



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201435505 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：103103267

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 28 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/038 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/31

日本

2013-017949

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

日本

(72)發明人：山口修平 YAMAGUCHI, SHUHEI (JP)；冨賀敬充 TOMIGA, TAKAMITSU (JP)；
吉野文博 YOSHINO, FUMIHIRO (JP)；古谷創 FURUTANI, HAJIME (JP)；白川三
千紘 SHIRAKAWA, MICHIHIRO (JP)；藤田光宏 FUJITA, MITSUHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 220 頁

(54)名稱

圖案形成方法、用於該方法的化合物、感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、電子元件的製造方法與電子元件

PATTERN FORMING METHOD, COMPOUND USED THEREIN, ACTINIC RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, MANUFACTURING METHOD OF ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種樹脂組成物，其具有感光化射線性或感放射線性，其包括：(A)具有能夠由酸作用分解從而產生極性基團之基團的樹脂、(C1)含有能夠在用光化射線或放射線照射後生成第一酸性官能基之基團及能夠在用光化射線或放射線照射後生成不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基之基團的化合物、以及(C2)含有兩個或多於兩個由在用光化射線或放射線照射後能夠生成由特定式表示之結構之基團所組成的族群中選出之基團的至少一種化合物。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201435505 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：103103267

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 28 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/038 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/31

日本

2013-017949

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

日本

(72)發明人：山口修平 YAMAGUCHI, SHUHEI (JP)；冨賀敬充 TOMIGA, TAKAMITSU (JP)；
吉野文博 YOSHINO, FUMIHIRO (JP)；古谷創 FURUTANI, HAJIME (JP)；白川三
千紘 SHIRAKAWA, MICHIIRO (JP)；藤田光宏 FUJITA, MITSUHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 220 頁

(54)名稱

圖案形成方法、用於該方法的化合物、感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、電子元件的製造方法與電子元件

PATTERN FORMING METHOD, COMPOUND USED THEREIN, ACTINIC RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, MANUFACTURING METHOD OF ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種樹脂組成物，其具有感光化射線性或感放射線性，其包括：(A)具有能夠由酸作用分解從而產生極性基團之基團的樹脂、(C1)含有能夠在用光化射線或放射線照射後生成第一酸性官能基之基團及能夠在用光化射線或放射線照射後生成不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基之基團的化合物、以及(C2)含有兩個或多於兩個由在用光化射線或放射線照射後能夠生成由特定式表示之結構之基團所組成的族群中選出之基團的至少一種化合物。

發明摘要

※ 申請案號：103103267

※ 申請日：103.1.28

※IPC 分類：

G03F 7/38 (2006.01)

C07C 38/12 (2006.01)

G03F 7/50 (2006.01)

G03F 7/37 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】圖案形成方法、用於該方法的化合物、感光化射線

性或感放射線性樹脂組成物、以及抗蝕劑膜、電子元件的製造方法與電子元件

PATTERN FORMING METHOD, COMPOUND USED
THEREIN, ACTINIC RAY-SENSITIVE OR
RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION,
RESIST FILM, MANUFACTURING METHOD OF
ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC
DEVICE

【中文】

本發明提供一種樹脂組成物，其具有感光化射線性或感放射線性，其包括：(A) 具有能夠由酸作用分解從而產生極性基團之基團的樹脂、(C1) 含有能夠在用光化射線或放射線照射後生成第一酸性官能基之基團及能夠在用光化射線或放射線照射後生成不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基之基團的化合物、以及(C2) 含有兩個或多於兩個由在用光化射線或放射線照射後能夠生成由特定式表示之結構之基團所組成的族群中選出之基團的至少一種化合物。

【英文】

There is provided an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition comprising: (A) a resin having a group capable of decomposing by an action of an acid to produce a polar group, (C1) a compound containing a group capable of generating a first acidic functional group upon irradiation with an actinic ray or radiation and a group capable of generating a second acidic functional group different from the first acidic functional group upon irradiation with an actinic ray or radiation, and (C2) at least one compound containing two or more groups selected from the group consisting of the groups capable of generating the structures represented by the specific formulae upon irradiation with an actinic ray or radiation.

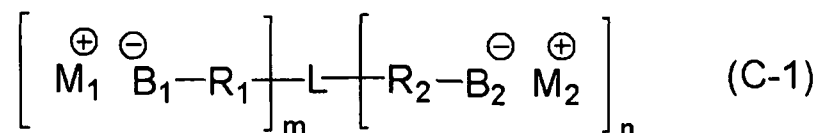
【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



【英文】

There is provided an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition comprising: (A) a resin having a group capable of decomposing by an action of an acid to produce a polar group, (C1) a compound containing a group capable of generating a first acidic functional group upon irradiation with an actinic ray or radiation and a group capable of generating a second acidic functional group different from the first acidic functional group upon irradiation with an actinic ray or radiation, and (C2) at least one compound containing two or more groups selected from the group consisting of the groups capable of generating the structures represented by the specific formulae upon irradiation with an actinic ray or radiation.

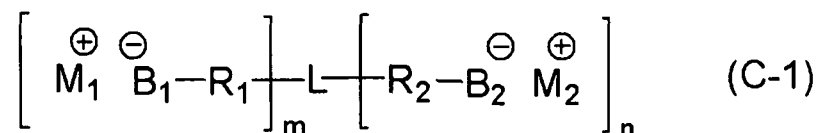
【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 圖案形成方法、用於該方法的化合物、感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、以及抗蝕劑膜、電子元件的製造方法與電子元件

PATTERN FORMING METHOD, COMPOUND USED THEREIN, ACTINIC RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, MANUFACTURING METHOD OF ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種圖案形成方法、一種用於該方法之化合物、一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、一種抗蝕劑膜、一種電子元件之製造方法以及一種電子元件。更特定言之，本發明是關於一種圖案形成方法，其適用於生產諸如 IC 之半導體之製程或液晶元件或電路板（諸如熱頭）生產中，以及另外用於其他感光蝕刻加工製程（*photofabrication process*）中之微影術（*lithography*）；一種用於所述圖案形成方法之化合物；一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物；一種抗蝕劑膜；一種電子元件製造方法以及一種電子元件。綜上所述，本發明是關於一種圖案形成方法，其適用於使用 ArF 曝光裝置、ArF 浸漬型投射曝光裝

置以及 EUV 曝光裝置之曝光，所述裝置各自使用發射 300 奈米或小於 300 奈米波長之遠紫外光（far ultraviolet）的光源；一種用於所述圖案形成方法之化合物；一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物；一種抗蝕劑膜；一種電子元件製造方法以及一種電子元件。

【先前技術】

【0002】 自用於 KrF 準分子雷射（248 奈米）之抗蝕劑出現以來，使用利用化學增幅（chemical amplification）之圖案形成方法以補償由光吸收所致之敏感性降低。舉例而言，在正型化學增幅方法中，首次，曝光區中所含之光酸產生劑在用光照射後分解生成酸，且在曝光後之烘烤或其類似操作（PEB：曝光後烘烤）過程中，感光性組成物中所含之非鹼溶性基團藉由所生成酸之催化作用而轉變成鹼溶性基團。此後，使用例如鹼溶液進行顯影，由此移除曝光區且獲得所需圖案。

【0003】 關於以上方法中所用之鹼性顯影劑，已提出多種顯影劑。舉例而言，作為鹼性顯影劑，2.38 質量% TMAH 之含水鹼性顯影劑（氫氧化四甲基銨水溶液）正用於一般目的。

【0004】 在正型化學增幅方法中，就改良解析度、乾式蝕刻抗性、圖案形成效能以及其類似特性之觀點而言，已嘗試經由多環烴基作為間隔基向聚合物主鏈提供能夠藉由酸作用分解之基團（例如日本專利第 3,390,702 號、JP-A-2008-58538（如本文中所用之術語“JP-A”意指“未審查公開的日本專利申請案”）、JP-A-2010-254639、JP-A-2010-256873 以及 JP-A-2000-122295）。

【0005】 另外，在正性化學增幅方法中，就增強曝光寬容度（exposure latitude）及抑制線邊緣粗糙度（line edge roughness）之觀點而言，已知使用含有特定磺鹽亞胺結構或磺鹽甲基化物結構之光酸產生劑（JP-A-2011-37825）。

【0006】 半導體裝置小型化已推動在縮短曝光光源之波長及增大投影透鏡之數值孔徑（較大 NA）方面的進展，且迄今已開發使用波長為 193 nm 之 ArF 準分子雷射器作為光源的曝光機。作為進一步增大解析度的技術，已提出用高折射率液體（在下文中有時稱為“浸漬液（immersion liquid）”）填充投影透鏡與樣品之間的間隙的方法（亦即浸漬法）（參見 JP-A-2011-76057）。此外，亦已提出曝露於波長較短（13.5 nm）之紫外光的 EUV 微影。

【0007】 然而，實際上發現形成具有總體上卓越效能之圖案所必需的抗蝕劑組成物、顯影劑、沖洗溶液以及其類似物之適當組合是極其困難的。

【0008】 近年來，亦已開發使用含有有機溶劑之顯影劑的圖案形成方法（參見例如 JP-A-2008-292975、JP-A-2010-197619）。舉例而言，JP-A-2008-292975、JP-A-2010-197619 揭露一種圖案形成方法，包含：使用在用光化射線或放射線照射後能夠增大鹼性顯影劑溶解度且降低含有有機溶劑之顯影劑的溶解度的抗蝕劑組成物塗佈基板的步驟、曝光步驟、以及藉由使用含有有機溶劑之顯影劑進行顯影的步驟。根據此方法，可穩定形成高清晰度精細圖案。

【發明內容】

【0009】 然而，在上述圖案形成方法中，在粗糙度效能、局部圖

案尺寸均一性、曝光寬容度以及在顯影期間減小膜損失方面需要更多改良。

【0010】 在 WO2012/053527A1 及 JP-A-2012-123208 中，嘗試藉由添加能夠生成與一般用於 ArF 抗蝕劑之氟烷基磺酸不同之酸的化合物來改良此等問題。然而，改良在局部圖案尺寸均一性及顯影期間膜損失方面尤其不充分。

【0011】 本發明之目的為提供一種圖案形成方法，確保諸如線寬粗糙度之粗糙度效能、局部圖案尺寸均一性及曝光寬容度為卓越的且可抑制藉由顯影形成之圖案部分的膜厚度減小（所謂膜損失）；一種用於該方法之化合物；一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物；一種抗蝕劑膜；一種電子元件製造方法以及一種電子元件。

【0012】 本發明包含以下組態，且本發明之上述目的可由這些組態來達到。

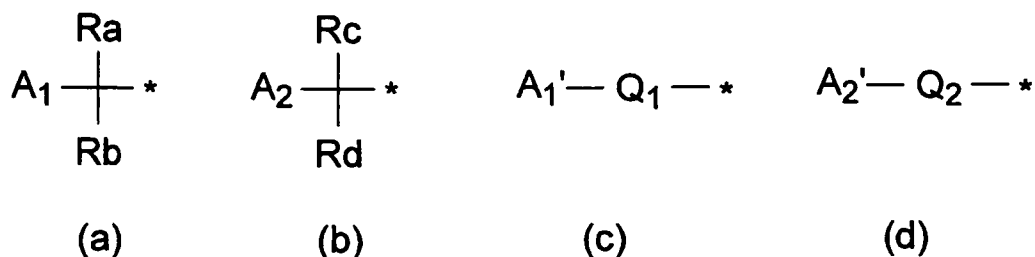
【0013】 [1] 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包括：

（A）具有能夠藉由酸作用分解從而產生極性基團之基團的樹脂，

（C1）含有能夠在用光化射線或放射線照射後生成第一酸性官能基之基團及能夠在用光化射線或放射線照射後生成不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基之基團的化合物，以及

（C2）含有兩個或多於兩個由以下所組成的族群中選出之基團的至少一種化合物：在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（a）表示之結構的基團、在用光化射線或放射線照射後能

夠生成由以下式 (b) 表示之結構的基團、在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (c) 表示之結構的基團、以及在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (d) 表示之結構的基團：



其中在式 (a)、式 (b)、式 (c) 以及式 (d) 中，

A_1 、 A_2 、 A_1' 以及 A_2' 表示相同酸性官能基，

Ra 、 Rb 、 Rc 以及 Rd 各自獨立地表示氫原子或取代基，

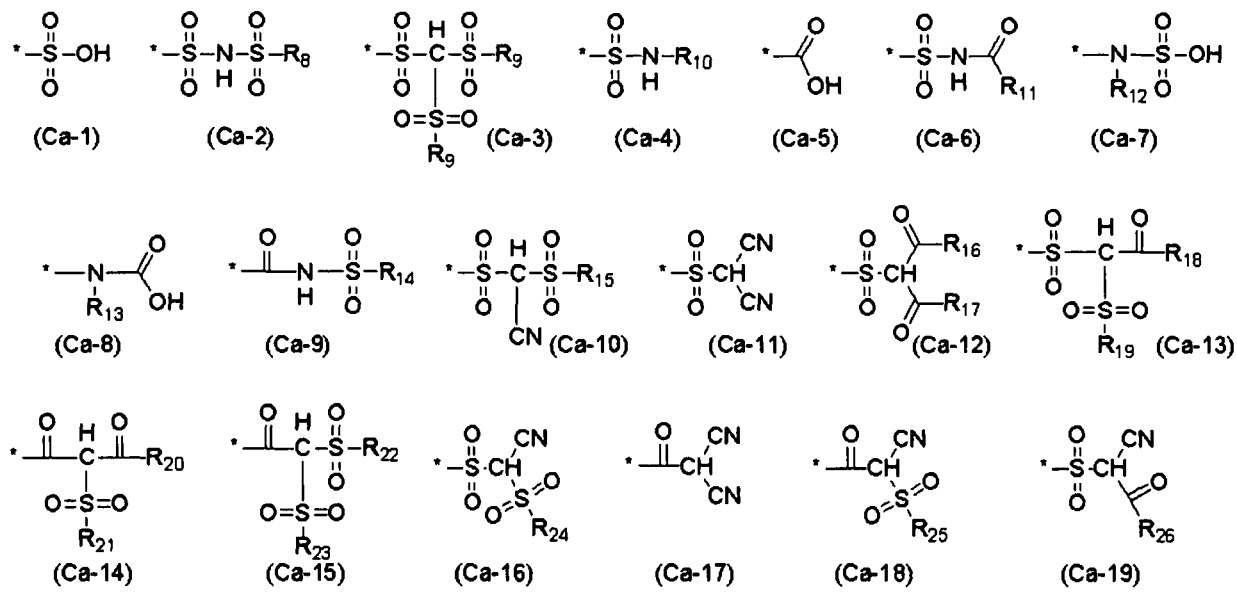
Q_1 及 Q_2 各自表示環基，

其限制條件為所述由式 (a) 表示之結構不同於所述由式 (b) 表示之結構，且所述由式 (c) 表示之結構不同於所述由式 (d) 表示之結構，且

* 表示鍵。

【0014】 [2] 如[1]中所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中所述化合物 (C1) 為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (Ca-1) 至式 (Ca-19) 表示之基團所組成的族群中選出的彼此不同的基團作為第一酸性官能基及第二酸性官能基之化合物：



其中在式 (Ca-2) 至式 (Ca-4)、式 (Ca-6) 至式 (Ca-10)、式 (Ca-12) 至式 (Ca-16)、式 (Ca-18) 以及式 (Ca-19) 中，

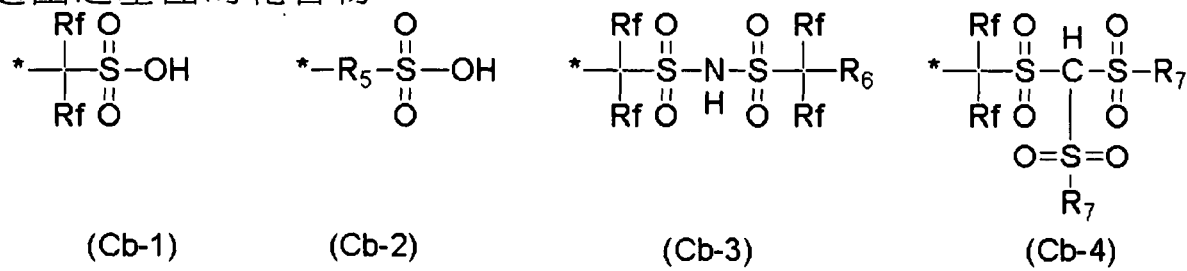
R₈、R₉、R₁₁ 以及 R₁₄ 至 R₂₆ 各自獨立地表示烷基、環烷基或芳基，

R₁₀ 表示氫原子、烷基、環烷基或芳基，且

R₁₂ 及 R₁₃ 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基或單鍵、能夠鍵結於分子中之任一原子從而形成環的伸烷基或伸芳基。

【0015】 [3] 如[2]中所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中所述化合物 (C1) 為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 表示之基團所組成的族群中選出之基團的化合物：



其中在式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 中，

各 Rf 獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基，

R₅ 表示含有氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基之伸芳基，

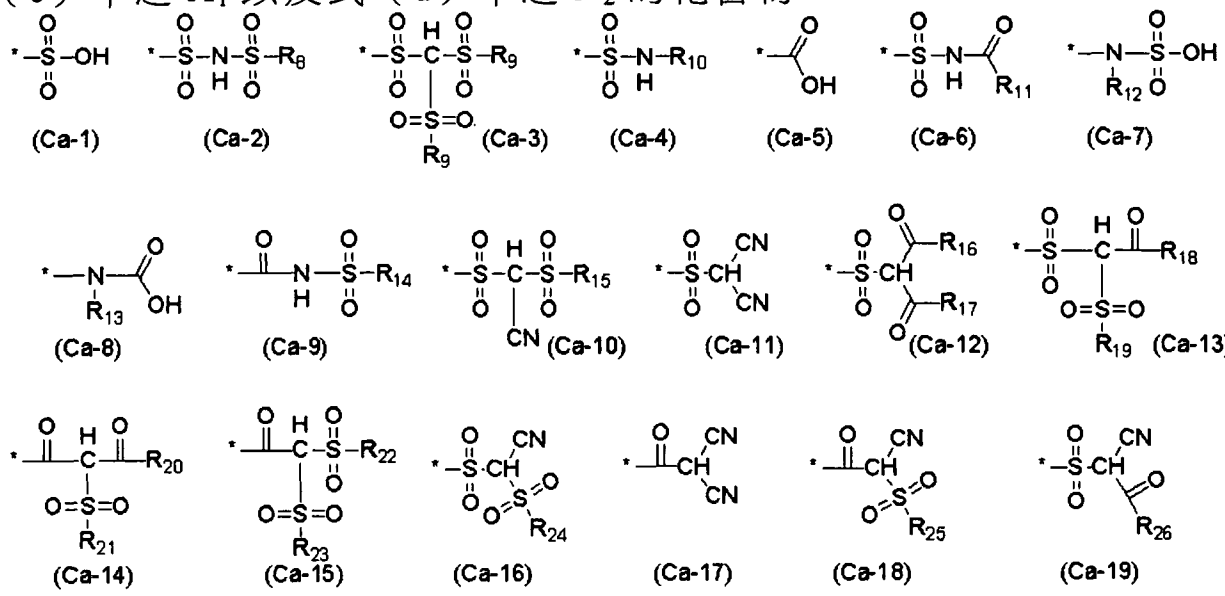
R₆ 表示氫原子、氟原子或烷基，

各 R₇ 獨立地表示烷基、環烷基或芳基，且

*表示鍵。

【0016】 [4] 如[1]中所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

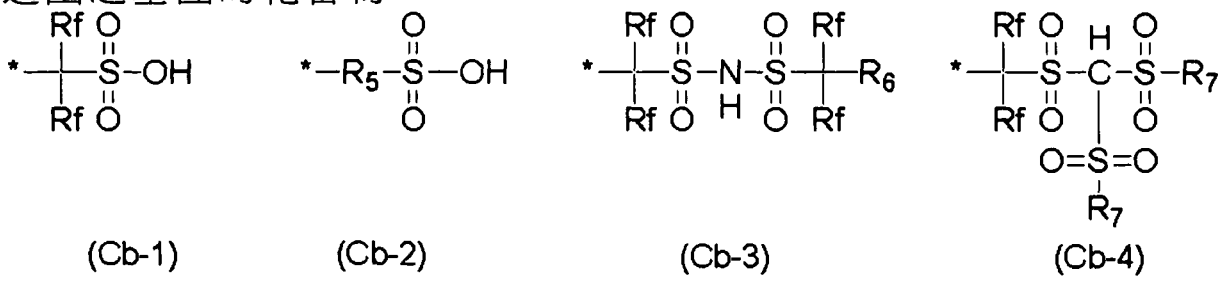
其中所述化合物（C2）為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（Ca-1）至式（Ca-19）表示之基團所組成的族群中選出之彼此相同的基團作為式（a）中之 A₁、式（b）中之 A₂、式（c）中之 A₁'以及式（d）中之 A₂'的化合物：



鍵結於分子中之任一原子從而形成環的伸烷基或伸芳基。

【0017】 [5] 如[4]中所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中所述化合物（C2）為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（Cb-1）至式（Cb-4）表示之基團所組成的族群中選出之基團的化合物：



其中在式（Cb-1）至式（Cb-4）中，
各 Rf 獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基，
R₅ 表示含有氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基之伸芳基，
R₆ 表示氫原子、氟原子或烷基，
各 R₇ 獨立地表示烷基、環烷基或芳基，且
*表示鍵。

【0018】 [6] 如[1]中所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中所述化合物（C2）為含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成由式（a）表示之結構的基團及在用光化射線或放射線照射後能夠生成由式（b）表示之結構的基團的化合物，

式（a）中 Ra 及 Rb 中之至少任一者表示氟原子或氟化烷基，且

式（b）中 Rc 及 Rd 各自獨立地表示氫原子或未經氟原子取

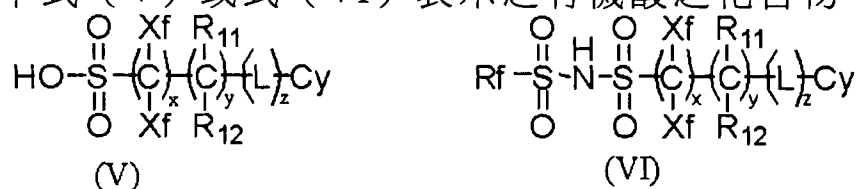
代之烷基。

【0019】 [7] 如[1]至[6]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，更包括：

(B) 在用光化射線或放射線照射後能夠生成酸之化合物，其不同於所述化合物 (C1) 及 (C2)。

【0020】 [8] 如[7]中所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中所述化合物 (B) 為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (V) 或式 (VI) 表示之有機酸之化合物：



其中在式 (V) 及式 (VI) 中，

各 Xf 獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基，

各 L 獨立地表示二價鍵聯基團，

R₁₁ 及 R₁₂ 各自獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，

Cy 表示環狀有機基團，

Rf 表示含氟原子之基團，

x 表示 1 至 20 之整數，

y 表示 0 至 10 之整數，且

z 表示 0 至 10 之整數。

【0021】 [9] 如[1]至[8]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中所述樹脂 (A) 含有 (AI) 能夠藉由酸作用分解從而產生羧基之重複單元。

【0022】 [10] 如[9]中所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中所述重複單元（AI）之含量以所述樹脂（A）中之所有重複單元計為 50 莫耳%或大於 50 莫耳%。

【0023】 [11] 如[1]至[10]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，更包括：

（D）不同於所述樹脂（A）之疏水性樹脂。

【0024】 [12] 一種圖案形成方法，包括：

（i）藉由使用如[1]至[11]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜之步驟，

（ii）使膜曝光之步驟，以及

（iii）藉由使用顯影劑使所述經曝光之膜顯影從而形成圖案之步驟。

【0025】 [13] 如[12]中所述之圖案形成方法，

其中所述步驟（iii）為藉由使用含有機溶劑之顯影劑使所述經曝光之膜顯影從而形成負型圖案之步驟。

【0026】 [14] 如[12]中所述之圖案形成方法，

其中所述步驟（ii）中之曝光為浸漬曝光。

【0027】 [15] 如[13]或[14]中所述之圖案形成方法，

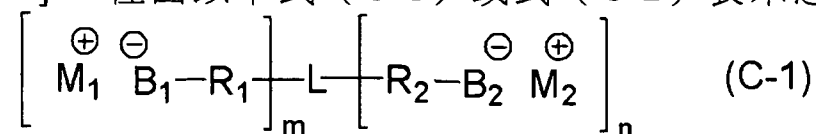
其中所述顯影劑為含有至少一個種類的由以下所組成的族群中選出的有機溶劑的顯影劑：酮類溶劑、酯類溶劑、醇類溶劑、鹽胺類溶劑以及醚類溶劑。

【0028】 [16] 一種抗蝕劑膜，其是由如[1]至[11]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成。

【0029】 [17] 一種製造電子元件之方法，包括如[12]至[15]中任一項所述之圖案形成方法。

【0030】 [18] 一種電子元件，其是由如[17]中所述之電子元件製造方法製造。

【0031】 [19] 一種由以下式 (C-1) 或式 (C-2) 表示之化合物：



其中在式 (C-1) 中，

M_1 及 M_2 各自表示有機反陽離子結構(counter cation structure)，

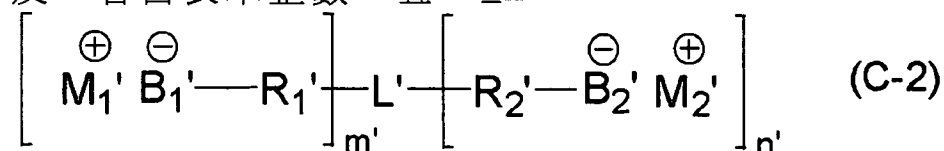
B_1 表示第一酸性官能基之酸性陰離子部分，

B_2 表示不同於所述第一酸性官能基之第二酸性官能基的酸性陰離子部分，

R_1 及 R_2 各自獨立地表示單鍵、伸烷基、伸環烷基或伸芳基，

L 表示(m+n)價鍵聯基團，

m 及 n 各自表示整數，且 $m \geq n$ ；

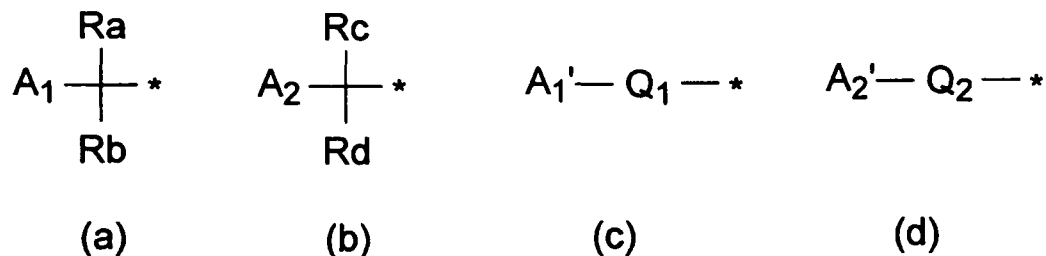


其中在式 (C-2) 中，

M_1' 、 M_2' 、 R_1' 、 R_2' 、 L' 、 m' 以及 n' 分別具有與式 (C-1) 中之 M_1 、 M_2 、 R_1 、 R_2 、 L 、 m 以及 n 相同的含義， $m' \geq n'$ ，且

B_1' 及 B_2' 表示由以下所組成的族群中選出之不同種類的酸性陰離子結構：由以下式 (a) 表示之結構的酸性陰離子結構、由以下式 (b) 表示之結構的酸性陰離子結構、由以下式 (c) 表示之結構的酸性陰離子結構、以及由以下式 (d) 表示之結構的酸性陰

離子結構：



其中在式 (a)、式 (b)、式 (c) 以及式 (d) 中，

A_1 、 A_2 、 A_1' 以及 A_2' 表示相同酸性官能基，

Ra 、 Rb 、 Rc 以及 Rd 各自獨立地表示氫原子或取代基，

Q_1 及 Q_2 各自表示環基，

其限制條件為所述由式 (a) 表示之結構不同於所述由式 (b) 表示之結構，且所述由式 (c) 表示之結構不同於所述由式 (d) 表示之結構，且

* 表示鍵。

【0032】 根據本發明，可提供一種圖案形成方法，確保諸如線寬粗糙度之粗糙度效能、局部圖案尺寸均一性以及曝光寬容度為卓越的，且可抑制藉由顯影所形成之圖案部分的膜厚度減小（所謂膜損失）；一種用於該方法之化合物；一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物；一種抗蝕劑膜；一種電子元件製造方法以及一種電子元件。

【圖式簡單說明】

【0033】

圖 1 為展示實例中所合成之化合物 (C-1) 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖的視圖。

圖 2 為展示實例中所合成之化合物 (C-1) 之 ^{19}F -NMR 圖的視圖。

【實施方式】

【0034】 下文描述本發明之實施方式。

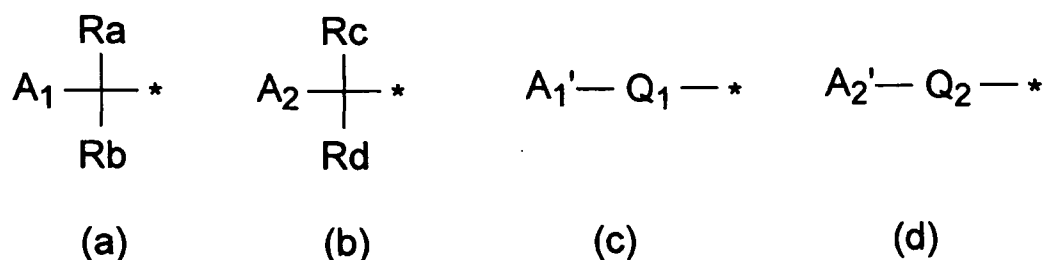
【0035】 在本發明之描述中，當在未規定經取代抑或未經取代之情況下指示基團（原子團）時，所述基團涵蓋無取代基之基團與具有取代基之基團。舉例而言，「烷基」不僅涵蓋無取代基之烷基（未經取代之烷基），而且涵蓋具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

【0036】 在本發明之描述中，「光化射線」或「放射線」意指例如汞燈之明線光譜（*bright-line spectrum*）、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV 光）、X 射線或電子束（*electron beam*；EB）。此外，在本發明中，「光」意指光化射線或放射線。

【0037】 此外，在本發明之描述中，除非另外指明，否則「曝光」不僅涵蓋曝露於汞燈、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線、X 射線、EUV 光或其類似物，而且亦涵蓋使用粒子束（諸如電子束及離子束）之微影術。

【0038】 本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包括（A）具有能夠藉由酸作用分解從而產生極性基團之基團的樹脂、（C1）含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成第一酸性官能基之基團及在用光化射線或放射線照射後能夠生成不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基之基團的化合物、以及（C2）含有兩個或多於兩個由以下所組成的族群中選出之基團的至少一種化合

物：在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（a）表示之結構的基團、在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（b）表示之結構的基團、在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（c）表示之結構的基團、以及在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（d）表示之結構的基團：



在式（a）、式（b）、式（c）以及式（d）中，

A_1 、 A_2 、 A_1' 以及 A_2' 表示相同酸性官能基，

Ra 、 Rb 、 Rc 以及 Rd 各自獨立地表示氫原子或取代基，

Q_1 及 Q_2 各自表示環基，

其限制條件為由式（a）表示之結構不同於由式（b）表示之結構，且由式（c）表示之結構不同於由式（d）表示之結構，且 *表示鍵。

【0039】由於此組態，可提供一種圖案形成方法，確保諸如線寬粗糙度之粗糙度效能、局部圖案尺寸均一性以及曝光寬容度為卓越的，且可抑制藉由顯影所形成之圖案部分的膜厚度減小（所謂膜損失）；一種用於該方法之化合物；一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物；一種抗蝕劑膜；一種電子元件製造方法以及一種電子元件。

【0040】其原因並未明確知曉但假設如下。

【0041】本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中所含之化合物（C1）或化合物（C2）在曝光後具有兩個或多於兩個酸

生成位點，且當化合物（C1）或化合物（C2）藉由曝光分解時，曝光區之顯影劑溶解速率顯著減小。另外，由於化合物（C1）或化合物（C2）如上所述具有兩個或多於兩個酸生成位點，故酸性基團為強氫鍵鍵合的且避免酸本身的擴散性過度增加。此視為促成諸如線寬粗糙度之粗糙度效能、局部圖案尺寸均一性以及曝光寬容度為卓越的且可抑制藉由顯影形成之圖案部分的膜厚度減小（所謂膜損失）的事實。

【0042】 本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物描述如下。

【0043】 根據本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物較佳用於負型顯影（在曝光後顯影劑之溶解度減小，因此曝光區保留作為圖案且未曝光區移除的顯影），尤其在抗蝕劑膜中形成具有超細寬度之圖案的情況下。亦即，根據本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可為用於有機溶劑顯影之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，所述有機溶劑顯影用於使用含有有機溶劑之顯影劑顯影。如本文所用之術語「用於有機溶劑顯影」意指如下使用情形：其中對組成物進行至少一個藉由使用含有有機溶劑之顯影劑進行顯影之步驟。

【0044】 本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物典型地為抗蝕劑組成物，且較佳為負型或正型抗蝕劑組成物，更佳為負型抗蝕劑組成物（亦即用於有機溶劑顯影之抗蝕劑組成物），因為可獲得高效應。另外，根據本發明之組成物典型地為化學增幅抗蝕劑組成物。

[1]（A）具有能夠藉由酸作用分解從而產生極性基團之基團的樹

脂

【0045】 本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中所含之樹脂(A)為例如在主鏈或側鏈中或在主鏈或側鏈兩者中具有能夠藉由酸作用分解從而產生極性基團之基團(下文有時稱為「酸可分解基團(acid-decomposable group)」)的樹脂(下文有時稱為「酸可分解之樹脂(acid-decomposable resin)」或「樹脂(A)」)。

【0046】 此處，樹脂(A)為能夠藉由酸作用增加極性以降低含有機溶劑之顯影劑之溶解度的樹脂。另外，樹脂(A)同時為能夠藉由酸作用增加極性以增加鹼性顯影劑之溶解度的樹脂。

【0047】 酸可分解基團較佳具有極性基團經能夠藉由酸作用離去之基團保護的結構。

【0048】 極性基團不受特別限制，只要其為能夠微溶於或不溶於含有機溶劑之顯影劑中的基團即可，但其實例包含酸性基團(能夠在已習知用作抗蝕劑之顯影劑的 2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液中解離之基團)(諸如酚羥基、羧基)、氟化醇基(較佳為六氟異丙醇基)、磺酸基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基以及三(烷基磺醯基)亞甲基，以及醇性羥基。

【0049】 醇性羥基為鍵結於烴基之羥基且表示除直接鍵結於芳族環上之羥基(酚性羥基)外的羥基，且所述羥基不包含在 α 位置經拉電子基團(諸如氟原子)取代之脂族醇(例如氟化醇基(例如六氟異丙醇基))。醇性羥基較佳為 pK_a 為 12 至 20 之羥基。

【0050】 較佳極性基團包含羧基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）以及磺酸基。

【0051】 較佳作為酸可分解基團的基團為如下基團，其中上述基團之氫原子經能夠藉由酸作用離去之基團取代。

【0052】 能夠藉由酸作用離去之基團包含例如 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 以及 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 。

【0053】 在式中， R_{36} 至 R_{39} 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 及 R_{37} 可彼此組合形成環。

【0054】 R_{01} 及 R_{02} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

【0055】 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之烷基較佳為碳數為 1 至 8 之烷基，且其實例包含甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基以及辛基。

【0056】 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之環烷基可為單環或多環且較佳為碳數為 3 至 20 之環烷基。

【0057】 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之芳基較佳為碳數為 6 至 10 之芳基，且其實例包含苯基、萘基以及蒽基。

【0058】 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之芳烷基較佳為碳數為 7 至 12 之芳烷基，且其實例包含苯甲基、苯乙基以及萘基甲基。

【0059】 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之烯基較佳為碳數為 2 至 8 之烯基，且其實例包含乙烯基、烯丙基、丁烯基以及環己烯基。

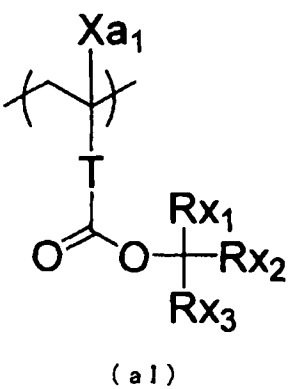
【0060】 藉由 R_{36} 與 R_{37} 組合形成之環較佳為環烷基（單環或多環）。環烷基較佳為單環環烷基，諸如環戊基及環己基；或多環環烷基，諸如降冰片烷基、四環癸基、四環十二烷基以及金剛烷基，

更佳為碳數為 5 至 6 之單環環烷基，更佳為碳數為 5 之單環環烷基。

【0061】 酸可分解基團較佳為異丙苯酯基、烯醇酯基、縮醛酯基、三級烷酯基或其類似基團，更佳為三級烷酯基。

【0062】 樹脂（A）較佳含有具有酸可分解基團的重複單元。

【0063】 另外，樹脂（A）較佳含有（AI）能夠藉由酸作用分解從而產生羧基之重複單元（下文有時稱為「重複單元（AI）」）、更佳由下式（aI）表示之重複單元作為具有酸可分解基團的重複單元。由式（aI）表示之重複單元藉由酸作用生成羧基作為極性基團，且在多個羧基中展現高氫鍵相互作用，使得樹脂（A）之玻璃轉移溫度（T_g）可進一步升高。之後，即使當膜藉由 CVD 方法（尤其高溫 CVD 方法）沈積於抗蝕劑圖案之外圍時，抗蝕劑圖案橫剖面之高矩形性不太可能在膜生長期間因加熱而受損，因此可進一步抑制加工成本增加。



在式（aI）中，
Xa₁ 表示氫原子、烷基、氰基或鹵素原子，
T 表示單鍵或二價鍵聯基團，
Rx₁ 至 Rx₃ 各自獨立地表示烷基或環烷基，且
Rx₁ 至 Rx₃ 中之兩員可組合形成環結構。

【0064】 T 之二價鍵聯基團之實例包含伸烷基、-COO-Rt-基團、-O-Rt-基團以及伸苯基。在式中，Rt 表示伸烷基或伸環烷基。

【0065】 T 較佳為單鍵或-COO-Rt-基團。Rt 較佳為碳數為 1 至 5 之伸烷基，更佳為-CH₂-基團、-(CH₂)₂-基團或-(CH₂)₃-基團。T 更佳為單鍵。

【0066】 Xa₁ 之烷基可具有取代基，且取代基包含例如羥基及鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0067】 Xa₁ 之烷基較佳為碳數為 1 至 4 之烷基，且其實例包含甲基、乙基、丙基、羥甲基以及三氟甲基，其中甲基為較佳。

【0068】 Xa₁ 較佳為氫原子或甲基。

【0069】 Rx₁、Rx₂ 以及 Rx₃ 之烷基可為直鏈或分支鏈且較佳為碳數為 1 至 4 之烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基以及第三丁基。

【0070】 Rx₁、Rx₂ 以及 Rx₃ 之環烷基較佳為單環環烷基，諸如環戊基及環己基；或多環環烷基，諸如降冰片烷基、四環癸基、四環十二烷基以及金剛烷基。

【0071】 藉由組合 Rx₁、Rx₂ 以及 Rx₃ 中之兩員所形成之環結構較佳為單環環烷烴環，諸如環戊基環及環己基環；或多環環烷烴環，諸如降冰片烷環、四環癸烷環、四環十二烷環及金剛烷環，更佳為碳數為 5 或 6 之單環環烷烴環。

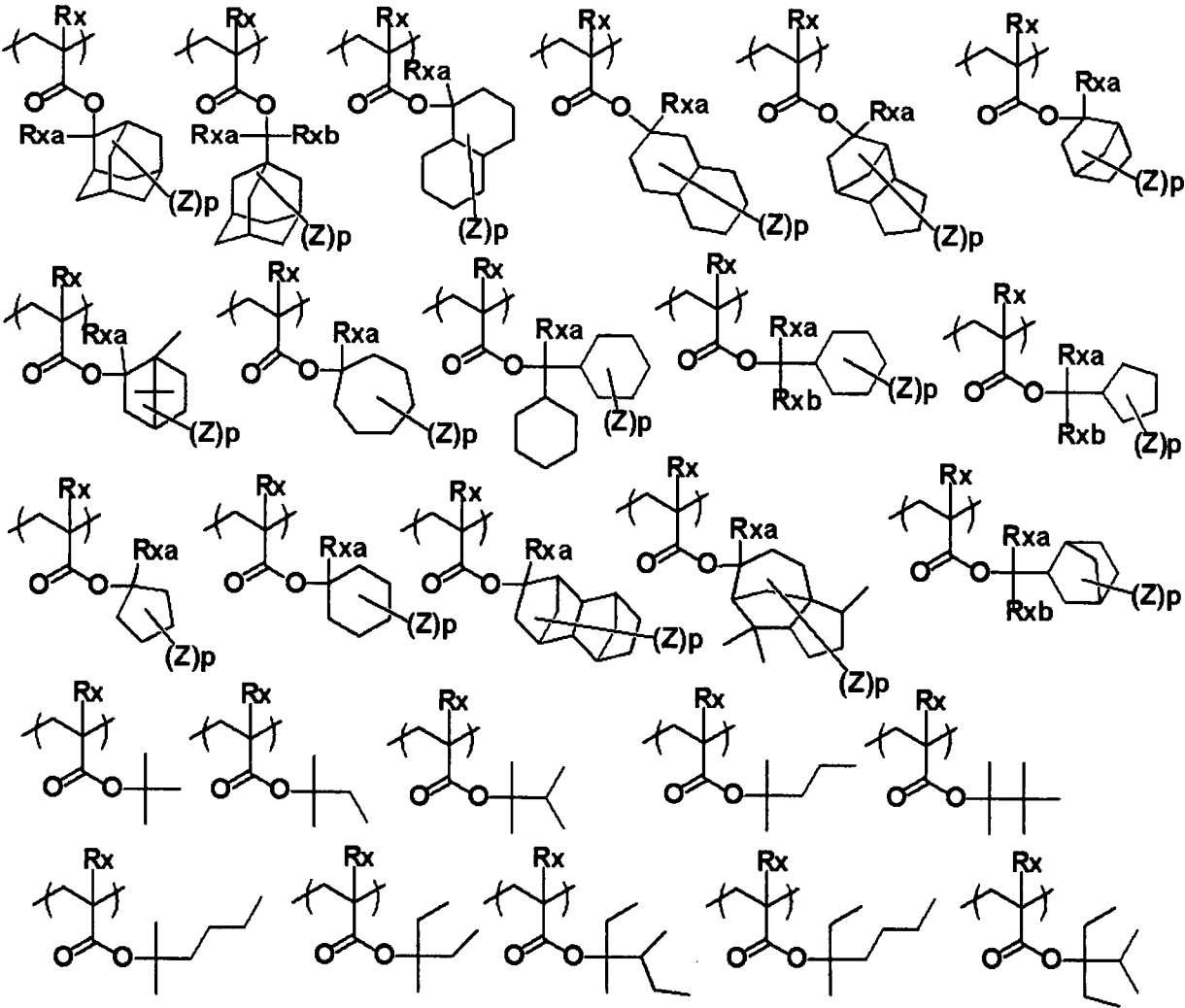
【0072】 Rx₁、Rx₂ 以及 Rx₃ 各自獨立地較佳為烷基、更佳為碳數為 1 至 4 之直鏈或分支鏈烷基。

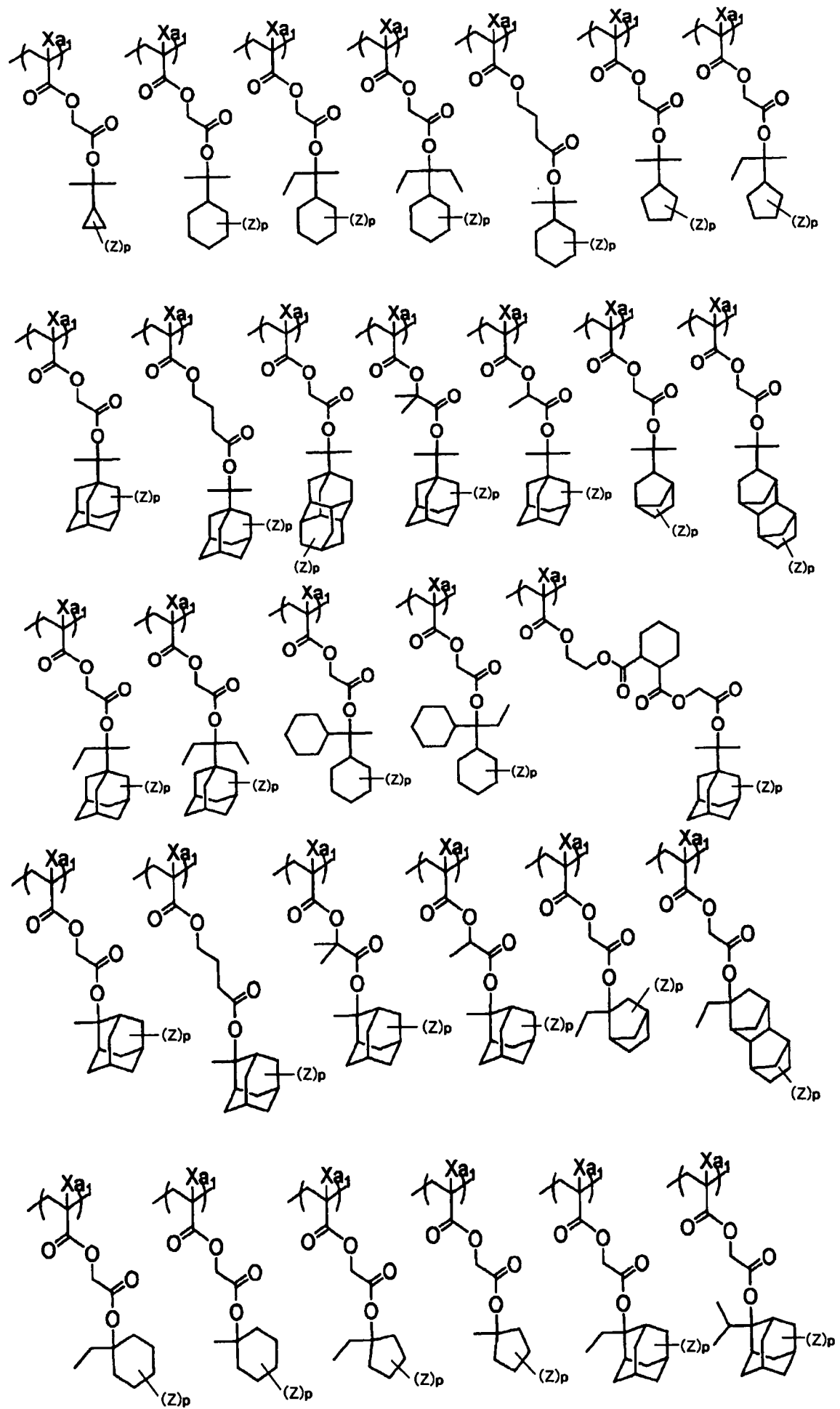
【0073】 上述基團各自可具有取代基，且取代基包含例如烷基（碳數為 1 至 4）、環烷基（碳數為 3 至 8）、鹵素原子、烷氧基（碳數

爲 1 至 4)、羧基以及烷氧羰基(碳數爲 2 至 6)。碳數較佳爲 8 或小於 8。綜上所述,就進一步增強酸分解前後針對含有機溶劑之顯影劑之溶解對比度(dissolution contrast)的觀點而言,取代基較佳爲不含雜原子(諸如氧原子、氮原子以及硫原子)之基團(舉例而言,較佳不爲經羰基取代之烷基),更佳爲僅由氫原子及碳原子構成之基團,甚至更佳爲直鏈或分支鏈烷基或環烷基。

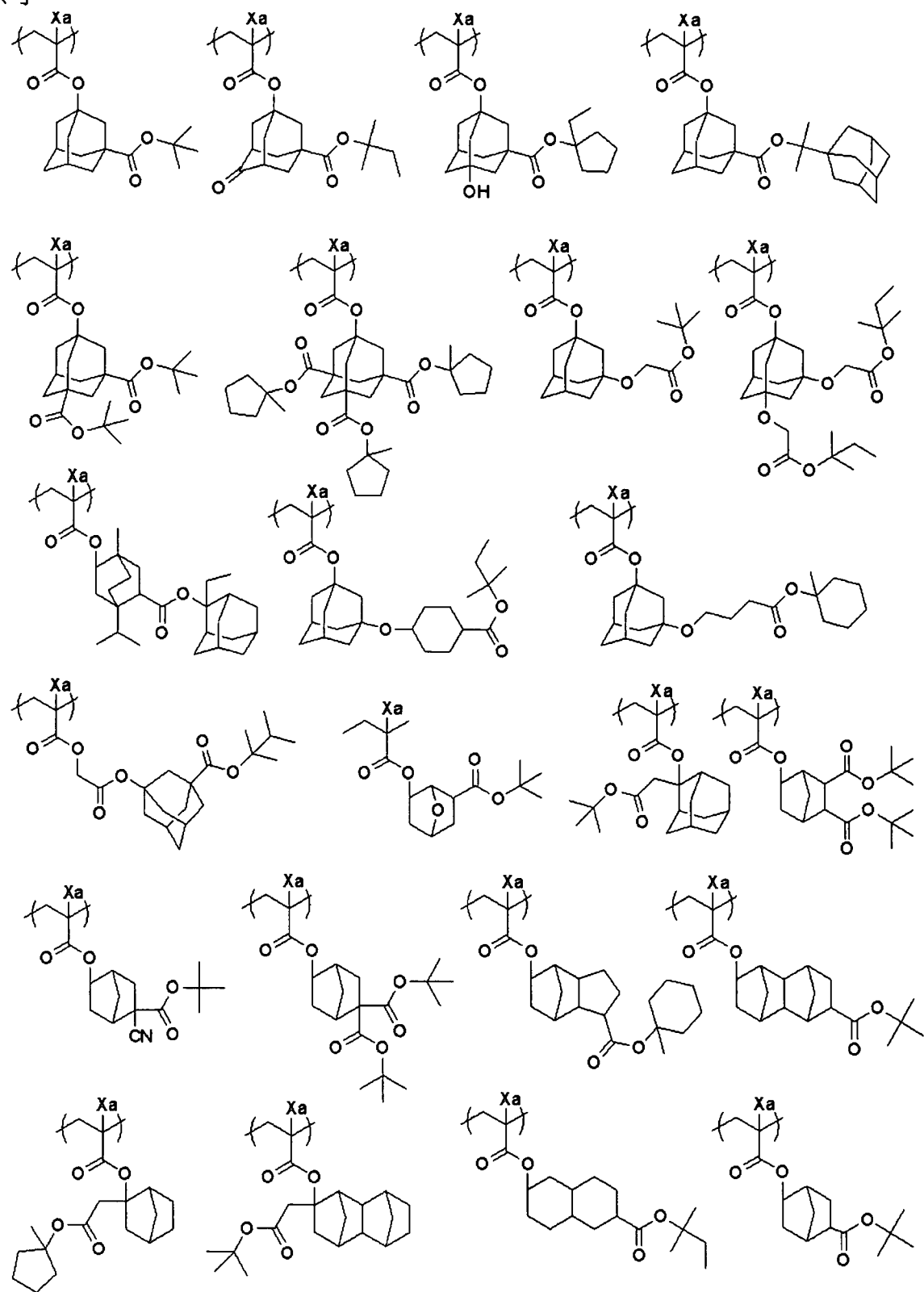
【0074】下文說明由式(aI)表示之重複單元的特定實例,但本發明並不侷限於此。

【0075】在特定實例中, R_x 表示氫原子、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH 。 R_{xa} 及 R_{xb} 各自表示碳數爲 1 至 4 之烷基。 X_{a1} 表示氫原子、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH 。 Z 表示取代基,且當存在多個 Z 時,各 Z 可與所有其他 Z 相同或不同。 p 表示 0 或正整數。 Z 之特定實例及較佳實例與可在諸如 R_{x1} 至 R_{x3} 之各基團上取代之取代基的特定實例及較佳實例相同。





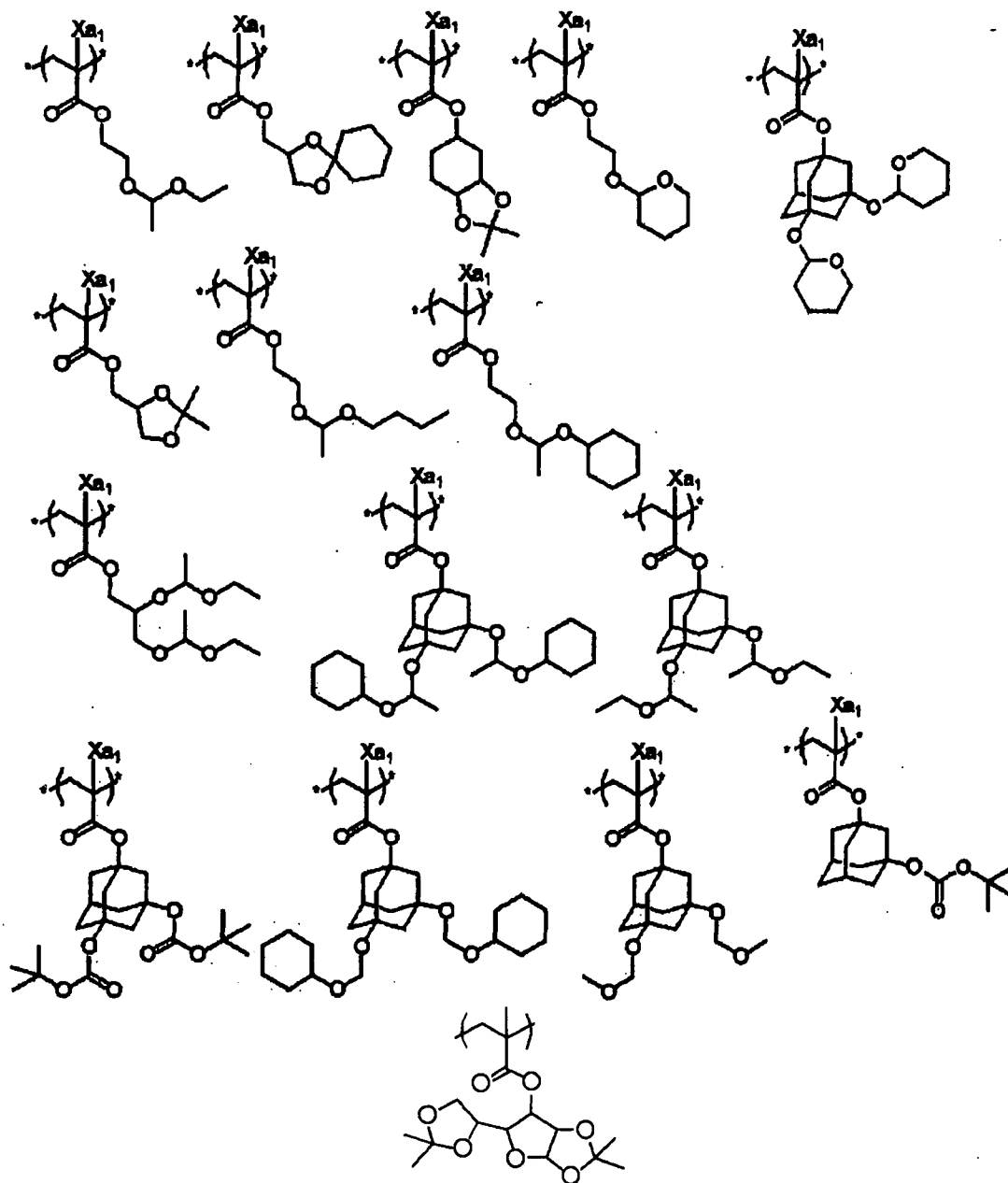
【0076】 在以下特定實例中，Xa 表示氫原子、烷基、氰基或鹵素原子。



【0077】 另外，樹脂（A）可含有下文說明之重複單元作為具有酸可分解基團的重複單元，所述重複單元為能夠藉由酸作用分解從

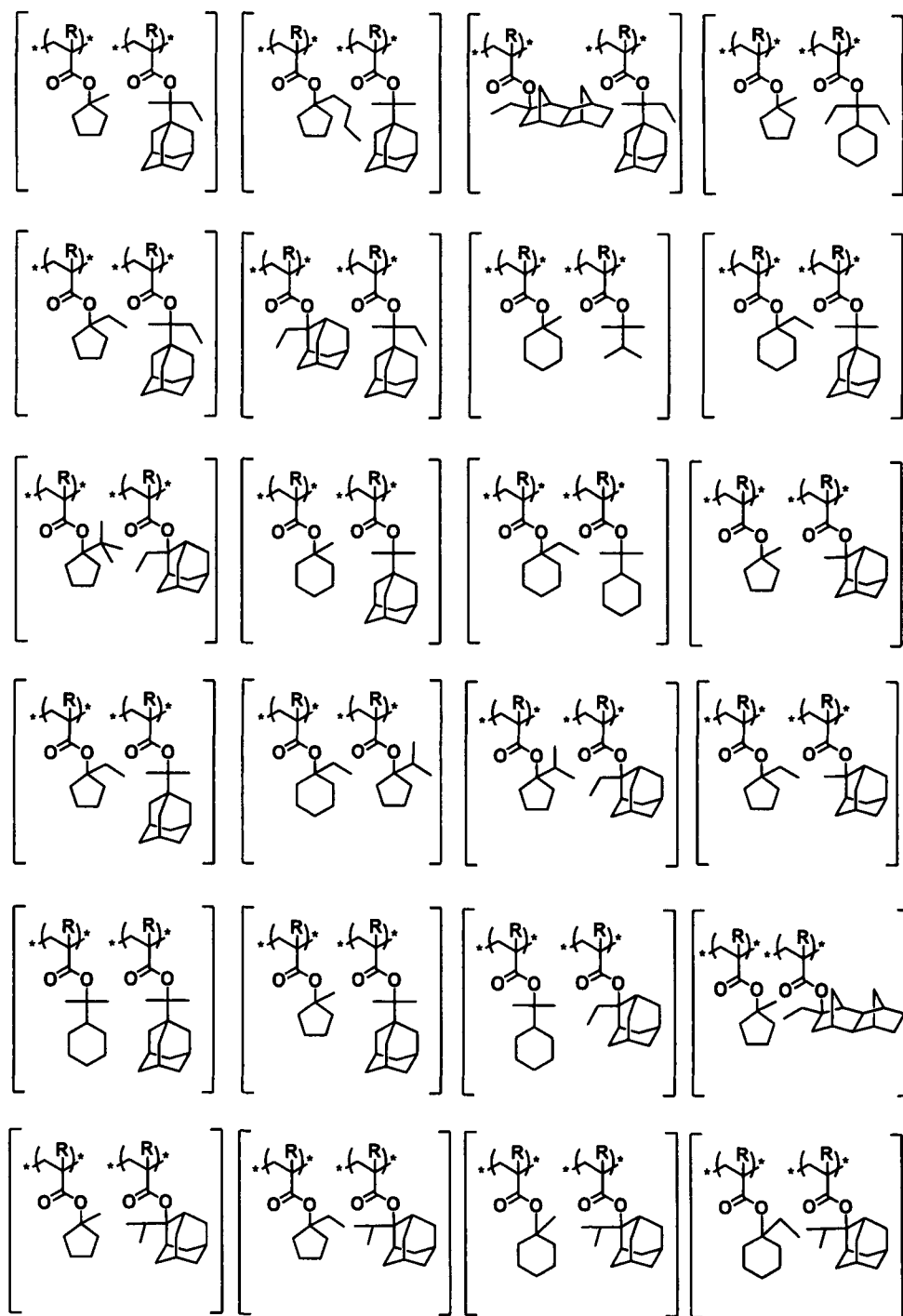
而產生醇性羥基之重複單元。

【0078】 在以下特定實例中，Xa₁ 表示氫原子、CH₃、CF₃ 或 CH₂OH。



【0079】 關於具有酸可分解基團的重複單元，可使用一種重複單元或可組合使用兩種或多於兩種重複單元。

【0080】 在組合含有兩個種類或多於兩個種類的重複單元的情況下，可能的組合包含例如以下組合及由式 (aI) 表示之重複單元與能夠藉由酸作用分解從而產生醇性羥基之重複單元的組合。



【0081】 樹脂(A)中所含之含酸可分解基團之重複單元的含量(當存在多種含酸可分解基團之重複單元時，其總含量)以樹脂(A)中之所有重複單元計較佳為 15 莫耳%或大於 15 莫耳%，更佳為 20 莫耳%或大於 20 莫耳%，更佳為 25 莫耳%或大於 25 莫耳%，更佳為 40 莫耳%或大於 40 莫耳%。綜上所述，較佳為樹脂(A)含有重複單元(AI)且以樹脂(A)中之所有重複單元計，重複單元(AI)

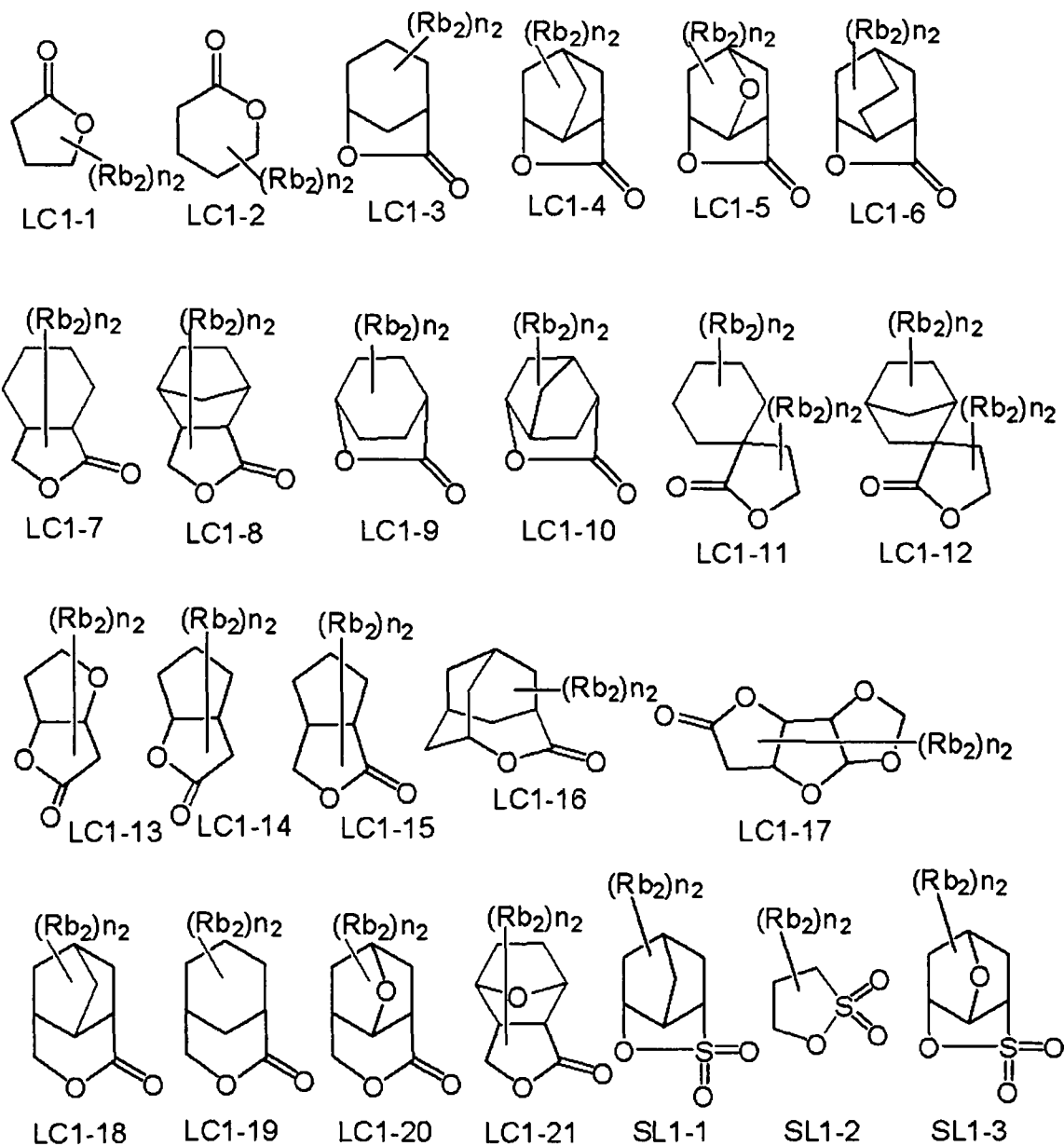
之含量為 50 莫耳%或大於 50 莫耳%。

【0082】 以樹脂 (A) 中之所有重複單元計，當含酸可分解基團之重複單元的含量為 50 莫耳%或大於 50 莫耳%時，必定可使樹脂(A)之玻璃轉移溫度 (T_g) 較高，且接著可更可靠地獲得能夠抑制生產成本增加之效應。

【0083】 另外，以樹脂 (A) 中之所有重複單元計，具有酸可分解基團之重複單元的含量較佳為 80 莫耳%或小於 80 莫耳%、更佳為 70 莫耳%或小於 70 莫耳%、更佳為 65 莫耳%或小於 65 莫耳%。

【0084】 樹脂 (A) 可含有具有內酯結構或磺內酯結構之重複單元。

【0085】 任何結構，只要其具有內酯結構或磺內酯結構，即可用作內酯結構或磺內酯結構，但結構較佳為 5 員至 7 員環內酯結構或 5 員至 7 員環磺內酯結構，更佳為 5 員至 7 員環內酯結構與另一環結構以形成雙環結構或螺環結構之形式稠合，或 5 員至 7 員環磺內酯結構與另一環結構以形成雙環結構或螺環結構之形式稠合。樹脂更佳含有具有由以下式 (LC1-1) 至式 (LC1-21) 中之任一者表示之內酯結構或由以下式 (SL1-1) 至式 (SL1-3) 中之任一者表示之磺內酯結構的重複單元。內酯結構或磺內酯結構可直接鍵結於主鏈。較佳內酯結構為 (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14) 以及 (LC1-17)，其中 (LC1-4) 之內酯結構為更佳。藉由使用所述特定內酯結構，改良 LER 及顯影缺陷。

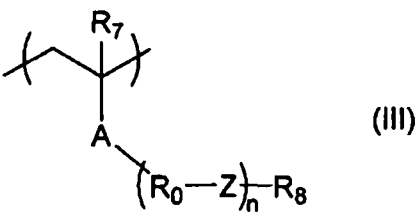


【0086】 內酯結構部分或磺內酯結構部分可能具有或可能不具有取代基 (Rb_2)。取代基 (Rb_2) 之較佳實例包含碳數為 1 至 8 之烷基、碳數為 4 至 7 之環烷基、碳數為 1 至 8 之烷氧基、碳數為 2 至 8 之烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基以及酸可分解基團。在這些基團中，碳數為 1 至 4 之烷基、氰基以及酸可分解基團為更佳。 n_2 表示 0 至 4 之整數。當 n_2 為 2 或大於 2 之整數時，各取代基 (Rb_2) 可與所有其他取代基 (Rb_2) 相同或不同，且多個取代基 (Rb_2) 亦可彼此組合形成環。

【0087】 具有內酯結構或磺內酯結構之重複單元一般具有光學異

構體，且可使用任何光學異構體。可單獨使用一種光學異構體，或可混合且使用多種光學異構體。在主要使用一種光學異構體之情況下，其光學純度（ee）較佳為 90%或大於 90%，更佳為 95%或大於 95%。

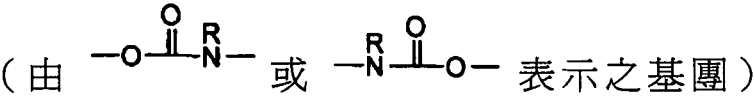
【0088】 具有內酯結構或磺內酯結構之重複單元較佳為由以下式（III）表示之重複單元：



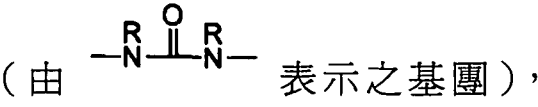
在式（III）中，
A 表示酯鍵（由-COO-表示之基團）或醯胺鍵（由-CONH-表示之基團），

R₀ 表示（當存在多個 R₀時各自獨立地表示）伸烷基、伸環烷基或其組合，

Z 表示（當存在多個 Z 時各自獨立地表示）單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵



或脲鍵



其中各 R 獨立地表示氫原子、烷基、環烷基或芳基，

R₈ 表示具有內酯結構或磺內酯結構之單價有機基團，

n 為由-R₀-Z-表示之結構的重複數目，且表示 0 至 5 之整數，較佳為 0 或 1，更佳為 0，且當 n 為 0 時，-R₀-Z-不存在且形成單鍵，且

R_7 表示氫原子、鹵素原子或烷基。

【0089】 R_0 之伸烷基及伸環烷基可具有取代基。

【0090】 Z 較佳為醚鍵或酯鍵，更佳為酯鍵。

【0091】 R_7 之烷基較佳為碳數為 1 至 4 之烷基，更佳為甲基或乙基，更佳為甲基。

【0092】 R_0 之伸烷基及伸環烷基中及 R_7 中之烷基可經取代，且取代基之實例包含鹵素原子（諸如氟原子、氯原子以及溴原子）、巰基、羥基、烷氧基（諸如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、第三丁氧基以及苯甲氧基）以及醯氧基（諸如乙醯氧基及丙醯氧基）。

【0093】 R_7 較佳為氫原子、甲基、三氟甲基或羥甲基。

【0094】 R_0 中之鏈伸烷基較佳為碳數為 1 至 10、更佳為碳數為 1 至 5 之鏈伸烷基，且其實例包含亞甲基、伸乙基以及伸丙基。伸環烷基較佳為碳數為 3 至 20 之伸環烷基，且其實例包含伸環己基、伸環戊基、伸降冰片烷基以及伸金剛烷基。為產生本發明之作用，鏈伸烷基為更佳，且亞甲基為更佳。

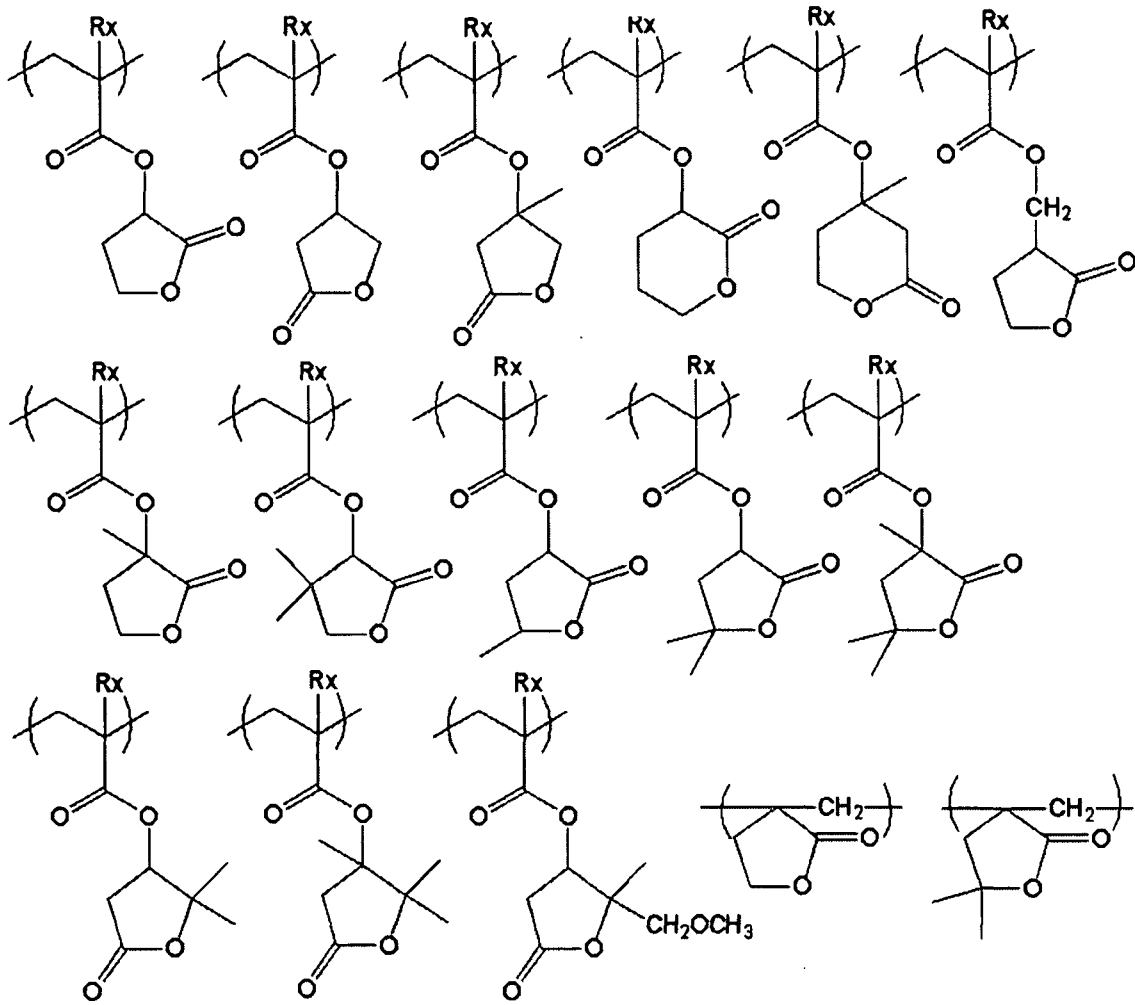
【0095】 由 R_8 表示之具有內酯結構或磺內酯結構之單價有機基團不受限制，只要其具有內酯結構或磺內酯結構即可。其特定實例包含具有由式 (LC1-1) 至式 (LC1-21) 及式 (SL1-1) 至式 (SL1-3) 中之任一者表示之內酯結構或磺內酯結構的單價有機基團，且在這些結構中，由式 (LC1-4) 表示之結構較佳。在 (LC1-1) 至 (LC1-21) 中， n_2 較佳為 2 或小於 2。

【0096】 R_8 較佳為具有未經取代之內酯或磺內酯結構的單價有機基團，或具有含有甲基、氰基或烷氧基羰基作為取代基之內酯或磺內酯結構的單價有機基團，更佳為具有含有氰基作為取代基之

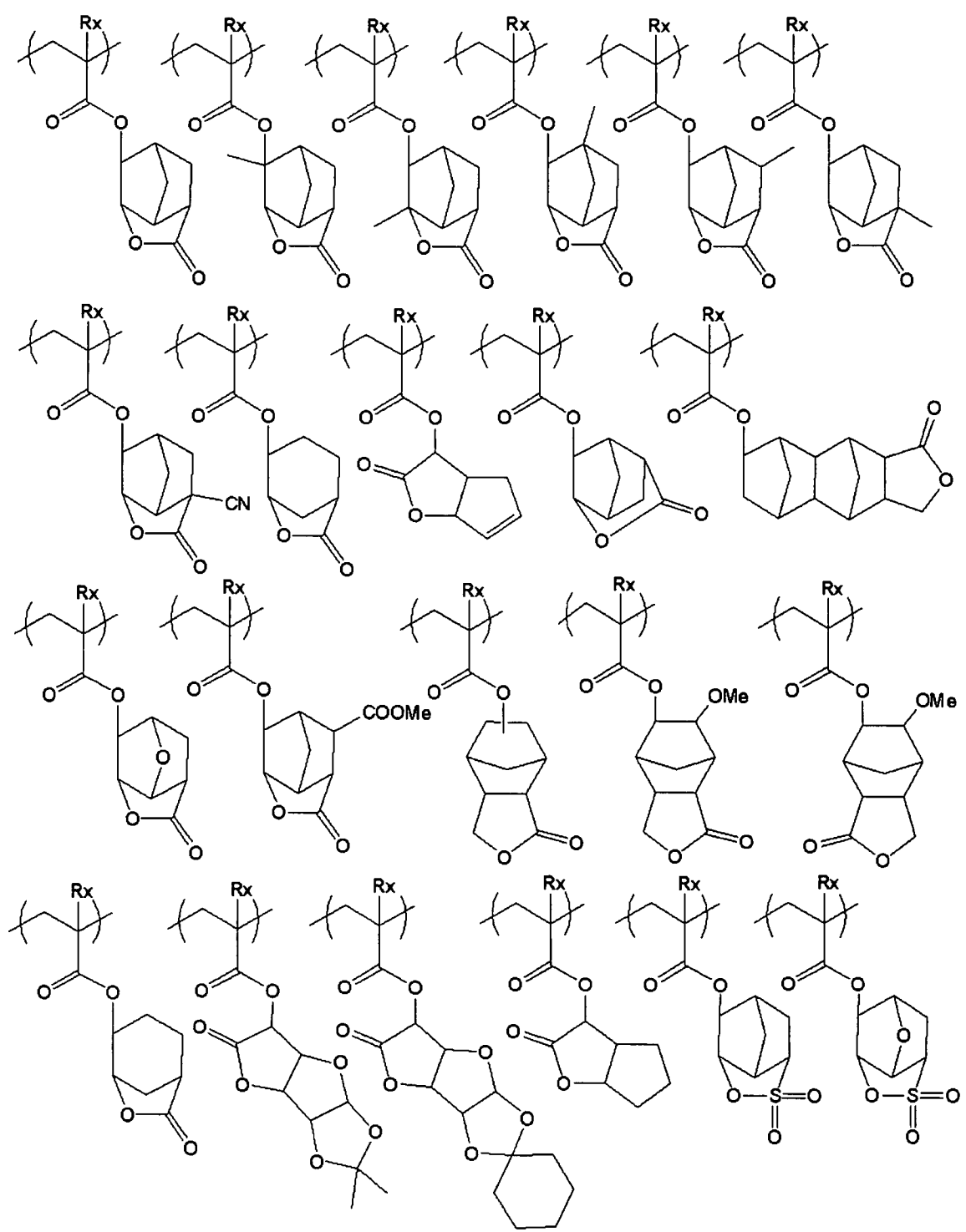
內酯結構的單價有機基團（氰基內酯）。

【0097】 下文說明含有具有內酯結構或磺內酯結構之基團之重複單元的特定實例，但本發明並不侷限於此。

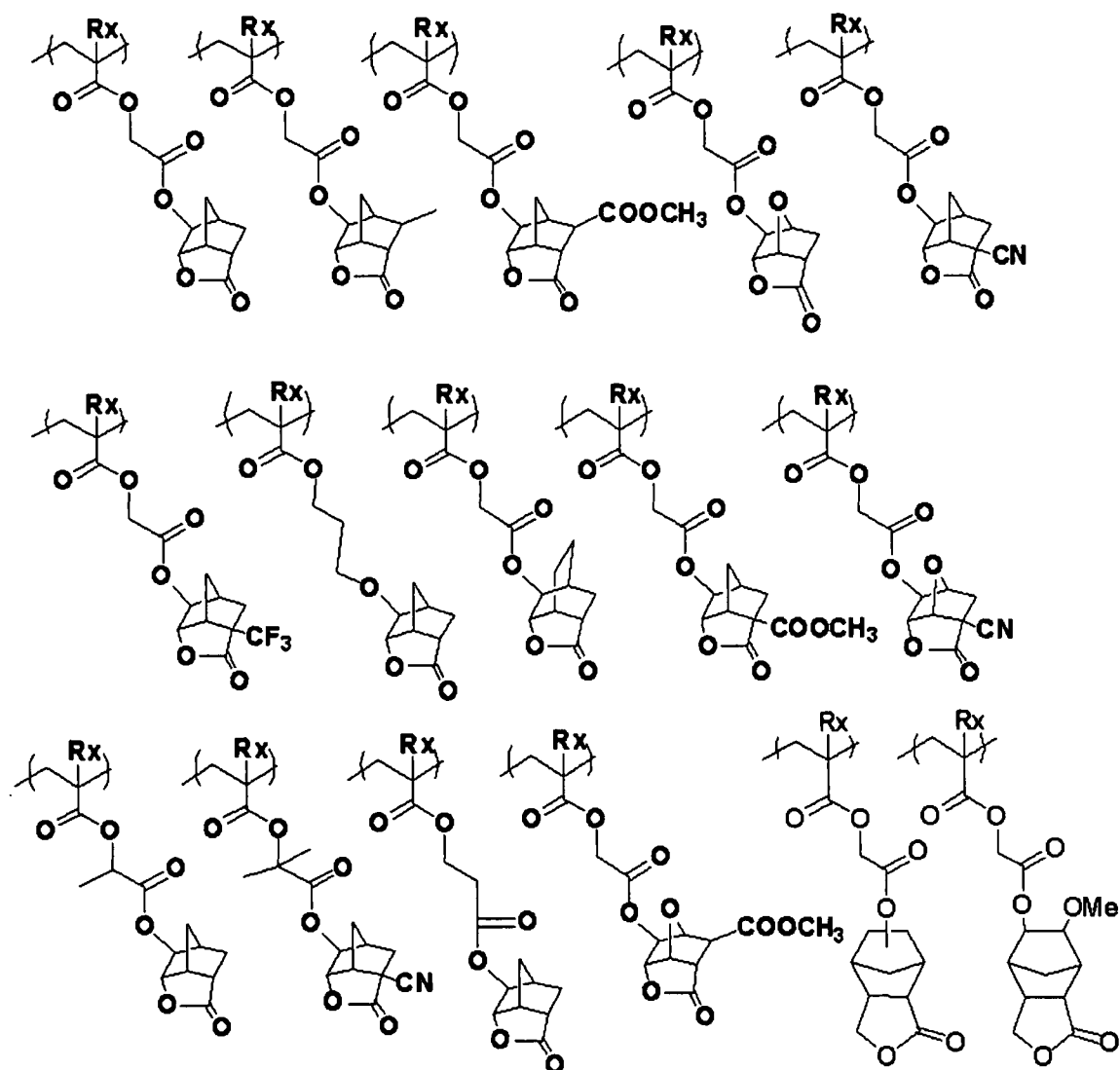
【0098】（在式中，Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH 或 CF₃。）



【0099】（在式中，Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH 或 CF₃。）



【0100】（在式中，Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH 或 CF₃。）

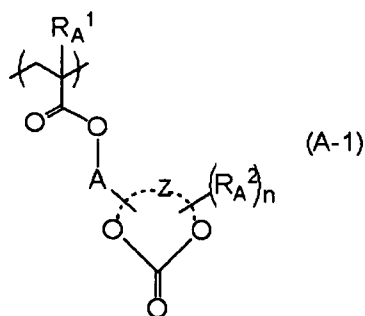


【0101】 爲了增強本發明之作用，可組合使用兩個種類或多於兩個種類之具有內酯結構或磺內酯結構之重複單元。

【0102】 在樹脂(A)含有具有內酯結構或磺內酯結構之重複單元的情況下，以樹脂(A)中之所有重複單元計，具有內酯結構或磺內酯結構之重複單元的含量較佳爲 5 莫耳%至 60 莫耳%、更佳爲 5 莫耳%至 55 莫耳%、更佳爲 10 莫耳%至 50 莫耳%。

【0103】 另外，樹脂(A)可含有具有環狀碳酸酯結構之重複單元。

【0104】 具有環狀碳酸酯結構之重複單元較佳爲由以下式(A-1)表示之重複單元：



在式 (A-1) 中，

R_A^1 表示氫原子或烷基，

R_A^2 表示 (當 n 為 2 或大於 2 時，各自獨立地表示) 取代基，

A 表示單鍵或二價鍵聯基團，

Z 表示用於與式中由 $-O-C(=O)-O-$ 表示之基團一起形成單環或多環結構所需之原子團。

n 表示 0 或大於 0 之整數。

【0105】 下文詳細描述式 (A-1)。

【0106】 由 R_A^1 表示之烷基可具有諸如氟原子之取代基。 R_A^1 較佳表示氫原子、甲基或三氟甲基，更佳表示甲基。

【0107】 由 R_A^2 表示之取代基為例如烷基、環烷基、羥基、烷氧基、胺基或烷氧基羰基，且較佳為碳數為 1 至 5 之烷基，且其實例包含碳數為 1 至 5 之直鏈烷基及碳數為 3 至 5 之分支鏈烷基。烷基可具有諸如羥基之取代基。

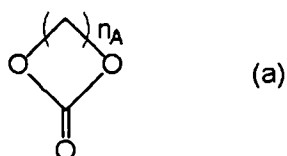
【0108】 n 表示取代基的數目且為 0 或大於 0 之整數。 n 較佳為 0 至 4，更佳為 0。

【0109】 由 A 表示之二價鍵聯基團包含例如伸烷基、伸環烷基、酯鍵、醯胺鍵、醚鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵以及其組合。伸烷基較佳為碳數為 1 至 10 之伸烷基，更佳為碳數為 1 至 5 之伸烷基。

【0110】 在本發明之一個實施例中， A 較佳為單鍵或伸烷基。

【0111】由 Z 表示之含有 $-O-C(=O)-O-$ 之單環包含例如 5 員環至 7 員環，其中在由以下式 (a) 表示之環狀碳酸酯中， n_A 為 2 至 4；且較佳為 5 員環或 6 員環 (n_A 為 2 或 3)；更佳為 5 員環 (n_A 為 2)。

【0112】由 Z 表示之含有 $-O-C(=O)-O-$ 之多環包含例如由以下式 (a) 表示之環狀碳酸酯與一個其他環結構或兩個或大於兩個其他環結構一起形成縮合環的結構及形成螺環的結構。能夠形成縮合環或螺環的「其他環結構」可為脂環烴基或芳族烴基，或可為雜環。

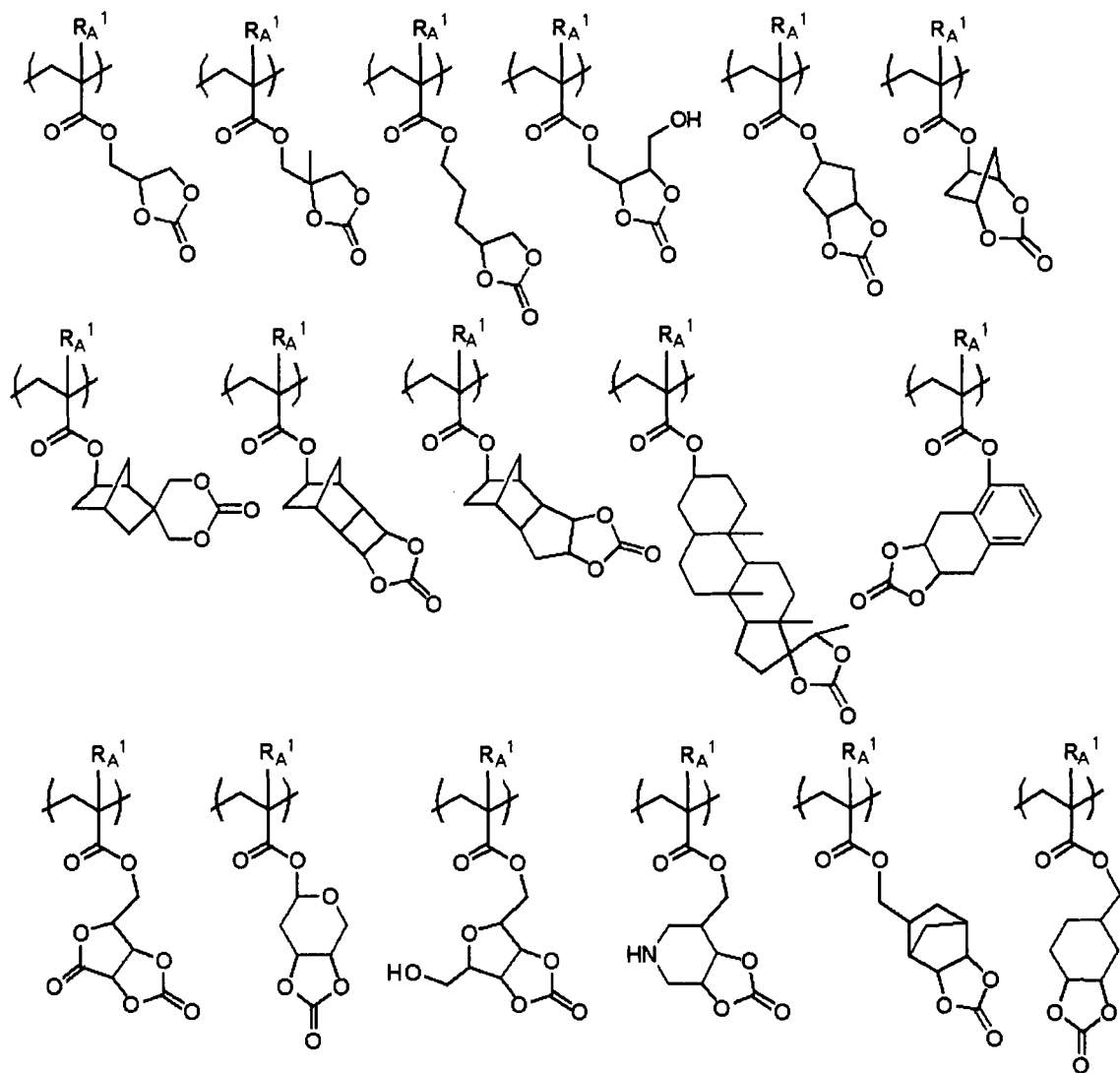


【0113】在樹脂 (A) 中，可單獨含有一種由式 (A-1) 表示之重複單元，或可含有其兩種或多於兩種。

【0114】在樹脂 (A) 中，以構成樹脂 (A) 之所有重複單元計，具有環狀碳酸酯結構之重複單元（較佳為由式 (A-1) 表示之重複單元）的含量百分比比較佳為 3 莫耳%至 80 莫耳%、更佳為 3 莫耳%至 60 莫耳%、更佳為 3 莫耳%至 30 莫耳%且最佳為 10 莫耳%至 15 莫耳%。在所述含量百分比下，可改良抗蝕劑之可顯影性、低缺陷率、低 LWR、低 PEB 溫度依賴性、輪廓以及其類似物。

【0115】下文說明由式 (A-1) 表示之重複單元的特定實例，但本發明並不侷限於此。

【0116】在特定實例中， R_A^1 具有與式 (A-1) 中之 R_A^1 相同的含義。

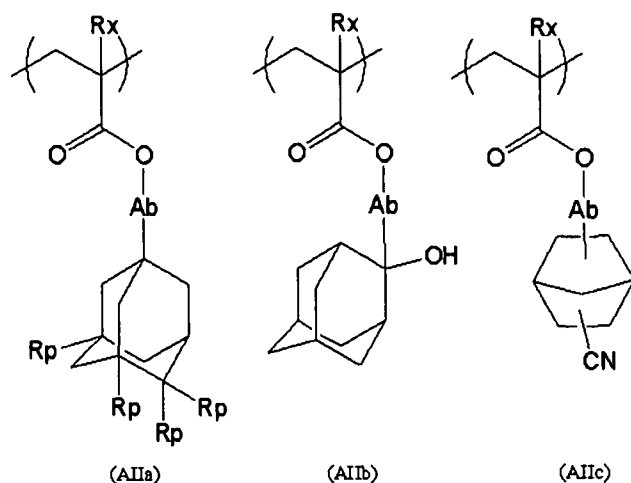


【0117】 樹脂 (A) 可含有具有羥基、氰基或羰基之重複單元。歸因於此重複單元，可增強對基板之黏著性及對顯影劑之親和力。具有羥基、氰基或羰基之重複單元較佳為具有經羥基、氰基或羰基取代之脂環烴結構的重複單元，且較佳不具有酸可分解基團。

【0118】 另外，具有經羥基、氰基或羰基取代之脂環烴結構的重複單元較佳不同於具有酸可分解基團的重複單元（亦即，較佳為對酸穩定的重複單元）。

【0119】 經羥基、氰基或羰基取代之脂環烴結構中之脂環烴結構較佳爲金剛烷基、二金剛烷基或降冰片烷基。

【0120】重複單元更佳為由以下式（AIIa）至式（AIIc）中之任一者表示之重複單元：



【0121】 在式中，Rx 表示氫原子、甲基、羥甲基或三氟甲基。

【0122】 Ab 表示單鍵或二價鍵聯基團。

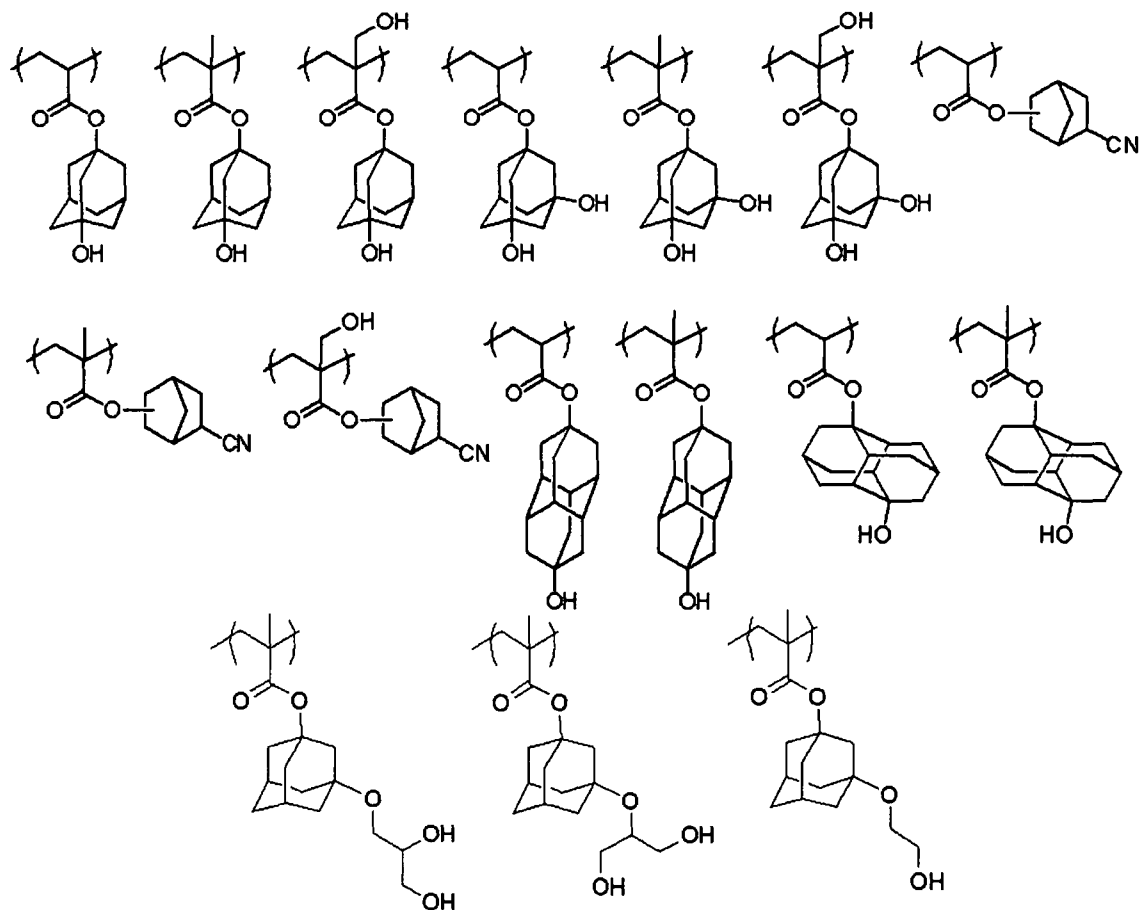
【0123】 由 Ab 表示之二價鍵聯基團包含例如伸烷基、伸環烷基、酯鍵、醯胺鍵、醚鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵以及其組合。伸烷基較佳為碳數為 1 至 10 之伸烷基，更佳為碳數為 1 至 5 之伸烷基，且其實例包含亞甲基、伸乙基以及伸丙基。

【0124】 在本發明之一個實施例中，Ab 較佳為單鍵或伸烷基。

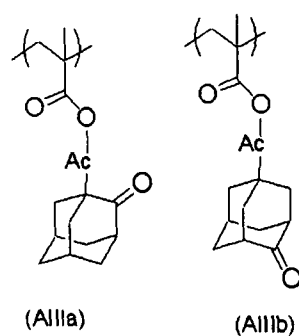
【0125】 Rp 表示氫原子、羥基或羥基烷基。各 Rp 可與所有其他 Rp 相同或不同，但多個 Rp 中之至少一者表示羥基或羥基烷基。

【0126】 樹脂 (A) 可能含有或可能不含有具有羥基、氰基或羰基之重複單元，但在樹脂 (A) 含有具有羥基、氰基或羰基之重複單元的情況下，以樹脂 (A) 中之所有重複單元計，具有羥基、氰基或羰基之重複單元的含量較佳為 1 莫耳%至 40 莫耳%，更佳為 3 莫耳%至 30 莫耳%，更佳為 5 莫耳%至 25 莫耳%。

【0127】 下文說明具有羥基、氰基或羰基之重複單元的特定實例，但本發明並不侷限於此。

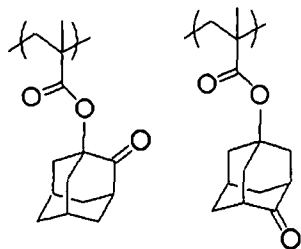


【0128】 重複單元更佳為由以下式 (AIIIa) 或式 (AIIIb) 表示之重複單元：



【0129】 在式 (AIIIa) 及式 (AIIIb) 中，Ac 表示單鍵或二價鍵聯基團，且其較佳範圍與由式 (AIIa) 至式 (AIIc) 中之任一者表示之重複單元中 Ab 的較佳範圍相同。

【0130】 下文說明由式 (AIIIa) 或式 (AIIIb) 表示之重複單元的特定實例，但本發明並不侷限於此。



【0131】此外，舉例而言，亦可適當使用國際公開案第 WO 2011/122336 號自[0011]起之段落中所述之單體及對應重複單元。

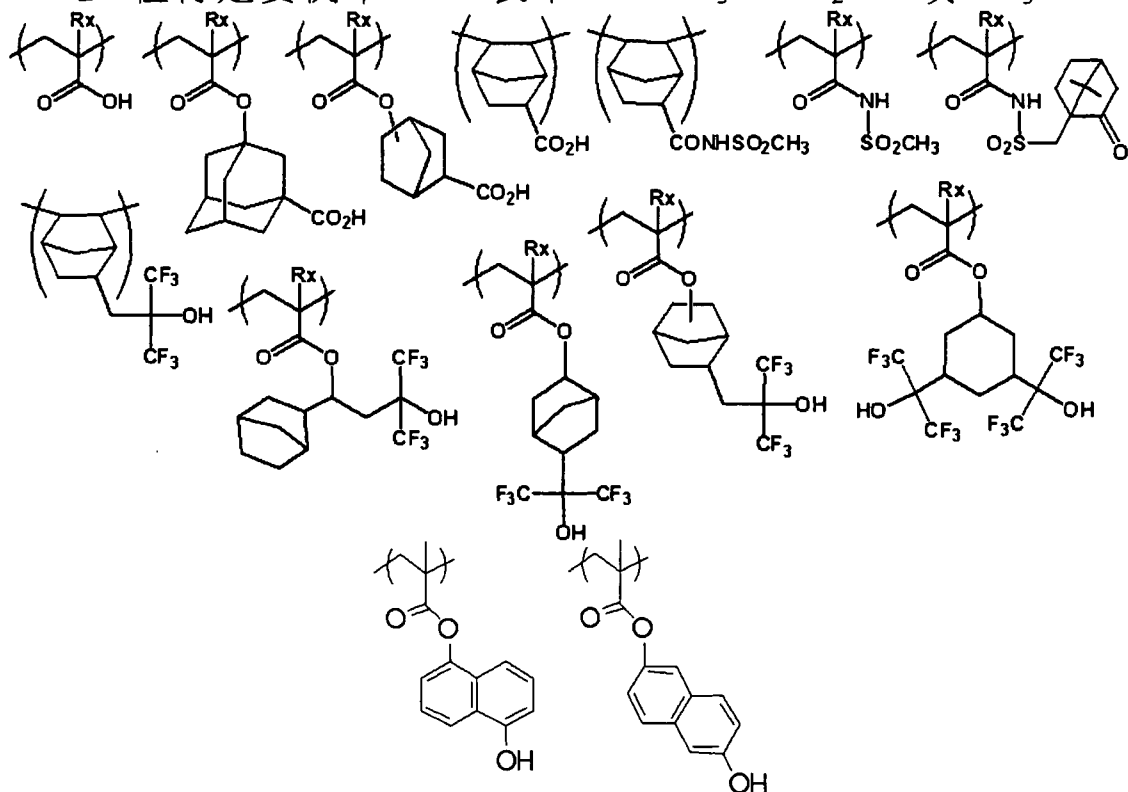
【0132】樹脂(A)可含有具有酸性基團之重複單元。酸性基團包含羧基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、雙磺醯基醯亞胺基(bissulfonylimide group)、萘酚結構以及在 α 位置經拉電子基團取代之脂族醇基(例如六氟異丙醇基)，且更佳為含有具有羧基之重複單元。藉助於含有具有酸性基團之重複單元，可在形成接觸孔之使用中提高解析度。關於具有酸性基團之重複單元，酸性基團直接鍵結於樹脂主鏈之重複單元(諸如丙烯酸或甲基丙烯酸之重複單元)、酸性基團經鍵聯基團鍵結於樹脂主鏈之重複單元以及藉由在聚合時使用含酸性基團之聚合起始劑或鏈轉移劑將酸性基團引入聚合物鏈末端的重複單元中所有均較佳。鍵聯基團可具有單環或多環環烴結構。詳言之，藉由丙烯酸或甲基丙烯酸形成之重複單元為較佳。

【0133】樹脂(A)可能含有或可能不含具有酸性基團之重複單元，但在含有具有酸性基團之重複單元的情況下，以樹脂(A)中之所有重複單元計，其含量較佳為25莫耳%或小於25莫耳%，更佳為20莫耳%或小於20莫耳%。在樹脂(A)含有具有酸性基團之重複單元的情況下，樹脂(A)中含酸性基團之重複單元的含量一般為1莫耳%或大於1莫耳%。

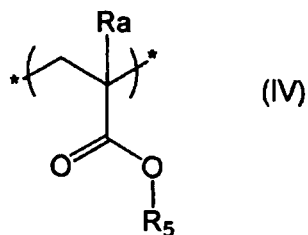
【0134】下文說明具有酸性基團之重複單元的特定實例，但本發

明並不侷限於此。

【0135】 在特定實例中， R_x 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 或 CF_3 。



【0136】 適用於本發明之樹脂(A)可更含有具有不含極性基團(例如上述酸性基團、羥基或氰基)之脂環族烴結構且不展現酸可分解性的重複單元。歸因於此重複單元，在浸漬曝光時可減少低分子組分自抗蝕劑膜溶離至浸漬液體中，且另外，在使用含有機溶劑之顯影劑進行顯影時可適當地調節樹脂之溶解度。所述重複單元包含由式(IV)表示之重複單元：



【0137】 在式(IV)中， R_5 表示含有至少一個環狀結構且不具有極性基團的烴基。

【0138】 R_a 表示氫原子、烷基或 $-CH_2-O-R_{a2}$ 基團，其中 R_{a2} 表示

氫原子、烷基或醯基。Ra 較佳為氫原子、甲基、羥甲基或三氟甲基，更佳為氫原子或甲基。

【0139】 R_5 中所含之環狀結構包含單環烴基及多環烴基。單環烴基包含例如碳數為 3 至 12 之環烷基，諸如環戊基、環己基、環庚基以及環辛基；及碳數為 3 至 12 之環烯基，諸如環己烯基。單環烴基較佳為碳數為 3 至 7 之單環烴基，更佳為環戊基或環己基。

【0140】 多環烴基包含環組合烴基及交聯環烴基。環組合烴基之實例包含雙環己基 (bicyclohexyl group) 及全氫萘基 (perhydronaphthalenyl group)。交聯環烴環之實例包含雙環烴環，諸如蒾烷環、冰片烷環、降蒾烷環、降冰片烷環以及雙環辛烷環 (例如雙環[2.2.2]辛烷環、雙環[3.2.1]辛烷環)；三環烴環，諸如均佈雷烷環、金剛烷環、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷環以及三環[4.3.1.1^{2,5}]十一烷環；以及四環烴環，諸如四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷環及全氫-1,4-甲橋-5,8-甲橋萘環。交聯環烴環亦包含縮合環烴環，例如藉由多個 5 員至 8 員環烷烴環稠合形成之縮合環，諸如全氫萘(十氫萘)環、全氫蒽環、全氫菲環、全氫芘環、全氫茚環以及全氫茚環。

【0141】 交聯環烴環之較佳實例包含降冰片烷基、金剛烷基、雙環辛烷基以及三環[5,2,1,0^{2,6}]癸基。在這些交聯環烴環中，降冰片基及金剛烷基為更佳。

【0142】 所述脂環烴基可具有取代基，且取代基之較佳實例包含鹵素原子、烷基、氫原子經取代之羥基以及氫原子經取代之胺基。鹵素原子較佳為溴原子、氯原子或氟原子，且烷基較佳為甲基、乙基、正丁基或第三丁基。此烷基可更具有取代基，且可在烷基

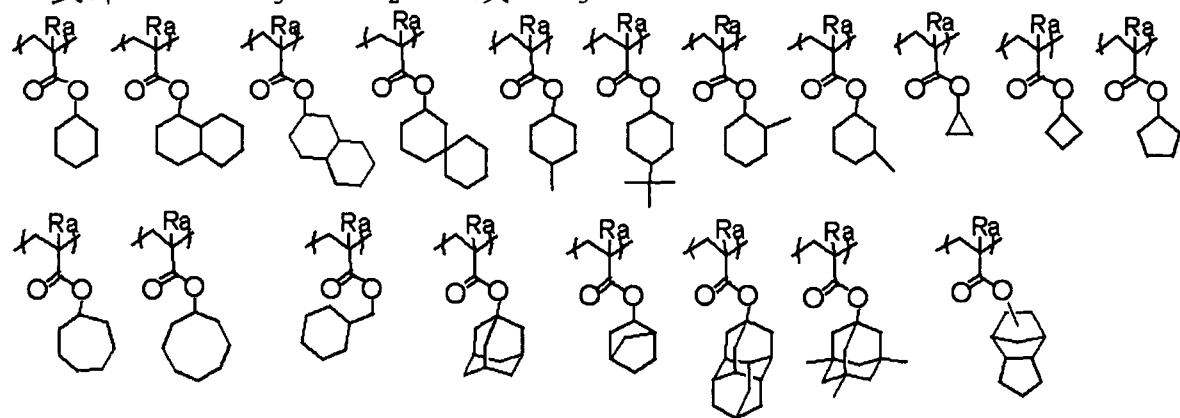
上進一步取代之取代基包含鹵素原子、烷基、氫原子經取代之羥基以及氫原子經取代之胺基。

【0143】 氫原子之取代基包含例如烷基、環烷基、芳烷基、經取代之甲基、經取代之乙基、烷氧基羰基以及芳烷氧基羰基。烷基較佳為碳數為 1 至 4 之烷基；經取代之甲基較佳為甲氧基甲基、甲氧基硫基甲基、苯甲氧基甲基、第三丁氧基甲基或 2-甲氧基乙氧基甲基；經取代之乙基較佳為 1-乙氧基乙基或 1-甲基-1-甲氧基乙基；醯基較佳為碳數為 1 至 6 之脂族醯基，諸如甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基以及特戊醯基；且烷氧基羰基包含例如碳數為 1 至 4 之烷氧基羰基。

【0144】 樹脂 (A) 可能含有或可能不含有具有不含極性基團之脂環烴結構且不展現酸可分解性的重複單元，但在含有此重複單元的情況下，以樹脂 (A) 中之所有重複單元計，其含量較佳為 1 莫耳%至 50 莫耳%，更佳為 5 莫耳%至 50 莫耳%，進一步更佳為 5 莫耳%至 30 莫耳%。

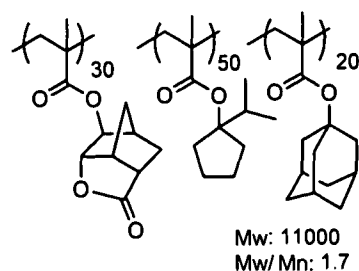
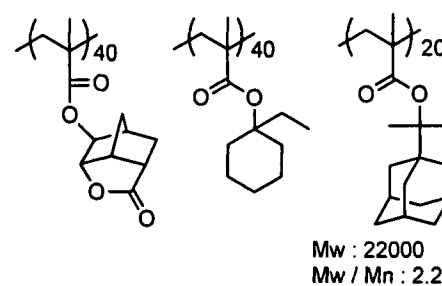
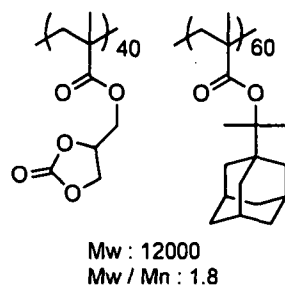
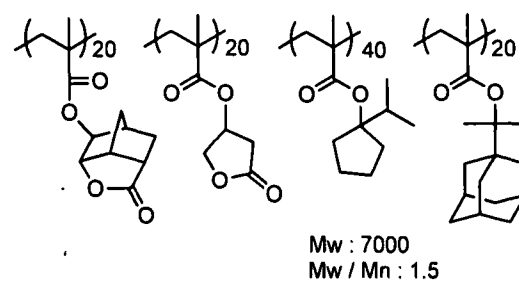
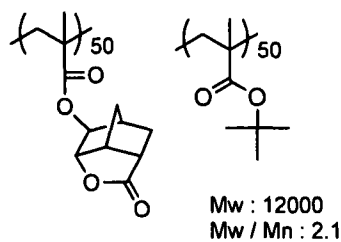
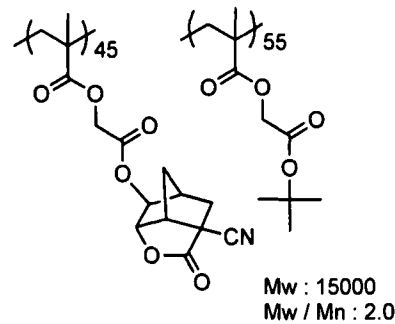
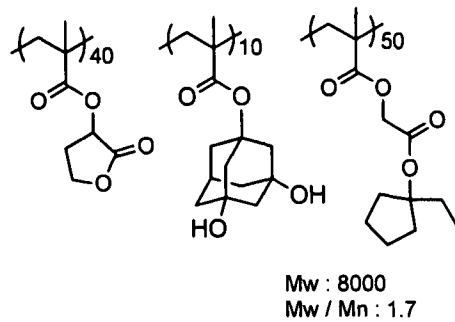
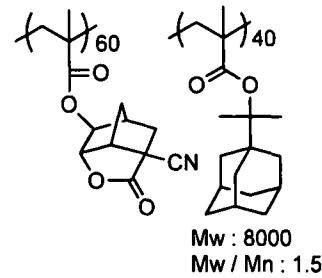
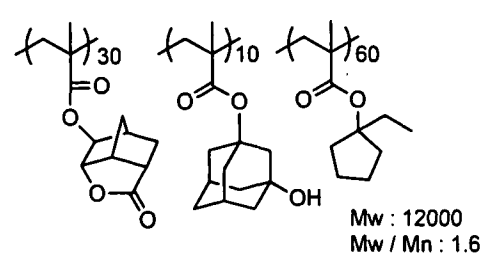
【0145】 下文說明具有不含極性基團之脂環烴結構且不展現酸可分解性之重複單元的特定實例，但本發明並不侷限於此。在式中，

Ra 表示 H、CH₃、CH₂OH 或 CF₃。



【0146】 在本發明中，適用於曝光（尤其 ArF 準分子雷射）之樹

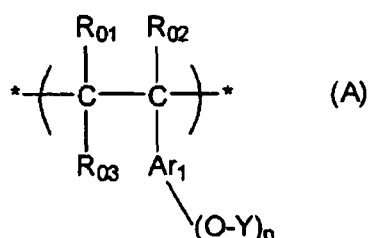
脂亦陳述於實例中，但例如以下樹脂亦適用。



【0147】 在用 KrF 準分子雷射光、電子束、X 射線或波長為 50 奈米或小於 50 奈米之高能束（例如 EUV）照射本發明之組成物的情

況下，樹脂（A）較佳含有以羥基苯乙烯重複單元為代表之含芳族環單元。更佳地，樹脂（A）為羥基苯乙烯與由能夠藉由酸作用離去之基團保護之羥基苯乙烯的共聚物、或羥基苯乙烯與(甲基)丙烯酸三級烷基酯之共聚物。

【0148】 特定言之，所述樹脂包含含有由以下式（A）表示之重複單元的樹脂：



【0149】 在式中， R_{01} 、 R_{02} 以及 R_{03} 各自獨立地表示例如氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基，且 Ar_1 表示例如芳族環基。順帶一提， R_{03} 及 Ar_1 可為伸烷基且這兩個成員可與 -C-C- 鏈一起組合形成 5 員或 6 員環。

【0150】 n 個 Y 各自獨立地表示氫原子或能夠藉由酸作用離去之基團，其限制條件為至少一個 Y 表示能夠藉由酸作用離去之基團。

【0151】 n 表示 1 至 4 之整數且較佳為 1 或 2，更佳為 1。

【0152】 作為 R_{01} 至 R_{03} 之烷基為例如碳數為 20 或小於 20 之烷基且較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基或十二烷基。烷基更佳為碳數為 8 或小於 8 之烷基。這些烷基可具有取代基。

【0153】 作為烷氧基羰基中所含之烷基，與 R_{01} 至 R_{03} 中之烷基相同為較佳。

【0154】 環烷基可為單環環烷基或多環環烷基且較佳為碳數為 3 至 8 之單環環烷基，諸如環丙基、環戊基以及環己基。這些環烷

基可具有取代基。

【0155】 鹵素原子包含氟原子、氯原子、溴原子以及碘原子且較佳為氟原子。

【0156】 在 R_{03} 表示伸烷基之情況下，伸烷基較佳為碳數為 1 至 8 之伸烷基，諸如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基以及伸辛基。

【0157】 作為 Ar_1 之芳族環基較佳為碳數為 6 至 14 之芳族環基，且其實例包含苯基、伸甲苯基以及伸萘基。這些芳族環基可具有取代基。

【0158】 能夠藉由酸作用離去之基團 Y 包含例如由 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 以及 $-CH(R_{36})(Ar)$ 表示之基團。

【0159】 在式中， R_{36} 至 R_{39} 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 與 R_{37} 可彼此組合形成環結構。

【0160】 R_{01} 及 R_{02} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

【0161】 Ar 表示芳基。

【0162】 作為 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之烷基較佳為碳數為 1 至 8 之烷基，且其實例包含甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基以及辛基。

【0163】 作為 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之環烷基可為單環環烷基或多環環烷基。單環環烷基較佳為碳數為 3 至 8 之環烷基，且其實例包含環丙基、環丁基、環戊基、環己基以及環辛基。多環環烷

基較佳為碳數為 6 至 20 之環烷基，且其實例包含金剛烷基、降冰片烷基、異冰片烷基、莰基、二環戊基、 α -蒎基、三環癸基、四環十二烷基以及雄甾烷基。順帶一提，環烷基中之一部分碳原子可經諸如氧原子之雜原子取代。

【0164】 作為 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 、 R_{02} 以及 Ar 之芳基較佳為碳數為 6 至 10 之芳基，且其實例包含苯基、萘基以及蒽基。

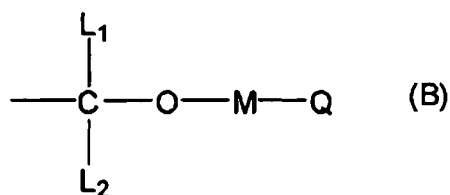
【0165】 作為 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之芳烷基較佳為碳數為 7 至 12 之芳烷基，且其較佳實例包含苯甲基、苯乙基以及萘基甲基。

【0166】 作為 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之烯基較佳為碳數為 2 至 8 之烯基，且其實例包含乙烯基、烯丙基、丁烯基以及環己烯基。

【0167】 可藉由 R_{36} 及 R_{37} 彼此組合形成之環可為單環或多環。單環較佳為碳數為 3 至 8 之環烷烴結構，且其實例包含環丙烷結構、環丁烷結構、環戊烷結構、環己烷結構、環庚烷結構以及環辛烷結構。多環較佳為碳數為 6 至 20 之環烷烴結構，且其實例包含金剛烷結構、降冰片烷結構、二環戊烷結構、三環癸烷結構以及四環十二烷結構。順帶一提，環結構中之一部分碳原子可經諸如氧原子之雜原子取代。

【0168】 上述基團各自可具有取代基，且取代基包含例如烷基、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、氰基以及硝基。所述取代基之碳數較佳為 8 或小於 8。

【0169】 能夠藉由酸作用離去之基團 Y 更佳為由以下式 (B) 表示之結構：



【0170】 在式中， L_1 及 L_2 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基。

【0171】 M 表示單鍵或二價鍵聯基團。

【0172】 Q 表示烷基、環烷基、環脂族基、芳族環基、胺基、鉍基、巰基、氰基或醛基。環脂族基及芳族環基可含有雜原子。

【0173】 Q 、 M 以及 L_1 中之至少兩個成員可彼此組合形成 5 員或 6 員環。

【0174】 作為 L_1 及 L_2 之烷基為例如碳數為 1 至 8 之烷基且特定言之，包含甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基以及辛基。

【0175】 作為 L_1 及 L_2 之環烷基為例如碳數為 3 至 15 之環烷基且特定言之，包含環戊基、環己基、降冰片烷基以及金剛烷基。

【0176】 作為 L_1 及 L_2 之芳基為例如碳數為 6 至 15 之芳基且特定言之，包含苯基、甲苯基、萘基以及蒽基。

【0177】 作為 L_1 及 L_2 之芳烷基為例如碳數為 6 至 20 之芳烷基且特定言之，包含苯甲基及苯乙基。

【0178】 作為 M 之二價鍵聯基團包含例如伸烷基（諸如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基以及伸辛基）、伸環烷基（諸如伸環戊基及伸環己基）、伸烯基（諸如伸乙基、伸丙烯基以及伸丁烯基）、伸芳基（諸如伸苯基、伸甲苯基以及伸萘基）、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_0)-$ 以及其兩者或大於兩者之組合。此處， R_0 為氫原子或烷基。作為 R_0 之烷基為例如碳數為 1 至 8 之烷基且特

定言之，包含甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基以及辛基。

【0179】 作為 Q 之烷基及環烷基與上述 L_1 及 L_2 之相應基團相同。

【0180】 作為 Q 之環脂族基及芳族環基包含上述 L_1 及 L_2 之環烷基及芳基。這些環烷基及芳基較佳為碳數為 3 至 15 之基團。

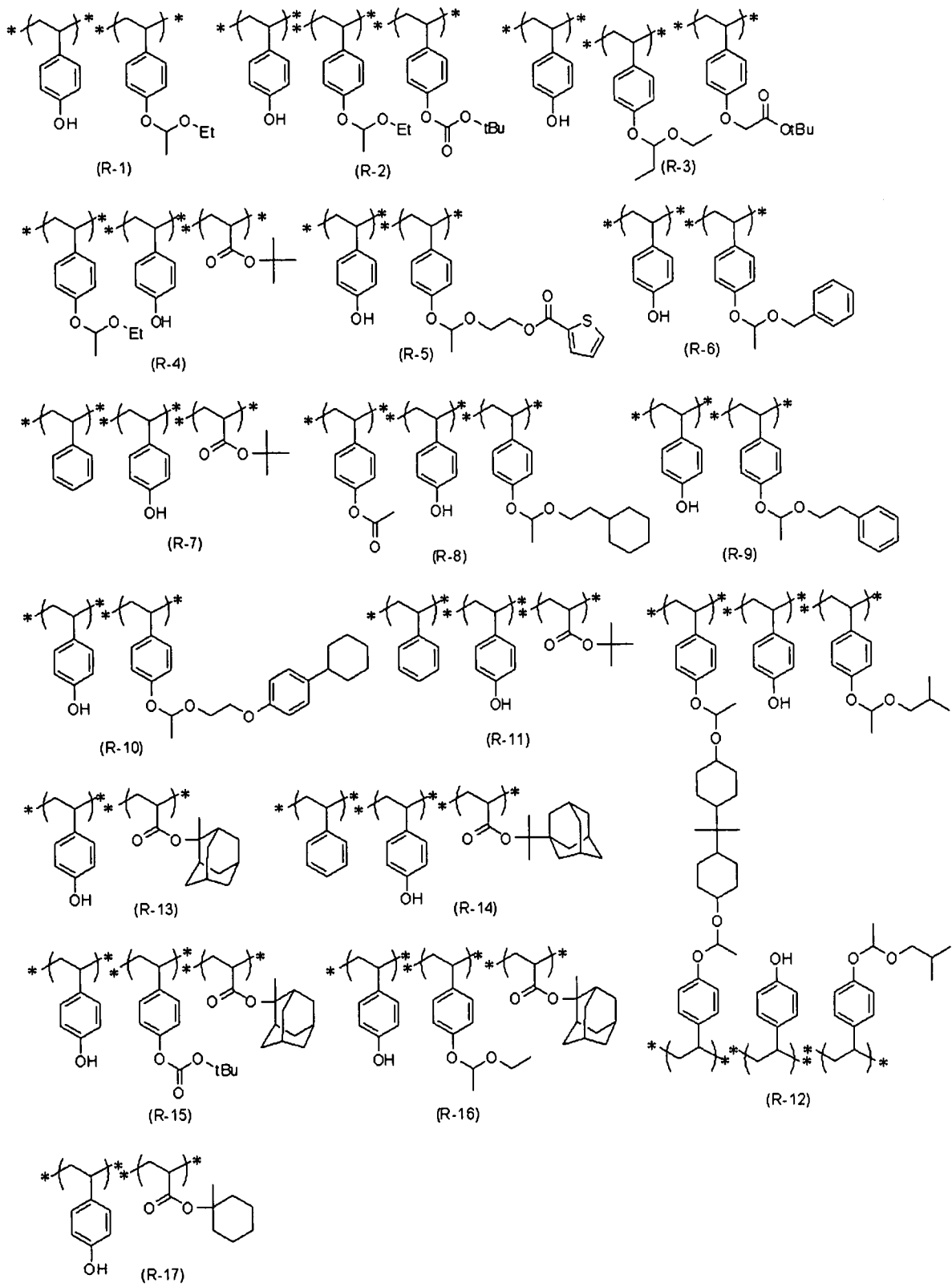
【0181】 作為 Q 之含雜原子之環脂族基或芳族環基包含例如具有諸如環硫乙烷、硫雜環戊烷、噻吩、呋喃、吡咯、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡咯、三嗪、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻二唑、噻唑以及吡咯啉酮之雜環結構的基團，但環並不侷限於此，只要其為由碳及雜原子構成之環或僅由雜原子構成之環即可。

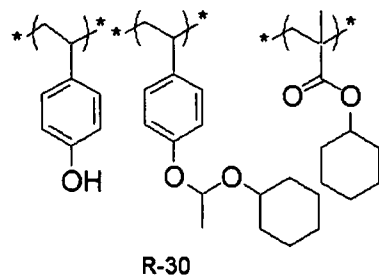
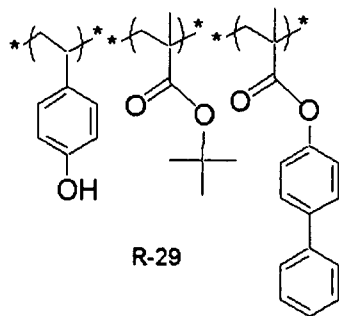
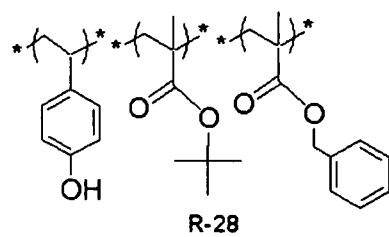
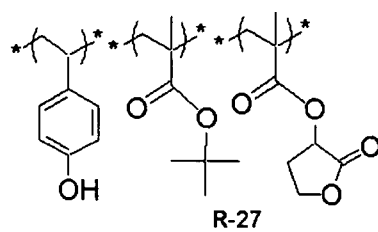
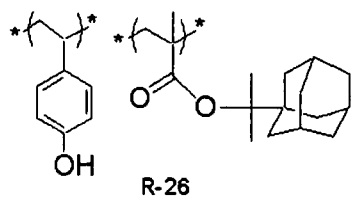
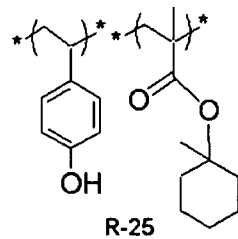
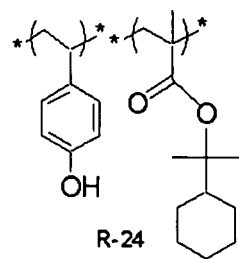
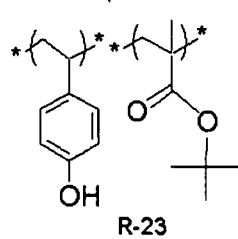
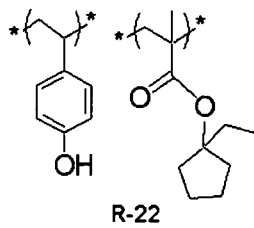
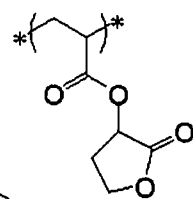
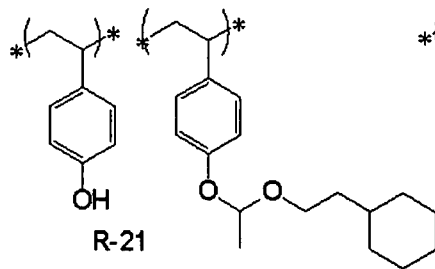
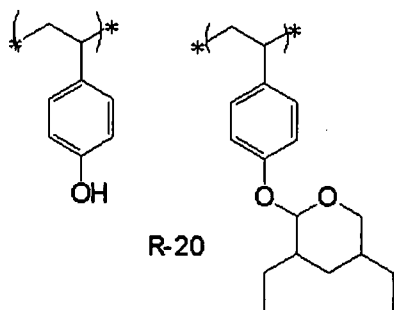
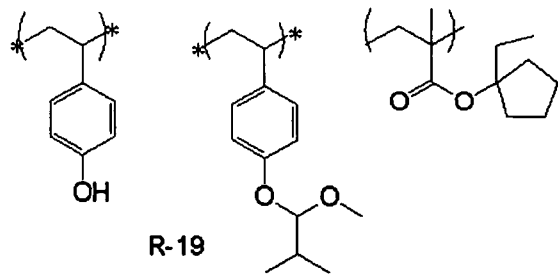
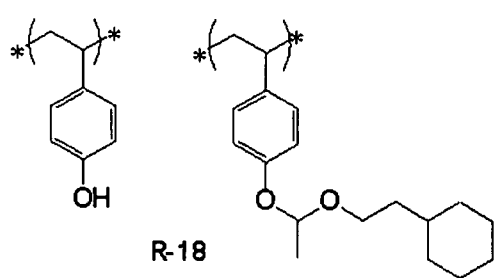
【0182】 可藉由 Q、M 以及 L_1 中之至少兩個成員彼此組合形成之環結構包含例如藉由以上成員形成伸丙基或伸丁基的 5 員或 6 員環結構。順帶一提，此 5 員或 6 員環結構含有氧原子。

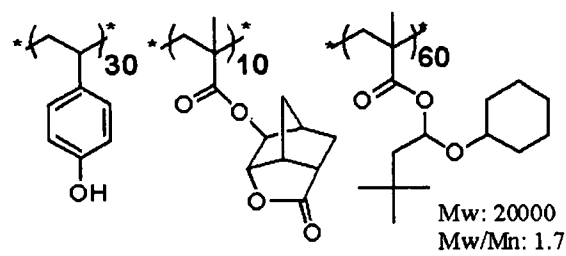
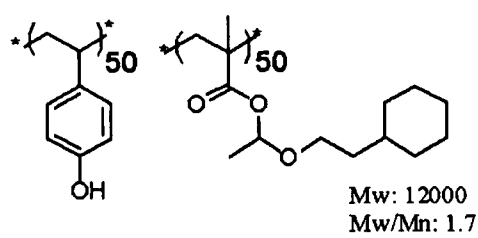
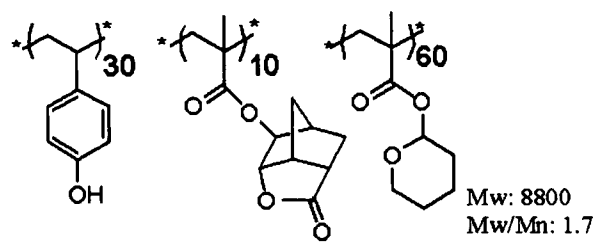
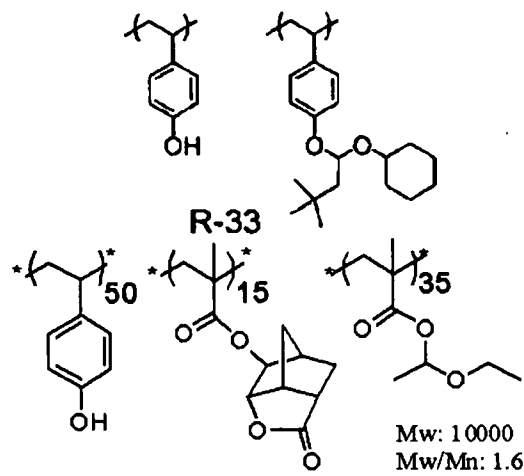
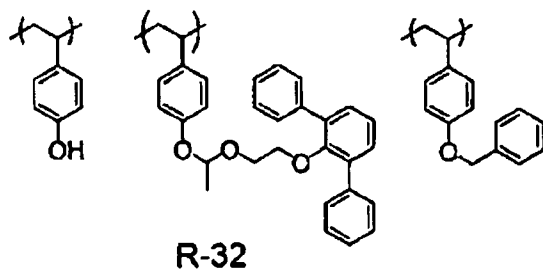
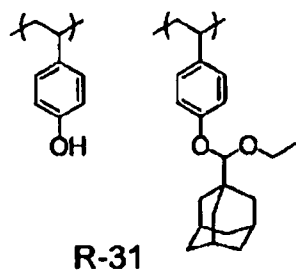
【0183】 在式 (2) 中，由 L_1 、 L_2 、M 以及 Q 表示之基團各自可具有取代基，且取代基包含例如烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧基羰基、氰基以及硝基。所述取代基之碳數較佳為 8 或小於 8。

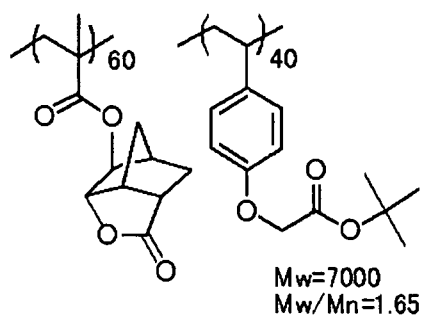
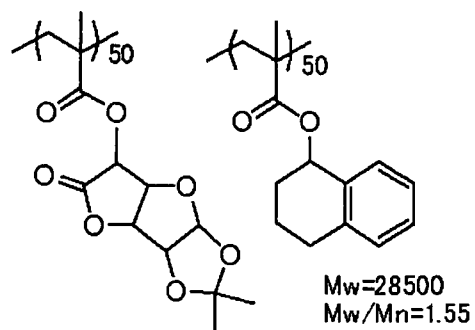
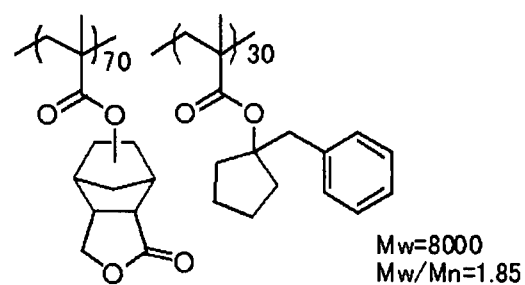
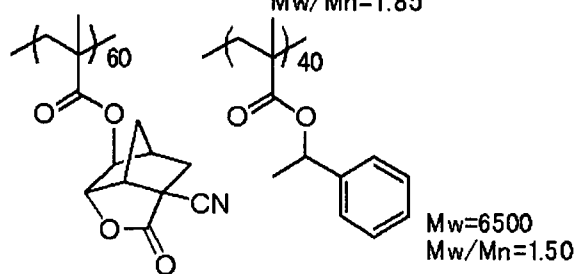
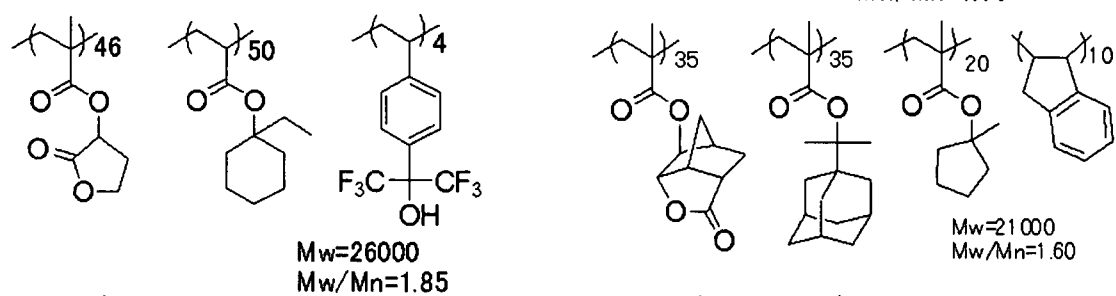
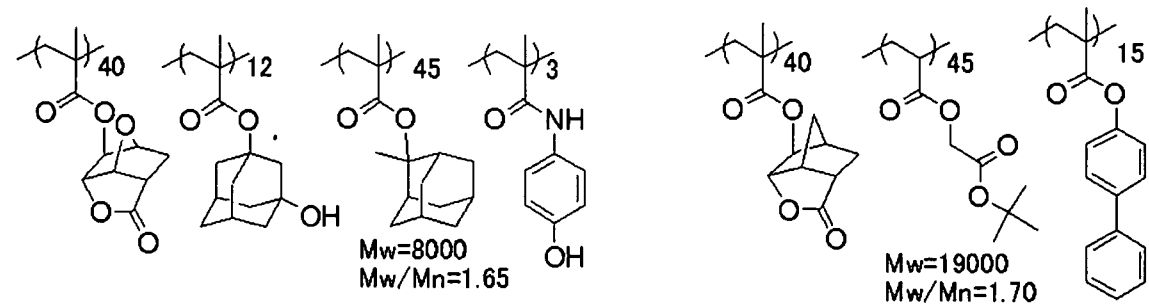
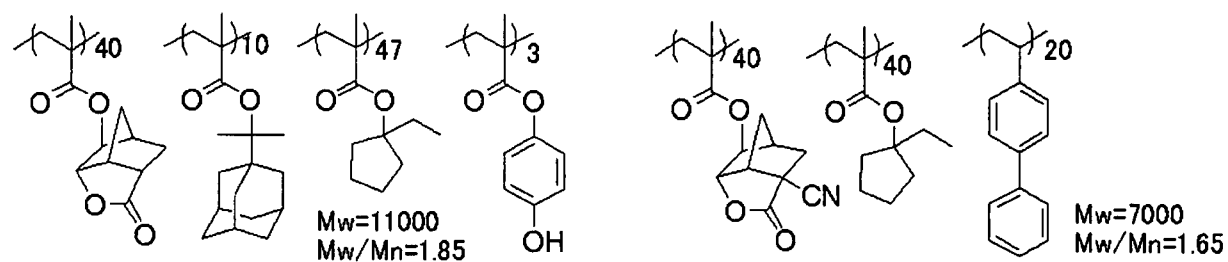
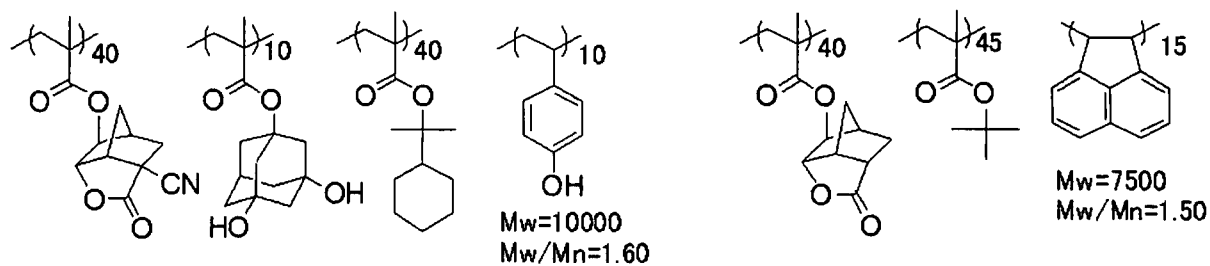
【0184】 由 $-(M-Q)$ 表示之基團較佳為碳數為 1 至 20 之基團、更佳為碳數為 1 至 10 之基團、更佳為碳數為 1 至 8 之基團。

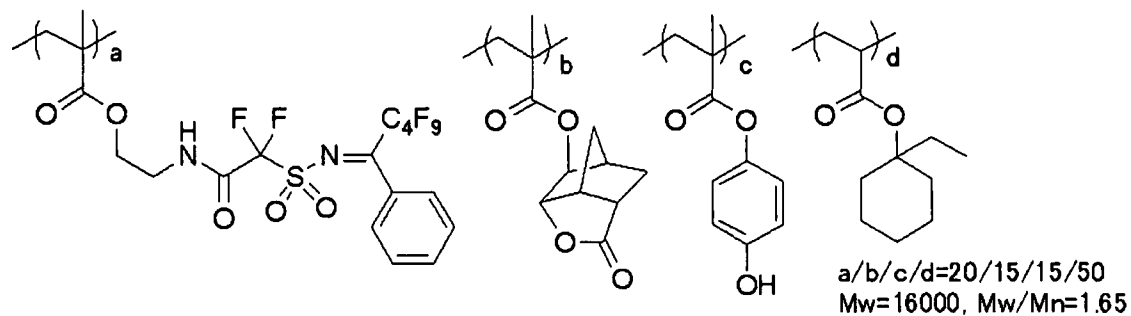
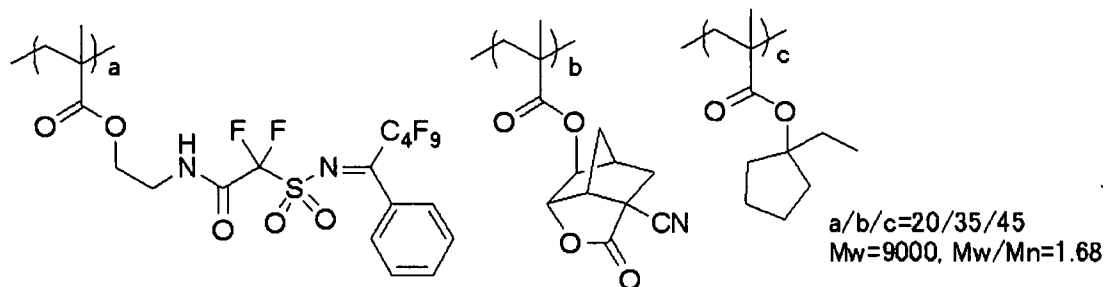
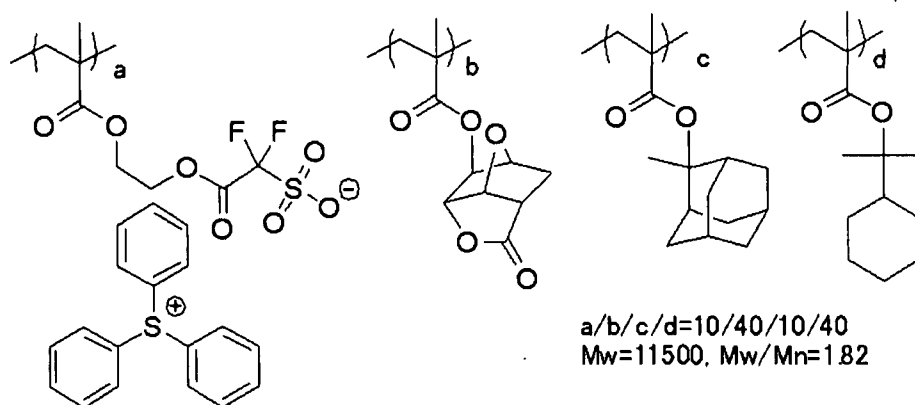
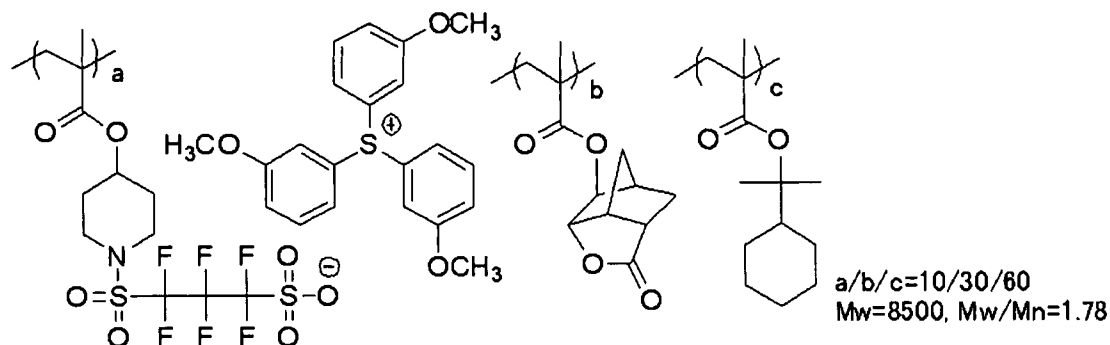
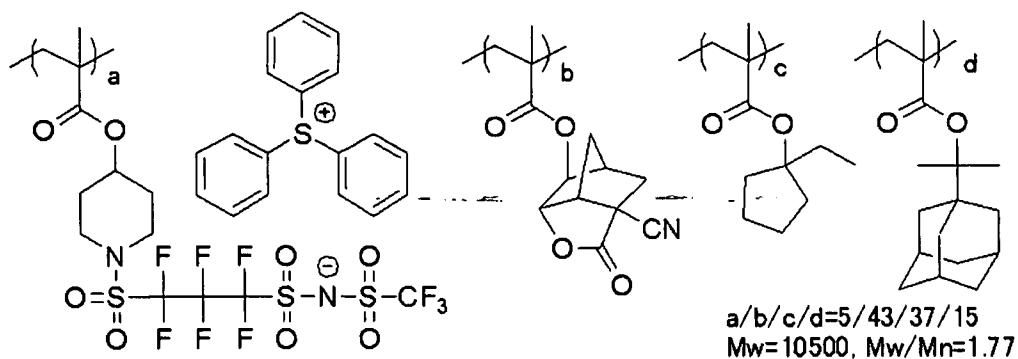
【0185】 下文說明適於使用 KrF 準分子雷射光、電子束、X 射線或 EUV 光進行圖案化之情況之樹脂 (A) 的特定實例，但本發明並不侷限於此。

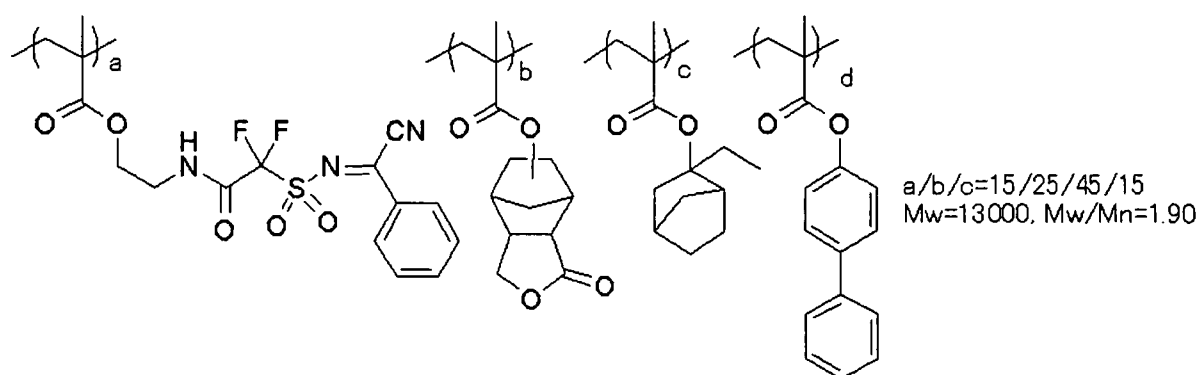
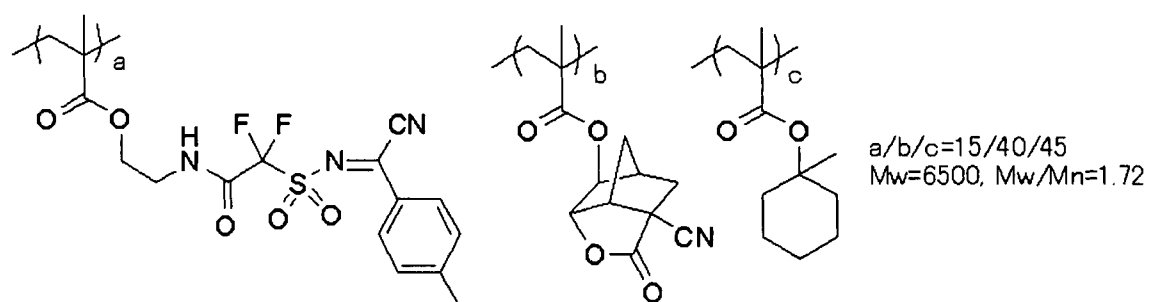
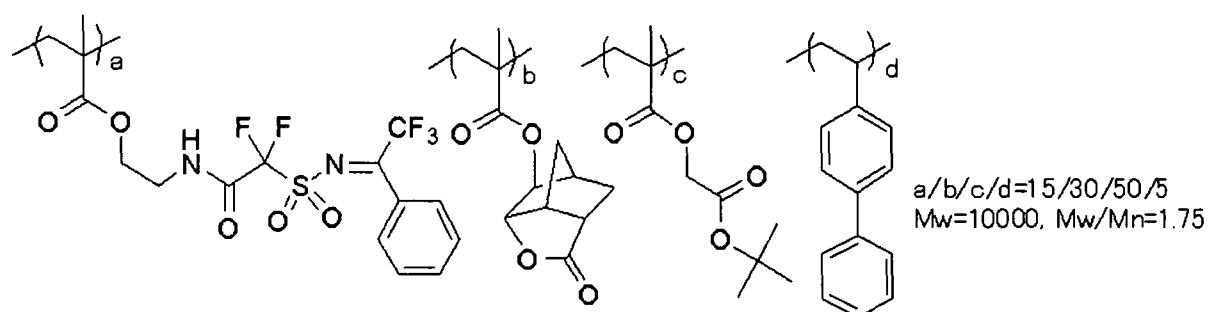
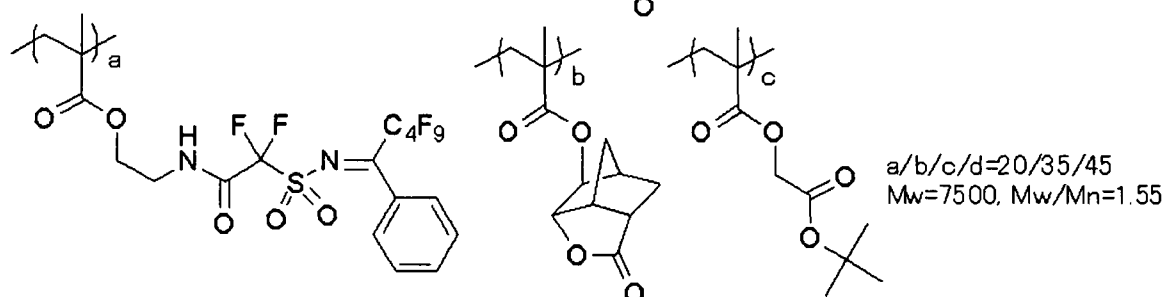
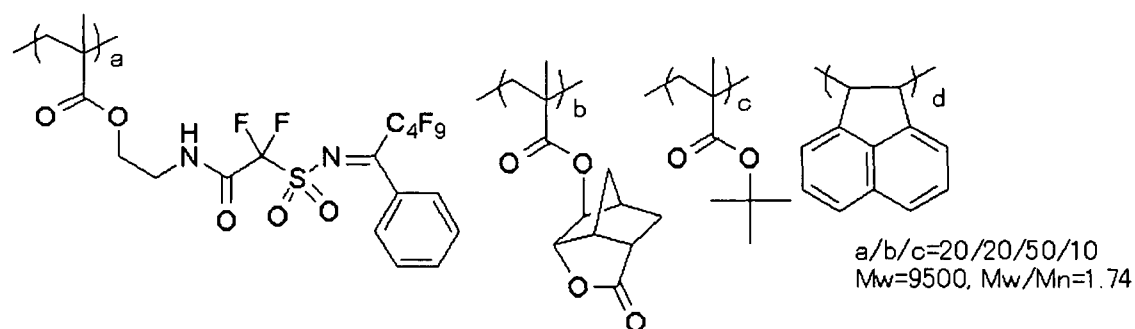


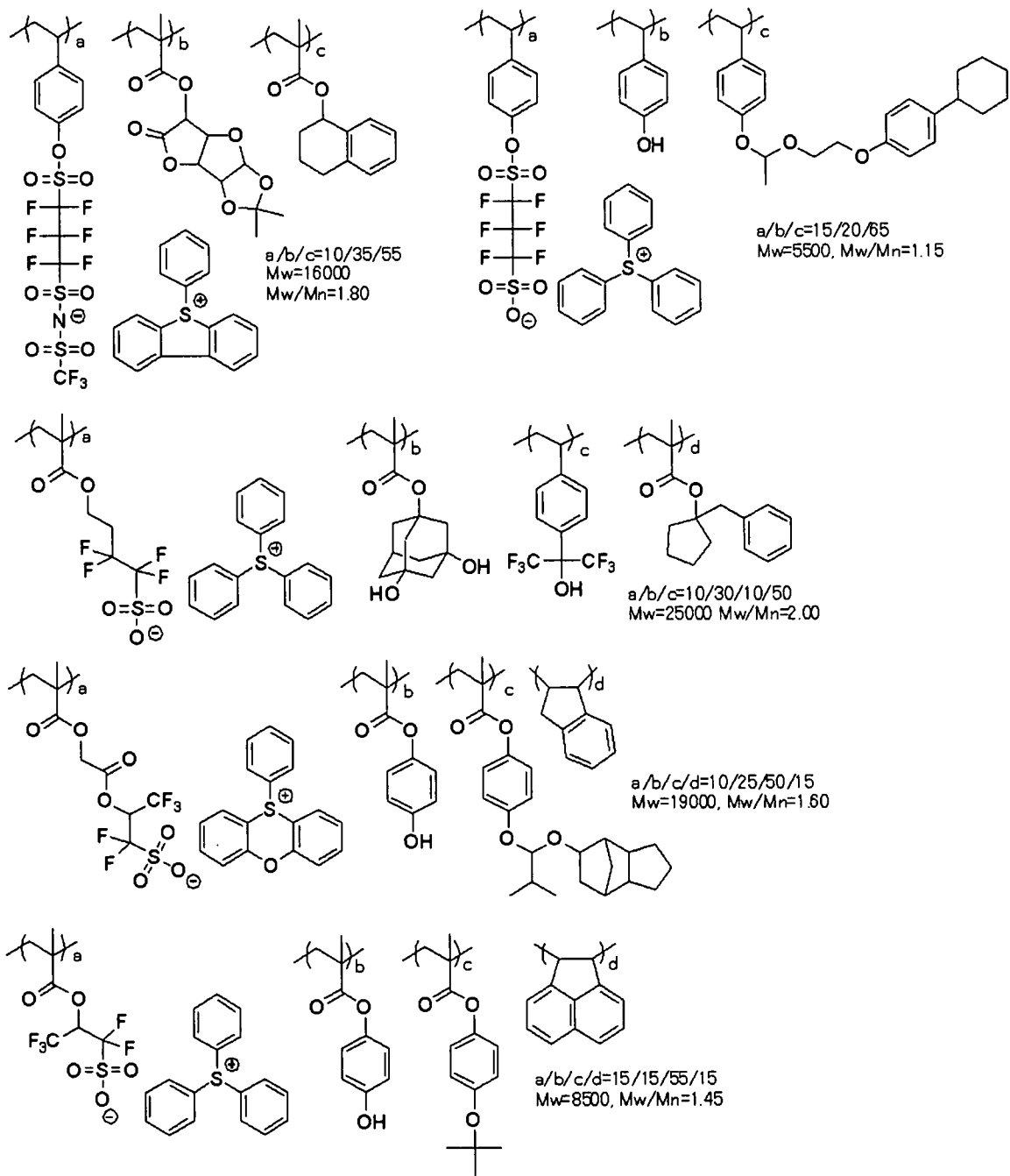


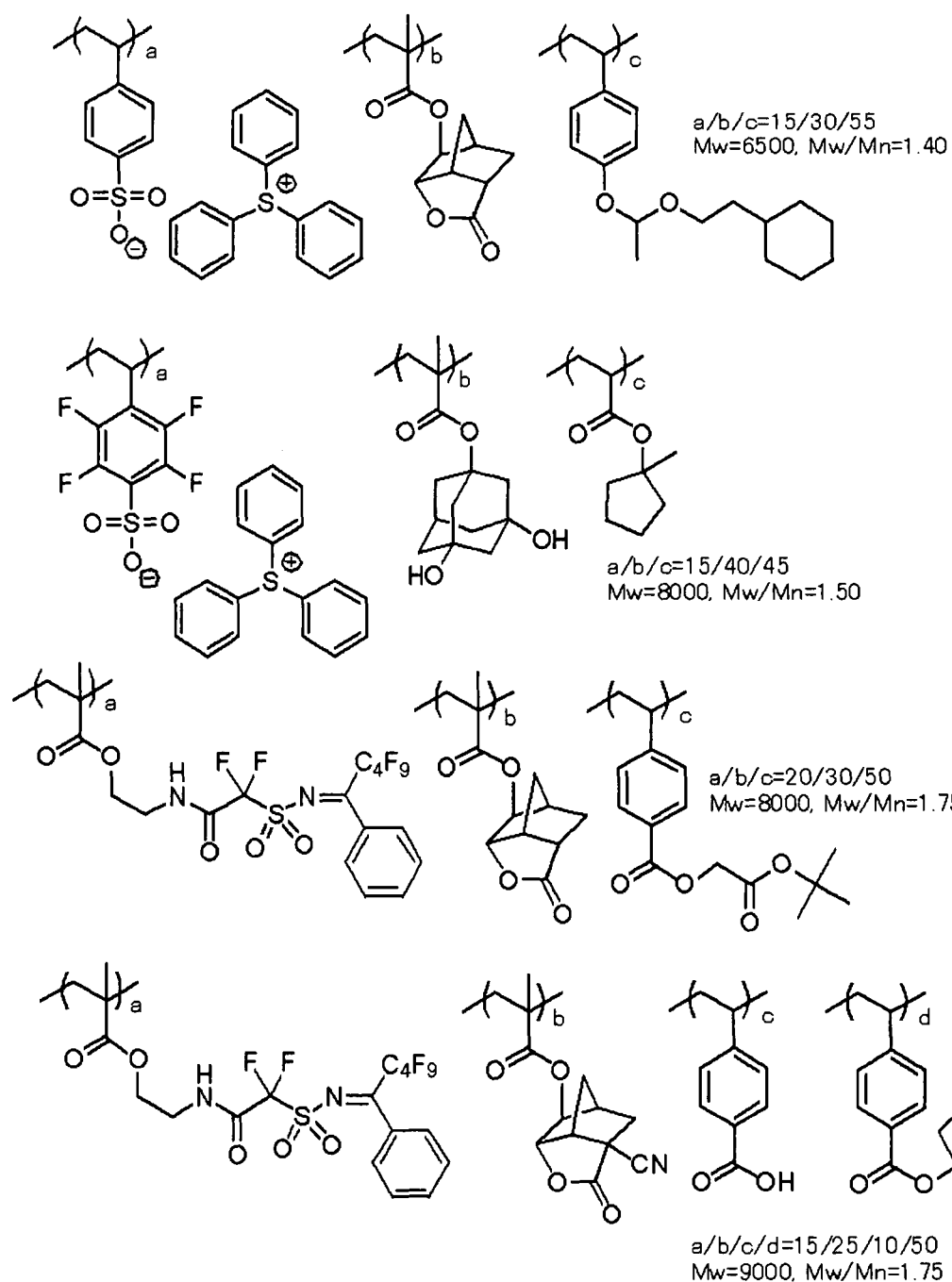












【0186】 在此等特定實例中，「tBu」表示第三丁基。

【0187】 出於控制抗乾式蝕刻性、對標準顯影劑之適合性、對基板之黏著性、抗蝕劑輪廓以及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物一般所需之性質（諸如解析度、耐熱性以及敏感度）的目的，除上述重複結構單元以外，用於本發明組成物之樹脂（A）可含有多種重複結構單元。

【0188】 所述重複結構單元包含對應於下文所述單體之重複結構

單元，但本發明並不侷限於此。

【0189】 由於所述重複結構單元，可巧妙地控制本發明組成物中所用之樹脂的所需效能，尤其

- (1) 對於塗佈溶劑之溶解度，
- (2) 成膜性質（玻璃轉移溫度），
- (3) 鹼可顯影性，
- (4) 膜損失（親水性、疏水性或鹼可溶性基團之選擇），
- (5) 未曝光區對基板之黏著性，
- (6) 抗乾式蝕刻性，

以及其類似效能。

【0190】 所述單體包含例如由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、烯丙基化合物、乙烯基醚以及乙烯基酯中選出之具有一個可加成聚合不飽和鍵之化合物。

【0191】 除這些化合物以外，可以使可與對應於上述各種重複結構單元之單體共聚合的可加成聚合不飽和化合物共聚合。

【0192】 在用於本發明組成物中之樹脂（A）中，適當設定所含各別重複結構單元之莫耳比以控制感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之抗乾式蝕刻性、對標準顯影劑之適合性、對基板之黏著性、抗蝕劑輪廓以及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物一般所需之效能（諸如解析度、耐熱性以及敏感性）。

【0193】 在本發明組成物用於 ArF 曝光的情況下，鑒於對 ArF 光之透明度，用於本發明組成物之樹脂（A）較佳實質上不具有芳族環（特定言之，樹脂中含芳族基之重複單元的比例較佳為 5 莫耳%或小於 5 莫耳%，更佳為 3 莫耳%或小於 3 莫耳%，且在理想情況

下為 0 莫耳%，亦即樹脂不具有芳族基）。樹脂（A）較佳具有單環或多環脂環烴結構。

【0194】 用於本發明之樹脂（A）的形式可為無規型、嵌段型、梳型以及星型形式中之任一形式。樹脂（A）可例如藉由對應於各別結構之不飽和單體的自由基聚合、陽離子聚合或陰離子聚合來合成。亦可藉由使對應於各別結構之前驅體的不飽和單體聚合，且隨後進行聚合物反應來獲得目標樹脂。

【0195】 在本發明之組成物含有下文描述之樹脂（D）的情況下，就與樹脂（D）之相容性而言，樹脂（A）較佳不含有氟原子及矽原子。

【0196】 用於本發明組成物之樹脂（A）較佳為所有重複單元均由（甲基）丙烯酸酯類重複單元構成之樹脂。在此情況下，所有重複單元均可為甲基丙烯酸酯類重複單元，所有重複單元均可為丙烯酸酯類重複單元，或所有重複單元均可由甲基丙烯酸酯類重複單元及丙烯酸酯類重複單元構成，但以所有重複單元計，丙烯酸酯類重複單元之含量較佳為 50 莫耳%或小於 50 莫耳%。

【0197】 用於本發明之樹脂（A）可藉由習知方法（例如自由基聚合）合成。通用合成方法包含例如分批聚合法（batch polymerization method），其中將單體物質及起始劑溶解於溶劑中且加熱所述溶液，從而實現聚合；以及滴加聚合法（dropping polymerization method），其中經 1 小時至 10 小時將含有單體物質及起始劑之溶液逐滴添加至經加熱之溶劑中。滴加聚合法為較佳。反應溶劑包含例如四氫呋喃；1,4-二噁烷；醚，諸如二異丙醚；酮，諸如甲基乙基酮及甲基異丁基酮；酯溶劑，諸如乙酸乙酯；醯胺溶劑，諸

如二甲基甲醯胺及二甲基乙醯胺；以及稍後描述之能夠溶解本發明之組成物的溶劑，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚以及環己酮。聚合更佳使用與本發明之感光性組成物中所用之溶劑相同的溶劑進行。藉由使用相同溶劑，可抑制儲存期間粒子的產生。

【0198】 聚合反應較佳在諸如氮氣或氬氣之惰性氣體氛圍中進行。關於聚合起始劑，使用市售自由基起始劑（例如偶氮類起始劑、過氧化物）起始聚合。自由基起始劑較佳為偶氮類起始劑，且具有酯基、氰基或羧基之偶氮類起始劑為較佳。較佳起始劑包含偶氮二異丁腈、偶氮雙(二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯以及其類似物。必要時另外或分成幾部分地添加起始劑，且在反應完成後，將反應溶液傾倒於溶劑中，以便藉由粉末、固體或其他回收方法收集所需聚合物。反應時之濃度為 5 質量%至 50 質量%，較佳為 10 質量%至 30 質量%，且反應溫度通常為 10℃至 150℃，較佳為 30℃至 120℃，更佳為 60℃至 100℃。

【0199】 反應完成後，使反應溶液冷卻至室溫且純化。純化可藉由常規方法進行，例如液-液萃取法，其中用水洗滌或將其與適當溶劑組合以移除殘餘單體或寡聚物組分；溶液狀態下之純化法，諸如僅萃取並移除分子量不超過特定值之聚合物的超濾；再沈澱法，其中向不良溶劑中逐滴添加樹脂溶液以使樹脂在不良溶劑中固化，從而移除殘餘單體以及其類似物；以及固體狀態下之純化法，諸如在藉由過濾分離樹脂漿液後用不良溶劑洗滌所述漿液。

【0200】 舉例而言，藉由使反應溶液與樹脂微溶或不溶（不良溶劑）且體積量為反應溶液之 10 倍或小於 10 倍、較佳為反應溶液

之 10 倍至 5 倍的溶劑接觸，使樹脂沈澱為固體。

【0201】 若自聚合物溶液中沈澱或再沈澱之操作時所用之溶劑（沈澱或再沈澱溶劑）對於聚合物而言為不良溶劑則其可滿足需求，且可使用之溶劑可根據聚合物之種類適當地由例如烴、鹵化烴、硝基化合物、醚、酮、酯、碳酸酯、醇、羧酸、水以及含有所述溶劑之混合溶劑中選出。在這些溶劑中，至少含有醇（尤其甲醇或其類似物）或水之溶劑作為沈澱或再沈澱溶劑較佳。

【0202】 所用沈澱或再沈澱溶劑之量可藉由考慮效率、產率以及其類似因素而適當地選擇，但一般而言，所用量為每 100 質量份聚合物溶液使用 100 質量份至 10,000 質量份，較佳為 200 質量份至 2,000 質量份，更佳為 300 質量份至 1,000 質量份。

【0203】 沈澱或再沈澱時之溫度可適當地藉由考慮效率或可操作性來選擇，但通常為大約 0℃至 50℃，較佳在室溫附近（例如約 20℃至 35℃）。沈澱或再沈澱操作可使用常用混合容器（諸如攪拌槽）藉由已知方法（諸如分批系統及連續系統）來進行。

【0204】 沈澱或再沈澱之聚合物通常進行常用之固-液分離（諸如過濾及離心），隨後乾燥且使用。過濾是較佳在壓力下使用耐溶劑過濾元件進行。乾燥是在大氣壓或減壓下（較佳在減壓下）在約 30℃至 100℃、較佳大約 30℃至 50℃之溫度下進行。

【0205】 順帶一提，樹脂一旦沈澱及分離後，可將樹脂再次溶解於溶劑中，且隨後與樹脂微溶或不溶之溶劑接觸。亦即，可使用包含以下之方法：在自由基聚合反應完成後，使聚合物與聚合物微溶或不溶之溶劑接觸，以使樹脂沈澱（步驟 a）；自溶液中分離樹脂（步驟 b）；將樹脂重新溶解於溶劑中以製備樹脂溶液 A（步

驟 c)；使樹脂溶液 A 與樹脂微溶或不溶且體積量小於樹脂溶液 A 之 10 倍（較佳為 5 倍或小於 5 倍）的溶劑接觸，以使樹脂固體沈澱（步驟 d）；以及分離沈澱之樹脂（步驟 e）。

【0206】另外，為了防止在製備組成物後樹脂聚集或其類似情況，如例如 JP-A-2009-037108 中所述，可添加將所合成之樹脂溶解於溶劑中以製備溶液且在約 30°C 至 90°C 下加熱所述溶液約 30 分鐘至 4 小時之步驟。

【0207】如上所述，藉由 GPC 方法量測，根據聚苯乙烯，用於本發明中之樹脂（A）的重量平均分子量為 7,000 或大於 7,000，較佳為 7,000 至 200,000，更佳為 7,000 至 50,000，更佳為 7,000 至 40,000，更佳為 7,000 至 30,000。若重量平均分子量小於 7,000，對於有機顯影劑之溶解度變得過高且可能無法形成精確圖案。

【0208】多分散性（分子量分佈）通常為 1.0 至 3.0，較佳為 1.0 至 2.6，更佳為 1.0 至 2.0，更佳為 1.4 至 2.0。隨著分子量分佈愈小，不僅解析度及抗蝕劑輪廓愈出色，而且抗蝕劑圖案側壁愈平滑且粗糙度愈加得以改善。

【0209】在本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，以總固體含量計，整個組成物中樹脂（A）之摻合比較佳為 30 質量%至 99 質量%，更佳為 60 質量%至 95 質量%。

【0210】另外，在本發明中，關於樹脂（A），可使用一個種類或可組合使用多個種類。（在本說明書中，質量比等於重量比。）

[2]化合物（C1）及化合物（C2）

【0211】用於本發明中之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有化合物（C1）及化合物（C2）中之至少一種化合物。化合物

不受特別限制，只要本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有化合物（C1）及化合物（C2）中之至少一種化合物即可，但較佳地，化合物（C1）或化合物（C2）具有鎘鹽結構。

【0212】 下文詳細描述化合物（C1）及化合物（C2）。

[2-1]化合物（C1）

【0213】 如上所述，化合物（C1）為含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成第一酸性官能基之基團（下文有時稱為「能夠生成第一酸性官能基之基團（group capable of generating a first acidic functional group）」）及在用光化射線或放射線照射後能夠生成不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基之基團（下文有時稱為「能夠生成第二酸性官能基之基團（group capable of generating a second acidic functional group）」）的化合物。

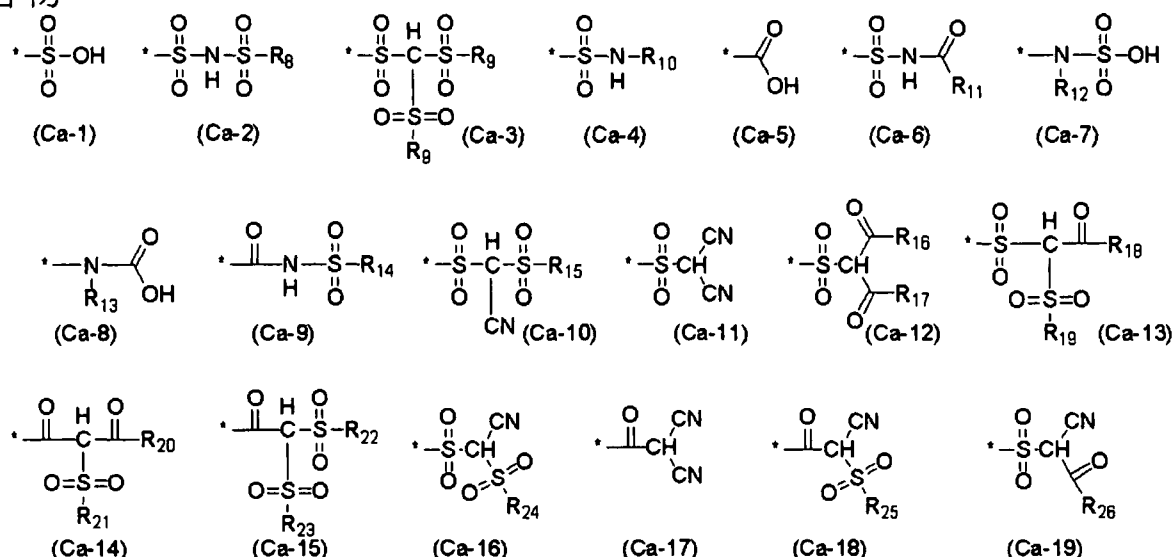
【0214】 化合物（C1）可為離子化合物或非離子化合物，只要其含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成第一酸性官能基之基團及在用光化射線或放射線照射後能夠生成第二酸性官能基之基團即可，但所述化合物較佳為離子化合物。

【0215】 另外，只要化合物（C1）含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成第一酸性官能基之基團及在用光化射線或放射線照射後能夠生成第二酸性官能基之基團，所述化合物可更含有與能夠生成第一酸性官能基之基團或能夠生成第二酸性官能基之基團相同的基團，且可更含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成不同於第一酸性官能基及第二酸性官能基之基團的基團。

【0216】 在化合物（C1）為離子化合物之情況下，化合物（C1）較佳具有藉由自由化合物（C1）所生成之酸性官能基脫附質子（移

除質子) 形成之酸性陰離子結構作為陰離子結構。

【0217】 化合物 (C1) 較佳為在用光化射線或放射線照射後能夠生成彼此不同地由以下式 (Ca-1) 至式 (Ca-19) 表示之基團組成的族群中選出的基團作為第一酸性官能基及第二酸性官能基的化合物。



【0218】 在式 (Ca-2) 至式 (Ca-4)、式 (Ca-6) 至式 (Ca-10)、式 (Ca-12) 至式 (Ca-16)、式 (Ca-18) 以及式 (Ca-19) 中, R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 各自獨立地表示烷基、環烷基或芳基。 R_{10} 表示氫原子、烷基、環烷基或芳基。 R_{12} 及 R_{13} 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、或單鍵、能夠鍵結於分子中之任一原子從而形成環之伸烷基或伸芳基。

【0219】 作為 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基較佳為碳數為 1 至 20 之直鏈或分支鏈烷基且可在烷基鏈中含有氧原子、硫原子或氮原子。烷基特定包含直鏈烷基, 諸如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基、正十四烷基以及正十八烷基; 及分支鏈烷基, 諸如異丙基、異丁基、第三丁基、新戊基以及 2-乙基己基。 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基可具

有取代基，且具有取代基之烷基的實例包含氰基甲基、2,2,2-三氟乙基、甲氧羰基甲基以及乙氧羰基甲基。

【0220】作為 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之環烷基較佳為碳數為 3 至 20 之環烷基，且環烷基可在環中含有氧原子或硫原子。環烷基之特定實例包含環丙基、環戊基、環己基、降冰片烷基以及金剛烷基。 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之環烷基可具有取代基，且取代基之實例包含烷基及烷氧基。

【0221】作為 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之芳基較佳為碳數為 6 至 14 之芳基，且其實例包含苯基、萘基以及聯苯基。 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之芳基可具有取代基，且較佳取代基包含烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳氧基、烷硫基以及芳硫基。

【0222】 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 各自獨立地較佳表示碳數為 1 至 10 之直鏈或分支鏈烷基，更佳表示碳數為 1 至 8 之直鏈或分支鏈烷基。 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之直鏈或分支鏈烷基較佳具有氟原子作為取代基。

【0223】由 R_{10} 表示之烷基、環烷基以及芳基之特定實例及較佳範圍與 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基、環烷基以及芳基之特定實例及較佳範圍相同。

【0224】 R_{10} 較佳表示碳數為 1 至 10 之直鏈或分支鏈烷基、環己基或金剛烷基，更佳表示碳數為 1 至 8 之直鏈或分支鏈烷基。

【0225】由 R_{12} 及 R_{13} 表示之烷基及芳基之特定實例及較佳範圍與 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基及芳基之特定實例及較佳範圍相同。

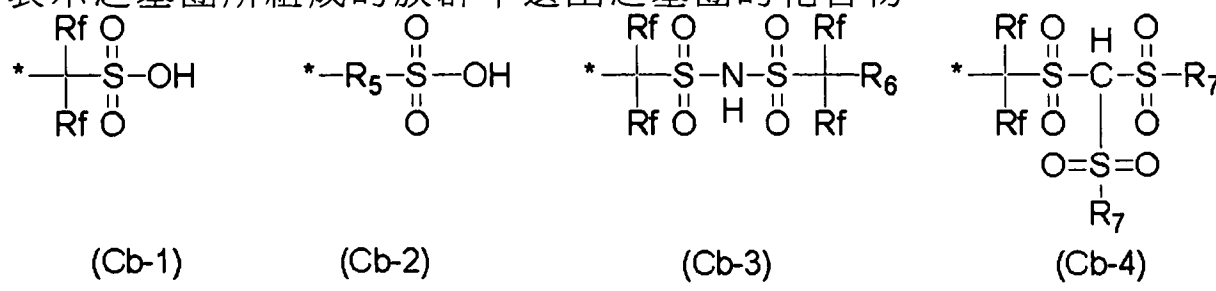
【0226】由 R_{12} 及 R_{13} 表示之能夠鍵結於分子中之任一原子從而形

成環之伸烷基及伸芳基中伸烷基及伸芳基之特定實例及較佳範圍包含藉由自上述作為 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基及芳基移除一個任意氫原子形成之伸烷基及伸芳基之特定實例及較佳範圍。

【0227】 R_{12} 及 R_{13} 各自獨立地較佳表示碳數為 1 至 10 之直鏈或分支鏈烷基，更佳表示碳數為 1 至 8 之直鏈或分支鏈烷基。

【0228】 化合物 (C1) 更佳為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 表示之基團所組成的族群中選出之基團的化合物。

【0229】 另外，化合物 (C1) 更佳為含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 表示之基團所組成的族群中選出之基團及能夠生成由以下式 (Cc-1) 至式 (Cc-4) 表示之基團所組成的族群中選出之基團的化合物。



【0230】 在式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 中，各 R_f 獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基， R_5 表示含有氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基之伸芳基， R_6 表示氫原子、氟原子或烷基，各 R_7 獨立地表示烷基、環烷基或芳基，且 * 表示鍵。

【0231】 作為 R_f 之經至少一個氟原子取代之烷基中烷基之特定實例及較佳範圍包含作為 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基之特定實例及較佳範圍。

【0232】 R_f 較佳表示氟原子。

【0233】 作為 R_5 之含有經至少一個氟原子取代之烷基之伸芳基中烷基之特定實例及較佳範圍包含作為 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基之特定實例及較佳範圍。

【0234】 作為 R_5 之含有經至少一個氟原子取代之烷基之伸芳基中伸芳基之特定實例及較佳範圍包含藉由自作為 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之上述芳基移除一個任意氫原子所形成之伸芳基之特定實例及較佳範圍。

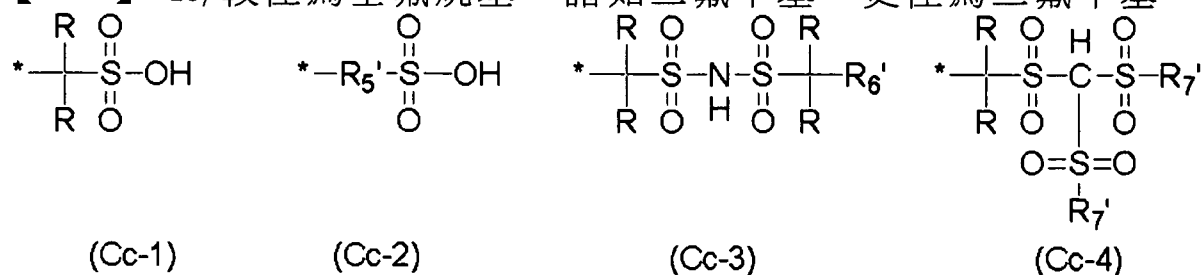
【0235】 R_5 較佳為全氟伸苯基。

【0236】 作為 R_6 之烷基的特定實例及較佳範圍包含 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基的特定實例及較佳範圍。

【0237】 R_6 較佳為氟原子或全氟烷基。

【0238】 作為 R_7 之烷基、環烷基以及芳基之特定實例及較佳範圍與 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基、環烷基以及芳基之特定實例及較佳範圍相同。

【0239】 R_7 較佳為全氟烷基，諸如三氟甲基，更佳為三氟甲基。



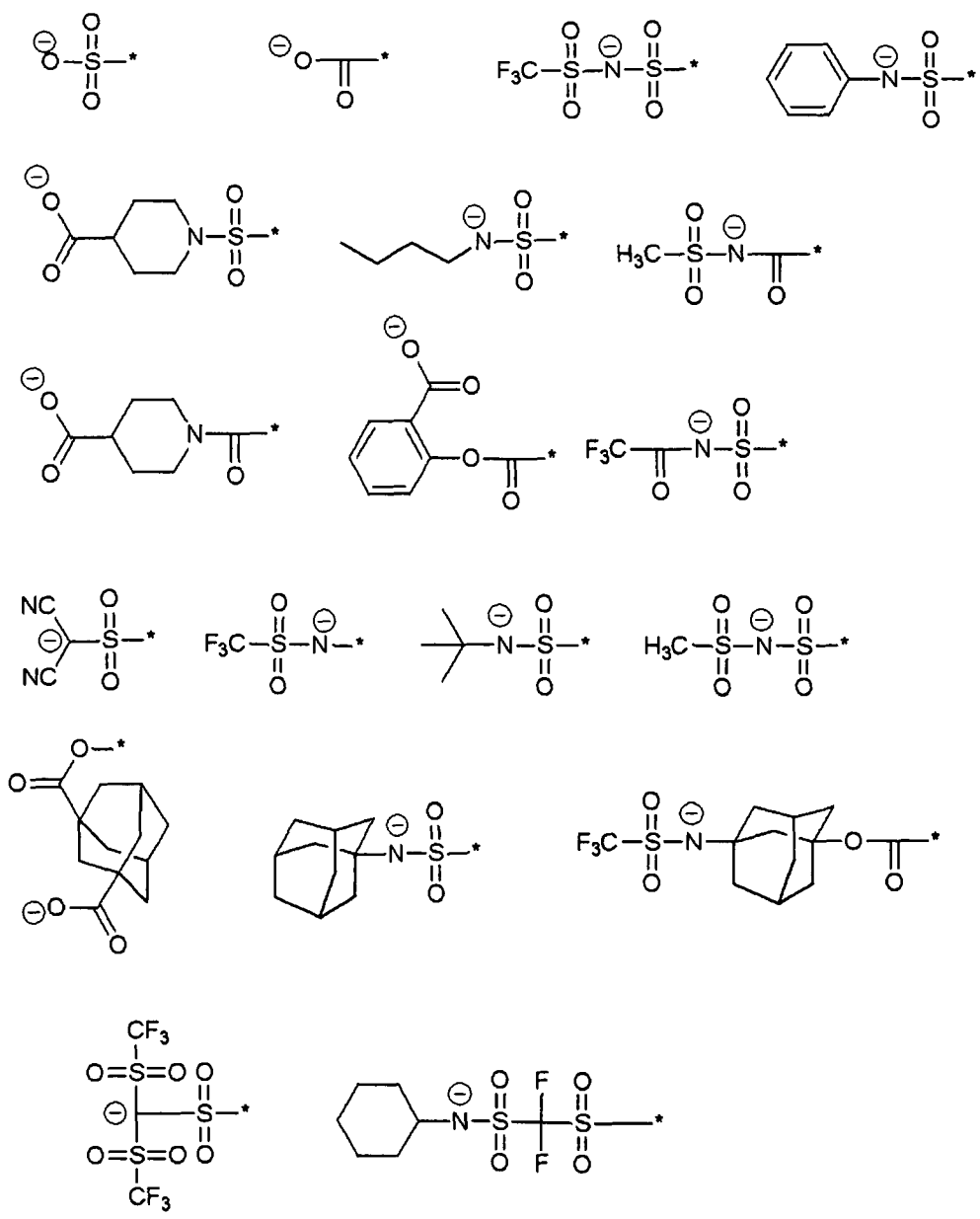
【0240】 在式 (Cc-1) 至式 (Cc-4) 中，各 R 獨立地表示未經取代之烷基， R_5' 表示未經取代之伸芳基， R_6' 表示氫原子、氟原子或烷基，各 R_7' 獨立地表示烷基、環烷基或芳基，且 * 表示鍵。

【0241】 在式 (Cc-1) 至式 (Cc-4) 中，作為 R 之未經取代之烷基較佳為碳數為 1 至 20 之直鏈或分支鏈烷基且可在烷基鏈中含有氧原子、硫原子或氮原子。烷基特定包含直鏈烷基，諸如甲基、

乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基、正十四烷基以及正十八烷基；及分支鏈烷基，諸如異丙基、異丁基、第三丁基、新戊基以及 2-乙基己基。

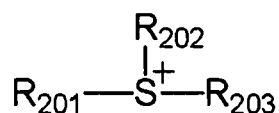
【0242】 在式 (Cc-1) 至式 (Cc-4) 中， R_5' 、 R_6' 以及 R_7' 之伸芳基、烷基、環烷基以及芳基的特定實例及較佳範圍與分別關於式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 中 R_5 、 R_6 以及 R_7 之伸芳基、烷基、環烷基以及芳基所列舉的特定實例及較佳範圍相同。

【0243】 下文說明當化合物 (C1) 為離子化合物時，能夠生成第一酸性官能基之基團及能夠生成第二酸性官能基之基團中陰離子結構的特定實例，但本發明之範疇並不侷限於此。

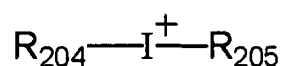


【0244】 在適用於本發明之化合物（C1）中，第一酸性官能基及第二酸性官能基彼此不同，且術語「彼此不同（different from each other）」涵蓋特定基團不同的情況，例如涵蓋化合物（C1）中之第一酸性官能基及第二酸性官能基具有由式（Ca-2）表示之結構，但式（Ca-2）中之 R₈ 在這些官能基之間不同的情況。

【0245】 在化合物（C1）為離子化合物之情況下，化合物（C1）之陽離子包含例如由以下式（ZI）或式（ZII）表示之陽離子：



(ZI)



(ZII)

【0246】 在式 (ZI) 中， R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 各自獨立地表示有機基團。

【0247】 作為 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 之有機基團之碳數一般為 1 至 30，較佳為 1 至 20。

【0248】 R_{201} 至 R_{203} 中之兩個成員可組合形成環結構，且所述環可含有氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵或羰基。藉由組合 R_{201} 至 R_{203} 中之兩個成員形成之基團包含伸烷基(諸如伸丁基及伸戊基)。

【0249】 陽離子可為具有由式 (ZI) 表示之多個結構的陽離子。舉例而言，陽離子可為具有如下結構之陽離子，其中由式 (ZI) 表示之化合物中的 R_{201} 至 R_{203} 中之至少一者經由單鍵或鍵聯基團鍵結於由式 (ZI) 表示之另一陽離子中的 R_{201} 至 R_{203} 中之至少一者。

【0250】 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 之有機基團包含芳基(較佳碳數為 6 至 15)、直鏈或分支鏈烷基(較佳碳數為 1 至 10)、環烷基(較佳碳數為 3 至 15)以及其類似物。

【0251】 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 中之至少一者較佳為芳基，且更佳為那些所有三個成員都為芳基。除苯基、萘基或其類似基團以外，芳基可為諸如吡啶殘基及吡咯殘基之雜芳基。

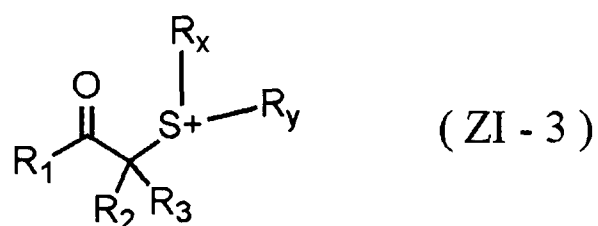
【0252】 作為 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 之芳基、烷基以及環烷基可更具有取代基。取代基之實例包含(但不限於)硝基、鹵素原子(諸如氟原子)、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基(較佳碳數為 1 至

15)、環烷基(較佳碳數為3至15)、芳基(較佳碳數為6至14)、烷氧基羰基(較佳碳數為2至7)、醯基(較佳碳數為2至12)以及烷氧基羰氧基(較佳碳數為2至7)。

【0253】另外，由 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 中選出之兩個成員可經單鍵或鍵聯基團組合。鍵聯基團之實例包含(但不限於)伸烷基(較佳碳數為1至3)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 以及 $-SO_2-$ 。

【0254】 R_{201} 、 R_{202} 以及 R_{203} 中之至少一者並非芳基的較佳結構包含陽離子結構，諸如 JP-A-2004-233661 第 0046 段與第 0047 段以及 JP-A-2003-35948 第 0040 段至第 0046 段中所說明之化合物，美國專利申請公開案第 2003/0224288A1 號中以式 (I-1) 至式 (I-70) 說明之化合物，以及美國專利申請公開案第 2003/0077540A1 號中以式 (IA-1) 至式 (IA-54) 以及式 (IB-1) 至式 (IB-24) 說明之化合物。

【0255】由式 (ZI) 表示之陽離子的更佳實例包含如下所述由式 (ZI-3) 或式 (ZI-4) 表示之陽離子。先描述由式 (ZI-3) 表示之陽離子。



在式 (ZI-3) 中，

R_1 表示烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基或烯基，

R_2 及 R_3 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基或芳基，且 R_2 及 R_3 可彼此組合形成環，

R_1 及 R_2 可彼此組合形成環，且

R_x 及 R_y 各自獨立地表示烷基、環烷基、烯基、芳基、2-側氧基烷基、2-側氧基環烷基、烷氧基羰基烷基或烷氧基羰基環烷基， R_x 及 R_y 可彼此組合形成環結構，且此環結構可含有氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵或醯胺鍵。

【0256】 作為 R_1 之烷基較佳為碳數為 1 至 20 之直鏈或分支鏈烷基且可在烷基鏈中含有氧原子、硫原子或氮原子。烷基特定包含直鏈烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基、正十四烷基以及正十八烷基；及分支鏈烷基，諸如異丙基、異丁基、第三丁基、新戊基以及 2-乙基己基。 R_1 之烷基可具有取代基，且具有取代基之烷基的實例包含氰基甲基、2,2,2-三氟乙基、甲氧羰基甲基以及乙氧羰基甲基。

【0257】 作為 R_1 之環烷基較佳為碳數為 3 至 20 之環烷基且可在環中含有氧原子或硫原子。環烷基之特定實例包含環丙基、環戊基、環己基、降冰片烷基以及金剛烷基。 R_1 之環烷基可具有取代基，且取代基之實例包含烷基及烷氧基。

【0258】 作為 R_1 之烷氧基較佳為碳數為 1 至 20 之烷氧基且特定包含甲氧基、乙氧基、異丙氧基、第三丁氧基、第三戊氧基以及正丁氧基。 R_1 之烷氧基可具有取代基，且取代基之實例包含烷基及環烷基。

【0259】 作為 R_1 之環烷氧基較佳為碳數為 3 至 20 之環烷氧基，且其實例包含環己氧基、降冰片烷氧基以及金剛烷氧基。 R_1 之環烷氧基可具有取代基，且取代基之實例包含烷基及環烷基。

【0260】 作為 R_1 之芳基較佳為碳數為 6 至 14 之芳基，且其實例包含苯基、萘基以及聯苯基。 R_1 之芳基可具有取代基，且較佳取

代基包含烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳氧基、烷硫基以及芳硫基。在取代基為烷基、環烷基、烷氧基或環烷氧基之情況下，這些基團之實例與 R_1 之烷基、環烷基、烷氧基以及環烷氧基之實例相同。

【0261】 作為 R_1 之烯基包含乙烯基及烯丙基。

【0262】 R_2 及 R_3 各自表示氫原子、烷基、環烷基或芳基，且 R_2 及 R_3 可彼此組合形成環。然而， R_2 及 R_3 中之至少一者表示烷基、環烷基或芳基。 R_2 及 R_3 之烷基、環烷基以及芳基的特定實例及較佳實例與關於 R_1 所述之特定實例及較佳實例相同。在 R_2 及 R_3 彼此組合形成環的情況下， R_2 及 R_3 中所含之有助於形成環的碳原子的總數較佳為 4 至 7，更佳為 4 或 5。

【0263】 R_1 及 R_2 可彼此組合形成環。在 R_1 及 R_2 彼此組合形成環的情況下，較佳為 R_1 為芳基（較佳為可具有取代基之苯基或萘基）且 R_2 為碳數為 1 至 4 之伸烷基（較佳為亞甲基或伸乙基），且較佳取代基與可在作為 R_1 之芳基上取代之取代基相同。在另一較佳實施例中，當 R_1 及 R_2 彼此組合形成環時， R_1 為乙烯基且 R_2 為碳數為 1 至 4 之伸烷基。

【0264】 由 R_x 及 R_y 表示之烷基較佳為碳數為 1 至 15 之烷基，且其實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基以及二十烷基。

【0265】 由 R_x 及 R_y 表示之環烷基較佳為碳數為 3 至 20 之環烷基，且其實例包含環丙基、環戊基、環己基、降冰片烷基以及金

剛烷基。

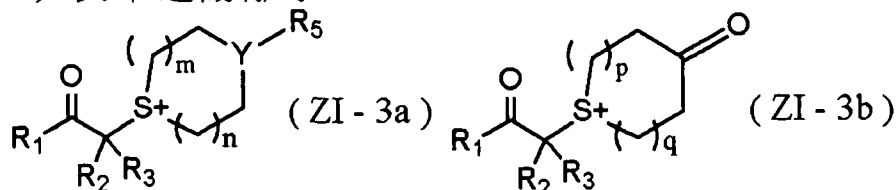
【0266】由 R_x 及 R_y 表示之烯基較佳為碳數為 2 至 30 之烯基，且其實例包含乙烯基、烯丙基以及苯乙烯基。

【0267】由 R_x 及 R_y 表示之芳基較佳為例如碳數為 6 至 20 之芳基，且其特定實例包含苯基、萘基 (naphthyl group)、萸基 (azulenyl group)、茚基 (acenaphthylenyl group)、菲基 (phenanthrenyl group)、蒽基 (phenalenyl group)、丙稀合蒽基 (phenanthracenyl group)、茚基 (fluorenyl group)、蒽基 (anthracenyl group)、芘基 (pyrenyl group) 以及苯并芘基 (benzopyrenyl group)。苯基及萘基為較佳，且苯基為更佳。

【0268】由 R_x 及 R_y 表示之 2-側氧基烷基及烷氧基羰基烷基中之烷基部分包含例如上文關於 R_x 及 R_y 所枚舉之烷基部分。

【0269】由 R_x 及 R_y 表示之 2-側氧基環烷基及烷氧基羰基環烷基中之環烷基部分包含例如上文關於 R_x 及 R_y 所枚舉之環烷基部分。

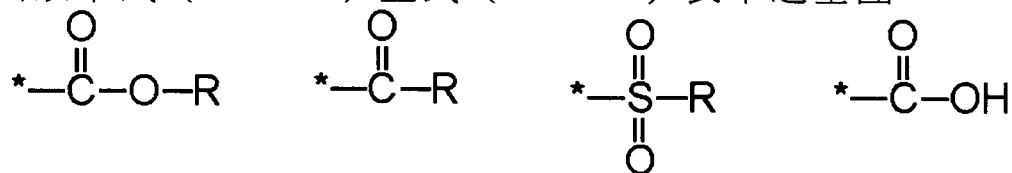
【0270】由式 (ZI-3) 表示之陽離子較佳為由以下式 (ZI-3a) 或式 (ZI-3b) 表示之陽離子。



【0271】在式 (ZI-3a) 及式 (ZI-3b) 中， R_1 、 R_2 及 R_3 如上文式 (ZI-3) 中所定義。

【0272】Y 表示氧原子、硫原子或氮原子且較佳為氧原子或氮原子。 m 、 n 、 p 以及 q 各自表示整數且較佳為 0 至 3，更佳為 1 至 2，更佳為 1。連接 S⁺與 Y 之伸烷基可具有取代基，且較佳取代基包含烷基。

【0273】 當 Y 為氮原子時，R₅ 表示單價有機基團，且當 Y 為氧原子或硫原子時，R₅ 不存在。R₅ 較佳為含有拉電子基團之基團，更佳為由以下式 (ZI-3a-1) 至式 (ZI-3a-4) 表示之基團：



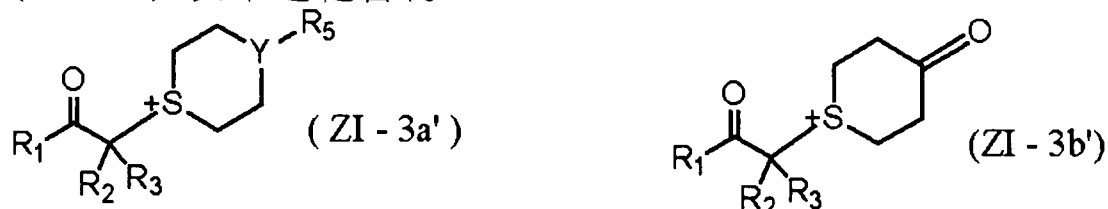
(ZI-3a-1) (ZI-3a-2) (ZI-3a-3) (ZI-3a-4)

【0274】 在式 (ZI-3a-1) 至式 (ZI-3a-3) 中，R 表示氫原子、烷基、環烷基或芳基，且較佳為烷基。R 之烷基、環烷基以及芳基之特定實例及較佳實例與上文關於式 (ZI-3) 中之 R₁ 所述之特定實例及較佳實例相同。

【0275】 在 (ZI-3a-1) 至 (ZI-3a-4) 中，* 表示連接於由式 (ZI-3a) 表示之化合物中作為 Y 之氮原子的鍵。

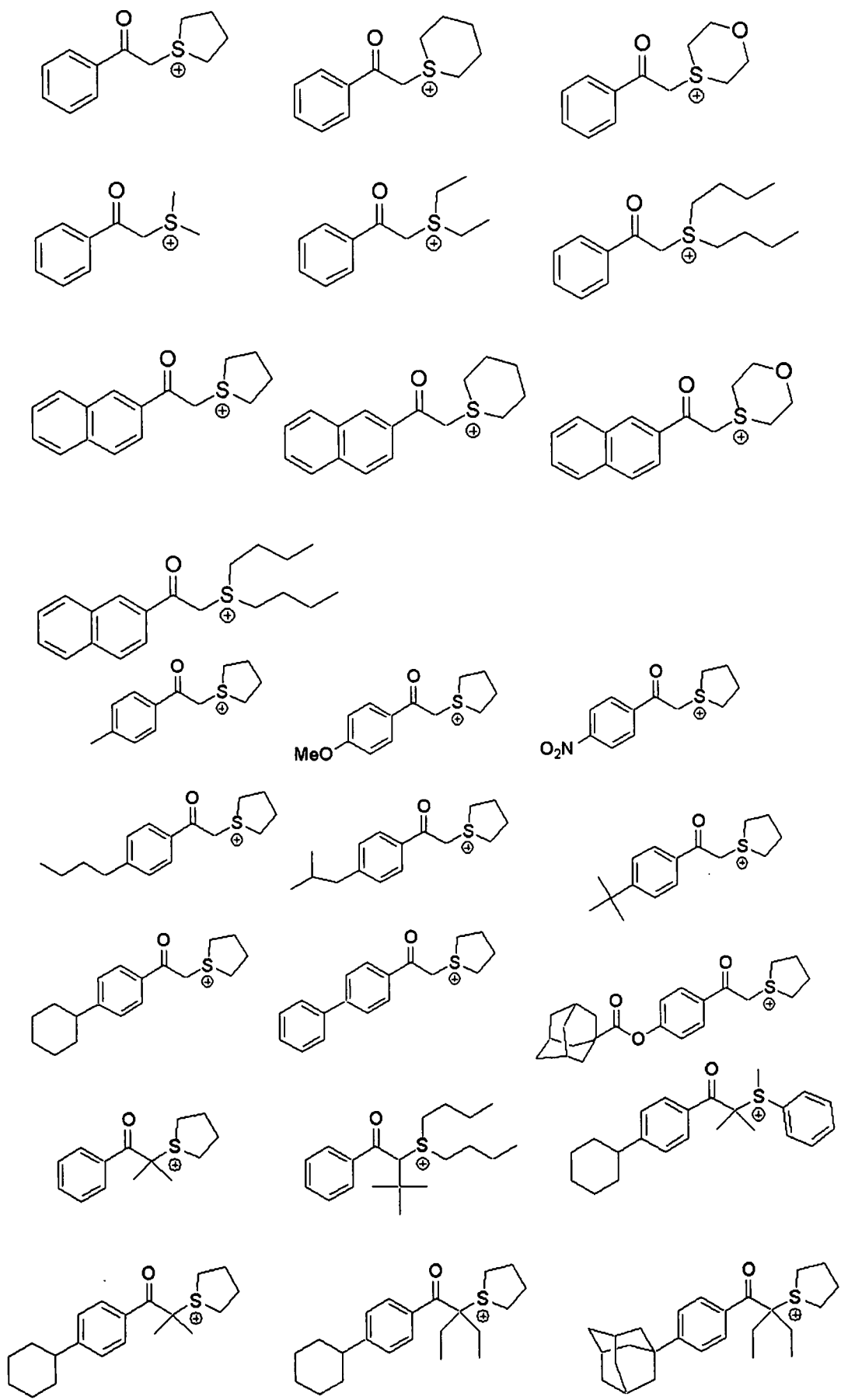
【0276】 當 Y 為氮原子時，R₅ 較佳為由 -SO₂-R₄ 表示之基團。R₄ 表示烷基、環烷基或芳基，且較佳為烷基。R₄ 之烷基、環烷基以及芳基之特定實例及較佳實例與上文關於 R₁ 所述之特定實例及較佳實例相同。

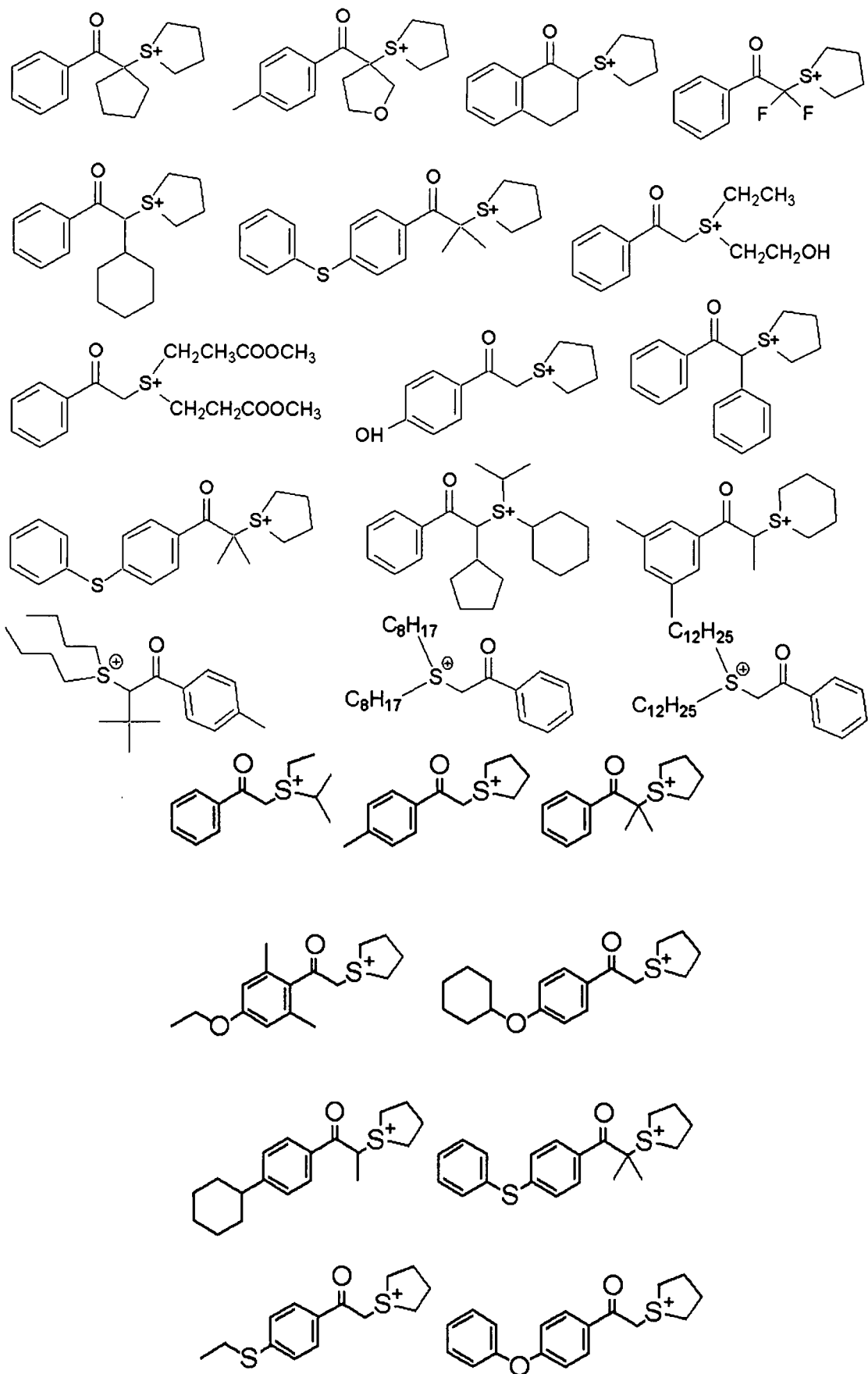
【0277】 由式 (ZI-3) 表示之化合物更佳為由以下式 (ZI-3a') 或式 (ZI-3b') 表示之化合物：

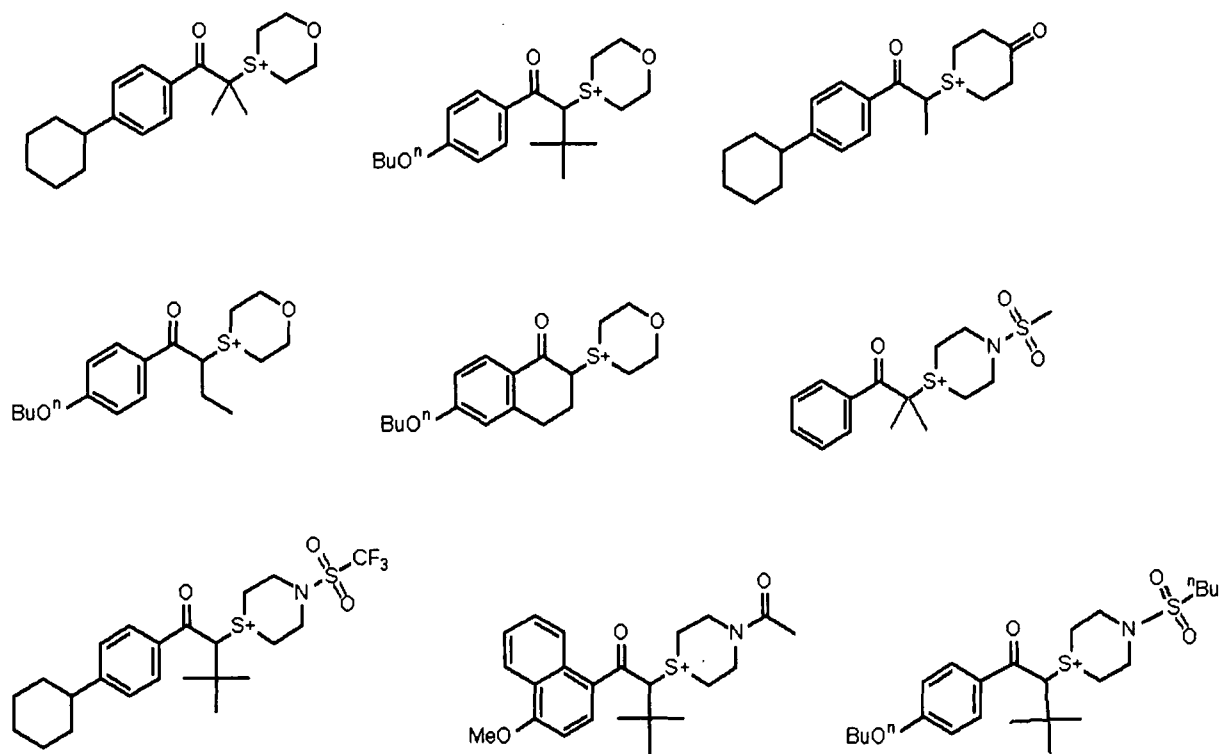


【0278】 在式 (ZI-3a') 及式 (ZI-3b') 中，R₁、R₂、R₃、Y 以及 R₅ 如式 (ZI-3a) 及式 (ZI-3b) 中所定義。

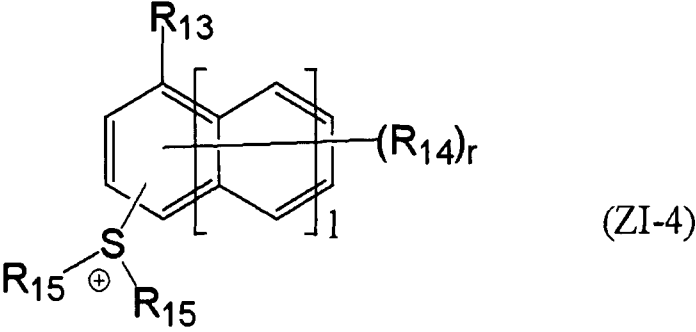
【0279】 下文說明由式 (ZI-3) 表示之陽離子的特定實例。







【0280】 下文描述由式 (ZI-1) 表示之陽離子。



【0281】 在式 (ZI-4) 中，R₁₃ 表示氫原子、氟原子、羥基、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基或具有環烷基之基團。這些基團可具有取代基。

【0282】 R₁₄ 表示（當存在多個 R₁₄ 時各自獨立地表示）羥基、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基或具有環烷基之基團。這些基團可具有取代基。

【0283】 各 R₁₅ 獨立地表示烷基、環烷基或萘基。兩個 R₁₅ 可彼此組合形成環，且所述環可含有雜原子作為構成環之原子，諸如氧原子、硫原子以及氮原子。上述基團可具有取代基。

【0284】 1 表示 0 至 2 之整數。

【0285】 r 表示 0 至 8 之整數。

【0286】 在式 (ZI-4) 中, R_{13} 、 R_{14} 以及 R_{15} 之烷基為直鏈或分支鏈且較佳為碳數為 1 至 10 之烷基。

【0287】 R_{13} 、 R_{14} 以及 R_{15} 之環烷基包含單環環烷基或多環環烷基。

【0288】 R_{13} 及 R_{14} 之烷氧基為直鏈或分支鏈且較佳為碳數為 1 至 10 之烷氧基。

【0289】 R_{13} 及 R_{14} 之烷氧基羰基為直鏈或分支鏈且較佳為碳數為 2 至 11 之烷氧基羰基。

【0290】 具有 R_{13} 及 R_{14} 之環烷基的基團包含具有單環環烷基或多環環烷基之基團。這些基團可更具有取代基。

【0291】 R_{14} 之烷基羰基中烷基之特定實例與關於 R_{13} 至 R_{15} 之烷基所述之特定實例相同。

【0292】 R_{14} 之烷基磺醯基或環烷基磺醯基為直鏈、分支鏈或環狀且較佳為碳數為 1 至 10 之烷基磺醯基或環烷基磺醯基。

【0293】 可在上述各基團上進行取代之取代基的實例包含鹵素原子 (例如氟原子)、羥基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基以及烷氧基羰氧基。

【0294】 可藉由兩個 R_{15} 彼此組合形成之環結構包含藉由兩個 R_{15} 與式 (ZI-4) 中之硫原子一起形成之 5 員或 6 員環, 較佳為 5 員環 (亦即四氫噻吩環或 2,5-二氫噻吩環), 且可與芳基或環烷基稠合。二價 R_{15} 可具有取代基, 且取代基之實例包含羥基、羧基、氰基、硝基、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基羰基以及烷氧基羰氧基。關於環結構上之取代基, 可存在多個取代基, 且這些取代基可彼此組合形成環。

【0295】 在式 (ZI-4) 中， R_{15} 較佳為例如甲基、乙基、萘基或當兩個 R_{15} 彼此組合時能夠與硫原子一起形成四氫噻吩環結構之二價基團，更佳為當兩個 R_{15} 彼此組合時能夠與硫原子一起形成四氫噻吩環結構之二價基團。

【0296】 可在 R_{13} 及 R_{14} 上取代之取代基較佳為羥基、烷氧基、烷氧基羰基或鹵素原子（尤其氟原子）。

【0297】 l 較佳為 0 或 1，更佳為 1。

【0298】 r 較佳為 0 至 2。

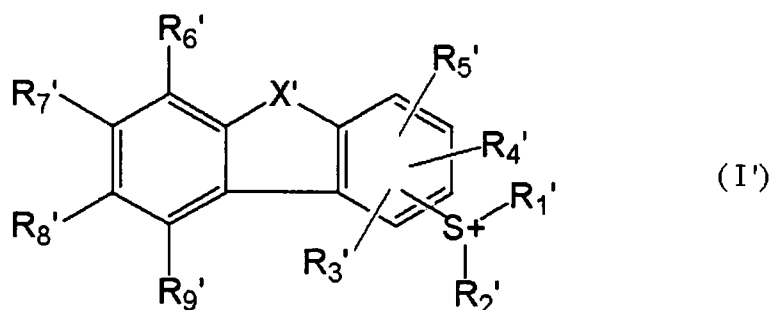
【0299】 除上述陽離子結構（諸如 JP-A-2004-233661、JP-A-2003-35948 以及美國專利申請公開案第 2003/0224288A1 號與第 2003/0077540A1 號中所說明之化合物）之外，由式 (ZI-3) 或式 (ZI-4) 表示之陽離子中陽離子結構的特定實例包含 JP-A-2011-53360 之第 0046 段、第 0047 段、第 0072 段至第 0077 段以及第 0107 段至第 0110 段中所說明之化學結構中的陽離子結構，及 JP-A-2011-53430 之第 0135 段至第 0137 段、第 0151 段以及第 0196 段至第 0199 段中所說明之化學結構中的陽離子結構。

【0300】 在式 (ZII) 中， R_{204} 及 R_{205} 各自獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

【0301】 R_{204} 及 R_{205} 之芳基、烷基以及環烷基之實例與上文關於化合物 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 之芳基、烷基以及環烷基所述之實例相同。

【0302】 R_{204} 及 R_{205} 之芳基、烷基以及環烷基可具有取代基。取代基之實例亦與可在化合物 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 之芳基、烷基以及環烷基上取代之取代基的實例相同。

【0303】 除由式 (ZI-3) 或式 (ZI-4) 表示之陽離子以外，由以下式 (I') 表示之陽離子作為酸產生劑亦為較佳。藉助於使用由以下式 (I') 表示之陽離子，曝光透過性得以增強且 LWR 及 DOF 得以改良。



【0304】 在式 (I') 中，X' 表示氧原子、硫原子或 -N(R_x)-。

【0305】 R₁' 及 R₂' 各自獨立地表示烷基、環烷基或芳基。

【0306】 R₃' 至 R₉' 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、醯基、烷基羰氧基、芳基、芳氧基、芳氧基羰基或芳基羰氧基。

【0307】 R_x 表示氫原子、烷基、環烷基、醯基、烯基、烷氧基羰基、芳基、芳基羰基或芳氧基羰基。

【0308】 R₁' 及 R₂' 可彼此組合形成環。另外，R₆' 至 R₉' 中之任何兩個或多於兩個成員、R₃' 及 R₉' 對、R₄' 及 R₅' 對、R₅' 及 R_x 對、或 R₆' 及 R_x 對可彼此組合形成環。

【0309】 自保持吸光度（例如在 193 奈米波長下之吸光度）較低之觀點看來，X' 較佳為硫原子或 -N(R_x)-。

【0310】 作為 R₁' 至 R₉' 以及 R_x 之烷基可具有取代基且較佳為碳數為 1 至 20 之直鏈或分支鏈烷基，且烷基可在烷基鏈中含有氧原子、硫原子或氮原子。烷基特定包含直鏈烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二烷基、正十

四烷基以及正十八烷基；及分支鏈烷基，諸如異丙基、異丁基、第三丁基、新戊基以及 2-乙基己基。

【0311】 R_x 之具有取代基之烷基的實例包含氰基甲基、2,2,2-三氟乙基、甲氧基羰基甲基以及乙氧基羰基甲基。

【0312】 R_1' 及 R_2' 之具有取代基之烷基的實例包含甲氧基乙基。

【0313】 其他實例包含藉由環烷基於直鏈或分支鏈烷基上取代形成之基團（例如金剛烷基甲基、金剛烷基乙基、環己基乙基以及樟腦殘基）。

【0314】 作為 R_1' 至 R_9' 以及 R_x 之環烷基可具有取代基且較佳為碳數為 3 至 20 之環烷基，且環烷基可在環中含有氧原子。其特定實例包含環丙基、環戊基、環己基、降冰片烷基以及金剛烷基。

【0315】 作為 R_3' 至 R_9' 以及 R_x 之醯基可具有取代基且較佳為碳數為 1 至 10 之醯基。其特定實例包含乙醯基、丙醯基以及異丁醯基。

【0316】 作為 R_x 之烯基較佳為碳數為 2 至 8 之烯基，且其實例包含乙烯基、烯丙基以及丁烯基。

【0317】 作為 R_3' 至 R_9' 之烷氧基可具有取代基，且較佳為碳數為 1 至 20 之烷氧基。其特定實例包含甲氧基、乙氧基、異丙氧基以及環己氧基。

【0318】 作為 R_3' 至 R_9' 之烷氧基羰基可具有取代基，且較佳為碳數為 2 至 20 之烷氧基羰基。其特定實例包含甲氧羰基、乙氧羰基、異丙氧羰基以及環己氧羰基。

【0319】 作為 R_3' 至 R_9' 之烷基羰氧基可具有取代基，且較佳為碳數為 2 至 20 之烷基羰氧基。其特定實例包含甲基羰氧基、乙基羰氧基、異丙基羰氧基以及環己基羰氧基。

【0320】 作為 R_1' 至 R_9' 以及 R_x 之芳基可具有取代基且較佳為碳數為 6 至 14 之芳基，且其實例包含苯基及萘基。

【0321】 作為 R_3' 至 R_9' 之芳氧基可具有取代基且較佳為碳數為 6 至 14 之芳氧基，且其實例包含苯氧基及萘氧基。

【0322】 作為 R_3' 至 R_9' 以及 R_x 之芳氧基羰基可具有取代基且較佳為碳數為 7 至 15 之芳氧基羰基，且其實例包含苯氧基羰基及萘氧基羰基。

【0323】 作為 R_3' 至 R_9' 之芳基羰氧基可具有取代基且較佳為碳數為 7 至 15 之芳基羰氧基，且其實例包含苯基羰氧基及萘基羰氧基。

【0324】 作為 R_x 之芳基羰基可具有取代基且較佳為碳數為 7 至 15 之芳基羰基，且其實例包含苯基羰基及萘基羰基。

【0325】 作為 R_3' 至 R_9' 之烷基、作為 R_1' 至 R_9' 以及 R_x 之環烷基、作為 R_3' 至 R_9' 以及 R_x 之醯基、作為 R_3' 至 R_9' 之烷氧基、作為 R_3' 至 R_9' 之烷氧基羰基、作為 R_3' 至 R_9' 之烷基羰氧基、作為 R_1' 至 R_9' 以及 R_x 之芳基、作為 R_3' 至 R_9' 之芳氧基、作為 R_3' 至 R_9' 以及 R_x 之芳氧基羰基、作為 R_3' 至 R_9' 之芳基羰氧基以及作為 R_x 之芳基羰基各自可更具有之取代基之實例包含烷基（可為直鏈、分支鏈環狀，較佳碳數為 1 至 12）、芳基（較佳碳數為 6 至 14）、硝基、鹵素原子（諸如氟原子）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳碳數為 1 至 15）、環烷基（較佳碳數為 3 至 15）以及醯基（較佳碳數為 2 至 12）。

【0326】 可藉由 R_1' 及 R_2' 彼此組合形成之環結構包含藉由二價 R_1' 及 R_2' （例如伸乙基、伸丙基或 1,2-伸環己基）與式 (I') 中之硫原子一起形成之 5 員或 6 員環，較佳為 5 員環（亦即四氫噻吩環）。

然而，自生成酸性陰離子之分解效率看來， R_1' 及 R_2' 較佳未彼此組合形成環。

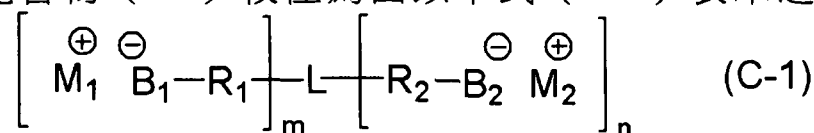
【0327】 可藉由 R_6' 至 R_9' 中之任何兩個或多於兩個成員、 R_3' 及 R_9' 對、 R_4' 及 R_5' 對、 R_5' 及 R_x 對、或 R_6' 及 R_x 對彼此組合形成之環結構較佳為 5 員或 6 員環，更佳為 6 員環。

【0328】 R_1' 及 R_2' 各自尤其較佳為烷基或芳基。

【0329】 R_3' 至 R_9' 之尤其較佳實例包含可具有取代基之烷基及氫原子，但在使用 ArF 抗蝕劑組成物之情況下，鑒於在 193 nm 下之吸收強度，氫原子為更佳。

【0330】 R_x 尤其較佳為烷基或醯基。

【0331】 化合物 (C1) 較佳為由以下式 (C-1) 表示之化合物：



在式 (C-1) 中，

M_1 及 M_2 各自表示有機反陽離子結構，

B_1 表示第一酸性官能基之酸性陰離子部分，

B_2 表示不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基的酸性陰離子部分，

R_1 及 R_2 各自獨立地表示單鍵、伸烷基、伸環烷基或伸芳基，

L 表示 $(m+n)$ 價鍵聯基團，

m 及 n 各自表示整數，且 $m \geq n$ 。

【0332】 作為 B_1 之第一酸性官能基之酸性陰離子部分中之第一酸性官能基具有與上述化合物 (C1) 中之第一酸性官能基相同的含義，且特定實例及較佳範圍亦相同。

【0333】 作為 B_2 之不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基之酸性陰離子部分中之第二酸性官能基具有與上述化合物 (C1) 中之第二酸性官能基相同的含義。

【0334】 作為 M_1 及 M_2 之有機反陽離子結構之特定實例及較佳範圍與當化合物 (C1) 為離子化合物時化合物 (C1) 之陽離子之特定實例及較佳範圍相同。

【0335】 作為 R_1 及 R_2 之伸烷基、伸環烷基以及伸芳基之特定實例及較佳實例包含藉由自上述作為 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基、環烷基以及芳基之特定實例及較佳實例移除一個任意氫原子所形成之伸烷基、伸環烷基以及伸芳基。作為 R_1 及 R_2 之伸烷基、伸環烷基以及伸芳基可具有取代基，且取代基包含鹵素原子（較佳氟原子）。

【0336】 m 表示整數且表示 1 至 4 之整數，較佳為 1 或 2，更佳為 1。

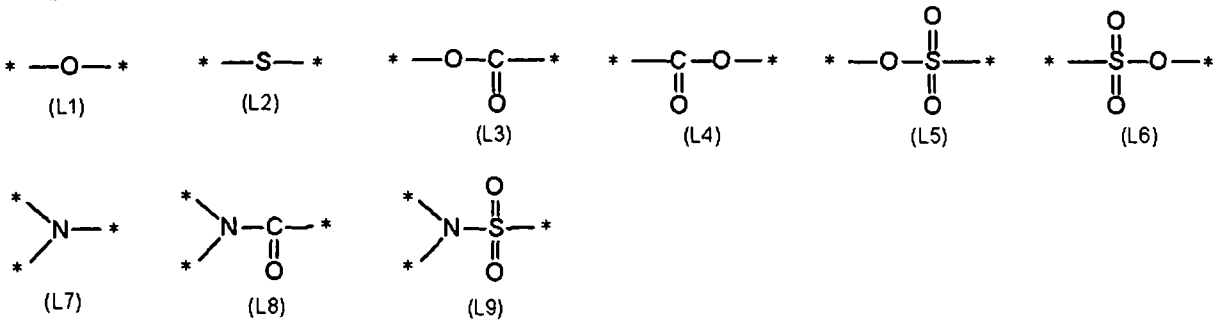
【0337】 n 表示整數且較佳表示 1 至 3 之整數，更佳為 1。

【0338】 對於由 L 表示之 $(m+n)$ 價鍵聯基團，當 m 及 n 各自為 1 時之二價鍵聯基團包含例如單鍵、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基、伸環烷基、伸烯基以及藉由組合其兩者或多於兩者所形成之基團。

【0339】 當 $m+n$ 為 3 或大於 3 時之鍵聯基團包含藉由自上述除單鍵外之二價鍵聯基團移除 $(m+n-2)$ 個任意氫原子所形成之基團。

【0340】 在式 (C-1) 中，當 $m+n$ 為 2 時， L 較佳為單鍵或由以下式 (L1) 至式 (L6) 中之任一者表示之二價基團。另外，較佳為 $m+n$ 為 3 且 L 表示由以下式 (L7) 至式 (L9) 中之任一者表示之

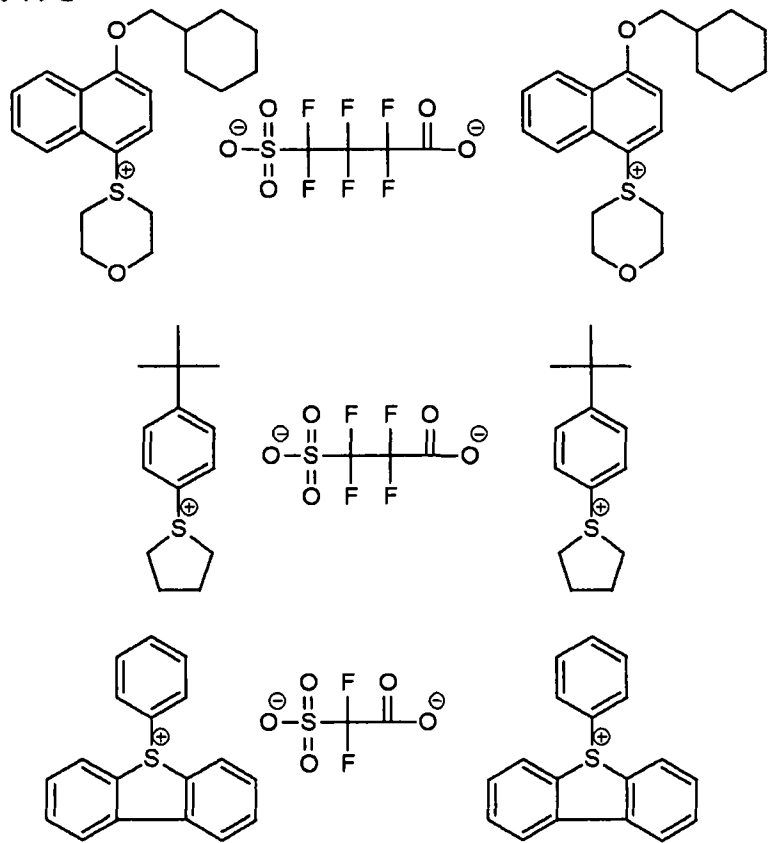
三價式。



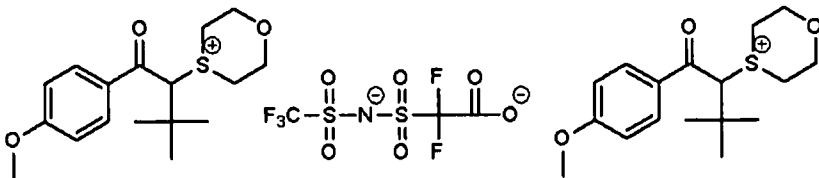
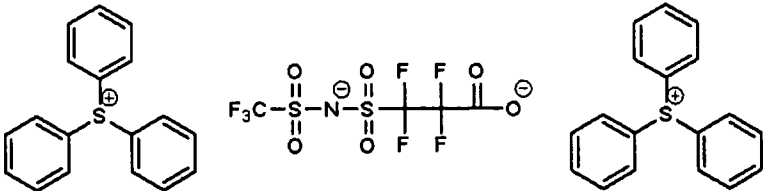
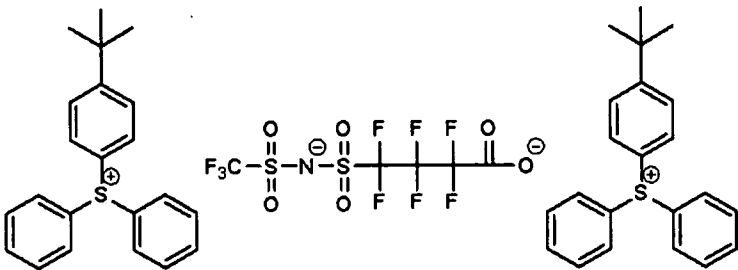
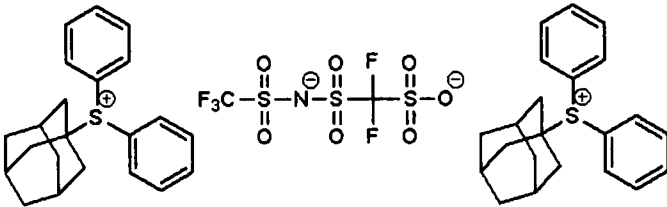
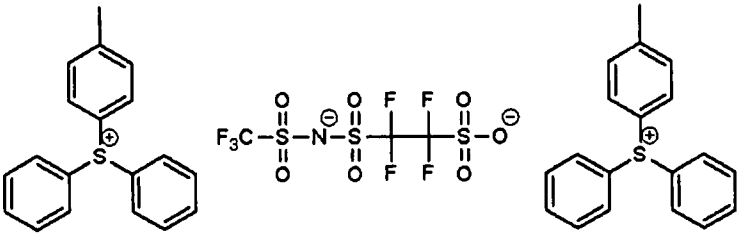
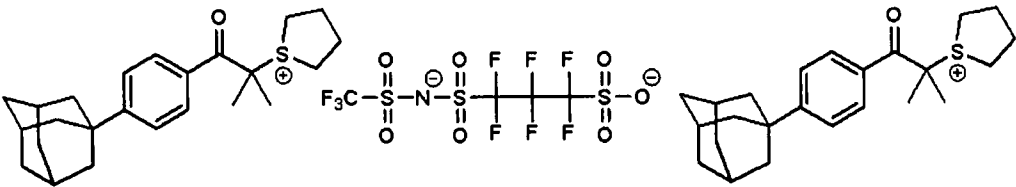
【0341】 在以上式中，*表示鍵。

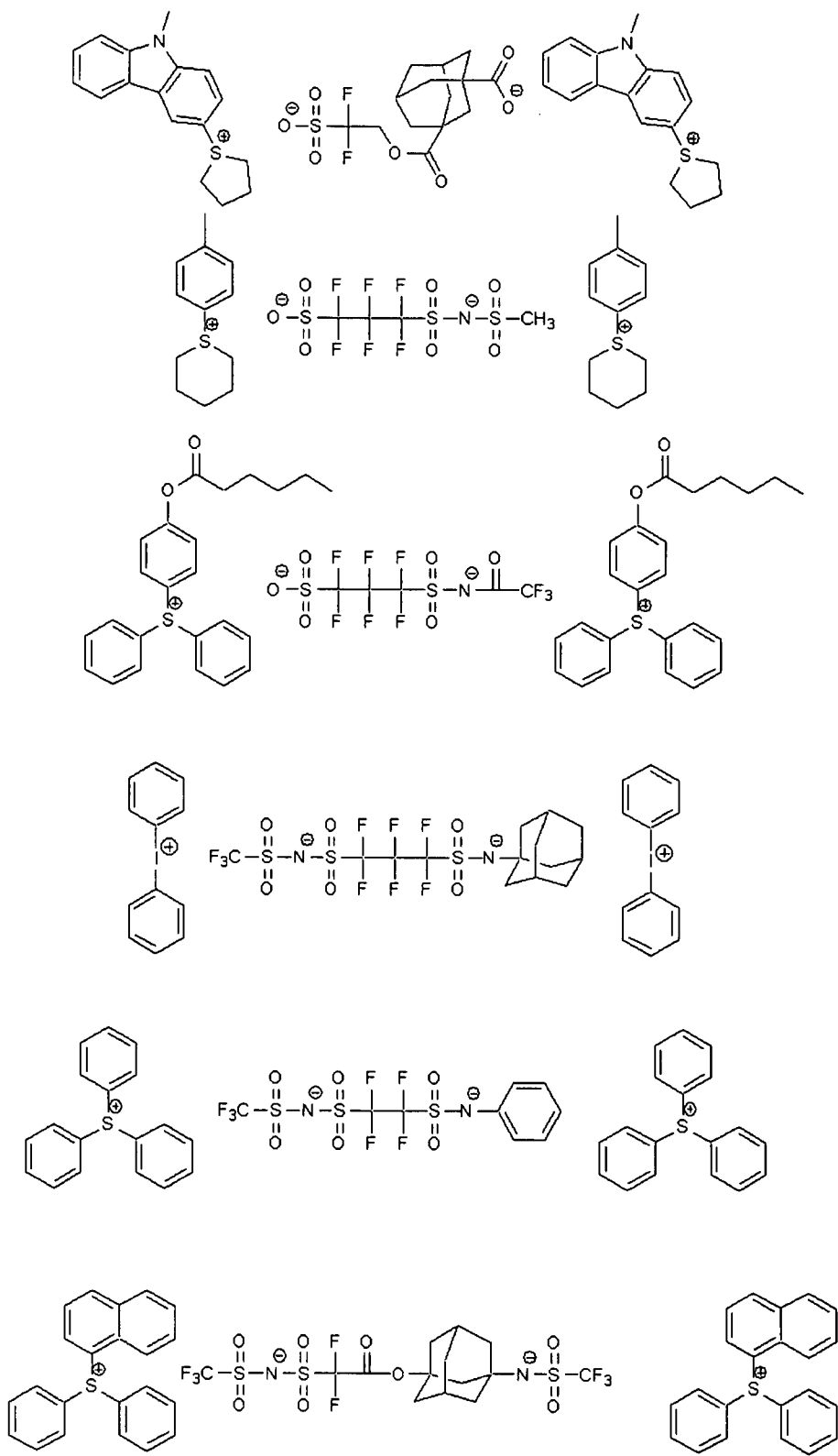
【0342】 m+n 較佳為 2 或 3，m+n 更佳為 2，且更佳為 m+n 為 2 且 L 為由式（L5）或式（L9）表示之基團。

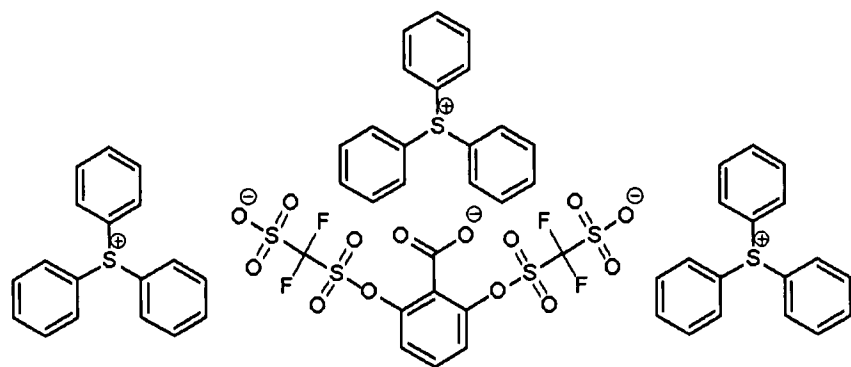
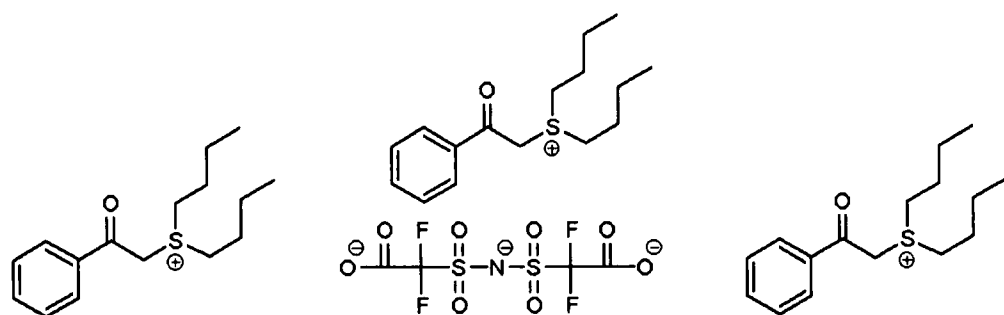
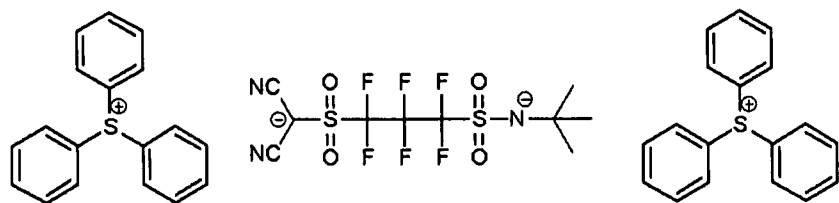
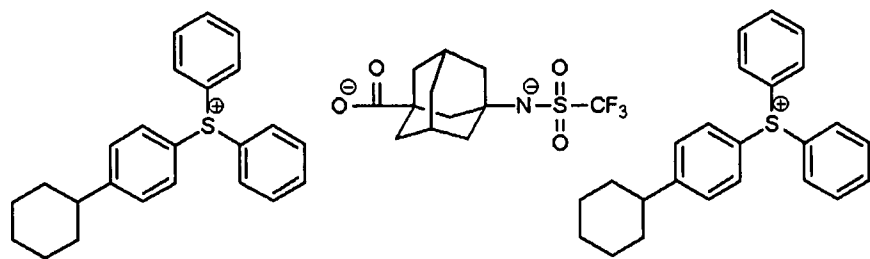
【0343】 下文說明由式（C1）表示之化合物的特定實例，但本發明並不侷限於此。

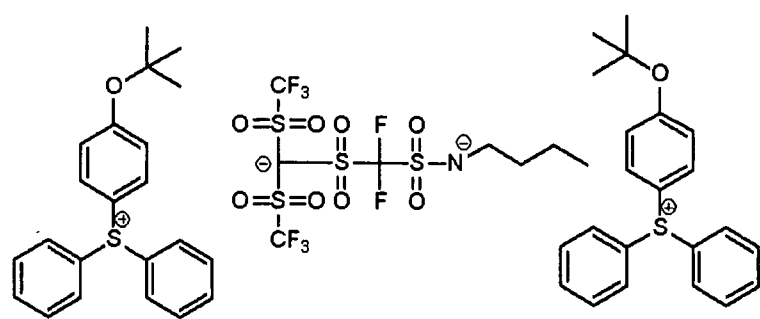
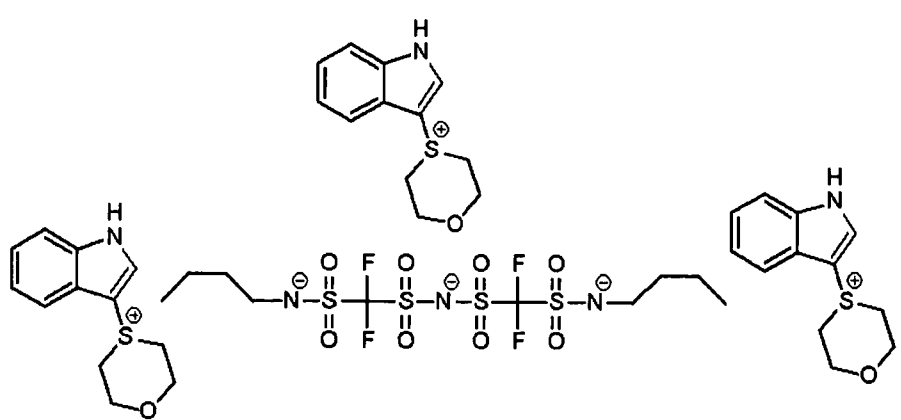
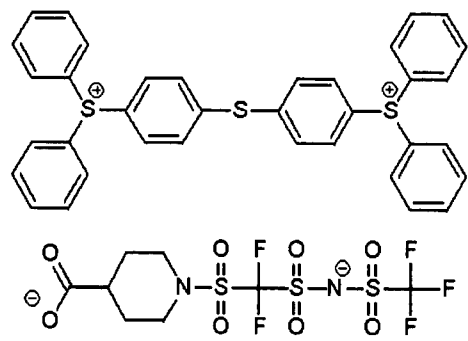


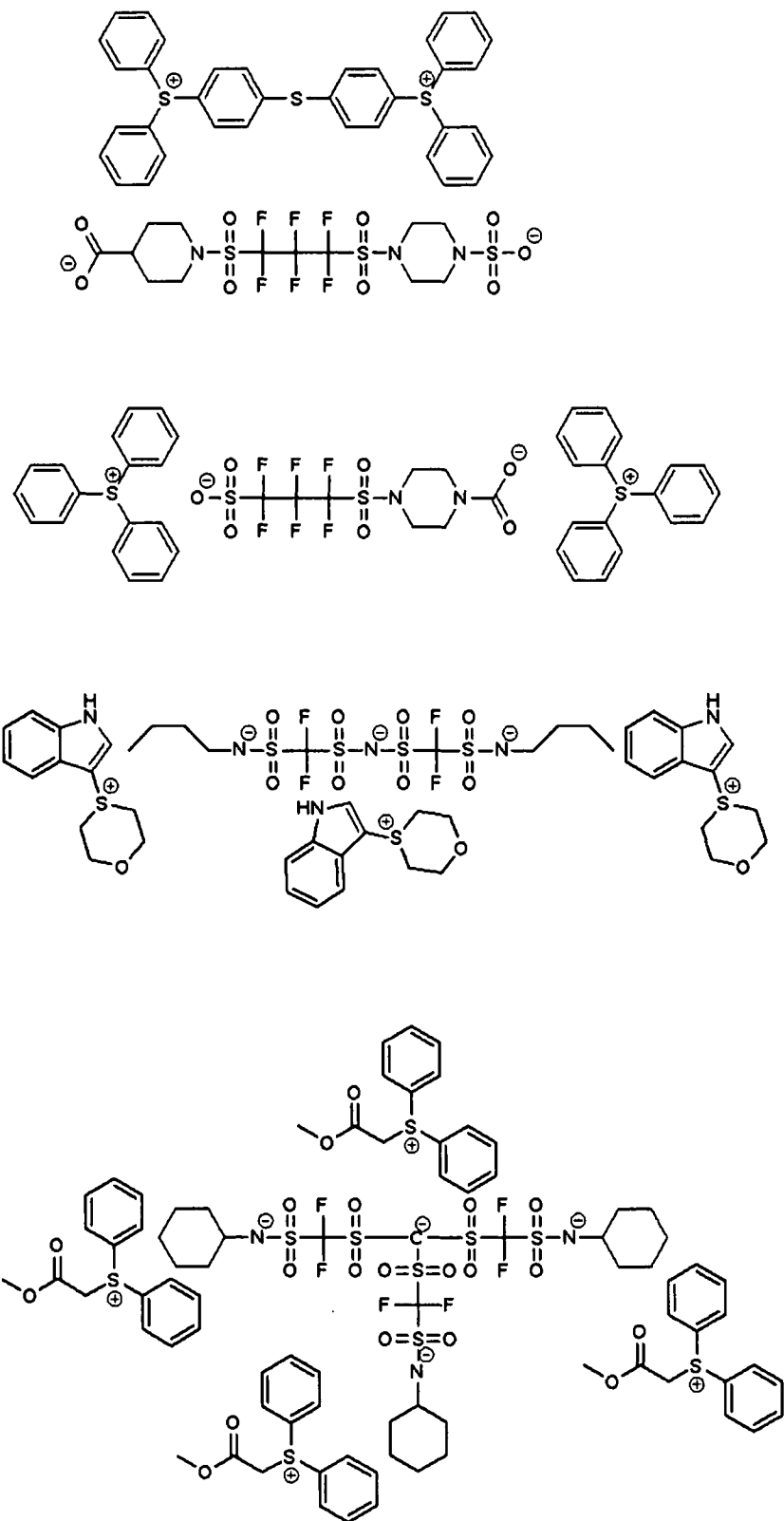








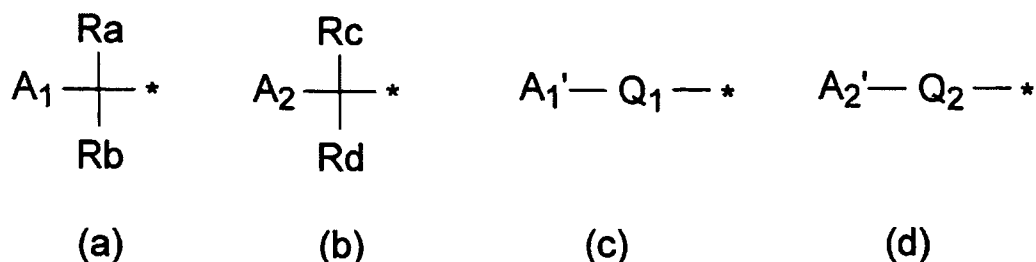




[2-2]化合物（C2）

【0344】 化合物（C2）為含有兩個或多於兩個由以下所組成的族群中選出之基團的化合物：在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（a）表示之結構的基團、在用光化射線或放射線照射

後能夠生成由以下式 (b) 表示之結構的基團、在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (c) 表示之結構的基團、以及在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (d) 表示之結構的基團：



【0345】 在式 (a)、式 (b)、式 (c) 以及式 (d) 中， A_1 、 A_2 、 A_1' 以及 A_2' 表示相同酸性官能基。

【0346】 Ra 、 Rb 、 Rc 以及 Rd 各自獨立地表示氫原子或取代基。

【0347】 Q_1 及 Q_2 各自表示環基。

【0348】 然而，由式 (a) 表示之結構不同於由式 (b) 表示之結構，且由式 (c) 表示之結構不同於由式 (d) 表示之結構。換言之，由式 (a) 表示之結構中由 $-\text{C}(\text{Ra})(\text{Rb})-$ 表示之鍵聯基團不同於由式 (b) 表示之結構中由 $-\text{C}(\text{Rc})(\text{Rd})-$ 表示之鍵聯基團，且由式 (c) 表示之結構中由 Q_1 表示之鍵聯基團不同於由式 (d) 表示之結構中由 Q_2 表示之鍵聯基團。

【0349】 * 表示鍵。

【0350】 此處，當化合物 (C2) 為含有能夠生成由式 (a) 表示之結構之基團及能夠生成由式 (b) 表示之結構之基團的化合物時，表述「由式 (a) 表示之結構不同於由式 (b) 表示之結構 (the structure represented by formula (a) is different from the structure represented by formula (b))」為限制條件。

【0351】 類似地，當化合物 (C2) 為含有能夠生成由式 (c) 表示

之結構之基團及能夠生成由式 (d) 表示之結構之基團的化合物時，表述「由式 (c) 表示之結構不同於由式 (d) 表示之結構 (the structure represented by formula (c) is different from the structure represented by formula (d))」為限制條件。

【0352】 化合物 (C2) 可為離子化合物或非離子化合物，只要其含有由以下所組成的族群中選出的兩個種類或多於兩個種類的基團即可：在用光化射線或放射線照射後能夠生成由式 (a) 表示之結構之基團 (下文有時稱為「能夠生成由式 (a) 表示之結構之基團 (group capable of generating a structure represented by formula (a))」)、在用光化射線或放射線照射後能夠生成由式 (b) 表示之結構之基團 (下文有時稱為「能夠生成由式 (b) 表示之結構之基團 (group capable of generating a structure represented by formula (b))」)、在用光化射線或放射線照射後能夠生成由式 (c) 表示之結構之基團 (下文有時稱為「能夠生成由式 (c) 表示之結構之基團 (group capable of generating a structure represented by formula (c))」)、以及在用光化射線或放射線照射後能夠生成由式 (d) 表示之結構之基團 (下文有時稱為「能夠生成由式 (d) 表示之結構之基團 (group capable of generating a structure represented by formula (d))」)，但所述化合物較佳為離子化合物。

【0353】 另外，只要化合物 (C2) 含有由以下所組成的族群中選出的兩個或多於兩個基團：能夠生成由式 (a) 表示之結構之基團、能夠生成由式 (b) 表示之結構之基團、能夠生成由式 (c) 表示之結構之基團以及能夠生成由式 (d) 表示之結構之基團，所述化合物可更含有與彼兩個種類或多於兩個種類的基團中之任一者相

同的基團，且可含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成不同於由式 (a)、式 (b)、式 (c) 或式 (d) 表示之結構之結構的基團。

【0354】 在化合物 (C2) 為離子化合物之情況下，化合物 (C2) 較佳具有由以下所組成的族群中選出的兩個種類或多於兩個種類的酸性陰離子結構作為陰離子結構：藉由自由式 (a) 表示之結構之酸性官能基移除質子所形成之結構、藉由自由式 (b) 表示之結構之酸性官能基移除質子所形成之結構、藉由自由式 (c) 表示之結構之酸性官能基移除質子所形成之結構、以及藉由自由式 (d) 表示之結構之酸性官能基移除質子所形成之結構。

【0355】 由 Ra、Rb、Rc 以及 Rd 表示之取代基的特定實例包含硝基、鹵素原子（諸如氟原子）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷基（可為直鏈或分支鏈，較佳碳數為 1 至 20）、烷氧基（較佳碳數為 1 至 15）、環烷基（較佳碳數為 3 至 15）、芳基（較佳碳數為 6 至 14）、烷氧基羰基（較佳碳數為 2 至 7）、醯基（較佳碳數為 2 至 12）、烷氧基羰氧基（較佳碳數為 2 至 7）、烷硫基（較佳碳數為 1 至 15）、烷基磺醯基（較佳碳數為 1 至 15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳碳數為 2 至 15）、芳氧基磺醯基（較佳碳數為 6 至 20）、烷基芳氧基磺醯基（較佳碳數為 7 至 20）、環烷基芳氧基磺醯基（較佳碳數為 10 至 20）、烷氧基烷氧基（較佳碳數為 5 至 20）以及環烷基烷氧基烷氧基（較佳碳數為 8 至 20）。各基團中之芳基或環結構可更具有烷基（較佳碳數為 1 至 15）作為取代基。

【0356】 作為 Ra 及 Rb 中之至少一個成員的氟化烷中烷基的特定實例及較佳範圍包含上文關於作為 R₈、R₉、R₁₁ 以及 R₁₄ 至 R₂₆ 之

烷基所述的特定實例及較佳範圍。

【0357】 作為 R_a 及 R_b 之未經取代之烷基中烷基的特定實例及較佳範圍包含上文關於作為 R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 之烷基所述的特定實例及較佳範圍。

【0358】 由 Q_1 及 Q_2 表示之環基包含脂環基、伸芳基以及雜環基（不僅涵蓋具有芳香性之雜環基，而且涵蓋不具有芳香性之雜環基）。

【0359】 脂環基較佳為碳數為 3 至 20 之脂環基，且脂環基可為單環或多環。諸如環戊基、環己基以及環辛基之單環環烷基，及諸如降冰片烷基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基以及金剛烷基之多環環烷基為較佳。

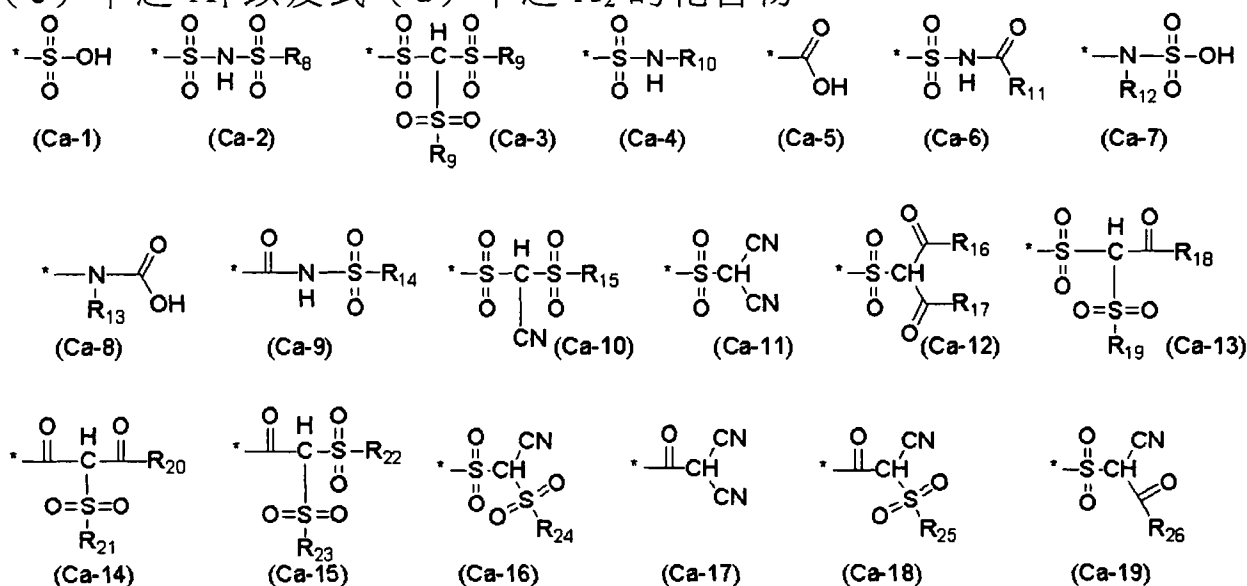
【0360】 伸芳基包含碳數為 6 至 30 之伸芳基且為衍生自苯環、萘環、菲環或蒽環之基團，尤其為衍生自苯環之基團。

【0361】 雜環基包含碳數為 6 至 30 之雜環基且包含衍生自呋喃環、噻吩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環以及吡啶環之雜環基，其中衍生自呋喃環、噻吩環以及吡啶環之雜環基為較佳。

【0362】 上述取代基可更具有取代基，且取代基之實例包含烷基（可為直鏈、分支鏈或環狀，較佳碳數為 1 至 12）、芳基（較佳碳數為 6 至 14）、硝基、鹵素原子（諸如氟原子）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳碳數為 1 至 15）、環烷基（較佳碳數為 3 至 15）以及醯基（較佳碳數為 2 至 12）。

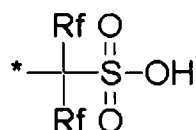
【0363】 化合物（C2）更佳為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（Ca-1）至式（Ca-19）表示之基團所組成的族群中

選出之彼此相同的基團作為式 (a) 中之 A_1 、式 (b) 中之 A_2 、式 (c) 中之 A_1' 以及式 (d) 中之 A_2' 的化合物：

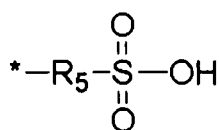


【0364】在式 (Ca-2) 至式 (Ca-4)、式 (Ca-6) 至式 (Ca-10)、式 (Ca-12) 至式 (Ca-16)、式 (Ca-18) 以及式 (Ca-19) 中， R_8 至 R_{26} 之定義、特定實例以及較佳範圍與化合物 (C1) 中可含之由式 (Ca-2) 至式 (Ca-4)、式 (Ca-6) 至式 (Ca-10)、式 (Ca-12) 至式 (Ca-16)、式 (Ca-18) 以及式 (Ca-19) 表示之基團中 R_8 至 R_{26} 的定義、特定實例以及較佳範圍相同。

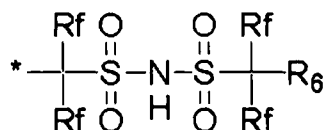
【0365】化合物 (C2) 更佳為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 表示之基團所組成的族群中選出之基團的化合物，更佳為含有能夠生成由以下式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 表示之基團所組成的族群中選出之基團的基團及能夠生成由以下式 (Cc-1) 至式 (Cc-4) 表示之基團所組成的族群中選出之基團的基團的化合物：



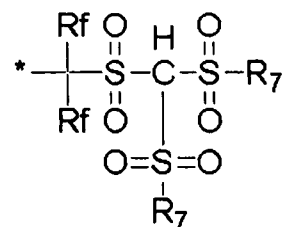
(Cb-1)



(Cb-2)



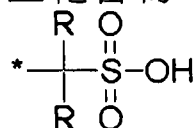
(Cb-3)



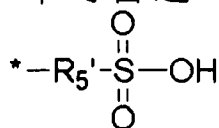
(Cb-4)

【0366】在式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 中，各 Rf 獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基，R₅ 表示氟原子或含有經至少一個氟原子取代之烷基的伸芳基，R₆ 表示氫原子、氟原子或烷基，各 R₇ 獨立地表示烷基、環烷基或芳基，且 * 表示鍵。

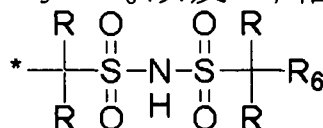
【0367】在式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 中，Rf、R₅、R₆ 以及 R₇ 與以上化合物 (C1) 中可含之 Rf、R₅、R₆ 以及 R₇ 相同。



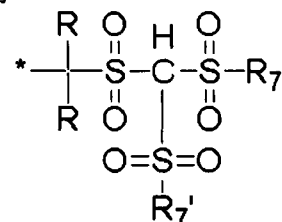
(Cc-1)



(Cc-2)



(Cc-3)



(Cc-4)

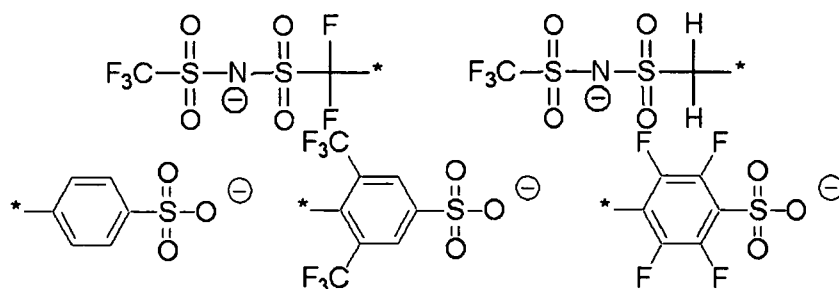
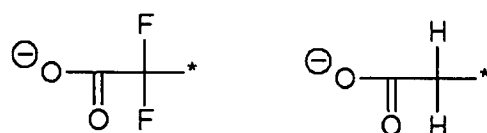
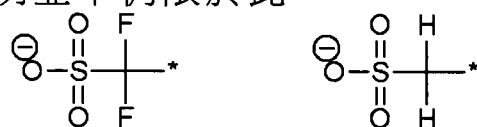
【0368】在式 (Cc-1) 至式 (Cc-4) 中，各 R 獨立地表示未經取代之烷基，R₅' 表示未經取代之伸芳基，R₆' 表示氫原子、氟原子或烷基，各 R₇' 獨立地表示烷基、環烷基或芳基，且 * 表示鍵。

【0369】在式 (Cc-1) 至式 (Cc-4) 中，R、R₅'、R₆' 以及 R₇' 之特定實例及較佳範圍與化合物 (C1) 中可含之由式 (Cc-1) 至式 (Cc-4) 表示之基團中 R、R₅'、R₆' 以及 R₇' 之特定實例及較佳範圍相同。

【0370】化合物 (C2) 較佳為含有能夠生成由式 (a) 表示之結構之基團及能夠生成由式 (b) 表示之結構之基團的化合物。在此情況下，式 (a) 中 Ra 及 Rb 中之至少任一者表示氟原子或氟化烷基且式 (b) 中之 Rc 及 Rd 各自獨立地表示氫原子或未經氟原子取代之烷基（更佳為未經取代之烷基）為較佳。

【0371】 化合物 (C2) 亦較佳為含有能夠生成由式 (c) 表示之結構之基團及能夠生成由式 (d) 表示之結構之基團的化合物。在此情況下， Q_1 為經至少一個氟原子取代之環基且 Q_2 為未經取代之環基為較佳，且 Q_1 為經至少一個氟原子取代之伸芳基或全氟烷基且 Q_2 為未經取代之伸芳基為更佳。

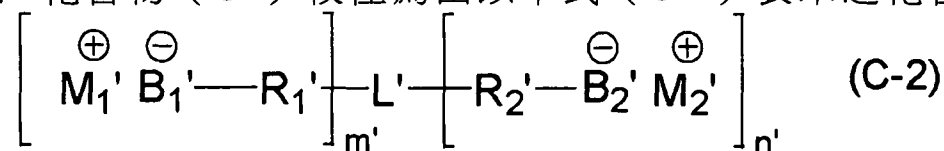
【0372】 下文說明當化合物 (C2) 為離子化合物時，藉由自由式 (a) 表示之結構之酸性官能基移除質子所形成之結構、藉由自由式 (b) 表示之結構之酸性官能基移除質子所形成之結構、藉由自由式 (c) 表示之結構之酸性官能基移除質子所形成之結構以及藉由自由式 (d) 表示之結構之酸性官能基移除質子所形成之結構的特定實例，但本發明並不侷限於此。



【0373】 A_1 、 A_2 、 A_1' 以及 A_2' 表示相同酸性官能基，且術語「相同」指示特定基團相同，且指示例如化合物 (C2) 中之 A_1 與 A_2 具有由式 (Ca-2) 表示之結構且式 (Ca-2) 中之 R_8 在兩者之間相同。

【0374】在化合物（C2）為離子化合物的情況下，化合物（C2）中陽離子之實例與以上化合物（C1）中陽離子之實例相同。

【0375】化合物（C2）較佳為由以下式（C-2）表示之化合物：

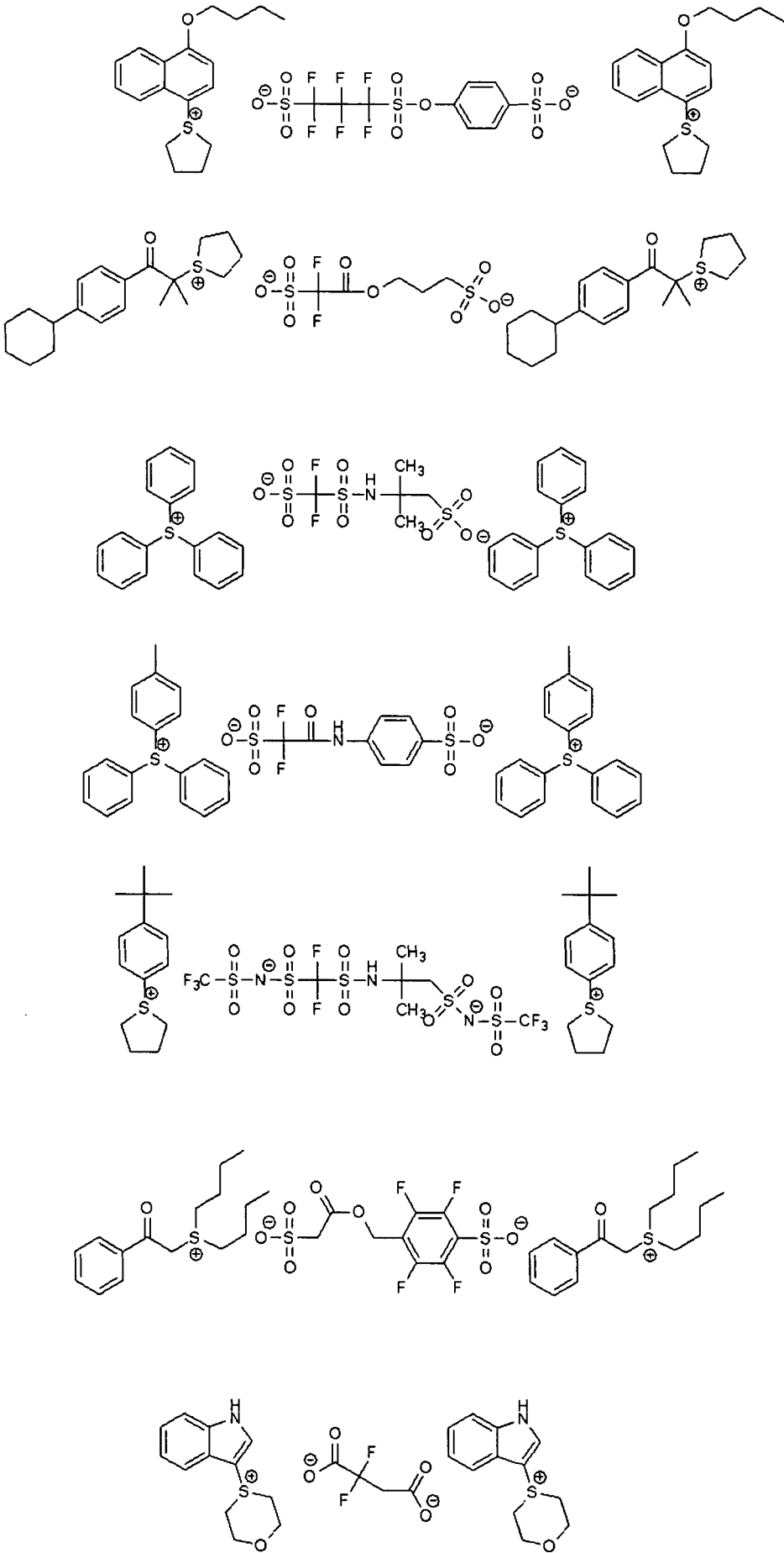


【0376】在式（C-2）中， M_1' 、 M_2' 、 R_1' 、 R_2' 、 L' 、 m' 以及 n' 具有與式（C-1）中之 M_1 、 M_2 、 R_1 、 R_2 、 L 、 m 以及 n 相同的含義，且 $m' \geq n'$ 。

【0377】 B_1' 及 B_2' 具有與由以下所組成的族群中選出之不同種類的酸性陰離子結構相同的含義：化合物（C2）中由式（a）表示之結構的酸性陰離子結構、化合物（C2）中由式（b）表示之結構的酸性陰離子結構、化合物（C2）中由式（c）表示之結構的酸性陰離子結構、以及化合物（C2）中由式（d）表示之結構的酸性陰離子結構。此處，術語「不同種類」指示 B_1' 及 B_2' 表示由彼此不同之式表示的酸性陰離子結構，且指示例如 B_1' 表示由式（a）表示之結構的酸性陰離子結構且 B_2' 表示由式（b）表示之結構的酸性陰離子結構。

【0378】 M_1' 、 M_2' 、 R_1' 、 R_2' 、 L' 、 m' 以及 n' 之特定實例及較佳範圍與式（C-1）中 M_1 、 M_2 、 R_1 、 R_2 、 L 、 m 以及 n 之特定實例及較佳範圍相同。

【0379】下文說明化合物（C2）之特定實例，但本發明並不侷限於此。



【0380】 以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之固體含量

計，化合物（C1）及化合物（C2）中之至少一者的含量（在存在多個種類的化合物的情況下，其總量）較佳為 0.001 質量%至 30 質量%，更佳為 0.01 質量%至 20 質量%。

【0381】 化合物（C1）與化合物（C2）均典型地為低分子化合物。

【0382】 如本文中所用之「低分子化合物（low molecular compound）」意謂不同於藉由使單體聚合所形成之具有重複單元之聚合物化合物。

【0383】 亦即，適用於本發明之非聚合化合物不是由具有不飽和鍵之化合物（單體）藉由在使用起始劑下裂解不飽和鍵且經由鏈反應使鍵生長而獲得之所謂聚合物或寡聚物，而是具有固定分子量之化合物（實質上不具有分子量分佈之化合物）。

【0384】 化合物（A）之分子量不受特別限制，但較佳為 500 至 5,000，更佳為 600 至 4,000，更佳為 700 至 3,000。

【0385】 由式（C-1）及式（C-2）表示之化合物的合成法包含中和對應酸或由對應酸之鹽進行鹽交換反應的方法。特定言之，可使用例如 JP-A-2011-37825 中所述之方法。

[3]（B）在用光化射線或放射線照射後能夠生成酸之化合物

【0386】 本發明之組成物可含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成酸之化合物（下文有時稱為「酸產生劑（acid generator）」或「化合物（B）」），其不同於化合物（C1）及化合物（C2）。

【0387】 酸產生劑不受限制，只要其為已知酸產生劑即可，且酸產生劑可為由陰離子及陽離子構成之離子化合物或非離子化合物。在酸產生劑為離子化合物的情況下，酸產生劑中所含之陽離子的較佳範圍及特定實例與當化合物（C1）或化合物（C2）為離

子化合物時之陽離子的較佳範圍及特定實例相同。

【0388】 在酸產生劑為離子化合物的情況下，酸產生劑中所含之陰離子較佳為非親核陰離子（具有極低的導致親核反應的能力的陰離子）。

【0389】 酸產生劑中所含之陰離子包含例如磺酸根陰離子（諸如脂族磺酸根陰離子、芳族磺酸根陰離子以及樟腦磺酸根陰離子）、羧酸根陰離子（諸如脂族羧酸根陰離子、芳族羧酸根陰離子以及芳烷基羧酸根陰離子）、磺醯基醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子以及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。

【0390】 脂族磺酸根陰離子及脂族羧酸根陰離子中之脂族部分可為烷基或環烷基，且較佳為碳數為 1 至 30 之直鏈或分支鏈烷基或碳數為 3 至 30 之環烷基。

【0391】 芳族磺酸根陰離子及芳族羧酸根陰離子中之芳族基較佳為碳數為 6 至 14 之芳基，且其實例包含苯基、甲苯基以及萘基。

【0392】 上述烷基、環烷基以及芳基可具有取代基。取代基之特定實例包含硝基、鹵素原子（諸如氟原子）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳碳數為 1 至 15）、環烷基（較佳碳數為 3 至 15）、芳基（較佳碳數為 6 至 14）、烷氧基羰基（較佳碳數為 2 至 7）、醯基（較佳碳數為 2 至 12）、烷氧基羰氧基（較佳碳數為 2 至 7）、烷硫基（較佳碳數為 1 至 15）、烷基磺醯基（較佳碳數為 1 至 15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳碳數為 2 至 15）、芳氧基磺醯基（較佳碳數為 6 至 20）、烷基芳氧基磺醯基（較佳碳數為 7 至 20）、環烷基芳氧基磺醯基（較佳碳數為 10 至 20）、烷氧基烷氧基（較佳碳數為 5 至 20）以及環烷基烷氧基烷氧基（較佳碳數為 8 至 20）。

各基團中之芳基或環結構可更具有烷基（較佳碳數為 1 至 15）作為取代基。

【0393】 芳烷基羧酸根陰離子中之芳烷基較佳為碳數為 7 至 12 之芳烷基，且其實例包含苯甲基、苯乙基、萘基甲基、萘基乙基以及萘基丁基。

【0394】 磺醯基醯亞胺陰離子包含例如糖精陰離子。

【0395】 雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子中之烷基較佳為碳數為 1 至 5 之烷基，且在此烷基上之取代基的實例包含鹵素原子、經鹵素原子取代之烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基以及環烷基芳氧基磺醯基，其中氟原子及經氟原子取代之烷基較佳。

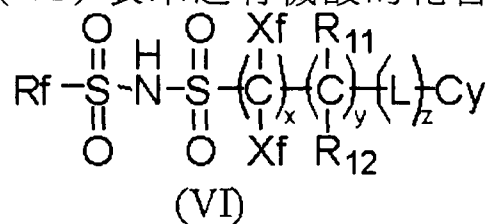
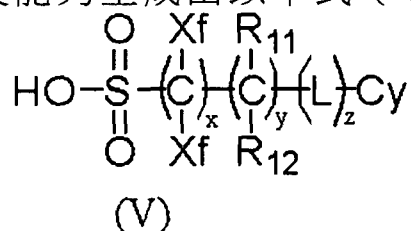
【0396】 酸產生劑中所含之其他陰離子包含例如氟化磷（例如 PF_6^- ）、氟化硼（例如 BF_4^- ）以及氟化銻（例如 SbF_6^- ）。

【0397】 酸產生劑中所含之陰離子較佳為至少在磺酸之 α 位置經氟原子取代之脂族磺酸根陰離子、經氟原子或含氟原子之基團取代之芳族磺酸根陰離子、烷基經氟原子取代之雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子或烷基經氟原子取代之三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。非親核陰離子更佳為全氟脂族磺酸根陰離子（較佳碳數為 4 至 8）或具有氟原子之苯磺酸根陰離子，且更佳為九氟丁烷磺酸根陰離子、全氟辛烷磺酸根陰離子、五氟苯磺酸根陰離子或 3,5-雙(三氟甲基)苯磺酸根陰離子。

【0398】 就酸強度而言，所生成酸之 pK_a 較佳為 -1 或小於 -1 以便增強敏感性。

【0399】 非親核酸可為能夠產生由以下式（V）或式（VI）表示

之有機酸的陰離子。化合物 (B) 較佳為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (V) 或式 (VI) 表示之有機酸的化合物：



在式 (V) 及式 (VI) 中，

各 Xf 獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基，

各 L 獨立地表示二價鍵聯基團，

R₁₁ 及 R₁₂ 各自獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，

Cy 表示環狀有機基團，

Rf 表示含氟原子之基團，

x 表示 1 至 20 之整數，

y 表示 0 至 10 之整數，且

z 表示 0 至 10 之整數。

【0400】 Xf 表示氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基。烷基之碳數較佳為 1 至 10，更佳為 1 至 4。另外，經至少一個氟原子取代之烷基較佳為全氟烷基。

【0401】 Xf 較佳為氟原子或碳數為 1 至 4 之全氟烷基。更特定言之，Xf 較佳為氟原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉ 或 CH₂CH₂C₄F₉，更佳為氟原子或 CF₃，且更佳為兩個 Xf 均為氟原子。

【0402】 R₁₁ 及 R₁₂ 各自獨立地表示氫原子、氟原子或烷基。烷基可具有取代基（較佳為氟原子），且較佳為碳數為 1 至 4 之烷基，

更佳為碳數為 1 至 4 之全氟烷基。R₁₁ 及 R₁₂ 之具有取代基之烷基的特定實例包含 CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉ 以及 CH₂CH₂C₄F₉，其中 CF₃ 為較佳。

【0403】 L 表示二價鍵聯基團。此二價鍵聯基團包含例如-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳碳數為 1 至 6）、伸環烷基（較佳碳數為 3 至 10）、伸烯基（較佳碳數為 2 至 6）以及藉由組合多個這些成員所形成之二價鍵聯基團。其中，-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-SO₂-、-COO-伸烷基-、-OCO-伸烷基-、-CONH-伸烷基-以及-NHCO-伸烷基-為較佳，且-COO-、-OCO-、-CONH-、-SO₂-、-COO-伸烷基-以及-OCO-伸烷基-為更佳。

【0404】 Cy 表示環狀有機基團。環狀有機基團包含例如脂環基、芳基以及雜環基。

【0405】 脂環基可為單環或多環。單環脂環基包含例如單環環烷基，諸如環戊基、環己基以及環辛基。多環脂環基包含例如多環環烷基，諸如降冰片烷基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基以及金剛烷基。綜上所述，根據抑制在曝光後烘烤（post-exposure baking; PEB）步驟期間之膜內擴散及改良光罩誤差增強因子（Mask Error Enhancement Factor; MEEF）之觀點，具有碳數為 7 或大於 7 之龐大結構的脂環基（諸如降冰片烷基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基以及金剛烷基）為較佳。

【0406】 芳基可為單環或多環。此芳基包含例如苯基、萘基、菲基以及蒽基。其中，萘基由於其在 193 奈米下吸光度相對較低而

為較佳。

【0407】 雜環基可為單環或多環，但多環雜環基可更加抑制酸擴散。另外，雜環基可能具有芳香性或可能不具有芳香性。具有芳香性之雜環包含例如呋喃環、噻吩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環以及吡啶環。不具有芳香性之雜環包含例如四氫呋喃環、內酯環以及十氫異喹啉環。雜環基中之雜環較佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環或十氫異喹啉環。內酯環之實例包含上述樹脂（A）中所例示之內酯結構。

【0408】 上述環狀有機基團可具有取代基，且取代基包含例如烷基（可為直鏈或分支鏈，較佳碳數為 1 至 12）、環烷基（可為單環、多環或螺環，較佳碳數為 3 至 20）、芳基（較佳碳數為 6 至 14）、羥基、烷氧基、酯基、鹽胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺鹽胺基以及磺酸酯基。順帶一提，構成環狀有機基團之碳（有助於環形成之碳）可為羰基碳。

【0409】 x 較佳為 1 至 8，更佳為 1 至 4，更佳為 1。y 較佳為 0 至 4，更佳為 0。z 較佳為 0 至 8，更佳為 0 至 4。

【0410】 由 R_f 表示之含氟原子之基團包含例如具有至少一個氟原子之烷基、具有至少一個氟原子之環烷基以及具有至少一個氟原子之芳基。

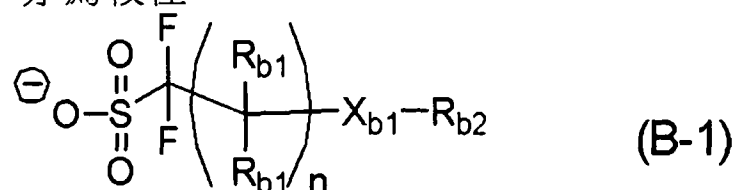
【0411】 這些烷基、環烷基以及芳基可經氟原子取代或可經另一含氟原子之取代基取代。在 R_f 為具有至少一個氟原子之環烷基或具有至少一個氟原子之芳基的情況下，另一含氟原子之取代基包含例如經至少一個氟原子取代之烷基。

【0412】 另外，這些烷基、環烷基以及芳基可另外經不含氟原子

之取代基取代。此取代基包含例如上文關於 Cy 所述之基團中不含氟原子之取代基。

【0413】 由 R_f 表示之具有至少一個氟原子之烷基的實例與上文作為由 X_f 表示之經至少一個氟原子取代之烷基所述的實例相同。由 R_f 表示之具有至少一個氟原子之環烷基包含例如全氟環戊基及全氟環己基。由 R_f 表示之具有至少一個氟原子之芳基包含例如全氟苯基。

【0414】 作為酸產生劑中所含之陰離子，由以下式 (B-1) 表示之磺酸根陰離子亦為較佳：



【0415】 在式 (B-1) 中，各 R_{b1} 獨立地表示氫原子、氟原子或三氟甲基 (CF_3)。

【0416】 n 表示 0 至 4 之整數。

【0417】 n 較佳為 0 至 3 之整數，更佳為 0 或 1。

【0418】 X_{b1} 表示單鍵、伸烷基、醚鍵、酯鍵 ($-\text{OCO}-$ 或 $-\text{COO}-$)、磺酸酯鍵 ($-\text{OSO}_2-$ 或 $-\text{SO}_3-$) 或其組合。

【0419】 X_{b1} 較佳為酯鍵 ($-\text{OCO}-$ 或 $-\text{COO}-$) 或磺酸酯鍵 ($-\text{OSO}_2-$ 或 $-\text{SO}_3-$)，更佳為酯鍵 ($-\text{OCO}-$ 或 $-\text{COO}-$)。

【0420】 R_{b2} 表示碳數為 6 或大於 6 之有機基團。

【0421】 R_{b2} 之碳數為 6 或大於 6 之有機基團較佳為龐大基團，且其實例包含烷基、脂環基、芳基以及雜環基，各自碳數為 6 或大於 6。

【0422】 R_{b2} 之碳數為 6 或大於 6 之烷基可為直鏈或分支鏈，且較

佳為碳數為 6 至 20 之直鏈或分支鏈烷基，且其實例包含直鏈或分支鏈己基、直鏈或分支鏈庚基以及直鏈或分支鏈辛基。出於膨脹度(bulkiness)之觀點，分支鏈烷基為較佳。

【0423】 R_{b2} 之碳數為 6 或大於 6 之脂環基可為單環或多環，且單環脂環基包含例如單環環烷基，諸如環己基及環辛基。多環脂環基包含例如多環環烷基，諸如降冰片烷基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基以及金剛烷基。綜上所述，根據抑制在 PEB（曝光後烘烤）步驟期間之膜內擴散及改良 MEEF（光罩誤差增強因子）之觀點，具有碳數為 7 或大於 7 之龐大結構的脂環基（諸如降冰片烷基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基以及金剛烷基）為較佳。

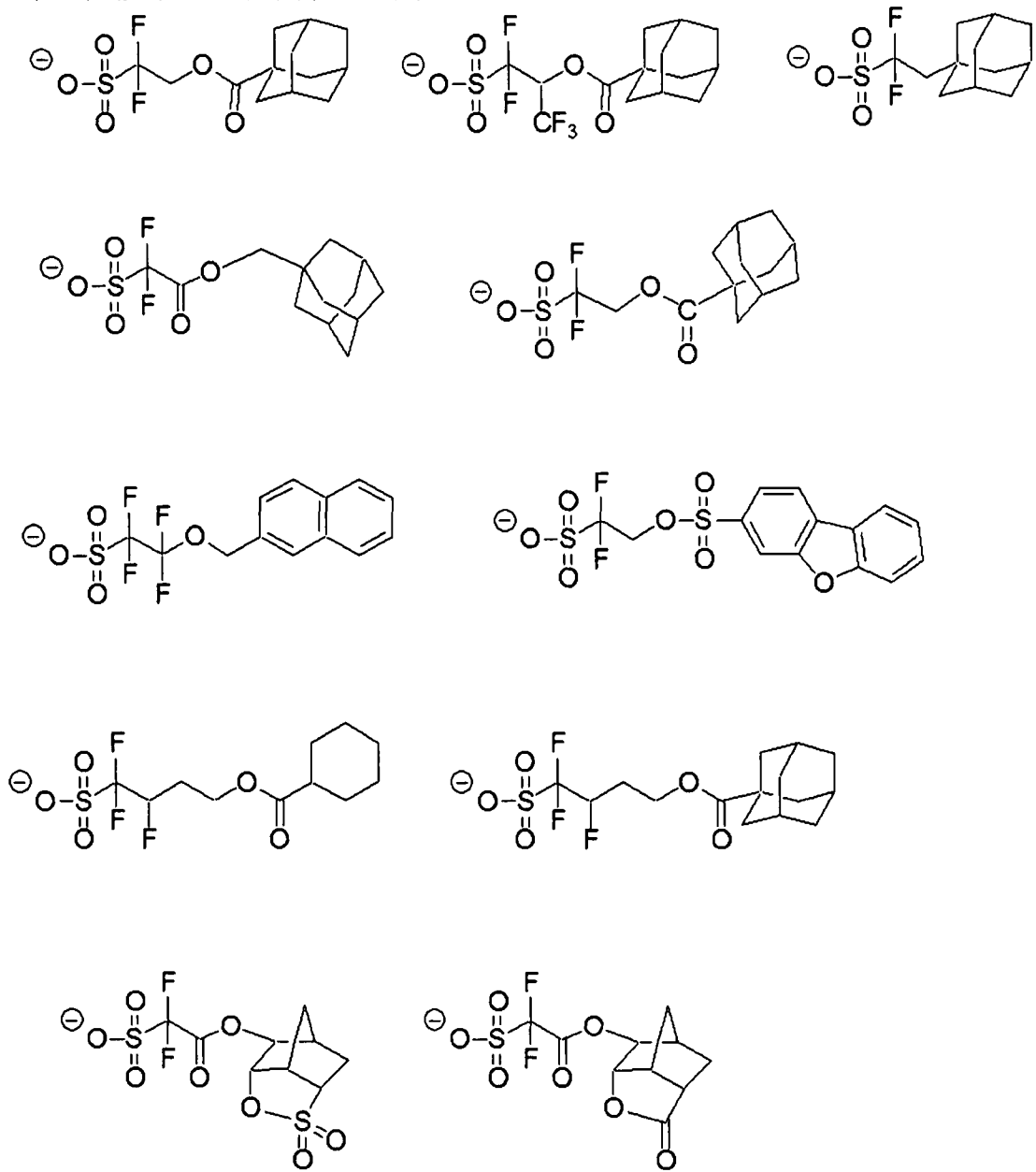
【0424】 R_{b2} 之碳數為 6 或大於 6 之芳基可為單環或多環。此芳基包含例如苯基、萘基、菲基以及蒽基。其中，萘基由於其在 193 奈米下吸光度相對較低而為較佳。

【0425】 R_{b2} 之碳數為 6 或大於 6 之雜環基可為單環或多環，但多環雜環基可更加抑制酸擴散。另外，雜環基可能具有芳香性或可能不具有芳香性。具有芳香性之雜環包含例如苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環以及二苯并噻吩環。不具有芳香性之雜環包含例如四氫呋喃、內酯環、磺內酯環以及十氫異喹啉環。

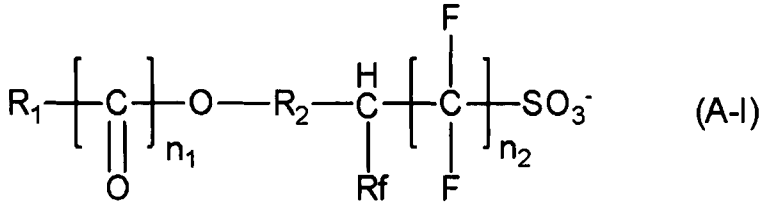
【0426】 R_{b2} 之碳數為 6 或大於 6 之取代基可更具有取代基。此另外的取代基包含例如烷基（可為直鏈或分支鏈，較佳碳數為 1 至 12）、環烷基（可為單環、多環或螺環，較佳碳數為 3 至 20）、芳基（較佳碳數為 6 至 14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基以及磺酸酯基。順帶一提，構

成上述脂環基、芳基或雜環基之碳（有助於環形成之碳）可為羰基碳。

【0427】 下文說明由式（B-1）表示之磺酸根陰離子結構的特定實例，但本發明並不侷限於此。



【0428】 作為酸產生劑中所含之陰離子，由以下式（A-I）表示之磺酸根陰離子亦為較佳：



在式 (A-1) 中，

R_1 為烷基、單價脂環烴基、芳基或雜芳基，

R_2 為二價鍵聯基團，

R_f 為氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基，且

n_1 及 n_2 各自獨立地為 0 或 1。

【0429】由 R_1 表示之烷基較佳為碳數為 1 至 20 之烷基，更佳為碳數為 1 至 10 之烷基，更佳為碳數為 1 至 5 之烷基，更佳為碳數為 1 至 4 之烷基。

【0430】上述烷基可具有取代基（較佳為氟原子），且具有取代基之烷基較佳為碳數為 1 至 5 且經至少一個氟原子取代之烷基，更佳為碳數為 1 至 5 之全氟烷基。

【0431】由 R_1 表示之烷基較佳為甲基、乙基或三氟甲基，更佳為甲基或乙基。

【0432】由 R_1 表示之單價脂環烴基較佳碳數為 5 或大於 5。另外，單價脂環烴基之碳數較佳為 20 或小於 20，更佳為 15 或小於 15。單價脂環烴基可為單環脂環烴基或多環脂環烴基。脂環烴基之一部分-CH₂-可經-O-或-C(=O)-取代。

【0433】單環脂環烴基較佳為碳數為 5 至 12 之脂環烴基，且其實例包含環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環十二烷基、環戊烯基、環己烯基、環辛二烯基以及哌啶環基，其中環戊基、環己基以及環辛基為較佳。

【0434】多環脂環烴基較佳為碳數為 10 至 20 之脂環烴基。

【0435】由 R_1 表示之芳基較佳碳數為 6 或大於 6。另外，芳基之碳數較佳為 20 或小於 20，更佳為 15 或小於 15。

【0436】 由 R_1 表示之雜芳基較佳碳數為 2 或大於 2。另外，雜芳基之碳數較佳為 20 或小於 20，更佳為 15 或小於 15。

【0437】 這些芳基及雜芳基可為單環芳基及單環雜芳基，或多環芳基及多環雜芳基。

【0438】 單環芳基之實例包含苯基。

【0439】 多環芳基之實例包含萘基及蒽基。

【0440】 單環雜芳基之實例包含吡啶基、噻吩基以及呋喃基。

【0441】 多環雜芳基之實例包含喹啉基及異喹啉基。

【0442】 作為 R_1 之單價脂環烴基、芳基以及雜芳基可更具有取代基，且此另外的取代基包含羥基、鹵素原子（諸如氟原子、氯原子、溴原子以及碘原子）、硝基、氰基、醯胺基、磺醯胺基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、醯基（諸如甲醯基、乙醯基以及苯甲醯基）、醯氧基（諸如乙醯氧基及丁醯氧基）以及羧基。

【0443】 其中， R_1 較佳為環己基或金剛烷基。

【0444】 由 R_2 表示之二價鍵聯基團不受特別限制，但包含 -COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數為 1 至 30 之伸烷基）、伸環烷基（較佳為碳數為 3 至 30 之伸環烷基）、伸烯基（較佳為碳數為 2 至 30 之伸烯基）、伸芳基（較佳為碳數為 6 至 30 之伸芳基）、伸雜芳基（較佳為碳數為 2 至 30 之伸雜芳基）以及藉由組合其兩者或多於兩者所形成之基團。這些伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基以及伸雜芳基可更具有取代基，且取代基之特定實例與上文關於可在 R_1 之單價脂環烴基、芳基以及雜芳基上進一步取代之取代基的特定實例相同。

【0445】 由 R_2 表示之二價鍵聯基團較佳為伸烷基、伸環烷基、伸

烯基、伸芳基或伸雜芳基，更佳為伸烷基，更佳為碳數為 1 至 10 之伸烷基，更佳為碳數為 1 至 5 之伸烷基。

【0446】 Rf 為氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基。此烷基之碳數較佳為 1 至 30，更佳為 1 至 10，更佳為 1 至 4。另外，經至少一個氟原子取代之烷基較佳為全氟烷基。

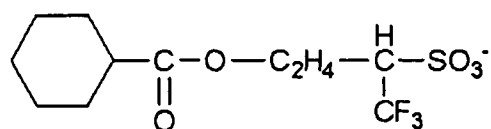
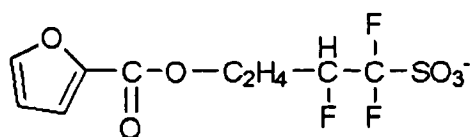
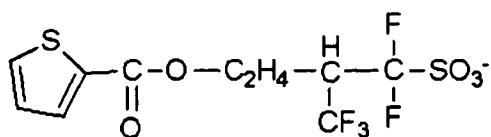
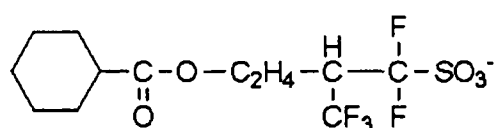
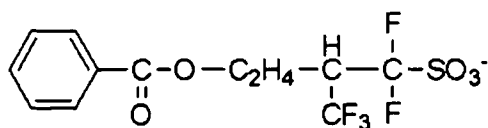
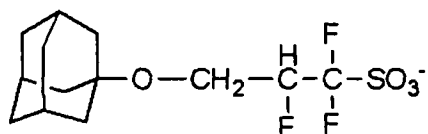
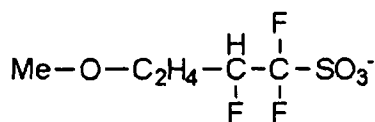
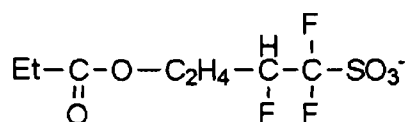
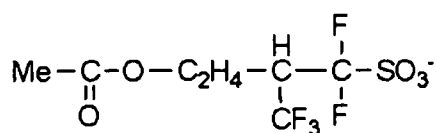
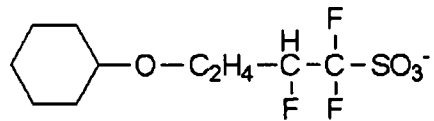
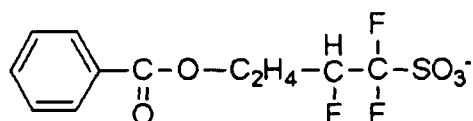
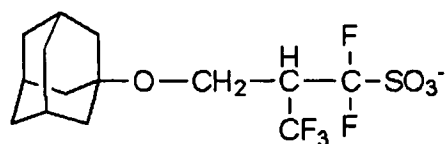
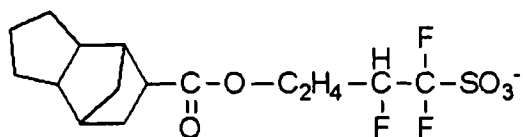
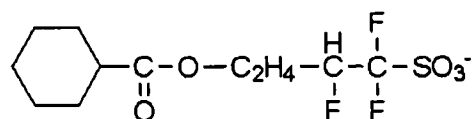
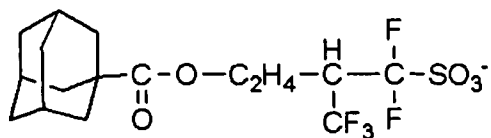
【0447】 Rf 較佳為氟原子或碳數為 1 至 4 之全氟烷基。更特定言之，Rf 較佳為氟原子或 CF₃。

【0448】 n₁ 較佳為 1。

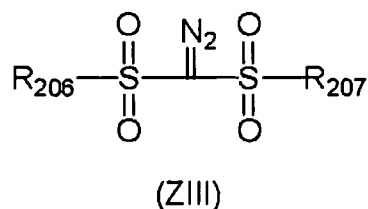
【0449】 n₂ 較佳為 1。

【0450】 下文說明由式 (A-I) 表示之磺酸根陰離子的特定較佳實例，但本發明並不侷限於此。

[由式 (A-I) 表示之磺酸根陰離子]



【0451】 酸產生劑之較佳實施例包含由以下式 (ZIII) 表示之化合物：

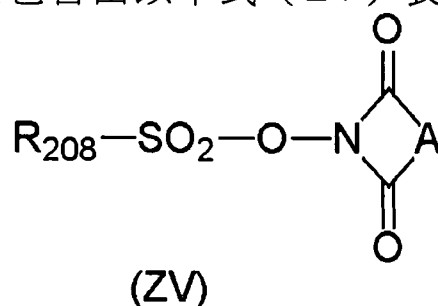


【0452】 R_{206} 及 R_{207} 各自獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

【0453】 R_{206} 及 R_{207} 之芳基、烷基以及環烷基的實例與上文關於化合物 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 之芳基、烷基以及環烷基所述的實例相同。

【0454】 R_{206} 及 R_{207} 之芳基、烷基以及環烷基可具有取代基。取代基之實例亦與可在化合物 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 之芳基、烷基以及環烷基上取代之取代基的實例相同。

【0455】 酸產生劑更包含由以下式 (ZV) 表示之化合物：



【0456】 在式 (ZV) 中， R_{208} 表示烷基、環烷基或芳基。

【0457】 A 表示伸烷基、伸烯基或伸芳基。

【0458】 R_{208} 之芳基的特定實例與式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 之芳基的特定實例相同。

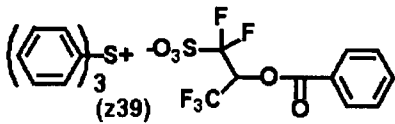
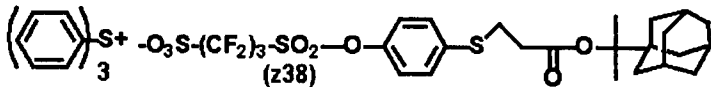
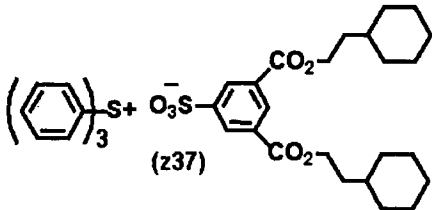
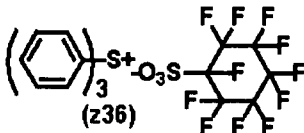
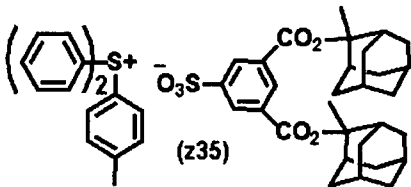
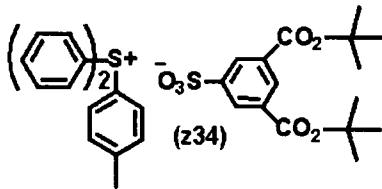
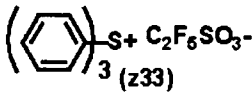
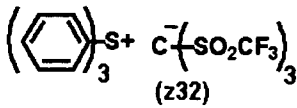
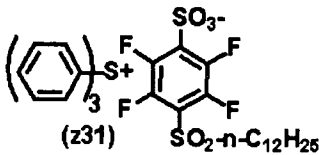
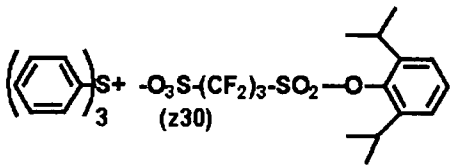
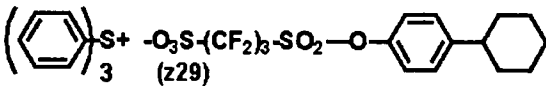
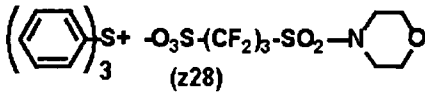
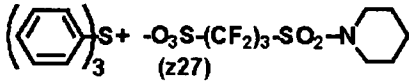
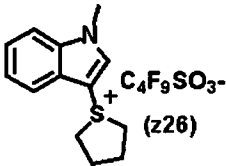
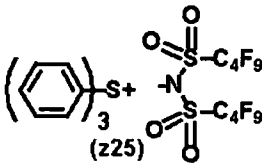
【0459】 R_{208} 之烷基及環烷基的特定實例與式 (ZI) 中 R_{201} 至 R_{203} 之烷基及環烷基的特定實例相同。

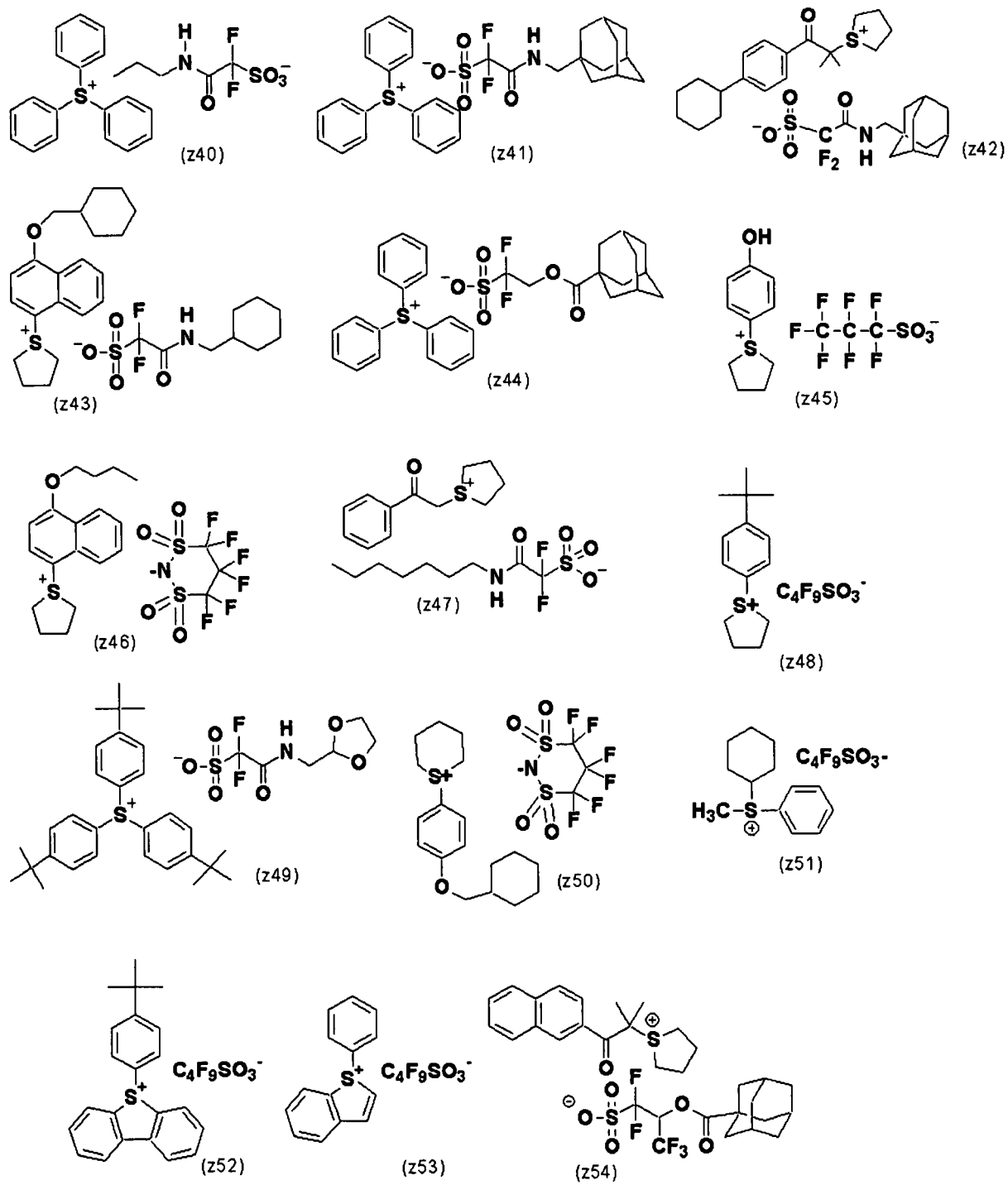
【0460】 A 之伸烷基包含碳數為 1 至 12 之伸烷基（例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基、伸丁基以及伸異丁基）；A 之伸烯基包含碳數為 2 至 12 之伸烯基（例如伸乙烯基、伸丙烯基以及伸丁烯基）；且 A 之伸芳基包含碳數為 6 至 10 之伸芳基（例如伸苯基、伸甲苯基以及伸萘基）。

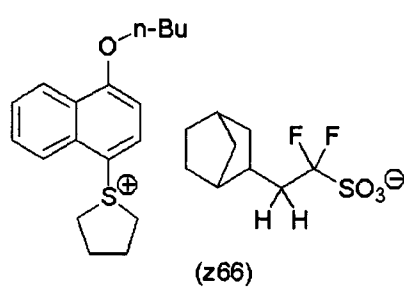
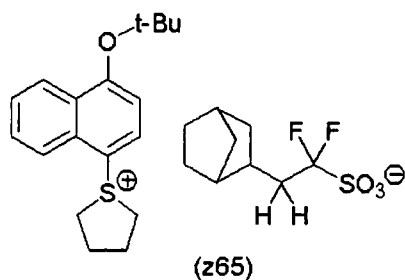
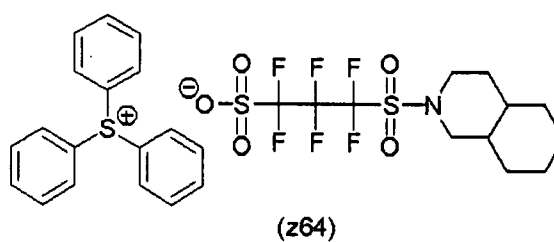
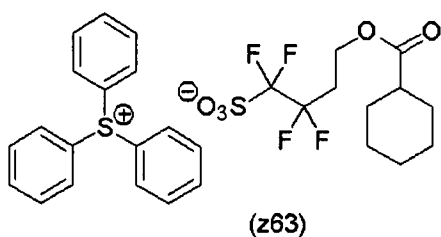
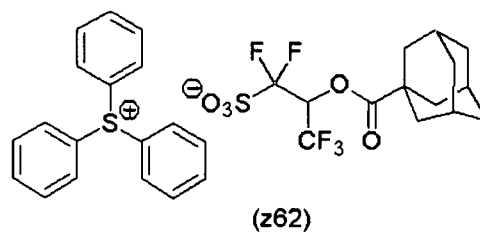
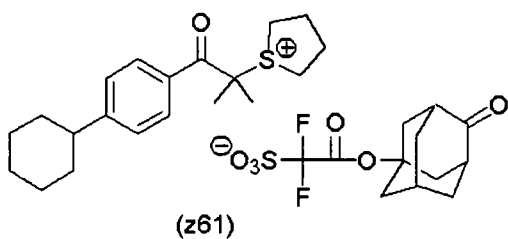
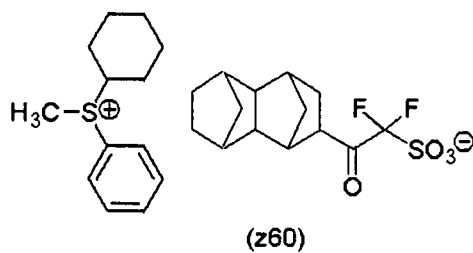
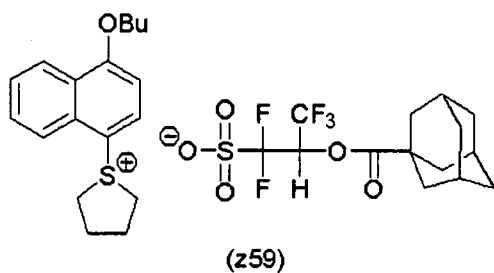
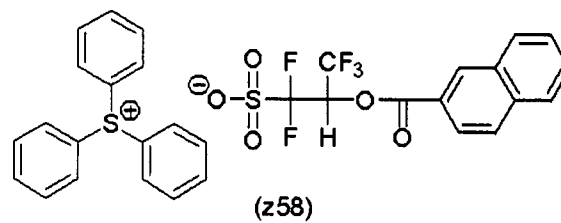
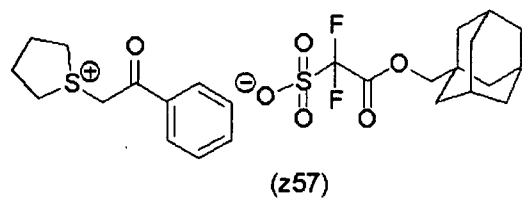
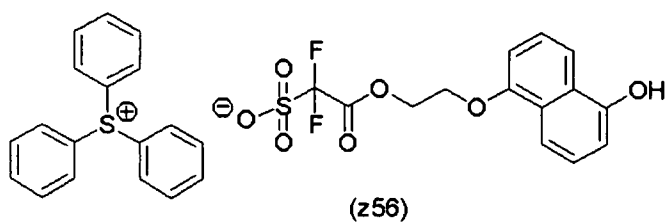
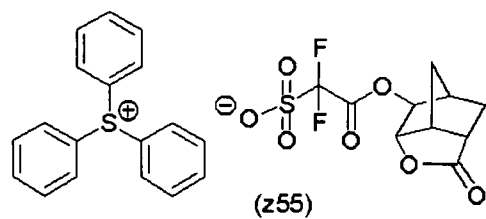
【0461】 關於化合物 (B)，由（化合物中所含之所有氟原子的總質量）/（化合物中所含之所有原子的總質量）表示之氟含量比率

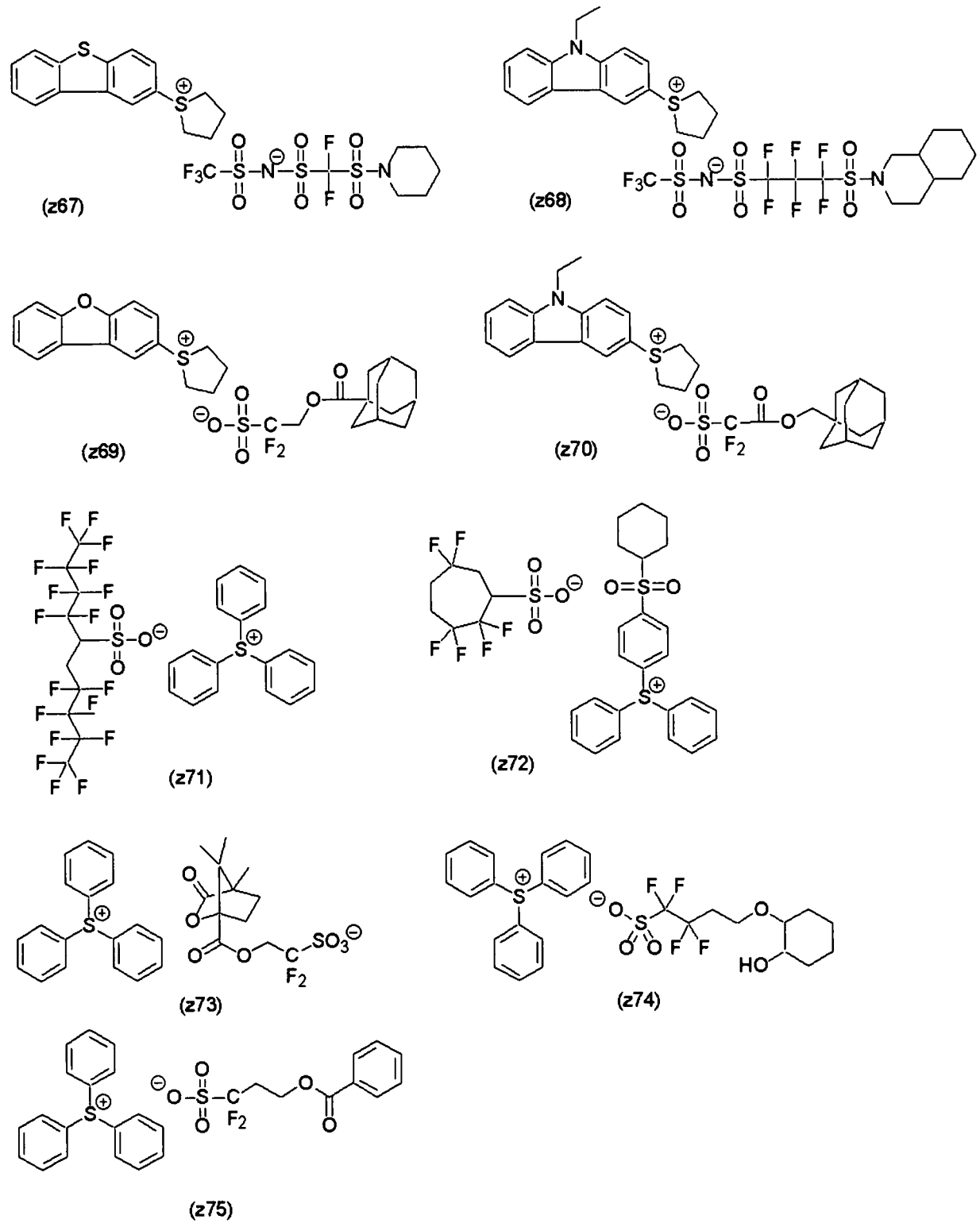
●

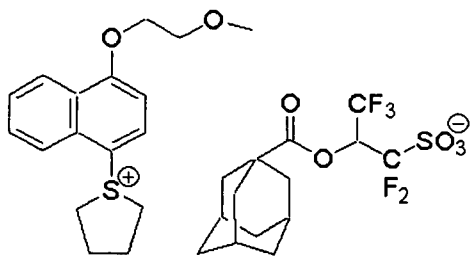




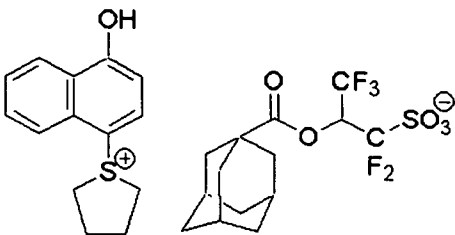




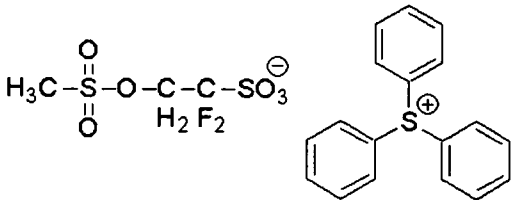




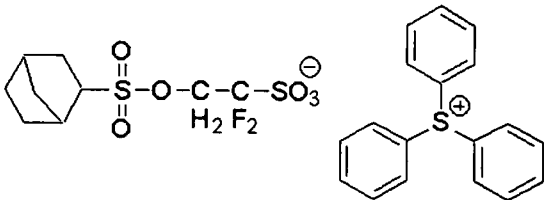
(z76)



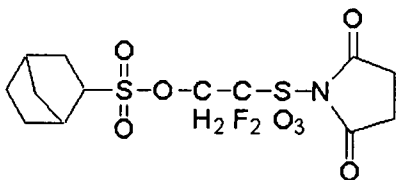
(z77)



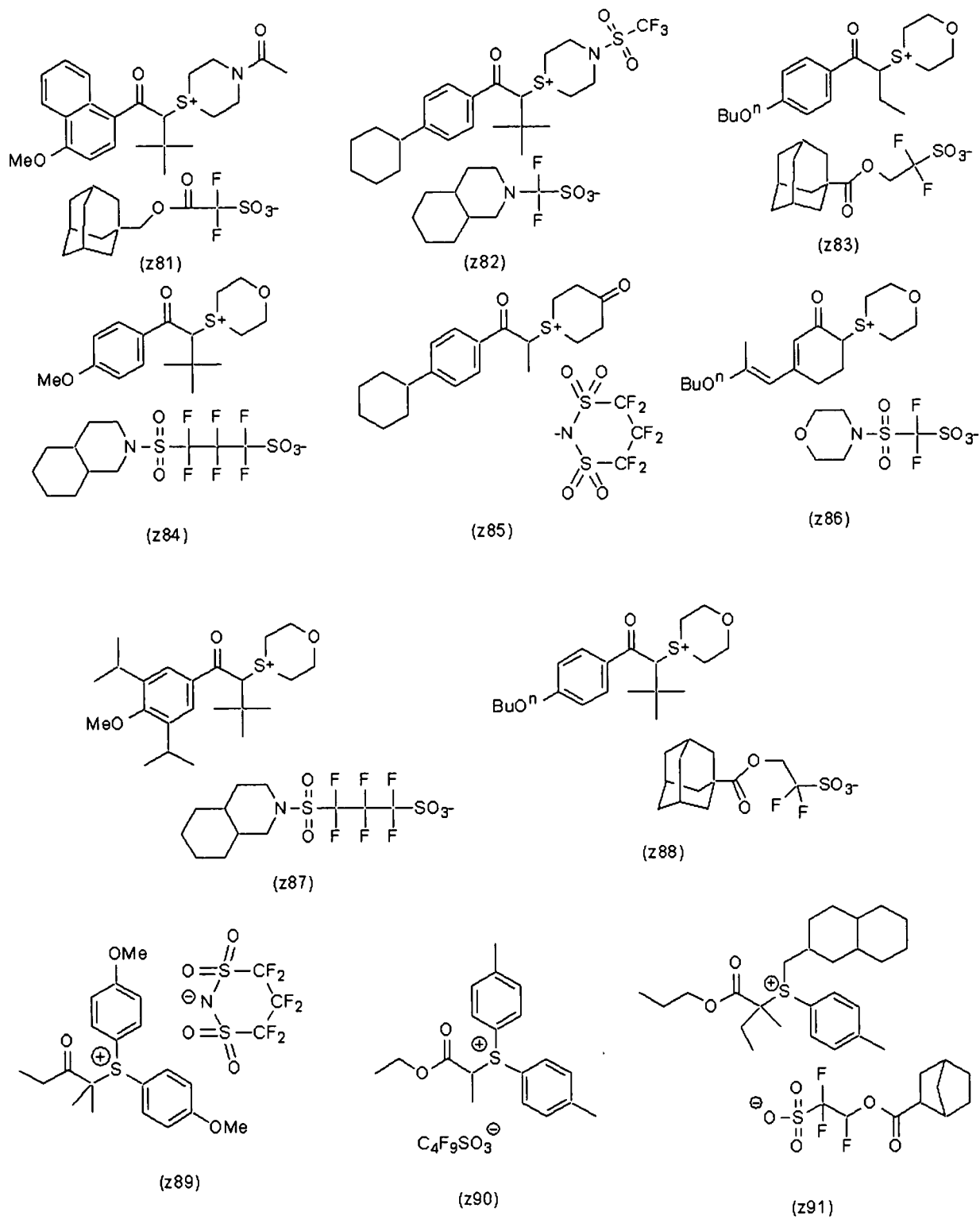
(z78)

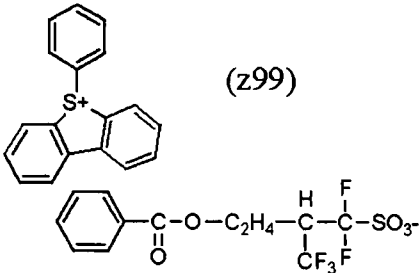
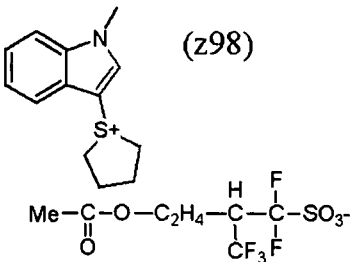
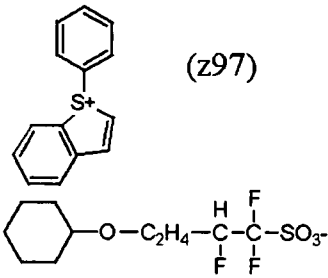
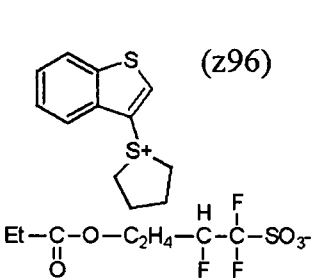
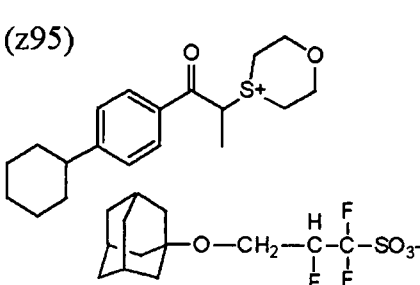
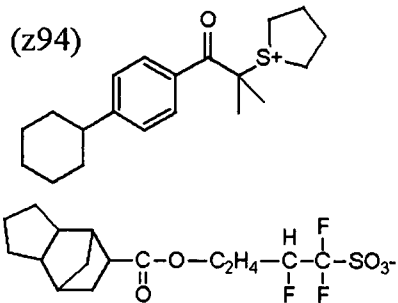
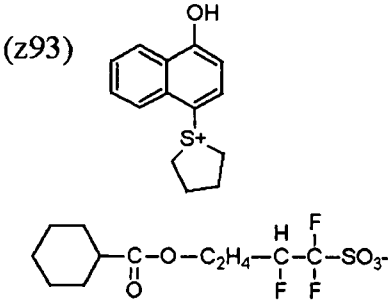
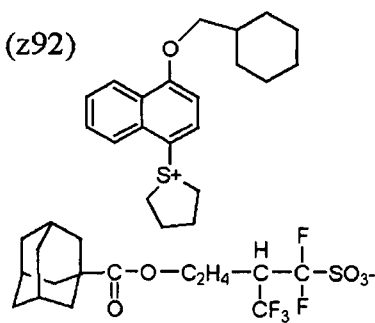


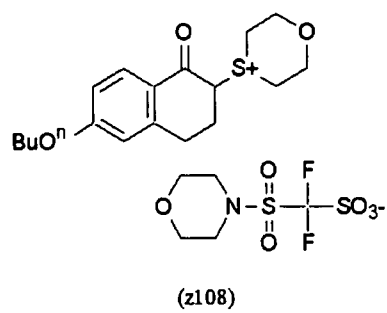
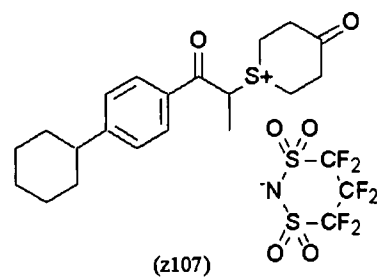
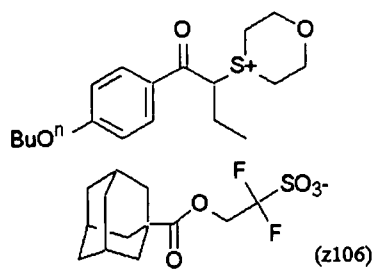
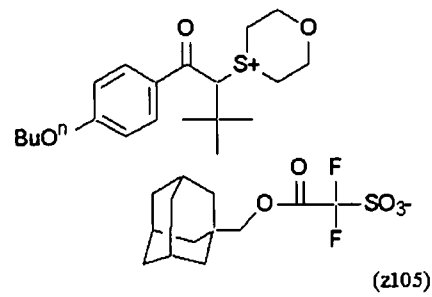
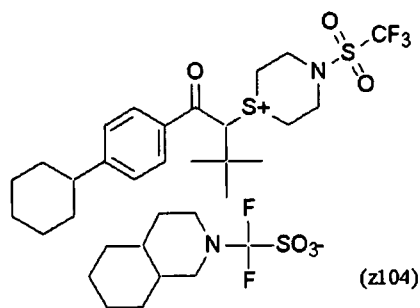
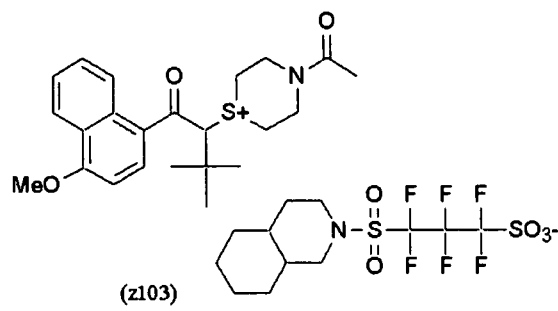
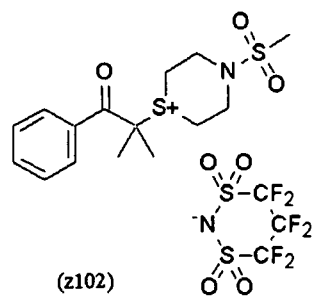
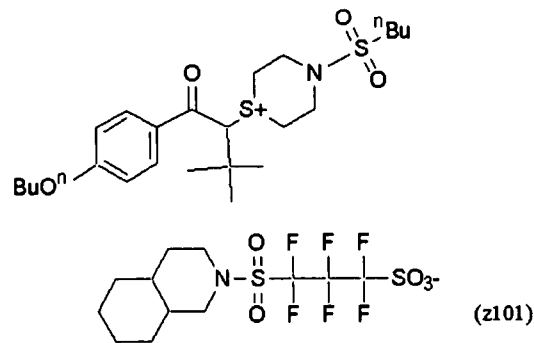
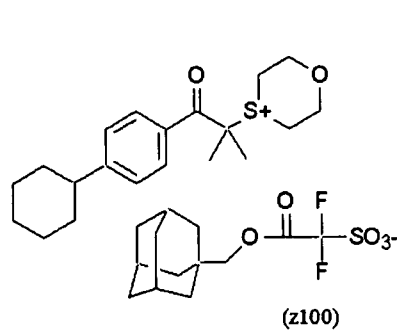
(z79)

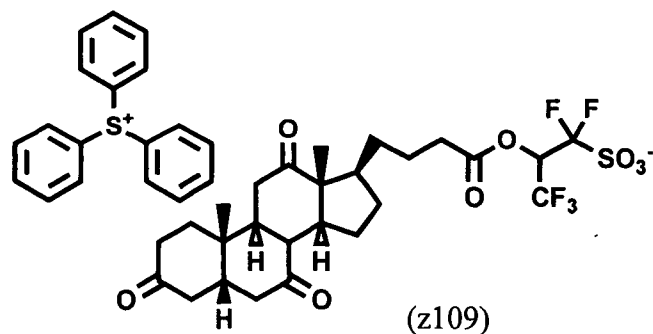


(z80)









【0463】 關於酸產生劑，可單獨使用一種，或可組合使用兩種或多於兩種。

【0464】 以組成物之總固體含量計，組成物中酸產生劑之含量較佳為 0 質量%至 35 質量%，更佳為 3 質量%至 30 質量%，更佳為 5 質量%至 25 質量%。

[4] (D) 疏水性樹脂

【0465】 本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可含有疏水性樹脂（下文有時稱為「疏水性樹脂 (D) (hydrophobic resin (D))」或簡稱為「樹脂 (D)」），尤其當組成物應用於浸漬曝光時。順帶一提，疏水性樹脂 (D) 較佳不同於樹脂 (A)。

【0466】 疏水性樹脂 (D) 不均勻地分佈於膜表面層上，且當浸漬介質為水時，抗蝕劑膜表面上水之靜態/動態接觸角以及浸漬液體之隨行性 (followability) 可得以增強。

【0467】 如上所述，疏水性樹脂 (D) 較佳設計成可不均勻地分佈於界面，但不同於界面活性劑，其不一定需要在分子中具有親水性基團且可能不會促成極性/非極性物質之均勻混合。

【0468】 出於不均勻地分佈至膜表面層上之觀點，疏水性樹脂 (D) 較佳含有「氟原子 (a fluorine atom)」、「矽原子 (a silicon atom)」以及「樹脂之側鏈部分中所含之 CH_3 部分結構 (a CH_3 partial structure contained in the side chain moiety of the resin)」中之任一

者或多於一者，更佳含有其兩者或多於兩者。

【0469】 在疏水性樹脂（D）含有氟原子及/或矽原子的情況下，疏水性樹脂（D）中之氟原子及/或矽原子可含於樹脂之主鏈中或可含於側鏈中。

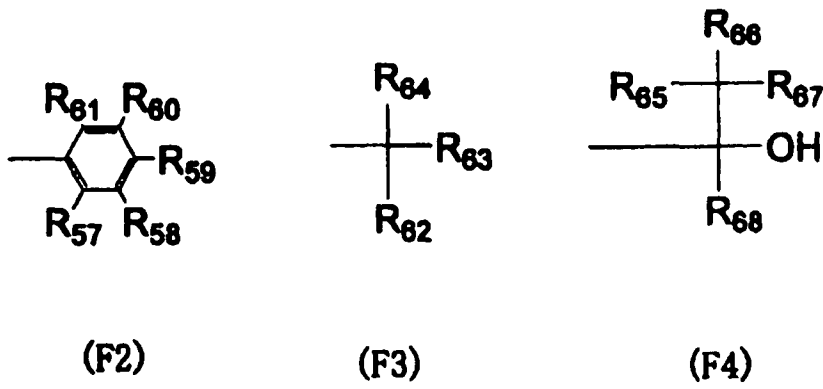
【0470】 在疏水性樹脂（D）含有氟原子的情況下，樹脂較佳為含有含氟原子之烷基、含氟原子之環烷基或含氟原子之芳基作為含氟原子之部分結構的樹脂。

【0471】 含氟原子之烷基（較佳碳數為 1 至 10，更佳碳數為 1 至 4）為至少一個氫原子經氟原子取代之直鏈或分支鏈烷基，且可更具有除氟原子以外之取代基。

【0472】 含氟原子之環烷基為至少一個氫原子經氟原子取代之單環或多環環烷基，且可更具有除氟原子以外之取代基。

【0473】 含氟原子之芳基為至少一個氫原子經氟原子取代之芳基（諸如苯基或萘基），且可更具有除氟原子以外的取代基。

【0474】 作為含氟原子之烷基、含氟原子之環烷基以及含氟原子之芳基，由以下式（F2）至式（F4）表示之基團為較佳，但本發明並不侷限於此。



【0475】 在式（F2）至式（F4）中，R₅₇至 R₆₈各自獨立地表示氫原子、氟原子或烷基（直鏈或分支鏈），其限制條件為 R₅₇至 R₆₁

中之至少一者、 R_{62} 至 R_{64} 中之至少一者以及 R_{65} 至 R_{68} 中之至少一者各自獨立地表示氟原子或至少一個氫原子經氟原子取代之烷基(較佳碳數為 1 至 4)。

【0476】較佳為 R_{57} 至 R_{61} 以及 R_{65} 至 R_{67} 均為氟原子。 R_{62} 、 R_{63} 以及 R_{68} 較佳各自為至少一個氫原子經氟原子取代之烷基(較佳碳數為 1 至 4)，更佳為碳數為 1 至 4 之全氟烷基。 R_{62} 與 R_{63} 可彼此組合形成環。

【0477】由式 (F2) 表示之基團的特定實例包含對氟苯基、五氟苯基以及 3,5-二(三氟甲基)苯基。

【0478】由式 (F3) 表示之基團的特定實例包含三氟甲基、五氟丙基、五氟乙基、七氟丁基、六氟異丙基、七氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、九氟丁基、八氟異丁基、九氟己基、九氟第三丁基、全氟異戊基、全氟辛基、全氟(三甲基)己基、2,2,3,3-四氟環丁基以及全氟環己基。其中，六氟異丙基、七氟異丙基、六氟(2-甲基)異丙基、八氟異丁基、九氟第三丁基以及全氟異戊基為較佳，且六氟異丙基及七氟異丙基為更佳。

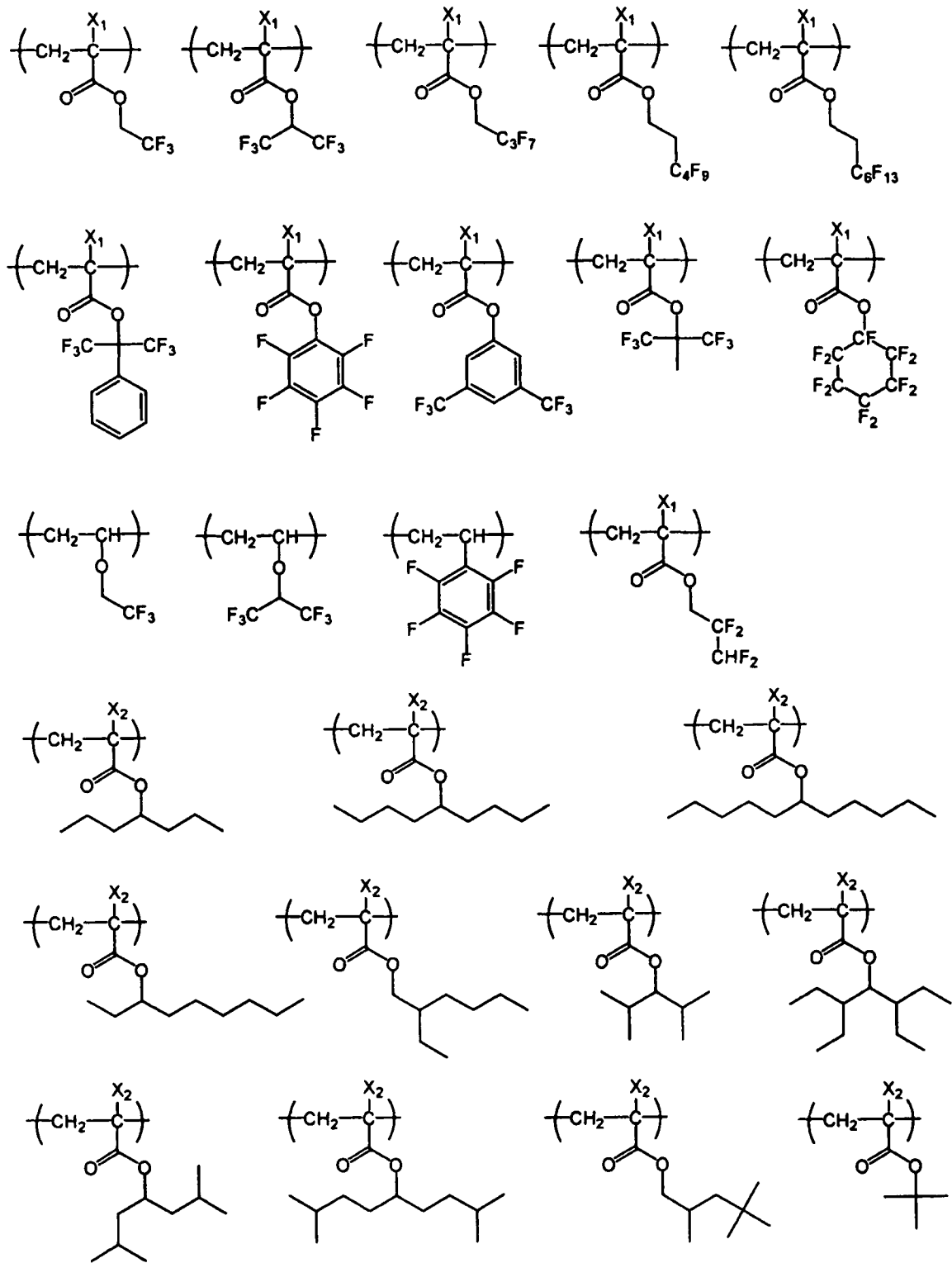
【0479】由式 (F4) 表示之基團的特定實例包含 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(C_2F_5)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 以及 $-CH(CF_3)OH$ ，其中 $-C(CF_3)_2OH$ 為較佳。

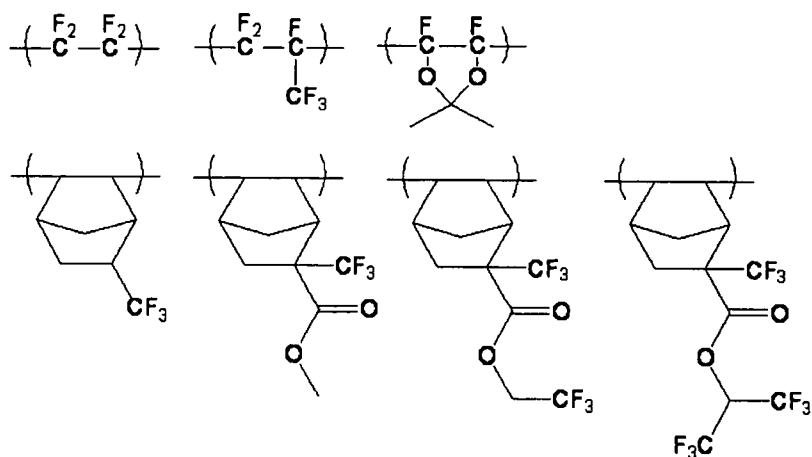
【0480】含氟原子之部分結構可直接鍵結於主鏈或可經由由以下所組成的族群中選出之基團，或藉由組合這些成員中之兩者或多於兩者所形成之基團鍵結於主鏈：伸烷基、伸苯基、醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵以及伸脲基鍵。

【0481】下文說明具有氟原子之重複單元的特定實例，但本發明

並不侷限於此。

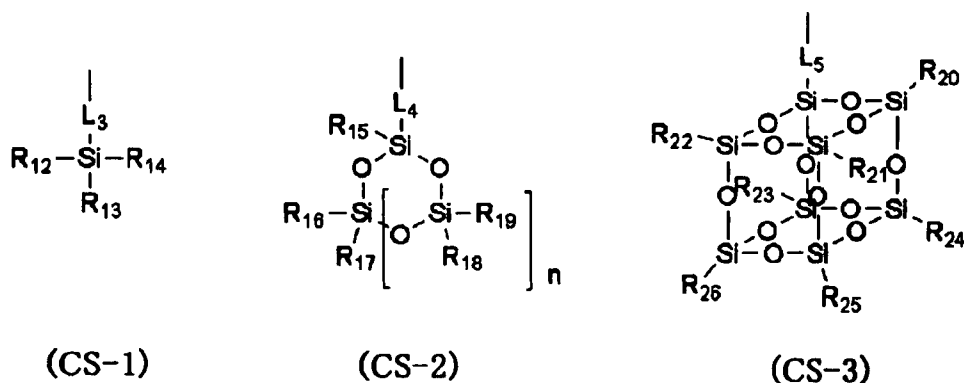
【0482】 在特定實例中，X₁ 表示氫原子、-CH₃、-F 或 -CF₃。X₂ 表示 -F 或 -CF₃。





【0483】 疏水性樹脂 (D) 可含有矽原子。樹脂較佳為具有烷基矽烷基結構 (較佳為三烷基矽烷基) 或環狀矽氧烷結構作為含矽原子之部分結構的樹脂。

【0484】 烷基矽烷基結構及環狀矽氧烷結構之特定實例包含由以下式 (CS-1) 至式 (CS-3) 表示之基團：



【0485】 在式 (CS-1) 至式 (CS-3) 中， R_{12} 至 R_{26} 各自獨立地表示直鏈或分支鏈烷基 (較佳碳數為 1 至 20) 或環烷基 (較佳碳數為 3 至 20)。

【0486】 L_3 至 L_5 各自表示單鍵或二價鍵聯基團。二價鍵聯基團包含由以下組成之族群中選出的單個成員或兩個或多於兩個成員之組合 (較佳總碳數為 12 或小於 12)：伸烷基、伸苯基、醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵以及脲鍵。

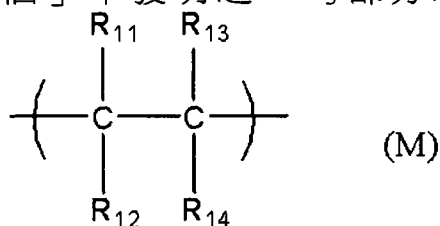
【0487】 n 表示 1 至 5 之整數。 n 較佳為 2 至 4 之整數。

【0488】 下文說明具有由式 (CS-1) 至式 (CS-3) 表示之基團之

有甲基丙烯酸結構之重複單元中的 α -甲基) 由於主鏈之影響僅對樹脂 (D) 之表面定位作出較小貢獻, 且因此其不由本發明中之 CH_3 部分結構所包含。

【0492】更特定言之, 在樹脂 (D) 含有例如衍生自含具有碳-碳雙鍵之可聚合部分之單體的重複單元 (諸如由以下式 (M) 表示之重複單元), 且其中 R_{11} 至 R_{14} 「自身」為 CH_3 的情況下, 此 CH_3 不由本發明之側鏈部分中所含之 CH_3 部分結構所包含。

【0493】另一方面, 經由一些原子連接於 C-C 主鏈之 CH_3 部分結構歸入本發明之 CH_3 部分結構。舉例而言, 當 R_{11} 為乙基 (CH_3CH_2) 時, 此視為具有「一個」本發明之 CH_3 部分結構。



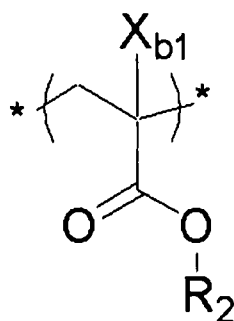
【0494】在式 (M) 中, R_{11} 至 R_{14} 各自獨立地表示側鏈部分。

【0495】 R_{11} 至 R_{14} 之側鏈部分的實例包含氫原子及單價有機基團。

【0496】 R_{11} 至 R_{14} 之單價有機基團的實例包含烷基、環烷基、芳基、烷氧基羰基、環烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基胺基羰基、環烷基胺基羰基以及芳基胺基羰基, 且這些基團可更具有取代基。

【0497】疏水性樹脂 (D) 較佳為含有在側鏈部分中具有 CH_3 部分結構之重複單元的樹脂, 且更佳為含有由以下式 (II) 表示之重複單元或由以下式 (III) 表示之重複單元中之 (x) 至少一種重複單元作為所述重複單元。

【0498】下文詳細描述由式 (II) 表示之重複單元。



(II)

【0499】 在式 (II) 中， X_{b1} 表示氫原子、烷基、氰基或鹵素原子，且 R_2 表示具有一個或多於一個 CH_3 部分結構且對酸穩定之有機基團。更特定言之，此處，對酸穩定之有機基團較佳為不含有如以上樹脂 (A) 中所述之「能夠藉由酸作用分解以產生極性基團之基團」的有機基團。

【0500】 X_{b1} 之烷基較佳為碳數為 1 至 4 之烷基，且其實例包含甲基、乙基、丙基、羥甲基以及三氟甲基，其中甲基為較佳。

【0501】 X_{b1} 較佳為氫原子或甲基。

【0502】 R_2 包含烷基、環烷基、烯基、環烯基、芳基以及芳烷基，各自具有一個或多於一個 CH_3 部分結構。這些環烷基、烯基、環烯基、芳基以及芳烷基可更具有烷基作為取代基。

【0503】 R_2 較佳為烷基或經烷基取代之環烷基，各自具有一個或多於一個 CH_3 部分結構。

【0504】 R_2 之具有一個或多於一個 CH_3 部分結構且對酸穩定之有機基團較佳含有 2 個至 10 個 CH_3 部分結構，更佳含有 2 個至 8 個 CH_3 部分結構。

【0505】 R_2 之具有一個或多於一個 CH_3 部分結構之烷基較佳為碳數為 3 至 20 之分支鏈烷基。所述烷基之特定較佳實例包含異丙基、異丁基、3-戊基、2-甲基-3-丁基、3-己基、2-甲基-3-戊基、3-

甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、異辛基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基以及 2,3,5,7-四甲基-4-庚基。在這些基團中，異丁基、第三丁基、2-甲基-3-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基以及 2,3,5,7-四甲基-4-庚基為更佳。

【0506】 R_2 之具有一個或多於一個 CH_3 部分結構之環烷基可為單環或多環，且特定包含碳數為 5 或大於 5 且含有單環、雙環、三環或四環結構之基團或其類似基團。其碳數較佳為 6 至 30，更佳為 7 至 25。環烷基較佳為金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二烷基、降冰片烷基、雪松醇基（a cedrol group）、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基或環十二烷基，更佳為金剛烷基、降冰片烷基、環己基、環戊基、四環十二烷基或三環癸基，更佳為降冰片烷基、環戊基或環己基。

【0507】 R_2 之具有一個或多於一個 CH_3 部分結構之烯基較佳為碳數為 1 至 20 之直鏈或分支鏈烯基，更佳為分支鏈烯基。

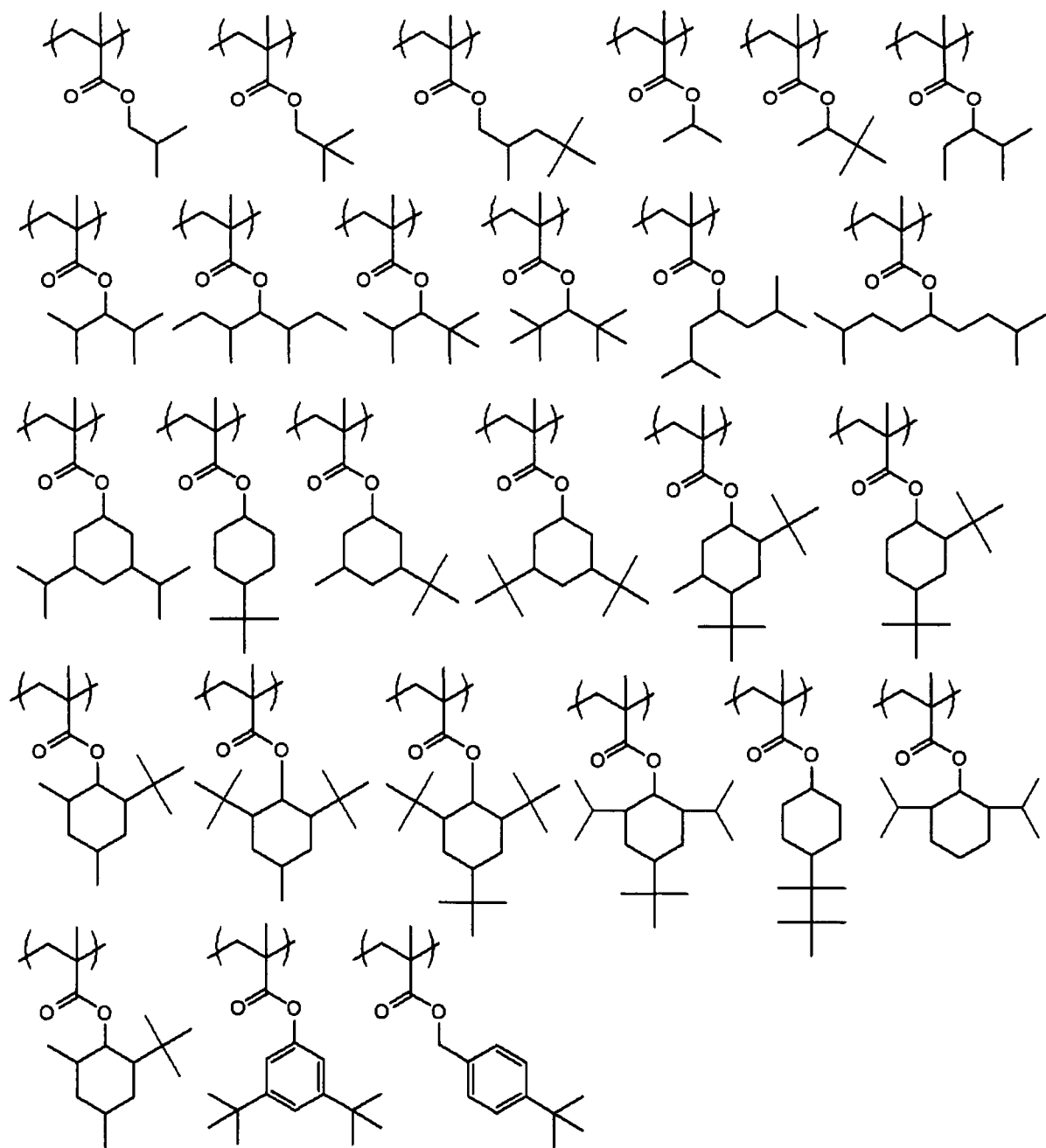
【0508】 R_2 之具有一個或多於一個 CH_3 部分結構之芳基較佳為碳數為 6 至 20 之芳基，且其實例包含苯基及萘基，其中苯基為較佳。

【0509】 R_2 之具有一個或多於一個 CH_3 部分結構之芳烷基較佳為碳數為 7 至 12 之芳烷基，且其實例包含苯甲基、苯乙基以及萘基甲基。

【0510】 R_2 之具有兩個或多於兩個 CH_3 部分結構之烴基的特定實例包含異丙基、異丁基、第三丁基、3-戊基、2-甲基-3-丁基、3-己基、2,3-二甲基-2-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-

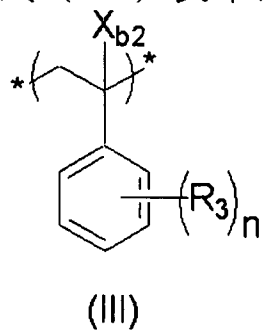
二甲基-4-戊基、異辛基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基、3,5-二甲基環己基、4-異丙基環己基、4-第三丁基環己基以及異冰片烷基。在這些基團中，異丁基、第三丁基、2-甲基-3-丁基、2,3-二甲基-2-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基、3,5-二甲基環己基、3,5-二-第三丁基環己基、4-異丙基環己基、4-第三丁基環己基以及異冰片烷基為較佳。

【0511】 下文說明由式（II）表示之重複單元的特定較佳實例，但本發明並不侷限於此。



【0512】 由式(II)表示之重複單元較佳為對酸穩定(酸不可分解)之重複單元，且特定言之，較佳為不具有能夠藉由酸作用分解以產生極性基團之基團的重複單元。

【0513】 下文詳細描述由式(III)表示之重複單元。



【0514】 在式 (III) 中， X_{b2} 表示氫原子、烷基、氰基或鹵素原子， R_3 表示具有一個或多於一個 CH_3 部分結構且對酸穩定之有機基團，且 n 表示 1 至 5 之整數。

【0515】 X_{b2} 之烷基較佳為碳數為 1 至 4 之烷基，且其實例包含甲基、乙基、丙基、羥甲基以及三氟甲基。氫原子為較佳。

【0516】 X_{b2} 較佳為氫原子。

【0517】 R_3 為對酸穩定之有機基團，且因此，更特定言之，較佳為不含有如樹脂 (A) 中所述之「能夠藉由酸作用分解以產生極性基團之基團」的有機基團。

【0518】 R_3 包含具有一個或多於一個 CH_3 部分結構之烷基。

【0519】 R_3 之具有一個或多於一個 CH_3 部分結構且對酸穩定之有機基團較佳含有 1 個至 10 個 CH_3 部分結構，更佳含有 1 個至 8 個 CH_3 部分結構，且更佳含有 1 個至 4 個 CH_3 部分結構。

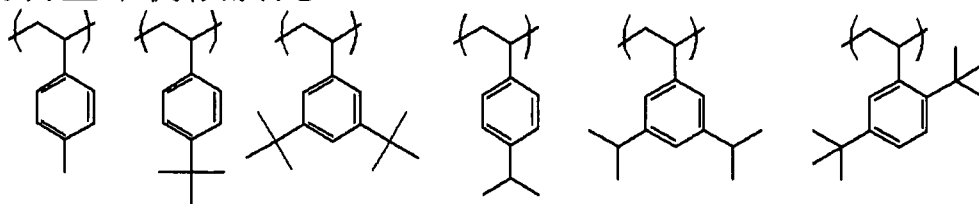
【0520】 R_3 之具有一個或多於一個 CH_3 部分結構之烷基較佳為碳數為 3 至 20 之分支鏈烷基。所述烷基之特定較佳實例包含異丙基、異丁基、3-戊基、2-甲基-3-丁基、3-己基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、異辛基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基以及 2,3,5,7-四甲基-4-庚基。在這些基團中，異丁基、第三丁基、2-甲基-3-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基以及 2,3,5,7-四甲基-4-庚基為更佳。

【0521】 R_3 之具有兩個或多於兩個 CH_3 部分結構之烷基的特定實例包含異丙基、異丁基、第三丁基、3-戊基、2,3-二甲基丁基、2-

甲基-3-丁基、3-己基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、異辛基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基以及 2,3,5,7-四甲基-4-庚基。在這些基團中，碳數為 5 至 20 之基團，亦即異丁基、第三丁基、2-甲基-3-丁基、2-甲基-3-戊基、3-甲基-4-己基、3,5-二甲基-4-戊基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、2,6-二甲基庚基、1,5-二甲基-3-庚基、2,3,5,7-四甲基-4-庚基以及 2,6-二甲基庚基為較佳。

【0522】 n 表示 1 至 5 之整數，較佳為 1 至 3 之整數，更佳為 1 或 2。

【0523】 下文說明由式 (III) 表示之重複單元的特定較佳實例，但本發明並不侷限於此。



【0524】 由式 (III) 表示之重複單元較佳為對酸穩定（酸不可分解）之重複單元，且特定言之，較佳為不具有能夠藉由酸作用分解以產生極性基團之基團的重複單元。

【0525】 在樹脂 (D) 在側鏈部分中含有 CH_3 部分結構且此外不具有氟原子及矽原子的情況下，以樹脂 (C) 之所有重複單元計，在由式 (II) 表示之重複單元及由式 (III) 表示之重複單元中之 (x) 至少一種重複單元的含量較佳為 90 莫耳%或大於 90 莫耳%，更佳為 95 莫耳%或大於 95 莫耳%。以樹脂 (C) 之所有重複單元計，所述含量一般為 100 莫耳%或小於 100 莫耳%。

【0526】 當樹脂 (D) 以樹脂 (D) 之所有重複單元計含有 90 莫

耳%或大於 90 莫耳%比率之在由式 (II) 表示之重複單元及由式 (III) 表示之重複單元中之 (x) 至少一種重複單元時，樹脂 (C) 之表面自由能增加，且接著樹脂 (D) 不太會不均勻地分佈於抗蝕劑膜表面，因此可確實增加抗蝕劑膜對於水之靜態/動態接觸角，且可增強浸漬液體之隨行性。

【0527】此外，在 (i) 含有氟原子及/或矽原子之情況下及 (ii) 在側鏈部分中含有 CH_3 部分結構之情況下，疏水性樹脂 (D) 可含有至少一個由以下 (x) 至 (z) 所組成的族群中選出之基團。當本發明之組成物用於鹼性顯影過程時，所述基團尤其適用。

(x) 酸性基團

(y) 含內酯結構之基團、酸酐基團或醯亞胺基

(z) 能夠藉由酸作用分解之基團

【0528】酸性基團 (x) 之實例包含酚性羥基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基以及三(烷基磺醯基)亞甲基。

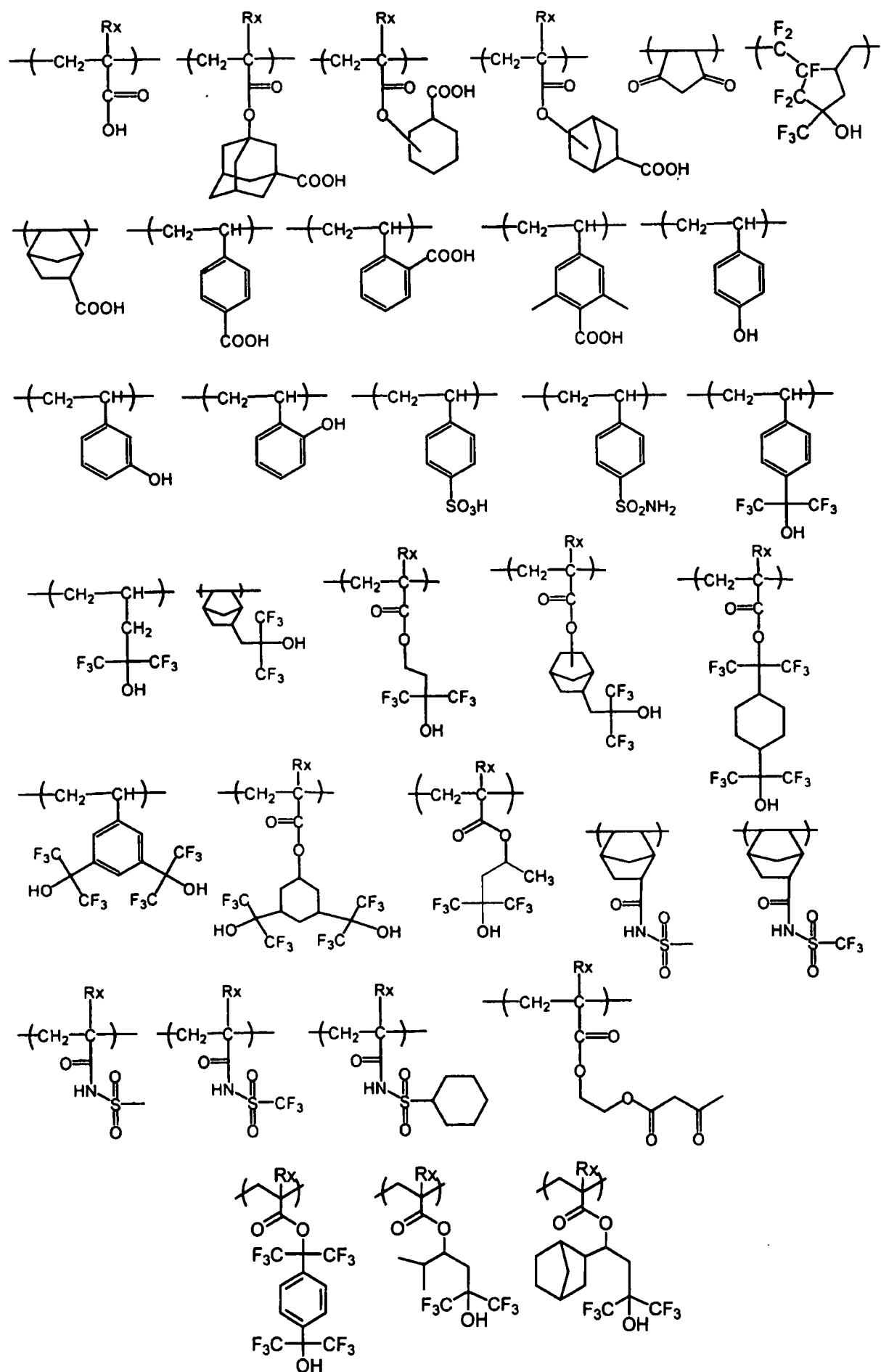
【0529】較佳酸性基團包含氟化醇基（較佳為六氟異丙醇）、磺醯亞胺基以及雙(烷基羰基)亞甲基。

【0530】(x) 具有酸性基團之重複單元之實例包含酸性基團直接鍵結於樹脂主鏈之重複單元（諸如由丙烯酸或甲基丙烯酸形成之重複單元），及酸性基團經由鍵聯基團鍵結於樹脂主鏈之重複單元，且酸性基團亦可藉由在聚合時使用含酸性基團之聚合起始劑或鏈轉移劑而引入聚合物鏈末端中。所有這些情況均為較佳。(x)

具有酸性基團之重複單元可至少具有氟原子或矽原子。

【0531】以疏水性樹脂(D)中之所有重複單元計，(x)具有酸性基團之重複單元的含量較佳為 1 莫耳%至 50 莫耳%，更佳為 3 莫耳%至 35 莫耳%，更佳為 5 莫耳%至 20 莫耳%。

【0532】下文說明(x)具有酸性基團之重複單元的特定實例，但本發明並不侷限於此。在式中， R_x 表示氫原子、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH 。



【0533】（y）含內酯結構之基團、酸酐基團或醯亞胺基較佳為含

內酯結構之基團。

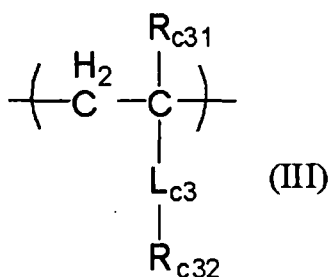
【0534】 含有所述基團之重複單元為例如所述基團直接鍵結於樹脂主鏈之重複單元，諸如由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯所形成之重複單元。此重複單元可為所述基團經由鍵聯基團鍵結於樹脂主鏈之重複單元。或者，在此重複單元中，可藉由在聚合時使用含有所述基團之聚合起始劑或鏈轉移劑將所述基團引入樹脂之末端。

【0535】 具有含內酯結構之基團之重複單元的實例與上文酸可分解樹脂（A）之段落中所述之具有內酯結構之重複單元的實例相同。另外，美國專利申請公開案第 2012/0135348A1 號之第[0725]段中所揭露之重複單元亦可為適用的。具有含內酯結構之基團之重複單元的較佳實例包含稍後說明的 HR-66 至 HR-80 中所含之重複單元。

【0536】 以疏水性樹脂（D）中之所有重複單元計，具有含內酯結構之基團、酸酐基團或醯亞胺基之重複單元的含量較佳為 1 莫耳%至 100 莫耳%，更佳為 3 莫耳%至 98 莫耳%，更佳為 5 莫耳%至 95 莫耳%。

【0537】 疏水性樹脂（D）中所含的具有（z）能夠藉由酸作用分解之基團之重複單元的實例與樹脂（A）中所述之具有酸可分解基團之重複單元的實例相同。具有（z）能夠藉由酸作用分解之基團的重複單元可至少含有氟原子或矽原子。在疏水性樹脂（D）中，以樹脂（D）中之所有重複單元計，具有（z）能夠藉由酸作用分解之基團之重複單元的含量較佳為 1 莫耳%至 80 莫耳%，更佳為 10 莫耳%至 80 莫耳%，更佳為 20 莫耳%至 60 莫耳%。

【0538】 疏水性樹脂（D）可更含有由下式（III）表示之重複單元：



【0539】 在式（III）中， R_{c31} 表示氫原子、烷基（其可經氟原子或其類似基團取代）、氰基或 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{ac2}$ 基團，其中 R_{ac2} 表示氫原子、烷基或鹽基。 R_{c31} 較佳為氫原子、甲基、羥甲基或三氟甲基，更佳為氫原子或甲基。

【0540】 R_{c32} 表示具有烷基、環烷基、烯基、環烯基或芳基之基團。這些基團可經含氟原子或矽原子之基團取代。

【0541】 L_{c3} 表示單鍵或二價鍵聯基團。

【0542】 在式（III）中， R_{c32} 之烷基較佳為碳數為 3 至 20 之直鏈或分支鏈烷基。

【0543】 環烷基較佳為碳數為 3 至 20 之環烷基。

【0544】 烯基較佳為碳數為 3 至 20 之烯基。

【0545】 環烯基較佳為碳數為 3 至 20 之環烯基。

【0546】 芳基較佳為碳數為 6 至 20 之芳基，更佳為苯基或萘基，且這些基團可具有取代基。

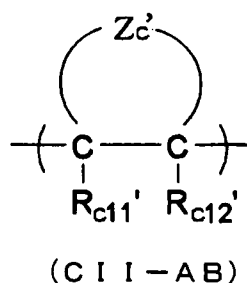
【0547】 R_{c32} 較佳為未經取代之烷基或經氟原子取代之烷基。

【0548】 L_{c3} 之二價鍵聯基團較佳為伸烷基（較佳碳數為 1 至 5）、醚鍵、伸苯基或酯鍵（由 $-\text{COO}-$ 表示之基團）。

【0549】 以疏水性樹脂中之所有重複單元計，由式（III）表示之重複單元的含量較佳為 1 莫耳%至 100 莫耳%，更佳為 10 莫耳%至 90 莫耳%，更佳為 30 莫耳%至 70 莫耳%。

【0550】 亦較佳為疏水性樹脂（D）更含有由以下式（CII-AB）表

示之重複單元：



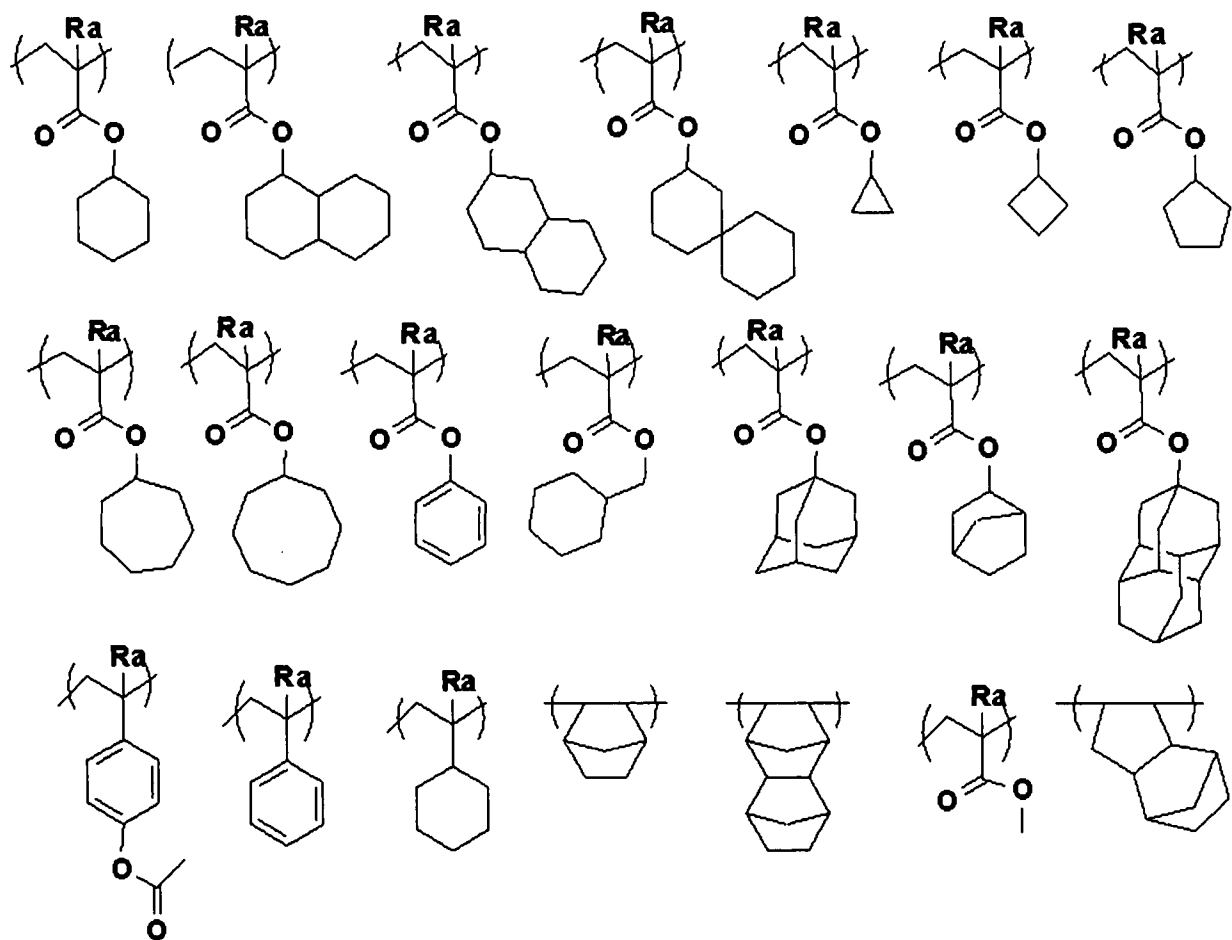
在式 (CII-AB) 中，

R_{c11}' 及 R_{c12}' 各自獨立地表示氫原子、氰基、鹵素原子或烷基，
且

Zc' 表示用於形成含有兩個與 Zc' 鍵結之碳原子 (C-C) 之脂環結構的原子團。

【0551】以疏水性樹脂中之所有重複單元計，由式 (CII-AB) 表示之重複單元的含量較佳為 1 莫耳%至 100 莫耳%，更佳為 10 莫耳%至 90 莫耳%，更佳為 30 莫耳%至 70 莫耳%。

【0552】下文說明由式 (III) 及式 (CII-AB) 表示之重複單元的特定實例，但本發明並不侷限於此。在式中， Ra 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 或 CN。



【0553】 在疏水性樹脂（D）含有氟原子之情況下，以疏水性樹脂（D）之重量平均分子量計，氟原子含量較佳為 5 質量%至 80 質量%，更佳為 10 質量%至 80 質量%。另外，以疏水性樹脂（D）中所含之所有重複單元計，含氟原子之重複單元較佳佔 10 莫耳%至 100 莫耳%，更佳佔 30 莫耳%至 100 莫耳%。

【0554】 在疏水性樹脂（D）含有矽原子之情況下，以疏水性樹脂（D）之重量平均分子量計，矽原子含量較佳為 2 質量%至 50 質量%，更佳為 2 質量%至 30 質量%。另外，以疏水性樹脂（D）中所含之所有重複單元計，含矽原子之重複單元較佳佔 10 莫耳%至 100 莫耳%，更佳佔 20 莫耳%至 100 莫耳%。

【0555】 另一方面，詳言之，當樹脂（D）在側鏈部分中含有 CH_3 部分結構時，樹脂（D）實質上不含氟原子及矽原子之實施例亦為

較佳，且在此情況下，特定言之，以樹脂（D）中之所有重複單元計，具有氟原子或矽原子之重複單元之含量較佳為 5 莫耳%或小於 5 莫耳%，更佳為 3 莫耳%或小於 3 莫耳%，更佳為 1 莫耳%或小於 1 莫耳%，且理想地為 0 莫耳%（亦即不含氟原子及矽原子）。另外，樹脂（D）較佳實質上僅由一個僅由碳原子、氧原子、氫原子、氮原子以及硫原子中選出之原子構成之重複單元組成。更特定言之，以樹脂（D）中之所有重複單元計，僅由碳原子、氧原子、氫原子、氮原子以及硫原子中選出之原子構成之重複單元較佳佔 95 莫耳%或大於 95 莫耳%，更佳佔 97 莫耳%或大於 97 莫耳%，更佳佔 99 莫耳%或大於 99 莫耳%，且理想地佔 100 莫耳%。

【0556】 依據標準聚苯乙烯，疏水性樹脂（D）之重量平均分子量較佳為 1,000 至 100,000，更佳為 1,000 至 50,000，更佳為 2,000 至 15,000。

【0557】 關於疏水性樹脂（D），可使用一種樹脂，或可組合使用多種樹脂。

【0558】 以本發明之組成物的總固體含量計，組成物中疏水性樹脂（D）之含量較佳為 0.01 質量%至 10 質量%，更佳為 0.05 質量%至 8 質量%，更佳為 0.1 質量%至 7 質量%。

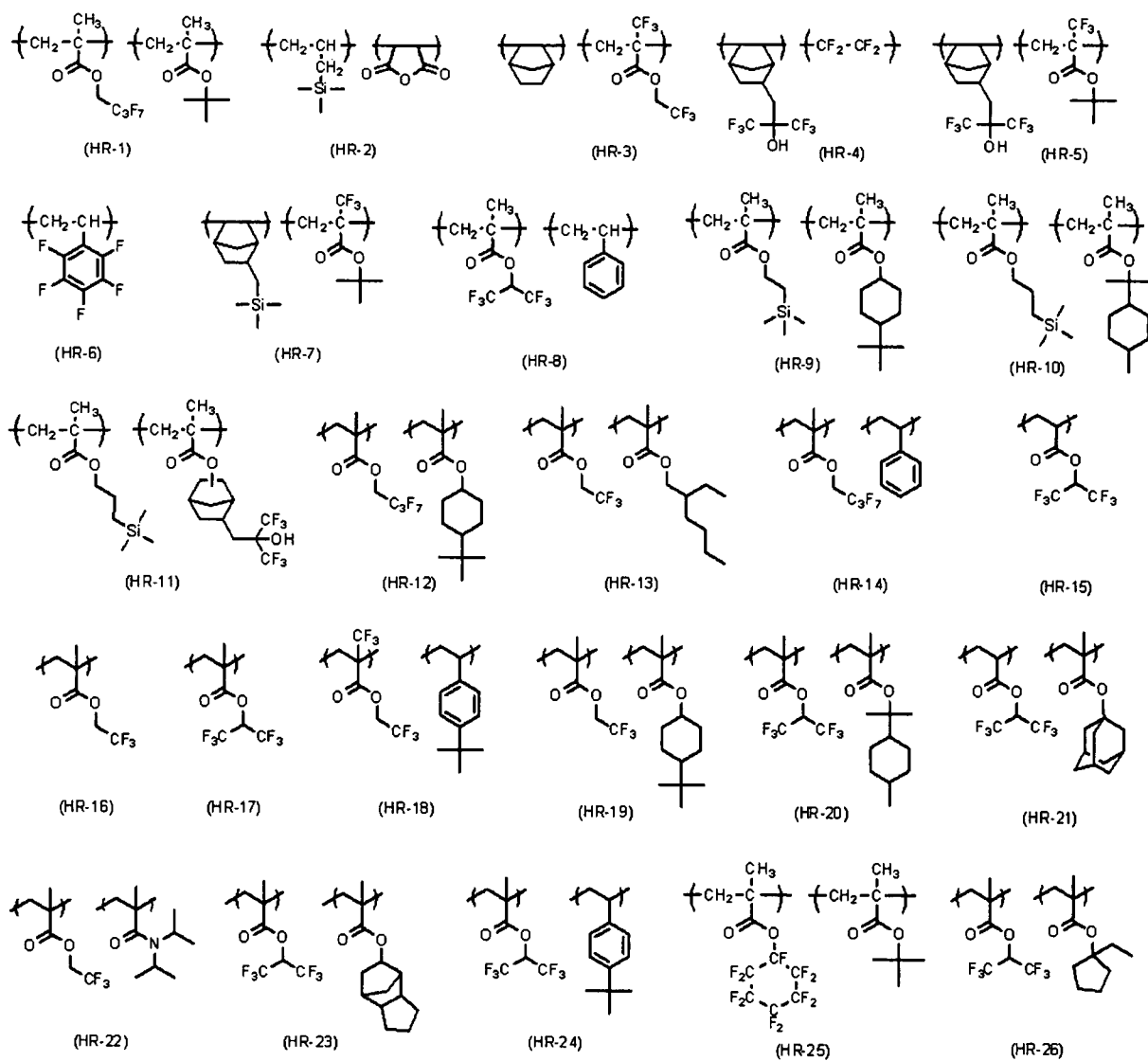
【0559】 在疏水性樹脂（D）中，類似於樹脂（A），當然較佳為諸如金屬之雜質之含量應較小，但殘餘單體或寡聚物組分之含量亦較佳為 0.01 質量%至 5 質量%，更佳為 0.01 質量%至 3 質量%，更佳為 0.05 質量%至 1 質量%。在此範圍內，可獲得不含液體內外來物質(in-liquid extraneous substance)且敏感性或類似性質不會隨老化而變化之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。此外，

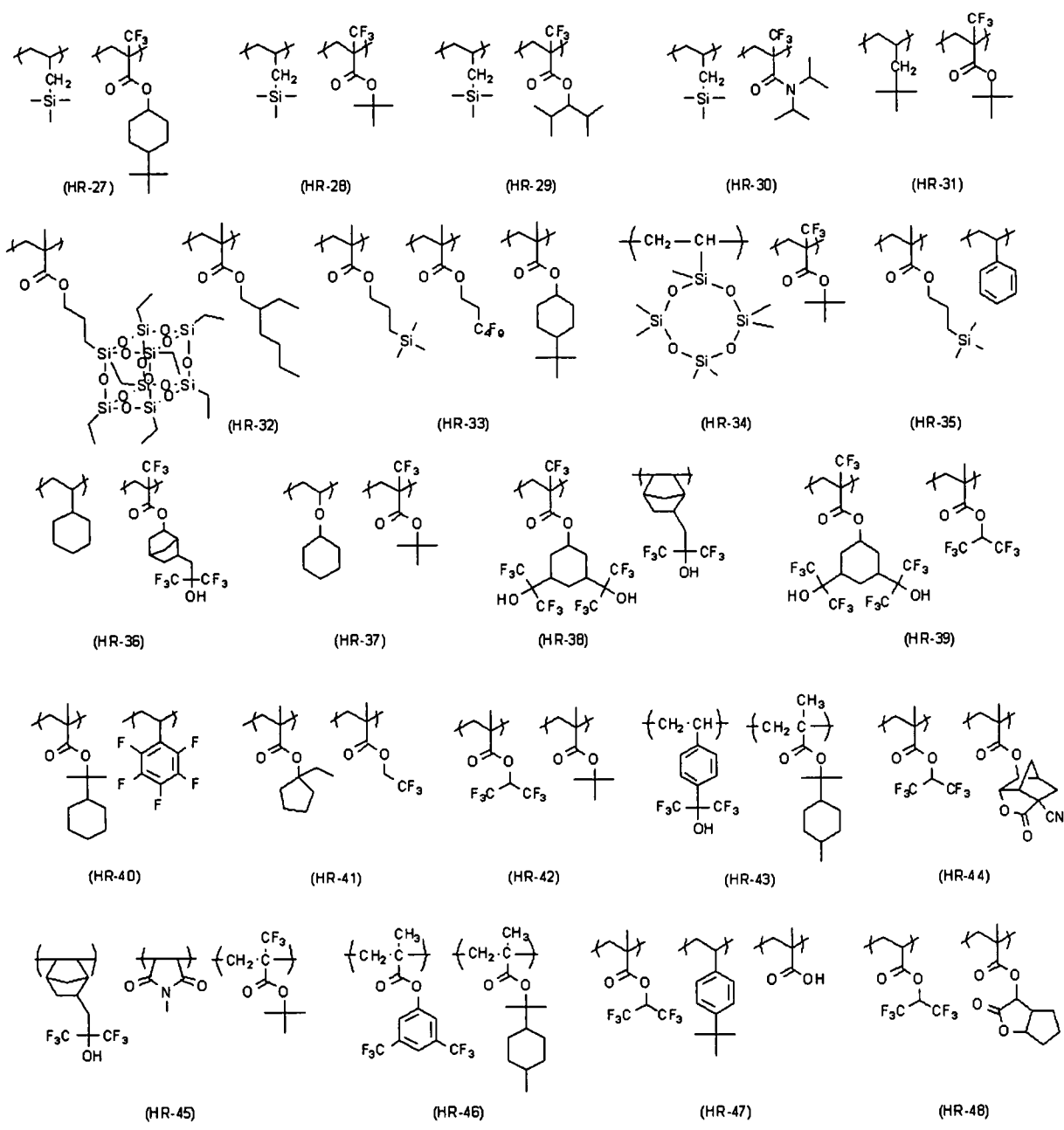
鑒於解析度、抗蝕劑輪廓、抗蝕劑圖案之側壁、粗糙度以及其類似性質，分子量分佈（ M_w/M_n ，有時稱為「多分散性（polydispersity）」）較佳為 1 至 5，更佳為 1 至 3，更佳為 1 至 2。

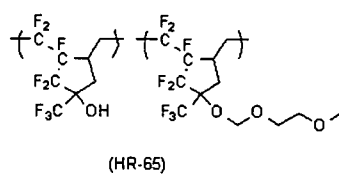
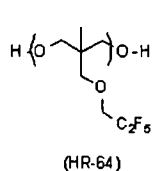
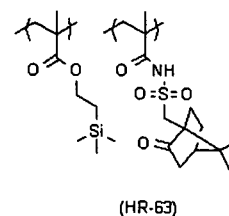
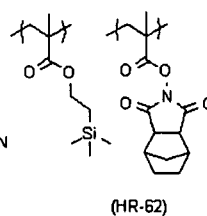
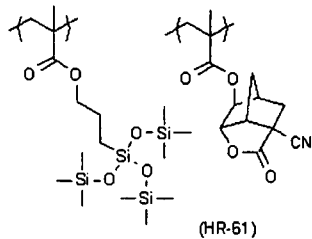
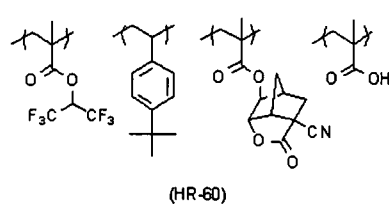
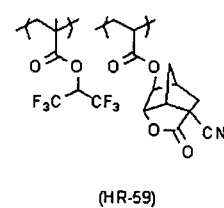
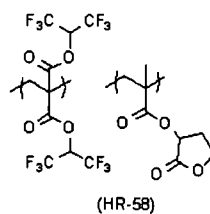
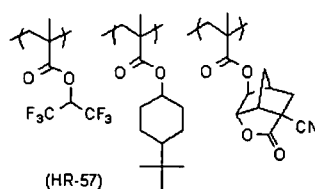
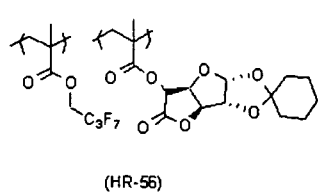
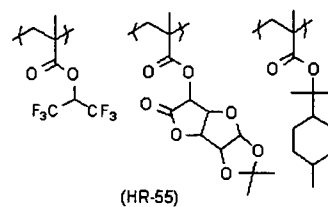
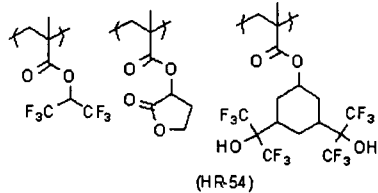
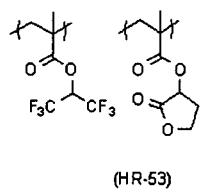
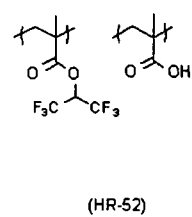
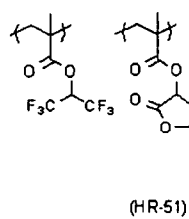
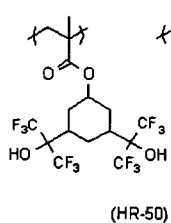
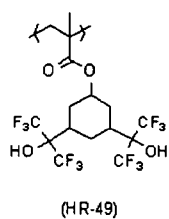
【0560】作為疏水性樹脂（D），可使用多種市售產品，或可藉由習知方法（例如自由基聚合）合成樹脂。通用合成方法之實例包含：分批聚合法，其中將單體物質及起始劑溶解於溶劑中且加熱溶液，由此實現聚合；及滴加聚合法（dropping polymerization method），其中經 1 小時至 10 小時向經加熱之溶劑中逐滴添加含單體物質及起始劑之溶液。滴加聚合法為較佳。

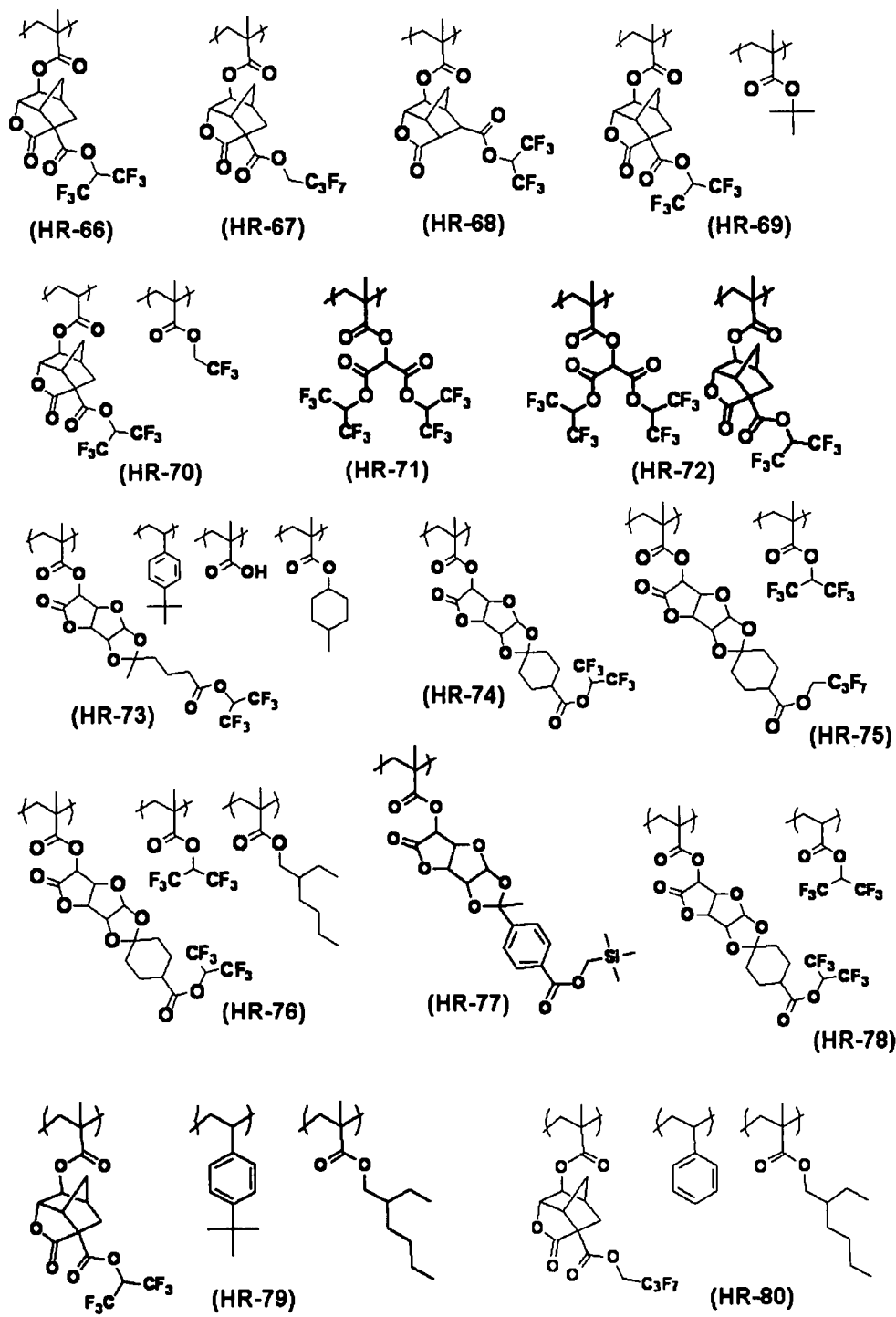
【0561】反應溶劑、聚合起始劑、反應條件（諸如溫度及濃度）以及反應後之純化法與關於樹脂（A）所述相同，但在合成疏水性樹脂（D）中，反應時之濃度較佳為 30 質量%至 50 質量%。

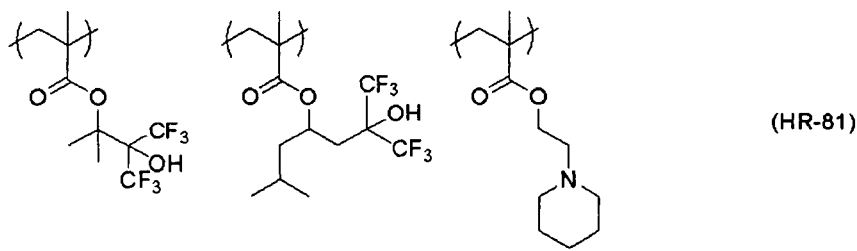
【0562】下文說明疏水性樹脂（D）之特定實例。另外，各樹脂之重複單元（對應於自左邊開始之相應重複單元）莫耳比、重量平均分子量以及多分散性展示於下表中。



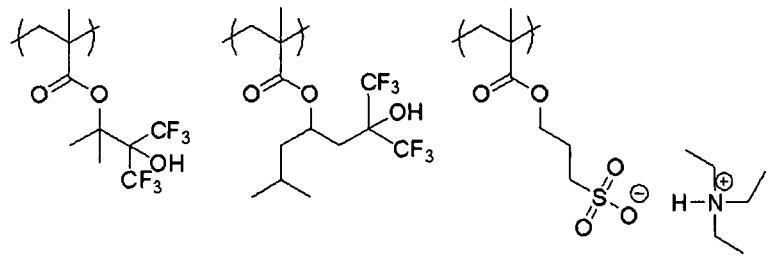




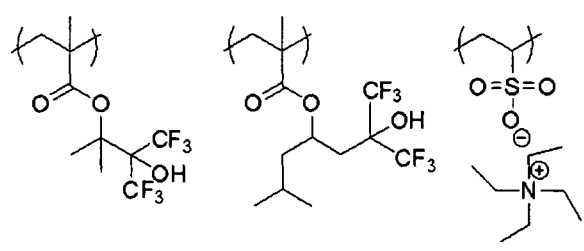




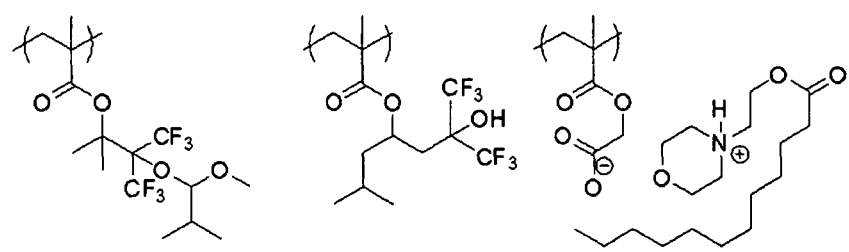
(HR-81)



(HR-82)



(HR-83)



(HR-84)

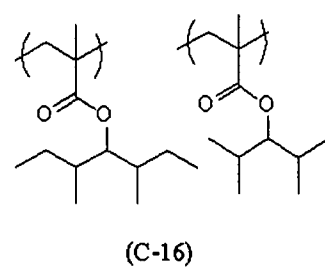
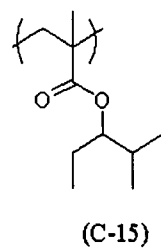
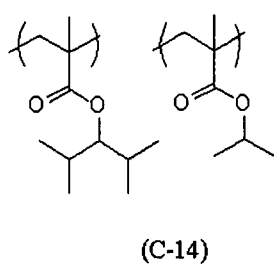
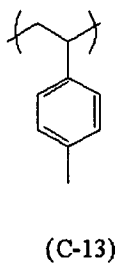
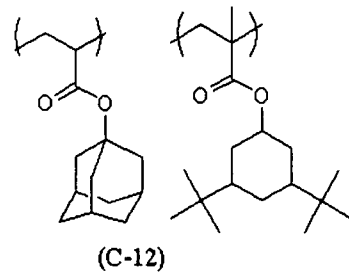
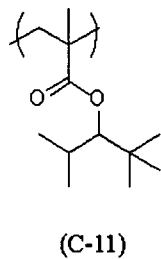
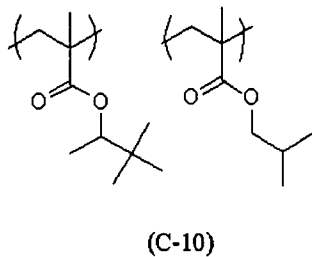
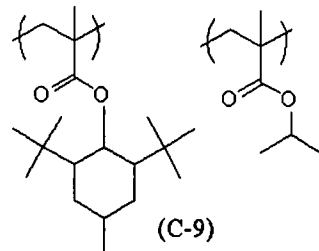
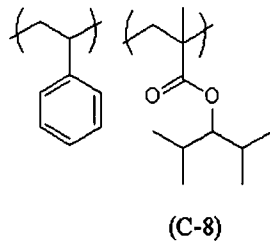
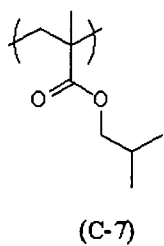
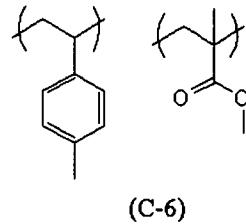
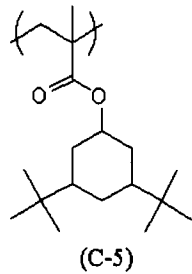
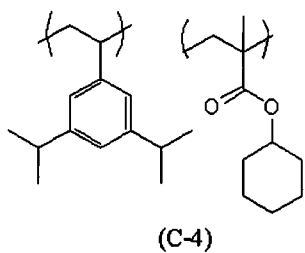
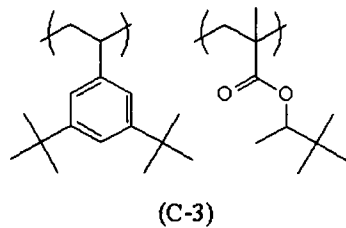
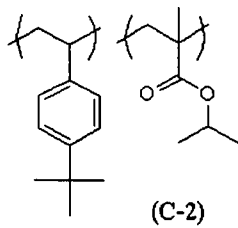
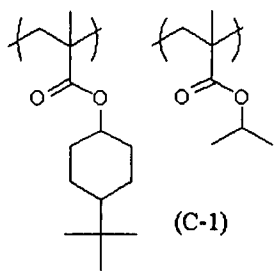
樹脂	組成物	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成物	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	4900	1.4	HR-36	50/50	6000	1.5
HR-2	50/50	5100	1.6	HR-37	50/50	5000	1.6
HR-3	50/50	4800	1.5	HR-38	50/50	4000	1.4
HR-4	50/50	5300	1.6	HR-39	20/80	6000	1.4
HR-5	50/50	4500	1.4	HR-40	50/50	7000	1.4
HR-6	100	5500	1.6	HR-41	50/50	6500	1.6
HR-7	50/50	5800	1.9	HR-42	50/50	5200	1.6
HR-8	50/50	4200	1.3	HR-43	50/50	6000	1.4
HR-9	50/50	5500	1.8	HR-44	70/30	5500	1.6
HR-10	40/60	7500	1.6	HR-45	50/20/30	4200	1.4
HR-11	70/30	6600	1.8	HR-46	30/70	7500	1.6
HR-12	40/60	3900	1.3	HR-47	40/58/2	4300	1.4
HR-13	50/50	9500	1.8	HR-48	50/50	6800	1.6
HR-14	50/50	5300	1.6	HR-49	100	6500	1.5
HR-15	100	6200	1.2	HR-50	50/50	6600	1.6
HR-16	100	5600	1.6	HR-51	30/20/50	6800	1.7
HR-17	100	4400	1.3	HR-52	95/5	5900	1.6
HR-18	50/50	4300	1.3	HR-53	40/30/30	4500	1.3
HR-19	50/50	6500	1.6	HR-54	50/30/20	6500	1.8

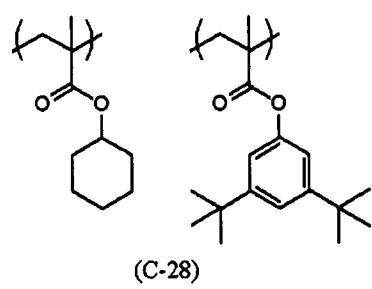
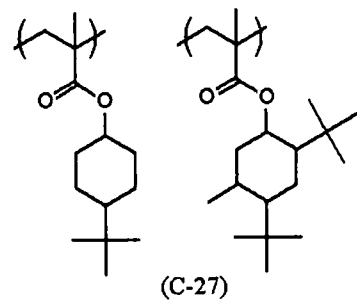
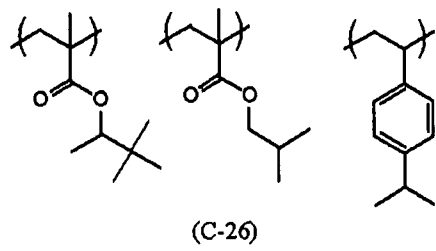
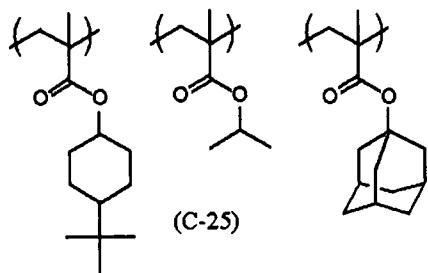
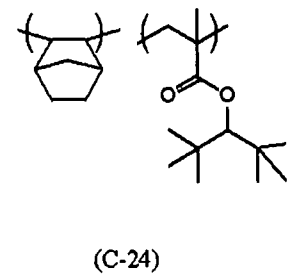
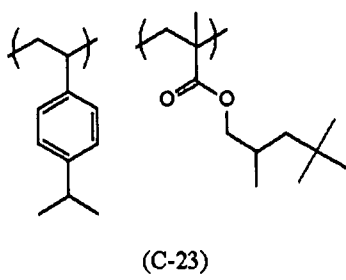
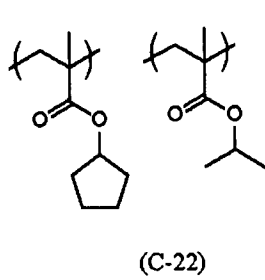
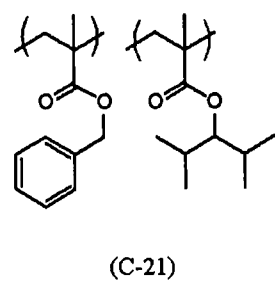
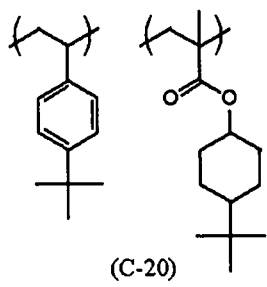
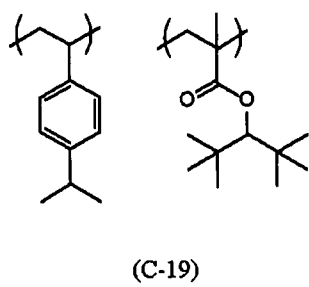
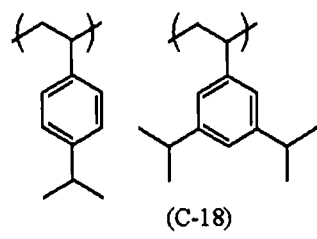
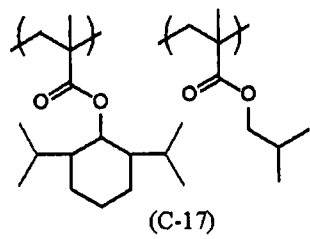
樹脂	組成物	Mw	Mw/Mn
HR-20	30/70	6500	1.5
HR-21	50/50	6000	1.6
HR-22	50/50	3000	1.2
HR-23	50/50	5000	1.5
HR-24	50/50	4500	1.4
HR-25	30/70	5000	1.4
HR-26	50/50	5500	1.6
HR-27	50/50	3500	1.3
HR-28	50/50	6200	1.4
HR-29	50/50	6500	1.6
HR-30	50/50	6500	1.6
HR-31	50/50	4500	1.4
HR-32	30/70	5000	1.6
HR-33	30/30/40	6500	1.8
HR-34	50/50	4000	1.3
HR-35	50/50	6500	1.7

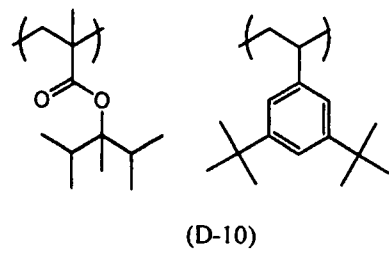
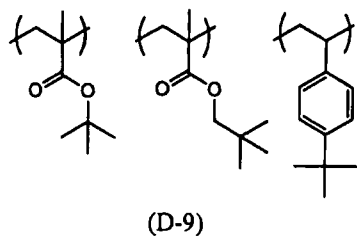
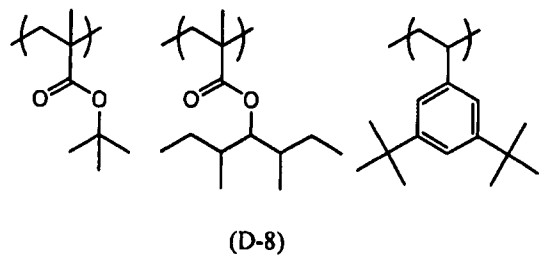
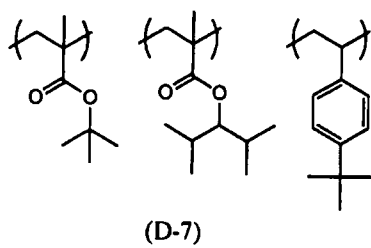
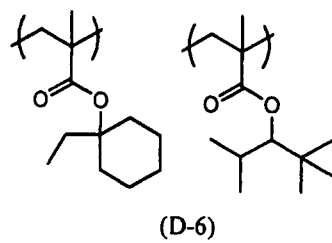
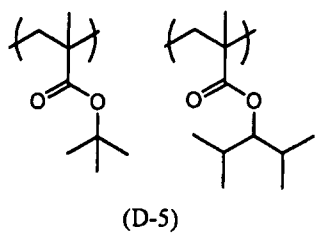
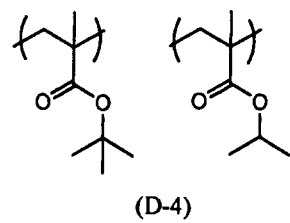
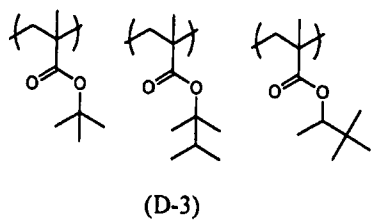
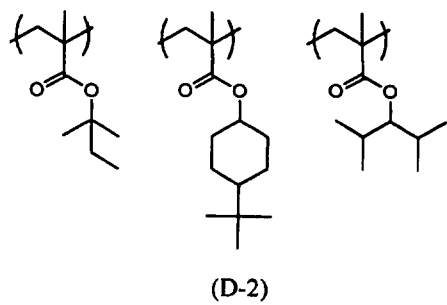
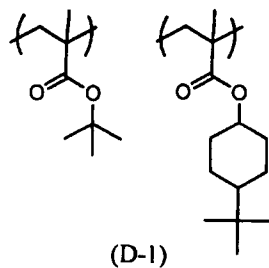
樹脂	組成物	Mw	Mw/Mn
HR-55	30/40/30	7000	1.5
HR-56	60/40	5500	1.7
HR-57	40/40/20	4000	1.3
HR-58	60/40	3800	1.4
HR-59	80/20	7400	1.6
HR-60	40/40/15/5	4800	1.5
HR-61	60/40	5600	1.5
HR-62	50/50	5900	2.1
HR-63	80/20	7000	1.7
HR-64	100	5500	1.8
HR-65	50/50	9500	1.9

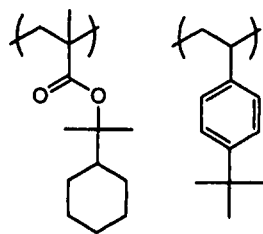
樹脂	組成物	Mw	Mw/Mn
HR-66	100	6000	1.5
HR-67	100	6000	1.4
HR-68	100	9000	1.5
HR-69	60/40	8000	1.3
HR-70	80/20	5000	1.4
HR-71	100	9500	1.5
HR-72	40/60	8000	1.4
HR-73	55/30/5/10	8000	1.3
HR-74	100	13000	1.4
HR-75	70/30	8000	1.3
HR-76	50/40/10	9500	1.5
HR-77	100	9000	1.6
HR-78	80/20	3500	1.4
HR-79	90/8/2	13000	1.5
HR-80	85/10/5	5000	1.5

樹脂	組成物	Mw	Mw/Mn
HR-81	35/60/5	8600	1.99
HR-82	35/60/5	8700	1.71
HR-83	35/60/5	8100	1.81
HR-84	35/60/5	8900	1.89

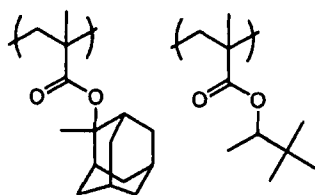




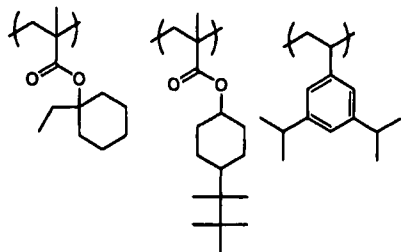




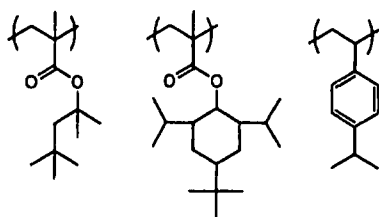
(D-11)



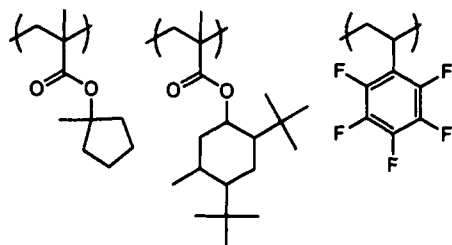
(D-12)



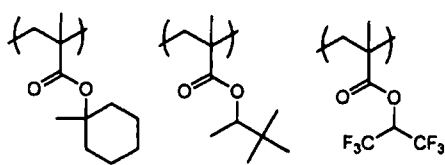
(D-13)



(D-14)



(D-15)



(D-16)

樹脂	組成物	Mw	Mw/Mn
C-1	50/50	9600	1.74
C-2	60/40	34500	1.43
C-3	30/70	19300	1.69
C-4	90/10	26400	1.41
C-5	100	27600	1.87
C-6	80/20	4400	1.96
C-7	100	16300	1.83
C-8	5/95	24500	1.79
C-9	20/80	15400	1.68
C-10	50/50	23800	1.46
C-11	100	22400	1.57
C-12	10/90	21600	1.52
C-13	100	28400	1.58
C-14	50/50	16700	1.82
C-15	100	23400	1.73
C-16	60/40	18600	1.44
C-17	80/20	12300	1.78
C-18	40/60	18400	1.58
C-19	70/30	12400	1.49
C-20	50/50	23500	1.94
C-21	10/90	7600	1.75
C-22	5/95	14100	1.39

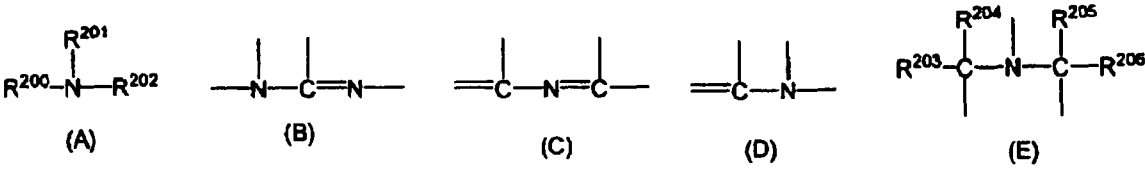
樹脂	組成物	Mw	Mw/Mn
C-23	50/50	17900	1.61
C-24	10/90	24600	1.72
C-25	50/40/10	23500	1.65
C-26	60/30/10	13100	1.51
C-27	50/50	21200	1.84
C-28	10/90	19500	1.66

樹脂	組成物	Mw	Mw/Mn
D-1	50/50	16500	1.72
D-2	10/50/40	18000	1.77
D-3	5/50/45	27100	1.69
D-4	20/80	26500	1.79
D-5	10/90	24700	1.83
D-6	10/90	15700	1.99
D-7	5/90/5	21500	1.92
D-8	5/60/35	17700	2.10
D-9	35/35/30	25100	2.02
D-10	70/30	19700	1.85
D-11	75/25	23700	1.80
D-12	10/90	20100	2.02
D-13	5/35/60	30100	2.17
D-14	5/45/50	22900	2.02
D-15	15/75/10	28600	1.81
D-16	25/55/20	27400	1.87

[5-1] (N) 鹼性化合物

【0563】 本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物較佳含有鹼性化合物以便減少隨著曝露於加熱而老化的效能變化。

【0564】 較佳鹼性化合物包含具有由以下式 (A) 至式 (E) 表示之結構的化合物：



【0565】 在式 (A) 及式 (E) 中，可彼此相同或不同之 R²⁰⁰、R²⁰¹ 以及 R²⁰² 各自表示氫原子、烷基（較佳碳數為 1 至 20）、環烷基（較佳碳數為 3 至 20）或芳基（碳數為 6 至 20），且 R²⁰¹ 及 R²⁰²

可彼此組合形成環。

【0566】 可彼此相同或不同之 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 以及 R^{206} 各自表示碳數為 1 至 20 之烷基。

【0567】 關於烷基，具有取代基之烷基較佳為碳數為 1 至 20 之胺基烷基、碳數為 1 至 20 之羥基烷基或碳數為 1 至 20 之氰基烷基。

【0568】 式 (A) 及式 (E) 中之烷基更佳未經取代。

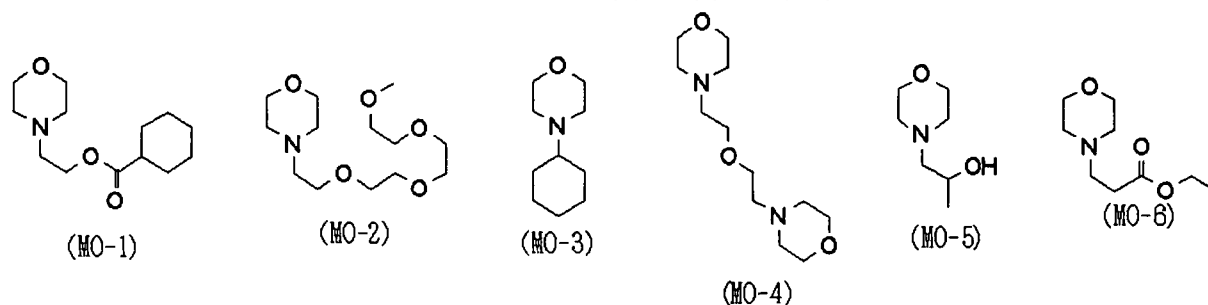
【0569】 化合物之較佳實例包含胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、吡嗪、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉以及吡啶。化合物之更佳實例包含具有咪啶結構、二氮雜雙環結構、氫氧化鎘結構、羧酸鎘結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構之化合物；具有羥基及/或醚鍵之烷基胺衍生物；以及具有羥基及/或醚鍵之苯胺衍生物。

【0570】 具有咪啶結構之化合物的實例包含咪啶、2,4,5-三苯基咪啶、苯并咪啶以及 2-苯基苯并咪啶。具有二氮雜雙環結構之化合物的實例包含 1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬-5-烯以及 1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一碳-7-烯。具有氫氧化鎘結構之化合物的實例包含氫氧化四丁鎘、氫氧化三芳基鎘、氫氧化苯甲醯甲基鎘以及具有 2-側氧基烷基之氫氧化硫，特定言之，氫氧化三苯基鎘、氫氧化三(第三丁基苯基)鎘、氫氧化雙(第三丁基苯基)鎘、氫氧化苯甲醯甲基噻吩鎘 (phenacylthiophenium hydroxide) 以及氫氧化 2-側氧基丙基噻吩鎘 (2-oxopropylthiophenium hydroxide)。具有羧酸鎘結構之化合物為具有氫氧化鎘結構之化合物之陰離子部分變為羧酸根的化合物，且其實例包含乙酸鹽、金剛烷-1-甲酸鹽以及全氟烷基羧酸鹽。具有三烷基胺結構之化合物的實例包含三(正丁基)胺及三(正辛基)

胺。苯胺化合物之實例包含 2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺以及 N,N-二己基苯胺。具有羥基及/或醚鍵之烷基胺衍生物的實例包含乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-苯基二乙醇胺以及三(甲氧基乙氧基乙基)胺。具有羥基及/或醚鍵之苯胺衍生物之實例包含 N,N-雙(羥基乙基)苯胺。

【0571】 其他較佳鹼性化合物包含含苯氧基之胺化合物、含苯氧基之銨鹽化合物、含磺酸酯基之胺化合物以及含磺酸酯基之銨鹽化合物。這些化合物的實例包含美國專利申請公開案第 2007/0224539A1 號之第[0066]段中所說明之化合物 (C1-1) 至化合物 (C3-3)。

【0572】 以下化合物作為鹼性化合物亦為較佳。



【0573】 除上述化合物之外，例如 JP-A-2011-22560 之[0180]至[0225]、JP-A-2012-137735 之[0218]至[0219]以及國際公開案 WO2011/158687A1 之[0416]至[0438]、小冊子中所述之化合物亦可用作鹼性化合物。鹼性化合物亦可為鹼性化合物或銨鹽化合物，其鹼性在用光化射線或放射線照射後降低。

【0574】 關於這些鹼性化合物，可單獨使用一種，或可組合使用兩種或多於兩種。

【0575】 本發明之組成物可能含有或可能不含有鹼性化合物，但在含有鹼性化合物的情況下，以感光化射線性或感放射線性樹脂

組成物的固體含量計，其含量百分比一般為 0.001 質量%至 10 質量%，較佳為 0.01 質量%至 5 質量%。

【0576】組成物中所用之酸產生劑（包含酸產生劑（A'））與鹼性化合物之間的比率較佳為酸產生劑/鹼性化合物（莫耳比）= 2.5 至 300。亦即，鑒於敏感性及解析度，莫耳比較佳為 2.5 或大於 2.5，且根據抑制因抗蝕劑圖案隨著在曝光後直至熱處理之老化而變厚從而降低解析度的觀點，較佳為 300 或小於 300。酸產生劑/鹼性化合物（莫耳比）更佳為 5.0 至 200，更佳為 7.0 至 150。

【0577】依據稍後第[4]項中所述之低分子化合物（D）的莫耳比，較佳使用低分子化合物（D）/鹼性化合物之比率= 100/0 至 10/90，更佳=100/0 至 30/70，更佳=100/0 至 50/50 的鹼性樹脂。

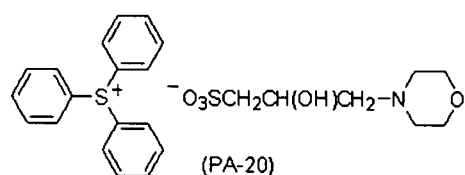
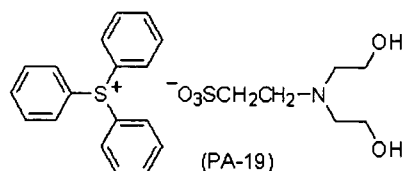
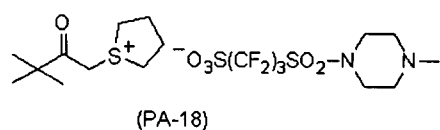
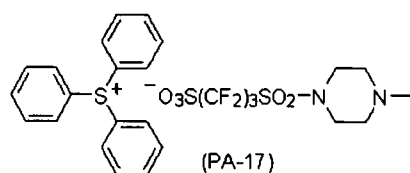
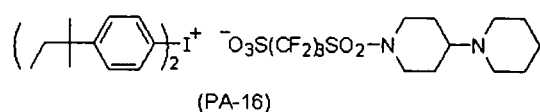
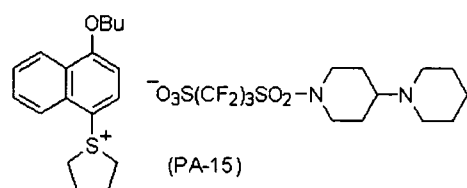
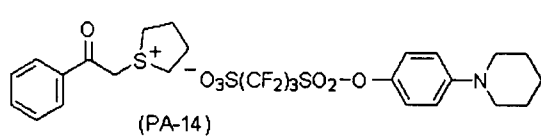
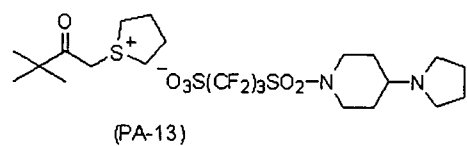
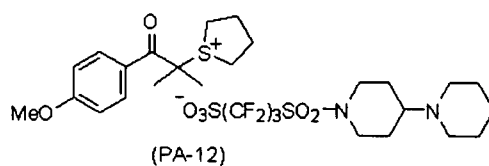
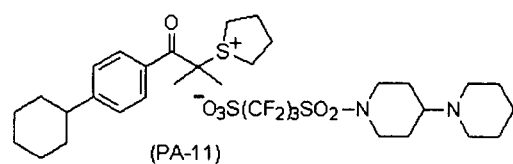
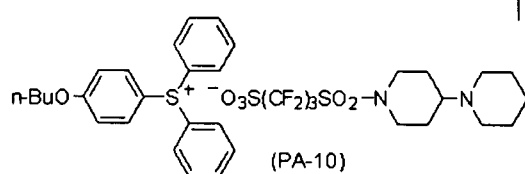
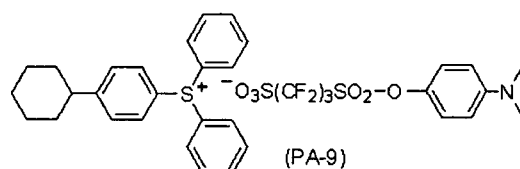
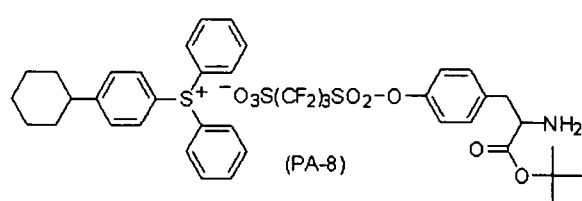
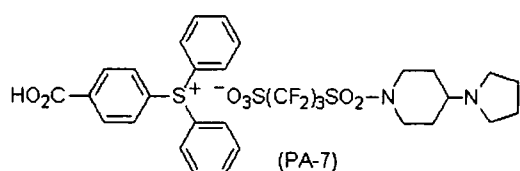
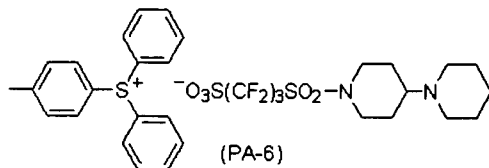
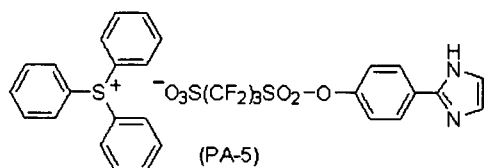
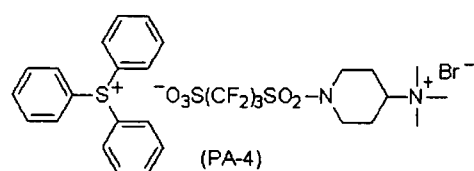
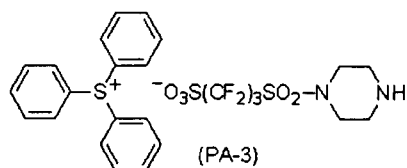
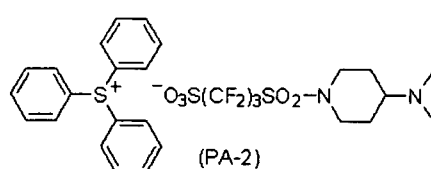
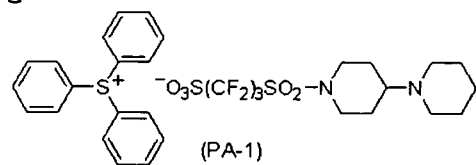
【0578】順帶一提，如本文中所用之鹼性化合物不包括稍後描述的（C）含有氮原子且具有能夠藉由酸作用離去之基團的低分子化合物。

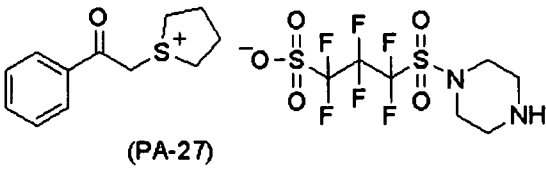
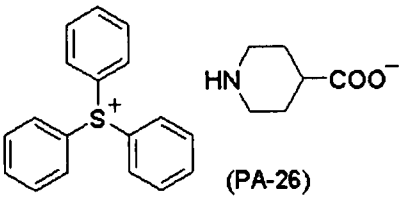
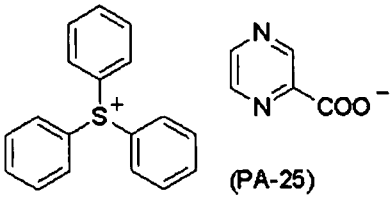
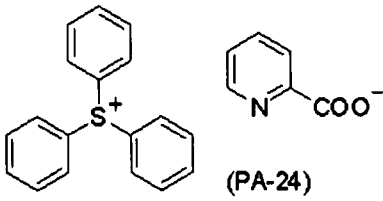
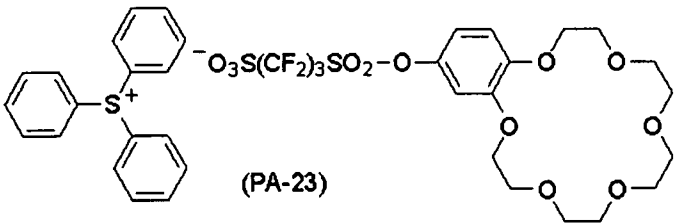
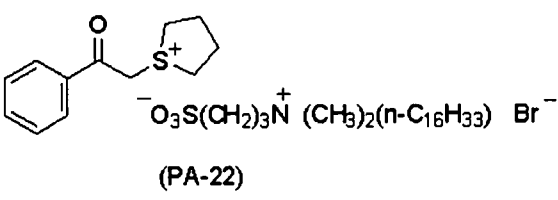
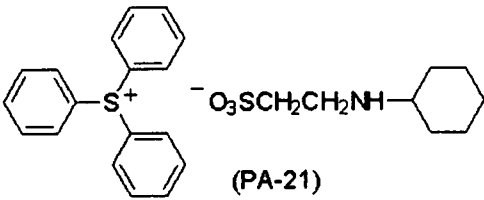
[5-2]（N'）具有鹼性官能基或銨基及在用光化射線或放射線照射後能夠生成酸性官能基之基團的化合物

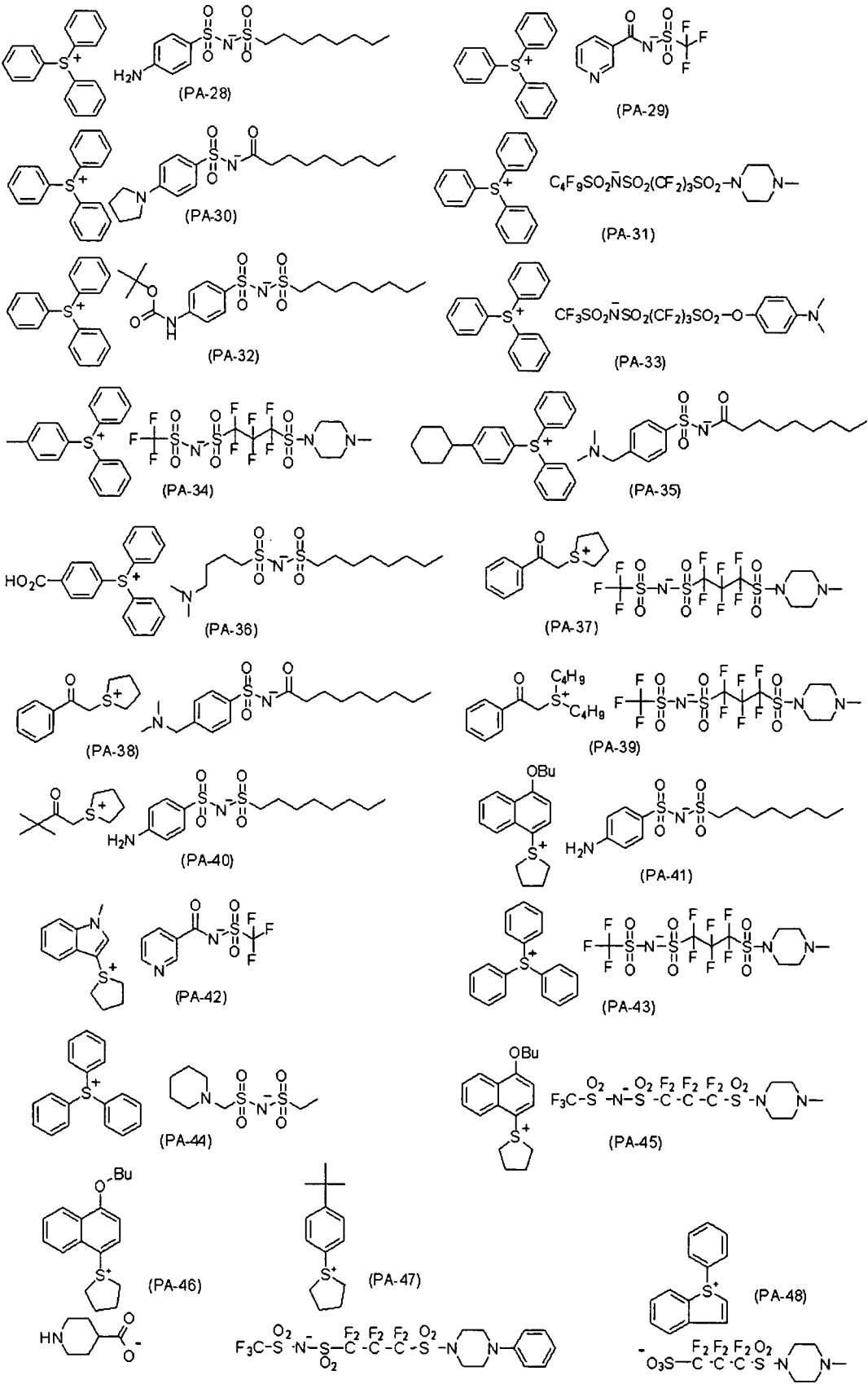
【0579】本發明中之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物典型地較佳為 JP-A-2006-330098 及 JP-A-2011-100105 中所述之（N'-1）含有含氮原子之鹼性官能基或銨基且具有在用光化射線或放射線照射後能夠生成酸性官能基之基團的化合物。亦即，化合物（N'）為具有鹼性官能基及在用光化射線或放射線照射後能夠生成酸性官能基之基團的鹼性化合物，或具有銨基及在用光化射線或放射線照射後能夠生成酸性官能基之基團的銨鹽化合物。

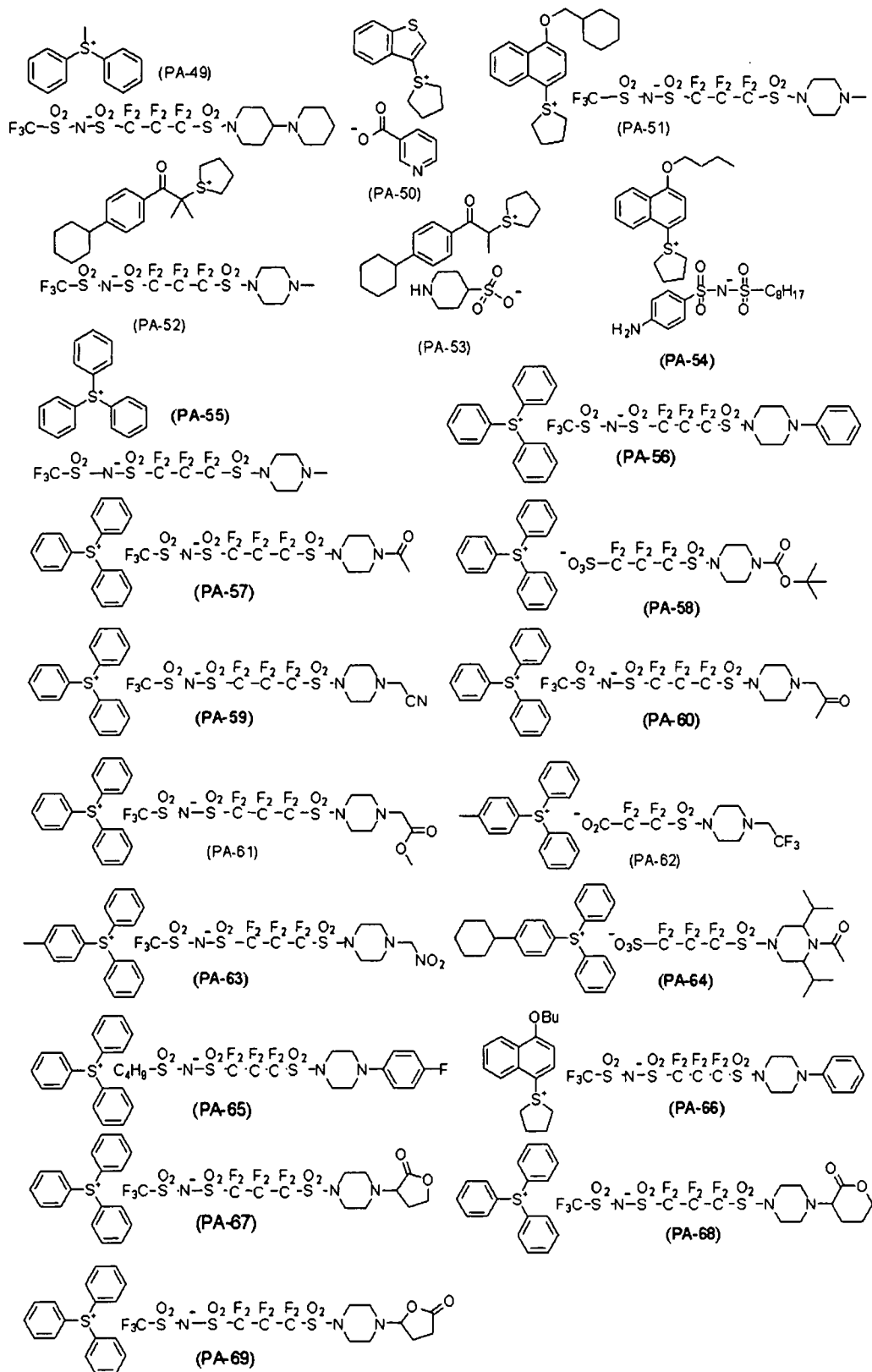
【0580】下文說明化合物（N'）之特定實例，但本發明並不侷限

於此。









【0581】 詳言之，這些化合物之合成可根據 JP-A-2006-330098 及 JP-A-2011-100105 中之合成實例及其類似實例來進行。

【0582】 本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可能含有或可能不含有化合物（E），但在含有化合物（E）的情況下，以

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之固體含量計，其含量較佳為 0.1 質量%至 20 質量%，更佳為 0.1 質量%至 10 質量%。

[5-3]含有氮原子且具有能夠藉由酸作用離去之基團的低分子化合物

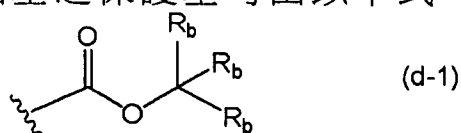
【0583】本發明之組成物可含有含有氮原子且具有能夠藉由酸作用離去之基團的化合物（下文有時稱為『化合物（N''）』）。

【0584】能夠藉由酸作用離去之基團不受特別限制，但較佳為縮醛基、碳酸酯基、胺基甲酸酯基、三級酯基、三級羥基或半胺縮醛醚基（a hemiaminal ether group），更佳為胺基甲酸酯基或半胺縮醛醚基。

【0585】（N''）具有能夠藉由酸作用離去之基團的化合物的分子量較佳為 100 至 1,000，更佳為 100 至 700，更佳為 100 至 500。

【0586】化合物（N''）較佳為在氮原子上具有能夠藉由酸作用離去之基團的胺衍生物。

【0587】化合物（N''）可在氮原子上具有含保護基之胺基甲酸酯基。構成胺基甲酸酯基之保護基可由以下式（d-1）表示：



【0588】在式（d-1）中，各 Rb 獨立地表示氫原子、烷基（較佳碳數為 1 至 10）、環烷基（較佳碳數為 3 至 30）、芳基（較佳碳數為 3 至 30）、芳烷基（較佳碳數為 1 至 10）或烷氧基烷基（較佳碳數為 1 至 10）。各別 Rb 可彼此組合形成環。

【0589】由 Rb 表示之烷基、環烷基、芳基以及芳烷基各自可經諸如羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基以及側氧基、

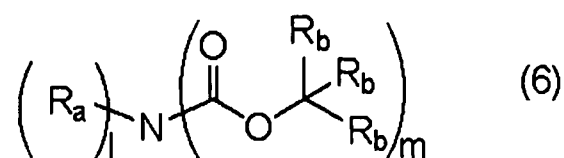
烷氧基或鹵素原子之官能基取代。此同樣適用於由 Rb 表示之烷氧基烷基。

【0590】 Rb 較佳為直鏈或分支鏈烷基、環烷基或芳基，更佳為直鏈或分支鏈烷基或環烷基。

【0591】 藉由兩個 Rb 彼此組合所形成之環的實例包含脂環烴基、芳族烴基、雜環烴基以及其衍生物。

【0592】 由式 (d-1) 表示之基團的特定結構包含 (但不限於) 美國專利申請公開案第 2012/0135348A1 號之第[0466]段中所揭露之結構。

【0593】 其中，化合物 (N'') 較佳為具有由以下式 (6) 表示之結構的化合物：



【0594】 在式 (6) 中，Ra 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基。另外，當 l 為 2 時，兩個 Ra 可彼此相同或不同，且兩個 Ra 可彼此組合與式中之氮原子一起形成雜環。雜環可含有除式中之氮原子以外的雜原子。

【0595】 Rb 具有與式 (d-1) 中之 Rb 相同的含義，且較佳實例亦相同。

【0596】 l 表示 0 至 2 之整數，m 表示 1 至 3 之整數，且這些滿足 $l+m = 3$ 。

【0597】 在式 (6) 中，Ra 之烷基、環烷基、芳基以及芳烷基可經與上文作為可在 Rb 之烷基、環烷基、芳基以及芳烷基上取代之基團所述之基團相同的基團取代。

【0598】 Ra 之烷基、環烷基、芳基以及芳烷基之較佳實例（這些烷基、環烷基、芳基以及芳烷基可經上述基團取代）與上文關於 Rb 所述之基團之較佳實例相同。

【0599】 藉由 Ra 彼此組合形成之雜環較佳碳數為 20 或小於 20，且其實例包含衍生自雜環化合物之基團，所述雜環化合物為諸如吡咯啉、哌啉、嗎啉、1,4,5,6-四氫嘧啉、1,2,3,4-四氫喹啉、1,2,3,6-四氫吡啉、高哌嗪、4-氮雜苯并咪唑、苯并三唑、5-氮雜苯并三唑、1H-1,2,3-三唑、1,4,7-三氮雜環壬烷、四唑、7-氮雜吲哚、吲唑、苯并咪唑、咪唑并[1,2-a]吡啉、(1S,4S)-(+)-2,5-二氮雜雙環[2.2.1]庚烷、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯、吲哚、吲哚啉、1,2,3,4-四氫喹啉、全氫喹啉以及 1,5,9-三氮雜環十二烷；及衍生自雜環化合物之基團經一個種類或多於一個種類或一個族群或多於一個族群之直鏈或分支鏈烷烴衍生基團、環烷烴衍生基團、芳族化合物衍生基團、雜環化合物衍生基團以及官能基取代的基團，所述官能基為諸如羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基以及側氧基。

【0600】 在本發明中尤其較佳之化合物(N'')的特定實例包含（但不限於）美國專利申請公開案第 2012/0135348A1 號之第[0475]段中所揭露之化合物。

【0601】 由式(6)表示之化合物可藉由參照例如 JP-A-2007-298569 及 JP-A-2009-199021 來合成。

【0602】 在本發明中，關於(C)在氮原子上具有能夠藉由酸作用離去之基團的低分子量化合物，可單獨使用一種化合物，或可混合且使用兩種或多於兩種化合物。

【0603】 本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中化合物（C）之含量以組成物之總固體含量計，較佳為 0.001 質量%至 20 質量%，更佳為 0.001 質量%至 10 質量%，更佳為 0.01 質量%至 5 質量%。

[6]（E）溶劑

【0604】 可用於製備本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之溶劑包含例如有機溶劑，諸如烷二醇單烷基醚羧酸酯、烷二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環內酯（較佳碳數為 4 至 10）、可含有環之一元酮化合物（較佳碳數為 4 至 10）、碳酸烷二酯、烷氧基乙酸烷基酯以及丙酮酸烷基酯。

【0605】 這些溶劑之特定實例包含美國專利申請公開案第 2008/0187860 號之第[0441]段至第[0455]段中所述之溶劑。

【0606】 在本發明中，藉由混合結構中含羥基之溶劑與不含羥基之溶劑製備的混合溶劑可用作有機溶劑。

【0607】 含羥基之溶劑及不含羥基之溶劑可適當地由上文所例示之化合物中選出，但含羥基之溶劑較佳為烷二醇單烷基醚、乳酸烷基酯或其類似物，更佳為丙二醇單甲醚（PGME，另一名稱：1-甲氧基-2-丙醇）或乳酸乙酯。不含羥基之溶劑較佳為烷二醇單烷基醚乙酸酯、烷氧基丙酸烷基酯、可含有環之一元酮化合物、環內酯、乙酸烷基酯或其類似物，且在這些溶劑中，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA，另一名稱：1-甲氧基-2-乙氧基丙烷）、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮或乙酸丁酯，最佳為丙二醇單甲醚乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯或 2-庚酮。

【0608】 含羥基之溶劑與不含羥基之溶劑的混合比率（以質量計）

為 1/99 至 99/1，較佳為 10/90 至 90/10，更佳為 20/80 至 60/40。鑒於塗佈均一性，不含羥基之溶劑佔 50 質量%或大於 50 質量%的混合溶劑尤其較佳。

【0609】溶劑較佳含有丙二醇單甲醚乙酸酯，且較佳為僅含有丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）之溶劑或兩個種類或多於兩個種類的含有丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）之溶劑的混合溶劑。混合溶劑之特定較佳實例包含（但不限於）含有 PGMEA 及酮類溶劑（諸如環己酮及 2-庚酮）之混合溶劑、含有 PGMEA 及內酯類溶劑（諸如 γ -丁內酯）之混合溶劑、含有 PGMEA 及 PGME 之混合溶劑、含有 PGMEA、酮類溶劑以及內酯類溶劑之三個種類溶劑的混合溶劑、含有 PGMEA、PGME 以及內酯類溶劑之三個種類溶劑的混合溶劑、以及含有 PGMEA、PGME 以及酮類溶劑之三個種類溶劑的混合溶劑。

[7] (F) 界面活性劑

【0610】本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可能更含有或可能不更含有界面活性劑，但在含有界面活性劑之情況下，較佳含有含氟及/或含矽界面活性劑（含氟界面活性劑、含矽界面活性劑以及含有氟原子與矽原子兩者之界面活性劑）中之任一者，或其兩者或多於兩者。

【0611】藉由含有界面活性劑，本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可產生當使用 250 奈米或小於 250 奈米、尤其 220 奈米或小於 220 奈米之曝露光源時敏感性、解析度以及黏著性改良且顯影缺陷減少之抗蝕劑圖案。

【0612】含氟界面活性劑及/或含矽界面活性劑包含美國專利申請

公開案第 2008/0248425 號之第[0276]段中所述之界面活性劑，例如伊夫妥（EFtop）EF301 及伊夫妥 EF303（由新秋田化成株式會社（Shin-Akita Kasei K.K.）生產）；弗洛拉（Florad）FC430、弗洛拉 FC431 以及弗洛拉 FC4430（由住友 3M 株式會社（Sumitomo 3M Inc.）生產）；梅格範斯（Megaface）F171、梅格範斯 F173、梅格範斯 F176、梅格範斯 F189、梅格範斯 F113、梅格範斯 F110、梅格範斯 F177、梅格範斯 F120 以及梅格範斯 R08（由大日本油墨化學工業株式會社（DIC Corporation）生產）；舍弗隆（Surflon）S-382、舍弗隆 SC101、舍弗隆 SC102、舍弗隆 SC103、舍弗隆 SC104、舍弗隆 SC105 以及舍弗隆 SC106 以及舍弗隆 KH-20（由朝日玻璃株式會社（Asahi Glass Co., Ltd.）生產）；特洛伊索（Troysol）S-366（由特洛伊化學公司（Troy Chemical）生產）；GF-300 及 GF-150（由東亞化學工業株式會社（Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.）生產）；舍弗隆 S-393（由清美化學株式會社（Seimi Chemical Co., Ltd.）生產）；伊夫妥 EF121、伊夫妥 EF122A、伊夫妥 EF122B、伊夫妥 RF122C、伊夫妥 EF125M、伊夫妥 EF135M、伊夫妥 EF351、伊夫妥 EF352、伊夫妥 EF801、伊夫妥 EF802 以及伊夫妥 EF601（由日本電材化成股份有限公司（JEMCO Inc.）生產）；PF636、PF656、PF6320 以及 PF6520（由歐諾瓦公司（OMNOVA）生產）；以及 FTX-204G、FTX-208G、FTX-218G、FTX-230G、FTX-204D、FTX-208D、FTX-212D、FTX-218D 以及 FTX-222D（由尼歐斯株式會社（NEOS Co., Ltd.）生產）。另外，亦可使用聚矽氧烷聚合物 KP-341（由信越化學工業株式會社（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.）生產）作為含矽界面活性劑。

【0613】 除這些已知界面活性劑外，可使用一種界面活性劑，其使用藉由短鏈聚合製程 (telomerization process) (亦稱為短鏈聚合物 (telomer) 製程) 或寡聚製程 (亦稱為寡聚物製程) 產生之具有衍生自氟-脂族化合物之氟-脂族基的聚合物。可藉由 JP-A-2002-90991 中所述之方法合成氟-脂族化合物。

【0614】 歸入上述界面活性劑中之界面活性劑的實例包含梅格範斯 F178、梅格範斯 F-470、梅格範斯 F-473、梅格範斯 F-475、梅格範斯 F-476 以及梅格範斯 F-472 (由大日本油墨化學工業株式會社 (DIC Corporation) 生產)、含 C_6F_{13} 基團之丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 與(聚(氧基伸烷基))丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 的共聚物；以及含 C_3F_7 基團之丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 與(聚(氧基伸乙基))丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 及(聚(氧基伸丙基))丙烯酸酯 (或甲基丙烯酸酯) 的共聚物。

【0615】 在本發明中，亦可使用美國專利申請公開案第 2008/0248425 號之第[0280]段中所述之除含氟界面活性劑及/或含矽界面活性劑外的界面活性劑。

【0616】 可單獨使用這些界面活性劑中之一者，或可組合使用其中一些。

【0617】 在感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有界面活性劑之情況下，以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 (不包含溶劑) 之總量計，所用界面活性劑之量較佳為 0.0001 質量%至 2 質量%，更佳為 0.0005 質量%至 1 質量%。

【0618】 另一方面，當以感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 (不包含溶劑) 之總量計，所添加之界面活性劑之量設定為 10 ppm

或小於 10 ppm 時，疏水性樹脂更加不均勻地分佈於表面上，從而可使抗蝕劑膜表面之疏水性更大且浸漬曝光時水之隨行性可得到增強。

[8]圖案形成方法

【0619】 下文描述根據本發明之圖案形成方法。

【0620】 本發明之圖案形成方法（較佳為負型圖案形成方法）至少包括：

（i）藉由使用本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜（抗蝕劑膜）之步驟，

（ii）用光化射線或放射線照射（曝光）膜之步驟，以及

（iii）藉由使用顯影劑（較佳為含有機溶劑之顯影劑）使經光化射線或放射線照射之膜顯影的步驟。

【0621】 步驟（ii）中之曝光可為浸漬曝光。

【0622】 本發明之圖案形成方法較佳在曝光步驟（ii）後包含（iv）加熱步驟。

【0623】 本發明之圖案形成方法可更包含（v）藉由使用鹼性顯影劑進行顯影之步驟。

【0624】 在本發明之圖案形成方法中，可進行曝光步驟（ii）多次。

【0625】 在本發明之圖案形成方法中，可進行加熱步驟（iv）多次。

【0626】 本發明之抗蝕劑膜是由上述本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成，且更特定言之，較佳為藉由將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物塗佈於基板上所形成之膜。在本發明之圖案形成方法中，藉由使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成膜之步驟、使膜曝光之步驟以及顯影步驟

可藉由一般已知之方法來進行。

【0627】亦較佳在膜形成後，在進入曝光步驟前包含預熱步驟（PB；預烘烤（Prebake））。

【0628】此外，亦較佳在曝光步驟後但在顯影步驟前包含曝光後加熱步驟（PEB；曝光後烘烤（Post Exposure Bake））。

【0629】關於加熱溫度，PB 與 PEB 皆較佳在 70℃至 130℃下、更佳在 80℃至 120℃下進行。

【0630】加熱時間較佳為 30 秒至 300 秒，更佳為 30 秒至 180 秒，更佳為 30 秒至 90 秒。

【0631】加熱可使用附接至普通曝光/顯影機之元件進行或可使用熱板或其類似物進行。

【0632】由於烘烤，曝光區中之反應得以加速，且敏感性及圖案輪廓得以改良。

【0633】在本發明中用於曝光裝置之光源波長不受限制，但包含例如近紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 射線以及電子束，且較佳為波長為 250 nm 或小於 250 nm，更佳為 220 nm 或小於 220 nm，更佳為 1 nm 至 200 nm 之遠紫外光。其特定實施例包含 KrF 準分子雷射（248 奈米）、ArF 準分子雷射（193 奈米）、F₂ 準分子雷射（157 奈米）、X 射線、EUV（13 奈米）以及電子束。其中，KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV 以及電子束為較佳，且 ArF 準分子雷射為更佳。

【0634】在本發明之進行曝光之步驟中，可應用浸漬曝光法。浸漬曝光法可與超解析技術（諸如相移法及改良照明法）組合。

【0635】在進行浸漬曝光之情況下，用水性化學溶液洗滌膜表面

之步驟可如下進行：(1) 在基板上形成膜後，但在使所述膜曝光之步驟之前；及/或(2) 經由浸漬液體使所述膜曝光之步驟後，但在加熱所述膜之步驟之前。

【0636】 浸漬液體較佳為對曝光波長之光透明且折射率之溫度係數儘可能小以使投影於膜上之光學影像的變形最小的液體。尤其，當曝露光源為 ArF 準分子雷射（波長：193 奈米）時，除以上特點外，就可獲得性及易於處理而言，較佳使用水。

【0637】 在使用水之情況下，可添加小比率的能夠降低水表面張力且提高界面活性之添加劑（液體）。此添加劑較佳為不溶解晶圓上之抗蝕劑層且同時僅對在透鏡組件底面處之光學塗層施加可忽略不計之影響的添加劑。

【0638】 所述添加劑較佳為例如折射率實質上等於水之折射率的脂族醇，且其特定實例包含甲醇、乙醇以及異丙醇。藉助於添加折射率實質上等於水之折射率的醇，即使當水中之醇組分蒸發且其內含物濃度變化時，液體之折射率之變化整體上亦宜極小。

【0639】 另一方面，若混入對 193 奈米之光不透明的物質或折射率與水差異很大之雜質，則將會引起投射於抗蝕劑上之光學影像變形。因此，所用水較佳為蒸餾水。此外，亦可使用經由離子交換過濾器或其類似物過濾後之純水。

【0640】 用作浸漬液體之水的電阻較佳為 18.3 兆奧姆·公分或大於 18.3 兆奧姆·公分，且總有機碳（TOC；total organic carbon）較佳為 20 ppb 或小於 20 ppb。較佳對水進行脫氣處理。

【0641】 另外，微影術效能可藉由提高浸漬液體之折射率而增強。自所述觀點來看，可向水中添加用於提高折射率之添加劑，

或可使用重水（ D_2O ）代替水。

【0642】 使用本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物所形成之抗蝕劑膜的後退接觸角在 $23\pm 3^\circ C$ 之溫度及 $45\pm 5\%$ 之濕度下為 70° 或大於 70° ，且當經由浸漬介質使膜曝光時，後退接觸角較佳為 75° 或大於 75° ，更佳為 75° 至 85° 。

【0643】 若後退接觸角太小，組成物無法在經由浸漬介質使膜曝光時得以適當使用，且同時無法充分產生減少水印缺陷 (watermark defect) 之效應。為了獲得較佳後退接觸角，較佳將上述疏水性樹脂 (HR) 併入感光化射線性或感放射線性組成物中。或者，可藉由在抗蝕劑膜上由疏水性樹脂組成物形成塗層 (所謂「外塗層 (topcoat)」) 而增大後退接觸角。

【0644】 在浸漬曝光步驟中，浸漬液體需與曝光頭之移動一致在晶圓上移動，所述曝光頭以高速掃描晶圓以形成曝光圖案。因此，浸漬液體在動態下對抗蝕劑膜之接觸角很重要，且需要抗蝕劑具有允許浸漬液體跟隨曝光頭之高速掃描而不會留下液滴的效能。

【0645】 在本發明中，上面形成膜之基板不受特別限制，且可使用無機基板，諸如矽、SiN、 SiO_2 以及 SiN；塗層型無機基板，諸如 SOG；或一般在生產半導體 (諸如 IC) 或生產液晶元件或電路板 (諸如熱頭) 之製程中或在其他光加工製程之微影術中使用的基板。若需要，可在抗蝕劑膜與基板之間形成有機抗反射膜。可適當使用已知有機抗反射膜或無機抗反射膜作為抗反射膜。

【0646】 在本發明之圖案形成方法包含藉由使用鹼性顯影劑進行顯影之步驟的情況下，可使用之鹼性顯影劑不受特別限制，但一般 2.38 質量%氫氧化四甲基銨水溶液為較佳。另外，鹼性水溶液

可在向其中添加各自適量之醇及界面活性劑後而使用。

【0647】 鹼性顯影劑之鹼濃度通常為 0.1 質量%至 20 質量%。

【0648】 鹼性顯影劑之 pH 值通常為 10.0 至 15.0。

【0649】 關於鹼性顯影後進行之沖洗處理中之沖洗溶液，使用純水，且可向其中添加適量之界面活性劑後使用。

【0650】 順帶一提，藉由組合使用含有機溶劑之顯影劑顯影及使用鹼性顯影劑顯影，亦可獲得例如美國專利 8,227,183 中所述之光罩圖案之光學圖像一半的圖案。

【0651】 在顯影處理或沖洗處理後，可進行藉由超臨界流體移除黏著於圖案上之顯影劑或沖洗溶液的處理。

【0652】 關於本發明之圖案形成方法中所包括之藉由使用含有機溶劑之顯影劑（下文有時稱為「有機顯影劑」）進行顯影之步驟中可用的顯影劑，可使用極性溶劑，諸如酮類溶劑、酯類溶劑、醇類溶劑、醯胺類溶劑以及醚類溶劑、或烴類溶劑。

【0653】 酮類溶劑包含例如 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮（甲基戊基酮）、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯基丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮（ionone）、二丙酮基醇、乙醯基卡必醇（acetyl carbitol）、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛酮（isophorone）以及碳酸仲丙酯。

【0654】 酯類溶劑包含例如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯（pentyl acetate）、乙酸異戊酯、乙酸戊酯（amyl acetate）、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙

酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯以及乳酸丙酯。

【0655】 醇類溶劑包含例如醇，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、異丁醇、正己醇、正戊醇、正辛醇以及正癸醇；二醇類溶劑，諸如乙二醇、二乙二醇以及三乙二醇；以及二醇醚類溶劑，諸如乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚以及甲氧基甲基丁醇。

【0656】 除上述二醇醚類溶劑之外，醚類溶劑包括例如二噁烷及四氫呋喃。

【0657】 可使用之醯胺類溶劑包含例如 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷醯三胺 (hexamethylphosphoric triamide) 以及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

【0658】 烴類溶劑包含例如芳族烴類溶劑，諸如甲苯及二甲苯；及脂族烴類溶劑，諸如戊烷、己烷、辛烷以及癸烷。

【0659】 可混合多種這些溶劑，或溶劑可藉由將其與除上述以外之溶劑或與水混合來使用。然而，為充分產生本發明之作用，整體顯影劑之水含量百分比較佳為低於 10 質量%，且更佳實質上不含水。

【0660】 亦即，以顯影劑之總量計，有機顯影劑中所用之有機溶劑的量較佳為 90 質量%至 100 質量%，更佳為 95 質量%至 100 質量%。

【0661】 詳言之，有機顯影劑較佳為含有至少一個種類由酮類溶劑、酯類溶劑、醇類溶劑、醯胺類溶劑以及醚類溶劑所組成的族

群中選出之有機溶劑的顯影劑。

【0662】 有機顯影劑在 20℃ 下之蒸氣壓較佳為 5 千帕或小於 5 千帕，更佳為 3 千帕或小於 3 千帕，更佳為 2 千帕或小於 2 千帕。藉由將有機顯影劑之蒸氣壓設定為 5 千帕或小於 5 千帕，抑制基板上或顯影杯中顯影劑之蒸發，且提高晶圓平面之溫度均一性，從而改良晶圓平面之尺寸均一性。

【0663】 在有機顯影劑中，必要時可添加適量界面活性劑。

【0664】 界面活性劑不受特別限制，但可使用例如離子型或非離子型含氟界面活性劑及/或含矽界面活性劑。這些含氟界面活性劑及/或含矽界面活性劑包含例如以下專利中所述之界面活性劑：JP-A-62-36663 、 JP-A-61-226746 、 JP-A-61-226745 、 JP-A-62-170950、JP-A-63-34540、JP-A-7-230165、JP-A-8-62834、JP-A-9-54432、JP-A-9-5988 以及美國專利 5,405,720、美國專利 5,360,692、美國專利 5,529,881、美國專利 5,296,330、美國專利 5,436,098、美國專利 5,576,143、美國專利 5,294,511 以及美國專利 5,824,451。非離子界面活性劑為較佳。非離子界面活性劑不受特別限制，但更佳使用含氟界面活性劑或含矽界面活性劑。

【0665】 以顯影劑之總量計，所用界面活性劑之量通常為 0.001 質量%至 5 質量%，較佳為 0.005 質量%至 2 質量%，更佳為 0.01 質量%至 0.5 質量%。

【0666】 關於顯影方法，可應用例如以下方法：將基板浸入填充有顯影劑之浴中一段固定時間的方法（浸入法）；藉由表面張力作用將顯影劑塗覆（raise）於基板表面上並使其保持靜置一段固定時間，藉此進行顯影的方法（覆液法（puddling method））；將顯

影劑噴霧於基板表面上之方法（噴霧法）；以及將顯影劑連續噴射於以恆定速度旋轉之基板上，同時以恆定速率掃描顯影劑噴射噴嘴的方法（動態分配法）。

【0667】 另外，必要時，有機顯影劑可含有鹼性化合物。鹼性化合物包含例如含氮鹼性化合物，且其實例包含 JP-A-2013-11833 之第[0021]段至第[0063]段中特別列舉之含氮化合物。藉由在有機顯影劑中含有鹼性化合物，例如可預期在顯影時對比度之升高及膜損失之抑制。

【0668】 在上述各種顯影方法包含自顯影設備之顯影噴嘴向抗蝕劑膜噴射顯影劑之步驟的情況下，所噴射顯影劑之噴射壓力（每單位面積所噴射顯影劑的流速）較佳為 2 毫升/秒/平方毫米或小於 2 毫升/秒/平方毫米，更佳為 1.5 毫升/秒/平方毫米或小於 1.5 毫升/秒/平方毫米，更佳為 1 毫升/秒/平方毫米或小於 1 毫升/秒/平方毫米。流速下限不受特別限制，但鑒於輸送量，較佳為 0.2 毫升/秒/平方毫米或大於 0.2 毫升/秒/平方毫米。

【0669】 藉由將所噴射顯影劑之噴射壓力設定為上述範圍，可大大減少由顯影後抗蝕劑浮渣所引起的圖案缺陷。

【0670】 雖然此機制之詳情尚不明確知曉，但認為由於噴射壓力在上述範圍內，可使由顯影劑施加於抗蝕劑膜上之壓力變小，且可避免抗蝕劑膜或抗蝕劑圖案不慎出現碎裂或破裂。

【0671】 此處，顯影劑之噴射壓力（毫升/秒/平方毫米）為顯影設備中顯影噴嘴出口處之值。

【0672】 用於調整顯影劑之噴射壓力之方法包含例如藉由泵或其類似物調整噴射壓力之方法及藉由壓力槽之供應來調整壓力的方

法。

【0673】 在藉由使用含有機溶劑之顯影劑進行顯影之步驟後，可實施中止顯影同時用另一溶劑置換所述溶劑之步驟。

【0674】 圖案形成方法較佳包含在藉由使用含有機溶劑之顯影劑進行顯影之步驟後，藉由使用沖洗溶液沖洗膜之步驟。

【0675】 在藉由使用含有機溶劑之顯影劑進行顯影之步驟後的沖洗步驟中所用的沖洗溶液不受特別限制，只要其不溶解抗蝕劑圖案即可，且可使用含有一般有機溶劑之溶液。作為沖洗溶液，較佳使用含有至少一個種類由以下所組成的族群中選出之有機溶劑的沖洗溶液：烴類溶劑、酮類溶劑、酯類溶劑、醇類溶劑、醯胺類溶劑以及醚類溶劑。

【0676】 烴類溶劑、酮類溶劑、酯類溶劑、醇類溶劑、醯胺類溶劑以及醚類溶劑之特定實例與關於含有機溶劑之顯影劑所述之特定實例相同。

【0677】 在藉由使用含有機溶劑之顯影劑進行顯影之步驟後，更佳地，進行藉由使用含有至少一個種類由酮類溶劑、酯類溶劑、醇類溶劑以及醯胺類溶劑所組成的族群中選出之有機溶劑的沖洗溶液沖洗膜之步驟；更佳地，進行藉由使用含有醇類溶劑或酯類溶劑的沖洗溶液沖洗膜之步驟；更佳地，進行藉由使用含有一元醇之沖洗溶液沖洗膜之步驟，且最佳地，進行藉由使用含有碳數為 5 或大於 5 之一元醇的沖洗溶液沖洗膜之步驟。

【0678】 用於沖洗步驟之一元醇包含直鏈、分支鏈或環狀一元醇，且特定言之，可使用 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、

2-己醇、環戊醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇以及其類似物。作為碳數為 5 或大於 5 之尤其較佳一元醇，可使用 1-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇以及其類似物。

【0679】可混合多種這些組分，或溶劑可藉由將其與除上述溶劑以外之有機溶劑混合來使用。

【0680】沖洗溶液中之水含量百分比比較佳為 10 質量%或小於 10 質量%，更佳為 5 質量%或小於 5 質量%，更佳為 3 質量%或小於 3 質量%。藉由將水含量百分比設定為 10 質量%或小於 10 質量%，可獲得良好顯影特徵。

【0681】在藉由使用含有有機溶劑之顯影劑進行顯影之步驟後所用之沖洗溶液在 20℃ 下的蒸氣壓較佳為 0.05 千帕至 5 千帕，更佳為 0.1 千帕至 5 千帕，且最佳為 0.12 千帕至 3 千帕。藉由將沖洗溶液之蒸氣壓設定為 0.05 千帕至 5 千帕，增強晶圓平面之溫度均一性，且此外，抑制由沖洗溶液滲透而導致之膨脹，從而改良晶圓平面之尺寸均一性。

【0682】沖洗溶液亦可在向其中添加適量界面活性劑後來使用。

【0683】在沖洗步驟中，藉由使用含有上述有機溶劑之沖洗溶液沖洗使用含有有機溶劑之顯影劑進行顯影之晶圓。雖然沖洗處理之方法不受特別限制，但可應用例如將沖洗溶液連續噴射於以恆定速度旋轉之基板上的方法（旋塗法）、將基板浸入填充有沖洗溶液之浴中一段固定時間的方法（浸入法）以及將沖洗溶液噴霧於基板表面上的方法（噴霧法）。綜上所述，較佳為藉由旋塗法進行沖洗處理，且在沖洗後藉由以 2,000 轉/分至 4,000 轉/分之旋轉速度

旋轉基板而自基板表面移除沖洗溶液。亦較佳的為在沖洗步驟後包含加熱步驟（後烘烤）。藉由烘烤移除圖案之間以及圖案內部所殘留的顯影劑及沖洗溶液。沖洗步驟後之加熱步驟是在通常 40℃ 至 160℃、較佳 70℃ 至 95℃ 下進行達通常 10 秒至 3 分鐘、較佳 30 秒至 90 秒。

【0684】 作為藉由使用鹼性顯影劑進行顯影之步驟中的鹼性顯影劑，可使用例如以下之鹼性水溶液：無機鹼，諸如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉以及氨水；一級胺，諸如乙胺及正丙胺；二級胺，諸如二乙胺及二丁胺；三級胺，諸如三乙胺及甲基二乙胺；醇胺，諸如二甲基乙醇胺及三乙醇胺；四級銨鹽，諸如氫氧化四甲銨及氫氧化四乙銨；或環胺，諸如吡咯及哌啶。

【0685】 此外，上述鹼性水溶液亦可在向其中添加各自適量之醇及界面活性劑後而使用。

【0686】 鹼性顯影劑之鹼濃度通常為 0.1 質量%至 20 質量%。

【0687】 鹼性顯影劑之 pH 值通常為 10.0 至 15.0。

【0688】 詳言之，2.38 質量%氫氧化四甲銨水溶液為較佳。

【0689】 使用純水作為鹼性顯影後進行之沖洗處理中之沖洗溶液，且可向其中添加適量之界面活性劑後使用。

【0690】 另外，在顯影處理或沖洗處理後，可進行藉由超臨界流體移除黏著於圖案上之顯影劑或沖洗溶液的處理。

【0691】 藉由本發明之圖案形成方法所獲得之圖案一般適用作半導體元件之蝕刻光罩或其類似物，但用於其他用途。其他用途包含例如定向自組裝（Directed Self-Assembly，DSA）中導向圖案之

形成（參見例如美國化學學會奈米（ACS Nano），第 4 卷，第 8 期，第 4815-4823 頁），所謂用作間隔物製程之核心（參見例如 JP-A-3-270227 及 JP-A-2013-164509）。

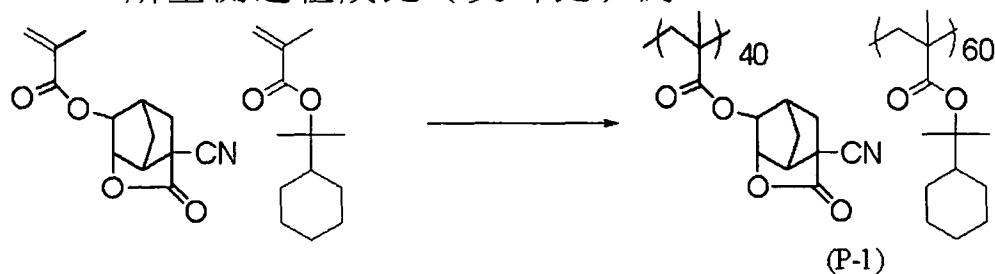
【0692】本發明亦關於一種包括本發明圖案形成方法之製造電子元件的方法，及藉由此製造方法製造之電子元件。

【0693】本發明之電子元件適於安裝於電氣電子裝置（例如家用電器、OA 及媒體裝置、光學裝置以及通信裝置）中。

〔實例〕

（樹脂（P-1）之合成）

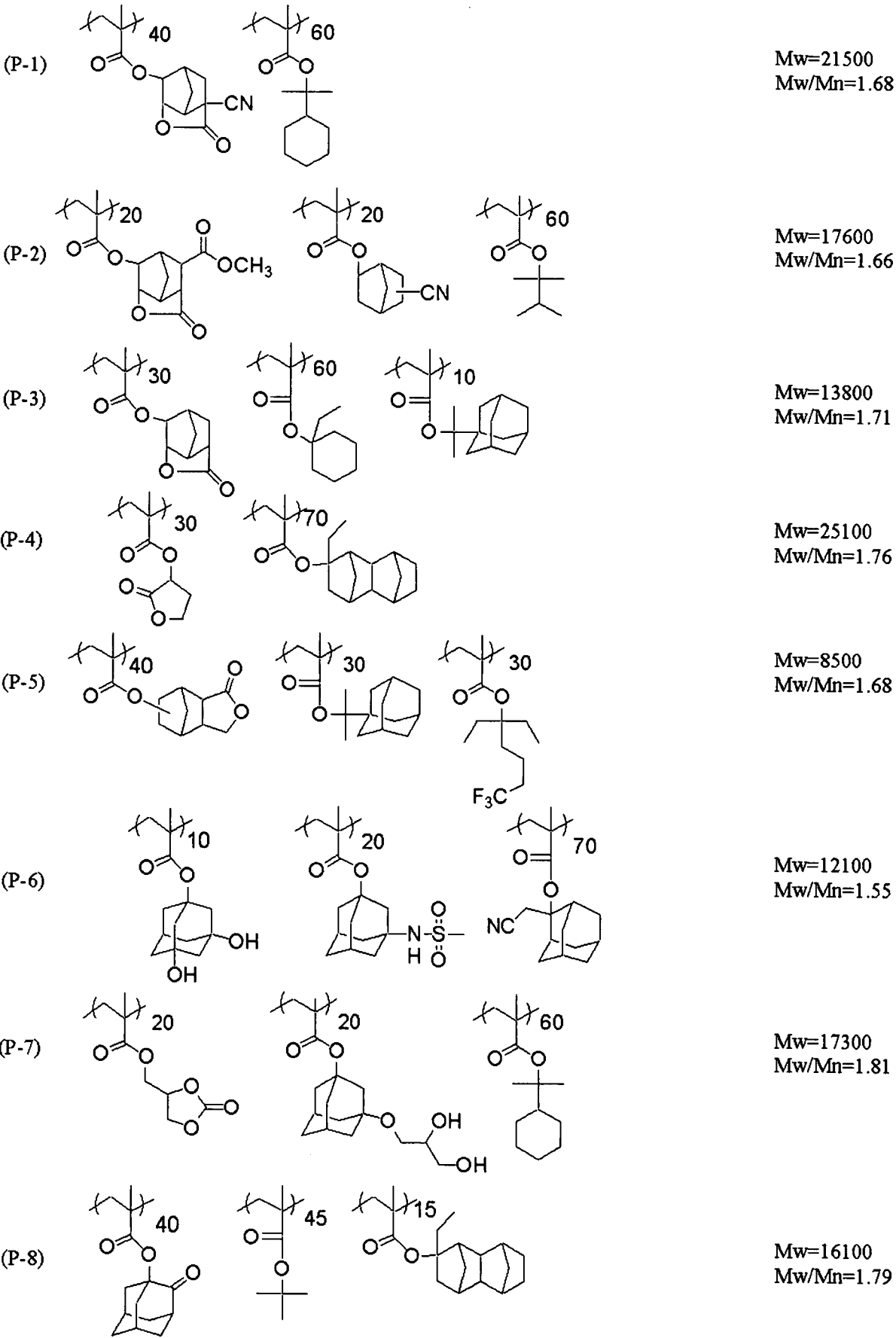
【0694】在氮氣流中，用 66.9 公克環己酮填充三頸燒瓶且在 80℃ 下加熱。隨後，經 6 小時向燒瓶中逐滴添加藉由將如下所示之單體 1（14.8 公克）及單體 2（18.9 公克）溶解於環己酮（124.4 公克）中製備單體溶液，且此外將 0.55 公克（以單體總量計，2.0 莫耳%）聚合起始劑 V-601（由和光純藥株式會社（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.）生產）添加且溶解於單體溶液中所獲得之溶液。逐滴添加完成後，在 80℃ 下進一步反應 2 小時。使反應溶液冷卻且隨後逐滴添加至 1,418 公克庚烷/157.6 公克乙酸乙酯之混合溶劑中，且藉由過濾收集沈澱粉末並乾燥，獲得 26.9 公克樹脂（P-1）。由 GPC（載劑：四氫呋喃（THF））所測定之樹脂（P-1）之重量平均分子量為 21,500，多分散性（ M_w/M_n ）為 1.68，且藉由 ^{13}C -NMR 所量測之組成比（莫耳比）為 40/60。

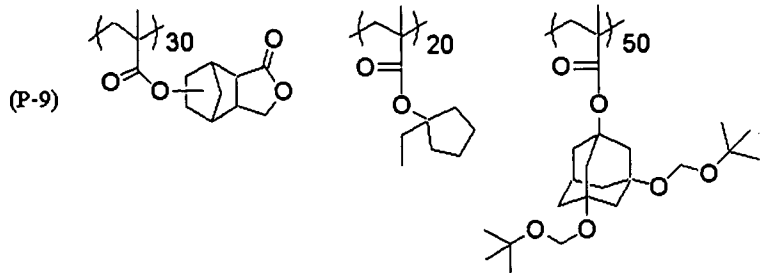


單體 1 單體 2

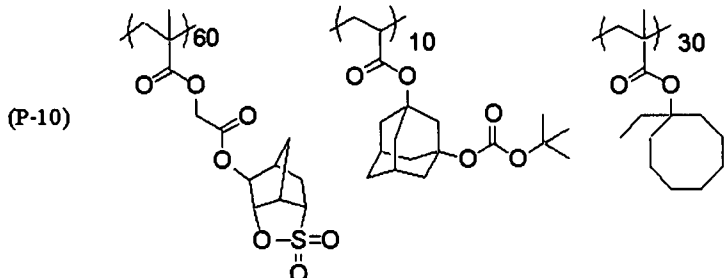
【0695】 以與樹脂(P-1)相同之方式合成樹脂(P-2)至樹脂(P-17)。

【0696】 各合成樹脂之重複單元的結構、組成比(莫耳比)、重量平均分子量以及多分散性展示如下。

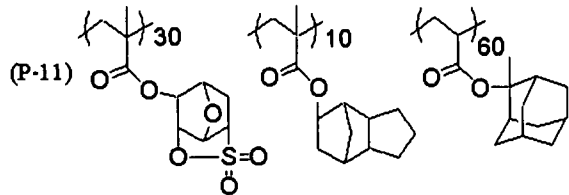




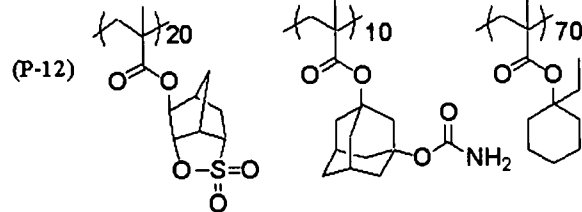
Mw=14300
Mw/Mn=1.56



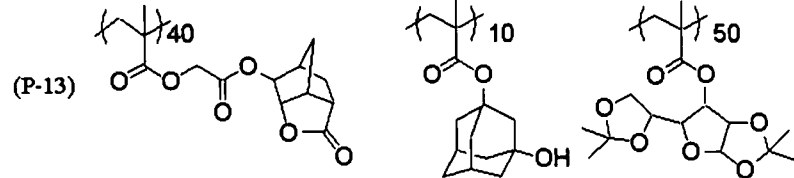
Mw=4600
Mw/Mn=1.57



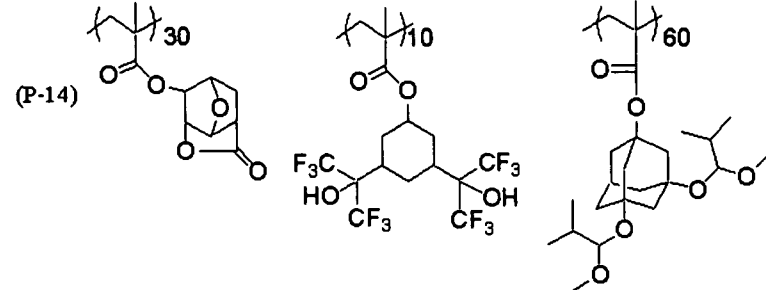
Mw=16400
Mw/Mn=1.78



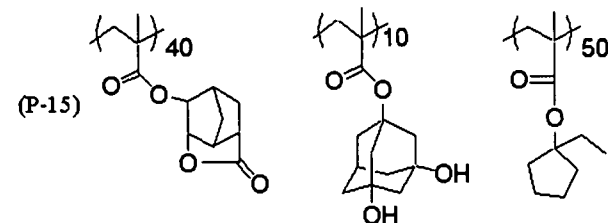
Mw=12200
Mw/Mn=1.66



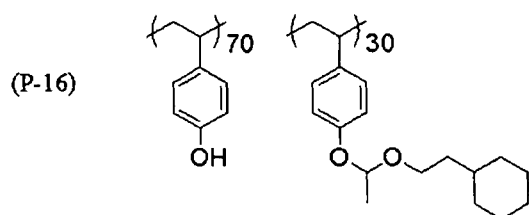
Mw=9800
Mw/Mn=1.71



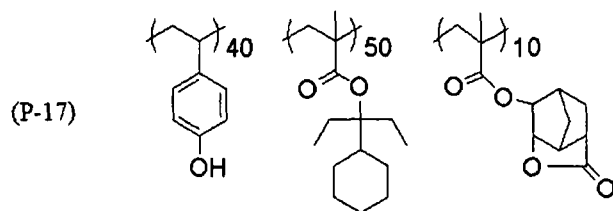
Mw=21000
Mw/Mn=1.58



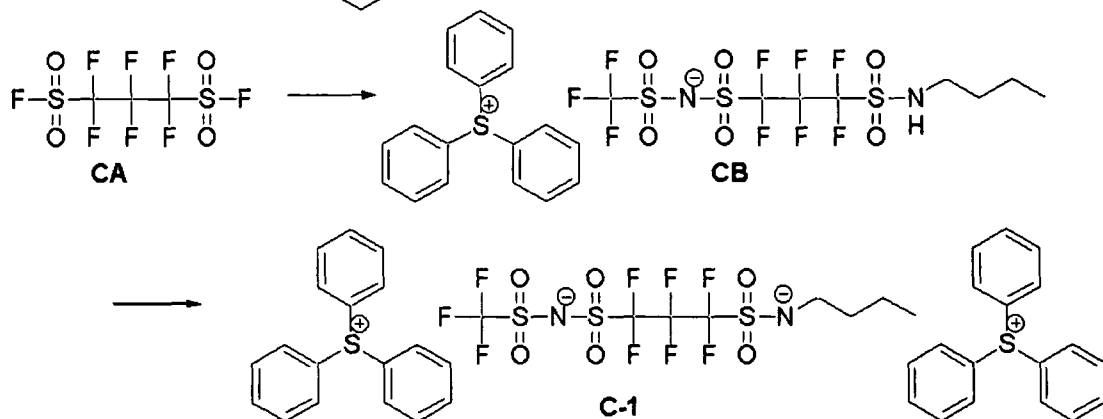
Mw=11200
Mw/Mn=1.66



Mw=12000
Mw/Mn=1.66



Mw=5800
Mw/Mn=1.25



(化合物 CB 之合成)

【0697】 在 500 毫升三頸燒瓶中，使 20.0 公克（198 毫莫耳）三乙胺及 4.7 公克（32 毫莫耳）三氟甲烷磺醯胺與 10 公克 THF 混合，且在混合物冷卻至 0℃ 後，逐滴添加 10.0 公克（32 毫莫耳）化合物 CA。在室溫下攪拌所得溶液 5 小時，且添加 4.7 公克（64 毫莫耳）丁胺，接著在室溫下攪拌 70 小時。向此反應溶液中添加 200 公克 1 N 鹽酸、10.9 公克（32 毫莫耳）溴化三苯基銻以及 200 公克氯仿，且分離有機層。此外，用 200 公克去離子水洗滌有機層五次（200 公克×5 次），且接著濃縮有機層獲得 12.4 公克（產率：51.6%）化合物 CB。

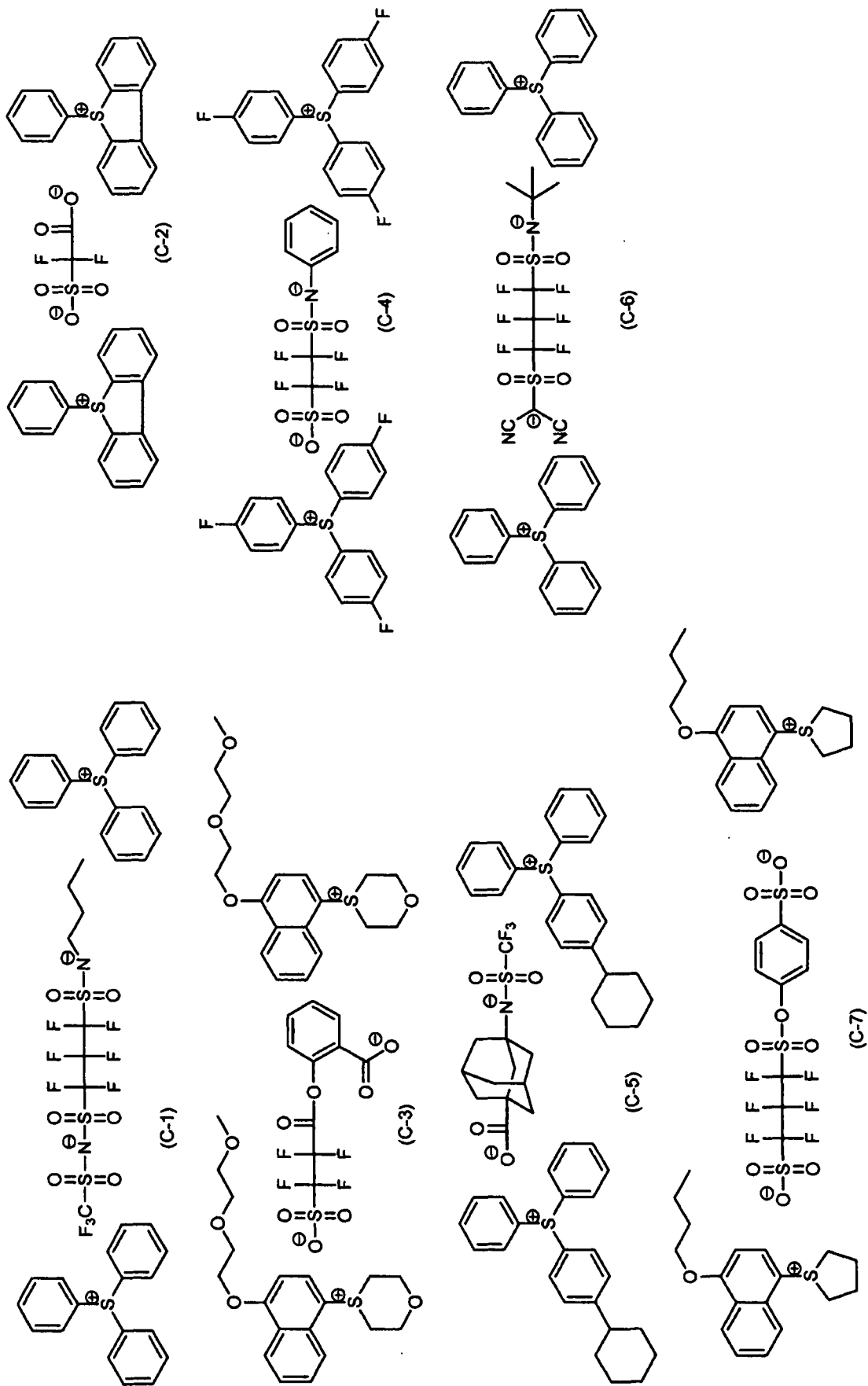
(化合物 (C-1) 之合成)

【0698】 在 500 毫升茄形燒瓶中，將 10 公克（13 毫莫耳）化合物 CB 溶解於 100 公克二氯甲烷中，且向其中添加 100 公克 1 N 氫氧

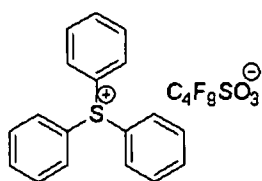
化鈉水溶液及 11.3 公克 (13 毫莫耳) 溴化三苯基銻，接著在室溫下攪拌 1 小時。隨後，分離有機層，且此外，藉由使用 100 公克去離子水洗滌有機層兩次，且隨後濃縮獲得 4.6 公克 (34.2%) 化合物 (C-1)。化合物 (C-1) 之 ^1H -NMR 圖及 ^{19}F -NMR 圖分別展示於圖 1 及 2 中。

【0699】 以與化合物 (C-1) 相同之方式合成化合物 (C-2) 至化合物 (C-7)。

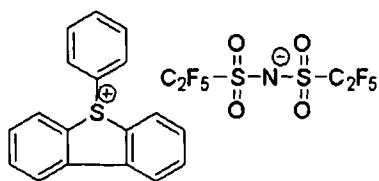
【0700】 化合物 (C-1) 至化合物 (C-7) 之結構展示如下。



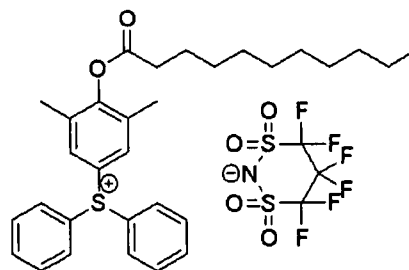
【0701】 用於實例之化合物（B）展示如下。



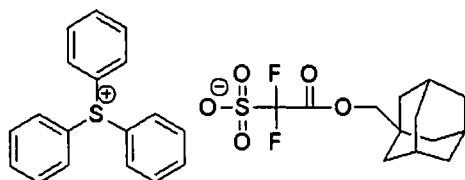
PAG-1



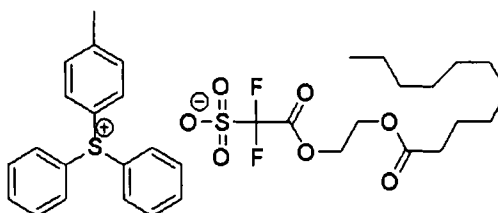
PAG-2



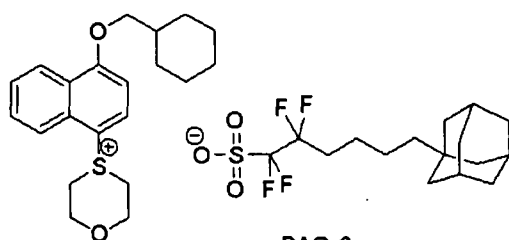
PAG-3



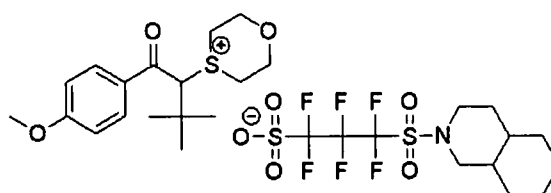
PAG-4



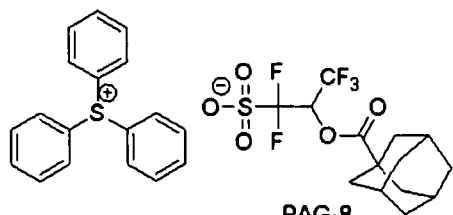
PAG-5



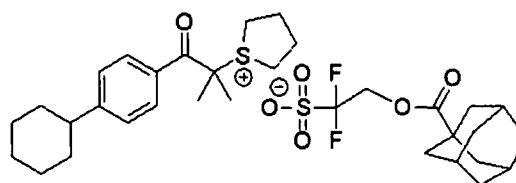
PAG-6



PAG-7

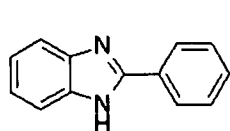


PAG-8

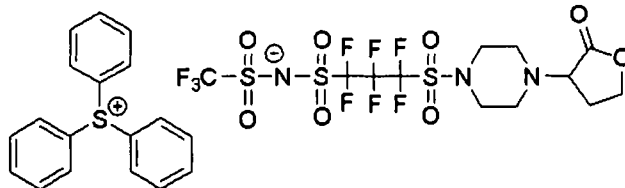


PAG-9

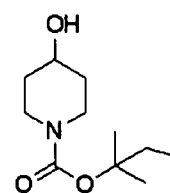
【0702】 用於實例之鹼性化合物（N）展示如下。



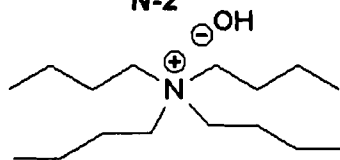
N-1



N-2



N-3



N-4

<ArF 浸漬曝光，有機溶劑顯影>

（製備抗蝕劑）

【0703】 將下表 6 中所示之組分溶解於同一表中所示之溶劑中以產生 3.8 質量%之濃度作為固體含量，且經由孔徑為 0.03 微米之

聚乙烯過濾器過濾各所獲得之溶液以製備感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）。將有機抗反射膜 ARC29SR（由日產化學工業株式會社（Nissan Chemical Industries, Ltd.）生產）塗佈於矽晶圓上，且在 205℃ 下烘烤 60 秒以形成厚度為 95 奈米之抗反射膜，且將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物塗佈於其上，並在 100℃ 下經 60 秒烘烤（PB：預烘烤），形成厚度為 100 奈米之抗蝕劑膜。

【0704】經由具有 45 奈米孔徑及 90 奈米孔間間距之方形陣列半色調光罩，藉由使用 ArF 準分子雷射浸漬掃描儀（XT1700i，由 ASML 製造，NA：1.20，C-Quad，外部 σ ：0.900，內部 σ ：0.812，XY 偏轉）使所獲得之晶圓圖案逐次曝光。使用超純水作為浸漬液體。此後，在 105℃ 下加熱抗蝕劑膜 60 秒（PEB：曝光後烘烤），藉由用表 6 中所示之有機顯影劑覆液 30 秒來顯影，且隨後藉由用表 6 中所示之沖洗溶液覆液 30 秒來沖洗。隨後，使晶圓在 4,000 轉/分之旋轉速度下旋轉 30 秒，從而獲得 45 奈米之接觸孔圖案。

[曝光寬容度（EL，%）]

【0705】藉由臨界尺寸掃描電子顯微鏡（SEM，S-9380II，由日立株式會社（Hitachi, Ltd.）製造）觀察孔徑，且將解析孔徑為 45 nm 之接觸孔圖案時的最佳曝光劑量視為敏感性（ E_{opt} ）（ mJ/cm^2 ）。基於所測定之最佳曝光劑量（ E_{opt} ），測定在獲得目標孔徑值 45 奈米 $\pm 10\%$ （亦即 40.5 奈米及 49.5 奈米）時之曝光劑量。此後，計算由下式所定義之曝光寬容度（EL，%）。隨著 EL 值愈大，因曝光劑量變化而引起之效能變化愈小且此為較佳。

$[\text{EL}(\%)] = [(\text{當孔徑變成 } 40.5 \text{ nm 時之曝光劑量}) - (\text{當孔$

徑變成 49.5 nm 時之曝光劑量)]/E_{opt}

[局部圖案尺寸均一性 (局部 CDU, 奈米)]

【0706】 在曝光寬容度評估中所測定之最佳曝光劑量下的一次曝光內，量測由 1 微米間隙隔開的 20 個區中之每一者的任意 25 個孔 (亦即總共 500 個孔) 的孔徑。測定其標準差，且由其計算 3 σ 。值愈小表明尺寸偏差愈小且效能愈佳。

[圖案部分之膜厚度 (奈米)]

【0707】 藉由使用掃描電子顯微鏡 (S-4800, 由日立株式會社製造) 觀察在上述最佳曝光劑量下各圖案之橫截面輪廓。量測孔圖案中之抗蝕劑殘留部分的圖案高度。值愈大表明膜損失愈小，且此為較佳。

[線寬粗糙度 (LWR, 奈米)]

【0708】 經由具有 1:1 線間距圖案及 45 奈米線寬之 6%半色調光罩，藉由使用 ArF 準分子雷射浸漬掃描儀 (XT1700i, 由 ASML 製造, NA: 1.20) 使所獲得之晶圓曝光。關於浸漬液體，使用超純水。此後，在 105°C 下加熱抗蝕劑膜 60 秒，接著藉由用下表 6 中所示之顯影劑覆液 30 秒來顯影，且藉由用表 1 中所示之沖洗溶液覆液同時使晶圓在 1,000 轉/分之旋轉速度下旋轉來沖洗。在所獲得之線寬為 45 奈米之 1:1 線間距抗蝕劑圖案的量測中，在藉由使用臨界尺寸掃描電子顯微鏡 (SEM: S-9380II, 由日立株式會社製造) 量測上述圖案時，在任意點量測線寬，且藉由 3 σ 評估量測值偏差。值愈小表明效能愈佳。

<疏水性樹脂>

【0709】 使用由樹脂 (HR-1) 至樹脂 (HR-84)、樹脂 (C-1) 至

樹脂（C-28）以及樹脂（D-1）至樹脂（D-16）中適當選出之樹脂作為疏水性樹脂。

<界面活性劑>

【0710】 使用以下各物作為界面活性劑。

W-1：梅格範斯 F176（由大日本油墨化學工業株式會社生產；含氟）

W-2：泊里福克斯（PolyFox）PF-6320（由歐諾瓦公司（OMNOVA Solutions Inc.）生產；含氟）

W-3：聚矽氧烷聚合物 KP-341（由信越化學工業株式會社生產；含矽）

W-4：特洛伊索 S-366（由特洛伊化學公司生產）

W-5：KH-20（由朝日玻璃株式會社生產）

<溶劑>

【0711】 使用以下各物作為溶劑。

（族群 a）

SL-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

SL-2：丙二醇單甲醚丙酸酯

SL-3：2-庚酮

（族群 b）

SL-4：乳酸乙酯

SL-5：丙二醇單甲醚（PGME）

SL-6：環己酮

（族群 c）

SL-7： γ -丁內酯

SL-8：碳酸伸丙酯

【0712】 這些評估結果展示於表 7 中。

表 6

實例	樹脂	(公克)	化合物 (B)	(公克)	化合物 (C)	(公克)	鹼性化合物	(公克)	疏水性樹脂 (E)	(公克)
實例 1	P-1	10			C-1	1.18			D-12	0.06
實例 2	P-2	10			C-2	1.34			HR-16	0.06
實例 3	P-3	10			C-3	1.12			D-4	0.06
實例 4	P-4	10			C-4	1.24			HR-59	0.06
實例 5	P-5	10	PAG-1	1.50	C-5	1.14			C-10	0.06
實例 6	P-6	10	PAG-2	1.04	C-6	2.22			C-14	0.06
實例 7	P-7	10			C-7	1.32	N-1	0.12	HR-39	0.06
實例 8	P-8	10			C-1	1.54	N-2	0.42	HR-83	0.06
實例 9	P-9	10	PAG-3	1.28	C-3	1.33			HR-84	0.06
實例 10	P-10	10	PAG-4	2.39	C-4	1.28			HR-51	0.06
實例 11	P-11	10	PAG-5	1.45	C-5	2.02	N-3	0.08	D-1	0.06
實例 12	P-12	10	PAG-6	1.12	C-6	1.45	N-1	0.11	D-4/C-10	0.04/0.02
實例 13	P-13	10	PAG-7	1.14	C-4	1.12	N-2	0.42	HR-81	0.06
實例 14	P-14	10	PAG-8	1.48	C-1	1.38			HR-24/C-14	0.03/0.03
實例 15	P-1/P-14	5/5	PAG-9	1.33	C-2	1.24			C-1	0.06
實例 16	P-2	10			C-1/C-5	1.46/0.35			HR-26	0.06
實例 17	P-7	10			C-1	1.32			HR-83	0.06
實例 18	P-1	10			C-7	1.23			C-10	0.06
比較實例 1	P-1	10	PAG-2	0.51			N-2	0.42	D-12	0.06

表 6 (續)

實例	溶劑	質量比	界面活性劑	(公克)	顯影劑	質量比	沖洗溶液	質量比
實例 1	SL-1/SL-5	60/40	W-4	0.003	SG-1	100	SR-1	100

實例	溶劑	質量比	界面活性劑	(公克)	顯影劑	質量比	沖洗溶液	質量比
實例 2	SL-1	100	W-1	0.003	SG-1	100	SR-1	100
實例 3	SL-1/SL-5	60/40	W-5	0.003	SG-7	100	SR-1	100
實例 4	SL-1/SL-4	90/10	W-1	0.003	SG-1	100	SR-3	100
實例 5	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003	SG-5	100	SR-1	100
實例 6	SL-1/SL-3	60/40	W-1	0.003	SG-1	100	SR-1	100
實例 7	SL-1/SL-5	60/40	W-4	0.003	SG-1	100	SR-1	100
實例 8	SL-1/SL-8	70/30	W-1	0.003	SG-2	100		
實例 9	SL-1/SL-5	60/40	W-3	0.003	SG-5	100	SR-1	100
實例 10	SL-5/SL-6	30/70	W-5	0.003	SG-6	100	SR-1/SR-3	90/10
實例 11	SL-1/SL-2	60/40	W-2	0.003	SG-3	100	SR-1	100
實例 12	SL-1/SL-5	60/40	W-2	0.003	SG-1	100	SR-2	100
實例 13	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003	SG-1/SG-4	50/50	SR-3	100
實例 14	SL-1/SL-5	60/40	無	無	SG-8	100	SR-1	100
實例 15	SL-5/SL-6	30/70	W-1	0.003	SG-1	100	SR-1	100
實例 16	SL-1/SL-7	70/30	W-1	0.003	SG-1	100	SR-1	100
實例 17	SL-1/SL-5	60/40	W-3	0.003	SG-1	100	SR-1	100
實例 18	SL-1/SL-5	60/40	W-2	0.003	SG-1	100	SR-1	100
比較實例 1	SL-1/SL-5	60/40	W-4	0.003	SG-1	100	SR-1	100

<顯影劑>

【0713】 使用以下各物作為顯影劑。

- SG-1：乙酸丁酯
- SG-2：二異丁基酮
- SG-3：乙酸環己酯
- SG-4：異丁酸異丁酯
- SG-5：乙酸異戊酯
- SG-6：苯乙醚
- SG-7：二丁醚
- SG-8：2-壬酮
- SG-9：在 2.38 質量%濃度下之氫氧化四甲銨水溶液

<沖洗溶液>

【0714】 使用以下各物作為沖洗溶液。

- SR-1：4-甲基-2-戊醇
- SR-2：1-己醇
- SR-3：乙酸丁酯
- SR-4：純水

表 7

實例	局部 CDU (奈米)	EL (%)	圖案部分之膜厚度(奈米)	LWR(奈米)
實例 1	4.4	19.0	86	4.7
實例 2	4.9	19.3	85	5.0
實例 3	4.7	19.4	84	4.8
實例 4	4.6	18.8	84	4.8
實例 5	5.7	18.1	80	5.4
實例 6	4.4	19.0	81	5.0
實例 7	4.3	19.1	81	4.9
實例 8	4.1	19.0	82	4.6

實例	局部 CDU (奈米)	EL (%)	圖案部分之膜厚度 (奈米)	LWR (奈米)
實例 9	4.2	18.9	83	4.5
實例 10	4.6	19.3	84	4.9
實例 11	5.5	17.7	76	5.2
實例 12	4.3	19.0	83	4.7
實例 13	4.4	19.1	83	4.9
實例 14	4.3	19.0	83	4.9
實例 15	4.9	19.1	84	4.7
實例 16	4.9	19.0	82	4.7
實例 17	4.5	19.0	83	4.8
實例 18	4.4	19.0	81	4.8
比較實例 1	6.3	15.2	70	6.0

【0715】 由表 7 中之結果可看出，與使用不含化合物（C1）或化合物（C2）之組成物的比較實例 1 相比，在使用根據本發明之組成物之實例 1 至實例 18 中，在使用有機溶劑顯影劑之 ArF 浸漬曝光中，諸如線寬粗糙度之粗糙度效能、局部圖案尺寸均一性以及曝光寬容度為卓越的，且抑制藉由顯影所形成之圖案部分的膜厚度減小（所謂膜損失）。

【0716】 另外，當化合物（C-1）為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由式（Ca-1）至式（Ca-19）表示之基團所組成的族群中選出的彼此不同的基團作為第一酸性官能基及第二酸性官能基時，諸如線寬粗糙度之粗糙度效能、局部圖案尺寸均一性以及曝光寬容度更加卓越，且更加抑制藉由顯影所形成之圖案部分的膜厚度減小（所謂膜損失）。

<ArF 浸漬曝光，鹼性顯影>

【0717】 將下表 8 中所示之組分溶解於同一表中所示之溶劑中，產生 3.5 質量%之濃度作為固體含量，且經由孔徑為 0.03 微米之聚乙烯過濾器過濾所獲得之各溶液以製備感光化射線性或感放射

線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）。將有機抗反射膜 ARC29SR（由日產化學工業株式會社生產）塗佈於矽晶圓上，且在 205℃ 下烘烤 60 秒以形成厚度為 95 奈米之抗反射膜，且將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物塗佈於其上，並在 100℃ 下經 60 秒烘烤（PB：預烘烤），形成厚度為 100 奈米之抗蝕劑膜。

【0718】經由具有 1:1 線間距圖案及 65 奈米線寬之 6% 半色調光罩，藉由使用 ArF 準分子雷射浸漬掃描儀（XT1250i，由 ASML 製造，NA：0.85）使所獲得之晶圓曝光。關於浸漬液體，使用超純水。此後，在 130℃ 下加熱抗蝕劑膜 60 秒，接著用氫氧化四甲銨水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒，用純水沖洗且旋轉乾燥，獲得抗蝕劑圖案。

[曝光寬容度（EL，%）]

【0719】將解析線寬為 65 奈米之 1:1 線間距光罩圖案時之最佳曝光劑量視為最佳曝光劑量，藉由改變曝光劑量測定在 65 奈米 $\pm$ 10% 之圖案大小的容許度內的曝光劑量範圍，且將測定值除以最佳曝光劑量並以百分比表示。值愈大表明因曝光劑量變化而引起的效能變化愈小且曝光寬容度愈佳。

[線寬粗糙度（LWR，奈米）]

【0720】在所獲得之 65 奈米之線間距抗蝕劑圖案（1:1）的量測中，在藉由使用臨界尺寸掃描電子顯微鏡（SEM：S-9380II，由日立株式會社製造）量測上述圖案時，在任意點量測線寬，且藉由 3σ 評估量測值偏差。值愈小表明效能愈佳。

表 8

實例	樹脂	(公克)	化合物(B)	(公克)	化合物(C)	(公克)	鹼性化合物	(公克)	疏水性樹脂(E)	(公克)	溶劑	質量比	界面活性劑	(公克)	EL (%)	LWR (奈米)
實例 19	P-15	10			C-1	1.23			C-14	0.06	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003	19.2	4.8
比較實例 2	P-15	10	PAG-2	0.51			N-2	0.42	C-14	0.06	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003	15.1	6.1



【0721】由表 8 中之結果可看出，與使用不含化合物（C1）或化合物（C2）之組成物的比較實例 2 相比較，在使用根據本發明之組成物之實例 19 中，在使用鹼性顯影劑之 ArF 浸漬曝光中，諸如線寬粗糙度之粗糙度效能及曝光寬容度為卓越的。

<EB 抗蝕劑評估>

（1）感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之塗佈溶液的製備及塗佈

【0722】將下表 9 中所示之組分溶解於同一表中所示之溶劑中，產生 4.0 質量%之濃度作為固體含量，且經由孔徑為 0.05 微米之膜濾器微米過濾所獲得之溶液，獲得感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）溶液。

【0723】藉由使用由東京電子株式會社（Tokyo Electron Ltd.）製造之旋塗機標號 8 將此感光化射線性或感放射線性樹脂組成物溶液塗佈於先前經受六甲基二矽氮烷（HMDS）處理之 6 吋矽晶圓上，且藉由使用熱板在 130℃下經 90 秒加熱乾燥，形成厚度為 100 nm 之抗蝕劑膜。

（2）EB 曝光及顯影

【0724】藉由使用電子束照射儀器（HL750，由日立株式會社製造，加速電壓：50 千電子伏）用電子束照射此抗蝕劑膜。在照射後即刻將晶圓在熱板上在 120℃下加熱 90 秒，接著藉由使用在 2.38 質量%之濃度下的氫氧化四甲基銨水溶液在 23℃下顯影 60 秒，用純水沖洗 30 秒，且乾燥，形成線寬為 50 奈米之 1:1 線間距抗蝕劑圖案。

[線邊緣粗糙度（LER，奈米）]

【0725】 在上述形成之線寬為 50 奈米之 1:1 線間距抗蝕劑圖案的縱向 50 微米區中之任意 30 個點處，使用掃描電子顯微鏡（S-9220，由日立株式會社製造）量測距應存在邊緣之基準線的距離，且在確定標準差後，計算 3σ 。值愈小表明效能愈佳。

表 9

實例	樹脂	(公克)	化合物 (B)	(公克)	化合物 (C)	(公克)	鹼性化合物	(公克)	溶劑	質量比	界面活性劑	(公克)	LER (奈米)
實例 20	P-16	10			C-1	1.50			SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003	4.0
比較實例 3	P-16	10	PAG-4	1.48			N-4	0.02	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003	5.2

【0726】由表 9 中之結果可看出，與使用不含化合物（C1）或化合物（C2）之組成物的比較實例 3 相比較，在使用根據本發明之組成物之實例 20 中，在使用鹼性顯影劑之電子束曝光中，線寬粗糙度效能為卓越的。

<EUV 抗蝕劑評估>

（1）感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之塗佈溶液的製備及塗佈

【0727】將下表 10 中所示之組分溶解於同一表中所示之溶劑中，產生 4.0 質量%之濃度作為固體含量，且經由孔徑為 0.05 微米之膜濾器微米過濾所獲得之溶液，獲得感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）溶液。

【0728】藉由使用由東京電子株式會社製造之旋塗機標號 8 將此感光化射線性或感放射線性樹脂組成物溶液塗佈於先前經受六甲基二矽氮烷（HMDS）處理之 6 吋矽晶圓上，且在熱板上在 100℃ 下乾燥 60 秒，獲得厚度為 50 nm 之抗蝕劑膜。

（2）EUV 曝光及顯影

【0729】經由曝光光罩（線/間距= 1/1），藉由使用 EUV 曝光裝置（微曝光工具，由艾克斯特（Exitech）製造，NA：0.3，四極，外 σ ：0.68，內 σ ：0.36）圖案逐次曝光上述（1）中所獲得之抗蝕劑膜塗佈之晶圓。在照射後，在熱板上在 110℃ 下加熱抗蝕劑膜 60 秒，接著藉由用下表所示之顯影劑覆液 30 秒來顯影，藉由使用下表所示之沖洗溶液沖洗，在 4,000 轉/分之旋轉速度下旋轉 30 秒且在 90℃ 下烘烤 60 秒，獲得線寬為 50 奈米之 1:1 線間距圖案之抗蝕劑圖案。

[線邊緣粗糙度（LER，奈米）]

【0730】 使用掃描電子顯微鏡（S-9380，由日立株式會社製造）觀察上述獲得之線寬為 50 奈米之 1:1 線間距圖案，且針對抗蝕劑圖案之縱向 2 微米區中有規律間隔之 50 個點，量測應存在邊緣之基準線與實際邊緣之間的距離。此後，確定距離之標準差，且計算 3σ 。將此 3σ 視為「LER（奈米）」。就線寬粗糙度而言，值愈小表明效能愈佳。

表 10

實例	樹脂	(公克)	化合物 (B)	(公克)	化合物 (C)	(公克)	鹼性化合物	(公克)	溶劑	質量比	界面活性劑	(公克)	顯影劑	沖洗液	LER (奈米)
實例 21	P-16	10			C-1	1.50			SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003	SG-9	SR-4	4.8
實例 22	P-17	10			C-1	1.50			SL-1/SL-6	60/40	W-1	0.003	SG-1	SR-1	4.7
比較實例 4	P-16	10	PAG-4	1.48			N-4	0.02	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003	SG-9	SR-4	5.8
比較實例 5	P-17	10	PAG-4	1.48			N-4	0.02	SL-1/SL-6	60/40	W-1	0.003	SG-1	SR-1	6.1

【0731】 由表 10 中之結果可看出，與使用不含化合物（C1）或化合物（C2）之組成物的比較實例 4 及比較實例 5 相比較，在使用根據本發明之組成物之實例 21 及實例 22 中，在使用有機溶劑顯影劑之極紫外線曝光中，線寬粗糙度效能為卓越的。

工業適用性

【0732】 根據本發明，可提供一種圖案形成方法，確保諸如線寬粗糙度之粗糙度效能、局部圖案尺寸均一性以及曝光寬容度為卓越的，且可抑制藉由顯影所形成之圖案部分的膜厚度減小（所謂膜損失）；一種用於所述方法之化合物；一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物；一種抗蝕劑膜；一種電子元件製造方法以及一種電子元件。

【0733】 本申請案是基於 2013 年 1 月 31 日申請之日本專利申請案（日本專利申請案第 2013-017949 號）、2013 年 1 月 31 日申請之美國臨時申請案（美國臨時申請案第 61/758,973 號），且其內容以引用的方式併入本文中。

【符號說明】

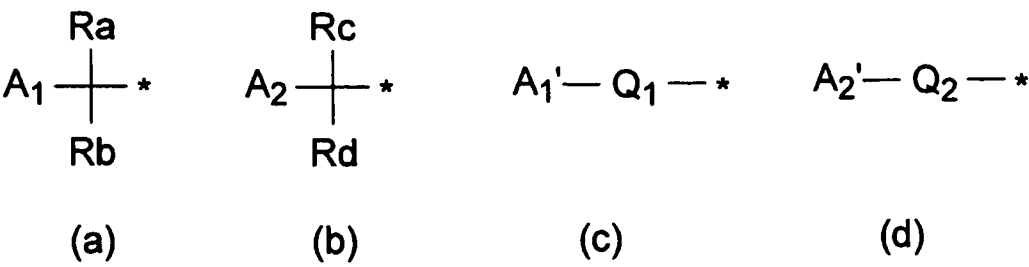
【0734】

無

申請專利範圍

1. 一種樹脂組成物，具有感光化射線性或感放射線性，包括：
（A）具有能夠藉由酸作用分解從而產生極性基團之基團的樹脂，
（C1）含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成第一酸性官能基之基團及在用光化射線或放射線照射後能夠生成不同於所述第一酸性官能基之第二酸性官能基之基團的化合物，以及

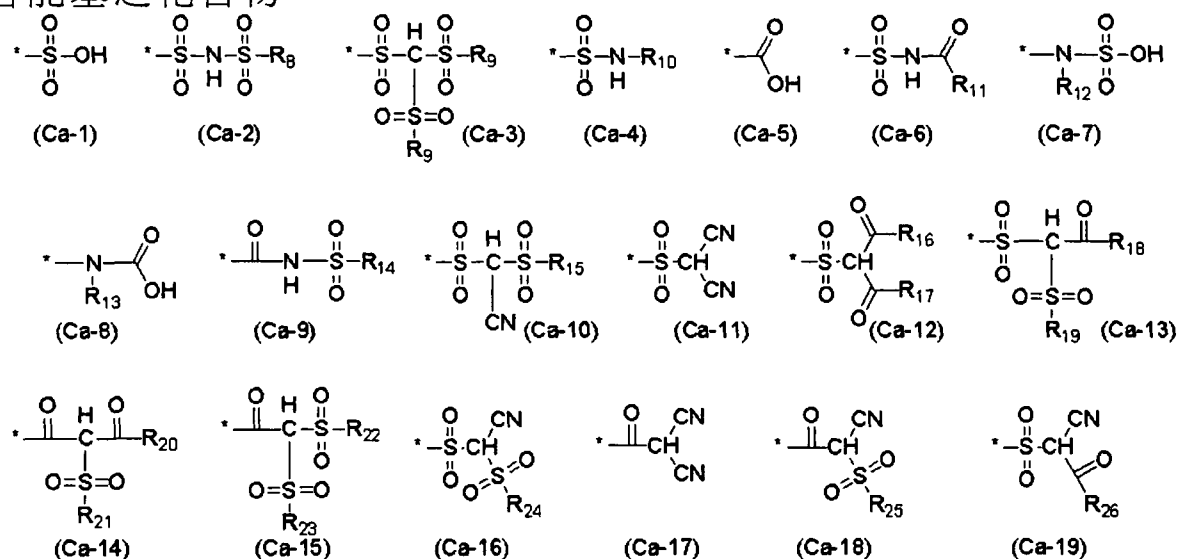
（C2）含有兩個或多於兩個由以下所組成的族群中選出之基團的至少一種化合物：在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（a）表示之結構的基團、在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（b）表示之結構的基團、在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（c）表示之結構的基團、以及在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式（d）表示之結構的基團：



其中在式（a）、式（b）、式（c）以及式（d）中，
A₁、A₂、A₁'以及 A₂'表示相同酸性官能基，
Ra、Rb、Rc 以及 Rd 各自獨立地表示氫原子或取代基，
Q₁ 及 Q₂ 各自表示環基，
其限制條件為所述由式（a）表示之結構不同於所述由式（b）表示之結構，且所述由式（c）表示之結構不同於所述由式（d）表示之結構，且
*表示鍵。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂組成物，

其中所述化合物 (C1) 為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (Ca-1) 至式 (Ca-19) 表示之基團所組成的族群中選出的彼此不同的基團作為所述第一酸性官能基及所述第二酸性官能基之化合物：



其中在式 (Ca-2) 至式 (Ca-4)、式 (Ca-6) 至式 (Ca-10)、式 (Ca-12) 至式 (Ca-16)、式 (Ca-18) 以及式 (Ca-19) 中，

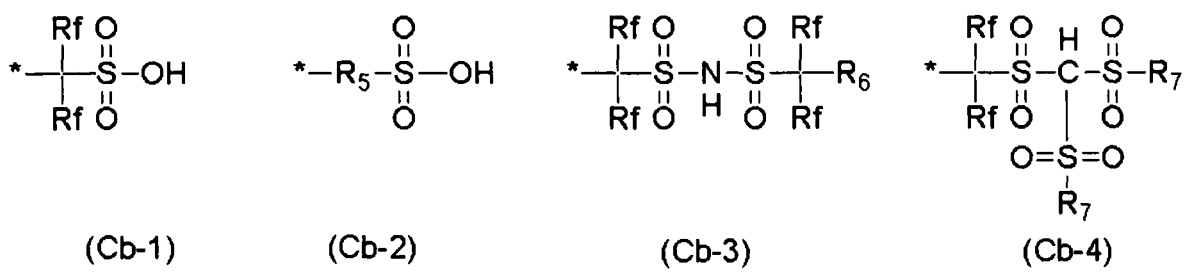
R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 各自獨立地表示烷基、環烷基或芳基，

R_{10} 表示氫原子、烷基、環烷基或芳基，且

R_{12} 及 R_{13} 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基或單鍵、能夠鍵結於分子中之任一原子從而形成環的伸烷基或伸芳基。

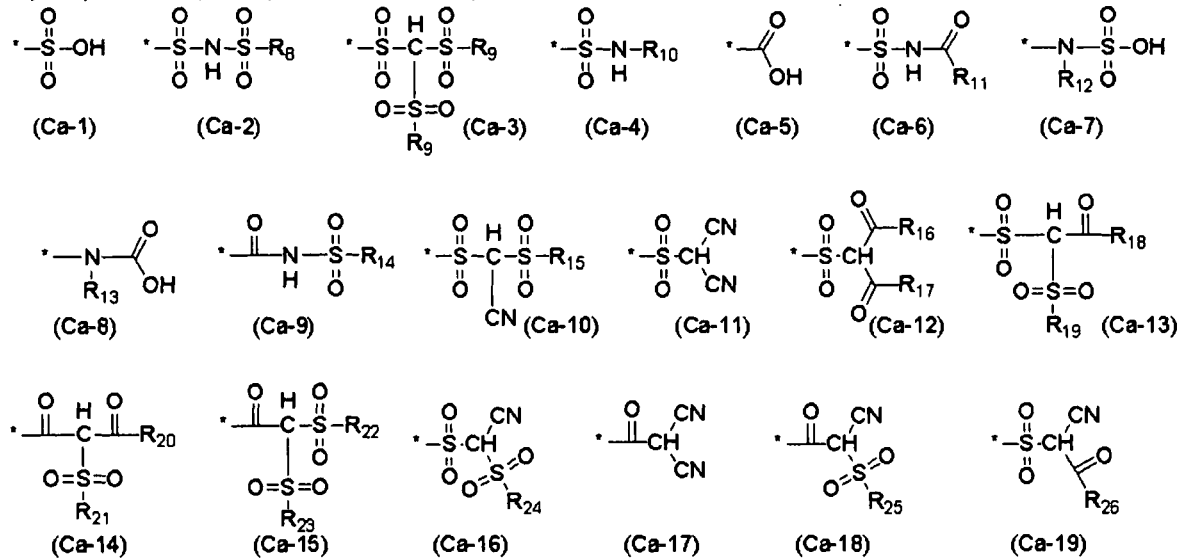
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之樹脂組成物，

其中所述化合物 (C1) 為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 表示之基團所組成的族群中選出之基團的化合物：



其中在式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 中，
各 Rf 獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基，
R₅ 表示含有氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基之伸芳基，
R₆ 表示氫原子、氟原子或烷基，
各 R₇ 獨立地表示烷基、環烷基或芳基，且
*表示鍵。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂組成物，
其中所述化合物 (C2) 為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (Ca-1) 至式 (Ca-19) 表示之基團所組成的族群中選出之彼此相同的基團作為式 (a) 中之 A₁、式 (b) 中之 A₂、式 (c) 中之 A₁'以及式 (d) 中之 A₂'的化合物：



其中在式 (Ca-2) 至式 (Ca-4)、式 (Ca-6) 至式 (Ca-10)、式 (Ca-12) 至式 (Ca-16)、式 (Ca-18) 以及式 (Ca-19) 中，

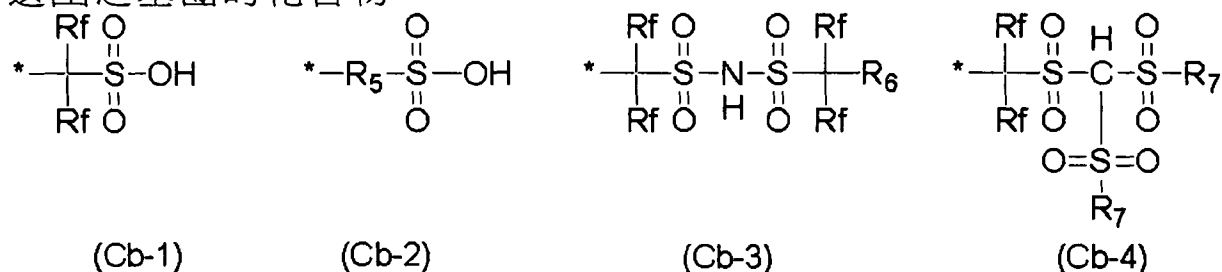
R_8 、 R_9 、 R_{11} 以及 R_{14} 至 R_{26} 各自獨立地表示烷基、環烷基或芳基，

R_{10} 表示氫原子、烷基、環烷基或芳基，且

R_{12} 及 R_{13} 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基或單鍵、能夠鍵結於分子中之任一原子從而形成環的伸烷基或伸芳基。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之樹脂組成物，

其中所述化合物 (C2) 為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 表示之基團所組成的族群中選出之基團的化合物：



其中在式 (Cb-1) 至式 (Cb-4) 中，

各 R_f 獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基，

R_5 表示含有氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基之伸芳基，

R_6 表示氫原子、氟原子或烷基，

各 R_7 獨立地表示烷基、環烷基或芳基，且

*表示鍵。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂組成物，

其中所述化合物 (C2) 為含有在用光化射線或放射線照射後能夠生成由式 (a) 表示之結構的基團及在用光化射線或放射線照射後能夠生成由式 (b) 表示之結構的基團的化合物，

式 (a) 中 R_a 及 R_b 中之至少任一者表示氟原子或氟化烷基，

且

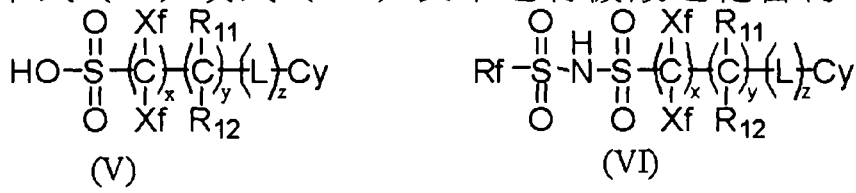
式 (b) 中 R_c 及 R_d 各自獨立地表示氫原子或未經氟原子取代之烷基。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述之樹脂組成物，更包括：

(B) 在用光化射線或放射線照射後能夠生成酸之化合物，其不同於所述化合物 (C1) 及化合物 (C2)。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之樹脂組成物，

其中所述化合物 (B) 為在用光化射線或放射線照射後能夠生成由以下式 (V) 或式 (VI) 表示之有機酸之化合物：



其中在式 (V) 及式 (VI) 中，

各 X_f 獨立地表示氟原子或經至少一個氟原子取代之烷基，

各 L 獨立地表示二價鍵聯基團，

R₁₁ 及 R₁₂ 各自獨立地表示氫原子、氟原子或烷基，

Cy 表示環狀有機基團，

R_f 表示含氟原子之基團，

x 表示 1 至 20 之整數，

y 表示 0 至 10 之整數，且

z 表示 0 至 10 之整數。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述之樹脂組成物，

其中所述樹脂 (A) 含有 (AI) 能夠藉由酸作用分解從而產

生羧基之重複單元。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之樹脂組成物，

其中所述重複單元（AI）之含量以所述樹脂（A）中之所有重複單元計為 50 莫耳%或大於 50 莫耳%。

11. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述之樹脂組成物，更包括：

（D）不同於所述樹脂（A）之疏水性樹脂。

12. 一種圖案形成方法，包括：

（i）藉由使用如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述之樹脂組成物形成膜之步驟，

（ii）使所述膜曝光之步驟，以及

（iii）藉由使用顯影劑使所述經曝光之膜顯影從而形成圖案之步驟。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之圖案形成方法，

其中所述步驟（iii）為藉由使用含有機溶劑之顯影劑使所述經曝光之膜顯影從而形成負型圖案之步驟。

14. 如申請專利範圍第 12 項所述之圖案形成方法，

其中所述步驟（ii）中之曝光為浸漬曝光。

15. 如申請專利範圍第 13 項所述之圖案形成方法，

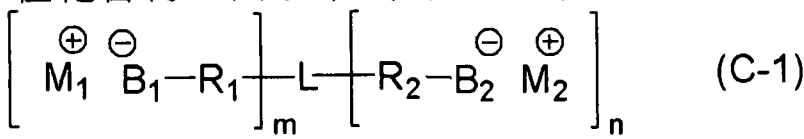
其中所述顯影劑為含有至少一種由以下所組成的族群中選出的有機溶劑的顯影劑：酮類溶劑、酯類溶劑、醇類溶劑、醯胺類溶劑以及醚類溶劑。

16. 一種抗蝕劑膜，其是由如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述之樹脂組成物形成。

17. 一種製造電子元件之方法，包括如申請專利範圍第 12 項所述之圖案形成方法。

18. 一種電子元件，其是由如申請專利範圍第 17 項中所述之電子元件製造方法製造。

19. 一種化合物，由以下式 (C-1) 或式 (C-2) 表示：



其中在式 (C-1) 中，

M₁ 及 M₂ 各自表示有機反陽離子結構，

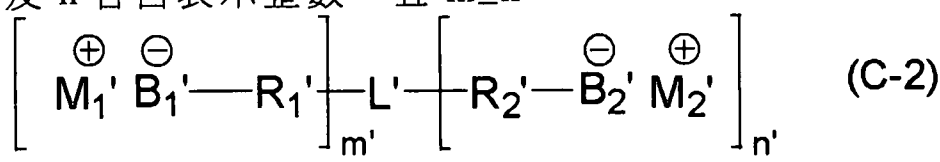
B₁ 表示第一酸性官能基之酸性陰離子部分，

B₂ 表示不同於所述第一酸性官能基之第二酸性官能基的酸性陰離子部分，

R₁ 及 R₂ 各自獨立地表示單鍵、伸烷基、伸環烷基或伸芳基，

L 表示(m+n)價鍵聯基團，

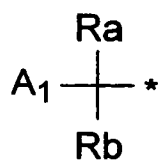
m 及 n 各自表示整數，且 m≥n；



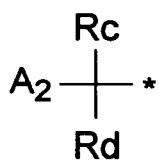
其中在式 (C-2) 中，

M₁'、M₂'、R₁'、R₂'、L'、m'以及 n'分別具有與式 (C-1) 中之 M₁、M₂、R₁、R₂、L、m 以及 n 相同的含義，m'≥n'，且

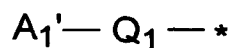
B₁'及 B₂'表示由以下所組成的族群中選出之不同種類的酸性陰離子結構：由以下式 (a) 表示之結構的酸性陰離子結構、由以下式 (b) 表示之結構的酸性陰離子結構、由以下式 (c) 表示之結構的酸性陰離子結構、以及由以下式 (d) 表示之結構的酸性陰離子結構：



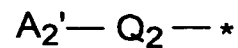
(a)



(b)



(c)



(d)

其中在式 (a)、式 (b)、式 (c) 以及式 (d) 中，

A_1 、 A_2 、 A_1' 以及 A_2' 表示相同酸性官能基，

Ra 、 Rb 、 Rc 以及 Rd 各自獨立地表示氫原子或取代基，

Q_1 及 Q_2 各自表示環基，

其限制條件為所述由式 (a) 表示之結構不同於所述由式 (b) 表示之結構，且所述由式 (c) 表示之結構不同於所述由式 (d) 表示之結構，且

*表示鍵。

圖式

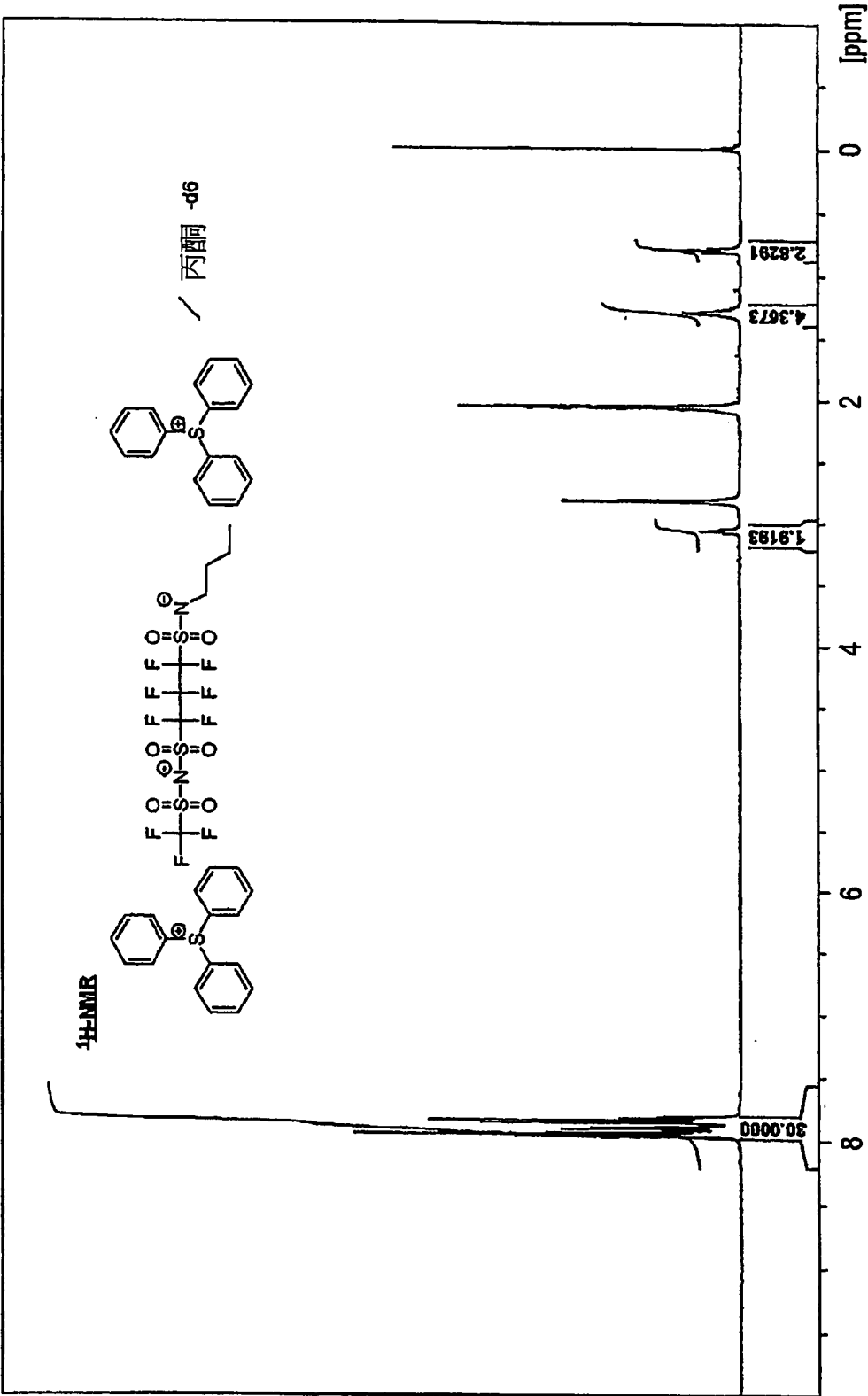


圖 1

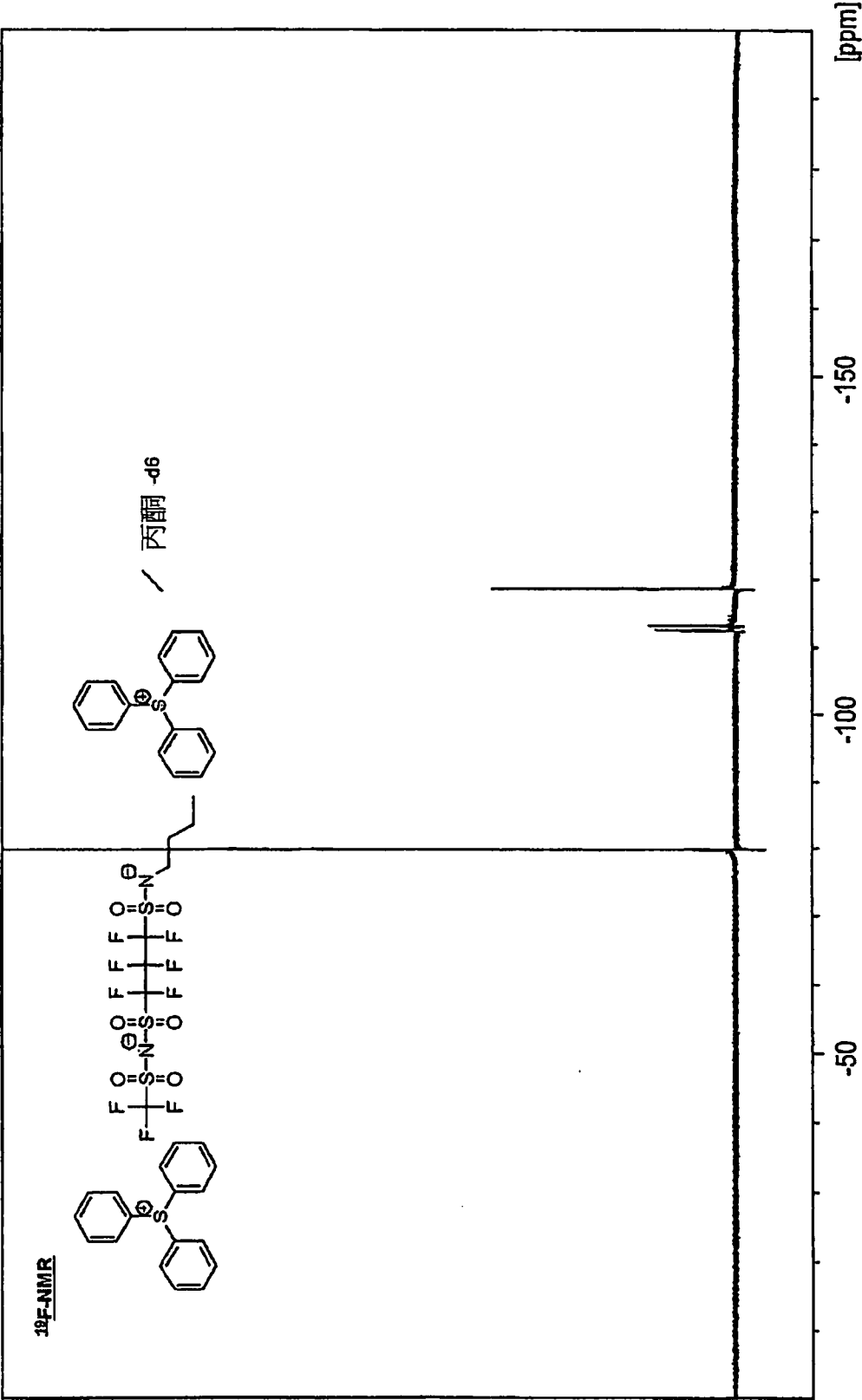


圖 2

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

G03F 7/38 (2006.01)

Co 7C 381/12 (2006.01)

G03F 7/30 (2006.01)

G03F 7/32 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】圖案形成方法、用於該方法的化合物、感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、電子元件的製造方法與電子元件

PATTERN FORMING METHOD, COMPOUND USED THEREIN, ACTINIC RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, MANUFACTURING METHOD OF ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

【中文】

本發明提供一種樹脂組成物，其具有感光化射線性或感放射線性，其包括：(A) 具有能夠由酸作用分解從而產生極性基團之基團的樹脂、(C1) 含有能夠在用光化射線或放射線照射後生成第一酸性官能基之基團及能夠在用光化射線或放射線照射後生成不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基之基團的化合物、以及 (C2) 含有兩個或多於兩個由在用光化射線或放射線照射後能夠生成由特定式表示之結構之基團所組成的族群中選出之基團的至少一種化合物。

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

G03F 7/38 (2006.01)

Co 7C 381/12 (2006.01)

G03F 7/30 (2006.01)

G03F 7/32 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】圖案形成方法、用於該方法的化合物、感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、電子元件的製造方法與電子元件

PATTERN FORMING METHOD, COMPOUND USED THEREIN, ACTINIC RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, MANUFACTURING METHOD OF ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

【中文】

本發明提供一種樹脂組成物，其具有感光化射線性或感放射線性，其包括：(A) 具有能夠由酸作用分解從而產生極性基團之基團的樹脂、(C1) 含有能夠在用光化射線或放射線照射後生成第一酸性官能基之基團及能夠在用光化射線或放射線照射後生成不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基之基團的化合物、以及 (C2) 含有兩個或多於兩個由在用光化射線或放射線照射後能夠生成由特定式表示之結構之基團所組成的族群中選出之基團的至少一種化合物。

【英文】

There is provided an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition comprising: (A) a resin having a group capable of decomposing by an action of an acid to produce a polar group, (C1) a compound containing a group capable of generating a first acidic functional group upon irradiation with an actinic ray or radiation and a group capable of generating a second acidic functional group different from the first acidic functional group upon irradiation with an actinic ray or radiation, and (C2) at least one compound containing two or more groups selected from the group consisting of the groups capable of generating the structures represented by the specific formulae upon irradiation with an actinic ray or radiation.

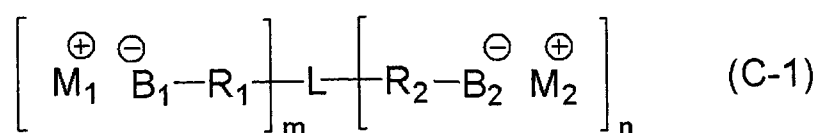
【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



【英文】

There is provided an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition comprising: (A) a resin having a group capable of decomposing by an action of an acid to produce a polar group, (C1) a compound containing a group capable of generating a first acidic functional group upon irradiation with an actinic ray or radiation and a group capable of generating a second acidic functional group different from the first acidic functional group upon irradiation with an actinic ray or radiation, and (C2) at least one compound containing two or more groups selected from the group consisting of the groups capable of generating the structures represented by the specific formulae upon irradiation with an actinic ray or radiation.

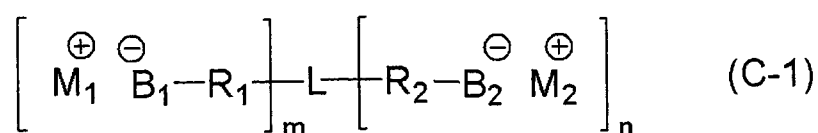
【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 圖案形成方法、用於該方法的化合物、感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、電子元件的製造方法與電子元件

PATTERN FORMING METHOD, COMPOUND USED THEREIN, ACTINIC RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, MANUFACTURING METHOD OF ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種圖案形成方法、一種用於該方法之化合物、一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、一種抗蝕劑膜、一種電子元件之製造方法以及一種電子元件。更特定言之，本發明是關於一種圖案形成方法，其適用於生產諸如 IC 之半導體之製程或液晶元件或電路板（諸如熱頭）生產中，以及另外用於其他感光蝕刻加工製程（photofabrication process）中之微影術（lithography）；一種用於所述圖案形成方法之化合物；一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物；一種抗蝕劑膜；一種電子元件製造方法以及一種電子元件。綜上所述，本發明是關於一種圖案形成方法，其適用於使用 ArF 曝光裝置、ArF 浸漬型投射曝光裝

置以及 EUV 曝光裝置之曝光，所述裝置各自使用發射 300 奈米或小於 300 奈米波長之遠紫外光（far ultraviolet）的光源；一種用於所述圖案形成方法之化合物；一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物；一種抗蝕劑膜；一種電子元件製造方法以及一種電子元件。

【先前技術】

【0002】 自用於 KrF 準分子雷射（248 奈米）之抗蝕劑出現以來，使用利用化學增幅（chemical amplification）之圖案形成方法以補償由光吸收所致之敏感性降低。舉例而言，在正型化學增幅方法中，首次，曝光區中所含之光酸產生劑在用光照射後分解生成酸，且在曝光後之烘烤或其類似操作（PEB：曝光後烘烤）過程中，感光性組成物中所含之非鹼溶性基團藉由所生成酸之催化作用而轉變成鹼溶性基團。此後，使用例如鹼溶液進行顯影，由此移除曝光區且獲得所需圖案。

【0003】 關於以上方法中所用之鹼性顯影劑，已提出多種顯影劑。舉例而言，作為鹼性顯影劑，2.38 質量% TMAH 之含水鹼性顯影劑（氫氧化四甲基銨水溶液）正用於一般目的。

【0004】 在正型化學增幅方法中，就改良解析度、乾式蝕刻抗性、圖案形成效能以及其類似特性之觀點而言，已嘗試經由多環烴基作為間隔基向聚合物主鏈提供能夠藉由酸作用分解之基團（例如日本專利第 3,390,702 號、JP-A-2008-58538（如本文中所用之術語“JP-A”意指“未審查公開的日本專利申請案”）、JP-A-2010-254639、JP-A-2010-256873 以及 JP-A-2000-122295）。

基較佳為碳數為 6 至 20 之環烷基，且其實例包含金剛烷基、降冰片烷基、異冰片烷基、蒎基、二環戊基、 α -蒎基、三環癸基、四環十二烷基以及雄甾烷基。順帶一提，環烷基中之一部分碳原子可經諸如氧原子之雜原子取代。

【0164】作為 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 、 R_{02} 以及 Ar 之芳基較佳為碳數為 6 至 10 之芳基，且其實例包含苯基、萘基以及蒽基。

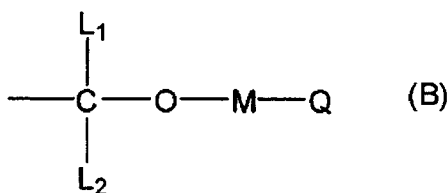
【0165】作為 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之芳烷基較佳為碳數為 7 至 12 之芳烷基，且其較佳實例包含苯甲基、苯乙基以及萘基甲基。

【0166】作為 R_{36} 至 R_{39} 、 R_{01} 以及 R_{02} 之烯基較佳為碳數為 2 至 8 之烯基，且其實例包含乙烯基、烯丙基、丁烯基以及環己烯基。

【0167】可藉由 R_{36} 及 R_{37} 彼此組合形成之環可為單環或多環。單環較佳為碳數為 3 至 8 之環烷烴結構，且其實例包含環丙烷結構、環丁烷結構、環戊烷結構、環己烷結構、環庚烷結構以及環辛烷結構。多環較佳為碳數為 6 至 20 之環烷烴結構，且其實例包含金剛烷結構、降冰片烷結構、二環戊烷結構、三環癸烷結構以及四環十二烷結構。順帶一提，環結構中之一部分碳原子可經諸如氧原子之雜原子取代。

【0168】上述基團各自可具有取代基，且取代基包含例如烷基、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、氰基以及硝基。所述取代基之碳數較佳為 8 或小於 8。

【0169】能夠藉由酸作用離去之基團 Y 更佳為由以下式 (B) 表示之結構：



【0170】 在式中， L_1 及 L_2 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基。

【0171】 M 表示單鍵或二價鍵聯基團。

【0172】 Q 表示烷基、環烷基、環脂族基、芳族環基、胺基、鉍基、巯基、氰基或醛基。環脂族基及芳族環基可含有雜原子。

【0173】 Q 、 M 以及 L_1 中之至少兩個成員可彼此組合形成 5 員或 6 員環。

【0174】 作為 L_1 及 L_2 之烷基為例如碳數為 1 至 8 之烷基且特定言之，包含甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基以及辛基。

【0175】 作為 L_1 及 L_2 之環烷基為例如碳數為 3 至 15 之環烷基且特定言之，包含環戊基、環己基、降冰片烷基以及金剛烷基。

【0176】 作為 L_1 及 L_2 之芳基為例如碳數為 6 至 15 之芳基且特定言之，包含苯基、甲苯基、萘基以及蒽基。

【0177】 作為 L_1 及 L_2 之芳烷基為例如碳數為 6 至 20 之芳烷基且特定言之，包含苯甲基及苯乙基。

【0178】 作為 M 之二價鍵聯基團包含例如伸烷基（諸如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基以及伸辛基）、伸環烷基（諸如伸環戊基及伸環己基）、伸烯基（諸如伸乙烯基、伸丙烯基以及伸丁烯基）、伸芳基（諸如伸苯基、伸甲苯基以及伸萘基）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 以及其兩者或大於兩者之組合。此處， R_0 為氫原子或烷基。作為 R_0 之烷基為例如碳數為 1 至 8 之烷基且特

【0320】 作為 R_1' 至 R_9' 以及 R_x 之芳基可具有取代基且較佳為碳數為 6 至 14 之芳基，且其實例包含苯基及萘基。

【0321】 作為 R_3' 至 R_9' 之芳氧基可具有取代基且較佳為碳數為 6 至 14 之芳氧基，且其實例包含苯氧基及萘氧基。

【0322】 作為 R_3' 至 R_9' 以及 R_x 之芳氧基羰基可具有取代基且較佳為碳數為 7 至 15 之芳氧基羰基，且其實例包含苯氧基羰基及萘氧基羰基。

【0323】 作為 R_3' 至 R_9' 之芳基羰氧基可具有取代基且較佳為碳數為 7 至 15 之芳基羰氧基，且其實例包含苯基羰氧基及萘基羰氧基。

【0324】 作為 R_x 之芳基羰基可具有取代基且較佳為碳數為 7 至 15 之芳基羰基，且其實例包含苯基羰基及萘基羰基。

【0325】 作為 R_3' 至 R_9' 之烷基、作為 R_1' 至 R_9' 以及 R_x 之環烷基、作為 R_3' 至 R_9' 以及 R_x 之醯基、作為 R_3' 至 R_9' 之烷氧基、作為 R_3' 至 R_9' 之烷氧基羰基、作為 R_3' 至 R_9' 之烷基羰氧基、作為 R_1' 至 R_9' 以及 R_x 之芳基、作為 R_3' 至 R_9' 之芳氧基、作為 R_3' 至 R_9' 以及 R_x 之芳氧基羰基、作為 R_3' 至 R_9' 之芳基羰氧基以及作為 R_x 之芳基羰基各自可更具有之取代基之實例包含烷基（可為直鏈、分支鏈或環狀，較佳碳數為 1 至 12）、芳基（較佳碳數為 6 至 14）、硝基、鹵素原子（諸如氟原子）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳碳數為 1 至 15）、環烷基（較佳碳數為 3 至 15）以及醯基（較佳碳數為 2 至 12）。

【0326】 可藉由 R_1' 及 R_2' 彼此組合形成之環結構包含藉由二價 R_1' 及 R_2' （例如伸乙基、伸丙基或 1,2-伸環己基）與式 (I') 中之硫原子一起形成之 5 員或 6 員環，較佳為 5 員環（亦即四氫噻吩環）。

然而，自生成酸性陰離子之分解效率看來， R_1' 及 R_2' 較佳未彼此組合形成環。

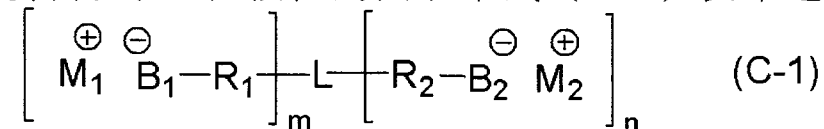
【0327】 可藉由 R_6' 至 R_9' 中之任何兩個或多於兩個成員、 R_3' 及 R_9' 對、 R_4' 及 R_5' 對、 R_5' 及 R_x 對、或 R_6' 及 R_x 對彼此組合形成之環結構較佳為 5 員或 6 員環，更佳為 6 員環。

【0328】 R_1' 及 R_2' 各自尤其較佳為烷基或芳基。

【0329】 R_3' 至 R_9' 之尤其較佳實例包含可具有取代基之烷基及氫原子，但在使用 ArF 抗蝕劑組成物之情況下，鑒於在 193 nm 下之吸收強度，氫原子為更佳。

【0330】 R_x 尤其較佳為烷基或醯基。

【0331】 化合物 (C1) 較佳為由以下式 (C-1) 表示之化合物：



在式 (C-1) 中，

M_1 及 M_2 各自表示有機反陽離子結構，

B_1 表示第一酸性官能基之酸性陰離子部分，

B_2 表示不同於第一酸性官能基之第二酸性官能基的酸性陰離子部分，

R_1 及 R_2 各自獨立地表示單鍵、伸烷基、伸環烷基或伸芳基，

L 表示 $(m+n)$ 價鍵聯基團，

m 及 n 各自表示整數，且 $m \geq n$ 。

【0332】 作為 B_1 之第一酸性官能基之酸性陰離子部分中之第一酸性官能基具有與上述化合物 (C1) 中之第一酸性官能基相同的含義，且特定實例及較佳範圍亦相同。