



(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 I875688 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：108106539

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : G03F7/033 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

C08F212/14 (2006.01)

C08F220/10 (2006.01)

(30)優先權：2018/02/28 日本

2018-035896

(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：小川倫弘 OGAWA, MICHIHIRO (JP)；川島敬史 KAWASHIMA, TAKASHI (JP)；

金子明弘 KANEKO, AKIHIRO (JP)；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)

(74)代理人：卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201405249A

US 5059513A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 92 頁

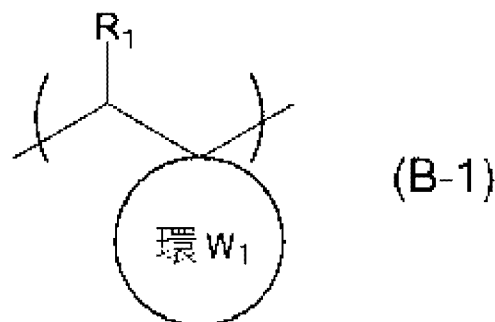
(54)名稱

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、藉由酸的作用而極性增大之樹脂

(57)摘要

本發明的課題在於，提供一種所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制能力優異之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。又，本發明的另一課題在於，提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。又，本發明的另一課題在於，提供一種能夠用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之樹脂。本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之化合物及藉由酸的作用而極性增大之樹脂，其中，上述樹脂包含通式(B-1)所表示之重複單元，並且上述通式(B-1)所表示之重複單元的含量相對於上述樹脂中的所有重複單元為 5~70 質量%。通式(B-1)中，R₁ 表示氫原子或有機基團。環 W₁ 表示至少包含 1 個碳原子及 1 個氮原子，並且可以具有取代基之環。

特徵化學式：





I875688

【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、藉由酸的作用而極性增大之樹脂

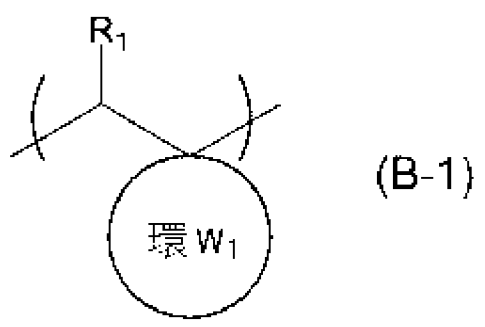
【英文發明名稱】ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, METHOD FOR FORMING PATTERN, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, RESIN WITH INCREASED POLARITY BY THE ACTION OF ACID

【中文】本發明的課題在於，提供一種所形成之圖案的LER及崩塌抑制能力優異之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。又，本發明的另一課題在於，提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。又，本發明的另一課題在於，提供一種能夠用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之樹脂。本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之化合物及藉由酸的作用而極性增大之樹脂，其中，上述樹脂包含通式(B-1)所表示之重複單元，並且上述通式(B-1)所表示之重複單元的含量相對於上述樹脂中的所有重複單元為5~70質量%。通式(B-1)中， R_1 表示氫原子或有機基團。環 W_1 表示至少包含1個碳原子及1個氮原子，並且可以具有取代基之環。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法、電子元件的製造方法、藉由酸的作用而極性增大之樹脂

【英文發明名稱】ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, METHOD FOR FORMING PATTERN, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, RESIN WITH INCREASED POLARITY BY THE ACTION OF ACID

【技術領域】

【0001】 本發明係有關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、電子元件的製造方法及樹脂。

【先前技術】

【0002】 一直以來，在 IC (Integrated Circuit, 積體電路) 及 LSI (Large Scale Integrated Circuit, 大規模積體電路) 等半導體器件的製造製程中，正在進行可基於使用抗蝕劑組成物 (以下，亦稱為“感光化射線性或感放射線性樹脂組成物”。) 之微影之微細加工。近年來，隨著積體電路的高積體化，逐漸要求形成次微米區域或四分之一微米區域的超微細圖案。與此同時，發現存在曝光波長亦從 g 射線成為 i 射線，進而成為 KrF 準分子雷射光之類的短波長化之傾向。進而，目前，正在進行除了準分子雷射光以外，還使用電子束、X 射線或 EUV (Extreme Ultra Violet, 極紫外線) 光之微影的開發。

【0003】 作為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，例如，在專利文獻 1 中揭示有能夠適用於 ArF 曝光等且使用含有有機溶劑之顯影液之負形圖案形成用抗蝕劑組成物。此外，專利文獻 1 的實施例欄中，具體地揭示有如

下樹脂，該樹脂包含源自包含外亞甲基之單體之重複單元（具體而言，源自伊康酸酐之重複單元），並且藉由酸而使極性增大。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2014/017144 號

【0005】 本發明人等參閱上述先前技術文獻，製備了一種包含具有包氮原子之環狀結構之重複單元且包含藉由酸而使極性增大之樹脂之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物並對其進行研究之結果，發現所形成之圖案中存在 LER (line edge roughness: 線邊緣粗糙度) 及崩塌抑制能力差之情況。亦即，明確了有必要進一步對所形成之圖案的 LER (line edge roughness: 線邊緣粗糙度) 及崩塌抑制能力進行改善。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明的課題在於，提供一種所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制能力優異之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明的另一課題在於，提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。

又，本發明的另一課題在於，提供一種能夠用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之樹脂。

【0007】 本發明人等為了實現上述課題而進行了深入研究之結果，發現感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中包含藉由酸的作用而極性增大之特定結構之樹脂，藉此能夠解決上述課題，以至完成了本發明。

亦即，發現了藉由以下結構能夠實現上述目的。

【0008】 [1] 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含：

藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之化合物；及

藉由酸的作用而極性增大之樹脂，其中
上述樹脂包含後述通式 (B-1) 所表示之重複單元，並且，
上述通式 (B-1) 所表示之重複單元的含量相對於上述樹脂中的所有重複單元為 5~70 質量%。

〔2〕如〔1〕所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中
上述樹脂實質上不包含含內酯結構之重複單元，並且包含具有酸分解性基之重複單元及上述通式 (B-1) 所表示之重複單元，
上述通式 (B-1) 所表示之重複單元的含量相對於樹脂中的所有重複單元為 30 質量%以下。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中
上述通式 (B-1) 所表示之重複單元為後述通式 (B-2) 所表示之重複單元。

〔4〕如〔1〕~〔3〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中
上述樹脂包含氟原子或碘原子。

〔5〕如〔1〕~〔4〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中
上述樹脂的重量平均分子量為 3,500~25,000。

〔6〕一種抗蝕劑膜，其藉由〔1〕~〔5〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

〔7〕一種圖案形成方法，其包括：
使用〔1〕~〔5〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成抗蝕劑膜之抗蝕劑膜形成步驟；

對上述抗蝕劑膜進行曝光之步驟；及

使用顯影液對經曝光之上述抗蝕劑膜進行顯影之顯影步驟。

〔8〕一種電子元件的製造方法，其包括〔7〕中所述之圖案形成方法。

〔9〕一種樹脂，其為藉由酸的作用而極性增大之樹脂，其中

該樹脂包含後述通式（B-1）所表示之重複單元，並且上述通式（B-1）所表示之重複單元的含量相對於上述樹脂中的所有重複單元為 5~70 質量%。

〔10〕如〔9〕所述之樹脂，其中

上述樹脂實質上不包含含內酯結構之重複單元，並且包含具有酸分解性基之重複單元及上述通式（B-1）所表示之重複單元、

上述通式（B-1）所表示之重複單元的含量相對於樹脂中的所有重複單元為 30 質量%以下。

〔11〕如〔9〕或〔10〕所述之樹脂，其中

上述通式（B-1）所表示之重複單元為後述通式（B-2）所表示之重複單元。

〔12〕如〔9〕~〔11〕中任一項所述之樹脂，其中

上述樹脂包含氟原子或碘原子。

〔13〕如〔9〕~〔12〕中任一項所述之樹脂，其中

重量平均分子量為 3,500~25,000。

[發明效果]

【0009】 依本發明，能夠提供一種所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制能力優異之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，依本發明，能夠提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。

又，依本發明，能夠提供一種能夠用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之樹脂。

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載之構成要件的說明有時係基於本發明的代表性實施態樣而進行，但本發明並不限於該種實施態樣。

本說明書中的“光化射線”或“放射線”係指，例如水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）等。本說明書中的“光”係指，光化射線或放射線。

只要沒有特別指定，則本說明書中的“曝光”不僅包括使用水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線、X 射線及 EUV 等進行之曝光，還包含使用電子束及離子束等粒子束進行之描劃。

本說明書中，“～”係以將記載於其前後之數值作為下限值及上限值而包含之含義來使用。

【0011】 本說明書中，（甲基）丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

【0012】 本說明書中的基團（原子團）的標記中，未記述取代及未經取代之標記包含不具有取代基之基團，並且還包含具有取代基之基團。例如，“烷基”係指不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），還包含具有取代基之烷基（取代烷基）。又，本說明書中的“有機基團”係指包含至少 1 個碳原子之基團。

【0013】 又，本說明書中，諸如“可以具有取代基”時之取代基的種類、取代基的位置及取代基的數量並沒有特別限制。取代基的數量例如可以為 1 個、2 個、3 個或其以上。作為取代基的例子，能夠舉出除了氫原子以外的 1 價的非金屬原子團，例如，能夠從以下取代基群組 T 中選擇。

(取代基 T)

作為取代基 T，可以舉出氟原子、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；甲氧羰基、丁氧基羰基及苯氧基羰基等烷氧羰基；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；甲基硫烷基 (methyl sulfanyl) 及第三丁基硫烷基等烷基硫烷基 (alkyl sulfanyl)；苯基硫烷基 (phenyl sulfanyl) 及對甲苯硫烷基 (p-tolyl sulfanyl) 等芳基硫烷基 (aryl sulfanyl)；烷基；環烷基；芳基；雜芳基；羥基；羧基；甲醯基；磺基；氰基；烷胺基羰基；芳基胺基羰基；磺醯胺基；甲矽烷基；胺基；單烷胺基；二烷胺基；芳胺基；以及該等組合。

【0014】 又，本說明書中，樹脂的重量平均分子量 (Mw)、數量平均分子量 (Mn) 及分散度 (亦稱為分子量分佈) (Mw/Mn) 被定義為藉由使用 GPC (凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography)) 裝置 (TOSOH CORPORATION 製造之 HLC-8120GPC) 之 GPC 測定 (溶劑：四氫呋喃、流量 (樣品注入量)：10 μ L、管柱 (column)：TOSOH CORPORATION 製造之 TSK gel Multipore HXL-M、管柱溫度：40 $^{\circ}$ C、流速：1.0mL/分鐘、檢測器：示差折射率檢測器 (Refractive Index Detector)) 之聚苯乙烯換算值。

【0015】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

作為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”) 的特徵點，可以舉出包含樹脂這一點，該樹脂為藉由酸的作用而極性增大之樹脂，並且為相對於樹脂中的所有重複單元，以 5~70 質量%的量包含後述通式 (B-1) 所表示之重複單元之樹脂。

上述樹脂中的上述通式 (B-1) 所表示之重複單元的含量相對於所有重

複單元為 5 質量%以上時，上述樹脂由於主鏈的分子運動被固定而玻璃轉移溫度 (T_g) 優異，由此所形成之圖案的崩塌抑制性能優異。另一方面，若上述樹脂中的上述通式 (B-1) 所表示之重複單元的含量相對於所有重複單元大於 70 質量%，則所形成之圖案的 LER 具有變差之傾向。亦即，上述樹脂中的上述通式 (B-1) 所表示之重複單元的含量相對於所有重複單元為 5~70 質量%時，LER 及崩塌抑制能力優異。

【0016】 然而，由於 EUV 光 (波長 13.5nm) 的波長例如與 ArF 準分子雷射光 (波長 193nm) 進行比較時為短波長，因此在抗蝕劑膜的曝光中，在設為相同靈敏度時，具有入射光子數量少之特徵。藉此，在利用 EUV 光之微影中，光子的數量在概率上不規則，受“光子散粒干擾 (Photon shot noise)”的影響大而成為 LER 劣化之主要原因。

為了減少光子散粒干擾，雖然藉由增加曝光量 (換言之，低靈敏度化) 來增加入射光子數量為有效，但這與近期的高靈敏度的要求互償。又，雖然藉由增加抗蝕劑膜的膜厚來增加吸收光子數量亦有效，但所形成之圖案的縱橫比變大，因此 L/S (線/間距) 圖案中容易產生崩塌抑制能力的劣化。

故，尤其在利用 EUV 光之微影中，要求能夠形成靈敏度高，並且 LER 及崩塌抑制能力優異之圖案之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

【0017】 在上述背景下，本發明人等近期發現，根據在抗蝕劑膜 (感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的塗膜) 中大量導入氟原子及碘原子等 EUV 光吸收效率高之元素之方法，即使抗蝕劑膜的膜厚小亦提高 EUV 光吸收效率 (換言之，靈敏度優異)。另一方面，還確認到上述元素在樹脂中包含的越多，則具有所形成之圖案的崩塌抑制能力越容易劣化之傾向。

【0018】 相對於此，確認到本發明的組成物為藉由酸的作用而極性增大之樹脂，且相對於樹脂中的所有重複單元，後述通式 (B-1) 所表示之重複單

元包含 5~70 質量%，並且當包含具有氟原子及碘原子之樹脂時，所獲得之抗蝕劑膜靈敏度優異，又，藉由曝光及顯影而形成之圖案的 LER 及崩塌抑制性能優異。亦即，當本發明的組成物為上述結構時，能夠較佳地用於利用 EUV 光之微影中。

【0019】 以下，對本發明的組成物中所包含之成分進行詳細說明。此外，本發明的組成物係所謂的抗蝕劑組成物，可以為正型抗蝕劑組成物，亦可以為負型抗蝕劑組成物。又，可以為鹼顯影用抗蝕劑組成物，亦可以為有機溶劑顯影用抗蝕劑組成物。

本發明的組成物典型為化學增幅型抗蝕劑組成物。

【0020】 <樹脂>

(樹脂 (X))

本發明的組成物包含滿足下述條件〔1〕，並且藉由酸的作用而極性增大之樹脂（以下，亦稱為“樹脂 (X)”）。。

條件〔1〕：樹脂包含後述通式 (B-1) 所表示之重複單元，上述重複單元的含量相對於樹脂 (X) 中的所有重複單元為 5~70 質量%。

此外，如上所述，樹脂 (X) 為藉由酸的作用而極性增大之樹脂。故，在後述之本發明的圖案形成方法中，典型而言，作為顯影液而採用鹼顯影液之情況下，正型圖案形成得較佳，作為顯影液而採用有機系顯影液時，負形圖案形成得較佳。

此外，如後述那樣，樹脂 (X) 具有藉由酸的作用進行分解而極性增大之基團（以下，亦稱為“酸分解性基”）。為較佳。

【0021】 又，本發明的組成物適用於利用 EUV 光之微影時，樹脂 (X) 還進一步滿足下述條件〔2〕為較佳。

條件〔2〕：樹脂包含選自包括氟原子及碘原子之群組中的至少 1 種鹵

素原子（以下，亦稱為“特定鹵素原子”）。

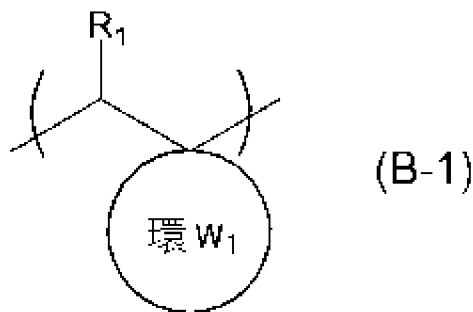
當樹脂（X）滿足上述條件〔2〕時，樹脂（X）中的特定鹵素原子的導入位置並沒有特別限制。

樹脂（X）中，特定鹵素原子的含量並沒有特別限定，相對於樹脂（X）總質量為 2 質量%以上為較佳，10 質量%以上為更佳，20 質量%以上為進一步較佳。此外，上限並沒有特別限定，例如為 70 質量%，50 質量%以下為較佳。

【0022】 以下，針對樹脂（X）中所包含之通式（B-1）所表示之重複單元及可以任意包含之其他之重複單元進行詳細說明。

《通式（B-1）所表示之重複單元》

【0023】 [化學式 1]



【0024】 通式（B-1）中， R_1 表示氫原子或有機基團。

【0025】 作為 R_1 所表示之有機基團，並沒有特別限制，例如，可以舉出在上述取代基群組 T 中所例示之基團，烷基、芳基、芳烷基或烯基為較佳。

【0026】 作為 R_1 所表示之烷基，並沒有特別限制，從所形成之圖案之 LE R 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，碳數 1~8 的烷基（可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任意種）為較佳，例如，可以舉出甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基及辛基等。其中，碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的烷基為更佳。此外， R_1 所表示之烷基可以具有取代基。作為上述取代基，並沒

有特別限制，例如，可以舉出上述取代基群組 T 中所例示之基團。

【0027】 作為 R_1 所表示之芳基，並沒有特別限制，從所形成之圖案的 LE R 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，碳數 6~10 的芳基為較佳。作為芳基，例如，可以舉出苯基、萘基及蒽基等，苯基為較佳。此外， R_1 所表示之芳基可以具有取代基。作為上述取代基，並沒有特別限制，例如，可以舉出上述取代基群組 T 中所例示之基團。

【0028】 作為 R_1 所表示之芳烷基，並沒有特別限制，例如，芳烷基中的烷基的碳數為 1~6 為較佳，碳數 1~3 為更佳。作為芳烷基，可以舉出苄基及苯乙基等。此外， R_1 所表示之芳烷基可以具有取代基。作為上述取代基，並沒有特別限制，例如，可以舉出上述取代基群組 T 中所例示之基團。

【0029】 作為 R_1 所表示之烯基，並沒有特別限制，從所形成之圖案的 LE R 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，碳數 2~8 的烯基(可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任意種)為較佳，碳數 2~4 的直鏈狀或支鏈狀的烯基為更佳。作為烯基，可以舉出乙烯基、烯丙基、丁烯基及環己烯基等。此外， R_1 所表示之烯基可以具有取代基。作為上述取代基，並沒有特別限制，例如，可以舉出上述取代基群組 T 中所例示之基團。

【0030】 從所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，作為 R_1 ，其中氫原子為較佳。

【0031】 通式 (B-1) 中，環 W_1 表示至少包含 1 個碳原子及 1 個氮原子，並且可以具有取代基之環。

上述之 1 個碳原子表示通式 (B-1) 中所明示之碳原子，並且與主鏈鏈結之位置的碳原子。

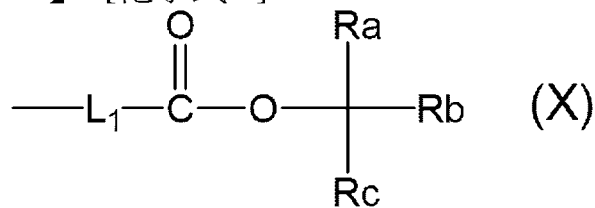
又，環 W_1 所包含之上述氮原子的形態並沒有特別限制，例如，可以舉出 -N= 及 -N (R_3) - 的形態，-N (R_3) - 的形態為較佳。

上述 R_3 表示氫原子或有機基團。作為 R_3 所表示之有機基團，並沒有特別限制，可以包含雜原子之烷基、芳烷基、或者烯基或芳基為較佳。

關於上述雜原子，例如，可以舉出氮原子、氧原子及硫原子，具體而言，可以舉出 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 或將該等組合之 2 價的連結基。

【0032】 從所形成之圖案之 LER 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，作為可以包含 R_3 所表示之雜原子之烷基為可以包含雜原子之碳數 1~12 的烷基（可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任意種）為較佳，例如，可以舉出甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基、辛基及下述通式 (X) 所表示之烷基等。

【0033】 [化學式 2]



【0034】 上述通式 (X) 中， L_1 表示碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基。 R_a 、 R_b 及 R_c 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）或環烷基（單環或多環）。其中，當 R_a 、 R_b 及 R_c 的全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時， R_a 、 R_b 及 R_c 中的至少 2 個為甲基為較佳。

R_a 、 R_b 及 R_c 中的 2 個可以鍵結而形成環烷基（單環或多環）。

此外，上述通式 (X) 中的碳數為 1~12 為較佳。

【0035】 可以包含 R_3 所表示之雜原子之烷基可以具有取代基。

作為上述取代基，並沒有特別限制，例如，可以舉出上述取代基群組 T 中所例示之基團。更具體而言，可以舉出鹵素原子（例如，氟原子、氯原子、溴原子及碘原子）及羧基等。其中，氟原子或碘原子為較佳。

【0036】 作為可以包含 R_3 所表示之雜原子之芳烷基，並沒有特別限制，例如，芳烷基中的烷基的碳數為 1~6 為較佳，碳數 1~3 為更佳。此外，上述芳烷基中的烷基可以包含雜原子。作為可以包含雜原子之芳烷基，可以舉出苜基及苜乙基等。

作為可以包含 R_3 所表示之雜原子之芳烷基，可以具有取代基。

作為上述取代基，並沒有特別限制，可以舉出與可以包含 R_3 所表示之雜原子之烷基所具有之取代基相同者。

【0037】 作為可以包含 R_3 所表示之雜原子之烯基，並沒有特別限制，從所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，可以包含雜原子之碳數 2~8 的烯基（可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任意種）為較佳，可以包含雜原子之碳數 2~4 的直鏈狀或支鏈狀的烯基為更佳。作為可以包含雜原子之烯基，可以舉出乙烯基、烯丙基、丁烯基及環己烯基等。

R_3 所表示之可以具有雜原子之烯基，可以具有取代基。

作為上述取代基，並沒有特別限制，可以舉出可以包含 R_3 所表示之雜原子之烷基所具有之取代基相同者。

【0038】 作為 R_3 所表示之芳基，與上述 R_1 所表示之芳基的含義相同，較佳態樣亦相同。

R_3 所表示之芳基可以具有取代基。

作為上述取代基，並沒有特別限制，例如，可以舉出上述取代基群組 T 中所例示之基團。更具體而言，可以舉出鹵素原子（例如，氟原子、氯原子、溴原子及碘原子）、被至少 1 個氟原子取代之烷基（被至少 1 個氟原子取代之烷基表示氫原子被至少 1 個氟原子取代之烷基。烷基的碳數為 1~10 為較佳，1~6 為更佳。此外，氟原子只要其取代有至少 1 個以上即可，但全氟烷基為較佳。）、羥基及氟化醇基（例如，六氟異丙醇基）等。

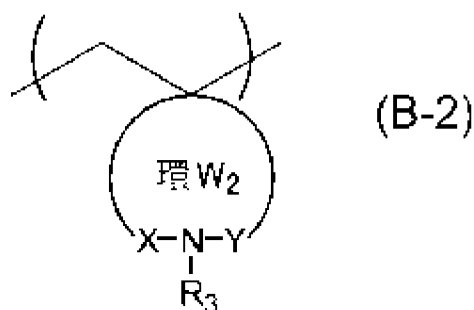
其中，氟原子、碘原子、被至少 1 個氟原子取代之烷基（較佳為碳數 1 ~6 的全氟烷基）或氟化醇基（例如，六氟異丙醇基）為較佳。

【0039】 從所形成之圖案之 LER 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，作為 R_3 所表示之有機基團為可以包含雜原子之烷基或芳基為較佳，從所形成之抗蝕劑膜的靈敏度更加優異之觀點考慮，具有包含氟原子或碘原子之取代基之芳基為更佳。

【0040】 環 W_1 的員環數並沒有特別限制，例如為 5~10，從所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，5 或 6 為較佳。

【0041】 從所形成之抗蝕劑膜的靈敏度更加優異，並且所形成之圖案之 LER 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，作為上述通式 (B-1) 所表示之重複單元，其中下述通式 (B-2) 所表示之重複單元為較佳。

【0042】 [化學式 3]



【0043】 通式 (B-2) 中，X 及 Y 分別獨立地表示選自包括 -CO-、-SO-、-SO₂- 及 -C(R₄)(R₅)- 的群組中的 2 價的連結基。

從所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，作為 X 及 Y 所表示之 2 價的連結基，SO-、-CO- 或 -C(R₄)(R₅)- 為較佳，-CO- 或 -C(R₄)(R₅)- 為較佳，-CO- 為更佳。

此外，X 及 Y 均不係 -C(R₄)(R₅)- 為較佳。換言之，當 X 及 Y 中的任一者為 -C(R₄)(R₅)- 時，另一者為 -C(R₄)(R₅)- 以外的 2 價的連結基

為較佳，-CO-為更佳。

【0044】 R_4 及 R_5 分別獨立地表示氫原子或有機基團。

作為 R_4 及 R_5 所表示之有機基團，可以舉出作為上述 R_1 所表示之有機基團而例示者及經基等。

又， R_4 與 R_5 可以相互鍵結而形成環。作為 R_4 與 R_5 相互鍵結而形成之環為環烷為較佳。作為環烷，可以為單環及多環中的任意種，其中，環戊烷及環己烷、降莖烷、四環癸烷、四環十二烷或金剛烷為較佳，環戊烷或環己烷為更佳。

【0045】 環 W_2 表示至少包含 1 個碳原子、1 個氮原子、上述 X 及上述 Y，並且可以具有取代基之環。

上述 1 個碳原子表示通式 (B-2) 中所明示之碳原子，並且與主鏈鍵結之位置的碳原子。

上述 1 個氮原子表示通式 (B-2) 中所明示之氮原子。

【0046】 環 W_2 的員環數並沒有特別限制，例如為 5~10，從所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，5 或 6 為較佳。

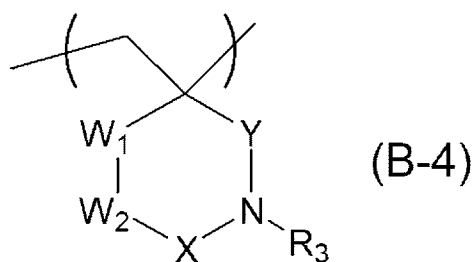
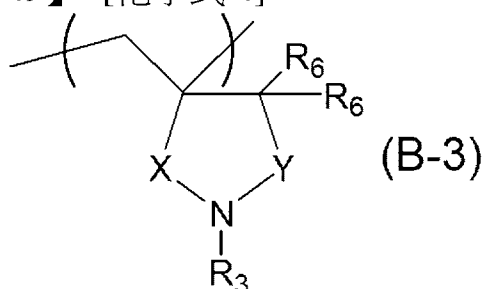
又，環 W_2 可以具有取代基，作為取代基，例如，可以舉出上述之取代基群組 T 中所例示之基團，鹵素原子（例如，氟原子、氯原子、溴原子及碘原子）或被至少 1 個氟原子取代之烷基（被至少 1 個氟原子取代之烷基表示氫原子被至少 1 個氟原子取代之烷基。烷基的碳數為 1~10 為較佳，1~6 為更佳。此外，氟原子只要其取代有至少 1 個以上即可，但全氟烷基為較佳。）為較佳。

【0047】 通式 (B-2) 中， R_3 表示氫原子或有機基團。

作為上述 R_3 所表示之有機基團，與通式 (B-1) 中的 R_3 的含義相同，較佳態樣亦相同。

【0048】 從所形成之抗蝕劑膜的靈敏度更加優異，並且所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制能力更加優異之觀點考慮，作為上述通式 (B-2) 所表示之重複單元，其中下述通式 (B-3) 所表示之重複單元或下述通式 (B-4) 所表示之重複單元為較佳。

【0049】 [化學式 4]

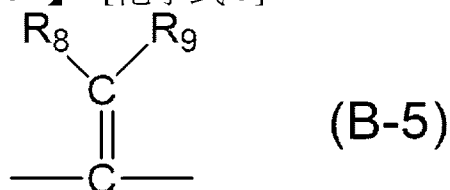


【0050】 通式 (B-3) 及通式 (B-4) 中，X、Y 及 R₃ 與通式 (B-2) 中的 X、Y 及 R₃ 的含義相同、較佳態樣亦相同。

通式 (B-3) 中，R₆ 分別獨立地表示氫原子或取代基。

通式 (B-4) 中，W₁ 及 W₂ 分別獨立地表示 -C(R₇)(R₁₀) - 或下述通式 (B-5) 所表示之基團。此外，R₇、R₈、R₉ 及 R₁₀ 分別獨立地表示氫原子或取代基。

【0051】 [化學式 5]



【0052】 作為通式 (B-3) 及通式 (B-4) 中，R₆、R₇、R₈、R₉ 及 R₁₀ 所表示之取代基，並沒有特別限制，例如，可以舉出上述取代基群組 T 中所例示之基團，鹵素原子（例如，氟原子、氯原子、溴原子及碘原子）或被至少 1 個氟原子取代之烷基（被至少 1 個氟原子取代之烷基表示氫原子被至少 1 個氟原子取代之烷基。烷基的碳數為 1~10 為較佳，1~6 為更佳。此外，氟原子只要其取代有至少 1 個以上即可，但全氟烷基為較佳。）為較佳。

作為樹脂 (X) 的具體態樣，例如，可以舉出下述態樣 (W1) 及下述態樣 (W2) 等。

態樣 (W1)：樹脂 (X) 包含後述之重複單元 Y1、含內酯結構之重複單元 (例如，後述之重複單元 Y2) 及通式 (B-1) 所表示之重複單元。

態樣 (W2)：樹脂 (X) 實質上不包含含內酯結構之重複單元 (例如，後述之重複單元 Y2)，並且，包含後述之重複單元 Y1 及通式 (B-1) 所表示之重複單元。

此外，在此所述之“實質上”表示含內酯結構之重複單元的含量相對於樹脂 (X) 中的所有重複單元為 2 質量%以下 (較佳為 1 質量%以下，更佳為 0 質量%)。

尤其，在態樣 (W2) 的情況下，從所形成之圖案的 LER 更加優異之觀點考慮，上述通式 (B-1) 所表示之重複單元的含量相對於樹脂 (X) 中的所有重複單元為 30 質量%以下為較佳。此外，下限為 5 質量%以上。

又，作為態樣 (W2)，其中，樹脂 (X) 實質上不包含含內酯結構之重複單元 (例如，後述之重複單元 Y2)，並且包含後述之重複單元 Y1、後述之重複單元 Y3 或後述之重複單元 Y4 及通式 (B-1) 所表示之重複單元之態樣為較佳。

進而，樹脂 (X) 為態樣 (W2) 的情況下，通式 (B-1) 所表示之重複單元為上述通式 (B-2) 所表示之重複單元，並且， R_3 為可以被鹵素原子取代之烷基，或者 R_3 表示將鹵素原子 (例如，氟原子、氯原子、溴原子及碘原子) 或被至少 1 個氟原子取代之烷基 (被至少 1 個氟原子取代之烷基表示氫原子被至少 1 個氟原子取代之烷基。烷基的碳數為 1~10 為較佳，1~6 為更佳。此外，氟原子只要其取代有至少 1 個以上即可，但全氟烷基為較佳。) 作為取代基而具有之芳基為較佳。

【0057】 以下，對樹脂 (X) 能夠包含之其他重複單元進行詳細說明。

【0058】 具有酸分解性基之重複單元

樹脂 (X) 包含具有酸分解性基之重複單元 (以下，亦稱為“重複單元 Y 1”) 為較佳。

作為酸分解性基，具有極性基被藉由酸的作用進行分解而脫離之基團 (脫離基) 保護之結構為較佳。

作為極性基，可以舉出羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基及三(烷基磺醯基)亞甲基等酸性基 (在 2.38 質量%的四甲基氫氧化銨水溶液中解離之基團) 以及醇性羥基等。

【0059】 此外，醇性羥基係指，鍵結於烴基之羥基，並且除了在芳香環上直接鍵結之羥基 (酚性羥基) 以外的羥基，作為羥基， α 位被氟原子等拉電子基團取代之脂肪族醇 (例如，六氟異丙醇基等) 除外。作為醇性羥基， pK_a (酸解離常數) 為 12 以上且 20 以下的羥基為較佳。

【0060】 作為較佳的極性基，可以舉出羧基、酚性羥基、氟化醇基 (較佳為六氟異丙醇基) 及磺酸基。

【0061】 作為酸分解性基之較佳基團係該等基團的氫原子經藉由酸的作用而脫離之基團 (脫離基) 取代之基團。

作為藉由酸的作用而脫離之基團 (脫離基)，例如，可以舉出 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 及 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

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

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

【0062】 作為 $R_{36}\sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 所表示之烷基，碳數 1~8 的烷基為較佳，例如，可以舉出甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基及辛基等。

作為 $R_{36}\sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 所表示之環烷基，可以為單環，亦可以為多環。作為單環的環烷基，碳數 3~8 的環烷基為較佳，例如，可以舉出環丙基、環丁基、環戊基、環己基及環辛基等。作為多環的環烷基，碳數 6~20 的環烷基為較佳，例如，可以舉出金剛烷基、降莖基、異莖基、莖基、二環戊基、 α -蒎烯基 (α -pinenyl group)、三環癸烷基、四環十二烷基 (tetracyclododecyl group) 及雄甾烷基 (androstan-1-yl group) 等。此外，環烷基中的至少 1 個碳原子可以被氧原子等雜原子取代。

作為 $R_{36}\sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 所表示之芳基，碳數 6~10 的芳基為較佳，例如，可以舉出苯基、萘基及蒽基等。

$R_{36}\sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 所表示之芳烷基為碳數 7~12 的芳烷基為較佳，例如，可舉出苄基、苯乙基及萘基甲基等。

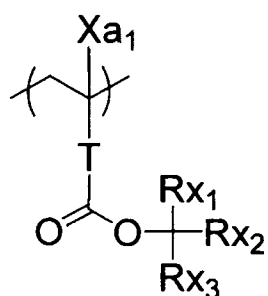
$R_{36}\sim R_{39}$ 、 R_{01} 及 R_{02} 所表示之烯基為碳數 2~8 的烯基為較佳，例如，可以舉出乙烯基、烯丙基、丁烯基及環己烯基等。

作為 R_{36} 與 R_{37} 相互鍵結而形成之環，環烷基（單環或多環）為較佳。作為環烷基，環戊基、及環己基等單環的環烷基、或降莖基、四環癸烷基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基為較佳。

【0063】 作為酸分解性基，枯基酯基、烯醇酯基、縮醛酯基或三級烷基酯基等為較佳，縮醛酯基或三級烷基酯基為更佳。

【0064】 作為重複單元 Y1，下述通式 (AI) 所表示之重複單元為較佳。

【0065】 [化學式 7]



(A I)

【0066】 通式 (AI) 中，

Xa_1 表示氫原子、鹵素原子或可以具有取代基之烷基。

T 表示單鍵或 2 價的連結基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）或環烷基（單環或多環）。其中，當 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時， $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的至少 2 個為甲基為較佳。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 中的 2 個可以鍵結而形成環烷基（單環或多環）。

【0067】 作為 Xa_1 所表示之可以具有取代基之烷基，例如，可以舉出甲基及 $-CH_2-R_{11}$ 所表示之基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或 1 價的有機基團，例如，可以舉出碳數 5 以下的烷基及碳數 5 以下的醯基，碳數 3 以下的烷基為較佳，甲基為更佳。

作為 Xa_1 所表示之鹵素原子，可以舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，氟原子或碘原子為較佳。

作為 Xa_1 ，氫原子、氟原子、碘原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基為較佳。

【0068】 作為 T 所表示之 2 價的連結基，可以舉出伸烷基、伸芳基、 $-COO-Rt$ -基及 $-O-Rt$ -基等。式中， Rt 表示伸烷基或伸環烷基。

T 為單鍵或 $-COO-Rt$ -基為較佳。當 T 表示 $-COO-Rt$ -基時， Rt 為碳數 1

~5 的伸烷基為較佳， $-\text{CH}_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基或 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基為更佳。

【0069】 作為 $\text{R}_{\text{X}1} \sim \text{R}_{\text{X}3}$ 所表示之烷基，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 的烷基為較佳。

作為 $\text{R}_{\text{X}1} \sim \text{R}_{\text{X}3}$ 所表示之環烷基，環戊基及環己基等單環的環烷基、或降莖基、四環癸烷基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基為較佳。

作為 $\text{R}_{\text{X}1} \sim \text{R}_{\text{X}3}$ 中的 2 個鍵結而形成之環烷基，環戊基及環己基等單環的環烷基為較佳，除此之外，降莖基、四環癸烷基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基為較佳。其中，碳數 5~6 的單環的環烷基為較佳。

藉由 $\text{R}_{\text{X}1} \sim \text{R}_{\text{X}3}$ 中的 2 個鍵結而形成之環烷基中，例如，構成環之亞甲基中的 1 個可以被氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子之基團取代。

【0070】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可以舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基及烷氧羰基（碳數 2~6）等。取代基中的碳數為 8 以下為較佳。

【0071】 以下，舉出重複單元 Y1 的具體例，但本發明並不限定於該等具體例。

具體例中， R_x 表示氫原子、氟原子、碘原子、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH 。 R_{Xa} 及 R_{Xb} 分別獨立地表示碳數 1~4 的烷基。 Z 表示包含極性基之取代基，當存在複數個時，可以分別相同，亦可以不同。 p 表示 0 或正的整數。作為包含由 Z 所表示之極性基之取代基，例如，可以舉出具有羥基、氰基、胺基、烷基醯胺基或磺醯胺基之、直鏈狀或支鏈狀的烷基或脂環基，具有羥基之烷基為較佳。作為支鏈狀烷基，異丙基為較佳。

【0072】 [化學式 8]



【0073】 當樹脂 (X) 包含重複單元 Y1 時，重複單元 Y1 的含量相對於樹脂 (X) 中的所有重複單元為 5~80 質量%為較佳，5~70 質量%為更佳，10~60 質量%為進一步較佳。

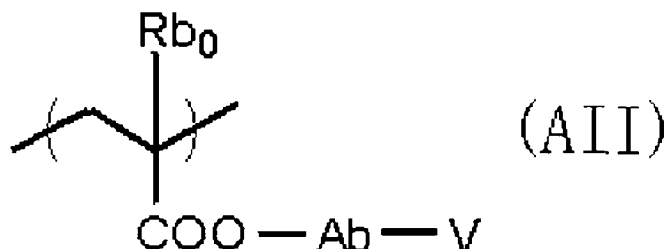
【0074】 具有內酯結構之其他重複單元

樹脂 (X) 可以包含具有內酯結構之其他重複單元 (以下，亦稱為“重複

單元 Y2”)。

作為重複單元 Y2，例如，可以舉出下述通式(AII)所表示之重複單元。

【0075】 [化學式 9]



【0076】 通式(AII)中，Rb₀表示氫原子、鹵素原子或碳數1~4的烷基。

Rb₀的烷基可以具有取代基，作為取代基，例如，可以舉出羥基及鹵素原子（氟原子、氯原子、溴原子及碘原子）等。其中，Rb₀為氫原子或甲基為較佳。

【0077】 通式(AII)中，Ab表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環烴結構之2價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將該等組合之2價的基團。其中，單鍵或-Ab₁-COO-所表示之連結基為較佳。Ab₁為直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、或單環或多環的伸環烷基，亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降莖基為較佳。

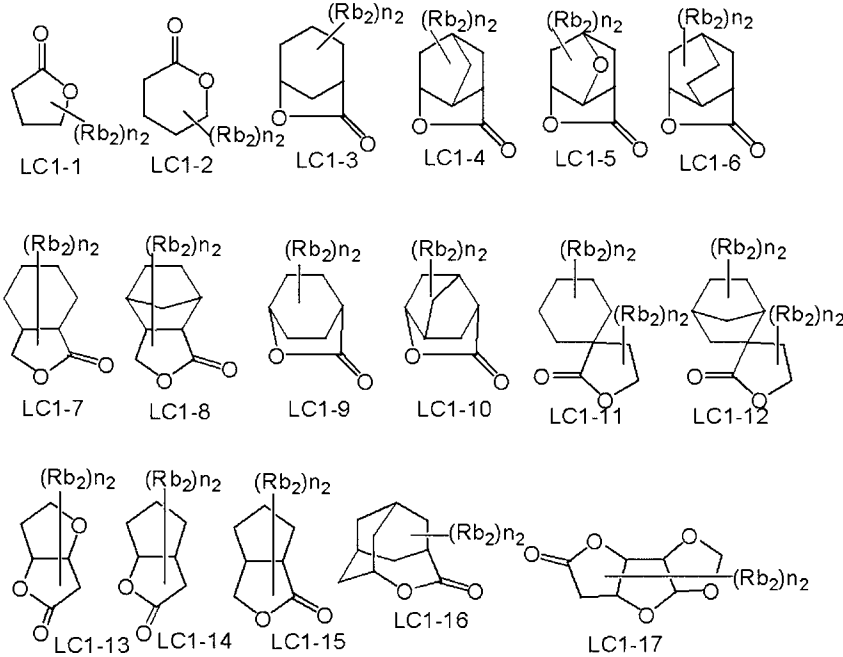
【0078】 通式(AII)中，V表示包含內酯結構之基團。

作為包含內酯結構之基團，只要包含內酯結構，則並沒有特別限制。

作為內酯結構，5~7員環內酯結構為較佳，其他環結構以形成雙環結構或螺環結構之形式與5~7員環內酯結構稠合成環者為更佳。

作為內酯結構，下述通式(LC1-1)~(LC1-17)所表示之內酯結構為較佳，其中，通式(LC1-1)、通式(LC1-4)、通式(LC1-5)、通式(LC1-6)、通式(LC1-13)或通式(LC1-14)所表示之基團為更佳。內酯結構藉由去除任意1個氫原子而誘導成包含內酯結構之基團。

【0079】 [化學式 10]



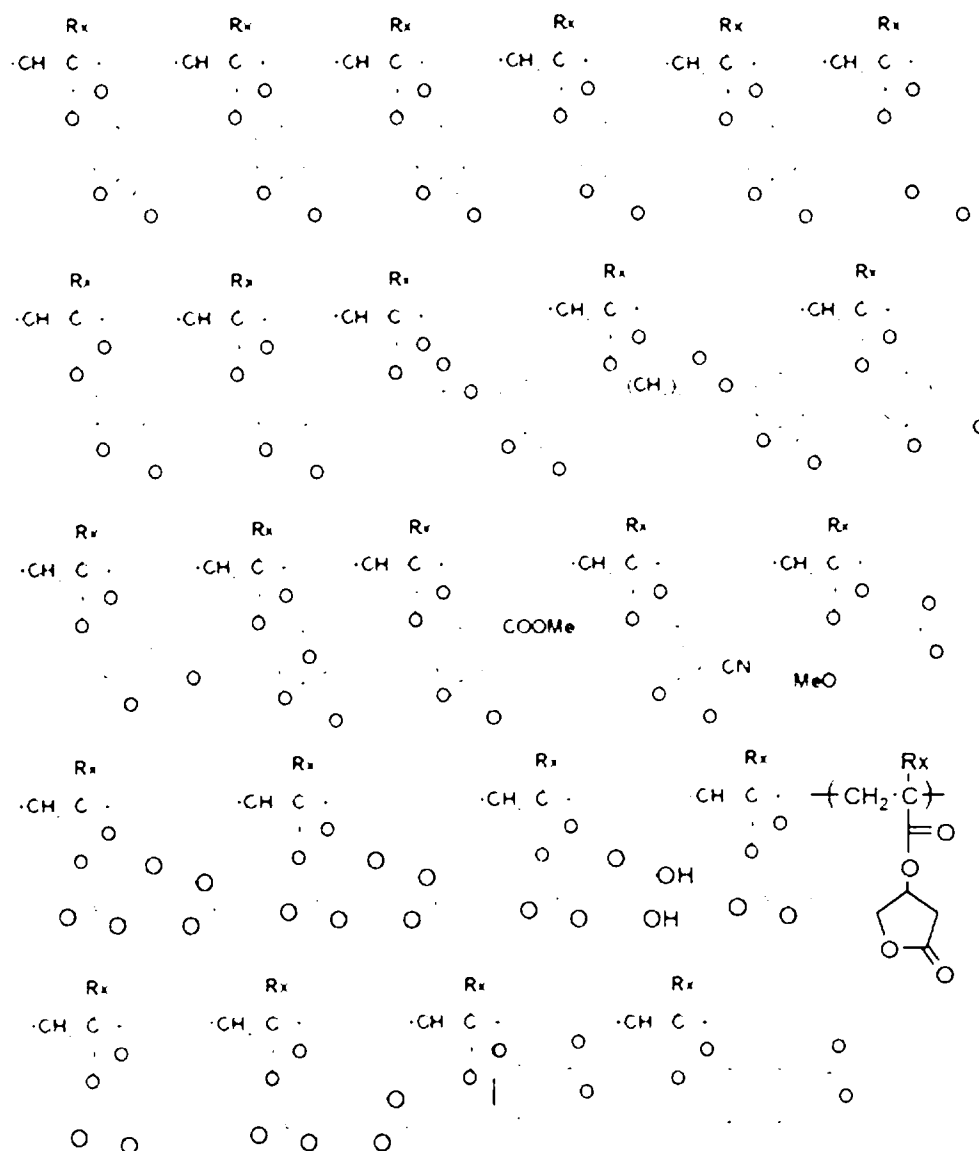
【0080】 內酯結構部分可以具有取代基 (Rb_2)。作為取代基 (Rb_2)，可以舉出碳數 1~8 的烷基、碳數 4~7 的環烷基、碳數 1~8 的烷氧基、碳數 2~8 的烷氧羰基、羧基、鹵素原子、羥基及氰基等，碳數 1~4 的烷基或氰基為較佳，氰基為更佳。 n_2 表示 0~4 的整數。 n_2 為 2 以上時，存在複數個取代基 (Rb_2) 可以相同，亦可以不同。又，存在複數個取代基 (Rb_2) 可以彼此鍵結而形成環。

【0081】 重複單元 Y2 通常存在光學異構物，可以使用任意的光學異構物。又，可以單獨使用 1 種光學異構物，亦可以混合使用複數個光學異構物。當主要使用 1 種光學異構物時，其光學純度（對映體過量 (enantiomeric excess, ee)）為 90 以上為較佳，95 以上為更佳。

【0082】 以下，舉出重複單元 Y2 的具體例，但本發明並不限定於該等具體例。又，以下的具體例還可以具有取代基（例如，可以舉出上述之取代基 (Rb_2)）。

【0083】 [化學式 11]

(式中，Rx為H、CH₃、CH₂OH或CF₃)



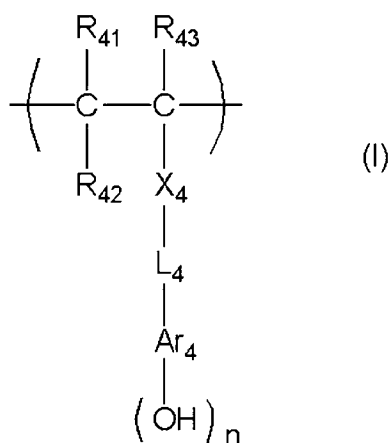
【0084】 當樹脂 (X) 包含重複單元 Y2 時，重複單元 Y2 的含量相對於樹脂 (X) 中的所有重複單元為 5~60 質量%為較佳，10~60 質量%為更佳，10~40 質量%為進一步較佳。

【0085】 具有酚性羥基之重複單元

樹脂 (X) 可以包含具有酚性羥基之重複單元 (以下，亦稱為“重複單元 Y3”)。

作為重複單元 Y3，例如，可以舉出下述通式 (I) 所表示之重複單元。

【0086】 [化學式 12]



【0087】 式 (I) 中，

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

X_4 表示單鍵、-COO-或-CONR₆₄-， R_{64} 表示氫原子或烷基。

L_4 表示單鍵或 2 價的連結基。

Ar_4 表示 (n+1) 價的芳香族基，當與 R_{42} 鍵結而形成環時，表示 (n+2) 價的芳香族基。

n 表示 1~5 的整數。

為了使通式 (I) 所表示之重複單元高極性化，n 為 2 以上的整數、或 X_4 為 -COO-或-CONR₆₄-亦較佳。

【0088】 作為通式 (I) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 所表示之烷基，可以具有取代基之、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基為較佳，碳數 8 以下的烷基為更佳，碳數 3 以下的烷基為進一步較佳。

【0089】 作為通式 (I) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 所表示之環烷基，可以為單環，亦可以為多環。可以具有取代基之、環丙基、環戊基及環己基等碳數 3~8 個且為單環的環烷基為較佳。

作為通式 (I) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 所表示之鹵素原子，可以舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等，氟原子為較佳。

作為通式 (I) 中的 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 所表示之烷氧羰基中所包含之烷基，與上述 R_{41} 、 R_{42} 及 R_{43} 中的烷基相同者為較佳。

【0090】 作為上述各基團中的較佳的取代基，例如，可以舉出烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧羰基、氰基及硝基等，取代基的碳數為 8 以下為較佳。

【0091】 Ar_4 表示 $(n+1)$ 價的芳香族基。當 n 為 1 時之 2 價的芳香族烴基可以具有取代基，例如，伸苯基、甲伸苯基、伸萘基及伸蔥基等碳數 6~18 的伸芳基、或、例如噻吩、呋喃、吡咯、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡咯、三吡、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻二唑及噻唑等包含雜環之芳香族烴基為較佳。

【0092】 作為 n 為 2 以上的整數時之 $(n+1)$ 價的芳香族基的具體例，能夠適當地舉出從 2 價的芳香族基的上述具體例中去除 $(n-1)$ 個任意的氫原子而成之基團。

$(n+1)$ 價的芳香族基還可以具有取代基。

作為上述 $(n+1)$ 價的芳香族基中的較佳的取代基，例如，可以舉出鹵素原子，氟原子或碘原子為較佳。

【0093】 作為由 X_4 所表示之 $-CONR_{64}-$ (R_{64} 表示氫原子或烷基) 中的 R_{64} 的烷基，可以具有取代基、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基為較佳，碳數 8 以下的烷基為更佳。

作為 X_4 ，單鍵、 $-COO-$ 或 $-CONH-$ 為較佳，單鍵或 $-COO-$ 為更佳，單鍵

為進一步較佳。

【0094】 作為 L_4 的 2 價的連結基，伸烷基為較佳，作為伸烷基，可以具有取代基之、亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基及伸辛基等的碳數 1~8 的伸烷基為較佳。

作為 L_4 ，其中，單鍵為較佳。

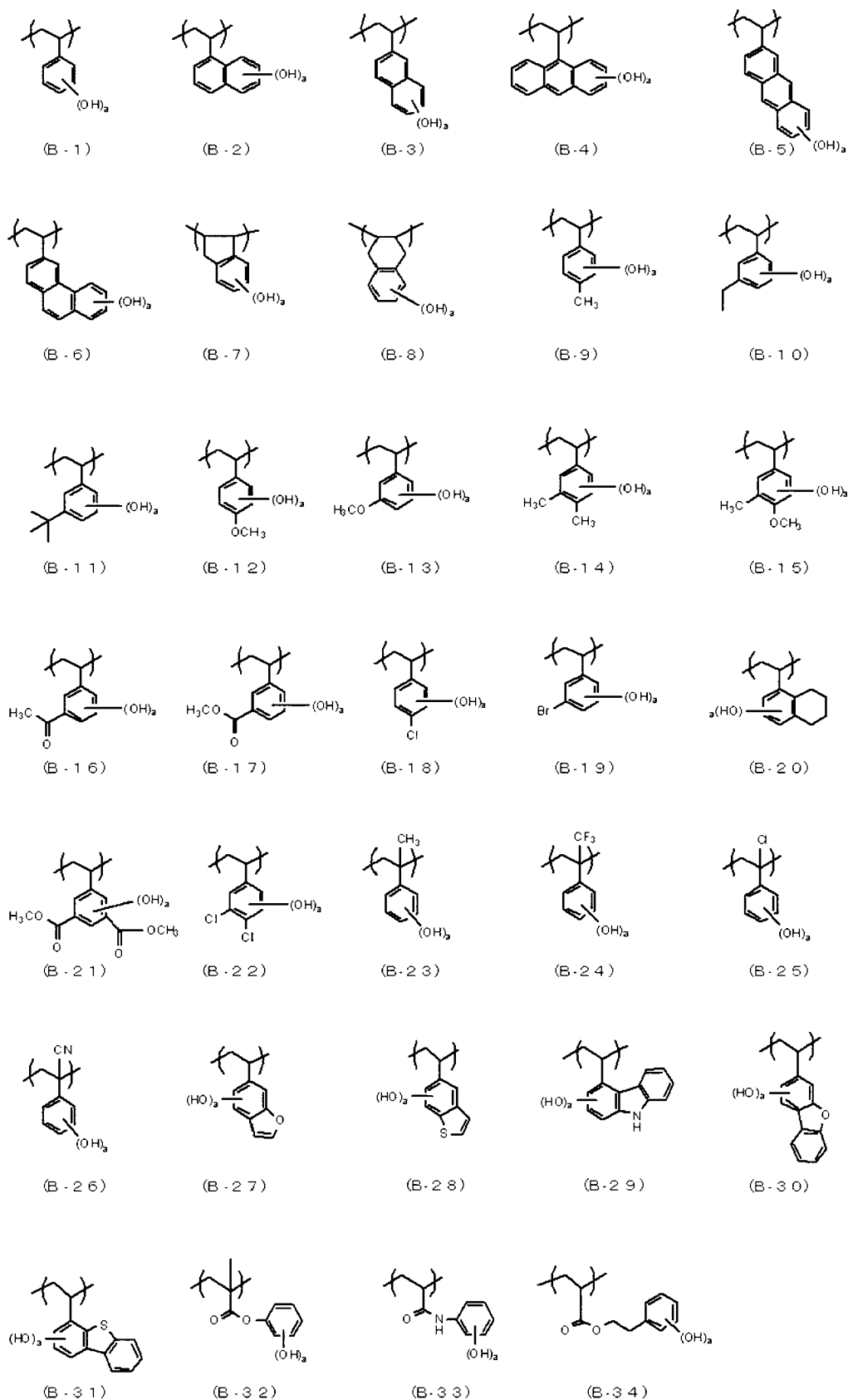
【0095】 作為 Ar_4 ，可以具有取代基之碳數 6~18 的芳香族烴基為較佳，苯環基、萘環基或伸聯苯(biphenylene)環基為更佳，苯環基為進一步較佳。

n 為 1 或 2 為較佳。

【0096】 關於通式 (I) 所表示之重複單元，其中，源自羥基苯乙烯或羥基苯乙烯衍生物之重複單元為較佳。亦即， Ar_4 表示苯環基、 X_4 及 L_4 表示單鍵為較佳。

【0097】 以下，舉出重複單元 Y_3 的具體例，但本發明並不限定於該等具體例。式中， a 表示 1 或 2。

【0098】 [化學式 13]



【0099】 當樹脂 (X) 包含重複單元 Y3 時，重複單元 Y3 的含量相對於樹脂 (X) 中的所有重複單元為 5~60 質量%為較佳，10~50 質量%為更佳。

【0100】 ·具有酚性羥基以外的酸基之重複單元

樹脂 (X) 可以包含具有酸基之其他重複單元 (以下, 亦稱為: 重複單元 Y4”。)。重複單元 Y4 不相當於通式 (B-1) 所表示之重複單元、重複單元 Y1、重複單元 Y2 及重複單元 Y3。

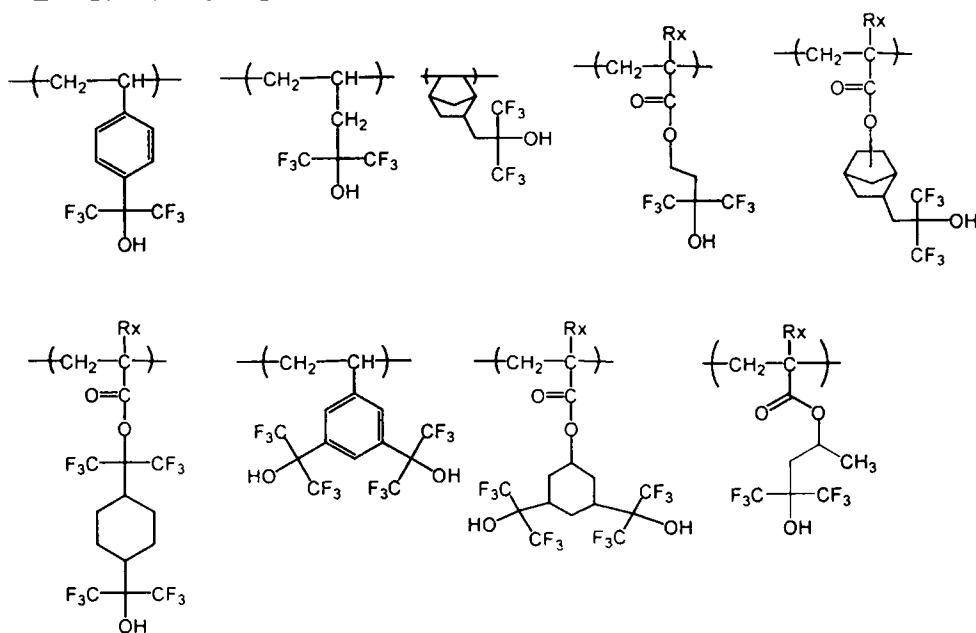
作為重複單元 Y4 所包含之酸基, 可以舉出羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基及三(烷基磺醯基)亞甲基等。

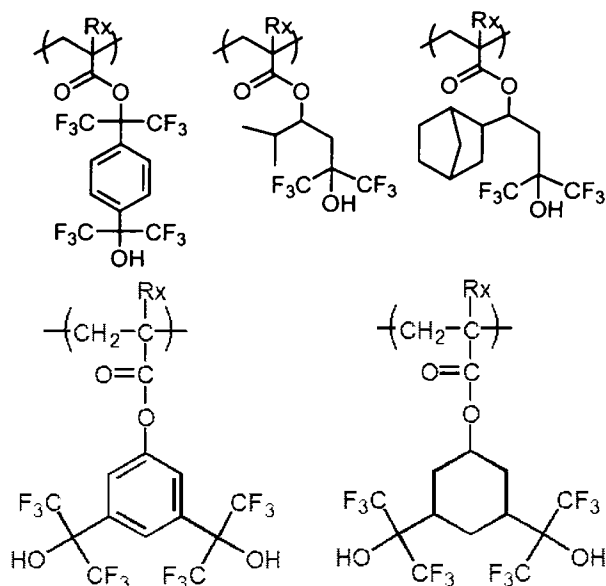
作為酸基, 氟化醇基 (六氟異丙醇為較佳。)、磺醯亞胺基、或雙(烷基羰基)亞甲基為較佳。

【0101】 重複單元 Y4 的骨架並沒有特別限制, (甲基)丙烯酸酯系重複單元或苯乙烯系重複單元為較佳。

【0102】 以下, 舉出重複單元 Y4 的具體例, 但本發明並不限定於該等具體例。式中, Rx 表示氫原子、CH₃、CF₃ 或 CH₂OH。

【0103】 [化學式 14]





【0104】 樹脂 (X) 包含重複單元 Y4 時，重複單元 Y4 的含量相對於樹脂 (X) 中的所有重複單元為 5~60 質量%為較佳，10~60 質量%為更佳。

【0105】 樹脂 (X) 除了上述之重複單元 Y1~Y4 以外，亦可以具有其他重複單元。

【0106】 本發明的組成物為 ArF 曝光用時，從 ArF 光的透射性的觀點考慮，樹脂 (X) 實質上不具有芳香族基為較佳。更具體而言，具有芳香族基之重複單元相對於樹脂 (X) 中的所有重複單元為 5 莫耳%以下為較佳，3 莫耳%以下為更佳，理想為 0 莫耳%，亦即不包含具有芳香族基之重複單元為進一步較佳。又，樹脂 (X) 具有單環或多環的脂環烴結構為較佳。

【0107】 樹脂 (X) 能夠按照常規方法 (例如，自由基聚合) 來合成。

【0108】 樹脂 (X) 的重量平均分子量為 3,500~25,000 為較佳，4,000~10,000 為更佳，4,000~8,000 為進一步較佳。分散度 (Mw/Mn) 通常為 1.0~3.0，1.0~2.6 為較佳，1.0~2.0 為更佳，1.1~2.0 為進一步較佳。

【0109】 樹脂 (X) 可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

本發明的組成物中，樹脂 (X) 的含量 (存在複數種時為其合計) 相對於組成物的總固體成分，一般為 20.0 質量%以上的情況較多，40.0 質量%以

上為較佳，50.0 質量%以上為更佳，60.0 質量%以上為進一步較佳。上限並沒有特別限制，99.9 質量%以下為較佳，99.5 質量%以下為更佳，99.0 質量%以下為進一步較佳。

【0110】 <藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之化合物>

本發明的組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之化合物（以下，亦稱為“光酸產生劑”）。

光酸產生劑可以為低分子化合物的形態，亦可以為摻入於聚合物的一部分中之形態。又，亦可以併用低分子化合物的形態和摻入聚合物的一部分中之形態。

當光酸產生劑為低分子化合物的形態時，其分子量為 3000 以下為較佳，2000 以下為更佳，1000 以下為進一步較佳。

當光酸產生劑為摻入於聚合物的一部分中之形態時，可以摻入於樹脂（X）的一部分中，亦可以摻入於與樹脂（X）不同之樹脂中。

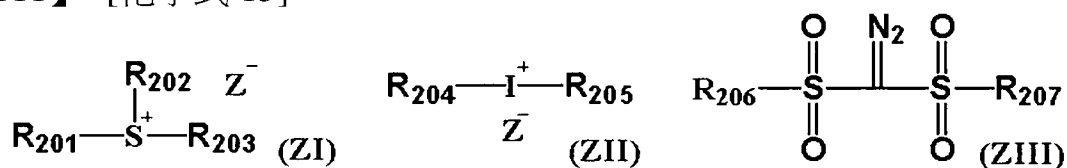
其中，光酸產生劑為低分子化合物的形態為較佳。

作為光酸產生劑，只要係公知者，則並沒有特別限制，藉由光化射線或放射線（較佳為電子束或極紫外線）的照射而產生有機酸之化合物為較佳。

作為上述有機酸，例如，磺酸、雙（烷基磺醯基）醯亞胺及三（烷基磺醯基）甲基化物的至少任一種為較佳。

作為光酸產生劑，下述通式（ZI）、下述通式（ZII）或下述通式（ZIII）所表示之化合物為較佳。

【0111】 [化學式 15]



【0112】 在上述通式（ZI）中，

R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 分別獨立地表示有機基團。

R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 所表示之有機基團的碳數一般為 1~30，1~20 為較佳。

又， R_{201} ~ R_{203} 中的 2 個可以鍵結而形成環結構，環內可以包含氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基。作為 R_{201} ~ R_{203} 中的 2 個鍵結而形成之基團，可以舉出伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基等）。

Z 表示非親核性陰離子（引起親核反應之能力顯著低之陰離子）。

【0113】 作為 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的有機基團，可以舉出芳基、烷基及環烷基等。

在 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 中，至少 1 個為芳基為較佳，3 個全部為芳基為更佳。作為芳基，除了苯基及萘基等以外，亦可以為吡啶殘基及吡咯殘基等雜芳基。

作為 R_{201} ~ R_{203} 的烷基，碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基為較佳，甲基、乙基、正丙基、異丙基或正丁基為更佳。

作為 R_{201} ~ R_{203} 的環烷基，碳數 3~10 的環烷基為較佳，環丙基、環丁基、環戊基、環己基或環庚基為更佳。

作為該等基團可以具有之取代基，可以舉出硝基、氟原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、烷基（較佳為碳數 1~15）、被氟原子取代之氟烷基（較佳為碳數 1~15，全氟烷基為較佳）、（環烷基（較佳為碳數 3~15）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧羰基（較佳為碳數 2~7）、醯基（較佳為碳數 2~12）及烷氧羰基氧基（較佳為碳數 2~7）等。

【0114】 作為非親核性陰離子，例如，可以舉出磺酸陰離子（脂肪族磺酸陰離子、芳香族磺酸陰離子及樟腦磺酸陰離子等）、羧酸陰離子（脂肪族羧

酸陰離子、芳香族羧酸陰離子及芳烷基羧酸陰離子等)、磺醯基醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子等。

【0115】 脂肪族磺酸陰離子及脂肪族羧酸陰離子中的脂族部位可以為烷基，亦可以為環烷基，碳數 1~30 的直鏈狀或支鏈狀的烷基或碳數 3~30 的環烷基為較佳。

【0116】 作為芳香族磺酸陰離子及芳香族羧酸陰離子中的芳基，碳數 6~14 的芳基為較佳，例如，可以舉出苯基、甲苯基及萘基。

【0117】 在上述中舉出之烷基、環烷基及芳基可以具有取代基。作為取代基，並沒有特別限制，具體而言，可以舉出硝基、氟原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基(較佳為碳數 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)、烷氧羰基(較佳為碳數 2~7)、醯基(較佳為碳數 2~12)、烷氧羰基氧基(較佳為碳數 2~7)、烷硫基(較佳為碳數 1~15)、烷基磺醯基(較佳為碳數 1~15)、烷基亞胺基磺醯基(較佳為碳數 1~15)及芳氧基磺醯基(較佳為碳數 6~20)等。

【0118】 作為芳烷基羧酸陰離子中的芳烷基，碳數 7~14 的芳烷基為較佳，例如，可以舉出苜基、苜乙基、萘基甲基、萘基乙基及萘基丁基。

【0119】 作為磺醯基醯亞胺陰離子，例如，可以舉出糖精(saccharin)陰離子。

【0120】 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，碳數 1~5 的烷基為較佳。作為該等烷基的取代基，可以舉出鹵素原子、被鹵素原子取代之烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基及環烷基芳氧基磺醯基，氟原子或被氟原子取代之烷基為較佳。

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

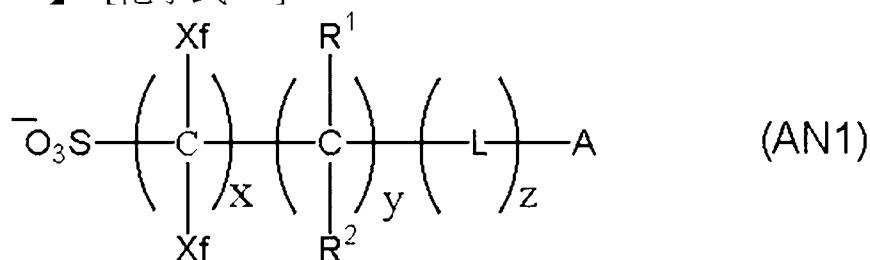
【0121】 作為其他非親核性陰離子，例如，可以舉出氟化磷(例如， PF_6^-)、氟化硼(例如， BF_4^-)及氟化銻(例如， SbF_6^-)。

【0122】 作為非親核性陰離子，磺酸的至少 α 位被氟原子取代之脂肪族磺酸陰離子、被氟原子或具有氟原子之基團取代之芳香族磺酸陰離子、烷基被氟原子取代之雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、或烷基被氟原子取代之三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子為較佳。其中，全氟脂肪族磺酸陰離子(較佳為碳數 4~8)、或具有氟原子之苯磺酸陰離子為更佳，九氟丁磺酸陰離子、全氟辛磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子或 3,5-雙(三氟甲基)苯磺酸陰離子為進一步較佳。

【0123】 從酸強度觀點考慮，為了提高靈敏度，產生酸的 pKa 為 -1 以下為較佳。

【0124】 又，作為非親核性陰離子，以下通式 (AN1) 所表示之陰離子亦較佳。

【0125】 [化學式 16]



【0126】 式中，

Xf 分別獨立地表示氟原子或被至少 1 個氟原子取代之烷基。

R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，存在複數個時之 R^1 及 R^2 可以分別相同，亦可以不同。

L 表示 2 價的連結基，存在複數個時之 L 可以相同，亦可以不同。

A 表示環狀的有機基團。

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

【0127】 關於通式 (AN1)，進行進一步詳細的說明。

Xf 的被氟原子取代之烷基中的烷基的碳數為 1~10 為較佳，1~4 為更佳。又，Xf 的被氟原子取代之烷基為全氟烷基為較佳。

作為 Xf，氟原子或碳數 1~4 的全氟烷基為較佳。作為 Xf 的具體例，可以舉出氟原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、及 CH₂CH₂C₄F₉ 等，其中，氟原子或 CF₃ 為較佳。尤其，雙方的 Xf 為氟原子為較佳。

【0128】 R¹ 及 R² 的烷基可以具有取代基（較佳為氟原子），取代基中的碳數為 1~4 為較佳。作為取代基，碳數 1~4 的全氟烷基為較佳。作為 R¹ 及 R² 的具有取代基之烷基的具體例，可以舉出 CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉ 及 CH₂CH₂C₄F₉ 等，其中，CF₃ 為較佳。

作為 R¹ 及 R²，氟原子或 CF₃ 為較佳。

【0129】 x 為 1~10 為較佳，1~5 為更佳。

y 為 0~4 為較佳，0 為更佳。

z 為 0~5 為較佳，0~3 為更佳。

作為 L 的 2 價的連結基，並沒有特別限制，可以舉出-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、伸烷基、伸環烷基、伸烯基及該等複數個連結之連結基等，總碳數 12 以下的連結基為較佳。其中，-COO-、-OCO-、-CO-或-O-為較佳，-COO-或-OCO-為更佳。

【0130】 作為 A 的環狀的有機基團，只要為具有環狀結構者，則並沒有特別限制，可以舉出脂環基、芳香環基及雜環基（不僅包含具有芳香族性者，

亦包含不具有芳香族性者)等。

作為脂環基，可以為單環，亦可以為多環，環戊基、環己基及環辛基等單環的環烷基為較佳，除此之外，降莖基、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為較佳。其中，從能夠抑制曝光後加熱步驟中的膜中擴散性，並且提高 MEEF (Mask Error Enhancement Factor: 遮罩錯誤增強因子) 之觀點考慮，降莖基、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 以上的龐大結構之脂環基為較佳。

作為芳香環基，可以舉出苯環、萘環、菲環及蔥環等。

作為雜環基，可以舉出源自呋喃環、噻吩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環及吡啶環等者。其中，源自呋喃環、噻吩環或吡啶環者為較佳。

【0131】 又，作為環狀的有機基團，以可以舉出內酯結構，作為具體例，可以舉出前述通式 (LC1-1) ~ (LC1-17) 所表示之內酯結構。

【0132】 上述環狀的有機基團可以具有取代基。作為上述取代基，可以舉出烷基(可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任意種，碳數 1~12 為較佳。)、環烷基(可以為單環及多環中的任意種，多環的情況下，可以為螺環。碳數為 3~20 為較佳。)、芳基(碳數 6~14 為較佳。)、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基及磺酸酯基等。此外，構成環狀的有機基團之碳(有助於形成環之碳)可以為羰基碳。

【0133】 通式 (ZII)、及通式 (ZIII) 中，

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

【0134】 作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基、烷基及環烷基，與在前述之作為通式 (ZI) 中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基及環烷基而說明之基團相同。

作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有之取代基，與上述化合

物 (ZI) 中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有之取代基相同，較佳態樣亦相同。

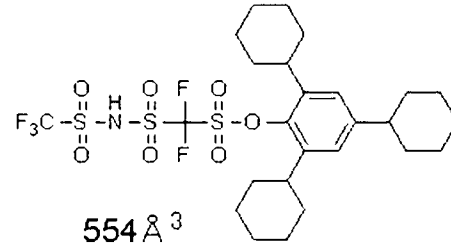
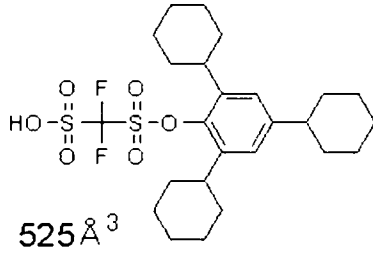
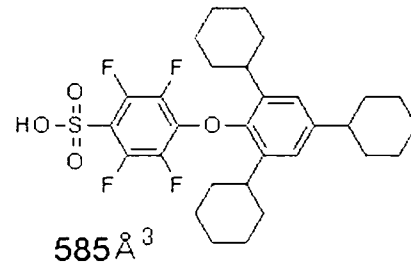
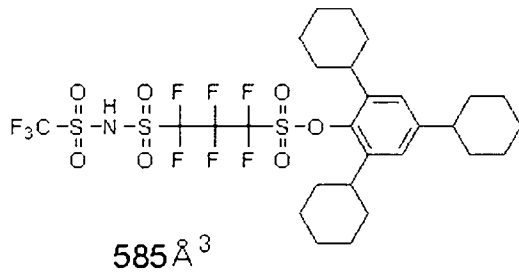
【0135】 Z 表示非親核性陰離子，與通式 (ZI) 中的 Z 的非親核性陰離子的含義相同，較佳態樣亦相同。

【0136】 又，作為光酸產生劑，從抑制向藉由曝光產生之酸的非曝光部擴散並更加優化解析性之觀點考慮，藉由電子束或極紫外線的照射而產生大小為體積 130\AA^3 以上的酸（更佳為磺酸）之化合物為較佳。作為光酸產生劑，其中，產生大小為體積 190\AA^3 以上的酸（更佳為磺酸）之化合物為更佳，產生大小為體積為 270\AA^3 以上的酸（更佳為磺酸）之化合物為進一步較佳，產生大小為體積 400\AA^3 以上的酸（更佳為磺酸）之化合物為特佳。其中，從靈敏度或塗佈溶劑溶解性的觀點考慮，上述體積為 2000\AA^3 以下為較佳， 1500\AA^3 以下為更佳。此外，上述體積的值係利用 Fujitsu Limited 製造之“WinMOPAC”來求得。

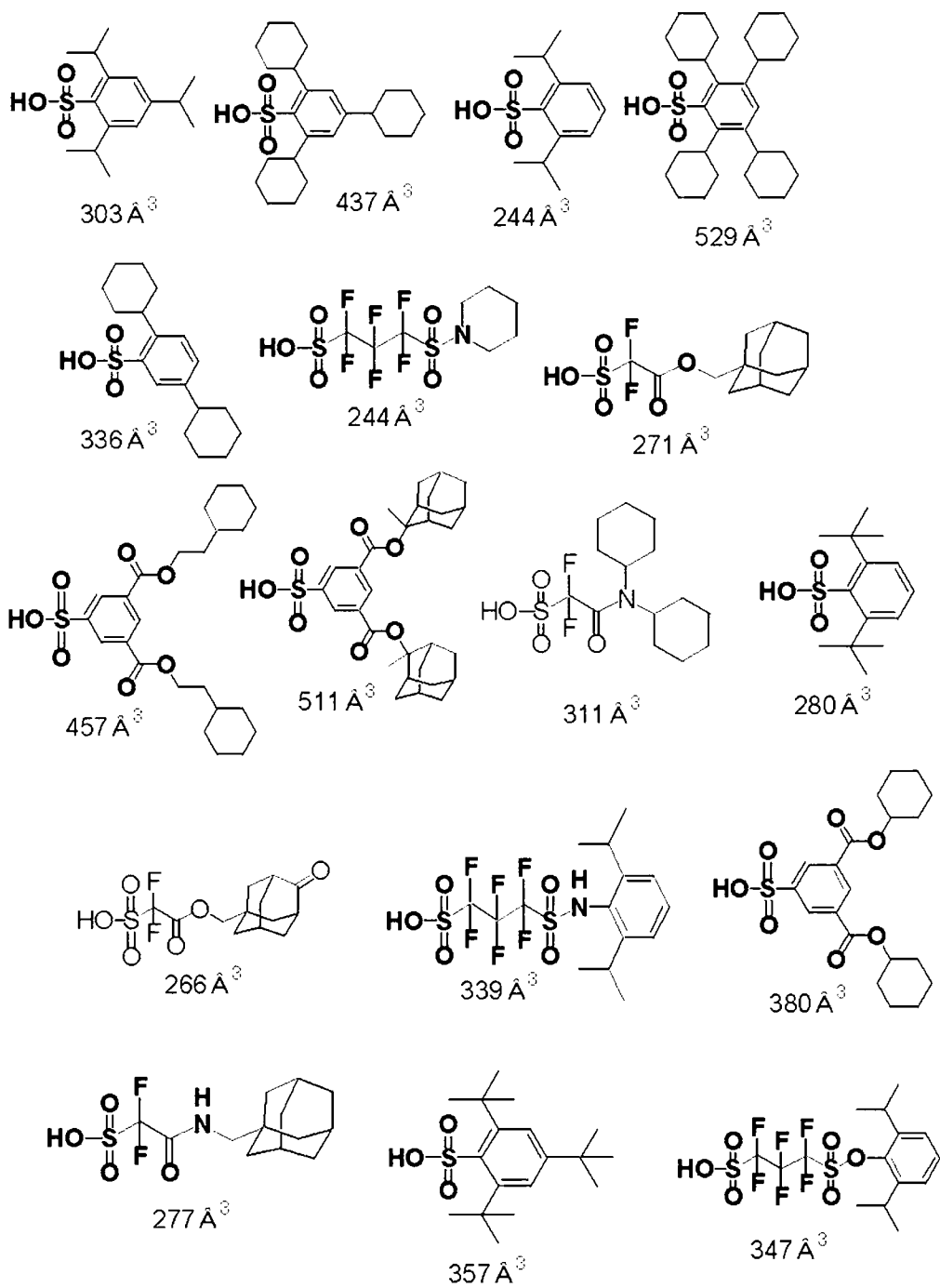
在計算體積的值時，首先，輸入各例子中所涉及之酸的化學結構，接著，藉由將該結構作為初始結構並利用 MM (Molecular Mechanics：分子力學) 3 法之分子力場計算來確定各酸的最穩定立體構形，然後，利用 PM3 法針對該等各酸的最穩定立體構形進行分子軌道計算，從而能夠計算各酸的“accessible volume：可接觸體積”。

【0137】 以下，示出藉由光酸產生劑產生之酸（質子鍵結於陰離子部之酸）與其體積的具體例，但本發明並不限定於此。此外，下述例示中示出之體積為計算值（單位 \AA^3 ）。又， 1\AA 為 $1 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

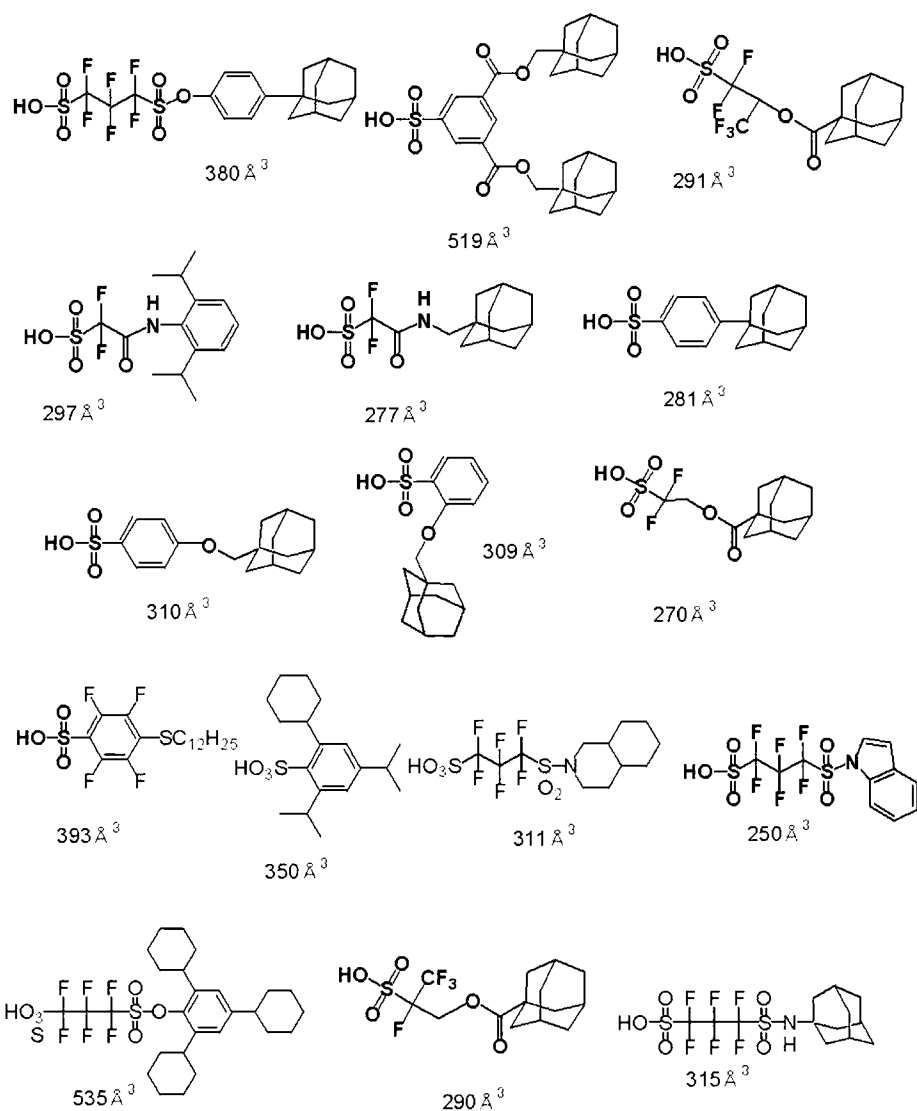
【0138】 [化學式 17]



【0139】 [化學式 18]

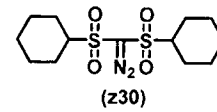
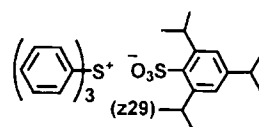
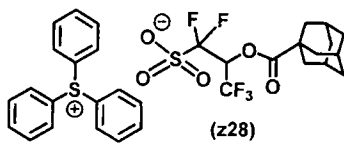
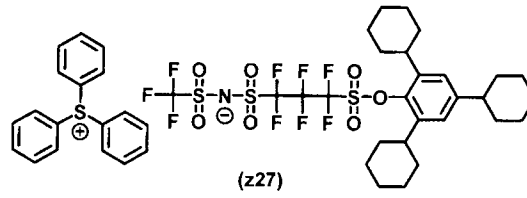
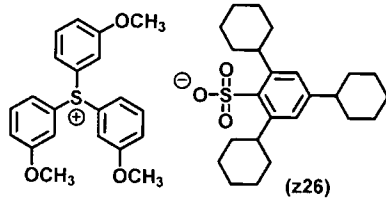
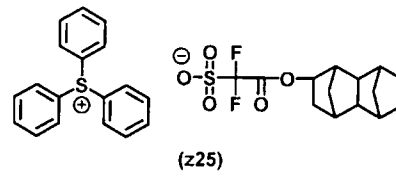
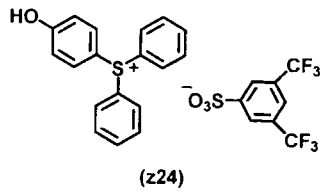
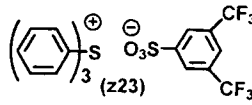
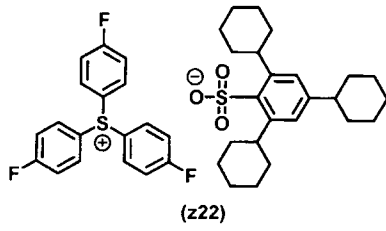
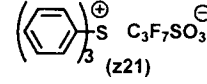
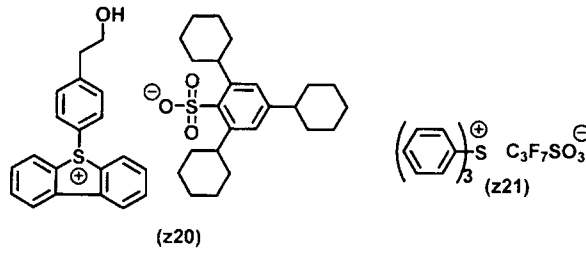
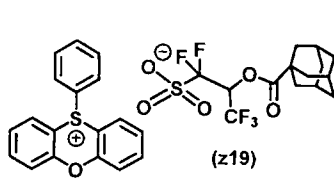
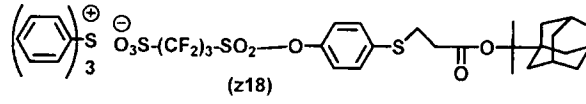
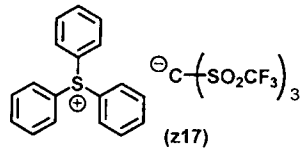


【0140】 [化學式 19]

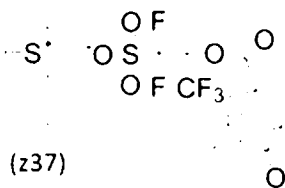
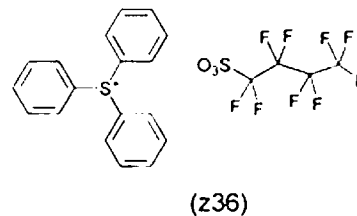
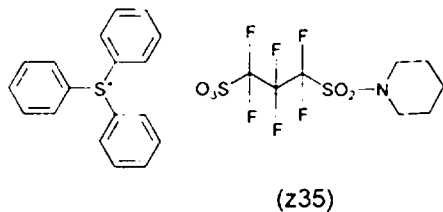
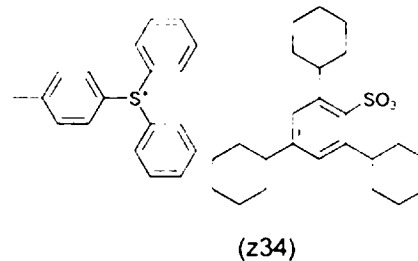
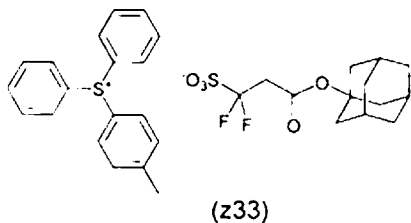
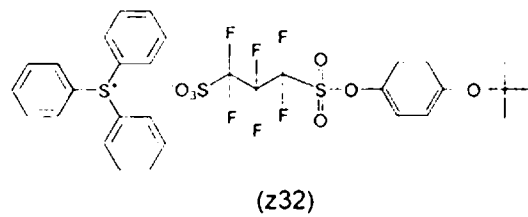
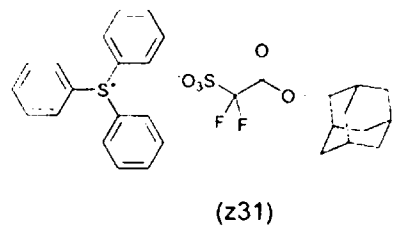


【0141】 作為光酸產生劑，能夠援用日本特開 2014-041328 號公報的[0368]～[0377]段及日本特開 2013-228681 號公報的[0240]～[0262](對應於美國專利申請公開第 2015/004533 號說明書的[0339]) 段，該等內容被編入本申請說明書中。又，作為較佳具體例，可以舉出以下化合物，但並不限定於該等。

【0142】 [化學式 20]



【0144】 [化學式 22]



【0145】 光酸產生劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

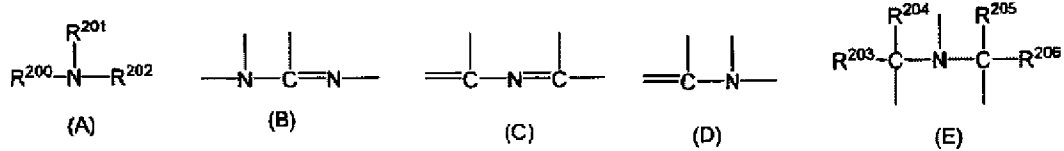
本發明的組成物中，光酸產生劑的含量（存在複數種時為其合計）相對於組成物的總固體成分為 0.1~50.0 質量%為較佳，5.0~40.0 質量%為更佳，5.0~35.0 質量%為進一步較佳。

【0146】 <酸擴散控制劑>

本發明的組成物包含酸擴散控制劑為較佳。酸擴散控制劑作為捕獲曝光時由光酸產生劑等產生之酸，並抑制以多餘的產生酸引起之未曝光部中的酸分解性樹脂的反應之猝滅劑發揮作用。例如，能夠將鹼性化合物(DA)及藉由光化射線或放射線的照射而鹼性降低或消失之化合物(DB)等用作酸擴散控制劑。

作為鹼性化合物 (DA)，具有由下述式 (A) ~ (E) 所表示之結構之化合物為較佳。

【0147】 [化學式 23]



【0148】 通式 (A) 中， R^{200} 、 R^{201} 及 R^{202} 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} 可以相互鍵結而形成環。

通式 (E) 中， R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及 R^{206} 分別獨立地表示碳數 1~20 的烷基。

【0149】 通式 (A) 及 (E) 中的烷基可以具有取代基，亦可以未經取代。

關於上述烷基，作為具有取代基之烷基，碳數 1~20 的胺基烷基、碳數 1~20 的羥基烷基或碳數 1~20 的氰基烷基為較佳。

通式 (A) 及 (E) 中的烷基為未經取代為更佳。

【0150】 作為鹼性化合物 (DA)，胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌啶、胺基咪啉、胺基烷基咪啉或哌啶等為較佳，具有咪啶結構、二氮雜雙環結構、鎘氫氧化物結構、羧酸鎘結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構之化合物、具有羥基及/或醚鍵之烷基胺衍生物或具有羥基及/或醚鍵之苯胺衍生物等為更佳。

【0151】 作為具有咪啶結構之化合物，可以舉出咪啶、2,4,5-三苯基咪啶及苯并咪啶等。

作為具有二氮雜雙環結構之化合物，可舉出 1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬-5-烯及 1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一碳-7-烯等。

作為具有銻氫氧化物結構之化合物，可以舉出三芳基銻氫氧化物、苯甲醯甲基銻氫氧化物、及具有 2-氧代烷基之銻氫氧化物等（具體而言，三苯基銻氫氧化物、三（第三丁基苯基）銻氫氧化物、雙（第三丁基苯基）銻氫氧化物、苯甲醯甲基噻吩銻氫氧化物及 2-氧代丙基噻吩銻氫氧化物等）。

作為具有羧酸銻結構之化合物，為具有銻氫氧化物結構之化合物的陰離子部成為羧酸酯者，例如，可以舉出乙酸酯、金剛烷-1-羧酸酯及全氟烷基羧酸酯等。

作為具有三烷基胺結構之化合物，可以舉出三（正丁基）胺及三（正辛基）胺等。

作為具有苯胺結構或吡啶結構之化合物，可以舉出 2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺及 N,N-二己基苯胺等。

作為具有羥基及/或醚鍵之烷基胺衍生物，可以舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及三（甲氧基乙氧基乙基）胺等。

作為具有羥基及/或醚鍵之苯胺衍生物，可以舉出 N,N-雙（羥基乙基）苯胺等。

【0152】 又，作為鹼性化合物（DA），亦能夠使用超有機鹼。

作為超有機鹼，例如，可以舉出以四甲基胍及聚胍等胍鹼類（作為胍及胍衍生物，包含其取代體及聚胍醯胺類。）、二氮雜雙環壬烯（DBN）、二氮雜雙環十一碳烯（DBU）、三氮雜雙環癸烯（TBD）、N-甲基-三氮雜雙環癸烯（MTBD）等作為代表之、脒系及胍系多氮雜環狀化合物及該等的聚合物支持之強鹼類、磷腈（Schweisinger）鹼類、以及含氮二環磷鹼（Verkade）鹼類。

【0153】 又，作為鹼性化合物（DA），亦能夠使用胺化合物及銨鹽化合物。

【0154】 作為胺化合物，可以舉出一級、二級及三級胺化合物，氮原子上

鍵結有 1 個以上的烷基（較佳為碳數 1~20）之胺化合物為較佳，其中，三級胺化合物為更佳。

此外，當胺化合物為二級或三級胺化合物時，作為鍵結於胺化合物中的氮原子之基團，除了上述烷基以外，例如可以舉出環烷基（較佳為碳數 3~20）及芳基（較佳為碳數 6~12）等。

又，胺化合物包含氧伸烷基為較佳。在分子內氧伸烷基的數量為 1 個以上為較佳，3~9 為更佳，4~6 為進一步較佳。在氧伸烷基中，氧伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）或氧伸丙基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）為較佳，氧伸乙基為更佳。

【0155】 作為銨鹽化合物，可以舉出一級、二級、三級及四級銨鹽化合物，1 個以上的烷基鍵結於氮原子之銨鹽化合物為較佳。

此外，當銨鹽化合物為二級、三級、或四級銨鹽化合物時，作為銨鹽化合物中的鍵結於氮原子之基團，除了上述烷基以外，例如，可以舉出環烷基（較佳為碳數 3~20）及芳基（較佳為碳數 6~12）等。

又，銨鹽化合物包含氧伸烷基為較佳。作為氧伸烷基的數量，在分子內 1 個以上為較佳，3~9 為更佳，4~6 為進一步較佳。在氧伸烷基中，氧伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、或氧伸丙基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）為較佳，氧伸乙基為更佳。

【0156】 作為銨鹽化合物的陰離子，可以舉出鹵素原子、磺酸酯、硼酸酯及磷酸酯等，其中，鹵素原子或磺酸酯為較佳。

作為鹵素原子，氯原子、溴原子或碘原子為較佳。

作為磺酸酯，碳數 1~20 的有機磺酸酯為較佳，具體而言，可以舉出碳數 1~20 的烷基磺酸酯及芳基磺酸酯。烷基磺酸酯的烷基可以具有取代基，作為取代基，例如，可以舉出氟原子、氯原子、溴原子、烷氧基、醯基及芳

香環基等。作為烷基磺酸酯，例如，可以舉出甲烷磺酸酯、乙烷磺酸酯、丁烷磺酸酯、己烷磺酸酯、辛烷磺酸酯、苄基磺酸酯、三氟甲烷磺酸酯、五氟乙烷磺酸酯及九氟丁烷磺酸酯等。又，作為芳基磺酸酯的芳基，可以舉出苯環基、萘環基及蔥環基。作為苯環基、萘環基及蔥環基可以具有之取代基，碳數 1~6 的烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中的任意種。）或碳數 3~6 的環烷基為較佳。作為上述烷基及上述環烷基，具體而言，可以舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基及環己基等。

作為上述烷基及上述環烷基，亦可以具有其他取代基，例如，可以舉出碳數 1~6 的烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基及醯氧基等。

【0157】 又，作為鹼性化合物（DA），亦能夠使用具有苯氧基之胺化合物及具有苯氧基之銨鹽化合物。

【0158】 具有苯氧基之胺化合物及具有苯氧基之銨鹽化合物係指，在上述胺化合物或上述銨鹽化合物的烷基的氮原子的相反一側的末端處具有苯氧基者。

作為苯氧基的取代基，例如，可以舉出烷基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、羧基、羧酸酯基、磺酸酯基、芳基、芳烷基、醯氧基及芳氧基等。取代基的取代位置可以為 2~6 位中的任意處。取代基的數量可以為 1~5 中的任意個。

【0159】 具有苯氧基之胺化合物及具有苯氧基之銨鹽化合物在苯氧基與氮原子之間包含至少 1 個氧伸烷基為較佳。氧伸烷基的數量在分子內為 1 個以上為較佳，3~9 為更佳，4~6 為進一步較佳。在氧伸烷基中，氧伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）或氧伸丙基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）為較佳，氧伸乙基為更佳。

【0160】 具有苯氧基之胺化合物係藉由如下方法而獲得：加熱具有苯氧基

之一級或二級胺及鹵烷基醚並使其反應之後，向反應體系添加強鹼（例如，氫氧化鈉、氫氧化鉀及四烷基銨等）的水溶液，進一步使用有機溶劑（例如，乙酸乙酯及氯仿等）萃取反應產物。或者，係藉由如下方法而獲得：加熱一級或二級胺及在末端具有苯氧基之鹵烷基醚並使其反應之後，向反應體系添加強鹼的水溶液，進一步使用有機溶劑萃取反應產物。

【0161】 藉由光化射線或放射線的照射而鹼性降低或消失之化合物（DB）（以下，亦稱為“化合物（DB）”。）係具有質子受體性官能基，並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、消失或從質子受體性變化為酸性之化合物。

【0162】 質子受體性官能基係指，能夠與質子發生靜電性相互作用之基團或具有具備無助於 π 共軛之未共用電子對之氮原子之官能基。具有無助於 π 共軛之未共用電子對之氮原子係指，例如具有下述通式示出之部分結構之氮原子。

【0163】 [化學式 24]



【0164】 作為質子受體性官能基的較佳部分結構，例如，可以舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、一～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡咩構造等。

【0165】 化合物（DB）產生如下化合物亦較佳，該化合物為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或消失、或從質子受體性變化為酸性之化合物。其中，質子受體性的降低或消失、從或質子受體性變化為酸性係指，由質子加成於質子受體性官能基而引起之質子受體性的變化，具體而言，表示從具有質子受體性官能基之化合物（DB）和質子生成質子加

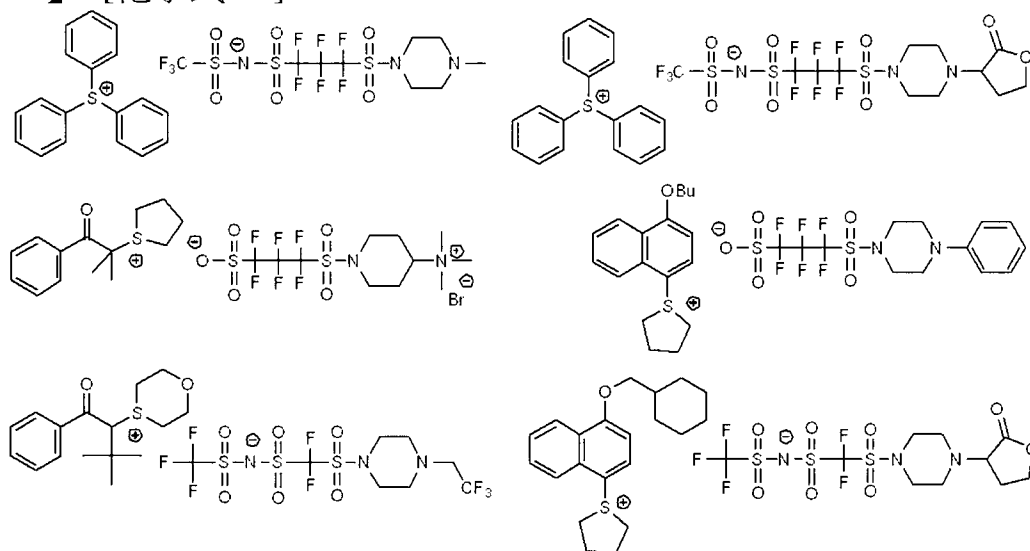
成物時，其化學平衡中的平衡常數減少。

質子受體性能夠藉由進行 pH 測定來確認。

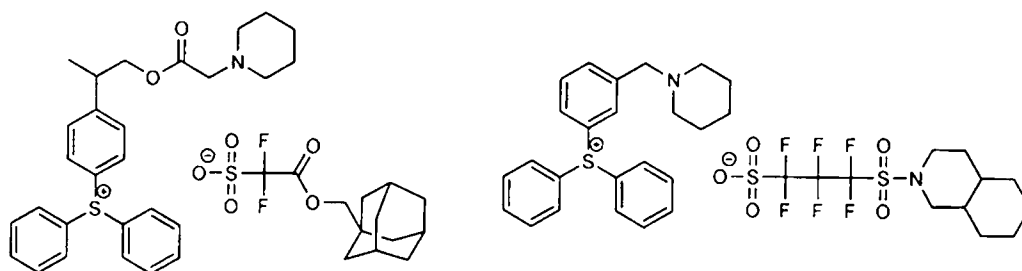
【0166】 作為化合物 (DB) 的具體例，例如，能夠援用日本特開 2014-041328 號公報的[0421]~[0428]段及日本特開 2014-134686 號公報的[0108]~[0116]段中所記載者，該等內容被編入本說明書中。

下述中示出了鹼性化合物 (DA) 及化合物 (DB) 的具體例，但本發明並不限定於此。

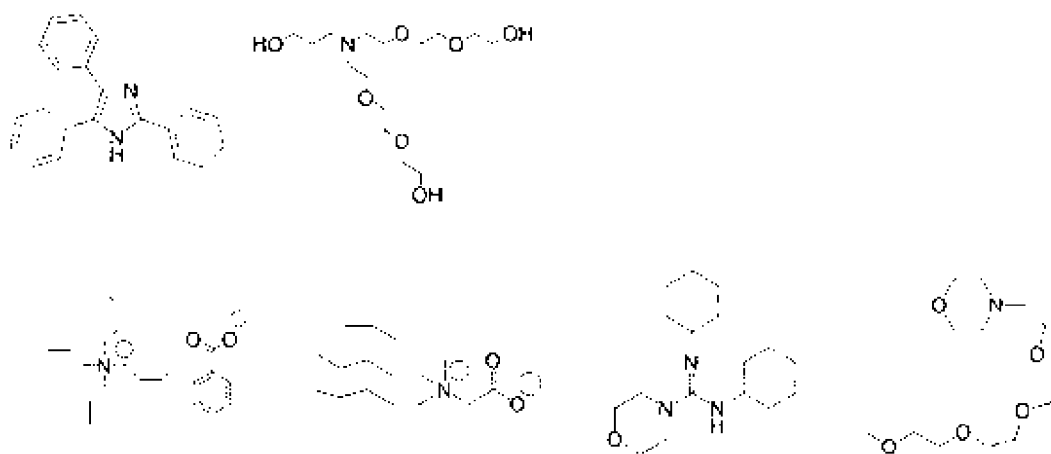
【0167】 [化學式 25]



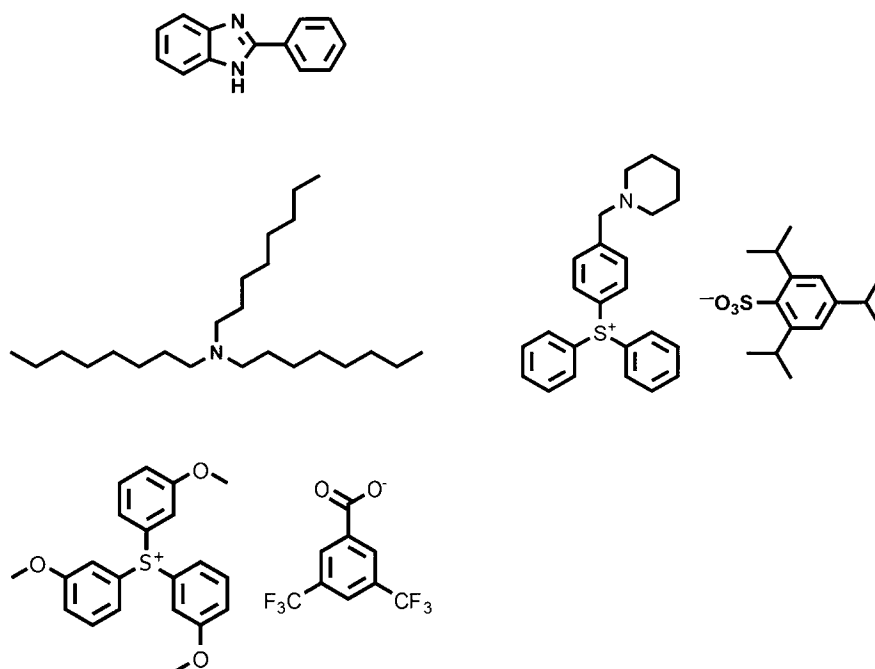
【0168】 [化學式 26]



【0169】 [化學式 27]



【0170】 [化學式 28]



【0171】 酸擴散控制劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

【0172】 本發明的組成物中，酸擴散控制劑的含量（存在複數種時為其合計）相對於組成物的總固體成分為 0.001~10 質量%為較佳，0.01~7.0 質量%為更佳。

【0173】 又，作為酸擴散控制劑，例如，亦能夠使用日本特開 2013-011833 號公報的[0140]~[0144]段中所記載之化合物（胺化合物、含醯胺基之化合物、脲化合物及含氮雜環化合物等）。

【0174】 <界面活性劑>

本發明的組成物可以包含界面活性劑。藉由包含界面活性劑，當使用波長為 250nm 以下、尤其使用 220nm 以下的曝光光源時，能夠形成靈敏度及解析度良好、黏附性優異，顯影缺陷更少之光阻圖案。

作為界面活性劑，氟系及/或矽系界面活性劑為較佳。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如，可以舉出美國專利申請公開第 2008/0248425 號說明書的[0276]段中所記載之界面活性劑。又，可以使用 Eftop EF301 及 EF303 (Shin-Akita Kasei Co.,Ltd.製造)；Fluorad FC430、431 及 4430 (Sumitomo 3M Limited 製造)；Megaface F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120 及 R08 (DIC CORPORATION 製造)；Surflon S-382、SC101、102、103、104、105 及 106 (ASAHI GLASS CO.,LTD.製造)；Troy Sol S-366 (Troy Chemical Industries Inc.製造)；GF-300 及 GF-150 (Toagosei Chemical Co.,Ltd.製造)；Surflon S-393 (SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.製造)；Eftop EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802 及 EF601 (Gemco Co.,Ltd.)；PF636、PF656、PF6320 及 PF6520 (OMNOVA Solutions Inc.製造)；KH-20 (Asahi Kasei Corporation 製造)；FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D 及 222D (Neos Corporation 製造)。此外，聚矽氧烷聚合物 KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造) 亦能夠用作矽系界面活性劑。

【0175】 又，界面活性劑除了如上述中示出之公知的界面活性劑以外，可以使用藉由調節聚合 (telomerization) 法 (亦稱為短鏈聚合物 (telomer) 法) 或寡聚合法 (亦稱為寡聚物法) 而製造之氟脂肪族化合物。具體而言，可以將具備從該氟脂肪族化合物導出之氟脂肪族基之聚合物用作界面活性劑。該氟脂肪族化合物能夠藉由例如日本特開 2002-090991 號公報中所記載之

方法進行合成。

又，亦可以使用除了美國專利申請公開第 2008/0248425 號說明書的 [0280]段中所記載之氟系及/或矽系以外的界面活性劑。

【0176】 該等界面活性劑可以單數使用 1 種，或亦可以將 2 種以上組合使用。

【0177】 本發明的組成物中，界面活性劑的含量相對於組成物的總固體成分為 0.0001~2.0 質量%為較佳，0.0005~1.0 質量%為更佳。

【0178】 <疏水性樹脂>

本發明的組成物可以包含疏水性樹脂。此外，疏水性樹脂為與樹脂(X)不同之樹脂。

當本發明的組成物包含疏水性樹脂時，能夠控制感光化射線性或感放射線性膜的表面的靜態/動態接觸角。藉此，能夠改善顯影特性，抑制脫氣，提高液浸曝光中的液浸液追隨性及降低液浸缺陷。

疏水性樹脂以偏在於抗蝕劑膜的表面之方式設計為較佳，但與界面活性劑不同，無需必須在分子內具有親水性基，可以無助於極性/非極性物質的均勻混合。

【0179】 從向膜表面偏在化之觀點考慮，疏水性樹脂為具有選自包括“氟原子”、“矽原子”及“樹脂的側鏈部分中所含有之 CH_3 部分結構”之群組中的至少 1 種之重複單元之樹脂為較佳。

當疏水性樹脂包含氟原子及/或矽原子時，疏水性樹脂中的上述氟原子及/或矽原子可以包含於樹脂的主鏈中，亦可以包含於側鏈中。

【0180】 疏水性樹脂包含氟原子時，作為具有氟原子之部分結構，包含具有氟原子之烷基、具有氟原子之環烷基或具有氟原子之芳基之樹脂為較佳。

【0181】 疏水性樹脂具有至少 1 個選自包括下述 (x) ~ (z) 的群組中的

基團為較佳。

(x) 酸基

(y) 藉由鹼顯影液的作用分解而對鹼顯影液的溶解度增大之基團（以下，亦稱為極性轉換基。）

(z) 藉由酸的作用而分解之基團

【0182】 作為酸基(x)，可以舉出酚性羥基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基及三(烷基磺醯基)亞甲基等。

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

【0183】 作為藉由鹼顯影液的作用分解而對鹼顯影液的溶解度增大之基團(y)，例如，可以舉出內酯基、羧酸酯基(-COO-)、酸酐基(-C(O)OC(O)-)、酸亞胺基(-NHCONH-)、羧酸硫酯基(-COS-)、碳酸酯基(-OC(O)O-)、硫酸酯基(-OSO₂O-)及磺酸酯基(-SO₂O-)等，內酯基或羧酸酯基(-COO-)為較佳。

作為包含該等基團之重複單元，例如為該等基團直接鍵結於樹脂的主鏈之重複單元，例如，可以舉出基於丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之重複單元等。該重複單元中，該等基團可以藉由連結基鍵結於樹脂的主鏈上。或，該重複單元在聚合具有該等基團之聚合起始劑或鏈轉移劑時使用，並可以導入樹脂的末端。

作為具有內酯基之重複單元，例如，可以舉出與具有之前在樹脂(X)的項中說明之內酯結構之重複單元相同者。

【0184】 具有藉由鹼顯影液的作用進行分解而對鹼顯影液的溶解度增大之基團(y)之重複單元的含量相對於疏水性樹脂中的所有重複單元，1~100 莫耳%為較佳，3~98 莫耳%為更佳，5~95 莫耳%為進一步較佳。

【0185】 疏水性樹脂中的具有藉由酸的作用進行分解之基團(z)之重複單元可以舉出與在樹脂(X)中舉出之具有酸分解性基之重複單元相同者。具有藉由酸的作用分解之基團(z)之重複單元可以具有氟原子及矽原子中的至少任一種。具有藉由酸的作用分解之基團(z)之重複單元的含量相對於疏水性樹脂中的所有重複單元為 1~80 莫耳%為較佳，10~80 莫耳%為更佳，20~60 莫耳%為進一步較佳。

疏水性樹脂可以進一步具有與上述重複單元不同之重複單元。

【0186】 包含氟原子之重複單元相對於疏水性樹脂中的所有重複單元為 10~100 莫耳%為較佳，30~100 莫耳%為更佳。又，包含矽原子之重複單元相對於疏水性樹脂中的所有重複單元為 10~100 莫耳%為較佳，20~100 莫耳%為更佳。

【0187】 另一方面，尤其疏水性樹脂在側鏈部分包含 CH_3 部分結構時，疏水性樹脂實質上不包含氟原子及矽原子之形態亦較佳。又，疏水性樹脂實質上僅由選自碳原子、氧原子、氫原子、氮原子及硫原子之原子構成之重複單元構成為較佳。

【0188】 疏水性樹脂的標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量為 1,000~100,000 為較佳，1,000~50,000 為更佳。

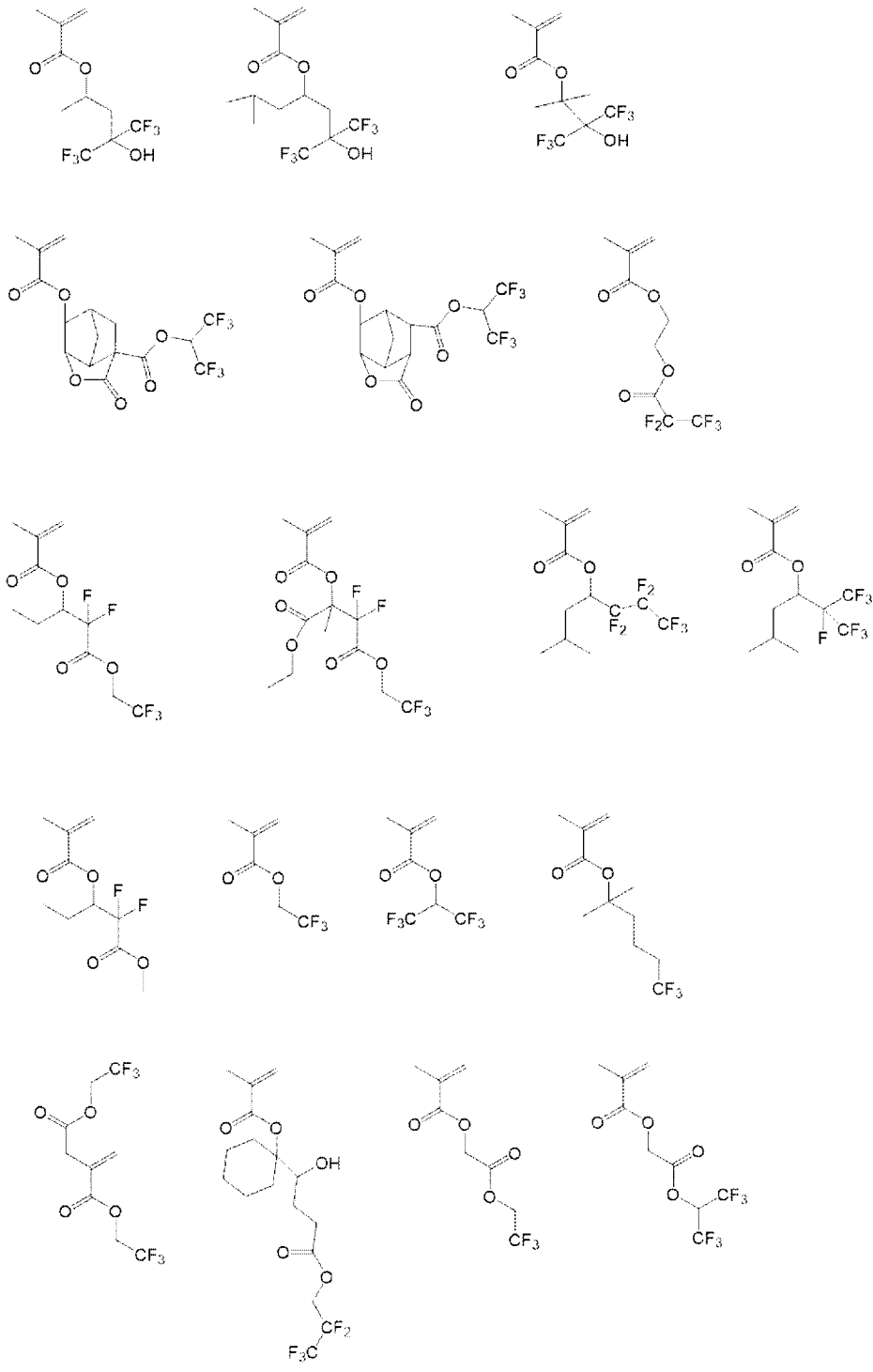
【0189】 疏水性樹脂中所包含之殘留單體及/或寡聚物成分的合計含量為 0.01~5 質量%為較佳，0.01~3 質量%為更佳。又，分散度 (M_w/M_n) 為 1~5 的範圍為較佳，更佳為 1~3 的範圍。

【0190】 作為疏水性樹脂，能夠單獨或作為該等的混合物適當選擇使用公

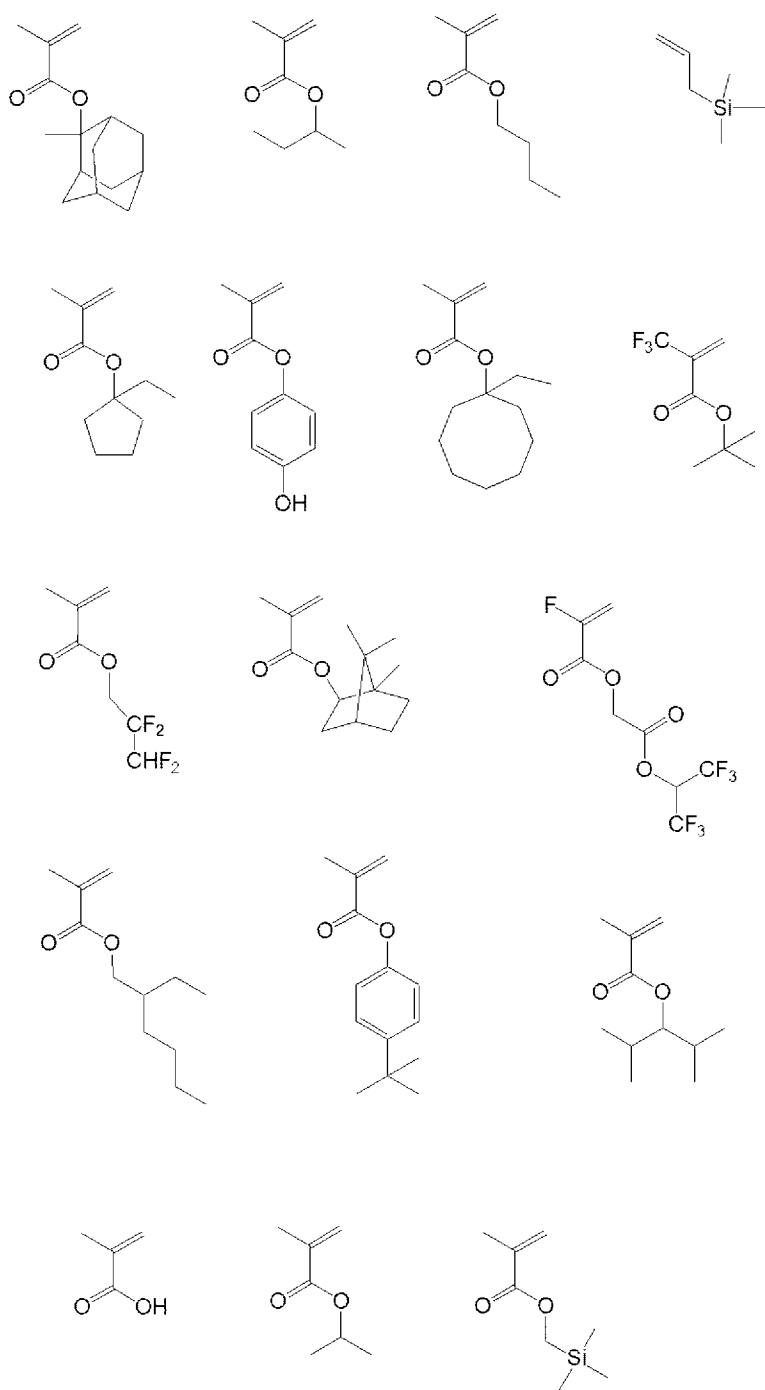
知的樹脂。例如，能夠將美國專利申請公開第 2015/0168830A1 號說明書的 [0451]~[0704]段及美國專利申請公開第 2016/0274458A1 號說明書的[0340]~[0356]段中所揭示之公知的樹脂較佳地用作疏水性樹脂（E）。又，美國專利申請公開第 2016/0237190A1 號說明書的[0177]~[0258]段中所揭示之重複單元亦作為構成疏水性樹脂（E）之重複單元為較佳。

【0191】 以下，示出符合構成疏水性樹脂之重複單元的單體的較佳例。

【0192】 [化學式 29]



【0193】 [化學式 30]



【0194】 疏水性樹脂可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

從液浸曝光中兼顧液浸液追隨性和顯影特性之觀點考慮，混合使用表面能不同之 2 種以上的疏水性樹脂為較佳。

組成物中，疏水性樹脂的含量（存在複數種時為其合計）相對於組成物中的總固體成分為 0.01～10.0 質量%為較佳，0.05～8.0 質量%為更佳。

【0195】 <溶劑>

本發明的組成物可以包含溶劑。

第 58 頁，共 86 頁(發明說明書)

溶劑至少包含下述成分 (M1) 及下述成分 (M2) 中任意者為較佳，其中，包含下述成分 (M1) 為更佳。

當溶劑包含下述成分 (M1) 時，溶劑實質上為僅包括成分 (M1)、或者至少包含成分 (M1) 及成分 (M2) 之混合溶劑為較佳。

【0196】 以下，示出成分 (M1) 及成分 (M2)。

成分 (M1)：丙二醇單烷基醚羧酸酯

成分 (M2)：選自下述成分 (M2-1) 之溶劑，或者選自下述成分 (M2-2) 之溶劑

成分 (M2-1)：丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、丁酸丁酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯或伸烷基碳酸酯

成分 (M2-2)：閃點 (以下，亦稱為 fp) 為 37°C 以上之溶劑

【0197】 若組合使用上述溶劑和上述樹脂 (X)，則可獲得組成物的塗佈性提高，並且顯影缺陷數少之圖案。雖然其理由尚未明確，但認為其原因在於：由於上述溶劑的上述樹脂 (X) 的溶解性、沸點及黏度的平衡優異，因此能夠抑制抗蝕劑膜的膜厚的不均勻及旋塗過程中的析出物的產生等。

【0198】 作為上述成分 (M1)，選自包括丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲醚丙酸酯及丙二醇單乙醚乙酸酯之群組中的至少 1 種為較佳，丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 為更佳。

【0199】 作為上述成分 (M2-1)，以下者為較佳。

作為丙二醇單烷基醚，丙二醇單甲醚 (PGME) 或丙二醇單乙醚為較佳。

作為乳酸酯，乳酸乙酯、乳酸丁酯或乳酸丙酯為較佳。

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

作為烷氧基丙酸酯，3-甲氧基丙酸甲酯（MMP）或 3-乙氧基丙酸乙酯（EEP）為較佳。

作為鏈狀酮，1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁酮、苯基丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、二丙酮醇、乙醯甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮或甲基戊基酮為較佳。

作為環狀酮，甲基環己酮、異佛爾酮或環己酮為較佳。

作為內酯， γ -丁內酯為較佳。

作為伸烷基碳酸酯，伸丙基碳酸酯為較佳。

【0200】 作為上述成分（M2-1），丙二醇單甲醚（PGME）、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基戊基酮、環己酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯、 γ -丁內酯或伸丙基碳酸酯為更佳。

【0201】 作為上述成分（M2-2），具體而言，可以舉出丙二醇單甲醚（fp：47°C）、乳酸乙酯（fp：53°C）、3-乙氧基丙酸乙酯（fp：49°C）、甲基戊基酮（fp：42°C）、環己酮（fp：44°C）、乙酸戊酯（fp：45°C）、2-羥基異丁酸甲酯（fp：45°C）、 γ -丁內酯（fp：101°C）或伸丙基碳酸酯（fp：132°C）。該等中，丙二醇單乙醚、乳酸乙酯、乙酸戊酯、或環己酮為較佳，丙二醇單乙醚或乳酸乙酯為更佳。

此外，在此“閃點”係指，Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.或 Sigma-Aldrich 公司的試劑產品目錄中所記載之值。

【0202】 從顯影缺陷數更加減少之觀點考慮，成分（M1）與成分（M2）的混合比（質量比：M1/M2）為 100/0~15/85 為較佳，100/0~40/60 為更佳，100/0~60/40 為進一步較佳。

【0203】 又，溶劑除了上述成分（M1）及成分（M2）以外，亦可以進一

步包含其他溶劑。在該情況下，除了成分 (M1) 及 (M2) 以外的其他溶劑的含量相對於溶劑總質量為 5~30 質量% 為較佳。

【0204】 作為其他溶劑，例如，可以舉出碳數為 7 以上 (7~14 為較佳，7~12 為更佳，7~10 為進一步較佳)，並且雜原子數為 2 以下之酯系溶劑。此外，此處提及之碳數為 7 以上並且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑中，不包含相當於上述成分 (M2) 之溶劑。

【0205】 作為碳數為 7 以上且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑，乙酸戊酯、乙酸 2-甲基丁酯、乙酸 1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸庚酯或丁酸丁酯等為較佳，乙酸異戊酯為較佳。

【0206】 <其他添加劑>

本發明的組成物可以進一步包含溶解抑制化合物 (為藉由酸的作用進行分解而有機系顯影液中的溶解度降低之化合物，並且分子量 3000 以下為較佳。)、染料、塑化劑、光敏劑、光吸收劑及/或促進對顯影液的溶解性之化合物 (例如，分子量 1000 以下的苯酚化合物或包含羧基之脂環族或脂肪族化合物)。

【0207】 <製備方法>

本發明的組成物中，從塗佈性更加優異之觀點考慮，固體成分濃度為 0.5~30 質量% 為較佳，1.0~20.0 質量% 為更佳，1.0~10.0 質量% 為進一步較佳。固體成分濃度係指，除了溶劑以外之其他抗蝕劑成分的質量相對於組成物的總質量之質量百分率。

【0208】 此外，從提高解析力之觀點考慮，由本發明的組成物組成之抗蝕劑膜 (感光化射線性或感放射線性膜) 的膜厚一般為 200nm 以下，100nm 以下為較佳。例如，為了解析線寬 20nm 以下的 1:1 線與空間圖案，所形成之抗蝕劑膜的膜厚為 90nm 以下為較佳。若膜厚為 90nm 以下，則適用於後

述之顯影步驟時，變得更不容易引起圖案崩塌，可獲得更優異之解析性能。

當藉由 EUV 曝光或電子束進行曝光時，作為膜厚的範圍，其中，15~60nm 為較佳。藉由將組成物中的固體成分濃度設定為適當的範圍以具有適當的黏度，並提高塗佈性或製膜性，由此能夠獲得該種膜厚。

【0209】 本發明的組成物藉由如下方式適用，亦即，將上述的成分溶解於規定的有機溶劑中，較佳為溶解於上述混合溶劑中，並對其進行過濾器過濾之後，塗佈於規定的支撐體（基板）上。過濾器過濾中所使用之過濾器的細孔尺寸為 0.1 μm 以下為較佳，0.05 μm 以下為更佳，0.03 μm 以下為進一步較佳。該過濾器為聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製者為較佳。過濾器過濾中，例如在日本專利申請公開第 2002-062667 號說明書（日本特開 2002-062667）中所揭示那樣，可以進行循環過濾，亦可以串聯或並聯連接複數種過濾器來進行過濾。又，組成物可以過濾複數次。進而，在過濾器過濾的前後，可以對組成物進行脫氣處理等。

【0210】 <用途>

本發明的組成物有關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之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。更詳細而言、本發明的組成物有關一種用於 IC（積體電路；Integrated Circuit）等半導體製造步驟、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、其他感光蝕刻加工步驟或平版印刷版、或酸硬化性組成物的製造中之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。在本發明中形成的圖案能夠用於蝕刻步驟、離子植入步驟、凸塊電極形成步驟、再配線形成步驟及 MEMS（Micro Electro Mechanical Systems：微機電系統）等中。

【0211】〔圖案形成方法〕

本發明亦有關一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之

圖案形成方法。以下，對本發明的圖案形成方法進行說明。又，與圖案形成方法的說明一同對本發明的抗蝕劑膜進行說明。

【0212】 本發明的圖案形成方法具有：

(i) 藉由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而在支撐體上形成抗蝕劑膜(感光化射線性或感放射線性膜)之步驟(抗蝕劑膜形成步驟)、

(ii) 曝光上述抗蝕劑膜(照射光化射線或放射線)之步驟(曝光步驟)
及

(iii) 使用顯影液對上述經曝光之抗蝕劑膜進行顯影之步驟(顯影步驟)。

【0213】 本發明的圖案形成方法只要包括上述(i)~(iii)的步驟，則並沒有特別限定，可以進一步具有下述步驟。

本發明的圖案形成方法中，(ii) 曝光步驟中的曝光方法可以為液浸曝光。

本發明的圖案形成方法在(ii) 曝光步驟之前具有(iv) 預加熱(PB：PreBake) 步驟為較佳。

本發明的圖案形成方法在(ii) 曝光步驟之後且(iii) 顯影步驟之前具有(v) 曝光後烘烤(PEB：Post Exposure Bake) 步驟為較佳。

本發明的圖案形成方法可以具有複數次(ii) 曝光步驟。

本發明的圖案形成方法可以具有複數次(iv) 預加熱步驟。

本發明的圖案形成方法可以具有複數次(v) 曝光後加熱步驟。

【0214】 在本發明的圖案形成方法中，上述(i) 成膜步驟、(ii) 曝光步驟及(iii) 顯影步驟能夠藉由通常習知之方法進行。

又，根據需要，可以在抗蝕劑膜與支撐體之間形成抗蝕劑下層膜(例如，SOG (Spin On Glass：旋塗玻璃)、SOC (Spin On Carbon：旋塗碳) 及防反射膜)。作為構成抗蝕劑下層膜之材料，能夠適當使用公知的有機系或無機

系的材料。

可以在抗蝕劑膜的上層形成保護膜（頂塗層）。作為保護膜，能夠適當使用公知的材料。例如，美國專利申請公開第 2007/0178407 號說明書、美國專利申請公開第 2008/0085466 號說明書、美國專利申請公開第 2007/0275326 號說明書、美國專利申請公開第 2016/0299432 號說明書、美國專利申請公開第 2013/0244438 號說明書、國際專利申請公開第 2016/157988A 號說明書中所揭示之保護膜形成用組成物。作為保護膜形成用組成物，包含上述酸擴散控制劑者為較佳。

保護膜的膜厚為 10~200nm 為較佳，20~100nm 為更佳，40~80nm 為進一步較佳。

【0215】 支撐體並沒有特別限定，能夠使用通常用於除了 IC 等半導體的製造步驟或液晶或熱能頭等的電路基板的製造步驟以外，其他感光蝕刻加工的微影步驟等中的基板。作為支撐體的具體例，可以舉出矽、SiO₂ 及 SiN 等無機基板等。

【0216】 關於加熱溫度，在 (iv) 預加熱步驟及 (v) 曝光後加熱步驟中的任一步驟中均為 80~150°C 為較佳，80~140°C 為更佳，80~130°C 為進一步較佳。

關於加熱時間，在 (iv) 預加熱步驟及 (v) 曝光後加熱步驟中的任一步驟中均為 30~1000 秒鐘為較佳，60~800 秒鐘為更佳，60~600 秒鐘為進一步較佳。

加熱能夠使用曝光裝置及顯影裝置所具備之機構進行，亦可以使用加熱板等進行。

【0217】 曝光步驟中所使用之光源波長並沒有特別限制，例如，可以舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光 (EUV)、X 射線及電子束

等。在該等中，遠紫外光為較佳，其波長為 250nm 以下為較佳，220nm 以下為更佳，1~200nm 為進一步較佳。具體而言，KrF 準分子雷射(248nm)、ArF 準分子雷射(193nm)、F₂ 準分子雷射(157nm)、X 射線、EUV(13nm) 或電子束等，KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV 或電子束為較佳，EUV 或電子束為更佳。

【0218】 在 (iii) 顯影步驟中，可以為鹼顯影液，亦可以為包含有機溶劑之顯影液(以下，亦稱為有機系顯影液)。

【0219】 作為鹼顯影液中所包含之鹼成分，通常使用以四甲基氫氧化銨為代表之四級銨鹽。除此以外，還能夠使用無機鹼、一~三級胺、醇胺及環狀胺等包含鹼成分之鹼水溶液。

進而，上述鹼顯影液可以包含適當量的醇類及/或界面活性劑。鹼顯影液的鹼濃度通常為 0.1~20 質量%。鹼顯影液的 pH 通常為 10~15。

使用鹼顯影液進行顯影之時間通常為 10~300 秒鐘。

鹼顯影液的鹼濃度、pH 及顯影時間能夠根據所形成之圖案適當進行調整。

【0220】 有機系顯影液為包含選自包括酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑之群組中的至少 1 種有機溶劑之顯影液為較佳。

【0221】 作為酮系溶劑，例如，可以舉出 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、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮(ionone)、二丙酮醇(diacetonylalcohol)、乙醯甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮及仲丙基碳酸酯等。

【0222】 作為酯系溶劑，例如，可以舉出乙酸甲酯、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。

【0223】 作為醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑，能夠使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書的[0715]~[0718]段中所揭示之溶劑。

【0224】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與除了上述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體的含水率，小於 50 質量%為較佳，小於 20 質量%為更佳，小於 10 質量%為進一步較佳，實質上不含水分為特佳。

相對於有機系顯影液之有機溶劑的含量相對於顯影液的總量為 50~100 質量%為較佳，80~100 質量%為更佳，90~100 質量%為進一步較佳，95~100 質量%為特佳。

【0225】 有機系顯影液可以根據需要包含適當量的公知的界面活性劑。

【0226】 界面活性劑的含量相對於顯影液的總量通常為 0.001~5 質量%，0.005~2 質量%為較佳，0.01~0.5 質量%為更佳。

【0227】 有機系顯影液可以包含上述酸擴散控制劑。

【0228】 作為顯影方法，例如，可以舉出：將基板在裝滿顯影液之槽中浸漬一定時間之方法（浸漬法）；藉由表面張力將顯影液隆起並在基板表面靜置一定時間之方法（浸置法）；對基板表面噴塗顯影液之方法（噴射法）；或以一定速度一邊掃描顯影液噴出噴嘴一邊將顯影液持續噴出到以一定速度旋轉之基板上之方法（動態分配法）等。

【0229】 可以組合使用鹼水溶液進行顯影之步驟（鹼顯影步驟）及使用包

含有機溶劑之顯影液進行顯影之步驟（有機溶劑顯影步驟）。藉此，可以僅使中間水平的曝光強度的區域不溶解而形成圖案，因此能夠形成更加微細的圖案。

【0230】 在(iii)顯影步驟之後，具有使用沖洗液清洗之步驟（沖洗步驟）為較佳。

【0231】 使用鹼顯影液之顯影步驟之後的沖洗步驟中所使用之沖洗液，例如能夠使用純水。純水可以包含適當量的界面活性劑。在該情況下，可以在顯影步驟或沖洗步驟之後，追加藉由超臨界流體去除附著於圖案上之顯影液或沖洗液之處理。進而，為了去除殘留於圖案中的水分，可以在藉由沖洗處理或超臨界流體之處理之後進行加熱處理。

【0232】 在使用包含有機溶劑之顯影液之顯影步驟之後的沖洗步驟中所使用之沖洗液只要不溶解圖案，則並沒有特別限制，能夠使用包含通常的有機溶劑之溶液。作為沖洗液，使用包含選自包括烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑之群組中的至少 1 種有機溶劑之沖洗液為較佳。

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，可以舉出與在包含有機溶劑之顯影液中說明者相同者。

作為用於此時的沖洗步驟之沖洗液，包含 1 元醇之沖洗液為更佳。

【0233】 作為沖洗步驟中所使用之 1 元醇，可以舉出直鏈狀、支鏈狀或環狀的 1 元醇。具體而言，可以舉出 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、tert—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 1 元醇，可以舉出 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。

【0234】 各成分可以混合複數種，亦可以與除了上述以外的有機溶劑混合來使用。

沖洗液中的含水率為 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳，3 質量%以下為進一步較佳。藉由將含水率設為 10 質量%以下，可以獲得良好的顯影特性。

【0235】 沖洗液可以包含適當量的界面活性劑。

在沖洗步驟中，使用包含有機溶劑之沖洗液對使用有機系顯影液進行顯影之基板進行清洗處理。清洗處理的方法並沒有特別限定，例如，可以舉出在以一定速度旋轉之基板上持續噴出沖洗液之方法（旋轉塗佈法）、將基板在裝滿顯影液之槽中浸漬一定時間之方法（浸漬法）或對基板表面噴塗顯影液之方法（噴塗法）等。其中，以旋轉塗佈法進行清洗處理，清洗後使基板以 2,000~4,000rpm 的轉速旋轉，藉此將沖洗液從基板上去除為較佳。又，在沖洗步驟之後具有加熱步驟（Post Bake：後烘烤）亦較佳。藉由該加熱步驟去除殘留於圖案之間及圖案內部之顯影液及沖洗液。在沖洗步驟之後的加熱步驟中，加熱溫度通常為 40~160°C，70~95°C 為較佳，加熱時間通常為 10 秒鐘~3 分鐘，30 秒鐘~90 秒鐘為較佳。

【0236】 在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之各種材料（例如，抗蝕劑溶劑、顯影液、沖洗液、防反射膜形成用組成物或頂塗層形成用組成物等）不包含金屬成分、異構物及殘留單體等雜質為較佳。作為上述的各種材料中所包含之該等雜質的含量，1ppm 以下為較佳，100ppt 以下為更佳，10ppt 以下為進一步較佳，實質上不包含（測定裝置的檢測極限以下）為特佳。

【0237】 作為從上述各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可以舉出使用過濾器的過濾。作為過濾器孔徑，細孔尺寸 10nm 以下為較佳，5nm 以

下為更佳，3nm 以下為進一步較佳。作為過濾器的材質，聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製的過濾器為較佳。過濾器可以使用預先用有機溶劑清洗者。在過濾器過濾步驟中，可以串聯或並聯連接複數種過濾器來使用。使用複數種過濾器時，可以組合使用孔徑及/或材質不同之過濾器。又，可以對各種材料進行複數次過濾，進行複數次過濾之步驟可以為循環過濾步驟。作為過濾器，如日本專利申請公開第 2016-201426 號說明書(日本特開 2016-201426)中所揭示之溶出物減少者為較佳。

除了過濾器過濾以外，可以進行基於吸附材料之雜質的去除，亦可以組合使用過濾器過濾和吸附材料。作為吸附材料，能夠使用公知的吸附材料，例如，能夠使用矽膠或沸石等無機系吸附材料或活性碳等有機系吸附材料。作為金屬吸附劑，例如，可以舉出日本專利申請公開第 2016-206500 號說明書(日本特開 2016-206500)中揭示者。

又，作為降低上述各種材料中所包含之金屬等雜質之方法，可以舉出選擇金屬含量少之原料作為構成各種材料之原料，對構成各種材料之原料進行過濾器過濾、或藉由將 Teflon (註冊商標) 襯覆於裝置內等而在盡可能抑制污染之條件下進行蒸餾等方法。對構成各種材料之原料進行之過濾器過濾中之較佳條件與上述條件相同。

【0238】 為了防止雜質的混入，將上述各種材料保存於美國專利申請公開第 2015/0227049 號說明書、日本專利申請公開第 2015-123351 號說明書(日本特開 2015-123351) 等中所記載之容器中為較佳。

【0239】 可以對藉由本發明的圖案形成方法形成之圖案應用改善圖案的表面粗糙之方法。作為改善圖案的表面粗糙之方法，例如，可以舉出美國專利申請公開第 2015/0104957 號說明書中所揭示之藉由含氫氣體的电漿來處理圖案之方法。除此以外，可以應用日本專利申請公開第 2004-235468 號說

明書（日本特開 2004-235468）、美國專利申請公開第 2010/0020297 號說明書及 Proc. of SPIE Vol.8328 83280N-1“EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement”中所記載之公知的方法。

又，藉由上述方法形成之圖案能夠用作例如日本專利申請公開第 1991-270227 號說明書（日本特開平 3-270227）及美國專利申請公開第 2013/0209941 號說明書中所揭示之間隔物製程的芯材（Core）。

【0240】〔電子元件的製造方法〕

又，本發明還有關一種包括上述圖案形成方法之電子元件的製造方法。藉由本發明的電子元件的製造方法製造之電子元件能夠較佳地搭載於電氣電子設備（例如，家電、OA（辦公自動化：Office Automation）關連設備、媒體相關設備、光學用設備及通訊設備等）。

【0241】〔樹脂〕

又，本發明亦有關能夠用於上述組成物之樹脂。

上述樹脂為藉由酸的作用而極性增大之樹脂，且包含上述通式（B-1）所表示之重複單元，並且上述通式（B-1）所表示之重複單元的含量相對於上述樹脂中的所有重複單元為 5~70 質量%。

上述樹脂相當於上述樹脂（X）。關於樹脂（X）的較佳態樣亦為如上所述。

[實施例]

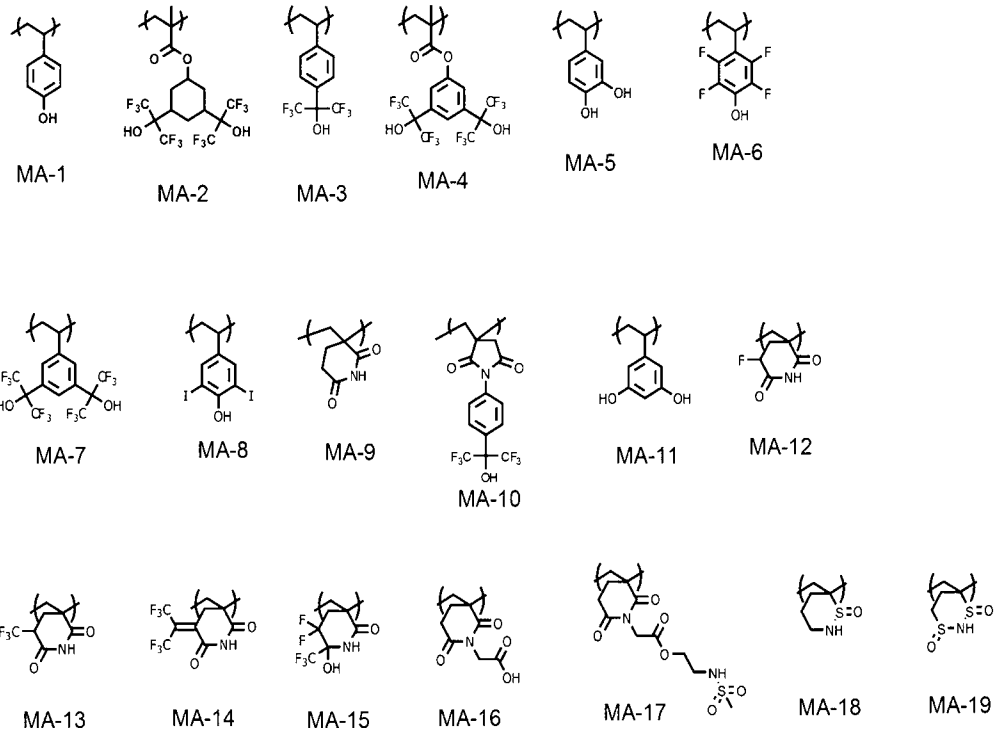
【0242】 以下，基於實施例對本發明進行進一步詳細的說明。以下的實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容及處理步驟等只要不脫離本發明的主旨，則能夠適當地進行變更。因此，本發明的範圍並不藉由以下所示之實施例而被限定性解釋。

【0243】〔樹脂〕

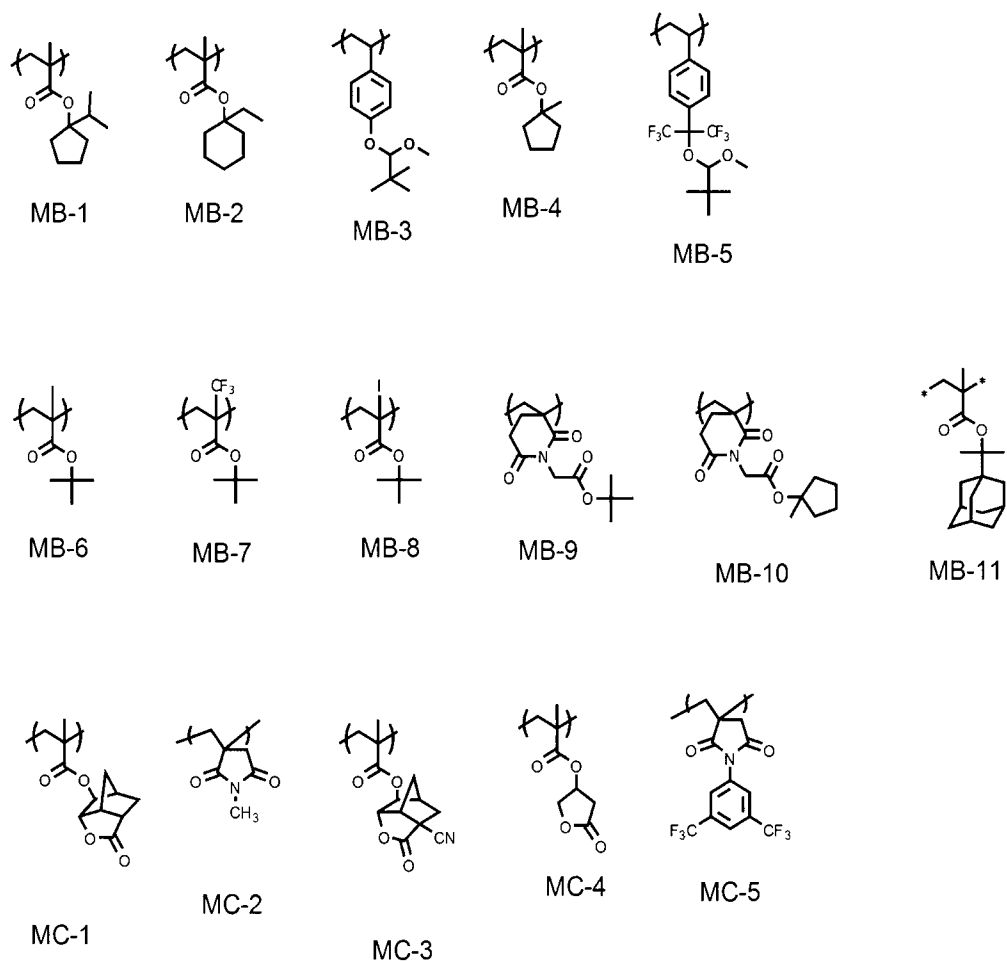
以下，示出表 1 所示之樹脂 P-1~P-42 中的各重複單元。

此外，在下述所示之各重複單元中，MA-9、MA-10、MA-12~MA-19、MB-9、MB-10、MC-2 及 MC-5 相當於通式 (B-1) 所表示之重複單元。

【0244】 [化學式 31]



【0245】 [化學式 32]



【0246】 <合成例：通式（B-1）所表示之重複單元的原料單體>

示出在上述重複單元中的成為通式（B-1）所表示之重複單元的原料之單體的合成例。此外，在以下示出上述之 MA-9、MA-10、MA-12~MA-19、MB-9、MB-10、MC-2 及 MC-5 所表示之重複單元中的成為 MA-9、MC-5、MC-2、MA-10 及 MB-9 的原料之單體的合成例的一例。關於作為其他重複單元的原料之單體，亦能夠以下述合成例為基準進行合成。

【0247】 <合成例 1：單體 MA-9 的合成>

在氮氣流下，將 2-亞甲基戊二腈（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製造、14.5g）、乙酸（60mL）、濃硫酸（16.8g）及聚合抑制劑 BHT（（dibutylhydroxytoluene：二丁基羥基甲苯）、0.075g）放入三口燒瓶中進行攪拌。接著，將 3mL 水及 12mL 乙酸添加到上述三口燒瓶內，在 75°C 下加

熱並攪拌了 7 小時。將所獲得之反應液滴加到氫氧化鈉水溶液(3g/120mL)中，使用氫氫氧化鈉水溶液和碳酸氫鈉設成 pH5 的溶液。接著，在所獲得之上述溶液中添加 300mL 乙酸乙酯並進行分液操作，進行水清洗之後，使用硫酸鈉對有機層進行了脫水處理。藉由過濾器過濾硫酸鈉，並在減壓下蒸餾去除了乙酸乙酯。為了將乙酸從體系中去除，添加甲苯 200mL 並進行了減壓濃縮。藉由將二異丙醚添加到所獲得之濃縮物中而析出了結晶。藉由將所析出之白色結晶進行過濾、乾燥而獲得了 MA-9 (5.1g)。

【0248】 <合成例 2：單體 MC-5 的合成>

在氮氣流下，將 3,5-雙(三氟甲基)苯胺(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製造、100g)、THF((tetrahydrofuran：四氫呋喃) 320mL) 放入三口燒瓶中進行攪拌。接著，將伊康酸(51.2g)分批添加到上述三口燒瓶內，持續攪拌了 2 小時。減壓濃縮所獲得之反應液之後，將己烷放入所獲得之濃縮物中，藉由過濾器進行了過濾。將濾液減壓濃縮之後，用己烷清洗所獲得之結晶，獲得了 MC-5a (30.0g)。

將 MC-5a (20g)、乙酸鈉(1.3g)及乙酸酐(12.9g)放入三口燒瓶中，一邊攪拌一邊在 85°C 下使其反應 1 小時。接著，將所獲得之反應液冷卻至室溫，將水(80mL)及乙酸乙酯(80mL)放入冷卻後的反應液中，並進行分液操作，萃取了有機層。使用碳酸氫鈉及飽和食鹽水將所萃取之有機層各自分別清洗 3 次之後，使用硫酸鎂乾燥了清洗後之有機層。藉由過濾器進行過濾之後，將有機層減壓濃縮，使用矽膠管柱(乙酸乙酯/己烷)進行純化。藉由上述步驟，獲得了 5.5g 的結晶(MC-5)。

【0249】 <合成例 3：單體 MC-2 的合成>

在上述合成例 2 中，除了將 3,5-雙(三氟甲基)苯胺替換為甲胺(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製造、2mol/L THF 溶液)以外，藉由相同的操作

獲得了 MC-2。

【0250】 <合成例 4：單體 MA-10 的合成>

在上述合成例 2 中，除了將 3,5-雙（三氟甲基）苯胺替換為 4-（六氟-2-羥基異丙基）苯胺（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製造、Fluorochem Ltd.製造）以外，藉由相同的操作獲得了 MA-10。

【0251】 <合成例 5：單體 MB-9>

將在合成例 1 中所獲得之單體 MA-9（5.0g）、溴乙酸第三丁基（7.8g）、碳酸鉀（6.9g）及丙酮（75mL）放入三口燒瓶中，在室溫下進行了攪拌。持續攪拌 5 小時之後，在反應液中添加乙酸乙酯和水，並實施了分液操作。使用硫酸鎂對所萃取之有機層進行了乾燥。藉由過濾器進行過濾之後，將有機層減壓濃縮而獲得了 7.2g 的結晶（MB-9）。

【0252】 使用上述單體合成了表 1 中示出之樹脂 P-1～P-42。以下作為一例，示出樹脂 P-1 的合成方法。

【0253】 <合成例 P：樹脂 P-1 的合成>

將相當於樹脂 P-1 的各重複單元（MA-2/MB-6/MC-5/MC-3）之單體從左依序 15.2g、11.5g、7.6g、3.8g 及聚合起始劑 V-601（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.製造）（1.72g）溶解於環己酮（54.6g）中。以這種方式獲得之溶液作為單體溶液。

在放入環己酮（23.4g）之反應容器中，在氮氣氣氛下，經 4 小時滴加了上述單體溶液。此外，在滴加上述單體溶液時，將反應容器內的溫度調整為 85°C。接著，在反應容器中並在 85°C 下進一步將所獲得之反應溶液攪拌 2 小時之後，將其冷卻至室溫。

將冷卻後的反應溶液經 20 分鐘滴加於甲醇及水的混合液（甲醇/水=5/5（質量比））中，濾取了所析出之粉體。乾燥所獲得之粉體，獲得了樹脂 P-

1 (19.8g)。

藉由 NMR (核磁共振) 法求得之重複單元的組成比 (質量比) 為 40/30/20/10。又, GPC (Gel Permeation Chromatography: 凝膠滲透層析術) (載體: 藉由四氫呋喃 (THF)) 測定之樹脂 P-1 的重量平均分子量以標準聚苯乙烯換算計為 6500, 分散度 (M_w/M_n) 為 1.6。

【0254】 <合成例: 樹脂 P-2~P-42 的合成>

關於其他樹脂, 亦以與樹脂 P-1 相同的步驟或已知步驟進行了合成。

【0255】 下述表 1 中示出各樹脂的組成比 (質量比)、重量平均分子量 (M_w)、分散度 (M_w/M_n)。關於組成比, 從左依序對應各重複單元。

【0256】 [表 1]

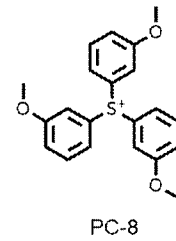
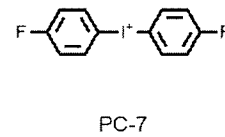
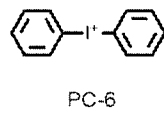
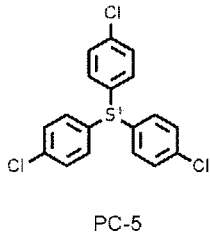
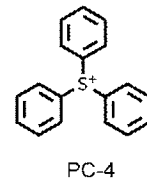
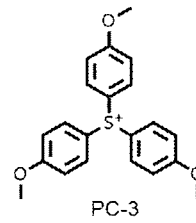
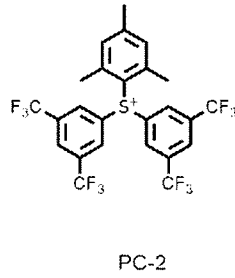
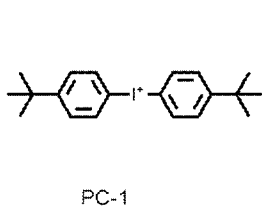
樹脂	組成比 (質量比)	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)	氟原子或碘原子的含量 (質量%)
P-1	MA-2/MB-6/MC-5/MC-3=40/30/20/10	6,500	1.6	22%
P-2	MA-2/MB-3/MC-2/MC-3=40/20/20/20	5,000	1.5	18%
P-3	MA-2/MB-3/MC-5/MC-3=40/20/20/20	5,500	1.4	25%
P-4	MA-2/MB-4/MC-2=40/40/20	5,000	1.5	18%
P-5	MA-10/MB-6/MC-3=40/30/30	5,300	1.5	13%
P-6	MA-3/MB-4/MC-2=50/30/20	6,000	1.6	21%
P-7	MA-5/MB-4/MC-5=40/40/20	5,500	1.4	7%
P-8	MA-4/MB-6/MC-5=35/45/20	6,000	1.6	23%
P-9	MA-6/MB-1/MC-2=30/50/20	7,000	1.5	12%
P-10	MA-7/MB-5/MC-5=50/40/10	28,500	1.4	42%
P-11	MA-8/MB-2/MC-5=30/40/30	5,500	1.5	31%
P-12	MA-9/MB-6/MC-5=50/40/10	5,800	1.7	4%
P-13	MA-9/MB-4/MC-5=40/40/20	6,000	1.5	7%
P-14	MA-10/MB-6/MC-1=50/40/10	5,000	1.6	16%
P-15	MA-10/MB-4/MC-5=30/50/20	5,500	1.6	17%
P-16	MA-1/MB-7/MC-2=40/50/10	6,000	1.7	15%
P-17	MA-3/MB-8/MC-2=40/50/10	5,000	1.6	42%
P-18	MA-2/MB-6/MC-5/MC-4=40/30/20/10	6,500	1.6	25%
P-19	MA-2/MB-6/MC-5=40/40/20	6,000	1.6	25%
P-20	MA-2/MB-6/MC-5=40/40/20	4,000	1.6	25%
P-21	MA-1/MB-6/MC-2=40/40/20	5,500	1.7	0
P-22	MA-2/MB-3=60/40	5,500	1.6	27%
P-23	MA-1/MB-3=55/45	5,300	1.6	0
P-24	MA-2/MB-3/MC-2=15/10/75	6,500	1.7	7%
P-25	MA-2/MB-6/MC-5=45/52/3	5,000	1.8	22%
P-26	MA-9/MB-1/MC-4=40/30/30	6,000	1.6	-
P-27	MA-2/MA-9/MB-6/MC-2=30/10/40/20	6,500	1.7	-
P-28	MA-2/MB-6/MC-5=40/40/20	3,000	1.6	25%
P-29	MA-7/MB-5/MC-5=50/40/10	21,000	1.4	42%
P-30	MA-2/MB-6/MC-5=35/30/35	5,700	1.6	28%
P-31	MA-11/MB-4/MC-5=40/40/20	5,300	1.5	7%
P-32	MA-12/MB-6/MC-5=50/40/10	5,800	1.7	10%
P-33	MA-13/MB-6/MC-5=50/40/10	6,000	1.8	18%
P-34	MA-14/MB-6/MC-5=50/40/10	5,500	1.6	24%
P-35	MA-15/MB-6/MC-5=50/40/10	6,000	1.7	24%
P-36	MA-2/MB-9/MC-3=40/40/20	5,700	1.7	18%
P-37	MA-2/MB-10/MC-3=40/40/20	5,500	1.7	18%
P-38	MA-16/MB-6/MC-5=50/40/10	6,000	1.8	4%
P-39	MA-17/MB-6/MC-5=50/40/10	5,400	1.7	4%
P-40	MA-9/MB-11/MC-5=50/40/10	5,500	1.7	4%
P-41	MA-18/MB-6/MC-5=50/40/10	6,200	1.8	4%
P-42	MA-19/MB-6/MC-5=50/40/10	6,100	1.9	4%

【0257】 [光酸產生劑]

以下，示出表 2 中示出之光酸產生劑的結構。此外，在以下中，分別個別地示出光酸產生劑的陽離子部和陰離子部。

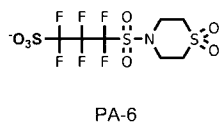
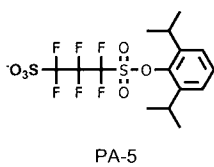
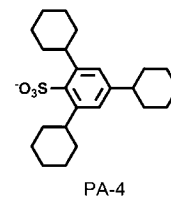
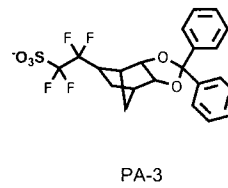
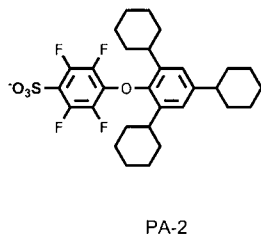
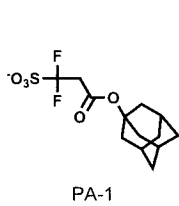
(光酸產生劑的陽離子部)

【0258】 [化學式 33]



【0259】 (光酸產生劑的陰離子部)

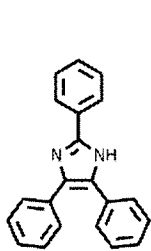
【0260】 [化學式 34]



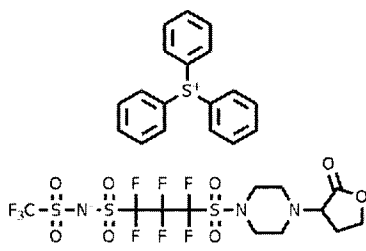
【0261】 [酸擴散控制劑]

以下，示出表 2 所示之酸擴散控制劑的結構。

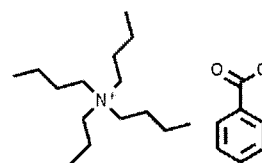
【0262】 [化學式 35]



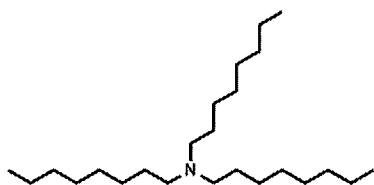
Q-1



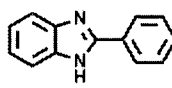
Q-2



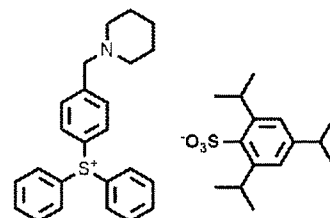
Q-3



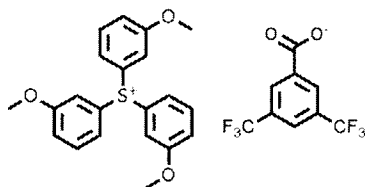
Q-4



Q-5



Q-6



Q-7

【0263】〔界面活性劑〕

以下，示出表 2 所示之界面活性劑。

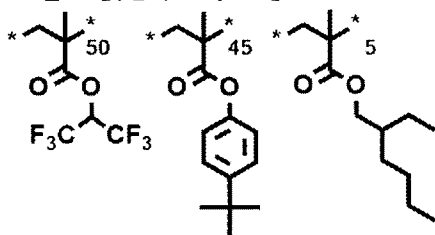
W-1：Megaface F176（DIC CORPORATION 製造；氟系）

W-2：Megaface R08（DIC CORPORATION 製造；氟及矽系）

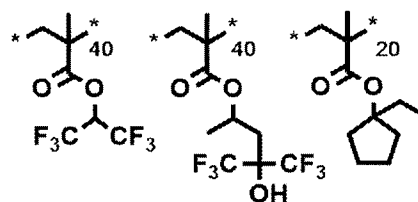
【0264】〔添加聚合物〕

以下，示出表 2 所示之添加聚合物的結構。此外，以下式中的數值表示各重複單元的莫耳%。

【0265】〔化學式 36〕



ADP-1
Mw=7000
Mw/Mn=1.3



ADP-2
Mw=18600
Mw/Mn=1.57

【0266】〔溶劑〕

以下，示出表 2 所示之溶劑。

SL-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

SL-2：丙二醇單甲醚（PGME）

SL-3：乳酸乙酯

SL-4： γ -丁內酯

【0267】〔抗蝕劑組成物的製備〕

<感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的製備>

將表 2 中示出之各成分混合成表 2 中所記載之固體成分濃度及組成。接著，藉由使用具有 $0.03\mu\text{m}$ 的細孔尺寸之聚乙烯過濾器過濾所獲得之混合液，從而製備了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”）。此外，抗蝕劑組成物中，固體成分係指，除了溶劑以外的所有成分。實施例及比較例中使用了所獲得之抗蝕劑組成物。

此外，以下的“樹脂”欄、“光酸產生劑”欄、“酸擴散控制劑”欄、“界面活性劑”欄及“添加聚合物”欄中所記載之各成分的含量（質量%）表示相對於總固體成分之各成分的比例。

【0268】 [表 2]

抗蝕劑組成物	樹脂		光酸產生劑			酸擴散控制劑		界面活性劑 (含量：質量%)	添加聚合物 (含量：質量%)	溶劑 (質量比)	固體成分濃度 (質量%)
	種類	含量 (質量%)	陽離子部	陰離子部	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)				
R1	P-1	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R2	P-2	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R3	P-3	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.3
R4	P-4	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.2
R5	P-5	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.4
R6	P-6	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.4
R7	P-7	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R8	P-8	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R9	P-9	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	2.1
R10	P-10	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R11	P-11	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R12	P-12	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R13	P-13	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.9
R14	P-13	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R15	P-15	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R16	P-16	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R17	P-17	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R18	P-18	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R19	P-19	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R20	P-20	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.4
R21	P-21	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R22	P-19	78.0	PC-4	PA-3	21.0	Q-3	1.0	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R23	P-1	82.6	PC-2	PA-3	15.0	Q-1	2.4	-	-	SL-1/SL-4=90/10	1.6
R24	P-1	76.0	PC-2	PA-2	18.0	Q-7	6.0	-	-	SL-3/SL-4=95/5	2.0
R25	P-21	74.0	PC-8	PA-3	23.0	Q-7	3.0	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R26	P-20	78.9	PC-3	PA-4	17.0	Q-3	4.1	-	-	SL-1/SL-2=70/30	1.7
R27	P-20	82.6	PC-5	PA-2	15.0	Q-2	2.4	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R28	P-20	80.0	PC-6	PA-3	16.5	Q-1	3.5	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R29	P-20	79.8	PC-7	PA-2	18.3	Q-2	1.9	-	-	SL-1/SL-2=80/20	2.5
R30	P-20	93.5	PC-4	PA-5	6.0	Q-4	0.5	-	-	SL-1/SL-3=80/20	2.1
R31	P-20	82.6	PC-4	PA-6	15.0	Q-1	2.4	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R32	P-20	82.6	PC-2	PA-3	15.0	Q-5	2.4	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.9
R33	P-20	82.6	PC-3	PA-4	15.0	Q-6	2.4	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R34	P-12	78.6	PC-3	PA-4	17.0	Q-3	4.1	W-1 (0.3)	-	SL-3=100	2.1
R35	P-12	78.4	PC-3	PA-4	17.0	Q-3	4.1	W-2 (0.5)	-	SL-1/SL-3=80/20	1.9
R36	P-4	74.7	PC-2	PA-2	22.0	Q-2	2.0	W-1 (0.3)	ADP-1 (1.0)	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R37	P-26	79.2	PC-1	PA-1	19.0	Q-1	0.8	-	ADP-1 (1.0)	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R38	P-27	74.7	PC-1	PA-1	22.0	Q-2	2.0	W-1 (0.3)	ADP-2 (1.0)	SL-1/SL-3=80/20	2.2
R39	P-22	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	2.0
R40	P-23	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R41	P-24	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.7
R42	P-25	76.0	PC-2	PA-2	18.0	Q-2	6.0	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.8
R43	P-23	74.7	PC-2	PA-2	22.0	Q-2	2.0	W-1 (0.3)	ADP-1 (1.0)	SL-1/SL-2=80/20	1.9
R44	P-28	78.9	PC-3	PA-4	17.0	Q-3	4.1	-	-	SL-1/SL-2=70/30	1.7
R45	P-29	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R46	P-30	79.2	PC-1	PA-1	20.0	Q-1	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.6
R47	P-31	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R48	P-32	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R49	P-33	79.2	PC-4	PA-4	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R50	P-34	79.2	PC-3	PA-4	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R51	P-35	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R52	P-36	79.2	PC-3	PA-3	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R53	P-37	79.2	PC-8	PA-3	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R54	P-38	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R55	P-39	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R56	P-40	79.2	PC-8	PA-4	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R57	P-41	79.2	PC-8	PA-2	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5
R58	P-42	79.2	PC-8	PA-2	20.0	Q-7	0.8	-	-	SL-1/SL-2=80/20	1.5

【0269】 [圖案形成及評價]

以下，示出表 3 及表 4 所示之顯影液及沖洗液。

<顯影液及沖洗液>

D-1：3.00 質量%四甲基氫氧化銨水溶液

D-2：2.38 質量%四甲基氫氧化銨水溶液

D-3：1.50 質量%四甲基氫氧化銨水溶液

D-4：1.00 質量%四甲基氫氧化銨水溶液

D-5：0.80 質量%四甲基氫氧化銨水溶液

D-6：純水

D-7：FIRM Extreme 10（AZEM 公司製造）

E-1：乙酸丁酯

E-2：2-庚酮

E-3：二異丁酮

E-4：乙酸異戊酯

E-5：二丁醚

E-6：十一烷

【0270】 <圖案形成及評價 1（實施例 1~54、比較例 1~4）>

（EUV 曝光）

將表 3 中所記載之組成物塗佈於矽晶圓（12 英吋）上，將塗膜以（抗蝕劑塗佈條件）中所記載之曝光預加熱（PB）條件進行加熱，形成表 3 中所記載之膜厚的抗蝕劑膜，獲得了具有抗蝕劑膜之矽晶圓。

使用 EUV 曝光裝置（Exitech Corporation 製造、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、外西格瑪 0.68、內西格瑪 0.36），對具有所獲得之抗蝕劑膜之矽晶圓進行了圖案照射。此外，作為掩膜版（reticle），使用了線尺寸=20nm，並且，線:間距=1:1 之遮罩。

然後，在表 3 中示出之條件下進行曝光後烘烤（PEB）之後，用表 3 中示出之顯影液攪拌 30 秒鐘並進行顯影，並且用表 3 中示出之沖洗液攪拌並進行了沖洗之後，使矽晶圓以 4000rpm 的轉速旋轉 30 秒鐘，進一步在 90°C 下烘烤 60 秒鐘，從而獲得了間距為 40nm、線寬為 20nm（空間寬度 20nm）的線與空間圖案。

【0271】（各種評價）

關於上述形成之光阻圖案，進行了下述中示出之評價。將結果歸納於表 3 中。

《靈敏度》

一邊改變曝光量，一邊測定了線與空間圖案的線寬，求出線寬成為 20nm 時之曝光量，將其作為靈敏度（ mJ/cm^2 ）。該值越小，越表示抗蝕劑為高靈敏度且性能良好。

【0272】《LER》

在靈敏度評價中的最佳曝光量下進行了解析之線與空間的光阻圖案的觀測中，藉由線寬側量掃描式電子顯微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope（Hitachi High-Technologies Corporation.製造之 CG-4100））從圖案上部觀察時，在以任意點觀測從圖案的中心至邊緣之距離，其測定偏差由 3σ 來評價。值越小表示性能越良好。

【0273】《崩塌抑制能力（圖案崩塌抑制能力）》

一邊改變曝光量，一邊測定了線與空間圖案的線寬。此時，將遍及 $10\mu\text{m}$ 見方未發生圖案崩塌而解析之最小線寬作為崩塌線寬。該值越小，越表示圖案崩塌的折疊餘量越寬，並且性能良好。

【0274】此外，表 3 中，藉由比較例 3 的抗蝕劑組成物形成之光阻圖案的解析性差，未能實施 LER 評價及崩塌抑制評價。

【0275】 [表 3]

	抗蝕劑塗佈條件			PEB	顯影液	沖洗液	評價結果		
	組成物	膜厚 (nm)	PB	PEB	種類	種類	靈敏度 (mJ/cm ²)	LER (nm)	崩塌抑制性能 (nm)
實施例 1	R1	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	27.4	3.0	16
實施例 2	R2	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	34	3.1	17
實施例 3	R3	25	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	29.8	2.8	15
實施例 4	R4	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-7	33.5	2.8	16
實施例 5	R5	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-4	D-6	37.4	2.9	16
實施例 6	R6	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	32.5	3.0	16
實施例 7	R7	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-3	D-7	40.4	3.2	17
實施例 8	R8	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	29.1	3.2	18
實施例 9	R9	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	35.1	2.8	15
實施例 10	R10	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	25.3	3.4	16
實施例 11	R11	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	26.2	2.9	16
實施例 12	R12	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-3	D-6	40.2	2.9	15
實施例 13	R13	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-7	39.3	2.8	15
實施例 14	R14	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-5	D-6	34.2	3.0	17
實施例 15	R15	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	34.5	3.3	20
實施例 16	R16	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	37.1	3.0	18
實施例 17	R17	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	30.4	3.1	18
實施例 18	R18	35	120°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	32.1	2.8	14
實施例 19	R19	30	120°C/60 秒鐘	105°C/50 秒鐘	D-2	D-6	32.5	2.9	15
實施例 20	R20	30	100°C/60 秒鐘	105°C/50 秒鐘	D-2	D-6	31.7	2.9	17
實施例 21	R21	35	100°C/60 秒鐘	105°C/50 秒鐘	D-2	D-6	47.5	3.0	17
實施例 22	R22	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	27.7	2.9	17
實施例 23	R23	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-7	28.2	3.1	18
實施例 24	R24	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	29.0	3.0	17
實施例 25	R25	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	48.1	3.3	21
實施例 26	R26	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	30	3.0	20
實施例 27	R27	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	26.2	3.1	19
實施例 28	R28	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	25.4	3.0	18
實施例 29	R29	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	27.2	3.1	19
實施例 30	R30	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	26.5	3.3	21
實施例 31	R31	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-7	27.6	3.1	18
實施例 32	R32	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	29.2	2.8	16
實施例 33	R33	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	28.9	2.9	17
實施例 34	R34	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	39.3	2.9	18
實施例 35	R35	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	38.7	3.2	19
實施例 36	R44	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	30	3.0	23
實施例 37	R45	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	25.3	3.1	16
實施例 38	R46	30	120°C/60 秒鐘	105°C/60 秒鐘	D-2	D-6	32.8	3.2	15
實施例 39	R47	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	39.6	3.1	19
實施例 40	R48	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	37.1	2.8	15
實施例 41	R49	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	35.2	2.9	16
實施例 42	R50	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-4	D-6	29.2	2.9	16
實施例 43	R51	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	28.7	2.9	18
實施例 44	R52	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-3	D-7	35.8	3.0	17
實施例 45	R53	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	29.1	3.2	18
實施例 46	R54	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	39.8	3.1	17
實施例 47	R55	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	40.3	3.0	18
實施例 48	R56	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	39.4	3.2	18
實施例 49	R12	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	E-1	E-5	39.2	2.9	19
實施例 50	R12	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	E-2	-	39.7	3.0	20
實施例 51	R12	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	E-3	-	40.0	3.0	18
實施例 52	R12	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	E-4	E-6	39.3	2.9	18
實施例 53	R57	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	40.0	3.3	20
實施例 54	R58	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	40.5	3.2	20
比較例 1	R39	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	29.8	3.5	26
比較例 2	R40	30	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	48.1	3.6	29
比較例 3	R41	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	非解析	-	-
比較例 4	R42	35	100°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-2	D-6	28.7	3.6	28

【0276】 如上述表 3 所示，確認到當使用實施例的組成物時，在 EUV 曝光評價中，所形成之圖案對 LER 及崩塌抑制性能優異。

又，從實施例 21 及實施例 25 與其他實施例的比較中確認到，當樹脂包含氟原子或碘原子時，靈敏度更加優異。

又，從實施例 2 與實施例 3 的對比中確認到，當通式 (B-1) 所表示之重複單元包含氟原子或碘原子時，所形成之抗蝕劑膜的靈敏度更加優異，並且所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制性能更加優異。

又，從實施例 10 與實施例 37 的對比中確認到，當樹脂的重量平均分子量為 2,5000 以下時，所形成之圖案的 LER 更加優異。

又，從實施例 20 與實施例 36 的比較中確認到，當樹脂的重量平均分子量為 3,500 以上時，所形成之圖案的崩塌抑制性能更加優異。

又，從實施例 19 與實施例 38 的對比中確認到，若樹脂為上述之態樣 (W2)，並且，通式 (B-1) 所表示之重複單元的含量相對於樹脂中的所有重複單元為 30 質量%以下時，所形成之圖案的 LER 更加優異。

如實施例 1~48、53 及 54 所示，當使用實施例的組成物時，在正型圖案形成方法中，所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制性能優異。又，如實施例 49~52 所示，在負型圖案形成方法中亦獲得了同樣的效果。

【0277】 <圖案形成及評價 2 (實施例 55~58、比較例 5) >

(ArF 液浸曝光)

在矽晶圓上塗佈有機防反射膜形成用組成物 ARC29SR (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES. LTD.製造)，在 205°C 下對塗膜進行了 60 秒鐘的烘烤。藉此，在矽晶圓上形成了膜厚 90nm 的防反射膜。

在所形成之防反射膜上塗佈表 4 中所記載之組成物，將塗膜以（抗蝕劑塗佈條件）中所記載之曝光預加熱（PB）條件進行加熱，形成表 4 中所記載之膜厚的抗蝕劑膜，形成了具有積層膜之矽晶圓。

使用 ArF 準分子雷射液浸掃描儀（ASML 公司製造 XT1700i、NA1.20、Dipole、外西格瑪 0.900、內西格瑪 0.700、Y 偏向），對所獲得之抗蝕劑膜進行了圖案曝光。此外，作為光罩，使用了線尺寸=50nm、並且線:間距=1:1 為 6%的半色調遮罩。又，作為液浸液，使用了超純水。

然後，在表 4 中示出之條件下進行曝光後烘烤（PEB）之後，藉由表 4 中示出之顯影液攪拌 30 秒鐘並進行顯影，藉由表 4 中示出之沖洗液攪拌並進行沖洗之後，以 4000rpm 的轉速使矽晶圓旋轉 30 秒鐘，進而，藉由在 90°C 下進行 60 秒鐘的烘烤，獲得了間距 100nm、空間寬度 50nm（線寬 50nm）之線與空間圖案。

【0278】（各種評價）

關於在上述形成之光阻圖案，藉由上述方法進行了 LER 及崩塌抑制性能各種評價。將結果歸納於表 4 中。

【0279】 [表 4]

	抗蝕劑塗佈條件			PEB	顯影液	沖洗液	評價結果	
	組成物	膜厚 (nm)	PB	PEB	種類	種類	LER (nm)	崩塌抑制性 (nm)
實施例 55	R36	90	120°C/60 秒鐘	105°C/60 秒鐘	D-1	D-6	3.2	63
實施例 56	R37	90	120°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	3.3	65
實施例 57	R38	90	120°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	3.3	65
實施例 58	R37	90	120°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	E-1	E-6	3.1	62
比較例 5	R43	90	120°C/60 秒鐘	120°C/60 秒鐘	D-1	D-6	3.8	70

【0280】 如上述表 4 所示，確認到當使用實施例的組成物時，在 ArF 曝光評價中，所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制性能亦優異。

如實施例 55~57 所示，確認到當使用實施例的組成物時，在正型圖案形成方法中，所形成之圖案的 LER 及崩塌抑制性能優異。又，如實施例 58 所示，在負型圖案形成方法中亦獲得了相同的效果。

【發明申請專利範圍】

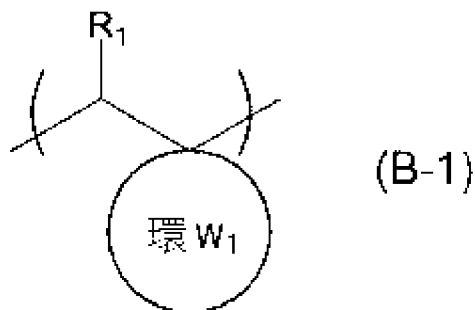
【第1項】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含：

藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之化合物；及

藉由酸的作用而極性增大之樹脂，其中

該樹脂包含下述通式（B-1）所表示之重複單元，並且，

該通式（B-1）所表示之重複單元的含量相對於該樹脂中的所有重複單元為 5 質量%~70 質量%，



通式（B-1）中，R₁表示氫原子或有機基團，環 W₁表示至少包含 1 個碳原子及 1 個氮原子，並且可以具有取代基之環，

該通式（B-1）所表示之重複單元包含選自氟原子及碘原子之群組中的至少 1 種鹵素原子，

該鹵素原子的含量相對於樹脂的總質量為 2 質量%以上。

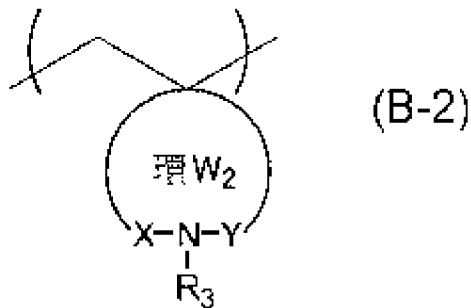
【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中

該樹脂實質上不包含含內酯結構之重複單元，並且包含具有酸分解性基之重複單元及該通式（B-1）所表示之重複單元，

該通式（B-1）所表示之重複單元的含量相對於樹脂中的所有重複單元為 30 質量%以下。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中

該通式(B-1)所表示之重複單元為下述通式(B-2)所表示之重複單元，



通式(B-2)中，X及Y分別獨立地表示選自包括-CO-、-SO-、-SO₂-及-C(R₄)(R₅)-之群組中的2價的連結基，R₃表示氫原子或有機基團，R₄及R₅分別獨立地表示氫原子或有機基團，此外，R₄與R₅可以相互鍵結而形成環，環W₂表示至少包含1個碳原子、1個氮原子、該X及該Y，並且可以具有取代基之環。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中

該樹脂的重量平均分子量為 3,500~25,000。

【第5項】 一種抗蝕劑膜，其藉由申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【第6項】 一種圖案形成方法，其包括：

使用申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成抗蝕劑膜之抗蝕劑膜形成步驟；

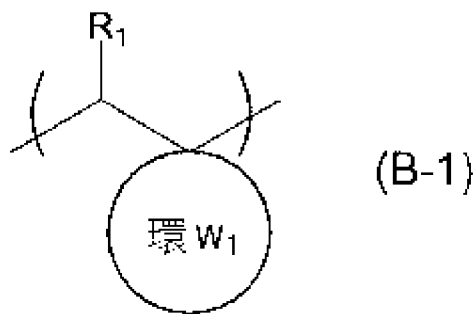
對該抗蝕劑膜進行曝光之步驟；及

使用顯影液對經曝光之該抗蝕劑膜進行顯影之顯影步驟。

【第7項】 一種電子元件的製造方法，其包括申請專利範圍第 6 項所記載之圖案形成方法。

【第8項】 一種藉由酸的作用而極性增大之樹脂，其中

該樹脂包含下述通式 (B-1) 所表示之重複單元，並且該通式 (B-1) 所表示之重複單元的含量相對於該樹脂中的所有重複單元為 5 質量%~70 質量%，



通式 (B-1) 中，R₁ 表示氫原子或有機基團，環 W₁ 表示至少包含 1 個碳原子及 1 個氮原子，並且可以具有取代基之環，

該通式 (B-1) 所表示之重複單元包含氟原子及碘原子之群組中的至少 1 種鹵素原子。

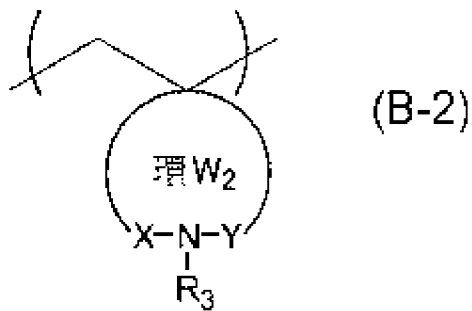
【第9項】 如申請專利範圍第 8 項所述之藉由酸的作用而極性增大之樹脂，其中

該樹脂實質上不包含含內酯結構之重複單元並且包含具有酸分解性基之重複單元及該通式 (B-1) 所表示之重複單元，

該通式 (B-1) 所表示之重複單元的含量相對於樹脂中的所有重複單元為 30 質量%以下。

【第10項】 如申請專利範圍第 8 項或第 9 項所述之藉由酸的作用而極性增大之樹脂，其中

該通式(B-1)所表示之重複單元為下述通式(B-2)所表示之重複單元，



通式(B-2)中，X及Y分別獨立地表示選自包括-CO-、-SO-、-SO₂-及-C(R₄)(R₅)-之群組中的2價的連結基，R₃表示氫原子或有機基團，R₄及R₅分別獨立地表示氫原子或有機基團，此外，R₄與R₅可以相互鍵結而形成環，環W₂表示至少包含1個碳原子、1個氮原子、該X及該Y，並且可以具有取代基之環。

【第11項】 如申請專利範圍第8項或第9項所述之藉由酸的作用而極性增大之樹脂，其中

重量平均分子量為3,500~25,000。

【第12項】 如申請專利範圍第8項或第9項所述之藉由酸的作用而極性增大之樹脂，其中

該鹵素原子的含量相對於樹脂的總質量為2質量%以上。