202131098

(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 202131098 A

(43)公開日： 中華民國 110 (2021) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：109133538 (22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/038 (2006.01)* *G03F7/039 (2006.01)*
G03F7/20 (2006.01) *G03F7/26 (2006.01)*

(30)優先權：2019/10/09 日本 2019-186185
2020/09/07 日本 2020-149893

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

(72)發明人：田中匠 TANAKA, TAKUMI (JP) ；坂內隆 BANNAI, TAKASHI (JP) ；江副博之 EZOE, HIROYUKI (JP) ；岩谷彰一郎 IWAGAYA, SHOICHIRO (JP) ；本山寬大 MOTOYAMA, HIROKI (JP) ；原田憲一 HARADA, KENICHI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 188 頁

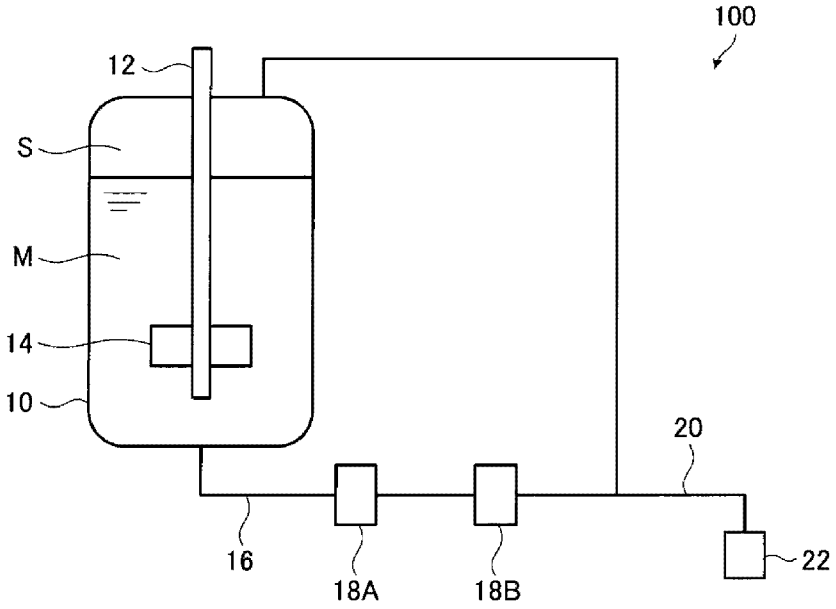
(54)名稱

感放射線性樹脂組成物的製造方法、圖案形成方法、電子元件的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種過濾器過濾後的感放射線性樹脂組成物的批次間的性能偏差得到抑制的感放射線性樹脂組成物的製造方法、圖案形成方法及電子元件的製造方法。本發明的感放射線性樹脂組成物的製造方法包括：步驟 1，使含有第一有機溶劑的第一溶液與第一過濾器接觸來清洗第一過濾器；以及步驟 2，使用步驟 1 中清洗過的第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

10:攪拌槽

12:攪拌軸

14:攪拌葉片

16:循環配管

18A、18B:第一過濾器

20:排出配管

22:排出噴嘴

100:製造裝置

202131098

【發明摘要】

【中文發明名稱】感放射線性樹脂組成物的製造方法、圖案形成方法、電子元件的製造方法

【英文發明名稱】METHOD FOR PRODUCING RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN-FORMING METHOD, METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

【中文】

本發明提供一種過濾器過濾後的感放射線性樹脂組成物的批次間的性能偏差得到抑制的感放射線性樹脂組成物的製造方法、圖案形成方法及電子元件的製造方法。本發明的感放射線性樹脂組成物的製造方法包括：步驟 1，使含有第一有機溶劑的第一溶液與第一過濾器接觸來清洗第一過濾器；以及步驟 2，使用步驟 1 中清洗過的第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

10:攪拌槽

12:攪拌軸

14:攪拌葉片

16:循環配管

18A、18B:第一過濾器

20:排出配管

22：排出噴嘴

100:製造裝置

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】感放射線性樹脂組成物的製造方法、圖案形成方法、電子元件的製造方法

【英文發明名稱】METHOD FOR PRODUCING RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN-FORMING METHOD, METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

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

【先前技術】

【0002】 於積體電路（Integrated Circuit，IC）及大規模積體電路（Large Scale Integrated Circuit，LSI）等半導體元件的製造製程中，藉由使用感放射線性樹脂組成物的微影來進行微細加工。

作為微影的方法，可列舉於由感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜後對所得的膜進行曝光，之後進行顯影的方法。

【0003】 另外，專利文獻 1 中揭示了於製造感放射線性樹脂組成物時實施使用了過濾器的過濾處理的方法。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2014-178566 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

通常，通過過濾器的感放射線性樹脂組成物按照通過順序被細分並回收至容器中來進行裝運。此時，要求被細分的感放射線性樹脂組成物分別表現出相同的性能。

本發明者等人按照專利文獻 1 中記載的方法，利用過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾，且分別使用按照過濾的順序細分的感放射線性樹脂組成物而形成圖案，結果發現圖案形狀（例如空間線寬或孔的尺寸）產生偏差。以下，將如上所述實施過濾器過濾並按照回收順序細分的感放射線性樹脂組成物間產生圖案形狀的偏差稱為「過濾器過濾後的感放射線性樹脂組成物的批次間產生性能偏差」。

【0006】 本發明的課題在於提供一種過濾器過濾後的感放射線性樹脂組成物的批次間的性能偏差得到抑制的感放射線性樹脂組成物的製造方法。

另外，本發明的課題在於亦提供一種圖案形成方法及電子元件的製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人發現藉由以下結構可解決所述課題。

【0008】 （1）一種感放射線性樹脂組成物的製造方法，包括：

步驟 1，使含有第一有機溶劑的第一溶液與第一過濾器接觸來清洗第一過濾器；以及

步驟 2，使用步驟 1 中清洗過的第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾。

（2）如（1）所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而極性增大的樹脂、光酸產生劑及有機溶劑，

使用感放射線性樹脂組成物作為第一溶液。

（3）如（1）或（2）所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中步驟 1 中的第一過濾器與第一溶液的接觸時間為 1 小時以上。

（4）如（1）～（3）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中第一有機溶劑的溶解度參數（Solubility Parameter，SP）值為 17.0 $MPa^{1/2}$ 以上且未滿 25.0 $MPa^{1/2}$。

（5）如（1）～（4）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中於 50 kPa 以上的壓力下，進行步驟 1 中的第一過濾器與第一溶液的接觸。

（6）如（1）～（5）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中第一過濾器以通液方向為自鉛垂方向下方至上方的方式配置。

（7）如（1）～（6）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中第一過濾器的至少一個為聚醯胺系過濾器。

（8）如（1）～（7）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中含有第一有機溶劑的第一溶液於在第一過濾器

中通液時的線速度為 40 L/（hr·m^2）以下。

（9）如（1）～（8）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中步驟 2 是使用第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行循環過濾的步驟。

（10）如（1）～（9）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，包括：

步驟 3，於步驟 2 之前，使含有第二有機溶劑的第二溶液與第二過濾器接觸來清洗第二過濾器；

步驟 4，使用步驟 3 中清洗過的第二過濾器，對感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分的至少一種化合物進行過濾；以及

步驟 5，使用步驟 4 中所得的化合物來製備感放射線性樹脂組成物。

（11）如（10）所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中步驟 3 中的第二過濾器與第二溶液的接觸時間為 1 小時以上。

（12）如（10）或（11）所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中第二有機溶劑的 SP 值為 17.0 $MPa^{1/2}$ 以上且未滿 25.0 $MPa^{1/2}$。

（13）如（10）～（12）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中於 50 kPa 以上的壓力下，進行步驟 3 中的第二過濾器與第二溶液的接觸。

（14）如（10）～（13）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中第二過濾器以通液方向為自鉛垂方向下方

至上方的方式配置。

（15）如（10）～（14）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中第二過濾器的至少一個為聚醯胺系過濾器。

（16）如（10）～（15）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中含有第二有機溶劑的第二溶液於在第二過濾器中通液時的線速度為 40 L/（hr·m^2）以下。

（17）如（10）～（16）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中步驟 4 是使用第二過濾器對感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分的至少一種化合物進行循環過濾的步驟。

（18）如（1）～（17）中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中感放射線性樹脂組成物的固體成分濃度為 10 質量%以上。

（19）一種圖案形成方法，包括：

使用藉由如（1）～（18）中任一項所述的製造方法所製造的感放射線性樹脂組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

對抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對曝光後的抗蝕劑膜進行顯影而形成圖案的步驟。

（20）一種電子元件的製造方法，包括如（19）所述的圖案形成方法。

[發明的效果]

【0009】 根據本發明，可提供一種過濾器過濾後的感放射線性樹脂組成物的批次間的性能偏差得到抑制的感放射線性樹脂組成物的製造方法。

另外，根據本發明，可提供一種圖案形成方法及電子元件的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 表示本發明的感放射線性樹脂組成物的製造方法中使用的製造裝置的一實施形態的概略圖。

【實施方式】

【0011】 以下，說明用於實施本發明的形態的一例。

本說明書中，使用「～」而表示的數值範圍是指包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

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

【0012】 本說明書中表述的二價基的鍵結方向只要無特別說明，則並不受限制。例如，於「L-M-N」形成的通式所表示的化合物中的 M 為-OCO-C(CN)=CH-的情況下，若將與 L 側鍵結的位置設為 *1，將與 N 側鍵結的位置設為 *2，則 M 可為 *1-OCO-C(CN)=CH-*2，亦可為*1-CH=C(CN)-COO-*2。

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

【0013】 本說明書中，樹脂的重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分散度（亦記載為分子量分佈）（Mw/Mn）定義為藉由利用凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）裝置（東曹（Tosoh）製造的 HLC-8120GPC）進行的 GPC 測定（溶劑：四氫呋喃、流量（樣品注入量）：10 μL、管柱：東曹（Tosoh）公司製造的 TSK gel Multipore HXL-M、管柱溫度：40℃、流速：1.0 mL/分鐘、檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector））所得的聚苯乙烯換算值。

【0014】 所謂本說明書中的「放射線」，例如是指水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme Ultra Violet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）等。所謂本說明書中的「光」，是指放射線。

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

【0016】 軟體包 1：高級化學發展有限公司（Advanced Chemistry

Development）（ACD/Labs）Solaris 系統用軟體 V8.14 版（Software V8.14 for Solaris）（1994-2007 ACD/Labs）。

【0017】 另一方面，pKa 亦藉由分子軌道計算法求出。作為該具體的方法，可列舉藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+解離自由能量而算出的方法。關於 H^+解離自由能量的計算方法，例如可藉由密度泛函法（Density Functional Theory，DFT）進行計算，除此以外亦於文獻等中報告了其他各種方法，並不限制於此。再者，存在多個可實施 DFT 的軟體，例如可列舉高斯（Gaussian）16。

【0018】 所謂本說明書中的 pKa，如上所述是指使用軟體包 1，藉由計算求出基於哈米特的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值，於無法藉由該方法計算出 pKa 的情況下，採用基於 DFT（密度泛函法）並藉由高斯（Gaussian）16 而所得的值。

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

【0019】 作為本發明的感放射線性樹脂組成物（以下，亦簡單記載為「本發明的組成物」或「組成物」）的製造方法的特點之一，可列舉於使用過濾器之前與有機溶劑接觸來進行清洗的方面。

根據本發明者等人的研究，作為現有技術中於過濾器過濾後的感放射線性樹脂組成物的批次間產生性能偏差的原因，由於過濾器中含有雜質，因此於過濾器過濾的初期可獲得雜質量多的感放射線性樹脂組成物，相對於此，過濾器中的雜質的量隨著過濾

時間而減少，因此於過濾器過濾的後期可獲得雜質量少的感放射線性樹脂組成物。因此，按照過濾器過濾的順序被細分的感放射線性樹脂組成物間雜質的量不同，結果推測產生圖案形成的性能差。相對於此，發現藉由實施使有機溶劑與過濾器接觸的清洗處理，可有效地去除過濾器中的雜質，結果可獲得所期望的效果。

【0020】 ＜第一實施形態＞

本發明的製造方法的第一實施形態依次包括以下的步驟 1～步驟 2。

步驟 1：使含有第一有機溶劑的第一溶液與第一過濾器接觸來清洗第一過濾器的步驟

步驟 2：使用步驟 1 中清洗過的第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾的步驟

以下，對各步驟的程序進行詳述。

再者，本發明的製造方法較佳為於潔淨室內實施。作為潔淨度，較佳為國際統一標準 ISO（International Standardization Organization）14644-1 中的等級 6 以下。

再者，於步驟 2 中使用的感放射線性樹脂組成物的固體成分濃度為 10 質量%以上的情況下，可顯著發揮本發明的效果。

【0021】 （步驟 1）

步驟 1 是使含有第一有機溶劑的第一溶液與第一過濾器接觸來清洗第一過濾器的步驟。

以下，首先對所使用的材料、零件進行詳述，之後，對步驟

的程序進行詳述。

【0022】 [第一溶液]

第一溶液包含第一有機溶劑。

第一有機溶劑的種類並無特別限制，例如可列舉醯胺系溶劑、醇系溶劑、酯系溶劑、二醇醚系溶劑（包含具有取代基的二醇醚系溶劑）、酮系溶劑、脂環式醚系溶劑、脂肪族烴系溶劑、芳香族醚系溶劑及芳香族烴系溶劑。

其中，就進一步抑制過濾器過濾後的感放射線性樹脂組成物的批次間的性能偏差的方面（以下，亦簡稱為「本發明的效果更優異的方面」）而言，較佳為 SP 值（溶解度參數）為 17.0 $MPa^{1/2}$ 以上且未滿 25.0 $MPa^{1/2}$ 的有機溶劑。

本發明的 SP 值是使用「聚合物的性質（Properties of Polymers），第二版，1976 出版」中記載的費德爾（Fedors）法計算的值。將所使用的計算式及各取代基的參數示於以下的表 1 中。

SP 值（費德爾法）=[（各取代基的凝聚能量之和）/（各取代基的體積之和）]$^{0.5}$

【0023】 [表 1]

表 1

取代基	凝聚能量（J/mol）	體積（cm^3/mol）	取代基	凝聚能量（J/mol）	體積（cm^3/mol）
CH_3	4710	33.5	CN	25530	24
CH_2	4940	16.1	OH	29800	10
CH	3430	-1	CHO	21350	22.3
C	1470	-19.2	COOH	27630	28.5
CH_2=	4310	28.5	-O-	3350	3.8
=CH-	4310	13.5	CO	17370	10.8
=C＜	4310	-5.5	COO	18000	18
Ph	31940	71.4	5 員環以上	1050	16
NH_2	12560	19.2			
NH	8370	4.5			
N＜	4190	-9			

費德爾法取代基常數節選（「聚合物的性質（Properties of Polymers），第二版，138 頁～140 頁」）

【0024】 以下，將 SP 值為 17.0 $MPa^{1/2}$ 以上且未滿 25.0 $MPa^{1/2}$ 的有機溶劑的具體例示於表 2～表 6 中。

【0025】 [表 2]

表 2

分類	溶劑名	$MPa^{1/2}$
酮系溶劑	3,3-二甲基-2-丁酮	17.3
酯系溶劑	乙酸異丁酯	17.4
酯系溶劑	乙酸異丙酯	17.4
酯系溶劑	乙酸異戊酯（乙酸異戊酯、乙酸 3-甲基丁酯）	17.4
酯系溶劑	乙酸 2-甲基丁酯	17.4
酯系溶劑	乙酸 1-甲基丁酯	17.4
酯系溶劑	丙酸異丙酯	17.4
酯系溶劑	丁酸異丙酯	17.4
酯系溶劑	丁酸異丁酯	17.4
酯系溶劑	戊酸異丙酯	17.4
酮系溶劑	二異丁基酮	17.4
酮系溶劑	二異戊基酮	17.4
酮系溶劑	二異己基酮	17.4
酮系溶劑	二異庚基酮	17.4
酯系溶劑	3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯	17.5
酯系溶劑	己酸異丁酯	17.5
酯系溶劑	乙酸 2-乙基己酯	17.5
酮系溶劑	甲基異戊基酮	17.5
脂肪族烴系溶劑	環己烷	17.5
脂肪族烴系溶劑	環庚烷	17.5
脂肪族烴系溶劑	環辛烷	17.5
酮系溶劑	異佛爾酮	17.6
酯系溶劑	乙酸庚酯	17.7
酯系溶劑	乙酸辛酯	17.7
酯系溶劑	丙酸己酯	17.7
酯系溶劑	丙酸庚酯	17.7
酯系溶劑	丁酸戊酯	17.7
酯系溶劑	丁酸己酯	17.7
酯系溶劑	戊酸丁酯	17.7
酯系溶劑	戊酸戊酯	17.7
酯系溶劑	己酸丙酯	17.7
酯系溶劑	己酸丁酯	17.7
酯系溶劑	庚酸乙酯	17.7
酯系溶劑	庚酸丙酯	17.7
酮系溶劑	乙基異丁基酮	17.7
酮系溶劑	甲基異戊基酮	17.7
酮系溶劑	乙基異戊基酮	17.7
酮系溶劑	丙基異戊基酮	17.7
酮系溶劑	丙基異丁基酮	17.7
脂肪族烴系溶劑	乙基環己烷	17.8
脂肪族烴系溶劑	甲基環己烷	17.8

【0026】 [表 3]

表 3

分類	溶劑名	$MPa^{1/2}$
酯系溶劑	乙酸丁酯	17.8
酯系溶劑	乙酸戊酯（乙酸戊酯）	17.8
酯系溶劑	乙酸丙酯	17.8
酯系溶劑	乙酸己酯	17.8
酯系溶劑	2-甲氧基丁基乙酸酯	17.8
酯系溶劑	3-甲氧基丁基乙酸酯	17.8
酯系溶劑	丙二醇單乙醚乙酸酯	17.8
酯系溶劑	丙二醇單丙醚乙酸酯	17.8
酯系溶劑	2-乙氧基丁基乙酸酯	17.8
酯系溶劑	2-甲氧基戊基乙酸酯	17.8
酯系溶劑	3-甲氧基戊基乙酸酯	17.8
酯系溶劑	4-甲氧基戊基乙酸酯	17.8
酯系溶劑	丙酸乙酯	17.8
酯系溶劑	丙酸丙酯	17.8
酯系溶劑	丙酸丁酯	17.8
酯系溶劑	丙酸戊酯	17.8
酯系溶劑	丁酸丁酯	17.8
酯系溶劑	戊酸丙酯	17.8
酯系溶劑	己酸乙酯	17.8
酯系溶劑	庚酸甲酯	17.8
酮系溶劑	3-甲基-2-丁酮	17.8
酮系溶劑	甲基異丁基酮	17.8
酯系溶劑	乙酸乙酯	17.9
酯系溶劑	丙二醇單甲醚乙酸酯（Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate，PGMEA）	17.9
酯系溶劑	丙酸甲酯	17.9
酯系溶劑	乙酸甲酯	18.0
酮系溶劑	2-辛酮	18.0
酮系溶劑	3-辛酮	18.0
酮系溶劑	4-辛酮	18.0
酮系溶劑	2-壬酮	18.0
酮系溶劑	3-壬酮	18.0
酮系溶劑	4-壬酮	18.0
酮系溶劑	5-壬酮	18.0
酯系溶劑	乙二醇單丁醚乙酸酯	18.1
酯系溶劑	3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯	18.1
酯系溶劑	4-乙氧基丁基乙酸酯	18.1
酯系溶劑	4-丙氧基丁基乙酸酯	18.1
酮系溶劑	2-庚酮	18.1
酮系溶劑	3-庚酮	18.1
酮系溶劑	4-庚酮	18.1
酯系溶劑	乙氧基乙酸乙酯	18.2

【0027】 [表 4]

表 4

分類	溶劑名	$MPa^{1/2}$
酯系溶劑	乙二醇單乙醚乙酸酯	18.2
酯系溶劑	乙二醇單丙醚乙酸酯	18.2
酯系溶劑	4-甲氧基丁基乙酸酯	18.2
酯系溶劑	碳酸甲基丁酯	18.2
酮系溶劑	2-己酮	18.2
酮系溶劑	3-己酮	18.2
脂環式醚溶劑	四氫吡喃	18.2
酯系溶劑	甲氧基乙酸乙酯	18.3
酯系溶劑	二乙二醇單丁醚乙酸酯	18.3
酯系溶劑	碳酸甲基丙酯	18.3
酯系溶劑	乙二醇單苯基醚乙酸酯	18.4
酯系溶劑	二乙二醇單丙醚乙酸酯	18.4
酯系溶劑	二乙二醇單乙醚乙酸酯	18.4
酮系溶劑	甲基乙基酮	18.4
脂環式醚溶劑	四氫呋喃	18.4
芳香族烴系溶劑	丙基苯	18.4
芳香族烴系溶劑	1-甲基-4-丙基苯	18.4
芳香族烴系溶劑	二乙基苯	18.4
醯胺系溶劑	N,N-二甲基丙醯胺	18.5
酯系溶劑	二乙二醇單甲醚乙酸酯	18.5
酯系溶劑	碳酸乙基甲酯	18.5
芳香族烴系溶劑	乙基苯	18.5
酮系溶劑	丙酮	18.6
芳香族烴系溶劑	二甲苯	18.6
醯胺系溶劑	N,N-二甲基乙醯胺	18.7
芳香族烴系溶劑	甲苯	18.7
芳香族醚溶劑	苯乙醚	19.0
芳香族醚溶劑	苯甲醚	19.2
酯系溶劑	甲酸丁酯	19.4
酮系溶劑	3-甲基環己酮	19.4
酮系溶劑	4-甲基環己酮	19.4
酯系溶劑	乙酸環庚酯	19.5
酯系溶劑	丙二醇二乙酸酯	19.6
酯系溶劑	甲酸丙酯	19.7
酯系溶劑	乙酸環己酯	19.7
醇系溶劑	9-甲基-2-癸醇	19.8
醇系溶劑	8-甲基-2-壬醇	20.0
酮系溶劑	環己酮	20.0
醇系溶劑	2-甲基-3-戊醇	20.1
醇系溶劑	3-甲基-2-戊醇	20.1
醇系溶劑	4,5-二甲基-2-己醇	20.2

【0028】 [表 5]

表 5

分類	溶劑名	$MPa^{1/2}$
醇系溶劑	7-甲基-2-辛醇	20.2
酯系溶劑	甲酸乙酯	20.2
酯系溶劑	丙酮酸丁酯	20.3
酯系溶劑	二乙二醇單苯基醚乙酸酯	20.4
醇系溶劑	1-癸醇	20.5
醇系溶劑	6-甲基-2-庚醇	20.5
酮系溶劑	環戊酮	20.5
脂環式醚溶劑	1,4-二噁烷	20.5
醇系溶劑	2-辛醇	20.7
醇系溶劑	3-辛醇	20.7
醇系溶劑	4-辛醇	20.7
酯系溶劑	丙酮酸丙酯	20.7
酯系溶劑	乙醯乙酸乙酯	20.7
醇系溶劑	2,3-二甲基-2-丁醇	20.8
醇系溶劑	3,3-二甲基-2-丁醇	20.8
醇系溶劑	5-甲基-2-己醇	20.8
醇系溶劑	4-甲基-2-己醇	20.8
醇系溶劑	1-辛醇	21.0
酯系溶劑	甲酸甲酯	21.0
醇系溶劑	2-庚醇	21.1
醇系溶劑	3-庚醇	21.1
酯系溶劑	丙酮酸乙酯	21.1
酯系溶劑	乙醯乙酸甲酯	21.1
醯胺系溶劑	N,N-二甲基甲醯胺	21.2
醇系溶劑	3-甲基-3-戊醇	21.2
醇系溶劑	2-甲基-2-戊醇	21.2
醇系溶劑	3-甲基-3-戊醇	21.2
醇系溶劑	4-甲基-2-戊醇	21.2
酮系溶劑	苯基丙酮	21.2
酮系溶劑	丙酮基丙酮	21.2
醇系溶劑	1-庚酮	21.4
二醇醚系溶劑	丙二醇單丁醚	21.4
醇系溶劑	2-己醇	21.5
醇系溶劑	3-己醇	21.5
二醇醚系溶劑	3-甲氧基-3-甲基丁醇	21.5
酯系溶劑	丙酮酸甲酯	21.6
酮系溶劑	苯乙酮	21.6
二醇醚系溶劑	三乙二醇單乙醚	21.7
酮系溶劑	乙醯丙酮	21.7
二醇醚系溶劑	丙二醇單丙醚	21.8

【0029】 [表 6]

表 6

分類	溶劑名	$MPa^{1/2}$
醇系溶劑	1-己醇	21.9
醇系溶劑	3-甲基-1-丁醇	22.0
醇系溶劑	2-戊醇	22.0
二醇醚系溶劑	乙二醇單丁醚	22.1
醯胺系溶劑	N-甲基-2-吡咯啶酮	22.2
醇系溶劑	第三丁醇	22.3
醇系溶劑	3-甲氧基-1-丁醇	22.3
二醇醚系溶劑	丙二醇單乙醚	22.3
醇系溶劑	1-戊醇	22.4
醇系溶劑	2-丁醇	22.7
二醇醚系溶劑	乙二醇單丙醚	22.7
酯系溶劑	乳酸丁酯	23.0
二醇醚系溶劑	丙二醇單甲醚（Propylene Glycol Monomethyl Ether，PGME）	23.0
二醇醚系溶劑	二乙二醇單甲醚	23.0
醇系溶劑	1-丁醇	23.2
二醇醚系溶劑	乙二醇單乙醚	23.5
醇系溶劑	環己醇	23.6
酯系溶劑	乳酸丙酯	23.6
酮系溶劑	碳酸伸丙酯	23.6
醇系溶劑	異丙醇	23.7
酮系溶劑	γ-丁內酯	23.8
酮系溶劑	二丙酮醇	23.9
醇系溶劑	1-丙醇	24.2
二醇醚系溶劑	丙二醇單苯基醚	24.2
酯系溶劑	乳酸乙酯	24.4
醇系溶劑	環戊醇	24.5
二醇醚系溶劑	乙二醇單甲醚	24.5

【0030】 第一溶液中的第一有機溶劑的含量並無特別限制，就進一步抑制過濾器過濾後的感放射線性樹脂組成物的批次間的性能偏差的方面（以下，亦簡稱為「本發明的效果更優異的方面」）而

言，相對於第一溶液總質量，較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。上限可列舉 100 質量%。

第一溶液可僅包含一種第一有機溶劑，亦可包含兩種以上的第一有機溶劑。

【0031】 再者，所使用的第一有機溶劑較佳為不包含金屬雜質等雜質。因此，第一有機溶劑較佳為於使用前利用過濾器進行過濾來去除雜質。

所使用的過濾器的種類並無特別限制，可列舉後述的第一過濾器中例示的過濾器。

作為第一有機溶劑中的金屬雜質的含量，較佳為 1 質量 ppm 以下，更佳為 10 質量 ppb 以下，進而佳為 100 質量 ppt 以下，尤佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。此處，作為金屬雜質，可列舉：Na、K、Ca、Fe、Cu、Mn、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Mo、Zr、Pb、Ti、V、W 及 Zn 等。

【0032】 再者，作為第一有機溶劑，較佳為使用後述的步驟 2 中使用的感放射線性樹脂組成物中所含的有機溶劑。

於使第一溶液與第一過濾器接觸來進行清洗時，有時於接觸後第一溶液會殘存於第一過濾器內。因此，例如於第一溶液僅包含步驟 2 中使用的感放射線性樹脂組成物中不包含的有機溶劑的情況下，於使用與所述第一溶液接觸的第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾的情況下，殘存於第一過濾器中的第一溶液

的一部分混入至通過第一過濾器的感放射線性樹脂組成物中，且未計劃使用的有機溶劑有可能混入至感放射線性樹脂組成物中。

相對於此，於使用後述的步驟 2 中使用的感放射線性樹脂組成物中所含的有機溶劑作為第一有機溶劑的情況下，即使第一過濾器中殘存有第一溶液，感放射線性樹脂組成物中亦僅包含計劃使用的有機溶劑，對成分組成不會造成影響，因此較佳。

【0033】 另外，第一溶液亦可包含第一有機溶劑以外的其他成分。

例如，作為第一溶液，亦可使用後述的步驟 2 中使用的感放射線性樹脂組成物。更具體而言，感放射線性樹脂組成物較佳為含有因酸的作用而極性增大的樹脂、光酸產生劑及有機溶劑，可使用含有有機溶劑的感放射線性樹脂組成物作為第一溶液。

於使第一溶液與第一過濾器接觸來進行清洗時，有時於接觸後第一溶液會殘存於第一過濾器內。因此，例如於第一溶液僅包含第一有機溶劑的情況下，於使用與所述第一溶液接觸的第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾的情況下，有時殘存於第一過濾器中的第一溶液的一部分混入至通過第一過濾器的感放射線性樹脂組成物中且固體成分濃度發生變化。

相對於此，於使用步驟 2 中使用的感放射線性樹脂組成物作為第一溶液的情況下，即使第一過濾器中殘存有感放射線性樹脂組成物，亦不會對通過第一過濾器的感放射線性樹脂組成物的成分組成造成影響，因此較佳。

因此，第一溶液的組成較佳為與步驟 2 中使用的感放射線性樹脂組成物的組成相同。

關於感放射線性樹脂組成物的結構成分、即因酸的作用而極性增大的樹脂、光酸產生劑及有機溶劑等，將於後段詳述。

【0034】 [第一過濾器]

所使用的第一過濾器的種類並無特別限制，可使用公知的過濾器。

作為第一過濾器的孔徑(細孔徑(pore size))，較佳為 0.50 μm 以下，更佳為 0.30 μm 以下。下限並無特別限制，大多情況下為 0.001 μm 以上。

作為第一過濾器的材質，較佳為聚四氟乙烯、全氟烷氧基烷烴、全氟乙烯丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯及乙烯四氟乙烯共聚物等氟樹脂、聚丙烯及聚乙烯等聚烯烴樹脂、尼龍 6 及尼龍 66 等聚醯胺樹脂、以及聚醯亞胺樹脂（作為聚醯亞胺過濾器，例如可列舉日本專利特開 2017-064711 號公報、日本專利特開 2017-064712 號公報中記載的聚醯亞胺過濾器）。

其中，作為第一過濾器，較佳為聚醯胺系過濾器（包含聚醯胺樹脂的過濾器）。

【0035】 [步驟 1 的程序]

第一過濾器與第一溶液的接觸時間並無特別限制，就本發明效果更優異的方面而言，較佳為 1 小時以上，更佳為 2 小時以上。上限並無特別限制，於利用製造感光性樹脂組成物的設備來進行

本步驟的情況下，考慮到設備的佔有時間，較佳為 15 小時以內。

【0036】 作為第一溶液與第一過濾器的接觸方法，可為於第一溶液中浸漬第一過濾器的方法，亦可為一面使第一溶液在第一過濾器中通液一面接觸的方法。於在第一溶液中浸漬第一過濾器的方法的情況下，所述接觸時間相當於浸漬時間，於使第一溶液在第一過濾器中通液的方法的情況下，所述接觸時間相當於通液時間。

再者，就本發明的效果更優異的方面而言，較佳為於第一溶液中浸漬過濾器來清洗第一過濾器的處理。

【0037】 第一過濾器較佳為以通液方向為自鉛垂方向下方至上方的方式配置。即，於使第一溶液在第一過濾器中通液時，較佳為以第一溶液自鉛垂方向下方朝向上方通液的方式配置第一過濾器。若為所述配置，則可有效地去除第一過濾器中所含的氣泡。

【0038】 第一溶液與第一過濾器的接觸可於常壓下實施，亦可於加壓下實施。

作為加壓的條件，較佳為 50 kPa 以上，更佳為 100 kPa 以上，進而佳為 200 kPa 以上。上限並無特別限制，取決於所使用的過濾器的最大允許差壓。

再者，作為於加壓下進行接觸的方法，如後所述，可列舉如下方法：於感放射線性樹脂組成物的製造裝置內配置第一過濾器，關閉相較於第一過濾器而言更靠下游側即二次側的閥門，自相較於第一過濾器而言更靠上游側即一次側進行加壓。

再者，所謂相較於第一過濾器而言更靠上游側，是指對第一

過濾器供給被精製物的一側，所謂相較於第一過濾器而言更靠下游側，是指被精製物通過第一過濾器的一側。

如上所述，本說明書中，所謂上游側是指流入部側，所謂下游側是指其相反側。

【0039】 另外，於所述接觸處理後，亦可視需要使規定量的第一溶液於第一過濾器中通液。第一溶液的通液量較佳為每個第一過濾器 5 kg 以上，更佳為 10 kg 以上，進而佳為 15 kg 以上。上限並無特別限制，就生產性的方面而言，較佳為 100 kg 以下。

【0040】 使第一溶液於第一過濾器中通液時的線速度（第一溶液的線速度）並無特別限制，較佳為 40 L/（hr·m^2）以下，更佳為 25 L/（hr·m^2）以下，進而佳為 10 L/（hr·m^2）以下。

所述線速度可利用市售的流量計測定第一溶液通液時的流量並將所得的流量除以第一過濾器的膜面積而獲得。

【0041】 所述步驟 1 可於感放射線性樹脂組成物的製造裝置內實施，亦可於接觸用的其他設備內實施。

以下，對使用感放射線性樹脂組成物的製造裝置的形態進行詳述。

圖 1 中表示感放射線性樹脂組成物的製造裝置的一實施形態的概略圖。

製造裝置 100 包括：攪拌槽 10；攪拌軸 12，可旋轉地安裝於攪拌槽 10 內；攪拌葉片 14，安裝於攪拌軸 12；循環配管 16，一端與攪拌槽 10 的底部連結，另一端與攪拌槽 10 的上部連結；第

一過濾器 18A 及第一過濾器 18B，配置於循環配管 16 的中途；排出配管 20，與循環配管 16 連結；以及排出噴嘴 22，配置於排出配管 20 的端部。

再者，於圖 1 中雖未示出，但於第一過濾器 18A 與第一過濾器 18B 之間、以及第一過濾器 18B 的下游側設置有用於控制配管內的溶液的流動的閥門、以及可排出配管內的溶液的排出口。

另外，於攪拌槽 10 與第一過濾器 18A 之間配置有未圖示的閥門。

另外，於排出配管 20 上配置有未圖示的閥門。

另外，於製造裝置 100 中具有與循環配管 16 不同的、可使在第一過濾器 18A 中通液的溶液返回至攪拌槽 10 與第一過濾器 18A 之間的位置的循環配管。另外，於製造裝置 100 中具有與循環配管 16 不同的、可使在第一過濾器 18B 中通液的溶液返回至攪拌槽 10 與第一過濾器 18A 之間的位置或者第一過濾器 18A 與第一過濾器 18B 之間的位置的循環配管（以下，亦稱為「循環配管 X」）。

再者，製造裝置 100 具有循環配管 X，但製造裝置並不限定於該形態，亦可不具有所述循環配管 X。

【0042】 作為攪拌槽 10，只要是可收容感放射線性樹脂組成物中所含的因酸的作用而極性增大的樹脂、光酸產生劑及溶劑等的攪拌槽，則並無特別限制，可列舉公知的攪拌槽。

攪拌槽 10 的底部的形狀並無特別限制，可列舉碟形鏡板形狀、半橢圓鏡板形狀、平鏡板形狀、以及圓錐鏡板形狀，較佳為

碟形鏡板形狀或半橢圓鏡板形狀。

為了提高攪拌效率，亦可於攪拌槽 10 內設置擋板。

擋板的片數並無特別限制，較佳為 2 片～8 片。

擋板的寬度並無特別限制，較佳為攪拌槽的直徑的 1/8～1/2。

擋板於攪拌槽的高度方向上的長度並無特別限制，較佳為自攪拌槽的底部起至所投入的成分的液面為止的高度的 1/2 以上，更佳為 2/3 以上，進而佳為 3/4 以上。

【0043】 較佳為於攪拌軸 12 安裝未圖示的驅動源（例如馬達等）。藉由利用驅動源使攪拌軸 12 旋轉，攪拌葉片 14 旋轉而攪拌投入至攪拌槽 10 內的各成分。

攪拌葉片 14 的形狀並無特別限制，例如可列舉槳葉片、螺旋槳葉片及渦輪葉片。

再者，攪拌槽 10 亦可具有用於向攪拌槽內投入各種材料的材料投入口。

【0044】 於製造裝置 100 中配置有第一過濾器 18A 及第一過濾器 18B 此兩個第一過濾器。

於製造裝置 100 中，作為實施第一過濾器 18A 及第一過濾器 18B 的清洗的方法，可列舉以下的方法。首先，關閉第一過濾器 18B 的下游側的閥門，自攪拌槽 10 側供給第一溶液，以使第一過濾器 18A 及第一過濾器 18B 浸漬於第一溶液中。之後，浸漬規定時間，打開閥門，將第一溶液自配置於第一過濾器 18B 的下游側的未圖示的排出口排出。

以上，對第一過濾器 18A 及第一過濾器 18B 一起浸漬於第一溶液中的形態進行了敘述，但並不限定於該形態，亦可對每個過濾器實施浸漬處理。例如，關閉第一過濾器 18A 與第一過濾器 18B 之間的閥門，自攪拌槽側供給第一溶液，使第一過濾器 18A 浸漬於第一溶液中。於浸漬處理後，打開閥門，自配置於第一過濾器 18A 與第一過濾器 18B 之間的未圖示的排出口排出浸漬處理後的第一溶液。其次，關閉位於第一過濾器 18B 的下游側的閥門，自攪拌槽側供給第一溶液，使第一過濾器 18B 浸漬於第一溶液中。於浸漬處理後，打開閥門，自配置於第一過濾器 18B 的下游側的未圖示的排出口排出浸漬處理後的第一溶液。

【0045】 另外，於使用感放射線性樹脂組成物作為第一溶液的情況下，於攪拌槽 10 中製造感放射線性樹脂組成物後，關閉第一過濾器 18B 的下游側的閥門，打開配置於攪拌槽 10 與第一過濾器 18A 之間的未圖示的閥門，將攪拌槽 10 中的感放射線性樹脂組成物的一部分供給至第一過濾器 18A 側，藉此可使第一過濾器 18A 浸漬於感放射線性樹脂組成物中。將浸漬處理後的感放射線性樹脂組成物自製造裝置 100 排出，之後，將攪拌槽 10 中殘存的感放射線性樹脂組成物供給至第一過濾器 18A 側，可實施後述的步驟 2。

如上所述，第一溶液於浸漬處理後被廢棄，於後述的步驟 2 中不使用。例如於使用感放射線性樹脂組成物作為第一溶液的情況下，步驟 1 中使用的感放射線性樹脂組成物於步驟 2 中不使用。

【0046】 再者，於所述圖 1 中，對使用兩個第一過濾器的形態進行了敘述，但第一過濾器的數量並不限定於兩個，可為一個，亦可為三個以上。

於使用三個以上的第一過濾器的情況下，於製造裝置中，較佳為於各第一過濾器的下游側配置閥門及排出口。

另外，如上所述，即使於使用三個以上的第一過濾器的情況下，第一過濾器的浸漬處理可對每個第一過濾器進行，亦可一併進行。

【0047】 以上，對清洗後述的步驟 2 中使用的第一過濾器全部的形態進行了敘述，只要對步驟 2 中使用的至少一個第一過濾器實施步驟 1 即可。

【0048】 另外，以上，對使用製造裝置實施第一過濾器的浸漬處理的情況進行了敘述，但並不限定於該形態，亦可一面使第一溶液於第一過濾器中通液一面實施第一溶液與第一過濾器的接觸。

【0049】 進而，於使第一溶液與第一過濾器接觸時，亦可一面使第一溶液循環一面實施第一溶液與第一過濾器的接觸處理。即，亦可實施使通過第一過濾器的第一溶液返回至第一過濾器的上游側並再次向第一過濾器通液的循環處理。

【0050】 另外，步驟 1 中與第一溶液接觸而被清洗的第一過濾器亦可暫時保管於容器等的內部。另外，於使用如圖 1 般的感放射線性樹脂組成物的製造裝置實施步驟 1 的情況下，亦可直接於配置第一過濾器的狀態下實施後述的步驟 2。

【0051】（步驟 2）

步驟 2 是使用步驟 1 中清洗過的第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾的步驟。藉由實施本步驟，可去除感放射線性樹脂組成物中的雜質。

【0052】 關於步驟 2 中使用的感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分，將於後段進行詳述，代表性而言，感放射線性樹脂組成物較佳為含有因酸的作用而極性增大的樹脂、光酸產生劑及有機溶劑。

【0053】 過濾的方法並無特別限制，例如於圖 1 所示的製造裝置 100 中，可列舉將攪拌槽 10 內製造的感放射線性樹脂組成物送液至循環配管 16 中並利用第一過濾器 18A 及第一過濾器 18B 進行過濾的方法。再者，於將感放射線性樹脂組成物自攪拌槽 10 送液至循環配管 16 中時，較佳為打開未圖示的閥門，將感放射線性樹脂組成物送液至循環配管 16 內。

【0054】 將感放射線性樹脂組成物自攪拌槽 10 送液至循環配管 16 中的方法並無特別限制，可列舉利用重力的送液方法、自感放射線性樹脂組成物的液面側施加壓力的方法、使循環配管 16 側為負壓的方法以及將該些兩個以上組合的方法。

於自感放射線性樹脂組成物的液面側施加壓力的方法的情況下，可列舉利用送液產生的流液壓的方法以及對氣體進行加壓的方法。

流液壓較佳為例如藉由泵（送液泵及循環泵等）等而產生。

作為泵，可列舉旋轉泵、隔膜泵、定量泵、化學泵、柱塞泵、波紋管泵、齒輪泵、真空泵、空氣泵、以及液體泵，除此之外，亦可適宜列舉市售的泵。配置泵的位置並無特別限制。

作為加壓所使用的氣體，較佳為對於感放射線性樹脂組成物為惰性或非反應性的氣體，具體而言，可列舉氮、以及氦及氬等稀有氣體等。再者，循環配管 16 側較佳為不減壓且為大氣壓。

【0055】 作為使循環配管 16 側為負壓的方法，較佳為利用泵進行的減壓，更佳為減壓至真空為止。

【0056】 施加至第一過濾器的差壓（上游側與下游側的壓力差）較佳為 200 kPa 以下，更佳為 100 kPa 以下。

另外，於利用第一過濾器進行過濾時，較佳為過濾中的差壓的變化少。較佳為將自開始於第一過濾器中通液的時間點至過濾後的溶液的 90 質量%的通液結束的時間點為止的過濾前後的差壓維持在開始通液的時間點的過濾前後的差壓的±50 kPa 以內，更佳為維持在±20 kPa 以內。

於利用第一過濾器進行過濾時，線速度較佳為 3 L/（hr·m^2）～150 L/（hr·m^2），更佳為 5 L/（hr·m^2）～120 L/（hr·m^2），進而佳為 10 L/（hr·m^2）～100 L/（hr·m^2）。

【0057】 於利用第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾時，亦可實施循環過濾。即，亦可使通過第一過濾器的感放射線性樹脂組成物返回至第一過濾器的上游側並再次通過第一過濾器。

另外，亦可不實施循環過濾而於第一過濾器中僅通液一次。

【0058】 步驟 2 中，如上所述，可僅使用一個第一過濾器，亦可使用兩個以上的第一過濾器。

【0059】 ＜第二實施形態＞

作為本發明的感放射線性樹脂組成物的製造方法的第二實施形態，可列舉包括以下的步驟 3～步驟 5、以及步驟 1～步驟 2 的形態。

步驟 3：於步驟 2 之前，使含有第二有機溶劑的第二溶液與第二過濾器接觸來清洗第二過濾器的步驟

步驟 4：使用步驟 3 中清洗過的第二過濾器，對感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分的至少一種化合物進行過濾的步驟

步驟 5：使用步驟 4 中所得的化合物來製備感放射線性樹脂組成物的步驟

步驟 1：使含有第一有機溶劑的第一溶液與第一過濾器接觸來清洗第一過濾器的步驟

步驟 2：使用步驟 1 中清洗過的第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾的步驟

步驟 1 及步驟 2 的程序如上所述，省略說明。

步驟 3～步驟 5 通常較佳為於步驟 1～步驟 2 之前實施。步驟 3～步驟 5 依次實施。

所述形態中，於製備感放射線性樹脂組成物之前，利用第二過濾器對感放射線性樹脂組成物的原料進行過濾，去除原料中的

雜質。尤其是，於所述形態中，與所述第一實施形態同樣地，使原料的過濾中使用的第二過濾器與含有有機溶劑的溶液接觸來進行清洗，藉此進一步減少感放射線性樹脂組成物中所含的雜質。

以下，對步驟 3～步驟 5 進行詳述。

【0060】 （步驟 3）

步驟 3 是於步驟 2 之前使含有第二有機溶劑的第二溶液與第二過濾器接觸來清洗第二過濾器的步驟。本步驟只要於步驟 2 之前實施即可，可為步驟 1 之前亦可為步驟 1 之後。

步驟 3 中使用的第二有機溶劑的較佳的形態與步驟 1 中使用的第一有機溶劑的較佳的形態相同。即，作為第二有機溶劑，較佳為 SP 值為 17.0 $MPa^{1/2}$ 以上且未滿 25.0 $MPa^{1/2}$ 的有機溶劑。

【0061】 第二溶液中的第二有機溶劑的含量並無特別限制，就本發明的效果更優異的方面而言，相對於第二溶液總質量，較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。上限可列舉 100 質量%。

第二溶液可僅包含一種第二有機溶劑，亦可包含兩種以上的第二有機溶劑。

【0062】 再者，作為第二有機溶劑，較佳為使用後述的步驟 4 中製備的感放射線性樹脂組成物中所含的有機溶劑。

於使第二溶液與第二過濾器接觸來進行清洗時，有時於清洗後第二溶液會殘存於第二過濾器內。因此，例如於第二溶液僅包含步驟 4 中製備的感放射線性樹脂組成物中不包含的有機溶劑的

情況下，於使用與所述第二溶液接觸的第二過濾器對感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分的至少一種化合物進行過濾的情況下，殘存於第二過濾器中的第二溶液的一部分混入至通過第二過濾器的感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分的至少一種化合物中，且未計劃使用的有機溶劑有可能混入至感放射線性樹脂組成物中。

相對於此，於使用後述的步驟 4 中製備的感放射線性樹脂組成物中所含的有機溶劑作為第二有機溶劑的情況下，即使第二過濾器中殘存有第二溶液，感放射線性樹脂組成物中亦僅包含計劃使用的有機溶劑，對成分組成不會造成影響，因此較佳。

【0063】 第二溶液亦可包含第二有機溶劑以外的其他成分。

【0064】 第二過濾器的定義及較佳的形態與第一過濾器的定義及較佳的形態相同。

【0065】 [步驟 3 的程序]

第二溶液與第二過濾器的接觸時間並無特別限制，就本發明效果更優異的方面而言，較佳為 1 小時以上，更佳為 2 小時以上。上限並無特別限制，就生產性的方面而言，較佳為 15 小時以內。

【0066】 作為第二溶液與第二過濾器的接觸方法，可為於第二溶液中浸漬第二過濾器的方法，亦可為一面使第二溶液在第二過濾器中通液一面接觸的方法。於在第二溶液中浸漬第二過濾器的方法的情況下，所述接觸時間相當於浸漬時間，於使第二溶液在第二過濾器中通液的方法的情況下，所述接觸時間相當於通液時間。

再者，就本發明的效果更優異的方面而言，較佳為於第二溶液中浸漬過濾器來清洗第二過濾器的處理。

【0067】 第二過濾器較佳為以通液方向為自鉛垂方向下方至上方的方式配置。即，於使第二溶液在第二過濾器中通液時，較佳為以第二溶液自鉛垂方向下方朝向上方通液的方式配置第二過濾器。若為所述配置，則可有效地去除第二過濾器中所含的氣泡。

【0068】 第二溶液與第二過濾器的接觸可於常壓下實施，亦可於加壓下實施。

作為加壓的條件，較佳為 50 kPa 以上，更佳為 100 kPa 以上，進而佳為 200 kPa 以上。上限並無特別限制，取決於所使用的過濾器的最大允許差壓。

【0069】 進而，於使第二溶液與第二過濾器接觸時，亦可一面使第二溶液循環一面實施第二溶液與第二過濾器的接觸處理。即，亦可實施使通過第二過濾器的第二溶液返回至第二過濾器的上游側並再次於第二過濾器中通液的循環處理。

【0070】 另外，於所述接觸處理後，亦可視需要使規定量的第二溶液於第二過濾器中通液。第二溶液的通液量較佳為每個第一過濾器 5 kg 以上，更佳為 10 kg 以上，進而佳為 15 kg 以上。上限並無特別限制，就生產性的方面而言，較佳為 100 kg 以下。

【0071】 使第二溶液於第二過濾器中通液時的線速度（第二溶液的線速度）並無特別限制，較佳為 40 L/（hr·m^2）以下，更佳為 25 L/（hr·m^2）以下，進而佳為 10 L/（hr·m^2）以下。

所述線速度可利用市售的流量計測定第二溶液通液時的流量並將所得的流量除以第二過濾器的膜面積而獲得。

【0072】 （步驟 4）

步驟 4 是使用步驟 3 中清洗過的第二過濾器，對感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分的至少一種化合物進行過濾的步驟。

【0073】 關於步驟 4 中使用的感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分，將於後段進行詳述，例如可列舉因酸的作用而極性增大的樹脂、光酸產生劑及有機溶劑。

再者，於過濾的對象物為固體成分的情況下，亦可視需要將對象物與有機溶劑混合並作為溶液來實施過濾處理。

所使用的有機溶劑的種類並無特別限制，較佳為後述的步驟 5 中製備的感放射線性樹脂組成物中所含的有機溶劑。

【0074】 過濾的方法並無特別限制，可列舉公知的方法。

施加至第二過濾器的差壓（上游側與下游側的壓力差）較佳為 200 kPa 以下，更佳為 100 kPa 以下。

另外，於利用第二過濾器進行過濾時，較佳為過濾中的差壓的變化少。較佳為將自開始於第二過濾器中通液的時間點至過濾後的溶液的 90 質量%的通液結束的時間點為止的過濾前後的差壓維持在開始通液的時間點的過濾前後的差壓的±50 kPa 以內，更佳為維持在±20 kPa 以內。

於利用第二過濾器進行過濾時，線速度較佳為 3 L/（hr·m^2）

～150 L/（hr·m^2），更佳為 5 L/（hr·m^2）～120 L/（hr·m^2），進而佳為 10 L/（hr·m^2）～100 L/（hr·m^2）。

【0075】 於利用第二過濾器對所述化合物進行過濾時，亦可實施循環過濾。即，亦可使通過第二過濾器的化合物返回至第二過濾器的上游側並再次通過第二過濾器。

步驟 4 中，可僅使用一個第二過濾器，亦可使用兩個以上的第二過濾器。

【0076】 步驟 4 中，只要對感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分的至少一種化合物實施即可，亦可對感放射線性樹脂組成物中所含的所有結構成分實施。

【0077】 （步驟 5）

步驟 5 是使用步驟 4 中所得的化合物來製備感放射線性樹脂組成物的步驟。

使用步驟 4 中進行了過濾器過濾的化合物來製備感放射線性樹脂組成物的方法並無特別限制，可列舉公知的方法。例如可列舉混合步驟 4 中所得的化合物及其他必要的成分來製備感放射線性樹脂組成物的方法。

【0078】 ＜圖案形成方法＞

藉由所述製造方法製造的感放射線性樹脂組成物用於圖案形成。

更具體而言，使用本發明的組成物的圖案形成方法的程序並無特別限制，較佳為包括以下步驟。

步驟 A：使用本發明的組成物於基板上形成抗蝕劑膜的步驟

步驟 B：對抗蝕劑膜進行曝光的步驟

步驟 C：使用顯影液將曝光後的抗蝕劑膜顯影而形成圖案的步驟

以下，對所述各步驟的程序進行詳述。

【0079】（步驟 A：抗蝕劑膜形成步驟）

步驟 A 是使用本發明的組成物於基板上形成抗蝕劑膜的步驟。

本發明的組成物如上所述。

【0080】作為使用組成物於基板上形成抗蝕劑膜的方法，可列舉於基板上塗佈組成物的方法。

組成物可藉由旋轉器或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈於積體電路組件的製造中所使用的基板（例：矽、二氧化矽被膜）上。作為塗佈方法，較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。

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

【0081】作為乾燥方法，可列舉進行加熱的方法（預烘烤：PB（pre-bake））。加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所包括的機構進行，亦可使用加熱板等進行。

加熱溫度較佳為 80℃～150℃，更佳為 80℃～140℃。

加熱時間較佳為 30 秒～1000 秒，更佳為 40 秒～800 秒。

【0082】 抗蝕劑膜的膜厚並無特別限制，於 KrF 曝光用抗蝕劑膜的情況下，較佳為 0.2 μm～15 μm，更佳為 0.3 μm～5 μm。

另外，於 ArF 曝光用或 EUV 曝光用抗蝕劑膜的情況下，較佳為 30 nm～700 nm，更佳為 40 nm～400 nm。

【0083】 再者，亦可於抗蝕劑膜的上層使用頂塗層組成物而形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為與抗蝕劑膜不混合，進而可均勻地塗佈於抗蝕劑膜上層。

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

關於頂塗層，並無特別限制，可藉由現有公知的方法形成現有公知的頂塗層，例如可基於日本專利特開 2014-059543 號公報的段落 0072～段落 0082 的記載而形成頂塗層。

【0084】 （步驟 B：曝光步驟）

步驟 B 是對抗蝕劑膜進行曝光的步驟。

作為曝光的方法，可列舉經由規定的遮罩對所形成的抗蝕劑膜照射放射線的方法。

作為放射線，可列舉紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 射線及 EB（Electron Beam），可列舉較佳為 250 nm 以下、更佳為 220 nm 以下、進而佳為 1 nm～200 nm 的波長的遠紫外光，具體而言可列舉 KrF 準分子雷射（248 nm）、ArF 準分子雷射（193 nm）、F_2 準分子雷射（157 nm）、EUV（13 nm）、X 射

線及 EB。

【0085】 較佳為於曝光後、進行顯影前進行烘烤（後烘烤：PEB（Post Exposure Bake））。

加熱溫度較佳為 80℃～150℃，更佳為 80℃～140℃。

加熱時間較佳為 10 秒～1000 秒，更佳為 10 秒～180 秒。

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所包括的機構進行，亦可使用加熱板等進行。

所述步驟亦記載為曝光後烘烤。

【0086】 （步驟 C：顯影步驟）

步驟 C 是使用顯影液將曝光後的抗蝕劑膜顯影而形成圖案的步驟。

【0087】 作為顯影方法，可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；藉由利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止固定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴射顯影液的方法（噴霧法）；以及一面以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）。

另外，亦可於進行顯影的步驟之後，實施一面置換為其他溶劑一面停止顯影的步驟。

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

顯影液的溫度較佳為 0℃～50℃，更佳為 15℃～35℃。

【0088】 作為顯影液，可列舉鹼性顯影液及有機溶劑顯影液。

作為鹼性顯影液，較佳為使用包含鹼的鹼性水溶液。其中，鹼性顯影液較佳為以氫氧化四甲基銨（Tetramethyl Ammonium Hydroxide，TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。鹼性顯影液中亦可添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液的鹼濃度通常為 0.1 質量%～20 質量%。另外，鹼性顯影液的 pH 通常為 10.0～15.0。

【0089】 所謂有機溶劑顯影液，是指含有有機溶劑的顯影液。

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

【0090】 （其他步驟）

所述圖案形成方法較佳為於步驟 C 之後包括使用淋洗液進行清洗的步驟。

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

亦可於淋洗液中添加適量的界面活性劑。

【0091】 另外，亦可將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。即，亦可將步驟 C 中形成的圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工而於基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）的加工方法並無特別限制，較佳為

藉由將步驟 C 中形成的圖案作為遮罩對基板（或下層膜及基板）進行乾式蝕刻而於基板上形成圖案的方法。

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

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

其中，作為乾式蝕刻，較佳為氧電漿蝕刻。

【0092】 ＜感放射線性樹脂組成物＞

感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分並無特別限制，可列舉因酸的作用而極性增大的樹脂、光酸產生劑及溶劑。

以下，對感放射線性樹脂組成物中所含的成分進行詳述。

【0093】 ＜因酸的作用而極性增大的樹脂＞

感放射線性樹脂組成物較佳為含有因酸的作用而極性增大的樹脂（以下，亦簡單記載為「樹脂（A）」）。

【0094】 樹脂（A）較佳為含有具有酸分解性基的重複單元（A-a）（以下，亦簡單記載為「重複單元（A-a）」）。

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

【0095】 作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如可列舉：羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基及三(烷基磺醯基)亞甲基等酸性基、以及醇性羥基等。

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

【0096】 作為因酸的作用而脫離的脫離基，例如可列舉式（Y1）～式（Y4）所表示的基。

式（Y1）：$-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式（Y2）：$-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式（Y3）：$-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y4）：$-C(Rn)(H)(Ar)$

【0097】 式（Y1）及式（Y2）中，Rx_1～Rx_3 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或

支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。再者，於 Rx_1～Rx_3 全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）的情況下，較佳為 Rx_1～Rx_3 中的至少兩個為甲基。

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

Rx_1～Rx_3 的兩個可鍵結而形成單環或多環。

作為 Rx_1～Rx_3 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1～4 的烷基。

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

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

作為 Rx_1～Rx_3 的烯基，較佳為乙烯基。

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

Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環烷基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子的基取代。

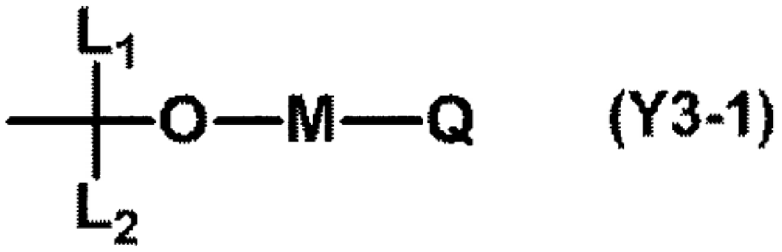
式（Y1）或式（Y2）所表示的基較佳為例如 Rx_1 為甲基或乙基、Rx_2 與 Rx_3 鍵結而形成所述環烷基的形態。

於本發明的組成物例如為 EUV 曝光用抗蝕劑組成物的情況下，Rx_1～Rx_3所表示的烷基、環烷基、烯基、芳基及 Rx_1～Rx_3中的兩個鍵結而形成的環亦較佳為進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0098】 式（Y3）中，R_{36}～R_{38}分別獨立地表示氫原子或一價取代基。R_{37}與 R_{38}可彼此鍵結而形成環。作為一價取代基，可列舉烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等。R_{36}亦較佳為氫原子。

【0099】 作為式（Y3），較佳為下述式（Y3-1）所表示的基。

【0100】 [化 1]



(Y3-1)

【0101】 此處，L_1及 L_2分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或者將該些組合而成的基（例如將烷基與芳基組合而成的基）。

M 表示單鍵或二價連結基。

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

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

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

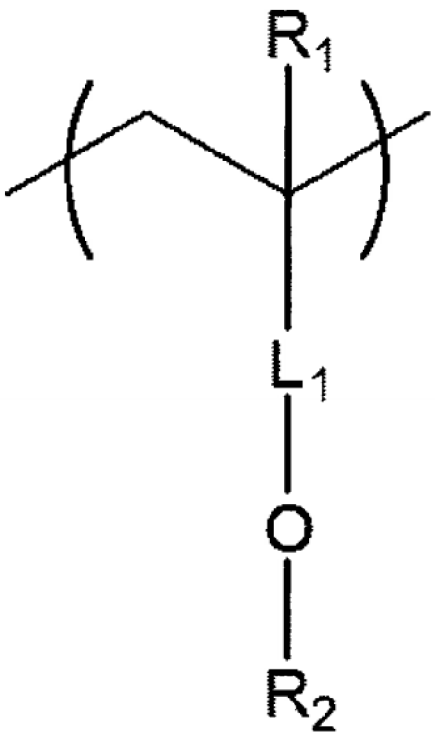
Q、M 及 L_1 中的至少兩個可鍵結而形成環（較佳為 5 員環或 6 員環）。

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

【0102】 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。Rn 表示烷基、環烷基或芳基。Rn 與 Ar 可彼此鍵結而形成非芳香族環。Ar 更佳為芳基。

【0103】 作為重複單元（A-a），亦較佳為式（A）所表示的重複單元。

【0104】 [化 2]



(A)

【0105】 L_1 表示可具有氟原子或碘原子的二價連結基，R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、可具有氟原子或碘原子的烷基、或者可具有氟原子或碘原子的芳基，R_2 表示因酸的作用而脫離、且可具有氟原子或碘原子的脫離基。其中，L_1、R_1 及 R_2 中的至少一個具有氟原子或碘原子。

L_1 表示可具有氟原子或碘原子的二價連結基。作為可具有氟原子或碘原子的二價連結基，可列舉-CO-、-O-、-S、-SO-、-SO_2-、可具有氟原子或碘原子的烴基（例如伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基等）、以及該些的多個連結而成的連結基等。其中，就本發明的效果更優異的方面而言，作為 L_1，較佳為-CO-、或-伸芳基-具有氟原子或碘原子的伸烷基-。

伸芳基較佳為伸苯基。

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

具有氟原子或碘原子的伸烷基中所含的氟原子及碘原子的合計數並無特別限制，就本發明的效果更優異的方面而言，較佳為 2 以上，更佳為 2～10，進而佳為 3～6。

【0106】 R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、可具有氟原子或碘原子的烷基、或者可具有氟原子或碘原子的芳基。

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

具有氟原子或碘原子的烷基中所含的氟原子及碘原子的合計數並無特別限制，就本發明的效果更優異的方面而言，較佳為 1 以上，更佳為 1～5，進而佳為 1～3。

所述烷基亦可具有鹵素原子以外的氧原子等雜原子。

【0107】 R_2 表示因酸的作用而脫離、且可具有氟原子或碘原子的脫離基。

其中，作為脫離基，可列舉式（Z1）～式（Z4）所表示的基。

式（Z1）：$-C(Rx_{11})(Rx_{12})(Rx_{13})$

式（Z2）：$-C(=O)OC(Rx_{11})(Rx_{12})(Rx_{13})$

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

式（Z4）：$-C(Rn_1)(H)(Ar_1)$

【0108】 式（Z1）、式（Z2）中，Rx_{11}～Rx_{13} 分別獨立地表示可具有氟原子或碘原子的烷基（直鏈狀或支鏈狀）、或者可具有氟原

子或碘原子的環烷基（單環或多環）。再者，於 Rx_{11}～Rx_{13} 全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）的情況下，較佳為 Rx_{11}～Rx_{13} 中的至少兩個為甲基。

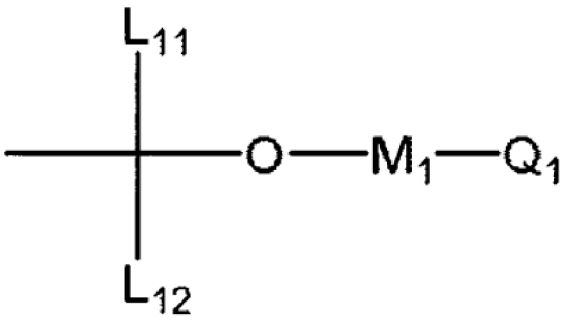
Rx_{11}～Rx_{13} 除了可具有氟原子或碘原子的方面以外，與所述式（Y1）、式（Y2）中的 Rx_1～Rx_3 相同，與烷基及環烷基的定義及較佳範圍相同。

【0109】 式（Z3）中，R_{136}～R_{138} 分別獨立地表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的一價有機基。R_{137} 與 R_{138} 可彼此鍵結而形成環。作為可具有氟原子或碘原子的一價有機基，可列舉：可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、可具有氟原子或碘原子的芳烷基、以及將該些組合而成的基（例如將烷基與環烷基組合而成的基）。

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

【0110】 作為式（Z3），較佳為下述式（Z3-1）所表示的基。

【0111】 [化 3]



(Z3-1)

【0112】 此處，L_{11} 及 L_{12} 分別獨立地表示氫原子；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的烷基；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的環烷基；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的芳基；或者將該些組合而成的基（例如，可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的、將烷基與環烷基組合而成的基）。

M_1 表示單鍵或二價連結基。

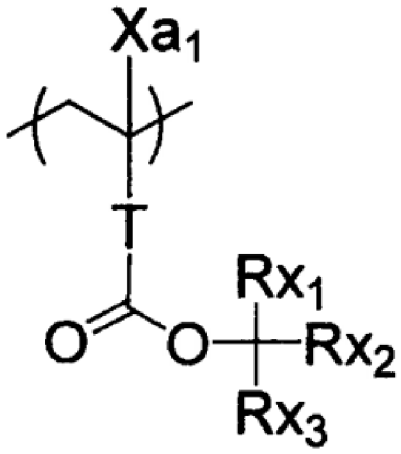
Q_1 表示可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的烷基；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的環烷基；可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的芳基；胺基；銨基；巰基；氰基；醛基；或者將該些組合而成的基（例如，可具有選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成的群組中的雜原子的、將烷基與環烷基組合而成的基）。

【0113】 式（Y4）中，Ar_1 表示可具有氟原子或碘原子的芳香環基。Rn_1 表示可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原

子的環烷基、或者可具有氟原子或碘原子的芳基。Rn_1 與 Ar_1 可彼此鍵結而形成非芳香族環。

【0114】 作為重複單元（A-a），亦較佳為通式（AI）所表示的重複單元。

【0115】 [化 4]



（AI）

【0116】 通式（AI）中，

Xa_1 表示氫原子或者可具有取代基的烷基。

T 表示單鍵或二價連結基。

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

Rx_1～Rx_3的兩個可鍵結而形成環烷基（單環或多環）。

【0117】 作為 Xa_1所表示的可具有取代基的烷基，例如可列舉甲基或$-CH_2-R_{11}$所表示的基。R_{11}表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或一價有機基，例如可列舉鹵素原子可取代的碳數 5 以下的烷基、鹵素原子可取代的碳數 5 以下的醯基、以及鹵素原子可取代的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 3 以下的烷基，更佳為甲基。作為 Xa_1，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基。

【0118】 作為 T 的二價連結基，可列舉伸烷基、芳香環基、-COO-Rt-基及-O-Rt-基等。式中，Rt 表示伸烷基或伸環烷基。

T 較佳為單鍵或-COO-Rt-基。於 T 表示-COO-Rt-基的情況下，Rt 較佳為碳數 1～5 的伸烷基，更佳為$-CH_2-$基、$-(CH_2)_2-$基或$-(CH_2)_3-$基。

【0119】 作為 Rx_1～Rx_3 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1～4 的烷基。

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

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

作為 Rx_1～Rx_3的烯基，較佳為乙烯基。

作為 Rx_1～Rx_3的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基，除此以外亦較佳為降冰片基、四環癸烷

基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5～6 的單環的環烷基。

Rx_1～Rx_3 的兩個鍵結而形成的環烷基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子的基取代。

通式（AI）所表示的重複單元較佳為例如 Rx_1 為甲基或乙基、Rx_2 與 Rx_3 鍵結而形成所述環烷基的形態。

【0120】 於所述各基具有取代基的情況下，作為取代基，例如可列舉烷基（碳數 1～4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1～4）、羧基及烷氧基羰基（碳數 2～6）等。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

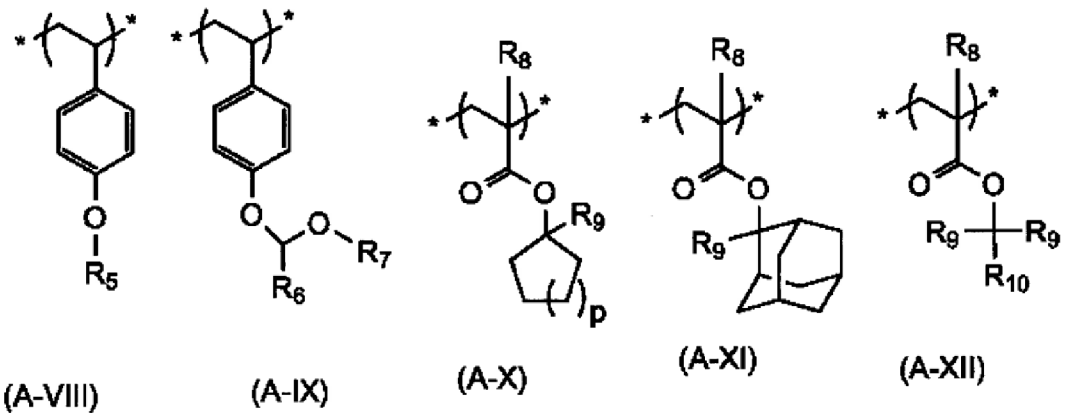
【0121】 作為通式（AI）所表示的重複單元，較佳為酸分解性(甲基)丙烯酸三級烷基酯系重複單元（Xa_1 表示氫原子或甲基且 T 表示單鍵的重複單元）。

【0122】 樹脂（A）可單獨具有一種重複單元（A-a），亦可具有兩種以上。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，重複單元（A-a）的含量（於存在兩種以上的重複單元（A-a）時為合計含量）較佳為 15 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 20 莫耳%～70 莫耳%。

【0123】 樹脂（A）較佳為具有選自由下述通式（A-VIII）～通式（A-XII）所表示的重複單元所組成的群組中的至少一個重複單元作為重複單元（A-a）。

【0124】 [化 5]



(A-VIII) (A-IX) (A-X) (A-XI) (A-XII)

【0125】 通式（A-VIII）中，R_5 表示第三丁基、-CO-O-（第三丁基）基。

通式（A-IX）中，R_6 及 R_7 分別獨立地表示一價有機基。作為一價有機基，可列舉烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等。

通式（A-X）中，p 表示 1～5，較佳為 1 或 2。

通式（A-X）～通式（A-XII）中，R_8 表示氫原子或碳數 1～3 的烷基，R_9 表示碳數 1～3 的烷基。

通式（A-XII）中，R_{10} 表示碳數 1～3 的烷基或金剛烷基。

【0126】 （具有酸基的重複單元）

樹脂（A）亦可含有具有酸基的重複單元。

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

於酸分解性樹脂具有 pKa 為 13 以下的酸基的情況下，酸分

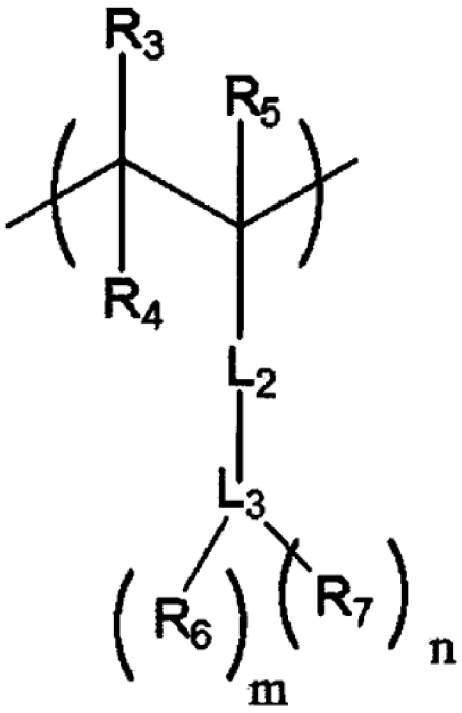
解性樹脂中的酸基的含量並無特別限制，大多情況下為 0.2 mmol/g～6.0 mmol/g。其中，較佳為 0.8 mmol/g～6.0 mmol/g，更佳為 1.2 mmol/g～5.0 mmol/g，進而佳為 1.6 mmol/g～4.0 mmol/g。若酸基的含量為所述範圍內，則顯影良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析性亦優異。

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

另外，於所述六氟異丙醇基中，氟原子的一個以上（較佳為 1 個～2 個）經氟原子以外的基取代而成的基作為酸基亦較佳。作為此種基，例如可列舉包含-$C(CF_3)(OH)-CF_2$-的基。再者，包含所述-$C(CF_3)(OH)-CF_2$-的基亦可為包含-$C(CF_3)(OH)-CF_2$-的環基。

作為具有酸基的重複單元，較佳為下述通式（B）所表示的重複單元。

【0127】 [化 6]



(B)

【0128】 R_3 表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的一價取代基。作為可具有氟原子或碘原子的一價取代基，較佳為 $-L_4-R_8$ 所表示的基。L_4 表示單鍵或酯基。R_8 可列舉可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、或者將該些組合而成的基。

【0129】 R_4 及 R_5 分別獨立地表示氫原子、氟原子、碘原子、或者可具有氟原子或碘原子的烷基。

【0130】 L_2 表示單鍵或酯基。

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

R_6 表示羥基或氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）。再者，於

R_6 為羥基的情況下，L_3 較佳為（n+m+1）價芳香族烴環基。

R_7 表示鹵素原子。作為鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

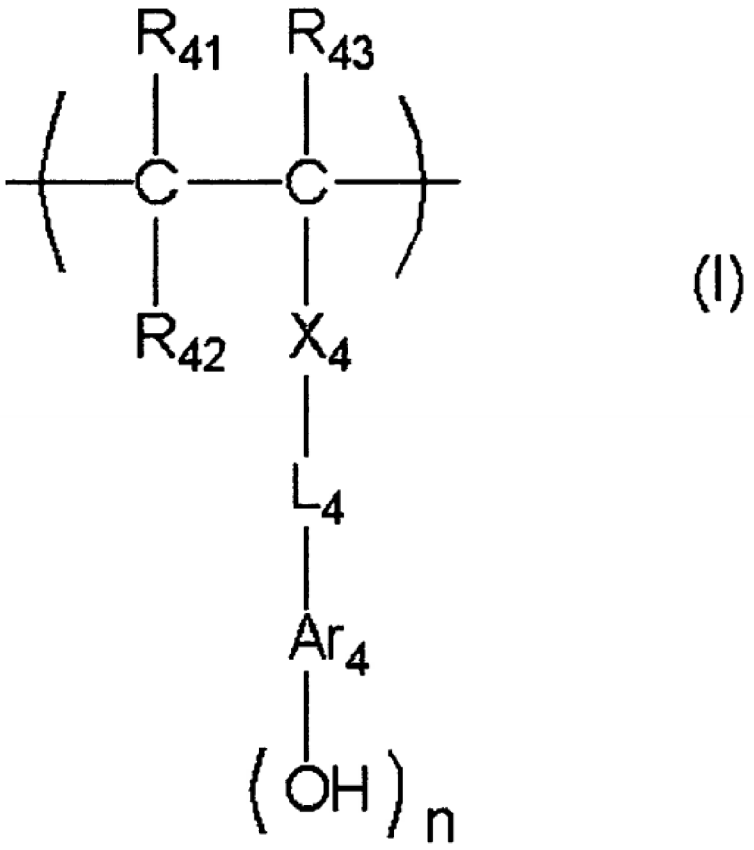
m 表示 1 以上的整數。m 較佳為 1～3 的整數，更佳為 1～2 的整數。

n 表示 0 或 1 以上的整數。n 較佳為 1～4 的整數。

再者，（n+m+1）較佳為 1～5 的整數。

【0131】 作為具有酸基的重複單元，亦較佳為下述通式（I）所表示的重複單元。

【0132】 [化 7]



(I)

【0133】 通式（I）中，

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

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

L_4 表示單鍵或伸烷基。

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

n 表示 1～5 的整數。

【0134】 作為通式（I）中的 R_{41}、R_{42} 及 R_{43} 的烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二烷基等碳數 20 以下的烷基，更佳為碳數 8 以下的烷基，進而佳為碳數 3 以下的烷基。

【0135】 作為通式（I）中的 R_{41}、R_{42} 及 R_{43} 的環烷基，可為單環型，亦可為多環型。其中，較佳為環丙基、環戊基及環己基等碳數為 3 個～8 個的單環型的環烷基。

作為通式（I）中的 R_{41}、R_{42} 及 R_{43} 的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，較佳為氟原子。

作為通式（I）中的 R_{41}、R_{42} 及 R_{43} 的烷氧基羰基中所含的烷基，較佳為與所述 R_{41}、R_{42}、R_{43} 中的烷基相同的烷基。

【0136】 Ar_4 表示（n+1）價芳香環基。n 為 1 時的二價芳香環基

亦可具有取代基，例如較佳為伸苯基、甲伸苯基、伸萘基及伸蒽基等碳數 6～18 的伸芳基或含有噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯並噻吩環、苯並呋喃環、苯並吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯並咪唑環、三唑環、噻二唑環及噻唑環等雜環的芳香環基。

【0137】 作為 n 為 2 以上的整數時的（n+1）價芳香環基的具體例，可列舉自二價芳香環基的所述具體例中去除（n-1）個任意的氫原子而成的基。（n+1）價芳香環基亦可進而具有取代基。

【0138】 作為所述烷基、環烷基、烷氧基羰基、伸烷基及（n+1）價芳香環基可具有的取代基，例如可列舉於通式（I）中的 R_{41}、R_{42} 及 R_{43} 中列舉的烷基、甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基及丁氧基等烷氧基；苯基等芳基等。

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

作為 X_4，較佳為單鍵、-COO-或-CONH-，更佳為單鍵或-COO-。

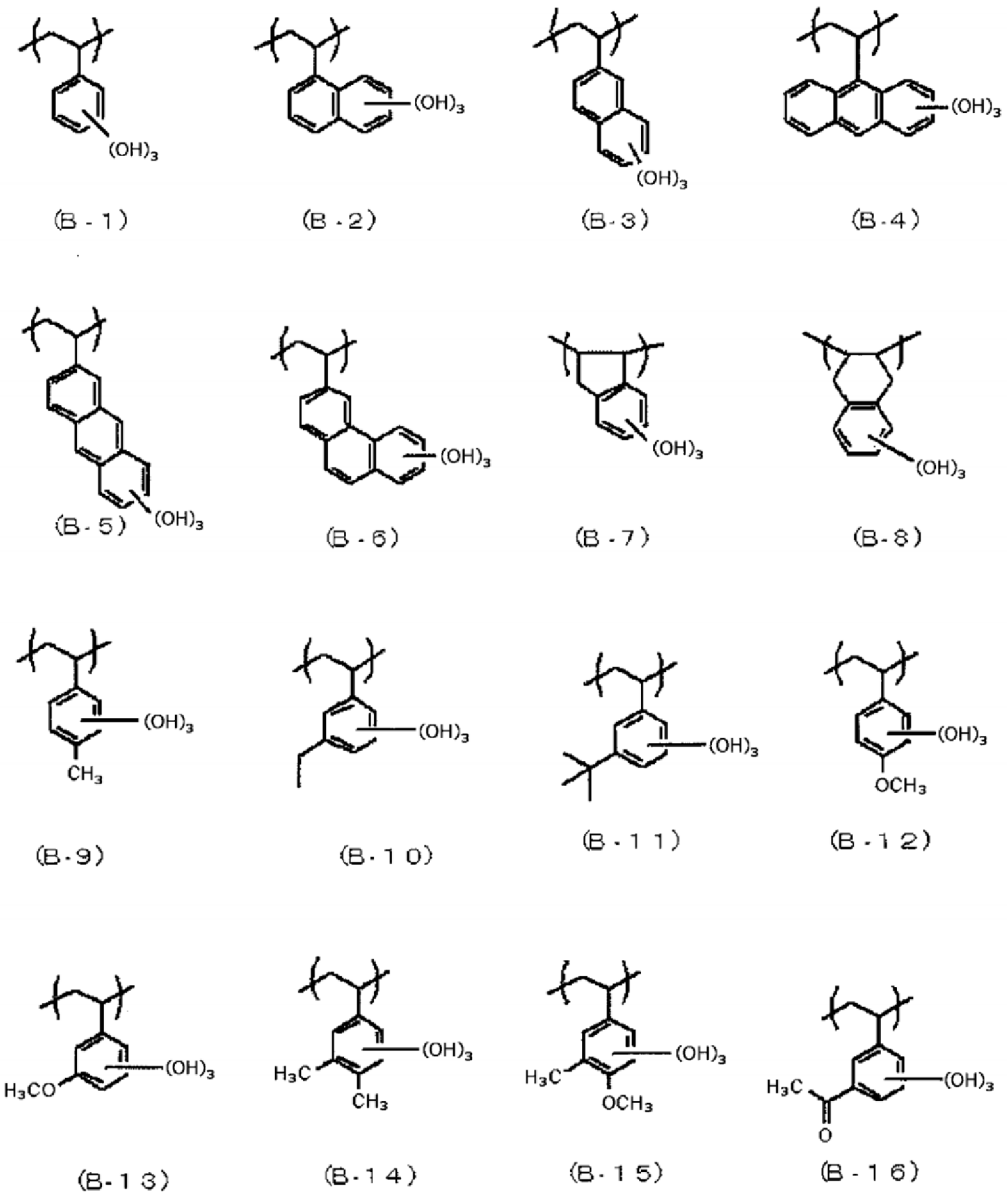
【0139】 作為 L_4 中的伸烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基及伸辛基等碳數 1～8 的伸烷基。

作為 Ar_4，較佳為碳數 6～18 的芳香環基，更佳為苯環基、萘環基及伸聯苯環基。

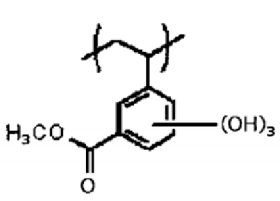
【0140】 以下示出通式（I）所表示的重複單元的具體例，但本

發明並不限制於此。式中，a 表示 1 或 2。

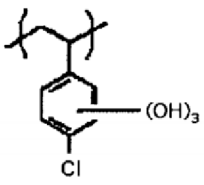
【0141】 [化 8]



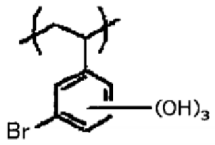
【0142】 [化 9]



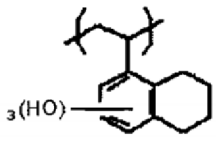
(B-17)



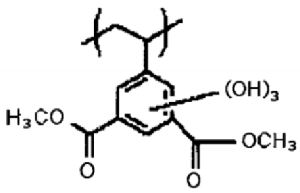
(B-18)



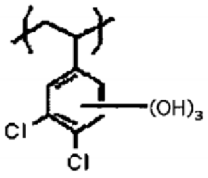
(B-19)



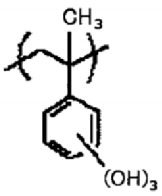
(B-20)



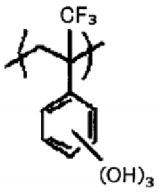
(B-21)



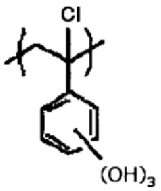
(B-22)



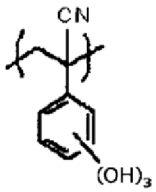
(B-23)



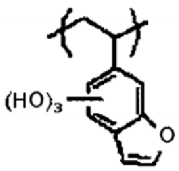
(B-24)



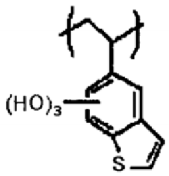
(B-25)



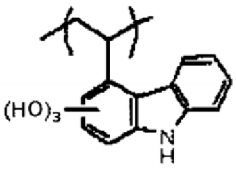
(B-26)



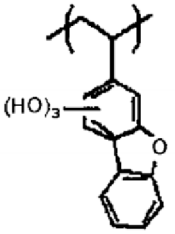
(B-27)



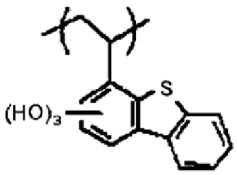
(B-28)



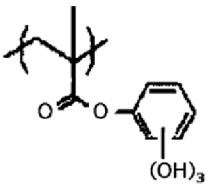
(B-29)



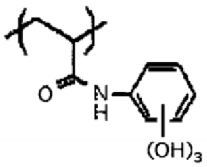
(B-30)



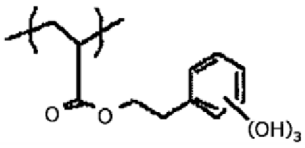
(B-31)



(B-32)

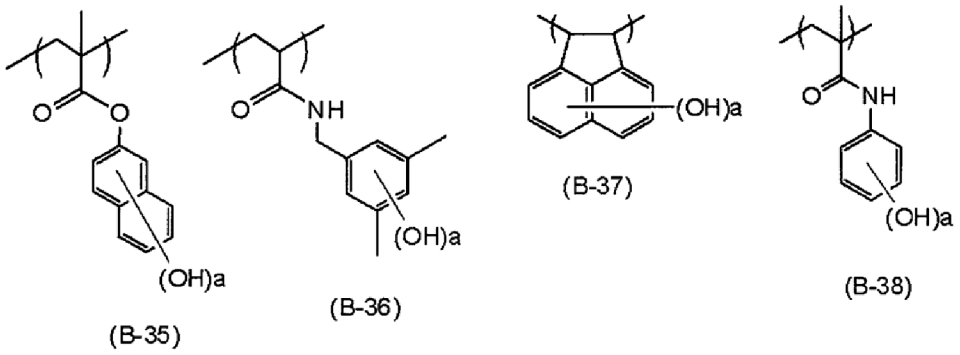


(B-33)



(B-34)

【0143】 [化 10]

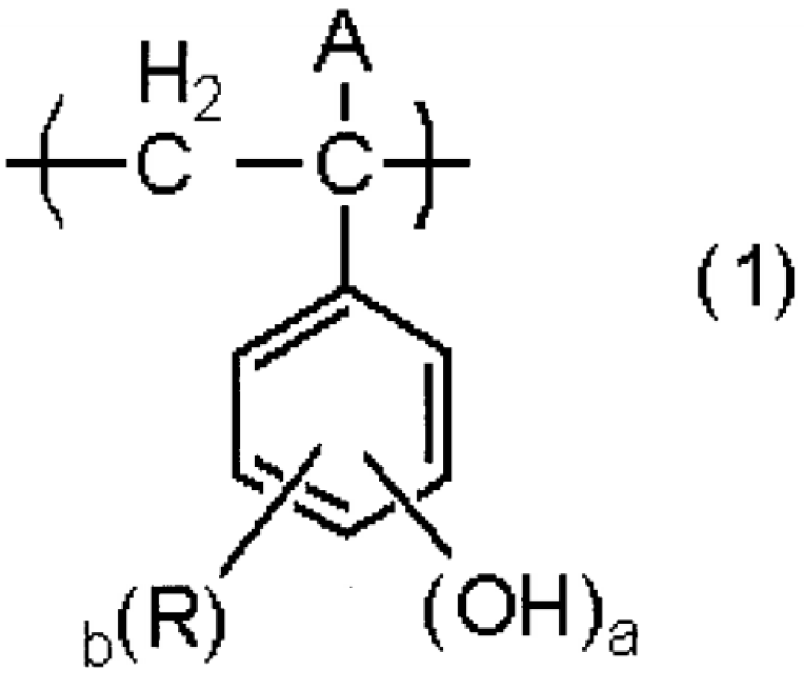


【0144】（源自羥基苯乙烯的重複單元（A-1））

樹脂（A）較佳為具有源自羥基苯乙烯的重複單元（A-1）作為具有酸基的重複單元。

作為源自羥基苯乙烯的重複單元（A-1），可列舉下述通式（1）所表示的重複單元。

【0145】 [化 11]



【0146】 通式（1）中，

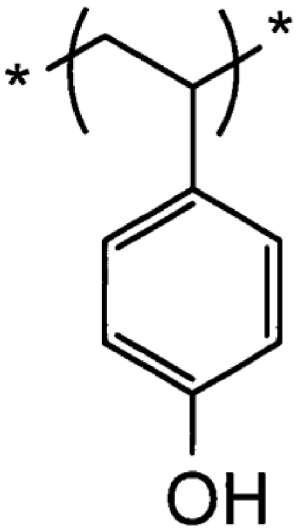
A 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或氰基。

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

a 表示 1～3 的整數，b 表示 0～（5-a）的整數。

【0147】 作為重複單元（A-1），較佳為下述通式（A-I）所表示的重複單元。

[化 12]



(A-I)

【0148】 包含具有重複單元（A-1）的樹脂（A）的組成物較佳為

作為 KrF 曝光用、EB 曝光用或 EUV 曝光用。相對於樹脂（A）中的全部重複單元，此時的重複單元（A-1）的含量較佳為 30 莫耳%～100 莫耳%，更佳為 40 莫耳%～100 莫耳%，進而佳為 50 莫耳%～100 莫耳%。

【0149】（具有選自由內酯結構、磺內酯結構、碳酸酯結構及羥基金剛烷結構所組成的群組中的至少一種的重複單元（A-2））

樹脂（A）亦可含有具有選自由內酯結構、碳酸酯結構、磺內酯結構及羥基金剛烷結構所組成的群組中的至少一種的重複單元（A-2）。

【0150】具有內酯結構或磺內酯結構的重複單元中的內酯結構或磺內酯結構並無特別限制，較佳為 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構或 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構，更佳為其他環結構以形成雙環結構、螺結構的形態於 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構中進行縮環而成者、或者其他環結構以形成雙環結構、螺結構的形態於 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構中進行縮環而成者。

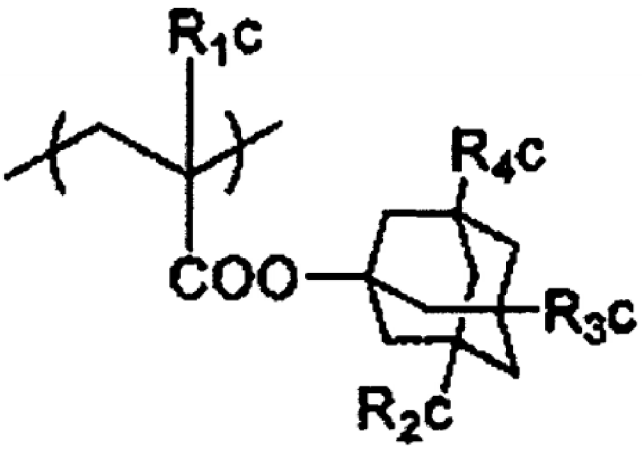
作為具有內酯結構或磺內酯結構的重複單元，可列舉 WO2016/136354 號的段落 0094～段落 0107 中記載的重複單元。

【0151】樹脂（A）亦可含有具有碳酸酯結構的重複單元。碳酸酯結構較佳為環狀碳酸酯結構。

作為具有碳酸酯結構的重複單元，可列舉 WO2019/054311 號的段落 0106～段落 0108 中記載的重複單元。

【0152】 樹脂（A）亦可含有具有羥基金剛烷結構的重複單元。作為具有羥基金剛烷結構的重複單元，可列舉下述通式（AIIa）所表示的重複單元。

【0153】 [化 13]



（AIIa）

【0154】 通式（AIIa）中，R_1c 表示氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基。R_2c～R_4c 分別獨立地表示氫原子或羥基。其中，R_2c～R_4c 中的至少一個表示羥基。較佳為 R_2c～R_4c 中的一個或兩個為羥基，其餘為氫原子。

【0155】 （具有氟原子或碘原子的重複單元）

樹脂（A）亦可含有具有氟原子或碘原子的重複單元。

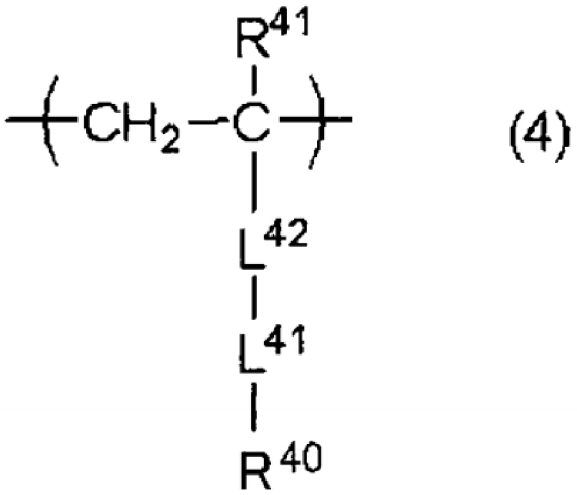
作為具有氟原子或碘原子的重複單元，可列舉日本專利特開 2019-045864 號公報的段落 0080～段落 0081 中記載的重複單元。

【0156】 （具有光酸產生基的重複單元）

樹脂（A）亦可含有具有藉由放射線的照射而產生酸的基的重複單元作為所述以外的重複單元。

作為所述重複單元，例如可列舉下述式（4）所表示的重複單元。

【0157】 [化 14]

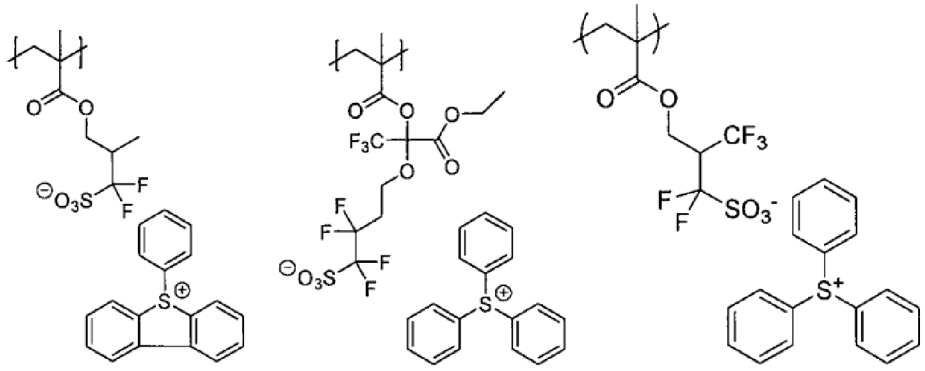


(4)

【0158】 R^{41} 表示氫原子或甲基。L^{41} 表示單鍵或二價連結基。L^{42} 表示二價連結基。R^{40} 表示藉由光化射線或放射線的照射而分解並於側鏈產生酸的結構部位。

以下例示具有光酸產生基的重複單元。

【0159】 [化 15]



【0160】 除此以外，作為式（4）所表示的重複單元，例如可列舉日本專利特開 2014-041327 號公報的段落[0094]～段落[0105]中記載的重複單元、以及國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0094]中記載的重複單元。

【0161】 相對於酸分解性樹脂中的全部重複單元，具有光酸產生基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 2 莫耳%以上。另外，作為其上限值，較佳為 20 莫耳%以下，更佳為 10 莫耳%以下，進而佳為 5 莫耳%以下。

作為具有光酸產生基的重複單元，亦可列舉日本專利特開 2019-045864 號的段落 0092～段落 0096 中記載的重複單元。

【0162】 （具有鹼可溶性基的重複單元）

樹脂（A）亦可含有具有鹼可溶性基的重複單元。

作為鹼可溶性基，可列舉羧基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、雙磺醯亞胺基、以及 α 位經電子吸引性基取代的脂肪族醇（例如六氟異丙醇基），較佳為羧基。

藉由樹脂（A）含有具有鹼可溶性基的重複單元，接觸孔用途中的解析性增加。

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

作為具有鹼可溶性基的重複單元，較佳為來源於丙烯酸或甲基丙烯酸的重複單元。

【0163】（不具有酸分解性基及極性基中的任一者的重複單元）

樹脂（A）亦可進而含有不具有酸分解性基及極性基中的任一者的重複單元。不具有酸分解性基及極性基中的任一者的重複單元較佳為具有脂環式烴。

【0164】作為不具有酸分解性基及極性基中的任一者的重複單元，例如可列舉美國專利申請公開第 2016/0026083 號說明書的段落 0236～段落 0237 中記載的重複單元、以及美國專利申請公開第 2016/0070167 號說明書的段落 0433 中記載的重複單元。

【0165】樹脂（A）除了所述重複結構單元以外，亦可為了調節耐乾式蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密接性、抗蝕劑輪廓、解析力、耐熱性及感度等而具有各種重複結構單元。

【0166】（樹脂（A）的特性）

作為樹脂（A），較佳為重複單元全部包含源自具有乙烯性不飽和鍵的化合物的重複單元。尤其是，作為樹脂（A），較佳為重

複單元全部包含源自(甲基)丙烯酸酯系單體（具有(甲基)丙烯酸基的單體）的重複單元。該情況下，可使用重複單元全部源自甲基丙烯酸酯系單體者、重複單元全部源自丙烯酸酯系單體者、重複單元全部源自甲基丙烯酸酯系單體及丙烯酸酯系單體者中的任一種樹脂。相對於樹脂（A）中的全部重複單元，較佳為源自丙烯酸酯系單體的重複單元為 50 莫耳%以下。

【0167】 於組成物為氟氬（ArF）曝光用時，就 ArF 光的透過性的觀點而言，樹脂（A）較佳為實質上不具有芳香族基。更具體而言，相對於樹脂（A）的全部重複單元，具有芳香族基的重複單元較佳為 5 莫耳%以下，更佳為 3 莫耳%以下，理想的是進而佳為 0 莫耳%、即不含具有芳香族基的重複單元。

另外，於組成物為 ArF 曝光用時，樹脂（A）較佳為具有單環或多環的脂環烴結構，另外，較佳為不含氟原子及矽原子中的任一者。

【0168】 於組成物為氟化氪（KrF）曝光用、EB 曝光用或 EUV 曝光用時，樹脂（A）較佳為含有具有芳香族烴基的重複單元，更佳為含有具有酚性羥基的重複單元。

作為具有酚性羥基的重複單元，可列舉所述源自羥基苯乙烯的重複單元（A-1）以及源自羥基苯乙烯(甲基)丙烯酸酯的重複單元。

另外，於組成物為 KrF 曝光用、EB 曝光用或 EUV 曝光用時，樹脂（A）亦較佳為含有如下重複單元，該重複單元具有酚性羥基

的氫原子由因酸的作用分解而脫離的基（脫離基）保護的結構。

於組成物為 KrF 曝光用、EB 曝光用或 EUV 曝光用時，相對於樹脂（A）中的全部重複單元，樹脂（A）中所含的具有芳香族烴基的重複單元的含量較佳為 30 莫耳%～100 莫耳%，更佳為 40 莫耳%～100 莫耳%，進而佳為 50 莫耳%～100 莫耳%。

【0169】 樹脂（A）可按照常規方法（例如自由基聚合）合成。

樹脂（A）的重量平均分子量（Mw）較佳為 1,000～200,000，更佳為 3,000～20,000，進而佳為 5,000～15,000。藉由將樹脂（A）的重量平均分子量（Mw）設為 1,000～200,000，可防止耐熱性及耐乾式蝕刻性的劣化，進而可防止顯影性的劣化及黏度變高而製膜性劣化。再者，樹脂（A）的重量平均分子量（Mw）是藉由所述 GPC 法測定的聚苯乙烯換算值。

樹脂（A）的分散度（分子量分佈）通常為 1～5，較佳為 1～3，更佳為 1.1～2.0。分散度越小，解析度及抗蝕劑形狀越優異，進而圖案的側壁越平滑，粗糙度性能越優異。

【0170】 本發明的組成物中，相對於組成物的總固體成分，樹脂（A）的含量較佳為 50 質量%～99.9 質量%，更佳為 60 質量%～99.0 質量%。

另外，樹脂（A）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

再者，本說明書中，所謂固體成分是指除了溶劑以外的可構成抗蝕劑膜的成分。即使所述成分的性狀為液狀，亦視為固體成分。

【0171】 ＜光酸產生劑（P）＞

本發明的組成物亦可包含光酸產生劑（P）。光酸產生劑（P）只要是藉由放射線的照射而產生酸的化合物，則並無特別限制。

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

於光酸產生劑（P）為低分子化合物的形態的情況下，重量平均分子量（Mw）較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進而佳為 1000 以下。

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

本發明中，光酸產生劑（P）較佳為低分子化合物的形態。

光酸產生劑（P）只要為公知者，則並無特別限制，較佳為藉由放射線的照射而產生有機酸的化合物，更佳為分子中具有氟原子或碘原子的光酸產生劑。

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

【0172】 由光酸產生劑（P）產生的酸的體積並無特別限制，就抑制由曝光產生的酸向非曝光部的擴散且使解析性良好的方面而

言，較佳為 240 Å^3 以上，更佳為 305 Å^3 以上，進而佳為 350 Å^3 以上，尤佳為 400 Å^3 以上。再者，就感度或於塗佈溶劑中的溶解性的方面而言，由光酸產生劑（P）產生的酸的體積較佳為 1500 Å^3 以下，更佳為 1000 Å^3 以下，進而佳為 700 Å^3 以下。

所述體積的值使用富士通股份有限公司製造的「WinMOPAC」求出。於計算所述體積的值時，首先，輸入各例的酸的化學結構，其次，將該結構作為初始結構，藉由使用分子力學（Molecular Mechanics，MM）3 法的分子力場計算，確定各酸的最穩定立體構型，之後，對該些最穩定立體構型進行使用參數型號（Parameterized Model number，PM）3 法的分子軌道計算，藉此可計算出各酸的「佔有體積（accessible volume）」。

【0173】 由光酸產生劑（P）產生的酸的結構並無特別限制，就抑制酸的擴散且使解析性良好的方面而言，較佳為由光酸產生劑（P）產生的酸與樹脂（A）之間的相互作用強。就該方面而言，於由光酸產生劑（P）產生的酸為有機酸的情況下，較佳為例如除了磺酸基、羧酸基、羰基磺醯亞胺酸基、雙磺醯亞胺酸基及三磺醯基甲基化物酸基等有機酸基以外，進而具有極性基。

作為極性基，例如可列舉：醚基、酯基、醯胺基、醯基、磺基、磺醯氧基、磺醯胺基、硫醚基、硫酯基、脲基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、羥基及巰基。

產生的酸所具有的極性基的數量並無特別限制，較佳為一個以上，更佳為兩個以上。其中，就抑制過度的顯影的觀點而言，

極性基的數量較佳為未滿 6 個，更佳為未滿 4 個。

【0174】 其中，就本發明的效果更優異的方面而言，光酸產生劑（P）較佳為包含陰離子部及陽離子部的光酸產生劑。

作為光酸產生劑（P），可列舉日本專利特開 2019-045864 號公報的段落 0144～段落 0173 中記載的光酸產生劑。

【0175】 光酸產生劑（P）的含量並無特別限制，就本發明的效果更優異的方面而言，相對於組成物的總固體成分，較佳為 5 質量%～50 質量%，更佳為 10 質量%～40 質量%，進而佳為 10 質量%～35 質量%。

光酸產生劑（P）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。於併用兩種以上光酸產生劑（P）的情況下，較佳為其合計量為所述範圍內。

【0176】 本發明的組成物亦可包含以化合物（I）及化合物（II）定義的特定光酸產生劑作為光酸產生劑（P）。

【0177】 （化合物（I））

化合物（I）是具有一個以上的下述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Y 且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，所述酸包含源自下述結構部位 X 的下述第一酸性部位與源自下述結構部位 Y 的下述第二酸性部位。

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

結構部位 Y：包含陰離子部位 A_2^-與陽離子部位 M_2^+且藉由光化射線或放射線的照射而形成 HA_2 所表示的第二酸性部位的結構部位

其中，化合物（I）滿足下述條件 I。

【0178】 條件 I：所述化合物（I）中，將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+及所述結構部位 Y 中的所述陽離子部位 M_2^+取代為 H^+而成的化合物 PI 具有源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+取代為 H^+而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1、以及源自將所述結構部位 Y 中的所述陽離子部位 M_2^+取代為 H^+而成的 HA_2 所表示的酸性部位的酸解離常數 a2，且所述酸解離常數 a2 比所述酸解離常數 a1 大。

【0179】 以下，對條件 I 進行更具體的說明。

於化合物（I）例如為產生酸的化合物的情況下，化合物 PI 相當於「具有 HA_1 與 HA_2 的化合物」，所述酸具有一個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與一個源自所述結構部位 Y 的所述第二酸性部位。

若更具體地說明，則此種化合物 PI 的酸解離常數 a1 及酸解離常數 a2 是於求出化合物 PI 的酸解離常數的情況下，化合物 PI 為「具有 A_1^-與 HA_2 的化合物」時的 pKa 是酸解離常數 a1，所述「具有 A_1^-與 HA_2 的化合物」為「具有 A_1^-與 A_2^-的化合物」時的 pKa 是酸解離常數 a2。

【0180】 另外，於化合物（I）例如為產生酸的化合物的情況下，

化合物 PI 相當於「具有兩個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」，所述酸具有兩個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與一個源自所述結構部位 Y 的所述第二酸性部位。

於求出此種化合物 PI 的酸解離常數的情況下，化合物 PI 為「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數、以及「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」為「具有兩個 A_1^- 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數相當於所述酸解離常數 a1。另外，「具有兩個 A_1^- 與一個 HA_2 的化合物」為「具有兩個 A_1^- 與 A_2^- 的化合物」時的酸解離常數相當於酸解離常數 a2。即，於此種化合物 PI 的情況下，於具有多個源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數的情況下，酸解離常數 a2 的值比多個酸解離常數 a1 中最大的值大。再者，於將化合物 PI 為「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 aa，且將「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」為「具有兩個 A_1^- 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 ab 時，aa 及 ab 的關係滿足 $aa < ab$。

【0181】 酸解離常數 a1 及酸解離常數 a2 藉由所述酸解離常數的測定方法求出。

所述化合物 PI 相當於對化合物（I）照射光化射線或放射線時產生的酸。

於化合物（I）具有兩個以上的結構部位 X 的情況下，結構部

位 X 可分別相同亦可不同。另外，兩個以上的所述 A_1^-及兩個以上的所述 M_1^+可分別相同亦可不同。

另外，化合物（I）中，所述 A_1^-及所述 A_2^-以及所述 M_1^+及所述 M_2^+可分別相同亦可不同，較佳為所述 A_1^-及所述 A_2^-分別不同。

【0182】 就所形成的圖案的線寬粗糙度（Line Width Roughness，LWR）性能更優異的方面而言，所述化合物 PI 中，酸解離常數 a1（於存在多個酸解離常數 a1 時為其最大值）與酸解離常數 a2 的差較佳為 0.1 以上，更佳為 0.5 以上，進而佳為 1.0 以上。再者，酸解離常數 a1（於存在多個酸解離常數 a1 時為其最大值）與酸解離常數 a2 的差的上限值並無特別限制，例如為 16 以下。

【0183】 另外，就所形成的圖案的 LWR 性能更優異的方面而言，所述化合物 PI 中，酸解離常數 a2 例如為 20 以下，較佳為 15 以下。再者，作為酸解離常數 a2 的下限值，較佳為-4.0 以上。

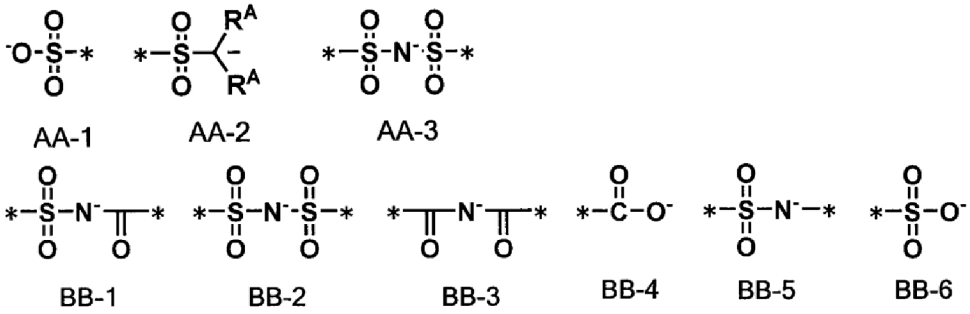
【0184】 另外，就所形成的圖案的 LWR 性能更優異的方面而言，所述化合物 PI 中，酸解離常數 a1 較佳為 2.0 以下，更佳為 0 以下。再者，作為酸解離常數 a1 的下限值，較佳為-20.0 以上。

【0185】 陰離子部位 A_1^-及陰離子部位 A_2^-是含有帶負電荷的原子或原子團的結構部位，例如可列舉選自由以下所示的式（AA-1）～式（AA-3）及式（BB-1）～式（BB-6）所組成的群組中的結構部位。作為陰離子部位 A_1^-，較佳為可形成酸解離常數小的酸性部位，其中，較佳為式（AA-1）～式（AA-3）中的任一者。另外，作為陰離子部位 A_2^-，較佳為可形成酸解離常數比陰離子部位 A_1^-

大的酸性部位，較佳為自式（BB-1）～式（BB-6）中的任一者中選擇。再者，以下的式（AA-1）～式（AA-3）及式（BB-1）～式（BB-6）中，*表示鍵結位置。

式（AA-2）中，R^A表示一價有機基。作為 R^A所表示的一價有機基，可列舉氰基、三氟甲基及甲磺醯基等。

【0186】 [化 16]



【0187】 另外，陽離子部位 M_1^+及陽離子部位 M_2^+是含有帶正電荷的原子或原子團的結構部位，例如可列舉電荷為一價的有機陽離子。再者，作為有機陽離子，並無特別限制，可列舉與後述的式（Ia-1）中的 M_{11}^+及 M_{12}^+所表示的有機陽離子相同者。

【0188】 作為化合物（I）的具體結構，並無特別限制，例如可列舉後述的式（Ia-1）～式（Ia-5）所表示的化合物。

以下，首先，對式（Ia-1）所表示的化合物進行敘述。式（Ia-1）所表示的化合物為如下所述。

【0189】 $M_{11}^+A_{11}^-$-L_1-$A_{12}^-M_{12}^+$（Ia-1）

【0190】 化合物（Ia-1）藉由光化射線或放射線的照射而產生

HA_{11}-L_1-$A_{12}H$ 所表示的酸。

【0191】 式（Ia-1）中，M_{11}^+及 M_{12}^+分別獨立地表示有機陽離子。

A_{11}^-及 A_{12}^-分別獨立地表示一價陰離子性官能基。

L_1 表示二價連結基。

M_{11}^+及 M_{12}^+可分別相同亦可不同。

A_{11}^-及 A_{12}^-可分別相同亦可不同，較佳為彼此不同。

其中，所述式（Ia-1）中，於將 M_{11}^+及 M_{12}^+所表示的有機陽離子取代為 H^+而成的化合物 PIa（HA_{11}-L_1-$A_{12}H$）中，源自 $A_{12}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a2 比源自 HA_{11} 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1 大。再者，酸解離常數 a1 與酸解離常數 a2 的較佳值如上所述。另外，化合物 PIa 與藉由光化射線或放射線的照射而由式（Ia-1）所表示的化合物產生的酸相同。

另外，M_{11}^+、M_{12}^+、A_{11}^-、A_{12}^-及 L_1 中的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

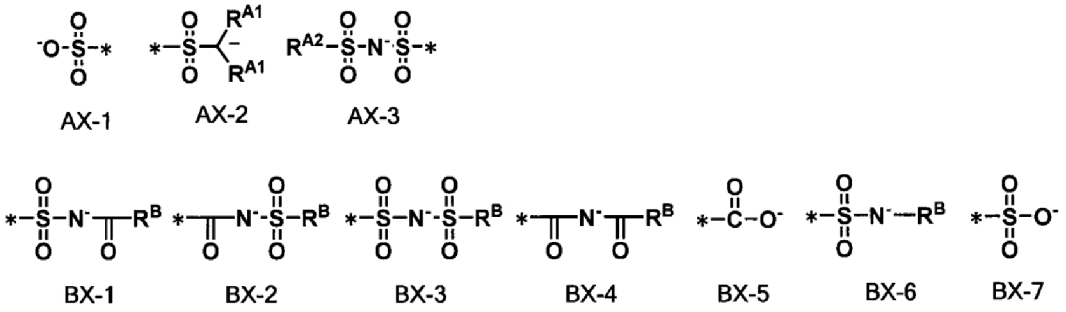
【0192】 式（Ia-1）中，M_1^+及 M_2^+所表示的有機陽離子如後所述。

【0193】 A_{11}^-所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_1^-的一價基。另外，A_{12}^-所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_2^-的一價基。

作為 A_{11}^-及 A_{12}^-所表示的一價陰離子性官能基，較佳為包含所述式（AA-1）～式（AA-3）及式（BB-1）～式（BB-6）中的任一個陰離子部位的一價陰離子性官能基，更佳為選自由式（AX-1）～式（AX-3）及式（BX-1）～式（BX-7）所組成的群組中的一價

陰離子性官能基。作為 A_{11}^-所表示的一價陰離子性官能基，其中，較佳為式（AX-1）～式（AX-3）中的任一者所表示的一價陰離子性官能基。另外，作為 A_{12}^-所表示的一價陰離子性官能基，其中，較佳為式（BX-1）～式（BX-7）中的任一者所表示的一價陰離子性官能基，更佳為式（BX-1）～式（BX-6）中的任一者所表示的一價陰離子性官能基。

【0194】 [化 17]



【0195】 式（AX-1）～式（AX-3）中，R^{A1}及 R^{A2}分別獨立地表示一價有機基。*表示鍵結位置。

【0196】 作為 R^{A1}所表示的一價有機基，可列舉氰基、三氟甲基及甲磺醯基等。

【0197】 作為 R^{A2}所表示的一價有機基，較佳為直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基或芳基。

所述烷基的碳數較佳為 1～15，更佳為 1～10，進而佳為 1～6。

所述烷基亦可具有取代基。作為取代基，較佳為氟原子或氰

基，更佳為氟原子。於所述烷基具有氟原子作為取代基的情況下，亦可為全氟烷基。

【0198】 作為所述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

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

【0199】 式（BX-1）～式（BX-4）及式（BX-6）中，R^B表示一價有機基。*表示鍵結位置。

作為 R^B所表示的一價有機基，較佳為直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基或芳基。

所述烷基的碳數較佳為 1～15，更佳為 1～10，進而佳為 1～6。

所述烷基亦可具有取代基。作為取代基，並無特別限制，作為取代基，較佳為氟原子或氰基，更佳為氟原子。於所述烷基具有氟原子作為取代基的情況下，亦可為全氟烷基。

再者，於在烷基中作為鍵結位置的碳原子（例如於式（BX-1）及式（BX-4）的情況下，相當於烷基中的與式中明示的-CO-直接鍵結的碳原子，於式（BX-2）及式（BX-3）的情況下，相當於烷基中的與式中明示的-SO_2-直接鍵結的碳原子，於式（BX-6）的情況下，相當於烷基中的與式中明示的 N^-直接鍵結的碳原子）具有取代基的情況下，亦較佳為氟原子或氰基以外的取代基。

另外，所述烷基的碳原子亦可經羰基碳取代。

【0200】 作為所述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

所述芳基亦可具有取代基。作為取代基，較佳為氟原子、碘原子、全氟烷基（例如較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～6）、氰基、烷基（例如較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～6）、烷氧基（例如較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～6）或烷氧基羰基（例如較佳為碳數 2～10，更佳為碳數 2～6），更佳為氟原子、碘原子、全氟烷基、烷基、烷氧基或烷氧基羰基。

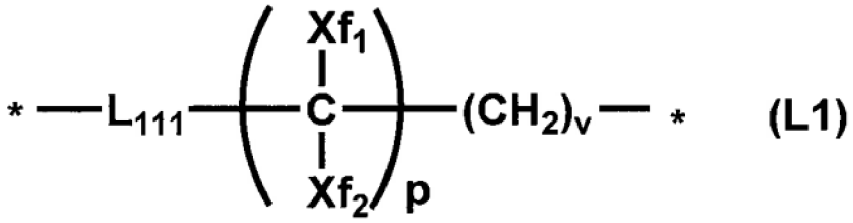
【0201】 式（Ia-1）中，作為 L_1 所表示的二價連結基，並無特別限制，可列舉-CO-、-NR-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、伸烷基（較佳為碳數 1～6。可為直鏈狀亦可為支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（較佳為碳數 2～6）、二價脂肪族雜環基（較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環～10 員環，更佳為 5 員環～7 員環，進而佳為 5 員環～6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環～10 員環，更佳為 5 員環～7 員環，進而佳為 5 員環～6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環～10 員環，進而佳為 6 員環）、以及將該些的多個組合而成的二價連結基。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1～6）。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基、所述二價脂肪族雜環基、二價芳香族雜環基及二價芳香族烴環基亦可具有

取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0202】 作為 L_1 所表示的二價連結基，其中，較佳為式（L1）所表示的二價連結基。

【0203】 [化 18]



$$*-L_{111}-\left(-\underset{\displaystyle Xf_2}{\overset{\displaystyle Xf_1}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\right)_p-(CH_2)_v-* \qquad (L1)$$

【0204】 式（L1）中，L_{111} 表示單鍵或二價連結基。

作為 L_{111} 所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉 -CO-、-NH-、-O-、-SO-、$-SO_2-$、可具有取代基的伸烷基（較佳為碳數 1～6。可為直鏈狀及支鏈狀中的任一種）、可具有取代基的伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、可具有取代基的芳基（較佳為碳數 6～10）、以及將該些的多個組合而成的二價連結基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子等。

p 表示 0～3 的整數，較佳為表示 1～3 的整數。

v 表示 0 或 1 的整數。

Xf_1 分別獨立地表示氟原子、或經至少一個氟原子取代的烷基。所述烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～4。另外，作為經至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf_2 分別獨立地表示氫原子、可具有氟原子作為取代基的烷基

或氟原子。所述烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～4。作為 Xf_2，其中，較佳為表示氟原子、或經至少一個氟原子取代的烷基，更佳為氟原子或全氟烷基。

其中，作為 Xf_1 及 Xf_2，分別獨立地較佳為氟原子或碳數 1～4 的全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3。尤其是，進而佳為 Xf_1 及 Xf_2 均為氟原子。

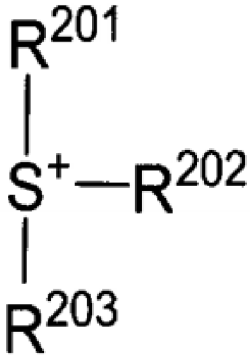
*表示鍵結位置。

於式（Ia-1）中的 L_{11} 表示式（L1）所表示的二價連結基的情況下，較佳為式（L1）中的 L_{111} 側的鍵結鍵（*）與式（Ia-1）中的 A_{12}^- 鍵結。

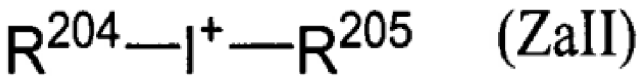
【0205】 （Ia-1）中，對 M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 所表示的有機陽離子的較佳的形態進行詳述。

M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 所表示的有機陽離子分別獨立地較佳為式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0206】 [化 19]



(ZaI)



(ZaII)

【0207】 所述式（ZaI）中，

R^{201}、R^{202}及R^{203}分別獨立地表示有機基。

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

【0208】 作為式（ZaI）中的有機陽離子的較佳的形態，可列舉後述的陽離子（ZaI-1）、陽離子（ZaI-2）、式（ZaI-3b）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI-3b））、以及式（ZaI-4b）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI-4b））。

【0209】 首先，對陽離子（ZaI-1）進行說明。

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

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

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

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

【0210】 作為芳基銃陽離子中所含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可為含有具有氧原子、氮原子或硫原子等的雜環結構的芳基。作為雜環結構，可列舉吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吲哚殘基、苯並呋喃殘基及苯並噻吩殘基等。於芳基銃陽離子具有兩個以上的芳基的情況下，具有的兩個以上的芳基可相同亦可不同。

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

【0211】 R^{201}～R^{203} 的芳基、烷基及環烷基可具有的取代基分別

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

所述取代基可於可能的情況下進而具有取代基，例如，亦較佳為所述烷基具有鹵素原子作為取代基，成為三氟甲基等鹵化烷基。

另外，所述取代基亦較佳為藉由任意的組合而形成酸分解性基。

再者，所謂酸分解性基，是指因酸的作用分解並產生酸基的基，較佳為酸基由因酸的作用脫離的脫離基保護的結構。所述酸基及脫離基為如上所述。

【0212】 其次，對陽離子（ZaI-2）進行說明。

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

作為 R^{201}～R^{203} 的不含芳香環的有機基通常為碳數 1～30，較佳為碳數 1～20。

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

【0213】 R^{201}～R^{203} 的烷基及環烷基例如可列舉碳數 1～10 的直

鏈狀烷基或碳數 3～10 的支鏈狀烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3～10 的環烷基（例如環戊基、環己基及降冰片基）。

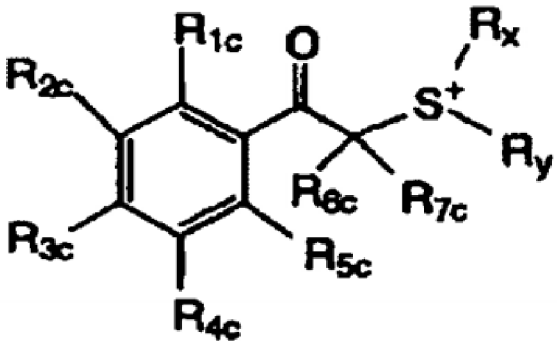
R^{201}～R^{203} 可經鹵素原子、烷氧基（例如碳數 1～5）、羥基、氰基或硝基進一步取代。

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

【0214】 其次，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）是下述式（ZaI-3b）所表示的陽離子。

【0215】 [化 20]



(ZaI-3b)

【0216】 式（ZaI-3b）中，

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

R_{6c} 及 R_{7c} 分別獨立地表示氫原子、烷基（第三丁基等）、環

烷基、鹵素原子、氰基或芳基。

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

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

【0217】 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{5c} 與 R_{6c}、R_{6c} 與 R_{7c}、R_{5c} 與 R_x、以及 R_x 與 R_y 可分別彼此鍵結而形成環，該環亦可分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

作為所述環，可列舉芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜環、以及將該些環組合兩個以上而成的多環稠環。作為環，可列舉 3 員環～10 員環，較佳為 4 員環～8 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。

【0218】 作為 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{6c} 與 R_{7c}、以及 R_x 與 R_y 鍵結而形成的基，可列舉伸丁基及伸戊基等伸烷基。所述伸烷基中的亞甲基可經氧原子等雜原子取代。

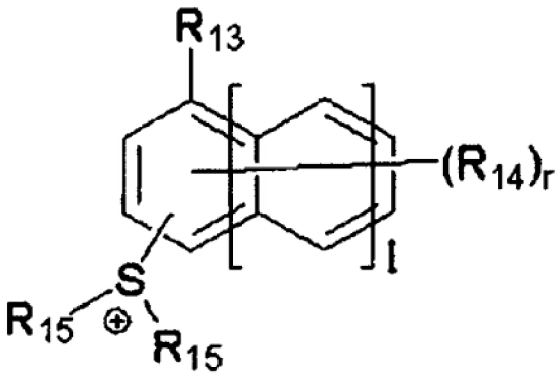
作為 R_{5c} 與 R_{6c}、以及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可列舉亞甲基及伸乙基等。

【0219】 R_{1c}～R_{5c}、R_{6c}、R_{7c}、R_x、R_y、以及 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{5c} 與 R_{6c}、R_{6c} 與 R_{7c}、R_{5c} 與 R_x、以及 R_x 與 R_y 分別彼此鍵結而形成的環亦可具有取代基。

【0220】 其次，對陽離子（ZaI-4b）進行說明。

陽離子（ZaI-4b）是下述式（ZaI-4b）所表示的陽離子。

【0221】 [化 21]



(ZaI-4b)

【0222】 式（ZaI-4b）中，

l 表示 0～2 的整數。

r 表示 0～8 的整數。

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

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

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。兩個 R_{15} 可彼此鍵結而形成環。於兩個 R_{15} 彼此鍵結而形成環時，環骨架中可包含氧

原子或氮原子等雜原子。於一形態中，較佳為兩個 R_{15} 為伸烷基，彼此鍵結而形成環結構。再者，所述烷基、所述環烷基及所述萘基以及兩個 R_{15} 彼此鍵結而形成的環亦可具有取代基。

【0223】 式（ZaI-4b）中，R_{13}、R_{14} 及 R_{15} 的烷基為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1～10。烷基更佳為甲基、乙基、正丁基或第三丁基等。

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

【0224】 其次，對式（ZaII）進行說明。

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

R^{204} 及 R^{205} 的芳基較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。R^{204} 及 R^{205} 的芳基亦可為含有具有氧原子、氮原子或硫原子等的雜環的芳基。作為具有雜環的芳基的骨架，例如可列舉吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯並呋喃及苯並噻吩等。

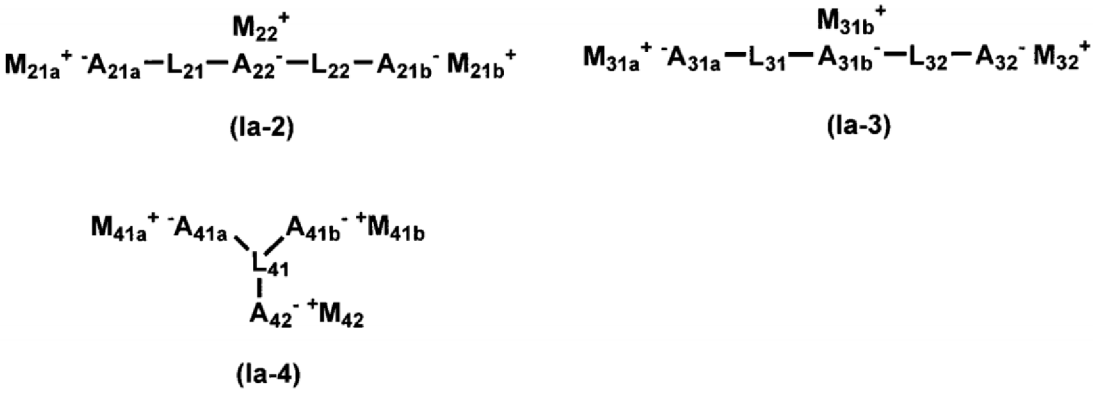
R^{204} 及 R^{205} 的烷基及環烷基較佳為碳數 1～10 的直鏈狀烷基或碳數 3～10 的支鏈狀烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基或戊基）、或碳數 3～10 的環烷基（例如環戊基、環己基或降冰片基）。

【0225】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可具有的取代基，例如可列舉：烷基（例如碳數 1～15）、環烷基（例如碳數 3～15）、芳基（例如碳數 6～15）、烷氧基（例如碳數 1～15）、鹵素原子、

羥基及苯硫基等。另外，R^{204} 及 R^{205} 的取代基亦較佳為分別獨立地藉由取代基的任意的組合而形成酸分解性基。

【0226】 其次，對式（Ia-2）～式（Ia-4）所表示的化合物進行說明。

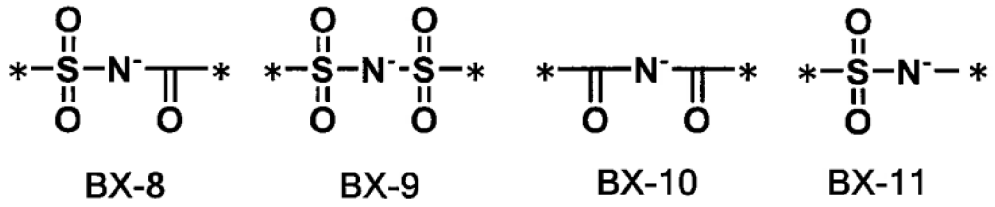
【0227】 [化 22]



【0228】 式（Ia-2）中，A_{21a}^-及 A_{21b}^-分別獨立地表示一價陰離子性官能基。此處，所謂 A_{21a}^-及 A_{21b}^-所表示的一價陰離子性官能基，是指包含所述陰離子部位 A_1^-的一價基。作為 A_{21a}^-及 A_{21b}^-所表示的一價陰離子性官能基，並無特別限制，例如可列舉選自由所述式（AX-1）～式（AX-3）所組成的群組中的一價陰離子性官能基等。

A_{22}^-表示二價陰離子性官能基。此處，所謂 A_{22}^-所表示的二價陰離子性官能基，是指包含所述陰離子部位 A_2^-的二價基。作為 A_{22}^-所表示的二價陰離子性官能基，例如可列舉以下所示的式（BX-8）～式（BX-11）所表示的二價陰離子性官能基等。

【0229】 [化 23]



【0230】 M_{21a}^+、M_{21b}^+及 M_{22}^+分別獨立地表示有機陽離子。M_{21a}^+、M_{21b}^+及 M_{22}^+所表示的有機陽離子與所述 M_1^+為相同含義，較佳的形態亦相同。

L_{21} 及 L_{22} 分別獨立地表示二價有機基。

【0231】 另外，所述式（Ia-2）中，於將 M_{21a}^+、M_{21b}^+及 M_{22}^+所表示的有機陽離子取代為 H^+而成的化合物 PIa-2 中，源自 $A_{22}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a2 比源自 $A_{21a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-1 及源自 $A_{21b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-2 大。再者，酸解離常數 a1-1 與酸解離常數 a1-2 相當於所述酸解離常數 a1。

再者，A_{21a}^-及 A_{21b}^-可彼此相同亦可不同。另外，M_{21a}^+、M_{21b}^+及 M_{22}^+可彼此相同亦可不同。

另外，M_{21a}^+、M_{21b}^+、M_{22}^+、A_{21a}^-、A_{21b}^-、L_{21} 及 L_{22} 中的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

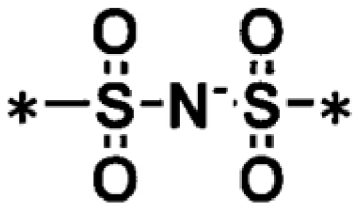
【0232】 式（Ia-3）中，A_{31a}^-及 A_{32}^-分別獨立地表示一價陰離子性官能基。再者，A_{31a}^-所表示的一價陰離子性官能基的定義與所

述式（Ia-2）中的 A_{21a}^-及 A_{21b}^-為相同含義，較佳的形態亦相同。

A_{32}^-所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_2^-的一價基。作為 A_{32}^-所表示的一價陰離子性官能基，並無特別限制，例如可列舉選自由所述式（BX-1）～式（BX-7）所組成的群組中的一價陰離子性官能基等。

A_{31b}^-表示二價陰離子性官能基。此處，所謂 A_{31b}^-所表示的二價陰離子性官能基，是指包含所述陰離子部位 A_1^-的二價基。作為 A_{31b}^-所表示的二價陰離子性官能基，例如可列舉以下所示的式（AX-4）所表示的二價陰離子性官能基等。

【0233】 [化 24]



AX-4

【0234】 M_{31a}^+、M_{31b}^+及 M_{32}^+分別獨立地表示一價有機陽離子。M_{31a}^+、M_{31b}^+及 M_{32}^+所表示的有機陽離子與所述 M_1^+為相同含義，較佳的形態亦相同。

L_{31} 及 L_{32} 分別獨立地表示二價有機基。

【0235】 另外，所述式（Ia-3）中，於將 M_{31a}^+、M_{31b}^+及 M_{32}^+所

表示的有機陽離子取代為 H^+而成的化合物 PIa-3 中，源自 $A_{32}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a2 比源自 $A_{31a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-3 及源自 $A_{31b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-4 大。再者，酸解離常數 a1-3 與酸解離常數 a1-4 相當於所述酸解離常數 a1。

再者，A_{31a}^-及 A_{32}^-可彼此相同亦可不同。另外，M_{31a}^+、M_{31b}^+及 M_{32}^+可彼此相同亦可不同。

另外，M_{31a}^+、M_{31b}^+、M_{32}^+、A_{31a}^-、A_{32}^-、L_{31} 及 L_{32} 中的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

【0236】 式（Ia-4）中，A_{41a}^-、A_{41b}^-及 A_{42}^-分別獨立地表示一價陰離子性官能基。再者，A_{41a}^-及 A_{41b}^-所表示的一價陰離子性官能基的定義與所述式（Ia-2）中的 A_{21a}^-及 A_{21b}^-為相同含義。另外，A_{42}^-所表示的一價陰離子性官能基的定義與所述式(Ia-3)中的 A_{32}^-為相同含義，較佳的形態亦相同。

M_{41a}^+、M_{41b}^+及 M_{42}^+分別獨立地表示有機陽離子。

L_{41} 表示三價有機基。

【0237】 另外，所述式（Ia-4）中，於將 M_{41a}^+、M_{41b}^+及 M_{42}^+所表示的有機陽離子取代為 H^+而成的化合物 PIa-4 中，源自 $A_{42}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a2 比源自 $A_{41a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-5 及源自 $A_{41b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-6 大。再者，酸解離常數 a1-5 與酸解離常數 a1-6 相當於所述酸解離常數 a1。

再者，A_{41a}^-、A_{41b}^-及 A_{42}^-可彼此相同亦可不同。另外，M_{41a}^+、M_{41b}^+及 M_{42}^+可彼此相同亦可不同。

另外，M_{41a}^+、M_{41b}^+、M_{42}^+、A_{41a}^-、A_{41b}^-、A_{42}^-及 L_{41} 中的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

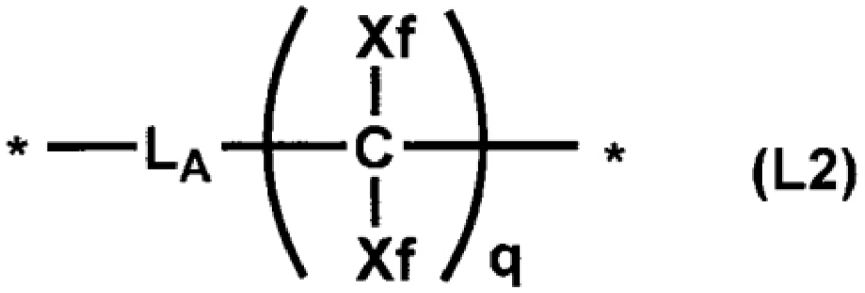
【0238】 作為式（Ia-2）中的 L_{21} 及 L_{22}、以及式（Ia-3）中的 L_{31} 及 L_{32} 所表示的二價有機基，並無特別限制，例如可列舉-CO-、-NR-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基（較佳為碳數 1～6。可為直鏈狀亦可為支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（較佳為碳數 2～6）、二價脂肪族雜環基（較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環～10 員環，更佳為 5 員環～7 員環，進而佳為 5 員環～6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環～10 員環，更佳為 5 員環～7 員環，進而佳為 5 員環～6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環～10 員環，進而佳為 6 員環）、以及將該些的多個組合而成的二價有機基。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1～6）。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基、所述二價脂肪族雜環基、二價芳香族雜環基及二價芳香族烴環基亦可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0239】 作為式（Ia-2）中的 L_{21} 及 L_{22}、以及式（Ia-3）中的 L_{31} 及 L_{32} 所表示的二價有機基，例如亦較佳為下述式（L2）所表示的

二價有機基。

【0240】 [化 25]



【0241】 式（L2）中，q 表示 1～3 的整數。*表示鍵結位置。

Xf 分別獨立地表示氟原子、或經至少一個氟原子取代的烷基。所述烷基的碳數較佳為 1～10，更佳為 1～4。另外，作為經至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

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

【0242】 L_A 表示單鍵或二價連結基。

作為 L_A 所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉 -CO-、-O-、-SO-、-SO_2-、伸烷基（較佳為碳數 1～6。可為直鏈狀亦可為支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環～10 員環，進而佳為 6 員環）、以及將該些的多個組合而成的二價連結基。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基及二價芳香族烴環基亦可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

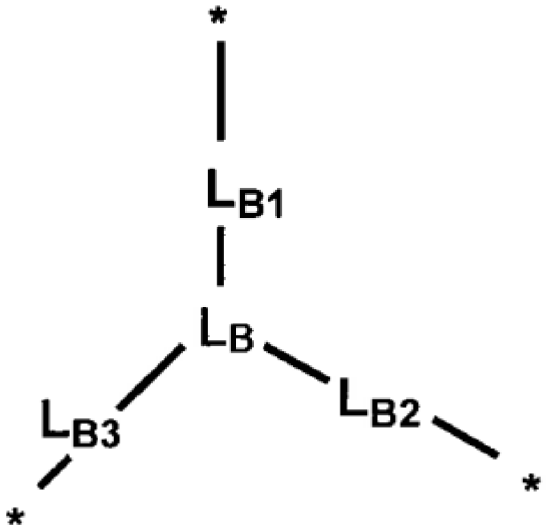
【0243】 作為式(L2)所表示的二價有機基，例如可列舉*-CF_2-*、*-CF_2-CF_2-*、*-CF_2-CF_2-CF_2-*、*-Ph-O-SO_2-CF_2-*、*-Ph-O-SO_2-CF_2-CF_2-*及*-Ph-O-SO_2-CF_2-CF_2-CF_2-*、*-Ph-OCO-CF_2-*等。再者，所謂 Ph 是可具有取代基的伸苯基，較佳為 1,4-伸苯基。作為取代基，並無特別限制，較佳為烷基（例如較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～6）、烷氧基（例如較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～6）。或烷氧基羰基（例如較佳為碳數 2～10，更佳為碳數 2～6）。

於式（Ia-2）中的 L_{21} 及 L_{22} 表示式（L2）所表示的二價有機基的情況下，較佳為式（L2）中的 L_A 側的鍵結鍵（*）與式（Ia-2）中的 A_{21a}^-及 A_{21b}^-鍵結。

另外，於式（Ia-3）中的 L_{31} 及 L_{32} 表示式（L2）所表示的二價有機基的情況下，較佳為式（L2）中的 L_A 側的鍵結鍵（*）與式（Ia-3）中的 A_{31a}^-及 A_{32}^-鍵結。

【0244】 作為式（Ia-4）中的 L_{41} 所表示的三價有機基，並無特別限制，例如可列舉下述式（L3）所表示的三價有機基。

【0245】 [化 26]



(L3)

【0246】 式（L3）中，L_B 表示三價烴環基或三價雜環基。*表示鍵結位置。

【0247】 所述烴環基可為芳香族烴環基，亦可為脂肪族烴環基。所述烴環基中所含的碳數較佳為 6～18，更佳為 6～14。所述雜環基可為芳香族雜環基，亦可為脂肪族雜環基。所述雜環較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環～10 員環，更佳為 5 員環～7 員環，進而佳為 5 員環～6 員環。

作為 L_B，其中，較佳為三價烴環基，更佳為苯環基或金剛烷環基。苯環基或金剛烷環基亦可具有取代基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0248】 另外，式（L3）中，L_{B1}～L_{B3} 分別獨立地表示單鍵或二價連結基。作為 L_{B1}～L_{B3} 所表示的二價連結基，並無特別限制，

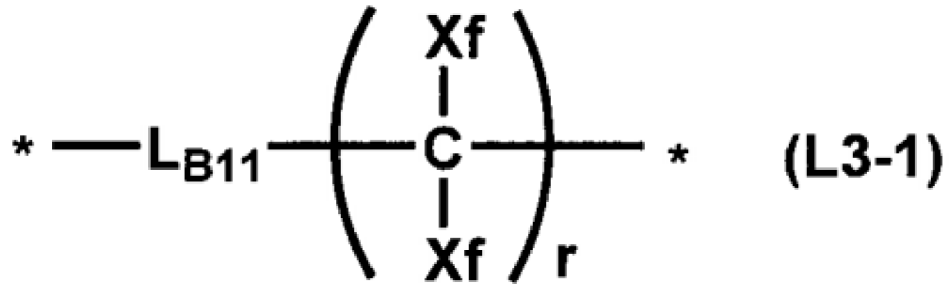
例如可列舉-CO-、-NR-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、伸烷基（較佳為碳數 1～6。可為直鏈狀亦可為支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3～15）、伸烯基（較佳為碳數 2～6）、二價脂肪族雜環基（較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環～10 員環，更佳為 5 員環～7 員環，進而佳為 5 員環～6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5 員環～10 員環，更佳為 5 員環～7 員環，進而佳為 5 員環～6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環～10 員環，進而佳為 6 員環）、以及將該些的多個組合而成的二價連結基。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1～6）。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基、所述二價脂肪族雜環基、二價芳香族雜環基及二價芳香族烴環基亦可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

作為 L_{B1}～L_{B3}所表示的二價連結基，所述中，較佳為-CO-、-NR-、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、可具有取代基的伸烷基、以及將該些的多個組合而成的二價連結基。

【0249】 作為 L_{B1}～L_{B3} 所表示的二價連結基，其中，更佳為式（L3-1）所表示的二價連結基。

【0250】 [化 27]



【0251】 式（L3-1）中，L_{B11}表示單鍵或二價連結基。

作為L_{B11}所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉-CO-、-O-、-SO-、$-SO_2-$、可具有取代基的伸烷基（較佳為碳數1～6。可為直鏈狀亦可為支鏈狀）、以及將該些的多個組合而成的二價連結基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子等。

r表示1～3的整數。

Xf與所述式（L2）中的Xf為相同含義，較佳的形態亦相同。

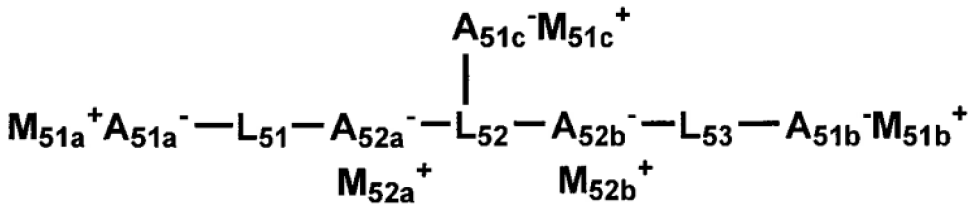
*表示鍵結位置。

【0252】 作為L_{B1}～L_{B3}所表示的二價連結基，例如可列舉*-O-*、*-O-SO_2-CF_2-*、*-O-SO_2-CF_2-CF_2-*、*-O-SO_2-CF_2-CF_2-CF_2-*及*-COO-CH_2-CH_2-*等。

於式（Ia-4）中的L_{41}含有式（L3-1）所表示的二價有機基且式（L3-1）所表示的二價有機基與A_{42}^-鍵結的情況下，較佳為式（L3-1）中明示的碳原子側的鍵結鍵（*）與式（Ia-4）中的A_{42}^-鍵結。

【0253】 其次，對式（Ia-5）所表示的化合物進行說明。

【0254】 [化 28]



(Ia-5)

【0255】 式（Ia-5）中，A_{51a}^-、A_{51b}^-及 A_{51c}^-分別獨立地表示一價陰離子性官能基。此處，A_{51a}^-、A_{51b}^-及 A_{51c}^-所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_1^-的一價基。

作為 A_{51a}^-、A_{51b}^-及 A_{51c}^-所表示的一價陰離子性官能基，並無特別限制，例如可列舉選自由所述式（AX-1）～式（AX-3）所組成的群組中的一價陰離子性官能基等。

A_{52a}^-及 A_{52b}^-表示二價陰離子性官能基。此處，A_{52a}^-及 A_{52b}^-所表示的二價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_2^-的二價基。作為 A_{22}^-所表示的二價陰離子性官能基，例如可列舉選自由所述式（BX-8）～式（BX-11）所組成的群組中的二價陰離子性官能基等。

【0256】 M_{51a}^+、M_{51b}^+、M_{51c}^+、M_{52a}^+及 M_{52b}^+分別獨立地表示有機陽離子。M_{51a}^+、M_{51b}^+、M_{51c}^+、M_{52a}^+及 M_{52b}^+所表示的有機陽離子與所述 M_1^+為相同含義，較佳的形態亦相同。

L_{51} 及 L_{53} 分別獨立地表示二價有機基。L_{51} 及 L_{53} 所表示的二

價有機基與所述式（Ia-2）中的 L_{21} 及 L_{22} 為相同含義，較佳的形態亦相同。

L_{52} 表示三價有機基。L_{52} 所表示的三價有機基與所述式（Ia-4）中的 L_{41} 為相同含義，較佳的形態亦相同。

【0257】 另外，所述式（Ia-5）中，於將 M_{51a}^+、M_{51b}^+、M_{51c}^+、M_{52a}^+及 M_{52b}^+所表示的有機陽離子取代為 H^+而成的化合物 PIa-5 中，源自 $A_{52a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a2-1 及源自 $A_{52b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a2-2 比源自 $A_{51a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-1、源自 $A_{51b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-2、及源自 $A_{51c}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-3 大。再者，酸解離常數 a1-1～酸解離常數 a1-3 相當於所述酸解離常數 a1，酸解離常數 a2-1 及酸解離常數 a2-2 相當於所述酸解離常數 a2。

再者，A_{51a}^-、A_{51b}^-及 A_{51c}^-可彼此相同亦可不同。另外，A_{52a}^-及 A_{52b}^-可彼此相同亦可不同。另外，M_{51a}^+、M_{51b}^+、M_{51c}^+、M_{52a}^+及 M_{52b}^+可彼此相同亦可不同。

另外，M_{51b}^+、M_{51c}^+、M_{52a}^+、M_{52b}^+、A_{51a}^-、A_{51b}^-、A_{51c}^-、L_{51}、L_{52} 及 L_{53} 中的至少一個亦可具有酸分解性基作為取代基。

【0258】 （化合物（II））

化合物（II）是具有兩個以上的所述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Z 且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，所述酸包含兩個以上的源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、以及所述結構部位 Z。

結構部位 Z：可中和酸的非離子性的部位

【0259】 化合物（II）中，結構部位 X 的定義以及 A_1^-及 M_1^+的定義與所述化合物（I）中的結構部位 X 的定義以及 A_1^-及 M_1^+的定義為相同含義，較佳的形態亦相同。

【0260】 於所述化合物（II）中將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+取代為 H^+而成的化合物 PII 中，源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+取代為 H^+而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1 的較佳的範圍與所述化合物 PI 中的酸解離常數 a1 相同。

再者，於化合物（II）例如為產生酸的化合物的情況下，化合物 PII 相當於「具有兩個 HA_1 的化合物」，所述酸具有兩個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與所述結構部位 Z。於求出所述化合物 PII 的酸解離常數的情況下，化合物 PII 為「具有一個 A_1^-與一個 HA_1 的化合物」時的酸解離常數、以及「具有一個 A_1^-與一個 HA_1 的化合物」為「具有兩個 A_1^-的化合物」時的酸解離常數相當於酸解離常數 a1。

【0261】 酸解離常數 a1 藉由所述酸解離常數的測定方法求出。

所述化合物 PII 相當於對化合物（II）照射光化射線或放射線時產生的酸。

再者，所述兩個以上的結構部位 X 可分別相同亦可不同。另外，兩個以上的所述 A_1^-及兩個以上的所述 M_1^+可分別相同亦可不同。

【0262】 作為結構部位 Z 中的可中和酸的非離子性的部位，並無特別限制，例如較佳為包含具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基的部位。

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

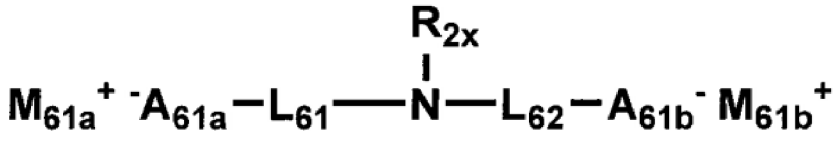
【0263】 [化 29]



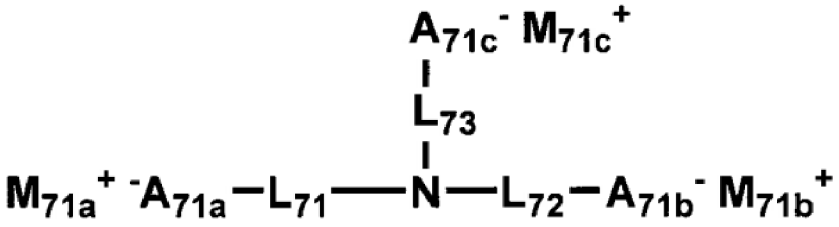
【0264】 作為具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基的部分結構，例如可列舉：冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級胺結構～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構等，其中，較佳為一級胺結構～三級胺結構。

【0265】 作為化合物（II），並無特別限制，例如可列舉下述式（IIa-1）及下述式（IIa-2）所表示的化合物。

【0266】 [化 30]



(IIa-1)



(IIa-2)

【0267】 所述式（IIa-1）中，A_{61a}^-及 A_{61b}^-分別與所述式（Ia-1）中的 A_{11}^-為相同含義，較佳的形態亦相同。另外，M_{61a}^+及 M_{61b}^+分別與所述式（Ia-1）中的 M_{11}^+為相同含義，較佳的形態亦相同。

所述式（IIa-1）中，L_{61}及 L_{62}分別與所述式（Ia-1）中的 L_1為相同含義，較佳的形態亦相同。

【0268】 式（IIa-1）中，R_{2X}表示一價有機基。作為 R_{2X}所表示的一價有機基，並無特別限制，例如可列舉：-CH_2-可經選自由-CO-、-NH-、-O-、-S-、-SO-及-SO_2-所組成的群組中的一種或兩種以上的組合取代的烷基（較佳為碳數 1～10。可為直鏈狀亦可為支鏈狀）、環烷基（較佳為碳數 3～15）或烯基（較佳為碳數 2～6）等。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基及所述伸烯基亦可具有取代基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子（較佳

為氟原子）。

【0269】 另外，所述式（IIa-1）中，於將 M_{61a}^+及 M_{61b}^+所表示的有機陽離子取代為 H^+而成的化合物 PIIa-1 中，源自 $A_{61a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-7 及源自 $A_{61b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-8 相當於所述酸解離常數 a1。

再者，所述化合物（IIa-1）中將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_{61a}^+及 M_{61b}^+取代為 H^+而成的化合物 PIIa-1 相當於 HA_{61a}-L_{61}-$N(R_{2X})$-L_{62}-$A_{61b}H$。另外，化合物 PIIa-1 與藉由光化射線或放射線的照射而由式（IIa-1）所表示的化合物產生的酸相同。

另外，M_{61a}^+、M_{61b}^+、A_{61a}^-、A_{61b}^-、L_{61}、L_{62}及 R_{2X}中的至少一者可具有酸分解性基作為取代基。

【0270】 所述式(IIa-2)中，A_{71a}^-、A_{71b}^-及 A_{71c}^-分別與所述式(Ia-1)中的 A_{11}^-為相同含義，較佳的形態亦相同。另外，M_{71a}^+、M_{71b}^+及 M_{71c}^+分別與所述式（Ia-1）中的 M_{11}^+為相同含義，較佳的形態亦相同。

所述式（IIa-2）中，L_{71}、L_{72}及 L_{73}分別與所述式（Ia-1）中的 L_1為相同含義，較佳的形態亦相同。

【0271】 另外，所述式（IIa-2）中，於將 M_{71a}^+、M_{71b}^+及 M_{71c}^+所表示的有機陽離子取代為 H^+而成的化合物 PIIa-2 中，源自 $A_{71a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-9、源自 $A_{71b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-10 及源自 $A_{71c}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-11 相當於所述酸解離常數 a1。

再者，所述化合物（IIa-1）中將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_{71a}^+、M_{71b}^+及 M_{71c}^+取代為 H^+而成的化合物 PIIa-2 相當於 HA_{71a}-L_{71}-N(L_{73}-$A_{71c}H$)-L_{72}-$A_{71b}H$。另外，化合物 PIIa-2 與藉由光化射線或放射線的照射而由式（IIa-2）所表示的化合物產生的酸相同。

另外，M_{71a}^+、M_{71b}^+、M_{71c}^+、A_{71a}^-、A_{71b}^-、A_{71c}^-、L_{71}、L_{72}及 L_{73}中的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

【0272】 以下，例示特定光酸產生劑可具有的有機陽離子及其以外的部位。

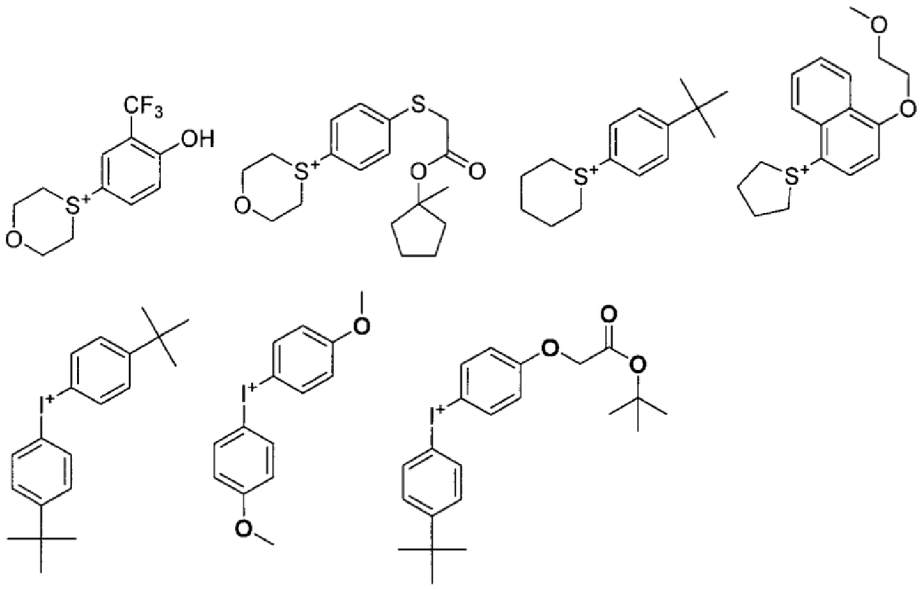
所述有機陽離子例如可用作式（Ia-1）～式（Ia-5）所表示的化合物中的 M_{11}^+、M_{12}^+、M_{21a}^+、M_{21b}^+、M_{22}^+、M_{31a}^+、M_{31b}^+、M_{32}^+、M_{41a}^+、M_{41b}^+、M_{42}^+、M_{51a}^+、M_{51b}^+、M_{51c}^+、M_{52a}^+或 M_{52b}^+。

所述其以外的部位例如可用作式（Ia-1）～式（Ia-5）所表示的化合物中的 M_{11}^+、M_{12}^+、M_{21a}^+、M_{21b}^+、M_{22}^+、M_{31a}^+、M_{31b}^+、M_{32}^+、M_{41a}^+、M_{41b}^+、M_{42}^+、M_{51a}^+、M_{51b}^+、M_{51c}^+、M_{52a}^+及 M_{52b}^+以外的部分。

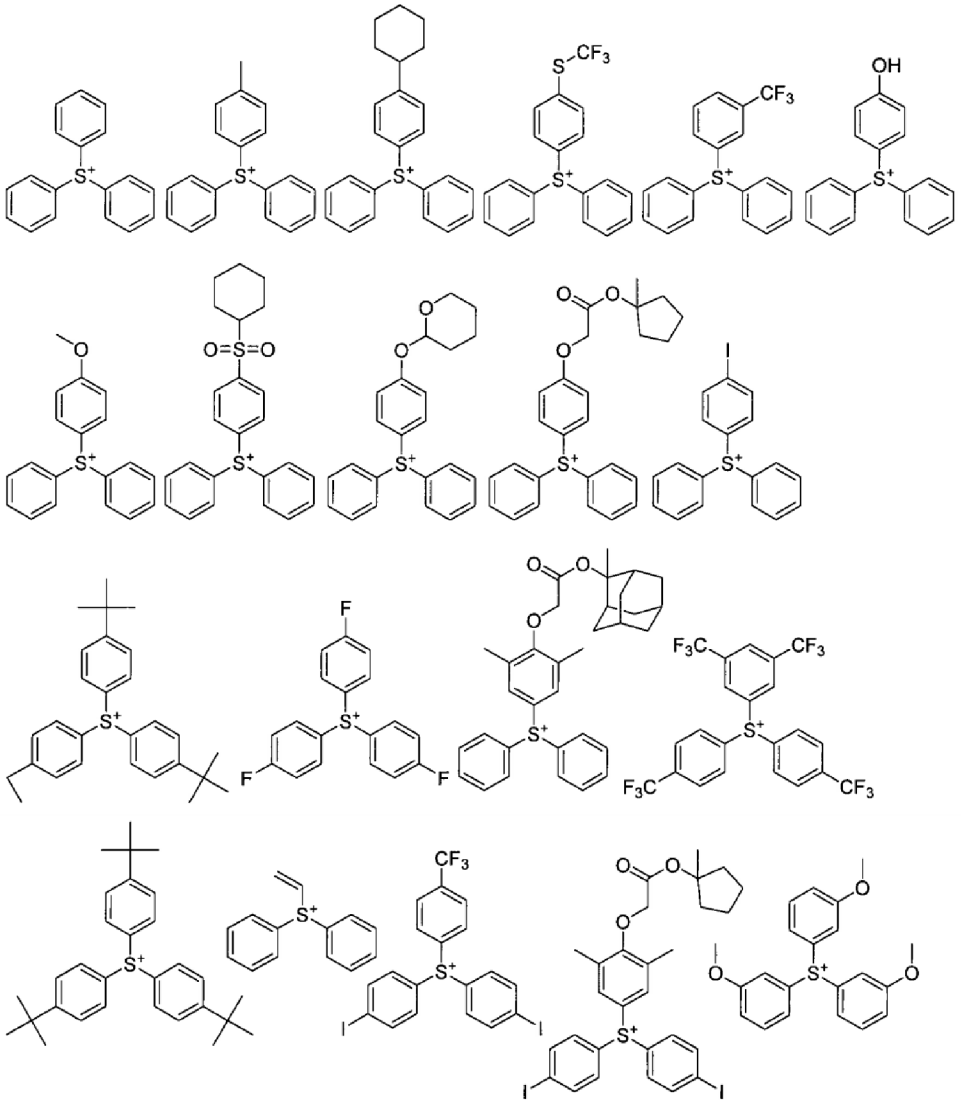
可適宜組合以下所示的有機陽離子及其以外的部位來用作特定光酸產生劑。

【0273】 首先，例示特定光酸產生劑可具有的有機陽離子。

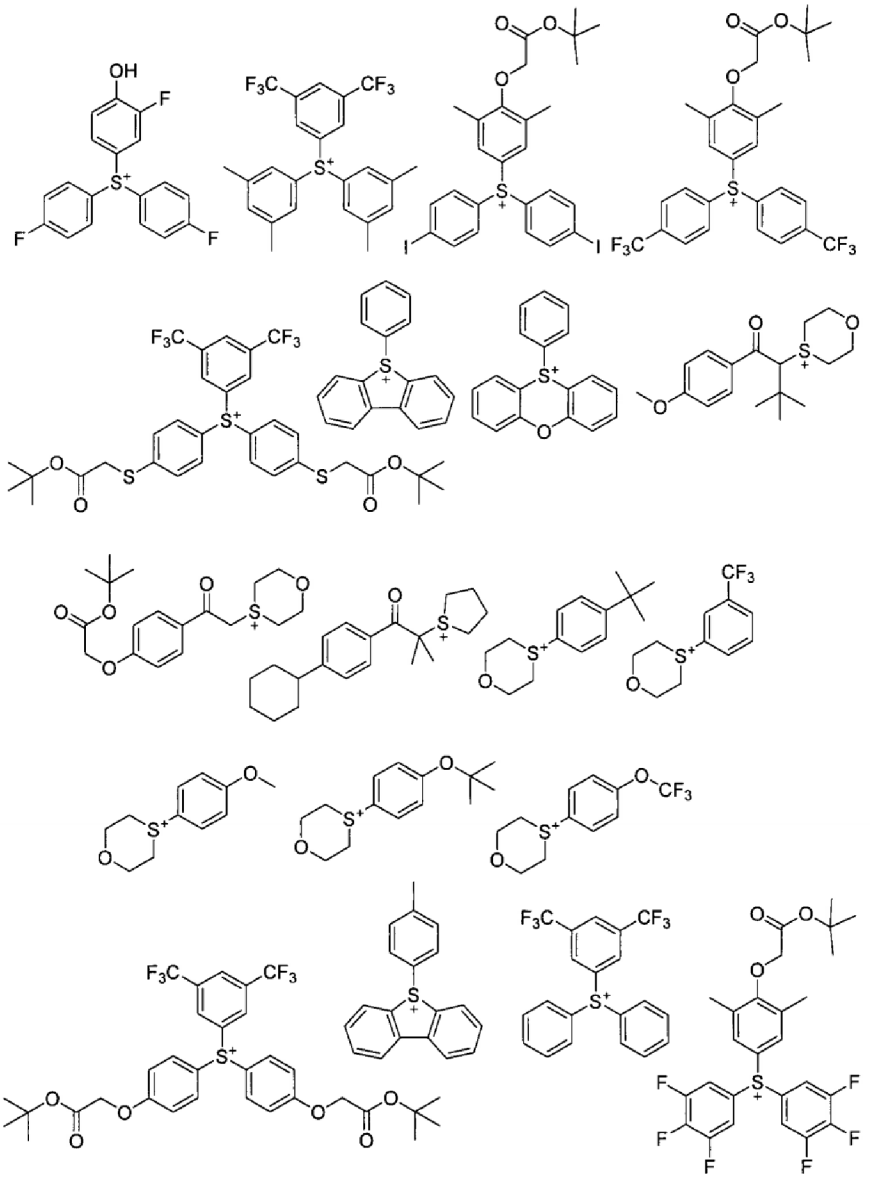
【0274】 [化 31]



【0275】 [化 32]

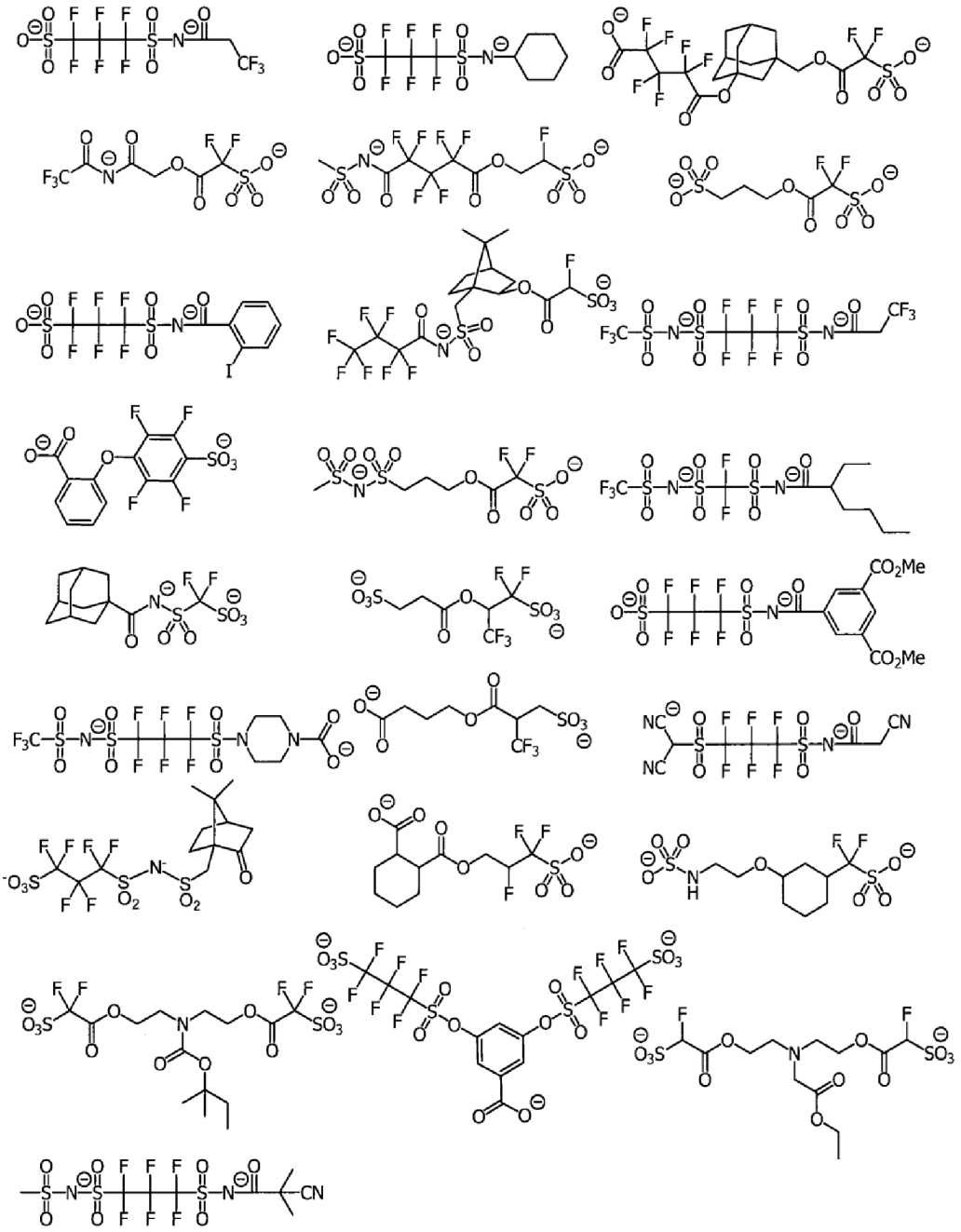


【0276】 [化 33]

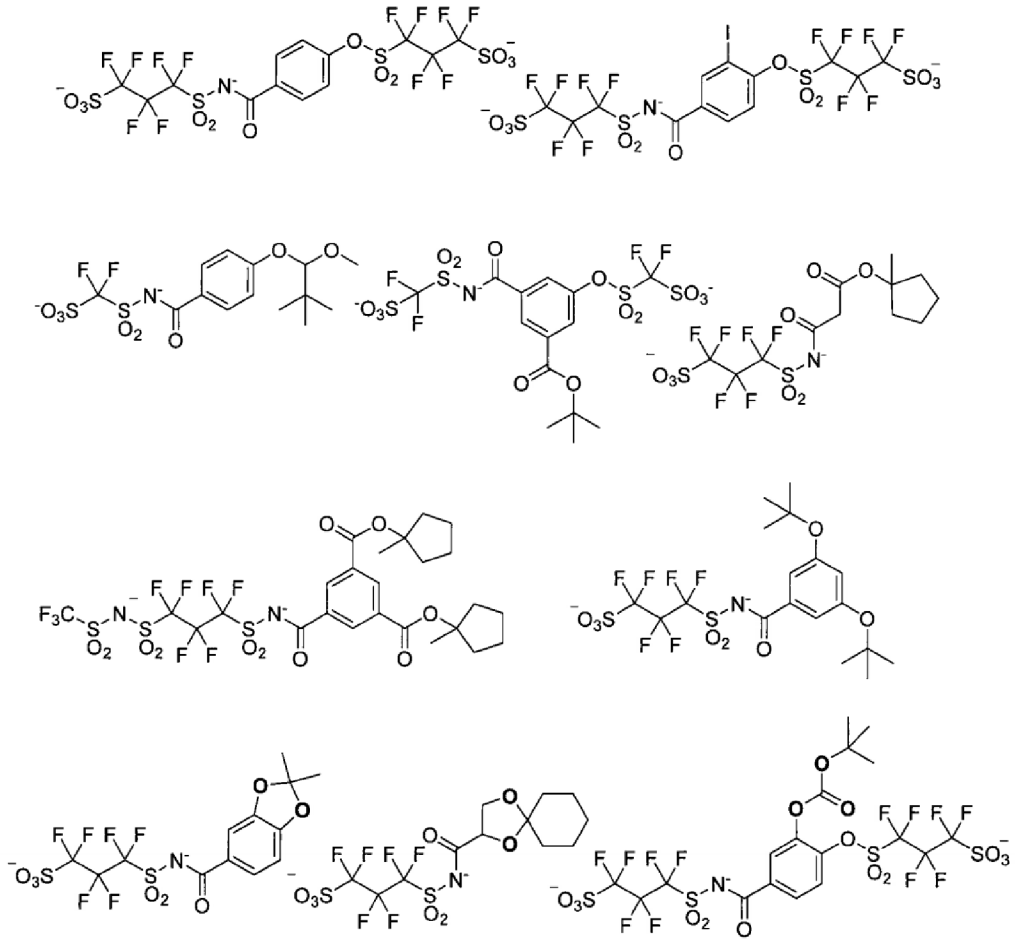


【0277】 其次，例示特定光酸產生劑可具有的有機陽離子以外的部位。

【0278】 [化 34]



【0279】 [化 35]



【0280】 特定光酸產生劑的分子量較佳為 100～10000，更佳為 100～2500，進而佳為 100～1500。

【0281】 於本發明的組成物含有特定光酸產生劑的情況下，相對於組成物的總固體成分，特定光酸產生劑的含量（化合物（I）及化合物（II）的合計含量）較佳為 10 質量%以上，更佳為 20 質量%以上。另外，作為所述上限值，較佳為 80 質量%以下，更佳為 70 質量%以下，進而佳為 60 質量%以下。

特定光酸產生劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。於使用兩種以上的情況下，其合計含量較佳為於所述較佳含量的範圍內。

【0282】 （化合物（III））

本發明的組成物亦可具有下述化合物（III）作為光酸產生劑（P）。

化合物（III）是具有兩個以上的下述結構部位 X 且藉由光化射線或放射線的照射而產生源自下述結構部位 X 的兩個酸性部位的化合物。

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

【0283】 化合物（III）中所含的兩個以上的結構部位 X 可分別相同亦可不同。另外，兩個以上的所述 A_1^-及兩個以上的所述 M_1^+可分別相同亦可不同。

【0284】 化合物（III）中，結構部位 X 的定義以及 A_1^-及 M_1^+的定義與所述化合物（I）中的結構部位 X 的定義以及 A_1^-及 M_1^+的定義為相同含義，較佳的形態亦相同。

【0285】 光酸產生劑較佳為「M^+ X^-」所表示的化合物。M^+表示有機陽離子。

所述有機陽離子較佳為所述式（ZaI）所表示的陽離子（陽離子（ZaI））或所述式（ZaII）所表示的陽離子（陽離子（ZaII））。

【0286】 ＜酸擴散控制劑（Q）＞

本發明的組成物亦可含有酸擴散控制劑（Q）。

酸擴散控制劑（Q）作為如下淬滅劑發揮作用，所述淬滅劑捕獲曝光時由光酸產生劑（P）等所產生的酸，抑制多餘的產生酸

所引起的未曝光部中的酸分解性樹脂的反應。作為酸擴散控制劑（Q），例如可使用：鹼性化合物（DA）；藉由放射線的照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物（DB）；相對於光酸產生劑（P）而言成為相對弱酸的鎓鹽（DC）；具有氮原子且具有因酸的作用而脫離的基的低分子化合物（DD）；以及於陽離子部具有氮原子的鎓鹽化合物（DE）等。

本發明的組成物中，可適宜使用公知的酸擴散控制劑。例如可較佳地使用美國專利申請公開 2016/0070167 號說明書的段落 0627～段落 0664、美國專利申請公開 2015/0004544 號說明書的段落 0095～段落 0187、美國專利申請公開 2016/0237190 號說明書的段落 0403～段落 0423 及美國專利申請公開 2016/0274458 號說明書的段落 0259～段落 0328 中揭示的公知的化合物作為酸擴散控制劑（Q）。

【0287】 作為鹼性化合物（DA），可列舉日本專利特開 2019-045864 號公報的段落 0188～段落 0208 中記載的重複單元。

【0288】 本發明的組成物中，可將相對於光酸產生劑（P）而言成為相對弱酸的鎓鹽（DC）用作酸擴散控制劑（Q）。

於將光酸產生劑（P）與產生相對於由光酸產生劑（P）產生的酸而言為相對弱酸的酸的鎓鹽混合使用的情況下，若藉由光化射線或放射線的照射而由光酸產生劑（P）產生的酸與未反應的具有弱酸根陰離子的鎓鹽碰撞，則藉由鹽交換而釋放出弱酸並產生具有強酸根陰離子的鎓鹽。於所述過程中強酸被交換成觸媒能力

更低的弱酸，因此於外觀上酸失活而可控制酸擴散。

【0289】 作為相對於光酸產生劑（P）而言成為相對弱酸的鎓鹽，可列舉日本專利特開 2019-070676 號公報的段落 0226～段落 0233 中記載的鎓鹽。

【0290】 於在本發明的組成物中含有酸擴散控制劑（Q）的情況下，相對於組成物的總固體成分，酸擴散控制劑（Q）的含量（存在多種時為其合計）較佳為 0.1 質量%～10.0 質量%，更佳為 0.1 質量%～5.0 質量%。

本發明的組成物中，酸擴散控制劑（Q）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0291】 ＜疏水性樹脂（E）＞

本發明的組成物亦可包含與所述樹脂（A）不同的疏水性樹脂作為疏水性樹脂（E）。

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

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

【0292】 就向膜表層的偏向存在化的觀點而言，疏水性樹脂（E）較佳為具有「氟原子」、「矽原子」及「樹脂的側鏈部分中所包含的 CH_3 部分結構」中的任一種以上，更佳為具有兩種以上。另外，疏水性樹脂（E）較佳為具有碳數 5 以上的烴基。該些基可存在於

樹脂的主鏈中，亦可於側鏈進行取代。

【0293】 於疏水性樹脂（E）含有氟原子及/或矽原子的情況下，疏水性樹脂中的所述氟原子及/或矽原子可包含於樹脂的主鏈中，亦可包含於側鏈中。

【0294】 於疏水性樹脂（E）具有氟原子的情況下，作為具有氟原子的部分結構，較佳為具有氟原子的烷基、具有氟原子的環烷基、或者具有氟原子的芳基。

具有氟原子的烷基（較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～4）為至少一個氫原子經氟原子取代的直鏈狀或支鏈狀的烷基，亦可進而具有氟原子以外的取代基。

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

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

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

【0295】 另外，如上所述，疏水性樹脂（E）亦較佳為於側鏈部分具有 CH_3 部分結構。

此處，疏水性樹脂中的側鏈部分所具有的 CH_3 部分結構包括具有乙基及丙基等的 CH_3 部分結構。

另一方面，與疏水性樹脂（E）的主鏈直接鍵結的甲基（例

如，具有甲基丙烯酸結構的重複單元的 α-甲基）由於主鏈的影響，對疏水性樹脂（E）的表面偏向存在化的貢獻小，因此不包含在本發明的 CH_3 部分結構中。

【0296】 關於疏水性樹脂(E)，可參照日本專利特開 2014-010245 號公報的段落 0348～段落 0415 的記載，將該些內容併入至本說明書中。

【0297】 再者，作為疏水性樹脂（E），亦可較佳地使用日本專利特開 2011-248019 號公報、日本專利特開 2010-175859 號公報、日本專利特開 2012-032544 號公報中記載的樹脂。

【0298】 於本發明的組成物包含疏水性樹脂（E）的情況下，相對於組成物的總固體成分，疏水性樹脂（E）的含量較佳為 0.01 質量%～20 質量%，更佳為 0.1 質量%～15 質量%。

【0299】 ＜溶劑（F）＞

本發明的組成物亦可含有溶劑（F）。

於本發明的組成物為 EUV 用感放射線性樹脂組成物的情況下，溶劑（F）較佳為包含（M1）丙二醇單烷基醚羧酸酯、以及（M2）中的至少一者，所述（M2）選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯及碳酸伸烷基酯所組成的群組中的至少一者。該情況下的溶劑亦可進而包含成分（M1）及（M2）以外的成分。

若將包含成分（M1）或（M2）的溶劑與所述樹脂（A）組合使用，則組成物的塗佈性提高，且可形成顯影缺陷數少的圖案，

因此較佳。

【0300】 另外，於本發明的組成物為 ArF 用感放射線性樹脂組成物的情況下，作為溶劑（F），例如可列舉：烷二醇單烷基醚羧酸酯、烷二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯（較佳為碳數 4～10）、可包含環的一元酮化合物（較佳為碳數 4～10）、碳酸伸烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯、以及丙酮酸烷基酯等有機溶劑。

【0301】 本發明的組成物中的溶劑（F）的含量較佳為設定為固體成分濃度成為 0.5 質量%～40 質量%。

其中，就本發明的效果更優異的方面而言，固體成分濃度較佳為 10 質量%以上。

【0302】 ＜界面活性劑（H）＞

本發明的組成物亦可含有界面活性劑（H）。藉由含有界面活性劑（H），可形成密接性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

作為界面活性劑（H），較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如可列舉美國專利申請公開第 2008/0248425 號說明書的段落 0276 中記載的界面活性劑。另外，亦可使用艾福拓（Eftop）EF301 或 EF303（新秋田化成（股）製造）；弗洛德（Fluorad）FC430、431 或 4430（住友 3M（股）製造）；美佳法（Megafac）F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120 或 R08（DIC（股）製造）；沙福隆（Surflon）S-382、SC101、102、103、104、105 或 106（旭硝子（股）製造）；托利

所（Troysol）S-366（特洛伊化學（Troy Chemical）（股）製造）；GF-300 或 GF-150（東亞合成化學（股）製造）、沙福隆（Surflon）S-393（清美化學（Seimi Chemical）（股）製造）；艾福拓（Eftop）EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802 或 EF601（傑姆柯（Jemco）（股）製造）；PF636、PF656、PF6320 或 PF6520（歐諾法（OMNOVA）公司製造）；KH-20（旭化成（股）製造）；FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D 或 222D（奈奧斯（NEOS）（股）製造）。再者，聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業（股）製造）亦可作為矽系界面活性劑使用。

【0303】 另外，界面活性劑（H）除了所述所示的公知的界面活性劑以外，亦可使用藉由短鏈聚合（telomerization）法（亦稱為調聚物法）或低聚合（oligomerization）法（亦稱為寡聚物法）製造的氟代脂肪族化合物來合成。具體而言，亦可將具備由該氟代脂肪族化合物導出的氟代脂肪族基的聚合物用作界面活性劑（H）。該氟代脂肪族化合物例如可藉由日本專利特開 2002-90991 號公報中記載的方法合成。

作為具有氟代脂肪族基的聚合物，較佳為具有氟代脂肪族基的單體與(聚(氧化烯))丙烯酸酯及/或(聚(氧化烯))甲基丙烯酸酯的共聚物，即使不規則地分佈者亦可進行嵌段共聚。另外，作為聚(氧化烯)基，可列舉聚(氧化乙烯)基、聚(氧化丙烯)基及聚(氧化丁烯)基，另外，亦可為聚(氧化乙烯、氧化丙烯與氧化乙烯的嵌段連結

體)或聚(氧化乙烯與氧化丙烯的嵌段連結體)等於相同鏈長內具有不同鏈長的伸烷基的單元。進而，具有氟代脂肪族基的單體與(聚(氧化烯))丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）的共聚物不僅為二元共聚物，亦可為將不同的兩種以上的具有氟代脂肪族基的單體及不同的兩種以上的(聚(氧化烯))丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）等同時進行共聚的三元系以上的共聚物。

例如，作為市售的界面活性劑，可列舉美佳法（Megafac）F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（DIC（股）製造）、具有 C_6F_{13} 基的丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與(聚(氧化烯))丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）的共聚物、具有 C_3F_7 基的丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）、(聚(氧化乙烯))丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）與(聚(氧化丙烯))丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）的共聚物。

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

【0304】 該些界面活性劑（H）可單獨使用一種，或者亦可將兩種以上組合使用。

【0305】 相對於組成物的總固體成分，界面活性劑（H）的含量較佳為 0.0001 質量%～2 質量%，更佳為 0.0005 質量%～1 質量%。

【0306】 本發明的組成物亦可較佳地用作 EUV 光用感光性組成物。

EUV 光的波長為 13.5 nm，與 ArF（波長 193 nm）光等相比波長更短，因此以相同的感度曝光時的入射光子數少。因此，光

子數隨機分散的「光子散粒雜訊」的影響大，導致 LER 的惡化及橋缺陷。為了減少光子散粒雜訊，有增大曝光量來增加入射光子數的方法，但與高感度化的要求處於折衷（trade-off）。

【0307】 於利用下述式（1）求出的 A 值高的情況下，由組成物形成的抗蝕劑膜的 EUV 光及電子束的吸收效率變高，對光子散粒雜訊的減少有效。A 值表示抗蝕劑膜的質量比例的 EUV 光及電子束的吸收效率。

式（1）：A=（[H]×0.04+[C]×1.0+[N]×2.1+[O]×3.6+[F]×5.6+[S]×1.5+[I]×39.5）/（[H]×1+[C]×12+[N]×14+[O]×16+[F]×19+[S]×32+[I]×127）

A 值較佳為 0.120 以上。上限並無特別限制，於 A 值過大的情況下，抗蝕劑膜的 EUV 光及電子束透過率降低，抗蝕劑膜中的光學像輪廓劣化，結果難以獲得良好的圖案形狀，因此較佳為 0.240 以下，更佳為 0.220 以下。

【0308】 再者，式（1）中，[H]表示相對於感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的、源自總固體成分的氫原子的莫耳比率，[C]表示相對於感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的、源自總固體成分的碳原子的莫耳比率，[N]表示相對於感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的、源自總固體成分的氮原子的莫耳比率，[O]表示相對於感放射線性樹脂組

成物中的總固體成分的全部原子的、源自總固體成分的氧原子的莫耳比率，[F]表示相對於感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的、源自總固體成分的氟原子的莫耳比率，[S]表示相對於感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的、源自總固體成分的硫原子的莫耳比率，[I]表示相對於感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的、源自總固體成分的碘原子的莫耳比率。

例如，於組成物含有因酸的作用而極性增大的樹脂（酸分解性樹脂）、光酸產生劑、酸擴散控制劑及溶劑的情況下，所述樹脂、所述光酸產生劑及所述酸擴散控制劑相當於固體成分。即，所謂總固體成分的全部原子相當於源自所述樹脂的全部原子、源自所述光酸產生劑的全部原子及源自所述酸擴散控制劑的全部原子的合計。例如，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於總固體成分的全部原子的莫耳比率，於基於所述例子進行說明時，[H]表示源自所述樹脂的氫原子、源自所述光酸產生劑的氫原子及源自所述酸擴散控制劑的氫原子的合計相對於源自所述樹脂的全部原子、源自所述光酸產生劑的全部原子及源自所述酸擴散控制劑的全部原子的合計的莫耳比率。

【0309】 關於 A 值的計算，於組成物中的總固體成分的結構成分的結構及含量已知的情況下，可計算出所含的原子數比來進行計算。另外，即使於結構成分未知的情況下，對於使組成物的溶劑成分蒸發而獲得的抗蝕劑膜，亦可藉由元素分析等解析方法計算

出結構原子數比。

【0310】 ＜其他添加劑＞

本發明的組成物亦可進而包含交聯劑、鹼可溶性樹脂、溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑、及/或促進於顯影液中的溶解性的化合物。

[實施例]

【0311】 以下，基於實施例對本發明更詳細地進行說明。以下的實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容及處理程序等只要不脫離本發明的主旨，則可適宜變更。因此，本發明的範圍不由以下所示的實施例限定性地解釋。

【0312】 ＜樹脂（A）的合成＞

實施例及比較例中，作為樹脂（A），使用以下例示的樹脂A-1～樹脂 A-61。樹脂 A-1～樹脂 A-61 均使用基於公知技術合成者。

表 7 中示出樹脂（A）中的各重複單元的組成比（莫耳比；從左依次對應）、重量平均分子量（Mw）及分散度（Mw/Mn）。

再者，樹脂 A-1～樹脂 A-61 的重量平均分子量（Mw）及分散度（Mw/Mn）是藉由所述 GPC 法（載體：四氫呋喃（tetrahydrofuran，THF））所測定的聚苯乙烯換算值。另外，樹脂中的重複單元的組成比（莫耳%比）藉由 ^{13}C-核磁共振（nuclear magnetic resonance，NMR）進行測定。

【0313】 [表 7]

表 7

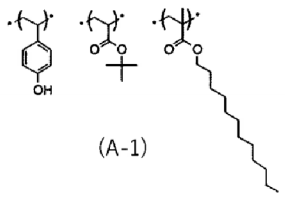
樹脂	重複單元的莫耳比率					Mw	Mw/Mn
A-1	64	18	18			21000	1.5
A-2	62	13	20	5		13000	1.3
A-3	75	20	5			10000	1.4
A-4	40	18	42			28000	1.9
A-5	70	25	5			7000	1.7
A-6	53	12	35			15000	1.6
A-7	70	12	18			17000	1.6
A-8	60	20	20			12000	2.8
A-9	75	25				21000	1.3
A-10	75	25				21000	1.3
A-11	65	25	10			21000	1.3
A-12	68	25	7			21000	1.9
A-13	65	25	10			21000	1.4
A-14	55	35	10			21000	1.4
A-15	65	25	10			21000	1.3
A-16	65	25	10			21000	1.3
A-17	65	25	10			21000	1.3
A-18	40	50	10			13000	1.4
A-19	45	55				18000	1.7
A-20	20	10	40	30		10500	1.6
A-21	40	40	20			8000	1.6
A-22	40	40	10	10		13500	1.7
A-23	50	50				10000	1.6
A-24	35	45	20			9000	1.7
A-25	50	10	40			7500	1.6
A-26	50	50				8600	1.6
A-27	45	15	5	35		7600	1.6
A-28	20	15	55	10		8300	1.7
A-29	35	15	25	25		10000	1.7
A-30	50	25	25			9000	1.8
A-31	40	10	35	5	10	10000	1.7
A-32	40	60				8000	1.6
A-33	30	60	10			8600	1.5
A-34	25	25	50			9000	1.8
A-35	30	50	20			8000	1.6
A-36	40	35	25			8000	1.5
A-37	30	10	50	10		6000	1.5
A-38	10	30	40	20		8000	1.7
A-39	35	40	25			12000	1.8
A-40	35	40	25			4000	1.4
A-41	30	20	20	30		3000	1.4
A-42	15	35	20	5	25	4000	1.3
A-43	20	20	40	20		15000	1.8
A-44	10	20	50	20		6500	1.5
A-45	40	15	30	15		8000	1.5
A-46	10	20	20	30	20	5500	1.7
A-47	35	35	30			7200	1.5
A-48	25	45	30			7600	1.9
A-49	60	40				6800	1.6
A-50	19	32	34	4	11	8000	1.6
A-51	10	30	20	25	15	7600	1.7

【0314】 [表 8]

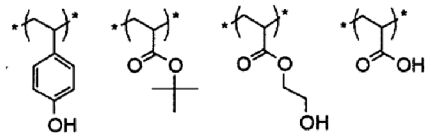
表 7（2）

樹脂	重複單元的莫耳比率					Mw	Mw/Mn
A-52	20	30	10	40		10000	1.6
A-53	25	20	10	45		8000	1.6
A-54	20	20	60			12000	1.7
A-55	30	20	50			6000	1.6
A-56	40	10	50			5000	1.4
A-57	20	10	70			7000	1.4
A-58	30	15	55			9000	1.5
A-59	40	30	30			10000	1.6
A-60	50	45	5			6000	1.4
A-61	40	57	3			6000	1.5

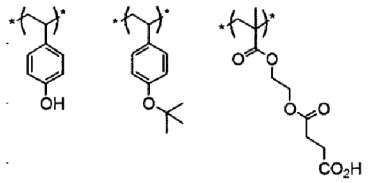
【0315】 [化 36]



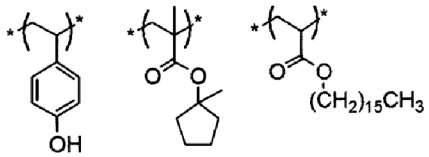
(A-1)



(A-2)

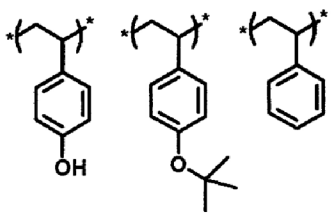


(A-3)

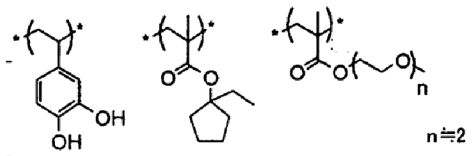


(A-4)

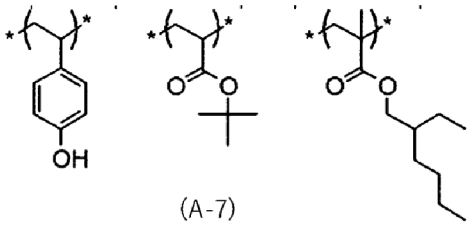
【0316】 [化 37]



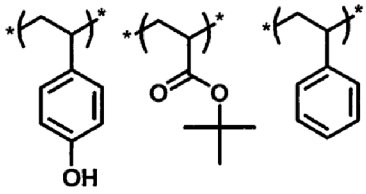
(A-5)



(A-6)

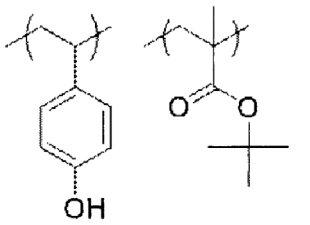


(A-7)

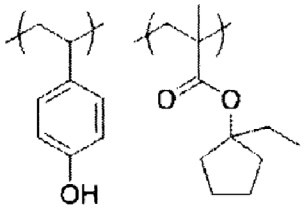


(A-8)

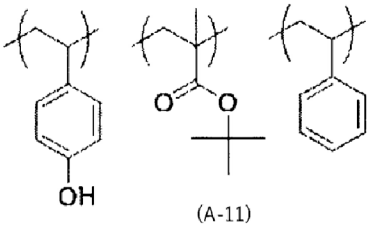
【0317】 [化 38]



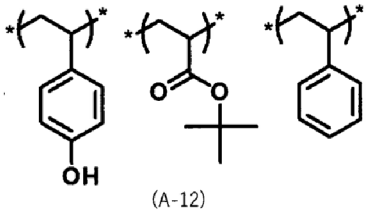
(A-9)



(A-10)

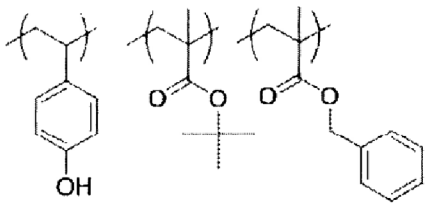


(A-11)

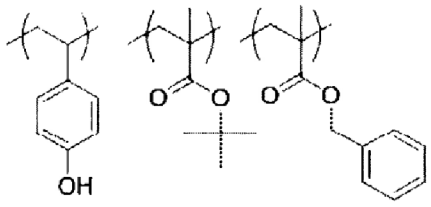


(A-12)

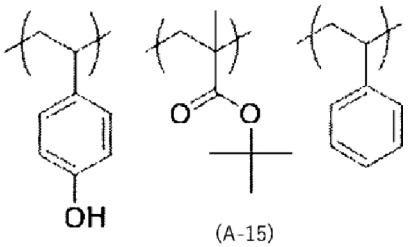
【0318】 [化 39]



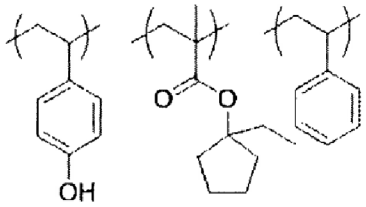
(A-13)



(A-14)

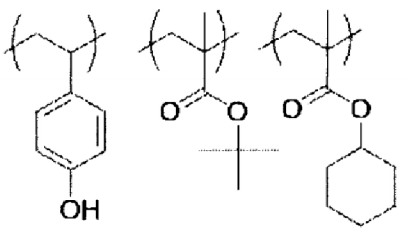


(A-15)

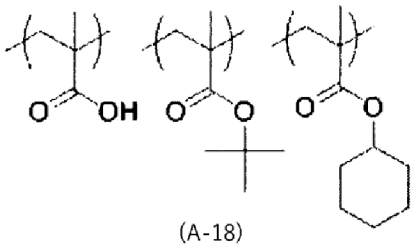


(A-16)

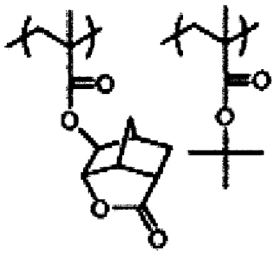
【0319】 [化 40]



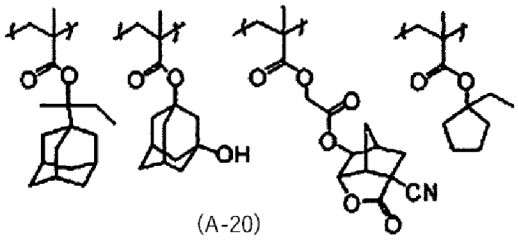
(A-17)



(A-18)

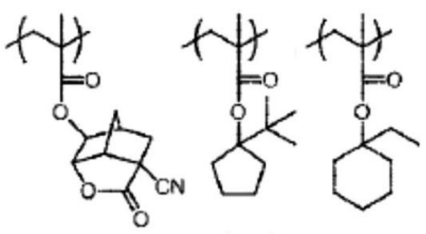


(A-19)

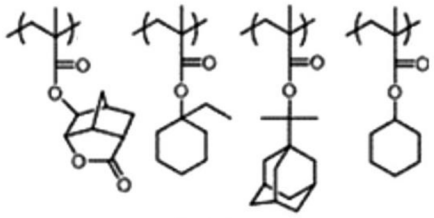


(A-20)

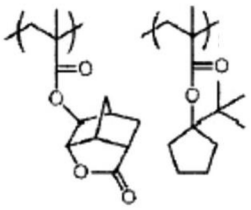
【0320】 [化 41]



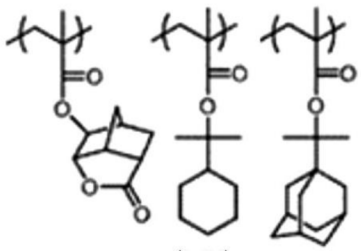
(A-21)



(A-22)

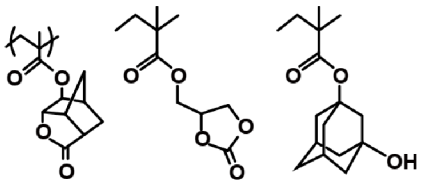


(A-23)

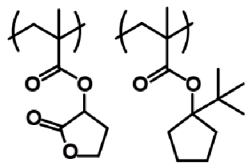


(A-24)

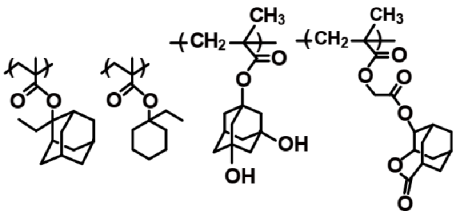
【0321】 [化 42]



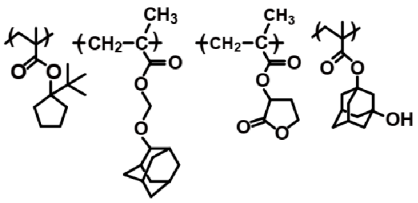
(A-25)



(A-26)

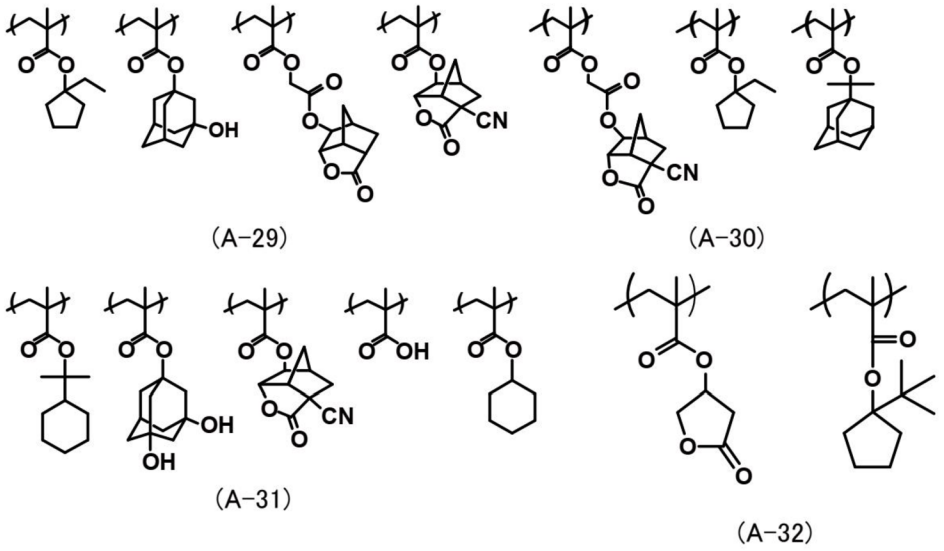


(A-27)

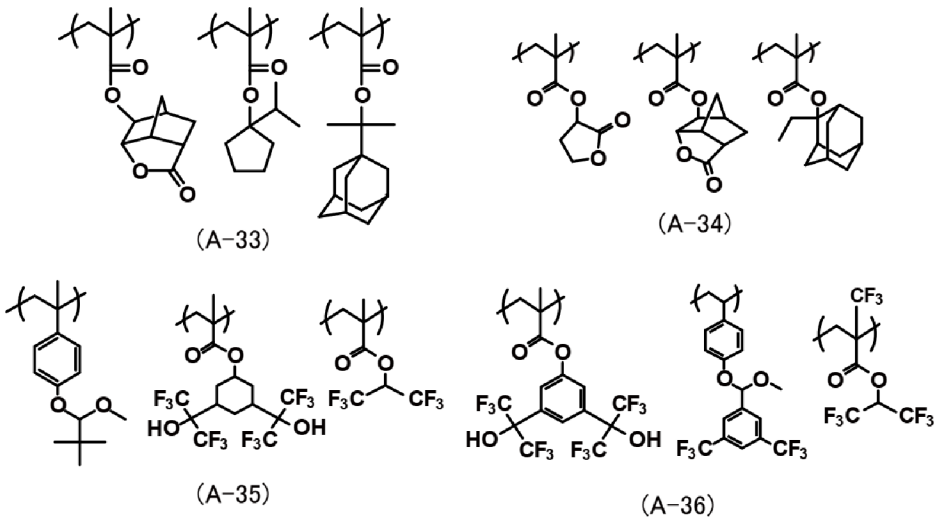


(A-28)

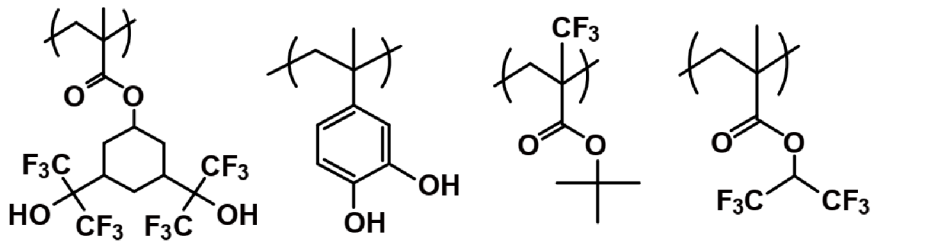
【0322】 [化 43]



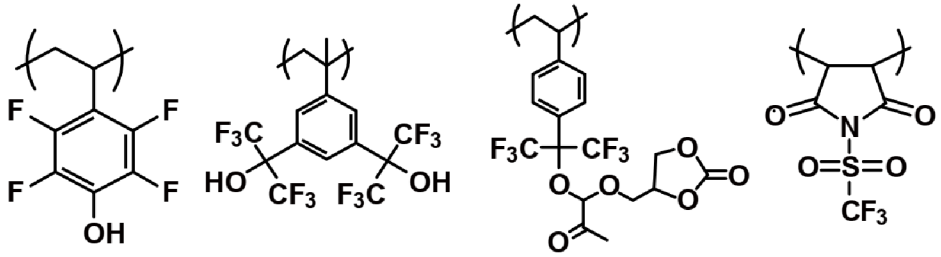
【0323】 [化 44]



【0324】 [化 45]

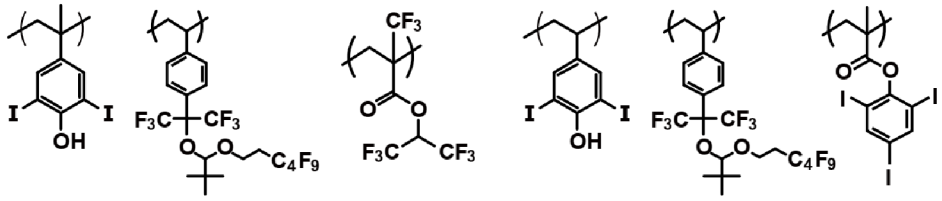


(A-37)



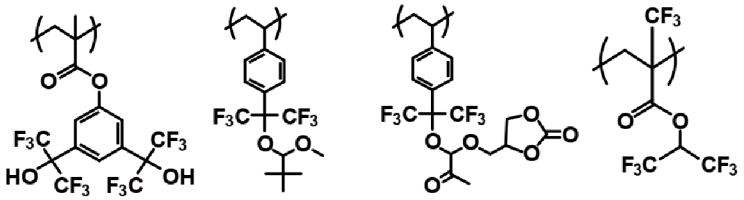
(A-38)

【0325】 [化 46]



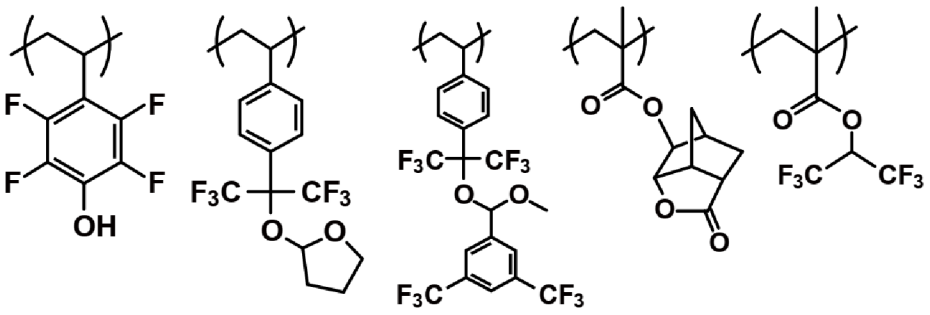
(A-39)

(A-40)

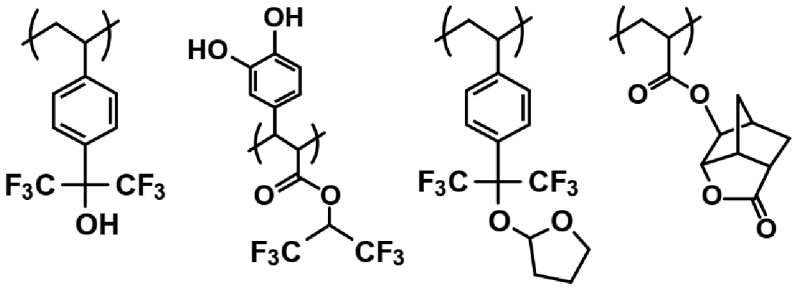


(A-41)

【0326】 [化 47]

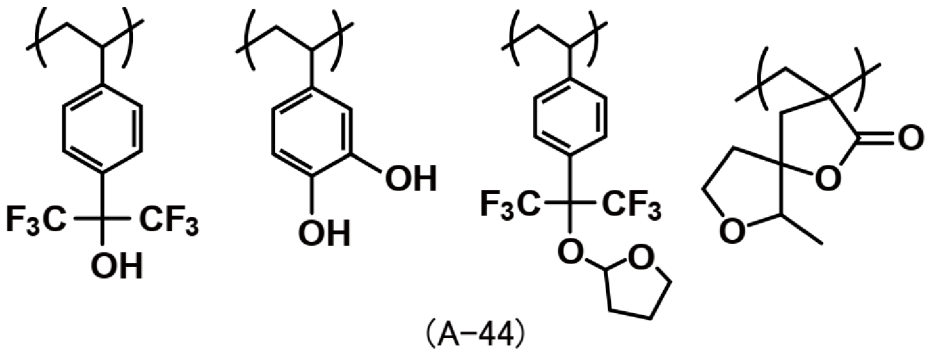


(A-42)

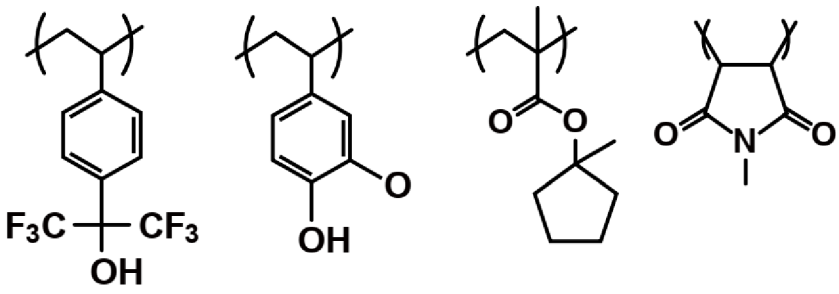


(A-43)

【0327】 [化 48]

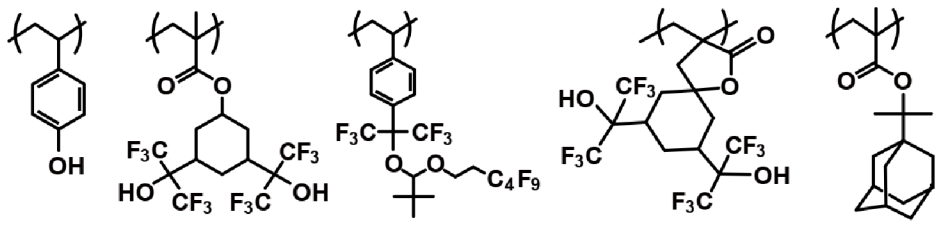


(A-44)

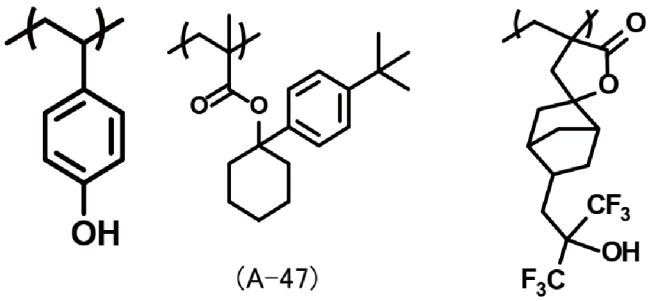


(A-45)

【0328】 [化 49]

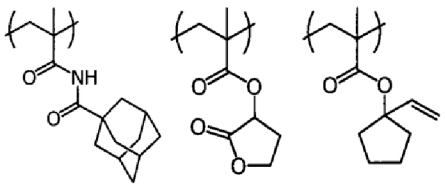


(A-46)

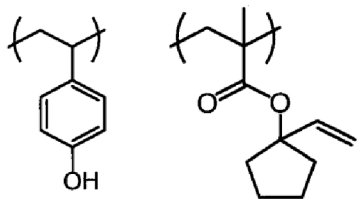


(A-47)

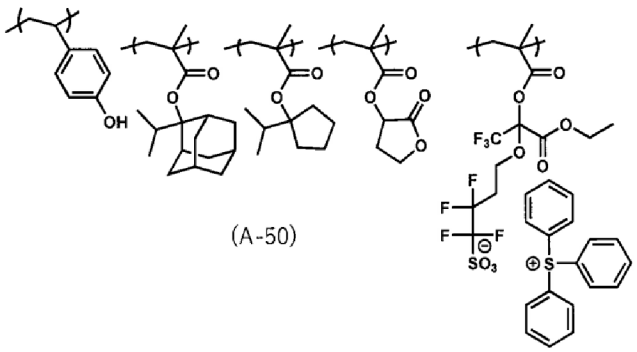
【0329】 [化 50]



(A-48)

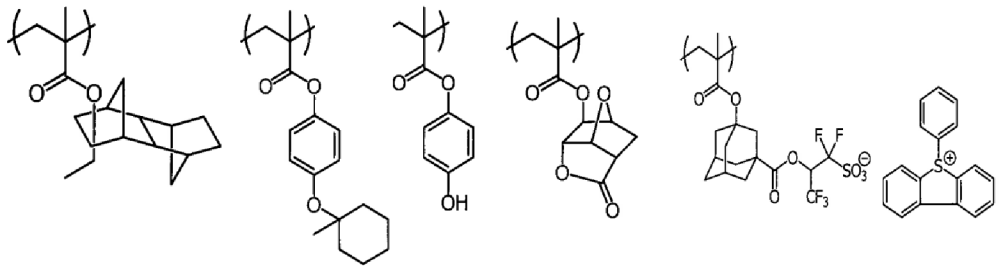


(A-49)



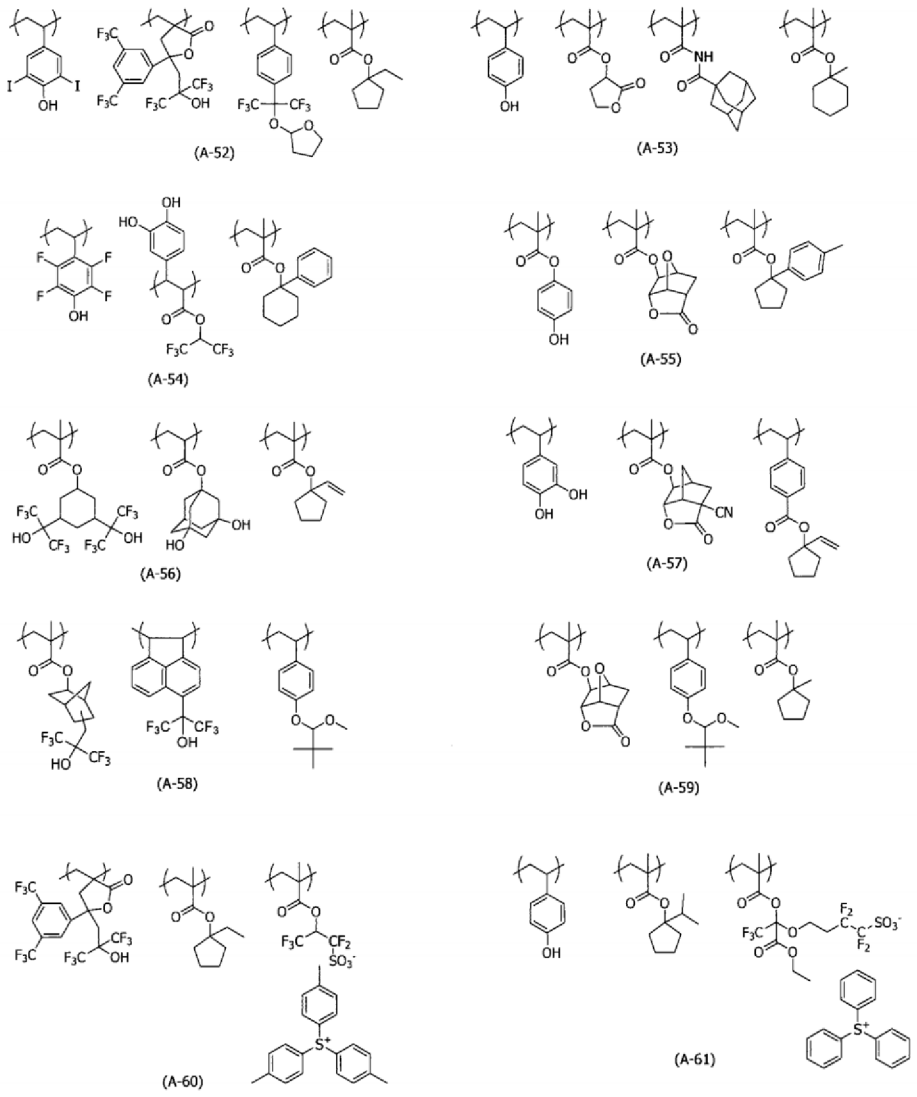
(A-50)

【0330】 [化 51]



(A-51)

【0331】 [化 52]



(A-52)

(A-53)

(A-54)

(A-55)

(A-56)

(A-57)

(A-58)

(A-59)

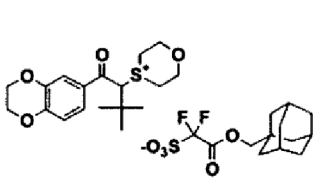
(A-60)

(A-61)

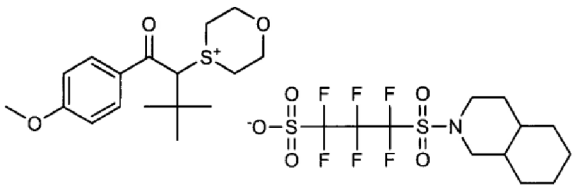
【0332】 ＜光酸產生劑＞

以下示出實施例及比較例中作為光酸產生劑使用的化合物P-1～化合物 P-63 的結構。

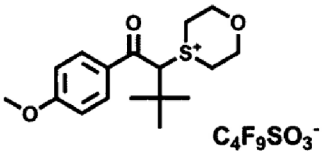
【0333】 [化 53]



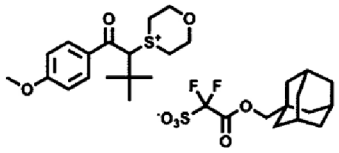
(P-1)



(P-2)

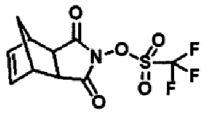


(P-3)

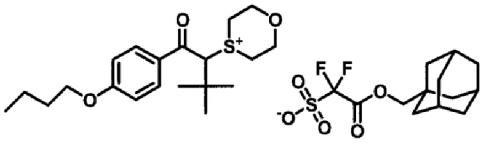


(P-4)

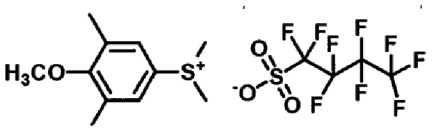
【0334】 [化 54]



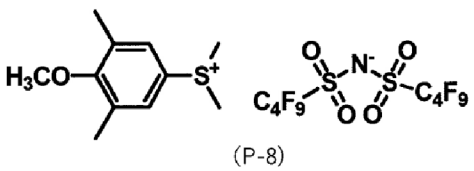
(P-5)



(P-6)

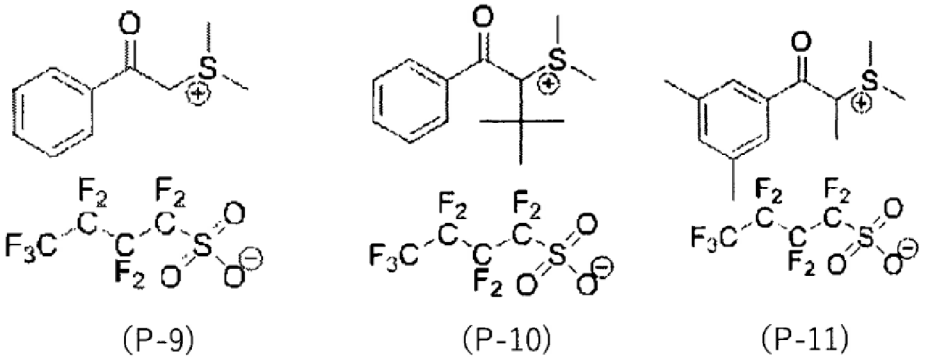


(P-7)

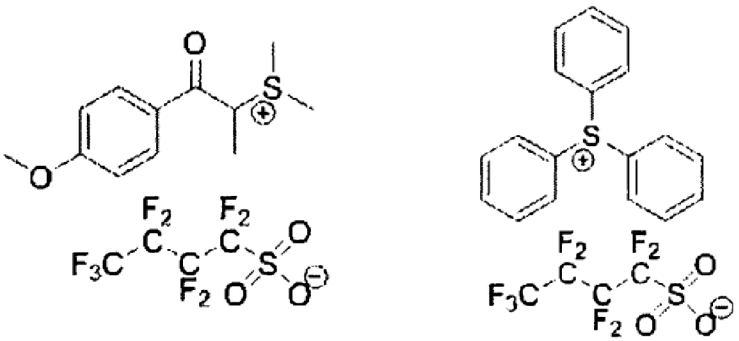


(P-8)

【0335】 [化 55]

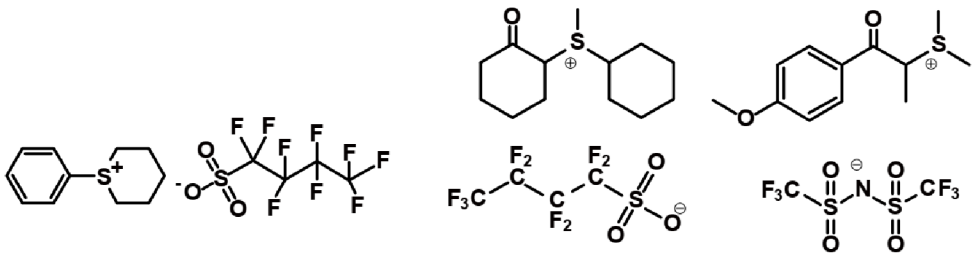


(P-9) (P-10) (P-11)

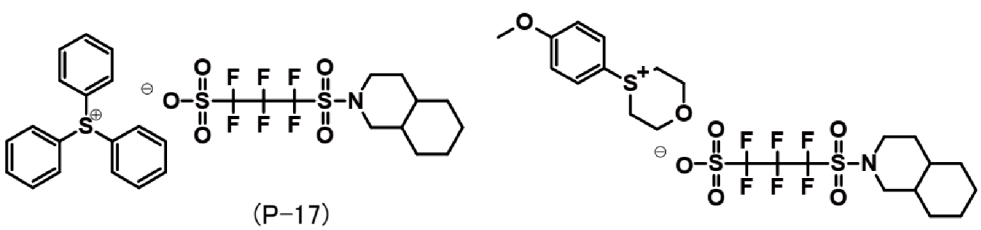


(P-12) (P-13)

【0336】 [化 56]

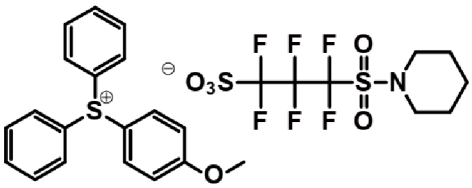


(P-14) (P-15) (P-16)

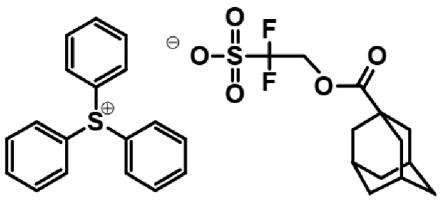


(P-17) (P-18)

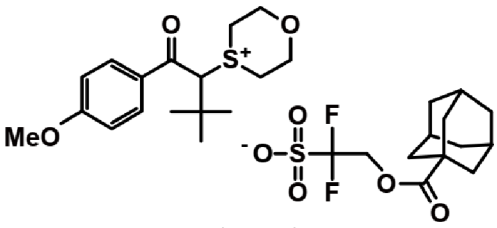
【0337】 [化 57]



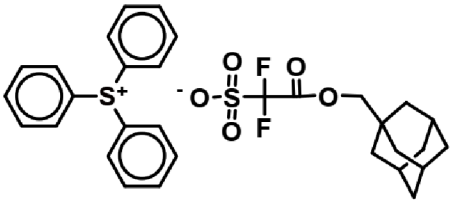
(P-19)



(P-20)

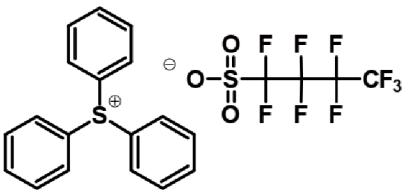


(P-21)

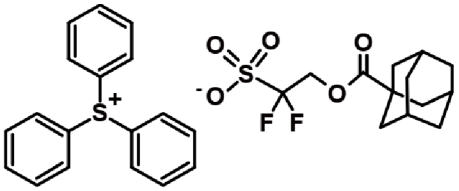


(P-22)

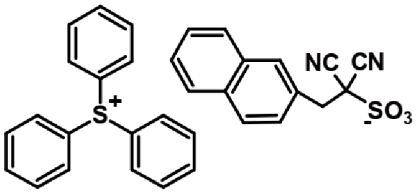
【0338】 [化 58]



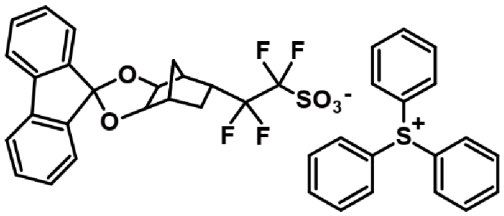
(P-23)



(P-24)

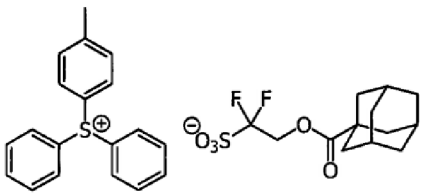


(P-25)

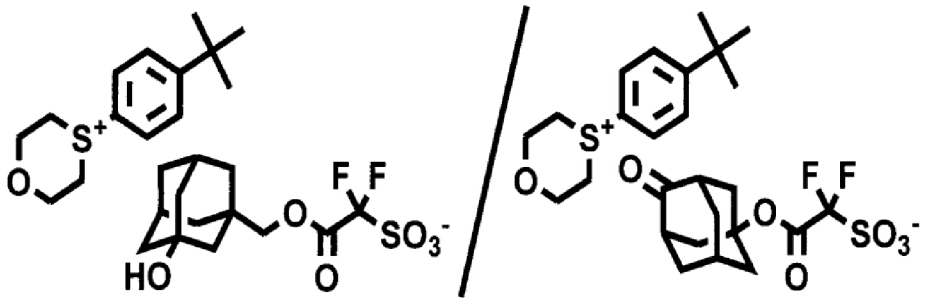


(P-26)

【0339】 [化 59]

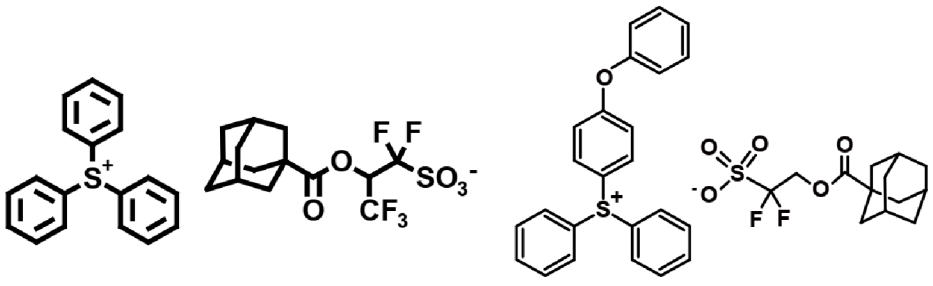


(P-27)

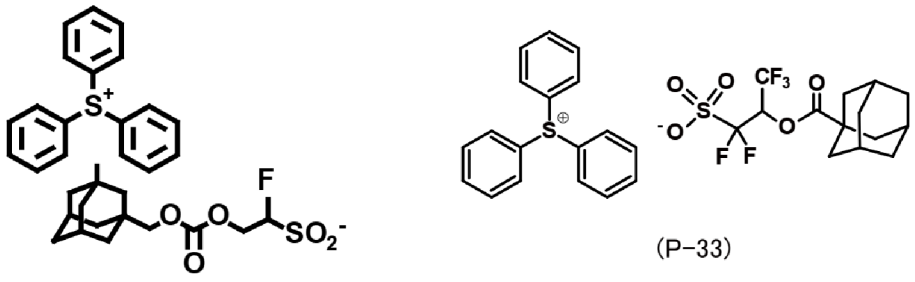


(P-28)　　(P-29)

【0340】 [化 60]

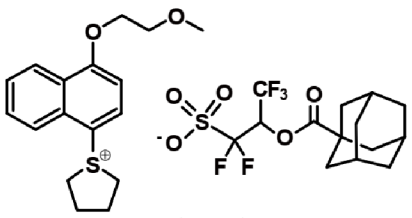


(P-30)　　(P-31)

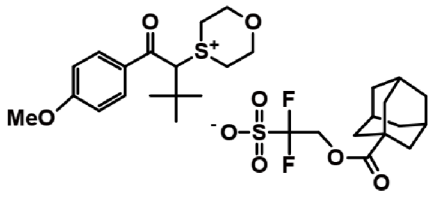


(P-32)　　(P-33)

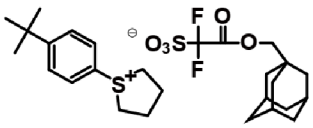
【0341】 [化 61]



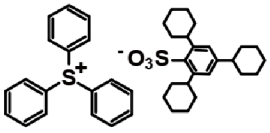
(P-34)



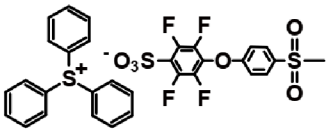
(P-35)



(P-36)

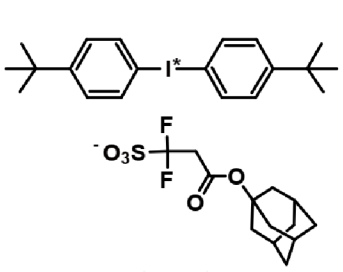


(P-37)

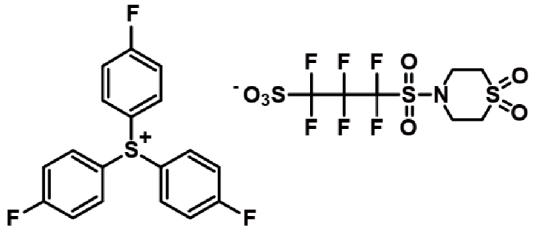


(P-38)

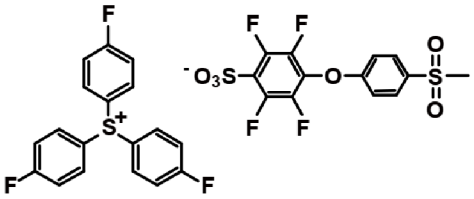
【0342】 [化 62]



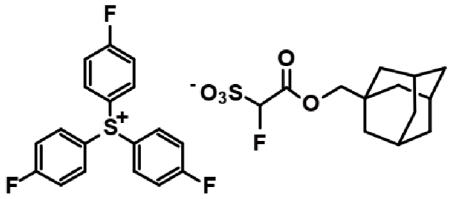
(P-39)



(P-40)

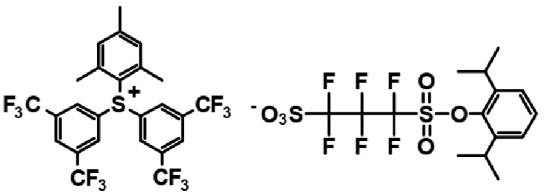


(P-41)

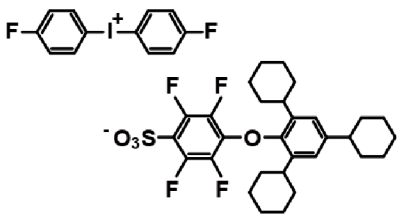


(P-42)

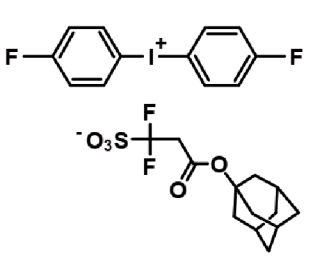
【0343】 [化 63]



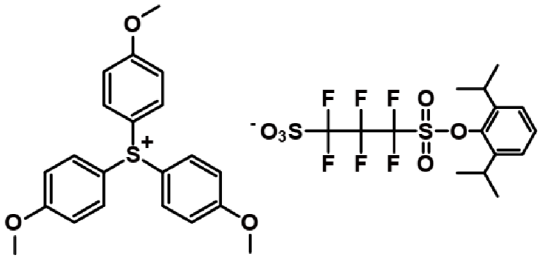
(P-43)



(P-44)

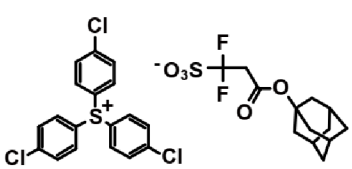


(P-45)

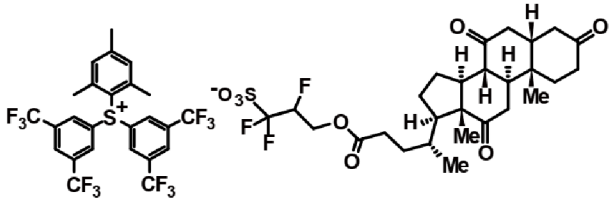


(P-46)

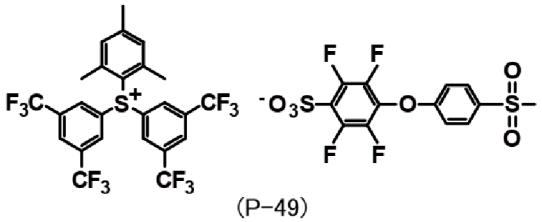
【0344】 [化 64]



(P-47)

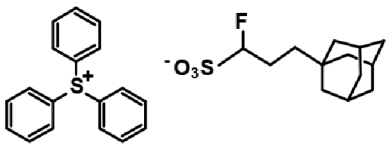


(P-48)

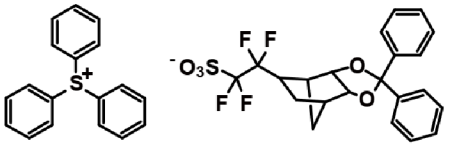


(P-49)

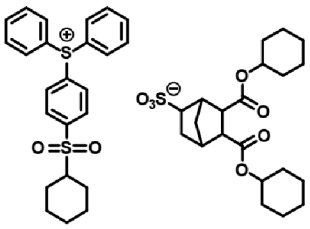
【0345】 [化 65]



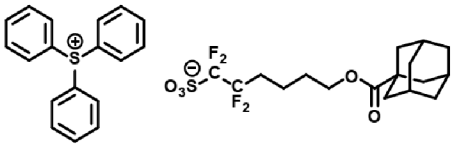
(P-50)



(P-51)

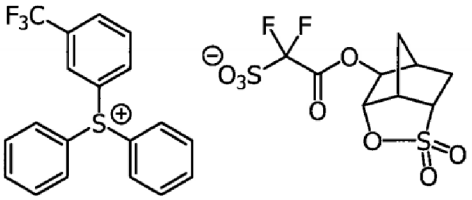


(P-52)

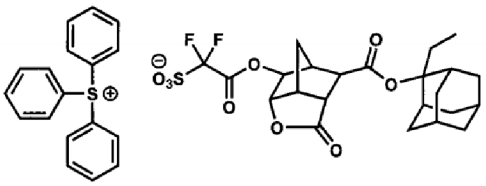


(P-53)

【0346】 [化 66]

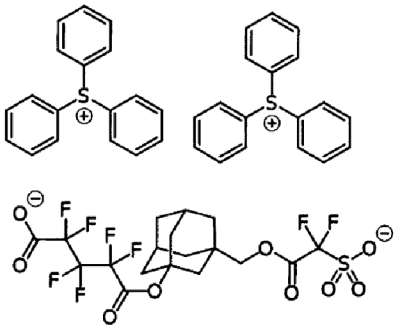


(P-54)

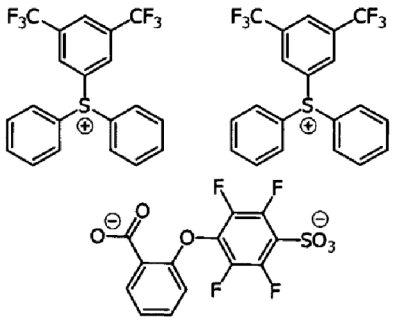


(P-55)

【0347】 [化 67]

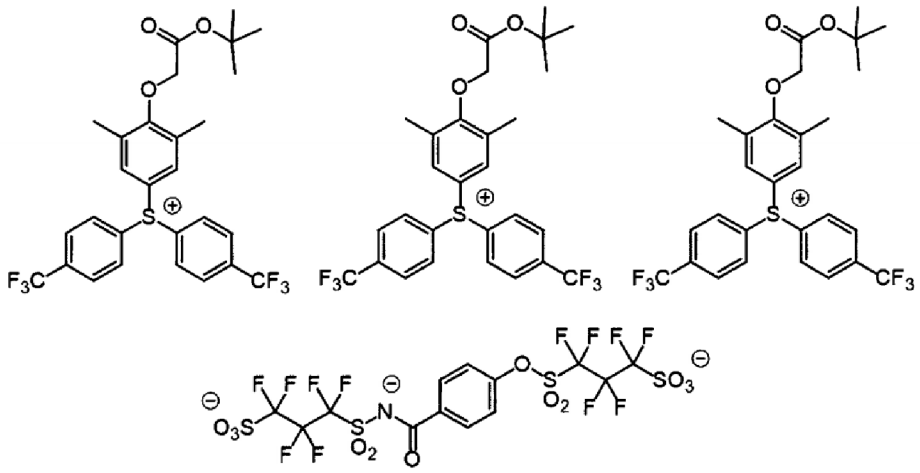


(P-56)



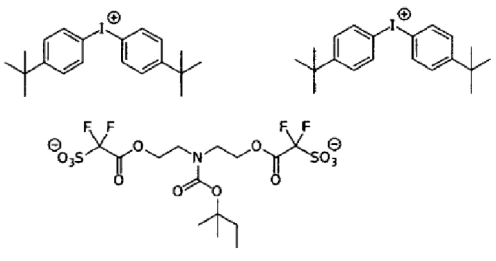
(P-57)

【0348】 [化 68]

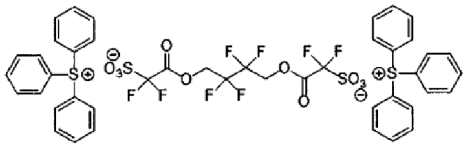


(P-58)

【0349】 [化 69]

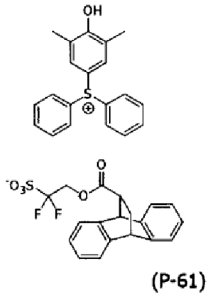


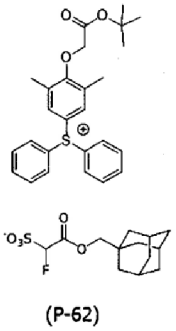
(P-59)

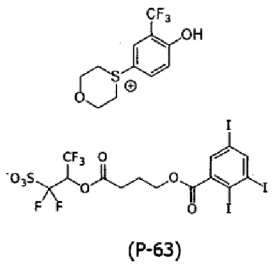


(P-60)

【0350】 [化 70]


(P-61)

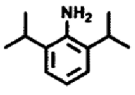

(P-62)

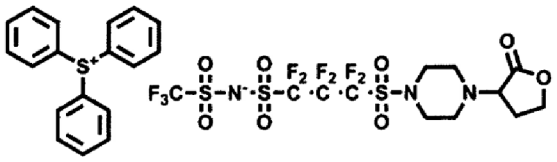

(P-63)

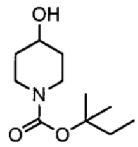
【0351】 ＜酸擴散控制劑（Q）＞

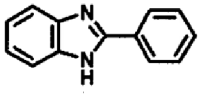
以下示出實施例及比較例中作為酸擴散控制劑使用的化合物 Q-1～化合物 Q-23 的結構。

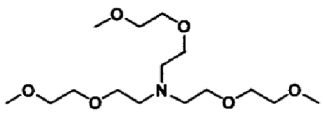
【0352】 [化 71]

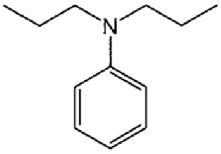

(Q-1)


(Q-2)

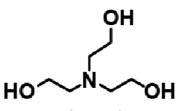

(Q-3)

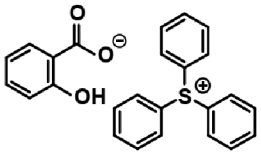

(Q-4)

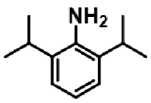

(Q-5)

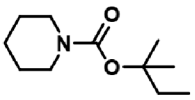

(Q-6)

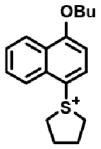
【0353】 [化 72]

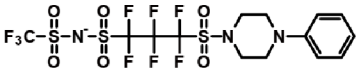

(Q-7)

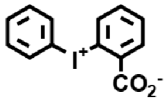

(Q-8)

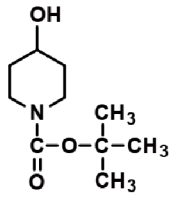

(Q-9)


(Q-10)

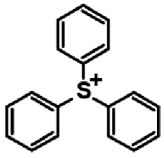


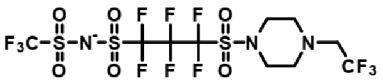

(Q-11)

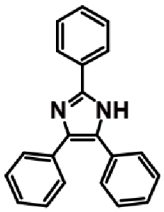

(Q-12)

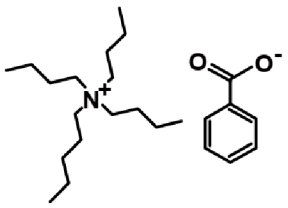

(Q-13)

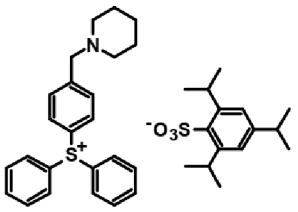
【0354】 [化 73]

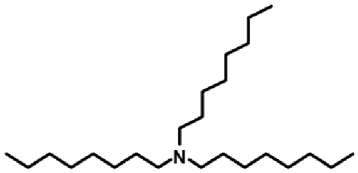



(Q-14)

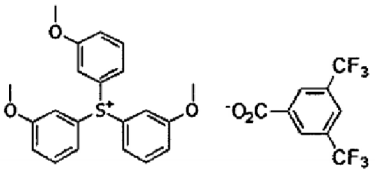

(Q-15)


(Q-16)

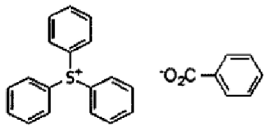

(Q-17)


(Q-18)

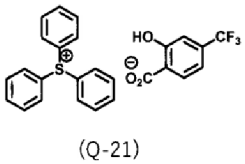
【0355】 [化 74]



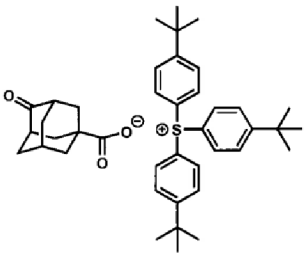
(Q-19)



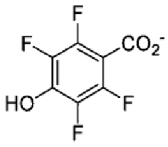
(Q-20)

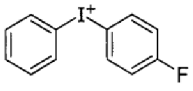


(Q-21)



(Q-22)





(Q-23)

【0356】 ＜疏水性樹脂（E）＞

以下示出實施例及比較例中作為疏水性樹脂（E）使用的樹脂 E-1～樹脂 E-17 的結構。樹脂 E-1～樹脂 E-17 均使用基於公知技術合成者。

表 8 中示出疏水性樹脂（E）中的各重複單元的組成比（莫耳比；從左依次對應）、重量平均分子量（Mw）及分散度（Mw/Mn）。

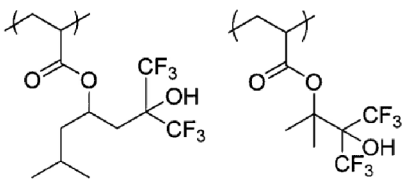
再者，樹脂 E-1～樹脂 E-17 的重量平均分子量（Mw）及分散度（Mw/Mn）是藉由所述 GPC 法（載體：四氫呋喃（THF））所測定的聚苯乙烯換算值。另外，樹脂中的重複單元的組成比（莫耳%比）藉由 ^{13}C-NMR（nuclear magnetic resonance）進行測定。

【0357】 [表 9]

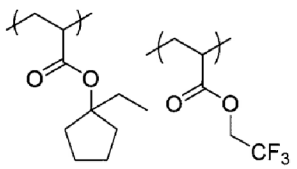
表 8

樹脂	重複單元的莫耳比率				Mw	Mw/Mn
E-1	60	40			10000	1.4
E-2	50	50			12000	1.5
E-3	50	50			9000	1.5
E-4	50	50			15000	1.5
E-5	50	50			10000	1.5
E-6	100				23000	1.7
E-7	70	30			7200	1.8
E-8	50	50			15000	1.7
E-9	50	50			10000	1.7
E-10	50	50			7700	1.8
E-11	100				13000	1.4
E-12	40	50	5	5	6000	1.4
E-13	50	50			10000	1.7
E-14	10	85	5		11000	1.4
E-15	80	20			13000	1.4
E-16	40	30	30		8000	1.6
E-17	80	20			14000	1.7

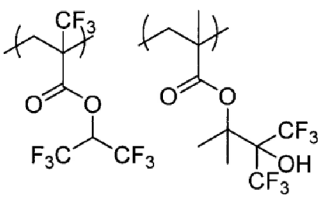
【0358】 [化 75]



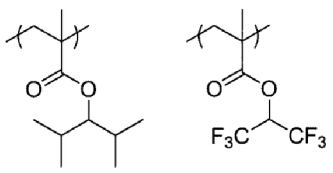
(E-1)



(E-2)

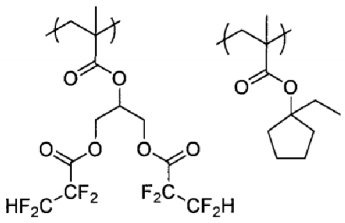


(E-3)

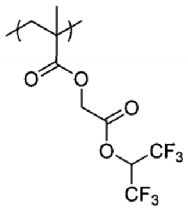


(E-4)

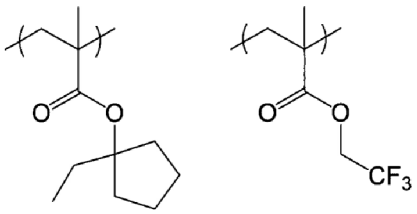
【0359】 [化 76]



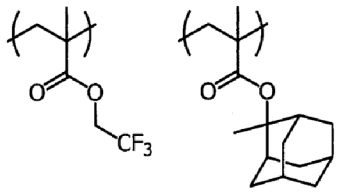
(E-5)



(E-6)

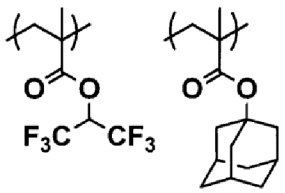


(E-7)

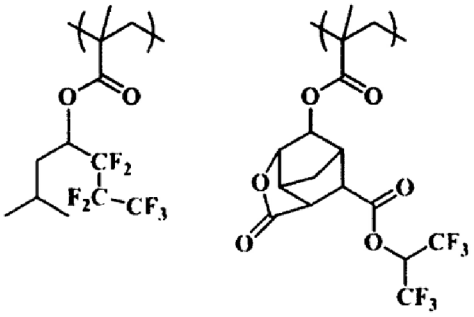


(E-8)

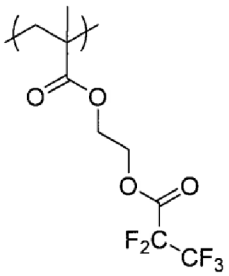
【0360】 [化 77]



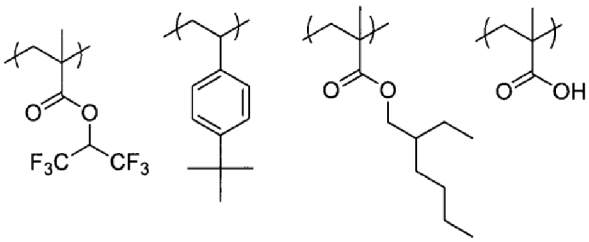
(E-9)



(E-10)

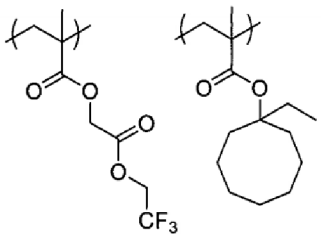


(E-11)

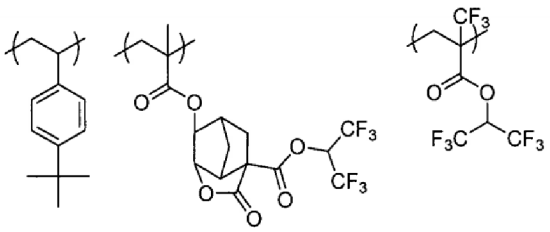


(E-12)

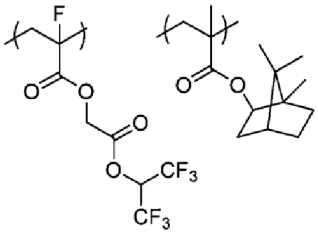
【0361】 [化 78]



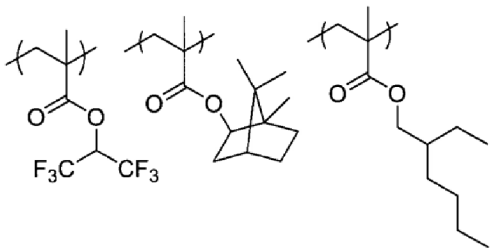
(E-13)



(E-14)

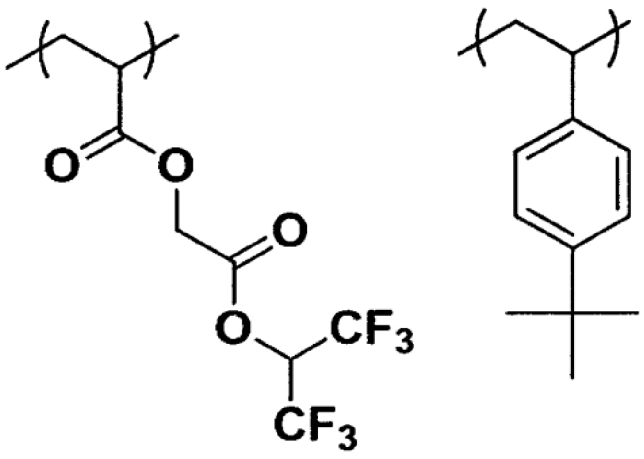


(E-15)



(E-16)

【0362】 [化 79]



(E-17)

【0363】 ＜溶劑＞

以下示出實施例及比較例中使用的溶劑。

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

PGME：丙二醇單甲醚

EL：乳酸乙酯

BA：乙酸丁酯

MAK：2-庚酮

MMP：3-甲氧基丙酸甲酯

γ-BL：γ-丁內酯

CyHx：環己酮

【0364】 ＜界面活性劑（H）＞

以下示出實施例及比較例中使用的界面活性劑。

H-1：美佳法（Megafac）R-41（DIC（股）製造）

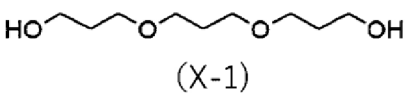
H-2：美佳法（Megafac）F176（DIC（股）製造）

H-3：美佳法（Megafac）R08（DIC（股）製造）

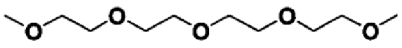
【0365】 ＜添加劑（X）＞

以下示出實施例及比較例中使用的添加劑。

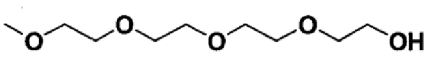
【0366】 [化 80]



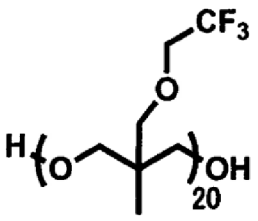
(X-1)



(X-2)



(X-3)



(X-4)

【0367】 X-5：聚乙烯基甲醚魯特納（Lutonal）M40（巴斯夫（BASF）公司製造）

X-6：KF-53（信越化學工業股份有限公司製造）

X-7：水楊酸

【0368】 ＜實施例及比較例＞

於為溫度 22.1℃、濕度 60%、氣壓 101.2 kPa 的等級 6（國際統一標準 ISO 14644-1 的等級表述）的潔淨室內實施了後述的操作。

首先，按照以下的程序，準備用於實施感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「抗蝕劑組成物」）的原料的過濾的過濾器。

具體而言，首先，準備表 12～表 13 中的「第二過濾器」欄中記載的過濾器。再者，表 12～表 13 中記載的「樹脂」欄表示用於對表 9～表 11 中記載的樹脂進行過濾的第二過濾器，「低分子成分」欄表示用於對表 9～表 11 中記載的樹脂及溶劑以外的其他成

分進行過濾的第二過濾器，「溶劑」欄表示用於對表 9～表 11 中記載的溶劑進行過濾的第二過濾器。例如，於製造法 KJ-23 中，準備「0.5 μm 尼龍（Nylon）」及「0.3 μm 聚乙烯（polyethylene，PE）」作為用於樹脂的過濾的過濾器，準備「0.01 μm 尼龍」及「0.005 μmPE」作為用於低分子成分的過濾的過濾器，準備「0.01 μm 尼龍」及「0.005 μmPE」作為用於溶劑的過濾的過濾器。

其次，關於製造法 KJ-21～製造法 KJ-28 及製造法 AJ-21～製造法 AJ-28，進一步實施以下操作。首先，準備與圖 1 中記載的裝置同樣的裝置，於第一過濾器 18A 的位置配置 0.1 μm 的聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTFE）過濾器，於第一過濾器 18B 的位置配置一種表 12～表 13 中的「第二過濾器」欄中記載的過濾器。其次，關閉配置於所配置的第二過濾器的下游側的閥門，使用泵自攪拌槽向第二過濾器側供給表 12～表 13 中記載的第二溶液，使第二過濾器浸漬於規定的溶液中。浸漬時間及壓力的條件如表 12～表 13 的「時間」及「壓力」所述。再者，「時間」欄的「1 h」表示 1 小時。另外，表 12～表 13 中，於「循環次數」欄中有記載的情況下，以該數值的次數重覆進行使於第二過濾器中通液的第二溶液返回至第二過濾器的上游側並再次於第二過濾器中通液的處理。另外，將第二溶液於第二過濾器中通液時的線速度調整為表 12～表 13 中記載的「線速度」欄所示的值。

藉由所述操作，準備用於對原料進行過濾的第二過濾器。對第二過濾器一個一個地實施所述處理，於清洗多個第二過濾器

時，對每個第二過濾器實施所述處理。

【0369】 再者，表 12～表 13 中的「第二溶液」欄的「特定溶劑」是指與各製造法所適用的抗蝕劑組成物中的有機溶劑相同的溶液。例如，於表 14 的實施例 K-21 中，於製造「抗蝕劑 1」（相當於抗蝕劑組成物 1）時，採用製造法 KJ-21。因此，作為此時的第二溶液，使用抗蝕劑組成物 1 中使用的 PGMEA 與 PGME 的混合液（質量比：50/50）。

【0370】 其次，準備用於實施抗蝕劑組成物的過濾的過濾器。

具體而言，首先，準備表 12～表 13 中的「第一過濾器」欄中記載的過濾器。例如，於製造法 KJ-23 中，準備「0.2 μm 尼龍」及「0.15 μmPE」作為用於樹脂的過濾的過濾器。

其次，利用後述的清洗方法 1～清洗方法 3 中的任一種方法實施第一過濾器的清洗。

再者，於清洗方法 1 中，於感放射線性樹脂組成物的製造裝置內實施第一過濾器的清洗，不取出第一過濾器，直接實施後述的感放射線性樹脂組成物的過濾處理。

【0371】 （清洗方法 1）

將表 12～表 13 中記載的第一溶液投入至圖 1 中記載的攪拌槽 10 中。

再者，表 12～表 13 中的「第一溶液」欄的「特定溶劑」是指與各製造法所適用的抗蝕劑組成物中的有機溶劑相同的溶液。例如，表 14 的實施例 K-4 中，於製造「抗蝕劑 1」（相當於抗蝕劑

組成物 1）時，採用製造法 KJ-4。因此，作為此時的第一溶液，使用抗蝕劑組成物 1 中所使用的 PGMEA 與 PGME 的混合液（質量比：50/50）。

另外，表 12～表 13 中的「第一溶液」欄的「製造抗蝕劑」是指將各製造法所適用的抗蝕劑組成物本身用作第一溶液。例如，表 14 的實施例 K-8 中，於製造「抗蝕劑 1」（相當於抗蝕劑組成物 1）時，採用製造法 KJ-8。因此，作為此時的第一溶液，使用抗蝕劑組成物 1。

【0372】 於第一溶液為「製造抗蝕劑」以外的情況下，使第一溶液通過 0.1 μm 的 PTFE 過濾器並投入至攪拌槽 10 中。

另外，於第一溶液為「製造抗蝕劑」的情況下，按照後述的（抗蝕劑組成物的製備）中記載的抗蝕劑組成物的製備方法，於攪拌槽 10 內製備抗蝕劑組成物。

【0373】 其次，於圖 1 的製造裝置 100 中的第一段的第一過濾器 18A 的位置配置規定的過濾器。例如，於製造法 KJ-1 中，使用「0.2 μm 尼龍」及「0.15 μmPE」，作為第一段的第一過濾器，配置「0.2 μm 尼龍」。

之後，關閉第一段的第一過濾器的二次側的閥門，以第一溶液充滿殼體內，保持表 12～表 13 中的「時間」欄中記載的時間（再者，「h」表示小時），使第一過濾器浸漬於第一溶液中。此時，於表 12～表 13 中「壓力」欄有顯示的情況下，於繼續利用泵送液的狀態下，調節泵的送液速率，以使配置第一過濾器的殼體內成為

表 12～表 13 中的壓力。

於不實施循環過濾的情況下，於所述浸漬處理後，打開製造裝置 100 中的所有閥門，使用泵，向第一段的第一過濾器送液 15 kg 的第一溶液，自填充噴嘴排出（廢棄）通過第一過濾器的第一溶液。

另外，於實施循環過濾的情況下，於所述浸漬處理後，排出浸漬處理中使用的第一溶液，使用新的第一溶液，使在配置於第一過濾器 18A 的位置的第一過濾器中通液的第一溶液返回至攪拌槽與第一過濾器 18A 之間，實施使第一溶液循環的循環過濾。此時，使第一溶液循環直至第一溶液 15 kg×表中的次數的液量流經第一過濾器為止。之後，自填充噴嘴排出第一溶液。

另外，將第一溶液於第一過濾器中通液時的線速度調整為表 12～表 13 中記載的「線速度」欄所示的值。

再者，於第一溶液為「製造抗蝕劑」以外的情況下，於所述處理結束後，廢棄攪拌槽內的殘液。

另外，於第一溶液為「製造抗蝕劑」的情況下，使用按照後述的（抗蝕劑組成物的製備）的程序在攪拌槽內製備的抗蝕劑組成物的一部分，實施所述處理。

以上，僅對第一段的第一過濾器的程序進行了敘述，於使用多個第一過濾器的情況下，對第二段以後的第一過濾器亦實施與所述同樣的清洗處理。例如，於製造法 KJ-1 中，使用「0.2 μm 尼龍」及「0.15 μmPE」，對「0.2 μm 尼龍」實施使用了 PGMEA 的

浸漬時間為 1 小時的浸漬處理，對於「0.15 μmPE」，亦於第 2 段的第一過濾器 18B 的位置配置「0.15 μmPE」並按照與所述同樣的程序實施使用了 PGMEA 的浸漬時間為 1 小時的浸漬處理。

【0374】（清洗方法 2）

將表 12～表 13 中記載的第一溶液投入至圖 1 的製造裝置 100 中記載的攪拌槽 10 中。

再者，使第一溶液通過 0.1 μm 的 PTFE 過濾器並投入至攪拌槽 10 中。

其次，於圖 1 中的第一過濾器 18A 的位置配置 0.1 μm 的 PTFE 過濾器，於第一過濾器 18B 的位置配置一個表 12～表 13 的第一過濾器欄中記載的規定的過濾器。

之後，關閉第一過濾器的二次側的閥門，以第一溶液充滿殼體內，保持表 12～表 13 中的「時間」欄中記載的時間（再者，「h」表示小時），使第一過濾器浸漬於第一溶液中。此時，於表 12～表 13 中「壓力」欄有顯示的情況下，於繼續利用泵送液的狀態下，調節泵的送液速率，以使配置第一過濾器的殼體內成為表 12～表 13 中的壓力。

於不實施循環過濾的情況下，於所述浸漬處理後，打開製造裝置 100 中的所有閥門，使用泵，向第一過濾器送液 15 kg 的第一溶液，自填充噴嘴排出（廢棄）通過第一過濾器的第一溶液。

另外，於實施循環過濾的情況下，於所述浸漬處理後，排出浸漬處理中使用的第一溶液，使用新的第一溶液，使在第一過濾

器中通液的第一溶液返回至攪拌槽與 PTFE 過濾器之間，實施使第一溶液循環的循環過濾。此時，使第一溶液循環直至第一溶液 15 kg×表中的次數的液量流經第一過濾器為止。之後，自填充噴嘴排出第一溶液。

另外，將第一溶液於第一過濾器中通液時的線速度調整為表 12～表 13 中記載的「線速度」欄所示的值。

將清洗後的第一過濾器自殼體中取出，轉移至內部以氟樹脂進行了塗佈的容器內進行保管。

再者，對各製造法中使用的每個第一過濾器實施所述處理。例如，於製造法 KJ-4 中，分別使用「0.2 μm 尼龍」及「0.15 μmPE」實施所述處理，獲得兩個清洗後的第一過濾器。

【0375】（清洗方法 3）

於內部以氟樹脂進行了塗佈的容器中投入通過 0.1 μm 的 PTFE 過濾器的表 12～表 13 的「第一溶液」欄中記載的第一溶液。

其次，以將表 12～表 13 的「第一過濾器」欄中記載的第一過濾器浸漬於第一溶液中的方式配置，於密閉的狀態下浸漬表中的「時間」欄中記載的時間（再者，「h」表示小時）。

於浸漬後，轉移至另外準備的內部以氟樹脂進行了塗佈的容器內進行保管。

再者，對各製造法中使用的每個第一過濾器實施所述處理。例如，於製造法 KJ-6 中，分別使用「0.2 μm 尼龍」及「0.15 μmPE」實施所述處理，獲得兩個清洗後的第一過濾器。

【0376】（抗蝕劑組成物的製備）

以成為表 9～表 11 中記載的抗蝕劑組成物（抗蝕劑 1～抗蝕劑 64）的組成的方式，於配置於潔淨室內的與圖 1 同樣的抗蝕劑組成物的製造裝置內的攪拌槽（容量 200 L）中投入各成分。

再者，於實施所述（清洗方法 1）的情況下，使用配置有實施了清洗處理的第一過濾器的製造裝置。另外，如上所述，於（清洗方法 1）中將「製造抗蝕劑」作為第一溶液的情況下，已經形成為利用該方法於攪拌槽內形成抗蝕劑組成物的狀態。

【0377】 此時，關於樹脂的投入，製備使樹脂溶解於各抗蝕劑組成物的製備中所使用的溶劑中的溶液，並於表 12～表 13 的「第二過濾器」欄的「樹脂」欄中記載的第二過濾器中通液，投入至攪拌槽中。再者，關於所述溶液中的樹脂的固體成分濃度，於表 9 中的抗蝕劑組成物（抗蝕劑 1～抗蝕劑 15）的樹脂的情況下為 50 質量%，於表 10 中的抗蝕劑組成物（抗蝕劑 16～抗蝕劑 31）的樹脂的情況下為 10 質量%，於表 11 中的抗蝕劑組成物（抗蝕劑 32～抗蝕劑 64）的樹脂的情況下為 5 質量%。

另外，關於溶劑的投入，於表 12～表 13 的「第二過濾器」欄的「溶劑」欄中記載的第二過濾器中通液，投入至攪拌槽中。

進而，關於樹脂及溶劑以外的其他成分（例如光酸產生劑），製備使其他成分溶解於各抗蝕劑組成物的製備中使用的溶劑中的溶液，於表 12～表 13 的「第二過濾器」欄的「低分子成分」欄中記載的第二過濾器中通液，投入至攪拌槽中。再者，關於所述溶

液中的其他成分的固體成分濃度，於表 9 中的抗蝕劑組成物（抗蝕劑 1～抗蝕劑 15）的情況下為 20 質量%，於表 10 中的抗蝕劑組成物（抗蝕劑 16～抗蝕劑 31）的情況下為 3 質量%，於表 11 中的抗蝕劑組成物（抗蝕劑 32～抗蝕劑 64）的情況下為 3 質量%。

投入各成分後的攪拌槽內的空隙率（空間（空隙）所佔的比例）為 15 體積%。換言之，攪拌槽內的混合物的佔有率為 85 體積%。

其次，如圖 1 所示，使配置於攪拌槽內的安裝有攪拌葉片的攪拌軸旋轉來攪拌混合各成分。

【0378】 其次，如圖 1 所示，於第一過濾器 18A 及第一過濾器 18B 等的位置（位於相較於攪拌槽更靠下游側的循環配管上的位置）配置表 12～表 13 的「第一過濾器」欄中記載的第一過濾器。此時，如後所述，基於自表 12～表 13 的「第一過濾器」欄的左側向右側記載的順序，自上游側配置第一過濾器。例如，於製造法 KJ-19 中，自上游側按照「0.3 μmPE」、「0.2 μm 尼龍」、「0.15 μmPE」的順序配置過濾器。

再者，如上所述，於實施（清洗方法 1）的情況下，已經於製造裝置的規定位置配置有實施了清洗處理的第一過濾器。

【0379】 其次，將攪拌槽中製備的抗蝕劑組成物的一部分供給至第一段的第一過濾器中，擠出第一段的第一過濾器內殘存的溶液，自製造裝置內的第一段的第一過濾器的 2 次側配置的排出口排出。

對製造裝置內配置的第二段以後的第一過濾器亦實施與所述同樣的處理，將各第一過濾器內的殘存物擠出並去除。

【0380】 之後，藉由送液泵將攪拌槽內的抗蝕劑組成物送液至與攪拌槽連結的循環配管中。再者，此時，藉由通過循環配管並使抗蝕劑組成物循環來實施利用過濾器的過濾。所述循環實施至混合物通過過濾器時的液量成為配管的總液量的 4 倍量為止(步驟 2 的實施)。

【0381】 於所述循環過濾結束後，打開填充閥門，將抗蝕劑組成物填充至容器中。於填充時，進行細分並將抗蝕劑組成物填充於 5 個容器中。

【0382】 表 9～表 11 中「TMAH(2.38%)」表示氫氧化四甲基銨的含量為 2.38 質量%的水溶液。

「TMAH(1.00%)」表示氫氧化四甲基銨的含量為 1.00 質量%的水溶液。

「TMAH(3.00%)」是指氫氧化四甲基銨的含量為 3.00 質量%的水溶液。

「nBA」表示乙酸丁酯。

表 9～表 11 中，各成分的「含量」欄表示各成分相對於抗蝕劑組成物中的總固體成分的含量(質量%)。

表 9～表 11 中，「溶劑」欄的數值表示各成分的含有質量比。

表 9～表 11 中，「固體成分」欄表示抗蝕劑組成物中的總固體成分濃度(質量%)。

【0383】 表 12～表 13 中，於「X μmY」的表述中，X 表示細孔徑（μm），Y 表示過濾器的材料。「Nylon」表示尼龍 6，「PE」表示聚乙烯。例如，「0.02 μm 尼龍」是指包含細孔徑為 0.02 μm 的尼龍 6 的過濾器。

表 12～表 13 中，於「第一過濾器」欄及「第二過濾器」欄中，「A+B」的表述是指使用記載為 A 的過濾器及記載為 B 的過濾器此兩個過濾器。於使用過濾器時，先使溶液自左側記載的「A」過濾器通液。即，將「A」的過濾器配置於上游側。例如，於表 12 中的製造法 KJ-1 的「第一過濾器」欄中記載為「0.2 μm 尼龍 +0.15 μmPE」，其是指使用包含細孔徑為 0.2 μm 的尼龍 6 的第一過濾器與包含細孔徑為 0.15 μm 的聚乙烯的第一過濾器。另外，於使溶液（例如第一溶液及抗蝕劑組成物）通液時，是指先使包含細孔徑為 0.2 μm 的尼龍 6 的第一過濾器通液，之後使包含細孔徑為 0.15 μm 的聚乙烯的第一過濾器通液。

表 12～表 13 中，於「第一過濾器」欄及「第二過濾器」欄中，「A+B+C」的表述是指使用記載為 A 的過濾器、記載為 B 的過濾器及記載為 C 的過濾器此三個過濾器。於使用過濾器時，使溶液依次於記載為「A」的過濾器、記載為「B」的過濾器及記載為「C」的過濾器中通液。

【0384】 表 12～表 13 中，於「朝向」欄中，於在過濾器中通液的溶液自鉛垂方向上方朝向下方通液時記載為「向下」，自鉛垂方向下方朝向上方通液時記載為「向上」。

【0385】 [表 10]

表 9

抗蝕劑組成物	樹脂		光酸產生劑		酸擴散控制劑		添加劑 1		添加劑 2		溶劑	固體成分	形成條件			
	種類	含量	種類	含量	種類	含量	種類	含量	種類	含量			膜厚	PB	PEB	顯影液
抗蝕劑 1	A-1	83.71%	P-1	1.20%	Q-1	0.03%	X-1	15%	H-1	0.06%	PGMEA/PGME（50/50）	40%	11.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 2	A-2	90.40%	P-2	2.50%	Q-2	0.10%	X-2	6.95%	X-4	0.05%	PGMEA	33%	11.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 3	A-3	97.15%	P-3	2.70%	Q-3	0.10%	-	-	H-1	0.05%	PGMEA/PGME（70/30）	33%	11.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 4	A-4	87.65%	P-4	3.10%	Q-4	0.20%	X-3	9%	H-1	0.05%	PGMEA/EL（80/20）	31%	11.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 5	A-5	95.1%	P-5	4.5%	Q-4	0.3%	-	-	X-4	0.1%	PGMEA/BA（50/50）	35%	7.5 μm	110℃/60 秒	110℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 6	A-6	97%	P-1	2.90%	Q-2	0.10%	-	-	-	-	MAK/MMP（60/40）	28%	9.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 7	A-7	88.67%	P-6	1.20%	Q-3	0.04%	X-2	10%	X-4	0.09%	PGMEA/PGME（50/50）	39%	11.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 8	A-8	95.8%	P-7/P-8	1.0%/1.0%	Q-5	0.10%	X-5	2.00%	X-6	0.10%	PGME/EL（70/30）	35%	8.0 μm	150℃/60 秒	110℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 9	A-9	98.55%	P-9	1.20%	Q-6	0.20%	-	-	X-4	0.05%	PGMEA/PGME（80/20）	28%	5.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 10	A-10	98.55%	P-10/P-11	0.6%/0.6%	Q-6	0.20%	-	-	H-1	0.05%	PGMEA/PGME（80/20）	32%	10.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 11	A-11	98.60%	P-12/P-13	0.6%/0.6%	Q-6	0.20%	-	-	-	-	PGMEA/PGME（80/20）	27%	5.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 12	A-12	97.80%	P-14	1.95%	Q-7	0.07%	X-7	0.09%	H-1	0.09%	PGMEA/PGME（20/80）	28%	5.0 μm	140℃/60 秒	110℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 13	A-13/A-14	49.275%/49.275%	P-12/P-15	0.6%/0.6%	Q-2/Q-4	0.1%/0.1%	-	-	X-4	0.05%	PGMEA/PGME（80/20）	32%	10.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 14	A-15/A-16	49.275%/49.275%	P-12/P-16	0.6%/0.6%	Q-4	0.20%	-	-	-	-	PGMEA/PGME（80/20）	32%	10.0 μm	130℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 15	A-17/A-18	49.275%/49.275%	P-2	1.20%	Q-6/Q-8	0.1%/0.1%	-	-	H-1	0.05%	PGMEA/PGME（80/20）	32%	10.0 μm	130℃/60 秒	110℃/60 秒	TMAH（2.38%）

【0386】 [表 11]

表 10

抗蝕劑組成物	樹脂		光酸產生劑		酸擴散控制劑		添加劑 1		添加劑 2		溶劑	固體成分	形成條件			
	種類	含量	種類	含量	種類	含量	種類	含量	種類	含量			膜厚	PB	PEB	顯影液
抗蝕劑 16	A-19	89.20%	P-17/P-18	3.6%/6.1%	Q-9	0.30%	-	-	E-1	0.80%	PGMEA/PGME（80/20）	3%	90 nm	100℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 17	A-20	90.70%	P-19	7.90%	Q-10	0.40%	-	-	E-2	1.00%	PGMEA/PGME（90/10）	3%	90 nm	100℃/60 秒	95℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 18	A-21	88.20%	P-20/P-21	5.2%/5.2%	Q-10	0.50%	-	-	E-3	0.90%	PGMEA/PGME/γ-BL（70/20/10）	3%	90 nm	90℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 19	A-22	87.50%	P-22	8.20%	Q-4/Q-2	0.3%/2.5%	-	-	E-4	1.50%	PGMEA/CyHx（60/40）	3%	90 nm	110℃/60 秒	95℃/60 秒	nBA
抗蝕劑 20	A-23	82.88%	P-23	11.30%	Q-11	5.10%	-	-	E-5	0.72%	PGMEA/γ-BL（80/20）	3%	90 nm	100℃/60 秒	90℃/60 秒	nBA
抗蝕劑 21	A-24	86.90%	P-24	10.20%	Q-4/Q-8	0.3%/2.0%	-	-	E-6	0.60%	PGMEA/PGME（80/20）	3%	90 nm	90℃/60 秒	100℃/60 秒	nBA
抗蝕劑 22	A-25	85%	P-25/P-26	6%/6.7%	Q-8	2%	-	-	E-7	0.30%	PGMEA/CyHx/γ-BL（69/30/1）	3%	90 nm	100℃/60 秒	95℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 23	A-26	89%	P-27	8%	Q-8	2%	-	-	E-8	1.0%	PGMEA/CyHx/γ-BL（45/30/25）	3%	90 nm	110℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 24	A-27	85.60%	P-28/P-29	6.1%/4.2%	Q-12	2.40%	-	-	E-9	1.70%	PGMEA/PGME/MAK/γ-BL（85/6.5/6.5/1）	3%	90 nm	110℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 25	A-28	83.50%	P-30	12.50%	Q-13	1%	-	-	E-10	3%	PGMEA/γ-BL（80/20）	3%	90 nm	100℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 26	A-29	82.40%	P-31/P-24	5.2%/7.7%	Q-3/Q-2	0.2%/4.0%	-	-	E-11	0.50%	PGMEA/γ-BL（95/5）	4%	120 nm	90℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 27	A-30	87.40%	P-32	11.30%	Q-3	0.70%	-	-	E-12	0.60%	PGMEA/CyHx/γ-BL（69/30/1）	4%	120 nm	110℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 28	A-31	87.40%	P-33/P-34	2.8%/6.3%	Q-14	3.20%	-	-	E-13	0.30%	PGMEA/PGME/γ-BL（80/15/5）	6%	170 nm	100℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 29	A-32	92.60%	P-1	6.50%	Q-4	0.40%	-	-	E-14	0.50%	PGMEA/PGME（80/20）	6%	170 nm	90℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 30	A-33	87.85%	P-35	9.80%	Q-2	1.90%	-	-	E-15	0.45%	PGMEA/PGME（90/10）	4%	130 nm	100℃/60 秒	90℃/60 秒	nBA
抗蝕劑 31	A-34	89.30%	P-36	9.10%	Q-6	0.60%	-	-	E-16	1.00%	PGMEA/PGME（90/10）	6%	170 nm	100℃/60 秒	95℃/60 秒	nBA

【0387】 [表 12]

表 11（1）

抗蝕劑組成物	樹脂		光酸產生劑		酸擴散控制劑		添加劑 1		添加劑 2		溶劑	固體成分	形成條件			
	種類	含量	種類	含量	種類	含量	種類	含量	種類	含量			膜厚	PB	PEB	顯影液
抗蝕劑 32	A-35	74.00%	P-37/P-38	7.5%/7.5%	Q-4	1.00%	-	-	-	-	PGMEA/PGME/EL（30/20/50）	1.4%	50 nm	100℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 33	A-35	74.00%	P-37/P-38	7.5%/7.5%	Q-4	1.00%	-	-	-	-	PGMEA/PGME/EL（30/20/50）	1.4%	50 nm	100℃/60 秒	120℃/60 秒	nBA
抗蝕劑 34	A-36	79.20%	P-39	20.0%	Q-15	0.80%	-	-	-	-	PGMEA/EL 60/40	1.6%	55 nm	120℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 35	A-37	71.92%	P-40	26.0%	Q-16	2.08%	-	-	-	-	PGMEA/PGME（90/10）	1.3%	50 nm	90℃/60 秒	105℃/30 秒	TMAH（1.00%）
抗蝕劑 36	A-38	80.00%	P-41/P-42	8%/8%	Q-2	4.00%	-	-	-	-	PGMEA	1.6%	55 nm	100℃/60 秒	100℃/50 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 37	A-39	74.70%	P-43	20.0%	Q-17	5.00%	-	-	H-2	0.30%	EL	1.4%	50 nm	100℃/45 秒	120℃/60 秒	TMAH（3.00%）
抗蝕劑 38	A-40	80.70%	P-44/P-45	13%/3%	Q-15	1.30%	-	-	E-17	2.00%	PGMEA	1.4%	55 nm	120℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 39	A-41	78.40%	P-46	20.0%	Q-18	1.60%	-	-	-	-	PGMEA/EL/γ-BL（30/90/10）	1.6%	55 nm	100℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 40	A-42	72.40%	P-47	20.0%	Q-15/Q-17	1.6%/6.0%	-	-	-	-	PGMEA/PGME（90/10）	2.1%	65 nm	100℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 41	A-43	78.40%	P-48	20.0%	Q-15	1.60%	-	-	-	-	PGMEA/PGME（60/40）	2.1%	60 nm	100℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 42	A-44	69.50%	P-37/P-49	12%/9%	Q-2	9.00%	-	-	H-3	0.50%	PGMEA/EL（80/20）	1.4%	50 nm	100℃/60 秒	110℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 43	A-45	80.00%	P-37/P-23	5%/8%	Q-19	7.00%	-	-	-	-	PGMEA/EL（80/20）	1.6%	55 nm	90℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 44	A-46	83.00%	P-50/P-51	5%/8%	Q-20	4.00%	-	-	-	-	PGMEA/EL/CyHx（30/40/30）	1.5%	50 nm	100℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 45	A-47	57%	P-52/P-53	12%/4%	Q-21	27%	-	-	-	-	PGMEA/EL（70/30）	1.3%	50 nm	90℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 46	A-48/A-49	41%/41%	P-54	14%	Q-8	4%	-	-	-	-	PGMEA/PGME（20/80）	1.6%	55 nm	100℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）

抗蝕劑 47	A-50	75.20%	P-55	22.60%	Q-22	2.20%	-	-	-	-	PGMEA/PGME/γ-BL（79.5/19.5/1.0）	1.4%	50 nm	100℃/45 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 48	A-51	97%	-	-	Q-23	3%	-	-	-	-	PGMEA/CyHx/PGME（16/80/4）	1.4%	55 nm	120℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）

【0388】 [表 13]

表 11（2）

抗蝕劑組成物	樹脂		光酸產生劑		酸擴散控制劑		添加劑 1		添加劑 2		溶劑	固體成分	形成條件			
	種類	含量	種類	含量	種類	含量	種類	含量	種類	含量			膜厚	PB	PEB	顯影液
抗蝕劑 49	A-52	75.0%	P-57	25.0%	-	-	-	-	-	-	PGMEA/PGME/γ-BL（85/10/5）	1.5%	50 nm	100℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 50	A-52	73.0%	P-61	15.0%	Q-2	10.0%	-	-	E-10	2.00%	PGMEA/PGME（70/30）	1.5%	40 nm	80℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 51	A-53	70.0%	P-61	20.0%	Q-12	10.0%	-	-	-	-	PGMEA/CyHx（70/30）	1.3%	30 nm	120℃/60 秒	100℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 52	A-53	83.0%	P-62	12.0%	Q-19	5.0%	-	-	-	-	PGMEA/PGME/EL（30/20/50）	1.9%	60 nm	120℃/60 秒	90℃/60 秒	nBA
抗蝕劑 53	A-54	72.0%	P-62	18.0%	Q-3	5.0%	-	-	E-14	5.00%	PGMEA/PGME/γ-BL（85/10/5）	1.2%	25 nm	120℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 54	A-54	85.0%	P-60	10.0%	Q-5	5.0%	-	-	-	-	PGMEA/PGME（70/30）	2.6%	70 nm	120℃/60 秒	100℃/120 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 55	A-55	71.0%	P-60	20.0%	Q-19	7.0%	-	-	E-17	2.00%	PGMEA/CyHx（70/30）	1.5%	50 nm	120℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 56	A-55	60.0%	P-63	25.0%	Q-21	15.0%	-	-	-	-	PGMEA/PGME/EL（30/20/50）	1.4%	40 nm	120℃/60 秒	80℃/60 秒	nBA
抗蝕劑 57	A-56	62.0%	P-58	35.0%	Q-5	3.0%	-	-	-	-	PGMEA/PGME/γ-BL（85/10/5）	1.2%	30 nm	120℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 58	A-56	67.0%	P-59	30.0%	-	-	-	-	E-14	3.00%	PGMEA/PGME（70/30）	1.5%	60 nm	120℃/60 秒	120℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 59	A-57	75.0%	P-58	25.0%	-	-	-	-	-	-	PGMEA/CyHx（70/30）	1.0%	25 nm	120℃/60 秒	90℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 60	A-58	74.0%	P-63	18.0%	Q-5	8.0%	-	-	-	-	PGMEA/PGME/EL（30/20/50）	2.7%	70 nm	90℃/60 秒	130℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 61	A-59	55.0%	P-56	40.0%	Q-12	5.0%	-	-	-	-	PGMEA/PGME/γ-BL（85/10/5）	1.5%	50 nm	100℃/60 秒	100℃/120 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 62	A-59	70.0%	P-63	15.0%	Q-14	15.0%	-	-	-	-	PGMEA/PGME（70/30）	1.5%	50 nm	100℃/60 秒	90℃/60 秒	nBA
抗蝕劑 63	A-60	90.0%	-	-	Q-12	10.0%	-	-	-	-	PGMEA/CyHx（70/30）	1.6%	50 nm	100℃/60 秒	130℃/60 秒	TMAH（2.38%）
抗蝕劑 64	A-61	90.0%	P-56	10.0%	-	-	-	-	-	-	PGMEA/PGME/EL（30/20/50）	1.5%	50 nm	100℃/60 秒	100℃/120 秒	TMAH（2.38%）

【0389】 [表 14]

表 12	步驟 3								步驟 1							線速度（L/hr·m²）
	第二過濾器			過濾器浸漬				循環次數	第一過濾器	清洗方法	過濾器浸漬				循環次數	
	樹脂	低分子成分	溶劑	時間	壓力	第二溶液	朝向				時間	壓力	第一溶液	朝向		
製造法 KH-1	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	-	-	-	-	朝下	-	-
製造法 KH-2	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	-	水	朝下	-	30
製造法 KJ-1	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	-	PGMEA	朝下	-	30
製造法 KJ-2	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	-	正己烷	朝下	-	30
製造法 KJ-3	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	-	特定溶劑	朝下	-	30
製造法 KJ-4	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 2	1 h	-	特定溶劑	朝下	-	30
製造法 KJ-5	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 2	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	20	30
製造法 KJ-6	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 3	1 h	-	特定溶劑	-	-	-
製造法 KJ-7	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 3	24 h	-	特定溶劑	-	-	-
製造法 KJ-8	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	-	製造抗蝕劑	朝下	-	30
製造法 KJ-9	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	3 h	-	製造抗蝕劑	朝下	-	30
製造法 KJ-10	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	50 kPa	製造抗蝕劑	朝下	-	30
製造法 KJ-11	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	100 kPa	製造抗蝕劑	朝下	-	30
製造法 KJ-12	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝下	-	30
製造法	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15	清洗方	1 h	200 kPa	製造抗	朝上	-	30

KJ-13									μmPE	法 1			蝕劑			
製造法 KJ-14	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	10	30
製造法 KJ-15	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	30
製造法 KJ-16	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.3 μm 尼龍+0.2 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30
製造法 KJ-17	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.3 μmPE+0.2 μm 尼龍	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30
製造法 KJ-18	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.3 μmPE+0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30
製造法 KJ-19	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.3 μm 尼龍+0.2 μmPE+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30
製造法 KJ-20	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.5 μmPTFE+0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30
製造法 KJ-21	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	1 h	200 kPa	PGMEA	朝上	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	30
製造法 KJ-22	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	30
製造法 KJ-23	0.5 μm 尼龍+0.3 μmPE	0.01 μm 尼龍+0.005 μmPE	0.01 μm 尼龍+0.005 μmPE	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	30
製造法 KJ-24	0.5 μm 尼龍+0.3 μmPE	0.01 μm 尼龍+0.005 μmPE	0.01 μm 尼龍+0.005 μmPE	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	5	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	30
製造法 KJ-25	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	1 h	200 kPa	PGMEA	朝上	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	20
製造法 KJ-26	0.5 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	1 h	200 kPa	PGMEA	朝上	-	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	10
製造法 KJ-27	0.5 μm 尼龍+0.3 μmPE	0.01 μm 尼龍+0.005 μmPE	0.01 μm 尼龍+0.005 μmPE	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	5	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	20
製造法 KJ-28	0.5 μm 尼龍+0.3 μmPE	0.01 μm 尼龍+0.005 μmPE	0.01 μm 尼龍+0.005 μmPE	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	5	0.2 μm 尼龍+0.15 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	10

【0390】 [表 15]

表 13	步驟 3								步驟 1							線速度 (L/hr·m²)
	第二過濾器			過濾器浸漬				循環次數	第一過濾器	清洗方法	過濾器浸漬				循環次數	
	樹脂	低分子成分	溶劑	時間	壓力	第二溶液	朝向				時間	壓力	第一溶液	朝向		
製造法 AH-1	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	-	-	-	-	朝下	-	-
製造法 AH-2	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	-	水	朝下	-	30
製造法 AJ-1	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	-	PGMEA	朝下	-	30
製造法 AJ-2	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	-	正己烷	朝下	-	30
製造法 AJ-3	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	-	特定溶劑	朝下	-	30
製造法 AJ-4	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 2	1 h	-	特定溶劑	朝下	-	30
製造法 AJ-5	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 2	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	20	30
製造法 AJ-6	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 3	1 h	-	特定溶劑	-	-	-
製造法 AJ-7	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 3	24 h	-	特定溶劑	-	-	-
製造法 AJ-8	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	-	製造抗蝕劑	朝下	-	30
製造法 AJ-9	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	3 h	-	製造抗蝕劑	朝下	-	30
製造法 AJ-10	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	50 kPa	製造抗蝕劑	朝下	-	30
製造法 AJ-11	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	100 kPa	製造抗蝕劑	朝下	-	30
製造法 AJ-12	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝下	-	30
製造法 AJ-13	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30

製造法 AJ-14	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	10	30
製造法 AJ-15	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	30
製造法 AJ-16	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.005 μm 尼龍 +0.003 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30
製造法 AJ-17	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μmPE+0.01 μm 尼龍	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30
製造法 AJ-18	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.01 μmPE+0.005 μm 尼龍+0.001 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30
製造法 AJ-19	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.005 μm 尼龍 +0.003 μmPE+0.003 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30
製造法 AJ-20	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	-	-	-	-	-	0.02 μmPTFE+0.01 μm 尼龍+0.003 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	-	30
製造法 AJ-21	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	1 h	200 kPa	PGMEA	朝上	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	30
製造法 AJ-22	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	30
製造法 AJ-23	0.02 μm 尼龍+0.01 μmPE	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	30
製造法 AJ-24	0.02 μm 尼龍+0.01 μmPE	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	5	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	30
製造法 AJ-25	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	1 h	200 kPa	PGMEA	朝上	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	20
製造法 AJ-26	0.02 μm 尼龍	-	0.01 μmPE	1 h	200 kPa	PGMEA	朝上	-	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	10
製造法 AJ-27	0.02 μm 尼龍+0.01 μmPE	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	5	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	20
製造法 AJ-28	0.02 μm 尼龍+0.01 μmPE	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	1 h	200 kPa	特定溶劑	朝上	5	0.01 μm 尼龍 +0.005 μmPE	清洗方法 1	1 h	200 kPa	製造抗蝕劑	朝上	20	10

【0391】 ＜實施例 K-1～實施例 K-50、比較例 K-1～比較例 K-16：KrF 曝光實驗＞

如上所述，將抗蝕劑組成物細分並填充於 5 個容器中。

因此，按照下述（圖案形成 1）的方法，分別使用被細分的容器內的抗蝕劑組成物而形成孤立空間圖案。

具體而言，於實施後述的（圖案形成 1）的方法時，分別使用被細分的 5 個容器中填充的抗蝕劑組成物，對於每個抗蝕劑組成物，於 5 片矽晶圓上形成孤立空間圖案。即，使用 5 個被細分的抗蝕劑組成物，對於每個被細分的抗蝕劑組成物，於 5 片矽晶圓上形成孤立空間圖案，於合計 25 片矽晶圓上形成孤立空間圖案。

其次，對 25 片矽晶圓上的孤立空間圖案實施每一個孤立空間圖案測定 60 處空間線寬並計算出其平均值的操作，求出每個孤立空間圖案的平均值。其次，使用所得的 25 個平均值的值求出該些標準偏差 σ，計算出相當於標準偏差的 3 倍值的 3σ。3σ 的值越小，表示效果越優異。將結果示於表 14 及表 15 中。

再者，圖案尺寸的測定使用掃描式電子顯微鏡（日立高新技術（Hitachi High-technologies）股份有限公司製造的 9380II）。

【0392】 （圖案形成 1）

使用東京電子（Tokyo Electron）製造的旋塗機「ACT-8」，於實施了六甲基二矽氮烷（Hexamethyldisilazane，HMDS）處理的矽晶圓（8 吋口徑）上不設置防反射膜，分別塗佈表 14～表 15 的「抗蝕劑組成物」欄中記載的藉由規定的製造法所製備的抗蝕劑組成

物（抗蝕劑 1～抗蝕劑 15），於與表 9 所示的各抗蝕劑組成物對應的 PB 條件下進行烘烤，而形成與表 9 所示的各抗蝕劑組成物對應的膜厚的抗蝕劑膜。

使用 KrF 準分子雷射掃描儀（艾司莫耳（ASML）製造；PAS5500/850C，波長 248 nm、NA=0.60，σ=0.75），介隔具有圖案的空間線寬為 5 μm、間距寬為 20 μm 的線與空間圖案的遮罩，對所得的抗蝕劑膜進行圖案曝光。

於將曝光後的抗蝕劑膜在與表 9 所示的各抗蝕劑組成物對應的 PEB 條件下進行烘烤後，利用與表 9 所示的各抗蝕劑組成物對應的顯影液顯影 30 秒，將其旋轉乾燥，而獲得空間線寬為 5 μm、間距寬為 20 μm 的孤立空間圖案。

【0393】 [表 16]

表 14	抗蝕劑組成物	製造法	評價結果（3σ）
比較例 K-l	抗蝕劑 1	製造法 KH-1	9.08
比較例 K-2	抗蝕劑 1	製造法 KH-2	9.14
實施例 K-l	抗蝕劑 1	製造法 KJ-1	8.00
實施例 K-2	抗蝕劑 1	製造法 KJ-2	8.54
實施例 K-3	抗蝕劑 1	製造法 KJ-3	8.19
實施例 K-4	抗蝕劑 1	製造法 KJ-4	8.24
實施例 K-5	抗蝕劑 1	製造法 KJ-5	6.01
實施例 K-6	抗蝕劑 1	製造法 KJ-6	7.99
實施例 K-7	抗蝕劑 1	製造法 KJ-7	7.00
實施例 K-8	抗蝕劑 1	製造法 KJ-8	6.89
實施例 K-9	抗蝕劑 1	製造法 KJ-9	6.78
實施例 K-10	抗蝕劑 1	製造法 KJ-10	6.66
實施例 K-11	抗蝕劑 1	製造法 KJ-11	6.49
實施例 K-12	抗蝕劑 1	製造法 KJ-12	6.41
實施例 K-13	抗蝕劑 1	製造法 KJ-13	6.33
實施例 K-14	抗蝕劑 1	製造法 KJ-14	6.28
實施例 K-15	抗蝕劑 1	製造法 KJ-15	6.22
實施例 K-16	抗蝕劑 1	製造法 KJ-16	6.13
實施例 K-17	抗蝕劑 1	製造法 KJ-17	6.07
實施例 K-18	抗蝕劑 1	製造法 KJ-18	6.10
實施例 K-19	抗蝕劑 1	製造法 KJ-19	6.06
實施例 K-20	抗蝕劑 1	製造法 KJ-20	6.05
實施例 K-21	抗蝕劑 1	製造法 KJ-21	6.03
實施例 K-22	抗蝕劑 1	製造法 KJ-22	6.01
實施例 K-23	抗蝕劑 1	製造法 KJ-23	6.00
實施例 K-24	抗蝕劑 1	製造法 KJ-24	5.99
實施例 K-25	抗蝕劑 2	製造法 KJ-5	5.27
實施例 K-26	抗蝕劑 4	製造法 KJ-5	5.37
實施例 K-27	抗蝕劑 5	製造法 KJ-5	5.48
實施例 K-28	抗蝕劑 6	製造法 KJ-5	5.92

【0394】 [表 17]

表 15	抗蝕劑組成物	製造法	評價結果（3σ）
比較例 K-3	抗蝕劑 2	製造法 KH-1	8.27
比較例 K-4	抗蝕劑 3	製造法 KH-1	8.33
比較例 K-5	抗蝕劑 4	製造法 KH-1	8.42
比較例 K-6	抗蝕劑 5	製造法 KH-1	8.62
比較例 K-7	抗蝕劑 6	製造法 KH-1	9.01
比較例 K-8	抗蝕劑 7	製造法 KH-1	8.53
比較例 K-9	抗蝕劑 8	製造法 KH-1	8.03
比較例 K-10	抗蝕劑 9	製造法 KH-1	8.54
比較例 K-11	抗蝕劑 10	製造法 KH-1	8.52
比較例 K-12	抗蝕劑 11	製造法 KH-1	8.65
比較例 K-13	抗蝕劑 12	製造法 KH-1	8.55
比較例 K-14	抗蝕劑 13	製造法 KH-1	8.15
比較例 K-15	抗蝕劑 14	製造法 KH-1	8.66
比較例 K-16	抗蝕劑 15	製造法 KH-1	8.45
實施例 K-29	抗蝕劑 2	製造法 KJ-24	5.24
實施例 K-30	抗蝕劑 3	製造法 KJ-24	5.28
實施例 K-31	抗蝕劑 4	製造法 KJ-24	5.34
實施例 K-32	抗蝕劑 5	製造法 KJ-24	5.46
實施例 K-33	抗蝕劑 6	製造法 KJ-24	5.88
實施例 K-34	抗蝕劑 7	製造法 KJ-24	5.34
實施例 K-35	抗蝕劑 8	製造法 KJ-24	5.01
實施例 K-36	抗蝕劑 9	製造法 KJ-24	5.37
實施例 K-37	抗蝕劑 10	製造法 KJ-24	5.39
實施例 K-38	抗蝕劑 11	製造法 KJ-24	5.59
實施例 K-39	抗蝕劑 12	製造法 KJ-24	5.39
實施例 K-40	抗蝕劑 13	製造法 KJ-24	5.08
實施例 K-41	抗蝕劑 14	製造法 KJ-24	5.46
實施例 K-42	抗蝕劑 15	製造法 KJ-24	5.37
實施例 K-43	抗蝕劑 1	製造法 KJ-25	5.81
實施例 K-44	抗蝕劑 1	製造法 KJ-26	5.71
實施例 K-45	抗蝕劑 1	製造法 KJ-27	5.70
實施例 K-46	抗蝕劑 1	製造法 KJ-28	5.61
實施例 K-47	抗蝕劑 2	製造法 KJ-28	5.01
實施例 K-48	抗蝕劑 4	製造法 KJ-28	5.09
實施例 K-49	抗蝕劑 5	製造法 KJ-28	5.21
實施例 K-50	抗蝕劑 6	製造法 KJ-28	5.62

【0395】 如所述表所示，確認了根據本發明的製造方法，可獲得所期望的效果。例如，如使用「抗蝕劑 2」作為抗蝕劑組成物的實施例 K-29 與比較例 K-3 的比較般，實施了本發明的製造方法的實施例 K-29 顯示出更優異的效果。

其中，根據實施例 K-1 及實施例 K-2 的比較，確認了於第一有機溶劑的 SP 值為 17.0 $MPa^{1/2}$ 以上且未滿 25.0 $MPa^{1/2}$ 的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 K-1、實施例 K-3 及實施例 K-8 的比較，確認了於使用抗蝕劑組成物作為第一溶液的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 K-8、實施例 K-10～實施例 K-12 的比較，確認了於在規定的壓力下實施第一過濾器的浸漬處理的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 K-12 及實施例 K-13 的比較，確認了於在過濾器中通液的溶液的通液方向自鉛垂方向下方至上方的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 K-21～實施例 K-24 與其他實施例的比較，確認了於實施步驟 3 及步驟 4 的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 K-22、實施例 K-43、實施例 K-44 的比較，確認了線速度越低，效果越優異。

【0396】 ＜實施例 A-1～實施例 A-51、比較例 A-1～比較例 A-17：ArF 曝光實驗＞

如上所述，將抗蝕劑組成物細分並填充於 5 個容器中。

因此，按照下述（圖案形成 2）的方法，分別使用被細分的容器內的抗蝕劑組成物而形成孔圖案。

具體而言，於實施後述的（圖案形成 2）的方法時，分別使用被細分的 5 個容器中填充的抗蝕劑組成物，對於每個抗蝕劑組成物，於 5 片矽晶圓上形成孔圖案。即，使用 5 個被細分的抗蝕劑組成物，對於每個被細分的抗蝕劑組成物，於 5 片矽晶圓上形成孔圖案，於合計 25 片矽晶圓上形成孔圖案。

其次，對 25 片矽晶圓上的孔圖案實施每一個孔圖案測定 60 處孔部並計算出其平均值的操作，求出每個孔圖案的平均值。其次，使用所得的 25 個平均值的值求出該些標準偏差 σ，計算出相當於標準偏差的 3 倍值的 3σ。3σ 的值越小，表示效果越優異。將結果示於表 16 及表 17 中。

再者，圖案尺寸的測定使用掃描式電子顯微鏡（日立高新技術（Hitachi High-technologies）股份有限公司製造的 9380II）。

【0397】（圖案形成 2）

使用東京電子（Tokyo Electron）製造的旋塗機「ACT-12」，於矽晶圓（12 吋口徑）上塗佈有機防反射膜形成用組成物 ARC29SR（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造），於 205℃下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 98 nm 的防反射膜。

於所得的防反射膜上使用同一裝置塗佈表 16～表 17 的「抗蝕劑組成物」欄中記載的利用規定的製造法所製備的抗蝕劑組成物（抗蝕劑 16～抗蝕劑 31），於與表 10 所示的各抗蝕劑組成物對

應的 PB 條件下進行烘烤，形成與表 10 所示的各抗蝕劑組成物對應的膜厚的抗蝕劑膜。

使用 ArF 準分子雷射液浸掃描儀（艾司莫耳（ASML）公司製造；XT1700i、NA 1.20、C-Quad、外西格瑪 0.900、內西格瑪 0.812、XY 偏向），介隔孔部分為 45 nm 且孔間的間距為 90 nm 的正方陣列的 6%半色調遮罩，對所得的抗蝕劑膜進行圖案曝光。液浸液使用超純水。

於將曝光後的抗蝕劑膜在與表 10 所示的各抗蝕劑組成物對應的 PEB 條件下進行烘烤後，利用與表 10 所示的各抗蝕劑組成物對應的顯影液顯影 30 秒，繼而利用純水淋洗 30 秒。之後，將其旋轉乾燥，而獲得孔徑 45 nm 的孔圖案。

【0398】 [表 18]

表 16	抗蝕劑組成物	製造法	評價結果（3σ）
比較例 A-1	抗蝕劑 16	製造法 AH-1	3.80
比較例 A-2	抗蝕劑 16	製造法 AH-2	3.74
實施例 A-1	抗蝕劑 16	製造法 AJ-1	2.96
實施例 A-2	抗蝕劑 16	製造法 AJ-2	3.17
實施例 A-3	抗蝕劑 16	製造法 AJ-3	2.90
實施例 A-4	抗蝕劑 16	製造法 AJ-4	2.92
實施例 A-5	抗蝕劑 16	製造法 AJ-5	1.57
實施例 A-6	抗蝕劑 16	製造法 AJ-6	2.98
實施例 A-7	抗蝕劑 16	製造法 AJ-7	2.22
實施例 A-8	抗蝕劑 16	製造法 AJ-8	2.02
實施例 A-9	抗蝕劑 16	製造法 AJ-9	1.98
實施例 A-10	抗蝕劑 16	製造法 AJ-10	1.91
實施例 A-11	抗蝕劑 16	製造法 AJ-11	1.88
實施例 A-12	抗蝕劑 16	製造法 AJ-12	1.82
實施例 A-13	抗蝕劑 16	製造法 AJ-13	1.78
實施例 A-14	抗蝕劑 16	製造法 AJ-14	1.74
實施例 A-15	抗蝕劑 16	製造法 AJ-15	1.70
實施例 A-16	抗蝕劑 16	製造法 AJ-16	1.68
實施例 A-17	抗蝕劑 16	製造法 AJ-17	1.69
實施例 A-18	抗蝕劑 16	製造法 AJ-18	1.68
實施例 A-19	抗蝕劑 16	製造法 AJ-19	1.71
實施例 A-20	抗蝕劑 16	製造法 AJ-20	1.68
實施例 A-21	抗蝕劑 16	製造法 AJ-21	1.67
實施例 A-22	抗蝕劑 16	製造法 AJ-22	1.63
實施例 A-23	抗蝕劑 16	製造法 AJ-23	1.58
實施例 A-24	抗蝕劑 16	製造法 AJ-24	1.56
實施例 A-25	抗蝕劑 18	製造法 AJ-5	1.60
實施例 A-26	抗蝕劑 19	製造法 AJ-5	1.44
實施例 A-27	抗蝕劑 20	製造法 AJ-5	1.41
實施例 A-28	抗蝕劑 22	製造法 AJ-5	1.44
實施例 A-29	抗蝕劑 24	製造法 AJ-5	1.35

【0399】 [表 19]

表 17	抗蝕劑組成物	製造法	評價結果（3σ）
比較例 A-3	抗蝕劑 17	製造法 AH-1	3.50
比較例 A-4	抗蝕劑 18	製造法 AH-1	3.76
比較例 A-5	抗蝕劑 19	製造法 AH-1	3.59
比較例 A-6	抗蝕劑 20	製造法 AH-1	3.51
比較例 A-7	抗蝕劑 21	製造法 AH-1	3.67
比較例 A-8	抗蝕劑 22	製造法 AH-1	3.64
比較例 A-9	抗蝕劑 23	製造法 AH-1	3.48
比較例 A-10	抗蝕劑 24	製造法 AH-1	3.38
比較例 A-11	抗蝕劑 25	製造法 AH-1	3.42
比較例 A-12	抗蝕劑 26	製造法 AH-1	3.53
比較例 A-13	抗蝕劑 27	製造法 AH-1	3.51
比較例 A-14	抗蝕劑 28	製造法 AH-1	3.89
比較例 A-15	抗蝕劑 29	製造法 AH-1	3.84
比較例 A-16	抗蝕劑 30	製造法 AH-1	4.07
比較例 A-17	抗蝕劑 31	製造法 AH-1	3.70
實施例 A-30	抗蝕劑 17	製造法 AJ-24	1.40
實施例 A-31	抗蝕劑 18	製造法 AJ-24	1.59
實施例 A-32	抗蝕劑 19	製造法 AJ-24	1.42
實施例 A-33	抗蝕劑 20	製造法 AJ-24	1.38
實施例 A-34	抗蝕劑 21	製造法 AJ-24	1.53
實施例 A-35	抗蝕劑 22	製造法 AJ-24	1.43
實施例 A-36	抗蝕劑 23	製造法 AJ-24	1.40
實施例 A-37	抗蝕劑 24	製造法 AJ-24	1.35
實施例 A-38	抗蝕劑 25	製造法 AJ-24	1.35
實施例 A-39	抗蝕劑 26	製造法 AJ-24	1.38
實施例 A-40	抗蝕劑 27	製造法 AJ-24	1.40
實施例 A-41	抗蝕劑 28	製造法 AJ-24	1.63
實施例 A-42	抗蝕劑 29	製造法 AJ-24	1.63
實施例 A-43	抗蝕劑 30	製造法 AJ-24	1.75
實施例 A-44	抗蝕劑 31	製造法 AJ-24	1.49
實施例 A-43	抗蝕劑 16	製造法 AJ-25	1.55
實施例 A-44	抗蝕劑 16	製造法 AJ-26	1.54
實施例 A-45	抗蝕劑 16	製造法 AJ-27	1.53
實施例 A-46	抗蝕劑 16	製造法 AJ-28	1.49
實施例 A-47	抗蝕劑 18	製造法 AJ-28	1.51
實施例 A-48	抗蝕劑 19	製造法 AJ-28	1.37
實施例 A-49	抗蝕劑 20	製造法 AJ-28	1.34
實施例 A-50	抗蝕劑 22	製造法 AJ-28	1.39
實施例 A-51	抗蝕劑 24	製造法 AJ-28	1.29

【0400】 如所述表所示，確認了根據本發明的製造方法，可獲得所期望的效果。例如，如使用「抗蝕劑 17」作為抗蝕劑組成物的實施例 A-30 與比較例 A-3 的比較般，實施了本發明的製造方法的實施例 A-30 顯示出更優異的效果。

其中，根據實施例 A-1 及實施例 A-2 的比較，確認了於第一有機溶劑的 SP 值為 17.0 $MPa^{1/2}$ 以上且未滿 25.0 $MPa^{1/2}$ 的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 A-1、實施例 A-3 及實施例 A-8 的比較，確認了於使用感放射線性樹脂組成物作為第一溶液的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 A-8、實施例 A-10～實施例 A-12 的比較，確認了於在規定的壓力下實施第一過濾器的浸漬處理的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 A-12 及實施例 A-13 的比較，確認了於在過濾器中通液的溶液的通液方向自鉛垂方向下方至上方的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 A-21～實施例 A-24 與其他實施例的比較，確認了於實施步驟 3 及步驟 4 的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 A-22、實施例 A-43、實施例 A-44 的比較，確認了線速度越低，效果越優異。

【0401】 ＜實施例 E-1～實施例 E-76、比較例 E-1～比較例 E-34：EUV 曝光實驗＞

如上所述，將感放射線性樹脂組成物細分並填充於 5 個容器中。

因此，按照下述（圖案形成 3）的方法，分別使用被細分的容器內的感放射線性樹脂組成物，形成孔圖案。

具體而言，於實施後述的（圖案形成 3）的方法時，分別使用被細分的 5 個容器中填充的抗蝕劑組成物，對於每個抗蝕劑組成物，於 5 片矽晶圓上形成孔圖案。即，使用 5 個被細分的抗蝕劑組成物，對於每個被細分的抗蝕劑組成物，於 5 片矽晶圓上形成孔圖案，於合計 25 片矽晶圓上形成孔圖案。

其次，對 25 片矽晶圓上的孔圖案實施每一個孔圖案測定 60 處孔部並計算出其平均值的操作，求出每個孔圖案的平均值。其次，使用所得的 25 個平均值的值求出該些標準偏差 σ，計算出相當於標準偏差的 3 倍值的 3σ。3σ 的值越小，表示效果越優異。將結果示於表 18 及表 19 中。

再者，圖案尺寸的測定使用掃描式電子顯微鏡（日立高新技術（Hitachi High-technologies）股份有限公司製造的 9380II）。

【0402】 （圖案形成 3）

使用東京電子（Tokyo Electron）製造的旋塗機「ACT-12」，於矽晶圓（12 吋口徑）上塗佈有機防反射膜形成用組成物 AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製造），於 205℃下進行 60 秒烘烤，形成膜厚 200 nm 的防反射膜。

於所得的防反射膜上使用同一裝置塗佈表 18～表 19 的「抗蝕劑組成物」欄中記載的利用規定的製造法所製備的抗蝕劑組成物（抗蝕劑 32～抗蝕劑 48），於與表 11 所示的各抗蝕劑組成物對應的 PB 條件下進行烘烤，形成與表 11 所示的各抗蝕劑組成物對應的膜厚的抗蝕劑膜。

使用 EUV 曝光裝置（埃庫斯泰克（Exitech）公司製造、微型曝光設備（Micro Exposure Tool）、NA 0.3、四極（Quadrupol）、外西格瑪 0.68、內西格瑪 0.36），介隔孔部分為 28 nm 且孔間的間距為 55 nm 的正方陣列的遮罩，對所得的抗蝕劑膜進行圖案曝光。

於將曝光後的抗蝕劑膜在與表 11 所示的各抗蝕劑組成物對應的 PEB 條件下進行烘烤後，利用與表 11 所示的各抗蝕劑組成物對應的顯影液顯影 30 秒，繼而利用純水淋洗 30 秒。之後，將其旋轉乾燥，而獲得孔徑 28 nm 的孔圖案。

【0403】 [表 20]

表 18	抗蝕劑組成物	製造法	評價結果（3σ）
比較例 E-l	抗蝕劑 32	製造法 AH-1	2.60
比較例 E-2	抗蝕劑 32	製造法 AH-2	2.54
實施例 E-1	抗蝕劑 32	製造法 AJ-1	2.04
實施例 E-2	抗蝕劑 32	製造法 AJ-2	2.15
實施例 E-3	抗蝕劑 32	製造法 AJ-3	2.08
實施例 E-4	抗蝕劑 32	製造法 AJ-4	2.10
實施例 E-5	抗蝕劑 32	製造法 AJ-5	1.12
實施例 E-6	抗蝕劑 32	製造法 AJ-6	2.04
實施例 E-7	抗蝕劑 32	製造法 AJ-7	1.55
實施例 E-8	抗蝕劑 32	製造法 AJ-8	1.34
實施例 E-9	抗蝕劑 32	製造法 AJ-9	1.32
實施例 E-10	抗蝕劑 32	製造法 AJ-10	1.31
實施例 E-11	抗蝕劑 32	製造法 AJ-11	1.26
實施例 E-12	抗蝕劑 32	製造法 AJ-12	1.24
實施例 E-13	抗蝕劑 32	製造法 AJ-13	1.23
實施例 E-14	抗蝕劑 32	製造法 AJ-14	1.22
實施例 E-15	抗蝕劑 32	製造法 AJ-15	1.18
實施例 E-16	抗蝕劑 32	製造法 AJ-16	1.18
實施例 E-17	抗蝕劑 32	製造法 AJ-17	1.16
實施例 E-18	抗蝕劑 32	製造法 AJ-18	1.16
實施例 E-19	抗蝕劑 32	製造法 AJ-19	1.18
實施例 E-20	抗蝕劑 32	製造法 AJ-20	1.17
實施例 E-21	抗蝕劑 32	製造法 AJ-21	1.15
實施例 E-22	抗蝕劑 32	製造法 AJ-22	1.13
實施例 E-23	抗蝕劑 32	製造法 AJ-23	1.12
實施例 E-24	抗蝕劑 32	製造法 AJ-24	1.12
實施例 E-25	抗蝕劑 34	製造法 AJ-5	0.91
實施例 E-26	抗蝕劑 35	製造法 AJ-5	0.83
實施例 E-27	抗蝕劑 36	製造法 AJ-5	1.04
實施例 E-28	抗蝕劑 37	製造法 AJ-5	0.96
實施例 E-29	抗蝕劑 39	製造法 AJ-5	1.11
實施例 E-30	抗蝕劑 44	製造法 AJ-5	0.88
實施例 E-31	抗蝕劑 47	製造法 AJ-5	1.05
實施例 E-32	抗蝕劑 48	製造法 AJ-5	1.05

【0404】 [表 21]

表 19（1）	抗蝕劑組成物	製造法	評價結果（3σ）
比較例 E-3	抗蝕劑 33	製造法 AH-1	2.50
比較例 E-4	抗蝕劑 34	製造法 AH-1	2.25
比較例 E-5	抗蝕劑 35	製造法 AH-1	2.11
比較例 E-6	抗蝕劑 36	製造法 AH-1	2.42
比較例 E-7	抗蝕劑 37	製造法 AH-1	2.30
比較例 E-8	抗蝕劑 38	製造法 AH-1	2.41
比較例 E-9	抗蝕劑 39	製造法 AH-1	2.49
比較例 E-10	抗蝕劑 40	製造法 AH-1	2.42
比較例 E-11	抗蝕劑 41	製造法 AH-1	2.02
比較例 E-12	抗蝕劑 42	製造法 AH-1	2.50
比較例 E-13	抗蝕劑 43	製造法 AH-1	2.49
比較例 E-14	抗蝕劑 44	製造法 AH-1	2.20
比較例 E-15	抗蝕劑 45	製造法 AH-1	2.15
比較例 E-16	抗蝕劑 46	製造法 AH-1	2.35
比較例 E-17	抗蝕劑 47	製造法 AH-1	2.45
比較例 E-18	抗蝕劑 48	製造法 AH-1	2.49
實施例 E-33	抗蝕劑 33	製造法 AJ-24	1.10
實施例 E-34	抗蝕劑 34	製造法 AJ-24	0.90
實施例 E-35	抗蝕劑 35	製造法 AJ-24	0.82
實施例 E-36	抗蝕劑 36	製造法 AJ-24	1.04
實施例 E-37	抗蝕劑 37	製造法 AJ-24	0.95
實施例 E-38	抗蝕劑 38	製造法 AJ-24	0.99
實施例 E-39	抗蝕劑 39	製造法 AJ-24	1.10
實施例 E-40	抗蝕劑 40	製造法 AJ-24	1.00
實施例 E-41	抗蝕劑 41	製造法 AJ-24	0.79
實施例 E-42	抗蝕劑 42	製造法 AJ-24	1.07
實施例 E-43	抗蝕劑 43	製造法 AJ-24	1.03
實施例 E-44	抗蝕劑 44	製造法 AJ-24	0.86
實施例 E-45	抗蝕劑 45	製造法 AJ-24	0.82
實施例 E-46	抗蝕劑 46	製造法 AJ-24	0.94
實施例 E-47	抗蝕劑 47	製造法 AJ-24	1.04
實施例 E-48	抗蝕劑 48	製造法 AJ-24	1.04
實施例 E-49	抗蝕劑 32	製造法 AJ-25	1.09
實施例 E-50	抗蝕劑 32	製造法 AJ-26	1.06
實施例 E-51	抗蝕劑 32	製造法 AJ-27	1.10
實施例 E-52	抗蝕劑 32	製造法 AJ-28	1.07
實施例 E-53	抗蝕劑 34	製造法 AJ-28	0.88
實施例 E-54	抗蝕劑 35	製造法 AJ-28	0.80
實施例 E-55	抗蝕劑 36	製造法 AJ-28	1.02
實施例 E-56	抗蝕劑 37	製造法 AJ-28	0.92
實施例 E-57	抗蝕劑 39	製造法 AJ-28	1.06
實施例 E-58	抗蝕劑 44	製造法 AJ-28	0.82
實施例 E-59	抗蝕劑 47	製造法 AJ-28	1.01
實施例 E-60	抗蝕劑 48	製造法 AJ-28	1.00

【0405】 [表 22]

表 19（2）	抗蝕劑組成物	製造法	評價結果（3σ）
比較例 E-19	抗蝕劑 49	製造法 AH-1	2.42
比較例 E-20	抗蝕劑 50	製造法 AH-1	2.45
比較例 E-21	抗蝕劑 51	製造法 AH-1	2.02
比較例 E-22	抗蝕劑 52	製造法 AH-1	2.14
比較例 E-23	抗蝕劑 53	製造法 AH-1	2.14
比較例 E-24	抗蝕劑 54	製造法 AH-1	2.14
比較例 E-25	抗蝕劑 55	製造法 AH-1	2.50
比較例 E-26	抗蝕劑 56	製造法 AH-1	2.32
比較例 E-27	抗蝕劑 57	製造法 AH-1	2.22
比較例 E-28	抗蝕劑 58	製造法 AH-1	2.21
比較例 E-29	抗蝕劑 59	製造法 AH-1	2.44
比較例 E-30	抗蝕劑 60	製造法 AH-1	2.04
比較例 E-31	抗蝕劑 61	製造法 AH-1	2.49
比較例 E-32	抗蝕劑 62	製造法 AH-1	2.33
比較例 E-33	抗蝕劑 63	製造法 AH-1	2.42
比較例 E-34	抗蝕劑 64	製造法 AH-1	2.47
實施例 E-61	抗蝕劑 49	製造法 AJ-24	1.00
實施例 E-62	抗蝕劑 50	製造法 AJ-24	1.06
實施例 E-63	抗蝕劑 51	製造法 AJ-24	0.85
實施例 E-64	抗蝕劑 52	製造法 AJ-24	1.04
實施例 E-65	抗蝕劑 53	製造法 AJ-24	0.90
實施例 E-66	抗蝕劑 54	製造法 AJ-24	0.99
實施例 E-67	抗蝕劑 55	製造法 AJ-24	0.95
實施例 E-68	抗蝕劑 56	製造法 AJ-24	1.01
實施例 E-69	抗蝕劑 57	製造法 AJ-24	1.05
實施例 E-70	抗蝕劑 58	製造法 AJ-24	1.10
實施例 E-71	抗蝕劑 59	製造法 AJ-24	0.79
實施例 E-72	抗蝕劑 60	製造法 AJ-24	0.88
實施例 E-73	抗蝕劑 61	製造法 AJ-24	1.05
實施例 E-74	抗蝕劑 62	製造法 AJ-24	1.04
實施例 E-75	抗蝕劑 63	製造法 AJ-24	1.02
實施例 E-76	抗蝕劑 64	製造法 AJ-24	1.00

【0406】 如所述表所示，確認了根據本發明的製造方法，可獲得所期望的效果。例如，如使用「抗蝕劑 33」作為抗蝕劑組成物的

實施例 E-33 與比較例 E-3 的比較般，實施了本發明的製造方法的實施例 E-33 顯示出更優異的效果。

其中，根據實施例 E-1 及實施例 E-2 的比較，確認了於第一有機溶劑的 SP 值為 17.0 $MPa^{1/2}$ 以上且未滿 25.0 $MPa^{1/2}$ 的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 E-1、實施例 E-3 及實施例 E-8 的比較，確認了於使用感放射線性樹脂組成物作為第一溶液的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 E-8、實施例 E-10～實施例 E-12 的比較，確認了於在規定的壓力下實施第一過濾器的浸漬處理的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 E-12 及實施例 E-13 的比較，確認了於在過濾器中通液的溶液的通液方向自鉛垂方向下方至上方的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 E-21～實施例 E-24 與其他實施例的比較，確認了於實施步驟 3 及步驟 4 的情況下，效果更優異。

另外，根據實施例 E-22、實施例 E-49、實施例 E-50 的比較，確認了線速度越低，效果越優異。

【符號說明】

【0407】

10:攪拌槽

12:攪拌軸

14:攪拌葉片

16:循環配管

18A、18B:第一過濾器

20:排出配管

22：排出噴嘴

100:製造裝置

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感放射線性樹脂組成物的製造方法，包括：

步驟 1，使含有第一有機溶劑的第一溶液與第一過濾器接觸來清洗所述第一過濾器；以及

步驟 2，使用所述步驟 1 中清洗過的所述第一過濾器對感放射線性樹脂組成物進行過濾。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述感放射線性樹脂組成物含有因酸的作用而極性增大的樹脂、光酸產生劑及有機溶劑，

使用所述感放射線性樹脂組成物作為所述第一溶液。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述步驟 1 中的所述第一過濾器與所述第一溶液的接觸時間為 1 小時以上。

【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述第一有機溶劑的溶解度參數值為 17.0 $MPa^{1/2}$ 以上且未滿 25.0 $MPa^{1/2}$。

【請求項5】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中於 50 kPa 以上的壓力下，進行所述步驟 1 中的所述第一過濾器與所述第一溶液的接觸。

【請求項6】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述第一過濾器以通液方向為自鉛垂方向下方至上方的方式配置。

【請求項7】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述第一過濾器的至少一個為聚醯胺系過濾器。

【請求項8】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中含有所述第一有機溶劑的第一溶液於在所述第一過濾器中通液時的線速度為 40 L/（$hr \cdot m^2$）以下。

【請求項9】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述步驟 2 是使用所述第一過濾器對所述感放射線性樹脂組成物進行循環過濾的步驟。

【請求項10】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，包括：

步驟 3，於所述步驟 2 之前，使含有第二有機溶劑的第二溶液與第二過濾器接觸來清洗所述第二過濾器；

步驟 4，使用所述步驟 3 中清洗過的所述第二過濾器，對所述感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分的至少一種化合物進行過濾；以及

步驟 5，使用所述步驟 4 中所得的所述化合物來製備所述感放射線性樹脂組成物。

【請求項11】 如請求項 10 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述步驟 3 中的所述第二過濾器與所述第二溶液的接觸時間為 1 小時以上。

【請求項12】 如請求項 10 所述的感放射線性樹脂組成物的製

造方法，其中所述第二有機溶劑的溶解度參數值為 17.0 $MPa^{1/2}$ 以上且未滿 25.0 $MPa^{1/2}$。

【請求項13】　如請求項 10 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中於 50 kPa 以上的壓力下，進行所述步驟 3 中的所述第二過濾器與所述第二溶液的接觸。

【請求項14】　如請求項 10 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述第二過濾器以通液方向為自鉛垂方向下方至上方的方式配置。

【請求項15】　如請求項 10 至請求項 14 中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述第二過濾器的至少一個為聚醯胺系過濾器。

【請求項16】　如請求項 10 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中含有所述第二有機溶劑的第二溶液於在所述第二過濾器中通液時的線速度為 40 L/（$hr \cdot m^2$）以下。

【請求項17】　如請求項 10 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述步驟 4 是使用所述第二過濾器對所述感放射線性樹脂組成物中所含的結構成分的至少一種化合物進行循環過濾的步驟。

【請求項18】　如請求項 1 或請求項 2 所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法，其中所述感放射線性樹脂組成物的固體成分濃度為 10 質量%以上。

【請求項19】　一種圖案形成方法，包括：

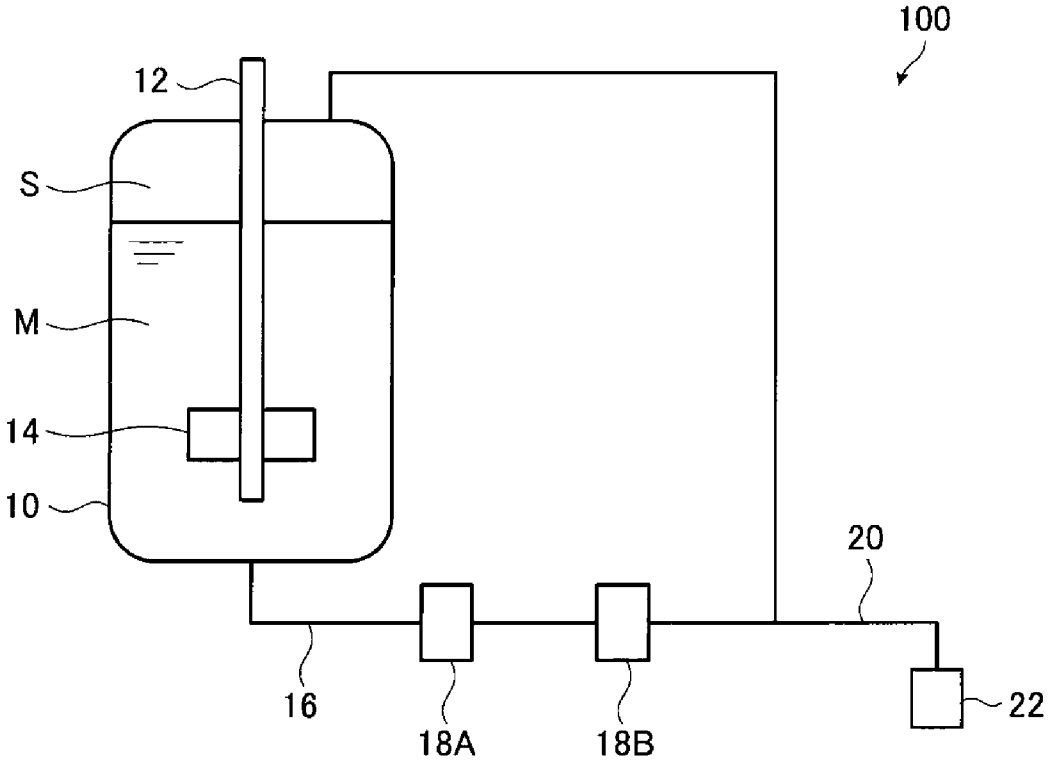
使用藉由如請求項1至請求項18中任一項所述的感放射線性樹脂組成物的製造方法所製造的感放射線性樹脂組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對曝光後的所述抗蝕劑膜進行顯影而形成圖案的步驟。

【請求項20】　一種電子元件的製造方法，包括如請求項19所述的圖案形成方法。

【發明圖式】



【圖1】