202305506

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202305506 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：111111010　(22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl.：　*G03F7/004 (2006.01)*　*G03F7/039 (2006.01)*

G03F7/20 (2006.01)　*C08F212/14 (2006.01)*

(30)優先權：2021/03/29　日本　2021-055493

(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：高橋孝太郎 TAKAHASHI, KOTARO (JP) ；吉野文博 YOSHINO, FUMIHIRO (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：13 項　圖式數：0　共 137 頁

(54)名稱

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

(57)摘要

本發明的課題在於提供一種可獲得 LWR 優異、解析性亦優異的圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物是包含樹脂 A 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，所述樹脂 A 包含在側鏈具有式（c）所表示的光酸產生基的式（1）所表示的重複單元 a、以及具有藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基的重複單元 b，相對於組成物中的所有固體成分質量，重複單元 a 的含量為 0.40 mmol/g ～ 1.50 mmol/g，更包含藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生 pKa 比自光酸產生基產生的酸高 0.50 以上的酸的酸擴散控制劑，利用式（d）求出的 Qp 為 0.40 ～ 1.00。

【發明摘要】

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

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

【中文】

本發明的課題在於提供一種可獲得 LWR 優異、解析性亦優異的圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物是包含樹脂 A 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，所述樹脂 A 包含在側鏈具有式（c）所表示的光酸產生基的式（1）所表示的重複單元 a、以及具有藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基的重複單元 b，相對於組成物中的所有固體成分質量，重複單元 a 的含量為 0.40 mmol/g～1.50 mmol/g，更包含藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生 pKa 比自光酸產生基產生的酸高 0.50 以上的酸的酸擴散控制劑，利用式（d）求出的 Qp 為 0.40～1.00。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

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

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

【技術領域】

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

【先前技術】

【0002】作為圖案形成方法，例如可列舉下述方法。

對使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「抗蝕劑組成物」）而形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜（以下，亦稱為「抗蝕劑膜」）進行曝光，於反映出曝光圖案的區域使抗蝕劑膜產生相對於顯影液的溶解性的變化。之後，使用顯影液（例如鹼水溶系或有機溶劑系顯影液等）進行顯影，去除抗蝕劑膜中的曝光部或非曝光部，而獲得所期望的圖案。

【0003】作為抗蝕劑組成物，例如專利文獻 1 中揭示了「一種感放射線性樹脂組成物，其特徵在於含有：具有下述式（I）所表示的重複單元及下述式（II）所表示的重複單元中的至少一者的聚合

物；以及下述式（B1）所表示的化合物（X1）」。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2012-037876 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明者等人對專利文獻 1 中所記載的抗蝕劑組成物進行了研究，結果發現所獲得的圖案的粗糙度性能（線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR））及解析性難以兼具。

【0006】 因此，本發明的課題在於提供一種可獲得 LWR 優異、解析性亦優異的圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

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

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人發現可藉由以下結構來解決所述課題。

【0008】

〔1〕

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含樹脂 A，所述樹脂 A 包含在側鏈具有後述的式（c）所表示的光酸產生基的後述的式（1）所表示的重複單元 a、以及

具有藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基的重複單元

b，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，

相對於組成物中的所有固體成分質量，所述重複單元 a 的含量為 0.40 mmol/g～1.50 mmol/g，

更包含藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生 pKa 比自所述光酸產生基產生的酸高 0.50 以上的酸的酸擴散控制劑，

利用後述的式（d）求出的 Qp 為 0.40～1.00。

〔2〕

如〔1〕所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述 A 為後述的式（a-1）～式（a-6）中的任一者所表示的基。

〔3〕

如〔1〕所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元 a 包含選自由後述的式（a1）所表示的重複單元及後述的式（a2）所表示的重複單元所組成的群組中的至少一種。

〔4〕

如〔1〕～〔3〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中相對於組成物中的所有固體成分質量，所述重複單元 a 的含量為 0.60 mmol/g～1.50 mmol/g。

〔5〕

如〔1〕～〔4〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂 A 更包含後述的式（A2）所表示的重複單元。

〔6〕

如〔1〕～〔5〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述 Qp 為 0.50～1.00。

〔7〕

如〔1〕～〔6〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述酸擴散控制劑產生 pKa 比自所述光酸產生基產生的酸高 1.00 以上的酸。

〔8〕

如〔1〕～〔7〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述酸擴散控制劑包含選自由後述的式（C1）所表示的化合物及後述的式（C2）所表示的化合物所組成的群組中的至少一種。

〔9〕

如〔1〕～〔8〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，更包含所述其他光酸產生劑。

〔10〕

一種抗蝕劑膜，是使用如〔1〕～〔9〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

〔11〕

一種圖案形成方法，包括：

使用如〔1〕～〔9〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物於基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

〔12〕

如〔10〕所述的圖案形成方法，其中所述曝光步驟為使用多電子束對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟。

〔13〕

一種電子元件的製造方法，包括如〔11〕或〔12〕所述的圖案形成方法。

[發明的效果]

【0009】 根據本發明，可提供一種 LWR 優異、解析性亦優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

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

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下記載的構成要件的說明有時基於本發明的具代表性的實施態樣而成，但本發明並不限定於此種實施態樣。

【0011】 關於本說明書中的基（原子團）的表述，只要不違反本發明的主旨，則未記載經取代及未經取代的表述亦包含不具有取代基的基與包含取代基的基。例如，所謂「烷基」不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經

取代的烷基）。

另外，於本說明書中，所謂「有機基」是指包含至少一個碳原子的基。

作為取代基，只要無特別說明，則較佳為一價取代基。

【0012】 於本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」例如是指水銀燈的明線光譜、準分子雷射所代表的遠紫外線、極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）。

於本說明書中，所謂「光」是指光化射線或放射線。

於本說明書中，所謂「曝光」，只要無特別說明，則不僅包含利用水銀燈的明線光譜、準分子雷射所代表的遠紫外線、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。

於本說明書中，所謂「～」是以包含其前後所記載的數值作為下限及上限的含義使用。

【0013】 於本說明書中表述的二價基的鍵結方向只要無特別說明，則並不受限制。例如，於「X-Y-Z」形成的式子所表示的化合物中的 Y 為-COO-的情況下，Y 可為-CO-O-，亦可為-O-CO-。另外，所述化合物可為「X-CO-O-Z」，亦可為「X-O-CO-Z」。

【0014】 於本說明書中，(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。

於本說明書中，重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）

及分散度（以下亦稱為「分子量分佈」。）（Mw/Mn）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（溶劑：四氫呋喃、流量（樣品注入量）：10 μL、管柱：東曹（Tosoh）公司製造的 TSK gel Multipore HXL-M、管柱溫度：40℃、流速：1.0 mL/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。

【0015】 於本說明書中，所謂酸解離常數（pKa）表示水溶液中的 pKa，具體而言是使用下述軟體包 1，藉由計算求出基於哈米特（Hammett）的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值。

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）。

【0016】 另外，pKa 亦可藉由分子軌道計算法來求出。作為該具體的方法，可列舉藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+ 解離自由能量而算出的手法。關於 H^+ 解離自由能量的計算方法，例如可藉由密度泛函法（density functional theory，DFT）進行計算，除此之外亦於文獻等中報告了各種手法，並不受其限制。再者，存在多個可實施 DFT 的軟體，例如可列舉高斯（Gaussian）16。

【0017】 於本說明書中，所謂 pKa，如上所述般表示使用軟體包 1、藉由計算求出基於哈米特的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值，於無法藉由該手法來算出 pKa 的情況下，設為採

用基於密度泛函法（DFT）並藉由高斯（Gaussian）16 而獲得的值。

另外，於本說明書中，pKa 如上所述般表示「水溶液中的 pKa」，於無法算出水溶液中的 pKa 的情況下，設為採用「二甲基亞碸（dimethyl sulfoxide，DMSO）溶液中的 pKa」。

【0018】 所謂「固體成分」，是指形成抗蝕劑膜的成分，不含溶劑。另外，只要為形成抗蝕劑膜的成分，則即便其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0019】 以下，對本發明的抗蝕劑組成物進行詳細說明。

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。

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，首先對抗蝕劑組成物的各種成分進行詳述。

【0020】 〔抗蝕劑組成物〕

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含樹脂 A，所述樹脂 A 包含在側鏈具有後述的式（c）所表示的光酸產生基的式（1）所表示的重複單元 a、以及具有藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基（以下，亦稱為「酸分解性基」）的重複單元 b，

相對於組成物中的所有固體成分質量，重複單元 a 的含量為 0.40 mmol/g～1.50 mmol/g，更包含藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生 pKa 比自所述光酸產生基產生的酸高 0.50 以上的酸的酸擴散控制劑（以下，亦稱為「特定酸擴散控制劑」），利用

後述的式（d）求出的 Qp 為 0.40～1.00。

【0021】 藉由採用所述結構可解決課題的作用機制雖未必明確，但本發明者等人推測於為所述結構的情況下，使用了本發明的抗蝕劑組成物的抗蝕劑膜的曝光寬容度優異，因此可獲得 LWR 優異、解析性亦優異的圖案。

以下，將 LWR 及解析性中的至少一者的效果更優異亦稱為「本發明的效果更優異」。

【0022】 ＜Qp＞

Qp 為利用式（d）求出的值。

關於各成分，如後所述。

【0023】 Qp=X/Y （d）

X 表示特定酸擴散控制劑在抗蝕劑組成物中的莫耳量。

關於 Y，於抗蝕劑組成物包含其他光酸產生劑作為樹脂 A 及特定酸擴散控制劑以外的其他成分的情況下，表示特定酸擴散控制劑的莫耳量、重複單元 a 的莫耳量及其他光酸產生劑的莫耳量的合計莫耳量，於抗蝕劑組成物不含其他光酸產生劑作為樹脂 A 及特定酸擴散控制劑以外的其他成分的情況下，表示特定酸擴散控制劑的莫耳量及重複單元 a 的莫耳量的合計莫耳量。

換言之，於抗蝕劑組成物包含所述其他光酸產生劑的情況下，Qp 利用〔（特定酸擴散控制劑的莫耳量）/（特定酸擴散控制劑的莫耳量+重複單元 a 的莫耳量+其他光酸產生劑的莫耳量的合計莫耳量）〕求出，於抗蝕劑組成物不含所述其他光酸產生劑的情

況下，Qp 利用〔（特定酸擴散控制劑的莫耳量）/（特定酸擴散控制劑的莫耳量+重複單元 a 的莫耳量的合計莫耳量）〕求出。

【0024】 Qp 為 0.40～1.00，就本發明的效果更優異的觀點而言，較佳為 0.50～1.00，更佳為 0.60～1.00，進而佳為 0.70～1.00。

作為 Qp 的測定方法，例如可利用公知的方法確定各成分並根據其含量算出。

【0025】 ＜樹脂 A＞

抗蝕劑組成物包含樹脂 A。

樹脂 A 包含重複單元 a 及重複單元 b。

【0026】 （重複單元 a）

重複單元 a 是在側鏈具有式(ｃ)所表示的光酸產生基的式(１)所表示的重複單元。

所謂側鏈，相當於自樹脂中碳數最多的碳鏈即主鏈部分延伸的一價基的部分。例如，後述的式（a1）中的「$-L^{a1}-A_{a1}^{-}\ Z_{a1}^{+}$」的部分結構相當於側鏈。另外，例如，後述的式（1）中的 A 及後述的式（a2）中的 Y 不相當於側鏈。

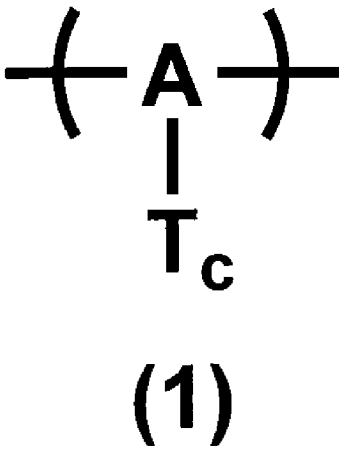
【0027】 相對於抗蝕劑組成物中的所有固體成分質量，重複單元 a 的含量為 0.40 mmol/g～1.50 mmol/g，就本發明的效果更優異的觀點而言，較佳為 0.60 mmol/g～1.50 mmol/g，更佳為 0.80 mmol/g～1.50 mmol/g，進而佳為 1.00 mmol/g～1.50 mmol/g，特佳為 1.20 mmol/g～1.50 mmol/g。

相對於所述抗蝕劑組成物中的所有固體成分質量而言的重複

單元 a 的含量可根據抗蝕劑組成物中所含的各成分的含量等算出，例如可利用以下的方法算出。

於抗蝕劑組成物包含含有重複單元 a 及重複單元 b 的樹脂 A、特定酸擴散控制劑及溶劑的情況下，可利用〔（重複單元 a 的莫耳量）/（樹脂 A 及特定酸擴散控制劑的所有固體成分質量）〕算出。於所述情況下，樹脂 A 及特定酸擴散控制劑的所有固體成分質量相當於抗蝕劑組成物的所有固體成分質量。

【0028】 [化 1]



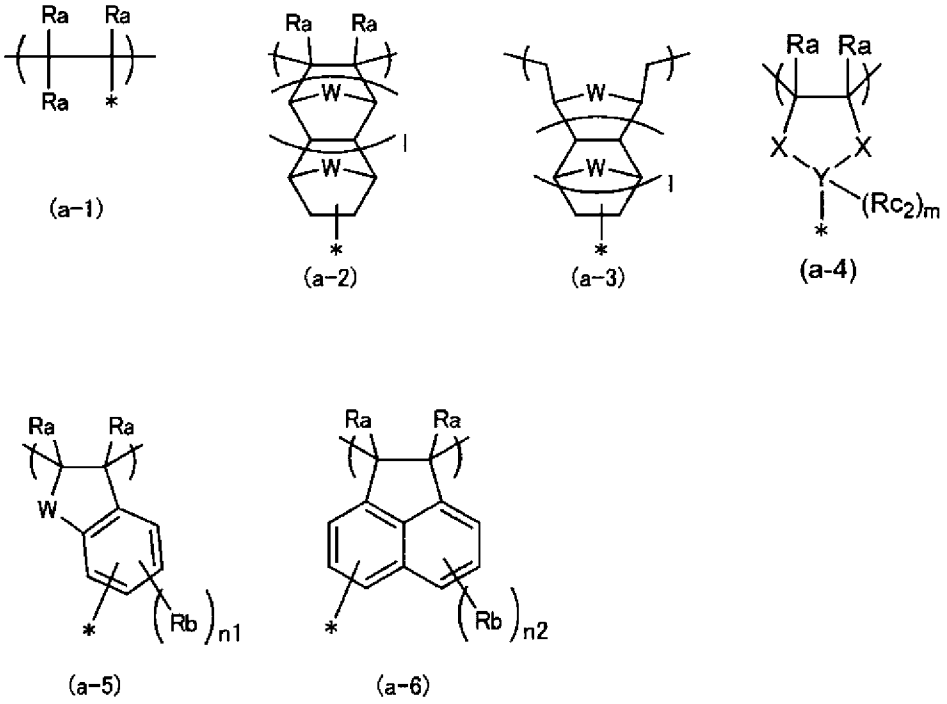
(1)

【0029】 式（1）中，A 表示構成主鏈的基。T_c 表示式（c）所表示的光酸產生基。

【0030】 A 表示構成主鏈的基。

作為 A，較佳為式（a-1）～式（a-6）中的任一者所表示的基，更佳為式（a-1）、式（a-2）及式（a-4）～式（a-6）中的任一者所表示的基。作為 A，較佳為不含氟原子。

【0031】 [化 2]



【0032】 式（a-1）～式（a-6）中，Ra 分別獨立地表示氫原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2。Ra_2 表示氫原子、烷基或醯基。於在相同的式中存在多個 Ra 的情況下，兩個 Ra 彼此可相互鍵結而形成環。所述烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀，碳數較佳為 1～6。另外，所述烷基及所述醯基較佳為不含氟原子。

W 分別獨立地表示亞甲基、氧原子或硫原子。

X 分別獨立地表示-C(Rc_1)$_2$-或-C(=O)-。

Rc_1 分別獨立地表示氫原子、烷基或烷氧基。另外，所述烷基及所述烷氧基較佳為不含氟原子。

Y 表示氮原子或碳原子。m 表示 0 或 1。於 Y 為氮原子的情

況下，m 為 0，於 Y 為碳原子的情況下，m 為 1。

Rc_2 表示氫原子或取代基。另外，所述取代基較佳為不含氟原子。Rb 分別獨立地表示有機基。另外，所述有機基較佳為不含氟原子。n1 表示 0～3 的整數。n2 表示 0～5 的整數。l 表示 0 或 1。＊表示鍵結位置。

【0033】 另外，式（1）中的 A 亦較佳為僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

【0034】 T_c 表示式（c）所表示的光酸產生基。

光酸產生基是包含陰離子性基與陽離子的基，且是藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的基。作為光酸產生基，較佳為藉由曝光而產生有機酸的基。

【0035】 ＊-L^c-A^- Z_c^+ （c）

式（c）中，A^-表示陰離子性基。Z_c^+表示有機陽離子。L^c 表示單鍵或不含氟原子的二價連結基。＊表示鍵結位置。

【0036】 A^-表示陰離子性基。

作為 A^-，例如可列舉：磺酸根陰離子性基（$-SO_3^-$）、羧酸根陰離子性基、磷酸根陰離子性基（$-OP(=O)(OH)O^-$）、硫酸根陰離子性基（$-OS(=O)_2O^-$）、膦酸根陰離子性基（$-P(=O)(OH)O^-$）、次膦酸根陰離子性基（$-PH(=O)O^-$）、醯胺陰離子性基（$-N^--R$）及碳陰離子性基（$-C^-RR$）。R 分別獨立地表示取代基。

作為 A^-，較佳為磺酸根陰離子性基（$-SO_3^-$）或羧酸根陰離子性基（$-COO^-$），更佳為磺酸根陰離子性基（$-SO_3^-$）。

【0037】 L^c表示單鍵或不含氟原子的二價連結基。

作為二價連結基，例如可列舉：-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、不含氟原子的伸烷基（較佳為碳數 1～6）、不含氟原子的伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、不含氟原子的伸烯基（較佳為碳數 2～6）、不含氟原子的伸芳基（碳數 6～12）以及將該些組合而成的基。

所述二價連結基可更具有不含氟原子的取代基。作為所述取代基，較佳為碘原子。另外，作為所述二價連結基，較佳為不含氟原子的伸烷基、不含氟原子的伸環烷基或不含氟原子的伸芳基，更佳為包含碘原子的伸烷基或包含碘原子的伸芳基。

作為「$*-L^c-A^-$」所表示的部分結構，較佳為後述的其他光酸產生劑中自其他光酸產生劑中的不含氟原子的「X^-」中去除一個氫原子而形成的基。

【0038】 Z_c^+表示有機陽離子。

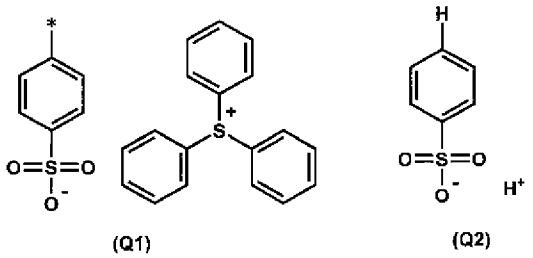
作為有機陽離子，例如與後述的其他光酸產生劑中的 M^+為相同含義，較佳態樣亦相同。Z_c^+可具有氟原子。

【0039】 自式（c）所表示的光酸產生基產生的酸的 pKa 較佳為-5.00～5.00，更佳為-3.00～3.00，進而佳為-3.00～2.00。

作為自式（c）所表示的光酸產生基產生的酸的 pKa 的測定方法，例如可列舉如下方法、即使用將「$*-L^c-A^-$ Z_c^+」所表示的光酸產生基中的＊取代為氫原子且將 Z_c^+取代為 H^+而設為「$H-L^c-A^-$ H^+」的化合物，利用所述 pKa 的算出方法（例如軟體包

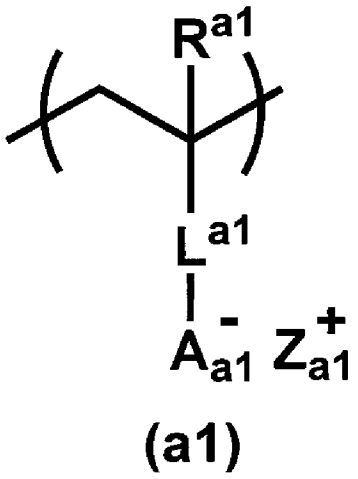
1 等）算出的方法。具體而言，於為式（Q1）所表示的光酸產生基的情況下，所謂自光酸產生基產生的酸的 pKa，是指自式（Q2）所表示的化合物產生的酸的 pKa。

【0040】 [化 3]



【0041】 作為重複單元 a，較佳為選自由式（a1）所表示的重複單元及式（a2）所表示的重複單元所組成的群組中的至少一種，更佳為式（a1）所表示的重複單元。

【0042】 [化 4]



【0043】 式（a1）中，R^{a1} 表示氫原子或取代基。L^{a1} 表示單鍵或

不含氟原子的二價連結基。A_{a1}^-表示陰離子性基。Z_{a1}^+表示有機陽離子。

【0044】 R^{a1}表示氫原子或取代基。

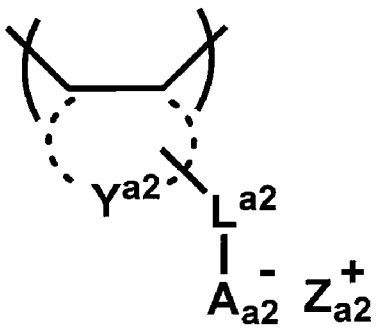
作為取代基，例如可列舉：烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基，較佳為烷基，更佳為甲基。

【0045】 L^{a1}表示單鍵或不含氟原子的二價連結基。

作為不含氟原子的二價連結基，可列舉所述式（c）中的 L^c 可取的不含氟原子的二價連結基。

【0046】 A_{a1}^-及 Z_{a1}^+分別與所述式（c）中的 A^-及 Z_c^+為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0047】 [化 5]



(a2)

【0048】 式（a2）中，Y^{a2}表示環基。L^{a2}表示單鍵或不含氟原子的二價連結基。A_{a2}^-表示陰離子性基。Z_{a2}^+表示有機陽離子。

【0049】 Y^{a2}表示環基。換言之，Y^{a2}為包含兩個以上的碳原子的環基。

作為構成環基的環，可列舉脂環、芳香環及將該些組合而成的環。另外，可為單環及多環中的任一者。

作為所述環的環員原子數，較佳為 5～20。所述芳香環基的環員原子可具有一個以上（例如一個～五個）雜原子（例如氧原子、硫原子及氮原子等）。

構成環基的環的環數較佳為 1～5，更佳為 1～3。

作為脂環，例如可列舉：環烷烴環（環戊烷環及環己烷環等）及環烯烴環等單環的脂環、以及雙環十一烷環、十氫萘環、降冰片烯環、降冰片二烯環及金剛烷環等多環的脂環。

作為芳香環，例如可列舉：苯環、萘環及蒽環等芳香族單環、以及苯並噻唑等噻唑環等芳香族雜環，較佳為芳香族單環，更佳為苯環或萘環。

作為將脂環及芳香環組合而成的環，較佳為苯並環丁烷環、二氫茚環或乙烷合萘（acenaphthene）環。

環基可更具有取代基。作為所述取代基，較佳為烷基。

作為所述環基，較佳為不含氟原子的環基。

【0050】 L^{a2} 表示單鍵或不含氟原子的二價連結基。

作為不含氟原子的二價連結基，可列舉所述式（c）中的 L^{c} 可取的不含氟原子的二價連結基。

作為 L^{a2}，較佳為單鍵。

【0051】 A_{a2}^{-}及 Z_{a2}^{+}分別與式（a1）中的 A_{a1}^{-}及 Z_{a1}^{+}為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0052】 相對於樹脂 A 中的所有重複單元，重複單元 a 的含量較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。作為上限，相對於樹脂 A 中的所有重複單元，較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 40 莫耳%以下，進而佳為 30 莫耳%以下。

【0053】 （重複單元 b）

重複單元 b 是具有酸分解性基的重複單元。

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。

作為具有酸分解性基的重複單元，除後述的（具有酸分解性基的重複單元）以外較佳為（具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元）。

【0054】 所謂酸分解性基，是指藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基。酸分解性基較佳為具有極性基由藉由酸的作用而脫離的脫離基保護的結構。包含具有酸分解性基的重複單元的樹脂藉由酸的作用而極性增大且相對於鹼性顯影液的溶解度增大、相對於有機溶劑的溶解度減少。

【0055】 作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如可列舉：羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基、及三(烷

基磺醯基)亞甲基等酸性基、以及醇性羥基。

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

【0056】 作為藉由酸的作用而脫離的脫離基，例如可列舉式（Y1）～式（Y4）所表示的基。

式（Y1）：$-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式（Y2）：$-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式（Y3）：$-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y4）：$-C(Rn)(H)(Ar)$

【0057】 式（Y1）及式（Y2）中，Rx_1～Rx_3 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）或芳基（單環或多環）。再者，於 Rx_1～Rx_3 全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）的情況下，較佳為 Rx_1～Rx_3 中的至少兩個為甲基。

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

Rx_1～Rx_3 的兩個可鍵結而形成單環或多環。

作為 Rx_1～Rx_3 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1～5 的烷基。

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

作為 Rx_1～Rx_3 的芳基，較佳為碳數 6～10 的芳基，例如可列舉：苯基、萘基及蒽基。

作為 Rx_1～Rx_3 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基。作為 Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基或環己基等單環的環烷基或者降冰片基、四環癸烷基、四環十二烷基或金剛烷基等多環的環烷基，更佳為碳數 5～6 的單環的環烷基。

Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環烷基中，構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子、羰基等包含雜原子的基或亞乙烯基取代。另外，該些環烷基中構成環烷烴環的伸乙基的一個以上可經伸乙烯基取代。

式（Y1）或式（Y2）所表示的基例如較佳為 Rx_1 為甲基或乙基、Rx_2 與 Rx_3 鍵結而形成所述環烷基的態樣。

於抗蝕劑組成物例如為 EUV 曝光用抗蝕劑組成物的情況下，Rx_1～Rx_3 所表示的烷基、環烷基、烯基、芳基及 Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環亦較佳為更具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0058】 式（Y3）中，R_{36}～R_{38} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基。R_{37} 與 R_{38} 可相互鍵結而形成環。作為一價有機基，例如可列舉：烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。R_{36} 亦較佳為氫原子。

再者，所述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中可包含氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的基。例如，所述烷基、環烷基、

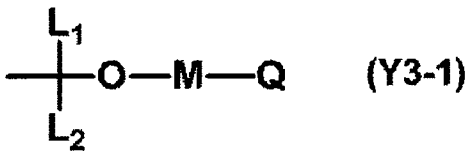
芳基及芳烷基中，亞甲基的一個以上可經氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的基取代。

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

於抗蝕劑組成物例如為 EUV 曝光用抗蝕劑組成物的情況下，R_{36}～R_{38} 所表示的一價有機基及 R_{37} 與 R_{38} 相互鍵結而形成的環亦較佳為更具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0059】 作為式（Y3），較佳為式（Y3-1）所表示的基。

【0060】 [化 6]



【0061】 式（Y3-1）中，L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或者將該些組合而成的基（例如，將烷基與芳基組合而成的基）。

M 表示單鍵或二價連結基。

Q 表示可包含雜原子的烷基、可包含雜原子的環烷基、可包含雜原子的芳基、胺基、銨基、巰基、氰基、醛基或將該些組合而成的基（例如，將烷基與環烷基組合而成的基）。

烷基及環烷基中例如亞甲基的一個可經氧原子等雜原子或羰基等包含雜原子的基取代。

再者，較佳為 L_1 及 L_2 中的一者為氫原子，另一者為烷基、環烷基、芳基或將伸烷基與芳基組合而成的基。

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

就圖案的微細化的觀點而言，L_2 較佳為二級烷基或三級烷基，更佳為三級烷基。作為二級烷基，可列舉異丙基、環己基及降冰片基，作為三級烷基，可列舉第三丁基及金剛烷基。於該些態樣中，由於 Tg（玻璃轉移溫度）及活性化能量變高，因此除了確保膜強度之外，亦可抑制灰霧。

【0062】 L_1 及 L_2 所表示的烷基、環烷基、芳基及將該些組合而成的基亦較佳為更具有氟原子或碘原子作為取代基。另外，亦較佳為於所述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中除包含氟原子及碘原子以外亦包含氧原子等雜原子（即，所述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中例如亞甲基的一個經氧原子等雜原子或羰基等包含雜原子的基取代）。

另外，Q 所表示的可包含雜原子的烷基、可包含雜原子的環烷基、可包含雜原子的芳基、胺基、銨基、巰基、氰基、醛基及將該些組合而成的基中，作為雜原子，亦較佳為選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子。

【0063】 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。Rn 表示烷基、環烷基

或芳基。Rn 與 Ar 亦可相互鍵結而形成非芳香環。作為 Ar，較佳為芳基。

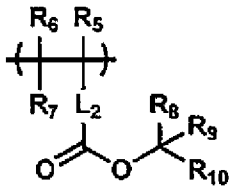
Ar 所表示的芳香環基以及 Rn 所表示的烷基、環烷基及芳基亦較佳為具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0064】 就重複單元的酸分解性優異的方面而言，於在保護極性基的脫離基中非芳香環與極性基（或其殘基）直接鍵結的情況下，所述非芳香環中的、與所述極性基（或其殘基）直接鍵結的環員原子所鄰接的環員原子亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

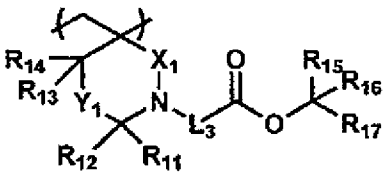
【0065】 藉由酸的作用而脫離的脫離基除此以外亦可為 3-甲基-2-環戊烯基之類的具有取代基（烷基等）的 2-環戊烯基及 1,1,4,4-四甲基環己基之類的具有取代基（烷基等）的環己基。

【0066】 具有酸分解性基的重複單元 b 較佳為式（3）～式（7）中的任一者所表示的重複單元，更佳為式（6）～式（7）中的任一者所表示的重複單元，進而佳為式（6）所表示的重複單元。

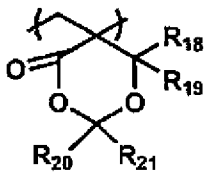
【0067】 [化 7]



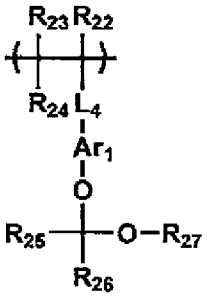
(3)



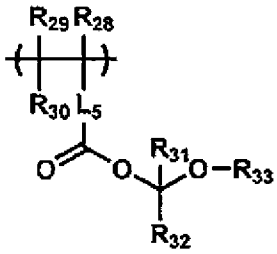
(4)



(5)



(6)



(7)

【0068】 式（3）中，R_5～R_7 分別獨立地表示氫原子、烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。例如碳數 1～6）、環烷基（單環或多環。例如環員原子數 3～15）、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基（例如碳數 2～7。烷基部分可為直鏈狀亦可為支鏈狀）。

其中，R_5 較佳為氫原子或烷基。

R_6～R_7 較佳為分別獨立地為氫原子。

式（3）中，L_2 表示單鍵或二價連結基。

作為所述二價連結基，例如可列舉：-CO-、-NR-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基（較佳為碳數 1～6。可為直鏈狀亦可為支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（較佳為碳數 2～6）、二價脂肪族雜環基（較佳為具有至少一個氮原子、氧原子、硫原子或硒原子作為環員原子的環員原子數 5～10 的環）、二價芳香族雜環基（較佳為具有至少一個氮原子、氧原子、硫原子或硒原子

作為環員原子的環員原子數 5～10 的環）、二價芳香族烴環基（較佳為環員原子數 6～10 的環）及將該些的多個組合而成的二價連結基。所述-NR-中的 R 表示氫原子或有機基。所述有機基較佳為烷基（例如碳數 1～6）。

式（3）中，R_8～R_{10} 分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

作為式（3）中的 R_8～R_{10} 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 Rx_1～Rx_3 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基說明的基。

再者，R_8～R_{10} 中的兩個可相互鍵結而形成環。

式（3）中的 R_8～R_{10} 中的兩個相互鍵結而形成的環可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環說明的環。

【0069】 式（4）中，R_{11}～R_{14} 分別獨立地表示氫原子或有機基（較佳為碳數 1～6）。其中，R_{11} 及 R_{12} 中的至少一者表示有機基。

式（4）中，X_1 表示-CO-、-SO-或-SO_2-。

式（4）中，Y_1 表示-O-、-S-、-SO-、-SO_2-或-NR_{34}-。R_{34} 表示氫原子或有機基。所述有機基較佳為烷基（例如碳數 1～6）。

式（4）中，L_3 表示單鍵或二價連結基。

作為式（4）中的 L_3 所表示的二價連結基，可同樣地列舉作為所述式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基說明的基。

式（4）中，R_{15}～R_{17} 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、

芳烷基或烯基。

作為式（4）中的 R_{15}～R_{17} 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 Rx_1～Rx_3 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基說明的基。

再者，R_{15}～R_{17} 中的兩個可相互鍵結而形成環。

式（4）中的 R_{15}～R_{17} 中的兩個相互鍵結而形成的環可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環說明的環。

【0070】 式（5）中，R_{18} 及 R_{19} 分別獨立地表示氫原子或有機基（較佳為碳數 1～6）。

式（5）中，R_{20} 及 R_{21} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

作為式（5）中的 R_{20} 及 R_{21} 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 Rx_1～Rx_3 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基說明的基。

再者，R_{20} 與 R_{21} 可相互鍵結而形成環。

式（5）中的 R_{20} 與 R_{21} 相互鍵結而形成的環可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環說明的環。

【0071】 式（6）中，R_{22}～R_{24} 分別獨立地表示氫原子、烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。例如碳數 1～6）、環烷基（單環或多環。例如環員原子數 3～15）、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基（例如碳

數 2～7。烷基部分可為直鏈狀亦可為支鏈狀）。

式（6）中，L_4 表示單鍵或二價連結基。

作為式（6）中的 L_4 所表示的二價連結基，可同樣地列舉作為所述式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基說明的基。

式（6）中，Ar_1 表示芳香環基。所述芳香環基可為單環亦可為多環，可具有一個以上（例如一個～三個）雜原子作為環員原子，亦可不具有。所述芳香環基的環員原子數較佳為 5～15。

Ar_1 較佳為苯環基。

式（6）中，R_{25}～R_{27} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

作為式（6）中的 R_{25}～R_{27} 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 Rx_1～Rx_3 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基說明的基。

再者，R_{26} 與 R_{27} 可相互鍵結而形成環。

於式（6）中的 R_{26} 與 R_{27} 相互鍵結而形成環的情況下，較佳為 R_{26} 與 R_{27} 共同地形成一個二價連結基。作為此種二價連結基，可同樣地列舉作為所述式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基說明的基，較佳為伸烷基。

另外，R_{24} 或 R_{25} 亦可與 Ar_1 鍵結。

於 R_{24} 與 Ar_1 鍵結的情況下，較佳為 R_{24} 成為單鍵或二價連結基並與 Ar_1 所表示的芳香環基的環員原子鍵結。作為此種二價連結基，可同樣地列舉作為所述式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基

說明的基，較佳為伸烷基。

另外，於 R_{25} 與 Ar_1 鍵結的情況下，較佳為 R_{25} 成為二價連結基並與 Ar_1 所表示的芳香環基的環員原子鍵結。作為此種二價連結基，可同樣地列舉作為所述式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基說明的基，較佳為伸烷基。

【0072】 式（7）中，R_{28}～R_{30} 分別獨立地表示氫原子、烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。例如碳數 1～6）、環烷基（單環或多環。例如環員原子數 3～15）、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基（例如碳數 2～7。烷基部分可為直鏈狀亦可為支鏈狀）。

式（7）中，L_5 表示單鍵或二價連結基。

作為式（7）中的 L_5 所表示的二價連結基，可同樣地列舉作為所述式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基說明的基。

R_{31} 及 R_{32} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

R_{33} 表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

作為式（7）中的 R_{31}～R_{33} 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 Rx_1～Rx_3 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基說明的基。

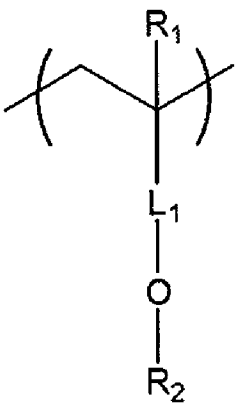
再者，R_{32} 與 R_{33} 可相互鍵結而形成環。

於式（7）中的 R_{32} 與 R_{33} 相互鍵結而形成環的情況下，較佳為 R_{32} 與 R_{33} 共同地形成一個二價連結基。作為此種二價連結基，可同樣地列舉作為所述式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基說明

的基，較佳為伸烷基。

【0073】 作為具有酸分解性基的重複單元 b，亦較佳為式（A）所表示的重複單元。

【0074】 [化 8]



(A)

【0075】 L_1 表示二價連結基。R_1 表示氫原子或烷基。R_2 表示藉由酸的作用而脫離的脫離基。

【0076】 L_1 表示二價連結基。

作為二價連結基，可列舉：-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、烴基（例如伸烷基、伸環烷基、伸烯基及伸芳基等）及該些的多個連結而成的連結基。其中，作為 L_1，較佳為伸烷基、-COO-、伸芳基或將該些組合而成的基。

作為伸芳基，較佳為伸苯基。

伸烷基可為直鏈狀及支鏈狀中的任一者。伸烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～3。

所述二價連結基可更具有取代基。作為取代基，較佳為鹵素

原子，更佳為氟原子或碘原子。

【0077】 R_1 表示氫原子或烷基。

烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～3。

所述烷基可更具有取代基。作為取代基，較佳為鹵素原子，更佳為氟原子或碘原子。

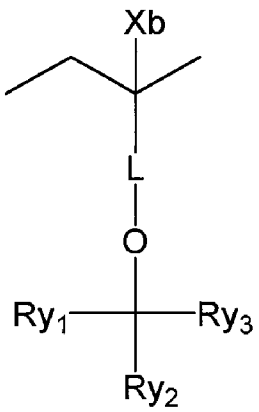
【0078】 R_2 表示藉由酸的作用而脫離的脫離基。

作為脫離基，較佳為所述式（Y1）～式（Y4）所表示的基。

【0079】 樹脂 A 亦可含有具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元作為具有酸分解性基的重複單元。

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

【0080】 [化 9]



(B)

【0081】 式（B）中，Xb 表示氫原子、鹵素原子或可具有取代基

的烷基。L 表示單鍵或可具有取代基的二價連結基。Ry_1～Ry_3 分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀的烷基、單環狀或多環狀的環烷基、烯基、炔基或者單環或多環的芳基。其中，Ry_1～Ry_3 中的至少一個表示烯基、炔基、單環或多環的環烯基或者單環或多環的芳基。

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

【0082】 作為由 Xb 表示的可具有取代基的烷基，例如可列舉甲基或$-CH_2-R_{11}$ 所表示的基。R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或一價有機基，例如可列舉：鹵素原子可取代的碳數 5 以下的烷基、鹵素原子可取代的碳數 5 以下的醯基及鹵素原子可取代的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 3 以下的烷基，更佳為甲基。作為 Xb，較佳為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基。

【0083】 作為 L 的二價連結基，可列舉：-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-基、-COO-Rt-CO-基、-Rt-CO-基及-O-Rt-基。式中，Rt 表示伸烷基、伸環烷基或芳香環基，較佳為芳香環基。

作為 L，較佳為-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-CO-基或-Rt-CO-基。Rt 可具有鹵素原子、羥基、烷氧基等取代基。較佳為芳香族基。

【0084】 作為 Ry_1～Ry_3 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1～4 的烷基。

作為 Ry_1～Ry_3 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。

作為 Ry_1～Ry_3 的芳基，較佳為碳數 6～10 的芳基，例如可列舉：苯基、萘基及蒽基。

作為 Ry_1～Ry_3 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 Ry_1～Ry_3 的炔基，較佳為乙炔基。

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

作為 Ry_1～Ry_3 的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基或者降冰片基、四環癸烷基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，更佳為碳數 5～6 的單環的環烷基。

Ry_1～Ry_3 的兩個鍵結而形成的環烷基或環烯基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子、羰基、$-SO_2-$基及$-SO_3-$基等包含雜原子的基、亞乙烯基或該些的組合取代。另外，該些環烷基或環烯基中構成環烷烴環或環烯烴環的伸乙基的一個以上可經伸乙烯基取代。

式（B）所表示的重複單元例如較佳為 Ry_1 為甲基、乙基、乙烯基、烯丙基或芳基且 Ry_2 與 Rx_3 鍵結而形成所述環烷基或環烯基的態樣。

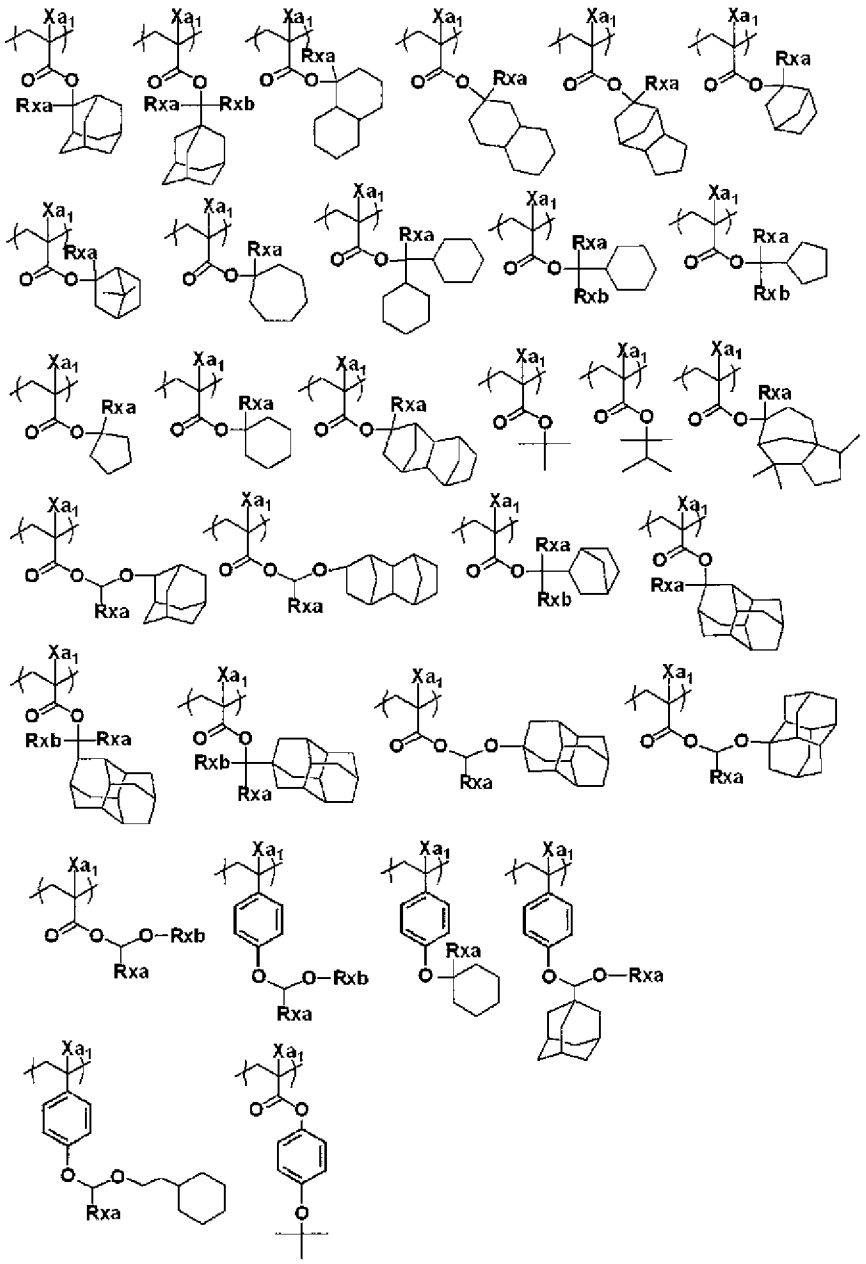
【0085】 於所述各基具有取代基的情況下，作為取代基，例如可列舉：烷基（碳數 1～4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1～4）、

羧基及烷氧基羰基（碳數 2～6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

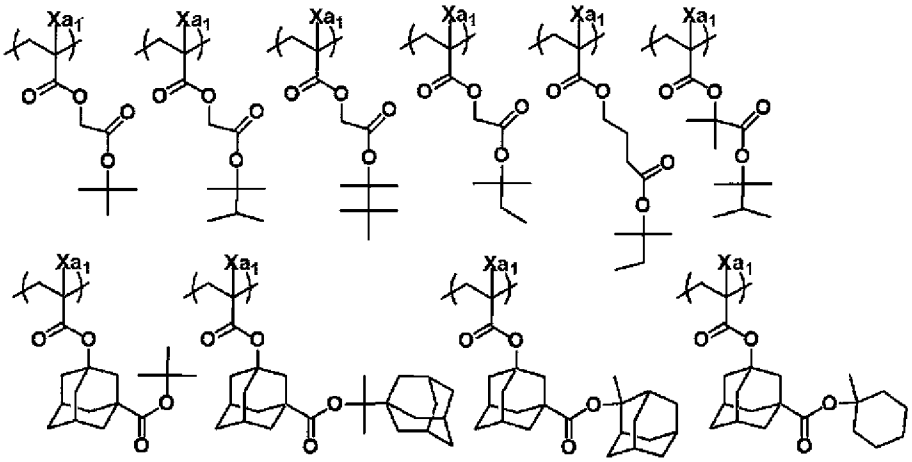
【0086】 以下例示具有酸分解性基的重複單元。

再者，以下的式中，Xa_1 表示 H、CH_3、CF_3 及 CH_2OH 中的任一者，Rxa 及 Rxb 各自獨立地表示碳數 1～5 的直鏈狀或支鏈狀的烷基（甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或第三丁基等）。

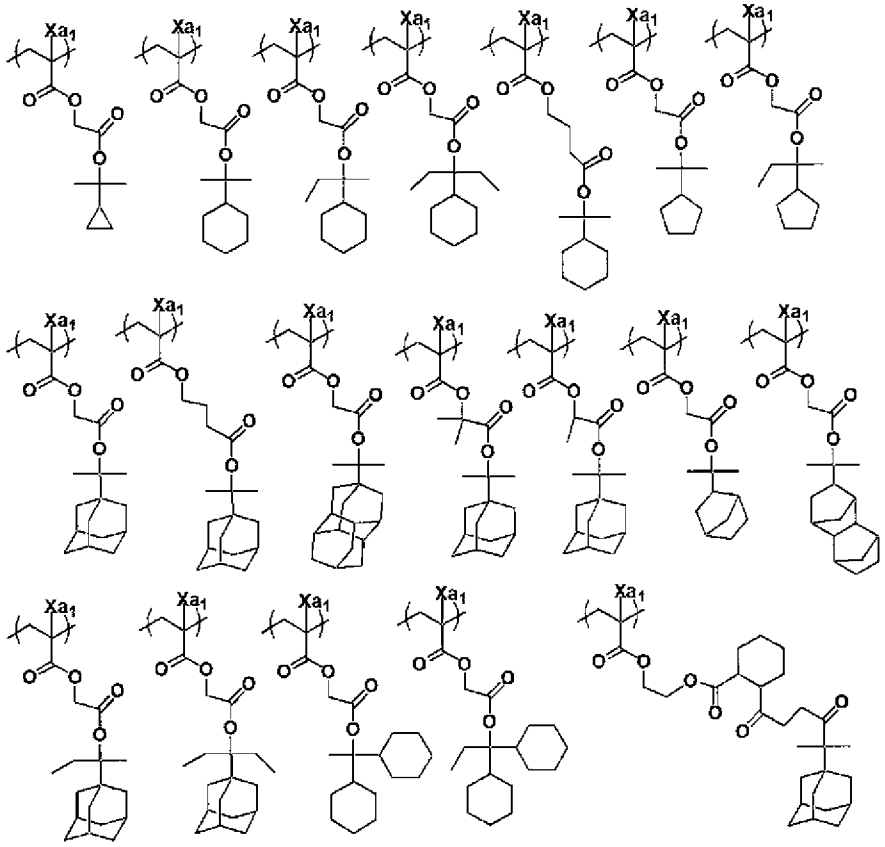
【0087】 [化 10]



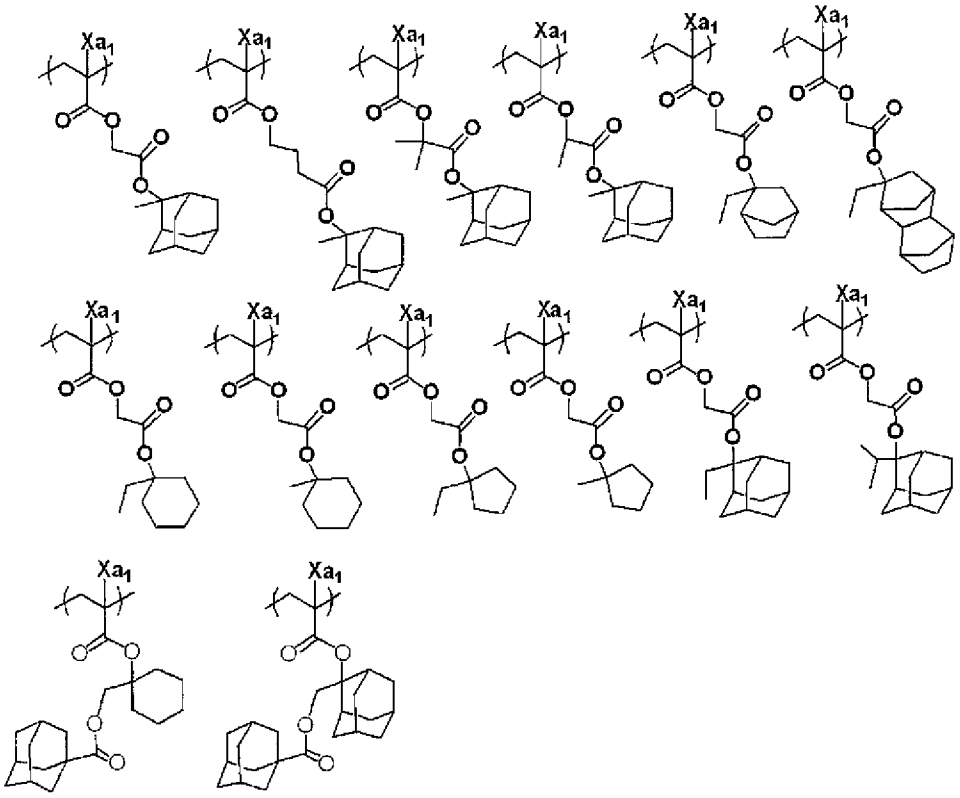
【0088】 [化 11]



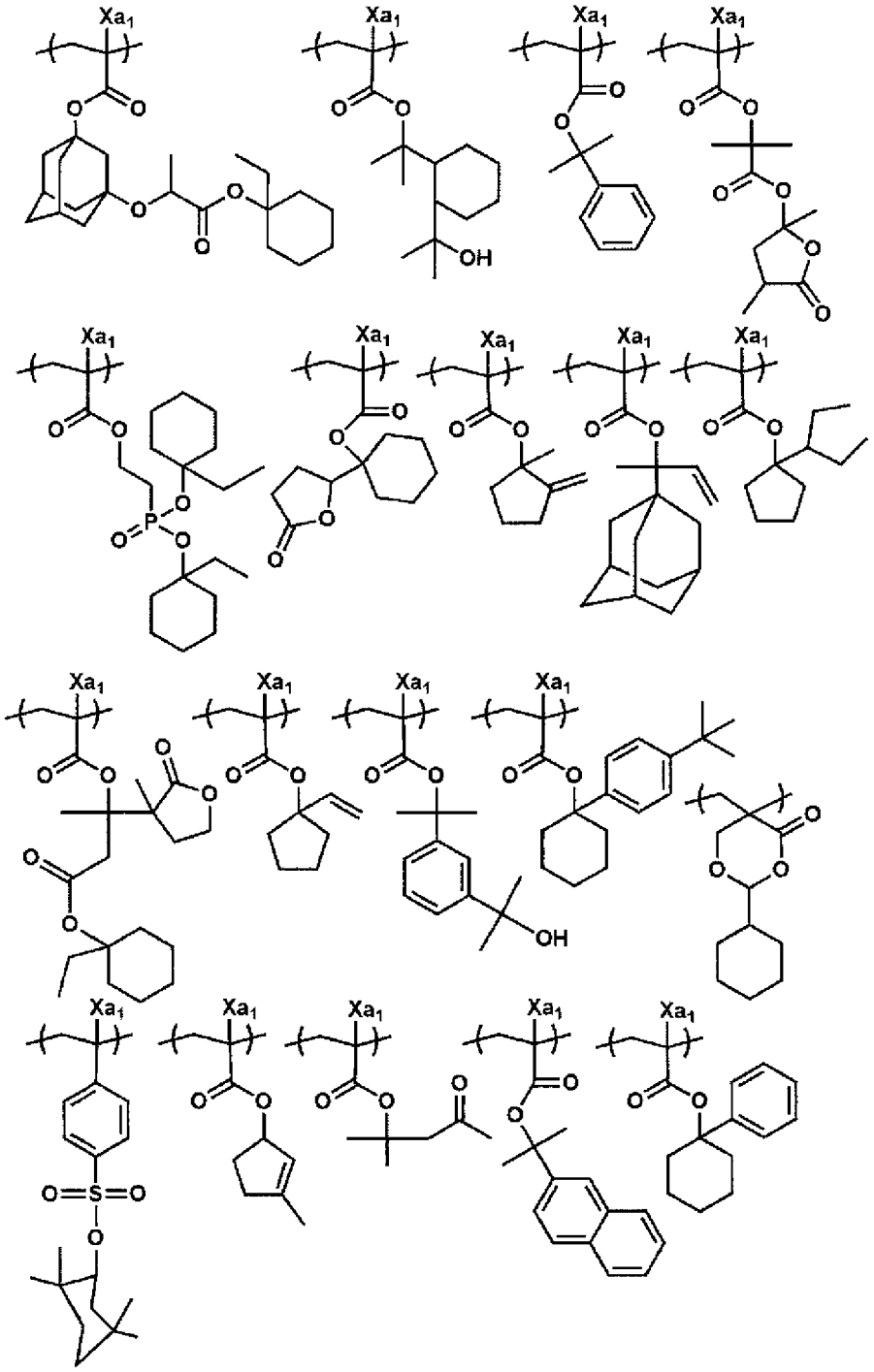
【0089】 [化 12]



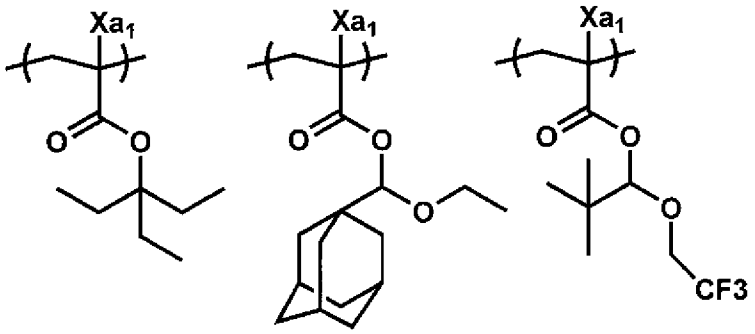
【0090】 [化 13]



【0091】 [化 14]



【0092】 [化 15]



【0093】 相對於樹脂 A 中的所有重複單元，具有酸分解性基的重複單元的含量較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進而佳為 30 莫耳%以上，特佳為 40 莫耳%以上。作為上限，相對於樹脂 A 中的所有重複單元，較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進而佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0094】 樹脂 A 可包含選自由以下的 A 群組所組成的群組中的至少一種重複單元及/或選自由以下的 B 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。其中，較佳為包含具有酸基的重複單元。另外，A 群組或 B 群組的重複單元較佳為與所述重複單元不同。

A 群組：包含以下的（20）～（28）的重複單元的群組。

（20）後述的具有酸基的重複單元

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

（22）後述的具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元

（23）後述的式（V-1）或式（V-2）所表示的重複單元

（24）後述的式（A）所表示的重複單元

（25）後述的式（B）所表示的重複單元

（26）後述的式（C）所表示的重複單元

（27）後述的式（D）所表示的重複單元

（28）後述的式（E）所表示的重複單元

B 群組：包含以下的（29）～（31）的重複單元的群組。

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

（31）後述的具有脂環式烴結構、不顯示酸分解性的重複單元

（32）後述的不具有羥基及氰基中的任一者的、式（III）所表示的重複單元

【0095】 樹脂 A 較佳為具有酸基，且較佳為如後述般包含具有酸基的重複單元。再者，關於酸基的定義，於後段與具有酸基的重複單元的較佳態樣一同進行說明。於樹脂 A 具有酸基的情況下，樹脂 A 與自光酸產生劑產生的酸的相互作用性更優異。其結果，可更進一步抑制酸的擴散，所形成的圖案的剖面形狀可進一步矩形化。

【0096】 於抗蝕劑組成物用作 EUV 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂 A 較佳為含有選自由所述 A 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。

另外，於抗蝕劑組成物用作 EUV 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂 A 較佳為包含氟原子及碘原子中的

至少一者。於樹脂 A 包含氟原子及碘原子此兩者的情況下，樹脂 A 可具有包含氟原子及碘原子此兩者的一個重複單元，樹脂 A 亦可含有具有氟原子的重複單元與包含碘原子的重複單元此兩種。

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

於抗蝕劑組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂 A 較佳為含有選自由所述 B 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。

再者，於抗蝕劑組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂 A 較佳為不包含氟原子及矽原子中的任一者。

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

【0097】（具有酸基的重複單元）

樹脂 A 可含有具有酸基的重複單元。

作為酸基，較佳為 pKa 為 13 以下的酸基。所述酸基的酸解離常數（pKa）較佳為 13 以下，更佳為 3～13，進而佳為 5～10。

於樹脂 A 具有 pKa 為 13 以下的酸基的情況下，樹脂 A 中的酸基的含量大多情況下為 0.2 mmol/g～6.0 mmol/g。其中，較佳為 0.8 mmol/g～6.0 mmol/g，更佳為 1.2 mmol/g～5.0 mmol/g，進而佳為 1.6 mmol/g～4.0 mmol/g。若酸基的含量為所述範圍內，則顯

影良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析性亦優異。

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

另外，所述六氟異丙醇基中氟原子的一個以上（較佳為一個～兩個）可經氟原子以外的基（烷氧基羰基等）取代。作為酸基，亦較佳為如此形成的$-C(CF_3)(OH)-CF_2-$。另外，氟原子的一個以上亦可經取代為氟原子以外的基而形成包含$-C(CF_3)(OH)-CF_2-$的環。

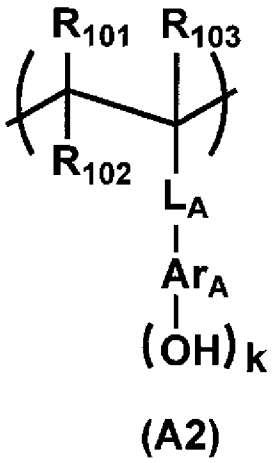
具有酸基的重複單元較佳為具有極性基經所述藉由酸的作用而脫離的脫離基保護的結構的重複單元及與後述的具有內酯基、磺內酯基、碳酸酯基的重複單元不同的重複單元。

具有酸基的重複單元亦可具有氟原子或碘原子。

【0098】 具有酸基的重複單元亦較佳為式（A2）所表示的重複單元，樹脂 A 亦較佳為具有式（A2）所表示的重複單元。

式（A2）所表示的重複單元是具有芳香族性羥基（酚性羥基）作為酸基的重複單元。

【0099】 [化 16]



(A2)

【0100】 式（A2）中，R_{101}、R_{102}及R_{103}分別獨立地表示氫原子、烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀。例如碳數1～6）、環烷基（單環或多環。例如環員原子數3～15）、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基（例如碳數2～7。烷基部分可為直鏈狀亦可為支鏈狀）。

【0101】 式（A2）中，L_A表示單鍵或二價連結基。

作為式（A2）中的L_A所表示的二價連結基，可同樣地列舉作為所述式（3）中的L_2所表示的二價連結基說明的基。

【0102】 Ar_A表示芳香環基（苯環基等）。

所述芳香環基可為單環亦可為多環，可具有一個以上（例如一個～三個）雜原子作為環員原子，亦可不具有。所述芳香環基的環員原子數較佳為5～15。

作為Ar_A，較佳為苯環基。

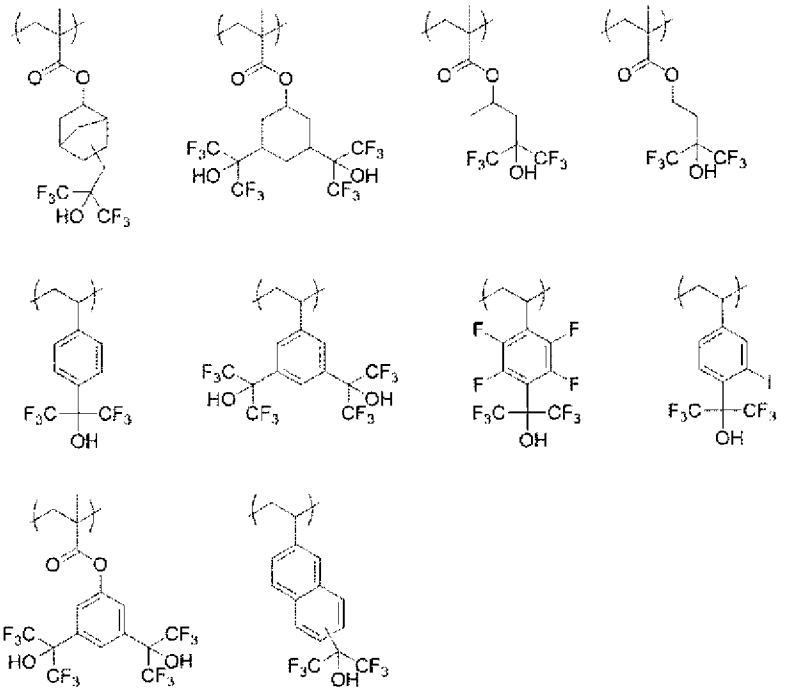
【0103】 式（A2）中，k表示1～5的整數。

【0104】 其中，R_{102}可與Ar_A鍵結，所述情況下的R_{102}表示單鍵或伸烷基（可為直鏈狀亦可為支鏈狀，碳數例如為1～6）。

該情況下，Ar_A 所表示的芳香環基經由所述單鍵或所述伸烷基而與構成主鏈的碳原子（R_{101} 鍵結的碳原子）鍵結。

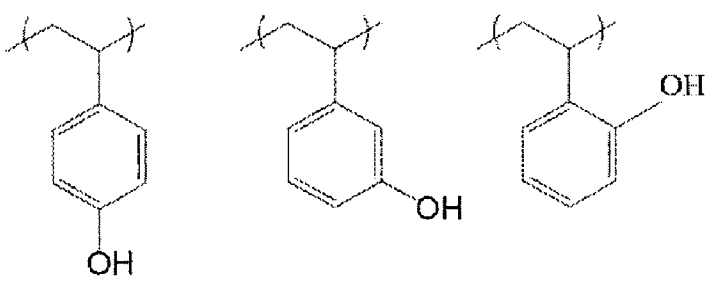
【0105】 作為具有酸基的重複單元，可列舉以下的重複單元。

【0106】 [化 17]

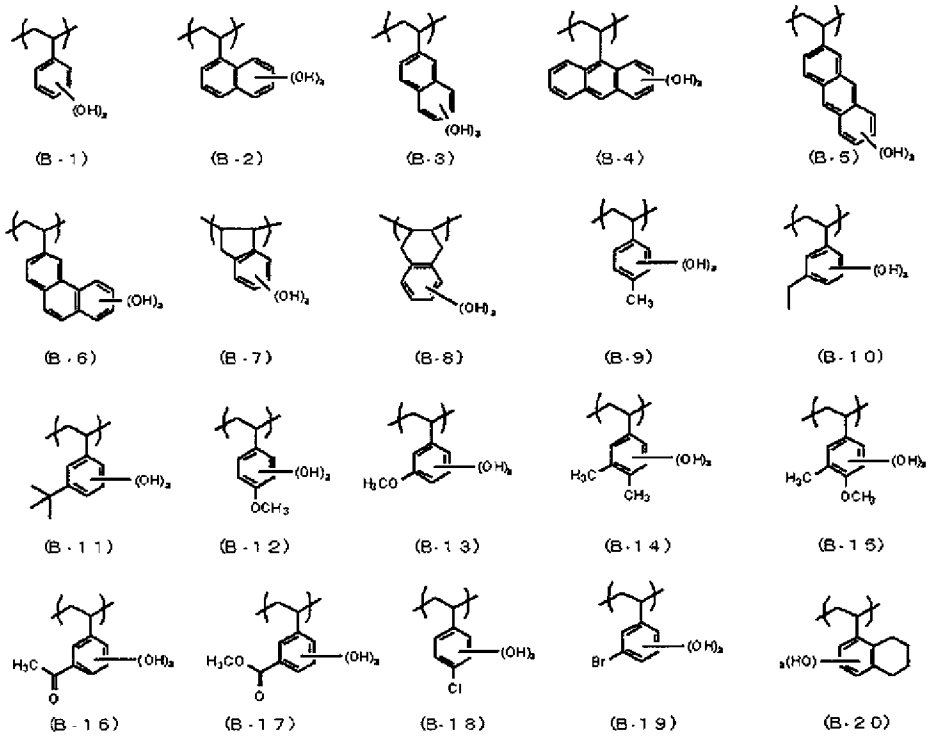


【0107】 以下例示具有酸基的重複單元。式中，a 表示 1 或 2。

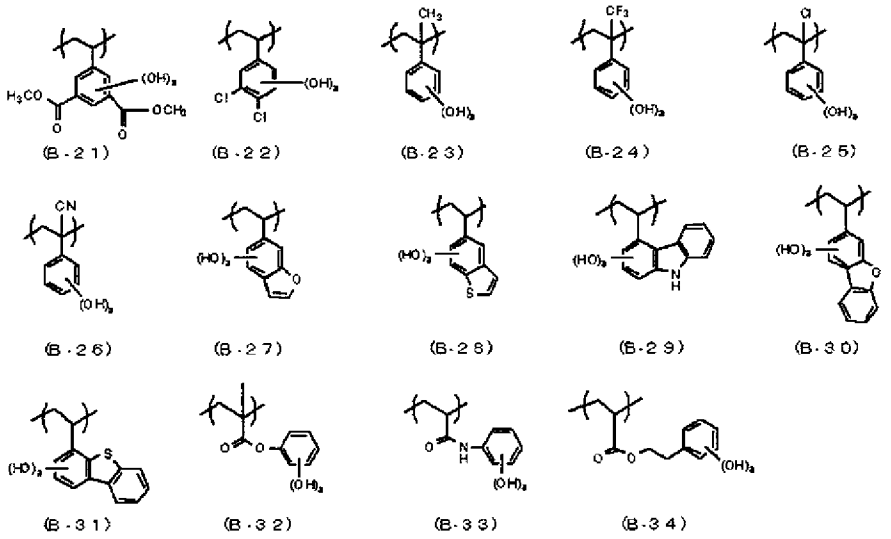
【0108】 [化 18]



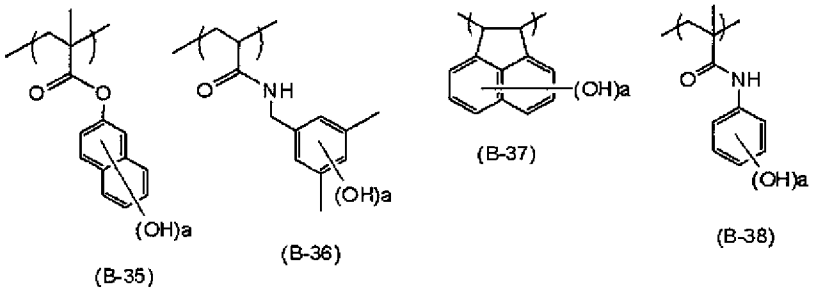
【0109】 [化 19]



【0110】 [化 20]

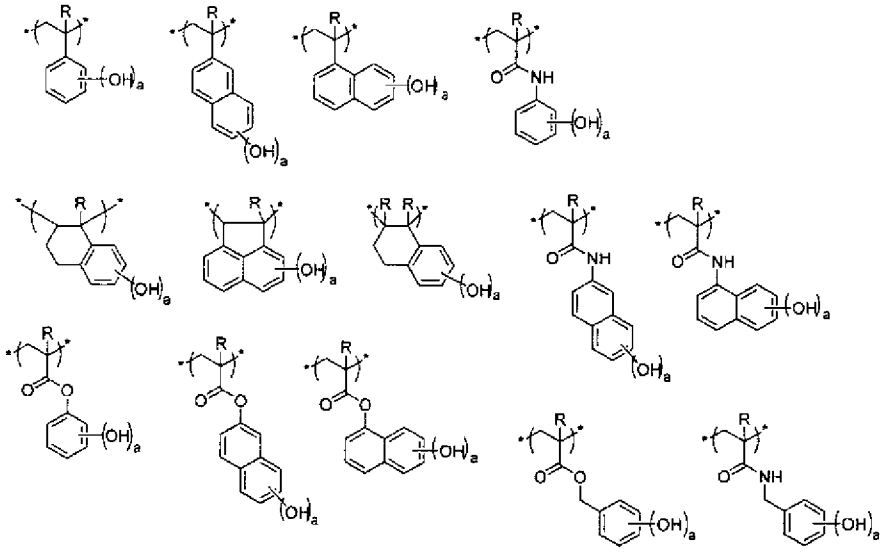


【0111】 [化 21]

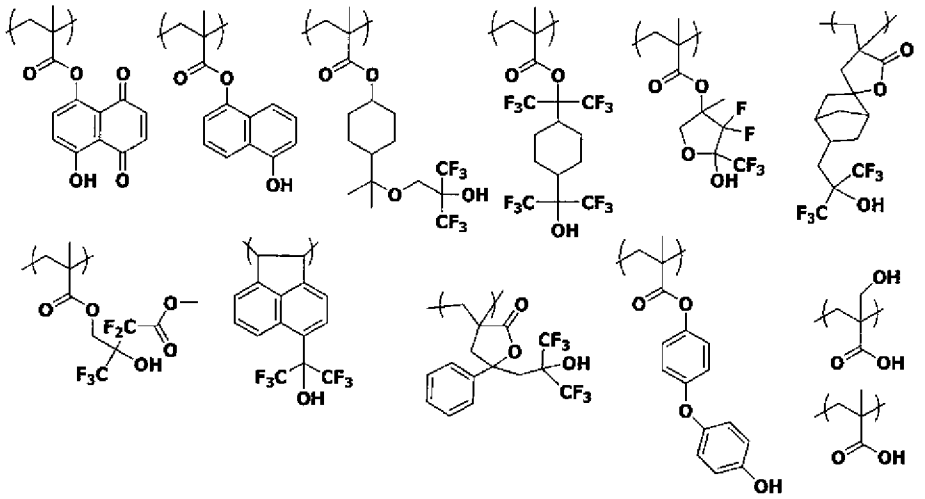


【0112】 再者，於所述重複單元中，較佳為以下具體記載的重複單元。式中，R 表示氫原子或甲基，a 表示 2 或 3。

【0113】 [化 22]



【0114】 [化 23]



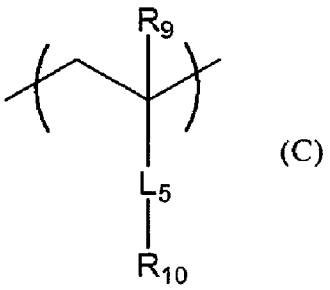
【0115】 相對於樹脂 A 中的所有重複單元，具有酸基的重複單元的含量較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 15 莫耳%以上，進而佳為 20 莫耳%以上。作為上限，相對於樹脂 A 中的所有重複單元，較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 65 莫耳%以下，進而佳為 60 莫耳%以下。

【0116】 （不具有酸分解性基及酸基中的任一者、具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元）

樹脂 A 亦可具有與所述＜具有酸分解性基的重複單元＞及＜具有酸基的重複單元＞不同的、不具有酸分解性基及酸基中的任一者、具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元（以下，亦稱為單元 X）。另外，此處所述的＜不具有酸分解性基及酸基中的任一者、具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元＞較佳為與後述的＜具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元＞及＜具有光酸產生基的重複單元＞等屬於 A 群組的其他種類的重複單元不同。

【0117】 作為單元 X，較佳為式（C）所表示的重複單元。

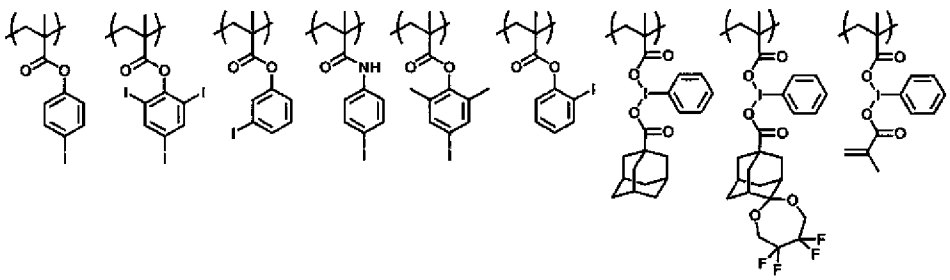
【0118】 [化 24]



【0119】 L_5 表示單鍵或酯基。R_9 表示氫原子或者可具有氟原子或碘原子的烷基。R_{10} 表示氫原子、可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基或者將該些組合而成的基。

【0120】 以下例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0121】 [化 25]



【0122】 相對於樹脂 A 的所有重複單元，單元 X 的含量較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。作為上限，相對於樹脂 A 的所有重複單元，較佳為 50 莫耳%以下，

更佳為 45 莫耳%以下，進而佳為 40 莫耳%以下。

【0123】 樹脂 A 的重複單元中，相對於樹脂 A 的所有重複單元，包含氟原子、溴原子及碘原子中的至少一個的重複單元的合計含量較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進而佳為 30 莫耳%以上，特佳為 40 莫耳%以上。作為上限，例如相對於樹脂 A 的所有重複單元，為 100 莫耳%以下。

再者，作為包含氟原子、溴原子及碘原子中的至少一個的重複單元，例如可列舉：具有氟原子、溴原子或碘原子且具有酸分解性基的重複單元、具有氟原子、溴原子或碘原子且具有酸基的重複單元、及具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元。

【0124】 （具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元）

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

單元 Y 亦較佳為不具有羥基及六氟丙醇基等酸基。

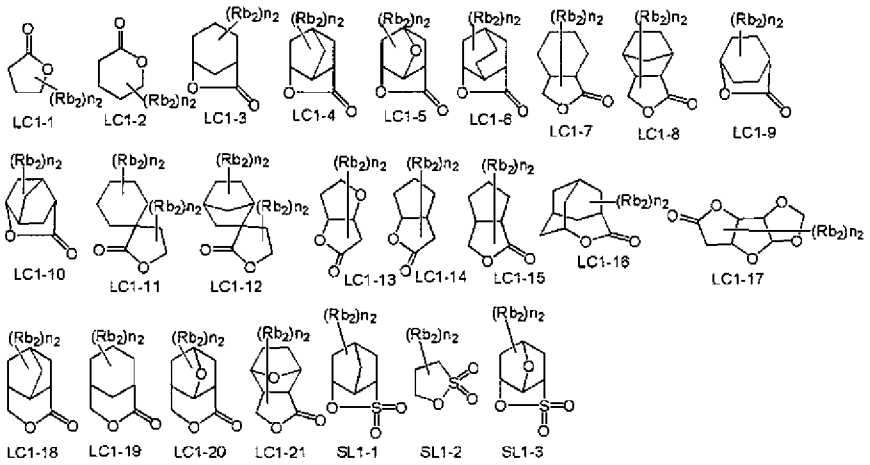
【0125】 作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構即可。內酯結構或磺內酯結構較佳為 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構或 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構。其中，更佳為其他環結構以形成雙環結構或螺結構的形態於 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構中進行縮環而成的內酯結構、或者其他環結構以形成雙環結構或螺結構的形態於 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構中進行縮環而成的磺內酯結構。

樹脂 A 較佳為具有如下重複單元，所述重複單元具有自式

（LC1-1）～式（LC1-21）中的任一者所表示的內酯結構或式（SL1-1）～式（SL1-3）中的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個以上的氫原子而成的內酯基或磺內酯基。

另外，內酯基或磺內酯基可與主鏈直接鍵結。例如，內酯基或磺內酯基的環員原子可構成樹脂 A 的主鏈。

【0126】 [化 26]

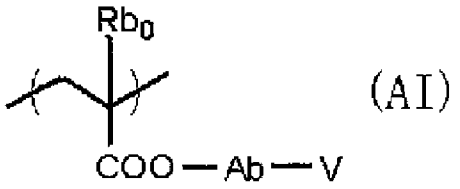


【0127】 所述內酯結構或磺內酯結構可具有取代基（Rb_2）。作為較佳的取代基（Rb_2），可列舉：碳數 1～8 的烷基、碳數 4～7 的環烷基、碳數 1～8 的烷氧基、碳數 1～8 的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、氰基及酸分解性基。n_2 表示 0～4 的整數。於 n_2 為 2 以上時，存在多個的 Rb_2 可不同，另外存在多個的 Rb_2 彼此可鍵結而形成環。

【0128】 作為具有包含式（LC1-1）～式（LC1-21）中的任一者所表示的內酯結構或式（SL1-1）～式（SL1-3）中的任一者所表

示的磺內酯結構的基的重複單元，例如可列舉式（AI）所表示的重複單元。

【0129】 [化 27]



(AI)

【0130】 式（AI）中，Rb_0表示氫原子、鹵素原子或碳數 1～4 的烷基。作為 Rb_0 的烷基可具有的較佳的取代基，可列舉羥基及鹵素原子。

作為 Rb_0 的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。Rb_0較佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基或者將該些組合而成的二價基。其中，作為 Ab，較佳為單鍵或-Ab_1-CO_2-所表示的連結基。Ab_1 為直鏈狀或支鏈狀的伸烷基或者單環或多環的伸環烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片基。

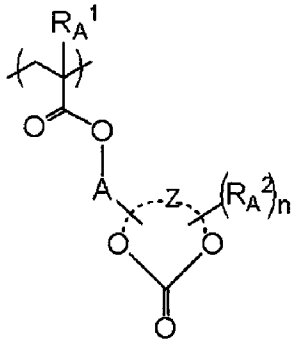
V 表示自式（LC1-1）～式（LC1-21）中的任一者所表示的內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基或者自式（SL1-1）～式（SL1-3）中的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基。

【0131】 當於具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構體時，可使用任一光學異構體。另外，可單獨使用一種光學異構體，亦可將多種光學異構體混合使用。於主要使用一種光學異構體的情況下，其光學純度（ee）較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0132】 作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。

作為具有環狀碳酸酯基的重複單元，較佳為式（A-1）所表示的重複單元。

【0133】 [化 28]



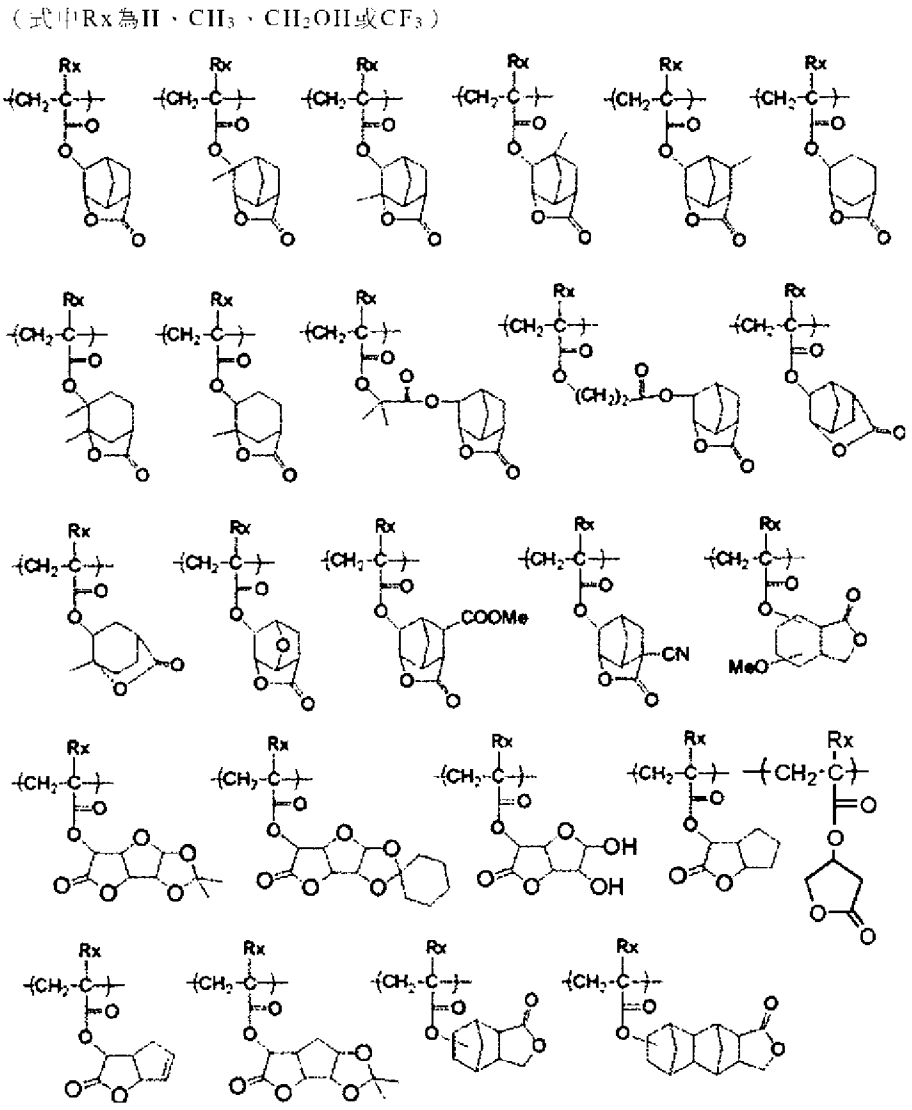
(A-1)

【0134】 式（A-1）中，R_A^1 表示氫原子、鹵素原子或一價有機基（較佳為甲基）。n 表示 0 以上的整數。Ra_2 表示取代基。於 n 為 2 以上的情況下，存在多個的 Ra_2 分別可相同亦可不同。A 表示單鍵或二價連結基。作為所述二價連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基或者將該些組合而成的二價基。Z 表示與式中的-O-CO-O-所表示

的基一同形成單環或多環的原子團。

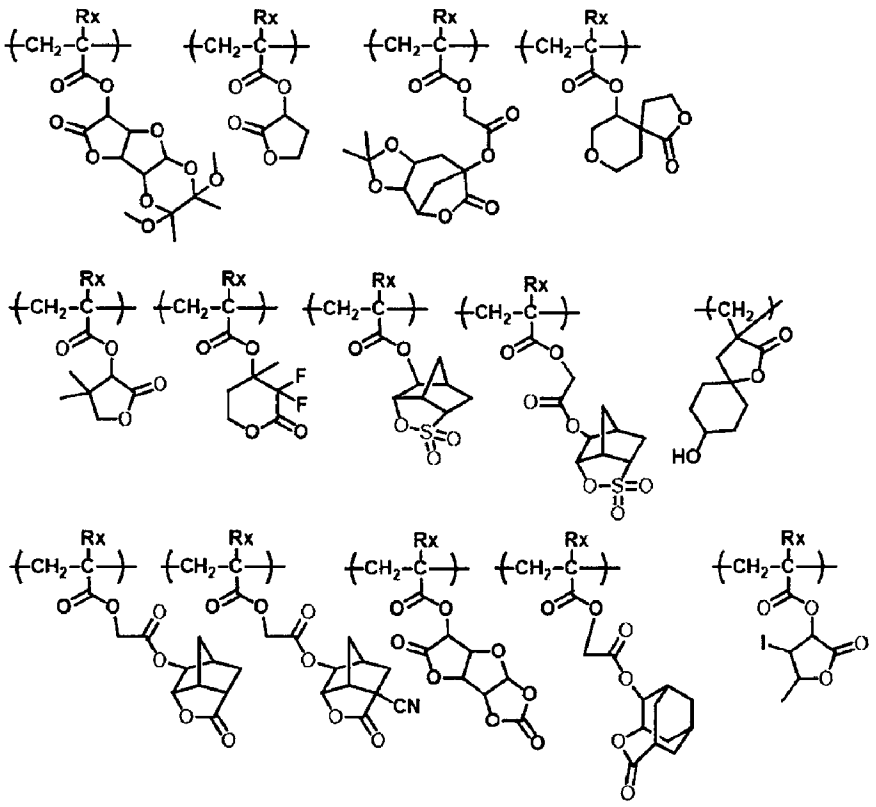
【0135】 以下例示單元 Y。

【0136】 [化 29]



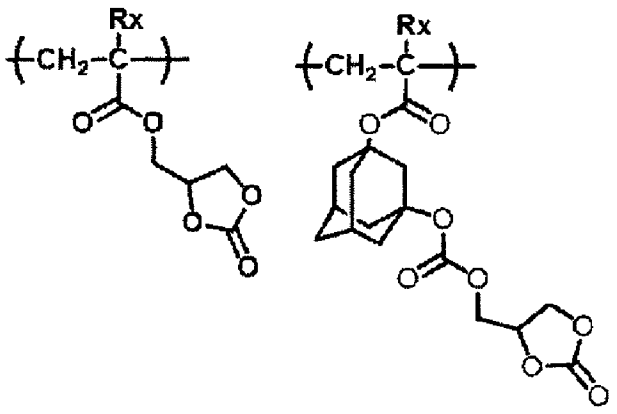
【0137】 [化 30]

（式中Rx為H、CH_3、CH_2OH或CF_3）



【0138】 [化 31]

（式中Rx為H、CH_3、CH_2OH或CF_3）



【0139】 相對於樹脂 A 的所有重複單元，單元 Y 的含量較佳為 1

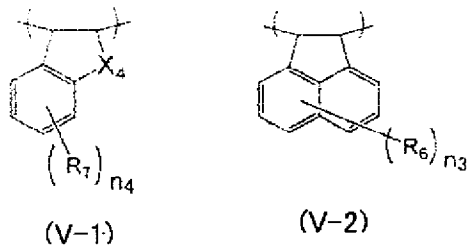
莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限，相對於樹脂 A 的所有重複單元，較佳為 85 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進而佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0140】 （式（V-1）或式（V-2）所表示的重複單元）

樹脂 A 可具有式（V-1）所表示的重複單元或式（V-2）所表示的重複單元。

式（V-1）所表示的重複單元及式（V-2）所表示的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

【0141】 [化 32]



【0142】 式（V-1）及式（V-2）中，

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

n_3 表示 0～6 的整數。

n_4 表示 0～4 的整數。

X^4 為亞甲基、氧原子或硫原子。

以下例示式（V-1）所表示的重複單元或式（V-2）所表示的重複單元。

作為式（V-1）所表示的重複單元或式（V-2）所表示的重複單元，例如可列舉國際公開第 2018/193954 號的段落[0100]中所記載的重複單元。

【0143】（用於降低主鏈的運動性的重複單元）

就可抑制產生酸的過量擴散或顯影時的圖案倒塌的方面而言，樹脂 A 較佳為玻璃轉移溫度（Tg）高。Tg 較佳為大於 90℃，更佳為大於 100℃，進而佳為大於 110℃，特佳為大於 125℃。再者，就於顯影液中的溶解速度優異的方面而言，Tg 較佳為 400℃以下，更佳為 350℃以下。

再者，於本說明書中，樹脂 A 等聚合物的玻璃轉移溫度（Tg）（以下，亦稱為「重複單元的 Tg」）藉由以下的方法來算出。首先，藉由比切拉諾（Bicerano）法分別算出僅包含聚合物中所含的各重複單元的均聚物的 Tg。接著，算出各重複單元相對於聚合物中的所有重複單元的質量比例（%）。接著，使用 Fox 公式（記載於「材料快報（Materials Letters）」62（2008）3152 等中）算出各質量比例下的 Tg，將該些進行合計，設為聚合物的 Tg（℃）。

比切拉諾（Bicerano）法記載於「聚合物性能預測（Prediction of polymer properties）」，馬塞爾德克爾公司（Marcel Dekker Inc），紐約（New York）（1993）中。另外，利用比切拉諾（Bicerano）

法的 Tg 的算出可使用聚合物的物性概算軟體 MDL 聚合物（MDL Polymer）（MDL 資訊系統公司（MDL Information Systems, Inc.））來進行。

【0144】 為了增大樹脂 A 的 Tg（較佳為將 Tg 設為超過 90℃），較佳為使樹脂 A 的主鏈的運動性降低。使樹脂 A 的主鏈的運動性降低的方法可列舉以下的（a）～（e）的方法。

（a）向主鏈導入體積大的取代基

（b）向主鏈導入多個取代基

（c）向主鏈附近導入誘發樹脂 A 間的相互作用的取代基

（d）以環狀結構形成主鏈

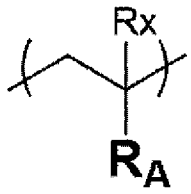
（e）環狀結構與主鏈的連結

再者，樹脂 A 較佳為具有均聚物的 Tg 顯示 130℃以上的重複單元。

再者，均聚物的 Tg 顯示 130℃以上的重複單元的種類只要是藉由比切拉諾（Bicerano）法算出的均聚物的 Tg 為 130℃以上的重複單元即可。再者，根據後述的式（A）～式（E）所表示的重複單元中的官能基的種類，相當於均聚物的 Tg 顯示 130℃以上的重複單元。

【0145】 作為所述（a）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂 A 中導入式（A）所表示的重複單元的方法。

【0146】 [化 33]



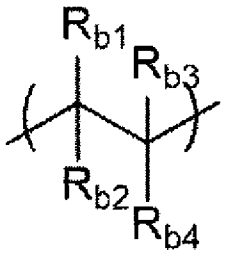
(A)

【0147】 式（A）中，R_A 表示包含多環結構的基。R_X 表示氫原子、甲基或乙基。所謂包含多環結構的基是指包含多個環結構的基，多個環結構可縮合，亦可不縮合。

作為式（A）所表示的重複單元，例如可列舉國際公開第2018/193954 號的段落[0107]～段落[0119]中記載者。

【0148】 作為所述（b）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂 A 中導入式（B）所表示的重複單元的方法。

【0149】 [化 34]



(B)

【0150】 式（B）中，R_{b1}～R_{b4} 分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{b1}～R_{b4} 中的至少兩個以上表示有機基。

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

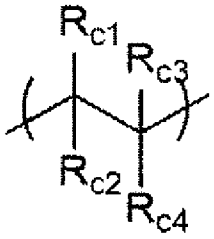
另外，於有機基的任一者均並非為於重複單元中的主鏈直接

連結有環結構的基的情況下，有機基的至少兩個以上為除了氫原子之外的結構原子的數量為三個以上的取代基。

作為式（B）所表示的重複單元，例如可列舉國際公開第2018/193954號的段落[0113]～段落[0115]中記載者。

【0151】 作為所述（c）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂A中導入式（C）所表示的重複單元的方法。

【0152】 [化35]



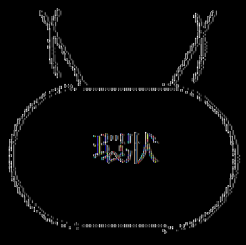
(C)

【0153】 式（C）中，R_{c1}～R_{c4}分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{c1}～R_{c4}中的至少一個為自主鏈碳起在原子數3以內具有氫鍵性的氫原子的基。其中，較佳為於誘發樹脂A的主鏈間的相互作用的基礎上，於原子數2以內（更靠主鏈附近側）具有氫鍵性的氫原子。

作為式（C）所表示的重複單元，例如可列舉國際公開第2018/193954號的段落[0119]～段落[0121]中記載者。

【0154】 作為所述（d）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂A中導入式（D）所表示的重複單元的方法。

【0155】 [化36]



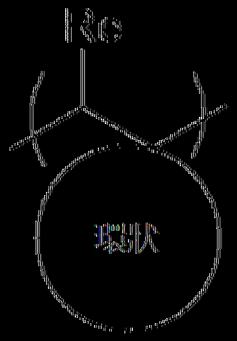
(D)

[0156] 式（D）中，「環狀（Cyclic）」表示以環狀結構形成了主鏈的基。環的構成原子數並無特別限制。

作為式（D）所表示的重複單元，例如可列舉國際公開第2018/193954號的段落[0126]～段落[0127]中記載者。

[0157] 作為所述（c）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂A中導入式（E）所表示的重複單元的方法。

[0158] [化37]



(E)

[0159] 式（E）中，Rc分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，例如可列舉：可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。

「環狀（Cyclic）」是包含主鏈的碳原子的環狀基。環狀基中

包含的原子數並無特別限制。

作為式（E）所表示的重複單元，例如可列舉國際公開第2018/193954號的段落[0131]～段落[0133]中記載者。

【0160】（具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基的重複單元）

樹脂A可含有具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基的重複單元。

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

【0161】樹脂A亦可含有具有羥基或氰基的重複單元。藉此基板密接性、顯影液親和性提高。

具有羥基或氰基的重複單元較佳為具有經羥基或氰基取代的脂環式烴結構的重複單元。

具有羥基或氰基的重複單元較佳為不具有酸分解性基。作為具有羥基或氰基的重複單元，可列舉日本專利特開2014-098921號公報的段落[0081]～段落[0084]中記載者。

【0162】樹脂A亦可含有具有鹼可溶性基的重複單元。

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

單元，接觸孔用途中的解析性增加。作為具有鹼可溶性基的重複單元，可列舉日本專利特開 2014-098921 號公報的段落[0085]及段落[0086]中記載者。

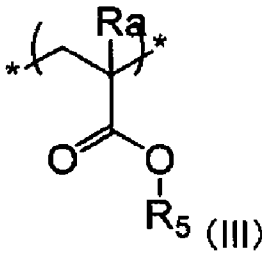
【0163】 （具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元）

樹脂 A 可含有具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。藉此可減少液浸曝光時低分子成分自抗蝕劑膜向液浸液中的溶出。作為此種重複單元，例如可列舉源自(甲基)丙烯酸 1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸二金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸三環癸烷酯及(甲基)丙烯酸環己酯的重複單元。

【0164】 （不具有羥基及氰基中的任一者的式（III）所表示的重複單元）

樹脂 A 可含有不具有羥基及氰基中的任一者的式（III）所表示的重複單元。

【0165】 [化 38]



(III)

【0166】 式（III）中，R_5 表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基中的任一者的烴基。

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

作為不具有羥基及氰基中的任一者的式（III）所表示的重複單元，可列舉日本專利特開 2014-098921 號公報的段落[0087]～段落[0094]中記載者。

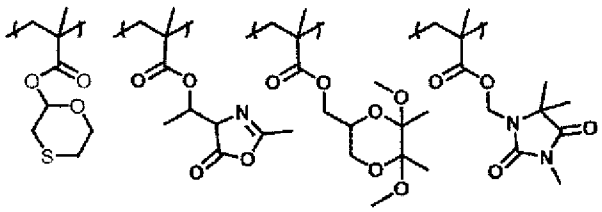
【0167】 （其他重複單元）

進而，樹脂 A 可具有所述重複單元以外的重複單元。

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

以下例示此種重複單元。

【0168】 [化 39]



【0169】 樹脂 A 除具有所述重複結構單元以外，亦可出於調節耐乾式蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密接性、抗蝕劑輪廓、解析性、耐熱性及感度等的目的而具有各種重複結構單元。

【0170】 作為樹脂 A，（特別是於組成物用作 ArF 用的感光化射

線性或感放射線性樹脂組成物的情況下）較佳為重複單元全部由源自具有乙烯性不飽和鍵的化合物的重複單元構成。特別是亦較佳為重複單元全部由(甲基)丙烯酸酯系重複單元構成。該情況下，可使用重複單元全部為甲基丙烯酸酯系重複單元者、重複單元全部為丙烯酸酯系重複單元者、重複單元全部由甲基丙烯酸酯系重複單元與丙烯酸酯系重複單元構成者中的任一者，較佳為丙烯酸酯系重複單元為所有重複單元的 50 莫耳%以下。

【0171】 樹脂 A 可按照常規方法（例如自由基聚合）來合成。

利用 GPC 法且以聚苯乙烯換算值計，樹脂 A 的重量平均分子量較佳為 30,000 以下，更佳為 1,000～30,000，進而佳為 3,000～30,000，特佳為 5,000～15,000。

樹脂 A 的分散度（分子量分佈）較佳為 1～5，更佳為 1～3，進而佳為 1.2～3.0，特佳為 1.2～2.0。分散度越小，解析度及抗蝕劑形狀更優異，進而抗蝕劑圖案的側壁更平滑，粗糙度性亦更優異。

【0172】 樹脂 A 可單獨使用一種或者使用兩種以上。

相對於抗蝕劑組成物的所有固體成分，樹脂 A 的含量較佳為 40.0 質量%～99.9 質量%，更佳為 60.0 質量%～98.0 質量%。

【0173】 ＜其他光酸產生劑（B）＞

抗蝕劑組成物可包含其他光酸產生劑（B）。

其他光酸產生劑（B）為所述樹脂 A 及後述的特定酸擴散控制劑以外的成分，且是藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的

化合物。

其他光酸產生劑（B）亦可具有氟原子。

其他光酸產生劑(B)的分子量較佳為3000以下，更佳為2000以下，進而佳為1000以下。作為下限，較佳為100以上。

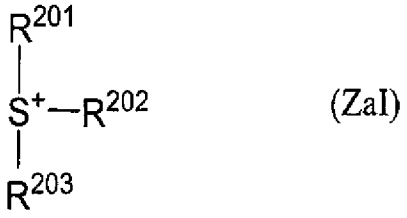
【0174】 作為其他光酸產生劑（B），例如可列舉「M^+ X^-」所表示的化合物（鎓鹽），較佳為藉由曝光而產生有機酸的化合物。

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

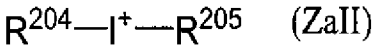
【0175】 M^+表示有機陽離子。

作為所述有機陽離子，較佳為式（ZaI）所表示的陽離子（以下，亦稱為「陽離子（ZaI）」）或式（ZaII）所表示的陽離子（以下，亦稱為「陽離子（ZaII）」）。

【0176】 [化40]



(ZaI)



(ZaII)

【0177】 式（ZaI）中，

R^{201}、R^{202}及R^{203}分別獨立地表示有機基。

作為R^{201}、R^{202}及R^{203}的有機基的碳數較佳為1～30，更佳為1～20。另外，R^{201}～R^{203}中的兩個可鍵結而形成環結構，環內可包含氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為R^{201}～R^{203}內的兩個鍵結而形成的基，例如可列舉伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）及$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$。

【0178】 作為式（ZaI）中的有機陽離子的較佳態樣，可列舉後述的陽離子（ZaI-1）、陽離子（ZaI-2）、式（ZaI-3b）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI-3b））、及式（ZaI-4b）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI-4b））。

【0179】 首先，對陽離子（ZaI-1）進行說明。

陽離子（ZaI-1）是所述式（ZaI）的R^{201}～R^{203}的至少一個為芳基的芳基銃陽離子。

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

另外，R^{201}～R^{203}中的一個為芳基，R^{201}～R^{203}中的剩餘兩個可鍵結而形成環結構，環內可包含氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為R^{201}～R^{203}中的兩個鍵結而形成的基，例如可列舉一個以上的亞甲基可經氧原子、硫原子、酯基、醯胺基及/或羰基取代的伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基及$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$）。

作為芳基銃陽離子，可列舉：三芳基銃陽離子、二芳基烷基

鋶陽離子、芳基二烷基鋶陽離子、二芳基環烷基鋶陽離子、及芳基二環烷基鋶陽離子。

【0180】 作為芳基鋶陽離子中包含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可為含有具有氧原子、氮原子或硫原子等的雜環結構的芳基。作為雜環結構，可列舉：吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吲哚殘基、苯並呋喃殘基及苯並噻吩殘基。於芳基鋶陽離子具有兩個以上的芳基的情況下，所具有的兩個以上的芳基可相同亦可不同。

芳基鋶陽離子視需要具有的烷基或環烷基較佳為碳數 1～15 的直鏈狀烷基、碳數 3～15 的支鏈狀烷基或碳數 3～15 的環烷基，更佳為甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基或環己基。

【0181】 作為 R^{201}～R^{203} 的芳基、烷基及環烷基可具有的取代基，較佳為烷基（例如，碳數 1～15）、環烷基（例如，碳數 3～15）、芳基（例如，碳數 6～14）、烷氧基（例如，碳數 1～15）、環烷基烷氧基（例如，碳數 1～15）、鹵素原子（例如，氟及碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基或苯硫基。

所述取代基於可能的情況下可更具有取代基，亦較佳為所述烷基具有鹵素原子作為取代基而成為三氟甲基等鹵化烷基。

另外，所述取代基亦較佳為藉由任意的組合來形成酸分解性基。

再者，所謂酸分解性基是指藉由酸的作用發生分解而產生極

性基的基，較佳為極性基經藉由酸的作用而脫離的脫離基保護的結構。作為所述極性基及脫離基，如上所述。

【0182】 接下來，對陽離子（ZaI-2）進行說明。

陽離子（ZaI-2）是式（ZaI）中的 R^{201}～R^{203} 分別獨立地表示不具有芳香環的有機基的陽離子。所謂芳香環亦包括包含雜原子的芳香環。

作為 R^{201}～R^{203} 的不具有芳香環的有機基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～20。

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

【0183】 R^{201}～R^{203} 的烷基及環烷基例如可列舉碳數 1～10 的直鏈狀烷基或碳數 3～10 的支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3～10 的環烷基（例如，環戊基、環己基及降冰片基）。

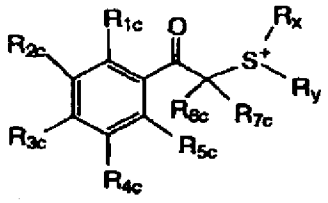
R^{201}～R^{203} 可經鹵素原子、烷氧基（例如，碳數 1～5）、羥基、氰基或硝基進一步取代。

另外，R^{201}～R^{203} 的取代基亦較佳為分別獨立地藉由取代基的任意的組合而形成酸分解性基。

【0184】 接下來，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為式（ZaI-3b）所表示的陽離子。

【0185】 [化 41]



(ZaI-3b)

【0186】 式（ZaI-3b）中，

R_{1c}～R_{5c} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳基氧基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基、環烷基羰基氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷硫基或芳硫基。

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

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

另外，R_{1c}～R_{7c}、以及 R_x 及 R_y 的取代基亦較佳為分別獨立地藉由取代基的任意的組合而形成酸分解性基。

【0187】 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{5c} 與 R_{6c}、R_{6c} 與 R_{7c}、R_{5c} 與 R_x、以及 R_x 與 R_y 可分別相互鍵結而形成環，該環亦可分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

作為所述環，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稠環。作為環，可列舉 3 員環～10 員環，較佳為 4 員環～8 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。

【0188】 作為 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{6c} 與 R_{7c}、以及 R_x 與 R_y 鍵結而形成的基，可列舉伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的亞甲基可經氧原子等雜原子取代。

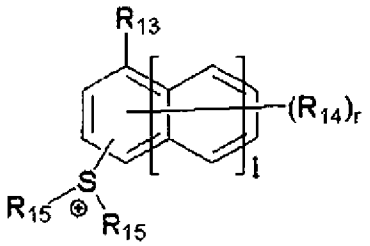
作為 R_{5c} 與 R_{6c}、以及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可列舉亞甲基及伸乙基。

【0189】 R_{1c}～R_{5c}、R_{6c}、R_{7c}、R_x、R_y、以及 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{5c} 與 R_{6c}、R_{6c} 與 R_{7c}、R_{5c} 與 R_x、以及 R_x 與 R_y 分別相互鍵結而形成的環可具有取代基。

【0190】 接下來，對陽離子（ZaI-4b）進行說明。

陽離子（ZaI-4b）為式（ZaI-4b）所表示的陽離子。

【0191】 [化 42]



(ZaI-4b)

【0192】 式（ZaI-4b）中，

l 表示 0～2 的整數。

r 表示 0～8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子（例如，氟原子及碘原子等）、羥基、烷基、鹵化烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基或包含環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分包含環烷基的基）。該些基

可具有取代基。

R_{14}表示羥基、鹵素原子（例如，氟原子及碘原子等）、烷基、鹵化烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基或包含環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分包含環烷基的基）。該些基可具有取代基。R_{14} 於存在多個的情況下分別獨立地表示羥基等所述基。

R_{15}分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。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，可於環骨架內包含氧原子或氮原子等雜原子。

於一態樣中，較佳為兩個 R_{15} 為伸烷基且相互鍵結而形成環結構。再者，所述烷基、所述環烷基及所述萘基、以及兩個 R_{15} 相互鍵結而形成的環可具有取代基。

【0193】 於式（ZaI-4b）中，R_{13}、R_{14} 及 R_{15} 的烷基可為直鏈狀及支鏈狀中的任一者。烷基的碳數較佳為 1～10。烷基較佳為甲基、乙基、正丁基或第三丁基。

另外，R_{13}～R_{15}、以及 R_x 及 R_y 的各取代基亦較佳為分別獨立地藉由取代基的任意的組合而形成酸分解性基。

【0194】 接下來，對式（ZaII）進行說明。

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

作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。R^{204} 及 R^{205} 的芳基亦可為含有具有氧原子、氮原子或硫原子等的

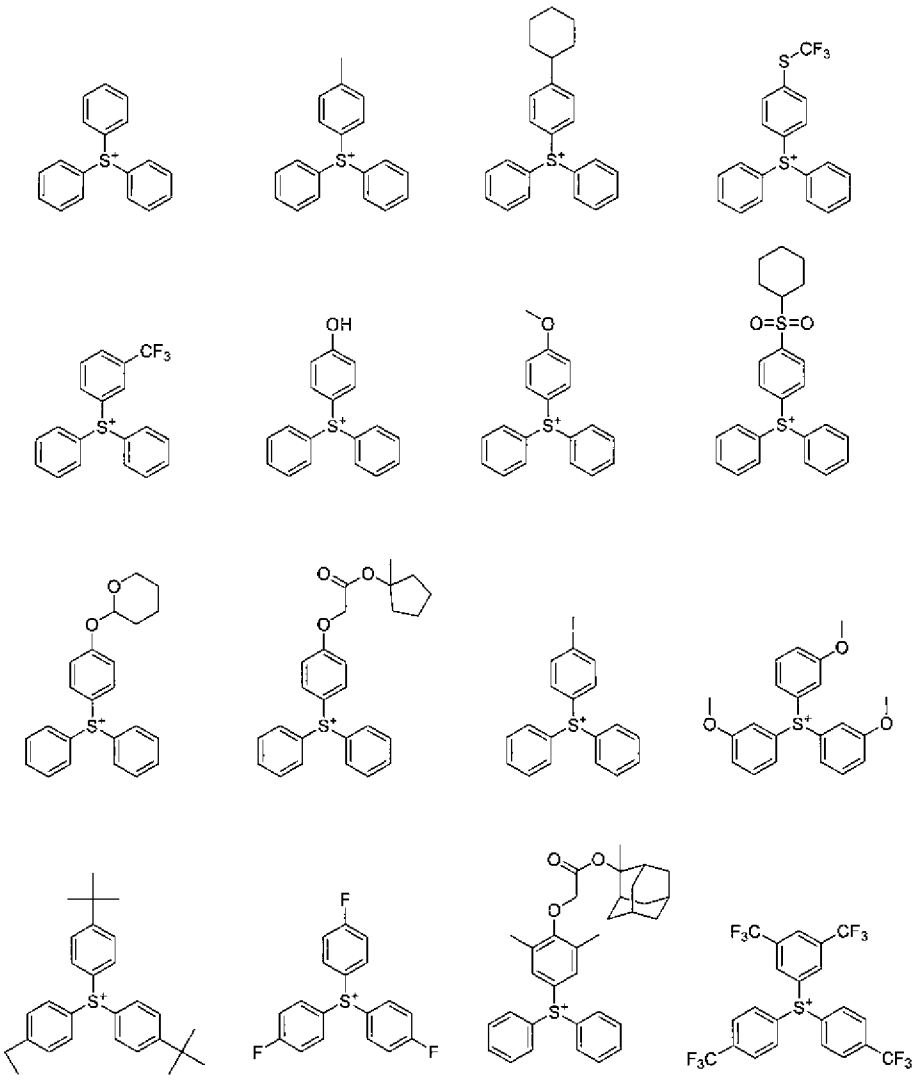
雜環的芳基。作為具有雜環的芳基的骨架，例如可列舉：吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯並呋喃及苯並噻吩。

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

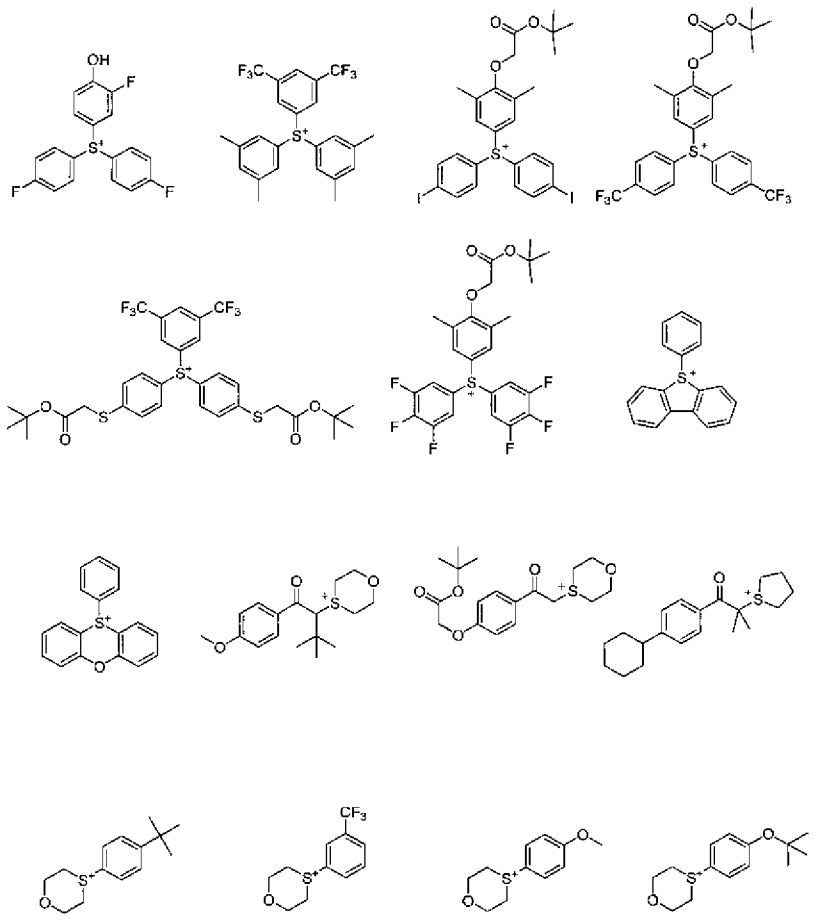
【0195】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可具有的取代基，例如可列舉：烷基（例如，碳數 1～15）、環烷基（例如，碳數 3～15）、芳基（例如，碳數 6～15）、烷氧基（例如，碳數 1～15）、鹵素原子、羥基及苯硫基。另外，R^{204} 及 R^{205} 的取代基亦較佳為分別獨立地藉由取代基的任意的組合而形成酸分解性基。

【0196】 以下示出有機陽離子的具體例，但本發明不限定於此。

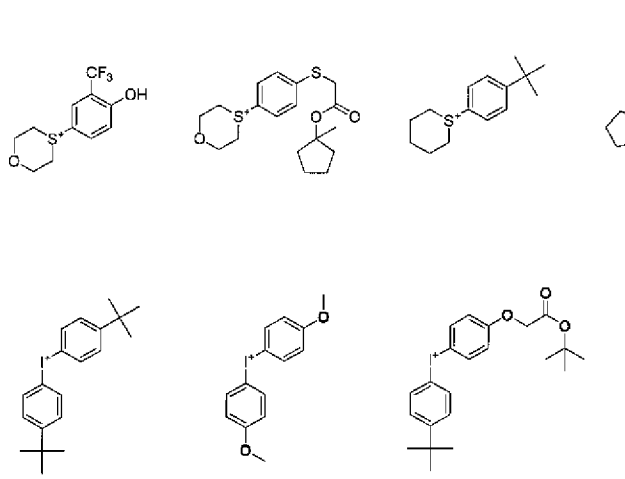
【0197】 [化 43]



【0198】 [化 44]



【0199】 [化 45]



【0200】 X^-表示有機陰離子。

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

【0201】 作為非親核性陰離子，例如可列舉：磺酸根陰離子（脂肪族磺酸根陰離子、芳香族磺酸根陰離子、及樟腦磺酸根陰離子等）、羧酸根陰離子（脂肪族羧酸根陰離子、芳香族羧酸根陰離子、及芳烷基羧酸根陰離子等）、磺醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。

【0202】 脂肪族磺酸根陰離子及脂肪族羧酸根陰離子中的脂肪族部位可為直鏈狀或支鏈狀的烷基，亦可為環烷基，較佳為碳數 1～30 的直鏈狀或支鏈狀的烷基、或者碳數 3～30 的環烷基。

所述烷基例如可為氟烷基（可具有氟原子以外的取代基。亦可為全氟烷基）。

【0203】 作為芳香族磺酸根陰離子及芳香族羧酸根陰離子中的芳基，較佳為碳數 6～14 的芳基，例如可列舉：苯基、甲苯基、及萘基。

【0204】 上文所列舉的烷基、環烷基及芳基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉：硝基、氟原子及氯原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1～15）、烷基（較佳為碳數 1～10）、環烷基（較佳為碳數 3～15）、芳基（較佳為碳數 6～14）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2～7）、醯基（較佳為碳數 2～12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2～7）、烷硫基（較佳為碳數 1～15）、烷基磺醯基（較佳為碳數 1～15）、烷基亞胺基磺醯基（較

佳為碳數 1～15）、及芳基氧基磺醯基（較佳為碳數 6～20）。

【0205】 作為芳烷基羧酸根陰離子中的芳烷基，較佳為碳數 7～14 的芳烷基。

作為碳數 7～14 的芳烷基，例如可列舉：苄基、苯乙基、萘基甲基、萘基乙基及萘基丁基。

【0206】 作為磺醯基醯亞胺陰離子，例如可列舉糖精陰離子。

【0207】 作為雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子中的烷基，較佳為碳數 1～5 的烷基。作為該些烷基的取代基，可列舉：鹵素原子、經鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氧基磺醯基、芳基氧基磺醯基及環烷基芳基氧基磺醯基，較佳為氟原子或經氟原子取代的烷基。

另外，雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子中的烷基可相互鍵結而形成環結構。藉此，酸強度增加。

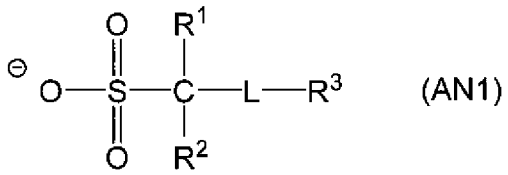
【0208】 作為其他非親核性陰離子，例如可列舉氟化磷（例如，PF_6^-）、氟化硼（例如，BF_4^-）及氟化銻（例如，SbF_6^-）。

【0209】 作為非親核性陰離子，較佳為磺酸的至少 α 位經氟原子取代的脂肪族磺酸根陰離子、經氟原子或具有氟原子的基取代的芳香族磺酸根陰離子、烷基經氟原子取代的雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、或者烷基經氟原子取代的三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。其中，更佳為全氟脂肪族磺酸根陰離子（較佳為碳數 4～8）、或具有氟原子的苯磺酸根陰離子，進而佳為九氟丁烷磺酸根陰離子、全氟辛烷磺酸根陰離子、五氟苯磺酸根陰離子、或 3,5-雙(三

氟甲基)苯磺酸根陰離子。

【0210】 作為非親核性陰離子，亦較佳為式（AN1）所表示的陰離子。

【0211】 [化 46]



(AN1)

【0212】 式（AN1）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子或取代基。

取代基較佳為並非拉電子性基的基。作為並非拉電子性基的基，例如可列舉：烴基、羥基、氧基烴基、氧基羰基烴基、胺基、烴取代胺基及烴取代醯胺基。

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

【0213】 作為所述 R'所表示的一價烴基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基及丁基等烷基；乙烯基、丙烯基及丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基及丁炔基等炔基等一價直鏈狀或支鏈狀的烴基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基及金剛烷基等環烷基；環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基及降冰片烯基等環烯基等一價脂

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

其中，R^1及R^2較佳為分別獨立地為烴基（較佳為環烷基）或氫原子。

【0214】 L表示二價連結基。

於L存在多個的情況下，L分別可相同亦可不同。

作為二價連結基，例如可列舉：-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基（較佳為碳數1～6）、伸環烷基（較佳為碳數3～15）、伸烯基（較佳為碳數2～6）及將該些組合而成的二價連結基。其中，作為二價連結基，較佳為-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、$-SO_2-$、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-伸烷基-或-CONH-伸烷基-，更佳為-O-CO-O-、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-、-CONH-、$-SO_2-$或-COO-伸烷基-。

【0215】 作為L，較佳為例如式（AN1-1）所表示的基。

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

【0216】 式（AN1-1）中，$*^a$表示與式（AN1）中的R^3的鍵結位置。

$*^b$表示與式（AN1）中的$-C(R^1)(R^2)-$的鍵結位置。

X及Y分別獨立地表示0～10的整數，較佳為0～3的整數。

R^{2a}及R^{2b}分別獨立地表示氫原子或取代基。

於R^{2a}及R^{2b}分別存在多個的情況下，存在多個的R^{2a}及R^{2b}

分別可相同亦可不同。

其中，於 Y 為 1 以上的情況下，與式（AN1）中的-C(R^1)(R^2)-直接鍵結的 CR^{2b}_2 中的 R^{2b} 不為氟原子。

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

其中，於式（AN1-1）中的 X+Y 為 1 以上、且式（AN1-1）中的 R^{2a} 及 R^{2b} 中的任一者均為氫原子的情況下，Q 表示＊^{A}-O-CO-O-＊^{B}、＊^{A}-CO-＊^{B}、＊^{A}-O-CO-＊^{B}、＊^{A}-O-＊^{B}、＊^{A}-S-＊^{B}或＊^{A}-SO_2-＊^{B}。

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

【0217】 式（AN1）中，R^3 表示有機基。

所述有機基只要具有一個以上的碳原子，則並無特別限制，可為直鏈狀的基（例如，直鏈狀的烷基），亦可為支鏈狀的基（例如，第三丁基等支鏈狀的烷基），亦可為環狀的基。所述有機基可具有取代基，亦可不具有取代基。所述有機基可具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可不具有雜原子。

【0218】 其中，R^3 較佳為具有環狀結構的有機基。所述環狀結構可為單環亦可為多環，亦可具有取代基。包含環狀結構的有機基中的環較佳為與式（AN1）中的 L 直接鍵結。

所述具有環狀結構的有機基例如可具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可不具有雜原子。雜原子可與形成環狀結

構的碳原子的一個以上進行取代。

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

所述環狀結構的烴基較佳為單環或多環的環烷基。該些基可具有取代基。

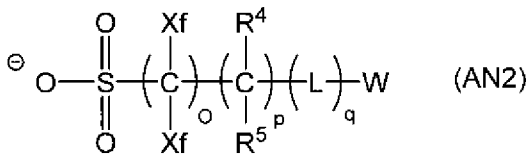
所述環烷基可為單環(環己基等)亦可為多環(金剛烷基等)，碳數較佳為 5～12。

作為所述內酯環基及磺內酯環基，例如較佳為於所述的式(LC1-1)～式(LC1-21)所表示的結構及式(SL1-1)～式(SL1-3)所表示的結構的任一者，自構成內酯結構或磺內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基。

【0219】 作為非親核性陰離子，可為苯磺酸根陰離子，較佳為經支鏈狀的烷基或環烷基取代的苯磺酸根陰離子。

【0220】 作為非親核性陰離子，亦較佳為式(AN2)所表示的陰離子。

【0221】 [化 47]



(AN2)

【0222】 式（AN2）中，o 表示 1～3 的整數。p 表示 0～10 的整數。q 表示 0～10 的整數。

【0223】 Xf 表示氫原子、氟原子、經至少一個氟原子取代而成的烷基或者不含氟原子的有機基。該烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～4。另外，作為經至少一個氟原子取代而成的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1～4 的全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3，進而佳為兩個 Xf 為氟原子。

【0224】 R_4 及 R_5 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基或經至少一個氟原子取代的烷基。於 R_4 及 R_5 存在多個的情況下，R_4 及 R_5 分別可相同亦可不同。

R_4 及 R_5 所表示的烷基較佳為碳數 1～4。所述烷基可具有取代基。作為 R_4 及 R_5，較佳為氫原子。

【0225】 L 表示二價連結基。L 的定義與式（AN1）中的 L 為相同含義。

【0226】 W 表示包含環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀的有機基。

作為環狀的有機基，例如可列舉：脂環基、芳基及雜環基。

脂環基可為單環，亦可為多環。作為單環的脂環基，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 以上的大體積結構的脂環基。

【0227】 芳基可為單環或多環。作為所述芳基，例如可列舉：苯基、萘基、菲基及蒽基。

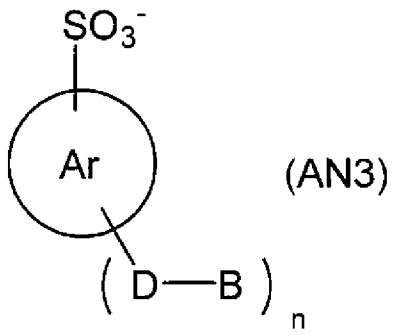
雜環基可為單環或多環。其中，於為多環的雜環基的情況下，可進一步抑制酸的擴散。另外，雜環基可具有芳香族性，亦可不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如可列舉：呋喃環、噻吩環、苯並呋喃環、苯並噻吩環、二苯並呋喃環、二苯並噻吩環及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如可列舉：四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環及十氫異喹啉環。作為雜環基中的雜環，較佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環或十氫異喹啉環。

【0228】 所述環狀的有機基可具有取代基。作為所述取代基，例如可列舉：烷基（可為直鏈狀及支鏈狀中的任一者，較佳為碳數 1～12）、環烷基（可為單環、多環及螺環中的任一者，較佳為碳數 3～20）、芳基（較佳為碳數 6～14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基及磺酸酯基。再者，構成環狀的有機基的碳（有助於環形成的碳）可為羰基碳。

【0229】 作為式（AN2）所表示的陰離子，較佳為 SO_3^--CF_2-CH_2-OCO-$(L)_{q'}$-W、SO_3^--CF_2-CHF-CH_2-OCO-$(L)_{q'}$-W、SO_3^--CF_2-COO-$(L)_{q'}$-W、SO_3^--CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-$(L)_q$-W、或 SO_3^--CF_2-CH(CF_3)-OCO-$(L)_{q'}$-W。此處，L、q 及 W 與式（AN2）相同。q'表示 0～10 的整數。

【0230】 作為非親核性陰離子，亦較佳為式（AN3）所表示的芳香族磺酸根陰離子。

【0231】 [化 48]



【0232】 式（AN3）中，Ar 表示芳基（苯基等），亦可更具有磺酸根陰離子、及-(D-B)基以外的取代基。作為可更具有的取代基，例如可列舉氟原子及羥基。

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

【0233】 D 表示單鍵或二價連結基。作為二價連結基，可列舉：醚基、硫醚基、羰基、亞碸基、碸基、磺酸酯基、酯基及包含該些的兩種以上的組合的基。

【0234】 B 表示烴基。

作為 B，較佳為脂肪族烴基，更佳為異丙基、環己基或者可更具有取代基的芳基（三環己基苯基等）。

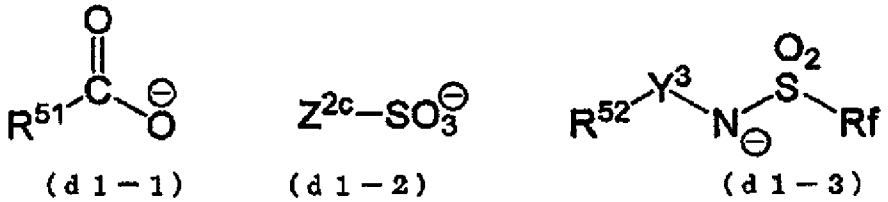
【0235】 作為非親核性陰離子，亦較佳為二磺醯胺陰離子。

二磺醯胺陰離子例如為 $N^-(SO_2-R^q)_2$ 所表示的陰離子。

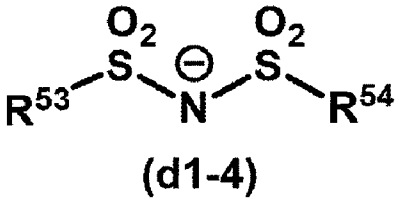
R^q 表示可具有取代基的烷基，較佳為氟烷基，更佳為全氟烷基。兩個 R^q 可相互鍵結而形成環。兩個 R^q 相互鍵結而形成的基較佳為可具有取代基的伸烷基，且更佳為氟伸烷基，進而佳為全氟伸烷基。所述伸烷基的碳數較佳為 2～4。

【0236】 另外，作為非親核性陰離子，亦可列舉式（d1-1）～式（d1-4）所表示的陰離子。

【0237】 [化 49]



【0238】 [化 50]



【0239】 式（d1-1）中，R^{51} 表示可具有取代基（例如羥基）的烴基（例如苯基等芳基）。

【0240】 式（d1-2）中，Z^{2c} 表示可具有取代基的碳數 1～30 的烴

基（其中，與 S 鄰接的碳原子未經氟原子取代）。

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

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

【0241】 式（d1-3）中，R^{52} 表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基），Y^3 表示直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、伸芳基或羰基，Rf 表示烴基。

【0242】 式（d1-4）中，R^{53} 及 R^{54} 分別獨立地表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基）。R^{53} 及 R^{54} 亦可相互鍵結而形成環。

【0243】 其他光酸產生劑亦可為於分子內具有兩個以上的陰離子部位及一個以上的陽離子部位的化合物。作為所述其他光酸產生劑，例如可列舉國際公開第 2020/262134 號的段落[0055]～段落[0124]，將該些內容併入本說明書中。

【0244】 其他光酸產生劑（B）可單獨使用一種或者使用兩種以

上。

於抗蝕劑組成物包含其他光酸產生劑（B）的情況下，就所形成的圖案的剖面形狀進一步矩形化的觀點而言，相對於抗蝕劑組成物的所有固體成分，其他光酸產生劑（B）的含量較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上。作為上限，相對於抗蝕劑組成物的所有固體成分，較佳為 50.0 質量%以下，更佳為 30.0 質量%以下，進而佳為 10.0 質量%以下。

【0245】 ＜特定酸擴散控制劑（C）＞

抗蝕劑組成物包含特定酸擴散控制劑。

特定酸擴散控制劑是藉由光化射線或放射線的照射分解並產生 pKa 比自所述式（c）所表示的光酸產生基產生的酸高 0.50 以上的酸的化合物。

特定酸擴散控制劑作為如下淬滅劑發揮作用：捕捉於曝光時自光酸產生劑等中產生的酸，並抑制由多餘的產生酸引起的未曝光部中的酸分解性樹脂的反應。

【0246】 特定酸擴散控制劑是產生 pKa 比自所述式（c）所表示的光酸產生基產生的酸高 0.50 以上的酸的化合物，就本發明的效果更優異的觀點而言，較佳為產生 pKa 比自所述式（c）所表示的光酸產生基產生的酸高 1.00 以上的酸的化合物，更佳為產生 pKa 比自所述式（c）所表示的光酸產生基產生的酸高 1.20 以上的酸的化合物，進而佳為產生 pKa 比自所述式（c）所表示的光酸產生基產生的酸高 5.00 以上的酸的化合物，特佳為產生 pKa 比自所述式

（c）所表示的光酸產生基產生的酸高 7.00 以上的酸的化合物。作為上限，較佳為 10.00 以下，更佳為 8.00 以下。

【0247】 特定酸擴散控制劑的 pKa 較佳為 0.01 以上，更佳為 1.00 以上，進而佳為 3.00 以上。作為上限，較佳為 10.0 以下，更佳為 8.00 以下。

作為所述特定酸擴散控制劑的 pKa 的測定方法，可列舉使用相應的化合物並於上文敘述的 pKa 的算出方法（例如軟體包 1 等）。

【0248】 作為特定酸擴散控制劑，只要為產生 pKa 比自所述光酸產生基產生的酸高 0.50 以上的酸的化合物，則並無特別限制。

【0249】

特定酸擴散控制劑較佳為包含選自由式（C1）所表示的化合物及式（C2）所表示的化合物所組成的群組中的至少一個。

【0250】 R^{C1a}-A_{C1}^- M_{C1}^+ （C1）

式（C1）中，A_{C1}^-表示-COO^-、-O^-或-N^--SO_2-R^{C1b}。R^{C1a} 及 R^{C1b} 分別獨立地表示有機基。R^{C1a} 與 R^{C1b} 可相互鍵結而形成環。M_{C1}^+ 表示銃陽離子或鎓陽離子。

【0251】 R^{C1a} 及 R^{C1b} 分別獨立地表示有機基。R^{C1a} 與 R^{C1b} 可相互鍵結而形成環。

作為所述有機基，例如可列舉可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、烷基氧基羰基、環烷基氧基羰基、芳基氧基羰基、烷基胺基羰基、環烷基胺基羰基、醛基及芳基胺基羰基。其中，較佳為醛基、可具有取代基的烷基或可具有取代基的芳基。

有機基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～20，進而佳為 6～12。

作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）及羥基。

R^{C1a}與 R^{C1b}可相互鍵結而形成的環可為單環及多環中的任一者。

【0252】 M_{C1}^{+}表示銃陽離子或鎓陽離子。

作為 M_{C1}^{+}，較佳為所述式（ZaI）所表示的陽離子或所述式（ZaII）所表示的陽離子。

【0253】 A_{C2}^{-}-L^{C2}-M_{C2}^{+}　　（C2）

式（C2）中，A_{C2}^{-}表示-COO^{-}、-O^{-}或-N^{-}-SO_2-R^{C2}。L^{C2}表示單鍵或二價連結基。M_{C2}^{+}表示-$S^{+}R^{C3}R^{C4}$ 或-$I^{+}R^{C5}$。R^{C2}～R^{C5} 分別獨立地表示有機基。

【0254】 R^{C2}～R^{C5}分別獨立地表示有機基。R^{C2}～R^{C5}可列舉所述式（C1）中的 R^{C1a}及 R^{C1b}所表示的有機基。

【0255】 L^{C2}表示單鍵或二價連結基。

作為二價連結基，例如可列舉：直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、伸環烷基、伸芳基（較佳為碳數 6～15）、羰基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、以及將該些組合而成的基。其中，較佳為伸烷基、伸芳基、醚鍵、酯鍵、或者將該些的兩種以上組合而成的基，更佳為伸芳基，進而佳為苯基。

【0256】 作為特定酸擴散控制劑，例如可使用鹼性化合物（CA）（以下，亦稱為「化合物（CA）」）、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（CB）（以下，亦稱為「化合物

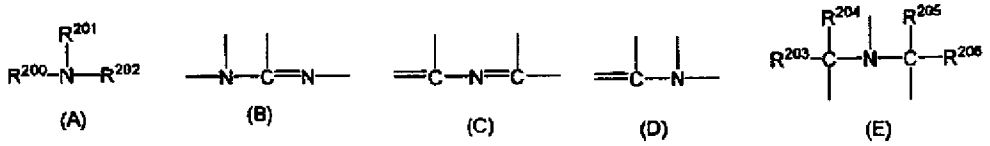
（CB）」)、或者具有氮原子且具有藉由酸的作用而脫離的基的低分子化合物（CD）（以下，亦稱為「化合物（CD）」）等作為酸擴散控制劑。

其中，較佳為組成物包含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（CB）。

【0257】 （化合物（CA））

作為化合物（CA），較佳為具有式（A）～式（E）所表示的結構的化合物。

【0258】 [化 51]



【0259】 式（A）及式（E）中，

R^{200}、R^{201} 及 R^{202} 可相同亦可不同，分別獨立地表示氫原子、烷基（較佳為碳數 1～20）、環烷基（較佳為碳數 3～20）或芳基（較佳為碳數 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，分別獨立地表示碳數 1 個～20 個的烷基。

【0260】 式（A）及式（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。

式（A）及式（E）中的烷基更佳為未經取代。

【0261】 作為化合物（CA），較佳為胍、胺基吡咯啶、吡唑、吡唑啉、哌嗪、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉或哌啶，更佳為具有咪唑結構、二氮雜雙環結構、氫氧化鎓結構、羧酸鎓鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構的化合物、具有羥基及/或醚基的烷基胺衍生物、或者具有羥基及/或醚基的苯胺衍生物。

【0262】 （化合物（CB））

化合物（CB）是藉由光化射線或放射線的照射（曝光）分解並產生鹼性降低的化合物（酸）的化合物。所述鹼性降低的化合物例如是指化合物（CB）的共軛酸。

自化合物（CB）產生的酸的 pKa 較佳為例如超過 0.5，更佳為超過 1.0，進而佳為超過 1.5。

另外，於化合物（DB）具有後述的式（c-1）所表示的陰離子的情況下，自化合物（CB）產生的酸的 pKa 亦較佳為例如超過 -11.0。

【0263】 化合物（CB）亦較佳為具有例如質子受體性官能基。

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，例如是指具有環狀聚醚等大環結構的官能基及含有具有無助於 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

式所示的部分結構的氮原子。

【0264】 [化 52]



【0265】 作為質子受體性官能基的部分結構，較佳為冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級胺結構～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構。

【0266】 化合物（CB）亦較佳為藉由光化射線或放射線的照射而分解並產生質子受體性降低或消失或者由質子受體性變化為酸性的化合物。此處，所謂質子受體性的降低或消失、或者由質子受體性向酸性的變化，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（CB）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 測定而確認。

【0267】 化合物（CB）較佳為包含陰離子與陽離子的鎓鹽化合物。作為此種鎓鹽化合物，例如可列舉包含接下來記載的陰離子與陽離子的組合的化合物。

【0268】 ·陰離子

作為陰離子，可列舉所述其他光酸產生劑所具有的陰離子，

較佳為所述式（d1-1）～式（d1-4）所表示的陰離子。另外，亦較佳為式（d1-5）所表示的陰離子。

【0269】 Ar^{d5}-O^- （d1-5） 式（d1-5）中，Ar^{d5}表示可具有取代基的芳基。

所述芳基可為單環及多環中的任一者。

作為所述取代基，較佳為鹵素原子或烷基，更佳為鹵素原子，進而佳為氟原子。

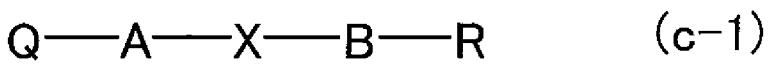
所述芳基的碳數較佳為 6～20，更佳為 6～12。

作為所述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

【0270】 作為包含陰離子與陽離子的鎓鹽化合物即化合物（CB）所具有的陰離子，亦較佳為式（c-1）所表示的陰離子。

即，化合物（CB）亦較佳為具有式（c-1）所表示的陰離子的化合物。

【0271】 [化 53]



【0272】 式（c-1）中，

Q 表示-SO_3^-、-CO_2^-或-W_1-N^--W_2R_f。W_1及 W_2分別獨立地表示-SO_2-或-CO-。R_f表示可具有取代基的烷基、可具有取代基的環烷基或可具有取代基的芳基。

A 表示單鍵或二價連結基。

X 表示單鍵、$-SO_2-$或-CO-。

B 表示單鍵、氧原子或$-N(R_x)R_y-$。R_x表示氫原子或有機基。R_y表示單鍵或二價有機基。

R 表示具有質子受體性官能基的一價有機基。

R_x可與R_y鍵結而形成環，亦可與 R 鍵結而形成環。

【0273】 W_1及W_2較佳為至少一者為$-SO_2-$，更佳為兩者為$-SO_2-$。

【0274】 Rf 較佳為碳數 1～6 的可具有氟原子的烷基，更佳為碳數 1～6 的全氟烷基，進而佳為碳數 1～3 的全氟烷基。

【0275】 作為 A 中的二價連結基，較佳為碳數 2～12 的二價連結基，例如可列舉伸烷基及伸苯基等。其中，較佳為具有至少一個氟原子的伸烷基，碳數較佳為 2～6，更佳為 2～4。亦可於伸烷基鏈中具有氧原子或硫原子等連結基。伸烷基較佳為氫原子數的30%～100%經氟原子取代的伸烷基，更佳為與 Q 部位鍵結的碳原子具有氟原子。其中，A 中的二價連結基較佳為全氟伸烷基，更佳為全氟伸乙基、全氟伸丙基或全氟伸丁基。

【0276】 作為 Rx 中的一價有機基，較佳為碳數 2～30，例如可列舉烷基、環內可具有氧原子的環烷基、芳基、芳烷基及烯基等。

作為 Rx 中的烷基，可具有取代基，較佳為碳數 1～20 的直鏈及分支烷基，亦可於烷基鏈中具有氧原子、硫原子及/或氮原子。

再者，作為具有取代基的烷基，可列舉於直鏈狀或支鏈狀的烷基上取代有環烷基的基（例如金剛烷基甲基、金剛烷基乙基、

環己基乙基及樟腦殘基等）。

作為 Rx 中的環烷基，亦可具有取代基，較佳為碳數 3～20 的環烷基。另外，亦可於環烷基的環內具有氧原子。

作為 Rx 中的芳基，亦可具有取代基，較佳為碳數 6～14 的芳基。

作為 Rx 中的芳烷基，亦可具有取代基，較佳為可列舉碳數 7～20 的芳烷基。

作為 Rx 中的烯基，亦可具有取代基，例如可列舉於作為 Rx 列舉的烷基的任意的位置具有雙鍵的基。

【0277】 於 B 表示-N(Rx)Ry-的情況下，作為 Ry 中的二價有機基，較佳為伸烷基。另外，該情況下，作為 Rx 與 Ry 可相互鍵結而形成的環結構，例如可列舉包含氮原子的 5 員環～8 員環、特佳為 6 員環。

【0278】 於 B 表示-N(Rx)Ry-的情況下，較佳為 R 與 Rx 相互鍵結而形成環。藉由形成環結構而穩定性提高，且使用其的組成物的保存穩定性提高。形成環的碳數較佳為 4～20，可為單環亦可為多環，亦可於環內包含氧原子、硫原子及/或氮原子。

【0279】 作為單環，可列舉包含氮原子的 4 員環、5 員環、6 員環、7 員環及 8 員環等。作為此種環結構，例如可列舉哌嗪環及哌啶環。作為多環，可列舉包含兩個或三個以上的單環式結構的組合的結構。單環及多環各自亦可具有取代基，較佳為例如鹵素原子、羥基、氰基、羧基、羰基、環烷基（較佳為碳數 3～10）、芳

基（較佳為碳數 6～14）、烷氧基（較佳為碳數 1～10）、醯基（較佳為碳數 2～15）、醯氧基（較佳為碳數 2～15）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2～15）或胺基醯基（較佳為碳數 2～20）等。該些取代基在可能的情況下亦可更具有取代基。作為芳基及環烷基更具有取代基時的例子，可列舉烷基（較佳為碳數 1～15）。作為胺基醯基更具有的取代基的例子，可列舉烷基（較佳為碳數 1～15）。

【0280】 作為 R 中的質子受體性官能基，如上所述，作為較佳的部分結構，例如可列舉冠醚、一級胺～三級胺及含氮雜環（吡啶、咪唑及吡嗪等）的結構。

再者，作為質子受體性官能基，較佳為具有氮原子的官能基，更佳為具有一級胺基～三級胺基的基或含氮雜環基。於該些結構中，較佳為與結構中所含的氮原子鄰接的原子全部為碳原子或氫原子。另外，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上。

作為此種包含質子受體性官能基的一價有機基（基 R）中的一價有機基，較佳的碳數為 2～30，可列舉烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等，各基亦可具有取代基。

【0281】 R 中的包含質子受體性官能基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基中的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基分別為與作為 Rx 列舉的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基相同者。

【0282】 作為所述各基可具有的取代基，例如可列舉鹵素原子、羥基、硝基、氰基、羧基、環烷基（較佳為碳數 3～10。一部分可

經雜原子或具有雜原子的基（酯基等）取代）、芳基（較佳為碳數6～14）、烷氧基（較佳為碳數 1～10）、醯基（較佳為碳數 2～20）、醯氧基（較佳為碳數 2～10）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2～20）及胺基醯基（較佳為碳數 2～20）等。作為芳基及環烷基等中的環狀基所具有的取代基，例如可列舉烷基（較佳為碳數 1～20）。作為胺基醯基所具有的取代基，例如可列舉一個或兩個烷基（較佳為碳數 1～20）。

【0283】 ·陽離子

作為陽離子，可列舉所述其他光酸產生劑所具有的有機陽離子，較佳為陽離子（ZaI）或陽離子（ZaII）。

【0284】 另外，於包含陰離子與陽離子的鎓鹽化合物即化合物（CB）中，較佳為陽離子為具有包含氮原子的鹼性部位的陽離子。即，化合物（CB）亦較佳為於陽離子部具有氮原子的鎓鹽化合物（CE）。

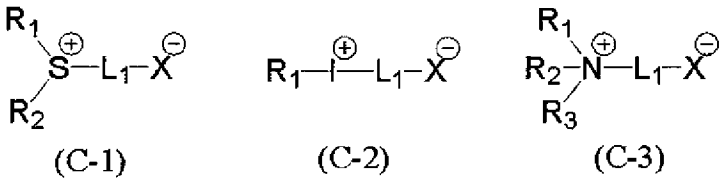
鹼性部位較佳為胺基，更佳為脂肪族胺基。進而佳為鹼性部位中的與氮原子鄰接的原子全部為氫原子或碳原子。另外，就鹼性提高的觀點而言，相對於氮原子，較佳為拉電子性的官能基（羰基、磺醯基、氰基及鹵素原子等）不直接鍵結。

【0285】 化合物（CB）亦可為於相同分子內具有陽離子性基與陰離子性基、且陽離子性基與陰離子性基藉由共價鍵而連結的化合物（以下，亦稱為「化合物（CCA）」）。

作為化合物（CCA），較佳為式（C-1）～式（C-3）中的任一

者所表示的化合物，更佳為式（C-1）所表示的化合物。

【0286】 [化 54]



(C-1)　　(C-2)　　(C-3)

【0287】 式（C-1）～式（C-3）中，

R_1、R_2及 R_3分別獨立地表示有機基。

L_1表示連結陽離子性基（S^+、I^+或 N^+）與$-X^-$的二價連結基或單鍵。

$-X^-$表示$-COO^-$、$-SO_3^-$、$-SO_2^-$或$-N^--R_4$。

R_4 表示於與鄰接的 N 原子的連結部位具有選自由羰基（-CO-）、磺醯基（$-SO_2-$）及亞磺醯基（-S(=O)-）所組成的群組中的至少一者的一價取代基。

R_1～R_4及 L_1可相互鍵結而形成環。其中，式（C-1）中的 R_1與 R_2相互鍵結而形成的環除了 S^+以外不具有雜原子。

另外，式（C-3）中，將 R_1～R_3中的兩個合併而表示一個二價取代基，亦可藉由雙鍵而與 N 原子鍵結。

【0288】 作為 R_1～R_3所表示的有機基，可列舉：烷基、環烷基、芳基（較佳為碳數 6～15）、烷基氧基羰基、環烷基氧基羰基、芳基氧基羰基、烷基胺基羰基、環烷基胺基羰基及芳基胺基羰基。

其中，較佳為烷基、環烷基或芳基，更佳為芳基。

【0289】 作為二價連結基的 L_1 可列舉直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、伸環烷基、伸芳基（較佳為碳數 6～15）、羰基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、以及將該些的兩種以上組合而成的基。其中，較佳為伸烷基、伸芳基、醚鍵、酯鍵、或者將該些的兩種以上組合而成的基，更佳為伸芳基，進而佳為苯基。

【0290】 （化合物（CD））

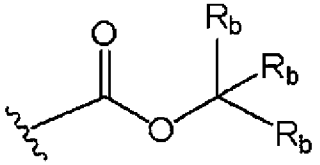
作為化合物（CD），較佳為於氮原子上具有藉由酸的作用而脫離的基的胺衍生物。

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（hemiaminal ether）基，更佳為胺甲酸酯基或半胺縮醛醚基。

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

化合物（CD）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，較佳為式（d-1）所表示的基。

【0291】 [化 55]



(d-1)

【0292】 式（d-1）中，

R_b分別獨立地表示氫原子、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。

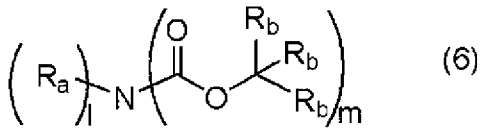
R_b所表示的烷基、環烷基、芳基及芳烷基可分別獨立地經羥基、氰基、胺基、吡咯啶基、哌啶基、嗎啉基、側氧基等官能基、烷氧基或鹵素原子取代。關於 R_b所表示的烷氧基烷基，亦相同。

【0293】 作為 R_b，較佳為直鏈狀或支鏈狀的烷基、環烷基或芳基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的烷基或環烷基。

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。

【0294】 化合物（CD）較佳為具有式（6）所表示的結構者。

【0295】 [化 56]



(6)

【0296】 式（6）中，

l 表示 0～2 的整數，m 表示 1～3 的整數，滿足 l+m=3。

R_a表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基。於 l 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。於該雜環中亦可包含式中的氮原子以外的雜原子。

R_b 與所述式（d-1）中的 R_b 為相同含義，較佳態樣亦相同。

式（6）中，作為 R_a 的烷基、環烷基、芳基及芳烷基可分別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敘述的基相同。

【0297】 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 敘述的具體例相同的基。

【0298】 另外，例如作為鹼性化合物（CA）的具體例，可列舉國際公開第 2020/066824 號的段落[0132]～段落[0136]中記載者，作為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（CB）的具體例，可列舉國際公開第 2020/066824 號的段落[0137]～段落[0155]中記載者，作為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（CD）的具體例，可列舉國際公開第 2020/066824 號的段落[0156]～段落[0163]中記載者，作為於陽離子部具有氮原子的鎓鹽化合物（CE）的具體例，可列舉國際公開第 2020/066824 號公報的段落[0164]中記載者。

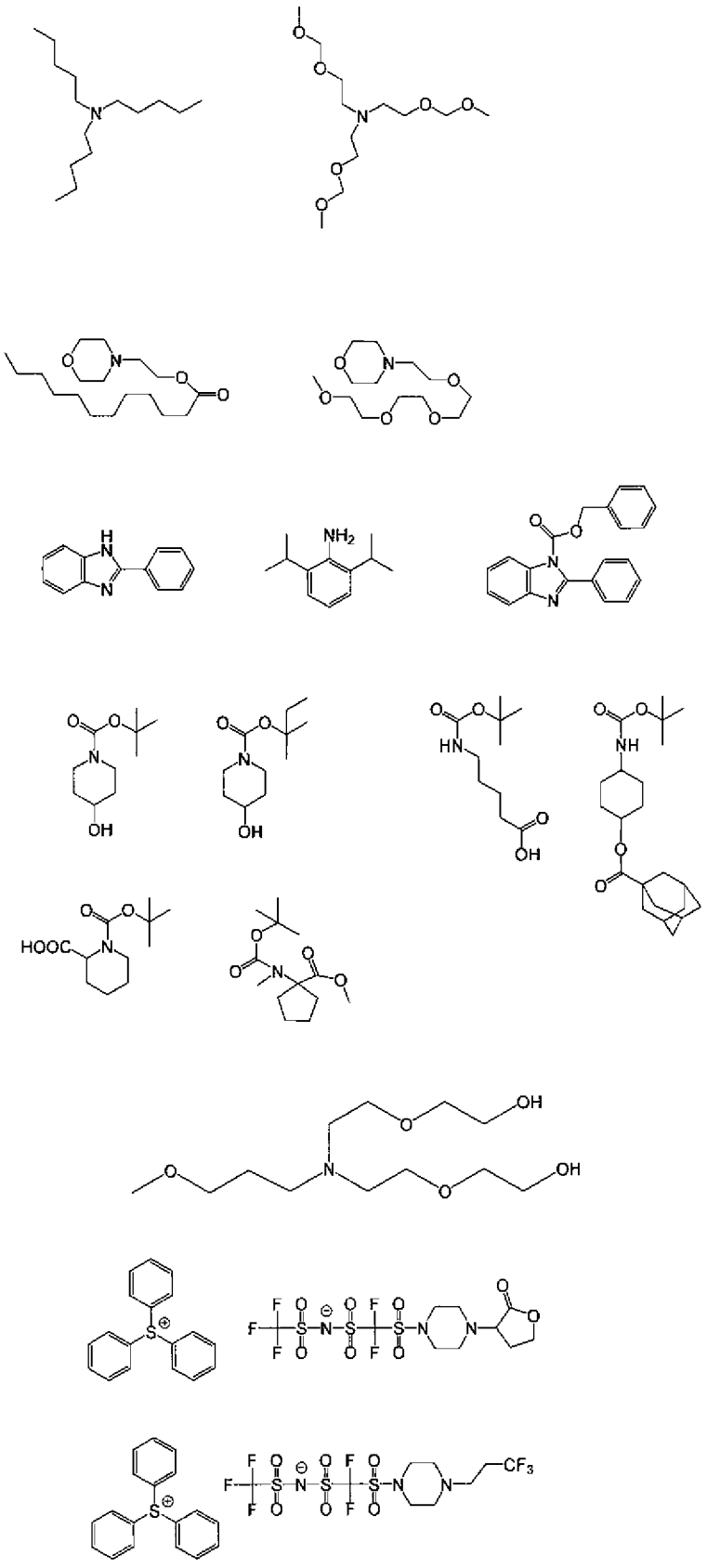
另外，亦可列舉相對於光酸產生劑而言成為相對弱酸的鎓鹽化合物（CC），作為具體例，可列舉國際公開第 2020/158337 號的段落[0305]～段落[0314]中記載者。

除所述以外，例如亦可較佳地使用美國專利申請案公開

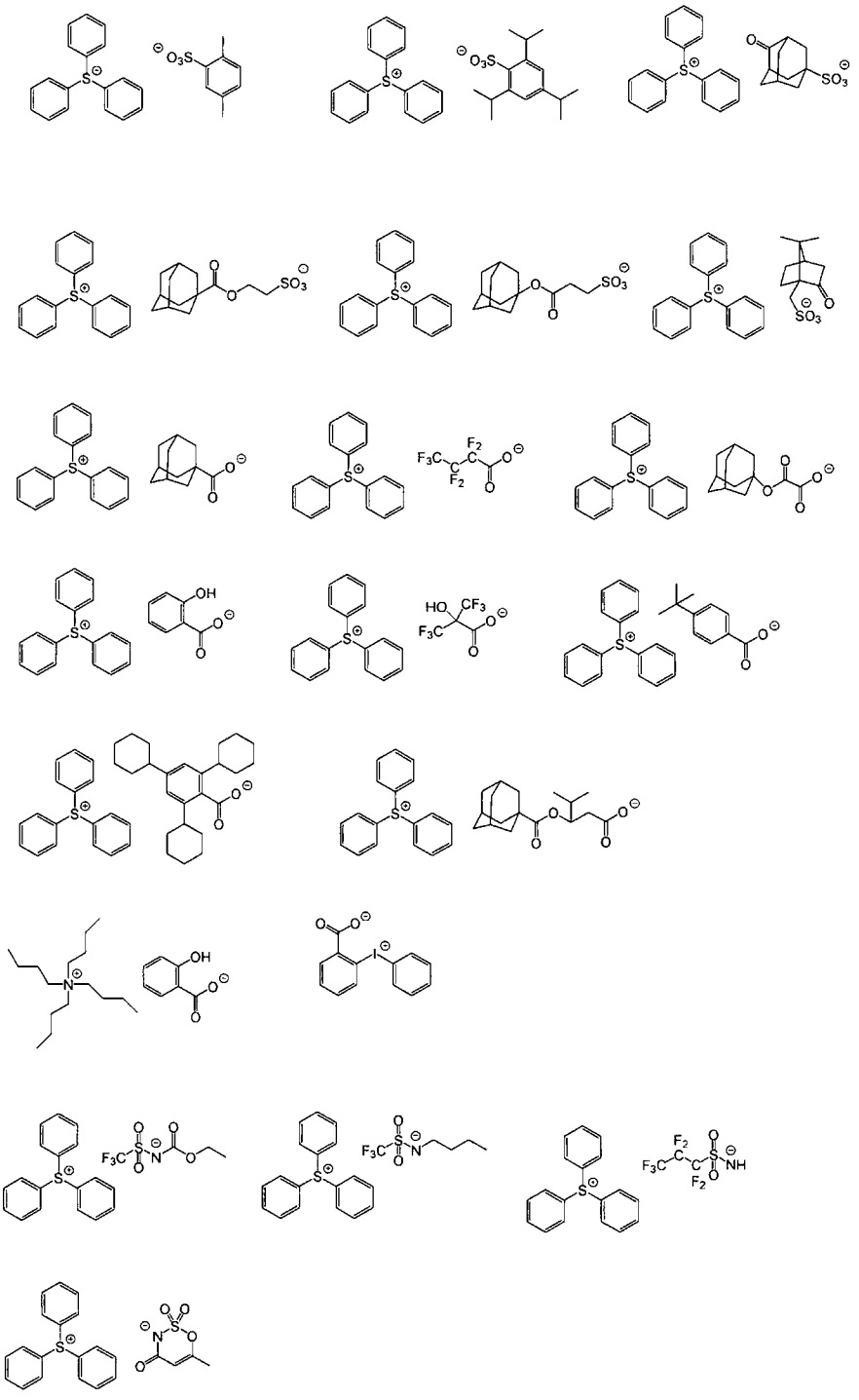
2016/0070167A1 號的段落[0627]～段落[0664]、美國專利申請案公開 2015/0004544A1 號的段落[0095]～段落[0187]、美國專利申請案公開 2016/0237190A1 號的段落[0403]～段落[0423]及美國專利申請案公開 2016/0274458A1 號的段落[0259]～段落[0328]中所揭示的公知的化合物作為酸擴散控制劑。

【0299】 作為特定酸擴散控制劑，可列舉以下的化合物。

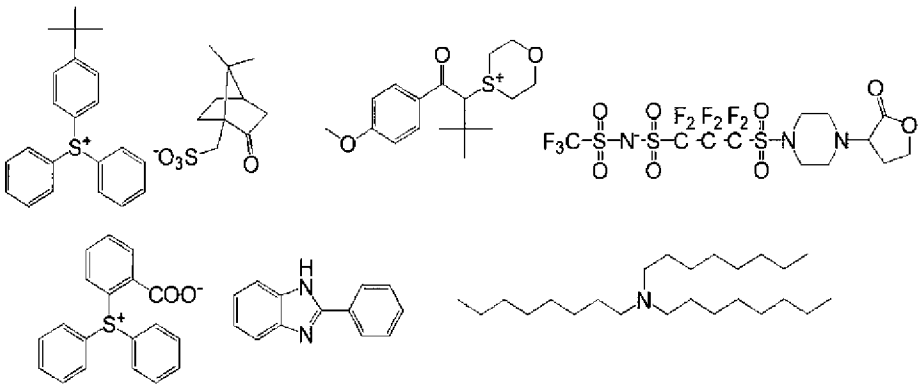
【0300】 [化 57]



【0301】 [化 58]



【0302】 [化 59]



【0303】 特定酸擴散控制劑可單獨使用一種或者使用兩種以上。

於抗蝕劑組成物包含特定酸擴散控制劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的所有固體成分，特定酸擴散控制劑的含量（於存在多種的情況下為其合計）較佳為 0.1 質量%～50.0 質量%，更佳為 1.0 質量%～40.0 質量%，進而佳為 5.0 質量%～30.0 質量%。

【0304】 ＜疏水性樹脂（D）＞

抗蝕劑組成物可更包含與樹脂 A 不同的疏水性樹脂。

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

作為添加疏水性樹脂帶來的效果，可列舉控制抗蝕劑膜表面相對於水的靜態及動態的接觸角、以及抑制逸氣。

【0305】 就向膜表層的偏向存在化的方面而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子及樹脂的側鏈部分中包含的 CH_3 部分結構中的任一種以上，更佳為具有兩種以上。另外，所述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上的烴基。該些基可存在於樹脂的主鏈中，

亦可於側鏈進行取代。

作為疏水性樹脂，例如可列舉國際公開第 2020/004306 號的段落[0275]～段落[0279]中所記載的化合物。

【0306】 疏水性樹脂可單獨使用一種或者使用兩種以上。

於抗蝕劑組成物包含疏水性樹脂的情況下，相對於抗蝕劑組成物的所有固體成分，疏水性樹脂的含量較佳為 0.01 質量%～20.0 質量%，更佳為 0.1 質量%～15.0 質量%。

【0307】 ＜界面活性劑（E）＞

抗蝕劑組成物可包含界面活性劑。

於包含界面活性劑的情況下，可形成密接性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑，就環境限制的觀點而言，更佳為矽系界面活性劑。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如可列舉國際公開第 2018/19395 號的段落[0218]及段落[0219]中所揭示的界面活性劑。

【0308】 界面活性劑可單獨使用一種或者使用兩種以上。

於抗蝕劑組成物包含界面活性劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的所有固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.0001 質量%～2.0 質量%，更佳為 0.0005 質量%～1.0 質量%，進而佳為 0.1 質量%～1.0 質量%。

【0309】 ＜溶劑（F）＞

抗蝕劑組成物較佳為包含溶劑。

溶劑較佳為包含（M1）丙二醇單烷基醚羧酸酯、以及（M2）中的至少一者，所述（M2）選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯及碳酸伸烷基酯所組成的群組中的至少一者。再者，所述溶劑亦可更包含成分（M1）及成分（M2）以外的成分。

【0310】 本發明者等人發現，若將此種溶劑與所述樹脂組合使用，則抗蝕劑組成物的塗佈性提高，並且可形成顯影缺陷數少的圖案。其原因雖未必明確，但本發明者等人認為其原因在於，該些溶劑由於所述樹脂的溶解性、沸點及黏度的平衡良好，因此可抑制抗蝕劑膜的膜厚不均及旋塗中的析出物的產生等。

成分（M1）及成分（M2）的詳情記載於國際公開第2020/004306 號的段落[0218]～段落[0226]中，將該些內容併入本說明書中。

【0311】 於溶劑更包含成分（M1）及成分（M2）以外的成分的情況下，相對於溶劑的總質量，成分（M1）及成分（M2）以外的成分的含量較佳為 5 質量%～30 質量%。

【0312】 抗蝕劑組成物中的溶劑的含量較佳為設定為固體成分濃度成為 0.5 質量%～30 質量%，更佳為設定為成為 1 質量%～20 質量%。如此，可進一步提高抗蝕劑組成物的塗佈性。

【0313】 ＜其他添加劑＞

抗蝕劑組成物可更包含樹脂 A 以外的樹脂、溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑及/或促進相對於顯影液

的溶解性的化合物（例如，分子量 1000 以下的酚化合物或者包含羧基的脂環族或脂肪族化合物）。

【0314】 抗蝕劑組成物可更包含溶解抑制化合物。此處所謂「溶解抑制化合物」是指藉由酸的作用發生分解而於有機系顯影液中的溶解度減少的分子量 3000 以下的化合物。

【0315】 本發明的抗蝕劑組成物可較佳地用作 EUV 光用抗蝕劑組成物或 EB 光用抗蝕劑組成物。

於為 EUV 光用抗蝕劑組成物的情況下，EUV 光為波長 13.5 nm，與 ArF（波長 193 nm）光等相比，波長更短，因此以相同的感度曝光時的入射光子數少。因此，光子數隨機分散的「光子散粒雜訊」的影響大，容易產生 LER（Line Edge Roughness）變差及橋缺陷。為了減少光子散粒雜訊，有增大曝光量來增加入射光子數的方法，但與高感度化的要求成為折衷關係（trade-off）。

【0316】 於利用式（1）求出的 A 值高的情況下，由抗蝕劑組成物形成的抗蝕劑膜的 EUV 光及電子束的吸收效率變高，對於減少光子散粒雜訊而言有效。A 值表示抗蝕劑膜的質量比例的 EUV 光及電子束的吸收效率。

式（1）：$A=([H]\times0.04+[C]\times1.0+[N]\times2.1+[O]\times3.6+[F]\times5.6+[S]\times1.5+[I]\times39.5)/([H]\times1+[C]\times12+[N]\times14+[O]\times16+[F]\times19+[S]\times32+[I]\times127)$

A 值較佳為 0.120 以上。作為上限，於 A 值過大的情況下，抗蝕劑膜的 EUV 光及電子束透過率降低，抗蝕劑膜中的光學像輪

廓劣化，結果難以獲得良好的圖案形狀，因此較佳為 0.240 以下，更佳為 0.220 以下。

【0317】 再者，式（1）中[H]表示源自所有固體成分的氫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的所有固體成分的所有原子的莫耳比率，[C]表示源自所有固體成分的碳原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的所有固體成分的所有原子的莫耳比率，[N]表示源自所有固體成分的氮原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的所有固體成分的所有原子的莫耳比率，[O]表示源自所有固體成分的氧原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的所有固體成分的所有原子的莫耳比率，[F]表示源自所有固體成分的氟原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的所有固體成分的所有原子的莫耳比率，[S]表示源自所有固體成分的硫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的所有固體成分的所有原子的莫耳比率，[I]表示源自所有固體成分的碘原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的所有固體成分的所有原子的莫耳比率。

例如，於抗蝕劑組成物包含樹脂 A、其他光酸產生劑、特定酸擴散控制劑及溶劑的情況下，所述樹脂 A、所述其他光酸產生劑及所述特定酸擴散控制劑相當於固體成分。即，所謂所有固體成分的所有原子相當於源自所述樹脂 A 的所有原子、源自所述其他光酸產生劑的所有原子及源自所述特定酸擴散控制劑的所有原子的合計。

例如，[H]表示源自所有固體成分的氫原子相對於所有固體成分的所有原子的莫耳比率，若基於所述例進行說明，則[H]表示源自所述樹脂 A 的氫原子、源自所述其他光酸產生劑的氫原子及源自所述特定酸擴散控制劑的氫原子的合計相對於源自所述樹脂 A 的所有原子、源自所述其他光酸產生劑的所有原子及源自所述特定酸擴散控制劑的所有原子的合計的莫耳比率。

【0318】 關於 A 值的算出，於抗蝕劑組成物中的所有固體成分的構成成分的結構及含量已知的情況下，可計算所含有的原子數比來算出。另外，即便於構成成分未知的情況下，對於使抗蝕劑組成物的溶劑成分蒸發而獲得的抗蝕劑膜，亦可利用元素分析等分析手法來算出構成原子數比。

【0319】 ＜抗蝕劑膜、圖案形成方法＞

使用所述抗蝕劑組成物的圖案形成方法的程序較佳為包括以下步驟。

步驟 1：使用抗蝕劑組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟

步驟 2：對抗蝕劑膜進行曝光的步驟

步驟 3：使用顯影液對經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟

以下，對所述各步驟的程序進行詳述。

【0320】 （步驟 1：抗蝕劑膜形成步驟）

步驟 1 是使用抗蝕劑組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟。

抗蝕劑組成物的定義如所述般。

【0321】 作為使用抗蝕劑組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的方法，例如可列舉於基板上塗佈抗蝕劑組成物的方法。

再者，較佳為於塗佈前視需要對抗蝕劑組成物進行過濾器過濾。過濾器的細孔徑較佳為 0.1 μm 以下，更佳為 0.05 μm 以下，進而佳為 0.03 μm 以下。作為下限，較佳為 0.01 μm 以上。另外，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製。

【0322】 抗蝕劑組成物可藉由旋轉器或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈於積體電路元件的製造中所使用的基板（例：矽、二氧化矽被膜）上。塗佈方法較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。使用旋轉器進行旋轉塗佈時的轉速較佳為 1000 rpm～3000 rpm。

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

【0323】 作為乾燥方法，例如可列舉進行加熱而乾燥的方法。加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所包括的機構實施，亦可使用加熱板等實施。加熱溫度較佳為 80℃～150℃，更佳為 80℃～140℃，進而佳為 80℃～130℃。加熱時間較佳為 30 秒～1000 秒，更佳為 60 秒～800 秒，進而佳為 60 秒～600 秒。

【0324】 就可形成更高精度的微細圖案的方面而言，抗蝕劑膜的膜厚較佳為 10 nm～120 nm。其中，於設為 EUV 曝光的情況下，作為抗蝕劑膜的膜厚，更佳為 10 nm～65 nm，進而佳為 15 nm～50 nm。另外，於設為 ArF 液浸曝光的情況下，作為抗蝕劑膜的膜

厚，更佳為 10 nm～120 nm，進而佳為 15 nm～90 nm。

【0325】 再者，亦可於抗蝕劑膜的上層使用頂塗層組成物而形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為與抗蝕劑膜不混合，進而可均勻地塗佈於抗蝕劑膜上層。頂塗層並無特別限定，可藉由先前公知的方法形成先前公知的頂塗層，例如可基於日本專利特開 2014-059543 號公報的段落[0072]～段落[0082]的記載而形成頂塗層。

例如，較佳為於抗蝕劑膜上形成包含如日本專利特開 2013-61648 號公報中記載般的鹼性化合物的頂塗層。頂塗層可包含的鹼性化合物的具體例可列舉抗蝕劑組成物可包含的鹼性化合物。

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

【0326】 （步驟 2：曝光步驟）

步驟 2 是對抗蝕劑膜進行曝光的步驟。

作為曝光的方法，可列舉經由規定的遮罩對所形成的抗蝕劑膜照射光化射線或放射線的方法。

作為光化射線或放射線，可列舉紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 射線及電子束，可列舉較佳為 250 nm 以下、更佳為 220 nm 以下、特佳為 1 nm～200 nm 的波長的遠紫外光，具體而言可列舉 KrF 準分子雷射（248 nm）、ArF 準分子雷射

（193 nm）、F_2準分子雷射（157 nm）、EUV（13 nm）、X射線及電子束。

【0327】 作為照射光化射線或放射線的方法，可列舉使用電子束的方法，較佳為使用單一電子束或多電子束的方法。

其中，就描繪時間的縮短化及圖案形狀優異（解析性及粗糙度性能等）的觀點而言，曝光步驟較佳為使用多電子束進行曝光的步驟。

作為使用多電子束的描繪裝置，例如可列舉日本專利特開2020-136289號公報及日本專利特開2020-145401號公報。

【0328】 較佳為於曝光後、進行顯影前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤促進曝光部的反應，感度及圖案形狀變得更良好。

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

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

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所包括的機構實施，亦可使用加熱板等進行。將該步驟亦稱為曝光後烘烤。

【0329】 （步驟3：顯影步驟）

步驟3是使用顯影液對經曝光的抗蝕劑膜進行顯影而形成圖案的步驟。

顯影液可為鹼性顯影液，亦可為包含有機溶劑的顯影液（以下，亦稱為「有機系顯影液」）。

【0330】 作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬一定時間的方法（浸漬法）；利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止一定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴射顯影液的方法（噴霧法）；以及一邊以一定速度對顯影液噴出噴嘴進行掃描，一邊朝以一定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）。

另外，亦可於進行顯影的步驟之後，實施一邊置換為其他溶劑一邊停止顯影的步驟。

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

顯影液的溫度較佳為 0℃～50℃，更佳為 15℃～35℃。

【0331】 鹼性顯影液較佳為使用包含鹼的鹼性水溶液。鹼性水溶液的種類例如可列舉包含氫氧化四甲基銨所代表的四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺或環狀胺等的鹼性水溶液。其中，鹼性顯影液較佳為氫氧化四甲基銨（Tetramethyl Ammonium Hydroxide，TMAH）所代表的四級銨鹽的水溶液。於鹼性顯影液中亦可添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液的鹼濃度通常為 0.1 質量%～20 質量%。另外，鹼性顯影液的 pH 通常為 10.0～15.0。

【0332】 有機系顯影液較佳為包含選自由酮系溶劑、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。

【0333】 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小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進而佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含有水分。

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

【0334】 （其他步驟）

所述圖案形成方法較佳為於步驟 3 之後包括使用淋洗液進行清洗的步驟。

【0335】 作為使用鹼性顯影液進行顯影的步驟之後的淋洗步驟中使用的淋洗液，例如可列舉純水。再者，亦可於純水中添加適量的界面活性劑。

亦可於淋洗液中添加適量的界面活性劑。

【0336】 使用有機系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圖案，則並無特別限制，可使用包含一般的有機溶劑的溶液。淋洗液較佳為使用包含選自由烴系溶劑、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。

【0337】 淋洗步驟的方法並無特別限定，例如可列舉：朝以一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一定時間的方法（浸漬法）；以及對基板表面噴射淋洗液的方法（噴霧法）。

另外，本發明的圖案形成方法亦可於淋洗步驟後包括加熱步驟（後烘烤（Post Bake））。藉由該步驟，利用烘烤去除殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及淋洗液。另外，藉由該步驟，亦有顯現抗蝕劑圖案且改善圖案的表面粗糙度的效果。淋洗步驟之後的加熱步驟通常於 40℃～250℃（較佳為 90℃～200℃）下進行通常 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0338】 另外，亦可將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。即，亦可將步驟 3 中形成的圖案作為遮罩，對基板（或底層膜及基板）進行加工而於基板形成圖案。

基板（或底層膜及基板）的加工方法並無特別限定，較佳為藉由將步驟 3 中形成的圖案作為遮罩並對基板（或底層膜及基板）進行乾式蝕刻而於基板形成圖案的方法。乾式蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0339】 抗蝕劑組成物及本發明的圖案形成方法中使用的各種材料（例如溶劑、顯影液、淋洗液、防反射膜形成用組成物及頂塗層形成用組成物等）較佳為不含金屬等雜質。該些材料中所含的雜質的含量較佳為 1 質量 ppm 以下，更佳為 10 質量 ppb 以下，進而佳為 100 質量 ppt 以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。作為下限，並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。此處，作為金屬雜質，例如可列舉：Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W 及 Zn。

【0340】 作為自各種材料中去除金屬等雜質的方法，例如可列舉使用過濾器的過濾。使用過濾器的過濾的詳情記載於國際公開第2020/004306 號的段落[0321]中。

【0341】 另外，作為減少各種材料中所含的金屬等雜質的方法，例如可列舉如下方法：選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料的方法、對構成各種材料的原料進行過濾器過濾的方法、以及利用鐵氟龍（Teflon）（註冊商標）對裝置內進行加襯等且在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾的方法。

【0342】 除了過濾器過濾以外，亦可利用吸附材進行雜質的去除，亦可將過濾器過濾與吸附材組合使用。作為吸附材，可使用公知的吸附材，例如可使用矽膠及沸石等無機系吸附材、以及活性碳等有機系吸附材。為了減少所述各種材料中包含的金屬等雜質，必須防止製造步驟中的金屬雜質的混入。可測定用於清洗製造裝置的清洗液中包含的金屬成分的含量來確認是否自製造裝置中充分地去除了金屬雜質。使用後的清洗液中包含的金屬成分的含量較佳為 100 質量 ppt（兆分之一（parts per trillion））以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進而佳為 1 質量 ppt 以下。作為下限，並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。

【0343】 為了防止伴隨著靜電的帶電、繼而產生的靜電放電的藥液配管及各種部件（過濾器、O 型環及管等）的故障，亦可於淋洗液等有機系處理液中添加導電性的化合物。導電性的化合物例如可列舉甲醇。就維持較佳的顯影特性或淋洗特性的方面而言，

添加量較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。作為下限，並無特別限制，較佳為 0.01 質量%以上。

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

【0344】 ＜電子元件的製造方法＞

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

作為本發明的電子元件的較佳態樣，可列舉搭載於電氣電子設備（家電、辦公自動化（Office Automation，OA）、媒體相關設備、光學用設備及通訊設備等）中的態樣。

[實施例]

【0345】 以下基於實施例來對本發明進一步進行詳細說明。

以下的實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容及處理程序等只要不脫離本發明的主旨，則可適宜變更。因此，本發明的範圍不應由以下所示的實施例來限定性地解釋。

【0346】 [抗蝕劑組成物的各成分]

以下示出實施例及比較例中使用的抗蝕劑組成物中包含的各成分。

【0347】 〔樹脂〕

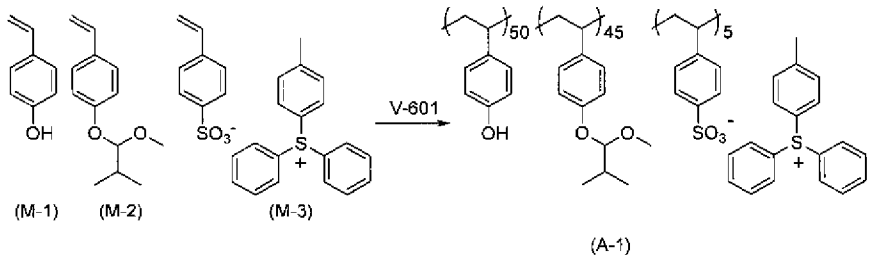
樹脂 A-1 是利用以下的合成方法合成。參照樹脂 A-1 的合成方法合成其他樹脂。另外，以下示出各樹脂中使用的單體。

【0348】 ＜合成例 1：樹脂 A-1 的合成＞

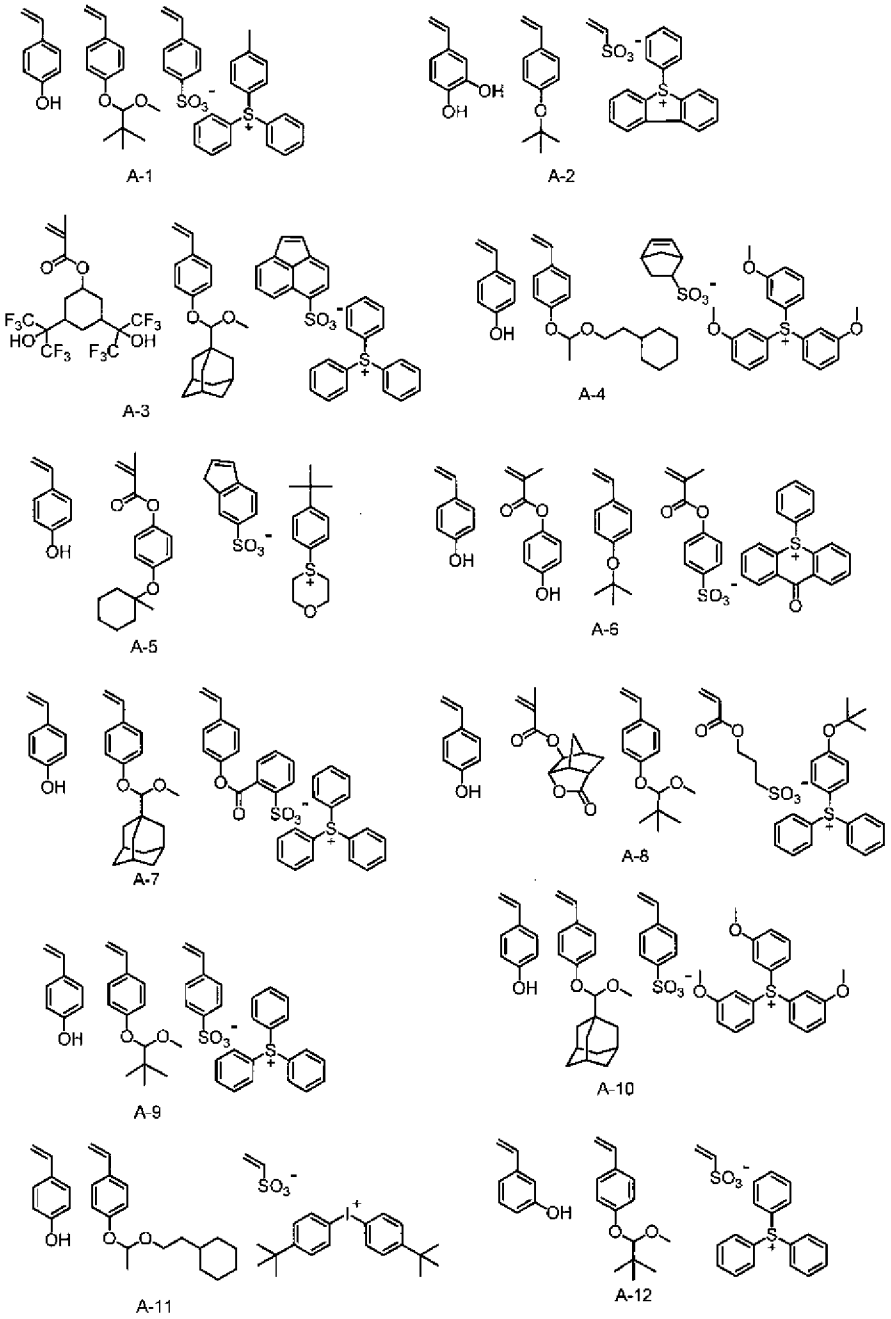
於氮氣流下將環己酮（70 g）加熱至 85℃。一邊對所述液體進行攪拌，一邊花 3 小時滴加下述式 M-1 所表示的單體（60.1 g）、下述式 M-2 所表示的單體（92.8 g）、下述式 M-3 所表示的單體（23.0 g）、環己酮（130 g）及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601、富士膠片和光純藥公司製造〕（6.0 g）的混合溶液，獲得反應液。於滴加結束後，將反應液於 85℃下進而攪拌 3 小時。將所獲得的反應液放置冷卻後，利用 5000 g 的乙酸乙酯/庚烷（質量比 1：9）再沈澱後進行過濾，並對所獲得的固體進行真空乾燥，藉此獲得樹脂 A-1（110 g）。其中，所述作業均於黃色燈下進行。

再者，下述中，重複單元的含量為莫耳比率。

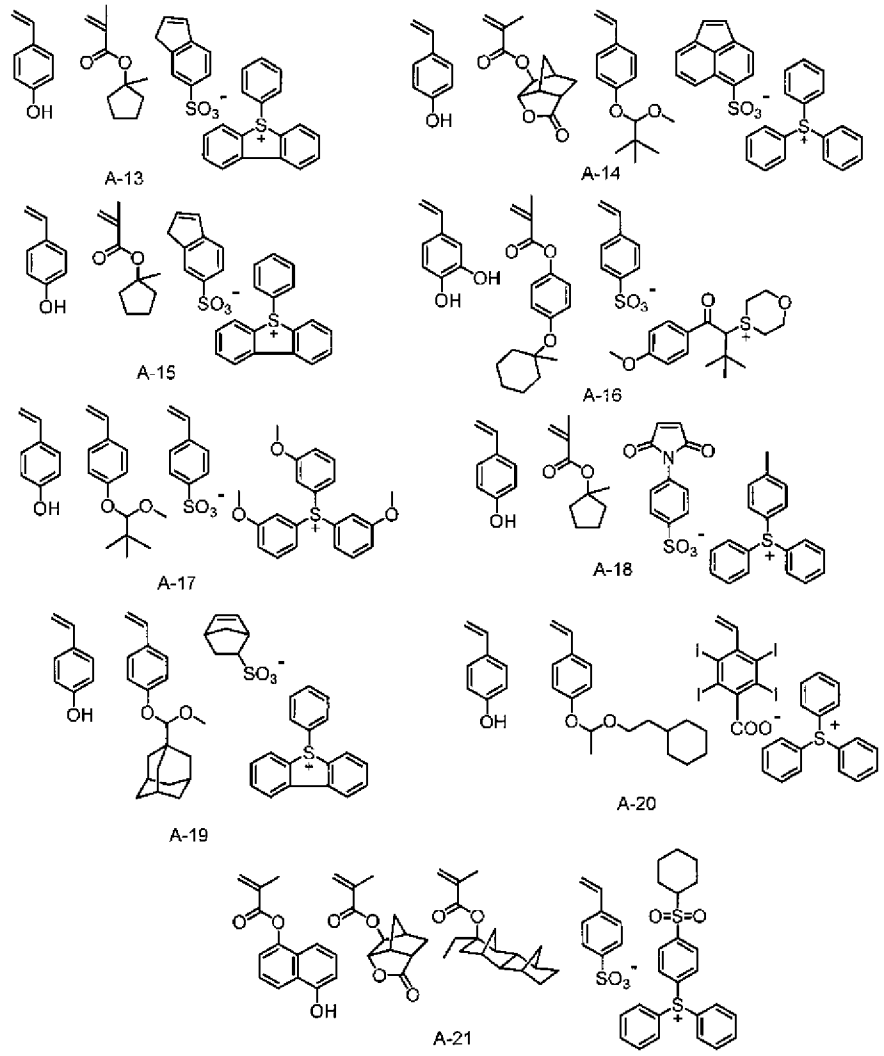
【0349】 [化 60]



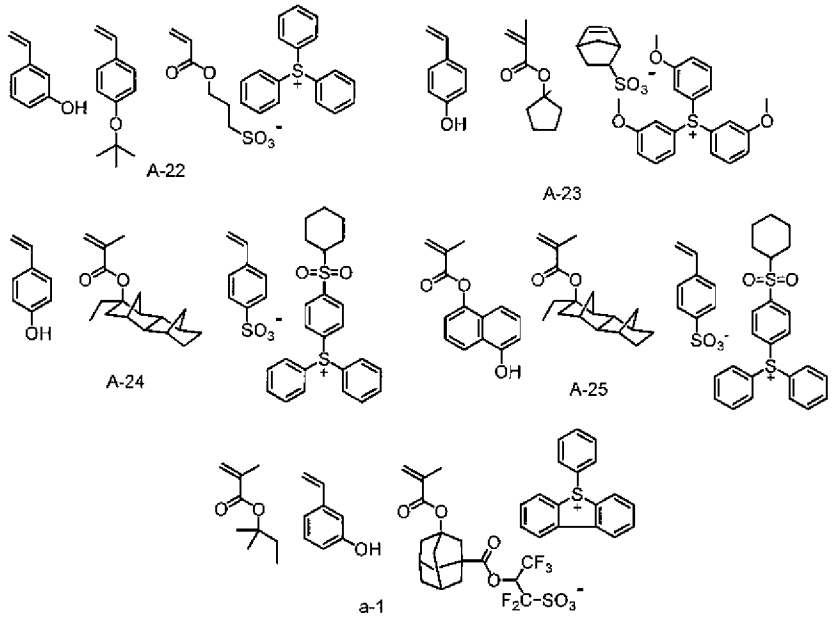
【0350】 [化 61]



【0351】 [化 62]



【0352】 [化 63]



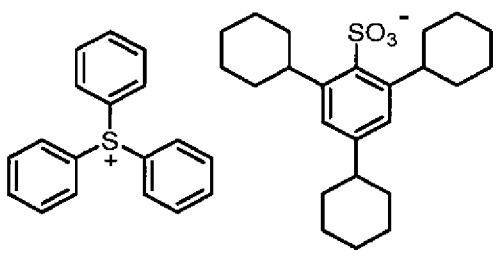
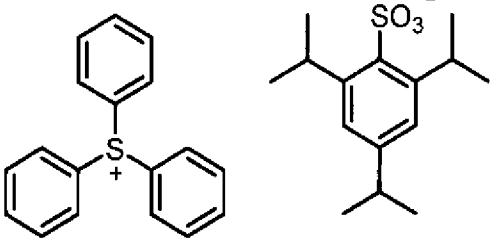
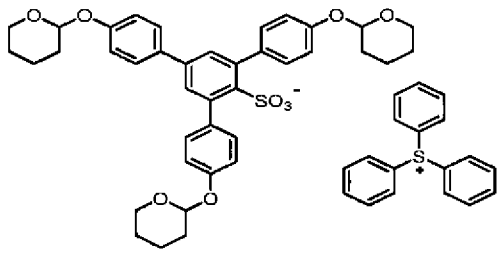
【0353】 表中，各重複單元的組成比自上述所示的各樹脂中使用的單體的左側開始依次對應於重複單元 1、重複單元 2、重複單元 3、重複單元 4。

【0354】 [表 1]

樹脂	組成比 mol%				重量平均分子量	分散度
	重複單元 1	重複單元 2	重複單元 3	重複單元 4		
A-1	50.0	45.0	5.0	-	11000	1.59
A-2	50.0	45.0	5.0	-	13500	1.77
A-3	50.0	45.0	5.0	-	13700	1.72
A-4	50.0	45.0	5.0	-	12000	1.68
A-5	50.0	45.0	5.0	-	12800	1.50
A-6	30.0	20.0	45.0	5.0	13100	1.60
A-7	50.0	45.0	5.0	-	12700	1.61
A-8	30.0	20.0	45.0	5.0	13600	1.58
A-9	50.0	45.0	5.0	-	12000	1.66
A-10	50.0	45.0	5.0	-	12500	1.65
A-11	50.0	45.0	5.0	-	13100	1.70
A-12	35.0	50.0	15.0	-	12300	1.62
A-13	25.0	55.0	20.0	-	12600	1.68
A-14	30.0	55.0	15.0	-	14000	1.66
A-15	30.0	55.0	15.0	-	13200	1.61
A-16	40.0	55.0	5.0	-	13400	1.77
A-17	40.0	55.0	5.0	-	12700	1.60
A-18	50.0	45.0	5.0	-	13300	1.77
A-19	50.0	45.0	5.0	-	12000	1.61
A-20	50.0	45.0	5.0	-	12200	1.66
A-21	21.0	32.0	39.0	8.0	13600	1.62
a-1	35.0	50.0	15.0	-	13300	1.63
A-22	35.0	50.0	15.0	-	13400	1.66
A-23	35.0	50.0	15.0	-	13800	1.68
A-24	43.0	55.0	2.0	-	13700	1.70
A-25	10.0	30.0	60.0	-	14000	1.66

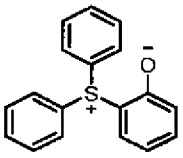
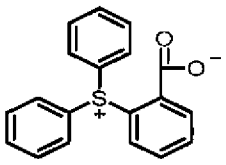
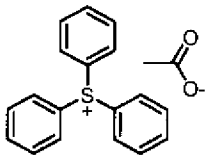
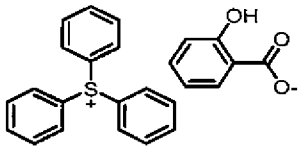
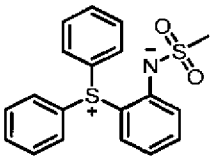
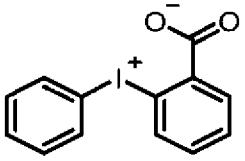
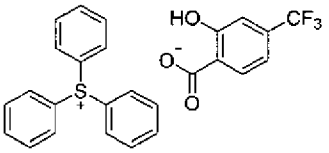
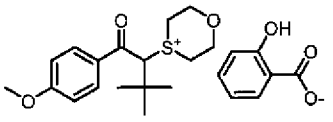
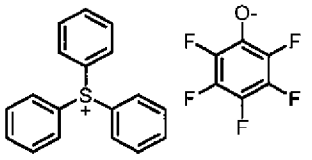
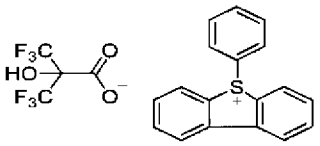
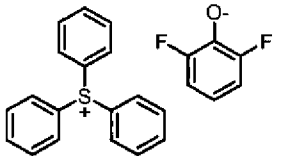
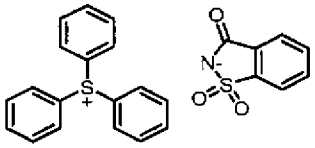
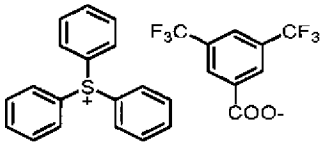
【0355】 〔其他光酸產生劑〕

【0356】 [化 64]

P-1	
P-2	
P-3	

【0357】〔酸擴散控制劑〕

【0358】[化 65]

Q-1		Q-8	
Q-2		Q-9	
Q-3		Q-10	
Q-4		Q-11	
Q-5		Q-12	
Q-6		Q-13	
Q-7			

【0359】〔界面活性劑〕

·W-1：美佳法（Megafac）R-41（大日本油墨化學工業公司製造）

·W-2：波利佛斯（PolyFox）PF-6320（歐諾法溶液（OMNOVA Solutions）公司製造；氟系）

【0360】〔溶劑〕

·EL：乳酸乙酯

·PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

·PGME：丙二醇單甲醚

·γ-BL：γ-丁內酯

·CyHx：環己酮

【0361】 [試驗]

〔抗蝕劑組成物的塗液製備及塗設〕

（1）支撐體的準備

準備蒸鍍有氧化氮化鉻的 8 吋晶圓（通常的空白光罩中所使用的實施了遮蔽膜處理者）。

（2）抗蝕劑組成物的製備

使下述所示的成分溶解於同表所示的溶劑中來製備溶液，利用具有 0.03 μm 的細孔徑的聚乙烯過濾器對其進行過濾，而製備抗蝕劑組成物。

（3）抗蝕劑膜的製作

使用東京電子（Tokyo Electron）製造的旋轉塗佈機馬克（Mark）8，將抗蝕劑組成物塗佈於所述 8 吋晶圓上，以 120℃、600 秒鐘於加熱板上進行乾燥，獲得膜厚 100 nm 的抗蝕劑膜。所謂 1 吋為 25.4 mm。

【0362】 （4）抗蝕劑圖案的製作

使用電子束描繪裝置（愛德萬（ADVANTEST）（股）製造；F7000S，加速電壓為 50 KeV）對所述（3）中獲得的抗蝕劑膜進

行圖案照射。照射後，以 100℃、600 秒鐘於加熱板上進行加熱，使用 2.38 質量%氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液浸漬 60 秒鐘後，利用水淋洗 30 秒鐘並進行乾燥。

【0363】〔評價〕

（5）抗蝕劑圖案的評價

利用下述方法對所獲得的圖案評價 IS 解析性及粗糙度性能（LWR）。將結果示於下述表中。

【0364】＜孤立空間圖案（IS）解析性＞

首先，將對線寬 50 nm 的 1∶1 線與空間圖案進行解析時的照射能量作為感度（Eop）。

求出所述感度（Eop）中的孤立空間（線：空間=100：1）的極限解析力（線與空間進行分離解析的最小的空間寬度）。而且，將該值作為「IS 解析性（nm）」。該值越小，表示性能越良好。

【0365】＜LWR（粗糙度性能）＞

對於以將線寬平均 30 nm 的線圖案解析時的最佳曝光量進行解析而得的 20 nm（1∶1）的線與空間的圖案，使用測長掃描式電子顯微鏡（SEM（日立製作所（股）的 S-9380II））自圖案上部觀察時，於任意的點觀測線寬，利用 3σ（nm）評價其測定偏差。該值越小表示為越良好的性能。

【0366】將調配量及評價結果示於下述表中。

表 2 中，各成分中的含量的單位為質量%。

「溶劑」中的各溶劑的混合比為質量比。

「固體成分濃度」欄表示抗蝕劑組成物的固體成分濃度（質量%）。

表 3 中，「樹脂」的「pKa」欄表示重複單元 a 中的光酸產生基的 pKa。

「酸擴散控制劑」的「pKa」欄表示酸擴散控制劑的 pKa。

「a 含量」欄表示相對於抗蝕劑組成物中的所有固體成分質量而言的重複單元 a 的含量（mmol/g）。

「ΔpKa」欄表示利用（酸擴散控制劑的 pKa）-（重複單元 a 中的光酸產生基的 pKa）算出的值。

【0367】 [表 2]

抗蝕劑組成物	樹脂		酸擴散控制劑		其他光酸產生劑		界面活性劑		溶劑	固體成分濃度
	種類	含量	種類	含量	種類	含量	種類	含量		
R-1	A-1	94.5	Q-1	5.5	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-2	A-2	92.0	Q-2	8.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-3	A-3	89.0	Q-3	11.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-4	A-4	88.0	Q-4	12.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-5	A-5	89.0	Q-5	11.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-6	A-6	91.0	Q-6	9.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-7	A-7	88.0	Q-7	12.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-8	A-8	92.0	Q-9	8.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-9	A-9	81.0	Q-9	14.0	P-1	5.0	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-10	A-10	91.0	Q-5	9.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-11	A-11	93.0	Q-10	7.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
R-12	A-12	80.0	Q-9	20.0	-	-	-	-	PGME/r-BL=8/2	3
R-13	A-13	75.0	Q-2	25.0	-	-	-	-	PGME/r-BL=8/2	3
R-14	A-14	70.0	Q-6	25.0	P-2	5.0	-	-	PGME/r-BL=8/2	3
R-15	A-15	70.0	Q-9	25.0	P-3	5.0	-	-	PGME/r-BL=8/2	3
R-16	A-16	87.0	Q-11	12.0	-	-	W-1	1.0	EL/PGMEA=8/2	3
R-17	A-17	89.0	Q-7	10.0	-	-	W-2	1.0	EL/PGMEA=8/2	3
R-18	A-18	92.0	Q-2	8.0	-	-	-	-	EL/PGMEA=8/2	3
R-19	A-19	87.0	Q-5	13.0	-	-	-	-	EL/PGMEA=8/2	3
R-20	A-20	91.0	Q-6	9.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
r-1	A-21	97.1	Q-4	2.9	-	-	-	-	CyHx/PGMEA=7/3	3
r-2	a-1	94.3	Q-12	5.7	-	-	-	-	CyHx/PGMEA/r-BL=4.5/4.5/1	3
r-3	A-22	95.0	Q-13	5.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
r-4	A-23	85.0	Q-8	15.0	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
r-5	A-24	95.5	Q-4	4.5	-	-	-	-	EL/PGMEA/PGME=6/2/2	3
r-6	A-25	65.0	Q-7	35.0	-	-	-	-	EL/PGMEA=8/2	3

【0368】 [表 3]

	抗蝕劑組成物	樹脂		酸擴散控制劑		其他光酸產生劑	Qp	a 含量	ΔpKa	評價結果	
		種類	pKa	種類	pKa	種類				IS 解析性	LWR
實施例 1	R-1	A-1	-0.56	Q-1	5.29	-	0.47	0.42	5.85	20.0	4.9
實施例 2	R-2	A-2	-2.71	Q-2	4.79	-	0.47	0.53	7.50	17.5	4.5
實施例 3	R-3	A-3	0.33	Q-3	7.61	-	0.74	0.42	7.28	15.0	3.9
實施例 4	R-4	A-4	1.70	Q-4	2.45	-	0.55	0.47	0.75	25.0	5.1
實施例 5	R-5	A-5	-0.47	Q-5	5.47	-	0.49	0.43	5.94	20.0	4.6
實施例 6	R-6	A-6	-0.82	Q-6	7.10	-	0.47	0.49	7.92	17.5	4.7
實施例 7	R-7	A-7	-1.07	Q-7	3.34	-	0.54	0.43	4.41	17.5	4.1
實施例 8	R-8	A-8	1.54	Q-9	3.01	-	0.47	0.42	1.47	20.0	4.7
實施例 9	R-9	A-9	-0.56	Q-9	3.01	P-1	0.57	0.61	3.57	15.0	3.4
實施例 10	R-10	A-10	-0.56	Q-5	5.47	-	0.49	0.41	6.03	20.0	4.4
實施例 11	R-11	A-11	-0.56	Q-10	3.43	-	0.49	0.44	3.99	20.0	4.4
實施例 12	R-12	A-12	-2.71	Q-9	3.01	-	0.46	1.08	5.72	20.0	3.7
實施例 13	R-13	A-13	1.70	Q-2	4.79	-	0.53	1.48	3.09	12.5	3.0
實施例 14	R-14	A-14	0.33	Q-6	7.10	P-2	0.54	1.18	6.77	15.0	3.3
實施例 15	R-15	A-15	1.70	Q-9	3.01	P-3	0.58	1.07	1.31	15.0	3.4
實施例 16	R-16	A-16	-0.56	Q-11	4.79	-	0.62	0.49	5.35	17.5	4.1
實施例 17	R-17	A-17	-0.56	Q-7	3.34	-	0.48	0.40	3.90	20.0	4.6
實施例 18	R-18	A-18	-0.87	Q-2	4.79	-	0.47	0.53	5.66	20.0	4.2
實施例 19	R-19	A-19	1.70	Q-5	5.47	-	0.61	0.41	3.77	17.5	4.2
實施例 20	R-20	A-20	1.70	Q-6	7.10	-	0.54	0.43	6.24	17.5	4.5
比較例 1	r-1	A-21	-0.56	Q-4	2.45	-	0.18	0.35	3.01	40	6.3
比較例 2	r-2	a-1	-3.10	Q-12	0.84	-	0.16	0.73	3.94	40	5.9
比較例 3	r-3	A-22	1.54	Q-13	1.60	-	0.14	0.83	0.06	>50	7.1
比較例 4	r-4	A-23	1.70	Q-8	1.81	-	0.44	1.11	0.11	>50	6.7
比較例 5	r-5	A-24	0.33	Q-4	2.45	-	0.48	0.20	2.12	40	5.7
比較例 6	r-6	A-25	-0.56	Q-7	3.34	-	0.45	1.52	3.90	>50	7.3

【0369】 根據表 3 所示的評價結果，確認了使用本發明的抗蝕劑組成物而獲得的圖案的解析性優異，LWR 亦優異。

於 Qp 為 0.50～1.00 的情況下，確認了本發明的效果更優異（實施例 7、實施例 16、實施例 19、實施例 20 與實施例 1 的比較等）。另外，於 Qp 為 0.70～1.00 的情況下，確認了本發明的效果更優異（實施例 3 與實施例 2 的比較等）。

於重複單元 a 的含量相對於抗蝕劑組成物中的所有固體成分

質量而言為 0.60 mmol/g～1.50 mmol/g 的情況下，確認了本發明的效果更優異（實施例 9、實施例 13～實施例 15 與實施例 7、實施例 16 的比較等）。另外，於重複單元 a 的含量相對於抗蝕劑組成物中的所有固體成分質量而言為 1.20 mmol/g～1.50 mmol/g 的情況下，確認了本發明的效果更優異（實施例 13 與實施例 9、實施例 14、實施例 15 的比較等）。

於產生 pKa 比自式(c)所表示的光酸產生基產生的酸高 1.00 以上的酸的情況下，確認了本發明的效果更優異（實施例 1 與實施例 4 的比較等）。另外，於產生 pKa 比自式（c）所表示的光酸產生基產生的酸高 7.00 以上的酸的情況下，確認了本發明的效果更優異（實施例 2、實施例 3、實施例 6 與實施例 1 的比較等）。

進而，於包含其他光酸產生劑的情況下，確認了本發明的效果更優異(實施例 9、實施例 14、實施例 15 與實施例 1 的比較等)。

【符號說明】

【0370】

無

【發明申請專利範圍】

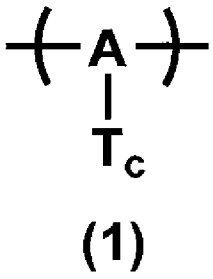
【請求項1】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含樹脂 A，所述樹脂 A 包含在側鏈具有式（c）所表示的光酸產生基的式（1）所表示的重複單元 a、以及

具有藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基的重複單元 b，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，

相對於組成物中的所有固體成分質量，所述重複單元 a 的含量為 0.40 mmol/g～1.50 mmol/g，

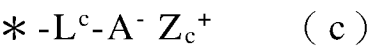
更包含藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生 pKa 比自所述光酸產生基產生的酸高 0.50 以上的酸的酸擴散控制劑，

利用式（d）求出的 Qp 為 0.40～1.00；



(1)

式（1）中，A 表示構成主鏈的基；T_c 表示所述式（c）所表示的光酸產生基；



（c）

式（c）中，A^-表示陰離子性基；Z_c^+表示有機陽離子；L^c 表示單鍵或不含氟原子的二價連結基；＊表示鍵結位置；

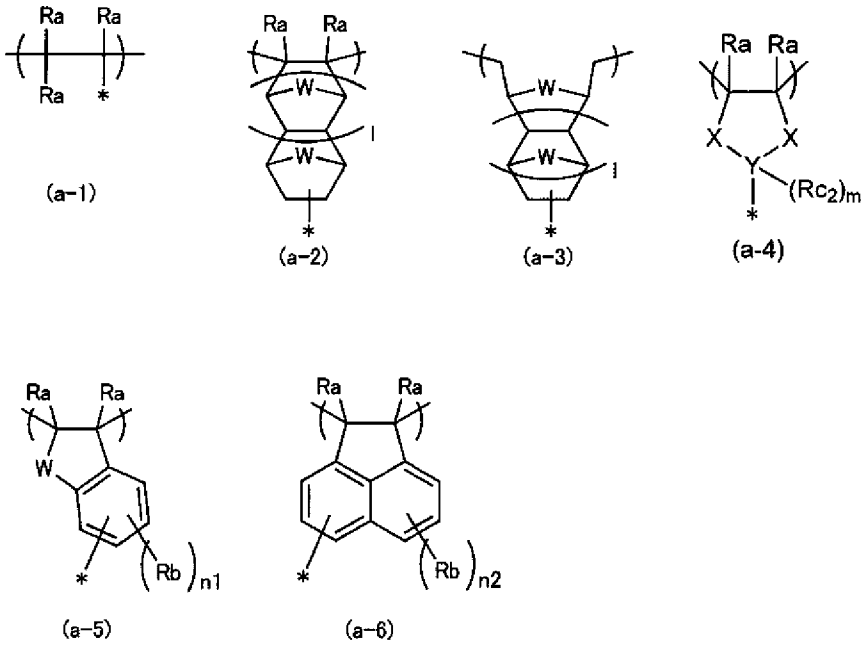
$$Qp=X/Y \qquad (d)$$

X：表示所述酸擴散控制劑的莫耳量；

Y：於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含其他光酸產生劑作為所述樹脂 A 及所述酸擴散控制劑以外的其他成分的情況下，表示所述酸擴散控制劑的莫耳量、所述重複單元 a 的莫耳量及所述其他光酸產生劑的莫耳量的合計莫耳量，

於所述組成物不含其他光酸產生劑作為所述樹脂 A 及所述酸擴散控制劑以外的其他成分的情況下，表示所述酸擴散控制劑的莫耳量及所述重複單元 a 的莫耳量的合計莫耳量。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述 A 為式（a-1）～式（a-6）中的任一者所表示的基；



式（a-1）中，Ra 分別獨立地表示氫原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2；Ra_2 表示氫原子、烷基或醯基；＊表示鍵結位置；

式（a-2）中，Ra 分別獨立地表示氫原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2；Ra_2 表示氫原子、烷基或醯基；W 分別獨立地表示亞甲基、氧原子或硫原子；l 表示 0 或 1；＊表示鍵結位置；

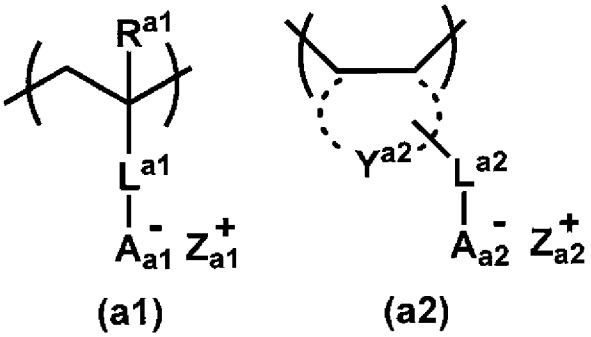
式（a-3）中，W 分別獨立地表示亞甲基、氧原子或硫原子；l 表示 0 或 1；＊表示鍵結位置；

式（a-4）中，Ra 分別獨立地表示氫原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2；Ra_2 表示氫原子、烷基或醯基；X 分別獨立地表示-$C(Rc_1)_2$-或-C(=O)-；Rc_1 分別獨立地表示氫原子、烷基或烷氧基；Rc_2 分別獨立地表示氫原子或取代基；Y 表示氮原子或碳原子；m 表示 0 或 1；於 Y 為氮原子的情況下，m 為 0，於 Y 為碳原子的情況下，m 為 1；＊表示鍵結位置；

式（a-5）中，Ra 分別獨立地表示氫原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2；Ra_2 表示氫原子、烷基或醯基；W 分別獨立地表示亞甲基、氧原子或硫原子；Rb 分別獨立地表示有機基；n1 表示 0～3 的整數；＊表示鍵結位置；

式（a-6）中，Ra 分別獨立地表示氫原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2；Ra_2 表示氫原子、烷基或醯基；Rb 分別獨立地表示有機基；n2 表示 0～5 的整數；＊表示鍵結位置。

【請求項3】 如請求項 1 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元 a 包含選自由式（a1）所表示的重複單元及式（a2）所表示的重複單元所組成的群組中的至少一種；



(a1) (a2)

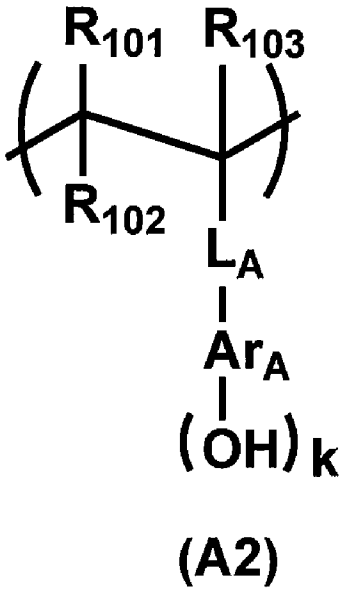
式（a1）中，R^{a1} 表示氫原子或取代基；L^{a1} 表示單鍵或不含氟原子的二價連結基；A_{a1}^-表示陰離子性基；Z_{a1}^+表示有機陽離子；

式（a2）中，Y^{a2} 表示環基；L^{a2} 表示單鍵或不含氟原子的二價連結基；A_{a2}^-表示陰離子性基；Z_{a2}^+表示有機陽離子。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感光化射線

性或感放射線性樹脂組成物，其中相對於組成物中的所有固體成分質量，所述重複單元 a 的含量為 0.60 mmol/g～1.50 mmol/g。

【請求項5】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂 A 更包含式（A2）所表示的重複單元；



(A2)

式（A2）中，R_{101}、R_{102} 及 R_{103} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷基氧基羰基；L_A 表示單鍵或二價連結基；Ar_A 表示芳香環基；k 表示 1～5 的整數；其中，R_{102} 可與 Ar_A 鍵結，所述情況下的 R_{102} 表示單鍵或伸烷基。

【請求項6】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述 Qp 為 0.50～1.00。

【請求項7】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述酸擴散控制劑產生 pKa 比

自所述光酸產生基產生的酸高 1.00 以上的酸。

【請求項8】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述酸擴散控制劑包含選自由式（C1）所表示的化合物及式（C2）所表示的化合物所組成的群組中的至少一種；

$$R^{C1a}\text{-}A_{C1}^{-}\ M_{C1}^{+} \qquad (C1)$$

式（C1）中，A_{C1}^{-}表示$-COO^{-}$、$-O^{-}$或$-N^{-}\text{-}SO_2\text{-}R^{C1b}$；$R^{C1a}$及 R^{C1b}分別獨立地表示有機基；R^{C1a}與 R^{C1b}可相互鍵結而形成環；M_{C1}^{+}表示銃陽離子或鎓陽離子；

$$A_{C2}^{-}\text{-}L^{C2}\text{-}M_{C2}^{+} \qquad (C2)$$

式（C2）中，A_{C2}^{-}表示$-COO^{-}$、$-O^{-}$或$-N^{-}\text{-}SO_2\text{-}R^{C2}$；$L^{C2}$表示單鍵或二價連結基；$M_{C2}^{+}$表示$-S^{+}R^{C3}R^{C4}$ 或$-I^{+}R^{C5}$；R^{C2}～R^{C5} 分別獨立地表示有機基。

【請求項9】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，更包含所述其他光酸產生劑。

【請求項10】 一種抗蝕劑膜，是使用如請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【請求項11】 一種圖案形成方法，包括：

使用如請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物於基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【請求項12】　如請求項 10 所述的圖案形成方法，其中所述曝光步驟為使用多電子束對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟。

【請求項13】　一種電子元件的製造方法，包括如請求項 11 或請求項 12 所述的圖案形成方法。

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。

作為 Ry_1～Ry_3 的芳基，較佳為碳數 6～10 的芳基，例如可列舉：苯基、萘基及蒽基。

作為 Ry_1～Ry_3 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 Ry_1～Ry_3 的炔基，較佳為乙炔基。

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

作為 Ry_1～Ry_3 的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基或者降冰片基、四環癸烷基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，更佳為碳數 5～6 的單環的環烷基。

Ry_1～Ry_3 的兩個鍵結而形成的環烷基或環烯基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子、羰基、$-SO_2-$基及$-SO_3-$基等包含雜原子的基、亞乙烯基或該些的組合取代。另外，該些環烷基或環烯基中構成環烷烴環或環烯烴環的伸乙基的一個以上可經伸乙烯基取代。

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

【0085】 於所述各基具有取代基的情況下，作為取代基，例如可列舉：烷基（碳數 1～4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1～4）、

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。

式（A）及式（E）中的烷基更佳為未經取代。

【0261】 作為化合物（CA），較佳為胍、胺基吡咯啶、吡唑、吡唑啉、哌嗪、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉或哌啶，更佳為具有咪唑結構、二氮雜雙環結構、氫氧化鎓結構、羧酸鎓鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構的化合物、具有羥基及/或醚基的烷基胺衍生物、或者具有羥基及/或醚基的苯胺衍生物。

【0262】 （化合物（CB））

化合物（CB）是藉由光化射線或放射線的照射（曝光）分解並產生鹼性降低的化合物（酸）的化合物。所述鹼性降低的化合物例如是指化合物（CB）的共軛酸。

自化合物（CB）產生的酸的 pKa 較佳為例如超過 0.5，更佳為超過 1.0，進而佳為超過 1.5。

另外，於化合物（CB）具有後述的式（c-1）所表示的陰離子的情況下，自化合物（CB）產生的酸的 pKa 亦較佳為例如超過 -11.0。

【0263】 化合物（CB）亦較佳為具有例如質子受體性官能基。

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，例如是指具有環狀聚醚等大環結構的官能基及含有具有無助於 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