



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I880935 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：109120457

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 17 日

(51)Int. Cl. : G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2019/06/28 日本

2019-121749

(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：牛山愛菜 USHIYAMA, AINA (JP)；小島雅史 KOJIMA, MASAFUMI (JP)；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)；白川三千紘 SHIRAKAWA, MICHIIHIRO (JP)；加藤啓太 KATO, KEITA (JP)；岡宏哲 OKA, HIRONORI (JP)

(74)代理人：卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201348877A

TW 201912683A

TW 201920092A

JP 2010-211224A

審查人員：黃凱煜

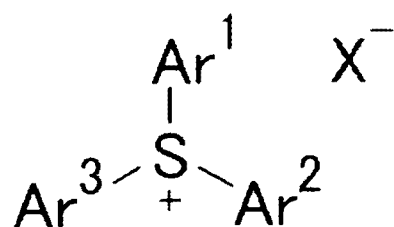
申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 179 頁

(54)名稱

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

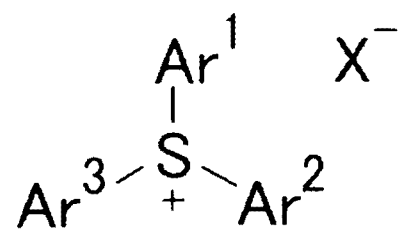
(57)摘要

本發明提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，即使於進行長期保存的情況下，亦可獲得 LWR 性能優異的圖案。另外，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抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含：選自由通式 (1) 所表示的化合物、通式 (2) 所表示的化合物及通式 (3) 所表示的化合物所組成的群組中的一種以上的特定化合物；以及酸分解性樹脂。



(1)

特徵化學式：



(1)



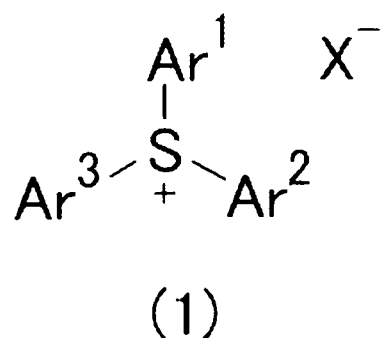
I880935

【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、圖案形成方法、抗蝕劑膜、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，即使於進行長期保存的情況下，亦可獲得 LWR 性能優異的圖案。另外，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抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含：選自由通式（1）所表示的化合物、通式（2）所表示的化合物及通式（3）所表示的化合物所組成的群組中的一種以上的特定化合物；以及酸分解性樹脂。

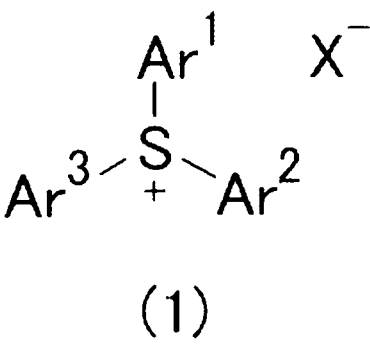


【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

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

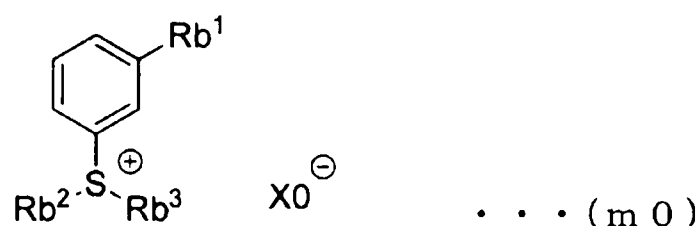
【先前技術】

【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。

例如，專利文獻 1 中，揭示了包含下述化合物的抗蝕劑組成物。

【0003】 [化 1]



[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2014-235248 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

本發明者等人對專利文獻 1 中揭示的技術進行了具體的研究，結果可知關於專利文獻 1 的組成物，於在製造組成物後保存長期間（例如 3 個月）後應用於圖案形成時，所得的圖案的線寬粗糙度（line width roughness，LWR）性能存在改善的餘地。

【0006】 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，即使於進行長期保存的情況下，亦可獲得 LWR 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抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。

【0007】 [解決課題之手段]

本發明者等人發現藉由以下構成可解決所述課題。

【0008】 [1]

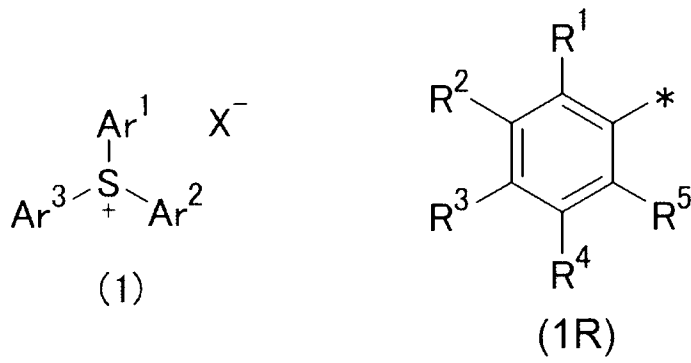
一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含：

選自由通式（1）所表示的化合物、通式（2）所表示的化合物及通式（3）所表示的化合物所組成的群組中的一種以上的特定

化合物；以及

酸分解性樹脂，

[化 2]



通式（1）中，X⁻表示有機陰離子；

Ar¹及Ar²分別獨立地表示具有至少一個取代基的芳香族烴環基；

Ar³表示通式（1R）所表示的芳香族烴環基；

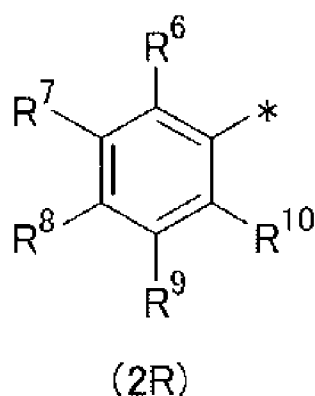
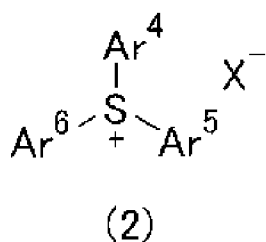
通式（1R）中，*表示鍵結位置；

R¹～R⁵分別獨立地表示氫原子、氟原子、或者可具有取代基的烷基；

其中，R¹及R⁵中，至少一者表示選自由氟原子及氟烷基所組成的群組中的含氟基；

通式（1）中，Ar¹、Ar²及Ar³中，至少兩個表示不同結構的基；

[化 3]



通式 (2) 中， X^- 表示有機陰離子；

Ar^4 及 Ar^5 分別獨立地表示具有至少一個取代基的芳香族烴環基；

Ar^6 表示通式 (2R) 所表示的芳香族烴環基；

通式 (2R) 中，* 表示鍵結位置；

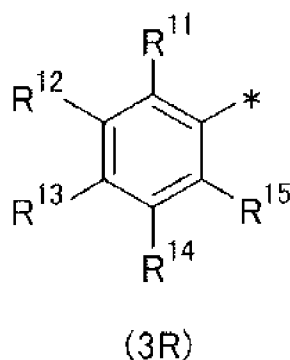
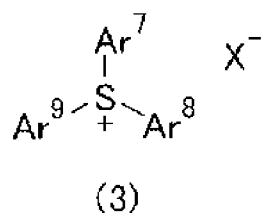
R^6 、 R^7 、 R^9 及 R^{10} 分別獨立地表示氫原子、氟原子、或者可具有取代基的烷基；

R^8 表示選自由氟原子及氟烷基所組成的群組中的含氟基；

其中，通式 (2) 中， Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 中，至少兩個表示不同結構的基；

另外，通式 (2) 中， Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 所表示的所述芳香族烴環基具有合計兩個以上的所述含氟基；

[化 4]



通式 (3) 中， X^- 表示有機陰離子；

Ar^7 及 Ar^8 分別獨立地表示可具有拉電子性基以外的有機基的芳香族烴環基；

其中， Ar^7 及 Ar^8 所表示的所述芳香族烴環基具有合計一個以上的所述拉電子性基以外的有機基；

Ar^9 表示通式 (3R) 所表示的芳香族烴環基；

通式 (3R) 中，* 表示鍵結位置；

R^{11} 、 R^{13} 及 R^{15} 分別獨立地表示氫原子、氟原子、或者可具有取代基的烷基；

R^{12} 及 R^{14} 分別獨立地表示選自由氟原子及氟烷基所組成的群組中的含氟基。

[2]

如[1]所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式 (1) ~ 通式 (3) 中，所述含氟基為氟烷基。

[3]

如[1]或[2]所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述通式 (1) 中， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的所述芳香族烴環基

具有合計三個以上的氟烷基，或者具有合計一個以上的拉電子性基以外的有機基，所述合計一個以上的所述拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上，

所述通式（2）中， Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 所表示的所述芳香族烴環基具有合計三個以上的所述含氟基，或者

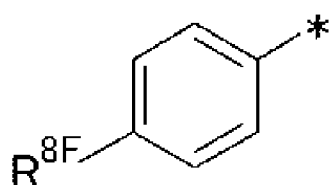
Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 所表示的所述芳香族烴環基具有合計一個以上的拉電子性基以外的直鏈狀或支鏈狀的有機基，所述合計一個以上的所述拉電子性基以外的直鏈狀或支鏈狀的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上，

所述通式（3）中， Ar^7 、 Ar^8 及 Ar^9 所表示的所述芳香族烴環基所具有的所述拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上。

[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 Ar^6 表示通式（2S）所表示的基；

[化 5]



(2S)

通式（2S）中，*表示鍵結位置；

R^{8F} 表示氟烷基。

[5]

如[4]所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中 Ar^5 及 Ar^6 表示所述通式（2S）所表示的基。

[6]

一種抗蝕劑膜，是使用如[1]～[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而形成。

[7]

一種圖案形成方法，包括：

使用如[1]～[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於基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影而形成圖案的步驟。

[8]

一種電子元件的製造方法，包括如[7]所述的圖案形成方法。

【0009】 [發明的效果]

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，即使於進行長期保存的情況下，亦可獲得 LWR 性能優異的圖案。

另外，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抗蝕劑膜、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】

【0010】 以下，對用以實施本發明的形態的一例進行說明。

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

本說明書中的基（原子團）的表述中，未記載經取代或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）。

只要無特別說明，取代基較佳為一價取代基。

所謂本說明書中的「有機基」，是指包含至少一個碳原子的基。

【0011】 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。

【0012】 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」。

【0013】 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」。

【0014】 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」，只要無特別說明，則不僅是指利用水銀燈的明線光譜、以準分子雷射（ArF 準分子雷射等）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。

【0015】 本說明書中，樹脂的重量平均分子量（ M_w ）、數量平均分子量（ M_n ）及分散度（亦稱為分子量分佈）（ M_w/M_n ）定義為藉由利用凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）裝置（東曹（Tosoh）公司製造的 HLC-8120GPC）進行的 GPC 測定（溶媒：四氫呋喃、流量（樣品注入量）：10 μ L、管柱：東曹（Tosoh）公司製造的 TSK gel Multipore HXL-M、管柱溫度：40 $^{\circ}$ C、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。

【0016】 1 $\text{\AA}$ 為 1×10^{-10} m。

【0017】 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。

【0018】 軟體包 1：用於 Solaris 的高級化學開發（Advanced Chemistry Development（ACD/Labs）軟體（software）V8.14 for Solaris（1994-2007 ACD/Labs））。

【0019】 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，使用二甲基亞砜（dimethylsulfoxide，DMSO））

關於 H⁺解離自由能量的計算法，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。

【0020】 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。

【0021】 [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。

【0022】 本發明的抗蝕劑組成物包含：選自由通式(1)所表示的化合物、通式(2)所表示的化合物及通式(3)所表示的化合物所組成的群組中的一種以上的特定化合物；以及酸分解性樹脂。

利用所述構成解決本發明的課題的機制雖未必明確，但本發明者等人如以下般考慮。

特定化合物是含有有機陰離子與有機陽離子的鎔鹽，通常作為光酸產生劑發揮作用。於各通式所表示的各特定化合物中，所述有機陽離子以滿足規定的數量、位置及/或種類等條件的方式具有含氟基(氟原子或氟烷基)與取代基。此種特定化合物於曝光時的分解效率優異，與酸分解性樹脂的相容性亦優異，因此所形成的圖案的 LWR 性能變得良好。另外，由於陽離子整體的拉電子性得到適度調整及/或使對於銻原子的親核性降低，因此特定化合物的穩定性提高，認為即使於長期保管抗蝕劑組成物的情況下，亦可維持良好的 LWR 性能。

以下，本說明書中，將即使於長期保存抗蝕劑組成物的情況下亦可獲得 LWR 性能優異的圖案亦稱為本發明的效果優異。

【0023】 [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。

【0024】 <特定化合物>

本發明的抗蝕劑組成物含有特定化合物。

特定化合物通常作為光酸產生劑發揮作用。光酸產生劑是藉由光化射線或放射線（較佳為 EUV 光或 ArF）的照射（曝光）而產生酸的化合物。

光酸產生劑較佳為低分子化合物的形態。

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 1200 以下。

特定化合物較佳為藉由曝光而產生有機酸的化合物。

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。

【0025】 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 $240 \text{ \AA}^3$ 以上，更佳為 $305 \text{ \AA}^3$ 以上，進而佳為 $350 \text{ \AA}^3$ 以上，尤佳為 $400 \text{ \AA}^3$ 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 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下，更佳為 $1000 \text{ \AA}^3$ 以下，進而佳為 $700 \text{ \AA}^3$ 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**）」。

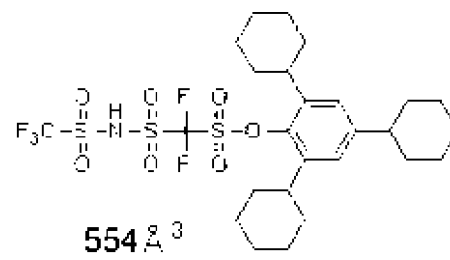
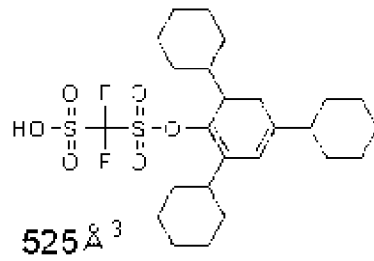
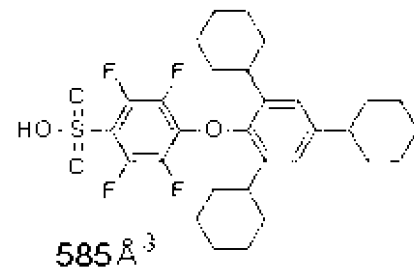
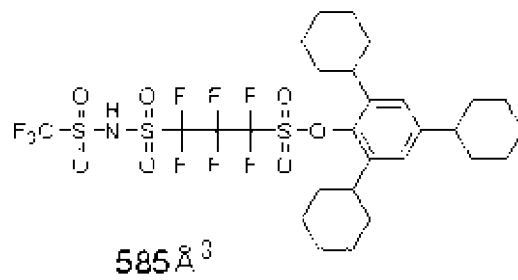
【0026】 由光酸產生劑產生的酸的結構並無特別限制，就抑制酸的擴散且使解析性良好的方面而言，較佳為由光酸產生劑產生的酸與後述的樹脂（A）之間的相互作用強。就該方面而言，於由光酸產生劑產生的酸為有機酸的情況下，較佳為例如除了磺酸基、羧酸基、羰基磺醯亞胺酸基、雙磺醯亞胺酸基及三磺醯基甲基化物酸基等有機酸基以外，進而具有極性基。

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。

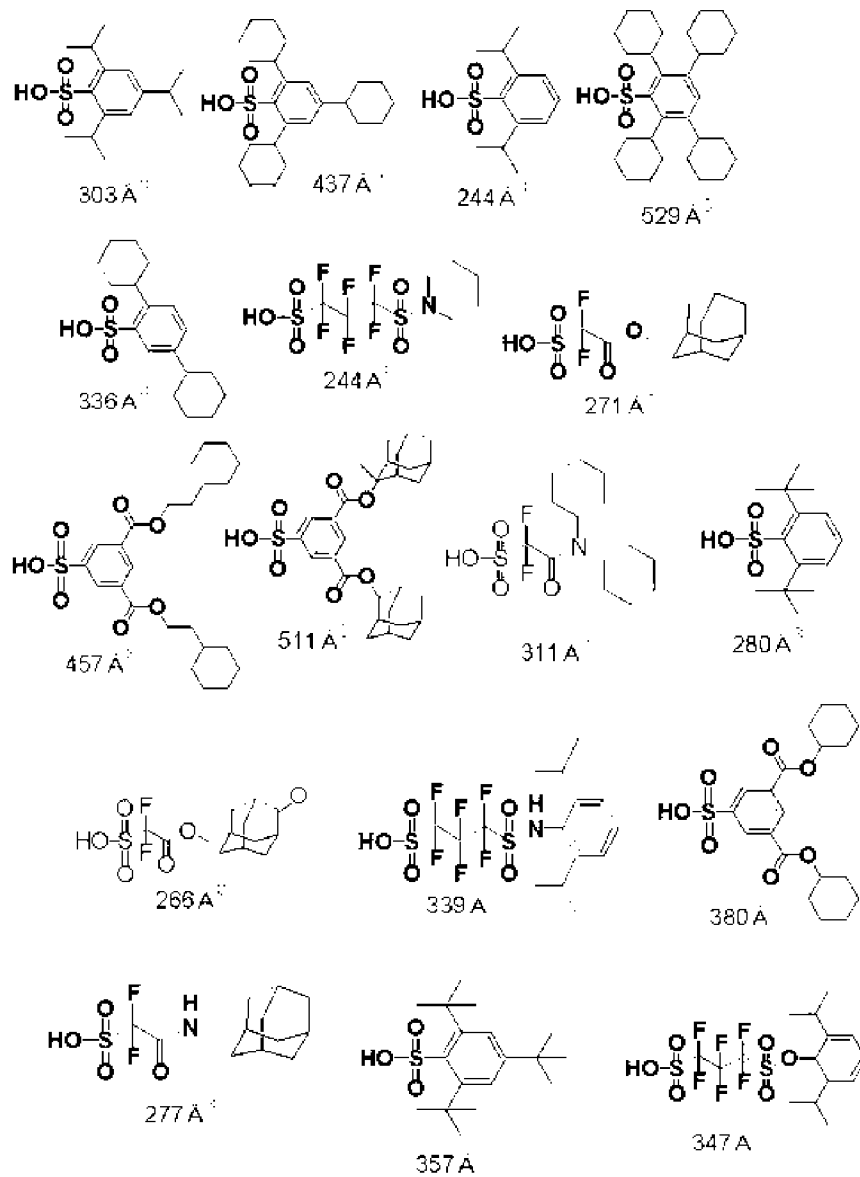
產生的酸所具有的極性基的數量並無特別限制，較佳為一個以上，更佳為兩個以上。其中，就抑制過度的顯影的方面而言，極性基的數量較佳為未滿 6 個，更佳為未滿 4 個。

【0027】 光酸產生劑較佳為產生以下例示的酸的光酸產生劑。再者，在例子的一部分中，標記體積的計算值（單位 $\text{\AA}^3$ ）。

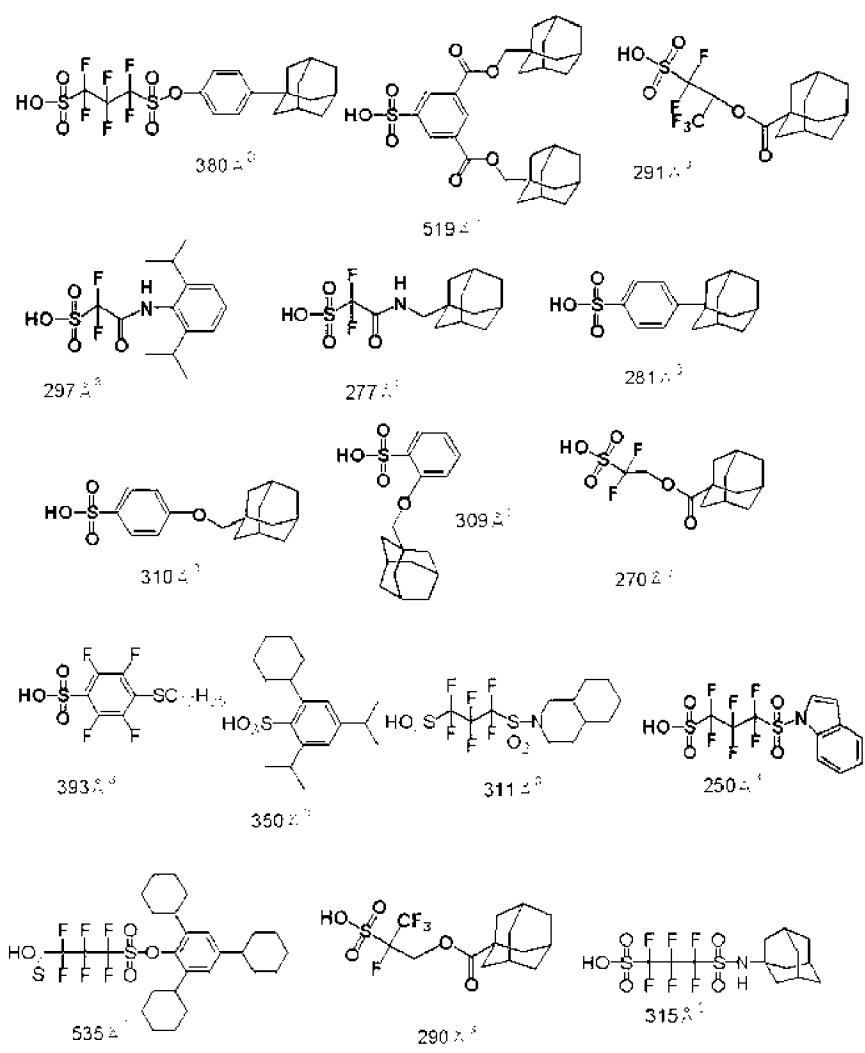
【0028】 [化 6]



【0029】 [化 7]



【0030】 [化 8]



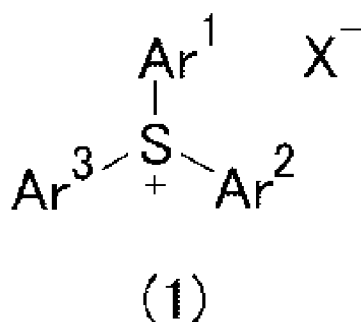
【0031】 特定化合物為選自由通式（1）所表示的化合物、通式（2）所表示的化合物及通式（3）所表示的化合物所組成的群組中的一種以上。

以下，對通式（1）所表示的化合物、通式（2）所表示的化合物及通式（3）所表示的化合物分別進行說明。

【0032】 （通式（1）所表示的化合物）

以下示出通式（1）。

【0033】 [化 9]



【0034】 通式（1）中，X⁻表示有機陰離子。

所述有機陰離子較佳為非親核性陰離子（引起親核反應的能力顯著低的陰離子）。

【0035】 作為非親核性陰離子，例如可列舉：磺酸根陰離子（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）、磺醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子等。

【0036】 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或碳數 3～30 的環烷基。

所述烷基例如亦可為氟烷基（可具有氟原子以外的取代基，亦可不具有。亦可為全氟烷基）。

【0037】 作為芳香族磺酸根陰離子及芳香族羧酸根陰離子中的芳基，較佳為碳數 6～14 的芳基，例如可列舉苯基、甲苯基及萘基。

【0038】 所述列舉的烷基、環烷基及芳基亦可具有取代基。作為

取代基，並無特別限制，具體而言，可列舉：硝基、氟原子或氯原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、烷基（較佳為碳數 1~10）、環烷基（較佳為碳數 3~15）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2~7）、醯基（較佳為碳數 2~12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2~7）、烷硫基（較佳為碳數 1~15）、烷基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1~15）及芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6~20）等。

【0039】 作為芳烷基羧酸根陰離子中的芳烷基，較佳為碳數 7~14 的芳烷基，例如可列舉苺基、苄基、萘基甲基、萘基乙基及萘基丁基。

【0040】 作為磺醯亞胺陰離子，例如可列舉糖精陰離子。

【0041】 作為雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子及三(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，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。

另外，雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子中的烷基亦可彼此鍵結而形成環結構。藉此，酸強度增加。

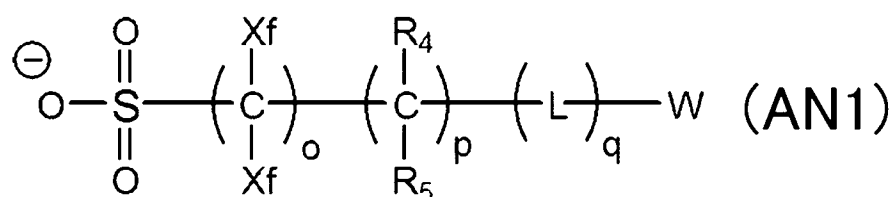
【0042】 作為其他非親核性陰離子，例如可列舉氟化磷（例如 PF_6^- ）、氟化硼（例如 BF_4^- ）及氟化銻（例如 SbF_6^- ）。

【0043】 作為非親核性陰離子，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、烷基經氟原子取代的雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、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）、或者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。

【0044】 作為非親核性陰離子，亦較佳為下述式（AN1）所表示的陰離子。

【0045】 [化 10]



【0046】 式（AN1）中，

o 表示 1~3 的整數。p 表示 0~10 的整數。q 表示 0~10 的整數。

【0047】 Xf 表示氟原子、或者經至少一個氟原子取代的烷基。所述烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~4。另外，作為經至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1~4 的全氟烷基，更佳為氟原子或

CF₃。尤其是進而佳為兩個 Xf 為氟原子。

【0048】 R₄ 及 R₅ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或者經至少一個氟原子取代的烷基。於存在多個 R₄ 及 R₅ 的情況下，R₄ 及 R₅ 可分別相同亦可不同。

R₄ 及 R₅ 所表示的烷基亦可具有取代基，較佳為碳數 1~4。
R₄ 及 R₅ 較佳為氫原子。

經至少一個氟原子取代的烷基的具體例及較佳的形態與式 (AN1) 中的 Xf 的具體例及較佳的形態相同。

【0049】 L 表示二價連結基。於存在多個 L 的情況下，L 可分別相同亦可不同。

作為二價連結基，例如可列舉 -O-CO-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、以及將該些的多個組合而成的二價連結基等。其中，較佳為 -O-CO-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-SO₂-、-O-CO-O-伸烷基-、-伸烷基-O-CO-O-、-COO-伸烷基-、-OCO-伸烷基-、-CONH-伸烷基-或 -NHCO-伸烷基-，更佳為 -O-CO-O-、-O-CO-O-伸烷基-、-伸烷基-O-CO-O-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-SO₂-、-COO-伸烷基-或 -OCO-伸烷基-。

【0050】 W 表示包含環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀的有機基。

作為環狀的有機基，例如可列舉脂環基、芳基及雜環基。

脂環基可為單環式，亦可為多環式。作為單環式的脂環基，例如可列舉環戊基、環己基及環辛基等單環的環烷基。作為多環式的脂環基，例如可列舉降冰片基、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，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。

【0051】 芳基可為單環式，亦可為多環式。作為所述芳基，例如可列舉苯基、萘基、菲基及蒽基。

雜環基可為單環式，亦可為多環式。多環式的情況可進一步抑制酸的擴散。另外，雜環基可具有芳香族性，亦可不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如可列舉呋喃環、噻吩環、苯並呋喃環、苯並噻吩環、二苯並呋喃環、二苯並噻吩環及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如可列舉四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環及十氫異喹啉環。作為雜環基中的雜環，尤佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環或十氫異喹啉環。

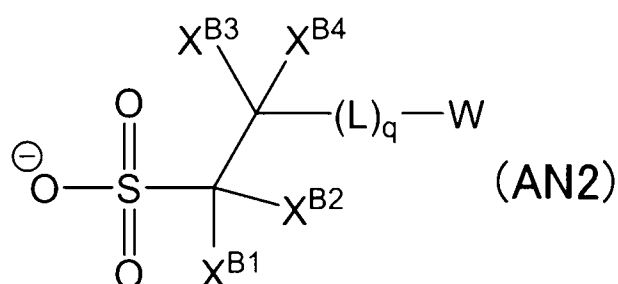
【0052】 所述環狀的有機基亦可具有取代基。作為所述取代基，例如可列舉烷基（可為直鏈狀及支鏈狀中的任一種，較佳為碳數 1～12）、環烷基（可為單環、多環及螺環中的任一種，較佳為碳數 3～20）、芳基（較佳為碳數 6～14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基及磺酸酯基。再者，構成環狀的有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可為羰基碳。

【0053】 作為式（AN1）所表示的陰離子，較佳為

$\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CHF} - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{COO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{L})_q - \text{W}$ 或 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}(\text{CF}_3) - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 。此處， L 、 q 及 W 與式 (AN1) 相同。 q' 表示 $0 \sim 10$ 的整數。

【0054】 作為非親核性陰離子，亦較佳為下述式 (AN2) 所表示的陰離子。

【0055】 [化 11]



【0056】 式 (AN2) 中，

X^{B1} 及 X^{B2} 分別獨立地表示氫原子或不具有氟原子的一價有機基。 X^{B1} 及 X^{B2} 較佳為氫原子。

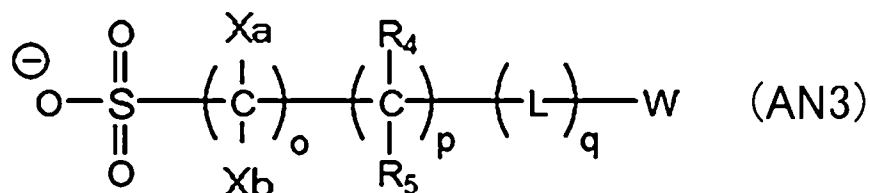
X^{B3} 及 X^{B4} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基。較佳為 X^{B3} 及 X^{B4} 中的至少一者為氟原子或具有氟原子的一價有機基，更佳為 X^{B3} 及 X^{B4} 此兩者為氟原子或具有氟原子的一價有機基。進而佳為 X^{B3} 及 X^{B4} 此兩者為經氟取代的烷基。

L 、 q 及 W 與式 (AN1) 相同。

【0057】 作為非親核性陰離子，較佳為下述式 (AN3) 所表示的

陰離子。

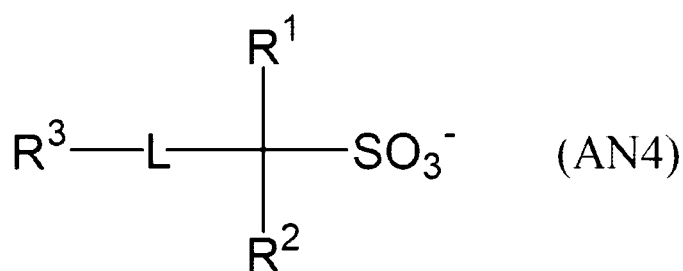
【0058】 [化 12]



【0059】 式 (AN3) 中，Xa 分別獨立地表示氟原子、或者經至少一個氟原子取代的烷基。Xb 分別獨立地表示氫原子或不具有氟原子的有機基。o、p、q、R₄、R₅、L 及 W 的定義及較佳的形態與式 (AN1) 相同。

【0060】 作為非親核性陰離子，亦較佳為下述式 (AN4) 所表示的陰離子。

【0061】 [化 13]



【0062】 式 (AN4) 中，R¹ 及 R² 分別獨立地表示並非拉電子性基的取代基或氫原子。

作為所述並非拉電子性基的取代基，可列舉烴基、羥基、氧

烴基、氧羰基烴基、胺基、烴取代胺基及烴取代醯胺基等。

另外，作為並非拉電子性基的取代基，分別獨立地較佳為 $-R'$ 、 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-OCOR'$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR'_2$ 、 $-NHR'$ 或 $-NHCOR'$ 。 R' 為一價烴基。

【0063】 作為所述 R' 所表示的一價烴基，例如可列舉：

甲基、乙基、丙基、丁基等烷基；乙烯基、丙烯基、丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基等一價直鏈狀或支鏈狀的烴基；

環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、金剛烷基等環烷基；環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、降冰片烯基等環烯基等一價脂環式烴基；

苯基、甲苯基、二甲苯基、均三甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、甲基蒽基等芳基；苄基、苯乙基、苯基丙基、萘基甲基、蒽基甲基等芳烷基等一價芳香族烴基等。

其中， R^1 及 R^2 分別獨立地較佳為烴基（較佳為環烷基）或氫原子。

【0064】 式（AN4）中， L 表示包含一個以上的連結基 S 與可具有一個以上的取代基的伸烷基的組合的二價連結基、或者包含一個以上的連結基 S 的二價連結基。

連結基 S 是選自由 $*A-O-CO-O-*B$ 、 $*A-CO-*B$ 、 $*A-CO-O-*B$ 、 $*A-O-CO-*B$ 、 $*A-O-*B$ 、 $*A-S-*B$ 及 $*A-SO_2-*B$ 所組成的群組中的基。

其中，於 L 為「包含一個以上的連結基 S 與可具有一個以上

的取代基的伸烷基的組合的二價連結基」的一形態、即「包含一個以上的連結基 S 與不具有一個以上的取代基的伸烷基的組合的二價連結基」的情況下，連結基 S 較佳為選自由 $*^A-O-CO-O-*^B$ 、 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 、 $*^A-O-*^B$ 、 $*^A-S-*^B$ 及 $*^A-SO_2-*^B$ 所組成的群組中的基。換言之，於「包含一個以上的連結基 S 與可具有一個以上的取代基的伸烷基的組合的二價連結基」中的伸烷基均為未經取代的伸烷基的情況下，連結基 S 較佳為選自由 $*^A-O-CO-O-*^B$ 、 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 、 $*^A-O-*^B$ 、 $*^A-S-*^B$ 及 $*^A-SO_2-*^B$ 所組成的群組中的基。

$*^A$ 表示式 (AN4) 中的 R^3 側的鍵結位置， $*^B$ 表示式 (AN4) 中的 $-SO_3^-$ 側的鍵結位置。

【0065】 於包含一個以上的連結基 S 與可具有一個以上的取代基的伸烷基的組合的二價連結基中，連結基 S 可僅存在一個，亦可存在兩個以上。同樣地，可具有取代基的伸烷基可僅存在一個，亦可存在兩個以上。於存在多個所述連結基 S 的情況下，多個存在的連結基 S 可分別相同亦可不同。於存在多個所述伸烷基的情況下，多個存在的伸烷基可分別相同亦可不同。

再者，連結基 S 彼此可連續地鍵結。其中，較佳為選自由 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 及 $*^A-O-*^B$ 所組成的群組中的基不連續地鍵結而形成「 $*^A-O-CO-O-*^B$ 」。另外，較佳為選自由 $*^A-CO-*^B$ 及 $*^A-O-*^B$ 所組成的群組中的基不連續地鍵結而形成「 $*^A-O-CO-*^B$ 」及「 $*^A-CO-O-*^B$ 」中的任一者。

【0066】 於包含一個以上的連結基 S 的二價連結基中，連結基 S 可僅存在一個，亦可存在兩個以上。於存在多個連結基 S 的情況下，存在多個時的連結基 S 可分別相同亦可不同。

該情況下，亦較佳為選自由 $*^A\text{-CO-}^B$ 、 $*^A\text{-O-CO-}^B$ 及 $*^A\text{-O-}^B$ 所組成的群組中的基不連續地鍵結而形成「 $*^A\text{-O-CO-O-}^B$ 」。另外，較佳為選自由 $*^A\text{-CO-}^B$ 及 $*^A\text{-O-}^B$ 所組成的群組中的基不連續地鍵結而形成「 $*^A\text{-O-CO-}^B$ 」及「 $*^A\text{-CO-O-}^B$ 」中的任一者。

【0067】 其中，於任一情況下，於 L 中，相對於 -SO_3^- 為 β 位的原子並非具有氟原子作為取代基的碳原子。

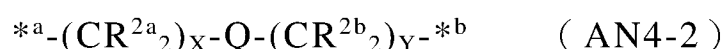
再者，於所述 β 位的原子為碳原子的情況下，只要氟原子不直接取代所述碳原子即可，所述碳原子亦可含有具有氟原子的取代基（例如三氟甲基等氟烷基）。

另外，換言之，所述 β 位的原子為與式 (AN4) 中的 $\text{-C(R}^1\text{)(R}^2\text{)-}$ 直接鍵結的 L 中的原子。

【0068】 其中，L 較佳為僅具有一個連結基 S。

即，L 較佳為表示包含一個連結基 S 與可具有一個以上的取代基的伸烷基的組合的二價連結基、或者包含一個連結基 S 的二價連結基。

【0069】 L 較佳為例如下述式 (AN4-2) 所表示的基。



【0070】 式 (AN4-2) 中， $*^a$ 表示與式 (AN4) 中的 R^3 的鍵結位置。

$*^b$ 表示與式 (AN4) 中的 $-C(R^1)(R^2)-$ 的鍵結位置。

X 及 Y 分別獨立地表示 0~10 的整數，較佳為 0~3 的整數。

R^{2a} 及 R^{2b} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

於分別存在多個 R^{2a} 及 R^{2b} 的情況下，多個存在的 R^{2a} 及 R^{2b} 可分別相同亦可不同，

其中，於 Y 為 1 以上的情況下，與式 (AN4) 中的 $-C(R^1)(R^2)-$ 直接鍵結的 CR^{2b}_2 中的 R^{2b} 為氟原子以外的原子。

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

其中，於式 (AN4-2) 中的 $X+Y$ 為 1 以上且式 (AN4-2) 中的 R^{2a} 及 R^{2b} 中的任一者全部為氫原子的情況下，Q 表示 $*^A-O-CO-O-*^B$ 、 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 、 $*^A-O-*^B$ 、 $*^A-S-*^B$ 或 $*^A-SO_2-*^B$ 。

$*^A$ 表示式 (AN4) 中的 R^3 側的鍵結位置， $*^B$ 表示式 (AN4) 中的 $-SO_3-$ 側的鍵結位置。

【0071】 式 (AN4) 中， R^3 表示有機基。

所述有機基若具有一個以上的碳原子，則並無限制，可為直鏈狀的基（例如直鏈狀的烷基），亦可為支鏈狀的基（例如第三丁基等支鏈狀的烷基），亦可具有環狀結構。所述有機基可具有取代基，亦可不具有。所述有機基可具有雜原子（氧原子、硫原子及/

或氮原子等)，亦可不具有。

【0072】 其中， R^3 較佳為具有環狀結構的有機基。所述環狀結構可為單環亦可為多環，亦可具有取代基。含有環狀結構的有機基中的環較佳為與式 (AN4) 中的 L 直接鍵結。

所述具有環狀結構的有機基例如可具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可不具有。雜原子可與形成環狀結構的一個以上的碳原子進行取代。

所述具有環狀結構的有機基例如較佳為環狀結構的烴基、內酯環基及磺內酯環基。其中，所述具有環狀結構的有機基較佳為環狀結構的烴基。

所述環狀結構的烴基較佳為單環或多環的環烷基。該些基亦可具有取代基。

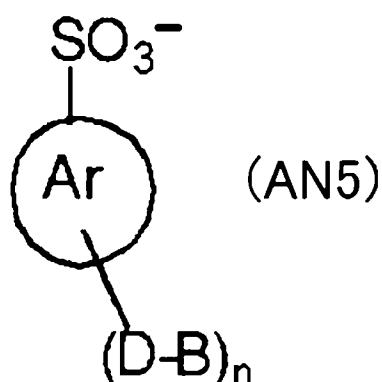
所述環烷基可為單環（環己基等）亦可為多環（金剛烷基等），碳數較佳為 5～12。

作為所述內酯基及磺內酯基，例如於後述的通式 (LC1-1)～通式 (LC1-21) 所表示的結構及通式 (SL1-1)～通式 (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環員原子中去除一個氫原子而成的基。

【0073】 作為非親核性陰離子，可為苯磺酸根陰離子，較佳為經支鏈狀烷基或環烷基取代的苯磺酸根陰離子。

【0074】 作為非親核性陰離子，亦較佳為下述式 (AN5) 所表示的芳香族磺酸根陰離子。

【0075】 [化 14]



【0076】 式 (AN5) 中，

Ar 表示芳基 (苯基等)，亦可進而具有磺酸根陰離子及 $-(D-B)$ 基以外的取代基。作為可進而具有的取代基，可列舉氟原子及羥基等。

【0077】 n 表示 0 以上的整數。作為 n，較佳為 1~4，更佳為 2~3，進而佳為 3。

【0078】 D 表示單鍵或二價連結基。作為二價連結基，可列舉醚基、硫醚基、羰基、亞砷基、砷基、磺酸酯基、酯基、以及包含該些的兩種以上的組合的基等。

【0079】 B 表示烴基。

【0080】 B 較佳為脂肪族烴結構。B 更佳為異丙基、環己基、可進而具有取代基的芳基 (三環己基苯基等)。

【0081】 作為非親核性陰離子，亦較佳為二磺醯胺陰離子。

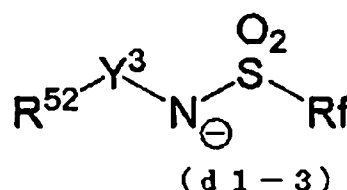
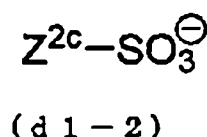
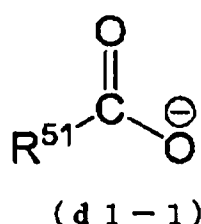
二磺醯胺陰離子例如為 $N^-(SO_2-R^q)_2$ 所表示的陰離子。

此處， R^q 表示可具有取代基的烷基，較佳為氟烷基，更佳為全氟烷基。兩個 R^q 可彼此鍵結而形成環。兩個 R^q 彼此鍵結而形成的基較佳為可具有取代基的伸烷基，較佳為氟伸烷基，進而佳為全氟伸烷基。所述伸烷基的碳數較佳為 2~4。

【0082】 另外，作為非親核性陰離子，亦可列舉下述式 (d1-1) ~ 式 (d1-3) 所表示的陰離子。

具有下述式 (d1-1) ~ 式 (d1-3) 所表示的陰離子作為陰離子的特定化合物亦可具有作為後述的酸擴散控制劑的功能。

【0083】 [化 15]



【0084】 式 (d1-1) 中， R^{51} 表示可具有取代基（例如烴基）的烴基（例如苯基等芳基）。

式 (d1-2) 中， Z^{2c} 表示可具有取代基的碳數 1~30 的烴基（其中，與 S 鄰接的碳原子未經氟原子取代）。

Z^{2c} 中的所述烴基可為直鏈狀亦可為支鏈狀，亦可具有環狀結構。另外，所述烴基中的碳原子（較佳為於所述烴基具有環狀結構時，作為環員原子的碳原子）亦可為羰基碳（-CO-）。作為所述烴基，例如可列舉含有可具有取代基的降冰片基的基。形成所述

降冰片基的碳原子亦可為羰基碳。

另外，式 (d1-2) 中的「 $Z^{2c}-SO_3^-$ 」較佳為與所述式 (AN1) ~ 式 (AN5) 所表示的陰離子不同。例如， Z^{2c} 較佳為芳基以外的基。另外，例如， Z^{2c} 中的相對於 $-SO_3^-$ 為 α 位及 β 位的原子較佳為具有氟原子作為取代基的碳原子以外的原子。例如， Z^{2c} 較佳為相對於 $-SO_3^-$ 為 α 位的原子及/或 β 位的原子為環狀基中的環員原子。

式 (d1-3) 中， R^{52} 表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基）， Y^3 表示直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、伸芳基或羰基， R_f 表示烴基。

【0085】 通式 (1) 中， Ar^1 及 Ar^2 分別獨立地表示具有至少一個（較佳為 1 個 ~ 5 個）取代基的芳香族烴環基。

作為所述芳香族烴環基，例如可列舉苯環基、萘環基及蒽環基。其中，所述芳香族烴環基分別獨立地較佳為苯環基。

所述芳香族烴環基具有的至少一個（較佳為 1 個 ~ 5 個）取代基分別獨立地較佳為氟原子、氟烷基、或拉電子性基以外的有機基，更佳為氟烷基、或拉電子性基以外的有機基。

作為所述氟烷基，例如可列舉與後述的含氟基中的氟烷基相同的氟烷基。

所述拉電子性基以外的有機基分別獨立地較佳為烴基、氧烴基、烴取代胺基或烴取代醯胺基等。其中，該些有機基中的烴基部分不具有鹵素原子作為取代基。另外，該些有機基中的烴基部分可為直鏈狀亦可為支鏈狀，亦可具有環狀結構作為整體或一部

分。其中，所述烴基部分較佳為直鏈狀或支鏈狀，且較佳為不具有環狀結構。另外，所述烴基部分較佳為不具有取代基。

另外，所述拉電子性基以外的有機基分別獨立地更佳為 $-R'$ 、 $-OR'$ 、 $-NR'_2$ 、 $-NHR'$ 或 $-NHCOR'$ 。 R' 為一價烴基。其中，所述烴基不具有鹵素原子作為取代基。所述烴基可為直鏈狀亦可為支鏈狀，亦可具有環狀結構作為整體或一部分。其中，所述烴基較佳為直鏈狀或支鏈狀，且較佳為不具有環狀結構。另外，所述烴基亦較佳為不具有取代基。

所述拉電子性基以外的有機基分別獨立地較佳為烴基（ $-R'$ ），更佳為直鏈狀或支鏈狀的烷基。

【0086】 作為所述 R' 所表示的一價烴基，例如可列舉：

甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基等烷基；
乙烯基、丙烯基、丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、丁炔基等炔基等直鏈狀或支鏈狀的烴基；

環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、金剛烷基等環烷基；環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、降冰片烯基等環烯基等脂環式烴基；

苯基、甲苯基、二甲苯基、均三甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、甲基蒽基等芳基；苄基、苯乙基、苯基丙基、萘基甲基、蒽基甲基等芳烷基等芳香族烴基等。

所述 R' 所表示的一價烴基的碳數分別獨立地較佳為 1～10，更佳為 2～8，進而佳為 3～6。

【0087】 於所述拉電子性基以外的有機基具有取代基的情況下（例如於 $-R'$ 、 $-OR'$ 、 $-NR'_2$ 、 $-NHR'$ 或 $-NHCOR'$ 中的 R' 部分具有取代基的情況下），所述取代基較佳為所述拉電子性基以外的有機基（ $-R'$ 、 $-OR'$ 、 $-NR'_2$ 、 $-NHR'$ 及/或 $-NHCOR'$ 等）。

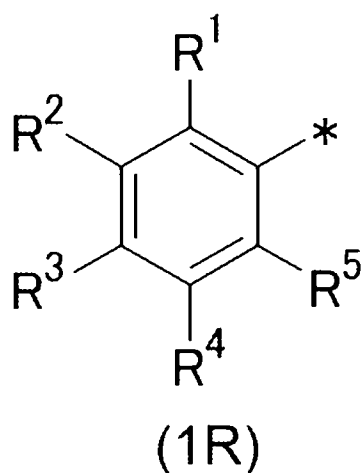
所述拉電子性基以外的有機基整體的碳數（於具有取代基的情況下，亦包含取代基中所含的碳原子在內的碳數）分別獨立地較佳為 1~10，更佳為 2~8，進而佳為 3~6。

【0088】 Ar^1 及 Ar^2 中的芳香族烴環基可具有所述拉電子性基以外的有機基以外的取代基，亦可不具有。 Ar^1 及 Ar^2 中的芳香族烴環基較佳為不具有所述拉電子性基以外的有機基以外的取代基。

再者，於提及所述芳香族烴基具有取代基（拉電子性基以外的有機基等）的情況下，是指取代基（拉電子性基以外的有機基等）與所述芳香族烴基的環員原子直接鍵結。例如，於提及所述芳香族烴基具有拉電子性基以外的有機基的情況下，並非是指於所述芳香族烴基所具有的取代基的一部分中包含拉電子性基以外的有機基，而是指拉電子性基以外的有機基與所述芳香族烴基的環員原子直接鍵結。以下，於對特定化合物進行同樣的表達的情況下為相同的含義。

【0089】 通式（1）中， Ar^3 表示通式（1R）所表示的芳香族烴環基（苯環基）。

【0090】 [化 16]



【0091】 通式（1R）中，*表示鍵結位置。

通式（1R）中， $R^1 \sim R^5$ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、或者可具有取代基的烷基。

所述可具有取代基的烷基較佳為氟烷基。

其中， R^1 及 R^5 中的至少一者表示選自由氟原子及氟烷基所組成的群組中的含氟基。

所述含氟基中的氟烷基是具有至少一個氟原子作為取代基的烷基。所述氟烷基中的烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。所述氟烷基中的烷基亦較佳為不具有氟原子以外的取代基。所述氟烷基亦可為全氟烷基。所述氟烷基的碳數分別獨立地較佳為 1~10，更佳為 1~5。

其中，所述含氟基較佳為氟烷基。

Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的芳香族烴環基較佳為具有合計 1 個~10 個含氟基（較佳為氟烷基）。

【0092】 通式（1）中， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 中，至少兩個表示不同結

構的基。換言之，並非 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 全部為相同結構的基。

再者，所謂 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 全部為相同結構的基，例如可列舉 Ar^1 及 Ar^2 的芳香族烴環基均為苯環基且 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 的苯環基所具有的基的種類及配置（鍵結位置）亦分別一致的狀態。換言之，即使 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 的苯環基所具有的基的種類的組合全部相同，只要該些基的配置並非全部相同，則無法說 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 全部為相同結構的基。

以下，於通式（2）及通式（3）中，於進行同樣的表達的情況下為相同的含義。

【0093】 其中，通式（1）所表示的化合物較佳為滿足下述條件 A 或條件 B。再者，於滿足條件 A 或條件 B 的情況下，可僅滿足條件 A 與條件 B 中的一者，亦可滿足兩者。

條件 A：通式（1）中， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的所述芳香族烴環基具有合計兩個以上（較佳為三個以上，更佳為 3 個～10 個）含氟基（較佳為氟烷基）。

條件 B：通式（1）中， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的芳香族烴環基具有合計一個以上（較佳為 1～5，更佳為 2）拉電子性基以外的有機基（較佳為烴基，更佳為烷基。亦較佳為直鏈狀或支鏈狀），合計一個以上的拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 2 以上（較佳為 3 以上，更佳為 3～20，進而佳為 6～10）。

此處，所謂合計一個以上的拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上，例如是指於存在多個拉電子性基以

外的有機基作為 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的芳香族烴環基的取代基的情況下，多個拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上。另外，例如是指於僅存在一個拉電子性基以外的有機基作為 Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的芳香族烴環基的取代基的情況下，僅一個拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上。

【0094】 更具體而言，使用下述所示的化合物（A）、化合物（B）及化合物（C）進行說明。化合物（A）、化合物（B）及化合物（C）中的 X^- 表示有機陰離子，化合物（A）、化合物（B）及化合物（C）均相當於通式（1）所表示的化合物。

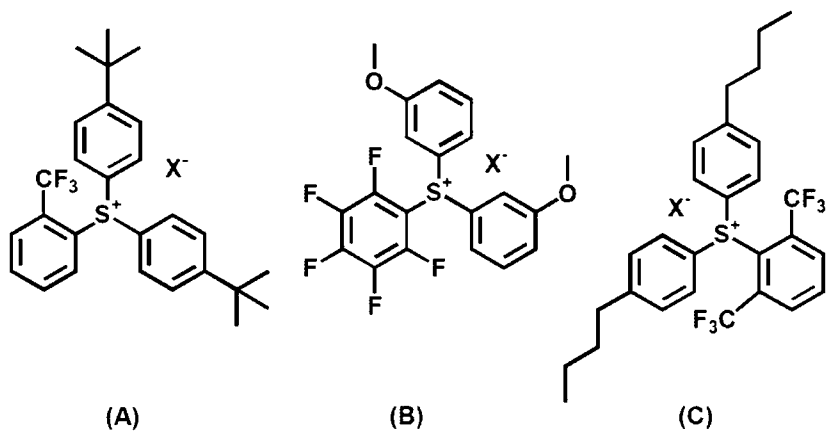
例如，於將化合物（A）、化合物（B）及化合物（C）適用於通式（1）中的情況下， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的芳香族烴環基所具有的拉電子性基以外的有機基的合計均為兩個。

另外，於將化合物（A）、化合物（B）及化合物（C）適用於通式（1）中的情況下， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的芳香族烴環基所具有的拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數從左開始為 8、2、8。

另外，於將化合物（A）、化合物（B）及化合物（C）適用於通式（1）中的情況下， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的芳香族烴環基所具有的含氟基的合計數從左開始為 1、5、2。

除此以外，於特定化合物中在進行同樣的表達的情況下亦為相同的含義。

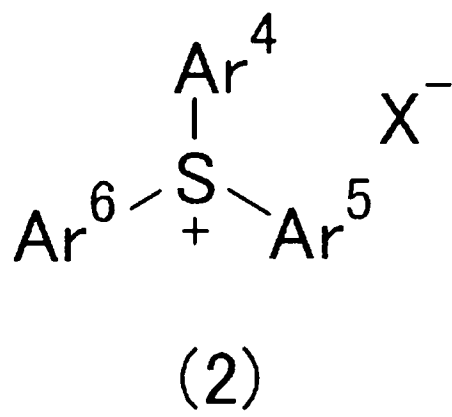
【0095】 [化 17]



【0096】 （通式（2）所表示的化合物）

以下示出通式（2）。

【0097】 [化 18]



【0098】 通式（2）中，X⁻表示有機陰離子。

作為通式（2）的 X⁻所表示的有機陰離子，例如可同樣地列舉有關通式（1）所說明的 X⁻所表示的有機陰離子。

【0099】 Ar⁴ 及 Ar⁵ 分別獨立地表示具有至少一個取代基的芳香

族烴環基。

作為所述芳香族烴環基，例如可列舉苯環基、萘環基及蒽環基。其中，所述芳香族烴環基分別獨立地較佳為苯環基。

所述芳香族烴環基具有的至少一個（較佳為 1 個～5 個）取代基分別獨立地較佳為氟原子、氟烷基、或者拉電子性基以外的有機基，更佳為氟烷基、或者拉電子性基以外的有機基。

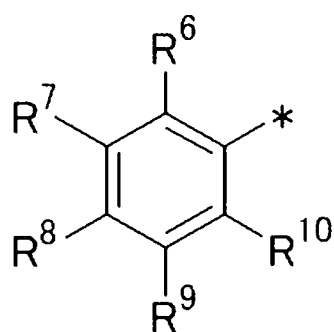
再者，作為通式（2）（亦包含通式（2R））中的氟烷基，可同樣地列舉有關通式（1）（亦包含通式（1R））所說明的可成為含氟基的氟烷基。

作為通式（2）（亦包含通式（2R））中的拉電子性基以外的有機基，可同樣地列舉有關通式（1）（亦包含通式（1R））所說明的拉電子性基以外的有機基。

其中，作為 Ar^4 及 Ar^5 的芳香族烴環基的取代基的拉電子性基以外的有機基較佳為直鏈狀或支鏈狀。例如，較佳為所述拉電子性基以外的有機基分別獨立地為 $-\text{R}'$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{OCOR}'$ 、 $-\text{NR}'_2$ 、 $-\text{NHR}'$ 或 $-\text{NHCOR}'$ 且 R' 為直鏈狀或支鏈狀的烴基。於所述拉電子性基以外的有機基為直鏈狀或支鏈狀的情況下，通式（2）所表示的化合物與酸分解性樹脂的相容性容易變得良好，認為本發明的效果更優異。

【0100】 通式（2）中， Ar^6 表示通式（2R）所表示的芳香族烴環基（苯環基）。

【0101】 [化 19]



(2R)

【0102】 通式（2R）中，*表示鍵結位置。

通式（2R）中，R⁶、R⁷、R⁹及 R¹⁰分別獨立地表示氫原子、氟原子、或者可具有取代基的烷基。

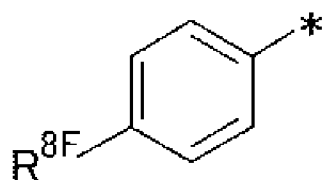
所述可具有取代基的烷基較佳為氟烷基。

即，R⁶、R⁷、R⁹及 R¹⁰分別獨立地較佳為氫原子、氟原子或氟烷基，更佳為氫原子。

通式（2R）中，R⁸表示選自由氟原子及氟烷基所組成的群組中的含氟基。所述含氟基較佳為氟烷基。

【0103】 其中，Ar⁶（通式（2R）所表示的芳香族烴環基（苯環基））較佳為通式（2S）所表示的基。

【0104】 [化 20]



(2S)

【0105】 通式 (2S) 中，*表示鍵結位置。

通式 (2S) 中， R^{8F} 表示氟烷基。 R^{8F} 中的氟烷基例如與通式 (2R) 的 R^8 中的氟烷基相同。

【0106】 通式 (2) 中的 Ar^5 及 Ar^6 此兩者亦較佳為通式 (2S) 所表示的基。

該情況下， Ar^5 中的通式 (2S) 所表示的基與 Ar^6 中的通式 (2S) 所表示的基分別可相同亦可不同。

另外，於通式 (2) 中的 Ar^5 及 Ar^6 此兩者分別獨立地為通式 (2S) 所表示的基的情況下，亦較佳為 Ar^4 的芳香族烴基具有至少一個（較佳為 1 個～5 個）拉電子性基以外的有機基，亦較佳為 Ar^4 的芳香族烴基具有至少兩個（較佳為 2 個～5 個）取代基。

【0107】 通式 (2) 中， Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 中，至少兩個表示不同結構的基。換言之，並非 Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 全部為相同結構的基。

【0108】 通式 (2) 中， Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 所表示的芳香族烴環基具有合計兩個以上的含氟基（較佳為氟烷基）。

再者，可僅於 Ar^6 所表示的芳香族烴環基中具有兩個以上（例

如 2 個～3 個) 作為取代基的含氟基，亦可 Ar^6 所表示的芳香族烴環基僅具有一個作為取代基的含氟基且 Ar^4 所表示的芳香族烴環基及/或 Ar^5 所表示的芳香族烴環基具有一個以上(例如 1 個～3 個) 作為取代基的含氟基。

【0109】 其中，通式(2)所表示的化合物較佳為滿足下述條件 1 或條件 2。再者，於滿足條件 1 或條件 2 的情況下，可僅滿足條件 1 與條件 2 中的一者，亦可滿足兩者。

條件 1：通式(2)中， Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 所表示的芳香族烴環基具有合計三個以上(較佳為 3 個～6 個)含氟基(較佳為氟烷基)。

條件 2：通式(2)中， Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 所表示的芳香族烴環基具有合計一個以上(較佳為 1 個～6 個)拉電子性基以外的直鏈狀或支鏈狀的有機基且合計一個以上的拉電子性基以外的直鏈狀或支鏈狀的有機基中所含的碳原子的合計數為 2 以上(較佳為 3 以上，更佳為 3～8)。

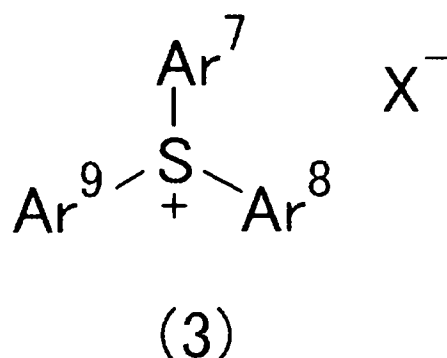
【0110】 再者，通式(2)所表示的化合物較佳為與通式(1)所表示的化合物不同。

例如，通式(2)所表示的化合物亦較佳為與 S^+ 鍵結的苯環基相對於與 S^+ 的鍵結位置在鄰位上不具有含氟基。

【0111】 (通式(3)所表示的化合物)

以下示出通式(3)。

【0112】 [化 21]



【0113】 通式（3）中，X⁻表示有機陰離子。

作為通式（3）的 X⁻所表示的有機陰離子，例如可同樣地列舉有關通式（1）所說明的 X⁻所表示的有機陰離子。

【0114】 通式（3）中，Ar⁷及 Ar⁸分別獨立地表示可具有拉電子性基以外的有機基的芳香族烴環基。

作為所述芳香族烴環基，例如可列舉苯環基、萘環基及蒽環基。其中，所述芳香族烴環基分別獨立地較佳為苯環基。

如上所述，所述芳香族烴環基可分別獨立地具有（較佳為 1 個～5 個）拉電子性基以外的有機基。換言之，Ar⁷及 Ar⁸的芳香族烴環基不具有「拉電子性基以外的有機基」以外的取代基。

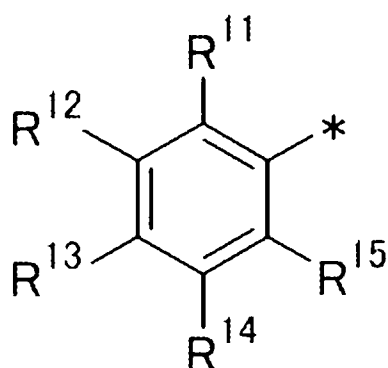
其中，Ar⁷及 Ar⁸所表示的芳香族烴環基具有合計一個以上（較佳為 1 個～8 個）拉電子性基以外的有機基。

再者，作為通式（3）（亦包含通式（3R））中的拉電子性基以外的有機基，可同樣地列舉有關通式（1）（亦包含通式（1R））所說明的拉電子性基以外的有機基。

【0115】 通式（3）中，Ar⁹表示通式（3R）所表示的芳香族烴環

基（苯環基）。

【0116】 [化 22]



(3R)

【0117】 通式（3R）中，*表示鍵結位置。

通式（3R）中，R¹¹、R¹³及 R¹⁵分別獨立地表示氫原子、氟原子、或者可具有取代基的烷基。所述可具有取代基的烷基較佳為氟烷基。

通式（3R）中，R¹²及 R¹⁴分別獨立地表示選自由氟原子及氟烷基所組成的群組中的含氟基。所述含氟基較佳為氟烷基。

再者，作為通式（3R）中的氟烷基，可同樣地列舉有關通式（1）（亦包含通式（1R））所說明的可成為含氟基的氟烷基。

【0118】 其中，通式（3）中，較佳為 Ar⁷、Ar⁸及 Ar⁹所表示的芳香族烴環基具有合計一個以上（較佳為 2 個～5 個）拉電子性基以外的有機基且合計一個以上的拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 2 以上（較佳為 3 以上，更佳為 3～20，進而

佳為 3～12)。

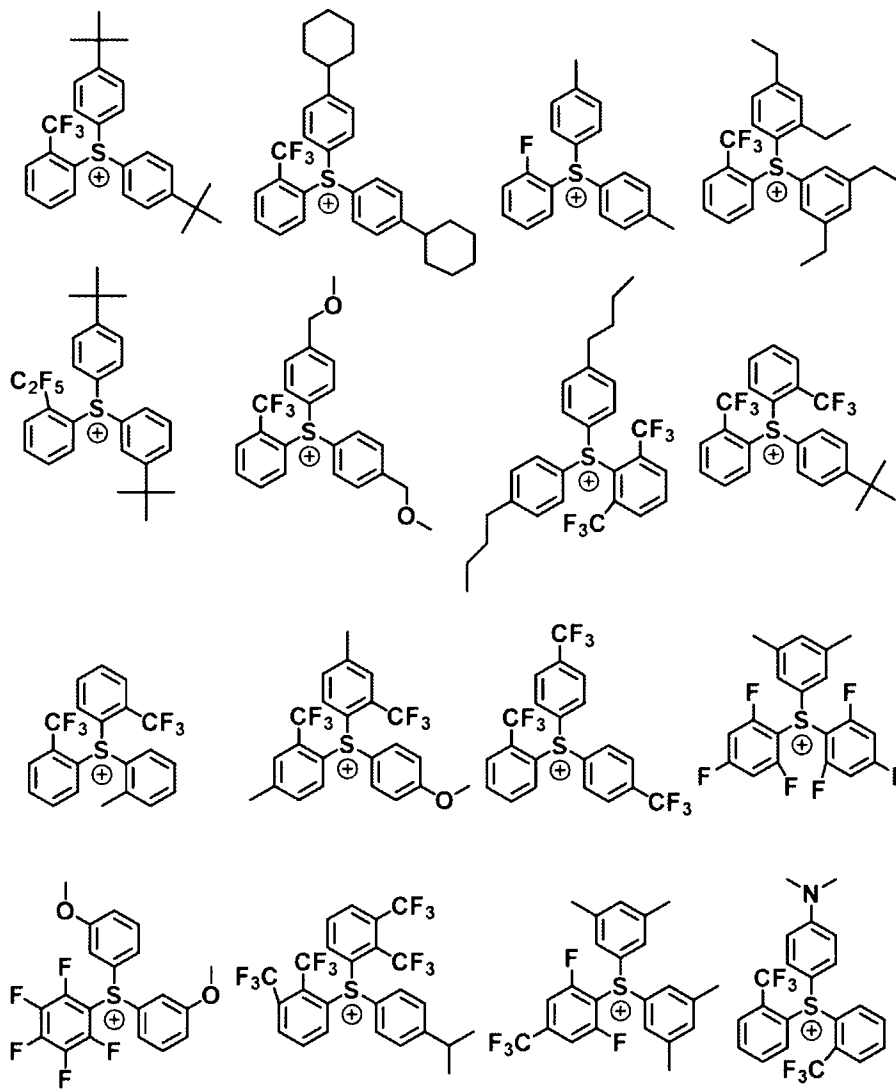
Ar^7 、 Ar^8 及 Ar^9 所表示的芳香族烴環基較佳為具有合計 2 個～5 個含氟基（較佳為氟烷基）。

【0119】再者，通式（3）所表示的化合物較佳為與通式（1）所表示的化合物及/或通式（2）所表示的化合物不同。

例如，通式（3）所表示的化合物亦較佳為與 S^+ 鍵結的苯環基相對於與 S^+ 的鍵結位置在鄰位及/或對位上不具有含氟基。

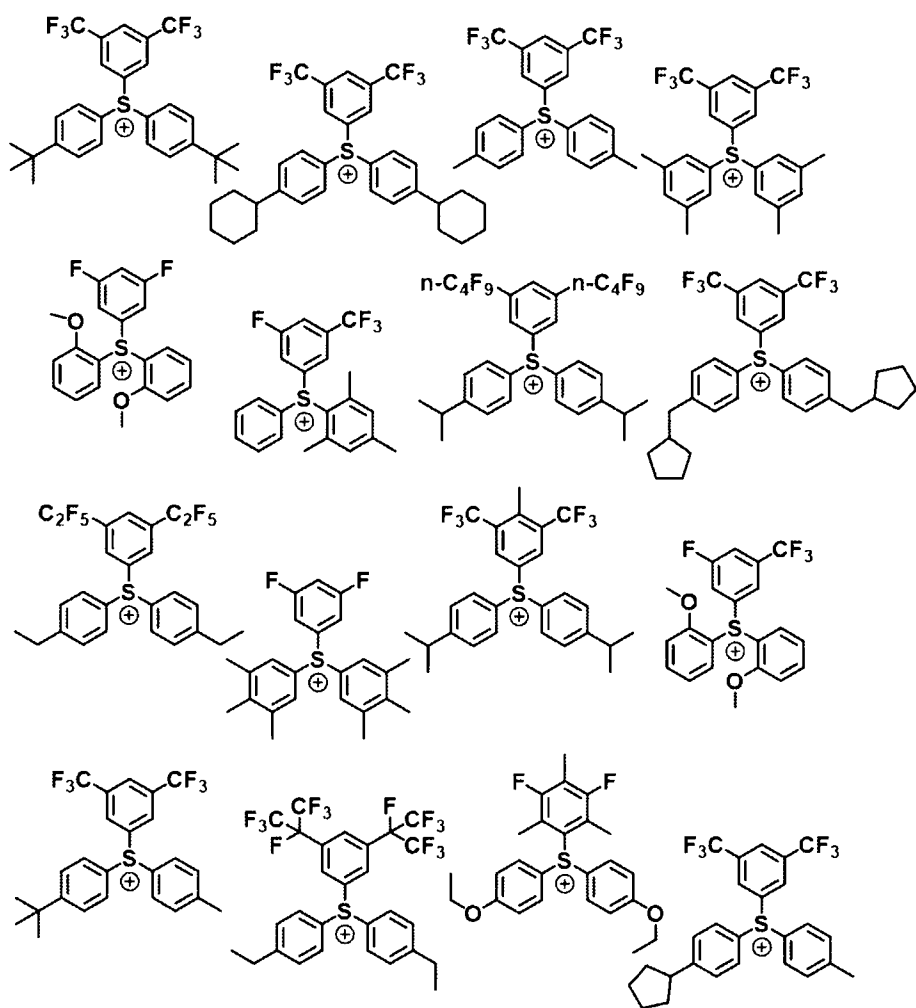
【0120】以下，例示特定化合物可具有的有機陽離子（通式（1）～通式（3）中的 X^+ 以外的部分）。

【0121】 [化 23]



【0122】 [化 24]





【0124】 於抗蝕劑組成物中，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，特定化合物的含量較佳為 5 質量%以上，更佳為 9 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。另外，所述含量較佳為 40 質量%以下，更佳為 35 質量%以下，進而佳為 33 質量%以下。

另外，於含有具有式 (d1-1) ~ 式 (d1-3) 中的任一者所表示的陰離子的特定化合物作為特定化合物的情況下，所述特定化合物的含量於總固體成分中較佳為 1 質量% ~ 30 質量%，更佳為 3 質量% ~ 20 質量%。

於含有具有式 (d1-1) ~ 式 (d1-3) 中的任一者所表示的陰離子以外的陰離子 (例如式 (AN1) ~ 式 (AN5) 所表示的陰離子、二磺醯胺陰離子及全氟脂肪族磺酸根陰離子等) 的特定化合物作為特定化合物的情況下，所述特定化合物的含量於總固體成分中較佳為 3 質量% ~ 35 質量%，更佳為 10 質量% ~ 25 質量%。

特定化合物可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

再者，所謂固體成分，是指後述的溶劑以外的所有成分。

【0125】 < 酸分解性樹脂 (樹脂 (A)) >

【0126】 本發明的組成物含有因酸的作用分解而極性增大的樹脂 (以下，亦稱為「酸分解性樹脂」或「樹脂 (A)」)。

即，本發明的圖案形成方法中，典型而言，於採用鹼性顯影液作為顯影液的情況下，可較佳地形成正型的圖案，於採用有機系顯影液作為顯影液的情況下，可較佳地形成負型的圖案。

樹脂 (A) 通常含有因酸的作用分解而極性增大的基 (以下，亦稱為「酸分解性基」)，較佳為含有具有酸分解性基的重複單元。

【0127】 (具有酸分解性基的重複單元)

所謂酸分解性基是指因酸的作用分解而生成極性基的基。酸分解性基較佳為具有極性基經因酸的作用而脫離的脫離基保護的結構。即，樹脂 (A) 具有重複單元，該重複單元具有因酸的作用分解而生成極性基的基。具有該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。

作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如可列舉：羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)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、以及醇性羥基等。

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。

【0128】 作為因酸的作用而脫離的脫離基，例如可列舉式（Y1）～式（Y4）所表示的基。

式（Y1）： $-\text{C}(\text{R}_{\text{X}1})(\text{R}_{\text{X}2})(\text{R}_{\text{X}3})$

式（Y2）： $-\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{R}_{\text{X}1})(\text{R}_{\text{X}2})(\text{R}_{\text{X}3})$

式（Y3）： $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{38})$

式（Y4）： $-\text{C}(\text{R}_n)(\text{H})(\text{Ar})$

【0129】 式（Y1）及式（Y2）中， $\text{R}_{\text{X}1} \sim \text{R}_{\text{X}3}$ 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）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。再者，於 $\text{R}_{\text{X}1} \sim \text{R}_{\text{X}3}$ 全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）的情況下，較佳為 $\text{R}_{\text{X}1} \sim \text{R}_{\text{X}3}$ 中的至少兩個為甲基。

其中， $\text{R}_{\text{X}1} \sim \text{R}_{\text{X}3}$ 較佳為分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀的烷基， $\text{R}_{\text{X}1} \sim \text{R}_{\text{X}3}$ 更佳為分別獨立地表示直鏈狀的烷基。

$\text{R}_{\text{X}1} \sim \text{R}_{\text{X}3}$ 的兩個可鍵結而形成單環或多環。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 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 1~5 的烷基。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 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。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 的芳基，例如可列舉苯基、萘基及蒽基等。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基。作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基或環己基等單環的環烷基、或者降冰片基、四環癸基、四環十二烷基或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。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 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、羰基等具有雜原子的基、或亞乙烯基取代。另外，該些環烷基中構成環烷烴環的伸乙基的一個以上可經伸乙烯基取代。

式 (Y1) 或式 (Y2) 所表示的基較佳為例如 R_{X1} 為甲基或乙基、 R_{X2} 與 R_{X3} 鍵結而形成所述環烷基的形態。

【0130】 式 (Y3) 中， $R_{36} \sim R_{38}$ 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。

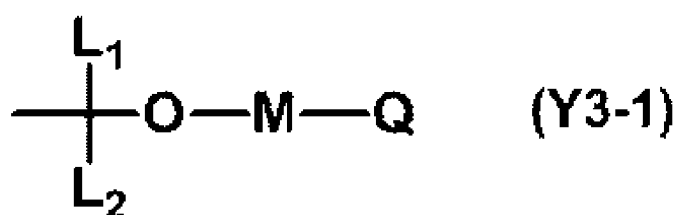
再者，所述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中可含有氧原子等

雜原子及/或羰基等具有雜原子的基。例如，所述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，例如亞甲基的一個以上可經氧原子等雜原子及/或羰基等具有雜原子的基取代。

另外， R_{38} 亦可與重複單元的主鏈所具有的其他取代基彼此鍵結而形成環。 R_{38} 與重複單元的主鏈所具有的其他取代基彼此鍵結而形成的基較佳為亞甲基等伸烷基。

【0131】 作為式 (Y3)，較佳為下述式 (Y3-1) 所表示的基。

【0132】 [化 26]



【0133】 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 T_g （玻璃轉移溫度）及活性化能量變高，因此除了確保膜強度以外，亦可抑制灰霧。

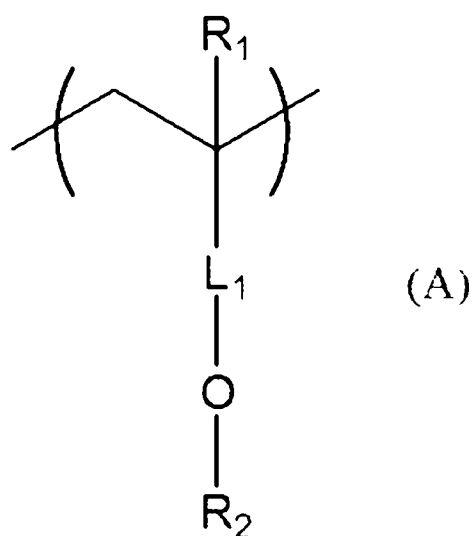
【0134】 式（Y4）中， Ar 表示芳香環基。 R_n 表示烷基、環烷基或芳基。 R_n 與 Ar 可彼此鍵結而形成非芳香族環。 Ar 更佳為芳基。

【0135】 就重複單元的酸分解性優異的方面而言，於保護極性基的脫離基中，於非芳香族環與極性基（或其殘基）直接鍵結的情況下，所述非芳香族環中的和與所述極性基（或其殘基）直接鍵結的環員原子鄰接的環員原子亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

【0136】 因酸的作用而脫離的脫離基除此以外亦可為 3-甲基-2-環戊烯基之類的具有取代基（烷基等）的 2-環戊烯基、以及 1,1,4,4-四甲基環己基之類的具有取代基（烷基等）的環己基。

【0137】 作為具有酸分解性基的重複單元，亦較佳為式（A）所表示的重複單元。

【0138】 [化 27]



【0139】 L_1 表示可具有氟原子或碘原子的二價連結基， R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、可具有氟原子或碘原子的烷基、或者可具有氟原子或碘原子的芳基， R_2 表示因酸的作用而脫離、且可具有氟原子或碘原子的脫離基。其中， L_1 、 R_1 及 R_2 中的至少一個具有氟原子或碘原子。

L_1 表示可具有氟原子或碘原子的二價連結基。作為可具有氟原子或碘原子的二價連結基，可列舉 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、可具有氟原子或碘原子的烴基（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 $-\text{CO}-$ 、或-伸芳基-具有氟原子或碘原子的伸烷基-。

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。

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

【0140】 R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、可具有氟原子或碘原子的烷基、或者可具有氟原子或碘原子的芳基。

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。

具有氟原子或碘原子的烷基中所含的氟原子及碘原子的合計數並無特別限制，較佳為 1 以上，更佳為 1~5，進而佳為 1~3。

所述烷基亦可含有鹵素原子以外的氧原子等雜原子。

【0141】 R_2 表示因酸的作用而脫離、且可具有氟原子或碘原子的脫離基。

其中，作為脫離基，可列舉式 (Z1)~式 (Z4) 所表示的基。

式 (Z1): $-C(R_{X11})(R_{X12})(R_{X13})$

式 (Z2): $-C(=O)OC(R_{X11})(R_{X12})(R_{X13})$

式 (Z3): $-C(R_{136})(R_{137})(OR_{138})$

式 (Z4): $-C(R_{n1})(H)(Ar_1)$

【0142】 式 (Z1)、式 (Z2) 中， $R_{X11} \sim R_{X13}$ 分別獨立地表示可具有氟原子或碘原子的烷基（直鏈狀或支鏈狀）、可具有氟原子或碘原子的環烷基（單環或多環）、可具有氟原子或碘原子的烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或者可具有氟原子或碘原子的芳基（單環或多環）。再者，於 $R_{X11} \sim R_{X13}$ 全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）的情況

下，較佳為 $R_{x11} \sim R_{x13}$ 中的至少兩個為甲基。

$R_{x11} \sim R_{x13}$ 除了可具有氟原子或碘原子的方面以外，與所述 (Y1)、(Y2) 中的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 相同，與烷基、環烷基、烯基及芳基的定義及較佳範圍相同。

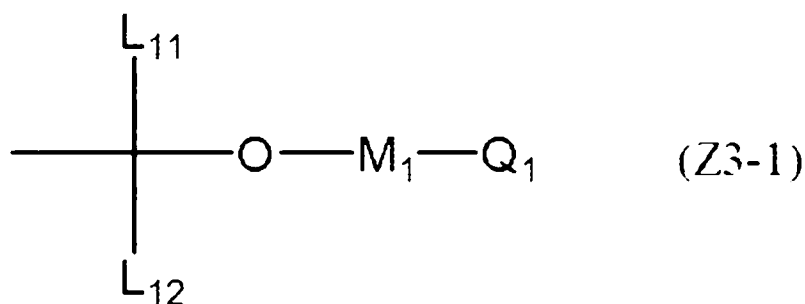
【0143】 式 (Z3) 中， $R_{136} \sim R_{138}$ 分別獨立地表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的一價有機基。 R_{137} 與 R_{138} 可彼此鍵結而形成環。作為可具有氟原子或碘原子的一價有機基，可列舉：可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、可具有氟原子或碘原子的芳烷基、以及將該些組合而成的基（例如將烷基與環烷基組合而成的基）。

再者，所述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，除了氟原子及碘原子以外，亦可含有氧原子等雜原子。即，所述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，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。

另外， R_{138} 亦可與重複單元的主鏈所具有的其他取代基彼此鍵結而形成環。該情況下， R_{138} 與重複單元的主鏈所具有的其他取代基彼此鍵結而形成的基較佳為亞甲基等伸烷基。

【0144】 作為式 (Z3)，較佳為下述式 (Z3-1) 所表示的基。

【0145】 [化 28]



【0146】 此處， L_{11} 及 L_{12} 分別獨立地表示氫原子；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的烷基；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的環烷基；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的芳基；或者將該些組合而成的基（例如，可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的烷基與環烷基組合而成的基）。

M_1 表示單鍵或二價連結基。

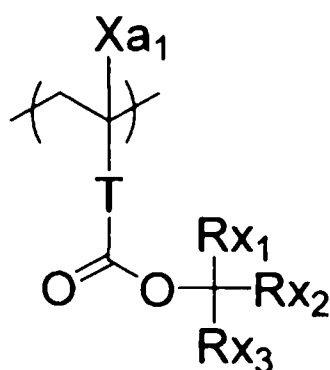
Q_1 表示可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的烷基；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的環烷基；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的芳基；胺基；銨基；巯基；氰基；醛基；或者將該些組合而成的基（例如，可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的烷基與環烷基組合而成的基）。

【0147】 式（Y4）中， Ar_1 表示可具有氟原子或碘原子的芳香環基。 Rn_1 表示可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原

子的環烷基、或者可具有氟原子或碘原子的芳基。 R_{n1} 與 Ar_1 可彼此鍵結而形成非芳香族環。

【0148】 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。

【0149】 [化 29]



(A I)

【0150】 通式（AI）中，

Xa_1 表示氫原子或者可具有取代基的烷基。

T 表示單鍵或二價連結基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。其中，於 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）的情況下，較佳為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的至少兩個為甲基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 的兩個可鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基等）。

【0151】 作為 Xa_1 所表示的可具有取代基的烷基，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）、羥基或一價有機基，例如可列舉鹵素原子可取代的碳數 5 以下的烷基、鹵素原子可取代的碳數 5 以下的醯基、以及鹵素原子可取代的碳數 5 以下的烷氧基，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。

【0152】 作為 T 的二價連結基，可列舉伸烷基、芳香環基、 $-COO-R_t$ -基及 $-O-R_t$ -基等。式中， R_t 表示伸烷基或伸環烷基。

T 較佳為單鍵或 $-COO-R_t-$ 。於 T 表示 $-COO-R_t$ -基的情況下， R_t 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。

【0153】 作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 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 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 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 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 的芳基，例如可列舉苯基、萘基及蒽基等。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 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。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 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、羰基等具有雜原子的基、或亞乙烯基取代。另外，該些環烷基中構成環烷烴環的伸乙基的一個以上可經伸乙烯基取代。

通式 (AI) 所表示的重複單元較佳為例如 R_{x1} 為甲基或乙基、 R_{x2} 與 R_{x3} 鍵結而形成所述環烷基的形態。

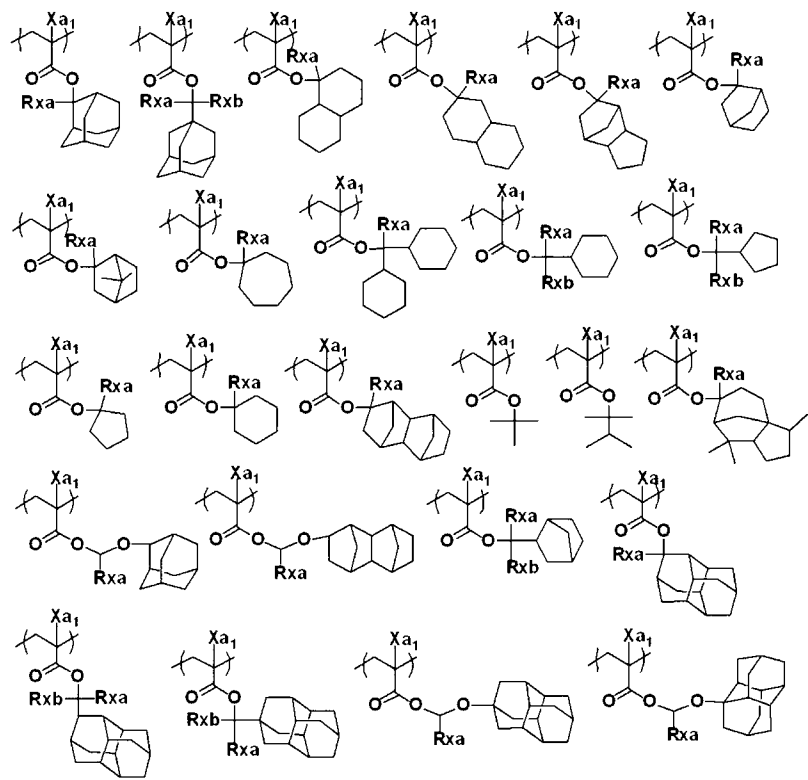
【0154】 於所述各基具有取代基的情況下，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數 1～4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1～4）、羧基及烷氧基羰基（碳數 2～6）等。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0155】 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（ X_{a1} 表示氫原子或甲基且 T 表示單鍵的重複單元）。

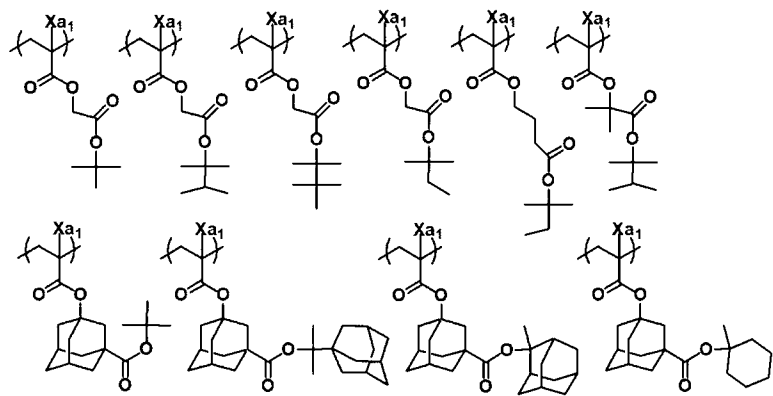
【0156】 相對於樹脂 (A) 中的全部重複單元，具有酸分解性基的重複單元的含量較佳為 15 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 20 莫耳%～70 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%～65 莫耳%。

【0157】 以下示出具有酸分解性基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。再者，式中， X_{a1} 表示 H、F、 CH_3 、 CF_3 及 CH_2OH 中的任一者， R_{xa} 及 R_{xb} 分別表示碳數 1～5 的直鏈狀或支鏈狀的烷基。

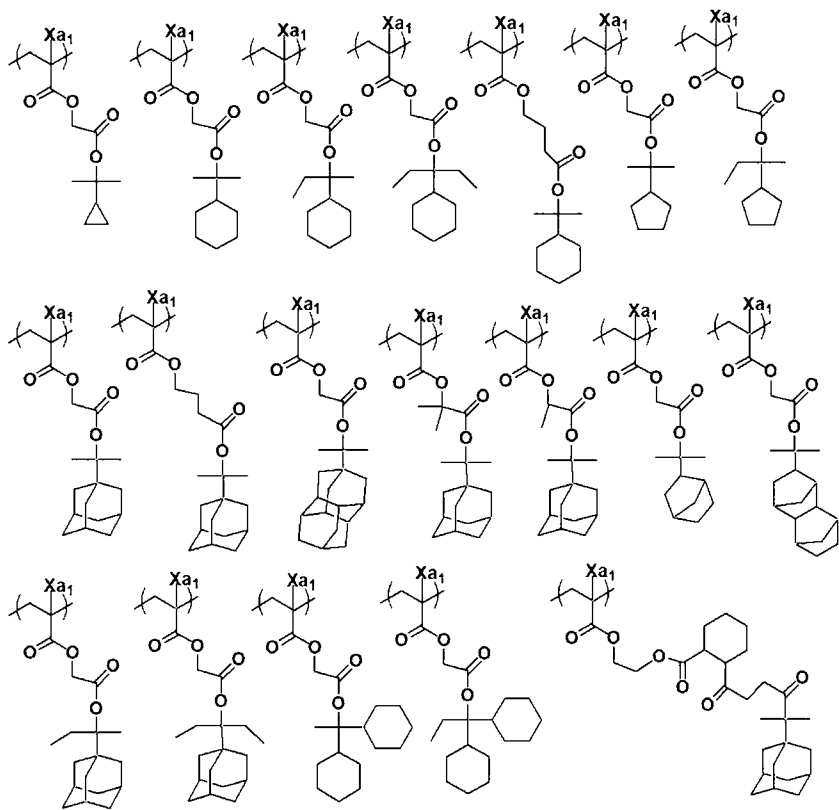
【0158】 [化 30]



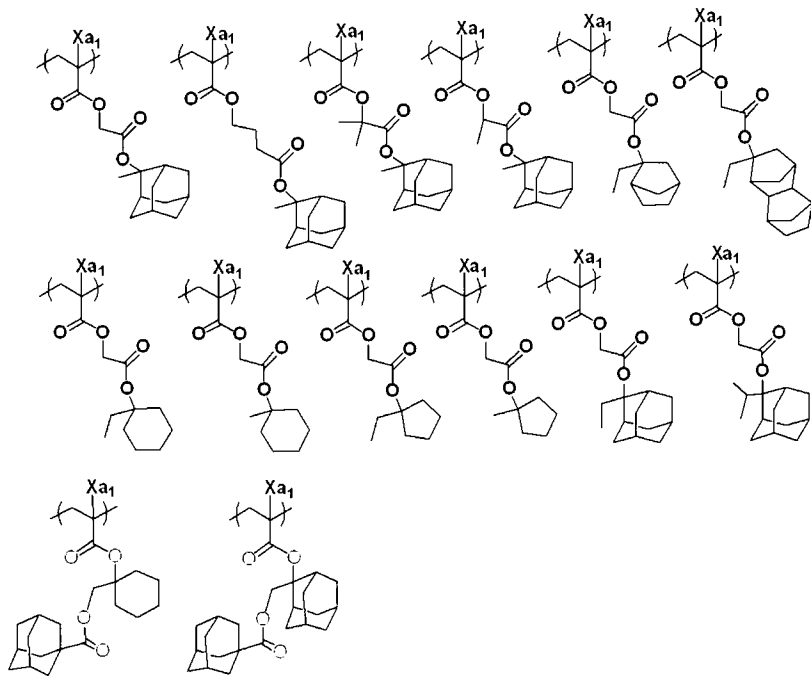
【0159】 [化 31]



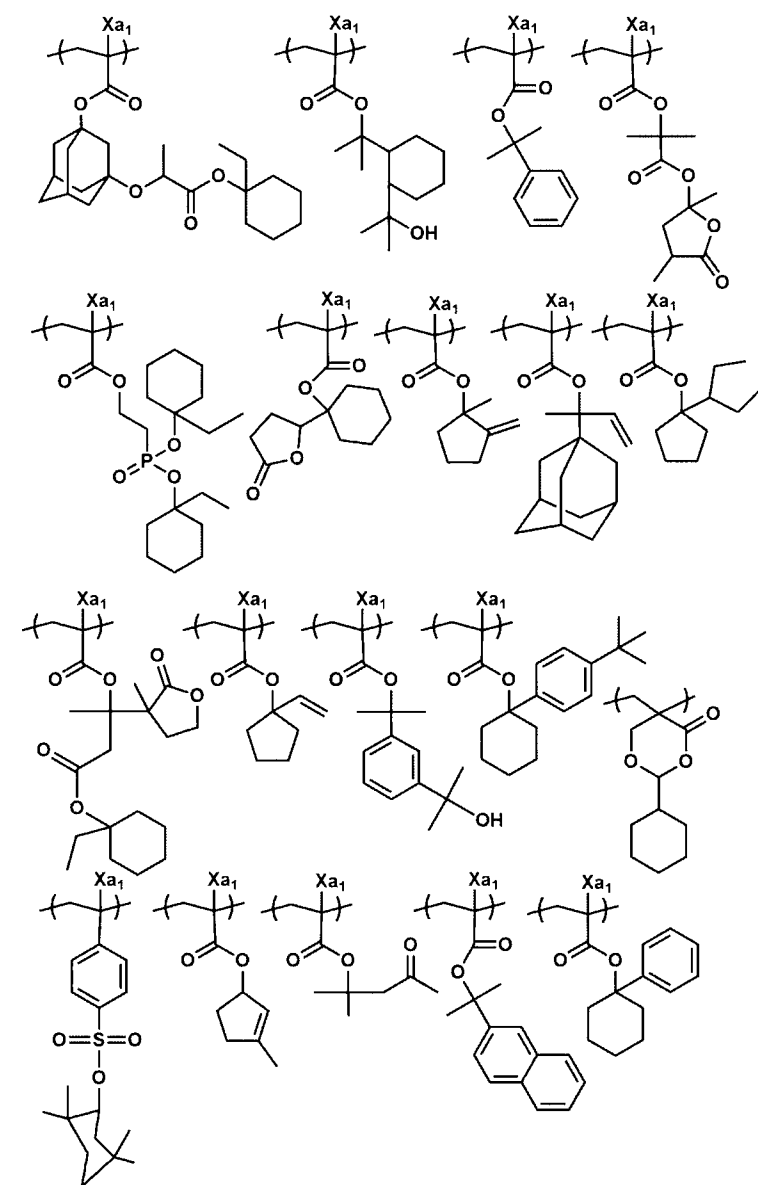
【0160】 [化 32]



【0161】 [化 33]



【0162】 [化 34]



例如，樹脂（A）亦可包含選自由以下的 A 群組所組成的群組中的至少一種重複單元及/或選自由以下的 B 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。

(20) 後述的具有酸基的重複單元

(21) 後述的具有氟原子或碘原子的重複單元

(22) 後述的具有內酯基、磷內酯基或碳酸酯基的重複單元

(23) 後述的具有光酸產生劑的重複單元

(24) 後述的通式 (V-1) 或下述通式 (V-2) 所表示的重複單元

(25) 後述的式 (A) 所表示的重複單元

(26) 後述的式 (B) 所表示的重複單元

(27) 後述的式 (C) 所表示的重複單元

(28) 後述的式 (D) 所表示的重複單元

(29) 後述的式 (E) 所表示的重複單元

B 群組：由以下的 (30) ~ (32) 的重複單元所組成的群組。

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

(31) 後述的具有脂環烴結構、不顯示酸分解性的重複單元

(32) 後述的不具有羥基及氰基的任一者的通式 (III) 所表示的重複單元

【0164】 於本發明的組成物用作 EUV 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂 (A) 較佳為具有選自由所述 A 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。

另外，於組成物用作 EUV 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂 (A) 較佳為含有氟原子及碘原子中的至少一者。於樹脂 (A) 含有氟原子及碘原子此兩者的情況下，樹脂 (A)

可具有含有氟原子及碘原子此兩者的一個重複單元，樹脂(A)亦可含有具有氟原子的重複單元與含有碘原子的重複單元此兩種。

另外，於組成物用作 EUV 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂(A)較佳為含有具有芳香族基的重複單元。

於本發明的組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂(A)較佳為具有選自由所述 B 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。

再者，於本發明的組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂(A)較佳為不包含氟原子及矽原子中的任一者。

另外，於組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂(A)較佳為不具有芳香族基。

【0165】（具有酸基的重複單元）

樹脂(A)亦可含有具有酸基的重複單元。

作為酸基，較佳為 pKa 為 13 以下的酸基。

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

另外，所述六氟異丙醇基中，氟原子的一個以上（較佳為 1 個～2 個）可經氟原子以外的基（烷氧基羰基等）取代。如此形成的 -C(CF₃)(OH)-CF₂- 作為酸基亦較佳。另外，氟原子的一個以上亦可被取代為氟原子以外的基而形成包含 -C(CF₃)(OH)-CF₂- 的環。

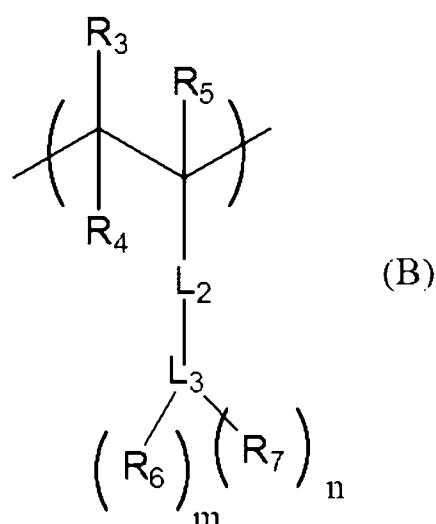
具有酸基的重複單元較佳為具有極性基經藉由所述酸的作用

脫離的脫離基保護的結構的重複單元、以及與後述的具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元不同的重複單元。

【0166】 具有酸基的重複單元亦可具有氟原子或碘原子。

【0167】 作為具有酸基的重複單元，較佳為式（B）所表示的重複單元。

【0168】 [化 35]



【0169】 R_3 表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的一價有機基。

作為可具有氟原子或碘原子的一價有機基，較佳為 $-L_4-R_8$ 所表示的基。 L_4 表示單鍵或酯基。 R_8 可列舉可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、或者將該些組合而成的基。

【0170】 R_4 及 R_5 分別獨立地表示氫原子、氟原子、碘原子、或者可具有氟原子或碘原子的烷基。

【0171】 L_2 表示單鍵或酯基。

L_3 表示 $(n+m+1)$ 價芳香族烴環基、或 $(n+m+1)$ 價脂環式烴環基。作為芳香族烴環基，可列舉苯環基及萘環基。作為脂環式烴環基，可為單環，亦可為多環，例如可列舉環烷環基。

R_6 表示烴基或氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）。再者，於 R_6 為烴基的情況下， L_3 較佳為 $(n+m+1)$ 價芳香族烴環基。

R_7 表示鹵素原子。作為鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

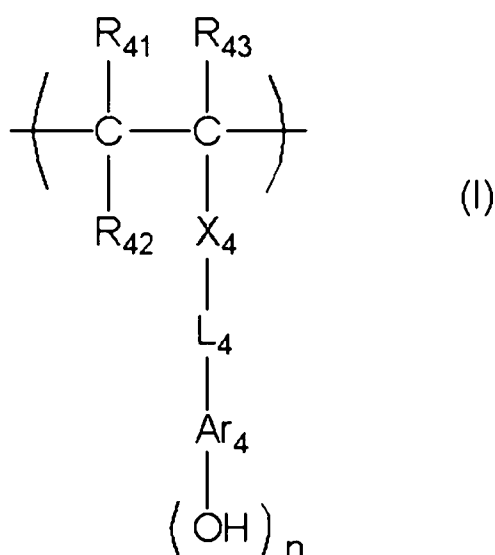
m 表示 1 以上的整數。 m 較佳為 1~3 的整數，更佳為 1~2 的整數。

n 表示 0 或 1 以上的整數。 n 較佳為 1~4 的整數。

再者， $(n+m+1)$ 較佳為 1~5 的整數。

【0172】 作為具有酸基的重複單元，亦較佳為下述通式（I）所表示的重複單元。

【0173】 [化 36]



【0174】 通式 (I) 中，

R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。其中， R_{42} 可與 Ar_4 鍵結而形成環，該情況下的 R_{42} 表示單鍵或伸烷基。

X_4 表示單鍵、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONR}_{64}-$ ， R_{64} 表示氫原子或烷基。

L_4 表示單鍵或伸烷基。

Ar_4 表示 $(n+1)$ 價芳香環基，於與 R_{42} 鍵結而形成環的情況下，表示 $(n+2)$ 價芳香環基。

n 表示 1~5 的整數。

【0175】 作為通式 (I) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基，更佳為碳數 8 以下的烷基，進而佳為碳數 3 以下的烷基。

【0176】 作為通式 (I) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的環烷基，可為單環

型，亦可為多環型。其中，較佳為環丙基、環戊基及環己基等碳數為 3 個～8 個的單環型的環烷基。

作為通式 (I) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，較佳為氟原子。

作為通式 (I) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 的烷氧基羰基中所含的烷基，較佳為與所述 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 中的烷基相同的烷基。

【0177】 作為所述各基中的較佳的取代基，例如可列舉烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基。取代基的碳數較佳為 8 以下。

【0178】 Ar_4 表示 $(n+1)$ 價芳香環基。 n 為 1 時的二價芳香環基例如較佳為伸苯基、甲伸苯基、伸萘基及伸蒽基等碳數 6～18 的伸芳基或含有噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯並噻吩環、苯並呋喃環、苯並吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯並咪唑環、三唑環、噻二唑環及噻唑環等雜環的二價芳香環基。再者，所述芳香環基亦可具有取代基。

【0179】 作為 n 為 2 以上的整數時的 $(n+1)$ 價芳香環基的具體例，可列舉自二價芳香環基的所述具體例中去除 $(n-1)$ 個任意的氫原子而成的基。

$(n+1)$ 價芳香環基亦可進而具有取代基。

【0180】 作為所述烷基、環烷基、烷氧基羰基、伸烷基及 $(n+1)$ 價芳香環基可具有的取代基，例如可列舉於通式 (I) 中的 R_{41} 、

R_{42} 及 R_{43} 中列舉的烷基、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。

作為由 X_4 所表示的 $-\text{CONR}_{64}-$ (R_{64} 表示氫原子或烷基) 中的 R_{64} 的烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基，較佳為碳數 8 以下的烷基。

作為 X_4 ，較佳為單鍵、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONH}-$ ，更佳為單鍵或 $-\text{COO}-$ 。

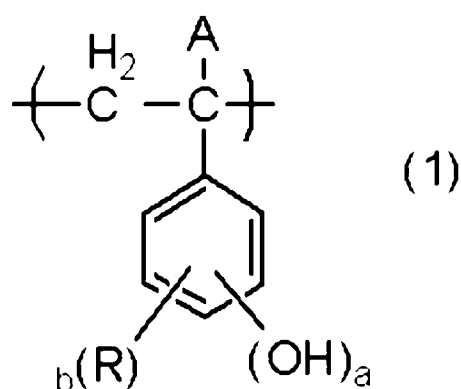
【0181】 作為 L_4 中的伸烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基及伸辛基等碳數 1~8 的伸烷基。

作為 Ar_4 ，較佳為碳數 6~18 的芳香環基，更佳為苯環基、萘環基及伸聯苯環基。

通式 (I) 所表示的重複單元較佳為具備羥基苯乙烯結構。即， Ar_4 較佳為苯環基。

【0182】 作為通式 (I) 所表示的重複單元，較佳為下述通式 (1) 所表示的重複單元。

【0183】 [化 37]



【0184】 通式（1）中，

A 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或氰基。

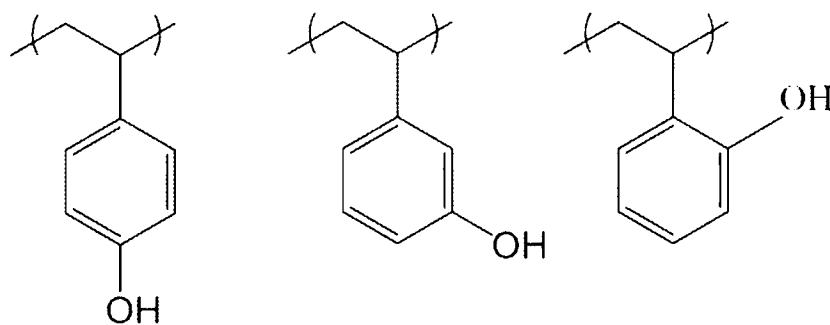
R 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基、烷基磺醯氧基、烷氧基羰基或芳氧基羰基，於具有多個的情況下可相同亦可不同。於具有多個 R 的情況下，可彼此共同地形成環。作為 R，較佳為氫原子。

a 表示 1～3 的整數。

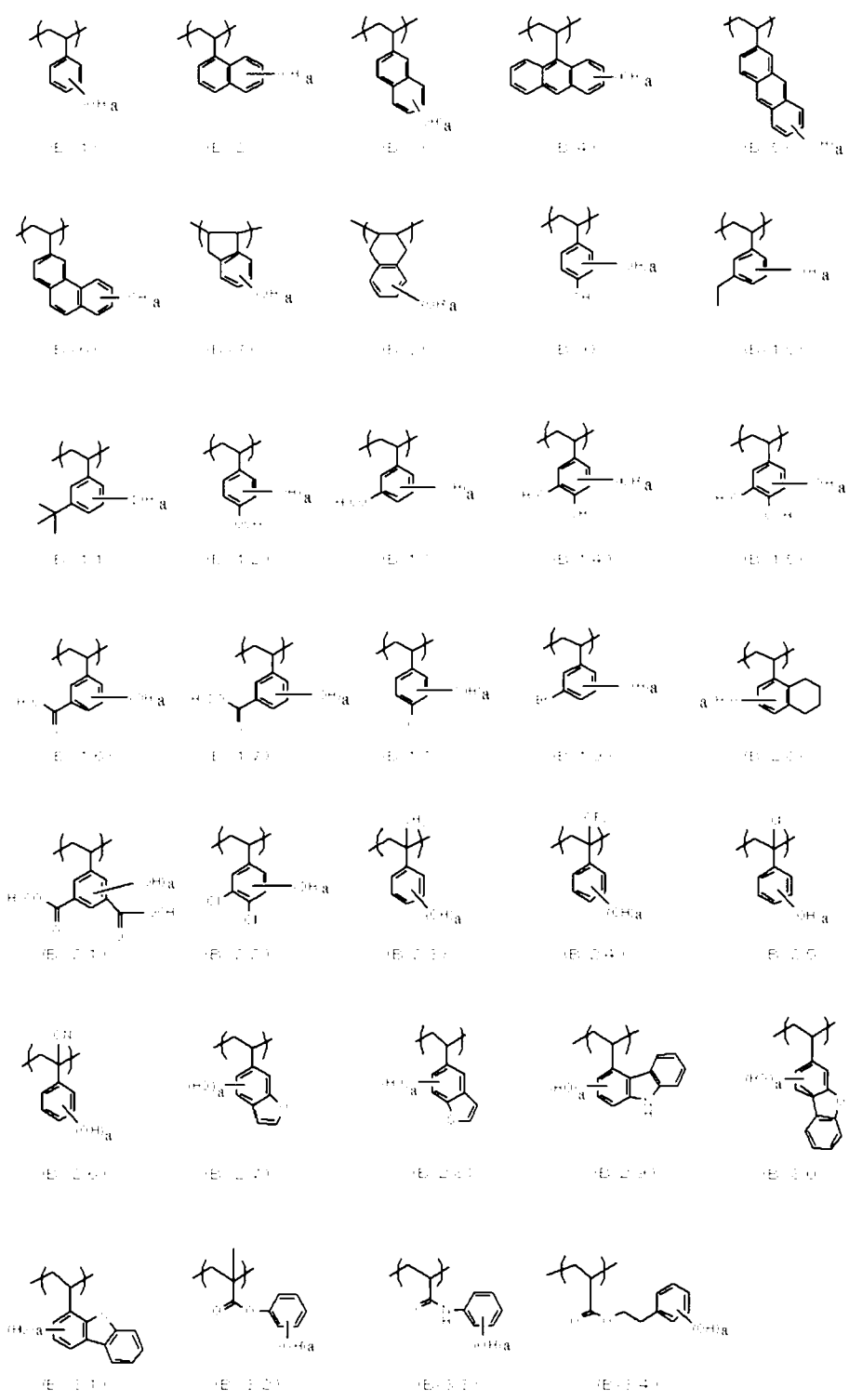
b 表示 0～（5-a）的整數。

【0185】 以下例示具有酸基的重複單元。式中，a 表示 1 或 2。

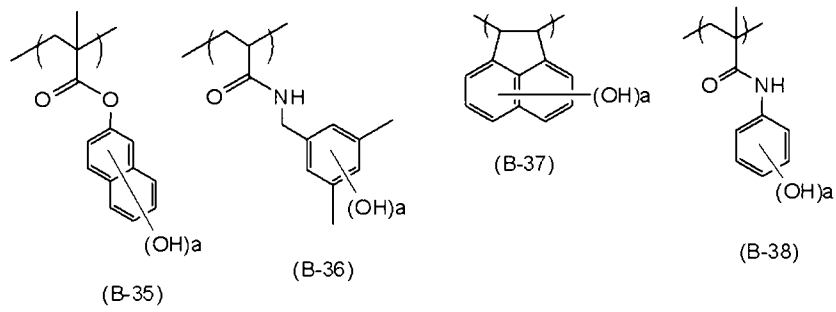
【0186】 [化 38]



【0187】 [化 39]

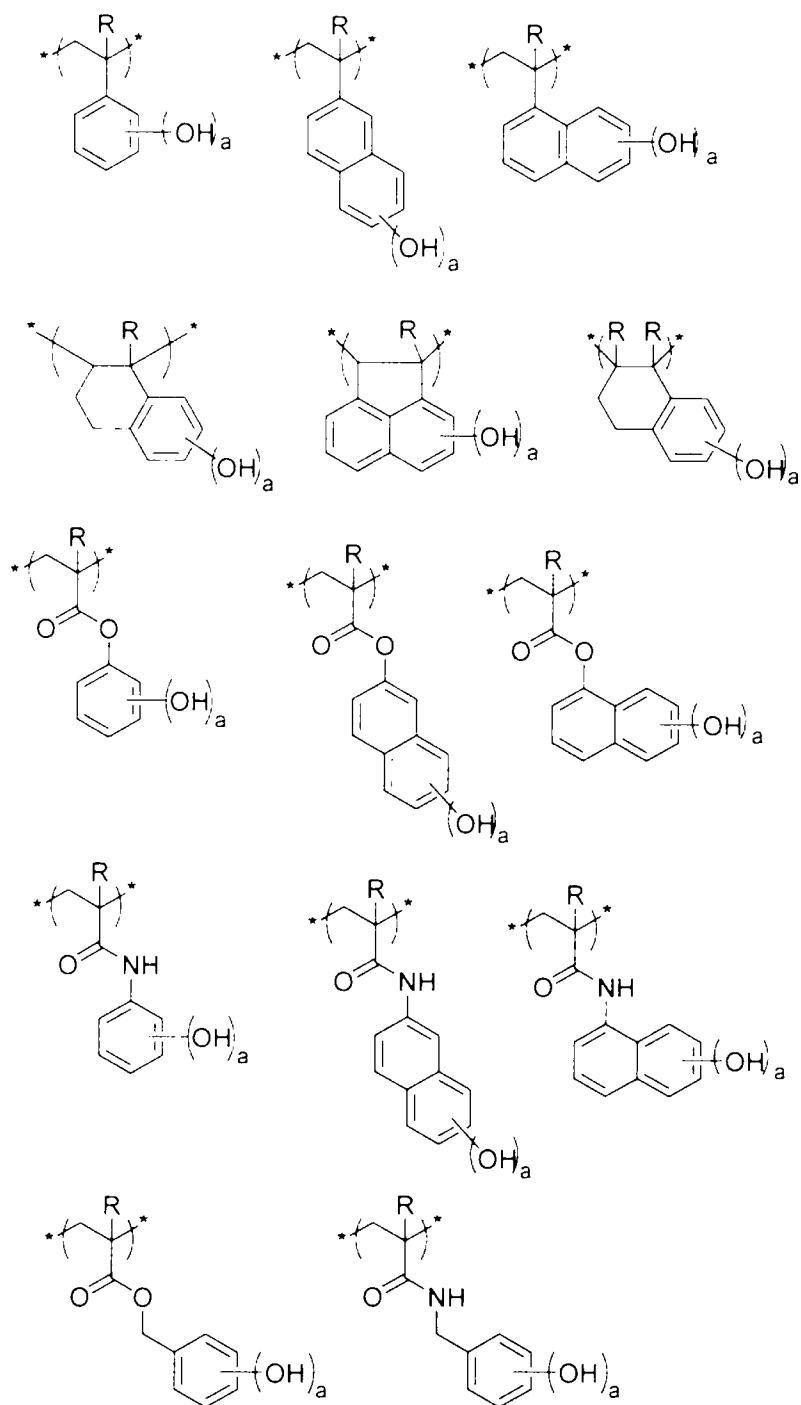


【0188】 [化 40]

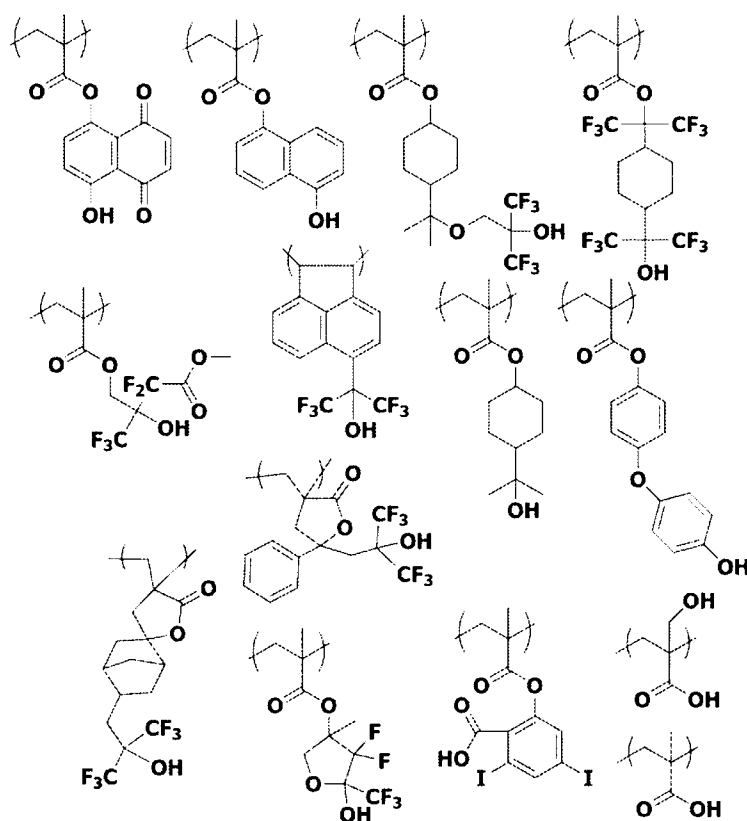


【0189】 再者，在所述重複單元中，較佳為以下具體記載的重複單元。式中， R 表示氫原子或甲基， a 表示 2 或 3。

【0190】 [化 41]



【0191】 [化 42]



【0192】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有酸基的重複單元的含量較佳為 10 莫耳%~70 莫耳%，更佳為 15 莫耳%~65 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%~60 莫耳%。

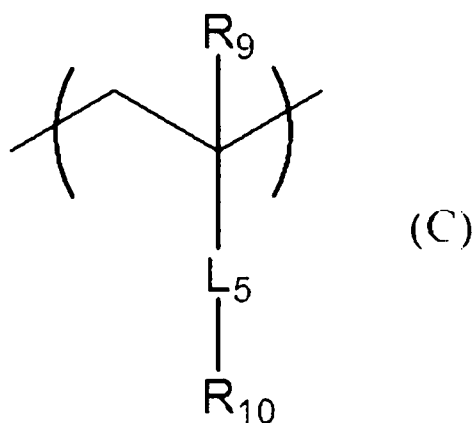
【0193】 （具有氟原子或碘原子的重複單元）

樹脂（A）除了所述＜具有酸分解性基的重複單元＞及＜具有酸基的重複單元＞以外，亦可含有具有氟原子或碘原子的重複單元。另外，此處所述的＜具有氟原子或碘原子的重複單元＞較佳為與後述的＜具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元＞及＜具有光酸產生基的重複單元＞等屬於 A 群組的其他種類的重複單元不同。

【0194】 作為具有氟原子或碘原子的重複單元，較佳為式（C）

所表示的重複單元。

【0195】 [化 43]



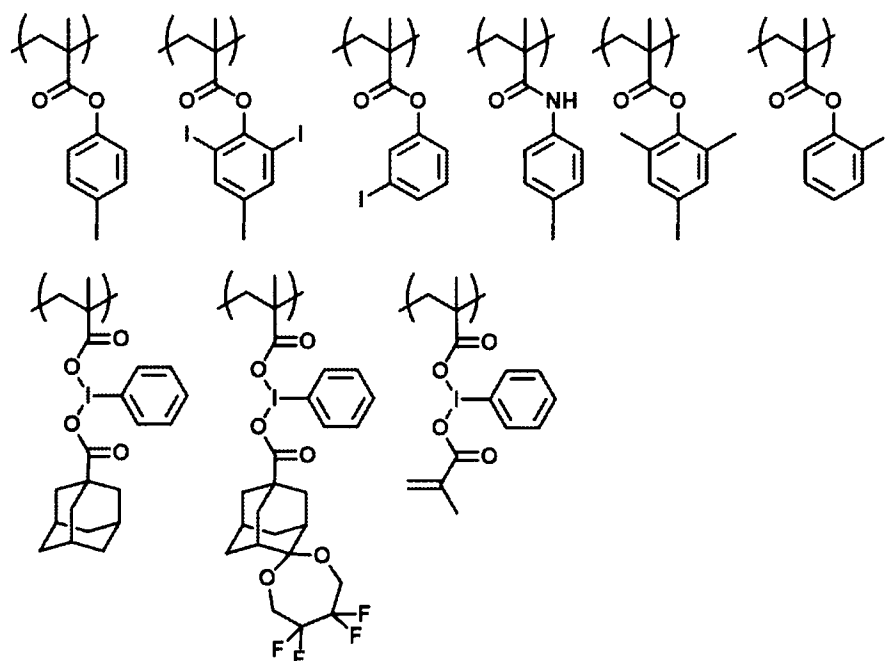
【0196】 L_5 表示單鍵或酯基。

R_9 表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的烷基。

R_{10} 表示氫原子、可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、或者將該些組合而成的基。

【0197】 以下例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0198】 [化 44]



【0199】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有氟原子或碘原子的重複單元的含量較佳為 0 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～40 莫耳%。

再者，如上所述，具有氟原子或碘原子的重複單元中不包含＜具有酸分解性基的重複單元＞及＜具有酸基的重複單元＞，因此所述具有氟原子或碘原子的重複單元的含量亦是指除了＜具有酸分解性基的重複單元＞及＜具有酸基的重複單元＞以外的具有氟原子或碘原子的重複單元的含量。

【0200】 樹脂（A）的重複單元中，相對於樹脂（A）的全部重複單元，含有氟原子及碘原子中的至少一者的重複單元的合計含量較佳為 20 莫耳%～100 莫耳%，更佳為 30 莫耳%～100 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%～100 莫耳%。

再者，作為含有氟原子及碘原子中的至少一者的重複單元，

例如可列舉具有氟原子或碘原子且具有酸分解性基的重複單元、具有氟原子或碘原子且具有酸基的重複單元、及具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0201】（具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元）

樹脂（A）亦可含有具有選自由內酯基、磺內酯基及碳酸酯基所組成的群組中的至少一種的重複單元（以下，亦總稱為「具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元」）。

具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元亦較佳為不具有六氟丙醇基等酸基。

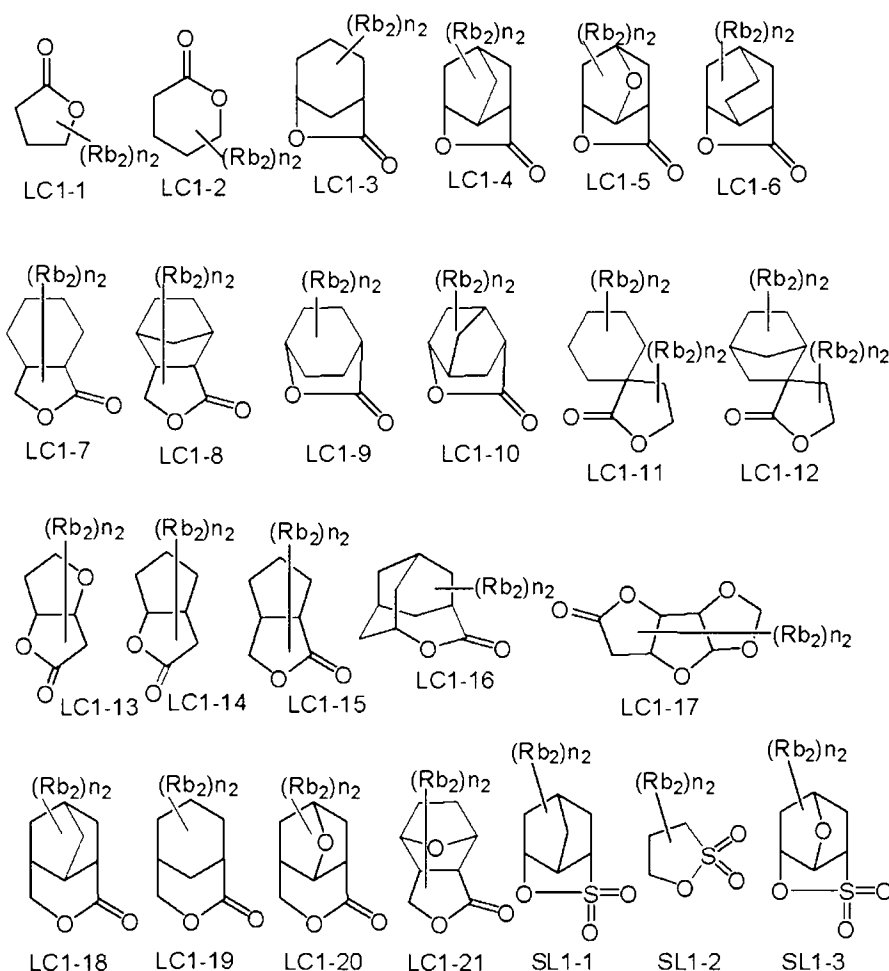
【0202】作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構即可。內酯結構或磺內酯結構較佳為 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構或 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構。其中，更佳為其他環結構以形成雙環結構或螺結構的形態於 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構中進行縮環而成者、或者其他環結構以形成雙環結構或螺結構的形態於 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構中進行縮環而成者。

樹脂（A）較佳為具有如下重複單元，所述重複單元具有自下述通式（LC1-1）～通式（LC1-21）中的任一者所表示的內酯結構、或者下述通式（SL1-1）～通式（SL1-3）中的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個以上的氫原子而成的內酯基或磺內酯基。

另外，內酯基或磺內酯基亦可與主鏈直接鍵結。例如，內酯

基或磺內酯基的環員原子亦可構成樹脂（A）的主鏈。

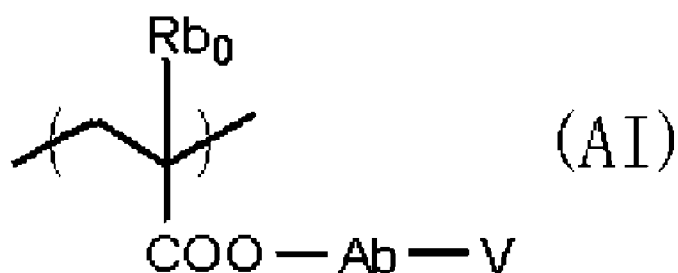
【0203】 [化 45]



【0204】 所述內酯結構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。 n_2 表示 0~4 的整數。於 n_2 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。

【0205】 作為含有具有通式 (LC1-1) ~ 通式 (LC1-21) 中的任一者所表示的內酯結構或通式 (SL1-1) ~ 通式 (SL1-3) 中的任一者所表示的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。

【0206】 [化 46]



【0207】 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、溴原子及碘原子等。 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。

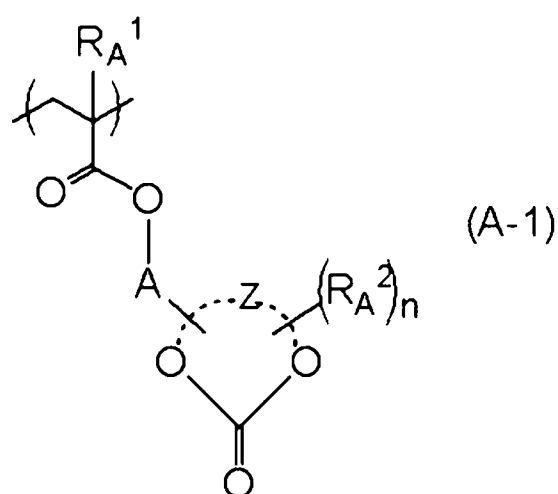
V 表示自通式 (LC1-1) ~ 通式 (LC1-21) 中的任一者所表示的內酯結構的環員原子中丟掉一個氫原子而成的基、或者自通式 (SL1-1) ~ 通式 (SL1-3) 中的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中丟掉一個氫原子而成的基。

【0208】 於在具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構體的情況下，可使用任意的光學異構體。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。

【0209】 作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。

作為具有環狀碳酸酯基的重複單元，較佳為下述通式 (A-1) 所表示的重複單元。

【0210】 [化 47]



【0211】 通式 (A-1) 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 R_A^2 可分別相同亦可不同。

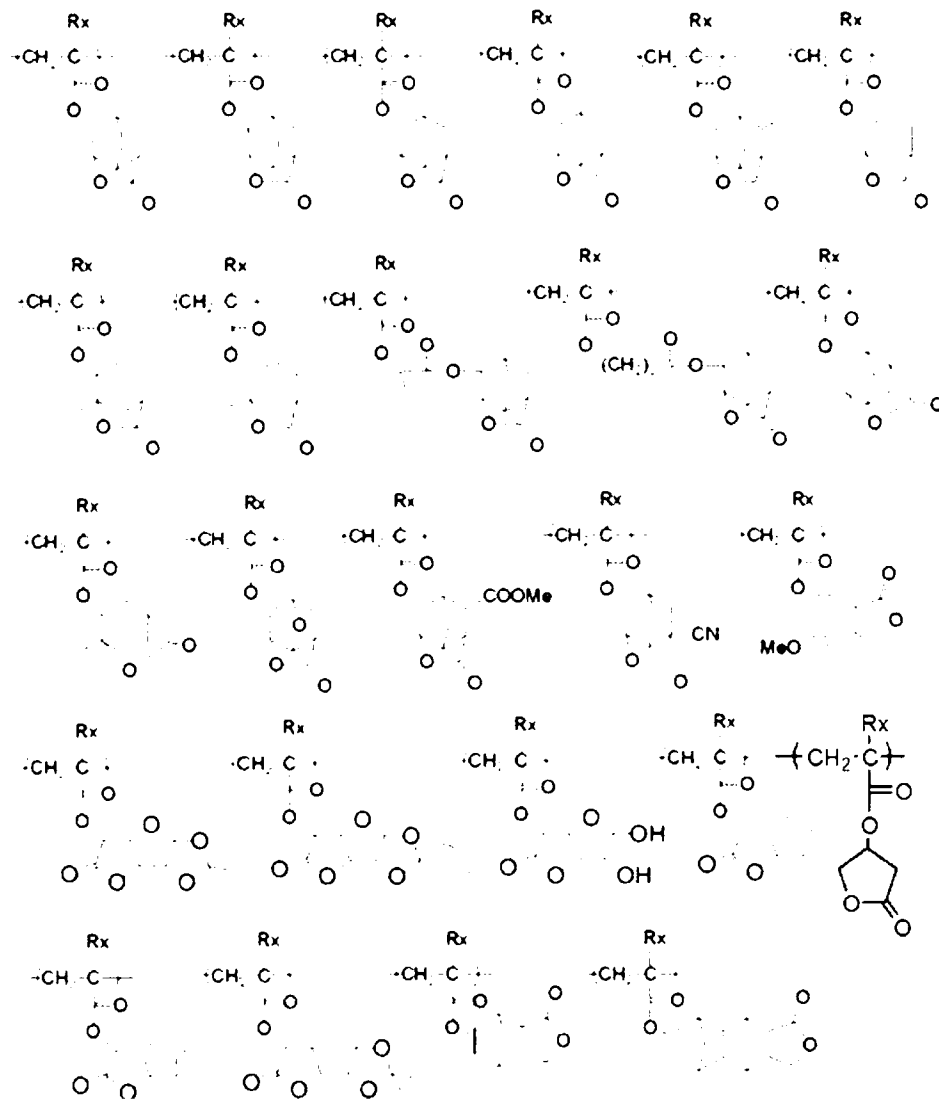
A 表示單鍵或二價連結基。作為所述二價連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或者將該些組合而成的二價基。

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。

【0212】 以下例示具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元。

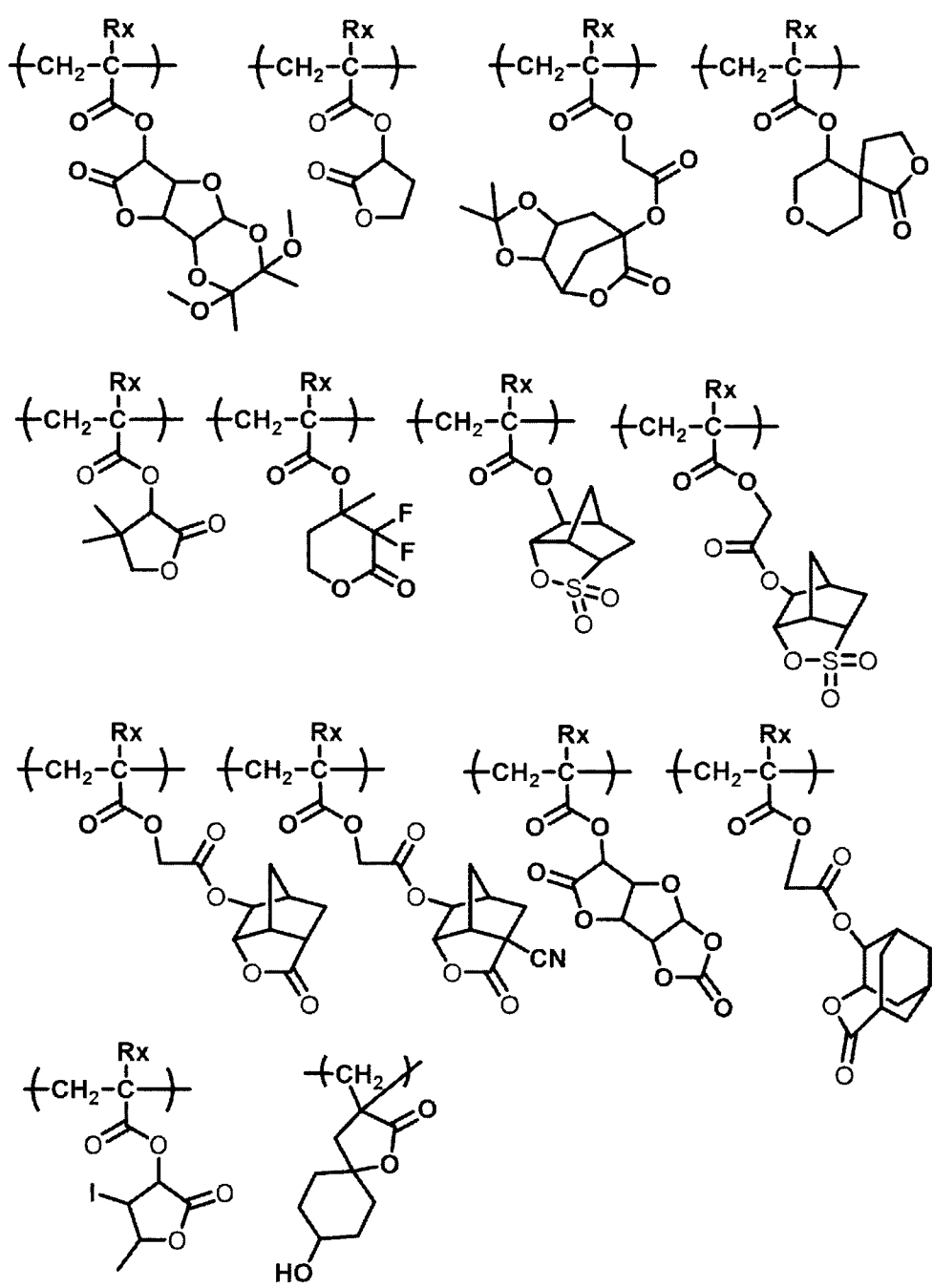
【0213】 [化 48]

(式中Rx為H、CH₃、CH₂OH或CF₃)



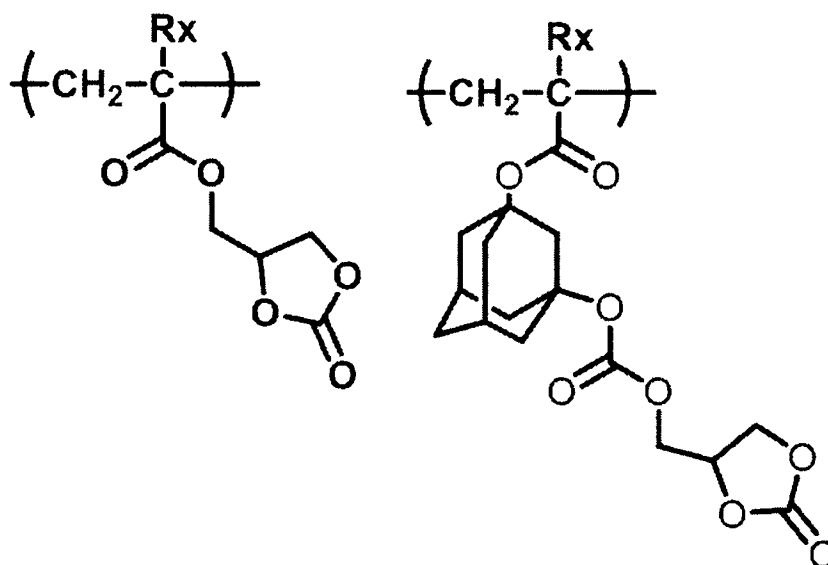
【0214】 [化 49]

(式中Rx為H、CH₃、CH₂OH或CF₃)



【0215】 [化 50]

(式中Rx為H、CH₃、CH₂OH或CF₃)



【0216】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～70 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～65 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～60 莫耳%。

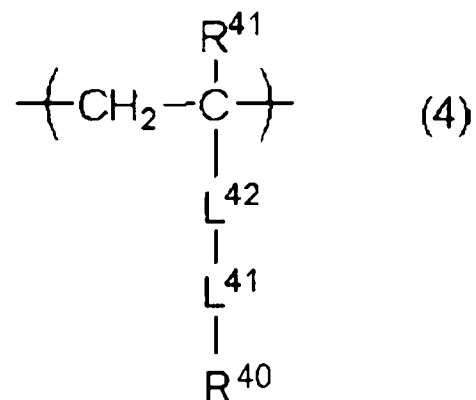
【0217】 （具有光酸產生基的重複單元）

樹脂（A）亦可含有具有藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的基（以下，亦稱為「光酸產生基」）的重複單元作為所述以外的重複單元。

該情況下，可認為所述具有光酸產生基的重複單元相當於後述的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」）。

作為所述重複單元，例如可列舉下述通式（4）所表示的重複單元。

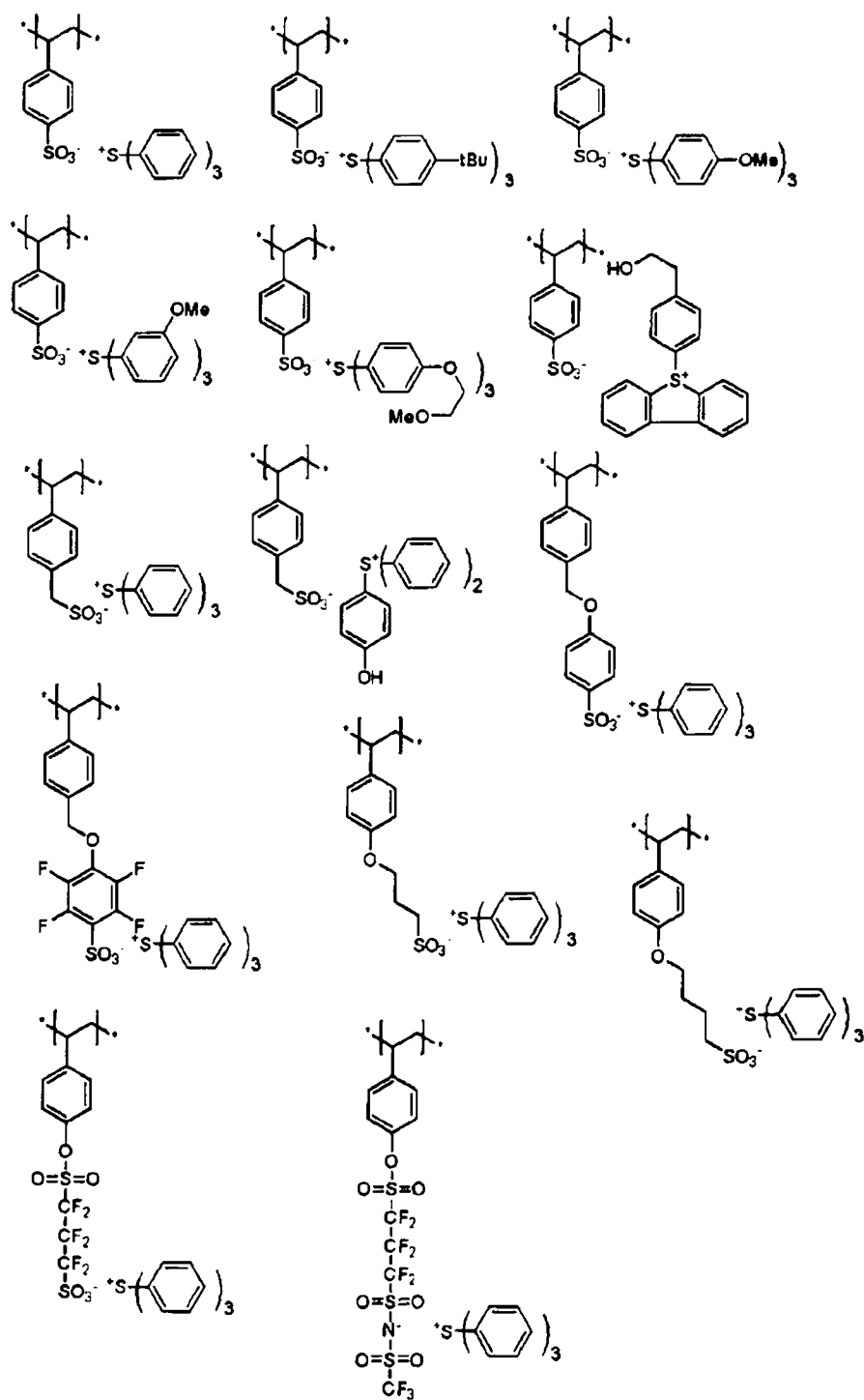
【0218】 [化 51]



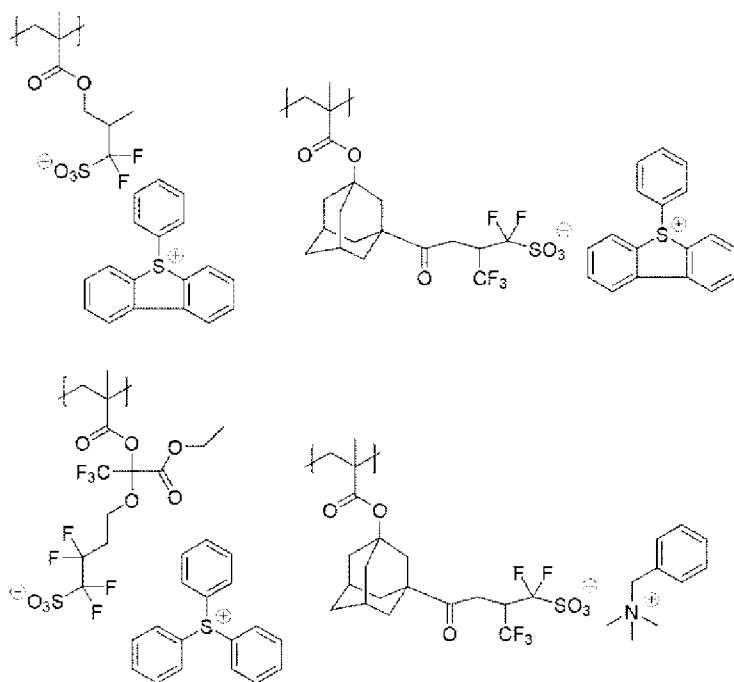
【0219】 R^{41} 表示氫原子或甲基。 L^{41} 表示單鍵或二價連結基。 L^{42} 表示二價連結基。 R^{40} 表示藉由光化射線或放射線的照射而分解並在側鏈產生酸的結構部位。

【0220】 以下例示具有光酸產生基的重複單元。

【0221】 [化 52]



【0222】 [化 53]



【0223】 除此以外，作為通式（4）所表示的重複單元，例如可列舉日本專利特開 2014-041327 號公報的段落[0094]～段落[0105]中記載的重複單元。

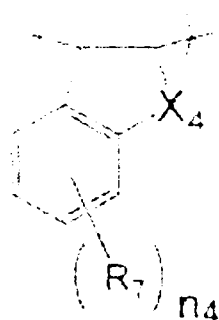
【0224】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有光酸產生基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～40 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～35 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～30 莫耳%。

【0225】 （通式（V-1）或下述通式（V-2）所表示的重複單元）

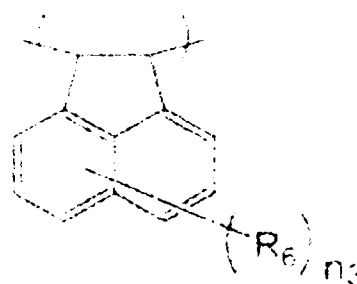
樹脂（A）亦可具有下述通式（V-1）或下述通式（V-2）所表示的重複單元。

下述通式（V-1）及下述通式（V-2）所表示的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

【0226】 [化 54]



(V-1)



(V-2)

【0227】 式中，

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

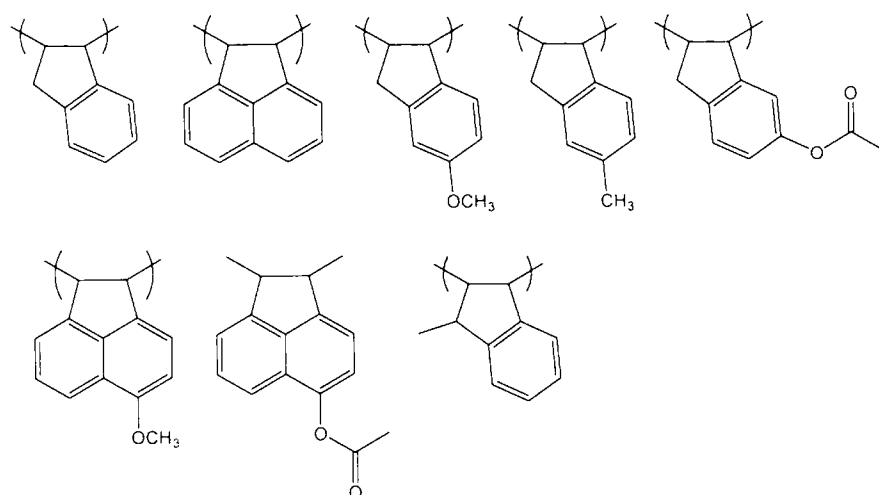
n_3 表示 0~6 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

X_4 為亞甲基、氧原子或硫原子。

以下例示通式（V-1）或通式（V-2）所表示的重複單元。

【0228】 [化 55]



【0229】（用於降低主鏈的運動性的重複單元）

就可抑制產生酸的過度擴散或顯影時的圖案倒塌的觀點而言，樹脂（A）較佳為玻璃轉移溫度（ T_g ）高者。 T_g 較佳為大於 90°C ，更佳為大於 100°C ，進而佳為大於 110°C ，尤佳為大於 125°C 。再者，過高的 T_g 化會導致於顯影液中的溶解速度降低，因此 T_g 較佳為 400°C 以下，更佳為 350°C 以下。

再者，本說明書中，樹脂（A）等的聚合物的玻璃轉移溫度（ T_g ）藉由以下的方法計算出。首先，藉由 Bicerano 法分別計算出僅由聚合物中所含的各重複單元構成的均聚物的 T_g 。以後，將計算出的 T_g 稱為「重複單元的 T_g 」。其次，計算出各重複單元相對於聚合物中的全部重複單元的質量比例（%）。其次，使用 Fox 的式（記載於「材料快報（Materials Letters）」62（2008）3152 等中），計算出各質量比例中的 T_g ，將該些進行總和，設為聚合物的 T_g （ $^\circ\text{C}$ ）。

Bicerano 法記載於「聚合物性能預測（Prediction of polymer

properties)」，馬塞爾·德克爾公司(Marcel Dekker Inc)，紐約(New York) (1993) 等中。另外，基於 Bicerano 法的 T_g 的計算可使用聚合物的物性概算軟體 MDL 聚合物 (Polymer) (MDL 信息系統公司 (MDL Information Systems, Inc.)) 來進行。

【0230】 為了增大樹脂 (A) 的 T_g (較佳為使 T_g 超過 90°C)，較佳為使樹脂 (A) 的主鏈的運動性降低。降低樹脂 (A) 的主鏈的運動性的方法可列舉以下的 (a) ~ (e) 的方法。

- (a) 向主鏈中導入體積大的取代基
- (b) 向主鏈中導入多個取代基
- (c) 向主鏈附近導入誘發樹脂 (A) 間的相互作用的取代基
- (d) 以環狀結構形成主鏈
- (e) 環狀結構與主鏈的連結

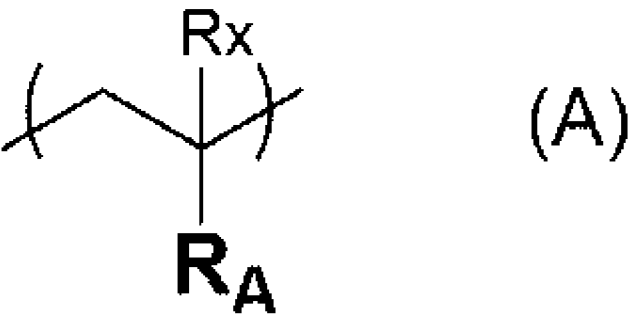
再者，樹脂 (A) 較佳為具有均聚物的 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元。

再者，均聚物的 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元的種類並無特別限制，只要是藉由 Bicerano 法計算出的均聚物的 T_g 為 130°C 以上的重複單元即可。再者，根據後述的式 (A) ~ 式 (E) 所表示的重複單元中的官能基的種類，相當於均聚物的 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元。

【0231】 (式 (A) 所表示的重複單元)

作為所述 (a) 的具體的達成方法的一例，可列舉在樹脂 (A) 中導入式 (A) 所表示的重複單元的方法。

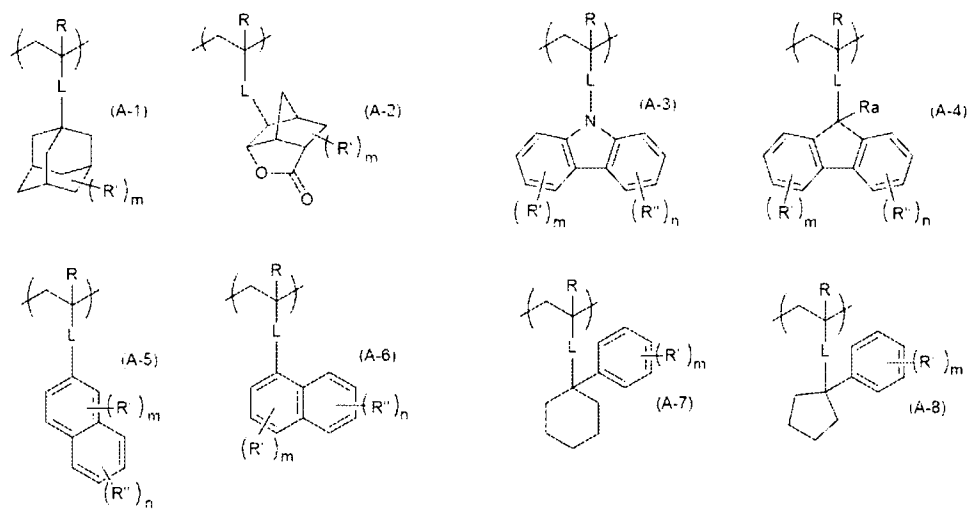
【0232】 [化 56]



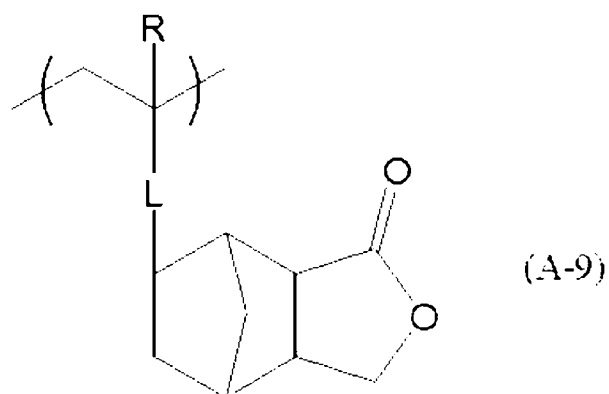
【0233】 式(A)中， R_A 表示具有多環結構的基。 R_x 表示氫原子、甲基或乙基。所謂具有多環結構的基是指具有多個環結構的基，多個環結構可縮合亦可不縮合。

作為式(A)所表示的重複單元的具體例，可列舉下述重複單元。

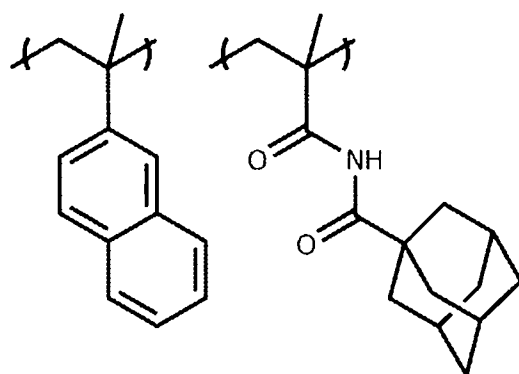
【0234】 [化 57]



【0235】 [化 58]



【0236】 [化 59]



【0237】 所述式中，R 表示氫原子、甲基或乙基。

R_a 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、經基、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_a 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。

另外，R' 及 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（ $-\text{OCOR}'''$ 或 $-\text{COOR}'''$ ： R''' 為碳數 1~20 的烷基或氟化烷基）或羧基。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' 及 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。

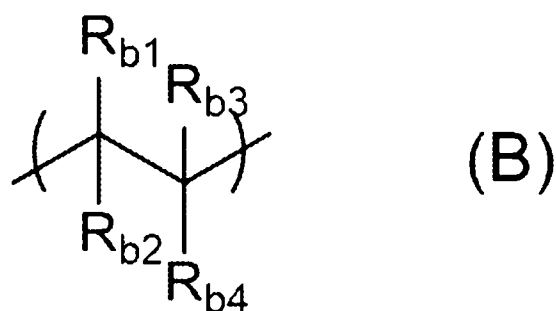
L 表示單鍵或二價連結基。作為二價連結基，例如可列舉 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、以及該些的多個連結而成的連結基等。

m 及 n 分別獨立地表示 0 以上的整數。 m 及 n 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。

【0238】（式（B）所表示的重複單元）

作為所述（b）的具體的達成方法的一例，可列舉在樹脂（A）中導入式（B）所表示的重複單元的方法。

【0239】 [化 60]



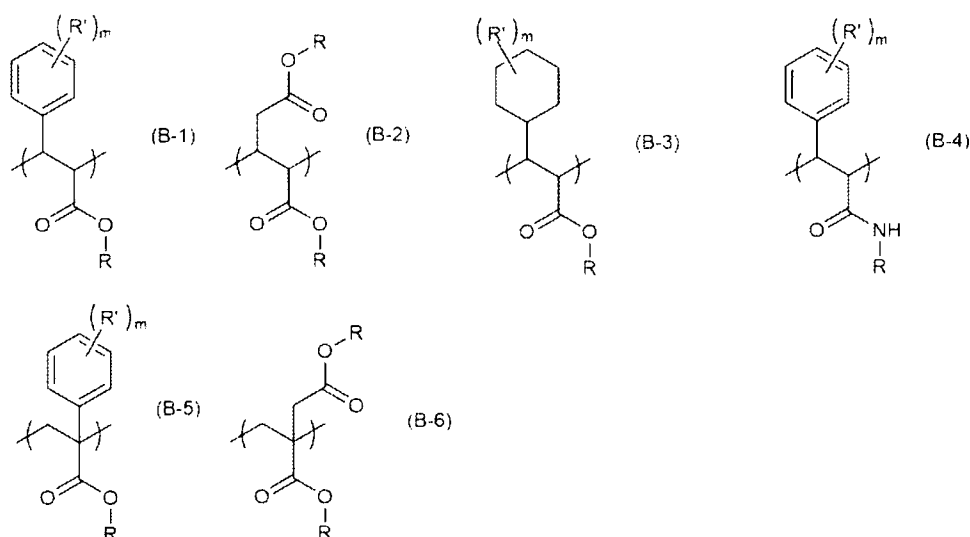
【0240】 式（B）中， $\text{R}_{b1} \sim \text{R}_{b4}$ 分別獨立地表示氫原子或有機基， $\text{R}_{b1} \sim \text{R}_{b4}$ 中的至少兩個以上表示有機基。

另外，於有機基的至少一個為於重複單元中的主鏈直接連結有環結構的基的情況下，其他有機基的種類並無特別限制。

另外，於有機基的任一者均並非為於重複單元中的主鏈直接連結有環結構的基的情況下，有機基的至少兩個以上為除了氫原子以外的構成原子的數量為 3 個以上的取代基。

【0241】 作為式（B）所表示的重複單元的具體例，可列舉下述重複單元。

【0242】 [化 61]



【0243】 所述式中，R 分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，可列舉可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等有機基。

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、鹵氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基（-OCOR''

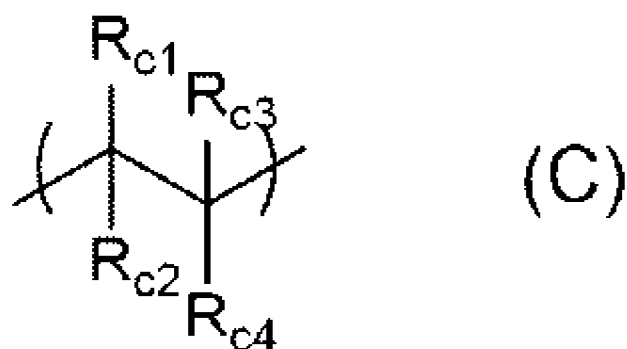
或-COOR"：R"為碳數 1～20 的烷基或氟化烷基）或羧基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，R'所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

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。

【0244】（式（C）所表示的重複單元）

作為所述（c）的具體的達成方法的一例，可列舉在樹脂（A）中導入式（C）所表示的重複單元的方法。

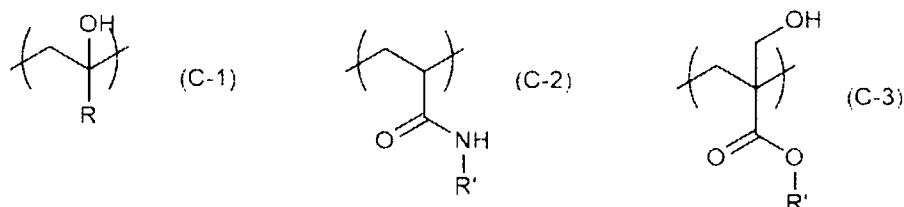
【0245】 [化 62]



【0246】 式（C）中， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 分別獨立地表示氫原子或有機基， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 中的至少一個為自主鏈碳起在原子數 3 以內具有氫鍵性的氫原子的基。其中，較佳為在誘發樹脂（A）的主鏈間的相互作用的基礎上，在原子數 2 以內（更靠主鏈附近側）具有氫鍵性的氫原子。

【0247】 作為式（C）所表示的重複單元的具體例，可列舉下述重複單元。

【0248】 [化 63]



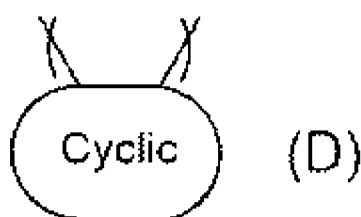
【0249】 所述式中，R 表示有機基。作為有機基，可列舉可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基及酯基（-OCOR 或 -COOR：R 為碳數 1～20 的烷基或氟化烷基）等。

R'表示氫原子或有機基。作為有機基，可列舉烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等有機基。再者，有機基中的氫原子亦可經氟原子或碘原子取代。

【0250】 （式（D）所表示的重複單元）

作為所述（d）的具體的達成方法的一例，可列舉在樹脂（A）中導入式（D）所表示的重複單元的方法。

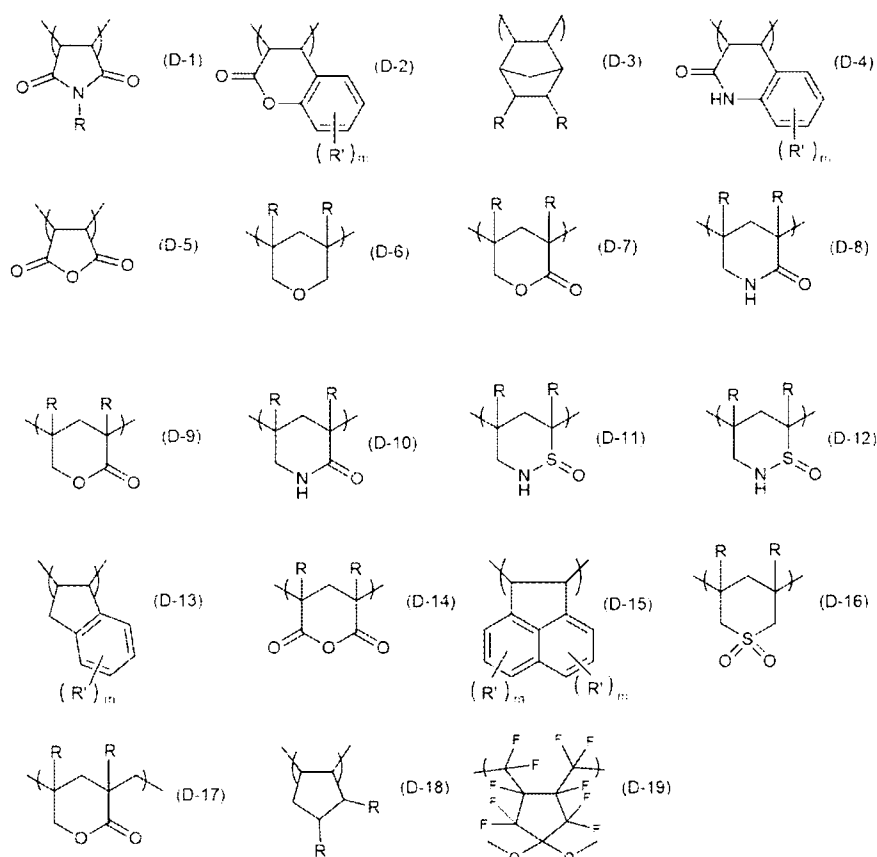
【0251】 [化 64]



【0252】 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。

【0253】 作為式 (D) 所表示的重複單元的具體例，可列舉下述重複單元。

【0254】 [化 65]



【0255】 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。

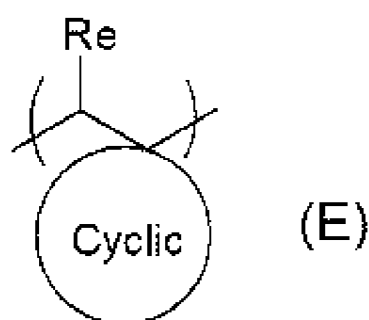
所述式中，**R'**分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、鹼氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基（**-OCOR''**或**-COOR''**；**R''**為碳數 1~20 的烷基或氟化烷基）或羧基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，**R'**所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

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。

【0256】（式（E）所表示的重複單元）

作為所述（e）的具體的達成方法的一例，可列舉在樹脂（A）中導入式（E）所表示的重複單元的方法。

【0257】 [化 66]



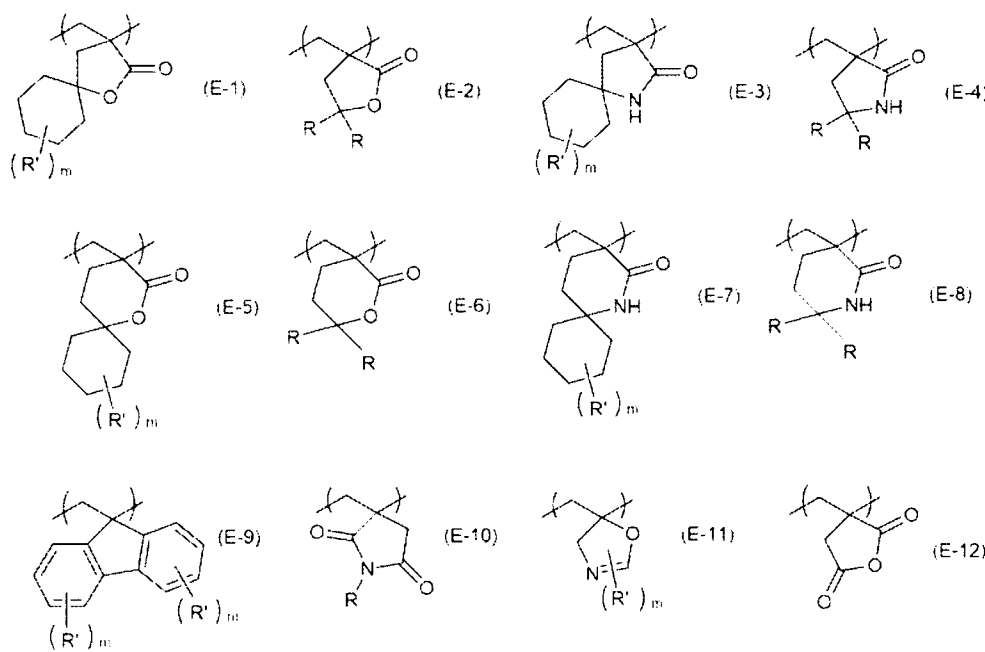
【0258】 式（E）中，**Re** 分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，可列舉可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及

烯基等。

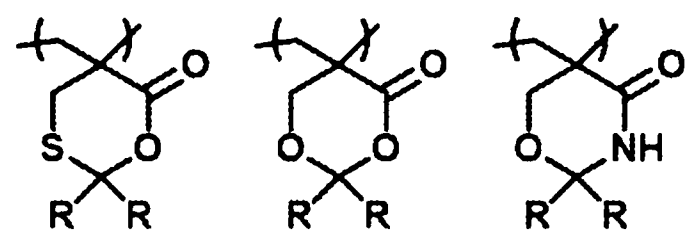
「Cyclic」是包含主鏈的碳原子的環狀基。環狀基中所含的原子數並無特別限制。

【0259】 作為式（E）所表示的重複單元的具體例，可列舉下述重複單元。

【0260】 [化 67]



【0261】 [化 68]



【0262】 所述式中，R 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、
第99頁，共 172 頁(發明說明書)

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（ $-\text{OCOR}''$ 或 $-\text{COOR}''$ ； R'' 為碳數 1~20 的烷基或氟化烷基）或羧基。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（ $-\text{OCOR}''$ 或 $-\text{COOR}''$ ； R'' 為碳數 1~20 的烷基或氟化烷基）或羧基。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，與相同的碳原子鍵結的兩個 R 亦可彼此鍵結而形成環。

式（E-2）、式（E-4）、式（E-6）及式（E-8）中，兩個 R 亦可共同地形成「 $=\text{O}$ 」。

【0263】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，式（E）所表示的重複單元的含量較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限值，較佳為 60 莫耳%以下，更佳為 55 莫耳%以下。

【0264】 （具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基的重複單元）

樹脂（A）亦可含有具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、

經基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基的重複單元。

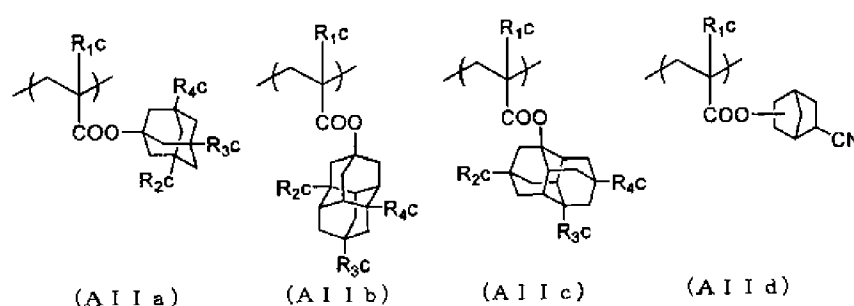
作為樹脂（A）所含有的具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元，可列舉所述＜具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元＞中說明的重複單元。較佳的含量亦如所述＜具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元＞中說明般。

【0265】 樹脂（A）亦可含有具有經基或氰基的重複單元。藉此，基板密接性、顯影液親和性提高。

具有經基或氰基的重複單元較佳為具有經經基或氰基取代的脂環烴結構的重複單元。

具有經基或氰基的重複單元較佳為不具有酸分解性基。作為具有經基或氰基的重複單元，可列舉下述通式（AIIa）～通式（AII d）所表示的重複單元。

【0266】 [化 69]



【0267】 通式（AIIa）～通式（AII d）中，

R_{1c} 表示氫原子、甲基、三氟甲基或經基甲基。

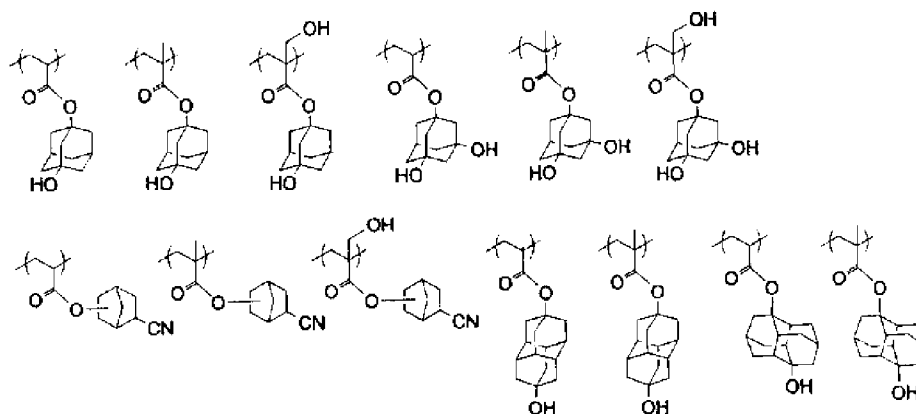
$R_{2c} \sim R_{4c}$ 分別獨立地表示氫原子、經基或氰基。其中， R_{2c}

～ R_{4c} 中的至少一個表示羥基或氰基。較佳為 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的一個或兩個為羥基，其餘為氫原子。更佳為 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的兩個為羥基，其餘為氫原子。

【0268】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有羥基或氰基的重複單元的含量較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限值，較佳為 60 莫耳%以下，更佳為 55 莫耳%以下，進而佳為 50 莫耳%以下。

【0269】 以下列舉具有羥基或氰基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些。

【0270】 [化 70]



【0271】 樹脂（A）亦可含有具有鹼可溶性基的重複單元。

作為鹼可溶性基，可列舉羧基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、雙磺醯亞胺基、 α 位經拉電子性基取代的脂肪族醇基（例如六氟異丙醇基），較佳為羧基。藉由樹脂（A）含有具有鹼可溶性基的重複

單元，接觸孔用途中的解析性增加。

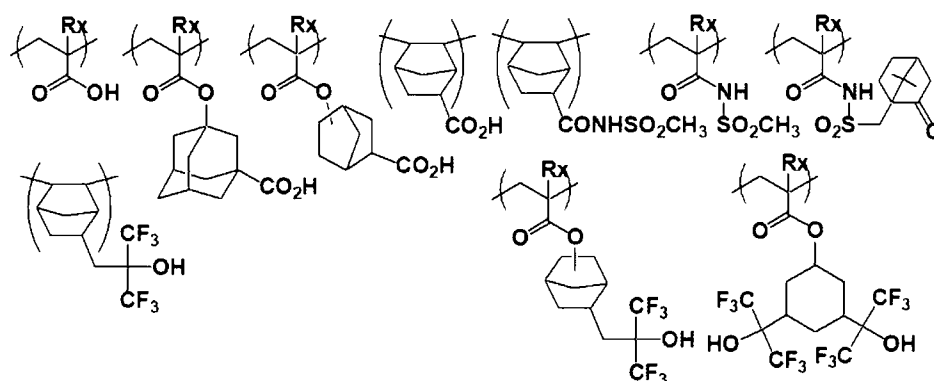
作為具有鹼可溶性基的重複單元，可列舉來源於丙烯酸及甲基丙烯酸的重複單元之類的於樹脂的主鏈直接鍵結有鹼可溶性基的重複單元、或者經由連結基於樹脂的主鏈鍵結有鹼可溶性基的重複單元。再者，連結基亦可具有單環或多環的環狀烴結構。

作為具有鹼可溶性基的重複單元，較佳為來源於丙烯酸或甲基丙烯酸的重複單元。

【0272】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有鹼可溶性基的重複單元的含量較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 3 莫耳%以上，進而佳為 5 莫耳%以上。作為其上限值，較佳為 20 莫耳%以下，更佳為 15 莫耳%以下，進而佳為 10 莫耳%以下。

【0273】 以下示出具有鹼可溶性基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。具體例中， R_x 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。

【0274】 [化 71]



【0275】 作為具有選自內酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至

少一種基的重複單元，較佳為具有選自內酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少兩個的重複單元，更佳為具有氰基與內酯基的重複單元，進而佳為具有於通式（LC1-4）所表示的內酯結構上取代有氰基的結構的重複單元。

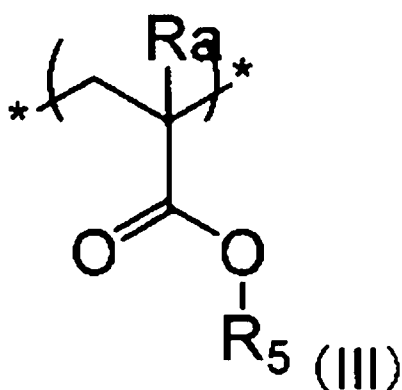
【0276】（具有脂環烴結構、不顯示酸分解性的重複單元）

樹脂（A）亦可含有具有脂環烴結構、不顯示酸分解性的重複單元。藉此，可減少液浸曝光時低分子成分從抗蝕劑膜向液浸液中的溶出。作為所述重複單元，例如可列舉源自(甲基)丙烯酸1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸二金剛烷酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯或(甲基)丙烯酸環己酯的重複單元等。

【0277】（不具有羥基及氰基的任一者的通式（III）所表示的重複單元）

樹脂（A）亦可含有不具有羥基及氰基的任一者的通式（III）所表示的重複單元。

【0278】 [化 72]



【0279】 通式 (III) 中， R_5 表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基的任一者的烴基。

R_a 表示氫原子、烷基或 $-CH_2-O-R_{a2}$ 基。式中， R_{a2} 表示氫原子、烷基或醯基。

【0280】 R_5 所具有的環狀結構包括單環式烴基及多環式烴基。作為單環式烴基，例如可列舉碳數 3~12（更佳為碳數 3~7）的環烷基、或碳數 3~12 的環烯基。

【0281】 作為多環式烴基，可列舉環集合烴基及交聯環式烴基。作為交聯環式烴基，可列舉二環式烴環、三環式烴環及四環式烴環等。另外，作為交聯環式烴環，亦包含 5 員~8 員環烷烴環縮合了多個而成的稠環。

作為交聯環式烴基，較佳為降冰片基、金剛烷基、雙環辛基或三環[5,2,1,0^{2,6}]癸基，更佳為降冰片基或金剛烷基。

【0282】 脂環式烴基可具有取代基，作為取代基，可列舉鹵素原子、烷基、經保護基保護的烴基、以及經保護基保護的胺基。

作為鹵素原子，較佳為溴原子、氯原子或氟原子。

作為烷基，較佳為甲基、乙基、丁基或第三丁基。所述烷基亦可進而具有取代基，作為取代基，可列舉鹵素原子、烷基、經保護基保護的烴基、或者經保護基保護的胺基。

【0283】 作為保護基，例如可列舉烷基、環烷基、芳烷基、經取代的甲基、經取代的乙基、烷氧基羰基及芳烷氧基羰基。

作為烷基，較佳為碳數 1~4 的烷基。

作為經取代的甲基，較佳為甲氧基甲基、甲氧基硫代甲基、苄氧基甲基、第三丁氧基甲基或 2-甲氧基乙氧基甲基。

作為經取代的乙基，較佳為 1-乙氧基乙基或 1-甲基-1-甲氧基乙基。

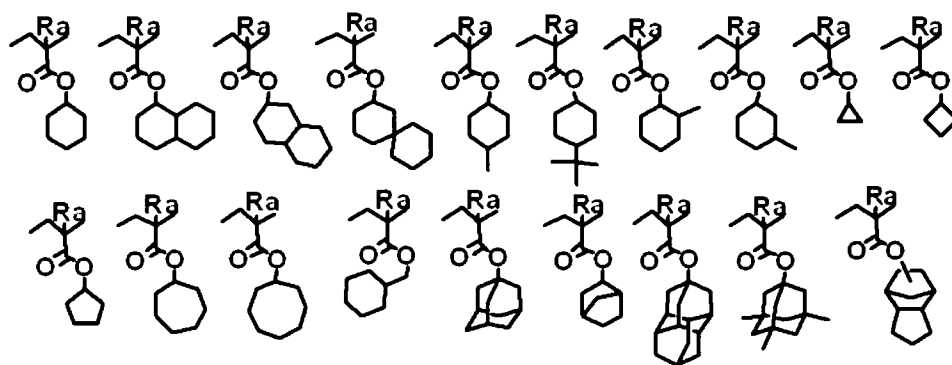
作為醯基，較佳為甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基及三甲基乙醯基等碳數 1~6 的脂肪族醯基。

作為烷氧基羰基，較佳為碳數 1~4 的烷氧基羰基。

【0284】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，不具有羥基及氰基的任一者的通式（III）所表示的重複單元的含量較佳為 0 莫耳%~40 莫耳%，更佳為 0 莫耳%~20 莫耳%。

以下列舉通式（III）所表示的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些。式中，Ra 表示 H、CH₃、CH₂OH 或 CF₃。

【0285】 [化 73]



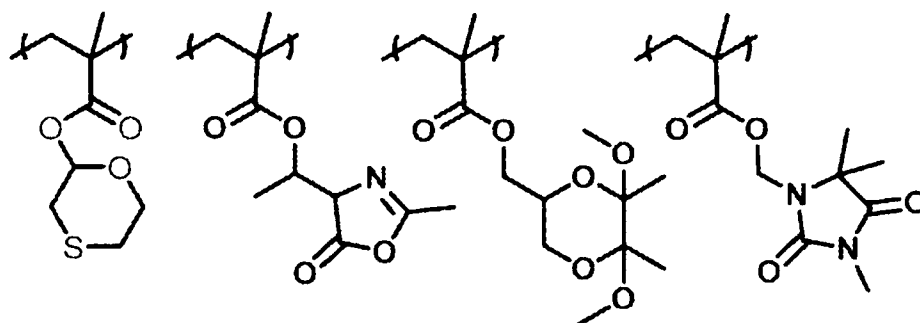
【0286】 （其他重複單元）

進而，樹脂（A）亦可具有所述重複單元以外的重複單元。

例如樹脂(A)亦可包含選自由具有氧硫雜環己烷(oxathiane)環基的重複單元、具有噁唑啉酮(oxazolone)環基的重複單元、具有二噁烷環基的重複單元、以及具有乙內醯脲環基的重複單元所組成的群組中的重複單元。

以下例示所述重複單元。

【0287】 [化 74]



【0288】 樹脂(A)除了所述重複結構單元以外，亦可為了調節耐乾式蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密接性、抗蝕劑輪廓、解析力、耐熱性及感度等而具有各種重複結構單元。

【0289】 作為樹脂(A)，亦較佳為(尤其是於組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下)重複單元全部由(甲基)丙烯酸酯系重複單元構成。該情況下，可使用重複單元全部為甲基丙烯酸酯系重複單元者、重複單元全部為丙烯酸酯系重複單元者、重複單元全部由甲基丙烯酸酯系重複單元與丙烯酸酯系重複單元構成者中的任一者，較佳為丙烯酸酯系重複單元為全部重複單元的 50 莫耳%以下。

【0290】 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 5,000～15,000。藉由將樹脂（A）的重量平均分子量設為 1,000～200,000，可進一步抑制耐熱性及耐乾式蝕刻性的劣化。另外，亦可進一步抑制顯影性的劣化及黏度變高而製膜性劣化的情況。

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更優異，進而抗蝕劑圖案的側壁更平滑，粗糙度性能亦更優異。

【0291】 本發明的組成物中，相對於組成物的總固體成分，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%。

再者，所謂固體成分是指去除組成物中的溶劑後的成分，若為溶劑以外的成分，則即使是液狀成分，亦視為固體成分。

另外，樹脂（A）可使用一種，亦可併用多種。

【0292】 <其他光酸產生劑>

抗蝕劑組成物亦可含有不相當於特定化合物的其他光酸產生劑（不相當於特定化合物的藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物）。其他光酸產生劑是藉由曝光（較佳為 EUV 光及/或 ArF 的曝光）而產生酸的化合物。

其他光酸產生劑可為低分子化合物的形態，亦可為併入至聚

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併入至聚合物的一部分中的形態。

於其他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。

於其他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，較佳為光酸產生劑為低分子化合物的形態。

其他光酸產生劑並無特別限定，其中，較佳為產生有機酸的化合物，作為所述有機酸，可同樣地列舉作為可產生特定化合物的有機酸而說明的有機酸。

【0293】 作為其他光酸產生劑，例如可列舉「 M^+X^- 」所表示的化合物（鎔鹽）。

於「 M^+X^- 」所表示的化合物中， X^- 表示有機陰離子。

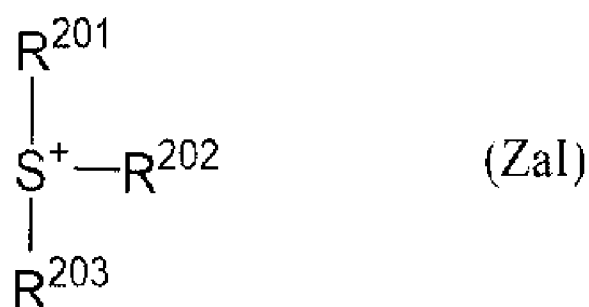
「 M^+X^- 」中的 X^- 可同樣地使用有關特定化合物中的通式（1）所說明的 X^- 所表示的有機陰離子。

於「 M^+X^- 」所表示的化合物中， M^+ 表示有機陽離子。

所述有機陽離子分別獨立地較佳為通式（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））。

其中，通式（ZaI）所表示的陽離子與特定化合物（通式（1）～通式（3）所表示的化合物）中的陽離子（ X^- 以外的部分）不同。

【0294】 [化 75]



【0295】 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， $R^{201} \sim R^{203}$ 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 $R^{201} \sim R^{203}$ 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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0296】 作為通式（ZaI）中的陽離子，例如可列舉後述的陽離子（ZaI-1）。

【0297】 陽離子（ZaI-1）是所述通式（ZaI）的 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的至少一個為芳基的芳基銻陽離子。

芳基銻陽離子可為 $R^{201} \sim R^{203}$ 全部為芳基，亦可為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的一部分為芳基，剩餘為烷基或環烷基。

另外， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一個為芳基， $R^{201} \sim R^{203}$ 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 $R^{201} \sim R^{203}$ 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/或羰基取代的伸烷基（例如伸丁基、伸戊基或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）。

作為芳基銻陽離子，例如可列舉：三芳基銻陽離子、二芳基烷基銻陽離子、芳基二烷基銻陽離子、二芳基環烷基銻陽離子及芳基二環烷基銻陽離子。

【0298】 芳基銻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、吡啶殘基、苯並呋喃殘基及苯並噻吩殘基等。於芳基銻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。

芳基銻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。

【0299】 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 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。

【0300】 於抗蝕劑組成物中含有其他光酸產生劑的情況下，其含

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 0.5 質量%以上，更佳為 1 質量%以上，進而佳為 2 質量%以上。另外，所述含量較佳為 40 質量%以下，更佳為 35 質量%以下，進而佳為 30 質量%以下。

光酸產生劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0301】 <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、內酯及碳酸仲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。

【0302】 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。

【0303】 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)。

【0304】 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。

【0305】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。

【0306】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。

【0307】 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。

【0308】 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℃）或碳酸仲丙酯（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。

【0309】 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。

【0310】 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。

【0311】 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。

【0312】 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%。

【0313】 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。

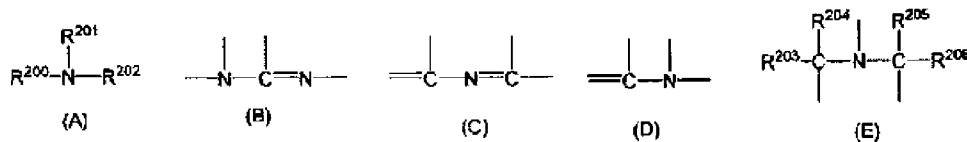
【0314】 <酸擴散控制劑>

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。

【0315】 [化 76]



【0316】 通式 (A) 及通式 (E) 中，R²⁰⁰、R²⁰¹ 及 R²⁰² 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，R²⁰¹ 與 R²⁰² 亦可彼此鍵結而形成環。

【0317】 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。

R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵ 及 R²⁰⁶ 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。

【0318】 作為鹼性化合物，較佳為胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、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、氫氧化鎘結構、羧酸鎘鹽結構、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。

【0319】 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。作為具有氫氧化銻結構的化合物，例如可列舉：三芳基氫氧化銻、苯甲醯甲基氫氧化銻及具有 2-氧代烷基的氫氧化銻等。具體而言，可列舉：三苯基氫氧化銻、三(第三丁基苯基)氫氧化銻、雙(第三丁基苯基)氫氧化銻、苯甲醯甲基氫氧化噻吩銻及 2-氧代丙基氫氧化噻吩銻等。具有羧酸銻鹽結構的化合物是具有氫氧化銻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「 $(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}(-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{CH}_3)$ 」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。

【0320】 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。

【0321】 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乙烷基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、或氧丙烷基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ），更佳為氧乙烷基。

【0322】 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。氧伸烷基中亦較佳為氧乙烷基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、或氧丙烷基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ），更佳為氧乙烷基。

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、鹵基及芳香環基等。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。

【0323】 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。

【0324】 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乙烯基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、或氧丙烯基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ），更佳為氧乙炔基。

【0325】 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。

【0326】（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。

【0327】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。

【0328】 [化 77]



【0329】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。

【0330】 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。

【0331】 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。

【0332】 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。

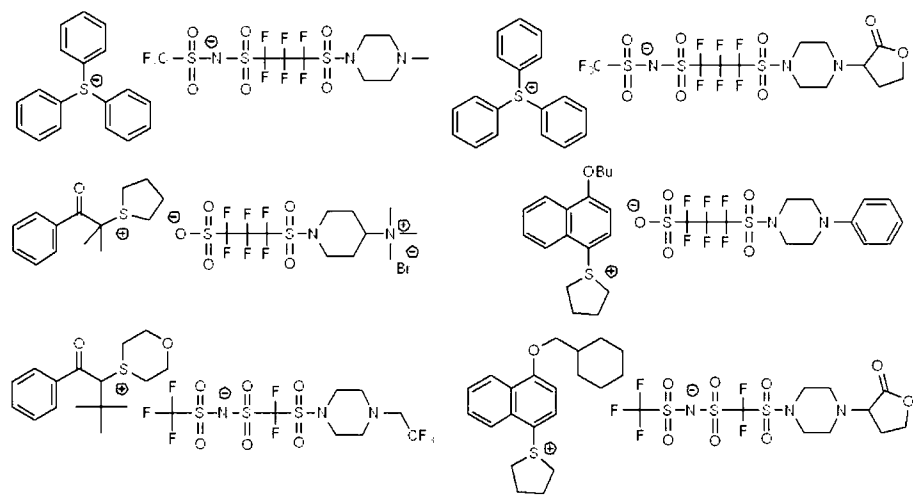
低分子化合物的分子量較佳為 100～1000，更佳為 100～700，進而佳為 100～500。

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。

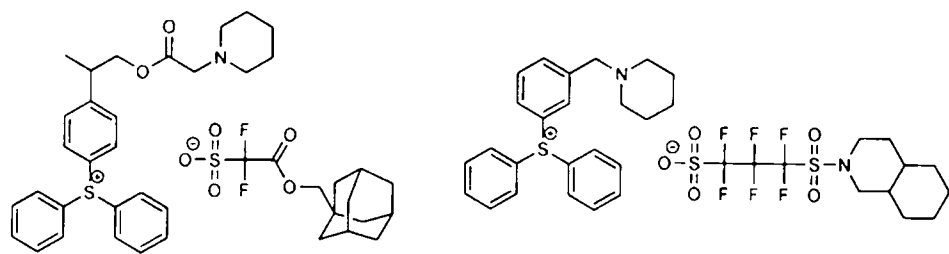
【0333】 酸擴散控制劑的具體例如下所述，但本發明並不限定於

此。

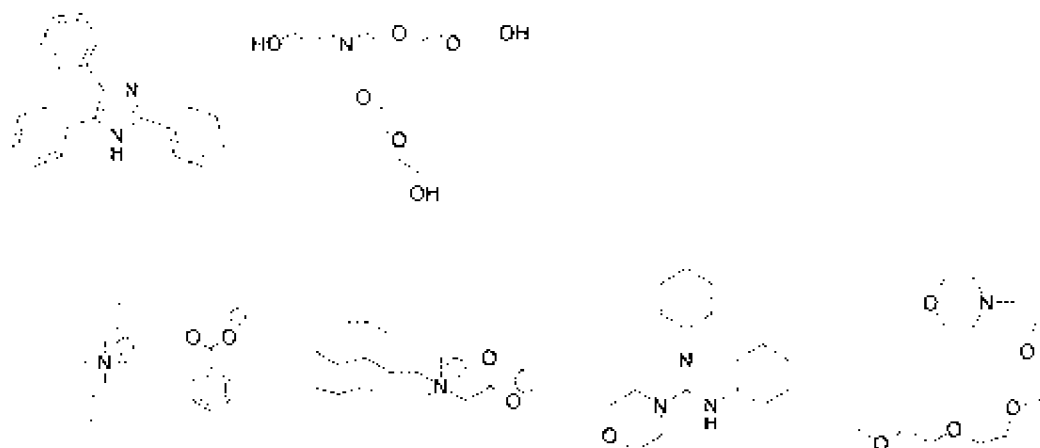
【0334】 [化 78]



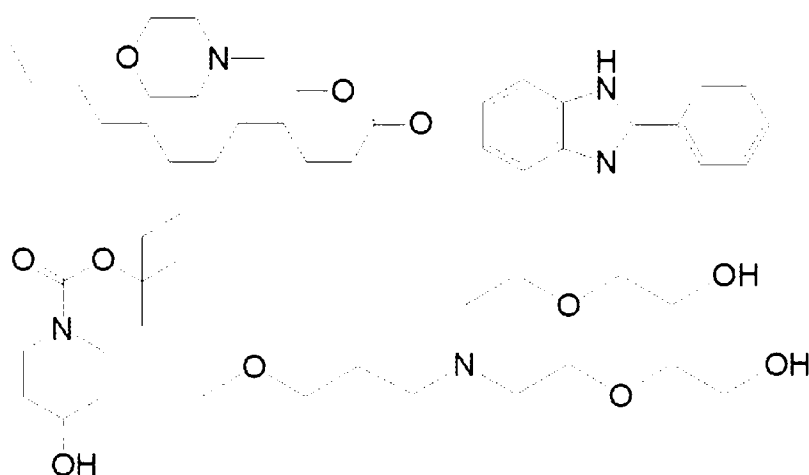
【0335】 [化 79]



【0336】 [化 80]



【0337】 [化 81]



【0338】 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具有式（d1-1）～式（d1-3）中的任一者所表示的陰離子的特定化合物及/或具有式（d1-1）～式（d1-3）中的任一者所表示的陰離子的其他光酸產生劑（亦將該

些總稱為「d1 系光酸產生劑」)的情況下，d1 系光酸產生劑亦可具有作為酸擴散控制劑的作用。於抗蝕劑組成物含有 d1 系光酸產生劑的情況下，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 d1 系光酸產生劑的合計含量，酸擴散控制劑的含量為 5 質量%以下。

另外，於抗蝕劑組成物含有 d1 系光酸產生劑與酸擴散控制劑此兩者的情況下，其合計含量較佳為 1 質量%~30 質量%，更佳為 3 質量%~20 質量%。

【0339】 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。

【0340】 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）。

【0341】 <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。

【0342】 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。

【0343】 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。

【0344】 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。

【0345】 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。

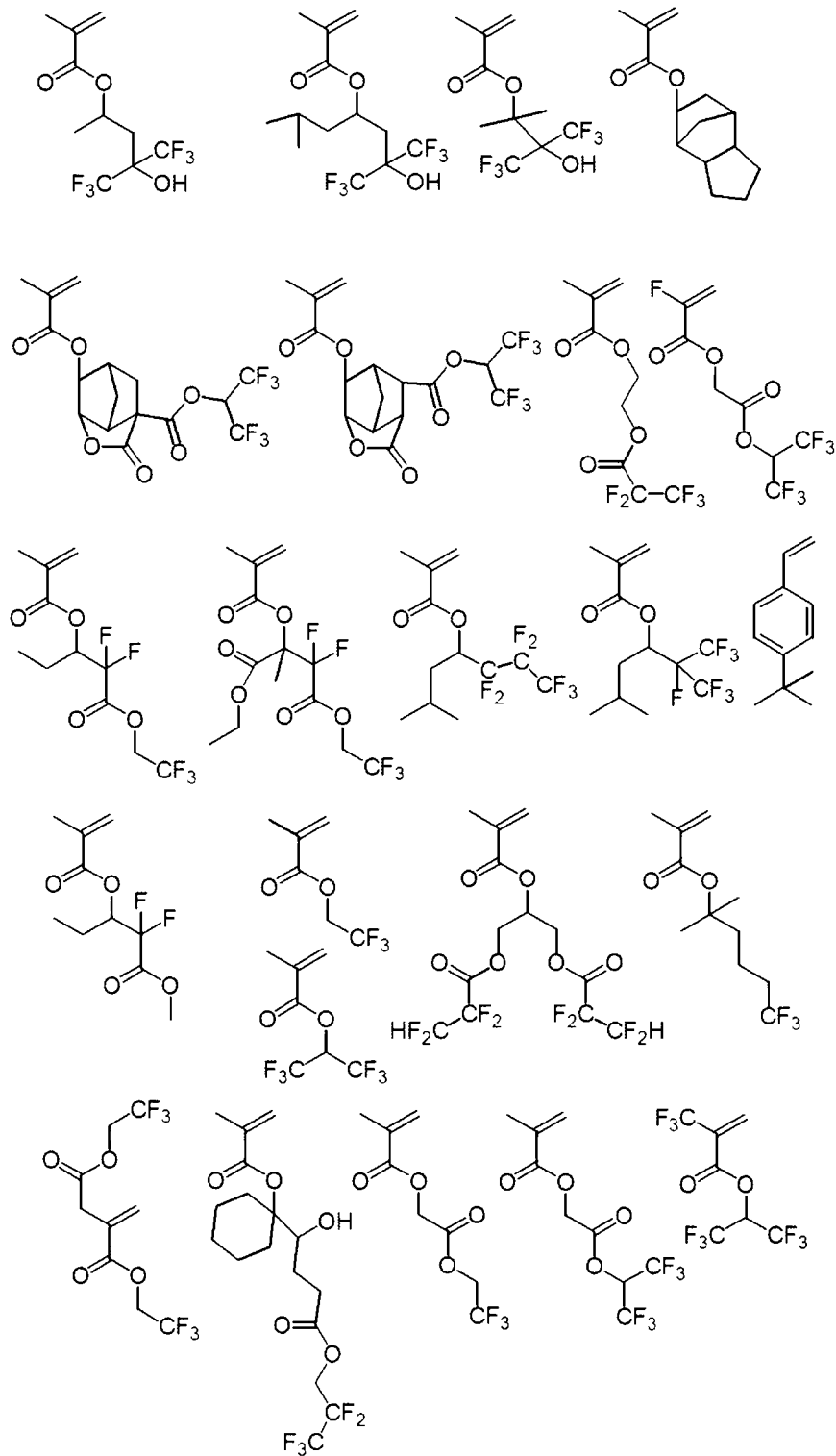
【0346】 疏水性樹脂亦可含有具有酸分解性基的重複單元。

【0347】 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。

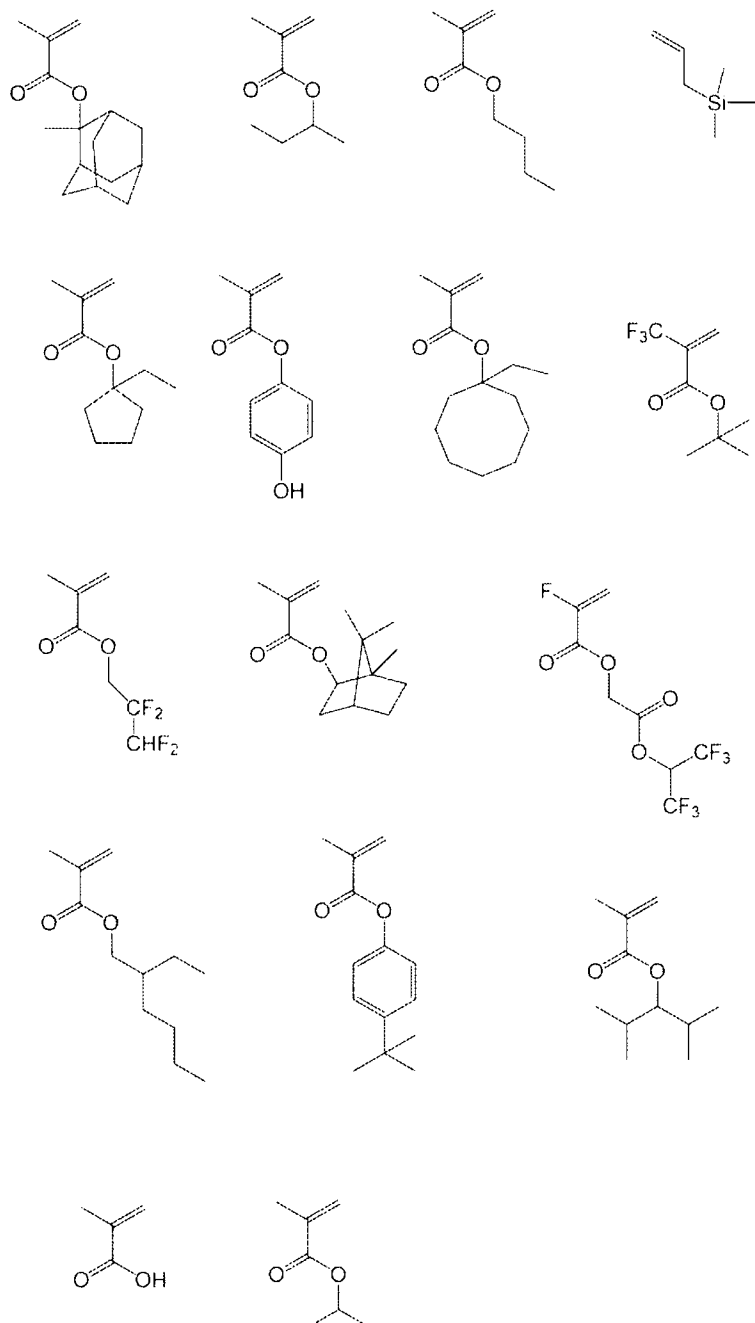
【0348】 再者，疏水性樹脂除此以外亦可較佳地使用日本專利特開 2011-248019 號公報、日本專利特開 2010-175859 號公報、日本專利特開 2012-032544 號公報記載的樹脂。

【0349】 以下示出相當於構成疏水性樹脂的重複單元的單體的較佳例。

【0350】 [化 82]



【0351】 [化 83]



【0352】 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%。

【0353】 <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。

【0354】 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。

【0355】 該些界面活性劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0356】 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%。

【0357】 <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）。

【0358】 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。

【0359】 [抗蝕劑膜、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，但較佳為包括以下步驟。

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。

【0360】 <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。

【0361】 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。

【0362】 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）。

【0363】 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 $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ，進而佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。加熱時間較佳為 30 秒 $\sim$ 1000 秒，更佳為 60 秒 $\sim$ 800 秒，進而佳為 60 秒 $\sim$ 600 秒。

【0364】 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 $\sim$ 65 nm，更佳為 15 nm $\sim$ 50 nm。

【0365】 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。

頂塗層組成物例如含有樹脂、添加劑及溶劑。

作為所述樹脂，可使用與所述疏水性樹脂同樣的樹脂。相對於頂塗層組成物的總固體成分，樹脂的含量較佳為 50 質量% $\sim$ 99.9 質量%，更佳為 60 質量% $\sim$ 99.7 質量%。

作為所述添加劑，可使用所述酸擴散控制劑及 d1 系光酸產生劑。另外，亦可使用具有 N-氧自由基的化合物之類的具有自由基捕捉基的化合物。作為所述化合物，例如可列舉 [4-(苯甲醯氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基] 自由基。相對於頂塗層組成物的總固體成分，添加劑的含量較佳為 0.01 質量% $\sim$ 20 質量%，更佳為 0.1 質量% $\sim$ 15 質量%。

所述溶劑較佳為不溶解抗蝕劑膜，例如可列舉醇系溶劑（4-甲基-2-戊醇等）、醚系溶劑（二異戊醚等）、酯系溶劑、氟系溶劑及烴系溶劑（正癸烷等）。

頂塗層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%，更佳為設定為成為 1 質量%～20 質量%。

另外，頂塗層組成物除了所述添加劑以外，亦可含有界面活性劑，作為所述界面活性劑，可使用本發明的組成物可含有的界面活性劑。相對於頂塗層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%。

除此以外，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]～段落[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抗蝕劑組成物可含有的鹼性化合物。

另外，頂塗層亦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。

【0366】 <步驟 2：曝光步驟>

步驟 2 是對抗蝕劑膜進行曝光的步驟。

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 EUV 光的方法。

【0367】 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 $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ，進而佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。

加熱時間較佳為 10 秒 $\sim$ 1000 秒，更佳為 10 秒 $\sim$ 180 秒，進而佳為 30 秒 $\sim$ 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。

【0368】 <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）。

【0369】 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℃。

【0370】 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。

【0371】 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。

【0372】 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、異佛爾酮及碳酸仲丙酯等。

【0373】 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。

【0374】 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。

【0375】 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。

【0376】 <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。

【0377】 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。

【0378】 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、醃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、醃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。

【0379】 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 $40^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ （較佳為 $90^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ）下進行通常 10 秒～3 分鐘（較佳為 30 秒～120 秒）。

【0380】 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。

【0381】 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。

【0382】 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℃。

【0383】 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。

【0384】 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。

【0385】 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）。

【0386】 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。

【0387】 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。

【0388】 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）。

【0389】 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）。

【0390】 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]

【0391】 以下基於施例對本發明進行更詳細的說明。以下的實施例中所示的材料、使用量、比例、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。

【0392】 [組成物的製造]

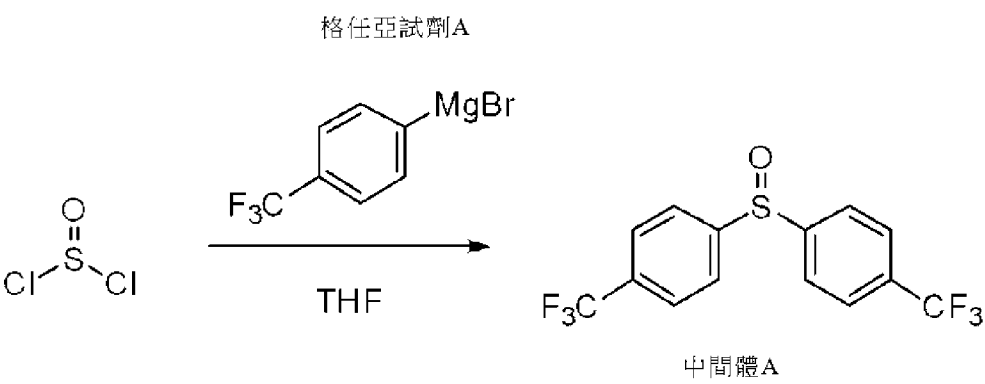
以下示出實施例或比較例中使用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「抗蝕劑組成物」）所含的成分及製造的順序。

【0393】 <光酸產生劑（特定化合物及比較用化合物）>

（特定化合物 A-3 的合成）

基於下述流程合成特定化合物 A-3。

【0394】 [化 84]

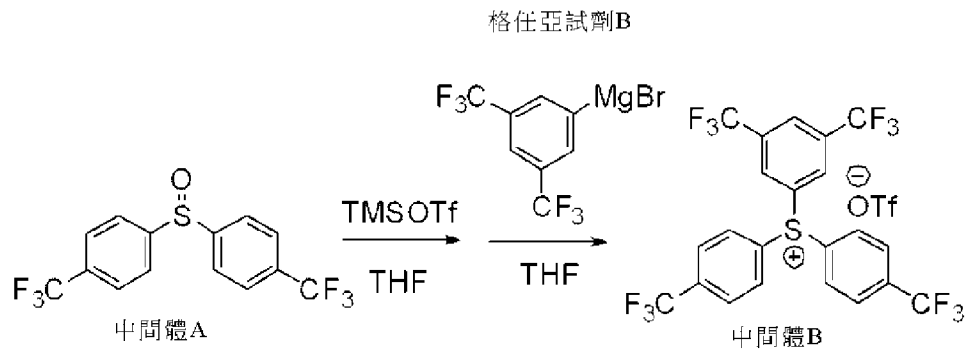


【0395】 於四氫呋喃（500 mL）中加入鎂（18.0 g），獲得混合物。於所得的混合物中滴加 4-溴苯三氟化物（151.5 g）。然後，將所述混合物攪拌 1 小時，製備格任亞試劑（Grignard reagent）A。

於四氫呋喃（500 mL）中加入亞硫醯氯（37.7 g），獲得混合液。將所得的混合液冷卻至 0℃，於所述混合液中滴加之前製備的格任亞試劑 A。於將所述混合液攪拌 1 小時後，於將所述混合液的溫度維持在 0℃ 的同時於所述混合液中添加 1 N 鹽酸(600 mL)。

利用乙酸乙酯（600 mL）萃取所述混合液中生成的反應生成物。將所得的有機相利用飽和碳酸氫鈉水溶液（500 mL）及水（500 mL）進行清洗，然後自所述有機相中蒸餾去除溶媒。利用己烷（300 mL）對所得的濃縮物進行清洗並進行過濾，藉此獲得作為過濾物的中間體 A（60 g）（產率 56%）。

【0396】 [化 85]

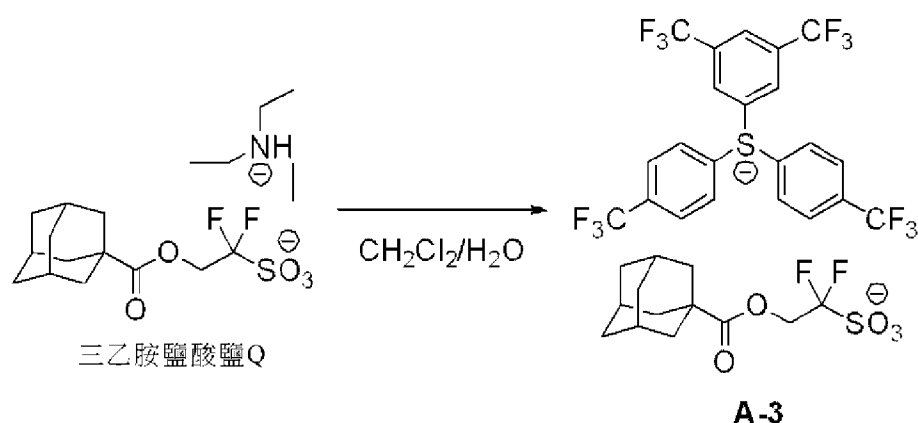


【0397】 於四氫呋喃（170 mL）中加入鎂（5.0 g），獲得混合物。於所得的混合物中滴加 1-溴-3,5-雙(三氟甲基)苯（52.0 g）。然後，將所述混合物攪拌 1 小時，製備格任亞試劑 B。

於四氫呋喃（170 mL）中加入中間體 A（20.0 g），獲得混合液。將所得的混合液冷卻至 0℃，於所述混合液中滴加三氟甲磺酸三甲基矽烷基（91.9 g）。繼而，於所述混合液中滴加之前製備的格任亞試劑 B，然後將所述混合液攪拌 1 小時。

於將所述混合液的溫度維持在 0℃ 的同時於所述混合液中添加水（500 mL），然後利用二氯甲烷（500 mL）萃取所述混合液中生成的反應生成物。利用水（500 mL）對所得的有機相進行清洗，然後自所述有機相中蒸餾去除溶媒。利用二異丙醚（300 mL）對所得的濃縮物進行清洗並進行過濾，藉此獲得作為過濾物的中間體 B（20 g）（產率 58%）。

【0398】 [化 86]



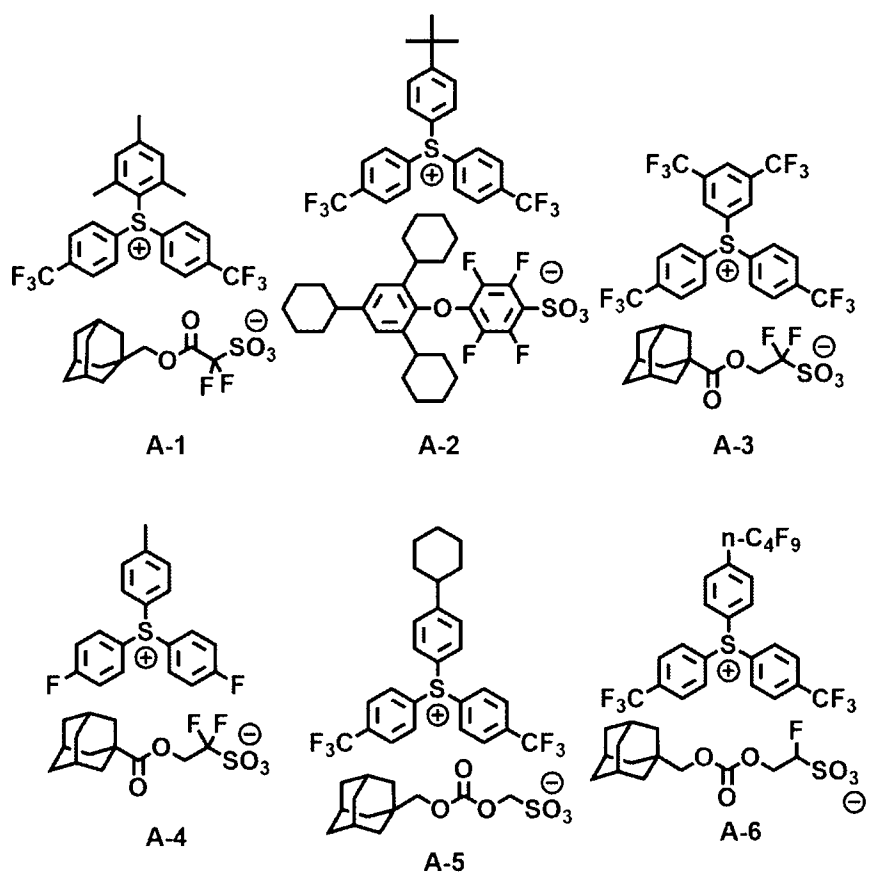
【0399】 將二氯甲烷（100 mL）與水（100 mL）混合而獲得混合液。於所述混合液中加入三乙胺鹽酸鹽 Q（10.0 g）及中間體 B（16.1 g）。於將所述混合液攪拌 1 小時後，自所述混合液中去除水相。利用 1 質量%碳酸鉀水溶液（100 mL）、0.01 N 鹽酸（100 mL）及水（100 mL）對殘留的有機層進行清洗。藉由自所述有機相中蒸餾去除溶媒，而獲得特定化合物 A-3（20 g）（產率 99%）。

【0400】 以所述合成方法為參考，合成了其他特定化合物。

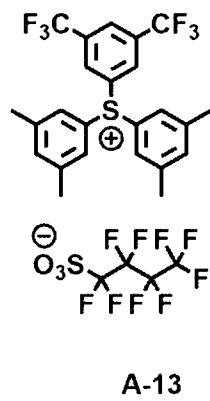
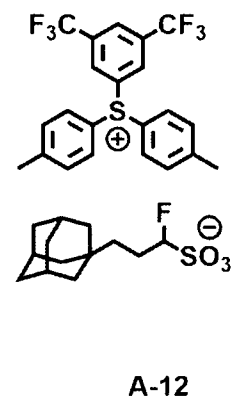
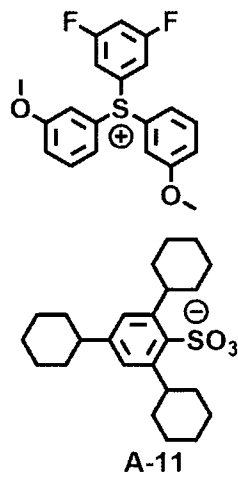
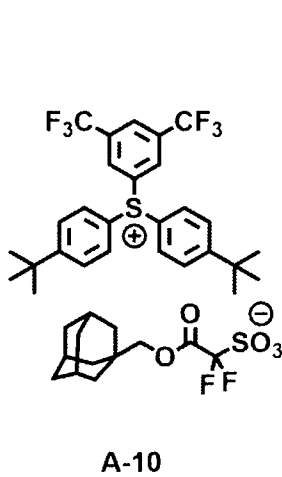
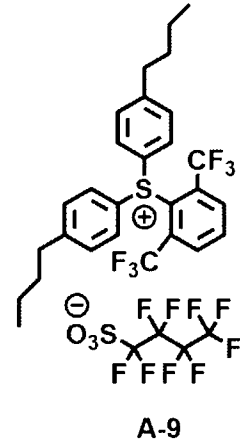
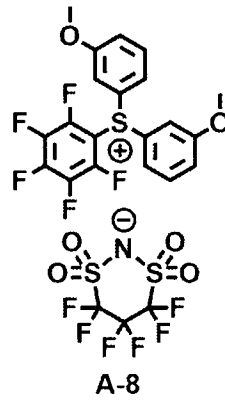
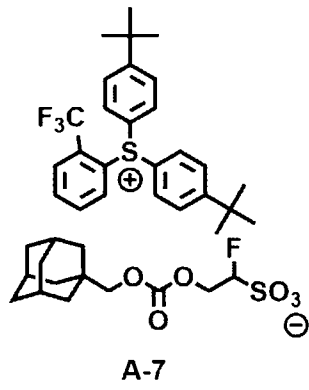
以下示出實施例中使用的光酸產生劑。

再者，A-1～A-13 及 B-2～B-5 相當於特定化合物，B-1 及 Z-1～Z-2 不相當於特定化合物。

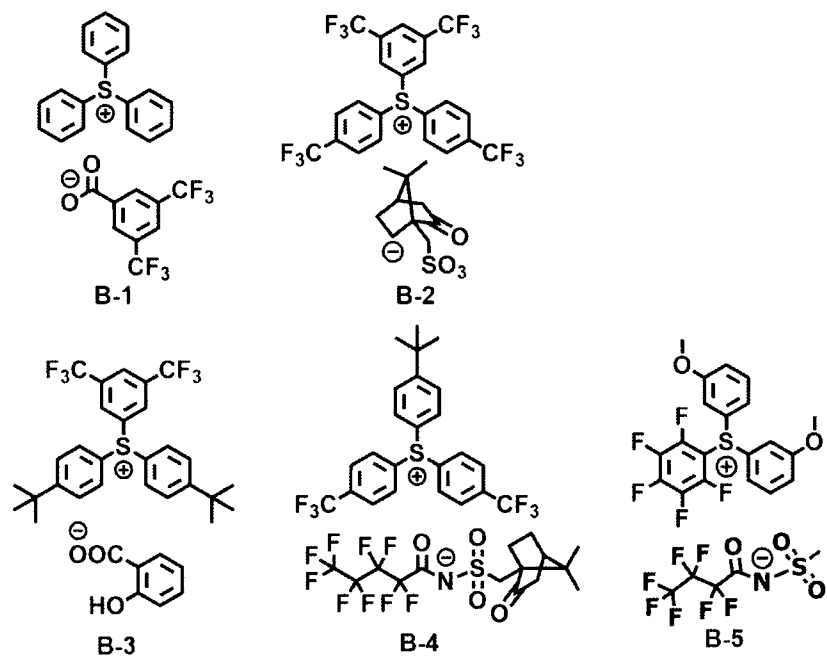
【0401】 [化 87]



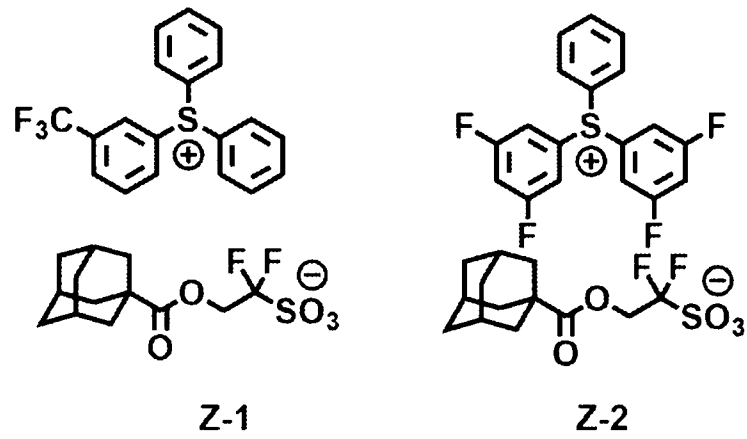
【0402】 [化 88]



【0403】 [化 89]



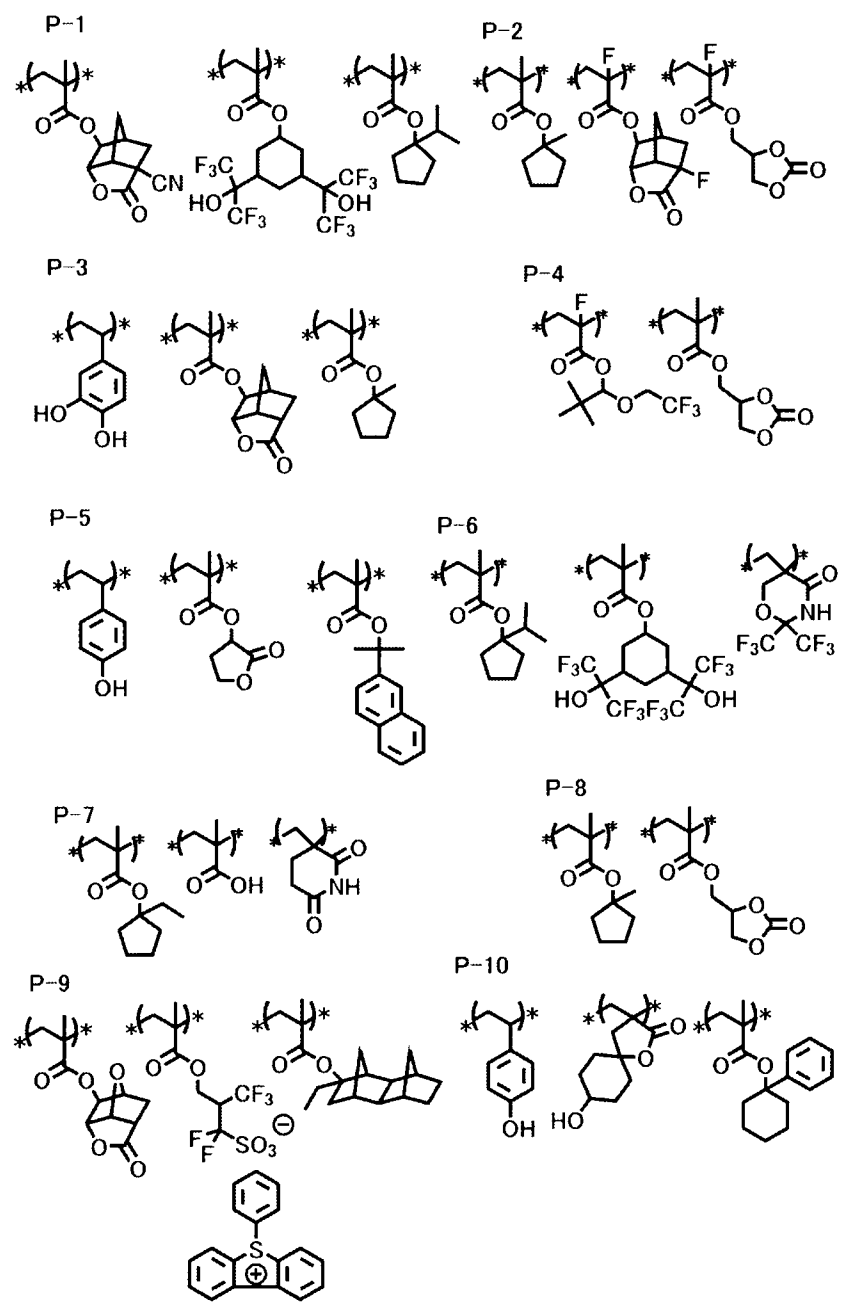
【0404】 [化 90]



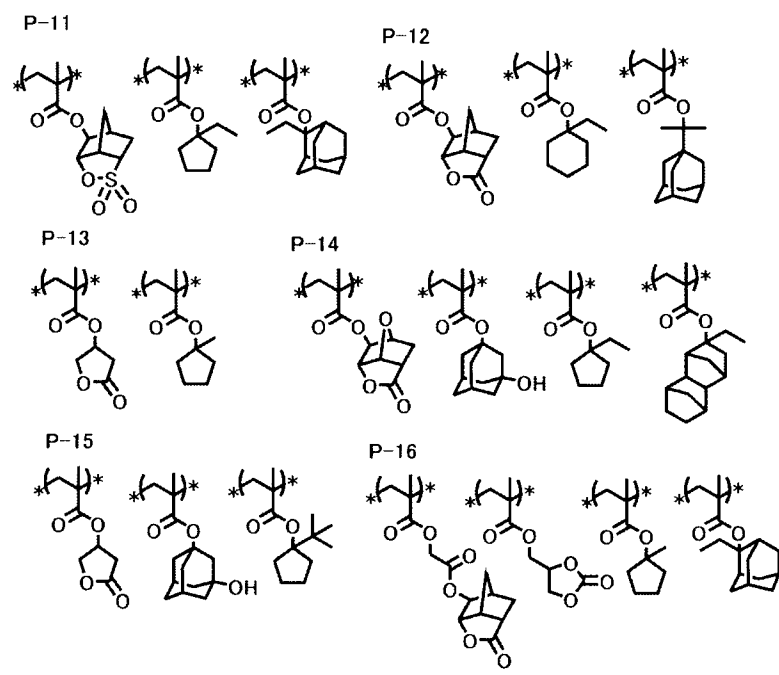
【0405】 < 酸分解性樹脂（樹脂（A）） >

以下示出抗蝕劑組成物的製造中使用的酸分解性樹脂（樹脂（A））。

【0406】 [化 91]



【0407】 [化 92]



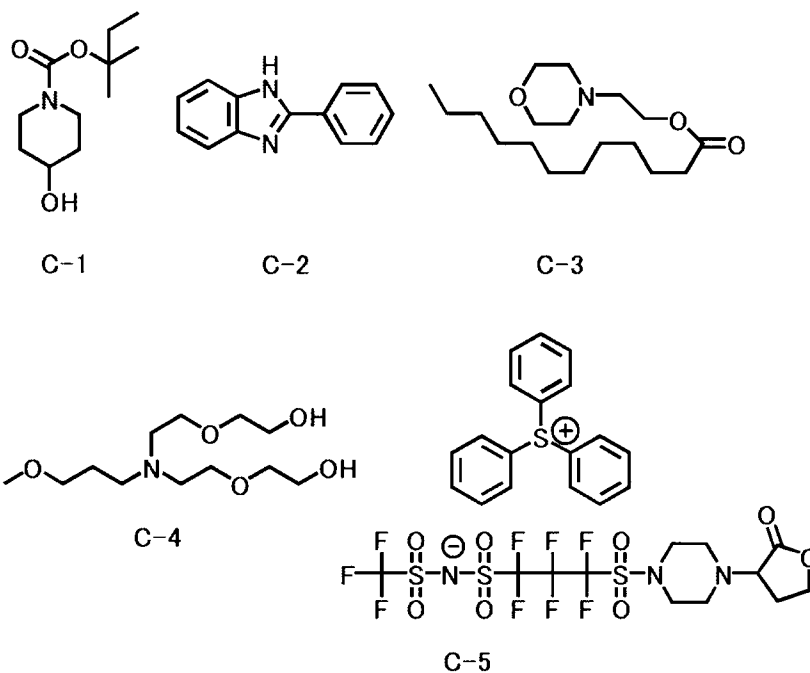
【0408】 將構成上述所示的各樹脂的重複單元的莫耳比率（從左開始依次對應）、各樹脂的重量平均分子量（**M_w**）及分散度（**M_w/M_n**）示於下述表中。

【0409】 [表 1]

表 1	重複單元的莫耳比率				M _w	M _w /M _n
樹脂 P-1	25	30	45	-	6000	1.71
樹脂 P-2	40	15	45	-	10200	1.64
樹脂 P-3	40	20	40	-	7500	1.54
樹脂 P-4	40	60	-	-	6800	1.52
樹脂 P-5	40	10	50	-	6500	1.63
樹脂 P-6	45	40	15	-	5900	1.59
樹脂 P-7	40	20	40	-	5100	1.51
樹脂 P-8	60	40	-	-	6200	1.39
樹脂 P-9	40	20	40	-	7000	1.73
樹脂 P-10	40	15	45	-	11300	1.51
樹脂 P-11	15	45	40	-	6400	1.51
樹脂 P-12	50	30	20	-	8000	1.65
樹脂 P-13	50	50	-	-	7600	1.49
樹脂 P-14	30	50	10	10	5000	1.61
樹脂 P-15	40	10	50	-	12000	1.49
樹脂 P-16	25	30	30	15	8500	1.61

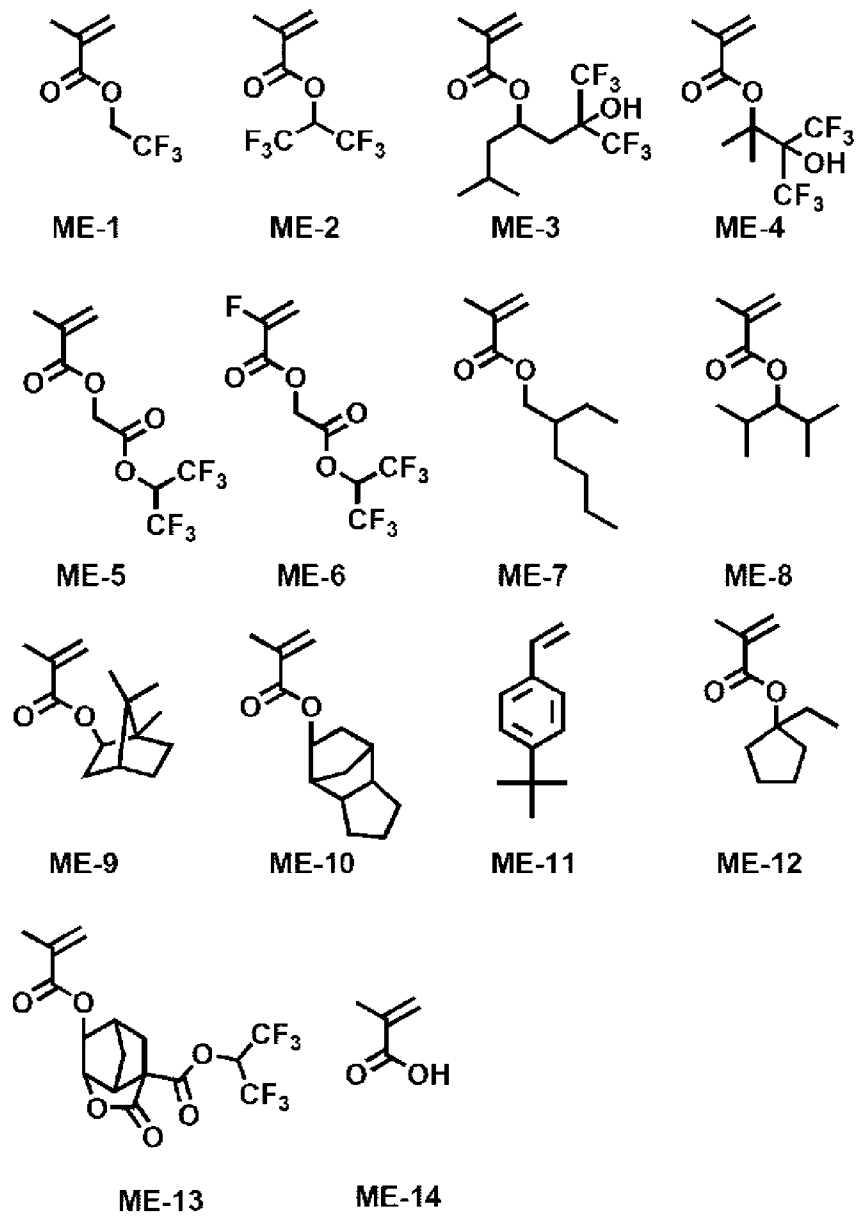
【0410】 <酸擴散控制劑>

於抗蝕劑組成物含有酸擴散控制劑的情況下，使用下述酸擴散控制劑。

【0411】 [化 93]**【0412】 <疏水性樹脂>**

於抗蝕劑組成物含有疏水性樹脂的情況下，使用具有基於下述單體的重複單元的疏水性樹脂。

【0413】 [化 94]



【0414】 將組成物中使用的疏水性樹脂中的基於各單體的重複單元的莫耳比率、各樹脂的重量平均分子量（Mw）及分散度（Mw/Mn）示於下述表中。

【0415】 [表 2]

表 2	重複單元 1 的莫耳比率		重複單元 2 的莫耳比率		重複單元 3 的莫耳比率		重複單元 4 的莫耳比率		Mw	Mw/Mn
樹脂 D-1	ME-12	50	ME-1	50	-	-	-	-	12000	1.5
樹脂 D-2	ME-2	40	ME-11	50	ME-7	5	ME-14	5	6000	1.3
樹脂 D-3	ME-8	50	ME-2	50	-	-	-	-	15000	1.5
樹脂 D-4	ME-5	100	-	-	-	-	-	-	23000	1.7
樹脂 D-5	ME-11	10	ME-13	85	ME-7	5	-	-	11000	1.4
樹脂 D-6	ME-6	80	ME-9	20	-	-	-	-	13000	1.4

【0416】 <界面活性劑>

於組成物含有界面活性劑的情況下，使用下述界面活性劑。

E-1：美佳法（Megafac）F176（DIC（股）製造、氟系界面活性劑）

E-2：美佳法（Megafac）R08（DIC（股）製造、氟系及矽系界面活性劑）

E-3：PF656（歐諾法（OMNOVA）公司製造、氟系界面活性劑）

【0417】 <溶劑>

下述示出組成物所含的溶劑。

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：碳酸仲丙酯

【0418】 <組成物的製備>

【0419】（EUV 曝光試驗用組成物的製備（Re-1～Re-22））

以固體成分濃度成為 2 質量%的方式混合下述表所示的各成分。繼而，按照最初為孔徑 50 nm 的聚乙烯製過濾器等、其次為孔徑 10 nm 的尼龍製過濾器等、最後為孔徑 5 nm 的聚乙烯製過濾器的順序對所得的混合液進行過濾，藉此製備利用 EUV 曝光進行的試驗中所使用的抗蝕劑組成物（感光化射線性或感放射線性樹脂組成物）。

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抗蝕劑組成物。

再者，下述表中，各成分的含量（質量%）是指相對於總固體成分的含量。

【0420】（ArF 曝光試驗用組成物的製備（Re-23～Re-34））

以固體成分濃度成為 4 質量%的方式混合下述表所示的各成分。繼而，按照最初為孔徑 50 nm 的聚乙烯製過濾器等、其次為孔徑 10 nm 的尼龍製過濾器等、最後為孔徑 5 nm 的聚乙烯製過濾器的順序對所得的混合液進行過濾，製備利用 ArF 曝光進行的試驗中所使用的抗蝕劑組成物（感光化射線性或感放射線性樹脂組成物）。

【0421】 以下示出各組成物的調配。

【 0422】 [表 3]

表 3	固體成分												溶劑	
	樹脂		光酸產生劑 1		光酸產生劑 2		酸擴散控制劑		疏水性樹脂		界面活性劑			
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	混合比
Re-1	P-1	84.0	A-1	14.5	-	-	C-1	1.5			-	-	F-1/F-2	70/30
Re-2	P-6	82.0	A-2	16.2	-	-	C-1	1.6			E-1/E-2	0.1/0.1	F-1/F-3	90/10
Re-3	P-2	77.8	A-3	20.1	-	-	C-2	2.1			-	-	F-1	100
Re-4	P-2	81.8	A-4	14.4	-	-	C-3	3.8			-	-	F-1/F-6	40/60
Re-5	P-3	73.8	A-5	24.0	-	-	C-4	2.1			E-3	0.1	F-1/F-2	70/30
Re-6	P-4	79.2	A-6	15.4	-	-	C-5	5.4			-	-	F-4	100
Re-7	P-5	78.7	A-7	17.5	B-3	3.8	-	-			-	-	F-1/F-5	50/50
Re-8	P-10	75.0	A-8	15.2	B-1	9.8	-	-			-	-	F-1/F-2	70/30
Re-9	P-9	84.1	A-9	13.0	-	-	C-3	2.9			-	-	F-1/F-6	40/60
Re-10	P-7	78.7	A-10	18.7	-	-	C-4	2.6			-	-	F-1/F-2	70/30
Re-11	P-8	79.7	A-11	17.8	-	-	C-4	2.4			E-1	0.1	F-7	100
Re-12	P-6	79.3	A-12	18.9	-	-	C-1	1.8			-	-	F-1/F-2	70/30
Re-13	P-1/P-2	38.9/38.9	A-13	19.9	-	-	C-1	2.3			-	-	F-1/F-3	90/10
Re-14	P-6	69.4	A-6	15.3	B-2	15.3	-	-			-	-	F-1/F-7	80/20
Re-15	P-5	77.1	A-13	15.3	B-4	7.6	-	-			-	-	F-1/F-8	85/15
Re-16	P-1	80.3	A-2/A-10	8.8/8.8	-	-	C-2	1.9			E-1/E-2	0.1/0.1	F-4	100
Re-17	P-2	75.9	A-1/A-6	8.8/8.8	B-4	6.5	-	-			-	-	F-1/F-5	50/50
Re-18	P-3/P-4	38.5/38.5	A-4	10.0	B-1	10.0	C-2	3.0			-	-	F-1	100
Re-19	P-2/P-7	39.5/39.5	A-5	18.8	-	-	C-3	2.2			-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5

Re-20	P-3	74.2	A-8	18.2	B-5	7.6	-	-			-	-	F-1/F-6	40/60
Re-21	P-1	84.0	Z-1	14.5	-	-	C-1	1.5			-	-	F-1/F-2	70/30
Re-22	P-6	82.0	Z-2	16.2	-	-	C-1	1.6			E-1/E-2	0.1/0.1	F-1/F-3	90/10
Re-23	P-11	79.2	A-2	14.3	-	-	C-2	3.0	D-1	3.5	-	-	F-1/F-8	90/10
Re-24	P-12	79.3	A-3	18.0	-	-	C-1	2.2	D-5	0.5	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-25	P-13	77.1	A-4/A-8	8.5/8.5	-	-	C-3	3.4	D-4	2.5	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-26	P-11/P-14	35.7/35.7	A-5	24.1	-	-	C-4	3.1	D-6	1.2	E-1/E-2	0.1/0.1	F-4	100
Re-27	P-15	75.0	A-7	16.2	-	-	C-5	4.5	D-2	4.2	E-3	0.1	F-1/F-9	85/15
Re-28	P-16	72.1	A-8	19.5	B-1	6.9	-	-	D-3	1.5	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-29	P-12	68.3	A-10	18.1	B-5	12.1	-	-	D-2	1.5	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-30	P-14	76.0	A-11	20.3	B-1	3.7	-	-	-	-	-	-	F-1	100
Re-31	P-13	79.3	A-10	18.1	-	-	C-1	2.6	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-32	P-16	77.1	A-4	16.8	B-1	6.1	-	-	-	-	-	-	F-3	100
Re-33	P-11	80.0	Z-1	14.3	-	-	C-2	2.2	D-1	3.5	-	-	F-1/F-8	90/10
Re-34	P-12	79.3	Z-2	18.0	-	-	C-1	2.2	D-5	0.5	-	-	F-1/F-2	70/30

【0423】 [頂塗層組成物的製造]

本實施例中，於使用所述抗蝕劑組成物來製作抗蝕劑膜時，進而視需要製作於抗蝕劑膜上所製成的頂塗層。

以下示出用於形成頂塗層的頂塗層組成物中所使用的成分及製造的順序。

【0424】 <樹脂>

將頂塗層組成物中使用的樹脂的基於各單體的重複單元的莫耳比率、各樹脂的重量平均分子量（**Mw**）及分散度（**Mw/Mn**）示於下述表中。

再者，與表中所示的重複單元對應的單體的結構可參照所述<疏水性樹脂>的說明中所示的單體。

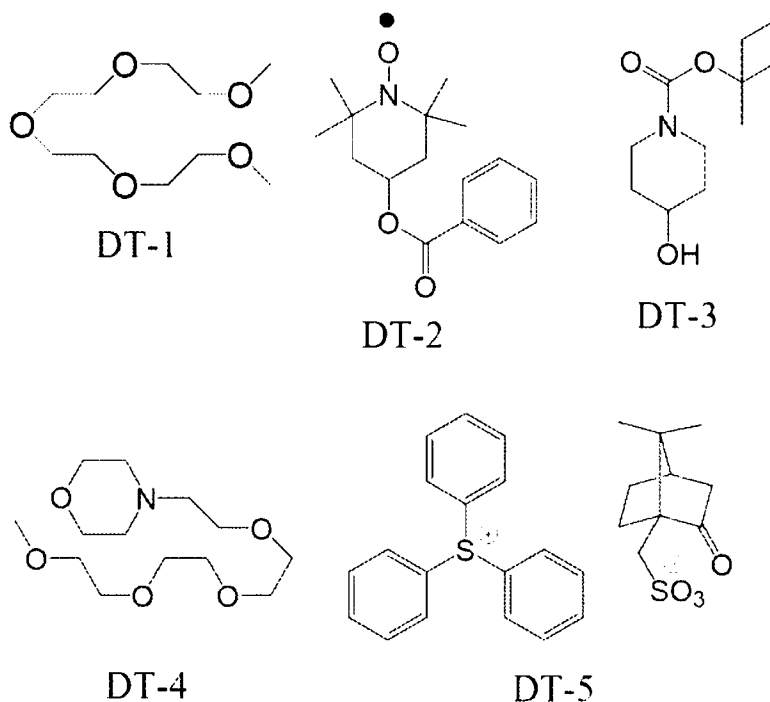
【0425】 [表 4]

表 4	重複單元 1 的莫耳		重複單元 2 的莫耳		重複單元 3 的莫耳		Mw	Mw/Mn
	比率		比率		比率			
樹脂 PT-1	ME-2	20	ME-9	50	ME-7	30	8000	1.6
樹脂 PT-2	ME-2	15	ME-6	75	ME-3	10	5000	1.5
樹脂 PT-3	ME-3	30	ME-4	20	ME-10	50	8500	1.7

【0426】 <添加劑>

下述示出頂塗層組成物所含的添加劑。

【0427】 [化 95]



【0428】 <界面活性劑>

於頂塗層組成物含有界面活性劑的情況下，使用下述界面活性劑。

E-3：PF656（歐諾法（OMNOVA）公司製造、氟系界面活性劑）

【0429】 <溶劑>

下述示出頂塗層組成物所含的溶劑。

FT-1：4-甲基-2-戊醇（4-methyl-2-pentanol，MIBC）

FT-2：正癸烷

FT-3：二異戊醚

【0430】 <頂塗層組成物的製備>

以滿足下述表中記載的調配且固體成分濃度成為 3.8 質量%

的方式，使各成分溶解於溶劑中而製備溶液。

繼而，利用具有 0.1 μm 的細孔徑的聚乙烯過濾器對所得的溶液進行過濾而製備頂塗層組成物。

【0431】 [表 5]

表 5	樹脂		添加劑		界面活性劑		溶劑	
	種類	質量 (g)	種類	質量 (g)	種類	質量 (g)	種類	混合比 (質量)
TC-1	PT-1	10.0	DT-1/DT-2	1.3/0.06	-	-	FT-1/FT-2	70/30
TC-2	PT-2	10.0	DT-3/DT-4	0.04/0.06	E-3	0.005	FT-1/FT-3	75/25
TC-3	PT-3	10.0	DT-5	0.05	-	-	FT-1/FT-3	10/90

[試驗]

使用如上所述製備的抗蝕劑組成物，評價在以下所示的各條件下顯影的圖案的 LWR。

再者，於任一試驗中，圖案形成中使用的抗蝕劑組成物（感光化射線性或感放射線性樹脂組成物）均使用製造後在 4℃ 的環境下放置 3 個月後的抗蝕劑組成物。

【0432】 < EUV 曝光、有機溶劑顯影 >

（圖案形成）

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 6 所示的抗蝕劑組成物，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（Quadrupol）、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，利用乙酸正丁酯顯影 30 秒，將其旋轉乾燥而獲得負型的圖案。

【0433】（評價）

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（掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）（日立製作所（股）的 S-9380II））從圖案上部進行觀察。於任意點（100 處）觀測圖案的線寬，以 3σ 評價其測定偏差，並設為 LWR。LWR 的值越小，表示 LWR 性能越良好。LWR（nm）較佳為 4.5 nm 以下，更佳為 3.9 nm 以下，進而佳為 3.5 nm 以下。

【0434】將結果示於下述表中。

表中「式」欄表示所使用的特定化合物相當於通式（1）～通式（3）中的任一者。

「F-AL」欄表示所使用的特定化合物中的陽離子是否具有作為氟烷基的含氟基。於滿足該要件的情況下設為「A」，於不滿足的情況下設為「B」。

「條件 X」欄表示所使用的特定化合物是否滿足下述條件 X1

～條件 X3 中的任一者。於滿足該要件的情況下設為「A」，於不滿足的情況下設為「B」。

條件 X1：所使用的特定化合物為通式(1)所表示的化合物， Ar^1 、 Ar^2 及 Ar^3 所表示的芳香族烴環基具有合計三個以上的氟烷基，或者

具有合計一個以上的拉電子性基以外的有機基，且合計一個以上的拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上。

條件 X2：所使用的特定化合物為通式(2)所表示的化合物， Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 所表示的芳香族烴環基具有合計三個以上的含氟基，或者

Ar^4 、 Ar^5 及 Ar^6 所表示的芳香族烴環基具有合計一個以上的直鏈狀或支鏈狀的拉電子性基以外的有機基，且合計一個以上的直鏈狀或支鏈狀的拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上。

條件 X3：所使用的特定化合物為通式(3)所表示的化合物， Ar^7 、 Ar^8 及 Ar^9 所表示的芳香族烴環基所具有的拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上。

【0435】 [表 6]

表 6	特徵									評價結果
	抗蝕劑組成物	光酸產生劑 1				光酸產生劑 2				經時後的 LWR (nm) (有機溶劑顯影)
		種類	式	F-AL	條件 X	種類	式	F-AL	條件 X	
實施例 1-1	Re-1	A-1	(2)	A	A	-	-	-	-	2.9
實施例 1-2	Re-2	A-2	(2)	A	A	-	-	-	-	3.1
實施例 1-3	Re-3	A-3	(2)	A	A	-	-	-	-	3.3
實施例 1-4	Re-4	A-4	(2)	B	B	-	-	-	-	4.2
實施例 1-5	Re-5	A-5	(2)	A	B	-	-	-	-	3.7
實施例 1-6	Re-6	A-6	(2)	A	A	-	-	-	-	3.4
實施例 1-7	Re-7	A-7	(1)	A	A	B-3	(3)	A	A	2.9
實施例 1-8	Re-8	A-8	(1)	B	B	B-1	-	-	-	4.4
實施例 1-9	Re-9	A-9	(1)	A	A	-	-	-	-	3.2
實施例 1-10	Re-10	A-10	(3)	A	A	-	-	-	-	3.3
實施例 1-11	Re-11	A-11	(3)	B	B	-	-	-	-	4.1
實施例 1-12	Re-12	A-12	(3)	A	B	-	-	-	-	3.8
實施例 1-13	Re-13	A-13	(3)	A	A	-	-	-	-	3
實施例 1-14	Re-14	A-6	(2)	A	A	B-2	(2)	A	A	2.9
實施例 1-15	Re-15	A-13	(3)	A	A	B-4	(2)	A	A	3.4
實施例 1-16	Re-16	A-2/A-10	(2) / (3)	A/A	A/A	-	-	-	-	3.3
實施例 1-17	Re-17	A-1/A-6	(2) / (2)	A/A	A/A	B-4	(2)	A	A	3.2
實施例 1-18	Re-18	A-4	(2)	B	B	B-1	-	-	-	4.3
實施例 1-19	Re-19	A-5	(2)	A	B	-	-	-	-	3.9
實施例 1-20	Re-20	A-8	(1)	B	B	B-5	(1)	B	B	4.3
比較例 1-1	Re-21	Z-1	-	-	-	-	-	-	-	5.8
比較例 1-2	Re-22	Z-2	-	-	-	-	-	-	-	5.4

【0436】 如表所示，確認了於進行 EUV 曝光且利用有機溶劑顯影獲得圖案的情況下，即使於本發明的抗蝕劑組成物使用長期保存後的抗蝕劑組成物時，亦可形成 LWR 性能優異的圖案。

另外，確認了於使用含氟基為氟烷基的特定化合物的情況下，本發明的效果更優異（表中，參照使用了滿足「F-AL」欄的要件的特定化合物的實施例與使用了不滿足「F-AL」欄的要件的特定化合物的實施例的比較等）。

確認了於使用滿足條件 X 的特定化合物的情況下，本發明的效果更優異（表中，參照使用了滿足「條件 X」欄的要件的特定化合物的實施例與使用了不滿足「條件 X」欄的要件的特定化合物的實施例的比較等）。

【0437】 <EUV 曝光、鹼顯影>

（圖案形成）

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 7 所示的抗蝕劑組成物，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。

【0438】 （評價）

關於所得的圖案，利用與＜EUV 曝光、有機溶劑顯影＞中評價圖案的 LWR 為相同的方法進行評價。

將結果示於下述表中。表中的各欄的含義如上所述。

【0439】 [表 7]

表 7	特徵									評價結果
	抗蝕劑組成物	光酸產生劑 1				光酸產生劑 2				經時後的 LWR (nm) (鹼顯影)
		種類	式	F-AL	條件 X	種類	式	F-AL	條件 X	
實施例 2-1	Re-1	A-1	(2)	A	A	-	-	-	-	3.4
實施例 2-2	Re-2	A-2	(2)	A	A	-	-	-	-	3.1
實施例 2-3	Re-3	A-3	(2)	A	A	-	-	-	-	3.2
實施例 2-4	Re-4	A-4	(2)	B	B	-	-	-	-	4.2
實施例 2-5	Re-5	A-5	(2)	A	B	-	-	-	-	3.6
實施例 2-6	Re-6	A-6	(2)	A	A	-	-	-	-	2.9
實施例 2-7	Re-7	A-7	(1)	A	A	B-3	(3)	A	A	3.1
實施例 2-8	Re-8	A-8	(1)	B	B	B-1	-	-	-	4.5
實施例 2-9	Re-9	A-9	(1)	A	A	-	-	-	-	3.4
實施例 2-10	Re-10	A-10	(3)	A	A	-	-	-	-	3.2
實施例 2-11	Re-11	A-11	(3)	B	B	-	-	-	-	4.3
實施例 2-12	Re-12	A-12	(3)	A	B	-	-	-	-	3.8
實施例 2-13	Re-13	A-13	(3)	A	A	-	-	-	-	3.5
實施例 2-14	Re-14	A-6	(2)	A	A	B-2	(2)	A	A	3.1
實施例 2-15	Re-15	A-13	(3)	A	A	B-4	(2)	A	A	3.2
實施例 2-16	Re-16	A-2/A-10	(2) / (3)	A/A	A/A	-	-	-	-	3.1
實施例 2-17	Re-17	A-1/A-6	(2) / (2)	A/A	A/A	B-4	(2)	A	A	3.3
實施例 2-18	Re-18	A-4	(2)	B	B	B-1	-	-	-	4.2
實施例 2-19	Re-19	A-5	(2)	A	B	-	-	-	-	3.7
實施例 2-20	Re-20	A-8	(1)	B	B	B-5	(1)	B	B	4.1
比較例 2-1	Re-21	Z-1	-	-	-	-	-	-	-	5.7
比較例 2-2	Re-22	Z-2	-	-	-	-	-	-	-	5.5

【0440】 如表所示，確認了於進行 EUV 曝光且利用鹼顯影獲得圖案的情況下，即使於本發明的抗蝕劑組成物使用長期保存後的抗蝕劑組成物時，亦可形成 LWR 性能優異的圖案。

另外，確認了於使用含氟基為氟烷基的特定化合物的情況下，本發明的效果更優異（表中，參照使用了滿足「F-AL」欄的要件的特定化合物的實施例與使用了不滿足「F-AL」欄的要件的特定化合物的實施例的比較等）。

確認了於使用滿足條件 X 的特定化合物的情況下，本發明的效果更優異（表中，參照使用了滿足「條件 X」欄的要件的特定化合物的實施例與使用了不滿足「條件 X」欄的要件的特定化合物的實施例的比較等）。

【0441】 <ArF 液浸曝光、有機溶劑顯影>

（圖案形成）

於矽晶圓上塗佈有機防反射膜形成用組成物 ARC29SR（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造），在 205℃ 下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 98 nm 的防反射膜。於其上塗佈表 8 所示的抗蝕劑組成物，在 100℃ 下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 90 nm 的抗蝕劑膜（感光化射線性或感放射線性膜）。

再者，關於實施例 3-8、實施例 3-9 及實施例 3-10，於抗蝕劑膜的上層形成頂塗膜（所使用的頂塗層組成物的種類示於表 8 中）。頂塗膜的膜厚均設為 100 nm。

針對抗蝕劑膜，使用 ArF 準分子雷射液浸掃描儀（ASML 公

司製造；XT1700i、NA 1.20、偶極（Dipole）、外西格瑪 0.950、內西格瑪 0.850、Y 偏向），經由線寬 45 nm 的 1：1 線與空間圖案的 6%半色調遮罩進行曝光。液浸液使用超純水。

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，繼而利用 4-甲基-2-戊醇淋洗 30 秒。然後，將其旋轉乾燥而獲得負型的圖案。

【0442】（評價）

針對以解析線寬為平均 45 nm 的線圖案時的最佳曝光量進行解析的 45 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））從圖案上部進行觀察。於任意點（100 處）觀測圖案的線寬，以 3σ 評價其測定偏差，並設為 LWR。LWR 的值越小，表示 LWR 性能越良好。LWR（nm）較佳為 4.0 nm 以下，更佳為 3.5 nm 以下，進而佳為 3.0 nm 以下。

將結果示於下述表中。表中的各欄的含義如上所述。

【0443】 [表 8]

表 8	特徵										評價結果
	抗蝕劑組成物	光酸產生劑 1				光酸產生劑 2				頂塗層組成物	經時後的 LWR (nm) (有機溶劑顯影)
		種類	式	F-AL	條件 X	種類	式	F-AL	條件 X		
實施例 3-1	Re-23	A-2	(2)	A	A	-	-	-	-	-	2.5
實施例 3-2	Re-24	A-3	(2)	A	A	-	-	-	-	-	2.7
實施例 3-3	Re-25	A-4/A-8	(2) / (1)	B/B	B/B	-	-	-	-	-	3.8
實施例 3-4	Re-26	A-5	(2)	A	B	-	-	-	-	-	3.2
實施例 3-5	Re-27	A-7	(1)	A	A	-	-	-	-	-	2.9
實施例 3-6	Re-28	A-8	(1)	B	B	B-1	-	-	-	-	3.7
實施例 3-7	Re-29	A-10	(3)	A	A	B-5	(1)	B	B	-	2.9
實施例 3-8	Re-30	A-11	(3)	B	B	B-1	-	-	-	TC-1	3.8
實施例 3-9	Re-31	A-10	(3)	A	A	-	-	-	-	TC-2	2.5
實施例 3-10	Re-32	A-4	(2)	B	B	B-1	-	-	-	TC-3	3.6
比較例 3-1	Re-33	Z-1	-	-	-	-	-	-	-	-	4.9
比較例 3-2	Re-34	Z-2	-	-	-	-	-	-	-	-	4.8

【0444】 如表所示，確認了於進行 ArF 曝光且利用有機溶劑顯影獲得圖案的情況下，即使於本發明的抗蝕劑組成物使用長期保存後的抗蝕劑組成物時，亦可形成 LWR 性能優異的圖案。

另外，確認了於使用含氟基為氟烷基的特定化合物的情況下，本發明的效果更優異（表中，參照使用了滿足「F-AL」欄的要件的特定化合物的實施例與使用了不滿足「F-AL」欄的要件的特定化合物的實施例的比較等）。

確認了於使用滿足條件 X 的特定化合物的情況下，本發明的效果更優異（表中，參照使用了滿足「條件 X」欄的要件的特定化合物的實施例與使用了不滿足「條件 X」欄的要件的特定化合物的實施例的比較等）。

【0445】 < ArF 液浸曝光、鹼顯影 >

（圖案形成）

於矽晶圓上塗佈有機防反射膜形成用組成物 ARC29SR（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造），在 205℃ 下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 98 nm 的防反射膜。於其上塗佈表 9 所示的抗蝕劑組成物，在 100℃ 下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 90 nm 的抗蝕劑膜。關於實施例 4-8、實施例 4-9 及實施例 4-10，於抗蝕劑膜的上層形成頂塗膜（所使用的頂塗層組成物的種類示於表 9 中）。頂塗膜的膜厚均設為 100 nm。

針對抗蝕劑膜，使用 ArF 準分子雷射液浸掃描儀（ASML 公司製造；XT1700i、NA 1.20、偶極、外西格瑪 0.950、內西格瑪 0.890、

Y 偏向)，經由線寬 45 nm 的 1：1 線與空間圖案的 6%半色調遮罩進行曝光。液浸液使用超純水。

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。

【0446】 （評價）

關於所得的圖案，利用與＜ArF 液浸曝光、有機溶劑顯影＞中評價圖案的 LWR 為相同的方法進行評價。

將結果示於下述表中。表中的各欄的含義如上所述。

【0447】 [表 9]

表 9	特徵										評價結果
	抗蝕劑組成物	光酸產生劑 1				光酸產生劑 2				頂塗層組成物	經時後的 LWR（nm） （鹼顯影）
		種類	式	F-AL	條件 X	種類	式	F-AL	條件 X		
實施例 4-1	Re-23	A-2	(2)	A	A	-	-	-	-	-	2.8
實施例 4-2	Re-24	A-3	(2)	A	A	-	-	-	-	-	2.5
實施例 4-3	Re-25	A-4/A-8	(2) / (1)	B/B	B/B	-	-	-	-	-	3.8
實施例 4-4	Re-26	A-5	(2)	A	B	-	-	-	-	-	3.3
實施例 4-5	Re-27	A-7	(1)	A	A	-	-	-	-	-	2.9
實施例 4-6	Re-28	A-8	(1)	B	B	B-1	-	-	-	-	3.7
實施例 4-7	Re-29	A-10	(3)	A	A	B-5	(1)	B	B	-	2.7
實施例 4-8	Re-30	A-11	(3)	B	B	B-1	-	-	-	TC-1	3.7
實施例 4-9	Re-31	A-10	(3)	A	A	-	-	-	-	TC-2	2.6
實施例 4-10	Re-32	A-4	(2)	B	B	B-1	-	-	-	TC-3	3.9
比較例 4-1	Re-33	Z-1	-	-	-	-	-	-	-	-	4.7
比較例 4-2	Re-34	Z-2	-	-	-	-	-	-	-	-	4.8

【0448】 如表所示，確認了於進行 ArF 曝光且利用鹼顯影獲得圖案的情況下，即使於本發明的抗蝕劑組成物使用長期保存後的抗蝕劑組成物時，亦可形成 LWR 性能優異的圖案。

另外，確認了於使用含氟基為氟烷基的特定化合物的情況下，本發明的效果更優異（表中，參照使用了滿足「F-AL」欄的要件的特定化合物的實施例與使用了不滿足「F-AL」欄的要件的特定化合物的實施例的比較等）。

確認了於使用滿足條件 X 的特定化合物的情況下，本發明的效果更優異（表中，參照使用了滿足「條件 X」欄的要件的特定化合物的實施例與使用了不滿足「條件 X」欄的要件的特定化合物的實施例的比較等）。

【符號說明】

【0449】

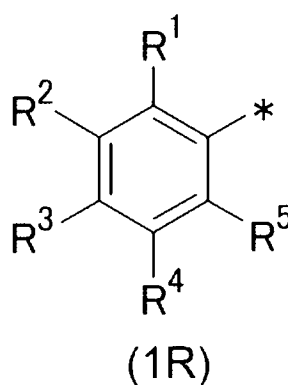
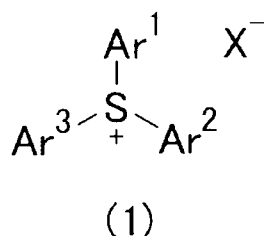
無

【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，包含：

選自由通式（1）所表示的化合物、通式（2）所表示的化合物及通式（3）所表示的化合物所組成的群組中的一種以上的特定化合物；以及

酸分解性樹脂，



通式（1）中，X⁻表示有機陰離子；

Ar¹及 Ar²分別獨立地表示具有至少一個取代基的芳香族烴環基；

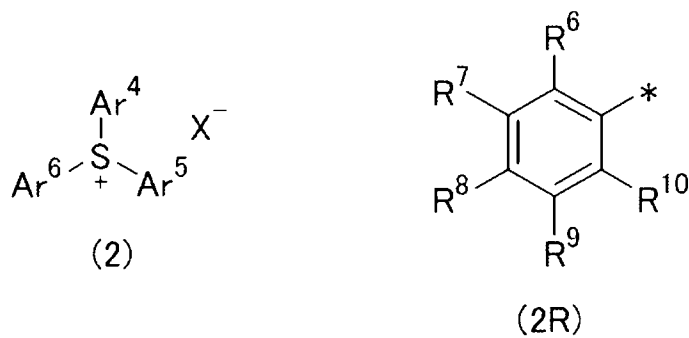
Ar³表示通式（1R）所表示的芳香族烴環基；

通式（1R）中，*表示鍵結位置；

R¹～R⁵分別獨立地表示氫原子、氟原子、或者可具有取代基的烷基；

其中，R¹及 R⁵中，至少一者表示選自由氟原子及氟烷基所組成的群組中的含氟基；

通式（1）中，Ar¹、Ar²及 Ar³ 中，至少兩個表示不同結構的基，Ar¹、Ar² 及 Ar³ 所表示的所述芳香族烴環基具有合計三個以上的氟烷基，或者具有合計一個以上的拉電子性基以外的有機基，所述合計一個以上的所述拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上；



通式（2）中，X⁻表示有機陰離子；

Ar⁴及 Ar⁵分別獨立地表示具有至少一個取代基的芳香族烴環基；

Ar⁶表示通式（2R）所表示的芳香族烴環基；

通式（2R）中，*表示鍵結位置；

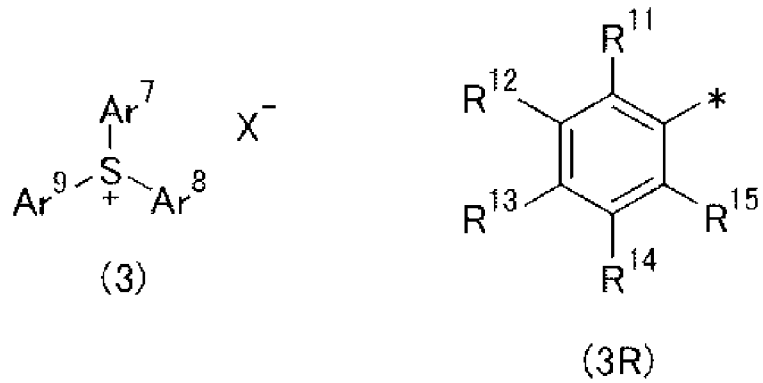
R⁶、R⁷、R⁹及 R¹⁰分別獨立地表示氫原子、氟原子、或者可具有取代基的烷基；

R⁸表示選自由氟原子及氟烷基所組成的群組中的含氟基；

其中，通式（2）中，Ar⁴、Ar⁵及 Ar⁶ 中，至少兩個表示不同結構的基；

另外，Ar⁴、Ar⁵ 及 Ar⁶ 所表示的所述芳香族烴環基具有合計兩個以上的氟烷基；

通式（2）中，Ar⁴、Ar⁵ 及 Ar⁶ 所表示的所述芳香族烴環基具有合計三個以上的所述含氟基；



通式（3）中，X⁻表示選自由磺酸根陰離子、羧酸根陰離子、磺醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子所組成的群組中的有機陰離子；

Ar⁷及 Ar⁸分別獨立地表示可具有拉電子性基以外的有機基的芳香族烴環基；

其中，Ar⁷及 Ar⁸所表示的所述芳香族烴環基具有合計一個以上的所述拉電子性基以外的有機基；

Ar⁹表示通式（3R）所表示的芳香族烴環基；

Ar⁷、Ar⁸ 及 Ar⁹ 所表示的所述芳香族烴環基所具有的所述拉電子性基以外的有機基中所含的碳原子的合計數為 3 以上；

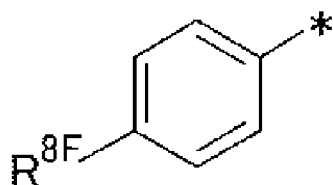
通式（3R）中，*表示鍵結位置；

R^{11} 、 R^{13} 及 R^{15} 分別獨立地表示氫原子、氟原子、或者可具有取代基的烷基；

R^{12} 及 R^{14} 分別獨立地表示選自由氟原子及氟烷基所組成的群組中的含氟基。

【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，其中所述通式（1）～通式（3）中，所述含氟基為氟烷基。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中 Ar^6 表示通式（2S）所表示的基；



(2S)

通式（2S）中，*表示鍵結位置；

R^{8F} 表示氟烷基。

【請求項4】 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 Ar^5 及 Ar^6 表示所述通式（2S）所表示的基。

【請求項5】 一種抗蝕劑膜，是使用如請求項 1 至請求項 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而形成。

【請求項6】 一種圖案形成方法，包括：

使用如請求項 1 至請求項 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於基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對經所述曝光的抗蝕劑膜進行顯影而形成圖案的步驟。

【請求項7】 一種電子元件的製造方法，包括如請求項 6 所述的圖案形成方法。