



(21)申請案號：112130022 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 10 日

(51)Int. Cl. : C08F212/08 (2006.01) C08F212/14 (2006.01)
C08F212/32 (2006.01) C08F220/18 (2006.01)
C08F220/24 (2006.01) C08F220/30 (2006.01)
C08F226/06 (2006.01) G03F7/004 (2006.01)
G03F7/038 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/08/12 日本 2022-128923

(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：後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)；石地洋平 ISHII, YOHEI (JP)；川端健志
KAWABATA, TAKESHI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

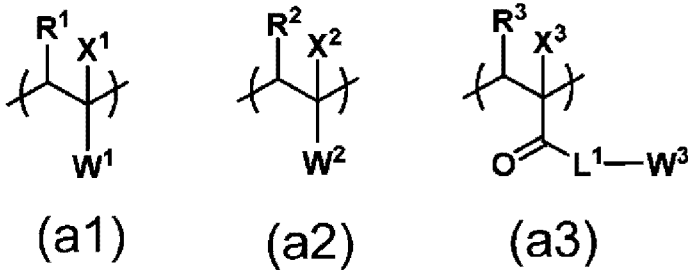
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、及電子器件之製造方法

(57)摘要

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法及包括上述圖案形成方法的電子器件之製造方法，其中，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂 (A)，所述樹脂 (A) 包含由式 (a1) 表示的重複單元、和選自由式 (a2) 表示的重複單元及由式 (a3) 表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元。



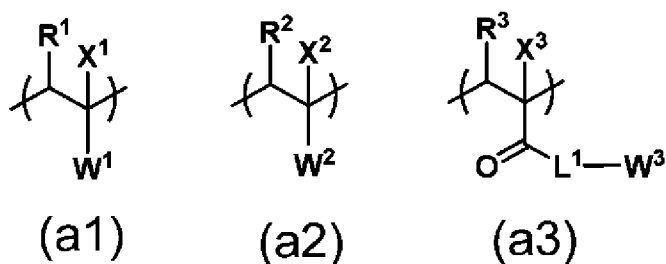
X^1 表示鹵素原子， W^1 表示芳香族基， R^1 表示氫原子或取代基。 R^1 可以與 W^1 鍵結而形成環。 X^2 表示烷基， W^2 表示芳香族基， R^2 表示氫原子或取代基。 R^2 可以與 X^2 或 W^2 鍵結而形成環。 X^3 表示鹵素原子、氰基、 $-COOR^{A1}$ 、 $-OCOR^{A2}$ 、 $-SO_2R^{A3}$ 或烷基。 R^{A1} 、 R^{A2} 及 R^{A3} 各自獨立地表示有機基。 R^3 表示氫原子或取代基， L^1 表示連結基， W^3 表示有機基。 R^3 可以與 X^3 或 R^3 鍵結而形成環。



【發明摘要】

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

【中文】一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法及包括上述圖案形成方法的電子器件之製造方法，其中，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂（A），所述樹脂（A）包含由式（a1）表示的重複單元、和選自由式（a2）表示的重複單元及由式（a3）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元。



X^1 表示鹵素原子， W^1 表示芳香族基， R^1 表示氫原子或取代基。 R^1 可以與 W^1 鍵結而形成環。 X^2 表示烷基， W^2 表示芳香族基， R^2 表示氫原子或取代基。 R^2 可以與 X^2 或 W^2 鍵結而形成環。 X^3 表示鹵素原子、氰基、 $-COOR^{A1}$ 、 $-OCOR^{A2}$ 、 $-SO_2R^{A3}$ 或烷基。 R^{A1} 、 R^{A2} 及 R^{A3} 各自獨立地表示有機基。 R^3 表示氫原子或取代基， L^1 表示連結基， W^3 表示有機基。 R^3 可以與 X^3 或 R^3 鍵結而形成環。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

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

【技術領域】

【0001】 本發明涉及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 自開發了 KrF 準分子雷射（248nm）用光阻以來，為了補償因光吸收所致的感度降低，開始採用利用化學增幅之圖案形成方法。例如，在正型化學增幅法中，首先，曝光部中含有的光酸產生劑藉由光照射分解而產生酸。然後，在曝光後的烘烤（PEB：Post Exposure Bake）過程等中，藉由所產生的酸的觸媒作用，將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中所含的樹脂所具有的鹼不溶性之基團改變為鹼可溶性之基團等而改變對於顯影液的溶解性。之後，使用例如鹼性水溶液進行顯影。藉此，去除曝光部而得到期望的圖案。

為了半導體元件之微細化，曝光光源之短波長化及投影透鏡之高數值孔徑（高 NA）化得到發展，目前已開發出以波長為 193nm 之 ArF 準分子雷射作為光源的曝光機。又，最近，正在研究以極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）及電子束（EB：Electron Beam）作為光源的圖案形成方法。

在此等現狀之下，作為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，已提出了各種構成。

【0003】 例如，在專利文獻 1 及 2 中，記載有藉由電子束的照射，主鏈

被切斷而可導致分子量降低的聚合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：日本特開 2017-218480 號公報

專利文獻 2：日本特開昭 61-126547 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明人等參照專利文獻 1，製備並研究了含有規定的聚合物的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，結果發現，感度并未滿足近來所要求的水平，還有進一步改進的空間。又，由上述組成物形成的圖案，特別是形成超細微圖案（例如，線寬為 20nm 以下的圖案）時，LWR（line width roughness：線寬粗糙度）性能較差，顯然還有進一步改進的空間。

【0006】 因此，本發明之課題在於提供一種可形成感度優異且 LWR 性能優異之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明之課題在於提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

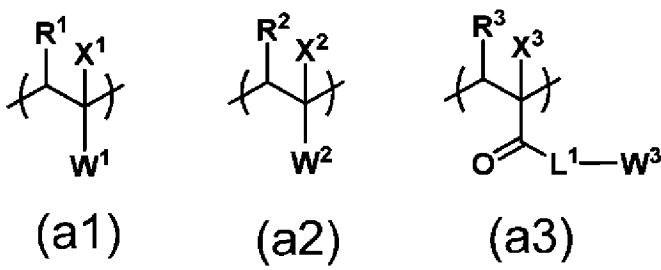
[解決課題之手段]

【0007】 本發明人等發現，可藉由以下結構解決上述課題。

【0008】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂（A），所述樹脂（A）包含由下述（a1）表示的重複單元、和選自由下述式（a2）表示的重複單元及由下述式（a3）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元。

【0009】 [化學式 1]



【0010】 式(a1)中，X¹表示鹵素原子。W¹表示芳香族基，R¹表示氫原子或取代基。R¹可以與W¹鍵結而形成環。

式(a2)中，X²表示烷基。W²表示芳香族基，R²表示氫原子或取代基。R²可以與X²或W²鍵結而形成環。

式(a3)中，X³表示鹵素原子、氰基、-COOR^{A1}、-OCOR^{A2}、-SO₂R^{A3}或烷基。R^{A1}、R^{A2}及R^{A3}各自獨立地表示有機基。R³表示氫原子或取代基。L¹表示連結基。W³表示有機基。R³可以與X³或W³鍵結而形成環。

[2]

如[1]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其進一步含有離子性化合物(B)，且上述樹脂(A)具有與上述離子性化合物(B)相互作用的相互作用性基。

[3]

如[2]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述相互作用性基為酚性羥基或羧基。

[4]

如[1]至[3]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述式(a3)中的L¹表示-O-。

[5]

如[1]至[4]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其

中，上述式（a3）中的 W^3 表示烷基、環烷基或芳基。

[6]

一種光阻膜，其使用如[1]至[5]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

[7]

一種圖案形成方法，其具有：使用如[1]至[5]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成膜之製程；曝光上述膜之製程；及使用顯影液對上述曝光後的膜進行顯影之製程。

[8]

一種電子器件之製造方法，其包括如[7]所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0011】 根據本發明，可提供一種能夠形成感度優異且 LWR 性能優異之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【實施方式】

【0012】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載的對構成要素之說明，有時係基於本發明之代表性實施態樣而進行，但本發明並不限定於該等實施態樣。

對於在本說明書中的基團（原子團）的表記，只要不與本發明的主旨相反，未記為取代及無取代的表記既包含不具有取代基的基團，亦包含具有取代基的基團。例如，「烷基」不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代烷基），亦包含具有取代基之烷基（取代烷基）。又，本說明書中之所謂「有機基」，

係指含有至少一個碳原子的基團。

取代基除非另有說明，則較佳為一價的取代基。

本說明書中之所謂「光化射線」或「放射線」，例如意指水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）等。本說明書中的「光」意指光化射線或放射線。

若無特別指明，本說明書中之「曝光」則不僅包括利用水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線、X 射線及 EUV 等所為之曝光，亦包括利用電子束及離子束等的粒子束所為之描繪。

在本說明書中，所謂「～」係以將其前後記載之數值作為下限值及上限值而包含之意來使用。

在本說明書中所記載的二價的基團之鍵結方向，若無特別指明，則並無限制。例如，「X-Y-Z」之式所表示的化合物中，當 Y 為-COO-時，Y 可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。又，上述化合物既可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

【0013】 在本說明書中，樹脂的重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）、及分散度（亦稱為分子量分佈）（Mw/Mn）係以利用 GPC（Gel Permeation Chromatography）裝置（東曹（Tosoh）公司製 HLC-8120GPC）藉由 GPC 測定（溶媒：四氫呋喃，流量（樣品注入量）：10μL，管柱：東曹公司製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40℃，流速：1.0mL/分，檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector）而得到的聚苯乙烯換算值來定義。

【0014】 在本說明書中，所謂酸解離常數（pKa），係表示水溶液中之 pKa，具體而言，係使用下述軟件包 1，將基於哈密特取代基常數及公知文

獻值之資料庫的值藉由計算求得。本說明書中記載之 pK_a 值，皆表示使用該軟件包藉由計算求出的值。

【0015】 軟件包 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs)Software V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Labs)。

【0016】 另一方面，亦可利用分子軌道計算法求出 pK_a 。作為該具體方法，可舉出藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+ 解離自由能來算出的方法。關於 H^+ 解離自由能的計算法，例如可藉由 DFT（密度泛函理論）來計算，但在文獻等中亦報告有其他各種方法，計算法不限於此。此外，可實施 DFT 的軟件存在複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0017】 本說明書中之所謂 pK_a ，如上所述，係指使用軟件包 1 將基於哈密特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值藉由計算求得，但在利用該方法無法算出 pK_a 的情況下，採用基於 DFT（密度泛函理論）利用 Gaussian16 得到的值。

又，如上所述，本說明書中之所謂 pK_a 係指「水溶液中的 pK_a 」，於無法算出水溶液中的 pK_a 之情況下，設為採用「二甲基亞砜（DMSO）溶液中的 pK_a 」。

【0018】 在本說明書中，作為鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

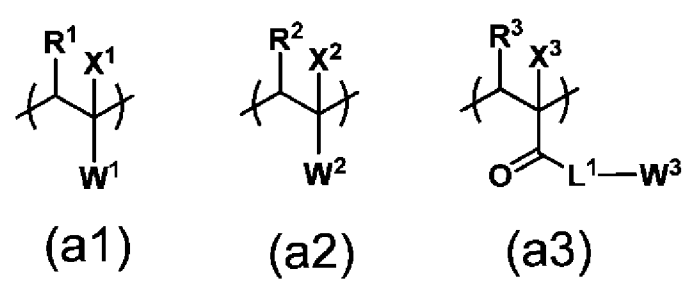
【0019】 在本說明書中，所謂固體成分，係意指形成光阻膜之成分，不包含溶劑。又，若為形成光阻膜之成分，則即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0020】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下亦稱為「光阻組成物」），係一種如下之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂

(A)，該樹脂(A)包含由下述(a1)表示的重複單元、和選自由下述式(a2)表示的重複單元及由下述式(a3)表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元。

【0021】 [化學式 2]



【0022】 (a1) 中，X¹ 表示鹵素原子。W¹ 表示芳香族基，R¹ 表示氫原子或取代基。R¹ 可以與 W¹ 鍵結而形成環。

式(a2)中，X² 表示烷基。W² 表示芳香族基，R² 表示氫原子或取代基。R² 可以與 X² 或 W² 鍵結而形成環。

式(a3)中，X³ 表示鹵素原子、氰基、-COOR^{A1}、-OCOR^{A2}、-SO₂R^{A3} 或烷基。R^{A1}、R^{A2} 及 R^{A3} 各自獨立地表示有機基。R³ 表示氫原子或取代基。L¹ 表示連結基。W³ 表示有機基。R³ 可以與 X³ 或 R³ 鍵結而形成環。

【0023】 本發明的光阻組成物，藉由上述結構，可形成感度優異且 LWR 性能優異的圖案。其原因尚未完全明確，但本發明人等推測如下。

本發明的光阻組成物，含有包含由(a1)表示的重複單元的樹脂(A)，抑制了伴隨主鏈斷裂反應而發生的副反應(交聯反應及逆反應)，提高了主鏈斷裂反應的效率，從而提高了感度和 LWR 性能。

以下，將光阻組成物的感度更加優異、及/或由光阻組成物形成之圖案的 LWR 性能更加優異，亦稱為「本發明之效果更加優異」。

【0024】 以下，首先對包含於光阻組成物中的各種成分進行說明。

【0025】 [樹脂(A)]

＜由（a1）表示的重複單元＞

樹脂（A）包含由上述（a1）表示的重複單元。

樹脂（A）藉由包含由上述式（a1）表示的重複單元，作為所謂之主鏈斷裂型聚合物發揮作用，在主鏈斷裂型聚合物中，藉由光化射線或放射線（較佳為 X 射線、電子束或極紫外線）的照射，主鏈被切斷。

樹脂（A）可以為均聚物，亦可以為共聚物。當樹脂（A）為共聚物時，其可以是無規共聚物、嵌段共聚物或交替共聚物。

【0026】 （a1）中， X^1 表示鹵素原子。 X^1 較佳為氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，從樹脂（A）的穩定性更加優異的觀點出發，更佳為氟原子或氯原子，進一步較佳為氟原子。

樹脂（A）可以僅包含一種由（a1）表示的重複單元，亦可以包含兩種以上。當樹脂（A）含有兩種以上由（a1）表示的重複單元時， X^1 以上之鹵素原子（例如氟原子和氯原子等）亦可以為兩種以上。

【0027】 （a1）中， W^1 表示芳香族基。由 W^1 表示的芳香族基可以為芳香族烴基，亦可以為芳香族雜環基。

W^1 的芳香族烴基（芳基），較佳為碳數 6~20 的芳香族烴基，更佳為碳數 6~15 的芳香族烴基，進一步較佳為苯基或萘基，特佳為苯基。

w^1 的芳香族雜環基（雜芳基）較佳為含有選自由硫原子、氮原子及氧原子所組成之群組中的至少一個雜原子。芳香族雜環基中所包含的雜原子數較佳為 1~5 個，更佳為 1~3 個。芳香族雜環基的碳數並無特別限制，較佳為 2~20，更佳為 3~15。芳香族雜環基可以為單環亦可以為多環。作為 W^1 的芳香族雜環基，例如，可舉出噻吩基、呋喃基、苯並噻吩基、二苯並噻吩基、苯並呋喃基、吡咯、噁唑基、噻唑基、吡啶基、異噻唑基、噻二唑基等。

W^1 所表示的芳香族基可以具有取代基。取代基并無特別限定，例如，可舉出烷基（例如碳數 1~10 的烷基）、環烷基（例如碳數 3~20 的環烷基）、烷氧基（例如碳數 1~10 的環烷基）、羥基、羧基等。

【0028】 式（a2）中， R^1 表示氫原子或取代基。 R^1 的取代基并無特別限定，但較佳為有機基。作為有機基并無特別限制，例如，可舉出下述有機基 W 所例示的基團。

【0029】 （有機基 W）

有機基 W 例如可舉出烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基、雜芳基、芳烷基、氰基、烷氧基、芳氧基、雜環氧基、醯基（例如烷基羰基或芳基羰基）、醯氧基（例如烷基羰氧基或芳基羰氧基）、胺甲醯氧基（carbamoyloxy group）、烷氧基羰氧基（alkoxycarbonyloxy group）、芳氧基羰氧基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、烷基或芳基亞磺醯基、烷基或芳基磺醯基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、芳基或雜環偶氮基、磺醯胺基、醯亞胺基、醯胺基、胺甲醯基、內酯基等。

又，若有可能，則上述各基團亦可以進一步具有取代基。例如，作為有機基 W 之一形態，亦包括可以具有取代基的烷基。作為上述取代基並無特別限制，例如，可舉出上述之作為有機基 W 所表示的各基團中的一個以上的基團、鹵素原子、硝基、1~3 級胺基、膦基、氧膦基（phosphinyl group）、氧膦氧基、氧膦胺基、膦醯基、矽烷基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基等（以下，亦將此等稱為「取代基 T」）。

又，有機基 W 所具有的碳數例如為 1~20。

又，有機基 W 所具有的氫原子以外的原子數例如為 1~30。

【0030】 又，作為有機基 W 中所例示的烷基的碳數，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。

作為烷基，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正己基等直鏈狀或支鏈狀烷基。

在可以具有取代基之烷基中，烷基可以具有的取代基並無特別限制，例如，可舉出上述之以取代基 T 所例示的基團等。

【0031】 作為在有機基 W 中所例示的烷氧基（亦包括含有烷氧基的取代基（例如，烷氧基羰氧基）中的烷氧基部分）中的烷基部分、芳烷基中的烷基部分、烷基羰基中的烷基部分、烷基羰氧基中的烷基部分、烷硫基中的烷基部分、烷基亞磺醯基中的烷基部分、以及烷基磺醯基中的烷基部分，較佳為上述烷基。又，在可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳烷基、可以具有取代基的烷基羰氧基、可以具有取代基的烷硫基、可以具有取代基的烷基亞磺醯基以及可以具有取代基的烷基磺醯基中，作為烷氧基、芳烷基、烷基羰氧基、烷硫基、烷基亞磺醯基、及烷基磺醯基可以具有的取代基，可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

【0032】 作為有機基 W 中所例示的環烷基，可舉出環戊基、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、金剛烷基等多環的環烷基。上述環烷基的碳數較佳為碳數 5~20，更佳為 5~15。在可以具有取代基的環烷基中，環烷基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

在有機基 W 中所例示的烯基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。上述烯基的碳數較佳為 2~20。在可以具有取代基的烯基中，烯基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

在有機基 W 中所例示的環烯基的碳數較佳為 5~20。在可以具有取代基的環烯基中，環烯基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基

中的取代基相同之例。

在有機基 W 中所例示的炔基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。上述炔基的碳數較佳為 2~20。在可以具有取代基的炔基中，炔基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

在有機基 W 中所例示的環炔基的碳數較佳為 5~20。在可以具有取代基的環炔基中，環炔基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

【0033】 在有機基 W 中所例示的芳基除非另有說明，可以為單環及多環（例如，2~6 環等）中的任一種。

上述芳基的環員原子數較佳為 6~15，更佳為 6~10。

作為上述芳基，較佳為苯基、萘基或蒽基，更佳為苯基。

在可以具有取代基的芳基中，芳基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

又，在有機基 W 中所例示的基團中，含有芳基的取代基（例如，芳氧基）中的芳基部分亦可舉出與在上述有機基 W 中所例示的芳基相同之例。

【0034】 在有機基 W 中所例示的雜芳基除非另有說明，可以為單環及多環（例如，2~6 環等）中的任一種。

雜芳基作為環員原子所具有的雜原子數例如為 1~10。作為上述雜原子，例如，可舉出氮原子、硫原子、氧原子、硒原子、碲原子、磷原子、矽原子、及硼原子。

上述雜芳基的環員原子數較佳為 5~15。

在可以具有取代基的雜芳基中，雜芳基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

【0035】 在有機基 W 中所例示的雜環，係意指含有雜原子作為環員原

子之環，並且除非另有說明，可以為芳香族雜環及脂肪族雜環中的任一種，亦可以為單環及多環（例如，2～6 環等）中的任一種。

雜環作為環員原子所具有的雜原子數例如為 1～10。作為上述雜原子，例如可舉出氮原子、硫原子、氧原子、硒原子、碲原子、磷原子、矽原子、及硼原子。

上述雜環的環員原子數較佳為 5～15。

在可以具有取代基的雜環中，雜環可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

【0036】 作為在有機基 W 中所例示的內酯基，較佳為 5～7 員環的內酯基，更佳為以形成雙環結構或螺環結構之形式在 5～7 員環的內酯環上縮環有其他環結構者。

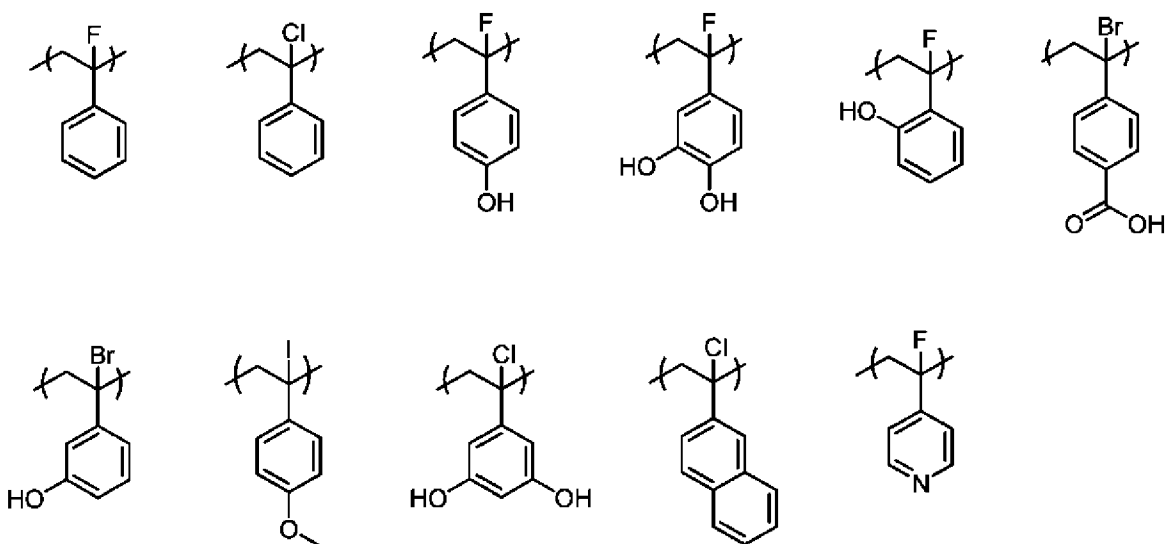
在可以具有取代基的內酯基中，內酯基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

【0037】 作為 R¹，較佳為氫原子。

【0038】 R¹ 可以與 W¹ 鍵結而形成環。作為 R¹ 與 W¹ 鍵結而形成的環並無特別限制，可以為單環及多環中的任一種。上述環可以含有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子作為環員原子。又，上述環可以含有羰基碳作為環員原子。上述環較佳為 5 或 6 員環之脂環。

【0039】 以下，舉出 (a1) 所表示的重複單元之具體例，但並不限制於此等。

【0040】 [化學式 3]



【0041】 在樹脂（A）中，（a1）所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為 20 莫耳%以上，更佳為 30 莫耳%以上，進一步較佳為 40 莫耳%以上。又，（a1）所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

在樹脂（A）中，（a1）所表示的重複單元可以單獨包含一種，亦可以包含兩種以上。包含兩種以上時，較佳為其合計含量在上述範圍內。

【0042】 <選自由（a2）表示的重複單元及由式（a3）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元>

式（a2）中， X^2 表示烷基。作為 X^2 的烷基的碳數，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。作為烷基，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正己基等直鏈狀或支鏈狀烷基。烷基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述之以取代基 T 所例示的基團等。

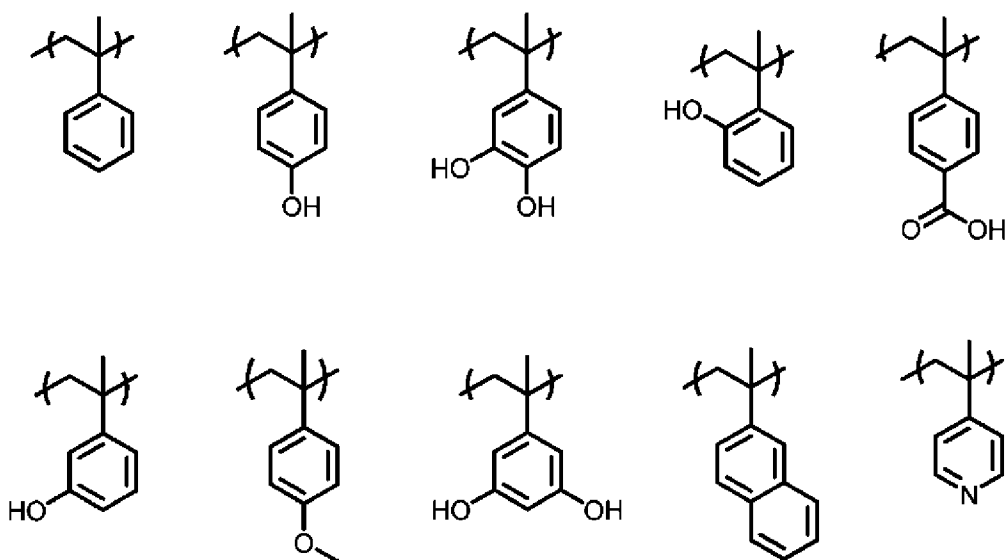
【0043】 式（a2）中， W^2 表示芳香族基。關於 W^2 的說明、具體例、及較佳範圍，與前述（a1）中的關於 W^1 的說明、具體例、及較佳範圍相同。

【0044】 式(a2)中， R^2 表示氫原子或取代基。關於 R^2 的說明、具體例、及較佳範圍，與前述(a1)中的關於 R^1 的說明、具體例、及較佳範圍相同。

【0045】 R^2 可以與 X^2 或 W^2 鍵結而形成環。作為 R^2 與 X^2 或 W^2 鍵結而形成的環並無特別限制，可以為單環或多環中的任一種。上述環可以含有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子作為環員原子。又，上述環可以含有羰基碳作為環員原子。上述環較佳為5或6員環之脂環。

【0046】 以下，舉出式(a2)所表示的重複單元之具體例，但並不限制於此等。

【0047】 [化學式 4]



【0048】 樹脂(A)中的式(a2)所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，進一步較佳為30莫耳%以上。又，式(a2)所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進一步較佳為60莫耳%以下。

在樹脂(A)中，式(a2)所表示的重複單元可以單獨包含一種，亦可

以包含兩種以上。包含兩種以上時，較佳為其合計含量在上述範圍內。

【0049】 式(a3)中， X^3 表示鹵素原子、氰基、 $-\text{COOR}^{A1}$ 、 $-\text{OCOR}^{A2}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{A3}$ 、或烷基。 R^{A1} 、 R^{A2} 及 R^{A3} 各自獨立地表示有機基。

【0050】 作為 X^3 的鹵素原子，較佳為氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。

【0051】 作為 X^3 的烷基的碳數，較佳為1~20，更佳為1~10，進一步較佳為1~6。烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。作為烷基，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正己基等直鏈狀或支鏈狀烷基。烷基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述之以取代基T所例示的基團等。

【0052】 R^{A1} 、 R^{A2} 及 R^{A3} 的有機基并無特別限制，例如，可舉出上述有機基W所例示的基團。

【0053】 式(a3)中， R^3 表示氫原子或取代基。關於 R^3 的說明、具體例、及較佳範圍，與前述(a1)中的關於 R^1 的說明、具體例、及較佳範圍相同。

【0054】 R^3 可以與 X^3 或 W^3 鍵結而形成環。作為 R^3 與 X^3 或 W^3 鍵結而形成的環并無特別限制，可以為單環及多環中的任一種。上述環可以含有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子作為環員原子。又，上述環可以含有羰基碳作為環員原子。上述環較佳為5或6員環之脂環。

【0055】 式(a3)中， L^1 表示連結基。 L^1 較佳為表示-O-或 $-\text{NR}^4-$ 。 R^4 表示氫原子或有機基。有機基并無特別限制，例如，可舉出上述有機基W所例示的基團。

L^1 特佳為表示-O-。

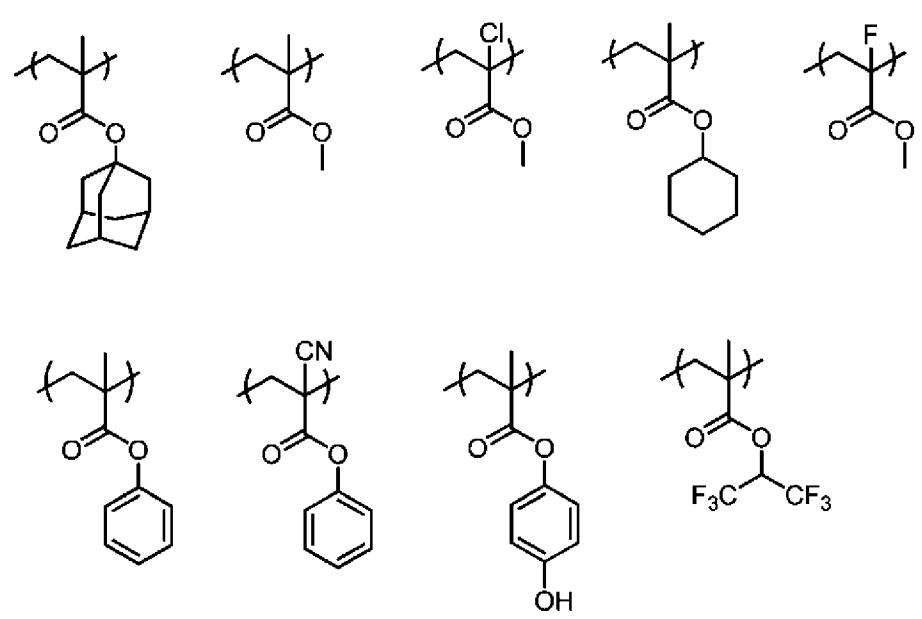
【0056】 式(a3)中， W^3 表示有機基。有機基并無特別限制，例如，

可舉出上述有機基 W 所例示的基團。

W³ 較佳為表示烷基、環烷基或芳基。

【0057】 以下，舉出式 (a3) 所表示的重複單元之具體例，但並不限制於此等。

【0058】 [化學式 5]



【0059】 樹脂 (A) 中的式 (a3) 所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。又，式 (a3) 所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

在樹脂 (A) 中，式 (a3) 所表示的重複單元可以單獨包含一種，亦可以包含兩種以上。包含兩種以上時，較佳為其合計含量在上述範圍內。

【0060】 在樹脂 (A) 中，(a1) 所表示的重複單元的含量/式 (a2) 所表示的重複單元的含量以莫耳比計，較佳為 30/70~70/30，更佳為 40/60~60/40。

【0061】 在樹脂(A)中，包含式(a3)所表示的重複單元時，(a1)所表示的重複單元的含量/式(a3)所表示的重複單元的含量以莫耳比計，較佳為 30/70~70/30，更佳為 40/60~60/40。

【0062】 在不影響本發明之效果的範圍內，樹脂(A)亦可以含有上述重複單元之外的其他重複單元。

【0063】 樹脂(A)較佳為具有與後述的離子性化合物(B)相互作用的相互作用性基。藉由樹脂(A)具有與離子化合物(B)相互作用的相互作用性基，使用本發明的光阻組成物而形成的光阻膜的未曝光部難以溶解於顯影液中。另一方面，曝光後，樹脂(A)的主鏈分解(被切斷)，樹脂(A)和離子化合物(B)之間的相互作用被解除，因此趨向於容易溶解於顯影液中。亦即，認為藉由上述作用，在光阻膜中未曝光部和曝光部之間的溶解對比變高，從而進一步提高了 LWR 性能。作為上述相互作用性基，例如，可舉出羥基(醇性羥基及酚性羥基等)、羧基、磺酸基、烷氧基、醯胺基、及磺醯胺基等，較佳為酚性羥基或羧基。上述酚性羥基，係指被芳香環(芳香族烴環及芳香族雜環)的環員原子取代的羥基。作為上述烷氧基，較佳為碳數 1~5 之烷氧基。作為上述醯胺基並無特別限制，例如，可舉出 $\text{C}(=\text{O})\text{-NHR}^{\text{P}}$ (R^{P} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基)。作為上述磺醯胺基並無特別限制，例如，可舉出 $\text{-SO}_2\text{-NHR}^{\text{P}}$ (R^{P} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基)。

【0064】 樹脂(A)的重量平均分子量較佳為 5000 以上，更佳為 10000 以上，進一步較佳為 20000 以上。

又，樹脂(A)的重量平均分子量，較佳為 200000 以下，更佳為 150000 以下，進一步較佳為 100000 以下，特佳為 85000 以下。

上述重量平均分子量之值係藉由 GPC 法作為聚苯乙烯換算值求得的值。

樹脂(A)的分散度(分子量分佈)通常為 1.0~5.0，較佳為 1.0~3.0，

更佳為 1.0~3.0，進一步較佳為 1.0~2.5。當分散度在上述範圍內時，解析度及光阻形狀趨向於更優異。

【0065】 樹脂（A）可依據常規方法（例如自由基聚合）來合成。合成例的詳情示於實施例中。

【0066】 在本發明之光阻組成物中，樹脂（A）的含量，相對於光阻組成物之總固體成分，較佳為 50.0 質量%以上，更佳為 60.0 質量%以上，進一步較佳為 70.0 質量%以上。又，樹脂（A）的含量的上限值為 100 質量%以下，較佳為 99.9 質量%以下。

樹脂（A）可以使用一種，亦可以併用複數種。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0067】 <溶劑>

本發明的光阻組成物較佳為含有溶劑。

溶劑較佳為包含（M1）及（M2）中的至少一者，該（M1）為丙二醇單烷基醚羧酸鹽，該（M2）為選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯及碳酸仲烷基酯所組成之群組中的至少一者。此外，該溶劑亦可以進一步含有成分（M1）及（M2）以外的成分。

【0068】 當組合使用這種溶劑和樹脂（A）時，可提高光阻組成物之塗佈性，並且容易形成顯影缺陷數少的圖案。作為其理由，推測為這是由於，此等溶劑在樹脂（A）的溶解性、沸點及粘度之平衡方面優異，故能夠抑制作為由光阻組成物形成的膜之光阻膜的膜厚不均及旋塗時產生析出物等。

【0069】 作為成分（M1），較佳為選自由丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA：propylene glycol monomethylether acetate）、丙二醇單甲醚丙酸酯、及丙二醇單乙醚乙酸酯所組成之群組中的至少一個，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）。

【0070】 作為成分 (M2)，較佳為以下成分。

作為丙二醇單烷基醚，較佳為丙二醇單甲醚 (PGME：propylene glycol monomethylether)、及丙二醇單乙醚 (PGEE：Propylene glycol monoethyl ether)。

作為乳酸酯，較佳為乳酸乙酯、乳酸丁酯、或乳酸丙酯。

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

又，亦較佳為丁酸丁酯。

作為烷氧基丙酸酯，較佳為 3-甲氧基丙酸甲酯 (MMP：methyl 3-Methoxypropionate) 或 3-乙氧基丙酸乙酯 (EEP：ethy 3-ethoxypropionate)。

作為鏈狀酮，較佳為 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、苯丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、雙丙酮醇、乙醯基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、或甲基戊基酮。

作為環狀酮，較佳為甲基環己酮、異佛爾酮、環戊酮、或環己酮。

作為內酯，較佳為 γ -丁內酯。

作為碳酸伸烷基酯，較佳為碳酸伸丙酯。

【0071】 作為成分 (M2)，更佳為丙二醇單甲醚 (PGME)、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基戊基酮、環己酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯、 γ -丁內酯、或碳酸伸丙酯。

【0072】 作為溶劑，除了上述成分之外，亦較佳為含有碳數為 7 以上 (較佳為 7~14，更佳為 7~12，進一步較佳為 7~10)、且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑。

作為碳數為 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 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。

【0073】 作為成分 (M2)，較佳為閃點 (以下，亦稱為 fp) 為 37°C 以上者。作為此種成分 (M2)，較佳為丙二醇單甲醚 (fp : 47°C)、乳酸乙酯 (fp : 53°C)、3-乙氧基丙酸乙酯 (fp : 49°C)、甲基戊基酮 (fp : 42°C)、環己酮 (fp : 44°C)、乙酸戊酯 (fp : 45°C)、2-羥基異丁酸甲酯 (fp : 45°C)、 γ -丁內酯 (fp : 101°C)、或碳酸仲丙酯 (fp : 132°C)。其中，更佳為丙二醇單乙醚、乳酸乙酯、乙酸戊酯或環己酮，進一步較佳為丙二醇單乙醚或乳酸乙酯。

此外，此處的所謂「閃點」，係意指東京化成工業股份有限公司或 Sigma-Aldrich 公司的試劑目錄中所記載的值。

【0074】 溶劑較佳為包含成分 (M1)。溶劑更佳為實質上僅包含成分 (M1) 構成，或者為成分 (M1) 與其他成分的混合溶劑。在後一種情況下，溶劑進一步較佳為包含成分 (M1) 和成分 (M2) 兩者。

成分 (M1) 與成分 (M2) 的質量比 (M1/M2) 較佳為在「100/0」～「15/85」之範圍內，更佳為在「100/0」～「40/60」之範圍內，進一步較佳為在「100/0」～「60/40」之範圍內。亦即，溶劑較佳為僅包含成分 (M1)，或包含成分 (M1) 和成分 (M2) 兩者，並且其質量比如下所示。即，在後一種情況下，成分 (M1) 與成分 (M2) 的質量比較佳為 15/85 以上，更佳為 40/60 以上，進一步較佳為 60/40 以上。採用此種構成，可進一步減少顯影缺陷的數量。

【0075】 此外，當溶劑包含成分 (M1) 和成分 (M2) 兩者時，成分 (M1) 與成分 (M2) 的質量比，例如，可為 99/1 以下。

【0076】 溶劑進一步含有成分(M1)及(M2)以外的成分時，成分(M1)及(M2)以外的成分的含量相對於溶劑之總量較佳為 5~30 質量%。

【0077】 本發明的光阻組成物中的溶劑之含量，從具有更好的塗佈性之觀點而言，較佳為設定成使固體成分濃度成為 0.5~30 質量%，更佳為成為 1~20 質量%。

【0078】 [其他成分]

本發明之光阻組成物可以含有樹脂(A)及溶劑以外的其他成分。

作為其他成分並無特別限制，例如，可舉出離子性化合物(具體而言，光分解型鎢鹽化合物)、及界面活性劑等。

【0079】 <離子性化合物(B)>

本發明之光阻組成物，較佳為還含有離子性化合物(B)。

離子性化合物(B)可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物，亦可以為不分解的化合物。作為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物，可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解並產生酸的化合物，亦可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解並產生鹼的化合物。

作為離子性化合物(B)，較佳為藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的鎢鹽結構之化合物(光分解型鎢鹽化合物)。

當光阻組成物含有光分解型鎢鹽化合物等離子性化合物時，在未曝光部分中，藉由可包含於樹脂(A)中的相互作用性基，樹脂(A)容易與離子性化合物(B)凝聚。另一方面，藉由當受到曝光時導致離子性化合物(B)和相互作用性基之間的解離或光分解型鎢鹽化合物的開裂，可解除上述凝聚結構。亦即，藉由上述作用，在光阻膜中在未曝光部和曝光部溶解對比進一步提高，從而使本發明之效果更加優異。

此外，當光阻組成物含有光分解型鎢鹽化合物等離子性化合物(B)時，

光阻組成物所含有的樹脂（A）較佳為具有相互作用性基。作為相互作用性基，可舉出上述的羥基（醇性羥基及酚性羥基等）、羧基、磺酸基、醯胺基、及磺醯胺基等。

【0080】 以下，對光分解型鎢鹽化合物進行說明。

光分解型鎢鹽化合物較佳為具有至少一個由陰離子部位及陽離子部位構成的鹽結構部位、且藉由曝光分解而產生酸（較佳為有機酸）的化合物。

光分解型鎢鹽化合物的上述鹽結構部位，從藉由曝光容易分解並且有機酸之生成性更優異之觀點考慮，其中，較佳為由有機陽離子部位及親核性極低的有機陰離子部位構成。

上述鹽結構部位可以為光分解型鎢鹽化合物的一部分，亦可以為全部。此外，上述鹽結構部位為光分解型鎢鹽化合物的一部分的情況例如如同後述的光分解型鎢鹽 PG2，相當於兩個以上的鹽結構部位連結而得的結構等。

作為光分解型鎢鹽中的鹽結構部位的個數並無特別限制，較佳為 1~10，更佳為 1~6，進一步較佳為 1~3。

【0081】 作為藉由上述曝光之作用而由光分解型鎢鹽化合物產生的有機酸，例如，例如，可舉出磺酸（脂肪族磺酸、芳香族磺酸、及樟腦磺酸等）、羧酸（脂肪族羧酸、芳香族羧酸、及芳烷基羧酸等）、羰基磺醯亞胺酸、雙（烷基磺醯基）醯亞胺酸、及參（烷基磺醯基）甲基化物酸等。

又，藉由曝光之作用而由光分解型鎢鹽化合物產生的有機酸可以為具有兩個以上酸基的多元酸。例如，當光分解型鎢鹽化合物為後述的光分解型鎢鹽化合物 PG2 時，藉由光分解型鎢鹽化合物之曝光而分解產生的有機酸成為具有兩個以上酸基的多元酸。

【0082】 在光分解型鎢鹽化合物中，作為構成鹽結構部位的陽離子部位，較佳為有機陽離子部位，其中，較佳為後述的、式（Za1）所表示的有機陽

離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

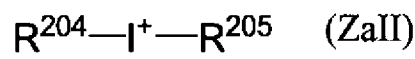
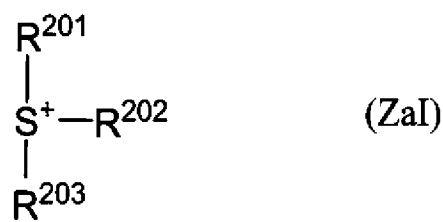
【0083】 （光分解型鎢鹽化合物 PG1）

作為光分解型鎢鹽化合物之較佳態樣之一例，可舉出由「 M^+X^- 」表示的鎢鹽化合物且藉由曝光產生有機酸的化合物（以下亦稱為「光分解型鎢鹽化合物 PG1」）。

在「 M^+X^- 」所表示的化合物中， M^+ 表示有機陽離子， X^- 表示有機陰離子。以下，對光分解型鎢鹽化合物 PG1 進行說明。

【0084】 作為光分解型鎢鹽化合物 PG1 中的 M^+ 所表示的有機陽離子，較佳為式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0085】 [化學式 6]



【0086】 在上述式（ZaI）中，

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

作為 R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 的有機基之碳數，通常為 1～30，較佳為 1～20。
又， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環結構，於環內可以包含氧原子、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團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 。

【0087】 作為式（ZaI）中的有機陽離子之較佳態樣，可舉出後述的陽

離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、由式 (ZaI-3b) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-3b))、及由式 (ZaI-4b) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-4b))。

【0088】 首先，對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

陽離子 (ZaI-1) 係芳基鎂陽離子，其中，上述式 (ZaI) 的 $R^{201} \sim R^{203}$ 的至少一個為芳基。

芳基鎂陽離子中，可以為 $R^{201} \sim R^{203}$ 皆為芳基，亦可以為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

又，可以為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一個為芳基、 $R^{201} \sim R^{203}$ 中剩餘的兩個鍵結而形成環結構，亦可以為於環內包含氧原子、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團，例如，可舉出一個以上伸甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、及/或羰基取代的伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基、或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）。

作為芳基鎂陽離子，例如，可舉出三芳基鎂陽離子、二芳基烷基鎂陽離子、芳基二烷基鎂陽離子、二芳基環烷基鎂陽離子及芳基二環烷基鎂陽離子。

【0089】 作為芳基鎂陽離子中所含有的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為具有含氧原子、氮原子、或硫原子等之雜環結構的芳基。作為雜環結構，可舉出吡咯殘基、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。芳基鎂陽離子具有兩個以上的芳基時，兩個以上的芳基可以相同亦可以不同。

芳基鎂陽離子視需要而具有的烷基或環烷基，較佳為碳數 1~15 之直鏈狀烷基、碳數 3~15 之支鏈狀烷基或碳數 3~15 之環烷基，更佳為例如甲基、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。

【0090】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，各

自獨立地較佳為烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~14）、烷氧基（例如碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子（例如氟、碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基、及苯硫基等。

上述取代基若有可能可以進一步具有取代基，例如，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基、且成為三氟甲基等的鹵化烷基。

【0091】 接下來，將對陽離子（ZaI-2）進行說明。

陽離子（ZaI-2）係式（ZaI）中的 $R^{201} \sim R^{203}$ 各自獨立地表示不具有芳香環的有機基的陽離子。在此所謂之芳香環，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。

$R^{201} \sim R^{203}$ 各自獨立地較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基、或烷氧基羰基甲基，進一步較佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

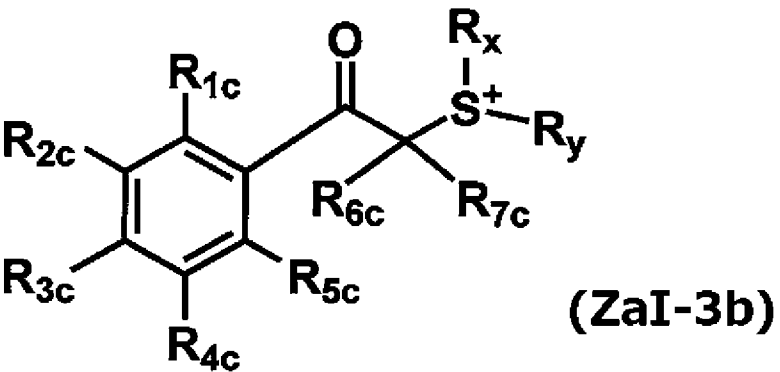
【0092】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3~10 之環烷基（例如，環戊基、環己基及降冰片基）。

$R^{201} \sim R^{203}$ 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如碳數 1~5）、羥基、氰基、或硝基取代。

【0093】 接下來，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0094】 [化學式 7]



【0095】 式 (ZaI-3b) 中，

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

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

R_x 及 R_y 各自獨立地表示烷基、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。

【0096】 R_{1c}~R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{5c} 與 R_{6c}、R_{6c} 與 R_{7c}、R_{5c} 與 R_x、以及 R_x 與 R_y 可以分別相互鍵結而形成環，該環可以各自獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

作為上述環，可舉出芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜環、及兩個以上的此等環組合而成的多環縮合環。作為環，可舉出 3~10 員環，較佳為 4~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

【0097】 作為 R_{1c}~R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{6c} 與 R_{7c}、及 R_x 與 R_y 鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的伸甲基可以被氧原子等雜原子所取代。

作為 R_{5c} 與 R_{6c}、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。

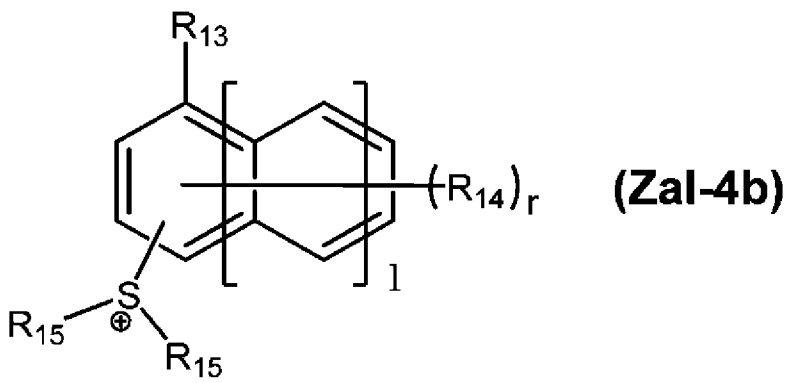
作為伸烷基，可舉出伸甲基及伸乙基等。

【0098】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 、 R_y 、以及 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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 分別相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0099】 接下來，對陽離子 (ZaI-4b) 進行說明。

陽離子 (ZaI-4b) 為由下述式 (ZaI-4b) 表示的陽離子。

【0100】 [化學式 8]



【0101】 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、鹵素原子 (例如，氟原子、碘原子等)、羥基、烷基、鹵化烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基或含有環烷基的基團 (可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團)。此等基團可以具有取代基。

R_{14} 表示羥基、鹵素原子 (例如，氟原子、碘原子等)、烷基、鹵化烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或含有環烷基的基團 (可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團)。此等基團可以具有取代基。 R_{14} 存在複數個時，分別獨立地表示羥基等上述基團。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。兩個 R_{15} 可以相互鍵結而形成環。兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，環骨架內可以包含氧原子或氮原子等

雜原子。在一態樣中，較佳為兩個 R_{15} 為伸烷基、且相互鍵結而形成環結構。此外，上述烷基、上述環烷基及上述萘基、以及兩個 R_{15} 相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0102】 在式 (ZaI-4b) 中， R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基較佳為直鏈狀或支鏈狀。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。

【0103】 接下來，對式 (ZaII) 進行說明。

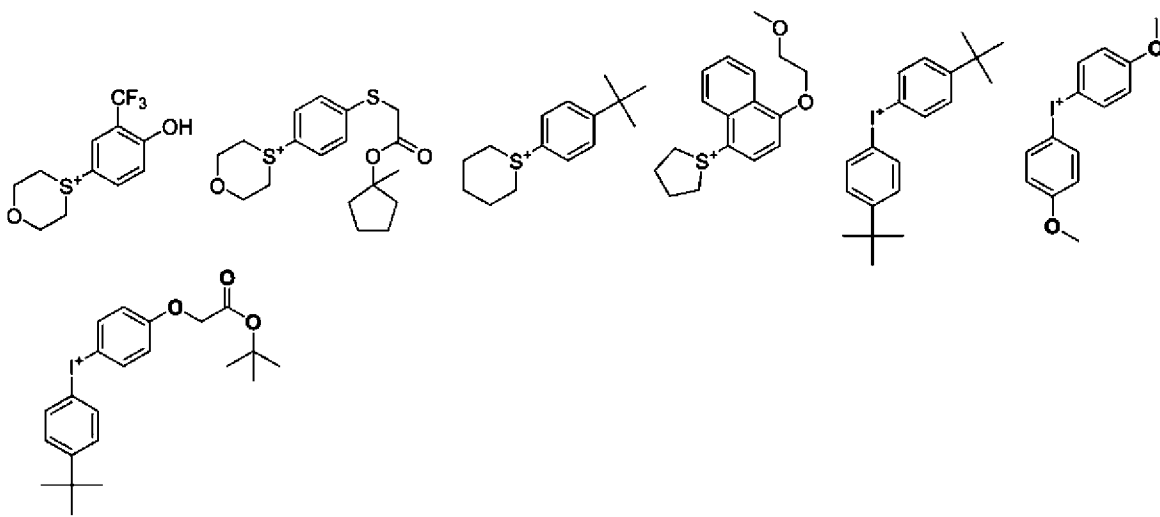
式 (ZaII) 中， R^{204} 及 R^{205} 各自獨立地表示芳基、烷基或環烷基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃及苯並噻吩等。

作為 R^{204} 及 R^{205} 的烷基及環烷基，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基或戊基）、或碳數 3~10 之環烷基（例如，環戊基、環己基或降冰片基）。

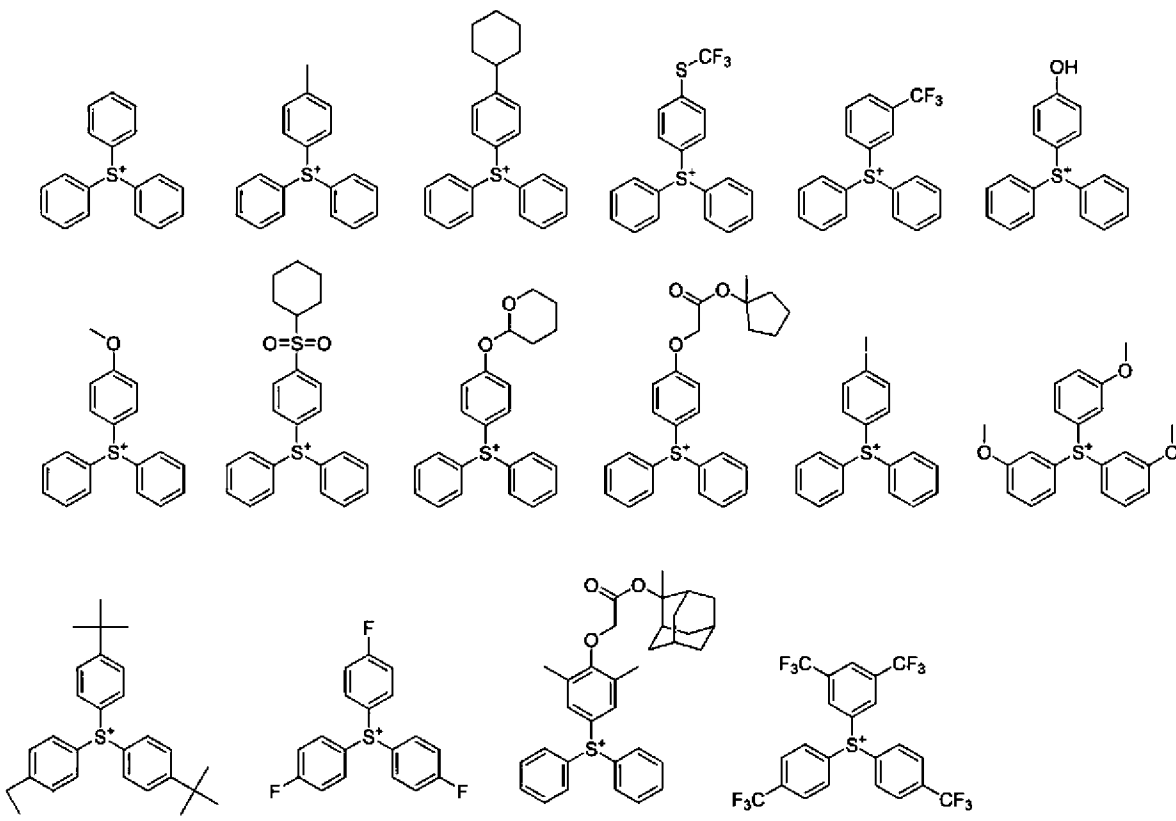
【0104】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以各自獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~15）、烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子、羥基及苯硫基等。

【0105】 以下示出 M^+ 所表示的有機陽離子之具體例，但本發明並不限制於此。

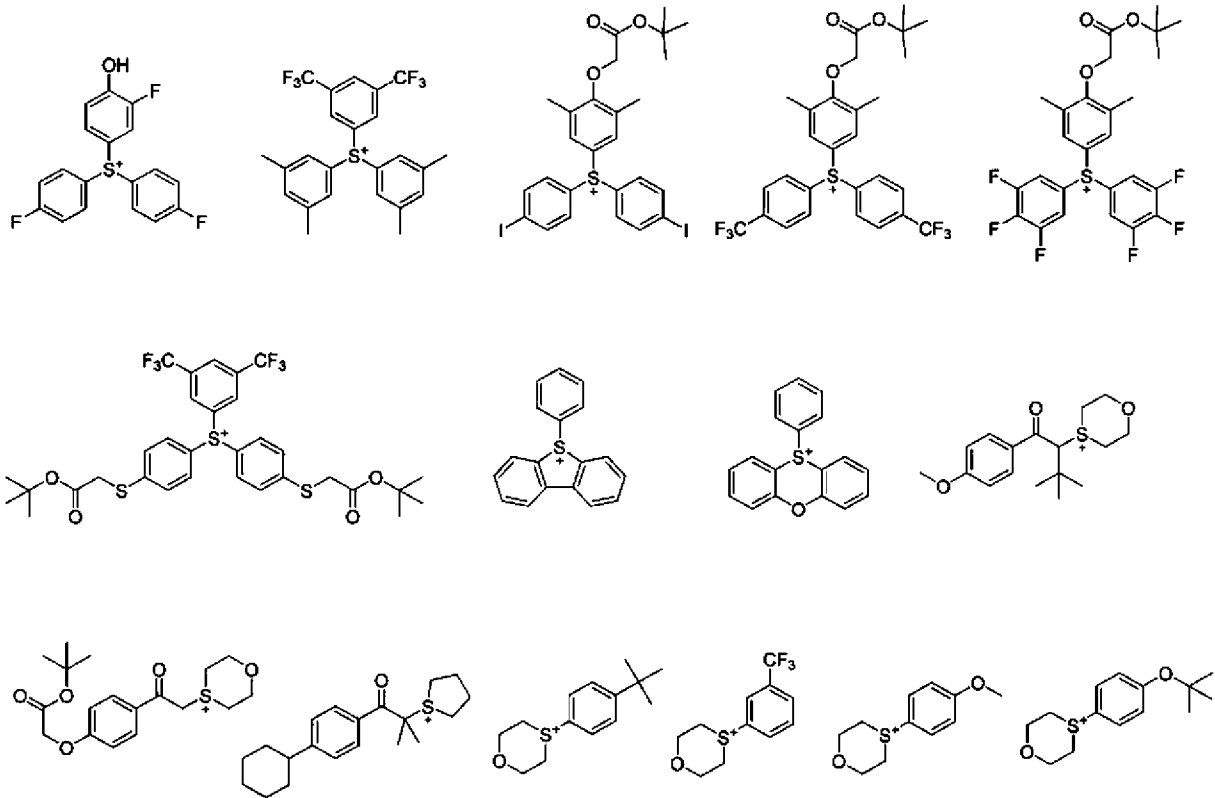
【0106】 [化學式 9]



【0107】 [化學式 10]



【0108】 [化學式 11]

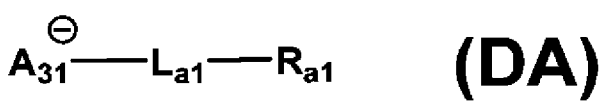


【0109】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG1 中的 X⁻所表示的有機陰離子，較佳為非親核性陰離子（引起親核反應之能力極低的陰離子）。

作為非親核性陰離子，例如，可舉出磺酸陰離子（脂肪族磺酸陰離子、芳香族磺酸陰離子、及樟腦磺酸陰離子等）、羧酸陰離子（脂肪族羧酸陰離子、芳香族羧酸陰離子、及芳烷基羧酸陰離子等）、磺醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、及參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子等。

【0110】 作為上述有機陰離子，例如，亦較佳為由下述式（DA）表示的有機陰離子。

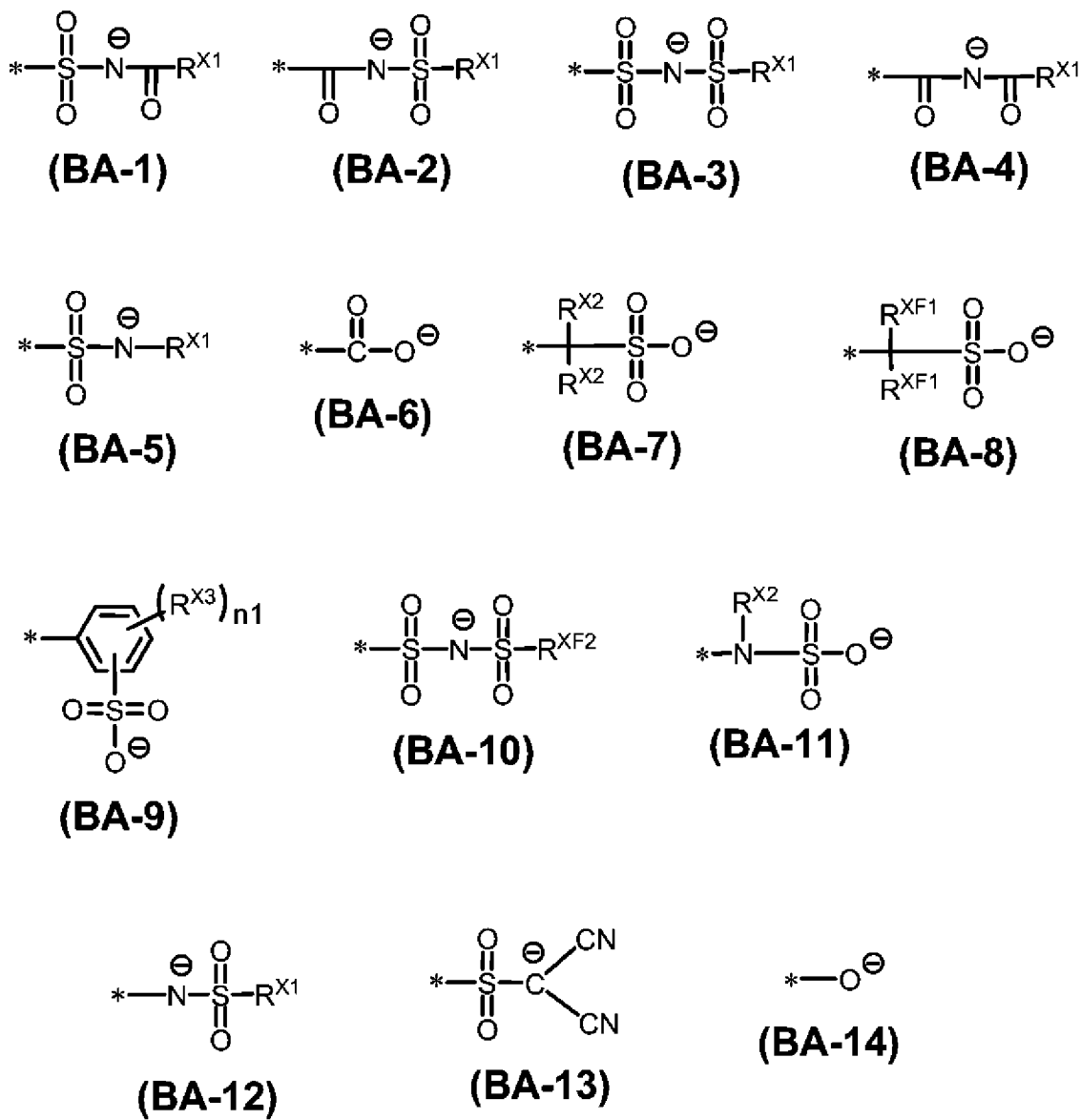
【0111】 [化學式 12]



【0112】 式（DA）中，A³¹⁻表示陰離子性基。R_{a1} 表示氫原子或一價的有機基。L_{a1} 表示單鍵、或二價的連結基。A³¹⁻和 R_{a1} 可以相互鍵結而形成環。

【0113】 A^{31} -表示陰離子性基。作為 A^{31} -所表示的陰離子性基并無特別限制，例如，較佳為選自由式 (BA-1) ~ (BA-14) 表示的基團所組成之群組中的基團，更佳為式 (BA-1)、式 (BA-2)、式 (BA-3)、式 (BA-4)、式 (BA-5)、式 (BA-6)、式 (BA-10)、式 (BA-12)、式 (BA-13)、及式 (BA-14)。

【0114】 [化學式 13]



【0115】 式 (BA-1) ~ (BA-14) 中，* 表示鍵結位置。

式 (BA-1) ~ (BA-5)、及式 (BA-12) 中， R^{X1} 各自獨立地表示一價

的有機基。

式 (BA-7) 及 (BA-11) 中, R^{X2} 各自獨立地表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外的取代基。式 (BA-7) 中的兩個 R^{X2} 可以相同亦可以不同。

式 (BA-8) 中, R^{XF1} 表示氫原子、氟原子或全氟烷基。其中, 兩個 R^{XF1} 中的至少一個表示氟原子或全氟烷基。式 (BA-8) 中的兩個 R^{XF1} 可以相同亦可以不同。

式 (BA-9) 中, R^{X3} 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基。 $n1$ 表示 0 ~ 4 的整數。當 $n1$ 表示 2 ~ 4 的整數時, 複數個 R^{X3} 可以相同亦可以不同。

式 (BA-10) 中, R^{XF2} 表示氟原子或全氟烷基。

與式 (BA-14) 的 * 所表示的鍵結位置鍵結之對象, 較佳為可以具有取代基的伸苯基。作為上述伸苯基可以具有的取代基, 可舉出鹵素原子等。

【0116】 式 (BA-1) ~ (BA-5) 及式 (BA-12) 中, R^{X1} 各自獨立地表示一價的有機基。

作為 R^{X1} , 較佳為烷基 (可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。較佳為碳數 1 ~ 15。)、環烷基 (可以為單環亦可以為多環。較佳為碳數 3 ~ 20。)、或芳基 (可以為單環亦可以為多環。較佳為碳數 6 ~ 20。)。又, 由 R^{X1} 表示的上述基團可以具有取代基。

此外, 在式 (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 -SO₂- 中的硫原子中的任一者。

【0117】 R^{X1} 中的環烷基可以為單環亦可以為多環。

作為 R^{X1} 中的環烷基, 例如, 可舉出降冰片基及金剛烷基。

【0118】 R^{X1} 中的環烷基可以具有的取代基並無特別限制, 較佳為烷基 (可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。較佳為碳數 1 ~ 5)。作為 R^{X1} 中的環烷基的環員原子之碳原子中一個以上的碳原子可以被羰基碳原子取代。

【0119】 R^{X1} 中的烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。

R^{X1} 中的烷基可以具有的取代基並無特別限制，例如，較佳為環烷基、氟原子或氟基。作為上述取代基的環烷基之例，與以 R^{X1} 為環烷基時所描述的環烷基相同。

當 R^{X1} 中的烷基具有氟原子作為上述取代基時，上述烷基可以為全氟烷基。

又， R^{X1} 中的烷基中的一個以上的 $-CH_2-$ 可以被羰基取代。

【0120】 作為 R^{X1} 中的芳基，較佳為苯基。

R^{X1} 中的芳基可以具有的取代基並無特別限制，較佳為烷基、氟原子或氟基。作為上述取代基的烷基之例，與 R^{X1} 為烷基時所描述的烷基相同。

【0121】 式 (BA-7) 及 (BA-11) 中， R^{X2} 各自獨立地表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外的取代基（例如可舉出不含氟原子的烷基及不含氟原子的環烷基）。式 (BA-7) 中的兩個 R^{X2} 可以相同亦可以不同。

【0122】 式 (BA-8) 中， R^{XF1} 表示氫原子、氟原子或全氟烷基。其中，複數個 R^{XF1} 中的至少一個表示氟原子或全氟烷基。式 (BA-8) 中的兩個 R^{XF1} 可以相同亦可以不同。由 R^{XF1} 表示的全氟烷基的碳數，較佳為 1~15，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

【0123】 式 (BA-9) 中， R^{X3} 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基。作為 R^{X3} 的鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，其中，較佳為氟原子。

作為 R^{X3} 的一價的有機基與作為 R^{X1} 而記載的一價的有機基相同。

$n1$ 表示 0~4 的整數。

$n1$ 較佳為 0~2 的整數，更佳為 0 或 1。當 $n1$ 表示 2~4 的整數時，複數個 R^{X3} 可以相同亦可以不同。

【0124】 式 (BA-10) 中， R^{XF_2} 表示氟原子或全氟烷基。

由 R^{XF_2} 表示的全氟烷基的碳數，較佳為 1~15，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

【0125】 式 (DA) 中， R_{al} 的一價有機基碳數並無特別限制，較佳為碳數 1~30，更佳為碳數 1~20。

R_{al} 較佳為烷基、環烷基或芳基。

作為烷基，可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，較佳為碳數 1~20 之烷基，更佳為碳數 1~15 之烷基，進一步較佳為碳數 1~10 之烷基。

作為環烷基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 3~20 之環烷基，更佳為碳數 3~15 之環烷基，進一步較佳為碳數 3~10 之環烷基。

作為芳基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 6~20 之芳基，更佳為碳數 6~15 之芳基，進一步較佳為碳數 6~10 之芳基。

環烷基可以包含雜原子作為環員原子。

作為雜原子並無特別限制，可舉出氮原子、氧原子等。

又，環烷基可以含有羰基鍵 ($>C=O$) 作為環員原子。

上述烷基、環烷基及芳基可以進一步具有取代基。

又， A^{31-} 及 R_{al} 可以相互鍵結而形成環。

【0126】 作為 L_{al} 的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出伸烷基、伸環烷基、芳香族基、-O-、-CO-、-COO-、及將此等中的兩個以上組合而成的基團。

伸烷基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，較佳為碳數 1~20，更佳為碳數 1~10。

伸環烷基可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 3~20，更佳為碳數 3~10。

芳香族基為二價的芳香族基，較佳為碳數 6~20 之芳香族基，更佳為碳數 6~15 之芳香族基。

構成芳香族基的芳香環並無特別限制，例如，可舉出碳數 6~20 之芳香環，具體而言，可舉出苯環、萘環、蒽環及噻吩環。作為構成芳香族基的芳香環，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。

伸烷基、伸環烷基及芳香族基可以進一步具有取代基，作為取代基較佳為鹵素原子。

L_{al} 較佳為表示單鍵。

【0127】 作為光分解型鎢鹽化合物 PG1，例如，亦較佳為使用揭示於國際公開第 2018/193954 號之段落[0135]~[0171]、國際公開第 2020/066824 號之段落[0077]~[0116]、國際公開第 2017/154345 號之段落[0018]~[0075]及[0334]~[0335]中之光酸產生劑等。

【0128】 作為光分解型鎢鹽化合物 PG1 的分子量，較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進一步較佳為 1000 以下。

【0129】 （光分解型鎢鹽化合物 PG2）

又，作為光分解型鎢鹽化合物的較佳態樣之另一例，可舉出下述化合物（I）及化合物（II）（以下亦將「化合物（I）及化合物（II）」稱為「光分解型鎢鹽化合物 PG2」）。光分解型鎢鹽化合物 PG2 係具有兩個以上上述鹽結構部位且藉由曝光產生多價的有機酸之化合物。

以下，對光分解型鎢鹽化合物 PG2 進行說明。

【0130】 《化合物（I）》

化合物（I）係具有一個以上下述結構部位 X 及一個以上下述結構部位 Y 的化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射，產生包含源自下述結構部位 X 的下述第一酸性部位和源自下述結構部位 Y 的下述第二酸性部位的酸

的化合物。

結構部位 X：由陰離子部位 A_1^- 及陽離子部位 M_1^+ 組成，並且藉由光化射線或放射線之照射形成由 HA_1 表示的第一酸性部位之結構部位

結構部位 Y：由陰離子部位 A_2^- 及陽離子部位 M_2^+ 組成，並且藉由光化射線或放射線之照射形成由 HA_2 表示的第二酸性部位之結構部位

其中，化合物 (I) 滿足下述條件 I。

【0131】 條件 I：在上述化合物 (1) 中，將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI 具有源自將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 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 、及源自將上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 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 ，並且上述酸解離常數 a_2 大於上述酸解離常數 a_1 。

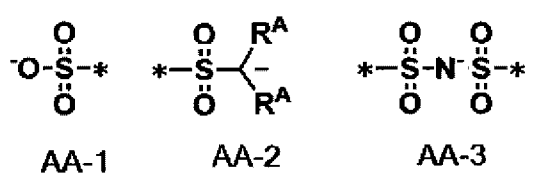
上述化合物 PI 相當於對化合物 (I) 照射光化射線或放射線時產生的酸。

【0132】 化合物 (I) 具有兩個以上的結構部位 X 時，結構部位 X 各自可以相同亦可以不同。又，兩個以上上述 A_1^- 及兩個以上上述 M_1^+ 各自可以相同亦可以不同。

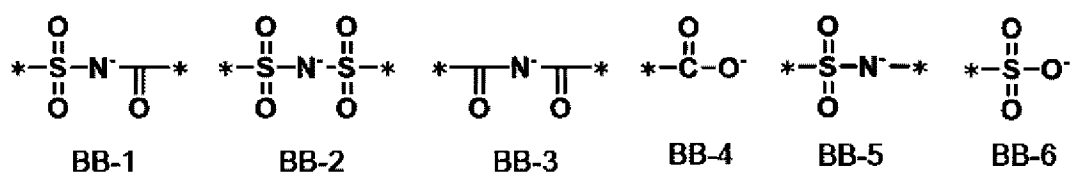
又，化合物 (I) 中，上述 A_1^- 及上述 A_2^- 、以及上述 M_1^+ 及上述 M_2^+ 各自可以相同亦可以不同，但上述 A_1^- 及上述 A_2^- 較佳為各自不同。

【0133】 陰離子部位 A_1^- 及陰離子部位 A_2^- 係含有帶負電的原子或原子團之結構部位，例如，可舉出選自由以下所示之式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 所組成之群組中的結構部位。此外，在以下的式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 中，* 表示鍵結位置。又， R^A 表示一價的有機基。作為由 R^A 表示的一價的有機基，可舉出氰基、三氟甲基及甲磺醯基等。

【0134】 [化學式 14]



【0135】 [化學式 15]



【0136】 又，陽離子部位 M_1^+ 及陽離子部位 M_2^+ 係包含帶正電荷的原子或原子團之結構部位，例如，可舉出電荷為一價的有機陽離子。此外，作為有機陽離子並無特別限制，較佳為上述式 (ZaI) 所表示的有機陽離子（陽離子 (ZaI)）或式 (ZaII) 所表示的有機陽離子（陽離子 (ZaII)）。

【0137】 《化合物 (II)》

化合物 (II) 係具有兩個以上的上述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Z 的化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射而產生包含兩個以上的源自上述結構部位 X 的上述第一酸性部位和上述結構部位 Z 的酸的化合物。

結構部位 Z：能夠中和酸的非離子性之部位

【0138】 上述化合物 (II) 藉由照射光化射線或放射線，可產生具有將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而得的 HA_1 所表示的酸性部位之化合物 PII (酸)。亦即，化合物 PII 表示具有上述 HA_1 所表示的酸性部位和作為能夠中和酸的非離子性部位的結構部位 Z 之化合物。

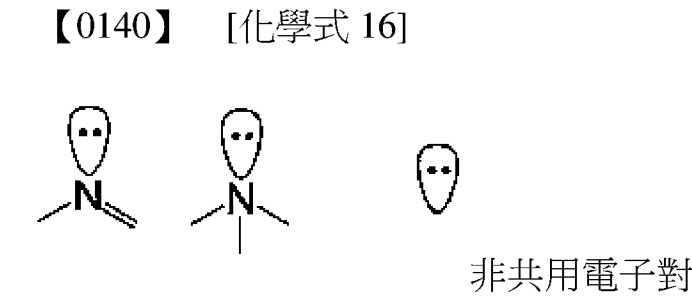
此外，化合物 (II) 中，結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與上述化合物 (I) 中結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義含義相同，較佳態

樣亦相同。

又，上述兩個以上的結構部位 X 各自可以相同亦可以不同。又，兩個以上上述 A₁⁻及兩個以上上述 M₁⁺各自可以相同亦可以不同。

【0139】 作為能夠中和結構部位 Z 中的酸之非離子性部位並無特別限制，例如，較佳為包含可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基的部位。

作為可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基，可舉出環狀聚醚等具有大環結構之官能基或具有含有無助於 π 共軛之非共用電子對的氮原子之官能基等。所謂含有無助於 π 共軛的非共用電子對的氮原子，例如為具有下述式所示的部分結構之氮原子。



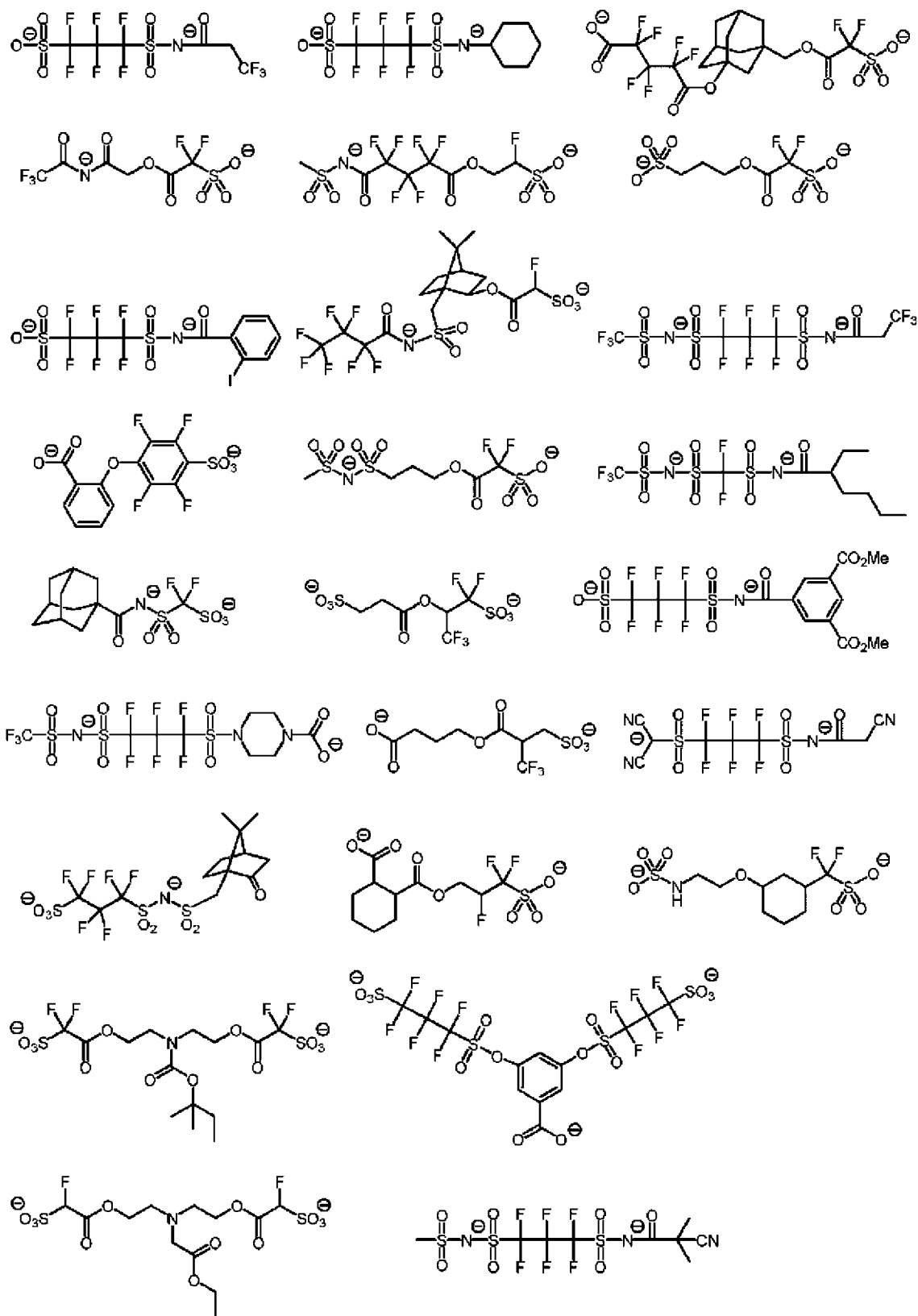
【0141】 作為可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1~3 級胺結構、吡啶結構、咪唑結構、及吡嗪結構等，其中，較佳為 1~3 級胺結構。

【0142】 光分解型鎢鹽化合物 PG2 的分子量較佳為 100~10000，更佳為 100~2500，進一步較佳為 100~1500。

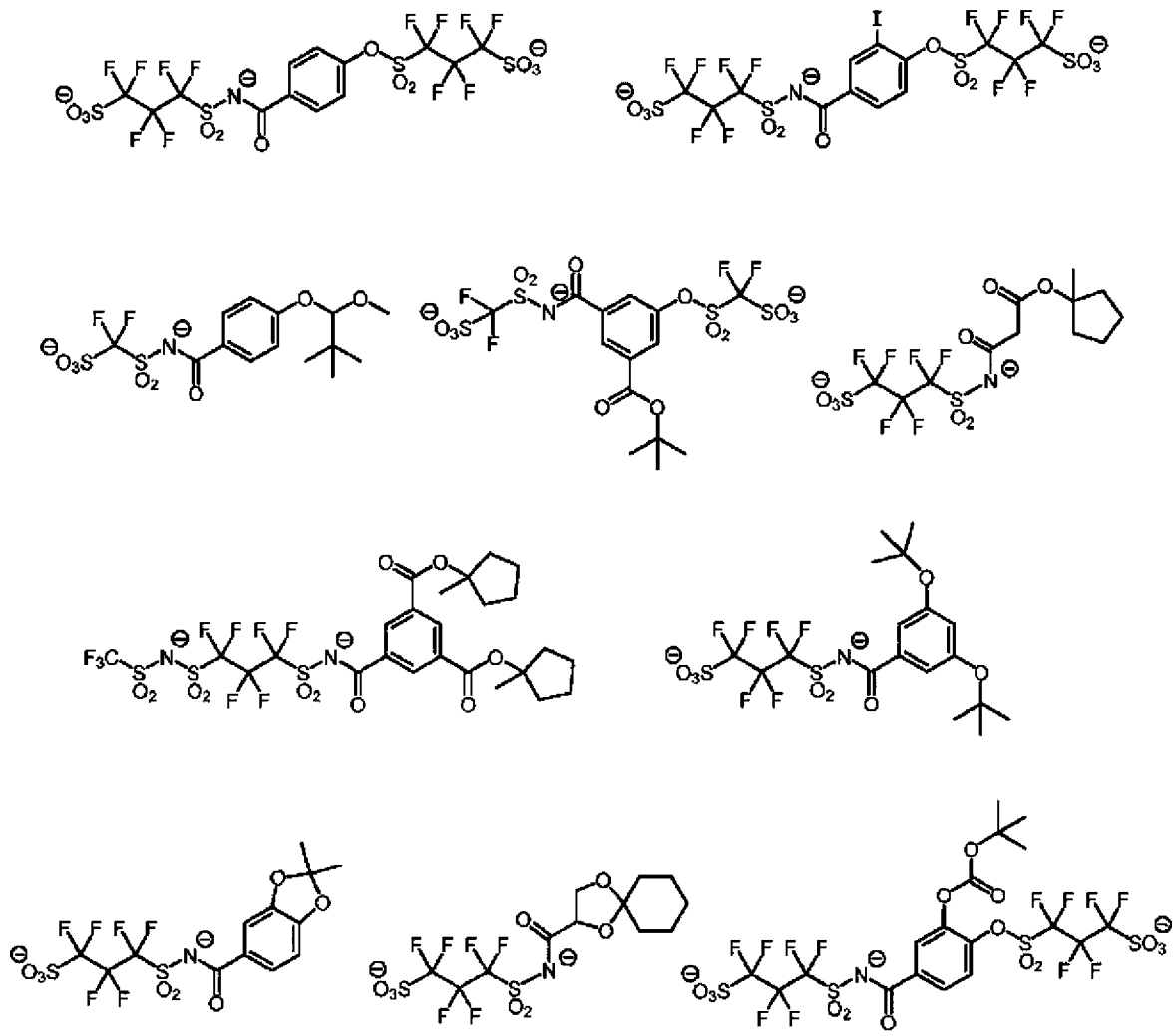
【0143】 作為光分解型鎢鹽化合物 PG2，可引用例示於國際公開第 2020/158313 號之段落[0023]~[0095]中的化合物。

【0144】 以下，示出光分解型鎢鹽化合物 PG2 可具有的除陽離子之外的部位之一例。

【0145】 [化學式 17]



【0146】 [化學式 18]



【0147】 當本發明的光阻組成物含有離子性化合物（B）時，離子性化合物（B）的含量並無特別限制，相對於光阻組成物之總固體成分，較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上，進一步較佳為 5.0 質量%以上。又，離子性化合物（B）的含量，相對於光阻組成物之總固體成分，較佳為 50.0 質量%以下，更佳為 40.0 質量%以下。

離子性化合物（B）可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0148】 <疏水性樹脂>

本發明的光阻組成物，可以進一步含有與樹脂（A）相異的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏向存在於光阻膜之表面，但與界面活性劑相異，其分子內並非一定要具有親水基，亦可以無助於極性物質及非極性物質的均勻混合。

作為經添加疏水性樹脂而帶來的效果，可舉出控制光阻膜表面相對於顯影液的靜態及動態之接觸角，以及抑制逸氣。

【0149】 從對膜表層偏在化之觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子、及包含於樹脂的側鏈部分之 CH_3 部分結構中之任一種以上，更佳為具有兩種以上。上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

作為疏水性樹脂，可舉出國際公開第 2020/004306 號之段落[0275]～[0279]中所記載之化合物。

【0150】 當本發明的光阻組成物含有疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.01～20.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%。

疏水性樹脂可以使用一種，亦可以使用兩種以上。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0151】 <界面活性劑>

光阻組成物可以含有界面活性劑。含有界面活性劑時，能夠形成密著性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，可舉出揭示於國際公開第 2018/193954 號之段落[0218]及[0219]中之界面活性劑。

當光阻組成物含有界面活性劑時，界面活性劑之含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.0001～2 質量%，更佳為 0.0005～1 質量%。

界面活性劑可以僅使用一種，亦可以使用兩種以上。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0152】 〔光阻膜、圖案形成方法〕

本發明還涉及使用上述光阻組成物而形成的光阻膜。

又，本發明還涉及一種圖案形成方法，其具有使用上述光阻組成物形成膜之製程、對上述膜進行曝光之製程、以及使用顯影液對曝光後的膜進行顯影之製程。

【0153】 使用上述光阻組成物的圖案形成方法之步驟並無特別限制，較佳為具有以下製程。

製程 1：使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程

製程 2：對光阻膜進行曝光之製程

製程 3：使用含有有機溶劑的顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影之製程

以下，將對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0154】 <製程 1：光阻膜形成製程>

製程 1 係使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程。

光阻組成物的定義如上所述。

【0155】 作為使用光阻組成物在基板上形成光阻膜的方法，例如，可舉出將光阻組成物塗佈在基板上的方法。

此外，較佳為在塗佈之前視需要用過濾器過濾光阻組成物。過濾器的孔徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。又，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0156】 光阻組成物可藉由旋塗器或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈到諸如用於製造積體電路元件的基板（例如，被覆有矽、二氧化矽）上。塗佈方法較佳為使用旋塗器的旋轉塗佈。使用旋塗器的旋塗時的轉速較佳為 1000

～3000rpm (rotation per minute)。

塗佈光阻組成物之後，可以將基板乾燥，並形成光阻膜。此外，視需要，可以在光阻膜的下層形成各種底塗層膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0157】 作為乾燥方法，例如，可舉出加熱進行乾燥的方法。加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備的裝置來實施，亦可使用熱板等來實施。加熱溫度較佳為 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。加熱時間較佳為 30～1000 秒，更佳為 60～800 秒，進一步較佳為 60～600 秒。

【0158】 光阻膜之膜厚並無特別限制，但從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，較佳為 10～120nm。其中，在設為 EUV 曝光及 EB 曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。又，在 ArF 液浸曝光的情況下，光阻膜之膜厚更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0159】 此外，可以使用頂塗層組成物在光阻膜的上層形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為不與光阻膜混合，而且能夠均勻地塗佈於光阻膜上層。上塗層並無特別限定，可藉由先前公知的方法來形成先前公知的上塗層，例如，可基於日本特開 2014-059543 號公報之段落[0072]～[0082]的記載來形成上塗層。

例如，較佳為在光阻膜上形成諸如日本特開 2013-61648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。

又，頂塗層亦較佳為包含含有至少一個選自由醚鍵、硫醚鍵、羥基、硫醇基、羰基鍵、及酯鍵所組成的群組中的基團或鍵的化合物。

【0160】 <製程 2：曝光製程>

製程 2 係對光阻膜進行曝光之製程。

作為曝光之方法，可舉出經由規定的遮罩對所形成的光阻膜照射光化射線或放射線之方法。

作為光化射線或放射線，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外線、X 射線、及電子束，較佳為 250nm 以下、更佳為 220nm 以下、特佳為 1~200nm 之波長的遠紫外光，具體而言，可舉出 KrF 準分子雷射 (248nm)、ArF 準分子雷射(193nm)、F₂ 準分子雷射(157nm)、EUV(13nm)、X 射線、及電子束。

【0161】 曝光後，較佳為在進行顯影前進行曝光後熱處理（亦稱為曝光後烘烤）。藉由曝光後加熱處理，可促進曝光部的反應，從而使感度及圖案形狀更加良好。

加熱溫度較佳為 80~150°C，更佳為 80~140°C，進一步較佳為 80~130°C。

加熱時間較佳為 10~1000 秒鐘，更佳為 10~180 秒鐘，進一步較佳為 30~120 秒鐘。

加熱可藉由通常的曝光機及／或顯影機所具備之裝置實施，亦可以使用熱板等進行。

【0162】 <製程 3：顯影製程>

製程 3 係使用顯影液，對曝光後的光阻膜進行顯影以形成圖案之製程。

顯影液可以為鹼性顯影液，亦可以為含有有機溶劑之顯影液（以下，亦稱為有機系顯影液），較佳為有機系顯影液。

【0163】 作為顯影方法，例如，可舉出將基板浸漬於裝滿顯影液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、藉由表面張力使顯影液堆積於基板表面並靜止一定時間來進行顯影之方法（覆液法）、對基板表面噴灑顯影液之方法（噴塗法）、及在以一定速度旋轉的基板上一邊以一定速度掃描顯影液吐出噴嘴

一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

又，在進行顯影之製程之後，亦可以實施一邊置換為其他溶劑一邊停止顯影之製程。

顯影時間只要係使未曝光部的樹脂充分溶解的時間即可，並無特別限制，較佳為 10～300 秒鐘，更佳為 20～120 秒鐘。

顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0164】 鹼性顯影液，較佳為使用含有鹼之鹼性水溶液。鹼性水溶液之種類並無特別限制，例如，可舉出含有以四甲基氫氧化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（TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。可以向鹼性顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液的鹼濃度通常較佳為 0.1～20 質量%。鹼性顯影液的 pH 通常較佳為 10.0～15.0。

【0165】 有機系顯影液較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、及烴系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0166】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體之含水率較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水。

有機溶劑相對於有機系顯影液的含量，相對於顯影液的總量，較佳為 50 質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 80 質量%以上且 100 質量%以下，進一步較佳為 90 質量%以上且 100 質量%以下，特佳為 95 質量%以上且 100 質量%以下。

【0167】 <其他製程>

上述圖案形成方法較佳為，於製程 3 之後，包括用沖洗液進行清洗的

製程。

【0168】 作為使用鹼性顯影液進行顯影之製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，例如，可舉出純水。此外，可以在純水中添加適量的界面活性劑。

亦可以在沖洗液中添加適量的界面活性劑。

【0169】 在使用了有機系顯影液之顯影製程後的沖洗製程中使用的沖洗液，只要係為不溶解圖案者即可，並無特別限制，可使用含有一般有機溶劑之溶液。沖洗液較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醃胺系溶劑及醚系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的沖洗液。

【0170】 沖洗製程的方法並無特別限定，例如，可舉出將沖洗液連續噴出到以一定速度旋轉的基板上的方法（旋轉塗佈法）、將基板浸漬在裝滿沖洗液的槽中一定時間的方法（浸漬法）、及向基板表面噴灑沖洗液的方法（噴塗法）等。

又，本發明之圖案形成方法可以在沖洗製程之後包括加熱製程（Post Bake，後烘烤）。藉由本製程，殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及沖洗液藉由烘烤而被去除。又，藉由本製程，亦具有使光阻圖案退火、圖案的表面粗糙度得到改善之效果。沖洗製程後之加熱製程通常在 40～250℃（較佳為 90～200℃）下進行 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0171】 又，可以將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。亦即，可以將在製程 3 中所形成的圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）的加工方法並無特別限定，但較佳為將製程 3 中所形成之圖案作為遮罩，藉由對基板（或下層膜及基板）進行乾式蝕刻，在基板上形成圖案之方法。乾法蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0172】 在光阻組成物及本發明的圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，溶劑、顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等）較佳為不含金屬等雜質。此等材料中所包含的雜質含量較佳為 1 質量 ppm（parts per million，百萬分之一）以下，更佳為 10 質量 ppb（parts per billion，十億分之一）以下，進一步較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion，萬億分之一）以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。在此，作為金屬雜質，例如，可舉出 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及 Zn 等。

【0173】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器的過濾。在國際公開第 2020/004306 號之段落[0321]中，記載了使用過濾器進行過濾的細節。

【0174】 又，作為減少各種材料中所含的金屬等雜質之方法，例如，可舉出選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料之方法、對構成各種材料的原料進行過濾器過濾之方法、及利用鐵氟龍（TEFLON、註冊商標）於裝置內形成內襯等而在儘可能抑制污染的條件下進行蒸餾之方法等。

【0175】 除過濾器過濾之外，可以利用吸附材料去除雜質，亦可以將過濾器過濾與吸附材料組合使用。作為吸附材料，可使用公知的吸附材料，例如能夠使用矽膠及沸石等無機系吸附材料、以及活性碳等有機系吸附材料。為了減少上述各種材料中所含有的金屬等雜質，需要在製造製程中防止金屬雜質的混入。關於金屬雜質是否已從製造裝置中充分去除，可藉由測定用於清洗製造裝置的清洗液中所包含的金屬成分之含量來確認。使用後的清洗液中所包含的金屬成分的含量較佳為 100 質量 ppt 以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。

【0176】 又，光阻組成物有時亦含有水作為雜質。含有水作為雜質時，

作為水的含量，較佳為盡可能少，亦可以相對於光阻組成物整體包含 1～30000 質量 ppm。

又，光阻組成物有時亦可以含有殘留單體(例如，源自用於合成樹脂(A)中所使用的原料單體的單體(monomer))作為雜質。含有殘留單體作為雜質時，作為殘留單體的含量，較佳為盡可能少，亦可以相對於光阻組成物的總固體成分，包含 1～30000 質量 ppm。

【0177】 在沖洗液等有機系處理液中，可以添加導電性化合物，以防止伴隨靜電帶電及隨後產生的靜電放電，藥液配管及各種部件(過濾器、O 型環、管等)出現故障。導電性化合物並無特別限制，例如，可舉出甲醇。添加量並無特別限制，但從維持較佳顯影特性或清洗特性的觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

作為藥液配管，例如，可使用 SUS(不銹鋼)、或塗覆有已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯、或者氟樹脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等)之各種配管。同樣，對於過濾器及 O 型環，亦可使用已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等)。

【0178】 [電子器件之製造方法]

本發明還涉及一種包括上述圖案形成方法的電子器件之製造方法、及藉由該製造方法製造的電子器件。

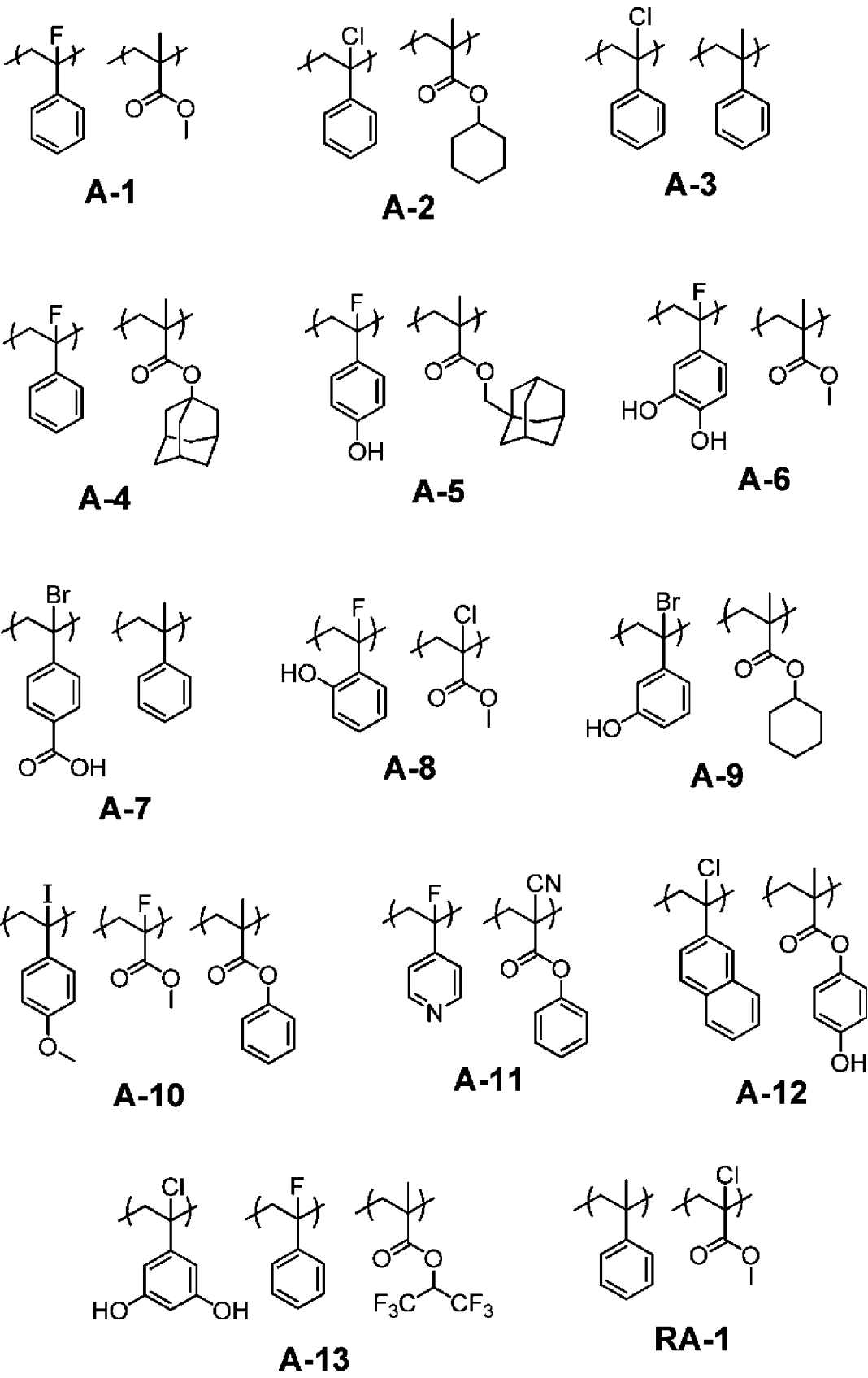
本發明的電子器件可較佳地搭載於電氣電子機器(家電、OA(Office Automation，辦公自動化)、媒體相關機器、光學用機器及通訊機器等)。

[實施例]

【0179】 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、及處理步驟等，只要不脫離本發明的主旨，可適當變更。因此，本發明之範圍不應被如下所示之實施例限定

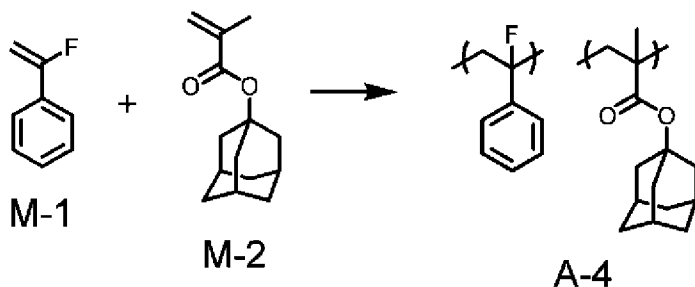
將 RA-1 列於樹脂（A）欄中。

【0183】 [化學式 19]



【0184】 <合成例 1：樹脂 A-4 的合成>

【0185】 [化學式 20]



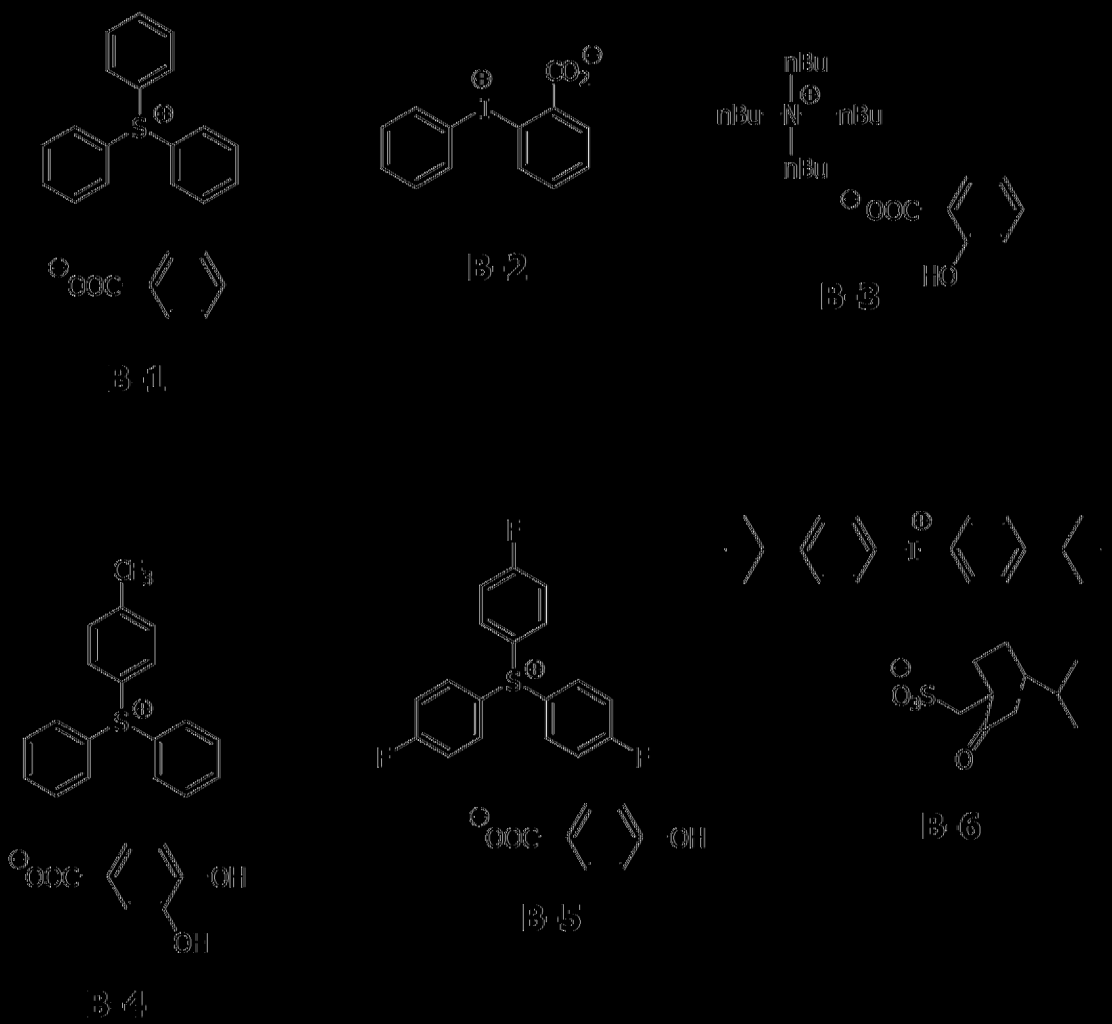
【0186】 在氮氣流下，將環己酮 2.33g 放入三頸燒瓶中，並將其加熱至 85°C。接下來，向上述三頸燒瓶中，用 4 小時滴加單體 M-1 10.7g、單體 M-2 19.30g、聚合引發劑 V-601（富士膠片股份和光純藥公司製）的 20 質量% 環己酮溶液 3.03g、環己酮 7.8g 的混合溶液，滴加完成後，進一步在 85°C 下反應 2 小時。反應結束後，將反應液放冷。接下來，將放冷後的反應液滴入至攪拌後的甲醇 300g 中，濾取藉由滴加所析出的粉末並乾燥，由此得到樹脂 A-4（12.5g）。

【0187】 對於上述樹脂 A-4，藉由 NMR（核磁共振）法求出的重複單元的組成比（莫耳比）為：源自單體 M-1 的重複單元／源自單體 M-2 的重複單元=43/57。又，對於所得樹脂 A-4，利用 GPC 測定的重量平均分子量，以標準聚苯乙烯換算為 48000，分散度（Mw/Mn）為 1.8。

【0188】 [離子性化合物（B）]

與離子性化合物（B）對應的 B-1～B-6 的結構式如下所示。B-3 中的 nBu 表示正丁基。

【0189】 [化學式 21]



[0190] [疏水性樹脂]

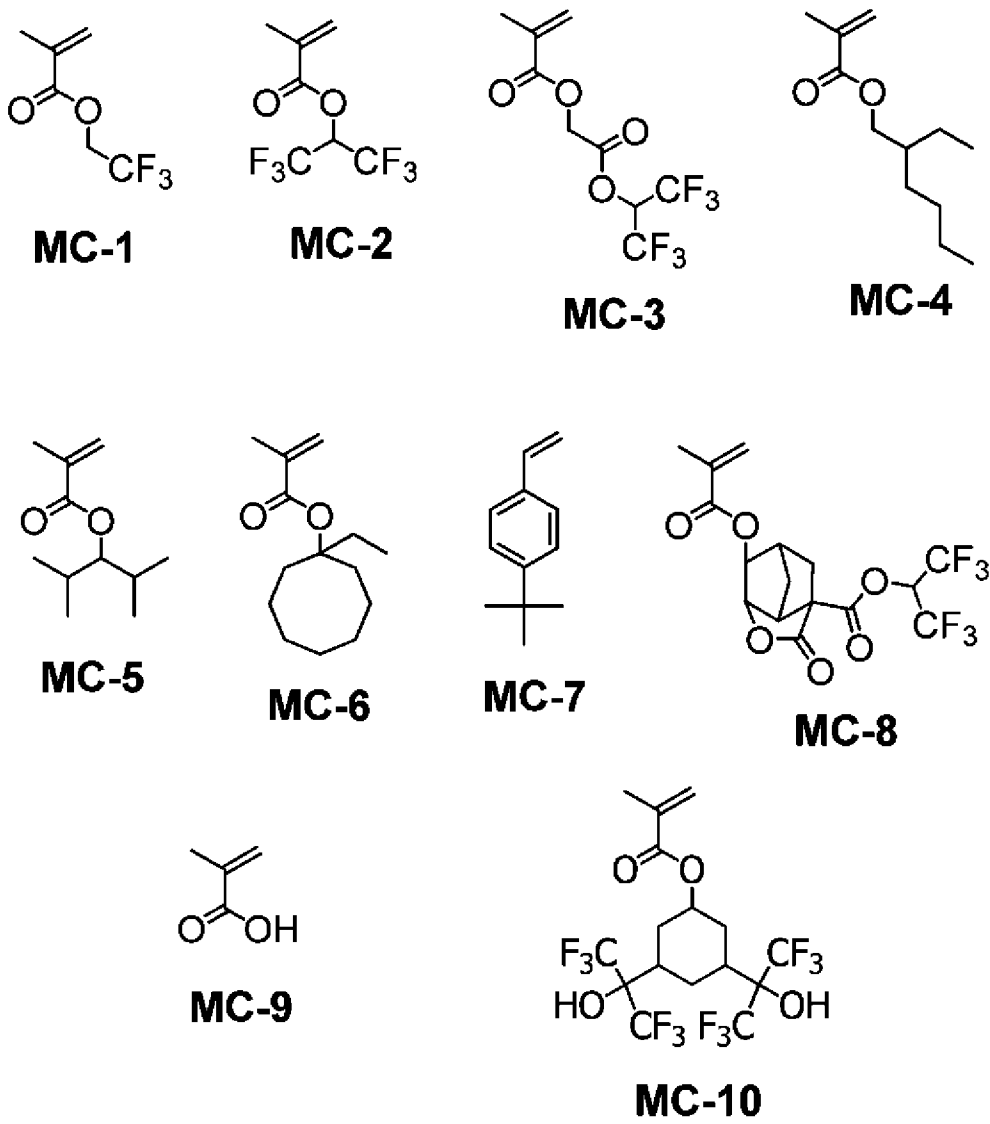
表2中示出了疏水性樹脂(C-1~C-4)的重複單元之種類及含量(莫耳比)、重量平均分子量(Mw)、及分散度(Mw/Mn)。此外，重複單元的種類藉由對應於下述各重複單元之單體的種類來示出。

[0191] [表2]

疏水性樹脂	重複單元1		重複單元2		重複單元3		Mw	Mw/Mn
	種類	含量(莫耳%)	種類	含量(莫耳%)	種類	含量(莫耳%)		
C-1	MC-1	60	MC-6	40	-	-	10000	1.40
C-2	MC-7	10	MC-8	85	MC-4	5	12000	1.50
C-3	MC-2	50	MC-5	40	MC-9	10	6000	1.30
C-4	MC-10	50	MC-3	50	-	-	9000	1.50

[0192] 對應於C-1~C-4的各重複單元之單體(MC-1~MC-10)的結構式如下所示。

【0193】 [化學式 22]



【0194】 [界面活性劑]

以下示出所使用的界面活性劑。

W-1：MEGAFACE F176（DIC（股）製，氟系）

W-2：MEGAFACE R08（DIC（股）製，氟及矽系）

【0195】 [溶劑]

以下示出所使用的溶劑。

SL-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

SL-2：丙二醇單甲醚（PGME）

SL-3：環己酮

SL-4： γ -丁內酯

SL-5：乳酸乙酯

SL-6：雙丙酮醇

【0196】 [顯影液、沖洗液]

以下示出所使用的顯影液及沖洗液。

D-1：乙酸丁酯

D-2：乙酸異丙酯

D-3：乙酸丁酯:正十一烷=90:10（質量比）

D-4：4-甲基-2-戊醇

D-5：2.38 質量%氫氧化四甲基銨水溶液

D-6：純水

【0197】 [光阻組成物的製備]

以表 3 所示的含量（質量份）使用表 3 所示的溶劑以外的各成分，並與表 3 所示的溶劑混合。接下來，將所得到的混合液用孔徑為 0.03 μm 的聚乙烯過濾器過濾，製備了光阻組成物（Re-1～Re-14、Re-X1）。將各光阻組成物之固體成分濃度適當調整在 1.2～2.3 質量%的範圍內，以便能夠按後述的表 4 所示的膜厚進行塗佈。所謂固體成分，係意指除溶劑之外的所有成分。將所得的光阻組成物用於實施例及比較例中。表 3 中記載了所使用的溶劑之種類及其質量比。在 Re-14 中，分別各使用 40.0 質量份的 A-4 和 A-6 作為樹脂（A）。

【0198】 [表 3]

表 4 所示之條件下烘烤（Post Exposure Bake（曝光後烘烤）：PEB）後，用下述表 4 所示之顯影液攪拌 30 秒鐘來進行顯影，並僅限於存在記載之情況下，以 1000rpm 的轉速旋轉晶圓的同時倒入下述表 4 所示之沖洗液 10 秒鐘來進行沖洗，再以 4000rpm 的轉速旋轉晶圓 30 秒鐘，由此得到了線尺寸（寬度）為 16nm、且線:空間=1:1 的線與空間圖案。

【0200】 <評價>

〔感度（mJ/cm²）評價〕

使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（股）日立製作所 S-9380II），一邊改變曝光量一邊測定線與空間圖案的線寬，求出線尺寸（寬度）為 16nm 時的曝光量，並將其作為感度（mJ/cm²）。結果示於表 4 中。此外，本評價係將從曝光結束到顯影處理開始為止的間隔控制在 3 分鐘來進行。

【0201】 〔LWR（nm）性能評價〕

使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（股）日立製作所 S-9380II）自圖案上方觀察在由上述<圖案形成>中得到的圖案。於 250 處觀察圖案的線寬，並求出其標準偏差（σ）。以 3σ 評價線寬的測定偏差，並將 3σ 的值設為 LWR（nm）。結果示於表 4 中。LWR 值越小，LWR 性能越好。

LWR 評價，較佳為 4.0 以下，更佳為 3.6 以下，進一步較佳為 3.3 以下，特佳為 3.1 以下，最佳為 2.9 以下。

【0202】 [表 4]

本領域技術人員而言，顯而易見地能夠在不脫離本發明之精神和範圍的情況下進行各種改變和修改。

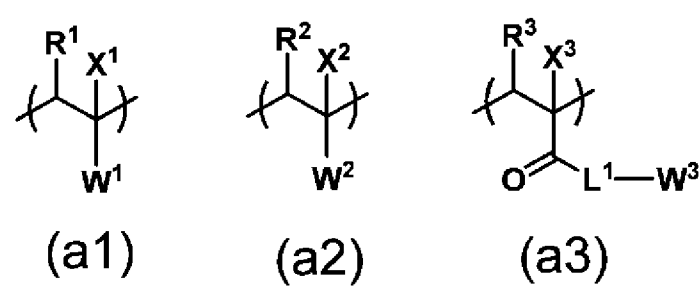
本申請係基於 2022 年 8 月 12 日提交的日本專利申請（日本特願 2022-128923），其內容作為參照併入本文中。

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種樹脂組成物，具有感光化射線性或感放射線性，所述樹脂組成物含有樹脂（A），所述樹脂（A）包含由下述式（a1）表示的重複單元、和選自由下述式（a2）表示的重複單元及由下述式（a3）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元，

[化學式 1]



式（a1）中，X¹表示鹵素原子，W¹表示芳香族基，R¹表示氫原子或取代基，R¹與W¹鍵結而形成環，

式（a2）中，X²表示烷基，W²表示芳香族基，R²表示氫原子或取代基，R²與X²或W²鍵結而形成環，

式（a3）中，X³表示鹵素原子、氰基、-COOR^{A1}、-OCOR^{A2}、-SO₂R^{A3}或烷基，R^{A1}、R^{A2}及R^{A3}各自獨立地表示有機基，R³表示氫原子或取代基，L¹表示連結基，W³表示有機基，R³與X³或R³鍵結而形成環。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，進一步含有離子性化合物（B），且所述樹脂（A）具有與所述離子性化合物（B）相互作用的相互作用性基。

【請求項 3】 如請求項 2 所述之樹脂組成物，其中，所述相互作用性基為酚性羥基或羧基。

【請求項 4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之樹脂組成物，其中，所述式（a3）中的L¹表示-O-。

【請求項 5】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之樹脂組成物，其中，所述式 (a3) 中的 W^3 表示烷基、環烷基或芳基。

【請求項 6】 一種光阻膜，其使用請求項 1 至 5 中任一項所述之樹脂組成物而形成。

【請求項 7】 一種圖案形成方法，其具有：使用請求項 1 至 5 中任一項所述之樹脂組成物形成光阻膜之製程；對所述膜進行曝光之製程；及使用顯影液對所述曝光後的膜進行顯影之製程。

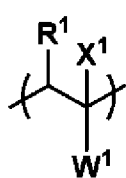
【請求項 8】 一種電子器件之製造方法，其包括請求項 7 所述之圖案形成方法。



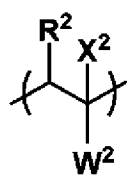
【發明摘要】

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

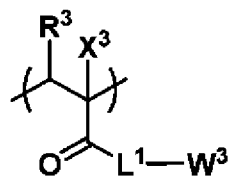
【中文】一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法及包括上述圖案形成方法的電子器件之製造方法，其中，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂（A），所述樹脂（A）包含由式（a1）表示的重複單元、和選自由式（a2）表示的重複單元及由式（a3）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元。



(a1)



(a2)



(a3)

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

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

【技術領域】

【0001】 本發明涉及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 自開發了 KrF 準分子雷射（248nm）用光阻以來，為了補償因光吸收所致的感度降低，開始採用利用化學增幅之圖案形成方法。例如，在正型化學增幅法中，首先，曝光部中含有的光酸產生劑藉由光照射分解而產生酸。然後，在曝光後的烘烤（PEB：Post Exposure Bake）過程等中，藉由所產生的酸的觸媒作用，將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中所含的樹脂所具有的鹼不溶性之基團改變為鹼可溶性之基團等而改變對於顯影液的溶解性。之後，使用例如鹼性水溶液進行顯影。藉此，去除曝光部而得到期望的圖案。

為了半導體元件之微細化，曝光光源之短波長化及投影透鏡之高數值孔徑（高 NA）化得到發展，目前已開發出以波長為 193nm 之 ArF 準分子雷射作為光源的曝光機。又，最近，正在研究以極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）及電子束（EB：Electron Beam）作為光源的圖案形成方法。

在此等現狀之下，作為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，已提出了各種構成。

【0003】 例如，在專利文獻 1 及 2 中，記載有藉由電子束的照射，主鏈

被切斷而可導致分子量降低的聚合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：日本特開 2017-218480 號公報

專利文獻 2：日本特開昭 61-126547 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明人等參照專利文獻 1，製備並研究了含有規定的聚合物的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，結果發現，感度并未滿足近來所要求的水平，還有進一步改進的空間。又，由上述組成物形成的圖案，特別是形成超細微圖案（例如，線寬為 20nm 以下的圖案）時，LWR（line width roughness：線寬粗糙度）性能較差，顯然還有進一步改進的空間。

【0006】 因此，本發明之課題在於提供一種可形成感度優異且 LWR 性能優異之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明之課題在於提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

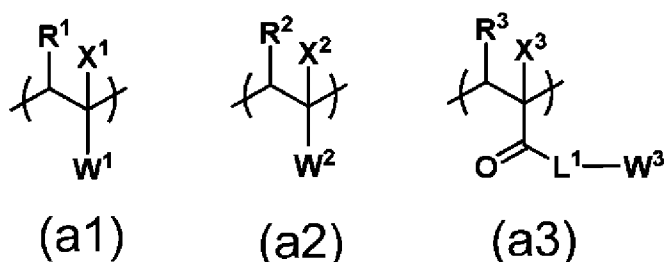
[解決課題之手段]

【0007】 本發明人等發現，可藉由以下結構解決上述課題。

【0008】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂（A），所述樹脂（A）包含由下述（a1）表示的重複單元、和選自由下述式（a2）表示的重複單元及由下述式（a3）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元。

【0009】 [化學式 1]



【0010】 式(a1)中， X^1 表示鹵素原子。 W^1 表示芳香族基， R^1 表示氫原子或取代基。 R^1 可以與 W^1 鍵結而形成環。

式(a2)中， X^2 表示烷基。 W^2 表示芳香族基， R^2 表示氫原子或取代基。 R^2 可以與 X^2 或 W^2 鍵結而形成環。

式(a3)中， X^3 表示鹵素原子、氰基、 $-\text{COOR}^{A1}$ 、 $-\text{OCOR}^{A2}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{A3}$ 或烷基。 R^{A1} 、 R^{A2} 及 R^{A3} 各自獨立地表示有機基。 R^3 表示氫原子或取代基。 L^1 表示連結基。 W^3 表示有機基。 R^3 可以與 X^3 或 R^3 鍵結而形成環。

[2]

如[1]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其進一步含有離子性化合物(B)，且上述樹脂(A)具有與上述離子性化合物(B)相互作用的相互作用性基。

[3]

如[2]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述相互作用性基為酚性羥基或羧基。

[4]

如[1]至[3]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述式(a3)中的 L^1 表示 $-\text{O}-$ 。

[5]

如[1]至[4]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其

中，上述式（a3）中的 W^3 表示烷基、環烷基或芳基。

[6]

一種光阻膜，其使用如[1]至[5]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

[7]

一種圖案形成方法，其具有：使用如[1]至[5]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成膜之製程；曝光上述膜之製程；及使用顯影液對上述曝光後的膜進行顯影之製程。

[8]

一種電子器件之製造方法，其包括如[7]所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0011】 根據本發明，可提供一種能夠形成感度優異且 LWR 性能優異之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【實施方式】

【0012】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載的對構成要素之說明，有時係基於本發明之代表性實施態樣而進行，但本發明並不限定於該等實施態樣。

對於在本說明書中的基團（原子團）的表記，只要不與本發明的主旨相反，未記為取代及無取代的表記既包含不具有取代基的基團，亦包含具有取代基的基團。例如，「烷基」不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代烷基），亦包含具有取代基之烷基（取代烷基）。又，本說明書中之所謂「有機基」，

係指含有至少一個碳原子的基團。

取代基除非另有說明，則較佳為一價的取代基。

本說明書中之所謂「光化射線」或「放射線」，例如意指水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）等。本說明書中的「光」意指光化射線或放射線。

若無特別指明，本說明書中之「曝光」則不僅包括利用水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線及 X 射線等所為之曝光，亦包括利用電子束及離子束等的粒子束所為之描繪。

在本說明書中，所謂「 $\sim$ 」係以將其前後記載之數值作為下限值及上限值而包含之意來使用。

在本說明書中所記載的二價的基團之鍵結方向，若無特別指明，則並無限制。例如，「X-Y-Z」之式所表示的化合物中，當 Y 為-COO-時，Y 可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。又，上述化合物既可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

【0013】 在本說明書中，樹脂的重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）、及分散度（亦稱為分子量分佈）（Mw/Mn）係以利用 GPC（Gel Permeation Chromatography）裝置（東曹（Tosoh）公司製 HLC-8120GPC）藉由 GPC 測定（溶媒：四氫呋喃，流量（樣品注入量）：10 μ L，管柱：東曹公司製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40 $^{\circ}$ C，流速：1.0mL/分，檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector）而得到的聚苯乙烯換算值來定義。

【0014】 在本說明書中，所謂酸解離常數（pKa），係表示水溶液中之 pKa，具體而言，係使用下述軟件包 1，將基於哈密特取代基常數及公知文

獻值之資料庫的值藉由計算求得。本說明書中記載之 pK_a 值，皆表示使用該軟件包藉由計算求出的值。

【0015】 軟件包 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs)Software V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Labs)。

【0016】 另一方面，亦可利用分子軌道計算法求出 pK_a 。作為該具體方法，可舉出藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+ 解離自由能來算出的方法。關於 H^+ 解離自由能的計算方法，例如可藉由 DFT（密度泛函理論）來計算，但在文獻等中亦報告有其他各種方法，計算方法不限於此。此外，可實施 DFT 的軟件存在複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0017】 本說明書中之所謂 pK_a ，如上所述，係指使用軟件包 1 將基於哈密特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值藉由計算求得，但在利用該方法無法算出 pK_a 的情況下，採用基於 DFT（密度泛函理論）利用 Gaussian16 得到的值。

又，如上所述，本說明書中之所謂 pK_a 係指「水溶液中的 pK_a 」，於無法算出水溶液中的 pK_a 之情況下，設為採用「二甲基亞砜（DMSO）溶液中的 pK_a 」。

【0018】 在本說明書中，作為鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

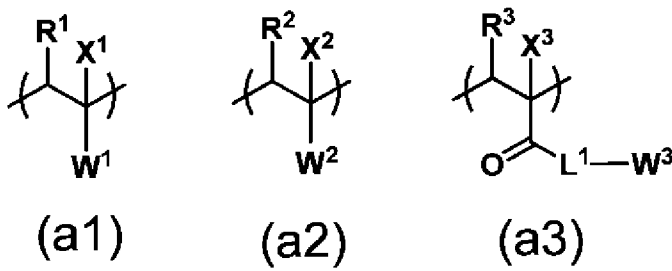
【0019】 在本說明書中，所謂固體成分，係意指形成光阻膜之成分，不包含溶劑。又，若為形成光阻膜之成分，則即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0020】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下亦稱為「光阻組成物」），係一種如下之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂

(A)，該樹脂(A)包含由下述(a1)表示的重複單元、和選自由下述式(a2)表示的重複單元及由下述式(a3)表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元。

【0021】 [化學式 2]



【0022】 (a1) 中，X¹ 表示鹵素原子。W¹ 表示芳香族基，R¹ 表示氫原子或取代基。R¹ 可以與 W¹ 鍵結而形成環。

式(a2) 中，X² 表示烷基。W² 表示芳香族基，R² 表示氫原子或取代基。R² 可以與 X² 或 W² 鍵結而形成環。

式(a3) 中，X³ 表示鹵素原子、氰基、-COOR^{A1}、-OCOR^{A2}、-SO₂R^{A3} 或烷基。R^{A1}、R^{A2} 及 R^{A3} 各自獨立地表示有機基。R³ 表示氫原子或取代基。L¹ 表示連結基。W³ 表示有機基。R³ 可以與 X³ 或 R³ 鍵結而形成環。

【0023】 本發明的光阻組成物，藉由上述結構，可形成感度優異且 LWR 性能優異的圖案。其原因尚未完全明確，但本發明人等推測如下。

本發明的光阻組成物，含有包含由(a1)表示的重複單元的樹脂(A)，抑制了伴隨主鏈斷裂反應而發生的副反應(交聯反應及逆反應)，提高了主鏈斷裂反應的效率，從而提高了感度和 LWR 性能。

以下，將光阻組成物的感度更加優異、及/或由光阻組成物形成之圖案的 LWR 性能更加優異，亦稱為「本發明之效果更加優異」。

【0024】 以下，首先對包含於光阻組成物中的各種成分進行說明。

【0025】 [樹脂(A)]

＜由（a1）表示的重複單元＞

樹脂（A）包含由上述（a1）表示的重複單元。

樹脂（A）藉由包含由上述式（a1）表示的重複單元，作為所謂之主鏈斷裂型聚合物發揮作用，在主鏈斷裂型聚合物中，藉由光化射線或放射線（較佳為 X 射線、電子束或極紫外線）的照射，主鏈被切斷。

樹脂（A）可以為均聚物，亦可以為共聚物。當樹脂（A）為共聚物時，其可以是無規共聚物、嵌段共聚物或交替共聚物。

【0026】 （a1）中， X^1 表示鹵素原子。 X^1 較佳為氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，從樹脂（A）的穩定性更加優異的觀點出發，更佳為氟原子或氯原子，進一步較佳為氟原子。

樹脂（A）可以僅包含一種由（a1）表示的重複單元，亦可以包含兩種以上。當樹脂（A）含有兩種以上由（a1）表示的重複單元時， X^1 以上之鹵素原子（例如氟原子和氯原子等）亦可以為兩種以上。

【0027】 （a1）中， W^1 表示芳香族基。由 W^1 表示的芳香族基可以為芳香族烴基，亦可以為芳香族雜環基。

W^1 的芳香族烴基（芳基），較佳為碳數 6~20 的芳香族烴基，更佳為碳數 6~15 的芳香族烴基，進一步較佳為苯基或萘基，特佳為苯基。

w^1 的芳香族雜環基（雜芳基）較佳為含有選自由硫原子、氮原子及氧原子所組成之群組中的至少一個雜原子。芳香族雜環基中所包含的雜原子數較佳為 1~5 個，更佳為 1~3 個。芳香族雜環基的碳數並無特別限制，較佳為 2~20，更佳為 3~15。芳香族雜環基可以為單環亦可以為多環。作為 W^1 的芳香族雜環基，例如，可舉出噻吩基、呋喃基、苯並噻吩基、二苯並噻吩基、苯並呋喃基、吡咯、噁唑基、噻唑基、吡啶基、異噻唑基、噻二唑基等。

W¹ 所表示的芳香族基可以具有取代基。取代基并無特別限定，例如，可舉出烷基（例如碳數 1~10 的烷基）、環烷基（例如碳數 3~20 的環烷基）、烷氧基（例如碳數 1~10 的環烷基）、羥基、羧基等。

【0028】 式（a2）中，R¹ 表示氫原子或取代基。R¹ 的取代基并無特別限定，但較佳為有機基。作為有機基并無特別限制，例如，可舉出下述有機基 W 所例示的基團。

【0029】 （有機基 W）

有機基 W 例如可舉出烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、環炔基、芳基、雜芳基、芳烷基、氰基、烷氧基、芳氧基、雜環氧基、醯基（例如烷基羰基或芳基羰基）、醯氧基（例如烷基羰氧基或芳基羰氧基）、胺甲醯氧基（carbamoyloxy group）、烷氧基羰氧基（alkoxycarbonyloxy group）、芳氧基羰氧基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、烷基或芳基亞磺醯基、烷基或芳基磺醯基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、芳基或雜環偶氮基、磺醯胺基、醯亞胺基、醯胺基、胺甲醯基、內酯基等。

又，若有可能，則上述各基團亦可以進一步具有取代基。例如，作為有機基 W 之一形態，亦包括可以具有取代基的烷基。作為上述取代基並無特別限制，例如，可舉出上述之作為有機基 W 所表示的各基團中的一個以上的基團、鹵素原子、硝基、1~3 級胺基、膦基、氧膦基（phosphinyl group）、氧膦氧基、氧膦胺基、膦醯基、矽烷基、羥基、羧基、磺酸基、磷酸基等（以下，亦將此等稱為「取代基 T」）。

又，有機基 W 所具有的碳數例如為 1~20。

又，有機基 W 所具有的氫原子以外的原子數例如為 1~30。

【0030】 又，作為有機基 W 中所例示的烷基的碳數，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。

作為烷基，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正己基等直鏈狀或支鏈狀烷基。

在可以具有取代基之烷基中，烷基可以具有的取代基並無特別限制，例如，可舉出上述之以取代基 T 所例示的基團等。

【0031】 作為在有機基 W 中所例示的烷氧基（亦包括含有烷氧基的取代基（例如，烷氧基羰氧基）中的烷氧基部分）中的烷基部分、芳烷基中的烷基部分、烷基羰基中的烷基部分、烷基羰氧基中的烷基部分、烷硫基中的烷基部分、烷基亞磺醯基中的烷基部分、以及烷基磺醯基中的烷基部分，較佳為上述烷基。又，在可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳烷基、可以具有取代基的烷基羰氧基、可以具有取代基的烷硫基、可以具有取代基的烷基亞磺醯基以及可以具有取代基的烷基磺醯基中，作為烷氧基、芳烷基、烷基羰氧基、烷硫基、烷基亞磺醯基、及烷基磺醯基可以具有的取代基，可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

【0032】 作為有機基 W 中所例示的環烷基，可舉出環戊基、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、金剛烷基等多環的環烷基。上述環烷基的碳數較佳為碳數 5~20，更佳為 5~15。在可以具有取代基的環烷基中，環烷基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

在有機基 W 中所例示的烯基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。上述烯基的碳數較佳為 2~20。在可以具有取代基的烯基中，烯基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

在有機基 W 中所例示的環烯基的碳數較佳為 5~20。在可以具有取代基的環烯基中，環烯基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基

中的取代基相同之例。

在有機基 W 中所例示的炔基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。上述炔基的碳數較佳為 2~20。在可以具有取代基的炔基中，炔基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

在有機基 W 中所例示的環炔基的碳數較佳為 5~20。在可以具有取代基的環炔基中，環炔基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

【0033】 在有機基 W 中所例示的芳基除非另有說明，可以為單環及多環（例如，2~6 環等）中的任一種。

上述芳基的環員原子數較佳為 6~15，更佳為 6~10。

作為上述芳基，較佳為苯基、萘基或蒽基，更佳為苯基。

在可以具有取代基的芳基中，芳基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

又，在有機基 W 中所例示的基團中，含有芳基的取代基（例如，芳氧基）中的芳基部分亦可舉出與在上述有機基 W 中所例示的芳基相同之例。

【0034】 在有機基 W 中所例示的雜芳基除非另有說明，可以為單環及多環（例如，2~6 環等）中的任一種。

雜芳基作為環員原子所具有的雜原子數例如為 1~10。作為上述雜原子，例如，可舉出氮原子、硫原子、氧原子、硒原子、碲原子、磷原子、矽原子、及硼原子。

上述雜芳基的環員原子數較佳為 5~15。

在可以具有取代基的雜芳基中，雜芳基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

【0035】 在有機基 W 中所例示的雜環，係意指含有雜原子作為環員原

子之環，並且除非另有說明，可以為芳香族雜環及脂肪族雜環中的任一種，亦可以為單環及多環（例如，2～6 環等）中的任一種。

雜環作為環員原子所具有的雜原子數例如為 1～10。作為上述雜原子，例如可舉出氮原子、硫原子、氧原子、硒原子、碲原子、磷原子、矽原子、及硼原子。

上述雜環的環員原子數較佳為 5～15。

在可以具有取代基的雜環中，雜環可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

【0036】 作為在有機基 W 中所例示的內酯基，較佳為 5～7 員環的內酯基，更佳為以形成雙環結構或螺環結構之形式在 5～7 員環的內酯環上縮環有其他環結構者。

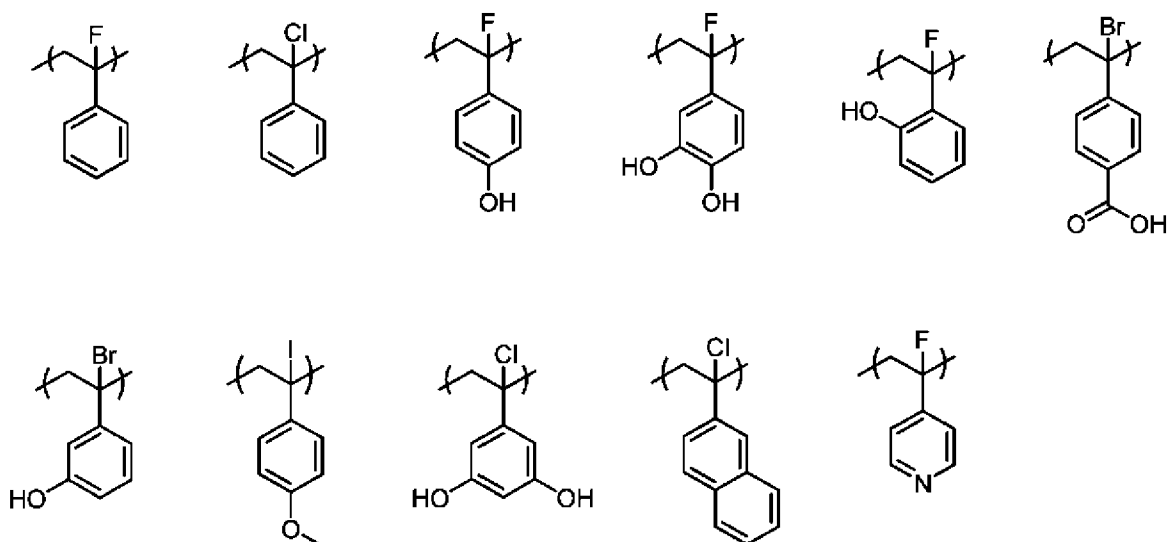
在可以具有取代基的內酯基中，內酯基可以具有的取代基可舉出與可以具有取代基的烷基中的取代基相同之例。

【0037】 作為 R^1 ，較佳為氫原子。

【0038】 R^1 可以與 W^1 鍵結而形成環。作為 R^1 與 W^1 鍵結而形成的環並無特別限制，可以為單環及多環中的任一種。上述環可以含有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子作為環員原子。又，上述環可以含有羰基碳作為環員原子。上述環較佳為 5 或 6 員環之脂環。

【0039】 以下，舉出 (a1) 所表示的重複單元之具體例，但並不限制於此等。

【0040】 [化學式 3]



【0041】 在樹脂(A)中，(a1)所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為 20 莫耳%以上，更佳為 30 莫耳%以上，進一步較佳為 40 莫耳%以上。又，(a1)所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

在樹脂(A)中，(a1)所表示的重複單元可以單獨包含一種，亦可以包含兩種以上。包含兩種以上時，較佳為其合計含量在上述範圍內。

【0042】 <選自由(a2)表示的重複單元及由式(a3)表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元>

式(a2)中， X^2 表示烷基。作為 X^2 的烷基的碳數，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。作為烷基，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正己基等直鏈狀或支鏈狀烷基。烷基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述之以取代基 T 所例示的基團等。

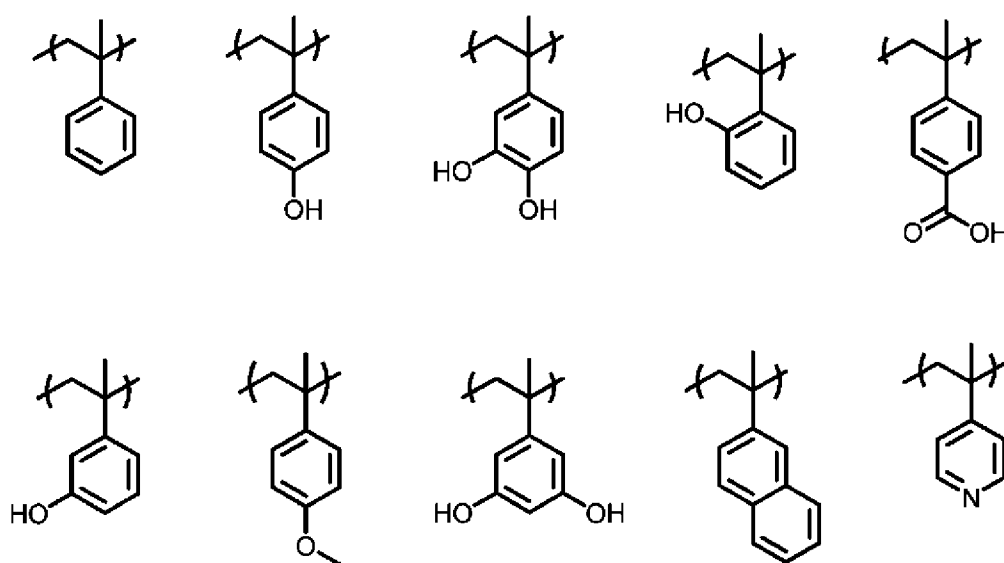
【0043】 式(a2)中， W^2 表示芳香族基。關於 W^2 的說明、具體例、及較佳範圍，與前述(a1)中的關於 W^1 的說明、具體例、及較佳範圍相同。

【0044】 式(a2)中， R^2 表示氫原子或取代基。關於 R^2 的說明、具體例、及較佳範圍，與前述(a1)中的關於 R^1 的說明、具體例、及較佳範圍相同。

【0045】 R^2 可以與 X^2 或 W^2 鍵結而形成環。作為 R^2 與 X^2 或 W^2 鍵結而形成的環並無特別限制，可以為單環或多環中的任一種。上述環可以含有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子作為環員原子。又，上述環可以含有羰基碳作為環員原子。上述環較佳為5或6員環之脂環。

【0046】 以下，舉出式(a2)所表示的重複單元之具體例，但並不限制於此等。

【0047】 [化學式 4]



【0048】 樹脂(A)中的式(a2)所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，進一步較佳為30莫耳%以上。又，式(a2)所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進一步較佳為60莫耳%以下。

在樹脂(A)中，式(a2)所表示的重複單元可以單獨包含一種，亦可

以包含兩種以上。包含兩種以上時，較佳為其合計含量在上述範圍內。

【0049】 式(a3)中， X^3 表示鹵素原子、氰基、 $-\text{COOR}^{A1}$ 、 $-\text{OCOR}^{A2}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{A3}$ 、或烷基。 R^{A1} 、 R^{A2} 及 R^{A3} 各自獨立地表示有機基。

【0050】 作為 X^3 的鹵素原子，較佳為氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。

【0051】 作為 X^3 的烷基的碳數，較佳為1~20，更佳為1~10，進一步較佳為1~6。烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。作為烷基，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正己基等直鏈狀或支鏈狀烷基。烷基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述之以取代基T所例示的基團等。

【0052】 R^{A1} 、 R^{A2} 及 R^{A3} 的有機基並無特別限制，例如，可舉出上述有機基W所例示的基團。

【0053】 式(a3)中， R^3 表示氫原子或取代基。關於 R^3 的說明、具體例、及較佳範圍，與前述(a1)中的關於 R^1 的說明、具體例、及較佳範圍相同。

【0054】 R^3 可以與 X^3 或 W^3 鍵結而形成環。作為 R^3 與 X^3 或 W^3 鍵結而形成的環並無特別限制，可以為單環及多環中的任一種。上述環可以含有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子作為環員原子。又，上述環可以含有羰基碳作為環員原子。上述環較佳為5或6員環之脂環。

【0055】 式(a3)中， L^1 表示連結基。 L^1 較佳為表示-O-或 $-\text{NR}^4-$ 。 R^4 表示氫原子或有機基。有機基並無特別限制，例如，可舉出上述有機基W所例示的基團。

L^1 特佳為表示-O-。

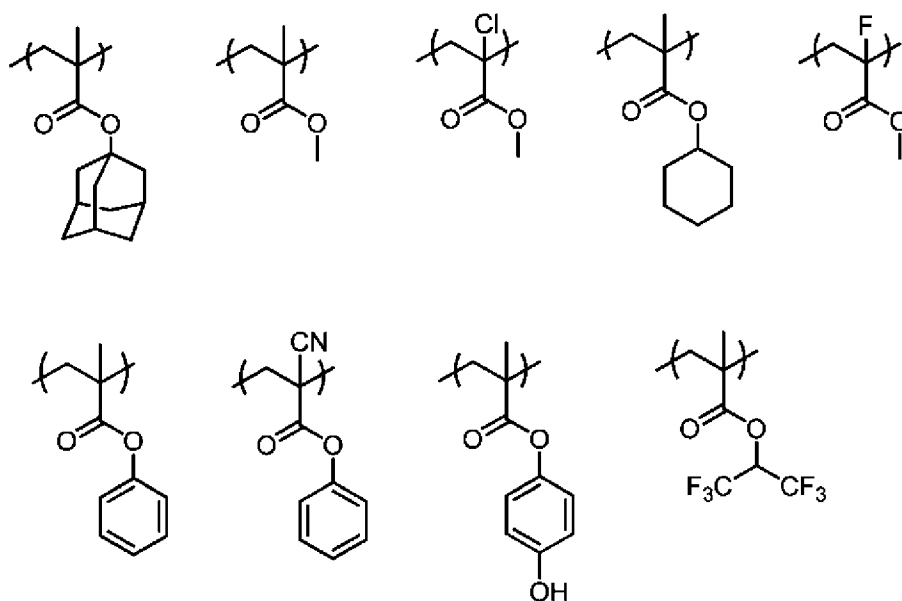
【0056】 式(a3)中， W^3 表示有機基。有機基並無特別限制，例如，

可舉出上述有機基 W 所例示的基團。

W³ 較佳為表示烷基、環烷基或芳基。

【0057】 以下，舉出式 (a3) 所表示的重複單元之具體例，但並不限制於此等。

【0058】 [化學式 5]



【0059】 樹脂 (A) 中的式 (a3) 所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。又，式 (a3) 所表示的重複單元之含量，相對於所有重複單元，較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

在樹脂 (A) 中，式 (a3) 所表示的重複單元可以單獨包含一種，亦可以包含兩種以上。包含兩種以上時，較佳為其合計含量在上述範圍內。

【0060】 在樹脂 (A) 中，(a1) 所表示的重複單元的含量/式 (a2) 所表示的重複單元的含量以莫耳比計，較佳為 30/70~70/30，更佳為 40/60~60/40。

【0061】 在樹脂(A)中，包含式(a3)所表示的重複單元時，(a1)所表示的重複單元的含量/式(a3)所表示的重複單元的含量以莫耳比計，較佳為 30/70~70/30，更佳為 40/60~60/40。

【0062】 在不影響本發明之效果的範圍內，樹脂(A)亦可以含有上述重複單元之外的其他重複單元。

【0063】 樹脂(A)較佳為具有與後述的離子性化合物(B)相互作用的相互作用性基。藉由樹脂(A)具有與離子化合物(B)相互作用的相互作用性基，使用本發明的光阻組成物而形成的光阻膜的未曝光部難以溶解於顯影液中。另一方面，曝光後，樹脂(A)的主鏈分解(被切斷)，樹脂(A)和離子化合物(B)之間的相互作用被解除，因此趨向於容易溶解於顯影液中。亦即，認為藉由上述作用，在光阻膜中未曝光部和曝光部之間的溶解對比變高，從而進一步提高了 LWR 性能。作為上述相互作用性基，例如，可舉出羥基(醇性羥基及酚性羥基等)、羧基、磺酸基、烷氧基、醯胺基、及磺醯胺基等，較佳為酚性羥基或羧基。上述酚性羥基，係指被芳香環(芳香族烴環及芳香族雜環)的環員原子取代的羥基。作為上述烷氧基，較佳為碳數 1~5 之烷氧基。作為上述醯胺基並無特別限制，例如，可舉出-C(=O)-NHR^P(R^P表示氫原子或碳數 1~5 的烷基)。作為上述磺醯胺基並無特別限制，例如，可舉出-SO₂-NHR^P(R^P表示氫原子或碳數 1~5 的烷基)。

【0064】 樹脂(A)的重量平均分子量較佳為 5000 以上，更佳為 10000 以上，進一步較佳為 20000 以上。

又，樹脂(A)的重量平均分子量，較佳為 200000 以下，更佳為 150000 以下，進一步較佳為 100000 以下，特佳為 85000 以下。

上述重量平均分子量之值係藉由 GPC 法作為聚苯乙烯換算值求得的值。

樹脂(A)的分散度(分子量分佈)通常為 1.0~5.0，較佳為 1.0~3.0，

更佳為 1.0~3.0，進一步較佳為 1.0~2.5。當分散度在上述範圍內時，解析度及光阻形狀趨向於更優異。

【0065】 樹脂（A）可依據常規方法（例如自由基聚合）來合成。合成例的詳情示於實施例中。

【0066】 在本發明之光阻組成物中，樹脂（A）的含量，相對於光阻組成物之總固體成分，較佳為 50.0 質量%以上，更佳為 60.0 質量%以上，進一步較佳為 70.0 質量%以上。又，樹脂（A）的含量的上限值為 100 質量%以下，較佳為 99.9 質量%以下。

樹脂（A）可以使用一種，亦可以併用複數種。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0067】 <溶劑>

本發明的光阻組成物較佳為含有溶劑。

溶劑較佳為包含（M1）及（M2）中的至少一者，該（M1）為丙二醇單烷基醚羧酸鹽，該（M2）為選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯及碳酸仲烷基酯所組成之群組中的至少一者。此外，該溶劑亦可以進一步含有成分（M1）及（M2）以外的成分。

【0068】 當組合使用這種溶劑和樹脂（A）時，可提高光阻組成物之塗佈性，並且容易形成顯影缺陷數少的圖案。作為其理由，推測為這是由於，此等溶劑在樹脂（A）的溶解性、沸點及粘度之平衡方面優異，故能夠抑制作為由光阻組成物形成的膜之光阻膜的膜厚不均及旋塗時產生析出物等。

【0069】 作為成分（M1），較佳為選自由丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA：propylene glycol monomethylether acetate）、丙二醇單甲醚丙酸酯、及丙二醇單乙醚乙酸酯所組成之群組中的至少一個，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）。

【0070】 作為成分（M2），較佳為以下成分。

作為丙二醇單烷基醚，較佳為丙二醇單甲醚（PGME：propylene glycol monomethylether）、及丙二醇單乙醚（PGEE：Propylene glycol monoethyl ether）。

作為乳酸酯，較佳為乳酸乙酯、乳酸丁酯、或乳酸丙酯。

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

又，亦較佳為丁酸丁酯。

作為烷氧基丙酸酯，較佳為3-甲氧基丙酸甲酯（MMP：methyl 3-Methoxypropionate）或3-乙氧基丙酸乙酯（EEP：ethy 3-ethoxypropionate）。

作為鏈狀酮，較佳為1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、苯丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、雙丙酮醇、乙醯基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、或甲基戊基酮。

作為環狀酮，較佳為甲基環己酮、異佛爾酮、環戊酮、或環己酮。

作為內酯，較佳為 γ -丁內酯。

作為碳酸伸烷基酯，較佳為碳酸伸丙酯。

【0071】 作為成分（M2），更佳為丙二醇單甲醚（PGME）、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基戊基酮、環己酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯、 γ -丁內酯、或碳酸伸丙酯。

【0072】 作為溶劑，除了上述成分之外，亦較佳為含有碳數為7以上（較佳為7~14，更佳為7~12，進一步較佳為7~10）、且雜原子數為2以下的酯系溶劑。

作為碳數為 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 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。

【0073】 作為成分 (M2)，較佳為閃點 (以下，亦稱為 fp) 為 37°C 以上者。作為此種成分 (M2)，較佳為丙二醇單甲醚 (fp : 47°C)、乳酸乙酯 (fp : 53°C)、3-乙氧基丙酸乙酯 (fp : 49°C)、甲基戊基酮 (fp : 42°C)、環己酮 (fp : 44°C)、乙酸戊酯 (fp : 45°C)、2-羥基異丁酸甲酯 (fp : 45°C)、 γ -丁內酯 (fp : 101°C)、或碳酸仲丙酯 (fp : 132°C)。其中，更佳為丙二醇單乙醚、乳酸乙酯、乙酸戊酯或環己酮，進一步較佳為丙二醇單乙醚或乳酸乙酯。

此外，此處的所謂「閃點」，係意指東京化成工業股份有限公司或 Sigma-Aldrich 公司的試劑目錄中所記載的值。

【0074】 溶劑較佳為包含成分 (M1)。溶劑更佳為實質上僅包含成分 (M1) 構成，或者為成分 (M1) 與其他成分的混合溶劑。在後一種情況下，溶劑進一步較佳為包含成分 (M1) 和成分 (M2) 兩者。

成分 (M1) 與成分 (M2) 的質量比 (M1/M2) 較佳為在「100/0」～「15/85」之範圍內，更佳為在「100/0」～「40/60」之範圍內，進一步較佳為在「100/0」～「60/40」之範圍內。亦即，溶劑較佳為僅包含成分 (M1)，或包含成分 (M1) 和成分 (M2) 兩者，並且其質量比如下所示。即，在後一種情況下，成分 (M1) 與成分 (M2) 的質量比較佳為 15/85 以上，更佳為 40/60 以上，進一步較佳為 60/40 以上。採用此種構成，可進一步減少顯影缺陷的數量。

【0075】 此外，當溶劑包含成分 (M1) 和成分 (M2) 兩者時，成分 (M1) 與成分 (M2) 的質量比，例如，可為 99/1 以下。

【0076】 溶劑進一步含有成分(M1)及(M2)以外的成分時，成分(M1)及(M2)以外的成分的含量相對於溶劑之總量較佳為 5~30 質量%。

【0077】 本發明的光阻組成物中的溶劑之含量，從具有更好的塗佈性之觀點而言，較佳為設定成使固體成分濃度成為 0.5~30 質量%，更佳為成為 1~20 質量%。

【0078】 [其他成分]

本發明之光阻組成物可以含有樹脂(A)及溶劑以外的其他成分。

作為其他成分並無特別限制，例如，可舉出離子性化合物(具體而言，光分解型鎢鹽化合物)、及界面活性劑等。

【0079】 <離子性化合物(B)>

本發明之光阻組成物，較佳為還含有離子性化合物(B)。

離子性化合物(B)可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物，亦可以為不分解的化合物。作為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物，可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解並產生酸的化合物，亦可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解並產生鹼的化合物。

作為離子性化合物(B)，較佳為藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的鎢鹽結構之化合物(光分解型鎢鹽化合物)。

當光阻組成物含有光分解型鎢鹽化合物等離子性化合物時，在未曝光部中，藉由可包含於樹脂(A)中的相互作用性基，樹脂(A)容易與離子性化合物(B)凝聚。另一方面，藉由當受到曝光時導致離子性化合物(B)和相互作用性基之間的解離或光分解型鎢鹽化合物的開裂，可解除上述凝聚結構。亦即，藉由上述作用，在光阻膜中在未曝光部和曝光部溶解對比進一步提高，從而使本發明之效果更加優異。

此外，當光阻組成物含有光分解型鎢鹽化合物等離子性化合物(B)時，

光阻組成物所含有的樹脂(A)較佳為具有相互作用性基。作為相互作用性基，可舉出上述的羥基(醇性羥基及酚性羥基等)、羧基、磺酸基、醯胺基、及磺醯胺基等。

【0080】 以下，對光分解型鎢鹽化合物進行說明。

光分解型鎢鹽化合物較佳為具有至少一個由陰離子部位及陽離子部位構成的鹽結構部位、且藉由曝光分解而產生酸(較佳為有機酸)的化合物。

光分解型鎢鹽化合物的上述鹽結構部位，從藉由曝光容易分解並且有機酸之生成性更優異之觀點考慮，其中，較佳為由有機陽離子部位及親核性極低的有機陰離子部位構成。

上述鹽結構部位可以為光分解型鎢鹽化合物的一部分，亦可以為全部。此外，上述鹽結構部位為光分解型鎢鹽化合物的一部分的情況例如如同後述的光分解型鎢鹽 PG2，相當於兩個以上的鹽結構部位連結而得的結構等。

作為光分解型鎢鹽中的鹽結構部位的個數並無特別限制，較佳為 1~10，更佳為 1~6，進一步較佳為 1~3。

【0081】 作為藉由上述曝光之作用而由光分解型鎢鹽化合物產生的有機酸，例如，可舉出磺酸(脂肪族磺酸、芳香族磺酸、及樟腦磺酸等)、羧酸(脂肪族羧酸、芳香族羧酸、及芳烷基羧酸等)、羰基磺醯亞胺酸、雙(烷基磺醯基)醯亞胺酸、及參(烷基磺醯基)甲基化物酸等。

又，藉由曝光之作用而由光分解型鎢鹽化合物產生的有機酸可以為具有兩個以上酸基的多元酸。例如，當光分解型鎢鹽化合物為後述的光分解型鎢鹽化合物 PG2 時，藉由光分解型鎢鹽化合物之曝光而分解產生的有機酸成為具有兩個以上酸基的多元酸。

【0082】 在光分解型鎢鹽化合物中，作為構成鹽結構部位的陽離子部位，較佳為有機陽離子部位，其中，較佳為後述的、式(Za1)所表示的有機陽

離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

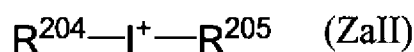
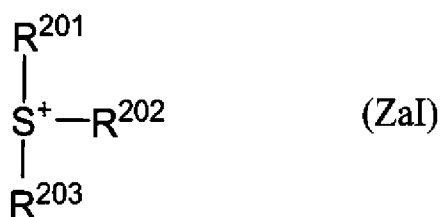
【0083】 （光分解型鎢鹽化合物 PG1）

作為光分解型鎢鹽化合物之較佳態樣之一例，可舉出由「 M^+X^- 」表示的鎢鹽化合物且藉由曝光產生有機酸的化合物（以下亦稱為「光分解型鎢鹽化合物 PG1」）。

在「 M^+X^- 」所表示的化合物中， M^+ 表示有機陽離子， X^- 表示有機陰離子。以下，對光分解型鎢鹽化合物 PG1 進行說明。

【0084】 作為光分解型鎢鹽化合物 PG1 中的 M^+ 所表示的有機陽離子，較佳為式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0085】 [化學式 6]



【0086】 在上述式（ZaI）中，

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

作為 R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 的有機基之碳數，通常為 1～30，較佳為 1～20。又， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環結構，於環內可以包含氧原子、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團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 。

【0087】 作為式（ZaI）中的有機陽離子之較佳態樣，可舉出後述的陽

離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、由式 (ZaI-3b) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-3b))、及由式 (ZaI-4b) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-4b))。

【0088】 首先，對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

陽離子 (ZaI-1) 係芳基鎂陽離子，其中，上述式 (ZaI) 的 $R^{201} \sim R^{203}$ 的至少一個為芳基。

芳基鎂陽離子中，可以為 $R^{201} \sim R^{203}$ 皆為芳基，亦可以為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

又，可以為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一個為芳基、 $R^{201} \sim R^{203}$ 中剩餘的兩個鍵結而形成環結構，亦可以為於環內包含氧原子、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團，例如，可舉出一個以上伸甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、及/或羰基取代的伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基、或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）。

作為芳基鎂陽離子，例如，可舉出三芳基鎂陽離子、二芳基烷基鎂陽離子、芳基二烷基鎂陽離子、二芳基環烷基鎂陽離子及芳基二環烷基鎂陽離子。

【0089】 作為芳基鎂陽離子中所含有的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為具有含氧原子、氮原子、或硫原子等之雜環結構的芳基。作為雜環結構，可舉出吡咯殘基、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。芳基鎂陽離子具有兩個以上的芳基時，兩個以上的芳基可以相同亦可以不同。

芳基鎂陽離子視需要而具有的烷基或環烷基，較佳為碳數 1~15 之直鏈狀烷基、碳數 3~15 之支鏈狀烷基或碳數 3~15 之環烷基，更佳為例如甲基、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。

【0090】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，各

自獨立地較佳為烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~14）、烷氧基（例如碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子（例如氟、碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基、及苯硫基等。

上述取代基若有可能可以進一步具有取代基，例如，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基、且成為三氟甲基等的鹵化烷基。

【0091】 接下來，將對陽離子（ZaI-2）進行說明。

陽離子（ZaI-2）係式（ZaI）中的 $R^{201} \sim R^{203}$ 各自獨立地表示不具有芳香環的有機基的陽離子。在此所謂之芳香環，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。

$R^{201} \sim R^{203}$ 各自獨立地較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基、或烷氧基羰基甲基，進一步較佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

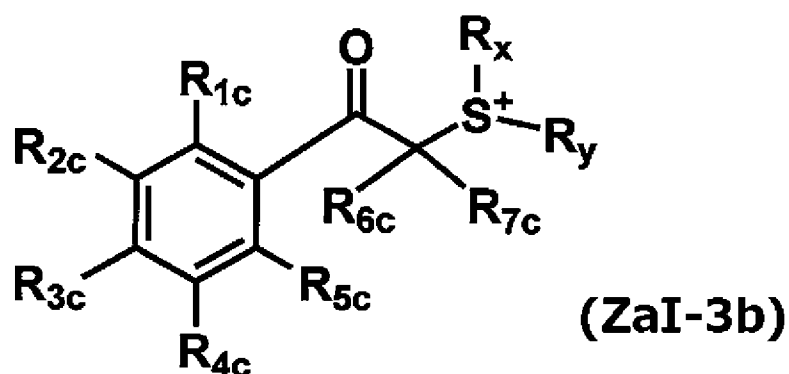
【0092】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3~10 之環烷基（例如，環戊基、環己基及降冰片基）。

$R^{201} \sim R^{203}$ 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如碳數 1~5）、羥基、氰基、或硝基取代。

【0093】 接下來，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0094】 [化學式 7]



【0095】 式 (ZaI-3b) 中，

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基、環烷基羰基氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷硫基或芳硫基。

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

R_x 及 R_y 各自獨立地表示烷基、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。

【0096】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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 可以分別相互鍵結而形成環，該環可以各自獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

作為上述環，可舉出芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜環、及兩個以上的此等環組合而成的多環縮合環。作為環，可舉出 3~10 員環，較佳為 4~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

【0097】 作為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{6c} 與 R_{7c} 、及 R_x 與 R_y 鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的伸甲基可以被氧原子等雜原子所取代。

作為 R_{5c} 與 R_{6c} 、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。

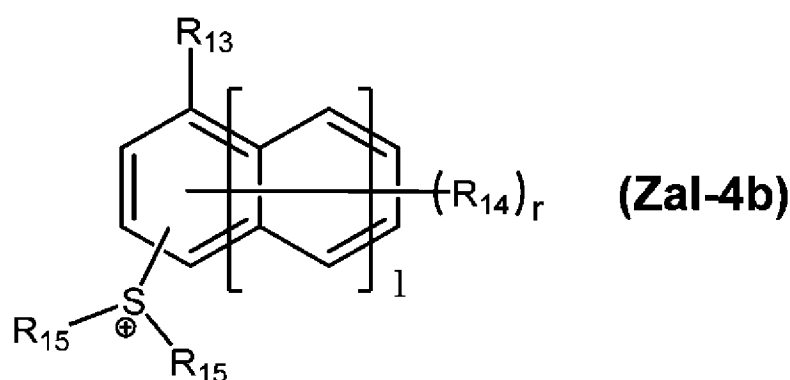
作為伸烷基，可舉出伸甲基及伸乙基等。

【0098】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 、 R_y 、以及 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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 分別相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0099】 接下來，對陽離子 (ZaI-4b) 進行說明。

陽離子 (ZaI-4b) 為由下述式 (ZaI-4b) 表示的陽離子。

【0100】 [化學式 8]



【0101】 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、鹵素原子 (例如，氟原子、碘原子等)、羥基、烷基、鹵化烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基或含有環烷基的基團 (可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團)。此等基團可以具有取代基。

R_{14} 表示羥基、鹵素原子 (例如，氟原子、碘原子等)、烷基、鹵化烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或含有環烷基的基團 (可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團)。此等基團可以具有取代基。 R_{14} 存在複數個時，分別獨立地表示羥基等上述基團。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。兩個 R_{15} 可以相互鍵結而形成環。兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，環骨架內可以包含氧原子或氮原子等

雜原子。在一態樣中，較佳為兩個 R_{15} 為伸烷基、且相互鍵結而形成環結構。此外，上述烷基、上述環烷基及上述萘基、以及兩個 R_{15} 相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0102】 在式 (ZaI-4b) 中， R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基較佳為直鏈狀或支鏈狀。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。

【0103】 接下來，對式 (ZaII) 進行說明。

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

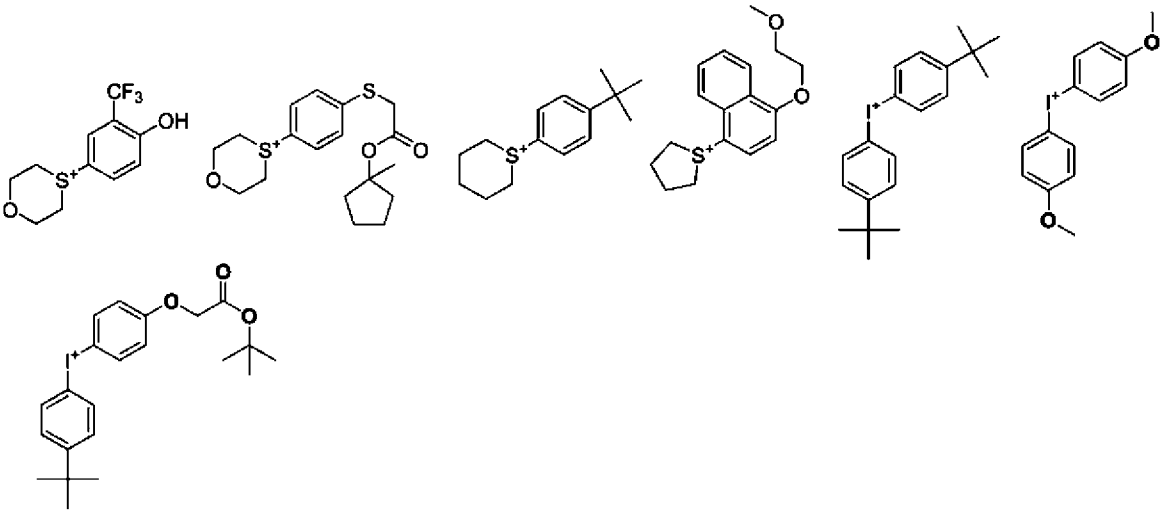
作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃及苯並噻吩等。

作為 R^{204} 及 R^{205} 的烷基及環烷基，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基或戊基）、或碳數 3~10 之環烷基（例如，環戊基、環己基或降冰片基）。

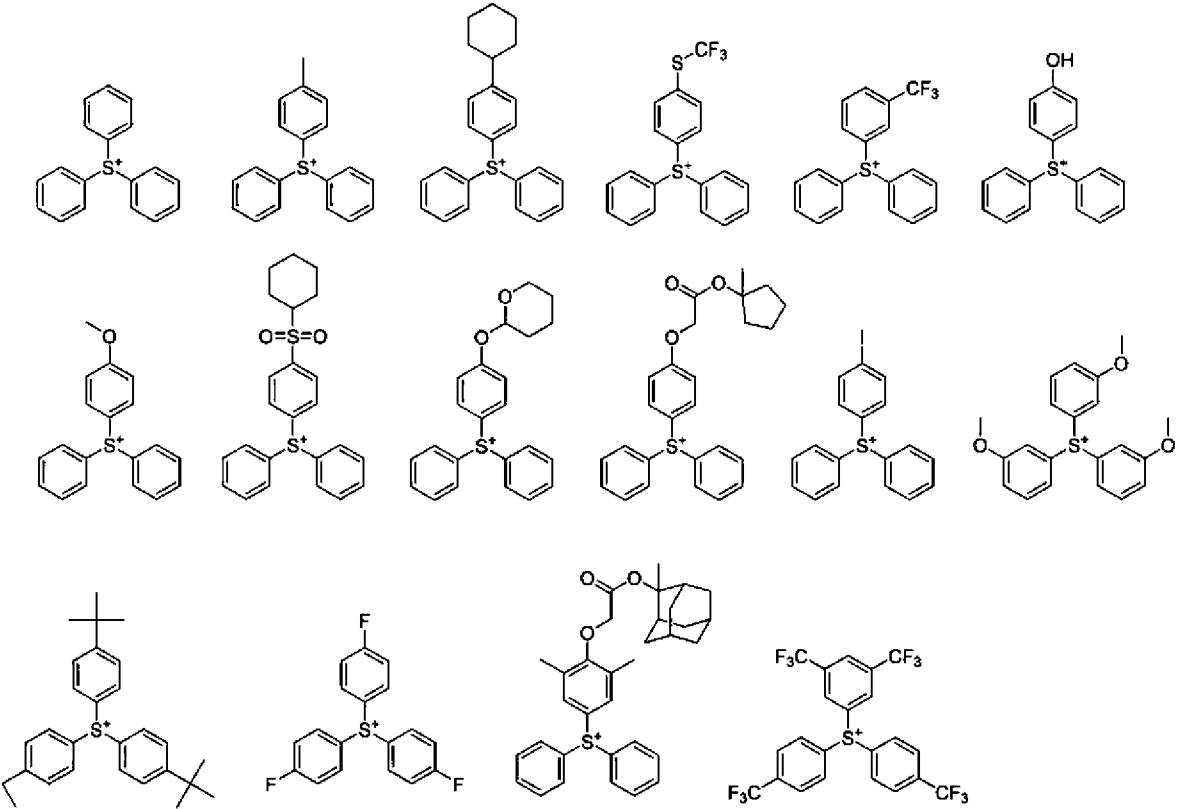
【0104】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以各自獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~15）、烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子、羥基及苯硫基等。

【0105】 以下示出 M^+ 所表示的有機陽離子之具體例，但本發明並不限制於此。

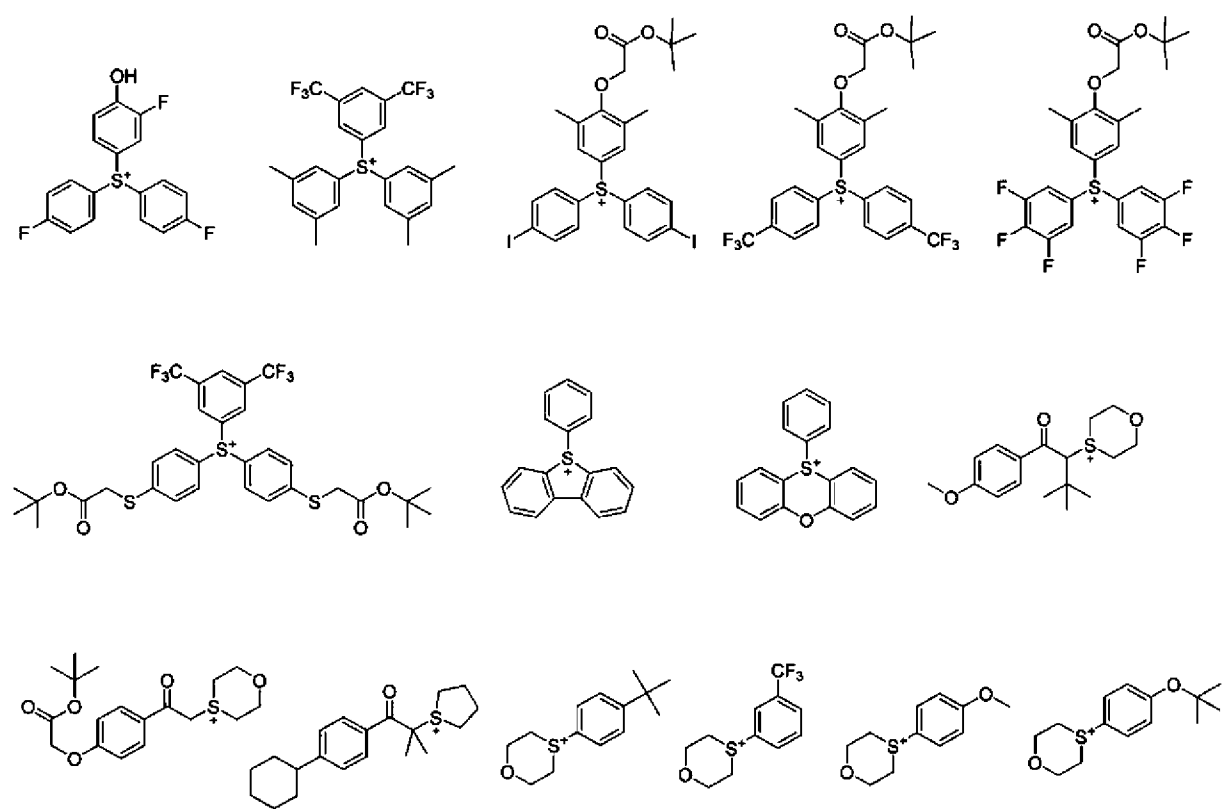
【0106】 [化學式 9]



【0107】 [化學式 10]



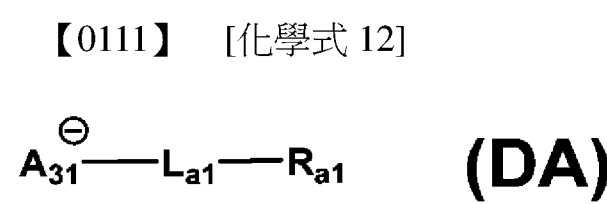
【0108】 [化學式 11]



【0109】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG1 中的 X⁻所表示的有機陰離子，較佳為非親核性陰離子（引起親核反應之能力極低的陰離子）。

作為非親核性陰離子，例如，可舉出磺酸陰離子（脂肪族磺酸陰離子、芳香族磺酸陰離子、及樟腦磺酸陰離子等）、羧酸陰離子（脂肪族羧酸陰離子、芳香族羧酸陰離子、及芳烷基羧酸陰離子等）、磺醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、及參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子等。

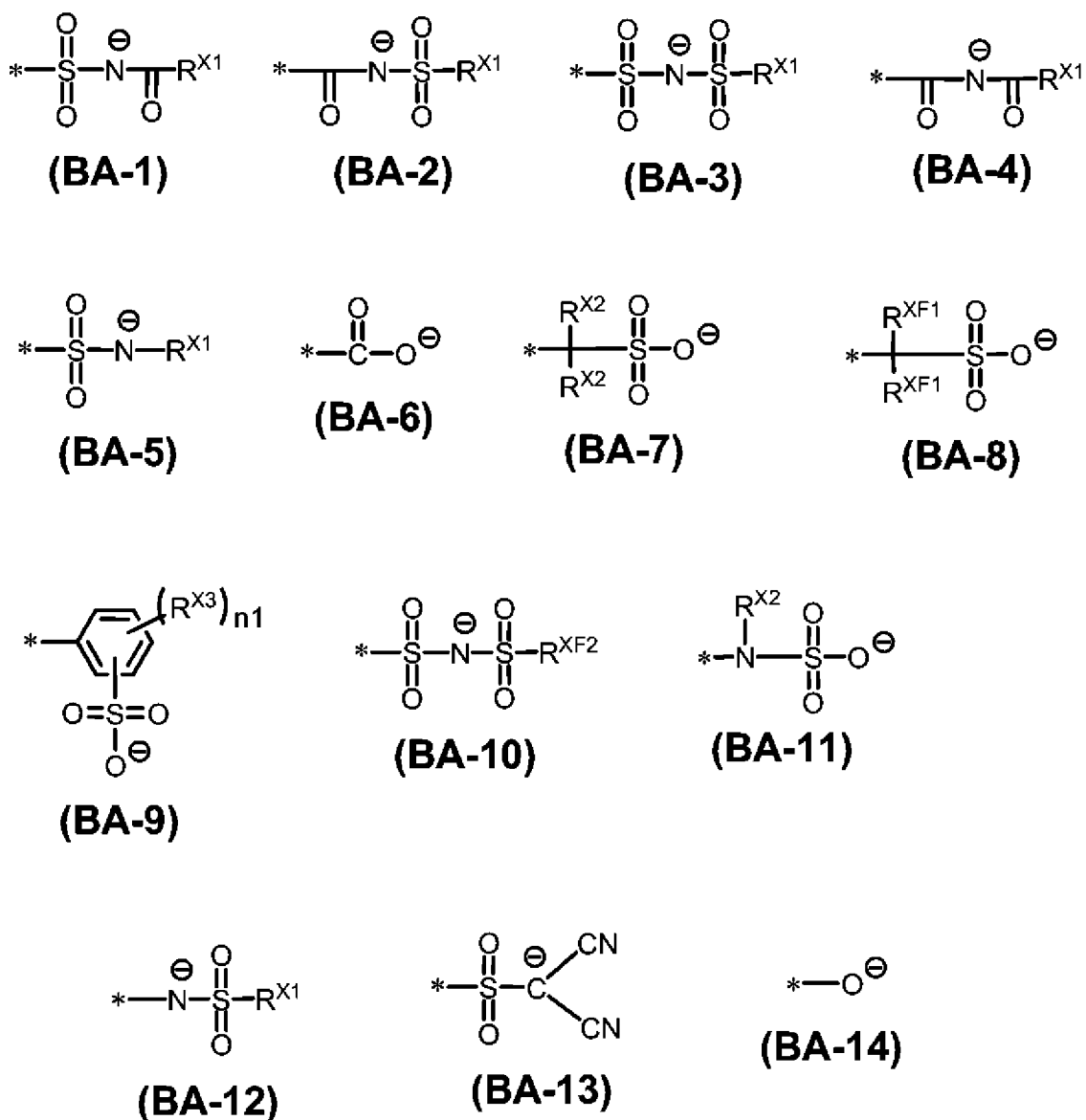
【0110】 作為上述有機陰離子，例如，亦較佳為由下述式（DA）表示的有機陰離子。



【0112】 式（DA）中，A³¹⁻表示陰離子性基。R_{a1} 表示氫原子或一價的有機基。L_{a1} 表示單鍵、或二價的連結基。A³¹⁻和 R_{a1} 可以相互鍵結而形成環。

【0113】 A^{31-} 表示陰離子性基。作為 A^{31-} 所表示的陰離子性基并無特別限制，例如，較佳為選自由式 (BA-1) ~ (BA-14) 表示的基團所組成之群組中的基團，更佳為式 (BA-1)、式 (BA-2)、式 (BA-3)、式 (BA-4)、式 (BA-5)、式 (BA-6)、式 (BA-10)、式 (BA-12)、式 (BA-13)、及式 (BA-14)。

【0114】 [化學式 13]



【0115】 式 (BA-1) ~ (BA-14) 中，* 表示鍵結位置。

式 (BA-1) ~ (BA-5)、及式 (BA-12) 中， $R^{\text{X}1}$ 各自獨立地表示一價

的有機基。

式(BA-7)及(BA-11)中， R^{X2} 各自獨立地表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外的取代基。式(BA-7)中的兩個 R^{X2} 可以相同亦可以不同。

式(BA-8)中， R^{XF1} 表示氫原子、氟原子或全氟烷基。其中，兩個 R^{XF1} 中的至少一個表示氟原子或全氟烷基。式(BA-8)中的兩個 R^{XF1} 可以相同亦可以不同。

式(BA-9)中， R^{X3} 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基。 $n1$ 表示0~4的整數。當 $n1$ 表示2~4的整數時，複數個 R^{X3} 可以相同亦可以不同。

式(BA-10)中， R^{XF2} 表示氟原子或全氟烷基。

與式(BA-14)的*所表示的鍵結位置鍵結之對象，較佳為可以具有取代基的伸苯基。作為上述伸苯基可以具有的取代基，可舉出鹵素原子等。

【0116】 式(BA-1)~(BA-5)及式(BA-12)中， R^{X1} 各自獨立地表示一價的有機基。

作為 R^{X1} ，較佳為烷基（可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。較佳為碳數1~15。）、環烷基（可以為單環亦可以為多環。較佳為碳數3~20。）、或芳基（可以為單環亦可以為多環。較佳為碳數6~20。）。又，由 R^{X1} 表示的上述基團可以具有取代基。

此外，在式(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-SO₂-中的硫原子中的任一者。

【0117】 R^{X1} 中的環烷基可以為單環亦可以為多環。

作為 R^{X1} 中的環烷基，例如，可舉出降冰片基及金剛烷基。

【0118】 R^{X1} 中的環烷基可以具有的取代基並無特別限制，較佳為烷基（可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。較佳為碳數1~5）。作為 R^{X1} 中的環烷基的環員原子之碳原子中一個以上的碳原子可以被羰基碳原子取代。

【0119】 R^{X1} 中的烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。

R^{X1} 中的烷基可以具有的取代基並無特別限制，例如，較佳為環烷基、氟原子或氟基。作為上述取代基的環烷基之例，與以 R^{X1} 為環烷基時所描述的環烷基相同。

當 R^{X1} 中的烷基具有氟原子作為上述取代基時，上述烷基可以為全氟烷基。

又， R^{X1} 中的烷基中的一個以上的-CH₂-可以被羰基取代。

【0120】 作為 R^{X1} 中的芳基，較佳為苯基。

R^{X1} 中的芳基可以具有的取代基並無特別限制，較佳為烷基、氟原子或氟基。作為上述取代基的烷基之例，與 R^{X1} 為烷基時所描述的烷基相同。

【0121】 式 (BA-7) 及 (BA-11) 中， R^{X2} 各自獨立地表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外的取代基（例如可舉出不含氟原子的烷基及不含氟原子的環烷基）。式 (BA-7) 中的兩個 R^{X2} 可以相同亦可以不同。

【0122】 式 (BA-8) 中， R^{XF1} 表示氫原子、氟原子或全氟烷基。其中，複數個 R^{XF1} 中的至少一個表示氟原子或全氟烷基。式 (BA-8) 中的兩個 R^{XF1} 可以相同亦可以不同。由 R^{XF1} 表示的全氟烷基的碳數，較佳為 1~15，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

【0123】 式 (BA-9) 中， R^{X3} 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基。作為 R^{X3} 的鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，其中，較佳為氟原子。

作為 R^{X3} 的一價的有機基與作為 R^{X1} 而記載的一價的有機基相同。

$n1$ 表示 0~4 的整數。

$n1$ 較佳為 0~2 的整數，更佳為 0 或 1。當 $n1$ 表示 2~4 的整數時，複數個 R^{X3} 可以相同亦可以不同。

【0124】 式(BA-10)中， R^{XF_2} 表示氟原子或全氟烷基。

由 R^{XF_2} 表示的全氟烷基的碳數，較佳為1~15，更佳為1~10，進一步較佳為1~6。

【0125】 式(DA)中， R_{al} 的一價有機基碳數並無特別限制，較佳為碳數1~30，更佳為碳數1~20。

R_{al} 較佳為烷基、環烷基或芳基。

作為烷基，可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，較佳為碳數1~20之烷基，更佳為碳數1~15之烷基，進一步較佳為碳數1~10之烷基。

作為環烷基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數3~20之環烷基，更佳為碳數3~15之環烷基，進一步較佳為碳數3~10之環烷基。

作為芳基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數6~20之芳基，更佳為碳數6~15之芳基，進一步較佳為碳數6~10之芳基。

環烷基可以包含雜原子作為環員原子。

作為雜原子並無特別限制，可舉出氮原子、氧原子等。

又，環烷基可以含有羰基鍵($>C=O$)作為環員原子。

上述烷基、環烷基及芳基可以進一步具有取代基。

又， A^{31-} 及 R_{al} 可以相互鍵結而形成環。

【0126】 作為 L_{al} 的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出伸烷基、伸環烷基、芳香族基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、及將此等中的兩個以上組合而成的基團。

伸烷基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，較佳為碳數1~20，更佳為碳數1~10。

伸環烷基可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數3~20，更佳為碳數3~10。

芳香族基為二價的芳香族基，較佳為碳數 6~20 之芳香族基，更佳為碳數 6~15 之芳香族基。

構成芳香族基的芳香環並無特別限制，例如，可舉出碳數 6~20 之芳香環，具體而言，可舉出苯環、萘環、蒽環及噻吩環。作為構成芳香族基的芳香環，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。

伸烷基、伸環烷基及芳香族基可以進一步具有取代基，作為取代基較佳為鹵素原子。

L_{al} 較佳為表示單鍵。

【0127】 作為光分解型鎢鹽化合物 PG1，例如，亦較佳為使用揭示於國際公開第 2018/193954 號之段落[0135]~[0171]、國際公開第 2020/066824 號之段落[0077]~[0116]、國際公開第 2017/154345 號之段落[0018]~[0075]及[0334]~[0335]中之光酸產生劑等。

【0128】 作為光分解型鎢鹽化合物 PG1 的分子量，較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進一步較佳為 1000 以下。

【0129】 (光分解型鎢鹽化合物 PG2)

又，作為光分解型鎢鹽化合物的較佳態樣之另一例，可舉出下述化合物 (I) 及化合物 (II) (以下亦將「化合物 (I) 及化合物 (II)」稱為「光分解型鎢鹽化合物 PG2」)。光分解型鎢鹽化合物 PG2 係具有兩個以上上述鹽結構部位且藉由曝光產生多價的有機酸之化合物。

以下，對光分解型鎢鹽化合物 PG2 進行說明。

【0130】 《化合物 (I)》

化合物 (I) 係具有一個以上下述結構部位 X 及一個以上下述結構部位 Y 的化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射，產生包含源自下述結構部位 X 的下述第一酸性部位和源自下述結構部位 Y 的下述第二酸性部位的酸

的化合物。

結構部位 X：由陰離子部位 A_1^- 及陽離子部位 M_1^+ 組成，並且藉由光化射線或放射線之照射形成由 HA_1 表示的第一酸性部位之結構部位

結構部位 Y：由陰離子部位 A_2^- 及陽離子部位 M_2^+ 組成，並且藉由光化射線或放射線之照射形成由 HA_2 表示的第二酸性部位之結構部位

其中，化合物 (I) 滿足下述條件 I。

【0131】 條件 I：在上述化合物 (1) 中，將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI 具有源自將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 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 、及源自將上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 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 ，並且上述酸解離常數 a_2 大於上述酸解離常數 a_1 。

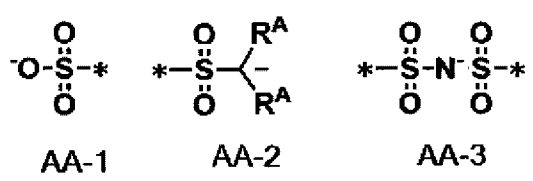
上述化合物 PI 相當於對化合物 (I) 照射光化射線或放射線時產生的酸。

【0132】 化合物 (I) 具有兩個以上的結構部位 X 時，結構部位 X 各自可以相同亦可以不同。又，兩個以上上述 A_1^- 及兩個以上上述 M_1^+ 各自可以相同亦可以不同。

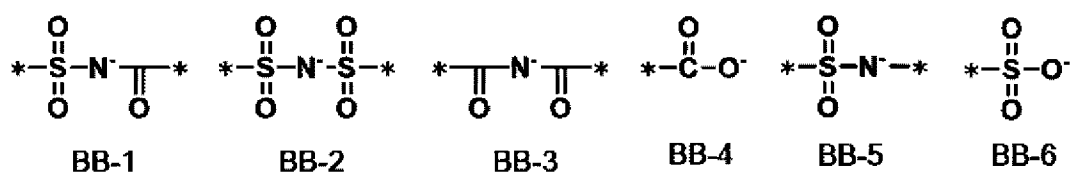
又，化合物 (I) 中，上述 A_1^- 及上述 A_2^- 、以及上述 M_1^+ 及上述 M_2^+ 各自可以相同亦可以不同，但上述 A_1^- 及上述 A_2^- 較佳為各自不同。

【0133】 陰離子部位 A_1^- 及陰離子部位 A_2^- 係含有帶負電的原子或原子團之結構部位，例如，可舉出選自由以下所示之式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 所組成之群組中的結構部位。此外，在以下的式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 中，* 表示鍵結位置。又， R^A 表示一價的有機基。作為由 R^A 表示的一價的有機基，可舉出氰基、三氟甲基及甲磺醯基等。

【0134】 [化學式 14]



【0135】 [化學式 15]



【0136】 又，陽離子部位 M_1^+ 及陽離子部位 M_2^+ 係包含帶正電荷的原子或原子團之結構部位，例如，可舉出電荷為一價的有機陽離子。此外，作為有機陽離子並無特別限制，較佳為上述式 (ZaI) 所表示的有機陽離子（陽離子 (ZaI)）或式 (ZaII) 所表示的有機陽離子（陽離子 (ZaII)）。

【0137】 《化合物 (II)》

化合物 (II) 係具有兩個以上的上述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Z 的化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射而產生包含兩個以上的源自上述結構部位 X 的上述第一酸性部位和上述結構部位 Z 的酸的化合物。

結構部位 Z：能夠中和酸的非離子性之部位

【0138】 上述化合物 (II) 藉由照射光化射線或放射線，可產生具有將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而得的 HA_1 所表示的酸性部位之化合物 PII (酸)。亦即，化合物 PII 表示具有上述 HA_1 所表示的酸性部位和作為能夠中和酸的非離子性部位的結構部位 Z 之化合物。

此外，化合物 (II) 中，結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與上述化合物 (I) 中結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義含義相同，較佳態

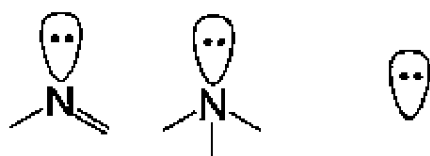
樣亦相同。

又，上述兩個以上的結構部位 X 各自可以相同亦可以不同。又，兩個以上上述 A_1^- 及兩個以上上述 M_1^+ 各自可以相同亦可以不同。

【0139】 作為能夠中和結構部位 Z 中的酸之非離子性部位並無特別限制，例如，較佳為包含可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基的部位。

作為可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基，可舉出環狀聚醚等具有大環結構之官能基或具有含有無助於 π 共軛之非共用電子對的氮原子之官能基等。所謂含有無助於 π 共軛的非共用電子對的氮原子，例如為具有下述式所示的部分結構之氮原子。

【0140】 [化學式 16]



非共用電子對

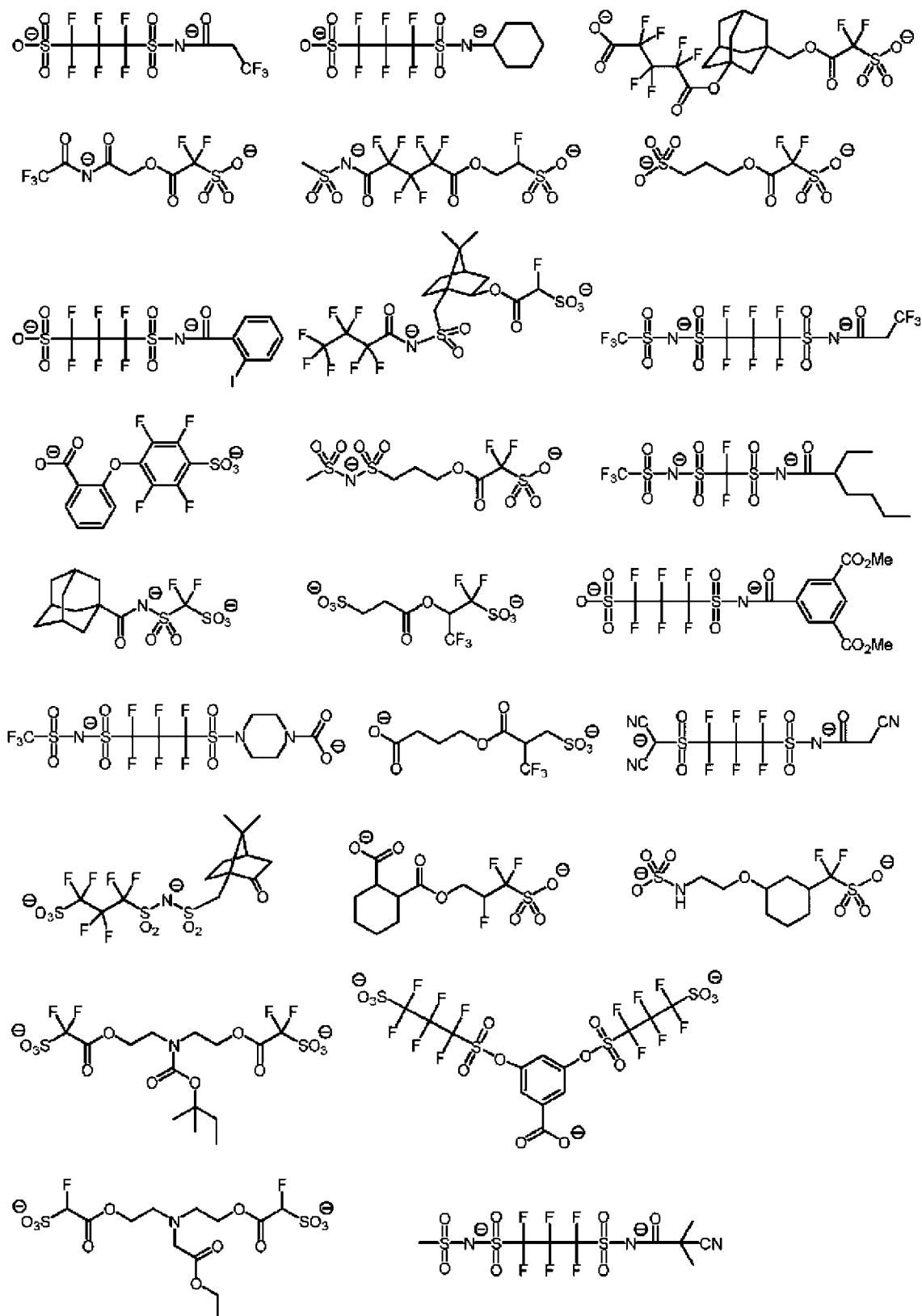
【0141】 作為可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1~3 級胺結構、吡啶結構、咪唑結構、及吡嗪結構等，其中，較佳為 1~3 級胺結構。

【0142】 光分解型鎢鹽化合物 PG2 的分子量較佳為 100~10000，更佳為 100~2500，進一步較佳為 100~1500。

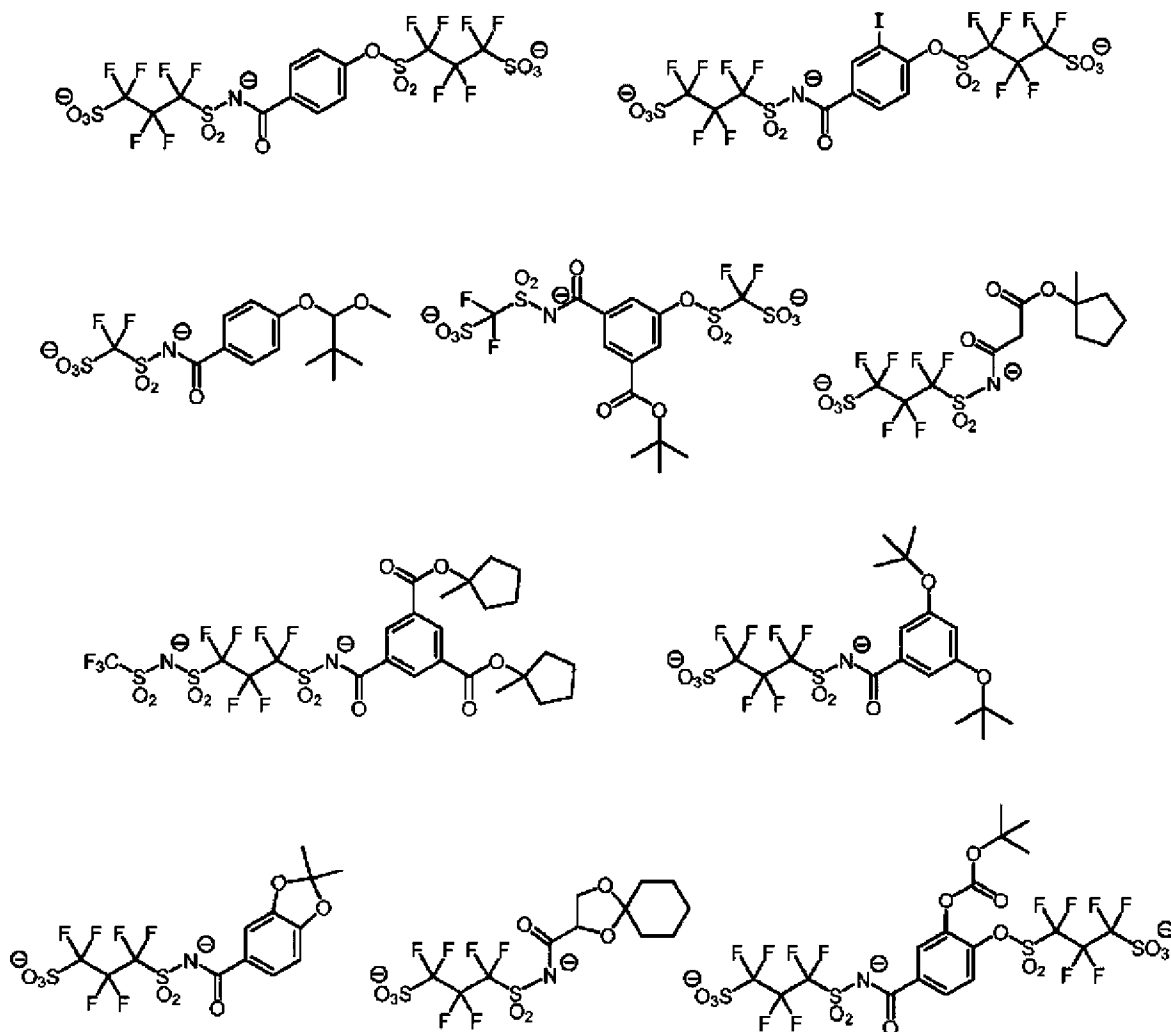
【0143】 作為光分解型鎢鹽化合物 PG2，可引用例示於國際公開第 2020/158313 號之段落[0023]~[0095]中的化合物。

【0144】 以下，示出光分解型鎢鹽化合物 PG2 可具有的除陽離子之外的部位之一例。

【0145】 [化學式 17]



【0146】 [化學式 18]



【0147】 當本發明的光阻組成物含有離子性化合物（B）時，離子性化合物（B）的含量並無特別限制，相對於光阻組成物之總固體成分，較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上，進一步較佳為 5.0 質量%以上。又，離子性化合物（B）的含量，相對於光阻組成物之總固體成分，較佳為 50.0 質量%以下，更佳為 40.0 質量%以下。

離子性化合物（B）可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0148】 <疏水性樹脂>

本發明的光阻組成物，可以進一步含有與樹脂（A）相異的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏向存在於光阻膜之表面，但與界面活性劑相異，其分子內並非一定要具有親水基，亦可以無助於極性物質及非極性物質的均勻混合。

作為經添加疏水性樹脂而帶來的效果，可舉出控制光阻膜表面相對於顯影液的靜態及動態之接觸角，以及抑制逸氣。

【0149】 從對膜表層偏在化之觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子、及包含於樹脂的側鏈部分之 CH_3 部分結構中之任一種以上，更佳為具有兩種以上。上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

作為疏水性樹脂，可舉出國際公開第 2020/004306 號之段落[0275]～[0279]中所記載之化合物。

【0150】 當本發明的光阻組成物含有疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.01～20.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%。

疏水性樹脂可以使用一種，亦可以使用兩種以上。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0151】 <界面活性劑>

光阻組成物可以含有界面活性劑。含有界面活性劑時，能夠形成密著性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，可舉出揭示於國際公開第 2018/193954 號之段落[0218]及[0219]中之界面活性劑。

當光阻組成物含有界面活性劑時，界面活性劑之含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.0001～2 質量%，更佳為 0.0005～1 質量%。

界面活性劑可以僅使用一種，亦可以使用兩種以上。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0152】 〔光阻膜、圖案形成方法〕

本發明還涉及使用上述光阻組成物而形成的光阻膜。

又，本發明還涉及一種圖案形成方法，其具有使用上述光阻組成物形成膜之製程、對上述膜進行曝光之製程、以及使用顯影液對曝光後的膜進行顯影之製程。

【0153】 使用上述光阻組成物的圖案形成方法之步驟並無特別限制，較佳為具有以下製程。

製程 1：使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程

製程 2：對光阻膜進行曝光之製程

製程 3：使用含有有機溶劑的顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影之製程

以下，將對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0154】 <製程 1：光阻膜形成製程>

製程 1 係使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程。

光阻組成物的定義如上所述。

【0155】 作為使用光阻組成物在基板上形成光阻膜的方法，例如，可舉出將光阻組成物塗佈在基板上的方法。

此外，較佳為在塗佈之前視需要用過濾器過濾光阻組成物。過濾器的孔徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。又，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0156】 光阻組成物可藉由旋塗器或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈到諸如用於製造積體電路元件的基板（例如，被覆有矽、二氧化矽）上。塗佈方法較佳為使用旋塗器的旋轉塗佈。使用旋塗器的旋塗時的轉速較佳為 1000

～3000rpm (rotation per minute)。

塗佈光阻組成物之後，可以將基板乾燥，並形成光阻膜。此外，視需要，可以在光阻膜的下層形成各種底塗層膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0157】 作為乾燥方法，例如，可舉出加熱進行乾燥的方法。加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備的裝置來實施，亦可使用熱板等來實施。加熱溫度較佳為 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。加熱時間較佳為 30～1000 秒，更佳為 60～800 秒，進一步較佳為 60～600 秒。

【0158】 光阻膜之膜厚並無特別限制，但從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，較佳為 10～120nm。其中，在設為 EUV 曝光及 EB 曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。又，在 ArF 液浸曝光的情況下，光阻膜之膜厚更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0159】 此外，可以使用頂塗層組成物在光阻膜的上層形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為不與光阻膜混合，而且能夠均勻地塗佈於光阻膜上層。上塗層並無特別限定，可藉由先前公知的方法來形成先前公知的上塗層，例如，可基於日本特開 2014-059543 號公報之段落[0072]～[0082]的記載來形成上塗層。

例如，較佳為在光阻膜上形成諸如日本特開 2013-61648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。

又，頂塗層亦較佳為包含含有至少一個選自由醚鍵、硫醚鍵、羥基、硫醇基、羰基鍵、及酯鍵所組成的群組中的基團或鍵的化合物。

【0160】 <製程 2：曝光製程>

製程 2 係對光阻膜進行曝光之製程。

作為曝光之方法，可舉出經由規定的遮罩對所形成的光阻膜照射光化射線或放射線之方法。

作為光化射線或放射線，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外線、X 射線、及電子束，較佳為 250nm 以下、更佳為 220nm 以下、特佳為 1~200nm 之波長的遠紫外光，具體而言，可舉出 KrF 準分子雷射(248nm)、ArF 準分子雷射(193nm)、F₂ 準分子雷射(157nm)、EUV(13nm)、X 射線、及電子束。

【0161】 曝光後，較佳為在進行顯影前進行曝光後熱處理（亦稱為曝光後烘烤）。藉由曝光後加熱處理，可促進曝光部的反應，從而使感度及圖案形狀更加良好。

加熱溫度較佳為 80~150°C，更佳為 80~140°C，進一步較佳為 80~130°C。

加熱時間較佳為 10~1000 秒鐘，更佳為 10~180 秒鐘，進一步較佳為 30~120 秒鐘。

加熱可藉由通常的曝光機及／或顯影機所具備之裝置實施，亦可以使用熱板等進行。

【0162】 <製程 3：顯影製程>

製程 3 係使用顯影液，對曝光後的光阻膜進行顯影以形成圖案之製程。

顯影液可以為鹼性顯影液，亦可以為含有有機溶劑之顯影液（以下，亦稱為有機系顯影液），較佳為有機系顯影液。

【0163】 作為顯影方法，例如，可舉出將基板浸漬於裝滿顯影液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、藉由表面張力使顯影液堆積於基板表面並靜止一定時間來進行顯影之方法（覆液法）、對基板表面噴灑顯影液之方法（噴塗法）、及在以一定速度旋轉的基板上以一定速度掃描顯影液吐出噴嘴

一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

又，在進行顯影之製程之後，亦可以實施一邊置換為其他溶劑一邊停止顯影之製程。

顯影時間只要係使未曝光部的樹脂充分溶解的時間即可，並無特別限制，較佳為 10～300 秒鐘，更佳為 20～120 秒鐘。

顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0164】 鹼性顯影液，較佳為使用含有鹼之鹼性水溶液。鹼性水溶液之種類並無特別限制，例如，可舉出含有以四甲基氫氧化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（TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。可以向鹼性顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液的鹼濃度通常較佳為 0.1～20 質量%。鹼性顯影液的 pH 通常較佳為 10.0～15.0。

【0165】 有機系顯影液較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、及烴系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0166】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體之含水率較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水。

有機溶劑相對於有機系顯影液的含量，相對於顯影液的總量，較佳為 50 質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 80 質量%以上且 100 質量%以下，進一步較佳為 90 質量%以上且 100 質量%以下，特佳為 95 質量%以上且 100 質量%以下。

【0167】 <其他製程>

上述圖案形成方法較佳為，於製程 3 之後，包括用沖洗液進行清洗的

製程。

【0168】 作為使用鹼性顯影液進行顯影之製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，例如，可舉出純水。此外，可以在純水中添加適量的界面活性劑。

亦可以在沖洗液中添加適量的界面活性劑。

【0169】 在使用了有機系顯影液之顯影製程後的沖洗製程中使用的沖洗液，只要係為不溶解圖案者即可，並無特別限制，可使用含有一般有機溶劑之溶液。沖洗液較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醃胺系溶劑及醚系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的沖洗液。

【0170】 沖洗製程的方法並無特別限定，例如，可舉出將沖洗液連續噴出到以一定速度旋轉的基板上的方法（旋轉塗佈法）、將基板浸漬在裝滿沖洗液的槽中一定時間的方法（浸漬法）、及向基板表面噴灑沖洗液的方法（噴塗法）等。

又，本發明之圖案形成方法可以在沖洗製程之後包括加熱製程（Post Bake，後烘烤）。藉由本製程，殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及沖洗液藉由烘烤而被去除。又，藉由本製程，亦具有使光阻圖案退火、圖案的表面粗糙度得到改善之效果。沖洗製程後之加熱製程通常在 40～250℃（較佳為 90～200℃）下進行 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0171】 又，可以將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。亦即，可以將在製程 3 中所形成的圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）的加工方法並無特別限定，但較佳為將製程 3 中所形成之圖案作為遮罩，藉由對基板（或下層膜及基板）進行乾式蝕刻，在基板上形成圖案之方法。乾法蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0172】 在光阻組成物及本發明的圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，溶劑、顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等）較佳為不含金屬等雜質。此等材料中所包含的雜質含量較佳為 1 質量 ppm（parts per million，百萬分之一）以下，更佳為 10 質量 ppb（parts per billion，十億分之一）以下，進一步較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion，萬億分之一）以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。在此，作為金屬雜質，例如，可舉出 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及 Zn 等。

【0173】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器的過濾。在國際公開第 2020/004306 號之段落[0321]中，記載了使用過濾器進行過濾的細節。

【0174】 又，作為減少各種材料中所含的金屬等雜質之方法，例如，可舉出選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料之方法、對構成各種材料的原料進行過濾器過濾之方法、及利用鐵氟龍（TEFLON、註冊商標）於裝置內形成內襯等而在儘可能抑制污染的條件下進行蒸餾之方法等。

【0175】 除過濾器過濾之外，可以利用吸附材料去除雜質，亦可以將過濾器過濾與吸附材料組合使用。作為吸附材料，可使用公知的吸附材料，例如能夠使用矽膠及沸石等無機系吸附材料、以及活性碳等有機系吸附材料。為了減少上述各種材料中所含有的金屬等雜質，需要在製造製程中防止金屬雜質的混入。關於金屬雜質是否已從製造裝置中充分去除，可藉由測定用於清洗製造裝置的清洗液中所包含的金屬成分之含量來確認。使用後的清洗液中所包含的金屬成分的含量較佳為 100 質量 ppt 以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。

【0176】 又，光阻組成物有時亦含有水作為雜質。含有水作為雜質時，

作為水的含量，較佳為盡可能少，亦可以相對於光阻組成物整體包含 1～30000 質量 ppm。

又，光阻組成物有時亦可以含有殘留單體(例如，源自用於合成樹脂(A)中所使用的原料單體的單體(monomer))作為雜質。含有殘留單體作為雜質時，作為殘留單體的含量，較佳為盡可能少，亦可以相對於光阻組成物的總固體成分，包含 1～30000 質量 ppm。

【0177】 在沖洗液等有機系處理液中，可以添加導電性化合物，以防止伴隨靜電帶電及隨後產生的靜電放電，藥液配管及各種部件(過濾器、O型環、管等)出現故障。導電性化合物並無特別限制，例如，可舉出甲醇。添加量並無特別限制，但從維持較佳顯影特性或清洗特性的觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

作為藥液配管，例如，可使用 SUS(不銹鋼)、或塗覆有已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯、或者氟樹脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等)之各種配管。同樣，對於過濾器及 O 型環，亦可使用已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等)。

【0178】 [電子器件之製造方法]

本發明還涉及一種包括上述圖案形成方法的電子器件之製造方法、及藉由該製造方法製造的電子器件。

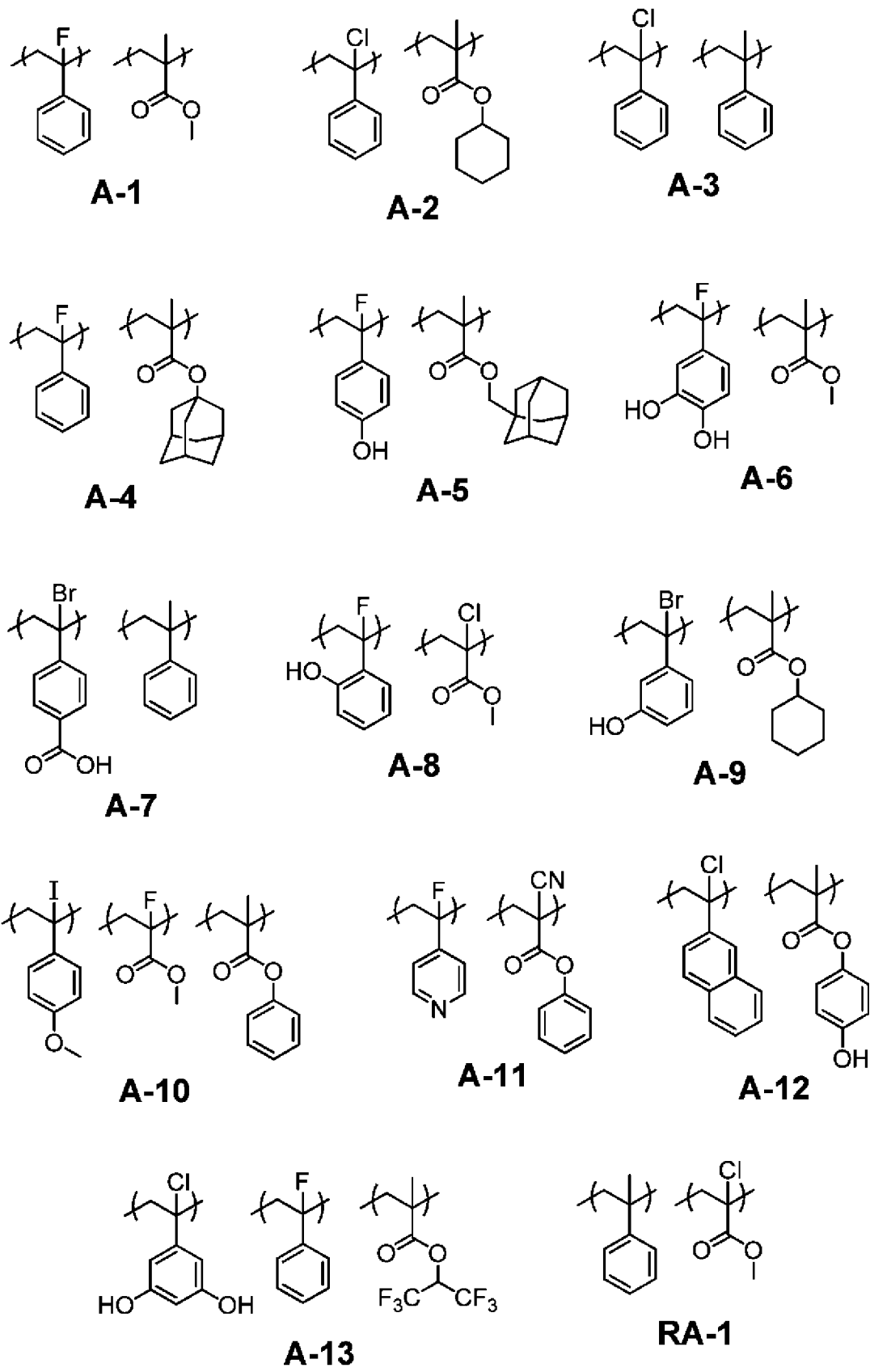
本發明的電子器件可較佳地搭載於電氣電子機器(家電、OA(Office Automation，辦公自動化)、媒體相關機器、光學用機器及通訊機器等)。

[實施例]

【0179】 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、及處理步驟等，只要不脫離本發明的主旨，可適當變更。因此，本發明之範圍不應被如下所示之實施例限定

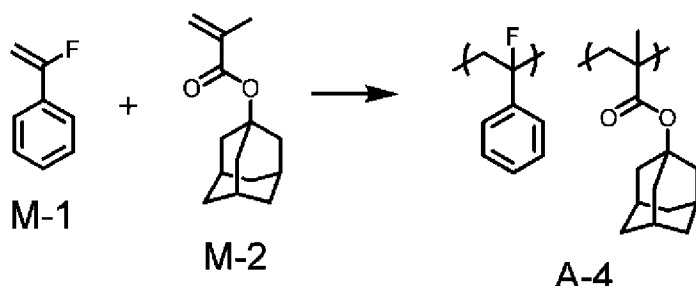
將 RA-1 列於樹脂（A）欄中。

【0183】 [化學式 19]



【0184】 <合成例 1：樹脂 A-4 的合成>

【0185】 [化學式 20]



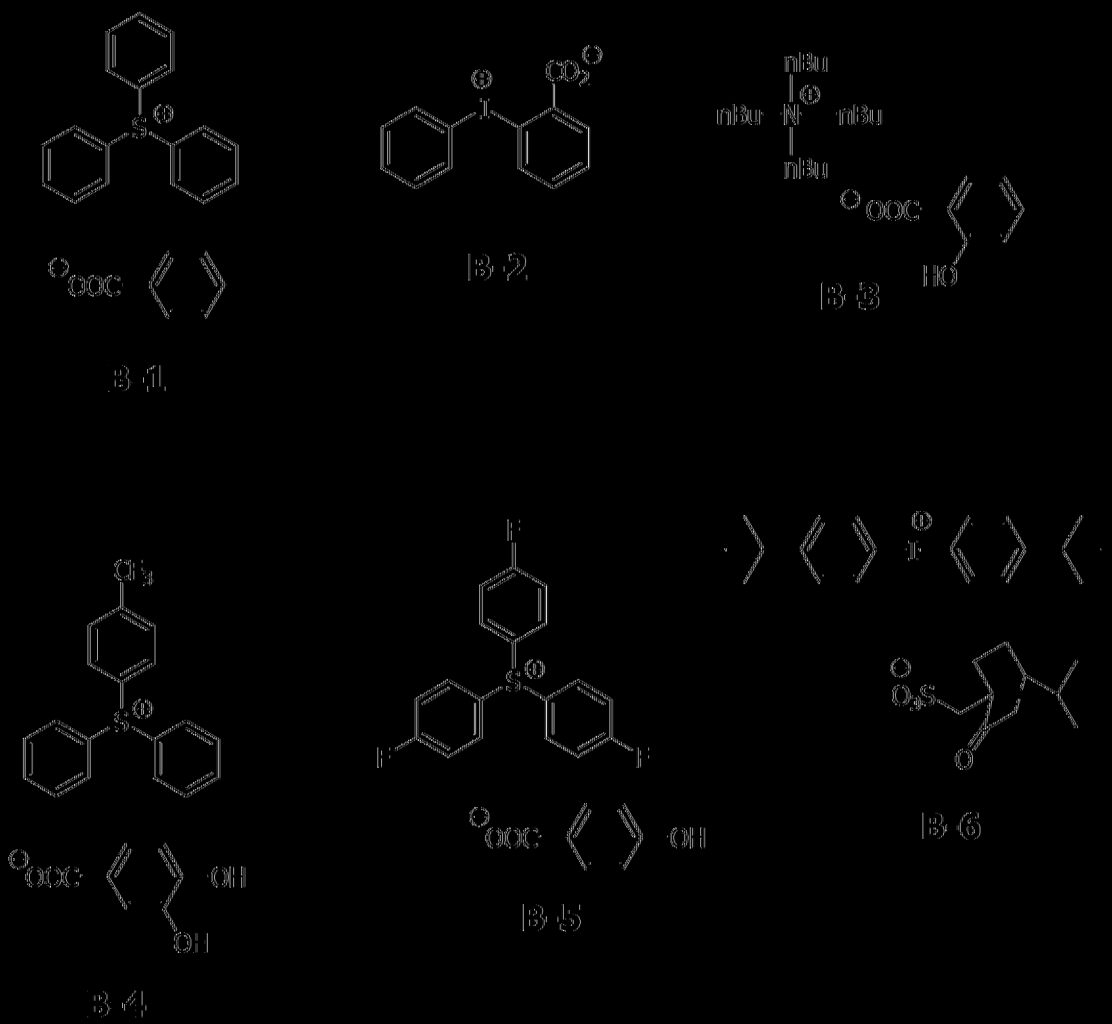
【0186】 在氮氣流下，將環己酮 2.33g 放入三頸燒瓶中，並將其加熱至 85°C。接下來，向上述三頸燒瓶中，用 4 小時滴加單體 M-1 10.7g、單體 M-2 19.30g、聚合引發劑 V-601（富士膠片股份和光純藥公司製）的 20 質量% 環己酮溶液 3.03g、環己酮 7.8g 的混合溶液，滴加完成後，進一步在 85°C 下反應 2 小時。反應結束後，將反應液放冷。接下來，將放冷後的反應液滴入至攪拌後的甲醇 300g 中，濾取藉由滴加所析出的粉末並乾燥，由此得到樹脂 A-4（12.5g）。

【0187】 對於上述樹脂 A-4，藉由 NMR（核磁共振）法求出的重複單元的組成比（莫耳比）為：源自單體 M-1 的重複單元／源自單體 M-2 的重複單元=43/57。又，對於所得樹脂 A-4，利用 GPC 測定的重量平均分子量，以標準聚苯乙烯換算為 48000，分散度（Mw/Mn）為 1.8。

【0188】 [離子性化合物（B）]

與離子性化合物（B）對應的 B-1～B-6 的結構式如下所示。B-3 中的 nBu 表示正丁基。

【0189】 [化學式 21]



〔0190〕〔疏水性樹脂〕

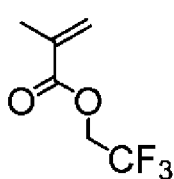
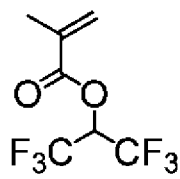
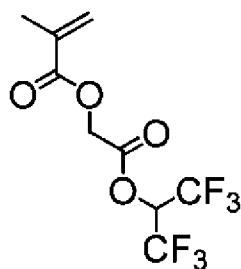
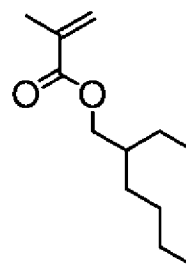
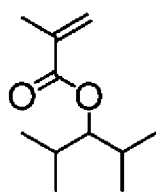
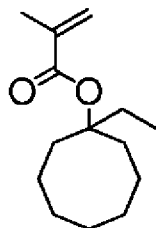
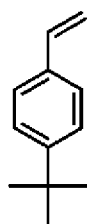
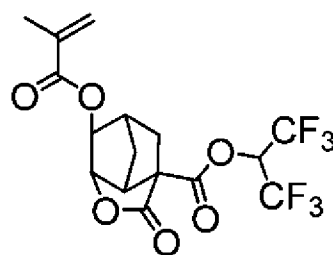
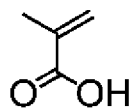
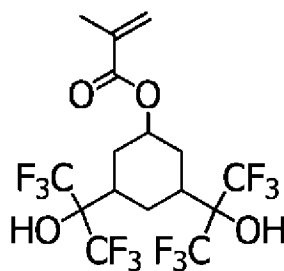
表2中示出了疏水性樹脂(C-1～C-4)的重複單元之種類及含量(莫耳比)、重量平均分子量(Mw)、及分散度(Mw/Mn)。此外，重複單元的種類藉由對應於下述各重複單元之單體之種類來示出。

〔0191〕〔表2〕

疏水性樹脂	重複單元1		重複單元2		重複單元3		Mw	Mw/Mn
	種類	含量(莫耳%)	種類	含量(莫耳%)	種類	含量(莫耳%)		
C-1	MC-1	60	MC-6	40	-	-	10000	1.40
C-2	MC-7	10	MC-8	85	MC-4	5	12000	1.50
C-3	MC-2	50	MC-5	40	MC-9	10	6000	1.30
C-4	MC-10	50	MC-3	50	-	-	9000	1.50

〔0192〕對應於C-1～C-4的各重複單元之單體(MC-1～MC-10)的結構式如下所示。

【0193】 [化學式 22]

**MC-1****MC-2****MC-3****MC-4****MC-5****MC-6****MC-7****MC-8****MC-9****MC-10**

【0194】 [界面活性劑]

以下示出所使用的界面活性劑。

W-1：MEGAFACE F176（DIC（股）製，氟系）

W-2：MEGAFACE R08（DIC（股）製，氟及矽系）

【0195】 [溶劑]

以下示出所使用的溶劑。

SL-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

SL-2：丙二醇單甲醚（PGME）

SL-3：環己酮

SL-4： γ -丁內酯

SL-5：乳酸乙酯

SL-6：雙丙酮醇

【0196】 [顯影液、沖洗液]

以下示出所使用的顯影液及沖洗液。

D-1：乙酸丁酯

D-2：乙酸異丙酯

D-3：乙酸丁酯:正十一烷=90:10（質量比）

D-4：4-甲基-2-戊醇

D-5：2.38 質量%氫氧化四甲基銨水溶液

D-6：純水

【0197】 [光阻組成物的製備]

以表 3 所示的含量（質量份）使用表 3 所示的溶劑以外的各成分，並與表 3 所示的溶劑混合。接下來，將所得到的混合液用孔徑為 0.03 μm 的聚乙烯過濾器過濾，製備了光阻組成物（Re-1～Re-14、Re-X1）。將各光阻組成物之固體成分濃度適當調整在 1.2～2.3 質量%的範圍內，以便能夠按後述的表 4 所示的膜厚進行塗佈。所謂固體成分，係意指除溶劑之外的所有成分。將所得的光阻組成物用於實施例及比較例中。表 3 中記載了所使用的溶劑之種類及其質量比。在 Re-14 中，分別各使用 40.0 質量份的 A-4 和 A-6 作為樹脂（A）。

【0198】 [表 3]

述表 4 所示之條件下烘烤（Post Exposure Bake（曝光後烘烤）：PEB）後，用下述表 4 所示之顯影液攪拌 30 秒鐘來進行顯影，並僅限於存在記載之情況下，以 1000rpm 的轉速旋轉晶圓的同時倒入下述表 4 所示之沖洗液 10 秒鐘來進行沖洗，再以 4000rpm 的轉速旋轉晶圓 30 秒鐘，由此得到了線尺寸（寬度）為 16nm、且線:空間=1:1 的線與空間圖案。

【0200】 <評價>

〔感度（ mJ/cm^2 ）評價〕

使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（股）日立製作所 S-9380II），一邊改變曝光量一邊測定線與空間圖案的線寬，求出線尺寸（寬度）為 16nm 時的曝光量，並將其作為感度（ mJ/cm^2 ）。結果示於表 4 中。此外，本評價係將從曝光結束到顯影處理開始為止的間隔控制在 3 分鐘來進行。

【0201】 〔LWR（nm）性能評價〕

使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（股）日立製作所 S-9380II）自圖案上方觀察在由上述〈圖案形成〉中得到的圖案。於 250 處觀察圖案的線寬，並求出其標準偏差（ σ ）。以 3σ 評價線寬的測定偏差，並將 3σ 的值設為 LWR（nm）。結果示於表 4 中。LWR 值越小，LWR 性能越好。

LWR 評價，較佳為 4.0 以下，更佳為 3.6 以下，進一步較佳為 3.3 以下，特佳為 3.1 以下，最佳為 2.9 以下。

【0202】 [表 4]

本領域技術人員而言，顯而易見地能夠在不脫離本發明之精神和範圍的情況下進行各種改變和修改。

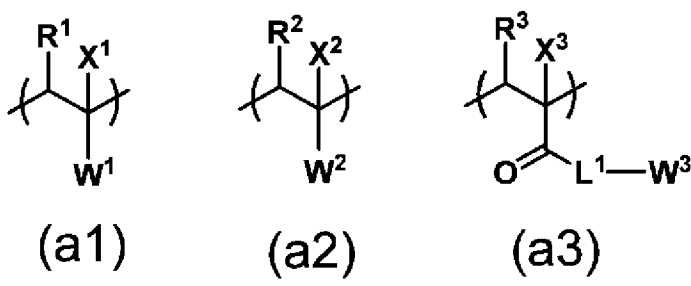
本申請係基於 2022 年 8 月 12 日提交的日本專利申請（日本特願 2022-128923），其內容作為參照併入本文中。

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種樹脂組成物，具有感光化射線性或感放射線性，所述樹脂組成物含有樹脂（A），所述樹脂（A）包含由下述式（a1）表示的重複單元、和選自由下述式（a2）表示的重複單元及由下述式（a3）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元，

[化學式 1]



式（a1）中，X¹表示鹵素原子，W¹表示芳香族基，R¹表示氫原子或取代基，R¹與W¹鍵結而形成環，

式（a2）中，X²表示烷基，W²表示芳香族基，R²表示氫原子或取代基，R²與X²或W²鍵結而形成環，

式（a3）中，X³表示鹵素原子、氰基、-COOR^{A1}、-OCOR^{A2}、-SO₂R^{A3}或烷基，R^{A1}、R^{A2}及R^{A3}各自獨立地表示有機基，R³表示氫原子或取代基，L¹表示連結基，W³表示有機基，R³與X³或R³鍵結而形成環。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，進一步含有離子性化合物（B），且所述樹脂（A）具有與所述離子性化合物（B）相互作用的相互作用性基。

【請求項 3】 如請求項 2 所述之樹脂組成物，其中，所述相互作用性基為酚性羥基或羧基。

【請求項 4】 如請求項 2 所述之樹脂組成物，其中，所述式（a3）中的L¹表示-O-。

【請求項 5】 如請求項 2 所述之樹脂組成物，其中，所述式 (a3) 中的 W^3 表示烷基、環烷基或芳基。

【請求項 6】 一種光阻膜，其使用請求項 1 至 5 中任一項所述之樹脂組成物而形成。

【請求項 7】 一種圖案形成方法，其具有：使用請求項 1 至 5 中任一項所述之樹脂組成物形成光阻膜之製程；對所述膜進行曝光之製程；及使用顯影液對所述曝光後的膜進行顯影之製程。

【請求項 8】 一種電子器件之製造方法，其包括請求項 7 所述之圖案形成方法。