



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I878468 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：110106540

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08F212/14 (2006.01)**C08F220/06 (2006.01)****C08F220/26 (2006.01)****G03F7/004 (2006.01)****G03F7/038 (2006.01)****G03F7/039 (2006.01)****G03F7/20 (2006.01)****G03F7/26 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2020/02/27 日本

2020-032445

2020/08/14 日本

2020-136960

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

日本

(72)發明人：吉野文博 YOSHINO, FUMIHIRO (JP)；糊澤佑真 KURUMISAWA, YUMA (JP)

(74)代理人：卓俊傑

(56)參考文獻：

JP H9-73173A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 143 頁

(54)名稱

圖案形成方法、電子器件的製造方法、及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物

(57)摘要

本發明提供一種圖案形成方法、電子器件的製造方法、及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，所述圖案形成方法具有：(i)利用特定的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 700 nm 以上的感光化射線性或感放射線性膜的步驟；(ii)對所述感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線的步驟；以及(iii)使用顯影液對所述經波長 200 nm 以下的光化射線或放射線照射的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的步驟。



I878468

【發明摘要】

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

【中文】

本發明提供一種圖案形成方法、電子器件的製造方法、及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，所述圖案形成方法具有：(i) 利用特定的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 700 nm 以上的感光化射線性或感放射線性膜的步驟；(ii) 對所述感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線的步驟；以及 (iii) 使用顯影液對所述經波長 200 nm 以下的光化射線或放射線照射的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的步驟。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

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

【技術領域】

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

【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，曝光部中包含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包含的鹼不溶性的基變化成鹼可溶性的基。之後，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，提出有各種鹼性顯影液。例如，通常使用 2.38 質量%TMAH（四甲基氫氧化銨水溶液）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）。

於專利文獻 1 中記載一種負型圖案形成方法，包括：（一）利用化學增幅型抗蝕劑組成物形成膜厚為 200 nm 以上的膜的步驟，所述化學增幅型抗蝕劑組成物含有：（A）藉由酸的作用而極性增大且對於包含有機溶劑的顯影液的溶解性減少的樹脂、（B）藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物、及（C）溶劑；（二）對該膜進行曝光的步驟；及（三）利用包含有機溶劑的顯影液對該經曝光的膜進行顯影的步驟。

於專利文獻 2 中記載一種離子注入步驟用正型抗蝕劑組成物，含有：（A）藉由酸的作用而對於鹼性顯影液的溶解速度增加的樹脂、及（B）藉由光化射線的照射而產生酸的化合物，所述離子注入步驟用正型抗蝕劑組成物的特徵在於：由該正型抗蝕劑組成物形成的抗蝕劑膜對於 193 nm 的透過率為 30%～60%。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2012-133329 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2006-189713 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

另一方面，近年來要求各種電子器件的高功能化，伴隨於此，要求用於微細加工的抗蝕劑圖案的更進一步的特性提高。

因此，本發明者等人對厚膜（具有 700 nm 以上的厚度）的抗蝕劑圖案的抗蝕劑性能的提高進行研究，結果發現，非常難以兼顧優異的解析性、以及抑制抗蝕劑圖案的裂紋（破裂）及抗蝕劑圖案的剝離。

本發明的課題在於提供一種使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、電子器件的製造方法、及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，於由厚膜（具有 700 nm 以上的厚度）的感光化射線性感放射線性膜形成圖案的情況下，解析性優異，且可抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離。

[解決課題之手段]

【0006】 即，本發明者等人發現：可藉由以下的結構來解決所述課題。

【0007】 [1]

一種圖案形成方法，具有：

（i）利用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 700 nm 以上的感光化射線性或感放射線性膜的步驟；

（ii）對所述感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線的步驟；以及

（iii）使用顯影液對所述經波長 200 nm 以下的光化射線或放射線照射的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的步驟，所述圖案形成方法中，

所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有（A）具有酸

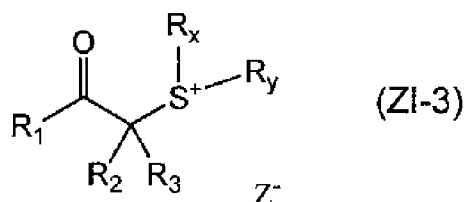
分解性基的聚合體、及 (B) 光酸產生劑，

所述 (A) 聚合體含有具有親水基的重複單元，所述 (A) 聚合體的重量平均分子量為 8000 以下。

【0008】 [2]

如[1]所述的圖案形成方法，其中所述 (B) 光酸產生劑包含下述通式 (ZI-3) 所表示的化合物或下述通式 (ZI-4) 所表示的化合物。

【0009】 [化 1]



【0010】 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。

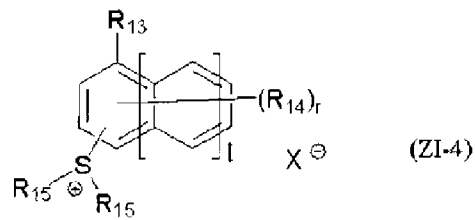
R_2 及 R_3 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、或芳基。 R_2 與 R_3 可相互連結而形成環。

R_1 與 R_2 可相互連結而形成環。

R_x 及 R_y 各自獨立地表示烷基、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、或烷氧基羰基環烷基。 R_x 與 R_y 可相互連結而形成環，該環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵。

Z^- 表示陰離子。

【0011】 [化 2]



【0012】 通式 (ZI-4) 中，

1 表示 0~2 的整數。

r 表示 0~8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、氟原子、羥基、烷基、環烷基、烷氧基、或烷氧基羰基。

R_{14} 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、或環烷基磺醯基。於 R_{14} 存在多個的情況下，多個 R_{14} 相互可相同亦可不同。

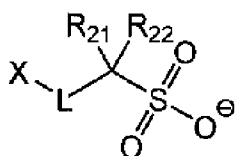
R_{15} 各自獨立地表示烷基、環烷基或羰基。兩個 R_{15} 可相互鍵結而形成環。於兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，該環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵。

X^- 表示陰離子。

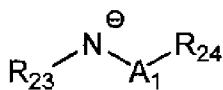
【0013】 [3]

如[2]所述的圖案形成方法，其中所述 Z⁻或所述 X⁻為下述通式 (A1) ~ 通式 (A3) 的任一者所表示的陰離子。

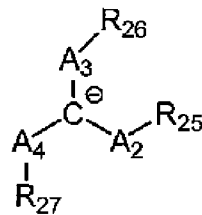
【0014】 [化 3]



(A1)



(A2)



(A3)

【0015】 所述通式（A1）中，

R_{21} 、 R_{22} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、經氟原子取代的烷基、或經氟原子取代的環烷基。其中， R_{21} 、 R_{22} 中的至少一者為氟原子、經氟原子取代的烷基、經氟原子取代的環烷基。

L 表示單鍵或二價連結基。

X 表示有機基。

所述通式（A2）中，

R_{23} 表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、 $-C(=O)-R_x$ 、或 $-S(=O)_2-$ 。 R_x 表示有機基。

R_{24} 表示氫原子、烷基、環烷基、或氟原子。

A_1 表示 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ 。

R_{23} 與 R_{24} 可相互鍵結而形成環。

所述通式（A3）中，

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或氟原子。

$A_2 \sim A_4$ 各自獨立地表示 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ 。

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 的至少兩個可相互鍵結而形成環。

【0016】 [4]

如[1]至[3]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述（A）聚合體的大西參數為 4.2 以下。

[5]

如[1]至[4]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述（A）聚合體含有兩種以上的具有親水基的重複單元，且所述重複單元分別不同。

[6]

如[5]所述的圖案形成方法，其中所述（A）聚合體含有三種以上的具有親水基的重複單元，且所述重複單元分別不同。

【0017】 [7]

如[1]至[6]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述具有親水基的重複單元包含具有羧基或羥基的重複單元。

[8]

如[1]至[7]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述具有親水基的重複單元包含具有羧基的重複單元。

[9]

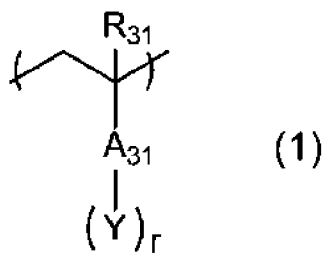
如[1]至[8]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述（A）聚合體分別含有一種以上的具有羧基的重複單元與具有羥基的重複單元。

【0018】 [10]

如[9]所述的圖案形成方法，其中所述具有羧基的重複單元為

下述通式（1）所表示的重複單元。

【0019】 [化 4]



【0020】 所述通式（1）中，

R_{31} 表示氫原子、或烷基。

A_{31} 表示單鍵或（ $r+1$ ）價的連結基。

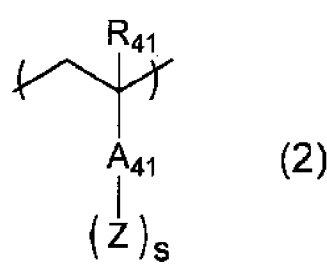
Y 表示羧基。

r 表示 1 以上的整數。

【0021】 [11]

如[9]或[10]所述的圖案形成方法，其中所述具有羥基的重複單元為下述通式（2）所表示的重複單元。

【0022】 [化 5]



【0023】 所述通式（2）中，

R_{41} 表示氫原子、或烷基。

A_{41} 表示單鍵或（ $s+1$ ）價的連結基。其中， A_{41} 不具有芳香環。

Z 表示羥基。

s 表示 1 以上的整數。

【0024】 [12]

如[1]至[11]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述（A）聚合體的重量平均分子量為 7000 以下。

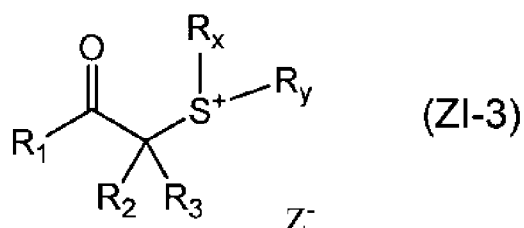
[13]

如[1]至[12]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述（A）聚合體的重量平均分子量為 6000 以下。

【0025】 [14]

如[1]至[13]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述（B）光酸產生劑為下述通式（ZI-3）所表示的化合物兩種的混合物。

【0026】 [化 6]



【0027】 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 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、或芳基。 R_2 與 R_3 可相互連結而形成環。

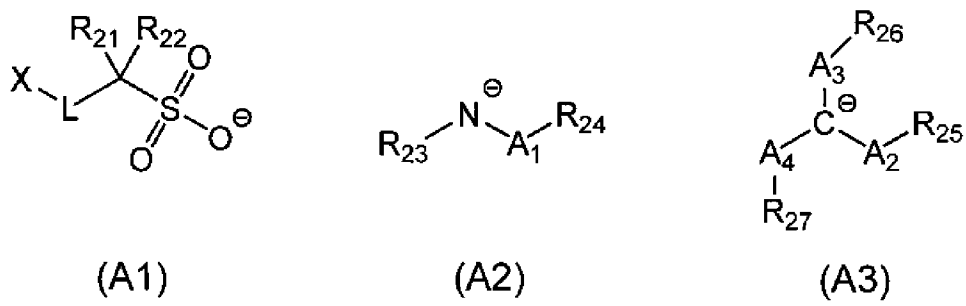
R_1 與 R_2 可相互連結而形成環。

R_x 及 R_y 各自獨立地表示烷基、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、或烷氧基羰基環烷基。 R_x 與 R_y 可相互連結而形成環，該環結構可包含氧原子、氮原子、硫

原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵。

Z-表示下述通式（A1）～通式（A3）的任一者所表示的陰離子。

【0028】 [化 7]



【0029】 所述通式（A1）中，

R₂₁、R₂₂ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、經氟原子取代的烷基、或經氟原子取代的環烷基。其中，R₂₁、R₂₂ 中的至少一者為氟原子、經氟原子取代的烷基、經氟原子取代的環烷基。

L 表示單鍵或二價連結基。

X 表示有機基。

所述通式（A2）中，

R₂₃ 表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、-C(=O)-R_x、或-S(=O)₂-R_x。R_x 表示有機基。

R₂₄ 表示氫原子、烷基、環烷基、或氟原子。

A₁ 表示-C(=O)-或-S(=O)₂-。

R₂₃ 與 R₂₄ 可相互鍵結而形成環。

所述通式（A3）中，

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或氟原子。

$A_2 \sim A_4$ 各自獨立地表示 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ 。

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 的至少兩個可相互鍵結而形成環。

【0030】 [15]

如[14]所述的圖案形成方法，其中所述（B）光酸產生劑為所述通式（ZI-3）所表示的化合物兩種的混合物，藉由光化射線或放射線的照射產生兩種酸，該些兩種酸於 25℃ 下的酸解離常數 pK_a 值相差 0.5 以上。

【0031】 [16]

如[1]至[15]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述（B）光酸產生劑的含量以所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，而為 6 質量%以下。

【0032】 [17]

如[1]至[16]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含（D）酸擴散控制劑，相對於所述（B）光酸產生劑的含量，所述（D）酸擴散控制劑的含量以莫耳比計為 0.40 以下。

【0033】 [18]

如[1]至[17]中任一項所述的圖案形成方法，其中所述顯影液為鹼性顯影液。

[19]

一種電子器件的製造方法，包括如[1]至[18]中任一項所述的圖案形成方法。

【0034】 [20]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，用於圖案形成方法，所述圖案形成方法具有：

(i) 利用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 700 nm 以上的感光化射線性或感放射線性膜的步驟；

(ii) 對所述感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線的步驟；以及

(iii) 使用顯影液對所述經波長 200 nm 以下的光化射線或放射線照射的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，

所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有 (A) 具有酸分解性基的聚合體、及 (B) 光酸產生劑，

所述 (A) 聚合體含有具有親水基的重複單元，所述 (A) 聚合體的重量平均分子量為 8000 以下。

[發明的效果]

【0035】 根據本發明，可提供使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、電子器件的製造方法、及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，於由厚膜（具有 700 nm 以上的厚度）的感光化射線性感放射線性膜形成圖案的情況下，解析性優異，且可抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離。

【實施方式】

【0036】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下記載的結構要件的說明有時是基於本發明的代表性實施態樣而成，本發明並不限定於此種實施態樣。

關於本說明書中的基（原子團）的表述，未記載經取代及未經取代的表述中與不具有取代基的基（原子團）一併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，所謂本說明書中的「有機基」，是指包含至少一個碳原子的基。

【0037】 另外，本說明書中提及「可具有取代基」時的取代基的種類、取代基的位置、及取代基的數量並無特別限定。取代基的數量例如可為一個、兩個、三個、或其以上。作為取代基的例子，可列舉氫原子以外的一價非金屬原子團，例如可自以下的取代基 T 中選擇。

【0038】 （取代基 T）

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

基巯基及對甲苯基巯基等芳基巯基；烷基；環烷基；芳基；雜芳基；
羥基；羧基；甲醯基；磺基；氰基；烷基胺基羰基；芳基胺基羰基；
磺醯胺基；矽烷基；胺基；單烷基胺基；二烷基胺基；芳基胺基；
硝基；以及該些的組合。

【0039】 所謂本說明書中的「光化射線」或「放射線」，例如是指水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）、X 射線、及電子束（EB：Electron Beam）等。本說明書中的「光」是指光化射線或放射線。

所謂本說明書中的「曝光」，只要無特別說明，則不僅包含利用水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線、X 射線、及 EUV 光等進行的曝光，亦包含利用電子束、及離子束等粒子束進行的描繪。

本說明書中，所謂「 $\sim$ 」是以包含其前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義使用。

【0040】 本說明書中，(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

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

1.0 mL/min、檢測器：示差折射率檢測器(Refractive Index Detector)) 所得的聚苯乙烯換算值。

【0041】 本說明書中關於組成物中的各成分的量，於組成物中存在的多種相當於各成分的物质的情況下，只要無特別說明，則是指組成物中存在的相當的多種物質的合計量。

本說明書中「步驟」這一用語不僅包含獨立的步驟，即便於與其他步驟無法明確地加以區分的情況下，只要達成步驟的所期望的目的，則亦包含於本用語中。

本說明書中所謂「總固體成分」，是指自組成物的總組成中去除溶劑後的成分的總質量。另外，所謂「固體成分」，如所述般是去除溶劑後的成分，例如於 25℃ 下可為固體，亦可為液體。

本說明書中，「質量%」與「重量%」為相同含義，「質量份」與「重量份」為相同含義。

另外，本說明書中，兩個以上的較佳態樣的組合為更佳的態樣。

【0042】〔圖案形成方法〕

對本發明的圖案形成方法進行說明。

【0043】 本發明的圖案形成方法具有：

(i) 利用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 700 nm 以上的感光化射線性或感放射線性膜的步驟(成膜步驟)；

(ii) 對所述感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線的步驟(曝光步驟)；以及

(iii) 使用顯影液對所述經波長 200 nm 以下的光化射線或放射線照射的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的步驟（顯影步驟），所述圖案形成方法中，

所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有（A）具有酸分解性基的聚合體、及（B）光酸產生劑，

所述（A）聚合體含有具有親水基的重複單元，所述（A）聚合體的重量平均分子量為 8000 以下。

【0044】根據此種結構，於由厚膜（具有 700 nm 以上的厚度）的感光化射線性感放射線性膜形成圖案的情況下，解析性優異，且可抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離。

本發明可表現出所述效果的機制未必明確，但本發明者等人如以下般考慮。

【0045】首先，於本發明的圖案形成方法的步驟（ii）中，對感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線。藉此可使所獲得的圖案的解析性優異。

本發明的圖案形成方法的步驟（i）中所使用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有（A）具有酸分解性基的聚合體、及（B）光酸產生劑，所述（A）聚合體含有具有親水基的重複單元，所述（A）聚合體的重量平均分子量為 8000 以下。

【0046】先前，照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線（例如，ArF 光）的抗蝕劑膜一般而言為薄膜（典型而言未滿 700 nm），出於為了確保所述膜自身的強度而提高用以形成所述膜的抗蝕劑

組成物中包含的樹脂的玻璃轉移溫度 (T_g) 的目的，有將所述樹脂的重量平均分子量典型而言設為 10000 左右（例如，超過 8000～12000 以下）的傾向。藉由使用此種樹脂，即便於薄膜中亦可抑制酸的擴散而使解析性變佳。

對使用厚膜(700 nm 以上)作為抗蝕劑膜的情況進行了研究，結果於抗蝕劑膜（進而抗蝕劑圖案）中產生了裂紋或剝離。本發明者等人發現，若所述樹脂的重量平均分子量達到 9000 以上，則隨著所述膜的厚度達到 700 nm 以上，於圖案形成中，所述膜無法完全耐受應力，產生裂紋或圖案的剝離，因此若鑑於所述應力，則需要進一步降低所述樹脂的重量平均分子量。

然而，即便進一步降低所述樹脂的重量平均分子量，亦難以改善裂紋或圖案的剝離，另外藉由進一步降低重量平均分子量，亦無法獲得優異的解析性。

進而，本發明者等人進行了努力研究，結果發現，藉由所述（A）聚合體含有具有親水基的重複單元，且所述（A）聚合體的重量平均分子量為 8000 以下，即便於厚膜中，在抗蝕劑膜（進而抗蝕劑圖案）中，亦減少裂紋或剝離，另外可使解析性變佳。

認為藉由所述（A）聚合體具有親水基，可與曝光部中產生的酸相互作用，抑制所述酸向未曝光部的擴散，因此儘管為厚膜，亦可實現優異的解析性。

另外，認為藉由所述（A）聚合體的親水基彼此的相互作用，強化膜自身的強度，藉此於降低重量平均分子量的同時亦可於厚

膜中使用，進而將重量平均分子量設為 8000 以下，藉此即便於厚膜中亦可不易受到應力的影響，於抗蝕劑膜（進而抗蝕劑圖案）中可抑制裂紋及抗蝕劑圖案的剝離。

進而，藉由所述（A）聚合體具有親水基，與基板的相互作用變大，有與抗蝕劑膜的密接性提高的傾向。

【0047】 如此，於本發明的圖案形成方法的步驟（ii）中，對感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線，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所含有的（A）聚合體含有具有親水基的重複單元，所述（A）聚合體的重量平均分子量為 8000 以下。因此，認為令人驚訝的是，於由厚膜（具有 700 nm 以上的厚度）的感光化射線性感放射線性膜形成圖案的情況下，解析性優異，且可抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離。

【0048】 〔感光化射線性或感放射線性樹脂組成物〕

對所述圖案形成方法的步驟（i）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。

【0049】 所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有（A）具有酸分解性基的聚合體、及（B）光酸產生劑，

所述（A）聚合體含有具有親水基的重複單元，所述（A）聚合體的重量平均分子量為 8000 以下。

【0050】 本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物較佳為抗蝕劑組成物，可為正型的抗蝕劑組成物，亦可為負型的抗蝕劑組

成物。另外，可為鹼顯影用的抗蝕劑組成物，亦可為有機溶劑顯影用的抗蝕劑組成物。

本發明的抗蝕劑組成物典型而言為化學增幅型的抗蝕劑組成物。

以下，對本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物(以下，亦稱為「本發明的組成物」)中包含的成分進行詳細敘述。

【0051】 < (A) 聚合體 >

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有如下的聚合體(亦稱為「(A) 聚合體」或「聚合體(A)」)，所述聚合體具有酸分解性基，所述聚合體含有具有親水基的重複單元，所述聚合體的重量平均分子量為 8000 以下。

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

【0052】 (具有親水基的重複單元)

聚合體(A)含有具有親水基的重複單元。

作為親水基，並無特別限定，只要為與水具有親和性的基即可，例如可列舉：羧基、羥基、內酯基、磺內酯基、氰基、磺醯胺基、或具有酯基的基(其中，酯基不形成環)。

所述具有親水基的重複單元較佳為包含具有羧基或羥基的重複單元。

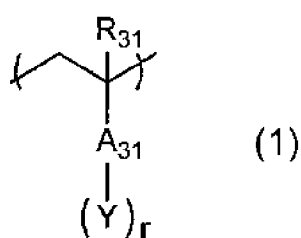
【0053】 所述具有親水基的重複單元特佳為包含具有羧基的重複

單元。羧基的親水性強，羧基與其他親水基的相互作用更牢固，因此可使本發明的效果更優異。

聚合體（A）特佳為含有具有羧基的重複單元。

【0054】 具有羧基的重複單元並無特別限定，較佳為下述通式（1）所表示的重複單元。

【0055】 [化 8]



【0056】 所述通式（1）中，

R_{31} 表示氫原子、或烷基。

A_{31} 表示單鍵或（ $r+1$ ）價的連結基。

Y 表示羧基。

r 表示 1 以上的整數。

【0057】 R_{31} 的烷基並無特別限定，較佳為碳數 1~4 的烷基。 R_{31} 的烷基可具有取代基，作為取代基，例如可列舉所述取代基 T。

【0058】 於 A_{31} 的（ $r+1$ ）價的連結基中，作為 r 為 1 時的二價連結基，並無特別限定，可列舉：伸烷基、伸環烷基、芳香族基、-CO-、-COO-、或者將該些的兩個以上組合而成的基。

伸烷基可為直鏈狀或分支鏈狀，較佳為碳數 1~20，進而佳為碳數 1~10。

伸環烷基可為單環亦可為多環，較佳為碳數 3~20，進而佳為碳數 3~10。

芳香族基為二價芳香族基，較佳為碳數 6~20 的芳香族基，進而佳為碳數 6~15 的芳香族基。

構成芳香族基的芳香環並無特別限定，例如可列舉碳數 6~20 的芳香環，具體可列舉：苯環、萘環、蒽環、噻吩環等。較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。

【0059】 伸烷基、伸環烷基、及芳香族基可進而具有取代基。進一步的取代基並無特別限定，較佳為所述取代基 T。

【0060】 作為 r 為 2 以上的整數時的(r+1)價的連結基的具體例，可較佳地列舉自二價連結基的所述具體例中去除 (r-1) 個任意的氫原子而成的基。

(r+1) 價的連結基可進而具有取代基。

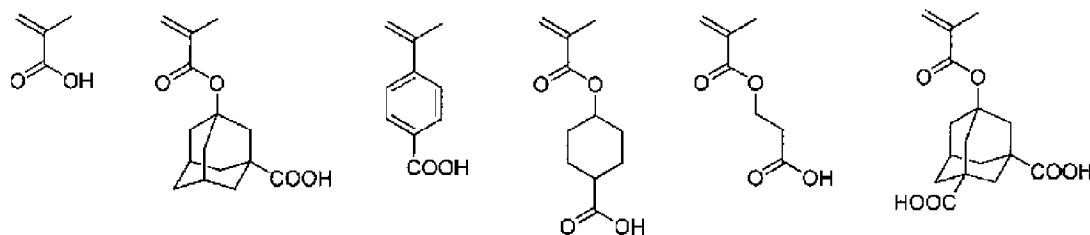
【0061】 r 表示 1 以上的整數。再者，r 表示 Y 的個數。

r 的上限值並無特別限定，較佳為 9 以下的整數。

r 較佳為 1~5 的整數，進而佳為 1~2 的整數。

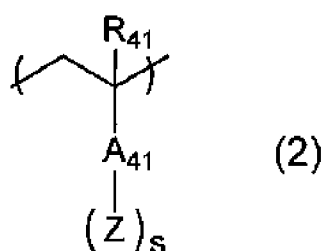
【0062】 以下列舉相當於通式(1)所表示的重複單元的單體的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。

【0063】 [化 9]



【0064】 所述具有羥基的重複單元並無特別限定，較佳為下述通式（2）所表示的重複單元。

【0065】 [化 10]



【0066】 所述通式（2）中，

R_{41} 表示氫原子、或烷基。

A_{41} 表示單鍵或 $(s+1)$ 價的連結基。其中， A_{41} 不具有芳香環。

Z 表示羥基。

s 表示 1 以上的整數。

【0067】 R_{41} 的烷基並無特別限定，較佳為碳數 1~4 的烷基。 R_{41} 的烷基可具有取代基，作為取代基，例如可列舉所述取代基 T 。

【0068】 於 A_{41} 的 $(s+1)$ 價的連結基中，作為 s 為 1 時的二價連結基，並無特別限定，可列舉：伸烷基、伸環烷基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、或者將該些的兩個以上組合而成的基。

伸烷基可為直鏈狀或分支鏈狀，較佳為碳數 1~20，進而佳為碳數 1~10。

伸環烷基可為單環亦可為多環，較佳為碳數 3~20，進而佳為碳數 3~10。

【0069】 伸烷基、及伸環烷基可進而具有取代基。進一步的取代基並無特別限定，較佳為所述取代基 T。

【0070】 作為 s 為 2 以上的整數時的(s+1)價的連結基的具體例，可較佳地列舉自二價連結基的所述具體例中去除 (s-1) 個任意的氫原子而成的基。

(s+1) 價的連結基可進而具有取代基。

再者，A₄₁ 不具有芳香環。

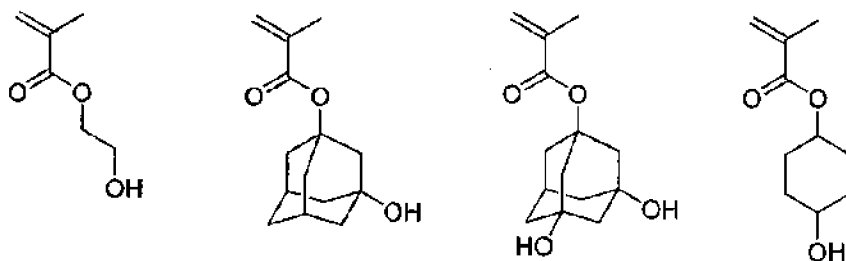
【0071】 s 表示 1 以上的整數。再者，s 表示 Z 的個數。

s 的上限值並無特別限定，較佳為 6 以下的整數。

s 較佳為 1~5 的整數，進而佳為 1~2 的整數。

【0072】 以下列舉相當於通式(2)所表示的重複單元的單體的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。

【0073】 [化 11]

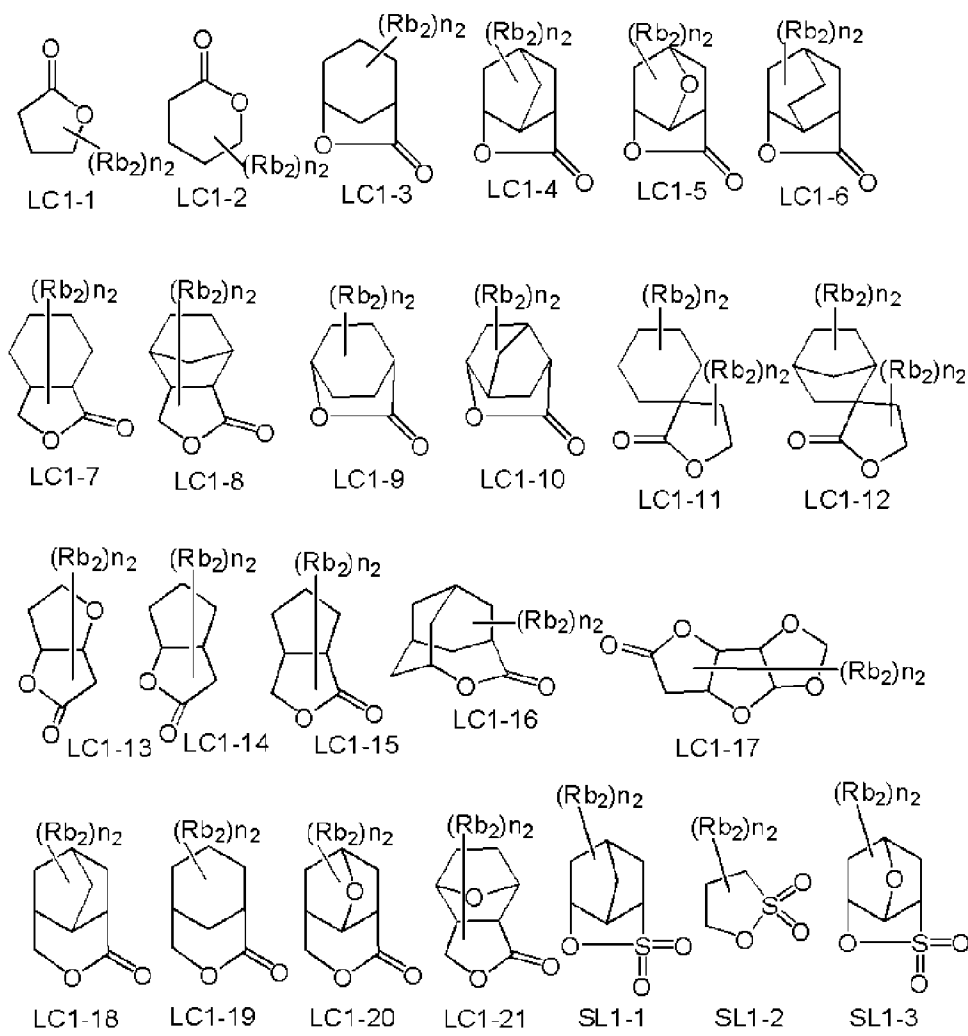


【0074】 以下記載內酯基、磺內酯基。

作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構，則可使用任一種，較佳為 5 員環~7 員環內酯結構或 5 員環~7 員

環磺內酯結構，更佳為其他環結構以形成雙環結構、螺環結構的形式與 5 員環～7 員環內酯結構縮環而成者、或者其他環結構以形成雙環結構、螺環結構的形式與 5 員環～7 員環磺內酯結構縮環而成者。進而佳為含有具有下述通式 (LC1-1)～通式 (LC1-21) 的任一者所表示的內酯結構、或下述通式 (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。作為較佳的結構，為 (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-8)、(LC1-16)、(LC1-21)、(SL1-1)。

【0075】 [化 12]

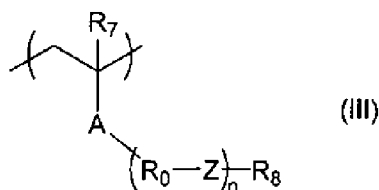


【0076】 內酯結構部分或磺內酯結構部分可具有取代基 (Rb₂) 亦

可不具有取代基 (R_{b2})。作為較佳的取代基 (R_{b2})，可列舉：碳數 1~8 的烷基、碳數 4~7 的環烷基、碳數 1~8 的烷氧基、碳數 2~8 的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基、及酸分解性基等。更佳為碳數 1~4 的烷基、氰基、及酸分解性基。 n_2 表示 0~4 的整數。於 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。

【0077】 具有內酯基或磺內酯基的重複單元較佳為下述通式 (III) 所表示的重複單元。

【0078】 [化 13]



【0079】 所述通式 (III) 中，

A 表示酯鍵 ($-\text{COO}-$ 所表示的基) 或醯胺鍵 ($-\text{CONH}-$ 所表示的基)。

n 為 $-\text{R}_0-\text{Z}-$ 所表示的結構的重覆數，表示 0~5 的整數，較佳為 0 或 1，更佳為 0。於 n 為 0 的情況下，不存在 $-\text{R}_0-\text{Z}-$ ，形成單鍵。

R_0 表示伸烷基、伸環烷基、或其組合。 R_0 於存在多個的情況下各自獨立地表示伸烷基、伸環烷基、或其組合。

Z 表示單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵或脲鍵。Z 於存在多個的情況下各自獨立地表示單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、

胺基甲酸酯鍵或脲鍵。

R_8 表示具有內酯結構或磺內酯結構的一價有機基。

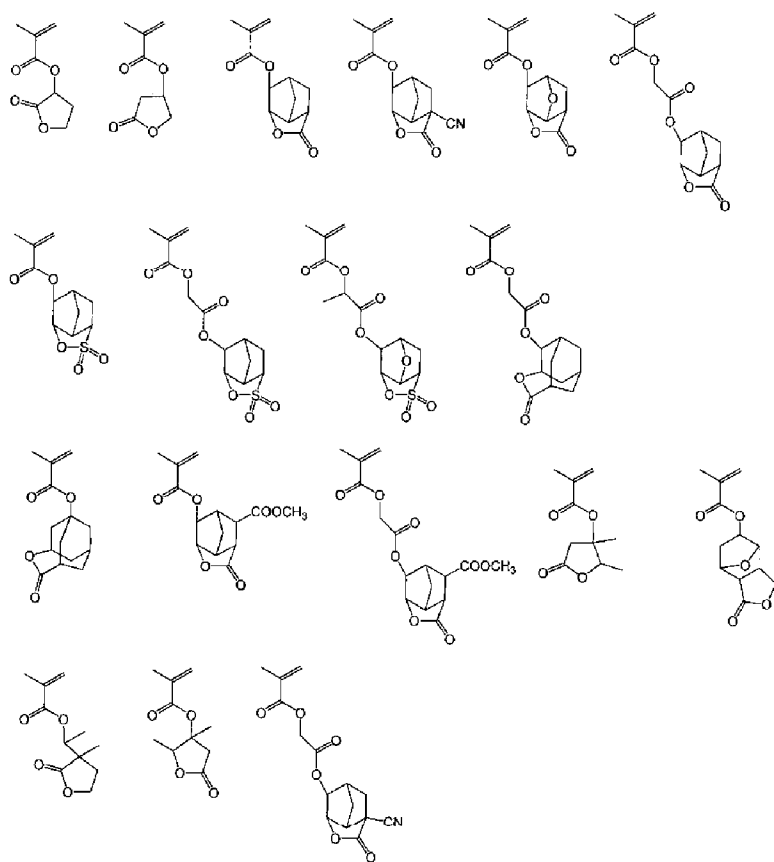
R_7 表示氫原子、鹵素原子或一價有機基（較佳為甲基）。

【0080】 R_0 的伸烷基或伸環烷基可具有取代基。

Z 較佳為醚鍵、或酯鍵，更佳為酯鍵。

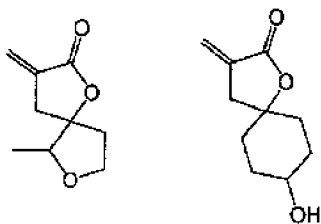
【0081】 以下列舉相當於通式（III）所表示的重複單元的單體的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。下述的具體例相當於通式（III）中的 R_7 為甲基的情況， R_7 可任意地取代為氫原子、鹵素原子、或一價有機基。

【0082】 [化 14]



【0083】 除了所述單體以外，下述所示的單體亦可較佳地用作聚合體（A）的原料。

【0084】 [化 15]



【0085】 磺醯胺基是由 $-\text{SO}_2\text{NR}_{51}\text{R}_{52}$ 所表示的基。 R_{51} 、 R_{52} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或芳基。

作為 R_{51} 、 R_{52} 的烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~6 的烷基，進而佳為碳數 1~4 的烷基。

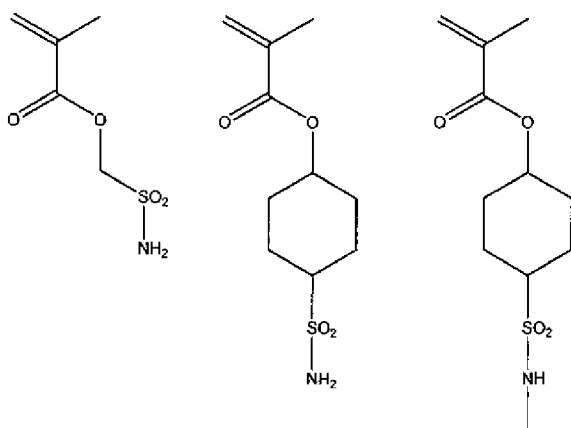
作為 R_{51} 、 R_{52} 的環烷基並無特別限定，可為單環或多環，較佳為碳數 3~15 的環烷基，更佳為碳數 3~10 的環烷基，進而佳為碳數 3~6 的環烷基。

作為 R_{51} 、 R_{52} 的芳基並無特別限定，較佳為碳數 6~20 的芳基，更佳為碳數 6~15 的芳基，進而佳為碳數 6~10 的芳基。

【0086】 烷基、環烷基、芳基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0087】 以下列舉相當於具有磺醯胺基的重複單元的單體的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。

【0088】 [化 16]



【0089】 具有酯基的基（其中，酯基不形成環）（以下，亦簡稱為「具有酯基的基」）是具有酯基（ $-\text{COO}-$ ）的基。其中，酯基不形成環。

具有酯基的基中的酯基並非直接鍵結在聚合體（A）的主鏈上。

【0090】 具有酯基的基並無特別限定，較佳為 $-\text{COO}-\text{R}_{61}$ 、或 $-\text{OCO}-\text{R}_{62}$ 。 R_{61} 、 R_{62} 各自獨立地表示烷基、環烷基、或芳基。

【0091】 作為 R_{61} 、 R_{62} 的烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數1～10的烷基，更佳為碳數1～6的烷基，進而佳為碳數1～4的烷基。

作為 R_{61} 、 R_{62} 的環烷基並無特別限定，可為單環或多環，較佳為碳數3～15的環烷基，更佳為碳數3～10的環烷基，進而佳為碳數3～6的環烷基。

構成環烷基的碳（有助於環形成的碳）可為羰基碳，另外亦可經取代為雜原子（例如氧原子、或硫原子）。

作為較佳的一態樣，較佳為構成環烷基的一個碳（有助於環形成的碳）為羰基碳，構成環烷基的另一個碳（有助於環形成的碳）

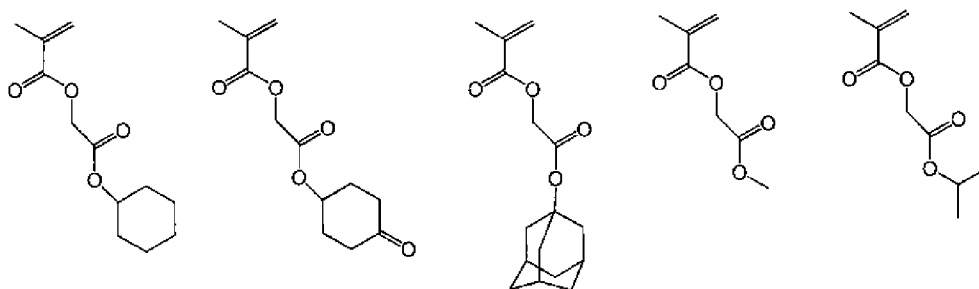
經取代為雜原子。

【0092】 作為 R_{61} 、 R_{62} 的芳基並無特別限定，較佳為碳數 6～20 的芳基，更佳為碳數 6～15 的芳基，進而佳為碳數 6～10 的芳基。

【0093】 烷基、環烷基、芳基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0094】 以下列舉相當於含有具有酯基的基的重複單元的單體的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。

【0095】 [化 17]



【0096】 具有親水基的重複單元可具有一個親水基，亦可具有多個親水基。具有親水基的重複單元較佳為具有一個～八個親水基，更佳為具有一個～四個，進而佳為具有一個～兩個，最佳為具有一個。於具有親水基的重複單元具有多個親水基的情況下，多個親水基可相同，亦可不同。

【0097】 具有親水基的重複單元亦可具有酸分解性基。再者，酸分解性基如後述般。於具有親水基的重複單元具有酸分解性基的情況下，具有親水基的重複單元亦相當於後述的具有酸分解性基的重複單元。

具有親水基的重複單元較佳為不具有酸分解性基。

【0098】 相對於聚合體（A）的所有重複單元，聚合體（A）中包含的具有親水基的重複單元的含量（於存在多種具有親水基的重複單元的情況下為其合計）較佳為 10 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 20 莫耳%～70 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%～70 莫耳%。

【0099】 相對於聚合體（A）的所有重複單元，聚合體（A）中包含的具有羧基的重複單元的含量（於存在多種具有羧基的重複單元的情況下為其合計）較佳為 1 莫耳%～30 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～25 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～20 莫耳%。

另外，相對於所有的具有親水基的重複單元，聚合體（A）的具有親水基的重複單元中包含的具有羧基的重複單元的含量（於存在多種具有羧基的重複單元的情況下為其合計）較佳為 1 莫耳%～40 莫耳%，更佳為 1 莫耳%～30 莫耳%，進而佳為 1 莫耳%～20 莫耳%。

【0100】 （具有酸分解性基的重複單元）

聚合體（A）較佳為含有具有酸分解性基的重複單元。

【0101】 酸分解性基較佳為具有極性基由藉由酸的作用進行分解而脫離的基（脫離基）保護的結構。

作為極性基，例如可列舉：羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、(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、及三(烷基磺醯基)亞甲基等酸性基

(典型而言於 2.38 質量%四甲基氫氧化銨水溶液中解離的基)、以及醇性羥基等。

【0102】再者，所謂醇性羥基，是指鍵結於烴基、且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， α 位經氟原子等拉電子性基取代的脂肪族醇基(例如，六氟異丙醇基等)除外。作為醇性羥基，較佳為 pK_a （酸解離常數）為 12 以上且 20 以下的羥基。

【0103】作為較佳的極性基，可列舉：羧基、酚性羥基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、及磺酸基。

【0104】作為酸分解性基而較佳的基為利用藉由酸的作用而脫離的基（脫離基）對該些基的氫原子進行取代的基。

作為藉由酸的作用而脫離的基（脫離基），例如可列舉： $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、及 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

式中， $R_{36} \sim R_{39}$ 各自獨立地表示烷基、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} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

【0105】 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的烷基並無特別限定，較佳為碳數 1~8 的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、及辛基等。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的環烷基可為單環型，亦可為多環型。作為單環型，並無特別限定，較佳為碳數 3~8 的環烷基，例如可

列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、及環辛基等。作為多環型，較佳為碳數 6~20 的環烷基，例如可列舉：金剛烷基、降冰片基、異冰片基、莰基、二環戊基、 α -蒎烯基、三環癸烷基、四環十二烷基、及雄甾烷基等。再者，環烷基中的至少一個碳原子可經氧原子等雜原子取代。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的芳基並無特別限定，較佳為碳數 6~10 的芳基，例如可列舉：苯基、萘基、及蒽基等。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的芳烷基並無特別限定，較佳為碳數 7~12 的芳烷基，例如可列舉：苄基、苯乙基、及萘基甲基等。

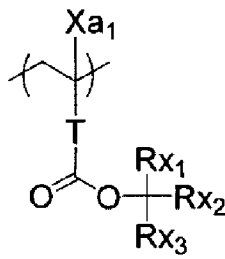
$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 的烯基並無特別限定，較佳為碳數 2~8 的烯基，例如可列舉：乙烯基、烯丙基、丁烯基、及環己烯基等。

作為 R_{36} 與 R_{37} 相互鍵結而形成的環，較佳為環烷基（單環或多環）。作為環烷基，較佳為環戊基、及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸烷基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。

【0106】 作為酸分解性基，較佳為枯基酯基、烯醇酯基、縮醛酯基、或三級烷基酯基等，更佳為縮醛酯基、或三級烷基酯基。

【0107】 聚合體（A）較佳為含有下述通式（AI）所表示的重複單元作為具有酸分解性基的重複單元。

【0108】 [化 18]



(A I)

【0109】 通式 (AI) 中，

Xa_1 表示氫原子、鹵素原子、或一價有機基。

T 表示單鍵或二價連結基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 分別獨立地表示烷基或環烷基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 的任意兩個可鍵結而形成環結構，亦可不形成環結構。

【0110】 作為 T 的二價連結基，可列舉：伸烷基、伸芳基、 $-\text{COO}-Rt-$ 、及 $-\text{O}-Rt-$ 等。式中， Rt 表示伸烷基、伸環烷基或伸芳基。

T 較佳為單鍵或 $-\text{COO}-Rt-$ 。 Rt 較佳為碳數 1~5 的鏈狀伸烷基，更佳為 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、或 $-(\text{CH}_2)_3-$ 。 T 更佳為單鍵。

【0111】 Xa_1 較佳為氫原子或烷基。

Xa_1 的烷基可具有取代基，作為取代基，例如可列舉羥基、及鹵素原子（較佳為氟原子）。

Xa_1 的烷基較佳為碳數 1~4，可列舉：甲基、乙基、丙基、羥基甲基及三氟甲基等。 Xa_1 的烷基較佳為甲基。

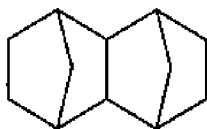
【0112】 作為 Rx_1 、 Rx_2 及 Rx_3 的烷基，可為直鏈狀，亦可為分支狀，可較佳地列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及第三丁基等。作為烷基的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~

5，進而佳為 1~3。 R_{X1} 、 R_{X2} 及 R_{X3} 的烷基中，碳間鍵的一部分可為雙鍵。

作為 R_{X1} 、 R_{X2} 及 R_{X3} 的環烷基，較佳為環戊基、及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸烷基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。

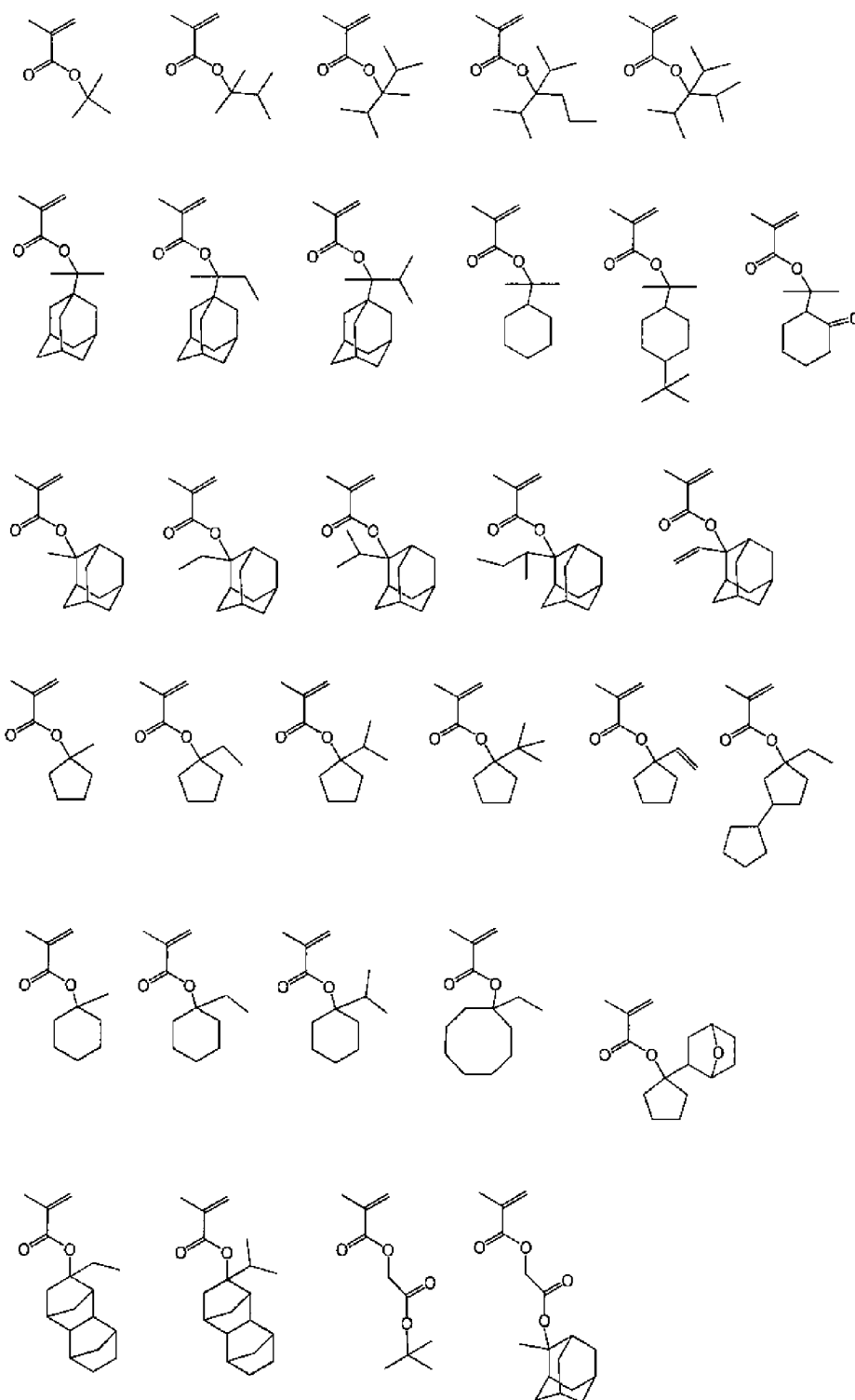
【0113】 作為 R_{X1} 、 R_{X2} 及 R_{X3} 的兩個鍵結而形成的環結構，較佳為環戊基環、環己基環、環庚基環、及環辛烷環等單環的環烷烴環、或降冰片烷環、四環癸烷環、四環十二烷環、及金剛烷環等多環的環烷基環。更佳為環戊基環、環己基環、或金剛烷環。作為 R_{X1} 、 R_{X2} 及 R_{X3} 的兩個鍵結而形成的環結構，亦較佳為下述所示的結構。

【0114】 [化 19]



【0115】 以下列舉相當於通式 (AI) 所表示的重複單元的單體的具體例，但本發明並不限定於該些具體例。下述具體例相當於通式 (AI) 中的 X_{a1} 為甲基的情況， X_{a1} 可任意地取代為氫原子、鹵素原子、或一價有機基。

【0116】 [化 20]



【0117】 聚合體（A）亦較佳為含有美國專利申請案公開 2016/0070167A1 號說明書的段落[0336]～段落[0369]中記載的重複單元作為具有酸分解性基的重複單元。

【0118】 另外，聚合體（A）可具有美國專利申請案公開

2016/0070167A1 號說明書的段落[0363]～段落[0364]中所記載的包含藉由酸的作用進行分解而產生醇性羥基的基的重複單元作為具有酸分解性基的重複單元。

【0119】 具有酸分解性基的重複單元亦可具有所述親水基。於具有酸分解性基的重複單元具有所述親水基的情況下，具有酸分解性基的重複單元亦相當於具有親水基的重複單元。

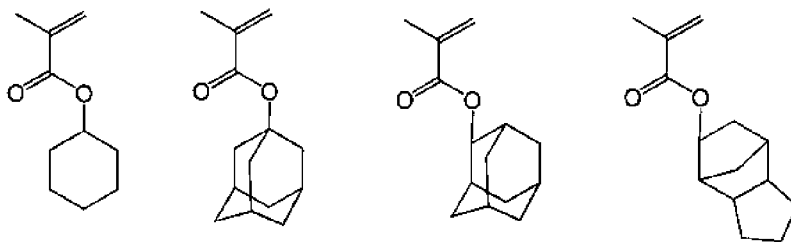
【0120】 聚合體(A)可單獨包含一種具有酸分解性基的重複單元，亦可併用兩種以上而包含。

【0121】 相對於聚合體(A)的所有重複單元，聚合體(A)中包含的具有酸分解性基的重複單元的含量(於存在多種具有酸分解性基的重複單元的情況下為其合計)較佳為 10 莫耳%～90 莫耳%，更佳為 20 莫耳%～80 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%～70 莫耳%。

【0122】 (其他重複單元)

聚合體(A)可進而含有不具有酸分解性基及親水基中任一者的重複單元。不具有酸分解性基及親水基中任一者的重複單元較佳為具有脂環烴結構。作為不具有酸分解性基及親水基中任一者的重複單元，例如可列舉美國專利申請案公開 2016/0026083A1 號說明書的段落[0236]～段落[0237]中所記載的重複單元。以下表示相當於不具有酸分解性基及親水基中任一者的重複單元的單體的較佳例。

【0123】 [化 21]



【0124】此外，作為不具有酸分解性基及親水基中任一者的重複單元的具體例，亦可列舉美國專利申請案公開 2016/0070167A1 號說明書的段落[0433]中所揭示的重複單元。

聚合體(A)可單獨包含一種不具有酸分解性基及親水基中任一者的重複單元，亦可併用兩種以上而包含。

相對於聚合體(A)中的所有重複單元，不具有酸分解性基及親水基中任一者的重複單元的含量較佳為超過 0 莫耳%~50 莫耳%，更佳為超過 0 莫耳%~30 莫耳%，進而佳為超過 0 莫耳%~20 莫耳%。

【0125】聚合體(A)除具有所述重複結構單元以外，可出於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、以及作為抗蝕劑的一般的必要特性的解析力、耐熱性、感度等目的而具有各種重複結構單元。作為此種重複結構單元，可列舉相當於單量體的重複結構單元，但並不限定於該些。

【0126】作為單量體，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、及乙烯基酯類等中的具有一個加成聚合性不飽和鍵的化合物等。

除此以外，只要為可與相當於所述各種重複結構單元的單量

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。

於聚合體（A）中，各重複單元的含有莫耳比是為了調節各種性能而適宜設定。

【0127】 所述聚合體（A）的大西參數並無特別限定，較佳為 4.2 以下，更佳為 3.9 以下，進而佳為 3.7 以下。

若減小所述（A）聚合體的大西參數的值，則為高碳密度，藉由將所述大西參數的值設為 4.2 以下，於具有親水基的同時由高碳密度引起的抗蝕劑膜的疏水性提高，於抗蝕劑膜曝光時等的疏水性的場所，可藉由所述親水基進一步抑制由曝光引起的酸向未曝光部的擴散，進而可使顯影性優異。

另外，藉由於此種疏水場所中存在親水基，親水性的效果相對變大，可進一步抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離。

所述（A）聚合體的大西參數的下限值並無特別限定，較佳為 2.0 以上。

【0128】 所述聚合體（A）的大西參數可如以下般測定。

於所述聚合體（A）僅具有一種重複單元的情況下，相當於所述重複單元的單量體的大西參數為所述聚合體（A）的大西參數。

大西參數為表示碳密度時一般所使用的參數，可藉由以下的式子來求出（H. Goken, S. Esho, Y. Ohnishi, 「電化學協會雜誌（J. Electrochem. Soc.）」, 130, 423（1983））。

大西參數 = $\left(\text{單量體中的所有原子數} \right) / \left[\left(\text{單量體中的碳原子數} \right) - \left(\text{單量體中的氧原子數} \right) \right]$

【0129】 另外，於所述聚合體（A）具有兩種以上的重複單元的情況下，藉由所述方法求出相當於各重複單元的單量體的大西參數，將各單量體的大西參數乘以各重複單元於所述聚合體（A）中的含有率（質量%）並除以 100 而得的值的總和設為所述聚合體（A）的大西參數。

【0130】 於聚合體（A）具有重複單元 1、重複單元 2…重複單元 X 的情況下，聚合體（A）的大西參數可由以下的下述式（1）來算出。

【0131】 聚合體（A）的大西參數 $=N_1$ （相當於重複單元 1 的單量體的大西參數） $\times W_1$ （重複單元 1 的含有率（質量%））/100 $+N_2$ （相當於重複單元 2 的單量體的大西參數） $\times W_2$ （重複單元 2 的含有率（質量%））/100 $+ \dots + N_X$ （相當於重複單元 X 的單量體的大西參數） $\times W_X$ （重複單元 X 的含有率（質量%））/100 $\dots$ （1）

【0132】 將聚合體（A）的大西參數設為 4.2 以下的方法並無特別限定，作為較佳的一態樣，可列舉聚合體（A）包含金剛烷等具有高碳密度的重複單元。

【0133】 所述（A）聚合體較佳為含有兩種以上的具有親水基的重複單元，且所述重複單元分別不同。

藉此，於由厚膜的感光化射線性感放射線性膜形成圖案的情況下，解析性更優異，且可進一步抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離。

另外，所述（A）聚合體較佳為含有三種以上的具有親水基的

重複單元，且所述重複單元分別不同，

所述具有親水基的重複單元較佳為包含具有羧基或羥基的重複單元。

另外，所述具有親水基的重複單元特佳為包含具有羧基的重複單元。

【0134】 所述(A)聚合體較佳為分別含有一種以上的具有羧酸基的重複單元與具有羥基的重複單元。

所述具有羧酸基的重複結構單元較佳為所述通式(1)所表示的重複單元。

另外，所述具有羥基的重複單元較佳為所述通式(2)所表示的重複單元。

【0135】 於本發明的組成物為 ArF 曝光用時，就 ArF 光的透過性的觀點而言，聚合體(A)較佳為實質上不具有芳香族基。更具體而言，聚合體(A)的所有重複單元中，具有芳香族基的重複單元較佳為整體的 5 莫耳%以下，更佳為 3 莫耳%以下，理想的是 0 莫耳%，即進而佳為不含有具有芳香族基的重複單元。另外，聚合體(A)較佳為具有單環或多環的脂環烴結構。

【0136】 聚合體(A)較佳為重複單元全部包含(甲基)丙烯酸酯系重複單元。於該情況下，可使用重複單元全部為甲基丙烯酸酯系重複單元的聚合體、重複單元全部為丙烯酸酯系重複單元的聚合體、重複單元全部由甲基丙烯酸酯系重複單元與丙烯酸酯系重複單元形成的聚合體的任一種聚合體，但較佳為丙烯酸酯系重複單元相

對於聚合體 (A) 的所有重複單元而為 50 莫耳%以下。

【0137】 聚合體 (A) 的重量平均分子量為 8,000 以下。

藉由聚合體 (A) 含有具有親水基的重複單元，並且將聚合體 (A) 的重量平均分子量設為 8,000 以下，於由厚膜的感光化射線性感放射線性膜形成圖案的情況下，解析性更優異，且可進一步抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離。

另一方面，若聚合體 (A) 的重量平均分子量超過 8,000，則無法達成所述效果，於由厚膜的感光化射線性感放射線性膜形成圖案的情況下，抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離變得嚴峻。

【0138】 聚合體 (A) 的重量平均分子量較佳為 7,000 以下，進而佳為 6,000 以下。

聚合體 (A) 的重量平均分子量的下限值並無特別限定，較佳為 1,000 以上。

聚合體 (A) 的分散度 (M_w/M_n) 通常為 1.0~3.0，較佳為 1.0~2.6，更佳為 1.0~2.0，進而佳為 1.1~2.0。

【0139】 聚合體 (A) 可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

本發明的組成物的總固體成分中的聚合體 (A) 的含量一般而言為 50.0 質量%以上。較佳為 60.0 質量%以上，更佳為 70.0 質量%以上，進而佳為 80.0 質量%以上。上限並無特別限制，較佳為 99.8 質量%以下，更佳為 99.5 質量%以下，進而佳為 99.2 質量%以下。

【0140】 < (B) 光酸產生劑 >

本發明的組成物含有光酸產生劑（以下，亦稱為「光酸產生劑（B）」）。

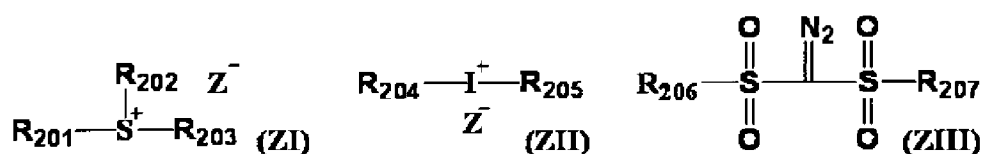
光酸產生劑為藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物。

作為光酸產生劑，較佳為藉由光化射線或放射線的照射而產生有機酸的化合物。例如可列舉：銦鹽化合物、銨鹽化合物、重氮鎢鹽化合物、鎢鹽化合物、醯亞胺磺酸酯化合物、肟磺酸酯化合物、重氮二磺化合物、二磺化合物、及鄰硝基苄基磺酸酯化合物。

【0141】 作為光酸產生劑，可單獨使用藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的公知的化合物，或者作為該些的混合物適宜選擇來使用。例如可較佳地使用美國專利申請案公開 2016/0070167A1 號說明書的段落 [0125]～段落 [0319]、美國專利申請案公開 2015/0004544A1 號說明書的段落 [0086]～段落 [0094]、美國專利申請案公開 2016/0237190A1 號說明書的段落 [0323]～段落 [0402] 中所揭示的公知的化合物作為光酸產生劑（B）。

【0142】 作為光酸產生劑（B）的較佳態樣，例如可列舉下述通式（ZI）、通式（ZII）及通式（ZIII）所表示的化合物。

【0143】 [化 22]



【0144】 所述通式 (ZI) 中，

R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 各自獨立地表示有機基。

作為 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的有機基的碳數一般而言為 1~30，較佳為 1~20。

另外， $R_{201} \sim R_{203}$ 中兩個可鍵結而形成環結構，可於環內包含氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基。作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基，可列舉伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基）及 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 。

Z⁻表示陰離子。

【0145】 作為通式 (ZI) 中的陽離子的較佳態樣，可列舉後述的化合物 (ZI-1)、化合物 (ZI-2)、化合物 (ZI-3) 及化合物 (ZI-4) 中的對應的基。

再者，光酸產生劑 (B) 可為具有多個通式 (ZI) 所表示的結構的化合物。例如，可為具有通式 (ZI) 所表示的化合物的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的至少一個與通式 (ZI) 所表示的另一化合物的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的至少一個經由單鍵或連結基鍵結而成的結構的化合物。

【0146】 首先，對化合物 (ZI-1) 進行說明。

化合物 (ZI-1) 為所述通式 (ZI) 的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的至少一個為芳基的芳基銻化合物、即以芳基銻作為陽離子的化合物。

芳基銻化合物中 $R_{201} \sim R_{203}$ 可全部為芳基，亦可 $R_{201} \sim R_{203}$ 的一部分為芳基且其餘為烷基或環烷基。

作為芳基銻化合物，例如可列舉：三芳基銻化合物、二芳基

烷基銑化合物、芳基二烷基銑化合物、二芳基環烷基銑化合物、及芳基二環烷基銑化合物。

【0147】 作為芳基銑化合物的芳基，較佳為苯基、或萘基，更佳為苯基。芳基可為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等的雜環結構的芳基。作為雜環結構，可列舉：吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吡啶殘基、苯並呋喃殘基、及苯並噻吩殘基等。於芳基銑化合物具有兩個以上的芳基的情況下，存在兩個以上的芳基可相同亦可不同。

芳基銑化合物視需要具有的烷基或環烷基較佳為碳數 1～15 的直鏈烷基、碳數 3～15 的分支烷基、或碳數 3～15 的環烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、及環己基等。

【0148】 $R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基、及環烷基可各自獨立地具有烷基（例如碳數 1～15）、環烷基（例如碳數 3～15）、芳基（例如碳數 6～14）、烷氧基（例如碳數 1～15）、鹵素原子、羥基、或苯硫基作為取代基。

【0149】 其次，對化合物（ZI-2）進行說明。

化合物（ZI-2）為式（ZI）中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 各自獨立地表示不具有芳香環的有機基的化合物。此處所謂芳香環亦包含含有雜原子的芳香族環。

作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 的不具有芳香環的有機基一般而言為碳數 1～30，較佳為碳數 1～20。

$R_{201} \sim R_{203}$ 各自獨立地較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈或分支的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基、或烷氧基羰基甲基，進而佳為直鏈或分支的 2-氧代烷基。

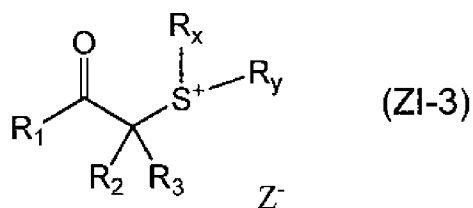
【0150】 作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 的烷基及環烷基，較佳為可列舉：碳數 1～10 的直鏈烷基或碳數 3～10 的分支烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、及戊基）、以及碳數 3～10 的環烷基（例如環戊基、環己基、及降冰片基）。

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

【0151】 其次，對化合物（ZI-3）進行說明。

化合物（ZI-3）為由下述通式（ZI-3）表示、且具有苯甲醯甲基銻鹽結構的化合物。

【0152】 [化 23]



【0153】 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 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、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 各自獨立地表示烷基、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、或烷氧基羰基環烷基。 R_x 與 R_y 可相互連結而形成環，該環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵。

Z^- 表示陰離子。

【0154】作為 R_1 的烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數 1~20 的烷基，更佳為碳數 1~15 的烷基，進而佳為碳數 1~10 的烷基。

烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0155】作為 R_1 的環烷基並無特別限定，可為單環或多環，較佳為碳數 3~20 的環烷基，更佳為碳數 3~15 的環烷基，進而佳為碳數 3~10 的環烷基。

作為環烷基，具體可列舉：環戊基、環己基、十氫萘基。

環烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0156】作為 R_1 的烷氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20 的烷氧基，更佳為碳數 1~15 的烷氧基，進而佳為碳數 1~10 的烷氧基。

烷氧基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0157】作為 R_1 的環烷氧基並無特別限定，較佳為碳數 3~20 的環烷氧基，更佳為碳數 3~15 的環烷氧基，進而佳為碳數 3~10 的

環烷氧基。

環烷氧基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0158】 作為 R_1 的芳基並無特別限定，可為單環亦可為多環，較佳為碳數 6~20 的芳基，更佳為碳數 6~15 的芳基，進而佳為碳數 6~10 的芳基。

芳基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T，但較佳為烷氧基。

【0159】 作為 R_1 的烯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20 的烯基，更佳為碳數 1~15 的烯基，進而佳為碳數 1~10 的烯基。

烯基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0160】 R_1 較佳為芳基。

【0161】 作為 R_2 及 R_3 的烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數 1~20 的烷基，更佳為碳數 1~15 的烷基，進而佳為碳數 1~10 的烷基。

烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0162】 作為 R_2 及 R_3 的環烷基並無特別限定，可為單環或多環，較佳為碳數 3~20 的環烷基，更佳為碳數 3~15 的環烷基，進而佳為碳數 3~10 的環烷基。

作為環烷基，具體可列舉：環戊基、環己基、十氫萘基。

環烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0163】 作為 R_2 及 R_3 的芳基並無特別限定，可為單環亦可為多環，較佳為碳數 6~20 的芳基，更佳為碳數 6~15 的芳基，進而佳為碳數 6~10 的芳基。

芳基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0164】 作為 R_2 及 R_3 的烷氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20 的烷氧基，更佳為碳數 1~15 的烷氧基，進而佳為碳數 1~10 的烷氧基。

烷氧基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0165】 作為 R_2 及 R_3 的環烷氧基並無特別限定，較佳為碳數 3~20 的環烷氧基，更佳為碳數 3~15 的環烷氧基，進而佳為碳數 3~10 的環烷氧基。

環烷氧基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0166】 R_2 及 R_3 各自獨立地較佳為氫原子、烷基、環烷基或烷氧基，更佳為氫原子或烷基。

【0167】 R_2 與 R_3 可相互連結而形成環，作為環結構，例如可列舉 3 員環~10 員環，較佳為 4 員環~8 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。

另外， R_1 與 R_2 可相互連結而形成環，作為環結構，可列舉 3 員環～10 員環，較佳為 4 員環～8 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。

【0168】作為 R_x 及 R_y 的烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數 1～20 的烷基，更佳為碳數 1～15 的烷基，進而佳為碳數 1～10 的烷基。

烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0169】作為 R_x 及 R_y 的環烷基並無特別限定，可為單環或多環，較佳為碳數 3～20 的環烷基，更佳為碳數 3～15 的環烷基，進而佳為碳數 3～10 的環烷基。

作為環烷基，具體可列舉：環戊基、環己基、十氫萘基。

環烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0170】作為 R_x 及 R_y 的烯基並無特別限定，較佳為碳數 1～20 的烯基，更佳為碳數 1～15 的烯基，進而佳為碳數 1～10 的烯基。

烯基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0171】作為 R_x 及 R_y 的芳基並無特別限定，可為單環亦可為多環，較佳為碳數 6～20 的芳基，更佳為碳數 6～15 的芳基，進而佳為碳數 6～10 的芳基。

芳基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0172】 作為 R_x 及 R_y 的 2-氧代烷基並無特別限定，較佳為碳數 1～20 的 2-氧代烷基，更佳為碳數 1～15 的 2-氧代烷基，進而佳為碳數 1～10 的 2-氧代烷基。

2-氧代烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0173】 作為 R_x 及 R_y 的 2-氧代環烷基並無特別限定，較佳為碳數 3～20 的 2-氧代環烷基，更佳為碳數 3～15 的 2-氧代環烷基，進而佳為碳數 3～10 的 2-氧代環烷基。

2-氧代環烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0174】 作為 R_x 及 R_y 的烷氧基羰基烷基並無特別限定，較佳為碳數 3～22 的烷氧基羰基烷基，更佳為碳數 3～17 的烷氧基羰基烷基，進而佳為碳數 3～12 的烷氧基羰基烷基。

烷氧基羰基烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0175】 作為 R_x 及 R_y 的烷氧基羰基環烷基並無特別限定，較佳為碳數 5～24 的烷氧基羰基環烷基，更佳為碳數 5～19 的烷氧基羰基環烷基，進而佳為碳數 5～14 的烷氧基羰基環烷基。

烷氧基羰基環烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0176】 R_x 與 R_y 可相互連結而形成環，該環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵。

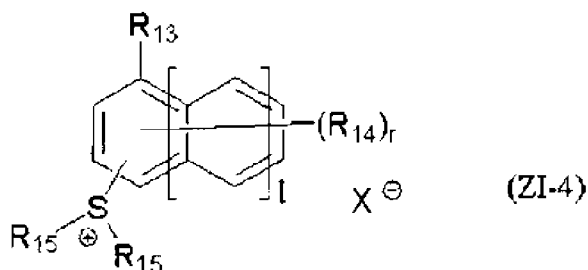
所述環結構較佳為包含氧原子。

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

【0177】 其次，對化合物（ZI-4）進行說明。

化合物（ZI-4）為由下述通式（ZI-4）所表示的化合物。

【0178】 [化 24]



【0179】 通式（ZI-4）中，

l 表示 0～2 的整數。

r 表示 0～8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、氟原子、羥基、烷基、環烷基、烷氧基、或烷氧基羰基。

R_{14} 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、或環烷基磺醯基。於 R_{14} 存在多個的情況下，多個 R_{14} 相互可相同亦可不同。

R_{15} 各自獨立地表示烷基、環烷基或萘基。兩個 R_{15} 可相互鍵結而形成環。於兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，該環結構可包含氧

原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵。

X⁻表示陰離子。

【0180】作為 R₁₃ 的烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數 1~20 的烷基，更佳為碳數 1~15 的烷基，進而佳為碳數 1~10 的烷基。

烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0181】作為 R₁₃ 的環烷基並無特別限定，可為單環或多環，較佳為碳數 3~20 的環烷基，更佳為碳數 3~15 的環烷基，進而佳為碳數 3~10 的環烷基。

作為環烷基，具體可列舉：環戊基、環己基、十氫萘基。

環烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0182】作為 R₁₃ 的烷氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20 的烷氧基，更佳為碳數 1~15 的烷氧基，進而佳為碳數 1~10 的烷氧基。

烷氧基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0183】作為 R₁₃ 的烷氧基羰基並無特別限定，較佳為碳數 2~21 的烷氧基羰基，更佳為碳數 2~16 的烷氧基羰基，進而佳為碳數 2~11 的烷氧基羰基。

烷氧基羰基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例

如可列舉所述取代基 T。

【0184】作為 R_{14} 的烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數 1~20 的烷基，更佳為碳數 1~15 的烷基，進而佳為碳數 1~10 的烷基。

烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0185】作為 R_{14} 的環烷基並無特別限定，可為單環或多環，較佳為碳數 3~20 的環烷基，更佳為碳數 3~15 的環烷基，進而佳為碳數 3~10 的環烷基。

作為環烷基，具體可列舉：環戊基、環己基、十氫萘基。

環烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0186】作為 R_{14} 的烷氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20 的烷氧基，更佳為碳數 1~15 的烷氧基，進而佳為碳數 1~10 的烷氧基。

烷氧基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0187】作為 R_{14} 的烷氧基羰基並無特別限定，較佳為碳數 2~21 的烷氧基羰基，更佳為碳數 2~16 的烷氧基羰基，進而佳為碳數 2~11 的烷氧基羰基。

烷氧基羰基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0188】 作為 R_{14} 的烷基羰基並無特別限定，較佳為碳數 2～21 的烷基羰基，更佳為碳數 2～16 的烷基羰基，進而佳為碳數 2～11 的烷基羰基。

烷基羰基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0189】 作為 R_{14} 的烷基磺醯基並無特別限定，較佳為碳數 1～20 的烷基磺醯基，更佳為碳數 1～15 的烷基磺醯基，進而佳為碳數 1～10 的烷基磺醯基。

烷基磺醯基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0190】 作為 R_{14} 的環烷基磺醯基並無特別限定，較佳為碳數 3～20 的環烷基磺醯基，更佳為碳數 3～15 的環烷基磺醯基，進而佳為碳數 3～10 的環烷基磺醯基。

環烷基磺醯基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0191】 於 R_{14} 存在多個的情況下，多個 R_{14} 相互可相同亦可不同。

【0192】 作為 R_{15} 的烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數 1～20 的烷基，更佳為碳數 1～15 的烷基，進而佳為碳數 1～10 的烷基。

烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0193】 作為 R_{15} 的環烷基並無特別限定，可為單環或多環，較佳為碳數 3～20 的環烷基，更佳為碳數 3～15 的環烷基，進而佳為碳數 3～10 的環烷基。

作為環烷基，具體可列舉：環戊基、環己基、十氫萘基。

環烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0194】 作為 R_{15} 的萘基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

【0195】 兩個 R_{15} 可相互鍵結而形成環。於兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，該環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵。

所述環結構較佳為包含氧原子。

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

【0196】 於較佳的一態樣中，較佳為兩個 R_{15} 為烷基，且相互鍵結而形成環結構。

【0197】 其次，對通式 (ZII)、及通式 (ZIII) 進行說明。

通式 (ZII)、及通式 (ZIII) 中， $R_{204} \sim R_{207}$ 各自獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基，較佳為苯基、或萘基，更佳為苯基。

$R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基可為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等的雜環結構的芳基。作為具有雜環結構的芳基的骨架，例如可列舉：吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃、及苯並噻吩等。

作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 的烷基及環烷基，較佳為可列舉碳數 1~10 的直鏈烷基或碳數 3~10 的分支烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、及戊基）、碳數 3~10 的環烷基（例如環戊基、環己基、及降冰片基）。

【0198】 $R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基、烷基、及環烷基可各自獨立地具有取代基。作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基、烷基、及環烷基可具有的取代基，例如可列舉：烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~15）、烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子、羥基、及苯硫基等。

Z^- 表示陰離子。

【0199】 所述（B）光酸產生劑較佳為包含所述通式（ZI-3）所表示的化合物或所述通式（ZI-4）所表示的化合物。

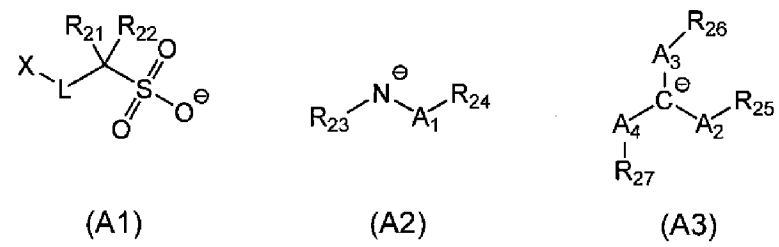
藉由使用此種化合物，抗蝕劑膜的透明性提高，因此特別是利用 ArF 光進行曝光的情況下，可獲得更優異的解析性。

【0200】 通式（ZI）中的 Z^- 、通式（ZII）中的 Z^- 並無特別限定，較佳為下述通式（A1）~通式（A3）的任一者所表示的陰離子。

另外，所述通式（ZI-3）中的 Z^- 或所述通式（ZI-4）中的 X^- 並無特別限定，較佳為下述通式（A1）~通式（A3）的任一者所表示的陰離子。

所述通式（ZI-3）中的 Z 及所述通式（ZI-4）中的 X 較佳為
下述通式（A1）～通式（A3）的任一者所表示的陰離子。

【0201】 [化 25]



【0202】 所述通式（A1）中，

R₂₁、R₂₂ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、經
氟原子取代的烷基、或經氟原子取代的環烷基。其中，R₂₁、R₂₂ 中
的至少一者為氟原子、經氟原子取代的烷基、經氟原子取代的環烷
基。

L 表示單鍵或二價連結基。

X 表示有機基。

所述通式（A2）中，

R₂₃ 表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、-C(=O)-R_x、或 -S(=O)₂-
R_x。R_x 表示有機基。

R₂₄ 表示氫原子、烷基、環烷基、或氟原子。

A₁ 表示 -C(=O)- 或 -S(=O)₂-。

R₂₃ 與 R₂₄ 可相互鍵結而形成環。

所述通式（A3）中，

R₂₅、R₂₆、R₂₇ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或氟

原子。

$A_2 \sim A_4$ 各自獨立地表示 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ 。

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 的至少兩個可相互鍵結而形成環。

【0203】 作為 R_{21} 、 R_{22} 的烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~6 的烷基，進而佳為碳數 1~4 的烷基。

作為 R_{21} 、 R_{22} 的環烷基並無特別限定，可為單環或多環，較佳為碳數 3~15 的環烷基，更佳為碳數 3~10 的環烷基，進而佳為碳數 3~6 的環烷基。

作為 R_{21} 、 R_{22} 的經氟原子取代的烷基具體而言為經至少一個氟原子取代的烷基。該烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~4。另外，經至少一個氟原子取代的烷基較佳為全氟烷基。

作為 R_{21} 、 R_{22} 的經氟原子取代的環烷基具體而言為經至少一個氟原子取代的環烷基。該環烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~4。

【0204】 烷基、環烷基、經氟原子取代的烷基、經氟原子取代的環烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T。

R_{21} 、 R_{22} 中的至少一者為氟原子、經氟原子取代的烷基、經氟原子取代的環烷基。

【0205】 作為 L 的二價連結基，例如可列舉： $-COO-(-C(=O)-O-)$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、伸烷

基（較佳為碳數 1～6）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（較佳為碳數 2～6）及將該些的多個組合而成的二價連結基等。

該些中，較佳為伸烷基、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-SO₂-、-SO₂-伸烷基-、-COO-伸烷基-、-伸烷基-COO-、-OCO-伸烷基-、-伸烷基-OCO-、-CONH-伸烷基-或-NHCO-伸烷基-，更佳為伸烷基、-COO-、-OCO-、-CONH-、-SO₂-、-COO-伸烷基-、-伸烷基-COO-、-OCO-伸烷基-或-伸烷基-OCO-。

伸烷基、伸環烷基、伸烯基可具有取代基。

作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T，較佳為氟原子。

【0206】 X 表示有機基。

有機基的碳數並無特別限定，一般而言為 1～30，較佳為 1～20。

作為有機基，並無特別限定，例如可列舉烷基、烷氧基等。

烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數 1～10 的烷基，更佳為碳數 1～6 的烷基，進而佳為碳數 1～4 的烷基。

烷氧基並無特別限定，較佳為碳數 1～10 的烷氧基，更佳為碳數 1～6 的烷氧基，進而佳為碳數 1～4 的烷氧基。

烷基、烷氧基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T，較佳為氟原子。

【0207】 另外，X 可表示包含環狀結構的有機基。該些中，較佳為環狀有機基。

作為環狀有機基，例如可列舉：脂環基、芳基、及雜環基。

脂環基可為單環式，亦可為多環式。作為單環式的脂環基，例如可列舉：環戊基、環己基、及環辛基等單環的環烷基。作為多環式的脂環基，例如可列舉：降冰片基、三環癸烷基、四環癸烷基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為降冰片基、三環癸烷基、四環癸烷基、四環十二烷基、及金剛烷基等具有碳數 7 以上的體積大的結構的脂環基。

【0208】 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。

雜環基可為單環式，亦可為多環式。多環式可進一步抑制酸的擴散。另外，雜環基可具有芳香族性，亦可不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如可列舉：呋喃環、噻吩環、苯並呋喃環、苯並噻吩環、二苯並呋喃環、二苯並噻吩環、及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如可列舉：四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環及十氫異喹啉環。作為內酯環及磺內酯環的例子，可列舉所述樹脂中例示的內酯結構及磺內酯結構。作為雜環基中的雜環，特佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環、或十氫異喹啉環。

【0209】 所述環狀有機基可具有取代基。作為該取代基，例如可列舉：烷基（可為直鏈、分支的任一種，較佳為碳數 1~12）、環烷基（可為單環、多環、螺環的任一種，較佳為碳數 3~20）、芳基（較佳為碳數 6~14）、羥基、烷氧基、酯基、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，構成環狀

有機基的碳（有助於環形成的碳）可為羰基碳。

【0210】 作為 R_{23} 的烷基並無特別限定，可為直鏈狀或分支狀，較佳為碳數 1～10 的烷基，更佳為碳數 1～6 的烷基，進而佳為碳數 1～4 的烷基。

作為 R_{23} 的環烷基並無特別限定，可為單環或多環，較佳為碳數 3～15 的環烷基，更佳為碳數 3～10 的環烷基，進而佳為碳數 3～6 的環烷基。

烷基、環烷基可具有取代基。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉所述取代基 T，較佳為氟原子。

【0211】 R_x 表示有機基。

作為 R_x 的有機基與所述作為 X 而記載的有機基相同。

【0212】 作為 R_{24} 的烷基與所述作為 R_{23} 而記載的烷基相同。

作為 R_{24} 的環烷基與所述作為 R_{23} 而記載的環烷基相同。

A_1 表示 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ 。作為 A_1 ，較佳為 $-S(=O)_2-$ 。

【0213】 R_{23} 與 R_{24} 可相互鍵結而形成環。於兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，該環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、磺醯基鍵。

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

【0214】 作為 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 的烷基與所述作為 R_{23} 而記載的烷基相同。

作為 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 的環烷基與所述作為 R_{23} 而記載的環烷基相同。

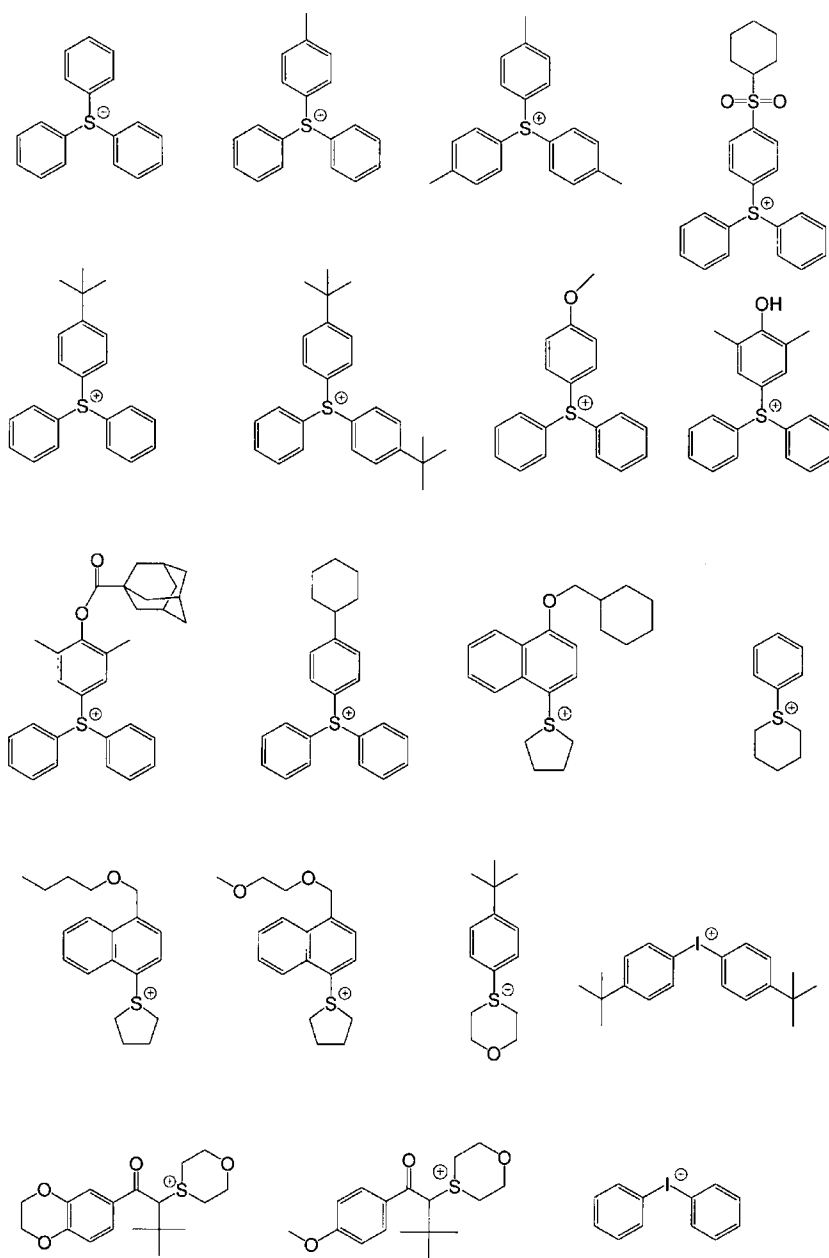
$A_2 \sim A_4$ 各自獨立地表示 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ 。 $A_2 \sim A_4$ 較佳為表示 $-S(=O)_2-$ 。

【0215】 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 的至少兩個可相互鍵結而形成環。於 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 的至少兩個相互鍵結而形成環時，該環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、磺醯基鍵。

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

【0216】 以下表示通式（ZI）中的銻陽離子、及通式（ZII）中的鎳陽離子的較佳例。

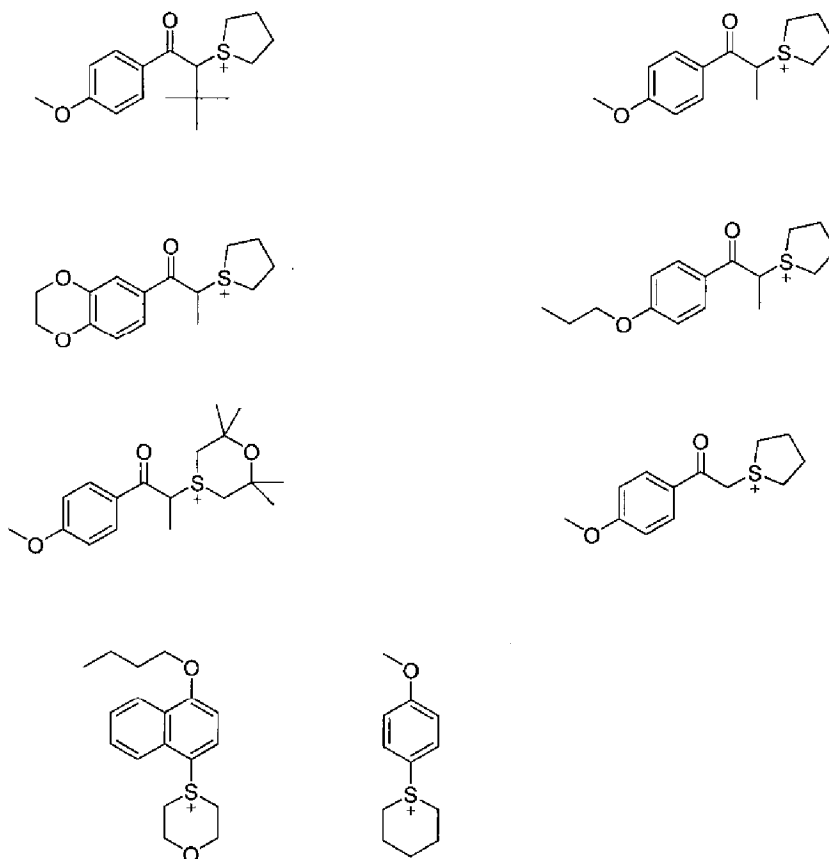
【0217】 [化 26]



【0218】 [化 27]

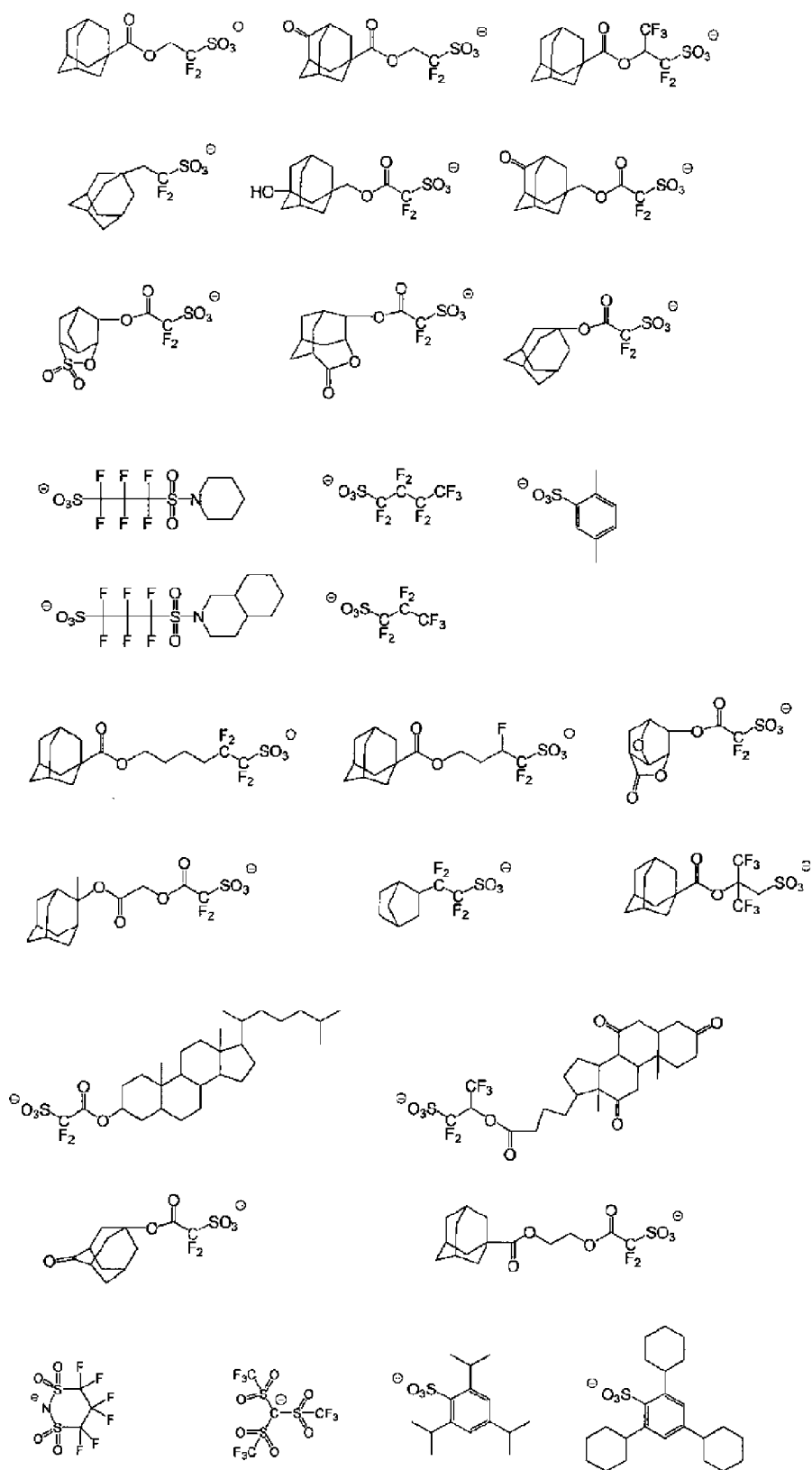


【0219】 [化 28]

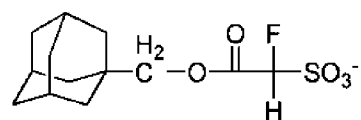
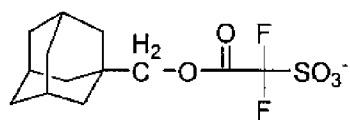


【0220】 以下表示通式（ZI）、通式（ZII）中的陰離子 Z^- 、通式（ZI-3）中的 Z^- 、及通式（ZI-4）中的 X^- 的較佳例。

【0221】 [化 29]



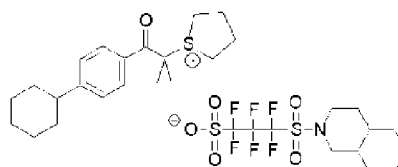
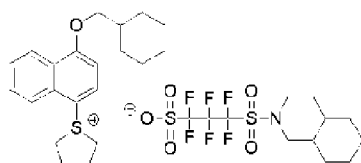
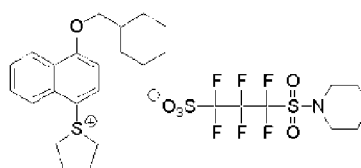
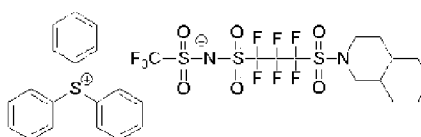
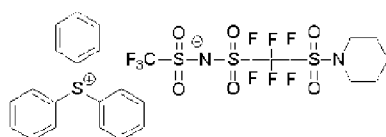
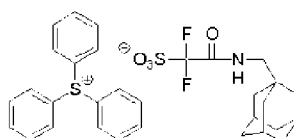
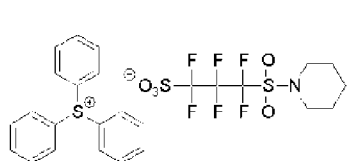
【0222】 [化 30]



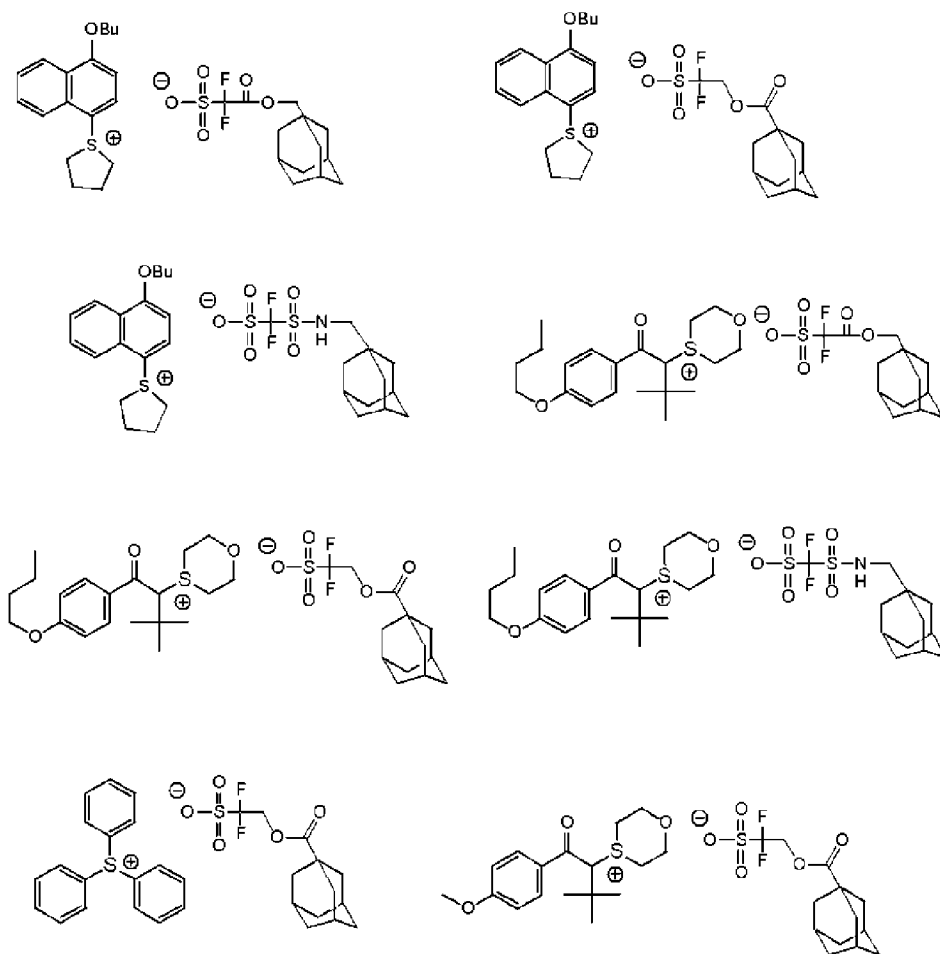
【0223】可將所述陽離子及陰離子任意地組合而用作光酸產生劑。

【0224】另外，亦可較佳地使用以下的光酸產生劑。Bu 表示丁基。

【0225】 [化 31]



【0226】 [化 32]



【0227】亦可較佳地使用實施例中所使用的光酸產生劑（PAG-A～PAG-Z、PAG-AA～PAG-AK）。

【0228】光酸產生劑可為低分子化合物的形態，亦可為組入至聚合體的一部分中的形態。另外，亦可併用低分子化合物的形態與組入至聚合體的一部分中的形態。

光酸產生劑較佳為低分子化合物的形態。

於光酸產生劑為低分子化合物的形態的情況下，分子量較佳為 3,000 以下，更佳為 2,000 以下，進而佳為 1,000 以下。

於光酸產生劑為組入至聚合體的一部分中的形態的情況下，可組入至所述樹脂（A）的一部分中，亦可組入至與樹脂（A）不

同的樹脂中。

光酸產生劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

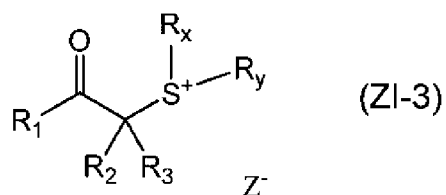
光酸產生劑於組成物中的含量（於存在多種的情況下為其合計）以組成物的總固體成分為基準，較佳為 0.1 質量%～35 質量%，更佳為 0.5 質量%～25 質量%，進而佳為 0.8 質量%～15 質量%，特佳為 1 質量%～10 質量%。

作為較佳的一態樣，光酸產生劑於組成物中的含量（於存在多種的情況下為其合計）以組成物的總固體成分為基準，較佳為 6 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

【0229】 作為較佳的一態樣，較佳為併用兩種以上的光酸產生劑。

所述（B）光酸產生劑較佳為下述通式（ZI-3）所表示的化合物兩種的混合物。

【0230】 [化 33]



【0231】 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 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、或芳基。 R_2 與 R_3 可相互連結而形成環。

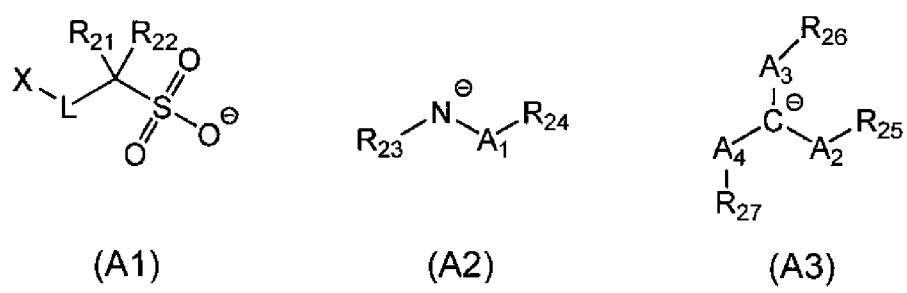
R_1 與 R_2 可相互連結而形成環。

R_x 及 R_y 各自獨立地表示烷基、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、或烷氧基羰基環烷基。 R_x 與 R_y 可相互連結而形成環，該環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵。

Z^- 表示下述通式（A1）～通式（A3）的任一者所表示的陰離子。

【0232】 [化 34]



【0233】 所述通式（A1）中，

R_{21} 、 R_{22} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、經氟原子取代的烷基、或經氟原子取代的環烷基。其中， R_{21} 、 R_{22} 中的至少一者為氟原子、經氟原子取代的烷基、經氟原子取代的環烷基。

L 表示單鍵或二價連結基。

X 表示有機基。

所述通式（A2）中，

R_{23} 表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、 $-C(=O)-R_x$ 、或 $-S(=O)_2-R_x$ 。 R_x 表示有機基。

R_{24} 表示氫原子、烷基、環烷基、或氟原子。

A_1 表示 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ 。

R_{23} 與 R_{24} 可相互鍵結而形成環。

所述通式 (A3) 中，

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或氟原子。

$A_2 \sim A_4$ 各自獨立地表示 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ 。

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 的至少兩個可相互鍵結而形成環。

【0234】 所述通式 (ZI-3) 的陽離子部中的各基分別如所述般。

作為 Z 的所述通式 (A1) ~ 通式 (A3) 的任一者所表示的陰離子分別如所述般。

【0235】 作為較佳的一態樣，併用兩種光酸產生劑，藉由光化射線或放射線的照射產生兩種酸的情況下，該些兩種酸的酸解離常數 pK_a 值較佳為相差 0.5 以上，更佳為相差 1.0 以上，進而佳為相差 1.5 以上。

【0236】 所謂酸解離常數 pK_a 表示於水溶液中的酸解離常數 pK_a ，例如由化學便覽 (II) (修訂 4 版，1993 年，日本化學會編，丸善股份有限公司) 定義。酸解離常數 pK_a 的值越低，表示酸強度越大。具體而言，於水溶液中的酸解離常數 pK_a 可藉由使用無限稀釋水溶液，測定 25℃ 下的酸解離常數來實測。或者，亦可使用下述軟體包 1，藉由計算來求出基於哈密特取代基常數及公知文獻值的資料庫的值。本說明書中記載的 pK_a 的值全部表示使用下述軟體包 1 並藉由計算而求出的值。

軟體包 1：高級化學發展有限公司 (Advanced Chemistry

第 70 頁，共 130 頁(發明說明書)

Development)(ACD/Labs) Solaris 系統用軟體 V8.14 版 (Software V8.14 for Solaris) (1994-2007 ACD/Labs)。

【0237】作為較佳的一態樣，所述(B)光酸產生劑為所述通式(ZI-3)所表示的化合物兩種的混合物，藉由光化射線或放射線的照射產生兩種酸，該些兩種酸於 25℃ 下的酸解離常數 pKa 值較佳為相差 0.5 以上，更佳為相差 1.0 以上，進而佳為相差 1.5 以上。

另外，藉由光化射線或放射線的照射，由光酸產生劑產生的酸於 25℃ 下的酸解離常數 pKa 值較佳為滿足 $pKa < -1$ ，更佳為滿足 $pKa < -3$ 。

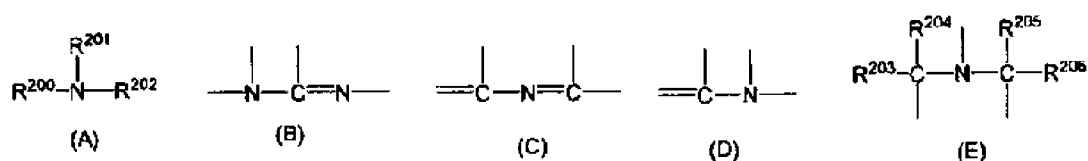
【0238】 <酸擴散控制劑 (D)>

本發明的組成物較佳為含有酸擴散控制劑 (D)。酸擴散控制劑 (D) 作為如下淬滅劑發揮作用，所述淬滅劑捕獲曝光時由酸產生劑等所產生的酸，抑制多餘的產生酸所引起的未曝光部中的酸分解性樹脂的反應。例如可使用鹼性化合物 (DA)、藉由光化射線或放射線的照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物 (DB)、對於酸產生劑而言相對成為弱酸的鎘鹽 (DC)、具有氮原子且具有藉由酸的作用而脫離的基的低分子化合物 (DD)、或者於陽離子部具有氮原子的鎘鹽化合物 (DE) 等作為酸擴散控制劑。於本發明的組成物中，可適宜使用公知的酸擴散控制劑。例如，可較佳地使用美國專利申請案公開 2016/0070167A1 號說明書的段落[0627]～段落[0664]、美國專利申請案公開 2015/0004544A1 號說明書的段落[0095]～段落[0187]、美國專利申請案公開 2016/0237190A1 號說

明書的段落 [0403] ~ 段落 [0423]、美國專利申請案公開 2016/0274458A1 號說明書的段落 [0259] ~ 段落 [0328] 中所揭示的公知的化合物作為酸擴散控制劑 (D)。

【0239】 作為鹼性化合物 (DA)，較佳為可列舉具有下述式 (A) ~ 式 (E) 所表示的結構的化合物。

【0240】 [化 35]



【0241】 通式 (A) 及通式 (E) 中，

R^{200} 、 R^{201} 及 R^{202} 可相同亦可不同，各自獨立地表示氫原子、烷基（較佳為碳數 1~20）、環烷基（較佳為碳數 3~20）或芳基（碳數 6~20）。 R^{201} 與 R^{202} 可相互鍵結而形成環。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及 R^{206} 可相同亦可不同，各自獨立地表示碳數 1~20 的烷基。

【0242】 通式 (A) 及通式 (E) 中的烷基可具有取代基亦可未經取代。

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

通式 (A) 及通式 (E) 中的烷基更佳為未經取代。

【0243】 作為鹼性化合物 (DA)，較佳為胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌嗪、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、或哌啶等，更佳為具有

咪唑結構、二氮雜雙環結構、氫氧化鎘結構、羧酸鎘鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構的化合物、具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物、或者具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物等。

【0244】藉由光化射線或放射線的照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物 (DB) (以下, 亦稱為「化合物 (DB)」) 為如下化合物: 具有質子受體性官能基, 且藉由光化射線或放射線的照射進行分解而質子受體性降低、消失、或自質子受體性變化為酸性。

【0245】所謂質子受體性官能基, 是具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基, 例如是指環狀聚醚等具有巨環結構的官能基、或含有具有無助於 π 共軛的非共價電子對的氮原子的官能基。所謂具有無助於 π 共軛的非共價電子對的氮原子, 例如為具有下述式所表示的部分結構的氮原子。

【0246】 [化 36]



【0247】作為質子受體性官能基的較佳的部分結構, 例如可列舉: 冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級胺~三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構、及吡嗪結構等。

【0248】化合物 (DB) 藉由光化射線或放射線的照射進行分解而產生質子受體性降低或消失、或者自質子受體性變化為酸性的化合物。此處, 所謂質子受體性的降低或消失、或者自質子受體性變化為酸性, 是於質子受體性官能基上加成質子而引起的質子受體

性的變化，具體而言，是指於由具有質子受體性官能基的化合物（DB）與質子生成質子加成物時，其化學平衡中的平衡常數減少。

質子受體性可藉由進行 pH 測定來確認。

【0249】 藉由光化射線或放射線的照射而化合物（DB）分解所產生的化合物的酸解離常數 pK_a 較佳為滿足 $pK_a < -1$ ，更佳為 $-13 < pK_a < -1$ ，進而佳為 $-13 < pK_a < -3$ 。

【0250】 所謂酸解離常數 pK_a 表示於水溶液中的酸解離常數 pK_a ，例如由化學便覽（II）（修訂 4 版，1993 年，日本化學會編，丸善股份有限公司）定義。酸解離常數 pK_a 的值越低，表示酸強度越大。具體而言，於水溶液中的酸解離常數 pK_a 可藉由使用無限稀釋水溶液，測定 25℃ 下的酸解離常數來實測。或者，亦可使用下述軟體包 1，藉由計算來求出基於哈密特取代基常數及公知文獻值的資料庫的值。本說明書中記載的 pK_a 的值全部表示使用該軟體包並藉由計算而求出的值。

【0251】 軟體包 1：高級化學發展有限公司（Advanced Chemistry Development）（ACD/Labs）Solaris 系統用軟體 V8.14 版（Software V8.14 for Solaris）（1994-2007 ACD/Labs）。

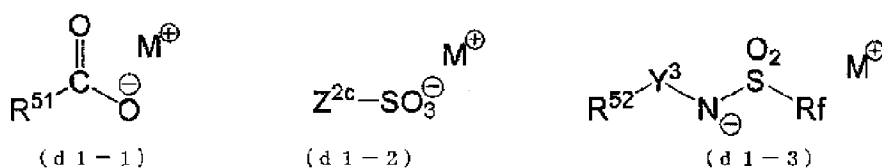
【0252】 於本發明的組成物中，可將對於酸產生劑而言相對成為弱酸的鎘鹽（DC）用作酸擴散控制劑。

於將酸產生劑與產生相對於由酸產生劑產生的酸而言為相對弱酸的酸的鎘鹽混合使用的情況下，若藉由光化射線或放射線的照射而由酸產生劑產生的酸與未反應的具有弱酸根陰離子的鎘鹽

碰撞，則藉由鹽交換而釋放出弱酸並產生具有強酸根陰離子的鎬鹽。於該過程中強酸經交換為觸媒能力更低的弱酸，因此於表觀上，酸失活而可進行酸擴散的控制。

【0253】 作為對於酸產生劑而言相對成為弱酸的鎬鹽，較佳為下述通式（d1-1）～通式（d1-3）所表示的化合物。

【0254】 [化 37]



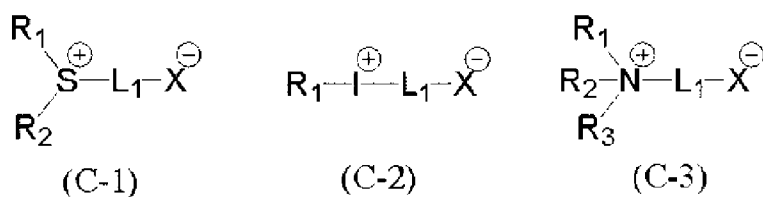
【0255】 式中， R^{51} 為可具有取代基的烴基， Z^{2c} 為可具有取代基的碳數 1～30 的烴基（其中，設為於鄰接於 S 的碳未取代有氟原子者）， R^{52} 為有機基， Y^3 為直鏈狀、分支鏈狀或環狀的伸烷基或伸芳基， Rf 為包含氟原子的烴基， M^+ 各自獨立地為銨陽離子、銨陽離子或銨陽離子。

【0256】 關於作為 M^+ 而表示的銨陽離子或銨陽離子的較佳例，可列舉通式（ZI）中例示的銨陽離子及通式（ZII）中例示的銨陽離子。

【0257】 對於酸產生劑而言相對成為弱酸的鎬鹽（DC）可為於同一分子內具有陽離子部位與陰離子部位且該陽離子部位與陰離子部位藉由共價鍵連結的化合物（以下，亦稱為「化合物（DCA）」）。

作為化合物（DCA），較佳為下述通式（C-1）～通式（C-3）的任一者所表示的化合物。

【0258】 [化 38]



【0259】 通式 (C-1) ~ 通式 (C-3) 中，

R_1 、 R_2 、及 R_3 各自獨立地表示碳數 1 以上的取代基。

L_1 表示連結陽離子部位與陰離子部位的二價連結基或單鍵。

$-X^-$ 表示選自 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、及 $-N^-R_4$ 中的陰離子部位。

R_4 表示於與鄰接的 N 原子的連結部位具有羰基 ($-C(=O)-$)、磺醯基 ($-S(=O)_2-$)、及亞磺醯基 ($-S(=O)-$) 中的至少一者的一價取代基。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 L_1 可相互鍵結而形成環結構。另外，通式 (C-3) 中，將 $R_1 \sim R_3$ 中的兩個一併表示為一個二價取代基，可藉由雙鍵而與 N 原子鍵結。

【0260】 作為 $R_1 \sim R_3$ 中的碳數 1 以上的取代基，可列舉：烷基、環烷基、芳基、烷基氧基羰基、環烷基氧基羰基、芳氧基羰基、烷基胺基羰基、環烷基胺基羰基、及芳基胺基羰基等。較佳為烷基、環烷基、或芳基。

【0261】 作為二價連結基的 L_1 可列舉：直鏈或分支鏈狀伸烷基、伸環烷基、伸芳基、羰基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、及將該些的兩種以上組合而成的基等。 L_1 較佳為伸烷基、伸芳基、醚鍵、酯鍵、或將該些的兩種以上組合而成的基。

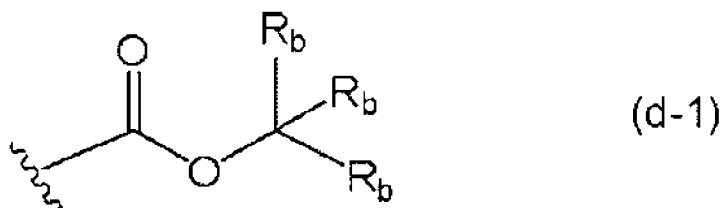
【0262】 具有氮原子且具有藉由酸的作用而脫離的基的低分子化合物（DD）（以下，亦稱為「化合物（DD）」）較佳為於氮原子上具有藉由酸的作用而脫離的基的胺衍生物。

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

化合物（DD）的分子量較佳為 100～1000，更佳為 100～700，進而佳為 100～500。

化合物（DD）可於氮原子上含有具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。

【0263】 [化 39]



【0264】 通式（d-1）中，

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

R_b 表示的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基可各自獨立地經羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基、側氧基等官能基、烷氧基、或鹵素原子取代。關於 R_b 表示的烷氧基烷基亦同樣。

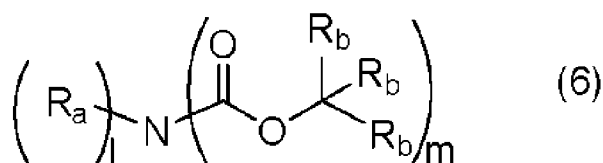
【0265】 作為 R_b ，較佳為直鏈狀或分支狀的烷基、環烷基、或芳基，更佳為直鏈狀或分支狀的烷基、或環烷基。

作為兩個 R_b 相互連結而形成的環，可列舉：脂環式烴、芳香族烴、雜環式烴及其衍生物等。

作為通式 (d-1) 所表示的基的具體的結構，可列舉美國專利公報 US2012/0135348A1 號說明書的段落[0466]中所揭示的結構，但並不限定於此。

【0266】 化合物 (DD) 較佳為具有下述通式 (6) 所表示的結構。

【0267】 [化 40]



【0268】 通式 (6) 中，

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

R_a 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基。於 1 為 2 時，兩個 R_a 可相同亦可不同，兩個 R_a 可相互連結並與式中的氮原子一同形成雜環。可於該雜環中包含式中的氮原子以外的雜原子。

R_b 與所述通式 (d-1) 中的 R_b 為相同含義，較佳例亦相同。

通式 (6) 中，作為 R_a 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基可各自獨立地經如下基取代，所述基與關於可取代作為 R_b 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基的基而所述的基相同。

【0269】 作為所述 R_a 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基（該些基

可經所述基取代)的具體例,可列舉與關於 R_b 而所述的具體例相同的基。

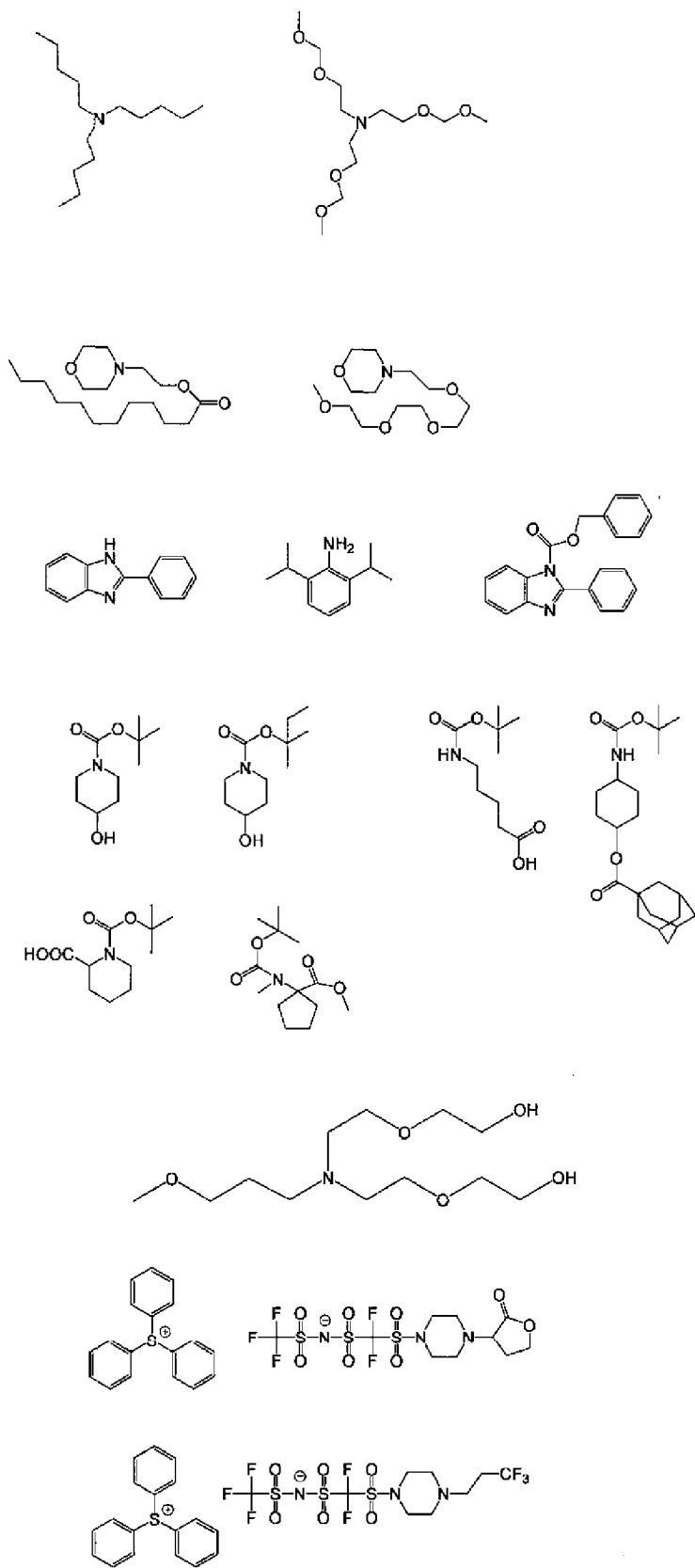
作為本發明中特佳的化合物(DD)的具體的結構,可列舉美國專利申請案公開 2012/0135348A1 號說明書的段落[0475]中所揭示的化合物,但並不限定於此。

【0270】於陽離子部具有氮原子的鎘鹽化合物(DE)(以下,亦稱為「化合物(DE)」)較佳為於陽離子部具有包含氮原子的鹼性部位的化合物。鹼性部位較佳為胺基,更佳為脂肪族胺基。進而佳為鹼性部位中的與氮原子鄰接的原子全部為氫原子或碳原子。另外,就鹼性提高的觀點而言,較佳為拉電子性的官能基(羰基、磺醯基、氰基、及鹵素原子等)不直接鍵結於氮原子。

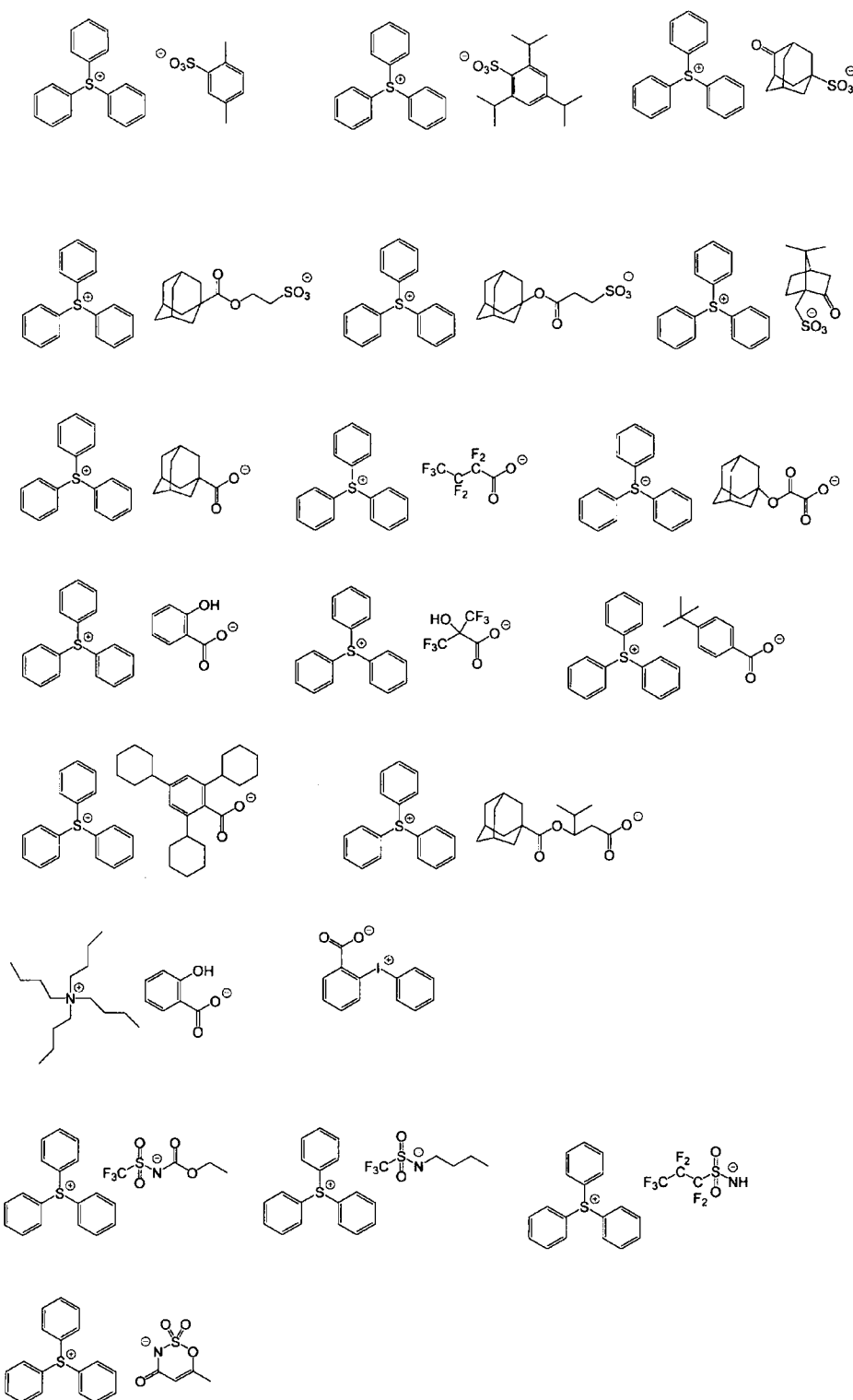
作為化合物(DE)的較佳的具體的結構,可列舉美國專利申請案公開 2015/0309408A1 號說明書的段落[0203]中所揭示的化合物,但並不限定於此。

【0271】以下表示酸擴散控制劑(D)的較佳例。

【0272】[化 41]



【0273】 [化 42]



【0274】亦可較佳地使用實施例中所使用的淬滅劑-A～淬滅劑-K。

【0275】於本發明的組成物中，酸擴散控制劑(D)可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

酸擴散控制劑 (D) 於組成物中的含量 (於存在多種的情況下為其合計) 以組成物的總固體成分為基準, 較佳為 0.01 質量% ~ 10 質量%, 更佳為 0.05 質量% ~ 5 質量%。另外, 相對於光酸產生劑 (B) 於組成物中的含量 (於存在多種的情況下為其合計), 酸擴散控制劑 (D) 於組成物中的含量 (於存在多種的情況下為其合計) 以莫耳比計較佳為 0.40 以下, 更佳為 0.30 以下, 進而佳為 0.25 以下。

【0276】 <疏水性樹脂 (E)>

本發明的組成物可含有與所述聚合體 (A) 不同的疏水性樹脂 (E)。

藉由本發明的組成物含有疏水性樹脂 (E), 可控制感光化射線性或感放射線性膜的表面的靜態/動態的接觸角。藉此, 可改善顯影特性、抑制逸氣、提高液浸曝光中的液浸液追隨性、以及減少液浸缺陷等。

疏水性樹脂 (E) 較佳為以偏向存在於抗蝕劑膜的表面的方式設計, 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。

【0277】 就偏向存在於膜表層的觀點而言, 疏水性樹脂 (E) 較佳為包含具有選自由「氟原子」、「矽原子」、及「樹脂的側鏈部分中所含有的 CH_3 部分結構」所組成的群組中的至少一種的重複單元的樹脂。

於疏水性樹脂 (E) 包含氟原子及/或矽原子的情況下, 疏水

性樹脂(E)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。

【0278】於疏水性樹脂(E)包含氟原子的情況下，較佳為含有具有氟原子的烷基、具有氟原子的環烷基、或具有氟原子的芳基作為具有氟原子的部分結構的樹脂。

【0279】疏水性樹脂(E)較佳為具有至少一個選自下述(x)~(z)的群組中的基。

(x) 酸基

(y) 藉由鹼性顯影液的作用進行分解而對於鹼性顯影液的溶解度增大的基(以下，亦稱為極性轉換基)

(z) 藉由酸的作用而分解的基

【0280】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、及三(烷基磺醯基)亞甲基等。

作為酸基，較佳為氟化醇基(較佳為六氟異丙醇基)、磺醯亞胺基、或雙(烷基羰基)亞甲基。

【0281】作為藉由鹼性顯影液的作用進行分解而對於鹼性顯影液的溶解度增大的基(y)，例如可列舉：內酯基、羧酸酯基(-COO-)、酸酐基(-C(O)OC(O)-)、酸醯亞胺基(-NHCONH-)、羧酸硫酯基(-COS-)、碳酸酯基(-OC(O)O-)、硫酸酯基(-OSO₂O-)、及磺酸

酯基（ $-\text{SO}_2\text{O}-$ ）等，較佳為內酯基或羧酸酯基（ $-\text{COO}-$ ）。

包含該些基的重複單元為該些基直接鍵結於樹脂的主鏈的重複單元，例如可列舉由丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯形成的重複單元等。該重複單元中該些基可經由連結基而鍵結於樹脂的主鏈。或者，該重複單元亦可於聚合時使用具有該些基的聚合起始劑或鏈轉移劑而導入至樹脂的末端。

作為具有內酯基的重複單元，例如可列舉與先前的樹脂（A）一項中說明的具有內酯結構的重複單元相同者。

【0282】具有藉由鹼性顯影液的作用進行分解而對於鹼性顯影液的溶解度增大的基（y）的重複單元的含量以疏水性樹脂（E）中的所有重複單元為基準，較佳為 1 莫耳%～100 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～98 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～95 莫耳%。

【0283】疏水性樹脂（E）中的具有藉由酸的作用而分解的基（z）的重複單元可列舉與樹脂（A）中列舉的具有酸分解性基的重複單元相同者。具有藉由酸的作用而分解的基（z）的重複單元可具有氟原子及矽原子的至少任一者。相對於疏水性樹脂（E）中的所有重複單元，具有藉由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%，進而佳為 20 莫耳%～60 莫耳%。

疏水性樹脂（E）可進而具有與所述重複單元不同的重複單元。

【0284】相對於疏水性樹脂（E）中包含的所有重複單元，包含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%。另外，相對於疏水性樹脂（E）中包含的所有重複單元，包含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%。

【0285】 另一方面，特別是於疏水性樹脂（E）於側鏈部分包含 CH_3 部分結構的情況下，疏水性樹脂（E）實質上不含有氟原子及矽原子的形態亦較佳。另外，疏水性樹脂（E）較佳為實質上僅包含如下的重複單元，所述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。

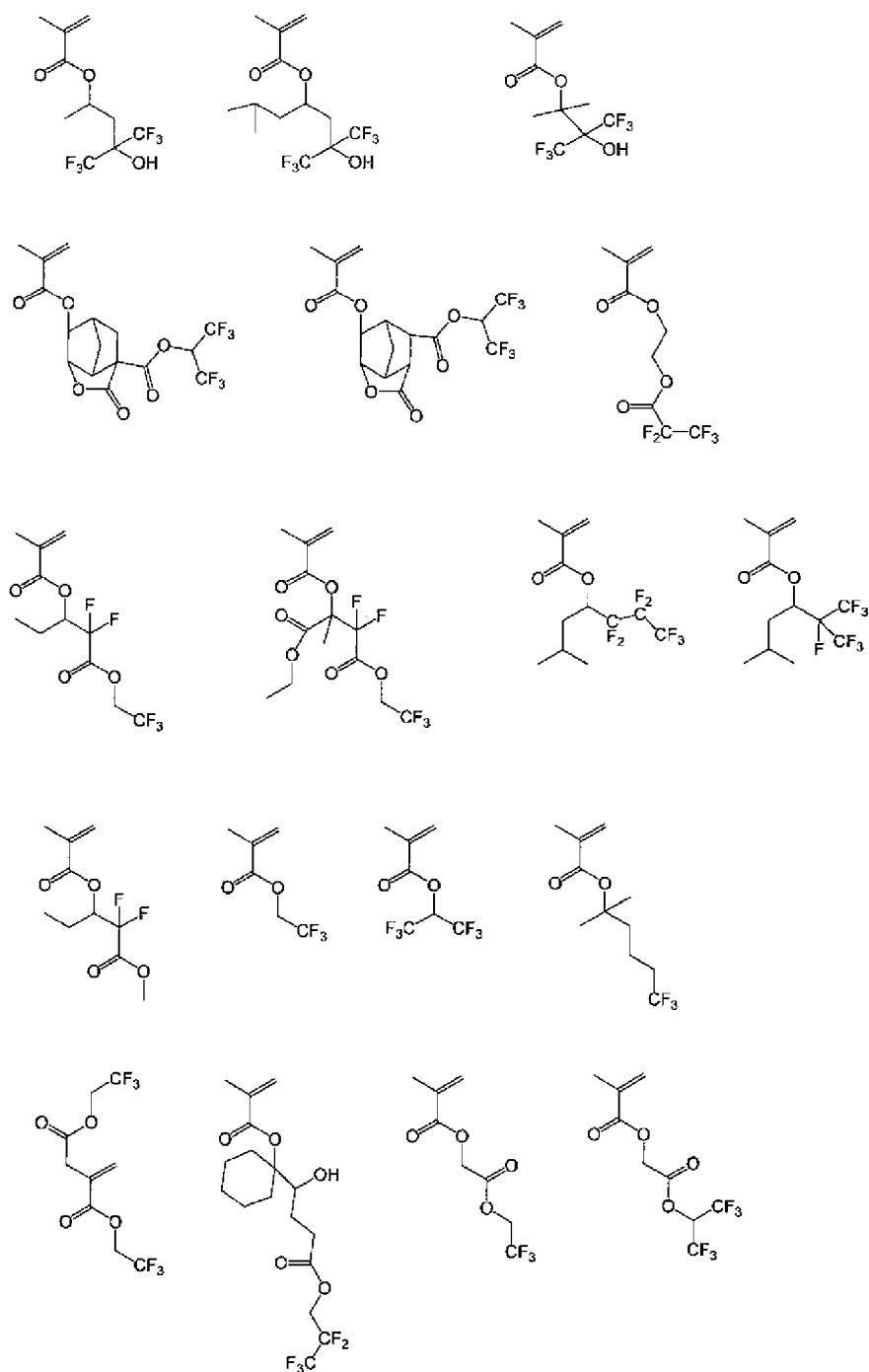
【0286】 疏水性樹脂（E）的標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量較佳為超過 8,000～100,000，更佳為超過 8,000～50,000。

【0287】 疏水性樹脂（E）中包含的殘存單體及/或寡聚物成分的合計含量較佳為 0.01 質量%～5 質量%，更佳為 0.01 質量%～3 質量%。另外，分散度（ M_w/M_n ）較佳為 1～5 的範圍，更佳為 1～3 的範圍。

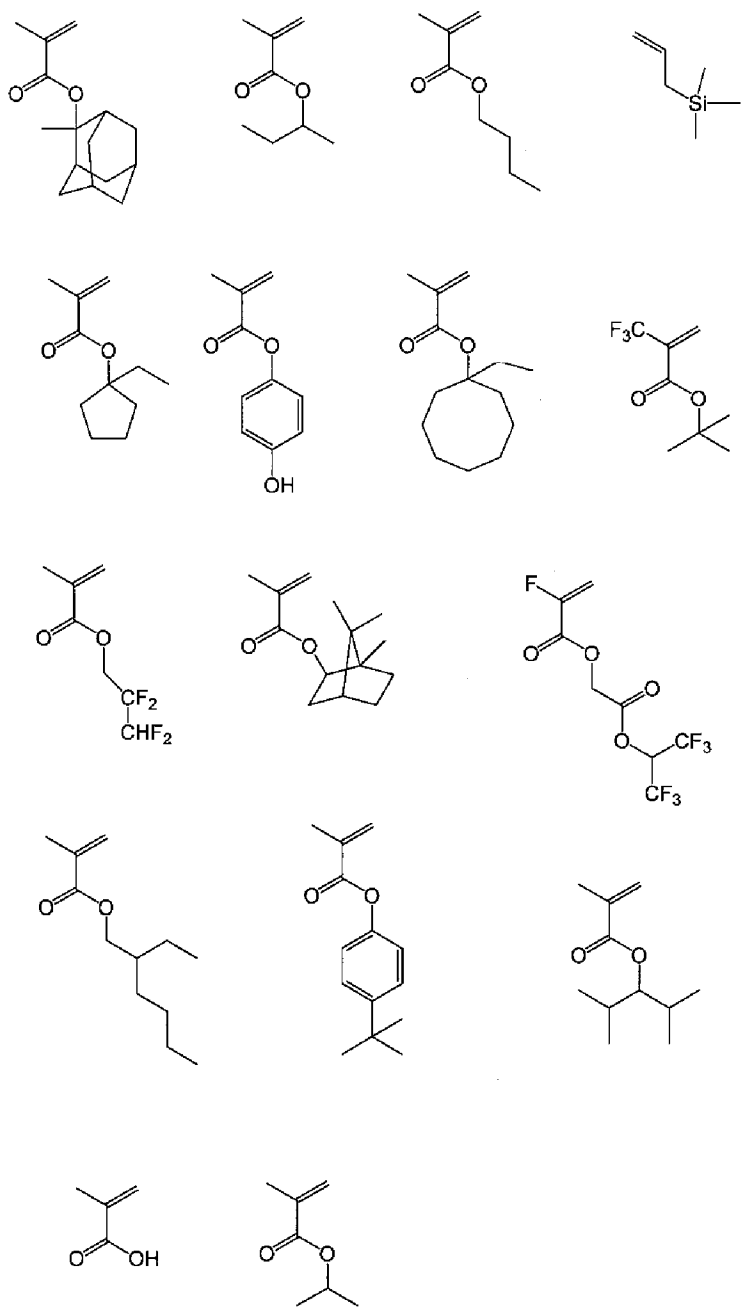
【0288】 作為疏水性樹脂（E），可單獨使用公知的樹脂，或者作為該些的混合物適宜選擇來使用。例如可較佳地使用美國專利申請案公開 2015/0168830A1 號說明書的段落[0451]～段落[0704]、美國專利申請案公開 2016/0274458A1 號說明書的段落[0340]～段落[0356]中所揭示的公知的樹脂作為疏水性樹脂（E）。另外，美國專利申請案公開 2016/0237190A1 號說明書的段落[0177]～段落[0258]中所揭示的重複單元亦作為構成疏水性樹脂（E）的重複單元而較佳。

【0289】 以下表示相當於構成疏水性樹脂(E)的重複單元的單體的較佳例。

【0290】 [化 43]



【0291】 [化 44]



【0292】 疏水性樹脂 (E) 可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

就液浸曝光中的液浸液追隨性與顯影特性的兼顧的觀點而言，較佳為將表面能量不同的兩種以上的疏水性樹脂(E)混合而使用。

相對於本發明的組成物中的總固體成分，疏水性樹脂 (E) 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%。

【0293】 <溶劑 (F)>

本發明的組成物通常含有溶劑。

於本發明的組成物中，可適宜使用公知的抗蝕劑溶劑。例如可較佳地使用美國專利申請案公開 2016/0070167A1 號說明書的段落[0665]～段落[0670]、美國專利申請案公開 2015/0004544A1 號說明書的段落 [0210]～段落 [0235]、美國專利申請案公開 2016/0237190A1 號說明書的段落[0424]～段落[0426]、美國專利申請案公開 2016/0274458A1 號說明書的段落[0357]～段落[0366]中所揭示的公知的溶劑。

作為製備組成物時可使用的溶劑，例如可列舉：烷二醇單烷基醚羧酸酯、烷二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯（較佳為碳數 4～10）、可具有環的單酮化合物（較佳為碳數 4～10）、碳酸伸烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯、及丙酮酸烷基酯等有機溶劑。

【0294】 作為有機溶劑，亦可使用將結構中含有羥基的溶劑與不含有羥基的溶劑混合而成的混合溶劑。

作為含有羥基的溶劑、及不含有羥基的溶劑，可適宜選擇所述的例示化合物，作為含有羥基的溶劑，較佳為烷二醇單烷基醚、或乳酸烷基酯等，更佳為丙二醇單甲醚（propylene glycol monomethyl ether，PGME）、丙二醇單乙醚（propylene glycol monoethyl ether，PGEE）、2-羥基異丁酸甲酯、或乳酸乙酯。另外，作為不含有羥基的溶劑，較佳為烷二醇單烷基醚乙酸酯、烷基烷氧

基丙酸酯、可含有環的單酮化合物、環狀內酯、或乙酸烷基酯等，該些中，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate，PGMEA)、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、環戊酮或乙酸丁酯，進而佳為丙二醇單甲醚乙酸酯、 γ -丁內酯、乙基乙氧基丙酸酯、環己酮、環戊酮或 2-庚酮。作為不含有羥基的溶劑，亦較佳為碳酸仲丙酯。

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

溶劑較佳為包含丙二醇單甲醚乙酸酯，可為丙二醇單甲醚乙酸酯單一溶劑，亦可為含有丙二醇單甲醚乙酸酯的兩種以上的混合溶劑。

【0295】 <界面活性劑（H）>

本發明的組成物可含有界面活性劑，亦可不含有。於含有界面活性劑的情況下，較佳為氟系及/或矽系界面活性劑（具體而言，氟系界面活性劑、矽系界面活性劑、或具有氟原子與矽原子兩者的界面活性劑）。

【0296】 藉由本發明的組成物含有界面活性劑，於使用 250 nm 以下、特別是 220 nm 以下的曝光光源的情況下，可以良好的感度及解析度獲得密接性及顯影缺陷少的抗蝕劑圖案。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，可列舉美國專利申請案公開

第 2008/0248425 號說明書的段落[0276]中記載的界面活性劑。

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

【0297】 該些界面活性劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

於本發明的組成物含有界面活性劑的情況下，相對於組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.0001 質量%～2 質量%，更佳為 0.0005 質量%～1 質量%。

另一方面，藉由界面活性劑的含量相對於組成物的總固體成分而設為 10 ppm 以上，疏水性樹脂的表面偏向存在性提高。藉此，可使感光化射線性或感放射線性膜的表面更疏水，液浸曝光時的水追隨性提高。

【0298】 （其他添加劑）

本發明的組成物可進而含有酸增殖劑、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑、鹼可溶性樹脂、溶解抑制劑、或溶解促進劑等。

【0299】 由本發明的組成物所形成的感光化射線性膜或感放射線性膜（典型而言為抗蝕劑膜）的膜厚為 700 nm 以上。

膜厚的上限並無特別限定，通常為 10 μm 。

膜厚較佳為 700 nm～5000 nm，更佳為 700 nm～3000 nm，進而佳為 700 nm～2000 nm。

將組成物中的固體成分濃度設定為適當的範圍使其具有適度的黏度，提高塗佈性或製膜性，藉此可形成此種膜厚。

本發明的組成物的固體成分濃度通常為 8 質量%～40 質量%，較佳為 10 質量%～30 質量%，更佳為 12 質量%～25 質量%。所謂固體成分濃度，是除溶劑以外的其他抗蝕劑成分的質量相對於組成物的總質量的質量百分率。

【0300】 本發明的組成物是將所述成分溶解於規定的有機溶劑、較佳為所述混合溶劑中並對其進行過濾器過濾後，塗佈於規定的支撐體（基板）上來使用。用於過濾器過濾的過濾器的孔徑大小（pore size）較佳為 0.1 μm 以下，更佳為 0.05 μm 以下，進而佳為 0.03 μm 以下。另外，於組成物的固體成分濃度高的情況下（例如，25 質量%以上），用於過濾器過濾的過濾器的孔徑大小較佳為 3 μm 以下，更佳為 0.5 μm 以下，進而佳為 0.3 μm 以下。所述過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製的過濾器。於過濾器過濾中，例如如日本專利申請案公開第 2002-62667 號說明書（日本專利特開 2002-62667）中揭示般，可進行循環過濾，亦可將多種過濾器串聯或並聯連接來進行過濾。另外，亦可將組成物過濾多次。進而，亦可於過濾器過濾的前後對組成物進行脫氣處理等。

【0301】 <用途>

本發明的組成物是有關於一種藉由光化射線或放射線的照射進行反應而性質發生變化的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。更詳細而言，本發明的組成物是有關於一種於積體電路（Integrated Circuit，IC）等的半導體製造步驟、液晶或熱能頭等的電路基板的製造、壓印用模具結構體的製作、其他的感光蝕刻加

工步驟、或平版印刷版、或者酸硬化性組成物的製造中所使用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。本發明中所形成的抗蝕劑圖案可用於蝕刻步驟、離子注入步驟、凸塊電極形成步驟、再配線形成步驟、及微電子機械系統（**Micro Electro Mechanical Systems**，**MEMS**）等。

【0302】 本發明的圖案形成方法如所述般，具有：

（i）利用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 700 nm 以上的感光化射線性或感放射線性膜的步驟（成膜步驟）；

（ii）對所述感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線的步驟（曝光步驟）；以及

（iii）使用顯影液對所述經波長 200 nm 以下的光化射線或放射線照射的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的步驟（顯影步驟）。

【0303】 本發明的圖案形成方法只要包括所述（i）～（iii）的步驟，則並無特別限定，可進而具有下述步驟。

本發明的圖案形成方法中（ii）曝光步驟中的曝光方法可為液浸曝光。

本發明的圖案形成方法較佳為於（ii）曝光步驟之前包括（iv）前加熱（PB：PreBake）步驟。

本發明的圖案形成方法較佳為於（ii）曝光步驟之後且（iii）顯影步驟之前包括（v）曝光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）步驟。

本發明的圖案形成方法可包括多次 (ii) 曝光步驟。

本發明的圖案形成方法可包括多次 (iv) 前加熱步驟。

本發明的圖案形成方法可包括多次 (v) 曝光後加熱步驟。

(i) 成膜步驟具體而言為利用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物於支撐體上形成膜厚 700 nm 以上的感光化射線性或感放射線性膜的步驟。

【0304】 本發明的圖案形成方法中，所述 (i) 成膜步驟、(ii) 曝光步驟、及 (iii) 顯影步驟可藉由一般已知的方法進行。

另外，視需要可於感光化射線性或感放射線性膜與支撐體之間形成抗蝕劑底層膜（例如，旋塗式玻璃（Spin On Glass，SOG）、旋塗碳（Spin On Carbon，SOC）、抗反射膜）。作為抗蝕劑底層膜，可適宜使用公知的有機系或無機系的材料。

亦可於感光化射線性或感放射線性膜的上層形成保護膜（頂塗層）。作為保護膜，可適宜使用公知的材料。例如可較佳地使用美國專利申請案公開第 2007/0178407 號說明書、美國專利申請案公開第 2008/0085466 號說明書、美國專利申請案公開第 2007/0275326 號說明書、美國專利申請案公開第 2016/0299432 號說明書、美國專利申請案公開第 2013/0244438 號說明書、國際專利申請案公開第 2016/157988A 號說明書中所揭示的保護膜形成用組成物。作為保護膜形成用組成物，較佳為包含所述酸擴散控制劑。

亦可於含有所述疏水性樹脂的感光化射線性或感放射線性膜

的上層形成保護膜。

【0305】支撐體並無特別限定，除了 IC 等的半導體製造步驟、或者液晶或熱能頭等的電路基板的製造步驟以外，可使用於其他感光蝕刻加工的微影步驟等中一般所使用的基板。作為支撐體的具體例，可列舉：矽、 SiO_2 、及 SiN 等無機基板等。

【0306】加熱溫度於 (iv) 前加熱步驟及 (v) 曝光後加熱步驟中的任一步驟中均較佳為 $70^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ ，更佳為 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 。

加熱時間於 (iv) 前加熱步驟及 (v) 曝光後加熱步驟中的任一步驟中均較佳為 30 秒 $\sim$ 300 秒，更佳為 30 秒 $\sim$ 180 秒，進而佳為 30 秒 $\sim$ 90 秒。

加熱可藉由曝光裝置及顯影裝置所包括的機構進行，亦可使用加熱板等進行。

【0307】曝光步驟中所使用的光源波長為 200 nm 以下。藉此，可使所獲得的圖案的解析性優異。另一方面，若光源波長超過 200 nm，則無法獲得厚膜中具有所期望的解析性的圖案。

作為光源，只要光源波長為 200 nm 以下，則並無特別限制，具體而言，較佳為 ArF 準分子雷射 (193 nm)、 F_2 準分子雷射 (157 nm)、X 射線、EUV (13 nm)、或電子束，更佳為 ArF 準分子雷射、EUV 或電子束。

【0308】(iii) 顯影步驟中顯影液可為鹼性顯影液，亦可為含有有機溶劑的顯影液 (以下，亦稱為有機系顯影液)，較佳為鹼性顯影液。

【0309】 作為鹼性顯影液，通常可使用以四甲基氫氧化銨為代表的四級銨鹽，除此以外亦可使用無機鹼、一級胺～三級胺、醇胺、及環狀胺等的鹼性水溶液。

進而，所述鹼性顯影液可含有適當量的醇類、及/或界面活性劑。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 10～15。

使用鹼性顯影液進行顯影的時間通常為 10 秒～300 秒。

鹼性顯影液的鹼濃度、pH、及顯影時間可根據所形成的圖案而適宜調整。

【0310】 有機系顯影液較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、及烴系溶劑所組成的群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0311】 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、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅酮、二丙酮基醇、乙醯基甲醇（acetyl carbinol）、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮、及碳酸仲丙酯等。

【0312】 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、乙酸異戊酯、乙酸戊酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸

酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、丁酸丁酯、2-羥基異丁酸甲酯、乙酸異戊酯、異丁酸異丁酯、及丙酸丁酯等。

【0313】 作為醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、及烴系溶劑，可使用美國專利申請案公開 2016/0070167A1 號說明書的段落 [0715]～段落[0718]中所揭示的溶劑。

【0314】 所述溶劑可混合多種，亦可與所述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體的含水率較佳為未滿 50 質量%，更佳為未滿 20 質量%，進而佳為未滿 10 質量%，特佳為實質上不含有水分。

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

【0315】 有機系顯影液視需要可含有適當量的公知的界面活性劑。

【0316】 相對於顯影液的總量，界面活性劑的含量通常為 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%。

【0317】 有機系顯影液亦可包含所述的酸擴散控制劑。

【0318】 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）；利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜置固定時間的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；或者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。

【0319】亦可將使用鹼性水溶液進行顯影的步驟（鹼顯影步驟）、及使用包含有機溶劑的顯影液進行顯影的步驟（有機溶劑顯影步驟）組合。藉此，可不僅僅溶解中間的曝光強度的區域而進行圖案形成，因此可形成更微細的圖案。

【0320】較佳為於（iii）顯影步驟之後，包括使用淋洗液進行清洗的步驟（淋洗步驟）。

【0321】使用鹼性顯影液的顯影步驟之後的淋洗步驟中使用的淋洗液例如可使用純水。純水可含有適當量的界面活性劑。於該情況下，於顯影步驟或淋洗步驟之後，可追加利用超臨界流體去除附著於圖案上的顯影液或淋洗液的處理。進而，於淋洗處理或者利用超臨界流體的處理後，可進行加熱處理以去除圖案中殘存的水分。

【0322】使用包含有機溶劑的顯影液的顯影步驟之後的淋洗步驟中使用的淋洗液只要不溶解抗蝕劑圖案，則並無特別限制，可使用包含一般的有機溶劑的溶液。作為淋洗液，較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、及醚系溶劑所組成的群組中的至少一種有機溶劑的淋洗液。

作為烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、及醚系溶劑的具體例，可列舉與包含有機溶劑的顯影液中所說明的具體例相同者。

作為此時的淋洗步驟中使用的淋洗液，更佳為含有一元醇的

淋洗液。

【0323】 作為淋洗步驟中使用的一元醇，可列舉直鏈狀、分支狀、或環狀的一元醇。具體可列舉：1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、環戊醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇、及甲基異丁基甲醇。作為碳數 5 以上的一元醇，可列舉：1-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇、及甲基異丁基甲醇等。

【0324】 各成分可混合多種，亦可與所述以外的有機溶劑混合而使用。

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

【0325】 淋洗液可含有適當量的界面活性劑。

於淋洗步驟中，使用包含有機溶劑的淋洗液，對使用有機系顯影液進行了顯影的基板進行清洗處理。清洗處理的方法並無特別限定，例如可應用：朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出淋洗液的方法（旋轉塗佈法）、使基板於充滿淋洗液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）、或者對基板表面噴霧淋洗液的方法（噴霧法）等。其中，較佳為利用旋轉塗佈法進行清洗處理，清洗後使基板以 2,000 rpm～4,000 rpm 的轉速旋轉，自基板上去除淋洗液。另外，亦較佳為於淋洗步驟之後包括加熱步驟（後烘烤（Post Bake））。藉

由所述加熱步驟，殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及淋洗液被去除。於淋洗步驟之後的加熱步驟中，加熱溫度通常為 40℃～160℃，較佳為 70℃～95℃，加熱時間通常為 10 秒～3 分鐘，較佳為 30 秒～90 秒。

【0326】本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、及本發明的圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，抗蝕劑溶劑、顯影液、淋洗液、抗反射膜形成用組成物、或頂塗層形成用組成物等）較佳為不包含金屬成分、異構物、及殘存單體等雜質。作為所述各種材料中包含的該些雜質的含量，較佳為 1 ppm 以下，更佳為 100 ppt 以下，進而佳為 10 ppt 以下，特佳為實質上不包含（測定裝置的檢測界限以下）。

【0327】作為自所述各種材料去除金屬等雜質的方法，例如可列舉使用過濾器的過濾。作為過濾器孔徑，較佳為孔徑大小 10 nm 以下，更佳為 5 nm 以下，進而佳為 3 nm 以下。作為過濾器的材質，較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製的過濾器。過濾器可使用預先利用有機溶劑進行清洗者。於過濾器過濾步驟中，亦可將多種過濾器串聯或並聯連接而使用。於使用多種過濾器的情況下，可將孔徑及/或材質不同的過濾器組合而使用。另外，可將各種材料過濾多次，多次過濾的步驟可為循環過濾步驟。作為過濾器，較佳為日本專利申請案公開第 2016-201426 號說明書（日本專利特開 2016-201426）中所揭示的溶出物減少的過濾器。

除過濾器過濾以外，可利用吸附材進行雜質的去除，亦可將

過濾器過濾與吸附材組合而使用。作為吸附材，可使用公知的吸附材，例如可使用矽膠或沸石等無機系吸附材、或者活性碳等有機系吸附材。作為金屬吸附劑，例如可列舉日本專利申請案公開第 2016-206500 號說明書(日本專利特開 2016-206500)中所揭示者。

另外，作為減少所述各種材料中包含的金屬等雜質的方法，可列舉選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料，對構成各種材料的原料進行過濾器過濾，或者利用鐵氟龍 (Teflon) (註冊商標)對裝置內進行加襯等且在盡可能抑制污染(contamination)的條件下進行蒸餾等方法。為了減少金屬至 ppt 等級，亦較佳為對合成抗蝕劑成分的各種材料(黏合劑、PAG 等)的製造設備的所有步驟實施玻璃加襯的處理。對構成各種材料的原料進行的過濾器過濾的較佳的條件與所述條件相同。

【0328】 為了防止雜質的混入，所述各種材料較佳為保存於美國專利申請案公開第 2015/0227049 號說明書、日本專利申請案公開第 2015-123351 號說明書(日本專利特開 2015-123351)、日本專利申請案公開第 2017-13804 號說明書(日本專利特開 2017-13804)等中所記載的容器中。

【0329】 對於藉由本發明的圖案形成方法而形成的圖案，可應用改善圖案的表面粗糙度的方法。作為改善圖案的表面粗糙度的方法，例如可列舉美國專利申請案公開第 2015/0104957 號說明書中所揭示的藉由含有氫的氣體的電漿來處理抗蝕劑圖案的方法。除此以外，亦可應用日本專利申請案公開第 2004-235468 號說明書

(日本專利特開 2004-235468)、美國專利申請案公開第 2010/0020297 號說明書、「國際光學工程學會會議記錄 (Proc. of SPIE (The International Society for Optical Engineering))」(Vol. 8328 83280N-1)「用於 LWR 減少與蝕刻選擇性增強的 EUV 抗試劑熟化技術 (EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement)」中所記載的公知的方法。

另外，藉由所述方法而形成的抗蝕劑圖案例如可用作日本專利申請案公開第 1991-270227 號說明書(日本專利特開平 3-270227)及美國專利申請案公開第 2013/0209941 號說明書中所揭示的間隔物製程的芯材 (Core)。

【0330】本發明中，較佳為由厚膜的感光化射線性感放射線性膜形成剖面形狀的縱橫比 (空間圖案的線寬與抗蝕劑圖案的膜厚之比、即 (抗蝕劑圖案的膜厚)/(空間圖案的線寬)) 非常高的圖案。

縱橫比並無特別限定，較佳為 2 以上，更佳為 3 以上，進而佳為 4 以上。

上限並無特別限定，例如為 30 以下。

可將所形成的抗蝕劑圖案用於植入用途。

另外，可將所形成的抗蝕劑圖案用於蝕刻用途。

【0331】〔電子器件的製造方法〕

另外，本發明亦有關於一種包含所述圖案形成方法的電子器件的製造方法。藉由本發明的電子器件的製造方法製造的電子器件可較佳地搭載於電氣電子設備 (例如，家電、辦公自動化 (Office

Automation, OA) 相關設備、媒體相關設備、光學用設備、及通訊設備等) 中。

【0332】〔感光化射線性或感放射線性樹脂組成物〕

另外，本發明亦有關於一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其用於圖案形成方法，所述圖案形成方法具有：

(i) 利用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 700 nm 以上的感光化射線性或感放射線性膜的步驟；

(ii) 對所述感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線的步驟；以及

(iii) 使用顯影液對所述經波長 200 nm 以下的光化射線或放射線照射的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的步驟，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，

所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有 (A) 具有酸分解性基的聚合體、及 (B) 光酸產生劑，

所述 (A) 聚合體含有具有親水基的重複單元，所述 (A) 聚合體的重量平均分子量為 8000 以下。

所述 (A) 聚合體、及 (B) 光酸產生劑如所述般。

[實施例]

【0333】 以下，基於實施例來對本發明進行更詳細的說明。以下的實施例所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理程序等只要不脫離本發明的主旨，則可適宜變更。本發明的範圍並不由以下所示的實施例進行限定性解釋。再者，只要無特別說明，則「份」、

「%」為質量基準。

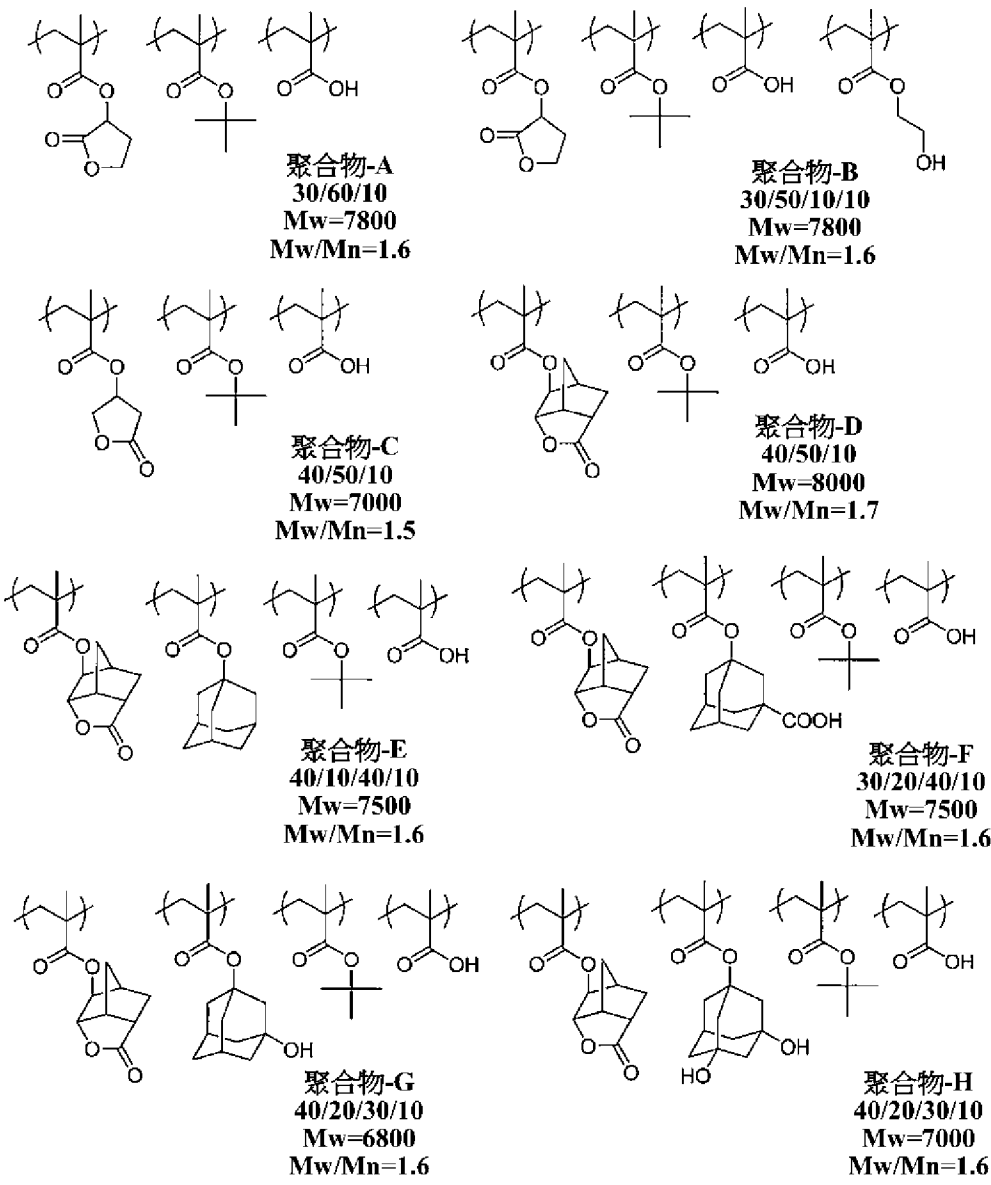
【0334】 < 聚合體 (A) >

以下表示所使用的聚合體 (A) (聚合物-A ~ 聚合物-V、聚合物-AA、聚合物-AB、及聚合物-AC) 的結構。

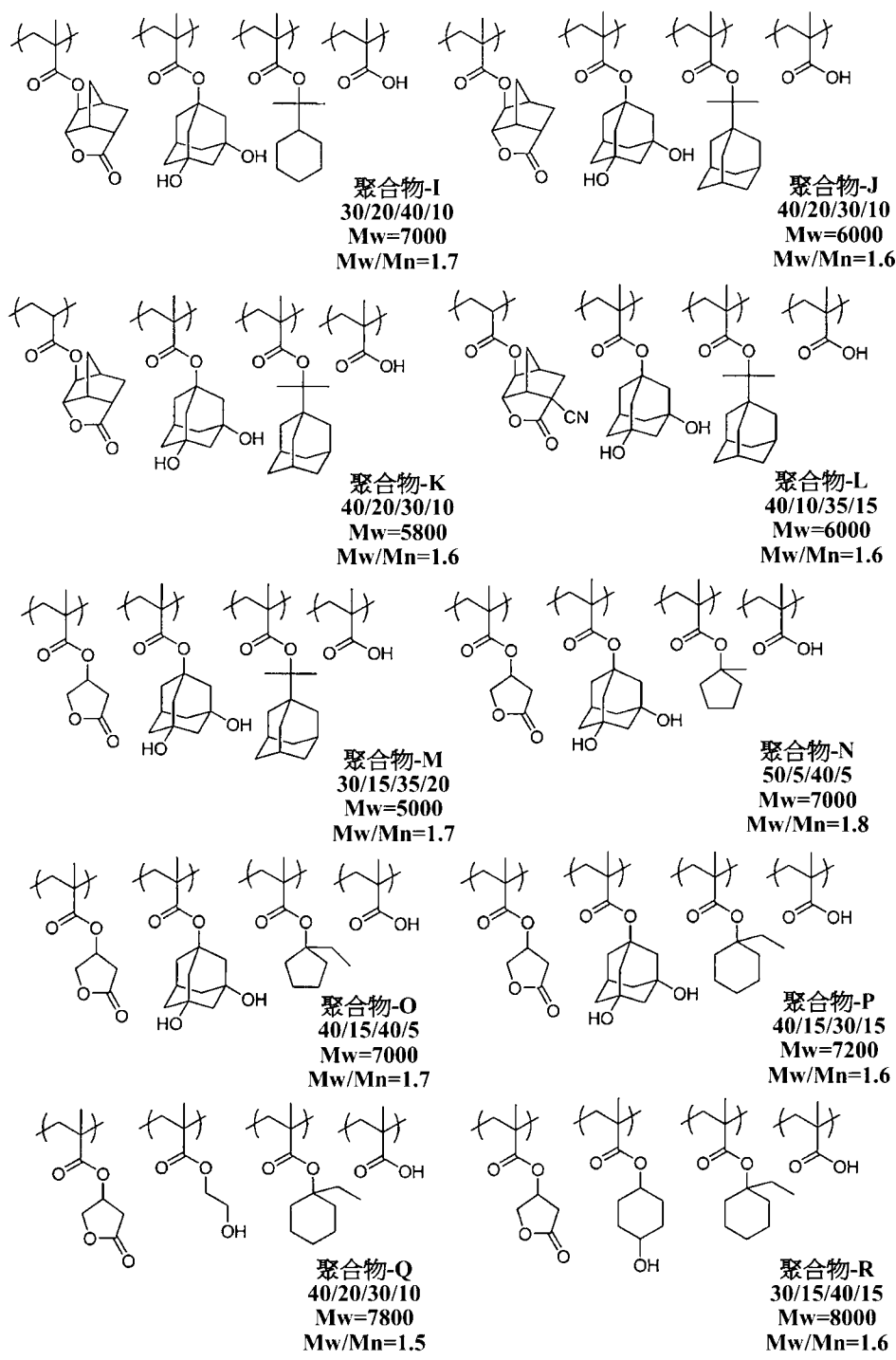
再者，聚合體 (A) 的重量平均分子量 (M_w)、數量平均分子量 (M_n)、及分散度 (M_w/M_n) 如所述般，藉由 GPC (載體：四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)) 進行測定 (為聚苯乙烯換算量)。另外，聚合體的組成比 (莫耳%比) 藉由 ^{13}C -核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 進行測定。

再者，聚合體 (聚合物-W ~ 聚合物-Z) 並非聚合體 (A)，但便於理解而記載於以下。

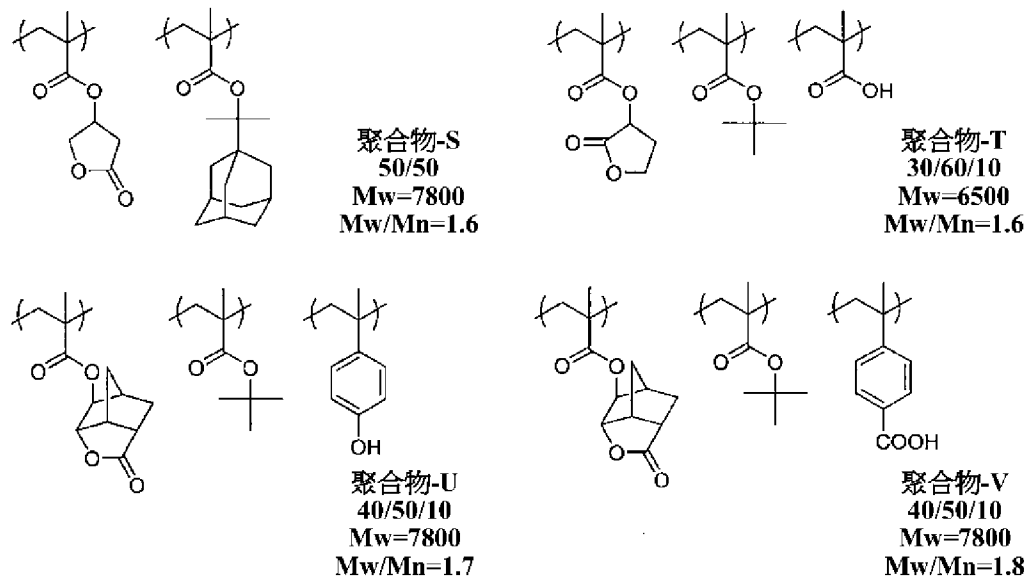
【0335】 [化 45]



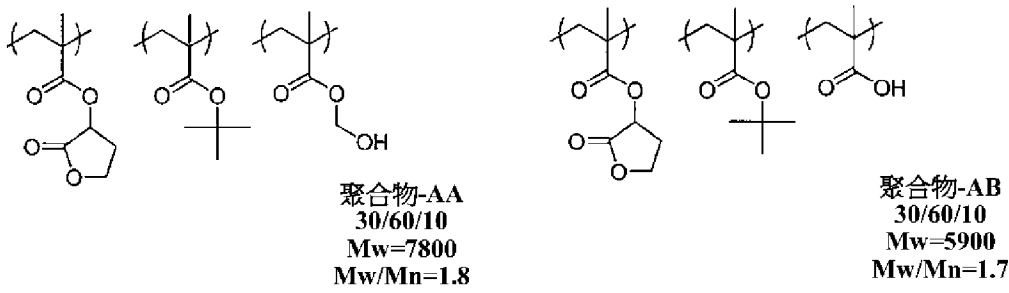
【0336】 [化 46]



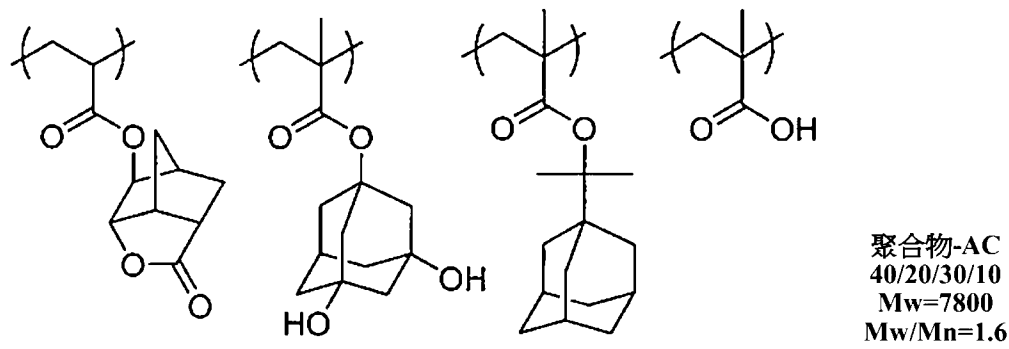
【0337】 [化 47]



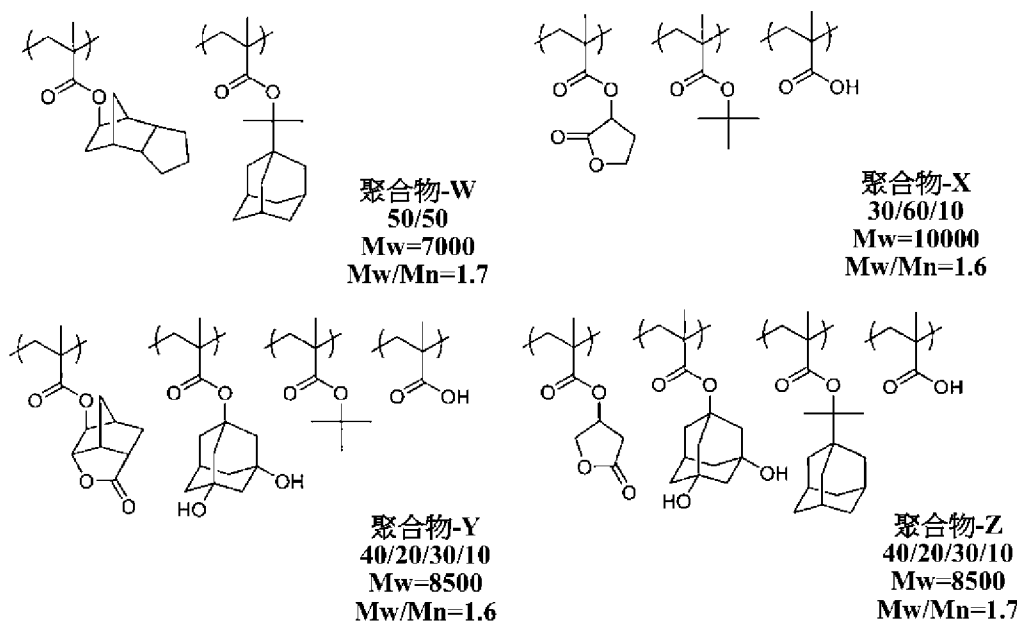
【0338】 [化 48]



【0339】 [化 49]



【0340】 [化 50]

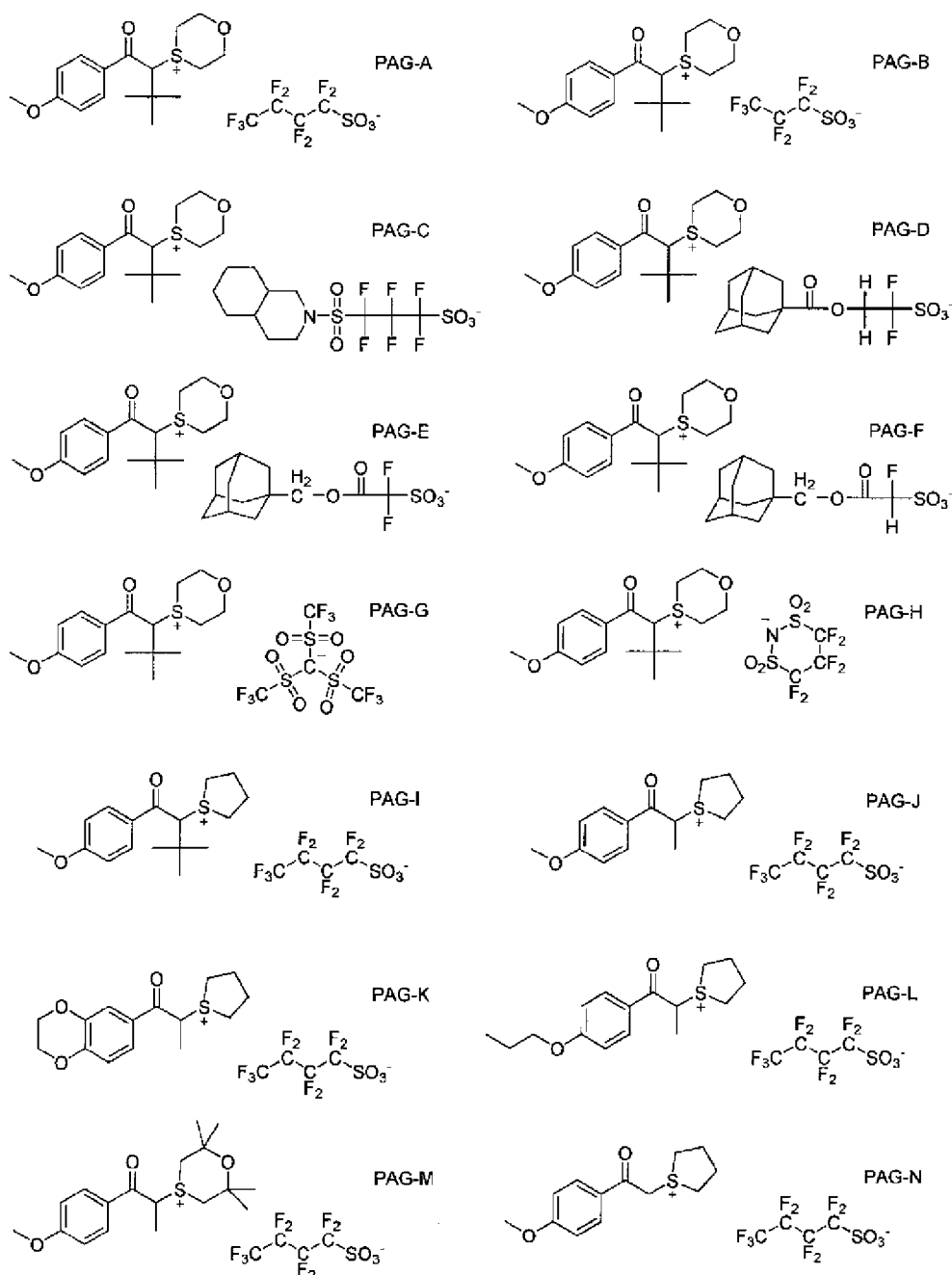


【0341】 <光酸產生劑（B）>

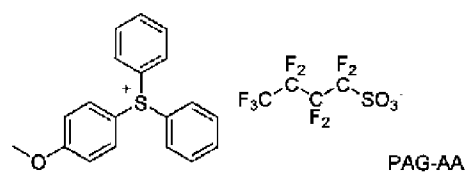
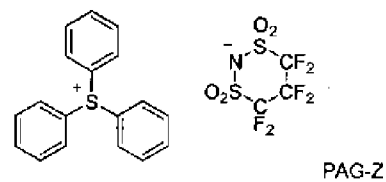
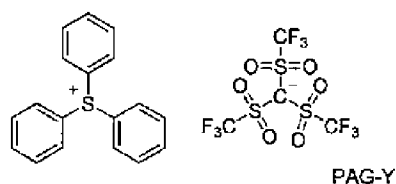
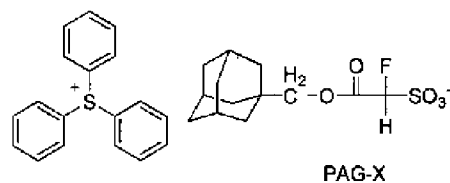
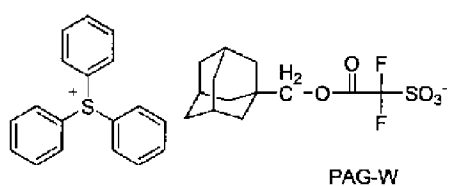
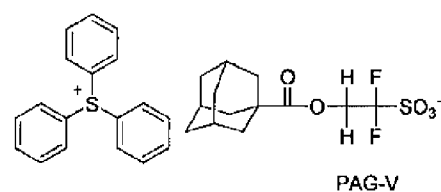
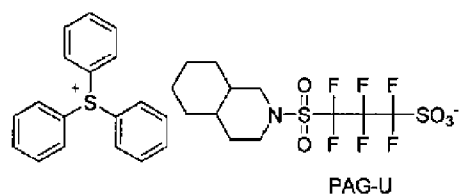
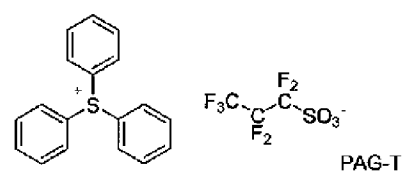
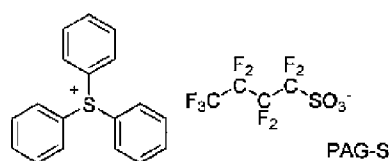
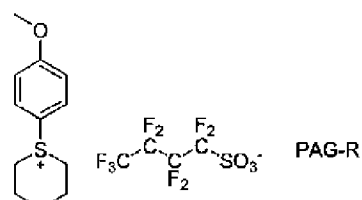
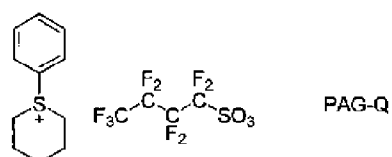
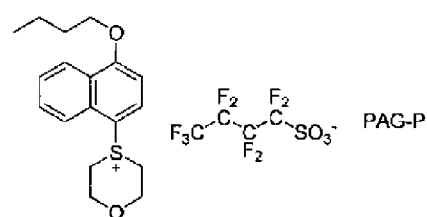
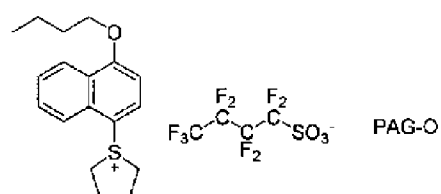
以下表示所使用的光酸產生劑（PAG-A～PAG-Z、PAG-AA～PAG-AK）的結構。另外，將各光酸產生劑藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸的結構示於以下的表 1。表 1 中亦一併記載各化合物於 25℃ 下的酸解離常數 pKa 的值。pKa 為使用軟體包 1 並藉由計算而求出的值。

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

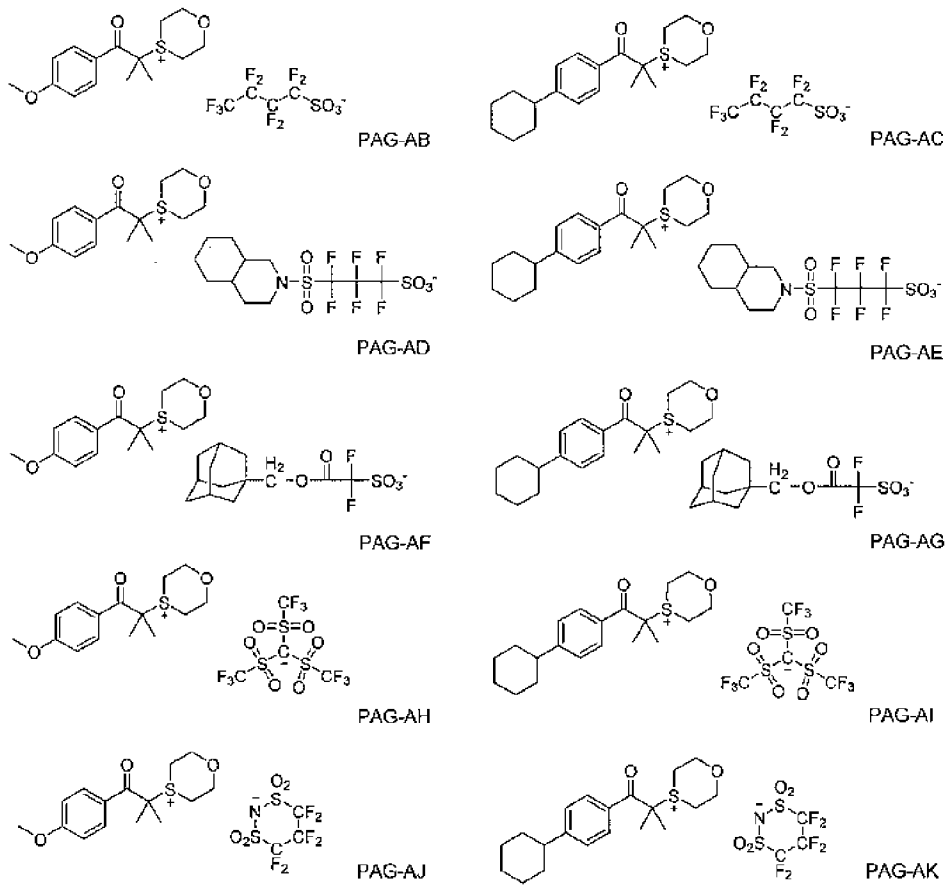
【0342】 [化 51]



【0343】 [化 52]

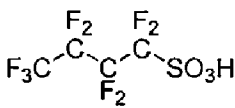
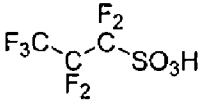
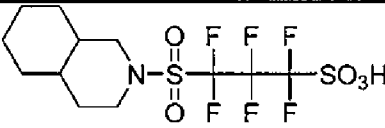
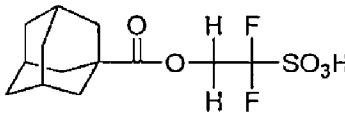
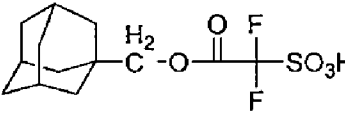
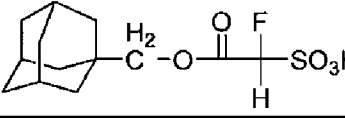
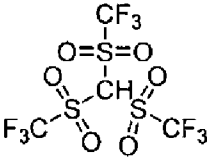
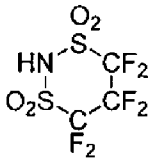


【0344】 [化 53]



【0345】 [表 1]

表 1

No.	產生酸的結構式	p K a
P A G - A		-3.6
P A G - B		-3.6
P A G - C		-3.3
P A G - D		-2.7
P A G - E		-3.3
P A G - F		-1.4
P A G - G		<-6
P A G - H		<-6

【0346】 再者，PAG-A 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸與 PAG-I～PAG-S、PAG-AA～PAG-AC 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸相同。

PAG-B 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸與 PAG-T 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸相同。

PAG-C 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸與 PAG-U、PAG-AD～PAG-AE 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸相同。

PAG-D 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸與 PAG-V 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸相同。

PAG-E 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸與 PAG-W、PAG-AF～PAG-AG 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸相同。

PAG-F 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸與 PAG-X 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸相同。

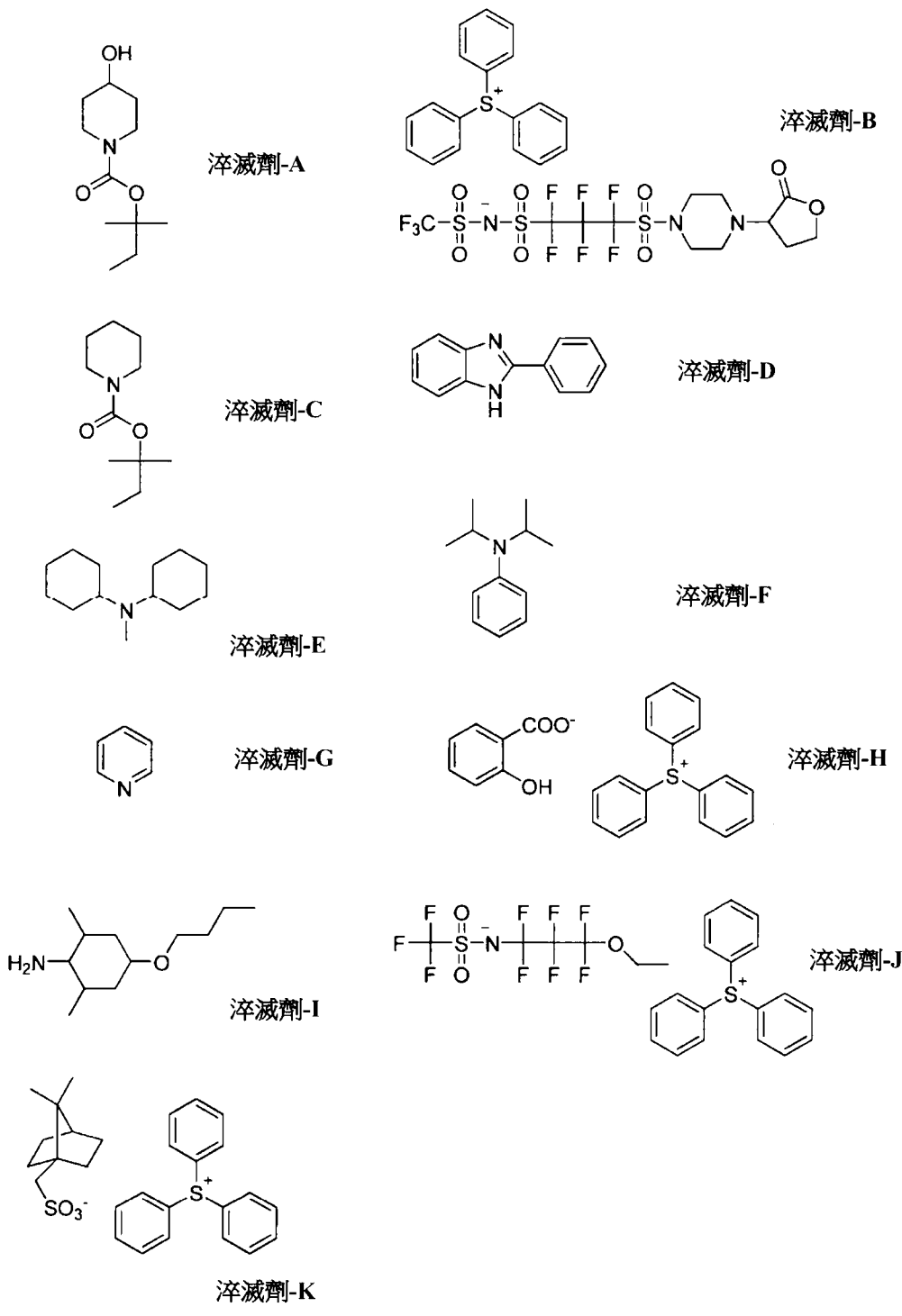
PAG-G 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸與 PAG-Y、PAG-AH～PAG-AI 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸相同。

PAG-H 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸與 PAG-Z、PAG-AJ～PAG-AK 藉由光化射線或放射線的照射而產生的酸相同。

【0347】 <酸擴散控制劑 (D)>

以下表示所使用的酸擴散控制劑(D)(淬滅劑-A～淬滅劑-K)的結構。

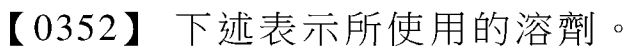
【0348】 [化 54]



【0349】 下述表示所使用的界面活性劑（界面活性劑-A～界面活性劑-D）的結構。

【0350】 界面活性劑-A：美佳法（Megafac）R-41（迪愛生（DIC）（股）製造）

【0351】 [化 55]



GBL：γ-丁内酯

1103123358-0

孔徑大小的超高分子量聚乙烯（ultra high molecular weight polyethylene，UPE）過濾器對所獲得的溶液進行過濾。於實施例、比較例中使用所獲得的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）。

再者，於抗蝕劑組成物中，於本實施例、本比較例中所謂固體成分，是指溶劑以外的所有成分。

再者，於表中，溶劑以外的各成分的含量（質量%）是指相對於總固體成分的含有比率。另外，於表中記載使用的溶劑相對於所有溶劑的含有比率（質量%）。

聚合體（A）的大西參數亦示於表 2 中。大西參數可利用所述方法求出。

【0354】 <圖案形成方法（1）：ArF 曝光、鹼性水溶液顯影（正）>

於實施了六甲基二矽氮烷處理的 Si 基板（先進材料技術（Advanced Materials Technology）公司製造）上不設置抗反射層，以成為設為目標的膜厚（表 2 中記載的膜厚）的轉速塗佈所述製備的抗蝕劑組成物，於 120℃ 的溫度下進行 60 秒鐘烘烤（PreBake；PB），形成具有各膜厚的感光化射線性或感放射線性膜（抗蝕劑膜）。

對於形成有抗蝕劑膜的晶圓，使用 ArF 準分子雷射掃描器（艾司莫耳（ASML）製造，PAS5500/1500，波長 193 nm，NA 0.50），介隔具有縮小投影曝光及顯影後所形成的圖案的空間圖案寬（以下，亦簡稱為空間寬）為 500 nm、間距寬為 1500 nm 的線與空間

圖案的遮罩來進行圖案曝光。之後，於 115℃ 的溫度下進行 60 秒鐘烘烤（曝光後烘烤（Post Exposure Bake；PEB））後，利用 2.38 質量 % 的四甲基氫氧化銨水溶液（Tetramethyl Ammonium Hydroxide aqueous solution，TMAHq）進行 30 秒鐘顯影，利用純水淋洗後，進行旋轉乾燥。藉此，獲得空間寬為 500 nm、間距寬為 1500 nm 的孤立空間圖案。

藉由所述程序，獲得具有基板與形成於基板表面的圖案的評價用圖案晶圓。

【0355】（膜厚）

對於所形成的感光化射線性或感放射線性膜（抗蝕劑膜），利用 VM-3210（網屏（SCREEN）公司製造）呈圓狀測定 16 處距中心 10 cm 的位置，將平均值設為膜厚。

【0356】＜性能評價＞

[解析性]

於縮小投影曝光後的空間寬 500 nm、間距寬 1500 nm 處，使空間寬（透光部）的遮罩尺寸自 500 nm 起變小，將空間圖案進行解析的空間寬的最小值作為解析力，並評價解析性。

空間圖案寬的測定是使用掃描式電子顯微鏡（SEM）（日立公司製造的 9380II）。解析力的值越小判斷為越良好。

【0357】[抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離]

利用缺陷評價裝置 KLA2360（KLA 公司製造）對所述評價用圖案晶圓進行觀察，利用缺陷評價裝置 KLA2360 確認於一個鏡頭

(shot)(即，縱 12 mm、橫 6 mm 的長方形)內所形成的圖案的裂紋及圖案剝離的個數。

所述形成的圖案的裂紋及圖案剝離的個數是指所形成的圖案的裂紋的個數與圖案剝離的個數的合計。

【0358】 <圖案形成方法(2): ArF 曝光、有機溶劑顯影(負型)>

於實施了六甲基二矽氮烷處理的 Si 基板(先進材料技術(Advanced Materials Technology)公司製造)上不設置抗反射層，以成為設為目標的膜厚(表 2 中記載的膜厚)的轉速塗佈所述製備的抗蝕劑組成物，於 120℃ 的溫度下進行 60 秒鐘烘烤(PreBake; PB)，形成具有各膜厚的感光化射線性或感放射線性膜(抗蝕劑膜)。

對於形成有抗蝕劑膜的晶圓，使用 ArF 準分子雷射掃描器(艾司莫耳(ASML)製造，PAS5500/1500，波長 193 nm，NA 0.50)，介隔具有縮小投影曝光及顯影後所形成的圖案的空間圖案寬(以下，亦簡稱為空間寬)為 500 nm、間距寬為 1500 nm 的線與空間圖案的遮罩來進行圖案曝光。之後，於 115℃ 的溫度下進行 60 秒鐘烘烤(曝光後烘烤(Post Exposure Bake; PEB))後，利用 nBA 或 MAK 進行 30 秒鐘顯影，利用純水淋洗後，進行旋轉乾燥。藉此，獲得空間寬為 500 nm、間距寬為 1500 nm 的孤立空間圖案。

再者，nBA 表示正乙酸丁酯，MAK 表示 2-庚酮(甲基戊基酮)。

藉由所述程序，獲得具有基板與形成於基板表面的圖案的評

價用圖案晶圓。

【0359】 膜厚與所述同樣地進行測定。

【0360】 <性能評價>

[解析性]

於縮小投影曝光後的空間寬 500 nm、間距寬 1500 nm 處，使空間寬（遮光部）的遮罩尺寸自 500 nm 起變小，將空間圖案進行解析的空間寬的最小值作為解析力，並評價解析性。

空間圖案寬的測定是使用掃描式電子顯微鏡（SEM）（日立公司製造的 9380II）。解析力的值越小判斷為越良好。

【0361】 [抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離]

利用缺陷評價裝置 KLA2360（KLA 公司製造）對所述評價用圖案晶圓進行觀察，利用缺陷評價裝置 KLA2360 確認於一個鏡頭（shot）（即，縱 12 mm、橫 6 mm 的長方形）內所形成的圖案的裂紋及圖案剝離的個數。

所述形成的圖案的裂紋及圖案剝離的個數是指所形成的圖案的裂紋的個數與圖案剝離的個數的合計。

【0362】 <感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的製備>
（EUV 曝光）

（實施例 43）

將表 2 所示的各種成分混合，且以成為表 2 中記載的固體成分濃度（質量%）的方式混合來獲得溶液。將所獲得的溶液按照最初為孔徑 50 nm 的聚乙烯製過濾器、其次為孔徑 10 nm 的尼龍製

過濾器、最後為孔徑 3 nm 的聚乙烯製過濾器的順序進行過濾，藉此製備感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）。

再者，於抗蝕劑組成物中，於本實施例中所謂固體成分，是指溶劑以外的所有成分。

再者，於表中，溶劑以外的各成分的含量（質量%）是指相對於總固體成分的含有比率。另外，於表中記載使用的溶劑相對於所有溶劑的含有比率（質量%）。

聚合體（A）的大西參數亦示於表 2 中。大西參數可利用所述方法求出。

【0363】 <圖案形成方法（3）：EUV 曝光、鹼顯影（正）>

於矽晶圓上塗佈 AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造），於 205℃ 下進行 60 秒鐘烘烤而形成膜厚 30 nm 的底層膜。於其上塗佈表中所示的抗蝕劑組成物，於 120℃ 下進行 60 秒鐘烘烤（PB），從而形成膜厚 700 nm 的正型抗蝕劑膜。

對於該抗蝕劑膜，使用 EUV 曝光裝置（埃庫斯泰克（Exitech）公司製造，微型曝光設備（Micro Exposure Tool），NA 0.3，四極（Quadrupol），外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36）進行圖案照射。再者，作為遮罩（reticle），使用線尺寸=40 nm、且線：空間=1：1 的遮罩（mask）。

於 120℃ 下對曝光後的抗蝕劑膜進行 60 秒鐘烘烤（PEB）後，利用四甲基氫氧化銨水溶液（TMAH，2.38 質量%）（TMAH_{aq}）進行 30 秒鐘顯影，繼而利用純水淋洗 30 秒鐘。以 1500 rpm 的轉速

使矽晶圓旋轉 30 秒鐘，進而於 90℃ 下進行 60 秒鐘烘烤，藉此獲得間距 80 nm、線寬 40 nm（空間寬 40 nm）的線與空間圖案。

藉由所述程序，獲得具有基板與形成於基板表面的圖案的評價圖案晶圓。

【0364】 膜厚與所述同樣地進行測定。

【0365】 <性能評價>

[解析性]

於縮小投影曝光後的空間寬 50 nm、間距寬 500 nm 處，使空間寬（透光部）的遮罩尺寸自 50 nm 起變小，將空間圖案進行解析的空間寬的最小值作為解析力，並評價解析性。

空間圖案寬的測定是使用掃描式電子顯微鏡（SEM）（日立公司製造的 9380II）。解析力的值越小判斷為越良好。

【0366】 [抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離]

利用缺陷評價裝置 KLA2360（KLA 公司製造）對所述評價用圖案晶圓進行觀察，利用缺陷評價裝置 KLA2360 確認於一個鏡頭（shot）（即，縱 12 mm、橫 6 mm 的長方形）內所形成的圖案的裂紋及圖案剝離的個數。

所述形成的圖案的裂紋及圖案剝離的個數是指所形成的圖案的裂紋的個數與圖案剝離的個數的合計。

【0367】 <感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的製備>
（KrF 曝光）

（比較例 1、比較例 5）

將表 2 所示的各種成分混合，且以成為表 2 中記載的固體成分濃度（質量％）的方式混合來獲得溶液。利用具有孔徑 0.1 μm 的孔徑大小的超高分子量聚乙烯（ultra high molecular weight polyethylene，UPE）過濾器對所獲得的溶液進行過濾。於比較例中使用所獲得的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）。

再者，於抗蝕劑組成物中，於本比較例中所謂固體成分，是指溶劑以外的所有成分。

再者，於表中，溶劑以外的各成分的含量（質量％）是指相對於總固體成分的含有比率。另外，於表中記載使用的溶劑相對於所有溶劑的含有比率（質量％）。

聚合體（A）的大西參數亦示於表 2 中。大西參數可利用所述方法求出。

【0368】 <圖案形成方法（4）：KrF 曝光、鹼性水溶液顯影（正）>

於圖案形成方法（1）中，關於曝光裝置，代替 ArF 準分子雷射掃描器（艾司莫耳（ASML）製造，PAS5500/1500，波長 193 nm，NA 0.50），使用 KrF 準分子雷射掃描器（艾司莫耳（ASML）製造，PAS5500/850C，NA=0.68， $\sigma=0.60$ ，波長 248 nm），除此以外與圖案形成方法（1）同樣地形成圖案，從而獲得具有基板與形成於基板表面的圖案的評價用圖案晶圓。

【0369】 膜厚與所述同樣地進行測定。

【0370】 <性能評價>

解析性、抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離與所述圖案形成方法（1）同樣地進行評價。

【0371】 <感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的製備>（i 射線曝光）

（比較例 12）

將表 2 所示的各種成分混合，且以成為表 2 中記載的固體成分濃度（質量%）的方式混合來獲得溶液。利用具有孔徑 0.1 μm 的孔徑大小的超高分子量聚乙烯（ultra high molecular weight polyethylene，UPE）過濾器對所獲得的溶液進行過濾。於比較例中使用所獲得的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）。

再者，於抗蝕劑組成物中，於本比較例中所謂固體成分，是指溶劑以外的所有成分。

再者，於表中，溶劑以外的各成分的含量（質量%）是指相對於總固體成分的含有比率。另外，於表中記載使用的溶劑相對於所有溶劑的含有比率（質量%）。

聚合體（A）的大西參數亦示於表 2 中。大西參數可利用所述方法求出。

【0372】 <圖案形成方法（5）：i 射線曝光、鹼性水溶液顯影（正）>

於圖案形成方法（1）中，關於曝光裝置，代替 ArF 準分子雷

射掃描器(艾司莫耳(ASML)製造, PAS5500/1500, 波長 193 nm, NA 0.50), 使用 i 射線準分子雷射掃描器(佳能(CANON) FPA-3000i5+, 波長 365 nm), 除此以外與圖案形成方法(1)同樣地形成圖案, 從而獲得具有基板與形成於基板表面的圖案的評價用圖案晶圓。

【0373】 膜厚與所述同樣地進行測定。

【0374】 <性能評價>

解析性、抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離與所述圖案形成方法(1)同樣地進行評價。

【0375】 將所獲得的評價結果示於表 2 中。再者, 「抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離」記載為「裂紋」。

【0376】 [表 2]

表 2

	聚合體（A）		光酸產生劑（B）		酸擴散控制劑		界面活性劑		溶劑		大西 參數	膜厚 （nm）	固體成 分濃度	曝光波長	顯影液	解析性 （nm）	裂紋
	種類	含量 （質量%）	種類	含量 （質量%）	種類	含量 （質量%）	種類	含量 （質量%）	種類	質量比							
實施例 1	聚合物-A	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	230	5
實施例 2	聚合物-AA	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	7
實施例 3	聚合物-AB	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	210	0
實施例 4	聚合物-A	97.40	PAG-C	2.00	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	220	2
實施例 5	聚合物-A	97.60	PAG-E	1.80	淬滅劑-C	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	230	4
實施例 6	聚合物-A	97.80	PAG-F	1.80	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.10	PGMEA/PGME/GBL	75/20/5	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	230	4
實施例 7	聚合物-A	97.20	PAG-G	2.20	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.30	PGMEA/CyHx	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	230	3
實施例 8	聚合物-A	97.00	PAG-H	2.20	淬滅劑-D	0.50	界面活性劑-A	0.30	PGMEA/CyHx	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	230	3
實施例 9	聚合物-A	97.60	PAG-I	1.60	淬滅劑-A	0.50	界面活性劑-A	0.30	PGMEA/CyHx	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	3
實施例 10	聚合物-A	97.70	PAG-J	1.60	淬滅劑-A	0.40	界面活性劑-A	0.30	PGMEA/CyHx	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	4
實施例 11	聚合物-A	96.90	PAG-L	2.40	淬滅劑-A	0.40	界面活性劑-A	0.30	PGMEA/CyHx	40/60	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	3
實施例 12	聚合物-A	97.10	PAG-M	2.40	淬滅劑-H	0.20	界面活性劑-A	0.30	PGMEA/CyHx	40/60	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	4
實施例 13	聚合物-A	97.90	PAG-N	1.40	淬滅劑-A	0.20	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/EEP	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	3
實施例 14	聚合物-A	98.00	PAG-O	1.40	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/EEP	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	4
實施例 15	聚合物-A	96.80	PAG-P	2.60	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/EL	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	3
實施例 16	聚合物-A	96.60	PAG-Q	2.60	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA	100	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	260	4
實施例 17	聚合物-A	97.80	PAG-R	1.80	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.10	PGMEA/GBL	95/5	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	260	4
實施例 18	聚合物-A	97.20	PAG-S	1.80	淬滅劑-A	0.50	界面活性劑-A	0.50	PGMEA	100	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	280	5
實施例 19	聚合物-A	97.00	PAG-T	2.20	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGME	100	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	280	5
實施例 20	聚合物-A	97.00	PAG-U	2.20	淬滅劑-A/ 淬滅劑-B	0.15/0.15	界面活性劑-A	0.50	PGME	100	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	280	6
實施例 21	聚合物-A	97.20	PAG-V	2.00	淬滅劑-H	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	280	6
實施例 22	聚合物-A	97.40	PAG-E/ PAG-W	1.00/1.00	淬滅劑-J	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	270	5
實施例 23	聚合物-A	97.40	PAG-F/ PAG-X	1.60/0.40	淬滅劑-K	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	260	5
實施例 24	聚合物-A	97.20	PAG-Z	2.00	淬滅劑-F	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	40/60	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	280	6
實施例 25	聚合物-A	97.20	PAG-AA	2.00	淬滅劑-I	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	40/60	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	270	5
實施例 26	聚合物-C	97.20	PAG-A	1.80	淬滅劑-A	0.50	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.8	700	14%	193 nm	TMAHq	280	1

【0377】 [表 3]

表 2（續）

	聚合體（A）		光酸產生劑（B）		酸擴散控制劑		界面活性劑		溶劑		大西 參數	膜厚 （nm）	固體成 分濃度	曝光波 長	顯影液	解析性 （nm）	裂紋
	種類	含量 （質量%）	種類	含量 （質量%）	種類	含量 （質量%）	種類	含量 （質量%）	種類	質量比							
實施例 27	聚合物-E	97.20	PAG-A	1.80	淬滅劑-A	0.50	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.8	700	14%	193 nm	TMAHaq	170	2
實施例 28	聚合物-F	96.90	PAG-A	2.20	淬滅劑-A	0.40	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.9	700	14%	193 nm	TMAHaq	170	0
實施例 29	聚合物-H	96.90	PAG-A	2.20	淬滅劑-A	0.40	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.9	700	14%	193 nm	TMAHaq	150	0
實施例 30	聚合物-I	96.80	PAG-A	2.40	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.8	700	14%	193 nm	TMAHaq	150	0
實施例 31	聚合物-K	98.00	PAG-A	1.40	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.6	700	14%	193 nm	TMAHaq	120	0
實施例 32	聚合物-M	98.00	PAG-A	1.40	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHaq	180	0
實施例 33	聚合物-O	96.60	PAG-A	2.60	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.4	700	14%	193 nm	TMAHaq	200	0
實施例 34	聚合物-P	96.80	PAG-A	2.40	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.6	700	14%	193 nm	TMAHaq	220	0
實施例 35	聚合物-Q	97.60	PAG-A	1.40	淬滅劑-A	0.50	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	5.2	700	14%	193 nm	TMAHaq	250	0
實施例 36	聚合物-R	97.60	PAG-A	1.40	淬滅劑-A	0.50	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.4	700	14%	193 nm	TMAHaq	200	0
實施例 37	聚合物-S	96.50	PAG-A	2.60	淬滅劑-A	0.40	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.0	700	14%	193 nm	TMAHaq	200	7
實施例 38	聚合物-T	97.30	PAG-A	1.80	淬滅劑-A	0.40	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHaq	220	1
實施例 39	聚合物-U	97.00	PAG-A	2.20	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.8	700	14%	193 nm	TMAHaq	270	4
實施例 40	聚合物-V	97.20	PAG-A	2.20	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.8	700	14%	193 nm	TMAHaq	250	1
實施例 41	聚合物-A	97.80	PAG-A	1.60	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	nBA	240	4
實施例 42	聚合物-A	97.60	PAG-A	1.60	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	MAK	240	4
實施例 43	聚合物-A	96.80	PAG-A	2.40	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	13.5 nm	TMAHaq	40	3
參考例 1	聚合物-W	97.20	PAG-S	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	3.0	500	12%	193 nm	TMAHaq	280	6
比較例 1	聚合物-A	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	248 nm	TMAHaq	320	1
比較例 2	聚合物-W	97.20	PAG-S	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	3.0	700	14%	193 nm	TMAHaq	300	> 100
比較例 3	聚合物-W	97.40	PAG-A	1.80	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	3.0	700	14%	193 nm	TMAHaq	280	> 100
比較例 4	聚合物-X	97.40	PAG-A	1.80	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHaq	240	> 100
比較例 5	聚合物-S	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.0	700	14%	248 nm	TMAHaq	350	0
比較例 6	聚合物-Y	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.6	700	14%	193 nm	TMAHaq	160	> 100
比較例 7	聚合物-Z	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.2	700	14%	193 nm	TMAHaq	240	> 100

【0378】 [表 4]

表 2（續）

	聚合體（A）		光酸產生劑（B）		酸擴散控制劑		界面活性劑		溶劑		大西 參數	膜厚 （nm）	固體成 分濃度	曝光波 長	顯影液	解析性 （nm）	裂紋
	種類	含量 （質量%）	種類	含量 （質量%）	種類	含量 （質量%）	種類	含量 （質量%）	種類	質量比							
實施例 44	聚合物-A	96.80	PAG-A	2.40	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	1000	17%	193 nm	TMAHq	240	1
實施例 45	聚合物-B	98.00	PAG-A	1.40	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	5.0	1000	17%	193 nm	TMAHq	250	0
實施例 46	聚合物-G	98.00	PAG-A	1.40	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.8	1000	17%	193 nm	TMAHq	200	0
實施例 47	聚合物-L	96.60	PAG-A	2.60	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.6	1000	17%	193 nm	TMAHq	150	0
實施例 48	聚合物-A	97.20	PAG-Y	2.00	淬滅劑-E	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	40/60	4.7	1000	17%	193 nm	TMAHq	300	14
比較例 8	聚合物-W	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	3.0	1000	17%	193 nm	TMAHq	300	> 100
比較例 9	聚合物-Z	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	1000	17%	193 nm	TMAHq	270	> 100
實施例 49	聚合物-A	96.80	PAG-A	2.40	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	1500	21%	193 nm	TMAHq	260	1
實施例 50	聚合物-N	98.00	PAG-A	1.40	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.6	1500	21%	193 nm	TMAHq	280	0
實施例 51	聚合物-A	98.20	PAG-B	1.40	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.30	PGMEA/CyHx	80/20	4.7	1500	21%	193 nm	TMAHq	260	1
實施例 52	聚合物-J	96.60	PAG-A	2.60	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.6	1500	21%	193 nm	TMAHq	200	0
實施例 53	聚合物-A	97.20	PAG-AA	2.00	淬滅劑-I	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	40/60	4.7	1500	21%	193 nm	TMAHq	320	2
比較例 10	聚合物-W	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	3.0	1500	21%	193 nm	TMAHq	340	> 100
比較例 11	聚合物-Z	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	1500	21%	193 nm	TMAHq	300	> 100
比較例 12	聚合物-S	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	3.8	1500	21%	365 nm	TMAHq	400	0
實施例 54	聚合物-A	96.80	PAG-A	2.40	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	2000	24%	193 nm	TMAHq	280	1
實施例 55	聚合物-D	98.00	PAG-A	1.40	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.0	2000	24%	193 nm	TMAHq	180	2
實施例 56	聚合物-A	98.20	PAG-K	1.40	淬滅劑-G	0.10	界面活性劑-A	0.30	PGMEA/CyHx	60/40	4.7	2000	24%	193 nm	TMAHq	280	2
實施例 57	聚合物-Q	96.60	PAG-A	2.60	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	5.2	2000	24%	193 nm	TMAHq	350	0
比較例 13	聚合物-X	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	2000	24%	193 nm	TMAHq	350	> 100
實施例 58	聚合物-A	97.20	PAG-D	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	3000	30%	193 nm	TMAHq	290	1
比較例 14	聚合物-X	97.20	PAG-A	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	3000	30%	193 nm	TMAHq	400	> 100

【0379】 [表 5]

表 2（續）

	聚合體（A）		光酸產生劑（B）		酸擴散控制劑		界面活性劑		溶劑		大西 參數	膜厚 （nm）	固體成 分濃度	曝光波長	顯影液	解析性 （nm）	裂 紋
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	質量比							
實施例 59	聚合物-A	96.80	PAG-A/PAG-B	1.40/1.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	230	2
實施例 60	聚合物-A	97.20	PAG-A/PAG-C	1.00/1.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	210	1
實施例 61	聚合物-A	96.70	PAG-C/PAG-E	1.00/1.50	淬滅劑-B	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	2
實施例 62	聚合物-A	96.80	PAG-A/PAG-D	1.40/1.00	淬滅劑-B	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	220	1
實施例 63	聚合物-A	96.80	PAG-A/PAG-G	1.40/1.00	淬滅劑-B	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	210	1
實施例 64	聚合物-C	97.20	PAG-C/PAG-G	0.50/1.50	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.8	700	14%	193 nm	TMAHq	220	0
實施例 65	聚合物-E	96.60	PAG-A/PAG-H	1.20/1.20	淬滅劑-D	0.50	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.8	700	14%	193 nm	TMAHq	200	0
實施例 66	聚合物-F	97.10	PAG-A/PAG-C	1.00/1.00	淬滅劑-H	0.40	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.9	700	14%	193 nm	TMAHq	180	0
實施例 67	聚合物-H	96.60	PAG-A/PAG-C	1.10/1.40	淬滅劑-J	0.40	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.9	700	14%	193 nm	TMAHq	140	0
實施例 68	聚合物-I	97.20	PAG-E/PAG-F	1.00/1.00	淬滅劑-K	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.8	700	14%	193 nm	TMAHq	140	0
實施例 69	聚合物-K	97.20	PAG-A/PAG-W	1.00/1.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	3.6	700	14%	193 nm	TMAHq	160	0
實施例 70	聚合物-K	97.40	PAG-C/PAG-G	0.40/1.60	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.6	700	14%	193 nm	TMAHq	120	0

【0380】 [表 6]

表 2（續）

	聚合體（A）		光酸產生劑（B）		酸擴散控制劑		界面活性劑		溶劑		大西 參數	膜厚 （nm）	固體成 分濃度	曝光波長	顯影液	解析性 （nm）	裂紋
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	質量比							
實施例 71	聚合物-M	97.40	PAG-E/PAG-G	0.40/1.60	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-B	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAH _{aq}	130	0
實施例 72	聚合物-O	97.20	PAG-C/PAG-U	0.80/1.20	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-C	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.4	700	14%	193 nm	TMAH _{aq}	250	0
實施例 73	聚合物-P	96.70	PAG-A/PAG-X	1.00/1.50	淬滅劑-B	0.30	界面活性劑-D	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.6	700	14%	193 nm	TMAH _{aq}	240	0
實施例 74	聚合物-Q	97.00	PAG-A/PAG-G	1.00/1.00	淬滅劑-A	0.50	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	5.2	1000	17%	193 nm	TMAH _{aq}	180	0
實施例 75	聚合物-R	97.00	PAG-G/PAG-Y	1.00/1.00	淬滅劑-A	0.50	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.4	1000	17%	193 nm	TMAH _{aq}	240	0
實施例 76	聚合物-S	96.70	PAG-AB/PAG-AD	1.20/1.20	淬滅劑-A	0.40	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.0	700	14%	193 nm	TMAH _{aq}	190	5
實施例 77	聚合物-T	97.10	PAG-AD/PAG-AH	0.80/1.20	淬滅劑-A	0.40	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAH _{aq}	220	0
實施例 78	聚合物-U	97.20	PAG-AB/PAG-AF	1.00/1.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.8	700	14%	193 nm	TMAH _{aq}	200	2
實施例 79	聚合物-V	97.40	PAG-AD/PAG-AK	0.40/1.60	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.8	700	14%	193 nm	TMAH _{aq}	220	0
實施例 80	聚合物-AC	97.30	PAG-AE/PAG-AI	0.40/1.60	淬滅劑-A	0.20	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.8	700	14%	193 nm	TMAH _{aq}	140	0
實施例 81	聚合物-AC	97.30	PAG-AC/PAG-AE	0.50/1.50	淬滅劑-C	0.20	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.6	1000	17%	193 nm	TMAH _{aq}	160	0
實施例 82	聚合物-AC	97.30	PAG-AE/PAG-AI	0.50/1.50	淬滅劑-A	0.20	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.6	1000	17%	193 nm	TMAH _{aq}	150	0

【0381】 [表 7]

表 2 (續)

	聚合體 (A)		光酸產生劑 (B)		酸擴散控制劑		界面活性劑		溶劑		大西 參數	膜厚 (nm)	固體成 分濃度	曝光波長	顯影液	解析性 (nm)	裂紋
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	質量比							
實施例 83	聚合物-AC	96.80	PAG- C/PAG- AH	0.50/2.00	淬滅劑-A	0.20	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	3.6	1500	21%	193 nm	TMAHq	220	0
實施例 84	聚合物-A	92.70	PAG-A	6.50	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	280	5
實施例 85	聚合物-A	91.10	PAG-G	7.20	淬滅劑-A	1.20	界面活性劑-C	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	15%	193 nm	TMAHq	230	5
實施例 86	聚合物-A	97.30	PAG-C	2.00	淬滅劑-A	0.20	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	5
實施例 87	聚合物-C	97.00	PAG-G	1.80	淬滅劑-B	0.70	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.8	700	14%	193 nm	TMAHq	240	4
實施例 88	聚合物-A	97.20	PAG-C	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	280	6
實施例 89	聚合物-A	96.70	PAG-C	1.80	淬滅劑-B	1.00	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	250	5
實施例 90	聚合物-A	97.40	PAG-AB	1.80	淬滅劑-B	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	220	4
實施例 91	聚合物-A	97.60	PAG-AC	1.80	淬滅劑-C	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	230	4
實施例 92	聚合物-A	97.90	PAG-AD	1.50	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	220	4
實施例 93	聚合物-A	97.20	PAG-AE	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	210	3
實施例 94	聚合物-A	97.00	PAG-AF	2.00	淬滅劑-A	0.50	界面活性劑-C	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	220	3
實施例 95	聚合物-A	97.40	PAG-AG	1.80	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-B	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	230	4
實施例 96	聚合物-A	97.60	PAG-AH	1.80	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	230	3
實施例 97	聚合物-A	97.90	PAG-AI	1.50	淬滅劑-A	0.10	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	230	4
實施例 98	聚合物-A	97.20	PAG-AJ	2.00	淬滅劑-A	0.30	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	210	3
實施例 99	聚合物-A	97.00	PAG-AK	2.00	淬滅劑-C	0.50	界面活性劑-A	0.50	PGMEA/PGME	60/40	4.7	700	14%	193 nm	TMAHq	220	3

【0382】 由表 2 的結果可知，根據本發明的圖案形成方法，於由厚膜（具有 700 nm 以上的厚度）的感光化射線性感放射線性膜形成圖案的情況下，解析性優異，且可抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離。

參考例 1 中為薄膜（500 nm），因此於由感光化射線性感放射線性膜形成圖案的情況下，解析性優異，且可抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離，但若膜厚為 700 nm，則如比較例 2 所示般無法獲得本發明的效果。

[產業上之可利用性]

【0383】 根據本發明，可提供使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、電子器件的製造方法、及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，於由厚膜（具有 700 nm 以上的厚度）的感光化射線性感放射線性膜形成圖案的情況下，解析性優異，且可抑制抗蝕劑圖案的裂紋及抗蝕劑圖案的剝離。

【0384】 雖然詳細地且參照特定的實施態樣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。

再者，本申請案是基於 2020 年 2 月 27 日申請的日本專利申請案（日本專利特願 2020-32445）、及 2020 年 8 月 14 日申請的日本專利申請案（日本專利特願 2020-136960），其內容作為參照而被併入至本申請案中。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種圖案形成方法，具有：

(i) 利用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 700 nm 以上的感光化射線性或感放射線性膜的步驟；

(ii) 對所述感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線的步驟；以及

(iii) 使用顯影液對所述經波長 200 nm 以下的光化射線或放射線照射的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的步驟，所述圖案形成方法中，

所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有 (A) 具有酸分解性基的聚合體、及 (B) 光酸產生劑，

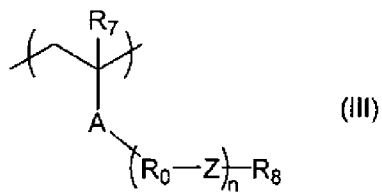
所述 (A) 具有酸分解性基的聚合體含有具有酸分解性基的重複單元、具有親水基的重複單元以及下述通式 (III) 所表示的重複單元，

所述具有酸分解性基的重複單元含有下述通式 (AI) 所表示的重複單元，

所述具有親水基的重複單元包含具有羧基或羥基的重複單元，

所述 (A) 具有酸分解性基的聚合體的重量平均分子量為 8000 以下，

所述 (B) 光酸產生劑包含下述通式 (ZI-3) 所表示的化合物或下述通式 (ZI-4) 所表示的化合物，



所述通式 (III) 中，

A 表示酯鍵或醯胺鍵；

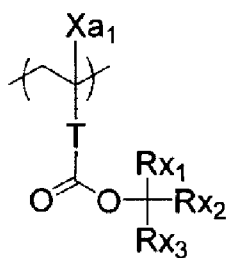
n 為 -R₀-Z- 所表示的結構的重覆數，表示 0~5 的整數；

R₀ 表示伸烷基、伸環烷基、或其組合，R₀ 於存在多個的情況下各自獨立地表示伸烷基、伸環烷基、或其組合；

Z 表示單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵或脲鍵，Z 於存在多個的情況下各自獨立地表示單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵或脲鍵；

R₈ 表示具有內酯結構或磺內酯結構的一價有機基；

R₇ 表示氫原子、鹵素原子或一價有機基；



(A I)

所述通式 (AI) 中，

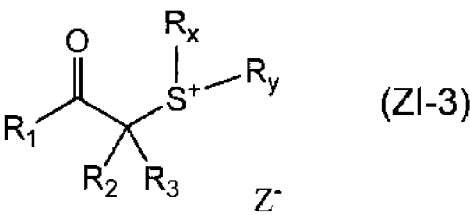
Xa₁ 表示氫原子、鹵素原子、或一價有機基；

T 表示單鍵或二價連結基；

R_{x1}~R_{x3} 分別獨立地表示烷基或環烷基；

R_{x1}~R_{x3} 的任意兩個可鍵結而形成環結構，亦可不形成環結

構，



所述通式（ZI-3）中，

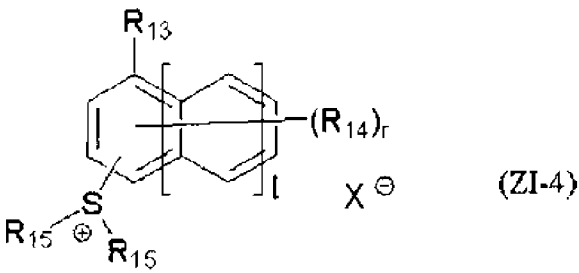
R₁ 表示烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基、或烯基；

R₂ 及 R₃ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、或芳基；R₂ 與 R₃ 可相互連結而形成環；

R₁ 與 R₂ 可相互連結而形成環；

R_x 及 R_y 各自獨立地表示烷基、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、或烷氧基羰基環烷基；R_x 與 R_y 可相互連結而形成環，所述環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵；

Z⁻表示陰離子；



通式（ZI-4）中，

l 表示 0～2 的整數；

r 表示 0～8 的整數；

R₁₃ 表示氫原子、氟原子、羥基、烷基、環烷基、烷氧基、或

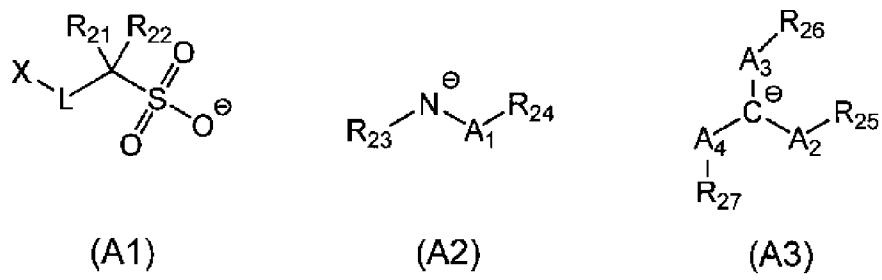
烷氧基羰基；

R₁₄ 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、或環烷基磺醯基；於 R₁₄ 存在多個的情況下，多個 R₁₄ 相互可相同亦可不同；

R₁₅ 各自獨立地表示烷基、環烷基或萘基；兩個 R₁₅ 可相互鍵結而形成環；於兩個 R₁₅ 相互鍵結而形成環時，所述環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵；

X⁻表示陰離子。

【請求項2】 如請求項 1 所述的圖案形成方法，其中所述 Z⁻或所述 X⁻為下述通式（A1）～通式（A3）的任一者所表示的陰離子，



所述通式（A1）中，

R₂₁、R₂₂ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、經氟原子取代的烷基、或經氟原子取代的環烷基；其中，R₂₁、R₂₂ 中的至少一者為氟原子、經氟原子取代的烷基、經氟原子取代的環烷基；

L 表示單鍵或二價連結基；

X 表示有機基；

所述通式（A2）中，

R_{23} 表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、 $-C(=O)-R_x$ 、或 $-S(=O)_2-$
 R_x ； R_x 表示有機基；

R_{24} 表示氫原子、烷基、環烷基、或氟原子；

A_1 表示 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ ；

R_{23} 與 R_{24} 可相互鍵結而形成環；

所述通式（A3）中，

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或氟
原子；

$A_2 \sim A_4$ 各自獨立地表示 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ ；

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 的至少兩個可相互鍵結而形成環。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的圖案形成方法，其中所述（A）
具有酸分解性基的聚合體的大西參數為 4.2 以下。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的圖案形成方法，其中所述（A）
具有酸分解性基的聚合體含有兩種以上的具有親水基的重複單元，
且所述重複單元分別不同。

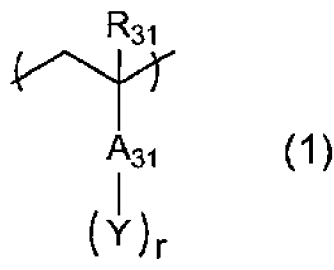
【請求項5】 如請求項 4所述的圖案形成方法，其中所述（A）具
有酸分解性基的聚合體含有三種以上的具有親水基的重複單元，
且所述重複單元分別不同。

【請求項6】 如請求項 1 或 2 所述的圖案形成方法，其中所述具
有親水基的重複單元包含具有羧基的重複單元。

【請求項7】 如請求項 1 或 2 所述的圖案形成方法，其中所述（A）
具有酸分解性基的聚合體分別含有一種以上的具有羧基的重複單

元與具有羥基的重複單元。

【請求項8】 如請求項 7 所述的圖案形成方法，其中所述具有羧基的重複單元為下述通式（1）所表示的重複單元，



所述通式（1）中，

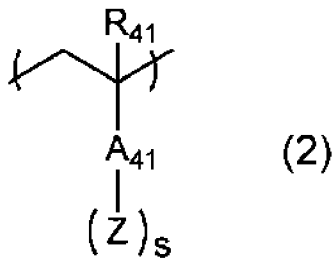
R₃₁ 表示氫原子、或烷基；

A₃₁ 表示單鍵或（r+1）價的連結基；

Y 表示羧基；

r 表示 1 以上的整數。

【請求項9】 如請求項 7 所述的圖案形成方法，其中所述具有羥基的重複單元為下述通式（2）所表示的重複單元，



所述通式（2）中，

R₄₁ 表示氫原子、或烷基；

A₄₁ 表示單鍵或（s+1）價的連結基；其中，A₄₁ 不具有芳香環；

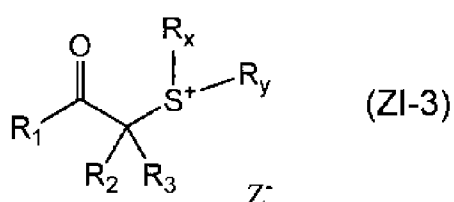
Z 表示羥基；

s 表示 1 以上的整數。

【請求項10】 如請求項 1 或 2 所述的圖案形成方法，其中所述(A)具有酸分解性基的聚合體的重量平均分子量為 7000 以下。

【請求項11】 如請求項 1 或 2 所述的圖案形成方法，其中所述(A)具有酸分解性基的聚合體的重量平均分子量為 6000 以下。

【請求項12】 如請求項 1 或 2 所述的圖案形成方法，其中所述(B)光酸產生劑為下述通式 (ZI-3) 所表示的化合物兩種的混合物，



所述通式 (ZI-3) 中，

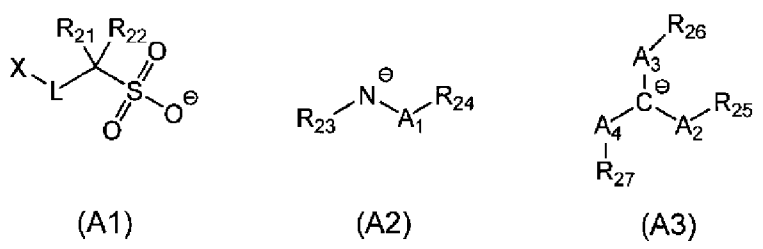
R_1 表示烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基、或烯基；

R_2 及 R_3 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、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 各自獨立地表示烷基、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、或烷氧基羰基環烷基； R_x 與 R_y 可相互連結而形成環，所述環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵；

Z^- 表示下述通式 (A1) ~ 通式 (A3) 的任一者所表示的陰離子；



所述通式（A1）中，

R₂₁、R₂₂ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、經
氟原子取代的烷基、或經氟原子取代的環烷基；其中，R₂₁、R₂₂ 中
的至少一者為氟原子、經氟原子取代的烷基、經氟原子取代的環烷
基；

L 表示單鍵或二價連結基；

X 表示有機基；

所述通式（A2）中，

R₂₃ 表示氫原子、烷基、環烷基、氟原子、-C(=O)-R_x、或-S(=O)₂-
R_x；R_x 表示有機基；

R₂₄ 表示氫原子、烷基、環烷基、或氟原子；

A₁ 表示-C(=O)-或-S(=O)₂-；

R₂₃ 與 R₂₄ 可相互鍵結而形成環；

所述通式（A3）中，

R₂₅、R₂₆、R₂₇ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、或氟
原子；

A₂～A₄ 各自獨立地表示-C(=O)-或-S(=O)₂-；

R₂₅、R₂₆、R₂₇ 的至少兩個可相互鍵結而形成環。

【請求項13】 如請求項 12 所述的圖案形成方法，其中所述（B）

光酸產生劑為所述通式 (ZI-3) 所表示的化合物兩種的混合物，藉由光化射線或放射線的照射產生兩種酸，所述兩種酸於 25°C 下的酸解離常數 pKa 值相差 0.5 以上。

【請求項14】 如請求項 1 或 2 所述的圖案形成方法，其中所述(B)光酸產生劑的含量以所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，而為 0.1 質量%~6 質量%。

【請求項15】 如請求項 1 或 2 所述的圖案形成方法，其中所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含 (D) 酸擴散控制劑，相對於所述 (B) 光酸產生劑的含量，所述 (D) 酸擴散控制劑的含量以莫耳比計為 0.40 以下。

【請求項16】 如請求項 1 或 2 所述的圖案形成方法，其中所述顯影液為鹼性顯影液。

【請求項17】 一種電子器件的製造方法，包括如請求項 1 至 16 中任一項所述的圖案形成方法。

【請求項18】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，用於圖案形成方法，所述圖案形成方法具有：

(i) 利用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 700 nm 以上的感光化射線性或感放射線性膜的步驟；

(ii) 對所述感光化射線性或感放射線性膜照射波長 200 nm 以下的光化射線或放射線的步驟；以及

(iii) 使用顯影液對所述經波長 200 nm 以下的光化射線或放射線照射的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的步驟，所述

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，

所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有 (A) 具有酸分解性基的聚合體、及 (B) 光酸產生劑，

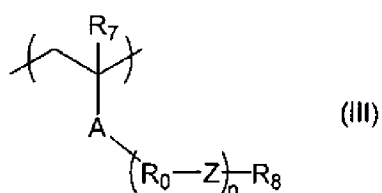
所述 (A) 具有酸分解性基的聚合體含有具有酸分解性基的重複單元、具有親水基的重複單元以及下述通式 (III) 所表示的重複單元，

所述具有酸分解性基的重複單元含有下述通式 (AI) 所表示的重複單元，

所述具有親水基的重複單元包含具有羧基或羥基的重複單元，

所述 (A) 具有酸分解性基的聚合體的重量平均分子量為 8000 以下，

所述 (B) 光酸產生劑包含下述通式 (ZI-3) 所表示的化合物或下述通式 (ZI-4) 所表示的化合物，



所述通式 (III) 中，

A 表示酯鍵或醯胺鍵；

n 為 -R₀-Z- 所表示的結構的重覆數，表示 0~5 的整數；

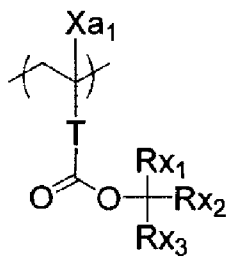
R₀ 表示伸烷基、伸環烷基、或其組合，R₀ 於存在多個的情況下各自獨立地表示伸烷基、伸環烷基、或其組合；

Z 表示單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵或脲鍵，Z

於存在多個的情況下各自獨立地表示單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、
胺基甲酸酯鍵或脲鍵；

R_8 表示具有內酯結構或磺內酯結構的一價有機基；

R_7 表示氫原子、鹵素原子或一價有機基；



(A I)

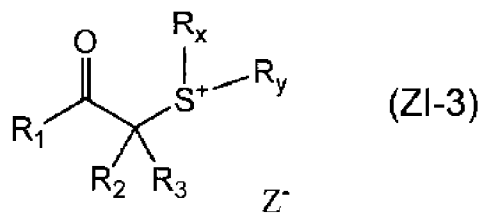
所述通式 (AI) 中，

Xa_1 表示氫原子、鹵素原子、或一價有機基；

T 表示單鍵或二價連結基；

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 分別獨立地表示烷基或環烷基；

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 的任意兩個可鍵結而形成環結構，亦可不形成環結構，



所述通式 (ZI-3) 中，

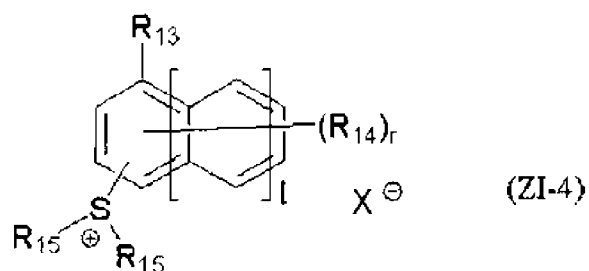
R_1 表示烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基、或烯基；

R_2 及 R_3 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、環
烷氧基、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 各自獨立地表示烷基、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、或烷氧基羰基環烷基； R_x 與 R_y 可相互連結而形成環，所述環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵；

Z^- 表示陰離子；



通式 (ZI-4) 中，

l 表示 0~2 的整數；

r 表示 0~8 的整數；

R_{13} 表示氫原子、氟原子、氫基、烷基、環烷基、烷氧基、或烷氧基羰基；

R_{14} 表示氫基、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、或環烷基磺醯基；於 R_{14} 存在多個的情況下，多個 R_{14} 相互可相同亦可不同；

R_{15} 各自獨立地表示烷基、環烷基或萘基；兩個 R_{15} 可相互連結而形成環；於兩個 R_{15} 相互連結而形成環時，所述環結構可包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵；

X^- 表示陰離子。