



(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 201837018 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：107107323

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 06 日

(51) Int. Cl. :

*C07C381/12 (2006.01)**C07D411/06 (2006.01)**C07D327/06 (2006.01)**C07C309/06 (2006.01)**C07C309/12 (2006.01)**C07C309/17 (2006.01)**C07C309/19 (2006.01)**C07C309/30 (2006.01)**C08F220/18 (2006.01)**C08F220/32 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/38 (2006.01)**G03F7/30 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30) 優先權：2017/03/31 日本

2017-071291

(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：崎田享平 SAKITA, KYOHEI (JP)；藤田光宏 FUJITA, MITSUHIRO (JP)；田中匠 TANAKA, TAKUMI (JP)；山本恵士 YAMAMOTO, KEISHI (JP)；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)；加藤啓太 KATO, KEITA (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：8 項 圖式數：3 共 95 頁

(54) 名稱

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法、電子元件的製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種可形成圖案線寬的波動 (LWR) 及面內均勻性 (CDU) 優異之圖案之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。又，提供一種使用了上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有：樹脂，具有藉由酸的作用分解而極性增大之酸分解性基；酸產生劑 A，藉由光化射線或放射線的照射而產生第 1 酸；及酸產生劑 B，藉由光化射線或放射線的照射而產生第 2 酸，且第 1 酸及第 2 酸滿足規定的必要條件。

指定代表圖：

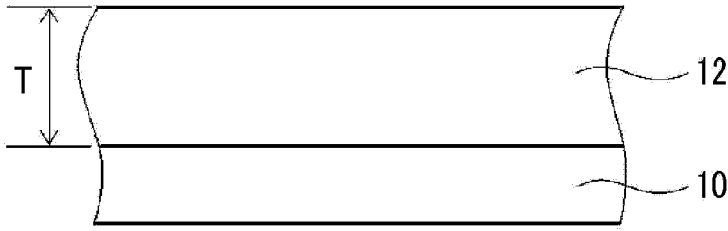
符號簡單說明：

10 . . . 基板

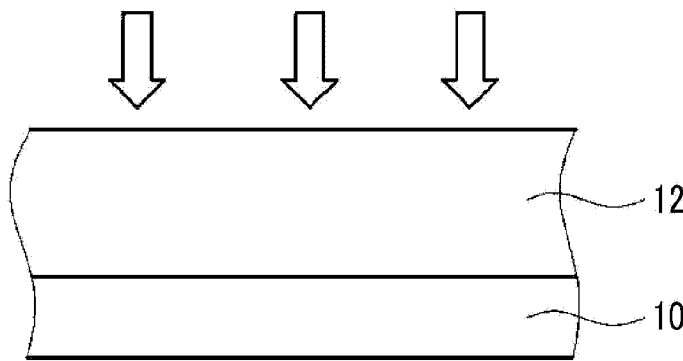
12 . . . 膜(抗蝕劑
膜)

T、T1、T2、

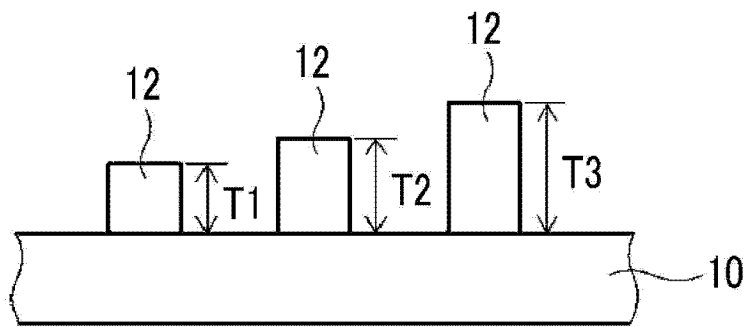
T3 . . . 厚度



【圖 1A】



【圖 1B】



【圖 1C】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法、電子元件的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 先前，於 IC (Integrated Circuit, 積體電路) 及 LSI (Large Scale Integrated circuit, 大型積體電路) 等的半導體元件的製造製程中，藉由使用了化學增幅型光阻組成物的微影製程進行微細加工。

化學增幅型光阻組成物通常含有藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之酸產生劑。藉由該酸產生劑而產生之酸具有引起組成物中的樹脂成分的脫保護反應或引發上述樹脂成分之交聯反應之功能。

【0003】 例如，專利文獻 1 中，揭示了一種感放射線性樹脂組成物，其含有：感放射性酸產生劑，藉由光化射線或放射線的照射而產生酸；及化合物，藉由光化射線或放射線的照射而產生與從上述感放射性酸產生劑產生之酸相比相對弱之酸（專利文獻 1：參閱 0097～0104 段及實施例等。）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2012/053527 號

【0005】 本發明人等基於專利文獻 1 的記載製備含有兩種以上的酸產生劑

之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而進行研究之結果，明確了所形成之圖案中，圖案線寬的波動(LWR(line width roughness :線寬粗糙度))及面內均勻性(CDU(critical dimension uniformity :臨界尺寸均勻性))並不一定充分，有進一步改善的餘地。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明的課題在於，提供一種可形成圖案線寬的波動(LWR)及面內均勻性(CDU)優異之圖案之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

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

【0007】 本發明人等為了實現上述課題而進行深入研究之結果，發現能夠依感光化射線性或感放射線性樹脂組成物解決上述課題並完成了本發明，該感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有具有藉由酸的作用分解而極性增大之酸分解性基之樹脂和兩種以上的酸產生劑，並且調整了各酸產生劑的上述酸分解性基的分解反應速度。

亦即，發現了藉由下述構成能夠實現上述目的。

【0008】 [1] 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有：

樹脂，具有藉由酸的作用分解而極性增大之酸分解性基；

酸產生劑 A，藉由光化射線或放射線的照射而產生第 1 酸；以及

酸產生劑 B，藉由光化射線或放射線的照射而產生第 2 酸；並且

上述第 2 酸能夠分解上述酸分解性基，並且具有比上述第 1 酸的 pKa 大之 pKa，並且

將基於上述第 1 酸的上述酸分解性基的分解反應速度作為 k_0 及將基於上述第 2 酸的上述酸分解性基的分解反應速度作為 k'_0 時， k'_0/k_0 大於 0.05 且為 0.90 以下。

其中， k_0 及 k'_0 藉由後述方法而求出。

〔2〕如〔1〕所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，上述第 1 酸的 pK_a 為 -3.50 以上。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，上述第 2 酸的分子量為 250 以上。

〔4〕如〔1〕至〔3〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，上述酸產生劑 A 及上述酸產生劑 B 具有含有銻離子之陽離子結構。

〔5〕如〔1〕至〔4〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，上述酸產生劑 A 及上述酸產生劑 B 中的至少一種為由後述通式 (ZI-3) 表示之化合物。

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

〔7〕一種圖案形成方法，其包含：

抗蝕劑膜形成製程，使用〔1〕～〔5〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對上述抗蝕劑膜進行曝光；及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之上述抗蝕劑膜進行顯影。

〔8〕一種電子元件的製造方法，其包含〔7〕所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0009】 依本發明，能夠提供一種可形成圖案線寬的波動（LWR）及面內均勻性（CDU）優異之圖案之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

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

【圖式簡單說明】**【0010】**

圖 1A 係用於說明 $k'0$ 及 $k0$ 的計算方法之示意圖。

圖 1B 係用於說明 $k'0$ 及 $k0$ 的計算方法之示意圖。

圖 1C 係用於說明 $k'0$ 及 $k0$ 的計算方法之示意圖。

圖 2 係為了計算 $k'0$ 及 $k0$ 而製作之曲線圖（顯影處理後的膜厚-曝光量曲線圖）。

圖3係為了計算 $k'0$ 及 $k0$ 而製作之曲線圖（顯影處理後的膜厚-曝光量曲線圖）。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法進行詳細說明。

【0012】 以下所記載之構成要件的說明有時係基於本發明的代表性實施態樣而進行，但本發明並不限定於該種實施態樣。

本說明書中的基團（原子團）的標記中，未記述取代及未經取代之標記一同包含不具有取代基之基團和具有取代基之基團。例如，「烷基」不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代烷基），亦包含具有取代基之烷基

(取代烷基)。又，本說明書中的「有機基」是指包含至少 1 個碳原子之基團。

本說明書中之「光化射線」或「放射線」是指例如水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線 (EUV 光：Extreme Ultraviolet)、X 射線及電子束 (EB：Electron Beam) 等。本說明書中之「光」是指光化射線或放射線。

本說明書中之「曝光」，只要沒有特別指定，則不僅包含使用水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線 (EUV 光) 及 X 射線等進行之曝光，亦包含使用電子束及離子束等粒子束進行之描劃。

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

【0013】 本說明書中，(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

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

【0014】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 (以下，亦稱為「本發明的組成物」。) 含有：樹脂，具有藉由酸的作用分解而極性增大之酸

分解性基（以下，亦稱為「具有酸分解性基之樹脂」。）；酸產生劑 A，藉由光化射線或放射線的照射而產生第 1 酸；及酸產生劑 B，藉由光化射線或放射線的照射而產生第 2 酸，且滿足下述條件的 1 及條件 2。

條件 1：上述第 2 酸能夠分解上述酸分解性基，並且具有比上述第 1 酸的 pK_a 大之 pK_a 。

條件 2：將基於上述第 1 酸的上述酸分解性基的分解反應速度作為 k_0 及將基於上述第 2 酸的上述酸分解性基的分解反應速度作為 k'_0 時， k'_0/k_0 大於 0.05 且為 0.90 以下。

【0015】 本發明的組成物中，藉由酸產生劑 A 而產生之酸（第 1 酸）主要有助於具有酸分解性基之樹脂的脫保護。另一方面，藉由酸產生劑 B 而產生之酸（第 2 酸）有助於具有酸分解性基之樹脂的脫保護，並且作為上述第 1 酸的中和劑亦發揮功能。亦即，第 2 酸比上述第 1 酸弱（亦即，由於係與第 1 酸相比為相對弱酸），於曝光後的抗蝕劑膜系中，產生第 1 酸與第 2 酸的陰離子的質子交換的平衡反應。作為其結果，第 1 酸被中和。

【0016】 又，本發明的組成物中，基於上述第 1 酸的上述酸分解性基的分解反應速度 k_0 與基於上述第 2 酸的上述酸分解性基的分解反應速度 k'_0 之比大於 0.05 且為 0.90 以下。

基於酸的酸分解性基的分解反應速度為能夠藉由後述方法進行計算之參數，主要能夠依酸分解性基的種類、酸的 pK_a 及酸的大小進行控制。此外，酸較弱，且實質上不產生酸分解性基的脫保護之情況下，酸分解性基的分解反應速度成為零。又，酸的大小是指酸的體積（ $bluk$ ），酸越小擴散性越大，因此分解反應速度變大。

【0017】 本發明人等使用含有具有酸分解性基之樹脂和所產生之酸的 pK_a 不同之複數種酸產生劑之組成物對圖案的表面形狀的波動進行研究之結果，發現如下：如先前技術，與同時使用酸產生劑和鹼性化合物（係所謂的酸擴散控制劑，其本身係並不有助於脫保護反應者（換言之，不分解酸分解性基者））之情況相比，以滿足上述條件 1 及條件 2 之組合同時使用複數種酸產生劑之情況下，能夠進一步縮小圖案的表面形狀的波動。其理由雖不明確，但認為曝光後的抗蝕劑膜系中的酸濃度的波動得以抑制。其結果，藉由本發明的組成物而形成之圖案成為圖案線寬的波動（LWR）及面內均勻性（CDU）優異者。

又，本發明的組成物中，無需一定含有於先前技術中作為酸擴散控制劑而添加之鹼性化合物，即使於含有之情況下，亦能夠減少其含量。從本說明書的實施例欄的結果亦可明確該情況，具體而言，可知未添加酸分解反應速度比為 0.05 以下，且實質上並不有助於脫保護反應之化合物 C-7 之實施例 1 與添加了化合物 C-7 之實施例 9 的結果相等。

此外，上述專利文獻 1 的感放射線性樹脂組成物中含有藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之感放射性酸產生劑和藉由光化射線或放射線的照射產生與從上述感放射性酸產生劑產生之酸相比相對弱之酸之化合物（以下，亦稱為「化合物 C」），但相對於兩種酸的酸分解性基的分解速度比 $k'0/k0$ 成為 0.05 以下（參閱本說明書的實施例欄的比較例 1 及比較例 2）。亦即，認為化合物 C 實質上並不有助於酸分解性基的脫保護反應。

【0018】 以下，利用圖式對 $k'0$ 及 $k0$ 的計算方法進行說明。

【0019】 (k0 的計算)

於矽晶圓上塗佈有機防反射膜形成用組成物 ARC29A (Brewer Science, Inc. 製)，於 205°C 下烘烤 60 秒鐘而形成膜厚 86nm 的防反射膜。藉由上述製程得到附防反射膜之基板。

接著，於附防反射膜之基板上形成膜厚 T 的感光化射線性或感放射線性樹脂膜（以下，亦簡稱為「膜」）。具體而言，如圖 1A 所示，於基板 10 上形成厚度 T 的膜 12。此外，厚度 T 例如能夠設為 90nm±20nm 的範圍。

形成上述膜時，使用僅由具有酸分解性基之樹脂、作為由上述第 1 酸的陰離子與三苯基銻陽離子構成之銻鹽的試驗用酸產生劑 A 及溶劑構成之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。具體而言，藉由旋塗法將組成物塗佈於基板上，於 100°C 下進行 60 秒鐘的烘烤（PreBake：預烘烤）來製造厚度 T 的膜。此外，感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的試驗用酸產生劑 A 的含量為 1.94mmol/組成物的固體成分 g。又，感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的固體成分濃度為、3.5±0.5 質量%的範圍。

作為溶劑的種類，亦依樹脂的種類及酸產生劑的種類，例如可舉出選自包括丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單甲醚（PGME）、環己酮及 γ -丁內酯之群組中之溶劑。

接著，利用 ArF 準分子雷射，對所得到之膜，將曝光量從 1mJ/cm² 每增加 0.3mJ/cm² 並對 99 個部位進行曝光。亦即，對膜表面的不同的 99 個部位的位置分別進行曝光量不同的曝光。此時，各曝光部位上的曝光量從 1mJ/cm² 每增加 0.3mJ/cm²。更具體而言，如由圖 1B 所示之空心箭頭表

示，對膜的不同的部位進行改變了曝光量之曝光。此外，圖 1B 中，對膜 12 的 3 個部位的不同的位置進行曝光。圖 1B 中的最左側的曝光中進行曝光量 $A \text{ mJ/cm}^2$ 的曝光，中間的曝光中進行曝光量 $(A+0.3) \text{ mJ/cm}^2$ 的曝光，最右側的曝光中進行曝光量 $(A+0.6) \text{ mJ/cm}^2$ 的曝光。如此，按每一曝光部位，將曝光量每增加 0.3 mJ/cm^2 並進行曝光。

然後，於 90°C 下對已實施曝光處理之膜進行 60 秒鐘的烘烤（Post Exposure Bake（後烘烤）；PEB）。然後，計算已實施曝光處理之膜（是指曝光後，經 PEB 之膜）的膜厚。此外，膜厚的測定於已進行曝光之 99 個部位進行。接著，利用各曝光部位上的曝光量與膜厚的資料製作曲線圖，於後面對該曲線圖（以下，亦稱為「曝光處理後的膜厚-曝光量曲線圖」。）進行敘述。

然後，對所得到之膜進行顯影處理。作為顯影處理的方法，用乙酸丁酯顯影 30 秒鐘之後，進行旋轉乾燥。若進行顯影處理，則於曝光部位去除膜。此時的除去量依曝光量而不同。例如，圖 1C 為對圖 1B 所示之膜實施顯影處理之後的圖，最左側的曝光部位的膜的厚度最薄，最右側的曝光部位的膜的厚度最厚。亦即，成為 $T3 > T2 > T1$ 的關係。圖 1C 中，僅記載了 3 個點的膜厚，但實際測定 99 個點的曝光部位上的膜厚。

【0020】 接著，針對上述顯影處理後的膜，利用各曝光部位上的曝光量和膜厚的資料製作曲線圖（以下，亦稱為「顯影處理後的膜厚-曝光量曲線圖」。）。具體而言，於以膜厚為縱軸且以曝光量為橫軸之直角座標標繪與各曝光部位上的膜厚及曝光量對應之點。亦即，以各曝光部位上的膜厚為縱軸，且以各曝光部位上的曝光量為橫軸而製作曲線。此外，縱軸的單位為 nm ，曝光

量的單位為 mJ/cm^2 。圖 2 中示出顯影處理後的膜厚-曝光量曲線圖的一例。此外，圖 2 中的各黑圓點相當於各曝光部位上的結果（膜厚與曝光量）。此外，圖 2 中，為了便於說明，黑圓點的標繪數量實際比 99 個點少。

接著，對所得到之線上的縱軸的厚度的值成為 $0.4 \times T$ （ T 的 40% 的厚度）之點上的橫軸的座標 $E_{0.4}$ 及縱軸的厚度的值成為 $0.8 \times T$ （ T 的 80% 的厚度）之點上的橫軸的座標 $E_{0.8}$ 進行計算。

【0021】 接著，以與顯影處理後的膜厚-曝光量曲線圖相同的方式製作曝光處理後的膜厚-曝光量曲線圖。曝光處理後的膜厚-曝光量曲線圖的製作方法中，成為測定對象之膜為曝光處理後的膜，除此以外，與顯影處理後的膜厚-曝光量曲線圖相同。

具體而言，於以膜厚為縱軸且以曝光量為橫軸之直角座標標繪與各曝光部位上的膜厚及曝光量對應之點。亦即，以各曝光部位上的膜厚為縱軸，且以各曝光部位上的曝光量為橫軸而製作曲線。此外，縱軸的單位為 nm ，曝光量的單位為 mJ/cm^2 。圖 3 中示出曝光處理後的膜厚-曝光量曲線圖的一例。此外，圖 3 中的各黑圓點相當於各曝光部位上的結果（膜厚與曝光量）。此外，圖 3 中，為了便於說明，將黑圓點的標繪數量實際比 99 個點少。此外，如圖 3 所示，當於曝光處理後的膜中曝光量多時進一步進行酸分解性基的分解，且酸分解性基的揮發等進一步進行，因此膜厚隨著曝光量的增加而減少。

接著，將所得到之曲線圖中的各標繪之點連結而製作線。選擇從顯影處理後的膜厚-曝光量曲線圖求出之與上述橫軸座標 $E_{0.4}$ 對應之 A 點和與橫

軸座標 $E_{0.8}$ 對應之 B 點，並計算連結該 A 點及 B 點之直線的斜率的絕對值來作為 k_0 。

【0022】 例如，當厚度 T 為 2000nm 時， $0.4T$ 為 800nm， $0.8T$ 相當於 1600nm。在此，藉由圖 2，將縱軸的厚度為 800nm 之點的橫軸的值計算為 $E_{0.4}$ ，將縱軸的厚度為 1600nm 之點的橫軸的值計算為 $E_{0.8}$ 。接著，藉由圖 3，分別計算橫軸的值為 $E_{0.4}$ 時的縱軸的值 $T_{0.4}$ 及橫軸的值為 $E_{0.8}$ 時的縱軸的值 $T_{0.8}$ ，計算該 2 點的斜率的絕對值 $|(T_{0.8}-T_{0.4}) / (E_{0.8}-E_{0.4})|$ ，並將該絕對值作為 k_0 。

【0023】 (k'_0 的計算)

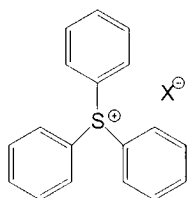
接著，關於 k'_0 ，使用僅由具有酸分解性基之樹脂、作為由上述第 2 酸的陰離子與三苯基銻陽離子構成之銻鹽的試驗用酸產生劑 B (1.94mmol/組成物的固體成分 g) 及溶劑構成之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物並以與上述 k_0 相同的方法進行計算。

【0024】 此外，作為由第 1 酸的陰離子與三苯基銻陽離子構成之銻鹽的試驗用酸產生劑 A 為具有從第 1 酸提取質子而生成之陰離子與三苯基銻陽離子之銻鹽，該第 1 酸為藉由光化射線或放射線的照射而由酸產生劑 A 產生。又，作為由第 2 酸的陰離子與三苯基銻陽離子構成之銻鹽的試驗用酸產生劑 B 為具有從第 2 酸提取質子而生成之陰離子與三苯基銻陽離子之銻鹽，該第 2 酸為藉由光化射線或放射線的照射而由酸產生劑 B 產生。

以下示出試驗用酸產生劑 A 及試驗用酸產生劑 B 的具體結構式。此外，下述結構式中，X 相當於藉由從由酸產生劑 A 產生之第 1 酸提取質子

而生成之陰離子或藉由從由酸產生劑 **B** 產生之第 2 酸提取質子而生成之陰離子。

【0025】 [化學式 1]



【0026】 ($k'0/k0$ 的計算)

從上述中得到之 $k0$ 及 $k'0$ 的結果計算 $k'0/k0$ 。

【0027】 (pKa 的測定)

本說明書中，從酸產生劑產生之酸的 pKa 為使用下述軟體套件 1，並藉由計算求出哈密特取代基常數及公知文獻值的資料庫之值者。

軟體套件 1：Advanced Chemistry Development (高級化學發展)
(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Labs)

【0028】 以下，對本發明的組成物的各成分進行說明。

【0029】 <樹脂 (A)>

本發明的組成物含有具有藉由酸的作用分解而極性增大之基團（以下，亦稱為「酸分解性基」）之樹脂（以下，亦稱為「酸分解性樹脂」或「樹脂 (A)」)。樹脂 (A) 的酸分解性基為至少藉由第 1 酸及第 2 酸各自的作用分解而極性增大之基團。

此時，在本發明的圖案形成方法中，典型而言，當採用鹼性顯影液作為顯影液時，較佳地形成正型圖案，當採用有機系顯影液作為顯影液時，較佳地形成負型圖案。

【0030】 樹脂 (A) 包含具有酸分解性基之重複單元為較佳。

【0031】 作為樹脂 (A)，能夠適當使用公知的樹脂。例如，能夠較佳地使用美國專利申請公開 2016/0274458A1 號說明書的〈0055〉～〈0191〉段、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號說明書的〈0035〉～〈0085〉段及美國專利申請公開 2016/0147150A1 號說明書的〈0045〉～〈0090〉段中所揭示之公知的樹脂作為樹脂 (A)。

【0032】 酸分解性基具有極性基被藉由酸的作用分解而脫離之基團 (脫離基) 保護之結構為較佳。

作為極性基，可舉出羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基及三(烷基磺醯基)亞甲基等酸性基 (在 2.38 質量%氫氧化四甲基銨水溶液中解離之基團)、以及醇性羥基等。

【0033】 此外，醇性羥基係與羥基鍵結之羥基，並且是指直接鍵結於芳香環上之羥基 (酚性羥基) 以外的羥基，作為羥基， α 位經氟原子等電子吸引基取代而得之脂肪族醇 (例如為六氟異丙醇基等) 除外。作為醇性羥基，係 pKa (酸解離常數) 為 12 以上且 20 以下的羥基為較佳。

【0034】 作為較佳的極性基，可舉出羧基、酚性羥基、氟化醇基 (較佳為六氟異丙醇基) 及磺酸基。

【0035】 作為酸分解性基而較佳的基團為，該等基團的氫原子經藉由酸的作用脫離之基團 (脫離基) 取代之基團。

作為藉由酸的作用脫離之基團（脫離基）例如可舉出-C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈)、-C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉)及-C(R₀₁)(R₀₂)(OR₃₉)等。

式中，R₃₆~R₃₉分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。R₃₆與R₃₇亦可以彼此鍵結而形成環。

R₀₁及R₀₂分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

【0036】 R₃₆~R₃₉、R₀₁及R₀₂的烷基係碳數1~8的烷基為較佳，例如能夠舉出甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、己基及辛基等。

R₃₆~R₃₉、R₀₁及R₀₂的環烷基可以為單環，亦可以為多環。作為單環環烷基，碳數3~8的環烷基為較佳，例如可舉出環丙基、環丁基、環戊基、環己基及環辛基等。作為多環環烷基，碳數6~20的環烷基為較佳，例如可舉出金剛烷基、降莖基、異莖基、莖基、二環戊基、 α -蒎烯基（pinel group）、三環癸基、四環十二烷基及雄甾烷基（androstanlyl group）等。此外，環烷基中的至少1個碳原子可以經氧原子等雜原子所取代。

R₃₆~R₃₉、R₀₁及R₀₂的芳基係碳數6~10的芳基為較佳，例如可舉出苯基、萘基及蒽基等。

R₃₆~R₃₉、R₀₁及R₀₂的芳烷基係碳數7~12的芳烷基為較佳，例如可舉出苜基、苯乙基及萘基甲基等。

R₃₆~R₃₉、R₀₁及R₀₂的烯基係碳數2~8的烯基為較佳，例如可舉出乙烯基、烯丙基、丁烯基及環己烯基等。

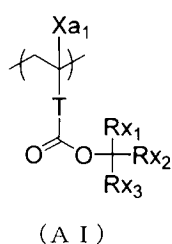
作為R₃₆與R₃₇彼此鍵結而形成之環，係環烷基（單環或多環）為較佳。作為環烷基，環戊基及環己基等單環環烷基或降莖基、四環癸烷基、四環十

二烷基及金剛烷基等多環環烷基為較佳。

【0037】 作為酸分解性基，枯基酯基（cumylester group）、烯醇酯基、縮醛酯基或三級烷基酯基較佳，縮醛酯基或三級烷基酯基為更佳。

【0038】 樹脂（A）具有由下述通式（AI）表示之重複單元作為具有酸分解性基之重複單元為較佳。

【0039】 [化學式 2]



【0040】 通式（AI）中，

Xa_1 表示氫原子、鹵素原子或 1 價有機基。

T 表示單鍵或 2 價連結基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 分別獨立地表示烷基或環烷基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 中的任意 2 個可以鍵結而形成環結構，亦可以不形成。

【0041】 作為 T 的 2 價連結基，可舉出伸烷基、伸芳基、-COO-Rt-及-O-Rt-等。式中，Rt 表示伸烷基、伸環烷基或伸芳基。此外，-COO-的定義與-CO-O-相同。

T 係單鍵或-COO-Rt-為較佳。Rt 係碳數 1~5 的鏈狀伸烷基為較佳，-CH₂-、-(CH₂)₂-或-(CH₂)₃-為更佳。T 係單鍵為更佳。

【0042】 Xa_1 為氫原子或烷基為較佳。

Xa_1 的烷基可以具有取代基，作為取代基，例如可舉出羥基及鹵素原子

(較佳為氟原子)。

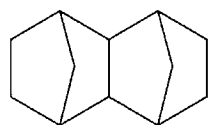
Xa_1 的烷基係碳數 1~4 為較佳，可舉出甲基、乙基、丙基、羥甲基及三氟甲基等。 Xa_1 的烷基係甲基為較佳。

【0043】 作為 Rx_1 、 Rx_2 及 Rx_3 的烷基，可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基或三級丁基等為較佳。作為烷基的碳數，1~10 為較佳，1~5 為更佳，1~3 為進一步較佳。 Rx_1 、 Rx_2 及 Rx_3 的烷基中，碳-碳鍵的一部分可以為雙鍵。

作為 Rx_1 、 Rx_2 及 Rx_3 的環烷基，環戊基及環己基等單環環烷基或降莧基、四環癸烷基、四環十二烷基及金剛烷基等多環環烷基為較佳。

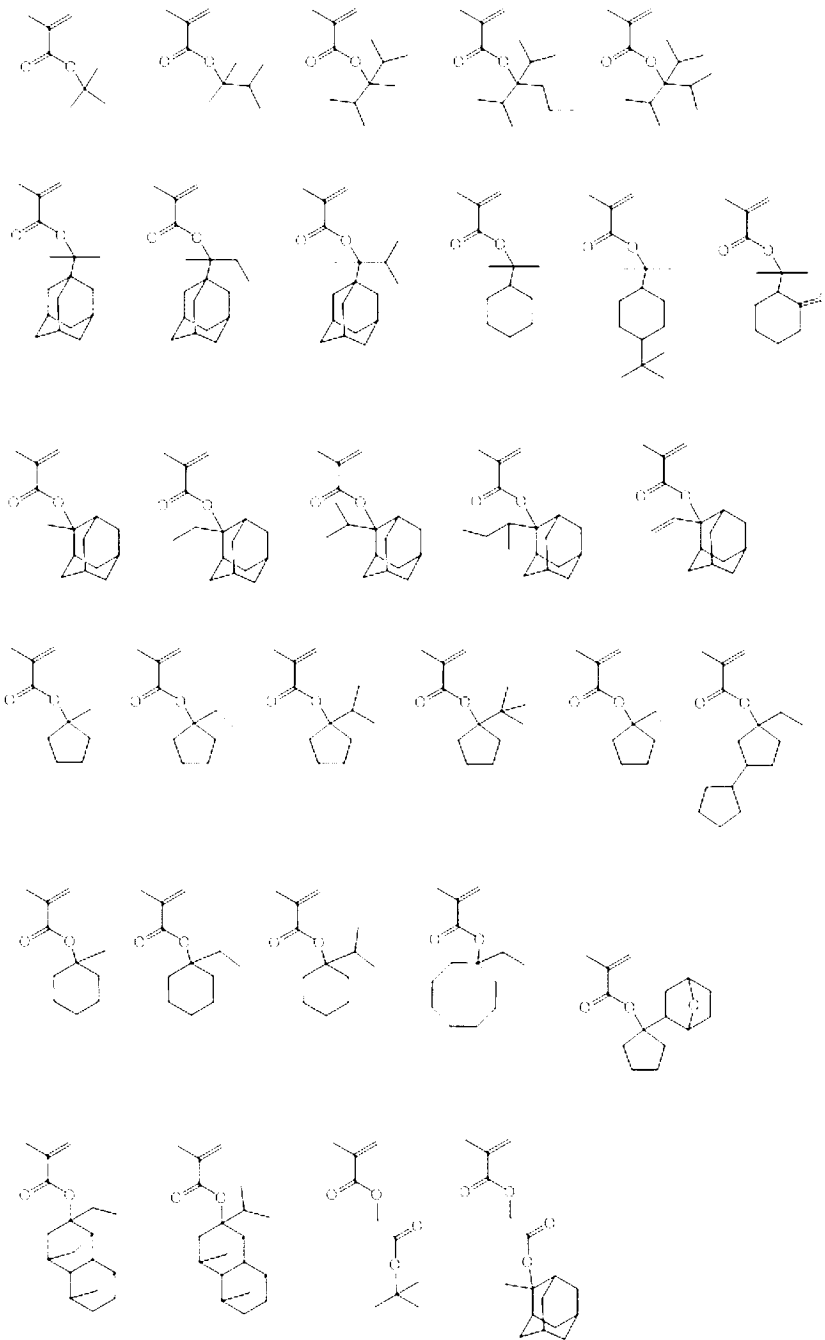
【0044】 作為 Rx_1 、 Rx_2 及 Rx_3 的 2 個鍵結而形成之環結構，環戊基環、環己基環、環庚基環及環辛烷環等單環環烷環或降莧烷環、四環癸烷環、四環十二烷環及金剛烷環等多環環烷基環為較佳。其中，環戊基環、環己基環或金剛烷環為更佳。作為 Rx_1 、 Rx_2 及 Rx_3 的 2 個鍵結而形成之環結構，下述所示之結構亦較佳。

【0045】 [化學式 3]



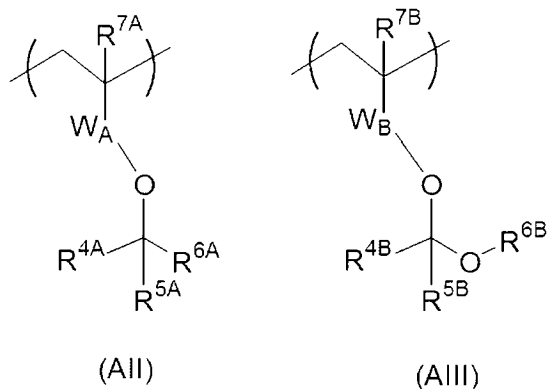
【0046】 以下舉出相當於由通式 (AI) 表示之重複單元之單體的具體例，但本發明並不限定於該等具體例。下述具體例相當於在通式 (AI) 中的 Xa_1 為甲基之情況，但 Xa_1 能夠任意地由氫原子、鹵素原子或 1 價有機基取代。

【0047】 [化學式 4]



【0048】 又，樹脂（A）可以具備具有酸分解性基之重複單元，亦即由下述通式（AII）或（AIII）表示之重複單元。

【0049】 [化學式 5]



【0050】 通式 (AII) 中， R^{4A} 、 R^{5A} 及 R^{6A} 分別獨立地表示 1 價有機基。 W_A 表示 -CO- 或 2 價芳香環基。 R^{7A} 表示氫原子、甲基或三氟甲基。 R^{5A} 及 R^{6A} 可以彼此鍵結而形成環。

通式 (AIII) 中， R^{4B} 、 R^{5B} 及 R^{6B} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基。 R^{5B} 及 R^{6B} 可以彼此鍵結而形成環。 W_B 表示 -CO- 或 2 價芳香環基。 R^{7B} 表示氫原子、甲基或三氟甲基。

【0051】 由 R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{6A} 、 R^{4B} 、 R^{5B} 及 R^{6B} 表示之 1 價有機基係碳數 1~30 為較佳，碳數 1~20 為更佳，碳數 1~10 為進一步較佳。作為 R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{6A} 、 R^{4B} 、 R^{5B} 及 R^{6B} 的 1 價有機基，例如可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、烷基羰基、環烷基羰基及烷氧基羰基等。該等基團亦可以具有取代基。

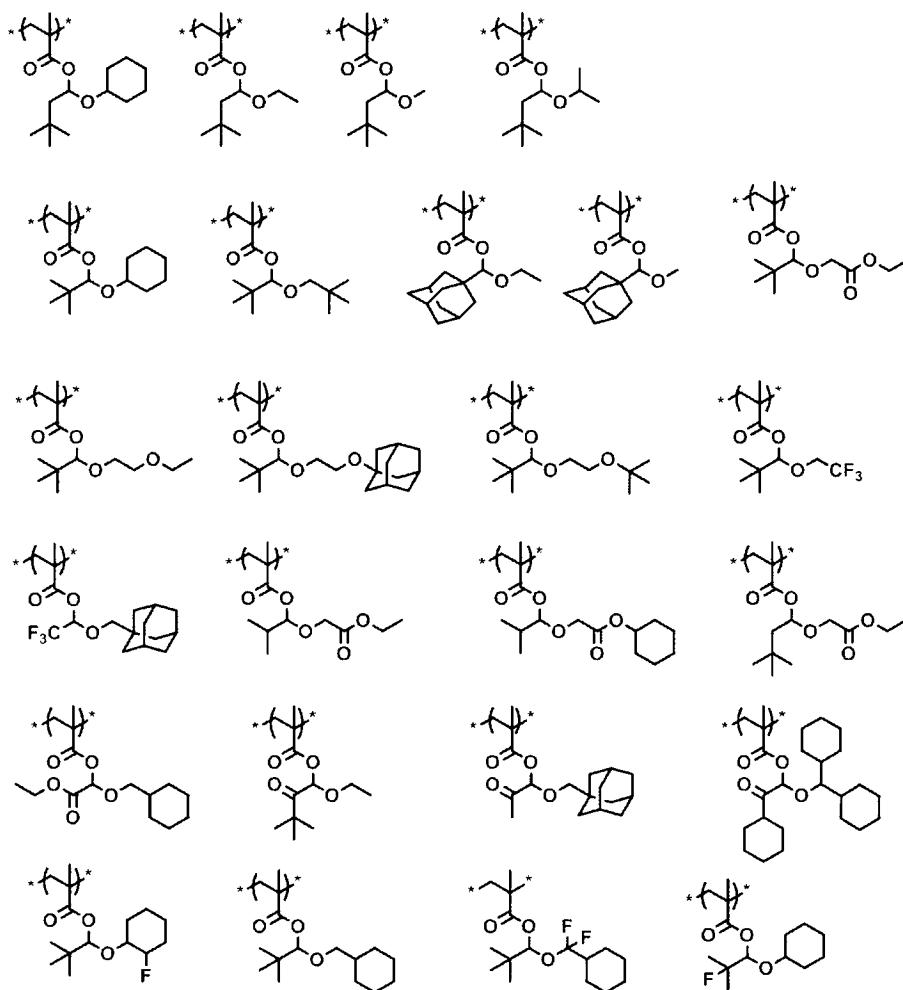
作為上述取代基，可舉出鹵素原子、烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種，碳數 1~12 為較佳。）、環烷基（可以為單環、多環及螺環中的任一種，碳數 3~20 為較佳。）、芳基（碳數 6~14 為較佳。）、羥基、羰基、醚基、氰基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基、磺酸酯基及將選自該等原子及基團中之兩種以上組合而成之基團等。

【0052】 作為 W_A 及 W_B 的 2 價芳香環基，可舉出伸苯基、伸萘基及伸蔥基等，其中伸苯基為較佳。

又，2 價芳香環基亦可以具有取代基。作為上述取代基，可舉出與由 R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{6A} 、 R^{4B} 、 R^{5B} 及 R^{6B} 表示之 1 價有機基可以具有之取代基相同者。

【0053】 作為由上述通式 (AII) 表示之重複單元及由上述通式 (AIII) 表示之重複單元，可舉出例如作為由上述通式 (AI) 表示之重複單元的具體例而舉出之重複單元及以下所示之重複單元。

【0054】 [化學式 6]



【0055】 樹脂 (A) 具有美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書的 <

0336>~<0369>段中記載之重複單元作為具有酸分解性基之重複單元亦較佳。

【0056】 又，樹脂（A）亦可以具有包含美國專利申請公開 2016/0070167 A1 號說明書的<0363>~<0364>段中所記載之藉由酸的作用分解而產生醇性羥基之基團之重複單元作為具有酸分解性基之重複單元。

【0057】 樹脂（A）可亦包含單獨一種具有酸分解性基之重複單元，亦可同時使用兩種以上來包含。

【0058】 具有樹脂（A）中所含有之酸分解性基之重複單元的含量（當存在複數個具有酸分解性基之重複單元時為其合計）相對於樹脂（A）的所有重複單元，10~90 莫耳%為較佳，20~80 莫耳%為更佳，30~70 莫耳%為進一步較佳。

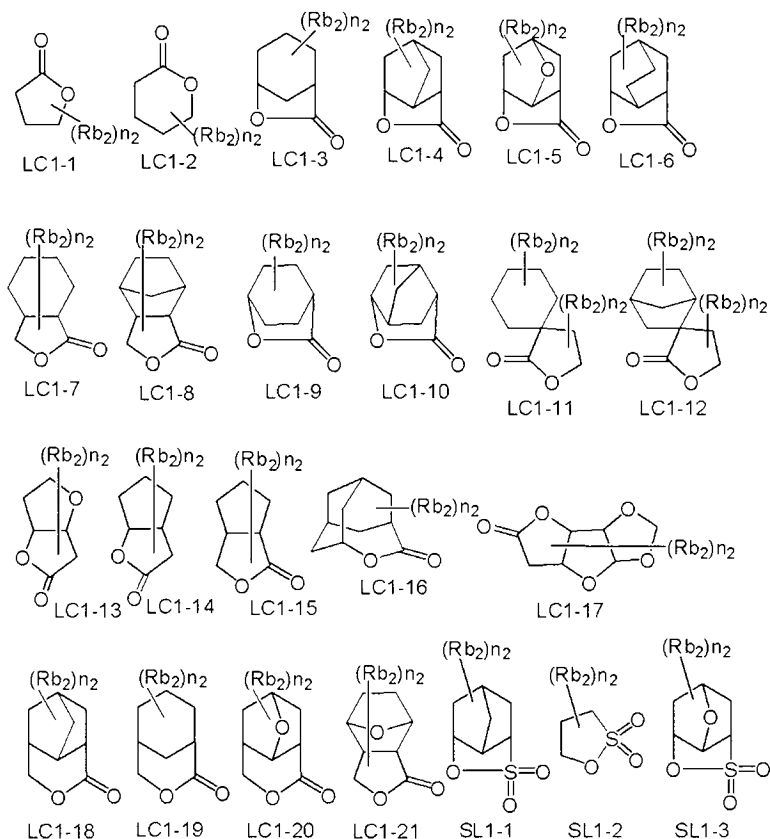
【0059】 樹脂（A）具有含有選自由內酯結構、磺內酯結構及碳酸酯結構構成之群組中之至少一種之重複單元為較佳。

【0060】 作為內酯結構或磺內酯結構，具有內酯結構或磺內酯結構即可，5~7 員環內酯結構或 5~7 員環磺內酯結構為較佳。其中，另 1 個環結構以形成雙環結構或螺環結構之形式與 5~7 員環內酯結構縮環者或另 1 個環結構以形成雙環結構或螺環結構之形式與 5~7 員環磺內酯結構縮環者為更佳。

樹脂（A）含有具有由下述通式（LC1-1）~（LC1-21）中的任 1 個表示之內酯結構或由下述通式（SL1-1）~（SL1-3）中的任 1 個表示之磺內酯結構之重複單元為進一步較佳。又，內酯結構或磺內酯結構亦可以與主鏈直接鍵結。作為較佳的結構，可舉出由通式（LC1-1）、通式（LC1-

4)、通式 (LC1-5)、通式 (LC1-8)、通式 (LC1-16) 或通式 (LC1-21) 表示之內酯結構或由通式 (SL1-1) 表示之磺內酯結構。

【0061】 [化學式 7]

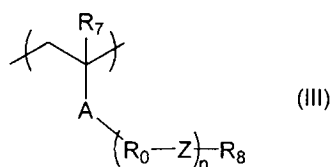


【0062】 內酯結構部分或磺內酯結構部分可以具有或不具有取代基 (Rb_2)。

作為較佳的取代基 (Rb_2)，可舉出碳數 1~8 的烷基、碳數 4~7 的環烷基、碳數 1~8 的烷氧基、碳數 2~8 的烷氧羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基及酸分解性基等，碳數 1~4 的烷基、氰基或酸分解性基為較佳。 n_2 表示 0~4 的整數。 n_2 為 2 以上時，存在複數個之取代基 (Rb_2) 可以相同亦可以不同。又，存在複數個之取代基 (Rb_2) 彼此可以鍵結而形成環。

【0063】 作為具有內酯結構或磺內酯結構之重複單元，由下述通式 (III) 表示之重複單元為更佳。

【0064】 [化學式 8]



【0065】 上述通式 (III) 中，

A 表示酯鍵(由-COO-表示之基團)或醯胺鍵(由-CONH-表示之基團)。

n 為由-R₀-Z-表示之結構的重複數，並表示 0~5 的整數，0 或 1 為較佳，0 為更佳。n 為 0 之情況下，不存在-R₀-Z-，而是成為單鍵。

R₀ 表示伸烷基、伸環烷基或其組合。當具有複數個 R₀ 時，分別獨立地表示伸烷基、伸環烷基或其組合。

Z 表示單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵或脲鍵。當具有複數個 Z 時，Z 分別獨立地表示單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵或脲鍵。

R₈ 表示具有內酯結構或磺內酯結構之 1 價有機基。

R₇ 表示氫原子、鹵素原子或 1 價有機基 (較佳為甲基)。

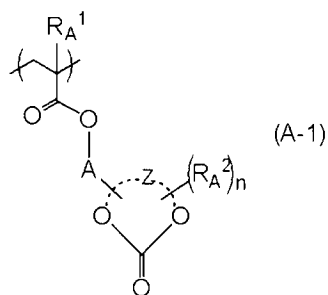
【0066】 R₀ 的伸烷基或伸環烷基亦可以具有取代基。

作為 Z，醚鍵或酯鍵為較佳，酯鍵為更佳。

【0067】 樹脂 (A) 可以具有含有碳酸酯結構之重複單元。碳酸酯結構係環狀碳酸酯結構為較佳。

具有環狀碳酸酯結構之重複單元係由下述通式 (A-1) 表示之重複單元為較佳。

【0068】 [化學式 9]



【0069】 通式 (A-1) 中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子或 1 價有機基（較佳為甲基）。

n 表示 0 以上的整數。

R_A^2 表示取代基。 n 為 2 以上時， R_A^2 分別獨立地表示取代基。

A 表示單鍵或 2 價連結基。

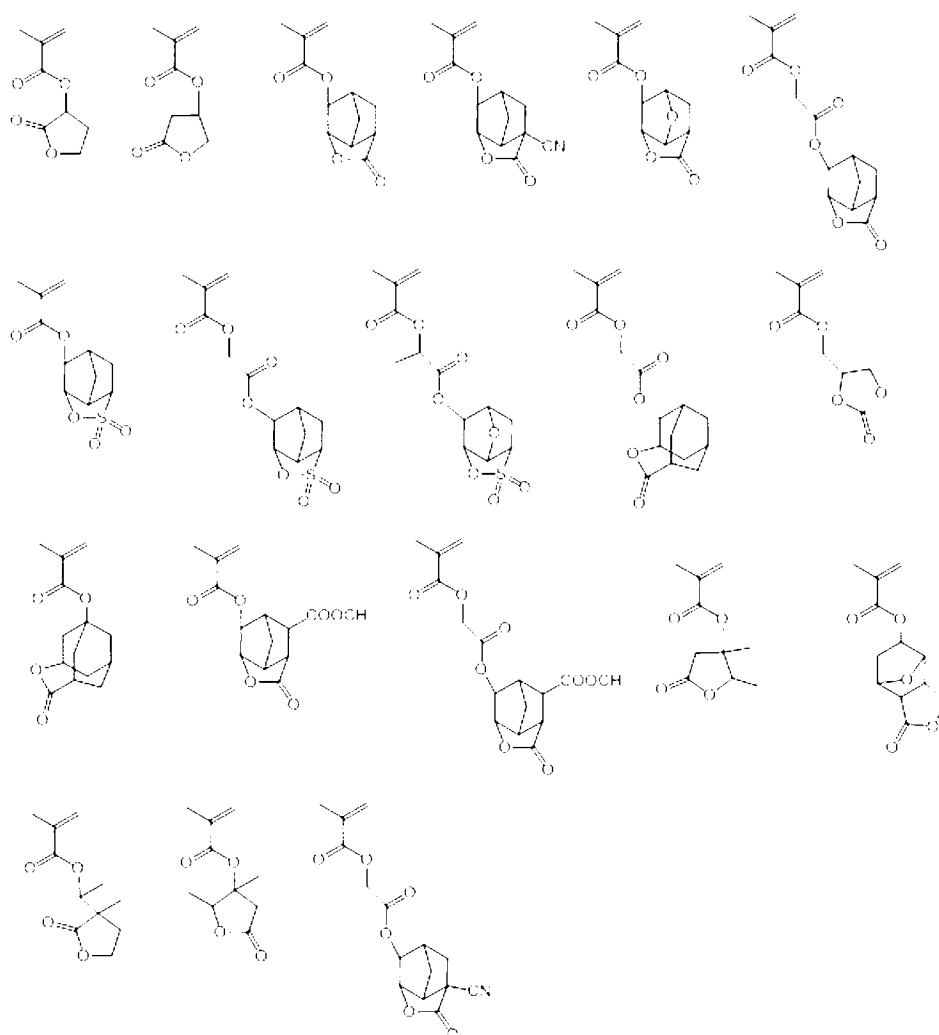
Z 表示與由式中的 $-O-C(=O)-O-$ 表示之基團一同形成單環結構或多環結構之原子團。

【0070】 樹脂 (A) 具有美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書的 <0370> ~ <0414> 段中記載之重複單元作為具有選自由內酯結構、磺內酯結構及碳酸酯結構組成之群組中之至少一種之重複單元亦較佳。

【0071】 樹脂 (A) 可以單獨具有一種含有選自由內酯結構、磺內酯結構及碳酸酯結構組成之群組中之至少一種之重複單元，亦可同時使用兩種以上來具有。

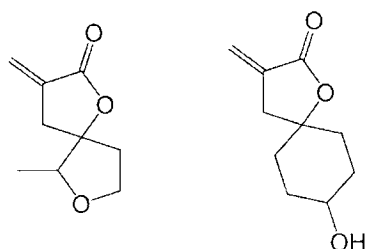
【0072】 以下舉出相當於由通式 (III) 表示之重複單元之單體的具體例及相當於由通式 (A-1) 表示之重複單元之單體的具體例，但本發明並不限定於該等具體例。下述具體例在通式 (III) 中的 R_7 及通式 (A-1) 中的 R_A^1 為甲基之情況下相當，但 R_7 及 R_A^1 能夠任意地由氫原子、鹵素原子或 1 價有機基取代。

【0073】 [化學式 10]



【0074】 除了上述單體以外，下述所示之單體亦能夠適當地用作樹脂(A)的原料。

【0075】 [化學式 11]



【0076】 具有選自由樹脂(A)中所含有之內酯結構、磺內酯結構及碳酸酯結構組成之群組中之至少一種之重複單元的含量(存在複數個具有選自由內酯結構、磺內酯結構及碳酸酯結構組成之群組中之至少一種之重複單

元之情況下為其合計) 相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元, 5~70 莫耳% 為較佳, 10~65 莫耳% 為更佳, 20~60 莫耳% 為進一步較佳。

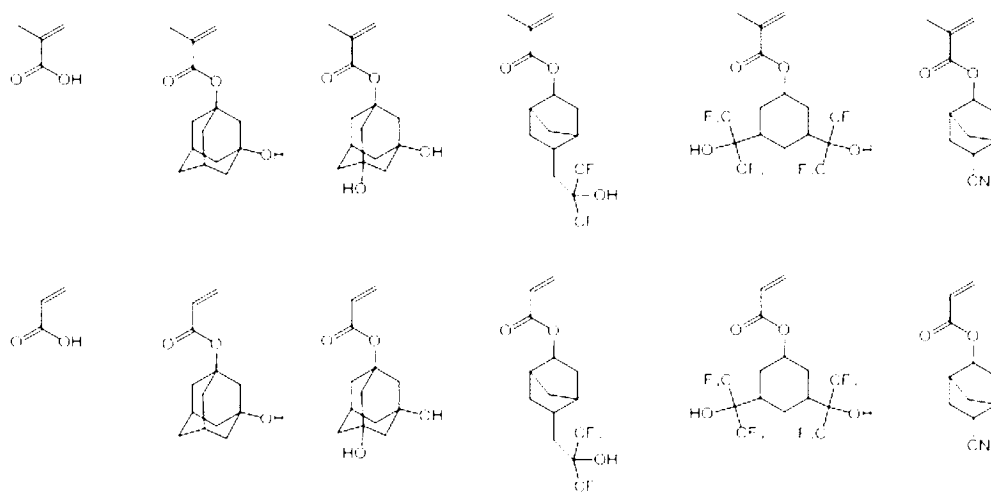
【0077】 樹脂 (A) 包含具有極性基之重複單元為較佳。

作為極性基, 可舉出羥基、氰基、羧基及氟化醇基等。

作為具有極性基之重複單元, 具有經極性基取代之脂環烴結構之重複單元為較佳。又, 具有極性基之重複單元不具有酸分解性基為較佳。作為經極性基取代之脂環烴結構中之、脂環烴結構, 金剛烷基或降莖烷基為較佳。

【0078】 以下舉出相當於具有極性基之重複單元之單體的具體例, 但本發明並不限定於該等具體例。

【0079】 [化學式 12]



【0080】 除此以外, 作為具有極性基之重複單元的具體例, 可舉出美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書的 <0415> ~ <0433> 段中所揭示之重複單元。

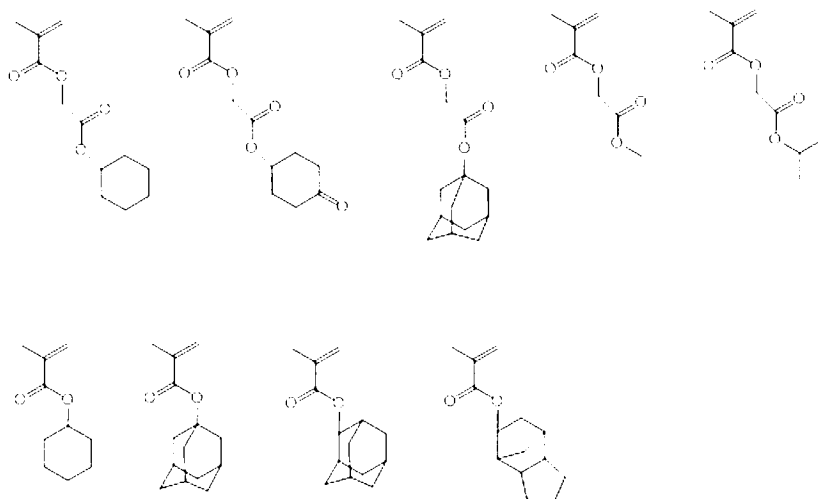
樹脂 (A) 可以單獨具有一種含有極性基之重複單元, 亦可以同時使用兩種以上來含有。

具有極性基之重複單元的含量相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元, 係

5~40 莫耳%為較佳，5~30 莫耳%為更佳，10~25 莫耳%為進一步較佳。

【0081】 樹脂 (A) 可以還具有不具有酸分解性基及極性基中的任 1 個之重複單元。不具有酸分解性基及極性基中的任 1 個之重複單元具有脂環烴結構為較佳。作為不具有酸分解性基及極性基中的任 1 個之重複單元，例如可舉出美國專利申請公開 2016/0026083A1 號說明書的<0236>~<0237>段中所記載之重複單元。以下示出相當於不具有酸分解性基及極性基中的任 1 個之重複單元之單體的較佳例子。

【0082】 [化學式 13]



【0083】 除此以外，作為不具有酸分解性基及極性基中的任 1 個之重複單元的具體例，可舉出美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書的<0433>段中所揭示之重複單元。

樹脂 (A) 可以單獨具有一種不具有酸分解性基及極性基中的任 1 個之重複單元，亦可以同時使用兩種以上來具有。

不具有酸分解性基及極性基中的任 1 個之重複單元的含量相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，5~40 莫耳%為較佳，5~30 莫耳%為更佳，5~25 莫耳%為進一步較佳。

【0084】 樹脂(A)除了上述重複結構單元以外，還可以以調節耐乾蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密合性、光阻輪廓或光阻一般所需之特性亦即解析力、耐熱性、靈敏度等為目的而具有各種重複結構單元。

作為該種重複結構單元，能夠舉出相當於規定的單體之重複結構單元，但並不限定於該等。

【0085】 作為規定的單量體，例如可舉出選自丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、烯丙基化合物、乙烯醚類及乙烯酯類等中之具有1個加成聚合性不飽和鍵之化合物等。

除此之外，亦可以使用能夠與相當於上述各種重複結構單元之單體共聚合之加成聚合性的不飽和化合物。

在樹脂(A)中，各重複結構單元的含有莫耳比可為了調節各種性能而適當地設定。

【0086】 本發明的組成物為 ArF 曝光用時，從 ArF 光的透射性的觀點考慮，樹脂(A)實際上不具有芳香族基為較佳。更具體而言，對於樹脂(A)中的所有重複單元，具有芳香族基之重複單元為5莫耳%以下為較佳，3莫耳%以下為更佳，理想為0莫耳%，亦即不含有具有芳香族基之重複單元為進一步較佳。又，樹脂(A)具有單環或多環脂環烴結構為較佳。

【0087】 樹脂(A)中，重複單元的全部由(甲基)丙烯酸酯系重複單元構成為較佳。該情況下，可以使用重複單元全部為丙烯酸甲酯系重複單元者、重複單元全部為丙烯酸酯系重複單元者、重複單元全部係基於丙烯酸甲酯系重複單元和丙烯酸酯系重複單元者中的任一者，丙烯酸酯系重複單元係對於樹脂(A)的所有重複單元的50莫耳%以下為較佳。

【0088】 當本發明的組成物為 KrF 曝光用、EB 曝光用或 EUV 曝光用時，樹脂 (A) 含有具有芳香族烴環基之重複單元為較佳。樹脂 (A) 具有包含酚羥基之重複單元為更佳。作為包含酚羥基之重複單元，可舉出羥基苯乙烯重複單元或羥基苯乙烯 (甲基) 丙烯酸酯重複單元。

本發明的組成物為 KrF 曝光用、EB 曝光用或 EUV 曝光用時，樹脂 (A) 具有酚羥基的氫原子被藉由酸的作用分解而脫離之基團 (脫離基) 保護之結構為較佳。

具有樹脂 (A) 中所含之芳香族烴環基之重複單元的含量相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，30~100 莫耳% 為較佳，40~100 莫耳% 為更佳，50~100 莫耳% 為進一步較佳。

【0089】 樹脂 (A) 的重量平均分子量係 1,000~200,000 為較佳，2,000~20,000 為更佳，3,000~15,000 為進一步較佳，3,000~11,000 為特佳。分散度 (Mw/Mn) 通常為 1.0~3.0，1.0~2.6 為較佳，1.0~2.0 為更佳，1.1~2.0 為進一步較佳。

【0090】 樹脂 (A) 可以單獨使用一種，亦可以同時使用兩種以上。

本發明的組成物中，樹脂 (A) 的含量相對於總固體成分中，通常為 20 質量% 以上的情況較多，40 質量% 以上為較佳，60 質量% 以上為更佳，75 質量% 以上為進一步較佳，80 質量% 以上為特佳。上限並無特別限制，99.5 質量% 以下為較佳，99 質量% 以下為更佳，97 質量% 以下為進一步較佳。

【0091】 <樹脂 (B)>

當本發明的組成物含有後述交聯劑 (G) 時，本發明的組成物含有具有

酚性羥基之鹼可溶性樹脂 (B) (以下，亦稱為「樹脂 (B)」) 為較佳。樹脂 (B) 含有具有酚性羥基之重複單元為較佳。

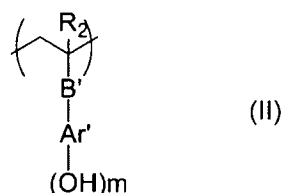
此時，典型而言，可較佳地形成負型圖案。

交聯劑 (G) 亦可以為擔載於樹脂 (B) 之形態。

樹脂 (B) 亦可以具有前述酸分解性基。

【0092】 作為樹脂 (B) 所具有之具有酚性羥基之重複單元，由下述通式 (II) 表示之重複單元為較佳。

【0093】 [化學式 14]



【0094】 通式 (II) 中，

R₂ 表示氫原子、烷基 (較佳為甲基) 或鹵素原子 (較佳為氟原子)。

B' 表示單鍵或 2 價連結基。

Ar' 表示芳香環基。

m 表示 1 以上的整數。

樹脂 (B) 可以單獨使用一種，亦可以同時使用兩種以上。

本發明的組成物的總固體成分中的樹脂 (B) 的含量通常為 30 質量% 以上之情況較多，40 質量% 以上為較佳，50 質量% 以上為更佳。上限並無特別限制，99 質量% 以下為較佳，90 質量% 以下為更佳，85 質量% 以下為進一步較佳。

作為樹脂 (B)，可適當地舉出美國專利申請公開 2016/0282720A1 號說

明書的<0142>~<0347>段中所揭示之樹脂。

【0095】 本發明的組成物亦可以含有樹脂(A)和樹脂(B)兩者。

【0096】 <酸產生劑(C)>

本發明的組成物含有兩種以上的酸產生劑(以下,亦稱為「酸產生劑(C)」)。此外,酸產生劑是指藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之化合物。作為酸產生劑,只要滿足上述條件1及條件2則其種類並無特別限定。

當本發明的組成物含有兩種酸產生劑時,所產生之酸的pKa相對小者相當於酸產生劑A,所產生之酸的pKa相對大者相當於酸產生劑B。

當本發明的組成物含有三種以上的酸產生劑時,所產生之酸中的pKa相對小者與所產生之酸中的pKa相對大者的組合中,至少任1個的k'0/k0滿足規定範圍即可。其中,所產生之酸的pKa最小者相當於酸產生劑A,所產生之酸的pKa最大者相當於酸產生劑B為較佳。

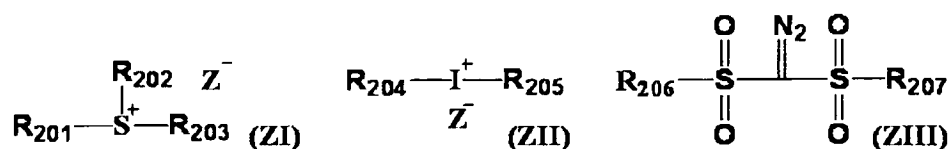
【0097】 作為酸產生劑,例如可舉出藉由光化射線或放射線的照射產生有機酸之化合物為較佳。例如可舉出銻鹽化合物、銻鹽化合物、重氮鹽化合物、磷鹽化合物、醯亞胺磺酸鹽化合物、脲磺酸鹽化合物、重氮二磺化合物、二磺化合物及鄰硝基苄基磺酸鹽化合物。

【0098】 作為酸產生劑,能夠適當地選擇使用藉由光化射線或放射線的照射產生酸之公知的化合物作為單獨或該等的混合物。例如,能夠適當地使用美國專利申請公開2016/0070167A1號說明書的<0125>~<0319>段、美國專利申請公開2015/0004544A1號說明書的<0086>~<0094>段及美國專利申請公開2016/0237190A1號說明書的<0323>~<0402>段中所揭示

之公知的化合物作為酸產生劑 (C)。

【0099】 作為酸產生劑 (C)，例如由下述通式 (ZI)、通式 (ZII) 或通式 (ZIII) 表示之化合物為較佳，由下述通式 (ZI) 表示之化合物為更佳。

【0100】 [化學式 15]



【0101】 上述通式 (ZI) 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。

又， $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 中的 2 個可以鍵結而形成環結構，環內可以包含氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵或羰基。作為 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 內的 2 個鍵結而形成之基團，可舉出伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基）及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

Z⁻表示陰離子。

【0102】 作為由通式 (ZI) 表示之化合物，可舉出後述化合物 (ZI-1)、化合物 (ZI-2)、化合物 (ZI-3) 及化合物 (ZI-4)，其中後述化合物 (ZI-3) 為較佳。

此外，酸產生劑 (C) 可以為具有複數個由通式 (ZI) 表示之結構之化合物。例如，可以為具有由通式 (ZI) 表示之化合物的 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 中的至少 1 個與由通式 (ZI) 表示之另 1 個化合物的 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 中的至少 1 個經由單鍵或連結基鍵結之結構之化合物。

【0103】 首先，對化合物 (ZI-1) 進行說明。

化合物 (ZI-1) 為上述通式 (ZI) 的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的至少 1 個為芳基之芳基銻化合物，亦即以芳基銻作為陽離子之化合物。

芳基銻化合物中，可以為 $R_{201} \sim R_{203}$ 全部為芳基，亦可以為 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的一部分為芳基且其餘為烷基或環烷基。

作為芳基銻化合物，例如可舉出三芳基銻化合物、二芳基烷基銻化合物、芳基二烷基銻化合物、二芳基環烷基銻化合物及芳基二環烷基銻化合物。

【0104】 作為芳基銻化合物中所含有之芳基，苯基或萘基為較佳，苯基為更佳。芳基可以為含有具有氧原子、氮原子或硫原子等之雜環結構之芳基。作為雜環結構，可舉出吡咯環、呋喃環、噻吩環、吡啶環、苯并呋喃環及苯并噻吩環等。當芳基銻化合物具有 2 個以上的芳基時，存在 2 個以上的芳基可以相同，亦可以不同。

芳基銻化合物視需要而具有之烷基或環烷基係碳數 1~15 的直鏈狀烷基、碳數 3~15 的支鏈狀烷基或碳數 3~15 的環烷基為較佳，例如可舉出甲基、乙基、丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、環丙基、環丁基及環己基等。

【0105】 $R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以分別獨立地具有烷基（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）、鹵素原子、羥基或苯硫基作為取代基。

【0106】 接著，對化合物 (ZI-2) 進行說明。

化合物 (ZI-2) 為式 (ZI) 中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 分別獨立地表示不具有芳香環之有機基之化合物。在此，芳香環係還包含含有雜原子之芳香族環。

作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 的不具有芳香環之有機基通常為碳數 1~30，碳數 1~20 為較佳。

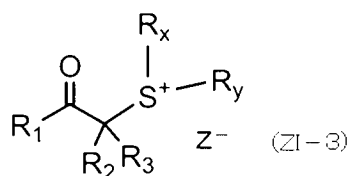
$R_{201} \sim R_{203}$ 分別獨立地係烷基、環烷基、烯丙基或乙烯基為較佳，直鏈狀或支鏈狀 2-氧代烷基、2-氧代環烷基或烷氧基羰基甲基為更佳，直鏈狀或支鏈狀 2-氧代烷基為進一步較佳。

【0107】 作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 的烷基及環烷基，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）或碳數 3~10 的環烷基（例如，環戊基、環己基及降莖基）為較佳。

$R_{201} \sim R_{203}$ 可以經鹵素原子、烷氧基（例如碳數 1~5）、羥基、氰基或硝基進一步取代。

【0108】 接著，對化合物（ZI-3）進行說明。

【0109】 [化學式 16]



【0110】 通式（ZI-3）中， R_1 表示烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基或烯基。 R_2 及 R_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、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、烯基、芳基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧基羰基烷基、烷氧基羰基環烷基、烯丙基或乙烯基。

此外，可以為 R_2 與 R_3 彼此連結而形成環，亦可以為 R_1 與 R_2 彼此連結而形成環。又，可以為 R_x 與 R_y 彼此連結而形成環， R_x 與 R_y 彼此連結

而形成之環結構可以包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵或醯胺鍵。

Z 表示陰離子。

【0111】 通式 (ZI-3) 中，作為由 R_1 表示之烷基及環烷基，碳數 1~15 (較佳為碳數 1~10) 的直鏈狀烷基、碳數 3~15 (較佳為碳數 3~10) 的支鏈狀烷基或碳數 3~15 (較佳為碳數 1~10) 的環烷基為較佳，具體而言，可舉出甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、環己基及降莖基等。

作為由 R_1 表示之烷氧基及環烷氧基，碳數 1~15 (較佳為碳數 1~10) 的直鏈狀烷氧基、碳數 3~15 (較佳為碳數 3~10) 的支鏈狀烷氧基或碳數 3~15 (較佳為碳數 1~10) 的環烷氧基為較佳，具體而言，可舉出甲氧基、乙氧基及丙氧基等。

作為由 R_1 表示之芳基，苯基或萘基為較佳，苯基為更佳。芳基可以為具有含有氧原子、氮原子或硫原子等之雜環結構之芳基。作為雜環結構，可舉出吡咯環、呋喃環、噻吩環、吡啶環、苯并呋喃環及苯并噻吩環等。

作為由 R_1 表示之烯基，碳數 2~15 (較佳為碳數 2~10) 的直鏈狀烯基或碳數 3~15 (較佳為碳數 3~10) 的支鏈狀烯基為較佳。

【0112】 作為由 R_2 及 R_3 表示之烷基、環烷基及芳基，可舉出與上述 R_1 相同者，其較佳的態樣亦相同。

作為由 R_2 及 R_3 表示之鹵素原子，例如可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

【0113】 作為由 R_x 及 R_y 表示之烷基、環烷基、烯基及芳基，可舉出與上述 R_1 相同者，其較佳態樣亦相同。

作為由 R_x 及 R_y 表示之 2-氧代烷基，例如可舉出碳數 1~15（較佳為碳數 1~10）者，具體而言可舉出 2-氧代丙基及 2-氧代丁基等。

作為由 R_x 及 R_y 表示之 2-氧代環烷基，例如可舉出碳數 1~15（較佳為碳數 1~10）者，具體而言可舉出 2-氧代環己基等。

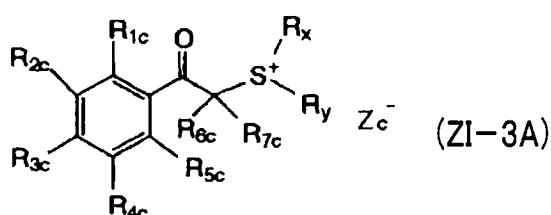
作為由 R_x 及 R_y 表示之烷氧基羰基烷基，例如可舉出碳數 1~15（較佳為碳數 1~10）者。

作為由 R_x 及 R_y 表示之烷氧基羰基環烷基，例如可舉出碳數 1~15（較佳為碳數 1~10）者。

【0114】 關於上述化合物 (ZI-3)，其中，化合物 (ZI-3A) 為較佳。

化合物 (ZI-3A) 由下述通式 (ZI-3A) 表示，且為具有苯甲醯甲基鎂鹽結構之化合物。

【0115】 [化學式 17]



【0116】 通式 (ZI-3A) 中，

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

R_{6c} 及 R_{7c} 分別獨立地表示氫原子、烷基、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。

【0117】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意 2 個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 及 R_x 與 R_y 各自可以鍵結而形成環結構，該環結構可以含有分別獨立地氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

作為上述環結構，可舉出芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜環及組合 2 個以上該等環而成之多環縮合環。作為環結構，可舉出 3 員環～10 員環，4 員環～8 員環為較佳，5 員環或 6 員環為更佳。

【0118】 作為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意 2 個以上、 R_{6c} 與 R_{7c} 及 R_x 與 R_y 鍵結而形成之基團，可舉出伸丁基及伸戊基等。

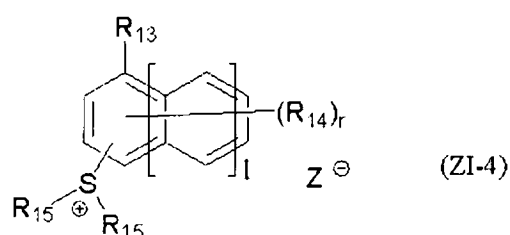
作為 R_{5c} 與 R_{6c} 及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成之基團，係單鍵或伸烷基為較佳。作為伸烷基，可舉出亞甲基及伸乙基等。

Z^{\ominus} 表示陰離子。

【0119】 接著，對化合物 (ZI-4) 進行說明。

化合物 (ZI-4) 由下述通式 (ZI-4) 表示。

【0120】 [化學式 18]



【0121】 通式 (ZI-4) 中，

l 表示 0~2 的整數。

r 表示 0~8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、氟原子、羥基、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基或具有環烷基之基團。該等基團可以具有取代基。

R_{14} 表示羥基、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基或具有環烷基之基團。該等基團可以具有取代基。 R_{14} 存在複數個時，分別獨立地表示羥基等上述基團。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。該等基團可以具有取代基。2 個 R_{15} 可以彼此鍵結而形成環。當 2 個 R_{15} 彼此鍵結而形成環時，可以在環骨架內包含氧原子或氮原子等雜原子。於一態樣中，2 個 R_{15} 為伸烷基，且彼此鍵結而形成環結構為較佳。

Z⁻表示陰離子。

【0122】 通式 (ZI-4) 中， R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數係 1~10 為較佳。作為烷基，甲基、乙基、正丁基或三級丁基等為更佳。

【0123】 接著，對通式 (ZII) 及通式 (ZIII) 進行說明。

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

作為 R_{204} ~ R_{207} 的芳基，苯基或萘基為較佳，苯基為更佳。 R_{204} ~ R_{207} 的芳基可以為具有含有氧原子、氮原子或硫原子等之雜環結構之芳基。作為具有雜環結構之芳基的骨架，例如可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯并呋喃及苯并噻吩等。

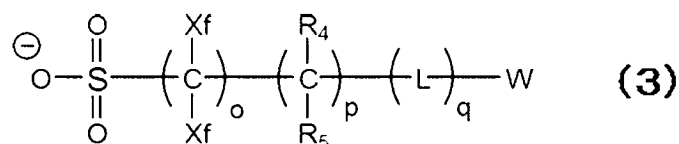
作為 R₂₀₄~R₂₀₇的烷基及環烷基，碳數 1~10 的直鏈狀烷基或碳數 3~10 的支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）或碳數 3~10 的環烷基（例如環戊基、環己基及降莖基）為較佳。

【0124】 R₂₀₄~R₂₀₇的芳基、烷基及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 R₂₀₄~R₂₀₇的芳基、烷基及環烷基可具有之取代基，例如可舉出烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~15）、烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子、羥基及苯硫基等。

Z⁻表示陰離子。

【0125】 作為通式 (ZI) 中的 Z⁻、通式 (ZII) 中的 Z⁻、通式 (ZI-3) 中的 Z⁻及通式 (ZI-4) 中的 Z⁻，由下述通式 (3) 表示之陰離子為較佳。

【0126】 [化學式 19]



【0127】 通式 (3) 中，

o 表示 1~3 的整數。p 表示 0~10 的整數。q 表示 0~10 的整數。

【0128】 Xf 表示氟原子或經至少 1 個氟原子取代之烷基。該烷基的碳數係 1~10 為較佳，1~4 為更佳。又，作為經至少 1 個氟原子取代之烷基，全氟烷基為較佳。

Xf 係氟原子或碳數 1~4 的全氟烷基為較佳，氟原子或 CF₃ 為更佳。尤其，兩者的 Xf 係氟原子為進一步較佳。

【0129】 R₄ 及 R₅ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基或被至少 1 個氟原子取代之烷基。存在複數個 R₄ 及 R₅ 時，R₄ 及 R₅ 可以分別相同，亦可以

不同。

由 R₄ 及 R₅ 表示之烷基可以具有取代基，碳數 1~4 為較佳。R₄ 及 R₅ 較佳為氫原子。

經至少 1 個氟原子取代之烷基的具體例及較佳態樣係與通式 (3) 中的 Xf 的具體例及較佳態樣相同。

【0130】 L 表示 2 價連結基。存在複數個 L 時，L 可以分別相同，亦可以不同。

作為 2 價連結基，例如可舉出-COO- (-C(=O)-O-)、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）及將該等中的複數個組合而得到之 2 價連結基等。該等之中，-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-SO₂-、-COO-伸烷基-、-OCO-伸烷基-、-CONH-伸烷基-或-NHCO-伸烷基-為較佳，-COO-、-OCO-、-CONH-、-SO₂-、-COO-伸烷基-或-OCO-伸烷基-為更佳。

【0131】 W 表示包含環狀結構之有機基。該等之中，環狀有機基為較佳。

作為環狀有機基，例如可舉出脂環基、芳基及雜環基。

脂環基可以為單環式，亦可以為多環式。作為單環式脂環基，例如可舉出環戊基、環己基及環辛基等單環環烷基。作為多環式脂環基，例如可舉出降莖基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環環烷基。其中，降莖基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基（tetracyclo dodecanyl group）及金剛烷基等碳數 7 以上的具有蓬鬆的結構之脂環基為較佳。

【0132】 芳基可以為單環式，亦可以為多環式。作為該芳基，例如可舉出

苯基、萘基、菲基及蒽基。

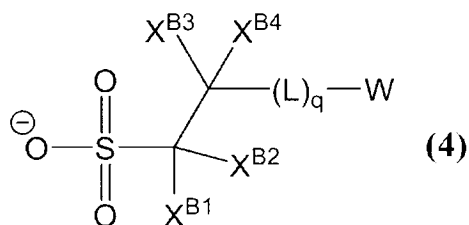
雜環基可以為單環式，亦可以為多環式。多環式更能夠控制酸的擴散。又，雜環基可以具有芳香族性，亦可以不具有芳香族性。作為具有芳香族性之雜環，例如可舉出呋喃環、噻吩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環及吡啶環。作為不具有芳香族性之雜環，例如可舉出四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環及十氫異喹啉環。作為內酯環及磺內酯環的一例，可舉出於前述樹脂中所例示之內酯結構及磺內酯結構。作為雜環基中的雜環，係呋喃環、噻吩環、吡啶環或十氫異喹啉環為特佳。

【0133】 上述環狀有機基可以具有取代基。作為該取代基，例如可舉出烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種，碳數 1~12 為較佳）、環烷基（可以為單環、多環及螺環中的任一種，碳數 3~20 為較佳）、芳基（碳數 6~14 為較佳）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基及磺酸酯基。此外，構成環狀有機基之碳（有助於環形成之碳）可以為羰基碳。

【0134】 作為由通式 (3) 表示之陰離子， $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CH}_2 \text{-OCO- (L) } q' \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CHF-CH}_2 \text{-OCO- (L) } q' \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-COO- (L) } q' \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CF}_2 \text{-CH}_2 \text{-CH}_2 \text{- (L) } q \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CH (CF}_3 \text{) -OCO- (L) } q' \text{-W}$ 為較佳。在此，L、q 及 W 的定義與通式 (3) 相同。q' 表示 0~10 的整數。

【0135】 一態樣中，作為通式 (ZI) 中的 Z^- 、通式 (ZII) 中的 Z^- 、通式 (ZI-3) 中的 Zc^- 及通式 (ZI-4) 中的 Z^- ，由下述通式 (4) 表示之陰離子亦較佳。

【0136】 [化學式 20]



【0137】 通式 (4) 中，

X^{B1} 及 X^{B2} 分別獨立地表示氫原子或不具有氟原子之 1 價有機基。 X^{B1} 及 X^{B2} 係氫原子為較佳。

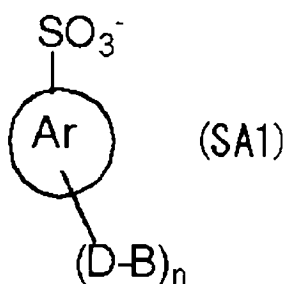
X^{B3} 及 X^{B4} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基。 X^{B3} 及 X^{B4} 中的至少一方係氟原子或具有氟原子之 1 價有機基為較佳， X^{B3} 及 X^{B4} 兩者係氟原子或具有氟原子之 1 價有機基為更佳。 X^{B3} 及 X^{B4} 這兩者係被氟原子取代之烷基為進一步較佳。

L、q 及 W 的定義與通式 (3) 相同。

【0138】 通式 (ZI) 中的 Z、通式 (ZII) 中的 Z、通式 (ZI-3) 中的 Zc 及通式 (ZI-4) 中的 Z 可以為苯磺酸陰離子，係經支鏈狀烷基或環烷基取代之苯磺酸陰離子為較佳。

【0139】 作為通式 (ZI) 中的 Z、通式 (ZII) 中的 Z、通式 (ZI-3) 中的 Zc 及通式 (ZI-4) 中的 Z，由下述通式 (SA1) 表示之芳香族磺酸陰離子亦較佳。

【0140】 [化學式 21]



【0141】 式 (SA1) 中，

Ar 表示芳基，還可以具有磺酸陰離子及- (D-B) 基以外的取代基。作為還可以具有之取代基可舉出氟原子及羥基等。

【0142】 n 表示 0 以上的整數。作為 n，1~4 為較佳，2~3 為更佳，3 為進一步較佳。

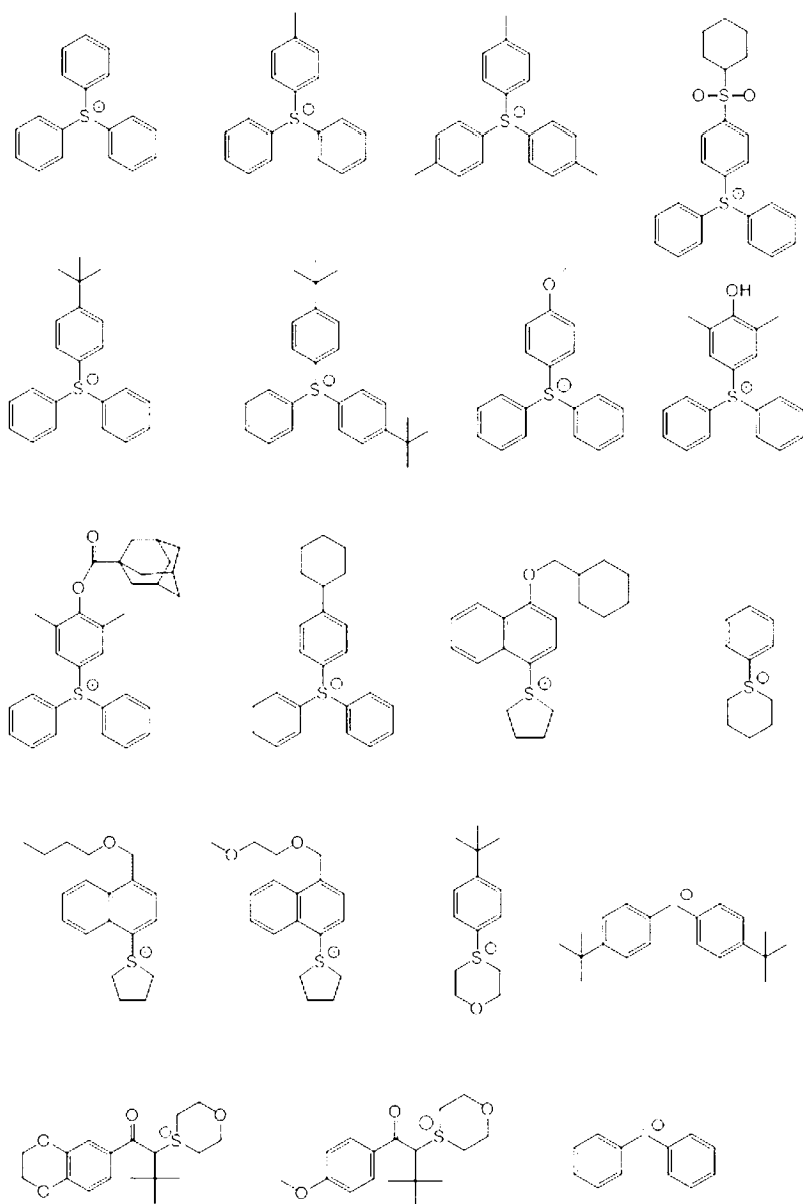
【0143】 D 表示單鍵或 2 價連結基。作為 2 價連結基，可舉出包含醚基、硫醚基、羰基、亞砷基、砷基、磺酸酯基、酯基及該等的兩種以上的組合之基團等。

【0144】 B 表示羥基。

【0145】 較佳為，D 係單鍵，B 係脂肪族烴結構。B 係異丙基或環己基為更佳。

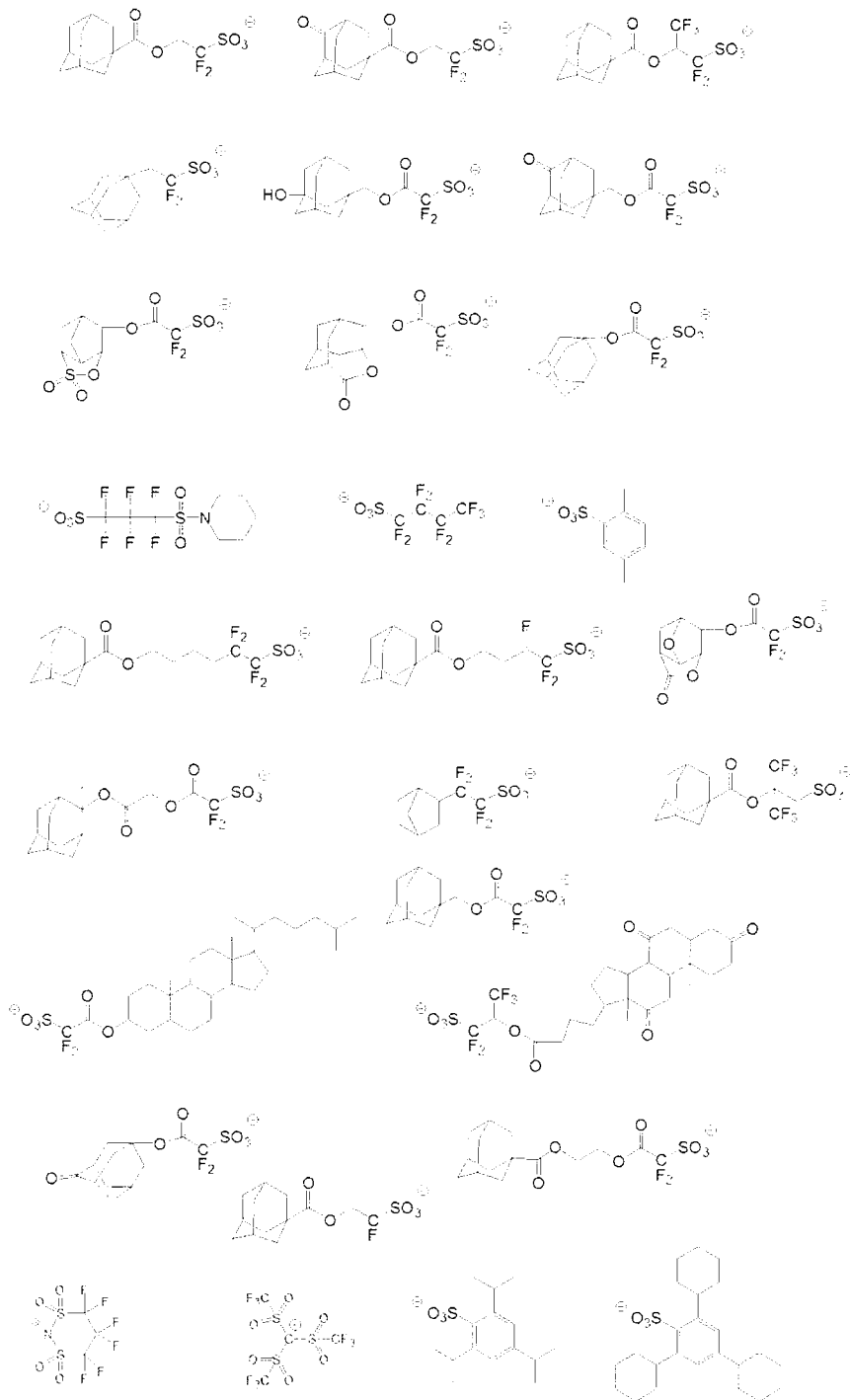
【0146】 以下示出通式 (ZI) 中的銻陽離子及通式 (ZII) 中的銻陽離子的較佳的例子。

【0147】 [化學式 22]



【0148】 以下示出通式 (ZI)、通式 (ZII) 中的陰離子 Z⁻、通式 (ZI-3) 中的 Zc⁻及通式 (ZI-4) 中的 Z 的較佳的例子。

【0149】 [化學式 23]



【0150】 能夠任意組合上述陽離子及陰離子來用作酸產生劑。

【0151】 酸產生劑可以為低分子化合物的形態，亦可以為嵌入聚合物的一部分之形態。又，可以同時使用低分子化合物的形態與嵌入聚合物的一部分中之形態。

酸產生劑係低分子化合物的形態為較佳。

當酸產生劑為低分子化合物的形態時，分子量係 3,000 以下為較佳，2,000 以下為更佳，1,000 以下為進一步較佳。

當酸產生劑為嵌入聚合物的一部分之形態時，可以嵌入前述樹脂 (A) 的一部分，亦可以嵌入與樹脂 (A) 不同之樹脂中。

本發明的組成物中，以組成物的總固體成分為基準，酸產生劑的總含量係 0.1~35 質量%為較佳，0.5~25 質量%為更佳，1~20 質量%為進一步較佳，1~15 質量%為特佳。

又，本發明的組成物中，以組成物的總固體成分為基準，酸產生劑 A 的含量係 0.1~35 質量%為較佳，0.5~20 質量%為更佳，1~18 質量%為進一步較佳。以組成物的總固體成分為基準，酸產生劑 B 的含量係 0.1~20 質量%為較佳，0.5~15 質量%為更佳，1~10 質量%為進一步較佳。

【0152】 本發明的組成物中，從進一步提高 LWR 和/或 CDU 的性能之方面考慮，酸產生劑的至少一種為具有由上述通式 (ZI-3) 表示之陽離子結構之鎘鹽化合物為較佳。

【0153】 又，本發明的組成物中，從進一步提高 LWR 和/或 CDU 的性能之方面考慮，從酸產生劑 A 產生之酸的 pKa 係 -3.50 以上為較佳，-3.00 以上為更佳，-2.50 以上為進一步較佳，-2.00 以上為特佳，-1.00 以上為最佳。此外，上限並無特別限定，例如為 3.00 以下。此外，當為除了具有由通式 (ZI-3) 表示之苯甲醯甲基鎘結構之化合物以外的組成物時，且當 pKa 為 -2.50 以上時，LWR 更優異。

【0154】 又，本發明的組成物中，從進一步提高 LWR 和/或 CDU 的性能之方面考慮，從酸產生劑 B 產生之第 2 酸的分子量係 250 以上為較佳。此

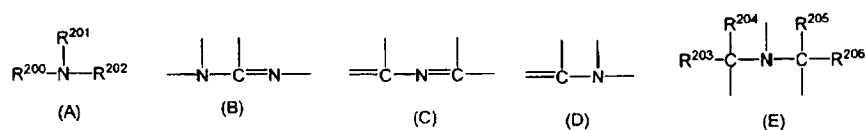
外，上限並無特別限定，例如為 800。

【0155】 <酸擴散控制劑 (D)>

本發明的組成物可以含有酸擴散控制劑 (D)。酸擴散控制劑 (D) 係作為捕獲曝光時從酸產生劑等產生之酸，並抑制因多餘的產生酸引起之未曝光部中的酸分解性樹脂的反應之猝滅劑發揮作用者。例如，能夠使用鹼性化合物 (DA)、藉由光化射線或放射線的照射而鹼性降低或消失之鹼性化合物 (DB)、相對於酸產生劑成為相對弱酸之鎊鹽 (DC)、具有氮原子且具有藉由酸的作用脫離之基團之低分子化合物 (DD) 或陽離子部具有氮原子之鎊鹽化合物 (DE) 等而作為酸擴散控制劑。本發明的組成物中，能夠適當地使用公知的酸擴散控制劑。例如，能夠適當地使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書的 <0627> ~ <0664> 段、美國專利申請公開 2015/004544A1 號說明書的 <0095> ~ <0187> 段、美國專利申請公開 2016/0237190A1 號說明書的 <0403> ~ <0423> 段及美國專利申請公開 2016/0274458A1 號說明書的 <0259> ~ <0328> 段中所揭示之公知的化合物作為酸擴散控制劑 (D)。

【0156】 作為鹼性化合物 (DA)，具有由下述式 (A) ~ (E) 表示之結構之化合物為較佳。

【0157】 [化學式 24]



【0158】 通式 (A) 及 (E) 中，

R^{200} 、 R^{201} 及 R^{202} 可以相同，亦可以不同，分別獨立地表示氫原子、烷

基（較佳為碳數 1~20）、環烷基（較佳為碳數 3~20）或芳基（碳數 6~20）。 R^{201} 與 R^{202} 可以彼此鍵結而形成環。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及 R^{206} 可以相同亦可以不同，分別獨立地表示碳數 1~20 的烷基。

【0159】 通式 (A) 及 (E) 中的烷基可以具有取代基，亦可以為未經取代。

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

通式 (A) 及 (E) 中的烷基係未經取代為更佳。

【0160】 作為鹼性化合物 (DA)，胍、胺基吡咯啉、吡啶、吡啶啉、哌啶、胺基咪啶、胺基烷基咪啶或哌啶等為較佳，具有咪啶結構、二氮雜雙環結構、氫氧化鎘結構、羧酸鎘鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構之化合物、具有羥基和/或醚鍵之烷基胺衍生物或具有羥基和/或醚鍵之苯胺衍生物等為更佳。

【0161】 藉由光化射線或放射線的照射而鹼性降低或消失之鹼性化合物 (DB) (以下，亦稱為「化合物 (DB)」。) 具有質子受體性官能基，並且為藉由光化射線或放射線的照射分解而質子受體性降低、消失或由質子受體性變為酸性之化合物。

【0162】 質子受體性官能基是指能夠與質子靜電相互作用之基團或具有電子之官能基，例如是指具有環狀聚醚等大環結構之官能基或含有具有對 π 共軛未作出貢獻之未共用電子對之氮原子之官能基。具有對 π 共軛未作出貢獻之未共用電子對之氮原子是指，例如具有下述式所示之部分結構之氮原子。

【0163】 [化學式 25]



【0164】 作為質子受體性官能基的較佳的部分結構，例如可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級胺～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡啶結構等。

【0165】 化合物(DB)產生藉由光化射線或放射線的照射進行分解而質子受體性降低或消失或從質子受體性向酸性變化之化合物。其中，質子受體性的降低或消失或從質子受體性向酸性的變化是指，質子加成在質子受體性官能基而引起之質子受體性的變化，具體而言，表示當由具有質子受體性官能基之化合物(DB)和質子生成質子加成物時，其化學平衡中的平衡常數減少。

質子受體性能夠藉由進行 pH 測定來確認。

【0166】 藉由光化射線或放射線的照射，化合物(DB)分解而產生之化合物的酸解離常數 pKa 滿足 $pKa < -1$ 為較佳，滿足 $-13 < pKa < -1$ 為更佳，滿足 $-13 < pKa < -3$ 為進一步較佳。

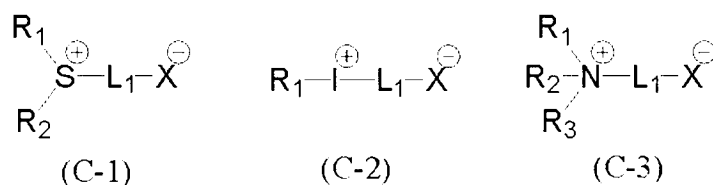
【0167】 在此所述之酸解離常數 pKa 係表示水溶液中的酸解離常數 pKa，例如依化學便覽(II)(改訂4版，1993年，日本化學會編，Maruzen Company, Limited)進行定義。酸解離常數 pKa 值越低表示酸強度越大。具體而言，水溶液中的酸解離常數 pKa 能夠藉由使用無限稀釋水溶液測定 25°C 下的酸解離常數來進行實測。或者，亦可以使用下述軟體套件 1 藉由計算而求出基於哈米特取代基常數及公知文獻值的資料庫之值。

【0168】 軟體套件 1：Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) So

部位之化合物（以下，亦稱為「化合物（DCA）」。）。

作為化合物（DCA），由下述通式（C-1）～（C-3）中的任 1 個表示之化合物為較佳。

【0175】 [化學式 27]



【0176】 通式（C-1）～（C-3）中，

R_1 、 R_2 及 R_3 各自獨立地表示碳數 1 以上的取代基。

L_1 表示連結陽離子部位與陰離子部位之 2 價連結基或單鍵。

$-X$ 表示選自 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 及 $-\text{N}-R_4$ 中之陰離子部位。 R_4 表示於與相鄰的 N 原子的連結部位具有羰基 ($-\text{C}(=\text{O})-$)、磺基 ($-\text{S}(=\text{O})_2-$) 及磺醯基 ($-\text{S}(=\text{O})-$) 中之至少 1 個之 1 價取代基。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 L_1 可以彼此鍵結而形成環結構。又，通式（C-3）中，組合 $R_1 \sim R_3$ 中的 2 個來表示 1 個 2 價取代基，亦可以藉由雙鍵而與 N 原子鍵結。

【0177】 作為 $R_1 \sim R_3$ 中的碳數 1 以上的取代基，可舉出烷基、環烷基、芳基、烷氧基羰基、環烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷胺基羰基、環烷胺基羰基及芳胺基羰基等。較佳為烷基、環烷基或芳基。

【0178】 作為 2 價連結基的 L_1 ，可舉出直鏈狀或支鏈狀伸烷基、伸環烷基、伸芳基、羰基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺酯鍵、脲鍵及將該等組合兩種以上而成之基團等。 L_1 較佳為伸烷基、伸芳基、醚鍵、酯鍵或將該等組合兩種以上而成之基團。

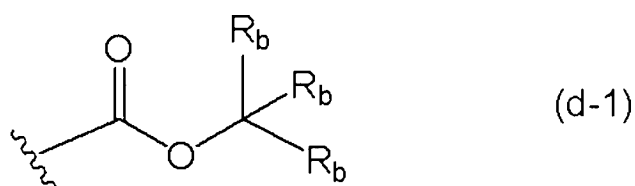
【0179】 具有氮原子且具有藉由酸的作用而脫離之基團之低分子化合物 (DD) (以下，亦稱為「化合物 (DD)」。) 係在氮原子上具有藉由酸的作用而脫離之基團之胺衍生物為較佳。

作為藉由酸的作用脫離之基團，縮醛酯基、碳酸鹽基、胺甲酸酯基、三級酯基、三級羥基或半胺縮醛醚基為較佳，胺甲酸酯基或半胺縮醛醚基為更佳。

化合物 (DD) 的分子量為 100~1000 為較佳，100~700 為更佳，100~500 為進一步較佳。

化合物 (DD) 亦可以具有在氮原子上具有保護基之胺基甲酸酯基。作為構成胺基甲酸酯基之保護基，由下述通式 (d-1) 表示。

【0180】 [化學式 28]



【0181】 通式 (d-1) 中，

R_b 分別獨立地表示氫原子、烷基 (較佳為碳數 1~10)、環烷基 (較佳為碳數 3~30)、芳基 (較佳為碳數 3~30)、芳烷基 (較佳為碳數 1~10) 或烷氧基烷基 (較佳為碳數 1~10)。 R_b 亦可以相互鍵結而形成環。

由 R_b 表示之烷基、環烷基、芳基及芳烷基可以分別獨立地被羥基、氰基、胺基、吡咯烷基、哌啶基、咪啉基、氧代基等官能基、烷氧基或鹵素原子取代。關於由 R_b 表示之烷氧基烷基亦相同。

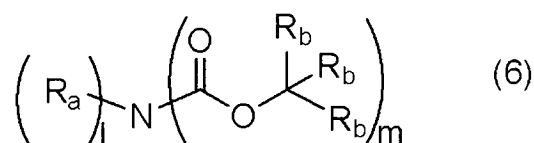
【0182】 作為 R_b ，直鏈狀或支鏈狀烷基、環烷基或芳基為較佳，直鏈狀或支鏈狀烷基或環烷基為更佳。

作為 2 個 R_b 相互連結而形成之環，可舉出脂環式烴基、芳香族烴基、雜環式烴基及其衍生物等。

作為由通式 (d-1) 表示之基團的具體結構，可舉出美國專利公報 US2012/0135348A1 號說明書的 <0466> 段中所揭示之結構，但並不限定於此。

【0183】 化合物 (DD) 係具有由下述通式 (6) 表示之結構為較佳。

【0184】 [化學式 29]



【0185】 通式 (6) 中，

1 表示 0~2 的整數，m 表示 1~3 的整數，滿足 $1+m=3$ 。

R_a 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基。當 1 為 2 時，2 個 R_a 可以相同，亦可以不同，2 個 R_a 亦可以相互鍵結而與式中的氮原子一同形成雜環。該雜環中可含有除了式中的氮原子以外的雜原子。

R_b 係與上述通式 (d-1) 中的 R_b 的定義相同，較佳例亦相同。

通式 (6) 中，作為 R_a 之烷基、環烷基、芳基及芳烷基可以分別獨立地被與作為如下基團之前述基團相同的基團取代，該基團係作為 R_b 之烷基、環烷基、芳基及芳烷基可以經取代之基團。

【0186】 作為上述 R_a 的烷基、環烷基、芳基及芳烷基 (該等基團可以經上述基團取代) 的具體例，可舉出與關於 R_b 進行了前述之具體例相同的基團。

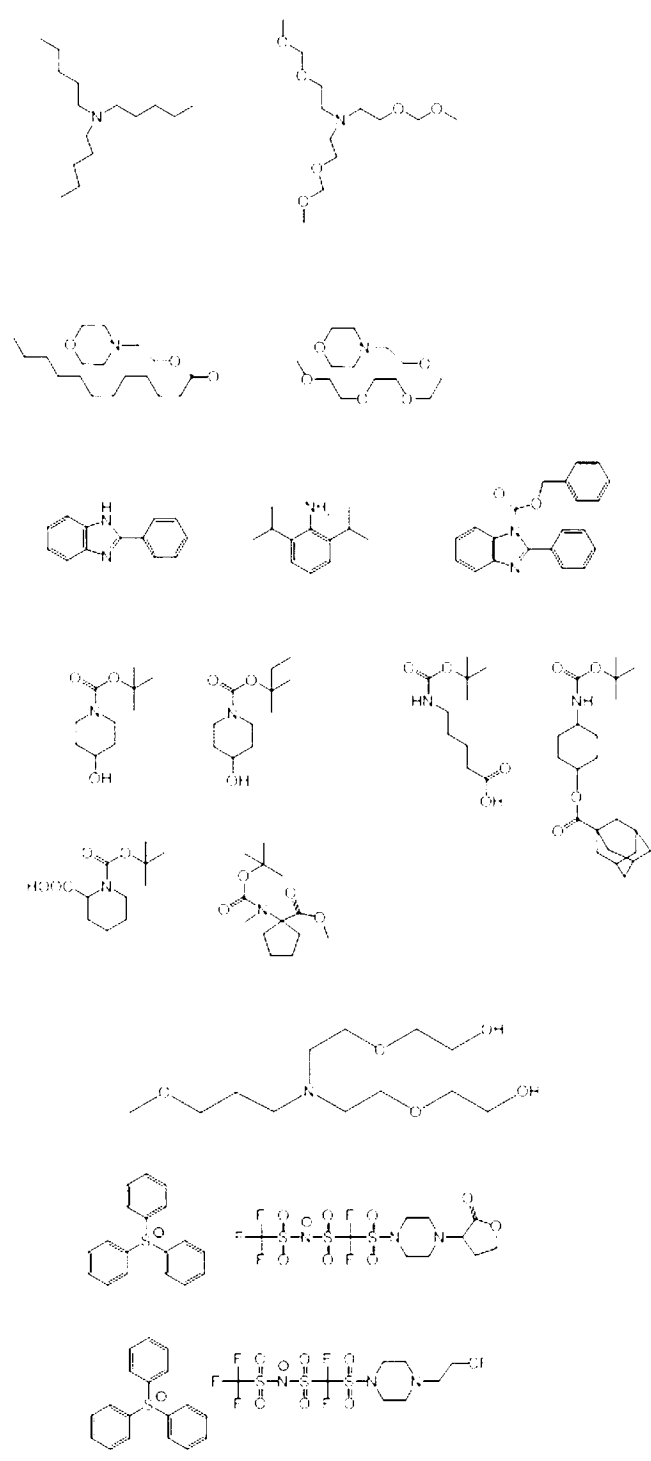
作為本發明中的特佳的化合物 (DD) 的具體例，可舉出美國專利申請公開 2012/0135348A1 號說明書的 <0475> 段中所揭示之化合物，但並不限定於此。

【0187】 陽離子部具有氮原子之鎊鹽化合物 (DE) (以下，亦稱為「化合物 (DE)」。) 為在陽離子部具有含有氮原子之鹼性部位之化合物為較佳。鹼性部位係胺基為較佳，脂肪族胺基為更佳。鹼性部位中與氮原子相鄰之原子全部係氫原子或碳原子為進一步較佳。又，從鹼性提高的觀點考慮，吸電子性的官能基 (羰基、磺醯基、氰基及鹵素原子等) 不與氮原子直接鍵結為較佳。

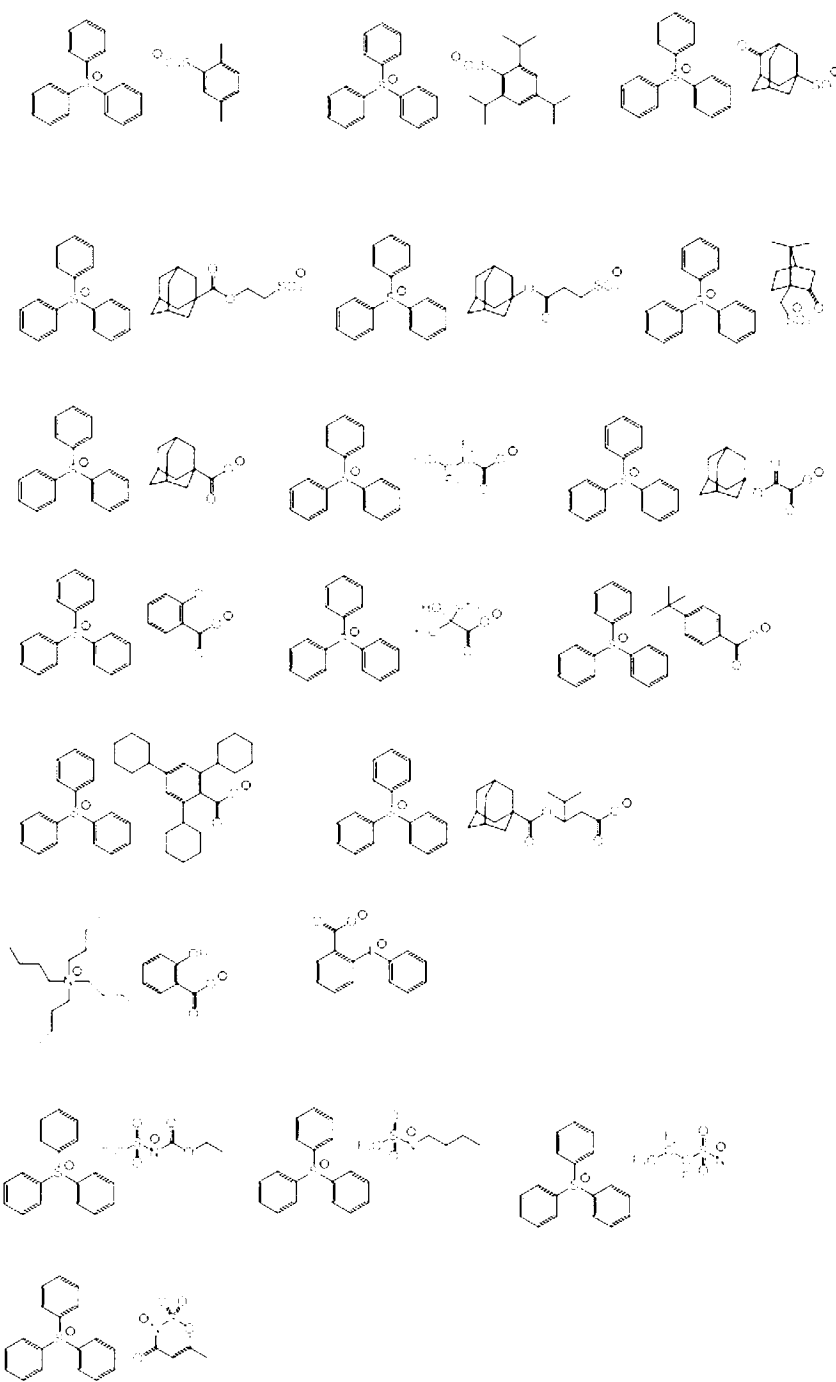
作為化合物 (DE) 的較佳的具體例，可舉出美國專利申請公開 2015/0309408A1 號說明書的 <0203> 段中所揭示之化合物，但並不限定於此。

【0188】 以下示出酸擴散控制劑 (D) 的較佳的例子。

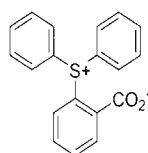
【0189】 [化學式 30]



【0190】 [化學式 31]



【0191】 [化學式 32]



【0192】 本發明的組成物中，酸擴散控制劑（D）可以單獨使用一種，亦可以同時使用兩種以上。又，如上述，本發明的組成物可以含有酸擴散控制劑（D）。

當組成物含有酸擴散控制劑 (D) 時，以組成物的總固體成分為基準，其含量 (當存在複數種時為其合計) 係 0.001~5 質量% 為較佳，0.001~3 質量% 為更佳，0.001~1 質量% 為進一步較佳。

【0193】 <疏水性樹脂 (E)>

本發明的組成物可以含有疏水性樹脂 (E)。此外，疏水性樹脂 (E) 係不同於樹脂 (A) 及樹脂 (B) 之樹脂為較佳。

本發明的組成物含有疏水性樹脂 (E)，藉此能夠抑制感光化射線性或感放射線性膜的表面上的靜態/動態接觸角。藉此，能夠改善顯影特性、抑制脫氣、提高液浸曝光時的液浸液追隨性及減少液浸缺陷等。

疏水性樹脂 (E) 被設計成局部存在於抗蝕劑膜的表面為較佳，但與界面活性劑不同，並非必需在分子內具有親水基，亦可以無助於均勻地混合極性/非極性物質。

【0194】 從偏在於膜表層上之觀點考慮，疏水性樹脂 (E) 係含有具有選自包括「氟原子」、「矽原子」及「樹脂的側鏈部分中所含有之 CH_3 部分結構」之群組中之至少一種之重複單元之樹脂為較佳。

疏水性樹脂 (E) 包含氟原子和/或矽原子時，疏水性樹脂 (E) 中之上述氟原子和/或矽原子可以包含於樹脂的主鏈中，亦可以包含於側鏈中。

【0195】 疏水性樹脂 (E) 包含氟原子時，作為具有氟原子之部分結構，具有氟原子之烷基、具有氟原子之環烷基或具有氟原子之芳基之樹脂為較佳。

【0196】 疏水性樹脂 (E) 具有至少 1 個選自下述 (x) ~ (z) 的群組中之基團為較佳。

(x) 酸基

(y) 藉由鹼性顯影液的作用分解並且對鹼性顯影液之溶解度增大之基團（以下，亦稱為極性轉換基）

(z) 藉由酸的作用而分解之基團

【0197】 作為酸基 (x)，可舉出酚性羥基、羧酸基、氟化醇基、磺酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)亞甲基、雙(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)亞甲基及三(烷基磺醯基)亞甲基等。

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

【0198】 作為藉由鹼性顯影液的作用分解並且對鹼性顯影液之溶解度增大之基團 (y)，例如可舉出內酯基、羧酸酯基 (-COO-)、酸酐基 (-C(O)OC(O)-)、酸醯亞胺基 (-NHCONH-)、羧酸硫酸酯基 (-COS-)、碳酸酯基 (-OC(O)O-)、硫酸酯基 (-OSO₂O-) 及磺酸酯基 (-SO₂O-) 等，內酯基或羧酸酯基 (-COO-) 為較佳。

作為該等基團之重複單元，例如為該等基團直接鍵結於樹脂的主鏈上之重複單元，例如可舉出由丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯構成之重複單元等。該重複單元中，該等基團亦可以經由連結基鍵結於樹脂的主鏈上。或者，該重複單元可以在聚合時使用具有該等基團之聚合起始劑或鏈轉移劑而被導入到樹脂的末端。

作為包含具有內酯之重複單元，例如可舉出與之前樹脂 (A) 項中說明之具有內酯結構之重複單元相同者。

【0199】 具有藉由鹼性顯影液的作用分解並且對鹼性顯影液之溶解度增大之基團 (y) 之重複單元的含量相對於疏水性樹脂 (E) 中的所有重複單元，1~100 莫耳%為較佳，3~98 莫耳%為更佳，5~95 莫耳%為進一步較佳。

【0200】 疏水性樹脂 (E) 中之具有藉由酸的作用分解之基團 (z) 之重複單元可舉出與樹脂 (A) 中所舉出之具有酸分解性基之重複單元相同者。具有藉由酸的作用而分解之基團 (z) 之重複單元可以具有氟原子及矽原子中的至少任 1 個。具有藉由酸的作用而分解之基團 (z) 之重複單元的含量相對於疏水性樹脂 (E) 中的所有重複單元，1~80 莫耳%為較佳，10~80 莫耳%為更佳，20~60 莫耳%為進一步較佳。

疏水性樹脂(E)可以進一步具有與上述重複單元不同之另一重複單元。

【0201】 含有氟原子之重複單元相對於疏水性樹脂 (E) 中的所有重複單元，10~100 莫耳%為較佳，30~100 莫耳%為更佳。又，含有矽原子之重複單元相對於疏水性樹脂 (E) 中的所有重複單元，10~100 莫耳%為較佳，20~100 莫耳%為更佳。

【0202】 另一方面，尤其在疏水性樹脂 (E) 在側鏈部分包含 CH_3 部分結構之情況下，疏水性樹脂 (E) 實質上不含氟原子及矽原子之形態亦較佳。又，疏水性樹脂 (E) 實質上由僅以選自碳原子、氧原子、氫原子、氮原子及硫原子中之原子構成之重複單元構成為較佳。

【0203】 疏水性樹脂 (E) 的標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量係 1,000 ~100,000 為較佳，1,000~50,000 為更佳。

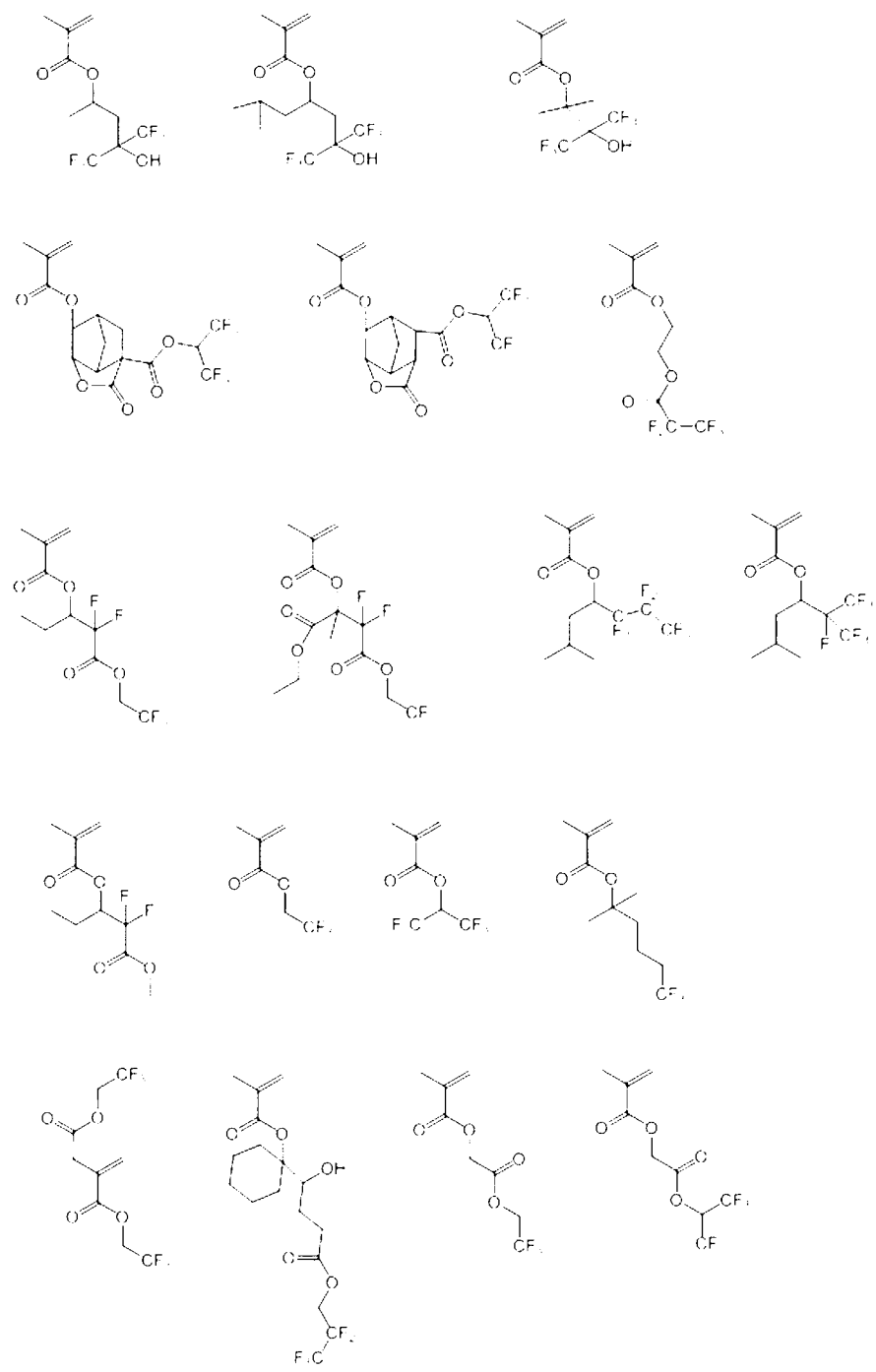
【0204】 疏水性樹脂 (E) 中所含有之殘留單體和/或寡聚物成分的合計含

量係 0.01~5 質量%為較佳，0.01~3 質量%為更佳。又，分散度 (Mw/Mn) 係 1~5 的範圍為較佳，更佳為 1~3 的範圍。

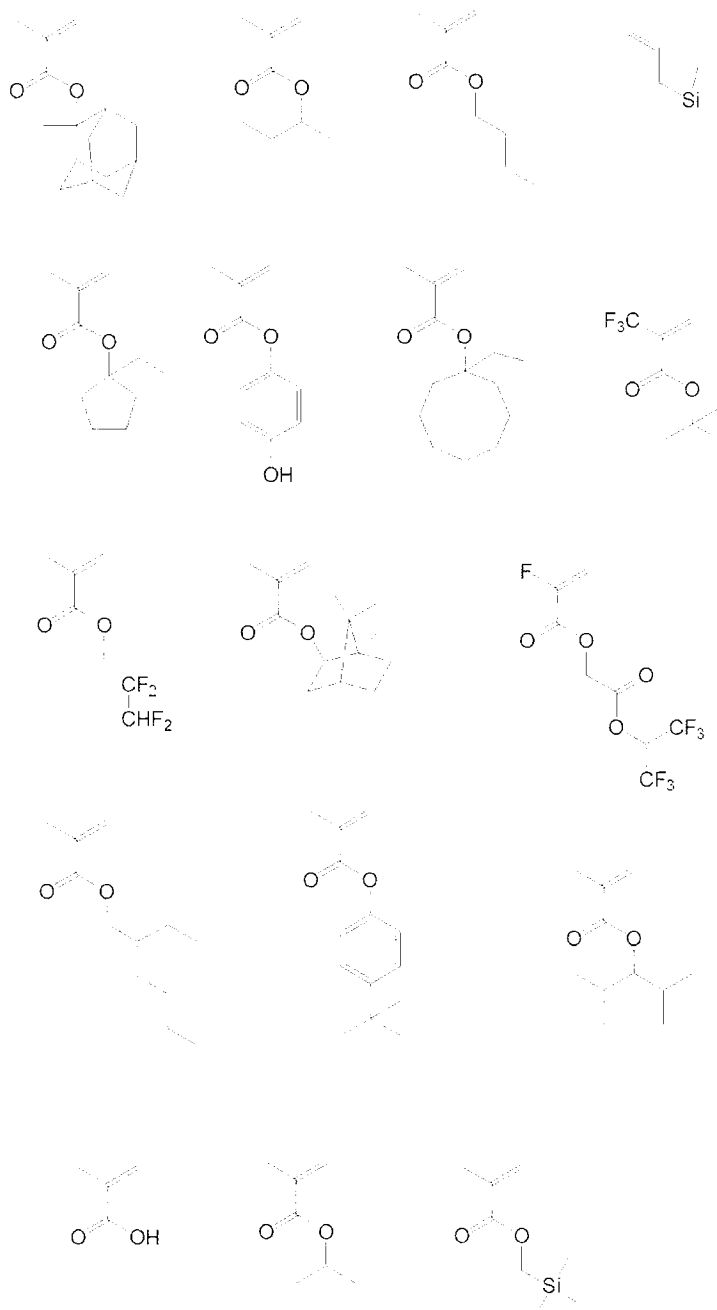
【0205】 作為疏水性樹脂 (E)，能夠適當地選擇使用公知的樹脂作為單獨或該等的混合物。例如，能夠適當地使用美國專利申請公開 2015/0168830A1 號說明書的 <0451>~<0704> 段及美國專利申請公開 2016/0274458A1 號說明書的 <0340>~<0356> 段中所揭示之公知的樹脂作為疏水性樹脂 (E)。又，美國專利申請公開 2016/0237190A1 號說明書的 <0177>~<0258> 段中所揭示之重複單元亦作為構成疏水性樹脂 (E) 之重複單元為較佳。

【0206】 以下示出相當於構成疏水性樹脂 (E) 之重複單元之單體的較佳例子。

【0207】 [化學式 33]



【0208】 [化學式 34]



【0209】 疏水性樹脂 (E) 可以單獨使用一種，亦可以同時使用兩種以上。

從兼備液浸曝光中的液浸液追隨性和顯影特性之觀點考慮，混合使用表面能不同之兩種以上的疏水性樹脂 (E) 為較佳。

組成物中，疏水性樹脂 (E) 的含量相對於組成物中的總固體成分，係 0.01~10 質量%為較佳，0.05~8 質量%為更佳，0.1~5 質量%為進一步較佳。

【0210】 <溶劑 (F)>

本發明的組成物可以含有溶劑。

在本發明的組成物中，能夠適當地使用公知的光阻溶劑。例如，能夠適當地使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書的〈0665〉～〈0670〉段、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號說明書的〈0210〉～〈0235〉段、美國專利申請公開 2016/0237190A1 號說明書的〈0424〉～〈0426〉段及美國專利申請公開 2016/0274458A1 號說明書的〈0357〉～〈0366〉段中所揭示之公知的溶劑。

作為能夠在製備組成物時使用之溶劑，例如可舉出伸烷基二醇單烷基醚羧酸酯、伸烷基二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯（較佳為碳數 4～10）、可具有環之單酮化合物（較佳為碳數 4～10）、碳酸伸烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯及丙酮酸烷基酯等有機溶劑。

【0211】 作為有機溶劑，可以使用將結構中具有羥基之溶劑和不具有羥基之溶劑混合而得之混合溶劑。

作為具有羥基之溶劑及不具有羥基之溶劑，能夠適當地選擇前述例示化合物，作為含有羥基之溶劑，伸烷基二醇單烷基醚或乳酸烷基酯等為較佳，丙二醇單甲醚（PGME）、丙二醇單乙醚（PGEE）、2-羥基異丁酸甲酯或乳酸乙酯為更佳。又，作為不具有羥基之溶劑，係伸烷基二醇單烷基醚乙酸酯、烷基烷氧基丙酸酯、可含有環之單酮化合物、環狀內酯或乙酸烷基酯等為較佳，該等之中，丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、乙氧基丙酸乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、環戊酮或乙酸丁酯為更佳，丙二醇單甲醚乙酸酯、 γ -丁內酯、乙氧基丙酸乙酯、環己酮、環戊酮或 2-庚酮為進一步較佳。作為不具有羥基之溶劑，碳酸丙烯酯亦較佳。

具有羥基之溶劑與不具有羥基之溶劑的混合比（質量比）係 1/99～99/1 為較佳，10/90～90/10 為更佳，20/80～60/40 為進一步較佳。含有 50 質量%以上的不具有羥基之溶劑之混合溶劑在塗佈均勻性方面為較佳。

溶劑含有丙二醇單甲醚乙酸酯為較佳，可以為丙二醇單甲醚乙酸酯單獨溶劑，亦可以為含有丙二醇單甲醚乙酸酯之兩種以上的混合溶劑。

【0212】 <交聯劑（G）>

本發明的組成物可以含有藉由酸的作用交聯樹脂之化合物（以下，亦稱為交聯劑（G））。作為交聯劑（G），能夠適當地使用公知的化合物。例如，能夠適當地使用美國專利申請公開 2016/0147154A1 號說明書的<0379>～<0431>段及美國專利申請公開 2016/0282720A1 號說明書的<0064>～<0141>段中所揭示之公知的化合物作為交聯劑（G）。

交聯劑（G）係具有能夠交聯樹脂之交聯性基之化合物，作為交聯性基，可舉出羥甲基、烷氧基甲基、醯氧基甲基、烷氧基甲基醚基、環氧乙烷環及氧雜環丁烷環等。

交聯性基係羥甲基、烷氧基甲基、環氧乙烷環或氧雜環丁烷環為較佳。

交聯劑（G）係具有 2 個以上交聯性基之化合物（亦包含樹脂）為較佳。

交聯劑（G）係具有羥甲基或烷氧基甲基之、酚衍生物、脲系化合物（具有脲結構之化合物）或三聚氰胺系化合物（具有三聚氰胺結構之化合物）為更佳。

交聯劑可以單獨使用一種，亦可以同時使用兩種以上。

交聯劑（G）的含量相對於光阻組成物的總固體成分，係 1～50 質量%為較佳，3～40 質量%為更佳，5～30 質量%為進一步較佳。

【0213】 <界面活性劑 (H)>

本發明的組成物可以含有界面活性劑。當含有界面活性劑時，氟系和/或矽系界面活性劑（具體而言，氟系界面活性劑、矽系界面活性劑或具有氟原子和矽原子這兩者之界面活性劑）為較佳。

【0214】 本發明的組成物含有界面活性劑，藉此在使用 250nm 以下、尤其 220nm 以下的曝光光源時，能夠以良好的靈敏度及解析度獲得黏附性及顯影缺陷較少之圖案。

作為氟系和/或矽系界面活性劑，可舉出美國專利申請公開第 2008/0248425 號說明書的<0276>段中所記載之界面活性劑。

又，還能夠使用美國專利申請公開第 2008/0248425 號說明書的<0280>段中記載之除氟系和/或矽系界面活性劑以外的其他界面活性劑。

【0215】 該等界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以同時使用兩種以上。

當本發明的組成物含有界面活性劑時，界面活性劑的含量相對於組成物的總固體成分，係 0.0001~2 質量%為較佳，0.0005~1 質量%為更佳。

另一方面，界面活性劑的含量相對於組成物的總固體成分設為 10ppm 以上，藉此疏水性樹脂 (E) 的表面偏在性提高。藉此，能夠使感光化射線性或感放射線性膜的表面變得更加疏水，並提高液浸曝光時的水追隨性。

【0216】 （其他添加劑）

本發明的組成物還可以含有酸增殖劑、染料、可塑劑、光敏劑、光吸收劑、鹼可溶性樹脂、溶解抑制劑或溶解促進劑等。

【0217】 <製備方法>

本發明的組成物的總固體成分濃度係 1.0~10 質量%為較佳，2.0~5.7

質量%為更佳，2.0~5.3 質量%為進一步較佳。固體成分濃度是指，除了溶劑以外的其他光阻成分的質量相對於組成物的總質量之質量百分比。

【0218】 此外，從提高解析力的觀點考慮，包含本發明的組成物之感光化射線性或感放射線性膜的膜厚係 90nm 以下為較佳，85nm 以下為更佳。下限並無特別限定，1 μ m 以上為較佳，3 μ m 以上為更佳，5 μ m 以上為進一步較佳，10 μ m 為特佳。將組成物中的固體成分濃度設定在適當的範圍而具有適度的黏度，從而提高塗佈性或製膜性，藉此能夠設為該種膜厚。

【0219】 關於本發明的組成物，將上述成分溶解於規定的有機溶劑（較佳為上述混合溶劑）對此進行過濾器過濾之後，塗佈於規定的支撐體（基板）而使用。過濾器過濾中所使用之過濾器的細孔尺寸係 0.1 μ m 以下為較佳，0.05 μ m 以下為更佳，0.03 μ m 以下為進一步較佳。就該過濾器而言，聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製的過濾器為較佳。在過濾器過濾中，例如如日本專利申請公開第 2002-62667 號說明書（日本特開 2002-62667 號公報）中所揭示，可以進行循環性過濾，亦可以串聯或並聯連結複數種過濾器而進行過濾。又，亦可以對組成物進行複數次過濾。此外，亦可在過濾器過濾的前後，對組成物進行脫氣處理等。

【0220】 <用途>

本發明的組成物係關於一種藉由光化射線或放射線的照射進行反應而性質發生變化之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。更詳細而言，本發明的組成物係關於一種在 IC（Integrated Circuit：積體電路）等半導體製造製程、液晶或熱能頭（thermal head）等電路基板的製造、壓印用模具結構體的製作、其他感光蝕刻加工製程或平版印刷板、或者酸硬化性組成物的製

造中所使用之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。本發明中所形成之圖案能夠在蝕刻製程、離子植入製程、凸點電極形成製程、再配線形成製程及 MEMS (Micro Electro Mechanical Systems：微機電系統) 等中使用。

【0221】 [圖案形成方法]

本發明還關於一種使用了上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之圖案形成方法。以下，對本發明的圖案形成方法進行說明。又，與圖案形成方法的說明一同，亦對本發明的感光化射線性或感放射線性膜進行說明。

【0222】 本發明的圖案形成方法具有如下製程：

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

(ii) 對上述抗蝕劑膜進行曝光之(照射光化射線或放射線之)製程(曝光製程)及

(iii) 使用顯影液對上述經曝光之抗蝕劑膜進行顯影之製程(顯影製程)。

【0223】 本發明的圖案形成方法只要包括上述(i)～(iii)的製程，則並無特別限定，可以進一步具有下述製程。

本發明的圖案形成方法中，(ii)曝光製程中的曝光方法亦可以為浸漬曝光。

本發明的圖案形成方法中，於(ii)曝光製程之前包含(iv)預烘(PB：Pre Bake (預烘烤))製程為較佳。

本發明的圖案形成方法中，於(ii)曝光製程之後且在(iii)顯影製程之前包含(v)曝光後烘烤(PEB：Post Exposure Bake (曝光後烘烤))製程為較佳。

本發明的圖案形成方法中，可以包含複數次 (ii) 曝光製程。

本發明的圖案形成方法中，可以包含複數次 (iv) 預烘製程。

本發明的圖案形成方法中，可以包含複數次 (v) 曝光後烘烤製程。

【0224】 本發明的圖案形成方法中，上述 (i) 成膜製程、(ii) 曝光製程及 (iii) 顯影製程能夠藉由通常已知之方法來進行。

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

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

可以在含有上述疏水性樹脂之抗蝕劑膜的上層形成保護膜。

【0225】 支撐體並無特別限定，能夠使用除了在 IC 等半導體的製造製程或液晶或熱能頭等電路基板的製造製程以外，在其他感光蝕刻加工的微影製程等中通常使用之基板。作為支撐體的具體例，可舉出矽、SiO₂ 及 SiN 等無機基板等。

【0226】 烘烤溫度在 (iv) 預烘製程及 (v) 曝光後烘烤製程中之任一製程

中，係 70~130°C 為較佳，80~120°C 為更佳。

烘烤時間在 (iv) 預烘製程及 (v) 曝光後烘烤製程中之任一製程中，係 30~300 秒鐘為較佳，30~180 秒鐘為更佳，30~90 秒鐘為進一步較佳。

烘烤能夠藉由曝光裝置及顯影裝置所具備之機構來進行，亦可以使用烘烤板等來進行。

【0227】 對曝光製程中所使用之光源波長並無限制，例如可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光 (EUV)、X 射線及電子束等。該等中遠紫外光為較佳，其波長係 250nm 以下為較佳，220nm 以下為更佳，1~200nm 為進一步較佳。具體而言為 KrF 準分子雷射 (248nm)、ArF 準分子雷射 (193nm)、F₂ 準分子雷射 (157nm)、X 射線、EUV (13nm) 或電子束等，KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV 或電子束為較佳。

【0228】 (iii) 顯影製程中，可以為鹼性顯影液，亦可以為含有有機溶劑之顯影液 (以下，亦稱為有機系顯影液)。

【0229】 作為鹼性顯影液，通常使用以氫氧化四甲銨為代表之四級銨鹽，除此以外，還可以使用無機鹼、一級胺~三級胺、醇胺及環狀胺等鹼水溶液。

進而，上述鹼性顯影液可以含有適當量的醇類和/或界面活性劑。鹼性顯影液的鹼濃度通常為 0.1~20 質量%。鹼性顯影液的 pH 通常為 10~15。

使用鹼性顯影液來進行顯影之時間通常為 10~300 秒鐘。

鹼性顯影液的鹼濃度，pH 及顯影時間能夠按照所形成之圖案而適當調整。

【0230】 有機系顯影液係含有選自包括酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑之群組中之至少一種有機溶劑之顯影液

為較佳。

【0231】 作為酮系溶劑，例如可舉出 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮（甲基戊基酮）、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅酮、二丙酮醇、乙醯甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛酮及碳酸丙烯酯等。

【0232】 作為酯系溶劑，例如可舉出乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯（pentyl acetate）、乙酸異戊酯、乙酸戊酯（amyl acetate）、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、丁酸丁酯、2-羥基異丁酸甲酯、乙酸異戊酯、異丁酸異丁酯及丙酸丁酯等。

【0233】 作為醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑，能夠使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書的〈0715〉～〈0718〉段中揭示之溶劑。

【0234】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述以外的溶劑或水進行混合。作為顯影液整體的含水率係小於 50 質量%為較佳，小於 20 質量%為更佳，小於 10 質量%為進一步較佳，實質上不含水分為特佳。

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

【0235】 有機系顯影液視需要可以含有適當量的公知的界面活性劑。

【0236】 界面活性劑的含量相對於顯影液的總量，通常為 0.001~5 質量%，0.005~2 質量%為較佳，0.01~0.5 質量%為更佳。

【0237】 有機系顯影液可以含有上述酸擴散控制劑。

【0238】 作為顯影方法，例如可舉出：在裝滿顯影液之槽中將基板浸漬一定時間之方法（浸漬法）；藉由表面張力，使顯影液堆積在基板表面上並靜置一定時間之方法（浸置法）；向基板表面噴射顯影液之方法（噴霧法）；或在以一定速度旋轉之基板上，以一定速度將顯影液噴出噴嘴進行掃描，並持續噴出顯影液之方法（動態分配法）等。

【0239】 亦可以組合使用鹼水溶液進行顯影之製程（鹼性顯影製程）及使用含有有機溶劑之顯影液進行顯影之製程（有機溶劑顯影製程）。藉此，能夠僅不溶解中間曝光強度的區域而形成圖案，因此能夠形成更微細的圖案。

【0240】 （iii）顯影製程之後，包含使用沖洗液進行清洗之製程（沖洗製程）為較佳。

【0241】 使用了鹼性顯影液之顯影製程之後的沖洗製程中所使用之沖洗液例如能夠使用純水。純水可以含有適當量的界面活性劑。此時，亦可以在顯影製程或沖洗製程之後，追加藉由超臨界流體去除附著於圖案上之顯影液或沖洗液之處理。進而，可以在沖洗處理或基於超臨界流體之處理之後，為了去除殘留於圖案中之水分而進行烘烤處理。

【0242】 使用了含有有機溶劑之顯影液之顯影製程之後的沖洗製程中所使用之沖洗液只要是不溶解圖案者，則並無特別限制，能夠使用含有通常的有機溶劑之溶液。作為沖洗液，使用含有選自包括烴系溶劑、酮系溶劑、酯

系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑之群組中之至少一種有機溶劑之沖洗液為較佳。

作為烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑的具體例，可舉出與含有有機溶劑之顯影液中所說明者相同者。

作為用於此時的沖洗製程之沖洗液，含有 1 價醇之沖洗液為更佳。

【0243】 作為在沖洗製程中所使用之 1 價醇，可舉出直鏈狀、支鏈狀或環狀 1 價醇。具體而言，可舉出 1-丁醇、2-丁醇、3-甲基-1-丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、1-辛醇、2-己醇、環戊醇、2-庚醇、2-辛醇、3-己醇、3-庚醇、3-辛醇、4-辛醇及甲基異丁基甲醇。作為碳數 5 以上之 1 價醇，可舉出 1-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇及甲基異丁基甲醇等。

【0244】 各成分可以混合複數種，亦可以與上述以外的有機溶劑混合使用。

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

【0245】 沖洗液可以含有適當量的界面活性劑。

在沖洗製程中，利用含有有機溶劑之沖洗液對使用有機系顯影液進行顯影之基板進行清洗處理。清洗處理的方法並無特別限定，例如可舉出如下方法：在以一定速度旋轉之基板上，持續噴出沖洗液之方法（旋轉塗佈法）；在裝滿沖洗液之槽中將基板浸漬一定時間之方法（浸漬法）；或向基板表面噴射沖洗液之方法（噴霧法）等。其中，藉由旋轉塗佈法進行清洗處理，並在清洗之後使基板以 2,000~4,000rpm 的轉速旋轉，從基板上去除沖洗液為

較佳。又，在沖洗製程之後包含烘烤製程（Post Bake（後烘烤））亦較佳。藉由該烘烤製程去除殘留於圖案之間及圖案內部之顯影液及沖洗液。在沖洗製程之後的烘烤製程中，烘烤溫度通常為 40~160°C，70~95°C 為較佳，烘烤時間通常為 10 秒鐘~3 分鐘，30 秒鐘~90 秒鐘為較佳。

【0246】 本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物及本發明的圖案形成方法中所使用之各種材料（例如，光阻溶劑、顯影液、沖洗液、防反射膜形成用組成物或頂塗層形成用組成物等）不含金屬成分、異構物及殘留單體等雜質為較佳。上述各種材料中所含之該等雜質的含量，1ppm 以下為較佳，100ppt 以下為更佳，10ppt 以下為進一步較佳，實質上不含有（係測定裝置的檢測界限以下）為特佳。

【0247】 上述作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如可舉出使用過濾器之過濾。作為過濾器孔徑，細孔尺寸為 10nm 以下為較佳，5nm 以下為更佳，3nm 以下為進一步較佳。作為過濾器的材質，聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製的過濾器為較佳。過濾器亦可以使用預先用有機溶劑清洗者。在過濾器過濾製程中，可以將複數種過濾器串聯或並聯連結來使用。當使用複數種過濾器時，亦可以組合使用孔徑和/或材質不同之過濾器。又，可以對各種材料進行複數次過濾，進行複數次過濾之製程亦可以為循環過濾製程。作為過濾器，日本專利申請公開第 2016-201426 號說明書（日本特開 2016-201426 號公報）中所揭示之溶出物減少者為較佳。

除過濾器過濾以外，還可以進行利用吸附材料之雜質的去除，亦可以將過濾器過濾和吸附材料組合使用。作為吸附材料，能夠使用公知的吸附材料，例如能夠使用矽膠或沸石等無機系吸附材料或活性碳等有機系吸附材料。

作為金屬吸附劑，例如可舉出日本專利申請公開第 2016-206500 號說明書（日本特開 2016-206500 號公報）中所揭示者。

又，作為減少上述各種材料中所含之金屬等雜質之方法，可舉出如下方法：選擇金屬含量較少的原料作為構成各種材料之原料、對構成各種材料之原料進行過濾器過濾或在裝置內利用 TEFLON（註冊商標）進行內襯等而盡可能抑制了污染之條件下進行蒸餾等方法。對構成各種材料之原料進行之過濾器過濾中的較佳的條件係與上述條件相同。

【0248】 上述各種材料為了防止雜質的混入，保存於美國專利申請公開第 2015/0227049 號說明書、日本專利申請公開第 2015-123351 號說明書（日本特開 2015-123351 號公報）等中所記載之容器為較佳。

【0249】 在藉由本發明的圖案形成方法而形成之圖案，亦可以適用改善圖案的表面粗糙度之方法。作為改善圖案的表面粗糙度之方法，例如可舉出美國專利申請公開第 2015/0104957 號說明書中所揭示之、藉由含有氬之氣體的电漿來處理圖案之方法。除此以外，還可以適用日本專利申請公開第 2004-235468 號說明書（日本特開 2004-235468 號公報）、美國專利申請公開第 2010/0020297 號說明書、Proc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1「EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement」中所記載之公知的方法。

又，藉由上述方法所形成之圖案例如能夠用作日本專利申請公開第 1991-270227 號說明書（日本特開平 3-270227）及美國專利申請公開第 2013/0209941 號說明書中所揭示之間隔件製程（Spacer Process）的芯材（Core）。

【0250】 〔電子元件的製造方法〕

又，本發明亦關於一種包含上述圖案形成方法之電子元件的製造方法。藉由本發明的電子元件的製造方法製造之電子元件，係適當地裝載於電氣電子機器（例如，家電、OA（辦公自動化（Office Automation））相關設備、媒體相關設備、光學用設備及通信機器等）。

[實施例]

【0251】 以下，依據實施例對本發明進行更詳細說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容及處理製程等只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當變更。因此，本發明的範圍並不是應藉由以下所示之實施例進行限定性解釋者。

【0252】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的製備]

以下，示出表 3-1 及表 3-2 所示之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中所含之各種成分。

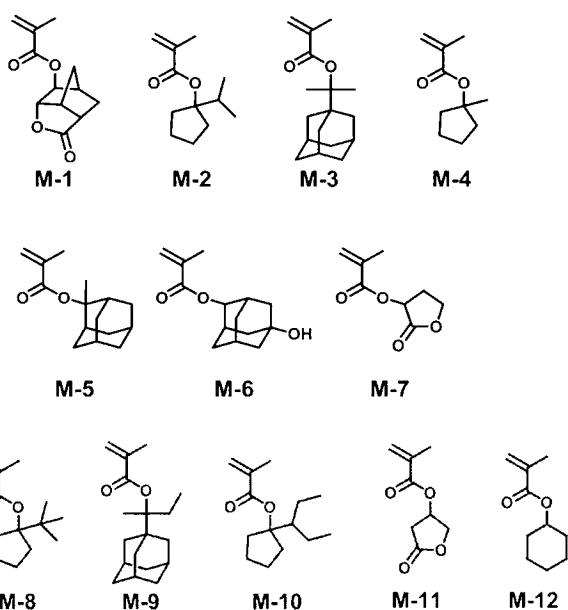
【0253】 <樹脂 (A)>

表 3-1 及表 3-2 所示之樹脂 (A-1~A-13) 分別使用了藉由後述合成方法進行合成而得者。表 1 中示出樹脂 A-1~A-13 中的重複單元的莫耳比率、重量平均分子量 (Mw) 及分散度 (Mw/Mn)。

此外，樹脂 A-1~A-13 的重量平均分子量 (Mw) 及分散度 (Mw/Mn) 藉由 GPC (載體：四氫呋喃 (THF)) 進行了測定 (為聚苯乙烯換算量)，又，樹脂的組成比 (莫耳%比) 藉由 ^{13}C -NMR (nuclear magnetic resonance: 核磁共振) 進行了測定。

以下示出樹脂 A-1~A-13 的合成中所使用之單體結構。

【0254】 [化學式 35]



【0255】 [表 1]

	第 1 成分		第 2 成分		第 3 成分		第 4 成分		第 5 成分		Mw	分散度
	種類	莫耳%	種類	莫耳%	種類	莫耳%	種類	莫耳%	種類	莫耳%		
A-1	M-1	40	M-2	50	M-3	10					16900	1.7
A-2	M-1	40	M-2	60							10600	1.5
A-3	M-1	50	M-4	50							6800	1.4
A-4	M-1	20	M-4	40	M-5	10	M-6	10	M-7	20	7200	1.4
A-5	M-1	40	M-8	60							19000	1.7
A-6	M-1	40	M-2	50	M-9	10					17200	1.7
A-7	M-1	40	M-8	50	M-9	10					18800	1.8
A-8	M-1	40	M-10	60							19900	1.8
A-9	M-11	40	M-2	60							17500	1.6
A-10	M-1	40	M-2	60							20200	1.7
A-11	M-1	20	M-2	50	M-11	20	M-12	10			15600	1.5
A-12	M-1	30	M-2	70							19900	1.7
A-13	M-1	40	M-2	20	M-10	40					16800	1.7

【0256】 <合成例：樹脂 A-1、樹脂 A-2 及樹脂 A-5~A-13 的合成>

於氮氣流下將環己酮 211.5 質量份烘烤至 80°C。攪拌該液並經 6 小時滴加由上述結構式 M-1 表示之單體 44.5 質量份（40 莫耳%）、由上述結構式 M-2 表示之單體 49.1 質量份（50 莫耳%）、由上述結構式 M-3 表示之單體 13.1 質量份（10 莫耳%）、環己酮 392.8 質量份及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601, Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 製〕1.90 質量份的混合溶液而得到了反應液。滴加結束之後，於 80°C 下將反應液進一步攪拌了 2 小時。對所得到之反應液進行冷卻之後，用多量甲醇/水（質量比

9:1) 進行了再沉澱。接著，對其進行過濾，並對所得到之固體進行真空乾燥而得到了 82.2 質量份的樹脂 A-1。所得到之樹脂 A-1 的重量平均分子量以標準聚苯乙烯換算為 16900，且分散度 (Mw/Mn) 為 1.7。

【0257】 改變了單體種及其添加量，除此以外，以與上述樹脂 A-1 相同的合成方法合成了樹脂 A-2 及樹脂 A-5~A-13。

【0258】 <合成例：樹脂 A-3 及樹脂 A-4 的合成>

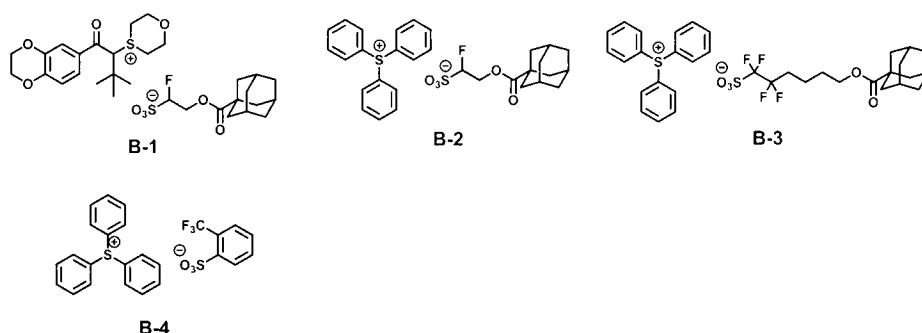
按照 WO2012/053527 號的合成例 1，合成了上述結構式 M-1 (50 莫耳%) 及 M-4 (50 莫耳%) 的共聚物 (樹脂 A-3)。

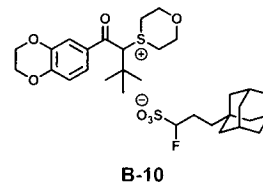
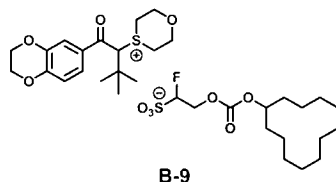
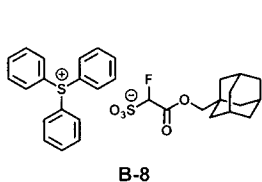
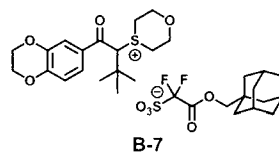
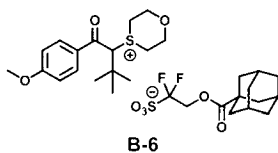
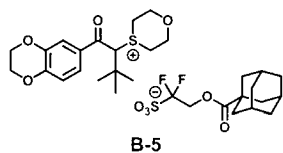
同樣地，按照 WO2012/053527 號的合成例 4，合成了上述結構式 M-1 (20 莫耳%)、M-4 (40 莫耳%)、M-5 (10 莫耳%)、M-6 (10 莫耳%) 及 M-7 (20 莫耳%) 的共聚物 (樹脂 A-4)。

【0259】 <酸產生劑 A>

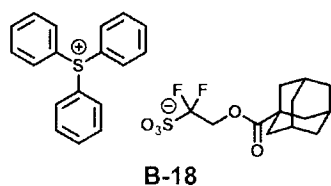
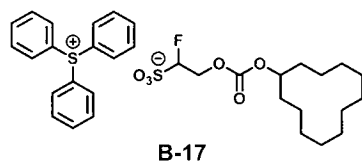
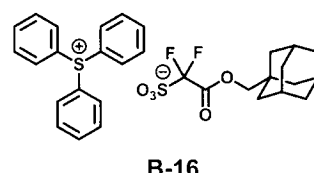
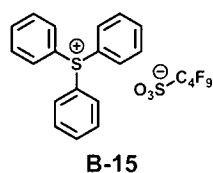
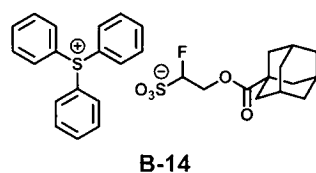
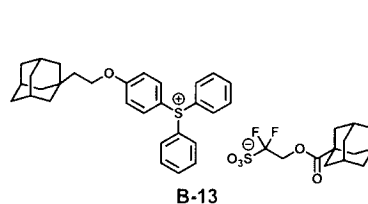
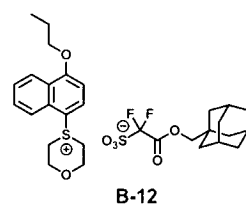
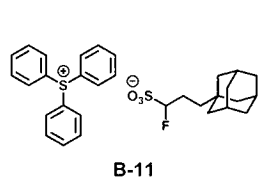
以下示出表 3-1 及表 3-2 所示之酸產生劑 A (相當於酸產生劑 B-1~B-17。) 及酸產生劑 B-18 的結構。此外，於表 3-1 及表 3-2 中示出由酸產生劑 A 產生之第 1 酸的 pKa。關於由酸產生劑 A 產生之第 1 酸的 pKa，藉由上述方法進行了測定。

【0260】 [化學式 36]





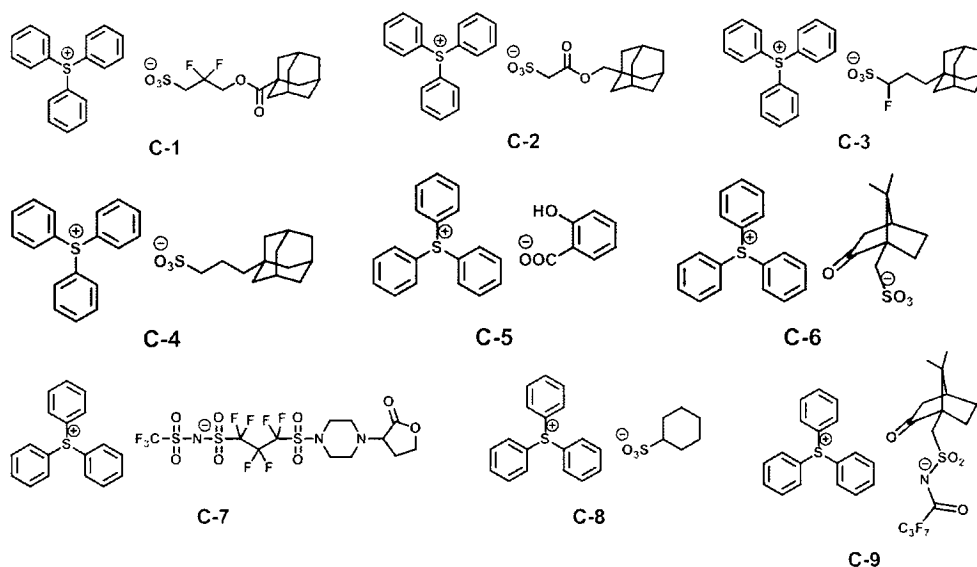
【0261】 [化學式 37]



【0262】 <酸產生劑 B>

以下示出表 3-1 及表 3-2 所示之酸產生劑 **B**（相當於酸產生劑 C-1~C-9。）的結構。此外，於表 3-1 及表 3-2 中示出由酸產生劑 **B** 產生之第 2 酸的 pKa。關於由酸產生劑 **B** 產生之第 2 酸的 pKa，藉由上述方法進行了測定。

【0263】 [化學式 38]



【0264】 (k₀ 及 k'₀ 的計算)

又，基於上述方法，求出了基於由酸產生劑 A 產生之第 1 酸的酸分解性基的分解反應速度 k₀ 及藉由由酸產生劑 B 產生之第 2 酸的酸分解性基的分解反應速度 k'₀。

以下，作為例子舉出實施例 1 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而對 k₀ 及 k'₀ 的計算方法進行說明。

【0265】 ·k₀ 的計算

將有機防反射膜形成用組成物 ARC29A (Brewer Science, Inc. 製) 塗佈於矽晶圓上，於 205°C 下烘烤 60 秒鐘而形成了膜厚 86nm 的防反射膜。接著，塗佈藉由後述方法製備之試驗用光阻組成物，於 100°C 下進行 60 秒鐘的烘烤 (PreBake) 而形成了厚度 T 的抗蝕劑膜。

此外，試驗用光阻組成物由樹脂 A-1、作為由從酸產生劑 B-1 產生之酸的陰離子與三苯基鎂陽離子構成之鎂鹽的試驗用酸產生劑 A (1.94mmol/組成物的固體成分 g)、作為溶劑的 PGMEA/PGME=90/10 (質量比) 混

合溶劑構成。又，試驗用光阻組成物的固體成分濃度為 3.5 質量%。又，厚度 T 為 90nm。

接著，使用 ArF 準分子雷射，不經由曝光遮罩而對形成有抗蝕劑膜之晶圓，將曝光量從 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 每增加 $0.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 並進行了 99 點曝光。然後，於 90°C 下進行了 60 秒鐘的烘烤（Post Exposure Bake；PEB）。

接著，使用該 PEB 後的曝光膜製作了曝光處理後的膜厚-曝光量曲線圖（參閱圖 3）。具體而言，測定 99 點的曝光部的膜厚，於以膜厚（nm）為縱軸且以曝光量（ mJ/cm^2 ）為橫軸之直角座標標繪與各曝光部位上的膜厚及曝光量對應之點，從而製作了曝光處理後的膜厚-曝光量曲線圖（參閱圖 3）。

【0266】 接著，對上述 PEB 後的曝光膜，用乙酸丁酯實施 30 秒鐘的顯影處理之後，進行了旋轉乾燥。測定 99 點的曝光部的膜厚，於以膜厚（nm）為縱軸且以曝光量（ mJ/cm^2 ）為橫軸的直角座標標繪與各曝光部位上的膜厚及曝光量對應之點，從而製作了顯影處理後的膜厚-曝光量曲線圖（參閱圖 2）。

從所得到之顯影處理後的膜厚-曝光量曲線圖求出了線上的縱軸為厚度 $T \times 0.4$ 之點的橫軸座標 $E_{0.4}$ 及縱軸為厚度 $T \times 0.8$ 之點的橫軸座標 $E_{0.8}$ 。接著，選擇所得到之曝光處理後的膜厚-曝光量曲線圖上的與上述橫軸座標 $E_{0.4}$ 對應之點和與上述橫軸座標 $E_{0.8}$ 對應之點，計算連結上述 2 點之直線的斜率的絕對值來作為 k_0 。

【0267】 $\cdot k_0$ 的計算

使用了由樹脂 A-1、酸產生劑 C-1（1.94mmol/組成物的固體成分 g）、作為溶劑的 PGMEA/PGME=90/10（質量比）混合溶劑構成之試驗用光阻組成物（固體成分濃度為 3.5 質量%），除此以外，以與 k_0 的計算方法相同的方式求出了 k'_0 。

此外，關於酸產生劑 C-1，由於陽離子部位為三苯基銻陽離子，因此作為試驗用酸產生劑 B 而直接使用了酸產生劑 C-1。當酸產生劑的陽離子部位並不是三苯基銻陽離子時，將作為由從酸產生劑產生之酸的陰離子與三苯基銻陽離子構成之銻鹽的試驗用酸產生劑 B 用於 k'_0 的計算中。

• k'_0/k_0 的計算

從於上述中得到之 k_0 及 k'_0 的結果求出了實施例 1 的 k'_0/k_0 。

【0268】 對於實施例 2~32 及比較例 1~9 亦藉由相同的方法計算了 k'_0/k_0 。於表 3-1 及表 3-2 示出各實施例及比較例的 k'_0/k_0 。

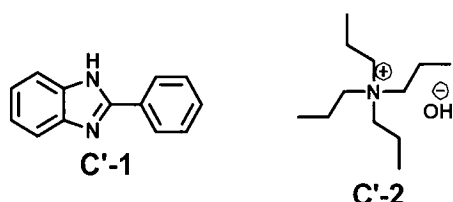
此外，對於實施例 2~32 及比較例 1~9，以與上述實施例 1 相同的方式，針對酸分解性基的分解反應速度 k_0 的測定，使用各實施例及比較例中所使用之作為由從酸產生劑 A 產生之酸的陰離子與三苯基銻陽離子構成之銻鹽的試驗用酸產生劑 A 來實施。

此外，當酸產生劑 A 為 B-1、B-5、B-6、B-7、B-9、B-10、B-12、B-13 時，分別作為試驗用酸產生劑 A 而使用了 B-2、B-18、B-18、B-16、B-17、B-11、B-16、B-18。

【0269】 <鹼性化合物>

以下示出表 3-1 及表 3-2 所示之鹼性化合物 (C'-1 及 C'-2) 的結構。
此外，下述鹼性化合物並不相當於藉由光化射線或放射線的照射而產生酸之化合物。亦即，酸分解性基的分解反應速度 ($k'0$) 為零。

【0270】 [化學式 39]



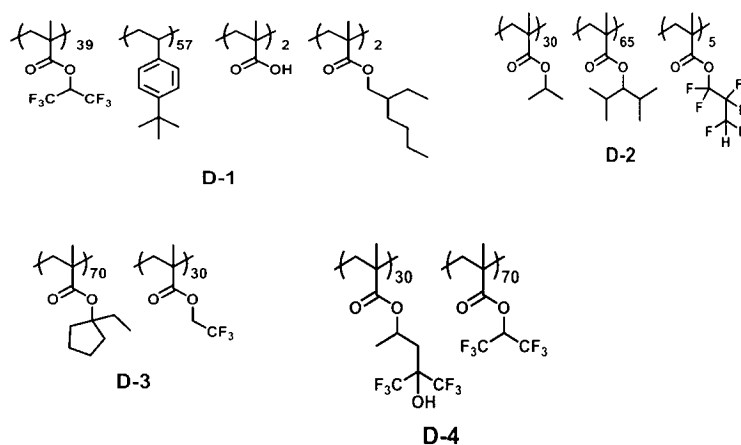
【0271】 <疏水性樹脂>

以下示出表 3-1 及表 3-2 所示之疏水性樹脂 (D-1~D-4)。

於表 2 示出表 3-1 及表 3-2 所示之疏水性樹脂的重量平均分子量 (M_w) 及分散度 (M_w/M_n)。

此外，疏水性樹脂 D-1~D-4 的重量平均分子量 (M_w) 及分散度 (M_w/M_n) 藉由 GPC (載體: THF) 進行了測定 (為聚苯乙烯換算量)。
又，樹脂的組成比 (莫耳%比) 藉由 $^{13}\text{C-NMR}$ 進行了測定。

【0272】 [化學式 40]



【0273】 [表 2]

	Mw	分散度
D-1	4300	1.37
D-2	30000	1.8
D-3	7000	1.4
D-4	7100	1.89

【0274】 <溶劑>

以下示出表 3-1 及表 3-2 所示之溶劑。

SL-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

SL-2：丙二醇單甲醚（PGME）

SL-3：環己酮

SL-4： γ -丁內酯

【0275】 <感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的製備>

以固體成分濃度成為 3.5 質量%之方式混合了表 3-1 及表 3-2 所示之各成分。接著，對由最初以孔徑 50nm 的聚乙烯製過濾器等、接著以孔徑 10nm 的尼龍製過濾器等、最後以孔徑 5nm 聚乙烯製過濾器的順序獲得之混合液進行過濾，藉此製備了感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為樹脂組成物）。此外，樹脂組成物中，「固體成分」是指除了溶劑以外的所有成分。在實施例及比較例中使用了所獲得之樹脂組成物。

【0276】 [圖案形成及各種評價]

<圖案形成：ArF 液浸曝光、有機溶劑顯影>

將有機防反射膜形成用組成物 ARC29SR（Brewer Science, Inc.製）塗佈於矽晶圓上，並於 205°C 下烘烤 60 秒鐘而形成了膜厚 97nm 的防反射膜。將表 3-1 及表 3-2 所示之樹脂組成物塗佈於其上側，並於 100°C 下烘

烤 60 秒鐘而形成了膜厚 90nm 的感光化射線性或感放射線性樹脂膜（抗蝕劑膜）。

對感光化射線性或感放射線性樹脂膜，使用 ArF 準分子雷射液浸掃描儀（ASML 公司製；XT1700i、NA1.20、C-Quad、外西格瑪 0.730、內西格瑪 0.630、XY 偏向），經由 6% 半色調遮罩對線寬 60nm 的 1:1 線與空間圖案及直徑 45nm 的接觸孔圖案進行了曝光。將成為各自的圖案尺寸之曝光量設為最佳曝光量。液浸液使用了超純水。

於表 3-1 及表 3-2 中所記載的溫度（PEB 溫度（ $^{\circ}\text{C}$ ）（例如，實施例 1 的情況下為 90°C ）下對曝光後的抗蝕劑膜烘烤 60 秒鐘之後，用乙酸正丁酯進行 30 秒鐘顯影，接著用 4-甲基-2-戊醇沖洗了 30 秒鐘。然後，對其進行旋轉乾燥而得到了負型圖案。

【0277】 <性能評價>

（圖案線寬的波動（LWR、nm））

對藉由上述最佳曝光量解析之 60nm（1:1）的線與空間的圖案，使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（Hitachi,Ltd.S-9380II））從圖案上部觀察時，從任意角度觀察線寬，並以 3σ 對其測定偏差進行了評價。值越小表示越良好的性能。

【0278】 LWR 的評價藉由下述 5 個階段的基準進行。此外，4 以上為較佳，5 為更佳。

・LWR 的評價基準

「5」：偏差的 3σ 為 6.0nm 以下。

「4」：偏差的 3σ 大於 6.0nm 且為 6.5nm 以下。

「3」：偏差的 3σ 大於 6.5nm 且為 7.0nm 以下。

「2」：偏差的 3σ 大於 7.0nm 且為 8.0nm 以下。

「1」：偏差的 3σ 大於 8.0nm。

將結果示於表 3-1 及表 3-2。

【0279】（面內均勻性（CDU））

以最佳曝光量解析之直徑 45nm 的接觸孔圖案中，測定各孔圖案中的任意 100 個直徑，並求出從該測定結果計算之平均值的標準偏差（ σ ）的 3 倍值（ 3σ ），藉此對孔徑的面內均勻性（CDU）（nm）進行了評價。上述 3σ 的值越小，表示接觸孔的孔徑的面內均勻性（CDU）越高。

【0280】 CDU 的評價藉由下述 5 個階段的基準進行。此外，4 以上為較佳，5 為更佳。

·CDU 的評價基準

「5」：偏差的 3σ 為 4.5nm 以下。

「4」：偏差的 3σ 大於 4.5nm 且為 5.0nm 以下。

「3」：偏差的 3σ 大於 5.0nm 且為 5.5nm 以下。

「2」：偏差的 3σ 大於 5.5nm 且為 6.0nm 以下。

「1」：偏差的 3σ 大於 6.0nm。

將結果示於表 3-1 及表 3-2。

【0281】 此外，表 3-1 及表 3-2 中，感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的各成分的含量均為相對於總固體成分的量。

又，表 3-1 及表 3-2 中，「第 2 酸的分子量」是指從酸產生劑 B 產生之酸的分子量。

又，表 3-1 及表 3-2 中，使用了鹼性化合物 C'-1 或 C'-2 之情況下， $k'0$ 為零，其 $k'0/k0$ 亦為零。

【0282】 [表 3-1]

具有酸分解性基之樹脂		酸產生劑 A										酸產生劑 B 或鹼性化合物										PBB 溫度 [°C]		評價		
		(1)					(2)					(1)					(2)					種類	質量比	LWR	CDU	
		種類	pKa	含量 (質量%)	種類	pKa	含量 (質量%)	種類	第 2 酸的分子 量	pKa	含量 (質量%)	種類	第 2 酸的分子 量	pKa	含量 (質量%)	種類	第 2 酸的分子 量	pKa	含量 (質量%)	種類	第 2 酸的分子 量					pKa
實施例 1	A-1	B-1	-0.82	16			C-1	338.4	0.77	5	0.82									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 2	A-1	B-1	-0.82	16			C-2	288.4	0.52	4.6	0.54									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 3	A-1	B-1	-0.82	16			C-3	276.4	-0.02	4.9	0.68									D-2	3	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 4	A-1	B-1	-0.82	16			C-4	258.4	1.8	4.3	0.22									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 5	A-1	B-2	-0.82	3.3			C-3	276.4	-0.02	7.3	0.71									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	4
實施例 6	A-1	B-3	-2.75	4			C-1	338.4	0.77	8.2	0.18									D-1	0.8	SL-1/SL-3	70/30	85	4	4
實施例 7	A-2	B-1	-0.82	16			C-2	288.4	0.52	4.6	0.61									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 8	A-3	B-3	-2.75	4			C-1	338.4	0.77	8.2	0.14									D-1	0.8	SL-1/SL-3	70/30	105	4	4
實施例 9	A-1	B-1	-0.82	16			C-3	276.4	-0.02	3.9	0.68	C-7	595.44	4.2	1.6	≤0.05				D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 10	A-1	B-1	-0.82	16			C-4	258.4	1.8	3.4	0.22	C-1	-	-	0.3	≤0.05				D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	4	4
實施例 11	A-5	B-9	-0.82	12			C-3	276.4	-0.02	6.5	0.78									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 12	A-6	B-9	-0.82	12			C-3	276.4	-0.02	6.5	0.71									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 13	A-7	B-9	-0.82	12			C-3	276.4	-0.02	6.5	0.8									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 14	A-8	B-10	-0.02	11			C-4	258.4	1.8	6.2	0.31									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 15	A-9	B-9	-0.82	12			C-1	338.4	0.77	7.2	0.76									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 16	A-10	B-9	-0.82	12			C-1	338.4	0.77	7.2	0.73									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 17	A-11	B-9	-0.82	12			C-1	338.4	0.77	7.2	0.79									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 18	A-12	B-9	-0.82	12			C-1	338.4	0.77	7.2	0.81									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 19	A-10	B-5	-2.7	12			C-3	276.4	-0.02	7.2	0.19									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	85	5	5
實施例 20	A-10	B-6	-2.7	11			C-3	276.4	-0.02	7.2	0.21									D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5

【0283】 [表 3-2]

實施例	感光化射線性或感放射線性樹脂組成物															評價									
	具有酸分解性基之樹脂					酸產生劑 A					酸產生劑 B 或鹼性化合物					PFB 溫度 [°C]		LWR	CDU						
	種類	含量 (質量%)	(1)			(2)			種類	含量 (質量%)	第 2 酸的分子量	pKa	第 2 酸的分子量	種類	含量 (質量%)	k ⁰ /k ₀	疏水性樹脂			溶劑					
			種類	pKa	含量 (質量%)	種類	pKa	含量 (質量%)									種類	含量 (質量%)	種類	質量比					
實施例 21	A-10	80	B7	-3.26	12													D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	85	5	5	
實施例 22	A-10	88.4	B-8	-1.37	6.6														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	4
實施例 23	A-10	80.7	B-9	-0.82	12														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 24	A-10	83.2	B-12	-3.26	10														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	4	4
實施例 25	A-10	86	B-13	-2.7	9														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	4	4
實施例 26	A-10	88.4	B-14	-0.82	6.6														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	4
實施例 27	A-10	88.5	B-15	-3.57	6.5														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	85	4	4
實施例 28	A-10	88.2	B-16	-3.26	6.8														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	85	4	4
實施例 29	A-1	84.6	B-2	-0.82	9														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	4
實施例 30	A-1	84.8	B-1	-0.82	11	B-2	-0.82	2											D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 31	A-10	80.5	B-9	-0.82	8.3	B-17	-0.82	5.6											D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	5
實施例 32	A-13	86.9	B-11	-0.02	7.5														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	5	4
比較例 1	A-3	79.9	B-3	-2.75	12.1														D-3	3	SL-1/SL-3/SL-4	69/30/1	105	3	3
比較例 2	A-4	78.7	B-3	-2.75	12.1														D-4	3	SL-1/SL-3/SL-4	69/30/1	105	4	3
比較例 3	A-2	89.7	B-4	-1.21	7.1														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	120	2	1
比較例 4	A-1	86.6	B-2	-0.82	11														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	3	2
比較例 5	A-1	86.5	B-2	-0.82	11														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	2	2
比較例 6	A-1	87.5																	D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	95	3	3
比較例 7	A-5	89.1	B-16	-3.26	6.8														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	3	4
比較例 8	A-10	77.5	B-1	-0.82	16														D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	95	3	3
比較例 9	A-1	77.5	B-6	-2.7	5.7	B-18	-2.7	10.2											D-1	0.8	SL-1/SL-2	90/10	90	4	3

【0284】 從表 3-1 及表 3-2 的結果確認到依實施例的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，LWR 及 CDU 均優異。

從實施例與比較例 1 及比較例 2 的對比顯示如下：即使於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有兩種以上的酸產生劑之情況下， $k'0/k0$ 為 0.05 以下時，亦無法改善 LWR 及 CDU。此外，該比較例 1 及 2 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物均相當於具體記載在專利文獻 1 的實施例欄中之組成物。

另一方面，從實施例與比較例 3 的對比顯示如下：即使於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有兩種以上的酸產生劑之情況下， $k'0/k0$ 大於 0.90 時，亦無法改善 LWR 及 CDU。

比較例 4 及比較例 5 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物相當於作為從酸產生劑產生之酸的中和劑而含有鹼性化合物之例子，但從實施例與比較例 4 及比較例 5 的對比顯示如下：對於實施例的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物使用鹼性化合物來作為從酸產生劑產生之酸的中和劑之先前技術，發揮更優異之酸擴散控制效果。

從實施例與比較例 6 的對比顯示如下：當使用一種酸產生劑時，無法改善 LWR 及 CDU。

從實施例與比較例 7~9 的對比顯示如下：即使感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有兩種以上的酸產生劑之情況下， $k'0/k0$ 為 0.05 以下時，亦無法改善 LWR 及 CDU。

此外，比較例 9 中，基於作為由來自於酸產生劑 B-18 之陰離子與三苯基銻陽離子構成之鎊鹽的試驗用酸產生劑 A 的酸分解性基的分解反應速

度與基於酸產生劑 C-7 的酸分解性基的分解反應速度的分解反應速度比 ($k'0/k0$) 為 0.05 以下。又，基於作為由來自於酸產生劑 B-6 之陰離子與三苯基銻陽離子構成的銻鹽的試驗用酸產生劑 A 的酸分解性基的分解反應速度與基於酸產生劑 C-7 的酸分解性基的分解反應速度的分解反應速度比 ($k'0/k0$) 均為 0.05 以下。

【0285】 若對實施例 1 與實施例 9 進行比較，則可知如下：酸分解反應速度比為 0.05 以下，未添加實質上並不有助於脫保護反應之化合物 C-7 之實施例 1 與添加了化合物 C-7 之實施例 9 的結果相等。從該結果，明確了本發明的光化射線性或感放射線性樹脂組成物並不一定需要酸擴散控制劑。

又，藉由實施例 1~9、實施例 11~32 的對比，確認到如下：當酸產生劑 A 為具有由通式 (ZI-3) 表示之苯甲醯甲基銻結構之化合物時，LWR 和/或 CDU 更優異。

又，藉由實施例 1~9、實施例 11~32 的對比，確認到如下：當酸產生劑 A 為除了具有由通式 (ZI-3) 表示之苯甲醯甲基銻結構之化合物以外的化合物時，當 pKa 為 -2.50 以上時，LWR 更優異之傾向。

又，從實施例 10 的結果確認到如下：當光化射線性或感放射線性樹脂組成物實質上不含有鹼性化合物時，LWR 和/或 CDU 更優異。

【符號說明】

【0286】

10：基板

12：膜（抗蝕劑膜）

T、T1、T2、T3：厚度



201837018

【發明摘要】

【中文發明名稱】

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法、電子元件的製造方法

【中文】

本發明提供一種可形成圖案線寬的波動(LWR)及面內均勻性(CDU)優異之圖案之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。又，提供一種使用了上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之抗蝕劑膜、圖案形成方法及電子元件的製造方法。一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有：樹脂，具有藉由酸的作用分解而極性增大之酸分解性基；酸產生劑A，藉由光化射線或放射線的照射而產生第1酸；及酸產生劑B，藉由光化射線或放射線的照射而產生第2酸，且第1酸及第2酸滿足規定的必要條件。

【指定代表圖】圖1A~圖1C。

【代表圖之符號簡單說明】

10：基板

12：膜（抗蝕劑膜）

T、T1、T2、T3：厚度

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有：

樹脂，具有藉由酸的作用分解而極性增大之酸分解性基；

酸產生劑 A，藉由光化射線或放射線的照射而產生第 1 酸；以及

酸產生劑 B，藉由光化射線或放射線的照射而產生第 2 酸；並且

該第 2 酸能夠分解該酸分解性基，並且具有比該第 1 酸的 pK_a 大之 pK_a ，並且

將基於該第 1 酸的該酸分解性基的分解反應速度作為 k_0 及將基於該第 2 酸的該酸分解性基的分解反應速度作為 k'_0 時， k'_0/k_0 大於 0.05 且為 0.90 以下；

其中，如下求出 k_0 及 k'_0 ；

對於將由該樹脂、作為由該第 1 酸的陰離子與三苯基銻陽離子構成之銻鹽的試驗用酸產生劑 A 及溶劑構成之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物塗佈於基板上而形成之膜厚 T 的感光化射線性或感放射線性樹脂膜，利用 ArF 準分子雷射將曝光量從 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 每增加 $0.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 並對 99 個部位進行曝光，於 90°C 下對曝光後的膜實施 60 秒鐘的烘烤處理，並計算曝光處理後的膜厚；然後用乙酸丁酯實施 30 秒鐘的顯影處理，並計算顯影處理後的膜的各曝光部位上的膜厚；於以膜厚為縱軸且以曝光量為橫軸之直角座標繪各曝光部位上的與顯影處理後的膜厚及曝光量對應之點，製作將經標繪之點連結而得到之線，且分別計算該線上的縱軸為膜厚 $T \times 0.4$ 之點與縱軸為膜厚 $T \times 0.8$ 之點的橫軸座標 $E_{0.4}$ 及 $E_{0.8}$ ；接著，於以膜厚為縱軸且以曝光量為橫軸之直角座標繪各曝光部位上的與曝光處理後的膜厚及曝光

量對應之點，製作將該經標繪之點連結而得到之線，且將連結該線上的橫軸為 $E_{0.4}$ 之點與橫軸為 $E_{0.8}$ 之點之直線的斜率的絕對值作為 k_0 ；

接著，關於 k'_0 ，亦使用將由該樹脂、作為由該第 2 酸的陰離子與三苯基銦陽離子構成之銦鹽之試驗用酸產生劑 **B** 及溶劑構成之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物塗佈於基板上而形成之膜厚 T 之感光化射線性或感放射線性樹脂膜並以與該 k_0 相同的計算方法求出，並計算 k'_0/k_0 。

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

該第 1 酸的 pK_a 為-3.50 以上。

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

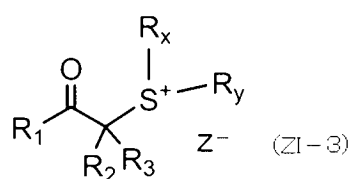
該第 2 酸的分子量為 250 以上。

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

該酸產生劑 **A** 及該酸產生劑 **B** 具有含有銦離子之陽離子結構。

【第5項】如申請專利範圍第1項或第2項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中

該酸產生劑 **A** 及該酸產生劑 **B** 中的至少一種為由下述通式 (ZI-3) 表示之化合物；



通式 (ZI-3) 中， R_1 表示烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基或烯基； R_2 及 R_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、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、烯基、芳基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧基羰基烷基、烷氧基羰基環烷基、烯丙基或乙烯基；

此外，可以為 R_2 與 R_3 彼此連結而形成環，亦可以為 R_1 與 R_2 彼此連結而形成環；又，可以為 R_x 與 R_y 彼此連結而形成環， R_x 與 R_y 彼此連結而形成之環結構可以含有氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵或醯胺鍵；

Z 表示陰離子。

【第6項】 一種抗蝕劑膜，其使用如申請專利範圍第1項至第5項中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【第7項】 一種圖案形成方法，其包括：

抗蝕劑膜形成製程，使用如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成抗蝕劑膜；

曝光製程，對該抗蝕劑膜進行曝光；以及

顯影製程，使用顯影液對經曝光之該抗蝕劑膜進行顯影。

【第8項】 一種電子元件的製造方法，其包括如申請專利範圍第7項所述之圖案形成方法。

