



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201514640 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：103131255

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 11 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/32 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2013/09/13

日本

2013-190735

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

日本

(72)發明人：榎本雄一郎 ENOMOTO, YUICHIRO (JP)；上羽亮介 UEBA, RYOSUKE (JP)；白川三千紘 SHIRAKAWA, MICHIMIRO (JP)；古谷創 FURUTANI, HAJIME (JP)；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)；小島雅史 KOJIMA, MASAFUMI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 196 頁

(54)名稱

圖案形成方法、電子元件的製造方法及處理劑

PATTERN FORMING METHOD, ELECTRONIC DEVICE MANUFACTURING METHOD, AND TREATING AGENT

(57)摘要

本發明提供一種圖案形成方法及用於其的處理劑、以及使用所述圖案形成方法的電子元件的製造方法，該圖案形成方法藉由使處理劑作用於圖案(實施所謂的收縮步驟)來謀求圖案的微細化，因所述圖案的微細化優異，而可確實地形成具有超微細的空間寬度(例如 60nm 以下)的線與空間圖案，且可於應用收縮步驟後的粗糙度性能優異的狀態下形成該線與空間圖案，所述圖案形成方法包括：(1)使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂；(2)藉由光化射線或放射線來對所述膜進行曝光的步驟；(3)使用包含有機溶劑的顯影液對所述膜進行顯影而形成被處理圖案的步驟；以及(4)使含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物(x)的處理劑作用於所述被處理圖案，而獲得經處理圖案的步驟。

A pattern forming method, a treating agent used in the method, and an electronic device manufacturing method using the pattern forming method are provided, wherein the pattern forming method uses the treating agent on a pattern (a so-called shrinking process) to obtain the fine pattern. The method is certainly able to form a line-and-space pattern having an ultrafine space width (for example, 60 nm or less) because of the excellent micronization of the pattern, and is able to form the line-and-space pattern in the status with an excellent roughness performance after the shrinking process is applied. The pattern forming method includes: (1) a process of forming a film by using an actinic-ray or radiation-sensitive resin composition, wherein the actinic-ray or radiation-sensitive resin composition includes a resin which has an increased polarity due to an action of acid and a decreased solubility to the developer having an organic solvent; (2) a process of exposing the film by actinic-ray or radiation; (3) a process of developing the film by the developer having an organic solvent to form a pattern being treated; and (4) a process of obtaining a treated pattern by a treating

agent including a compound (x) having at least one of a primary amino group and a secondary amino group acting on the pattern being treated.

發明摘要

※ 申請案號：103131255

※ 申請日：103. 9. 11

※IPC 分類：

G03F 7/32 (2006.01)

2/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】圖案形成方法、電子元件的製造方法及處理劑

PATTERN FORMING METHOD, ELECTRONIC DEVICE
MANUFACTURING METHOD, AND TREATING AGENT

【中文】

● 本發明提供一種圖案形成方法及用於其的處理劑、以及使用所述圖案形成方法的電子元件的製造方法，該圖案形成方法藉由使處理劑作用於圖案（實施所謂的收縮步驟）來謀求圖案的微細化，因所述圖案的微細化優異，而可確實地形成具有超微細的空間寬度（例如 60 nm 以下）的線與空間圖案，且可於應用收縮步驟後的粗糙度性能優異的狀態下形成該線與空間圖案，所述圖案形成方法包括：（1）使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂；（2）藉由光化射線或放射線來對所述膜進行曝光的步驟；（3）使用包含有機溶劑的顯影液對所述膜進行顯影而形成被處理圖案的步驟；以及（4）使含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物（x）的處理劑作用於所述被處理圖案，而獲得經處理圖案的步驟。

【英文】

A pattern forming method, a treating agent used in the method, and an electronic device manufacturing method using the pattern forming method are provided, wherein the pattern forming method uses the treating agent on a pattern (a so-called shrinking process) to obtain the fine pattern. The method is certainly able to form a line-and-space pattern having an ultrafine space width (for example, 60 nm or less) because of the excellent micronization of the pattern, and is able to form the line-and-space pattern in the status with an excellent roughness performance after the shrinking process is applied. The pattern forming method includes: (1) a process of forming a film by using an actinic-ray or radiation-sensitive resin composition, wherein the actinic-ray or radiation-sensitive resin composition includes a resin which has an increased polarity due to an action of acid and a decreased solubility to the developer having an organic solvent; (2) a process of exposing the film by actinic-ray or radiation; (3) a process of developing the film by the developer having an organic solvent to form a pattern being treated; and (4) a process of obtaining a treated pattern by a treating agent including a compound (x) having at least one of a primary amino group and a secondary amino group acting on the pattern being treated.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 圖案形成方法、電子元件的製造方法及處理劑

PATTERN FORMING METHOD, ELECTRONIC DEVICE
MANUFACTURING METHOD, AND TREATING AGENT

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可應用於積體電路 (Integrated Circuit, IC) 等的半導體製造步驟，液晶、感熱頭 (thermal head) 等的電路基板的製造，以及其他感光蝕刻加工 (photofabrication) 的微影步驟的圖案形成方法及用於其的處理劑、以及電子元件的製造方法。尤其，本發明是有關於一種適合於利用將波長為 300 nm 以下的遠紫外線光作為光源的 ArF 曝光裝置的曝光的圖案形成方法及用於其的處理劑、以及電子元件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 自 KrF 準分子雷射 (248 nm) 用抗蝕劑以後，為了彌補由光吸收所引起的感度下降，而使用利用化學增幅的圖案形成方法。例如，於正型的化學增幅法中，首先，曝光部中所含有的光酸產生劑藉由光照射而分解並產生酸。然後，於曝光後的烘烤 (PEB: Post Exposure Bake) 過程等中，藉由所產生的酸的觸媒作用而使感光性組成物中所含有的鹼不溶性的基變化成鹼可溶性的基。其後，例如使用鹼性溶液進行顯影。藉此，將曝光部去除，而獲得所期望的圖案。

於所述方法中，作為鹼性顯影液，已提出有各種鹼性顯影液。例如，通常使用 2.38 質量%氫氧化四甲基銨（Tetramethyl Ammonium Hydroxide，TMAH）水溶液的水系鹼性顯影液作為該鹼性顯影液。

【0003】 為了半導體元件的微細化，曝光光源的短波長化及投影透鏡的高數值孔徑（高 NA（Numerical Aperture））化得到發展，目前，正在開發將具有 193 nm 的波長的 ArF 準分子雷射作為光源的曝光機。作為進一步提高解析力的技術，提倡使投影透鏡與試樣之間充滿高折射率的液體（以下，亦稱為「液浸液」）的方法（即，液浸法）。另外，亦提倡利用更短的波長（13.5 nm）的紫外光進行曝光的極紫外線（Extreme Ultraviolet，EUV）微影。

但是，實際情況是找出用於形成綜合性能良好的圖案所需的抗蝕劑組成物、顯影液、淋洗液等的適當的組合極其困難，而需要進一步的改良。

【0004】 近年來，亦正在開發使用包含有機溶劑的顯影液的圖案形成方法（例如，參照專利文獻 1 及專利文獻 2）。

現有技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻 1：國際公開第 2013/054803 號手冊

專利文獻 2：日本專利特開 2008-310314 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 但是，進而近幾年來，圖案的微細化的需求進一步提高，因此，例如當欲形成具有超微細的空間寬度（例如 60 nm 以下）的線與空間圖案時，所述現有技術中的方法存在進一步改良的餘地。

【0007】 本發明是鑒於所述問題而成者，其目的在於提供一種圖案形成方法及用於其的處理劑、以及電子元件的製造方法，該圖案形成方法藉由使處理劑作用於圖案（實施所謂的收縮（shrink）步驟）來謀求圖案的微細化，因所述圖案的微細化優異，而可確實地形成具有超微細的空間寬度（例如 60 nm 以下）的線與空間圖案，且可於應用收縮步驟後的粗糙度性能優異的狀態下形成該線與空間圖案。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明為下述的構成，藉此解決本發明的所述課題。

[1]

一種圖案形成方法，其包括：

（1）使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂；

（2）藉由光化射線或放射線來對所述膜進行曝光的步驟；

（3）使用包含有機溶劑的顯影液對所述膜進行顯影而形成被處理圖案的步驟；以及

(4) 使含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物 (x) 的處理劑作用於所述被處理圖案，而獲得經處理圖案的步驟。

[2]

如所述[1]所述的圖案形成方法，其中相對於所述處理劑的總量，所述處理劑含有 30 質量%以上的有機溶劑。

[3]

如所述[2]所述的圖案形成方法，其中所述處理劑所含有的有機溶劑為醇系溶劑或醚系溶劑。

[4]

如所述[1]至[3]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述化合物 (x) 為具有由下式 (1) 所表示的部分結構作為所述一級胺基或所述二級胺基的化合物。

-NHR (1)

上式中，R 表示氫原子、可含有雜原子的脂肪族烴基、或可含有雜原子的芳香族烴基，-表示結合鍵。

[5]

如所述[1]至[4]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述化合物 (x) 為樹脂。

[6]

如所述[5]所述的圖案形成方法，其中所述樹脂為相對於所述

樹脂的所有重複單元，含有 30 莫耳%以上的具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的重複單元的樹脂。

[7]

如所述[1]至[6]中任一項所述的圖案形成方法，其中於所述步驟（4）前，進而包含（3'）利用鹼性顯影液的顯影步驟。

[8]

如所述[1]至[7]中任一項所述的圖案形成方法，其中於所述步驟（4）後，包含（5）使可溶解所述化合物（x）的去除液接觸所述經處理圖案的步驟。

[9]

如所述[8]所述的圖案形成方法，其中所述去除液包含有機溶劑。

[10]

如所述[1]至[9]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述步驟（2）中的曝光為利用波長 250 nm 以下的光或電子束的曝光。

[11]

一種電子元件的製造方法，其包括如[1]至[10]中任一項所述的圖案形成方法。

[12]

一種處理劑，其包括具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物（x），對藉由如下的圖案形成方法所獲得的所述被處理圖案進行處理，所述圖案形成方法包括：（1）使用感光化射線性

或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂；(2)藉由光化射線或放射線來對所述膜進行曝光的步驟；以及(3)使用包含有機溶劑的顯影液對所述膜進行顯影而形成被處理圖案的步驟。

[13]

如所述[12]所述的處理劑，其中相對於所述處理劑的總量，含有 30 質量%以上的有機溶劑。

[發明的效果]

【0009】 藉由本發明，可提供一種圖案形成方法及用於其的處理劑、以及電子元件的製造方法，該圖案形成方法藉由使處理劑作用於圖案（實施所謂的收縮步驟）來謀求圖案的微細化，因所述圖案的微細化優異，而可確實地形成具有超微細的空間寬度（例如 60 nm 以下）的線與空間圖案，且可於應用收縮步驟後的粗糙度性能優異的狀態下形成該線與空間圖案。

【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進行說明。

再者，於本說明書中的基（原子團）的表述中，未記載經取代及未經取代的表述包含不具有取代基的基（原子團），並且亦包含具有取代基的基（原子團）。例如，所謂「烷基」，不僅包含不

具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。

另外，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）、X 射線、電子束等。另外，於本發明中，光是指光化射線或放射線。只要事先無特別說明，則本說明書中的「曝光」不僅是指利用水銀燈、以準分子雷射為代表的遠紫外線、X 射線、EUV 光等進行的曝光，利用電子束、離子束等粒子束進行的描繪亦包含於曝光中。

【0011】 < 圖案形成方法 >

本發明的圖案形成方法包括：

（1）使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂；

（2）藉由光化射線或放射線來對所述膜進行曝光的步驟；

（3）使用包含有機溶劑的顯影液對所述膜進行顯影而形成被處理圖案的步驟；以及

（4）使含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物（x）的處理劑作用於所述被處理圖案，而獲得經處理圖案的步驟。

【0012】 藉此，於藉由使處理劑作用於圖案（實施所謂的收縮步驟）來謀求圖案的微細化的圖案形成方法中，因所述圖案的微細

化優異，而可確實地形成具有超微細的空間寬度（例如 60 nm 以下）的線與空間圖案的形成，且可於應用收縮步驟後的粗糙度性能優異的狀態下形成該線與空間圖案，雖然其理由並不明確，但例如如下般進行推斷。

【0013】 例如，當作用於被處理圖案的處理劑為具有三級胺基的化合物時，圖案中的樹脂所具有的極性基（具體而言，因酸的作用而產生的極性基）與所述化合物的三級胺基進行反應，而形成離子鍵。

相對於此，本發明中的處理劑如上所述，含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物（x）。因此，圖案中的樹脂所具有的極性基與所述化合物的一級胺基及二級胺基的至少任一者進行反應，藉此可形成比離子鍵更牢固的共價鍵。藉此，可認為可使本發明中的處理劑確實地與被處理圖案結合，其結果，收縮步驟中的圖案的微細化變得優異（換言之，圖案的厚壁化變得充分），藉此可確實地形成具有超微細的空間寬度（例如 60 nm 以下）的線與空間圖案。

另外，如上所述，可認為因可使本發明中的處理劑確實地與被處理圖案結合，故應用收縮步驟後的粗糙度性能亦優異。

【0014】 以下，對本發明的圖案形成方法中所包含的各步驟進行詳細說明。

【0015】 （1）使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因

酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂

步驟（1）中的膜為由步驟（1）中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物所形成者，更具體而言，較佳為藉由將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物塗佈於基材上所形成的膜。於本發明的圖案形成方法中，利用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物於基板上形成膜的步驟可藉由通常為人所知的方法來進行。

【0016】 於本發明中，形成膜的基板並無特別限定，可使用矽、SiN、SiO₂ 或 SiN 等無機基板，旋塗玻璃（Spin On Glass，SOG）等塗佈系無機基板等，IC 等的半導體製造步驟，液晶、感熱頭等的電路基板的製造步驟，以及其他感光蝕刻加工的微影步驟中通常所使用的基板。進而，視需要亦可將有機抗反射膜形成於膜與基板之間。

【0017】 於製膜後、曝光步驟前，包含前加熱步驟（預烘烤（Prebake，PB））亦較佳。此處，本發明的圖案形成方法可包含多次前加熱步驟。

另外，於曝光步驟後、且於顯影步驟前，包含曝光後加熱步驟（曝光後烘烤（Post Exposure Bake，PEB））亦較佳。此處，本發明的圖案形成方法可包含多次曝光後加熱步驟。

較佳為於加熱溫度均為 70℃～130℃ 下進行 PB、PEB，更佳為於 80℃～120℃ 下進行。

加熱時間較佳為 30 秒～300 秒，更佳為 30 秒～180 秒，進而

更佳為 30 秒～90 秒。

加熱可藉由通常的曝光·顯影機中所具備的裝置來進行，亦可使用加熱板等來進行。

藉由烘烤來促進曝光部的反應，並改善感度或圖案輪廓。

【0018】 (2) 藉由光化射線或放射線來對膜進行曝光的步驟

步驟(2)中的曝光中所使用的光化射線或放射線並無限制，可列舉：紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 射線、電子束等。

作為遠紫外光，可列舉較佳為 250 nm 以下、更佳為 220 nm 以下、特佳為 1 nm～200 nm 的波長的光，具體而言，可列舉 KrF 準分子雷射 (248 nm)、ArF 準分子雷射 (193 nm)、F₂ 準分子雷射 (157 nm) 及 EUV (13 nm) 等，較佳為 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV，更佳為 ArF 準分子雷射。

步驟(2)中的曝光較佳為利用波長 250 nm 以下的光或電子束的曝光。

【0019】 另外，於本發明的曝光步驟中可應用液浸曝光方法。液浸曝光方法可與相移法、變形照明法等超解析技術組合。

當進行液浸曝光時，可於(1)在基板上形成膜後、進行曝光的步驟前實施利用水系的藥液對膜的表面進行清洗的步驟，及/或可於(2)經由液浸液對膜進行曝光的步驟後、對膜進行加熱的步驟前實施利用水系的藥液對膜的表面進行清洗的步驟。

【0020】 液浸液較佳為對於曝光波長為透明，且為了使投影於膜

上的光學圖像的變形停留在最小限度，折射率的溫度係數儘可能小的液體，尤其當曝光光源為 ArF 準分子雷射（波長：193 nm）時，除所述觀點以外，就獲得的容易性、操作的容易性等觀點而言，較佳為使用水。

當使用水時，亦能夠以微小的比例添加減小水的表面張力，並且增大界面活性力的添加劑（液體）。該添加劑較佳為不使晶圓上的抗蝕劑層溶解、且可無視對於透鏡元件的下表面的光學塗層的影響者。

【0021】 作為此種添加劑，例如較佳為具有與水大致相等的折射率的脂肪族系的醇，具體而言，可列舉甲醇、乙醇、異丙醇等。藉由添加具有與水大致相等的折射率的醇，而可獲得如下等優點：即便水中的醇成分蒸發而導致含有濃度變化，亦可極力減小液體整體的折射率變化。

另一方面，當混入有對於 193 nm 的光為不透明的物質或折射率與水大不相同的雜質時，會引起投影於抗蝕劑上的光學圖像的變形，因此作為所使用的水，較佳為蒸餾水。進而，亦可使用經由離子交換過濾器等進行了過濾的純水。

【0022】 用作液浸液的水的電阻理想的是 18.3 MΩcm 以上，TOC（有機物濃度）理想的是 20 ppb 以下，且理想的是進行了除氣處理。

【0023】 另外，藉由提高液浸液的折射率，而可提高微影性能。就此種觀點而言，可將如提高折射率的添加劑添加至水中、或使

用重水（ D_2O ）來代替水。

【0024】 於溫度 $23\pm 3^{\circ}C$ 、濕度 $45\pm 5\%$ 下，使用本發明中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物所形成的感光化射線性或感放射線性膜的後退接觸角為 70° 以上，適合於經由液浸介質進行曝光的情況，感光化射線性或感放射線性膜的後退接觸角較佳為 75° 以上，更佳為 $75^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 。

【0025】 若所述後退接觸角過小，則無法適宜地用於經由液浸介質進行曝光的情況，且無法充分地發揮減少水痕（水印）缺陷的效果。為了實現較佳的後退接觸角，較佳為於所述感光化射線性或放射線性組成物中含有後述的疏水性樹脂（HR）。或者，亦可於感光化射線性或感放射線性膜上形成由疏水性的樹脂組成物所形成的塗佈層（所謂的「頂塗層（top-coat）」），藉此提昇後退接觸角。可應用的頂塗層並無特別限定，可適宜使用本技術領域中公知者。另外，亦可考慮應用如日本專利特開 2013-61647 號公報，特別是其實施列表 3 的 OC-5～OC-11 中所記載的不僅含有樹脂，亦含有鹼性化合物（淬滅劑（quencher））的頂塗層，對圖案的形狀調整等賦予輔助的功能。

【0026】 於液浸曝光步驟中，需要液浸液追隨使曝光頭高速地於晶圓上進行掃描並形成曝光圖案的動作而於晶圓上移動，因此動態狀態下的液浸液對於感光化射線性或感放射線性膜的接觸角變得重要，而對抗蝕劑要求液滴不會殘存、且追隨曝光頭的高速的掃描的性能。

【0027】 本發明的圖案形成方法可包含多次步驟（2）。

【0028】 （3）使用包含有機溶劑的顯影液（以下，亦稱為「有機系顯影液」）對膜進行顯影而形成被處理圖案的步驟

藉由所述步驟（3）而形成負型的圖案。

作為有機系顯影液，可使用酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑等極性溶劑及烴系溶劑。

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、二丙酮基醇、乙醯卡必醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮、碳酸仲丙酯等。

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（pentyl acetate）、乙酸異戊酯、乙酸戊酯（amyl acetate）、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、乳酸丙酯等。

作為醇系溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇等醇，或乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等二醇系溶劑，或乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、

二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、甲氧基甲基丁醇等二醇醚系溶劑等。

作為醚系溶劑，例如除所述二醇醚系溶劑以外，可列舉二噁烷、四氫呋喃等。

作為醯胺系溶劑，例如可使用：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷醯三胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。

【0029】 作為烴系溶劑，例如可列舉：甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑，戊烷、己烷、辛烷、癸烷等脂肪族烴系溶劑。

尤其，有機系顯影液較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑所組成的群組中的至少 1 種有機溶劑的顯影液，特佳為含有作為酯系溶劑的乙酸丁酯或作為酮系溶劑的甲基戊基酮（2-庚酮）的顯影液。

【0030】 溶劑可混合多種，亦可與所述以外的溶劑或水混合來使用。其中，為了充分地取得本發明的效果，較佳為顯影液整體的含水率未滿 10 質量%，更佳為實質上不含水分。

即，相對於顯影液的總量，有機溶劑相對於有機系顯影液的使用量較佳為 90 質量%以上、100 質量%以下，較佳為 95 質量%以上、100 質量%以下。

【0031】 有機系顯影液的蒸氣壓於 20℃ 下較佳為 5 kPa 以下，更佳為 3 kPa 以下，特佳為 2 kPa 以下。藉由將有機系顯影液的蒸氣壓設為 5 kPa 以下，顯影液於基板上或顯影杯內的蒸發得到抑制，

晶圓面內的溫度均一性提昇，結果晶圓面內的尺寸均一性變佳。

【0032】 於有機系顯影液中，視需要可添加適量的界面活性劑。

界面活性劑並無特別限定，例如可使用離子性或非離子性的氟系界面活性劑及/或矽系界面活性劑等。作為該些氟系界面活性劑及/或矽系界面活性劑，例如可列舉日本專利特開昭 62-36663 號公報、日本專利特開昭 61-226746 號公報、日本專利特開昭 61-226745 號公報、日本專利特開昭 62-170950 號公報、日本專利特開昭 63-34540 號公報、日本專利特開平 7-230165 號公報、日本專利特開平 8-62834 號公報、日本專利特開平 9-54432 號公報、日本專利特開平 9-5988 號公報、美國專利第 5405720 號說明書、美國專利第 5360692 號說明書、美國專利第 5529881 號說明書、美國專利第 5296330 號說明書、美國專利第 5436098 號說明書、美國專利第 5576143 號說明書、美國專利第 5294511 號說明書、美國專利第 5824451 號說明書中記載的界面活性劑，較佳為非離子性的界面活性劑。非離子性的界面活性劑並無特別限定，但更佳為使用氟系界面活性劑或矽系界面活性劑。

相對於顯影液的總量，界面活性劑的使用量通常為 0.001 質量%～5 質量%，較佳為 0.005 質量%～2 質量%，更佳為 0.01 質量%～0.5 質量%。

【0033】 另外，於有機系顯影液中，視需要亦可含有鹼性化合物。作為鹼性化合物的例子，有含氮鹼性化合物，例如可列舉日本專利特開 2013-11833 號公報的特別是[0021]～[0063]中所記載

的含氮化合物。藉由有機系顯影液含有鹼性化合物，而可期待提昇顯影時的對比度、抑制膜薄化（film thinning）等。

【0034】 作為顯影方法，例如可應用：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止固定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；將顯影液噴霧至基板表面的方法（噴霧法）；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）等。

當所述各種顯影方法包括將顯影液自顯影裝置的顯影噴嘴朝膜噴出的步驟時，作為一例，所噴出的顯影液的噴出壓力（所噴出的顯影液的每單位面積的流速）較佳為 2 mL/sec/mm^2 以下，更佳為 1.5 mL/sec/mm^2 以下，進而更佳為 1 mL/sec/mm^2 以下。流速並不特別存在下限，但若考慮處理量，則較佳為 0.2 mL/sec/mm^2 以上。關於其詳細情況，於日本專利特開 2010-232550 號公報的特別是段落 0022～段落 0029 等中有記載。

另外，於使用包含有機溶劑的顯影液進行顯影的步驟後，亦可實施一面置換成其他溶劑，一面停止顯影的步驟。

【0035】 本發明的圖案形成方法較佳為於步驟（3）後，包含使用淋洗液進行清洗的淋洗步驟。作為該淋洗液，只要使抗蝕劑圖案溶解，則並無特別限制，可使用包含一般的有機溶劑的溶液。作為所述淋洗液，較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑所組成的群組中的

至少 1 種有機溶劑的淋洗液。

【0036】 作為烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑的具體例，可列舉與包含有機溶劑的顯影液中所述的具體例相同者。

【0037】 本發明的一形態中，於顯影步驟後，實施使用含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑所組成的群組中的至少 1 種有機溶劑的淋洗液進行清洗的步驟，更佳為實施使用含有醇系溶劑或酯系溶劑的淋洗液進行清洗的步驟，特佳為實施使用含有一元醇的淋洗液進行清洗的步驟，最佳為實施使用含有碳數為 5 以上的一元醇的淋洗液進行清洗的步驟。

【0038】 此處，作為淋洗步驟中所使用的一元醇，可列舉直鏈狀、分支狀、環狀的一元醇，具體而言，可使用 1-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇（甲基異丁基甲醇）、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇等。

【0039】 所述各成分可混合多種，亦可與所述以外的有機溶劑混合使用。

淋洗液中的含水率較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下，特佳為 3 質量%以下。藉由將含水率設為 10 質量%以下，而可獲得良好的顯影特性。

【0040】 於使用包含有機溶劑的顯影液進行顯影的步驟後所使用的淋洗液的蒸氣壓在 20℃ 下較佳為 0.05 kPa 以上、5 kPa 以下，更佳為 0.1 kPa 以上、5 kPa 以下，最佳為 0.12 kPa 以上、3 kPa 以下。藉由將淋洗液的蒸氣壓設為 0.05 kPa 以上、5 kPa 以下，而提

昇晶圓面內的溫度均一性，進而抑制由淋洗液的滲透所引起的膨潤，且晶圓面內的尺寸均一性變佳。

【0041】 亦可向淋洗液中添加適量的界面活性劑來使用。

於淋洗步驟中，使用所述包含有機溶劑的淋洗液，對使用包含有機溶劑的顯影液進行了顯影的晶圓實施清洗處理。清洗處理的方法並無特別限定，例如可應用將淋洗液連續噴出至以固定速度旋轉的基板上的方法（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）、將淋洗液噴霧至基板表面的方法（噴霧法）等，其中，較佳為藉由旋轉塗佈方法來進行清洗處理，於清洗後使基板以 2000 rpm～4000 rpm 的轉速旋轉，而自基板上去除淋洗液。另外，於淋洗步驟後包含加熱步驟（後烘烤（Post Bake））亦較佳。藉由烘烤來將殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及淋洗液去除。淋洗步驟後的加熱步驟於通常為 40℃～160℃ 下，較佳為 70℃～95℃ 下，進行通常為 10 秒～3 分鐘，較佳為 30 秒～90 秒。

【0042】 （3'）利用鹼性顯影液的顯影步驟

另外，本發明的圖案形成方法亦可於步驟（4）前（且典型的是步驟（2）後），進而包含（3'）利用鹼性顯影液的顯影步驟。

本發明的圖案形成方法可於步驟（3）前包含步驟（3'），亦可於步驟（3）後包含步驟（3'）。

藉由步驟（3）與步驟（3'）的組合，如 US8227183B 號公報的 FIG.1-FIG.11 等中所說明般，可期待獲得光學圖像的空間頻率

的 1/2 的圖案。

於所述步驟(3)中的鹼性顯影液中含有水作為主成分。再者，所謂主成分，是指相對於顯影液總量，水的含量超過 50 質量%。

作為顯影液，就圖案的溶解性更優異的觀點而言，較佳為使用含有鹼的鹼性水溶液。

所述鹼性水溶液的種類並無特別限制，例如可使用：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼類，乙胺、正丙胺等一級胺類，二乙胺、二正丁胺等二級胺類，三乙胺、甲基二乙胺等三級胺類，二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類，氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四戊基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化丁基三甲基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化二丁基二戊基銨等氫氧化四烷基銨、氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三甲基苈基銨、氫氧化三乙基苈基銨等四級銨鹽，吡咯、哌啶等環狀胺類等的鹼性水溶液。進而，亦可向所述鹼性水溶液中添加適量的醇類、界面活性劑來使用。鹼性顯影液的鹼濃度通常為 0.1 質量%~20 質量%。鹼性顯影液的 pH 通常為 10.0~15.0。鹼性顯影液的鹼濃度及 pH 可適宜調整來使用。

作為鹼性顯影液，通常使用氫氧化四甲基銨的 2.38 質量%的水溶液。

鹼性顯影液亦可添加適量的界面活性劑或醇類等的有機溶劑來使用。

【0043】 作為顯影方法，可列舉所述步驟（3）中所說明的顯影方法。

亦可於步驟（3'）後進行淋洗，作為於鹼顯影後進行的淋洗處理中的淋洗液，使用純水，亦可添加適量的界面活性劑來使用。

【0044】 （4）使含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物（x）的處理劑作用於被處理圖案，而獲得經處理圖案的步驟

【0045】 作為使處理劑作用於被處理圖案的方法，例如可應用：使被處理圖案於充滿處理劑的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使處理劑堆積至被處理圖案的表面並靜止固定時間的方法（覆液法）；將處理劑噴霧至被處理圖案的表面的方法（噴霧法）；一面以固定速度掃描處理劑噴出噴嘴，一面朝以固定速度旋轉的被處理圖案上連續噴出處理劑的方法（動態分配法）；將處理劑塗佈於被處理圖案上而於圖案上形成處理劑膜的方法等，較佳為將處理劑塗佈於被處理圖案上而於圖案上形成處理劑膜的方法。

【0046】 所述步驟（4）中所使用的處理劑的詳細情況將後述。

【0047】 當處理劑為溶液時，只要可與曝光後的樹脂所具有的極性基充分地進行反應，則其使用量並無特別限定，但較佳為使用至少可覆蓋基板表面整體的程度的量。作為具體的使用量，亦依存於處理劑的濃度、黏度、膜的膜厚、及基板的尺寸等，例如當基板為直徑 300 mm 的晶圓時，作為應用量，於 1 mL~100 mL 的

範圍內適宜調整。

【0048】 藉由實施步驟（4），典型的是可獲得於被處理圖案的至少側壁形成由處理劑所形成的膜而成的經處理圖案。換言之，形成作為被處理圖案的空間寬度減小的圖案的經處理圖案。

【0049】 （5）使可溶解化合物（x）的去除液接觸經處理圖案的步驟

本發明的圖案形成方法較佳為含有使可溶解化合物（x）的去除液接觸經處理圖案的步驟（5）。

藉由實施步驟（5），而可去除無助於與圖案中的樹脂的反應（換言之，無助於圖案的厚壁化）的剩餘的化合物（x），並可抑制被處理圖案表面以外的區域的形狀變化。

使去除液接觸的方法與所述步驟（3）中的顯影處理相同。接觸時間例如設為 30 秒～120 秒。

去除液較佳為包含有機溶劑，作為該有機溶劑的具體例及較佳例，可適宜地列舉作為步驟（3）中的有機系顯影液所述者。

【0050】 本發明中所使用的有機系顯影液、鹼性顯影液、淋洗液、及處理液較佳為各種微粒子或金屬元素等雜質少。為了獲得此種雜質少的藥液，較佳為於無塵室內製造該些藥液，另外，利用鐵氟龍過濾器、聚烯烴系過濾器、離子交換過濾器等各種過濾器進行過濾等，而減少雜質。金屬元素較佳為 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、及 Zn 的金屬元素濃度均為 10 ppm 以下，更佳為 5 ppm 以下。

【0051】 另外，顯影液、淋洗液及處理液的保管容器並無特別限定，可適宜使用電子材料用途中所使用的聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚乙烯-聚丙烯樹脂等的容器，爲了減少自容器中溶出的雜質，選擇自容器的內壁朝藥液中溶出的成分少的容器亦較佳。作爲此種容器，可列舉容器的內壁爲全氟樹脂的容器（例如，英特格（Entegris）公司製造的純氟（FluoroPure）全氟烷氧基（Perfluoroalkoxy，PFA）複合桶（接液內表面；PFA樹脂內襯）、JFE公司製造的鋼製桶罐（接液內表面；磷酸鋅皮膜））等。

【0052】 藉由本發明的圖案形成方法所最終獲得的圖案通常用於所謂的蝕刻製程或離子植入（ion implantation）製程中的「遮罩」用途。但是，並不排除應用於其他用途。作爲其他用途，例如有定向自組裝（Directed Self-Assembly，DSA）中的引導圖案形成（例如參照「美國化學學會·奈米（ACS（American Chemical Society）Nano）」Vol.4 No.8 4815 頁-4823 頁）、作爲所謂的間隔物製程的芯材（芯（core））的用途（例如參照日本專利特開平 3-270227、日本專利特開 2013-164509 等）等。

【0053】 本發明亦有關於一種包含所述本發明的圖案形成方法的電子元件的製造方法、及藉由該製造方法所製造的電子元件。

本發明的電子元件是適宜地搭載於電氣電子機器（家電、辦公室自動化（Office Automation，OA）·媒體相關機器、光學用機器及通訊機器等）上的電子元件。

【0054】 <處理劑>

以下，對本發明中所使用的處理劑（以下，亦稱為「本發明的處理劑」）進行詳細說明。

【0055】 處理劑含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物（x）。

【0056】 更具體而言，處理劑較佳為具有由下式（1）所表示的部分結構作為一級胺基或二級胺基的化合物。

【0057】 -NHR （1）

【0058】 上式中，R 表示氫原子、可含有雜原子的脂肪族烴基、或可含有雜原子的芳香族烴基，-表示結合鍵。

【0059】 由 R 所表示的脂肪族烴基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，亦可為環狀。

當直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基為飽和烴基時，脂肪族烴基的碳數較佳為 1~50，更佳為 1~30，進而更佳為 1~20。作為此種飽和烴基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、癸基、十二基、十八基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、1-乙基戊基、及 2-乙基己基等飽和烴基。

當直鏈狀或支鏈狀的脂肪族烴基為不飽和烴基時，脂肪族烴基的碳數較佳為 2~50，更佳為 2~30，進而更佳為 3~20。作為此種不飽和烴基，例如可列舉：乙烯基、烯丙基、及苯乙烯基等烴基。

作為環狀的脂肪族烴基，較佳為可列舉：環丙基、環戊基及環己基等碳數為 3~8 的單環的環烷基等。

作為由 R 所表示的芳香族烴基，較佳為碳數為 6~14 者。作為此種基，例如可列舉：苯基及萘基等芳基。

【0060】 如上所述，作為 R 的脂肪族烴基、及芳香族烴基可含有雜原子。此處，雜原子的種類並無特別限制，可列舉：鹵素原子、氧原子、氮原子、硫原子、硒原子、碲原子等。例如以 $-Y_1H$ 、 $-Y_1-$ 、 $-N(R_a)-$ 、 $-C(=Y_2)-$ 、 $-CON(R_b)-$ 、 $-C(=Y_3)Y_4-$ 、 $-SO_t-$ 、 $-SO_2N(R_c)-$ 、鹵素原子、或將該些的 2 種以上組合而成的基的形態包含。

$Y_1 \sim Y_4$ 分別獨立地自由氧原子、硫原子、硒原子、及碲原子所組成的群組中選擇。其中，就操作更簡便的觀點而言，較佳為氧原子、硫原子。

所述 R_a 、 R_b 、 R_c 分別獨立地自氫原子或碳數為 1~20 的烴基中選擇。

t 表示 1~3 的整數。

【0061】 於由 R 所表示的環狀的脂肪族烴基含有雜原子的情況，及由 R 所表示的芳香族烴基含有雜原子的情況下的 R 可較佳地列舉碳數為 5~20 的雜環式烴基，可更佳地列舉碳數為 6~15 的雜環式烴基。

【0062】 雜環式烴基中所含有的雜環可為單環式，亦可為多環式。作為此種雜環，例如可列舉：咪唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻吩環、2H-吡咯環、3H-吲哚環、1H-吲唑、嘌呤環、異喹啉環、4H-喹啉環、喹啉環、酞嗪環、萘啶環、喹噁啉環、喹唑啉環、噌啉環、喋啶環、啡啶環、𠄎啶環、啡啉環、啡嗪環、呋喃

啖環、三嗪環、苯并異喹啉環、噻唑環、噻二嗪環、氮呋環、吡辛因環 (azocine ring)、異噻唑環、異噁唑環及苯并噻唑環。

另外，作為雜環式烴基，例如亦可列舉後述的樹脂 (A) 中所例示的具備內酯結構的基等。

【0063】 於本發明中，二級胺基亦包括吡咯啉基、哌啉基、哌嗪基、六氫三嗪並基等環狀二級胺基（其中，關於吡咯啉基，N-吡咯啉基的情況除外；關於哌啉基，N-哌啉基的情況除外）。

【0064】 化合物 (x) 可為低分子化合物的形態，亦可為樹脂的形態。

【0065】 以下，首先對低分子化合物的形態（以下，亦將該形態中的化合物 (x) 稱為低分子化合物 (x)）進行詳述。

【0066】 [低分子化合物]

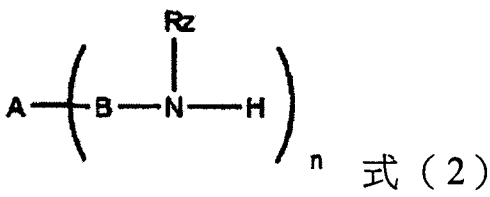
低分子化合物典型的是分子量為 900 以下的化合物，更佳為分子量為 700 以下的低分子化合物，進而更佳為分子量為 500 以下的低分子化合物。此處，本發明中的低分子化合物是並非所謂的聚合物或寡聚物而為分子量為 2000 以下（更佳為 1500 以下，進而更佳為 900 以下）的具有固定的分子量的化合物（實質上不具有分子量分佈的化合物），其可藉由使用起始劑並使具有不飽和鍵的化合物（所謂的聚合性單體）的不飽和鍵開裂，且使鍵連鎖式地成長而獲得。再者，分子量通常為 100 以上。

【0067】 低分子化合物 (x) 較佳為具有 2 個以上的一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物，更佳為具有 3 個以上的一級胺

基及二級胺基的至少任一者的化合物，進而更佳為具有 4 個以上的一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物。

【0068】 作為低分子化合物（x）的適宜形態，就本發明的效果更優異的觀點而言，可列舉由下式（2）所表示的化合物。

【0069】 [化 1]



【0070】 式（2）中，A 表示單鍵、或 n 價的有機基。

n 表示 2 以上的整數。其中，當 A 表示單鍵時，n 表示 2。

B 表示單鍵、伸烷基、伸環烷基、或芳香族基。

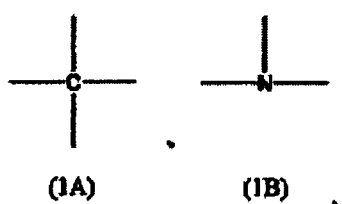
其中，A、B 不會均為單鍵。

R_z 表示氫原子、可含有雜原子的脂肪族烴基、或可含有雜原子的芳香族烴基。

多個 B 及多個 R_z 分別可相同，亦可不同。

【0071】 具體而言，作為 n 價的有機基的 A 可列舉由下述式(1A)所表示的基、由下述式（1B）所表示的基、

【0072】 [化 2]



【0073】 -NH-、-NR_w-、-O-、-S-、羰基、伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸環烷基、芳香族基、雜環基、及將該些的 2 種以上組合而成的基等。此處，所述式中，R_w 表示有機基，較佳為烷基、烷基羰基、烷基磺醯基。另外，於所述組合中，雜原子彼此不會連結。

其中，A 較佳為脂肪族烴基（伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸環烷基）、由所述式（1B）所表示的基、-NH-、或-NR_w-。

【0074】 此處，作為伸烷基、伸烯基、伸炔基，較佳為碳數為 1～40，更佳為碳數為 1～20，進而更佳為碳數為 2～12。該伸烷基可為直鏈，亦可為分支，亦可具有取代基。此處，作為伸環烷基，較佳為碳數為 3～40，更佳為碳數為 3～20，進而更佳為碳數為 5～12。該伸環烷基可為單環，亦可為多環，亦可於環上具有取代基。

作為芳香族基，可為單環，亦可為多環，亦包含非苯系芳香族基。作為單環芳香族基，可列舉苯殘基、吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吡啶殘基等作為例子，作為多環芳香族基，可列舉萘殘基、蒽殘基、稠四苯殘基、苯并呋喃殘基、苯并噻吩殘基等作為例子。該芳香族基可具有取代基。

【0075】 n 價的有機基可具有取代基，其種類並無特別限定，可列舉烷基、烷氧基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、烯基、烯氧基、烯基羰基、烯基羰氧基、烯氧基羰基、炔基、伸炔氧基、伸炔基羰基、伸炔基羰氧基、伸炔氧基羰基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷基羰基、芳烷基羰氧基、芳烷氧基羰基、羥基、醯胺基、羧基、氰基、氟原子等作為例子。

【0076】 B 表示單鍵、伸烷基、伸環烷基、或芳香族基，該伸烷基、該伸環烷基、及芳香族基可具有取代基。此處，伸烷基、伸環烷基、及芳香族基的說明與所述相同。

其中， A 、 B 不會均為單鍵。

【0077】 R_z 表示氫原子、可含有雜原子的脂肪族烴基、或可含有雜原子的芳香族烴基。

作為脂肪族烴基，例如可列舉：烷基、烯基、炔基等。脂肪族烴基中所含有的碳數並無特別限制，但就本發明的效果更優異的觀點而言，較佳為 $1 \sim 20$ ，更佳為 $1 \sim 10$ 。

作為芳香族烴基，例如可列舉：苯基、萘基等。

脂肪族烴基及芳香族烴基中亦可含有雜原子。雜原子的定義及適宜形態與所述式 (1) 中所說明的雜原子的定義相同。

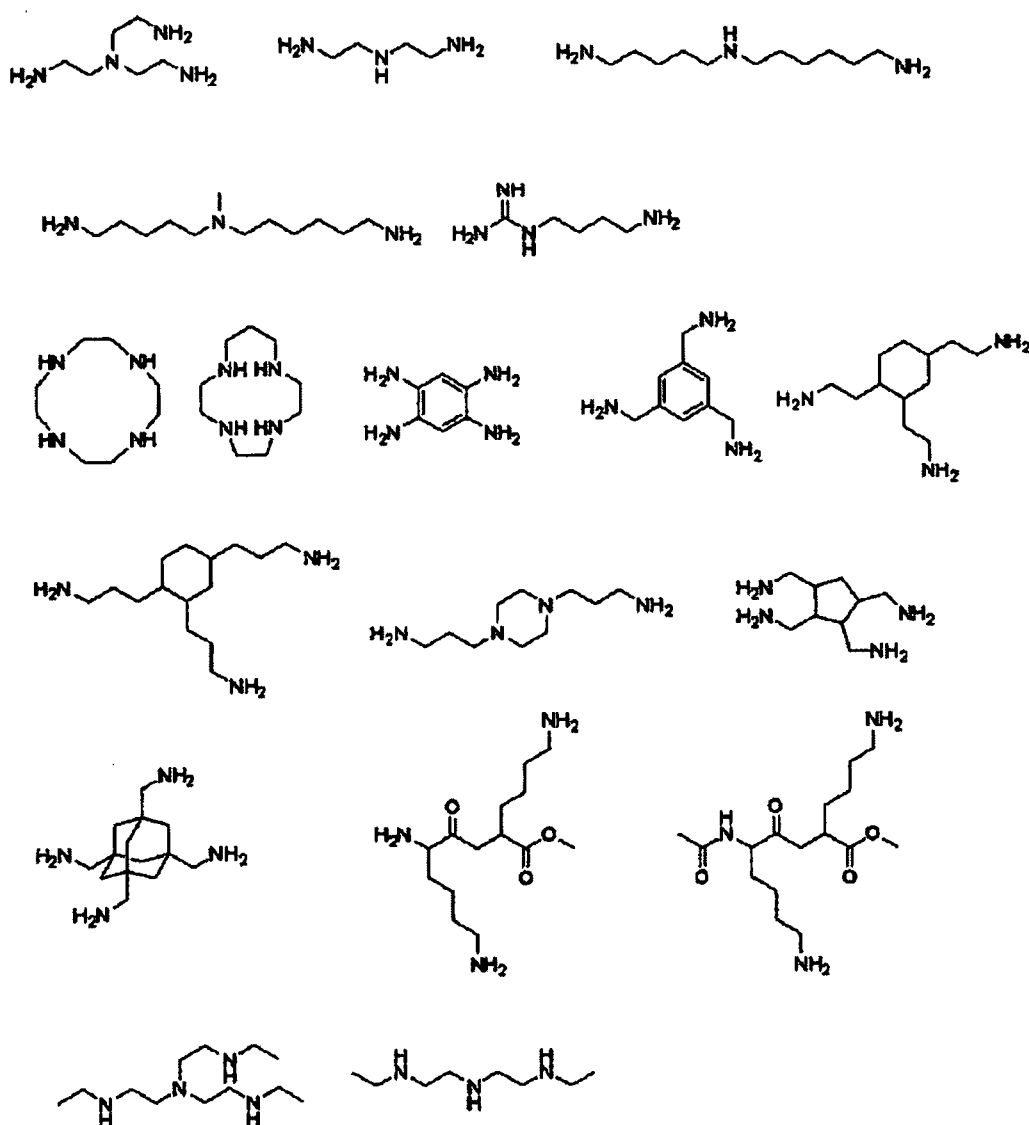
另外，脂肪族烴基及芳香族烴基中亦可含有取代基（例如羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基、側氧基等官能基，烷氧基，鹵素原子）。

n 較佳爲表示 2~8 的整數，更佳爲表示 3~8 的整數。

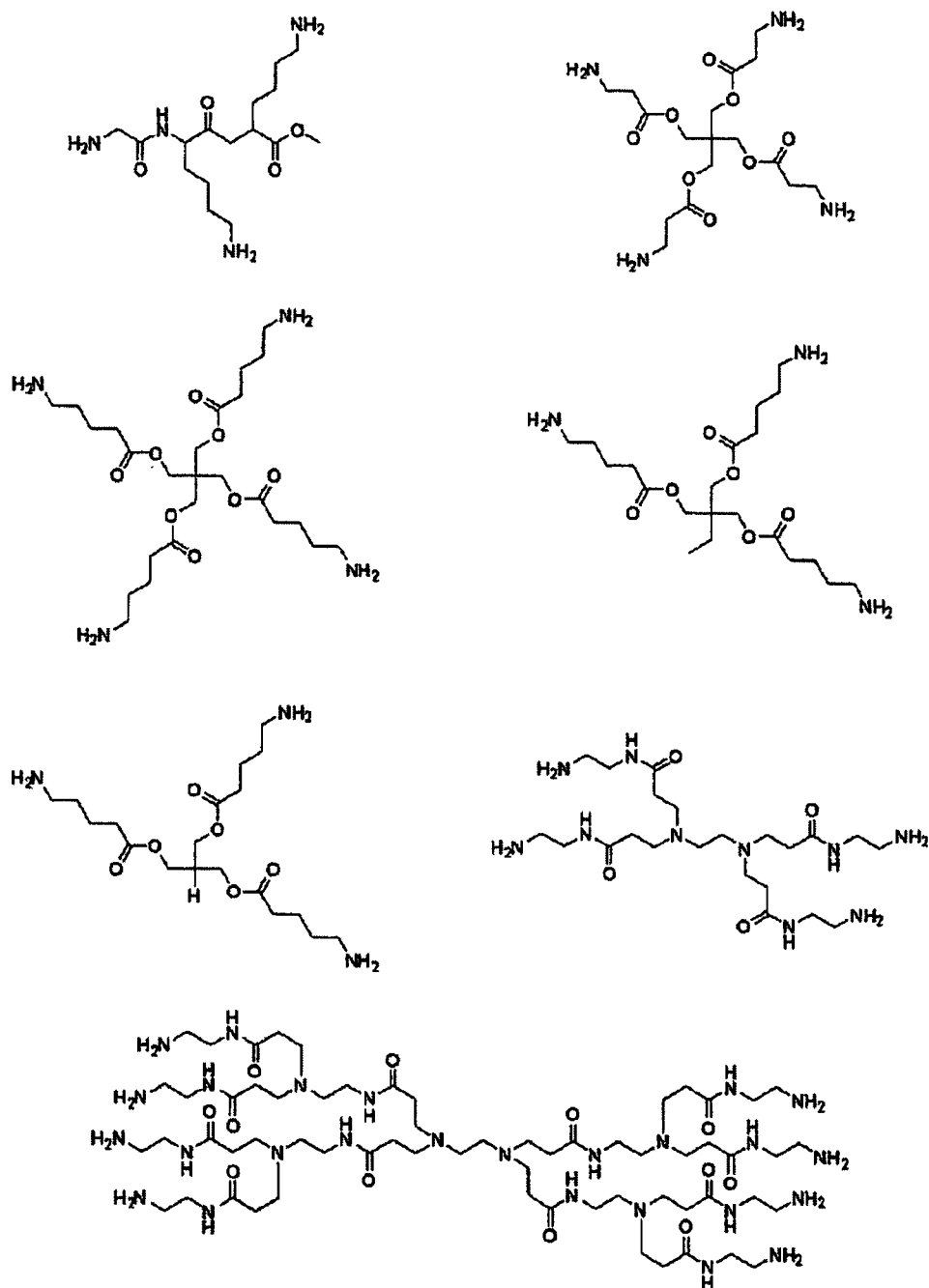
再者，由所述式（2）所表示的化合物較佳為具有 3 個以上的氮原子。於該形態中，當 n 為 2 時，於 A 中含有至少一個氮原子。所謂於 A 中含有氮原子，例如於 A 中含有選自由以所述式（1B）所表示的基、 $-NH-$ 、及 $-NR_w-$ 所組成的群組中的至少一個。

【0078】 以下，例示由式(2)所表示的化合物。

【0079】 [化 3]



【0080】 [化 4]



【0081】 如上所述，化合物（A）可為低分子化合物的形態，亦可為樹脂的形態，但就可於更多處與圖案中的樹脂所具有的極性基進行反應等的觀點而言，較佳為樹脂的形態。

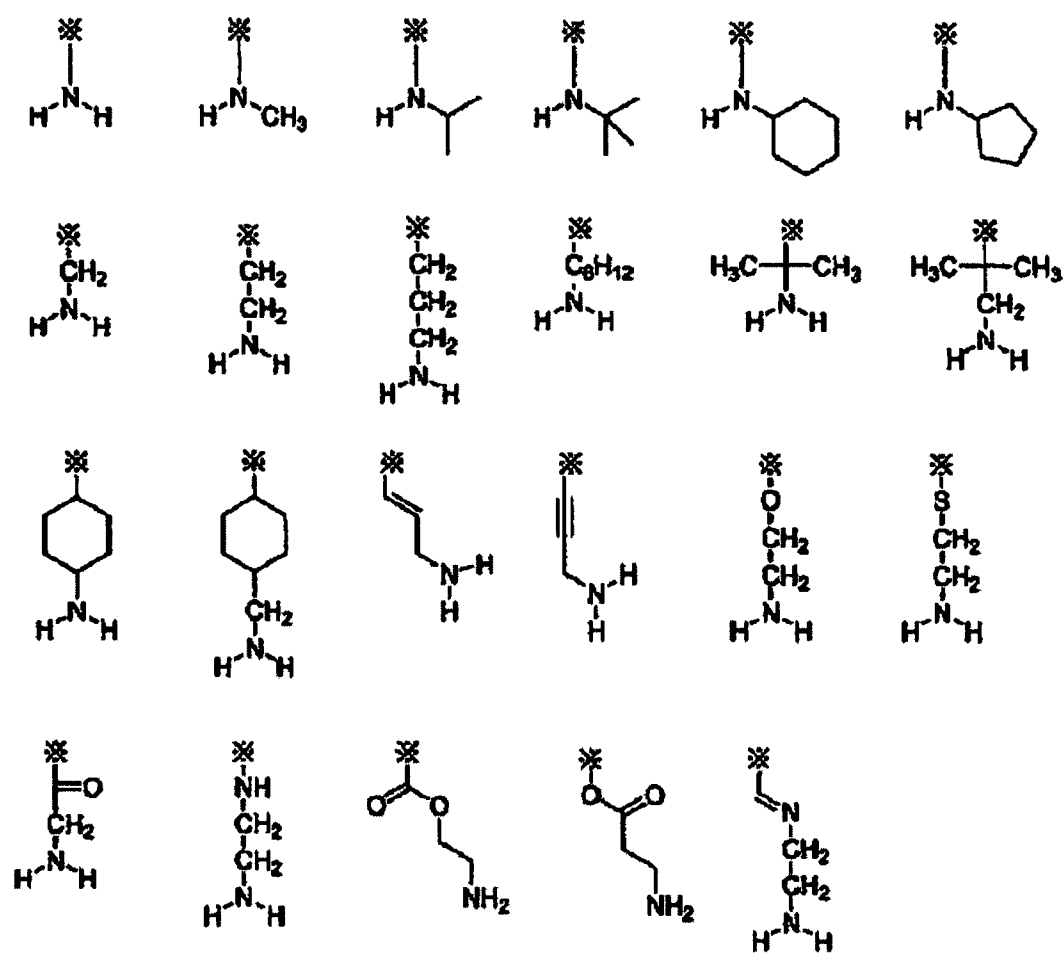
【0082】 以下，對樹脂的形態（以下，亦將該形態中的化合物（x）稱為樹脂（x））進行詳述。

樹脂（x）為具有一級胺基及二級胺基的至少任一者（以下，

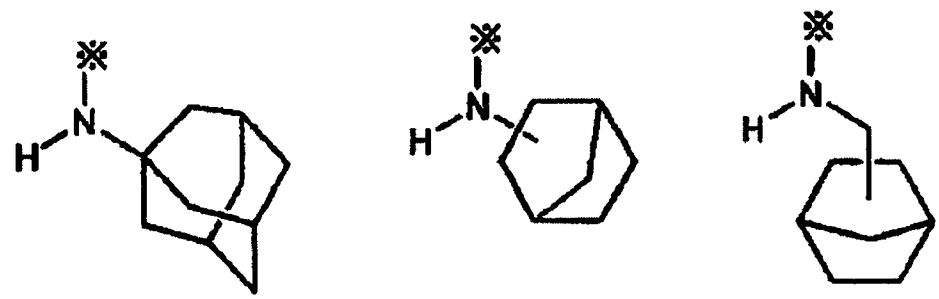
亦統一簡稱為「胺基」) 的樹脂，胺基可包含於樹脂的主鏈及側鏈的任一者中。

以下表示胺基包含於側鏈的一部分中時的側鏈的具體例。再者，※表示與樹脂的主鏈鍵結的結合鍵。

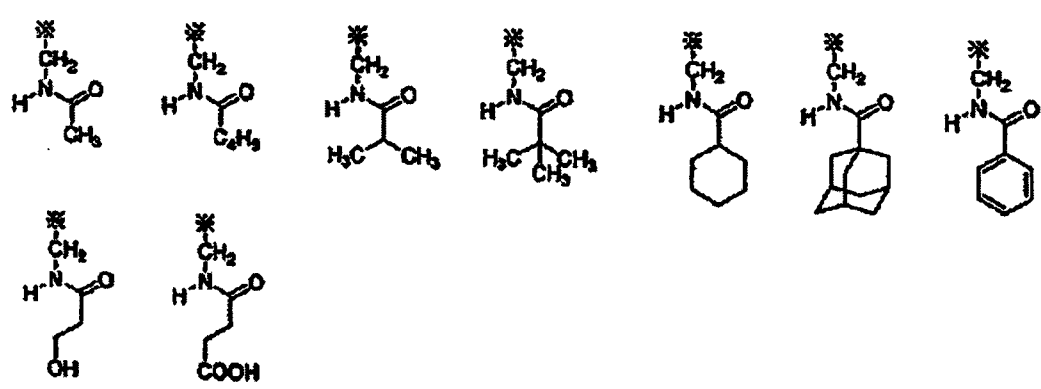
【0083】 [化 5]



【0084】 [化 6]



【0085】 [化 7]

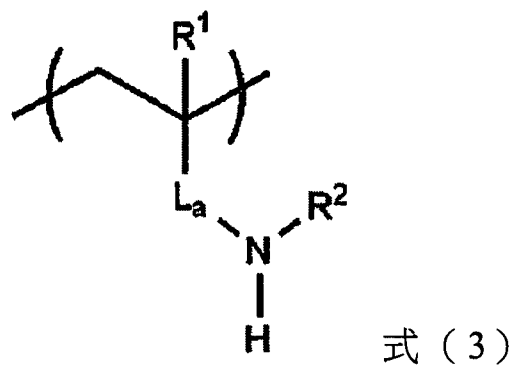


【0086】 作為具有所述胺基的聚合物，例如可列舉：聚烯丙基胺、聚乙烯亞胺、聚乙烷基咪唑、聚三唑、聚吡啶、聚噻吩、聚苯并咪唑等。

【0087】 樹脂（x）較佳為具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的重複單元。

作為具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的重複單元，可適宜地列舉由下式（3）所表示的重複單元。

【0088】 [化 8]



【0089】 式（3）中， R^1 表示氫原子或烷基。

R^2 表示氫原子、可含有雜原子的烷基、可含有雜原子的環烷

基、或可含有雜原子的芳香族基。

L_a 表示二價的連結基。

【0090】 作為 R^1 的烷基中所含有的碳原子的數量並無特別限制，但就本發明的效果更優異的觀點而言，較佳為 1 個～4 個，更佳為 1 個～2 個。

作為 R^2 的烷基及環烷基中所含有的碳數並無特別限制，但較佳為 1～20，更佳為 1～10。

作為 R^2 的芳香族基可列舉：芳香族烴基或芳香族雜環基等。

所述烷基、環烷基、芳香族基中亦可含有雜原子。雜原子的定義及適宜形態與所述式（1）中所說明的雜原子的定義相同。

另外，所述烷基、環烷基、芳香族基中亦可含有取代基（例如羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基、側氧基等官能基，烷氧基，鹵素原子）。

【0091】 作為表示 L_a 的二價的連結基，可列舉：經取代或未經取代的二價的脂肪族烴基（較佳為碳數為 1～8。例如亞甲基、伸乙基、伸丙基等伸烷基）、經取代或未經取代的二價的芳香族烴基（較佳為碳數為 6～12。例如伸苯基）、-O-、-S-、-SO₂-、-N(R)-（R：烷基）、-CO-、-NH-、-COO-、-CONH-、或將該些的 2 種以上組合而成的基（例如伸烷氧基、伸烷氧基羰基、伸烷基羰氧基等）等。

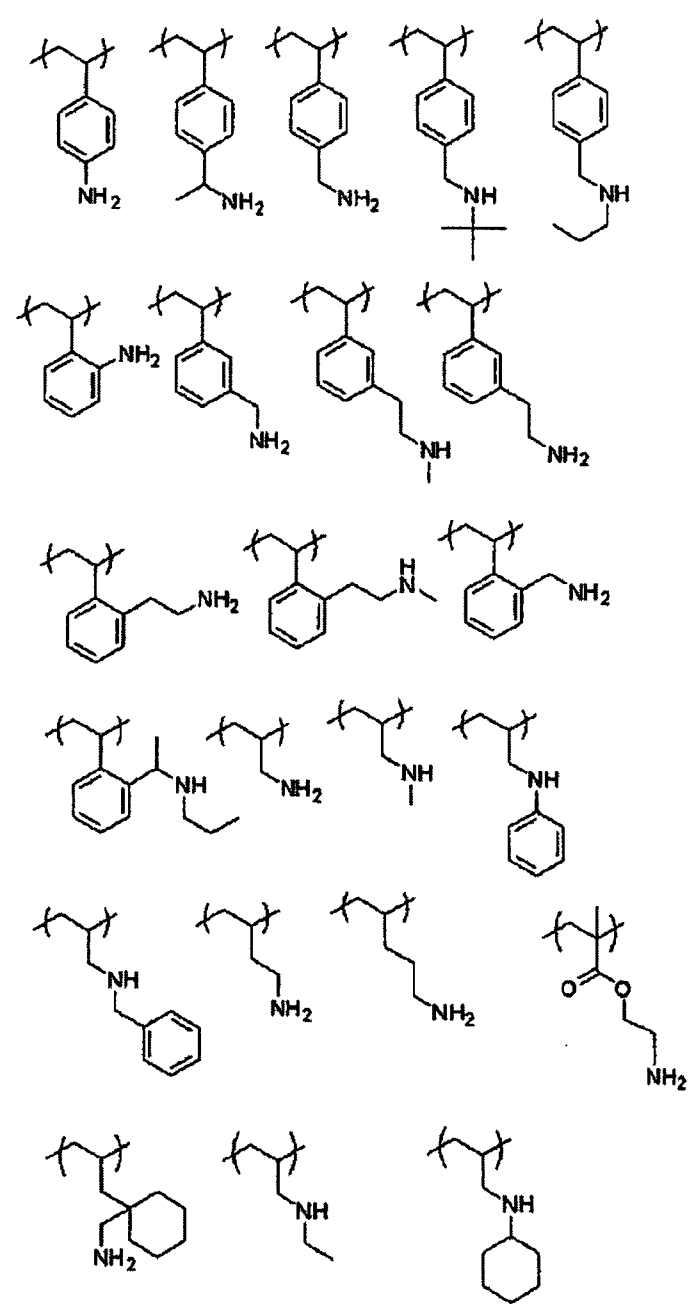
其中，就本發明的效果更優異的觀點而言，作為 L_a ，較佳為伸烷基、伸芳基、-COO-、及將該些的 2 種以上組合而成的基（-

伸芳基-伸烷基-、-COO-伸烷基-等)，更佳為伸烷基。

【0092】 再者，於由所述 R^1 及 R^2 所表示的基、及由 L_a 所表示的二價的連結基中，可進而取代有取代基（例如羥基等）。

【0093】 以下，表示由式（3）所表示的重複單元的具體例。

【0094】 [化 9]



【0095】 具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的重複單元的含量並無特別限制，但就本發明的效果更優異的觀點而言，相對

於樹脂 (x) 的所有重複單元，較佳為 30 莫耳%以上，更佳為 40 莫耳%~100 莫耳%，進而更佳為 70 莫耳%~100 莫耳%。

再者，樹脂 (x) 亦可含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的重複單元以外的其他重複單元，作為此種其他重複單元，可列舉後述的樹脂 (A) 可具有的重複單元。

【0096】 就本發明的效果更優異的觀點而言，藉由凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 法，樹脂 (x) 的重量平均分子量以聚苯乙烯換算值計，較佳為 1000 以上，更佳為 5000 以上，進而更佳為 10000 以上，特佳為 50000 以上。

藉由 GPC 法，樹脂 (x) 的重量平均分子量以聚苯乙烯換算值計，通常為 100000 以下。

【0097】 樹脂 (x) 的分散度 (分子量分佈) 通常為 1.0~3.0，且使用分散度 (分子量分佈) 較佳為 1.0~2.6，更佳為 1.0~2.0，特佳為 1.4~2.0 的範圍者。

【0098】 再者，於本說明書中，樹脂 (亦包含後述的樹脂) 的重量平均分子量 (Mw) 及分散度可藉由如下方式來求出：使用 HLC-8120 (東曹 (Tosoh) (股份) 製造)，並將 TSK gel Multipore HXL-M (東曹 (股份) 製造，7.8 mm 內徑 (Inner Diameter, ID) ×30.0 cm) 用作管柱，將四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF) 用作溶離液。

【0099】 本發明的處理劑可含有 1 種化合物 (x)，亦可含有 2 種以上。

【0100】 相對於本發明的處理劑的總固體成分，化合物（x）的含量較佳為 85 質量%～100 質量%，更佳為 90 質量%～100 質量%，進而更佳為 95 質量%～100 質量%。

【0101】 另外，本發明的處理劑較佳為包含有機溶劑。有機溶劑的具體例及較佳例與所述淋洗液中的具體例及較佳例大致相同，作為有機溶劑，特佳為使用接觸所述感光化射線性或感放射線性膜的未曝光塗膜時的 23℃ 下的膜溶解速度為 0.1 nm/s 以下的溶劑。

具體而言，處理劑所含有的有機溶劑較佳為醇系溶劑或醚系溶劑。具體而言，可列舉：具有碳數為 3 以上的烷基（更佳為碳數為 5 以上、10 以下）、環烷基（較佳為碳數為 5 以上、10 以下）、及芳烷基（較佳為碳數為 7 以上、10 以下）的至少任一者的醇，二烷基醚等。另外，亦可將水用作溶劑。

所謂膜溶解速度，表示使溶液接觸感光化射線性或感放射線性膜時的每單位時間的膜厚的減少量。膜溶解速度是如下的平均的溶解速度（膜厚的減少速度）：於基板上形成感光化射線性或感放射線性膜後，使用石英晶體微天平（Quartz Crystal Microbalance，QCM）感測器等所測定的於室溫（23℃）下使該膜在顯影液中浸漬 1000 秒時的平均的溶解速度（膜厚的減少速度）。

【0102】 本發明的處理劑可含有多種有機溶劑，亦可含有水。

其中，為了充分地取得本發明的效果，本發明的處理劑較佳為相對於處理劑的總量，含有 30 質量%以上的有機溶劑，更佳為

含有 50 質量%以上，進而更佳為 90 質量%以上、100 質量%以下，特佳為 95 質量%以上、100 質量%以下。

較佳為處理劑整體的含水率未滿 10 質量%，更佳為實質上不含水分。

【0103】 本發明的處理劑可進而含有酸。作為酸的具體例，可參考國際公開 2013/054803 號手冊的段落[0026]的記載，該些的內容可被編入至本申請案說明書中。

【0104】 視需要，本發明的處理劑亦可含有其他添加劑。作為其他添加劑，可列舉界面活性劑等。界面活性劑可列舉對後述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可含有的界面活性劑進行說明者。

當本發明的處理劑含有其他添加劑時，相對於處理劑的總量，其含量較佳為 0.001 質量%～1 質量%，更佳為 0.001 質量%～0.1 質量%。

【0105】 本發明亦有關於一種處理劑，其包括具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物（x），對藉由如下的圖案形成方法所獲得的所述被處理圖案進行處理，所述圖案形成方法包括：（1）使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂；（2）藉由光化射線或放射線來對所述膜進行曝光的步驟；以及（3）使用包含有機溶劑的顯影液對所述膜進行顯影而形成被處理圖案

的步驟。

此處，作為處理劑的較佳的形態，可列舉相對於處理劑的總量，含有 30 質量%以上的有機溶劑的處理劑。

【0106】 <感光化射線性或感放射線性樹脂組成物>

其次，對本發明的圖案形成方法中所使用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物進行說明。

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可用於負型的顯影（若被曝光，則對於顯影液的溶解性減小，曝光部作為圖案而殘留、未曝光部被去除的顯影）。即，本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可作為用於使用包含有機溶劑的顯影液的顯影的有機溶劑顯影用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。此處，所謂有機溶劑顯影用，是指至少被供於使用包含有機溶劑的顯影液進行顯影的步驟的用途。

如此，本發明亦有關於一種被供於所述本發明的圖案形成方法的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物典型的是抗蝕劑組成物，就可獲得特別高的效果而言，較佳為負型的抗蝕劑組成物（即，有機溶劑顯影用的抗蝕劑組成物）。另外，本發明的組成物典型的是化學增幅型的抗蝕劑組成物。

【0107】 感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂。

另外，於一形態中，本發明的組成物可進而含有藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物、疏水性樹脂、鹼性化合物、界面活性劑等。

以下，對該些各成分進行說明。

【0108】 [因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂]

因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂（以下，亦稱為「樹脂（A）」）例如可列舉：於樹脂的主鏈或側鏈、或者主鏈及側鏈兩者上具有因酸的作用而分解並產生極性基的基（以下，亦稱為「酸分解性基」）的樹脂。此處，樹脂（A）亦為因酸的作用而導致極性增大、且對於鹼性顯影液的溶解度增大的樹脂。

酸分解性基較佳為具有極性基由因酸的作用而分解並脫離的基保護的結構。

【0109】 作為極性基，只要是難溶或不溶於包含有機溶劑的顯影液中的基，則並無特別限定，可列舉：酚性羥基、羧基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、磺酸基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、(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、三(烷基磺醯基)亞甲基等酸性基（於先前用作抗蝕劑的顯影液的 2.38 質量%氫氧化四甲基銨水溶液中解離的基）、或醇性羥基等。

【0110】 再者，所謂醇性羥基，是指鍵結於烴基上的羥基，且是指直接鍵結於芳香環上的羥基（酚性羥基）以外的羥基，作為羥基的 α 位經氟原子等拉電子基取代的脂肪族醇基（例如氟化醇基（六氟異丙醇基等））除外。作為醇性羥基，較佳為 pK_a 為 12 以上且為 20 以下的羥基。

作為較佳的極性基，可列舉：羧基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、磺酸基。

作為酸分解性基而較佳的基是利用因酸而脫離的基取代該些基的氫原子而成的基。

作為因酸而脫離的基，例如可列舉： $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

【0111】 式中， $R_{36} \sim R_{39}$ 分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 與 R_{37} 可相互鍵結而形成環。

R_{01} 及 R_{02} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的烷基較佳為碳數為 1~8 的烷基。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的環烷基可為單環型，亦可為多環型。較佳為碳數為 3~20 者。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的芳基較佳為碳數為 6~10 的芳基。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的芳烷基較佳為碳數為 7~12 的芳烷基。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的烯基較佳為碳數為 2~8 的烯基。

作為 R_{36} 與 R_{37} 鍵結而形成的環，較佳為環烷基（單環或多

環)。作為環烷基，較佳為環戊基、環己基等單環的環烷基，降冰片基、四環癸烷基、四環十二烷基、金剛烷基等多環的環烷基。更佳為碳數為 5~6 的單環的環烷基，特佳為碳數為 5 的單環的環烷基。

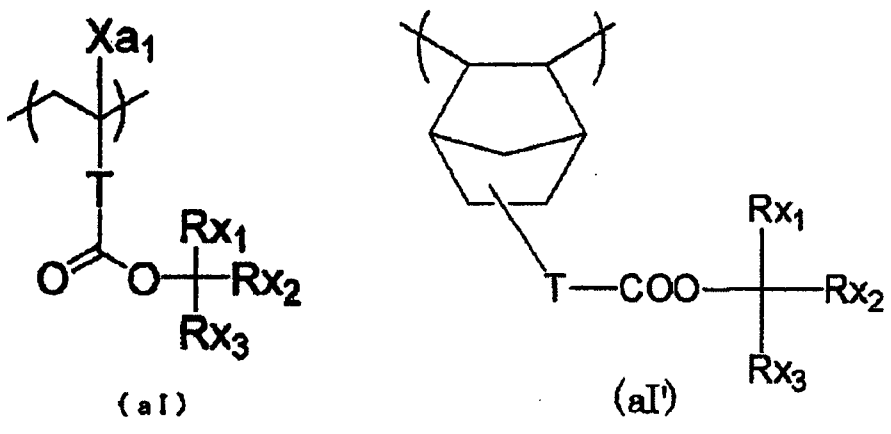
作為酸分解性基，較佳為枯基酯基、烯醇酯基、縮醛酯基、三級烷基酯基等。更佳為三級烷基酯基。

【0112】 [具有酸分解性基的重複單元]

樹脂 (A) 較佳為含有具有酸分解性基的重複單元。

於一形態中，樹脂 (A) 較佳為含有因酸而分解並產生羧基的重複單元 (AI) (以下，亦稱為「重複單元 (AI)」) 作為具有酸分解性基的重複單元，更佳為含有由下述通式 (aI) 或通式 (aI') 所表示的重複單元。

【0113】 [化 10]



【0114】 通式 (aI) 及通式 (aI') 中，

Xa₁ 表示氫原子、烷基、氰基或鹵素原子。

T 表示單鍵或二價的連結基。

$R_{X_1} \sim R_{X_3}$ 分別獨立地表示烷基或環烷基。 $R_{X_1} \sim R_{X_3}$ 的 2 個可鍵結而形成環結構。另外，該環結構可於環中含有氧原子等雜原子。

作為 T 的二價的連結基，可列舉：伸烷基、 $-\text{COO}-R_t$ -基、 $-\text{O}-R_t$ -基、伸苯基等。式中， R_t 表示伸烷基或伸環烷基。

【0115】就抗蝕劑對於有機溶劑系顯影液的不溶性的觀點而言，通式 (aI) 中的 T 較佳為單鍵或 $-\text{COO}-R_t$ -基，更佳為 $-\text{COO}-R_t$ -基。 R_t 較佳為碳數為 1~5 的伸烷基，更佳為 $-\text{CH}_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_3$ -基。

通式 (aI') 中的 T 較佳為單鍵。

【0116】 X_{a_1} 的烷基可具有取代基，作為取代基，例如可列舉羥基、鹵素原子（較佳為氟原子）。

X_{a_1} 的烷基較佳為碳數為 1~4 的烷基，更佳為甲基。

X_{a_1} 較佳為氫原子或甲基。

作為 R_{X_1} 、 R_{X_2} 及 R_{X_3} 的烷基，可為直鏈狀，亦可為分支狀。

作為 R_{X_1} 、 R_{X_2} 及 R_{X_3} 的環烷基，較佳為環戊基、環己基等單環的環烷基，降冰片基、四環癸烷基、四環十二烷基、金剛烷基等多環的環烷基。

作為 R_{X_1} 、 R_{X_2} 及 R_{X_3} 的 2 個鍵結而形成的環結構，較佳為環戊基環、環己基環等單環的環烷烴環，降冰片烷環、四環癸烷環、四環十二烷環、金剛烷環等多環的環烷烴環。特佳為碳數為 5 或 6 的單環的環烷烴環。

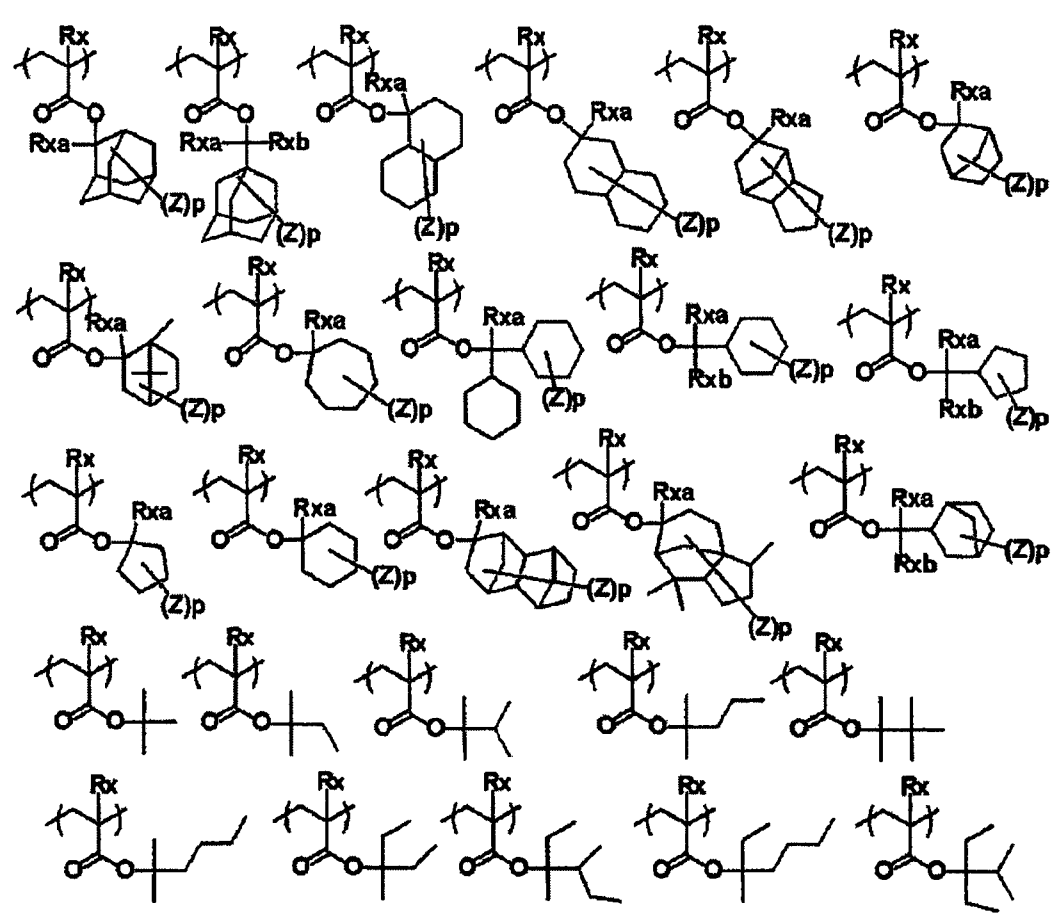
R_{x1} 、 R_{x2} 及 R_{x3} 較佳為分別獨立地為烷基，更佳為碳數為 1～4 的直鏈狀或分支狀的烷基。

所述各基可具有取代基，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數為 1～4）、環烷基（碳數為 3～8）、鹵素原子、烷氧基（碳數為 1～4）、羧基、烷氧基羰基（碳數為 2～6）等，較佳為碳數為 8 以下。其中，就進一步提昇酸分解前後的對於包含有機溶劑的顯影液的溶解對比度的觀點而言，更佳為不具有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子的取代基（例如，更佳為並非經羥基取代的烷基等），進而更佳為僅包含氫原子及碳原子的基，特佳為直鏈或分支的烷基、環烷基。

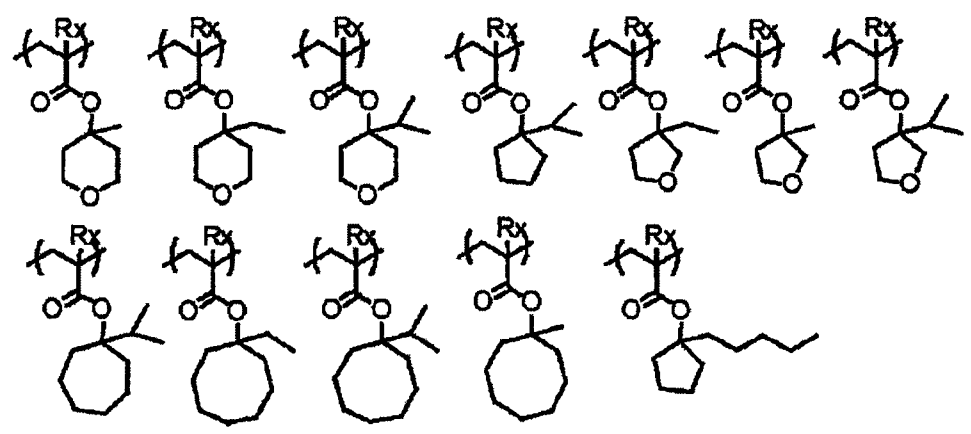
以下列舉由通式（aI）或通式（aI'）所表示的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。

具體例中， R_x 表示氫原子、 CH_3 、 CF_3 、或 CH_2OH 。 R_{xa} 、 R_{xb} 分別表示碳數為 1～4 的烷基。 X_{a1} 表示氫原子、 CH_3 、 CF_3 、或 CH_2OH 。 Z 表示取代基，當存在多個 Z 時，多個 Z 相互可相同，亦可不同。 p 表示 0 或正的整數。 Z 的具體例及較佳例與 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 等各基可具有的取代基的具體例及較佳例相同。

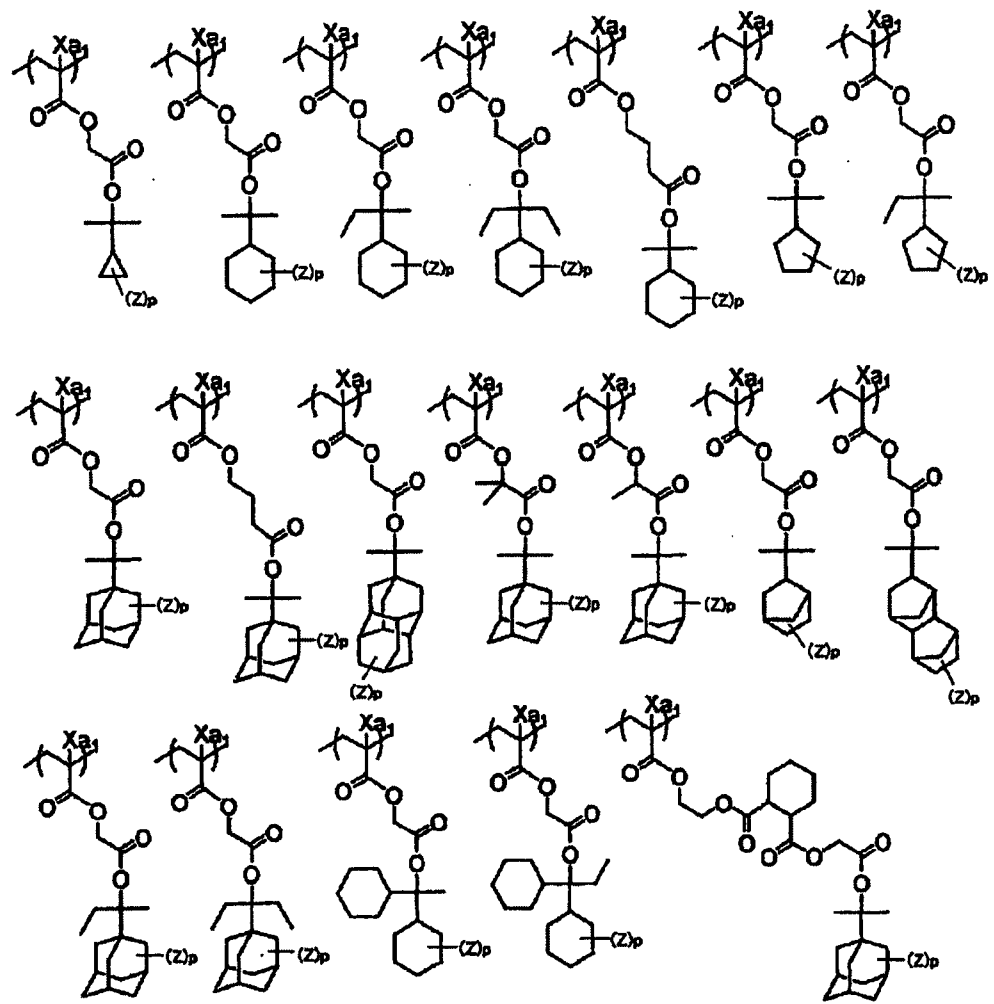
【0117】 [化 11]



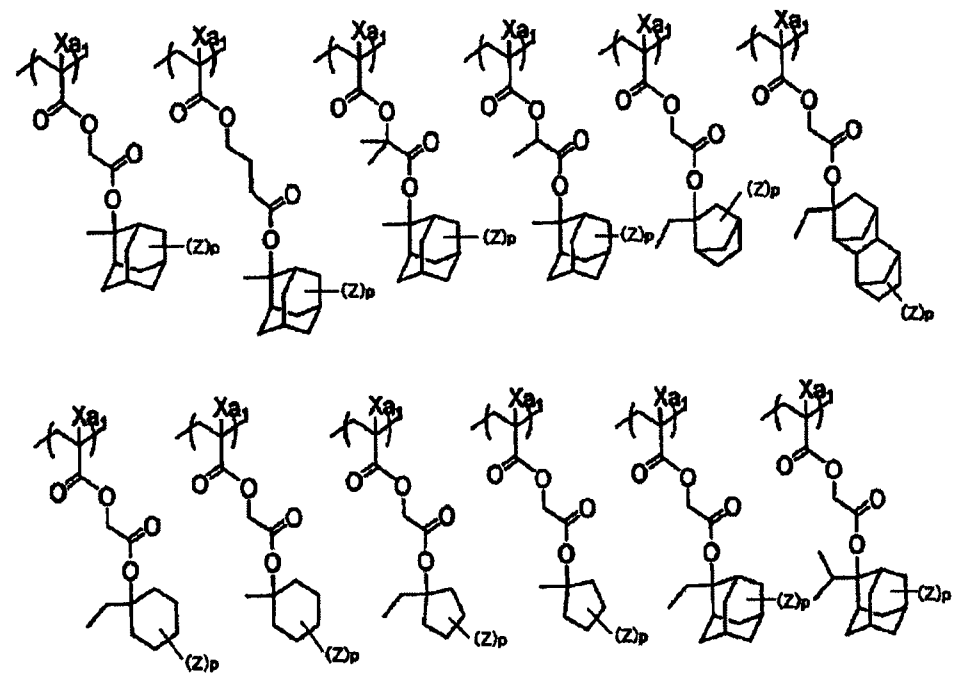
【0118】 [化 12]



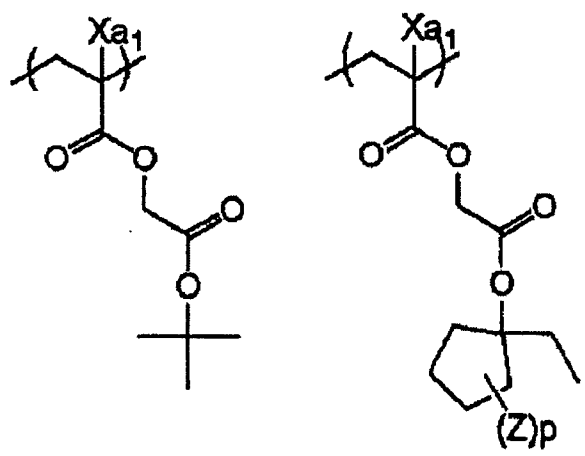
【0119】 [化 13]



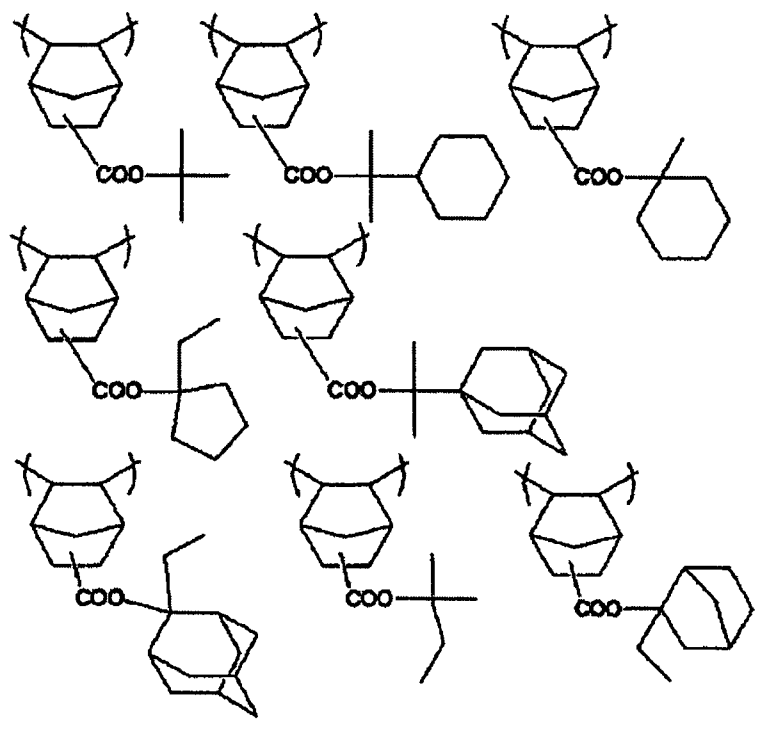
【 0120 】 [化 14]



【0121】 [化 15]

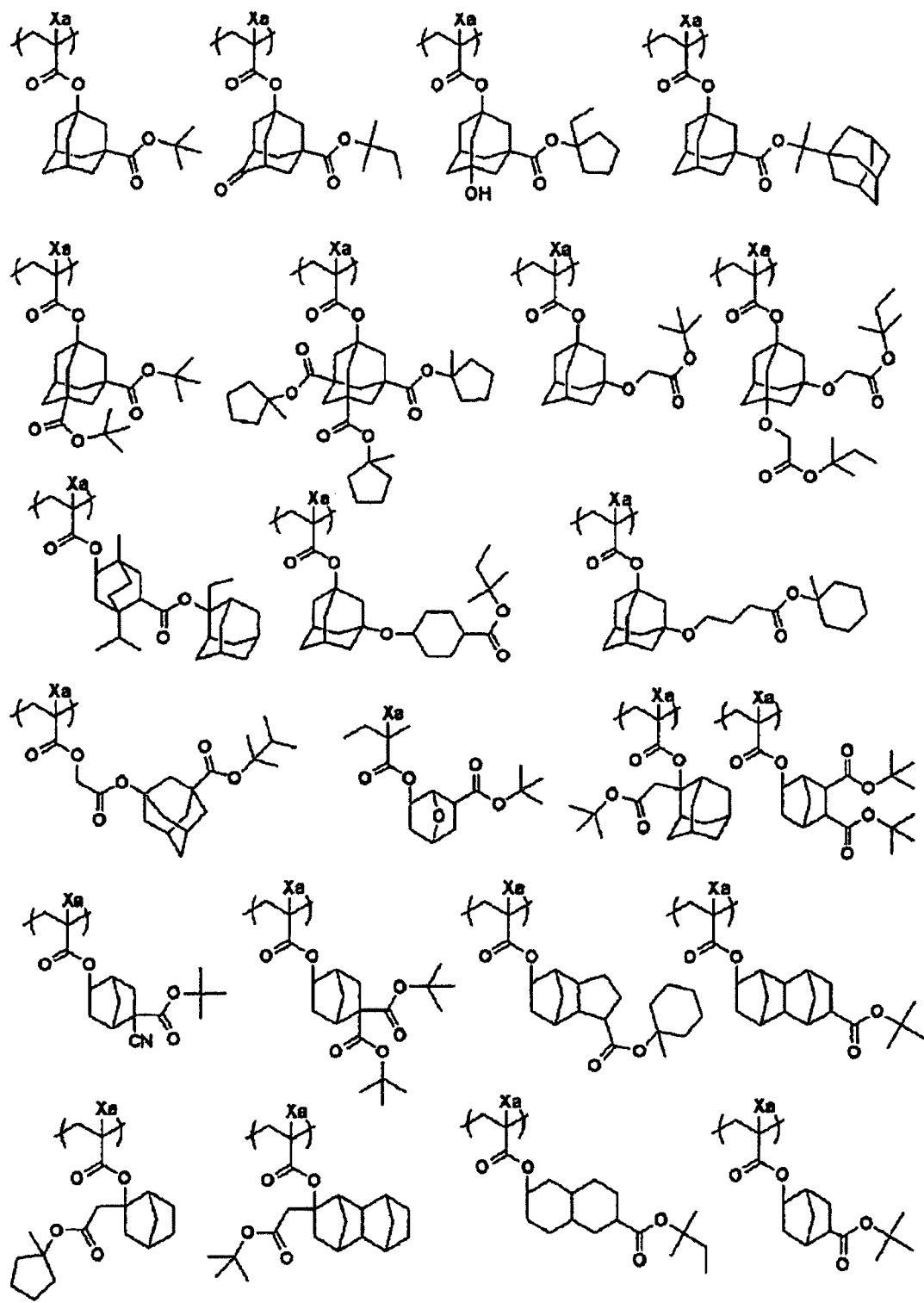


【0122】 [化 16]



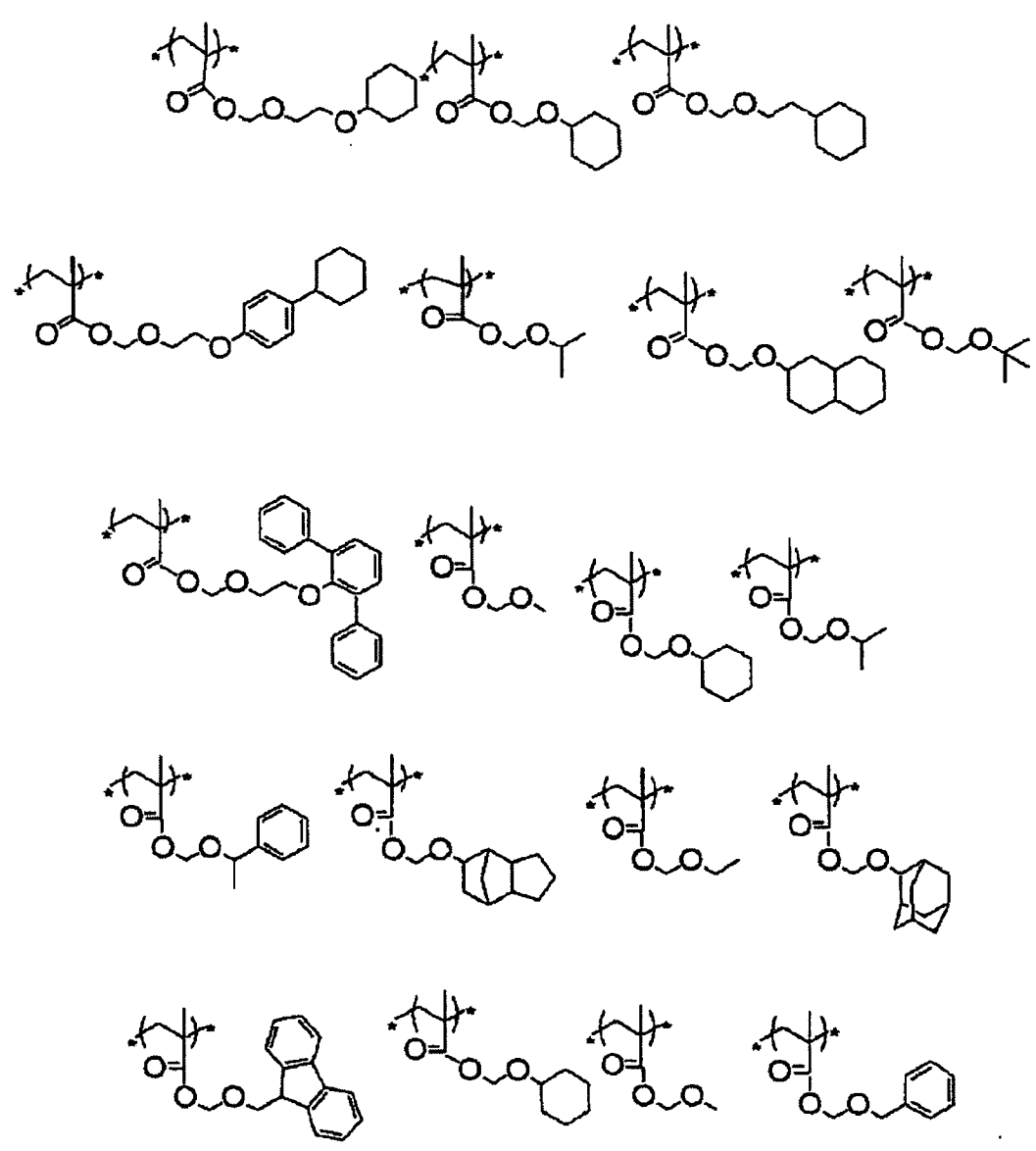
【0123】 下述具體例中，Xa 表示氫原子、烷基、氰基或鹵素原子。

【0124】 [化 17]

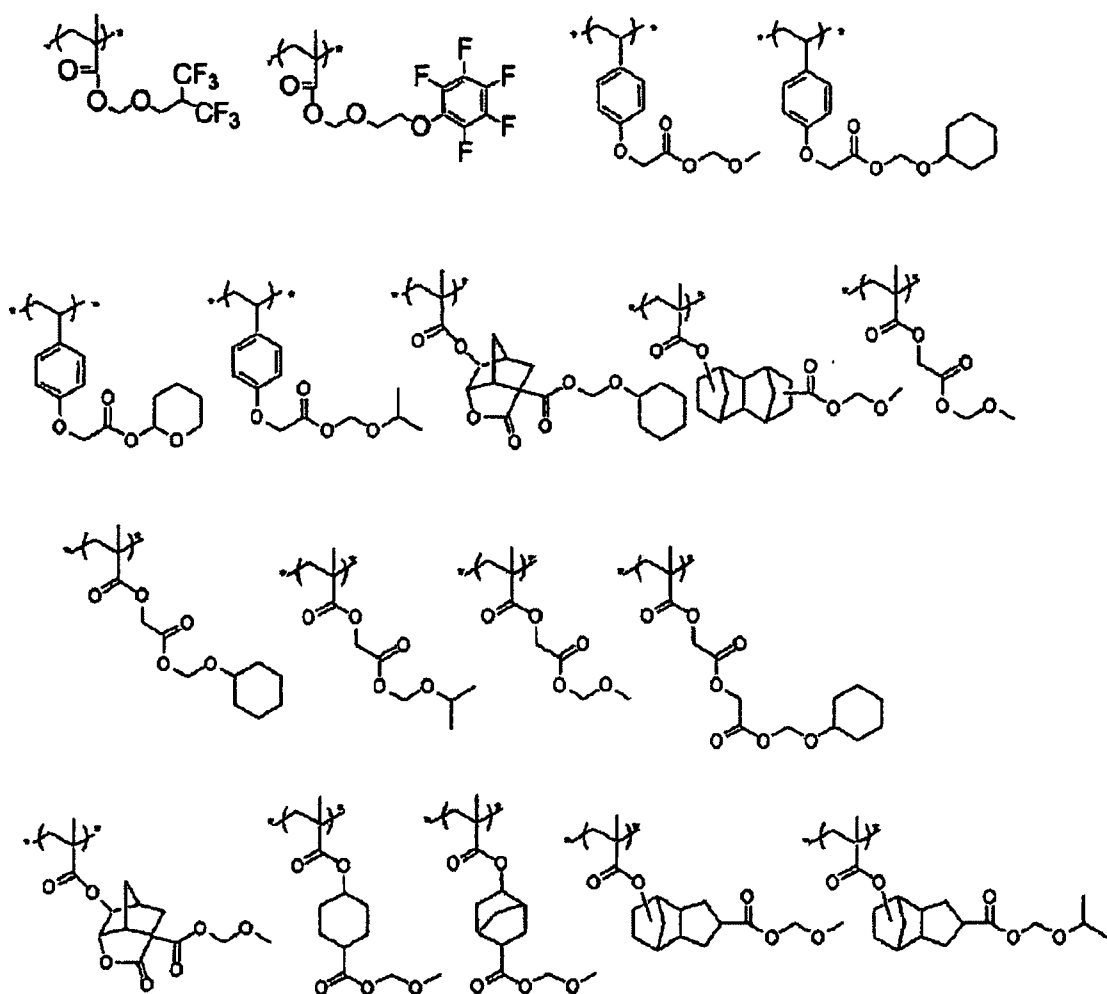


【0125】 以下是具有因酸而脫離的基爲由所述-C(R₀₁)(R₀₂)(OR₃₉)所表示的結構時的酸分解性基的重複單元的例子。

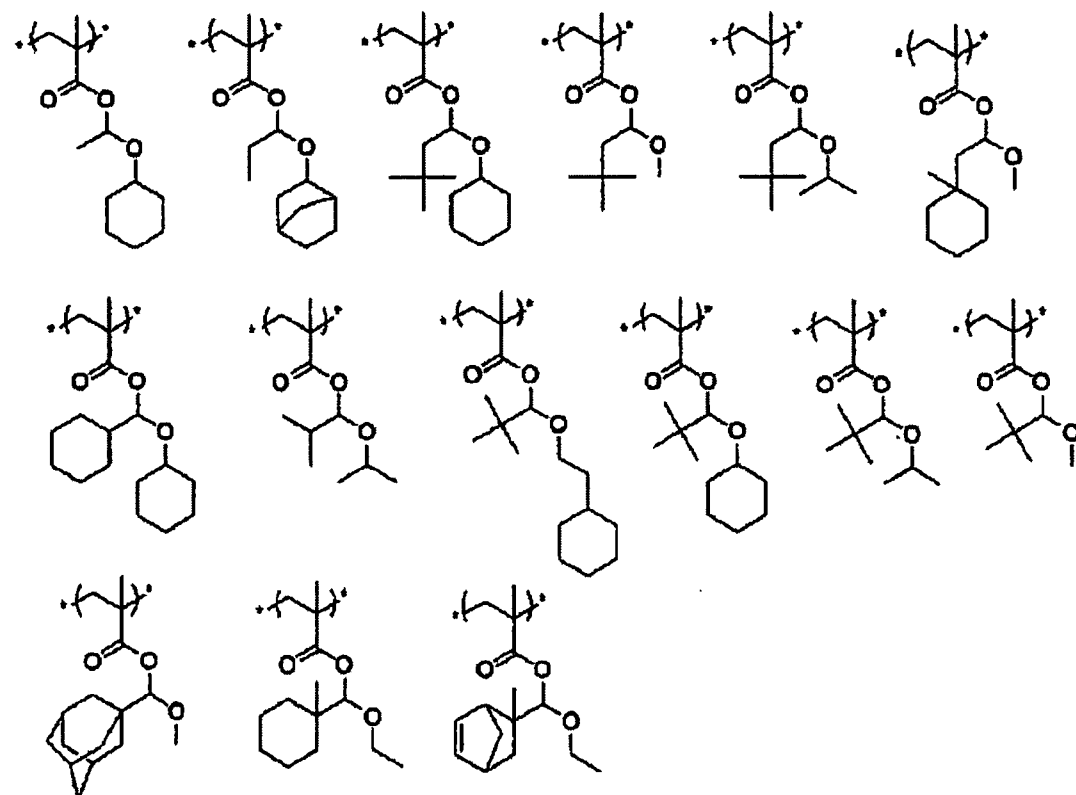
【0126】 [化 18]



【0127】 [化 19]



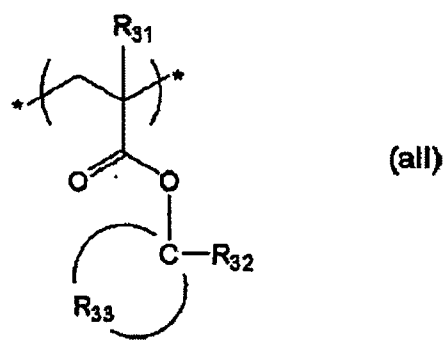
【0128】 [化 20]



【0129】 於一形態中，樹脂（A）較佳為含有因酸而分解的部位的碳數的合計為 4 個～9 個的重複單元作為具有酸分解性基的重複單元。更佳為所述通式（aI）中， $-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$ 部分的碳數為 4 個～9 個的形態。

更佳為通式（aI）中 R_{x1} 、 R_{x2} 及 R_{x3} 均為甲基或乙基的形態，或者由下述通式（aII）所表示的形態。

【0130】 [化 21]



【0131】 通式（aII）中，

R_{31} 表示氫原子或烷基。

R_{32} 表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或第二丁基。

R_{33} 表示與 R_{32} 所鍵結的碳原子一同形成單環的脂環烴結構所需要的原子團。所述脂環烴結構的構成環的碳原子的一部分亦可由雜原子、或具有雜原子的基取代。

此處， R_{32} 與 R_{33} 所具有的碳原子的合計為 8 以下。

【0132】 R_{31} 的烷基可具有取代基，作為該取代基，可列舉氟原子、羥基等。

R_{31} 較佳為表示氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基。

【0133】 R_{32} 較佳為甲基、乙基、正丙基、或異丙基，更佳為甲基、或乙基。

【0134】 R_{33} 與碳原子一同形成的單環的脂環烴結構較佳為 3 員環～8 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。

R_{33} 與碳原子一同形成的單環的脂環烴結構中，作為可構成環的雜原子，可列舉氧原子、硫原子等，作為具有雜原子的基，可列舉羰基等。其中，具有雜原子的基較佳為並非酯基（酯鍵）。

R_{33} 與碳原子一同形成的單環的脂環烴結構較佳為僅由碳原子與氫原子形成。

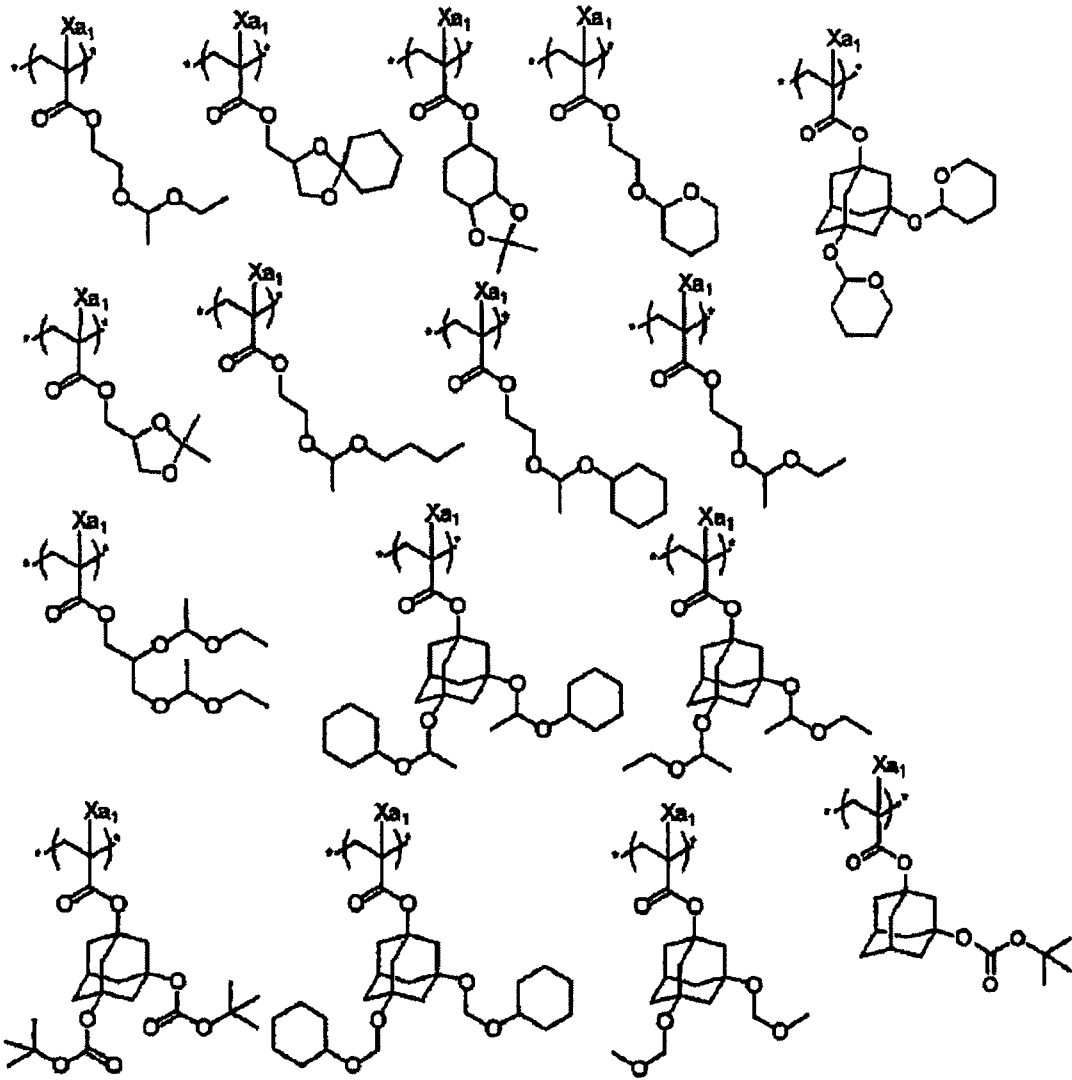
另外，於其他形態中，樹脂(A)亦可含有如下的重複單元(aIII)作為具有酸分解性基的重複單元，所述重複單元(aIII)因酸而分解的部位的碳數為 10 個～20 個、且具有包含多環結構的酸分解部位。

作為該酸分解部位的碳數為 10 個～20 個、且於酸分解部位中包含多環結構的重複單元(aIII)，較佳為所述通式(aI)中， R_{x1} 、 R_{x2} 及 R_{x3} 的 1 個為具有金剛烷骨架的基，剩餘的 2 個為直鏈或分支的烷基的形態；或者通式(aI)中， R_{x1} 、 R_{x2} 及 R_{x3} 中的 2 個鍵結而形成金剛烷結構，剩餘的 1 個為直鏈或分支的烷基的形態。

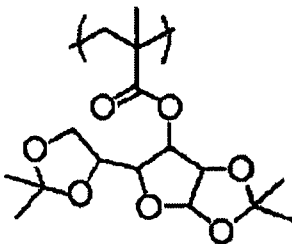
【0135】 另外，樹脂(A)亦可含有如以下所表示的因酸的作用而分解並產生醇性羥基的重複單元作為具有酸分解性基的重複單元。

【0136】 下述具體例中，Xa₁表示氫原子、CH₃、CF₃、或CH₂OH。

【0137】 [化 22]



【0138】 [化 23]



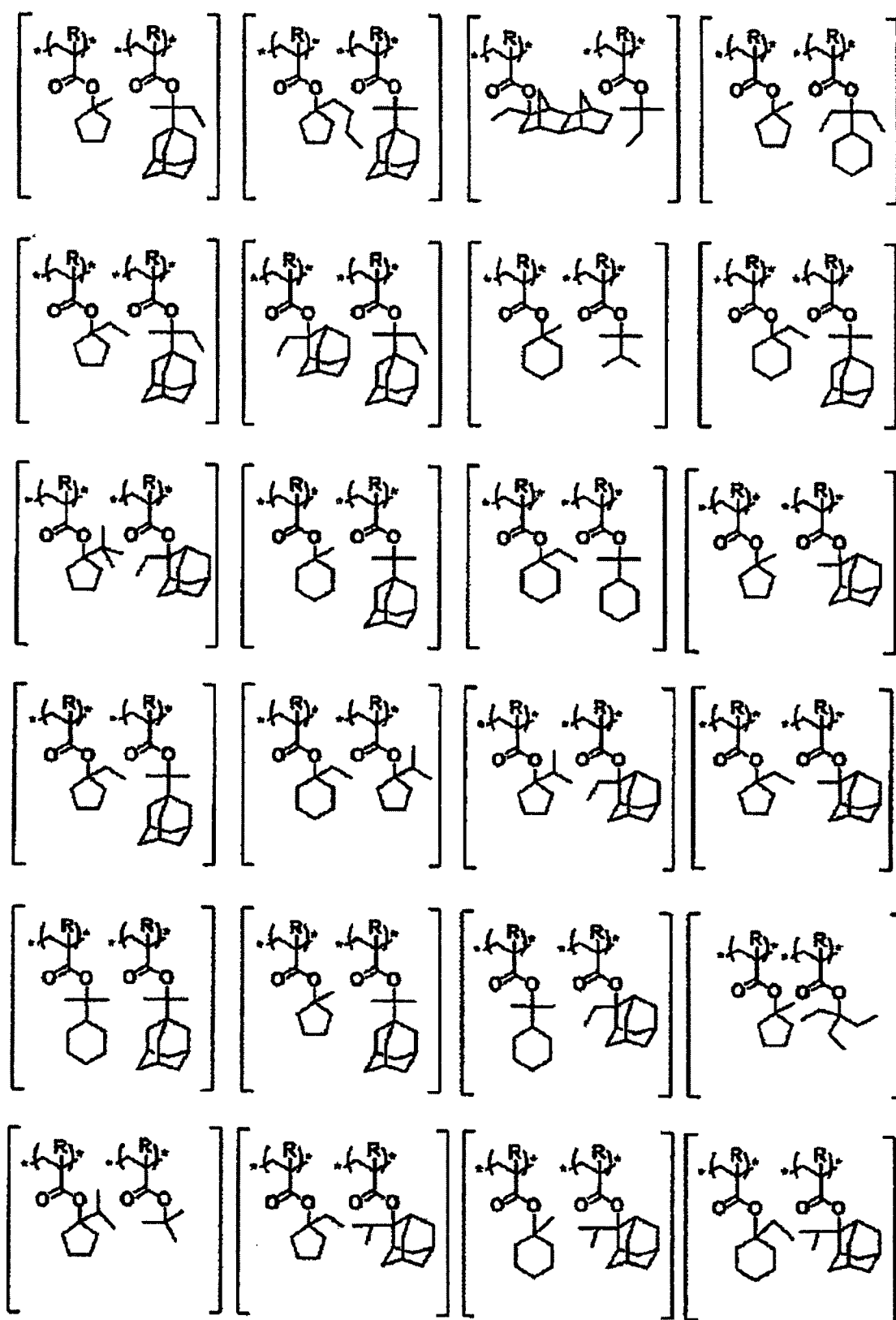
【0139】 樹脂（A）中可含有的具有酸分解性基的重複單元可為

1 種，亦可併用 2 種以上。

當樹脂 (A) 含有 2 種以上的具有酸分解性基的重複單元時，例如較佳為所述通式 (aI) 中 R_{x1} 、 R_{x2} 及 R_{x3} 均為甲基或乙基的形態，或由所述通式 (aII) 所表示的形態的重複單元與由所述酸分解部位的碳數為 10 個～20 個、且於酸分解部位中包含多環結構的重複單元 (aIII) 所表示的重複單元的組合。

【0140】 作為樹脂 (A) 含有 2 種具有酸分解性基的重複單元時的組合，具體而言，例如可列舉以下者。下式中，R 分別獨立地表示氫原子或甲基。

【0141】 [化 24]



【0142】 相對於構成樹脂（A）的所有重複單元，具有酸分解性基的重複單元的總量較佳為 30 莫耳%~80 莫耳%，更佳為 40 莫耳%~75 莫耳%，特佳為 45 莫耳%~70 莫耳%，最佳為 50 莫耳%~

70 莫耳%。

【0143】 相對於構成樹脂 (A) 的所有重複單元，由通式 (aI) 所表示的重複單元的含有率較佳為 30 莫耳%~80 莫耳%，更佳為 40 莫耳%~75 莫耳%，特佳為 45 莫耳%~70 莫耳%，最佳為 50 莫耳%~70 莫耳%。

另外，重複單元 (aIII) 於具有酸分解性基的所有重複單元中所佔的比例較佳為 3 莫耳%~50 莫耳%，更佳為 5 莫耳%~40 莫耳%，最佳為 5 莫耳%~30 莫耳%以下。

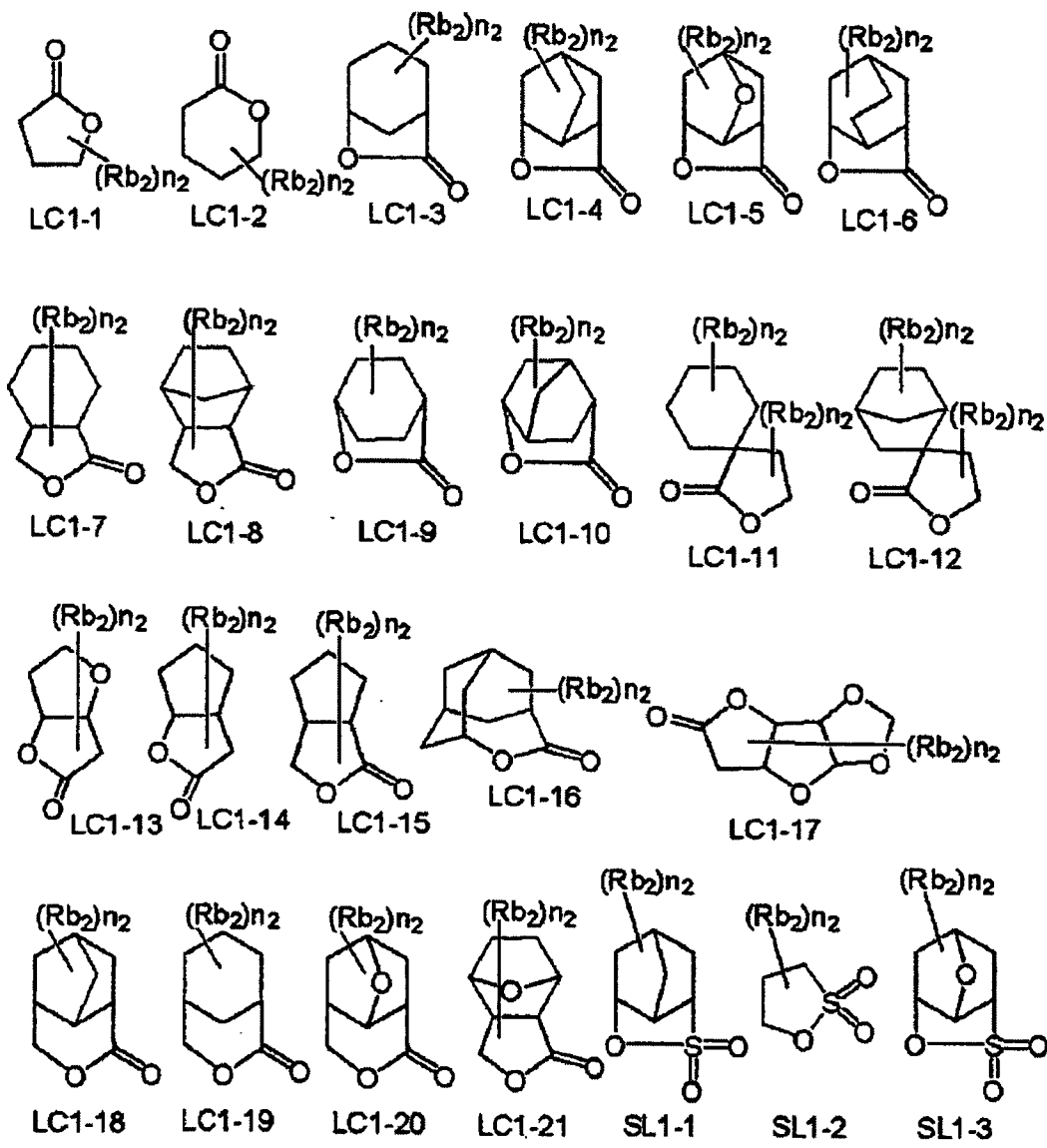
【0144】 [具有內酯結構或磺內酯結構的重複單元]

樹脂 (A) 亦可含有具有內酯結構或磺內酯結構的重複單元。

【0145】 作為內酯結構或磺內酯結構，只要具有內酯結構或磺內酯結構，則可使用任意者，但較佳為 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，更佳為其他環結構以形成雙環結構、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，或其他環結構以形成雙環結構、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。進而更佳為含有具有由下述通式 (LC1-1)~通式 (LC1-21) 的任一者所表示的內酯結構、或由下述通式 (SL1-1)~通式 (SL1-3) 的任一者所表示的磺內酯結構的重複單元。另外，內酯結構或磺內酯結構可直接鍵結於主鏈上。較佳的內酯結構為 (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)、(LC1-17)，特佳的內酯結構為 (LC1-4)。藉由使用此種特定的內

酯結構，線邊緣粗糙度（Line Edge Roughness，LER）、顯影缺陷變得良好。

【0146】 [化 25]



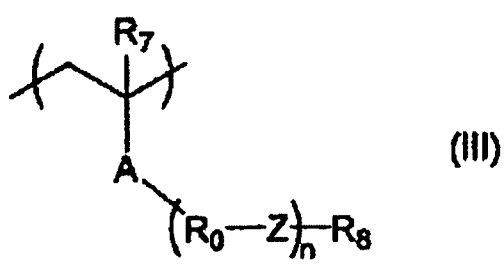
【0147】 內酯結構部分或磺內酯結構部分可具有取代基（ Rb_2 ），亦可不具有取代基（ Rb_2 ）。作為較佳的取代基（ Rb_2 ），可列舉：碳數為 1～8 的烷基、碳數為 4～7 的環烷基、碳數為 1～8 的烷氧基、碳數為 2～8 的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基、酸分解性基等。更佳為碳數為 1～4 的烷基、氰基、酸分解性基。

n_2 表示 0~4 的整數。當 n_2 為 2 以上時，存在多個的取代基 (R_{b2}) 可相同，亦可不同。另外，存在多個的取代基 (R_{b2}) 彼此可鍵結而形成環。

【0148】 具有內酯結構或磺內酯結構的重複單元通常存在光學異構物，可使用任一種光學異構物。另外，可單獨使用 1 種光學異構物，亦可將多種光學異構物混合使用。當主要使用 1 種光學異構物時，其光學純度（對映體過量（*enantiomeric excess*，*ee*））較佳為 90%以上，更佳為 95%以上。

【0149】 具有內酯結構或磺內酯結構的重複單元較佳為由下述通式 (III) 所表示的重複單元。

【0150】 [化 26]



【0151】 所述通式 (III) 中，

A 表示酯鍵（由 -COO- 所表示的基）或醯胺鍵（由 -CONH- 所表示的基）。

當存在多個 R_0 時，分別獨立地表示伸烷基、伸環烷基、或該些的組合。

當存在多個 Z 時，分別獨立地表示單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺

鍵、胺基甲酸酯鍵

【0152】 [化 27]



【0153】 或脲鍵

【0154】 [化 28]



【0155】 此處，R 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳基。

R₈ 表示具有內酯結構或磺內酯結構的一價的有機基。

n 為由 -R₀-Z- 所表示的結構的重複數，且表示 0~5 的整數，較佳為 0 或 1，更佳為 0。當 n 為 0 時，不存在 -R₀-Z-，而變成單鍵。

R₇ 表示氫原子、鹵素原子或烷基。

【0156】 R₀ 的伸烷基、伸環烷基可具有取代基。

Z 較佳為醚鍵、酯鍵，特佳為酯鍵。

【0157】 R₇ 的烷基較佳為碳數為 1~4 的烷基，特佳為甲基。

R₀ 的伸烷基、伸環烷基，R₇ 中的烷基分別可被取代，作為取

代基，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子或巰基，
羥基，烷氧基。

R_7 較佳為氫原子、甲基、三氟甲基、羥基甲基。

【0158】 作為 R_0 中的較佳的鏈狀伸烷基，較佳為碳數為 1~10 的鏈狀的伸烷基，例如可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基等。較佳的伸環烷基為碳數為 3~20 的伸環烷基，例如可列舉伸環己基、伸環戊基、伸降冰片基、伸金剛烷基等。為了顯現本發明的效果，更佳為鏈狀伸烷基，特佳為亞甲基。

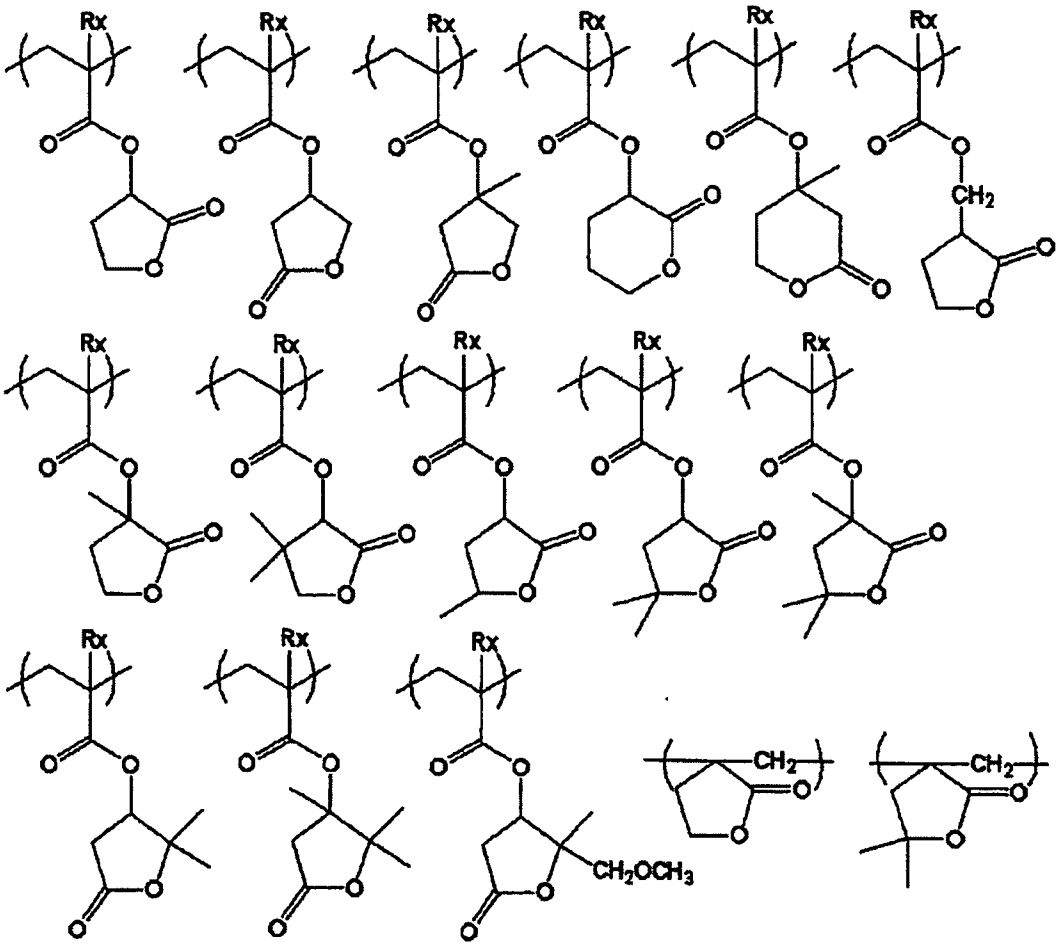
【0159】 由 R_8 所表示的具有內酯結構或磺內酯結構的一價的有機基只要具有內酯結構或磺內酯結構，則並無限定，作為具體例，可列舉由通式 (LC1-1) ~ 通式 (LC1-21) 及通式 (SL1-1) ~ 通式 (SL1-3) 中的任一者所表示的內酯結構或磺內酯結構，該些之中，特佳為由 (LC1-4) 所表示的結構。另外，更佳為 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的 n_2 為 2 以下者。

另外， R_8 較佳為具有未經取代的內酯結構或磺內酯結構的一價的有機基，或者具有含有甲基、氰基或烷氧基羰基作為取代基的內酯結構或磺內酯結構的一價的有機基，更佳為具有含有氰基作為取代基的內酯結構（氰基內酯）的一價的有機基。

【0160】 以下表示含有具有內酯結構或磺內酯結構的基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。

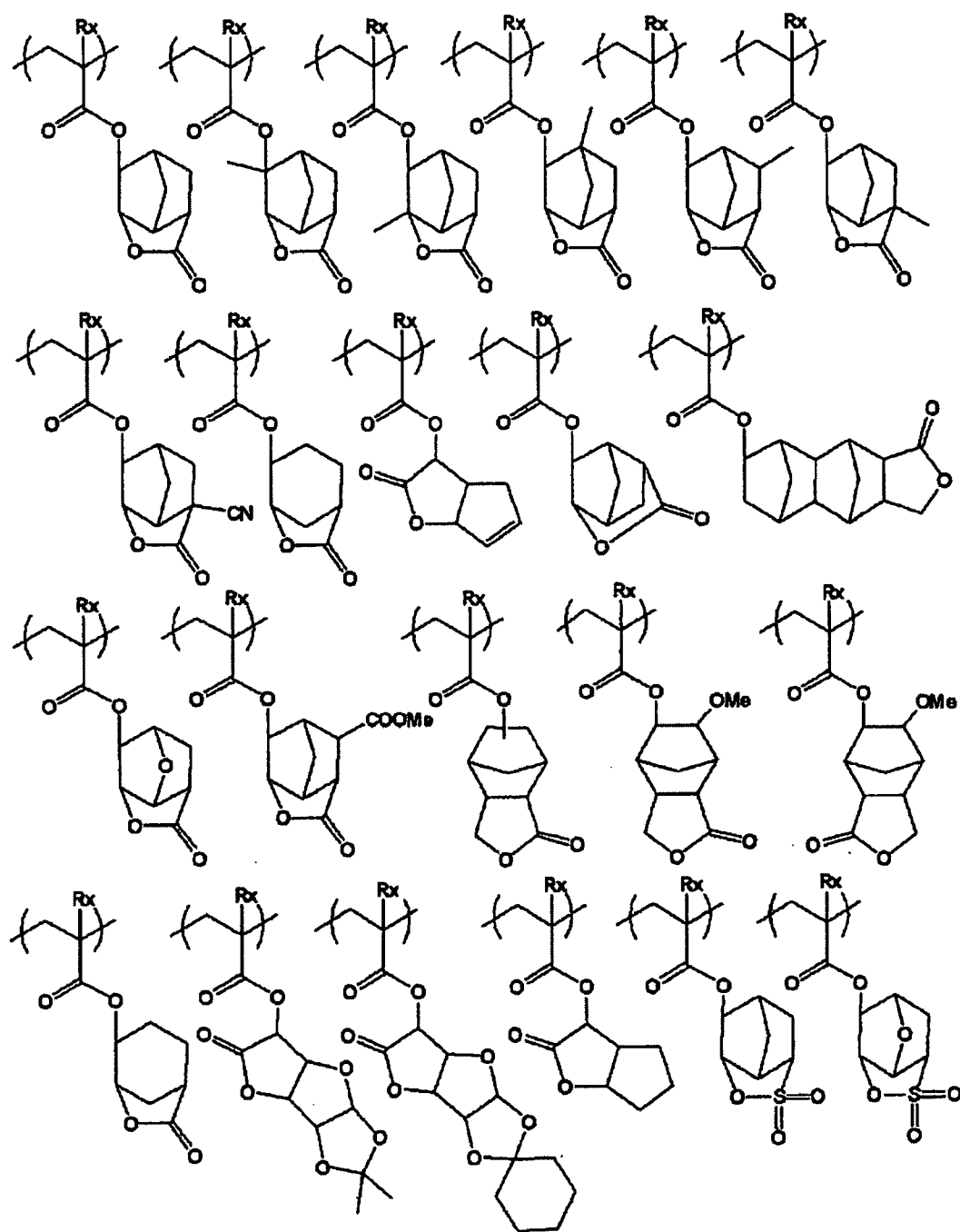
【0161】 [化 29]

(式中，Rx表示H、CH₃、CH₂OH、或CF₃。)



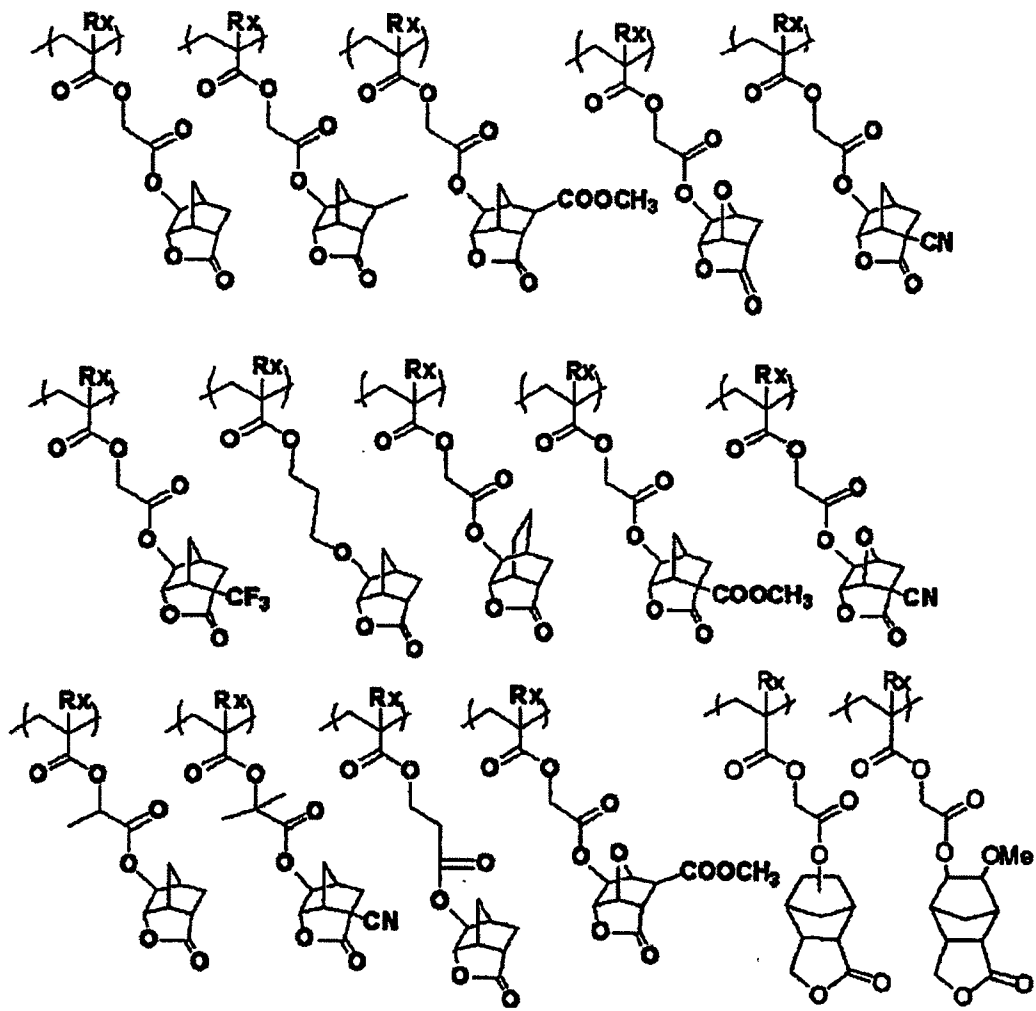
【0162】 [化 30]

(式中，Rx表示H、CH₃、CH₂OH、或CF₃。)



【0163】 [化 31]

(式中，Rx表示H、CH₃、CH₂OH、或CF₃。)



【0164】 爲了提高本發明的效果，亦可併用 2 種以上的具有內酯結構或磺內酯結構的重複單元。

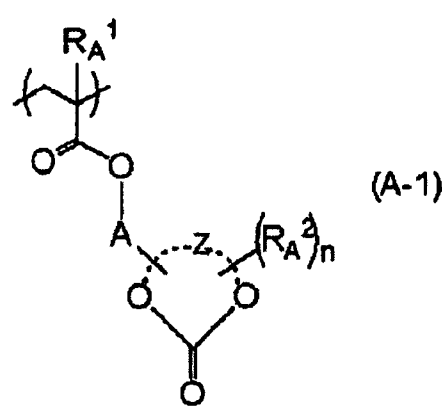
【0165】 當樹脂（A）含有具有內酯結構或磺內酯結構的重複單元時，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，具有內酯結構或磺內酯結構的重複單元的含量較佳爲 5 莫耳%~60 莫耳%，更佳爲 5 莫耳%~55 莫耳%，進而更佳爲 10 莫耳%~50 莫耳%。

【0166】 [具有環狀碳酸酯結構的重複單元]

另外，樹脂（A）亦可含有具有環狀碳酸酯結構的重複單元。

具有環狀碳酸酯結構的重複單元較佳為由下述通式 (A-1) 所表示的重複單元。

【0167】 [化 32]



【0168】 通式 (A-1) 中，

R_A^1 表示氫原子或烷基。

當 n 為 2 以上時， R_A^2 分別獨立地表示取代基。

A 表示單鍵、或二價的連結基。

Z 表示與由式中的 $-O-C(=O)-O-$ 所表示的基一同形成單環結構或多環結構的原子團。

n 表示 0 以上的整數。

【0169】 對通式 (A-1) 進行詳細說明。

由 R_A^1 所表示的烷基可具有氟原子等取代基。 R_A^1 較佳為表示氫原子、甲基或三氟甲基，更佳為表示甲基。

【0170】 由 R_A^2 所表示的取代基例如為烷基、環烷基、羥基、烷氧基、胺基、烷氧基羰基胺基。較佳為碳數為 1~5 的烷基，可列

舉碳數為 1~5 的直鏈狀烷基、碳數為 3~5 的分支狀烷基等。烷基可具有羥基等取代基。

【0171】 n 為表示取代基數的 0 以上的整數。 n 例如較佳為 0~4，更佳為 0。

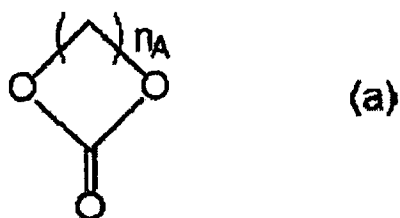
【0172】 作為由 A 所表示的二價的連結基，例如可列舉：伸烷基、伸環烷基、酯鍵、醯胺鍵、醚鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、或該些的組合等。作為伸烷基，較佳為碳數為 1~10 的伸烷基，更佳為碳數為 1~5 的伸烷基。

【0173】 於本發明的一形態中，A 較佳為單鍵、伸烷基。

【0174】 作為由 Z 所表示的含有-O-C(=O)-O-的單環，例如可列舉於由下述通式 (a) 所表示的環狀碳酸酯中， $n_A=2\sim4$ 的 5 員環~7 員環，較佳為 5 員環或 6 員環 ($n_A=2$ 或 3)，更佳為 5 員環 ($n_A=2$)。

【0175】 作為由 Z 所表示的含有-O-C(=O)-O-的多環，例如可列舉由下述通式 (a) 所表示的環狀碳酸酯與 1 個或 2 個以上的其他環結構一同形成縮合環的結構、或形成螺環的結構。作為可形成縮合環或螺環的「其他環結構」，可為脂環式烴基，亦可為芳香族烴基，亦可為雜環。

【0176】 [化 33]



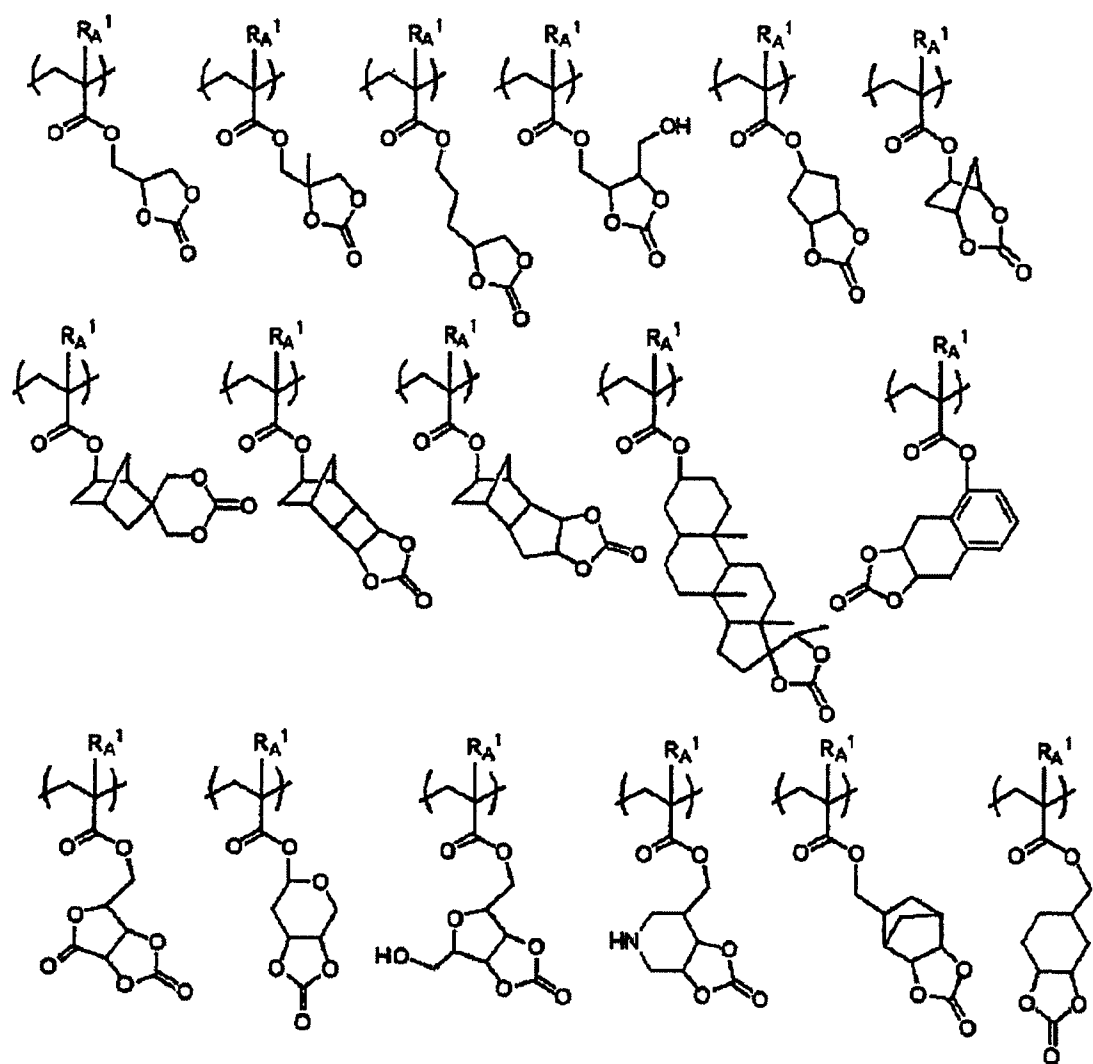
【0177】 於樹脂（A）中，可單獨含有由通式（A-1）所表示的重複單元中的 1 種，亦可含有 2 種以上。

於樹脂（A）中，相對於構成樹脂（A）的所有重複單元，具有環狀碳酸酯結構的重複單元（較佳為由通式（A-1）所表示的重複單元）的含有率較佳為 3 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～60 莫耳%，特佳為 10 莫耳%～50 莫耳%。藉由設為此種含有率，而可提昇作為抗蝕劑的顯影性、低缺陷性、低線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）、低 PEB 溫度依存性、輪廓等。

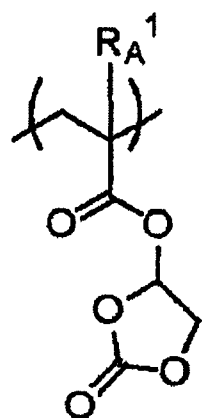
【0178】 以下，列舉由通式（A-1）所表示的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。

【0179】 再者，以下的具體例中的 R_A^1 的含義與通式（A-1）中的 R_A^1 相同。

【0180】 [化 34]



【0181】 [化 35]



【0182】 [具有羟基、氰基或羰基的重複單元]

樹脂(A)亦可含有具有羥基、氰基或羰基的重複單元。藉此，基板密接性、顯影液親和性提昇。

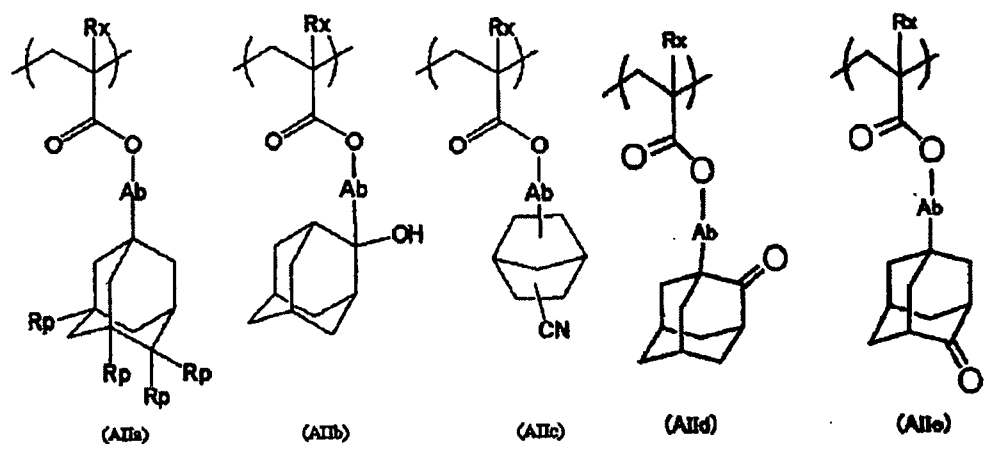
【0183】 具有羥基、氰基或羰基的重複單元較佳為具有經羥基、氰基或羰基取代的脂環烴結構的重複單元，且較佳為不具有酸分解性基。

【0184】 另外，具有經羥基、氰基或羰基取代的脂環烴結構的重複單元較佳為與具有酸分解性基的重複單元不同（即，較佳為對於酸而言穩定的重複單元）。

作為經羥基、氰基或羰基取代的脂環烴結構中的脂環烴結構，較佳為金剛烷基、二金剛烷基、降冰片烷基。

【0185】 更佳為可列舉由下述通式(AIIa)～通式(AIIe)的任一者所表示的重複單元。

【0186】 [化 36]



【0187】 式中，Rx 表示氫原子、甲基、羥基甲基、或三氟甲基。

【0188】 Ab 表示單鍵、或二價的連結基。

作為由 Ab 所表示的二價的連結基，例如可列舉：伸烷基、伸環烷基、酯鍵、醯胺鍵、醚鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、或該些的組合等。作為伸烷基，較佳為碳數為 1~10 的伸烷基，更佳為碳數為 1~5 的伸烷基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基等。

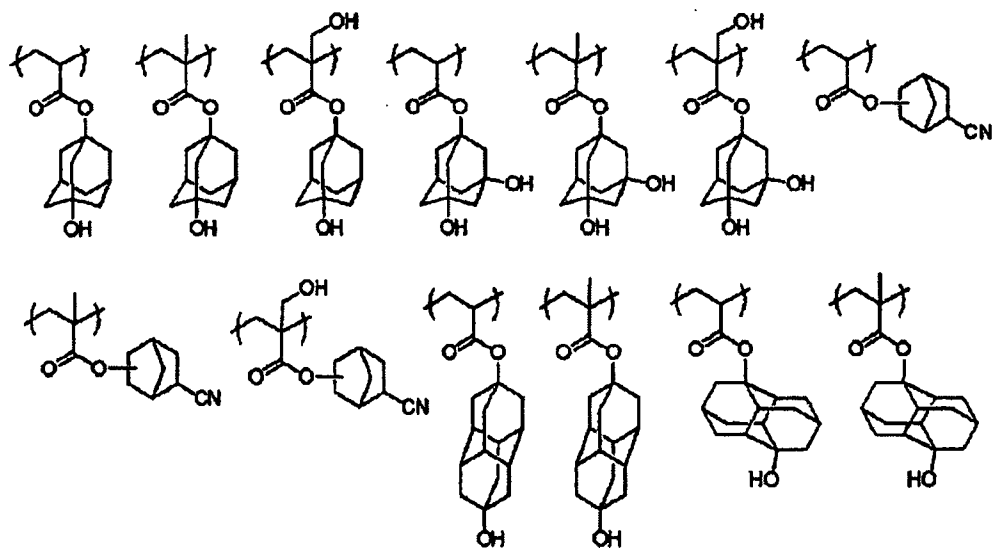
於本發明的一形態中，Ab 較佳為單鍵、或伸烷基。

Rp 表示氫原子、羥基、或羥基烷基。多個 Rp 可相同，亦可不同，多個 Rp 中的至少 1 個表示羥基或羥基烷基。

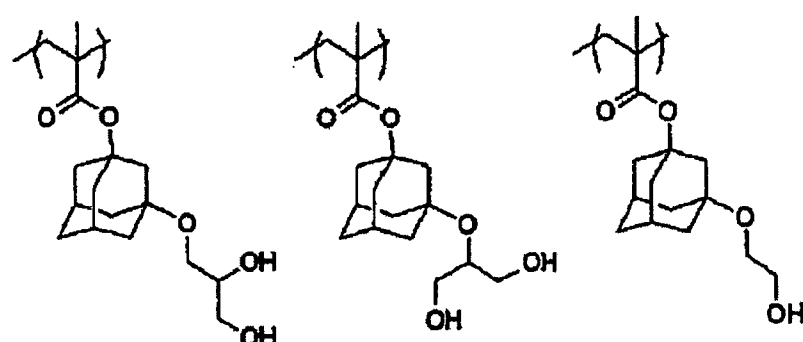
【0189】 樹脂 (A) 可含有具有羥基、氰基或羰基的重複單元，亦可不含具有羥基、氰基或羰基的重複單元，當樹脂 (A) 含有具有羥基、氰基或羰基的重複單元時，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，具有羥基、氰基或羰基的重複單元的含有率較佳為 1 莫耳%~40 莫耳%，更佳為 3 莫耳%~30 莫耳%，進而更佳為 5 莫耳%~25 莫耳%。

【0190】 以下列舉具有羥基、氰基或羰基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。

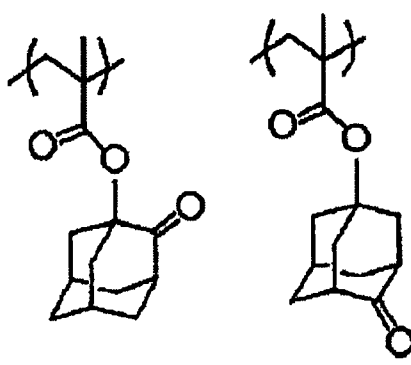
【0191】 [化 37]



【0192】 [化 38]



【0193】 [化 39]



【0194】 此外，亦可適宜使用國際公開 2011/122336 號說明書的

[0011]以後所記載的單體或對應於其的重複單元等。

【0195】 [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，可列舉羧基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、雙磺醯基醯亞胺基、萘酚結構、 α 位經拉電子基取代的脂肪族醇基 (例如六氟異丙醇基)，更佳為含有具有羧基的重複單元。藉由含有具有酸基的重複單元，於接觸孔用途中的解析性增加。作為具有酸基的重複單元，較佳為如由丙烯酸、甲基丙烯酸形成的重複單元般的於樹脂的主鏈上直接鍵結有酸基的重複單元，或經由連結基而於樹脂的主鏈上鍵結有酸基的重複單元，以及於聚合時使用具有酸基的聚合起始劑或鏈轉移劑來導入至聚合物鏈的末端的任一種，連結基亦可具有單環或多環的環狀烴結構。特佳為由丙烯酸、甲基丙烯酸形成的重複單元。

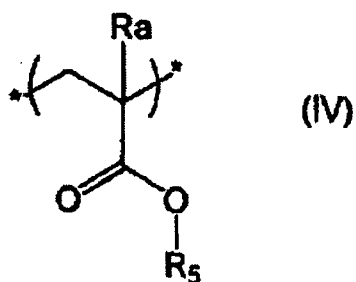
【0196】 樹脂 (A) 可含有具有酸基的重複單元，亦可不含具有酸基的重複單元，當含有具有酸基的重複單元時，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，具有酸基的重複單元的含量較佳為 25 莫耳%以下，更佳為 20 莫耳%以下。當樹脂 (A) 含有具有酸基的重複單元時，樹脂 (A) 中的具有酸基的重複單元的含量通常為 1 莫耳%以上。

以下表示具有酸基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。

【0197】 具體例中， R_x 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。

影液的顯影時可適當地調整樹脂的溶解性。作為此種重複單元，可列舉由通式（IV）所表示的重複單元。

【0201】 [化 42]



【0202】 通式（IV）中， R_5 表示具有至少一個環狀結構、且不具有極性基的烴基。

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。 R_a 較佳為氫原子、甲基、經基甲基、三氟甲基，特佳為氫原子、甲基。

【0203】 R_5 所具有的環狀結構中可包含單環式烴基及多環式烴基。作為單環式烴基，例如可列舉環戊基、環己基、環庚基、環辛基等碳數為 3～12 的環烷基，環己烯基等碳數為 3～12 的環烯基。較佳的單環式烴基為碳數為 3～7 的單環式烴基，更佳為可列舉環戊基、環己基。

【0204】 多環式烴基中包含集合環烴基、交聯環式烴基，作為集合環烴基的例子，包含雙環己基、全氫萘基等。作為交聯環式烴基，例如可列舉：蒎烷、冰片烷、降蒎烷、降冰片烷、雙環辛烷環（雙環[2.2.2]辛烷環、雙環[3.2.1]辛烷環等）等二環式烴環，及

三環[5.2.1.0^{3,8}]癸烷 (Homobrendane)、金剛烷、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、三環[4.3.1.1^{2,5}]十一烷環等三環式烴環，四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷，全氫-1,4-甲橋-5,8-甲橋萘環等四環式烴環等。另外，交聯環式烴環亦包括縮合環式烴環，例如全氫萘（十氫萘）環、全氫蒽環、全氫菲環、全氫芴環、全氫茚環、全氫胞環等 5 員環烷烴環～8 員環烷烴環的多個縮合而成的縮合環。

【0205】 作為較佳的交聯環式烴環，可列舉：降冰片基、金剛烷基、雙環辛烷基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷基等。作為更佳之交聯環式烴環，可列舉：降冰片基、金剛烷基。

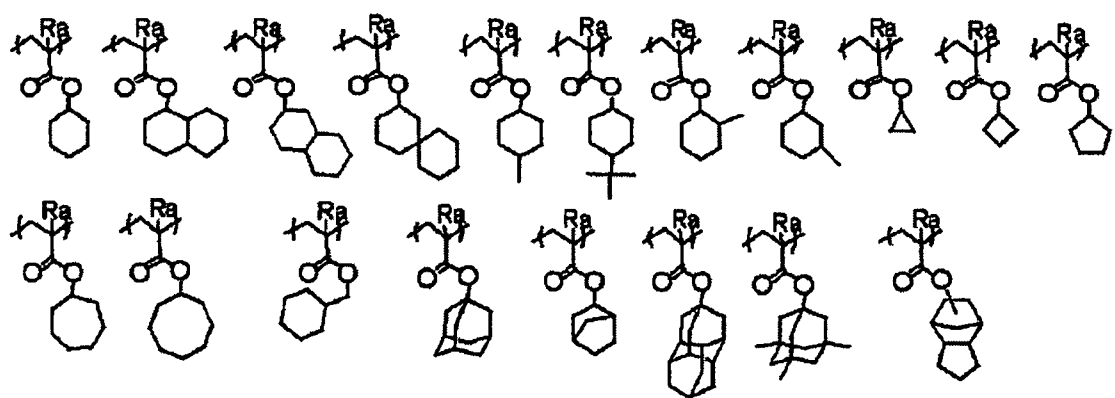
該些脂環式烴基可具有取代基，作為較佳的取代基，可列舉：鹵素原子、烷基、氫原子經取代的羥基、氫原子經取代的胺基等。

【0206】 樹脂 (A) 可含有具有不含極性基的脂環烴結構、且不顯示出酸分解性的重複單元，亦可不含有該重複單元，當樹脂 (A) 含有該重複單元時，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～50 莫耳%。

【0207】 以下列舉具有不含極性基的脂環烴結構、且不顯示出酸分解性的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。

式中，Ra 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃。

【0208】 [化 43]



【0209】 [具有芳香環的重複單元]

當對本發明的組成物照射 KrF 準分子雷射光、電子束、X 射線、波長為 50 nm 以下的高能量光線（EUV 等）時，樹脂（A）亦可含有具有芳香環的重複單元。作為具有芳香環的重複單元，並無特別限定，另外，於關於所述各重複單元的說明中亦有例示，但可列舉苯乙烯單元、羥基苯乙烯單元、(甲基)丙烯酸苯酯單元、(甲基)丙烯酸羥基苯酯單元、(甲基)丙烯酸苄酯單元等。作為樹脂（A），更具體而言，可列舉：含有具有酚性羥基的重複單元、及由酸分解性基保護的羥基苯乙烯系重複單元的樹脂，含有所述具有芳香環的重複單元、及(甲基)丙烯酸的羧酸部位由酸分解性基保護的重複單元的樹脂等。

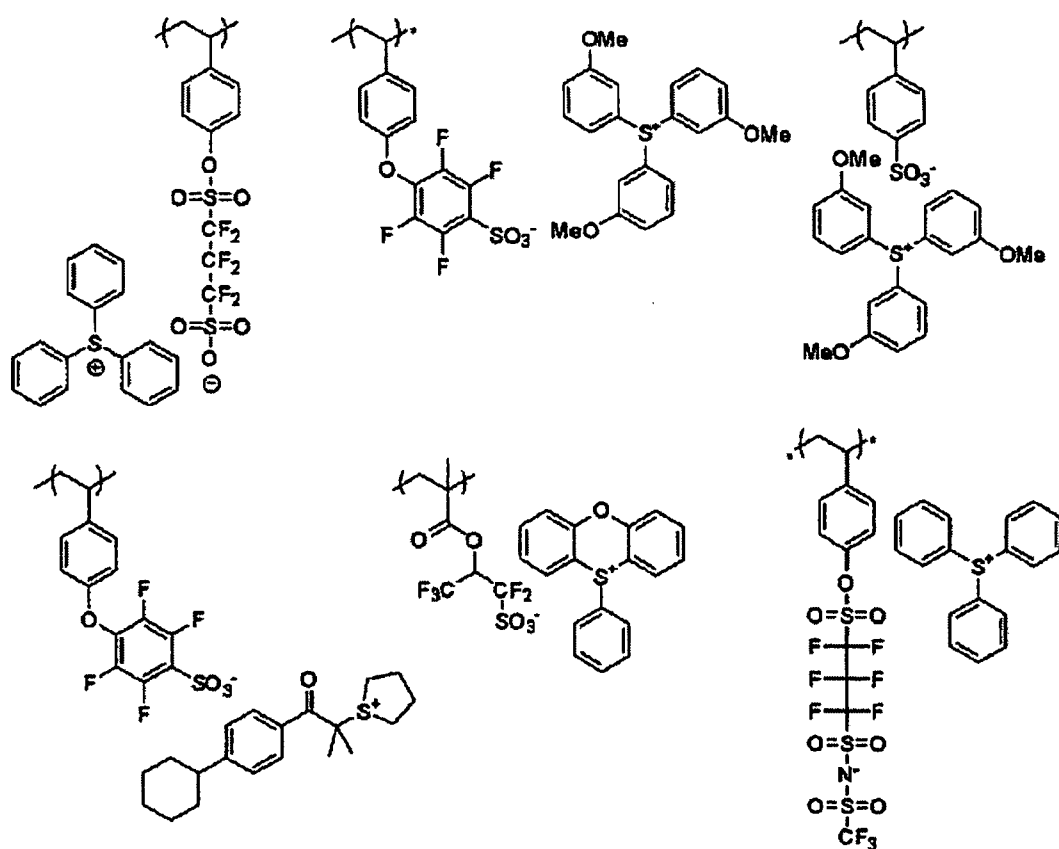
當樹脂（A）含有具有芳香環的單元時，共聚單元並無特別限定，可適宜選擇所述各種重複單元（例如含有內酯的重複單元）、以及其他公知的重複單元。例如，關於具有酸分解基的重複單元，當然可應用所述具有酸分解性基的重複單元，亦可應用如日本專利特開 2013-160947 號公報（該公報可被編入至本說明書中）的

0086 段～0107 段中所說明的具有利用縮醛等酸分解性基保護酚性羥基的結構的重複單元，如該公報的 0108 段～0136 段中所說明的具有芳烷基部位的酸分解性重複單元，如該公報的 0127 段～0147 段中所說明的具有醇性羥基由酸分解性基保護的結構的重複單元等。

【0210】 於一形態中，樹脂（A）亦可為承載有對應於後述的酸產生劑的結構的形態。作為此種形態，具體而言，可列舉日本專利特開 2011-248019 號公報中所記載的結構（特別是段落 0164～段落 0191 中所記載的結構、段落 0555 的實施例中所記載的樹脂中所含有的結構）、日本專利特開 2013-80002 號公報的段落 0023～段落 0210 中所說明的重複單元（R）等，該些的內容可被編入至本申請案說明書中。即便樹脂（A）為承載有對應於酸產生劑的結構的形態，本發明的組成物亦可進而含有未由樹脂（A）承載的酸產生劑（即，後述的化合物（B））。

【0211】 作為具有對應於酸產生劑的結構的重複單元，可列舉如下的重複單元，但並不限定於此。

【0212】 [化 44]



【0213】 除所述重複結構單元以外，爲了調節耐乾式蝕刻性或標準顯影液適應性、基板密接性、抗蝕劑輪廓、以及作爲感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的一般的必要特性的解析力、耐熱性、感度等，本發明的組成物中所使用的樹脂（A）可具有各種重複結構單元。

作爲此種重複結構單元，可列舉相當於下述單體的重複結構單元，但並不限定於該些重複結構單元。

藉此，可實現對本發明的組成物中所使用的樹脂所要求的性能，特別是以下性能等的微調整：

- （1）對於塗佈溶劑的溶解性、
- （2）製膜性（玻璃轉移點）、

- (3) 鹼顯影性、
- (4) 膜薄化（親疏水性、鹼可溶性基選擇）、
- (5) 未曝光部對於基板的密接性、
- (6) 耐乾式蝕刻性。

作為此種單體，例如可列舉：選自丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、烯丙基化合物、乙烯基醚類、乙烯基酯類等中的具有 1 個加成聚合性不飽和鍵的化合物等。

除此以外，若為可與相當於所述各種重複結構單元的單體進行共聚的加成聚合性的不飽和化合物，則亦可進行共聚。

【0214】 於本發明的組成物中所使用的樹脂（A）中，為了調節感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的耐乾式蝕刻性或標準顯影液適應性、基板密接性、抗蝕劑輪廓、以及作為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的一般的必要性能的解析力、耐熱性、感度等，而適宜設定各重複結構單元的含有莫耳比。

當本發明的組成物為 ArF 曝光用組成物時，就對於 ArF 光的透明性的觀點而言，本發明的組成物中所使用的樹脂（A）較佳為實質上不具有芳香環（具體而言，樹脂中，具有芳香族基的重複單元的比率較佳為 5 莫耳%以下，更佳為 3 莫耳%以下，理想的是 0 莫耳%，即，不具有芳香族基），樹脂（A）較佳為具有單環或多環的脂環烴結構。

【0215】 作為本發明中的樹脂（A）的形態，可為無規型、嵌段型、梳型、星型的任一種形態。樹脂（A）例如可藉由對應於各結

構的不飽和單體的自由基聚合、陽離子聚合、或陰離子聚合來合成。另外，於使用相當於各結構的前驅物的不飽和單體進行聚合後，進行高分子反應，藉此亦可獲得作為目標的樹脂。

【0216】 當本發明的組成物含有後述的疏水性樹脂（HR）時，就與疏水性樹脂（HR）的相容性的觀點而言，樹脂（A）較佳為不含氟原子及矽原子（具體而言，樹脂中，含有氟原子或矽原子的重複單元的比率較佳為 5 莫耳%以下，更佳為 3 莫耳%以下，理想的是 0 莫耳%）。

作為本發明的組成物中所使用的樹脂（A），較佳為所有重複單元包含(甲基)丙烯酸酯系重複單元的樹脂。於此情況下，可使用所有重複單元為甲基丙烯酸酯系重複單元的樹脂、所有重複單元為丙烯酸酯系重複單元的樹脂、所有重複單元由甲基丙烯酸酯系重複單元與丙烯酸酯系重複單元形成的樹脂的任一種樹脂，但較佳為丙烯酸酯系重複單元為所有重複單元的 50 莫耳%以下。

【0217】 本發明中的樹脂（A）可根據常規方法（例如藉由自由基聚合、活性自由基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合等高分子合成的領域中所慣用的方法）來合成。例如，作為一般的合成方法，可列舉藉由使單體種及起始劑溶解於溶劑中，並進行加熱來進行聚合的成批聚合法，歷時 1 小時～10 小時將單體種與起始劑的溶液滴加至加熱溶劑中的滴加聚合法等，較佳為滴加聚合法。作為反應溶劑，例如可列舉：四氫呋喃、1,4-二噁烷、二異丙醚等醚類或如甲基乙基酮、甲基異丁基酮般的酮類，如乙酸乙酯般的酯溶

劑，二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺溶劑，以及如後述的丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、環己酮般的溶解本發明的組成物的溶劑。更佳為使用與本發明的感光性組成物中所使用的溶劑相同的溶劑進行聚合。藉此，可抑制保存時的粒子（particle）的產生。

【0218】 聚合反應較佳為於氮氣或氬氣等惰性氣體環境下進行。使用市售的自由基起始劑（偶氮系起始劑、過氧化物等）作為聚合起始劑來使聚合開始。作為自由基起始劑，較佳為偶氮系起始劑，較佳為具有酯基、氰基、羧基的偶氮系起始劑。作為較佳的起始劑，可列舉：偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈、二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)等。視需要追加或分步添加起始劑，反應結束後，投入至溶劑中並以粉體或固體回收等方法來回收所需的聚合物。反應的濃度為 5 質量%～50 質量%，較佳為 10 質量%～30 質量%。反應溫度通常為 10℃～150℃，較佳為 30℃～120℃，更佳為 60℃～100℃。

【0219】 反應結束後，放置冷卻至室溫為止，並進行精製。精製可應用溶液狀態下的精製方法或固體狀態下的精製方法等通常的方法，溶液狀態下的精製方法為藉由水洗或組合適當的溶劑而將殘留單體或寡聚物成分去除的液液萃取法、僅萃取去除特定的分子量以下者的超過濾等；固體狀態下的精製方法為藉由將樹脂溶液滴加至不良溶劑中來使樹脂於不良溶劑中凝固，藉此去除殘留單體等的再沈澱法，或利用不良溶劑對所濾取的樹脂漿料進行清

洗等。

例如，藉由以該反應溶液的 10 倍以下的體積量、較佳為 10 倍～5 倍的體積量接觸所述樹脂難溶或不溶的溶劑（不良溶劑），而使樹脂作為固體析出。

【0220】 作為於自聚合物溶液中的沈澱或再沈澱操作時使用的溶劑（沈澱或再沈澱溶劑），只要是該聚合物的不良溶劑即可，可對應於聚合物的種類，自烴、鹵化烴、硝基化合物、醚、酮、酯、碳酸酯、醇、羧酸、水、包含該些溶劑的混合溶劑等中適宜選擇來使用。該些之中，作為沈澱或再沈澱溶劑，較佳為至少包含醇（特別是甲醇等）或水的溶劑。

沈澱或再沈澱溶劑的使用量可考慮效率或產率等而適宜選擇，通常相對於聚合物溶液 100 質量份為 100 質量份～10000 質量份，較佳為 200 質量份～2000 質量份，更佳為 300 質量份～1000 質量份。

作為進行沈澱或再沈澱時的溫度，可考慮效率或操作性而適宜選擇，但通常為 0℃～50℃ 左右，較佳為室溫附近（例如 20℃～35℃ 左右）。沈澱或再沈澱操作可使用攪拌槽等慣用的混合容器，藉由分批式、連續式等公知的方法來進行。

【0221】 經沈澱或再沈澱的聚合物通常實施過濾、離心分離等慣用的固液分離，並進行乾燥後供於使用。過濾使用耐溶劑性的過濾材料，較佳為於加壓下進行。乾燥於常壓或減壓下（較佳為減壓下），以 30℃～100℃ 左右、較佳為 30℃～50℃ 左右的溫度來進

行。

【0222】再者，亦可使樹脂暫時析出而分離後，再次溶解於溶劑中，與該樹脂難溶或不溶的溶劑接觸。即，亦可為包含如下步驟的方法：於所述自由基聚合反應結束後，接觸該聚合物難溶或不溶的溶劑，而使樹脂析出（步驟 a）；將樹脂自溶液中分離（步驟 b）；重新溶解於溶劑中來製備樹脂溶液 A（步驟 c）；其後，使該樹脂溶液 A 與該樹脂難溶或不溶的溶劑以未滿樹脂溶液 A 的 10 倍的體積量（較佳為 5 倍以下的體積量）接觸，藉此使樹脂固體析出（步驟 d）；將所析出的樹脂分離（步驟 e）。

【0223】另外，為了抑制於製備組成物後樹脂凝聚等，亦可添加例如以下的步驟：如日本專利特開 2009-037108 號公報中所記載般，使所合成的樹脂溶解於溶劑中而製成溶液，然後於 30℃～90℃ 左右下將該溶液加熱 30 分鐘～4 小時左右。

較佳為藉由該些精製步驟，而儘可能減少未反應的低分子成分（單體、寡聚物）。

【0224】藉由 GPC 法，本發明中的樹脂（A）的重量平均分子量以聚苯乙烯換算值計，較佳為 6000～50000，更佳為 8000～30000，最佳為 10000～25000。藉由設為該分子量範圍，可期待對於有機系顯影液的溶解度變成適當的數值。

【0225】分散度（分子量分佈）通常為 1.0～3.0，且使用分散度（分子量分佈）較佳為 1.0～2.6，更佳為 1.0～2.0，特佳為 1.4～2.0 的範圍的樹脂。越是分子量分佈小的樹脂，解析度、抗蝕劑形

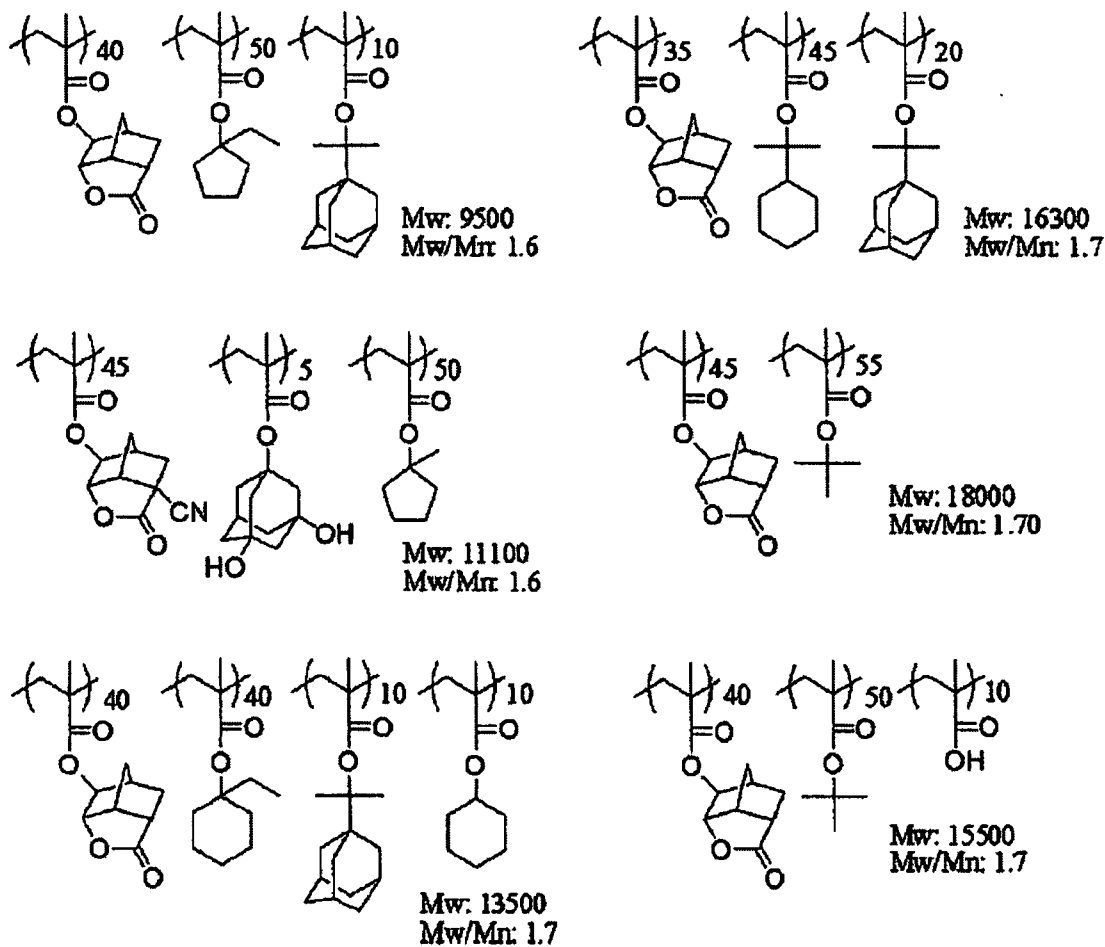
狀越優異，且抗蝕劑圖案的側壁越平滑，粗糙度性越優異。

【0226】 相對於本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，樹脂（A）的含量較佳為 30 質量%～99 質量%，更佳為 60 質量%～95 質量%。

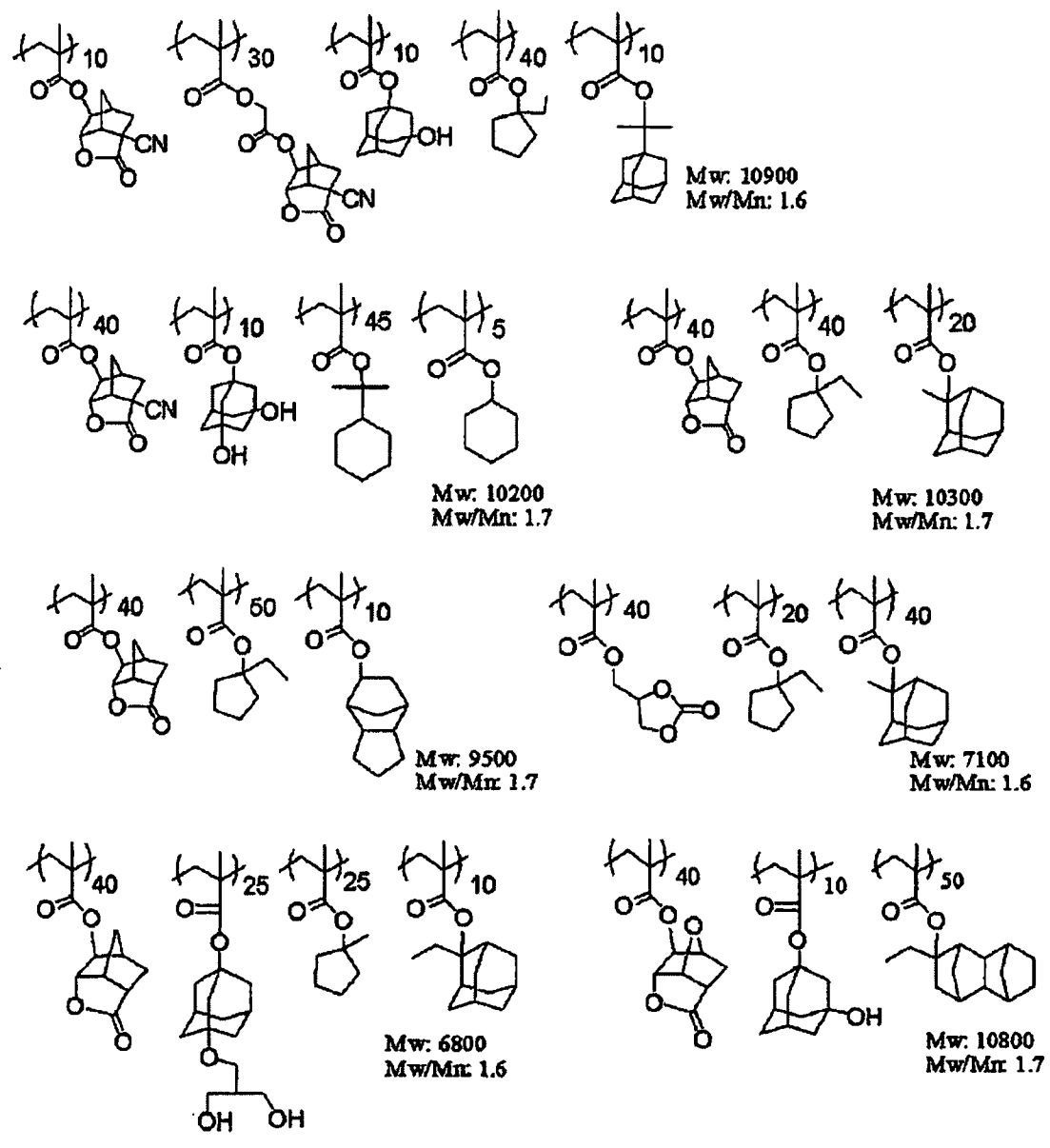
【0227】 另外，於本發明中，樹脂（A）可使用 1 種，亦可併用多種。

以下表示樹脂（A）的具體例（重複單元的組成比為莫耳比），但並不限定於該些具體例。

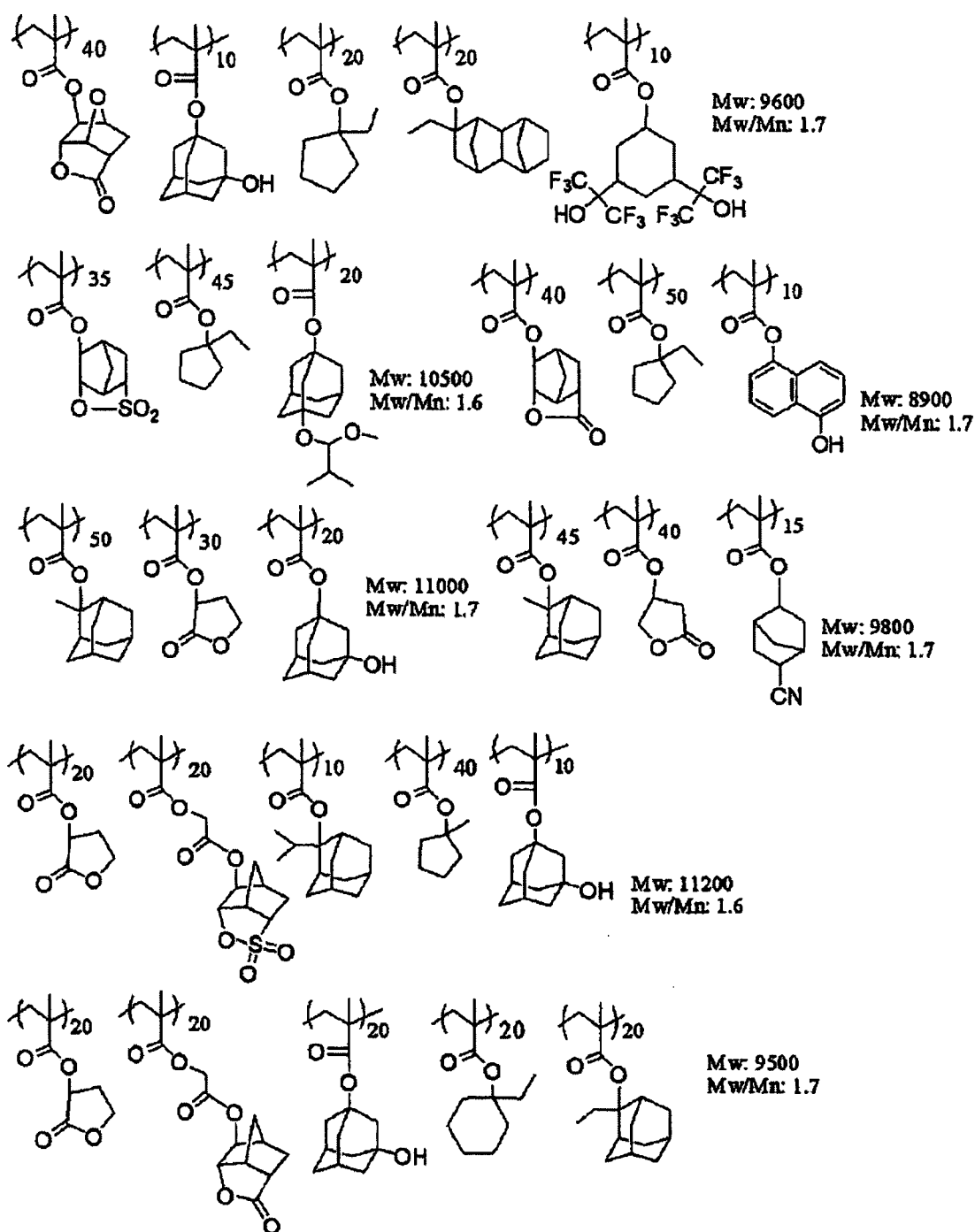
【0228】 [化 45]



【0229】 [化 46]

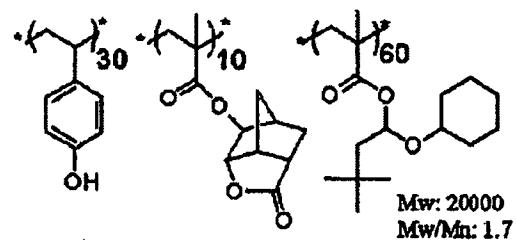
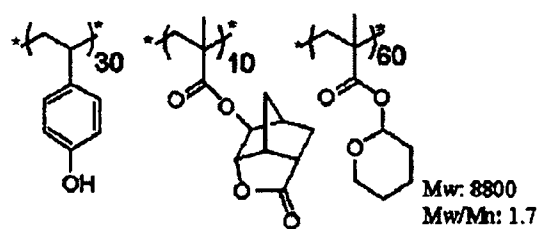


【0230】 [化 47]

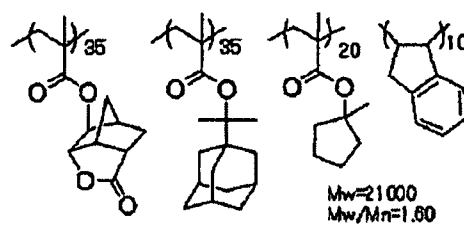
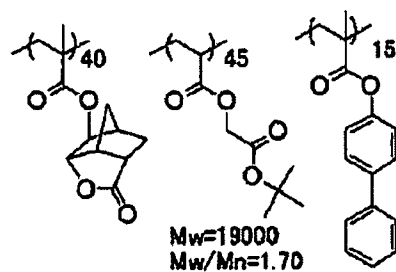
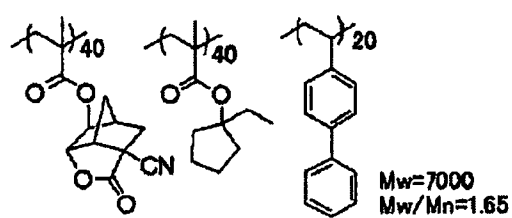
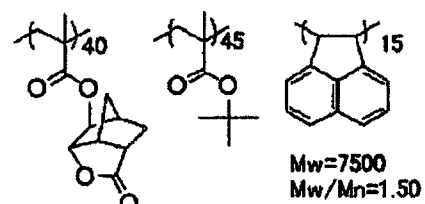


【0231】 以下表示曝光為利用 EUV 光或電子束的曝光時的適宜的樹脂（A）（重複單元的組成比為莫耳比）。

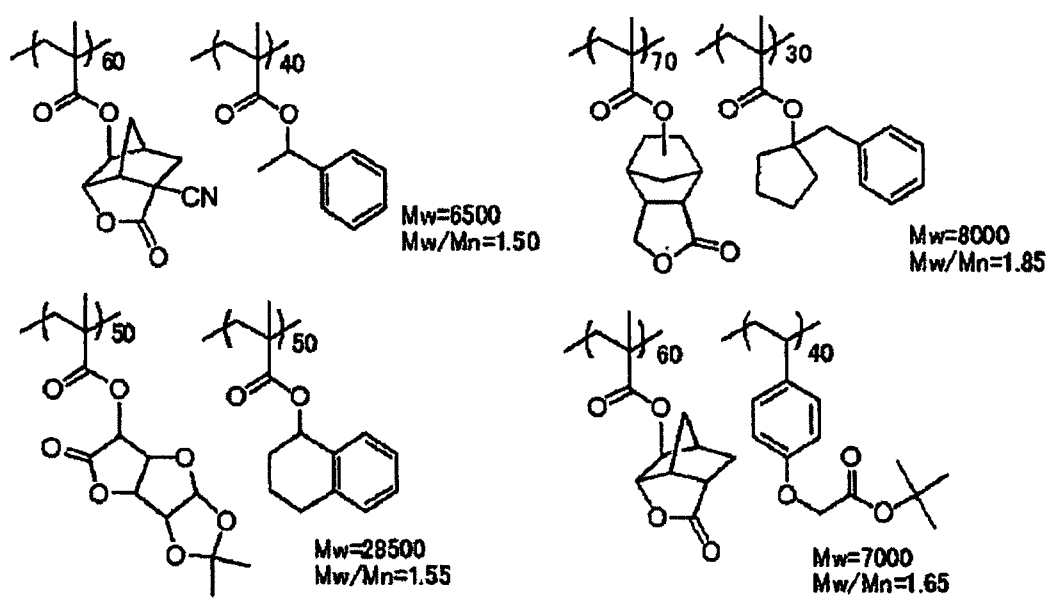
【0232】 [化 48]



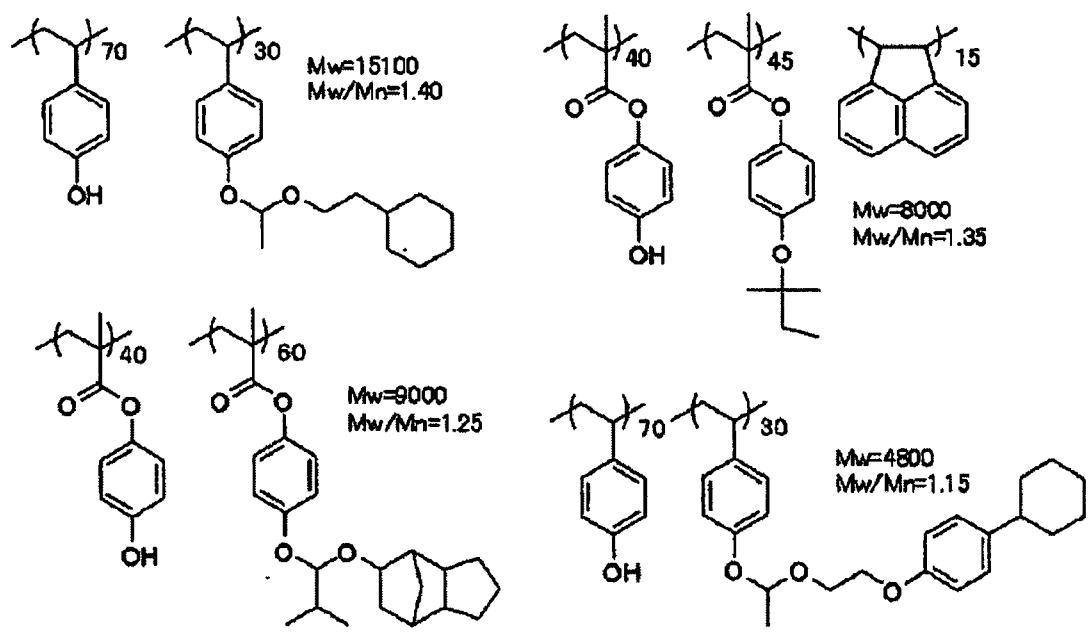
【0233】 [化 49]



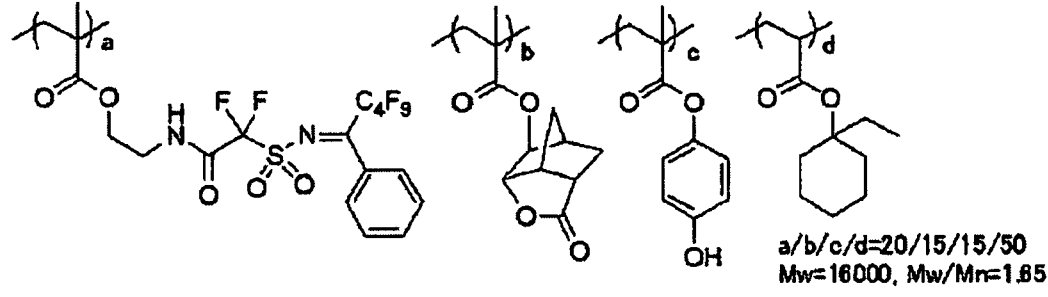
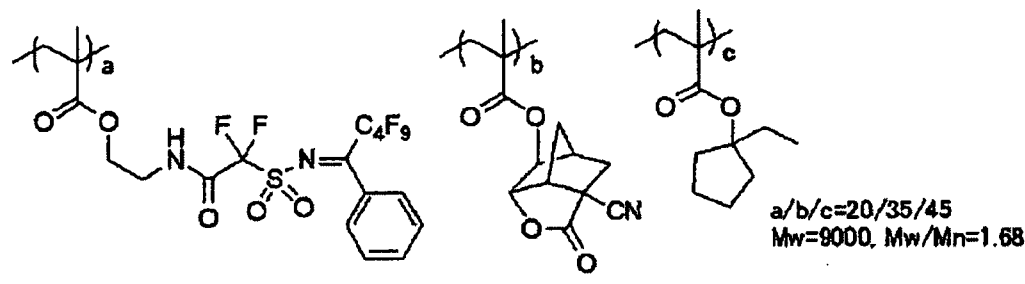
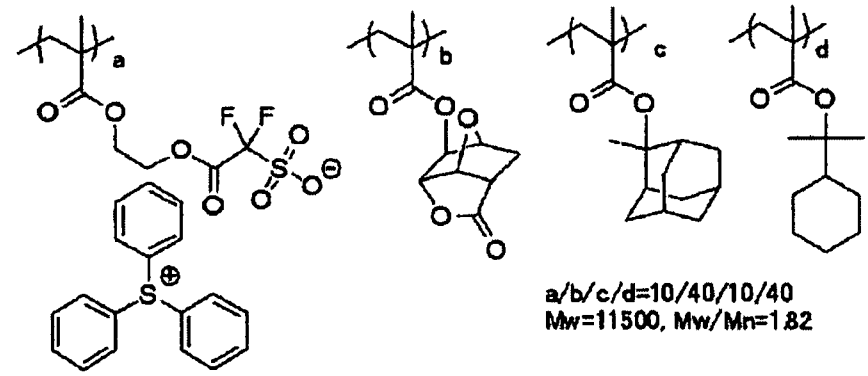
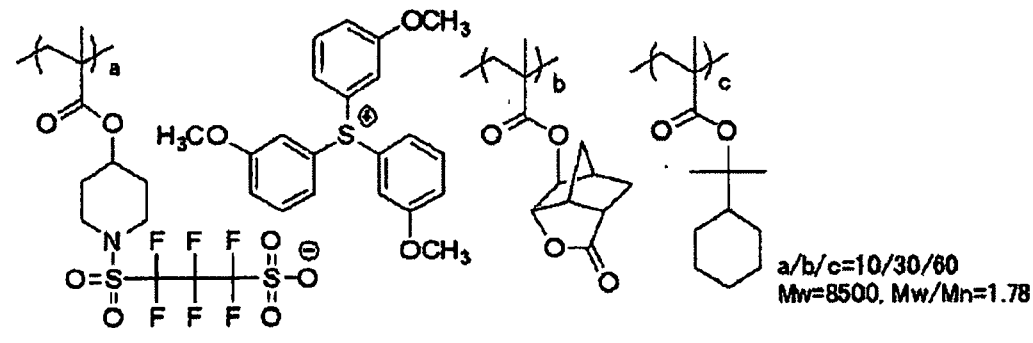
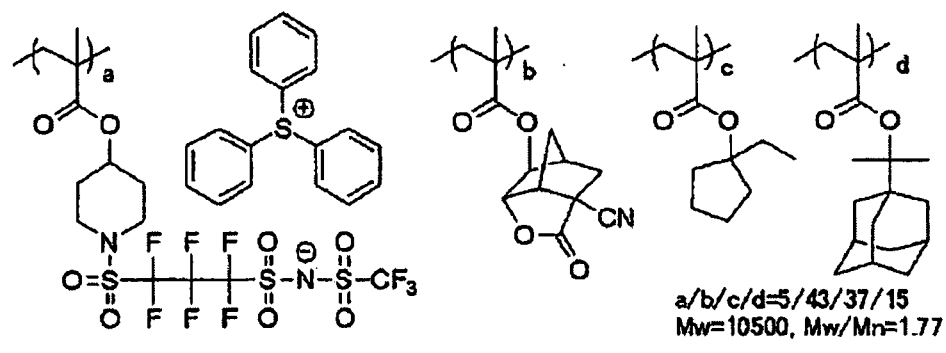
【0234】 [化 50]



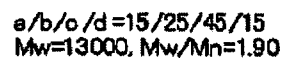
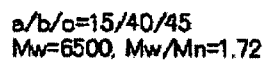
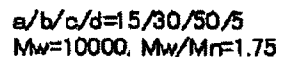
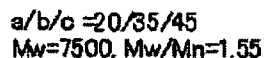
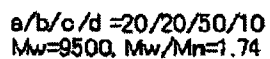
【0235】 [化 51]



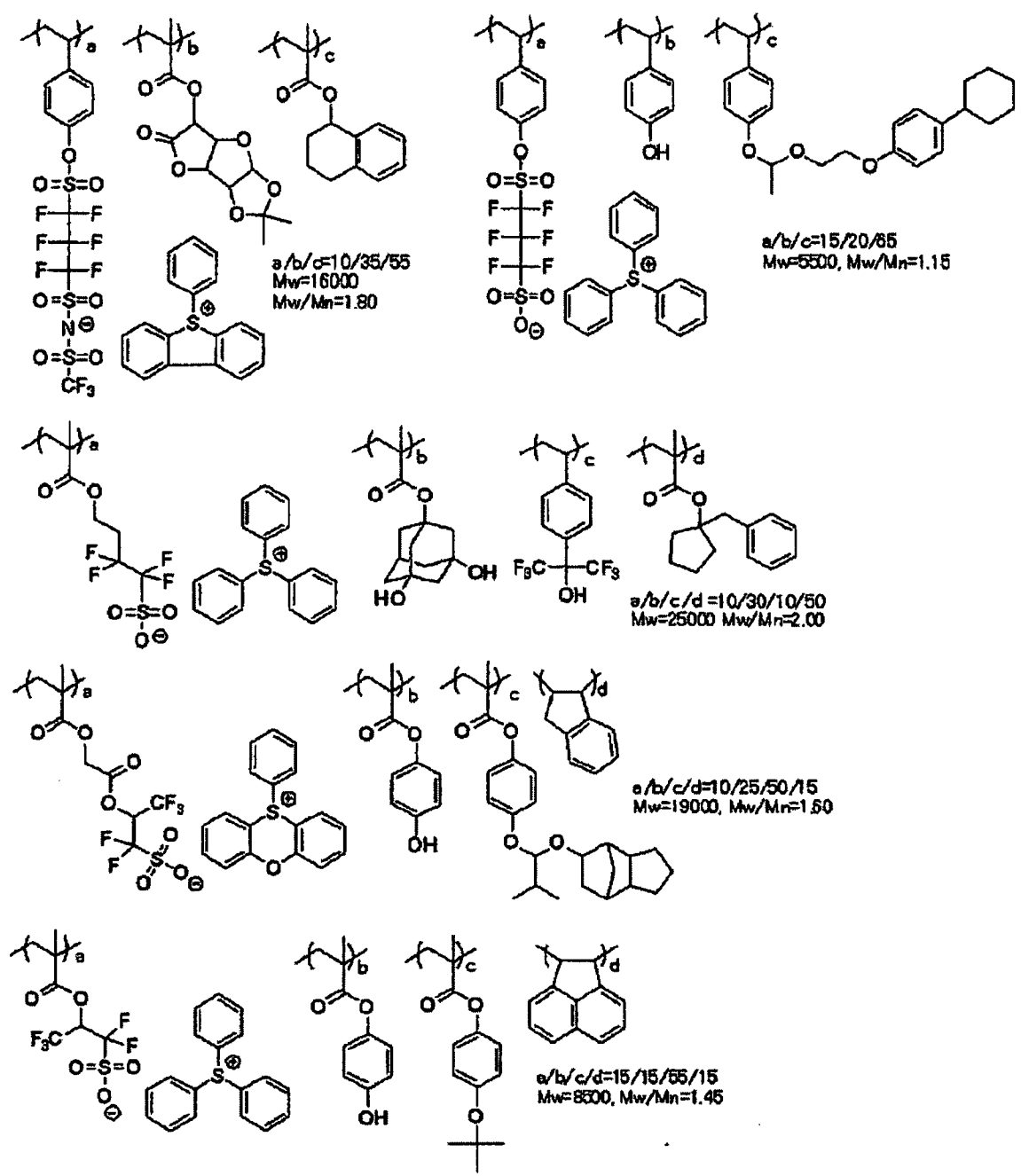
【0236】 [化 52]



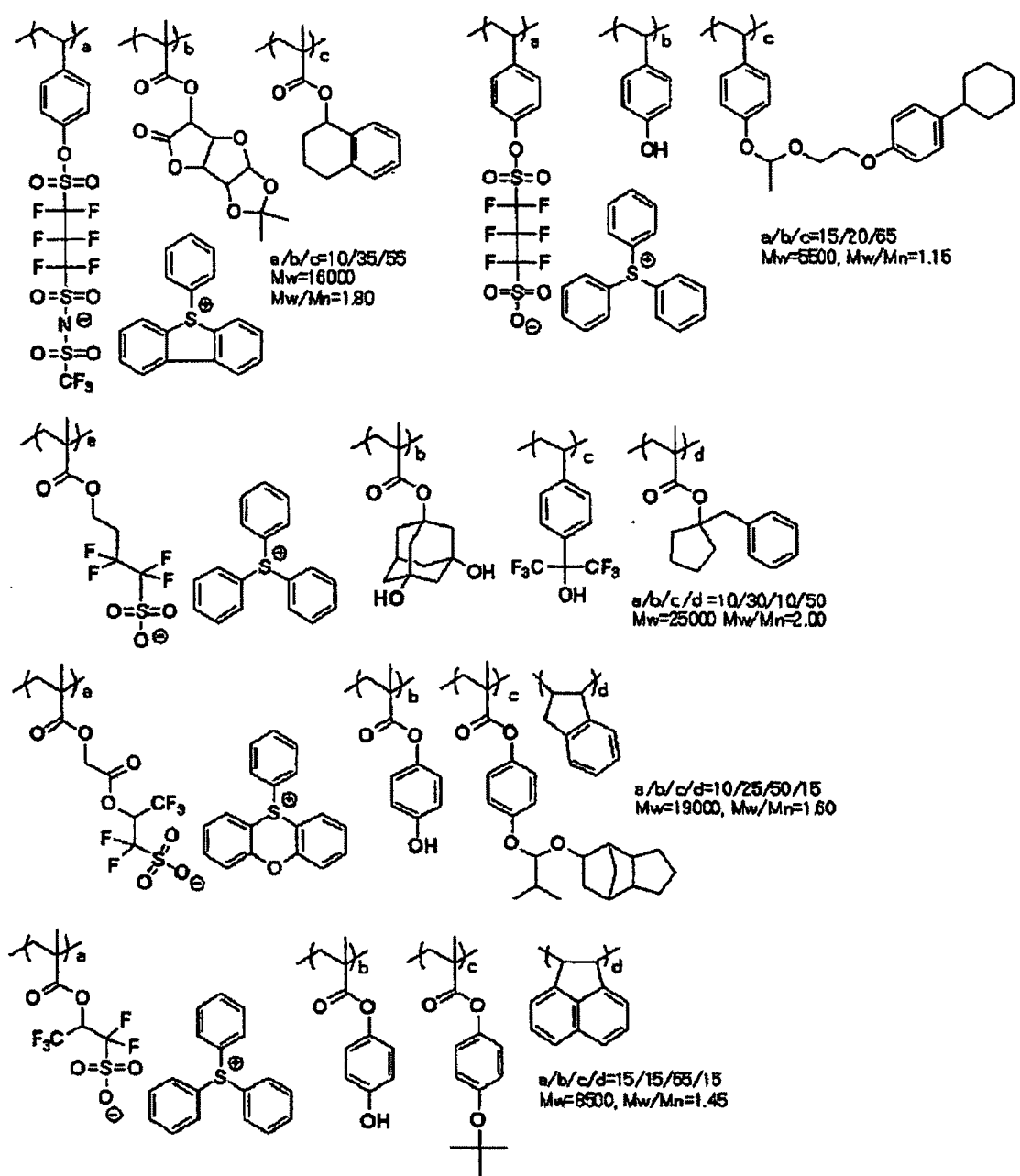
【0237】 [化 53]



【0238】 [化 54]



【0239】 [化 55]



【0240】 [藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物]

本發明的組成物亦可含有藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物（以下，亦稱為「化合物（B）」或「酸產生劑」）。

【0241】 藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物可為低分子化合物的形態，亦可為被導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被導入至聚合物的一

部分中的形態。

當藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物為低分子化合物的形態時，分子量較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進而更佳為 1000 以下。

當藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物為被導入至聚合物的一部分中的形態時，可被導入至所述樹脂（A）的一部分中，亦可被導入至與樹脂（A）不同的樹脂中。

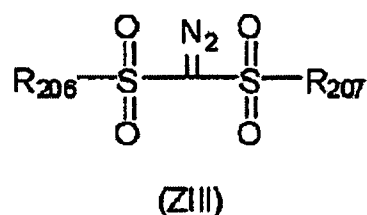
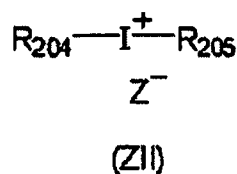
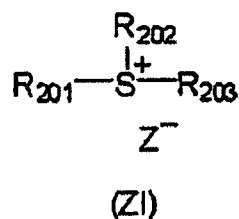
於本發明中，較佳為藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物為低分子化合物的形態。

作為酸產生劑，可適宜地選擇光陽離子聚合的光起始劑、光自由基聚合的光起始劑、色素類的光消色劑、光變色劑、或微抗蝕劑等中所使用的藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的公知的化合物及該些的混合物來使用。

例如可列舉：重氮鎘鹽、鎘鹽、銻鹽、銲鹽、醯亞胺磺酸酯、肟磺酸酯、重氮二碘、二碘、磺酸鄰硝基苄酯。

【0242】 於本發明的一形態中，作為酸產生劑，可列舉由下述通式（ZI）、通式（ZII）或通式（ZIII）所表示的化合物。

【0243】 [化 56]



【0244】 所述通式 (ZI) 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 2 個可鍵結而形成環結構，於環內可含有氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、羰基。作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的 2 個鍵結而形成的基，可列舉伸烷基（例如伸丁基、伸戊基）。

【0245】 再者，亦可為具有多個由通式 (ZI) 所表示的結構的化合物。例如，亦可為具有如下結構的化合物，即由通式 (ZI) 所表示的化合物的 $R_{201} \sim R_{203}$ 的至少 1 個、與由通式 (ZI) 所表示的另一化合物的 $R_{201} \sim R_{203}$ 的至少 1 個經由單鍵或連結基鍵結而成的結構。

【0246】 Z^- 表示非親核性陰離子（產生親核反應的能力顯著低的陰離子）。

作為 Z^- ，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、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、芳烷基羧酸根陰離子等）、磺醯基醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子等。

【0247】 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，較佳為可列舉碳數為 1~30 的直鏈或分支的烷基及碳數為 3~30 的環烷基。

作為芳香族磺酸根陰離子及芳香族羧酸根陰離子中的芳香族基，較佳為碳數為 6~14 的芳基，例如可列舉：苯基、甲苯基、萘基等。

【0248】 以上所列舉的烷基、環烷基及芳基可具有取代基。作為其具體例，可列舉：硝基、氟原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數為 1~15）、環烷基（較佳為碳數為 3~15）、芳基（較佳為碳數為 6~14）、烷氧基羰基（較佳為碳數為 2~7）、醯基（較佳為碳數為 2~12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數為 2~7）、烷硫基（較佳為碳數為 1~15）、烷基磺醯基（較佳為碳數為 1~15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳為碳數為 2~15）、芳氧基磺醯基（較佳為碳數為 6~20）、烷基芳氧基磺醯基（較佳為碳數為 7~20）、環烷基芳氧基磺醯基（較佳為碳數為 10~20）、烷氧基烷氧基（較佳為碳數為 5~20）、環烷基烷氧基烷氧基（較佳為碳數為 8~20）等。關於各基所具有的芳基及環結構，可進而具有烷基（較佳為碳數為 1~15）作為取代基。

【0249】 作為芳烷基羧酸根陰離子中的芳烷基，較佳為碳數為 7~12 的芳烷基，例如可列舉：苄基、苯乙基、萘基甲基、萘基乙基、萘基丁基等。

作為磺醯基醯亞胺陰離子，例如可列舉糖精陰離子。

雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子中的烷基較佳為碳數為 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、環烷基芳氧基磺醯基等，較佳為氟原子或經氟原子取代的烷基。

作為其他 Z^- ，例如可列舉：氟化磷（例如 PF_6^- ）、氟化硼（例如 BF_4^- ）、氟化銻（例如 SbF_6^- ）等。

作為 Z^- ，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，經氟原子或含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，烷基經氟原子取代的三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。

【0250】 於本發明的一形態中，作為 Z^- 的陰離子中所含有的氟原子數較佳為 2 或 3。

【0251】 就酸強度的觀點而言，為了提昇感度，較佳為所產生的酸的 pK_a 為 -1 以下。

【0252】 作為 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的有機基，可列舉：芳基（較佳為碳數為 6~15）、直鏈或分支的烷基（較佳為碳數為 1~10）、環烷基（較佳為碳數為 3~15）等。

較佳為 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 中的至少 1 個為芳基，更佳為 3 個均為芳基。作為芳基，除苯基、萘基等以外，亦可為吡啶殘基、吡咯殘基等雜芳基。

【0253】 作為 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的該些芳基、烷基、環烷基可進一步具有取代基。作為其取代基，可列舉硝基、氟原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數為 1~15）、環烷基（較佳為碳數為 3~15）、芳基（較佳為碳數為 6~14）、烷

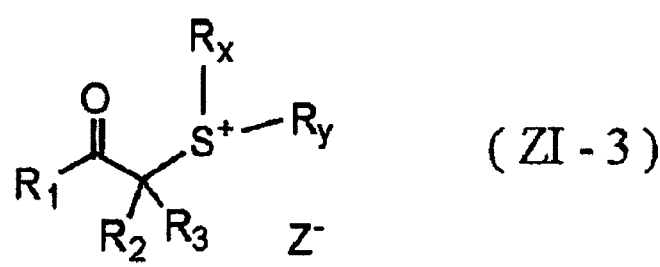
氧基羰基（較佳為碳數為 2～7）、醯基（較佳為碳數為 2～12）、
烷氧基羰氧基（較佳為碳數為 2～7）等，但並不限定於該些取代
基。

【0254】 另外，選自 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 中的 2 個可經由單鍵或連
結基而鍵結。作為連結基，可列舉伸烷基（較佳為碳數為 1～3）、
-O-、-S-、-CO-、-SO₂-等，但並不限定於該些連結基。

作為 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 中的至少 1 個不為芳基時的較佳的結
構，可列舉：日本專利特開 2004-233661 號公報的段落 0046、段
落 0047，日本專利特開 2003-35948 號公報的段落 0040～段落
0046，美國專利申請公開第 2003/0224288A1 號說明書中作為式
（I-1）～式（I-70）所例示的化合物，美國專利申請公開第
2003/0077540A1 號說明書中作為式（IA-1）～式（IA-54）、式（IB-1）
～式（IB-24）所例示的化合物等的陽離子結構。

【0255】 作為由通式（ZI）所表示的化合物的更佳例，可列舉以
下所說明的由通式（ZI-3）或通式（ZI-4）所表示的化合物。首先，
對由通式（ZI-3）所表示的化合物進行說明。

【0256】 [化 57]



【0257】 所述通式 (ZI-3) 中，

R_1 表示烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基或烯基，

R_2 及 R_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基或芳基， R_2 與 R_3 可相互連結而形成環，

R_1 與 R_2 可相互連結而形成環，

R_x 及 R_y 分別獨立地表示烷基、環烷基、烯基、芳基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧基羰基烷基、烷氧基羰基環烷基， R_x 與 R_y 可相互連結而形成環，該環結構可含有氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵。

Z^- 表示非親核性陰離子。

作為 R_1 的烷基較佳為碳數為 1~20 的直鏈烷基或分支烷基，於烷基鏈中可具有氧原子、硫原子、氮原子。具體而言，可列舉分支烷基。 R_1 的烷基可具有取代基。

【0258】 作為 R_1 的環烷基較佳為碳數為 3~20 的環烷基，於環內可具有氧原子或硫原子。 R_1 的環烷基可具有取代基。

【0259】 作為 R_1 的烷氧基較佳為碳數為 1~20 的烷氧基。 R_1 的烷氧基可具有取代基。

【0260】 作為 R_1 的環烷氧基較佳為碳數為 3~20 的環烷氧基。 R_1 的環烷氧基可具有取代基。

【0261】 作為 R_1 的芳基較佳為碳數為 6~14 的芳基。 R_1 的芳基可具有取代基。

【0262】 作為 R_1 的烯基可列舉乙烯基、烯丙基。

【0263】 R_2 及 R_3 表示氫原子、烷基、環烷基、或芳基， R_2 與 R_3 可相互連結而形成環。其中， R_2 及 R_3 中的至少 1 個表示烷基、環烷基、芳基。作為關於 R_2 、 R_3 的烷基、環烷基、芳基的具體例及較佳例，可列舉與對 R_1 所述的具體例及較佳例相同者。當 R_2 與 R_3 相互連結而形成環時， R_2 及 R_3 中所含有的有助於環形成的碳原子的數量的合計較佳為 4~7，特佳為 4 或 5。

R_1 與 R_2 可相互連結而形成環。當 R_1 與 R_2 相互連結而形成環時，較佳為 R_1 為芳基（較佳為可具有取代基的苯基或萘基）、 R_2 為碳數為 1~4 的伸烷基（較佳為亞甲基或伸乙基），作為較佳的取代基，可列舉與作為所述 R_1 的芳基可具有的取代基相同者。作為 R_1 與 R_2 相互連結而形成環時的其他形態， R_1 為乙烯基、 R_2 為碳數為 1~4 的伸烷基亦較佳。

【0264】 由 R_x 及 R_y 所表示的烷基較佳為碳數為 1~15 的烷基。

【0265】 由 R_x 及 R_y 所表示的環烷基較佳為碳數為 3~20 的環烷基。

【0266】 由 R_x 及 R_y 所表示的烯基較佳為 2~30 的烯基，例如可列舉：乙烯基、烯丙基、及苯乙烯基。

【0267】 作為由 R_x 及 R_y 所表示的芳基，例如為碳數為 6~20 的芳基，較佳為苯基、萘基，更佳為苯基。

【0268】 作為由 R_x 及 R_y 所表示的 2-氧代烷基及烷氧基羰基烷基的烷基部分，例如可列舉先前作為 R_x 及 R_y 所列舉者。

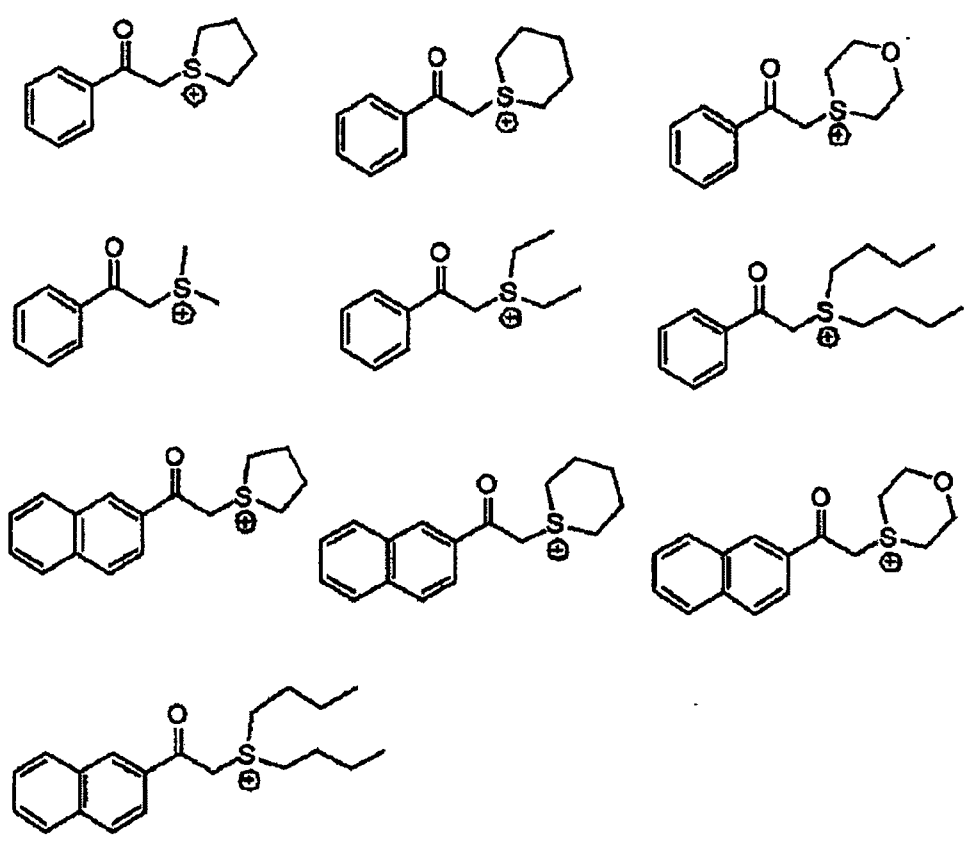
作為由 R_x 及 R_y 所表示的 2-氧代環烷基及烷氧基羰基環烷基

的環烷基部分，例如可列舉先前作為 R_x 及 R_y 所列舉者。

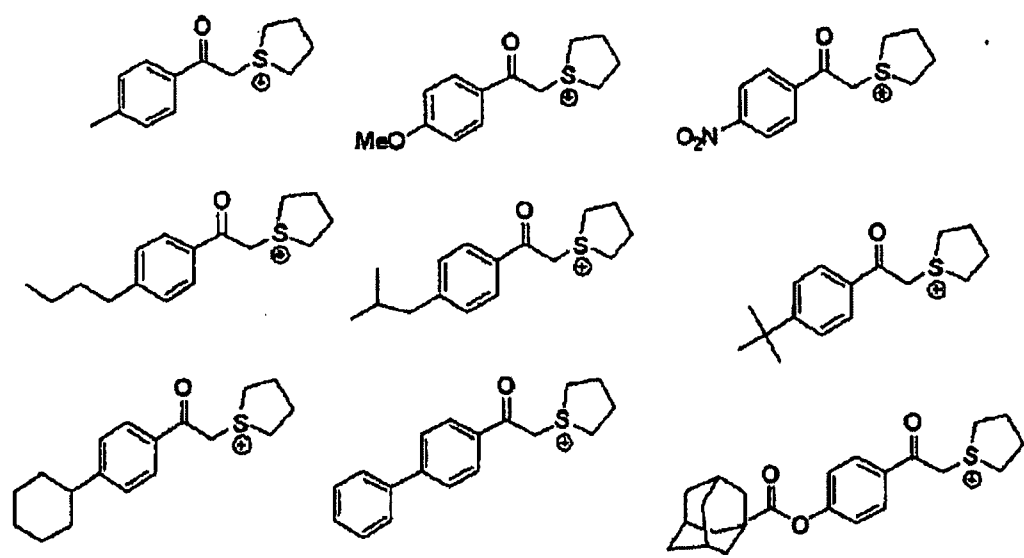
Z 例如可列舉作為所述通式 (ZI) 中的 Z 所列舉者。

【0269】 以下列舉由通式 (ZI-3) 所表示的化合物的陽離子部分的具體例。

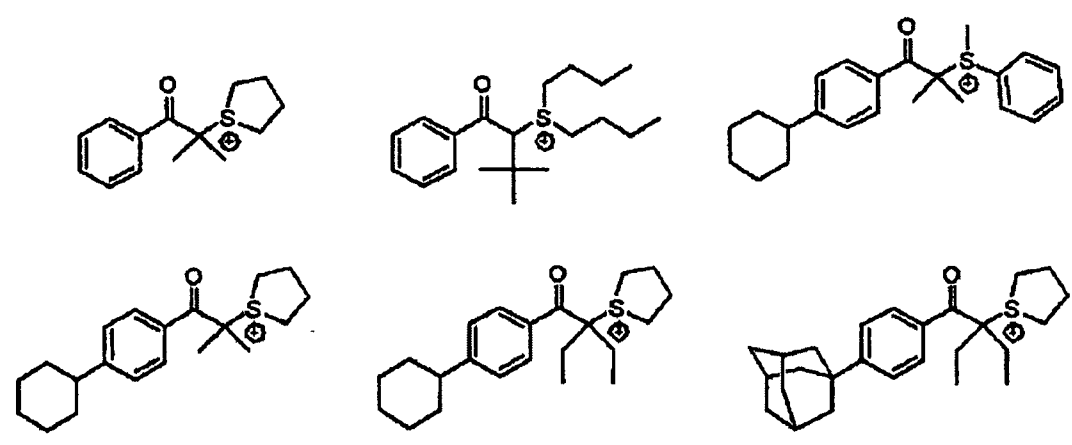
【0270】 [化 58]



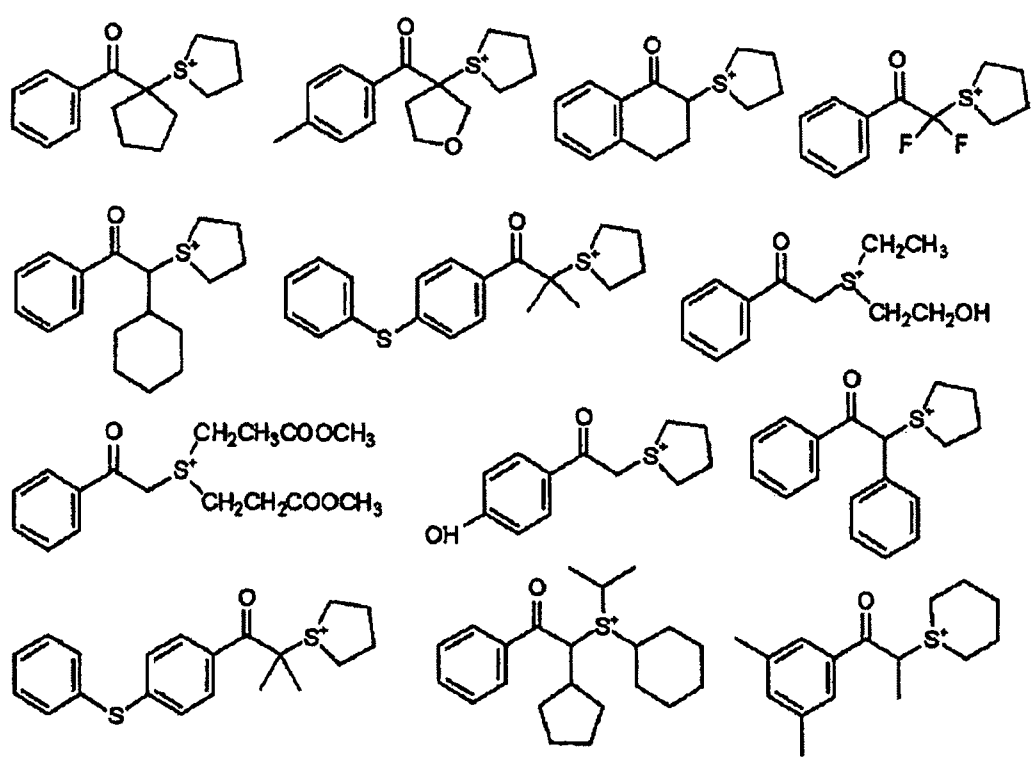
【0271】 [化 59]



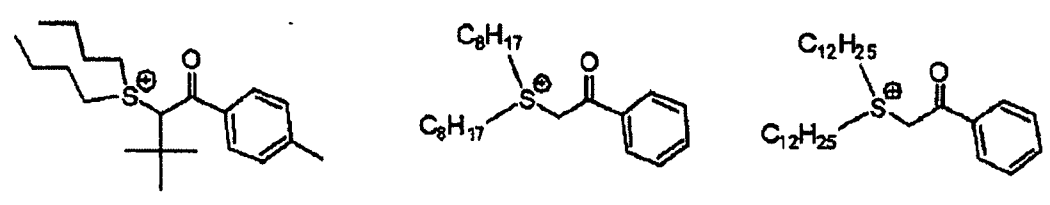
【0272】 [化 60]



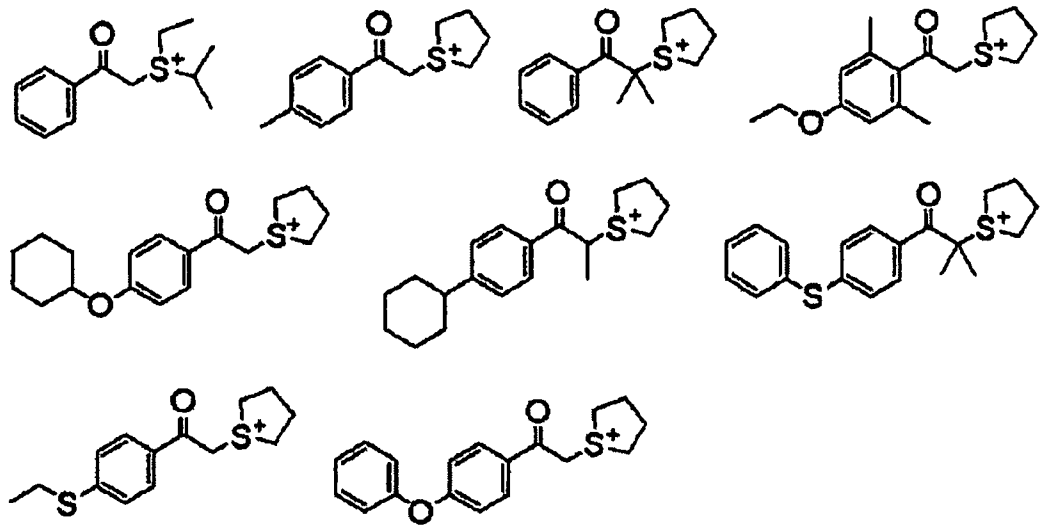
【0273】 [化 61]



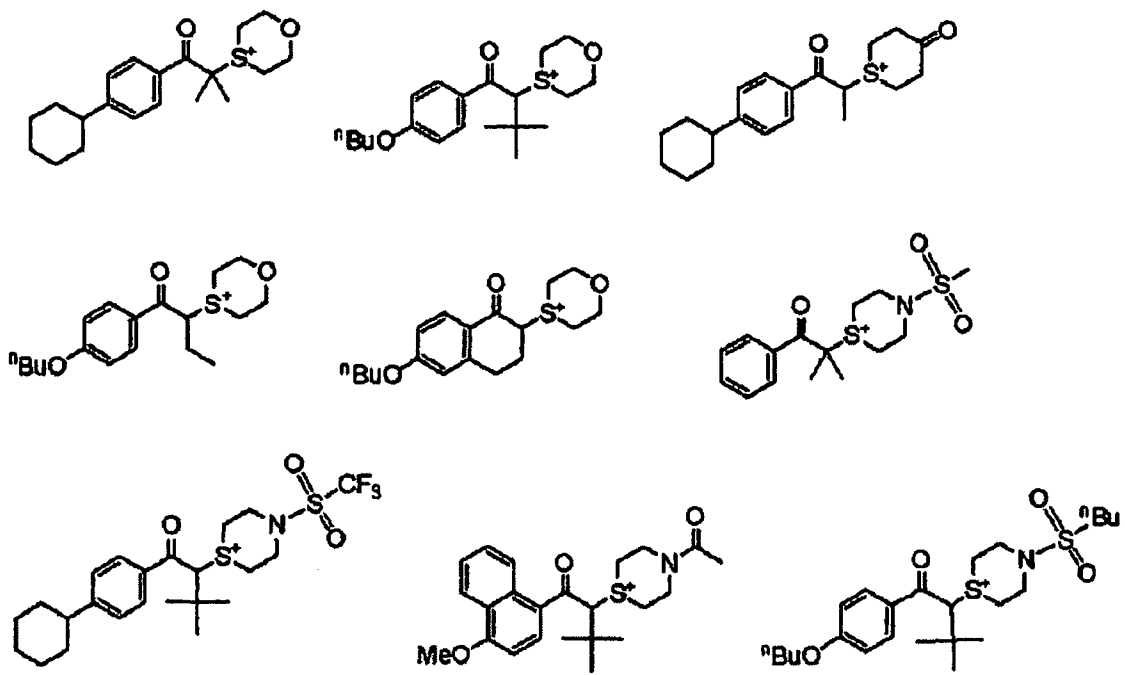
【0274】 [化 62]



【0275】 [化 63]

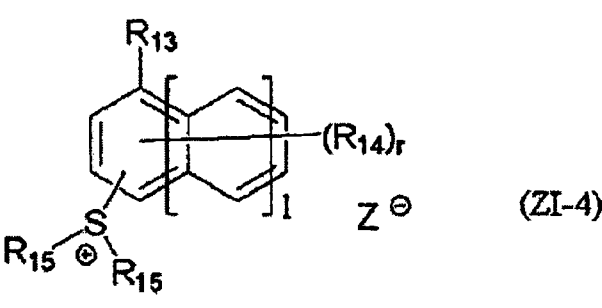


【0276】 [化 64]



【0277】 其次，對由通式（Z1-4）所表示的化合物進行說明。

【0278】 [化 65]



【0279】 通式（ZI-4）中，

R₁₃ 表示氫原子、氟原子、羥基、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、或具有環烷基的基。該些基可具有取代基。

當存在多個 R₁₄ 時，分別獨立地表示羥基、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或具有環烷基的基。該些基可具有取代基。

R₁₅ 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。2 個 R₁₅ 可相互鍵結而形成環，可含有氧原子、硫原子及氮原子等雜原子作為構成環的原子。該些基可具有取代基。

l 表示 0～2 的整數。

r 表示 0～8 的整數。

Z⁻表示非親核性陰離子，可列舉與通式（ZI）中的 Z⁻相同的非親核性陰離子。

【0280】 通式（ZI-4）中，R₁₃、R₁₄ 及 R₁₅ 的烷基為直鏈狀或分支狀，較佳為碳原子數為 1～10 者。

【0281】 作為 R₁₃、R₁₄ 及 R₁₅ 的環烷基，可列舉單環或多環的環烷基。

【0282】 R_{13} 及 R_{14} 的烷氧基為直鏈狀或分支狀，較佳為碳原子數為 1~10 者。

【0283】 R_{13} 及 R_{14} 的烷氧基羰基為直鏈狀或分支狀，較佳為碳原子數為 2~11 者。

【0284】 作為 R_{13} 及 R_{14} 的具有環烷基的基，可列舉具有單環或多環的環烷基的基。該些基可進一步具有取代基。

【0285】 作為 R_{14} 的烷基羰基的烷基，可列舉與作為所述 R_{13} ~ R_{15} 的烷基相同的具體例。

【0286】 R_{14} 的烷基磺醯基及環烷基磺醯基為直鏈狀、分支狀、環狀，較佳為碳原子數為 1~10 者。

【0287】 作為所述各基可具有的取代基，可列舉：鹵素原子（例如氟原子）、羥基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰氧基等。

作為 2 個 R_{15} 可相互鍵結而形成的環結構，可列舉 2 個 R_{15} 與通式 (ZI-4) 中的硫原子一同形成的 5 員或 6 員的環，特佳為 5 員的環（即，四氫噻吩環或 2,5-二氫噻吩環），亦可與芳基或環烷基進行縮環。該二價的 R_{15} 可具有取代基，作為取代基，例如可列舉：羥基、羧基、氰基、硝基、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基、烷氧基羰氧基等。針對所述環結構的取代基可存在多個，另外，該些可相互鍵結而形成環。

【0288】 作為通式 (ZI-4) 中的 R_{15} ，較佳為甲基、乙基、蔡基、及 2 個 R_{15} 相互鍵結並與硫原子一同形成四氫噻吩環結構的二價的

基等，特佳為 2 個 R_{15} 相互鍵結並與硫原子一同形成四氫噻吩環結構的二價的基。

【0289】 作為 R_{13} 及 R_{14} 可具有的取代基，較佳為羥基、烷氧基、或烷氧基羰基、鹵素原子（特別是氟原子）。

作為 1，較佳為 0 或 1，更佳為 1。

作為 r ，較佳為 0~2。

【0290】 作為以上所說明的由通式（ZI-3）或通式（ZI-4）所表示的化合物所具有的陽離子結構的具體例，除所述日本專利特開 2004-233661 號公報、日本專利特開 2003-35948 號公報、美國專利申請公開第 2003/0224288A1 號說明書、美國專利申請公開第 2003/0077540A1 號說明書中所例示的化合物等的陽離子結構以外，例如可列舉日本專利特開 2011-53360 號公報的段落 0046、段落 0047、段落 0072~段落 0077、段落 0107~段落 0110 中所例示的化學結構等中的陽離子結構，日本專利特開 2011-53430 號公報的段落 0135~段落 0137、段落 0151、段落 0196~段落 0199 中所例示的化學結構等中的陽離子結構等。

【0291】 通式（ZII）、通式（ZIII）中，

$R_{204} \sim R_{207}$ 分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基、烷基、環烷基，與所述化合物（ZI）中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基、環烷基相同。

$R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基、烷基、環烷基可具有取代基。作為該取代基，亦可列舉所述化合物（ZI）中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基、環

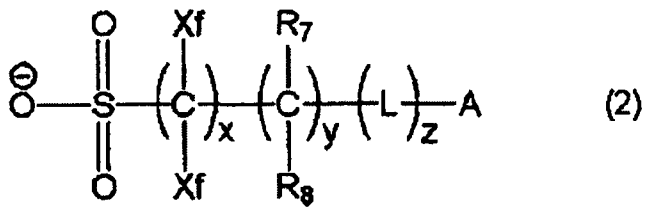
烷基可具有的取代基。

Z 例如可列舉作為所述通式 (ZI) 中的 Z 所列舉者。

其次，對非親核性陰離子 Z 的較佳的結構進行說明。

非親核性陰離子 Z 較佳為由通式(2)所表示的磺酸根陰離子。

【0292】 [化 66]



【0293】 通式 (2) 中

Xf 分別獨立地表示氟原子、或經至少 1 個氟原子取代的烷基。

R₇ 及 R₈ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或經至少 1 個氟原子取代的烷基，存在多個時的 R₇ 及 R₈ 分別可相同，亦可不同。

L 表示二價的連結基，存在多個時的 L 可相同，亦可不同。

A 表示含有環狀結構的有機基。

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

【0294】 對通式 (2) 的陰離子進行更詳細的說明。

如上所述，Xf 為氟原子、或經至少 1 個氟原子取代的烷基，作為經氟原子取代的烷基中的烷基，較佳為碳數為 1~10 的烷基，更佳為碳數為 1~4 的烷基。另外，Xf 的經氟原子取代的烷基較佳

爲全氟烷基。

【0295】 作爲 Xf，較佳爲氟原子或碳數爲 1~4 的全氟烷基。具體而言，較佳爲氟原子或 CF₃。特佳爲兩個 Xf 均爲氟原子。

【0296】 R₇ 及 R₈ 如上所述，表示氫原子、氟原子、烷基、或經至少 1 個氟原子取代的烷基，烷基較佳爲碳數爲 1~4 的烷基。更佳爲碳數爲 1~4 的全氟烷基。作爲 R₇ 及 R₈ 的經至少一個氟原子取代的烷基的具體例，較佳爲 CF₃。

L 表示二價的連結基，可列舉-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N(Ri)-（式中，Ri 表示氫原子或烷基）、伸烷基（較佳爲碳數爲 1~6）、伸環烷基（較佳爲碳數爲 3~10）、伸烯基（較佳爲碳數爲 2~6）或將該些的多個組合而成的二價的連結基等，較佳爲-COO-、-OCO-、-CO-、-SO₂-、-CON(Ri)-、-SO₂N(Ri)-、-CON(Ri)-伸烷基-、-N(Ri)CO-伸烷基-、-COO-伸烷基-或-OCO-伸烷基-，更佳爲-COO-、-OCO-、-SO₂-、-CON(Ri)-或-SO₂N(Ri)-。存在多個時的 L 可相同，亦可不同。

作爲 Ri 的烷基較佳爲碳數爲 1~20 的直鏈烷基或分支烷基，於烷基鏈中可具有氧原子、硫原子、氮原子。具體而言，可列舉直鏈烷基、分支烷基。作爲具有取代基的烷基，可列舉：氰基甲基、2,2,2-三氟乙基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基等。

【0297】 作爲 A 的含有環狀結構的有機基，只要是含有環狀結構者，則並無特別限定，可列舉：脂環基、芳基、雜環基（不僅包含具有芳香族性者，亦包含不具有芳香族性者，例如亦包含四氫

吡喃環結構、內酯環結構)等。

作為脂環基，可為單環，亦可為多環。另外，哌啶基、十氫喹啉基、十氫異喹啉基等含有氮原子的脂環基亦較佳。其中，就可抑制 PEB (曝光後加熱) 步驟中的膜中擴散性、提昇曝光寬容度的觀點而言，較佳為降冰片基、三環癸烷基、四環癸烷基、四環十二烷基、金剛烷基、十氫喹啉基、十氫異喹啉基等碳數為 7 以上的具有大體積的結構的脂環基。

【0298】 作為芳基，可列舉：苯環、萘環、菲環、蒽環。其中，就於 193 nm 中的光吸光度的觀點而言，較佳為低吸光度的萘。

【0299】 作為雜環基，可列舉：呋喃環、噻吩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環、吡啶環。其中，較佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環。

【0300】 所述環狀的有機基可具有取代基，作為該取代基，可列舉：烷基(可為直鏈、分支、環狀的任一種，較佳為碳數為 1~12)、芳基(較佳為碳數為 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、磺酸酯基、氰基等。

【0301】 再者，構成含有環狀結構的有機基的碳(有助於環形成的碳)可為羰基碳。

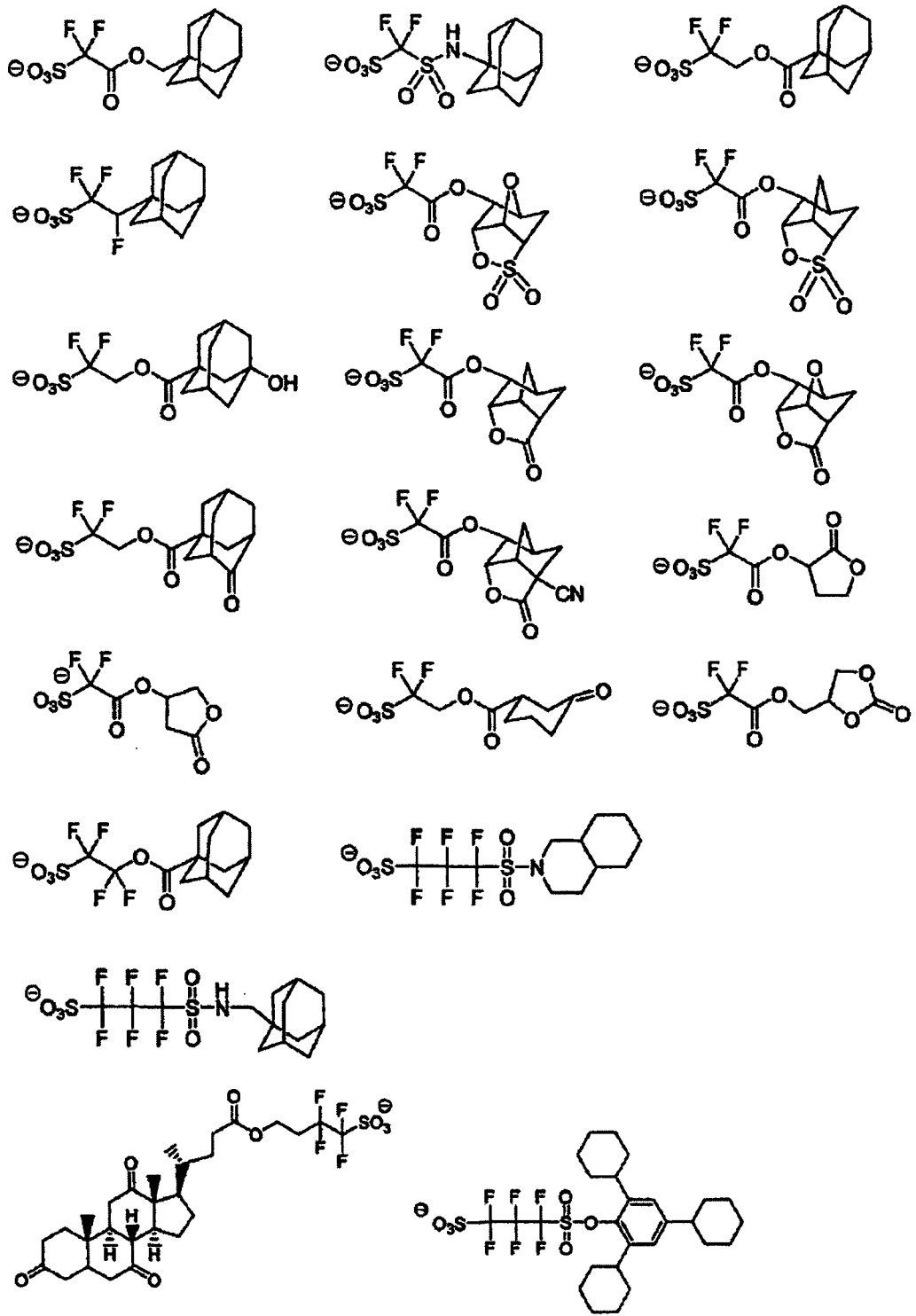
【0302】 x 較佳為 1~8，更佳為 1~4，特佳為 1。y 較佳為 0~4，更佳為 0 或 1，進而更佳為 0。z 較佳為 0~8，更佳為 0~4，進而更佳為 1。

另外，於本發明的一形態中，較佳為由通式(2)所表示的陰

離子中所含有的氟原子數為 2 或 3。藉此，可進一步提高本發明的效果。

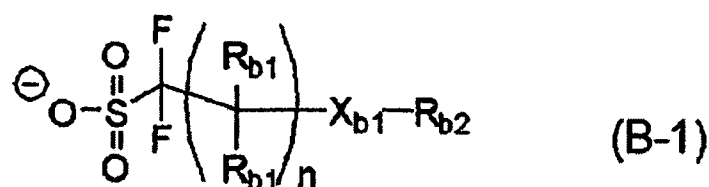
【0303】 以下列舉由通式（2）所表示的磺酸根陰離子結構的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。

【0304】 [化 67]



【0305】 作為 Z^- ，由下述通式 (B-1) 所表示的磺酸根陰離子亦較佳。

【0306】 [化 68]



【0307】 所述通式 (B-1) 中，

R_{b1} 分別獨立地表示氫原子、氟原子或三氟甲基 (CF_3)。

n 表示 0~4 的整數。

n 較佳為 0~3 的整數，更佳為 0 或 1。

X_{b1} 表示單鍵、伸烷基、醚鍵、酯鍵 ($-\text{OCO}-$ 或 $-\text{COO}-$)、磺酸酯鍵 ($-\text{OSO}_2-$ 或 $-\text{SO}_3-$)、或該些的組合。

X_{b1} 較佳為酯鍵 ($-\text{OCO}-$ 或 $-\text{COO}-$) 或磺酸酯鍵 ($-\text{OSO}_2-$ 或 $-\text{SO}_3-$)，更佳為酯鍵 ($-\text{OCO}-$ 或 $-\text{COO}-$)。

R_{b2} 表示碳數為 6 以上的有機基。

【0308】 作為關於 R_{b2} 的碳數為 6 以上的有機基，較佳為大體積的基，可列舉碳數為 6 以上的烷基、脂環基、芳基、雜環基等。

作為關於 R_{b2} 的碳數為 6 以上的烷基，可為直鏈狀，亦可為分支狀，較佳為碳數為 6~20 的直鏈或分支的烷基，例如可列舉：直鏈己基或分支己基、直鏈庚基或分支庚基、直鏈辛基或分支辛基等。就體積大小的觀點而言，較佳為分支烷基。

【0309】 作為關於 R_{b2} 的碳數為 6 以上的脂環基，可為單環式，亦可為多環式。其中，就抑制 PEB（曝光後加熱）步驟中的膜中擴散性、及提昇遮罩誤差增強因子（Mask Error Enhancement Factor, MEEF）的觀點而言，較佳為降冰片基、三環癸烷基、四環癸烷基、四環十二烷基、及金剛烷基等碳數為 7 以上的具有大體積的結構的脂環基。

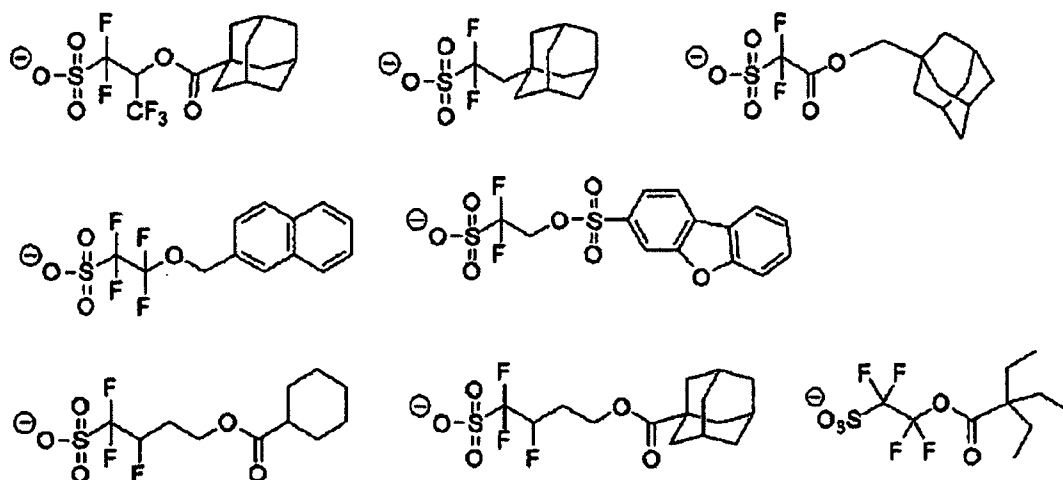
【0310】 關於 R_{b2} 的碳數為 6 以上的芳基可為單環式，亦可為多環式。作為該芳基，例如可列舉：苯基、萘基、菲基及蒽基。其中，較佳為於 193 nm 中的光吸光度比較低的萘基。

【0311】 關於 R_{b2} 的碳數為 6 以上的雜環基可為單環式，亦可為多環式，但多環式更可抑制酸的擴散。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：苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環、及二苯并噻吩環。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。

【0312】 關於所述 R_{b2} 的碳數為 6 以上的取代基可進一步具有取代基。作為該進一步的取代基，例如可列舉：烷基（可為直鏈、分支的任一種，較佳為碳數為 1~12）、環烷基（可為單環、多環、螺環的任一種，較佳為碳數為 3~20）、芳基（較佳為碳數為 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，構成所述脂環基、芳基、或雜環基的碳（有助於環形成的碳）可為羰基碳。

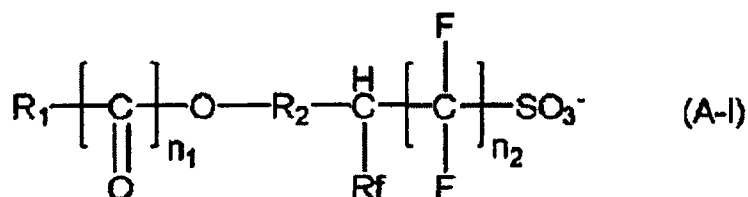
【0313】 以下列舉由通式（B-1）所表示的磷酸根陰離子結構的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。再者，於下述具體例中，亦包含相當於由所述通式（2）所表示的磷酸根陰離子者。

【0314】 [化 69]



【0315】 作為 Z^{-} ，由下述通式（A-I）所表示的磺酸根陰離子亦較佳。

【0316】 [化 70]



【0317】 通式 (A-I) 中，

R₁ 爲烷基、一價的脂環式烴基、芳基、或雜芳基。

R_2 爲二價的連結基。

Rf 為氟原子、或經至少 1 個氟原子取代的烷基。

n_1 及 n_2 分別獨立地為 0 或 1。

【0318】 由所述 R_1 所表示的烷基較佳為碳數為 1~20 的烷基，更佳為碳數為 1~10 的烷基，進而更佳為碳數為 1~5 的烷基，特佳為碳數為 1~4 的烷基。

另外，所述烷基可具有取代基（較佳為氟原子），作為具有取代基的烷基，較佳為經至少 1 個氟原子取代的碳數為 1~5 的烷基，較佳為碳數為 1~5 的全氟烷基。

【0319】 由所述 R_1 所表示的烷基較佳為甲基、乙基或三氟甲基，更佳為甲基或乙基。

【0320】 由所述 R_1 所表示的一價的脂環式烴基較佳為碳數為 5 以上。另外，該一價的脂環式烴基較佳為碳數為 20 以下，更佳為碳數為 15 以下。所述一價的脂環式烴基可為單環的脂環式烴基，亦可為多環的脂環式烴基。脂環式烴基的 $-\text{CH}_2-$ 的一部分可取代為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-$ 。

【0321】 作為單環的脂環式烴基，較佳為碳數為 5~12 者，較佳為環戊基、環己基、環辛基。

【0322】 作為多環的脂環式烴基，較佳為碳數為 10~20 者，較佳為降冰片基、金剛烷基、降金剛烷基。

【0323】 由所述 R_1 所表示的芳基較佳為碳數為 6 以上。另外，該芳基較佳為碳數為 20 以下，更佳為碳數為 15 以下。

【0324】 由所述 R_1 所表示的雜芳基較佳為碳數為 2 以上。另外，該雜芳基較佳為碳數為 20 以下，更佳為碳數為 15 以下。

【0325】 所述芳基、雜芳基可為單環式芳基、單環式雜芳基，亦可為多環式芳基、多環式雜芳基。

作為單環式的芳基，可列舉苯基等。

作為多環式的芳基，可列舉萘基、蒽基等。

作為單環式的雜芳基，可列舉吡啶基、噻吩基、呋喃基等。

作為多環式的雜芳基，可列舉喹啉基、異喹啉基等。

【0326】 作為所述 R_1 的一價的脂環式烴基、芳基、及雜芳基可進一步具有取代基，作為此種進一步的取代基，可列舉：羥基、鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、硝基、氰基、醯胺基、磺醯胺基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、醯基、醯氧基、羧基。

R_1 特佳為環己基、或金剛烷基。

【0327】 作為由所述 R_2 所表示的二價的連結基，並無特別限定，可列舉： $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數為 1~30 的伸烷基）、伸環烷基（較佳為碳數為 3~30 的伸環烷基）、伸烯基（較佳為碳數為 2~30 的伸烯基）、伸芳基（較佳為碳數為 6~30 的伸芳基）、伸雜芳基（較佳為碳數為 2~30 的伸雜芳基）、及將該些的 2 種以上組合而成的基。所述伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基及伸雜芳基可進一步具有取代基，此種取代基的具體例與對作為 R_1 的一價的脂環式烴基、芳基、及雜芳基可進一步具有的取代基所述者相同。

【0328】 作為由所述 R_2 所表示的二價的連結基，較佳為伸烷基、

伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸雜芳基，更佳為伸烷基，進而更佳為碳數為 1~10 的伸烷基，特佳為碳數為 1~5 的伸烷基。

【0329】 Rf 為氟原子、或經至少 1 個氟原子取代的烷基。該烷基的碳數較佳為 1~30，較佳為 1~10，進而更佳為 1~4。另外，經至少 1 個氟原子取代的烷基較佳為全氟烷基。

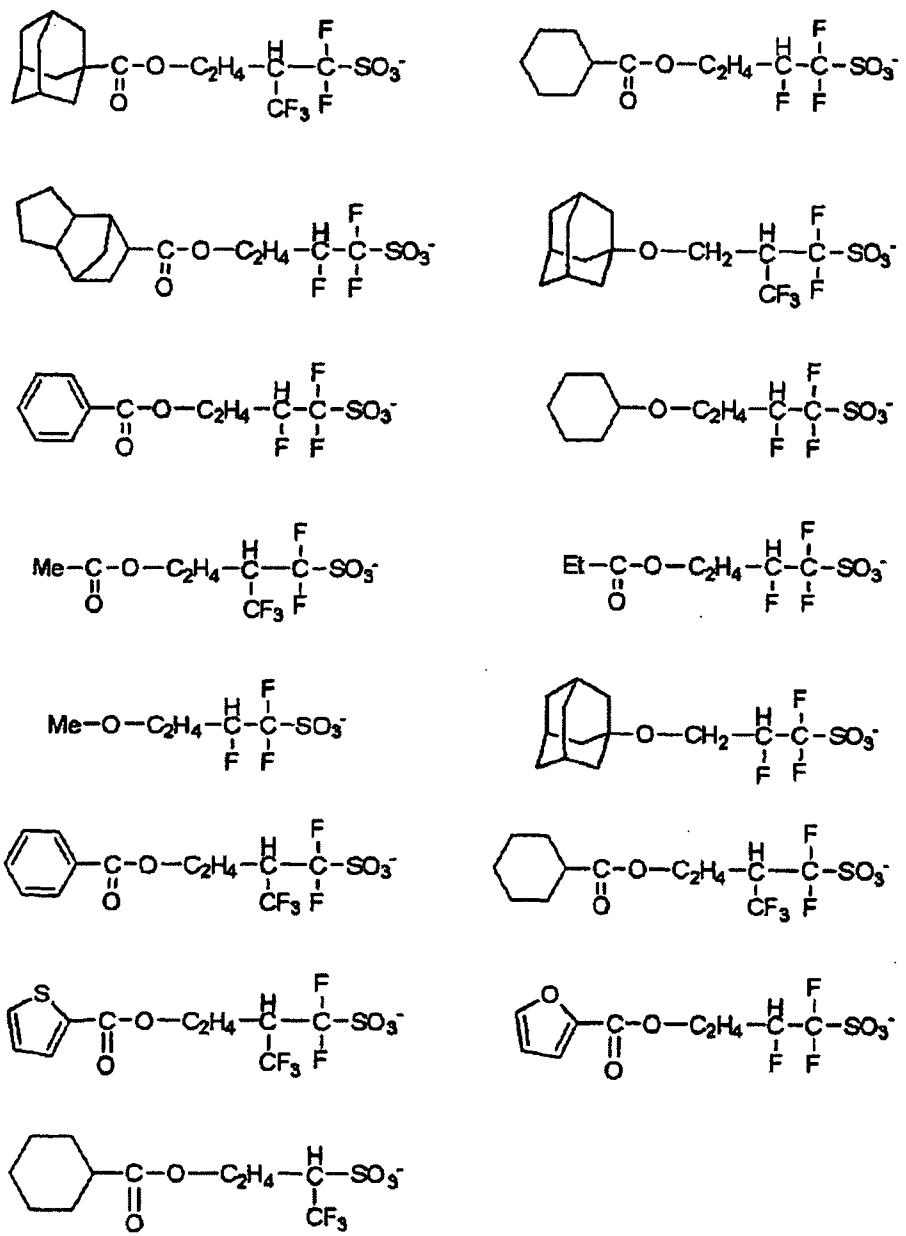
Rf 較佳為氟原子或碳數為 1~4 的全氟烷基。更具體而言，Rf 較佳為氟原子或 CF₃。

n₁ 較佳為 1。

n₂ 較佳為 1。

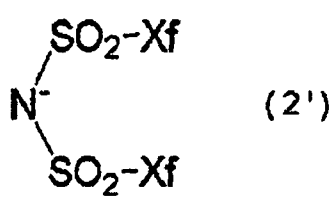
以下列舉由所述通式 (A-I) 所表示的磺酸根陰離子的較佳的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。再者，於下述具體例中，亦包含相當於由所述通式 (2) 所表示的磺酸根陰離子者。

【0330】 [化 71]



【0331】 非親核性陰離子 Z⁻亦可為由通式（2'）所表示的二磺醯基醯亞胺酸根陰離子。

【0332】 [化 72]



【0333】 通式 (2') 中，

Xf 如所述通式 (2) 中所定義般，較佳例亦相同。通式 (2') 中，2 個 Xf 可相互連結而形成環結構。

作為關於 Z 的二磺醯基醯亞胺酸根陰離子，較佳為雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子。

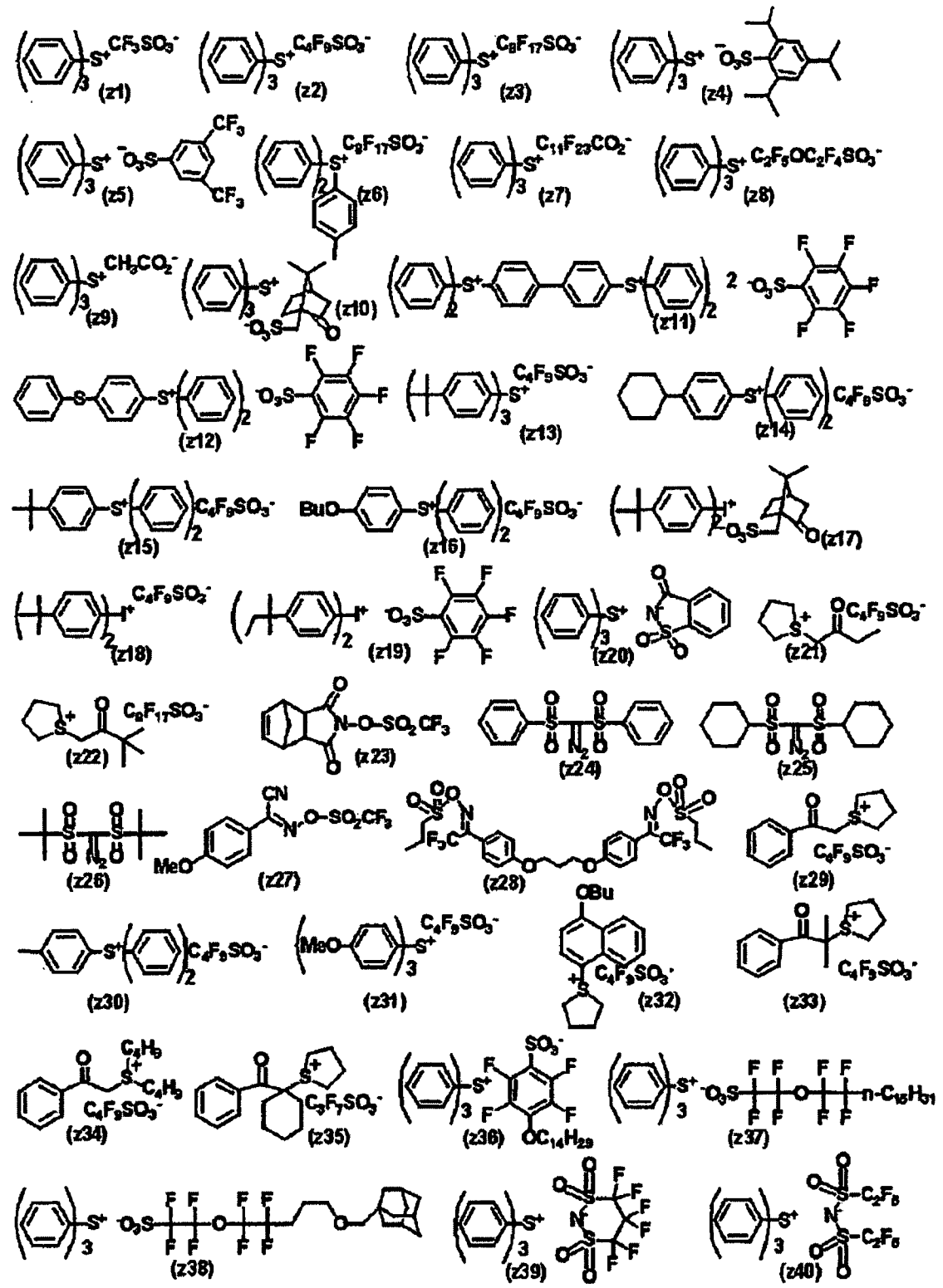
雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子中的烷基較佳為碳數為 1~5 的烷基。

雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子中的 2 個烷基可相互連結而形成伸烷基(較佳為碳數為 2~4)，並與醯亞胺基及 2 個磺醯基一同形成環。作為雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子可形成的所述環結構，較佳為 5 員環~7 員環，更佳為 6 員環。

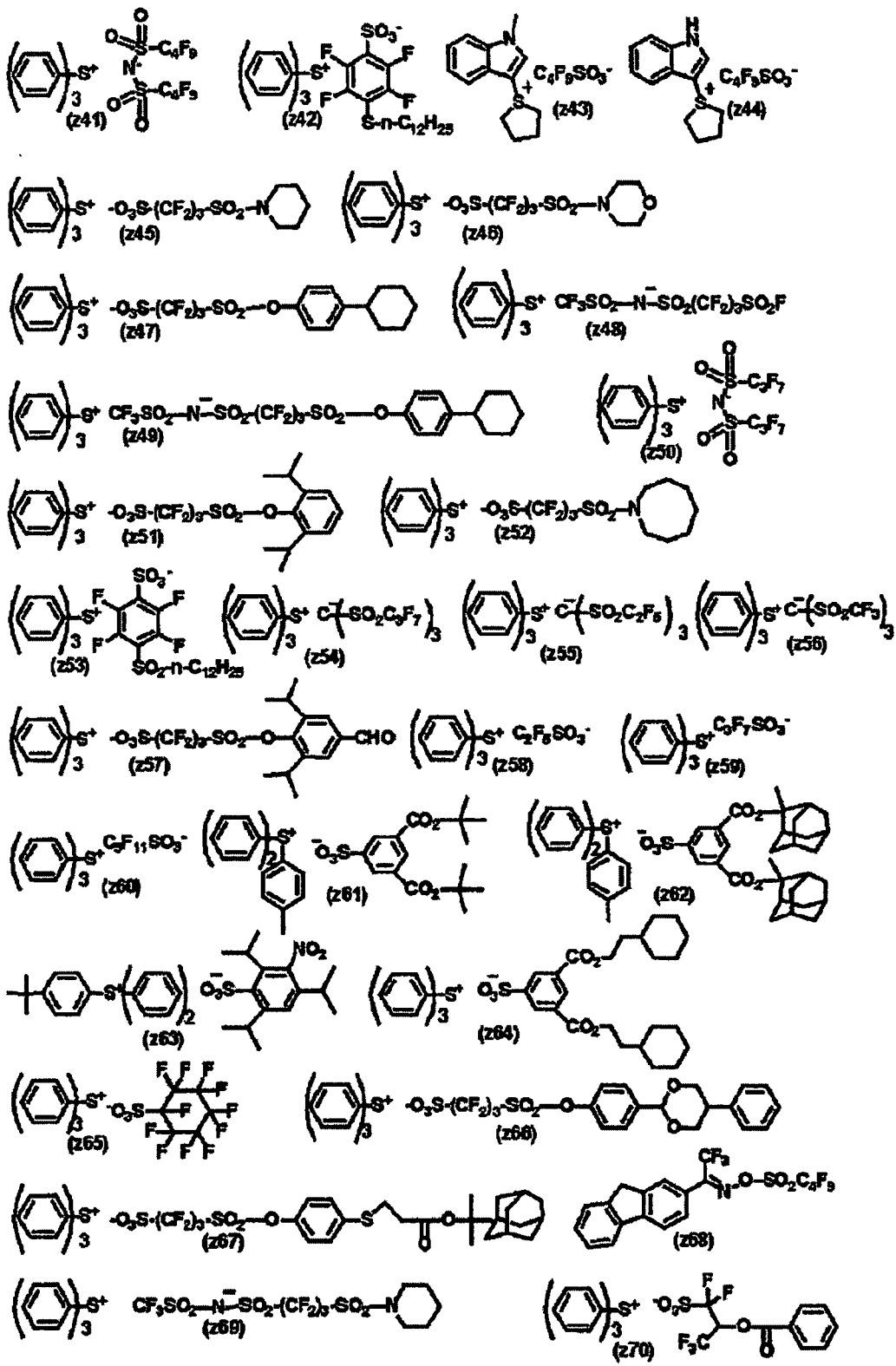
【0334】 作為該些烷基及 2 個烷基相互連結而形成的伸烷基可具有的取代基，可列舉鹵素原子、經鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基、環烷基芳氧基磺醯基等，較佳為氟原子或經氟原子取代的烷基。

【0335】 以下列舉酸產生劑的例子。其中，本發明並不限定於該些例子。

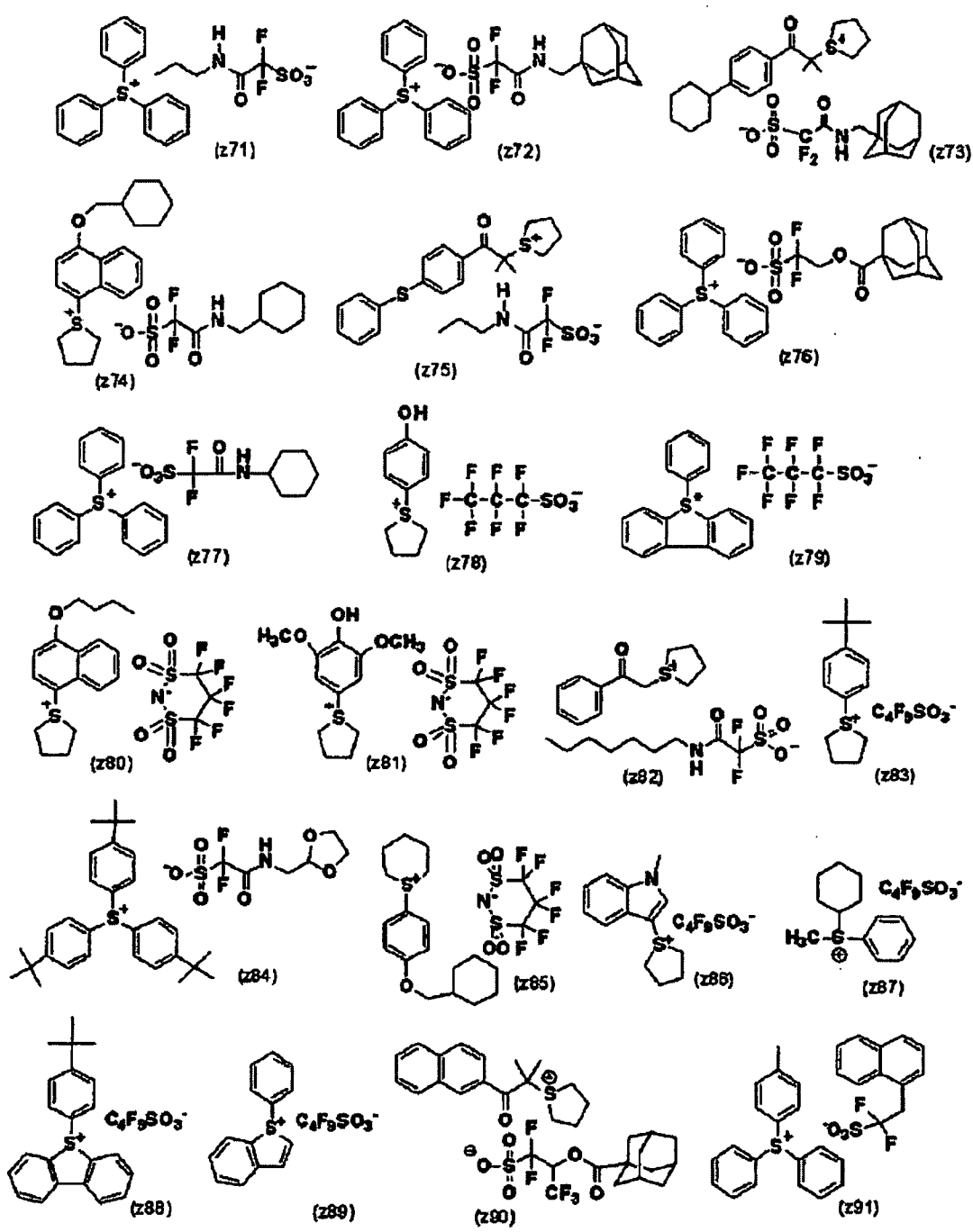
【0336】 [化 73]



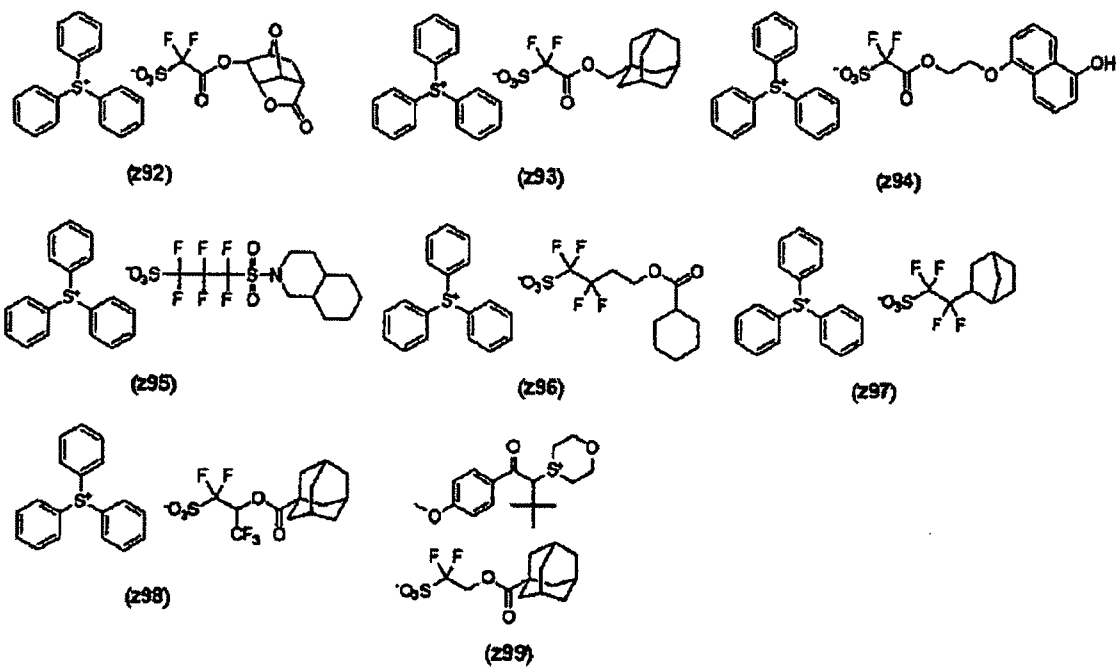
【0337】 [化 74]



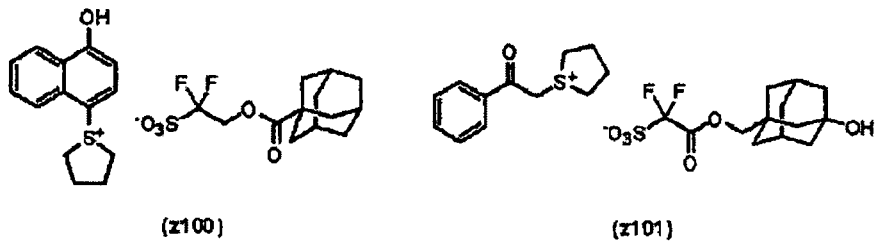
【0338】 [化 75]



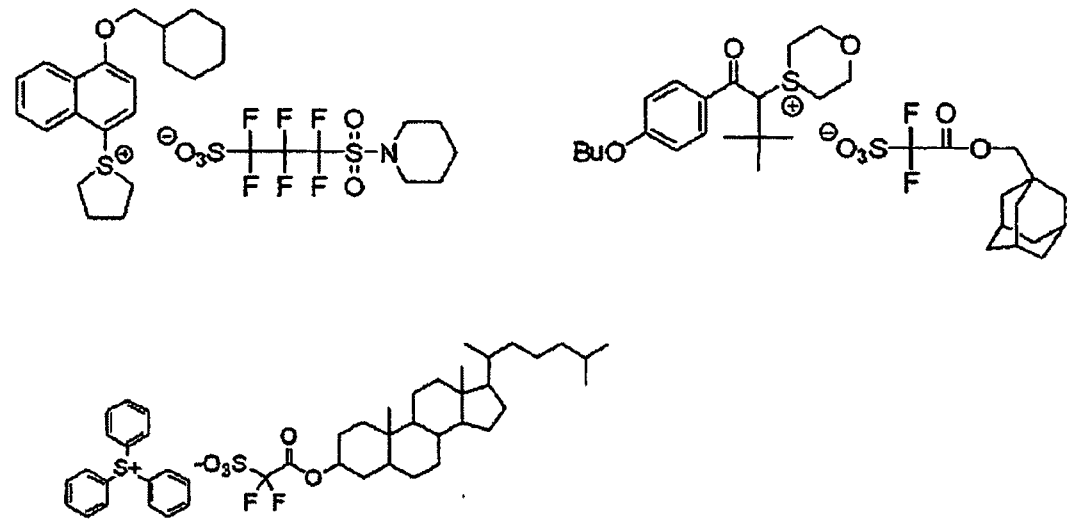
【0339】 [化 76]



【0340】 [化 77]



【0341】 [化 78]



【0342】 酸產生劑可單獨使用 1 種、或將 2 種以上組合使用。

以組成物的總固體成分為基準，酸產生劑於組成物中的含有率較佳為 0.1 質量%~30 質量%，更佳為 1 質量%~28 質量%，進而更佳為 3 質量%~25 質量%。

【0343】 [疏水性樹脂]

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物尤其於應用於液浸曝光時，亦可含有疏水性樹脂（以下，亦稱為「疏水性樹脂（HR）」或簡稱為「樹脂（HR）」）。再者，疏水性樹脂（HR）較佳為與所述樹脂（A）不同。

【0344】 藉此，疏水性樹脂（HR）偏向存在於膜表層，當液浸介質為水時，可提昇抗蝕劑膜表面對於水的靜態/動態的接觸角，並可提昇液浸液追隨性。

【0345】 另外，尤其當藉由 EUV 光來進行本發明中的曝光時，基本上不需要液浸液追隨性，另一方面，期待調整膜的溶解性、抑制逸氣等的效果而添加疏水性樹脂亦較佳。

【0346】 疏水性樹脂（HR）較佳為以如所述般偏向存在於界面的方式設計，但與界面活性劑不同，未必需要於分子內具有親水基，可無助於將極性物質/非極性物質均勻地混合。

【0347】 就偏向存在於膜表層的觀點而言，疏水性樹脂（HR）較佳為具有「氟原子」、「矽原子」、及「樹脂的側鏈部分中所含有的 CH₃ 部分結構」的任 1 種以上，更佳為具有 2 種以上。

當疏水性樹脂（HR）含有氟原子及/或矽原子時，疏水性樹脂

(HR) 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。

當疏水性樹脂 (HR) 含有氟原子時，較佳為具有含有氟原子的烷基、含有氟原子的環烷基、或含有氟原子的芳基作為含有氟原子的部分結構的樹脂。

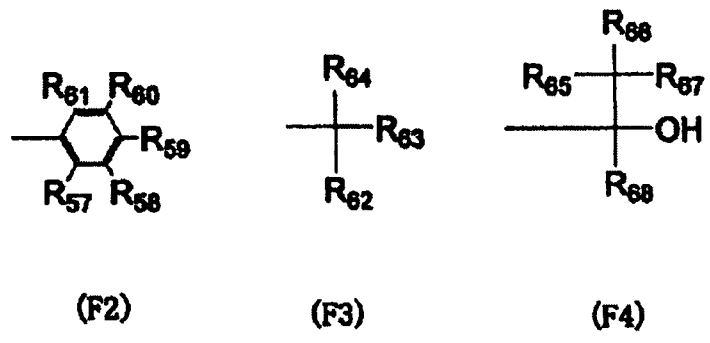
【0348】 含有氟原子的烷基（較佳為碳數為 1~10，更佳為碳數為 1~4）為至少 1 個氫原子經氟原子取代的直鏈烷基或分支烷基，亦可進一步具有氟原子以外的取代基。

含有氟原子的環烷基為至少 1 個氫原子經氟原子取代的單環或多環的環烷基，亦可進一步具有氟原子以外的取代基。

作為含有氟原子的芳基，可列舉苯基、萘基等芳基的至少 1 個氫原子經氟原子取代者，亦可進一步具有氟原子以外的取代基。

【0349】 作為含有氟原子的烷基、含有氟原子的環烷基、及含有氟原子的芳基，較佳為可列舉由下述通式 (F2) ~ 通式 (F4) 所表示的基，但本發明並不限定於此。

【0350】 [化 79]



【0351】 通式 (F2) ~ 通式 (F4) 中，

$R_{57} \sim R_{68}$ 分別獨立地表示氫原子、氟原子或烷基（直鏈或分支）。其中， $R_{57} \sim R_{61}$ 的至少 1 個、 $R_{62} \sim R_{64}$ 的至少 1 個、及 $R_{65} \sim R_{68}$ 的至少 1 個分別獨立地表示氟原子或至少 1 個氫原子經氟原子取代的烷基（較佳為碳數為 1~4）。

【0352】 較佳為 $R_{57} \sim R_{61}$ 及 $R_{65} \sim R_{67}$ 均為氟原子。 R_{62} 、 R_{63} 及 R_{68} 較佳為至少 1 個氫原子經氟原子取代的烷基（較佳為碳數為 1~4），更佳為碳數為 1~4 的全氟烷基。 R_{62} 與 R_{63} 可相互連結而形成環。

作為由通式（F2）所表示的基的具體例，例如可列舉：對氟苯基、五氟苯基、3,5-二(三氟甲基)苯基等。

【0353】 作為由通式（F3）所表示的基的具體例，可列舉：三氟甲基、五氟丙基、五氟乙基、七氟丁基、六氟異丙基、七氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、九氟丁基、八氟異丁基、九氟己基、九氟-第三丁基、全氟異戊基、全氟辛基、全氟(三甲基)己基、2,2,3,3-四氟環丁基、全氟環己基等。較佳為六氟異丙基、七氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、八氟異丁基、九氟-第三丁基、全氟異戊基，更佳為六氟異丙基、七氟異丙基。

【0354】 作為由通式（F4）所表示的基的具體例，例如可列舉 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(C_2F_5)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 、 $-CH(CF_3)OH$ 等，較佳為 $-C(CF_3)_2OH$ 。

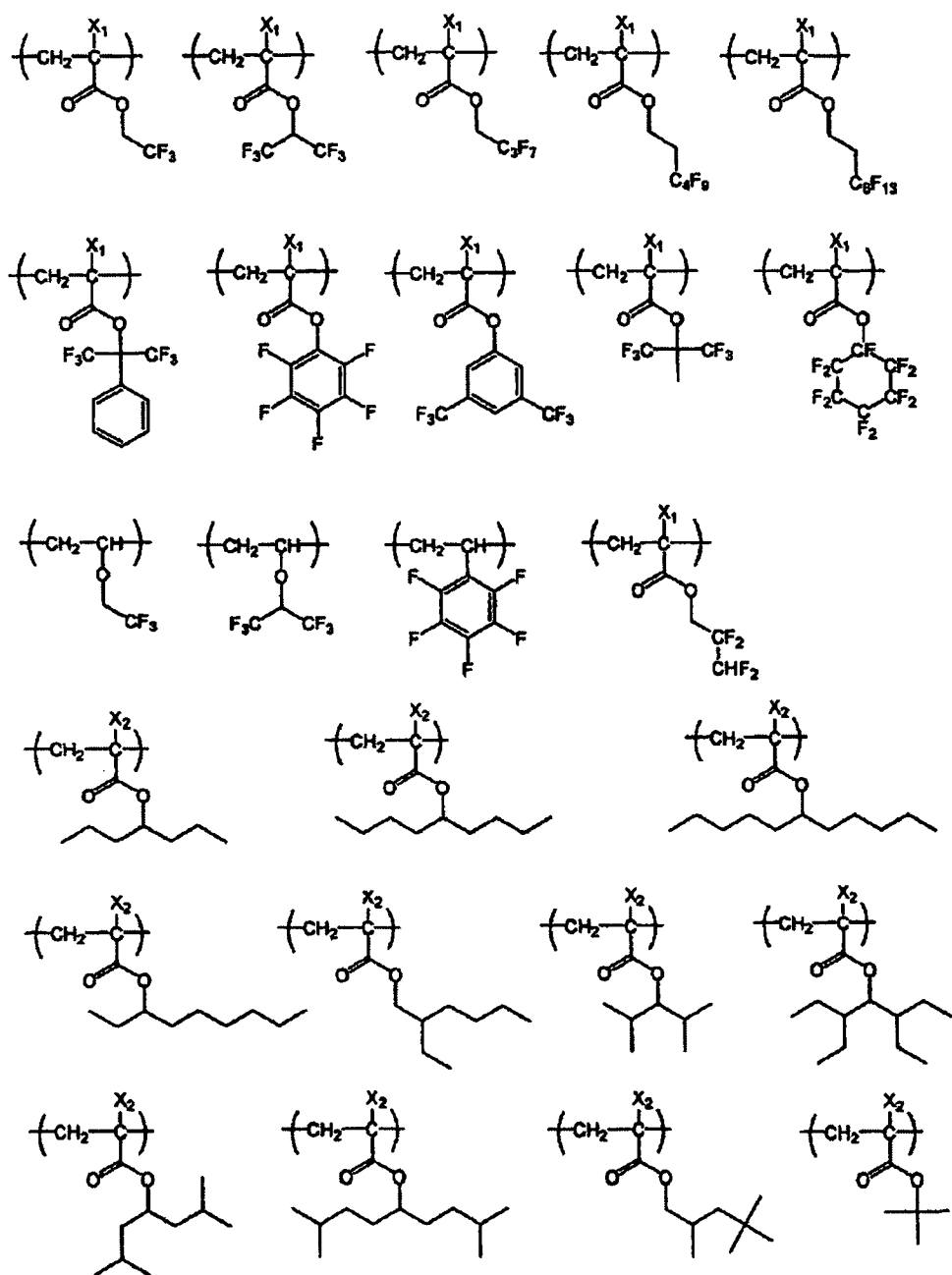
【0355】 含有氟原子的部分結構可直接鍵結於主鏈上，進而，亦可經由選自由伸烷基、伸苯基、醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵、醯

胺鍵、胺基甲酸酯鍵及伸脲基鍵所組成的群組中的基，或者將該些的 2 個以上組合而成的基而鍵結於主鏈上。

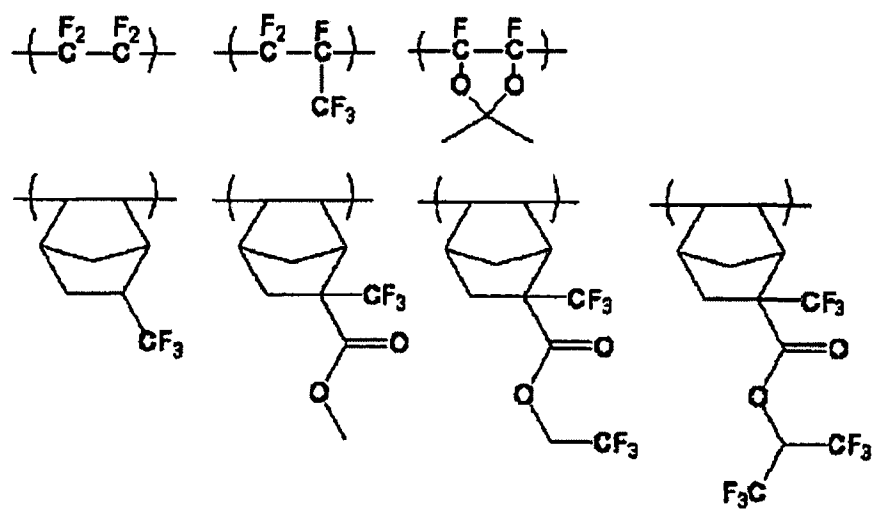
【0356】 以下，表示含有氟原子的重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。

【0357】 具體例中，X₁ 表示氫原子、-CH₃、-F 或-CF₃。X₂ 表示 -F 或-CF₃。

【0358】 [化 80]



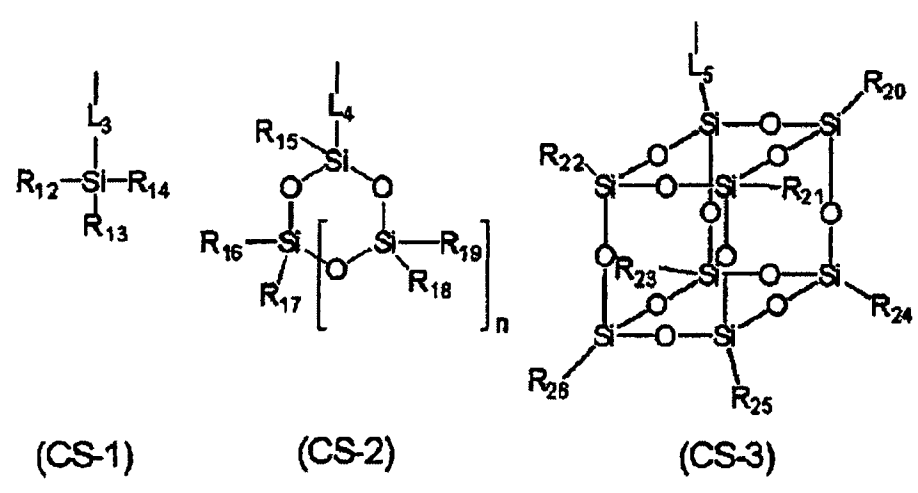
【0359】 [化 81]



【0360】 疏水性樹脂 (HR) 亦可含有矽原子。較佳為具有烷基矽烷基結構 (較佳為三烷基矽烷基)、或環狀矽氧烷結構作為含有矽原子的部分結構的樹脂。

作為烷基矽烷基結構、或環狀矽氧烷結構，具體而言，可列舉由下述通式 (CS-1) ~ 通式 (CS-3) 所表示的基等。

【0361】 [化 82]



【0362】 通式 (CS-1) ~ 通式 (CS-3) 中，

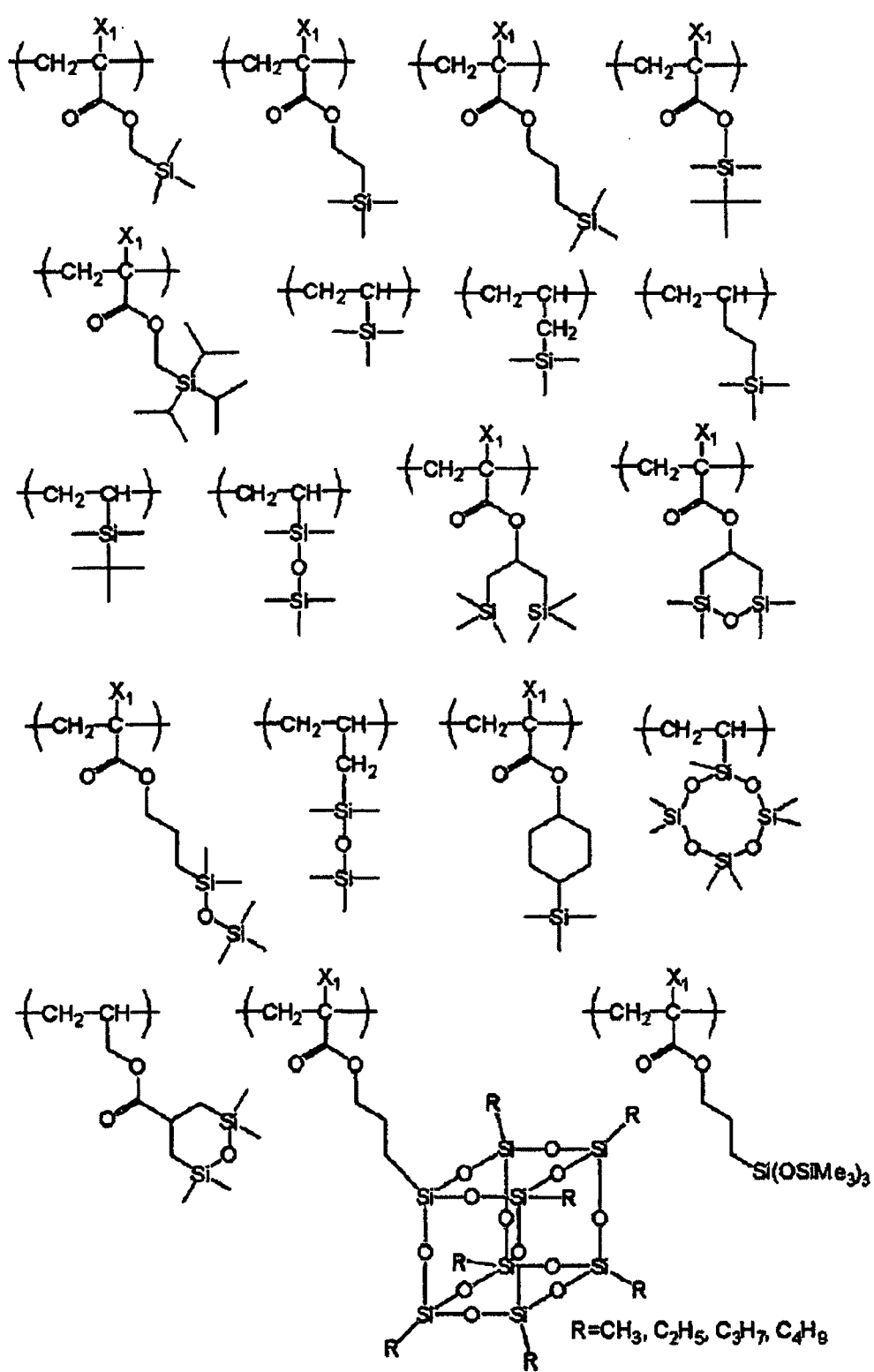
$R_{12} \sim R_{26}$ 分別獨立地表示直鏈烷基或分支烷基(較佳為碳數為 1~20)、或者環烷基(較佳為碳數為 3~20)。

$L_3 \sim L_5$ 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，可列舉選自由伸烷基、伸苯基、醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、或脲鍵所組成的群組中的 1 種，或 2 種以上的組合(較佳為總碳數為 12 以下)。

n 表示 1~5 的整數。 n 較佳為 2~4 的整數。

以下，列舉具有由通式 (CS-1) ~ 通式 (CS-3) 所表示的基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。再者，具體例中， X_1 表示氫原子、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{F}$ 或 $-\text{CF}_3$ 。

【0363】 [化 83]



【0364】 另外，如上所述，疏水性樹脂（HR）於側鏈部分含有CH₃ 部分結構亦較佳。

此處，於所述樹脂（HR）中的側鏈部分所含有的 CH₃ 部分結

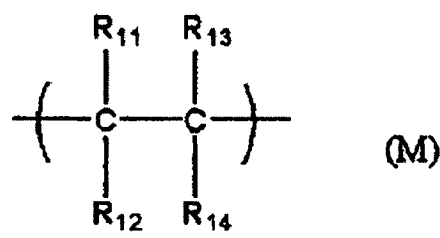
構（以下，亦簡稱為「側鏈 CH₃ 部分結構」）中包含乙基、丙基等所含有的 CH₃ 部分結構。

另一方面，直接鍵結於樹脂（HR）的主鏈上的甲基（例如，具有甲基丙烯酸結構的重複單元的 α-甲基）因主鏈的影響而導致對樹脂（HR）偏向存在於表面的貢獻小，因此設為不包含於本發明中的 CH₃ 部分結構中。

更具體而言，樹脂（HR）於例如包含由下述通式（M）所表示的重複單元等源自具有含有碳-碳雙鍵的聚合性部位的單體的重複單元、且 R₁₁~R₁₄ 為 CH₃「本身」的情況下，該 CH₃ 不包含於本發明中的側鏈部分所具有的 CH₃ 部分結構中。

另一方面，將自 C-C 主鏈隔著某些原子而存在的 CH₃ 部分結構設為相當於本發明中的 CH₃ 部分結構者。例如，當 R₁₁ 為乙基（CH₂CH₃）時，設為具有「1 個」本發明中的 CH₃ 部分結構者。

【0365】 [化 84]



【0366】 所述通式（M）中，

R₁₁~R₁₄ 分別獨立地表示側鏈部分。

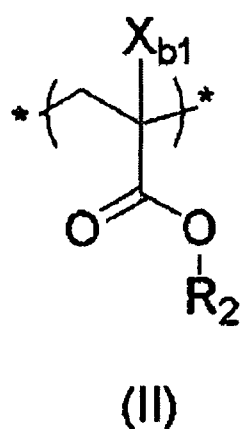
作為側鏈部分的 R₁₁~R₁₄，可列舉氫原子、一價的有機基等。

作為關於 $R_{11} \sim R_{14}$ 的一價的有機基，可列舉烷基、環烷基、芳基、烷氧基羰基、環烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基胺基羰基、環烷基胺基羰基、芳基胺基羰基等，該些基可進一步具有取代基。

疏水性樹脂（HR）較佳為具有於側鏈部分含有 CH_3 部分結構的重複單元的樹脂，更佳為具有由下述通式（II）所表示的重複單元、及由下述通式（V）所表示的重複單元中的至少一種重複單元（x）作為此種重複單元。

以下，對由通式（II）所表示的重複單元進行詳細說明。

【0367】 [化 85]



【0368】 所述通式（II）中， X_{b1} 表示氫原子、烷基、氰基或鹵素原子， R_2 表示具有 1 個以上的 CH_3 部分結構且對於酸而言穩定的有機基。此處，更具體而言，對於酸而言穩定的有機基較佳為不具有所述樹脂（A）中所說明的「因酸的作用而分解並產生極性基的基」的有機基。

X_{b1} 的烷基較佳為碳數為 1~4 的烷基，可列舉甲基、乙基、

丙基、羥基甲基或三氟甲基等，但較佳為甲基。

X_{b1} 較佳為氫原子或甲基。

【0369】 作為 R_2 ，可列舉：具有 1 個以上的 CH_3 部分結構的烷基、環烷基、烯基、環烯基、芳基、及芳烷基。所述環烷基、烯基、環烯基、芳基、及芳烷基可進而具有烷基作為取代基。

R_2 較佳為具有 1 個以上的 CH_3 部分結構的烷基或烷基取代環烷基。

【0370】 作為 R_2 的具有 1 個以上的 CH_3 部分結構且對於酸而言穩定的有機基較佳為具有 2 個以上、10 個以下的 CH_3 部分結構，更佳為具有 2 個以上、8 個以下的 CH_3 部分結構。

【0371】 作為 R_2 中的具有 1 個以上的 CH_3 部分結構的烷基，較佳為碳數為 3~20 的分支的烷基。

【0372】 R_2 中的具有 1 個以上的 CH_3 部分結構的環烷基可為單環式，亦可為多環式。具體而言，可列舉碳數為 5 以上的具有單環結構、雙環結構、三環結構、四環結構等的基。其碳數較佳為 6 個~30 個，特佳為碳數為 7 個~25 個。較佳為降冰片基、環戊基、環己基。

【0373】 作為 R_2 中的具有 1 個以上的 CH_3 部分結構的烯基，較佳為碳數為 1~20 的直鏈或分支的烯基，更佳為分支的烯基。

【0374】 作為 R_2 中的具有 1 個以上的 CH_3 部分結構的芳基，較佳為碳數為 6~20 的芳基，例如可列舉苯基、萘基，較佳為苯基。

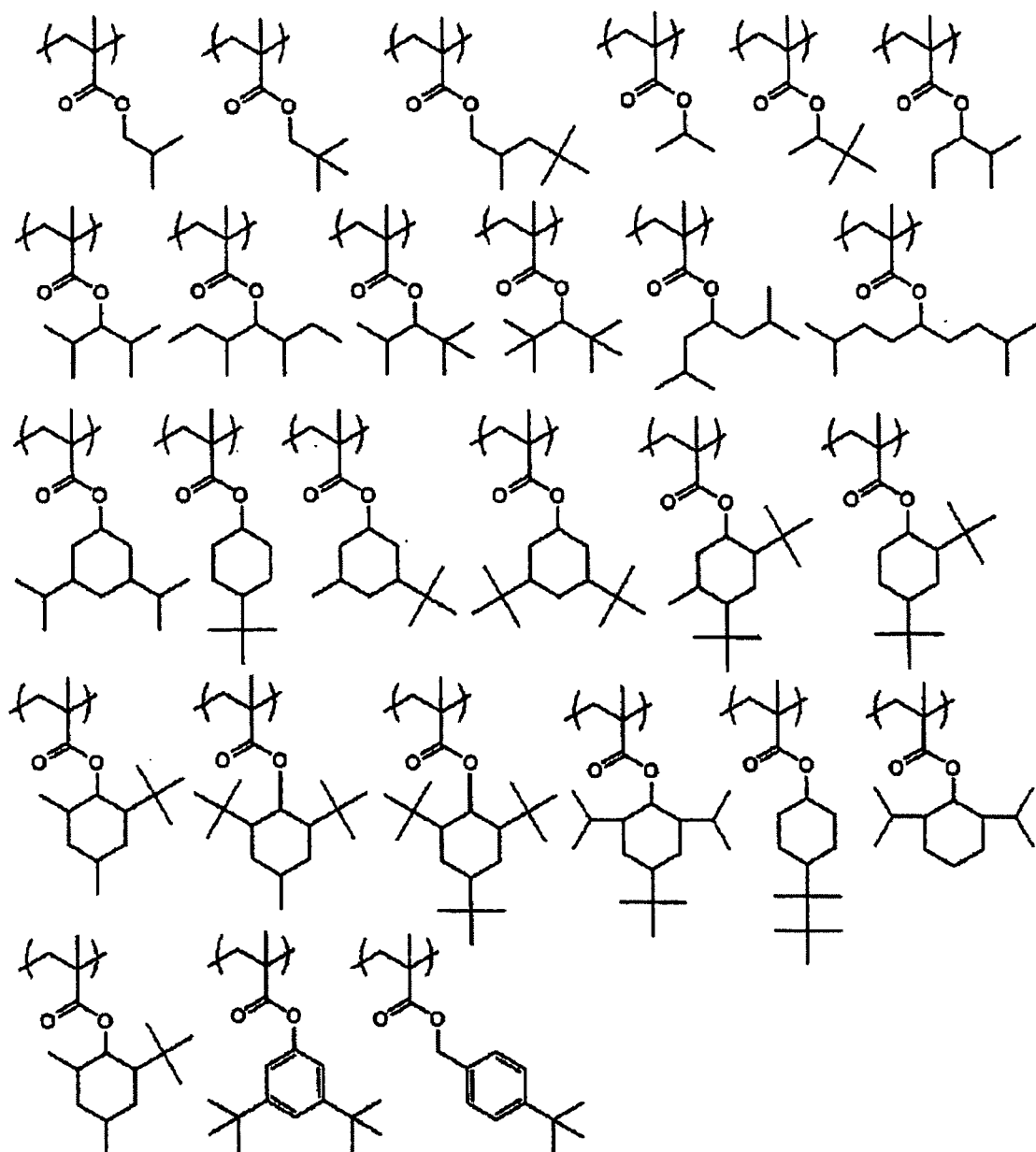
【0375】 作為 R_2 中的具有 1 個以上的 CH_3 部分結構的芳烷基，

較佳為碳數為 7~12 的芳烷基，例如可列舉：苺基、苺乙基、萘基甲基等。

【0376】 作為 R_2 中的具有 2 個以上的 CH_3 部分結構的烴基，具體為異丁基、第三丁基、2-甲基-3-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基、3,5-二甲基環己基、3,5-二-第三丁基環己基、4-異丙基環己基、4-第三丁基環己基、異冰片基。

【0377】 以下列舉由通式 (II) 所表示的重複單元的較佳的具體例。再者，本發明並不限定於此。

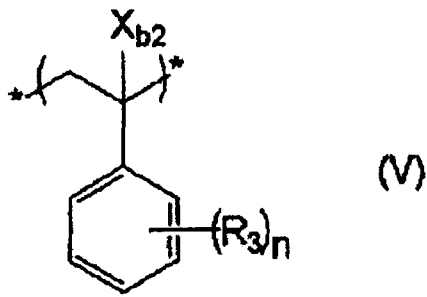
【0378】 [化 86]



【0379】 由通式（II）所表示的重複單元較佳為對於酸而言穩定的（非酸分解性的）重複單元，具體而言，較佳為不具有因酸的作用而分解並產生極性基的基的重複單元。

【0380】 以下，對由通式（V）所表示的重複單元詳細地進行說明。

【0381】 [化 87]



【0382】 所述通式（V）中， X_{b2} 表示氫原子、烷基、氰基或鹵素原子， R_3 表示具有 1 個以上的 CH_3 部分結構且對於酸而言穩定的有機基。 n 表示 1~5 的整數。

X_{b2} 的烷基較佳為碳數為 1~4 的烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、羥基甲基或三氟甲基等，但較佳為氫原子。

X_{b2} 較佳為氫原子。

【0383】 R_3 由於是對於酸而言穩定的有機基，因此更具體而言，較佳為不具有所述樹脂（A）中所說明的「因酸的作用而分解並產生極性基的基」的有機基。

作為 R_3 ，可列舉具有 1 個以上的 CH_3 部分結構的烷基。

作為 R_3 的具有 1 個以上的 CH_3 部分結構且對於酸而言穩定的有機基較佳為具有 1 個以上、10 個以下的 CH_3 部分結構，更佳為具有 1 個以上、8 個以下的 CH_3 部分結構，進而更佳為具有 1 個以上、4 個以下的 CH_3 部分結構。

作為 R_3 中的具有 1 個以上的 CH_3 部分結構的烷基，較佳為碳數為 3~20 的分支的烷基。

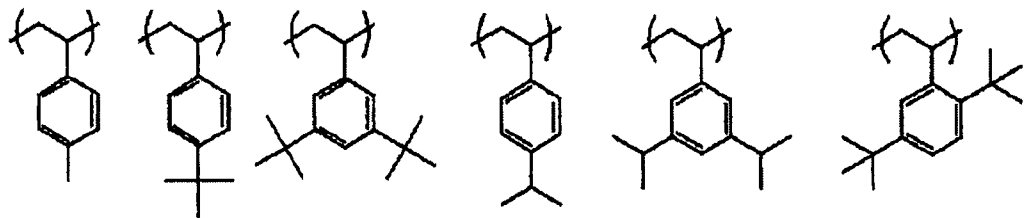
作為 R_3 中的具有 2 個以上的 CH_3 部分結構的烷基，具體為異

丙基、第三丁基、2-甲基-3-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基、2,6-二甲基庚基。

【0384】 n 表示 1~5 的整數，更佳為表示 1~3 的整數，進而更佳為表示 1 或 2。

【0385】 以下列舉由通式 (V) 所表示的重複單元的較佳的具體例。再者，本發明並不限定於此。

【0386】 [化 88]



【0387】 由通式 (V) 所表示的重複單元較佳為對於酸而言穩定的（非酸分解性的）重複單元，具體而言，較佳為不具有因酸的作用而分解並產生極性基的基的重複單元。

【0388】 當樹脂 (HR) 於側鏈部分含有 CH_3 部分結構時，進而，尤其當不具有氟原子及矽原子時，相對於樹脂 (C) 的所有重複單元，由通式 (II) 所表示的重複單元、及由通式 (V) 所表示的重複單元中的至少一種重複單元 (x) 的含量較佳為 90 莫耳%以上，更佳為 95 莫耳%以上。相對於樹脂 (C) 的所有重複單元，所述含量通常為 100 莫耳%以下。

【0389】 藉由相對於樹脂（HR）的所有重複單元，樹脂（HR）含有 90 莫耳%以上的由通式（II）所表示的重複單元、及由通式（V）所表示的重複單元中的至少一種重複單元（x），樹脂（C）的表面自由能增加。作為其結果，樹脂（HR）難以偏向存在於抗蝕劑膜的表面，可確實地提昇抗蝕劑膜對於水的靜態/動態的接觸角，並可提昇液浸液追隨性。

【0390】 另外，疏水性樹脂（HR）不論於（i）含有氟原子及/或矽原子的情況下，還是於（ii）側鏈部分含有 CH_3 部分結構的情況下，均可具有至少 1 個選自下述（x）～下述（z）的群組中的基。

（x）酸基，

（y）具有內酯結構的基、酸酐基、或醯亞胺基，

（z）因酸的作用而分解的基

作為酸基（x），可列舉：酚性羥基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、(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、三(烷基磺醯基)亞甲基等。

【0391】 作為較佳的酸基，可列舉：氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、磺醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基。

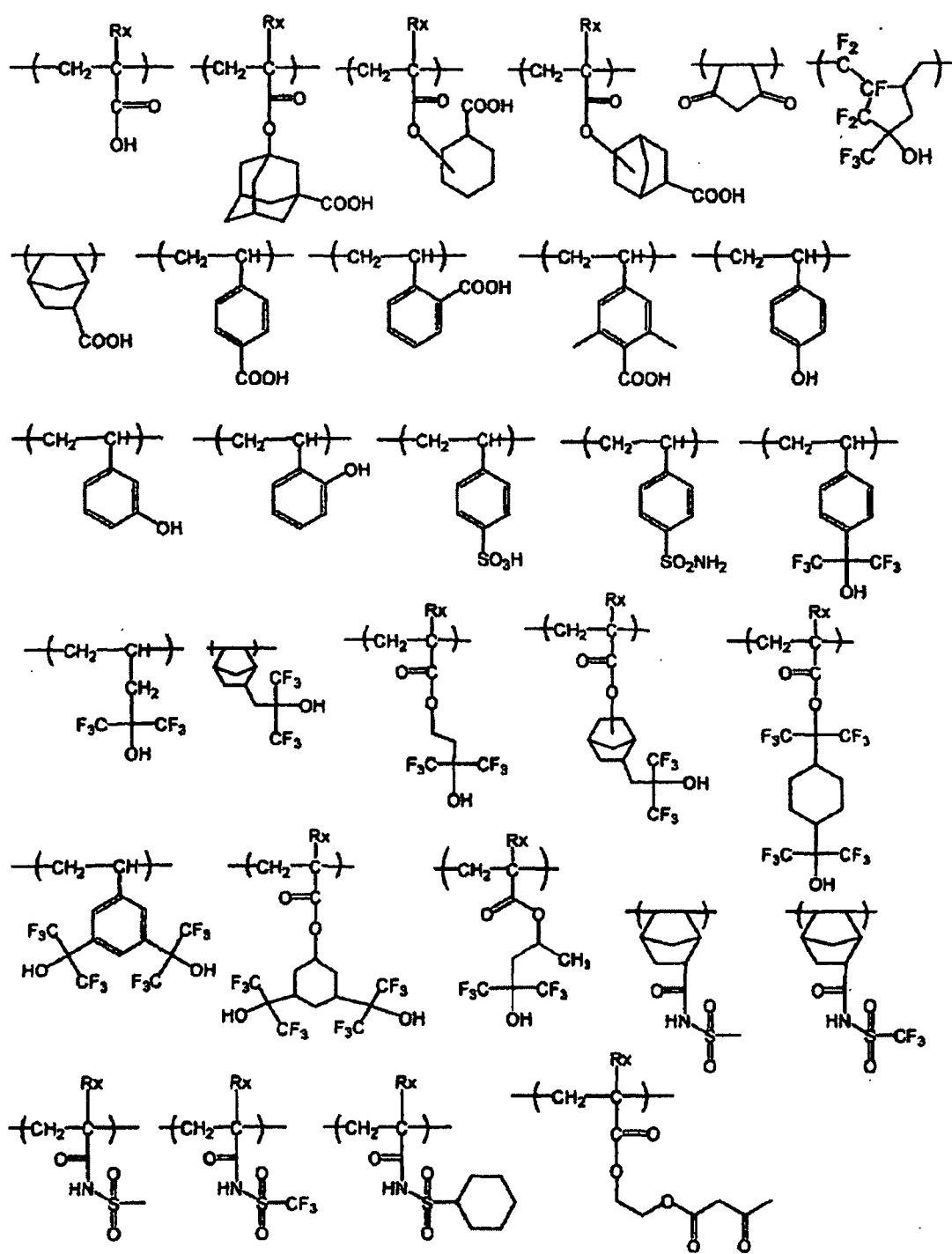
作為具有酸基（x）的重複單元，可列舉如由丙烯酸、甲基丙烯酸形成的重複單元般的於樹脂的主鏈上直接鍵結有酸基的重複單元，或經由連結基而於樹脂的主鏈上鍵結有酸基的重複單元

等，進而亦可於聚合時使用具有酸基的聚合起始劑或鏈轉移劑來導入至聚合物鏈的末端，任一種情況均較佳。具有酸基（x）的重複單元亦可具有氟原子及矽原子的至少任一者。

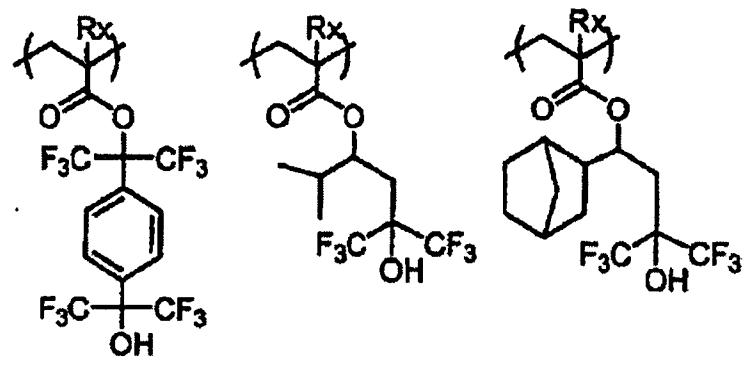
相對於疏水性樹脂（HR）中的所有重複單元，具有酸基（x）的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～35 莫耳%，進而更佳為 5 莫耳%～20 莫耳%。

【0392】 以下表示具有酸基（x）的重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。式中，Rx 表示氫原子、CH₃、CF₃、或 CH₂OH。

【0393】 [化 89]



【0394】 [化 90]



【0395】 作為具有內酯結構的基、酸酐基、或醯亞胺基（y），特佳為具有內酯結構的基。

含有該些基的重複單元例如為由丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯形成的重複單元等所述基直接鍵結於樹脂的主鏈上的重複單元。或者，該重複單元亦可為所述基經由連結基而鍵結於樹脂的主鏈上的重複單元。或者，亦可於聚合時使用具有所述基的聚合起始劑或鏈轉移劑來將該重複單元導入至樹脂的末端。

作為含有具有內酯結構的基的重複單元，例如可列舉與先前酸分解性樹脂（A）一項中所說明的具有內酯結構的重複單元相同者。

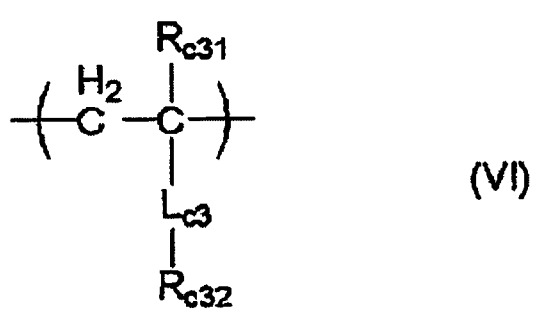
以疏水性樹脂（HR）中的所有重複單元為基準，含有具有內酯結構的基、酸酐基、或醯亞胺基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～100 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～98 莫耳%，進而更佳為 5 莫耳%～95 莫耳%。

【0396】 疏水性樹脂（HR）中的具有因酸的作用而分解的基（z）的重複單元可列舉與樹脂（A）中所列舉的具有酸分解性基的重複單元相同者。具有因酸的作用而分解的基（z）的重複單元亦可具

有氟原子及矽原子的至少任一者。相對於樹脂（HR）中的所有重複單元，疏水性樹脂（HR）中的具有因酸的作用而分解的基（z）的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%~80 莫耳%，更佳為 10 莫耳%~80 莫耳%，進而更佳為 20 莫耳%~60 莫耳%。

疏水性樹脂（HR）亦可進而含有由下述通式（VI）所表示的重複單元。

【0397】 [化 91]



【0398】 通式（VI）中，

R_{c31} 表示氫原子、烷基（可由氟原子等取代）、氰基或 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Rac}_2$ 基。式中， Rac_2 表示氫原子、烷基或醯基。 R_{c31} 較佳為氫原子、甲基、羥基甲基、三氟甲基，特佳為氫原子、甲基。

R_{c32} 表示具有烷基、環烷基、烯基、環烯基或芳基的基。該些基可由含有氟原子、矽原子的基取代。

【0399】 L_{c3} 表示單鍵或二價的連結基。

通式（VI）中的 R_{c32} 的烷基較佳為碳數為 3~20 的直鏈烷基或分支狀烷基。

環烷基較佳為碳數為 3～20 的環烷基。

烯基較佳為碳數為 3～20 的烯基。

環烯基較佳為碳數為 3～20 的環烯基。

芳基較佳為碳數為 6～20 的芳基，更佳為苯基、萘基，該些基可具有取代基。

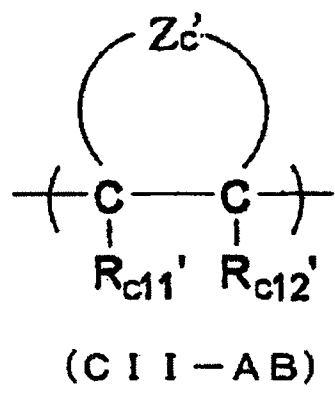
R_{c32} 較佳為未經取代的烷基或經氟原子取代的烷基。

L_{c3} 的二價的連結基較佳為伸烷基（較佳為碳數為 1～5）、醚鍵、伸苯基、酯鍵（由-COO-所表示的基）。

以疏水性樹脂中的所有重複單元為基準，由通式（VI）所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～100 莫耳%，更佳為 10 莫耳%～90 莫耳%，進而更佳為 30 莫耳%～70 莫耳%。

【0400】 疏水性樹脂（HR）進而含有由下述通式（CII-AB）所表示的重複單元亦較佳。

【0401】 [化 92]



【0402】 式（CII-AB）中，

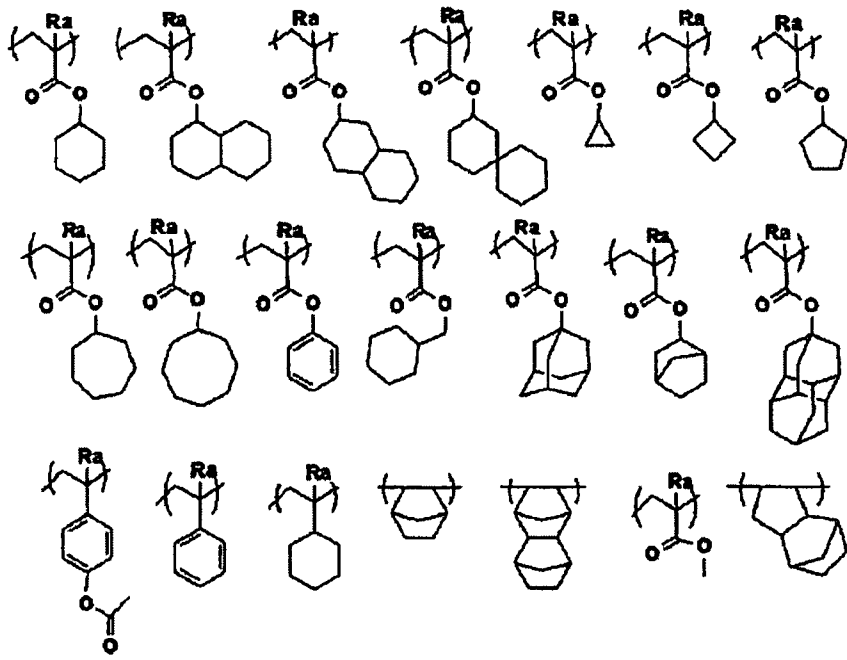
R_{c11}' 及 R_{c12}' 分別獨立地表示氫原子、氰基、鹵素原子或烷基。

Zc' 表示含有已鍵結的 2 個碳原子 (C-C)，並用以形成脂環式結構的原子團。

以疏水性樹脂中的所有重複單元為基準，由通式 (CII-AB) 所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%~100 莫耳%，更佳為 10 莫耳%~90 莫耳%，進而更佳為 30 莫耳%~70 莫耳%。

【0403】 以下列舉由通式 (VI)、通式 (CII-AB) 所表示的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。式中， R_a 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 或 CN。

【0404】 [化 93]



【0405】 當疏水性樹脂 (HR) 含有氟原子時，相對於疏水性樹脂 (HR) 的重量平均分子量，氟原子的含量較佳為 5 質量%~80 質

量%，更佳為 10 質量%~80 質量%。另外，於疏水性樹脂（HR）中所含有的所有重複單元中，含有氟原子的重複單元較佳為 10 莫耳%~100 莫耳%，更佳為 30 莫耳%~100 莫耳%。

【0406】 當疏水性樹脂（HR）含有矽原子時，相對於疏水性樹脂（HR）的重量平均分子量，矽原子的含量較佳為 2 質量%~50 質量%，更佳為 2 質量%~30 質量%。另外，於疏水性樹脂（HR）中所含有的所有重複單元中，含有矽原子的重複單元較佳為 10 莫耳%~100 莫耳%，更佳為 20 莫耳%~100 莫耳%。

【0407】 另一方面，尤其當樹脂（HR）於側鏈部分含有 CH_3 部分結構時，樹脂（HR）實質上不含氟原子及矽原子的形態亦較佳，於此情況下，具體而言，相對於樹脂（HR）中的所有重複單元，含有氟原子或矽原子的重複單元的含量較佳為 5 莫耳%以下，更佳為 3 莫耳%以下，進而更佳為 1 莫耳%以下，理想的是 0 莫耳%，即，不含氟原子及矽原子。另外，樹脂（HR）較佳為實質上僅包含如下的重複單元，該重複單元僅包含選自碳原子、氧原子、氫原子、氮原子及硫原子中的原子。更具體而言，於樹脂（HR）的所有重複單元中，僅包含選自碳原子、氧原子、氫原子、氮原子及硫原子中的原子的重複單元較佳為 95 莫耳%以上，更佳為 97 莫耳%以上，進而更佳為 99 莫耳%以上，理想的是 100 莫耳%。

【0408】 疏水性樹脂（HR）的標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量較佳為 1,000~100,000，更佳為 1,000~50,000，進而更佳為 2,000~15,000。

【0409】 另外，疏水性樹脂（HR）可使用 1 種，亦可併用多種。

相對於本發明的組成物中的總固體成分，疏水性樹脂（HR）於組成物中的含量較佳為 0.01 質量%～10 質量%，更佳為 0.05 質量%～8 質量%，進而更佳為 0.1 質量%～7 質量%。

疏水性樹脂（HR）與樹脂（A）相同，金屬等雜質當然少，且殘留單體或寡聚物成分較佳為 0.01 質量%～5 質量%，更佳為 0.01 質量%～3 質量%，進而更佳為 0.05 質量%～1 質量%。藉此，可獲得不存在液中異物或不存在感度等的經時變化的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。另外，就解析度、抗蝕劑形狀、抗蝕劑圖案的側壁、粗糙度等的觀點而言，分子量分佈（ M_w/M_n ，亦稱為分散度）較佳為 1～5 的範圍，更佳為 1～3，進而更佳為 1～2 的範圍。

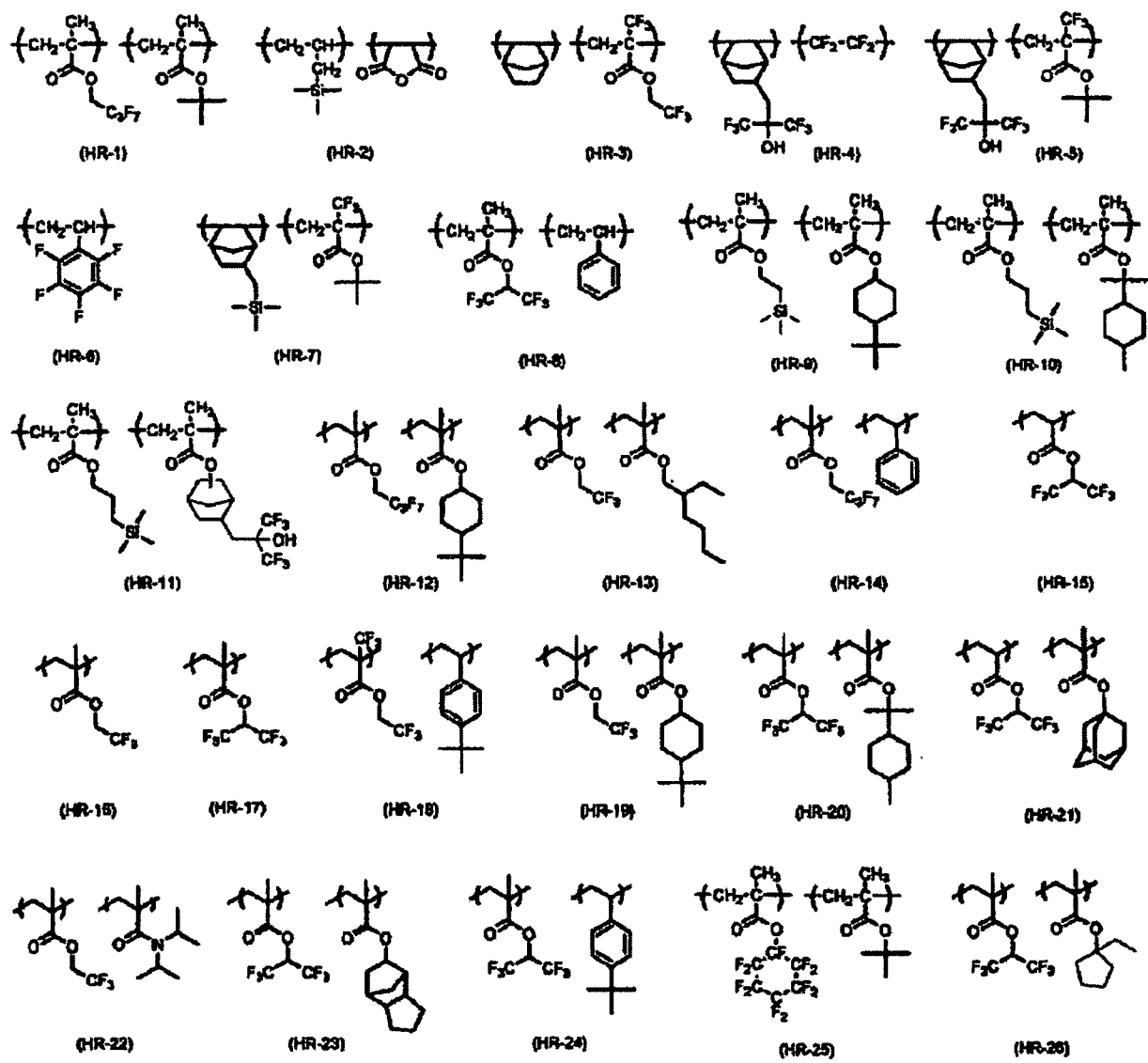
【0410】 疏水性樹脂（HR）亦可利用各種市售品，可根據常規方法（例如自由基聚合）來合成。例如，作為一般的合成方法，可列舉藉由使單體種及起始劑溶解於溶劑中，並進行加熱來進行聚合的成批聚合法，歷時 1 小時～10 小時將單體種與起始劑的溶液滴加至加熱溶劑中的滴加聚合法等，較佳為滴加聚合法。

【0411】 反應溶劑、聚合起始劑、反應條件（溫度、濃度等）、及反應後的精製方法與樹脂（A）中所說明的內容相同，但於疏水性樹脂（HR）的合成中，較佳為反應的濃度為 30 質量%～50 質量%。

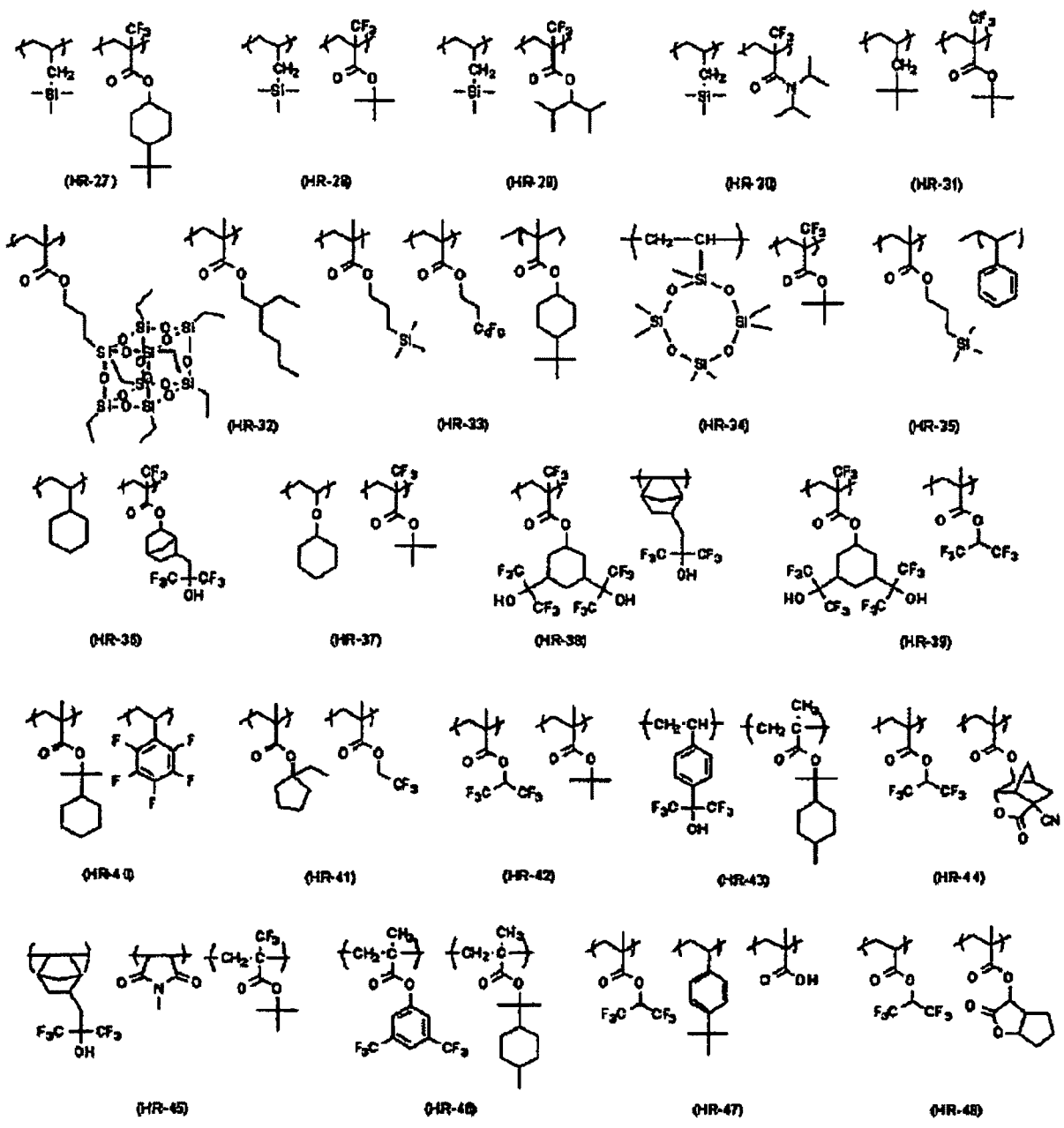
【0412】 以下表示疏水性樹脂（HR）的具體例。另外，將各樹脂

中的重複單元的莫耳比（自左側起依次與各重複單元對應）、重量
平均分子量、分散度示於下述表中。

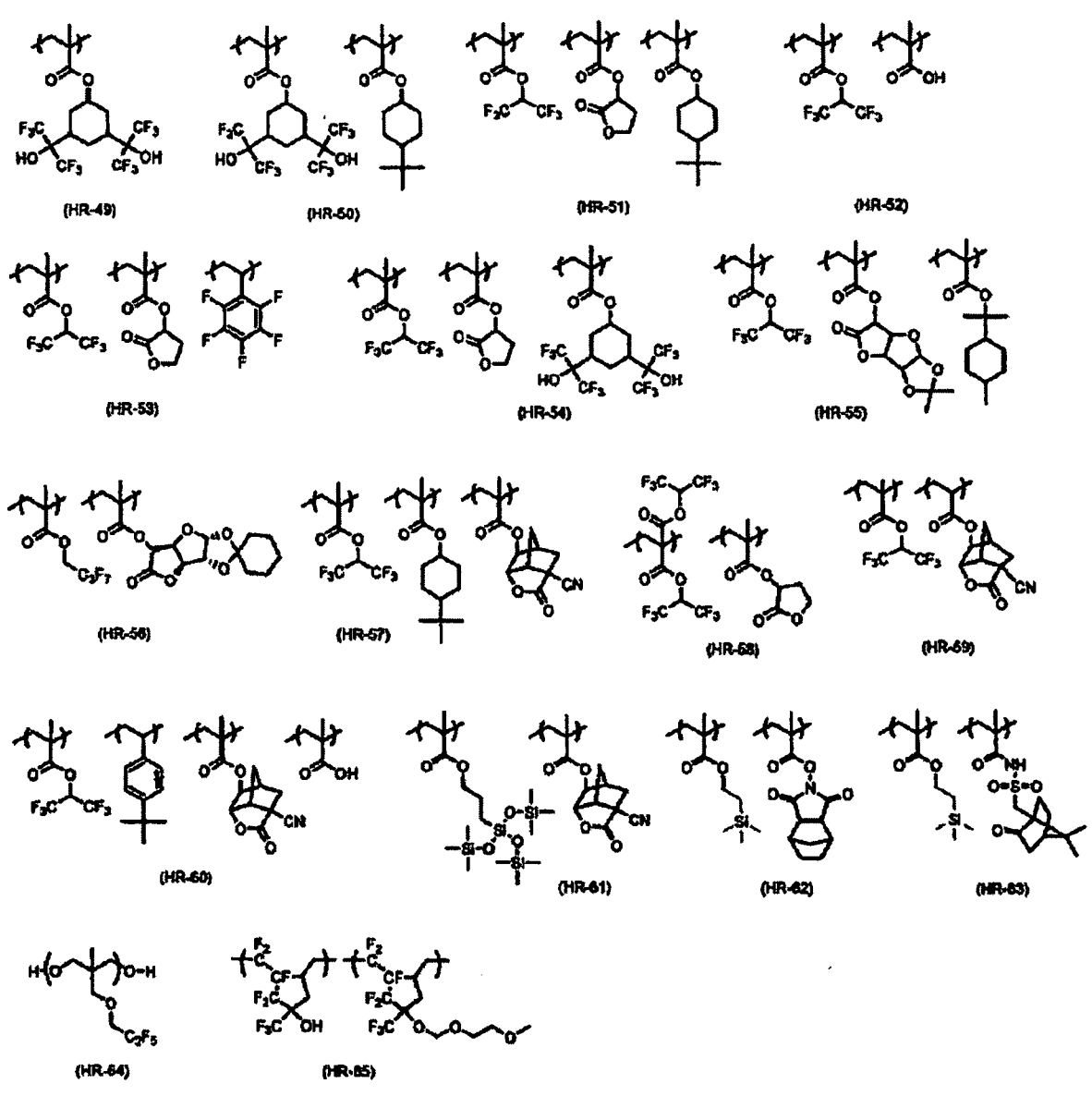
【0413】 [化 94]



【0414】 [化 95]



【0415】 [化 96]

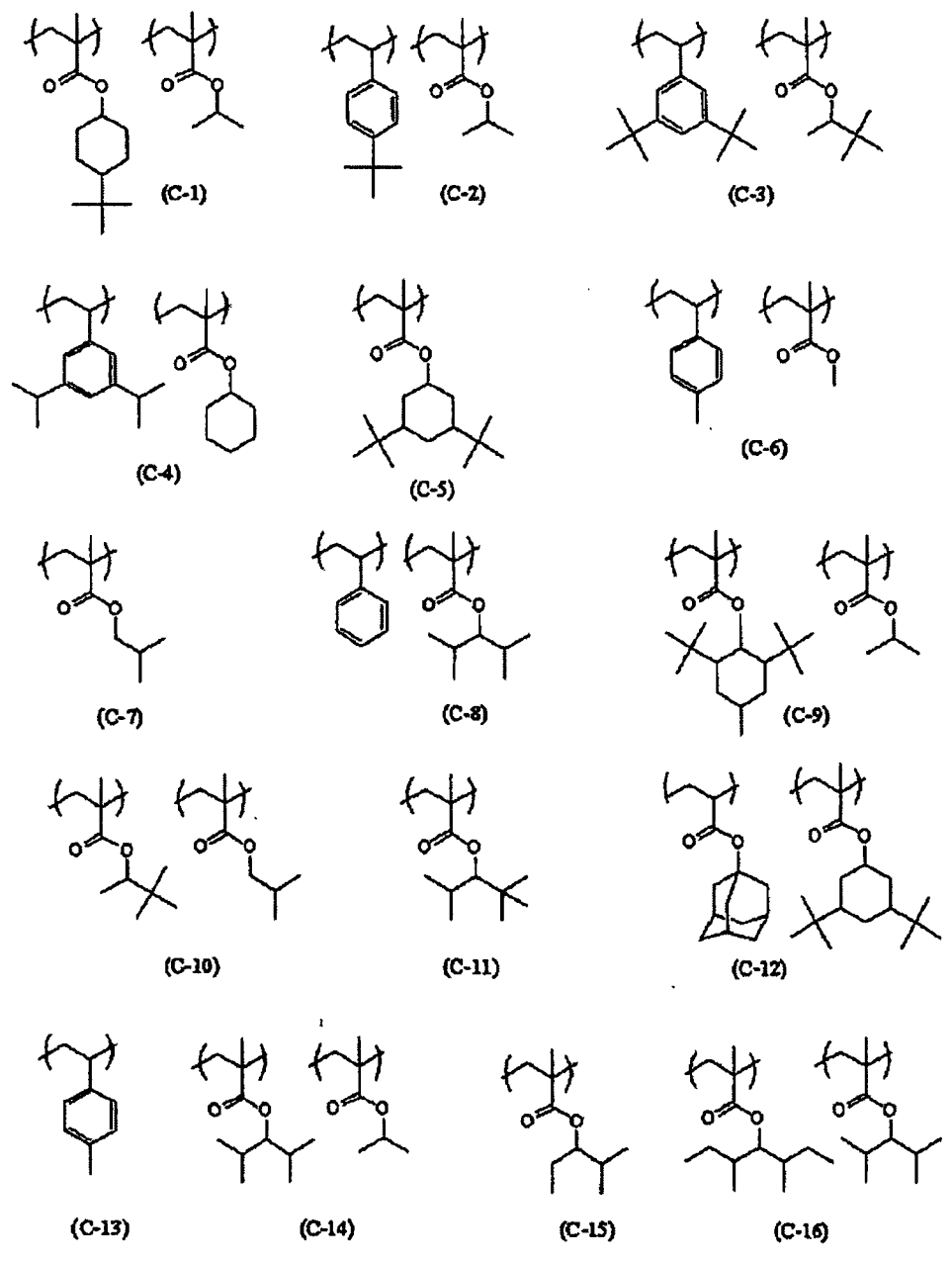


【0416】 [表 1]

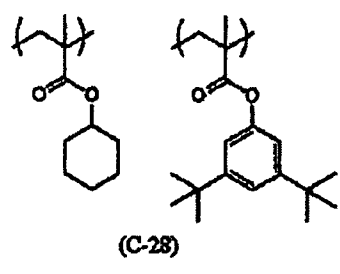
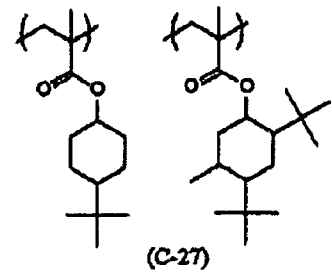
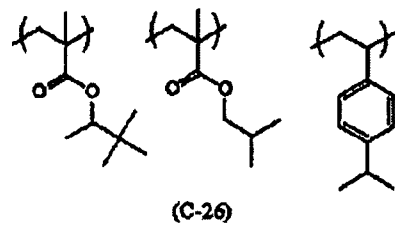
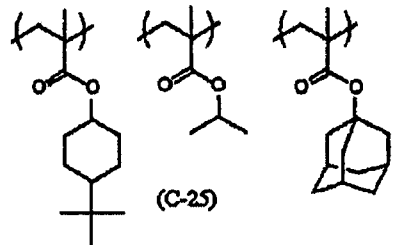
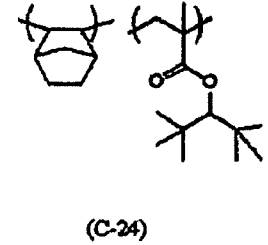
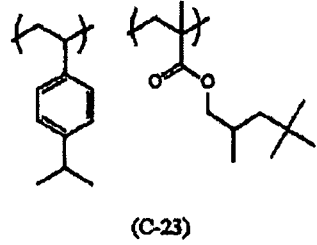
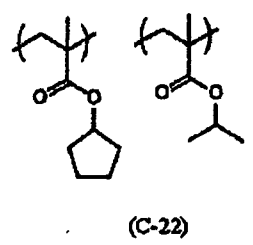
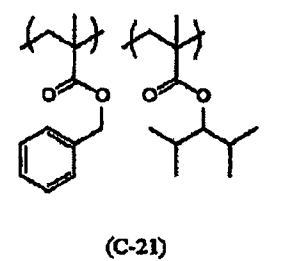
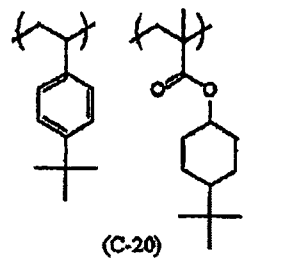
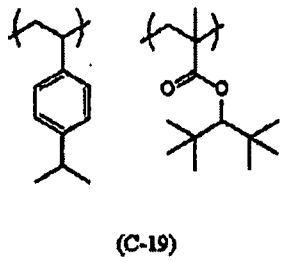
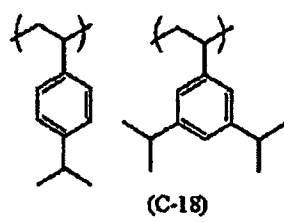
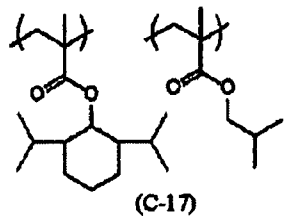
樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	4900	1.4
HR-2	50/50	5100	1.6
HR-3	50/50	4800	1.5
HR-4	50/50	5300	1.6
HR-5	50/50	4500	1.4
HR-6	100	5500	1.6
HR-7	50/50	5800	1.9
HR-8	50/50	4200	1.3
HR-9	50/50	5500	1.8
HR-10	40/60	7500	1.6
HR-11	70/30	6600	1.8
HR-12	40/60	3900	1.3
HR-13	50/50	9500	1.8
HR-14	50/50	5300	1.6
HR-15	100	6200	1.2
HR-16	100	5600	1.6
HR-17	100	4400	1.3
HR-18	50/50	4300	1.3
HR-19	50/50	6500	1.6
HR-20	30/70	6500	1.5
HR-21	50/50	6000	1.6
HR-22	50/50	3000	1.2
HR-23	50/50	5000	1.5
HR-24	50/50	4500	1.4
HR-25	30/70	5000	1.4
HR-26	50/50	5500	1.6
HR-27	50/50	3500	1.3
HR-28	50/50	6200	1.4
HR-29	50/50	6500	1.6
HR-30	50/50	6500	1.6
HR-31	50/50	4500	1.4
HR-32	30/70	5000	1.6
HR-33	30/30/40	6500	1.8
HR-34	50/50	4000	1.3
HR-35	50/50	6500	1.7

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-36	50/50	6000	1.5
HR-37	50/50	5000	1.6
HR-38	50/50	4000	1.4
HR-39	20/80	6000	1.4
HR-40	50/50	7000	1.4
HR-41	50/50	6500	1.6
HR-42	50/50	5200	1.6
HR-43	50/50	6000	1.4
HR-44	70/30	5500	1.6
HR-45	50/20/30	4200	1.4
HR-46	30/70	7500	1.6
HR-47	40/58/2	4300	1.4
HR-48	50/50	6800	1.6
HR-49	100	6500	1.5
HR-50	50/50	6600	1.6
HR-51	30/20/50	6800	1.7
HR-52	95/5	5900	1.6
HR-53	40/30/30	4500	1.3
HR-54	50/30/20	6500	1.8
HR-55	30/40/30	7000	1.5
HR-56	60/40	5500	1.7
HR-57	40/40/20	4000	1.3
HR-58	60/40	3800	1.4
HR-59	80/20	7400	1.6
HR-60	40/40/15/5	4800	1.5
HR-61	60/40	5600	1.5
HR-62	50/50	5900	2.1
HR-63	80/20	7000	1.7
HR-64	100	5500	1.8
HR-65	50/50	9500	1.9

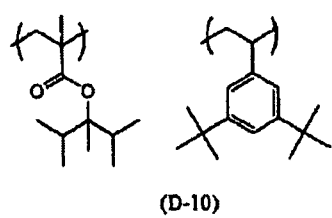
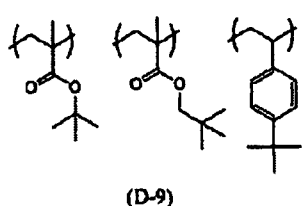
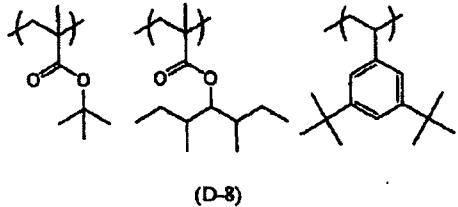
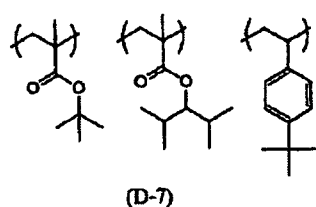
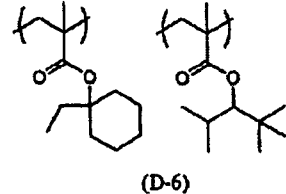
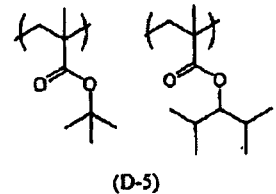
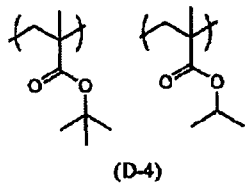
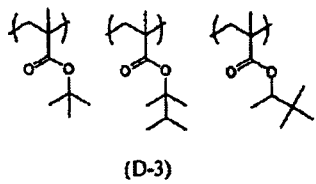
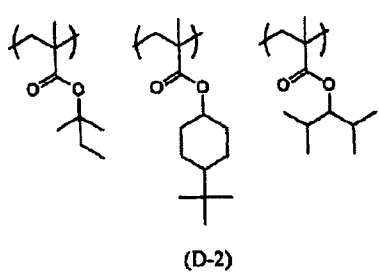
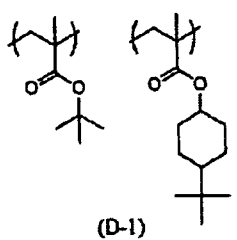
【0417】 [化 97]



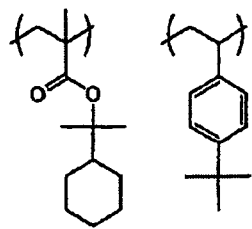
【0418】 [化 98]



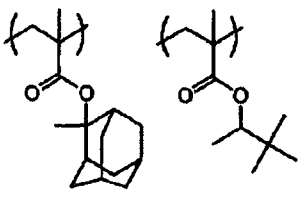
【0419】 [化 99]



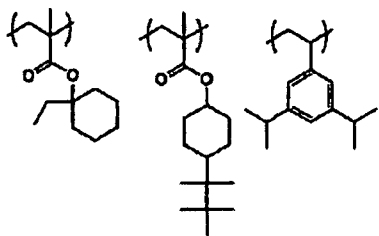
【0420】 [化 100]



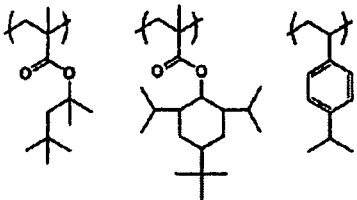
(D-11)



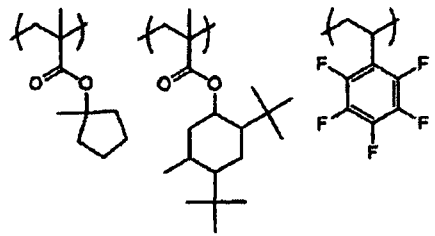
(D-12)



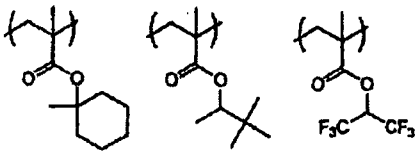
(D-13)



(D-14)



(D-15)



(D-16)

【0421】 [表 2]

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C-1	50/50	9600	1.74
C-2	60/40	34500	1.43
C-3	30/70	19300	1.69
C-4	90/10	26400	1.41
C-5	100	27600	1.87
C-6	80/20	4400	1.96
C-7	100	16300	1.83
C-8	5/95	24500	1.79
C-9	20/80	15400	1.68
C-10	50/50	23800	1.46
C-11	100	22400	1.57
C-12	10/90	21600	1.52
C-13	100	28400	1.58
C-14	50/50	16700	1.82
C-15	100	23400	1.73
C-16	60/40	18600	1.44
C-17	80/20	12300	1.78
C-18	40/60	18400	1.58
C-19	70/30	12400	1.49
C-20	50/50	23500	1.94
C-21	10/90	7600	1.75
C-22	5/95	14100	1.39
C-23	50/50	17900	1.61
C-24	10/90	24600	1.72
C-25	50/40/10	23500	1.65
C-26	60/30/10	13100	1.51
C-27	50/50	21200	1.84
C-28	10/90	19500	1.66

【0422】 [表 3]

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
D-1	50/50	16500	1.72
D-2	10/50/40	18000	1.77
D-3	5/50/45	27100	1.69
D-4	20/80	26500	1.79
D-5	10/90	24700	1.83
D-6	10/90	15700	1.99
D-7	5/90/5	21500	1.92
D-8	5/60/35	17700	2.10
D-9	35/35/30	25100	2.02
D-10	70/30	19700	1.85
D-11	75/25	23700	1.80
D-12	10/90	20100	2.02
D-13	5/35/60	30100	2.17
D-14	5/45/50	22900	2.02
D-15	15/75/10	28600	1.81
D-16	25/55/20	27400	1.87

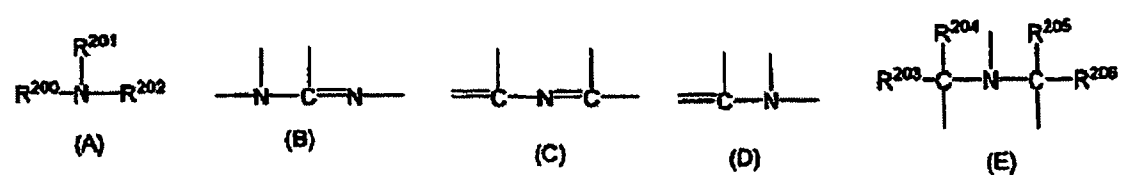
【0423】 [鹼性化合物]

爲了減少自曝光至加熱爲止的隨時間經過所引起的性能變化，本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物較佳爲含有鹼性化合物。可使用的鹼性化合物並無特別限定，例如可使用分類成以下的（1）～（6）的化合物。

【0424】 （1）鹼性化合物（N）

作爲鹼性化合物，較佳爲可列舉具有由下述式（A）～式（E）所表示的結構的化合物（N）。

【0425】 [化 101]



【0426】 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（較佳為碳數為 1~20）、環烷基（較佳為碳數為 3~20）或芳基（碳數為 6~20），此處，R²⁰¹ 與 R²⁰² 可相互鍵結而形成環。

R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵ 及 R²⁰⁶ 可相同，亦可不同，表示碳數為 1 個~20 個的烷基。

關於所述烷基，作為具有取代基的烷基，較佳為碳數為 1~20 的胺基烷基、碳數為 1~20 的羥基烷基、或碳數為 1~20 的氰基烷基。

該些通式（A）及通式（E）中的烷基更佳為未經取代。

作為較佳的化合物（N），可列舉胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌嗪、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、哌啶等，作為更佳的化合物（N），可列舉具有咪唑結構、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（N），具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物，具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物等。

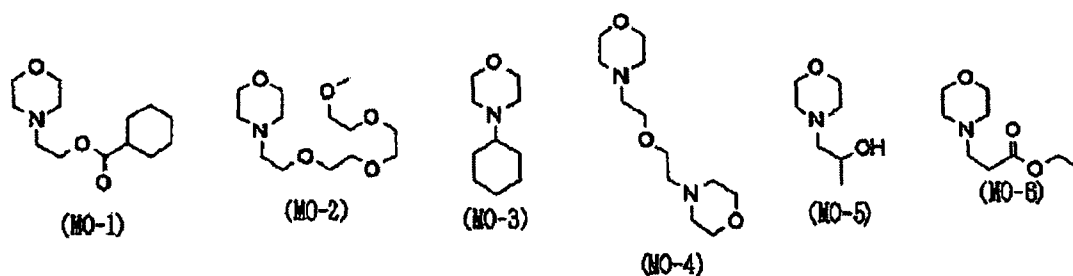
【0427】 作為具有咪唑結構的化合物（N），可列舉：咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑等。作為具有二氮雜雙

環結構的化合物 (N)，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、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一-7-烯等。作為具有氫氧化鎘結構的化合物 (N)，可列舉氫氧化四丁基銨、氫氧化三芳基銻、氫氧化苯甲醯甲基銻、含有 2-氧代烷基的氫氧化銻，具體可列舉氫氧化三苯基銻、氫氧化三(第三丁基苯基)銻、氫氧化雙(第三丁基苯基)銻、氫氧化苯甲醯甲基噻吩鎘、氫氧化 2-氧代丙基噻吩鎘等。具有羧酸鎘鹽結構的化合物 (N) 是具有氫氧化鎘結構的化合物 (N) 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、全氟烷基羧酸鹽等。作為具有三烷基胺結構的化合物 (N)，可列舉：三(正丁基)胺、三(正辛基)胺等。作為苯胺化合物 (N)，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、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，可列舉：乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、三(甲氧基乙氧基乙基)胺等。作為具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物，可列舉 N,N-雙(羥乙基)苯胺等。

【0428】 作為較佳的鹼性化合物 (N)，進而可列舉：具有苯氧基的胺化合物、具有苯氧基的銨鹽化合物、具有磺酸酯基的胺化合物及具有磺酸酯基的銨鹽化合物。作為該些化合物的例子，可列舉美國專利申請公開第 2007/0224539A1 號說明書的段落[0066]中所例示的化合物 (C1-1) ~ 化合物 (C3-3) 等。

另外，下述化合物作為鹼性化合物 (N) 亦較佳。

【0429】 [化 102]



【0430】 作為鹼性化合物（N），除所述化合物以外，亦可使用日本專利特開 2011-22560 號公報[0180]～[0225]、日本專利特開 2012-137735 號公報 [0218] ～ [0219]、國際公開手冊 WO2011/158687A1[0416]～[0438]中所記載的化合物等。鹼性化合物（N）亦可為藉由光化射線或放射線的照射而導致鹼性下降的鹼性化合物或銨鹽化合物。

【0431】 該些鹼性化合物（N）可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上組合使用。

【0432】 本發明的組成物可含有鹼性化合物（N），亦可不含鹼性化合物（N），當含有鹼性化合物（N）時，以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的固體成分為基準，鹼性化合物（N）的含有率通常為 0.001 質量%～10 質量%，較佳為 0.01 質量%～5 質量%。

酸產生劑與鹼性化合物（N）於組成物中的使用比例較佳為酸產生劑/鹼性化合物（莫耳比）=2.5～300。即，就感度、解析度的觀點而言，莫耳比較佳為 2.5 以上，就抑制由直至曝光後加熱處理為止的抗蝕劑圖案隨時間經過而變粗所引起的解析度下降的觀點而言，莫耳比較佳為 300 以下。酸產生劑/鹼性化合物（N）（莫耳

比)更佳為 5.0~200，進而更佳為 7.0~150。

【0433】 (2) 藉由光化射線或放射線的照射而導致鹼性下降的鹼性化合物或銨鹽化合物 (F)

本發明中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物較佳為含有藉由光化射線或放射線的照射而導致鹼性下降的鹼性化合物或銨鹽化合物 (以下，亦稱為「化合物 (F)」)。

化合物 (F) 較佳為具有鹼性官能基或銨基、及藉由光化射線或放射線的照射而產生酸性官能基的基的化合物 (F-1)。即，化合物 (F) 較佳為具有鹼性官能基與藉由光化射線或放射線的照射而產生酸性官能基的基的鹼性化合物、或者具有銨基與藉由光化射線或放射線的照射而產生酸性官能基的基的銨鹽化合物。

作為化合物 (F) 或化合物 (F-1) 藉由光化射線或放射線的照射而分解所產生的鹼性下降的化合物，可列舉由下述通式 (PA-I)、通式 (PA-II) 或通式 (PA-III) 所表示的化合物，就可高水準地使與 LWR、局部的圖案尺寸的均一性及景深 (Depth Of Field, DOF) 相關的優異效果併存這一觀點而言，特佳為由通式 (PA-II) 或通式 (PA-III) 所表示的化合物。

【0434】 首先，對由通式 (PA-I) 所表示的化合物進行說明。



通式 (PA-I) 中，

A_1 表示單鍵或二價的連結基。

Q 表示 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、或 $-\text{CO}_2\text{H}$ 。 Q 相當於藉由光化射線或放射線的照射所產生的酸性官能基。

X 表示 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{CO}-$ 。

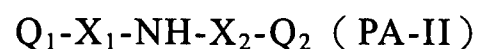
n 表示 0 或 1。

B 表示單鍵、氧原子或 $-\text{N}(\text{R}_x)-$ 。

R_x 表示氫原子或一價的有機基。

R 表示具有鹼性官能基的一價的有機基或具有銨基的一價的有機基。

【0435】 其次，對由通式 (PA-II) 所表示的化合物進行說明。



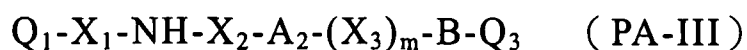
通式 (PA-II) 中，

Q_1 及 Q_2 分別獨立地表示一價的有機基。其中， Q_1 及 Q_2 的任一者具有鹼性官能基。 Q_1 與 Q_2 可鍵結而形成環，且所形成的環具有鹼性官能基。

X_1 及 X_2 分別獨立地表示 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ 。

再者， $-\text{NH}-$ 相當於藉由光化射線或放射線的照射所產生的酸性官能基。

【0436】 其次，對由通式 (PA-III) 所表示的化合物進行說明。



通式 (PA-III) 中，

Q_1 及 Q_3 分別獨立地表示一價的有機基。其中， Q_1 及 Q_3 的任一者具有鹼性官能基。 Q_1 與 Q_3 可鍵結而形成環，且所形成的環具有鹼性官能基。

X_1 、 X_2 及 X_3 分別獨立地表示 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ 。

A_2 表示二價的連結基。

B 表示單鍵、氧原子或 $-N(Q_x)-$ 。

Q_x 表示氫原子或一價的有機基。

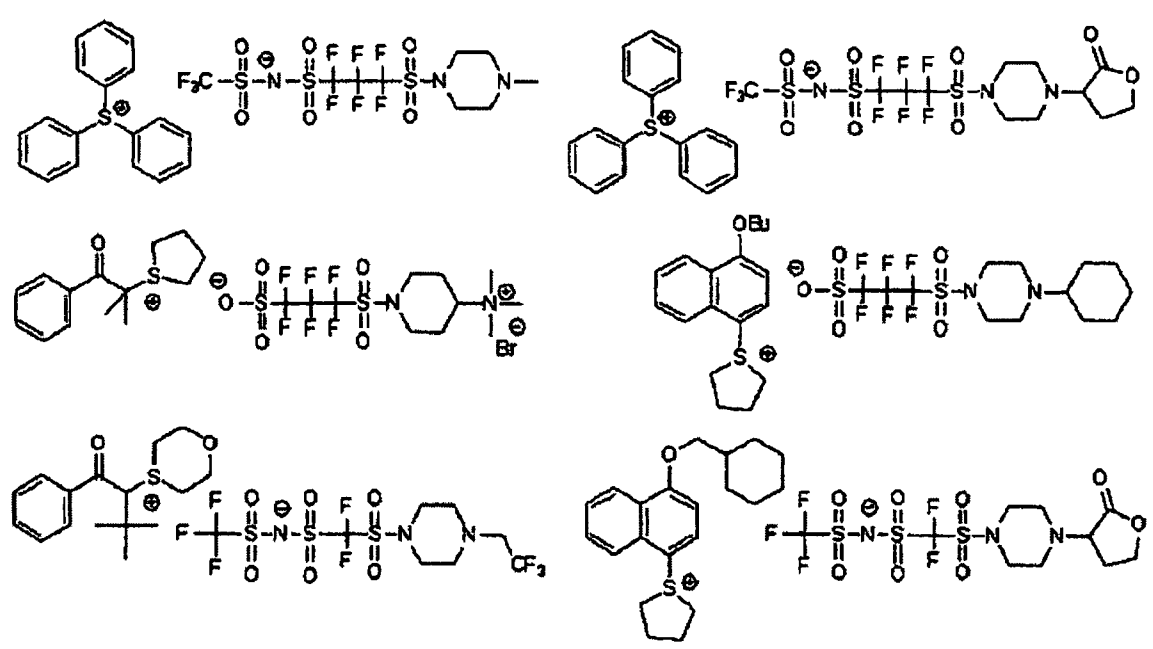
當 B 為 $-N(Q_x)-$ 時， Q_3 與 Q_x 可鍵結而形成環。

m 表示 0 或 1。

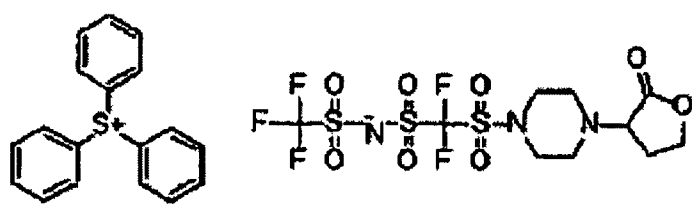
再者， $-NH-$ 相當於藉由光化射線或放射線的照射所產生的酸性官能基。

【0437】 以下，列舉化合物 (F) 的具體例，但並不限定於該些具體例。另外，除例示化合物以外，作為化合物 (E) 的較佳的具體例，可列舉美國專利申請公開第 2010/0233629 號說明書的 (A-1) ~ (A-44) 的化合物、或美國專利申請公開第 2012/0156617 號說明書的 (A-1) ~ (A-23) 等。

【0438】 [化 103]



【0439】 [化 104]



【0440】 化合物 (F) 的分子量較佳為 500~1000。

本發明中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可含有化合物 (F)，亦可不含化合物 (F)，當含有化合物 (F) 時，以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的固體成分為基準，化合物 (F) 的含量較佳為 0.1 質量%~20 質量%，更佳為 0.1 質量%~10 質量%。

【0441】 (3) 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 (G)

本發明的組成物亦可含有具有氮原子、且具有因酸的作用而脫離的基的化合物（以下亦稱為「化合物（G）」）。

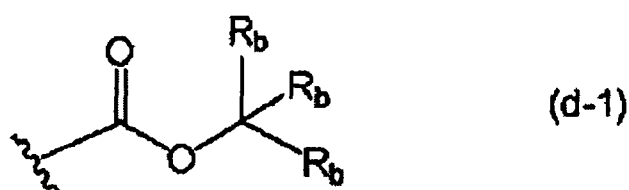
因酸的作用而脫離的基並無特別限定，但較佳為縮醛基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、三級酯基、三級羥基、半胺縮醛醚基，特佳為胺甲酸酯基、半胺縮醛醚基。

具有因酸的作用而脫離的基的化合物（N''）的分子量較佳為 100～1000，更佳為 100～700，特佳為 100～500。

作為化合物（G），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。

【0442】 化合物（G）亦可於氮原子上具有含有保護基的胺甲酸酯基。作為構成胺甲酸酯基的保護基，可由下述通式（d-1）表示。

【0443】 [化 105]



【0444】 通式（d-1）中，

R_b 分別獨立地表示氫原子、烷基（較佳為碳數為 1～10）、環烷基（較佳為碳數為 3～30）、芳基（較佳為碳數為 3～30）、芳烷基（較佳為碳數為 1～10）、或烷氧基烷基（較佳為碳數為 1～10）。
 R_b 可相互連結而形成環。

【0445】 R_b 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基可由羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基、側氧基等官能基、烷氧基、鹵素原子取代。 R_b 所表示的烷氧基烷基亦同樣如此。

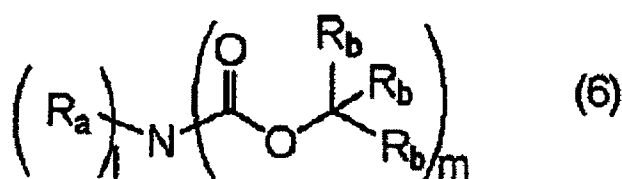
作為 R_b ，較佳為直鏈狀、或分支狀的烷基、環烷基、芳基。更佳為直鏈狀、或分支狀的烷基、環烷基。

作為 2 個 R_b 相互連結而形成的環，可列舉：脂環式烴基、芳香族烴基、雜環式烴基或其衍生物等。

作為由通式 (d-1) 所表示的基的具體的結構，可列舉美國專利申請公開第 2012/0135348A1 號說明書的段落[0466]中所揭示的結構，但並不限定於此。

【0446】 化合物 (G) 特佳為具有由下述通式 (6) 所表示的結構的化合物。

【0447】 [化 106]



【0448】 通式 (6) 中， R_a 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基。當 n 為 2 時，2 個 R_a 可相同，亦可不同，2 個 R_a 可相互連結並與式中的氮原子一同形成雜環。於該雜環中，亦可含有式中的氮原子以外的雜原子。

R_b 的含義與所述通式 (d-1) 中的 R_b 相同，較佳例亦相同。

l 表示 0~2 的整數， m 表示 1~3 的整數，且滿足 $l+m=3$ 。

通式 (6) 中，作為 R_a 的烷基、環烷基、芳基、芳烷基可由如下的基取代，所述基與作為可對作為 R_b 的烷基、環烷基、芳基、芳烷基進行取代的基所述的基相同。

作為所述 R_a 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基（該些烷基、環烷基、芳基、及芳烷基可由所述基取代）的較佳例，可列舉與針對 R_b 所述的較佳例相同的基。

【0449】 另外，作為所述 R_a 相互連結而形成的雜環，較佳為碳數為 20 以下，例如可列舉：源自吡咯啉、哌啉、嗎啉、1,4,5,6-四氫嘧啶、1,2,3,4-四氫喹啉、1,2,3,6-四氫吡啶、高哌嗪、4-氮雜苯并咪唑、苯并三唑、5-氮雜苯并三唑、1H-1,2,3-三唑、1,4,7-三氮雜環壬烷、四唑、7-氮雜吲哚、吲唑、苯并咪唑、咪唑并[1,2-a]吡啶、(1S,4S)-(+)-2,5-二氮雜雙環[2.2.1]庚烷、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯、吲哚、吲哚啉、1,2,3,4-四氫喹啉、全氫喹啉、1,5,9-三氮雜環十二烷等雜環式化合物的基；利用源自直鏈狀、分支狀的烷烴的基，源自環烷烴的基，源自芳香族化合物的基，源自雜環化合物的基，羥基，氰基，胺基，吡咯啉基，哌啉基，嗎啉基，側氧基等官能基的 1 種以上或 1 個以上取代源自該些雜環式化合物的基而成的基等。

【0450】 作為本發明中的特佳的化合物 (G) 的具體的，可列舉美國專利申請公開第 2012/0135348A1 號說明書的段落[0475]中

所揭示的化合物，但並不限定於此。

【0451】 由通式（6）所表示的化合物可根據日本專利特開 2007-298569 號公報、日本專利特開 2009-199021 號公報等來合成。

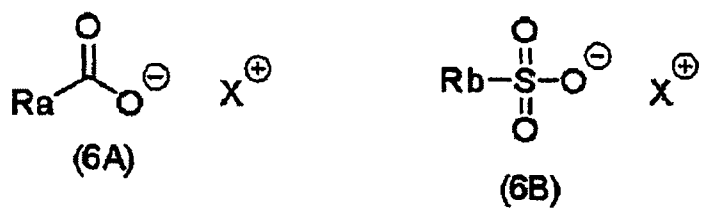
於本發明中，低分子化合物（G）可單獨使用一種、或將 2 種以上混合使用。

【0452】 以組成物的總固體成分為基準，本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的化合物（G）的含量較佳為 0.001 質量%～20 質量%，更佳為 0.001 質量%～10 質量%，進而更佳為 0.01 質量%～5 質量%。

【0453】 （4）鎧鹽

另外，本發明的組成物亦可含有鎧鹽作為鹼性化合物。作為鎧鹽，例如可列舉由下述通式（6A）或通式（6B）所表示的鎧鹽。因與抗蝕劑組成物中通常所使用的光酸產生劑的酸強度的關係，而期待該鎧鹽於抗蝕劑系中控制所產生的酸的擴散。

【0454】 [化 107]



【0455】 通式（6A）中，

Ra 表示有機基。其中，氟原子取代於與式中的羧酸基直接鍵

結的碳原子上而成者除外。

X^+ 表示鎰陽離子。

通式(6B)中，

Rb 表示有機基。其中，氟原子取代於與式中的磺酸基直接鍵結的碳原子上而成者除外。

X^+ 表示鎰陽離子。

【0456】 由 Ra 及 Rb 所表示的有機基較佳為與式中的羧酸基或磺酸基直接鍵結的原子為碳原子。其中，於此情況下，為了變成與自所述光酸產生劑中產生的酸相比相對弱的酸，氟原子不會取代於與磺酸基或羧酸基直接鍵結的碳原子上。

【0457】 作為由 Ra 及 Rb 所表示的有機基，例如可列舉：碳數為 1~20 的烷基、碳數為 3~20 的環烷基、碳數為 6~30 的芳基、碳數為 7~30 的芳烷基或碳數為 3~30 的雜環基等。該些基的氫原子的一部分或全部可被取代。

作為所述烷基、環烷基、芳基、芳烷基及雜環基可具有的取代基，例如可列舉：羥基、鹵素原子、烷氧基、內酯基、烷基羰基等。

【0458】 作為通式(6A)及通式(6B)中的由 X^+ 所表示的鎰陽離子，可列舉鎰陽離子、鉍陽離子、銻陽離子、磷陽離子、重氮鎰陽離子等，其中，更佳為鎰陽離子。

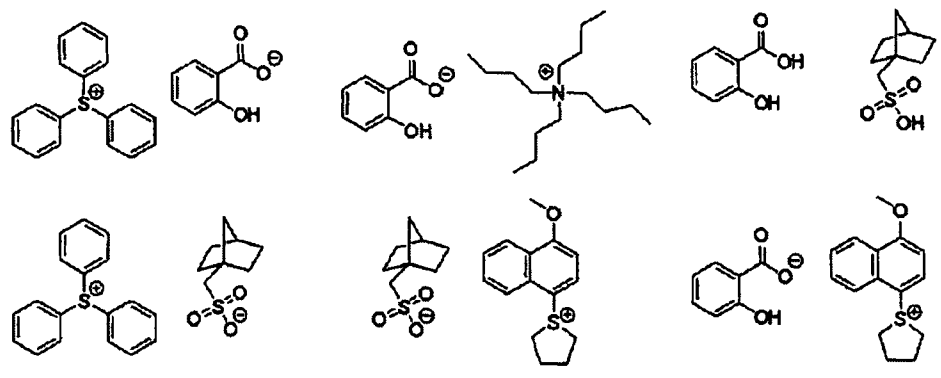
【0459】 作為鎰陽離子，例如較佳為具有至少 1 個芳基的芳基鎰陽離子，更佳為三芳基鎰陽離子。芳基可具有取代基，作為芳基，

較佳為苯基。

【0460】 作為銻陽離子及鏷陽離子的例子，亦可較佳地列舉所述化合物（B）中的通式（ZI）的銻陽離子結構或通式（ZII）中的鏷結構。

以下表示由通式（6A）或通式（6B）所表示的鎘鹽的具體結構。

【0461】 [化 108]



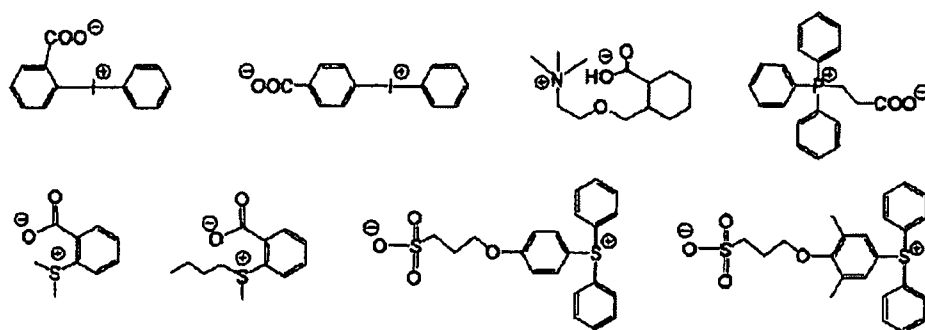
【0462】 當本發明的組成物含有由通式（6A）或通式（6B）所表示的鎘鹽時，以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的固體成分為基準，其含有率通常為 0.01 質量%～10 質量%，較佳為 0.1 質量%～5 質量%。

【0463】 （5）甜菜鹼化合物

進而，本發明的組成物亦可較佳地使用如日本專利特開 2012-189977 號公報的式（I）中所含有的化合物、日本專利特開 2013-6827 號公報的由式（I）所表示的化合物、日本專利特開

2013-8020 號公報的由式 (I) 所表示的化合物、日本專利特開 2012-252124 號公報的由式 (I) 所表示的化合物等般的於 1 分子內具有鎬鹽結構與酸根陰離子結構兩者的化合物 (以下, 亦稱為甜菜鹼化合物)。作為該鎬鹽結構, 可列舉鎬結構、鎂結構、銨結構, 較佳為鎬鹽結構或鎂鹽結構。另外, 作為酸根陰離子結構, 較佳為磺酸根陰離子或羧酸根陰離子。作為該化合物的例子, 例如可列舉以下的例子。

【0464】 [化 109]



【0465】 [溶劑]

作為可於製備本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時使用的溶劑, 例如可列舉: 伸烷基二醇單烷基醚羧酸酯、伸烷基二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯 (較佳為碳數為 4~10)、可含有環的一元酮化合物 (較佳為碳數為 4~10)、碳酸伸烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯、丙酮酸烷基酯等有機溶劑。

【0466】 該些溶劑的具體例可列舉美國專利申請公開

2008/0187860 號說明書[0441]～[0455]中所記載者。

於本發明中，可使用將結構中含有羥基的溶劑與不含羥基的溶劑混合而成的混合溶劑作為有機溶劑。

【0467】 作為含有羥基的溶劑、不含羥基的溶劑，可適宜選擇所述的例示化合物，作為含有羥基的溶劑，較佳為伸烷基二醇單烷基醚、乳酸烷基酯等，更佳為丙二醇單甲醚（PGME（Propylene Glycol Monomethyl Ether），別名為 1-甲氧基-2-丙醇）、乳酸乙酯。另外，作為不含羥基的溶劑，較佳為伸烷基二醇單烷基醚乙酸酯、烷氧基丙酸烷基酯、可含有環的一元酮化合物、環狀內酯、乙酸烷基酯等，該些之中，特佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA（Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate），別名為 1-甲氧基-2-乙醯氧基丙烷）、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、乙酸丁酯，最佳為丙二醇單甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、碳酸伸丙酯、2-庚酮。

含有羥基的溶劑與不含羥基的溶劑的混合比（質量）為 1/99～99/1，較佳為 10/90～90/10，更佳為 20/80～60/40。就塗佈均勻性的觀點而言，特佳為含有 50 質量%以上的不含羥基的溶劑的混合溶劑。

【0468】 溶劑較佳為含有丙二醇單甲醚乙酸酯，較佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）單一溶劑、或含有丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）的 2 種以上的混合溶劑。作為混合溶劑的較佳的具體例，可列舉包含 PGMEA 與酮系溶劑（環己酮、2-庚酮等）的混合

溶劑、包含 PGMEA 與內酯系溶劑（ γ -丁內酯等）的混合溶劑、包含 PGMEA 與 PGME 的混合溶劑、包含 PGMEA·酮系溶劑·內酯系溶劑這 3 種溶劑的混合溶劑、包含 PGMEA·PGME·內酯系溶劑這 3 種溶劑的混合溶劑、包含 PGMEA·PGME·酮系溶劑這 3 種溶劑的混合溶劑等，但並不限定於該些具體例。

【0469】 [界面活性劑]

本發明中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可進而含有界面活性劑，亦可不含界面活性劑，當含有界面活性劑時，更佳為含有氟界面活性劑及/或矽系界面活性劑（氟系界面活性劑、矽系界面活性劑、含有氟原子與矽原子兩者的界面活性劑）的任一種、或 2 種以上。

【0470】 藉由本發明中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有界面活性劑，當使用 250 nm 以下、特別是 220 nm 以下的曝光光源時，可提供感度及解析度、密接性良好且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。

作為氟系界面活性劑及/或矽系界面活性劑，可列舉美國專利申請公開第 2008/0248425 號說明書的[0276]中所記載的界面活性劑，例如為艾福拓（Eftop）EF301、EF303（新秋田化成（股份）製造），弗洛德（Fluorad）FC430、431、4430（住友 3M（Sumitomo 3M）（股份）製造），美佳法（Megafac）F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08（迪愛生（DIC）（股份）製造），沙福隆（Surflon）S-382、SC101、102、103、104、105、106、

KH-20 (旭硝子 (股份) 製造), 托利所 (Troysol) S-366 (特洛伊化學 (Troy Chemical) (股份) 製造), GF-300、GF-150 (東亞合成化學 (股份) 製造), 沙福隆 (Surflon) S-393 (清美化學 (Seimi Chemical) (股份) 製造), 艾福拓 (Eftop) EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601 (三菱材料電子化成 (Jemco) (股份) 製造), PF636、PF656、PF6320、PF6520 (歐諾法 (OMNOVA) 公司製造), FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D (尼歐斯 (Neos) (股份) 製造) 等。另外, 聚矽氧烷聚合物 KP-341 (信越化學工業 (股份) 製造) 亦可用作矽系界面活性劑。

另外, 作為界面活性劑, 除如以上所示的公知的界面活性劑以外, 亦可使用如下的界面活性劑, 該界面活性劑利用自藉由短鏈聚合法 (亦稱為短鏈聚合物法) 或寡聚合法 (亦稱為寡聚物法) 所製造的氟脂肪族化合物衍生出的具有氟脂肪族基的聚合物。氟脂肪族化合物可藉由日本專利特開 2002-90991 號公報中所記載的方法來合成。

【0471】 作為符合所述的界面活性劑, 可列舉: 美佳法 (Megafac) F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472 (迪愛生 (股份) 製造), 具有 C_6F_{13} 基的丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 與 (聚(氧基伸烷基)) 丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 的共聚物, 具有 C_3F_7 基的丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 與 (聚(氧基伸乙基)) 丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 及 (聚(氧基伸丙基)) 丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 的共

聚物等。

【0472】 另外，於本發明中，亦可使用美國專利申請公開第 2008/0248425 號說明書的[0280]中所記載的除氟系界面活性劑及/或矽系界面活性劑以外的其他界面活性劑。

【0473】 該些界面活性劑可單獨使用，另外，亦能夠以幾種的組合來使用。

【0474】 當感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有界面活性劑時，相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物總量（除溶劑以外），界面活性劑的使用量較佳為 0.0001 質量%～2 質量%，更佳為 0.0005 質量%～1 質量%。

另一方面，藉由相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總量（除溶劑以外），將界面活性劑的添加量設為 10 ppm 以下，疏水性樹脂的表面偏向存在性提昇，藉此，可使抗蝕劑膜表面更疏水，並可提昇液浸曝光時的水追隨性。

【0475】 本發明的組成物可將所述各成分適宜混合來製備。再者，於製備時，亦可進行如下的步驟：使用離子交換膜將組成物中的金屬雜質減少至 ppb 水準的步驟、使用適當的過濾器對各種粒子等雜質進行過濾的步驟、除氣步驟等。關於該些步驟的具體情況，於日本專利特開 2012-88574 號公報、日本專利特開 2010-189563 號公報、日本專利特開 2001-12529 號公報、日本專利特開 2001-350266 號公報、日本專利特開 2002-99076 號公報、日本專利特開平 5-307263 號公報、日本專利特開 2010-164980 號

公報、WO2006/121162A、日本專利特開 2010-243866 號公報、日本專利特開 2010-020297 號公報等中有記載。

另外，本發明的組成物較佳為含水率低。具體而言，於組成物的總重量中，含水率較佳為 2.5 質量%以下，更佳為 1.0 質量%以下，進而更佳為 0.3 質量%以下。

實施例

【0476】 以下，藉由實施例來說明本發明，但本發明並不限定於該些實施例。

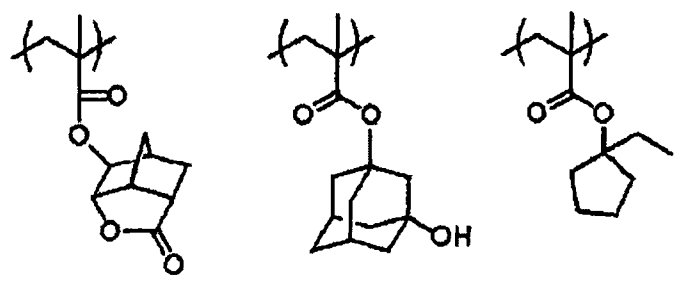
合成例

於氮氣氣流下，將丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚的 6/4（質量比）的混合溶劑 40 g 加入至三口燒瓶中，並將其加熱至 80℃（溶劑 1）。使對應於下述重複單元的單體以莫耳比為 30/10/60 的比例分別溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚的 6/4（質量比）的混合溶劑中，而製備 22 質量%的單體溶液（400 g）。進而，針對所述溶劑 1，歷時 6 小時滴加相對於單體添加聚合起始劑 V-601（和光純藥工業製造）8 mol%、並使其溶解而成的溶液。滴加結束後，進而於 80℃ 下進行 2 小時反應。若將反應液放置冷卻後注入至己烷 3600 ml/乙酸乙酯 400 ml 中，並對所析出的粉體進行濾取、乾燥，則可獲得樹脂（P-1）74 g。所獲得的樹脂（P-1）的重量平均分子量為 12000，分散度（ M_w/M_n ）為 1.6。

除以變成所期望的組成比（莫耳比）的方式使用對應於各重複單元的單體以外，以與所述合成例相同的方式合成樹脂（P-2）

～樹脂（P-8）及疏水性樹脂（N-1）～疏水性樹脂（N-3）。

【0477】 [化 110]



【0478】 ·抗蝕劑組成物的製備

使下述表 4 中所示的成分溶解於該表中所示的溶劑中來使總固體成分濃度變成 3.5 質量%，並利用具有 0.05 μm 的孔徑的聚乙烯過濾器對各者進行過濾，而製備抗蝕劑組成物 Ar-1～抗蝕劑組成物 Ar-13。

【0479】 [表 4]

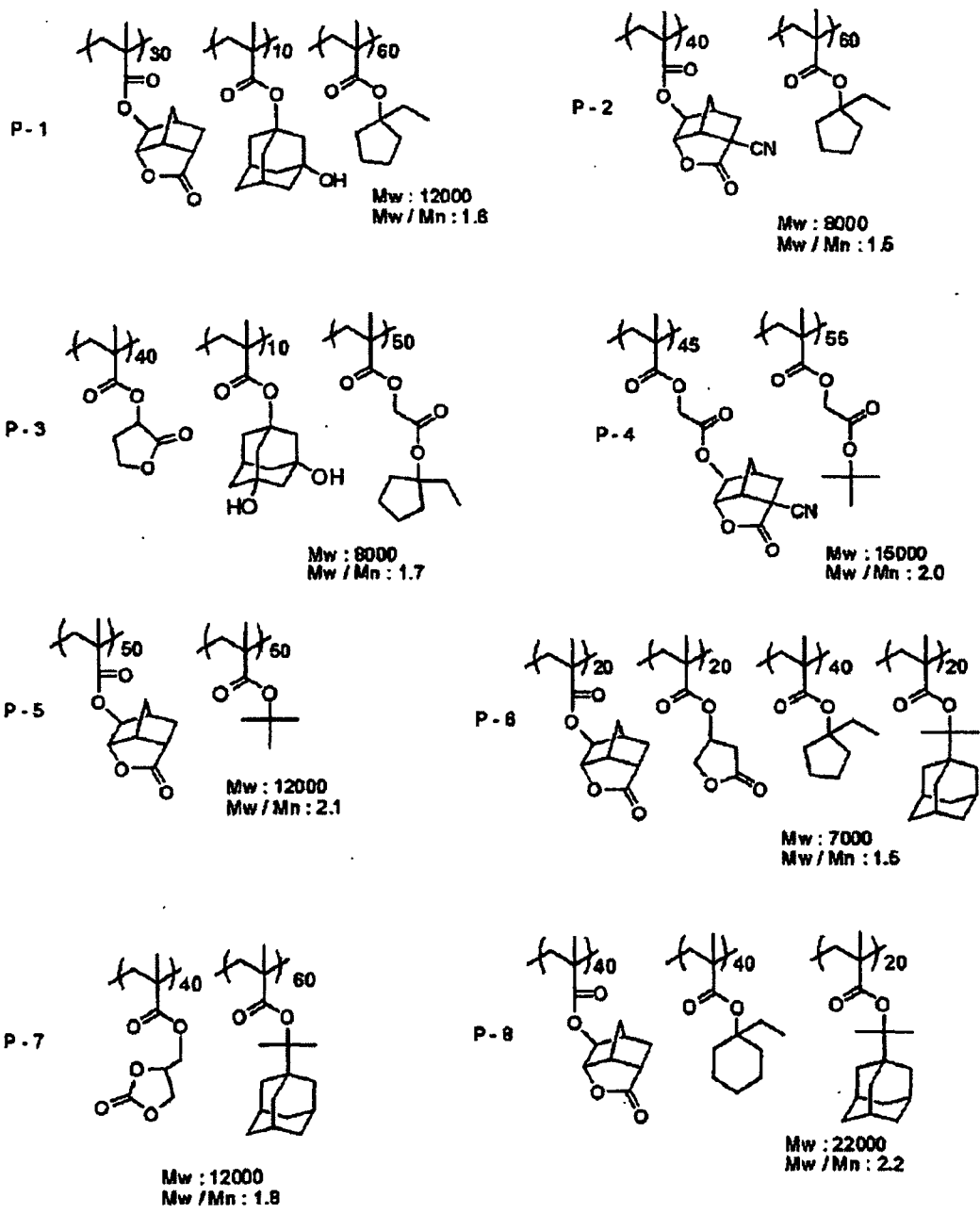
抗蝕劑	樹脂	質量 /g	酸產生劑	質量/g	鹼性化合物	質量/g	界面活 性劑	質量/g	疏水性樹脂	質量/g	溶劑	質量比
Ar-1	(P-1)	10	(PAG-1)	0.8	(Q-1)	0.15	W-1	0.04	(N-1)	0.06	A3/B2	80/20
Ar-2	(P-2)	10	(PAG-2)	0.8	(Q-2)	0.15	W-2	0.04	(N-2)	0.06	A1/A2/B1	50/4/46
Ar-3	(P-3)	10	(PAG-3)	0.8	(Q-3)	0.15	-	-	(N-3)	0.06	A1/B1	60/40
Ar-4	(P-4)	10	(PAG-4)/(PAG-1)	1.2/0.3	(Q-4)	0.15	W-3	0.04	(N-1)	0.06	A1/B2	80/20
Ar-5	(P-5)	10	(PAG-5)	0.8	(Q-5)	0.15	W-4	0.04	(N-2)	0.06	A2/B3	70/30
Ar-6	(P-6)	10	(PAG-1)	0.8	(Q-1)	0.15	W-1	0.04	(N-3)	0.06	A3/B4	80/20
Ar-7	(P-7)	10	(PAG-2)	0.8	(Q-2)	0.15	W-2	0.04	(N-1)	0.06	A3/B2	80/20
Ar-8	(P-8)	10	(PAG-3)	0.8	(Q-3)	0.15	W-3	0.04	(N-2)	0.06	A1/A2/B1	50/4/46
Ar-9	(P-1)/(P-2)	5/5	(PAG-4)/(PAG-1)	1.2/0.3	(Q-4)	0.15	W-4	0.04	(N-3)	0.06	A1/B1	60/40
Ar-10	(P-3)	10	(PAG-5)	0.8	(Q-5)	0.15	W-1	0.04	(N-1)	0.06	A1/B2	80/20
Ar-11	(P-4)	10	(PAG-1)	0.8	(Q-1)	0.15	W-2	0.04	(N-2)	0.06	A2/B3	70/30
Ar-12	(P-5)	10	(PAG-2)	0.8	(Q-2)	0.15	W-3	0.04	(N-3)	0.06	A3/B4	80/20
Ar-13	(P-6)	10	(PAG-3)	0.8	(Q-3)	0.15	W-4	0.04	(N-1)	0.06	A3/B2	80/20

【0480】 表 4 中的略號如下所述。

【0481】 [樹脂]

以下表示實施例中所使用的樹脂的重複單元的組成比（莫耳比）、重量平均分子量及分散度。

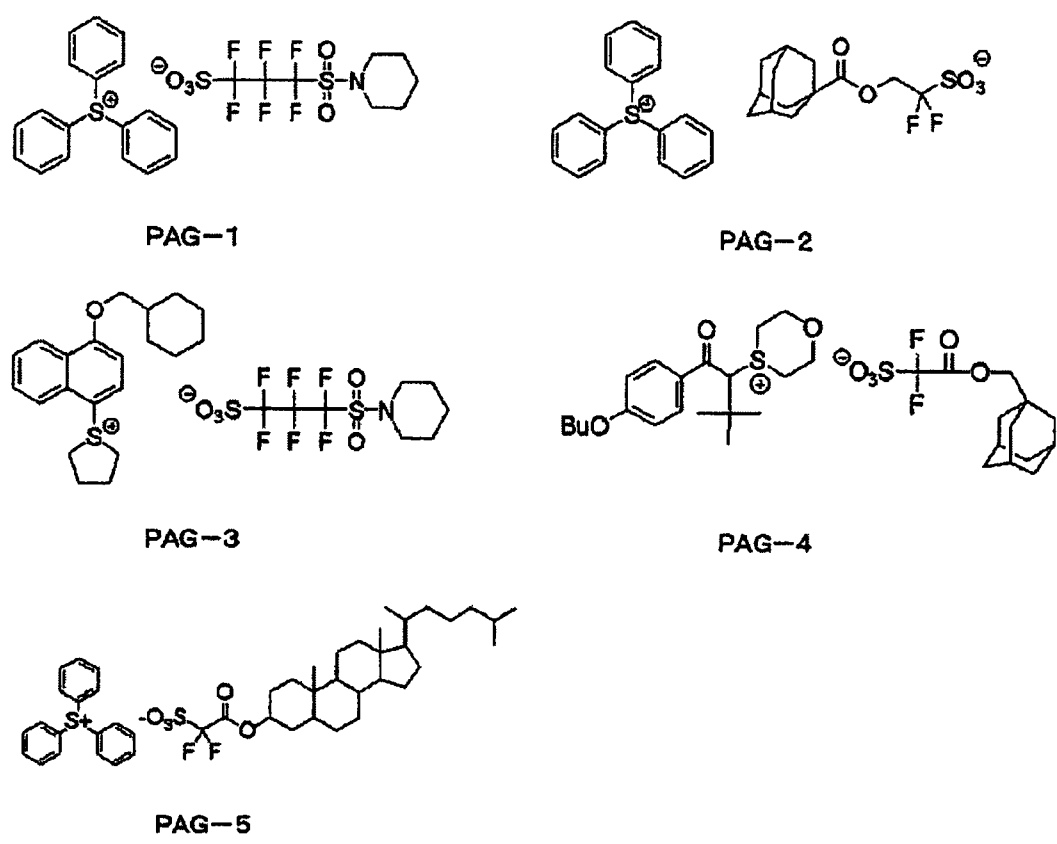
【0482】 [化 111]



【0483】 [酸產生劑]

以下表示酸產生劑的結構式。

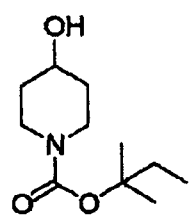
【0484】 [化 112]



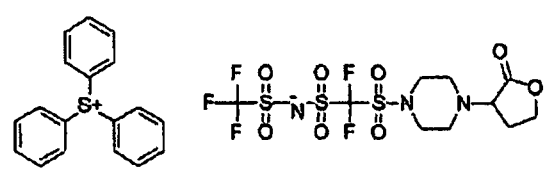
【0485】 [鹼性化合物]

以下表示鹼性化合物的結構式。

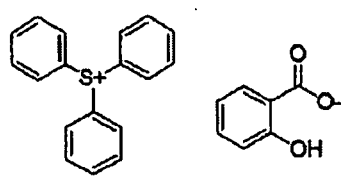
【0486】 [化 113]



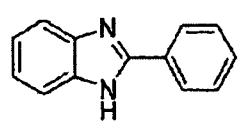
Q-1



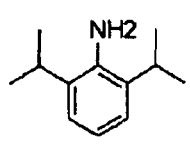
Q-2



Q-3



Q-4

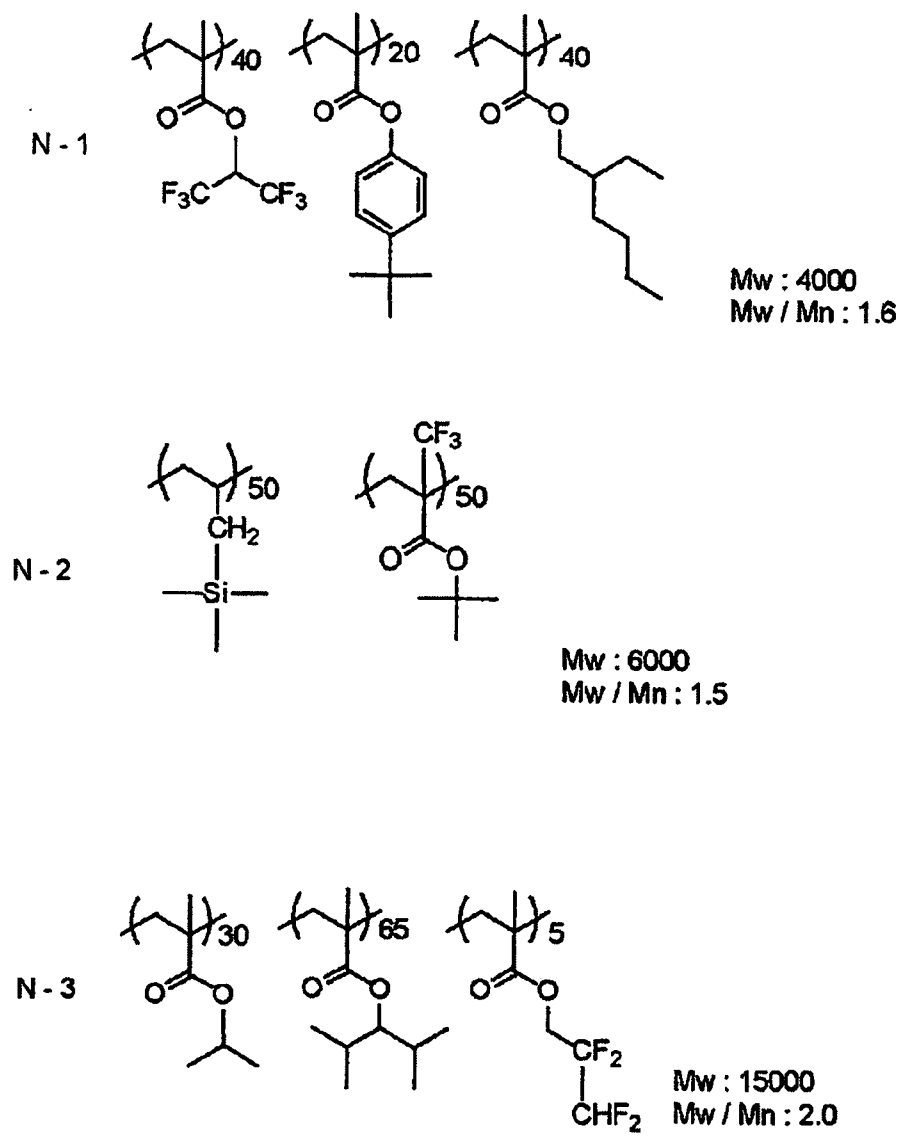


Q-5

【0487】 [疏水性樹脂]

以下表示實施例中所使用的疏水性樹脂的組成比（莫耳比）、重量平均分子量及分散度。

【0488】 [化 114]



【0489】 [界面活性劑]

- W-1：美佳法（Megafac）F176（迪愛生（股份）製造）（氟系）
- W-2：美佳法（Megafac）R08（迪愛生（股份）製造）（氟系及矽系）
- W-3：聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業（股份）製造）（矽系）
- W-4：波利佛斯（PolyFox）PF-6320（歐諾法製造）（氟系）

【0490】 [溶劑]

A1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

A2： γ -丁內酯

A3：環己酮

B1：丙二醇單甲醚（PGME）

B2：乳酸乙酯

B3：2-庚酮

B4：碳酸仲丙酯

【0491】 ·性能評價

[實施例 1～實施例 29、比較例 1 及比較例 2]

<被處理圖案的形成：乾式曝光>

藉由乾式曝光法來形成抗蝕劑圖案。

具體而言，首先，將有機抗反射膜 ARC29A（日產化學公司製造）塗佈於矽晶圓上，於 205℃ 下進行 60 秒烘烤，而形成膜厚為 78 nm 的抗反射膜。於該抗反射膜上塗佈所述抗蝕劑組成物，並於 100℃ 下進行 60 秒烘烤，而形成膜厚為 50 nm 的抗蝕劑膜。

【0492】 繼而，利用 ArF 準分子雷射掃描器（艾司莫耳（ASML）公司製造；PAS5500/1100，數值孔徑為 0.75，環形（Annular），外西格瑪（outer sigma）為 0.89，內西格瑪（inner sigma）為 0.65），並透過線寬為 80 nm 的 1：1 線與空間的遮罩對該抗蝕劑膜進行曝光。

【0493】 曝光後立即於加熱板上以 100℃ 加熱 60 秒後，冷卻至室溫為止。繼而，使用下述表 5 中所記載的顯影液覆液 30 秒來進行

顯影，關於表 5 中記載有淋洗液的例子，使用下述表 5 中所記載的淋洗液覆液 30 秒來進行淋洗。繼而，以 2000 rpm 的轉速使晶圓旋轉 30 秒，藉此獲得作為被處理圖案的線寬為 80 nm 的 1：1 線與空間圖案。

【0494】 <被處理圖案的形成：液浸曝光>

藉由液浸曝光法來形成抗蝕劑圖案。

具體而言，首先，將有機抗反射膜 ARC29SR（日產化學公司製造）塗佈於矽晶圓上，於 205℃ 下進行 60 秒烘烤，而形成膜厚為 91 nm 的抗反射膜。於該抗反射膜上塗佈所述抗蝕劑組成物，並於 100℃ 下進行 60 秒烘烤，而形成膜厚為 90 nm 的抗蝕劑膜。

【0495】 繼而，利用 ArF 準分子雷射液浸掃描器（艾司莫耳公司製造的 XT1700i，數值孔徑為 1.20，環形，外西格瑪為 0.940，內西格瑪為 0.740，XY 偏向），並透過 60 nm 的 1：1 線與空間圖案的 6%半色調遮罩對該抗蝕劑膜進行曝光。作為液浸液，使用超純水。其後，於 100℃ 下加熱 60 秒後，使用下述表 5 中所記載的顯影液覆液 30 秒來進行顯影，關於表 5 中記載有淋洗液的例子，使用下述表 5 中所記載的淋洗液覆液 30 秒來進行淋洗。繼而，以 2000 rpm 的轉速使晶圓旋轉 30 秒，藉此獲得作為被處理圖案的線寬為 60 nm 的 1：1 線與空間圖案。

【0496】 [實施例 30～實施例 63、比較例 3～比較例 6]

<被處理圖案的形成：乾式曝光/雙重顯影>

將有機抗反射膜 ARC29A（日產化學公司製造）塗佈於矽晶

圓上，於 205℃ 下進行 60 秒烘烤，而形成膜厚為 86 nm 的抗反射膜。於該抗反射膜上塗佈所述抗蝕劑組成物，並於 100℃ 下進行 60 秒烘烤，而形成膜厚為 50 nm 的抗蝕劑膜。

【0497】 繼而，利用 ArF 準分子雷射掃描器（艾司莫耳公司製造；PAS5500，數值孔徑為 0.75，環形，外西格瑪為 0.89，內西格瑪為 0.65），並透過線寬為 80 nm 的 1：1 線與空間的遮罩對該抗蝕劑膜進行曝光。

【0498】 其後，於加熱板上以 95℃ 加熱 60 秒後，冷卻至室溫為止。繼而，使用下述表 6 中所記載的第一顯影液覆液 20 秒來進行顯影，關於表 6 中記載有第一淋洗液的例子，使用下述表 6 中所記載的第一淋洗液覆液 30 秒來進行淋洗。

繼而，使用第二顯影液進行 20 秒顯影，關於表 6 中記載有第二淋洗液的例子，使用第二淋洗液進行淋洗後，以 4000 rpm 的轉速使晶圓旋轉 30 秒，藉此獲得作為被處理圖案的線寬為 40 nm 的 1：1 線與空間圖案的抗蝕劑圖案。

【0499】 <被處理圖案的形成：液浸曝光/雙重顯影>

將有機抗反射膜 ARC29A（日產化學公司製造）塗佈於矽晶圓上，於 205℃ 下進行 60 秒烘烤，而形成膜厚為 98 nm 的抗反射膜。於該抗反射膜上塗佈所述抗蝕劑組成物，並於 90℃ 下進行 60 秒烘烤，而形成膜厚為 50 nm 的抗蝕劑膜。

【0500】 繼而，利用 ArF 準分子雷射液浸掃描器（艾司莫耳公司製造的 XT1700i，數值孔徑為 1.20，四極（C-Quad），外西格瑪為

0.960，內西格瑪為 0.709，XY 偏向)，並透過線寬為 60 nm 的 1：1 線與空間圖案的 6%半色調遮罩對該抗蝕劑膜進行曝光。作為液浸液，使用超純水。其後，於 95℃ 下加熱 60 秒後，冷卻至室溫為止。繼而，使用下述表 6 中所記載的第一顯影液覆液 20 秒來進行顯影，關於表 6 中記載有第一淋洗液的例子，使用下述表 6 中所記載的第一淋洗液覆液 30 秒來進行淋洗。

繼而，使用第二顯影液進行 20 秒顯影，關於表 6 中記載有第二淋洗液的例子，使用第二淋洗液進行淋洗後，以 4000 rpm 的轉速使晶圓旋轉 30 秒，藉此獲得作為被處理圖案的線寬為 30 nm 的 1：1 線與空間圖案的抗蝕劑圖案。

【0501】 <收縮步驟>

將表 5 及表 6 中所記載的處理劑（收縮劑）塗佈於以所述方式獲得的各被處理圖案上，關於表 5 及表 6 中的處理劑烘烤溫度一欄中記載有溫度的例子，於該溫度下進行 90 秒烘烤而形成膜厚為 100 nm（將矽晶圓的表面作為基準面的膜厚）的處理劑膜（收縮劑膜）。其後，利用去除液覆液 20 秒來對處理劑膜進行清洗。繼而，以 2000 rpm 的轉速使晶圓旋轉 30 秒，藉此獲得經處理圖案。

【0502】 [表 5]

例子	抗蝕劑組 成物	顯影液	淋洗液	處理劑			處理劑烘烤溫 度	去除液	評價結果 A/F 乾式		評價結果 A/F 液浸	
				化合物 (x) (3.8 g)	分子量或 Mw	界面活性劑 (0.01 g)			收縮量 (nm)	LWR (nm)	收縮量 (nm)	LWR (nm)
實施例 1	Ar-07	乙酸丁酯	-	S-1	146	-	100C	乙酸丁酯	2.7	8.6	2.4	7.5
實施例 2	Ar-07	PGMEA	1-己醇	S-2	103	W-A	100C	PGMEA	2.2	8.7	1.9	7.6
實施例 3	Ar-07	環己酮	-	S-3	138	-	100C	環己酮	3.2	8.5	2.9	7.4
實施例 4	Ar-07	MAK	-	S-4	252	-	100C	MAK	3.2	8.5	2.9	7.4
實施例 5	Ar-07	EL	MIBC	S-5	419	-	100C	EL	3.2	8.5	2.9	7.4
實施例 6	Ar-07	乙酸丁酯	-	S-6	172	W-A	100C	乙酸丁酯	3.2	8.5	2.9	7.4
實施例 7	Ar-07	PGMEA	-	S-7	230	-	100C	PGMEA	2.7	8.6	2.4	7.5
實施例 8	Ar-07	環己酮	1-辛醇	S-8	159	-	100C	環己酮	2.2	8.7	1.9	7.6
實施例 9	Ar-07	MAK	-	S-9	15000	-	100C	MAK	10.2	7.7	9.9	6.6
比較例 1	Ar-07	乙酸丁酯	-	R-1	243	-	100C	乙酸丁酯	0.8	9.1	0.7	8.2
實施例 10	Ar-07	EL	-	S-10	1000	-	100C	EL	5.2	8.0	4.9	6.8
實施例 11	Ar-07	MAK	-	S-10	15000	-	100C	乙酸丁酯	10.2	7.7	9.9	6.6
實施例 12	Ar-07	PGMEA	-	S-10	60000	-	100C	MIBC	15.2	7.5	14.9	6.4
實施例 13	Ar-07	MAK	-	S-11	15000	-	100C	環己酮	10.2	7.8	9.9	6.7
實施例 14	Ar-07	MAK	-	S-12	15000	-	100C	MAK	10.2	7.8	9.9	6.7
實施例 15	Ar-07	癸烷	癸烷	S-13	15000	-	100C	EL	10.2	7.8	9.9	6.7
實施例 16	Ar-07	乙酸丁酯	癸烷	S-12/S-13 (質量比 50/50)	15000	-	100C	EL	10.3	7.7	10.0	6.6
實施例 17	Ar-07	乙酸丁酯	癸烷	S-13	15000	-	無	EL	8.6	8.2	7.9	7.0
實施例 18	Ar-01	乙酸丁酯	-	S-13	15000	-	100C	乙酸丁酯	10.3	7.8	10.0	6.7
實施例 19	Ar-02	PGMEA	-	S-11	15000	-	100C	乙酸丁酯	10.2	7.8	9.9	6.7
實施例 20	Ar-03	環己酮	-	S-12	15000	W-A	100C	乙酸丁酯	10.1	7.8	10.1	6.7
實施例 21	Ar-04	MAK	-	S-13	15000	-	100C	乙酸丁酯	10.2	7.8	9.9	6.7
實施例 22	Ar-05	EL	-	S-11	15000	-	100C	乙酸丁酯	10.2	7.8	10.0	6.7
實施例 23	Ar-06	乙酸丁酯	-	S-12	15000	W-A	100C	乙酸丁酯	10.1	7.8	9.9	6.7
實施例 24	Ar-08	PGMEA	-	S-13	15000	-	100C	乙酸丁酯	10.2	7.8	10.1	6.7
實施例 25	Ar-09	環己酮	-	S-11	15000	-	100C	乙酸丁酯	10.2	7.8	9.9	6.7
實施例 26	Ar-10	MAK	-	S-12	15000	W-A	100C	乙酸丁酯	10.1	7.8	10.0	6.7
實施例 27	Ar-11	EL	-	S-13	15000	-	100C	乙酸丁酯	10.2	7.8	9.9	6.7
實施例 28	Ar-12	MAK	-	S-11	15000	-	100C	乙酸丁酯	10.2	7.8	10.1	6.7
實施例 29	Ar-13	EL	-	S-12	15000	W-A	100C	乙酸丁酯	10.2	7.8	9.9	6.7
比較例 2	Ar-07	乙酸丁酯	-	R-2	20000	-	100C	乙酸丁酯	4.5	8.9	4.2	8.0

【0503】[表 6]

例子	抗蝕劑組成物	第一顯影液	第一淋洗液	第二顯影液	第二淋洗液	處理劑				處理劑烘烤溫度	去除液	評價結果			
						化合物 (x) (3.8 g)	分子量或 Mw	界面活性劑 (0.01 g)	溶劑 (98.2 g)			ArF 乾式雙重顯影		ArF 浸沒雙重顯影	
												收縮量 (nm)	LWR (nm)	收縮量 (nm)	LWR (nm)
實施例 30	Ar-07	TMAH	水	乙酸丁酯	-	S-1	146	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	2.1	10.9	2.0	8.6
實施例 31	Ar-07	TMAH	水	PGMEA	1-己醇	S-2	103	W-A	1-丁醇	100C	PGMEA	1.6	11.0	1.5	8.7
實施例 32	Ar-07	TMAH	水	環己酮	-	S-3	138	-	二異戊烯	100C	環己酮	2.6	10.8	2.5	8.5
實施例 33	Ar-07	TMAH	水	MAK	-	S-4	252	-	茴香醛	100C	MAK	2.6	10.8	2.5	8.5
實施例 34	Ar-07	TMAH	水	EL	MIBC	S-5	418	-	MIBC	100C	EL	2.6	10.8	2.5	8.5
實施例 35	Ar-07	TMAH	水	乙酸丁酯	-	S-6	172	W-A	水/1-丁醇 (質量比 30/70)	100C	乙酸丁酯	2.6	10.8	2.5	8.5
實施例 36	Ar-07	TMAH	水	PGMEA	-	S-7	230	-	MIBC	100C	PGMEA	2.1	10.9	2.0	8.6
實施例 37	Ar-07	TMAH	水	環己酮	1-辛醇	S-8	159	-	MIBC	100C	環己酮	1.6	11.0	1.5	8.7
實施例 38	Ar-07	TMAH	水	MAK	-	S-9	15000	-	水/1-丁醇 (質量比 60/40)	100C	MAK	9.6	10.0	9.5	7.7
比較例 3	Ar-07	TMAH	水	乙酸丁酯	-	R-1	243	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	0.3	13.2	0.3	10.1
實施例 39	Ar-07	TMAH	水	EL	-	S-10	1000	-	MIBC	100C	EL	4.6	10.2	4.5	7.9
實施例 40	Ar-07	TMAH	水	MAK	-	S-10	15000	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.0	9.5	7.7
實施例 41	Ar-07	TMAH	水	PGMEA	-	S-10	60000	-	MIBC	100C	MIBC	14.6	9.8	14.5	7.5
實施例 42	Ar-07	TMAH	水	MAK	-	S-11	15000	-	二異戊烯	100C	環己酮	9.6	10.1	9.5	7.6
實施例 43	Ar-07	TMAH	水	MAK	-	S-12	15000	-	水/1-丁醇 (質量比 60/40)	100C	MAK	9.6	10.1	9.5	7.8
實施例 44	Ar-07	TMAH	水	乙酸丁酯	癸烷	S-13	15000	-	MIBC	100C	EL	9.6	10.1	9.5	7.8
實施例 45	Ar-07	TMAH	水	乙酸丁酯	癸烷	S-12/S-13 (質量比 50/50)	15000	-	MIBC	100C	EL	9.7	10.0	9.6	7.7
實施例 46	Ar-07	TMAH	水	乙酸丁酯	癸烷	S-13	15000	-	MIBC	無	EL	7.6	10.4	8.6	8.1
實施例 47	Ar-01	TMAH	水	乙酸丁酯	-	S-13	15000	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.0	9.5	7.7
實施例 48	Ar-02	TMAH	水	PGMEA	-	S-11	15000	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.1	9.5	7.8
實施例 49	Ar-03	TMAH	水	環己酮	-	S-12	15000	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.1	9.5	7.9
實施例 50	Ar-04	TMAH	水	MAK	-	S-13	15000	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.2	9.5	7.8
實施例 51	Ar-05	TMAH	水	EL	-	S-11	15000	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.0	9.5	7.7
實施例 52	Ar-06	TMAH	水	乙酸丁酯	-	S-12	15000	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.1	9.5	7.8
實施例 53	Ar-08	TMAH	水	PGMEA	-	S-13	15000	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.1	9.5	7.9
實施例 54	Ar-09	TMAH	水	環己酮	-	S-11	15000	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.0	9.5	7.8
實施例 55	Ar-10	TMAH	水	MAK	-	S-12	15000	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.1	9.5	7.8
實施例 56	Ar-11	TMAH	水	EL	-	S-13	15000	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.0	9.5	7.8
實施例 57	Ar-12	TMAH	水	MAK	-	S-11	15000	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.1	9.5	7.7
實施例 58	Ar-13	TMAH	水	EL	-	S-12	15000	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.1	9.5	7.8
實施例 59	Ar-13	TMAH	水	EL	-	S-12	15000	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	9.6	10.1	9.5	7.8
比較例 4	Ar-07	TMAH	水	乙酸丁酯	-	R-2	20000	-	MIBC	100C	乙酸丁酯	4.2	12.2	4.4	8.9
實施例 60	Ar-07	有機溶劑 A	-	TMAH	水	S-1	146	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	2.5	12.2	2.4	9.9
比較例 5	Ar-07	有機溶劑 A	-	TMAH	水	R-1	243	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	0.4	15.5	0.3	13.2
實施例 61	Ar-07	有機溶劑 A	癸烷	TMAH	水	S-10	15000	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	8.8	10.5	8.7	8.8
實施例 62	Ar-07	有機溶劑 A	1-辛醇	TMAH	水	S-10	60000	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	15.5	9.9	15.6	8.0
實施例 63	Ar-07	有機溶劑 A	-	TMAH	水	S-11	15000	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	8.9	10.2	9.1	8.9
比較例 6	Ar-07	有機溶劑 A	-	TMAH	水	R-2	20000	W-A	MIBC	100C	乙酸丁酯	4.4	14.5	4.2	8.9

【0504】 於所述表 5 及表 6 的處理劑烘烤溫度中，例如「100C」是指 100℃的加熱。

【0505】 所述表 5 及表 6 中的略號等如下所述。

【0506】 PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

MAK：甲基戊基酮

EL：乳酸乙酯

MIBC：4-甲基-2-戊醇

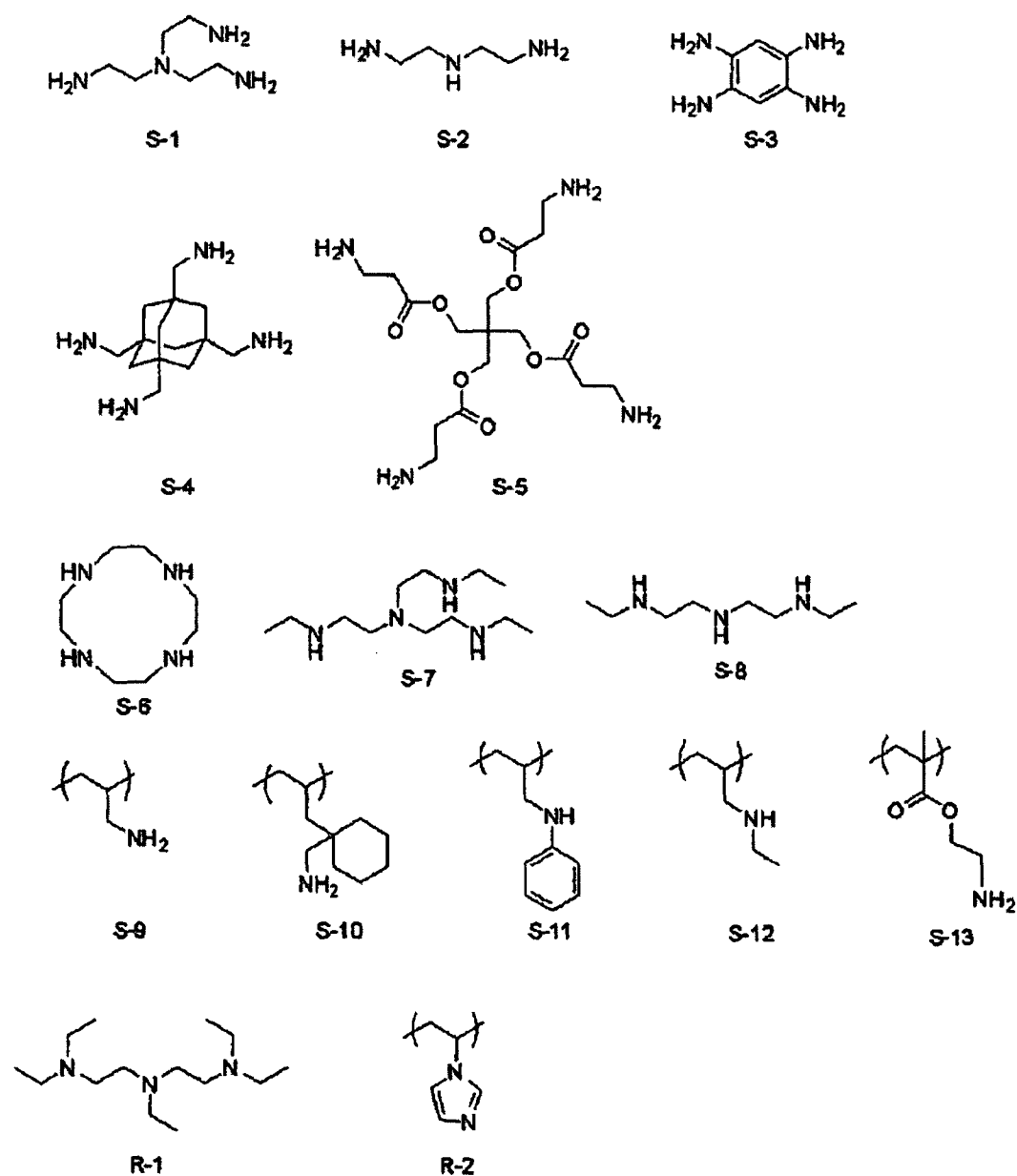
TMAH：2.38 質量%氫氧化四甲基銨水溶液

有機溶劑 A：於乙酸丁酯中，相對於乙酸丁酯的量混合 2 質量%的化合物 S-1 而成的溶劑

W-A：沙福隆（Surflon）S-111（旭硝子（股份）製造）

【0507】 [化合物（x）等]

【0508】 [化 115]



【0509】 <評價方法>

・收縮量的評價方法

使用測長掃描型電子顯微鏡（日立公司製造的 S9380II），對被處理圖案中的空間寬度與經處理圖案中的空間寬度進行測定，並算出空間寬度的差，將該差設為收縮量（nm）。值越大，表示空間寬度的縮小效果越高（即，圖案的微細化優異），且表示性能越良好。

【0510】 線寬粗糙度 (LWR) 的評價方法

藉由如下方式來測定線寬粗糙度：使用測長掃描型電子顯微鏡（掃描型電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM），日立製作所（股份）S-9380II），對所獲得的經處理圖案進行觀察，於空間圖案的長度方向 2 μm 的範圍內等間隔地測定 50 個點的線寬，並根據其標準偏差算出 3σ 。值越小，表示性能越良好。

【0511】 根據所述表中所示的結果，可知當欲藉由實施收縮步驟來形成具有超微細的空間寬度（例如 60 nm 以下）的線與空間圖案時，與比較例相比，進行了本發明的圖案形成方法的實施例的收縮量大、且經處理圖案中的 LWR 小。

另外，可知使用 M_w 為 10000 以上的樹脂作為化合物（x）的實施例的評價結果更優異，使用 M_w 為 50000 以上的樹脂作為化合物（x）的實施例的評價結果進而更優異。

【0512】 [實施例 64～實施例 67]**< 抗蝕劑組成物的製備 >**

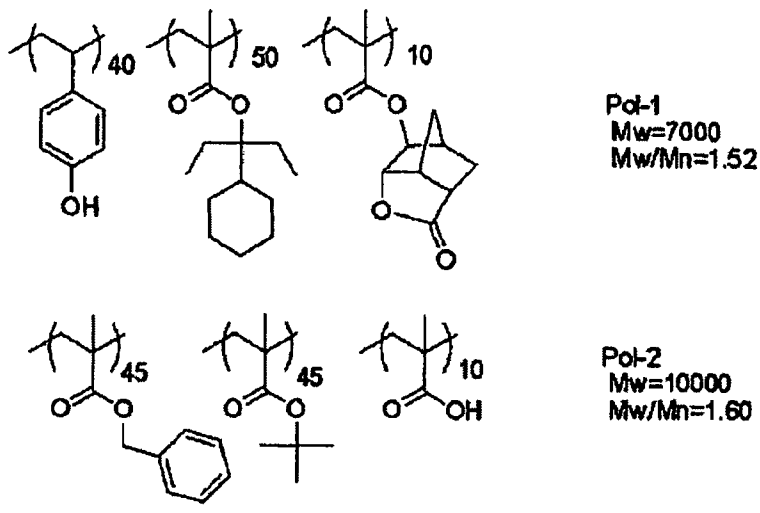
以固體成分計變成 1.6 質量%的方式，使下述表 7 中所示的成分溶解於該表中所示的溶劑中，並利用具有 0.05 μm 的孔徑的聚乙烯過濾器對各者進行過濾，而製備表 7 中所示的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（化學增幅型抗蝕劑組成物）。

【0513】 [表 7]

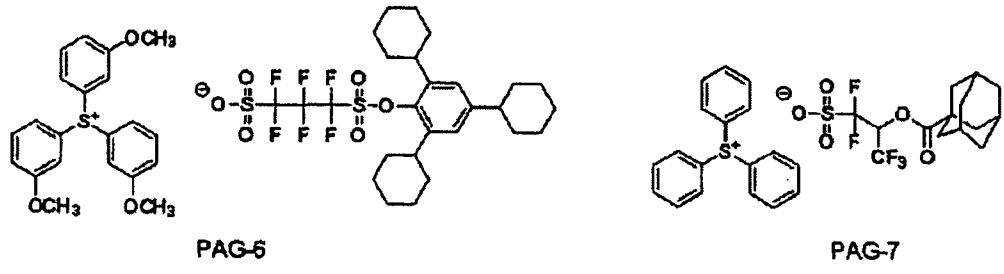
抗蝕劑組成物	樹脂 (A)	質量/g	PAG	質量/g	鹼性化合物	質量/g	界面活性劑	質量/g	溶劑	質量比率
E-1	Pol-1	10	PAG-6	3.00	Q-6	0.90	W-1	0.003	A1/B1	60/40
E-2	Pol-2	10	PAG-7	3.00	Q-7	0.90	W-1	0.003	A1/B1	60/40

【0514】 關於表 7 中的略號，以上未記述者如下所述。樹脂 Pol-1 及樹脂 Pol-2 的重複單元的組成比由莫耳比表示。

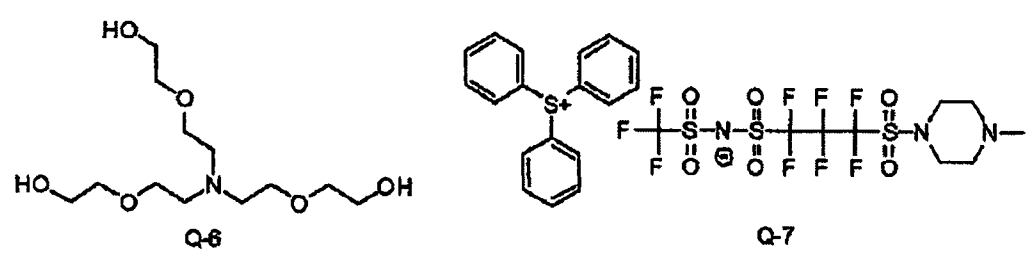
【0515】 [化 116]



【0516】 [化 117]



【0517】 [化 118]



【0518】 <實施例 64>

於所述實施例 1 中，將抗蝕劑組成物變成所述抗蝕劑組成物 E-1，並將曝光源變成 EUV 光（極紫外線），除此以外，可依據實施例 1 進行評價，並進行圖案處理。

<實施例 65>

於所述實施例 23 中，將抗蝕劑組成物變成所述抗蝕劑組成物 E-1，並將曝光源變成 EUV 光（極紫外線），除此以外，可依據實施例 1 進行評價，並進行圖案處理。

<實施例 66>

於所述實施例 1 中，將抗蝕劑組成物變成所述抗蝕劑組成物 E-2，並將曝光源變成 EUV 光（極紫外線），除此以外，可依據實施例 1 進行評價，並進行圖案處理。

<實施例 67>

於所述實施例 23 中，將抗蝕劑組成物變成所述抗蝕劑組成物 E-2，並將曝光源變成 EUV 光（極紫外線），除此以外，可依據實施例 1 進行評價，並進行圖案處理。

<實施例 68>

於所述實施例 1 的<被處理圖案的形成：液浸曝光>中，形成膜厚為 90 nm 的抗蝕劑膜後，進而使用日本專利特開 2013-61647 號公報的實施列表 3 的組成物 OC-5，於抗蝕劑膜上形成頂塗膜，除此以外，以與實施例 1 相同的方式形成被處理圖案，並進行其後的收縮步驟。於該實施例中，亦可進行圖案形成。

[產業上之可利用性]

【0519】 藉由本發明，可提供一種圖案形成方法及用於其的處理劑、以及電子元件的製造方法，該圖案形成方法藉由使處理劑作用於圖案（實施所謂的收縮步驟）來謀求圖案的微細化，因所述圖案的微細化優異，而可確實地形成具有超微細的空間寬度（例如 60 nm 以下）的線與空間圖案，且可於應用收縮步驟後的粗糙度性能優異的狀態下形成該線與空間圖案。

【0520】 雖然詳細地且參照特定的實施形態對本發明進行了說明，但對於本領域從業人員而言明確的是，可不脫離本發明的精神與範圍而施加各種變更或修正。

本申請是基於 2013 年 9 月 13 日申請的日本專利申請（日本專利特願 2013-190735）者，其內容可作為參照而被編入至本申請中。

【符號說明】

【0521】

無

申請專利範圍

1. 一種圖案形成方法，其包括：

(1) 使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂；

(2) 藉由光化射線或放射線來對所述膜進行曝光的步驟；

(3) 使用包含有機溶劑的顯影液對所述膜進行顯影而形成被處理圖案的步驟；以及

(4) 使含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物 (x) 的處理劑作用於所述被處理圖案，而獲得經處理圖案的步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的圖案形成方法，其中相對於所述處理劑的總量，所述處理劑含有 30 質量%以上的有機溶劑。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的圖案形成方法，其中所述處理劑所含有的有機溶劑為醇系溶劑或醚系溶劑。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案形成方法，其中所述化合物 (x) 為具有由下式 (1) 所表示的部分結構作為所述一級胺基或所述二級胺基的化合物，



上式中，R 表示氫原子、可含有雜原子的脂肪族烴基、或可

含有雜原子的芳香族烴基，-表示結合鍵。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案形成方法，其中所述化合物 (x) 爲樹脂。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述的圖案形成方法，其中所述樹脂爲相對於所述樹脂的所有重複單元，含有 30 莫耳%以上的具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的重複單元的樹脂。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案形成方法，其中於所述步驟 (4) 前，進而包含 (3') 利用鹼性顯影液的顯影步驟。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案形成方法，其中於所述步驟 (4) 後，包含 (5) 使可溶解所述化合物 (x) 的去除液接觸所述經處理圖案的步驟。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述的圖案形成方法，其中所述去除液包含有機溶劑。

10. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案形成方法，其中所述步驟 (2) 中的曝光爲利用波長 250 nm 以下的光或電子束的曝光。

11. 一種電子元件的製造方法，其包括如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的圖案形成方法。

12. 一種處理劑，其包括具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物 (x)，對藉由如下的圖案形成方法所獲得的所述被處理圖案進行處理，所述圖案形成方法包括：(1) 使用感光化射線

性或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂；(2) 藉由光化射線或放射線來對所述膜進行曝光的步驟；以及(3) 使用包含有機溶劑的顯影液對所述膜進行顯影而形成被處理圖案的步驟。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述的處理劑，其中相對於所述處理劑的總量，含有 30 質量%以上的有機溶劑。

發明摘要

※ 申請案號：103/31255

※ 申請日：103 年 9 月 11 日

※IPC 分類：

G3F7/32
2604
H1L21/00

2006.011

2006.011

2006.011

【發明名稱】圖案形成方法、電子元件的製造方法及處理劑

PATTERN FORMING METHOD, ELECTRONIC DEVICE
MANUFACTURING METHOD, AND TREATING AGENT

【中文】

本發明提供一種圖案形成方法及用於其的處理劑、以及使用圖案形成方法的電子元件的製造方法，圖案形成方法包括：(1) 使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂；(2) 藉由光化射線或放射線來對膜進行曝光的步驟；(3) 使用包含有機溶劑的顯影液對膜進行顯影而形成被處理圖案的步驟；(4) 使含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物(x)的處理劑作用於被處理圖案，而獲得經處理圖案的步驟。

【英文】

A pattern forming method, a treating agent used in the method, and an electronic device manufacturing method using the pattern forming method are provided. The pattern forming method includes: (1) a process of forming a film by using an actinic-ray or radiation-sensitive resin composition, wherein the actinic-ray or radiation-sensitive resin composition includes a resin which has an increased polarity due to an action of acid and a decreased solubility to the developer having an organic solvent; (2) a process of exposing the film by actinic-ray or radiation; (3) a process of developing the film by the developer having an organic solvent to form a pattern being treated; and (4) a process of obtaining a treated pattern by a treating agent including a compound (x) having at least one of a primary amino group and a secondary amino group acting on the pattern being treated.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 圖案形成方法、電子元件的製造方法及處理劑

PATTERN FORMING METHOD, ELECTRONIC DEVICE
MANUFACTURING METHOD, AND TREATING AGENT

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可應用於積體電路 (Integrated Circuit, IC) 等的半導體製造步驟，液晶、感熱頭 (thermal head) 等的電路基板的製造，以及其他感光蝕刻加工 (photofabrication) 的微影步驟的圖案形成方法及用於其的處理劑、以及電子元件的製造方法。尤其，本發明是有關於一種適合於利用將波長為 300 nm 以下的遠紫外線光作為光源的 ArF 曝光裝置的曝光的圖案形成方法及用於其的處理劑、以及電子元件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 自 KrF 準分子雷射 (248 nm) 用抗蝕劑以後，為了彌補由光吸收所引起的感度下降，而使用利用化學增幅的圖案形成方法。例如，於正型的化學增幅法中，首先，曝光部中所含有的光酸產生劑藉由光照射而分解並產生酸。然後，於曝光後的烘烤 (PEB: Post Exposure Bake) 過程等中，藉由所產生的酸的觸媒作用而使感光性組成物中所含有的鹼不溶性的基變化成鹼可溶性的基。其後，例如使用鹼性溶液進行顯影。藉此，將曝光部去除，而獲得所期望的圖案。

化優異，而可確實地形成具有超微細的空間寬度（例如 60 nm 以下）的線與空間圖案，且可於應用收縮步驟後的粗糙度性能優異的狀態下形成該線與空間圖案，雖然其理由並不明確，但例如如下般進行推斷。

【0013】 例如，當作用於被處理圖案的處理劑為具有三級胺基的化合物時，圖案中的樹脂所具有的極性基（具體而言，因酸的作用而產生的極性基）與所述化合物的三級胺基進行反應，而形成離子鍵。

相對於此，本發明中的處理劑如上所述，含有具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物（x）。因此，圖案中的樹脂所具有的極性基與所述化合物的一級胺基及二級胺基的至少任一者進行反應，藉此可形成比離子鍵更牢固的共價鍵。藉此，可認為可使本發明中的處理劑確實地與被處理圖案結合，其結果，收縮步驟中的圖案的微細化變得優異（換言之，圖案的厚壁化變得充分），藉此可確實地形成具有超微細的空間寬度（例如 60 nm 以下）的線與空間圖案。

另外，如上所述，可認為因可使本發明中的處理劑確實地與被處理圖案結合，故應用收縮步驟後的粗糙度性能亦優異。

【0014】 以下，對本發明的圖案形成方法中所包含的各步驟進行詳細說明。

【0015】 （1）使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物來形成膜的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有因

酸的作用而導致極性增大、且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減小的樹脂

步驟（1）中的膜為由步驟（1）中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物所形成者，更具體而言，較佳為藉由將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物塗佈於基材上所形成的膜。於本發明的圖案形成方法中，利用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物於基板上形成膜的步驟可藉由通常為人所知的方法來進行。

【0016】 於本發明中，形成膜的基板並無特別限定，可使用矽、SiN、SiO₂ 或 SiN 等無機基板，旋塗玻璃（Spin On Glass，SOG）等塗佈系無機基板等，IC 等的半導體製造步驟，液晶、感熱頭等的電路基板的製造步驟，以及其他感光蝕刻加工的微影步驟中通常所使用的基板。進而，視需要亦可將有機抗反射膜形成於膜與基板之間。

【0017】 於製膜後、曝光步驟前，包含前加熱步驟（預烘烤（Prebake，PB））亦較佳。此處，本發明的圖案形成方法可包含多次前加熱步驟。

另外，於曝光步驟後、且於顯影步驟前，包含曝光後加熱步驟（曝光後烘烤（Post Exposure Bake，PEB））亦較佳。此處，本發明的圖案形成方法可包含多次曝光後加熱步驟。

較佳為於加熱溫度均為 70℃～130℃ 下進行 PB、PEB，更佳為於 80℃～120℃ 下進行。

加熱時間較佳為 30 秒～300 秒，更佳為 30 秒～180 秒，進而

用重水 (D_2O) 來代替水。

【0024】 於溫度 $23\pm 3^{\circ}C$ 、濕度 $45\pm 5\%$ 下，使用本發明中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物所形成的感光化射線性或感放射線性膜的後退接觸角為 70° 以上，適合於經由液浸介質進行曝光的情況，感光化射線性或感放射線性膜的後退接觸角較佳為 75° 以上，更佳為 $75^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 。

【0025】 若所述後退接觸角過小，則無法適宜地用於經由液浸介質進行曝光的情況，且無法充分地發揮減少水痕（水印）缺陷的效果。為了實現較佳的後退接觸角，較佳為於所述感光化射線性或感放射線性組成物中含有後述的疏水性樹脂（HR）。或者，亦可於感光化射線性或感放射線性膜上形成由疏水性的樹脂組成物所形成的塗佈層（所謂的「頂塗層（top-coat）」），藉此提昇後退接觸角。可應用的頂塗層並無特別限定，可適宜使用本技術領域中公知者。另外，亦可考慮應用如日本專利特開 2013-61647 號公報，特別是其實施例表 3 的 OC-5～OC-11 中所記載的不僅含有樹脂，亦含有鹼性化合物（淬滅劑（quencher））的頂塗層，對圖案的形狀調整等賦予輔助的功能。

【0026】 於液浸曝光步驟中，需要液浸液追隨使曝光頭高速地於晶圓上進行掃描並形成曝光圖案的動作而於晶圓上移動，因此動態狀態下的液浸液對於感光化射線性或感放射線性膜的接觸角變得重要，而對抗蝕劑要求液滴不會殘存、且追隨曝光頭的高速的掃描的性能。

【0027】 本發明的圖案形成方法可包含多次步驟（2）。

【0028】 （3）使用包含有機溶劑的顯影液（以下，亦稱為「有機系顯影液」）對膜進行顯影而形成被處理圖案的步驟

藉由所述步驟（3）而形成負型的圖案。

作為有機系顯影液，可使用酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑等極性溶劑及烴系溶劑。

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、二丙酮基醇、乙醯卡必醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮、碳酸仲丙酯等。

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（pentyl acetate）、乙酸異戊酯、乙酸戊酯（amyl acetate）、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、乳酸丙酯等。

作為醇系溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇等醇，或乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等二醇系溶劑，或乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、

二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、甲氧基甲基丁醇等二醇醚系溶劑等。

作為醚系溶劑，例如除所述二醇醚系溶劑以外，可列舉二噁烷、四氫呋喃等。

作為醯胺系溶劑，例如可使用：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷醯三胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。

● **【0029】** 作為烴系溶劑，例如可列舉：甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑，戊烷、己烷、辛烷、癸烷等脂肪族烴系溶劑。

尤其，有機系顯影液較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑所組成的群組中的至少 1 種有機溶劑的顯影液，特佳為含有作為酯系溶劑的乙酸丁酯或作為酮系溶劑的甲基戊基酮（2-庚酮）的顯影液。

● **【0030】** 溶劑可混合多種，亦可與所述以外的溶劑或水混合來使用。其中，為了充分地取得本發明的效果，較佳為顯影液整體的含水率未滿 10 質量%，更佳為實質上不含水分。

即，相對於顯影液的總量，有機溶劑相對於有機系顯影液的使用量較佳為 90 質量%以上、100 質量%以下，更佳為 95 質量%以上、100 質量%以下。

【0031】 有機系顯影液的蒸氣壓於 20℃ 下較佳為 5 kPa 以下，更佳為 3 kPa 以下，特佳為 2 kPa 以下。藉由將有機系顯影液的蒸氣壓設為 5 kPa 以下，顯影液於基板上或顯影杯內的蒸發得到抑制，

晶圓面內的溫度均一性提昇，結果晶圓面內的尺寸均一性變佳。

【0032】 於有機系顯影液中，視需要可添加適量的界面活性劑。

界面活性劑並無特別限定，例如可使用離子性或非離子性的氟系界面活性劑及/或矽系界面活性劑等。作為該些氟系界面活性劑及/或矽系界面活性劑，例如可列舉日本專利特開昭 62-36663 號公報、日本專利特開昭 61-226746 號公報、日本專利特開昭 61-226745 號公報、日本專利特開昭 62-170950 號公報、日本專利特開昭 63-34540 號公報、日本專利特開平 7-230165 號公報、日本專利特開平 8-62834 號公報、日本專利特開平 9-54432 號公報、日本專利特開平 9-5988 號公報、美國專利第 5405720 號說明書、美國專利第 5360692 號說明書、美國專利第 5529881 號說明書、美國專利第 5296330 號說明書、美國專利第 5436098 號說明書、美國專利第 5576143 號說明書、美國專利第 5294511 號說明書、美國專利第 5824451 號說明書中記載的界面活性劑，較佳為非離子性的界面活性劑。非離子性的界面活性劑並無特別限定，但更佳為使用氟系界面活性劑或矽系界面活性劑。

相對於顯影液的總量，界面活性劑的使用量通常為 0.001 質量%～5 質量%，較佳為 0.005 質量%～2 質量%，更佳為 0.01 質量%～0.5 質量%。

【0033】 另外，於有機系顯影液中，視需要亦可含有鹼性化合物。作為鹼性化合物的例子，有含氮鹼性化合物，例如可列舉日本專利特開 2013-11833 號公報的特別是[0021]～[0063]中所記載

啖環、三嗪環、苯并異喹啉環、噻唑環、噻二嗪環、氮呋環、吡辛因環 (azocine ring)、異噻唑環、異噁唑環及苯并噻唑環。

另外，作為雜環式烴基，例如亦可列舉後述的樹脂 (A) 中所例示的具備內酯結構的基等。

【0063】 於本發明中，二級胺基亦包括吡咯啉基、哌啉基、哌嗪基、六氫三嗪並基等環狀二級胺基 (其中，關於吡咯啉基，N-吡咯啉基的情況除外；關於哌啉基，N-哌啉基的情況除外)。

【0064】 化合物 (x) 可為低分子化合物的形態，亦可為樹脂的形態。

【0065】 以下，首先對低分子化合物的形態 (以下，亦將該形態中的化合物 (x) 稱為低分子化合物 (x)) 進行詳述。

【0066】 [低分子化合物]

低分子化合物典型的是分子量為 900 以下的化合物，更佳為分子量為 700 以下的低分子化合物，進而更佳為分子量為 500 以下的低分子化合物。此處，本發明中的低分子化合物是並非所謂的聚合物或寡聚物而為分子量為 2000 以下 (更佳為 1500 以下，進而更佳為 900 以下) 的具有固定的分子量的化合物 (實質上不具有分子量分佈的化合物)，其可藉由使用起始劑並使具有不飽和鍵的化合物 (所謂的聚合性單體) 的不飽和鍵開裂，且使鍵連鎖式地成長而獲得。再者，分子量通常為 100 以上。

【0067】 低分子化合物 (x) 較佳為具有 2 個以上的一級胺基及二級胺基的至少任一者的化合物，更佳為具有 3 個以上的一級胺

【0075】 n 價的有機基可具有取代基，其種類並無特別限定，可列舉烷基、烷氧基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、烯基、烯氧基、烯基羰基、烯基羰氧基、烯氧基羰基、炔基、伸炔氧基、伸炔基羰基、伸炔基羰氧基、伸炔氧基羰基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷基羰基、芳烷基羰氧基、芳烷氧基羰基、羥基、醯胺基、羧基、氰基、氟原子等作為例子。

【0076】 B 表示單鍵、伸烷基、伸環烷基、或芳香族基，該伸烷基、該伸環烷基、及芳香族基可具有取代基。此處，伸烷基、伸環烷基、及芳香族基的說明與所述相同。

其中， A 、 B 不會均為單鍵。

【0077】 R_z 表示氫原子、可含有雜原子的脂肪族烴基、或可含有雜原子的芳香族烴基。

作為脂肪族烴基，例如可列舉：烷基、烯基、炔基等。脂肪族烴基中所含有的碳數並無特別限制，但就本發明的效果更優異的觀點而言，較佳為 1~20，更佳為 1~10。

作為芳香族烴基，例如可列舉：苯基、萘基等。

脂肪族烴基及芳香族烴基中亦可含有雜原子。雜原子的定義及適宜形態與所述式(1)中所說明的雜原子的定義及適宜形態相同。

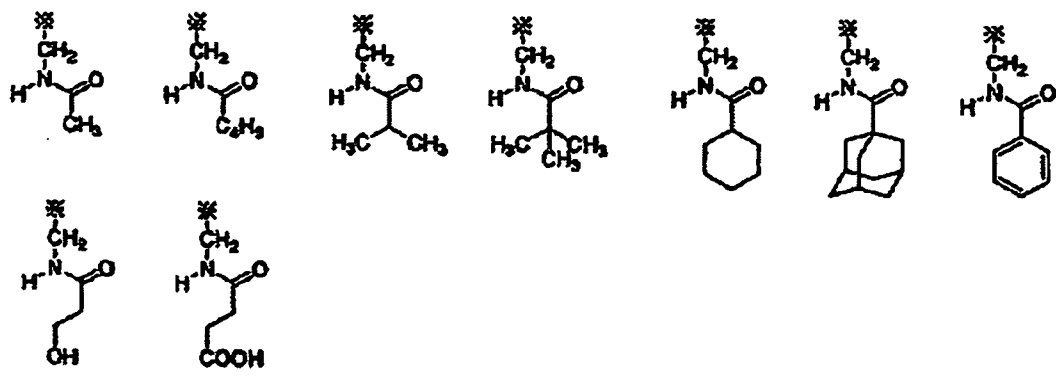
另外，脂肪族烴基及芳香族烴基中亦可含有取代基（例如羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基、側氧基等官能基，烷氧基，鹵素原子）。

再者，由所述式（2）所表示的化合物較佳為具有 3 個以上的氮原子。於該形態中，當 n 為 2 時，於 A 中含有至少一個氮原子。所謂於 A 中含有氮原子，例如於 A 中含有選自由以所述式（1B）所表示的基、 $-NH-$ 、及 $-NR_w-$ 所組成的群組中的至少一個。

【0079】 [化 3]



【0085】 [化 7]

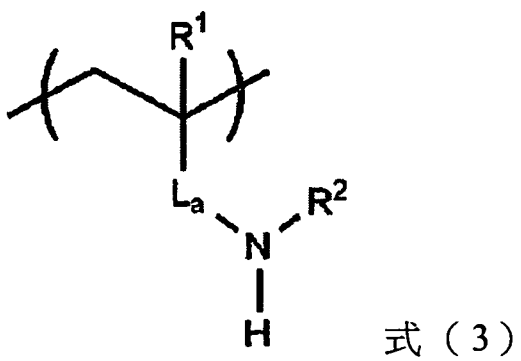


【0086】 作為具有所述胺基的聚合物，例如可列舉：聚烯丙基胺、聚乙烯亞胺、聚乙烷基咪唑、聚三唑、聚吡啶、聚噻吩、聚苯并咪唑等。

【0087】 樹脂（x）較佳為具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的重複單元。

作為具有一級胺基及二級胺基的至少任一者的重複單元，可適宜地列舉由下式（3）所表示的重複單元。

【0088】 [化 8]



【0089】 式（3）中，R¹表示氫原子或烷基。

R²表示氫原子、可含有雜原子的烷基、可含有雜原子的環烷

基、或可含有雜原子的芳香族基。

L_a 表示二價的連結基。

【0090】 作為 R^1 的烷基中所含有的碳原子的數量並無特別限制，但就本發明的效果更優異的觀點而言，較佳為 1 個～4 個，更佳為 1 個～2 個。

作為 R^2 的烷基及環烷基中所含有的碳數並無特別限制，但較佳為 1～20，更佳為 1～10。

作為 R^2 的芳香族基可列舉：芳香族烴基或芳香族雜環基等。

所述烷基、環烷基、芳香族基中亦可含有雜原子。雜原子的定義及適宜形態與所述式 (1) 中所說明的雜原子的定義及適宜形態相同。

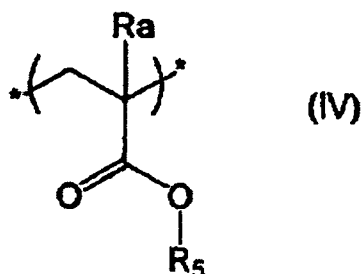
另外，所述烷基、環烷基、芳香族基中亦可含有取代基（例如羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基、側氧基等官能基，烷氧基，鹵素原子）。

【0091】 作為表示 L_a 的二價的連結基，可列舉：經取代或未經取代的二價的脂肪族烴基（較佳為碳數為 1～8。例如亞甲基、伸乙基、伸丙基等伸烷基）、經取代或未經取代的二價的芳香族烴基（較佳為碳數為 6～12。例如伸苯基）、-O-、-S-、-SO₂-、-N(R)-（R：烷基）、-CO-、-NH-、-COO-、-CONH-、或將該些的 2 種以上組合而成的基（例如伸烷氧基、伸烷氧基羰基、伸烷基羰氧基等）等。

其中，就本發明的效果更優異的觀點而言，作為 L_a ，較佳為伸烷基、伸芳基、-COO-、及將該些的 2 種以上組合而成的基（-

影液的顯影時可適當地調整樹脂的溶解性。作為此種重複單元，可列舉由通式 (IV) 所表示的重複單元。

【0201】 [化 42]



【0202】 通式 (IV) 中， R_5 表示具有至少一個環狀結構、且不具有極性基的烴基。

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。 R_a 較佳為氫原子、甲基、經基甲基、三氟甲基，特佳為氫原子、甲基。

【0203】 R_5 所具有的環狀結構中可包含單環式烴基及多環式烴基。作為單環式烴基，例如可列舉環戊基、環己基、環庚基、環辛基等碳數為 3~12 的環烷基，環己烯基等碳數為 3~12 的環烯基。較佳的單環式烴基為碳數為 3~7 的單環式烴基，更佳為可列舉環戊基、環己基。

【0204】 多環式烴基中包含集合環烴基、交聯環式烴基，作為集合環烴基的例子，包含雙環己基、全氫萘基等。作為交聯環式烴環，例如可列舉：蒎烷、冰片烷、降蒎烷、降冰片烷、雙環辛烷環（雙環[2.2.2]辛烷環、雙環[3.2.1]辛烷環等）等二環式烴環，及

三環[5.2.1.0^{3,8}]癸烷 (Homobrendane)、金剛烷、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、三環[4.3.1.1^{2,5}]十一烷環等三環式烴環，四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷，全氫-1,4-甲橋-5,8-甲橋萘環等四環式烴環等。另外，交聯環式烴環亦包括縮合環式烴環，例如全氫萘（十氫萘）環、全氫蒽環、全氫菲環、全氫芘環、全氫茚環、全氫茚環等 5 員環烷烴環～8 員環烷烴環的多個縮合而成的縮合環。

【0205】 作為較佳的交聯環式烴環基，可列舉：降冰片基、金剛烷基、雙環辛烷基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷基等。作為更佳的交聯環式烴環基，可列舉：降冰片基、金剛烷基。

該些脂環式烴基可具有取代基，作為較佳的取代基，可列舉：鹵素原子、烷基、氫原子經取代的羥基、氫原子經取代的胺基等。

【0206】 樹脂 (A) 可含有具有不含極性基的脂環烴結構、且不顯示出酸分解性的重複單元，亦可不含有該重複單元，當樹脂 (A) 含有該重複單元時，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，該重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～50 莫耳%。

【0207】 以下列舉具有不含極性基的脂環烴結構、且不顯示出酸分解性的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。式中，Ra 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃。

【0208】 [化 43]

構的不飽和單體的自由基聚合、陽離子聚合、或陰離子聚合來合成。另外，於使用相當於各結構的前驅物的不飽和單體進行聚合後，進行高分子反應，藉此亦可獲得作為目標的樹脂。

【0216】 當本發明的組成物含有後述的疏水性樹脂（HR）時，就與疏水性樹脂（HR）的相容性的觀點而言，樹脂（A）較佳為不含氟原子及矽原子（具體而言，樹脂中，含有氟原子或矽原子的重複單元的比率較佳為 5 莫耳%以下，更佳為 3 莫耳%以下，理想的是 0 莫耳%）。

作為本發明的組成物中所使用的樹脂（A），較佳為所有重複單元包含(甲基)丙烯酸酯系重複單元的樹脂。於此情況下，可使用所有重複單元為甲基丙烯酸酯系重複單元的樹脂、所有重複單元為丙烯酸酯系重複單元的樹脂、所有重複單元由甲基丙烯酸酯系重複單元與丙烯酸酯系重複單元形成的樹脂的任一種樹脂，但較佳為丙烯酸酯系重複單元為所有重複單元的 50 莫耳%以下。

【0217】 本發明中的樹脂（A）可根據常規方法（例如藉由自由基聚合、活性自由基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合等高分子合成的領域中所慣用的方法）來合成。例如，作為一般的合成方法，可列舉藉由使單體種及起始劑溶解於溶劑中，並進行加熱來進行聚合的成批聚合法，歷時 1 小時～10 小時將單體種與起始劑的溶液滴加至加熱溶劑中的滴加聚合法等，較佳為滴加聚合法。作為反應溶劑，例如可列舉：四氫呋喃、1,4-二噁烷、二異丙醚等醚類或如甲基乙基酮、甲基異丁基酮般的酮類，如乙酸乙酯般的酯溶

劑，二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺溶劑，以及如後述的丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、環己酮般的溶解本發明的組成物的溶劑。更佳為使用與本發明的感光性組成物中所使用的溶劑相同的溶劑進行聚合。藉此，可抑制保存時的粒子（particle）的產生。

【0218】 聚合反應較佳為於氮氣或氬氣等惰性氣體環境下進行。使用市售的自由基起始劑（偶氮系起始劑、過氧化物等）作為聚合起始劑來使聚合開始。作為自由基起始劑，較佳為偶氮系起始劑，更佳為具有酯基、氰基、羧基的偶氮系起始劑。作為較佳的起始劑，可列舉：偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈、二甲基 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)等。視需要追加或分步添加起始劑，反應結束後，投入至溶劑中並以粉體或固體回收等方法來回收所需的聚合物。反應的濃度為 5 質量%～50 質量%，較佳為 10 質量%～30 質量%。反應溫度通常為 10℃～150℃，較佳為 30℃～120℃，更佳為 60℃～100℃。

【0219】 反應結束後，放置冷卻至室溫為止，並進行精製。精製可應用溶液狀態下的精製方法或固體狀態下的精製方法等通常的方法，溶液狀態下的精製方法為藉由水洗或組合適當的溶劑而將殘留單體或寡聚物成分去除的液液萃取法、僅萃取去除特定的分子量以下者的超過濾等；固體狀態下的精製方法為藉由將樹脂溶液滴加至不良溶劑中來使樹脂於不良溶劑中凝固，藉此去除殘留單體等的再沈澱法，或利用不良溶劑對所濾取的樹脂漿料進行清

【0257】 所述通式 (ZI-3) 中，

R_1 表示烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基或烯基，

R_2 及 R_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基或芳基， R_2 與 R_3 可相互連結而形成環，

R_1 與 R_2 可相互連結而形成環，

R_x 及 R_y 分別獨立地表示烷基、環烷基、烯基、芳基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧基羰基烷基、烷氧基羰基環烷基， R_x 與 R_y 可相互連結而形成環，該環結構可含有氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵。

Z^- 表示非親核性陰離子。

作為 R_1 的烷基較佳為碳數為 1~20 的直鏈烷基或分支烷基，於烷基鏈中可具有氧原子、硫原子、氮原子。具體而言，可列舉分支烷基。 R_1 的烷基可具有取代基。

【0258】 作為 R_1 的環烷基較佳為碳數為 3~20 的環烷基，於環內可具有氧原子或硫原子。 R_1 的環烷基可具有取代基。

【0259】 作為 R_1 的烷氧基較佳為碳數為 1~20 的烷氧基。 R_1 的烷氧基可具有取代基。

【0260】 作為 R_1 的環烷氧基較佳為碳數為 3~20 的環烷氧基。 R_1 的環烷氧基可具有取代基。

【0261】 作為 R_1 的芳基較佳為碳數為 6~14 的芳基。 R_1 的芳基可具有取代基。

【0262】 作為 R_1 的烯基可列舉乙烯基、烯丙基。

【0263】 R_2 及 R_3 表示氫原子、烷基、環烷基、或芳基， R_2 與 R_3 可相互連結而形成環。其中， R_2 及 R_3 中的至少 1 個表示烷基、環烷基、芳基。作為關於 R_2 、 R_3 的烷基、環烷基、芳基的具體例及較佳例，可列舉與對 R_1 所述的具體例及較佳例相同者。當 R_2 與 R_3 相互連結而形成環時， R_2 及 R_3 中所含有的有助於環形成的碳原子的數量的合計較佳為 4~7，特佳為 4 或 5。

R_1 與 R_2 可相互連結而形成環。當 R_1 與 R_2 相互連結而形成環時，較佳為 R_1 為芳基（較佳為可具有取代基的苯基或萘基）、 R_2 為碳數為 1~4 的伸烷基（較佳為亞甲基或伸乙基），作為較佳的取代基，可列舉與作為所述 R_1 的芳基可具有的取代基相同者。作為 R_1 與 R_2 相互連結而形成環時的其他形態， R_1 為乙烯基、 R_2 為碳數為 1~4 的伸烷基亦較佳。

【0264】 由 R_x 及 R_y 所表示的烷基較佳為碳數為 1~15 的烷基。

【0265】 由 R_x 及 R_y 所表示的環烷基較佳為碳數為 3~20 的環烷基。

【0266】 由 R_x 及 R_y 所表示的烯基較佳為碳數為 2~30 的烯基，例如可列舉：乙烯基、烯丙基、及苯乙烯基。

【0267】 作為由 R_x 及 R_y 所表示的芳基，例如為碳數為 6~20 的芳基，較佳為苯基、萘基，更佳為苯基。

【0268】 作為由 R_x 及 R_y 所表示的 2-氧代烷基及烷氧基羰基烷基的烷基部分，例如可列舉先前作為 R_x 及 R_y 所列舉者。

作為由 R_x 及 R_y 所表示的 2-氧代環烷基及烷氧基羰基環烷基

為全氟烷基。

【0295】 作為 Xf，較佳為氟原子或碳數為 1~4 的全氟烷基。具體而言，較佳為氟原子或 CF₃。特佳為兩個 Xf 均為氟原子。

【0296】 R₇ 及 R₈ 如上所述，表示氫原子、氟原子、烷基、或經至少 1 個氟原子取代的烷基，烷基較佳為碳數為 1~4 的烷基。更佳為碳數為 1~4 的全氟烷基。作為 R₇ 及 R₈ 的經至少一個氟原子取代的烷基的具體例，較佳為 CF₃。

L 表示二價的連結基，可列舉-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-N(Ri)-（式中，Ri 表示氫原子或烷基）、伸烷基（較佳為碳數為 1~6）、伸環烷基（較佳為碳數為 3~10）、伸烯基（較佳為碳數為 2~6）或將該些的多個組合而成的二價的連結基等，較佳為-COO-、-OCO-、-CO-、-SO₂-、-CON(Ri)-、-SO₂N(Ri)-、-CON(Ri)-伸烷基-、-N(Ri)CO-伸烷基-、-COO-伸烷基-或-OCO-伸烷基-，更佳為-COO-、-OCO-、-SO₂-、-CON(Ri)-或-SO₂N(Ri)-。存在多個時的 L 可相同，亦可不同。

作為 Ri 的烷基較佳為碳數為 1~20 的直鏈烷基或分支烷基，於烷基鏈中可具有氧原子、硫原子、氮原子。具體而言，可列舉直鏈烷基、分支烷基。作為具有取代基的烷基，可列舉：氰基甲基、2,2,2-三氟乙基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基等。

【0297】 作為 A 的含有環狀結構的有機基，只要是含有環狀結構者，則並無特別限定，可列舉：脂環基、芳基、雜環基（不僅包含具有芳香族性者，亦包含不具有芳香族性者，例如亦包含四氫

吡喃環結構、內酯環結構)等。

作為脂環基，可為單環，亦可為多環。另外，哌啶基、十氫喹啉基、十氫異喹啉基等含有氮原子的脂環基亦較佳。其中，就可抑制 PEB（曝光後加熱）步驟中的膜中擴散性、提昇曝光寬容度的觀點而言，較佳為降冰片基、三環癸烷基、四環癸烷基、四環十二烷基、金剛烷基、十氫喹啉基、十氫異喹啉基等碳數為 7 以上的具有大體積的結構的脂環基。

【0298】作為芳基，可列舉：苯環、萘環、菲環、蒽環。其中，就於 193 nm 中的吸光度的觀點而言，較佳為低吸光度的萘。

【0299】作為雜環基，可列舉：呋喃環、噻吩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環、吡啶環。其中，較佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環。

【0300】所述環狀的有機基可具有取代基，作為該取代基，可列舉：烷基（可為直鏈、分支、環狀的任一種，較佳為碳數為 1~12）、芳基（較佳為碳數為 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、磺酸酯基、氰基等。

【0301】再者，構成含有環狀結構的有機基的碳（有助於環形成的碳）可為羰基碳。

【0302】x 較佳為 1~8，更佳為 1~4，特佳為 1。y 較佳為 0~4，更佳為 0 或 1，進而更佳為 0。z 較佳為 0~8，更佳為 0~4，進而更佳為 1。

另外，於本發明的一形態中，較佳為由通式（2）所表示的陰

【0309】 作為關於 R_{b2} 的碳數為 6 以上的脂環基，可為單環式，亦可為多環式。其中，就抑制 PEB（曝光後加熱）步驟中的膜中擴散性、及提昇遮罩誤差增強因子（Mask Error Enhancement Factor, MEEF）的觀點而言，較佳為降冰片基、三環癸烷基、四環癸烷基、四環十二烷基、及金剛烷基等碳數為 7 以上的具有大體積的結構的脂環基。

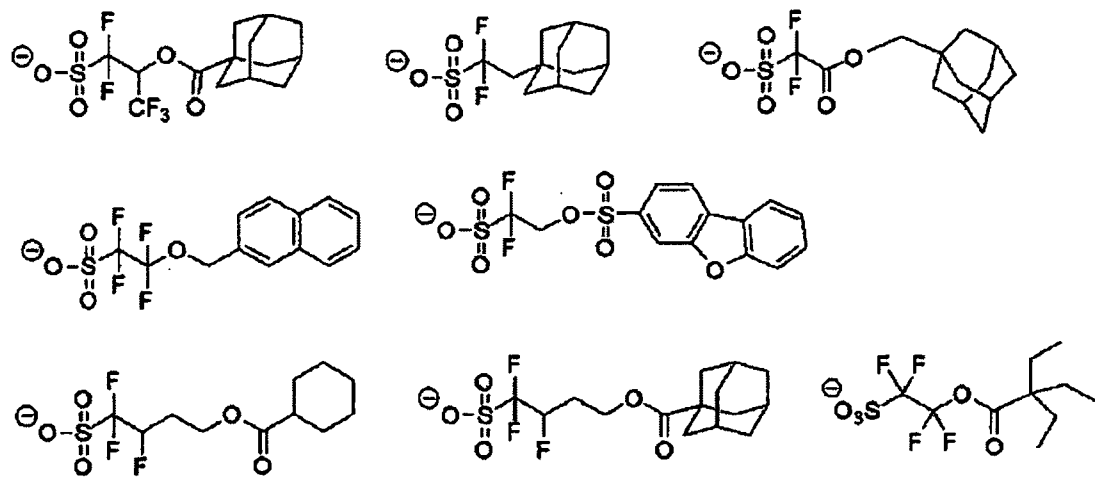
【0310】 關於 R_{b2} 的碳數為 6 以上的芳基可為單環式，亦可為多環式。作為該芳基，例如可列舉：苯基、萘基、菲基及蒽基。其中，較佳為於 193 nm 中的吸光度比較低的萘基。

【0311】 關於 R_{b2} 的碳數為 6 以上的雜環基可為單環式，亦可為多環式，但多環式更可抑制酸的擴散。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：苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環、及二苯并噻吩環。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。

【0312】 關於所述 R_{b2} 的碳數為 6 以上的取代基可進一步具有取代基。作為該進一步的取代基，例如可列舉：烷基（可為直鏈、分支的任一種，較佳為碳數為 1~12）、環烷基（可為單環、多環、螺環的任一種，較佳為碳數為 3~20）、芳基（較佳為碳數為 6~14）、羥基、烷氧基、酯基、鹽胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺鹽胺基、及磺酸酯基。再者，構成所述脂環基、芳基、或雜環基的碳（有助於環形成的碳）可為羰基碳。

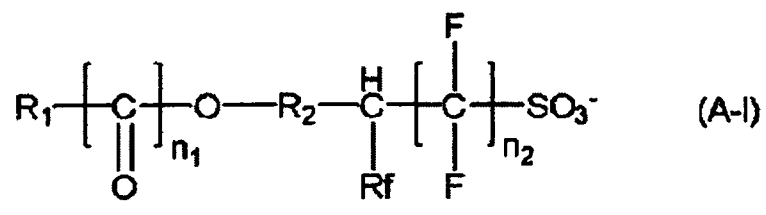
【0313】 以下列舉由通式 (B-1) 所表示的磺酸根陰離子結構的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。再者，於下述具體例中，亦包含相當於由所述通式 (2) 所表示的磺酸根陰離子者。

【0314】 [化 69]



【0315】 作為 Z⁻，由下述通式 (A-I) 所表示的磺酸根陰離子亦較佳。

【0316】 [化 70]



【0317】 通式 (A-I) 中，

R₁ 為烷基、一價的脂環式烴基、芳基、或雜芳基。

R₂ 為二價的連結基。

R_f 為氟原子、或經至少 1 個氟原子取代的烷基。

n_1 及 n_2 分別獨立地為 0 或 1。

【0318】 由所述 R_1 所表示的烷基較佳為碳數為 1~20 的烷基，更佳為碳數為 1~10 的烷基，進而更佳為碳數為 1~5 的烷基，特佳為碳數為 1~4 的烷基。

另外，所述烷基可具有取代基（較佳為氟原子），作為具有取代基的烷基，較佳為經至少 1 個氟原子取代的碳數為 1~5 的烷基，更佳為碳數為 1~5 的全氟烷基。

● 【0319】 由所述 R_1 所表示的烷基較佳為甲基、乙基或三氟甲基，更佳為甲基或乙基。

● 【0320】 由所述 R_1 所表示的一價的脂環式烴基較佳為碳數為 5 以上。另外，該一價的脂環式烴基較佳為碳數為 20 以下，更佳為碳數為 15 以下。所述一價的脂環式烴基可為單環的脂環式烴基，亦可為多環的脂環式烴基。脂環式烴基的 $-\text{CH}_2-$ 的一部分可取代為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})-$ 。

● 【0321】 作為單環的脂環式烴基，較佳為碳數為 5~12 者，較佳為環戊基、環己基、環辛基。

【0322】 作為多環的脂環式烴基，較佳為碳數為 10~20 者，較佳為降冰片基、金剛烷基、降金剛烷基。

【0323】 由所述 R_1 所表示的芳基較佳為碳數為 6 以上。另外，該芳基較佳為碳數為 20 以下，更佳為碳數為 15 以下。

【0324】 由所述 R_1 所表示的雜芳基較佳為碳數為 2 以上。另外，該雜芳基較佳為碳數為 20 以下，更佳為碳數為 15 以下。

【0325】 所述芳基、雜芳基可為單環式芳基、單環式雜芳基，亦可為多環式芳基、多環式雜芳基。

作為單環式的芳基，可列舉苯基等。

作為多環式的芳基，可列舉萘基、蒽基等。

作為單環式的雜芳基，可列舉吡啶基、噻吩基、呋喃基等。

作為多環式的雜芳基，可列舉喹啉基、異喹啉基等。

【0326】 作為所述 R_1 的一價的脂環式烴基、芳基、及雜芳基可進一步具有取代基，作為此種進一步的取代基，可列舉：烴基、鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等）、硝基、氰基、醯胺基、磺醯胺基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、醯基、醯氧基、羧基。

R_1 特佳為環己基、或金剛烷基。

【0327】 作為由所述 R_2 所表示的二價的連結基，並無特別限定，可列舉： $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數為 1~30 的伸烷基）、伸環烷基（較佳為碳數為 3~30 的伸環烷基）、伸烯基（較佳為碳數為 2~30 的伸烯基）、伸芳基（較佳為碳數為 6~30 的伸芳基）、伸雜芳基（較佳為碳數為 2~30 的伸雜芳基）、及將該些的 2 種以上組合而成的基。所述伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基及伸雜芳基可進一步具有取代基，此種取代基的具體例與對作為 R_1 的一價的脂環式烴基、芳基、及雜芳基可進一步具有的取代基所述者相同。

【0328】 作為由所述 R_2 所表示的二價的連結基，較佳為伸烷基、

伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸雜芳基，更佳為伸烷基，進而更佳為碳數為 1~10 的伸烷基，特佳為碳數為 1~5 的伸烷基。

【0329】 Rf 為氟原子、或經至少 1 個氟原子取代的烷基。該烷基的碳數較佳為 1~30，更佳為 1~10，進而更佳為 1~4。另外，經至少 1 個氟原子取代的烷基較佳為全氟烷基。

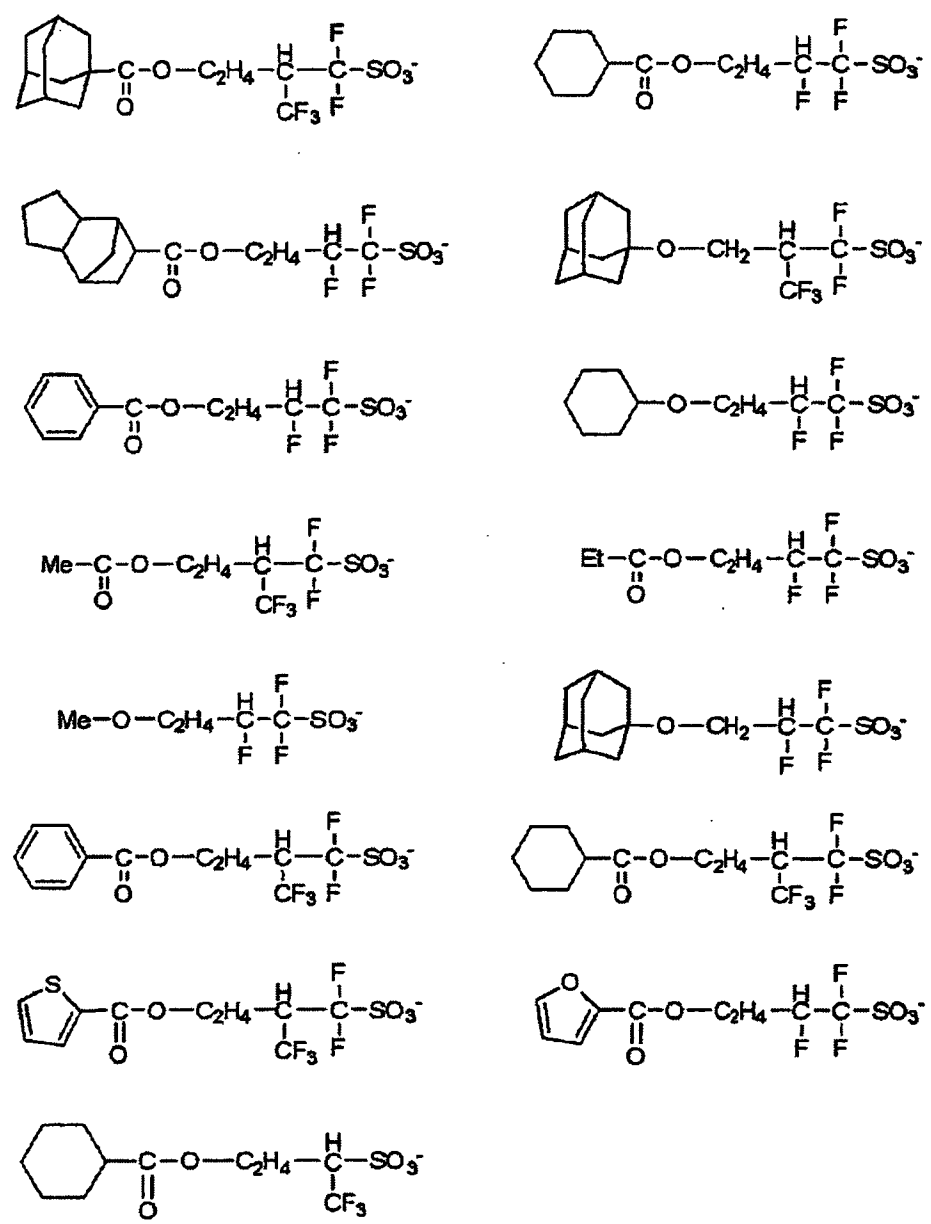
Rf 較佳為氟原子或碳數為 1~4 的全氟烷基。更具體而言，Rf 較佳為氟原子或 CF₃。

n₁ 較佳為 1。

n₂ 較佳為 1。

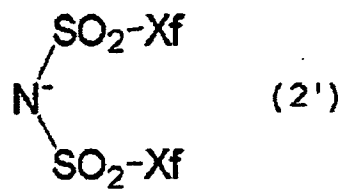
以下列舉由所述通式 (A-I) 所表示的磺酸根陰離子的較佳的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。再者，於下述具體例中，亦包含相當於由所述通式 (2) 所表示的磺酸根陰離子者。

【0330】 [化 71]



【0331】 非親核性陰離子 Z⁻亦可為由通式（2'）所表示的二磺醯基醯亞胺酸根陰離子。

【0332】 [化 72]

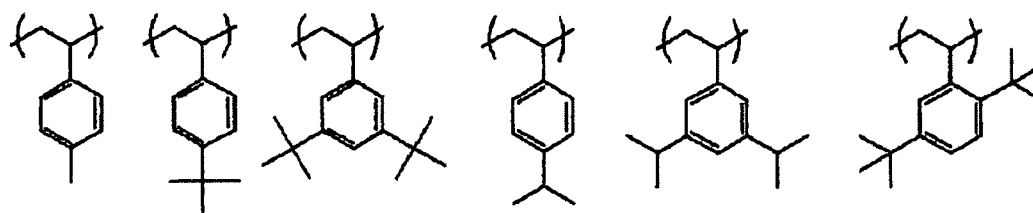


丙基、第三丁基、2-甲基-3-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基、2,6-二甲基庚基。

【0384】 n 表示 1~5 的整數，更佳為表示 1~3 的整數，進而更佳為表示 1 或 2。

【0385】 以下列舉由通式 (V) 所表示的重複單元的較佳的具體例。再者，本發明並不限定於此。

● 【0386】 [化 88]



● 【0387】 由通式 (V) 所表示的重複單元較佳為對於酸而言穩定的（非酸分解性的）重複單元，具體而言，較佳為不具有因酸的作用而分解並產生極性基的基的重複單元。

【0388】 當樹脂 (HR) 於側鏈部分含有 CH_3 部分結構時，進而，尤其當不具有氟原子及矽原子時，相對於樹脂 (HR) 的所有重複單元，由通式 (II) 所表示的重複單元、及由通式 (V) 所表示的重複單元中的至少一種重複單元 (x) 的含量較佳為 90 莫耳%以上，更佳為 95 莫耳%以上。相對於樹脂 (HR) 的所有重複單元，所述含量通常為 100 莫耳%以下。

【0389】藉由相對於樹脂 (HR) 的所有重複單元，樹脂 (HR) 含有 90 莫耳%以上的由通式 (II) 所表示的重複單元、及由通式 (V) 所表示的重複單元中的至少一種重複單元 (x)，樹脂 (HR) 的表面自由能增加。作為其結果，樹脂 (HR) 難以偏向存在於抗蝕劑膜的表面，可確實地提昇抗蝕劑膜對於水的靜態/動態的接觸角，並可提昇液浸液追隨性。

【0390】另外，疏水性樹脂 (HR) 不論於 (i) 含有氟原子及/或矽原子的情況下，還是於 (ii) 側鏈部分含有 CH_3 部分結構的情況下，均可具有至少 1 個選自下述 (x) ~ 下述 (z) 的群組中的基。

(x) 酸基，

(y) 具有內酯結構的基、酸酐基、或鹽亞胺基，

(z) 因酸的作用而分解的基

作為酸基 (x)，可列舉：酚性羥基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺鹽胺基、磺鹽基鹽亞胺基、(烷基磺鹽基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺鹽基)(烷基羰基)鹽亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)鹽亞胺基、雙(烷基磺鹽基)亞甲基、雙(烷基磺鹽基)鹽亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基、三(烷基磺鹽基)亞甲基等。

【0391】作為較佳的酸基，可列舉：氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、磺鹽亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基。

作為具有酸基 (x) 的重複單元，可列舉如由丙烯酸、甲基丙烯酸形成的重複單元般的於樹脂的主鏈上直接鍵結有酸基的重複單元，或經由連結基而於樹脂的主鏈上鍵結有酸基的重複單元

A_1 表示單鍵或二價的連結基。

Q 表示 $-SO_3H$ 、或 $-CO_2H$ 。 Q 相當於藉由光化射線或放射線的照射所產生的酸性官能基。

X 表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。

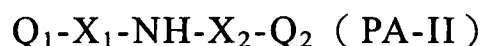
n 表示 0 或 1。

B 表示單鍵、氧原子或 $-N(R_x)-$ 。

R_x 表示氫原子或一價的有機基。

R 表示具有鹼性官能基的一價的有機基或具有銨基的一價的有機基。

【0435】 其次，對由通式 (PA-II) 所表示的化合物進行說明。



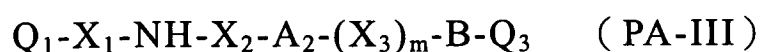
通式 (PA-II) 中，

Q_1 及 Q_2 分別獨立地表示一價的有機基。其中， Q_1 及 Q_2 的任一者具有鹼性官能基。 Q_1 與 Q_2 可鍵結而形成環，且所形成的環具有鹼性官能基。

X_1 及 X_2 分別獨立地表示 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ 。

再者， $-NH-$ 相當於藉由光化射線或放射線的照射所產生的酸性官能基。

【0436】 其次，對由通式 (PA-III) 所表示的化合物進行說明。



通式 (PA-III) 中，

Q_1 及 Q_3 分別獨立地表示一價的有機基。其中， Q_1 及 Q_3 的任一者具有鹼性官能基。 Q_1 與 Q_3 可鍵結而形成環，且所形成的環具有鹼性官能基。

X_1 、 X_2 及 X_3 分別獨立地表示 -CO- 或 -SO₂-。

A_2 表示二價的連結基。

B 表示單鍵、氧原子或 -N(Q_x)-。

Q_x 表示氫原子或一價的有機基。

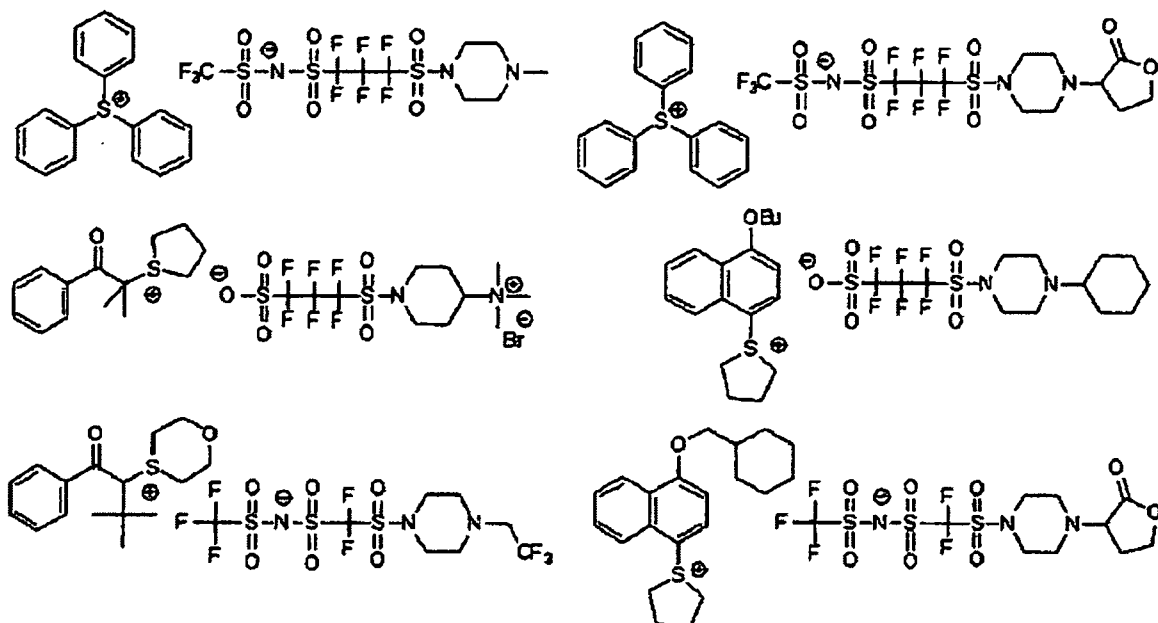
當 B 為 -N(Q_x)-時， Q_3 與 Q_x 可鍵結而形成環。

m 表示 0 或 1。

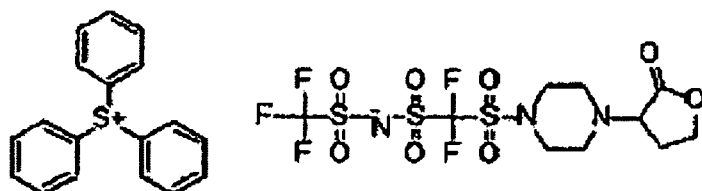
再者，-NH-相當於藉由光化射線或放射線的照射所產生的酸性官能基。

【0437】 以下，列舉化合物 (F) 的具體例，但並不限定於該些具體例。另外，除例示化合物以外，作為化合物 (F) 的較佳的具體例，可列舉美國專利申請公開第 2010/0233629 號說明書的 (A-1) ~ (A-44) 的化合物、或美國專利申請公開第 2012/0156617 號說明書的 (A-1) ~ (A-23) 等。

【0438】 [化 103]



【0439】 [化 104]



【0440】 化合物 (F) 的分子量較佳為 500~1000。

本發明中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可含有化合物 (F)，亦可不含化合物 (F)，當含有化合物 (F) 時，以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的固體成分為基準，化合物 (F) 的含量較佳為 0.1 質量%~20 質量%，更佳為 0.1 質量%~10 質量%。

【0441】 (3) 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 (G)

本發明的組成物亦可含有具有氮原子、且具有因酸的作用而脫離的基的化合物（以下亦稱為「化合物（G）」）。

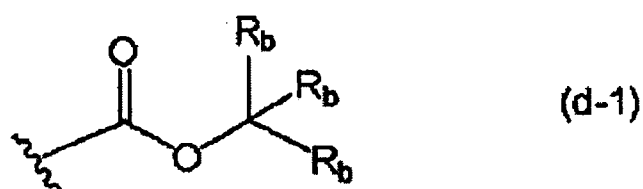
因酸的作用而脫離的基並無特別限定，但較佳為縮醛基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、三級酯基、三級羥基、半胺縮醛醚基，特佳為胺甲酸酯基、半胺縮醛醚基。

具有因酸的作用而脫離的基的化合物（G）的分子量較佳為 100～1000，更佳為 100～700，特佳為 100～500。

作為化合物（G），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。

【0442】 化合物（G）亦可於氮原子上具有含有保護基的胺甲酸酯基。作為構成胺甲酸酯基的保護基，可由下述通式（d-1）表示。

【0443】 [化 105]



【0444】 通式（d-1）中，

R_b 分別獨立地表示氫原子、烷基（較佳為碳數為 1～10）、環烷基（較佳為碳數為 3～30）、芳基（較佳為碳數為 3～30）、芳烷基（較佳為碳數為 1～10）、或烷氧基烷基（較佳為碳數為 1～10）。
 R_b 可相互連結而形成環。

【0445】 R_b 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基可由羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基、側氧基等官能基、烷氧基、鹵素原子取代。 R_b 所表示的烷氧基烷基亦同樣如此。

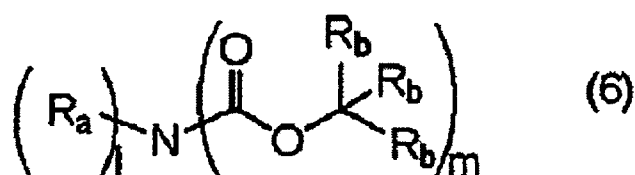
作為 R_b ，較佳為直鏈狀、或分支狀的烷基、環烷基、芳基。更佳為直鏈狀、或分支狀的烷基、環烷基。

作為 2 個 R_b 相互連結而形成的環，可列舉：脂環式烴基、芳香族烴基、雜環式烴基或其衍生物等。

作為由通式 (d-1) 所表示的基的具體的結構，可列舉美國專利申請公開第 2012/0135348A1 號說明書的段落[0466]中所揭示的結構，但並不限定於此。

【0446】 化合物 (G) 特佳為具有由下述通式 (6) 所表示的結構的化合物。

【0447】 [化 106]



【0448】 通式 (6) 中， R_a 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基。當 1 為 2 時，2 個 R_a 可相同，亦可不同，2 個 R_a 可相互連結並與式中的氮原子一同形成雜環。於該雜環中，亦可含有式中的氮原子以外的雜原子。

R_b 的含義與所述通式 (d-1) 中的 R_b 相同，較佳例亦相同。

1 表示 0~2 的整數，m 表示 1~3 的整數，且滿足 $1+m=3$ 。

通式 (6) 中，作為 R_a 的烷基、環烷基、芳基、芳烷基可由如下的基取代，所述基與作為可對作為 R_b 的烷基、環烷基、芳基、芳烷基進行取代的基所述的基相同。

作為所述 R_a 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基（該些烷基、環烷基、芳基、及芳烷基可由所述基取代）的較佳例，可列舉與針對 R_b 所述的較佳例相同的基。

【0449】 另外，作為所述 R_a 相互連結而形成的雜環，較佳為碳數為 20 以下，例如可列舉：源自吡咯啉、哌啉、嗎啉、1,4,5,6-四氫嘧啶、1,2,3,4-四氫喹啉、1,2,3,6-四氫吡啶、高哌嗪、4-氮雜苯并咪唑、苯并三唑、5-氮雜苯并三唑、1H-1,2,3-三唑、1,4,7-三氮雜環壬烷、四唑、7-氮雜吲哚、吲唑、苯并咪唑、咪唑并[1,2-a]吡啶、(1S,4S)-(+)-2,5-二氮雜雙環[2.2.1]庚烷、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯、吲哚、吲哚啉、1,2,3,4-四氫喹啉、全氫喹啉、1,5,9-三氮雜環十二烷等雜環式化合物的基；利用源自直鏈狀、分支狀的烷烴的基，源自環烷烴的基，源自芳香族化合物的基，源自雜環化合物的基，羥基，氰基，胺基，吡咯啉基，哌啉基，嗎啉基，側氧基等官能基的 1 種以上或 1 個以上取代源自該些雜環式化合物的基而成的基等。

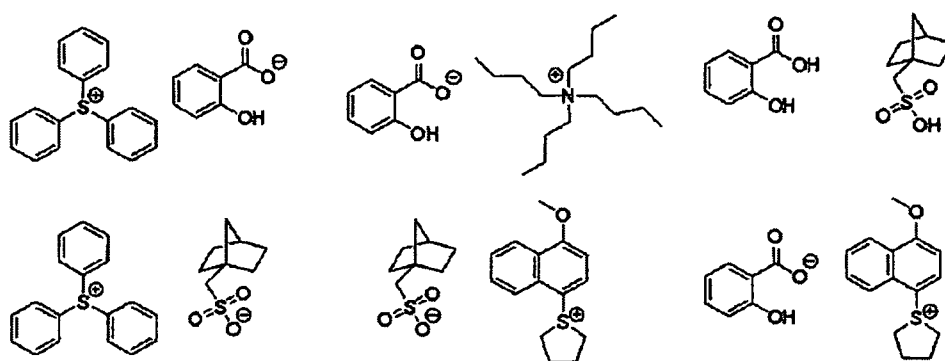
【0450】 作為本發明中的特佳的化合物 (G) 的具體例，可列舉美國專利申請公開第 2012/0135348A1 號說明書的段落[0475]中

較佳為苯基。

【0460】 作為銻陽離子及銻陽離子的例子，亦可較佳地列舉所述化合物（B）中的通式（ZI）的銻陽離子結構或通式（ZII）中的銻陽離子結構。

以下表示由通式（6A）或通式（6B）所表示的銻鹽的具體結構。

【0461】 [化 108]



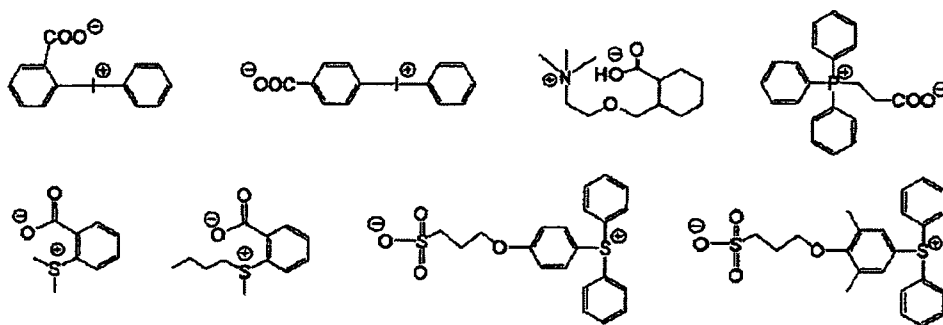
【0462】 當本發明的組成物含有由通式（6A）或通式（6B）所表示的銻鹽時，以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的固體成分為基準，其含有率通常為 0.01 質量%～10 質量%，較佳為 0.1 質量%～5 質量%。

【0463】 （5）甜菜鹼化合物

進而，本發明的組成物亦可較佳地使用如日本專利特開 2012-189977 號公報的式（I）中所含有的化合物、日本專利特開 2013-6827 號公報的由式（I）所表示的化合物、日本專利特開

2013-8020 號公報的由式 (I) 所表示的化合物、日本專利特開 2012-252124 號公報的由式 (I) 所表示的化合物等般的於 1 分子內具有鎘鹽結構與酸根陰離子結構兩者的化合物（以下，亦稱為甜菜鹼化合物）。作為該鎘鹽結構，可列舉鎘鹽結構、鎂鹽結構、銨鹽結構，較佳為鎘鹽結構或鎂鹽結構。另外，作為酸根陰離子結構，較佳為磺酸根陰離子或羧酸根陰離子。作為該化合物的例子，例如可列舉以下的例子。

【0464】 [化 109]



【0465】 [溶劑]

作為可於製備本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時使用的溶劑，例如可列舉：伸烷基二醇單烷基醚羧酸酯、伸烷基二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯（較佳為碳數為 4~10）、可含有環的一元酮化合物（較佳為碳數為 4~10）、碳酸伸烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯、丙酮酸烷基酯等有機溶劑。

【0466】 該些溶劑的具體例可列舉美國專利申請公開

2008/0187860 號說明書[0441]~[0455]中所記載者。

於本發明中，可使用將結構中含有羥基的溶劑與不含羥基的溶劑混合而成的混合溶劑作為有機溶劑。

【0467】 作為含有羥基的溶劑、不含羥基的溶劑，可適宜選擇所述的例示化合物，作為含有羥基的溶劑，較佳為伸烷基二醇單烷基醚、乳酸烷基酯等，更佳為丙二醇單甲醚（PGME（Propylene Glycol Monomethyl Ether），別名為 1-甲氧基-2-丙醇）、乳酸乙酯。另外，作為不含羥基的溶劑，較佳為伸烷基二醇單烷基醚乙酸酯、烷氧基丙酸烷基酯、可含有環的一元酮化合物、環狀內酯、乙酸烷基酯等，該些之中，特佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA（Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate），別名為 1-甲氧基-2-乙醯氧基丙烷）、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、乙酸丁酯，最佳為丙二醇單甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、碳酸伸丙酯、2-庚酮。

含有羥基的溶劑與不含羥基的溶劑的混合比（質量）為 1/99 ~ 99/1，較佳為 10/90 ~ 90/10，更佳為 20/80 ~ 60/40。就塗佈均勻性的觀點而言，特佳為含有 50 質量%以上的不含羥基的溶劑的混合溶劑。

【0468】 溶劑較佳為含有丙二醇單甲醚乙酸酯，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）單一溶劑、或含有丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）的 2 種以上的混合溶劑。作為混合溶劑的較佳的具體例，可列舉包含 PGMEA 與酮系溶劑（環己酮、2-庚酮等）的混合

溶劑、包含 PGMEA 與內酯系溶劑（ γ -丁內酯等）的混合溶劑、包含 PGMEA 與 PGME 的混合溶劑、包含 PGMEA·酮系溶劑·內酯系溶劑這 3 種溶劑的混合溶劑、包含 PGMEA·PGME·內酯系溶劑這 3 種溶劑的混合溶劑、包含 PGMEA·PGME·酮系溶劑這 3 種溶劑的混合溶劑等，但並不限定於該些具體例。

【0469】 [界面活性劑]

本發明中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可進而含有界面活性劑，亦可不含界面活性劑，當含有界面活性劑時，更佳為含有氟系界面活性劑及/或矽系界面活性劑（氟系界面活性劑、矽系界面活性劑、含有氟原子與矽原子兩者的界面活性劑）的任一種、或 2 種以上。

【0470】 藉由本發明中的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有界面活性劑，當使用 250 nm 以下、特別是 220 nm 以下的曝光光源時，可提供感度及解析度、密接性良好且顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。

作為氟系界面活性劑及/或矽系界面活性劑，可列舉美國專利申請公開第 2008/0248425 號說明書的[0276]中所記載的界面活性劑，例如為艾福拓（Eftop）EF301、EF303（新秋田化成（股份）製造），弗洛德（Fluorad）FC430、431、4430（住友 3M（Sumitomo 3M）（股份）製造），美佳法（Megafac）F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08（迪愛生（DIC）（股份）製造），沙福隆（Surflon）S-382、SC101、102、103、104、105、106、

公報、WO2006/121162A、日本專利特開 2010-243866 號公報、日本專利特開 2010-020297 號公報等中有記載。

另外，本發明的組成物較佳為含水率低。具體而言，於組成物的總重量中，含水率較佳為 2.5 質量%以下，更佳為 1.0 質量%以下，進而更佳為 0.3 質量%以下。

實施例

【0476】 以下，藉由實施例來說明本發明，但本發明並不限定於該些實施例。

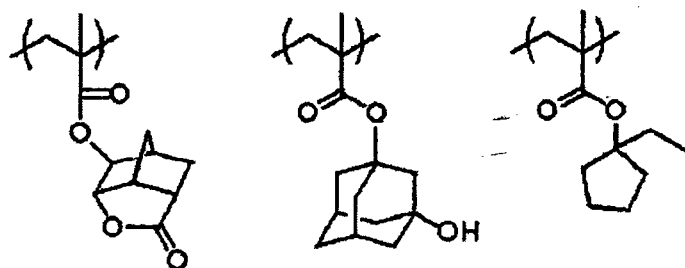
合成例

於氮氣氣流下，將丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚的 6/4（質量比）的混合溶劑 40 g 加入至三口燒瓶中，並將其加熱至 80℃（溶劑 1）。使對應於下述重複單元的單體以莫耳比為 30/10/60 的比例分別溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚的 6/4（質量比）的混合溶劑中，而製備 22 質量%的單體溶液（400 g）。進而，針對所述溶劑 1，歷時 6 小時滴加相對於單體添加聚合起始劑 V-601（和光純藥工業製造）8 mol%、並使其溶解而成的溶液。滴加結束後，進而於 80℃ 下進行 2 小時反應。若將反應液放置冷卻後注入至己烷 3600 ml/乙酸乙酯 400 ml 中，並對所析出的粉體進行濾取、乾燥，則可獲得樹脂（P-1）74 g。所獲得的樹脂（P-1）的重量平均分子量為 12000，分散度（ M_w/M_n ）為 1.6。

除以變成所期望的組成比（莫耳比）的方式使用對應於各重複單元的單體以外，以與所述合成例 1 相同的方式合成樹脂（P-2）

～樹脂 (P-8) 及疏水性樹脂 (N-1) ～疏水性樹脂 (N-3)。

【0477】 [化 110]



【0478】 抗蝕劑組成物的製備

使下述表 4 中所示的成分溶解於該表中所示的溶劑中來使總固體成分濃度變成 3.5 質量%，並利用具有 0.05 μm 的孔徑的聚乙烯過濾器等對各者進行過濾，而製備抗蝕劑組成物 Ar-1～抗蝕劑組成物 Ar-13。