同亦可不同。

於 XE 為 2 以上的情況下，存在 XE 個的 R_{LE2} 可分別相同亦可不同。

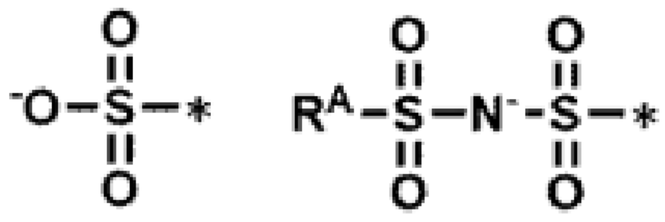
其中，-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))-較佳為-CH_2-。通式（L）中，於 LB、LC 及 LD 為單鍵的情況下，較佳為 LE 亦為單鍵。

【0245】 通式（PB）中，A^-表示酸根陰離子基。

酸根陰離子基是具有陰離子原子的基。

具體而言，A^-較佳為通式（A-1）～（A-2）中的任一者所表示的基。

【0246】 [化 39]



A-1　　A-2

【0247】 通式（A-1）～（A-2）中，*表示鍵結位置。

通式（A-2）中，R^A表示有機基。

R^A較佳為烷基。

所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

所述烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5。

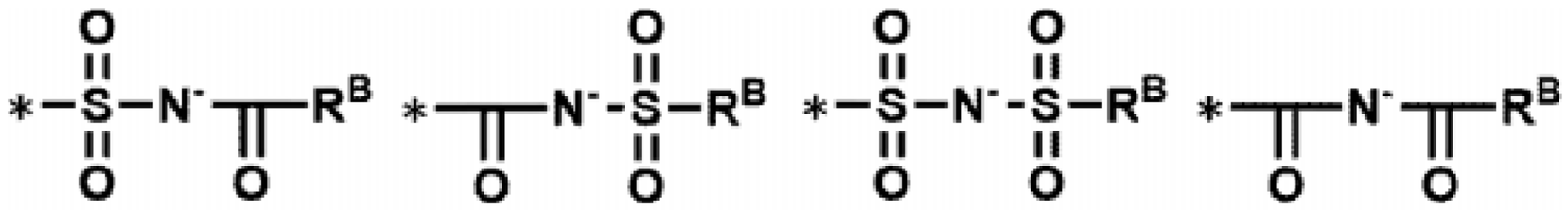
所述烷基可具有的取代基較佳為氟原子。

具有氟原子作為取代基的所述烷基可成為全氟烷基，亦可不成為全氟烷基。

【0248】 通式（PB）中，B^-表示通式（B-1）～（B-4）中的任一者所表示的基。

B^-較佳為通式（B-1）～（B-3）中的任一者所表示的基，更佳為通式（B-1）～（B-2）中的任一者所表示的基。

【0249】 [化 40]



B-1　　B-2　　B-3　　B-4

【0250】 通式（B-1）～（B-4）中，*表示鍵結位置。

通式（B-1）～（B-4）中，R^B 表示有機基。

R^B 較佳為環烷基或烷基。

於 R^B 為環烷基的情況下，所述環烷基的碳數較佳為 3～15，更佳為 5～10。

所述環烷基可為單環亦可為多環。

作為所述環烷基，例如可列舉降冰片基及金剛烷基。

所述環烷基可具有的取代基較佳為烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～5）。

作為所述環烷基的環員原子的碳原子中的一個以上的碳原子可經羰基碳原子取代。

於 R^B 為烷基的情況下，所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

所述烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5。

所述烷基可具有的取代基較佳為環烷基、氟原子或氰基。

作為所述取代基的環烷基的例子可同樣地列舉於 R^B 為環烷基的情況下說明的環烷基。

於所述烷基具有作為所述取代基的氟原子的情況下，所述烷基可成為全氟烷基，亦可不成為全氟烷基。於所述烷基具有作為

所述取代基的氟原子的情況下，所述烷基的一部分或全部亦較佳為全氟甲基。

【0251】 於通式（PB）所表示的化合物的 M_1^+及 M_2^+分別經氫原子取代的 HA-L-BH 所表示的化合物中，HA 所表示的基的 pKa 比 BH 所表示的基的 pKa 低。

更具體而言，在對 HA-L-BH 所表示的化合物求出酸解離常數的情況下，將「HA-L-BH」成為「A^--L-BH」時的 pKa 設為「HA 所表示的基的 pKa」，進而將「A^--L-BH」成為「A^--L-B^-」時的 pKa 設為「BH 所表示的基的 pKa」。

「HA 所表示的基的 pKa」及「BH 所表示的基的 pKa」分別使用「軟體包 1」或「高斯（Gaussian）16」求出。

其中，HA 所表示的基的 pKa 較佳為-12.00～1.00，更佳為-7.00～0.50，進而佳為-5.00～0.00。

HB 所表示的基的 pKa 較佳為-4.00～14.00，更佳為-2.00～12.00，進而佳為-1.00～5.00。

HB 所表示的基的 pKa 與 HA 所表示的基的 pKa 之差（「HB 所表示的基的 pKa」-「HA 所表示的基的 pKa」）較佳為 0.10～20.00，更佳為 0.50～17.00，進而佳為 2.00～15.00。

【0252】 （其他光酸產生劑）

抗蝕劑組成物亦可使用所述以外的其他光酸產生劑。

作為其他光酸產生劑，例如可列舉「M^+ Z^-（M^+表示陽離子，Z^-表示陰離子）」所表示的化合物（鎓鹽）。

【0253】 「M^+ Z^-」所表示的化合物中，M^+表示陽離子，可列舉與通式（PA-1）中的陽離子相同的陽離子。

「M^+ Z^-」所表示的化合物中，Z^-表示陰離子，較佳為引起親核反應的能力顯著低的陰離子。

作為所述陰離子，例如可列舉：磺酸根陰離子（氟烷基磺酸根陰離子等脂肪族磺酸根陰離子、芳香族磺酸根陰離子及樟腦磺酸根陰離子等）、羧酸根陰離子（脂肪族羧酸根陰離子、芳香族羧酸根陰離子及芳烷基羧酸根陰離子等）、以及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。

【0254】 脂肪族磺酸根陰離子及脂肪族羧酸根陰離子中的脂肪族部位可為烷基亦可為環烷基，較佳為碳數 1～30 的直鏈狀或支鏈狀的烷基、以及碳數 3～30 的環烷基。

【0255】 芳香族磺酸根陰離子及芳香族羧酸根陰離子中的芳香環基較佳為碳數 6～14 的芳基，例如可列舉苯基、甲苯基及萘基。

【0256】 作為所述列舉的烷基、環烷基及芳基可具有的取代基，例如可列舉：硝基、氟原子等鹵素原子、羧酸基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1～15）、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）、芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6～20）、烷基芳氧基磺醯基（較佳為碳數 7～20）、環烷基芳氧

基磺醯基（較佳為碳數 10～20）、烷氧基烷氧基（較佳為碳數 5～20）及環烷基烷氧基烷氧基（較佳為碳數 8～20）。

【0257】 芳烷基羧酸根陰離子中的芳烷基較佳為碳數 7～12 的芳烷基，例如可列舉苄基、苯乙基、萘基甲基、萘基乙基及萘基丁基。

【0258】 三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子中的烷基較佳為碳數 1～5 的烷基。作為該些烷基的取代基，例如可列舉：鹵素原子、經鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基及環烷基芳氧基磺醯基，較佳為氟原子或經氟原子取代的烷基。

【0259】 作為其他非親核性陰離子，例如可列舉氟化磷（例如 PF_6^-）、氟化硼（例如 BF_4^-）及氟化銻（例如 SbF_6^-）。

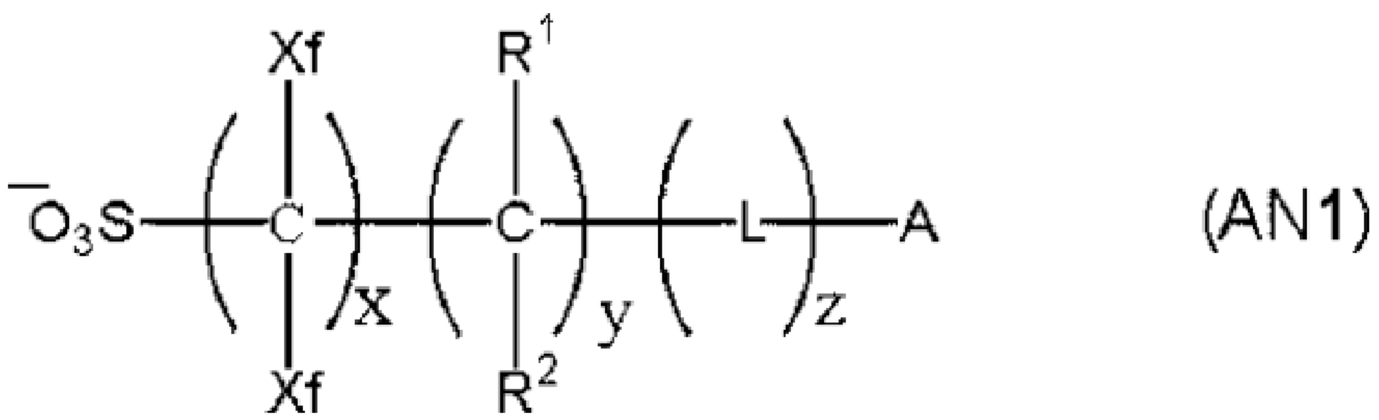
【0260】 非親核性陰離子較佳為磺酸的至少 α 位經氟原子取代的脂肪族磺酸根陰離子、經氟原子或具有氟原子的基取代的芳香族磺酸根陰離子、或者烷基經氟原子取代的三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。其中，更佳為全氟脂肪族磺酸根陰離子（較佳為碳數 4～8）或具有氟原子的苯磺酸根陰離子，進而佳為九氟丁磺酸根陰離子、全氟辛磺酸根陰離子、五氟苯磺酸根陰離子或 3,5-雙(三氟甲基)苯磺酸根陰離子。

【0261】 就酸強度的方面而言，為了提高感度，較佳為產生酸的 pKa 為-1 以下。

【0262】 另外，非親核性陰離子亦較佳為以下的通式（AN1）所

表示的陰離子。

【0263】 [化 41]



(AN1)

【0264】 式中，Xf 分別獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代的烷基。

R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，存在多個時的 R^1 及 R^2 可分別相同亦可不同。

L 表示二價連結基，存在多個時的 L 可相同亦可不同。

A 表示環狀有機基。

x 表示 1～20 的整數，y 表示 0～10 的整數，z 表示 0～10 的整數。

【0265】 對通式（AN1）進行更詳細的說明。

Xf 的經氟原子取代的烷基中的烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～4。另外，Xf 的經氟原子取代的烷基較佳為全氟烷基。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1～4 的全氟烷基。Xf 例如可列舉：氟原子、CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$ 及 $CH_2CH_2C_4F_9$ 等，

其中，較佳為氟原子或 CF_3。尤佳為兩個 Xf 為氟原子。

【0266】 R^1 及 R^2 的烷基可具有取代基（較佳為氟原子），取代基中的碳數較佳為 1～4。取代基較佳為碳數 1～4 的全氟烷基。R^1 及 R^2 的具有取代基的烷基例如可列舉：CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、C_5F_{11}、C_6F_{13}、C_7F_{15}、C_8F_{17}、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$ 及 $CH_2CH_2C_4F_9$ 等，其中，較佳為 CF_3。

R^1 及 R^2 較佳為氟原子或 CF_3。

【0267】 x 較佳為 1～10 的整數，更佳為 1～5。

y 較佳為 0～4 的整數，更佳為 0。

z 較佳為 0～5 的整數，更佳為 0～3 的整數。

作為 L 的二價連結基，例如可列舉：-COO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、以及將該些的多個連結而成的連結基等，較佳為總碳數 12 以下的連結基。其中，較佳為-COO-、-CO-或-O-，更佳為-COO-。

【0268】 A 的環狀有機基只要是具有環狀結構者，則並無特別限定，可列舉脂環基、芳香環基及雜環基（不僅包含具有芳香族性者，亦包含不具有芳香族性者）等。

脂環基可為單環亦可為多環，較佳為環戊基、環己基及環辛基等單環的環烷基，除此以外，亦較佳為降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，就可抑制曝光後加熱步驟中的膜中擴散性且遮罩誤差增強因子

（Mask Error Enhancement Factor，MEEF）提高的方面而言，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具有碳數 7 以上的體積大的結構的脂環基。

作為芳香環基，例如可列舉苯環、萘環、菲環及蒽環等。

作為雜環基，例如可列舉源自呋喃環、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等的基。其中，較佳為源自呋喃環、噻吩環或吡啶環的基。

【0269】 另外，作為環狀有機基，亦可列舉內酯結構，作為具體例，可列舉所述通式（LC1-1）～（LC1-22）所表示的內酯結構。

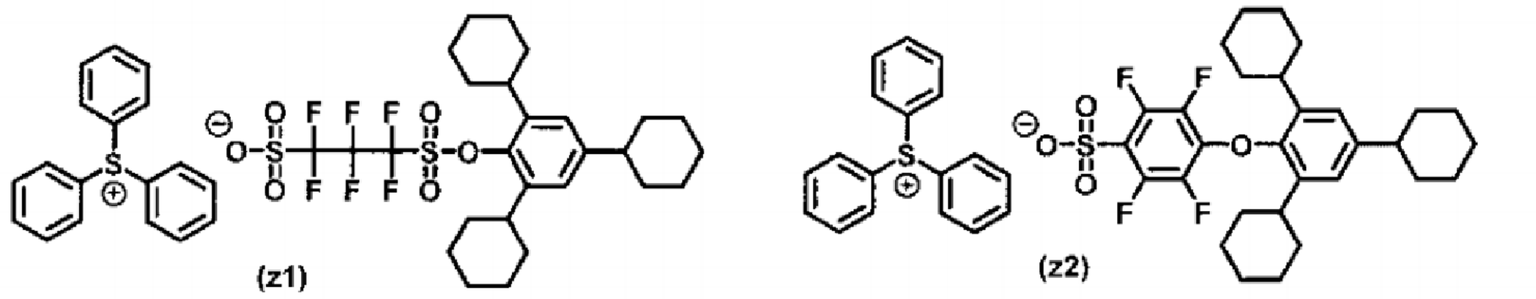
【0270】 所述環狀的有機基可具有取代基。所述取代基可列舉：烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀，亦可含有環狀結構。較佳為碳數 1～12）、環烷基（可為單環及多環中的任一者，於為多環時亦可為螺環。較佳為碳數 3～20）、芳基（較佳為碳數 6～14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基及磺酸酯基等。再者，構成環狀有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可為羰基碳。

【0271】 另外，光酸產生劑亦可為具有陽離子部與陰離子部、兩者經共價鍵連結的結構的甜菜鹼化合物。

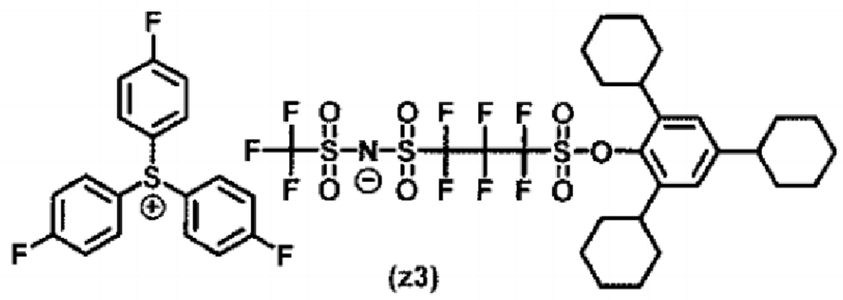
【0272】 作為光酸產生劑，可引用日本專利特開 2014-41328 號公報的段落[0368]～[0377]以及日本專利特開 2013-228681 號公報的段落[0240]～[0262]（對應的美國專利申請公開第 2015/004533 號說明書的[0339]），將該些內容併入至本案說明書中。

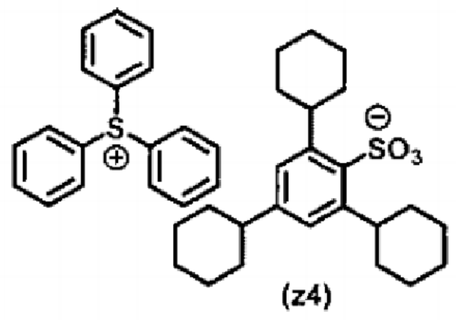
另外，作為較佳的具體例，可列舉以下化合物。下述化合物中，於可能的情況下，陰離子與陽離子可任意交換。

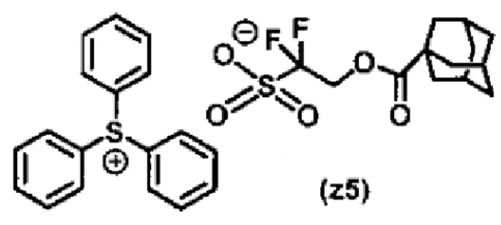
【0273】 [化 42]

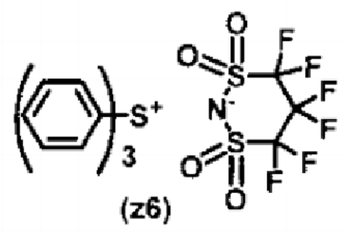

(z1)

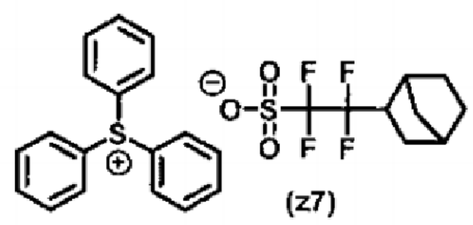
(z2)

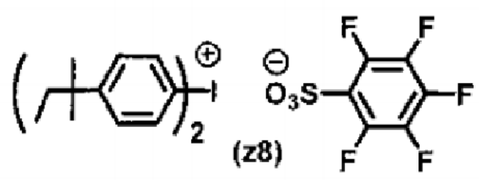

(z3)

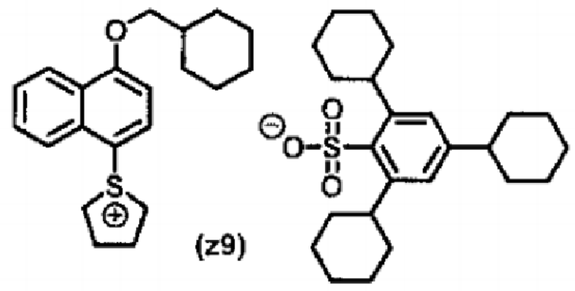

(z4)

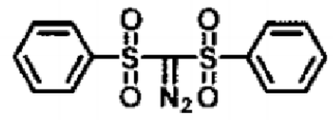

(z5)

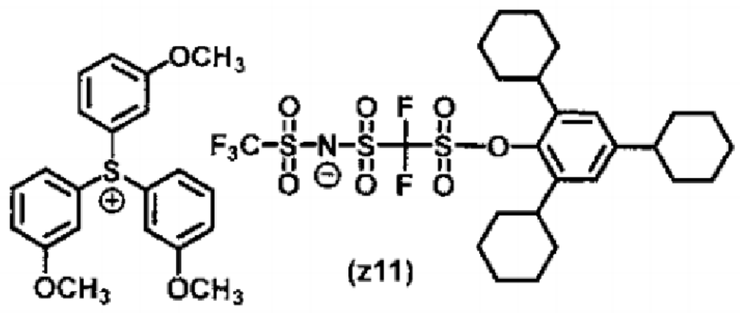

(z6)

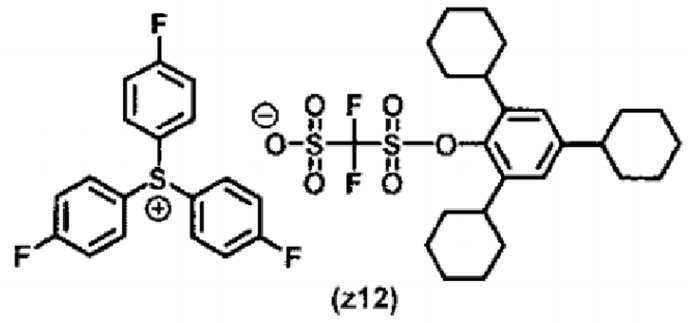

(z7)

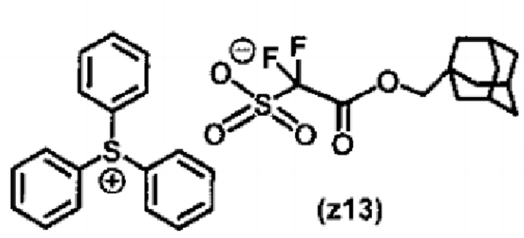

(z8)

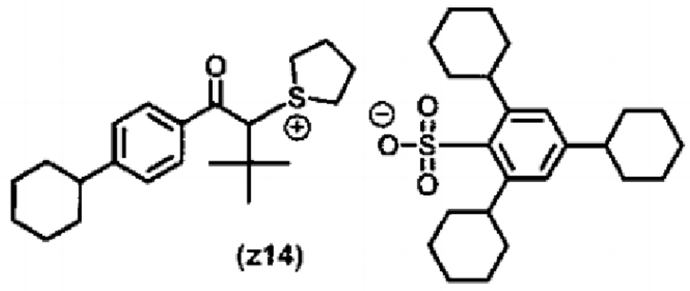

(z9)

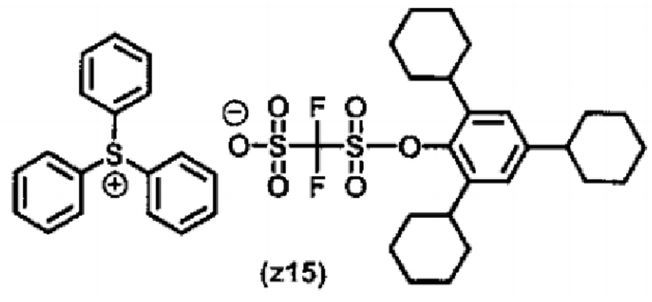

(z10)

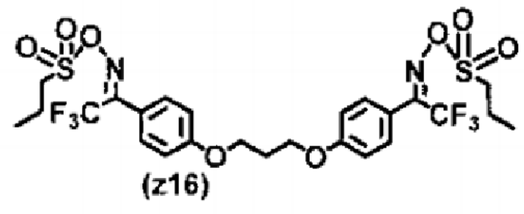

(z11)


(z12)

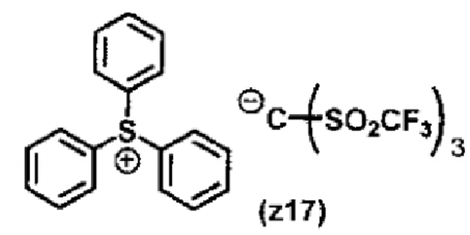

(z13)


(z14)

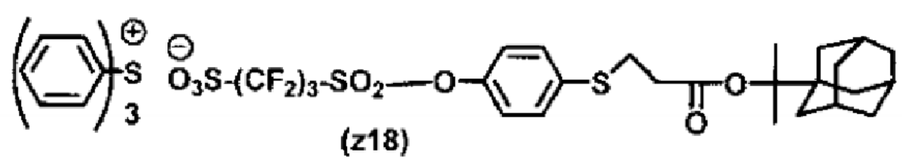

(z15)


(z16)

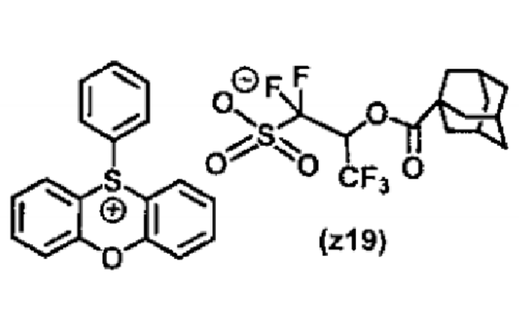
【0274】 [化 43]



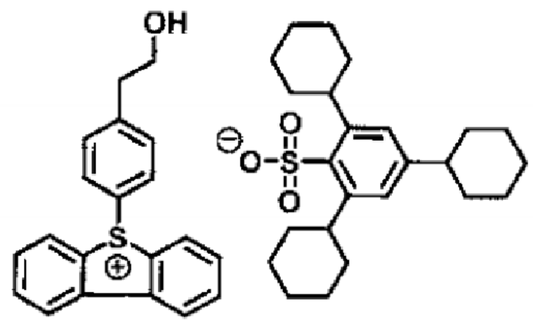
(z17)



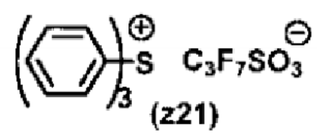
(z18)



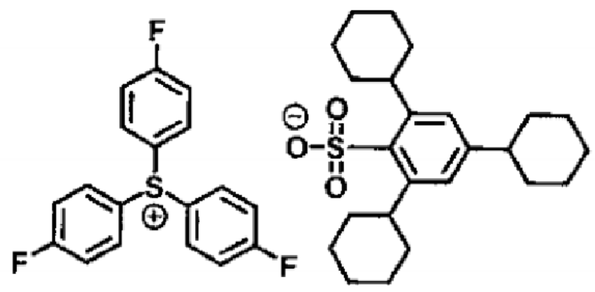
(z19)



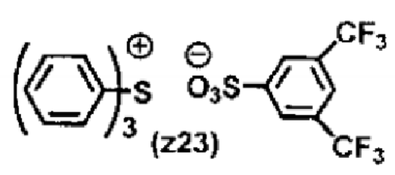
(z20)



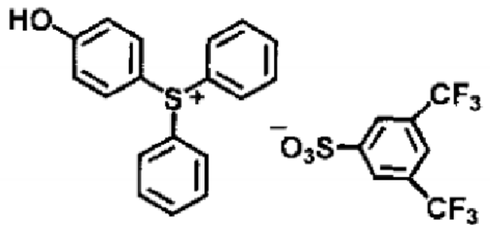
(z21)



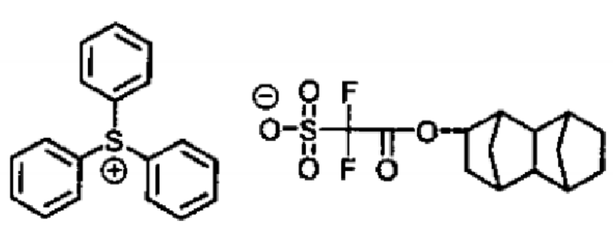
(z22)



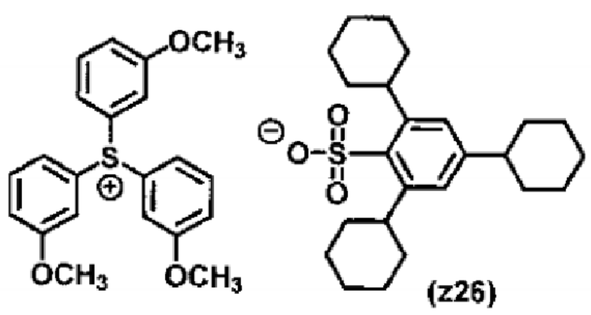
(z23)



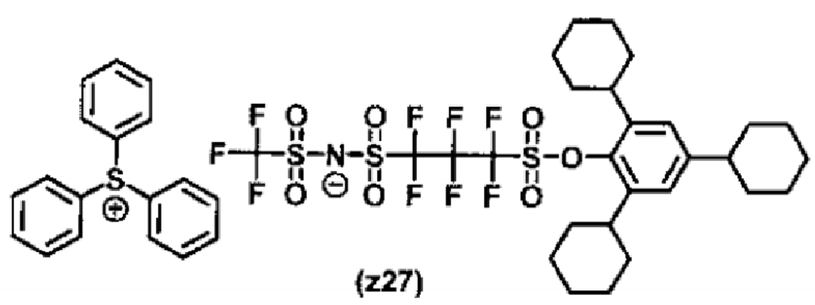
(z24)



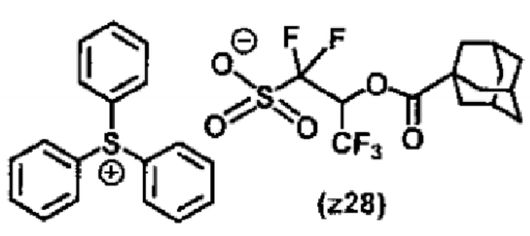
(z25)



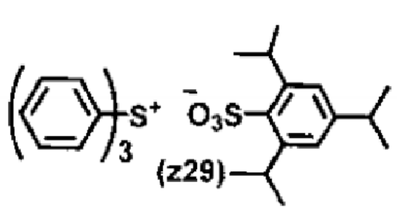
(z26)



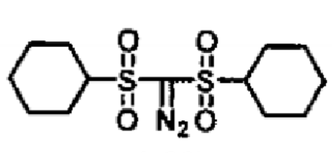
(z27)



(z28)

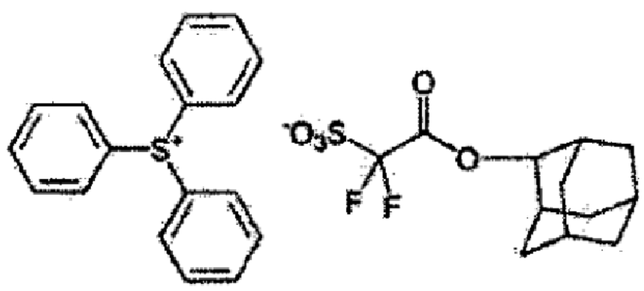


(z29)

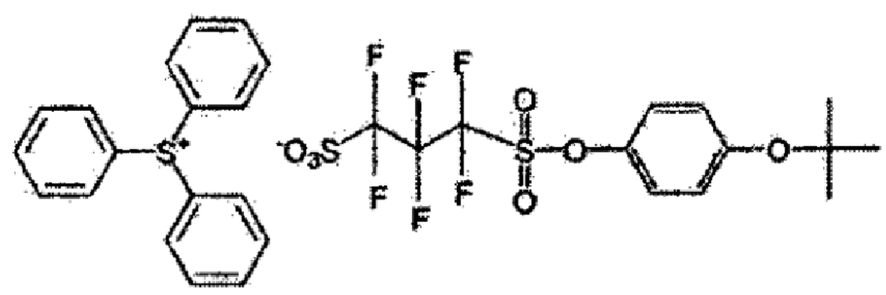


(z30)

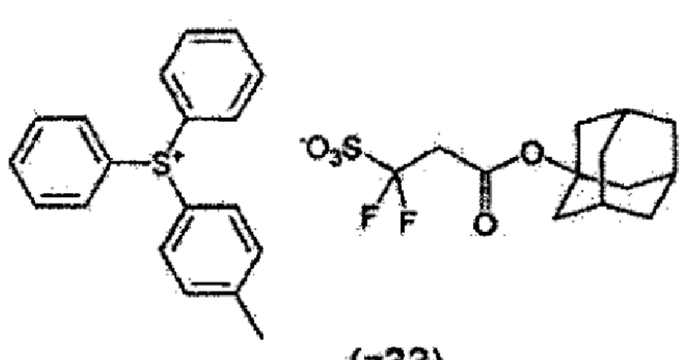
【0275】 [化 44]



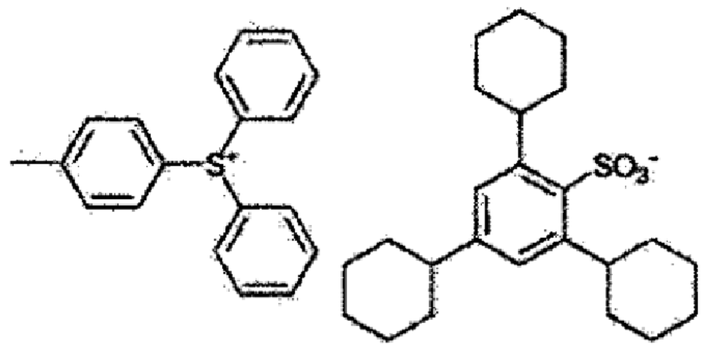
(z31)



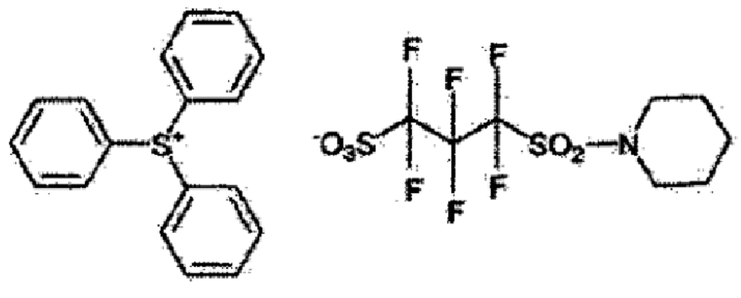
(z32)



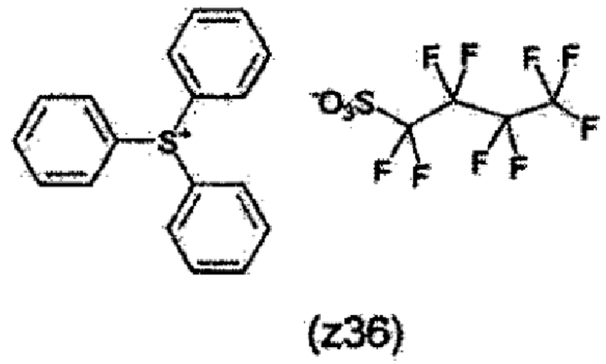
(z33)



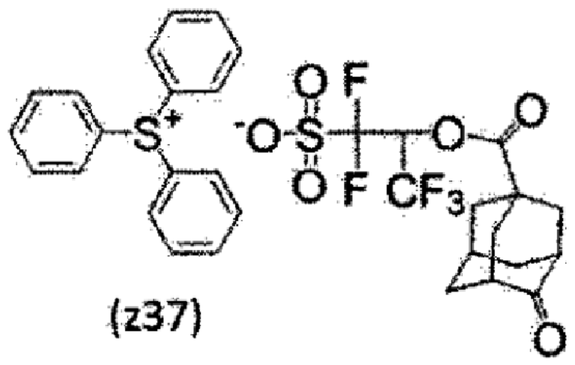
(z34)



(z35)

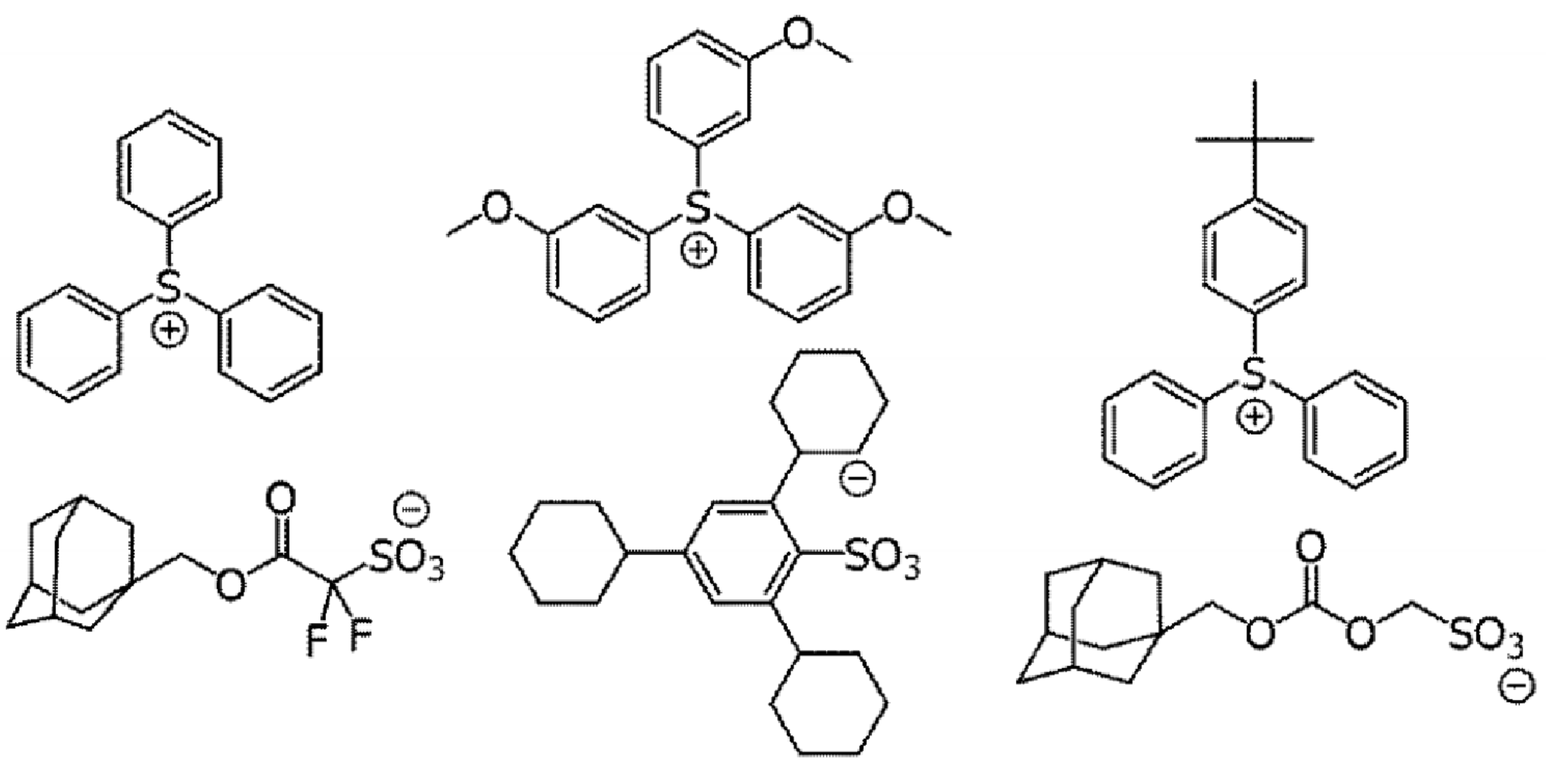


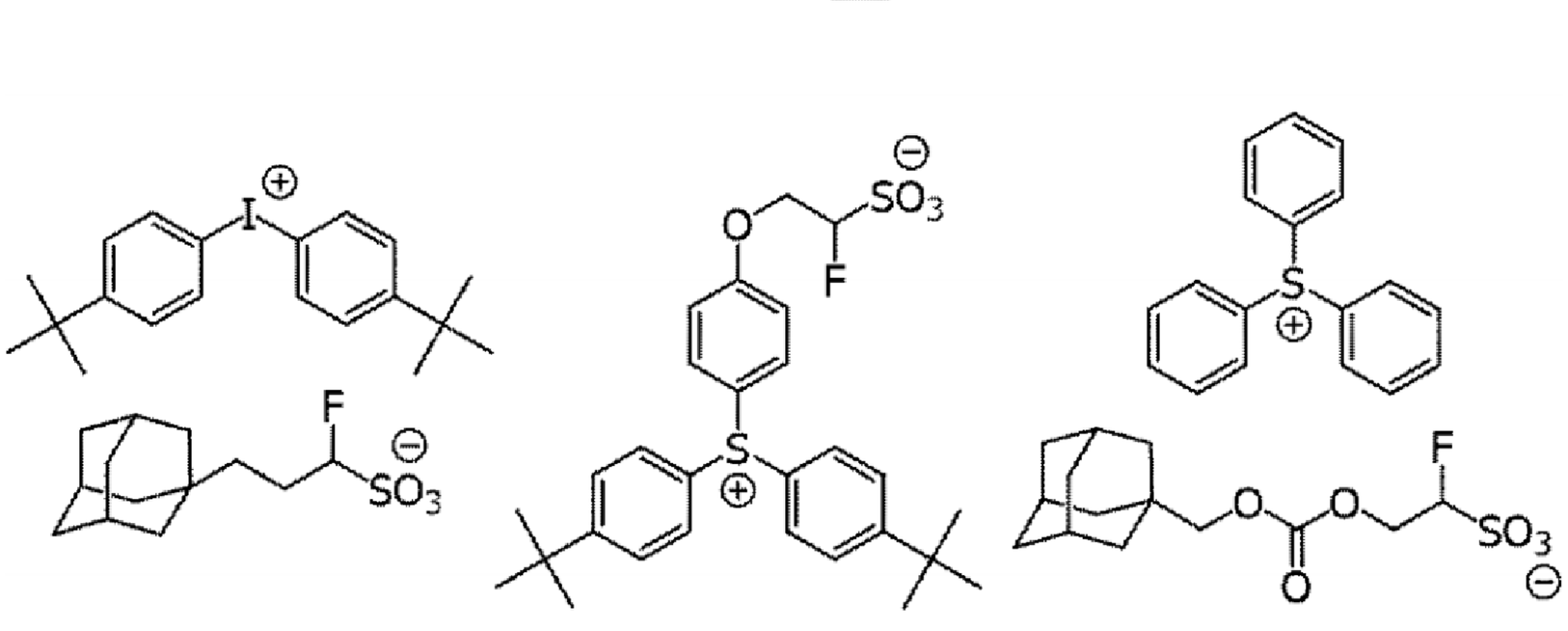
(z36)



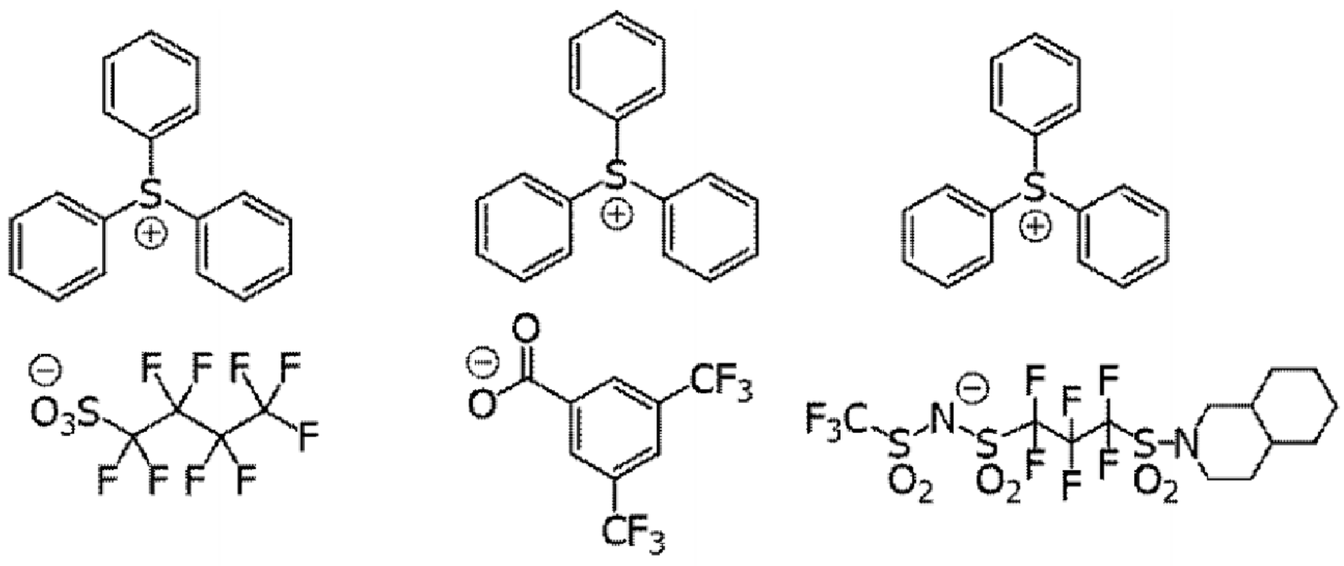
(z37)

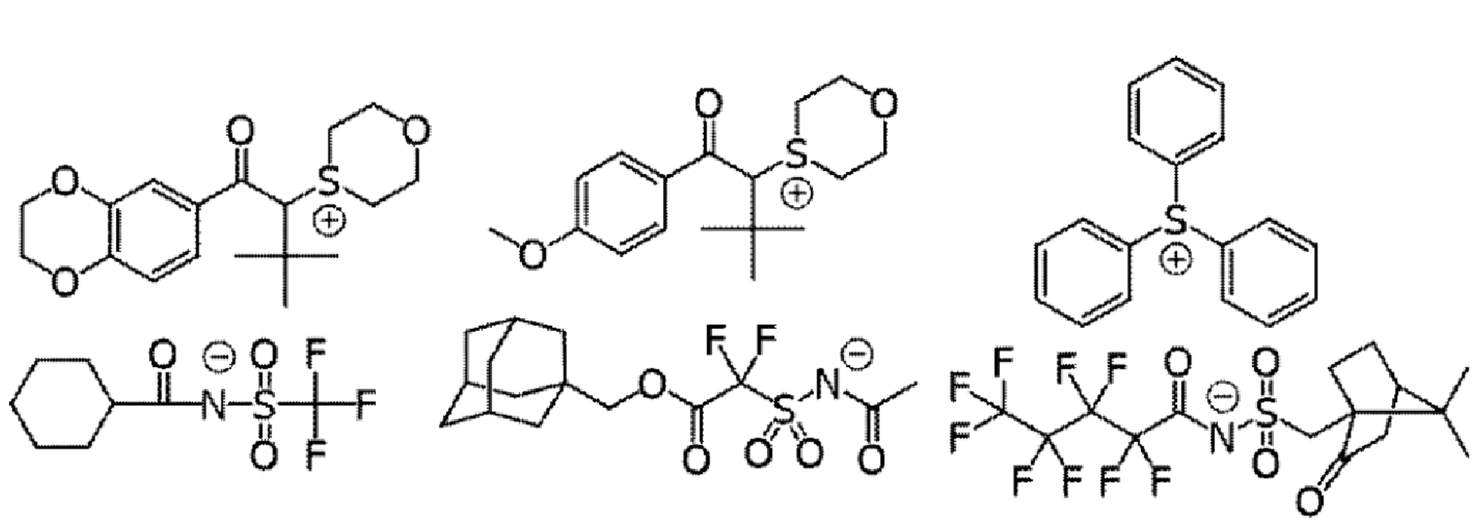
【0276】 [化 45]



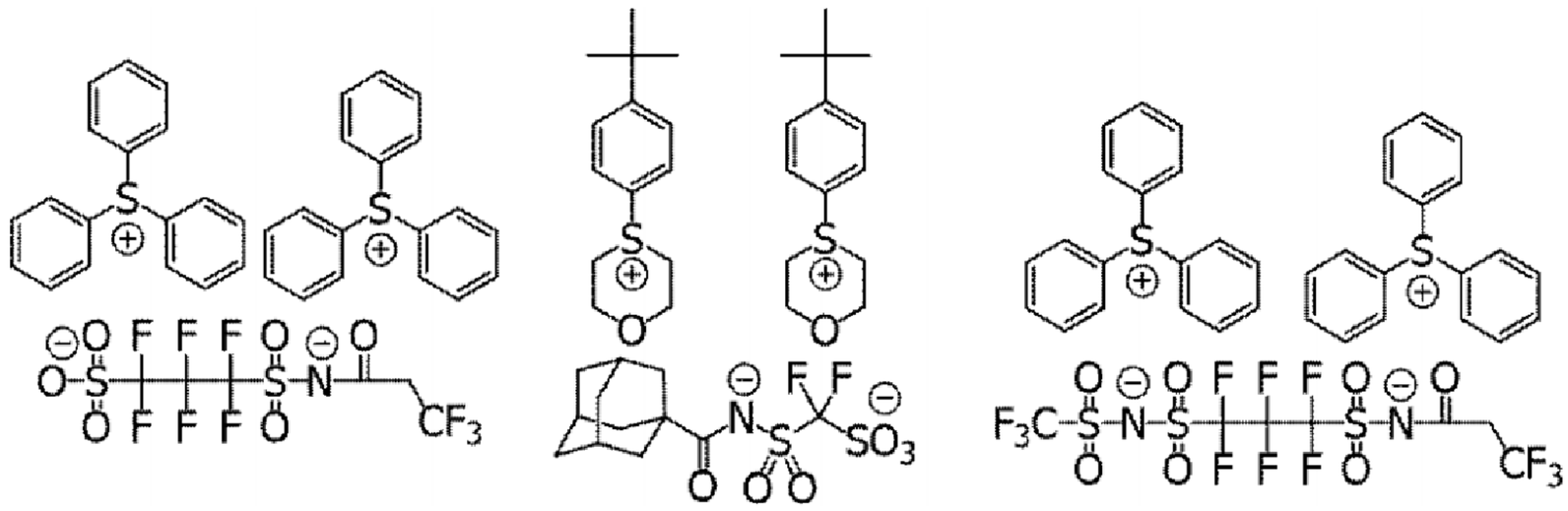


【0277】 [化 46]





【0278】 [化 47]



【0279】 抗蝕劑組成物中的光酸產生劑的含量並無特別限制，就本發明的效果更優異的方面而言，相對於組成物的總固體成分，較佳為 5 質量%以上，更佳為 9 質量%以上，進而佳為 15 質量%以上。另外，所述含量較佳為 45 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進而佳為 35 質量%以下。

光酸產生劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0280】 ＜（C）溶劑＞

抗蝕劑組成物亦可含有溶劑。

溶劑較佳為含有（M1）丙二醇單烷基醚羧酸酯、以及（M2）中的至少一者，所述（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的群組中的至少一者。再者，所述溶劑亦可進而含有成分（M1）及（M2）以外的成分。

【0281】 本發明者等人發現，若將所述溶劑與所述樹脂組合使

用，則組成物的塗佈性提高，且可形成顯影缺陷數少的圖案。其原因雖未必明確，但本發明者等人認為其原因在於，該些溶劑由於所述樹脂的溶解性、沸點及黏度的平衡良好，因此可抑制組成物膜的膜厚不均及旋塗過程中的析出物的產生等。

【0282】 成分（M1）較佳為選自由丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA：propylene glycol monomethylether acetate）、丙二醇單甲醚丙酸酯及丙二醇單乙醚乙酸酯所組成的群組中的至少一種，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）。

【0283】 成分（M2）較佳為以下溶劑。

丙二醇單烷基醚較佳為丙二醇單甲醚（propylene glycol monomethylether，PGME）及丙二醇單乙醚（propylene glycol monoethyl ether，PGEE）。

乳酸酯較佳為乳酸乙酯、乳酸丁酯或乳酸丙酯。

乙酸酯較佳為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸丙酯、乙酸異戊酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯或乙酸 3-甲氧基丁酯。

另外，亦較佳為丁酸丁酯。

烷氧基丙酸酯較佳為 3-甲氧基丙酸甲酯（methyl 3-Methoxypropionate，MMP）或 3-乙氧基丙酸乙酯（ethyl 3-ethoxypropionate，EEP）。

鏈狀酮較佳為 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、苯基丙酮、甲基乙

基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅酮、二丙酮醇、乙醯基原醇、苯乙酮、甲基萘基酮或甲基戊基酮。

環狀酮較佳為甲基環己酮、異佛爾酮、環戊酮或環己酮。

內酯較佳為 γ-丁內酯。

碳酸伸烷基酯較佳為碳酸伸丙酯。

【0284】 成分（M2）更佳為丙二醇單甲醚（PGME）、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基戊基酮、環己酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯、γ-丁內酯或碳酸伸丙酯。

【0285】 除了所述成分以外，較佳為使用碳數為 7 以上（較佳為 7～14，更佳為 7～12，進而佳為 7～10）且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑。

【0286】 作為碳數為 7 以上且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑，例如可列舉乙酸戊酯、乙酸 2-甲基丁酯、乙酸 1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸庚酯及丁酸丁酯等，較佳為乙酸異戊酯。

【0287】 成分（M2）較佳為閃點（以下，亦稱為 fp）為 37℃以上的溶劑。

所述成分（M2）較佳為丙二醇單甲醚（fp：47℃）、乳酸乙酯（fp：53℃）、3-乙氧基丙酸乙酯（fp：49℃）、甲基戊基酮（fp：42℃）、環己酮（fp：44℃）、乙酸戊酯（fp：45℃）、2-羥基異丁酸甲酯（fp：45℃）、γ-丁內酯（fp：101℃）或碳酸伸丙酯（fp：132℃）。該些中，更佳為丙二醇單乙醚、乳酸乙酯、乙酸戊酯或

環己酮，進而佳為丙二醇單乙醚或乳酸乙酯。

再者，此處，所謂「閃點」是指東京化成工業股份有限公司或西格瑪奧瑞奇（Sigma-Aldrich）公司的試劑目錄中記載的值。

【0288】 溶劑較佳為含有成分（M1）。溶劑更佳為實質上僅包含成分（M1）或者為成分（M1）與其他成分的混合溶劑。於後者的情況下，溶劑進而佳為含有成分（M1）與成分（M2）此兩者。

【0289】 成分（M1）與成分（M2）的質量比（M1/M2）較佳為「100/0」～「0/10」，更佳為「100/0」～「15/85」，進而佳為「100/0」～「40/60」，尤佳為「100/0」～「60/40」。

即，於溶劑含有成分（M1）與成分（M2）此兩者的情況下，成分（M1）相對於成分（M2）的質量比較佳為 15/85 以上，更佳為 40/60 以上，進而佳為 60/40 以上。若採用所述構成，則可進一步減少顯影缺陷數。

【0290】 再者，於溶劑含有成分（M1）與成分（M2）此兩者的情況下，成分（M1）相對於成分（M2）的質量比例如設為 99/1 以下。

【0291】 如上所述，溶劑亦可進而含有成分（M1）及（M2）以外的成分。該情況下，相對於溶劑的總量，成分（M1）及（M2）以外的成分的含量較佳為 5 質量%～30 質量%。

【0292】 抗蝕劑組成物中的溶劑的含量較佳為設定為固體成分濃度成為 0.5 質量%～30 質量%，更佳為設定為固體成分濃度成為 1 質量%～20 質量%。如此，可進一步提高抗蝕劑組成物的塗佈性。

再者，所謂固體成分是指溶劑以外的所有成分。

所謂固體成分濃度，是指除溶劑以外的其他成分的質量相對於抗蝕劑組成物的總質量的質量百分率。

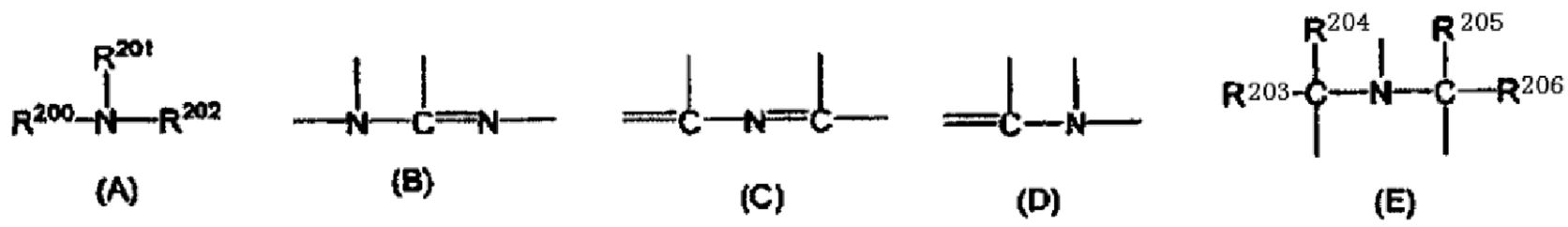
【0293】 ＜（D）酸擴散控制劑＞

抗蝕劑組成物亦可進而含有酸擴散控制劑。酸擴散控制劑作為捕獲由光酸產生劑所產生的酸的淬滅劑發揮作用，且發揮控制抗蝕劑膜中的酸的擴散現象的作用。

酸擴散控制劑例如可為鹼性化合物。

鹼性化合物較佳為具有下述通式（A）～通式（E）所表示的結構的化合物。

【0294】 [化 48]



【0295】 通式（A）及通式（E）中，R^{200}、R^{201}及R^{202}可相同亦可不同，表示氫原子、烷基（較佳為碳數 1～20）、環烷基（較佳為碳數 3～20）或芳基（較佳為碳數 6～20），此處，R^{201}與 R^{202}亦可彼此鍵結而形成環。

【0296】 關於所述烷基，具有取代基的烷基較佳為碳數 1～20 的胺基烷基、碳數 1～20 的羥基烷基或碳數 1～20 的氰基烷基。

R^{203}、R^{204}、R^{205}及R^{206}可相同亦可不同，表示碳數 1～20 的

烷基。

該些通式（A）及通式（E）中的烷基更佳為未經取代。

【0297】 作為鹼性化合物，較佳為胍、胺基吡咯啶、吡唑啉、哌嗪、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉（烷基部分可為直鏈狀亦可為支鏈狀，一部分可經醚基及/或酯基取代。烷基部分的氫原子以外的所有原子的合計數較佳為 1～17）、或哌啶等。其中，更佳為具有咪唑結構、二氮雜雙環結構、氫氧化鎓結構、羧酸鎓鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構的化合物，具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物、或者具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物等。

【0298】 作為具有咪唑結構的化合物，例如可列舉咪唑、2,4,5-三苯基咪唑及苯並咪唑等。作為具有二氮雜雙環結構的化合物，例如可列舉：1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬-5-烯及 1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一-7-烯等。作為具有氫氧化鎓結構的化合物，例如可列舉：三芳基氫氧化銃、苯甲醯甲基氫氧化銃及具有 2-氧代烷基的氫氧化銃等。具體而言，可列舉：三苯基氫氧化銃、三(第三丁基苯基)氫氧化銃、雙(第三丁基苯基)氫氧化碘、苯甲醯甲基氫氧化噻吩鎓及 2-氧代丙基氫氧化噻吩鎓等。

具有羧酸鎓鹽結構的化合物是具有氫氧化鎓結構的化合物的陰離子部成為羧酸鹽者，例如可列舉：乙酸鹽、金剛烷-1-羧酸鹽及全氟烷基羧酸鹽等。作為具有三烷基胺結構的化合物，例如可列舉三(正丁基)胺及三(正辛基)胺等。作為苯胺化合物，例如可列舉：2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺及 N,N-二

己基苯胺等。作為具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物，例如可列舉：乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三(甲氧基乙氧基乙基)胺及$(HO\text{-}C_2H_4\text{-}O\text{-}C_2H_4)_2N(\text{-}C_3H_6\text{-}O\text{-}CH_3)$等。作為具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物，例如可列舉 N,N-雙(羥基乙基)苯胺等。

【0299】 作為鹼性化合物，可較佳地列舉具有苯氧基的胺化合物及具有苯氧基的銨鹽化合物。

【0300】 作為胺化合物，例如可使用一級、二級及三級胺化合物，較佳為至少一個烷基與氮原子鍵結的胺化合物。胺化合物更佳為三級胺化合物。胺化合物中，若至少一個烷基（較佳為碳數 1～20）與氮原子鍵結，則除了烷基以外，環烷基（較佳為碳數 3～20）或芳基（較佳為碳數 6～12）亦可與氮原子鍵結。

另外，胺化合物較佳為具有氧伸烷基。氧伸烷基的數量於分子內較佳為 1 以上，更佳為 3～9，進而佳為 4～6。氧伸烷基中亦較佳為氧伸乙基（$\text{-}CH_2CH_2O\text{-}$）、或氧伸丙基（$\text{-}CH(CH_3)CH_2O\text{-}$或$CH_2CH_2CH_2O\text{-}$），更佳為氧伸乙基。

【0301】 作為銨鹽化合物，例如可列舉一級、二級、三級及四級銨鹽化合物，較佳為至少一個烷基與氮原子鍵結的銨鹽化合物。銨鹽化合物中，若至少一個烷基（較佳為碳數 1～20）與氮原子鍵結，則除了烷基以外，環烷基（較佳為碳數 3～20）或芳基（較佳為碳數 6～12）亦可與氮原子鍵結。

銨鹽化合物較佳為具有氧伸烷基。氧伸烷基的數量於分子內較佳為 1 以上，更佳為 3～9，進而佳為 4～6。氧伸烷基中較佳為

氧伸乙基（ -CH_2CH_2O- ）、或氧伸丙基（ -$CH(CH_3)CH_2O$- 或 -$CH_2CH_2CH_2O$- ），更佳為氧伸乙基。

作為銨鹽化合物的陰離子，例如可列舉鹵素原子、磺酸鹽、硼酸鹽及磷酸鹽等，其中，較佳為鹵素原子或磺酸鹽。鹵素原子較佳為氯原子、溴原子或碘原子。磺酸鹽較佳為碳數 1～20 的有機磺酸鹽。作為有機磺酸鹽，例如可列舉碳數 1～20 的烷基磺酸鹽及芳基磺酸鹽。烷基磺酸鹽的烷基亦可具有取代基，作為取代基，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、烷氧基、醯基及芳香環基等。作為烷基磺酸鹽，例如可列舉：甲磺酸鹽、乙磺酸鹽、丁磺酸鹽、己磺酸鹽、辛磺酸鹽、苄基磺酸鹽、三氟甲磺酸鹽、五氟乙磺酸鹽及九氟丁磺酸鹽等。作為芳基磺酸鹽的芳基，可列舉苯環基、萘環基及蒽環基。苯環基、萘環基及蒽環基可具有的取代基較佳為碳數 1～6 的直鏈狀或支鏈狀的烷基、或碳數 3～6 的環烷基。作為直鏈狀或支鏈狀的烷基及環烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基及環己基等。作為其他取代基，例如可列舉：碳數 1～6 的烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基及醯氧基等。

【0302】 所謂具有苯氧基的胺化合物及具有苯氧基的銨鹽化合物，是指在胺化合物或銨鹽化合物的烷基的與氮原子為相反側的末端具有苯氧基的化合物。

作為苯氧基的取代基，例如可列舉：烷基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、羧酸基、羧酸酯基、磺酸酯基、芳基、芳烷基、

醯氧基及芳氧基等。取代基的取代位可為 2 位～6 位中的任一者。取代基的數量可為 1～5 中的任一者。

【0303】 較佳為於苯氧基與氮原子之間具有至少一個氧伸烷基。氧伸烷基的數量於分子內較佳為 1 以上，更佳為 3～9，進而佳為 4～6。氧伸烷基中亦較佳為氧伸乙基（-CH_2CH_2O-）、或氧伸丙基（-$CH(CH_3)CH_2O$-或-$CH_2CH_2CH_2O$-），更佳為氧伸乙基。

【0304】 具有苯氧基的胺化合物可藉由於將具有苯氧基的一級胺或二級胺、以及鹵代烷基醚加熱並使其反應後，向反應體系中添加強鹼（例如氫氧化鈉、氫氧化鉀及四烷基銨等）的水溶液，進而利用有機溶劑（例如乙酸乙酯及氯仿等）萃取反應生成物而獲得。或者，可藉由將一級胺或二級胺與末端具有苯氧基的鹵代烷基醚加熱並使其反應後，向反應體系中添加強鹼的水溶液，進而利用有機溶劑萃取反應生成物而獲得。

【0305】 （具有質子受體性官能基且藉由光化射線或放射線的照射而分解並產生質子受體性降低、消失或者由質子受體性變化為酸性的化合物的化合物（PA））

抗蝕劑組成物亦可含有：具有質子受體性官能基且藉由光化射線或放射線的照射而分解並產生質子受體性降低或消失或者由質子受體性變化為酸性的化合物的化合物（以下，亦稱為化合物（PA））來作為酸擴散控制劑。

【0306】 所謂質子受體性官能基，是指具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基，例如是指具有環狀聚醚等大環結構

的官能基、或含有具有無助於 π 共軛的非共有電子對的氮原子的官能基。所謂具有無助於 π 共軛的非共有電子對的氮原子，例如是指具有下述通式所示的部分結構的氮原子。

【0307】 [化 49]



【0308】 作為質子受體性官能基的較佳的部分結構，例如可列舉：冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級胺結構～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構等。

【0309】 化合物（PA）藉由光化射線或放射線的照射而分解並產生質子受體性降低或消失或者由質子受體性變化為酸性的化合物。此處，所謂質子受體性的降低或消失或者由質子受體性變化為酸性，是指因於質子受體性官能基上加成質子而引起的質子受體性的變化。具體而言，是指於由具有質子受體性官能基的化合物（PA）與質子生成質子加成物時，其化學平衡中的平衡常數減少。

【0310】 作為化合物(PA)，例如可引用日本專利特開 2014-41328 號公報的段落[0421]～段落[0428]、日本專利特開 2014-134686 號公報的段落[0108]～段落[0116]中記載的化合物，將該些內容併入

至本說明書中。

【0311】 具有氮原子且具有因酸的作用而脫離的基的低分子化合物亦可作為酸擴散控制劑使用。所述低分子化合物較佳為於氮原子上具有因酸的作用而脫離的基的胺衍生物。

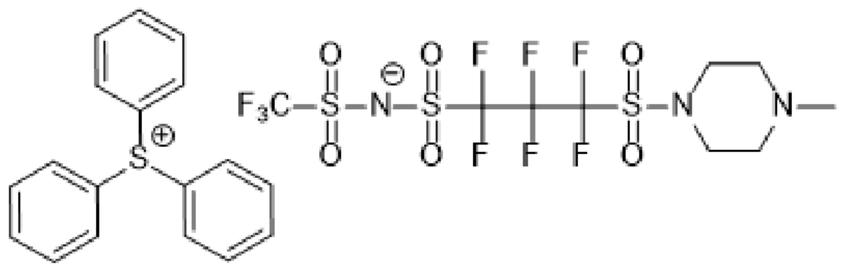
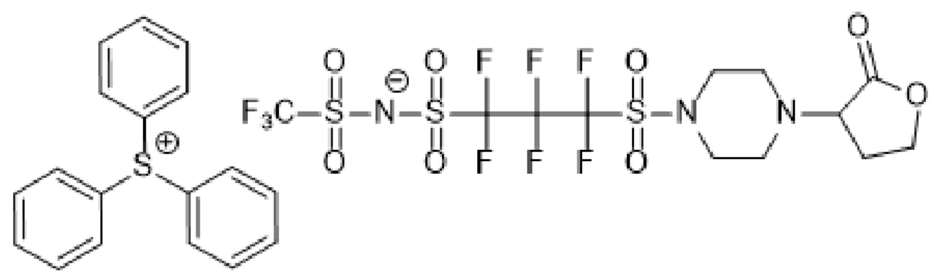
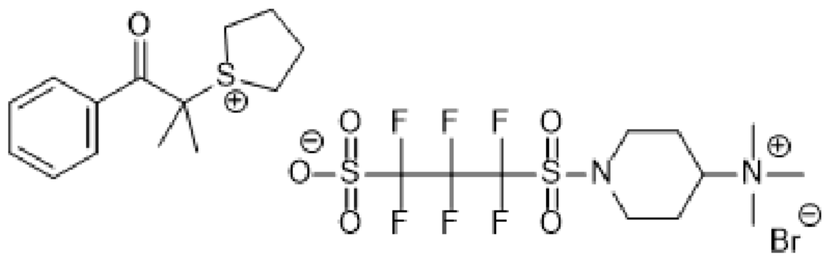
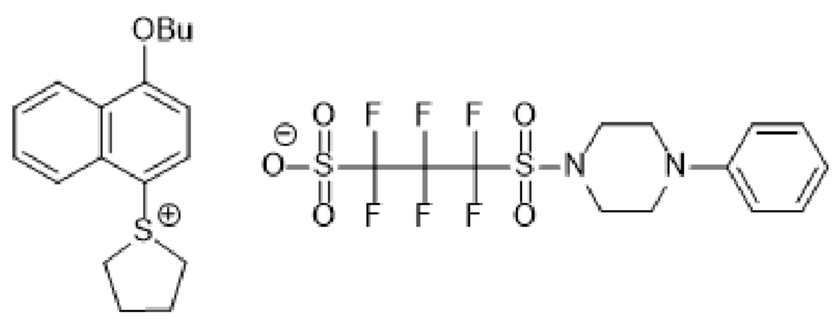
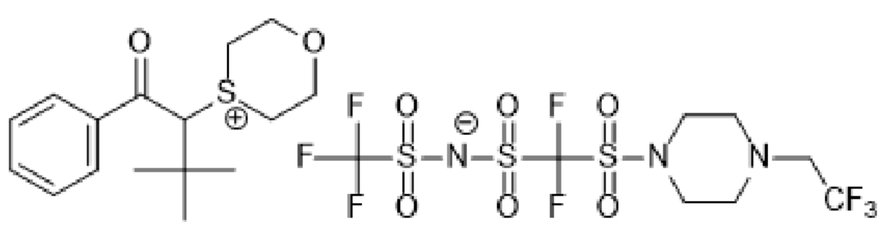
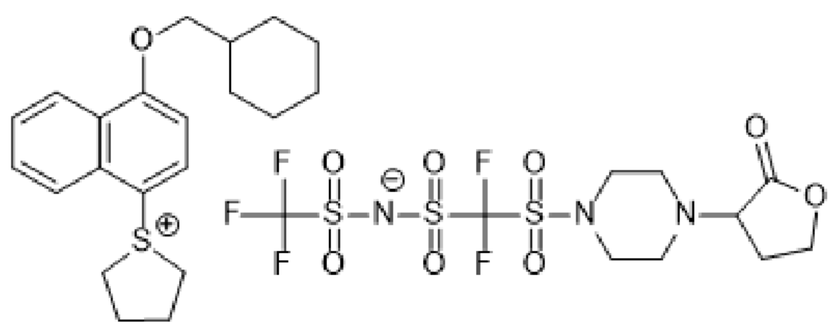
因酸的作用而脫離的基較佳為縮醛基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、三級酯基、三級羥基或半胺縮醛醚基，更佳為胺甲酸酯基或半胺縮醛醚基。

低分子化合物的分子量較佳為 100～1000，更佳為 100～700，進而佳為 100～500。

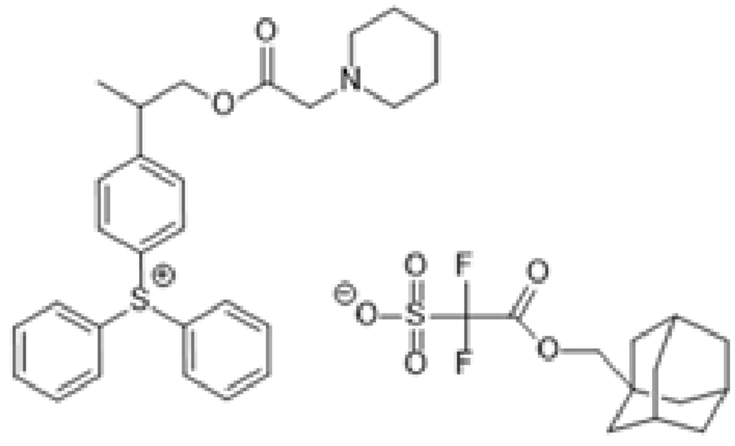
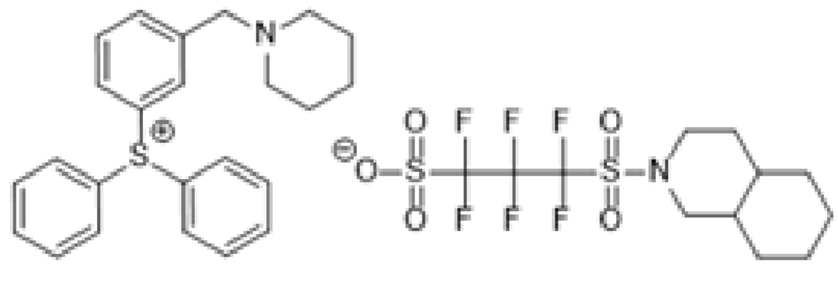
低分子化合物亦可於氮原子上具有含有保護基的胺甲酸酯基。

【0312】 酸擴散控制劑的具體例如下所述，但本發明並不限定於此。

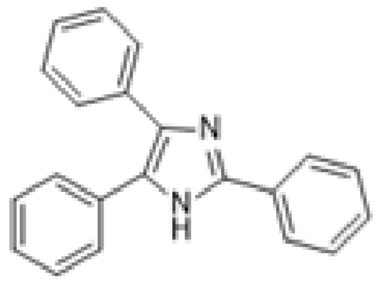
【0313】 [化 50]

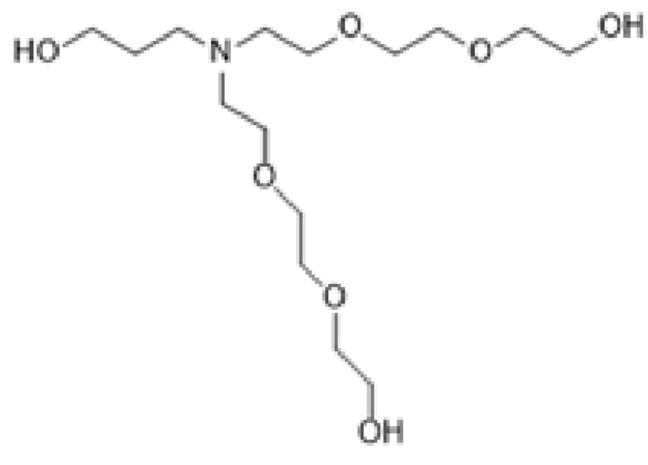







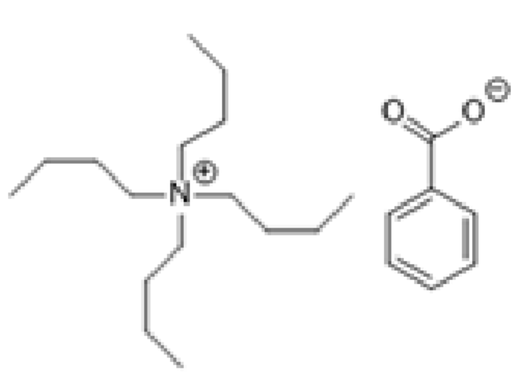
【0314】 [化 51]

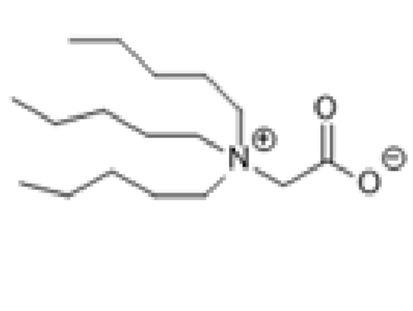



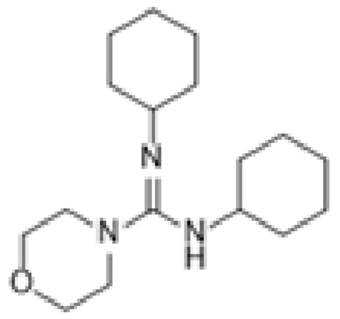
【0315】 [化 52]

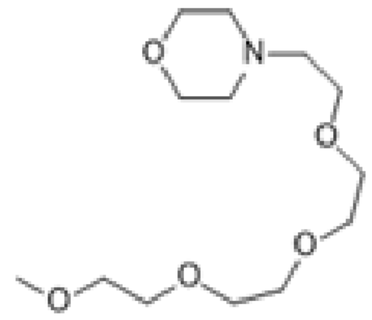




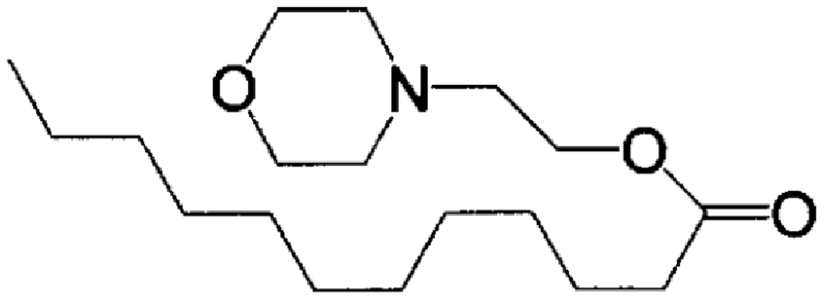


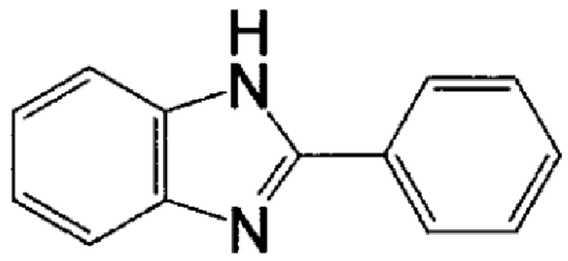


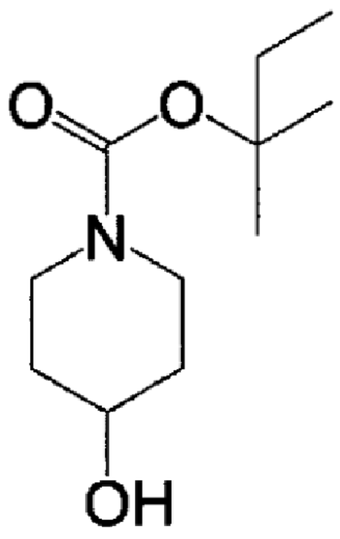


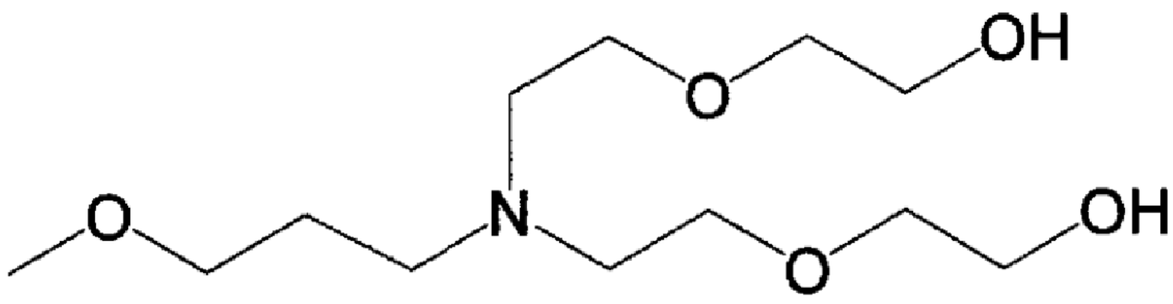


【0316】 [化 53]









【0317】 於抗蝕劑組成物含有酸擴散控制劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，酸擴散控制劑的含量較佳為 0.001 質量%～15 質量%，更佳為 0.01 質量%～8 質量%。

酸擴散控制劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

另外，於抗蝕劑組成物含有通式（PB）所表示的化合物作為光酸產生劑的情況下，通式（PB）所表示的化合物中含有具有相當於酸擴散控制劑的功能的結構，因此亦較佳為抗蝕劑組成物實質上不含酸擴散控制劑。此處，所謂實質上不含酸擴散控制劑，是指相對於通式（PB）所表示的化合物的含量，酸擴散控制劑的含量為 5 質量%以下。

【0318】 光酸產生劑與酸擴散控制劑在抗蝕劑組成物中的使用比例較佳為光酸產生劑/酸擴散控制劑（莫耳比）=2.5～300。就感度及解析度的方面而言，莫耳比較佳為 2.5 以上，就抑制至曝光後加熱處理為止的經時的抗蝕劑圖案的變粗所引起的解析度的降低的方面而言，莫耳比較佳為 300 以下。光酸產生劑/酸擴散控制劑（莫耳比）更佳為 5.0～200，進而佳為 7.0～150。

【0319】 作為酸擴散控制劑，例如亦可列舉日本專利特開 2013-11833 號公報的段落[0140]～[0144]中記載的化合物（胺化合物、含醯胺基的化合物、脲化合物及含氮雜環化合物等）。

【0320】 ＜（E）疏水性樹脂＞

抗蝕劑組成物除了所述樹脂（A）以外，亦可含有與樹脂（A）不同的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏向存在於抗蝕劑膜的表面，但與界面活性劑不同，分子內未必需要具有親水基，亦可無助於均勻地混合極性物質及非極性物質。

作為添加疏水性樹脂的效果，可列舉控制抗蝕劑膜表面相對

於水的靜態及動態的接觸角、以及抑制氣體逸出等。

【0321】 就向膜表層的偏向存在化的方面而言，疏水性樹脂較佳為具有「氟原子」、「矽原子」及「樹脂的側鏈部分所包含的 CH_3 部分結構」中的任一種以上，更佳為具有兩種以上。另外，所述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上的烴基。該些基可存在於樹脂的主鏈中，亦可於側鏈進行取代。

【0322】 於疏水性樹脂含有氟原子及/或矽原子的情況下，疏水性樹脂中的所述氟原子及/或矽原子可包含於樹脂的主鏈中，亦可包含於側鏈中。

【0323】 於疏水性樹脂含有氟原子的情況下，具有氟原子的部分結構較佳為具有氟原子的烷基、具有氟原子的環烷基、或者具有氟原子的芳基。

具有氟原子的烷基（較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～4）為至少一個氫原子經氟原子取代的直鏈狀或支鏈狀的烷基，亦可進而具有氟原子以外的取代基。

具有氟原子的環烷基為至少一個氫原子經氟原子取代的單環或多環的環烷基，亦可進而具有氟原子以外的取代基。

作為具有氟原子的芳基，例如可列舉苯基及萘基等芳基的至少一個氫原子經氟原子取代的基，亦可進而具有氟原子以外的取代基。

作為具有氟原子或矽原子的重複單元，例如可列舉 US2012/0251948A1 的段落[0519]中所例示的重複單元。

【0324】 另外，如上所述，疏水性樹脂亦較佳為在側鏈部分含有 CH_3 部分結構。

此處，疏水性樹脂中的側鏈部分所具有的 CH_3 部分結構包括乙基及丙基等所具有的 CH_3 部分結構。

另一方面，與疏水性樹脂的主鏈直接鍵結的甲基（例如，具有甲基丙烯酸結構的重複單元的 α-甲基）由於主鏈的影響，對疏水性樹脂的表面偏向存在化的貢獻小，因此不包含在本發明的 CH_3 部分結構中。

【0325】 關於疏水性樹脂，可參照日本專利特開 2014-010245 號公報的段落[0348]～段落[0415]的記載，將該些內容併入至本案說明書中。

【0326】 再者，疏水性樹脂除此以外亦可較佳地使用日本專利特開 2011-248019 號公報、日本專利特開 2010-175859 號公報、日本專利特開 2012-032544 號公報記載的樹脂。

【0327】 於抗蝕劑組成物含有疏水性樹脂的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，疏水性樹脂的含量較佳為 0.01 質量%～20 質量%，更佳為 0.1 質量%～15 質量%。

【0328】 ＜（F）界面活性劑＞

抗蝕劑組成物亦可含有界面活性劑。若含有界面活性劑，則可形成密接性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如可列舉美國專利申請公開第

2008/0248425 號說明書的段落[0276]中記載的界面活性劑。另外，亦可使用艾福拓（Eftop）EF301 或 EF303（新秋田化成（股）製造）；弗洛德（Fluorad）FC430、431 及 4430（住友 3M（股）製造）；美佳法（Megafac）F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120 及 R08（DIC（股）製造）；沙福隆（Surflon）S-382、SC101、102、103、104、105 或 106（旭硝子（股）製造）；托利所（Troysol）S-366（特洛伊化學（Troy Chemical）（股）製造）；GF-300 或 GF-150（東亞合成化學（股）製造）、沙福隆（Surflon）S-393（清水化學（Seimi Chemical）（股）製造）；艾福拓（Eftop）EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802 或 EF601（傑姆柯（Jemco）（股）製造）；PF636、PF656、PF6320 及 PF6520（歐諾法（OMNOVA）公司製造）；KH-20（旭化成（股）製造）；FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D 及 222D（奈奧斯（NEOS）（股）製造）。再者，聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業（股）製造）亦可作為矽系界面活性劑使用。

【0329】 另外，界面活性劑除了所述所示的公知的界面活性劑以外，亦可使用藉由短鏈聚合（telomerization）法（亦稱為調聚物法）或低聚合（oligomerization）法（亦稱為寡聚物法）製造的氟代脂肪族化合物來合成。具體而言，亦可將具備由該氟代脂肪族化合物導出的氟代脂肪族基的聚合物用作界面活性劑。該氟代脂肪族化合物例如可藉由日本專利特開 2002-90991 號公報中記載的

方法合成。

另外，亦可使用美國專利申請公開第 2008/0248425 號說明書的段落[0280]中記載的氟系及/或矽系以外的界面活性劑。

【0330】 該些界面活性劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0331】 於抗蝕劑組成物含有界面活性劑的情況下，相對於組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.0001 質量%～2 質量%，更佳為 0.0005 質量%～1 質量%。

【0332】 ＜（G）其他添加劑＞

抗蝕劑組成物亦可進而含有溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑及/或促進在顯影液中的溶解性的化合物（例如分子量 1000 以下的酚化合物、或含有羧酸基的脂環族或脂肪族化合物）。

【0333】 抗蝕劑組成物亦可進而含有溶解抑制化合物。此處，所謂「溶解抑制化合物」是指因酸的作用而分解且在有機系顯影液中的溶解度減少的分子量為 3000 以下的化合物。

【0334】 [用途]

本發明的組成物是有關於一種藉由光化射線或放射線的照射而進行反應且性質發生變化的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。更詳細而言，本發明的組成物是有關於一種在 IC（Integrated Circuit）等半導體製造步驟、液晶或熱能頭（thermal head）等電路基板的製造、壓印用模具結構體的製作、其他的感光蝕刻加工（photofabrication）步驟、或平版印刷版或酸硬化性組成物的製造

中使用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。本發明中形成的圖案可用於蝕刻步驟、離子注入步驟、凸塊電極形成步驟、再配線形成步驟及微機電系統（Micro Electro Mechanical Systems，MEMS）等。

【0335】 [感光化射線性或感放射線性膜]

本發明亦是有關於一種藉由本發明的感光化射線性或感放射線性組成物而形成的感光化射線性或感放射線性膜（亦稱為「抗蝕劑膜」）。此種膜例如藉由將本發明的組成物塗佈在基板等支撐體上而形成。該膜的厚度較佳為 0.02 μm～0.1 μm。

作為塗佈在基板上的方法，藉由旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等適當的塗佈方法塗佈在基板上，但較佳為旋轉塗佈，其轉速較佳為 1000 rpm～3000 rpm（每分鐘轉數（rotations per minute））。塗佈膜在 60℃～150℃下預烘焙 1～20 分鐘，較佳為在 80℃～120℃下預烘焙 1～10 分鐘形成薄膜。

關於構成被加工基板及其最表層的材料，例如在半導體用晶圓的情況下，可使用矽晶圓，作為成為最表層的材料的例子，可列舉 Si、SiO_2、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機防反射膜等。

【0336】 〔圖案形成方法〕

使用所述抗蝕劑組成物的圖案形成方法的順序並無特別限制，但較佳為具有以下步驟。

步驟 1：使用抗蝕劑組成物於基板上形成抗蝕劑膜的步驟

步驟 2：對抗蝕劑膜（較佳為利用電子束（EB）、EUV 光）進行曝光的步驟

步驟 3：使用顯影液將曝光後的抗蝕劑膜顯影而形成圖案的步驟

以下，對所述各步驟的順序進行詳述。

【0337】 ＜步驟 1：抗蝕劑膜形成步驟＞

步驟 1 是使用抗蝕劑組成物於基板上形成抗蝕劑膜的步驟。抗蝕劑組成物的定義如上所述。

【0338】 作為使用抗蝕劑組成物於基板上形成抗蝕劑膜的方法，例如可列舉於基板上塗佈抗蝕劑組成物的方法。

再者，較佳為於塗佈前視需要對抗蝕劑組成物進行過濾器過濾。過濾器的細孔徑較佳為 0.1 μm 以下，更佳為 0.05 μm 以下，進而佳為 0.03 μm 以下。另外，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製。

【0339】 抗蝕劑組成物可藉由旋轉器或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈於積體電路零件的製造中所使用的基板（例：矽、二氧化矽被覆）上。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轉速較佳為 1000 rpm～3000 rpm。

亦可於抗蝕劑組成物的塗佈後，對基板進行乾燥而形成抗蝕劑膜。再者，亦可視需要於抗蝕劑膜的下層形成各種基底膜（無機膜、有機膜、防反射膜）。

【0340】 作為乾燥方法，例如可列舉進行加熱而乾燥的方法。加

熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備的機構實施，亦可使用加熱板等實施。加熱溫度較佳為 80℃～150℃，更佳為 80℃～140℃，進而佳為 80℃～130℃。加熱時間較佳為 30 秒～1000 秒，更佳為 60 秒～800 秒，進而佳為 60 秒～600 秒。

【0341】 抗蝕劑膜的膜厚並無特別限制，就可形成更高精度的微細圖案的方面而言，較佳為 10 nm～65 nm，更佳為 15 nm～50 nm。

【0342】 再者，亦可於抗蝕劑膜的上層使用頂塗層組成物而形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為與抗蝕劑膜不混合，進而可均勻地塗佈於抗蝕劑膜上層。

另外，較佳為於頂塗層形成前對抗蝕劑膜進行乾燥。繼而，於所得的抗蝕劑膜上，藉由與所述抗蝕劑膜的形成方法同樣的方法塗佈頂塗層組成物，進而進行乾燥，可形成頂塗層。

頂塗層的膜厚較佳為 10 nm～200 nm，更佳為 20 nm～100 nm，進而佳為 40 nm～80 nm。

關於頂塗層，並無特別限定，可藉由現有公知的方法形成現有公知的頂塗層，例如可基於日本專利特開 2014-059543 號公報的段落[0072]～[0082]的記載而形成頂塗層。

例如，較佳為於抗蝕劑膜上形成含有如日本專利特開 2013-61648 號公報中記載的鹼性化合物的頂塗層。頂塗層可含有的鹼性化合物的具體例可列舉後述的抗蝕劑組成物可含有的鹼性化合物。

另外，頂塗層較佳為含有具有至少一個選自由醚鍵、硫醚鍵、羥基、硫醇基、羰基鍵及酯鍵所組成的群組中的基或鍵的化合物。

【0343】 ＜步驟 2：曝光步驟＞

步驟 2 是對抗蝕劑膜（較佳為利用電子束（EB）、EUV 光）進行曝光的步驟。

作為曝光的方法，例如可列舉經由規定的遮罩對所形成的抗蝕劑膜照射電子束（EB）或 EUV 光的方法。

【0344】 較佳為於曝光後、進行顯影前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤促進曝光部的反應，感度及圖案形狀變得更良好。

加熱溫度較佳為 80℃～150℃，更佳為 80℃～140℃，進而佳為 80℃～130℃。

加熱時間較佳為 10 秒～1000 秒，更佳為 10 秒～180 秒，進而佳為 30 秒～120 秒。

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備的機構實施，亦可使用加熱板等進行。

所述步驟亦稱為曝光後烘烤。

【0345】 ＜步驟 3：顯影步驟＞

步驟 3 是使用顯影液將曝光後的抗蝕劑膜顯影而形成圖案的步驟。

顯影液可為鹼性顯影液，亦可為含有有機溶劑的顯影液（以下，亦稱為有機系顯影液）。

【0346】 作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽

中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止固定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴射顯影液的方法（噴霧法）；以及一面以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）。

另外，亦可在進行顯影的步驟之後，實施一面置換為其他溶劑一面停止顯影的步驟。

顯影時間若為未曝光部的樹脂充分溶解的時間，則並無特別限制，較佳為 10 秒～300 秒，更佳為 20 秒～120 秒。

顯影液的溫度較佳為 0℃～50℃，更佳為 15℃～35℃。

【0347】 鹼性顯影液較佳為使用包含鹼的鹼性水溶液。鹼性水溶液的種類並無特別限制，例如可列舉包含以氫氧化四甲基銨為代表的四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺或環狀胺等的鹼性水溶液。其中，鹼性顯影液較佳為以氫氧化四甲基銨（Tetramethyl Ammonium Hydroxide，TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。鹼性顯影液中亦可添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液的鹼濃度通常為 0.1 質量%～20 質量%。另外，鹼性顯影液的 pH 通常為 10.0～15.0。

【0348】 有機系顯影液較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑所組成的群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0349】 作為酮系溶劑，例如可列舉：1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、

2-壬酮、丙酮、2-庚酮（甲基戊基酮）、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅酮、二丙酮醇、乙醯基原醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮及碳酸伸丙酯等。

【0350】 作為酯系溶劑，例如可列舉：乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯（acetic acid pentyl）、乙酸異戊酯、乙酸戊酯（acetic acid amyl）、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、丁酸丁酯、2-羥基異丁酸甲酯、乙酸異戊酯、異丁酸異丁酯及丙酸丁酯等。

【0351】 作為醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑，例如可使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書的段落[0715]～段落[0718]中揭示的溶劑。

【0352】 所述溶劑可混合多種，亦可與所述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體的含水率較佳為未滿 50 質量%，更佳為未滿 20 質量%，進而佳為未滿 10 質量%，尤佳為實質上不含有水分。

相對於顯影液的總量，有機溶劑相對於有機系顯影液的含量較佳為 50 質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 80 質量%以上且 100 質量%以下，進而佳為 90 質量%以上且 100 質量%以下，尤佳為 95 質量%以上且 100 質量%以下。

【0353】 ＜其他步驟＞

所述圖案形成方法較佳為於步驟 3 之後包括使用淋洗液進行清洗的步驟。

【0354】 作為於使用鹼性顯影液進行顯影的步驟後的淋洗步驟中使用的淋洗液，例如可列舉純水。再者，亦可於純水中添加適量的界面活性劑。亦可於淋洗液中添加適量的界面活性劑。

【0355】 使用有機系顯影液的顯影步驟後的淋洗步驟中使用的淋洗液只要不溶解抗蝕劑圖案即可，並無特別限制，可使用含有一般的有機溶劑的溶液。淋洗液較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑所組成的群組中的至少一種有機溶劑的淋洗液。

作為烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑的例子，可列舉與含有有機溶劑的顯影液中說明者為相同者。

【0356】 淋洗步驟的方法並無特別限定，例如可列舉：朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出淋洗液的方法（旋轉塗佈法）、使基板於充滿淋洗液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）、以及對基板表面噴射淋洗液的方法（噴霧法）等。

另外，本發明的圖案形成方法亦可於淋洗步驟後包括加熱步驟（Post Bake）。藉由該步驟，利用烘烤去除殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及淋洗液。另外，藉由該步驟，亦具有形成抗蝕劑圖案且改善圖案的表面粗糙度的效果。淋洗步驟後的加熱步驟通

常在 40℃～250℃（較佳為 90℃～200℃）下進行通常 10 秒～3 分鐘（較佳為 30 秒～120 秒）。

【0357】 另外，亦可將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。即，亦可將步驟 3 中形成的圖案作為遮罩，加工基板（或下層膜及基板）而於基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）的加工方法並無特別限定，較佳為藉由將步驟 3 中形成的圖案作為遮罩對基板（或下層膜及基板）進行乾式蝕刻而於基板上形成圖案的方法。

乾式蝕刻可為一段蝕刻，亦可為包含多段的蝕刻。於蝕刻為包含多段的蝕刻的情況下，各段的蝕刻可為相同的處理，亦可為不同的處理。

蝕刻可使用任一種公知的方法，各種條件等根據基板的種類或用途等適宜決定。例如，可依據「國際光學工程學會會議記錄（Proceeding of Society of Photo-optical Instrumentation Engineers，Proc.of SPIE）」Vol. 6924, 692420（2008）、日本專利特開 2009-267112 號公報等來實施蝕刻。另外，亦可依據「半導體製程教本 第 4 版 2007 年刊行 發行人：SEMI 日本」的「第 4 章蝕刻」中記載的方法。

其中，乾式蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0358】 抗蝕劑組成物及本發明的圖案形成方法中使用的各種材料（例如溶劑、顯影液、淋洗液、防反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等）較佳為不含金屬等雜質。該些材料中所含

的雜質的含量較佳為 1 質量 ppm 以下，更佳為 10 質量 ppb 以下，進而佳為 100 質量 ppt 以下，尤佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。此處，作為金屬雜質，例如可列舉：Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W 及 Zn 等。

【0359】 作為自各種材料中去除金屬等雜質的方法，例如可列舉使用過濾器的過濾。過濾器孔徑較佳為細孔徑未滿 100 nm，更佳為 10 nm 以下，進而佳為 5 nm 以下。過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製過濾器。過濾器亦可由組合了所述過濾器素材與離子交換介質的複合材料構成。過濾器亦可使用預先利用有機溶劑清洗的過濾器。過濾器過濾步驟中，亦可串聯或並聯連接多種過濾器來使用。於使用多種過濾器的情況下，可組合使用孔徑及/或材質不同的過濾器。另外，亦可對各種材料進行多次過濾，多次過濾的步驟可為循環過濾步驟。

於抗蝕劑組成物的製造中，例如較佳為於使樹脂及光酸產生劑等各成分溶解於溶劑中之後，使用素材不同的多個過濾器進行循環過濾。例如，較佳為將孔徑 50 nm 的聚乙烯製過濾器、孔徑 10 nm 的尼龍製過濾器、孔徑 3 nm 的聚乙烯製過濾器排列連接，進行 10 次以上的循環過濾。過濾器之間的壓力差越小越佳，通常為 0.1 MPa 以下，較佳為 0.05 MPa 以下，更佳為 0.01 MPa 以下。過濾器與填充噴嘴之間的壓力差亦越小越佳，通常為 0.5 MPa 以下，較佳為 0.2 MPa 以下，更佳為 0.1 MPa 以下。

抗蝕劑組成物的製造裝置的內部較佳為藉由氮氣等惰性氣體進行氣體置換。藉此，可抑制氧等活性氣體溶解於抗蝕劑組成物中。

將抗蝕劑組成物藉由過濾器過濾後填充到潔淨的容器中。填充到容器中的抗蝕劑組成物較佳為冷藏保存。藉此，可抑制經時引起的性能劣化。從組成物向容器中的填充完成到開始冷藏保存的時間越短越佳，通常為 24 小時以內，較佳為 16 小時以內，更佳為 12 小時以內，進而佳為 10 小時以內。保存溫度較佳為 0℃～15℃，更佳為 0℃～10℃，進而佳為 0℃～5℃。

【0360】 另外，作為減少各種材料中所含的金屬等雜質的方法，例如可列舉以下方法等：選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料的方法、對構成各種材料的原料進行過濾器過濾的方法、以及利用鐵氟龍（Teflon）（註冊商標）對裝置內進行加襯等且在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾的方法。

【0361】 除了過濾器過濾之外，亦可利用吸附材進行雜質的去除，亦可將過濾器過濾與吸附材組合使用。作為吸附材，可使用公知的吸附材，例如可使用矽膠及沸石等無機系吸附材、以及活性碳等有機系吸附材。為了減少所述各種材料中所含的金屬等雜質，必須防止製造步驟中的金屬雜質的混入。可測定用於清洗製造裝置的清洗液中所含的金屬成分的含量來確認是否自製造裝置中充分地去除了金屬雜質。使用後的清洗液中所含的金屬成分的含量較佳為 100 質量 ppt（兆分之一（parts per trillion））以下，更

佳為 10 質量 ppt 以下，進而佳為 1 質量 ppt 以下。

【0362】 為了防止伴隨著靜電的帶電、接下來產生的靜電放電引起的藥液配管及各種部件（過濾器、O 型環、管等）的故障，亦可於淋洗液等有機系處理液中添加導電性的化合物。導電性的化合物並無特別限制，例如可列舉甲醇。添加量並無特別限制，就維持較佳的顯影特性或淋洗特性的方面而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

作為藥液配管，例如可使用經 SUS（不鏽鋼）、或實施了防靜電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）被膜的各種配管。關於過濾器及 O 型環，亦同樣地可使用實施了防靜電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）。

【0363】 對於藉由本發明的方法而形成的圖案，可應用改善圖案的表面粗糙度的方法。作為改善圖案的表面粗糙度的方法，例如可列舉國際公開第 2014/002808 號中揭示的利用含有氫的氣體的電漿來處理圖案的方法。除此以外，亦可列舉日本專利特開 2004-235468 號公報、美國專利申請公開第 2010/0020297 號說明書、日本專利特開 2008-83384 號公報、以及國際光學工程學會會議記錄（Proc.of SPIE）Vol.8328 83280N-1「用於降低線寬粗糙度與增強蝕刻選擇性的極紫外線抗蝕劑硬化技術(EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement)」中記載的公知的方法。

【0364】 於所形成的圖案為線狀的情況下，利用圖案高度除以線寬所得的值求出的縱橫比較佳為 2.5 以下，更佳為 2.1 以下，進而佳為 1.7 以下。

於所形成的圖案為溝槽（槽）圖案狀或接觸孔圖案狀的情況下，利用圖案高度除以溝槽寬度或孔徑所得的值求出的縱橫比較佳為 4.0 以下，更佳為 3.5 以下，進而佳為 3.0 以下。

【0365】 本發明的圖案形成方法亦可用於定向自組裝（Directed Self-Assembly，DSA）中的引導圖案形成（例如，參照「ASC 奈米（ACS Nano）」Vol.4 No.8 4815-4823 頁）。

【0366】 另外，藉由所述方法而形成的圖案例如可用作日本專利特開平 3-270227 號公報及日本專利特開 2013-164509 號公報中揭示的間隔物製程的芯材（core）。

【0367】 另外，本發明亦有關於一種包含所述圖案形成方法的電子元件的製造方法、以及藉由所述製造方法製造的電子元件。

本發明的電子元件可較佳地搭載於電氣電子機器（家電、辦公自動化（Office Automation，OA）、媒體相關機器、光學用機器及通信機器等）中。

[實施例]

【0368】 以下，基於實施例來對本發明進一步進行詳細說明。以下的實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容及處理順序等只要不脫離本發明的主旨，則可適宜變更。因此，本發明的範圍不應由以下所示的實施例限定性地解釋。

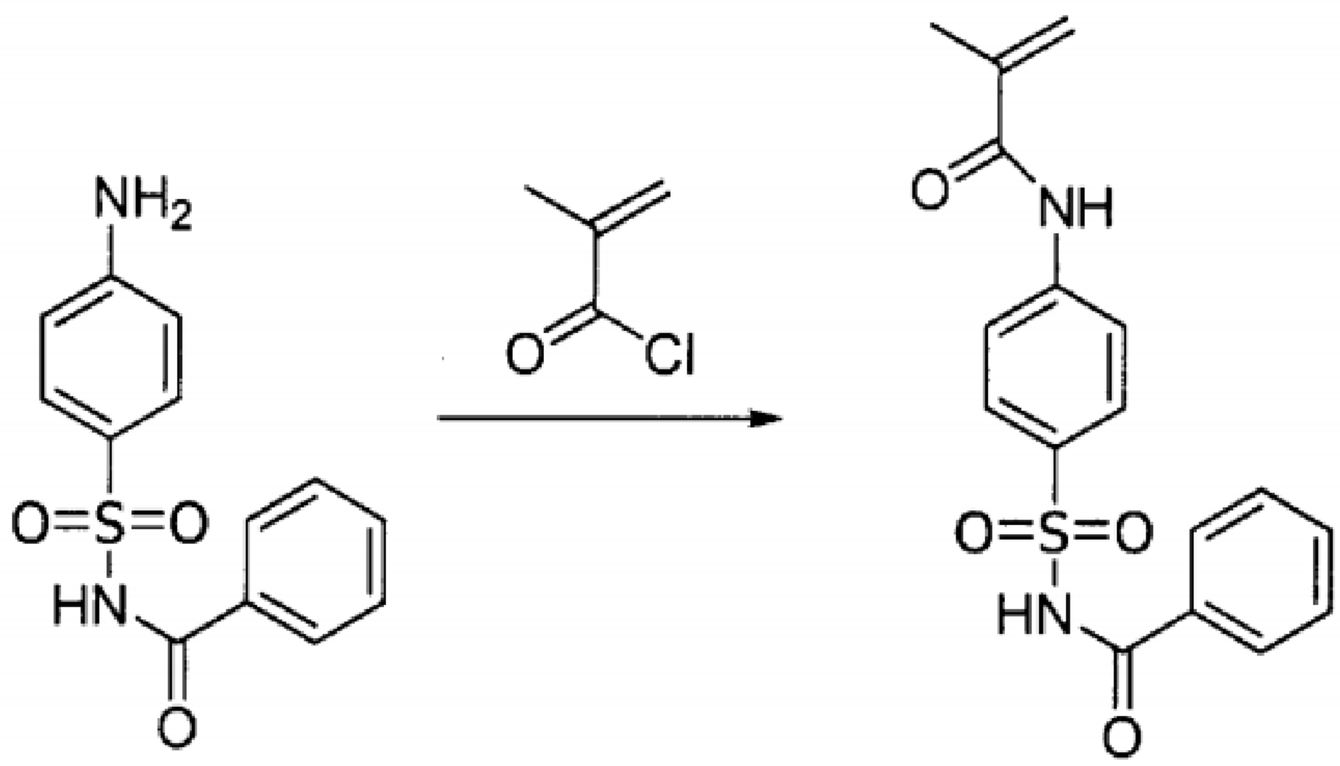
此外，只要無特別說明，則「份」、「%」為質量基準。

【0369】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的各種成分]

【0370】 〔樹脂（A）〕

＜單體（M1）的合成＞

【0371】 [化 54]



M1

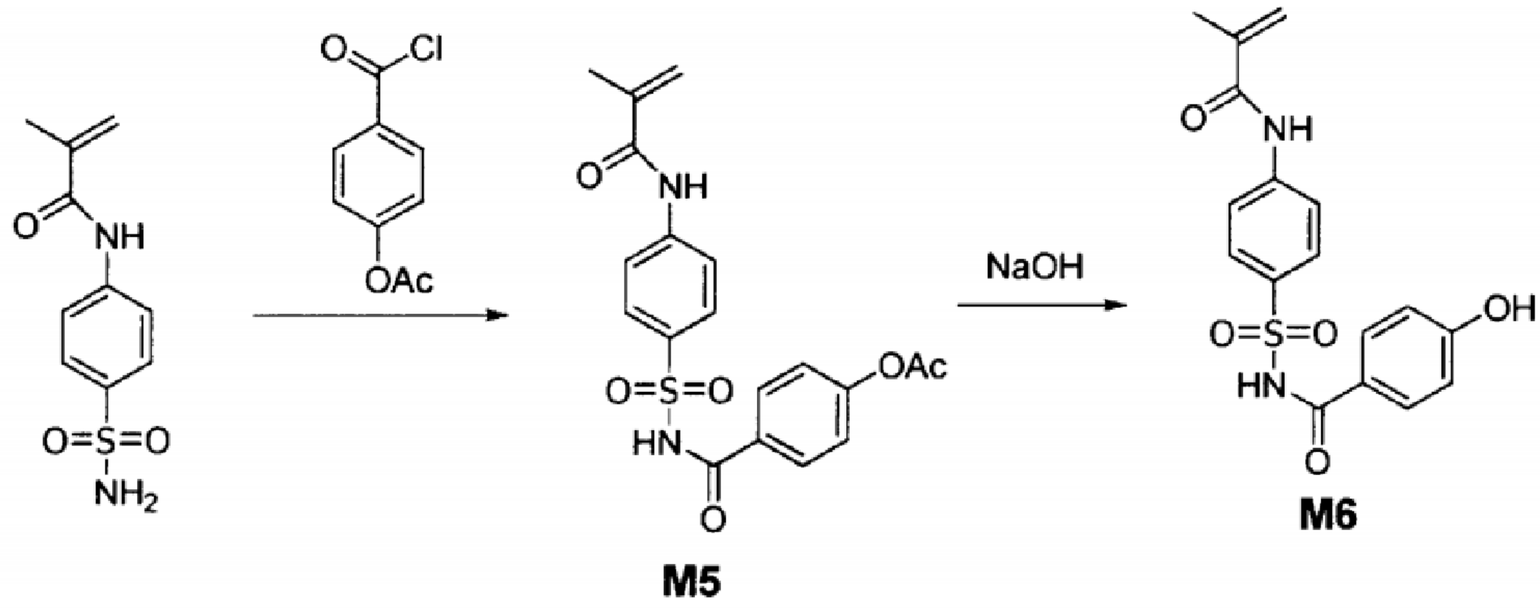
【0372】 向苯甲醯磺胺 39 g 中加入丙酮 310 ml 及 0.5 mol/l 氫氧化鈉水溶液 310 ml，在冰冷卻下攪拌的同時滴加甲基丙烯醯氯 15.6 g。在室溫（25℃）下攪拌 5 小時後，向反應液中加入 1 mol/l 鹽酸 20 ml，進行過濾。向得到的固體中加入丙酮 750 ml，邊攪拌邊加熱回流，過濾除去不溶物。一邊攪拌得到的丙酮溶液一邊加入 1000 ml 水，就會析出白色結晶，將其過濾，得到 25.0 g 單體（M1）（收率 51%）。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:12.45（br）、10.22（s）、7.94（m）、

7.86（d）、7.62（t）、7.49（t）、5.86（s）、5.60（s）、1.96（s）

【0373】 ＜單體（M6）的合成＞

【0374】 [化 55]



【0375】 （單體（M5）的合成）

向 4-乙醯氧基苯甲酸 25 g 中加入 150 ml 甲苯及 0.5 gN,N'-二甲基甲醯胺，再加入 19.8 g 亞硫醯氯，在 70℃下加熱攪拌 2 小時。冷卻到室溫（25℃）後，減壓蒸餾除去殘留的亞硫醯氯及溶媒，得到 4-乙醯氧基苯甲醯氯的甲苯溶液 30.3 g（濃度 91.7 質量%）。向 4-甲基丙烯醯胺苯磺醯胺 30g 中加入 N,N'-二甲基乙醯胺 180 ml、三乙胺 17.0 g、及 4-二甲基胺基吡啶 1.4 g，在冰冷卻下攪拌的同時，滴加全部的上述製備的 4-乙醯氧基苯甲醯氯的甲苯溶液。在室溫下攪拌 10 小時後，向 0.5 mol/l 鹽酸 1000 ml 中加入反應液，進行過濾，得到白色固體。向所述固體中加入丙酮 970 ml，邊攪拌邊加熱回流，過濾除去不溶物。一邊攪拌得到的丙酮溶液一邊加入 1100 ml 水，就會析出白色結晶，將其過濾。向該結

晶中加入乙酸乙酯/二異丙醚=80/20（質量比）的混合溶媒 350 g，進行攪拌並過濾，得到 16.0 g 單體（M5）（收率 32%）。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:12.48（br）、10.22（s）、8.01-7.88（m）、7.26（d）、5.86（s）、5.60（s）、2.29（s）、1.96（s）

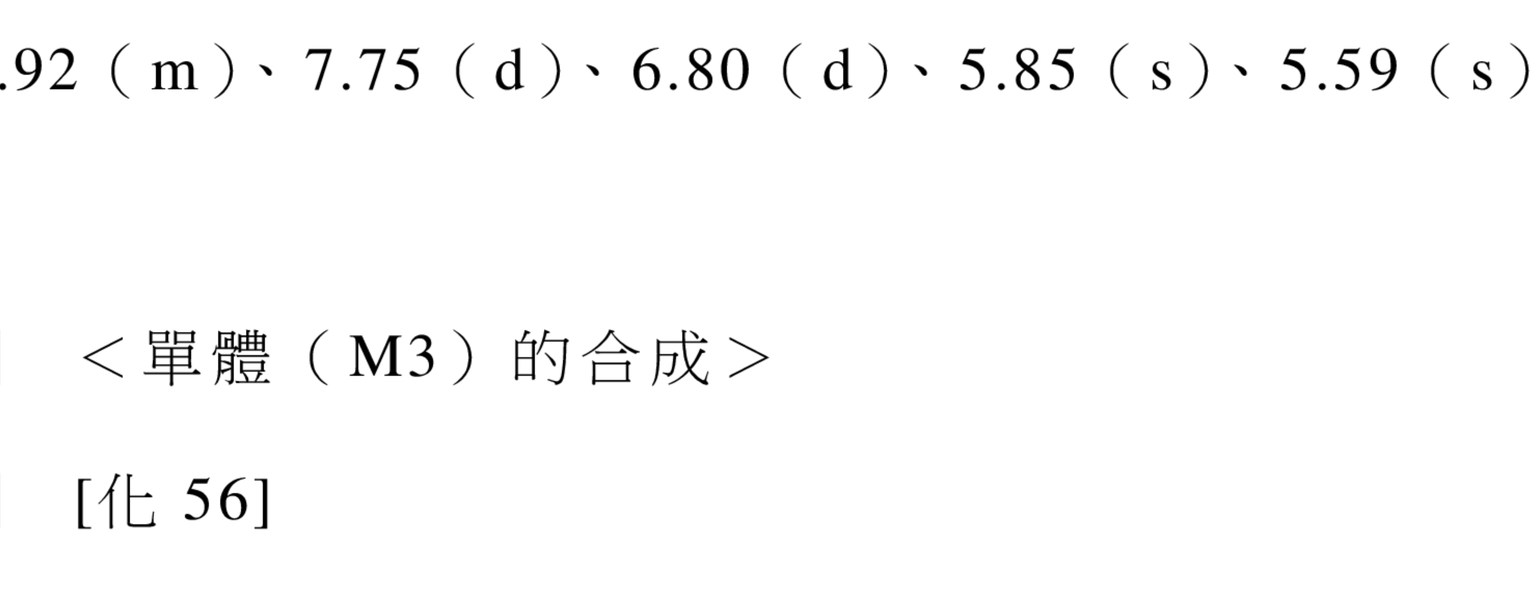
【0376】（單體 M6 的合成）

向 15 g 單體（M5）中加入 0.5 mol/l 氫氧化鈉水溶液 240 ml 及 80 ml 甲醇，在室溫下攪拌 5 小時。過濾反應液除去不溶物後，加入乙酸乙酯 300 ml 進行分液操作。向水層中加入水 600 ml，邊攪拌邊滴加濃鹽酸 36 ml，白色結晶析出。將其過濾，得到單體（M6）11.5 g（收率 86%）。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:12.11（br）、10.36（s）、10.20（s）、7.92（m）、7.75（d）、6.80（d）、5.85（s）、5.59（s）、1.95（s）

【0377】＜單體（M3）的合成＞

【0378】[化 56]



【0379】（單體 M11 的合成）

在 4-乙烯基磺酸鈉 40 g 中加入 370 ml 乙腈及 7.4 gN,N'-二甲基甲醯胺而得的溶液中，在冰冷卻下加入亞硫醯氯 47.7 g，在 50℃下加熱攪拌 4 小時。冷卻至室溫（25℃）後，在冰冷卻下向 92 g 氨水溶液（濃度 25 質量%）與 500 g 水的混合液中加入反應液，在室溫（25℃）下攪拌 1 小時。用 600 ml 乙酸乙酯萃取反應液兩次，將得到的有機層用水 600 ml 洗滌後，加入硫酸鈉。過濾硫酸鈉後減壓蒸餾除去溶媒，得到單體（M11）20.0 g（收率 56%）。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:7.79（d）、7.66（d）、7.35（br）、6.81（dd）、5.99（d）、5.42（d）

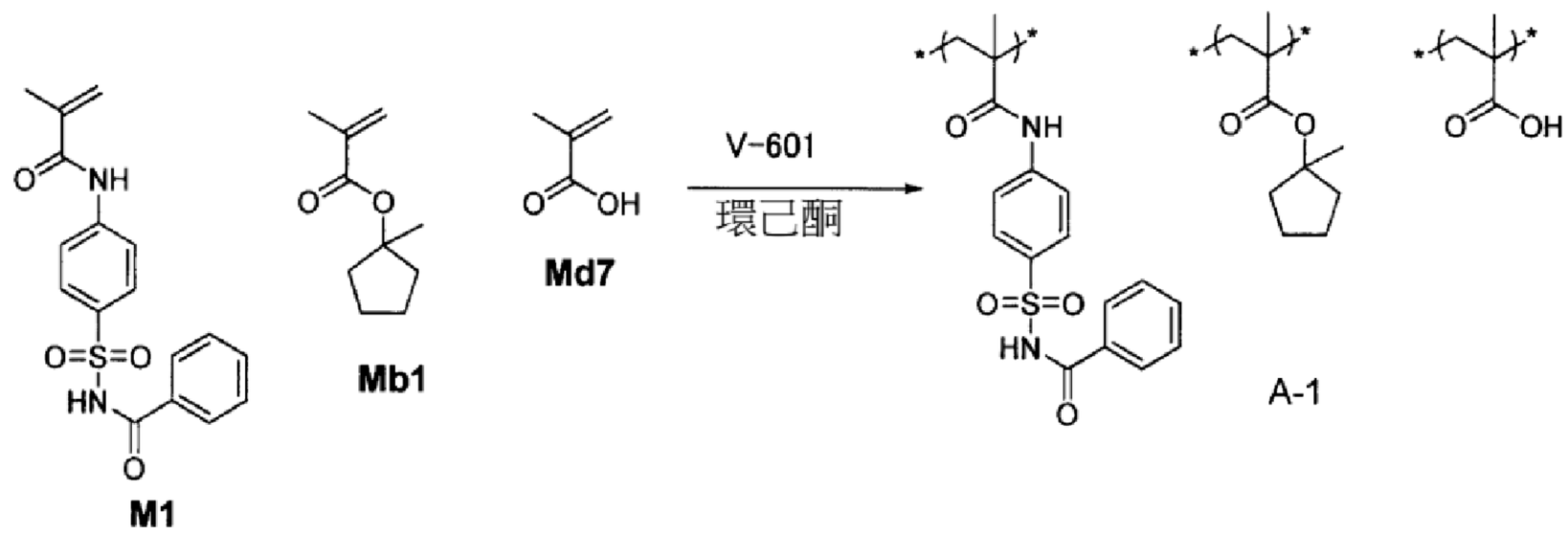
【0380】（單體 M3 的合成）

向單體（M11）15 g 中加入四氫呋喃 200 ml、三乙胺 10.8 g、4-二甲基胺基吡啶 1.0 g，在冰冷卻下攪拌的同時滴加氯化苯甲醯 12.7 g。在室溫（25℃）下攪拌 10 小時後，向反應液中加入水 400 ml，用乙酸乙酯 200 ml 進行兩次萃取。得到的有機層用水 200 ml 洗滌 3 次後，加入硫酸鈉。過濾硫酸鈉後減壓蒸餾除去溶媒，用矽膠管柱層析法（洗滌液:乙酸乙酯/正己烷=50/50（體積比））精製得到的殘留物。向管柱精製的固體中加入乙酸乙酯 25 ml，邊攪拌邊加熱回流。冷卻至室溫（25℃）後，加入正己烷 30 ml 時析出白色結晶，將其過濾，得到單體（M3）5.0 g（收率 21%）。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:12.54（br）、7.97（d）、7.86（d）、7.73（d）、7.63（t）、7.49（t）、6.84（dd）、6.04（d）、5.48（d）

【0381】 ＜樹脂（A-1）的合成＞

【0382】 [化 57]



【0383】 使 0.78 g 單體（M1）、7.8 g 單體（Mb1）、1.3 g 單體（Md7）、及 0.54 g 聚合起始劑 V-601（和光純藥工業（股）製造）溶解在 41.1 g 環己酮中。在反應容器中加入 17.8 g 環己酮及 3.12 g 單體（M1），在 85℃下加熱溶解，在氮氣氣氛下用 4 小時向 85℃的體系中滴加上述製備的單體與起始劑的混合溶液。將反應溶液加熱攪拌 2 小時後，將其放置冷卻至室溫（25℃）為止。將上述反應溶液滴加到 455 g 甲醇與水的混合溶媒（甲醇/水=40/60（質量比））中，使聚合物沈澱，進行過濾。將得到的聚合物溶解在丙酮 50 g 中，滴加到 455 g 正庚烷與乙酸乙酯的混合溶媒（正庚烷/乙酸乙酯=90/10（質量比））中。過濾沈澱的聚合物，使用上述正庚烷與乙酸乙酯的混合溶媒 195 g，進行過濾後的聚合物的洗滌。將洗滌後的聚合物在 40℃下送風乾燥，得到 10.0 g 樹脂（A-1）。由 GPC 所得的重量平均分子量為 13000，分子量分散度（Mw/Mn）

為 1.95。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:12.41、9.63、8.13-7.29、2.23-0.64

【0384】 除了變更使用的單體以外，用與上述樹脂 A-1 的合成例同樣的方法合成了表 1 所示的樹脂（A）。

樹脂（A）的組成比（莫耳比）藉由 ^{1}H-NMR 或 ^{13}C-NMR 測定而算出。

樹脂（A）的重量平均分子量（Mw:聚苯乙烯換算）、分散度（Mw/Mn）是藉由 GPC（溶媒:四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF））測定而算出。再者，表 1 中針對各樹脂示出了重複單元的組成比（莫耳比）、具有芳香族基的重複單元的含量（莫耳比）、重量平均分子量、分散度。

重複單元 1 對應於重複單元（a1）。

再者，樹脂（RA-1）～（RA-4）不是樹脂（A），但為了方便記載在表 1 中。

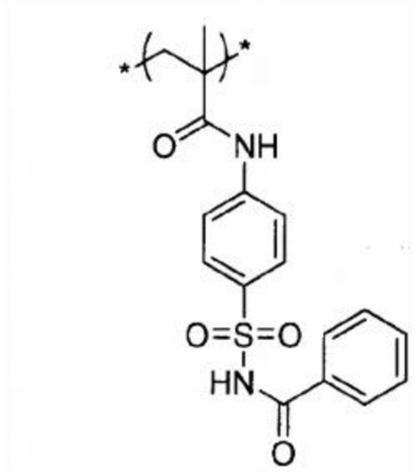
【0385】 [表 1]

No	重複單元 1		重複單元 2		重複單元 3		具有芳香族基的重複單元的含量（莫耳比）	組成比（莫耳比）	重量平均分子量	分散度
A-1	a1		b1		d7		15	a1/b1/d7=15/64/21	13000	1.95
A-2	a1		b1		d2		15	a1/b1/d2=15/72/13	13000	1.91
A-3	a1		b1		d10		16	a1/b1/d10=16/65/19	13000	1.89
A-4	a2		b1		d8		11	a2/b1/d8=11/68/21	12000	1.79
A-5	a2		b2		d7		16	a2/b2/d7=16/52/32	10000	1.84
A-6	a3		b1		d7		18	a3/b1/d7=18/62/20	11000	1.70
A-7	a3		b1				37	a3/b1=37/63	12000	1.75
A-8	a3	a11	b3		d2		37	a3/a11/b3/d2=19/18/49/14	11000	1.87
A-9	a4		b2		d8		21	a4/b2/d8=21/57/22	9500	1.85
A-10	a5		b6				28	a5/b6=28/72	12000	1.78
A-11	a6		b1				32	a6/b1=32/68	10500	1.71
A-12	a6		b5		d1		83	a6/b5/d1=27/56/17	10000	1.80
A-13	a6		b1		d6		39	a6/b1/d6=7/61/32	10000	1.82

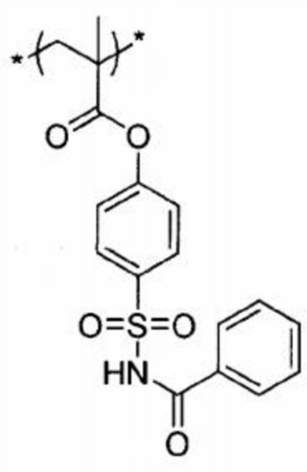
A-14	a7		b1		d4		48	a7/b1/d4=12/52/36	11000	1.84
A-15	a7		b2				34	a7/b2=34/66	9000	1.80
A-16	a8		b6		d13		17	a8/b6/d13=17/75/8	12000	1.86
A-17	a8		b4		d3		22	a8/b4/d3=22/58/20	13000	1.90
A-18	a9		b1		d2		13	a9/b1/d2=13/68/19	13500	1.87
A-19	a9		b2				38	a9/b2=38/62	10000	1.79
A-20	a10		b1		d6		39	a10/b1/d6=18/61/21	10500	1.85
A-21	a10		b1	b12	d5		71	a10/b1/b12/d5=18/29/25/28	11000	1.92
A-22	a11		b12		d5	d7	82	a11/b12/d5/d7=21/32/29/18	11000	1.90
A-23	a12		b6	b7	d3		16	a12/b6/b7/d3=16/49/11/24	12000	1.86
A-24	a13		b6				36	a13/b6=36/64	9500	1.76
A-25	a14		b2		d1		18	a14/b2/d1=18/62/20	12000	1.80
A-26	a15		b3		d2	d4	42	a15/b3/d2/d4=17/45/13/25	10000	1.86
A-27	a4	a16			d4		100	a4/a16/d4=23/21/56	9500	1.80
A-28	a17		b1		d5	d7	57	a17/b1/d5/d7=16/22/41/21	9500	1.78
A-29	a10	a18	b7		d4		86	a10/a18/b7/d4=23/23/14/40	10000	1.81
A-30	a19		b6		d14		18	a19/b6/d14=18/64/18	13000	1.87
A-31	a20		b8		d15		29	a20/b8/d15=29/57/14	9000	1.80
A-32	a21		b13		d6	d16	53	a21/b13/d6/d16=18/37/35/10	10000	1.90
A-33	a22		b1	b9	d9		17	a22/b1/b9/d9=17/55/13/15	13500	1.87
A-34	a23		b2		d12		20	a23/b2/d12=20/56/24	10000	1.78
A-35	a24		b10		d1		20	a24/b10/d1=20/64/16	12000	1.82
A-36	a25		b5				100	a25/b5=43/57	13500	1.74
A-37	a1		b3		d13		21	a1/b3/d13=21/59/20	9000	1.82
A-38	a1		b11		d4		100	a1/b11/d4=13/28/59	8500	1.70
A-39	a3		b3		d1	d13	22	a3/b3/d1/d13=22/56/15/7	9500	1.78
A-40	a3		b4		d4	d16	41	a3/b4/d4/d16=23/50/18/9	10000	1.78
A-41	a4		b3		d1		23	a4/b3/d1=23/60/17	9000	1.83
A-42	a6		b2		d2	d5	30	a6/b2/d2/d5=8/56/14/22	10000	1.86
A-43	a6		b4		d14		20	a6/b4/d14=20/60/20	11000	1.88
A-44	a10		b5		d2	d13	79	a10/b5/d2/d13=27/52/13/8	9000	1.82
A-45	a17		b11		d4		100	a17/b11/d4=12/20/68	8500	1.78
A-46	a18		b13		d14		18	a18/b13/d14=18/60/22	9000	1.74
A-47	a23		b3		d11	d16	19	a23/b3/d11/d16=19/60/11/10	9500	1.80
RA-1	ra1		b1		d7		0	ra1/b1/d7=20/60/20	12000	1.82
RA-2			b1		d4	d7	35	b1/d4/d7=49/35/16	12000	1.85
RA-3	ra1		b3		d1		0	ra1/b3/d1=21/61/18	9500	1.82
RA-4			b3		d1	d4	37	b3/d1/d4=49/14/37	9500	1.79

【0386】 以下，示出各樹脂（A-1～A-47、RA-1～RA-4）的各自具有的重複單元。

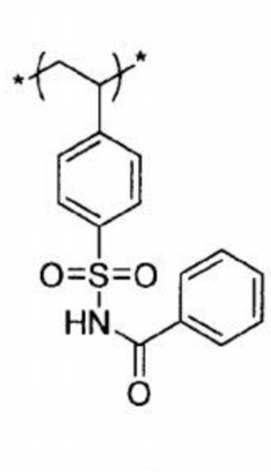
【0387】 [化 58]



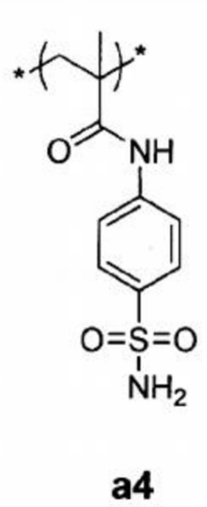
a1



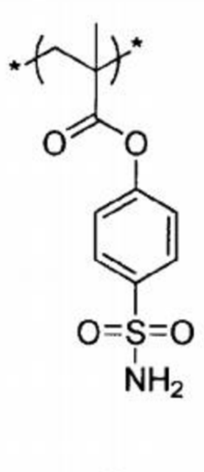
a2



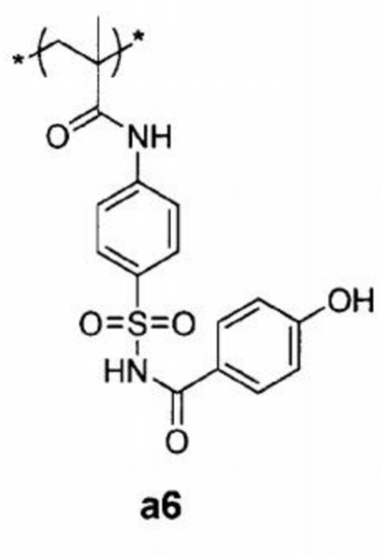
a3



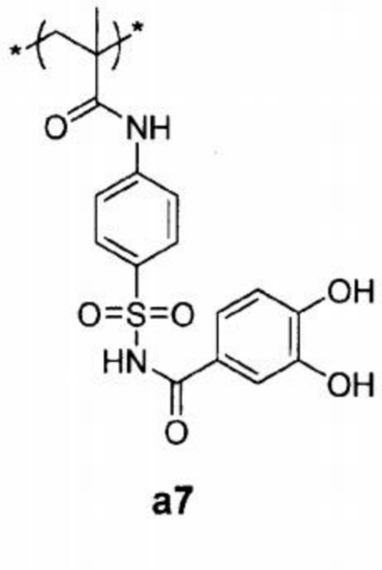
a4



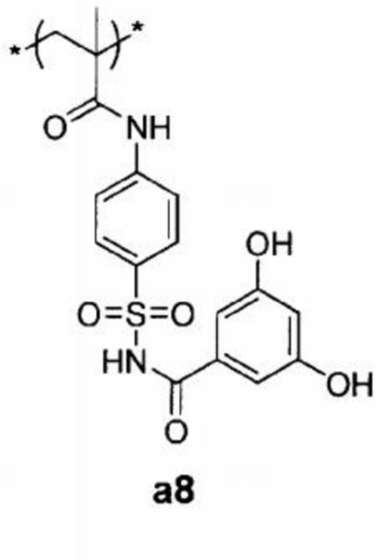
a5



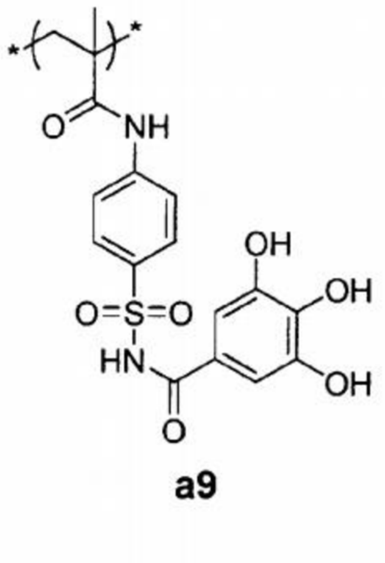
a6



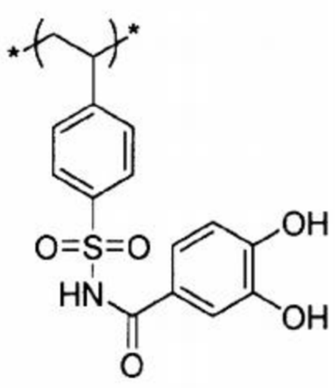
a7



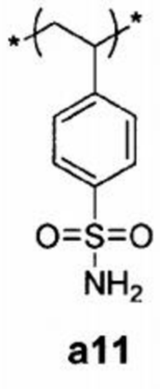
a8



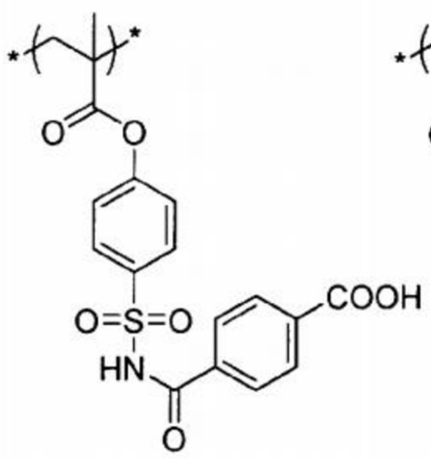
a9



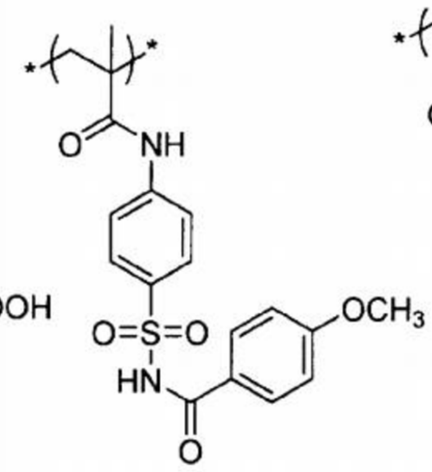
a10



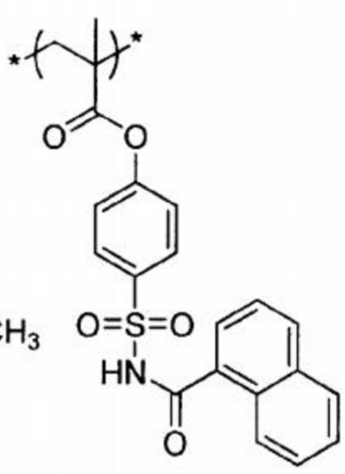
a11



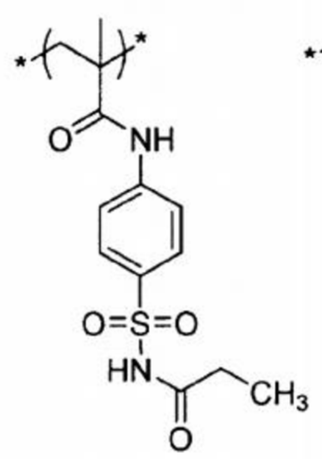
a12



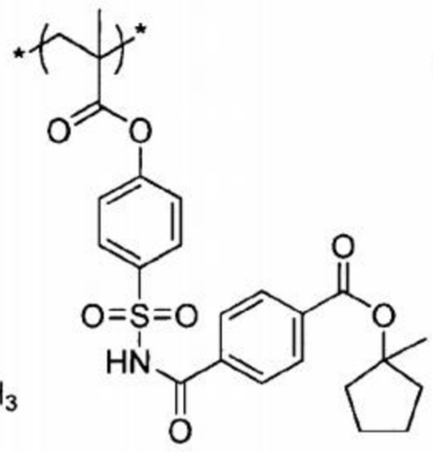
a13



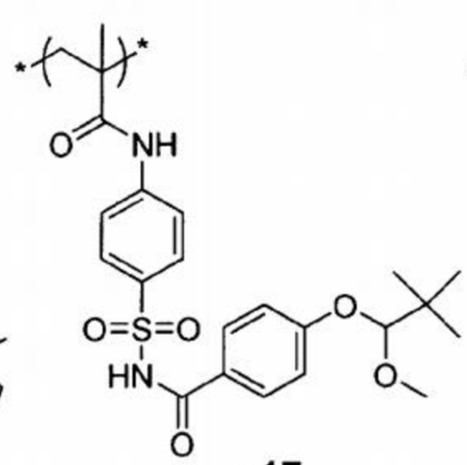
a14



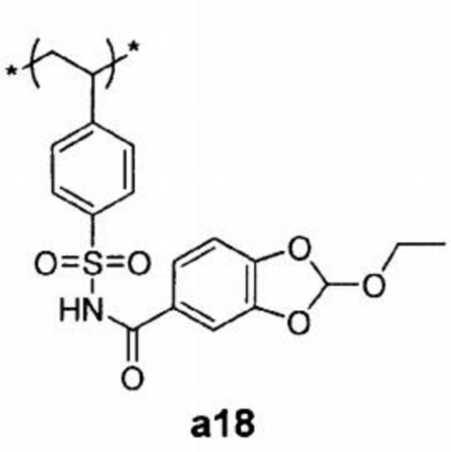
a15



a16

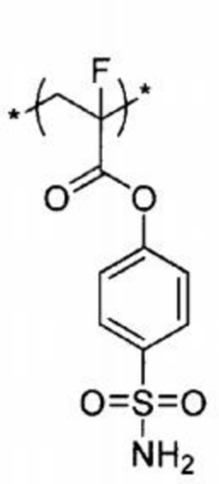


a17

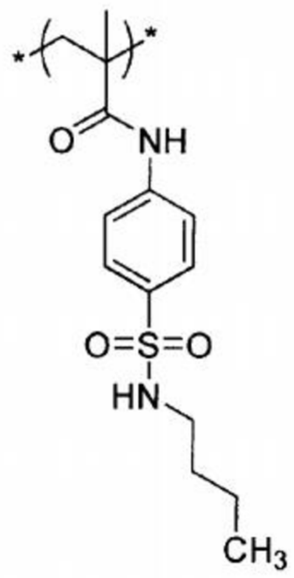


a18

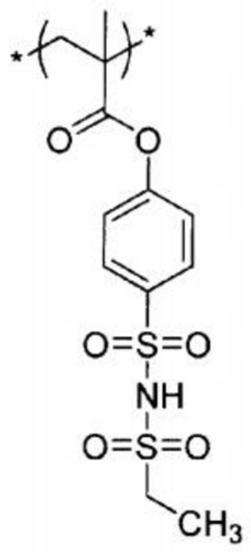
【0388】 [化 59]



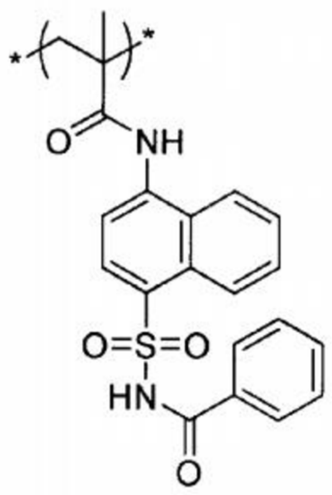
a19



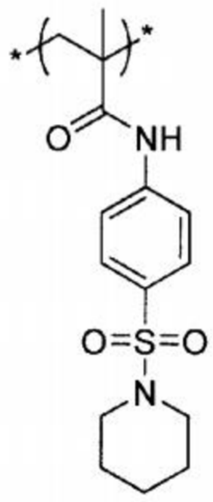
a20



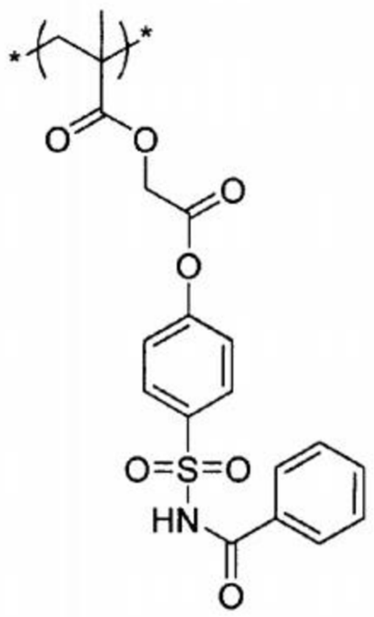
a21



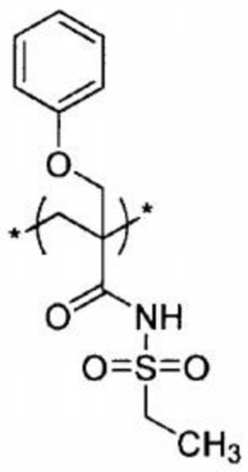
a22



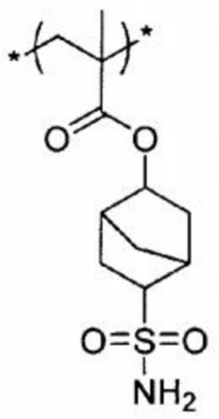
a23



a24

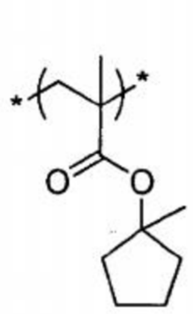


a25

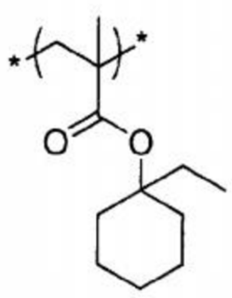


ra1

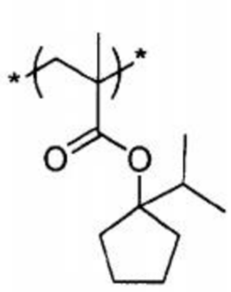
【0389】 [化 60]



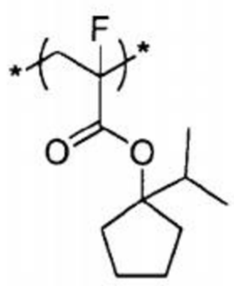
b1



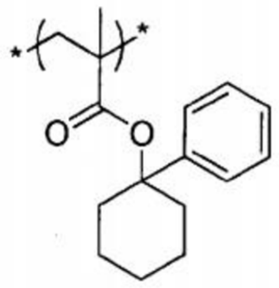
b2



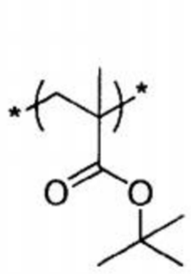
b3



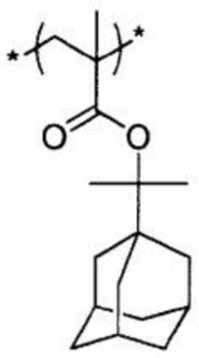
b4



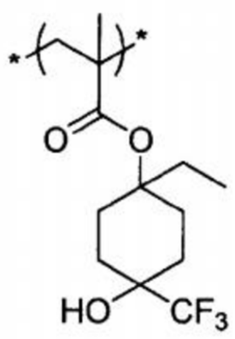
b5



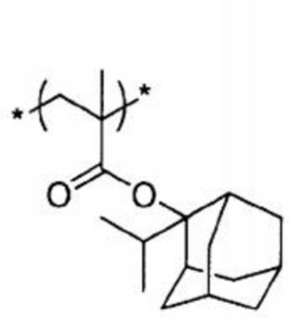
b6



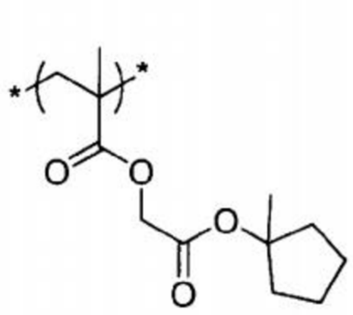
b7



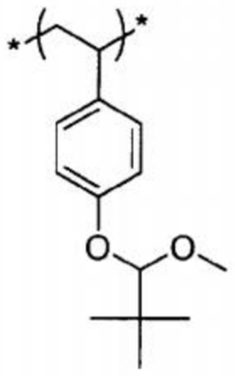
b8



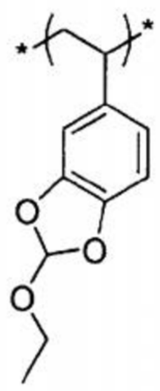
b9



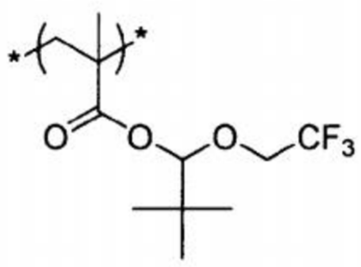
b10



b11

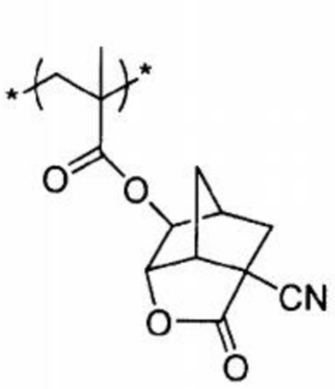


b12

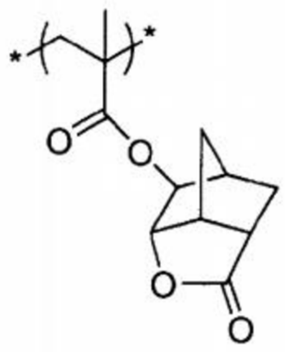


b13

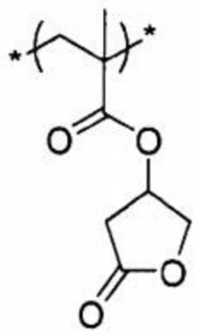
【0390】 [化 61]



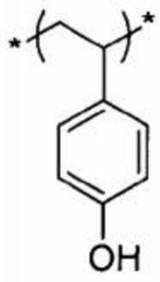
d1



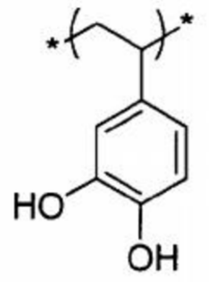
d2



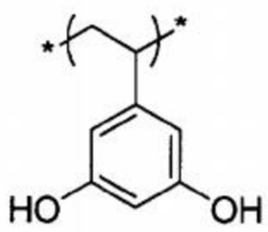
d3



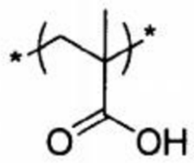
d4



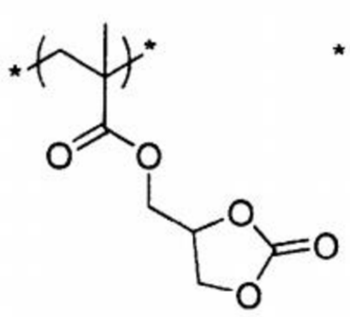
d5



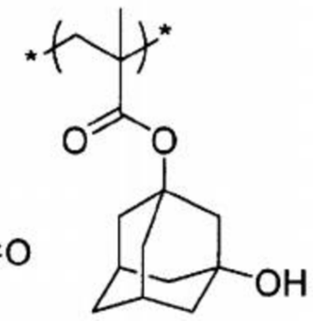
d6



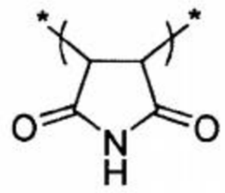
d7



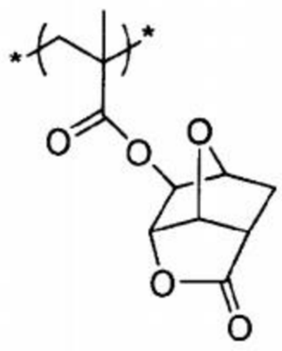
d8



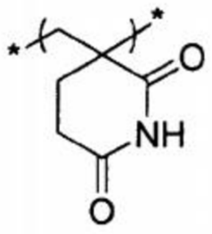
d9



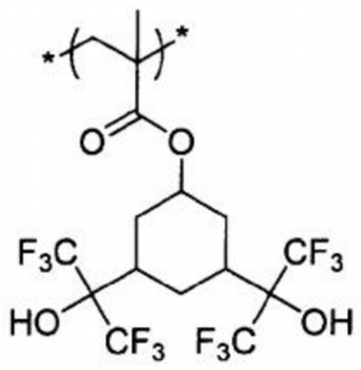
d10



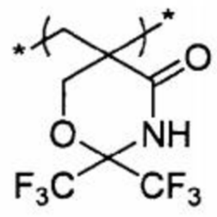
d11



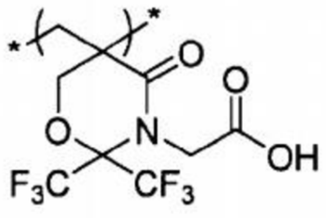
d12



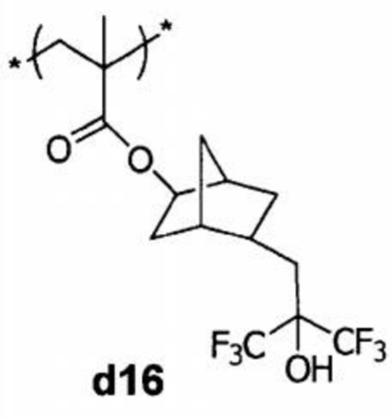
d13



d14



d15

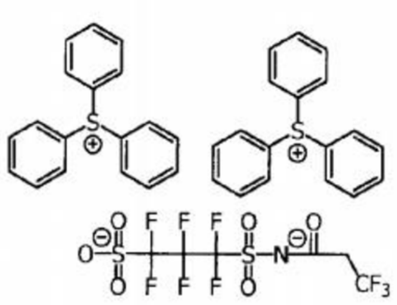


d16

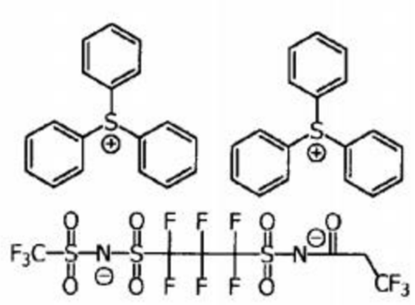
【0391】〔光酸產生劑〕

使用以下所示的光酸產生劑。

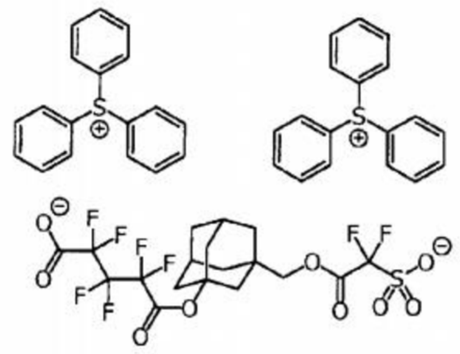
【0392】[化 62]



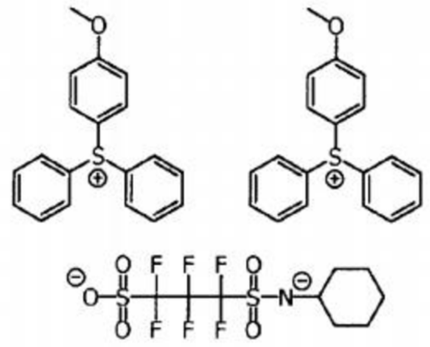
B-1



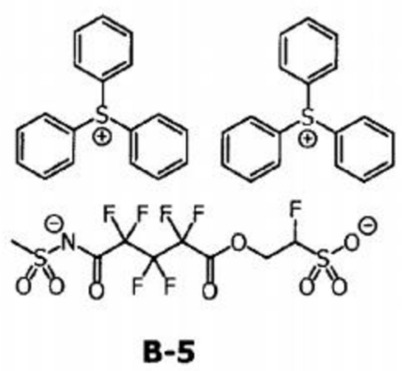
B-2



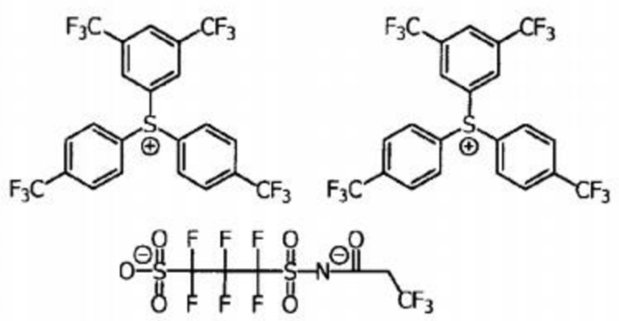
B-3



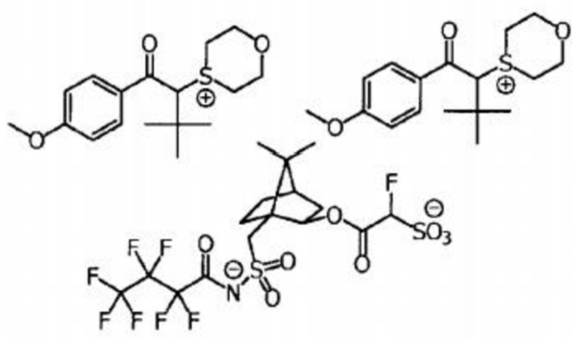
B-4



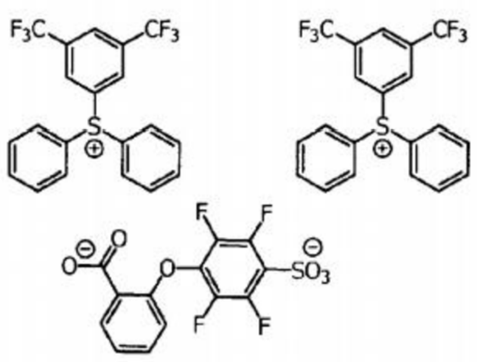
B-5



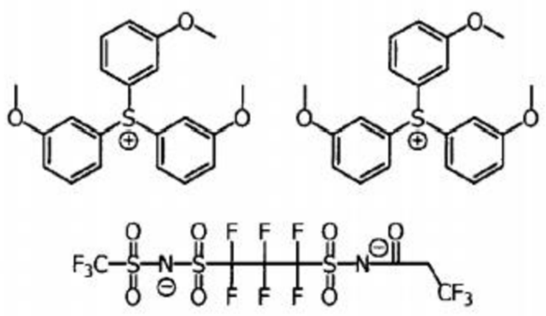
B-6



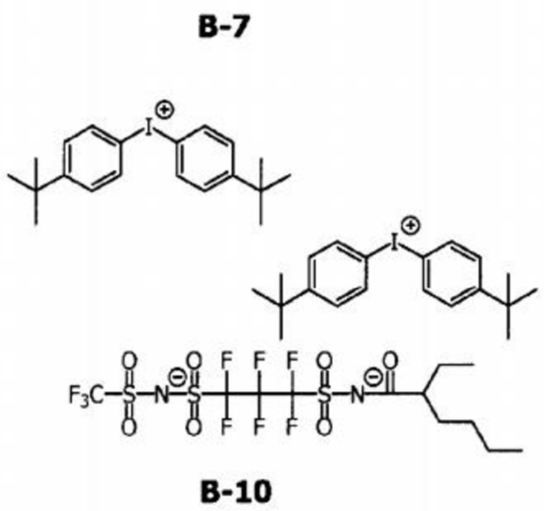
B-7



B-8

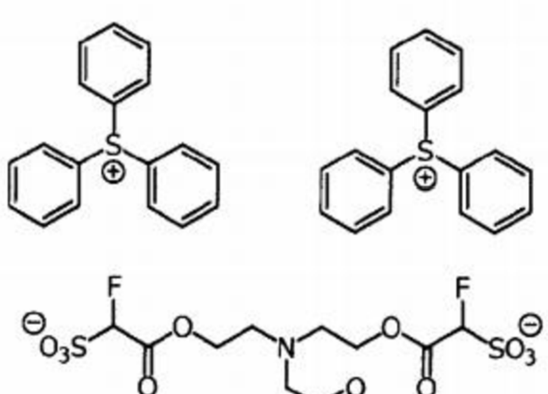


B-9

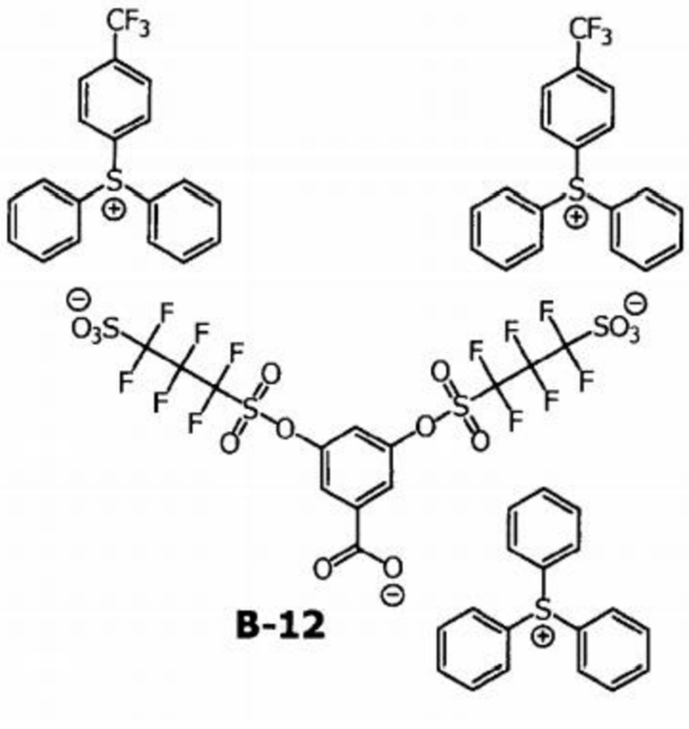


B-10

【0393】 [化 63]

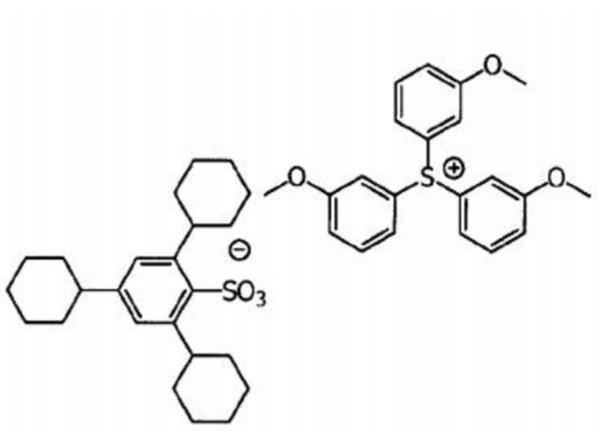


B-11

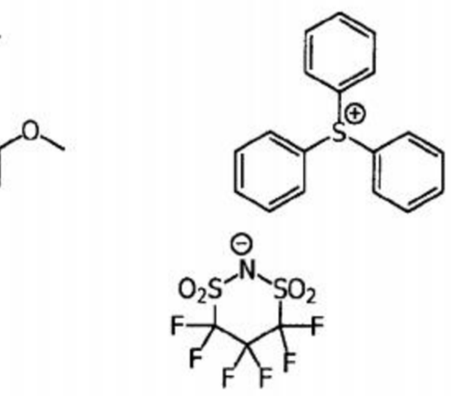


B-12

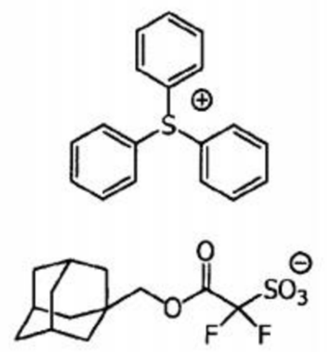
【0394】 [化 64]



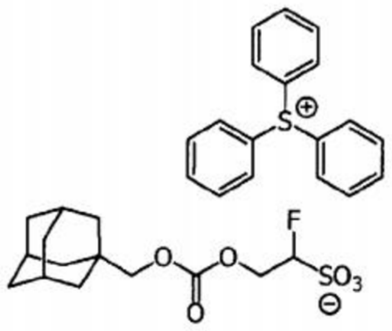
C-1



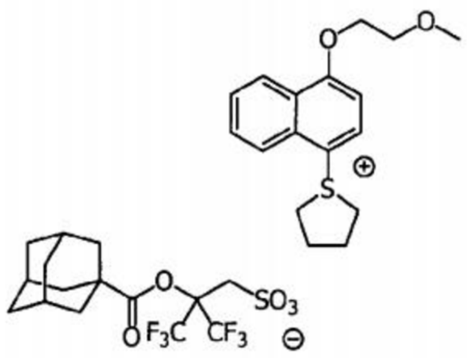
C-2



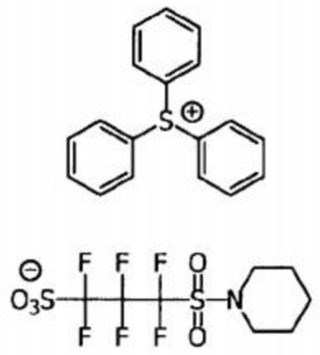
C-3



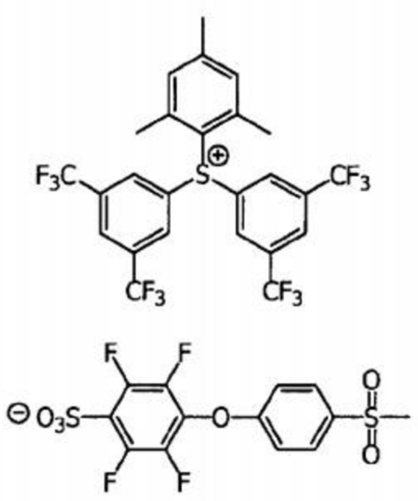
C-4



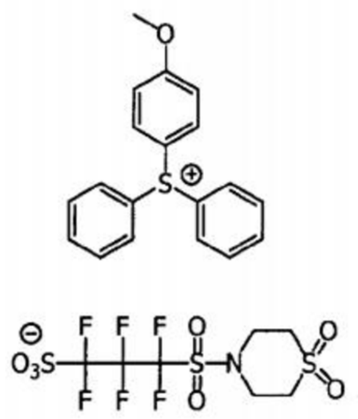
C-5



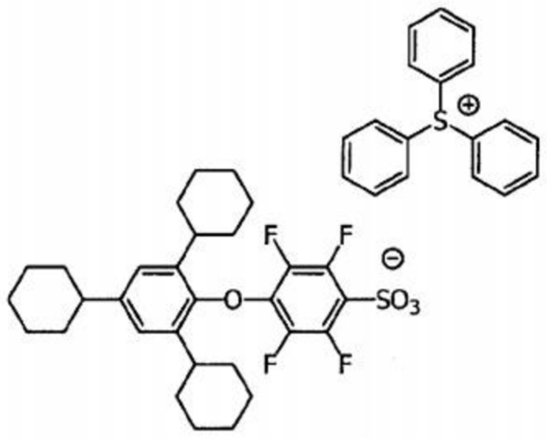
C-6



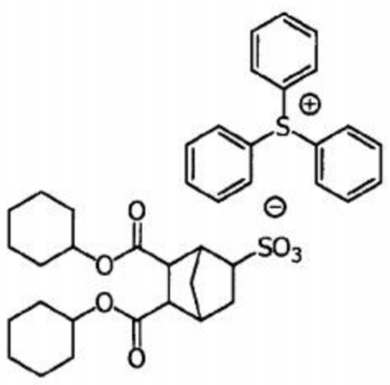
C-7



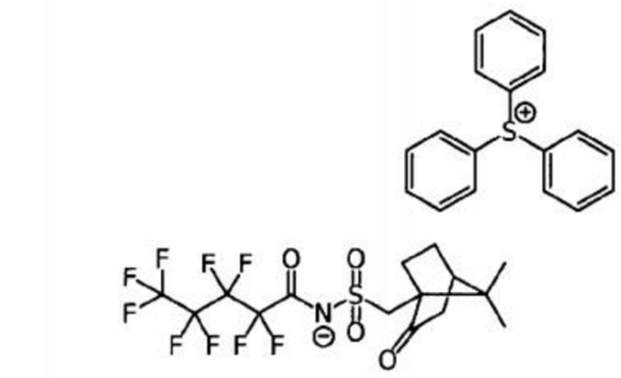
C-8



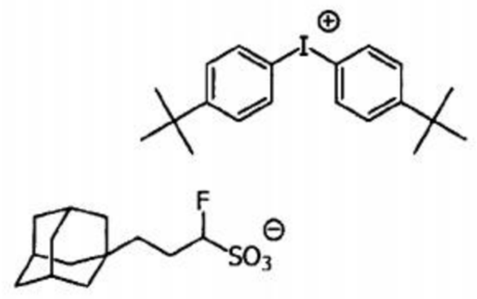
C-9



C-10

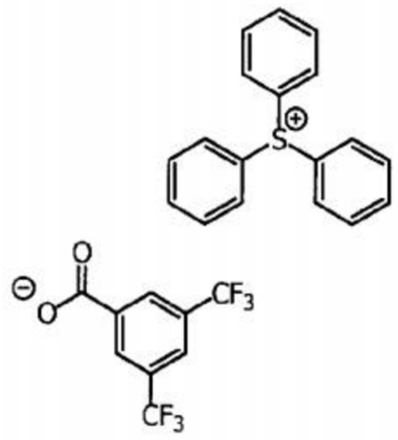


C-11

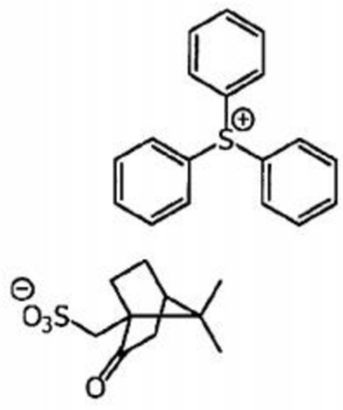


C-12

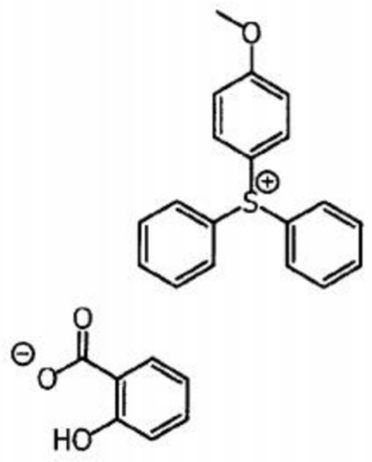
【0395】 [化 65]



C-13



C-14

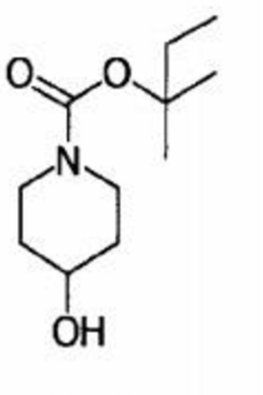


C-15

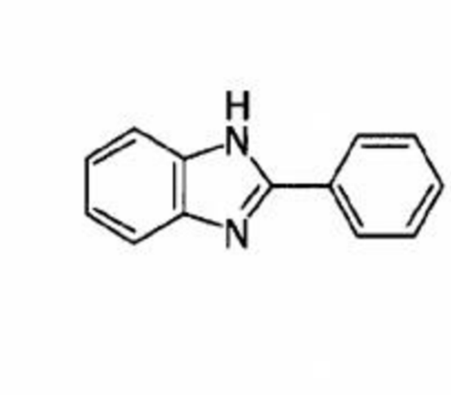
【0396】〔酸擴散控制劑〕

使用以下所示的酸擴散控制劑。

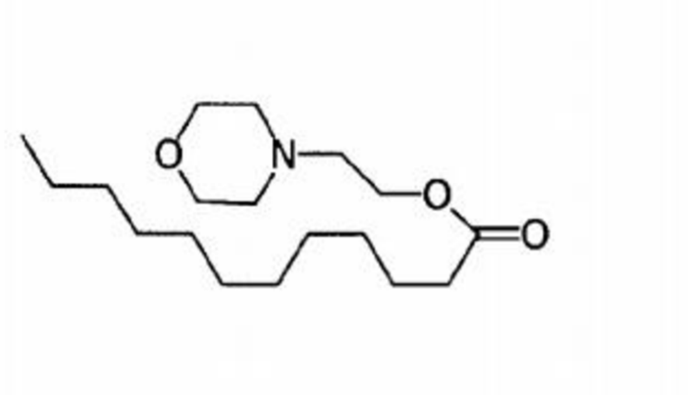
【0397】[化 66]



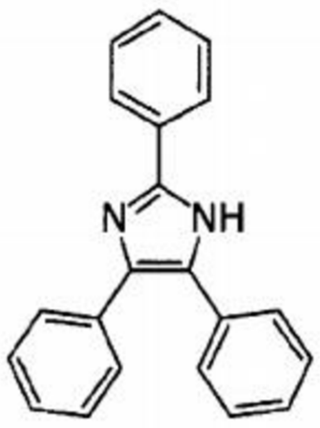
D-1



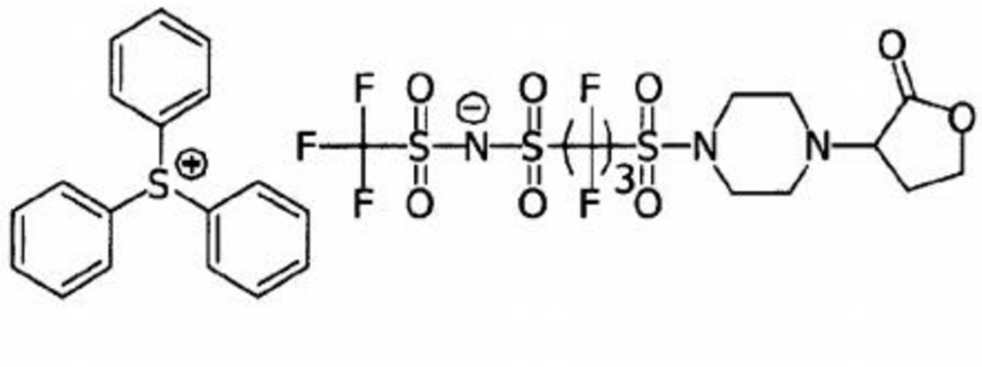
D-2



D-3



D-4



D-5

【0398】〔疏水性樹脂〕

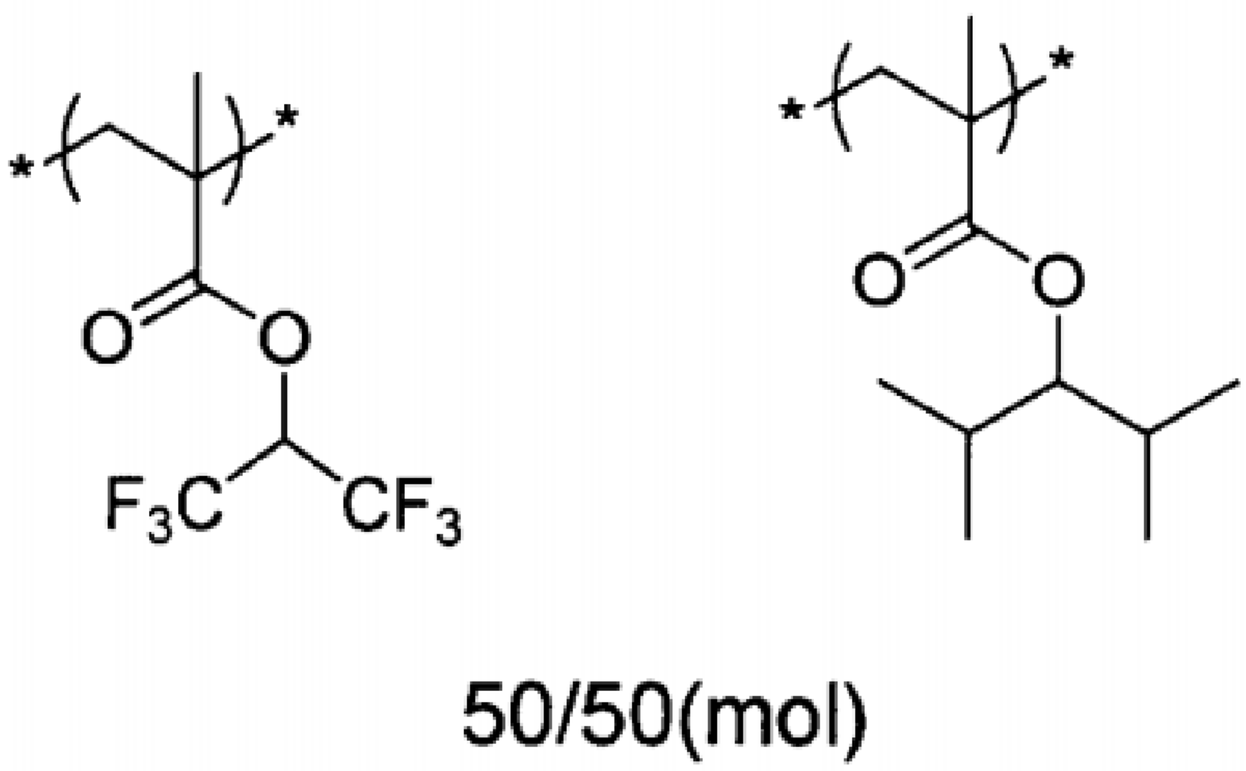
以下示出疏水性樹脂 E（樹脂 E-1）的結構。

再者，疏水性樹脂 E-1 的重量平均分子量（Mw）及分散度

（Mw/Mn）藉由 GPC（載體：四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF））進行測定（為聚苯乙烯換算量）。另外，樹脂的組成比（莫耳比）藉由 ^{13}C-NMR 進行測定。

疏水性樹脂 E-1 的重量平均分子量（Mw）為 15000，分散度（Mw/Mn）為 1.50，組成比以莫耳比計為 50/50。

【0399】 [化 67]



50/50(mol)

E-1

【0400】 〔界面活性劑〕

使用以下所示的界面活性劑。

W-1：美格夫克（MEGAFACE）F176（迪愛生（DIC）（股）製造；氟系）

W-2：美格夫克（MEGAFACE）R08（DIC（股）製造）（氟系及矽系）

【0401】〔溶劑〕

使用以下所示的溶劑。

F-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

F-2：丙二醇單甲醚（PGME）

F-3：丙二醇單乙醚（PGEE）

F-4：環己酮

F-5：環戊酮

F-6：2-庚酮

F-7：乳酸乙酯

F-8：γ-丁內酯

F-9：碳酸伸丙酯

【0402】[抗蝕劑組成物的製備]

以固體成分濃度成為2.0質量%的方式混合表2中所示的各成分。繼而，將所得的混合液按照最初為孔徑 50 nm 的聚乙烯製過濾器、其次為孔徑 10 nm 的尼龍製過濾器、最後為孔徑 5 nm 的聚乙烯製過濾器的順序進行過濾，藉此製備感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為抗蝕劑組成物）。

再者，於抗蝕劑組成物中，所謂固體成分，是指溶劑以外的所有成分。於實施例及比較例中使用所得的樹脂組成物。

以下的「樹脂（A）」欄、「光酸產生劑（B）」欄、「酸擴散控制劑（D）」欄、「疏水性樹脂（E）」欄及「界面活性劑」欄中記載的各成分的含量（添加量）表示各成分相對於全部固體成分的比

例（質量%）。

【0403】 [表 2]

組成物	樹脂(A)		光酸產生劑(B)				酸擴散控制劑(D)		疏水性樹脂(E)		界面活性劑		溶劑
	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類(質量比)
R-1	A-1	77	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50
R-2	A-1	77	B-1	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F7/F8=70/30
R-3	A-1	77	無	-	C-3	22	D-4	1	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-4	A-2	77	B-6	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F5=60/40
R-5	A-2	77	無	-	C-6/C-13	20/2	無	-	E-1	1	無	-	F1/F6=80/20
R-6	A-3	77	B-2	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=60/40
R-7	A-3	77	B-6	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-8	A-4	77	無	-	C-3/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F7=100
R-9	A-4/A-7	39/38	無	-	C-3/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F2/F4=70/20/10
R-10	A-5	77	B-8	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=80/20
R-11	A-6	77	B-4	20	C-8	3	無	-	無	-	無	-	F1/F4=70/30
R-12	A-7	77	B-2	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F5=50/50
R-13	A-7	77	無	-	C-6/C-10	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F8=80/20
R-14	A-8	77	無	-	C-1	22	D-5	1	無	-	無	-	F2/F8=60/40
R-15	A-9	77	B-3	20	C-6	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=50/50
R-16	A-10	77	無	-	C-2	22	D-2	1	無	-	無	-	F5/F7=30/70
R-17	A-11	77	B-1	20	C-6	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-18	A-11	77	B-6	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F2/F8=70/25/5
R-19	A-12	77	B-8	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F3/F7=40/60
R-20	A-12	77	無	-	C-7	22	D-4	1	無	-	無	-	F1/F4=70/30
R-21	A-13	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50
R-22	A-14	77	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F5=60/40
R-23	A-14	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F2/F8=95/5
R-24	A-15	77	B-9	20	C-1	3	無	-	無	-	無	-	F1/F5=60/40
R-25	A-15	77	B-11	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F2=80/20
R-26	A-16	77	無	-	C-2/C-10	21/2	無	-	無	-	無	-	F7/F9=60/40
R-27	A-17	77	無	-	C-5	22	D-3	1	無	-	無	-	F2/F8=50/50
R-28	A-18	77	B-6	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F6=70/30
R-29	A-18	77	無	-	C-6/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F7=80/20
R-30	A-19	77	B-6	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F2=70/30
R-31	A-19	77	B-5	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F8=80/20
R-32	A-20	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-33	A-20	77	B-9	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F2/F4=70/25/5
R-34	A-21	77	B-2	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F6=80/20

【0404】 [表 2（續）]

組成物	樹脂(A)		光酸產生劑(B)				酸擴散控制劑(D)		疏水性樹脂(E)		界面活性劑		溶劑
	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類(質量比)
R-35	A-22	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F1/F2=75/25
R-36	A-23	77	無	-	C-8/C-15	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F7=60/40
R-37	A-24	77	B-4	20	C-8	3	無	-	無	-	無	-	F1/F4=70/30
R-38	A-25	77	無	-	C-9/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-39	A-26	77	無	-	C-1	22	D-5	1	無	-	無	-	F2/F8=90/10
R-40	A-27	76.9	無	-	C-7	22	D-4	1	無	-	W-1	0.1	F1/F2/F4=70/20/10
R-41	A-28	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-42	A-29	77	B-8	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F8=50/50
R-43	A-30	77	B-9	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50
R-44	A-31	77	無	-	C-6/C-14	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F6=85/15
R-45	A-32	77	無	-	C-3	22	D-1	1	無	-	無	-	F3/F7=50/50
R-46	A-33	77	B-10	20	C-12	3	無	-	無	-	無	-	F7/F9=50/50
R-47	A-34	77	B-12	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=60/40
R-48	A-35	77	無	-	C-8/C-15	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F4=80/20
R-49	A-36	77	B-7	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50
R-50	A-37	77	B-1	20	C-9	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-51	A-37	77	B-6	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F2=80/20
R-52	A-37	77	無	-	C-9/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F2/F8=90/10
R-53	A-38	77	無	-	C-1	22	D-5	1	無	-	無	-	F1/F5=60/40
R-54	A-38/A-42	39/38	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F3/F7=50/50
R-55	A-39	77	B-5	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50
R-56	A-40	77	B-8	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-57	A-41	77	B-7	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F5/F7=30/70
R-58	A-42	77	無	-	C-9/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F8=80/20
R-59	A-43	76.9	無	-	C-4	22	D-5	1	無	-	W-2	0.1	F1/F7=60/40
R-60	A-44	77	B-3	20	C-9	3	無	-	無	-	無	-	F2/F8=95/5
R-61	A-45	77	無	-	C-5	22	D-4	1	無	-	無	-	F7/F9=60/40
R-62	A-46	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F1/F6=70/30
R-63	A-47	77	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=50/50
CR-1	RA-1	77	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
CR-2	RA-2	77	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F2=70/30
CR-3	RA-3	77	B-7	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F5=60/40
CR-4	RA-4	77	B-7	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50

【0405】 [圖案形成]

〔EUV 曝光、有機溶劑顯影〕

於矽晶圓上塗佈下層膜形成用組成物 AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造），在 205℃下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 20 nm 的基底膜。於其上塗佈表 3 所示的抗蝕劑組成物（抗蝕劑組成物的組成參照表 2），在 100℃下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 30 nm 的抗蝕劑膜。

使用 EUV 曝光裝置（埃庫斯泰克（Exitech）公司製造、微型曝光設備（Micro Exposure Tool）、NA 0.3、四極（Quadrupole）、外西格瑪 0.68、內西格瑪 0.36），對所得的具有抗蝕劑膜的矽晶圓進行圖案照射。再者，作為遮罩（reticle），使用線尺寸=20 nm、且線：空間=1：1 的遮罩（mask）。

於將曝光後的抗蝕劑膜在 90℃下進行 60 秒烘烤後，利用乙酸正丁酯顯影 30 秒，將其旋轉乾燥而獲得負型的圖案。

【0406】 〔評價〕

[粗糙度性能]（線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能）

針對以解析線寬為平均 20 nm 的線圖案時的最佳曝光量進行解析的 20 nm（1：1）的線與空間圖案，使用測長掃描式電子顯微鏡（SEM（日立製作所（股）的 S-9380II））自圖案上部進行觀察時，在 50 個部位觀測線寬，用 3σ 評價其測定偏差，並設為 LWR（nm）。值越小，表示性能越良好。

【0407】 [傾倒前線寬]

一邊改變曝光量，一邊測量了線與空間圖案的線寬。此時，將在 10 μm 見方範圍內圖案無傾倒地解析的最小線寬的平均值作為傾倒前線寬。該值越小，表示圖案傾倒的裕度越大，性能越好。

【0408】 [橋接前線寬]

一邊改變曝光量，一邊測量了線與空間圖案的線寬。此時，將在 10 μm 見方範圍內無橋接地解析的最大線寬的平均值作為橋接前線寬。該值越大，表示對於橋接的裕度越大，性能越好。

【0409】 [解析性的裕度]

是自上述橋接前線寬減去上述傾倒前線寬的值，值越大，解析性的裕度越寬，越較佳。

【0410】 將評價結果示於表 3 中。

【0411】 [表 3]

	組成物	LWR	傾倒前線寬（nm）	橋接前線寬（nm）	解析性的裕度（nm）
實施例 1-1	R-1	3.0	19	26	7
實施例 1-2	R-2	3.0	19	26	7
實施例 1-3	R-3	3.1	19	26	7
實施例 1-4	R-4	3.1	19	26	7
實施例 1-5	R-5	3.0	19	26	7
實施例 1-6	R-6	3.2	19	26	7
實施例 1-7	R-7	2.9	19	26	7
實施例 1-8	R-8	3.3	20	26	6
實施例 1-9	R-9	3.0	19	26	7
實施例 1-10	R-10	3.1	19	26	7
實施例 1-11	R-11	3.0	19	26	7
實施例 1-12	R-12	3.1	19	26	7
實施例 1-13	R-13	3.2	19	26	7
實施例 1-14	R-14	3.2	19	26	7
實施例 1-15	R-15	3.4	20	25	5
實施例 1-16	R-16	3.5	20	25	5
實施例 1-17	R-17	3.0	19	26	7
實施例 1-18	R-18	2.9	19	26	7
實施例 1-19	R-19	3.1	19	26	7
實施例 1-20	R-20	3.2	19	26	7

實施例 1-21	R-21	3.5	21	26	5
實施例 1-22	R-22	3.0	19	26	7
實施例 1-23	R-23	3.0	19	26	7
實施例 1-24	R-24	3.2	19	26	7
實施例 1-25	R-25	3.1	19	26	7
實施例 1-26	R-26	3.3	19	26	7
實施例 1-27	R-27	3.2	19	26	7
實施例 1-28	R-28	3.1	19	26	7
實施例 1-29	R-29	3.2	19	26	7
實施例 1-30	R-30	3.0	19	26	7
實施例 1-31	R-31	3.1	19	26	7
實施例 1-32	R-32	3.0	19	26	7
實施例 1-33	R-33	3.0	19	26	7
實施例 1-34	R-34	3.1	19	26	7
實施例 1-35	R-35	3.5	20	25	5
實施例 1-36	R-36	3.2	19	26	7
實施例 1-37	R-37	3.0	19	26	7
實施例 1-38	R-38	3.2	19	26	7
實施例 1-39	R-39	3.2	19	26	7
實施例 1-40	R-40	3.6	20	25	5
實施例 1-41	R-41	3.0	19	26	7
實施例 1-42	R-42	3.0	19	26	7
實施例 1-43	R-43	3.5	20	25	5
實施例 1-44	R-44	3.6	20	25	5
實施例 1-45	R-45	3.6	20	25	5
實施例 1-46	R-46	3.8	21	24	3
實施例 1-47	R-47	3.8	21	24	3
實施例 1-48	R-48	4.1	22	24	2
實施例 1-49	R-49	4.0	22	24	2
比較例 1-1	CR-1	4.4	23	23	0
比較例 1-2	CR-2	4.6	25	25	0

【0412】 如所述表 3 所示，關於本發明的抗蝕劑組成物，確認了於利用有機溶劑顯影形成圖案的情況下，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬，從而解析性的裕度優異、進而粗糙度性能優異。另一方面，比較例的抗蝕劑組成物中，該些性能不充分。

【0413】 〔EUV 曝光、鹼顯影〕

於矽晶圓上塗佈下層膜形成用組成物 AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造），在 205℃下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 20 nm 的基底膜。於其上塗佈表 4 所示的抗蝕劑組成物（抗蝕劑組成物的組成參照表 2），在 100℃下進行 60 秒烘烤，形成膜

厚 30 nm 的抗蝕劑膜。

使用 EUV 曝光裝置（埃庫斯泰克（Exitech）公司製造、微型曝光設備（Micro Exposure Tool）、NA 0.3、四極、外西格瑪 0.68、內西格瑪 0.36），對具有所得的抗蝕劑膜的矽晶圓進行圖案照射。再者，作為遮罩（reticle），使用線尺寸=20 nm、且線：空間=1：1 的遮罩（mask）。

於將曝光後的抗蝕劑膜在 90℃下進行 60 秒烘烤後，利用氫氧化四甲基銨水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒，繼而利用純水淋洗 30 秒。然後，將其旋轉乾燥而獲得正型的圖案。

與所述同樣地，進行了粗糙度性能、傾倒前線寬、橋接前線寬、及解析性的裕度的評價。

【0414】 將評價結果示於下述表 4 中。

【0415】 [表 4]

	組成物	LWR	傾倒前線寬（nm）	橋接前線寬（nm）	解析性的裕度（nm）
實施例 2-1	R-50	2.9	18	26	8
實施例 2-2	R-51	2.8	18	26	8
實施例 2-3	R-52	3.1	18	26	8
實施例 2-4	R-53	3.2	18	26	8
實施例 2-5	R-54	3.0	18	26	8
實施例 2-6	R-55	3.0	18	26	8
實施例 2-7	R-56	3.0	18	26	8
實施例 2-8	R-57	3.4	19	25	6
實施例 2-9	R-58	3.4	19	26	7
實施例 2-10	R-59	3.1	18	26	8
實施例 2-11	R-60	3.0	18	26	8
實施例 2-12	R-61	3.2	18	26	8
實施例 2-13	R-62	2.9	18	26	8
實施例 2-14	R-63	3.7	20	24	4
比較例 2-1	CR-3	4.5	23	23	0
比較例 2-2	CR-4	4.6	24	24	0

【0416】 如所述表 4 所示，關於本發明的抗蝕劑組成物，確認了於利用鹼顯影形成圖案的情況下，能夠降低傾倒前線寬、能夠增大橋接前線寬、從而解析性的裕度優異、進而粗糙度性能優異。另一方面，比較例的抗蝕劑組成物中，該些性能不充分。

【0417】 〔EB 曝光、鹼顯影〕

使用旋塗機將表 5 所示的抗蝕劑組成物（關於抗蝕劑組成物的組成參照表 2)均勻地塗佈在實施了六甲基二矽氮烷處理的矽基板上。之後，於加熱板上以 120℃進行 90 秒加熱乾燥，形成膜厚 35 nm 的抗蝕劑膜。

使用電子束照射裝置((股）日立製作所製造的 HL750，加速電壓 50 keV)，對得到的抗蝕劑膜藉由線寬 24 nm 的 1:1 線與空間圖案的 6%半色調遮罩進行了電子束照射。照射後，立即於加熱板上以 110℃進行 60 秒鐘加熱。進而，使用濃度 2.38 質量%的四甲基氫氧化銨水溶液在 23℃下顯影 60 秒，用純水淋洗 30 秒後，旋轉乾燥得到正型圖案。

【0418】 〔評價〕

[粗糙度性能]（線寬粗糙度（line width roughness，LWR）性能）

針對以解析線寬為平均 24 nm 的線圖案時的最佳曝光量進行解析的 20 nm（1：1）的線與空間圖案，使用測長掃描式電子顯微鏡（SEM（日立製作所（股）的 S-9380II））自圖案上部進行觀察

時，在 50 個部位觀測線寬，用 3σ 評價其測定偏差，並設為 LWR（nm）。值越小，表示性能越良好。

【0419】 與所述同樣地，進行了傾倒前線寬、橋接前線寬、及解析性的裕度的評價。

【0420】 將評價結果示於下述表 5 中。

【0421】 [表 5]

	組成物	LWR	傾倒前線寬（nm）	橋接前線寬（nm）	解析性的裕度（nm）
實施例 3-1	R-50	3.1	19	27	8
實施例 3-2	R-52	3.3	19	27	8
實施例 3-3	R-53	3.4	19	27	8
實施例 3-4	R-55	3.2	19	27	8
實施例 3-5	R-56	3.2	19	27	8
實施例 3-6	R-57	3.6	20	26	6
實施例 3-7	R-60	3.2	19	27	8
實施例 3-8	R-61	3.4	19	27	8
實施例 3-9	R-62	3.1	19	27	8
實施例 3-10	R-63	3.9	21	25	4
比較例 3-1	CR-3	4.6	24	24	0
比較例 3-2	CR-4	4.7	25	25	0

【0422】 如所述表 5 所示，關於本發明的抗蝕劑組成物，確認了於利用鹼顯影形成圖案的情況下，能夠降低傾倒前線寬、能夠增大橋接前線寬、從而解析性的裕度優異、進而粗糙度性能優異。另一方面，比較例的抗蝕劑組成物中，該些性能不充分。

[產業上的可利用性]

【0423】 根據本發明，可提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬，從而能夠形成解析性的裕度優異，進而粗糙度性能優異的圖案。

另外，根據本發明，可提供一種有關所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。

【0424】 已詳細且參照特定的實施方式對本發明進行了說明，對於本領域從業人員而言明確的是，可不脫離本發明的精神與範圍而施加各種變更或修正。

本申請案是基於 2019 年 9 月 30 日提出申請的日本專利申請案（日本專利特願 2019-179963）者，將其內容作為參照而編入至本申請案中。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

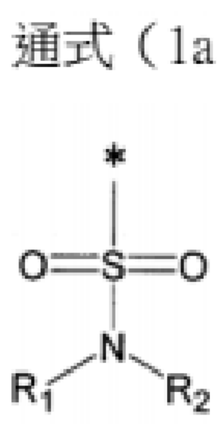
【請求項1】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，含有：

樹脂（A），包含具有下述通式（1a）表示的部分結構及下述通式（1b）表示的部分結構的至少一種、及芳香族基的重複單元（a1）；以及，

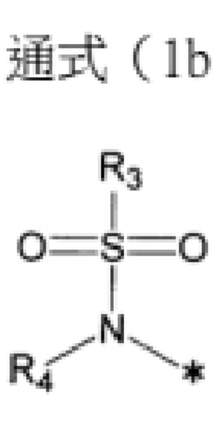
化合物（B），其為藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，

所述樹脂（A）不包含具有環氧基及/或氧雜環丁基的重複單元，

通式（1a）



通式（1b）



所述通式（1a）中，

R_1 及 R_2 分別獨立地表示氫原子或有機基，R_1 與 R_2 可彼此鍵結而形成環，

*表示鍵結位置，

所述通式（1b）中，

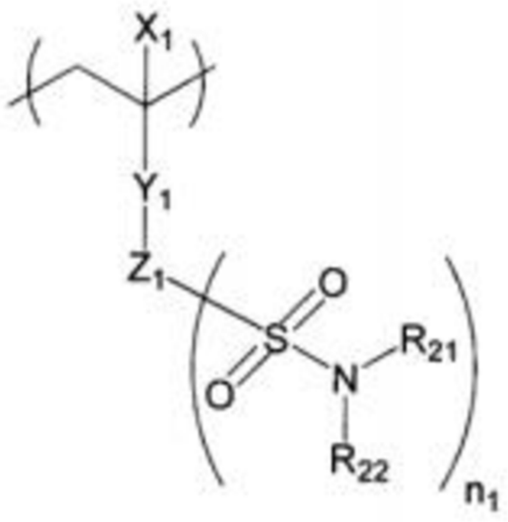
R_3 分別獨立地表示氫原子或有機基，

R_4 分別獨立地表示氫原子或有機基，

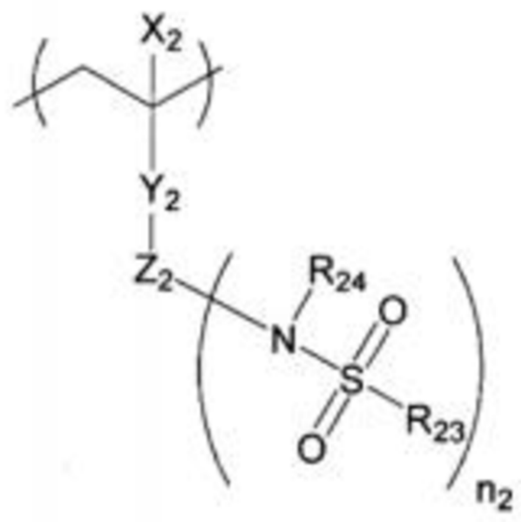
*表示鍵結位置。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元（a1）由下述通式（2a）或通式（2b）表示，

通式（2a）



通式（2b）



所述通式（2a）中，

X_1 表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基，

Y_1 表示單鍵或二價連結基，

Z_1 表示單鍵或（n_1+1）價連結基，

R_{21} 及 R_{22} 分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{21} 與 R_{22} 可彼此鍵結而形成環，

n_1 表示 1 以上的整數，於 n_1 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{21} 可相同亦可不同，多個 R_{22} 可相同亦可不同，

X_1、Y_1、Z_1、R_{21} 及 R_{22} 的至少一者包含芳香族基，

所述通式（2b）中，

X_2 表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基，

Y_2 表示單鍵或二價連結基，

Z_2 表示單鍵或（n_2+1）價連結基，

R_{23} 表示氫原子或有機基，

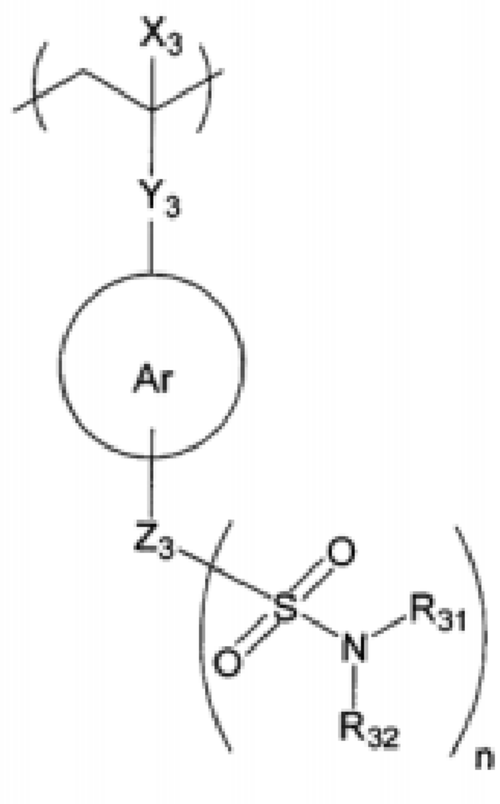
R_{24} 表示氫原子或有機基，

n_2 表示 1 以上的整數，於 n_2 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{23} 可相同亦可不同，多個 R_{24} 可相同亦可不同，

X_2、Y_2、Z_2、R_{23} 及 R_{24} 的至少一者包含芳香族基。

【請求項3】 如請求項 2 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述由通式（2a）或通式（2b）表示的重複單元為下述通式（3）所表示的重複單元，

通式（3）



所述通式（3）中，

X_3 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、或氰基，

Y_3 表示單鍵或二價連結基，

Ar 表示芳香族基，

Z_3 表示單鍵或（n+1）價連結基，

R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{31} 與 R_{32} 可彼此鍵結而形成環，

n 表示 1 以上的整數，於 n 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{31} 可相同亦可不同，多個 R_{32} 可相同亦可不同。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中相對於樹脂（A）的全部重複單元，樹脂（A）中的所述重複單元（a1）的含量為 10 莫耳%以上。

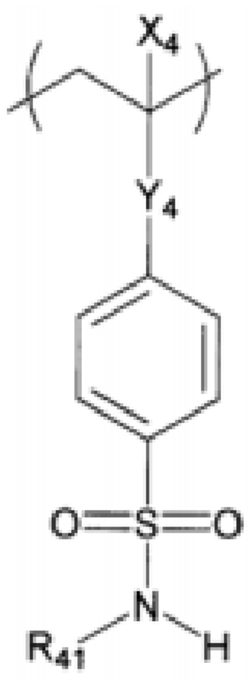
【請求項5】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元（a1）、及所述重複單元（a1）以外的重複單元的至少一者具有酸分解性基。

【請求項6】 如請求項 3 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式（3）中的 Y_3 表示單鍵、-COO-、或-$CONR_6$-，R_6 表示氫原子或烷基。

【請求項7】 如請求項 3 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式（3）中的 R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基。

【請求項8】 如請求項 3 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式（3）由下述通式（4）表示，

通式（4）



通式（4）中，

X_4 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基或氰基，

Y_4 表示單鍵或二價連結基，

R_{41} 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基。

【請求項9】 如請求項 8 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（4）中的 R_{41} 表示烷基羰基或芳基羰基。

【請求項10】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物是抗蝕劑組成物。

【請求項11】 一種感光化射線性或感放射線性膜，使用如請求項 1 至請求項 10 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【請求項12】 一種圖案形成方法，包括：使用如請求項 1 至請

求項 10 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

在基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

將所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液將曝光後的所述抗蝕劑膜顯影而形成圖案的步驟。

【請求項13】　一種電子元件的製造方法，包括如請求項 12 所述的圖案形成方法。

【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、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、以及電子元件的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、以及電子元件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 於積體電路（Integrated Circuit，IC）及大規模積體電路（Large Scale Integrated circuit，LSI）等半導體元件的製造製程中，藉由使用感光性組成物的微影來進行微細加工。

作為微影的方法，可列舉於由感光性組成物形成抗蝕劑膜後對所得的膜進行曝光，然後進行顯影的方法。尤其是，近年來，進行了在曝光時使用電子束（Electron Beam，EB）、極紫外線（Extreme ultraviolet，EUV）光的研究。

專利文獻 1 揭示了一種抗蝕劑組成物，含有因酸的作用而對顯影液的溶解性發生變化的基材成分（A）、及藉由曝光而產生酸的酸產生劑成分（B），且所述基材成分（A）具有特定的結構，所述酸產生劑成分（B）具有特定的結構。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2012-203261 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2012-208200 號公報

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決之課題]

近年來，要求使用 EB、EUV 光形成的圖案的超微細化，例如，存在如下情況：在線與空間圖案的形成中，要求盡可能減小線部的線寬，或者增大鄰接的線部的線寬，盡可能減小線部間的間隔。

為了應對此種要求，一般考慮調整用於形成圖案的抗蝕劑組成物的組成，但在確保獲得的圖案的粗糙度性能的同時，對線寬極微小的圖案或鄰接的線部的間隔極微小的圖案進行解析非常困難。

再者，已知有上述專利文獻 2 中記載的正型感光性組成物，但並未進行使用 EB、EUV 光形成的圖案的超微細化。

【0005】 因此，本發明的課題在於提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬，從而能夠形成解析性的裕度優異，進而粗糙度性能優異的圖案。

另外，本發明的課題在於提供一種有關所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。

[解決課題之手段]

【0006】 本發明者等人發現藉由以下結構可解決所述課題。

【0007】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，含有：

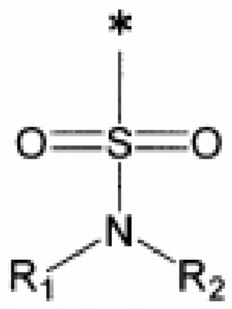
（A）樹脂，包含具有由下述通式（1a）表示的部分結構及下述通式（1b）表示的部分結構的至少一者、及芳香族基的重複單元（a1）；以及

（B）藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，

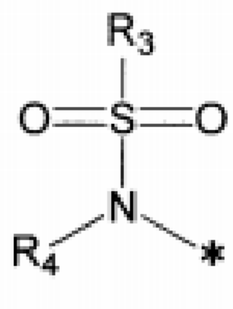
所述樹脂（A）不包含具有環氧基及/或氧雜環丁基的重複單元。

【0008】 [化 1]

通式（1a）



通式（1b）



【0009】 所述通式（1a）中，

R_1 及 R_2 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_1 與 R_2 可彼此鍵結而形成環。

*表示鍵結位置。

所述通式（1b）中，

R_3 分別獨立地表示氫原子或有機基。

R_4分別獨立地表示氫原子或有機基。

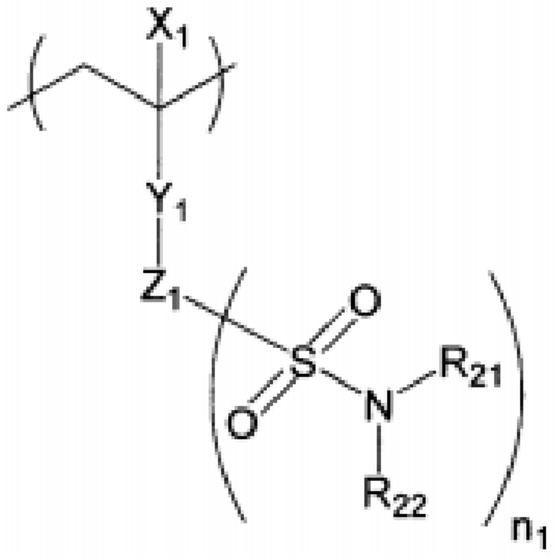
*表示鍵結位置。

【0010】 [2]

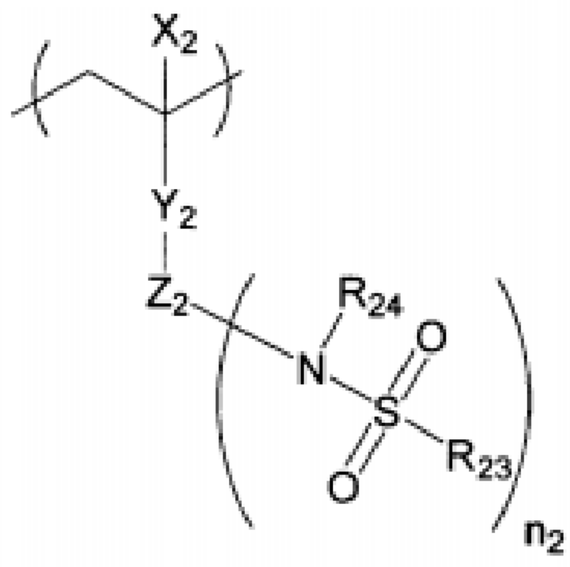
如[1]所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元（a1）由下述通式（2a）或通式（2b）表示。

【0011】 [化 2]

通式（2a）



通式（2b）



【0012】 所述通式（2a）中，

X_1表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基。

Y_1表示單鍵或二價連結基。

Z_1表示單鍵或（n_1+1）價連結基。

R_{21}及R_{22}分別獨立地表示氫原子或有機基。R_{21}與R_{22}可彼此鍵結而形成環。

n_1表示 1 以上的整數。於n_1表示 2 以上的整數的情況下，多個R_{21}可相同亦可不同，多個R_{22}可相同亦可不同。

X_1、Y_1、Z_1、R_{21}及R_{22}的至少一者包含芳香族基。

所述通式（2b）中，

X_2表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基。

Y_2表示單鍵或二價連結基。

Z_2表示單鍵或（n_2+1）價連結基。

R_{23}表示氫原子或有機基。

R_{24}表示氫原子或有機基。

n_2表示1以上的整數。於n_2表示2以上的整數的情況下，多個R_{23}可相同亦可不同，多個R_{24}可相同亦可不同。

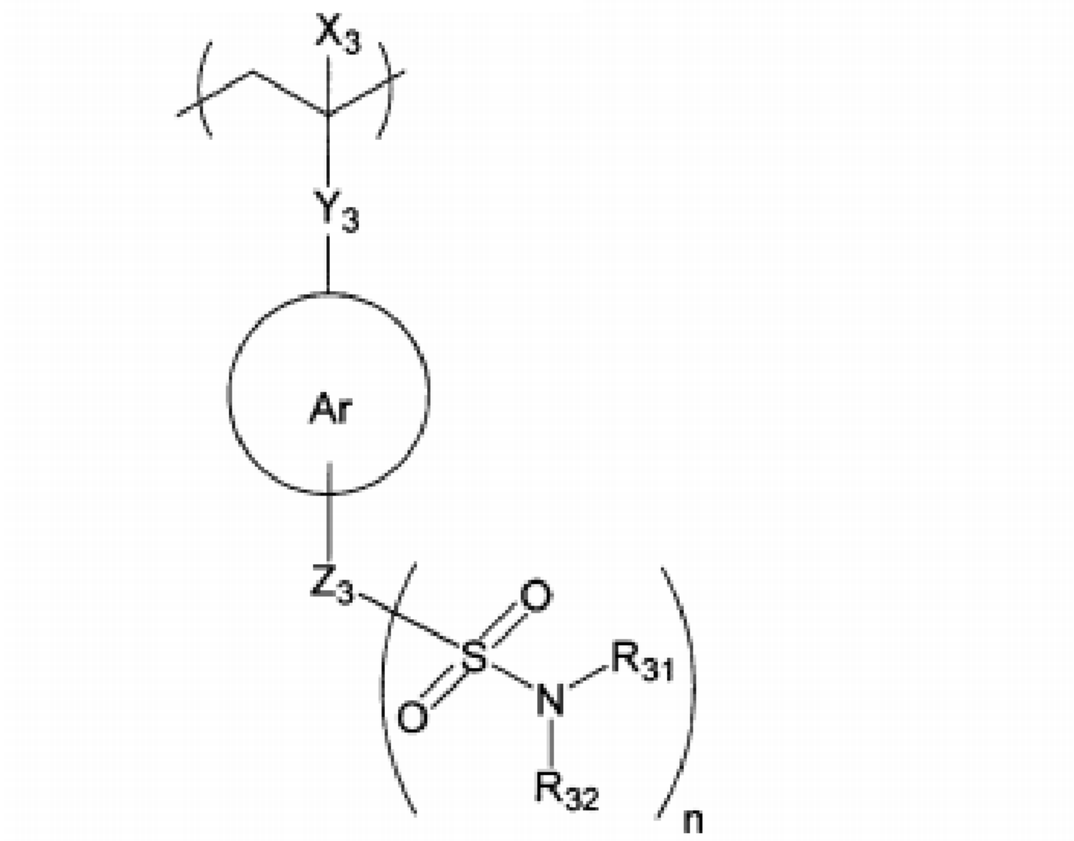
X_2、Y_2、Z_2、R_{23}及R_{24}的至少一者包含芳香族基。

【0013】 [3]

如[2]所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述由通式（2a）或通式（2b）表示的重複單元為下述通式（3）所表示的重複單元。

【0014】 [化 3]

通式（3）



【0015】 所述通式（3）中，

X_3 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、或氰基。

Y_3 表示單鍵或二價連結基。

Ar 表示芳香族基。

Z_3 表示單鍵或（n+1）價連結基。

R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_{31} 與 R_{32} 可彼此鍵結而形成環。

n 表示 1 以上的整數。於 n 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{31} 可相同亦可不同，多個 R_{32} 可相同亦可不同。

【0016】 [4]

如[1]～[3]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中相對於樹脂（A）的全部重複單元，樹脂（A）中的所述重複單元（a1）的含量為 10 莫耳%以上。

【0017】 [5]

如[1]～[4]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元（a1）、及所述重複單元（a1）以外的重複單元的至少一者具有酸分解性基。

【0018】 [6]

如[3]～[5]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式(3)中的 Y_3 表示單鍵、-COO-、或-CONR$_6$-，R_6 表示氫原子或烷基。

【0019】 [7]

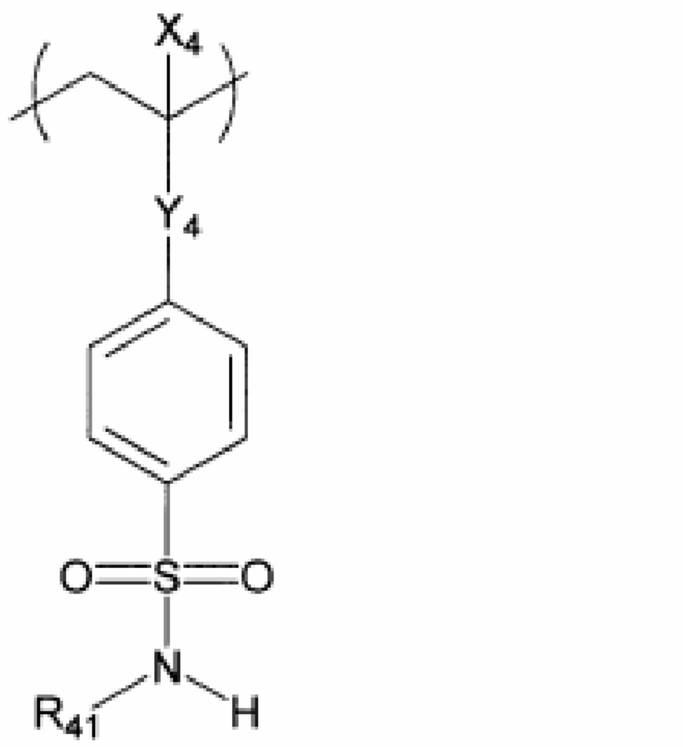
如[3]～[6]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式（3）中的 R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基。

【0020】 [8]

如[3]～[7]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式（3）由下述通式（4）表示。

【0021】 [化 4]

通式（4）



【0022】 通式（4）中，

X_4 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基或氰基。

Y_4 表示單鍵或二價連結基。

R_{41} 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基。

【0023】 [9]

如[8]所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（4）中的 R_{41} 表示烷基羰基或芳基羰基。

[10]

如[1]～[9]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述組成物是抗蝕劑組成物。

[11]

一種感光化射線性或感放射線性膜，其是使用如[1]～[10]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【0024】 [12]

一種圖案形成方法，包括：使用如[1]～[10]中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，在基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

將所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液將所述曝光後的抗蝕劑膜顯影而形成圖案的步驟。

[13]

一種電子元件的製造方法，包括如[12]所述的圖案形成方法。

[發明的效果]

【0025】 根據本發明，可提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬，從而能夠形成解析性的裕度優異，進而粗糙度性能優異的圖案。

另外，根據本發明，可提供一種有關所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0026】 以下，說明用於實施本發明的形態的一例。

再者，本說明書中，使用「～」而表示的數值範圍是指包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍的含義。

【0027】 本說明書中，作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

【0028】 本說明書中表述的二價基的鍵結方向只要無特別說明，則並不受限制。例如，於「X-Y-Z」形成的通式所表示的化合物中的 Y 為-COO-的情況下，Y 可為-CO-O-，亦可為-O-CO-。另外，所述化合物可為「X-CO-O-Z」，亦可為「X-O-CO-Z」。

【0029】 所謂本說明書中的「(甲基)丙烯酸基」為包含丙烯酸基及甲基丙烯酸基的總稱，且是指「丙烯酸基及甲基丙烯酸基中的至少一種」。同樣地，所謂「(甲基)丙烯酸」是指「丙烯酸及甲基丙烯酸中的至少一種」。

【0030】 所謂本說明書中的「光化射線」或「放射線」，例如是指水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）等。所謂本說明書中的「光」，是指光化射線或放射線。

所謂本說明書中的「曝光」，並無特別限定，不僅是指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、X 射線及 EUV 光等進行的曝光，亦包含利用電子束及離子束等粒子束進行的描繪。

【0031】 本說明書中，樹脂的重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分散度（亦稱為分子量分佈）（Mw/Mn）定義為藉由利用凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）裝置（東曹（Tosoh）製造的 HLC-8120GPC）進行的 GPC 測定（溶

媒：四氫呋喃、流量（樣品注入量）：10 μL、管柱：東曹（Tosoh）公司製造的 TSK gel Multipore HXL-M、管柱溫度：40℃、流速：1.0 mL/分鐘、檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector））所得的聚苯乙烯換算值。

【0032】 1 Å 為 1×10^{-10} m。

【0033】 本說明書中，所謂酸解離常數（pKa）表示水溶液中的 pKa，具體而言是使用下述軟體包 1，藉由計算求出基於哈米特（Hammett）的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值。本說明書中記載的 pKa 的值全部表示使用所述軟體包並藉由計算而求出的值。

【0034】 軟體包 1：高級化學發展有限公司（Advanced Chemistry Development）（ACD/Labs）Solaris 系統用軟體 V8.14 版（Software V8.14 for Solaris）（1994-2007 ACD/Labs）。

【0035】 另一方面，pKa 亦藉由分子軌道計算法求出。作為該具體的方法，可列舉基於熱力學循環，計算並算出溶媒中的 H^+解離自由能量的方法。（再者，本說明書中，作為所述溶媒，通常使用水，於在水中無法求出 pKa 的情況下，使用二甲基亞碸（dimethylsulfoxide，DMSO））

關於 H^+解離自由能量的計算方法，例如可藉由密度泛函法（Density Functional Theory，DFT）進行計算，除此以外亦在文獻等中報告了其他各種方法，並不限制於此。再者，存在多個可實施 DFT 的軟體，例如可列舉高斯（Gaussian）16。

【0036】 所謂本說明書中的 pKa 如上所述是指使用軟體包 1，藉由計算求出基於哈米特的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值，於無法藉由該方法計算出 pKa 的情況下，採用基於 DFT（密度泛函法）並藉由高斯（Gaussian）16 而所得的值。

【0037】 關於本說明書中的基（原子團）的表述，未記載經取代及未經取代的表述亦包含不具有取代基的基與具有取代基的基。例如，所謂「烷基」不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。另外，所謂本說明書中的「有機基」，是指包含至少一個碳原子的基。

【0038】 另外，本說明書中，提及「可具有取代基」時的取代基的種類、取代基的位置及取代基的數量並無特別限制。取代基的數量例如可為一個、兩個、三個或三個以上。作為取代基的例子，可列舉除氫原子以外的一價非金屬原子團，例如可自以下的取代基 T 中選擇。

【0039】 （取代基 T）

作為取代基 T，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等鹵素原子；甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等烷氧基；苯氧基及對甲苯氧基等芳氧基；甲氧基羰基、丁氧基羰基及苯氧基羰基等烷氧基羰基；乙醯氧基、丙醯氧基及苯甲醯氧基等醯氧基；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及甲氧草醯基（methoxalyl）等醯基；甲基巯基（sulfanyl）及第三丁基巯基等烷基巯基；苯基巯基及對甲苯巯基等芳基巯基；烷基；環烷基；

芳基；雜芳基；羥基；羧基；甲醯基；磺基；氰基；烷基胺基羰基；芳基胺基羰基；磺醯胺基；矽烷基；胺基；單烷基胺基；二烷基胺基；芳基胺基、硝基；以及該些的組合。

【0040】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

對本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「抗蝕劑組成物」）進行說明。

本發明的抗蝕劑組成物可為正型的抗蝕劑組成物，亦可為負型的抗蝕劑組成物。另外，可為鹼顯影用抗蝕劑組成物，亦可為有機溶劑顯影用抗蝕劑組成物。

本發明的組成物典型而言為化學增幅型抗蝕劑組成物。

【0041】 本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有：（A）樹脂，包含重複單元（a1），所述重複單元（a1）具有由後述通式（1a）所表示的部分結構及由後述通式（1b）所表示的部分結構的至少一者、及芳香族基；以及（B）藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物。

根據此種結構，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬，從而能夠形成解析性的裕度優異，且粗糙度性能優異的圖案。

此處，「傾倒前線寬」是指在線部不傾倒的情況下能夠形成（解析）的線寬。

「橋接前線寬」是指在鄰接的線部不接觸的情況下能夠形成（解析）的線寬。

「解析性的裕度」是指自橋接前線寬減去傾倒前線寬而得的

值。該值越大，解析性的容許度（線部中可形成的線寬的範圍）越大，意味著越優異。

本發明能夠表現出所述效果的機制雖未必明確，但本發明者等人如以下般考慮。

【0042】 首先，本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，樹脂（A）包含重複單元（a1），所述重複單元（a1）具有由後述通式（1a）所表示的部分結構及由後述通式（1b）表示的部分結構的至少一者、以及芳香族基。

此處，通式（1a）所表示的部分結構及後述的通式（1b）所表示的部分結構中的至少一者具有極性非常高的磺醯胺基。因此，由上述組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜與基板的表面能之差變小，因此推測感光化射線性或感放射線性膜與基板的密接性提高，即使線部的線寬極微小，線部亦不易傾倒。

但是，如上所述，作為高極性基的磺醯胺基雖然使感光化射線性或感放射線性膜與基板的密接性提高，但另一方面認為曝光部與未曝光部之間的對顯影液的溶解對比度有降低的傾向。

【0043】 具體而言，在使用鹼顯影液形成正型圖案的情況下，在未曝光部亦被磺醯胺基高極性化（未曝光部成為容易被鹼顯影液溶解的狀態），藉此所述溶解對比度降低，進而難以形成線部的線寬極微小的圖案。另外，亦難以形成鄰接的線部的間隔極微小的圖案（其原因在於，即使要增大鄰接的線部的線寬，盡可能減小線部間的間隔，亦由於上述溶解對比度的降低，難以藉由鹼顯影

液使線部與線部之間溶解，線部與線部變得容易相連（橋接））。另外，在使用有機系顯影液形成負型圖案的情況下，在未曝光部亦被磺醯胺基高極性化（未曝光部成為不易被有機系顯影液溶解的狀態），藉此所述溶解對比度降低，進而難以形成線部的線寬極微小的圖案。另外，亦難以形成鄰接的線部的間隔極微小的圖案（其原因在於，即使要增大鄰接的線部的線寬，盡可能減小線部間的間隔，亦由於所述溶解對比度的降低，難以藉由有機系顯影液溶解未曝光部，線部與線部容易相連（橋接））。

【0044】 但是，若要對高極性的磺醯胺基賦予碳數多的烷基之類的疏水基來維持溶解對比度，則會損害所述的密接性提高的效果，無法解析線寬極微小的圖案。反覆進行努力研究的結果發現，具有包含磺醯胺基及芳香族基的所述重複單元的樹脂（A）可兼顧密接性提高與溶解對比度下降的抑制。推測主要原因是芳香族基是疏水性基，分子間相互作用強，表面能大。

如此，由於與基板的高密接性，線部不易傾倒，而且，曝光部與未曝光部之間的對顯影液的溶解對比度不會受損，因此認為根據本發明的結構，可降低傾倒前線寬。

【0045】 另外，如上所述，曝光部與未曝光部之間對顯影液的溶解對比度不會受損，因此認為根據本發明，可增大橋接前線寬。

如上所述，根據本發明，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬。其結果，認為與橋接前線寬和傾倒前線寬的差相對應的曝光裕度亦優異。

【0046】 另外，關於藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物（B）（以下亦簡稱為光酸產生劑），由於光酸產生劑具有極性基、或者為離子性化合物等，光酸產生劑彼此之間有容易凝聚的傾向。

但是，在本發明中，樹脂（A）中所含的作為高極性基的磺醯胺基與光酸產生劑相互作用，藉此可抑制所述的光酸產生劑的凝聚。因此，在感光化射線性或感放射線性膜中更均勻地含有光酸產生劑，進而在曝光部內，由光酸產生劑產生的酸與樹脂的反應更均勻地進行，因此認為粗糙度性能更優異。

【0047】 〔抗蝕劑組成物的成分〕

以下，對抗蝕劑組成物可含有的成分進行詳述。

【0048】 ＜（A）包含具有下述通式（1a）所表示的部分結構及下述通式（1b）所表示的部分結構的至少一種、以及芳香族基的重複單元（a1）的樹脂＞

抗蝕劑組成物含有（A）包含具有後述通式（1a）所表示的部分結構及後述通式（1b）所表示的部分結構的至少一種、以及芳香族基的重複單元（a1）的樹脂（以下，亦成為「樹脂（A）」）。

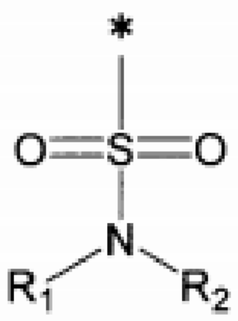
所述樹脂（A）不包含具有環氧基及/或氧雜環丁基的重複單元。

【0049】 （具有上述通式（1a）所表示的部分結構及上述通式（1b）所表示的部分結構的至少一種、及芳香族基的重複單元（a1））（以下，亦稱為「重複單元（a1）」）

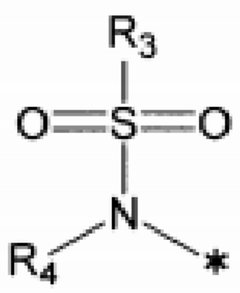
樹脂（A）包含具有由下述通式（1a）表示的部分結構及下述通式（1b）表示的部分結構的至少一種、以及芳香族基的重複單元（a1）。

【0050】 [化 5]

通式（1a）



通式（1b）



【0051】 所述通式（1a）中，

R_1 及 R_2 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_1 與 R_2 可彼此鍵結而形成環。

*表示鍵結位置。

所述通式（1b）中，

R_3 分別獨立地表示氫原子或有機基。

R_4 分別獨立地表示氫原子或有機基。

*表示鍵結位置。

【0052】 作為 R_1 及 R_2 的有機基並無特別限定，具體而言可列舉：烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基或芳基磺醯基。

【0053】 烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為

碳數 1～15。

環烷基可為單環或多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 5～15。

芳基較佳為碳數 6～20，更佳為碳數 6～15。

雜芳基較佳為碳數為 4～20，更佳為碳數 4～15。

烷基羰基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 2～20，更佳為碳數 2～15。

芳基羰基較佳為碳數 7～20，更佳為碳數 7～15。

烷基磺醯基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～15。

芳基磺醯基較佳為碳數 6～20，更佳為碳數 6～15。

【0054】 所述有機基可具有酸分解性基。作為酸分解性基，可列舉後述的作為具有酸分解性基的重複單元中的酸分解性基而記載者。

【0055】 所述有機基可更具有取代基。進一步的取代基沒有特別限定，但較佳為所述取代基 T，更佳為羥基、羧基、烷氧基、烷氧基羰基、及該些的組合。

R_1、R_2 較佳為至少任一者為氫原子，更佳為任一者為氫原子。

【0056】 作為 R_3 的有機基並無特別限定，具體而言可列舉：烷基、環烷基、芳基或雜芳基。

烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～15。

環烷基可為單環或多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 5～15。

芳基較佳為碳數 6～20，更佳為碳數 6～15。

雜芳基較佳為碳數為 4～20，更佳為碳數 4～15。

【0057】 所述有機基可更具有取代基。進一步的取代基並無特別限定，較佳為所述取代基 T。

【0058】 作為 R_4 的有機基並無特別限定，具體而言可列舉：烷基、環烷基、芳基或雜芳基。

烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～15。

環烷基可為單環或多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 5～15。

芳基較佳為碳數 6～20，更佳為碳數 6～15。

雜芳基較佳為碳數 4～20，更佳為碳數 4～15。

【0059】 所述有機基可更具有取代基。進一步的取代基並無特別限定，較佳為所述取代基 T。

【0060】 重複單元（a1）具有芳香族基。

構成芳香族基的芳香環沒有特別限定，例如可列舉碳數 1～20 的芳香環，具體而言，可列舉苯環、萘環、蒽環、噻吩環等。較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。

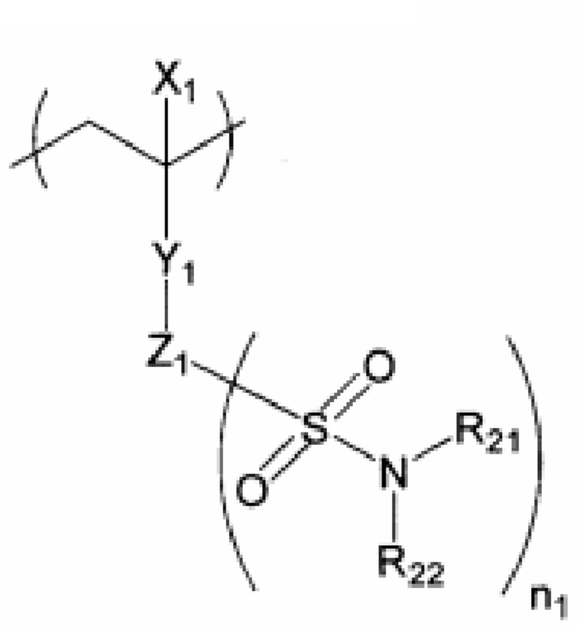
【0061】 所述芳香族基亦可更具有取代基。進一步的取代基並無特別限定，較佳為所述取代基 T。

【0062】 重複單元（a1）較佳為於側鏈上具有所述通式（1a）所表示的部分結構及所述通式（1b）所表示的部分結構的至少一者。

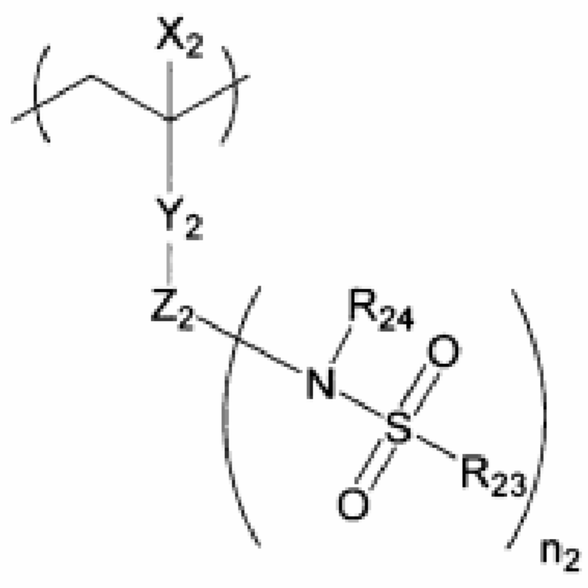
【0063】 所述重複單元（a1）較佳為由下述通式（2a）或通式（2b）表示。

【0064】 [化 6]

通式（2a）



通式（2b）



【0065】 所述通式（2a）中，

X_1 表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基。

Y_1 表示單鍵或二價連結基。

Z_1 表示單鍵或（n_1+1）價連結基。

R_{21} 及 R_{22} 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_{21} 與 R_{22} 可彼此鍵結而形成環。

n_1 表示 1 以上的整數。於 n_1 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{21} 可相同亦可不同，多個 R_{22} 可相同亦可不同。

X_1、Y_1、Z_1、R_{21} 及 R_{22} 的至少一者包含芳香族基。

所述通式（2b）中，

X_2表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基。

Y_2表示單鍵或二價連結基。

Z_2表示單鍵或（n_2+1）價連結基。

R_{23}表示氫原子或有機基。

R_{24}表示氫原子或有機基。

n_2表示 1 以上的整數。於 n_2表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{23}可相同亦可不同，多個 R_{24}可相同亦可不同。

X_2、Y_2、Z_2、R_{23}及 R_{24}的至少一者包含芳香族基。

【0066】 作為 X_1的有機基並無特別限定，具體而言可列舉：烷基、環烷基、或芳基。

烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～15。

環烷基可為單環或多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 5～15。

芳基較佳為碳數 6～20，更佳為碳數 6～15。

【0067】 所述有機基可更具有取代基。進一步的取代基並無特別限定，較佳為所述取代基 T。

【0068】 作為 Y_1的 2 價連結基沒有特別限定，表示伸烷基、伸環烷基、芳香族基、-CO-、-COO-、-SO-、-SO_2-、-$CONR_5$-及將該些組合兩個以上而成的基，R_5表示氫原子或烷基。

伸烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，進而佳為

碳數 1～10。

伸環烷基可為單環亦可為多環，較佳為碳數 3～20，進而佳為碳數 3～10。

芳香族基較佳為碳數 6～20 的芳香族基，進而佳為碳數 6～15 的芳香族基。

作為 R_5 的烷基可為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～10。

【0069】 Z_1 表示單鍵或（n_1+1）價連結基。

作為 Z_1 的（n_1+1）價連結基，例如可列舉自所述作為 Y_1 的 2 價連結基除去（n_1-1）個氫原子而得的基。

【0070】 R_{21} 及 R_{22} 分別獨立地表示氫原子或有機基。

作為 R_{21} 及 R_{22} 的有機基與作為 R_1 及 R_2 記載的有機基相同。

【0071】 n_1 表示 1 以上的整數。n_1 的上限值並無特別限定，較佳為 5 以下。

n_1 進而佳為 1～2 的整數。

X_1、Y_1、Z_1、R_{21} 及 R_{22} 的至少一者包含芳香族基。

【0072】 作為 X_2 的有機基與作為 X_1 記載的有機基相同。

作為 Y_2 的 2 價連結基與作為 Y_1 記載的 2 價連結基相同。

Z_2 表示單鍵或（n_2+1）價連結基。

作為 Z_2 的（n_2+1）價連結基，例如可列舉自所述作為 Y_2 的 2 價連結基除去（n_2-1）個氫原子而得的基。

作為 R_{23} 的有機基與作為 R_3 記載的有機基相同。

作為 R_{24} 的有機基與作為 R_4 記載的有機基相同。

【0073】 n_2 表示 1 以上的整數。n_2 的上限值並無特別限定，較佳為 5 以下。

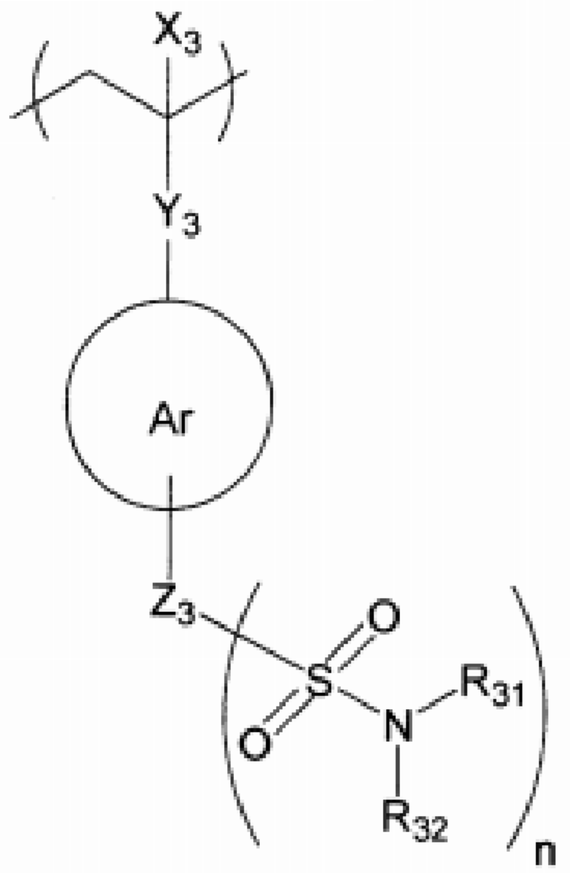
n_2 進而佳為 1～2 的整數。

X_2、Y_2、Z_2、R_{23} 及 R_{24} 的至少一者包含芳香族基。

【0074】 所述通式（2a）或通式（2b）所表示的重複單元較佳為下述通式（3）所表示的重複單元。

【0075】 [化 7]

通式（3）



【0076】 所述通式（3）中，

X_3 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、或氰基。

Y_3 表示單鍵或二價連結基。

Ar 表示芳香族基。

Z_3 表示單鍵或（n+1）價連結基。

R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子或有機基。R_{31} 與 R_{32} 可彼此鍵結而形成環。

n 表示 1 以上的整數。於 n 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{31} 可相同亦可不同，多個 R_{32} 可相同亦可不同。

【0077】 作為 X_3 的烷基與作為 X_1 的有機基記載的烷基相同。

作為 X_3 的環烷基與作為 X_1 的有機基記載的環烷基相同。

【0078】 作為 X_3 的烷基、環烷基可更具有取代基。

Y_3 表示單鍵或二價連結基。

作為 Y_3 的 2 價連結基與作為 Y_1 記載的 2 價連結基相同。

Ar 表示芳香族基。

芳香族基為 2 價芳香族基，較佳為碳數 6～20 的芳香族基，更佳為碳數 6～15 的芳香族基。

再者，Z_3 表示單鍵，且 n 表示 2 以上的整數時，Ar 表示（n+1）價芳香族基，具體而言，是自上述 2 價芳香族基中除去（n-1）個氫原子而成的基。

Z_3 表示單鍵或（n+1）價連結基。

作為 Z_3 的（n+1）價連結基，例如可列舉自所述作為 Y_3 的 2 價連結基除去（n-1）個氫原子而得的基。

R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子或有機基。

作為 R_{31} 及 R_{32} 的有機基與作為 R_1 及 R_2 記載的有機基相同。

【0079】 n 表示 1 以上的整數。n 的上限值並無特別限定，較佳

為 5 以下。

n 進而佳為 1～2 的整數。

所述通式（3）中的 Y_3 表示單鍵、-COO-或-$CONR_6$-，R_6 較佳為表示氫原子或烷基。

所述通式（3）中的 Z_3 較佳為表示單鍵。

所述通式(3)中的 R_{31} 及 R_{32} 較佳為分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基。

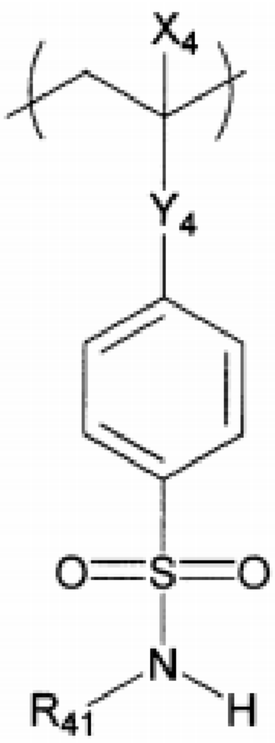
作為 R_{31} 及 R_{32} 的烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基分別與作為 R_1 及 R_2 的有機基記載的烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基相同。

【0080】 作為 R_{31} 及 R_{32} 的烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基可更具有取代基。

【0081】 所述通式（3）較佳為由下述通式（4）表示。

【0082】 [化 8]

通式（4）



【0083】 通式（4）中，

X_4 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基或氰基。

Y_4 表示單鍵或二價連結基。

R_{41} 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基或芳基磺醯基。

【0084】 作為 X_4 的烷基與作為 X_1 的有機基記載的烷基相同。

作為 X_4 的環烷基與作為 X_1 的有機基記載的環烷基相同。

作為 X_4 的烷基、環烷基可更具有取代基。

【0085】 作為 Y_4 的 2 價連結基與作為 Y_1 記載的 2 價連結基相同。

作為 R_{41} 的烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基分別與作為 R_1 及 R_2 的有機基記載的烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基相同。

【0086】 所述通式(4)中的 R_{41} 較佳為表示烷基羰基或芳基羰基。

【0087】 樹脂（A）中的重複單元（a1）的含量相對於樹脂（A）的全部重複單元較佳為 7 莫耳%～60 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～50 莫耳%，特佳為 15 莫耳%～50 莫耳%。

作為較佳的一形態，相對於樹脂（A）中的全部重複單元，樹脂（A）中的重複單元（a1）的含量較佳為 10 莫耳%以上。

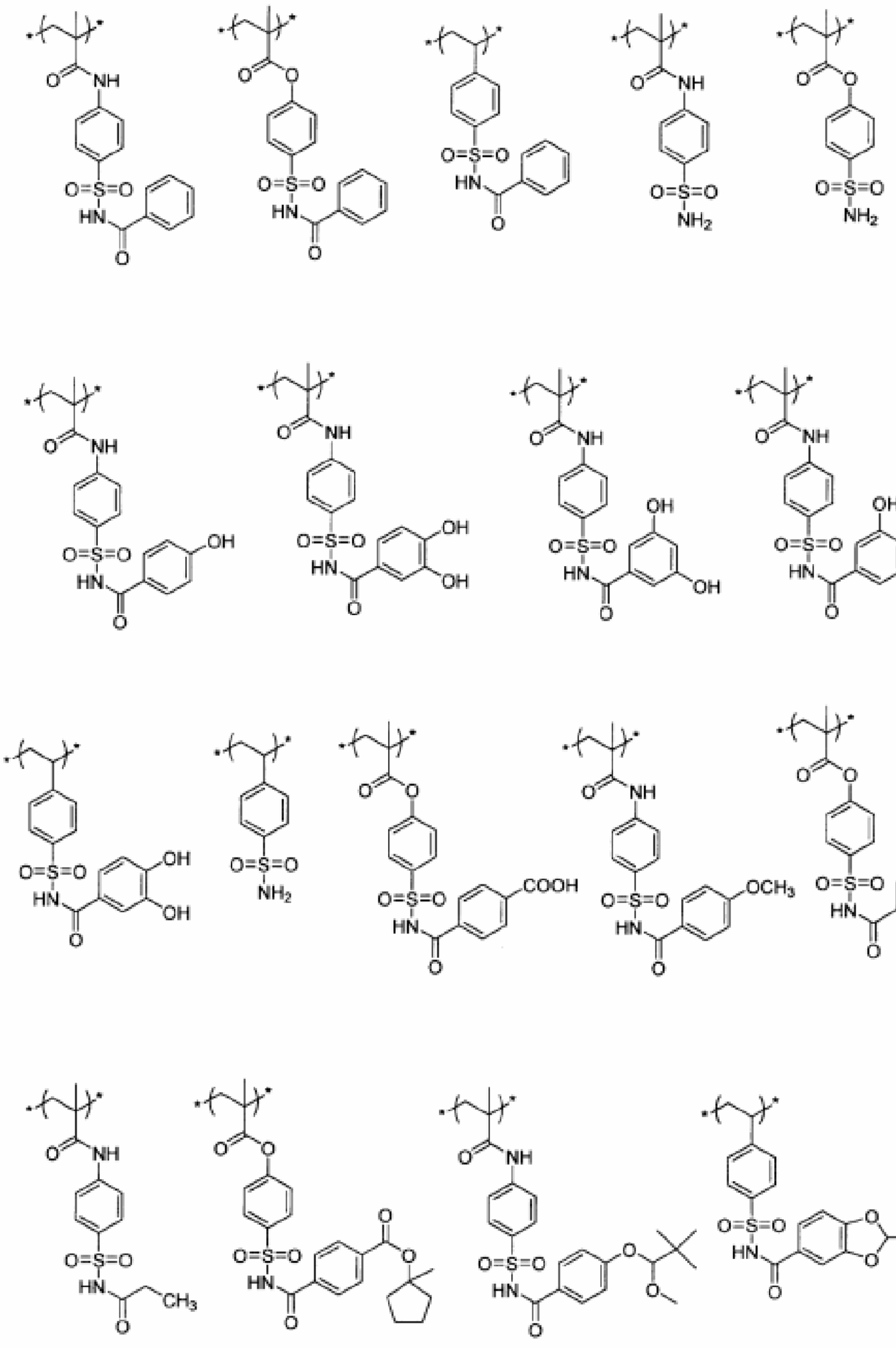
【0088】 樹脂（A）中，重複單元（a1）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0089】 重複單元（a1）、及所述重複單元（a1）以外的重複單元的至少一者較佳為具有酸分解性基。

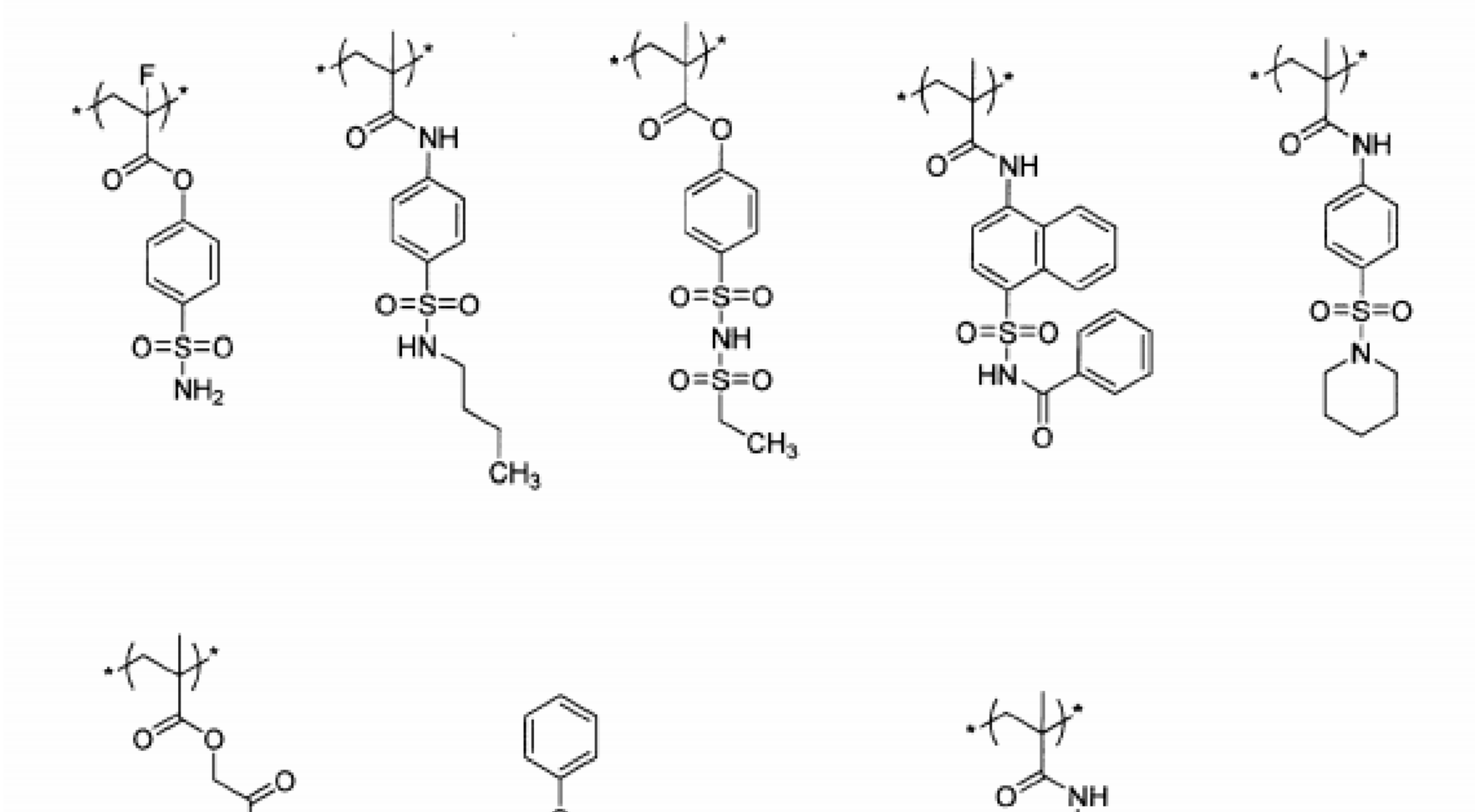
關於重複單元（a1）具有酸分解性基時的酸分解性基，作為酸分解性基，可列舉後述的作為具有酸分解性基的重複單元中的酸分解性基而記載者。

【0090】 以下，例示相當於重複單元（a1）的重複單元，但本發明並不限定於該些重複單元。

【0091】 [化 9]



【0092】 [化 10]



【0093】（其他重複單元）

樹脂（A）亦可包含所述重複單元（a1）以外的重複單元。

【0094】 所述樹脂（A）較佳為含有上述重複單元（a1），且為酸分解性樹脂。

樹脂（A）典型而言是因酸的作用而極性增大且相對於鹼性顯影液的溶解度增大、相對於有機溶劑的溶解度減少的樹脂。樹脂（A）具有因酸的作用分解而生成極性基的基（換言之，極性基

由因酸的作用而脫離的脫離基所保護的結構)。亦將所述基(結構)稱為酸分解性基。具有酸分解性基的樹脂(即,含有具有酸分解性基的重複單元的樹脂)因酸的作用而極性增大且相對於鹼性顯影液的溶解度增大,相對於有機溶劑的溶解度減少。

【0095】 (具有酸分解性基的重複單元)

樹脂(A)可更含有具有酸分解性基的重複單元(亦稱為「重複單元(a2)」)。

【0096】 酸分解性基較佳為具有極性基由因酸的作用而脫離的基(脫離基)保護的結構。

作為極性基,例如可列舉:羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基及三(烷基磺醯基)亞甲基等酸性基(典型而言,2.38 質量%四甲基氫氧化銨水溶液中解離的基)、以及醇性羥基等。

【0097】 再者,所謂醇性羥基,是與烴基鍵結的羥基,是指直接鍵結在芳香環上的羥基(酚性羥基)以外的羥基,作為羥基,α位被氟原子等拉電子基取代的脂肪族醇(例如六氟異丙醇基等)除外。作為醇性羥基,較佳為 pKa(酸解離常數)為 12 以上且 20 以下的羥基。

【0098】 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。

【0099】 作為因酸的作用而脫離的基（脫離基），例如可列舉式（Y1）～式（Y4）所表示的基。

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)

【0100】 式（Y1）及式（Y2）中，Rx_1～Rx_3 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）、或者芳基（單環或多環）。

其中，Rx_1～Rx_3 較佳為分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，Rx_1～Rx_3 更佳為分別獨立地表示直鏈狀的烷基。

Rx_1～Rx_3 的兩個可鍵結而形成單環或多環。

作為 Rx_1～Rx_3 的烷基，並無特別限定，可列舉碳數 1～20 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1～4 的烷基。

作為 Rx_1～Rx_3 的環烷基，並無特別限定，可列舉碳數 3～20 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

Rx_1～Rx_3 的芳基較佳為碳數 6～14 的芳基，例如可列舉：苯基、萘基及蒽基等。

烷基、環烷基及芳基可具有取代基。

【0101】 作為 Rx_1～Rx_3 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、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及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。

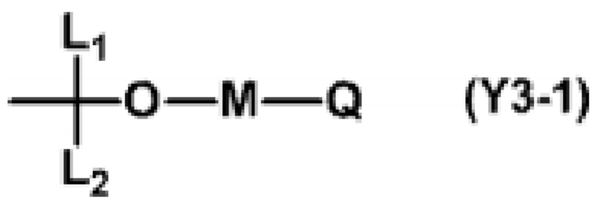
Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環烷基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子的基取代。

Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環烷基可具有取代基。

【0102】 式（Y3）中，R_{36}～R_{38} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基。R_{37} 與 R_{38} 可彼此鍵結而形成環。作為一價有機基，可列舉烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等。R_{36} 亦較佳為氫原子。

【0103】 作為式（Y3），較佳為下述式（Y3-1）所表示的基。

【0104】 [化 11]



(Y3-1)

【0105】 此處，L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或者將該些組合而成的基（例如將烷基與芳基組合而成的基）。

M 表示單鍵或二價連結基。

Q 表示可含有雜原子的烷基、可含有雜原子的環烷基、可含有雜原子的芳基、胺基、銨基、巰基、氰基、醛基、或者將該些

組合而成的基（例如將烷基與環烷基組合而成的基）。

烷基及環烷基中，例如亞甲基的一個可經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子的基取代。

再者，較佳為 L_1 及 L_2 中的其中一者為氫原子，另一者為烷基、環烷基、芳基或者將伸烷基與芳基組合而成的基。

Q、M 及 L_1 中的至少兩個可鍵結而形成環（較佳為 5 員環或 6 員環）。

就圖案的微細化的方面而言，L_2 較佳為二級烷基或三級烷基，更佳為三級烷基。作為二級烷基，可列舉異丙基、環己基或降冰片基，作為三級烷基，可列舉第三丁基或金剛烷基。該些形態中，由於 Tg（玻璃轉移溫度）或活性化能量變高，因此除了確保膜強度以外，亦可抑制灰霧。

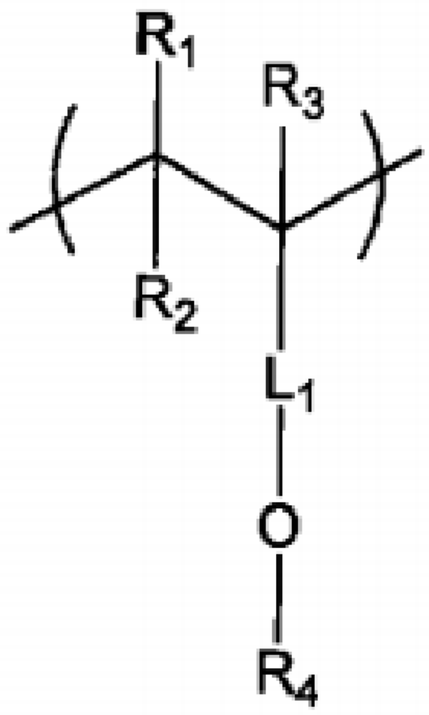
【0106】 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。Rn 表示烷基、環烷基或芳基。Rn 與 Ar 可彼此鍵結而形成非芳香族環。Ar 更佳為芳基。

【0107】 樹脂（A）較佳為具有縮醛結構。

酸分解性基較佳為具有縮醛結構。縮醛結構例如是羧基、酚性羥基、氟化醇基等極性基被所述式（Y3）所表示的基保護的結構。

【0108】 作為具有酸分解性基的重複單元，較佳為式（A）所表示的重複單元。

【0109】 [化 12]



(A)

【0110】 L_1表示2價連結基，R_1～R_3分別獨立地表示氫原子或1價取代基，R_4表示藉由酸的作用而分解並脫離的基。

L_1表示二價連結基。作為二價連結基，可列舉-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基等）、以及該些的多個連結而成的連結基等。其中，作為L_1，較佳為-CO-、伸芳基。

作為伸芳基，較佳為伸苯基。

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

【0111】 R_1～R_3分別獨立地表示氫原子或一價取代基。作為1價取代基，例如可列舉：烷基、環烷基、或鹵素原子。

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

環烷基可為單環型，亦可為多環型。該環烷基的碳數較佳為3～8。

作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

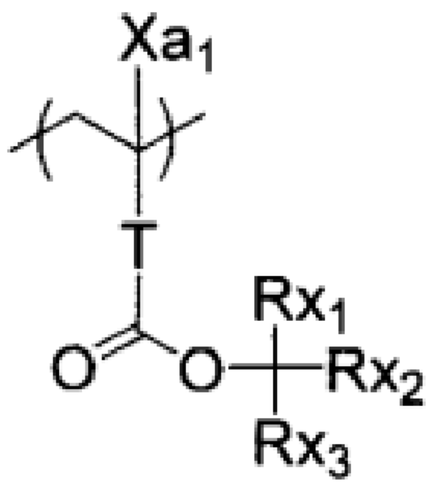
【0112】 R_4表示藉由酸的作用而脫離的基（脫離基）。

其中，作為脫離基，可列舉所述式（Y1）～式（Y4）所表示的基，較佳為所述式（Y3）所表示的基。

【0113】 於所述各基具有取代基的情況下，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數 1～4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1～4）、羧基及烷氧基羰基（碳數 2～6）等。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0114】 作為具有酸分解性基的重複單元，亦較佳為通式（AI）所表示的重複單元。

【0115】 [化 13]



（AI）

【0116】 通式（AI）中，

Xa_1表示氫原子或烷基。

T 表示單鍵或二價連結基。

Rx_1～Rx_3 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、或者環烷基（單環或多環）。其中，於 Rx_1～Rx_3 全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）的情況下，較佳為 Rx_1～Rx_3 中的至少兩個為甲基。

Rx_1～Rx_3 的 2 個可鍵結而形成環烷基（單環或多環）。

【0117】 作為 Xa_1 所表示的烷基，例如可列舉甲基或-CH_2-R_{11} 所表示的基。R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或一價的有機基，例如可列舉碳數 5 以下的烷基、及碳數 5 以下的醯基，較佳為碳數 3 以下的烷基，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。

【0118】 作為 T 的二價連結基，可列舉伸烷基、芳香環基、-COO-Rt-基及-O-Rt-基等。式中，Rt 表示伸烷基或伸環烷基。

T 較佳為單鍵或-COO-Rt-。於 T 表示-COO-Rt-基的情況下，Rt 較佳為碳數 1～5 的伸烷基，更佳為-CH_2-基、-$(CH_2)_2$-基或-$(CH_2)_3$-基。

【0119】 作為 Rx_1～Rx_3 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1～4 的烷基。

作為 Rx_1～Rx_3 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或者降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 Rx_1～Rx_3 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，除此以外亦較佳為降冰片基、四環癸基、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。

Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環烷基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子的基取代。

通式（AI）所表示的重複單元較佳為例如 Rx_1 為甲基或乙基、Rx_2 與 Rx_3 鍵結而形成所述環烷基的形態。

【0120】 於所述各基具有取代基的情況下，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數 1～4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1～4）、羧基及烷氧基羰基（碳數 2～6）等。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0121】 作為通式（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 表示單鍵的重複單元）。

【0122】 樹脂（A）可單獨含有一種具有酸分解性基的重複單元，亦可併用且含有兩種以上。

【0123】 所述重複單元（a1）具有酸分解性基時，所述重複單元（a1）亦相當於重複單元（a2）。

【0124】 相對於樹脂（A）的全部重複單元，樹脂（A）所含的具有酸分解性基的重複單元的含量（於存在多個具有酸分解性基的重複單元的情況下為其合計）較佳為 10 莫耳%～90 莫耳%，更佳為 20 莫耳%～80 莫耳%，進而佳為 25 莫耳%～75 莫耳%。

【0125】 （具有內酯基或磺內酯基的重複單元）

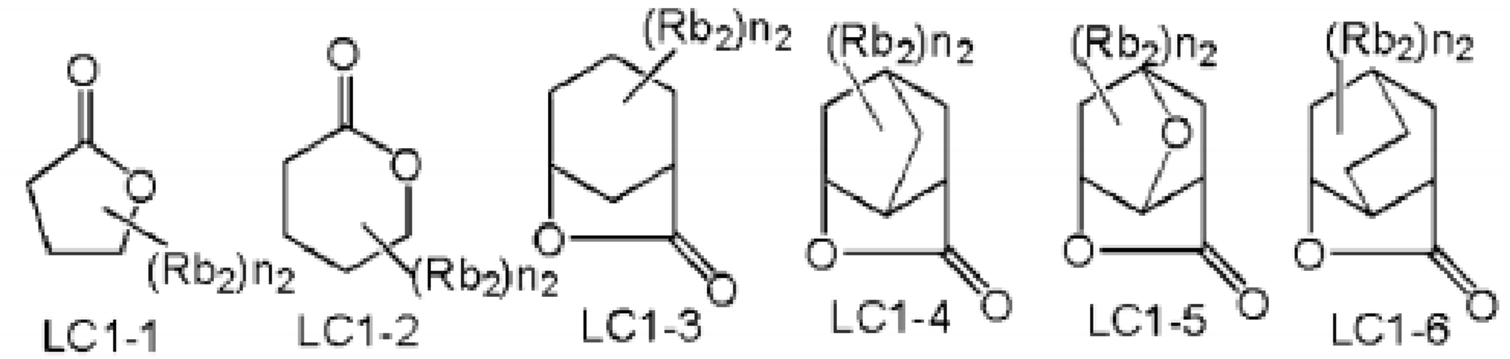
樹脂（A）亦可更含有具有內酯基或磺內酯基的重複單元（亦

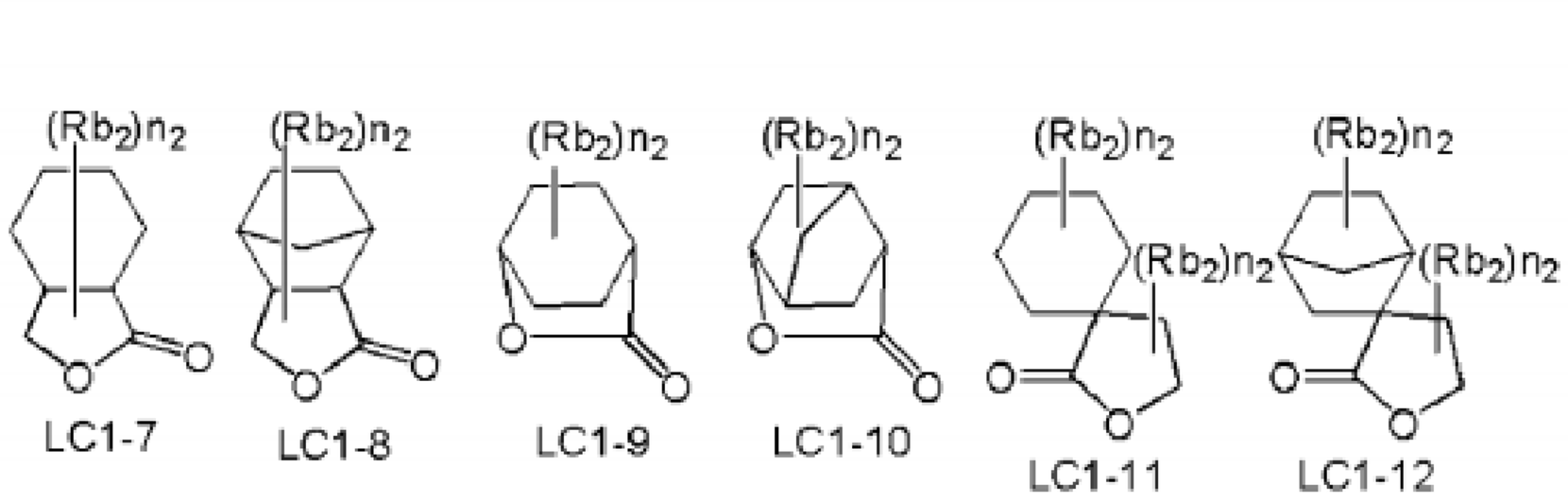
稱為「重複單元（a3）」）。

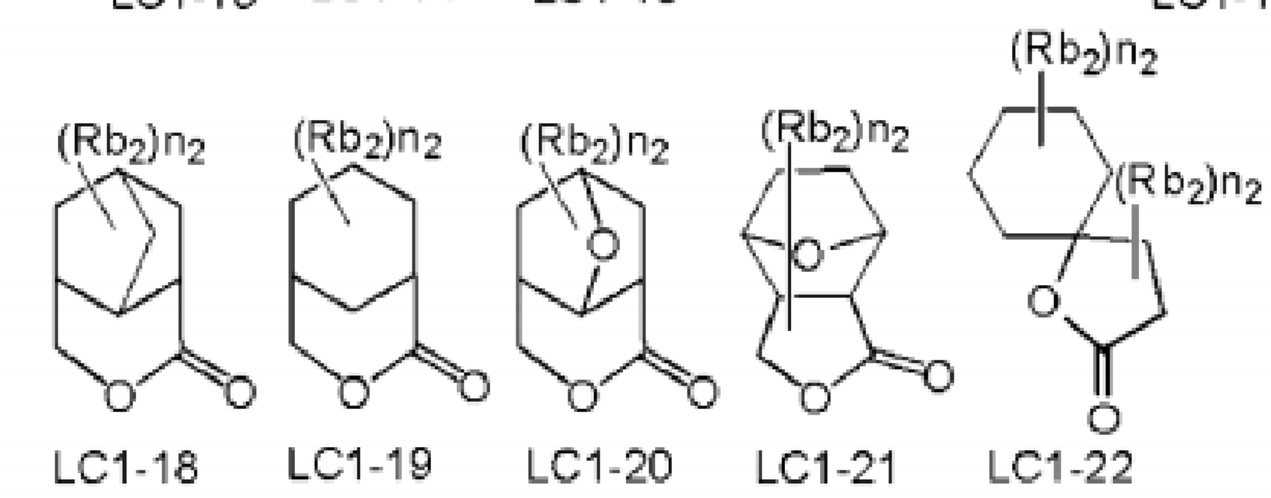
作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構則可使用任一種基，較佳為具有 5 員環～7 員環內酯結構或 5 員環～7 員環磺內酯結構的基，更佳為其他環結構以形成雙環結構或螺環結構的形式與 5 員環～7 員環內酯結構縮環而成者，或者其他環結構以形成雙環結構或螺環結構的形式與 5 員環～7 員環磺內酯結構縮環而成者。更佳為含有具有包含下述通式（LC1-1）～通式（LC1-22）的任一個所表示的內酯結構的基、或包含下述通式（SL1-1）或通式（SL1-3）的任一個所表示的磺內酯結構的基的重複單元。另外，具有內酯結構或磺內酯結構的基可直接鍵結於主鏈。

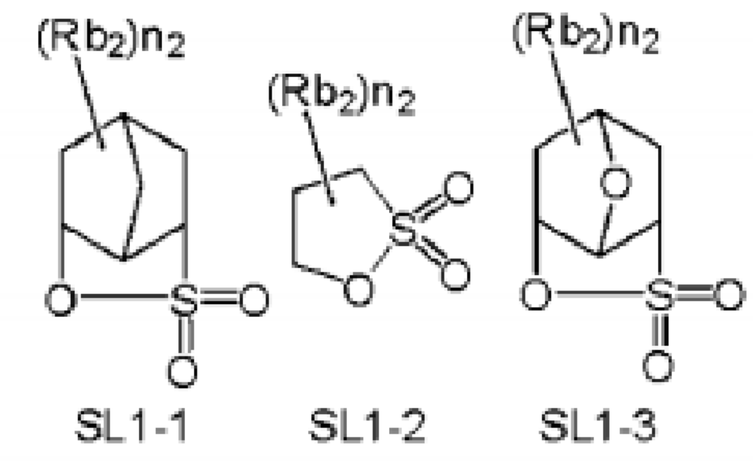
其中，較佳為通式（LC1-1）、通式（LC1-4）、通式（LC1-5）、通式（LC1-8）、通式（LC1-16）、通式（LC1-21）、或通式（LC1-22）所表示的內酯結構、或通式（SL1-1）所表示的磺內酯結構。

【0126】 [化 14]







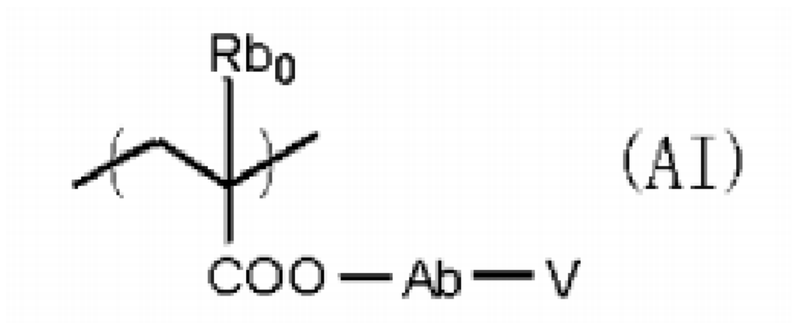


【0127】 內酯結構部分或磺內酯結構部分亦可具有取代基（Rb_2）。作為較佳的取代基（Rb_2），可列舉碳數 1～8 的烷基、碳數 4～7 的環烷基、碳數 1～8 的烷氧基、碳數 1～8 的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基及酸分解性基等。n2 表示 0～4 的整

數。於 n2 為 2 以上時，多個存在的 Rb_2 可不同，另外多個存在的 Rb_2 彼此可鍵結而形成環。

【0128】 作為包含具有內酯結構或磺內酯結構的基的重複單元，例如可列舉下述通式（AI）所表示的重複單元等。

【0129】 [化 15]



【0130】 通式（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 的烷基可具有的較佳的取代基，可列舉羥基及鹵素原子。

作為 Rb_0 的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。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烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或者將該些組合而成的二價基。其中，較佳為單鍵或-Ab_1-CO_2-所表示的連結基。Ab_1 為直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、或者單環或多環的伸環烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片基。

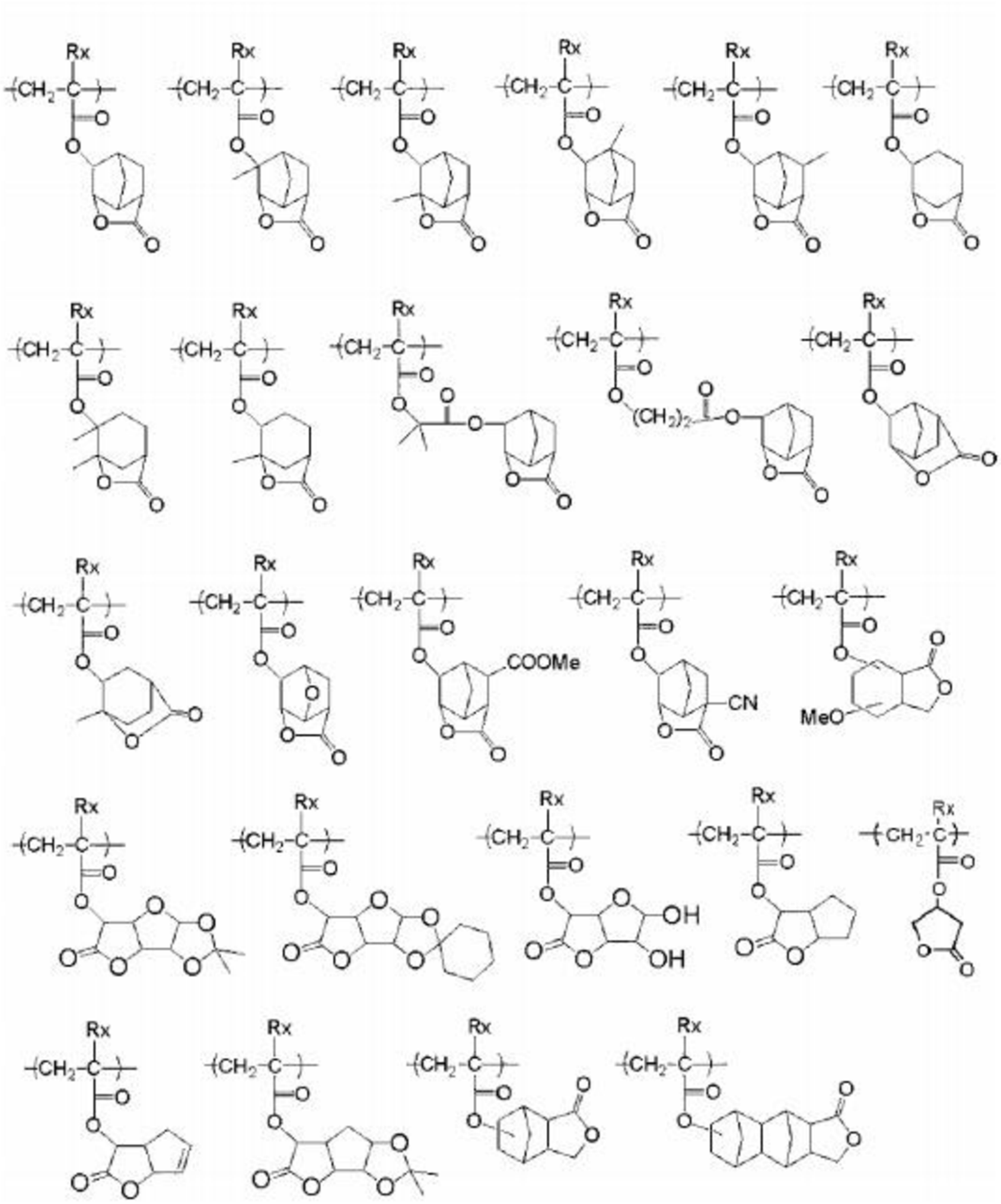
V 表示具有內酯結構或磺內酯結構的基。

作為 V 的具有內酯結構或磺內酯結構的基，在所述通式（LC1-1）～（LC1-22）所表示的結構及通式（SL1-1）～（SL1-3）所表示的結構中的任一結構中，較佳為自構成內酯結構或磺內酯結構的一個碳原子中去除一個氫原子而成的基。再者，所述去除一個氫原子的碳原子較佳為並非構成取代基（Rb_2）的碳原子。

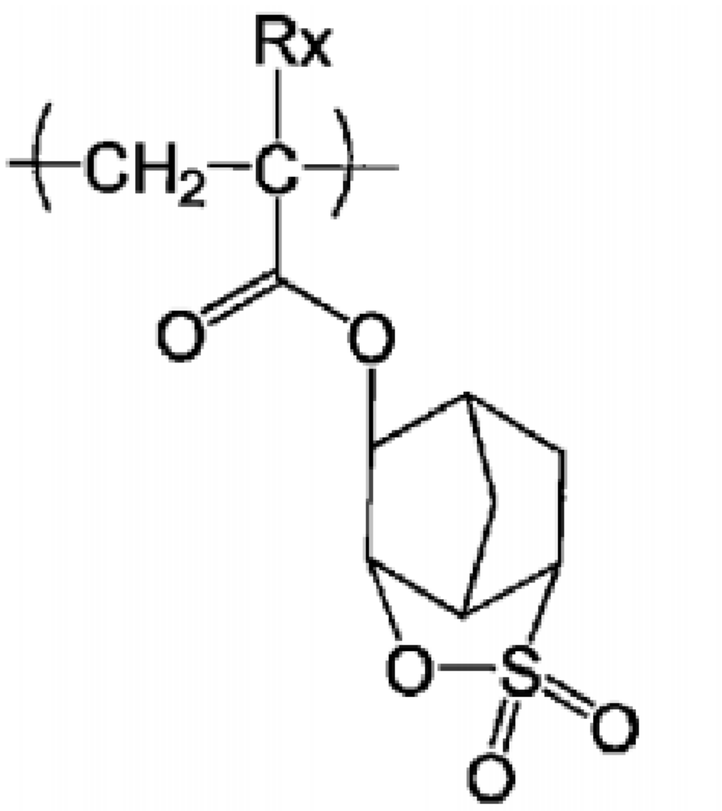
【0131】 含有具有內酯結構或磺內酯結構的基的重複單元通常存在光學異構物，可使用任一種光學異構物。另外，可單獨使用一種光學異構體，亦可混合使用多種光學異構體。於主要使用一種光學異構體的情況下，其光學純度（ee）較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0132】 以下列舉包含具有內酯結構或磺內酯結構的基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些。再者，式中 Rx 表示 H、CH_3、CH_2OH 或 CF_3。

【0133】 [化 16]



【0134】 [化 17]



【0135】 於樹脂（A）具有重複單元（a3）的情況下，相對於樹脂（A）中的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～40 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～40 莫耳%。

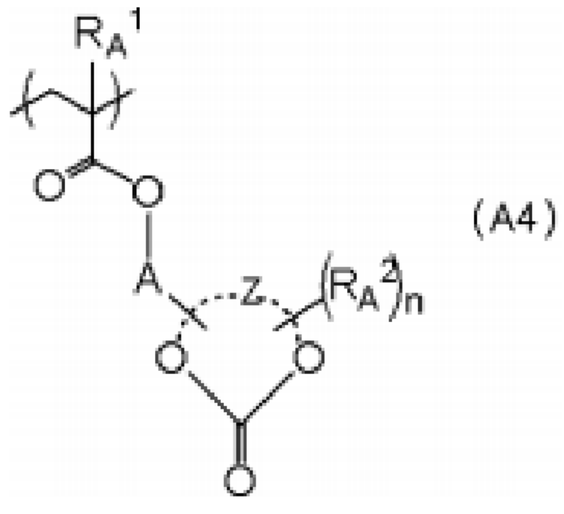
【0136】 （具有碳酸酯基的重複單元）

樹脂（A）亦可更含有具有碳酸酯基的重複單元（亦稱為「重複單元（a4）」）。

【0137】 具有碳酸酯基的重複單元中的碳酸酯基較佳為包含在環狀碳酸酯基中。

具有碳酸酯基的重複單元較佳為通式（A4）所表示的重複單元。

【0138】 [化 18]



(A4)

【0139】 通式（A4）中，

R_A^1表示氫原子、鹵素原子或一價有機基（較佳為甲基）。

n 表示 0 以上（較佳為 0～3）的整數。

R_A^2表示取代基。於 n 為 2 以上的情況下，多個存在的 RA2 可分別相同亦可不同。

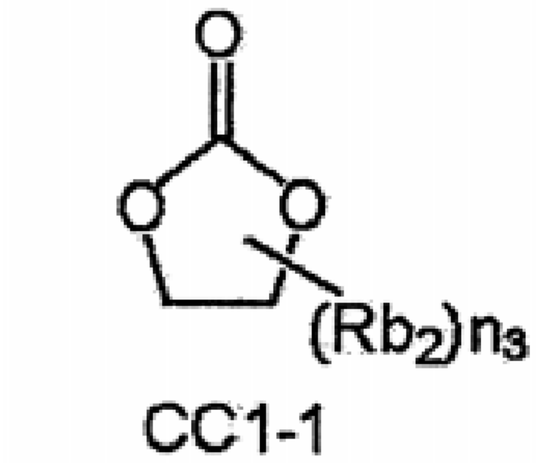
A 表示單鍵或二價連結基。所述二價連結基較佳為伸烷基(較佳為碳數 1～4)、具有單環或多環的脂環烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧酸基、或者將該些組合而成的二價基。

Z 表示與式中的-O-CO-O-所表示的基一起形成單環或多環的原子團。

Z 與式中的-O-CO-O-所表示的基一起形成的單環或多環較佳為 5 員環的環狀碳酸酯基，更佳為下述通式（CC1-1）所表示的環狀碳酸酯結構。

即，通式（A4）中的 A 較佳為與自下述通式（CC1-1）所表示的環狀碳酸酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基鍵結。

【0140】 [化 19]



CC1-1

【0141】 通式（CC1-1）中的環狀碳酸酯結構部分亦可具有取代基（Rb_2）。作為較佳的取代基（Rb_2），例如可列舉：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、羧酸基、鹵素原子（較佳為氟原子）、羥基及氰基等。n3 表示 0 或 1 的整數。

【0142】 於樹脂（A）具有重複單元（a4）的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～60 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～50 莫耳%，進而佳為 7 莫耳%～45 莫耳%。

重複單元（a4）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0143】 （具有極性基的重複單元）

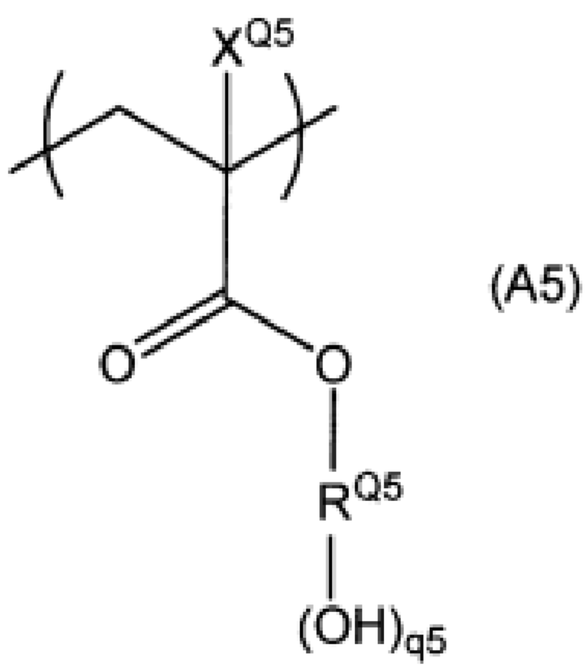
樹脂（A）亦可進而包含與重複單元（a1）、重複單元（a3）、重複單元（a4）不同的具有極性基的重複單元（亦稱為「重複單元（a5）」）。

【0144】 作為重複單元（a5）所具有的極性基，較佳為選自由磺酸酯基、羧酸基、磺酸基、胺甲酸酯基、醇性羥基、氟化醇基（較

佳為六氟異丙醇基）、亞碸基、磺醯基、酮基、醯亞胺基、醯胺基、磺醯亞胺基、氰基、硝基、及酯基所組成的群組中的至少一種基。

【0145】 作為較佳的一形態，重複單元（a5）較佳為通式（A5）所表示的重複單元。

【0146】 [化 20]



(A5)

【0147】 通式（A5）中，

X^{Q5} 表示氫原子、鹵素原子或一價有機基（較佳為甲基）。

R^{Q5} 表示伸烷基（直鏈狀或支鏈狀。較佳為碳數 1～5）或非芳香族性環基。

【0148】 作為所述非芳香族性環基，例如可列舉單環式烴環基及多環式烴環基。作為單環式烴環基，例如可列舉碳數 3～12（較佳為碳數 3～7）的環烷烴環基、以及碳數 3～12 的環烯烴環基。

作為多環式烴環基，例如可列舉環集合烴環基及交聯環式烴環基。

作為交聯環式烴環，例如可列舉：雙環式烴環、三環式烴環及四環式烴環等。另外，交聯環式烴環亦可為縮合有多個 5 員環烷烴環～8 員環烷烴環而成的縮合環。

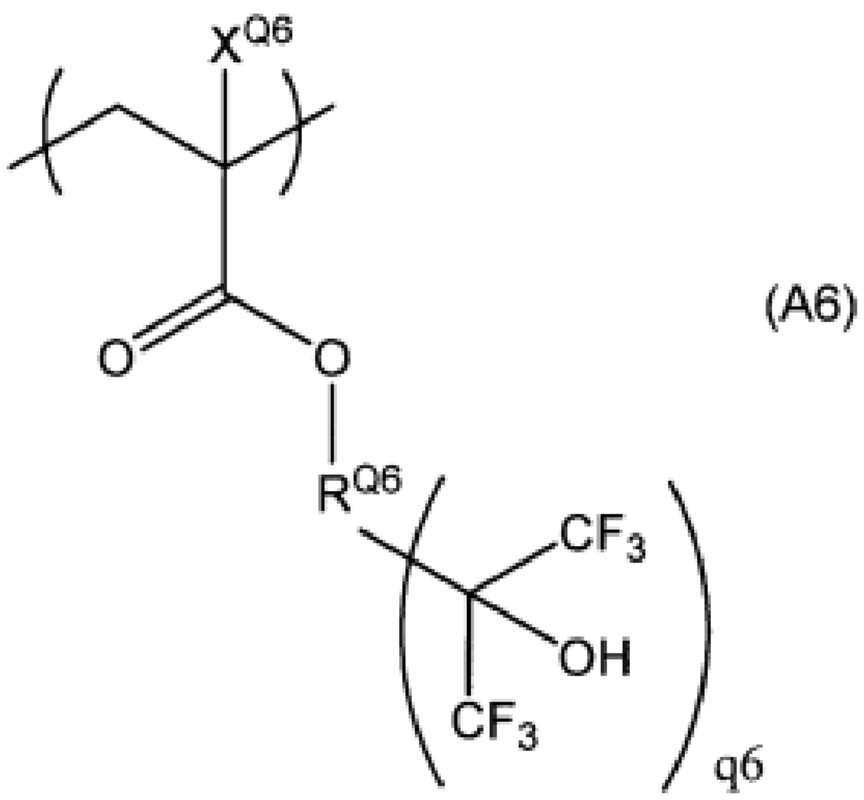
交聯環式烴環基較佳為降冰片烷環基、金剛烷環基、雙環辛烷環基或三環[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷環基。

【0149】 所述伸烷基及所述非芳香族性環基亦較佳為不具有 -$(OH)_{q5}$ 以外的取代基。

【0150】 通式（A5）中，q5 表示 1～5 的整數。

另外，作為較佳的一形態，重複單元（a5）較佳為通式（A6）所表示的重複單元。

【0151】 [化 21]



(A6)

【0152】 通式（A6）中，

X^{Q6} 表示氫原子、鹵素原子或一價有機基（較佳為甲基）。

R^{Q6}表示伸烷基（直鏈狀或支鏈狀。較佳為碳數 1～5）、非芳香族性環基、或芳香環基、或者組合該些的兩個以上而成的基。

【0153】 作為所述非芳香族性環基，例如可列舉單環式烴環基及多環式烴環基。

作為單環式烴環基，例如可列舉碳數 3～12（較佳為碳數 3～7）的環烷烴環基、以及碳數 3～12 的環烯烴環基。

作為多環式烴環基，例如可列舉環集合烴環基及交聯環式烴環基。

作為交聯環式烴環，例如可列舉：雙環式烴環、三環式烴環及四環式烴環等。另外，交聯環式烴環亦可為縮合有多個 5 員環烷烴環～8 員環烷烴環而成的縮合環。

交聯環式烴環基較佳為降冰片烷環基、金剛烷環基、雙環辛烷環基或三環[$5.2.1.0^{2,6}$]癸烷環基。

【0154】 所述芳香環基較佳為碳數 6～18 的芳香環基，更佳為苯環基、萘環基、蒽環基或伸聯苯環基。

【0155】 所述伸烷基、所述非芳香族性環基及所述芳香環基亦較佳為不具有$-(-C(CF_3)_2OH)_{q6}$以外的取代基。

【0156】 通式（A6）中，q6 表示 1～5 的整數。

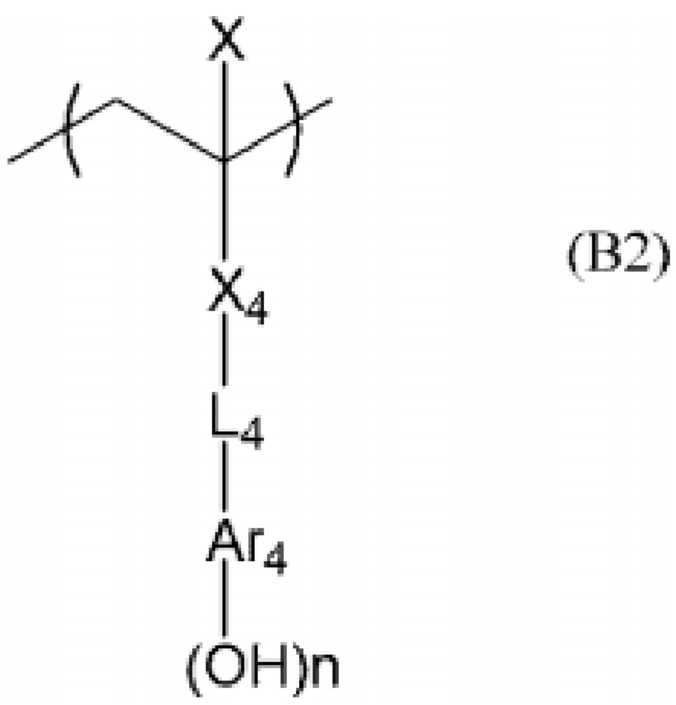
【0157】 於樹脂（A）具有重複單元（a5）的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～60 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～50 莫耳%，進而佳為 7 莫耳%～45 莫耳%。

重複單元（a5）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0158】（具有酚性羥基的重複單元）

樹脂（A）亦可更含有具有下述通式（B2）所表示的酚性羥基的重複單元（亦稱為「重複單元 a6」）。

【0159】 [化 22]



(B2)

【0160】 通式（B2）中，X 表示氫原子、烷基或鹵素原子。

所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。所述烷基的碳數較佳為 1～10。

所述烷基的取代基較佳為羥基或鹵素原子。於所述烷基具有取代基的情況下，較佳為僅具有羥基及/或鹵素原子作為取代基。所述烷基較佳為-CH_3。

【0161】 通式（B2）中，X_4 表示單鍵、-COO-或-$CONR_{64}$-，R_{64} 表示氫原子或烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～5）。-COO-中的羰基碳較佳為與重複單元的主鏈直接鍵結。

【0162】 通式（B2）中，L_4表示單鍵或伸烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～20）。

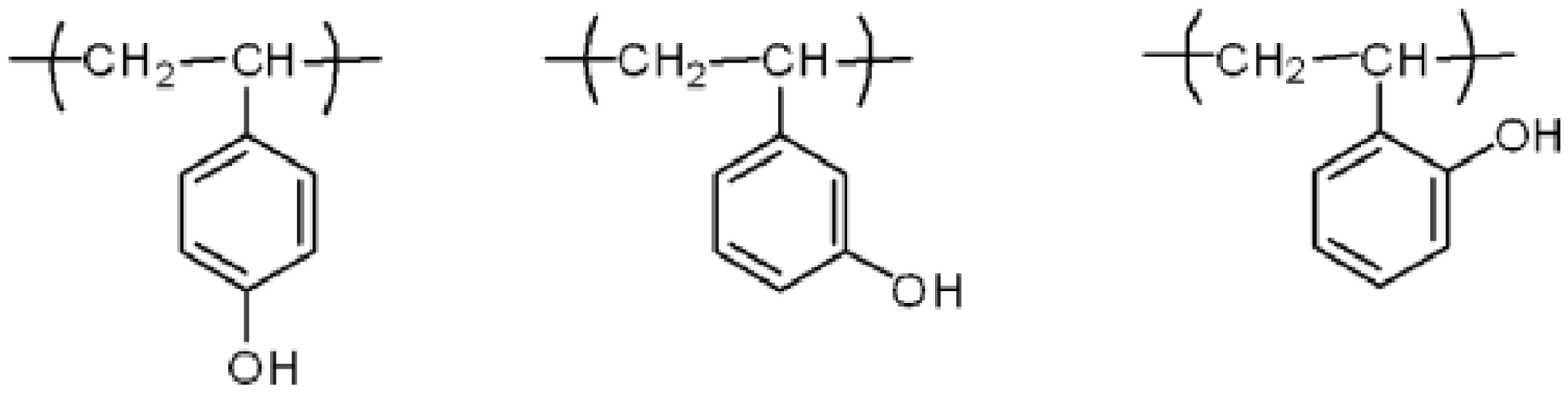
【0163】 通式（B2）中，Ar_4表示（n+1）價芳香環基。所述芳香環基較佳為苯環基、萘環基及蒽環基等碳數 6～18 的伸芳基、或噻吩環基、呋喃環基、吡咯環基、苯並噻吩環基、苯並呋喃環基、苯並吡咯環基、三嗪環基、咪唑環基、苯並咪唑環基、三唑環基、噻二唑環基及噻唑環基等含有雜環的芳香環基，更佳為苯環基。

【0164】 通式（B2）中，n 表示 1～5 的整數。（n+1）價芳香環基亦可進而具有取代基。

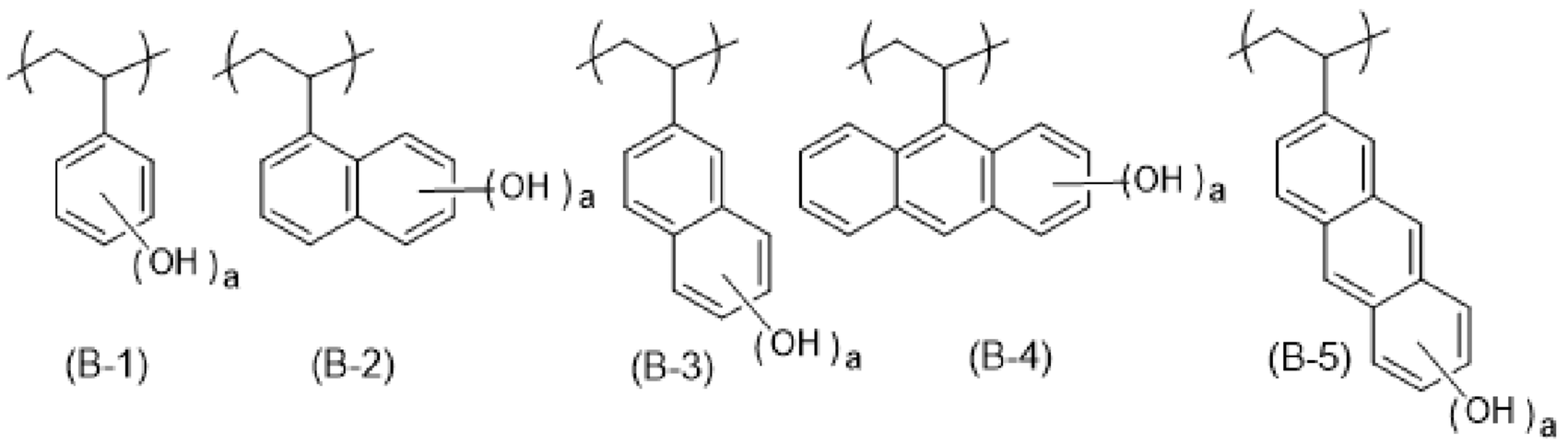
【0165】 作為所述 R_{64}的烷基、L_4的伸烷基及 Ar_4的（n+1）價芳香環基可具有的取代基，例如可列舉：鹵素原子（較佳為氟原子）、甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基及丁氧基等烷氧基；苯基等芳基等。另外，作為 Ar_4的（n+1）價芳香環基可具有的取代基，例如亦可列舉烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～20）。

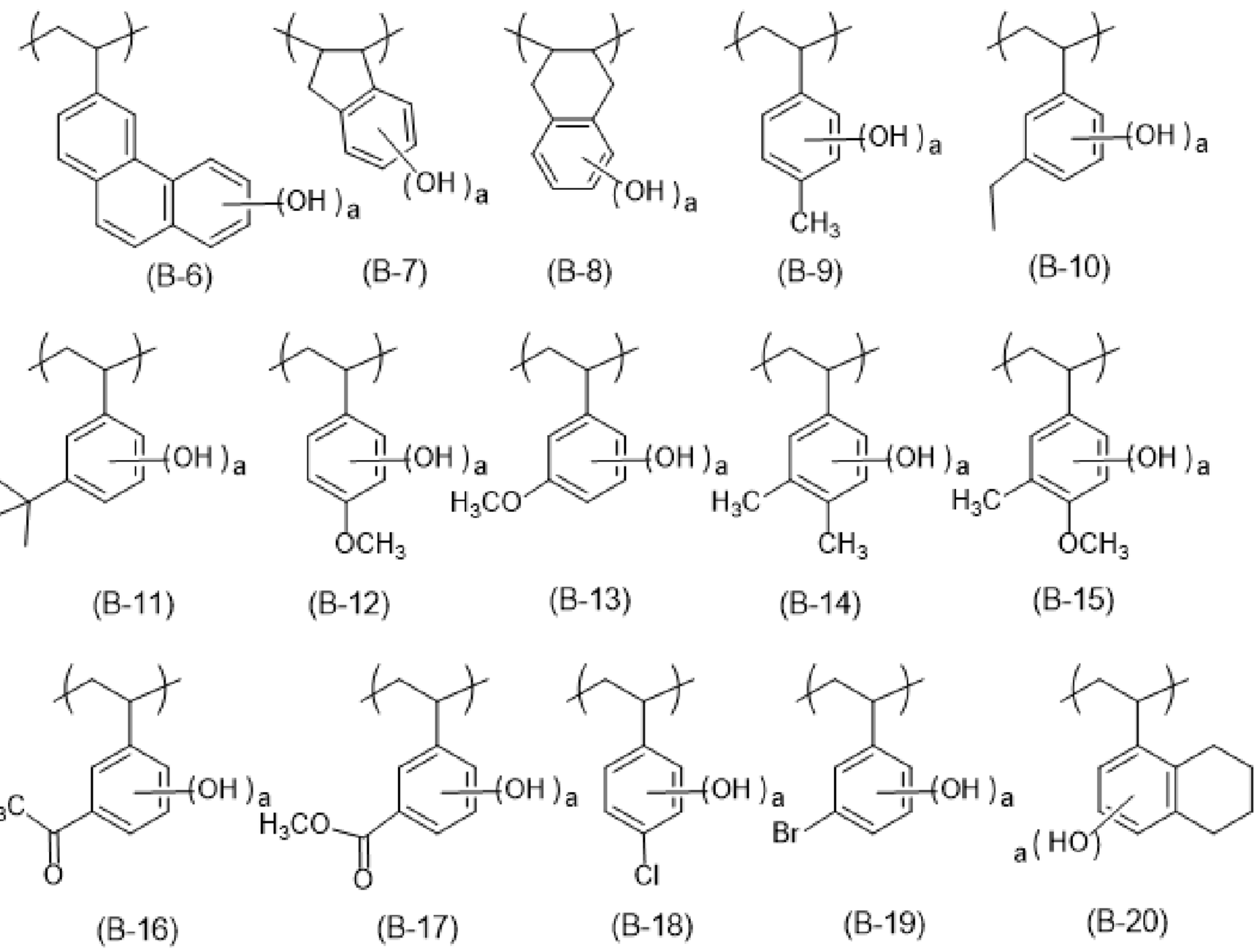
【0166】 以下，示出重複單元（a6）的具體例，但本發明並不限定於此。式中，a 表示 1 或 2。

【0167】 [化 23]



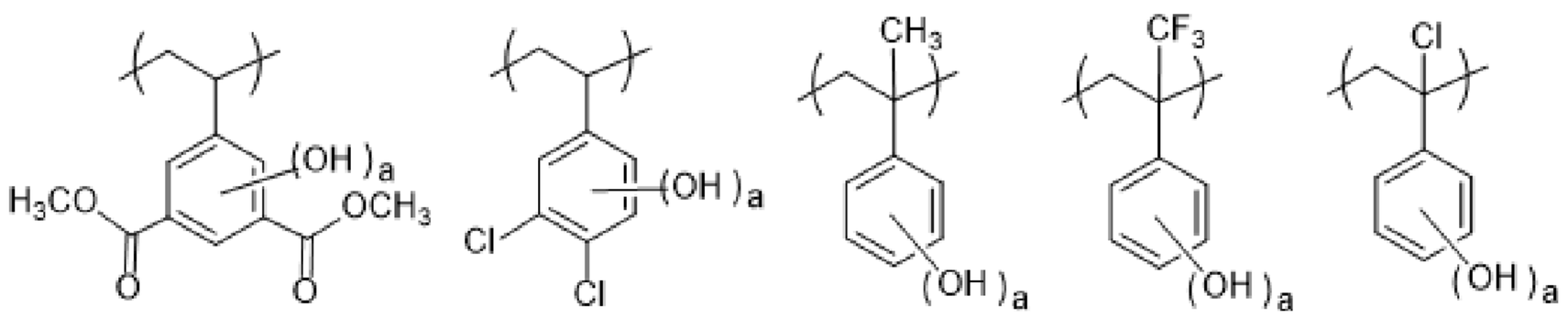
【0168】 [化 24]

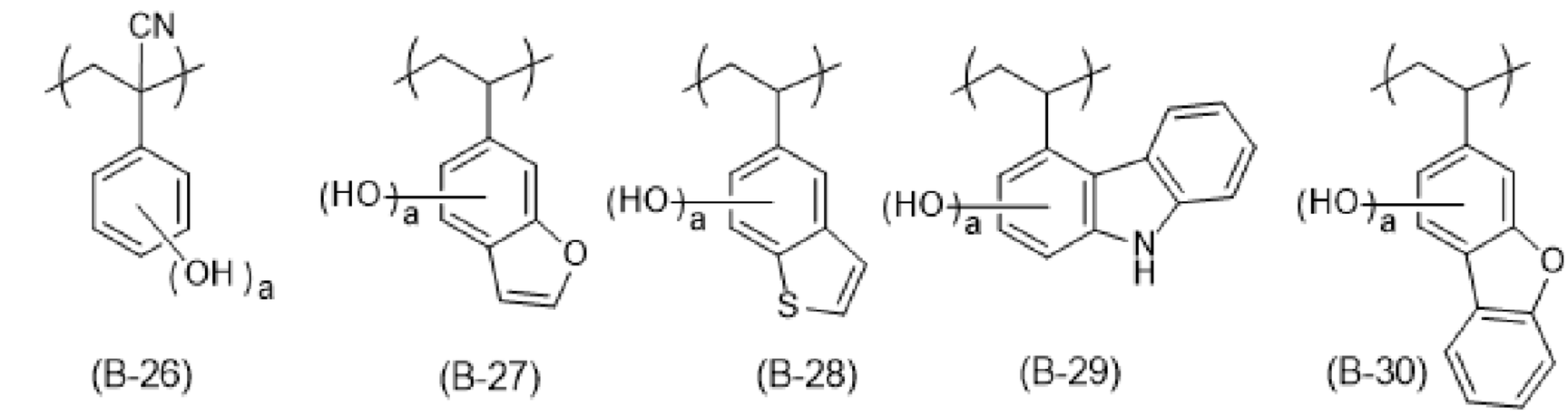

(OH)a
(B-1)
(B-2)
(B-3)
(B-4)
(B-5)

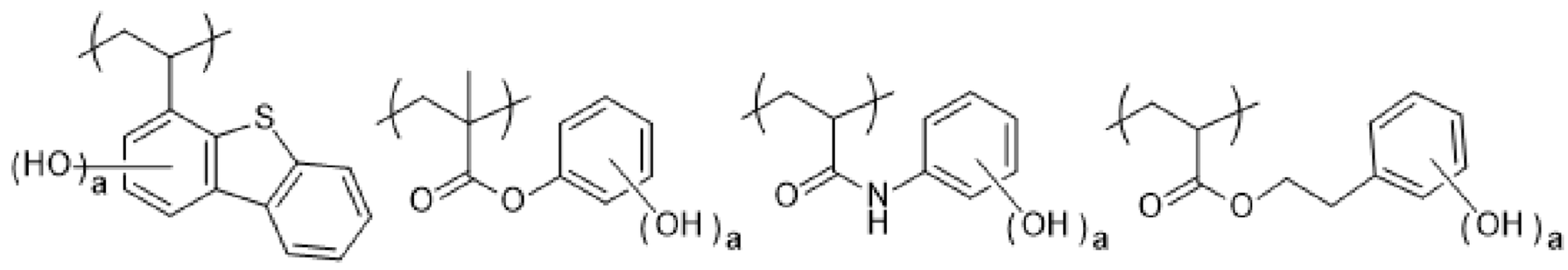

(B-6)
(B-7)
(B-8)
(B-9)
(B-10)

(B-11)
(B-12)
(B-13)
(B-14)
(B-15)

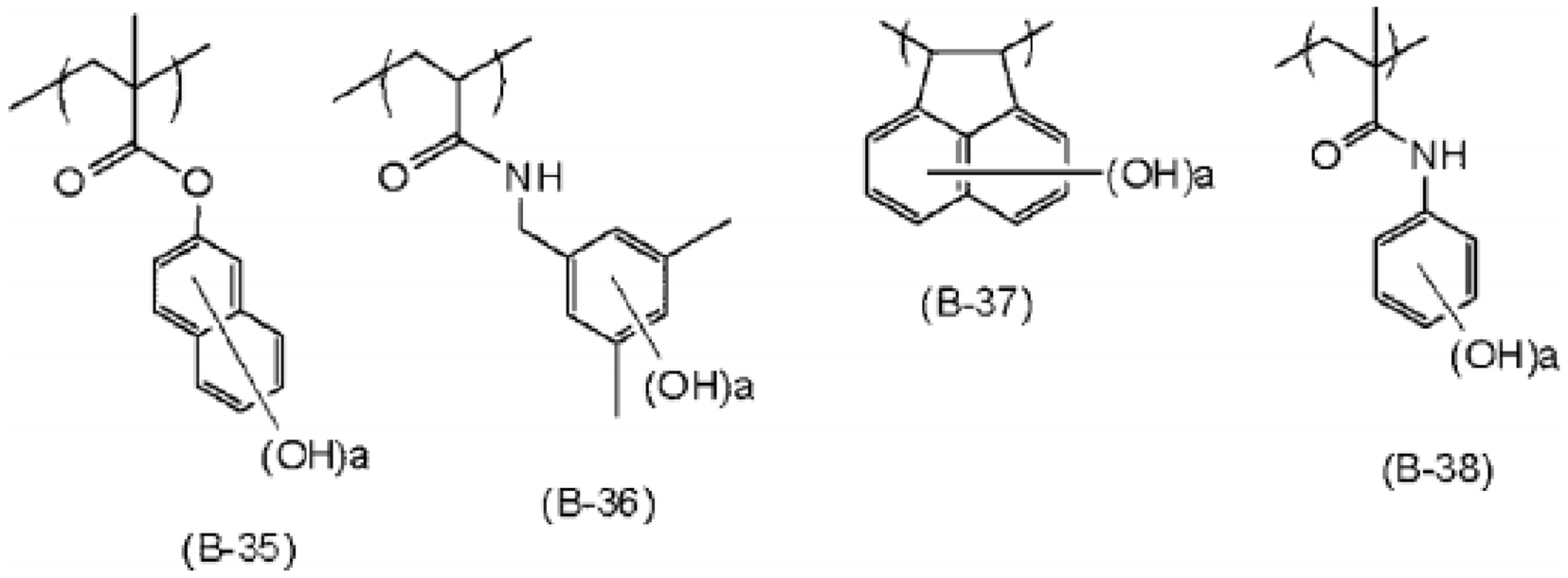
(B-16)
(B-17)
(B-18)
(B-19)
(B-20)


(B-21)
(B-22)
(B-23)
(B-24)
(B-25)


(B-26)
(B-27)
(B-28)
(B-29)
(B-30)

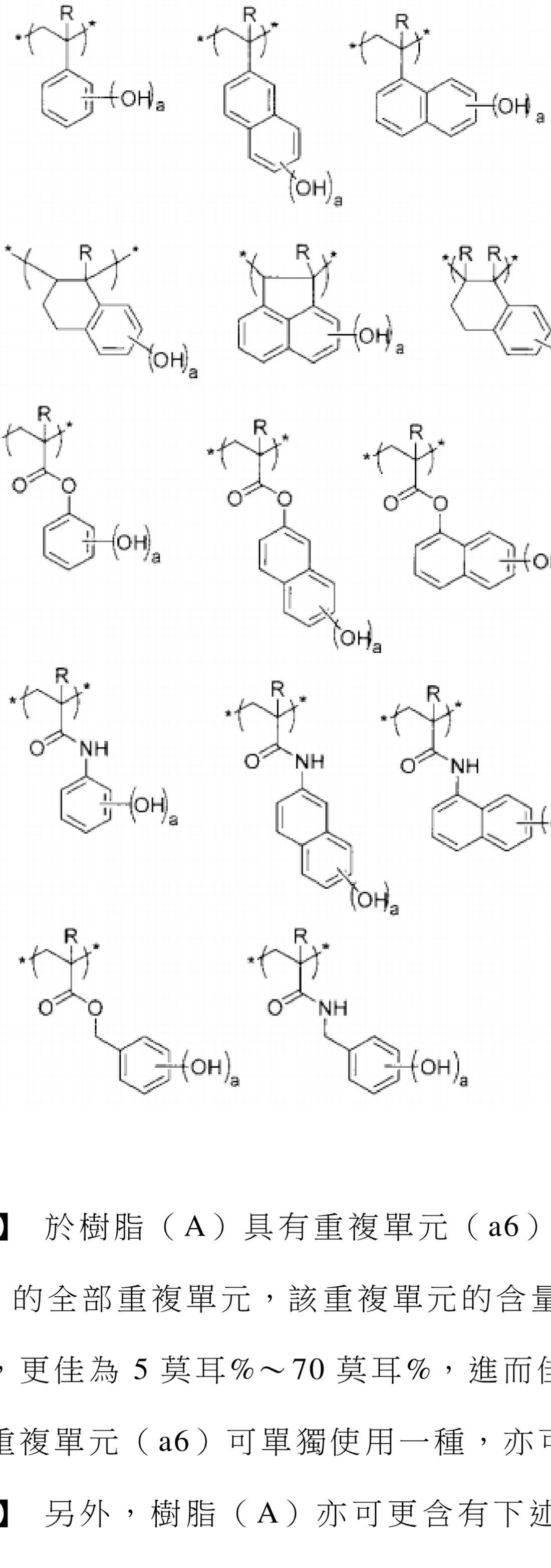

(B-31)
(B-32)
(B-33)
(B-34)

【0169】 [化 25]



【0170】 再者，在所述重複單元中，較佳為以下具體記載的重複單元。式中，R 表示氫原子或甲基，a 表示 1～3 的整數。

【0171】 [化 26]

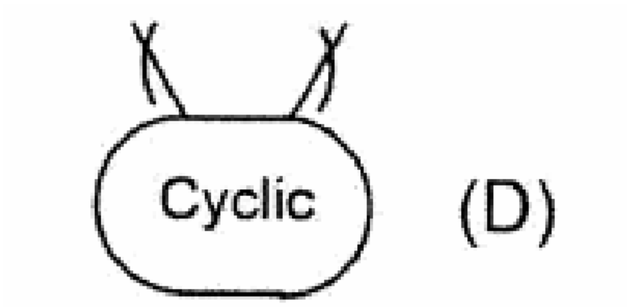


【0172】 於樹脂（A）具有重複單元（a6）的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～75 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～70 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～70 莫耳%。重複單元（a6）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0173】 另外，樹脂（A）亦可更含有下述式（D）所表示的重

複單元（亦稱為「重複單元（a7）」）。

【0174】 [化 27]

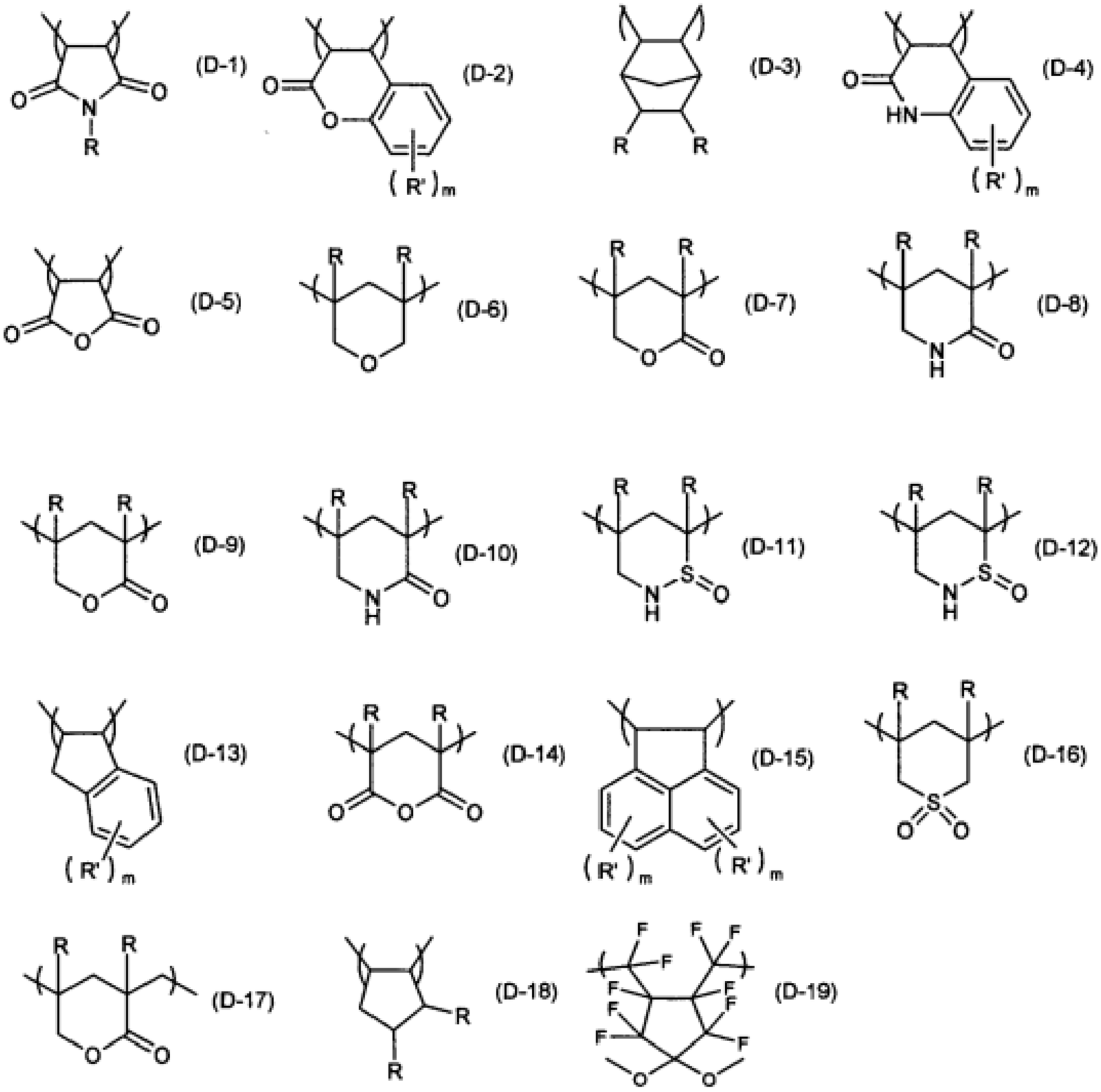


(D)

【0175】 式（D）中，「Cyclic」表示以環狀結構形成主鏈的基。環的構成原子數並無特別限制。

【0176】 作為式（D）所表示的重複單元，例如可列舉下述重複單元。

【0177】 [化 28]



【0178】 所述式中，R 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、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 1～20 的烷基或氟化烷基）或羧酸基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，R 所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。所述式中，R'分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、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 1～20 的烷基或氟化烷基）或羧酸基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，R'所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

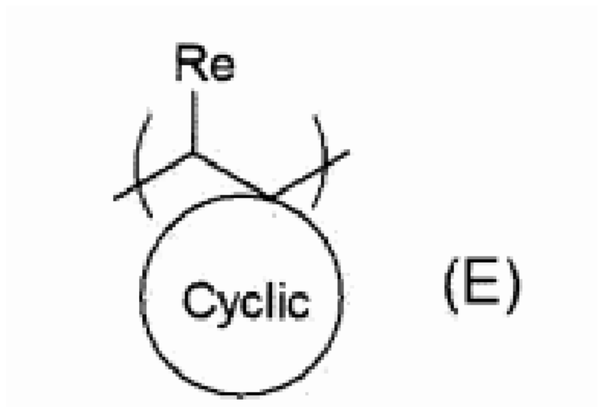
m 表示 0 以上的整數。m 的上限並無特別限制，2 以下的情況較多，1 以下的情況更多。

【0179】 於樹脂（A）含有式（D）所表示的重複單元（重複單元（a7））的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～40 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～30 莫耳%。

重複單元（a7）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0180】 另外，樹脂（A）亦可更含有下述式（E）所表示的重複單元（亦稱為「重複單元（a8）」）。

【0181】 [化 29]



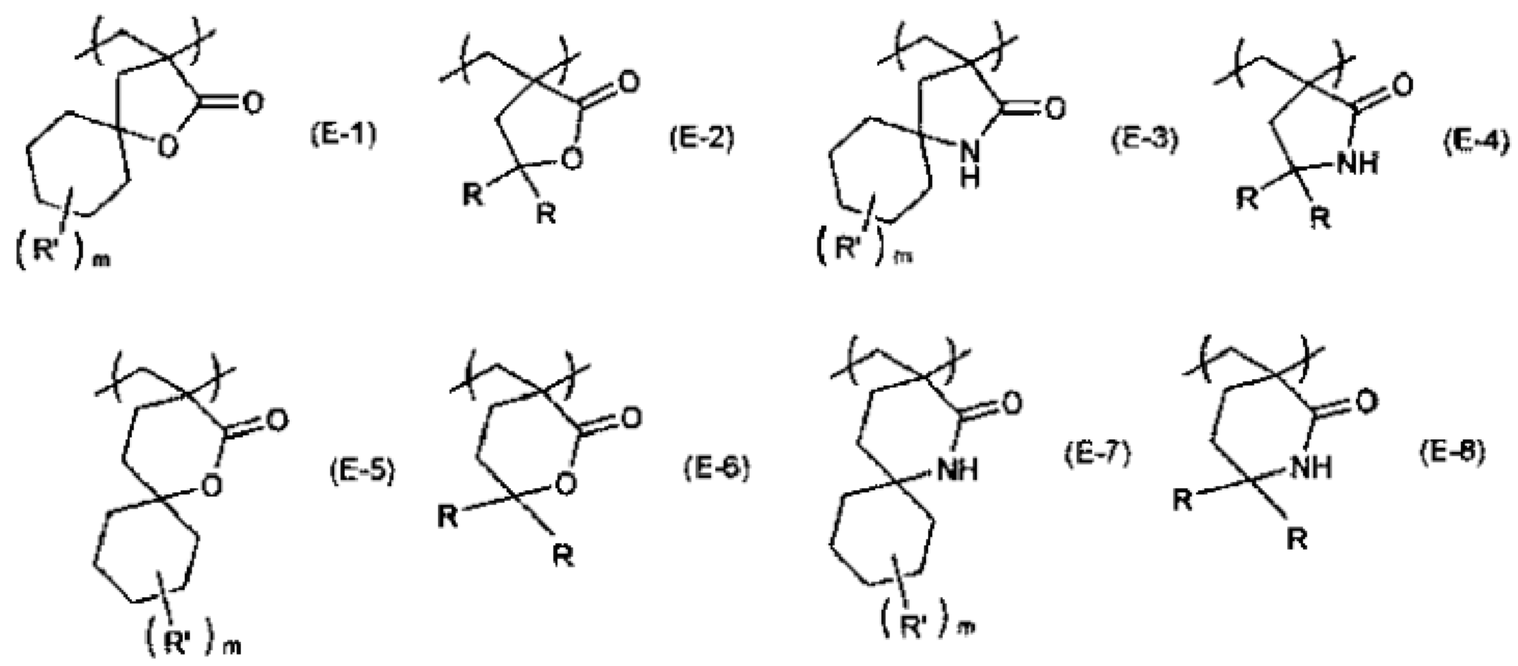
【0182】 式（E）中，Re 分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，例如可列舉可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷

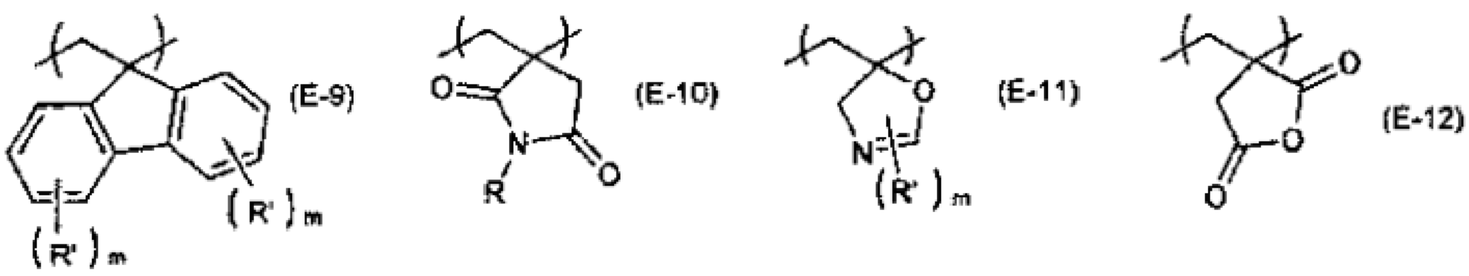
基及烯基等。

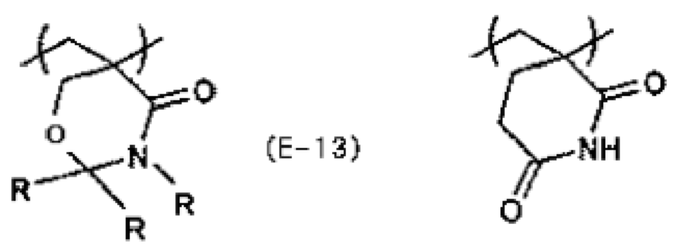
「Cyclic」是包含主鏈的碳原子的環狀基。環狀基中所含的原子數並無特別限制。

【0183】 作為式（E）所表示的重複單元，例如可列舉下述重複單元。

【0184】 [化 30]







【0185】 所述式中，R 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基、羥基、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 1～20 的烷基或氟化烷基）或羧酸基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述

芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，R 所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

R'分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基、羥基、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 1～20 的烷基或氟化烷基）或羧酸基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，R'所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

m 表示 0 以上的整數。m 的上限並無特別限制，2 以下的情況較多，1 以下的情況更多。

另外，式（E-2）、式（E-4）、式（E-6）、式（E-8）、及式（E-13）中，兩個 R 可彼此鍵結而形成環。

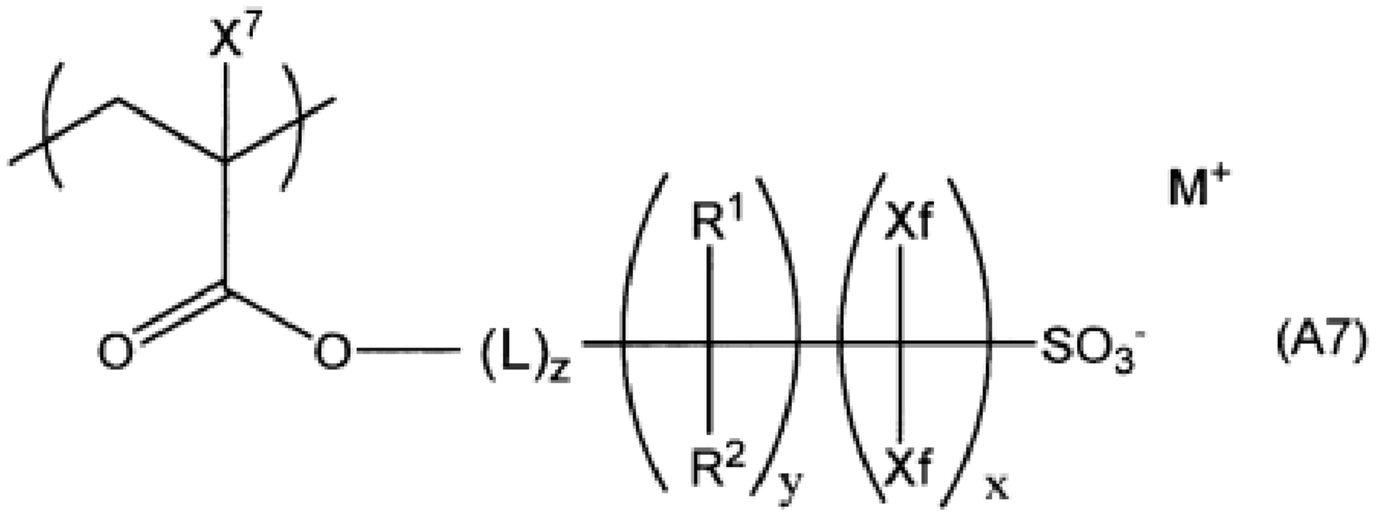
【0186】 於樹脂（A）含有式（E）所表示的重複單元（a8）的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～40 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～35 莫耳%。

重複單元（a8）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0187】 關於樹脂（A），在不妨礙本發明效果的範圍內，作為其他重複單元，可含有上述以外的重複單元，例如，可含有具有光酸產生基的重複單元。

【0188】 具有光酸產生基的重複單元並無特別限定，較佳為通式（A7）所述表示的重複單元（亦稱為「重複單元（a9）」）。

【0189】 [化 31]



【0190】 通式（A7）中，兩個 Xf 分別獨立地表示氫原子、氟原子或經至少一個氟原子取代的烷基（較佳為 CF_3）。兩個 Xf 中，至少一者較佳為氫原子以外。

所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。所述烷基的碳數較佳為1～10。所述烷基較佳為僅具有氟原子作為取代基。

【0191】 通式（A7）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，於存在多個時的 R^1 及 R^2 可分別相同亦可不同。

所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。所述烷基的碳數較佳為1～10。所述烷基的取代基較佳為氟原子。於所述烷基具有取代基的情況下，較佳為僅具有氟原子作為取代基。

【0192】 通式（A7）中，L 表示二價連結基，存在多個時的 L 可相同亦可不同。

L 的二價連結基可列舉-COO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、以及將該些的多個連結而成的連結

基等，較佳為總碳數為 12 以下的連結基。

【0193】 通式（A7）中，x 表示 1～20 的整數，y 表示 0～10 的整數，z 表示 0～10 的整數。

【0194】 通式（A7）中，X^7 表示氫原子、烷基或鹵素原子。

作為 X^7 表示烷基時的烷基，可列舉直鏈狀或支鏈狀的碳數 1～10 的烷基，較佳為甲基、乙基、或丙基，更佳為甲基或乙基，進而佳為甲基。

作為所述烷基具有取代基的情況下的取代基，可列舉所述取代基 T 記載的取代基。

作為 X^7 表示鹵素原子的情況下的鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子，較佳為氟原子。

【0195】 通式（A7）中，M^+表示陽離子。M^+的詳情例如可使用與後述的通式（PA-1）中的 M^+相同的陽離子。

【0196】 於樹脂（A）具有重複單元（a9）的情況下，相對於樹脂（A）的全部重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～30 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～25 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～20 莫耳%。

重複單元（a9）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0197】 樹脂（A）可按照常規方法（例如自由基聚合）合成。

藉由 GPC 法，以聚苯乙烯換算值計，樹脂（A）的重量平均分子量較佳為 1,000～200,000，更佳為 3,000～20,000，進而佳為 4,500～15,000。若將樹脂（A）的重量平均分子量設為 1,000～

200,000，則可防止耐熱性及耐乾式蝕刻性的劣化，進而可防止顯影性的劣化及黏度變高而製膜性劣化。

樹脂（A）的分散度（分子量分佈）通常為 1～5，較佳為 1～3，更佳為 1.2～3.0，進而佳為 1.2～2.0。分散度越小，解析度及抗蝕劑形狀越優異，進而抗蝕劑圖案的側壁越平滑，粗糙度性能越優異。

【0198】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，樹脂（A）中的具有芳香族基的重複單元的含量較佳為 10 莫耳%～100 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%～100 莫耳%。

具有芳香族基的重複單元的含量可藉由 ^{1}H-核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）或 ^{13}C-NMR 進行測定。

【0199】 抗蝕劑組成物中，於總固體成分中，樹脂（A）的含量較佳為 50 質量%～99.9 質量%，更佳為 60 質量%～99.0 質量%。另外，樹脂（A）可使用一種，亦可使用兩種以上。

【0200】 ＜（B）藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物＞

抗蝕劑組成物亦可含有藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物（亦稱為光酸產生劑、或光酸產生劑（B））。光酸產生劑是藉由曝光（較佳為電子束（EB）、EUV 光的曝光）而產生酸的化合物。

光酸產生劑可為低分子化合物的形態，亦可為組入至聚合物的一部分中的形態。另外，亦可併用低分子化合物的形態與組入

至聚合物的一部分中的形態。

於光酸產生劑為低分子化合物的形態的情況下，分子量較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進而佳為 1000 以下。

於光酸產生劑為併入至聚合物的一部分中的形態的情況下，可併入至樹脂（A）的一部分中，亦可併入至與樹脂（A）不同的樹脂中。

本發明中，光酸產生劑較佳為低分子化合物的形態。

光酸產生劑並無特別限定，其中，較佳為藉由電子束（EB）、EUV 光的照射而產生有機酸的化合物，更佳為分子中具有氟原子或碘原子的光酸產生劑。

作為所述有機酸，例如可列舉：磺酸（脂肪族磺酸、芳香族磺酸及樟腦磺酸等）、羧酸（脂肪族羧酸、芳香族羧酸及芳烷基羧酸等）、羰基磺醯亞胺酸、雙(烷基磺醯基)醯亞胺酸及三(烷基磺醯基)甲基化物酸等。

【0201】 由光酸產生劑產生的酸的體積並無特別限制，就抑制由曝光產生的酸向非曝光部的擴散且使解析性良好的方面而言，較佳為 240 $Å^3$ 以上，更佳為 305 $Å^3$ 以上，進而佳為 350 $Å^3$ 以上，尤佳為 400 $Å^3$ 以上。再者，就感度或在塗佈溶劑中的溶解性的方面而言，由光酸產生劑產生的酸的體積較佳為 1500 $Å^3$ 以下，更佳為 1000 $Å^3$ 以下，進而佳為 700 $Å^3$ 以下。

所述體積的值使用富士通股份有限公司製造的「WinMOPAC」求出。於計算所述體積的值時，首先，輸入各例的酸的化學結構，

其次，將該結構作為初始結構，藉由使用分子力學（Molecular Mechanics，MM）3 法的分子力場計算，確定各酸的最穩定立體構象，然後，對該些最穩定立體構象進行使用參數型號（Parameterized Model number，PM）3 法的分子軌道計算，可計算出各酸的「佔有體積（accessible volume）」。

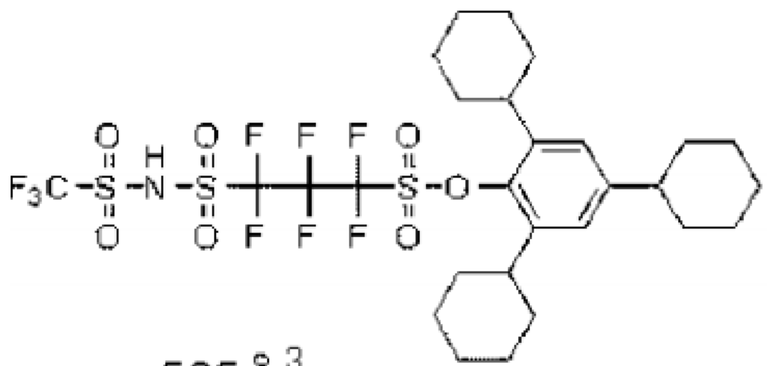
【0202】 由光酸產生劑產生的酸的結構並無特別限制，就抑制酸的擴散且使解析性良好的方面而言，較佳為由光酸產生劑產生的酸與樹脂（A）之間的相互作用強。就該方面而言，於由光酸產生劑產生的酸為有機酸的情況下，較佳為例如除了磺酸基、羧酸基、羰基磺醯亞胺酸基、雙磺醯亞胺酸基及三磺醯基甲基化物酸基等有機酸基以外，進而具有極性基。

作為極性基，例如可列舉：醚基、酯基、醯胺基、醯基、磺基、磺醯氧基、磺醯胺基、硫醚基、硫酯基、脲基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、羥基及巰基。

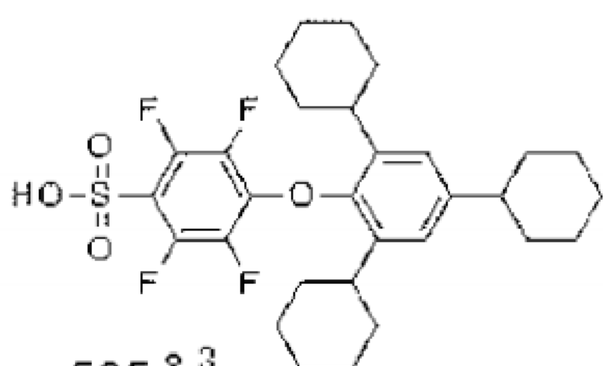
產生的酸所具有的極性基的數量並無特別限制，較佳為一個以上，更佳為兩個以上。其中，就抑制過度的顯影的方面而言，極性基的數量較佳為未滿 6 個，更佳為未滿 4 個。

【0203】 光酸產生劑較佳為產生以下例示的酸的光酸產生劑。再者，對一部分例子標註體積的計算值（單位為 $Å^3$）。

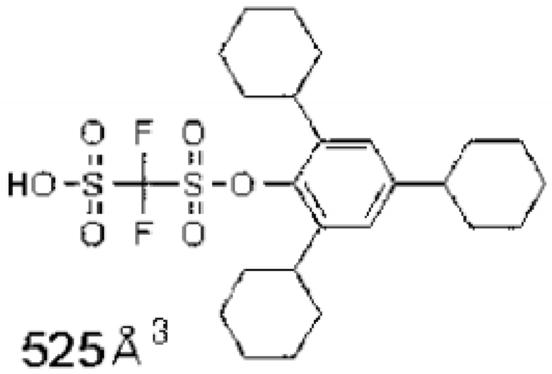
【0204】 [化 32]



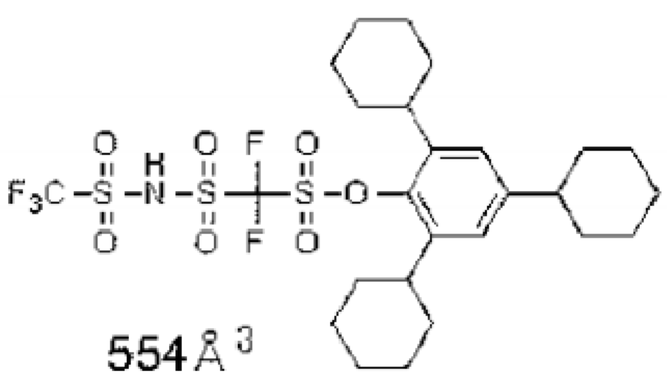
585Å^3



585Å^3

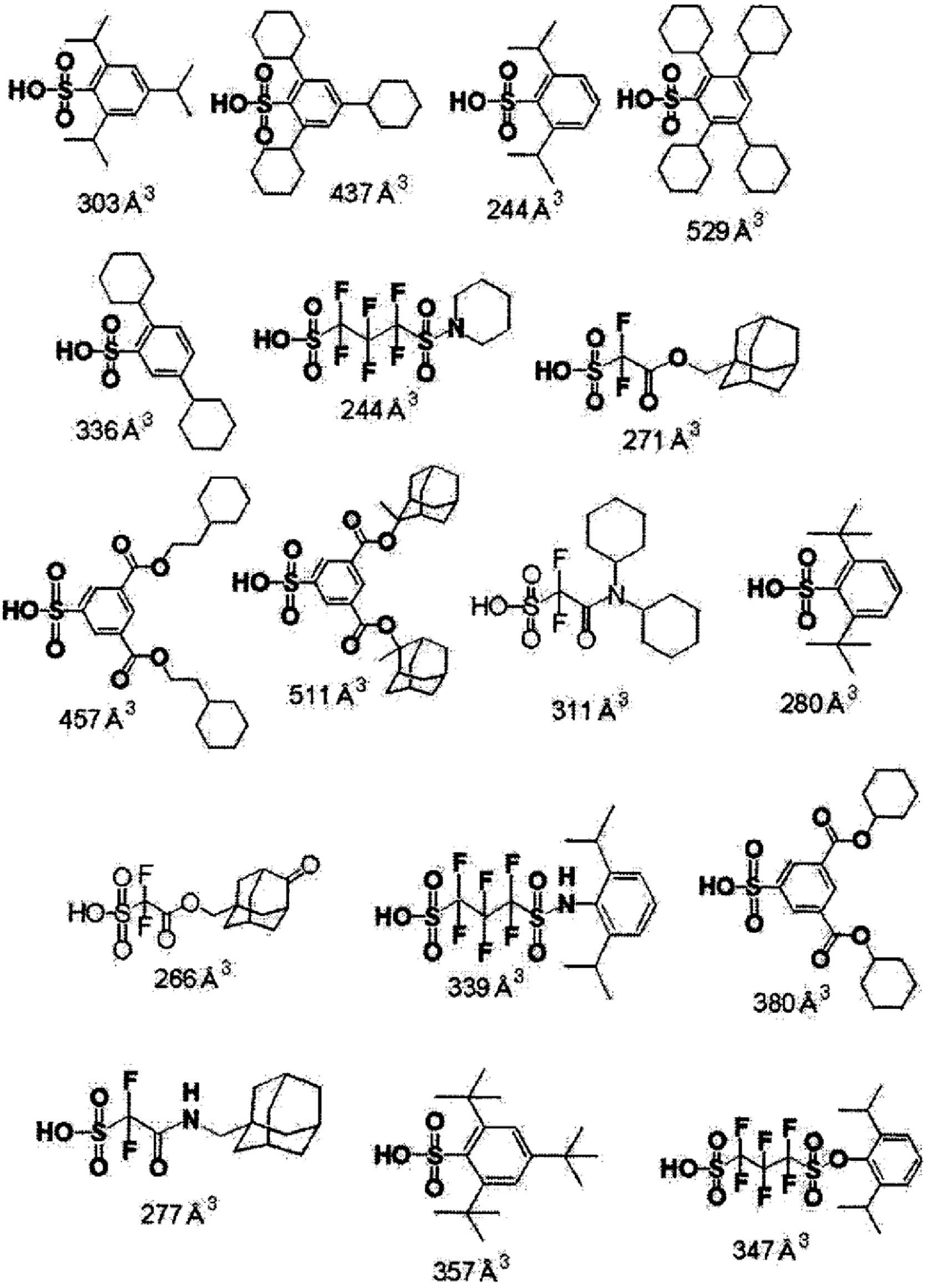


525Å^3

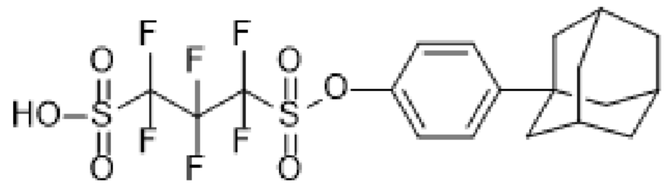


554Å^3

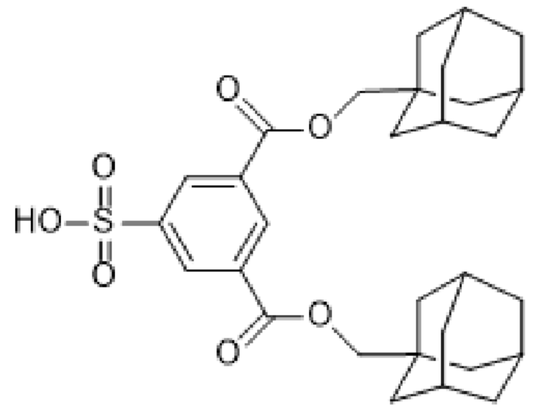
【0205】 [化 33]


303 Å3
437 Å3
244 Å3
529 Å3
336 Å3
244 Å3
271 Å3
457 Å3
511 Å3
311 Å3
280 Å3
266 Å3
339 Å3
380 Å3
277 Å3
357 Å3
347 Å3

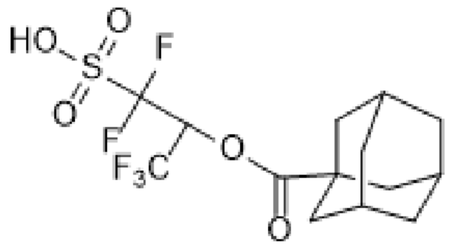
【0206】 [化 34]



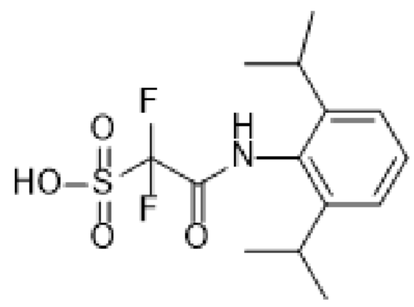
380 Å^3



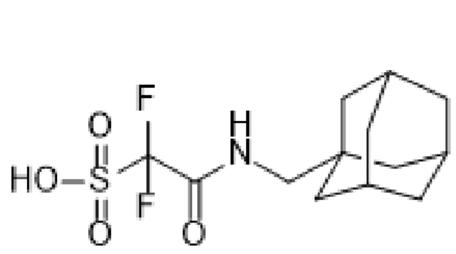
519 Å^3



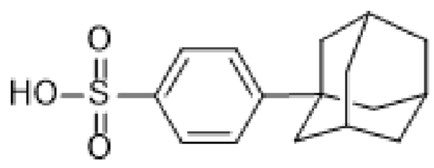
291 Å^3



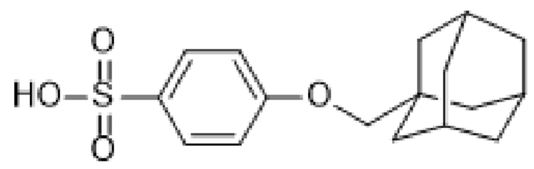
297 Å^3



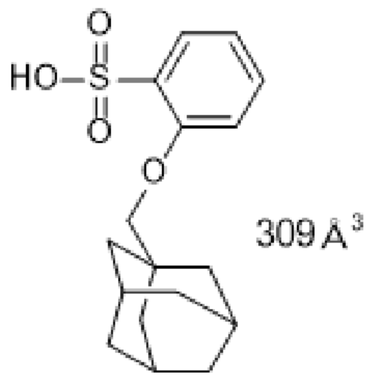
277 Å^3



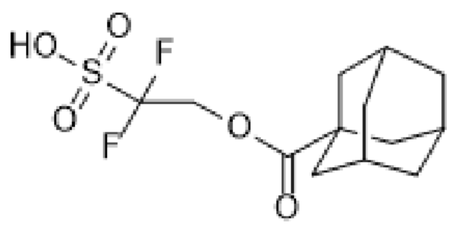
281 Å^3



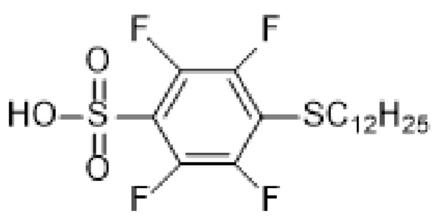
310 Å^3



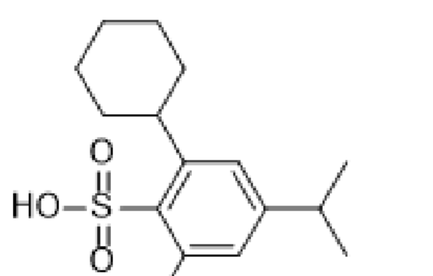
309 Å^3



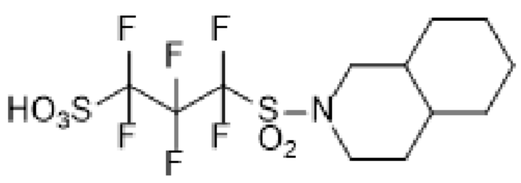
270 Å^3



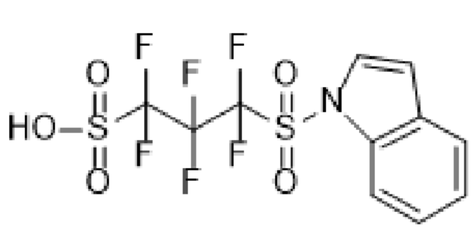
393 Å^3



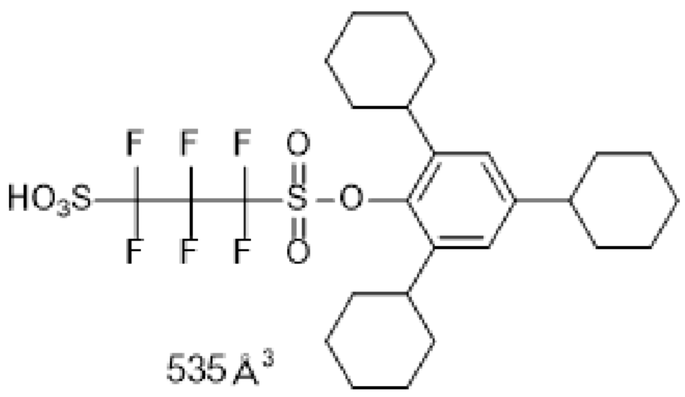
350 Å^3



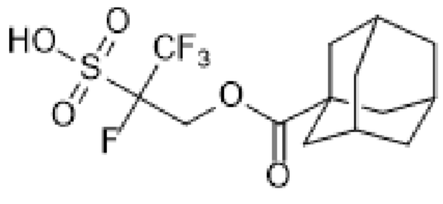
311 Å^3



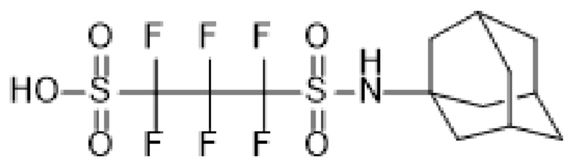
250 Å^3



535 Å^3



290 Å^3



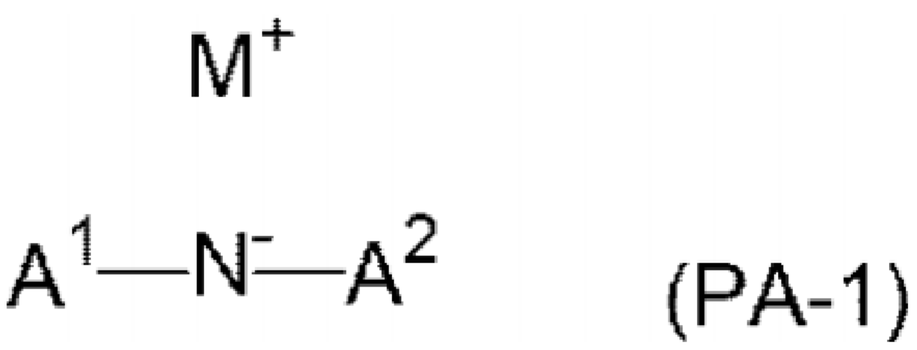
315 Å^3

【0207】 就本發明的效果更優異的方面而言，光酸產生劑較佳為具有陰離子及陽離子的光酸產生劑。

【0208】 （通式（PA-1）所表示的化合物）

光酸產生劑較佳為含有通式（PA-1）所表示的化合物。

【0209】 [化 35]



$$M^+ \quad A^1—N^-—A^2 \qquad (PA\text{-}1)$$

【0210】 通式（PA-1）中，A^1 及 A^2 分別獨立地表示-SO_2-R^P 或-CO-R^P。R^P 表示有機基。

通式（PA-1）中存在的兩個 R^P 可相同亦可不同。

通式（PA-1）中存在的兩個 R^P 的碳數較佳為分別獨立地為 1～25，更佳為 1～15。

通式（PA-1）中存在的兩個 R^P 的除氫原子以外的原子的數量較佳為分別獨立地為 2～30，更佳為 4～20。

R^P 較佳為通式（RF）所表示的基。

-L^{RF}-R^{RF} （RF）

【0211】 通式（RF）中，L^{RF} 表示單鍵或二價連結基。

作為所述二價連結基，例如可列舉：-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、伸烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～6）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 2～6）以及將該些的多個組合而成的二價連結基等。

另外，該些二價連結基在可能的情況下可具有的取代基較佳為鹵素原子，更佳為氟原子。例如，所述伸烷基（亦包括將多個組合而成的二價連結基中可包含的伸烷基）亦較佳為成為全氟伸烷基。

所述二價連結基較佳為-伸烷基-COO-或-伸烷基-SO_2-。-伸烷基-COO-及-伸烷基-SO_2-較佳為伸烷基存在於 N-側。

【0212】 通式（RF）中，R^{RF} 表示環烷基或烷基。

於 R^{RF} 為環烷基的情況下，所述環烷基可為單環亦可為多環。

所述環烷基的碳數較佳為 3～15，更佳為 5～10。

作為所述環烷基，例如可列舉：降冰片基及十氫化萘基（decalinyl）、金剛烷基。

所述環烷基可具有的取代基較佳為烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～5）。所述環烷基亦較佳為不具有除此以外的取代基。

作為所述環烷基的環員原子的碳原子中的一個以上的碳原子亦可經羰基碳原子及/或雜原子取代。例如，環烷基中的與 LRF 鍵結的碳原子（-CH＜）亦可經氮原子（-N＜）取代。

於 R^{RF} 為烷基的情況下，所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

所述烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5。

所述烷基可具有的取代基較佳為環烷基、氟原子或氰基。所述烷基亦較佳為不具有該些以外的取代基。

作為所述取代基的環烷基的例子例如可同樣地列舉於 R^{RF} 為

環烷基的情況下說明的環烷基。

於所述烷基具有作為所述取代基的氟原子的情況下，所述烷基可成為全氟烷基，亦可不成為全氟烷基。於所述烷基具有作為所述取代基的氟原子的情況下，所述烷基的一部分或全部亦較佳為全氟甲基。

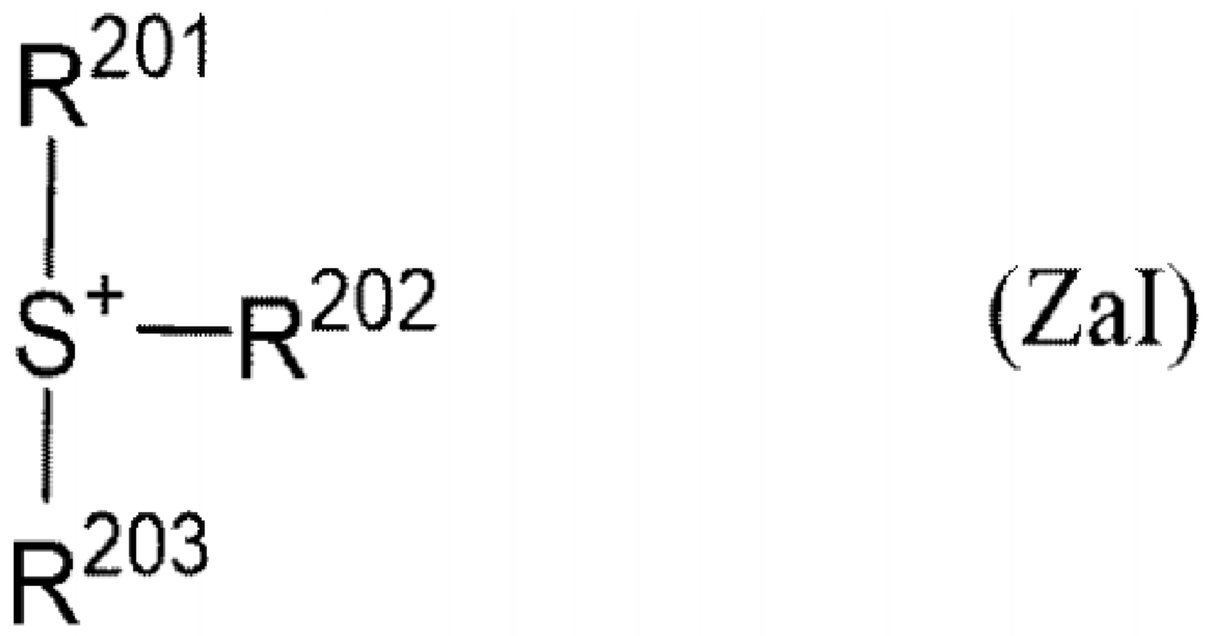
【0213】 通式（PA-1）中，「A^1-N^--A^2」中所含的兩個 R^P 可彼此鍵結而形成環。

【0214】 通式（PA-1）中，M^+表示陽離子。

M^+的陽離子較佳為有機陽離子。

所述有機陽離子較佳為分別獨立地為通式（ZaI）所表示的陽離子（陽離子（ZaI））或通式（ZaII）所表示的陽離子（陽離子（ZaII））。

【0215】 [化 36]



(ZaI)

【0216】 所述通式（ZaI）中，

R^{201}、R^{202} 及 R^{203} 分別獨立地表示有機基。

作為 R^{201}、R^{202} 及 R^{203} 的有機基的碳數通常為 1～30，較佳為 1～20。另外，R^{201}～R^{203} 中的兩個可鍵結而形成環結構，環內可含有氧原子、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，例如可列舉伸烷基（例如伸丁基、伸戊基）及$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$。

【0217】 作為通式（ZaI）中的陽離子，例如可列舉後述的陽離子（ZaI-1）、陽離子（ZaI-2）、通式（ZaI-3b）所表示的陽離子（陽離子（ZaI-3b））、以及通式（ZaI-4b）所表示的陽離子（陽離子（ZaI-4b））。

【0218】 首先，對陽離子（ZaI-1）進行說明。

陽離子（ZaI-1）是所述通式（ZaI）的 R^{201}～R^{203} 中的至少一個為芳基的芳基鋶陽離子。

芳基鋶陽離子可為 R^{201}～R^{203} 全部為芳基，亦可為 R^{201}～R^{203} 的一部分為芳基，剩餘為烷基或環烷基。

另外，R^{201}～R^{203} 中的一個為芳基，R^{201}～R^{203} 中的剩餘兩個可鍵結而形成環結構，環內亦可含有氧原子、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，例如可列舉一個以上的亞甲基可經氧原子、硫原子、酯基、醯胺基及/或羰基取代而成的伸烷基（例如伸丁基、伸戊基或$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$）。

作為芳基鋶陽離子，例如可列舉：三芳基鋶陽離子、二芳基烷基鋶陽離子、芳基二烷基鋶陽離子、二芳基環烷基鋶陽離子及

芳基二環烷基銃陽離子。

【0219】 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。芳基可為含有具有氧原子、氮原子或硫原子等的雜環結構的芳基。作為雜環結構，例如可列舉：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等。於芳基銃陽離子具有兩個以上的芳基的情況下，所具有的兩個以上的芳基可相同亦可不同。

芳基銃陽離子視需要具有的烷基或環烷基較佳為碳數 1～15 的直鏈狀烷基、碳數 3～15 的支鏈狀烷基或碳數 3～15 的環烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基及環己基等。

【0220】 R^{201}～R^{203} 的芳基、烷基及環烷基可具有的取代基分別獨立地較佳為烷基（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、羥基或苯硫基。

所述取代基在可能的情況下可進而具有取代基，例如所述烷基可具有鹵素原子作為取代基且成為三氟甲基等鹵化烷基。

【0221】 其次，對陽離子（ZaI-2）進行說明。

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

作為 R^{201}～R^{203} 的不含芳香環的有機基通常為碳數 1～30，較

佳為碳數 1～20。

R^{201}～R^{203} 較佳為分別獨立地為烷基、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-氧代環烷基或烷氧基羰基甲基，進而佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

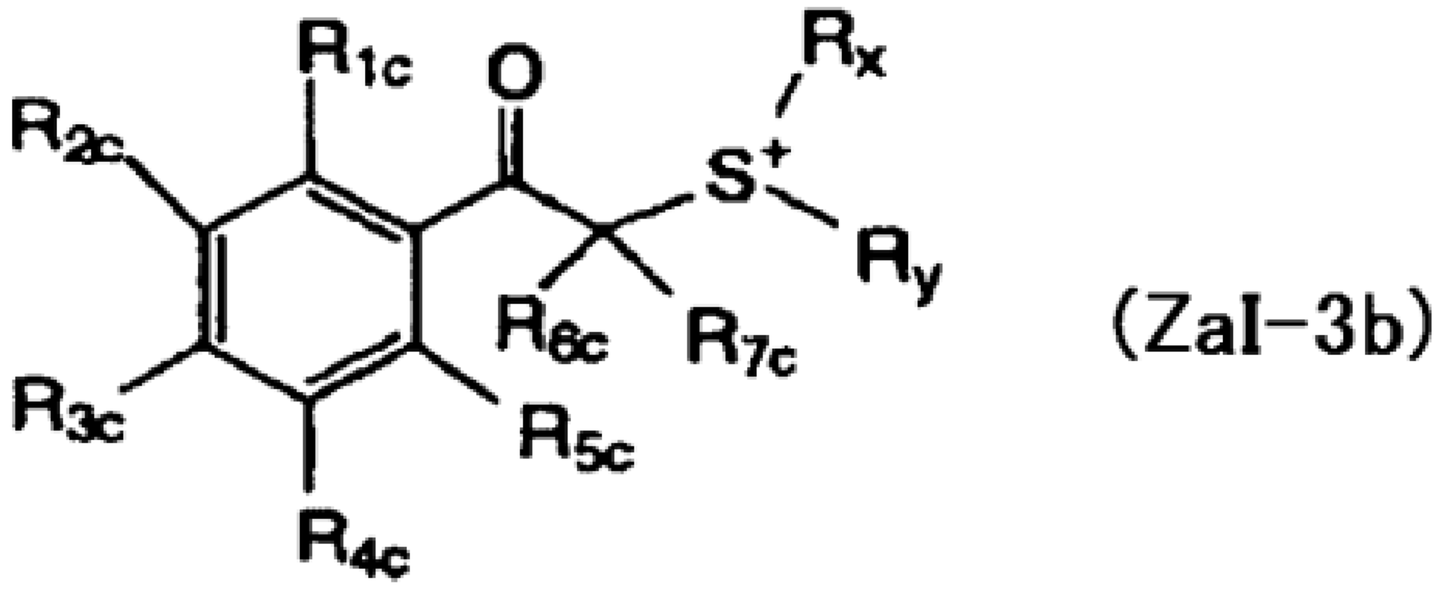
【0222】 作為 R^{201}～R^{203} 的烷基及環烷基，例如可列舉碳數 1～10 的直鏈狀烷基或碳數 3～10 的支鏈狀烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3～10 的環烷基（例如環戊基、環己基及降冰片基）。

R^{201}～R^{203} 亦可經鹵素原子、烷氧基（例如碳數 1～5）、羥基、氰基或硝基進一步取代。

【0223】 其次，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）是下述通式（ZaI-3b）所表示的陽離子。

【0224】 [化 37]



(ZaI-3b)

【0225】 通式（ZaI-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（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。

【0226】 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{5c} 與 R_{6c}、R_{6c} 與 R_{7c}、R_{5c} 與 R_x 以及 R_x 與 R_y 可分別鍵結而形成環，該環亦可分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

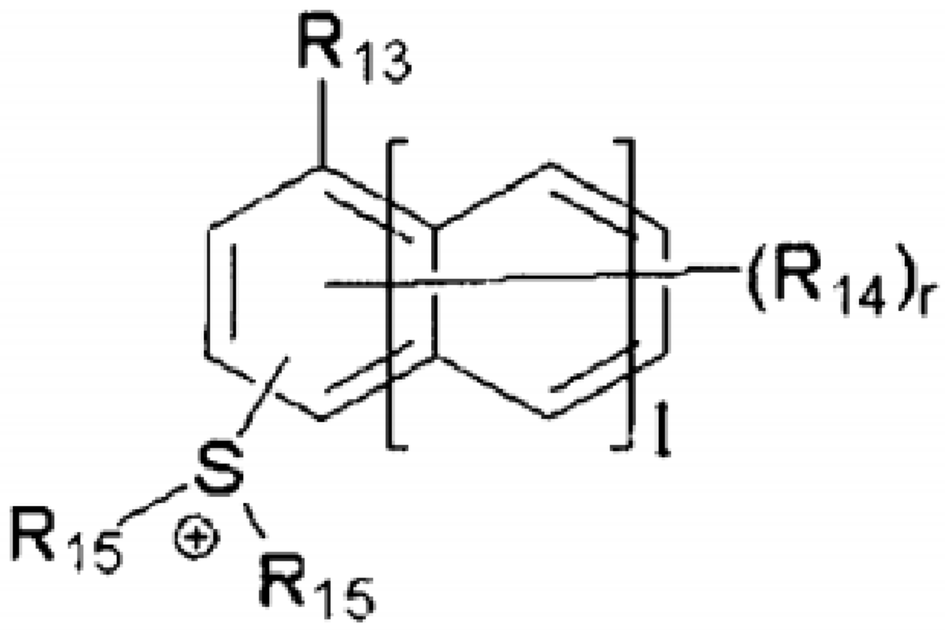
作為所述環，例如可列舉芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜環、以及將該些環組合兩個以上而成的多環縮合環。環可列舉 3 員環～10 員環，較佳為 4 員環～8 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。

【0227】 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，例如可列舉伸丁基及伸戊基等伸烷基。所述伸烷基中的亞甲基可經氧原子等雜原子取代。

R_{5c} 與 R_{6c}、以及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，例如可列舉亞甲基及伸乙基等。

【0228】 其次，對陽離子（ZaI-4b）進行說明。陽離子（ZaI-4b）是下述通式（ZaI-4b）所表示的陽離子。

【0229】 [化 38]



(ZaI-4b)

【0230】 通式（ZaI-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、氟原子、羥基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基或具有環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分中含有環烷基的基）。該些基亦可具有取代基。

R_{14} 表示羥基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基或具有環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分中含有環烷基的基）。該些基亦可具有取代基。R_{14} 於存在多個的情況下分別獨立地表示羥基等所述基。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。該些基亦可具有取代基。兩個 R_{15} 可彼此鍵結而形成環。於兩個 R_{15} 彼此鍵結而形成環時，於環骨架中亦可包含氧原子或氮原子等雜原子。於一形態中，較佳為兩個 R_{15} 為伸烷基且彼此鍵結而形成環結構。

【0231】 通式（ZaI-4b）中，R_{13}、R_{14} 及 R_{15} 的烷基為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1～10。烷基更佳為甲基、乙基、正丁

基或第三丁基等。

【0232】 其次，對通式（ZaII）進行說明。通式（ZaII）中，R^{204}及 R^{205}分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

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}的芳基亦可為含有具有氧原子、氮原子或硫原子等的雜環的芳基。作為具有雜環的芳基的骨架，例如可列舉：吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯並呋喃及苯並噻吩等。

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）。

【0233】 R^{204}及 R^{205}的芳基、烷基及環烷基可分別獨立地具有取代基。作為 R^{204}及 R^{205}的芳基、烷基及環烷基可具有的取代基，例如可列舉：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、羥基及苯硫基等。

【0234】 （通式（PB）所表示的化合物）

光酸產生劑亦較佳為含有通式（PB）所表示的化合物。

$$M_1^+ A^-\text{-}L\text{-}B^- M_2^+ \qquad (PB)$$

【0235】 通式（PB）所表示的化合物於一分子中包含具有相當於通常的光酸產生劑的功能的結構（相當於「$M_1^+ A^-$-」的部分）、以及具有相當於酸擴散控制劑的功能的結構（相當於「$-B^- M_2^+$」的部分）此兩者，因此在抗蝕劑膜中，可使所述結構的各自的存在

比率固定。

因此，本發明者等人推測，即使於抗蝕劑膜被曝光時，在抗蝕劑膜中產生的酸的量以及擴散亦容易變得均勻，顯影後所獲得的圖案的寬度穩定。

【0236】 通式（PB）中，M_1^+及 M_2^+分別獨立地表示有機陽離子。

M_1^+及 M_2^+的有機陽離子可分別獨立地同樣地使用在關於通式（PA-1）的 M^+的說明中列舉的有機陽離子。

【0237】 通式（PB）中，L 表示二價有機基。

作為所述二價有機基，例如可列舉-COO-、-CONH-、-CO-、伸烷基（較佳為碳數 1～6。可為直鏈狀亦可為支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（較佳為碳數 2～6）、以及將該些的多個組合而成的二價連結基等。

構成所述伸環烷基的環烷烴環的亞甲基的一個以上可經羰基碳及/或雜原子（氧原子等）取代。

該些二價連結基亦較佳為進而具有選自由-O-、-S-、-SO-及 $-SO_2-$所組成的群組中的基。

【0238】 其中，L 較佳為下述通式（L）所表示的基。

*A-LA-LB-LC-LD-LE-*B （L）

【0239】 通式（L）中，*A 表示與通式（PB）中的 A-的鍵結位置。通式（L）中，*B 表示與通式（PB）中的 B-的鍵結位置。

【0240】 通式（L）中，LA 表示 $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))_{XA}-$。

所述 XA 表示 1 以上的整數，較佳為 1～10，更佳為 1～3。

R_{LA1}及R_{LA2}分別獨立地表示氫原子或取代基。

R_{LA1}及R_{LA2}的取代基較佳為分別獨立地為氟原子或氟烷基，更佳為氟原子或全氟烷基，進而佳為氟原子或全氟甲基。

於XA為2以上的情況下，存在XA個的R_{LA1}可分別相同亦可不同。

於XA為2以上的情況下，存在XA個的R_{LA2}可分別相同亦可不同。

-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))-較佳為-CH_2-、-CHF-、-CH(CF_3)-或-CF_2-。

其中，與通式（PB）中的 A^-直接鍵結的-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))-較佳為-CH_2-、-CHF-、-CH(CF_3)-或-CF_2-。

與通式（PB）中的 A^-直接鍵結的-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))-以外的-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))-較佳為分別獨立地為-CH_2-、-CHF-或-CF_2-。

【0241】 通式（L）中，LB表示單鍵、酯基（-COO-）或磺醯基（-SO_2-）。

【0242】 通式（L）中，LC表示單鍵、伸烷基、伸環烷基、或者將該些組合而成的基（「-伸烷基-伸環烷基-」）等）。

所述伸烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

所述伸烷基的碳數較佳為1～5，更佳為1～2，進而佳為1，所述伸環烷基的碳數較佳為3～15，更佳為5～10。

所述伸環烷基可為單環亦可為多環。

作為所述伸環烷基，例如可列舉降冰片烷二基及金剛烷二基。

所述伸環烷基可具有的取代基較佳為烷基（可為直鏈狀亦可

為支鏈狀。較佳為碳數 1～5）。

構成所述伸環烷基的環烷烴環的亞甲基的一個以上可經羰基碳及/或雜原子（氧原子等）取代。

於 LC 為「-伸烷基-伸環烷基-」的情況下，伸烷基部分較佳為存在於 LB 側。

於 LB 為單鍵的情況下，LC 較佳為單鍵或伸環烷基。

【0243】 通式（L）中，LD 表示單鍵、醚基（-O-）、羰基（-CO-）或酯基（-COO-）。

【0244】 通式（L）中，LE 表示單鍵或-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))$_{XE}$-。

所述-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))$_{XE}$-中的 XE 表示 1 以上的整數，較佳為 1～10，更佳為 1～3。

R_{LE1} 及 R_{LE2} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

於 XE 為 2 以上的情況下，存在 XE 個的 R_{LE1} 可分別相同亦可不同。

於 XE 為 2 以上的情況下，存在 XE 個的 R_{LE2} 可分別相同亦可不同。

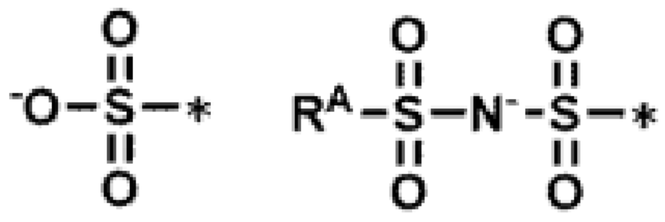
其中，-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))-較佳為-CH_2-。通式（L）中，於 LB、LC 及 LD 為單鍵的情況下，較佳為 LE 亦為單鍵。

【0245】 通式（PB）中，A^-表示酸根陰離子基。

酸根陰離子基是具有陰離子原子的基。

具體而言，A^-較佳為通式（A-1）～（A-2）中的任一者所表示的基。

【0246】 [化 39]



A-1 A-2

【0247】 通式（A-1）～（A-2）中，*表示鍵結位置。

通式（A-2）中，R^A表示有機基。

R^A較佳為烷基。

所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

所述烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5。

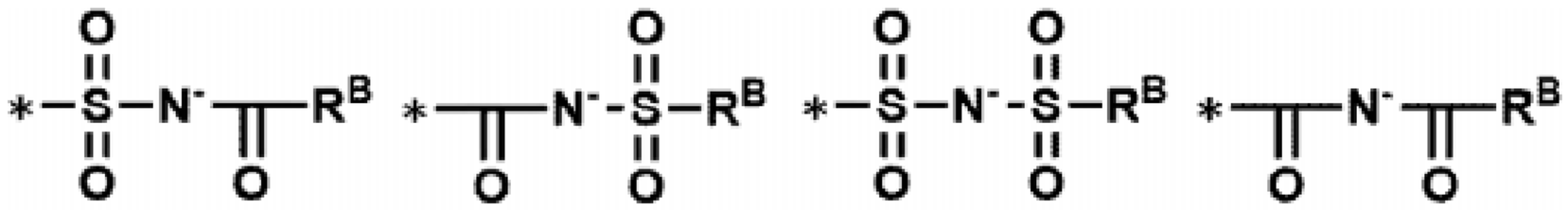
所述烷基可具有的取代基較佳為氟原子。

具有氟原子作為取代基的所述烷基可成為全氟烷基，亦可不成為全氟烷基。

【0248】 通式（PB）中，B^-表示通式（B-1）～（B-4）中的任一者所表示的基。

B^-較佳為通式（B-1）～（B-3）中的任一者所表示的基，更佳為通式（B-1）～（B-2）中的任一者所表示的基。

【0249】 [化 40]



B-1 B-2 B-3 B-4

【0250】 通式（B-1）～（B-4）中，*表示鍵結位置。

通式（B-1）～（B-4）中，R^B 表示有機基。

R^B 較佳為環烷基或烷基。

於 R^B 為環烷基的情況下，所述環烷基的碳數較佳為 3～15，更佳為 5～10。

所述環烷基可為單環亦可為多環。

作為所述環烷基，例如可列舉降冰片基及金剛烷基。

所述環烷基可具有的取代基較佳為烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。較佳為碳數 1～5）。

作為所述環烷基的環員原子的碳原子中的一個以上的碳原子可經羰基碳原子取代。

於 R^B 為烷基的情況下，所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

所述烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～5。

所述烷基可具有的取代基較佳為環烷基、氟原子或氰基。

作為所述取代基的環烷基的例子可同樣地列舉於 R^B 為環烷基的情況下說明的環烷基。

於所述烷基具有作為所述取代基的氟原子的情況下，所述烷基可成為全氟烷基，亦可不成為全氟烷基。於所述烷基具有作為

所述取代基的氟原子的情況下，所述烷基的一部分或全部亦較佳為全氟甲基。

【0251】 於通式（PB）所表示的化合物的 M_1^+及 M_2^+分別經氫原子取代的 HA-L-BH 所表示的化合物中，HA 所表示的基的 pKa 比 BH 所表示的基的 pKa 低。

更具體而言，在對 HA-L-BH 所表示的化合物求出酸解離常數的情況下，將「HA-L-BH」成為「A^--L-BH」時的 pKa 設為「HA 所表示的基的 pKa」，進而將「A^--L-BH」成為「A^--L-B^-」時的 pKa 設為「BH 所表示的基的 pKa」。

「HA 所表示的基的 pKa」及「BH 所表示的基的 pKa」分別使用「軟體包 1」或「高斯（Gaussian）16」求出。

其中，HA 所表示的基的 pKa 較佳為-12.00～1.00，更佳為-7.00～0.50，進而佳為-5.00～0.00。

HB 所表示的基的 pKa 較佳為-4.00～14.00，更佳為-2.00～12.00，進而佳為-1.00～5.00。

HB 所表示的基的 pKa 與 HA 所表示的基的 pKa 之差（「HB 所表示的基的 pKa」-「HA 所表示的基的 pKa」）較佳為 0.10～20.00，更佳為 0.50～17.00，進而佳為 2.00～15.00。

【0252】 （其他光酸產生劑）

抗蝕劑組成物亦可使用所述以外的其他光酸產生劑。

作為其他光酸產生劑，例如可列舉「M^+ Z^-（M^+表示陽離子，Z^-表示陰離子）」所表示的化合物（鎓鹽）。

【0253】 「M^+ Z^-」所表示的化合物中，M^+表示陽離子，可列舉與通式（PA-1）中的陽離子相同的陽離子。

「M^+ Z^-」所表示的化合物中，Z^-表示陰離子，較佳為引起親核反應的能力顯著低的陰離子。

作為所述陰離子，例如可列舉：磺酸根陰離子（氟烷基磺酸根陰離子等脂肪族磺酸根陰離子、芳香族磺酸根陰離子及樟腦磺酸根陰離子等）、羧酸根陰離子（脂肪族羧酸根陰離子、芳香族羧酸根陰離子及芳烷基羧酸根陰離子等）、以及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。

【0254】 脂肪族磺酸根陰離子及脂肪族羧酸根陰離子中的脂肪族部位可為烷基亦可為環烷基，較佳為碳數 1～30 的直鏈狀或支鏈狀的烷基、以及碳數 3～30 的環烷基。

【0255】 芳香族磺酸根陰離子及芳香族羧酸根陰離子中的芳香環基較佳為碳數 6～14 的芳基，例如可列舉苯基、甲苯基及萘基。

【0256】 作為所述列舉的烷基、環烷基及芳基可具有的取代基，例如可列舉：硝基、氟原子等鹵素原子、羧酸基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1～15）、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）、芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6～20）、烷基芳氧基磺醯基（較佳為碳數 7～20）、環烷基芳氧

基磺醯基（較佳為碳數 10～20）、烷氧基烷氧基（較佳為碳數 5～20）及環烷基烷氧基烷氧基（較佳為碳數 8～20）。

【0257】 芳烷基羧酸根陰離子中的芳烷基較佳為碳數 7～12 的芳烷基，例如可列舉苄基、苯乙基、萘基甲基、萘基乙基及萘基丁基。

【0258】 三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子中的烷基較佳為碳數 1～5 的烷基。作為該些烷基的取代基，例如可列舉：鹵素原子、經鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基及環烷基芳氧基磺醯基，較佳為氟原子或經氟原子取代的烷基。

【0259】 作為其他非親核性陰離子，例如可列舉氟化磷（例如 PF_6^-）、氟化硼（例如 BF_4^-）及氟化銻（例如 SbF_6^-）。

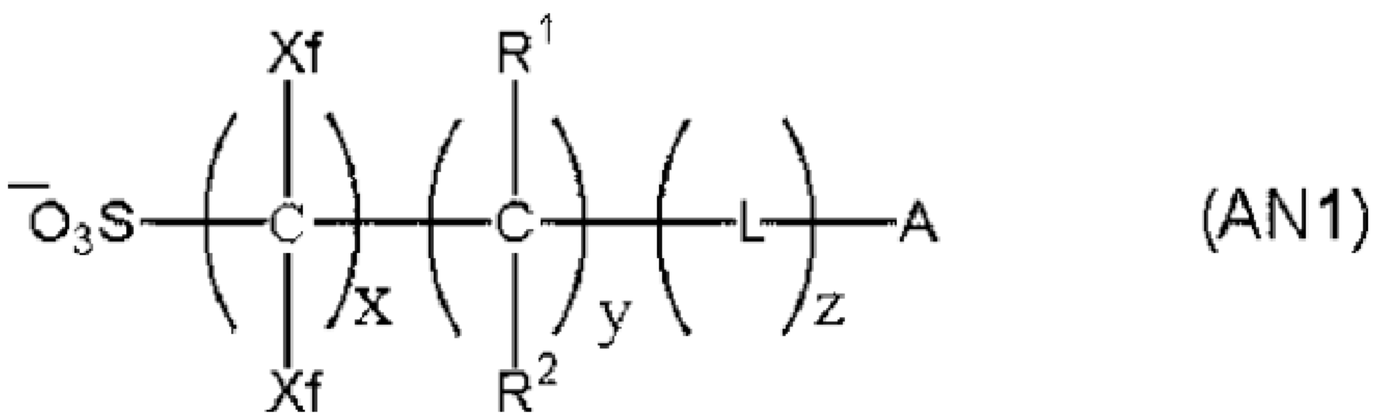
【0260】 非親核性陰離子較佳為磺酸的至少 α 位經氟原子取代的脂肪族磺酸根陰離子、經氟原子或具有氟原子的基取代的芳香族磺酸根陰離子、或者烷基經氟原子取代的三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。其中，更佳為全氟脂肪族磺酸根陰離子（較佳為碳數 4～8）或具有氟原子的苯磺酸根陰離子，進而佳為九氟丁磺酸根陰離子、全氟辛磺酸根陰離子、五氟苯磺酸根陰離子或 3,5-雙(三氟甲基)苯磺酸根陰離子。

【0261】 就酸強度的方面而言，為了提高感度，較佳為產生酸的 pKa 為-1 以下。

【0262】 另外，非親核性陰離子亦較佳為以下的通式（AN1）所

表示的陰離子。

【0263】 [化 41]



(AN1)

【0264】 式中，Xf 分別獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代的烷基。

R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，存在多個時的 R^1 及 R^2 可分別相同亦可不同。

L 表示二價連結基，存在多個時的 L 可相同亦可不同。

A 表示環狀有機基。

x 表示 1～20 的整數，y 表示 0～10 的整數，z 表示 0～10 的整數。

【0265】 對通式（AN1）進行更詳細的說明。

Xf 的經氟原子取代的烷基中的烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～4。另外，Xf 的經氟原子取代的烷基較佳為全氟烷基。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1～4 的全氟烷基。Xf 例如可列舉：氟原子、CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$ 及 $CH_2CH_2C_4F_9$ 等，

其中，較佳為氟原子或 CF_3。尤佳為兩個 Xf 為氟原子。

【0266】 R^1 及 R^2 的烷基可具有取代基（較佳為氟原子），取代基中的碳數較佳為 1～4。取代基較佳為碳數 1～4 的全氟烷基。R^1 及 R^2 的具有取代基的烷基例如可列舉：CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、C_5F_{11}、C_6F_{13}、C_7F_{15}、C_8F_{17}、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$ 及 $CH_2CH_2C_4F_9$ 等，其中，較佳為 CF_3。

R^1 及 R^2 較佳為氟原子或 CF_3。

【0267】 x 較佳為 1～10 的整數，更佳為 1～5。

y 較佳為 0～4 的整數，更佳為 0。

z 較佳為 0～5 的整數，更佳為 0～3 的整數。

作為 L 的二價連結基，例如可列舉：-COO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、以及將該些的多個連結而成的連結基等，較佳為總碳數 12 以下的連結基。其中，較佳為-COO-、-CO-或-O-，更佳為-COO-。

【0268】 A 的環狀有機基只要是具有環狀結構者，則並無特別限定，可列舉脂環基、芳香環基及雜環基（不僅包含具有芳香族性者，亦包含不具有芳香族性者）等。

脂環基可為單環亦可為多環，較佳為環戊基、環己基及環辛基等單環的環烷基，除此以外，亦較佳為降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，就可抑制曝光後加熱步驟中的膜中擴散性且遮罩誤差增強因子

（Mask Error Enhancement Factor，MEEF）提高的方面而言，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具有碳數 7 以上的體積大的結構的脂環基。

作為芳香環基，例如可列舉苯環、萘環、菲環及蒽環等。

作為雜環基，例如可列舉源自呋喃環、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等的基。其中，較佳為源自呋喃環、噻吩環或吡啶環的基。

【0269】 另外，作為環狀有機基，亦可列舉內酯結構，作為具體例，可列舉所述通式（LC1-1）～（LC1-22）所表示的內酯結構。

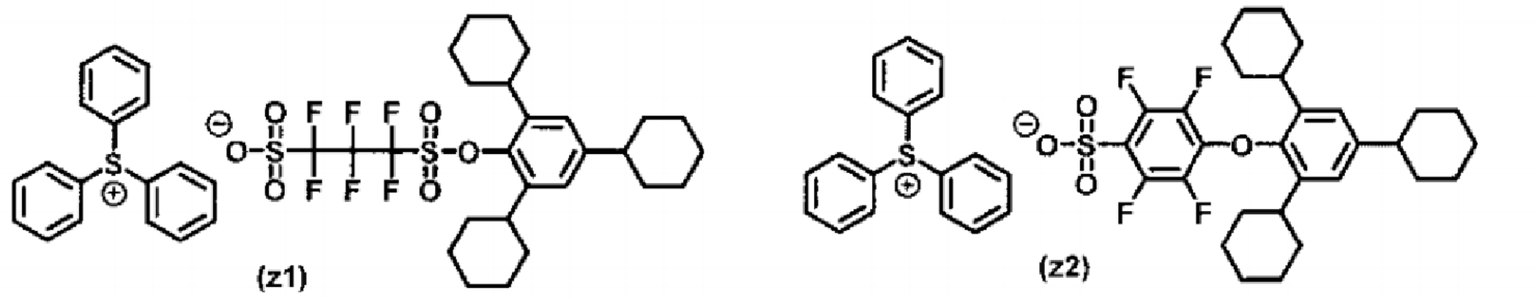
【0270】 所述環狀的有機基可具有取代基。所述取代基可列舉：烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀，亦可含有環狀結構。較佳為碳數 1～12）、環烷基（可為單環及多環中的任一者，於為多環時亦可為螺環。較佳為碳數 3～20）、芳基（較佳為碳數 6～14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基及磺酸酯基等。再者，構成環狀有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可為羰基碳。

【0271】 另外，光酸產生劑亦可為具有陽離子部與陰離子部、兩者經共價鍵連結的結構的甜菜鹼化合物。

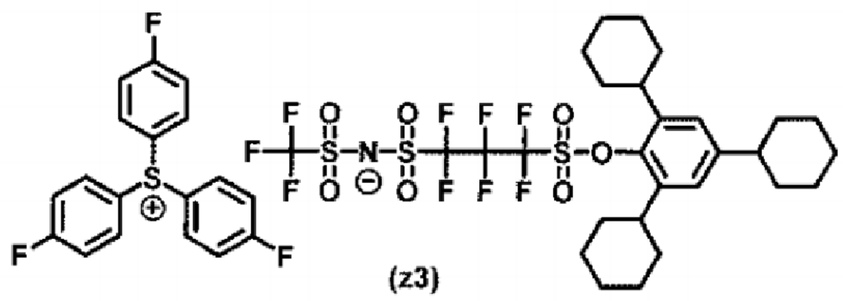
【0272】 作為光酸產生劑，可引用日本專利特開 2014-41328 號公報的段落[0368]～[0377]以及日本專利特開 2013-228681 號公報的段落[0240]～[0262]（對應的美國專利申請公開第 2015/004533 號說明書的[0339]），將該些內容併入至本案說明書中。

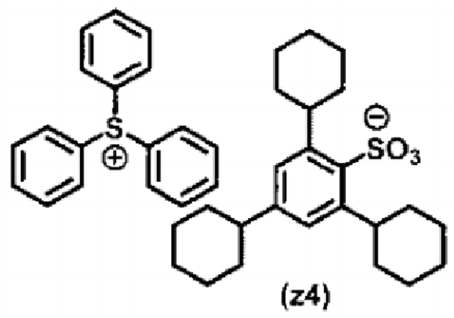
另外，作為較佳的具體例，可列舉以下化合物。下述化合物中，於可能的情況下，陰離子與陽離子可任意交換。

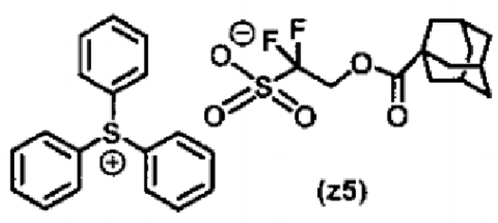
【0273】 [化 42]

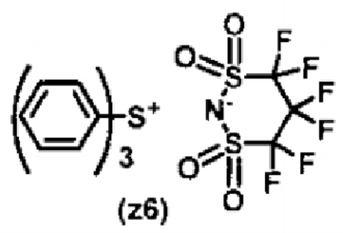

(z1)

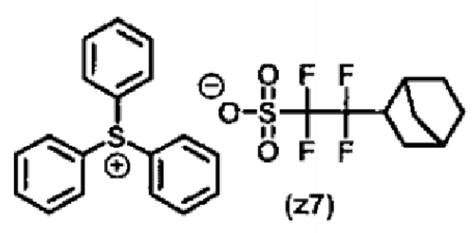
(z2)

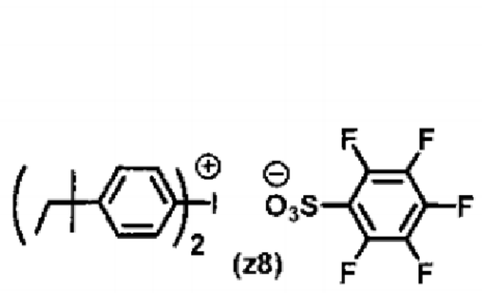

(z3)

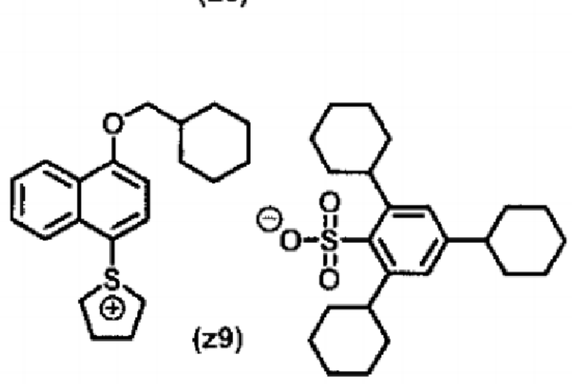

(z4)

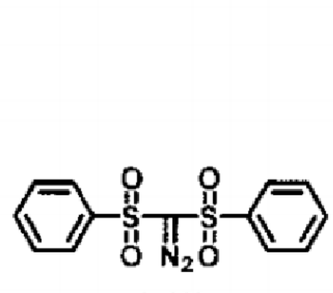

(z5)

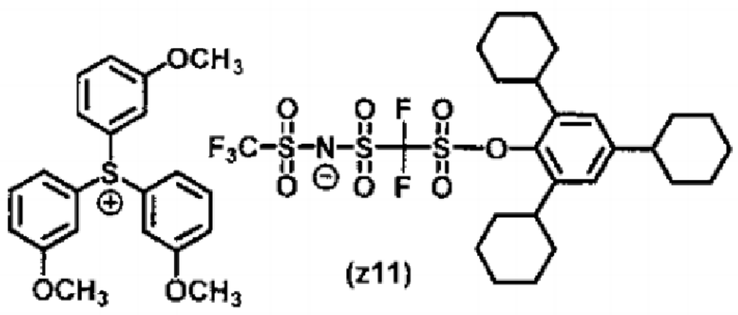

(z6)

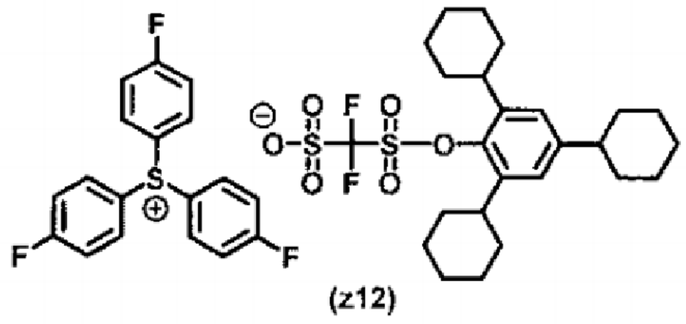

(z7)

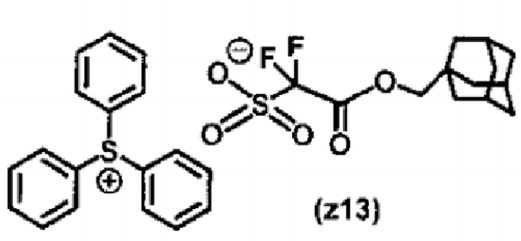

(z8)

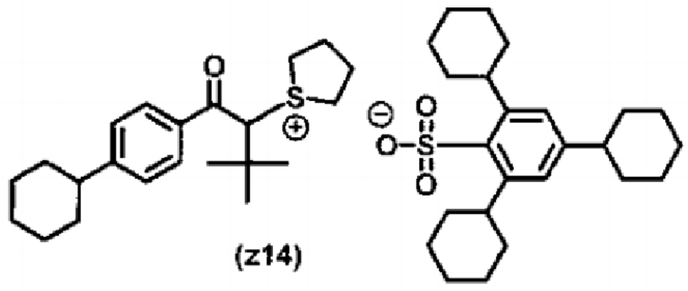

(z9)

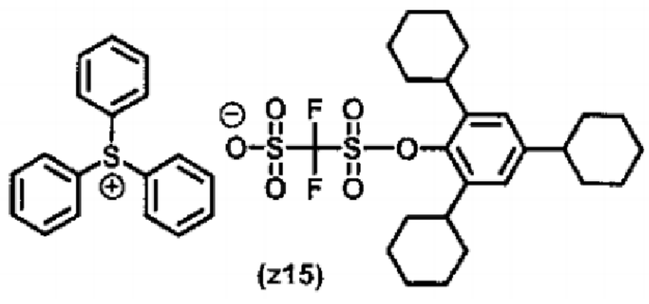

(z10)

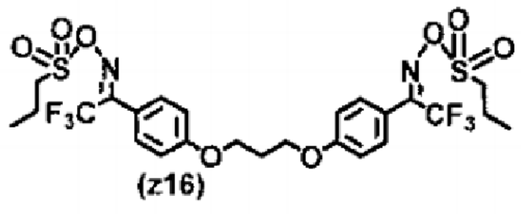

(z11)


(z12)

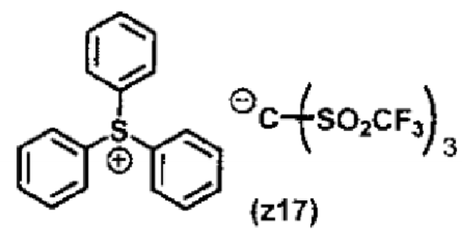

(z13)

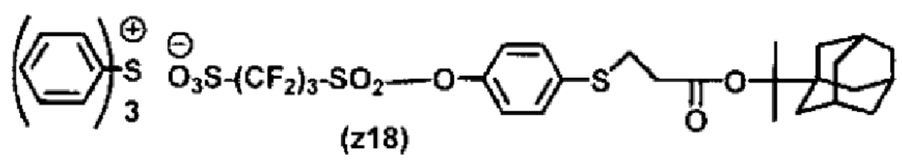

(z14)

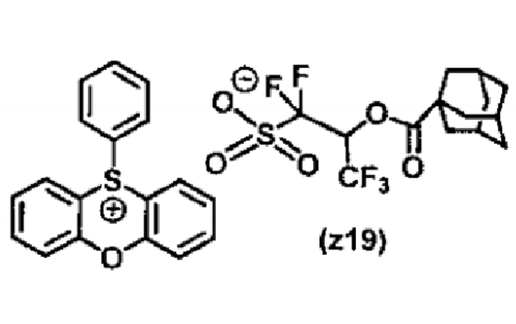

(z15)

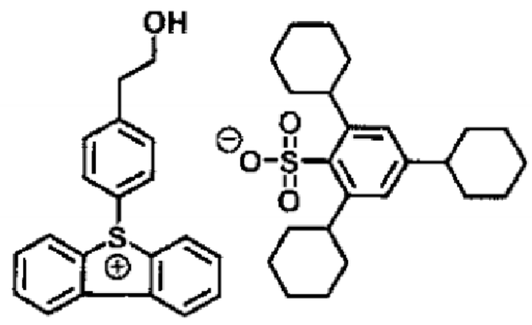

(z16)

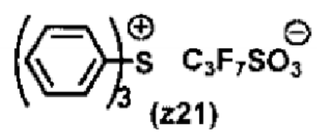
【0274】 [化 43]

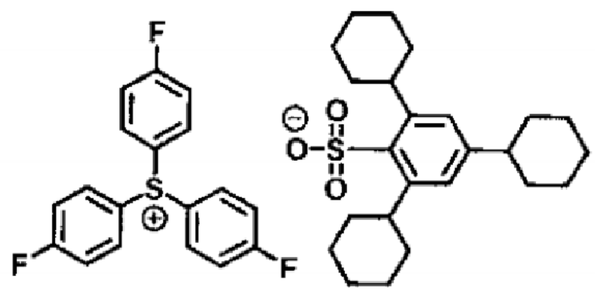

(z17)

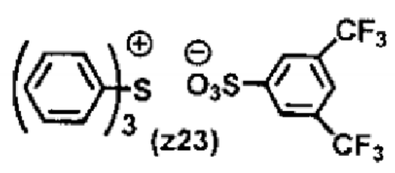

(z18)

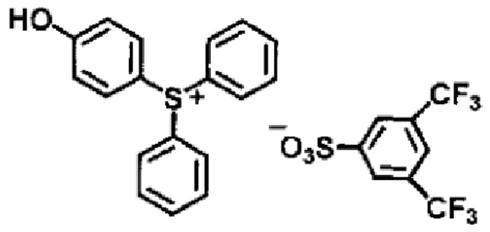

(z19)

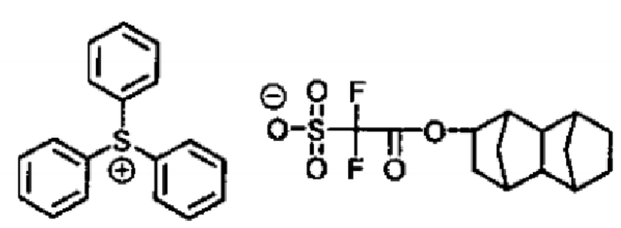

(z20)

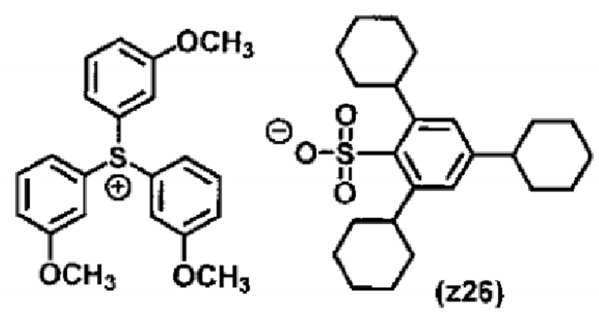

(z21)

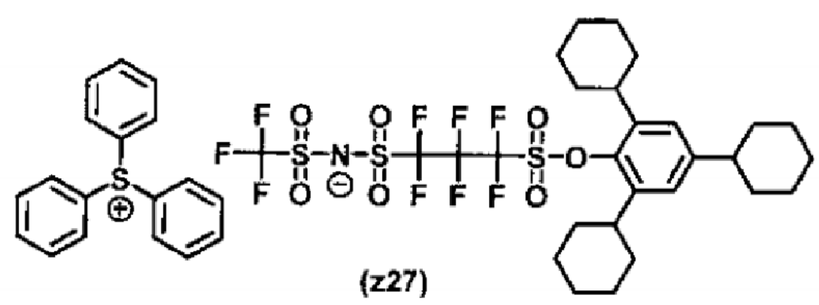

(z22)


(z23)


(z24)


(z25)


(z26)

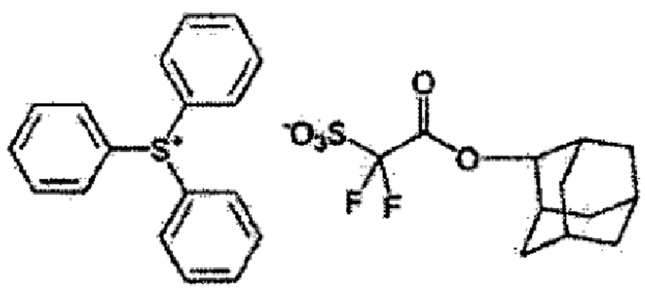

(z27)

(z28)

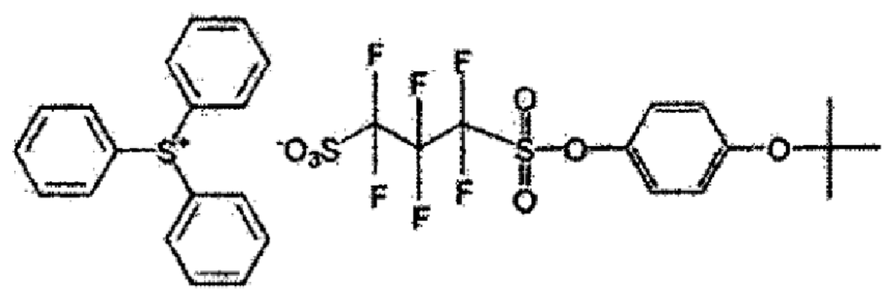
(z29)

(z30)

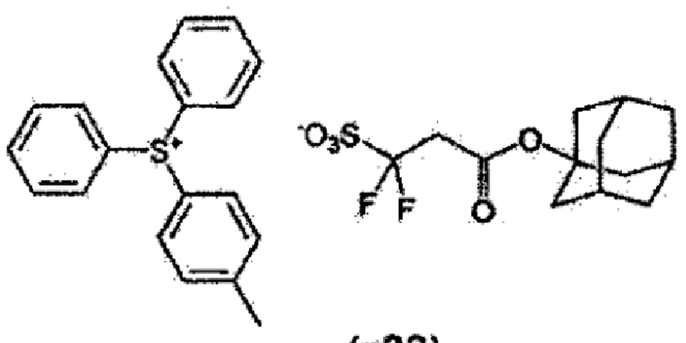
【0275】 [化 44]



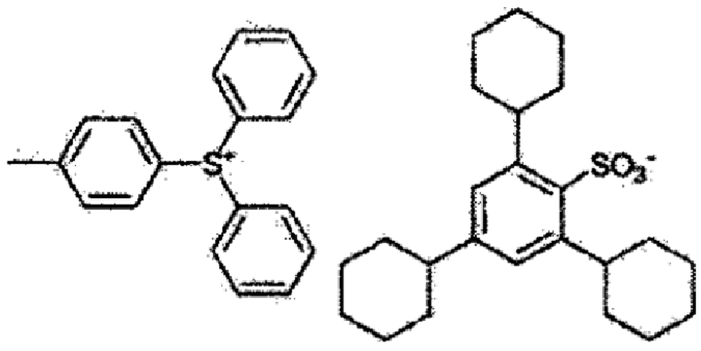
(z31)



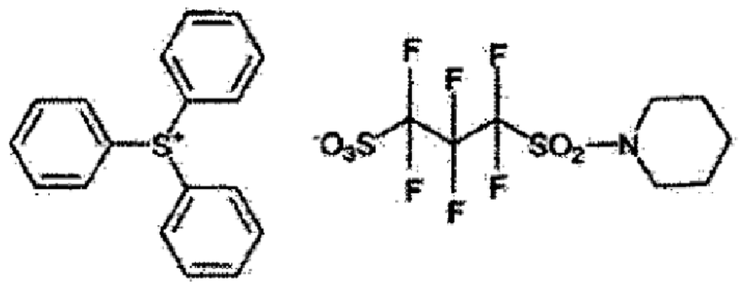
(z32)



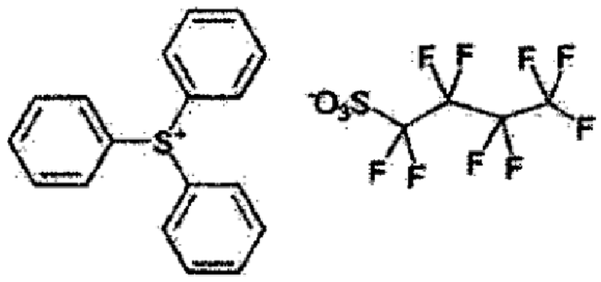
(z33)



(z34)



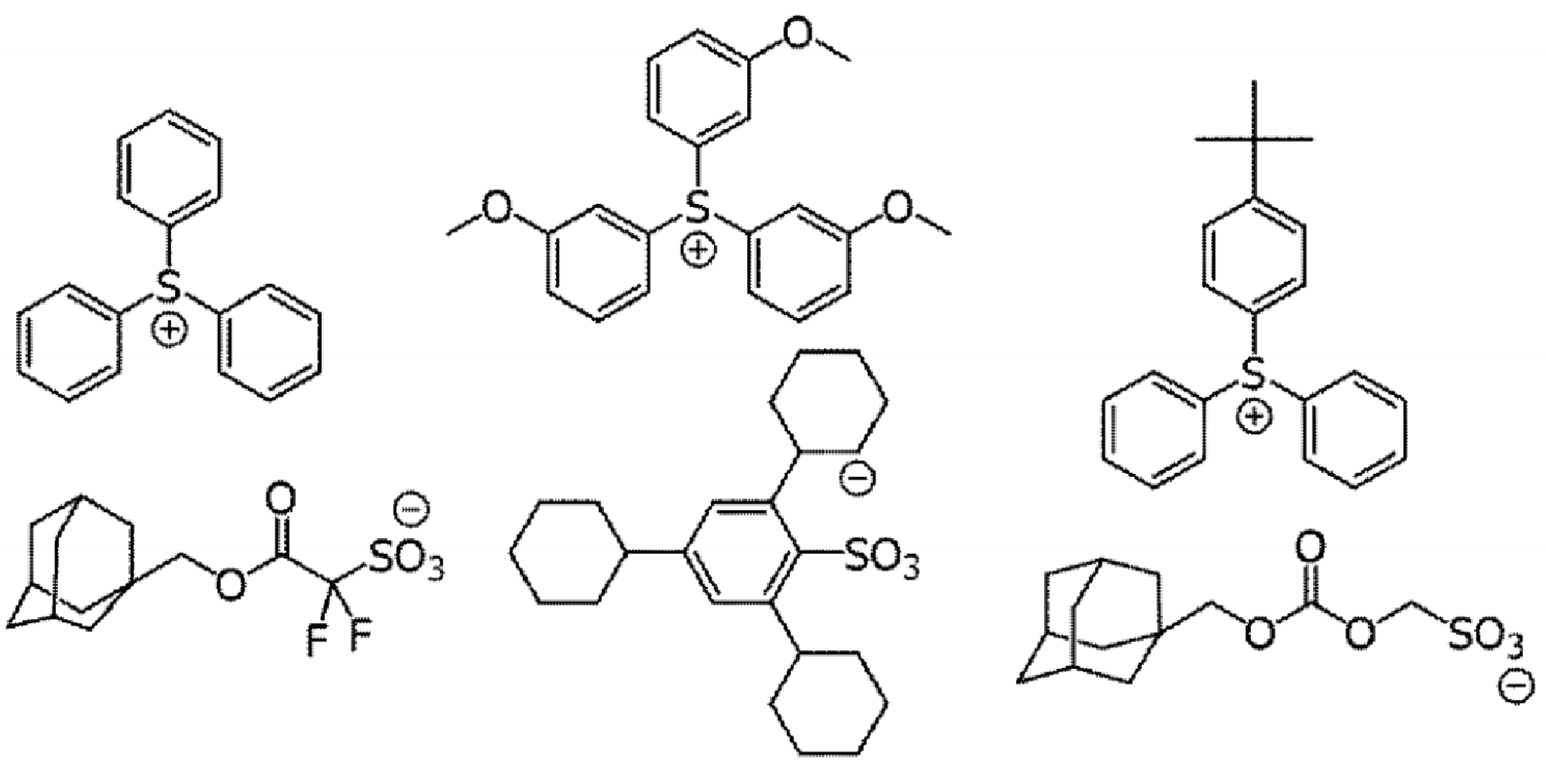
(z35)

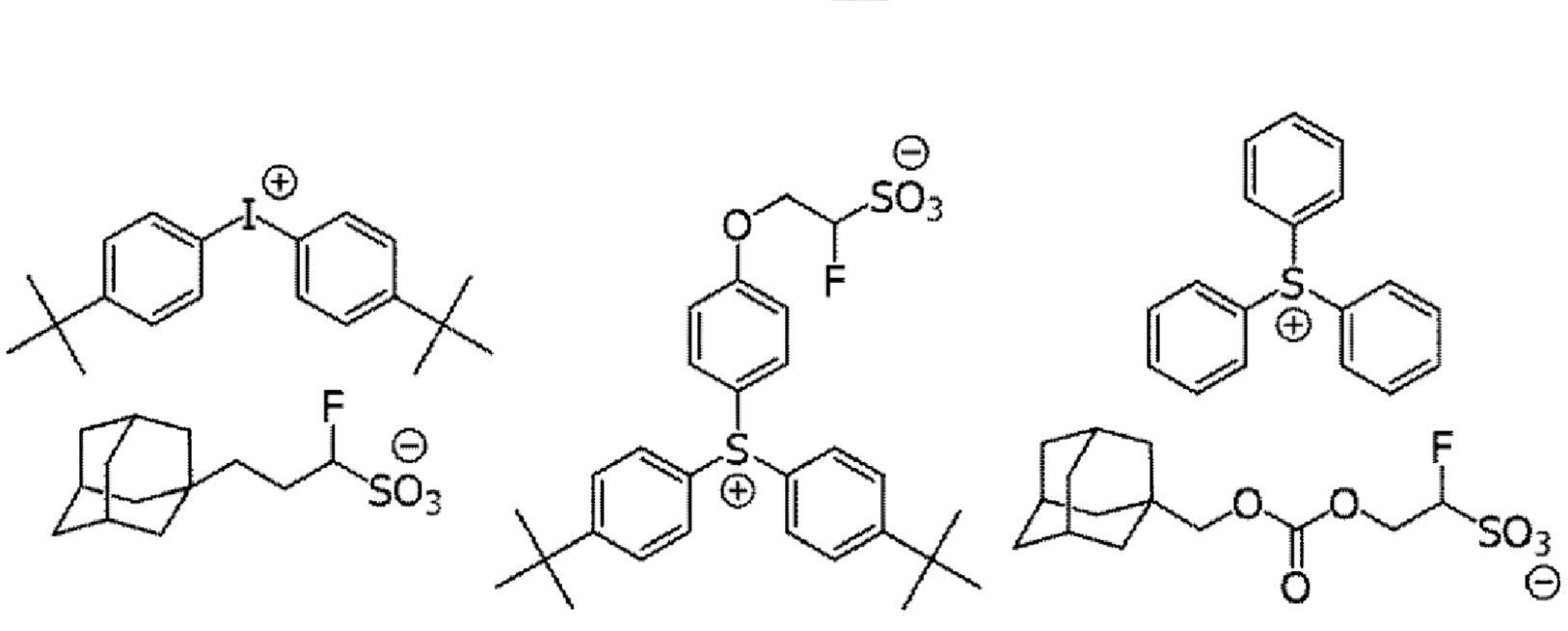


(z36)

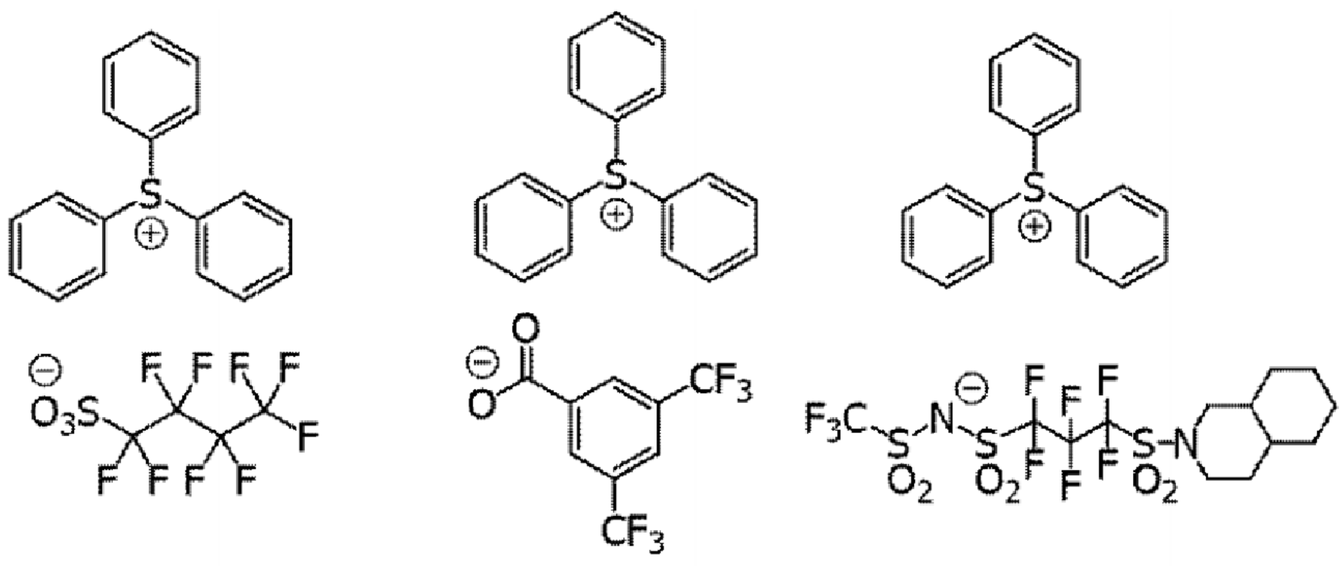
(z37)

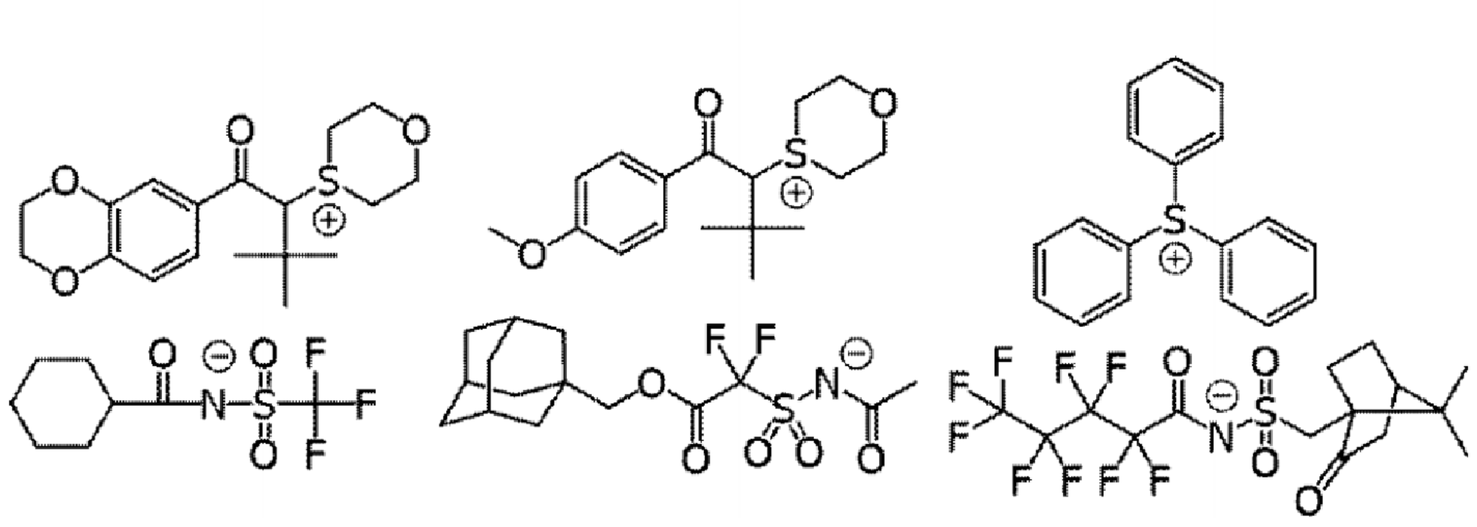
【0276】 [化 45]



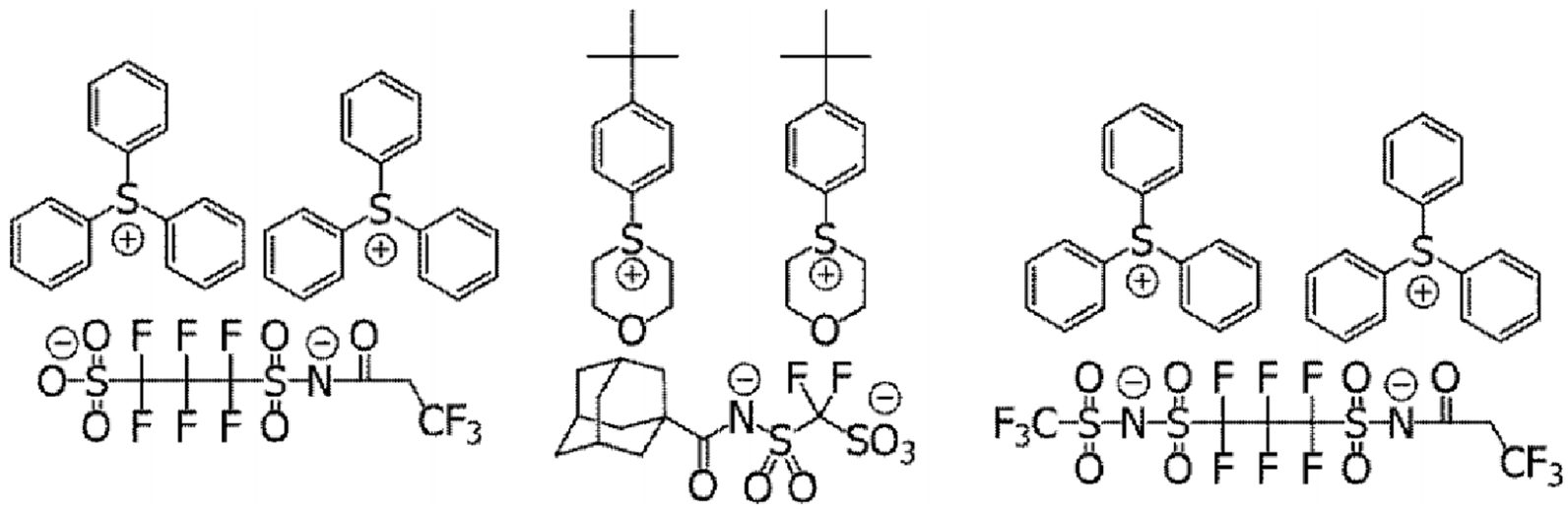


【0277】 [化 46]





【0278】 [化 47]



【0279】 抗蝕劑組成物中的光酸產生劑的含量並無特別限制，就本發明的效果更優異的方面而言，相對於組成物的總固體成分，較佳為 5 質量%以上，更佳為 9 質量%以上，進而佳為 15 質量%以上。另外，所述含量較佳為 45 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進而佳為 35 質量%以下。

光酸產生劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0280】 ＜（C）溶劑＞

抗蝕劑組成物亦可含有溶劑。

溶劑較佳為含有（M1）丙二醇單烷基醚羧酸酯、以及（M2）中的至少一者，所述（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的群組中的至少一者。再者，所述溶劑亦可進而含有成分（M1）及（M2）以外的成分。

【0281】 本發明者等人發現，若將所述溶劑與所述樹脂組合使

用，則組成物的塗佈性提高，且可形成顯影缺陷數少的圖案。其原因雖未必明確，但本發明者等人認為其原因在於，該些溶劑由於所述樹脂的溶解性、沸點及黏度的平衡良好，因此可抑制組成物膜的膜厚不均及旋塗過程中的析出物的產生等。

【0282】 成分（M1）較佳為選自由丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA：propylene glycol monomethylether acetate）、丙二醇單甲醚丙酸酯及丙二醇單乙醚乙酸酯所組成的群組中的至少一種，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）。

【0283】 成分（M2）較佳為以下溶劑。

丙二醇單烷基醚較佳為丙二醇單甲醚（propylene glycol monomethylether，PGME）及丙二醇單乙醚（propylene glycol monoethyl ether，PGEE）。

乳酸酯較佳為乳酸乙酯、乳酸丁酯或乳酸丙酯。

乙酸酯較佳為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸丙酯、乙酸異戊酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯或乙酸 3-甲氧基丁酯。

另外，亦較佳為丁酸丁酯。

烷氧基丙酸酯較佳為 3-甲氧基丙酸甲酯（methyl 3-Methoxypropionate，MMP）或 3-乙氧基丙酸乙酯（ethyl 3-ethoxypropionate，EEP）。

鏈狀酮較佳為 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、苯基丙酮、甲基乙

基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅酮、二丙酮醇、乙醯基原醇、苯乙酮、甲基萘基酮或甲基戊基酮。

環狀酮較佳為甲基環己酮、異佛爾酮、環戊酮或環己酮。

內酯較佳為γ-丁內酯。

碳酸伸烷基酯較佳為碳酸伸丙酯。

【0284】 成分（M2）更佳為丙二醇單甲醚（PGME）、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基戊基酮、環己酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯、γ-丁內酯或碳酸伸丙酯。

【0285】 除了所述成分以外，較佳為使用碳數為 7 以上（較佳為 7～14，更佳為 7～12，進而佳為 7～10）且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑。

【0286】 作為碳數為 7 以上且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑，例如可列舉乙酸戊酯、乙酸 2-甲基丁酯、乙酸 1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸庚酯及丁酸丁酯等，較佳為乙酸異戊酯。

【0287】 成分（M2）較佳為閃點（以下，亦稱為 fp）為 37℃以上的溶劑。

所述成分（M2）較佳為丙二醇單甲醚（fp：47℃）、乳酸乙酯（fp：53℃）、3-乙氧基丙酸乙酯（fp：49℃）、甲基戊基酮（fp：42℃）、環己酮（fp：44℃）、乙酸戊酯（fp：45℃）、2-羥基異丁酸甲酯（fp：45℃）、γ-丁內酯（fp：101℃）或碳酸伸丙酯（fp：132℃）。該些中，更佳為丙二醇單乙醚、乳酸乙酯、乙酸戊酯或

環己酮，進而佳為丙二醇單乙醚或乳酸乙酯。

再者，此處，所謂「閃點」是指東京化成工業股份有限公司或西格瑪奧瑞奇（Sigma-Aldrich）公司的試劑目錄中記載的值。

【0288】 溶劑較佳為含有成分（M1）。溶劑更佳為實質上僅包含成分（M1）或者為成分（M1）與其他成分的混合溶劑。於後者的情況下，溶劑進而佳為含有成分（M1）與成分（M2）此兩者。

【0289】 成分（M1）與成分（M2）的質量比（M1/M2）較佳為「100/0」～「0/100」，更佳為「100/0」～「15/85」，進而佳為「100/0」～「40/60」，尤佳為「100/0」～「60/40」。

即，於溶劑含有成分（M1）與成分（M2）此兩者的情況下，成分（M1）相對於成分（M2）的質量比較佳為 15/85 以上，更佳為 40/60 以上，進而佳為 60/40 以上。若採用所述構成，則可進一步減少顯影缺陷數。

【0290】 再者，於溶劑含有成分（M1）與成分（M2）此兩者的情況下，成分（M1）相對於成分（M2）的質量比例如設為 99/1 以下。

【0291】 如上所述，溶劑亦可進而含有成分（M1）及（M2）以外的成分。該情況下，相對於溶劑的總量，成分（M1）及（M2）以外的成分的含量較佳為 5 質量%～30 質量%。

【0292】 抗蝕劑組成物中的溶劑的含量較佳為設定為固體成分濃度成為 0.5 質量%～30 質量%，更佳為設定為固體成分濃度成為 1 質量%～20 質量%。如此，可進一步提高抗蝕劑組成物的塗佈性。

再者，所謂固體成分是指溶劑以外的所有成分。

所謂固體成分濃度，是指除溶劑以外的其他成分的質量相對於抗蝕劑組成物的總質量的質量百分率。

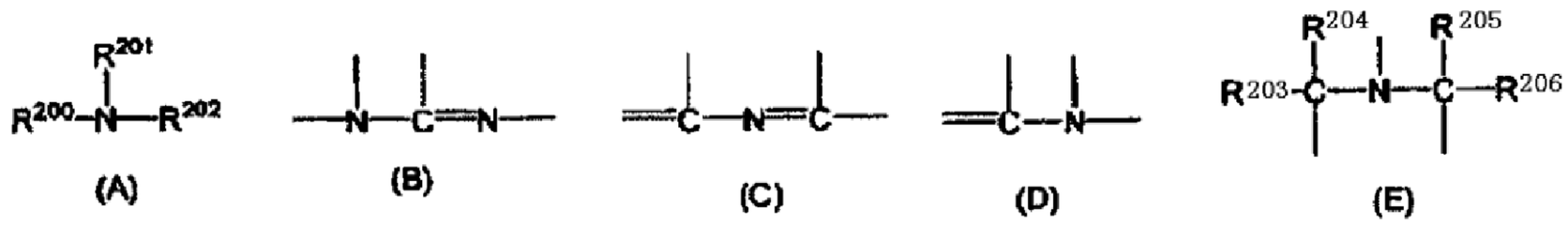
【0293】 ＜（D）酸擴散控制劑＞

抗蝕劑組成物亦可進而含有酸擴散控制劑。酸擴散控制劑作為捕獲由光酸產生劑所產生的酸的淬滅劑發揮作用，且發揮控制抗蝕劑膜中的酸的擴散現象的作用。

酸擴散控制劑例如可為鹼性化合物。

鹼性化合物較佳為具有下述通式（A）～通式（E）所表示的結構的化合物。

【0294】 [化 48]



【0295】 通式（A）及通式（E）中，R^{200}、R^{201}及R^{202}可相同亦可不同，表示氫原子、烷基（較佳為碳數 1～20）、環烷基（較佳為碳數 3～20）或芳基（較佳為碳數 6～20），此處，R^{201}與 R^{202}亦可彼此鍵結而形成環。

【0296】 關於所述烷基，具有取代基的烷基較佳為碳數 1～20 的胺基烷基、碳數 1～20 的羥基烷基或碳數 1～20 的氰基烷基。

R^{203}、R^{204}、R^{205}及R^{206}可相同亦可不同，表示碳數 1～20 的

烷基。

該些通式（A）及通式（E）中的烷基更佳為未經取代。

【0297】 作為鹼性化合物，較佳為胍、胺基吡咯啶、吡唑、吡唑啉、哌嗪、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉（烷基部分可為直鏈狀亦可為支鏈狀，一部分可經醚基及/或酯基取代。烷基部分的氫原子以外的所有原子的合計數較佳為 1～17）、或哌啶等。其中，更佳為具有咪唑結構、二氮雜雙環結構、氫氧化鎓結構、羧酸鎓鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構的化合物，具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物、或者具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物等。

【0298】 作為具有咪唑結構的化合物，例如可列舉咪唑、2,4,5-三苯基咪唑及苯並咪唑等。作為具有二氮雜雙環結構的化合物，例如可列舉：1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬-5-烯及 1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一-7-烯等。作為具有氫氧化鎓結構的化合物，例如可列舉：三芳基氫氧化銃、苯甲醯甲基氫氧化銃及具有 2-氧代烷基的氫氧化銃等。具體而言，可列舉：三苯基氫氧化銃、三(第三丁基苯基)氫氧化銃、雙(第三丁基苯基)氫氧化碘、苯甲醯甲基氫氧化噻吩鎓及 2-氧代丙基氫氧化噻吩鎓等。

具有羧酸鎓鹽結構的化合物是具有氫氧化鎓結構的化合物的陰離子部成為羧酸鹽者，例如可列舉：乙酸鹽、金剛烷-1-羧酸鹽及全氟烷基羧酸鹽等。作為具有三烷基胺結構的化合物，例如可列舉三(正丁基)胺及三(正辛基)胺等。作為苯胺化合物，例如可列舉：2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺及 N,N-二

己基苯胺等。作為具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物，例如可列舉：乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三(甲氧基乙氧基乙基)胺及$(HO\text{-}C_2H_4\text{-}O\text{-}C_2H_4)_2N(\text{-}C_3H_6\text{-}O\text{-}CH_3)$等。作為具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物，例如可列舉 N,N-雙(羥基乙基)苯胺等。

【0299】 作為鹼性化合物，可較佳地列舉具有苯氧基的胺化合物及具有苯氧基的銨鹽化合物。

【0300】 作為胺化合物，例如可使用一級、二級及三級胺化合物，較佳為至少一個烷基與氮原子鍵結的胺化合物。胺化合物更佳為三級胺化合物。胺化合物中，若至少一個烷基（較佳為碳數 1～20）與氮原子鍵結，則除了烷基以外，環烷基（較佳為碳數 3～20）或芳基（較佳為碳數 6～12）亦可與氮原子鍵結。

另外，胺化合物較佳為具有氧伸烷基。氧伸烷基的數量於分子內較佳為 1 以上，更佳為 3～9，進而佳為 4～6。氧伸烷基中亦較佳為氧伸乙基（$\text{-}CH_2CH_2O\text{-}$）、或氧伸丙基（$\text{-}CH(CH_3)CH_2O\text{-}$或$CH_2CH_2CH_2O\text{-}$），更佳為氧伸乙基。

【0301】 作為銨鹽化合物，例如可列舉一級、二級、三級及四級銨鹽化合物，較佳為至少一個烷基與氮原子鍵結的銨鹽化合物。銨鹽化合物中，若至少一個烷基（較佳為碳數 1～20）與氮原子鍵結，則除了烷基以外，環烷基（較佳為碳數 3～20）或芳基（較佳為碳數 6～12）亦可與氮原子鍵結。

銨鹽化合物較佳為具有氧伸烷基。氧伸烷基的數量於分子內較佳為 1 以上，更佳為 3～9，進而佳為 4～6。氧伸烷基中較佳為

氧伸乙基（ -CH_2CH_2O- ）、或氧伸丙基（ -$CH(CH_3)CH_2O$- 或 -$CH_2CH_2CH_2O$-），更佳為氧伸乙基。

作為銨鹽化合物的陰離子，例如可列舉鹵素原子、磺酸鹽、硼酸鹽及磷酸鹽等，其中，較佳為鹵素原子或磺酸鹽。鹵素原子較佳為氯原子、溴原子或碘原子。磺酸鹽較佳為碳數 1～20 的有機磺酸鹽。作為有機磺酸鹽，例如可列舉碳數 1～20 的烷基磺酸鹽及芳基磺酸鹽。烷基磺酸鹽的烷基亦可具有取代基，作為取代基，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、烷氧基、醯基及芳香環基等。作為烷基磺酸鹽，例如可列舉：甲磺酸鹽、乙磺酸鹽、丁磺酸鹽、己磺酸鹽、辛磺酸鹽、苄基磺酸鹽、三氟甲磺酸鹽、五氟乙磺酸鹽及九氟丁磺酸鹽等。作為芳基磺酸鹽的芳基，可列舉苯環基、萘環基及蒽環基。苯環基、萘環基及蒽環基可具有的取代基較佳為碳數 1～6 的直鏈狀或支鏈狀的烷基、或碳數 3～6 的環烷基。作為直鏈狀或支鏈狀的烷基及環烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基及環己基等。作為其他取代基，例如可列舉：碳數 1～6 的烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基及醯氧基等。

【0302】 所謂具有苯氧基的胺化合物及具有苯氧基的銨鹽化合物，是指在胺化合物或銨鹽化合物的烷基的與氮原子為相反側的末端具有苯氧基的化合物。

作為苯氧基的取代基，例如可列舉：烷基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、羧酸基、羧酸酯基、磺酸酯基、芳基、芳烷基、

醯氧基及芳氧基等。取代基的取代位可為 2 位～6 位中的任一者。取代基的數量可為 1～5 中的任一者。

【0303】 較佳為於苯氧基與氮原子之間具有至少一個氧伸烷基。氧伸烷基的數量於分子內較佳為 1 以上，更佳為 3～9，進而佳為 4～6。氧伸烷基中亦較佳為氧伸乙基（-CH_2CH_2O-）、或氧伸丙基（-$CH(CH_3)CH_2O$-或-$CH_2CH_2CH_2O$-），更佳為氧伸乙基。

【0304】 具有苯氧基的胺化合物可藉由於將具有苯氧基的一級胺或二級胺、以及鹵代烷基醚加熱並使其反應後，向反應體系中添加強鹼（例如氫氧化鈉、氫氧化鉀及四烷基銨等）的水溶液，進而利用有機溶劑（例如乙酸乙酯及氯仿等）萃取反應生成物而獲得。或者，可藉由將一級胺或二級胺與末端具有苯氧基的鹵代烷基醚加熱並使其反應後，向反應體系中添加強鹼的水溶液，進而利用有機溶劑萃取反應生成物而獲得。

【0305】 （具有質子受體性官能基且藉由光化射線或放射線的照射而分解並產生質子受體性降低、消失或者由質子受體性變化為酸性的化合物的化合物（PA））

抗蝕劑組成物亦可含有：具有質子受體性官能基且藉由光化射線或放射線的照射而分解並產生質子受體性降低或消失或者由質子受體性變化為酸性的化合物的化合物（以下，亦稱為化合物（PA））來作為酸擴散控制劑。

【0306】 所謂質子受體性官能基，是指具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基，例如是指具有環狀聚醚等大環結構

的官能基、或含有具有無助於 π 共軛的非共有電子對的氮原子的官能基。所謂具有無助於 π 共軛的非共有電子對的氮原子，例如是指具有下述通式所示的部分結構的氮原子。

【0307】 [化 49]



【0308】 作為質子受體性官能基的較佳的部分結構，例如可列舉：冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級胺結構～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構等。

【0309】 化合物（PA）藉由光化射線或放射線的照射而分解並產生質子受體性降低或消失或者由質子受體性變化為酸性的化合物。此處，所謂質子受體性的降低或消失或者由質子受體性變化為酸性，是指因於質子受體性官能基上加成質子而引起的質子受體性的變化。具體而言，是指於由具有質子受體性官能基的化合物（PA）與質子生成質子加成物時，其化學平衡中的平衡常數減少。

【0310】 作為化合物(PA)，例如可引用日本專利特開 2014-41328 號公報的段落[0421]～段落[0428]、日本專利特開 2014-134686 號公報的段落[0108]～段落[0116]中記載的化合物，將該些內容併入

至本說明書中。

【0311】 具有氮原子且具有因酸的作用而脫離的基的低分子化合物亦可作為酸擴散控制劑使用。所述低分子化合物較佳為於氮原子上具有因酸的作用而脫離的基的胺衍生物。

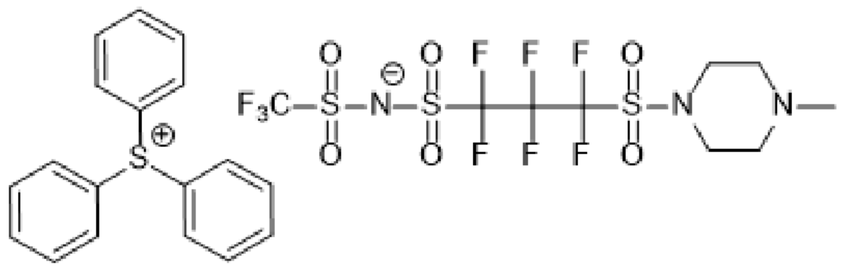
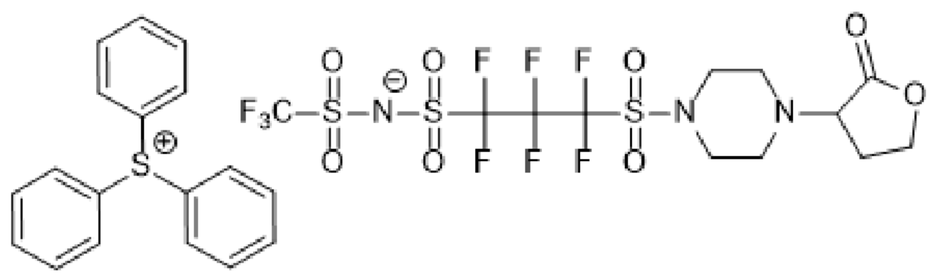
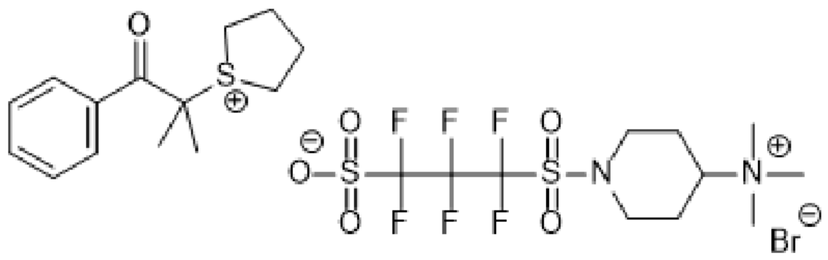
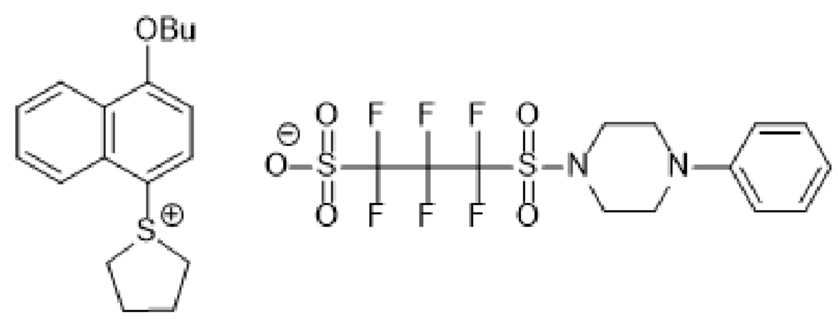
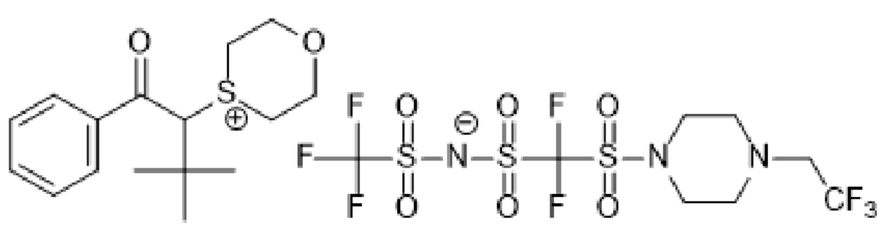
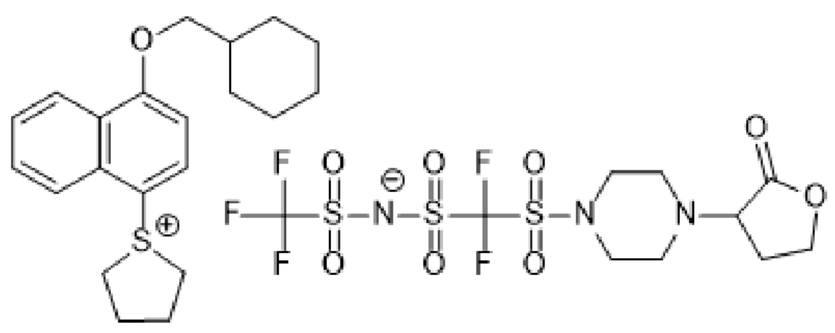
因酸的作用而脫離的基較佳為縮醛基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、三級酯基、三級羥基或半胺縮醛醚基，更佳為胺甲酸酯基或半胺縮醛醚基。

低分子化合物的分子量較佳為 100～1000，更佳為 100～700，進而佳為 100～500。

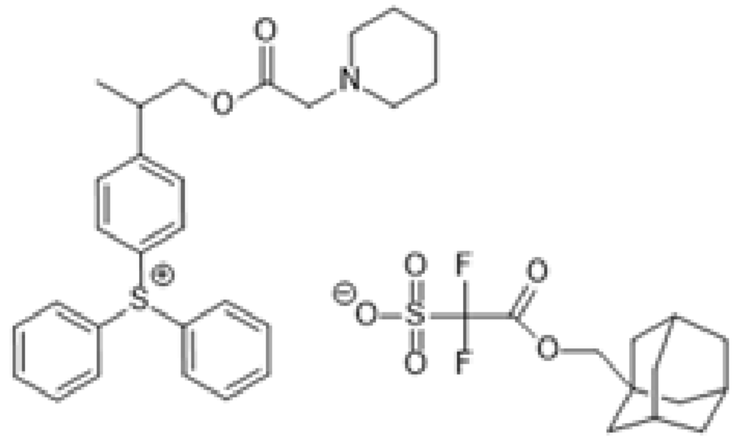
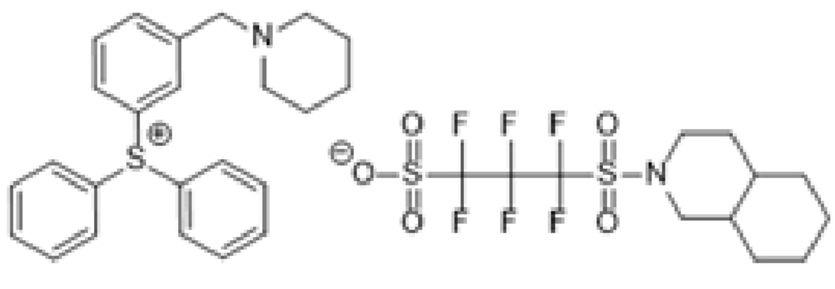
低分子化合物亦可於氮原子上具有含有保護基的胺甲酸酯基。

【0312】 酸擴散控制劑的具體例如下所述，但本發明並不限定於此。

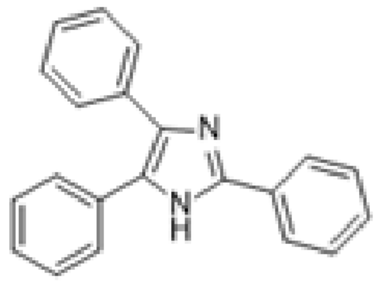
【0313】 [化 50]

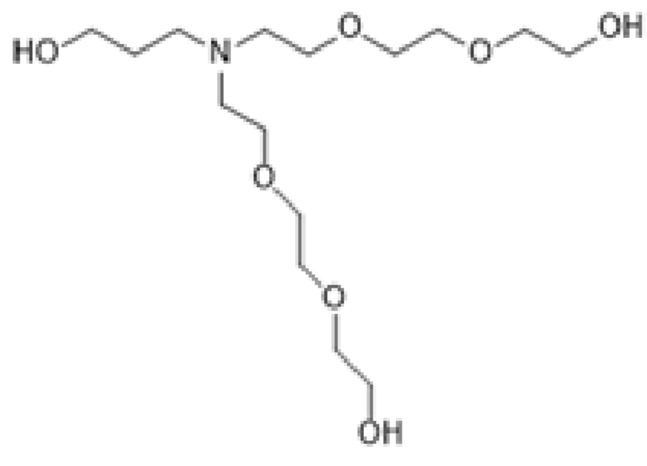







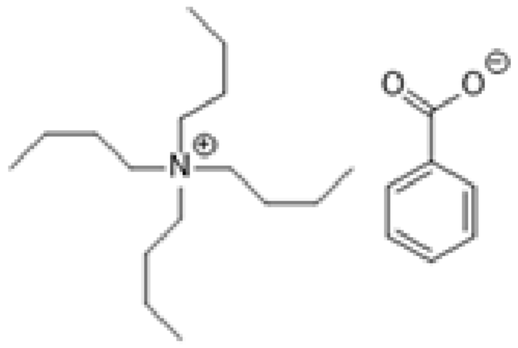
【0314】 [化 51]

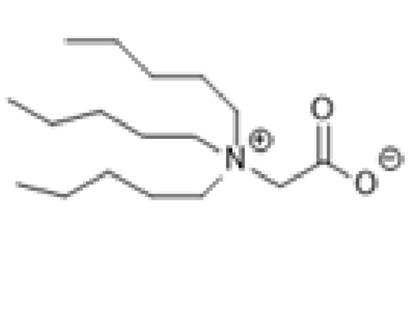



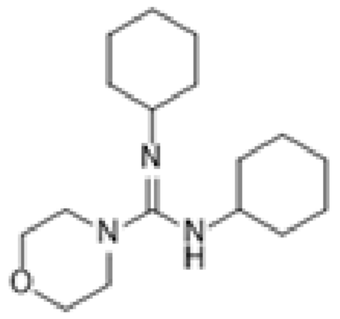
【0315】 [化 52]

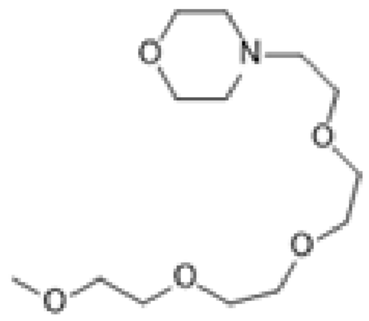




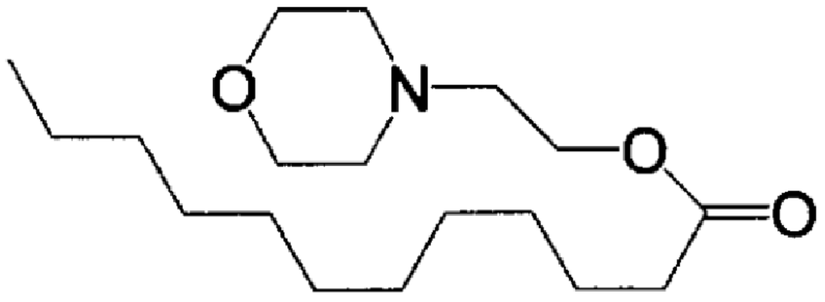


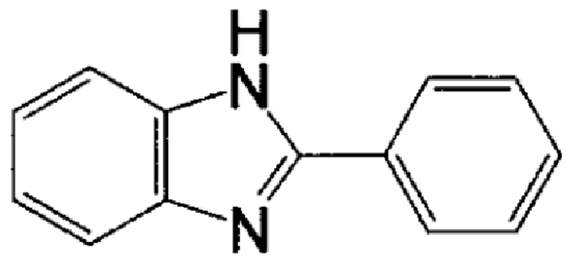


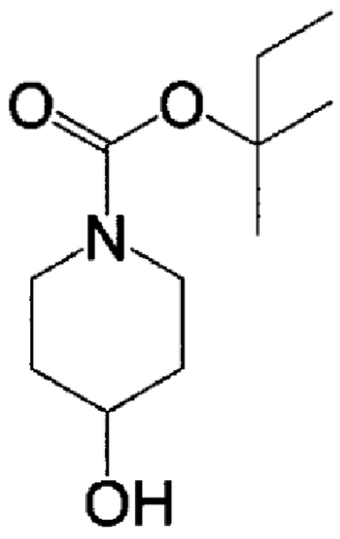


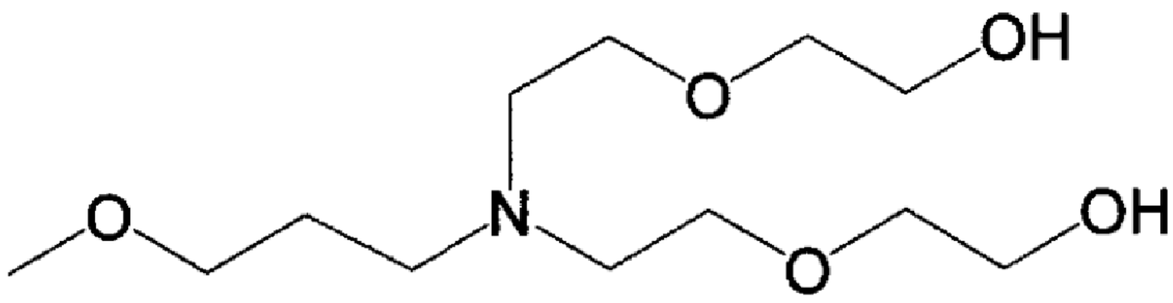


【0316】 [化 53]









【0317】 於抗蝕劑組成物含有酸擴散控制劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，酸擴散控制劑的含量較佳為 0.001 質量%～15 質量%，更佳為 0.01 質量%～8 質量%。

酸擴散控制劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

另外，於抗蝕劑組成物含有通式（PB）所表示的化合物作為光酸產生劑的情況下，通式（PB）所表示的化合物中含有具有相當於酸擴散控制劑的功能的結構，因此亦較佳為抗蝕劑組成物實質上不含酸擴散控制劑。此處，所謂實質上不含酸擴散控制劑，是指相對於通式（PB）所表示的化合物的含量，酸擴散控制劑的含量為5質量%以下。

【0318】 光酸產生劑與酸擴散控制劑在抗蝕劑組成物中的使用比例較佳為光酸產生劑/酸擴散控制劑（莫耳比）=2.5～300。就感度及解析度的方面而言，莫耳比較佳為2.5以上，就抑制至曝光後加熱處理為止的經時的抗蝕劑圖案的變粗所引起的解析度的降低的方面而言，莫耳比較佳為300以下。光酸產生劑/酸擴散控制劑（莫耳比）更佳為5.0～200，進而佳為7.0～150。

【0319】 作為酸擴散控制劑，例如亦可列舉日本專利特開2013-11833號公報的段落[0140]～[0144]中記載的化合物（胺化合物、含醯胺基的化合物、脲化合物及含氮雜環化合物等）。

【0320】 ＜（E）疏水性樹脂＞

抗蝕劑組成物除了所述樹脂（A）以外，亦可含有與樹脂（A）不同的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏向存在於抗蝕劑膜的表面，但與界面活性劑不同，分子內未必需要具有親水基，亦可無助於均勻地混合極性物質及非極性物質。

作為添加疏水性樹脂的效果，可列舉控制抗蝕劑膜表面相對

於水的靜態及動態的接觸角、以及抑制氣體逸出等。

【0321】 就向膜表層的偏向存在化的方面而言，疏水性樹脂較佳為具有「氟原子」、「矽原子」及「樹脂的側鏈部分所包含的 CH_3 部分結構」中的任一種以上，更佳為具有兩種以上。另外，所述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上的烴基。該些基可存在於樹脂的主鏈中，亦可於側鏈進行取代。

【0322】 於疏水性樹脂含有氟原子及/或矽原子的情況下，疏水性樹脂中的所述氟原子及/或矽原子可包含於樹脂的主鏈中，亦可包含於側鏈中。

【0323】 於疏水性樹脂含有氟原子的情況下，具有氟原子的部分結構較佳為具有氟原子的烷基、具有氟原子的環烷基、或者具有氟原子的芳基。

具有氟原子的烷基（較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～4）為至少一個氫原子經氟原子取代的直鏈狀或支鏈狀的烷基，亦可進而具有氟原子以外的取代基。

具有氟原子的環烷基為至少一個氫原子經氟原子取代的單環或多環的環烷基，亦可進而具有氟原子以外的取代基。

作為具有氟原子的芳基，例如可列舉苯基及萘基等芳基的至少一個氫原子經氟原子取代的基，亦可進而具有氟原子以外的取代基。

作為具有氟原子或矽原子的重複單元，例如可列舉 US2012/0251948A1 的段落[0519]中所例示的重複單元。

【0324】 另外，如上所述，疏水性樹脂亦較佳為在側鏈部分含有 CH_3 部分結構。

此處，疏水性樹脂中的側鏈部分所具有的 CH_3 部分結構包括乙基及丙基等所具有的 CH_3 部分結構。

另一方面，與疏水性樹脂的主鏈直接鍵結的甲基（例如，具有甲基丙烯酸結構的重複單元的 α-甲基）由於主鏈的影響，對疏水性樹脂的表面偏向存在化的貢獻小，因此不包含在本發明的 CH_3 部分結構中。

【0325】 關於疏水性樹脂，可參照日本專利特開 2014-010245 號公報的段落[0348]～段落[0415]的記載，將該些內容併入至本案說明書中。

【0326】 再者，疏水性樹脂除此以外亦可較佳地使用日本專利特開 2011-248019 號公報、日本專利特開 2010-175859 號公報、日本專利特開 2012-032544 號公報記載的樹脂。

【0327】 於抗蝕劑組成物含有疏水性樹脂的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，疏水性樹脂的含量較佳為 0.01 質量%～20 質量%，更佳為 0.1 質量%～15 質量%。

【0328】 ＜（F）界面活性劑＞

抗蝕劑組成物亦可含有界面活性劑。若含有界面活性劑，則可形成密接性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如可列舉美國專利申請公開第

2008/0248425 號說明書的段落[0276]中記載的界面活性劑。另外，亦可使用艾福拓（Eftop）EF301 或 EF303（新秋田化成（股）製造）；弗洛德（Fluorad）FC430、431 及 4430（住友 3M（股）製造）；美佳法（Megafac）F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120 及 R08（DIC（股）製造）；沙福隆（Surflon）S-382、SC101、102、103、104、105 或 106（旭硝子（股）製造）；托利所（Troysol）S-366（特洛伊化學（Troy Chemical）（股）製造）；GF-300 或 GF-150（東亞合成化學（股）製造）、沙福隆（Surflon）S-393（清水化學（Seimi Chemical）（股）製造）；艾福拓（Eftop）EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802 或 EF601（傑姆柯（Jemco）（股）製造）；PF636、PF656、PF6320 及 PF6520（歐諾法（OMNOVA）公司製造）；KH-20（旭化成（股）製造）；FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D 及 222D（奈奧斯（NEOS）（股）製造）。再者，聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業（股）製造）亦可作為矽系界面活性劑使用。

【0329】 另外，界面活性劑除了所述所示的公知的界面活性劑以外，亦可使用藉由短鏈聚合（telomerization）法（亦稱為調聚物法）或低聚合（oligomerization）法（亦稱為寡聚物法）製造的氟代脂肪族化合物來合成。具體而言，亦可將具備由該氟代脂肪族化合物導出的氟代脂肪族基的聚合物用作界面活性劑。該氟代脂肪族化合物例如可藉由日本專利特開 2002-90991 號公報中記載的

方法合成。

另外，亦可使用美國專利申請公開第 2008/0248425 號說明書的段落[0280]中記載的氟系及/或矽系以外的界面活性劑。

【0330】 該些界面活性劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0331】 於抗蝕劑組成物含有界面活性劑的情況下，相對於組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.0001 質量%～2 質量%，更佳為 0.0005 質量%～1 質量%。

【0332】 ＜（G）其他添加劑＞

抗蝕劑組成物亦可進而含有溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑及/或促進在顯影液中的溶解性的化合物（例如分子量 1000 以下的酚化合物、或含有羧酸基的脂環族或脂肪族化合物）。

【0333】 抗蝕劑組成物亦可進而含有溶解抑制化合物。此處，所謂「溶解抑制化合物」是指因酸的作用而分解且在有機系顯影液中的溶解度減少的分子量為 3000 以下的化合物。

【0334】 [用途]

本發明的組成物是有關於一種藉由光化射線或放射線的照射而進行反應且性質發生變化的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。更詳細而言，本發明的組成物是有關於一種在 IC（Integrated Circuit）等半導體製造步驟、液晶或熱能頭（thermal head）等電路基板的製造、壓印用模具結構體的製作、其他的感光蝕刻加工（photofabrication）步驟、或平版印刷版或酸硬化性組成物的製造

中使用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。本發明中形成的圖案可用於蝕刻步驟、離子注入步驟、凸塊電極形成步驟、再配線形成步驟及微機電系統（Micro Electro Mechanical Systems，MEMS）等。

【0335】 [感光化射線性或感放射線性膜]

本發明亦是有關於一種藉由本發明的感光化射線性或感放射線性組成物而形成的感光化射線性或感放射線性膜（亦稱為「抗蝕劑膜」）。此種膜例如藉由將本發明的組成物塗佈在基板等支撐體上而形成。該膜的厚度較佳為 0.02 μm～0.1 μm。

作為塗佈在基板上的方法，藉由旋塗、輥塗、流塗、浸塗、噴塗、刮刀塗佈等適當的塗佈方法塗佈在基板上，但較佳為旋轉塗佈，其轉速較佳為 1000 rpm～3000 rpm（每分鐘轉數（rotations per minute））。塗佈膜在 60℃～150℃下預烘焙 1～20 分鐘，較佳為在 80℃～120℃下預烘焙 1～10 分鐘形成薄膜。

關於構成被加工基板及其最表層的材料，例如在半導體用晶圓的情況下，可使用矽晶圓，作為成為最表層的材料的例子，可列舉 Si、SiO_2、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機防反射膜等。

【0336】 〔圖案形成方法〕

使用所述抗蝕劑組成物的圖案形成方法的順序並無特別限制，但較佳為具有以下步驟。

步驟 1：使用抗蝕劑組成物於基板上形成抗蝕劑膜的步驟

步驟 2：對抗蝕劑膜（較佳為利用電子束（EB）、EUV 光）進行曝光的步驟

步驟 3：使用顯影液將曝光後的抗蝕劑膜顯影而形成圖案的步驟

以下，對所述各步驟的順序進行詳述。

【0337】 ＜步驟 1：抗蝕劑膜形成步驟＞

步驟 1 是使用抗蝕劑組成物於基板上形成抗蝕劑膜的步驟。抗蝕劑組成物的定義如上所述。

【0338】 作為使用抗蝕劑組成物於基板上形成抗蝕劑膜的方法，例如可列舉於基板上塗佈抗蝕劑組成物的方法。

再者，較佳為於塗佈前視需要對抗蝕劑組成物進行過濾器過濾。過濾器的細孔徑較佳為 0.1 μm 以下，更佳為 0.05 μm 以下，進而佳為 0.03 μm 以下。另外，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製。

【0339】 抗蝕劑組成物可藉由旋轉器或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈於積體電路零件的製造中所使用的基板（例：矽、二氧化矽被膜）上。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轉速較佳為 1000 rpm～3000 rpm。

亦可於抗蝕劑組成物的塗佈後，對基板進行乾燥而形成抗蝕劑膜。再者，亦可視需要於抗蝕劑膜的下層形成各種基底膜（無機膜、有機膜、防反射膜）。

【0340】 作為乾燥方法，例如可列舉進行加熱而乾燥的方法。加

熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備的機構實施，亦可使用加熱板等實施。加熱溫度較佳為 80℃～150℃，更佳為 80℃～140℃，進而佳為 80℃～130℃。加熱時間較佳為 30 秒～1000 秒，更佳為 60 秒～800 秒，進而佳為 60 秒～600 秒。

【0341】 抗蝕劑膜的膜厚並無特別限制，就可形成更高精度的微細圖案的方面而言，較佳為 10 nm～65 nm，更佳為 15 nm～50 nm。

【0342】 再者，亦可於抗蝕劑膜的上層使用頂塗層組成物而形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為與抗蝕劑膜不混合，進而可均勻地塗佈於抗蝕劑膜上層。

另外，較佳為於頂塗層形成前對抗蝕劑膜進行乾燥。繼而，於所得的抗蝕劑膜上，藉由與所述抗蝕劑膜的形成方法同樣的方法塗佈頂塗層組成物，進而進行乾燥，可形成頂塗層。

頂塗層的膜厚較佳為 10 nm～200 nm，更佳為 20 nm～100 nm，進而佳為 40 nm～80 nm。

關於頂塗層，並無特別限定，可藉由現有公知的方法形成現有公知的頂塗層，例如可基於日本專利特開 2014-059543 號公報的段落[0072]～[0082]的記載而形成頂塗層。

例如，較佳為於抗蝕劑膜上形成含有如日本專利特開 2013-61648 號公報中記載的鹼性化合物的頂塗層。頂塗層可含有的鹼性化合物的具體例可列舉後述的抗蝕劑組成物可含有的鹼性化合物。

另外，頂塗層較佳為含有具有至少一個選自由醚鍵、硫醚鍵、羥基、硫醇基、羰基鍵及酯鍵所組成的群組中的基或鍵的化合物。

【0343】 ＜步驟 2：曝光步驟＞

步驟 2 是對抗蝕劑膜（較佳為利用電子束（EB）、EUV 光）進行曝光的步驟。

作為曝光的方法，例如可列舉經由規定的遮罩對所形成的抗蝕劑膜照射電子束（EB）或 EUV 光的方法。

【0344】 較佳為於曝光後、進行顯影前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤促進曝光部的反應，感度及圖案形狀變得更良好。

加熱溫度較佳為 80℃～150℃，更佳為 80℃～140℃，進而佳為 80℃～130℃。

加熱時間較佳為 10 秒～1000 秒，更佳為 10 秒～180 秒，進而佳為 30 秒～120 秒。

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備的機構實施，亦可使用加熱板等進行。

所述步驟亦稱為曝光後烘烤。

【0345】 ＜步驟 3：顯影步驟＞

步驟 3 是使用顯影液將曝光後的抗蝕劑膜顯影而形成圖案的步驟。

顯影液可為鹼性顯影液，亦可為含有有機溶劑的顯影液（以下，亦稱為有機系顯影液）。

【0346】 作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽

中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止固定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴射顯影液的方法（噴霧法）；以及一面以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）。

另外，亦可在進行顯影的步驟之後，實施一面置換為其他溶劑一面停止顯影的步驟。

顯影時間若為未曝光部的樹脂充分溶解的時間，則並無特別限制，較佳為 10 秒～300 秒，更佳為 20 秒～120 秒。

顯影液的溫度較佳為 0℃～50℃，更佳為 15℃～35℃。

【0347】 鹼性顯影液較佳為使用包含鹼的鹼性水溶液。鹼性水溶液的種類並無特別限制，例如可列舉包含以氫氧化四甲基銨為代表的四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺或環狀胺等的鹼性水溶液。其中，鹼性顯影液較佳為以氫氧化四甲基銨（Tetramethyl Ammonium Hydroxide，TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。鹼性顯影液中亦可添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液的鹼濃度通常為 0.1 質量%～20 質量%。另外，鹼性顯影液的 pH 通常為 10.0～15.0。

【0348】 有機系顯影液較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑所組成的群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0349】 作為酮系溶劑，例如可列舉：1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、

2-壬酮、丙酮、2-庚酮（甲基戊基酮）、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅酮、二丙酮醇、乙醯基原醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮及碳酸伸丙酯等。

【0350】 作為酯系溶劑，例如可列舉：乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯（acetic acid pentyl）、乙酸異戊酯、乙酸戊酯（acetic acid amyl）、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、丁酸丁酯、2-羥基異丁酸甲酯、乙酸異戊酯、異丁酸異丁酯及丙酸丁酯等。

【0351】 作為醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑，例如可使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書的段落[0715]～段落[0718]中揭示的溶劑。

【0352】 所述溶劑可混合多種，亦可與所述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體的含水率較佳為未滿 50 質量%，更佳為未滿 20 質量%，進而佳為未滿 10 質量%，尤佳為實質上不含有水分。

相對於顯影液的總量，有機溶劑相對於有機系顯影液的含量較佳為 50 質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 80 質量%以上且 100 質量%以下，進而佳為 90 質量%以上且 100 質量%以下，尤佳為 95 質量%以上且 100 質量%以下。

【0353】 ＜其他步驟＞

所述圖案形成方法較佳為於步驟 3 之後包括使用淋洗液進行清洗的步驟。

【0354】 作為於使用鹼性顯影液進行顯影的步驟後的淋洗步驟中使用的淋洗液，例如可列舉純水。再者，亦可於純水中添加適量的界面活性劑。亦可於淋洗液中添加適量的界面活性劑。

【0355】 使用有機系顯影液的顯影步驟後的淋洗步驟中使用的淋洗液只要不溶解抗蝕劑圖案即可，並無特別限制，可使用含有一般的有機溶劑的溶液。淋洗液較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑所組成的群組中的至少一種有機溶劑的淋洗液。

作為烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑的例子，可列舉與含有有機溶劑的顯影液中說明者為相同者。

【0356】 淋洗步驟的方法並無特別限定，例如可列舉：朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出淋洗液的方法（旋轉塗佈法）、使基板於充滿淋洗液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）、以及對基板表面噴射淋洗液的方法（噴霧法）等。

另外，本發明的圖案形成方法亦可於淋洗步驟後包括加熱步驟（Post Bake）。藉由該步驟，利用烘烤去除殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及淋洗液。另外，藉由該步驟，亦具有形成抗蝕劑圖案且改善圖案的表面粗糙度的效果。淋洗步驟後的加熱步驟通

常在 40℃～250℃（較佳為 90℃～200℃）下進行通常 10 秒～3 分鐘（較佳為 30 秒～120 秒）。

【0357】 另外，亦可將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。即，亦可將步驟 3 中形成的圖案作為遮罩，加工基板（或下層膜及基板）而於基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）的加工方法並無特別限定，較佳為藉由將步驟 3 中形成的圖案作為遮罩對基板（或下層膜及基板）進行乾式蝕刻而於基板上形成圖案的方法。

乾式蝕刻可為一段蝕刻，亦可為包含多段的蝕刻。於蝕刻為包含多段的蝕刻的情況下，各段的蝕刻可為相同的處理，亦可為不同的處理。

蝕刻可使用任一種公知的方法，各種條件等根據基板的種類或用途等適宜決定。例如，可依據「國際光學工程學會會議記錄（Proceeding of Society of Photo-optical Instrumentation Engineers，Proc.of SPIE）」Vol. 6924, 692420（2008）、日本專利特開 2009-267112 號公報等來實施蝕刻。另外，亦可依據「半導體製程教本 第 4 版 2007 年刊行 發行人：SEMI 日本」的「第 4 章蝕刻」中記載的方法。

其中，乾式蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0358】 抗蝕劑組成物及本發明的圖案形成方法中使用的各種材料（例如溶劑、顯影液、淋洗液、防反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等）較佳為不含金屬等雜質。該些材料中所含

的雜質的含量較佳為 1 質量 ppm 以下，更佳為 10 質量 ppb 以下，進而佳為 100 質量 ppt 以下，尤佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。此處，作為金屬雜質，例如可列舉：Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W 及 Zn 等。

【0359】 作為自各種材料中去除金屬等雜質的方法，例如可列舉使用過濾器的過濾。過濾器孔徑較佳為細孔徑未滿 100 nm，更佳為 10 nm 以下，進而佳為 5 nm 以下。過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製過濾器。過濾器亦可由組合了所述過濾器素材與離子交換介質的複合材料構成。過濾器亦可使用預先利用有機溶劑清洗的過濾器。過濾器過濾步驟中，亦可串聯或並聯連接多種過濾器來使用。於使用多種過濾器的情況下，可組合使用孔徑及/或材質不同的過濾器。另外，亦可對各種材料進行多次過濾，多次過濾的步驟可為循環過濾步驟。

於抗蝕劑組成物的製造中，例如較佳為於使樹脂及光酸產生劑等各成分溶解於溶劑中之後，使用素材不同的多個過濾器進行循環過濾。例如，較佳為將孔徑 50 nm 的聚乙烯製過濾器、孔徑 10 nm 的尼龍製過濾器、孔徑 3 nm 的聚乙烯製過濾器排列連接，進行 10 次以上的循環過濾。過濾器之間的壓力差越小越佳，通常為 0.1 MPa 以下，較佳為 0.05 MPa 以下，更佳為 0.01 MPa 以下。過濾器與填充噴嘴之間的壓力差亦越小越佳，通常為 0.5 MPa 以下，較佳為 0.2 MPa 以下，更佳為 0.1 MPa 以下。

抗蝕劑組成物的製造裝置的內部較佳為藉由氮氣等惰性氣體進行氣體置換。藉此，可抑制氧等活性氣體溶解於抗蝕劑組成物中。

將抗蝕劑組成物藉由過濾器過濾後填充到潔淨的容器中。填充到容器中的抗蝕劑組成物較佳為冷藏保存。藉此，可抑制經時引起的性能劣化。從組成物向容器中的填充完成到開始冷藏保存的時間越短越佳，通常為 24 小時以內，較佳為 16 小時以內，更佳為 12 小時以內，進而佳為 10 小時以內。保存溫度較佳為 0℃～15℃，更佳為 0℃～10℃，進而佳為 0℃～5℃。

【0360】 另外，作為減少各種材料中所含的金屬等雜質的方法，例如可列舉以下方法等：選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料的方法、對構成各種材料的原料進行過濾器過濾的方法、以及利用鐵氟龍（Teflon）（註冊商標）對裝置內進行加襯等且在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾的方法。

【0361】 除了過濾器過濾之外，亦可利用吸附材進行雜質的去除，亦可將過濾器過濾與吸附材組合使用。作為吸附材，可使用公知的吸附材，例如可使用矽膠及沸石等無機系吸附材、以及活性碳等有機系吸附材。為了減少所述各種材料中所含的金屬等雜質，必須防止製造步驟中的金屬雜質的混入。可測定用於清洗製造裝置的清洗液中所含的金屬成分的含量來確認是否自製造裝置中充分地去除了金屬雜質。使用後的清洗液中所含的金屬成分的含量較佳為 100 質量 ppt（兆分之一（parts per trillion））以下，更

佳為 10 質量 ppt 以下，進而佳為 1 質量 ppt 以下。

【0362】 為了防止伴隨著靜電的帶電、接下來產生的靜電放電引起的藥液配管及各種部件（過濾器、O 型環、管等）的故障，亦可於淋洗液等有機系處理液中添加導電性的化合物。導電性的化合物並無特別限制，例如可列舉甲醇。添加量並無特別限制，就維持較佳的顯影特性或淋洗特性的方面而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

作為藥液配管，例如可使用經 SUS（不鏽鋼）、或實施了防靜電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）被膜的各種配管。關於過濾器及 O 型環，亦同樣地可使用實施了防靜電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）。

【0363】 對於藉由本發明的方法而形成的圖案，可應用改善圖案的表面粗糙度的方法。作為改善圖案的表面粗糙度的方法，例如可列舉國際公開第 2014/002808 號中揭示的利用含有氫的氣體的電漿來處理圖案的方法。除此以外，亦可列舉日本專利特開 2004-235468 號公報、美國專利申請公開第 2010/0020297 號說明書、日本專利特開 2008-83384 號公報、以及國際光學工程學會會議記錄（Proc.of SPIE）Vol.8328 83280N-1「用於降低線寬粗糙度與增強蝕刻選擇性的極紫外線抗蝕劑硬化技術(EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement)」中記載的公知的方法。

【0364】 於所形成的圖案為線狀的情況下，利用圖案高度除以線寬所得的值求出的縱橫比較佳為 2.5 以下，更佳為 2.1 以下，進而佳為 1.7 以下。

於所形成的圖案為溝槽（槽）圖案狀或接觸孔圖案狀的情況下，利用圖案高度除以溝槽寬度或孔徑所得的值求出的縱橫比較佳為 4.0 以下，更佳為 3.5 以下，進而佳為 3.0 以下。

【0365】 本發明的圖案形成方法亦可用於定向自組裝（Directed Self-Assembly，DSA）中的引導圖案形成（例如，參照「ASC 奈米（ACS Nano）」Vol.4 No.8 4815-4823 頁）。

【0366】 另外，藉由所述方法而形成的圖案例如可用作日本專利特開平 3-270227 號公報及日本專利特開 2013-164509 號公報中揭示的間隔物製程的芯材（core）。

【0367】 另外，本發明亦有關於一種包含所述圖案形成方法的電子元件的製造方法、以及藉由所述製造方法製造的電子元件。

本發明的電子元件可較佳地搭載於電氣電子機器（家電、辦公自動化（Office Automation，OA）、媒體相關機器、光學用機器及通信機器等）中。

[實施例]

【0368】 以下，基於實施例來對本發明進一步進行詳細說明。以下的實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容及處理順序等只要不脫離本發明的主旨，則可適宜變更。因此，本發明的範圍不應由以下所示的實施例限定性地解釋。

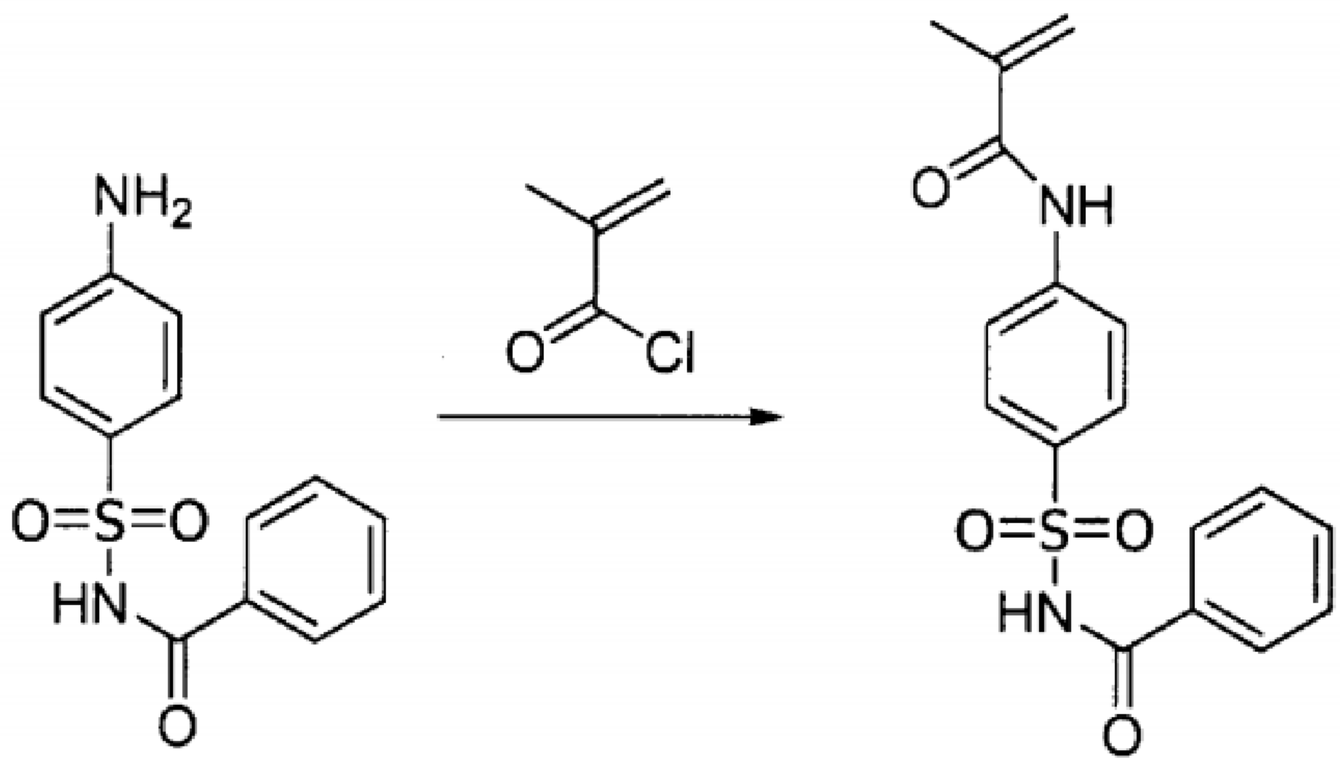
此外，只要無特別說明，則「份」、「%」為質量基準。

【0369】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的各種成分]

【0370】 〔樹脂（A）〕

＜單體（M1）的合成＞

【0371】 [化 54]



M1

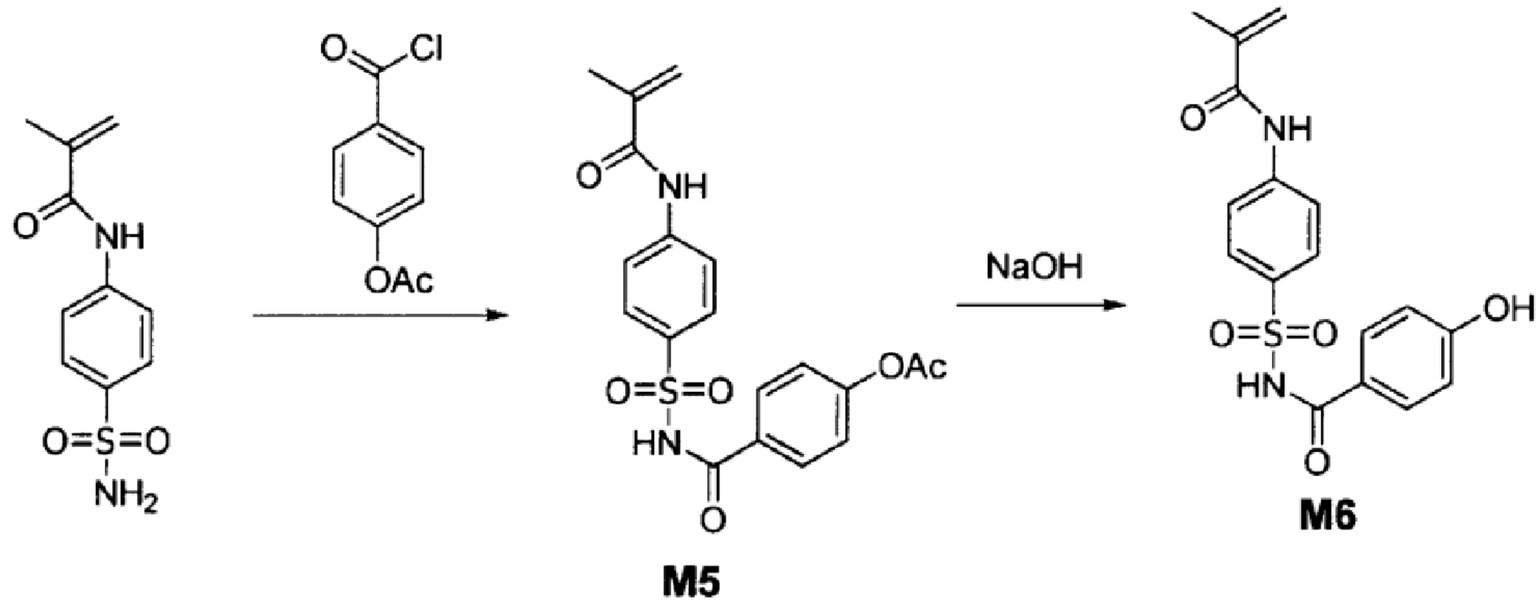
【0372】 向苯甲醯磺胺 39 g 中加入丙酮 310 ml 及 0.5 mol/l 氫氧化鈉水溶液 310 ml，在冰冷卻下攪拌的同時滴加甲基丙烯醯氯 15.6 g。在室溫（25℃）下攪拌 5 小時後，向反應液中加入 1 mol/l 鹽酸 20 ml，進行過濾。向得到的固體中加入丙酮 750 ml，邊攪拌邊加熱回流，過濾除去不溶物。一邊攪拌得到的丙酮溶液一邊加入 1000 ml 水，就會析出白色結晶，將其過濾，得到 25.0 g 單體（M1）（收率 51%）。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:12.45（br）、10.22（s）、7.94（m）、

7.86（d）、7.62（t）、7.49（t）、5.86（s）、5.60（s）、1.96（s）

【0373】 ＜單體（M6）的合成＞

【0374】 [化 55]



【0375】 （單體（M5）的合成）

向 4-乙醯氧基苯甲酸 25 g 中加入 150 ml 甲苯及 0.5 gN,N'-二甲基甲醯胺，再加入 19.8 g 亞硫醯氯，在 70℃下加熱攪拌 2 小時。冷卻到室溫（25℃）後，減壓蒸餾除去殘留的亞硫醯氯及溶媒，得到 4-乙醯氧基苯甲醯氯的甲苯溶液 30.3 g（濃度 91.7 質量%）。向 4-甲基丙烯醯胺苯磺醯胺 30g 中加入 N,N'-二甲基乙醯胺 180 ml、三乙胺 17.0 g、及 4-二甲基胺基吡啶 1.4 g，在冰冷卻下攪拌的同時，滴加全部的上述製備的 4-乙醯氧基苯甲醯氯的甲苯溶液。在室溫下攪拌 10 小時後，向 0.5 mol/l 鹽酸 1000 ml 中加入反應液，進行過濾，得到白色固體。向所述固體中加入丙酮 970 ml，邊攪拌邊加熱回流，過濾除去不溶物。一邊攪拌得到的丙酮溶液一邊加入 1100 ml 水，就會析出白色結晶，將其過濾。向該結

晶中加入乙酸乙酯/二異丙醚=80/20（質量比）的混合溶媒 350 g，進行攪拌並過濾，得到 16.0 g 單體（M5）（收率 32%）。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:12.48（br）、10.22（s）、8.01-7.88（m）、7.26（d）、5.86（s）、5.60（s）、2.29（s）、1.96（s）

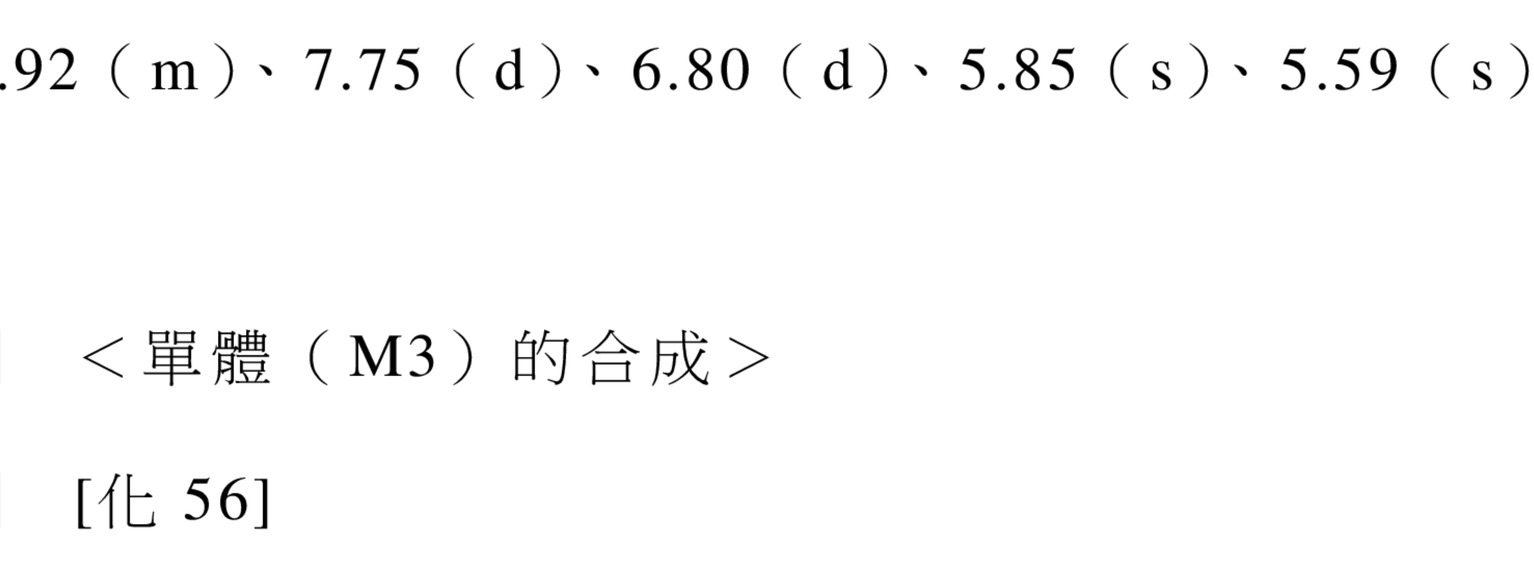
【0376】（單體 M6 的合成）

向 15 g 單體（M5）中加入 0.5 mol/l 氫氧化鈉水溶液 240 ml 及 80 ml 甲醇，在室溫下攪拌 5 小時。過濾反應液除去不溶物後，加入乙酸乙酯 300 ml 進行分液操作。向水層中加入水 600 ml，邊攪拌邊滴加濃鹽酸 36 ml，白色結晶析出。將其過濾，得到單體（M6）11.5 g（收率 86%）。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:12.11（br）、10.36（s）、10.20（s）、7.92（m）、7.75（d）、6.80（d）、5.85（s）、5.59（s）、1.95（s）

【0377】＜單體（M3）的合成＞

【0378】[化 56]



【0379】（單體 M11 的合成）

在 4-乙烯基磺酸鈉 40 g 中加入 370 ml 乙腈及 7.4 gN,N'-二甲基甲醯胺而得的溶液中，在冰冷卻下加入亞硫醯氯 47.7 g，在 50℃下加熱攪拌 4 小時。冷卻至室溫（25℃）後，在冰冷卻下向 92 g 氨水溶液（濃度 25 質量%）與 500 g 水的混合液中加入反應液，在室溫（25℃）下攪拌 1 小時。用 600 ml 乙酸乙酯萃取反應液兩次，將得到的有機層用水 600 ml 洗滌後，加入硫酸鈉。過濾硫酸鈉後減壓蒸餾除去溶媒，得到單體（M11）20.0 g（收率 56%）。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:7.79（d）、7.66（d）、7.35（br）、6.81（dd）、5.99（d）、5.42（d）

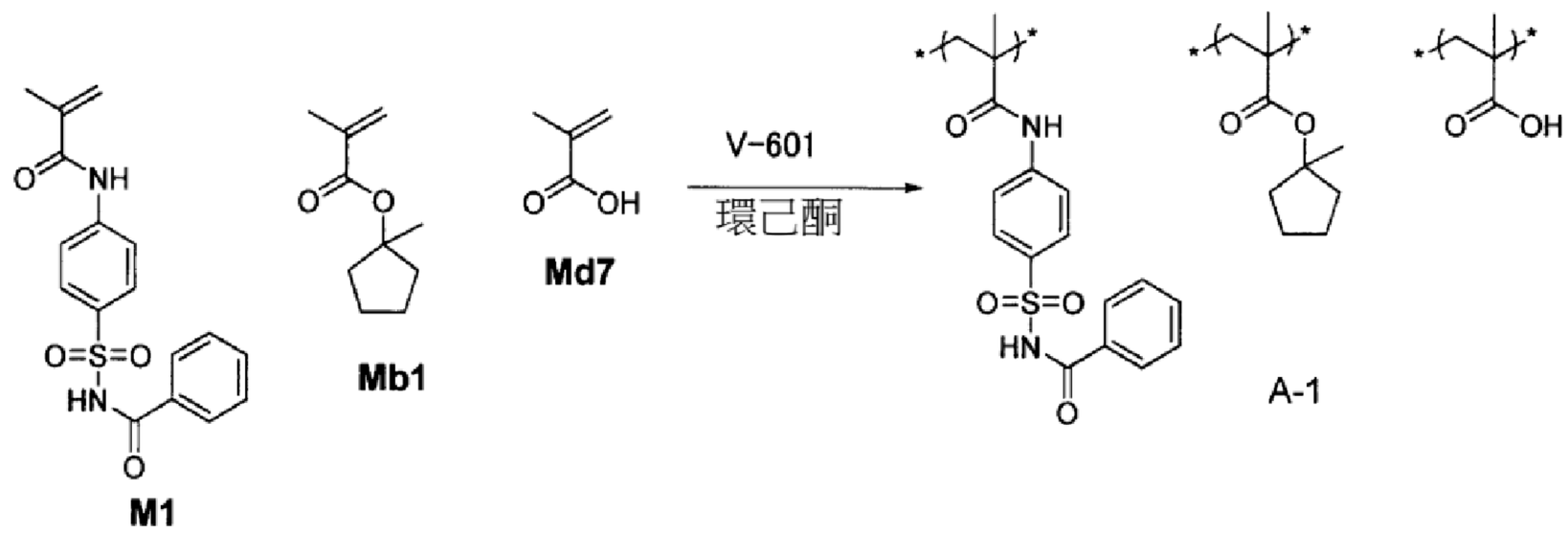
【0380】（單體 M3 的合成）

向單體（M11）15 g 中加入四氫呋喃 200 ml、三乙胺 10.8 g、4-二甲基胺基吡啶 1.0 g，在冰冷卻下攪拌的同時滴加氯化苯甲醯 12.7 g。在室溫（25℃）下攪拌 10 小時後，向反應液中加入水 400 ml，用乙酸乙酯 200 ml 進行兩次萃取。得到的有機層用水 200 ml 洗滌 3 次後，加入硫酸鈉。過濾硫酸鈉後減壓蒸餾除去溶媒，用矽膠管柱層析法（洗滌液:乙酸乙酯/正己烷=50/50（體積比））精製得到的殘留物。向管柱精製的固體中加入乙酸乙酯 25 ml，邊攪拌邊加熱回流。冷卻至室溫（25℃）後，加入正己烷 30 ml 時析出白色結晶，將其過濾，得到單體（M3）5.0 g（收率 21%）。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:12.54（br）、7.97（d）、7.86（d）、7.73（d）、7.63（t）、7.49（t）、6.84（dd）、6.04（d）、5.48（d）

【0381】 ＜樹脂（A-1）的合成＞

【0382】 [化 57]



【0383】 使 0.78 g 單體（M1）、7.8 g 單體（Mb1）、1.3 g 單體（Md7）、及 0.54 g 聚合起始劑 V-601（和光純藥工業（股）製造）溶解在 41.1 g 環己酮中。在反應容器中加入 17.8 g 環己酮及 3.12 g 單體（M1），在 85℃下加熱溶解，在氮氣氣氛下用 4 小時向 85℃的體系中滴加上述製備的單體與起始劑的混合溶液。將反應溶液加熱攪拌 2 小時後，將其放置冷卻至室溫（25℃）為止。將上述反應溶液滴加到 455 g 甲醇與水的混合溶媒（甲醇/水=40/60（質量比））中，使聚合物沈澱，進行過濾。將得到的聚合物溶解在丙酮 50 g 中，滴加到 455 g 正庚烷與乙酸乙酯的混合溶媒（正庚烷/乙酸乙酯=90/10（質量比））中。過濾沈澱的聚合物，使用上述正庚烷與乙酸乙酯的混合溶媒 195 g，進行過濾後的聚合物的洗滌。將洗滌後的聚合物在 40℃下送風乾燥，得到 10.0 g 樹脂（A-1）。由 GPC 所得的重量平均分子量為 13000，分子量分散度（Mw/Mn）

為 1.95。

^{1}H-NMR（DMSO-d6:ppm）δ:12.41、9.63、8.13-7.29、2.23-0.64

【0384】 除了變更使用的單體以外，用與上述樹脂 A-1 的合成例同樣的方法合成了表 1 所示的樹脂（A）。

樹脂（A）的組成比（莫耳比）藉由 ^{1}H-NMR 或 ^{13}C-NMR 測定而算出。

樹脂（A）的重量平均分子量（Mw:聚苯乙烯換算）、分散度（Mw/Mn）是藉由 GPC（溶媒:四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF））測定而算出。再者，表 1 中針對各樹脂示出了重複單元的組成比（莫耳比）、具有芳香族基的重複單元的含量（莫耳比）、重量平均分子量、分散度。

重複單元 1 對應於重複單元（a1）。

再者，樹脂（RA-1）～（RA-4）不是樹脂（A），但為了方便記載在表 1 中。

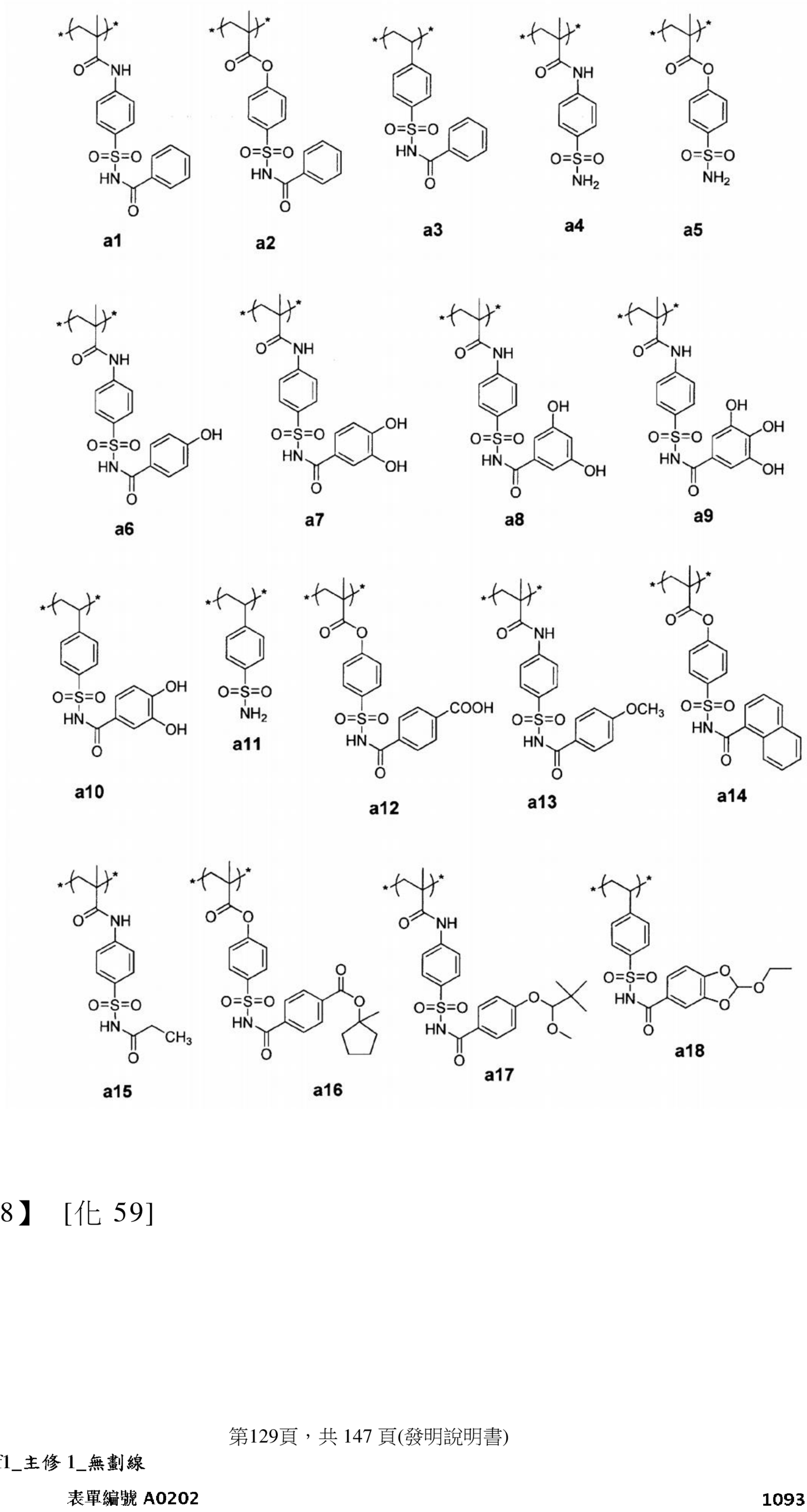
【0385】 [表 1]

No	重複單元 1		重複單元 2		重複單元 3		具有芳香族基的重複單元的含量（莫耳比）	組成比（莫耳比）	重量平均分子量	分散度
A-1	a1		b1		d7		15	a1/b1/d7=15/64/21	13000	1.95
A-2	a1		b1		d2		15	a1/b1/d2=15/72/13	13000	1.91
A-3	a1		b1		d10		16	a1/b1/d10=16/65/19	13000	1.89
A-4	a2		b1		d8		11	a2/b1/d8=11/68/21	12000	1.79
A-5	a2		b2		d7		16	a2/b2/d7=16/52/32	10000	1.84
A-6	a3		b1		d7		18	a3/b1/d7=18/62/20	11000	1.70
A-7	a3		b1				37	a3/b1=37/63	12000	1.75
A-8	a3	a11	b3		d2		37	a3/a11/b3/d2=19/18/49/14	11000	1.87
A-9	a4		b2		d8		21	a4/b2/d8=21/57/22	9500	1.85
A-10	a5		b6				28	a5/b6=28/72	12000	1.78
A-11	a6		b1				32	a6/b1=32/68	10500	1.71
A-12	a6		b5		d1		83	a6/b5/d1=27/56/17	10000	1.80
A-13	a6		b1		d6		39	a6/b1/d6=7/61/32	10000	1.82

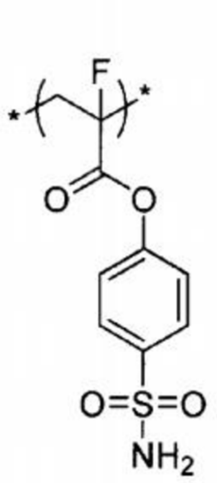
A-14	a7		b1		d4		48	a7/b1/d4=12/52/36	11000	1.84
A-15	a7		b2				34	a7/b2=34/66	9000	1.80
A-16	a8		b6		d13		17	a8/b6/d13=17/75/8	12000	1.86
A-17	a8		b4		d3		22	a8/b4/d3=22/58/20	13000	1.90
A-18	a9		b1		d2		13	a9/b1/d2=13/68/19	13500	1.87
A-19	a9		b2				38	a9/b2=38/62	10000	1.79
A-20	a10		b1		d6		39	a10/b1/d6=18/61/21	10500	1.85
A-21	a10		b1	b12	d5		71	a10/b1/b12/d5=18/29/25/28	11000	1.92
A-22	a11		b12		d5	d7	82	a11/b12/d5/d7=21/32/29/18	11000	1.90
A-23	a12		b6	b7	d3		16	a12/b6/b7/d3=16/49/11/24	12000	1.86
A-24	a13		b6				36	a13/b6=36/64	9500	1.76
A-25	a14		b2		d1		18	a14/b2/d1=18/62/20	12000	1.80
A-26	a15		b3		d2	d4	42	a15/b3/d2/d4=17/45/13/25	10000	1.86
A-27	a4	a16			d4		100	a4/a16/d4=23/21/56	9500	1.80
A-28	a17		b1		d5	d7	57	a17/b1/d5/d7=16/22/41/21	9500	1.78
A-29	a10	a18	b7		d4		86	a10/a18/b7/d4=23/23/14/40	10000	1.81
A-30	a19		b6		d14		18	a19/b6/d14=18/64/18	13000	1.87
A-31	a20		b8		d15		29	a20/b8/d15=29/57/14	9000	1.80
A-32	a21		b13		d6	d16	53	a21/b13/d6/d16=18/37/35/10	10000	1.90
A-33	a22		b1	b9	d9		17	a22/b1/b9/d9=17/55/13/15	13500	1.87
A-34	a23		b2		d12		20	a23/b2/d12=20/56/24	10000	1.78
A-35	a24		b10		d1		20	a24/b10/d1=20/64/16	12000	1.82
A-36	a25		b5				100	a25/b5=43/57	13500	1.74
A-37	a1		b3		d13		21	a1/b3/d13=21/59/20	9000	1.82
A-38	a1		b11		d4		100	a1/b11/d4=13/28/59	8500	1.70
A-39	a3		b3		d1	d13	22	a3/b3/d1/d13=22/56/15/7	9500	1.78
A-40	a3		b4		d4	d16	41	a3/b4/d4/d16=23/50/18/9	10000	1.78
A-41	a4		b3		d1		23	a4/b3/d1=23/60/17	9000	1.83
A-42	a6		b2		d2	d5	30	a6/b2/d2/d5=8/56/14/22	10000	1.86
A-43	a6		b4		d14		20	a6/b4/d14=20/60/20	11000	1.88
A-44	a10		b5		d2	d13	79	a10/b5/d2/d13=27/52/13/8	9000	1.82
A-45	a17		b11		d4		100	a17/b11/d4=12/20/68	8500	1.78
A-46	a18		b13		d14		18	a18/b13/d14=18/60/22	9000	1.74
A-47	a23		b3		d11	d16	19	a23/b3/d11/d16=19/60/11/10	9500	1.80
RA-1	ra1		b1		d7		0	ra1/b1/d7=20/60/20	12000	1.82
RA-2			b1		d4	d7	35	b1/d4/d7=49/35/16	12000	1.85
RA-3	ra1		b3		d1		0	ra1/b3/d1=21/61/18	9500	1.82
RA-4			b3		d1	d4	37	b3/d1/d4=49/14/37	9500	1.79

【0386】 以下，示出各樹脂（A-1～A-47、RA-1～RA-4）的各自具有的重複單元。

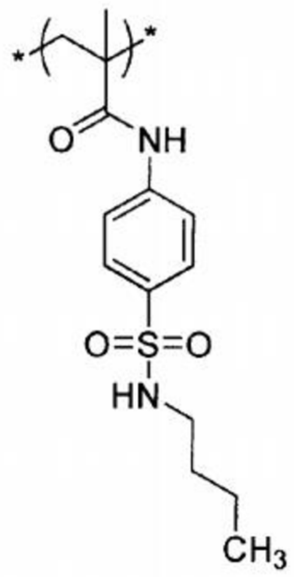
【0387】 [化 58]



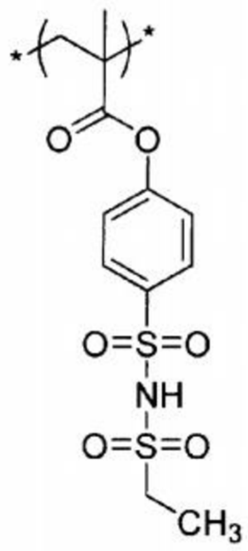
【0388】 [化 59]



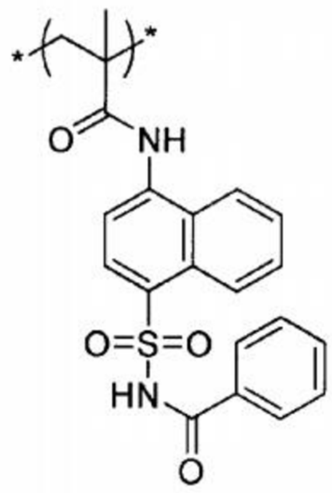
a19



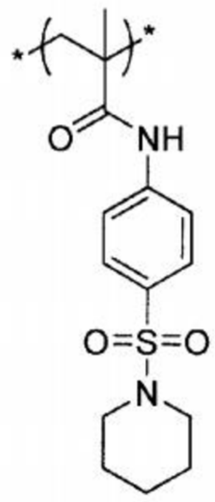
a20



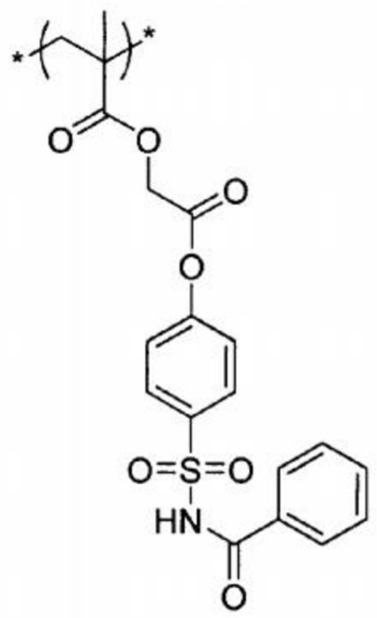
a21



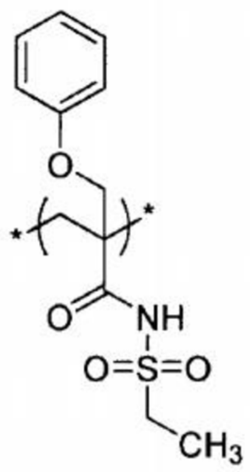
a22



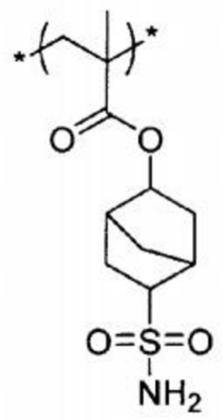
a23



a24

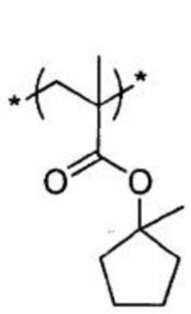


a25

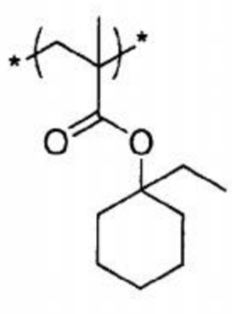


ra1

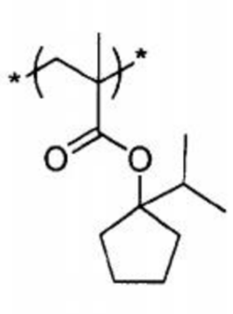
【0389】 [化 60]



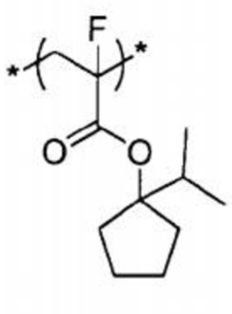
b1



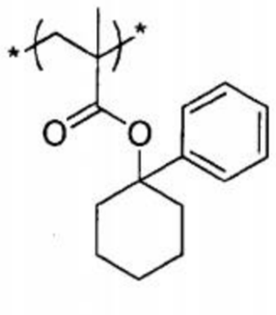
b2



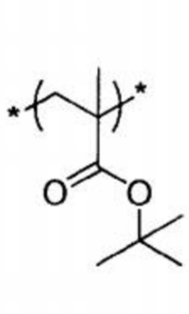
b3



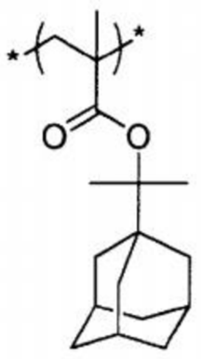
b4



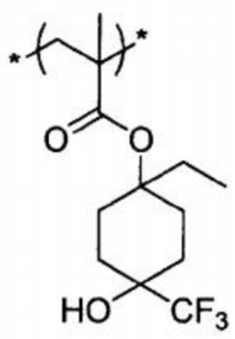
b5



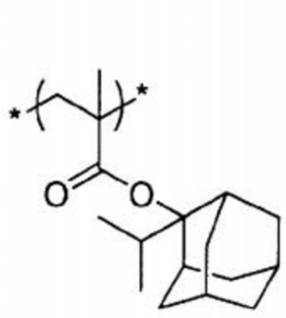
b6



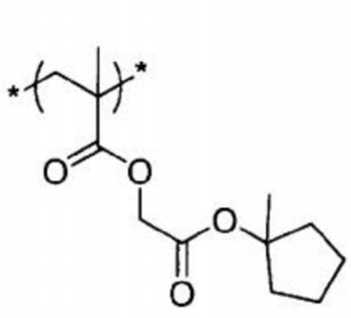
b7



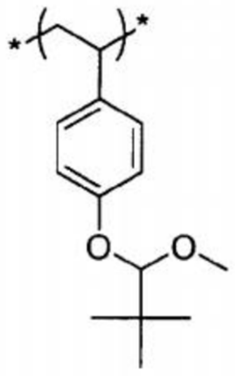
b8



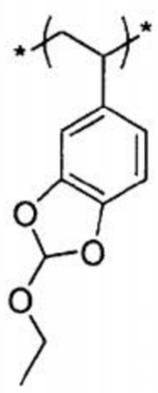
b9



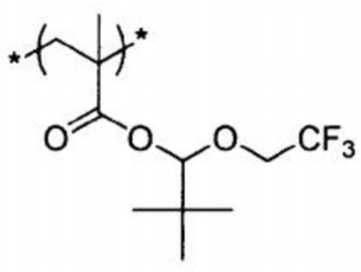
b10



b11

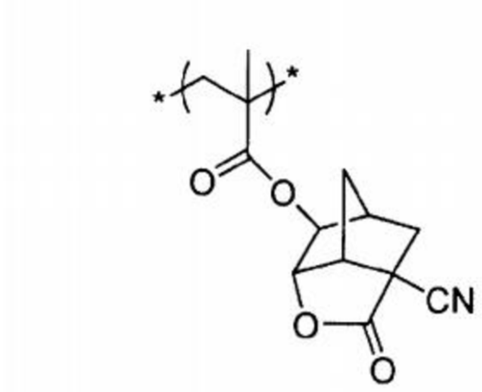


b12

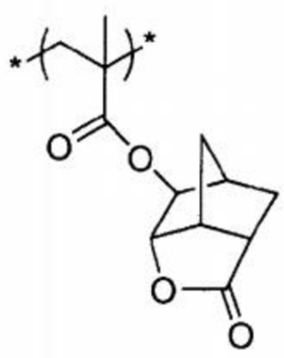


b13

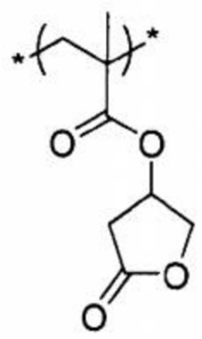
【0390】 [化 61]



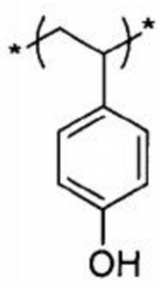
d1



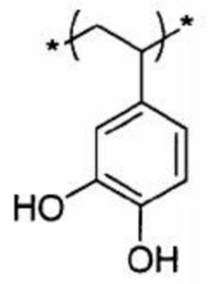
d2



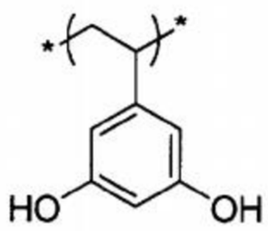
d3



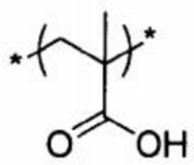
d4



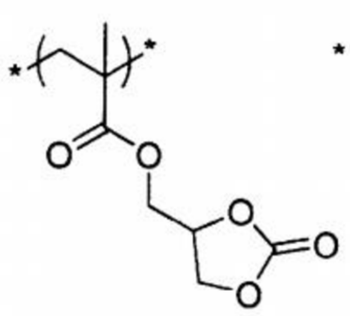
d5



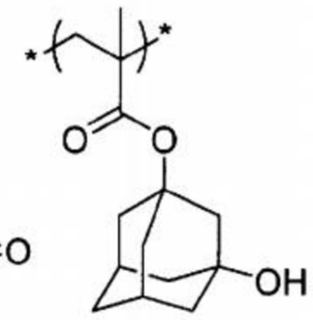
d6



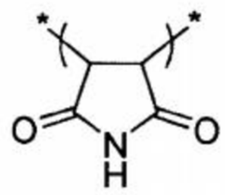
d7



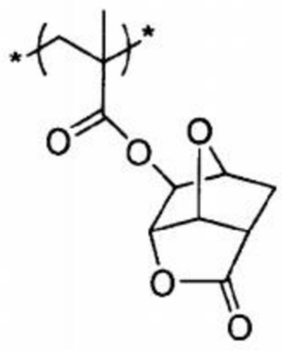
d8



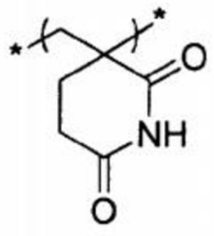
d9



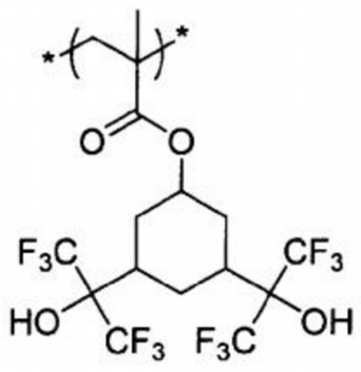
d10



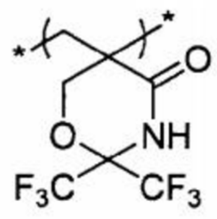
d11



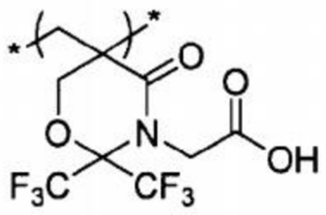
d12



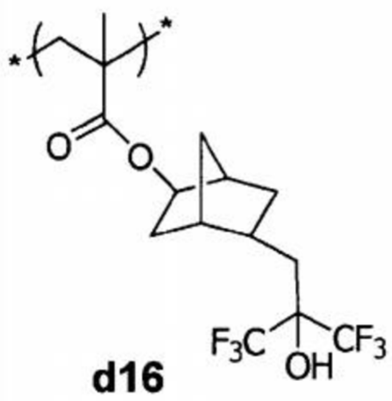
d13



d14



d15

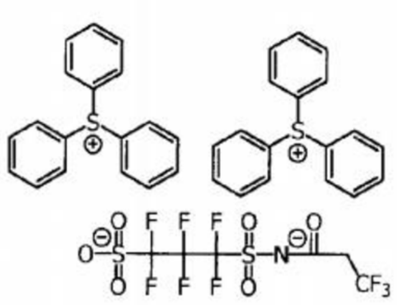


d16

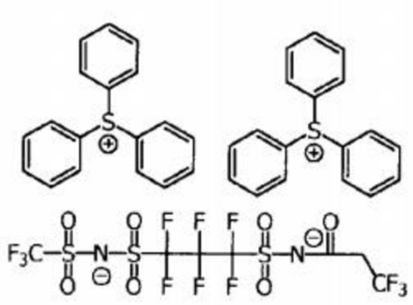
【0391】〔光酸產生劑〕

使用以下所示的光酸產生劑。

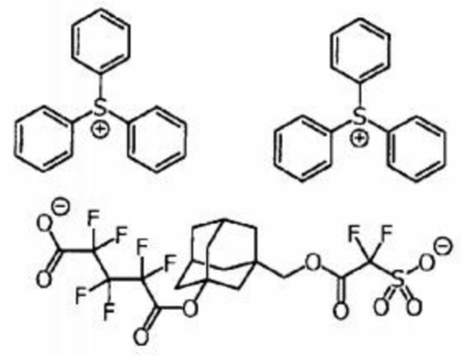
【0392】 [化 62]



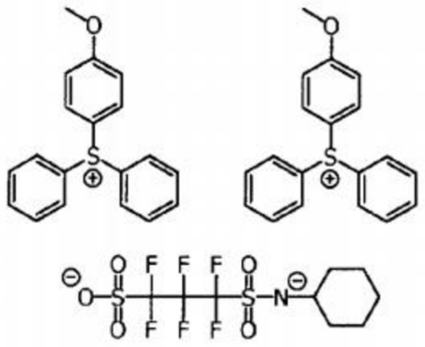
B-1



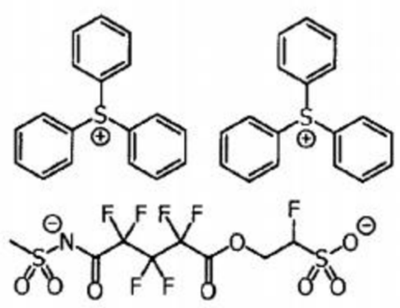
B-2



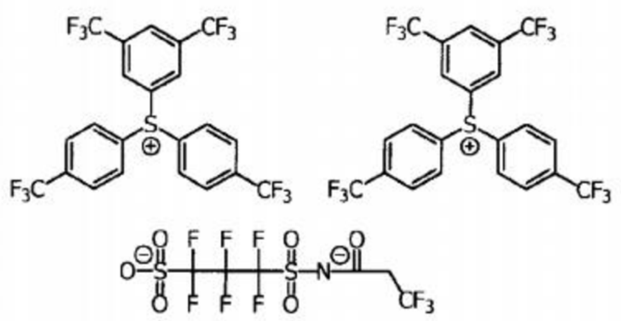
B-3



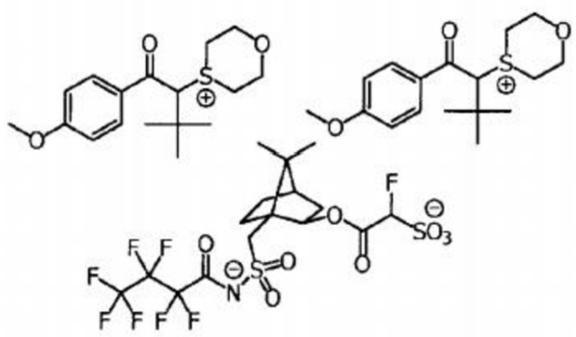
B-4



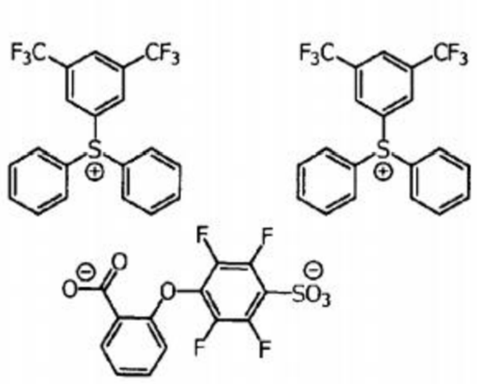
B-5



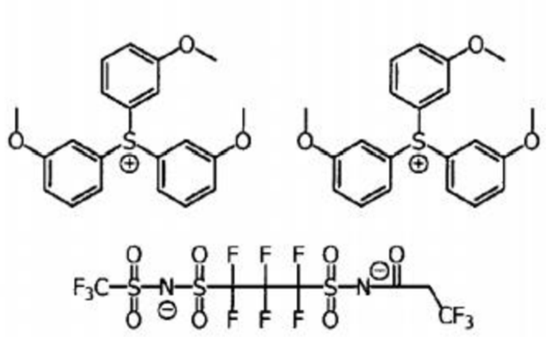
B-6



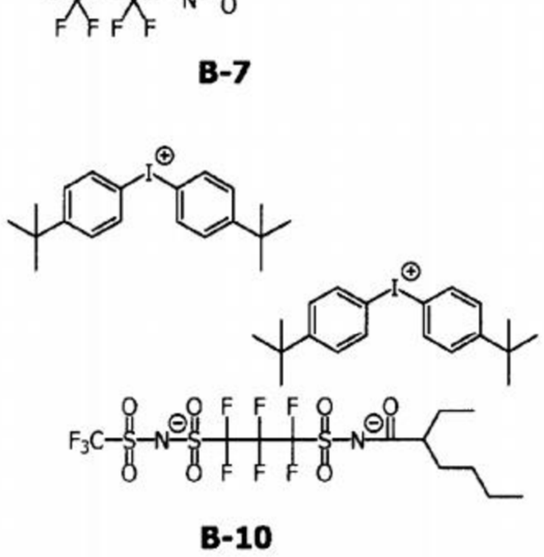
B-7



B-8

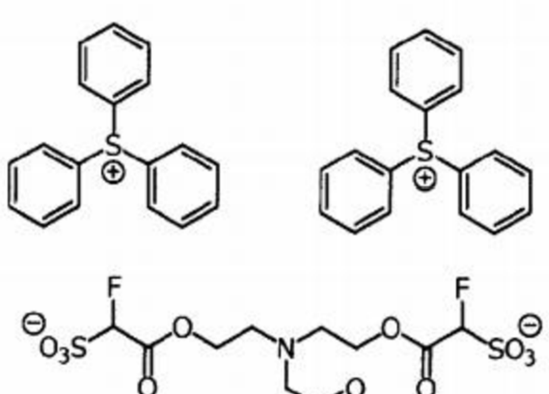


B-9



B-10

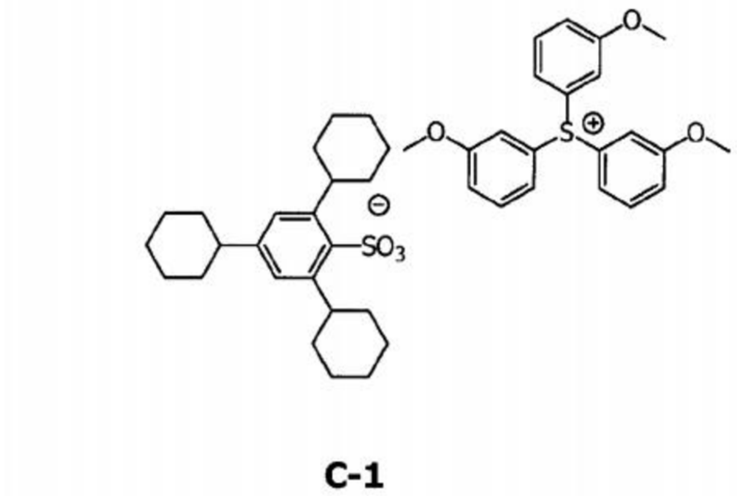
【0393】 [化 63]



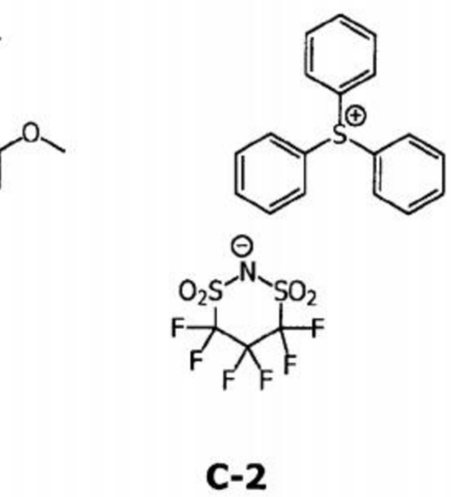
B-11

B-12

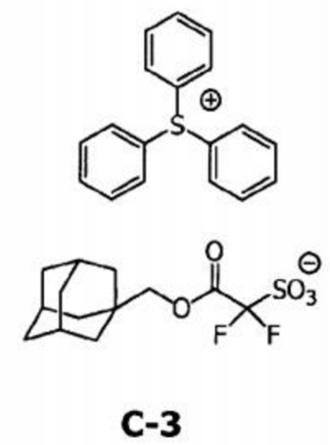
【0394】 [化 64]



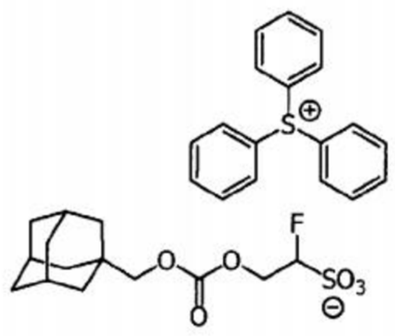
C-1



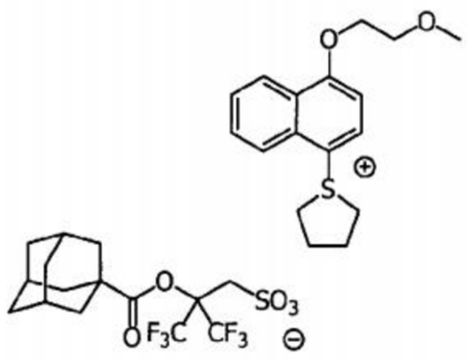
C-2



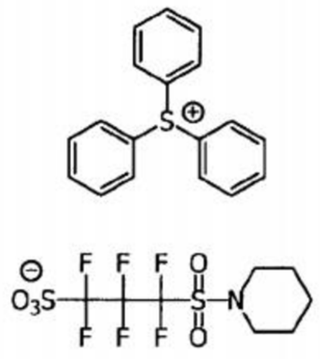
C-3



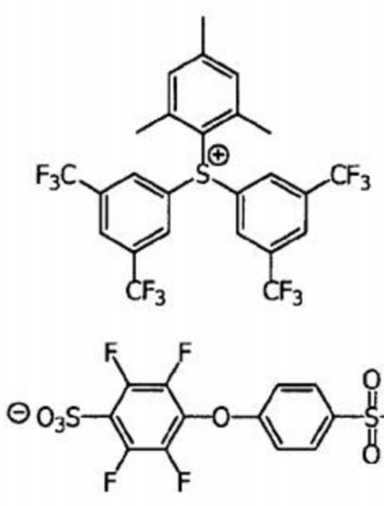
C-4



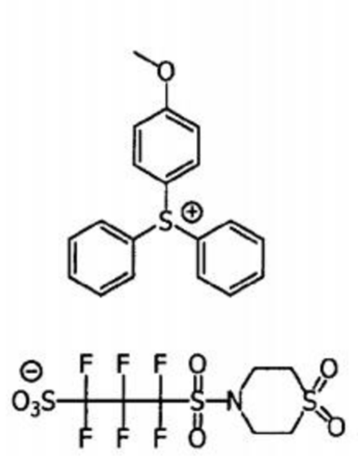
C-5



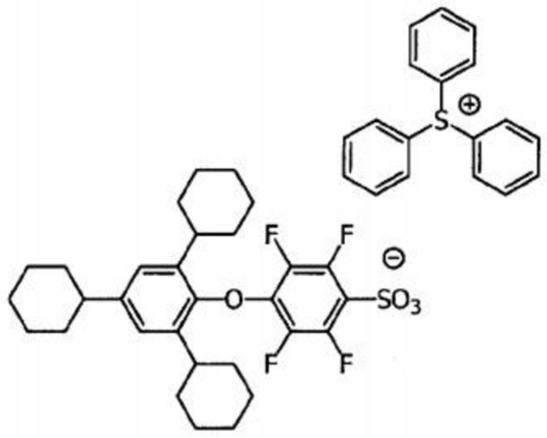
C-6



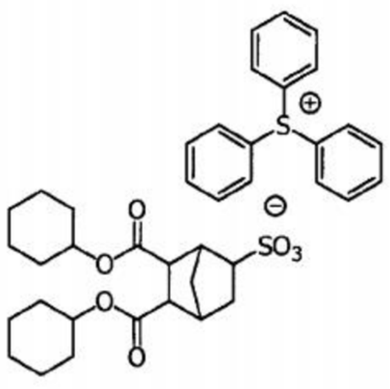
C-7



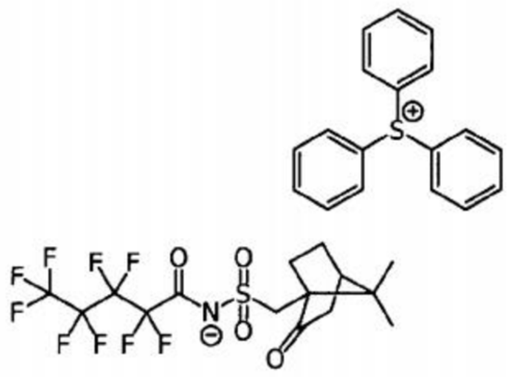
C-8



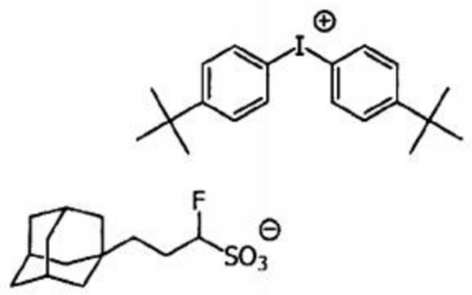
C-9



C-10

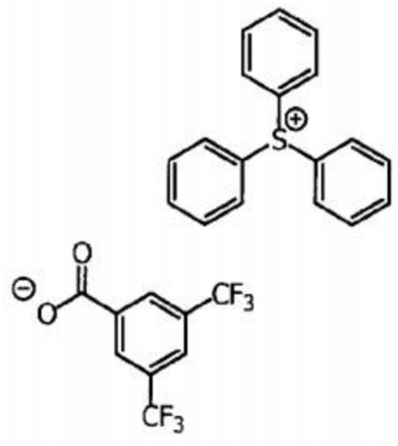


C-11

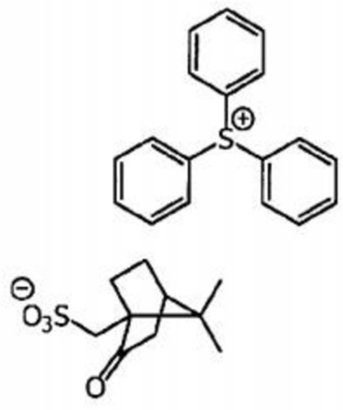


C-12

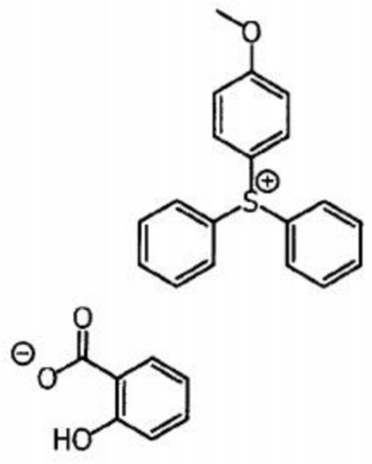
【0395】 [化 65]



C-13



C-14

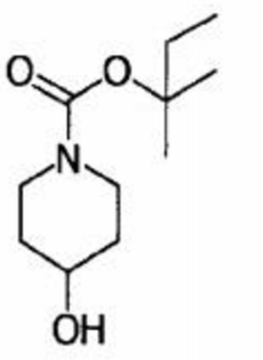


C-15

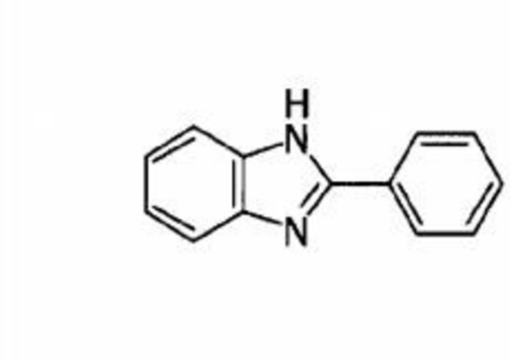
【0396】〔酸擴散控制劑〕

使用以下所示的酸擴散控制劑。

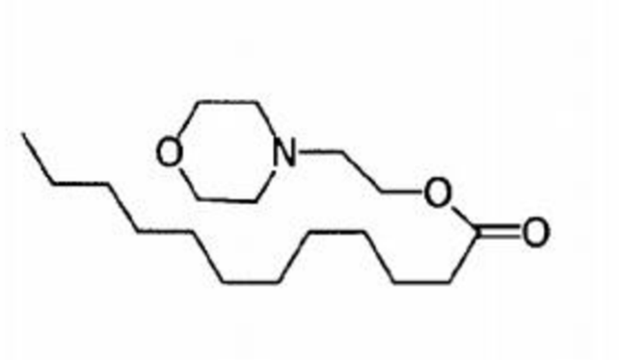
【0397】[化 66]



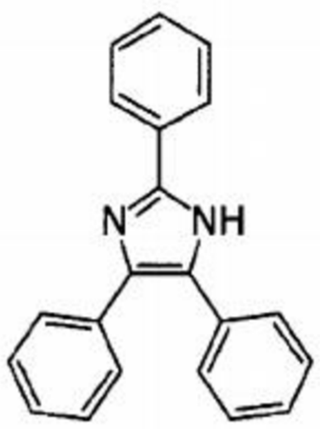
D-1



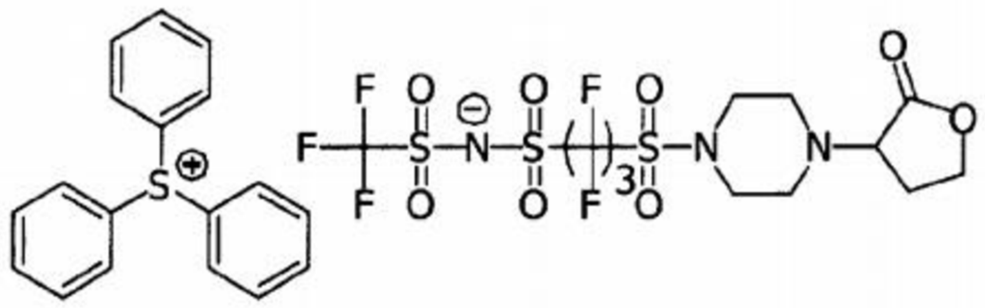
D-2



D-3



D-4



D-5

【0398】〔疏水性樹脂〕

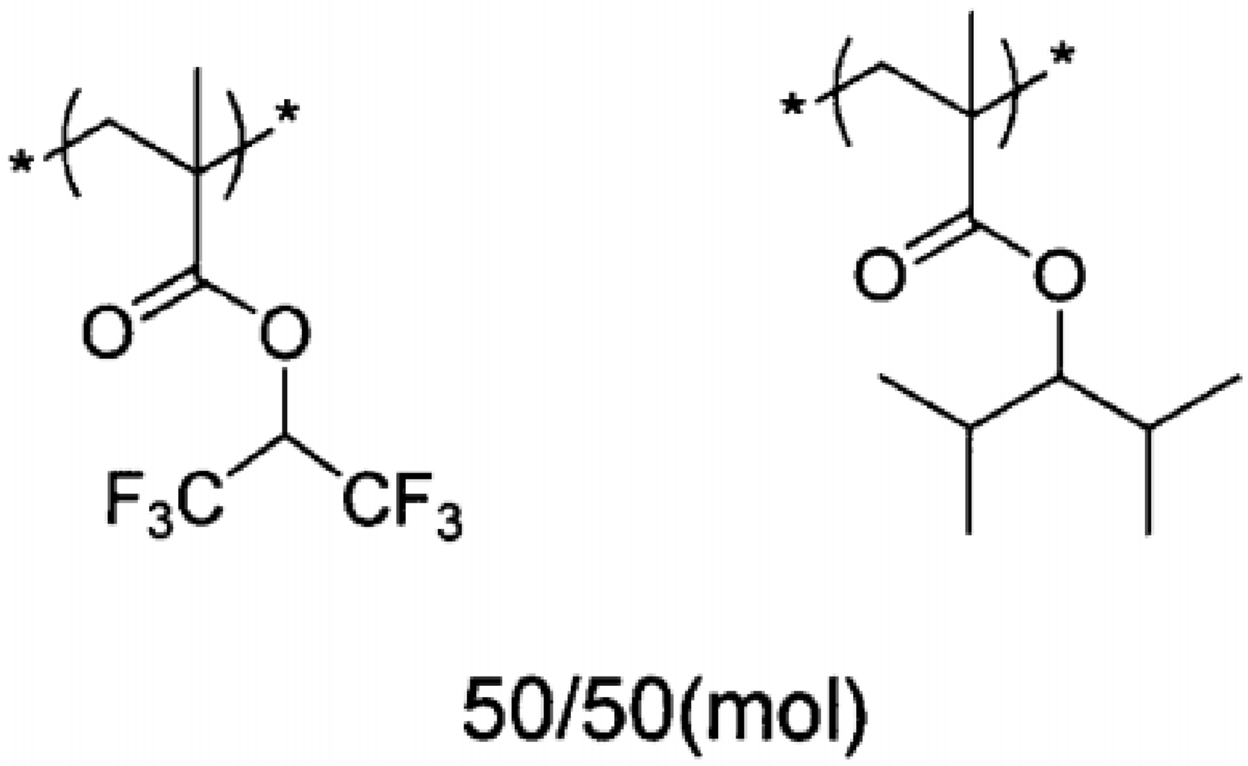
以下示出疏水性樹脂 E（樹脂 E-1）的結構。

再者，疏水性樹脂 E-1 的重量平均分子量（Mw）及分散度

（Mw/Mn）藉由 GPC（載體：四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF））進行測定（為聚苯乙烯換算量）。另外，樹脂的組成比（莫耳比）藉由 ^{13}C-NMR 進行測定。

疏水性樹脂 E-1 的重量平均分子量（Mw）為 15000，分散度（Mw/Mn）為 1.50，組成比以莫耳比計為 50/50。

【0399】 [化 67]



E-1

【0400】 〔界面活性劑〕

使用以下所示的界面活性劑。

W-1：美格夫克（MEGAFACE）F176（迪愛生（DIC）（股）製造；氟系）

W-2：美格夫克（MEGAFACE）R08（DIC（股）製造）（氟系及矽系）

【0401】〔溶劑〕

使用以下所示的溶劑。

F-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

F-2：丙二醇單甲醚（PGME）

F-3：丙二醇單乙醚（PGEE）

F-4：環己酮

F-5：環戊酮

F-6：2-庚酮

F-7：乳酸乙酯

F-8：γ-丁內酯

F-9：碳酸伸丙酯

【0402】[抗蝕劑組成物的製備]

以固體成分濃度成為2.0質量%的方式混合表2中所示的各成分。繼而，將所得的混合液按照最初為孔徑 50 nm 的聚乙烯製過濾器、其次為孔徑 10 nm 的尼龍製過濾器、最後為孔徑 5 nm 的聚乙烯製過濾器的順序進行過濾，藉此製備感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為抗蝕劑組成物）。

再者，於抗蝕劑組成物中，所謂固體成分，是指溶劑以外的所有成分。於實施例及比較例中使用所得的樹脂組成物。

以下的「樹脂（A）」欄、「光酸產生劑（B）」欄、「酸擴散控制劑（D）」欄、「疏水性樹脂（E）」欄及「界面活性劑」欄中記載的各成分的含量（添加量）表示各成分相對於全部固體成分的比

例（質量%）。

【0403】 [表 2]

組成物	樹脂(A)		光酸產生劑(B)				酸擴散控制劑(D)		疏水性樹脂(E)		界面活性劑		溶劑
	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類(質量比)
R-1	A-1	77	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50
R-2	A-1	77	B-1	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F7/F8=70/30
R-3	A-1	77	無	-	C-3	22	D-4	1	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-4	A-2	77	B-6	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F5=60/40
R-5	A-2	77	無	-	C-6/C-13	20/2	無	-	E-1	1	無	-	F1/F6=80/20
R-6	A-3	77	B-2	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=60/40
R-7	A-3	77	B-6	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-8	A-4	77	無	-	C-3/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F7=100
R-9	A-4/A-7	39/38	無	-	C-3/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F2/F4=70/20/10
R-10	A-5	77	B-8	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=80/20
R-11	A-6	77	B-4	20	C-8	3	無	-	無	-	無	-	F1/F4=70/30
R-12	A-7	77	B-2	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F5=50/50
R-13	A-7	77	無	-	C-6/C-10	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F8=80/20
R-14	A-8	77	無	-	C-1	22	D-5	1	無	-	無	-	F2/F8=60/40
R-15	A-9	77	B-3	20	C-6	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=50/50
R-16	A-10	77	無	-	C-2	22	D-2	1	無	-	無	-	F5/F7=30/70
R-17	A-11	77	B-1	20	C-6	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-18	A-11	77	B-6	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F2/F8=70/25/5
R-19	A-12	77	B-8	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F3/F7=40/60
R-20	A-12	77	無	-	C-7	22	D-4	1	無	-	無	-	F1/F4=70/30
R-21	A-13	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50
R-22	A-14	77	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F5=60/40
R-23	A-14	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F2/F8=95/5
R-24	A-15	77	B-9	20	C-1	3	無	-	無	-	無	-	F1/F5=60/40
R-25	A-15	77	B-11	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F2=80/20
R-26	A-16	77	無	-	C-2/C-10	21/2	無	-	無	-	無	-	F7/F9=60/40
R-27	A-17	77	無	-	C-5	22	D-3	1	無	-	無	-	F2/F8=50/50
R-28	A-18	77	B-6	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F6=70/30
R-29	A-18	77	無	-	C-6/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F7=80/20
R-30	A-19	77	B-6	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F2=70/30
R-31	A-19	77	B-5	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F8=80/20
R-32	A-20	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-33	A-20	77	B-9	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F2/F4=70/25/5
R-34	A-21	77	B-2	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F6=80/20

【0404】 [表 2（續）]

組成物	樹脂(A)		光酸產生劑(B)				酸擴散控制劑(D)		疏水性樹脂(E)		界面活性劑		溶劑
	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類	添加量(%)	種類(質量比)
R-35	A-22	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F1/F2=75/25
R-36	A-23	77	無	-	C-8/C-15	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F7=60/40
R-37	A-24	77	B-4	20	C-8	3	無	-	無	-	無	-	F1/F4=70/30
R-38	A-25	77	無	-	C-9/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-39	A-26	77	無	-	C-1	22	D-5	1	無	-	無	-	F2/F8=90/10
R-40	A-27	76.9	無	-	C-7	22	D-4	1	無	-	W-1	0.1	F1/F2/F4=70/20/10
R-41	A-28	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-42	A-29	77	B-8	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F8=50/50
R-43	A-30	77	B-9	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50
R-44	A-31	77	無	-	C-6/C-14	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F6=85/15
R-45	A-32	77	無	-	C-3	22	D-1	1	無	-	無	-	F3/F7=50/50
R-46	A-33	77	B-10	20	C-12	3	無	-	無	-	無	-	F7/F9=50/50
R-47	A-34	77	B-12	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=60/40
R-48	A-35	77	無	-	C-8/C-15	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F4=80/20
R-49	A-36	77	B-7	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50
R-50	A-37	77	B-1	20	C-9	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-51	A-37	77	B-6	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F2=80/20
R-52	A-37	77	無	-	C-9/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F2/F8=90/10
R-53	A-38	77	無	-	C-1	22	D-5	1	無	-	無	-	F1/F5=60/40
R-54	A-38/A-42	39/38	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F3/F7=50/50
R-55	A-39	77	B-5	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50
R-56	A-40	77	B-8	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
R-57	A-41	77	B-7	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F5/F7=30/70
R-58	A-42	77	無	-	C-9/C-13	21/2	無	-	無	-	無	-	F1/F8=80/20
R-59	A-43	76.9	無	-	C-4	22	D-5	1	無	-	W-2	0.1	F1/F7=60/40
R-60	A-44	77	B-3	20	C-9	3	無	-	無	-	無	-	F2/F8=95/5
R-61	A-45	77	無	-	C-5	22	D-4	1	無	-	無	-	F7/F9=60/40
R-62	A-46	77	B-2	20	C-2	3	無	-	無	-	無	-	F1/F6=70/30
R-63	A-47	77	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=50/50
CR-1	RA-1	77	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F8=70/30
CR-2	RA-2	77	B-1	20	C-4	3	無	-	無	-	無	-	F1/F2=70/30
CR-3	RA-3	77	B-7	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F5=60/40
CR-4	RA-4	77	B-7	23	無	-	無	-	無	-	無	-	F1/F7=50/50

【0405】 [圖案形成]

〔EUV 曝光、有機溶劑顯影〕

於矽晶圓上塗佈下層膜形成用組成物 AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造），在 205℃下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 20 nm 的基底膜。於其上塗佈表 3 所示的抗蝕劑組成物（抗蝕劑組成物的組成參照表 2），在 100℃下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 30 nm 的抗蝕劑膜。

使用 EUV 曝光裝置（埃庫斯泰克（Exitech）公司製造、微型曝光設備（Micro Exposure Tool）、NA 0.3、四極（Quadrupole）、外西格瑪 0.68、內西格瑪 0.36），對所得的具有抗蝕劑膜的矽晶圓進行圖案照射。再者，作為遮罩（reticle），使用線尺寸=20 nm、且線：空間=1：1 的遮罩（mask）。

於將曝光後的抗蝕劑膜在 90℃下進行 60 秒烘烤後，利用乙酸正丁酯顯影 30 秒，將其旋轉乾燥而獲得負型的圖案。

【0406】 〔評價〕

[粗糙度性能]（線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能）

針對以解析線寬為平均 20 nm 的線圖案時的最佳曝光量進行解析的 20 nm（1：1）的線與空間圖案，使用測長掃描式電子顯微鏡（SEM（日立製作所（股）的 S-9380II））自圖案上部進行觀察時，在 50 個部位觀測線寬，用 3σ 評價其測定偏差，並設為 LWR（nm）。值越小，表示性能越良好。

【0407】 [傾倒前線寬]

一邊改變曝光量，一邊測量了線與空間圖案的線寬。此時，將在 10 μm 見方範圍內圖案無傾倒地解析的最小線寬的平均值作為傾倒前線寬。該值越小，表示圖案傾倒的裕度越大，性能越好。

【0408】 [橋接前線寬]

一邊改變曝光量，一邊測量了線與空間圖案的線寬。此時，將在 10 μm 見方範圍內無橋接地解析的最大線寬的平均值作為橋接前線寬。該值越大，表示對於橋接的裕度越大，性能越好。

【0409】 [解析性的裕度]

是自上述橋接前線寬減去上述傾倒前線寬的值，值越大，解析性的裕度越寬，越較佳。

【0410】 將評價結果示於表 3 中。

【0411】 [表 3]

	組成物	LWR	傾倒前線寬（nm）	橋接前線寬（nm）	解析性的裕度（nm）
實施例 1-1	R-1	3.0	19	26	7
實施例 1-2	R-2	3.0	19	26	7
實施例 1-3	R-3	3.1	19	26	7
實施例 1-4	R-4	3.1	19	26	7
實施例 1-5	R-5	3.0	19	26	7
實施例 1-6	R-6	3.2	19	26	7
實施例 1-7	R-7	2.9	19	26	7
實施例 1-8	R-8	3.3	20	26	6
實施例 1-9	R-9	3.0	19	26	7
實施例 1-10	R-10	3.1	19	26	7
實施例 1-11	R-11	3.0	19	26	7
實施例 1-12	R-12	3.1	19	26	7
實施例 1-13	R-13	3.2	19	26	7
實施例 1-14	R-14	3.2	19	26	7
實施例 1-15	R-15	3.4	20	25	5
實施例 1-16	R-16	3.5	20	25	5
實施例 1-17	R-17	3.0	19	26	7
實施例 1-18	R-18	2.9	19	26	7
實施例 1-19	R-19	3.1	19	26	7
實施例 1-20	R-20	3.2	19	26	7

實施例 1-21	R-21	3.5	21	26	5
實施例 1-22	R-22	3.0	19	26	7
實施例 1-23	R-23	3.0	19	26	7
實施例 1-24	R-24	3.2	19	26	7
實施例 1-25	R-25	3.1	19	26	7
實施例 1-26	R-26	3.3	19	26	7
實施例 1-27	R-27	3.2	19	26	7
實施例 1-28	R-28	3.1	19	26	7
實施例 1-29	R-29	3.2	19	26	7
實施例 1-30	R-30	3.0	19	26	7
實施例 1-31	R-31	3.1	19	26	7
實施例 1-32	R-32	3.0	19	26	7
實施例 1-33	R-33	3.0	19	26	7
實施例 1-34	R-34	3.1	19	26	7
實施例 1-35	R-35	3.5	20	25	5
實施例 1-36	R-36	3.2	19	26	7
實施例 1-37	R-37	3.0	19	26	7
實施例 1-38	R-38	3.2	19	26	7
實施例 1-39	R-39	3.2	19	26	7
實施例 1-40	R-40	3.6	20	25	5
實施例 1-41	R-41	3.0	19	26	7
實施例 1-42	R-42	3.0	19	26	7
實施例 1-43	R-43	3.5	20	25	5
實施例 1-44	R-44	3.6	20	25	5
實施例 1-45	R-45	3.6	20	25	5
實施例 1-46	R-46	3.8	21	24	3
實施例 1-47	R-47	3.8	21	24	3
實施例 1-48	R-48	4.1	22	24	2
實施例 1-49	R-49	4.0	22	24	2
比較例 1-1	CR-1	4.4	23	23	0
比較例 1-2	CR-2	4.6	25	25	0

【0412】 如所述表 3 所示，關於本發明的抗蝕劑組成物，確認了於利用有機溶劑顯影形成圖案的情況下，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬，從而解析性的裕度優異、進而粗糙度性能優異。另一方面，比較例的抗蝕劑組成物中，該些性能不充分。

【0413】 〔EUV 曝光、鹼顯影〕

於矽晶圓上塗佈下層膜形成用組成物 AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造），在 205℃下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 20 nm 的基底膜。於其上塗佈表 4 所示的抗蝕劑組成物（抗蝕劑組成物的組成參照表 2），在 100℃下進行 60 秒烘烤，形成膜

厚 30 nm 的抗蝕劑膜。

使用 EUV 曝光裝置（埃庫斯泰克（Exitech）公司製造、微型曝光設備（Micro Exposure Tool）、NA 0.3、四極、外西格瑪 0.68、內西格瑪 0.36），對具有所得的抗蝕劑膜的矽晶圓進行圖案照射。再者，作為遮罩（reticle），使用線尺寸=20 nm、且線：空間=1：1的遮罩（mask）。

於將曝光後的抗蝕劑膜在 90℃下進行 60 秒烘烤後，利用氫氧化四甲基銨水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒，繼而利用純水淋洗 30 秒。然後，將其旋轉乾燥而獲得正型的圖案。

與所述同樣地，進行了粗糙度性能、傾倒前線寬、橋接前線寬、及解析性的裕度的評價。

【0414】 將評價結果示於下述表 4 中。

【0415】 [表 4]

	組成物	LWR	傾倒前線寬（nm）	橋接前線寬（nm）	解析性的裕度（nm）
實施例 2-1	R-50	2.9	18	26	8
實施例 2-2	R-51	2.8	18	26	8
實施例 2-3	R-52	3.1	18	26	8
實施例 2-4	R-53	3.2	18	26	8
實施例 2-5	R-54	3.0	18	26	8
實施例 2-6	R-55	3.0	18	26	8
實施例 2-7	R-56	3.0	18	26	8
實施例 2-8	R-57	3.4	19	25	6
實施例 2-9	R-58	3.4	19	26	7
實施例 2-10	R-59	3.1	18	26	8
實施例 2-11	R-60	3.0	18	26	8
實施例 2-12	R-61	3.2	18	26	8
實施例 2-13	R-62	2.9	18	26	8
實施例 2-14	R-63	3.7	20	24	4
比較例 2-1	CR-3	4.5	23	23	0
比較例 2-2	CR-4	4.6	24	24	0

【0416】 如所述表 4 所示，關於本發明的抗蝕劑組成物，確認了於利用鹼顯影形成圖案的情況下，能夠降低傾倒前線寬、能夠增大橋接前線寬、從而解析性的裕度優異、進而粗糙度性能優異。另一方面，比較例的抗蝕劑組成物中，該些性能不充分。

【0417】 〔EB 曝光、鹼顯影〕

使用旋塗機將表 5 所示的抗蝕劑組成物（關於抗蝕劑組成物的組成參照表 2)均勻地塗佈在實施了六甲基二矽氮烷處理的矽基板上。之後，於加熱板上以 120℃進行 90 秒加熱乾燥，形成膜厚 35 nm 的抗蝕劑膜。

使用電子束照射裝置((股）日立製作所製造的 HL750，加速電壓 50 keV)，對得到的抗蝕劑膜藉由線寬 24 nm 的 1:1 線與空間圖案的 6%半色調遮罩進行了電子束照射。照射後，立即於加熱板上以 110℃進行 60 秒鐘加熱。進而，使用濃度 2.38 質量%的四甲基氫氧化銨水溶液在 23℃下顯影 60 秒，用純水淋洗 30 秒後，旋轉乾燥得到正型圖案。

【0418】 〔評價〕

[粗糙度性能]（線寬粗糙度（line width roughness，LWR）性能）

針對以解析線寬為平均 24 nm 的線圖案時的最佳曝光量進行解析的 20 nm（1：1）的線與空間圖案，使用測長掃描式電子顯微鏡（SEM（日立製作所（股）的 S-9380II））自圖案上部進行觀察

時，在 50 個部位觀測線寬，用 3σ 評價其測定偏差，並設為 LWR（nm）。值越小，表示性能越良好。

【0419】 與所述同樣地，進行了傾倒前線寬、橋接前線寬、及解析性的裕度的評價。

【0420】 將評價結果示於下述表 5 中。

【0421】 [表 5]

	組成物	LWR	傾倒前線寬（nm）	橋接前線寬（nm）	解析性的裕度（nm）
實施例 3-1	R-50	3.1	19	27	8
實施例 3-2	R-52	3.3	19	27	8
實施例 3-3	R-53	3.4	19	27	8
實施例 3-4	R-55	3.2	19	27	8
實施例 3-5	R-56	3.2	19	27	8
實施例 3-6	R-57	3.6	20	26	6
實施例 3-7	R-60	3.2	19	27	8
實施例 3-8	R-61	3.4	19	27	8
實施例 3-9	R-62	3.1	19	27	8
實施例 3-10	R-63	3.9	21	25	4
比較例 3-1	CR-3	4.6	24	24	0
比較例 3-2	CR-4	4.7	25	25	0

【0422】 如所述表 5 所示，關於本發明的抗蝕劑組成物，確認了於利用鹼顯影形成圖案的情況下，能夠降低傾倒前線寬、能夠增大橋接前線寬、從而解析性的裕度優異、進而粗糙度性能優異。另一方面，比較例的抗蝕劑組成物中，該些性能不充分。

[產業上的可利用性]

【0423】 根據本發明，可提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，能夠降低傾倒前線寬，能夠增大橋接前線寬，從而能夠形成解析性的裕度優異，進而粗糙度性能優異的圖案。

另外，根據本發明，可提供一種有關所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。

【0424】 已詳細且參照特定的實施方式對本發明進行了說明，對於本領域從業人員而言明確的是，可不脫離本發明的精神與範圍而施加各種變更或修正。

本申請案是基於 2019 年 9 月 30 日提出申請的日本專利申請案（日本專利特願 2019-179963）者，將其內容作為參照而編入至本申請案中。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

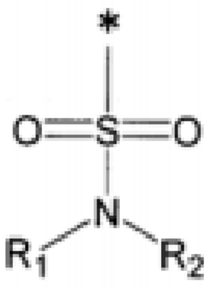
【請求項1】 一種樹脂組成物，其為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，所述樹脂組成物含有：

樹脂（A），包含具有下述通式（1a）表示的部分結構及下述通式（1b）表示的部分結構的至少一種、及芳香族基的重複單元（a1）；以及，

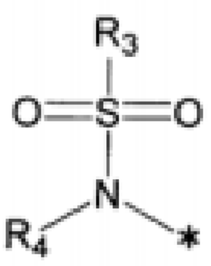
化合物（B），其為藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，

所述樹脂（A）不包含具有環氧基及/或氧雜環丁基的重複單元，

通式（1a）



通式（1b）



所述通式（1a）中，

R_1 及 R_2 分別獨立地表示氫原子或有機基，R_1 與 R_2 可彼此鍵結而形成環，

*表示鍵結位置，

所述通式（1b）中，

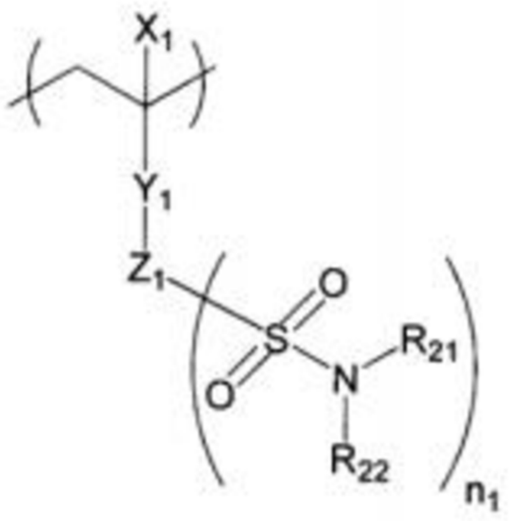
R_3 分別獨立地表示氫原子或有機基，

R_4 分別獨立地表示氫原子或有機基，

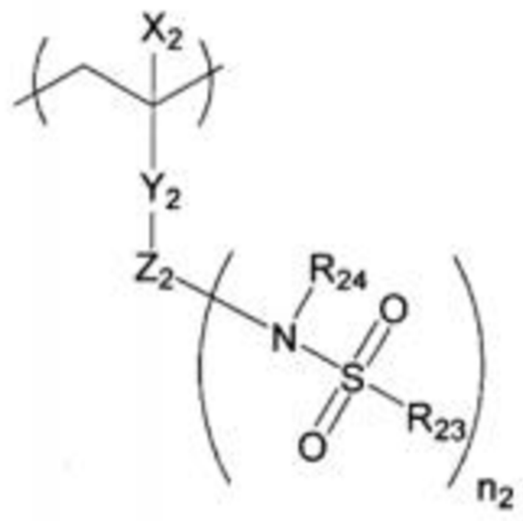
*表示鍵結位置。

【請求項2】 如請求項 1 所述的樹脂組成物，其中所述重複單元（a1）由下述通式（2a）或通式（2b）表示，

通式（2a）



通式（2b）



所述通式（2a）中，

X_1 表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基，

Y_1 表示單鍵或二價連結基，

Z_1 表示單鍵或（n_1+1）價連結基，

R_{21} 及 R_{22} 分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{21} 與 R_{22} 可彼此鍵結而形成環，

n_1 表示 1 以上的整數，於 n_1 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{21} 可相同亦可不同，多個 R_{22} 可相同亦可不同，

X_1、Y_1、Z_1、R_{21} 及 R_{22} 的至少一者包含芳香族基，

所述通式（2b）中，

X_2表示氫原子、鹵素原子、氰基、或有機基，

Y_2表示單鍵或二價連結基，

Z_2表示單鍵或（n_2+1）價連結基，

R_{23}表示氫原子或有機基，

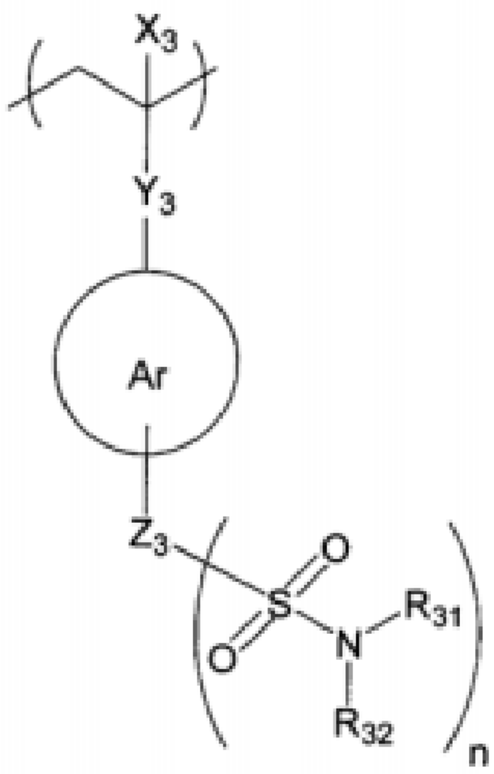
R_{24}表示氫原子或有機基，

n_2表示 1 以上的整數，於 n_2表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{23}可相同亦可不同，多個 R_{24}可相同亦可不同，

X_2、Y_2、Z_2、R_{23}及 R_{24}的至少一者包含芳香族基。

【請求項3】 如請求項 2 所述的樹脂組成物，其中所述由通式（2a）或通式（2b）表示的重複單元為下述通式（3）所表示的重複單元，

通式（3）



所述通式（3）中，

X_3表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、或氰基，

Y_3表示單鍵或二價連結基，

Ar 表示芳香族基，

Z_3 表示單鍵或（n+1）價連結基，

R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{31} 與 R_{32} 可彼此鍵結而形成環，

n 表示 1 以上的整數，於 n 表示 2 以上的整數的情況下，多個 R_{31} 可相同亦可不同，多個 R_{32} 可相同亦可不同。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的樹脂組成物，其中相對於樹脂（A）的全部重複單元，樹脂（A）中的所述重複單元（a1）的含量為 10 莫耳%以上。

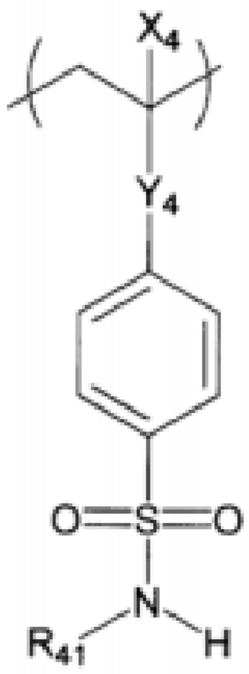
【請求項5】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的樹脂組成物，其中所述重複單元（a1）、及所述重複單元（a1）以外的重複單元的至少一者具有酸分解性基。

【請求項6】 如請求項 3 所述的樹脂組成物，其中所述通式（3）中的 Y_3 表示單鍵、-COO-、或-$CONR_6$-，R_6 表示氫原子或烷基。

【請求項7】 如請求項 3 所述的樹脂組成物，其中所述通式（3）中的 R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基。

【請求項8】 如請求項 3 所述的樹脂組成物，其中所述通式（3）由下述通式（4）表示，

通式（4）



通式（4）中，

X_4 表示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基或氰基，

Y_4 表示單鍵或二價連結基，

R_{41} 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基。

【請求項9】 如請求項 8 所述的樹脂組成物，其中，所述通式（4）中的 R_{41} 表示烷基羰基或芳基羰基。

【請求項10】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的樹脂組成物，其中所述樹脂組成物是抗蝕劑組成物。

【請求項11】 一種膜，其為感光化射線性或感放射線性膜，所述膜使用如請求項 1 至請求項 10 中任一項所述的樹脂組成物而形成。

【請求項12】 一種圖案形成方法，包括：使用如請求項 1 至請求項 10 中任一項所述的樹脂組成物，在基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

將所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液將曝光後的所述抗蝕劑膜顯影而形成圖案的步驟。

【請求項13】 一種電子元件的製造方法，包括如請求項 12 所述的圖案形成方法。