



(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 I854110 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：110108848

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 12 日

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

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

(30)優先權：2020/03/31 日本

2020-062773

(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：丹吳直絃 TANGO, NAOHIRO (JP)；白川三千絃 SHIRAKAWA, MICHIIRO (JP)；崎田享平 SAKITA, KYOHEI (JP)；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)；八木一成 YAGI, KAZUNARI (JP)；藤田光宏 FUJITA, MITSUHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201222146A

TW 201704902A

TW 201925767A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 248 頁

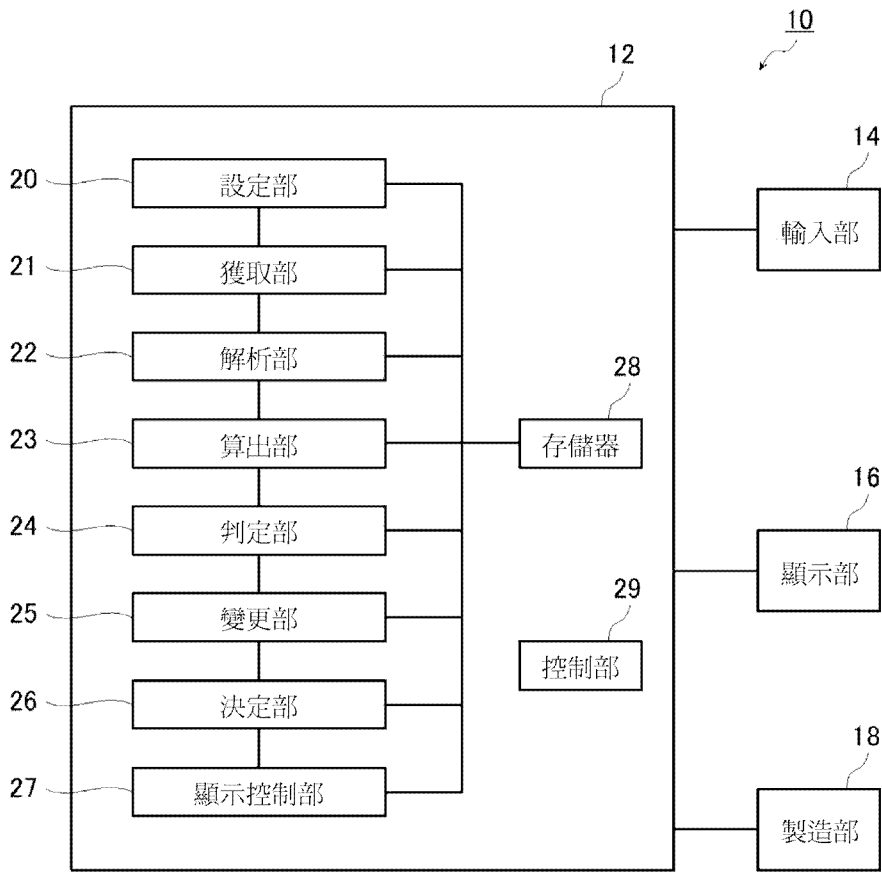
(54)名稱

抗蝕劑組成物的製造方法、圖案形成方法

(57)摘要

本發明提供一種可簡便且製造再現性良好地製造抗蝕劑組成物的製造方法及圖案形成方法。抗蝕劑組成物的製造方法包括：設定步驟，設定參數；獲取步驟，獲取回歸分析用圖案尺寸；分析步驟，進行回歸分析；算出步驟，基於所述回歸分析來算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸；比較步驟，將對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸加以比較；決定步驟，於對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸之差為容許範圍內的情況下決定抗蝕劑組成物的調配量；以及製造步驟，基於所決定的調配量製造抗蝕劑組成物，且包括變更步驟，所述變更步驟是於所述差為容許範圍外的情況下至少變更對象抗蝕劑組成物中的成分的含量，基於所變更的物理量決定抗蝕劑組成物的調配量，來製造抗蝕劑組成物。

指定代表圖：



符號簡單說明：

10:處理裝置

12:處理部

14:輸入部

16:顯示部

18:製造部

20:設定部

21:獲取部

22:解析部

23:算出部

24:判定部

25:變更部

26:決定部

27:顯示控制部

28:存儲器

29:控制部

【圖1】

**公告本**

I854110

**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 抗蝕劑組成物的製造方法、圖案形成方法**【中文】**

本發明提供一種可簡便且製造再現性良好地製造抗蝕劑組成物的製造方法及圖案形成方法。抗蝕劑組成物的製造方法包括：設定步驟，設定參數；獲取步驟，獲取回歸分析用圖案尺寸；分析步驟，進行回歸分析；算出步驟，基於所述回歸分析來算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸；比較步驟，將對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸加以比較；決定步驟，於對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸之差為容許範圍內的情況下決定抗蝕劑組成物的調配量；以及製造步驟，基於所決定的調配量製造抗蝕劑組成物，且包括變更步驟，所述變更步驟是於所述差為容許範圍外的情況下至少變更對象抗蝕劑組成物中的成分的含  
量，基於所變更的物理量決定抗蝕劑組成物的調配量，來製造抗蝕劑組成物。

**【指定代表圖】** 圖 1。**【代表圖之符號簡單說明】**

10:處理裝置

12:處理部

14:輸入部

16:顯示部

18:製造部

20:設定部

21:獲取部

22:解析部

23:算出部

24:判定部

25:變更部

26:決定部

27:顯示控制部

28:存儲器

29:控制部

## 【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 抗蝕劑組成物的製造方法、圖案形成方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種抗蝕劑組成物的製造方法及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】 先前，於積體電路（Integrated Circuit，IC）及大規模積體電路（Large Scale Integrated circuit，LSI）等半導體元件的製造製程中，藉由使用抗蝕劑組成物（以下，亦稱為「感光化射線性或感放射線性樹脂組成物」）的微影來進行微細加工。近年來，伴隨著積體電路的高積體化，開始要求形成次微米（submicron）區域或四分之一微米（quarter micron）區域的超微細圖案。伴隨於此，曝光波長亦如自 g 射線至 i 射線、進而至 KrF 準分子雷射光般可見短波長化的傾向。進而，當前除了準分子雷射光以外，亦正在開發使用電子束、極紫外線（Extreme Ultra Violet，EUV）的微影。

【0003】 例如，專利文獻 1 中，揭示了規定的組成的 EUV 微影用正型抗蝕劑組成物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2019-211531 號公報

**【發明內容】****【0005】 [發明所欲解決之課題]**

一般而言，於製造抗蝕劑組成物時，理想的是批次間的性能差少。另一方面，例如若酸分解性樹脂等抗蝕劑組成物的原料本身的批次發生變化，則即使以與以前相同的原料組成比製造抗蝕劑組成物，有時亦由於原料本身的微小的結構上的差異（例如，酸分解性樹脂的重複單元的含量的差異）、以及製造時的調配量的微小的差異等而顯示出與以前的抗蝕劑組成物不同的性能。尤其是於酸分解性樹脂的批次發生變化的情況下，該傾向更明顯。

因此，先前，於每次製備抗蝕劑組成物時，對使用抗蝕劑組成物並實施曝光處理及顯影處理而形成的圖案的尺寸進行評價，於與所期望的尺寸有偏差的情況下，適宜地重新調整抗蝕劑組成物的組成，並對使用重新調整後的抗蝕劑組成物而獲得的圖案的尺寸進行再評價，將該操作反覆進行。

**【0006】** 然而，於所述抗蝕劑組成物的組成的調整方法中，未必容易調整性能。尤其是，關於 EUV 用抗蝕劑組成物，不僅由於所述問題，使用利用 EUV 的 EUV 曝光裝置的曝光處理非常昂貴，因此就成本方面而言，難以如先前般反覆評價重新調整了組成的抗蝕劑組成物的性能。

因此，期望可更簡便且製造再現性良好地製造抗蝕劑組成物的製造方法。

**【0007】** 本發明鑑於所述實情，課題在於提供一種可簡便且製造

再現性良好地製造抗蝕劑組成物的製造方法。

另外，本發明的課題亦在於提供一種圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明者等人發現藉由以下結構可解決所述課題。

【0009】 (1) 一種抗蝕劑組成物的製造方法，包括：

設定步驟，將包含具有因酸的作用分解而生成極性基的基的酸分解性樹脂及光酸產生劑的抗蝕劑組成物中的、

所述酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及

至少包含所述抗蝕劑組成物中的成分的含量在內的物理量分別設定為參數；

獲取步驟，將所述參數中的至少一個作為變數，製作多個至少包含所述酸分解性樹脂及所述光酸產生劑的回歸分析用抗蝕劑組成物，分別使用所製作的所述回歸分析用抗蝕劑組成物實施可獲得目標圖案尺寸的包括曝光處理及顯影處理在內的圖案形成處理，而獲取回歸分析用圖案尺寸；

分析步驟，相對於藉由所述獲取步驟而獲得的所述回歸分析用圖案尺寸，將作為所述變數的參數作為說明變數，將所述目標圖案尺寸作為目的變數，進行回歸分析；

算出步驟，藉由核磁共振分光法測定包含與所述回歸分析用抗蝕劑組成物中的成分為相同種類的成分的對象抗蝕劑組成物中的成分、即所述酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複

單元的含量，使用所得的所述酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量以及所述對象抗蝕劑組成物的所述說明變數中的所述物理量，基於所述分析步驟中的所述回歸分析，算出所述對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸；

比較步驟，將藉由所述算出步驟而獲得的所述對象抗蝕劑組成物的所述圖案尺寸與所述目標圖案尺寸進行比較；

決定步驟，於所述比較步驟中，於所述對象抗蝕劑組成物的所述圖案尺寸與所述目標圖案尺寸之差為容許範圍內的情況下，基於所述分析步驟的所述回歸分析，決定所述對象抗蝕劑組成物的調配量；以及

製造步驟，基於所述決定步驟中決定的所述調配量製造抗蝕劑組成物，且

進而包括變更步驟，所述變更步驟是於所述比較步驟中，於所述對象抗蝕劑組成物的所述圖案尺寸與所述目標圖案尺寸之差為容許範圍外的情況下，變更所述對象抗蝕劑組成物的調配量，以使所述對象抗蝕劑組成物的所述圖案尺寸與所述目標圖案尺寸之差為容許範圍內。

(2) 如(1)所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述核磁共振分光法中的累計次數為 5000 次以上。

(3) 如(1)或(2)所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述核磁共振分光法中的累計次數為 10000 次以上。

(4) 如(1)～(3)中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方

法，其中所述核磁共振分光法中的累計次數為 20000 次以上。

(5) 如(1)～(4)中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述物理量為所述酸分解性樹脂相對於所述抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量。

(6) 如(1)～(5)中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述物理量為所述光酸產生劑相對於所述抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量。

(7) 如(1)～(6)中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述物理量為所述酸分解性樹脂的重量平均分子量。

(8) 如(1)～(7)中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中回歸分析為多變量解析。

(9) 如(1)～(8)中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中製造步驟中製造的抗蝕劑組成物可用於使用了極紫外線的曝光。

(10) 一種圖案形成方法，包括：

使用利用如(1)～(9)中任一項所述的製造方法製造的抗蝕劑組成物而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

使用顯影液對曝光後的所述抗蝕劑膜進行顯影而形成圖案的步驟。

[發明的效果]

**【0010】** 根據本發明，可提供一種可簡便且製造再現性良好地製

造抗蝕劑組成物的製造方法。

另外，根據本發明，可提供一種圖案形成方法。

## 【圖式簡單說明】

### 【0011】

圖 1 是表示本發明的實施方式的抗蝕劑組成物的製造方法中所使用的處理裝置的一例的示意圖。

圖 2 是表示本發明的實施方式的抗蝕劑組成物的製造方法的流程圖。

## 【實施方式】

【0012】 以下，基於隨附的圖式中所示的較佳的實施方式對本發明的抗蝕劑組成物的製造方法及圖案形成方法進行詳細說明。

再者，以下說明的圖是用於說明本發明的例示性的圖，本發明並不限定於以下所示的圖。

再者，以下，表示數值範圍的「 $\sim$ 」包含兩側所記載的數值。例如，所謂  $\varepsilon$  為數值  $\alpha \sim$  數值  $\beta$ ，是指  $\varepsilon$  的範圍為包含數值  $\alpha$  與數值  $\beta$  的範圍，若用數學記號表示則為  $\alpha \leq \varepsilon \leq \beta$ 。

另外，只要無特別記載，則由具體的數值所表示的各種數值包含相應的技術領域中一般容許的誤差範圍。

【0013】 於本說明書中的基（原子團）的表述中，未記載經取代或未經取代的表述亦包含不具有取代基的基與具有取代基的基。例如，所謂「烷基」不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。

【0014】 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「L-M-N」形成的通式所表示的化合物中的 M 為 -OCO-C(CN)=CH- 的情況下，若將與 L 側鍵結的位置設為 \*1，將與 N 側鍵結的位置設為 \*2，則 M 可為 \*1-OCO-C(CN)=CH-\*2，亦可為 \*1-CH=C(CN)-COO-\*2。

所謂本說明書中的「(甲基)丙烯酸基」為包含丙烯酸基及甲基丙烯酸基的總稱，且是指「丙烯酸基及甲基丙烯酸基中的至少一種」。同樣地，所謂「(甲基)丙烯酸」為包含丙烯酸及甲基丙烯酸的總稱，且是指「丙烯酸及甲基丙烯酸中的至少一種」。

【0015】 所謂本說明書中的「曝光」，只要無特別說明，則不僅包含利用水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、X 射線及 EUV 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。

【0016】 本說明書中，所謂酸解離常數 (pKa) 表示水溶液中的 pKa，具體而言是使用下述軟體包 1，藉由計算求出基於哈米特 (Hammett) 的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值。本說明書中記載的 pKa 的值全部表示使用所述軟體包並藉由計算而求出的值。

【0017】 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)。

【0018】 另一方面，pKa 亦藉由分子軌道計算法求出。作為該具

體的方法，可列舉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方法。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，除此以外亦在文獻等中報告了其他各種方法，並不限制於此。再者，存在多個可實施 DFT 的軟體，例如可列舉高斯（Gaussian）16。

【0019】 所謂本說明書中的 pKa 如上所述是指使用軟體包 1，藉由計算求出基於哈米特的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值，於無法藉由該方法算出 pKa 的情況下，採用基於 DFT（密度泛函法）並藉由高斯（Gaussian）16 而所得的值。

另外，本說明書中的 pKa 如上所述是指「水溶液中的 pKa」，於無法算出水溶液中的 pKa 的情況下，採用「二甲基亞砜（dimethylsulfoxide，DMSO）溶液中的 pKa」。

【0020】 如上所述，於為適用於 EUV（極紫外線）光的抗蝕劑組成物的情況下，EUV 曝光裝置非常昂貴，實施使用 EUV 的曝光非常困難。

相對於此，於本發明的抗蝕劑組成物的製造方法中，藉由於回歸分析中使用酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及後述的規定的物理量作為參數，可特定參數中對圖案尺寸造成的影響大的參數。藉此，即使於使用批次不同的原材料時，亦可確認規定的調配量的抗蝕劑組成物是否可達成規定的目標圖案尺寸，假設即使於無法達成的情況下，亦可利用回歸分析的結果來適當地實施抗蝕劑組成物的調配量的再調整。尤

其是，對於 EUV 用抗蝕劑組成物，亦可適用本發明的製造方法。藉此，可以穩定的品質製造抗蝕劑組成物。

再者，如後所述，作為回歸分析的說明變數的參數的數量越增加，本發明的效果（可簡便且製造再現性良好地製造抗蝕劑組成物）越更優異。即，參數的數量越增加，於後述的決定步驟中認為對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸之差為容許範圍內的對象抗蝕劑組成物實際上顯示目標圖案尺寸的情況越多，且對所述差為容許範圍外的對象抗蝕劑組成物亦重新調整了組成的抗蝕劑組成物實際上顯示目標圖案尺寸的情況變多。即，參數的數量越增加，越可再現性更良好地製造抗蝕劑組成物。

#### 【0021】 [處理裝置]

圖 1 是表示本發明的實施方式的抗蝕劑組成物的製造方法中所使用的處理裝置的一例的示意圖。

抗蝕劑組成物的調配量的決定及基於調配量的抗蝕劑組成物的製造方法中所使用的處理裝置 10 使用電腦等的硬體而構成。然而，只要可使用電腦等的硬體及軟體執行抗蝕劑組成物的製造方法，則並不限定於處理裝置 10，亦可為用以以抗蝕劑組成物的製造方法的各步驟為順序來使電腦等執行的程式。

【0022】 處理裝置 10 如上所述可用於抗蝕劑組成物的製造方法。處理裝置 10 決定抗蝕劑組成物的調配量，基於調配量製造抗蝕劑組成物。抗蝕劑組成物可用於光微影法中。例如，於矽晶圓上由抗蝕劑組成物製作抗蝕劑膜。藉由對抗蝕劑膜實施曝光處理

及顯影處理，而將抗蝕劑膜加工成特定的圖案形狀，並將抗蝕劑膜作為遮罩來對矽晶圓實施蝕刻等加工。

【0023】 處理裝置 10 包括處理部 12、輸入部 14、顯示部 16 及製造部 18。處理部 12 包括設定部 20、獲取部 21、解析部 22、算出部 23、判定部 24、變更部 25、決定部 26、顯示控制部 27、存儲器 28 及控制部 29。雖未圖示，但處理裝置 10 除此以外包括唯讀記憶體（Read Only Memory，ROM）等。

處理部 12 由控制部 29 控制。另外，處理部 12 中，設定部 20、獲取部 21、解析部 22、算出部 23、判定部 24、變更部 25、決定部 26 及顯示控制部 27 與存儲器 28 連接，設定部 20、獲取部 21、解析部 22、算出部 23、判定部 24、變更部 25、決定部 26 及顯示控制部 27 的數據可存儲於存儲器 28 中。

【0024】 處理裝置 10 藉由利用控制部 29 執行存儲於 ROM 等中的程式，而功能性地形成設定部 20、解析部 22、算出部 23、判定部 24、變更部 25 及決定部 26 的各部。處理裝置 10 包含如上所述藉由執行程式而使各部位發揮功能的電腦，亦可為各部位由專用電路構成的專用裝置。再者，程式例如可以電腦軟體的形態供給。以下，對處理裝置 10 的各部進行說明。

【0025】 輸入部 14 是鼠標及鍵盤等用於根據操作員的指示輸入各種資訊的各種輸入元件。顯示部 16 例如顯示各種結果，可使用公知的各種顯示器。另外，顯示部 16 亦包括用於使輸出媒體顯示各種資訊的打印機等元件。

【0026】 抗蝕劑組成物包含具有因酸的作用分解而生成極性基的基的酸分解性樹脂（以下，亦簡稱為「酸分解性樹脂」）以及光酸產生劑。設定部 20 將抗蝕劑組成物中的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及至少包含抗蝕劑組成物中的成分的含量在內的物理量設定為參數。

【0027】 獲取部 21 將設定部中設定的、酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量以及所述物理量中的至少一個參數作為變數，製作多個回歸分析用抗蝕劑組成物，使用所製作的各回歸分析用抗蝕劑組成物製作抗蝕劑膜，使用所製作的各回歸分析用抗蝕劑組成物，實施可獲得目標圖案尺寸的包括曝光處理及顯影處理在內的圖案形成處理，而獲取回歸分析用圖案尺寸。所謂目標圖案尺寸，表示抗蝕劑組成物所要求的性能，是圖案尺寸的設定值。作為圖案尺寸的設定值，例如可使用線狀圖案的線寬、以及具有孔的圖案的孔的直徑。

目標圖案尺寸與回歸分析用圖案尺寸為相同種類，例如可使用圖案的線寬或孔的直徑。

實施可獲得目標圖案尺寸的包括曝光處理及顯影處理在內的圖案形成處理而獲得的回歸分析用圖案尺寸是利用由抗蝕劑組成物製作的抗蝕劑膜獲得的圖案的大小的實測值。

【0028】 解析部 22 針對由獲取部 21 獲得的回歸分析用抗蝕劑組成物的回歸分析用圖案尺寸，將作為變數的參數作為說明變數，將目標圖案尺寸作為目的變數進行回歸分析。

【0029】 算出部 23 藉由核磁共振分光法測定包含與回歸分析用抗蝕劑組成物中的成分為相同種類的成分的作為調配量的決定對象的對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物」）中所含的成分、即酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量，使用所得的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量以及作為對象抗蝕劑組成物的說明變數的物理量，基於解析部 22 中的回歸分析，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸。

作為說明變數的物理量是於回歸分析中用作參數的物理量，是至少包含抗蝕劑組成物中的成分的含量在內的物理量。

【0030】 判定部 24 將藉由算出部 23 獲得的對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸進行比較。

【0031】 於判定部 24 中，於對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸之差為容許範圍外的情況下，變更部 25 至少變更對象抗蝕劑組成物中作為說明變數的物理量中的對象抗蝕劑組成物中的成分的含量，以使對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸之差為容許範圍內。藉由變更部 25 可調整對象抗蝕劑組成物的調配量。

再者，於所述對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與所述目標圖案尺寸之差為容許範圍外的情況下，可使用所測定的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及由變更部 25 變更的物理量，並基於回歸分析算出變更後的對象抗蝕劑組成物

的圖案尺寸。

【0032】 於判定部 24 中，於所述對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與所述目標圖案尺寸之差為容許範圍內的情況下，決定部 26 基於解析部 22 的回歸分析來決定抗蝕劑組成物的調配量。

【0033】 顯示控制部 27 使顯示部 16 顯示與回歸分析中所使用的回歸分析用抗蝕劑組成物相關的參數。

另外，顯示控制部 27 使顯示部 16 顯示藉由核磁共振分光法測定所得的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、由回歸分析獲得的對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸、目標圖案尺寸、對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸的比較結果、以及抗蝕劑組成物的調配量等。

於顯示控制部 27 中，於在顯示部 16 顯示時，可自存儲器 28 讀出各種資訊並進行顯示。另外，顯示控制部 27 亦可使顯示部 16 顯示經由輸入部 14 輸入的各種資訊等。

【0034】 製造部 18 基於決定部 26 中決定的調配量來製造抗蝕劑組成物。作為製造部 18，若可基於決定部 26 中決定的抗蝕劑組成物的調配量來製造抗蝕劑組成物，則其結構並無特別限定，可適宜利用公知的結構。

另外，製造部 18 亦可為與處理裝置 10 不同的結構，例如亦可基於決定部 26 中決定的抗蝕劑組成物的調配量，利用其他製造裝置製造抗蝕劑組成物。

【0035】 [抗蝕劑組成物的製造方法]

圖 2 是表示本發明的實施方式的抗蝕劑組成物的製造方法的流程圖。抗蝕劑配方量的決定方法例如可使用圖 1 所示的處理裝置 10。

於以下說明的抗蝕劑組成物的製造方法中，雖未特別說明，但於處理裝置 10 的處理部 12 的各部及製造部 18 中進行各種處理。另外，於以下的說明中，省略了藉由控制部 29 於處理部 12 的各部中進行各種處理的說明，但各部的一系列的處理由控制部 29 控制。

**【0036】** 首先，將包含酸分解性樹脂及光酸產生劑的抗蝕劑組成物中的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及至少包含抗蝕劑組成物中的成分的含量在內的物理量設定為參數（步驟 S10）。

所述重複單元相對於所有重複單元的含量可為相對於所有重複單元的質量比例（質量%），亦可為相對於所有重複單元的莫耳比例（莫耳%）。

於酸分解性樹脂中所含的重複單元的種類存在多種的情況下，可僅將酸分解性樹脂中所含的重複單元中的一部分種類的重複單元相對於所有重複單元的含量設定為參數，亦可將酸分解性樹脂中所含的所有種類的重複單元相對於所有重複單元的含量設定為參數。即，只要將酸分解性樹脂中所含的重複單元中的至少一部分種類的重複單元相對於所有重複單元的含量設定為參數即可。例如，於酸分解性樹脂包含單元 A、單元 B 及單元 C 此三種

重複單元的情況下，可僅將單元 A 相對於所有重複單元的含量設定為參數，亦可將單元 A 相對於所有重複單元的含量、單元 B 相對於所有重複單元的含量、以及單元 C 相對於所有重複單元的含量此三者設定為參數。

再者，後述的算出步驟中使用的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量可根據酸分解性樹脂的製造時使用的單量體的裝入比算出，亦可藉由核磁共振分光法等公知的方法求出。

核磁共振分光法的測定條件並無特別限制，可列舉後述的算出步驟（步驟 S16）中實施的核磁共振分光法的測定條件。

另外，於酸分解性樹脂為市售品的情況下，亦可使用目錄值。

**【0037】** 物理量至少包含抗蝕劑組成物中的成分的含量。

所謂抗蝕劑組成物中的成分，是指酸分解性樹脂及光酸產生劑等抗蝕劑組成物中的成分。作為抗蝕劑組成物中的成分，如後所述，除了酸分解性樹脂及光酸產生劑以外，例如亦可列舉酸擴散控制劑、界面活性劑及疏水性樹脂。

另外，所述成分的含量可為該成分相對於抗蝕劑組成物總質量的質量比例（質量%），亦可為該成分相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分的質量比例（質量%）。例如可列舉酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量（質量%）、光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量（質量%）、以及酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量

(質量%)。

於抗蝕劑組成物中包含多個成分的情況下，作為物理量選擇的抗蝕劑組成物中的成分的含量可僅使用抗蝕劑組成物中所含的多個成分中的一部分成分的含量，亦可使用抗蝕劑組成物中所含的所有成分的各含量。即，只要使用抗蝕劑組成物中所含的多個成分中的至少一部分成分的含量即可。例如，於包含酸分解性樹脂、光酸產生劑及酸擴散控制劑的抗蝕劑組成物中，可僅選擇酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為物理量，亦可選擇酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量此三者作為物理量。

再者，所述總固體成分是指抗蝕劑組成物中的除了溶媒以外的成分，即使其性狀為液體，亦視為固體成分。

**【0038】** 所述物理量至少包含抗蝕劑組成物中的成分的含量，亦可包含該抗蝕劑組成物中的成分的含量以外的其他物理量。

作為其他物理量，例如可列舉酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂的折射率、以及酸分解性樹脂的分子量分佈。

**【0039】** 酸分解性樹脂的重量平均分子量的測定方法並無特別限制，可利用凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）分析法測定。

GPC 分析法中，可使用公知的裝置。

GPC 分析法中使用的裝置的設置場所並無特別限制，較佳為包括空調設備的場所。

就送液量穩定的方面而言，GPC 分析法中使用的裝置中所含的泵部較佳為送液精度高的泵部，亦較佳為附帶溫度調整功能的泵部。

GPC 分析法中使用的裝置中所含的管柱部較佳為附帶溫度調整功能的管柱部。

作為 GPC 分析法中使用的裝置中所含的檢測器，可列舉示差折射率計（RI）或紫外可見吸光計。於酸分解性樹脂為僅包含不具有芳香族環的單體的聚合物的情況下，較佳為利用 RI 進行測定。

GPC 分析法中使用的裝置中所含的管柱可使用市售者。作為填充劑，可列舉氧化矽系粒子、聚甲基丙烯酸酯系樹脂粒子及交聯型聚苯乙烯系樹脂粒子。另外，為了獲得必要的分離能力，亦可連結多根管柱來使用。進而，為了獲得高分離能力，亦可使用填充劑的粒徑小者。

GPC 分析法中使用的溶離液並無特別限定，例如可列舉各種有機溶媒及水。溶離液的流速並無特別限定，較佳為 0.5 mL/min ~ 2.0 mL/min 的範圍。

GPC 分析法中的樣品濃度並無特別限定，較佳為於 0.1 質量% ~ 10 質量%的範圍內調整。

GPC 分析法中的樣品注入量並無特別限定，較佳為 1  $\mu$ L ~ 100  $\mu$ L 的範圍。

為了減少日間差，校準曲線的製作用標準試樣的測定較佳為於樣品測定的 24 小時以內實施。另外，亦可使用向樣品中添加內標試樣來修正其保持時間的內標法。

GPC 分析法中的測定次數並無特別限制，但為了提高測定精度，亦可進行多次測定，並使用平均值。

【0040】 步驟 S10 中設定的參數的數量並無特別限制，可列舉至少包括酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及物理量在內的多個，其中所述物理量至少包含所述抗蝕劑組成物中的成分的含量。

其中，就本發明的效果更優異的方面而言，所述物理量的數量較佳為 2 以上，更佳為 3 以上，進而佳為 4 以上。上限並無特別限制，較佳為 10 以下。

【0041】 其次，將設定步驟（步驟 S10）中設定的、酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及所述物理量中的至少一個參數作為變數，製作多個至少包含酸分解性樹脂及光酸產生劑的回歸分析用抗蝕劑組成物。使用所製作的各回歸分析用抗蝕劑組成物實施可獲得目標圖案尺寸的包括曝光處理及顯影處理在內的圖案形成處理，而獲取回歸分析用圖案尺寸（步驟 S12）。

於所述步驟 S12 的獲取步驟中，首先，將設定步驟中設定的參數中的至少一個參數作為變數，製作多個至少包含酸分解性樹脂及光酸產生劑的回歸分析用抗蝕劑組成物。作為一例，於選擇

酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量及抗蝕劑組成物中的成分的含量作為參數，進而選擇抗蝕劑組成物中的成分的含量作為變數時，酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量固定，製作多個變更了抗蝕劑組成物中的成分的回歸分析用抗蝕劑組成物。即，製作酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量一定、抗蝕劑組成物中的成分的含量不同的多個回歸分析用抗蝕劑組成物。

另外，於所述例子中，例如於選擇酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量作為變數時，亦可固定抗蝕劑組成物中的成分的含量，製作多個變更了酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量的回歸分析用抗蝕劑組成物。

進而，除所述以外，於將酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及抗蝕劑組成物中的成分的含量此兩者作為變數時，亦可製作多個變更了兩者的回歸分析用抗蝕劑組成物。

再者，於製作多個所述回歸分析用抗蝕劑組成物時，酸分解性樹脂中的重複單元的種類不進行變更。

**【0042】** 其次，如上所述，使用所製作的各回歸分析用抗蝕劑組成物實施可獲得目標圖案尺寸的包括曝光處理及顯影處理在內的圖案形成處理，而獲取回歸分析用圖案尺寸。即，藉由使用各回歸分析用抗蝕劑組成物實施可獲得目標圖案尺寸的圖案形成處

理，形成規定的圖案，獲取該圖案的尺寸（回歸分析用圖案尺寸）。

所謂可獲得目標圖案尺寸的圖案形成處理，是指為了獲得目標圖案尺寸而實施的圖案形成處理，是包括使用回歸分析用抗蝕劑組成物製作抗蝕劑膜並對所製作的抗蝕劑膜實施曝光處理及顯影處理的一系列操作的處理。即，所述圖案形成處理至少包含使用回歸分析用抗蝕劑組成物製作抗蝕劑膜的膜形成處理、曝光處理及顯影處理。為了獲得目標圖案尺寸，可對各處理適宜設定條件。

例如，於膜形成處理中，可適宜設定所使用的基材的種類、以及所形成的抗蝕劑膜的膜厚等。另外，於曝光處理中，可適宜設定曝光光的種類、遮罩的種類、以及曝光量等。於顯影處理中，可適宜設定所使用的顯影液的種類及顯影條件（例如，顯影液的溫度、與顯影液的接觸時間、有無乾燥處理）。

圖案形成處理亦可包含膜形成處理、曝光處理、以及顯影處理以外的其他處理（例如淋洗處理）

即，可對多個抗蝕劑膜適用用以獲得作為目標的圖案的尺寸的相同的圖案形成處理。

例如，將目標圖案尺寸設定為線狀圖案的線寬 25 nm，設定使抗蝕劑膜的膜厚為 45 nm 的膜形成處理，設定使用 EUV 且使用線/空間=25 nm/25 nm 的遮罩並以曝光量 30 (mJ/cm<sup>2</sup>) 進行曝光的曝光處理，設定將氫氧化四甲基銨水溶液（2.38 質量%）作為顯影液進行 30 秒顯影的顯影處理，將此種一系列設定的處理作為可獲

得目標圖案尺寸的圖案形成處理，對多個抗蝕劑膜實施相同的曝光處理及顯影處理而形成圖案，並獲取規定的圖案尺寸（回歸分析用圖案尺寸）。

於步驟 S12 的獲取步驟中，例如使用穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscope，TEM）測定對抗蝕劑膜進行曝光而獲得的回歸分析用圖案尺寸。

【0043】 其次，相對於藉由獲取步驟（步驟 S12）獲得的回歸分析用圖案尺寸，將作為變數的參數作為說明變數，將目標圖案尺寸作為目的變數，進行回歸分析（步驟 S14）。

步驟 S14 的分析步驟中的回歸分析並無特別限定，可根據參數的數量等適宜決定，亦可為多變量解析，較佳為多重回歸分析。

多重回歸分析的方法眾所周知。例如可列舉「尾崎幸洋、宇田明史、赤井俊雄著、為化學家進行的多變量解析（化學計量學入門） 講談社科學」中記載的方法。

【0044】 於進行所述多重回歸分析時，藉由實施本步驟，可預先製成於後述的算出步驟（步驟 S16）中使用的多重回歸式。例如，於選擇酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及抗蝕劑組成物中的成分的含量作為參數時，可列舉包含酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及抗蝕劑組成物中的成分的含量作為變數的多重回歸式。

再者，下述多重回歸式為一例，且本發明並不限定於以下的多重回歸式。

$$Y=b_1X_1+b_2X_2+\cdots+b_mX_m+b_0 \cdots \text{ (多重回歸式)}$$

於所述多重回歸式中， $b_1 \sim b_m$  及  $b_0$  表示藉由多重回歸分析獲得的常數， $X_1 \sim X_m$  表示  $m$  種參數， $Y$  表示圖案尺寸（例如線狀圖案的線寬或孔的直徑）。例如，如上所述，於將酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量（質量%）、以及酸分解性樹脂的重量平均分子量設定為參數時，可獲得以下的多重回歸式。再者，以下的式中，表示酸分解性樹脂包含重複單元 A、重複單元 B 及重複單元 C 此三種的情況。

$$Y=b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_4X_4+b_5X_5+b_0$$

於所述多重回歸式中， $b_1 \sim b_5$  及  $b_0$  表示藉由多重回歸分析獲得的常數， $X_1$  表示酸分解性樹脂中所含的重複單元 A 相對於所有重複單元的含量（質量%）， $X_2$  表示酸分解性樹脂中所含的重複單元 B 相對於所有重複單元的含量（質量%）， $X_3$  表示酸分解性樹脂中所含的重複單元 C 相對於所有重複單元的含量（質量%）， $X_4$  表示光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量（質量%）， $X_5$  表示酸分解性樹脂的重量平均分子量， $Y$  表示圖案尺寸（例如線狀圖案的線寬或孔的直徑）。

如後所述，若將對象抗蝕劑組成物的規定參數代入所述多重回歸式，則可求出使用對象抗蝕劑組成物並實施可獲得所述目標圖案尺寸的曝光處理及顯影處理而獲得的圖案尺寸、即預想值。

【0045】 其次，藉由核磁共振分光法測定作為對象抗蝕劑組成物中的成分的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量，使用所得的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及作為調配量的決定對象即對象抗蝕劑組成物的說明變數的物理量，基於分析步驟中的回歸分析，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸（步驟 S16）。

所謂對象抗蝕劑組成物，如上所述，是指包含與回歸分析用抗蝕劑組成物中的成分為相同種類的成分且用於決定後述的製造步驟中製造抗蝕劑組成物時的各成分的調配量的組成物。

另外，於對象抗蝕劑組成物中，基於預想達成目標圖案尺寸的各成分的調配量，調配各成分。即，對象抗蝕劑組成物中的各成分的調配量是預想顯示規定的性能的配方。

對象抗蝕劑組成物只要是為了算出後述的圖案尺寸而決定所使用的成分與其調配量的組成物即可，於本步驟中，對象抗蝕劑組成物本身未必需要實際製造。

【0046】 如上所述，所述對象抗蝕劑組成物包含與回歸分析用抗蝕劑組成物中的成分為相同種類的成分。例如，於回歸分析用抗蝕劑組成物包含含有特定的重複單元 A 及特定的重複單元 B 的酸分解性樹脂 X、光酸產生劑 Y 及溶劑 X 作為成分的情況下，所述

對象抗蝕劑組成物亦包含所述酸分解性樹脂 X、光酸產生劑 Y 及溶劑 X。

再者，於對象抗蝕劑組成物及回歸分析用抗蝕劑組成物中所含的相同種類的成分中，批次號亦可不同。例如，對象抗蝕劑組成物中所含的酸分解性樹脂與回歸分析用抗蝕劑組成物中所含的酸分解性樹脂亦可為製造時期不同的不同批次號。

如上所述，若酸分解性樹脂等抗蝕劑組成物的原料本身的批次發生變化，則即使以與以前相同的原料組成比製造抗蝕劑組成物，有時亦顯示出與以前的抗蝕劑組成物不同的性能。相對於此，例如，藉由使用不同批次的成分作為對象抗蝕劑組成物中的成分並實施本發明的順序，即使於使用新批次的成分的情況下，亦可再現性良好地製造抗蝕劑組成物。

**【0047】** 於步驟 S16 中，算出使用對象抗蝕劑組成物形成圖案時的圖案尺寸（預想值）。於步驟 S16 中，首先，藉由核磁共振分光法測定作為對象抗蝕劑組成物中的成分的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量。再者，利用核磁共振分光法進行的測定通常是使酸分解性樹脂溶解於規定的測定溶媒中進行。

作為核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）分光法，例如可列舉  $^1\text{H}$  NMR 法及  $^{13}\text{C}$  NMR 法。於使用  $^{13}\text{C}$  NMR 法的情況下，與  $^1\text{H}$  NMR 法相比感度明顯低，因此較佳為使用下述所示的測定條件。

核磁共振分光法中使用的機器的頻率並無特別限制，但就提高感度的方面而言，較佳為 400 MHz 以上，更佳為 500 MHz 以上。

於核磁共振分光法中，就提高感度的方面而言，探針較佳為探針徑粗的探針、或極低溫探針。另外，線圈較佳為內側設置有與測定的各種對應的線圈。

於核磁共振分光法中，作為樣品管，就提高感度的方面而言，較佳為管厚薄、厚度均勻性高的樣品管。

於核磁共振分光法中，作為測定溶媒，可使用各種氘代溶媒（丙酮、四氫呋喃、甲醇、二甲基亞砷等）。

於核磁共振分光法中，就本發明的效果更優異的方面而言，累計次數較佳為 5000 次以上，更佳為 10000 次以上，進而佳為 20000 次以上。累計次數越多，測定值的精度越高，但花費測定時間，大多為 50000 次以下。

另外，亦較佳為於核磁共振分光法中進行多次測定，使用算出的組成比的平均值。

於核磁共振分光法中，為了縮短緩和時間、以及提高組成比的定量性，亦可使用緩和劑。作為緩和劑，可列舉各種金屬鹽（鉻乙醯丙酮錯合物、鐵乙醯丙酮錯合物等）。

於核磁共振分光法中，就提高感度的方面而言，樣品濃度較佳為 20 質量%以上，更佳為 25 質量%以上。

於核磁共振分光法中，就縮短緩和時間的方面而言，測定溫度較佳為於樣品的分解或溶媒的揮發不成為問題的範圍內提高。

【0048】 於本步驟中，使用作為對象抗蝕劑組成物的說明變數的物理量。

具體而言，例如於使用光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量（質量%）以及酸分解性樹脂的重量平均分子量來作為被當作說明變數的物理量的情況下，分別求出對象抗蝕劑組成物中所含的光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量（質量%）、以及對象抗蝕劑組成物中所含的酸分解性樹脂的重量平均分子量。

使用藉由核磁共振分光法獲得的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及作為調配量的決定對象即抗蝕劑組成物的說明變數的物理量，基於分析步驟中的回歸分析算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸。

例如，如上所述，於分析步驟中的回歸分析為多重回歸分析的情況下，將藉由核磁共振分光法獲得的酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及作為調配量的決定對象即抗蝕劑組成物的說明變數的物理量代入分析步驟中獲得的多重回歸式，藉此可預測使用對象抗蝕劑組成物而獲得的圖案的圖案尺寸。即，可將使用對象抗蝕劑組成物獲得的圖案尺寸的預測值作為算出值算出。

【0049】 其次，將藉由算出步驟（步驟 S16）獲得的對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸進行比較（步驟 S18）。

【0050】 於步驟 S18 的比較步驟中，於所述對象抗蝕劑組成物的

圖案尺寸與所述目標圖案尺寸之差為容許範圍內的情況下，基於分析步驟（步驟 S14）的回歸分析，決定抗蝕劑組成物的調配量（步驟 S20）。

於所述步驟 S20 的決定步驟中，若相對於所述目標圖案尺寸為容許範圍內，則決定抗蝕劑組成物的調配量。

而且，基於決定步驟（步驟 S20）中決定的抗蝕劑組成物的調配量來製造抗蝕劑組成物（步驟 S22）。藉由步驟 S22 的製造步驟而獲得可獲得目標圖案尺寸的抗蝕劑組成物。

再者，所述抗蝕劑組成物包含與對象抗蝕劑組成物中的成分相同的成分。即，使用與對象抗蝕劑組成物中計劃使用的成分相同的成分來製造抗蝕劑組成物。更具體而言，抗蝕劑組成物中的成分與對象抗蝕劑組成物中的成分可使用相同時期製造的成分（相同批次號的成分）。此時，如上所述，各成分的調配量基於步驟 S20 中決定的調配量。

另外，所述比較步驟中的所述差的容許範圍可適宜設定。例如，可將與目標圖案尺寸之差為 $\pm 0.5$  nm 以內設為容許範圍，亦可將與目標圖案尺寸之差為 $\pm 0.1$  nm 以內設為容許範圍，亦可將與目標圖案尺寸之差為 0 設為容許範圍。

【0051】 另一方面，於步驟 S18 的比較步驟中，於所述對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與所述目標圖案尺寸之差為容許範圍外的情況下，至少變更對象抗蝕劑組成物中作為說明變數的物理量中的所述對象抗蝕劑組成物中的成分的含量，調整對象抗蝕劑組成物

的調配量，以使對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸之差為容許範圍內（步驟 S24）。

例如，於選擇光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量（質量%）作為被當作說明變數的物理量之一的情況下，可變更光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量（質量%），調整對象抗蝕劑組成物的調配量。

再者，於變更步驟中，變更對象抗蝕劑組成物的調配量，但只要至少變更所述對象抗蝕劑組成物中的成分的含量即可，亦可相應地變更其他物理量。

另外，於變更對象抗蝕劑組成物中作為說明變數的物理量並調整對象抗蝕劑組成物的調配量時，可進行調整以使對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸之差為容許範圍內，此時較佳為調整調配量以使所述差接近 0（較佳為成為 0）。

**【0052】** 基於變更步驟中變更的物理量，於決定步驟（步驟 S20）中決定對象抗蝕劑組成物的調配量。其次，於製造步驟（步驟 S22）中，基於決定步驟（步驟 S20）中決定的調配量，如上所述般於製造部 18（參照圖 1）中製造抗蝕劑組成物。

**【0053】** 抗蝕劑組成物的製造方法並無特別限制。

於抗蝕劑組成物的製造中，例如較佳為於使酸分解性樹脂及光酸產生劑等各種成分溶解於溶劑中後，使用素材不同的多個過濾器進行過濾（亦可為循環過濾）。例如，較佳為將孔徑 50 nm 的聚乙烯製過濾器、孔徑 10 nm 的尼龍製過濾器、孔徑 3 nm～5 nm

的聚乙烯製過濾器排列連接，進行過濾。過濾亦較佳為進行兩次以上的循環過濾的方法。再者，所述過濾步驟亦具有減少抗蝕劑組成物中的金屬原子的含量的效果。過濾器之間的壓力差越小越佳，較佳為 0.1 MPa 以下，更佳為 0.05 MPa 以下，進而佳為 0.01 MPa 以下。

另外，作為抗蝕劑組成物的製造中使用過濾器進行循環過濾的方法，例如亦較佳為使用孔徑 50 nm 的聚四氟乙烯製過濾器進行兩次以上循環過濾的方法。

**【0054】** 抗蝕劑組成物中，較佳為減少金屬原子的含量。

作為減少抗蝕劑組成物中的金屬原子的含量的方法，例如可列舉藉由使用過濾器的過濾進行的調整方法。作為過濾器孔徑，較佳為細孔徑未滿 100 nm，更佳為 10 nm 以下，進而佳為 5 nm 以下。作為過濾器，較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製過濾器。過濾器亦可包含組合了所述過濾器素材與離子交換介質的複合材料。過濾器亦可使用預先利用有機溶劑清洗的過濾器。過濾器過濾步驟中，亦可串聯或並聯連接多種過濾器來使用。於使用多種過濾器的情況下，亦可將孔徑及/或材質不同的過濾器組合使用。另外，亦可對各種材料進行多次過濾，進行多次過濾的步驟可為循環過濾步驟。

**【0055】** 另外，作為減少抗蝕劑組成物中的金屬原子的含量的方法，可列舉以下方法等：選擇金屬含量少的原料作為構成抗蝕劑組成物中的各種材料的原料的方法、對構成抗蝕劑組成物中的各

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）對製造裝置內進行加襯（lining）等且在盡可能抑制污染（contamination）的條件下進行蒸餾的方法。

【0056】 另外，作為減少抗蝕劑組成物中的金屬原子的含量的方法，除了所述過濾器過濾以外，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。

另外，為了減少組成物中的金屬原子的含量，必須防止製造步驟中的金屬雜質的混入。可藉由測定用於清洗製造裝置的清洗液中所含的金屬成分的含量來確認是否自製造裝置中充分地去除了金屬雜質。

【0057】 再者，所述製造的抗蝕劑組成物典型而言，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。即，抗蝕劑組成物可為負型的抗蝕劑組成物，亦可為正型的抗蝕劑組成物。

#### 【0058】 <抗蝕劑膜、圖案形成方法>

可使用利用所述本發明的製造方法製造的抗蝕劑組成物而形成圖案。

使用利用所述本發明的製造方法製造的抗蝕劑組成物的圖案形成方法的順序並無特別限制，但較佳為包括以下步驟。

步驟 1：使用抗蝕劑組成物而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：使用顯影液對曝光後的抗蝕劑膜進行顯影而形成圖案的步驟

以下，對所述各步驟的順序進行詳述。

**【0059】** （步驟 1：抗蝕劑膜形成步驟）

步驟 1 是使用抗蝕劑組成物於基板上形成抗蝕劑膜的步驟。

抗蝕劑組成物中至少包含酸分解性樹脂及光酸產生劑，抗蝕劑組成物中的成分的詳情將於後段詳述。

**【0060】** 作為使用抗蝕劑組成物形成抗蝕劑膜的方法，可列舉於基板上塗佈抗蝕劑組成物的方法。

**【0061】** 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組件的製造中所使用的基板（例：矽、二氧化矽被覆）上。作為塗佈方法，較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。使用旋轉器進行旋轉塗佈時的轉速較佳為 1000 rpm～3000 rpm。

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

**【0062】** 作為乾燥方法，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進行，亦可使用加熱板等進行。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。

【0063】 抗蝕劑膜的膜厚並無特別限制，就可形成更高精度的微細圖案的方面而言，較佳為 10 nm～150 nm，更佳為 15 nm～100 nm。

【0064】 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。

另外，較佳為於頂塗層形成前對抗蝕劑膜進行乾燥。

頂塗層的膜厚較佳為 10 nm～200 nm，更佳為 20 nm～100 nm。

【0065】 （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、尤佳為 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<sub>2</sub> 準分子雷射（157 nm）、EUV（13 nm）、X 射線及電子束。其中，較佳為 EUV（13 nm）、X 射線或電子束，更佳為 EUV（13 nm）或電子束，進而佳為 EUV（13 nm）。

【0066】 較佳為於曝光後、進行顯影前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤促進曝光部的反應，感度及圖案形狀變得更良好。

加熱溫度較佳為  $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳為  $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ，進而佳為  $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。

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

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所包括的機構進行，亦可使用加熱板等進行。

所述步驟亦稱為曝光後烘烤。

【0067】 （步驟 3：顯影步驟）

步驟 3 是使用顯影液對曝光後的抗蝕劑膜進行顯影而形成圖案的步驟。

【0068】 作為顯影方法，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）；藉由利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜置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）；以及一面以一定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面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，實施一面置換為其他溶劑一面停止顯影的步驟。

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

顯影液的溫度較佳為  $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，更佳為  $15^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ 。

【0069】 作為顯影液，可列舉鹼性顯影液及有機溶劑顯影液。

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

【0070】 所謂有機溶劑顯影液，是指含有有機溶劑的顯影液。

有機溶劑顯影液中所含的有機溶劑的蒸氣壓（於為混合溶劑的情況下是作為整體的蒸氣壓）於  $20^{\circ}\text{C}$  下較佳為 5 kPa 以下，更佳為 3 kPa 以下，進而佳為 2 kPa 以下。藉由將有機溶劑的蒸氣壓設為 5 kPa 以下，顯影液於基板上或顯影杯內的蒸發得到抑制，晶圓面內的溫度均勻性提高，結果晶圓面內的尺寸均勻性良化。

【0071】 作為有機溶劑顯影液中使用的有機溶劑，可列舉公知的有機溶劑，可列舉酯系溶劑、酮系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑。

【0072】 於所述曝光步驟中使用 EUV 及電子束的情況下，就可抑制抗蝕劑膜的膨潤的方面而言，有機溶劑顯影液中所含的有機溶劑較佳為使用碳原子數為 7 以上（較佳為 7～14，更佳為 7～12，

進而佳為 7~10) 且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑。

【0073】 所述酯系溶劑的雜原子為碳原子及氫原子以外的原子，例如可列舉氧原子、氮原子及硫原子等。雜原子數較佳為 2 以下。

【0074】 作為碳原子數為 7 以上且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑，較佳為乙酸戊酯、乙酸異戊酯、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，更佳為乙酸異戊酯。

【0075】 於所述曝光步驟中使用 EUV 及電子束的情況下，有機溶劑顯影液中所含的有機溶劑亦可使用所述酯系溶劑及所述烴系溶劑的混合溶劑、或者所述酮系溶劑及所述烴系溶劑的混合溶劑來代替碳原子數為 7 以上且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑。該情況下，對於抑制抗蝕劑膜的膨潤亦有效果。

【0076】 於將酯系溶劑與烴系溶劑組合使用的情況下，較佳為使用乙酸異戊酯作為酯系溶劑。另外，作為烴系溶劑，就調整抗蝕劑膜的溶解性的方面而言，較佳為飽和烴系溶劑（例如辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷及十六烷）。

【0077】 於將酮系溶劑與烴系溶劑組合使用的情況下，較佳為使用 2-庚酮作為酮系溶劑。另外，作為烴系溶劑，就調整抗蝕劑膜的溶解性的方面而言，較佳為飽和烴系溶劑（例如辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十一烷及十六烷）。

【0078】 於使用所述混合溶劑的情況下，烴系溶劑的含量取決於

抗蝕劑膜的溶劑溶解性，因此並無特別限定，只要適宜調整來決定必要量即可。

【0079】 所述有機溶劑可混合多種，亦可與所述以外的溶劑或水混合使用。其中，為了充分發揮本發明的效果，較佳為作為顯影液整體的含水率未滿 10 質量%，更佳為實質上不含有水分。顯影液中的有機溶劑（混合多種時為合計）的濃度較佳為 50 質量%以上，更佳為 50 質量%～100 質量%，進而佳為 85 質量%～100 質量%，尤佳為 90 質量%～100 質量%，最佳為 95 質量%～100 質量%。

【0080】 （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。

作為於使用顯影液進行顯影的步驟後的淋洗步驟中使用的淋洗液，例如可列舉純水。再者，亦可於純水中添加適量的界面活性劑。

亦可於淋洗液中添加適量的界面活性劑。

【0081】 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）等。

另外，本發明的圖案形成方法亦可於淋洗步驟後包括加熱步驟（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，亦有形成抗蝕劑圖案且改善圖案的表面粗糙度的效果。淋洗步驟後的加熱步驟通常於  $40^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ （較佳為  $90^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ）下進行 10 秒～3 分鐘（較佳為 30 秒～120 秒）。

【0082】 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（或下層膜及基板）進行加工而於基板形成圖案。

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

乾式蝕刻可為一階段的蝕刻，亦可為包含多階段的蝕刻。於蝕刻為包含多階段的蝕刻的情況下，各階段的蝕刻可為相同的處理，亦可為不同的處理。

蝕刻可使用任一種公知的方法，各種條件等根據基板的種類或用途等適宜決定。例如，可依據「國際光學工程學會會報（Proceeding of Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, Proc.of SPIE）」Vol. 6924, 692420（2008）、日本專利特開 2009-267112 號公報等來實施蝕刻。另外，亦可依據「半導體製程教本 第四版 2007 年刊行 發行人：SEMI 日本」的「第 4 章蝕刻」中記載的方法。

其中，作為乾式蝕刻，較佳為氧電漿蝕刻。

【0083】 本發明的圖案形成方法中使用的抗蝕劑組成物以外的

各種材料（例如顯影液、淋洗液、防反射膜形成用組成物及頂塗層形成用組成物）中，金屬等雜質（例如 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W 及 Zn）越少越佳。作為該些材料中所含的雜質的含量，例如較佳為 1 質量 ppm 以下。

【0084】 作為抗蝕劑組成物以外的各種材料中的金屬等雜質的減少方法，例如可列舉使用過濾器的過濾。作為過濾器孔徑，較佳為細孔徑未滿 100 nm，更佳為 10 nm 以下，進而佳為 5 nm 以下。作為過濾器，較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製過濾器。過濾器亦可包含組合了所述過濾器素材與離子交換介質的複合材料。過濾器亦可使用預先利用有機溶劑清洗的過濾器。過濾器過濾步驟中，亦可串聯或並聯連接多種過濾器來使用。於使用多種過濾器的情況下，亦可將孔徑及/或材質不同的過濾器組合使用。另外，亦可對各種材料進行多次過濾，進行多次過濾的步驟可為循環過濾步驟。

【0085】 另外，作為減少抗蝕劑組成物以外的各種材料中的金屬等雜質的方法，可列舉以下方法等：選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料的方法、對構成各種材料的原料進行過濾器過濾的方法、以及利用鐵氟龍（Teflon）（註冊商標）對裝置內進行加襯等且在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾的方法。

【0086】 另外，作為減少組成物以外的各種材料中的金屬等雜質的方法，除了所述過濾器過濾以外，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。為了減少所述組成物以外的各種材料中所含的金屬等雜質，必須防止製造步驟中的金屬雜質的混入。可藉由測定用於清洗製造裝置的清洗液中所含的金屬成分的含量來確認是否自製造裝置中充分地去除了金屬雜質。

【0087】 為了防止伴隨著靜電的帶電、接下來產生的靜電放電引起的藥液配管及各種部件（過濾器、O 型環、管等）的故障，亦可於淋洗液等有機系處理液中添加導電性的化合物。導電性的化合物並無特別限制，例如可列舉甲醇。添加量並無特別限制，就維持較佳的顯影特性或淋洗特性的觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

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

【0088】 對於藉由本發明的方法而形成的圖案，可適用改善圖案的表面粗糙度的方法。作為改善圖案的表面粗糙度的方法，例如可列舉國際公開第 2014/002808 號中揭示的利用含有氫的氣體的電漿來處理圖案的方法。除此以外，亦可列舉日本專利特開 2004-235468 號公報、美國專利申請公開第 2010/0020297 號說明

書、日本專利特開 2008-083384 號公報、以及國際光學工程學會會報 (Proc.of SPIE) Vol.8328 83280N-1「線寬粗糙度 (Line Width Roughness, LWR) 還原與蝕刻選擇性增強的 EUV 抗蝕劑固化技術 (EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement)」中記載的公知的方法。

【0089】 於所形成的圖案為線狀的情況下，利用圖案高度除以線寬所得的值求出的縱橫比較佳為 2.5 以下，更佳為 2.1 以下，進而佳為 1.7 以下。

於所形成的圖案為溝槽 (槽) 圖案狀或接觸孔圖案狀的情況下，利用圖案高度除以溝槽寬度或孔徑所得的值求出的縱橫比較佳為 4.0 以下，更佳為 3.5 以下，進而佳為 3.0 以下。

【0090】 本發明的圖案形成方法亦可用於定向自組裝 (Directed Self-Assembly, DSA) 中的引導圖案形成 (例如參照「美國化學會奈米 (American Chemical Society Nano, ACS Nano)」Vol.4 No.8 第 4815-4823 頁)。

【0091】 另外，藉由所述方法而形成的圖案例如可用作日本專利特開平 3-270227 號公報及日本專利特開 2013-164509 號公報中揭示的間隔物製程的芯材 (core)。

【0092】 <電子元件的製造方法>

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

本發明的電子元件可較佳地搭載於電氣電子機器 (家電、辦

公自動化（ Office Automation ， OA ）、媒體相關機器、光學用機器及通信機器等）中。

【0093】 < 抗蝕劑組成物 >

以下，對製造步驟中製造的抗蝕劑組成物中所含的各成分進行詳述。

抗蝕劑組成物中包含酸分解性樹脂（以下，亦稱為「樹脂（ A ）」）及光酸產生劑。再者，如後所述，抗蝕劑組成物中亦可包含所述成分以外的其他成分。

作為所述獲取步驟中使用的回歸分析用抗蝕劑組成物及算出步驟中使用的對象抗蝕劑組成物中可包含的各成分，可列舉後述的各成分。

【0094】 抗蝕劑組成物較佳為利用下述式（ 1 ）求出的 A 值為 0.130 以上。

於所述 A 值高的情況下，由抗蝕劑組成物形成的抗蝕劑膜的 EUV 及電子束的吸收效率變高。A 值表示抗蝕劑膜的質量比例的 EUV 及電子束的吸收效率。

式 ( 1 ) : 
$$A = \frac{([H] \times 0.04 + [C] \times 1.0 + [N] \times 2.1 + [O] \times 3.6 + [F] \times 5.6 + [S] \times 1.5 + [I] \times 39.5)}{([H] \times 1 + [C] \times 12 + [N] \times 14 + [O] \times 16 + [F] \times 19 + [S] \times 32 + [I] \times 127)}$$

如上所述，A 值為 0.130 以上，就可獲得抗蝕劑膜的解析性

更優異的方面及所形成的圖案的 LWR 性能更優異的方面中的至少一者的方面而言，較佳為 0.135 以上。上限並無特別限制，但於 A 值過大的情況下，抗蝕劑膜的 EUV 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。

【0095】再者，式（1）中，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分的所有原子的莫耳比率，[C]表示源自總固體成分的碳原子相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分的所有原子的莫耳比率，[N]表示源自總固體成分的氮原子相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分的所有原子的莫耳比率，[O]表示源自總固體成分的氧原子相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分的所有原子的莫耳比率，[F]表示源自總固體成分的氟原子相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分的所有原子的莫耳比率，[S]表示源自總固體成分的硫原子相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分的所有原子的莫耳比率，[I]表示源自總固體成分的碘原子相對於抗蝕劑組成物中的總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因酸的作用而極性增大的樹脂（酸分解性樹脂）、光酸產生劑、酸擴散控制劑及溶劑的情況下，所述樹脂、所述光酸產生劑及所述酸擴散控制劑相當於固體成分。即，所謂總固體成分的所有原子相當於源自所述樹脂的所有原子、源自所述光酸產生劑的所有原子及源自所述酸擴散控制劑的所有原子的合計。例如，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於總固體

成分的所有原子的莫耳比率，若基於所述例子進行說明，則[H]表示源自所述樹脂的氫原子、源自所述光酸產生劑的氫原子及源自所述酸擴散控制劑的氫原子的合計相對於源自所述樹脂的所有原子、源自所述光酸產生劑的所有原子及源自所述酸擴散控制劑的所有原子的合計的莫耳比率。

【0096】 於抗蝕劑組成物中的總固體成分的構成成分的結構及含量已知的情況下，A 值的算出可計算所含有的原子數比來算出。另外，即使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解析方法來算出構成原子數比。

【0097】 再者，本說明書中「A 值」設為有效數字第四位四捨五入而以有效數字三位規定的值。

【0098】 樹脂（A）通常較佳為包含因酸的作用分解而極性增大的基（以下，亦稱為「酸分解性基」）、且包含具有酸分解性基的重複單元。

【0099】 （具有酸分解性基的重複單元）

所謂酸分解性基，是指因酸的作用分解而生成極性基的基。酸分解性基較佳為具有極性基經因酸的作用而脫離的脫離基保護的結構。即，樹脂（A）具有重複單元，該重複單元具有因酸的作用分解而生成極性基的基。具有該重複單元的樹脂因酸的作用而極性增大且相對於鹼性顯影液的溶解度增大，相對於有機溶劑的溶解度減少。

作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如可列舉：羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基及三(烷基磺醯基)亞甲基等酸性基、以及醇性羥基等。

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

【0100】 作為因酸的作用而脫離的脫離基，例如可列舉式（Y1）～式（Y4）所表示的基。

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

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

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

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

【0101】 式（Y1）及式（Y2）中， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$  分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。再者，於  $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$  全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）的情況下，較佳為  $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$  中的至少兩個為甲基。

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

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

作為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1~5 的烷基。

作為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

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

作為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  的烯基，較佳為乙烯基。

作為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基。作為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基或環己基等單環的環烷基、或者降冰片基、四環癸基、四環十二烷基或金剛烷基等多環的環烷基，更佳為碳數 5~6 的單環的環烷基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$  的兩個鍵結而形成的環烷基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子、羰基等具有雜原子的基、或亞乙烯基取代。另外，該些環烷基中構成環烷烴環的伸乙基的一個以上可經伸乙烯基取代。

式 (Y1) 或式 (Y2) 所表示的基較佳為例如  $R_{x1}$  為甲基或乙基、 $R_{x2}$  與  $R_{x3}$  鍵結而形成所述環烷基的形態。

【0102】 式 (Y3) 中， $R_{36} \sim R_{38}$  分別獨立地表示氫原子或一價有機基。 $R_{37}$  與  $R_{38}$  可彼此鍵結而形成環。作為一價有機基，可列舉：烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等。 $R_{36}$  亦較佳為氫原子。

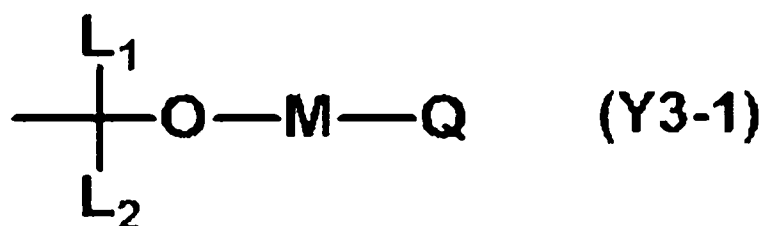
再者，所述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中可包含氧原子等

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

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

【0103】 作為式 (Y3)，較佳為下述式 (Y3-1) 所表示的基。

【0104】 [化 1]



【0105】 此處， $L_1$  及  $L_2$  分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或者將該些組合而成的基（例如將烷基與芳基組合而成的基）。

$M$  表示單鍵或二價連結基。

$Q$  表示可含有雜原子的烷基、可含有雜原子的環烷基、可含有雜原子的芳基、胺基、銨基、巯基、氰基、醛基、或者將該些組合而成的基（例如將烷基與環烷基組合而成的基）。

烷基及環烷基中，例如亞甲基的一個可經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子的基取代。

再者，較佳為  $L_1$  及  $L_2$  中的其中一者為氫原子，另一者為烷基、環烷基、芳基或者將伸烷基與芳基組合而成的基。

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

就圖案的微細化的方面而言， $L_2$  較佳為二級烷基或三級烷基，更佳為三級烷基。作為二級烷基，可列舉異丙基、環己基或降冰片基，作為三級烷基，可列舉第三丁基或金剛烷基。該些形態中，由於  $T_g$ （玻璃轉移溫度）及活性化能量變高，因此除了確保膜強度以外，亦可抑制灰霧。

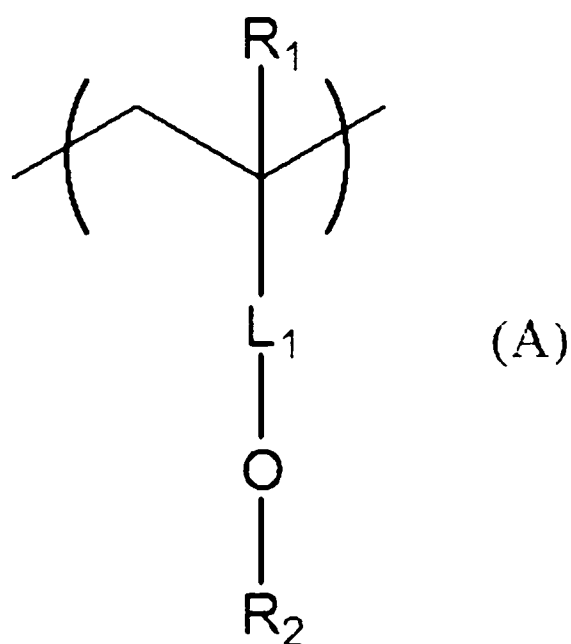
【0106】 式（Y4）中， $Ar$  表示芳香環基。 $R_n$  表示烷基、環烷基或芳基。 $R_n$  與  $Ar$  可彼此鍵結而形成非芳香族環。 $Ar$  較佳為芳基。

【0107】 就重複單元的酸分解性優異的觀點而言，於保護極性基的脫離基中，於非芳香族環與極性基（或其殘基）直接鍵結的情況下，所述非芳香族環中的、和與所述極性基（或其殘基）直接鍵結的環員原子鄰接的環員原子亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

【0108】 因酸的作用而脫離的脫離基除此以外亦可為 3-甲基-2-環戊烯基之類的具有取代基（烷基等）的 2-環戊烯基、以及 1,1,4,4-四甲基環己基之類的具有取代基（烷基等）的環己基。

【0109】 作為具有酸分解性基的重複單元，亦較佳為式（A）所表示的重複單元。

【0110】 [化 2]



【0111】  $L_1$  表示可具有氟原子或碘原子的二價連結基， $R_1$  表示氫原子、氟原子、碘原子、可具有氟原子或碘原子的烷基、或者可具有氟原子或碘原子的芳基， $R_2$  表示因酸的作用而脫離、且可具有氟原子或碘原子的脫離基。其中， $L_1$ 、 $R_1$  及  $R_2$  中的至少一個具有氟原子或碘原子。

$L_1$  表示可具有氟原子或碘原子的二價連結基。作為可具有氟原子或碘原子的二價連結基，可列舉  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、可具有氟原子或碘原子的烴基（例如伸烷基、伸環烷基、伸烯基及伸芳基等）、以及該些的多個連結而成的連結基等。其中，作為  $L_1$ ，較佳為  $-\text{CO}-$ 、或-伸芳基-具有氟原子或碘原子的伸烷基-。

作為伸芳基，較佳為伸苯基。

伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。伸烷基的碳數並無特別

限制，較佳為 1～10，更佳為 1～3。

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

【0112】  $R_1$  表示氫原子、氟原子、碘原子、可具有氟原子或碘原子的烷基、或者可具有氟原子或碘原子的芳基。

烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～3。

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

所述烷基亦可含有鹵素原子以外的氧原子等雜原子。

【0113】  $R_2$  表示因酸的作用而脫離、且可具有氟原子或碘原子的脫離基。

其中，作為脫離基，可列舉式 (Z1)～式 (Z4) 所表示的基。

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

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

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

式 (Z4)： $-C(R_{n1})(H)(Ar_1)$

【0114】 式 (Z1)、式 (Z2) 中， $R_{X11} \sim R_{X13}$  分別獨立地表示可具有氟原子或碘原子的烷基（直鏈狀或支鏈狀）、可具有氟原子或

碘原子的環烷基(單環或多環)、可具有氟原子或碘原子的烯基(直鏈狀或支鏈狀)、或者可具有氟原子或碘原子的芳基(單環或多環)。再者，於  $R_{X11} \sim R_{X13}$  全部為烷基(直鏈狀或支鏈狀)的情況下，較佳為  $R_{X11} \sim R_{X13}$  中的至少兩個為甲基。

$R_{X11} \sim R_{X13}$  除了可具有氟原子或碘原子的方面以外，與所述(Y1)、(Y2)中的  $R_{X1} \sim R_{X3}$  相同，與烷基、環烷基、烯基及芳基的定義及較佳範圍相同。

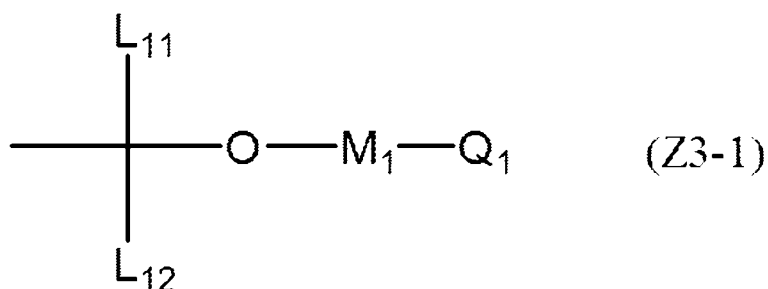
【0115】 式(Z3)中， $R_{136} \sim R_{138}$  分別獨立地表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的一價有機基。 $R_{137}$  與  $R_{138}$  可彼此鍵結而形成環。作為可具有氟原子或碘原子的一價有機基，可列舉：可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、可具有氟原子或碘原子的芳烷基、以及將該些組合而成的基(例如將烷基與環烷基組合而成的基)。

再者，所述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，除了氟原子及碘原子以外，亦可含有氧原子等雜原子。即，所述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，例如亞甲基的一個可經氧原子等雜原子、或羰基等具有雜原子的基取代。

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

【0116】 作為式(Z3)，較佳為下述式(Z3-1)所表示的基。

【0117】 [化 3]



【0118】 此處， $L_{11}$  及  $L_{12}$  分別獨立地表示氫原子；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的烷基；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的環烷基；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的芳基；或者將該些組合而成的基（例如，可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的、烷基與環烷基組合而成的基）。

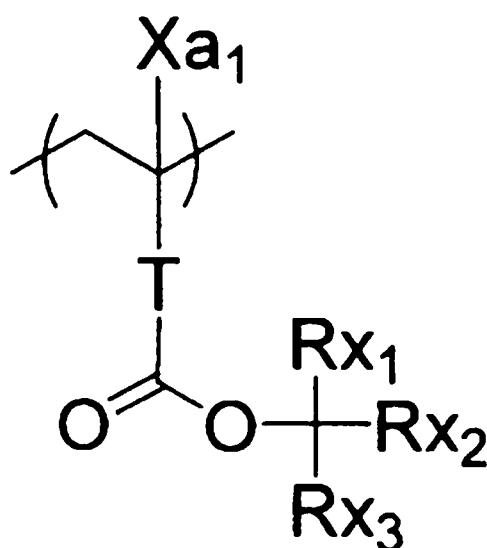
$M_1$  表示單鍵或二價連結基。

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

【0119】 式 (Z4) 中， $\text{Ar}_1$  表示可具有氟原子或碘原子的芳香環基。 $\text{Rn}_1$  表示可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、或者可具有氟原子或碘原子的芳基。 $\text{Rn}_1$  與  $\text{Ar}_1$  可彼此鍵結而形成非芳香族環。

【0120】 作為具有酸分解性基的重複單元，亦較佳為通式 (AI) 所表示的重複單元。

【0121】 [化 4]



(A I)

【0122】 通式 (AI) 中，

$\text{Xa}_1$  表示氫原子或者可具有取代基的烷基。

T 表示單鍵或二價連結基。

$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$  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)。  
其中，於  $R_{x1} \sim R_{x3}$  全部為烷基(直鏈狀或支鏈狀)的情況下，較佳為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  中的至少兩個為甲基。

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

【0123】 作為  $X_{a1}$  所表示的可具有取代基的烷基，例如可列舉甲基或  $-\text{CH}_2-\text{R}_{11}$  所表示的基。 $\text{R}_{11}$  表示鹵素原子(氟原子等)、羥基或一價有機基，例如可列舉鹵素原子可取代的碳數 5 以下的烷基、鹵素原子可取代的碳數 5 以下的醯基、以及鹵素原子可取代的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 3 以下的烷基，更佳為甲基。作為  $X_{a1}$ ，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基。

【0124】 作為  $T$  的二價連結基，可列舉伸烷基、芳香環基、 $-\text{COO}-\text{Rt}$ -基及 $-\text{O}-\text{Rt}$ -基等。式中， $\text{Rt}$  表示伸烷基或伸環烷基。

$T$  較佳為單鍵或 $-\text{COO}-\text{Rt}$ -基。於  $T$  表示 $-\text{COO}-\text{Rt}$ -基的情況下， $\text{Rt}$  較佳為碳數 1~5 的伸烷基，更佳為 $-\text{CH}_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_2$ -基或 $-(\text{CH}_2)_3$ -基。

【0125】 作為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1~4 的烷基。

作為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或者降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  的芳基，較佳為碳數 6~10 的芳基，例如可列

舉苯基、萘基及蒽基等。

作為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  的烯基，較佳為乙烯基。

作為  $R_{x1} \sim R_{x3}$  的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基，除此以外亦較佳為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5～6 的單環的環烷基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$  的兩個鍵結而形成的環烷基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子、羰基等具有雜原子的基、或亞乙烯基取代。另外，該些環烷基中構成環烷烴環的伸乙基的一個以上可經伸乙烯基取代。

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

【0126】 於所述各基具有取代基的情況下，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數 1～4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1～4）、羧基及烷氧基羰基（碳數 2～6）等。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

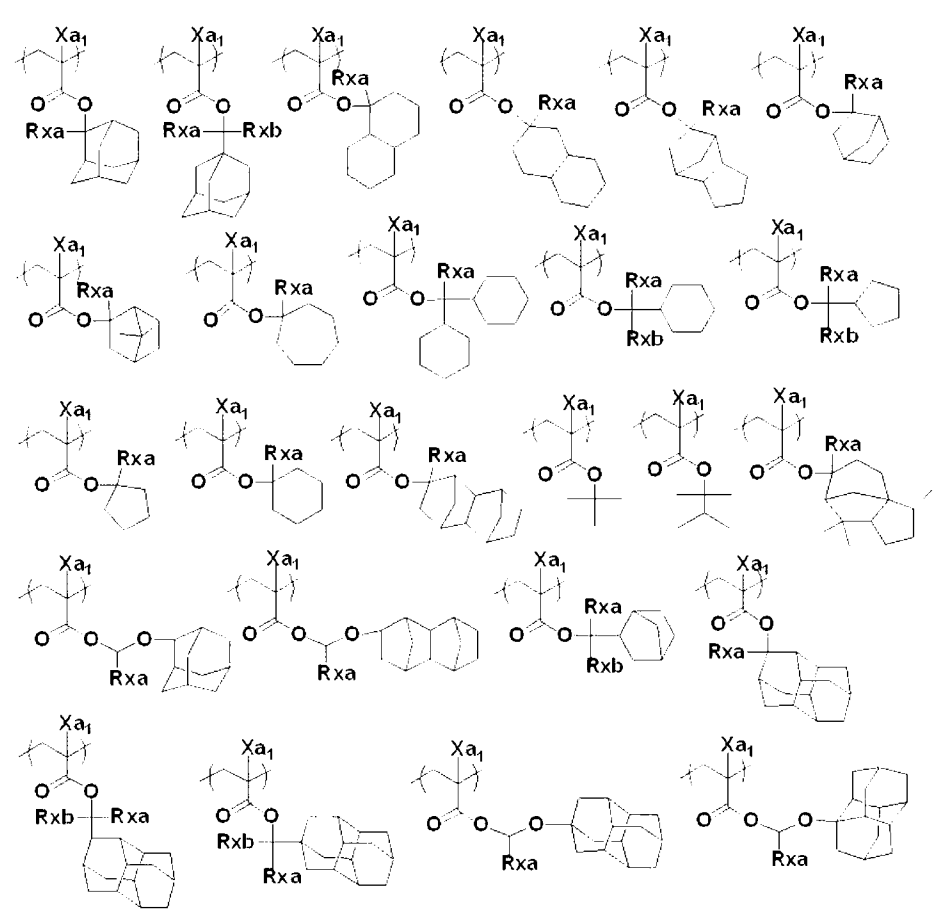
【0127】 作為通式 (AI) 所表示的重複單元，較佳為酸分解性(甲基)丙烯酸三級烷基酯系重複單元（ $Xa_1$  表示氫原子或甲基且 T 表示單鍵的重複單元）。

【0128】 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 25 莫耳%以上，尤佳為 30 莫耳%以上。另外，作為其上

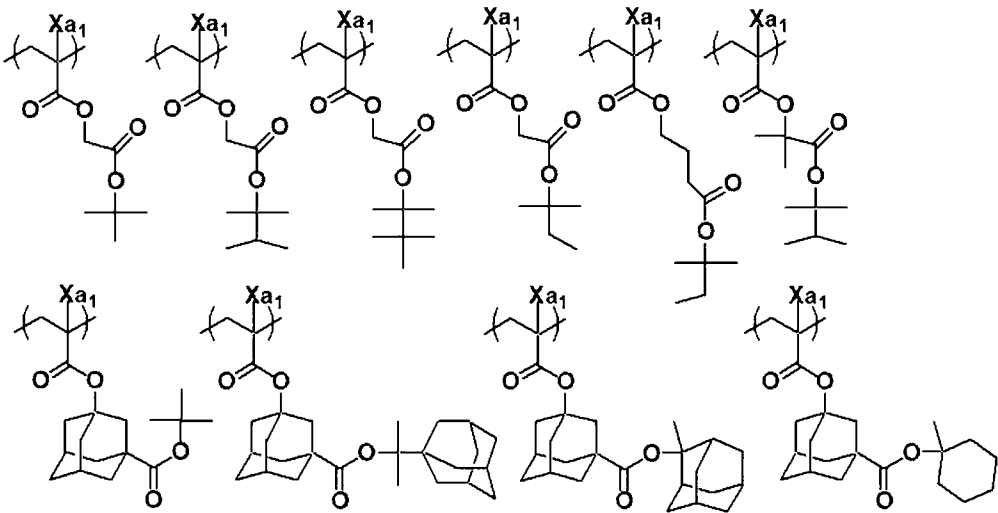
限值，並無特別限制，較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進而更佳為 70 莫耳%以下。

【0129】 以下示出具有酸分解性基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。再者，式中， $Xa_1$  表示 H、 $CH_3$ 、 $CF_3$  及  $CH_2OH$  中的任一者， $Rxa$  及  $Rxb$  分別表示碳數 1~5 的直鏈狀或支鏈狀烷基。

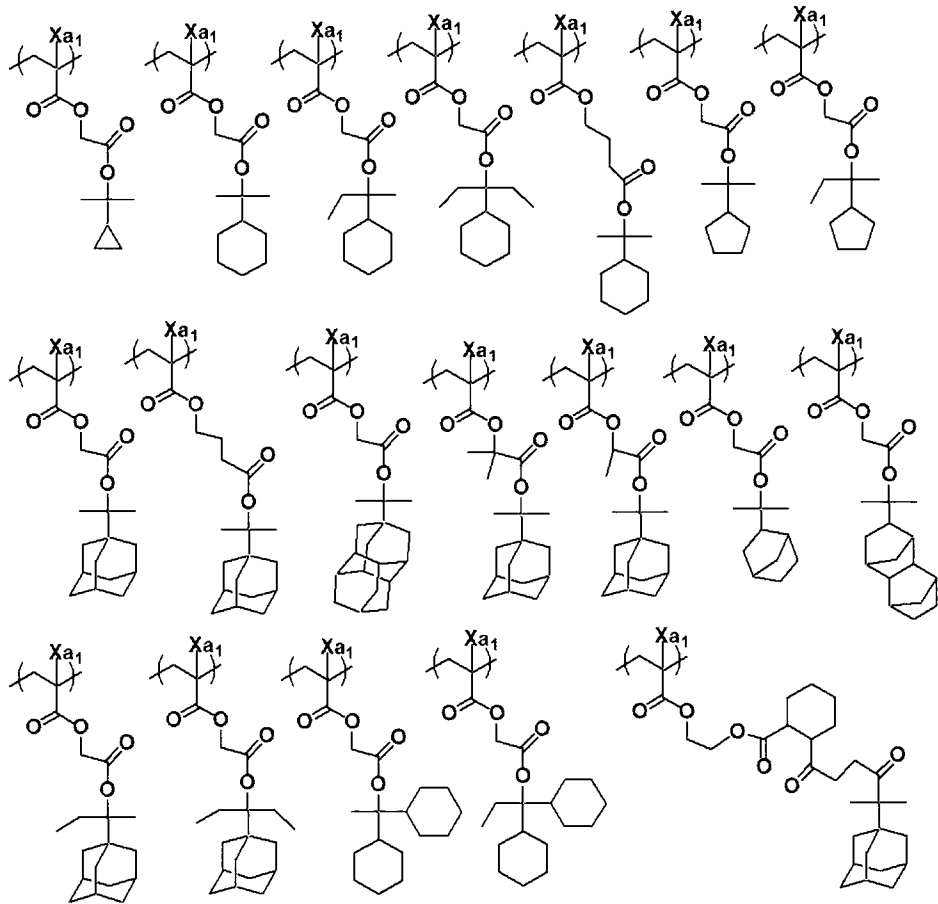
【0130】 [化 5]



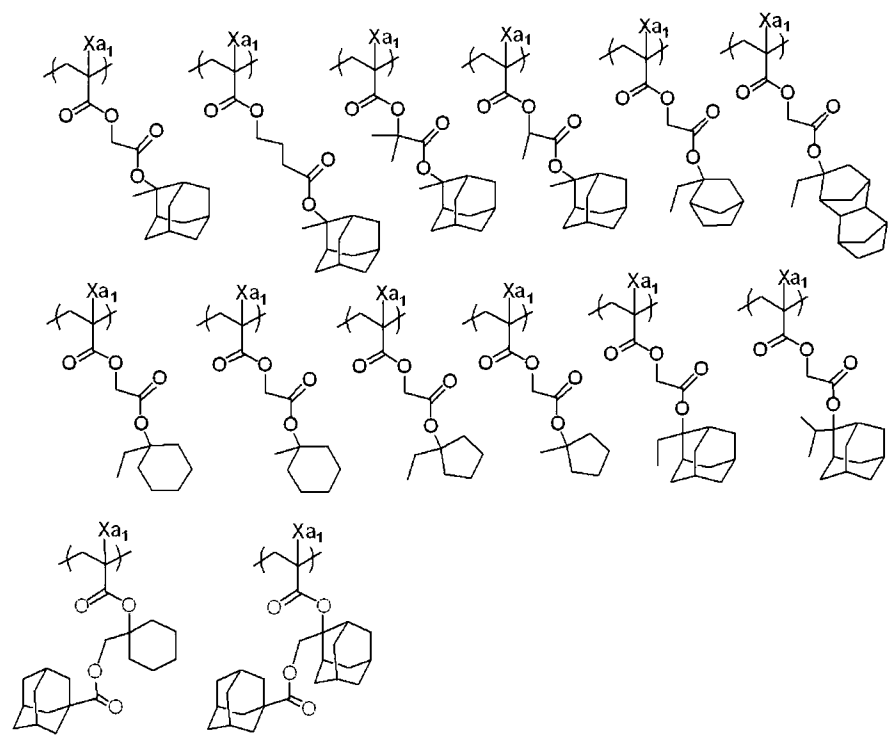
【0131】 [化 6]



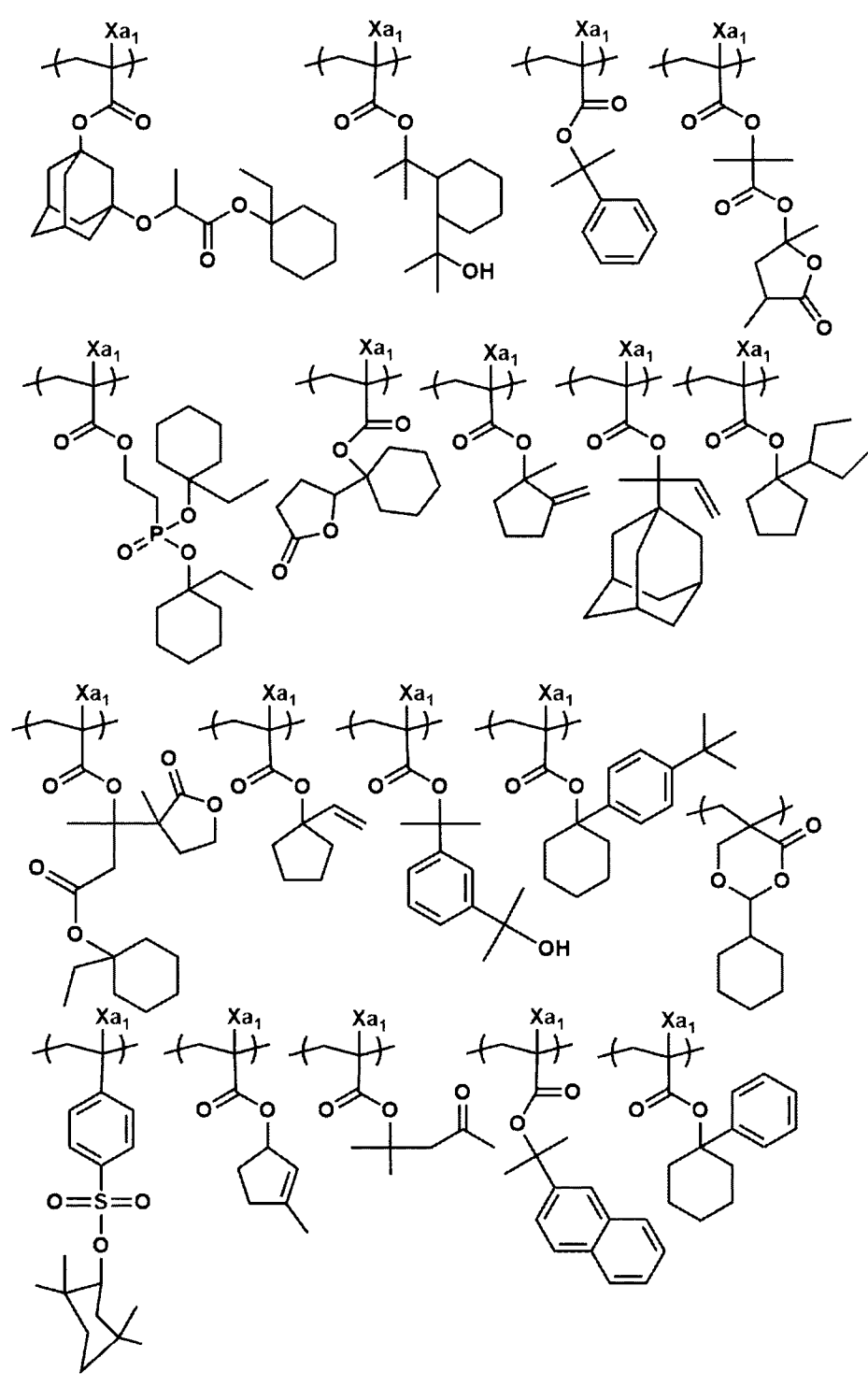
【0132】 [化 7]



【0133】 [化 8]



【0134】 [化 9]



【0135】 樹脂（A）亦可包含所述重複單元以外的重複單元。

例如，樹脂（A）亦可包含選自由以下的 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。

A 群組：包含以下的（20）～（29）的重複單元的群組。

（20）後述的具有酸基的重複單元

（21）後述的具有氟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）後述的具有光酸產生基的重複單元

（24）後述的通式（V-1）或下述通式（V-2）所表示的重複單元

（25）後述的式（A）所表示的重複單元

（26）後述的式（B）所表示的重複單元

（27）後述的式（C）所表示的重複單元

（28）後述的式（D）所表示的重複單元

（29）後述的式（E）所表示的重複單元

B 群組：包含以下的（30）～（32）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）後述的具有脂環烴結構、不顯示酸分解性的重複單元

（32）後述的不具有羥基及氰基的任一者的、通式（III）所表示的重複單元

【0136】 於抗蝕劑組成物用於 EUV 曝光用途或電子束曝光用途的情況下，樹脂（A）較佳為具有選自由所述 A 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。

另外，於抗蝕劑組成物用於 EUV 曝光用途或電子束曝光用途

的情況下，樹脂(A)亦較佳為含有氟原子及碘原子中的至少一者。於樹脂(A)含有氟原子及碘原子此兩者的情況下，樹脂(A)可具有含有氟原子及碘原子此兩者的一個重複單元，樹脂(A)亦可含有具有氟原子的重複單元與含有碘原子的重複單元此兩種。

另外，於抗蝕劑組成物用於 EUV 曝光用途或電子束曝光用途的情況下，樹脂(A)亦較佳為含有具有芳香族基的重複單元。

於抗蝕劑組成物用於 ArF 曝光用途的情況下，樹脂(A)較佳為具有選自由所述 B 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。

另外，於抗蝕劑組成物用於 ArF 曝光用途的情況下，樹脂(A)較佳為不包含氟原子及矽原子中的任一者。

另外，於組成物用於 ArF 用途的情況下，樹脂(A)較佳為不具有芳香族基。

#### 【0137】（具有酸基的重複單元）

樹脂(A)亦可含有具有酸基的重複單元。

作為酸基，較佳為 pKa 為 13 以下的酸基。

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

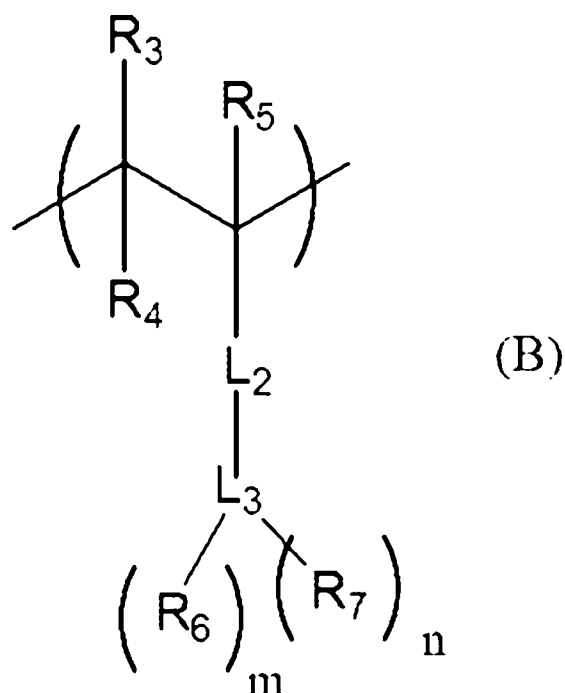
另外，所述六氟異丙醇基中，氟原子的一個以上（較佳為 1 個～2 個）可經氟原子以外的基（烷氧基羰基等）取代。如此形成的-C(CF<sub>3</sub>)(OH)-CF<sub>2</sub>-作為酸基亦較佳。另外，氟原子的一個以上亦可被取代為氟原子以外的基而形成包含-C(CF<sub>3</sub>)(OH)-CF<sub>2</sub>-的環。

具有酸基的重複單元較佳為具有極性基由因所述酸的作用脫離的脫離基保護的結構的重複單元、以及與後述的具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元不同的重複單元。

【0138】 具有酸基的重複單元亦可具有氟原子或碘原子。

【0139】 作為具有酸基的重複單元，較佳為式（B）所表示的重複單元。

【0140】 [化 10]



【0141】  $R_3$  表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的一價有機基。

作為可具有氟原子或碘原子的一價有機基，較佳為  $-L_4-R_8$  所表示的基。 $L_4$  表示單鍵或酯基。 $R_8$  可列舉可具有氟原子或碘原子

的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、或者將該些組合而成的基。

【0142】  $R_4$  及  $R_5$  分別獨立地表示氫原子、氟原子、碘原子、或者可具有氟原子或碘原子的烷基。

【0143】  $L_2$  表示單鍵或酯基。

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

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

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

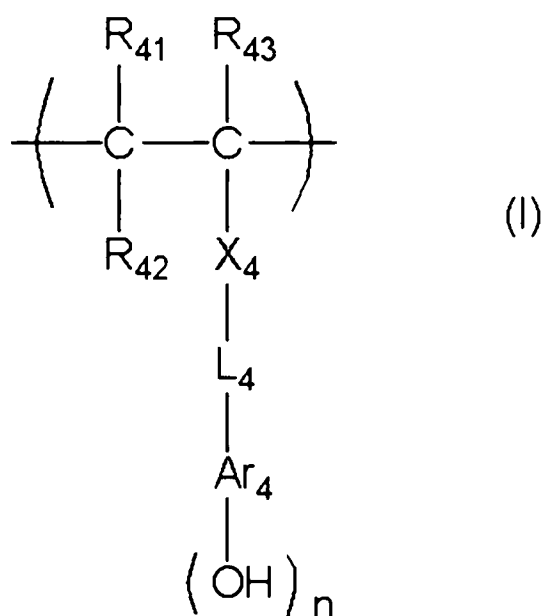
$m$  表示 1 以上的整數。 $m$  較佳為 1~3 的整數，更佳為 1~2 的整數。

$n$  表示 0 或 1 以上的整數。 $n$  較佳為 1~4 的整數。

再者，( $n+m+1$ ) 較佳為 1~5 的整數。

【0144】 作為具有酸基的重複單元，亦較佳為下述通式 (I) 所表示的重複單元。

【0145】 [化 11]



【0146】 通式 (I) 中，

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

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

$L_4$  表示單鍵或伸烷基。

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

$n$  表示 1~5 的整數。

【0147】 作為通式 (I) 中的  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  及  $R_{43}$  的烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基，更佳為碳數 8 以下的烷基，進而佳為碳數 3 以下的烷基。

【0148】 作為通式 (I) 中的  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  及  $R_{43}$  的環烷基，可為單環

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

作為通式 (I) 中的  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  及  $R_{43}$  的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，較佳為氟原子。作為通式 (I) 中的  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  及  $R_{43}$  的烷氧基羰基中所含的烷基，較佳為與所述  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  及  $R_{43}$  中的烷基相同的烷基。

【0149】 作為所述各基中的較佳的取代基，例如可列舉烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基。取代基的碳數較佳為 8 以下。

【0150】  $Ar_4$  表示  $(n+1)$  價芳香環基。 $n$  為 1 時的二價芳香環基例如較佳為伸苯基、甲伸苯基、伸萘基及伸蒽基等碳數 6～18 的伸芳基或含有噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯並噻吩環、苯並呋喃環、苯並吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯並咪唑環、三唑環、噻二唑環及噻唑環等雜環的二價芳香環基。再者，所述芳香環基亦可具有取代基。

【0151】 作為  $n$  為 2 以上的整數時的  $(n+1)$  價芳香環基的具體例，可列舉自二價芳香環基的所述具體例中去除  $(n-1)$  個任意的氫原子而成的基。

$(n+1)$  價芳香環基亦可進而具有取代基。

【0152】 作為所述烷基、環烷基、烷氧基羰基、伸烷基及  $(n+1)$  價芳香環基可具有的取代基，例如可列舉於通式 (I) 中的  $R_{41}$ 、

$R_{42}$  及  $R_{43}$  中列舉的烷基、甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基及丁氧基等烷氧基；苯基等芳基等。

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

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

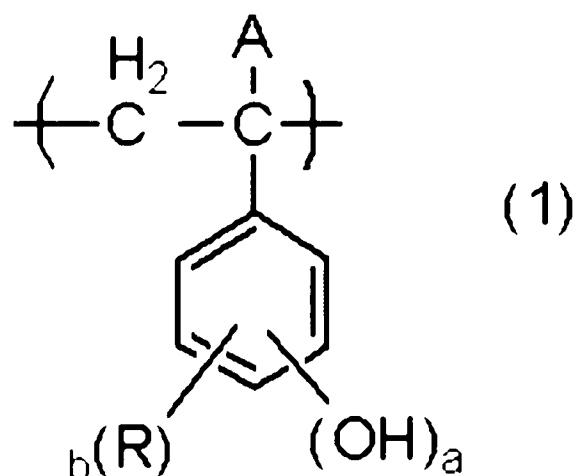
【0153】 作為  $L_4$  中的伸烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基及伸辛基等碳數 1~8 的伸烷基。

作為  $\text{Ar}_4$ ，較佳為碳數 6~18 的芳香環基，更佳為苯環基、萘環基及伸聯苯環基。

通式 (I) 所表示的重複單元較佳為包括羥基苯乙烯結構。 $\text{Ar}_4$  較佳為苯環基。

【0154】 作為通式 (1) 所表示的重複單元，較佳為下述通式 (1) 所表示的重複單元。

【0155】 [化 12]



【0156】 通式（1）中，

A 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或氰基。

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

a 表示 1～3 的整數。

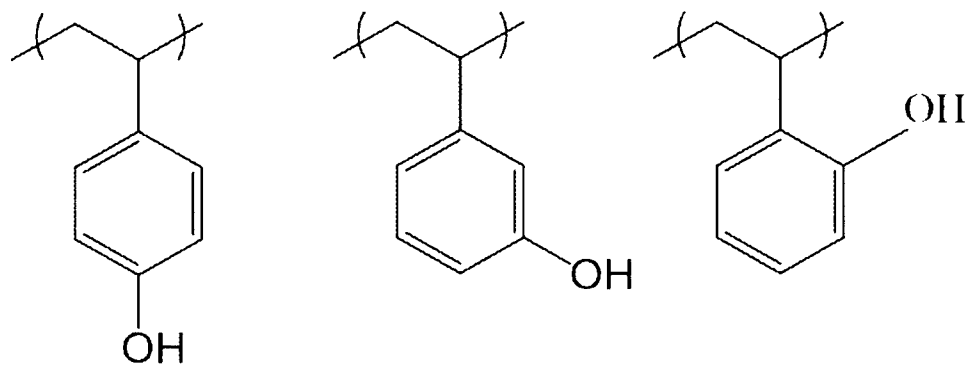
b 表示 0～（5-a）的整數。

【0157】 其中，抗蝕劑組成物包含的樹脂較佳為具有經基苯乙烯系重複單元。

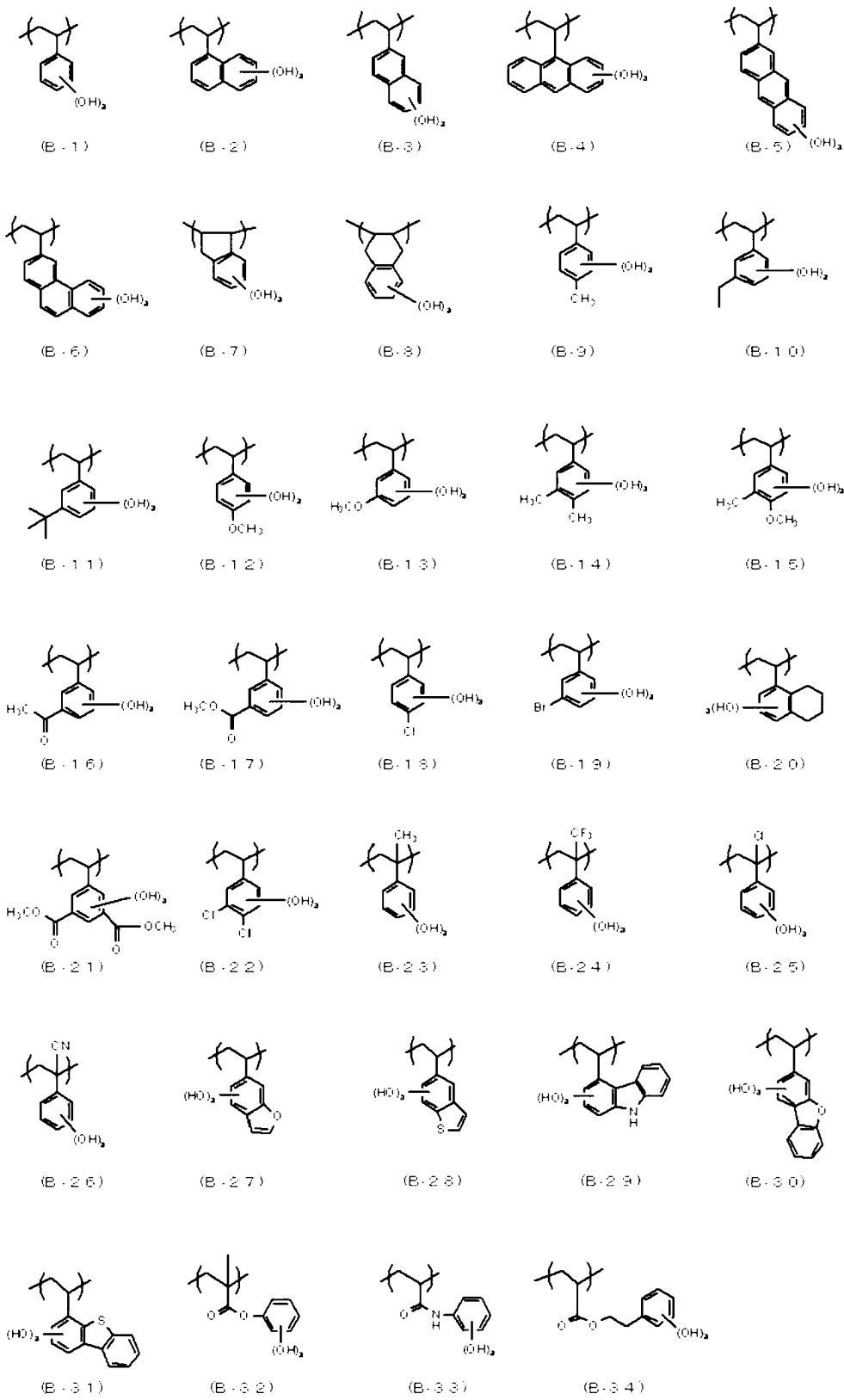
作為經基苯乙烯系重複單元，例如可列舉所述通式（1）中 A 表示氫原子的重複單元。

【0158】 以下例示具有酸基的重複單元。式中，a 表示 1 或 2。

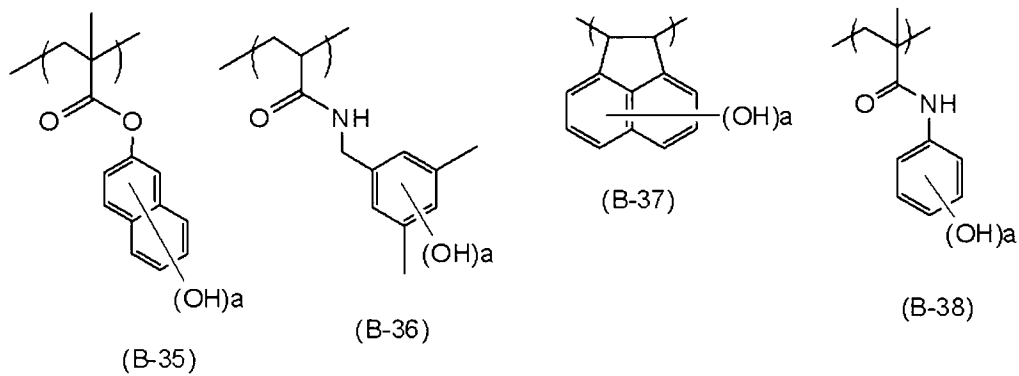
【0159】 [化 13]



【0160】 [化 14]

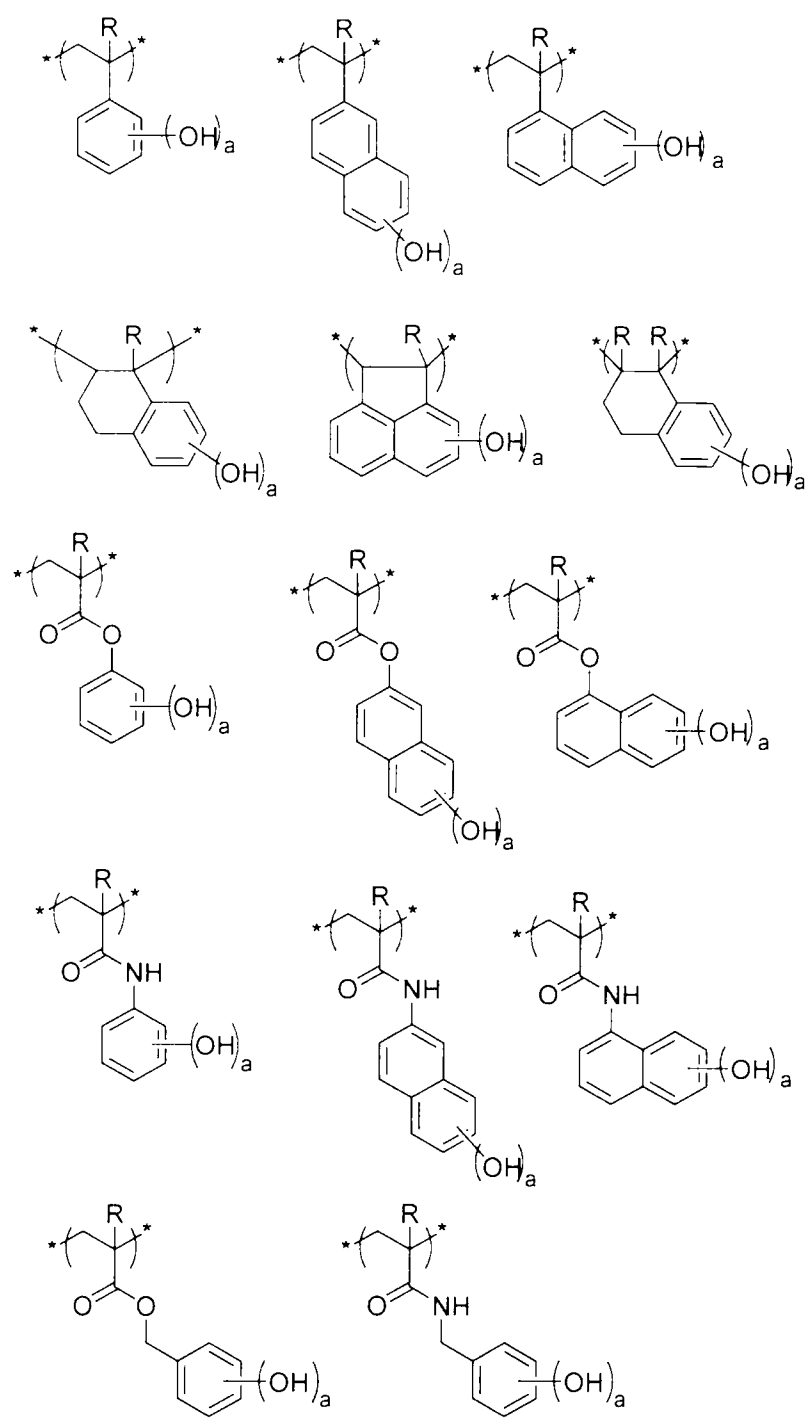


【0161】 [化 15]

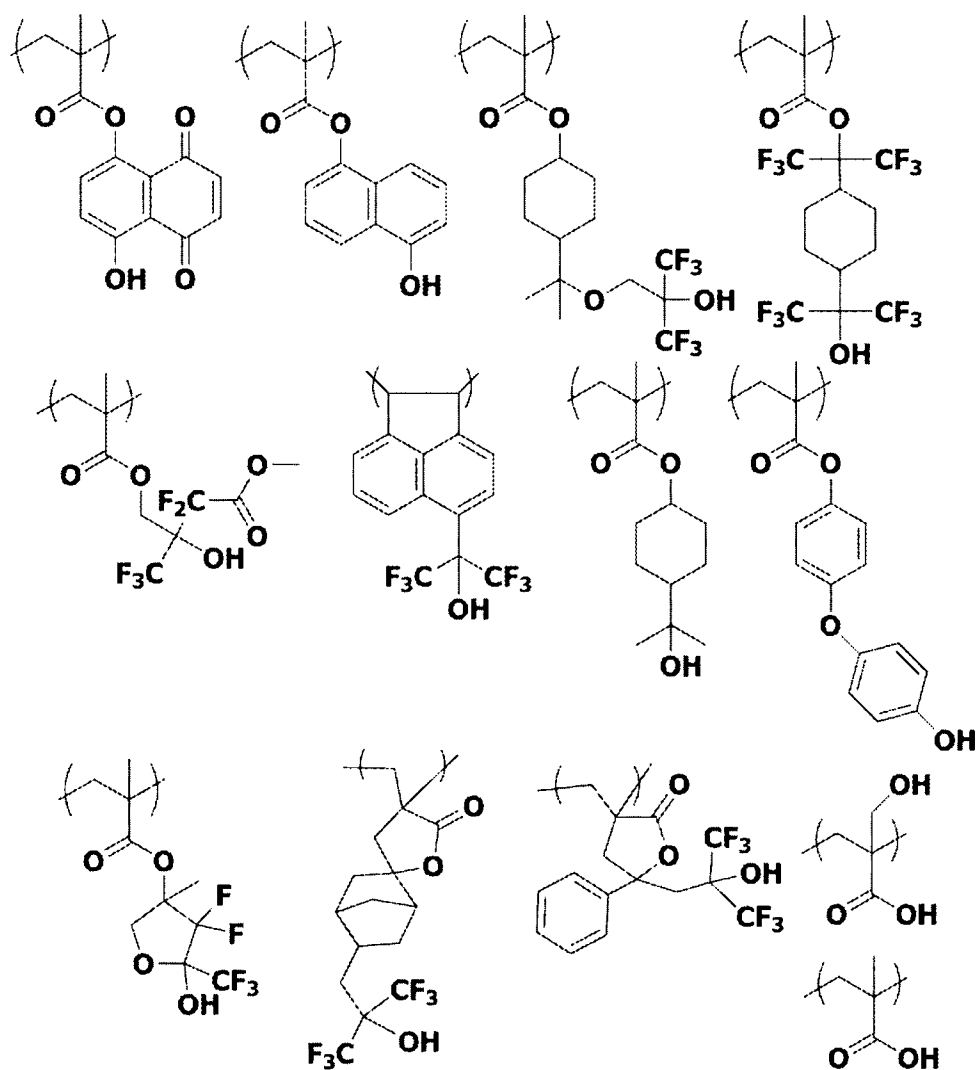


【0162】 再者，所述重複單元中，較佳為以下具體記載的重複單元。式中， $R$  表示氫原子或甲基， $a$  表示 2 或 3。

【0163】 [化 16]



【0164】 [化 17]



【0165】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，具有酸基的重複單元（較佳為羥基苯乙烯系重複單元）的含量較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限值，並無特別限制，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。

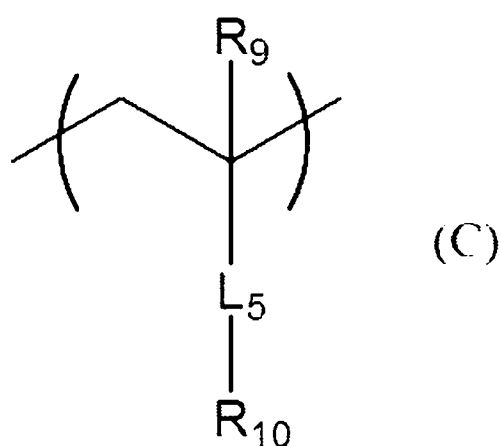
【0166】 （具有氟原子或碘原子的重複單元）

樹脂（A）亦可含有與所述（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、具有氟原子或碘原子的重複

單元。另外，此處所述的（具有氟原子或碘原子的重複單元）較佳為與後述的（具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元）及（具有光酸產生基的重複單元）等屬於 A 群組的其他種類的重複單元不同。

【0167】 作為具有氟原子或碘原子的重複單元，較佳為式（C）所表示的重複單元。

【0168】 [化 18]



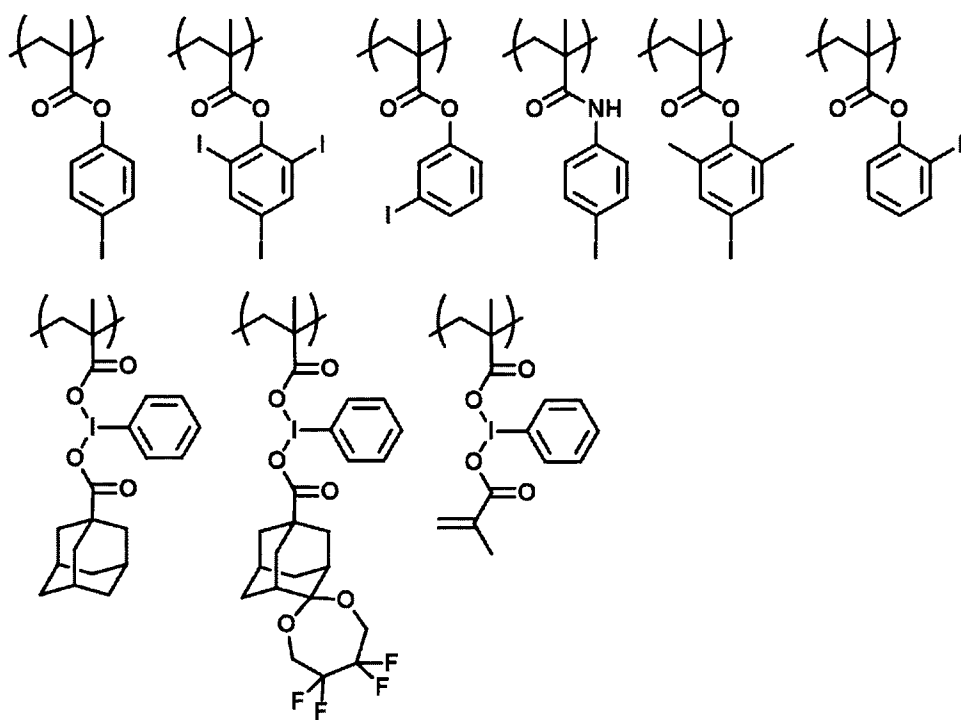
【0169】  $L_5$  表示單鍵或酯基。

$R_9$  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。

【0170】 以下例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0171】 [化 19]



【0172】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，具有氟原子或碘原子的重複單元的含量較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限值，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。

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

【0173】 樹脂（A）的重複單元中，相對於樹脂（A）的所有重複單元，含有氟原子及碘原子中的至少一者的重複單元的合計含

量較佳為 20 莫耳%以上，更佳為 30 莫耳%以上，進而佳為 40 莫耳%以上。上限值並無特別限制，例如為 100 莫耳%以下。

再者，作為含有氟原子及碘原子中的至少一者的重複單元，例如可列舉具有氟原子或碘原子且具有酸分解性基的重複單元、具有氟原子或碘原子且具有酸基的重複單元、及具有氟原子或碘原子的重複單元。

**【0174】**（具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元）

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

具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元亦較佳為不具有六氟丙醇基等酸基的重複單元。

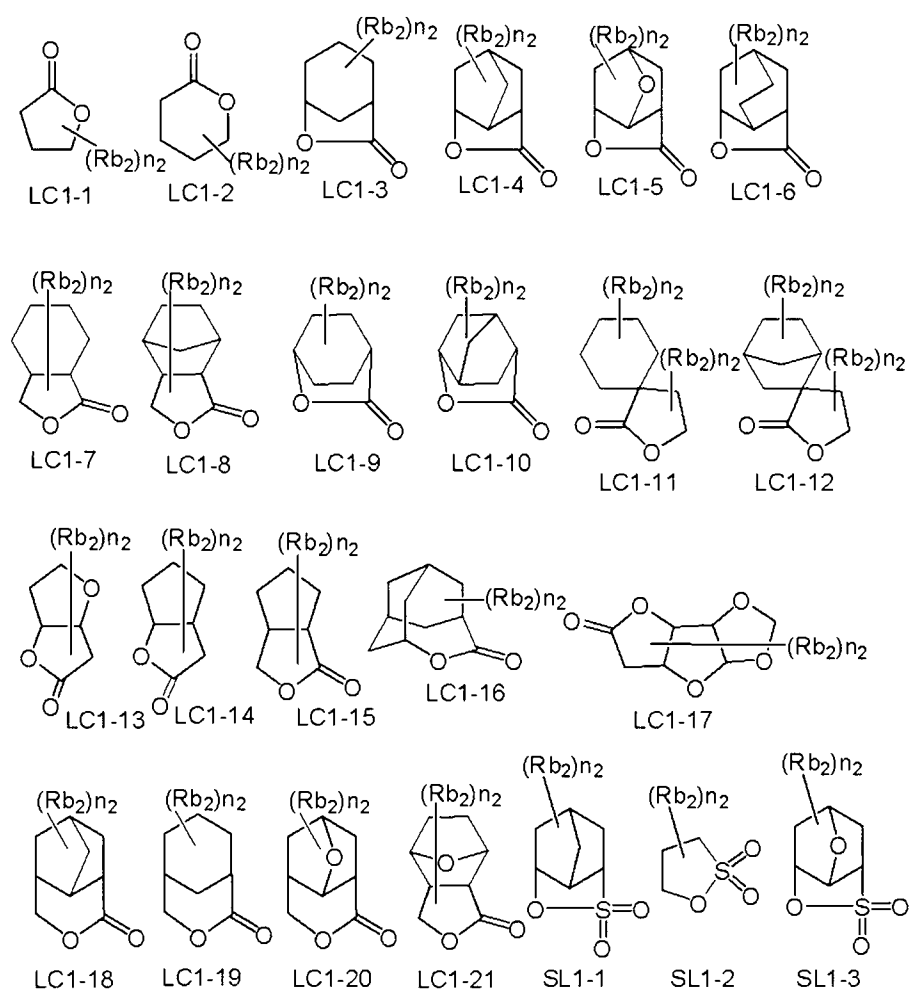
**【0175】** 作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構即可。內酯結構或磺內酯結構較佳為 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構或 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構。其中，更佳為其他環結構以形成雙環結構或螺結構的形態於 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構中進行縮環而成者、或者其他環結構以形成雙環結構或螺結構的形態於 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構中進行縮環而成者。

樹脂（A）較佳為具有如下重複單元，所述重複單元具有自下述通式（LC1-1）～通式（LC1-21）中的任一者所表示的內酯結構、或者下述通式（SL1-1）～通式（SL1-3）中的任一者所表示

的磺內酯結構的環員原子中丟掉一個以上的氫原子而成的內酯基或磺內酯基。

另外，內酯基或磺內酯基亦可與主鏈直接鍵結。例如，內酯基或磺內酯基的環員原子亦可構成樹脂（A）的主鏈。

【0176】 [化 20]

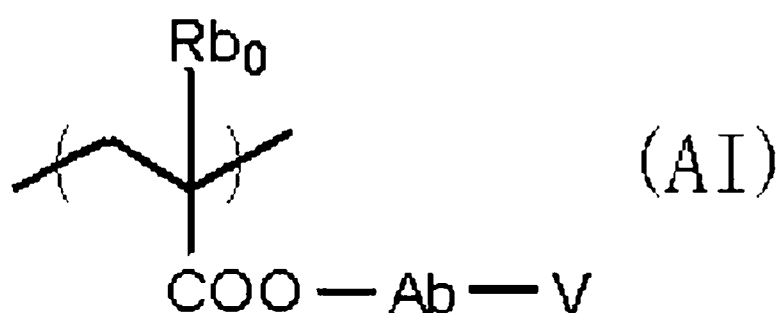


【0177】 所述內酯結構或磺內酯結構部分亦可具有取代基（Rb<sub>2</sub>）。作為較佳的取代基（Rb<sub>2</sub>），可列舉碳數 1～8 的烷基、碳數 4～7 的環烷基、碳數 1～8 的烷氧基、碳數 1～8 的烷氧基羰基、

羧基、鹵素原子、羥基、氰基及酸分解性基等。 $n_2$  表示 0~4 的整數。於  $n_2$  為 2 以上時，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。

【0178】 作為含有具有通式（LC1-1）～通式（LC1-21）中的任一者所表示的內酯結構或通式（SL1-1）～通式（SL1-3）中的任一者所表示的磺內酯結構的基的重複單元，例如可列舉下述通式（AI）所表示的重複單元等。

【0179】 [化 21]



【0180】 通式 (AI) 中， $Rb_0$  表示氫原子、鹵素原子或碳數 1~4 的烷基。

作為  $\text{Rb}_0$  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  $\text{Rb}_0$  的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。 $\text{Rb}_0$  較佳為氫原子或甲基。

**Ab** 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環烴結構的二價  
連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或者將該些組合而成的二價

基。其中，較佳為單鍵或-Ab<sub>1</sub>-CO<sub>2</sub>-所表示的連結基。Ab<sub>1</sub> 為直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、或者單環或多環的伸環烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片基。

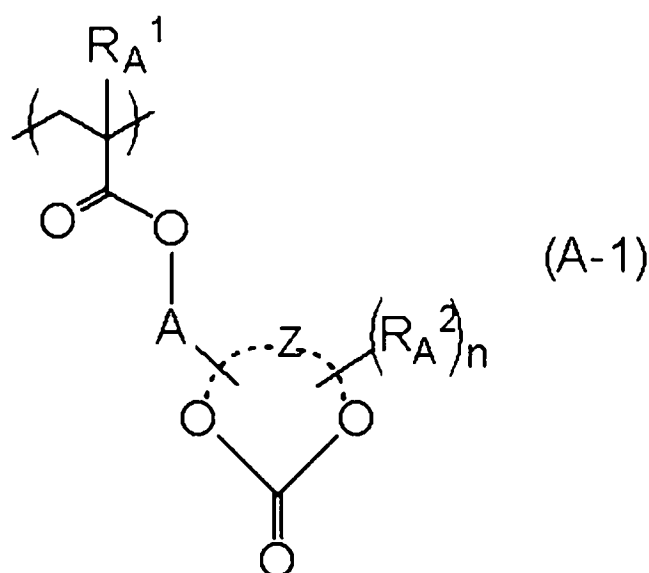
V 表示自通式 (LC1-1) ~ 通式 (LC1-21) 中的任一者所表示的內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基、或者自通式 (SL1-1) ~ 通式 (SL1-3) 中的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基。

【0181】 於在具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構體的情況下，可使用任意的光學異構體。另外，可單獨使用一種光學異構體，亦可混合使用多種光學異構體。於主要使用一種光學異構體的情況下，其光學純度 (ee) 較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0182】 作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。

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

【0183】 [化 22]



【0184】 通式 (A-1) 中， $R_A^1$  表示氫原子、鹵素原子或一價有機基（較佳為甲基）。

$n$  表示 0 以上的整數。

$R_A^2$  表示取代基。於  $n$  為 2 以上的情況下，存在多個的  $R_A^2$  可分別相同亦可不同。

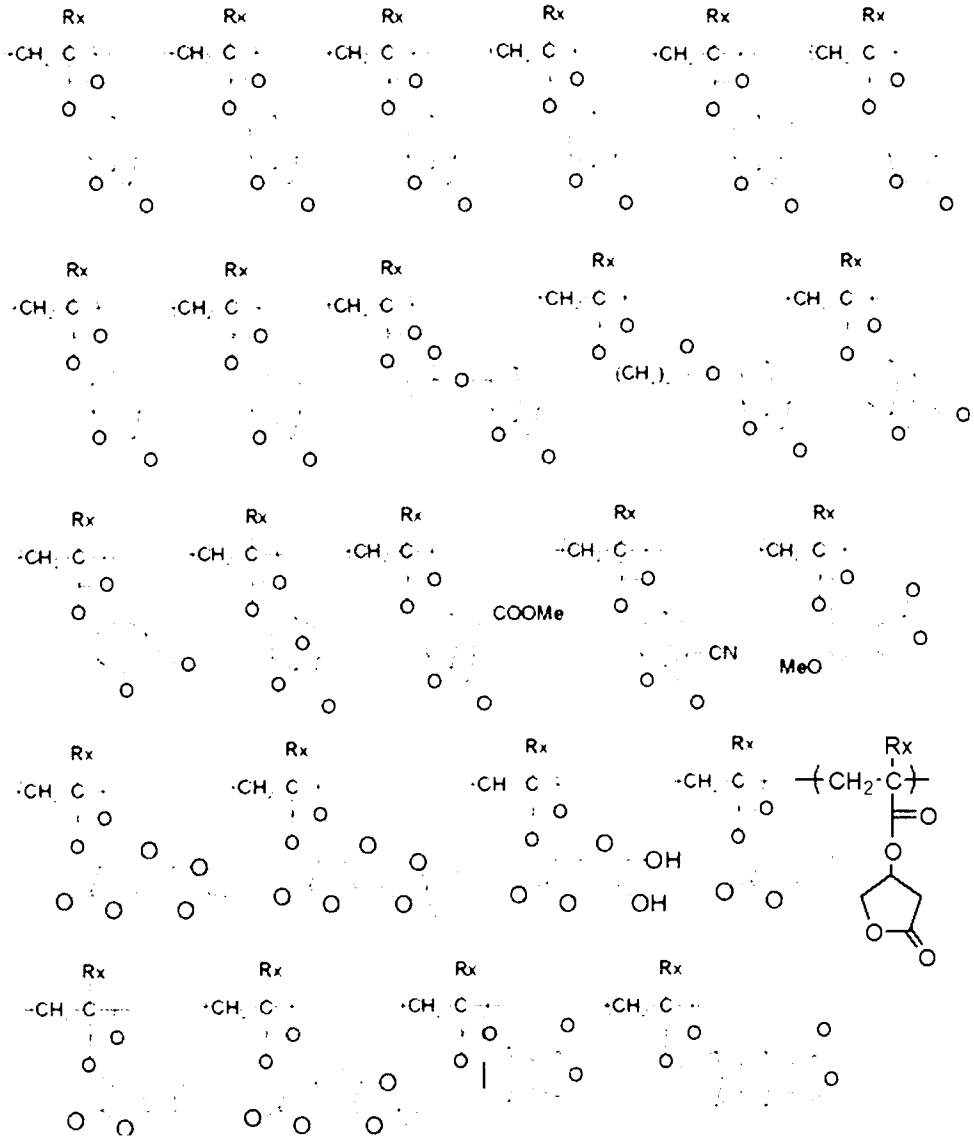
A 表示單鍵或二價連結基。作為所述二價連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或者將該些組合而成的二價基。

Z 表示與式中的 -O-CO-O- 所表示的基一起形成單環或多環的原子團。

【0185】 以下例示具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元。

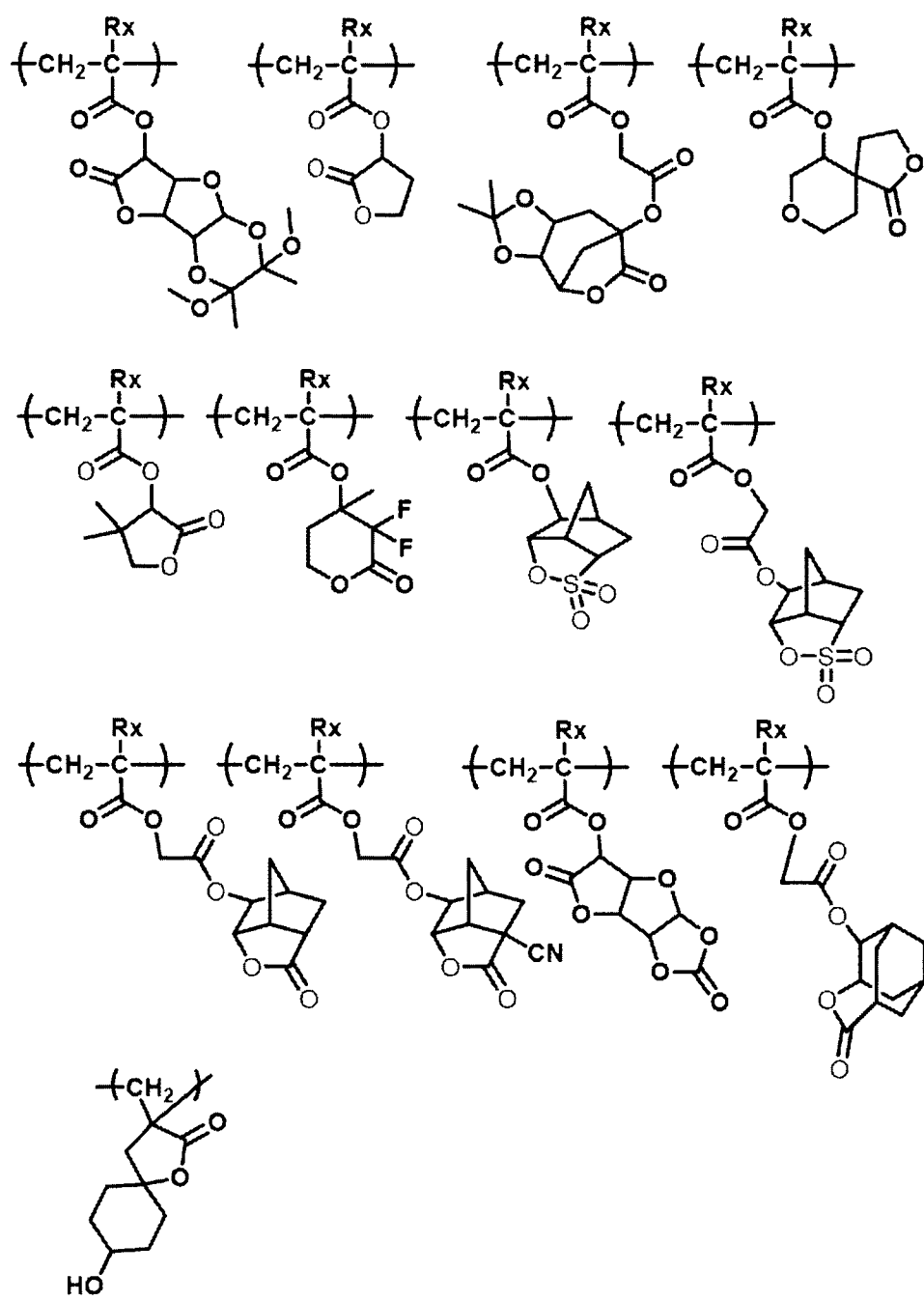
【0186】 [化 23]

(式中Rx為H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>)



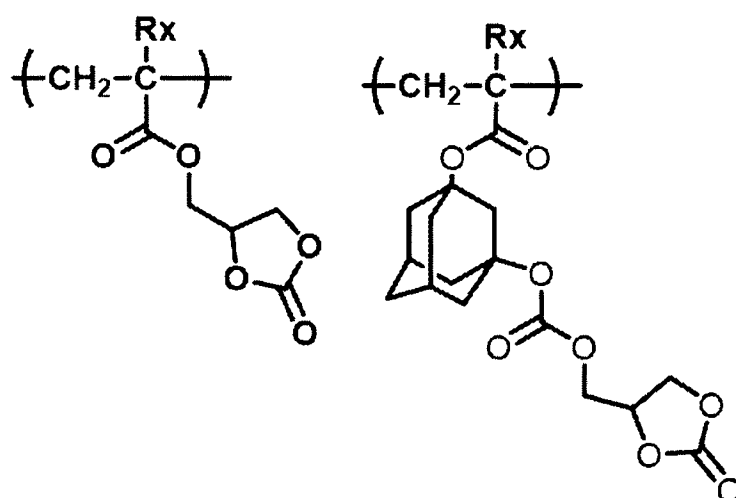
【0187】 [化 24]

( 式中Rx為H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub> )



【0188】 [化 25]

(式中Rx為H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH或CF<sub>3</sub>)



【0189】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。另外，其上限值並無特別限制，較佳為 65 莫耳%以下，更佳為 30 莫耳%以下，進而佳為 25 莫耳%以下，尤其更佳為 20 莫耳%以下。

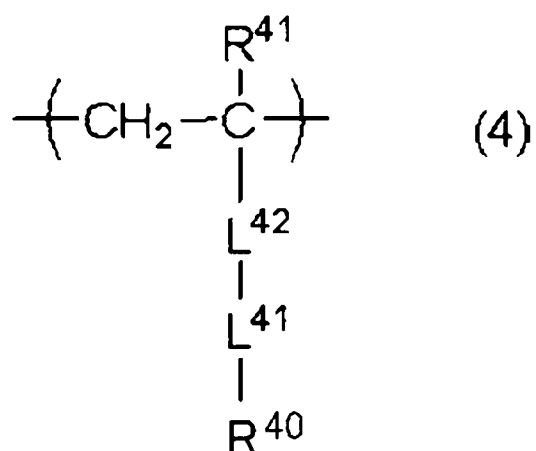
【0190】 （具有光酸產生基的重複單元）

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

該情況下，可認為所述具有光酸產生基的重複單元相當於後述的藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物（以下，亦稱為「光酸產生劑」）。

作為此種重複單元，例如可列舉下述通式（4）所表示的重複單元。

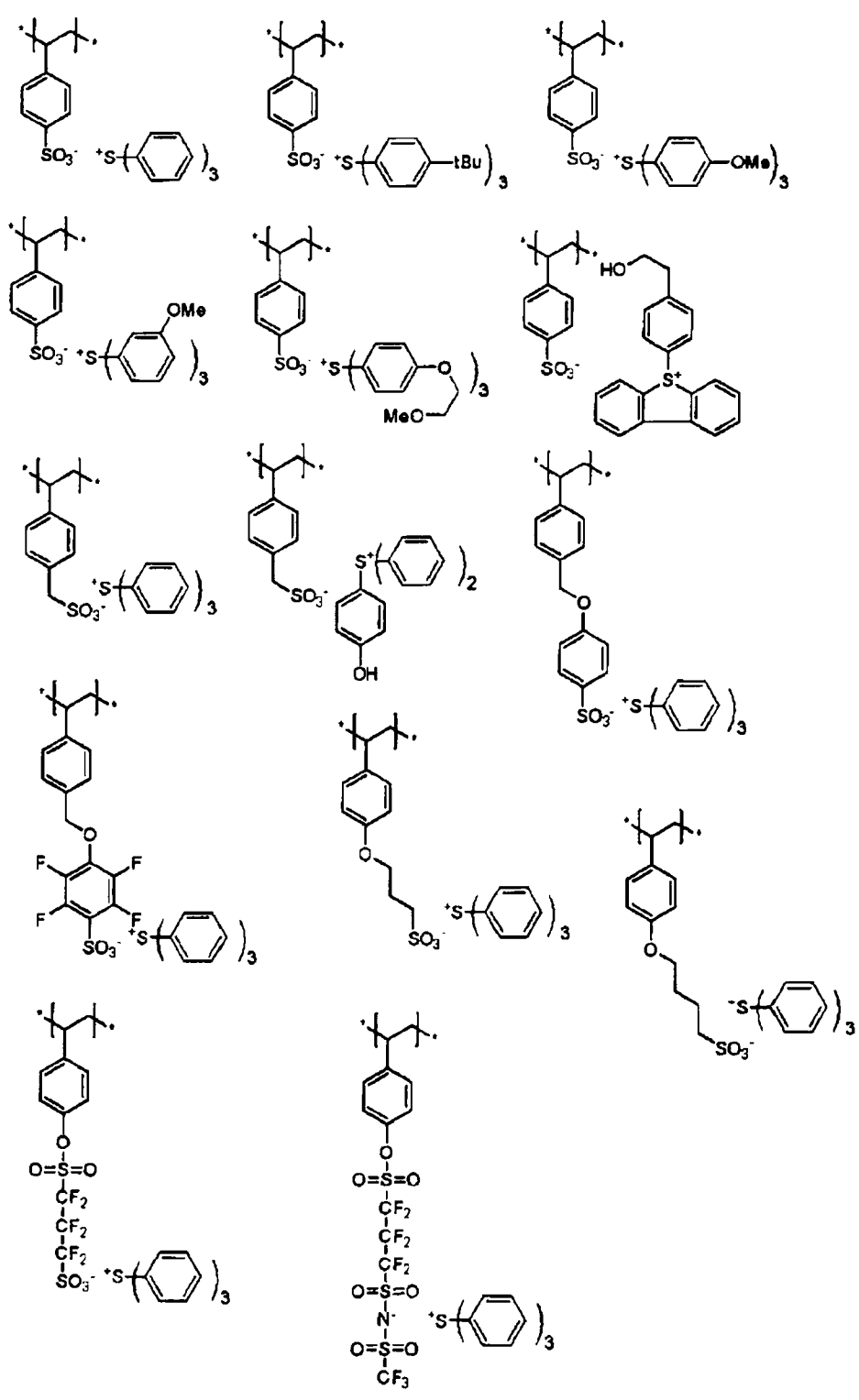
【0191】 [化 26]



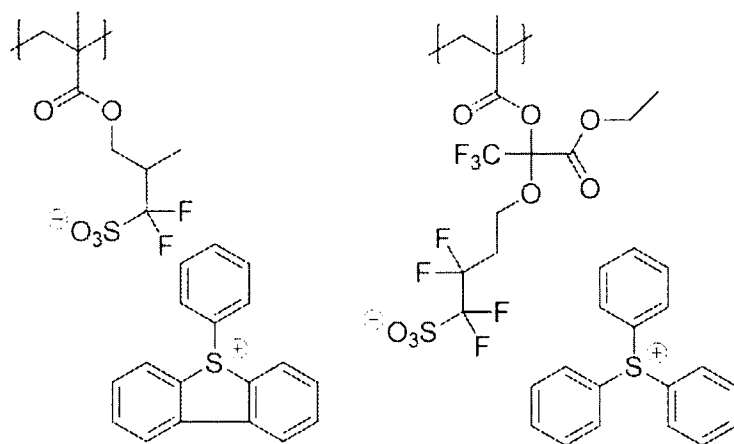
【0192】  $\text{R}^{41}$  表示氫原子或甲基。 $\text{L}^{41}$  表示單鍵或二價連結基。 $\text{L}^{42}$  表示二價連結基。 $\text{R}^{40}$  表示藉由光化射線或放射線的照射而分解並在側鏈產生酸的結構部位。

【0193】 以下例示具有光酸產生基的重複單元。

【0194】 [化 27]



【0195】 [化 28]



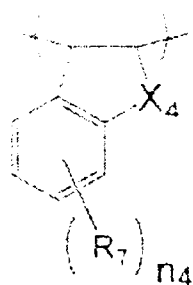
【0196】 除此以外，作為通式（4）所表示的重複單元，例如可列舉日本專利特開 2014-041327 號公報的段落[0094]～段落[0105]中記載的重複單元。

【0197】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，具有光酸產生基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。另外，作為其上限值，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進而佳為 30 莫耳%以下。

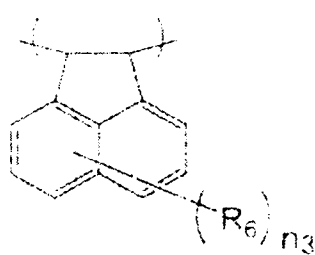
【0198】 （通式（V-1）或下述通式（V-2）所表示的重複單元）  
樹脂（A）亦可具有下述通式（V-1）或下述通式（V-2）所表示的重複單元。

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

【0199】 [化 29]



(V-1)



(V-2)

【0200】 式中，

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

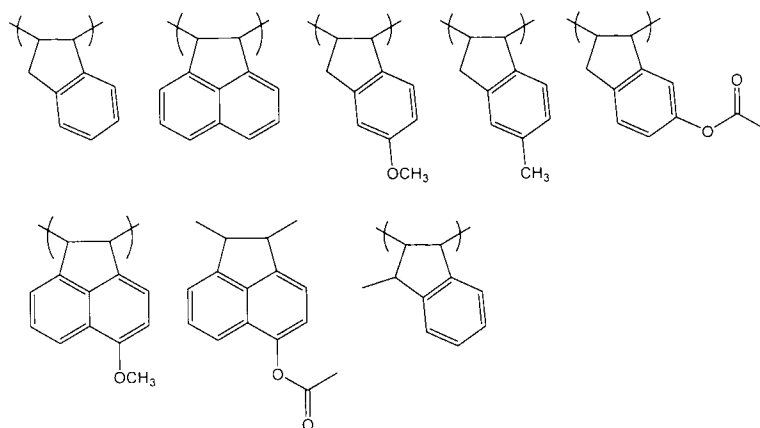
$n_3$  表示 0~6 的整數。

$n_4$  表示 0~4 的整數。

$X^4$  為亞甲基、氧原子或硫原子。

以下例示通式（V-1）或（V-2）所表示的重複單元。

【0201】 [化 30]



**【0202】**（用於降低主鏈的運動性的重複單元）

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

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

Bicerano 法記載於「聚合物性能預測（Prediction of polymer properties）」，馬塞爾·德克爾公司（Marcel Dekker Inc），紐約（New York）（1993）等中。另外，基於 Bicerano 法的  $T_g$  的算出可使用聚合物的物性概算軟體 MDL 聚合物（Polymer）（MDL 信息系統公司（MDL Information Systems, Inc.））來進行。

**【0203】** 為了增大樹脂（A）的  $T_g$ （較佳為使  $T_g$  超過  $90^{\circ}\text{C}$ ），較佳為使樹脂（A）的主鏈的運動性降低。降低樹脂（A）的主鏈的運動性的方法可列舉以下的（a）～（e）的方法。

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

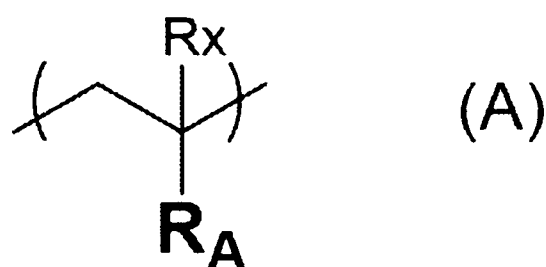
再者，樹脂 (A) 較佳為具有均聚物的  $T_g$  顯示  $130^\circ\text{C}$  以上的重複單元。

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

【0204】 (式 (A) 所表示的重複單元)

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

【0205】 [化 31]

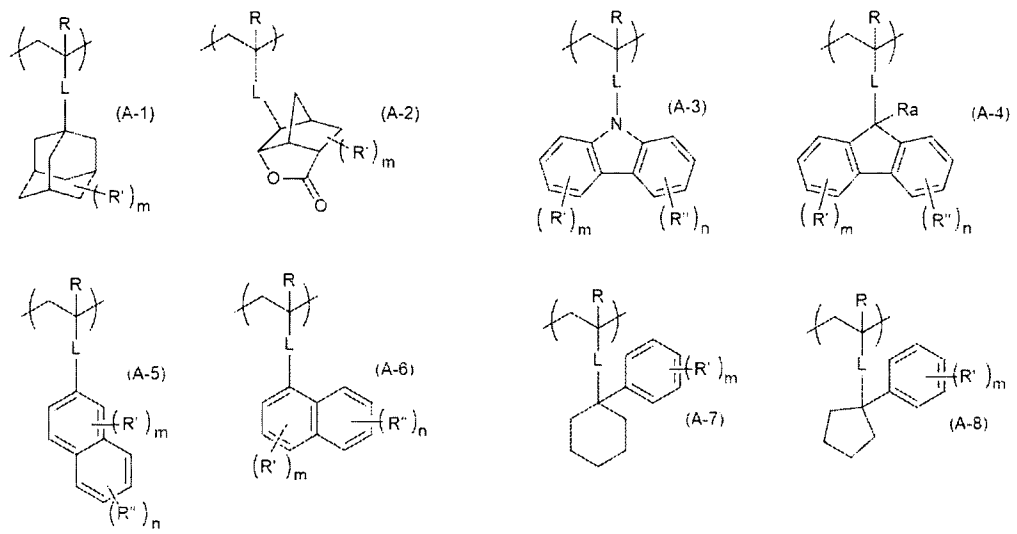


【0206】 式 (A) 中， $R_A$  表示具有多環結構的基。 $R_X$  表示氫原子、

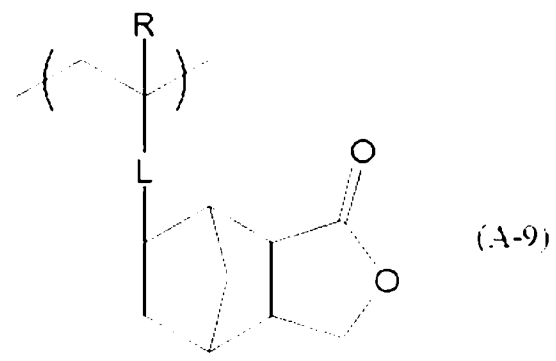
甲基或乙基。所謂具有多環結構的基是指具有多個環結構的基，多個環結構可縮合亦可不縮合。

作為式（A）所表示的重複單元的具體例，可列舉下述重複單元。

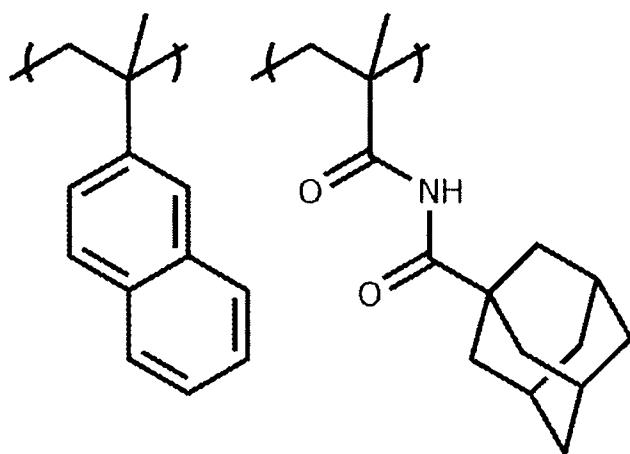
【0207】 [化 32]



【0208】 [化 33]



【0209】 [化 34]



【0210】 所述式中，R 表示氫原子、甲基或乙基。

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

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

L 表示單鍵或二價連結基。作為二價連結基，例如可列舉 -COO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、伸烷基、伸環烷基、伸烯

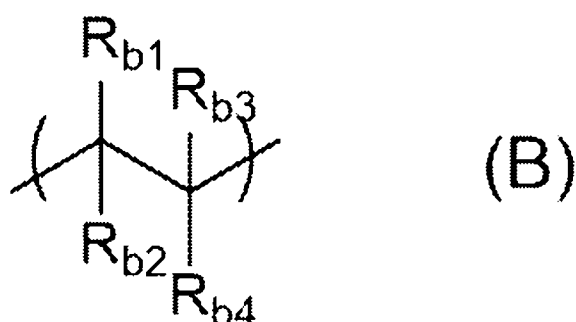
基、以及該些的多個連結而成的連結基等。

$m$  及  $n$  分別獨立地表示 0 以上的整數。 $m$  及  $n$  的上限並無特別限制，2 以下的情況較多，1 以下的情況更多。

【0211】（式（B）所表示的重複單元）

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

【0212】 [化 35]



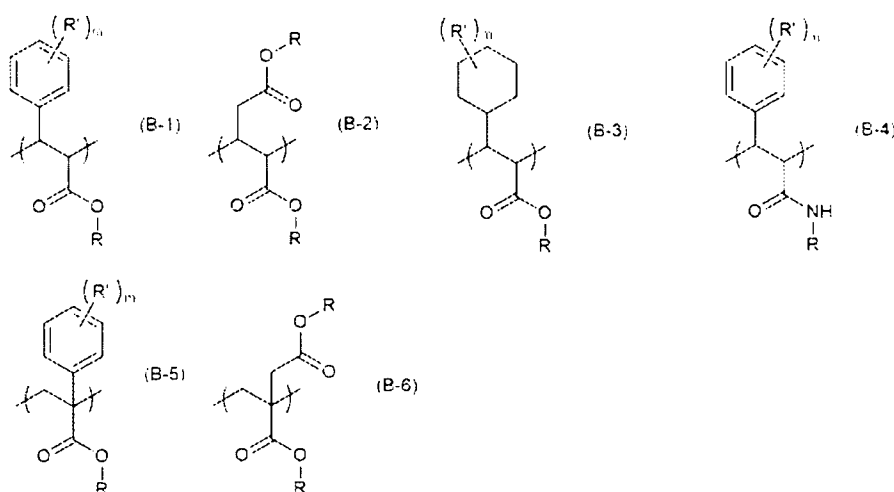
【0213】 式（B）中， $R_{b1} \sim R_{b4}$  分別獨立地表示氫原子或有機基， $R_{b1} \sim R_{b4}$  中的至少兩個以上表示有機基。

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

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

【0214】 作為式（B）所表示的重複單元的具體例，可列舉下述重複單元。

## 【0215】 [化 36]



【0216】 所述式中，R 分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，可列舉可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等有機基。

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

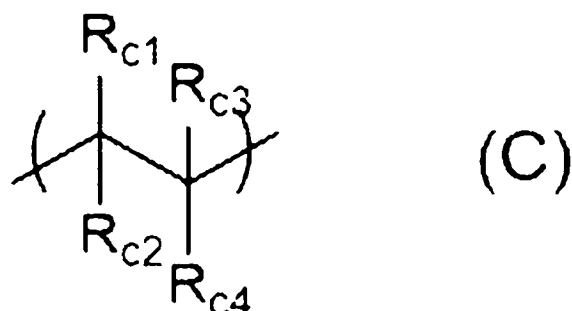
m 表示 0 以上的整數。m 的上限並無特別限制，2 以下的情況較多，1 以下的情況更多。

## 【0217】（式（C）所表示的重複單元）

作為所述（c）的具體的達成方法的一例，可列舉在樹脂（A）

中導入式 (C) 所表示的重複單元的方法。

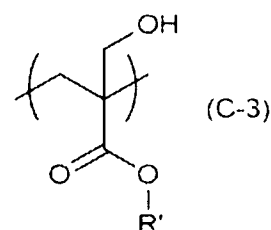
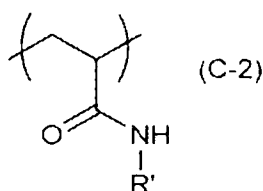
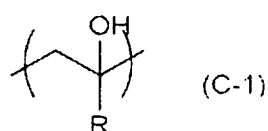
【0218】 [化 37]



【0219】 式 (C) 中， $R_{c1} \sim R_{c4}$  分別獨立地表示氫原子或有機基， $R_{c1} \sim R_{c4}$  中的至少一個為自主鏈碳起在原子數 3 以內具有氫鍵性的氫原子的基。其中，較佳為在誘發樹脂 (A) 的主鏈間的相互作用的基礎上，在原子數 2 以內（更靠主鏈附近側）具有氫鍵性的氫原子。

【0220】 作為式 (C) 所表示的重複單元的具體例，可列舉下述重複單元。

【0221】 [化 38]



【0222】 所述式中，R 表示有機基。作為有機基，可列舉可具有

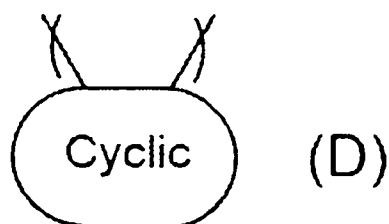
取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基及酯基（-OCOR 或 -COOR：R 為碳數 1～20 的烷基或氟化烷基）等。

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

【0223】（式（D）所表示的重複單元）

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

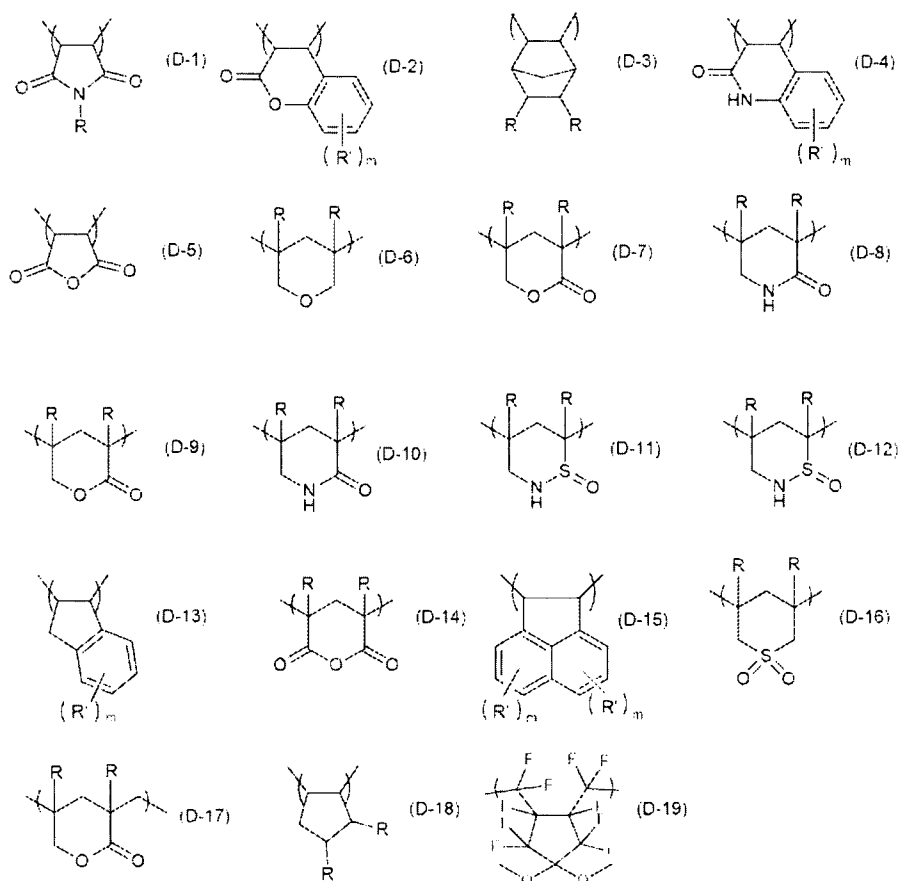
【0224】 [化 39]



【0225】 式（D）中，「Cyclic」表示以環狀結構形成主鏈的基。環的構成原子數並無特別限制。

【0226】 作為式（D）所表示的重複單元的具體例，可列舉下述重複單元。

【0227】 [化 40]



【0228】 所述式中，**R** 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、鹵氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基（ $-\text{OCOR}''$ 或 $-\text{COOR}''$ ： $\text{R}''$ 為碳數 1~20 的烷基或氟化烷基）或羧基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，**R** 所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

所述式中，**R'**分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、鹵氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基（ $-\text{OCOR}''$ 或 $-\text{COOR}''$ ： $\text{R}''$ 為碳數 1~20 的烷基或氟化烷基）或羧基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，**R'**所表示的基中的與碳

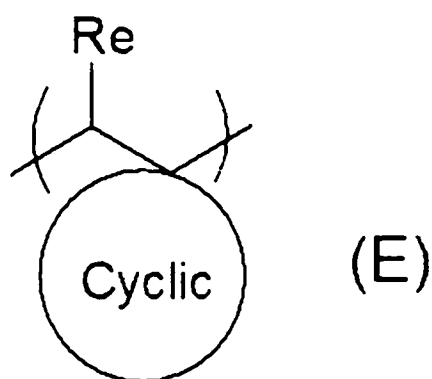
原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

$m$  表示 0 以上的整數。 $m$  的上限並無特別限制，2 以下的情況較多，1 以下的情況更多。

【0229】（式（E）所表示的重複單元）

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

【0230】 [化 41]

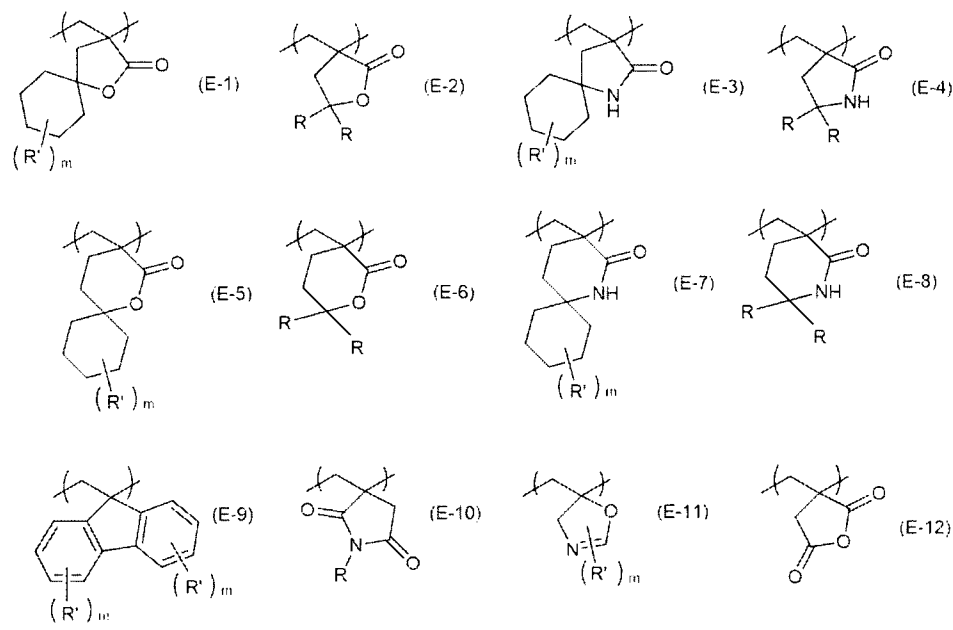


【0231】 式（E）中， $Re$  分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，可列舉可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等。

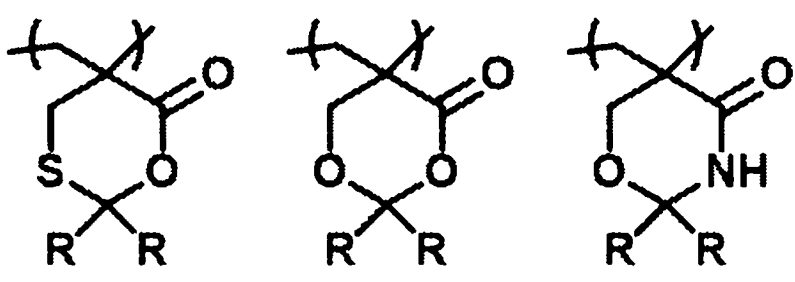
「Cyclic」是包含主鏈的碳原子的環狀基。環狀基中所含的原子數並無特別限制。

【0232】 作為式（E）所表示的重複單元的具體例，可列舉下述重複單元。

【0233】 [化 42]



【0234】 [化 43]



【0235】 所述式中，R 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基（-OCOR''或-COOR''：R''為碳數 1~20 的烷基或氟化烷基）或羧基。再者，所述烷基、所述環烷基、所述芳基、所述芳烷基及所述烯基亦可分別具有取代基。另外，R 所表示的基中的與碳原子鍵結的氫原子可經氟原子或碘原子取代。

R'分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基及

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

$m$  表示 0 以上的整數。 $m$  的上限並無特別限制，2 以下的情況較多，1 以下的情況更多。

另外，式（E-2）、式（E-4）、式（E-6）及式（E-8）中，兩個  $\text{R}$  可彼此鍵結而形成環。

**【0236】** 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，式（E）所表示的重複單元的含量較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限值，較佳為 60 莫耳%以下，更佳為 55 莫耳%以下。

**【0237】** （具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基的重複單元）

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

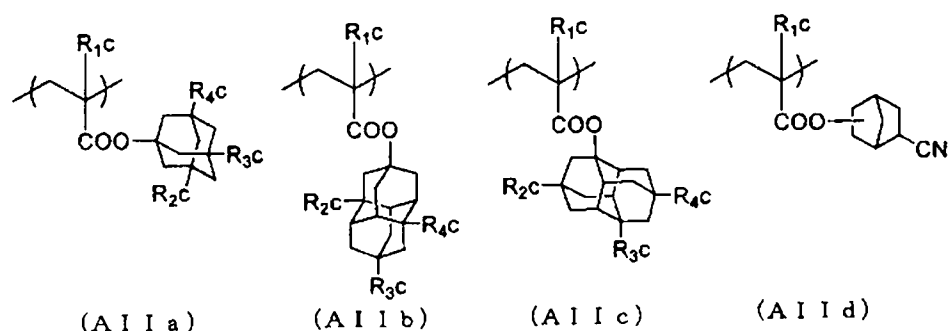
作為樹脂（A）所含有的具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元，可列舉所述《具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元》中說明的重複單元。較佳的含量亦如所述《具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元》中說明般。

**【0238】** 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，可列舉下述通式(AIIa)～通式(AII d)所表示的重複單元。

【0239】 [化 44]



【0240】 通式(AIIa)～通式(AII d)中，

$R_{1c}$  表示氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基。

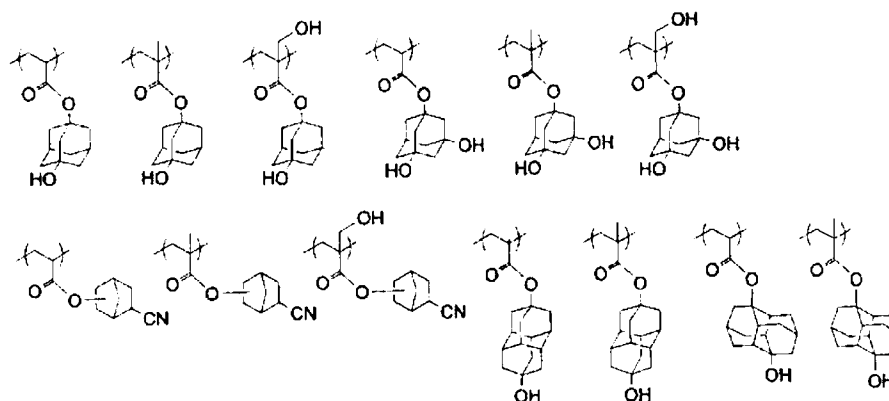
$R_{2c} \sim R_{4c}$  分別獨立地表示氫原子、羥基或氰基。其中， $R_{2c} \sim R_{4c}$  中的至少一個表示羥基或氰基。較佳為  $R_{2c} \sim R_{4c}$  中的一個或兩個為羥基且剩餘為氫原子。更佳為  $R_{2c} \sim R_{4c}$  中的兩個為羥基，剩餘為氫原子。

【0241】 相對於樹脂(A)中的所有重複單元，具有羥基或氰基的重複單元的含量較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限值，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以

下，進而佳為 30 莫耳%以下。

【0242】 以下列舉具有羥基或氰基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些。

【0243】 [化 45]



【0244】 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  $\alpha$  位經拉電子性基取代的脂肪族醇基（例如六氟異丙醇基），較佳為羧基。藉由樹脂（A）含有具有鹼可溶性基的重複單元，接觸孔用途中的解析性增加。

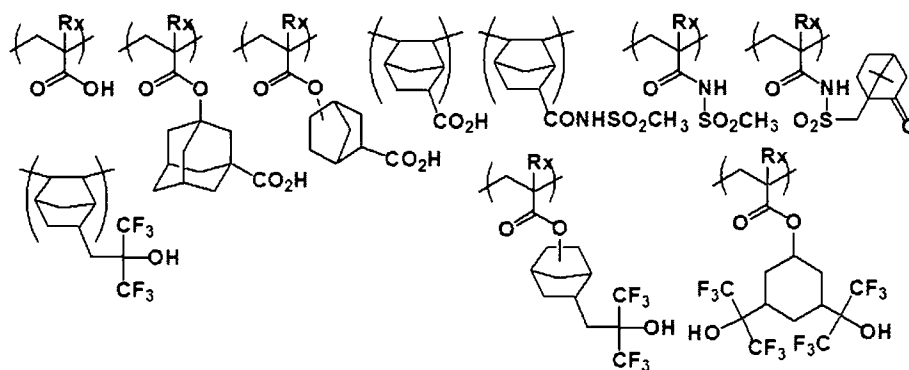
作為具有鹼可溶性基的重複單元，可列舉來源於丙烯酸及甲基丙烯酸的重複單元之類的於樹脂的主鏈直接鍵結有鹼可溶性基的重複單元、或者經由連結基於樹脂的主鏈鍵結有鹼可溶性基的重複單元。再者，連結基亦可具有單環或多環的環狀烴結構。

作為具有鹼可溶性基的重複單元，較佳為來源於丙烯酸或甲基丙烯酸的重複單元。

【0245】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，具有鹼可溶性基的重複單元的含量較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 3 莫耳%以上，進而佳為 5 莫耳%以上。作為其上限值，較佳為 20 莫耳%以下，更佳為 15 莫耳%以下，進而佳為 10 莫耳%以下。

【0246】 以下示出具有鹼可溶性基的重複單元的具體例，但本發明並不限定於此。具體例中， $R_x$  表示 H、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$  或  $CF_3$ 。

【0247】 [化 46]



【0248】 作為具有選自內酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基的重複單元，較佳為具有選自內酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少兩個的重複單元，更佳為具有氰基與內酯基的重複單元，進而佳為具有於通式（LC1-4）所表示的內酯結構上取代有氰基的結構的重複單元。

【0249】 （具有脂環烴結構、不顯示酸分解性的重複單元）

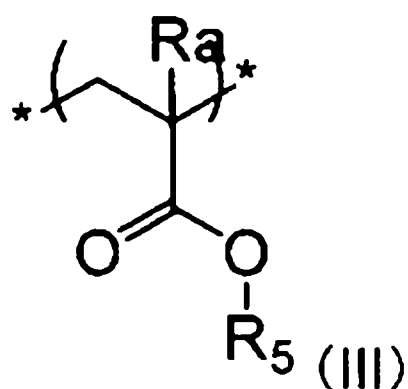
樹脂（A）亦可含有具有脂環烴結構、不顯示酸分解性的重複單元。藉此，可減少液浸曝光時低分子成分從抗蝕劑膜向液浸

液中的溶出。作為此種重複單元，例如可列舉源自(甲基)丙烯酸 1-金剛烷酯的重複單元、源自(甲基)丙烯酸二金剛烷酯的重複單元、源自(甲基)丙烯酸三環癸酯的重複單元、以及源自(甲基)丙烯酸環己酯的重複單元等。

【0250】（不具有羥基及氰基的任一者的、通式（III）所表示的重複單元）

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

【0251】 [化 47]



【0252】 通式（III）中， $\text{R}_5$  表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基的任一者的烴基。

$\text{Ra}$  表示氫原子、烷基或  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}_2$  基。式中， $\text{Ra}_2$  表示氫原子、烷基或醯基。

【0253】  $\text{R}_5$  所具有的環狀結構包括單環式烴基及多環式烴基。

作為單環式烴基，例如可列舉碳數 3～12（更佳為碳數 3～7）

的環烷基、或碳數 3~12 的環烯基。

【0254】 作為多環式烴基，可列舉環集合烴基及交聯環式烴基。

作為交聯環式烴基，可列舉二環式烴環、三環式烴環及四環式烴環等。另外，作為交聯環式烴環，亦包含 5 員環烷烴環~8 員環烷烴環縮合了多個而成的縮合環。

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

【0255】 脂環式烴基亦可具有取代基，作為取代基，可列舉鹵素原子、烷基、經保護基保護的烴基、以及經保護基保護的胺基。

作為鹵素原子，較佳為溴原子、氯原子或氟原子。

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

【0256】 作為保護基，例如可列舉烷基、環烷基、芳烷基、經取代的甲基、經取代的乙基、烷氧基羰基及芳烷氧基羰基。

作為烷基，較佳為碳數 1~4 的烷基。

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

作為經取代的乙基，較佳為 1-乙氧基乙基或 1-甲基-1-甲氧基乙基。

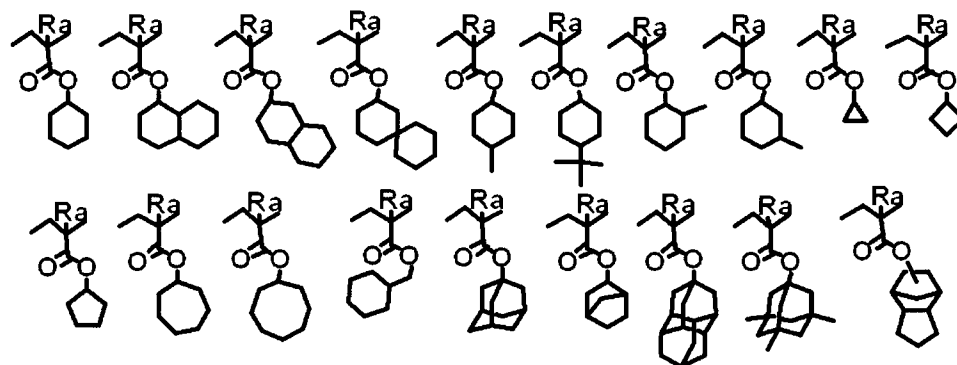
作為醯基，較佳為甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基及三甲基乙醯基等碳數 1~6 的脂肪族醯基。

作為烷氧基羰基，較佳為碳數 1～4 的烷氧基羰基。

【0257】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，不具有羥基及氰基的任一者的、通式（III）所表示的重複單元的含量較佳為 0 莫耳%～40 莫耳%，更佳為 0 莫耳%～20 莫耳%。

以下列舉通式（III）所表示的重複單元的具體例，但本發明並不限定於該些。式中，Ra 表示 H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH 或 CF<sub>3</sub>。

【0258】 [化 48]



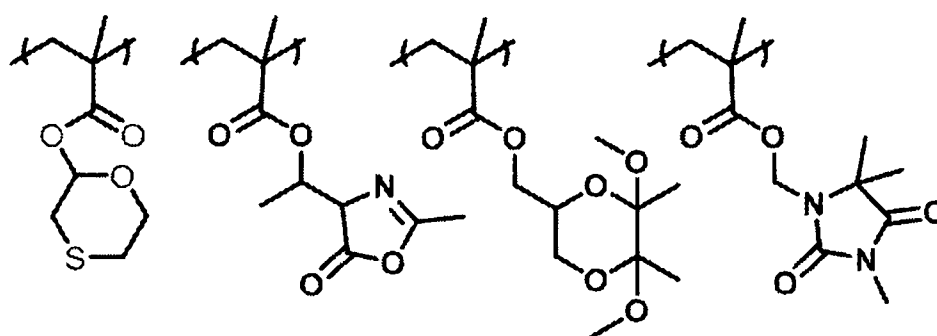
【0259】 （其他重複單元）

進而，樹脂（A）亦可具有所述重複單元以外的重複單元。

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

以下例示所述重複單元。

【0260】 [化 49]



【0261】 樹脂（A）除了所述重複結構單元以外，亦可為了調節耐乾式蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密接性、抗蝕劑輪廓、解析力、耐熱性及感度等而具有各種重複結構單元。

【0262】 作為樹脂（A），亦較佳為（尤其是於組成物用於 ArF 用途中的情況下）重複單元全部由(甲基)丙烯酸酯系重複單元構成。該情況下，可使用重複單元全部為甲基丙烯酸酯系重複單元者、重複單元全部為丙烯酸酯系重複單元者、重複單元全部由甲基丙烯酸酯系重複單元與丙烯酸酯系重複單元構成者中的任一者，較佳為丙烯酸酯系重複單元為所有重複單元的 50 莫耳%以下。

【0263】 樹脂（A）可按照常規方法（例如自由基聚合）合成。

藉由 GPC 法，以聚苯乙烯換算值計，樹脂（A）的重量平均分子量較佳為 1000～200000，更佳為 3000～20000，進而佳為 5000～15000。藉由將樹脂（A）的重量平均分子量設為 1000～200000，可進一步抑制耐熱性及耐乾式蝕刻性的劣化。另外，亦可進一步抑制顯影性的劣化及黏度變高而製膜性劣化的情況。

樹脂（A）的分散度（分子量分佈）通常為 1～5，較佳為 1

～3，更佳為 1.2～3.0，進而佳為 1.2～2.0。分散度越小，解析度及抗蝕劑形狀越更優異，進而抗蝕劑圖案的側壁更平滑。

【0264】 抗蝕劑組成物中，相對於組成物的總固體成分，樹脂(A)的含量較佳為 50 質量%～99.9 質量%，更佳為 60 質量%～99.0 質量%。

另外，樹脂(A)可使用一種，亦可併用多種。

【0265】 <光酸產生劑>

光酸產生劑可為低分子化合物的形態，亦可為併入至聚合物的一部分中的形態。另外，亦可將低分子化合物的形態與併入至聚合物的一部分中的形態併用。

另外，於光酸產生劑為低分子化合物的形態的情況下，光酸產生劑的分子量較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進而佳為 1000 以下。

於光酸產生劑為併入至聚合物的一部分中的形態的情況下，可併入至樹脂(A)的一部分中，亦可併入至與樹脂(A)不同的樹脂中。

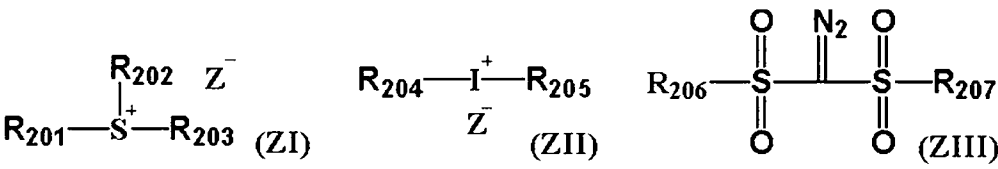
於本發明中，光酸產生劑較佳為低分子化合物的形態。

作為光酸產生劑，只要為公知者則並無特別限制，較佳為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、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的化合物。

更佳為可列舉下述通式(ZI)所表示的化合物、通式(ZII)

所表示的化合物及通式（ZIII）所表示的化合物。

【0266】 [化 50]



【0267】 所述通式（ZI）中，R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub> 及 R<sub>203</sub> 分別獨立地表示有機基。

作為 R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub> 及 R<sub>203</sub> 的有機基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～20。

另外，R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub> 中的兩個可鍵結而形成環結構，環內可含有氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵或羰基。作為 R<sub>201</sub>～R<sub>203</sub> 中的兩個鍵結而形成的基，可列舉伸烷基（例如伸丁基及伸戊基）。

Z<sup>-</sup>表示非親核性陰離子（引起親核反應的能力顯著低的陰離子）。

【0268】 作為非親核性陰離子，例如可列舉：磺酸根陰離子（脂肪族磺酸根陰離子、芳香族磺酸根陰離子及樟腦磺酸根陰離子等）、羧酸根陰離子（脂肪族羧酸根陰離子、芳香族羧酸根陰離子及芳烷基羧酸根陰離子等）、磺醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子等。

【0269】 脂肪族磺酸根陰離子及脂肪族羧酸根陰離子中的脂肪族部位可為烷基亦可為環烷基，較佳為可列舉碳數 1～30 的直鏈

狀或支鏈狀烷基及碳數 3~30 的環烷基。

【0270】 作為芳香族磺酸根陰離子及芳香族羧酸根陰離子中的芳香族基，較佳為碳數 6~14 的芳基。例如可列舉苯基、甲苯基及萘基等。

【0271】 所述烷基、環烷基及芳基亦可具有取代基。作為具體例，可列舉：硝基、氟原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、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）、芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6~20）、烷基芳氧基磺醯基（較佳為碳數 7~20）、環烷基芳氧基磺醯基（較佳為碳數 10~20）、烷氧基烷氧基（較佳為碳數 5~20）及環烷基烷氧基烷氧基（較佳為碳數 8~20）等。

關於各基所具有的芳基及環結構，可進而列舉烷基（較佳為碳數 1~15）作為取代基。

【0272】 作為芳烷基羧酸根陰離子中的芳烷基，較佳為碳數 7~12 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等。

【0273】 作為磺醯亞胺陰離子，例如可列舉糖精陰離子。

【0274】 雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子或三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子中的烷基較佳為碳數 1~5 的烷基。作為該些烷基的取代

基，可列舉鹵素原子、經鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基及環烷基芳氧基磺醯基等，較佳為氟原子或經氟原子取代的烷基。

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

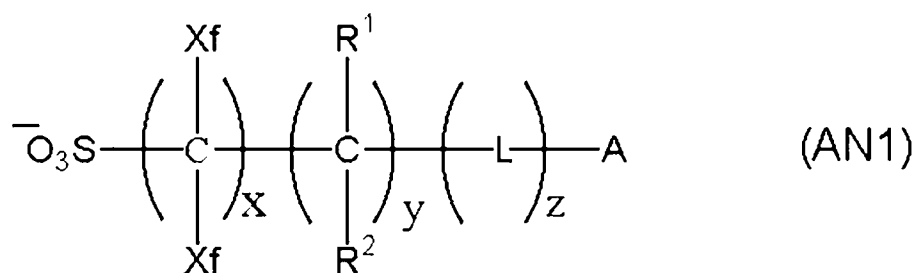
【0275】 作為其他非親核性陰離子，例如可列舉氟化磷（例如  $\text{PF}_6^-$ ）、氟化硼（例如  $\text{BF}_4^-$ ）及氟化銻（例如  $\text{SbF}_6^-$ ）等。

【0276】 作為非親核性陰離子，較佳為磺酸的至少  $\alpha$  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、以及烷基經氟原子取代的三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。作為非親核性陰離子，更佳為全氟脂肪族磺酸根陰離子（較佳為碳數 4~8）、或者具有氟原子的苯磺酸根陰離子，進而佳為九氟丁磺酸根陰離子、全氟辛磺酸根陰離子、五氟苯磺酸根陰離子或 3,5-雙(三氟甲基)苯磺酸根陰離子。

【0277】 就酸強度或感度的觀點而言，產生酸的  $\text{pKa}$  較佳為 -1 以下。

【0278】 另外，非親核性陰離子亦可列舉以下的通式（AN1）所表示的陰離子作為較佳形態。

【0279】 [化 51]



【0280】 式中，Xf 分別獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代的烷基。

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 分別獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，存在多個時的 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 可分別相同亦可不同。

L 表示二價連結基，存在多個時的 L 可相同亦可不同。

A 表示環狀有機基。

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

【0281】 對通式 (AN1) 進行更詳細的說明。

作為 Xf 的經氟原子取代的烷基中的烷基的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~4。另外，Xf 的經氟原子取代的烷基較佳為全氟烷基。

作為 Xf，較佳為氟原子或碳數 1~4 的全氟烷基。作為 Xf 的具體例，可列舉：氟原子、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 及 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>。其中，較佳為氟原子或 CF<sub>3</sub>。

尤佳為兩個 Xf 為氟原子。

【0282】  $R^1$  及  $R^2$  的烷基亦可具有取代基（較佳為氟原子），較佳為碳數 1~4。其中， $R^1$  及  $R^2$  的烷基較佳為碳數 1~4 的全氟烷基。作為  $R^1$  及  $R^2$  的具有取代基的烷基的具體例，可列舉： $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ 、 $C_4F_9$ 、 $C_5F_{11}$ 、 $C_6F_{13}$ 、 $C_7F_{15}$ 、 $C_8F_{17}$ 、 $CH_2CF_3$ 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$  及  $CH_2CH_2C_4F_9$ 。其中，較佳為  $CF_3$ 。

作為  $R^1$  及  $R^2$ ，較佳為氟原子或  $CF_3$ 。

【0283】  $x$  較佳為 1~10，更佳為 1~5。

$y$  較佳為 0~4，更佳為 0。

$z$  較佳為 0~5，更佳為 0~3。

作為  $L$  的二價連結基，並無特別限制，可列舉  $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、以及該些的多個連結而成的連結基等。其中，較佳為總碳數為 12 以下的連結基。另外，較佳為  $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$  或  $-O-$ ，更佳為  $-COO-$  或  $-OCO-$ 。

【0284】 於所述通式 (AN1) 中，作為  $A$  以外的部分結構的組合，較佳為  $SO^3--CF_2-CH_2-OCO-$ 、 $SO^3--CF_2-CHF-CH_2-OCO-$ 、 $SO^3--CF_2-COO-$ 、 $SO^3--CF_2-CF_2-CH_2-$  及  $SO^3--CF_2-CH(CF_3)-OCO-$ 。

【0285】  $A$  的環狀的有機基只要具有環狀結構，則並無特別限制，可列舉：脂環基、芳基及雜環基（不僅包括具有芳香族性的雜環基，亦包括不具有芳香族性的雜環基）等。

作為脂環基，可為單環，亦可為多環，較佳為環戊基、環己

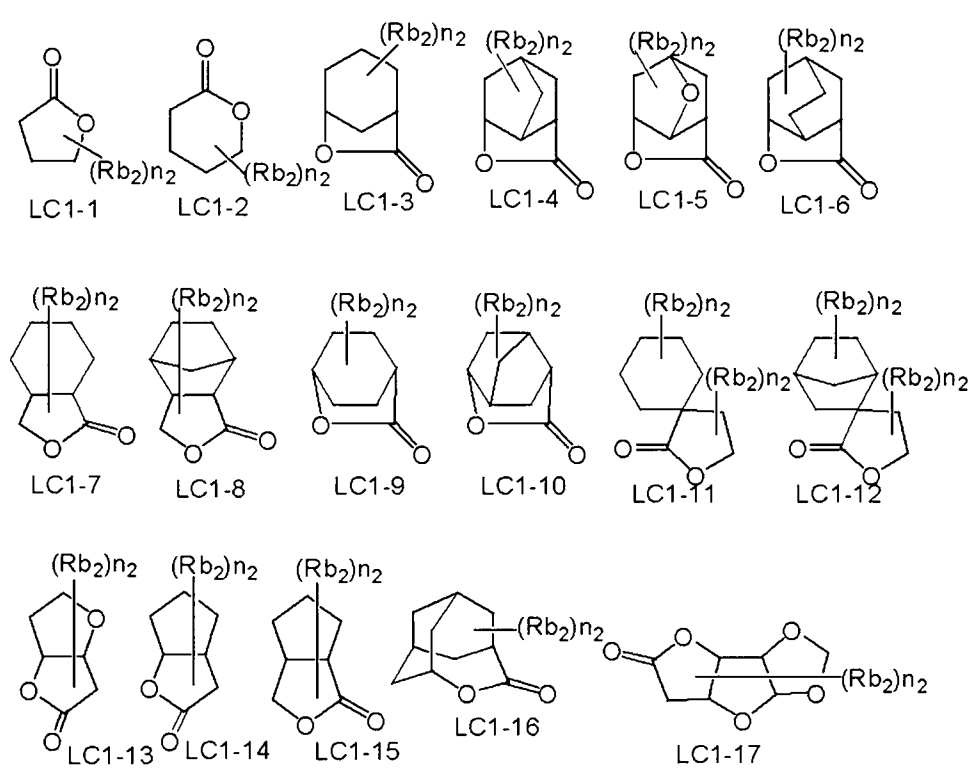
基及環辛基等單環的環烷基、或降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，就可抑制曝光後加熱步驟中的膜中擴散性且遮罩誤差增強因子（mask error enhancement factor，MEEF）提高的觀點而言，較佳為降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等具有碳數 7 以上的體積大的結構的脂環基。

作為芳基，可列舉苯環、萘環、菲環及蒽環。

作為雜環基，可列舉源自呋喃環、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者。其中，較佳為源自呋喃環、噻吩環或吡啶環者。

【0286】 另外，作為環狀有機基，亦可列舉內酯結構，作為具體例，可列舉下述通式（LC1-1）～通式（LC1-17）所表示的內酯結構。

【0287】 [化 52]



【0288】 所述環狀的有機基亦可具有取代基，作為所述取代基，可列舉：烷基（可為直鏈狀、支鏈狀及環狀的任一種，較佳為碳數 1~12）、環烷基（可為單環、多環及螺環的任一種，較佳為碳數 3~20）、芳基（較佳為碳數 6~14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基及磺酸酯基等。再者，構成環狀的有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可為羰基碳。

再者，所述取代基於所述通式（LC1-1）~通式（LC1-17）中相當於  $Rb_2$ 。另外，所述通式（LC1-1）~通式（LC1-17）中， $n_2$  表示 0~4 的整數。於  $n_2$  為 2 以上時，存在多個的  $Rb_2$  可相同亦可不同，另外，存在多個的  $Rb_2$  彼此可鍵結而形成環。

【0289】 通式（Z1）中，作為  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  及  $R_{203}$  的有機基，可列

舉芳基、烷基及環烷基等。

$R_{201}$ 、 $R_{202}$  及  $R_{203}$  中，較佳為至少一個為芳基，更佳為三個全部為芳基。作為芳基，除了苯基、萘基等以外，亦可為吡啶殘基及吡咯殘基等雜芳基。作為  $R_{201} \sim R_{203}$  的烷基及環烷基，較佳為碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基、或碳數 3~10 的環烷基。作為烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基或正丁基等。作為環烷基，較佳為環丙基、環丁基、環戊基、環己基或環庚基等。該些基亦可進而具有取代基。作為亦可進而具有的取代基，可列舉硝基、氟原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、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）及烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2~7）等，但並不限制於該些。

【0290】 其次，對通式（ZII）及通式（ZIII）進行說明。

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

作為  $R_{204} \sim R_{207}$  的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。 $R_{204} \sim R_{207}$  的芳基亦可為含有具有氧原子、氮原子及硫原子等的雜環結構的芳基。作為具有雜環結構的芳基的骨架，例如可列舉吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃及苯並噻吩等。

作為  $R_{204} \sim R_{207}$  的烷基及環烷基，較佳為碳數 1~10 的直鏈狀或支鏈狀烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、或碳數

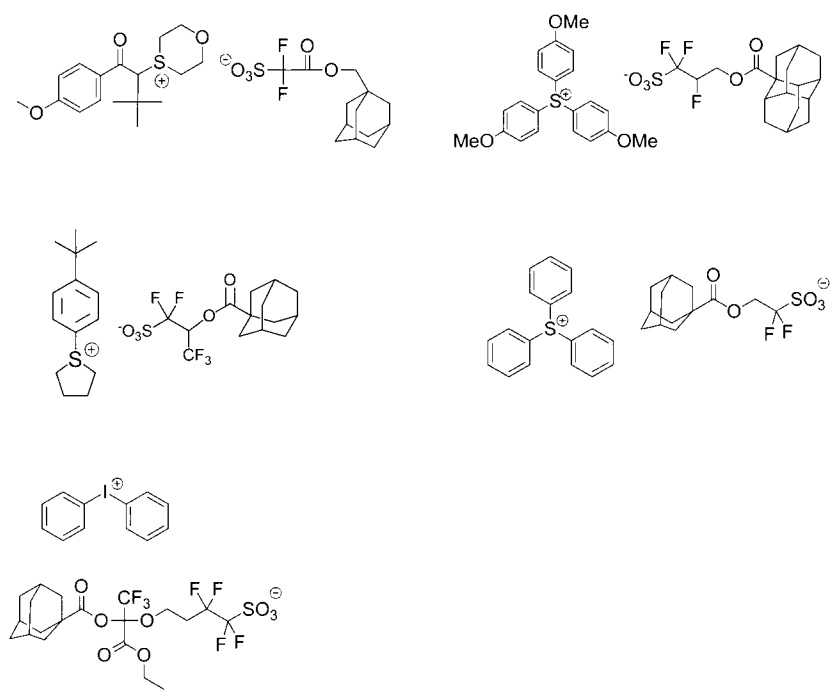
3～10 的環烷基（環戊基、環己基、降冰片基）。

【0291】  $R_{204} \sim R_{207}$  的芳基、烷基及環烷基亦可具有取代基。作為  $R_{204} \sim R_{207}$  的芳基、烷基及環烷基可具有的取代基，例如可列舉：烷基（例如碳數 1～15）、環烷基（例如碳數 3～15）、芳基（例如碳數 6～15）、烷氧基（例如碳數 1～15）、鹵素原子、羥基及苯硫基等。

【0292】 另外，通式（ZII）中，Z 表示非親核性陰離子。具體而言，與通式（ZI）中作為 Z 說明者相同，較佳的形態亦相同。

【0293】 以下，示出通式（ZI）～通式（ZIII）的具體例，但並不限制於此。

【0294】 [化 53]

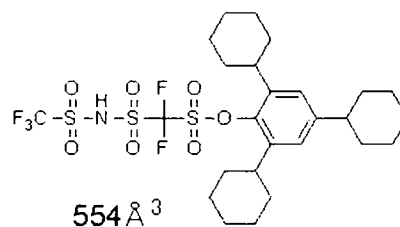
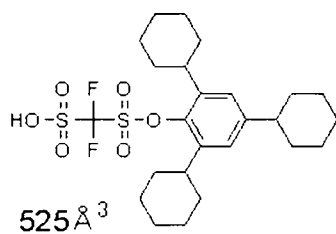
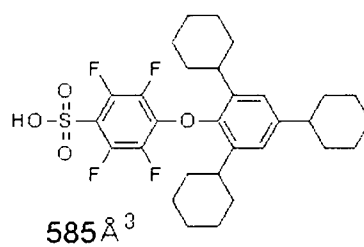
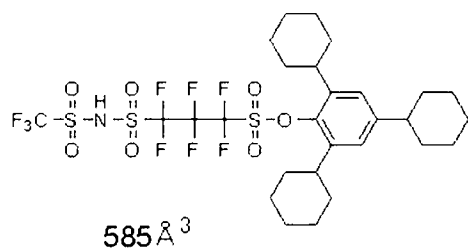


【0295】 於本發明中，就抑制因曝光而產生的酸向非曝光部中的擴散而使解析性良好的觀點而言，所述光酸產生劑為藉由電子束或極紫外線的照射而產生體積為  $130 \text{ \AA}^3$  以上的大小的酸（更佳為磺酸）的化合物，更佳為產生體積為  $190 \text{ \AA}^3$  以上的大小的酸（更佳為磺酸）的化合物，進而佳為產生體積為  $270 \text{ \AA}^3$  以上的大小的酸（更佳為磺酸）的化合物，尤佳為產生體積為  $400 \text{ \AA}^3$  以上的大小的酸（更佳為磺酸）的化合物。其中，就感度或塗佈溶劑溶解性的觀點而言，所述體積較佳為  $2000 \text{ \AA}^3$  以下，更佳為  $1500 \text{ \AA}^3$  以下。所述體積的值是使用富士通股份有限公司製造的「WinMOPAC」來求出。首先輸入各例的酸的化學結構，其次將該結構作為初始結構，藉由使用 MM3 法的分子力場計算來決定各酸的最穩定立體構型，其後對該些最穩定立體構型進行使用 PM3 法的分子軌道計算，藉此可計算各酸的「佔有體積（accessible volume）」。

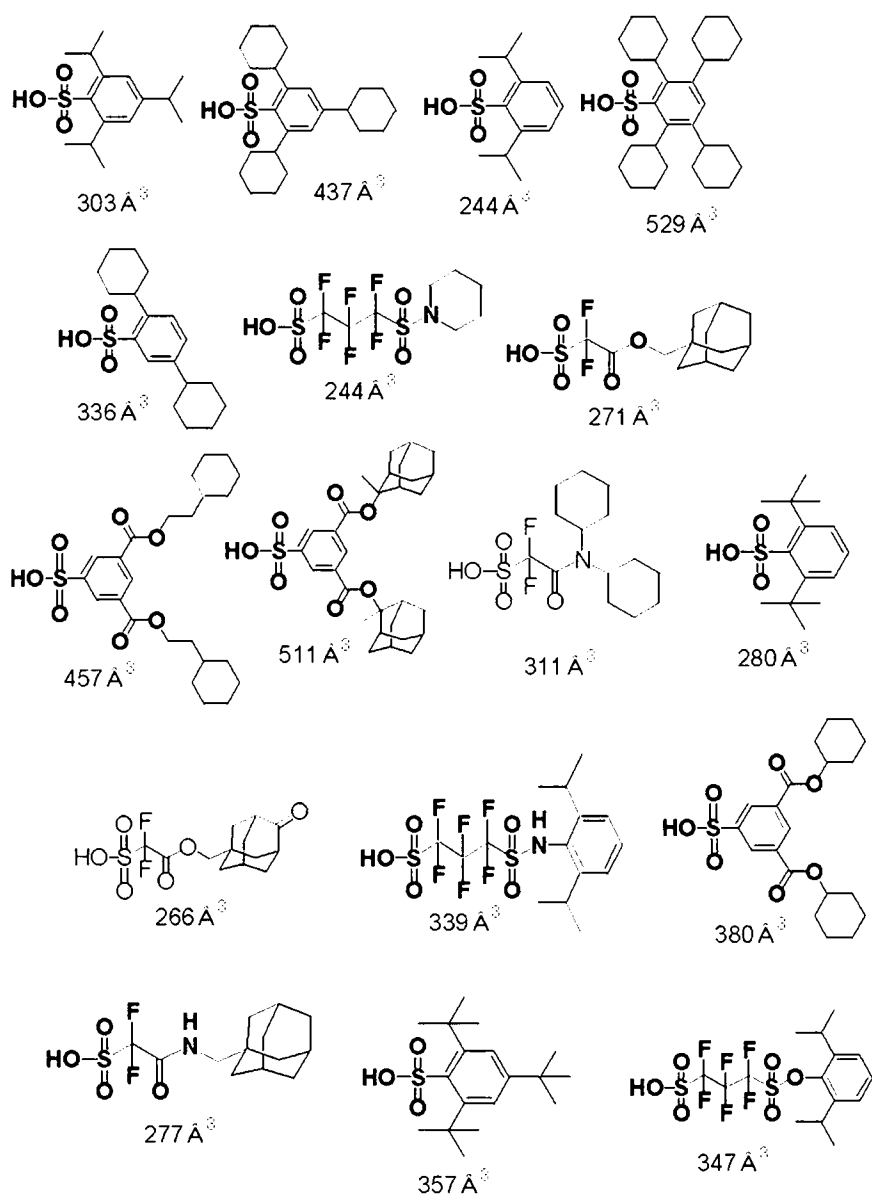
再者， $1 \text{ \AA}$  是指  $0.1 \text{ nm}$ 。

於本發明中，較佳為藉由光化射線或放射線的照射而產生以下所例示的酸的光酸產生劑。再者，對一部分例子標註體積的計算值（單位為  $\text{\AA}^3$ ）。再者，此處求出的計算值為質子鍵結於陰離子部的酸的體積值。

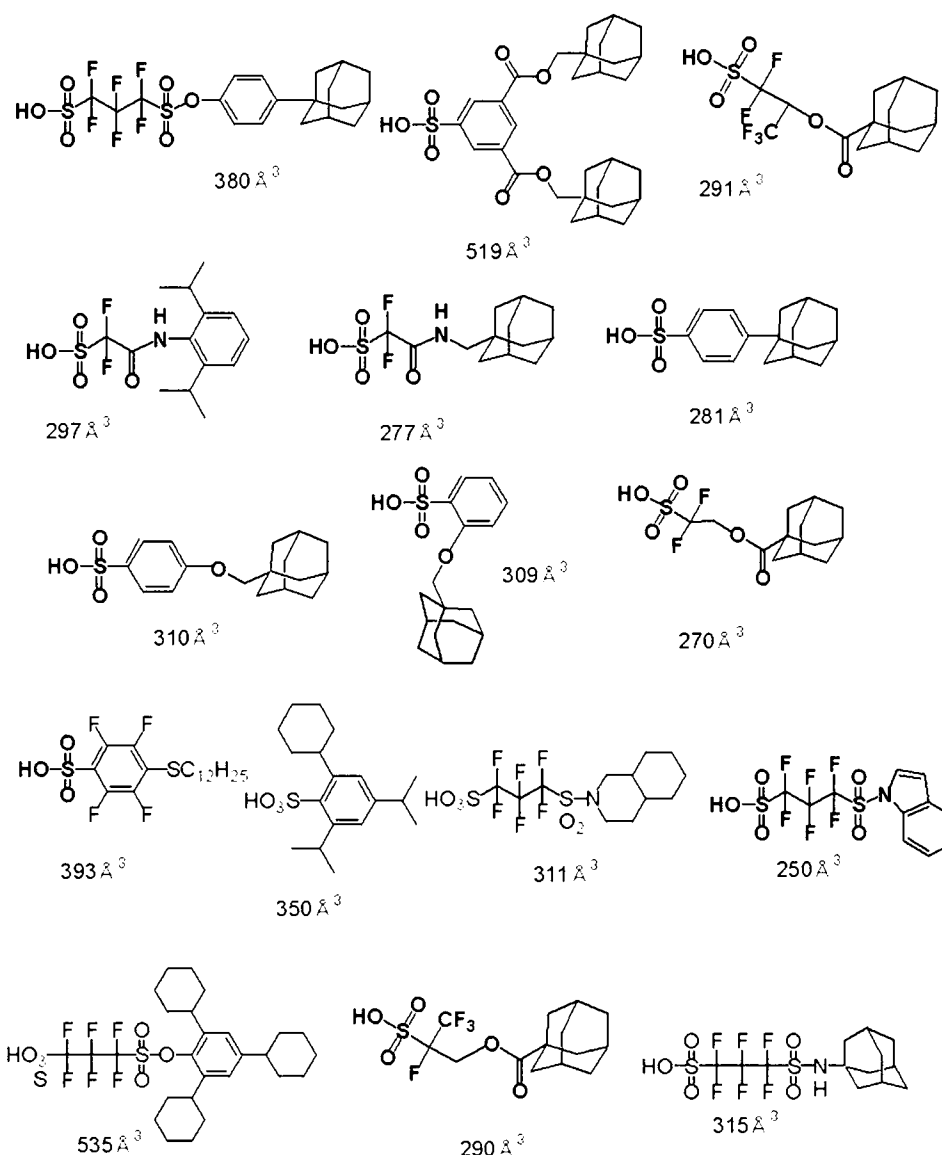
【0296】 [化 54]



【0297】 [化 55]

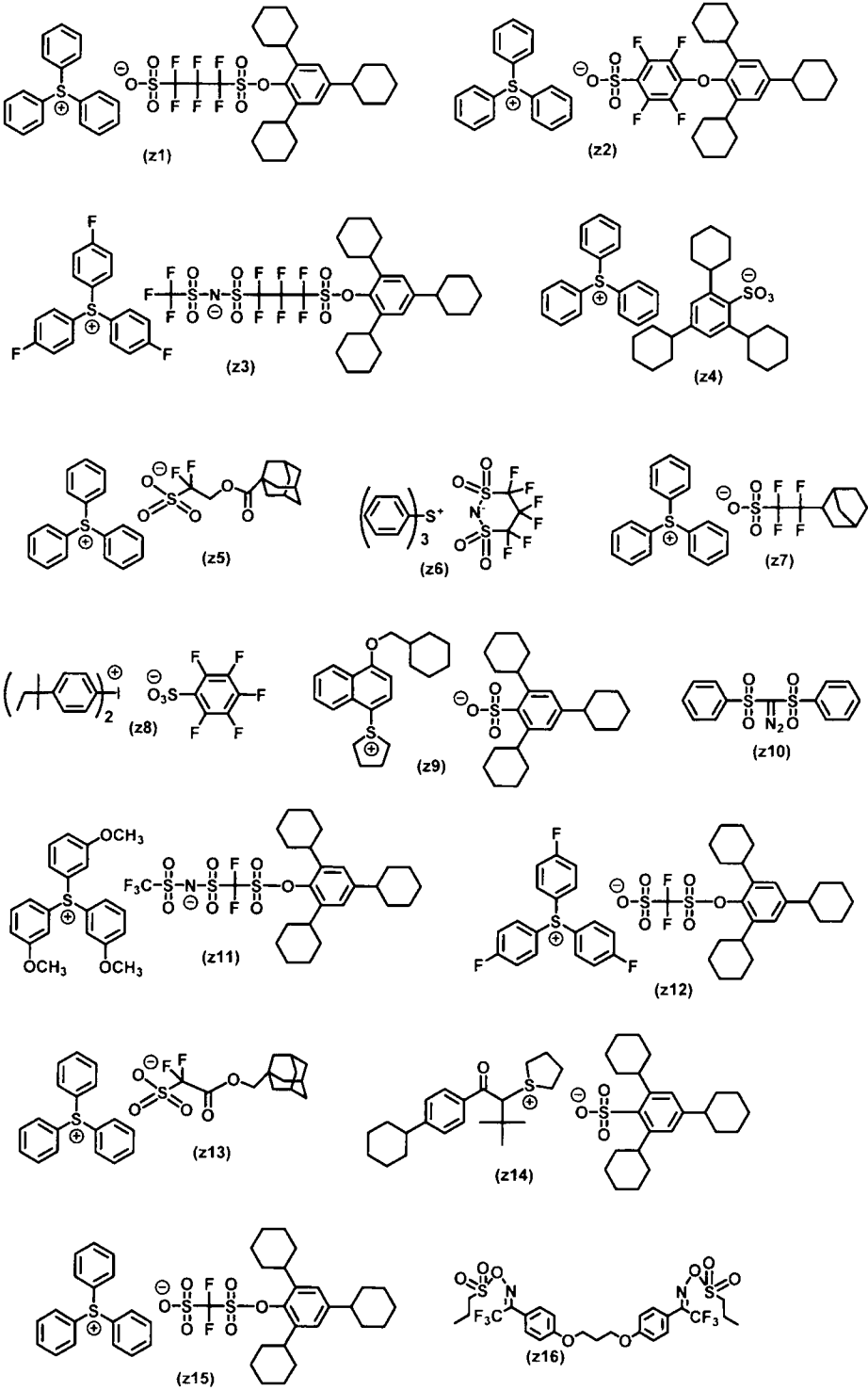


【0298】 [化 56]

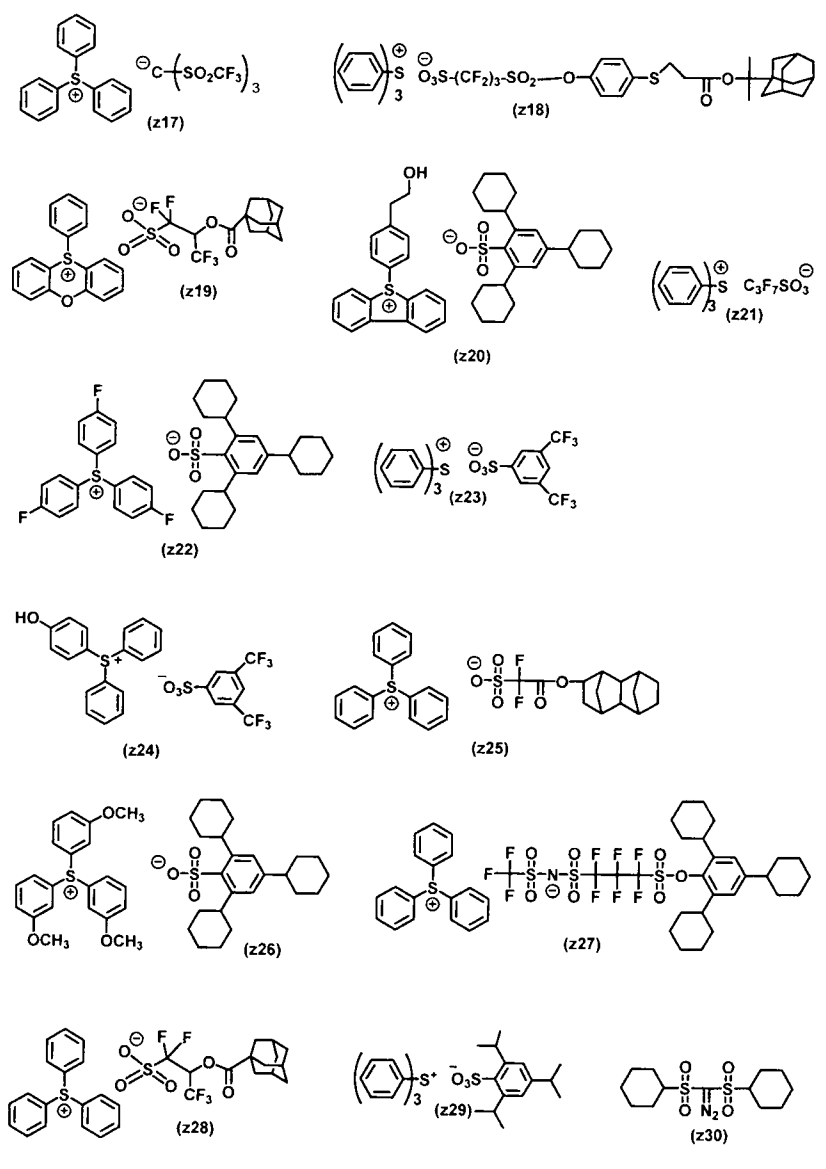


【0299】 作為光酸產生劑，可引用日本專利特開 2014-41328 號公報的段落[0368]～段落[0377]、日本專利特開 2013-228681 號公報的段落[0240]～段落[0262]（對應的美國專利申請公開第 2015/004533 號公報的段落[0339]），將該些內容併入至本說明書中。另外，作為較佳的具體例，可列舉以下的化合物，但並不限制於該些。

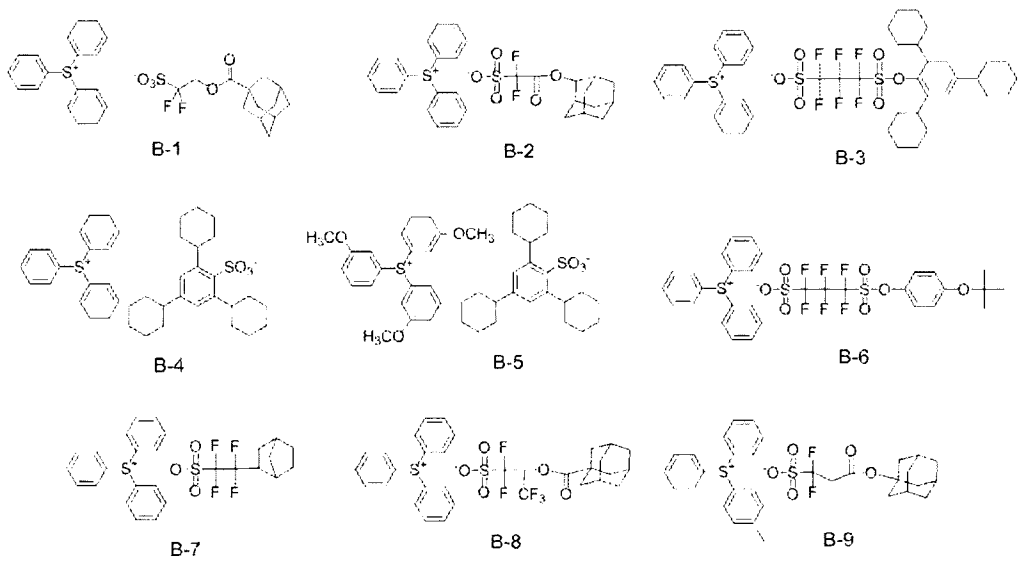
【0300】 [化 57]



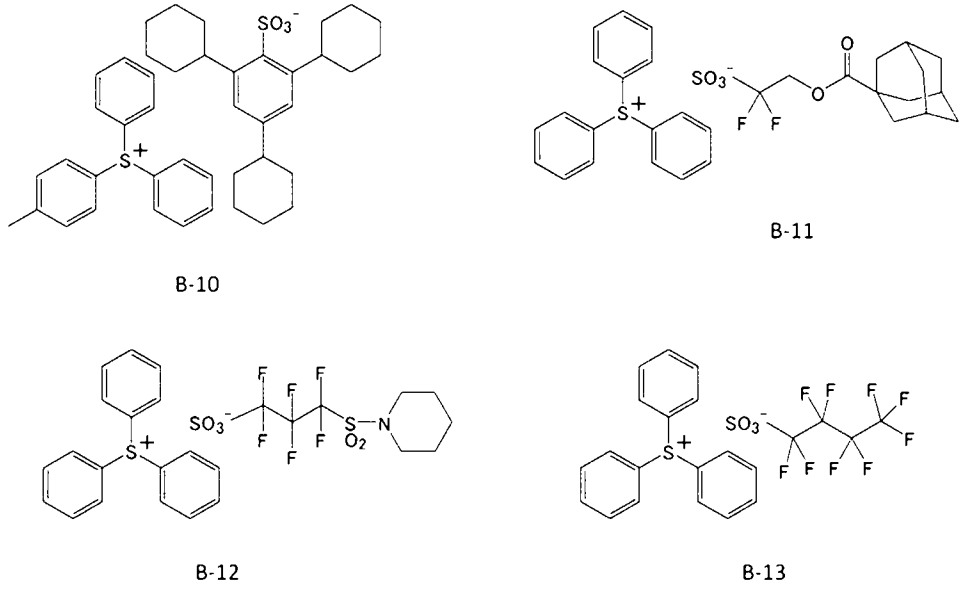
【0301】 [化 58]



【0302】 [化 59]



【0303】 [化 60]



【0304】 作為光酸產生劑，較佳為選自由後述的化合物（I）～  
下述化合物（III）所組成的群組中的化合物。

【0305】 （化合物（I））

以下，對化合物（I）進行說明。

化合物（I）：分別具有一個下述結構部位 X 與下述結構部位

Y 且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，所述酸包含源自下述結構部位 X 的下述第一酸性部位與源自下述結構部位 Y 的下述第二酸性部位

結構部位 X：包含陰離子部位  $A_1^-$  與陽離子部位  $M_1^+$  且藉由光化射線或放射線的照射而形成  $HA_1$  所表示的第一酸性部位的結構部位

結構部位 Y：包含陰離子部位  $A_2^-$  與陽離子部位  $M_2^+$  且藉由光化射線或放射線的照射而形成與所述結構部位 X 中形成的所述第一酸性部位的結構不同的  $HA_2$  所表示的第二酸性部位的結構部位

其中，化合物 (I) 滿足下述條件 I。

條件 I：所述化合物 (I) 中，將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位  $M_1^+$  及所述結構部位 Y 中的所述陽離子部位  $M_2^+$  取代為  $H^+$  而成的化合物 PI 具有源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位  $M_1^+$  取代為  $H^+$  而成的  $HA_1$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a_1$ 、以及源自將所述結構部位 Y 中的所述陽離子部位  $M_2^+$  取代為  $H^+$  而成的  $HA_2$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a_2$ ，且所述酸解離常數  $a_2$  大於所述酸解離常數  $a_1$ 。

再者，酸解離常數  $a_1$  及酸解離常數  $a_2$  可藉由所述方法求出。若更具體地說明，則化合物 PI 的酸解離常數  $a_1$  及酸解離常數  $a_2$  是於求出化合物 PI 的酸解離常數的情況下，化合物 PI (化合物 PI 相當於「具有  $HA_1$  與  $HA_2$  的化合物」) 為「具有  $A_1^-$  與  $HA_2$  的化合物」時的  $pK_a$  是酸解離常數  $a_1$ ，所述「具有  $A_1^-$  與  $HA_2$  的化合物」

物」為「具有 A<sub>1</sub><sup>-</sup>與 A<sub>2</sub><sup>-</sup>的化合物」時的 pKa 是酸解離常數 a<sub>2</sub>。

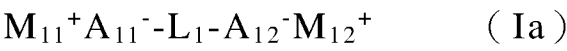
另外，所述化合物 PI 相當於藉由對化合物（I）照射光化射線或放射線而產生的酸。

【0306】 就所形成的圖案的 LWR 性能更優異的方面而言，所述化合物 PI 中，酸解離常數 a<sub>1</sub> 與所述酸解離常數 a<sub>2</sub> 之差較佳為 2.0 以上，更佳為 3.0 以上。再者，酸解離常數 a<sub>1</sub> 與所述酸解離常數 a<sub>2</sub> 之差的上限值並無特別限制，例如為 15.0 以下。

【0307】 另外，就抗蝕劑組成物內的化合物（I）的陽離子部位的穩定性更優異的方面而言，所述化合物 PI 中，酸解離常數 a<sub>2</sub> 例如為 6.5 以下，就抗蝕劑組成物內的化合物（I）的陽離子部位的穩定性更優異的方面而言，較佳為 2.0 以下，更佳為 1.0 以下。再者，作為酸解離常數 a<sub>2</sub> 的下限值，例如為 -5.0 以上，較佳為 -3.5 以上，更佳為 -2.0 以上。

【0308】 另外，就所形成的圖案的 LWR 性能更優異的方面而言，所述化合物 PI 中，酸解離常數 a<sub>1</sub> 較佳為 2.0 以下，更佳為 0.5 以下，進而佳為 -0.1 以下。再者，作為酸解離常數 a<sub>1</sub> 的下限值，較佳為 -15.0 以上。

【0309】 作為化合物（I），並無特別限制，例如可列舉下述通式（Ia）所表示的化合物。



【0310】 通式 (Ia) 中，「 $M_{11}^+A_{11}^-$ 」及「 $A_{12}^-M_{12}^+$ 」分別相當於結構部位 X 及結構部位 Y。化合物 (Ia) 藉由光化射線或放射線的照射而產生  $HA_{11}-L_1-A_{21}H$  所表示的酸。即，「 $M_{11}^+A_{11}^-$ 」形成  $HA_{11}$  所表示的第一酸性部位，「 $A_{12}^-M_{12}^+$ 」形成與所述第一酸性部位的結構不同的  $HA_{12}$  所表示的第二酸性部位。

【0311】 通式 (Ia) 中， $M_{11}^+$  及  $M_{12}^+$  分別獨立地表示有機陽離子。

$A_{11}^-$  及  $A_{12}^-$  分別獨立地表示陰離子性官能基。其中， $A_{12}^-$  表示與  $A_{11}^-$  所表示的陰離子性官能基不同的結構。

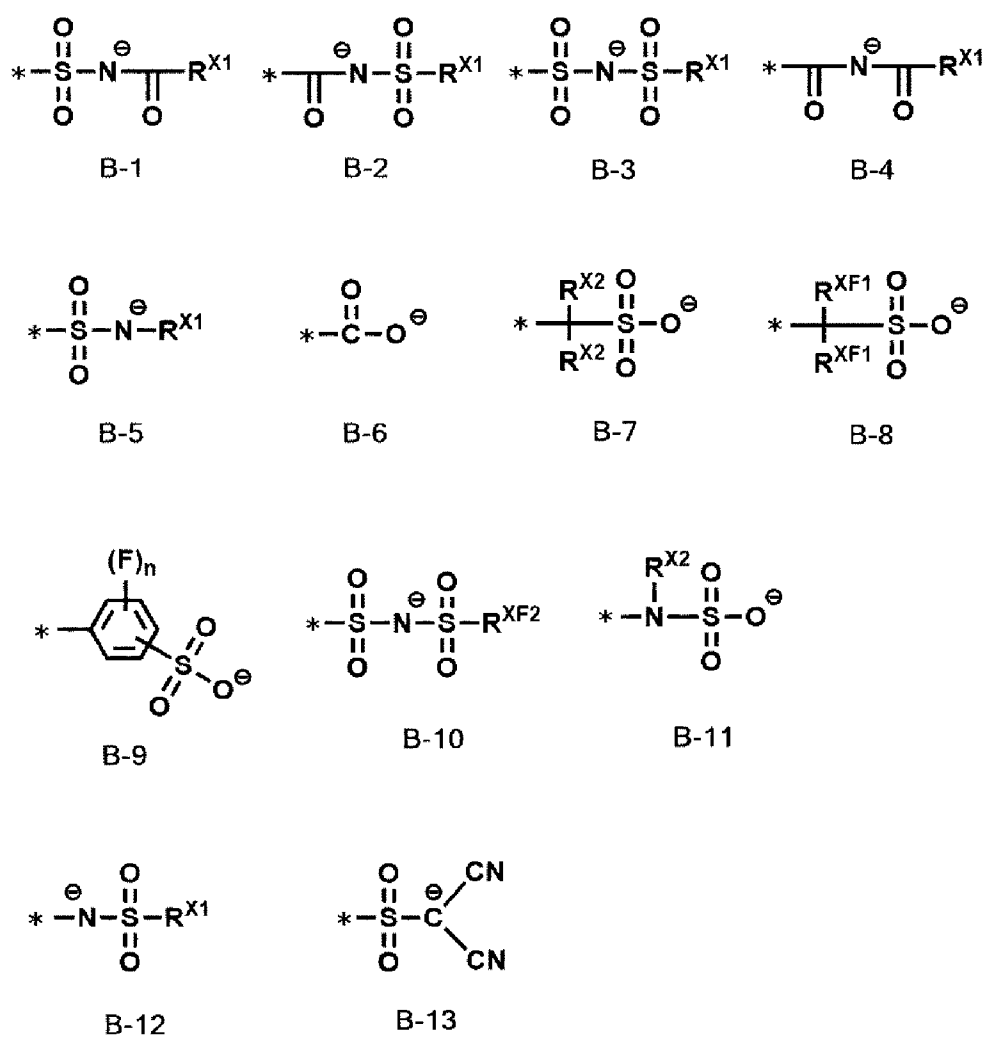
$L_1$  表示二價連結基。

其中，所述通式 (Ia) 中，於將  $M_{11}^+$  及  $M_{12}^+$  所表示的有機陽離子取代為  $H^+$  而成的化合物 PIa ( $HA_{11}-L_1-A_{12}H$ ) 中，源自  $A_{12}H$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a_2$  大於源自  $HA_{11}$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a_1$ 。再者，酸解離常數  $a_1$  與酸解離常數  $a_2$  的較佳值如上所述。

【0312】 通式 (I) 中， $M_1^+$  及  $M_2^+$  所表示的有機陽離子如後所述。

【0313】 作為  $A_{11}^-$  及  $A_{12}^-$  所表示的陰離子性官能基，例如可列舉下述通式 (B-1) ~ 通式 (B-13) 所表示的基。

【0314】 [化 61]



【0315】 通式（B-1）～通式（B-13）中，\*表示鍵結位置。

再者，通式（B-12）中的\*亦較佳為相對於並非-CO-及-SO<sub>2</sub>-中的任一者的基的鍵結位置。

【0316】 通式（B-1）～通式（B-5）及通式（B-12）中，R<sup>X1</sup> 表示有機基。

作為 R<sup>X1</sup>，較佳為直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、或芳基。  
所述烷基的碳數較佳為 1～15，更佳為 1～10。  
所述烷基亦可具有取代基。作為取代基，較佳為氟原子或氰基。於所述烷基具有氟原子作為取代基的情況下，亦可為全氟烷

基。

另外，所述烷基的碳原子亦可經羰基取代。

【0317】 作為所述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

所述芳基亦可具有取代基。作為取代基，較佳為氟原子、全氟烷基（例如較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～6）或氰基。

【0318】 再者，通式（B-5）中  $R^{X1}$  中的與 N 直接鍵結的原子亦較佳為並非-CO-中的碳原子及-SO<sub>2</sub>-中的硫原子中的任一者。

再者，通式（B-3）中的  $R^{X1}$  較佳為不含氟原子。

【0319】 通式（B-7）及通式（B-11）中， $R^{X2}$  表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外的取代基。

作為  $R^{X2}$  所表示的氟原子及全氟烷基以外的取代基，較佳為全氟烷基以外的烷基（可為直鏈狀、支鏈狀或環狀中的任一者）。

所述烷基的碳數較佳為 1～15，更佳為 1～10。

所述烷基亦可具有氟原子以外的取代基。

【0320】 通式（B-8）中， $R^{XF1}$  表示氫原子、氟原子或全氟烷基。其中，多個  $R^{XF1}$  中的至少一個表示氟原子或全氟烷基。

$R^{XF1}$  所表示的全氟烷基的碳數較佳為 1～15，更佳為 1～10，進而佳為 1～6。

【0321】 通式（B-10）中， $R^{XF2}$  表示氟原子或全氟烷基。

$R^{XF2}$  所表示的全氟烷基的碳數較佳為 1～15，更佳為 1～10，進而佳為 1～6。

【0322】 通式（B-9）中，n 表示 0～4 的整數。

【0323】 作為  $A_{11}$  及  $A_{12}$  所表示的陰離子性官能基的組合，並無特別限制，例如於  $A_{11}$  為通式 (B-8) 或 (B-10) 所表示的基的情況下，作為  $A_{12}$  所表示的陰離子性官能基，可列舉通式 (B-1) ~ (B-7)、(B-9) 或 (B-11) ~ (B-13) 所表示的基，於  $A_{11}$  為通式 (B-7) 所表示的基的情況下，作為  $A_{12}$  所表示的陰離子性官能基，可列舉通式 (B-6) 所表示的基。

【0324】 通式 (I) 中，作為  $L_1$  所表示的二價連結基，並無特別限制，可列舉 -CO-、-NR-、-O-、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（較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環~10 員環，進而佳為 6 員環）、以及將該些的多個組合而成的二價連結基等。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

該些二價連結基亦可進而包含選自由 -S-、-SO- 及 -SO<sub>2</sub>- 所組成的群組中的基。

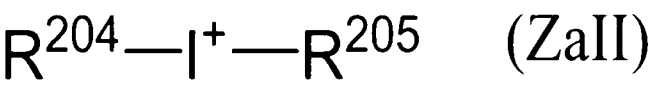
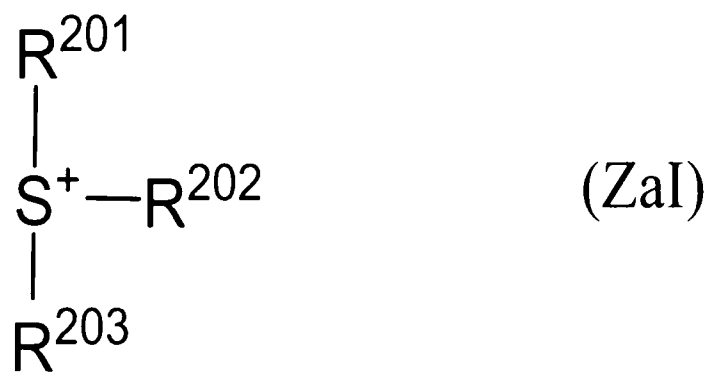
另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基及所述二價脂肪族雜環基亦可經取代基取代。作為取代基，例如可列舉鹵素

原子（較佳為氟原子）。

【0325】 通式（I）中，對  $M_{11}^+$ 及  $M_{12}^+$ 所表示的有機陽離子的較佳的形態進行詳述。

$M_1^+$ 及  $M_2^+$ 所表示的有機陽離子分別獨立地較佳為通式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或通式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0326】 [化 62]



【0327】 所述通式（ZaI）中，

$R^{201}$ 、 $R^{202}$  及  $R^{203}$  分別獨立地表示有機基。

作為  $R^{201}$ 、 $R^{202}$  及  $R^{203}$  的有機基的碳數通常為 1～30，較佳為 1～20。另外， $R^{201} \sim R^{203}$  中的兩個可鍵結而形成環結構，環內可含有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為  $R^{201} \sim R^{203}$  中的兩個鍵結而形成的基，例如可列舉伸烷基（例如伸丁基及伸

戊基) 及  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0328】 作為通式 (ZaI) 中的有機陽離子的較佳的形態，可列舉後述的陽離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、通式 (ZaI-3b) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-3b))、以及通式 (ZaI-4b) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-4b))。

【0329】 首先，對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

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

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

另外， $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$  中的一個為芳基， $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$  中的剩餘兩個可鍵結而形成環結構，環內亦可含有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為  $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$  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/或羰基取代而成的伸烷基 (例如伸丁基、伸戊基或  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )。

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

【0330】 作為芳基鎰陽離子中所含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可為含有具有氧原子、氮原子或硫原子等的雜環結構的芳基。作為雜環結構，可列舉吡咯殘基、呋喃殘基、噻

吩殘基、吡啶殘基、苯並呋喃殘基及苯並噻吩殘基等。於芳基鎂陽離子具有兩個以上的芳基的情況下，具有的兩個以上的芳基可相同亦可不同。

芳基鎂陽離子視需要具有的烷基或環烷基較佳為碳數 1~15 的直鏈狀烷基、碳數 3~15 的支鏈狀烷基或碳數 3~15 的環烷基，例如可列舉甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基及環己基等。

【0331】 作為  $R^{201} \sim R^{203}$  的芳基、烷基及環烷基可具有的取代基，可分別獨立地列舉：烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~14）、烷氧基（例如碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子、羥基及苯硫基。

所述取代基可在可能的情況下進而具有取代基，例如，所述烷基可具有鹵素原子作為取代基，成為三氟甲基等鹵化烷基。

【0332】 其次，對陽離子（ZaI-2）進行說明。

陽離子（ZaI-2）是通式（ZaI）中的  $R^{201} \sim R^{203}$  分別獨立地表示不具有芳香環的有機基的陽離子。此處，所謂芳香環，亦包含含有雜原子的芳香族環。

作為  $R^{201} \sim R^{203}$  的不具有芳香環的有機基通常為碳數 1~30，較佳為碳數 1~20。

$R^{201} \sim R^{203}$  分別獨立地較佳為烷基、環烷基、烯丙基或乙烯基（vinyl group），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。

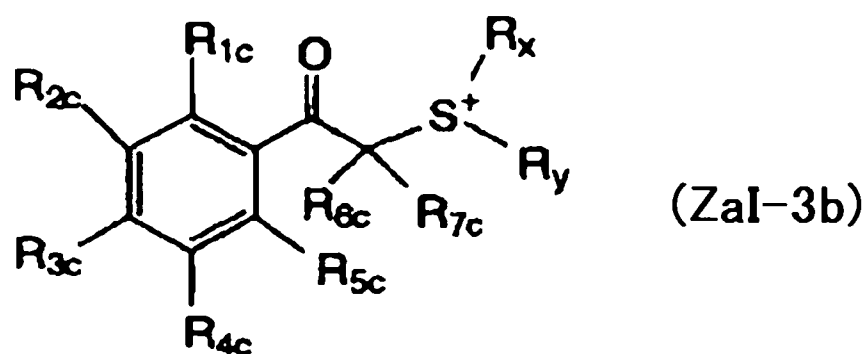
【0333】 作為  $R^{201} \sim R^{203}$  的烷基及環烷基，例如可列舉碳數 1～10 的直鏈狀烷基或碳數 3～10 的支鏈狀烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3～10 的環烷基（例如環戊基、環己基及降冰片基）。

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

【0334】 其次，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）是下述通式（ZaI-3b）所表示的陽離子。

【0335】 [化 63]



【0336】 通式（ZaI-3b）中，

$R_{1c} \sim R_{5c}$  分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、環烷基羰氧基、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（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。

【0337】  $R_{1c} \sim R_{5c}$  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、以及將該些環組合兩個以上而成的多環縮合環。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。

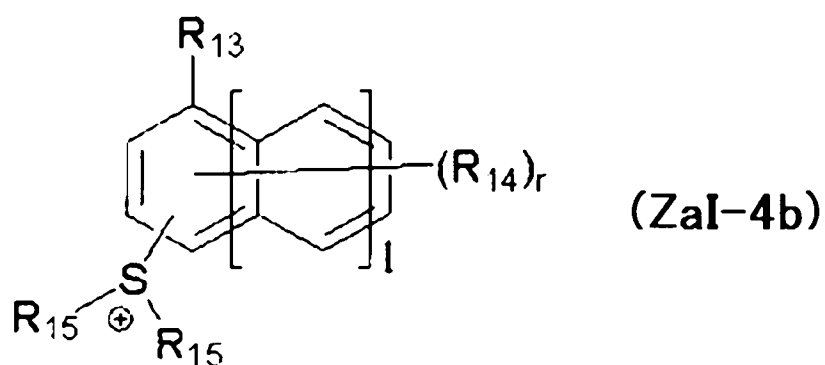
【0338】 作為  $R_{1c} \sim R_{5c}$  中的任意兩個以上、 $R_{6c}$  與  $R_{7c}$ 、以及  $R_x$  與  $R_y$  鍵結而形成的基，可列舉伸丁基及伸戊基等伸烷基。所述伸烷基中的亞甲基可經氧原子等雜原子取代。

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等。

【0339】 其次，對陽離子（ZaI-4b）進行說明。

陽離子（ZaI-4b）是下述通式（ZaI-4b）所表示的陽離子。

【0340】 [化 64]



【0341】 通式 (ZaI-4b) 中，

1 表示 0~2 的整數。

r 表示 0~8 的整數。

$R_{13}$  表示氫原子、氟原子、羥基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基或具有環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分含有環烷基的基）。該些基亦可具有取代基。

$R_{14}$  表示羥基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基或具有環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分含有環烷基的基）。該些基亦可具有取代基。 $R_{14}$  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、環烷基或蔡基。該些基亦可具有取代基。兩個  $R_{15}$  可彼此鍵結而形成環。於兩個  $R_{15}$  彼此鍵結而形成環時，於環骨架中亦可包含氧原子或氮原子等雜原子。於一形態中，兩個  $R_{15}$  為伸烷基，彼此鍵結而形成環結構。

【0342】 通式 (ZaI-4b) 中， $R_{13}$ 、 $R_{14}$  及  $R_{15}$  的烷基為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10。作為烷基，更佳為甲基、乙基、

正丁基或第三丁基等。

【0343】 其次，對通式（ZaII）進行說明。

通式（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、吡啶、苯並呋喃及苯並噻吩等。

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、丁基或戊基）、或碳數 3~10 的環烷基（例如環戊基、環己基或降冰片基）。

【0344】  $R^{204}$  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、羥基及苯硫基等。

【0345】 （化合物（II））

其次，對化合物（II）進行說明。

化合物（II）：具有兩個以上所述結構部位 X、與所述結構部位 Y 且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，所述酸包含兩個以上源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與源自

所述結構部位 Y 的所述第二酸性部位

其中，化合物 (II) 滿足下述條件 II。

條件 II：所述化合物 (II) 中，將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位  $M_1^+$  及所述結構部位 Y 中的陽離子部位  $M_2^+$  取代為  $H^+$  而成的化合物 PII 具有源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位  $M_1^+$  取代為  $H^+$  而成的  $HA_1$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a_1$ 、以及源自將所述結構部位 Y 中的所述陽離子部位  $M_2^+$  取代為  $H^+$  而成的  $HA_2$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a_2$ ，且所述酸解離常數  $a_2$  大於所述酸解離常數  $a_1$ 。

酸解離常數  $a_1$  及酸解離常數  $a_2$  藉由所述方法求出。

此處，對化合物 PII 的酸解離常數  $a_1$  及酸解離常數  $a_2$  進行更具體的說明。於化合物 (II) 例如為產生酸的化合物的情況下，化合物 PII 相當於「具有兩個  $HA_1$  與  $HA_2$  的化合物」，所述酸具有兩個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與一個源自所述結構部位 Y 的所述第二酸性部位。於求出所述化合物 PII 的酸解離常數的情況下，化合物 PII 為「具有一個  $A_1^-$  以及一個  $HA_1$  與  $HA_2$  的化合物」時的  $pK_a$  是酸解離常數  $a_1$ ，「具有兩個  $A_1^-$  與  $HA_2$  的化合物」為「具有兩個  $A_1^-$  與  $A_2^-$  的化合物」時的  $pK_a$  是酸解離常數  $a_2$ 。即，於化合物 PII 具有多個源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位  $M_1^+$  取代為  $H^+$  而成的  $HA_1$  所表示的酸性部位的酸解離常數的情況下，將其最小值視為酸解離常數  $a_1$ 。

【0346】 另外，所述化合物 PII 相當於藉由對化合物 (II) 照射

光化射線或放射線而產生的酸。

再者，化合物（II）亦可具有多個所述結構部位 Y。

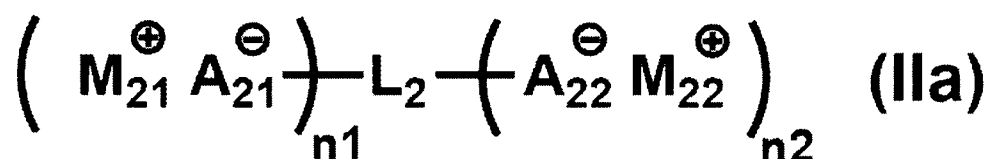
【0347】 就所形成的圖案的 LWR 性能更優異的方面而言，所述化合物 PII 中，酸解離常數 a1 與所述酸解離常數 a2 之差較佳為 2.0 以上，更佳為 3.0 以上。再者，酸解離常數 a1 與所述酸解離常數 a2 之差的上限值並無特別限制，例如為 15.0 以下。

【0348】 另外，所述化合物 PII 中，酸解離常數 a2 例如為 6.5 以下，就抗蝕劑組成物內的化合物（II）的陽離子部位的穩定性更優異的方面而言，較佳為 2.0 以下，更佳為 1.0 以下。再者，作為酸解離常數 a2 的下限值，較佳為 -2.0 以上。

【0349】 另外，就所形成的圖案的 LWR 性能更優異的方面而言，所述化合物 PII 中，酸解離常數 a1 較佳為 2.0 以下，更佳為 0.5 以下，進而佳為 -0.1 以下。再者，作為酸解離常數 a1 的下限值，較佳為 -15.0 以上。

【0350】 作為化合物（II），並無特別限制，例如可列舉下述通式（IIa）所表示的化合物。

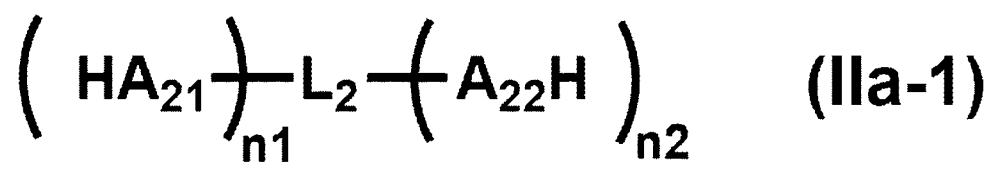
【0351】 [化 65]



【0352】 通式（Ia）中，「 $M_{21}^+A_{21}^-$ 」及「 $A_{22}^-M_{22}^+$ 」分別相當於

結構部位 X 及結構部位 Y。化合物 (IIa) 藉由光化射線或放射線的照射而產生下述通式 (IIa-1) 所表示的酸。即，「 $M_{21}^+A_{21}^-$ 」形成  $HA_{21}$  所表示的第一酸性部位，「 $A_{22}^-M_{22}^+$ 」形成與所述第一酸性部位的結構不同的  $HA_{22}$  所表示的第二酸性部位。

【0353】 [化 66]



【0354】 通式 (IIa) 中， $M_{21}^+$  及  $M_{22}^+$  分別獨立地表示有機陽離子。

$A_{21}^-$  及  $A_{22}^-$  分別獨立地表示陰離子性官能基。其中， $A_{22}^-$  表示與  $A_{21}^-$  所表示的陰離子性官能基不同的結構。

$L_2$  表示  $(n1+n2)$  價有機基。

$n1$  表示 2 以上的整數。

$n2$  表示 1 以上的整數。

其中，所述通式 (IIa) 中，於將  $M_{21}^+$  及  $M_{22}^+$  所表示的有機陽離子取代為  $H^+$  而成的化合物 PIIa (相當於所述通式 (IIa-1) 所表示的化合物) 中，源自  $A_{22}H$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a2$  大於源自  $HA_{21}$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a1$ 。再者，酸解離常數  $a1$  與酸解離常數  $a2$  的較佳值如上所述。

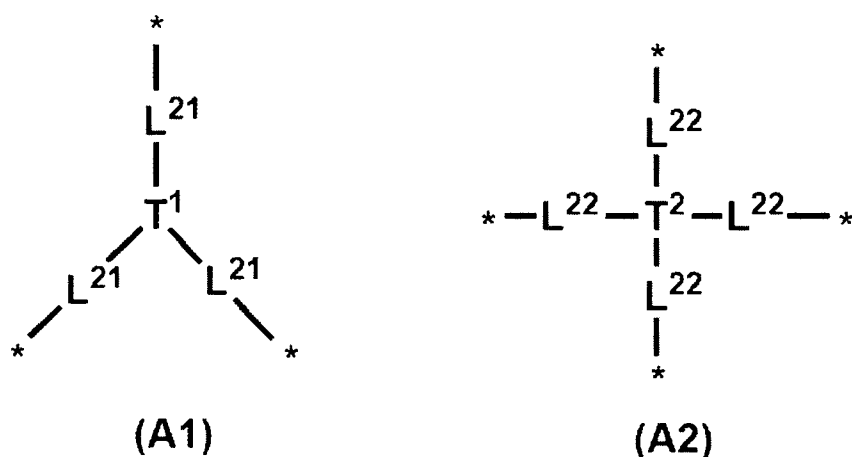
【0355】 所述通式 (IIa) 中， $M_{21}^+$ 、 $M_{22}^+$ 、 $A_{21}^-$  及  $A_{22}^-$  分別與所述通式 (Ia) 中的  $M_{11}^+$ 、 $M_{12}^+$ 、 $A_{11}^-$  及  $A_{12}^-$  為相同含義，較佳的形

態亦相同。

所述通式 (IIa) 中， $n1$  個  $M_{21}^+$  彼此、 $n1$  個  $A_{21}^+$  彼此分別表示相互相同的基。

【0356】 所述通式 (IIa) 中， $L_2$  所表示的  $(n1+n2)$  價有機基並無特別限制，例如可列舉下述 (A1) 及下述 (A2) 所表示的基等。再者，於下述 (A1) 及 (A2) 中，\* 中的至少兩個表示與  $A_{21}^-$  的鍵結位置，\* 中的至少一個表示與  $A_{22}^-$  的鍵結位置。

【0357】 [化 67]



【0358】 所述 (A1) 及 (A2) 中， $T^1$  表示三價烴環基或三價雜環基， $T^2$  表示碳原子、四價烴環基或四價雜環基。

【0359】 所述烴環基可為芳香族烴環基，亦可為脂肪族烴環基。所述烴環基中所含的碳數較佳為 6~18，更佳為 6~14。

所述雜環基可為芳香族雜環基，亦可為脂肪族雜環基。所述雜環較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或

Se 原子的 5 員環～10 員環，更佳為 5 員環～7 員環，進而佳為 5 員環～6 員環。

【0360】 另外，所述（A1）及（A2）中，L<sup>21</sup> 及 L<sup>22</sup> 分別獨立地表示單鍵或二價連結基。

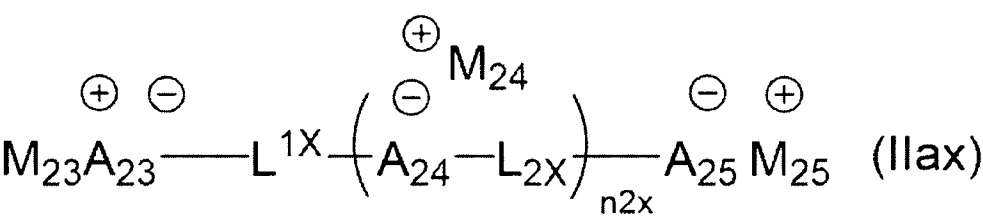
L<sup>21</sup> 及 L<sup>22</sup> 所表示的二價連結基與所述通式（Ia）中的 L<sub>1</sub> 所表示的二價連結基為相同含義，較佳的形態亦相同。

n1 表示 2 以上的整數。上限並無特別限制，例如為 6 以下，較佳為 4 以下，更佳為 3 以下。

n2 表示 1 以上的整數。上限並無特別限制，例如為 3 以下，較佳為 2 以下。

【0361】 另外，作為化合物（II），例如可列舉下述通式（IIax）所表示的化合物。

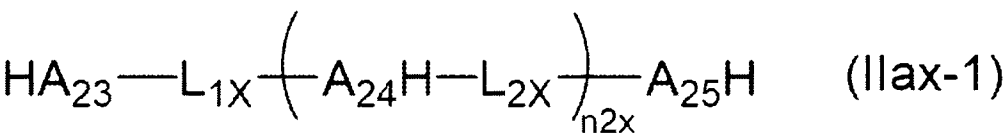
【0362】 [化 68]



【0363】 通式（IIax）中，「M<sub>23</sub><sup>+</sup>A<sub>23</sub><sup>-</sup>」、「A<sub>24</sub><sup>-</sup>M<sub>24</sub><sup>+</sup>」及「A<sub>25</sub><sup>-</sup>M<sub>25</sub><sup>+</sup>」中的任意兩種相當於結構部位 X，其他一種相當於結構部位 Y。化合物（IIax）藉由光化射線或放射線的照射而產生下述通式（IIax-1）所表示的酸。即，「M<sub>23</sub><sup>+</sup>A<sub>23</sub><sup>-</sup>」形成 HA<sub>23</sub> 所表示的第一

酸性部位，「 $A_{24}^-M_{24}^+$ 」形成與所述第一酸性部位不同的結構的  $HA_{24}$  所表示的第二酸性部位，「 $A_{25}^-M_{25}^+$ 」形成與所述第一酸性部位及第二酸性部位不同的結構的  $HA_{25}$  所表示的第三酸性部位。

【0364】 [化 69]



【0365】 通式（IIax）中， $M_{23}^+$ 、 $M_{24}^+$ 及  $M_{25}^+$ 分別獨立地表示有機陽離子。

$A_{23}^-$ 及  $A_{25}^-$ 表示一價陰離子性官能基。

$A_{24}^-$ 表示二價陰離子性官能基。

$L_{1x}$  及  $L_{2x}$  表示二價有機基。

$n2x$  表示 1 以上的整數。

其中，於將所述通式（IIax）中  $M_{23}^+$ 、 $M_{24}^+$ 及  $M_{25}^+$ 所表示的有機陽離子取代為  $H^+$ 而成的化合物  $PIIax$ （相當於所述通式（IIax-1）所表示的化合物）中，源自  $HA_{23}$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a1^{ax}$ 、源自  $A_{24}H$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a2^{ax}$ 、以及源自  $A_{25}H$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a3^{ax}$  中，最小的酸解離常數相當於所述酸解離常數  $a1$ ，最大的酸解離常數相當於所述酸解離常數  $a2$ 。再者，酸解離常數  $a1$  與酸解離常數  $a2$  的較佳值如所述般。源自既不相當於酸解離常數  $a1$  亦不相當於酸解離常

數  $a_2$  的酸性部位的酸解離常數較佳為所述酸解離常數  $a_1+1.0$  以內，更佳為所述酸解離常數  $a_1+0.7$  以內，進而佳為所述酸解離常數  $a_1+0.3$  以內。

【0366】 所述通式 (IIa) 中， $M_{23}^+$ 、 $M_{24}^+$ 、 $M_{25}^+$ 、 $A_{23}^-$  及  $A_{25}^-$  分別與所述通式 (Ia) 中的  $M_{11}^+$ 、 $M_{12}^+$ 、 $A_{11}^-$  及  $A_{12}^-$  為相同含義，較佳的形態亦相同。

於在將有機陽離子取代為  $H^+$  時  $A_{23}^-$  或  $A_{25}^-$  表示相當於所述酸解離常數  $a_1$  的酸性部位的情況下，作為  $A_{23}^-$  及  $A_{25}^-$ ，較佳為通式 (B-8) 及通式 (B-10) 中的任一者所表示的基。

【0367】 作為  $A_{24}^-$  所表示的二價陰離子性官能基，並無特別限制，例如可列舉包含  $-N^-$  的連結基，較佳為  $^*-SO_2-N^--CO-^*$ 、 $^*-SO_2-N^--SO_2-^*$ 、 $^*-CO-N^--CO-^*$  及  $^*-SO_2-N^--^*$  等。再者， $^*$  表示鍵結位置。

作為  $n_{2x}$ ，較佳為 1~3，更佳為 1 或 2，進而佳為 1。

【0368】 所述通式 (IIax-1) 所表示的化合物中，較佳為源自  $A_{24}H$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a_2^{ax}$  相當於所述酸解離常數  $a_2$  的形態。

【0369】 所述通式 (IIax) 中， $M_{23}^+$  與  $M_{25}^+$  較佳為分別表示彼此相同的基， $A_{23}^-$  與  $A_{25}^-$  較佳為分別表示彼此相同的基。

所述通式 (IIax) 中， $M_{24}^+$  彼此、 $A_{24}^+$  彼此可分別彼此相同亦可不同。

【0370】 作為  $L_{1x}$  及  $L_{2x}$  所表示的二價有機基，並無特別限制，

可列舉：-CO-、-NR-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、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（較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環~10 員環，進而佳為 6 員環）、以及將該些的多個組合而成的二價有機基等。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基及所述二價脂肪族雜環基亦可經取代基取代。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

再者，L<sub>1x</sub> 中 A<sub>23</sub><sup>-</sup>及 A<sub>24</sub><sup>-</sup>的鍵結位置較佳為碳原子（羰基碳除外）。另外，L<sub>2x</sub> 中 A<sub>24</sub><sup>-</sup>及 A<sub>25</sub><sup>-</sup>的鍵結位置較佳為碳原子（羰基碳除外）。

### 【0371】（化合物（III））

其次，對化合物（III）進行說明。

化合物（III）：具有兩個以上所述結構部位 X、與下述結構部位 Z 且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，所述酸包含兩個以上源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與所述

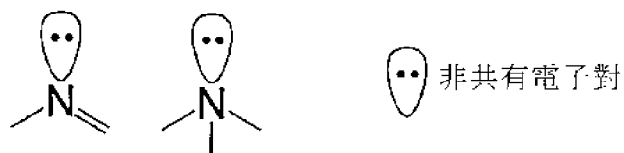
## 結構部位 Z

結構部位 Z：可中和酸的非離子性的部位

【0372】 作為結構部位 Z 中的可中和酸的非離子性的部位，並無特別限制，例如較佳為包含具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基的有機部位。

作為具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基，可列舉具有環狀聚醚等大環結構的官能基、或含有具有無助於  $\pi$  共軛的非共有電子對的氮原子的官能基。所謂具有無助於  $\pi$  共軛的非共有電子對的氮原子，例如是指具有下述式所示的部分結構的氮原子。

【0373】 [化 70]



【0374】 作為具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基的部分結構，例如可列舉：冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級胺結構～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構等，其中，較佳為一級胺結構～三級胺結構。

【0375】 於所述化合物 (III) 中將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位  $M_1^+$  取代為  $H^+$  而成的化合物 PIII 中，就所形成的圖案的

LWR 性能更優異的方面而言，源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位  $M_1^+$  取代為  $H^+$  而成的  $HA_1$  所表示的酸性部位的酸解離常數  $a_1$  較佳為 2.0 以下，更佳為 0.5 以下，進而佳為 -0.1 以下。再者，作為酸解離常數  $a_1$  的下限值，較佳為 -15.0 以上。

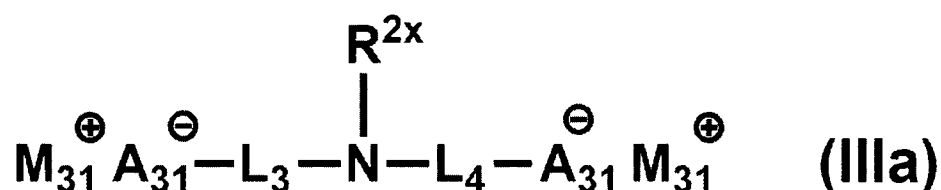
再者，於化合物 PIII 具有多個源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位  $M_1^+$  取代為  $H^+$  而成的  $HA_1$  所表示的酸性部位的酸解離常數的情況下，將其最小值視為酸解離常數  $a_1$ 。

即，於化合物 (III) 例如為產生酸的化合物的情況下，化合物 PIII 相當於「具有兩個  $HA_1$  的化合物」，所述酸具有兩個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與所述結構部位 Z。於求出所述化合物 PIII 的酸解離常數的情況下，化合物 PIII 為「具有一個  $A_1^-$  與一個  $HA_1$  的化合物」時的  $pK_a$  是酸解離常數  $a_1$ 。即，於化合物 PIII 具有多個源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位  $M_1^+$  取代為  $H^+$  而成的  $HA_1$  所表示的酸性部位的酸解離常數的情況下，將其最小值視為酸解離常數  $a_1$ 。

再者，所謂於所述化合物 (III) 中將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位  $M_1^+$  取代為  $H^+$  而成的化合物 PIII，例如於化合物 (III) 為後述的化合物 (IIIa) 所表示的化合物的情況下，相當於  $HA_{31}-L_3-N(R^{2X})-L_4-A_{31}H$ 。

【0376】 作為化合物 (III)，並無特別限制，例如可列舉下述通式 (IIIa) 所表示的化合物。

【0377】 [化 71]



【0378】 通式（IIIa）中，「 $\text{M}_{31}^{\oplus}\text{A}_{31}^{\ominus}$ 」相當於結構部位 X。化合物（IIIa）藉由光化射線或放射線的照射而產生  $\text{HA}_{31}-\text{L}_3-\text{N}(\text{R}^{2x})-\text{L}_4-\text{A}_{31}\text{H}$  所表示的酸。即，「 $\text{M}_{31}^{\oplus}\text{A}_{31}^{\ominus}$ 」形成  $\text{HA}_{31}$  所表示的第一酸性部位。

【0379】 通式（IIIa）中， $\text{M}_{31}^{\oplus}$ 表示有機陽離子。

$\text{A}_{31}^{\ominus}$ 表示陰離子性官能基。

$\text{L}_3$  及  $\text{L}_4$  分別獨立地表示二價連結基。

$\text{R}^{2x}$  表示一價有機基。

【0380】 所述通式（IIIa）中， $\text{M}_{31}^{\oplus}$ 及  $\text{A}_{31}^{\ominus}$ 分別與所述通式（Ia）中的  $\text{M}_{11}^{\oplus}$ 及  $\text{A}_{11}^{\ominus}$ 為相同含義，較佳的形態亦相同。

所述通式（IIIa）中， $\text{L}_3$  及  $\text{L}_4$  分別與所述通式（Ia）中的  $\text{L}_1$  為相同含義，較佳的形態亦相同。

所述通式（IIIa）中，兩個  $\text{M}_{31}^{\oplus}$ 彼此及兩個  $\text{A}_{31}^{\ominus}$ 彼此分別表示相互相同的基。

【0381】 通式（IIIa）中，作為  $\text{R}^{2x}$  所表示的一價有機基，並無特別限制，例如可列舉： $-\text{CH}_2-$ 可經選自由 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 及 $-\text{SO}_2-$ 所組成的群組中的一種或兩種以上的組合取代的烷基

(較佳為碳數 1~10。可為直鏈狀亦可為支鏈狀)、環烷基(較佳為碳數 3~15)或烯基(較佳為碳數 2~6)等。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基及所述伸烯基可經取代基取代。

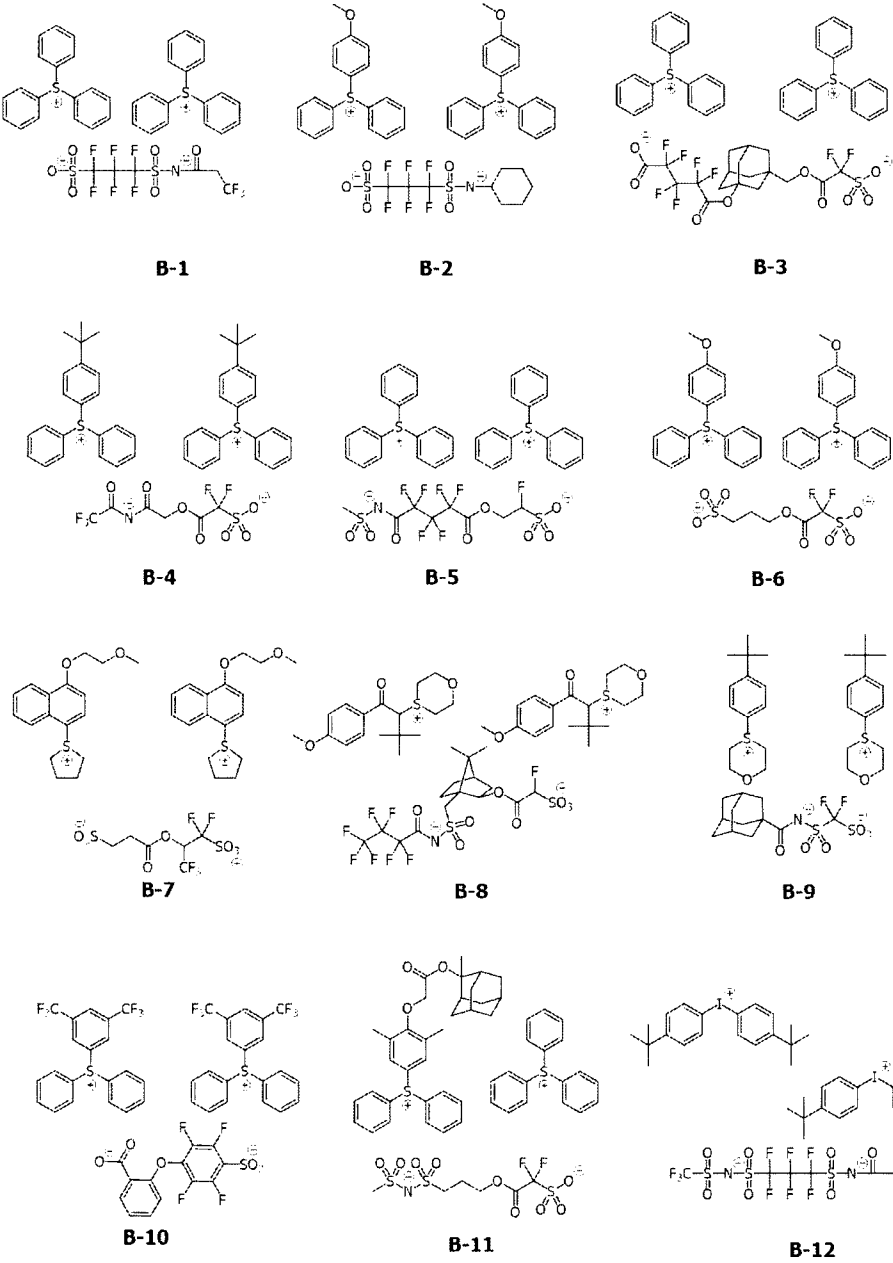
【0382】 所述化合物(I)~化合物(III)所表示的化合物的分子量較佳為 300~3000，更佳為 500~2000，進而佳為 700~1500。

【0383】 相對於組成物的總固體成分，所述化合物(I)~化合物(III)所表示的化合物的含量較佳為 0.1 質量%~40.0 質量%，更佳為 1.0 質量%~35.0 質量%，進而佳為 5.0 質量%~35.0 質量%，尤佳為 5.0 質量%~30.0 質量%。

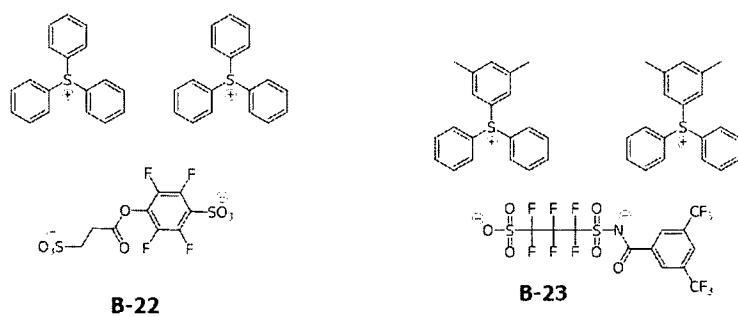
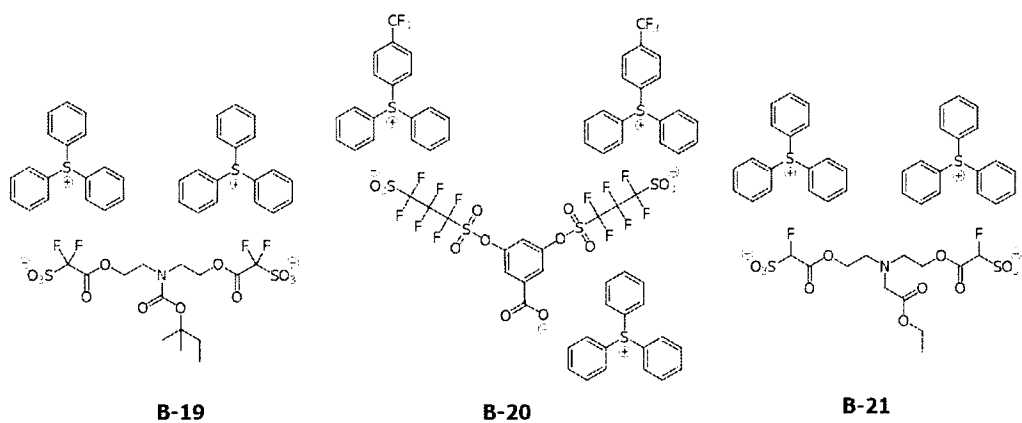
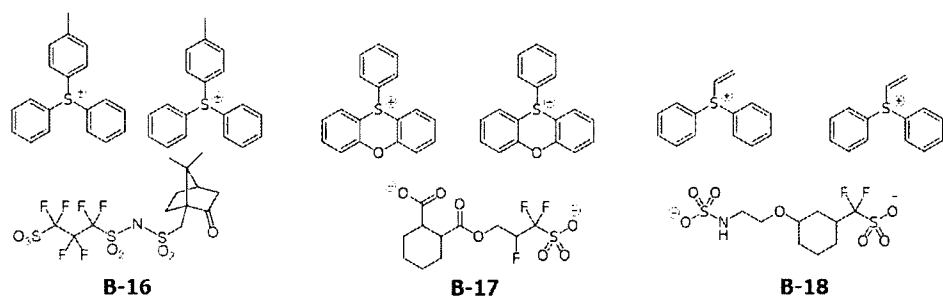
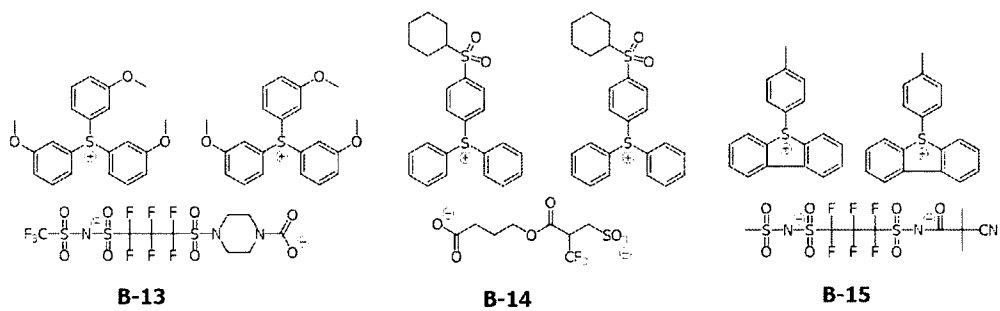
所述化合物(I)~化合物(III)所表示的化合物可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。於使用兩種以上的情況下，其合計含量較佳為所述較佳含量的範圍內。

【0384】 以下示出所述化合物(I)~化合物(III)所表示的化合物的較佳例。

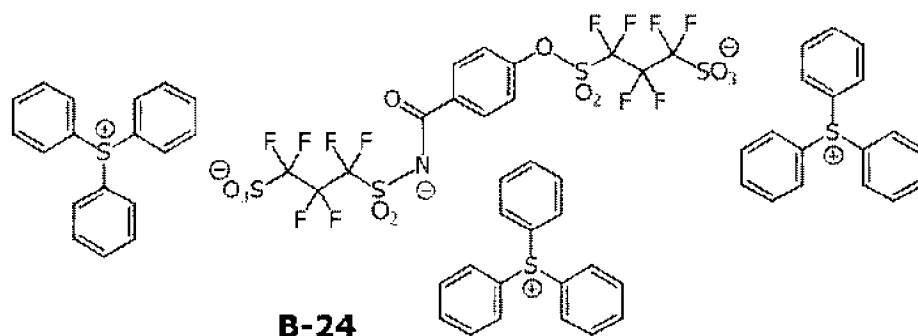
【0385】 [化 72]



【0386】 [化 73]



【0387】 [化 74]



【0388】 光酸產生劑可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

光酸產生劑於抗蝕劑組成物中的含量以組成物的總固體成分為基準較佳為 0.1 質量%~50 質量%，更佳為 5 質量%~50 質量%，進而佳為 8 質量%~40 質量%。尤其為了於電子束或極紫外線曝光時兼具高感度化及高解析性，光酸產生劑的含有率較佳為高。就所述觀點而言，較佳為 10 質量%~40 質量%，更佳為 10 質量%~35 質量%。

【0389】 <溶劑>

於使所述各成分溶解而製備抗蝕劑組成物時，可使用溶劑。作為可使用的溶劑，例如可列舉烷二醇單烷基醚羧酸酯、烷二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、碳數 4~10 的環狀內酯、碳數 4~10 的可包含環的單酮化合物、碳酸伸烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯以及丙酮酸烷基酯等有機溶劑。

【0390】 作為烷二醇單烷基醚羧酸酯，例如可列舉：丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚丙酸酯、丙二醇單乙醚丙酸酯、乙

二醇單甲醚乙酸酯及乙二醇單乙醚乙酸酯。

作為烷二醇單烷基醚，例如可列舉：丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、乙二醇單甲醚及乙二醇單乙醚。

【0391】 作為乳酸烷基酯，例如可列舉：乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯及乳酸丁酯。

作為烷氧基丙酸烷基酯，例如可列舉：3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯以及 3-甲氧基丙酸乙酯。

【0392】 作為碳數 4~10 的環狀內酯，例如可列舉： $\beta$ -丙內酯、 $\beta$ -丁內酯、 $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、 $\gamma$ -己內酯、 $\gamma$ -辛內酯及  $\alpha$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯。

【0393】 作為碳數 4~10 的可含有環的單酮化合物，例如可列舉：2-丁酮、3-甲基丁酮、3,3-二甲基-2-丁酮（pinacolone）、2-戊酮、3-戊酮、3-甲基-2-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2-甲基-3-戊酮、4,4-二甲基-2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮、2-己酮、3-己酮、5-甲基-3-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-甲基-3-庚酮、5-甲基-3-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、3-辛酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、3-癸酮、4-癸酮、5-己烯-2-酮、3-戊烯-2-酮、環戊酮、2-甲基環戊酮、3-甲基環戊酮、2,2-二甲基環戊酮、2,4,4-三甲基環戊酮、環己酮、3-甲基環己酮、4-甲基環己酮、4-乙基環己酮、2,2-二甲基環己酮、2,6-二甲基環己酮、2,2,6-三甲基環己酮、環庚酮、2-甲基環庚酮及 3-甲基環庚酮。

【0394】 作為碳酸仲烷基酯，例如可列舉：碳酸仲丙酯、碳酸仲乙烯酯、碳酸仲乙酯及碳酸仲丁酯。

作為烷氧基乙酸烷基酯，例如可列舉：乙酸-2-甲氧基乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯、乙酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、乙酸-3-甲氧基-3-甲基丁酯、以及乙酸-1-甲氧基-2-丙酯。

作為丙酮酸烷基酯，例如可列舉丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯及丙酮酸丙酯。

其中，作為溶劑，較佳為於常溫常壓下沸點為 130℃ 以上的溶劑。具體而言，可列舉：環戊酮、 $\gamma$ -丁內酯、環己酮、乳酸乙酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙酸-2-乙氧基乙酯、乙酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯及碳酸仲丙酯。

【0395】 所述溶劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0396】 於本發明中，可使用將結構中包含羥基的溶劑與不含羥基的溶劑混合而成的混合溶劑作為有機溶劑。

作為包含羥基的溶劑，例如可列舉：乙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚及乳酸乙酯等。其中，較佳為丙二醇單甲醚或乳酸乙酯。

作為不含羥基的溶劑，例如可列舉：丙二醇單甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、環己酮、乙酸丁酯、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺及二甲基亞砷等。其中，較佳為丙二醇單甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯、

環己酮或乙酸丁酯，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯或 2-庚酮。

包含羥基的溶劑相對於不含羥基的溶劑的含量的質量比[包含羥基的溶劑的含有質量/不含羥基的溶劑的含有質量]較佳為 1/99～99/1，更佳為 10/90～90/10，進而佳為 20/80～60/40。另外，就塗佈均勻性的方面而言，混合溶劑中的不含羥基的溶劑的質量較佳為 50 質量%以上。

【0397】 所述溶劑較佳為包含丙二醇單甲醚乙酸酯的兩種以上的混合溶劑，更佳為  $\gamma$ -丁內酯與乙酸丁酯的組合。

【0398】 作為溶劑，例如亦可使用日本專利特開 2014-219664 號公報的段落[0013]～段落[0029]中記載的溶劑。

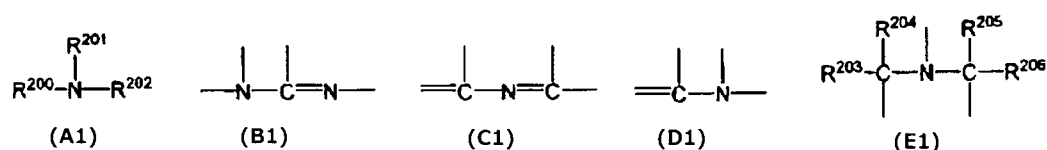
【0399】 <酸擴散控制劑>

為了降低自曝光至加熱為止的經時引起的性能變化，抗蝕劑組成物較佳為包含酸擴散控制劑。

【0400】 作為酸擴散控制劑，例如可列舉鹼性化合物。

作為鹼性化合物，例如可列舉具有下述式 (A1)～式 (E1) 所表示的結構的化合物。

【0401】 [化 75]



【0402】 通式 (A1) 及通式 (E1) 中的  $R^{200}$ 、 $R^{201}$  及  $R^{202}$  可相同亦可不同，表示氫原子、烷基（較佳為碳數 1~20）、環烷基（較佳為碳數 3~20）或芳基（較佳為碳數 6~20）。再者， $R^{201}$  及  $R^{202}$  可彼此鍵結而形成環。

【0403】 作為具有所述取代基的烷基，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。

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

通式 (A1) 及通式 (E1) 中的烷基較佳為未經取代。

【0404】 作為具有通式 (A1) ~ 通式 (E1) 所表示的結構的化合物，除了胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌嗪、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、哌啶以外，可列舉具有咪唑結構、二氮雜雙環結構、氫氧化鎢結構、羧酸鎢鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構的化合物、具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物、以及具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物等。

【0405】 作為具有咪唑結構的化合物，可列舉咪唑、2,4,5-三苯基咪唑及苯並咪唑等。作為具有二氮雜雙環結構的化合物，可列舉：1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬-5-烯及1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一-7-烯等。作為具有氫氧化鎢結構的化合物，可列舉：三芳基氫氧化鎢、苯甲醯甲基氫氧化鎢及具有 2-氧代烷基的氫氧化鎢。具體而言，可列舉：三苯基氫氧化鎢、三(第三丁基苯基)氫氧化鎢、雙(第三丁基苯基)氫氧化鎢、苯甲醯甲基

氫氧化噻吩鎘及 2-氧代丙基氫氧化噻吩鎘等。

具有羧酸鎘鹽結構的化合物是具有氫氧化鎘結構的化合物的陰離子部成為羧酸鹽者，例如可列舉：乙酸鹽、金剛烷-1-羧酸鹽及全氟烷基羧酸鹽等。作為具有三烷基胺結構的化合物，可列舉三(正丁基)胺及三(正辛基)胺等。

作為苯胺化合物，可列舉：2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺及 N,N-二己基苯胺等。

作為具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物，可列舉：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/或醚鍵的苯胺衍生物，可列舉 N,N-雙(羥基乙基)苯胺等。

【0406】 作為鹼性化合物，進而亦可列舉具有苯氧基的胺化合物及具有苯氧基的銨鹽化合物。

【0407】 胺化合物可使用一級、二級及三級的胺化合物，較佳為至少一個烷基與氮原子鍵結的胺化合物。胺化合物更佳為三級胺化合物。胺化合物中，若至少一個烷基（較佳為碳數 1~20）與氮原子鍵結，則除了烷基以外，環烷基（較佳為碳數 3~20）或芳基（較佳為碳數 6~12）亦可與氮原子鍵結。

另外，胺化合物較佳為於烷基鏈中具有氧原子且形成有氧伸烷基。氧伸烷基的數量於分子內為一個以上，較佳為 3 個~9 個，更佳為 4 個~6 個。

其中，作為氧伸烷基，較佳為氧伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）或氧

伸丙基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ），更佳為氧伸乙基。

【0408】 銨鹽化合物可使用一級、二級、三級或四級的銨鹽化合物，較佳為至少一個烷基與氮原子鍵結的銨鹽化合物。銨鹽化合物中，若至少一個烷基（較佳為碳數 1～20）與氮原子鍵結，則除了烷基以外，環烷基（較佳為碳數 3～20）或芳基（較佳為碳數 6～12）亦可與氮原子鍵結。

銨鹽化合物較佳為於烷基鏈中具有氧原子且形成有氧伸烷基。氧伸烷基的數量於分子內為一個以上，較佳為 3 個～9 個，更佳為 4 個～6 個。其中，作為氧伸烷基，較佳為基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）或氧伸丙基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ），更佳為氧伸乙基。

作為銨鹽化合物的陰離子，可列舉鹵素原子、磺酸鹽、硼酸鹽及磷酸鹽等。其中，較佳為鹵素原子或磺酸鹽。作為鹵素原子，較佳為氯化物、溴化物及碘化物。作為磺酸鹽，較佳為碳數 1～20 的有機磺酸鹽。作為有機磺酸鹽，較佳為碳數 1～20 的烷基磺酸鹽及芳基磺酸鹽。烷基磺酸鹽的烷基亦可具有取代基，作為取代基，例如可列舉：氟、氯、溴、烷氧基、鹵基及芳基等。作為烷基磺酸鹽，可列舉：甲磺酸鹽、乙磺酸鹽、丁磺酸鹽、己磺酸鹽、辛磺酸鹽、苄基磺酸鹽、三氟甲磺酸鹽、五氟乙磺酸鹽及九氟丁磺酸鹽等。作為芳基磺酸鹽的芳基，可列舉苯環、萘環及蒽環。苯環、萘環及蒽環亦可具有取代基，作為取代基，較佳為碳數 1～6 的直鏈狀或支鏈狀烷基、或碳數 3～6 的環烷基。作為直鏈狀或支鏈狀烷基及環烷基，具體而言，可列舉：甲基、乙基、正丙

基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正己基及環己基等。作為其他取代基，可列舉碳數 1~6 的烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、醯基及醯氧基等。

【0409】 所謂具有苯氧基的胺化合物或具有苯氧基的銨鹽化合物，是指於胺化合物或銨鹽化合物的烷基的與氮原子為相反側的末端具有苯氧基的化合物。苯氧基亦可具有取代基。作為苯氧基的取代基，例如可列舉：烷基、烷氧基、鹵素原子、氰基、硝基、羧基、羧酸酯基、磺酸酯基、芳基、芳烷基、醯氧基及芳氧基等。取代基的取代位可為 2 位~6 位中的任一者。取代基的數量可為 1~5 的範圍內的任一者。

【0410】 較佳為於苯氧基與氮原子之間具有至少一個氧伸烷基。氧伸烷基的數量於分子內為一個以上，較佳為 3 個~9 個，更佳為 4 個~6 個。其中，作為氧伸烷基，較佳為氧伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）或氧伸丙基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ），更佳為氧伸乙基。

【0411】 具有苯氧基的胺化合物可藉由以下方式獲得：於將具有苯氧基的一級胺或二級胺與鹵代烷基醚加熱而使其反應後，添加氫氧化鈉、氫氧化鉀及四烷基銨等強鹼的水溶液後，利用乙酸乙酯及氯仿等有機溶劑進行萃取。或者，亦可藉由以下方式獲得：於將一級胺或二級胺與末端具有苯氧基的鹵代烷基醚加熱而使其反應後，添加氫氧化鈉、氫氧化鉀及四烷基銨等強鹼的水溶液後，利用乙酸乙酯及氯仿等有機溶劑進行萃取。

【0412】（具有質子受體性官能基且藉由光化射線或放射線的照射而分解並產生質子受體性降低、消失或者由質子受體性變化為酸性的化合物的化合物（PA））

本發明的組成物亦可進而含有：具有質子受體性官能基且藉由光化射線或放射線的照射而分解並產生質子受體性降低、消失或者由質子受體性變化為酸性的化合物的化合物[以下，亦稱為化合物（PA）]來作為酸擴散控制劑。

【0413】所謂質子受體性官能基，是指具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基，例如是指具有環狀聚醚等大環結構的官能基、或含有具有無助於  $\pi$  共軛的非共有電子對的氮原子的官能基。所謂具有無助於  $\pi$  共軛的非共有電子對的氮原子，例如為具有下述通式所示的部分結構的氮原子。

【0414】 [化 76]



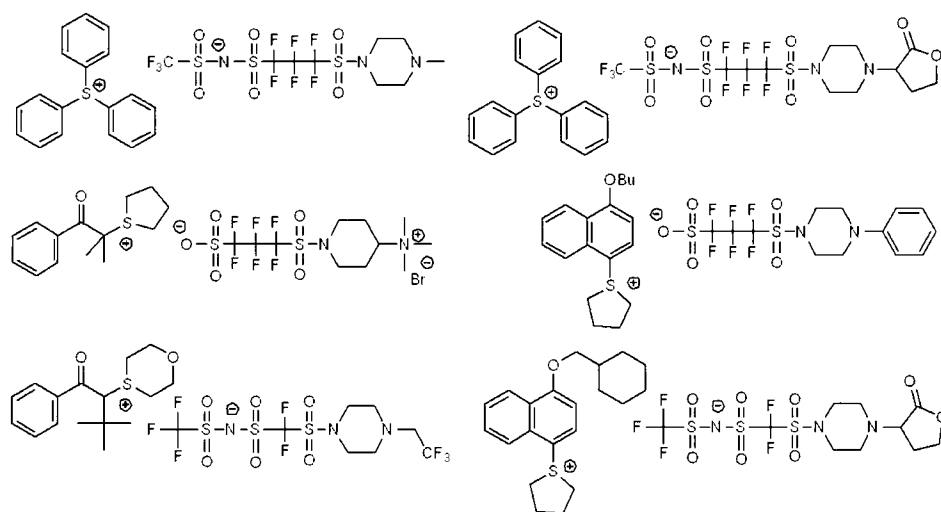
【0415】作為質子受體性官能基的較佳的部分結構，例如可列舉：冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級胺結構～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構等。

【0416】化合物（PA）藉由光化射線或放射線的照射而分解並產

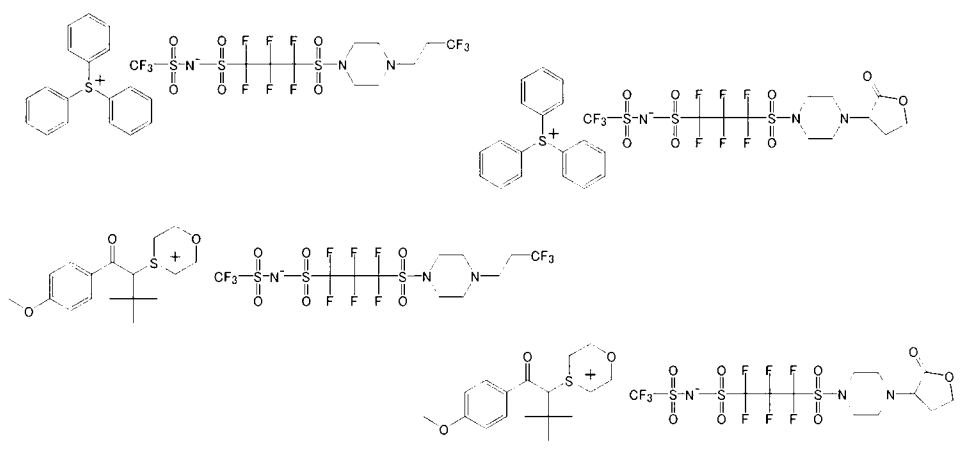
生質子受體性降低、消失、或由質子受體性變化為酸性的化合物。此處，所謂質子受體性降低、消失、或由質子受體性變化為酸性，是指因於質子受體性官能基中加成質子而引起的質子受體性的變化，具體而言，是指於自具有質子受體性官能基的化合物（PA）與質子生成質子加成物時，其化學平衡中的平衡常數減少。

【0417】 作為化合物（PA）的具體例，例如可列舉下述化合物。  
進而，作為化合物（PA）的具體例，例如可引用日本專利特開  
2014-041328 號公報的段落[0421]～段落[0428]及日本專利特開  
2014-134686 號公報的段落[0108]～段落[0116]中所記載者，將該  
些內容組入至本說明書中。

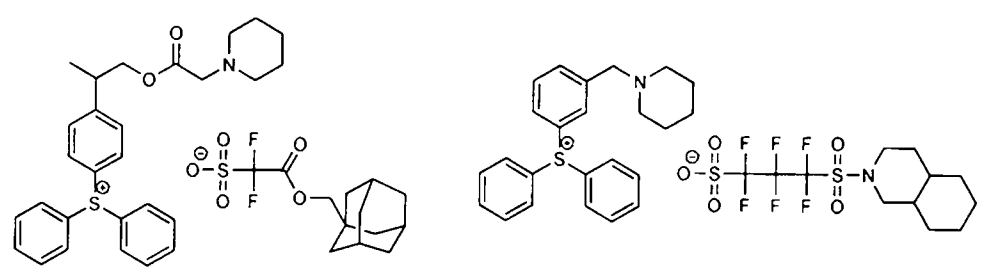
【0418】 [化 77]



【0419】 [化 78]



【0420】 [化 79]



【0421】 酸擴散控制劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，酸擴散控制劑的含量較佳為 0.001 質量%～10 質量%，更佳為 0.005 質量%～5 質量%。

【0422】 抗蝕劑組成物中的光酸產生劑及酸擴散控制劑的使用比例較佳為光酸產生劑/酸擴散控制劑（莫耳比）=2.5～300。就本發明的效果更優異的方面而言，莫耳比較佳為 2.5 以上，就抑制直至曝光後加熱處理為止的經時的抗蝕劑圖案變粗引起的解析度降低的觀點而言，較佳為 300 以下。光酸產生劑/酸擴散控制劑（莫耳比）更佳為 5.0～200，進而佳為 7.0～150。

【0423】 作為酸擴散控制劑，例如可使用日本專利特開 2013-011833 號公報的段落[0140]～段落[0144]中記載的化合物（胺化合物、含醯胺基的化合物、脲化合物及含氮雜環化合物等）。

【0424】 <疏水性樹脂>

抗蝕劑組成物亦可含有與所述樹脂（A）不同的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為以偏向存在於抗蝕劑膜的表面的方式設計，與界面活性劑不同，未必需要於分子內具有親水基，亦可無助於將極性/非極性物質均勻混合。

作為添加疏水性樹脂的效果，可列舉控制抗蝕劑膜表面相對於水的靜態/動態的接觸角、以及抑制氣體逸出等。

【0425】 就向膜表層的偏向存在化的觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子及樹脂的側鏈部分所含有的  $\text{CH}_3$  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包含碳數 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。

【0426】 於疏水性樹脂含有氟原子及/或矽原子的情況下，疏水性樹脂中的所述氟原子及/或矽原子可包含於樹脂的主鏈中，亦可包含於側鏈中。

【0427】 於疏水性樹脂包含氟原子的情況下，較佳為含有具有氟原子的烷基、具有氟原子的環烷基、或具有氟原子的芳基作為具有氟原子的部分結構的樹脂。

具有氟原子的烷基（較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～4）

為至少一個氫原子經氟原子取代的直鏈狀或支鏈狀烷基，亦可進而具有氟原子以外的取代基。

具有氟原子的環烷基為至少一個氫原子經氟原子取代的單環或多環的環烷基，亦可進而具有氟原子以外的取代基。

作為具有氟原子的芳基，可列舉苯基及萘基等芳基中的至少一個氫原子經氟原子取代的基，亦可進而具有氟原子以外的取代基。

作為具有氟原子或矽原子的重複單元的例子，可列舉 US2012/0251948A1 的段落[0519]中所例示者。

**【0428】** 另外，如上所述，疏水性樹脂亦較佳為在側鏈部分含有  $\text{CH}_3$  部分結構。

此處，疏水性樹脂中的側鏈部分所具有的  $\text{CH}_3$  部分結構中包含乙基及丙基等所具有的  $\text{CH}_3$  部分結構。

另一方面，與疏水性樹脂的主鏈直接鍵結的甲基（例如，具有甲基丙烯酸結構的重複單元的  $\alpha$ -甲基）由於主鏈的影響而對疏水性樹脂的表面偏向存在化的貢獻小，因此不包含於本發明中的  $\text{CH}_3$  部分結構中。

**【0429】** 關於疏水性樹脂，可參照日本專利特開 2014-010245 號公報的段落[0348]～段落[0415]的記載，將該些內容併入至本說明書中。

**【0430】** 再者，作為疏水性樹脂，除此以外亦可較佳地使用日本專利特開 2011-248019 號公報、日本專利特開 2010-175859 號公報

及/或日本專利特開 2012-032544 號公報中記載的樹脂。

【0431】 <界面活性劑>

抗蝕劑組成物亦可進而含有界面活性劑。藉由含有界面活性劑，於使用波長為 250 nm 以下、尤其是 220 nm 以下的曝光光源的情況下，可以良好的感度及解析度形成密接性及顯影缺陷更少的圖案。

作為界面活性劑，尤佳為使用氟系及/或矽系界面活性劑。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如可列舉美國專利申請公開第 2008/0248425 號的段落[0276]中記載的界面活性劑。另外，亦可使用：艾福拓（Eftop）EF301 或艾福拓（Eftop）EF303（新秋田化成（股）製造）；弗洛德（Fluorad）FC430、弗洛德（Fluorad）431 或弗洛德（Fluorad）4430（住友 3M（股）製造）；美佳法（Megafac）F171、美佳法（Megafac）F173、美佳法（Megafac）F176、美佳法（Megafac）F189、美佳法（Megafac）F113、美佳法（Megafac）F110、美佳法（Megafac）F177、美佳法（Megafac）F120 或美佳法（Megafac）R08（迪愛生（DIC）（股）製造）；沙福隆（Surflon）S-382、沙福隆（Surflon）SC101、沙福隆（Surflon）102、沙福隆（Surflon）103、沙福隆（Surflon）104、沙福隆（Surflon）105 或沙福隆（Surflon）106（旭硝子（股）製造）；托利所（Troysol）S-366（特洛伊化學（Troy Chemical）（股）製造）；GF-300 或 GF-150（東亞合成化學（股）製造）；沙福隆（Surflon）S-393（清美化學（Seimi Chemical）（股）製造）；艾福拓（Eftop）EF121、艾福

拓 (Eftop) EF122A、艾福拓 (Eftop) EF122B、艾福拓 (Eftop) RF122C、艾福拓 (Eftop) EF125M、艾福拓 (Eftop) EF135M、艾福拓 (Eftop) EF351、艾福拓 (Eftop) EF352、艾福拓 (Eftop) EF801、艾福拓 (Eftop) EF802 或艾福拓 (Eftop) EF601 (傑姆科 (Jemco) (股) 製造); PF636、PF656、PF6320 或 PF6520 (歐諾法 (OMNOVA) 公司製造); 或 FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D 或 222D (尼歐斯 (Neos) (股) 製造)。再者，聚矽氧烷聚合物 KP-341 (信越化學工業 (股) 製造) 亦可作為矽系界面活性劑使用。

【0432】 另外，界面活性劑除了所述所示的公知的界面活性劑以外，亦可使用藉由短鏈聚合 (telomerization) 法 (亦稱為調聚物法) 或低聚合 (oligomerization) 法 (亦稱為寡聚物法) 製造的氟脂肪族化合物來合成。具體而言，亦可將具備由該氟脂肪族化合物衍生的氟脂肪族基的聚合物用作界面活性劑。該氟脂肪族化合物例如可藉由日本專利特開 2002-090991 號公報中所記載的方法來合成。

另外，亦可使用美國專利申請公開第 2008/0248425 號的段落 [0280] 中記載的氟系及/或矽系以外的界面活性劑。

【0433】 界面活性劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

【0434】 於抗蝕劑組成物含有界面活性劑的情況下，相對於組成物的總固體成分，其含量較佳為 0 質量%~2 質量%，更佳為 0.0001 質量%~2 質量%，進而佳為 0.0005 質量%~1 質量%。

**【0435】 <其他添加劑>**

抗蝕劑組成物亦可進而含有溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑及/或促進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、或含有羧基的脂環族或脂肪族化合物)。

**【0436】 抗蝕劑組成物亦可進而含有溶解抑制化合物。**

此處，所謂「溶解抑制化合物」是指因酸的作用而分解且在有機系顯影液中的溶解度減少的分子量為 3000 以下的化合物。

**【0437】** 本發明基本上如上所述般構成。以上，對本發明的抗蝕劑組成物的製造方法進行了詳細說明，但本發明並不限定於所述實施方式，當然可於不脫離本發明的主旨的範圍內進行各種改良或變更。

**[實施例]**

**【0438】** 以下基於實施例對本發明進行更詳細的說明。以下的實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容及處理順序等只要不脫離本發明的主旨，則可適宜變更。因此，本發明的範圍不應受到以下所示的實施例限定性地解釋。再者，只要無特別說明，則「份」及「%」是指質量基準。

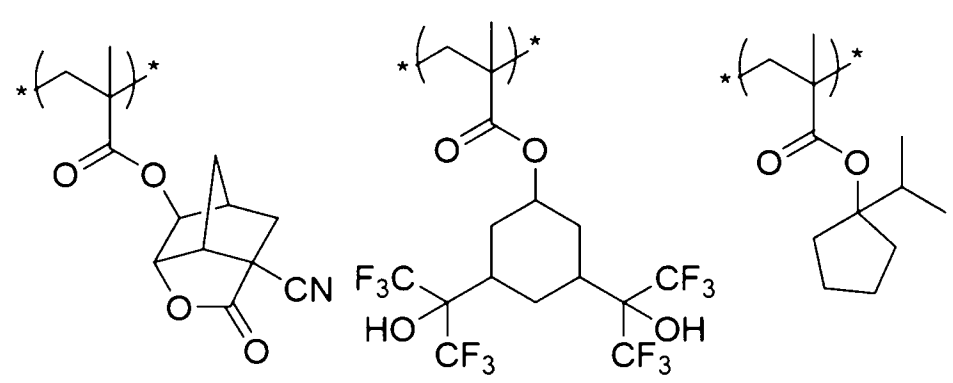
**【0439】 [酸分解性樹脂]**

下述表中示出抗蝕劑組成物中使用的酸分解性樹脂。

表中，「重複單元的莫耳比率」欄表示構成各酸分解性樹脂的各重複單元相對於所有重複單元的含量（莫耳%）。

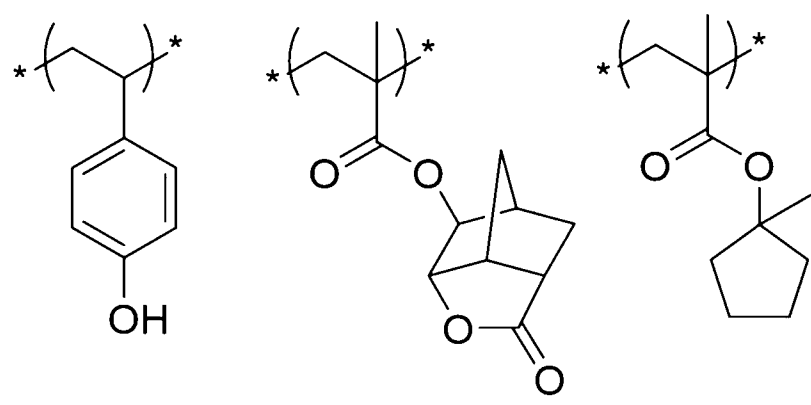
再者，表 1-1 中的樹脂 A-1～樹脂 A-17 均具有以下的化學式所示的各重複單元，樹脂 A-1～樹脂 A-17 中的各重複單元的含量與「重複單元的莫耳比率」欄中所示的值從左開始依次對應。

【0440】 [化 80]



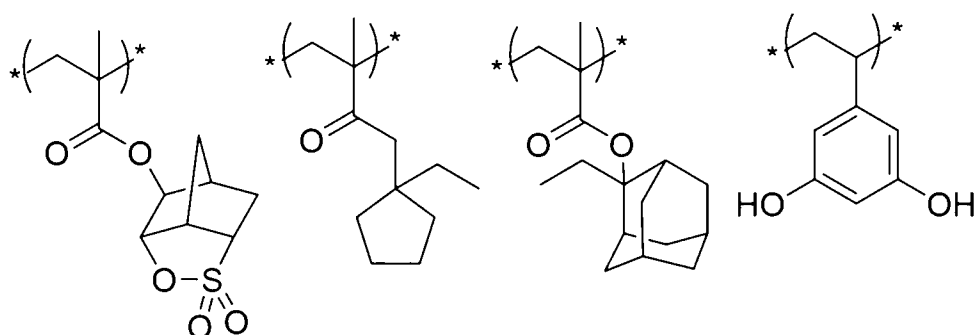
【0441】 另外，表 1-2 中的樹脂 A-19～樹脂 A-35 均具有以下的化學式所示的各重複單元，樹脂 A-19～樹脂 A-35 中的各重複單元的含量與「重複單元的莫耳比率」欄中所示的值從左開始依次對應。

【0442】 [化 81]



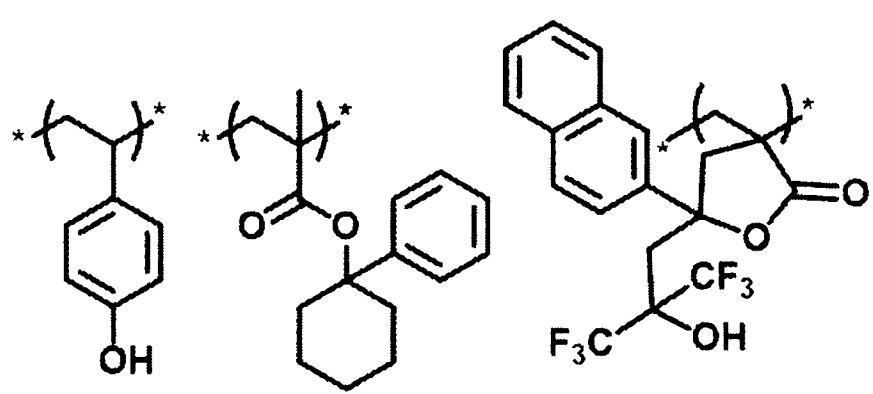
【0443】 另外，表 1-3 中的樹脂 A-37～樹脂 A-57 均具有以下的化學式所示的各重複單元，樹脂 A-37～樹脂 A-57 中的各重複單元的含量與「重複單元的莫耳比率」欄中所示的值從左開始依次對應。

【0444】 [化 82]



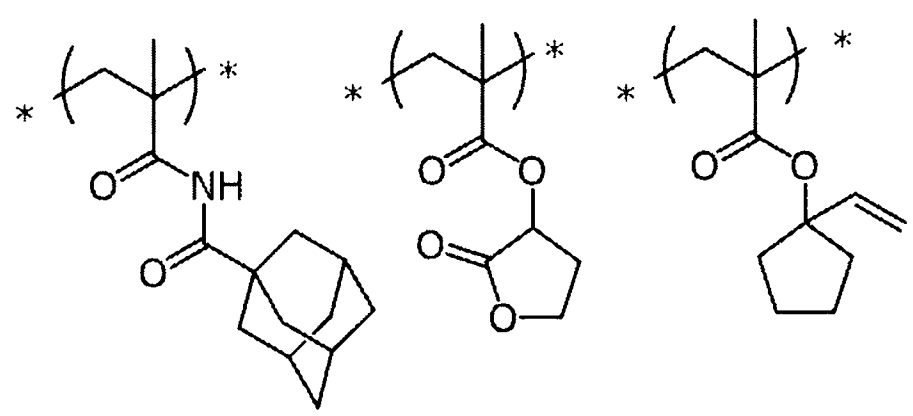
【0445】 另外，表 1-4 中的樹脂 A-59～樹脂 A-75 均具有以下的化學式所示的各重複單元，樹脂 A-59～樹脂 A-75 中的各重複單元的含量與「重複單元的莫耳比率」欄中所示的值從左開始依次對應。

【0446】 [化 83]



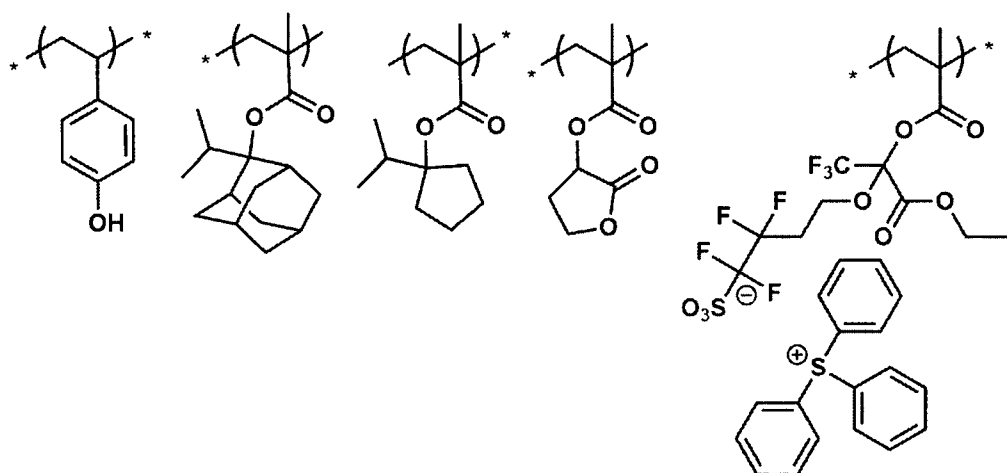
【0447】 另外，表 1-5 中的樹脂 A-77～樹脂 A-93 均具有以下  
的化學式所示的各重複單元，樹脂 A-77～樹脂 A-93 中的各重複單  
元的含量與「重複單元的莫耳比率」欄中所示的值從左開始依次  
對應。

【0448】 [化 84]



【0449】 另外，表 1-6 中的樹脂 A-95～樹脂 A-119 均具有以下  
的化學式所示的各重複單元，樹脂 A-93～樹脂 A-119 中的各重複單  
元的含量與「重複單元的莫耳比率」欄中所示的值從左開始依次  
對應。

【0450】 [化 85]



【0451】 另外，構成酸分解性樹脂的各重複單元相對於所有重複單元的含量是根據利用後述的＜NMR 測定＞中記載的測定方法，以累計次數 5000 次進行測定所獲得的值而算出。

再者，酸分解性樹脂的重量平均分子量及分子量分佈是利用後述的＜GPC 測定＞中記載的測定方法測定的值。

【0452】 [表 1]

| 表 1-1   | 重複單元的莫耳比率 |      |      | Mw   | Pd ( Mw/Mn ) |
|---------|-----------|------|------|------|--------------|
| 樹脂 A-1  | 27.9      | 15.1 | 57.0 | 6143 | 1.58         |
| 樹脂 A-2  | 28.2      | 14.5 | 57.3 | 6352 | 1.63         |
| 樹脂 A-3  | 27.2      | 15.5 | 57.3 | 5845 | 1.57         |
| 樹脂 A-4  | 28.8      | 14.0 | 57.2 | 6580 | 1.60         |
| 樹脂 A-5  | 27.8      | 15.4 | 56.8 | 5507 | 1.60         |
| 樹脂 A-6  | 27.3      | 15.5 | 57.2 | 6150 | 1.63         |
| 樹脂 A-7  | 27.5      | 16.9 | 55.6 | 6122 | 1.61         |
| 樹脂 A-8  | 29.4      | 13.5 | 57.1 | 6205 | 1.62         |
| 樹脂 A-9  | 27.6      | 12.7 | 59.7 | 6161 | 1.63         |
| 樹脂 A-10 | 27.8      | 14.1 | 58.1 | 6221 | 1.59         |
| 樹脂 A-11 | 26.0      | 14.5 | 59.5 | 6198 | 1.61         |
| 樹脂 A-12 | 27.5      | 15.4 | 57.1 | 6199 | 1.54         |
| 樹脂 A-13 | 29.3      | 15.2 | 55.5 | 6129 | 1.59         |
| 樹脂 A-14 | 28.8      | 14.7 | 56.5 | 6173 | 1.59         |
| 樹脂 A-15 | 30.2      | 14.1 | 55.7 | 6210 | 1.62         |
| 樹脂 A-16 | 27.5      | 15.0 | 57.5 | 6168 | 1.57         |
| 樹脂 A-17 | 25.9      | 14.9 | 59.2 | 6253 | 1.57         |

【0453】 [表 2]

| 表 1-2   | 重複單元的莫耳比率 |      |      | Mw   | Pd ( Mw/Mn ) |
|---------|-----------|------|------|------|--------------|
| 樹脂 A-19 | 41.2      | 10.5 | 48.3 | 7058 | 1.59         |
| 樹脂 A-20 | 40.8      | 10.2 | 49.0 | 7312 | 1.64         |
| 樹脂 A-21 | 41.4      | 10.6 | 48.0 | 6825 | 1.58         |
| 樹脂 A-22 | 40.6      | 10.0 | 49.4 | 7581 | 1.61         |
| 樹脂 A-23 | 41.6      | 10.3 | 48.1 | 6514 | 1.61         |
| 樹脂 A-24 | 42.2      | 9.9  | 47.9 | 7065 | 1.64         |
| 樹脂 A-25 | 45.0      | 11.8 | 43.2 | 7037 | 1.62         |
| 樹脂 A-26 | 40.1      | 11.2 | 48.7 | 7120 | 1.63         |
| 樹脂 A-27 | 38.5      | 12.0 | 49.5 | 7076 | 1.64         |
| 樹脂 A-28 | 40.5      | 11.7 | 47.8 | 7136 | 1.60         |
| 樹脂 A-29 | 39.9      | 13.8 | 46.3 | 7113 | 1.62         |
| 樹脂 A-30 | 41.8      | 9.3  | 48.9 | 7114 | 1.55         |
| 樹脂 A-31 | 43.0      | 7.2  | 49.8 | 7044 | 1.60         |
| 樹脂 A-32 | 40.0      | 11.0 | 49.0 | 7088 | 1.60         |
| 樹脂 A-33 | 39.4      | 8.3  | 52.3 | 7125 | 1.63         |
| 樹脂 A-34 | 42.0      | 10.9 | 47.1 | 7083 | 1.58         |
| 樹脂 A-35 | 43.4      | 11.4 | 45.2 | 7168 | 1.58         |

【0454】 [表 3]

| 表 1-3   | 重複單元的莫耳比率 |      |      |      | Mw   | Pd ( Mw/Mn ) |
|---------|-----------|------|------|------|------|--------------|
| 樹脂 A-37 | 32.0      | 28.0 | 29.2 | 10.8 | 8123 | 1.64         |
| 樹脂 A-38 | 31.2      | 28.2 | 28.9 | 11.7 | 8320 | 1.69         |
| 樹脂 A-39 | 32.2      | 27.8 | 28.7 | 11.3 | 7954 | 1.63         |
| 樹脂 A-40 | 31.5      | 28.5 | 29.3 | 10.7 | 8690 | 1.66         |
| 樹脂 A-41 | 32.5      | 27.5 | 28.5 | 11.5 | 7495 | 1.66         |
| 樹脂 A-42 | 33.4      | 27.7 | 28.5 | 10.4 | 8130 | 1.69         |
| 樹脂 A-43 | 35.2      | 26.9 | 28.1 | 9.8  | 8102 | 1.67         |
| 樹脂 A-44 | 31.2      | 28.3 | 29.4 | 11.1 | 8185 | 1.68         |
| 樹脂 A-45 | 29.4      | 29.2 | 30.0 | 11.4 | 8141 | 1.69         |
| 樹脂 A-46 | 31.8      | 28.5 | 29.0 | 10.7 | 8201 | 1.65         |
| 樹脂 A-47 | 31.1      | 31.0 | 27.9 | 10.0 | 8178 | 1.67         |
| 樹脂 A-48 | 32.3      | 26.8 | 29.5 | 11.4 | 8179 | 1.60         |
| 樹脂 A-49 | 33.0      | 24.9 | 29.9 | 12.2 | 8109 | 1.65         |
| 樹脂 A-50 | 31.8      | 27.7 | 30.0 | 10.5 | 8153 | 1.65         |
| 樹脂 A-51 | 31.2      | 27.1 | 31.5 | 10.2 | 8190 | 1.68         |
| 樹脂 A-52 | 32.3      | 28.4 | 27.9 | 11.4 | 8148 | 1.63         |
| 樹脂 A-53 | 33.0      | 29.0 | 26.1 | 11.9 | 8233 | 1.63         |
| 樹脂 A-54 | 31.8      | 27.7 | 28.9 | 11.6 | 8145 | 1.62         |
| 樹脂 A-55 | 30.9      | 27.2 | 28.0 | 13.9 | 8206 | 1.64         |
| 樹脂 A-56 | 32.4      | 28.4 | 29.4 | 9.8  | 8165 | 1.64         |
| 樹脂 A-57 | 33.0      | 29.2 | 30.6 | 7.2  | 8230 | 1.61         |

【0455】 [表 4]

| 表 1-4   | 重複單元的莫耳比率 |      |      | Mw   | Pd ( Mw/Mn ) |
|---------|-----------|------|------|------|--------------|
| 樹脂 A-59 | 32.8      | 32.9 | 34.3 | 7150 | 1.65         |
| 樹脂 A-60 | 33.1      | 32.3 | 34.6 | 7359 | 1.70         |
| 樹脂 A-61 | 32.1      | 33.3 | 34.6 | 6852 | 1.64         |
| 樹脂 A-62 | 33.7      | 31.8 | 34.5 | 7587 | 1.67         |
| 樹脂 A-63 | 32.7      | 33.2 | 34.1 | 6514 | 1.67         |
| 樹脂 A-64 | 32.2      | 33.3 | 34.5 | 7157 | 1.70         |
| 樹脂 A-65 | 32.4      | 34.7 | 32.9 | 7129 | 1.68         |
| 樹脂 A-66 | 34.3      | 31.3 | 34.4 | 7212 | 1.69         |
| 樹脂 A-67 | 32.5      | 30.5 | 37.0 | 7168 | 1.70         |
| 樹脂 A-68 | 32.7      | 31.9 | 35.4 | 7228 | 1.66         |
| 樹脂 A-69 | 30.9      | 32.3 | 36.8 | 7205 | 1.68         |
| 樹脂 A-70 | 32.4      | 33.2 | 34.4 | 7206 | 1.61         |
| 樹脂 A-71 | 34.2      | 33.0 | 32.8 | 7136 | 1.66         |
| 樹脂 A-72 | 33.7      | 32.5 | 33.8 | 7180 | 1.66         |
| 樹脂 A-73 | 35.1      | 31.9 | 33.0 | 7217 | 1.69         |
| 樹脂 A-74 | 32.4      | 32.8 | 34.8 | 7175 | 1.64         |
| 樹脂 A-75 | 30.8      | 32.7 | 36.5 | 7260 | 1.64         |

【0456】 [表 5]

| 表 1-5   | 重複單元的莫耳比率 |      |      | Mw   | Pd ( Mw/Mn ) |
|---------|-----------|------|------|------|--------------|
| 樹脂 A-77 | 25.2      | 44.7 | 30.1 | 7520 | 1.78         |
| 樹脂 A-78 | 25.5      | 44.1 | 30.4 | 7729 | 1.83         |
| 樹脂 A-79 | 24.5      | 45.1 | 30.4 | 7222 | 1.77         |
| 樹脂 A-80 | 26.1      | 43.6 | 30.3 | 7957 | 1.80         |
| 樹脂 A-81 | 25.1      | 45.0 | 29.9 | 6884 | 1.80         |
| 樹脂 A-82 | 24.6      | 45.1 | 30.3 | 7527 | 1.83         |
| 樹脂 A-83 | 24.8      | 46.5 | 28.7 | 7499 | 1.81         |
| 樹脂 A-84 | 26.7      | 43.1 | 30.2 | 7582 | 1.82         |
| 樹脂 A-85 | 24.9      | 42.3 | 32.8 | 7538 | 1.83         |
| 樹脂 A-86 | 25.1      | 43.7 | 31.2 | 7598 | 1.79         |
| 樹脂 A-87 | 23.3      | 44.1 | 32.6 | 7575 | 1.81         |
| 樹脂 A-88 | 24.8      | 45.0 | 30.2 | 7576 | 1.74         |
| 樹脂 A-89 | 26.6      | 44.8 | 28.6 | 7506 | 1.79         |
| 樹脂 A-90 | 26.1      | 44.3 | 29.6 | 7550 | 1.79         |
| 樹脂 A-91 | 27.5      | 43.7 | 28.8 | 7587 | 1.82         |
| 樹脂 A-92 | 24.8      | 44.6 | 30.6 | 7545 | 1.77         |
| 樹脂 A-93 | 23.2      | 44.5 | 32.3 | 7630 | 1.77         |

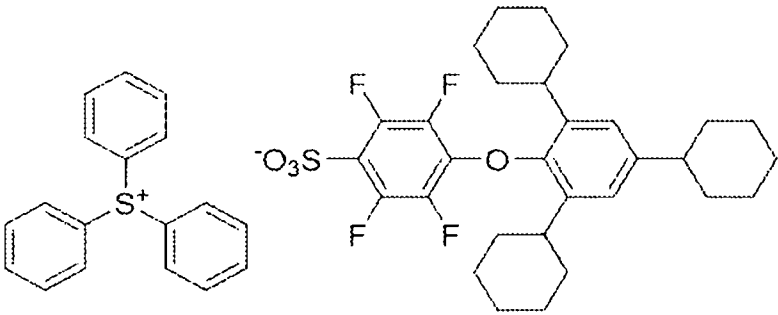
【0457】 [表 6]

| 表 1-6    | 重複單元的莫耳比率 |      |      |     |     | Mw   | Pd ( Mw/Mn ) |
|----------|-----------|------|------|-----|-----|------|--------------|
| 樹脂 A-95  | 35.4      | 24.4 | 34.2 | 2.9 | 3.1 | 4540 | 1.56         |
| 樹脂 A-96  | 34.6      | 24.6 | 34.0 | 3.8 | 3.0 | 4737 | 1.61         |
| 樹脂 A-97  | 35.6      | 24.2 | 33.6 | 3.4 | 3.2 | 4371 | 1.55         |
| 樹脂 A-98  | 34.9      | 24.9 | 34.3 | 2.8 | 3.1 | 5107 | 1.58         |
| 樹脂 A-99  | 35.9      | 23.9 | 33.5 | 3.6 | 3.1 | 3912 | 1.58         |
| 樹脂 A-100 | 36.6      | 24.1 | 33.5 | 2.5 | 3.3 | 4547 | 1.61         |
| 樹脂 A-101 | 38.4      | 23.3 | 33.1 | 1.9 | 3.3 | 4519 | 1.59         |
| 樹脂 A-102 | 34.5      | 24.7 | 34.4 | 3.2 | 3.2 | 4602 | 1.60         |
| 樹脂 A-103 | 32.7      | 25.6 | 35.0 | 3.5 | 3.2 | 4558 | 1.61         |
| 樹脂 A-104 | 35.2      | 24.8 | 34.0 | 2.8 | 3.2 | 4618 | 1.57         |
| 樹脂 A-105 | 34.5      | 27.3 | 32.9 | 2.1 | 3.2 | 4595 | 1.59         |
| 樹脂 A-106 | 35.7      | 23.0 | 34.5 | 3.5 | 3.3 | 4596 | 1.52         |
| 樹脂 A-107 | 36.4      | 21.1 | 34.9 | 4.3 | 3.3 | 4526 | 1.57         |
| 樹脂 A-108 | 35.2      | 24.1 | 34.9 | 2.6 | 3.2 | 4570 | 1.57         |
| 樹脂 A-109 | 34.6      | 23.5 | 36.4 | 2.3 | 3.2 | 4607 | 1.60         |
| 樹脂 A-110 | 35.7      | 24.8 | 32.7 | 3.5 | 3.3 | 4565 | 1.55         |
| 樹脂 A-111 | 36.4      | 25.4 | 30.9 | 4.0 | 3.3 | 4650 | 1.55         |
| 樹脂 A-112 | 35.2      | 24.1 | 33.9 | 2.6 | 4.2 | 4562 | 1.54         |
| 樹脂 A-113 | 34.3      | 23.6 | 33   | 5.9 | 3.2 | 4623 | 1.56         |
| 樹脂 A-114 | 35.8      | 24.8 | 34.4 | 1.8 | 3.2 | 4582 | 1.56         |
| 樹脂 A-115 | 36.4      | 25.6 | 35.6 | 0.9 | 1.5 | 4647 | 1.53         |
| 樹脂 A-116 | 35.2      | 24   | 34   | 2.8 | 4.0 | 4624 | 1.61         |
| 樹脂 A-117 | 33.9      | 23.8 | 33.9 | 2.4 | 6.0 | 4580 | 1.55         |
| 樹脂 A-118 | 35.6      | 24.7 | 34.5 | 3.2 | 2.0 | 4601 | 1.57         |
| 樹脂 A-119 | 36        | 24.9 | 34.7 | 3.4 | 1.0 | 4595 | 1.58         |

【0458】 <光酸產生劑>

作為光酸產生劑，使用下述成分。

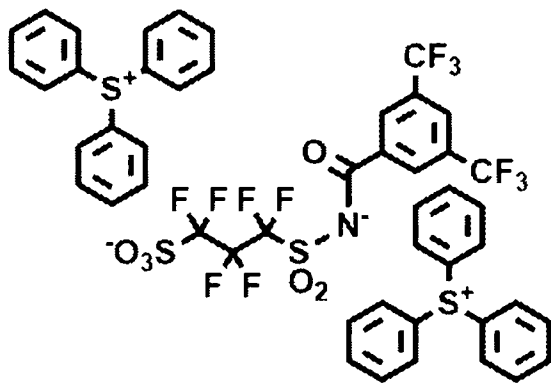
【0459】 [化 86]



B - 1

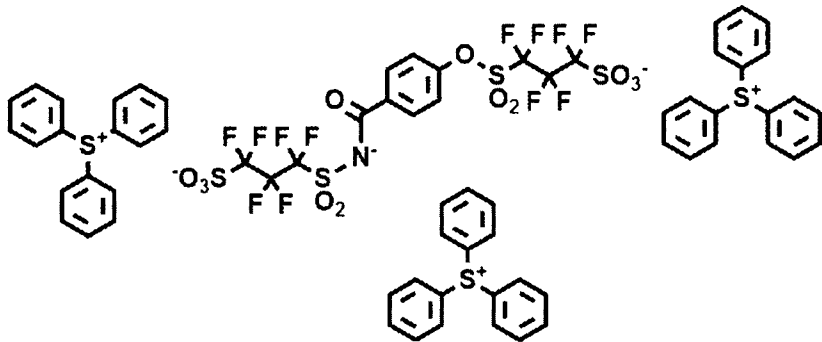
【0460】 [化 87]

B-2

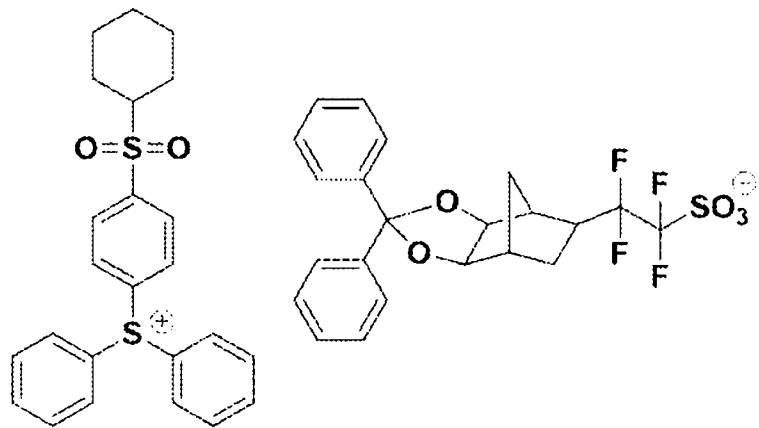


【0461】 [化 88]

B-3

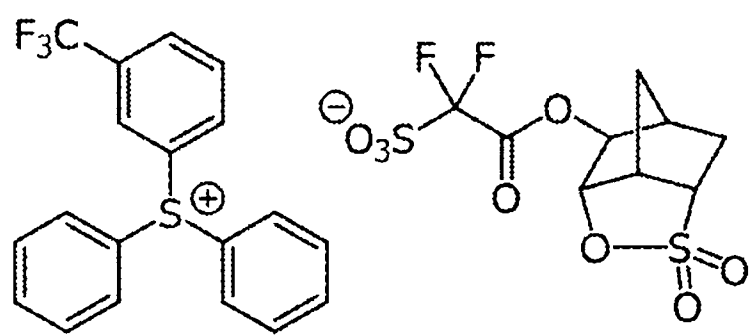


【0462】 [化 89]



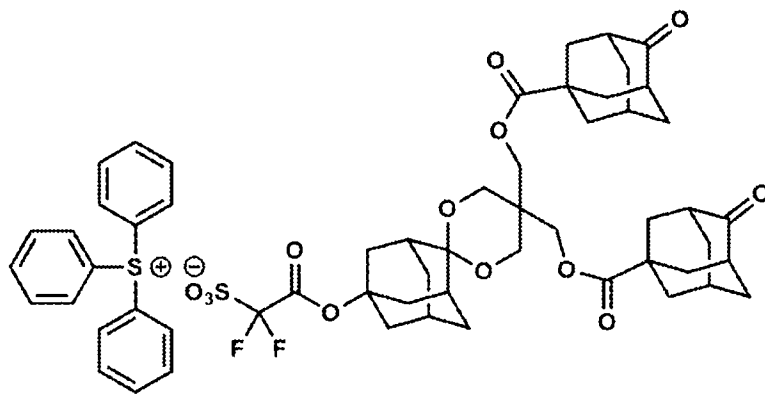
B-4

【0463】 [化 90]



B-5

【0464】 [化 91]

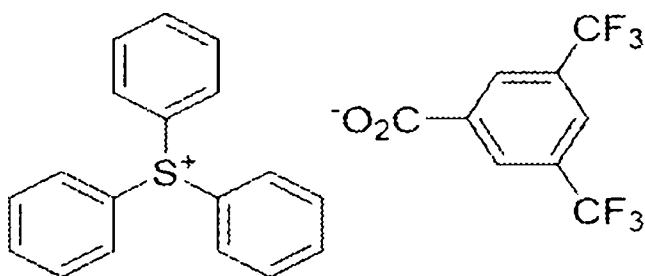


B-6

【0465】 <酸擴散控制劑>

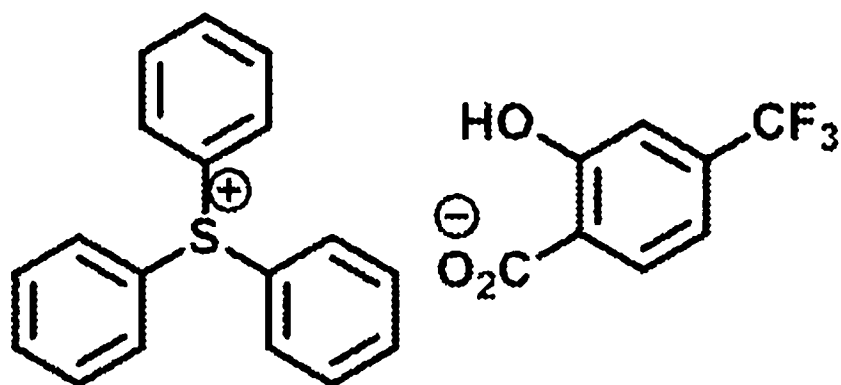
作為酸擴散控制劑，使用下述成分。

【0466】 [化 92]



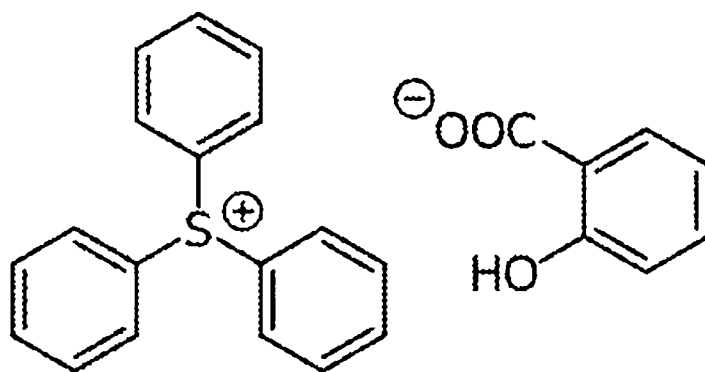
C - 1

【0467】 [化 93]



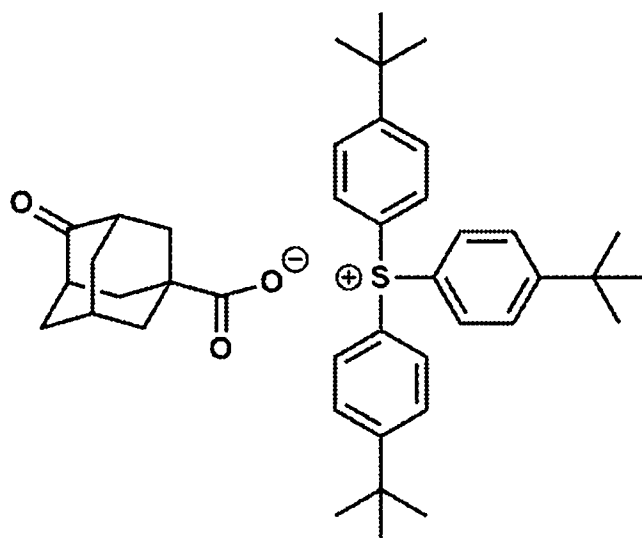
C-2

【0468】 [化 94]



C-3

【0469】 [化 95]

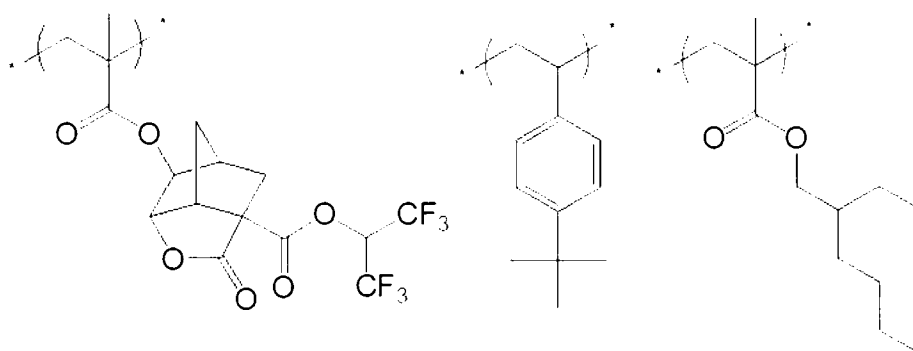


C-4

【0470】＜疏水性樹脂＞

作為疏水性樹脂，使用具有以下的化學式所示的各重複單元的疏水性樹脂 E-1。疏水性樹脂中的各重複單元的含量與「重複單元的莫耳比率」欄中所示的值從左開始依次對應。

【0471】 [化 96]



## 【0472】 [表 7]

| 表 2    | 重複單元的莫耳比率 |   |   |   | Mw    | Pd ( Mw/Mn ) |
|--------|-----------|---|---|---|-------|--------------|
| 樹脂 E-1 | 90        | 5 | 5 | - | 11000 | 1.55         |

【0473】 < 溶劑 >

作為溶劑，使用下述成分。

F-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（ Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate，PGMEA）

F-2：丙二醇單甲醚（ PGME）

F-3：γ-丁內酯

F-4：乳酸乙酯

F-5：環己酮

F-6：2-庚酮

【0474】 < 抗蝕劑組成物（回歸分析用抗蝕劑組成物）的製備 >

以固體成分濃度成為 2 質量%的方式混合表 3-1～表 3-6 中所示的各成分。其次，將所得的混合液按照最初為孔徑 50 nm 的聚乙烯製過濾器、其次為孔徑 10 nm 的尼龍製過濾器、最後為孔徑 5 nm 的聚乙烯製過濾器的順序進行過濾，藉此製備抗蝕劑組成物。

如後所述，抗蝕劑組成物 Re-1～抗蝕劑組成物 Re-17、抗蝕劑組成物 Re-19～抗蝕劑組成物 Re-35、抗蝕劑組成物 Re-37～抗蝕劑組成物 Re-57、抗蝕劑組成物 Re-59～抗蝕劑組成物 Re-77、抗蝕劑組成物 Re-79～抗蝕劑組成物 Re-93、抗蝕劑組成物 Re-95

～抗蝕劑組成物 Re-119 用作回歸分析用抗蝕劑組成物。

再者，表 3-1～表 3-6 中溶劑以外的各成分的含量（質量％）是指相對於總固體成分的含量。另外，「溶劑」欄的混合比表示各溶媒的質量比。

【0475】 [表 8]

| 表 3-1 | 酸分解性樹脂 |             | 光酸產生劑 |             | 酸擴散控制劑 |             | 溶劑      |       |
|-------|--------|-------------|-------|-------------|--------|-------------|---------|-------|
|       | 種類     | 含量<br>（質量％） | 種類    | 含量<br>（質量％） | 種類     | 含量<br>（質量％） | 種類      | 混合比   |
| Re-1  | A-1    | 85.5        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.5         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-2  | A-2    | 85.6        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.4         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-3  | A-3    | 85.4        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.6         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-4  | A-4    | 85.7        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.3         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-5  | A-5    | 85.5        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.5         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-6  | A-6    | 85.3        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.7         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-7  | A-7    | 85.2        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.8         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-8  | A-8    | 86.0        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.0         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-9  | A-9    | 85.0        | B-1   | 11.0        | C-1    | 4.0         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-10 | A-10   | 85.4        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.6         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-11 | A-11   | 84.9        | B-1   | 11.0        | C-1    | 4.1         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-12 | A-12   | 85.8        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.2         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-13 | A-13   | 85.3        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.7         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-14 | A-14   | 85.2        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.8         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-15 | A-15   | 85.4        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.6         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-16 | A-16   | 85.9        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.1         | F-1/F-2 | 80/20 |
| Re-17 | A-17   | 85.4        | B-1   | 11.0        | C-1    | 3.6         | F-1/F-2 | 80/20 |

【0476】 [表 9]

| 表 3-2 | 酸分解性樹脂 |             | 光酸產生劑 |             | 酸擴散控制劑 |             | 溶劑      |       |
|-------|--------|-------------|-------|-------------|--------|-------------|---------|-------|
|       | 種類     | 含量<br>(質量%) | 種類    | 含量<br>(質量%) | 種類     | 含量<br>(質量%) | 種類      | 混合比   |
| Re-19 | A-19   | 78.5        | B-2   | 21.5        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-20 | A-20   | 78.2        | B-2   | 21.8        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-21 | A-21   | 79.1        | B-2   | 20.9        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-22 | A-22   | 78.6        | B-2   | 21.4        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-23 | A-23   | 78.5        | B-2   | 21.5        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-24 | A-24   | 79.8        | B-2   | 20.2        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-25 | A-25   | 78.0        | B-2   | 22.0        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-26 | A-26   | 77.8        | B-2   | 22.2        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-27 | A-27   | 80.1        | B-2   | 19.9        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-28 | A-28   | 78.2        | B-2   | 21.8        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-29 | A-29   | 77.1        | B-2   | 22.9        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-30 | A-30   | 79.0        | B-2   | 21.0        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-31 | A-31   | 78.3        | B-2   | 21.7        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-32 | A-32   | 79.3        | B-2   | 20.7        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-33 | A-33   | 78.6        | B-2   | 21.4        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-34 | A-34   | 77.7        | B-2   | 22.3        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |
| Re-35 | A-35   | 77.6        | B-2   | 22.4        | -      | -           | F-1/F-2 | 40/60 |

【0477】 [表 10]

| 表<br>3-3 | 酸分解性樹脂 |                 | 光酸產生劑 |             | 酸擴散控制劑 |                 | 疏水性樹脂 |             | 溶劑          |          |
|----------|--------|-----------------|-------|-------------|--------|-----------------|-------|-------------|-------------|----------|
|          | 種類     | 含量<br>(質量<br>%) | 種類    | 含量<br>(質量%) | 種類     | 含量<br>(質量<br>%) | 種類    | 含量<br>(質量%) | 種類          | 混合比      |
| Re-37    | A-37   | 76.2            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.0             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-38    | A-38   | 76.6            | B-3   | 16.8        | C-1    | 0.6             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-39    | A-39   | 75.8            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.4             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-40    | A-40   | 75.2            | B-3   | 16.8        | C-1    | 2.0             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-41    | A-41   | 76.0            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.2             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-42    | A-42   | 76.4            | B-3   | 16.8        | C-1    | 0.8             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-43    | A-43   | 76.8            | B-3   | 16.8        | C-1    | 0.4             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-44    | A-44   | 75.0            | B-3   | 16.8        | C-1    | 2.2             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-45    | A-45   | 75.6            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.6             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-46    | A-46   | 75.7            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.5             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-47    | A-47   | 76.1            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.1             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-48    | A-48   | 76.0            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.2             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-49    | A-49   | 75.3            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.9             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-50    | A-50   | 75.5            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.7             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-51    | A-51   | 75.1            | B-3   | 16.8        | C-1    | 2.1             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80.10/10 |
| Re-52    | A-52   | 76.0            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.2             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-53    | A-53   | 76.4            | B-3   | 16.8        | C-1    | 0.8             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-54    | A-54   | 76.2            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.0             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-55    | A-55   | 76.1            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.1             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-56    | A-56   | 75.9            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.3             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |
| Re-57    | A-57   | 75.5            | B-3   | 16.8        | C-1    | 1.7             | E-1   | 6.0         | F-1/F-3/F-4 | 80/10/10 |

【0478】 [表 11]

| 表 3-4 | 酸分解性樹脂 |             | 光酸產生劑 |             | 酸擴散控制劑 |             | 溶劑      |       |
|-------|--------|-------------|-------|-------------|--------|-------------|---------|-------|
|       | 種類     | 含量<br>(質量%) | 種類    | 含量<br>(質量%) | 種類     | 含量<br>(質量%) | 種類      | 混合比   |
| Re-59 | A-59   | 81.9        | B-4   | 12.7        | C-2    | 5.4         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-60 | A-60   | 81.7        | B-4   | 12.7        | C-2    | 5.6         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-61 | A-61   | 82.5        | B-4   | 12.7        | C-2    | 4.8         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-62 | A-62   | 82.9        | B-4   | 12.7        | C-2    | 4.4         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-63 | A-63   | 81.1        | B-4   | 12.7        | C-2    | 6.2         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-64 | A-64   | 81.8        | B-4   | 12.7        | C-2    | 5.5         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-65 | A-65   | 83.1        | B-4   | 12.7        | C-2    | 4.2         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-66 | A-66   | 80.9        | B-4   | 12.7        | C-2    | 6.4         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-67 | A-67   | 81.3        | B-4   | 12.7        | C-2    | 6           | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-68 | A-68   | 82.0        | B-4   | 12.7        | C-2    | 5.3         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-69 | A-69   | 82.4        | B-4   | 12.7        | C-2    | 4.9         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-70 | A-70   | 82.3        | B-4   | 12.7        | C-2    | 5           | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-71 | A-71   | 82.1        | B-4   | 12.7        | C-2    | 5.2         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-72 | A-72   | 83.3        | B-4   | 12.7        | C-2    | 4           | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-73 | A-73   | 81.0        | B-4   | 12.7        | C-2    | 6.3         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-74 | A-74   | 83.0        | B-4   | 12.7        | C-2    | 4.3         | F-1/F-5 | 90/10 |
| Re-75 | A-75   | 82.2        | B-4   | 12.7        | C-2    | 5.1         | F-1/F-5 | 90/10 |

【0479】 [表 12]

| 表 3-5 | 酸分解性樹脂 |             | 光酸產生劑 |             | 酸擴散控制劑 |             | 溶劑      |       |
|-------|--------|-------------|-------|-------------|--------|-------------|---------|-------|
|       | 種類     | 含量<br>(質量%) | 種類    | 含量<br>(質量%) | 種類     | 含量<br>(質量%) | 種類      | 混合比   |
| Re-77 | A-77   | 76.8        | B-5   | 18.6        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-78 | A-78   | 75.3        | B-5   | 20.1        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-79 | A-79   | 77.4        | B-5   | 18.0        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-80 | A-80   | 75.9        | B-5   | 19.5        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-81 | A-81   | 74.0        | B-5   | 21.4        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-82 | A-82   | 75.6        | B-5   | 19.8        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-83 | A-83   | 77.0        | B-5   | 18.4        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-84 | A-84   | 77.4        | B-5   | 18.0        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-85 | A-85   | 77.6        | B-5   | 17.8        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-86 | A-86   | 76.4        | B-5   | 19.0        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-87 | A-87   | 77.4        | B-5   | 18.0        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-88 | A-88   | 75.0        | B-5   | 20.4        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-89 | A-89   | 75.4        | B-5   | 20.0        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-90 | A-90   | 74.7        | B-5   | 20.7        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-91 | A-91   | 76.6        | B-5   | 18.8        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-92 | A-92   | 76.2        | B-5   | 19.2        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |
| Re-93 | A-93   | 76.3        | B-5   | 19.1        | C-3    | 4.6         | F-1/F-2 | 20/80 |

【0480】 [表 13]

| 表 3-6  | 酸分解性樹脂 |             | 光酸產生劑 |             | 酸擴散控制劑 |             | 溶劑              |          |
|--------|--------|-------------|-------|-------------|--------|-------------|-----------------|----------|
|        | 種類     | 含量<br>(質量%) | 種類    | 含量<br>(質量%) | 種類     | 含量<br>(質量%) | 種類              | 混合比      |
| Re-95  | A-95   | 77.9        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.7         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-96  | A-96   | 78.0        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.6         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-97  | A-97   | 78.1        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.5         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-98  | A-98   | 78.2        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.4         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-99  | A-99   | 77.0        | B-6   | 19.4        | C-4    | 3.6         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-100 | A-100  | 78.7        | B-6   | 19.4        | C-4    | 1.9         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-101 | A-101  | 78.2        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.4         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-102 | A-102  | 78.6        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2           | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-103 | A-103  | 77.6        | B-6   | 19.4        | C-4    | 3           | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-104 | A-104  | 77.2        | B-6   | 19.4        | C-4    | 3.4         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-105 | A-105  | 78.0        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.6         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-106 | A-106  | 77.2        | B-6   | 19.4        | C-4    | 3.4         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-107 | A-107  | 77.7        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.9         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-108 | A-108  | 77.9        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.7         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-109 | A-109  | 77.8        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.8         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-110 | A-110  | 77.4        | B-6   | 19.4        | C-4    | 3.2         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-111 | A-111  | 78.0        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.6         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-112 | A-112  | 77.9        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.7         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-113 | A-113  | 77.2        | B-6   | 19.4        | C-4    | 3.4         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-114 | A-114  | 77.4        | B-6   | 19.4        | C-4    | 3.2         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-115 | A-115  | 77.3        | B-6   | 19.4        | C-4    | 3.3         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-116 | A-116  | 77.1        | B-6   | 19.4        | C-4    | 3.5         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-117 | A-117  | 77.6        | B-6   | 19.4        | C-4    | 3           | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-118 | A-118  | 77.8        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.8         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |
| Re-119 | A-119  | 78.4        | B-6   | 19.4        | C-4    | 2.2         | F-1/F-2/F-6/F-3 | 85/7/7/1 |

【0481】 <回歸分析用圖案尺寸獲取>

於矽晶圓上塗佈下層膜形成用組成物 AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造），於 205℃ 下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 20 nm 的基底膜。於其上分別塗佈作為表 3-1～表 3-6 中記載

的回歸分析用抗蝕劑組成物的抗蝕劑組成物 Re-1～抗蝕劑組成物 Re-17、抗蝕劑組成物 Re-19～抗蝕劑組成物 Re-35、抗蝕劑組成物 Re-37～抗蝕劑組成物 Re-57、抗蝕劑組成物 Re-59～抗蝕劑組成物 Re-77、抗蝕劑組成物 Re-79～抗蝕劑組成物 Re-93、抗蝕劑組成物 Re-95～抗蝕劑組成物 Re-119，於 100℃ 下烘烤 60 秒，形成膜厚 45 nm 的抗蝕劑膜。

使用 EUV 曝光裝置（埃庫斯泰克（Exitech）公司製造，微型曝光設備（Micro Exposure Tool），NA 0.3，四極（Quadrupole），外西格瑪 0.885，內西格瑪 0.381），對具有所得的抗蝕劑膜的矽晶圓進行圖案照射（曝光量 30 (mJ/cm<sup>2</sup>)）。再者，作為光罩（reticle），使用線尺寸=25 nm、且線：空間=1：1 的遮罩（mask）。

於將曝光後的抗蝕劑膜在 120℃ 下進行 60 秒烘烤後，利用氫氧化四甲基銨水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒，其次利用純水淋洗 30 秒。之後，將其旋轉乾燥而獲得回歸分析用圖案，獲取回歸分析用圖案尺寸。

#### 【0482】 <實施例 1>

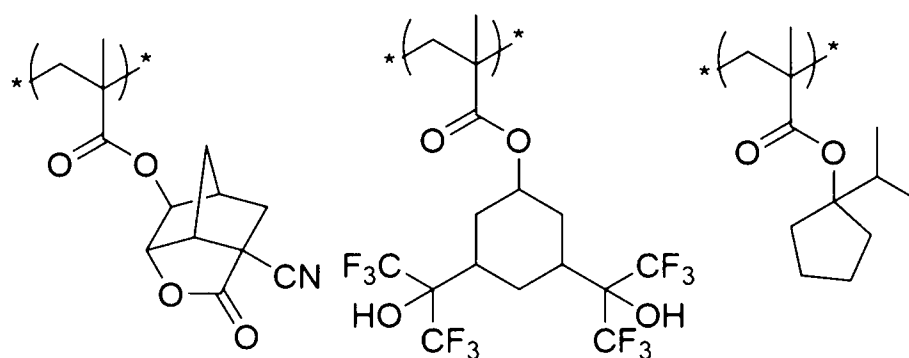
首先，相對於使用作為回歸分析用抗蝕劑組成物的抗蝕劑組成物 Re-1～抗蝕劑組成物 Re-17 而於<回歸分析用圖案尺寸獲取>中獲得的回歸分析用圖案尺寸，將酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、以及酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為說明變數，將目標圖案尺寸（25 nm）作為目的變數，進行多重回歸分析。藉由多重回

歸分析，可獲得以下式所表示的多重回歸式。

多重回歸式：CD（圖案尺寸）=0.3486×[單元 A 含量（莫耳%）]-0.8767×[單元 B 含量（莫耳%）]+0.4834×[單元 C 含量（莫耳%）]+1.2320×[酸擴散控制劑含量（質量%）]-2.262

所述式中，[單元 A 含量（莫耳%）]表示以下結構式的最左側的重複單元相對於所有重複單元的含量（莫耳%），[單元 B 含量（莫耳%）]表示以下結構式的正中間的重複單元相對於所有重複單元的含量（莫耳%），[單元 C 含量（莫耳%）]表示以下結構式的最右側的重複單元相對於所有重複單元的含量（莫耳%），[酸擴散控制劑含量（質量%）]表示抗蝕劑組成物中的酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量（質量%）。

【0483】 [化 97]

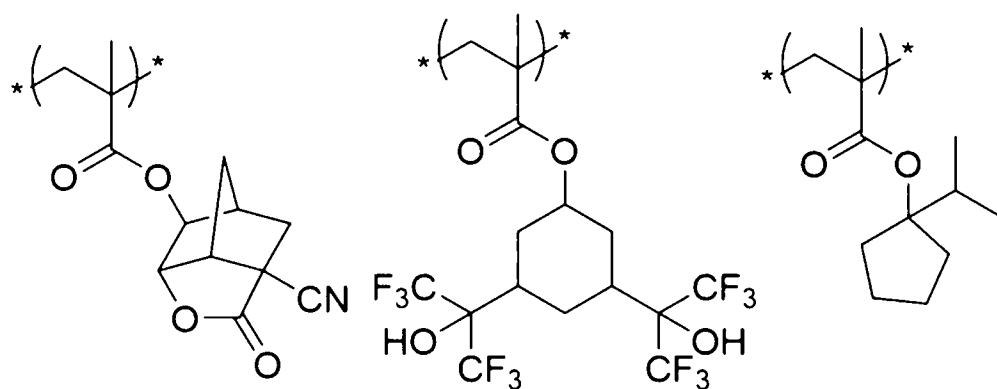


【0484】 其次，於計劃為可製造具有以下的化學式所示的各重複單元且各重複單元的含量從左開始依次為 26.0 莫耳%、16.0 莫耳

%、58.0 莫耳%、重量平均分子量為 6500、分子量分佈（Pd（Mw/Mn））為 1.58 的酸分解性樹脂的製造條件下，製造多次酸分解性樹脂，準備了多個批次號不同的樹脂 A-18。

再者，於所得的批次號不同的樹脂 A-18 中，由於實際的製造條件的誤差，各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於所述目標值（相對於各重複單元的含量：26.0 莫耳%、16.0 莫耳%、58.0 莫耳%、重量平均分子量：6500、分子量分佈：1.58）有差異。即，各批次號的樹脂 A-18 的各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於目標值有偏差。

【0485】 [化 98]



【0486】 其次，選擇批次號不同的樹脂 A-18 中的一個，將包含規定量的以下成分的組成物（抗蝕劑組成物 Re-18）設為用於決定調配量的對象抗蝕劑組成物。再者，對象抗蝕劑組成物的固體成分濃度為 2 質量%，溶劑以外的各成分的含量（質量%）是指相對於總固體成分的含量，「溶劑 F-1/溶劑 F-2」是指溶劑 F-1 與溶劑

F-2 的混合比（質量比）。

樹脂 A-18：85.6 質量%

光酸產生劑 B-1：11.0 質量%

酸擴散控制劑 C-1：3.4 質量%

溶劑 F-1/溶劑 F-2：80/20

【0487】 其次，利用後述的＜NMR 測定＞中記載的測定方法，以累計次數 5000 次測定對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-18 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量，算出酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量。

其次，將所述＜NMR 測定＞中算出的對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-18 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、以及酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸。

將所得的對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）進行比較，若其差的絕對值超過 0.5 nm，則選擇作為組成調整用對象抗蝕劑組成物。

【0488】 分別使用批次號不同的樹脂 A-18，反覆實施所述順序，準備了 10 種組成調整用對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 X1」）。

另外，於反覆實施所述順序時，亦準備了 10 種對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以下的對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物

Y1」)。

【0489】 以所準備的對象抗蝕劑組成物 X1 (組成調整用對象抗蝕劑組成物) 的圖案尺寸成為目標圖案尺寸 (25 nm) 的方式, 變更酸擴散控制劑相對於對象抗蝕劑組成物 X1 中的總固體成分質量的含量來決定調配量。

其次, 基於該決定的調配量, 使用所述對象抗蝕劑組成物 X1 中所含的批次號的樹脂 A-18, 製備抗蝕劑組成物。使用所述製備的抗蝕劑組成物代替回歸分析用抗蝕劑組成物, 實施所述<回歸分析用圖案尺寸獲取>中記載的處理而形成圖案, 若該圖案的線寬與目標圖案尺寸(25 nm)之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」, 若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 X1 實施所述處理, 按照以下基準進行評價。

- A: 合格為 10 次
- B: 合格為 8 次~9 次
- C: 合格為 6 次~7 次
- D: 合格為 4 次~5 次
- E: 合格為 2 次~3 次
- F: 合格為 1 次以下

【0490】 另外, 使用對象抗蝕劑組成物 Y1 代替回歸分析用抗蝕劑組成物, 實施所述<回歸分析用圖案尺寸獲取>中記載的處理而形成圖案, 若該圖案的線寬與目標圖案尺寸 (25 nm) 之差的絕

對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 Y1 實施所述處理，按照以下基準進行評價。

A：合格為 10 次

B：合格為 8 次～9 次

C：合格為 6 次～7 次

D：合格為 4 次～5 次

E：合格為 2 次～3 次

F：合格為 1 次以下

**【0491】** <實施例 2>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的重量平均分子量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-18 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-18 的重量平均分子量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 1 相同的順序實施評價。

**【0492】** <實施例 3>

將測定樹脂 A-18 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 10000 次，除

此以外，藉由與實施例 2 相同的順序實施評價。

**【0493】** <實施例 4>

將測定樹脂 A-18 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除此以外，藉由與實施例 2 相同的順序實施評價。

**【0494】** <實施例 5>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、以及酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-18 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-18 的重量平均分子量、以及樹脂 A-18 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 1 相同的順序實施評價。

**【0495】** <實施例 6>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的

折射率作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-18 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-18 的重量平均分子量、樹脂 A-18 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-18 的折射率代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 1 相同的順序實施評價。

**【0496】** <實施例 7>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的折射率、以及光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-18 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-18 的重量平均分子量、樹脂 A-18 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-18 的折射率及光酸產生劑 B-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 1 相同的順序實施評價。

**【0497】** <實施例 8>

將測定樹脂 A-18 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除此以外，藉由與實施例 7 相同的順序實施評價。

【0498】 <比較例 1>

僅選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-18 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，求出圖案尺寸與目標圖案尺寸之比（圖案尺寸/目標圖案尺寸）（例如 1.1），並調整酸擴散控制劑 C-1 的量，以使其成為對象抗蝕劑組成物的酸擴散控制劑的含量乘以該比的數值，除此以外，藉由與實施例 1 相同的順序實施評價。

【0499】 <NMR 分光法>

酸分解性樹脂的核磁共振（ $^1\text{H}$  NMR）分光法於以下的條件下進行。

機器：布魯克（Bruker）公司製造的 NMR 裝置埃萬斯（AVANCE）III HD500

探針：10 mmBBO

測定方法： $^{13}\text{C}$  反閘控模式（inverse-gated mode）

測定溫度：25°C

樣品製備：使酸分解性樹脂溶解於後述的溶媒中，轉移至  $\phi 10$  mm NMR 樣品管中。

酸分解性樹脂：1200 mg

溶媒：添加有 10 mM 的鐵（III）乙醯丙酮錯合物的丙酮-d<sub>6</sub>  
（2.4 mL）

再者，關於累計次數，如後述的表 1 所示，於各實施例中進行了變更。

#### 【0500】 <GPC 測定>

樹脂的重量平均分子量（M<sub>w</sub>）於以下的條件下進行測定。

機器：東曹（TOSOH）公司製造的 HLC-8220GPC

泵部：40℃

管柱部：40℃

流量（管柱線、參照線）：1.0 mL/min、0.33 mL/min

檢測：RI（示差折射）檢測器

管柱：東曹（TOSOH）公司製造的 TSK gel Multipore HXL-M

#### 3 根連結

溶離液：四氫呋喃（含有穩定劑）

注入量：10 μL

樣品濃度：5 質量%

校準標準樣品：聚苯乙烯

#### 【0501】 <酸分解性樹脂的折射率測定>

首先，使酸分解性樹脂溶解於 PGMEA 中，製備酸分解性樹脂的濃度為 10 質量%的 PGMEA 溶液。使用所得的 1 mL 的 PGMEA 溶液，利用自動折射計（安佰邁特（Abbemat）550（安東帕（Anton

Paar)製造))求出酸分解性樹脂的折射率。再者，測定溫度為 20℃。

【0502】 再者，所述實施例中敘述的「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、「酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、以及「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」根據各抗蝕劑組成物中的裝入量求出。

【0503】 將所述實施例 1～實施例 8、比較例 1 的結果匯總示於表 4-1 中。

表 4-1 中，「樹脂組成比」是指「酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量」，「酸擴散控制劑量」是指「酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂 Mw」是指「酸分解性樹脂的重量平均分子量」，「樹脂量」是指「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂折射率」是指「酸分解性樹脂的折射率」，「PAG 量」是指「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」。

各參數中，將多重回歸分析中使用的參數表示為「實施」。

表 4-1 中，所謂「評價 X」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 X1 時的評價結果，所謂「評價 Y」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 Y1 時的評價結果。

【0504】 [表 14]

| 表 4-1 | 抗蝕劑組成物 | 參數        |             |          |     |           |       | NMR 測定<br>累計次數 | 評價 X | 評價 Y |
|-------|--------|-----------|-------------|----------|-----|-----------|-------|----------------|------|------|
|       |        | 樹脂組<br>成比 | 酸擴散控制劑<br>量 | 樹脂<br>Mw | 樹脂量 | 樹脂折<br>射率 | PAG 量 |                |      |      |
| 實施例 1 | Re-18  | 實施        | 實施          | -        | -   | -         | -     | 5000           | E    | E    |
| 實施例 2 | Re-18  | 實施        | 實施          | 實施       | -   | -         | -     | 5000           | D    | D    |
| 實施例 3 | Re-18  | 實施        | 實施          | 實施       | -   | -         | -     | 10000          | C    | C    |
| 實施例 4 | Re-18  | 實施        | 實施          | 實施       | -   | -         | -     | 20000          | A    | A    |
| 實施例 5 | Re-18  | 實施        | 實施          | 實施       | 實施  | -         | -     | 5000           | C    | C    |
| 實施例 6 | Re-18  | 實施        | 實施          | 實施       | 實施  | 實施        | -     | 5000           | B    | B    |
| 實施例 7 | Re-18  | 實施        | 實施          | 實施       | 實施  | 實施        | 實施    | 5000           | B    | B    |
| 實施例 8 | Re-18  | 實施        | 實施          | 實施       | 實施  | 實施        | 實施    | 20000          | A    | A    |
| 比較例 1 | Re-18  | 實施        | -           | -        | -   | -         | -     | 5000           | F    | F    |

【0505】 如表 4-1 所示，確認了根據本發明的抗蝕劑組成物的製造方法，可獲得所期望的效果。

其中，根據實施例 2～實施例 4 的比較，確認了於累計次數為 10000 次以上（較佳為 20000 次以上）的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 1～實施例 8 的比較，確認了於參數的數量為 3 以上（較佳為 4 以上，更佳為 5 以上）的情況下，效果更優異。

再者，所述中將對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值是否為 0.5 nm 以下判斷為容許範圍，但即使於進一步減小所述差的絕對值的情況下（例如為 0.1 nm 以下），亦與所述實施例 1～實施例 8 同樣地，參數的數量越增加，越可獲得更優異的效果。

【0506】 <實施例 9>

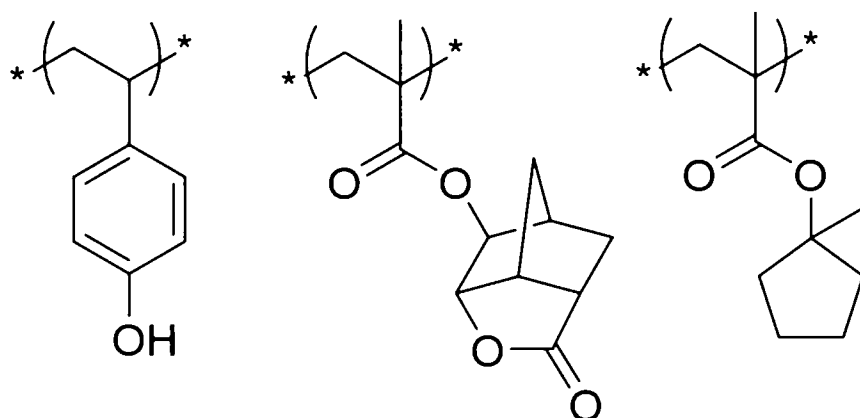
首先，相對於使用作為回歸分析用抗蝕劑組成物的抗蝕劑組

成物 Re-19～抗蝕劑組成物 Re-35 而於＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中獲得的回歸分析用圖案尺寸，將酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、以及光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為說明變數，將目標圖案尺寸（25 nm）作為目的變數，進行多重回歸分析。

【0507】 其次，於計劃為可製造具有以下的化學式所示的各重複單元且各重複單元的含量從左開始依次為 41.5 莫耳%、11.5 莫耳%、47.0 莫耳%、重量平均分子量為 7200、分子量分佈（Pd（Mw/Mn））為 1.60 的酸分解性樹脂的製造條件下，製造多次酸分解性樹脂，準備了多個批次號不同的樹脂 A-36。

再者，於所得的批次號不同的樹脂 A-36 中，由於實際的製造條件的誤差，各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於所述目標值（相對於各重複單元的含量：41.5 莫耳%、11.5 莫耳%、47.0 莫耳%、重量平均分子量：7200、分子量分佈：1.60）有差異。即，各批次號的樹脂 A-36 的各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於目標值有偏差。

【0508】 [化 99]



【0509】 其次，選擇批次號不同的樹脂 A-36 中的一個，將包含規定量的以下成分的組成物（抗蝕劑組成物 Re-36）設為用於決定調配量的對象抗蝕劑組成物。再者，對象抗蝕劑組成物的固體成分濃度為 2 質量%，溶劑以外的各成分的含量（質量%）是指相對於總固體成分的含量，「溶劑 F-1/溶劑 F-2」是指溶劑 F-1 與溶劑 F-2 的混合比（質量比）。

樹脂 A-36 : 78.3 質量%

光酸產生劑 B-2：21.7 質量%

溶劑 F-1/溶劑 F-2 : 40/60

【0510】 其次，利用後述的＜NMR 測定＞中記載的測定方法，以累計次數 5000 次測定對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-36 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量，算出酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量。

其次，將所述＜NMR 測定＞中算出的對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-36 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、以及光酸產生劑 B-2 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質

量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸。

將所得的對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）進行比較，若其差的絕對值超過 0.5 nm，則選擇作為組成調整用對象抗蝕劑組成物。

【0511】 分別使用批次號不同的樹脂 A-36，反覆實施所述順序，準備了 10 種組成調整用對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 X2」）。

另外，於反覆實施所述順序時，亦準備了 10 種對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以下的對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 Y2」）。

【0512】 以所準備的對象抗蝕劑組成物 X2（組成調整用對象抗蝕劑組成物）的圖案尺寸成為目標圖案尺寸（25 nm）的方式，變更光酸產生劑相對於對象抗蝕劑組成物 X2 中的總固體成分質量的含量來決定調配量。

其次，基於該決定的調配量，使用所述對象抗蝕劑組成物 X2 中所含的批次號的樹脂 A-36，製備抗蝕劑組成物。使用所述製備的抗蝕劑組成物代替回歸分析用抗蝕劑組成物，實施所述＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中記載的處理而形成圖案，若該圖案的線寬與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 X2 實施所述處理，按照以下基準

進行評價。

A：合格為 10 次

B：合格為 8 次～9 次

C：合格為 6 次～7 次

D：合格為 4 次～5 次

E：合格為 2 次～3 次

F：合格為 1 次以下

【0513】 另外，使用對象抗蝕劑組成物 Y2 代替回歸分析用抗蝕劑組成物，實施所述＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中記載的處理而形成圖案，若該圖案的線寬與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 Y2 實施所述處理，按照以下基準進行評價。

A：合格為 10 次

B：合格為 8 次～9 次

C：合格為 6 次～7 次

D：合格為 4 次～5 次

E：合格為 2 次～3 次

F：合格為 1 次以下

【0514】 ＜實施例 10＞

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元

的含量、光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的重量平均分子量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-36 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑 B-2 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-36 的重量平均分子量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 9 相同的順序實施評價。

**【0515】** <實施例 11>

將測定樹脂 A-36 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 10000 次，除此以外，藉由與實施例 10 相同的順序實施評價。

**【0516】** <實施例 12>

將測定樹脂 A-36 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除此以外，藉由與實施例 10 相同的順序實施評價。

**【0517】** <實施例 13>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、以及酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-36 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑 B-2

相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-36 的重量平均分子量、以及樹脂 A-36 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 9 相同的順序實施評價。

**【0518】** <實施例 14>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的折射率作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-36 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑 B-2 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-36 的重量平均分子量、樹脂 A-36 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-36 的折射率代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 9 相同的順序實施評價。

**【0519】** <比較例 2>

僅選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-36 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，求出圖案尺寸與目標圖案尺寸之比（圖案尺寸/目標圖案尺寸）

(例如 1.1)，並調整光酸產生劑 B-2 的量，以使其成為對象抗蝕劑組成物的光酸產生劑的含量乘以該比的數值，除此以外，藉由與實施例 9 相同的順序實施評價。

【0520】 再者，酸分解性樹脂的折射率的測定於所述＜酸分解性樹脂的折射率測定＞中實施。

另外，所述實施例中敘述的「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、以及「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」根據各抗蝕劑組成物中的裝入量求出。

【0521】 將所述實施例 9～實施例 14、比較例 2 的結果匯總示於表 4-2 中。

表 4-2 中，「樹脂組成比」是指「酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量」，「PAG 量」是指「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂 Mw」是指「酸分解性樹脂的重量平均分子量」，「樹脂量」是指「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂折射率」是指「酸分解性樹脂的折射率」。

各參數中，將多重回歸分析中使用的參數表示為「實施」。

表 4-2 中，所謂「評價 X」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 X2 時的評價結果，所謂「評價 Y」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 Y2 時的評價結果。

【0522】 [表 15]

| 表 4-2  | 抗蝕劑組成物 | 參數    |       |       |     |       | NMR 測定<br>累計次數 | 評價 X | 評價 Y |
|--------|--------|-------|-------|-------|-----|-------|----------------|------|------|
|        |        | 樹脂組成比 | PAG 量 | 樹脂 Mw | 樹脂量 | 樹脂折射率 |                |      |      |
| 實施例 9  | Re-36  | 實施    | 實施    | -     | -   | -     | 5000           | E    | E    |
| 實施例 10 | Re-36  | 實施    | 實施    | 實施    | -   | -     | 5000           | D    | D    |
| 實施例 11 | Re-36  | 實施    | 實施    | 實施    | -   | -     | 10000          | C    | C    |
| 實施例 12 | Re-36  | 實施    | 實施    | 實施    | -   | -     | 20000          | A    | A    |
| 實施例 13 | Re-36  | 實施    | 實施    | 實施    | 實施  | -     | 5000           | C    | C    |
| 實施例 14 | Re-36  | 實施    | 實施    | 實施    | 實施  | 實施    | 5000           | B    | B    |
| 比較例 2  | Re-36  | 實施    | -     | -     | -   | -     | 5000           | F    | F    |

【0523】 如表 4-2 所示，確認了根據本發明的抗蝕劑組成物的製造方法，可獲得所期望的效果。

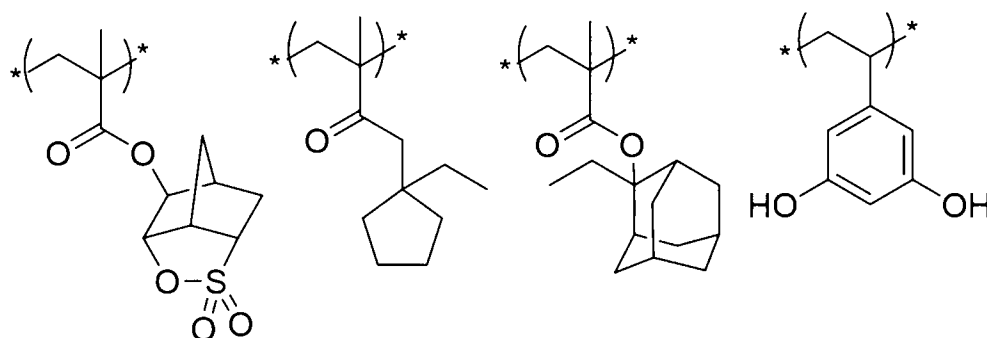
【0524】 <實施例 15>

首先，相對於使用作為回歸分析用抗蝕劑組成物的抗蝕劑組成物 Re-37～抗蝕劑組成物 Re-57 而於<回歸分析用圖案尺寸獲取>中獲得的回歸分析用圖案尺寸，將酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、以及酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為說明變數，將目標圖案尺寸（25 nm）作為目的變數，進行多重回歸分析。

【0525】 其次，於計劃為可製造具有以下的化學式所示的各重複單元且各重複單元的含量從左開始依次為 31.2 莫耳%、28.9 莫耳%、29.6 莫耳%、10.3 莫耳%、重量平均分子量為 8200、分子量分佈（Pd（Mw/Mn））為 1.65 的酸分解性樹脂的製造條件下，製造多次酸分解性樹脂，準備了多個批次號不同的樹脂 A-58。

再者，於所得的批次號不同的樹脂 A-58 中，由於實際的製造條件的誤差，各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於所述目標值（相對於各重複單元的含量：31.2 莫耳%、28.9 莫耳%、29.6 莫耳%、10.3 莫耳%、重量平均分子量：8200、分子量分佈：1.65）有差異。即，各批次號的樹脂 A-58 的各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於目標值有偏差。

【0526】 [化 100]



【0527】 其次，選擇批次號不同的樹脂 A-58 中的一個，將包含規定量的以下成分的組成物（抗蝕劑組成物 Re-58）設為用於決定調配量的對象抗蝕劑組成物。再者，對象抗蝕劑組成物的固體成分濃度為 2 質量%，溶劑以外的各成分的含量（質量%）是指相對於總固體成分的含量，「溶劑 F-1/溶劑 F-3/溶劑 F-4」是指溶劑 F-1、溶劑 F-3 與溶劑 F-4 的混合比（質量比）。

樹脂 A-58：76.1 質量%

光酸產生劑 B-3：16.8 質量%

酸擴散控制劑 C-1：1.1 質量%

疏水性樹脂 E-1：6.9 質量%

溶劑 F-1/溶劑 F-3/溶劑 F-4：80/10/10

【0528】 其次，利用後述的〈NMR 測定〉中記載的測定方法，以累計次數 5000 次測定對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-58 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量，算出酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量。

其次，將所述〈NMR 測定〉中算出的對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-58 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、以及酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸。

將所得的對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）進行比較，若其差的絕對值超過 0.5 nm，則選擇作為組成調整用對象抗蝕劑組成物。

【0529】 分別使用批次號不同的樹脂 A-58，反覆實施所述順序，準備了 10 種組成調整用對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 X3」）。

另外，於反覆實施所述順序時，亦準備了 10 種對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以下的對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 Y3」）。

【0530】 以所準備的對象抗蝕劑組成物 X3（組成調整用對象抗蝕劑組成物）的圖案尺寸成為目標圖案尺寸（25 nm）的方式，變

更酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物 X3 中的總固體成分質量的含量來決定調配量。

其次，基於該決定的調配量，使用所述對象抗蝕劑組成物 X3 中所含的批次號的樹脂 A-58，製備抗蝕劑組成物。使用所述製備的抗蝕劑組成物代替回歸分析用抗蝕劑組成物，實施所述〈回歸分析用圖案尺寸獲取〉中記載的處理而形成圖案，若該圖案的線寬與目標圖案尺寸(25 nm)之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 X3 實施所述處理，按照以下基準進行評價。

A：合格為 10 次

B：合格為 8 次～9 次

C：合格為 6 次～7 次

D：合格為 4 次～5 次

E：合格為 2 次～3 次

F：合格為 1 次以下

【0531】 另外，使用對象抗蝕劑組成物 Y3 代替回歸分析用抗蝕劑組成物，實施所述〈回歸分析用圖案尺寸獲取〉中記載的處理而形成圖案，若該圖案的線寬與目標圖案尺寸(25 nm)之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 Y3 實施所述處理，按照以下基準

進行評價。

A：合格為 10 次

B：合格為 8 次～9 次

C：合格為 6 次～7 次

D：合格為 4 次～5 次

E：合格為 2 次～3 次

F：合格為 1 次以下

**【0532】 <實施例 16>**

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的重量平均分子量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-58 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-58 的重量平均分子量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 15 相同的順序實施評價。

**【0533】 <實施例 17>**

將測定樹脂 A-58 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 10000 次，除此以外，藉由與實施例 16 相同的順序實施評價。

**【0534】 <實施例 18>**

將測定樹脂 A-58 中所含的各重複單元相對於所有重複單元

的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除此以外，藉由與實施例 16 相同的順序實施評價。

【0535】 <實施例 19>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、以及酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-58 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-58 的重量平均分子量、以及樹脂 A-58 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 15 相同的順序實施評價。

【0536】 <實施例 20>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的折射率作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-58 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固

體成分質量的含量、樹脂 A-58 的重量平均分子量、樹脂 A-58 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-58 的折射率代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 15 相同的順序實施評價。

**【0537】** <實施例 21>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的折射率、以及光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-58 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-1 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-58 的重量平均分子量、樹脂 A-58 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-58 的折射率及光酸產生劑 B-3 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 15 相同的順序實施評價。

**【0538】** <實施例 22>

將測定樹脂 A-58 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除此以外，藉由與實施例 21 相同的順序實施評價。

**【0539】** <比較例 3>

僅選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-58 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，求出圖案尺寸與目標圖案尺寸之比（圖案尺寸/目標圖案尺寸）（例如 1.1），並調整酸擴散控制劑 C-1 的量，以使其成為對象抗蝕劑組成物的酸擴散控制劑的含量乘以該比的數值，除此以外，藉由與實施例 15 相同的順序實施評價。

**【0540】** 再者，酸分解性樹脂的折射率的測定於所述<酸分解性樹脂的折射率測定>中實施。

所述實施例中敘述的「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、「酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、以及「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」根據各抗蝕劑組成物中的裝入量求出。

**【0541】** 將所述實施例 15～實施例 22、比較例 3 的結果匯總示於表 4-3 中。

表 4-3 中，「樹脂組成比」是指「酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量」，「酸擴散控制劑量」是指「酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂 Mw」是指「酸分解性樹脂的重量平均分子量」，「樹脂量」

是指「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂折射率」是指「酸分解性樹脂的折射率」，「PAG 量」是指「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」。

各參數中，將多重回歸分析中使用的參數表示為「實施」。

表 4-3 中，所謂「評價 X」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 X3 時的評價結果，所謂「評價 Y」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 Y3 時的評價結果。

【0542】 [表 16]

| 表 4-3  | 抗蝕劑組成物 | 參數    |         |       |     |       |       | NMR 測定<br>累計次數 | 評價 X | 評價 Y |
|--------|--------|-------|---------|-------|-----|-------|-------|----------------|------|------|
|        |        | 樹脂組成比 | 酸擴散控制劑量 | 樹脂 Mw | 樹脂量 | 樹脂折射率 | PAG 量 |                |      |      |
| 實施例 15 | Re-58  | 實施    | 實施      | -     | -   | -     | -     | 5000           | E    | E    |
| 實施例 16 | Re-58  | 實施    | 實施      | 實施    | -   | -     | -     | 5000           | D    | D    |
| 實施例 17 | Re-58  | 實施    | 實施      | 實施    | -   | -     | -     | 10000          | C    | C    |
| 實施例 18 | Re-58  | 實施    | 實施      | 實施    | -   | -     | -     | 20000          | A    | A    |
| 實施例 19 | Re-58  | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | -     | -     | 5000           | C    | C    |
| 實施例 20 | Re-58  | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | 實施    | -     | 5000           | B    | B    |
| 實施例 21 | Re-58  | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | 實施    | 實施    | 5000           | B    | B    |
| 實施例 22 | Re-58  | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | 實施    | 實施    | 20000          | A    | A    |
| 比較例 3  | Re-58  | 實施    | -       | -     | -   | -     | -     | 5000           | F    | F    |

【0543】 如表 4-3 所示，確認了根據本發明的抗蝕劑組成物的製造方法，可獲得所期望的效果。

【0544】 <實施例 23>

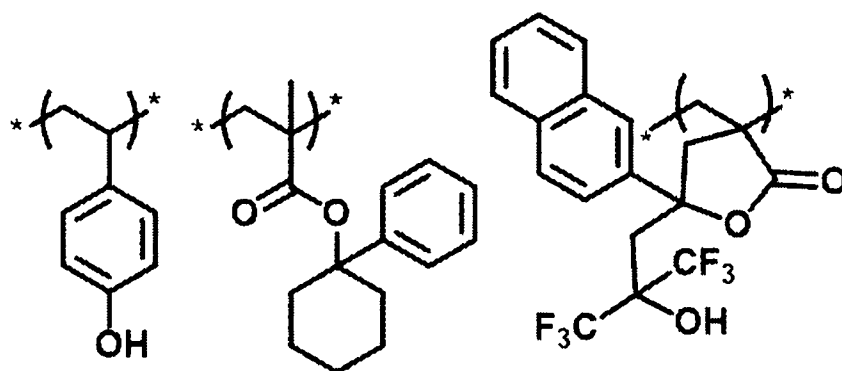
首先，相對於使用作為回歸分析用抗蝕劑組成物的抗蝕劑組

成物 Re-59～抗蝕劑組成物 Re-77 而於＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中獲得的回歸分析用圖案尺寸，將酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、以及酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為說明變數，將目標圖案尺寸（25 nm）作為目的變數，進行多重回歸分析。

【0545】 其次，於計劃為可製造具有以下的化學式所示的各重複單元且各重複單元的含量從左開始依次為 33.0 莫耳%、33.0 莫耳%、34.0 莫耳%、重量平均分子量為 7100、分子量分佈（Pd（Mw/Mn））為 1.64 的酸分解性樹脂的製造條件下，製造多次酸分解性樹脂，準備了多個批次號不同的樹脂 A-78。

再者，於所得的批次號不同的樹脂 A-78 中，由於實際的製造條件的誤差，各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於所述目標值（相對於各重複單元的含量：33.0 莫耳%、33.0 莫耳%、34.0 莫耳%、重量平均分子量：7100、分子量分佈：1.64）有差異。即，各批次號的樹脂 A-78 的各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於目標值有偏差。

【0546】 [化 101]



【0547】 其次，選擇批次號不同的樹脂 A-78 中的一個，將包含規定量的以下成分的組成物（抗蝕劑組成物 Re-76）設為用於決定調配量的對象抗蝕劑組成物。再者，對象抗蝕劑組成物的固體成分濃度為 2 質量%，溶劑以外的各成分的含量（質量%）是指相對於總固體成分的含量，「溶劑 F-1/溶劑 F-5」是指溶劑 F-1 與溶劑 F-5 的混合比（質量比）。

樹脂 A-78：82.1 質量%

光酸產生劑 B-4：12.7 質量%

酸擴散控制劑 C-2：5.2 質量%

溶劑 F-1/溶劑 F-5：90/10

【0548】 其次，利用後述的＜NMR 測定＞中記載的測定方法，以累計次數 5000 次測定對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-78 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量，算出酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量。

其次，將所述＜NMR 測定＞中算出的對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-78 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、

以及酸擴散控制劑 C-2 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸。

將所得的對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）進行比較，若其差的絕對值超過 0.5 nm，則選擇作為組成調整用對象抗蝕劑組成物。

【0549】 分別使用批次號不同的樹脂 A-78，反覆實施所述順序，準備了 10 種組成調整用對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 X4」）。

另外，於反覆實施所述順序時，亦準備了 10 種對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以下的對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 Y4」）。

【0550】 以所準備的對象抗蝕劑組成物 X4（組成調整用對象抗蝕劑組成物）的圖案尺寸成為目標圖案尺寸（25 nm）的方式，變更酸擴散控制劑 C-2 相對於對象抗蝕劑組成物 X4 中的總固體成分質量的含量來決定調配量。

其次，基於該決定的調配量，使用所述對象抗蝕劑組成物 X4 中所含的批次號的樹脂 A-78，製備抗蝕劑組成物。使用所述製備的抗蝕劑組成物代替回歸分析用抗蝕劑組成物，實施所述＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中記載的處理而形成圖案，若該圖案的線寬與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 X4 實施所述處理，按照以下基準進行評價。

A：合格為 10 次

B：合格為 8 次～9 次

C：合格為 6 次～7 次

D：合格為 4 次～5 次

E：合格為 2 次～3 次

F：合格為 1 次以下

【0551】 另外，使用對象抗蝕劑組成物 Y4 代替回歸分析用抗蝕劑組成物，實施所述＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中記載的處理而形成圖案，若該圖案的線寬與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 Y4 實施所述處理，按照以下基準進行評價。

A：合格為 10 次

B：合格為 8 次～9 次

C：合格為 6 次～7 次

D：合格為 4 次～5 次

E：合格為 2 次～3 次

F：合格為 1 次以下

【0552】 <實施例 24>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的重量平均分子量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-78 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-2 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-78 的重量平均分子量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 23 相同的順序實施評價。

**【0553】** <實施例 25>

將測定樹脂 A-78 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 10000 次，除此以外，藉由與實施例 24 相同的順序實施評價。

**【0554】** <實施例 26>

將測定樹脂 A-78 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除此以外，藉由與實施例 24 相同的順序實施評價。

**【0555】** <實施例 27>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、以及酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-78

中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-2 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-78 的重量平均分子量、以及樹脂 A-78 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 23 相同的順序實施評價。

**【0556】** <實施例 28>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的折射率作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-78 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-2 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-78 的重量平均分子量、樹脂 A-78 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-78 的折射率代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 23 相同的順序實施評價。

**【0557】** <實施例 29>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於

抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的折射率、以及光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-78 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-2 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-78 的重量平均分子量、樹脂 A-78 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-78 的折射率及光酸產生劑 B-4 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 23 相同的順序實施評價。

【0558】 <實施例 30>

將測定樹脂 A-78 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除此以外，藉由與實施例 29 相同的順序實施評價。

【0559】 <比較例 4>

僅選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-78 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，求出圖案尺寸與目標圖案尺寸之比（圖案尺寸/目標圖案尺寸）（例如 1.1），並調整酸擴散控制劑 C-2 的量，以使其成為對象抗蝕劑組成物的酸擴散控制劑的含量乘以該比的數值，除此以外，

藉由與實施例 23 相同的順序實施評價。

【0560】 再者，酸分解性樹脂的折射率的測定於所述＜酸分解性樹脂的折射率測定＞中實施。

所述實施例中敘述的「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、「酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、以及「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」根據各抗蝕劑組成物中的裝入量求出。

【0561】 將所述實施例 23～實施例 30、比較例 4 的結果匯總示於表 4-4 中。

表 4-4 中，「樹脂組成比」是指「酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量」，「酸擴散控制劑量」是指「酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂 Mw」是指「酸分解性樹脂的重量平均分子量」，「樹脂量」是指「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂折射率」是指「酸分解性樹脂的折射率」，「PAG 量」是指「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」。

各參數中，將多重回歸分析中使用的參數表示為「實施」。

表 4-4 中，所謂「評價 X」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 X4 時的評價結果，所謂「評價 Y」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 Y4 時的評價結果。

【0562】 [表 17]

| 表 4-4  | 抗蝕劑組成物 | 參數    |         |       |     |       |       | NMR 測定<br>累計次數 | 評價 X | 評價 Y |
|--------|--------|-------|---------|-------|-----|-------|-------|----------------|------|------|
|        |        | 樹脂組成比 | 酸擴散控制劑量 | 樹脂 Mw | 樹脂量 | 樹脂折射率 | PAG 量 |                |      |      |
| 實施例 23 | Re-76  | 實施    | 實施      | -     | -   | -     | -     | 5000           | E    | E    |
| 實施例 24 | Re-76  | 實施    | 實施      | 實施    | -   | -     | -     | 5000           | D    | D    |
| 實施例 25 | Re-76  | 實施    | 實施      | 實施    | -   | -     | -     | 10000          | C    | C    |
| 實施例 26 | Re-76  | 實施    | 實施      | 實施    | -   | -     | -     | 20000          | A    | A    |
| 實施例 27 | Re-76  | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | -     | -     | 5000           | C    | C    |
| 實施例 28 | Re-76  | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | 實施    | -     | 5000           | B    | B    |
| 實施例 29 | Re-76  | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | 實施    | 實施    | 5000           | B    | B    |
| 實施例 30 | Re-76  | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | 實施    | 實施    | 20000          | A    | A    |
| 比較例 4  | Re-76  | 實施    | -       | -     | -   | -     | -     | 5000           | F    | F    |

【0563】 如表 4-4 所示，確認了根據本發明的抗蝕劑組成物的製造方法，可獲得所期望的效果。

【0564】 <實施例 31>

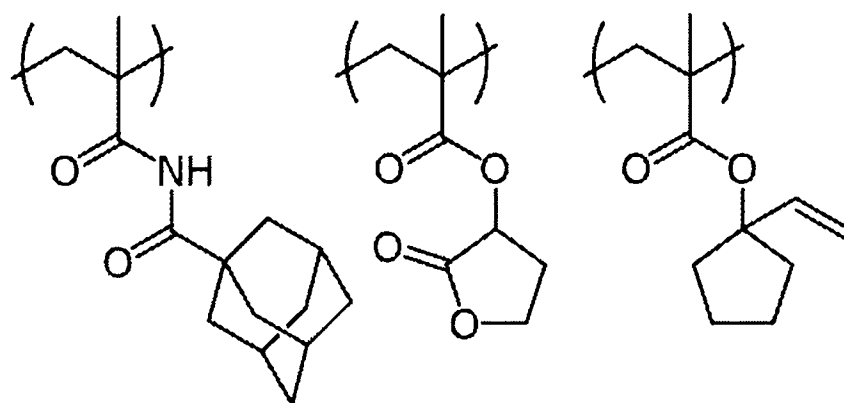
首先，相對於使用作為回歸分析用抗蝕劑組成物的抗蝕劑組成物 Re-79～抗蝕劑組成物 Re-93 而於<回歸分析用圖案尺寸獲取>中獲得的回歸分析用圖案尺寸，將酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、以及光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為說明變數，將目標圖案尺寸（25 nm）作為目的變數，進行多重回歸分析。

【0565】 其次，於計劃為可製造具有以下的化學式所示的各重複單元且各重複單元的含量從左開始依次為 25 莫耳%、45 莫耳%、30 莫耳%、重量平均分子量為 7600、分子量分佈（Pd（Mw/Mn））

為 1.8 的酸分解性樹脂的製造條件下，製造多次酸分解性樹脂，準備了多個批次號不同的樹脂 A-94。

再者，於所得的批次號不同的樹脂 A-94 中，由於實際的製造條件的誤差，各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於所述目標值（相對於各重複單元的含量：25 莫耳%、45 莫耳%、30 莫耳%、重量平均分子量：7600、分子量分佈：1.8）有差異。即，各批次號的樹脂 A-94 的各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於目標值有偏差。

【0566】 [化 102]



【0567】 其次，選擇批次號不同的樹脂 A-94 中的一個，將包含規定量的以下成分的組成物（抗蝕劑組成物 Re-94）設為用於決定調配量的對象抗蝕劑組成物。再者，對象抗蝕劑組成物的固體成分濃度為 2 質量%，溶劑以外的各成分的含量（質量%）是指相對於總固體成分的含量，「溶劑 F-1/溶劑 F-2」是指溶劑 F-1 與溶劑 F-2 的混合比（質量比）。

樹脂 A-94：76.6 質量%

光酸產生劑 B-5：18.8 質量%

酸擴散控制劑 C-3：4.6 質量%

溶劑 F-1/溶劑 F-2：20/80

【0568】 其次，利用後述的〈NMR 測定〉中記載的測定方法，以累計次數 5000 次測定對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-94 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量，算出酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量。

其次，將所述〈NMR 測定〉中算出的對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-94 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、以及光酸產生劑 B-5 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸。

將所得的對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）進行比較，若其差的絕對值超過 0.5 nm，則選擇作為組成調整用對象抗蝕劑組成物。

【0569】 分別使用批次號不同的樹脂 A-94，反覆實施所述順序，準備了 10 種組成調整用對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 X5」）。

另外，於反覆實施所述順序時，亦準備了 10 種對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以下的對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 Y5」）。

【0570】 以所準備的對象抗蝕劑組成物 X5（組成調整用對象抗蝕劑組成物）的圖案尺寸成為目標圖案尺寸（25 nm）的方式，變更光酸產生劑 B-5 相對於對象抗蝕劑組成物 X5 中的總固體成分質量的含量來決定調配量。

其次，基於該決定的調配量，使用所述對象抗蝕劑組成物 X5 中所含的批次號的樹脂 A-94，製備抗蝕劑組成物。使用所述製備的抗蝕劑組成物代替回歸分析用抗蝕劑組成物，實施所述＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中記載的處理而形成圖案，若該圖案的線寬與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 X5 實施所述處理，按照以下基準進行評價。

- A：合格為 10 次
- B：合格為 8 次～9 次
- C：合格為 6 次～7 次
- D：合格為 4 次～5 次
- E：合格為 2 次～3 次
- F：合格為 1 次以下

【0571】 另外，使用對象抗蝕劑組成物 Y5 代替回歸分析用抗蝕劑組成物，實施所述＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中記載的處理而形成圖案，若該圖案的線寬與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合

格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 Y5 實施所述處理，按照以下基準進行評價。

A：合格為 10 次

B：合格為 8 次～9 次

C：合格為 6 次～7 次

D：合格為 4 次～5 次

E：合格為 2 次～3 次

F：合格為 1 次以下

**【0572】 <實施例 32>**

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的重量平均分子量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-94 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑 B-5 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-94 的重量平均分子量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 31 相同的順序實施評價。

**【0573】 <實施例 33>**

將測定樹脂 A-94 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 10000 次，除此以外，藉由與實施例 32 相同的順序實施評價。

**【0574】 <實施例 34>**

將測定樹脂 A-94 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除此以外，藉由與實施例 32 相同的順序實施評價。

**【0575】 <實施例 35>**

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、以及酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-94 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑 B-5 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-94 的重量平均分子量、以及樹脂 A-94 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 31 相同的順序實施評價。

**【0576】 <實施例 36>**

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的折射率作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-94 中所含的各重複單元相對於所有重複單元

的含量、光酸產生劑 B-5 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-94 的重量平均分子量、樹脂 A-94 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-94 的折射率代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 31 相同的順序實施評價。

**【0577】** <實施例 37>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的折射率、以及酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-94 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、光酸產生劑 B-5 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-94 的重量平均分子量、樹脂 A-94 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-94 的折射率及酸擴散控制劑 C-3 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 31 相同的順序實施評價。

**【0578】** <實施例 38>

將測定樹脂 A-94 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除

此以外，藉由與實施例 37 相同的順序實施評價。

【0579】 <比較例 5>

僅選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-94 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，求出圖案尺寸與目標圖案尺寸之比（圖案尺寸/目標圖案尺寸）（例如 1.1），並調整光酸產生劑 B-5 的量，以使其成為對象抗蝕劑組成物的光酸產生劑的含量乘以該比的數值，除此以外，藉由與實施例 31 相同的順序實施評價。

【0580】 再者，酸分解性樹脂的折射率的測定於所述<酸分解性樹脂的折射率測定>中實施。

所述實施例中敘述的「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、「酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、以及「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」根據各抗蝕劑組成物中的裝入量求出。

【0581】 將所述實施例 31～實施例 38、比較例 5 的結果匯總示於表 4-5 中。

表 4-5 中，「樹脂組成比」是指「酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量」，「PAG 量」是指「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂 Mw」

是指「酸分解性樹脂的重量平均分子量」，「樹脂量」是指「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂折射率」是指「酸分解性樹脂的折射率」，「酸擴散控制劑量」是指「酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」。

各參數中，將多重回歸分析中使用的參數表示為「實施」。

表 4-5 中，所謂「評價 X」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 X5 時的評價結果，所謂「評價 Y」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 Y5 時的評價結果。

【0582】 [表 18]

| 表 4-5  | 抗蝕劑組成物 | 參數    |       |       |     |       |         | NMR 測定<br>累計次數 | 評價 X | 評價 Y |
|--------|--------|-------|-------|-------|-----|-------|---------|----------------|------|------|
|        |        | 樹脂組成比 | PAG 量 | 樹脂 Mw | 樹脂量 | 樹脂折射率 | 酸擴散控制劑量 |                |      |      |
| 實施例 31 | Re-94  | 實施    | 實施    | -     | -   | -     | -       | 5000           | E    | E    |
| 實施例 32 | Re-94  | 實施    | 實施    | 實施    | -   | -     | -       | 5000           | D    | D    |
| 實施例 33 | Re-94  | 實施    | 實施    | 實施    | -   | -     | -       | 10000          | C    | C    |
| 實施例 34 | Re-94  | 實施    | 實施    | 實施    | -   | -     | -       | 20000          | A    | A    |
| 實施例 35 | Re-94  | 實施    | 實施    | 實施    | 實施  | -     | -       | 5000           | C    | C    |
| 實施例 36 | Re-94  | 實施    | 實施    | 實施    | 實施  | 實施    | -       | 5000           | B    | B    |
| 實施例 37 | Re-94  | 實施    | 實施    | 實施    | 實施  | 實施    | 實施      | 5000           | B    | B    |
| 實施例 38 | Re-94  | 實施    | 實施    | 實施    | 實施  | 實施    | 實施      | 20000          | A    | A    |
| 比較例 5  | Re-94  | 實施    | -     | -     | -   | -     | -       | 5000           | F    | F    |

【0583】 如表 4-5 所示，確認了根據本發明的抗蝕劑組成物的製造方法，可獲得所期望的效果。

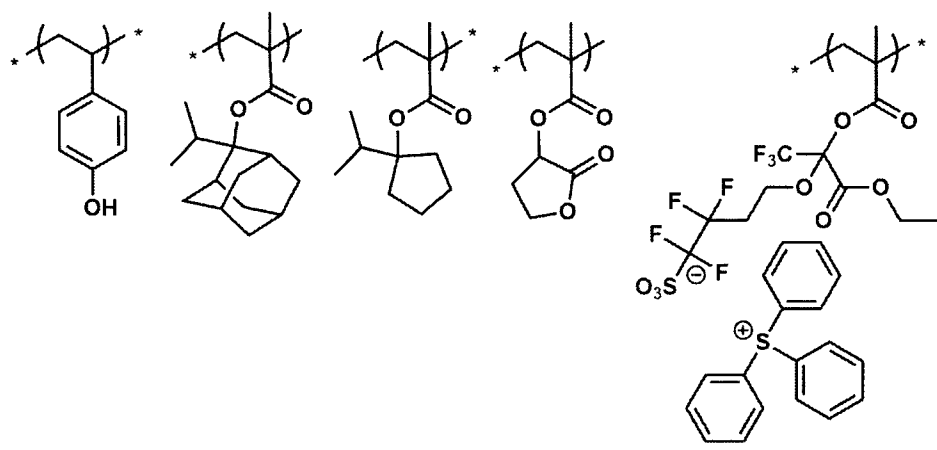
【0584】 <實施例 39>

首先，相對於使用作為回歸分析用抗蝕劑組成物的抗蝕劑組成物 Re-95～抗蝕劑組成物 Re-119 而於＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中獲得的回歸分析用圖案尺寸，將酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、以及酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為說明變數，將目標圖案尺寸（25 nm）作為目的變數，進行多重回歸分析。

【0585】 其次，於計劃為可製造具有以下的化學式所示的各重複單元且各重複單元的含量從左開始依次為 35 莫耳%、24 莫耳%、35 莫耳%、3 莫耳%、3 莫耳%、重量平均分子量為 4600、分子量分佈（ $Pd(Mw/Mn)$ ）為 1.54 的酸分解性樹脂的製造條件下，製造多次酸分解性樹脂，準備了多個批次號不同的樹脂 A-120。

再者，於所得的批次號不同的樹脂 A-120 中，由於實際的製造條件的誤差，各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於所述目標值（相對於各重複單元的含量：35 莫耳%、24 莫耳%、35 莫耳%、3 莫耳%、3 莫耳%、重量平均分子量：4600、分子量分佈：1.54）有差異。即，各批次號的樹脂 A-120 的各重複單元的含量、重量平均分子量及分子量分佈等相對於目標值有偏差。

【0586】 [化 103]



【0587】 其次，選擇批次號不同的樹脂 A-120 中的一個，將包含規定量的以下成分的組成物（抗蝕劑組成物 Re-120）設為用於決定調配量的對象抗蝕劑組成物。再者，對象抗蝕劑組成物的固體成分濃度為 2 質量%，溶劑以外的各成分的含量（質量%）是指相對於總固體成分的含量，「溶劑 F-1/溶劑 F-2/溶劑 F-6/溶劑 F-3」是指溶劑 F-1、溶劑 F-2、溶劑 F-6 與溶劑 F-3 的混合比（質量比）。

樹脂 A-120：77.8 質量%

光酸產生劑 B-6：19.4 質量%

酸擴散控制劑 C-4：2.8 質量%

溶劑 F-1/溶劑 F-2/溶劑 F-6/溶劑 F-3：85/7/7/1

【0588】 其次，利用後述的＜NMR 測定＞中記載的測定方法，以累計次數 5000 次測定對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-120 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量，算出酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量。

其次，將所述＜NMR 測定＞中算出的對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-120 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含

量、以及酸擴散控制劑 C-4 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸。

將所得的對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）進行比較，若其差的絕對值超過 0.5 nm，則選擇作為組成調整用對象抗蝕劑組成物。

【0589】 分別使用批次號不同的樹脂 A-120，反覆實施所述順序，準備了 10 種組成調整用對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 X6」）。

另外，於反覆實施所述順序時，亦準備了 10 種對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以下的對象抗蝕劑組成物（以下，亦簡稱為「對象抗蝕劑組成物 Y6」）。

【0590】 以所準備的對象抗蝕劑組成物 X6（組成調整用對象抗蝕劑組成物）的圖案尺寸成為目標圖案尺寸（25 nm）的方式，變更酸擴散控制劑 C-4 相對於對象抗蝕劑組成物 X6 中的總固體成分質量的含量來決定調配量。

其次，基於該決定的調配量，使用所述對象抗蝕劑組成物 X6 中所含的批次號的樹脂 A-120，製備抗蝕劑組成物。使用所述製備的抗蝕劑組成物代替回歸分析用抗蝕劑組成物，實施所述＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中記載的處理而形成圖案，若該圖案的線寬與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合

格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 X6 實施所述處理，按照以下基準進行評價。

A：合格為 10 次

B：合格為 8 次～9 次

C：合格為 6 次～7 次

D：合格為 4 次～5 次

E：合格為 2 次～3 次

F：合格為 1 次以下

【0591】 另外，使用對象抗蝕劑組成物 Y6 代替回歸分析用抗蝕劑組成物，實施所述＜回歸分析用圖案尺寸獲取＞中記載的處理而形成圖案，若該圖案的線寬與目標圖案尺寸（25 nm）之差的絕對值為 0.5 nm 以內則設為「合格」，若超過 0.5 nm 則設為「不合格」。

對 10 種對象抗蝕劑組成物 Y6 實施所述處理，按照以下基準進行評價。

A：合格為 10 次

B：合格為 8 次～9 次

C：合格為 6 次～7 次

D：合格為 4 次～5 次

E：合格為 2 次～3 次

F：合格為 1 次以下

**【0592】 <實施例 40>**

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的重量平均分子量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-120 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-4 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-120 的重量平均分子量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 39 相同的順序實施評價。

**【0593】 <實施例 41>**

將測定樹脂 A-120 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 10000 次，除此以外，藉由與實施例 40 相同的順序實施評價。

**【0594】 <實施例 42>**

將測定樹脂 A-120 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除此以外，藉由與實施例 40 相同的順序實施評價。

**【0595】 <實施例 43>**

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、以及酸分解性樹脂相

對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-120 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-4 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-120 的重量平均分子量、以及樹脂 A-120 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 39 相同的順序實施評價。

**【0596】** <實施例 44>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及酸分解性樹脂的折射率作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-120 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-4 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-120 的重量平均分子量、樹脂 A-120 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、以及樹脂 A-120 的折射率代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 39 相同的順序實施評價。

**【0597】** <實施例 45>

選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元

的含量、酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的重量平均分子量、酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、酸分解性樹脂的折射率、以及光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-120 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量、酸擴散控制劑 C-4 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-120 的重量平均分子量、樹脂 A-120 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量、樹脂 A-120 的折射率及光酸產生劑 B-6 相對於對象抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，除此以外，藉由與實施例 39 相同的順序實施評價。

**【0598】** <實施例 46>

將測定樹脂 A-120 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量時的 NMR 測定的累計次數自 5000 次變更為 20000 次，除此以外，藉由與實施例 45 相同的順序實施評價。

**【0599】** <比較例 6>

僅選擇酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量作為進行多重回歸分析時的說明變數，進而將對象抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-120 中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量代入多重回歸式，算出對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸，求出圖案尺寸與目標圖案尺寸之比（圖案尺寸/目標圖案尺寸）

(例如 1.1)，並調整酸擴散控制劑 C-4 的量，以使其成為對象抗蝕劑組成物的酸擴散控制劑的含量乘以該比的數值，除此以外，藉由與實施例 39 相同的順序實施評價。

【0600】 再者，酸分解性樹脂的折射率的測定於所述＜酸分解性樹脂的折射率測定＞中實施。

所述實施例中敘述的「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、「酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」、以及「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」根據各抗蝕劑組成物中的裝入量求出。

【0601】 將所述實施例 39～實施例 46、比較例 6 的結果匯總示於表 4-6 中。

表 4-6 中，「樹脂組成比」是指「酸分解性樹脂中所含的各重複單元相對於所有重複單元的含量」，「酸擴散控制劑量」是指「酸擴散控制劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂 Mw」是指「酸分解性樹脂的重量平均分子量」，「樹脂量」是指「酸分解性樹脂相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」，「樹脂折射率」是指「酸分解性樹脂的折射率」，「PAG 量」是指「光酸產生劑相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量」。

各參數中，將多重回歸分析中使用的參數表示為「實施」。

表 4-6 中，所謂「評價 X」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物

X6 時的評價結果，所謂「評價 Y」是指使用 10 種對象抗蝕劑組成物 Y6 時的評價結果。

【0602】 [表 19]

| 表 4-6  | 抗蝕劑組成物 | 參數    |         |       |     |       |       | NMR 測定<br>累計次數 | 評價 X | 評價 Y |
|--------|--------|-------|---------|-------|-----|-------|-------|----------------|------|------|
|        |        | 樹脂組成比 | 酸擴散控制劑量 | 樹脂 Mw | 樹脂量 | 樹脂折射率 | PAG 量 |                |      |      |
| 實施例 39 | Re-120 | 實施    | 實施      | -     | -   | -     | -     | 5000           | E    | E    |
| 實施例 40 | Re-120 | 實施    | 實施      | 實施    | -   | -     | -     | 5000           | D    | D    |
| 實施例 41 | Re-120 | 實施    | 實施      | 實施    | -   | -     | -     | 10000          | C    | C    |
| 實施例 42 | Re-120 | 實施    | 實施      | 實施    | -   | -     | -     | 20000          | A    | A    |
| 實施例 43 | Re-120 | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | -     | -     | 5000           | C    | C    |
| 實施例 44 | Re-120 | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | 實施    | -     | 5000           | B    | B    |
| 實施例 45 | Re-120 | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | 實施    | 實施    | 5000           | B    | B    |
| 實施例 46 | Re-120 | 實施    | 實施      | 實施    | 實施  | 實施    | 實施    | 20000          | A    | A    |
| 比較例 6  | Re-120 | 實施    | -       | -     | -   | -     | -     | 5000           | F    | F    |

【0603】 如表 4-6 所示，確認了根據本發明的抗蝕劑組成物的製造方法，可獲得所期望的效果。

【符號說明】

【0604】

- 10:處理裝置
- 12:處理部
- 14:輸入部
- 16:顯示部
- 18:製造部
- 20:設定部

21:獲取部

22:解析部

23:算出部

24:判定部

25:變更部

26:決定部

27:顯示控制部

28:存儲器

29:控制部

S10、S12、S14、S16、S18、S20、S22、S24:步驟

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種抗蝕劑組成物的製造方法，包括：

設定步驟，將包含具有因酸的作用分解而生成極性基的基的酸分解性樹脂及光酸產生劑的抗蝕劑組成物中的所述酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量、以及至少包含所述抗蝕劑組成物中的成分的含量在內的物理量分別設定為參數；

獲取步驟，將所述參數中的至少一個作為變數，製作多個至少包含所述酸分解性樹脂及所述光酸產生劑的回歸分析用抗蝕劑組成物，獲取所製作的所述回歸分析用抗蝕劑組成物的各自的回歸分析用圖案尺寸；

分析步驟，相對於藉由所述獲取步驟而獲得的所述回歸分析用圖案尺寸，將作為所述變數的參數作為說明變數，將目標圖案尺寸作為目的變數，進行回歸分析；

算出步驟，藉由核磁共振分光法測定包含與所述回歸分析用抗蝕劑組成物中的成分為相同種類的成分的對象抗蝕劑組成物中的成分、即所述酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量，使用所得的所述酸分解性樹脂中所含的重複單元相對於所有重複單元的含量以及所述對象抗蝕劑組成物的所述說明變數中的所述物理量，基於所述分析步驟中的所述回歸分析，算出所述對象抗蝕劑組成物的圖案尺寸；

比較步驟，將藉由所述算出步驟而獲得的所述對象抗蝕劑組

成物的所述圖案尺寸與所述目標圖案尺寸進行比較；

決定步驟，於所述比較步驟中，於所述對象抗蝕劑組成物的所述圖案尺寸與所述目標圖案尺寸之差為容許範圍內的情況下，基於所述分析步驟的所述回歸分析，決定所述對象抗蝕劑組成物的調配量；以及

製造步驟，基於所述決定步驟中決定的所述調配量製造抗蝕劑組成物，且

進而包括變更步驟，所述變更步驟是於所述比較步驟中，於所述對象抗蝕劑組成物的所述圖案尺寸與所述目標圖案尺寸之差為容許範圍外的情況下，變更所述對象抗蝕劑組成物的調配量，以使所述對象抗蝕劑組成物的所述圖案尺寸與所述目標圖案尺寸之差為容許範圍內，

其中所述核磁共振分光法中的累計次數為 5000 次以上。

【請求項2】 如請求項 1 所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述核磁共振分光法中的累計次數為 10000 次以上。

【請求項3】 如請求項 1 所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述核磁共振分光法中的累計次數為 20000 次以上。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述物理量為所述酸分解性樹脂相對於所述抗蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量。

【請求項5】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述物理量為所述光酸產生劑相對於所述抗

蝕劑組成物中的總固體成分質量的含量。

【請求項6】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述物理量為所述酸分解性樹脂的重量平均分子量。

【請求項7】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述回歸分析為多變量解析。

【請求項8】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法，其中所述製造步驟中製造的抗蝕劑組成物可用於使用了極紫外線的曝光。

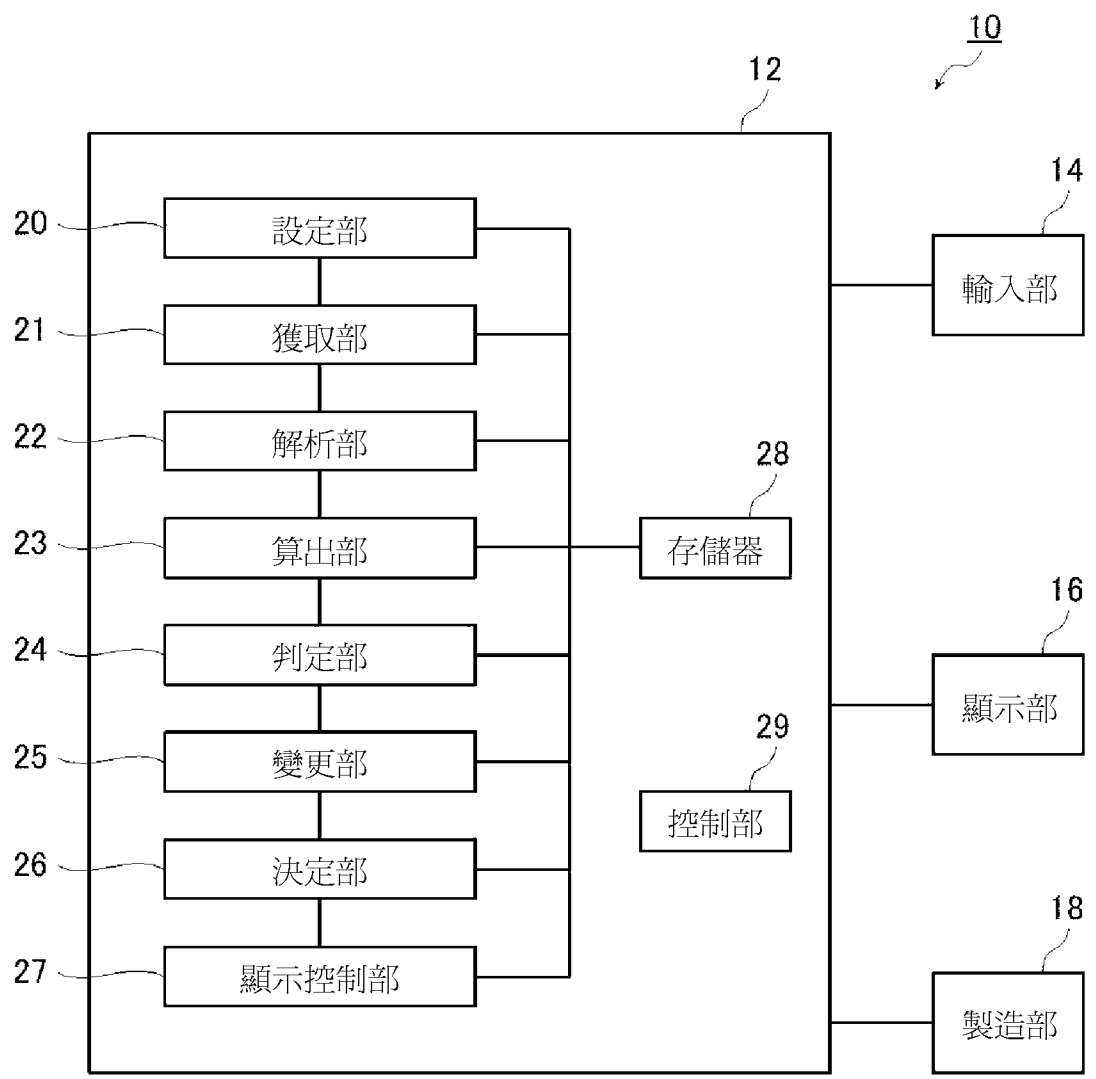
【請求項9】 一種圖案形成方法，包括：

使用利用如請求項 1 至請求項 8 中任一項所述的抗蝕劑組成物的製造方法製造的抗蝕劑組成物而形成抗蝕劑膜的步驟；

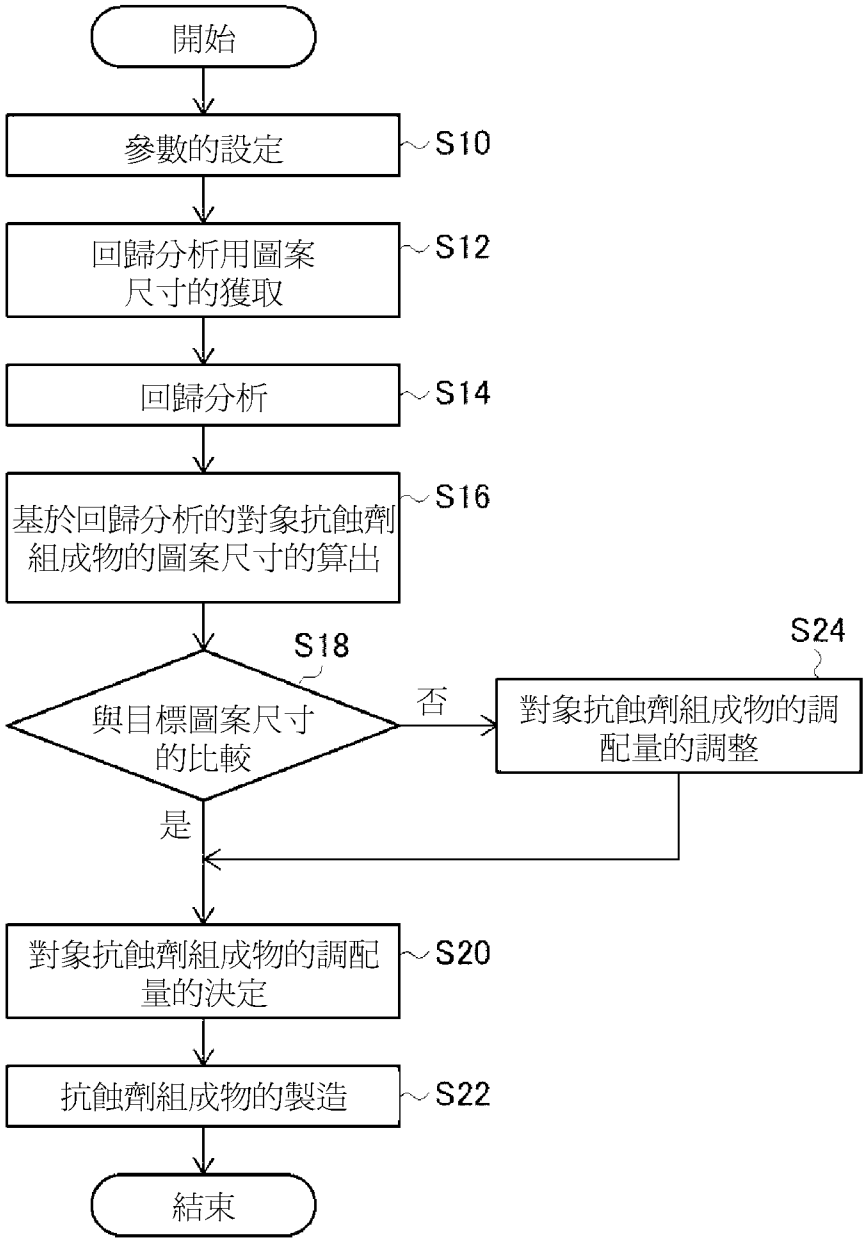
對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對曝光後的所述抗蝕劑膜進行顯影而形成圖案的步驟。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】