



(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 202307568 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 16 日

(21) 申請案號：111125323

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 06 日

(51) Int. Cl. :

G03F7/004 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)****G03F7/20 (2006.01)****G03F7/32 (2006.01)****G03F7/38 (2006.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30) 優先權：2021/07/12 日本

2021-115277

(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：吉野文博 YOSHINO, FUMIHIRO (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 132 頁

(54) 名稱

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

(57) 摘要

本發明的課題在於提供一種能夠形成缺陷抑制性優異之圖案的圖案形成方法。又，本發明的另一課題在於提供一種電子元件之製造方法、感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、及光阻膜。本發明的圖案形成方法包括：製程 1，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 500nm 以上的光阻膜；製程 2，利用波長 200nm 以下的放射線或光化射線對上述光阻膜進行浸漬曝光，並實施加熱處理；以及製程 3，將曝光後的上述光阻膜用鹼性顯影液顯影，以形成圖案，其中，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含下述 (A) ~ (D) 所示的成分：(A) 具有親水性基和酸分解性基，且重量平均分子量為 8,000 以下的樹脂；(B) 光酸產生劑；(C) 具有氟原子或矽原子，且具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物；(D) 溶劑，並且，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的固體分量為 10.0 質量%以上。

【發明摘要】

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

【英文發明名稱】METHOD FOR FORMING PATTERN, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM

【中文】本發明的課題在於提供一種能夠形成缺陷抑制性優異之圖案的圖案形成方法。又，本發明的另一課題在於提供一種電子元件之製造方法、感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、及光阻膜。本發明的圖案形成方法包括：製程 1，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 500nm 以上的光阻膜；製程 2，利用波長 200nm 以下的放射線或光化射線對上述光阻膜進行浸漬曝光，並實施加熱處理；以及製程 3，將曝光後的上列光阻膜用鹼性顯影液顯影，以形成圖案，其中，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含下述 (A) ~ (D) 所示的成分：(A) 具有親水性基和酸分解性基，且重量平均分子量為 8,000 以下的樹脂；(B) 光酸產生劑；(C) 具有氟原子或矽原子，且具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物；(D) 溶劑，並且，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的固體分量為 10.0 質量%以上。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【發明說明書】

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

【英文發明名稱】 METHOD FOR FORMING PATTERN, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM

【技術領域】

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

【先前技術】

【0002】 KrF 準分子雷射（248nm）用光阻以後，為了補償光吸收引起的感度降低，已使用利用了化學增幅之圖案形成方法。例如，在正型化學增幅法中，首先，曝光部中所含有的光酸產生劑藉由光照射分解而產生酸。接著，在曝光後的烘烤（PEB：Post Exposure Bake）過程等中，藉由所產生的酸的催化作用，使感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中所含的樹脂所具有的鹼不溶性基團變化為鹼可溶性基等，從而使對顯影液的溶解性變化。然後，例如使用鹼性水溶液進行顯影。由此，去除曝光部，得到期望的圖案。

為了半導體元件的微細化，曝光光源的短波長化和投影透鏡的高數值孔徑（高 NA）化不斷發展，現在正在開發以具有 193nm 波長的 ArF 準分子雷射為光源的曝光機。

在此等現狀之下，作為感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，已提出了各種結構。

【0003】 例如，在專利文獻 1 中，揭露了一種正型感光性樹脂組成物，該組成物適用於利用 ArF 準分子雷射的半導體元件的微細加工。特別是，在專利文獻 1 的實施例欄中，形成了厚度為 500nm 的厚膜的光阻膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：日本特開 2000-066398 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明人對專利文獻 1 所記載的正型感光性樹脂組成物進行了研究，結果發現，對由上述正型感光性樹脂組成物形成的厚度 500nm 以上的光阻膜實施了 ArF 浸潤微影時，在所形成的圖案中將出現許多缺陷。亦即，明確了圖案的缺陷抑制性有進一步提高的餘地。

【0006】 因此，本發明的課題在於，提供一種能夠形成缺陷抑制性優異之圖案的圖案形成方法。

又，本發明的課題還在於，提供一種電子元件之製造方法、感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、及光阻膜。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明人發現，可藉由以下結構解決上述課題。

【0008】 [1] 一種圖案形成方法，包括：製程 1，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 500nm 以上的光阻膜；

製程 2，利用波長 200nm 以下的放射線或光化射線對上述光阻膜進行浸漬曝光，並實施加熱處理；以及

製程 3，將曝光後的上述光阻膜用鹼性顯影液顯影，以形成圖案，其中，

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含下述 (A) ~ (D) 所示的成分：

(A) 具有親水性基和酸分解性基，且重量平均分子量為 8,000 以下的樹脂

(B) 光酸產生劑

(C) 具有氟原子或矽原子，且具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物

(D) 溶劑

並且，

上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的固體分量為 10.0 質量%以上。

[2] 如 [1] 所述之圖案形成方法，其中，上述 (C) 所示的上述化合物包含重複單元 X，所述重複單元 X 具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團。

[3] 如 [2] 所述之圖案形成方法，其中，上述重複單元 X 係後述的式 (II) 或後述的式 (III) 所表示的重複單元。

[4] 如 [1] 至 [3] 中任一項所述之圖案形成方法，其中，上述 (C) 所示的化合物滿足以下要件 1 或要件 2：

要件 1：在上述化合物具有藉由酸的作用產生極性基的基團的情況下，以與製程 2 相同的曝光條件對由上述化合物構成的膜進行全面曝光並實施了加熱處理時，由全面曝光前的上述化合物構成的膜的表面的水接觸角與由實施了上述加熱處理後的上述化合物構成的膜的表面的水接觸角之差為 10°以上

要件 2：在上述化合物具有藉由鹼的作用產生極性基的基團的情

況下，使由上述化合物構成的膜與在製程 3 中使用的鹼性顯影液接觸時，由與鹼性顯影液接觸前的上述化合物構成的膜的表面的水接觸角與由與鹼性顯影液接觸後的上述化合物構成的膜的表面的水接觸角之差為 10° 以上。

〔5〕如〔1〕至〔4〕中任一項所述之圖案形成方法，其中，上述（A）所示的上述樹脂包含兩種以上具有親水性基之重複單元，並且兩種以上的上述重複單元中的至少兩種具有互不相同的親水性基。

〔6〕如〔1〕至〔5〕中任一項所述之圖案形成方法，其中，上述（A）所示的上述樹脂分別包含一種以上具有羧基之重複單元和具有羥基之重複單元。

〔7〕如〔1〕至〔6〕中任一項所述之圖案形成方法，其中，上述（A）所示的上述樹脂的上述酸分解性基具有極性基由藉由酸的作用脫離的脫離基保護的結構，且上述脫離基的碳數為 8 以上。

〔8〕如〔1〕至〔7〕中任一項所述之圖案形成方法，其中，上述（B）所示的上述光酸產生劑包含後述的式（ZI-3）所表示的化合物或後述的式（ZI-4）所表示的化合物。

〔9〕如〔1〕至〔8〕中任一項所述之圖案形成方法，其中，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物進一步包含下述（E）所示的化合物：

（E）不具有鹼性的酸擴散控制劑。

〔10〕如〔1〕至〔9〕中任一項所述之圖案形成方法，其中，上述（A）所示的上述樹脂不包含氟原子及矽原子。

〔11〕如〔1〕至〔10〕中任一項所述之圖案形成方法，其中，上述（C）所示的成分的含量相對於組成物的總固體成分為 10.0 質量%以下。

〔12〕一種電子元件之製造方法，包括如〔1〕至〔11〕中任一項所述之圖案形成方法。

〔13〕一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，包含下述（A）～（D）所示的成分，且固體分量為 10.0 質量%以上：

（A）具有親水性基和酸分解性基，且重量平均分子量為 8,000 以下的樹脂

（B）光酸產生劑

（C）具有氟原子或矽原子，且具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物

（D）溶劑。

〔14〕如〔13〕所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述（C）所示的上述化合物包含重複單元 X，所述重複單元 X 具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團。

〔15〕如〔14〕所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述重複單元 X 為後述的式（II）或後述的式（III）所表示的重複單元。

〔16〕如〔13〕至〔15〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述（C）所示的上述化合物滿足以下要件 1 或要件 2：

要件 1：在上述化合物具有藉由酸的作用產生極性基的基團的情況下，以與製程 2 相同的曝光條件對由上述化合物構成的膜進行全面曝光並實施了加熱處理時，由全面曝光前的上述化合物構成的膜的表面的水接觸角與由實施了上述加熱處理後的上述化合物構成的膜的表面的水接觸角之差為 10°以上

要件 2：在上述化合物具有藉由鹼的作用產生極性基的基團的情況下，使由上述化合物構成的膜與在製程 3 中使用的鹼性顯影液接觸時，由與鹼性顯影液接觸前的上述化合物構成的膜的表面的水接觸角與由與鹼性顯影液接觸後的上述化合物構成的膜的表面的水接觸角之差為 10°以上。

〔17〕如〔13〕至〔16〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述（A）所示的上述樹脂包含兩種以上具有親水性基之重複單元，並且兩種以上的上述重複單元中的至少兩種具有互不相同的親水性基。

〔18〕如〔13〕至〔17〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述（A）所示的上述樹脂分別包含一種以上具有羧基之重複單元和具有羥基之重複單元。

〔19〕如〔13〕至〔18〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述（A）所示的上述樹脂的上述酸分解性基具有極性基由藉由酸的作用脫離的脫離基保護的結構，且上述脫離基的碳數為 8 以上。

〔20〕如〔13〕至〔19〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述（B）所示的上述光酸產生劑包含後述的式（ZI-3）所表示的化合物或後述的式（ZI-4）所表示的化合物。

〔21〕如〔13〕至〔20〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，進一步包含下述（E）所示的化合物：

（E）不具有鹼性的酸擴散控制劑。

〔22〕如〔13〕至〔21〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述（A）所示的上述樹脂不包含氟原子及矽原子。

〔23〕如〔13〕至〔22〕中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述（C）所示的成分的含量相對於組成物的總固體成分為 10.0 質量%以下。

〔24〕一種光阻膜，其使用如〔13〕至〔23〕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。

[發明效果]

【0009】 根據本發明，可提供能夠形成缺陷抑制性優異之圖案之圖案形成方法。

又，根據本發明，亦可提供電子元件之製造方法、感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、及光阻膜。

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載之構成要素的說明，有時係基於本發明之代表性實施態樣而成，但本發明並非限定於該等實施態樣。

對於在本說明書中的基團（原子團）的表記，只要不與本發明的主旨相反，未記為取代及無取代的表記既包含不具有取代基的基團，亦包含具有取代基的基團。例如，「烷基」不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代烷基），亦包含具有取代基之烷基（取代烷基）。又，本說明書中之所謂「有機基」，係指含有至少一個碳原子的基團。

取代基除非另有說明，則較佳為一價的取代基。

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

本說明書中之所謂「曝光」，除非另有說明，則不僅包括利用以水銀燈之明線光譜、準分子雷射為表示之遠紫外線、極紫外線、X 射線、及 EUV 光等所為之曝光，亦包括利用電子束及離子束等粒子束所為之描繪。

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

在本說明書中，除非另有說明，則所標記之二價基的鍵結方向不受限制。例如，「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中，當 Y 為-COO-時，Y 可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。又，上述化合物既可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

【0011】 在本說明書中，（甲基）丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，（甲基）丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

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

【0012】 在本說明書中，所謂酸解離常數（pKa），係表示水溶液中之 pKa，具體而言，係使用下述軟件包 1，將基於哈米特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值藉由計算求得。本說明書中記載之 pKa 值，皆表示使用該軟件包藉由計算而求出的值。

【0013】 軟件包 1：Advanced Chemistry Development（ACD/Labs）Software V8.14 for Solaris（1994-2007 ACD/Labs）。

【0014】 另一方面，亦可以利用分子軌道計算法求得 pKa。作為該具體方法，可舉出藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H⁺解離自由能來計算出的方法。關於 H⁺解離自由能之計算法，例如可利用 DFT（密度泛函理論）來計算，但在文獻等中亦報告有其他各種方法，計算法並不限於此。此外，可實施 DFT 的軟件存在複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0015】 本說明書中之所謂 pK_a ，如上所述，係指使用軟件包 1 將基於哈密特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值藉由計算求得之值，但在利用該方法無法算出 pK_a 的情況下，採用基於 DFT（密度泛函理論）利用 Gaussian16 得到的值。

又，如上所述，本說明書中之所謂 pK_a 係指「水溶液中之 pK_a 」，但當無法計算出水溶液中之 pK_a 時，採用「二甲基亞砜（DMSO）溶液中之 pK_a 」。

【0016】 在本說明書中，所謂「固體成分」，係意指組成物中所包含的溶劑以外的所有成分。又，所謂「固體分量」，係意指組成物中的上述固體成分之含量（質量%）。

【0017】 在本說明書中，作為鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

【0018】 [圖案形成方法]

本發明的圖案形成方法具有下述製程 1~3。

製程 1：使用後述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下亦稱為「光阻組成物」。）形成膜厚 500nm 以上的光阻膜的製程

製程 2：利用波長 200nm 以下的放射線或光化射線對上述光阻膜進行浸漬曝光，並實施加熱處理的製程

製程 3：將曝光後的上述光阻膜用鹼性顯影液顯影，以形成圖案的製程

又，本發明的圖案形成方法中所使用的光阻組成物包含下述（A）～（D）所示的成分，且固體分量為 10.0 質量%以上。

（A）具有親水性基和酸分解性基，且重量平均分子量為 8,000 以下的樹脂（以下亦稱為「特定酸分解性樹脂」。）

(B) 光酸產生劑

(C) 具有氟原子或矽原子，且具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物（以下亦稱為「特定極性轉換化合物」。）

(D) 溶劑

【0019】 根據上述結構之本發明的圖案形成方法，即使在利用波長 200nm 以下的放射線或光化射線對厚度 500nm 以上的厚膜光阻膜實施浸漬曝光光刻的情況下，也能夠形成可抑制缺陷產生（缺陷抑制性優異）的圖案。

【0020】 其詳細情況尚不清楚，但本發明人推測如下。

作為本發明的特徵點之一，可舉出光阻組成物包含特定酸分解性樹脂和特定極性轉換化合物這一點。以下，對基於特定酸分解性樹脂和特定極性轉換化合物之本發明的作用機理進行說明。

由於特定酸分解性樹脂具有親水性基且重量平均分子量小，因此在鹼性顯影處理時很容易被溶解去除，作為其結果，可推測所形成的圖案不易產生由於酸分解性樹脂作為不溶成分殘留而引起的顯影殘渣缺陷。又，與由具有親水性基且重量平均分子量較大的酸分解性樹脂形成的圖案相比，由特定酸分解性樹脂形成的圖案具有緻密堆積的結構，親水性基很容易突顯於表面上。由於圖案形成所使用的基板通常係為比較親水的性質，故與突顯於圖案的親水性基具有優異的親和性。作為其結果，圖案與基板的密著性易優異，可推測所形成的圖案不易產生由於剝離或裂紋造成的缺陷。另一方面，特定酸分解性樹脂由於其親水性基，在利用波長 200nm 以下的放射線或光化射線進行的浸漬曝光光刻時，有向浸漬液的追隨性易變差的傾向。與此相對，推測有光阻組成物藉由包含特定極性轉換化合物來補充

對浸漬液的追隨性。具體而言，特定極性轉換化合物由於其具有氟原子及/或矽原子的結構而易於存在於光阻膜表面，並在光阻膜表面形成比較疏水的層，起因於此，在浸漬曝光光刻時提高了對浸漬液的追隨性。特別是，特定極性轉換化合物可僅對光阻膜的膜表面進行水接觸角的控制，而不會妨礙由特定酸分解性樹脂引起的提高圖案與基板之間的密著性的效果。依據上述作用機理可推測，本發明的圖案形成方法在藉由波長 200nm 以下的放射線或光化射線進行浸漬曝光光刻時，可主要抑制由顯影殘渣引起的缺陷、由對浸漬液的追隨性不足引起的水印缺陷、以及由基板和圖案的剝離或圖案的裂紋引起的缺陷。

【0021】 而且，當特定極性轉換化合物是具有藉由酸的作用產生極性基的基團的化合物時，極性基係藉由在製程 2 中實施的加熱處理時由作為 (C) 成分的光酸產生劑產生的酸的作用而產生，提高了鹼性顯影適應性。又，當特定極性轉換化合物是具有藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物時，極性基係藉由製程 3 的鹼性顯影液的作用而產生，提高了鹼性顯影適應性。因此，本發明的圖案形成方法中所使用的光阻組成物兼具對利用波長 200nm 以下的放射線或光化射線進行浸漬曝光光刻的適應性及對鹼性顯影處理的適應性。因此，在本發明的圖案形成方法中，可適當地進行利用波長 200nm 以下的放射線或光化射線進行的浸漬曝光處理及鹼性顯影處理中的任一者。

【0022】 又，在本發明的圖案形成方法中所使用的光阻組成物，組成物中的固體分量（換言之，固體成分相對於組成物的總質量的含量）為 10.0 質量%以上，因此，適合形成厚度 500 μm 以上的厚膜光阻膜。

【0023】 此外，以下，亦有時將所形成的圖案缺陷抑制性能更優異的情況稱為「本發明的效果更優異」。

【0024】 以下，對本發明的圖案形成方法進行說明。

首先，對本發明的圖案形成方法中所使用的光阻組成物進行說明，然後對圖案形成方法的各製程進行說明。

【0025】 〔光阻組成物〕

以下，對光阻組成物進行詳細說明。

光阻組成物較佳為能夠鹼性顯影的正型光阻組成物。又，典型而言，光阻組成物為化學增幅型光阻組成物。

【0026】 光阻組成物包含以下（A）～（D）所示的成分。又，光阻組成物中的固體分量為 10.0 質量%以上。

（A）具有親水性基和酸分解性基，且重量平均分子量為 8,000 以下的樹脂

（B）光酸產生劑

（C）具有氟原子或矽原子，且具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物

（D）溶劑

【0027】 又，光阻組成物除了上述（A）～（D）成分以外，亦可以包含其他成分。作為其他成分，例如，可較佳使用下述（E）～（F）成分等。

（E）酸擴散控制劑（較佳為不具有鹼性的酸擴散控制劑）

（F）界面活性劑

以下，首先對光阻組成物的各種成分進行詳細說明。

【0028】 <<（A）成分（特定酸分解性樹脂）>>

光阻組成物包含具有親水性基和酸分解性基，且重量平均分子量為 8,000 以下的樹脂（特定酸分解性樹脂）。

【0029】 所謂酸分解性基，係指藉由酸的作用分解（亦包括脫離）而產生極性基的基團，其中，較佳具有極性基由藉由酸的作用脫離的脫離基保護的結構。此外，將在後段部對酸分解性基的具體態樣進行說明。

特定酸分解性樹脂相當於藉由包含上述酸分解性基，藉由酸的作用分解而極性增大的樹脂。亦即，在本發明的圖案形成方法中，當採用鹼性顯影液作為顯影液時，可較佳形成正型圖案。

再者，如後所述，特定酸分解性樹脂較佳包含具有酸分解性基之重複單元。此外，將在後段部對具有酸分解性基之重複單元的具體態樣進行說明。

【0030】 作為親水性基，例如，可舉出羥基、氰基、烷氧基、羧基、氨基、氟化醇基等，其中，較佳為羥基或羧基。

又，特定酸分解性樹脂較佳包含具有親水性基之重複單元。

特定酸分解性樹脂可以僅含有一種具有親水性基之重複單元，亦可以含有兩種以上。其中，作為特定酸分解性樹脂所包含的具有親水性基之重複單元的種類，就本發明的效果更優異的觀點而言，較佳為 2~3 種。

又，作為特定酸分解性樹脂，就本發明的效果更優異的觀點而言，較佳包含兩種以上具有親水性基之重複單元，更佳為包含兩種以上具有親水性基之重複單元且該兩種以上的重複單元中的至少兩種具有互不相同的親水性基，進一步較佳為分別包含一種以上具有羧基之重複單元和具有羥基之重複單元。

具有親水性基之重複單元的含量相對於特定酸分解性樹脂中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進一步較佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限，較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 40 莫耳%以下，進一步較佳為 35 莫耳%以下。

此外，所謂具有親水性基之重複單元，係意指在包含於特定酸分解性樹脂中的各重複單元中包含親水性基者。因此，例如，在後述的具有酸分解性基之重複單元包含親水性基的情況下，具有該酸分解性基之重複單元亦相當於具有親水性基之重複單元。

【0031】 特定酸分解性樹脂的重量平均分子量作為依 GPC 法的聚苯乙烯換算值為 8,000 以下，就進一步提高製膜性的觀點而言，較佳為 1,000～8,000，更佳為 3,000～8,000，進一步較佳為 5,000～8,000，特佳為 6,500～8,000。特定酸分解性樹脂的分散度（分子量分佈）通常為 1.0～5.0，較佳為 1.0～3.0，更佳為 1.2～3.0，進一步較佳為 1.2～2.0。分散度愈小者，解析度及光阻形狀愈優異，而且，光阻圖案之側壁愈加平滑，粗糙度亦愈優異。

【0032】 以下，對特定酸分解性樹脂的較佳態樣進行說明。

【0033】 <酸分解性基及具有酸分解性基之重複單元>

所謂酸分解性基，係指藉由酸的作用分解而形成極性基的基團，其中，較佳具有極性基由藉由酸的作用脫離的脫離基保護的結構。再者，在特定酸分解性樹脂中，上述酸分解性基較佳包含在重複單元中。亦即，特定酸分解性樹脂較佳包含具有酸分解性基之重複單元。藉由特定酸分解性樹脂包含具有酸分解性基之重複單元，藉由酸的作用極性增大，從而對鹼性顯影液的溶解度增大，且對有機溶劑的溶解度減小。

【0034】 作為具有酸分解性基之重複單元，較佳為在後述的（具有酸分解性基之重複單元）中舉出的重複單元，或在（具有含有不飽和鍵的酸分解性基之重複單元）中舉出的重複單元。

【0035】 （具有酸分解性基之重複單元）

所謂酸分解性基，係指藉由酸的作用分解而產生極性基之基團。酸分

解性基較佳具有極性基由藉由酸的作用脫離的脫離基保護的結構。

作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如，可舉出羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）亞甲基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基羰基）亞甲基、雙（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基磺醯基）亞甲基、雙（烷基磺醯基）醯亞胺基、三（烷基羰基）亞甲基、及三（烷基磺醯基）亞甲基等酸性基團、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。

【0036】 作為藉由酸的作用脫離的脫離基，例如，可舉出式（Y1）～（Y4）所表示的基團。

式（Y1）： $-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

式（Y2）： $-C(=O)OC(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

式（Y3）： $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y4）： $-C(R_n)(H)(Ar)$

【0037】 式（Y1）及式（Y2）中， $R_{x1} \sim R_{x3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）或環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。此外，當 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時，較佳為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中至少兩個為甲基。

其中，較佳為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，更佳為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 分別獨立地表示直鏈狀的烷基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個可以鍵結，形成單環或多環。

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

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

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 的芳基，例如，可舉出苯基、萘基、及蒽基等。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基。作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基或者環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基或者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。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，例如，構成環的亞甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等具有雜原子的基團、或伸乙烯基取代。又，作為此等環烷基，構成環烷環的亞乙基中的一個以上可以被伸乙烯基取代。

式 (Y1) 或式 (Y2) 所表示的基團例如較佳為 R_{x1} 為甲基或乙基、且 R_{x2} 與 R_{x3} 鍵結而形成上述環烷基之態樣。

【0038】 式 (Y3) 中， $R_{36} \sim R_{38}$ 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。 R_{37} 與 R_{38} 可以相互鍵結而形成環。作為一價的有機基，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等。 R_{36} 亦較佳為氫原子。

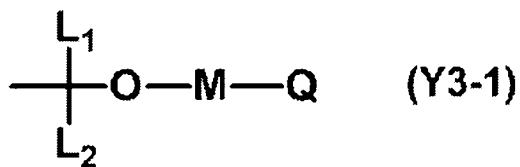
此外，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，可以含有氧原子等雜原子及/或羰基等具有雜原子之基團。例如，在上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，例如一個以上的亞甲基可以被氧原子等雜原子及/或羰基等具有雜原子的基團取代。

又， R_{38} 可以與重複單元的主鏈所具有的另一取代基相互鍵結而形成環。 R_{38} 與重複單元的主鏈所具有的另一取代基相互鍵結而形成的基團較佳為亞

甲基等伸烷基。

【0039】 作為式 (Y3)，較佳為下述式 (Y3-1) 所表示的基團。

【0040】 [化學式 1]



【0041】 在此， L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或將此等組合而成的基團（例如，將烷基和芳基組合而成的基團）。

M 表示單鍵或二價的連結基。

Q 表示可以含有雜原子的烷基、可以含有雜原子的環烷基、可以含有雜原子的芳基、氨基、銨基、巰基、氰基、醛基、或將此等組合而成的基團（例如，將烷基和環烷基組合而成的基團）。

作為烷基及環烷基，例如，亞甲基中的一個可以被氧原子等雜原子或羰基等具有雜原子之基團取代。

此外，較佳為 L_1 和 L_2 之一為氫原子，另一個為烷基、環烷基、芳基、或將伸烷基和芳基組合而成的基團。

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

從圖案微細化之觀點而言， L_2 較佳為二級或三級烷基，更佳為三級烷基。作為二級烷基，可舉出異丙基、環己基或降冰片基，作為三級烷基，可舉出叔丁基或金剛烷基。在此等態樣中， T_g （玻璃化轉變溫度）及活化能變高，因此除確保膜強度之外，亦可抑制霧化。

【0042】 式 (Y4) 中， Ar 表示芳香環基。 R_n 表示烷基、環烷基、或芳基。 R_n 和 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。 Ar 更佳為芳基。

【0043】 從重複單元的酸分解性優異之觀點而言，在保護極性基的脫離基中，當非芳香族環直接與極性基（或其殘基）鍵結時，上述非芳香環

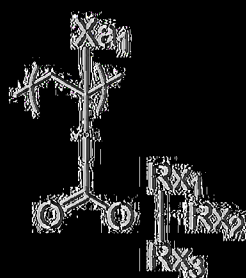
中的、與上述極性基（或其殘基）直接鍵結的環員原子鄰接的環員原子，亦較佳為不具有氮原子等鹵素原子作為取代基。

[(0044)] 又，作為藉由酸的作用脫離的脫離基，除此之外，亦較佳為具有諸如 3-甲基-2-環戊烯基的取代基（烷基等）之 2-環戊烯基、及具有諸如 1,1,4,4-四甲基環己基的取代基（烷基等）之環己基。

[(0045)] 又，作為酸分解性基之一較佳態樣，亦可舉出脫離基的碳數為 8 以上的態樣。酸分解性基的脫離基中的碳數為 8 以上時，本發明的效果更容易變得優異。作為上述碳數，其中，較佳為 8~20，更佳為 8~15。

[(0046)] 作為具有酸分解性基之重複單元，例如，可舉出式 (A1) 所表示的重複單元。

[(0047)] [化學式 2]



(A1)

[(0048)] 在式 (A1) 中，

X_{a1} 表示氮原子、或可以具有取代基之烷基。

T 表示單鍵或二價的連結基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 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，當 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 之全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時，較佳為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的至少兩個為甲基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基

等)。

【0049】 作為 X_{a1} 所表示的、可以具有取代基之烷基，例如，可舉出甲基或 $-CH_2-R_{11}$ 所表示的基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或一價的有機基，例如，可舉出鹵素原子可以取代的碳數 5 以下的烷基、鹵素原子可以取代的碳數 5 以下的醯基、及鹵素原子可以取代的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 3 以下的烷基，更佳為甲基。作為 X_{a1} ，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基、或羥基甲基。

【0050】 作為 T 的二價的連結基，可舉出伸烷基、芳香環基、 $-COO-R_t$ -基及 $-O-R_t$ -基等。式中， R_t 表示伸烷基或伸環烷基。

T 較佳為單鍵或 $-COO-R_t$ -基。當 T 表示 $-COO-R_t$ -基時， R_t 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。

【0051】 作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及叔丁基等碳數 1~4 的烷基。

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

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 的芳基，例如，可舉出苯基、萘基、及蒽基等。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中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，除此之外，亦較佳為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5~6 的單環的環烷基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，例如，構成環的亞甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等具有雜原子的基團、或伸乙烯基取代。又，作為此等環烷基，構成環烷環的亞乙基中的一個以上可以被伸

乙烯基取代。

作為式 (AI) 所表示的重複單元的一較佳態樣，例如，可舉出 R_{x_1} 為甲基或乙基、 R_{x_2} 與 R_{x_3} 鍵結而形成上述環烷基的態樣。

【0052】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧羰基（碳數 2~6）等。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0053】 作為式 (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（ X_{a_1} 表示氫原子或甲基、且 T 表示單鍵之重複單元）。

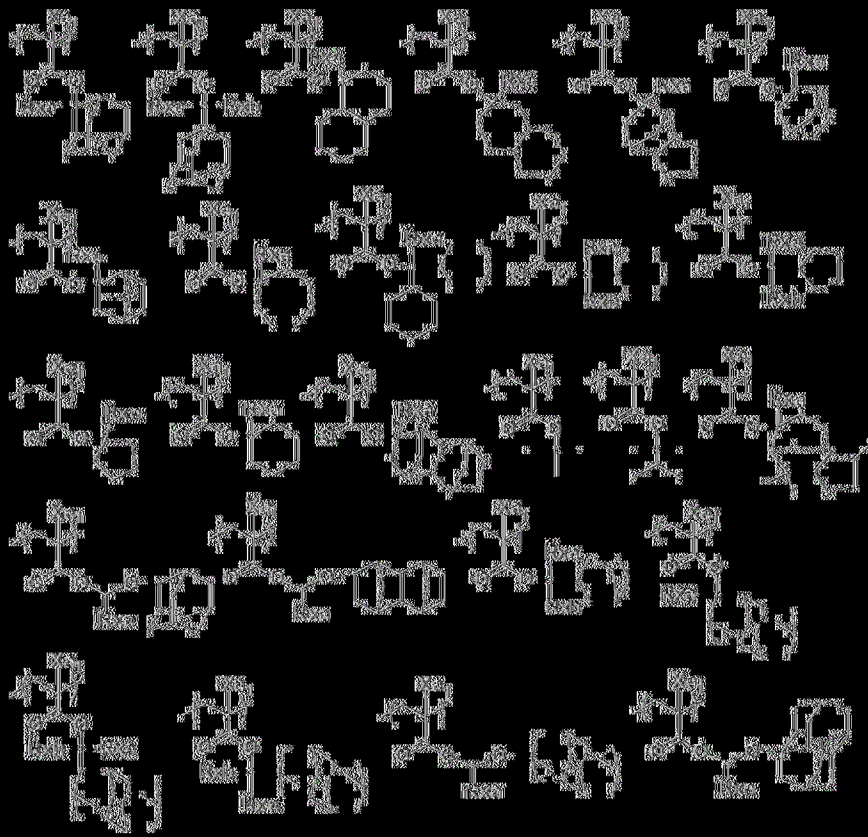
【0054】 又，作為式 (AI) 所表示的重複單元的一較佳態樣，-C (R_{x_1}) (R_{x_2}) (R_{x_3}) 中所含的碳數較佳為 8 以上，更佳為 8~20，進一步較佳為 8~15。

【0055】 具有酸分解性基之重複單元可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。

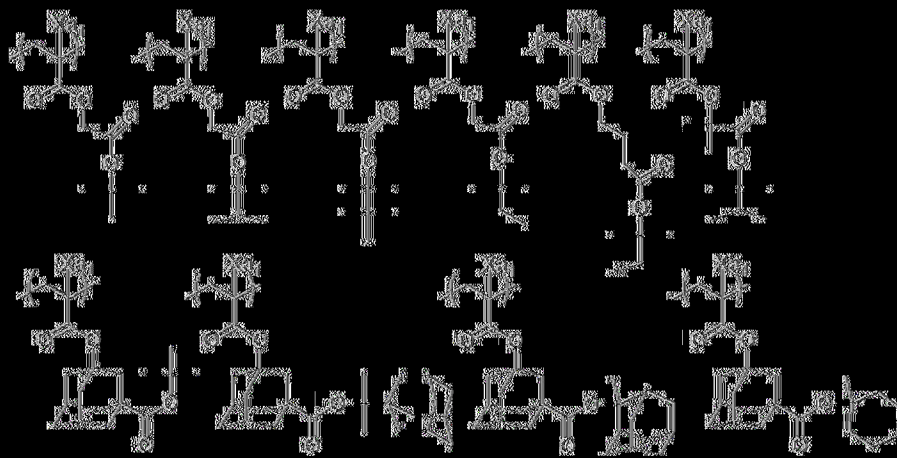
具有酸分解性基的重複單元的含量相對於特定酸分解性樹脂中的所有重複單元，較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。又，作為其上限值，較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0056】 具有酸分解性基之重複單元之具體例如下所示，但本發明並非限定於此。此外，式中， X_{a_1} 表示 H、 CH_3 、 CF_3 及 CH_2OH 中的任一者， R_{xa} 及 R_{xb} 分別表示碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀的烷基。

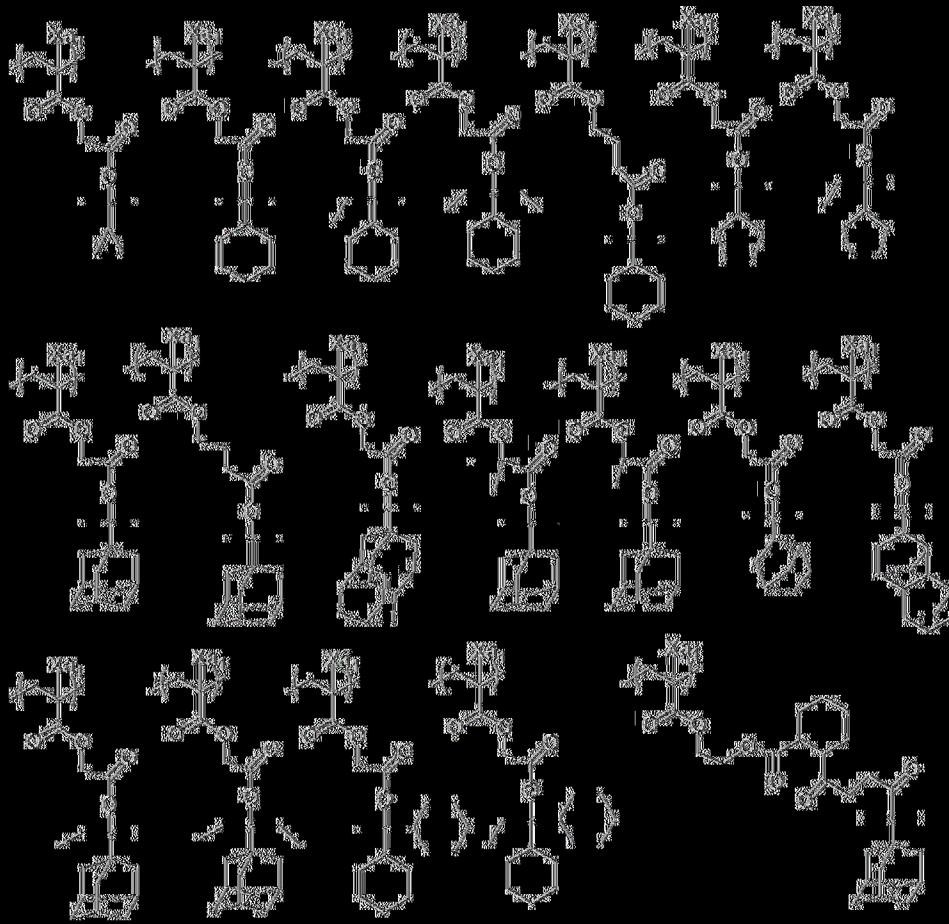
【0057】 [化學式 3]



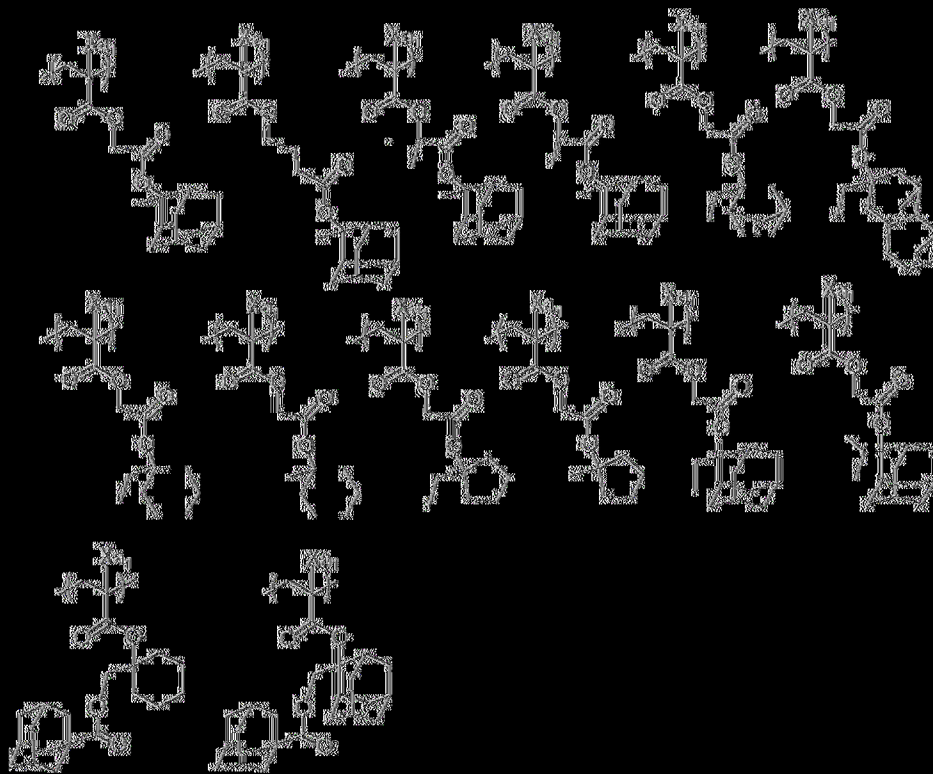
(0058) [化學式 4]



(0059) [化學式 5]



[(0060) 化學式6]



[(0061) 化學式7]

$Ry_1 \sim Ry_3$ 分別獨立地表示氫原子、直鏈狀或支鏈狀的烷基、單環或多環的環烷基、烯基、炔基、或單環或多環的芳基。又， $Ry_1 \sim Ry_3$ 中的任意兩個可以鍵結而形成單環或多環（例如，單環或多環的環烷基及環烯基等）。

其中， $Ry_1 \sim Ry_3$ 中的至少一個表示烯基、炔基、單環或多環的環烯基、或者單環或多環的芳基、亦或 $Ry_1 \sim Ry_3$ 中的任意兩個鍵結而形成單環或多環的脂環（例如，單環或多環的環烷基及環烯基等）。又， $Ry_1 \sim Ry_3$ 中的兩個以上不成為氫原子且 $Ry_1 \sim Ry_3$ 中的任一個表示氫原子的情況下， $Ry_1 \sim Ry_3$ 中的其他兩個相互鍵結而形成在環結構中具有一個以上伸乙烯基的環，並且，該伸乙烯基中的至少一個與碳原子相鄰地存在，該碳原子係為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 中的任一個所表示的氫原子所鍵結者。

【0065】 作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及叔丁基等碳數 1~4 的烷基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的芳基，較佳為碳數 6~15 的芳基，更佳為碳數 6~10 的芳基，例如，可舉出苯基、萘基、及蔥基等。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的炔基，較佳為乙炔基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的環烯基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基的一部分中包含雙鍵的結構。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 中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，除此之外，亦較佳為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5~6 的單環的環烷基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基及環烯基，例如，構成環的亞甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基、 $-SO_2$ -基及 SO_3 -基等具有雜原子的基團、伸乙烯基、或此等的組合取代。又，作為此等環烷基及環烯基，構成環烷環及環烯烴環的亞乙基中的一個以上可以被伸乙烯基取代。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 組合的一較佳態樣，例如，可舉出 Ry_1 為甲基、乙基、乙烯基、烯丙基或芳基， Ry_2 與 Ry_3 相互鍵結而形成上述環烷基或環烯基的態樣、及 Ry_1 為氫原子， Ry_2 及 Ry_3 相互鍵結而形成在環結構中具有一個以上伸乙烯基的環且該伸乙烯基中的至少一個與碳原子相鄰地存在的態樣，該碳原子係為 Ry_1 所表示的氫原子所鍵結者。

【0066】 當 $Ry_1 \sim Ry_3$ 進一步具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧羰基（碳數 2~6）等。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0067】 作為由 Xb 表示的、可以具有取代基之烷基，例如，可舉出甲基或由 $-CH_2-R_{11}$ 表示的基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或一價的有機基，例如，可舉出鹵素原子可以取代的碳數 5 以下的烷基、鹵素原子可以取代的碳數 5 以下的醯基、及鹵素原子可以取代的碳數 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 Xb ，較佳為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、或羥基甲基。

【0068】 作為 L 的二價的連結基，可舉出 $-Rt$ -基、 $-CO$ -基、 $-COO-Rt$ -基、 $-COO-Rt-CO$ -基、 $-Rt-CO$ -基、及 $-O-Rt$ -基。式中， Rt 表示伸烷基、伸環烷基、或芳香環基，較佳為芳香環基。

作為 L ，較佳為 $-Rt$ -基、 $-CO$ -基、 $-COO-Rt-CO$ -基、或 $-Rt-CO$ -基。 Rt 例如可以具有鹵素原子、羥基、烷氧基等取代基。較佳為芳香族基。

【0069】 此外，當式 (B) 中的上述各基團具有取代基時，作為取代

基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧羰基（碳數 2~6）等。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0070】 作為式 (B) 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（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示 -CO- 基之重複單元）、酸分解性羥基苯乙烯三級烷基醚系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示苯基之重複單元）、酸分解性苯乙烯羧酸叔酯系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示 -Rt-CO- 基（Rt 為芳香族基）之重複單元）。

【0071】 又，作為式 (B) 所示的重複單元的一較佳態樣，可舉出包含於式 (B) 中的酸分解性基所含的脫離基的碳數為 8 以上的態樣。作為酸分解性基所含的脫離基的碳數，更佳為 8~20，進一步較佳為 8~15。

又，作為式 (B) 所表示的重複單元的一較佳態樣，-C (Ry₁) (Ry₂) (Ry₃) 所表示的基團的碳數的合計數較佳為 8 以上，更佳為 8~20，進一步較佳為 8~15。

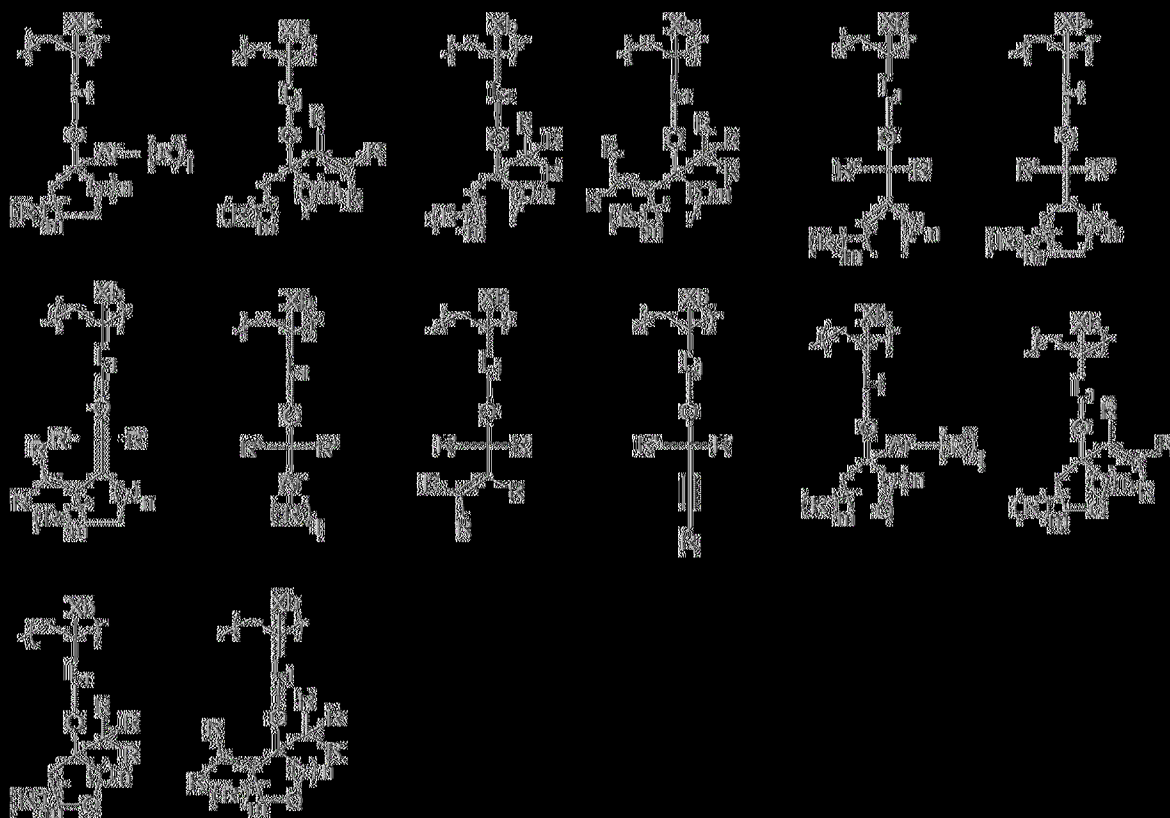
【0072】 具有含有不飽和鍵的酸分解性基之重複單元可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。

具有含有不飽和鍵的酸分解性基之重複單元的含量，相對於特定酸分解性樹脂中的所有重複單元，較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。又，作為其上限值，較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

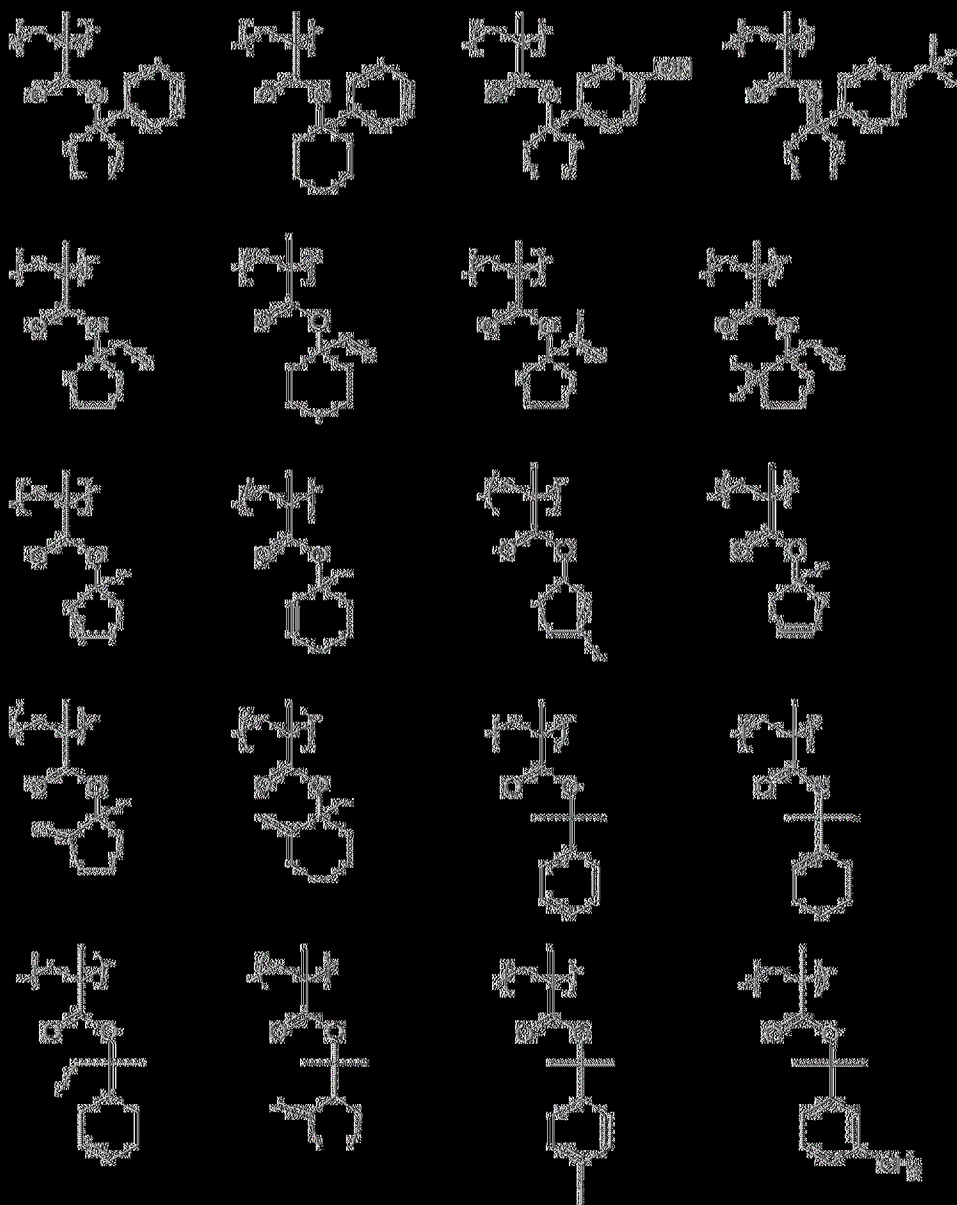
【0073】 以下示出具有含有不飽和鍵之酸分解性基的重複單元之具體例，但本發明並非限定於此。此外，式中，Xb、L1 表示如上所述的取代基、連結基中的任一者，Ar 表示芳香族基，R 表示氫原子、烷基、環烷基、

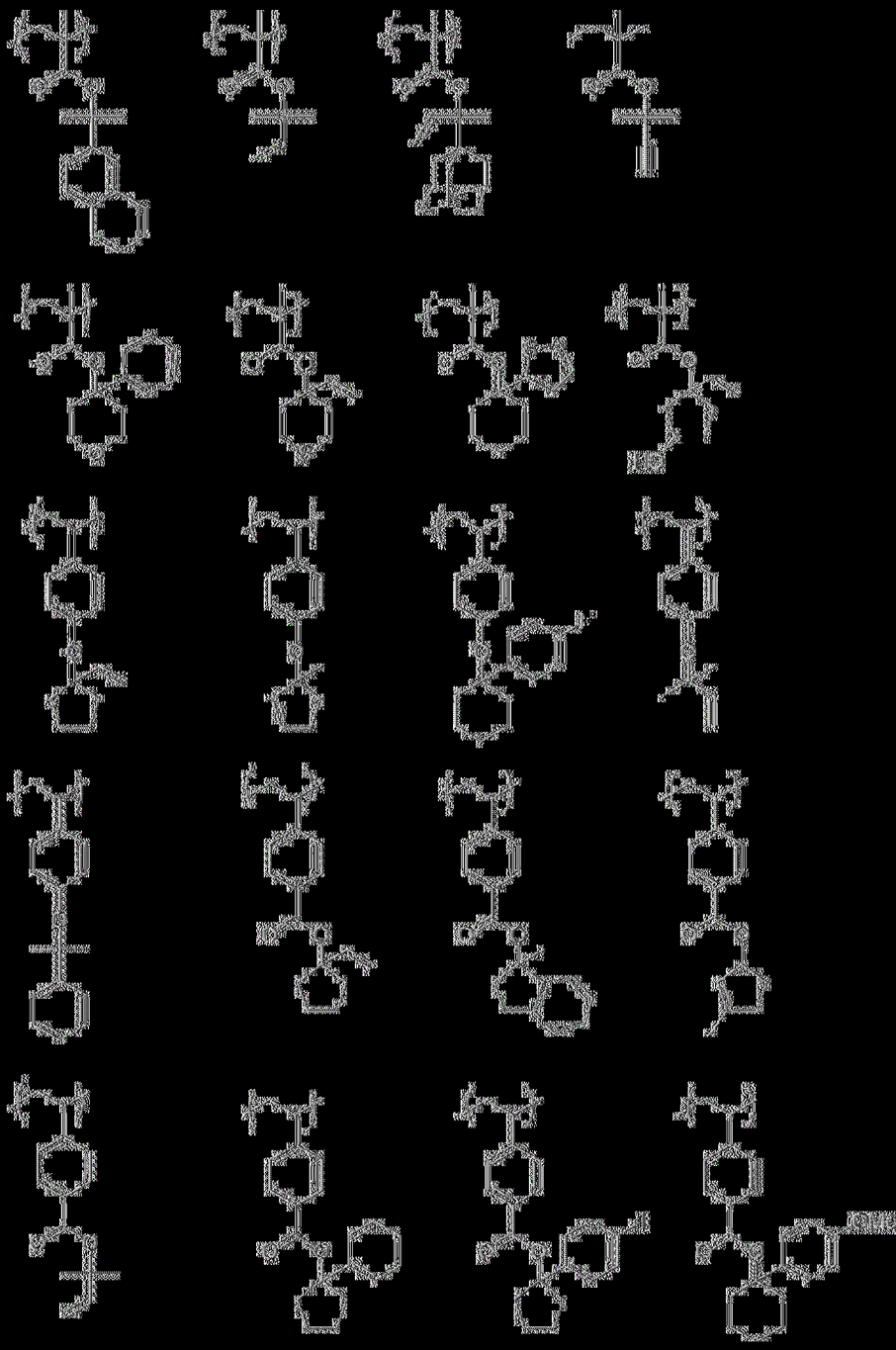
芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氬基、硝基、氨基、鹵素原子、醯基（ $\cdot\text{OCOR}^m$ 或 $\cdot\text{COOR}^m$ ； R^m 為碳數1~20的烷基或氬代烷基）、或竣基等取代基， R^n 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基、單環狀或多環狀的環烷基、烯基、炔基、或單環或多環的芳基， Q 表示氧原子等雜原子、羰基、 $\cdot\text{SO}_2$ 基、 $\cdot\text{SO}_3$ 基等具有雜原子的基團、或伸乙烯基、或此等的組合。1、 m 及 n 表示0以上的整數。作為上限並沒有限制，例如為6以下，較佳為4以下。

[(0074)] [化學式9]

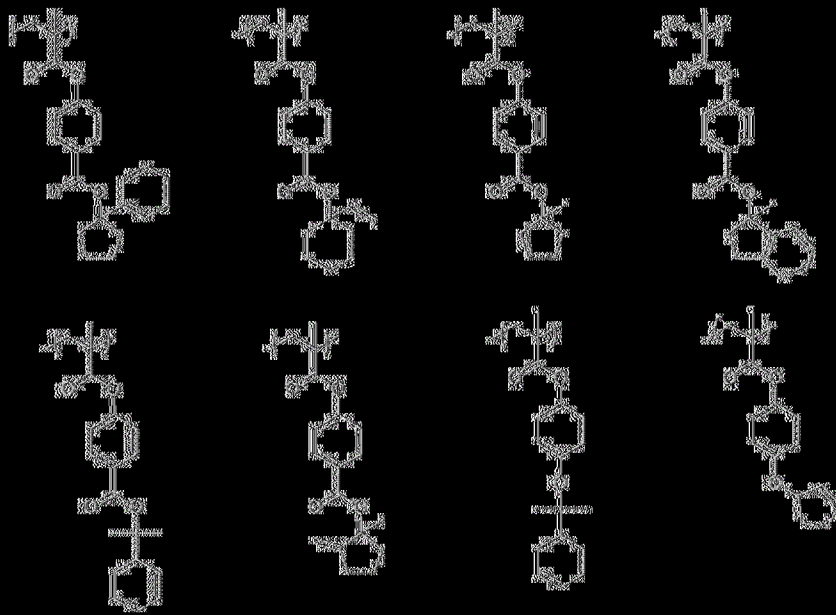


[(0075)] [化學式10]





[(001)] [化學式 12]



[(0078)] 特定酸分解性樹脂亦可以含有上述重複單元以外的重複單元。

例如，特定酸分解性樹脂更佳包含選自由以下 (X1) ~ (X4) 所組成的群組中的至少一種重複單元。

(X1) 後述的、具有羧基之重複單元

(X2) 後述的、具有選自內酯基、環內酯基、及碳酸酯基中的至少一種基團之重複單元

(X3) 後述的、具有選自醇性羥基及醚基中的至少一種基團之重複單元

(X4) 後述的、式 (III) 所表示的重複單元

[(0079)] 作為特定酸分解性樹脂，從進一步提高對 A₁₀₀ 浸潤微影的適應性的觀點而言，亦更佳為不含氮原子及砷原子中的任二者之態樣。

又，作為特定酸分解性樹脂，從進一步提高對 A₁₀₀ 浸潤微影的適應性的觀點而言，亦更佳為不具有芳香族基之態樣。

[(0080)] 此外，在以下列舉的特定酸分解性樹脂中之重複單元中，例如，〈具有羧基之重複單元〉、〈具有選自醇性羥基及醚基中的至少一種基團之重複單元〉中的具有醇性羥基之重複單元等相當於具有親水性基之重複單元。此外，例如，在以〈具有酸分解性基之重複單元〉、〈具有內

酯基、磺內酯基、或碳酸酯基之重複單元>及<具有選自醇性羥基及氰基中的至少一種基團之重複單元>中的具有氰基之重複單元來表示的重複單元中，關於諸如具有親水性基作為取代基之重複單元，亦相當於具有親水性基之重複單元。

【0081】 <具有酸基之重複單元>

特定酸分解性樹脂較佳包含具有酸基之重複單元。

作為酸基，較佳為 pKa 為 13 以下的酸基。上述酸基的酸解離常數較佳為 13 以下，更佳為 3~13，進一步較佳為 5~10。

在特定酸分解性樹脂具有 pKa 為 13 以下的酸基的情況下，特定酸分解性樹脂中的酸基之含量並無特別限制，多為 0.2~6.0mmol/g。其中，較佳為 0.8~6.0mmol/g，更佳為 1.2~5.0mmol/g，進一步較佳為 1.6~4.0mmol/g。若酸基之含量在上述範圍內，則顯影良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析度亦優異。

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

又，上述六氟異丙醇基中，一個以上（較佳為 1~2 個）的氟原子可以被氟原子以外的基團（烷氧羰基等）取代。如此形成的-C(CF₃)(OH)-CF₂-亦較佳作為酸基。又，一個以上的氟原子可以被氟原子以外的基團取代而形成包含-C(CF₃)(OH)-CF₂-的環。

具有酸基之重複單元較佳為與上述具有酸分解性基之重複單元、及後述的具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基之重複單元、後述的具有選自醇性羥基及氰基中的至少一種基團之重複單元、以及後述的、式(III)所表示的重複單元不同的重複單元。

【0082】 具有酸基之重複單元可以具有氟原子或碘原子。

[(0083)] 作為具有酸基之重複單元，例如，可舉出式 (B) 所表示的重複單元。

[(0084)] [化學式 13]



[(0085)] R_3 表示氟原子或一價的有機基。

作為一價的有機基，較佳為 $-L_4-R_8$ 所表示的基團。 L_4 表示單鍵或醇基。 R_8 可舉出烷基、可以具有氟原子或碘原子的環烷基、芳基、或將此等組合而成的基團。

[(0086)] R_4 及 R_5 分別獨立地表示氟原子、氯原子、碘原子或可以具有氟原子或碘原子的烷基。

[(0087)] L_2 表示將單鍵、醇基、或 $-CO-$ 、 $-O-$ 、及仲烷基（較佳為碳數 1~6，可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。又， $-CH_2-$ 可以被鹵素原子取代。）組合而成的二價的基團。

L_3 表示 $(m+1)$ 價的芳香族烴環基或 $(m+1)$ 價的脂環式烴環基。作為芳香族烴環基，可舉出苯環基及萘環基。作為脂環式烴環基，可以為單環，亦可以為多環，例如，可舉出環烷基環基、降冰片烯環基、及金剛烷環基等。

作為 L_3 ，較佳表示 $(m+1)$ 價的脂環烴環基。

[(0088)] R_6 表示烴基或氟化醇基。作為氟化醇基，較佳為下述式 (3L) 所表示的一價的基團。

*-L_{6X}-R_{6X} (3L)

L_{6X} 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出-CO-、-O-、-SO-、-SO₂-、-NR^A-、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀），及將此等複數個組合而成的二價的連結基。作為 R^A，可舉出氫原子或碳數 1~6 的烷基。又，上述伸烷基可以具有取代基。作為取代基，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子）及羥基等。作為 R_{6X}，表示六氟異丙醇基。此外，在 R₆ 為羥基的情況下，L₃ 亦較佳為 (n+m+1) 價的芳香族烴環基。

R₇ 表示鹵素原子。作為鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。

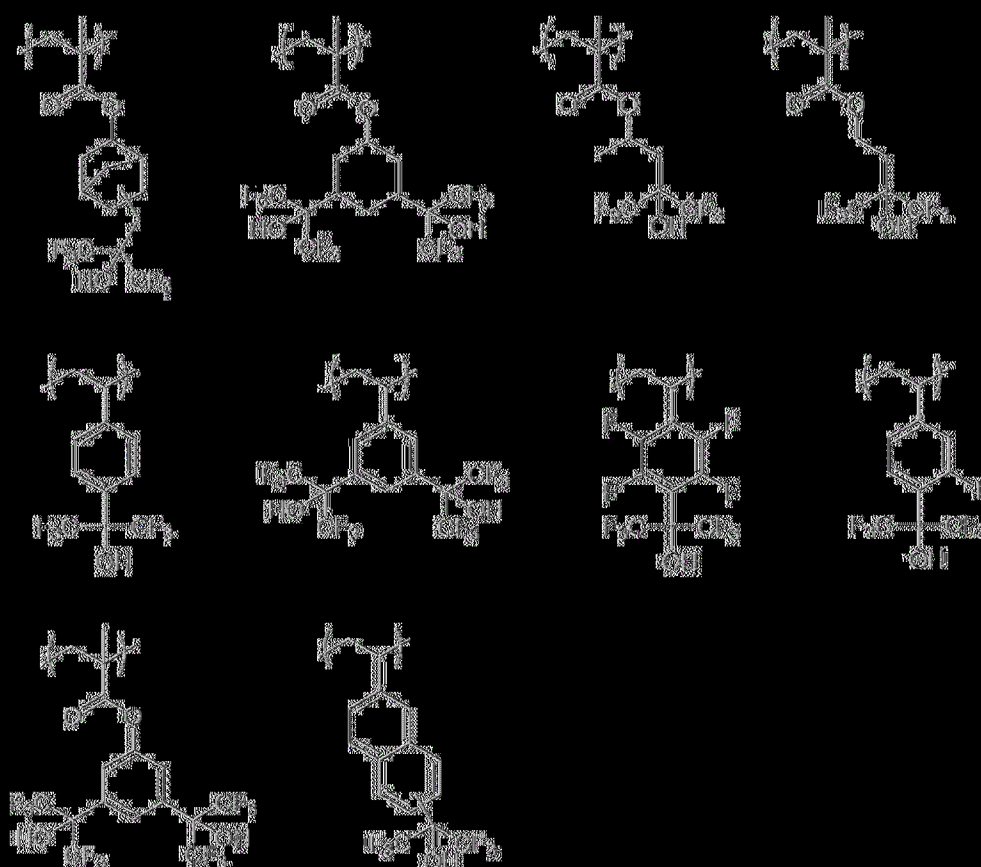
m 表示 1 以上的整數。m 較佳為 1~3 的整數，更佳為 1~2 的整數。

n 表示 0 或 1 以上的整數。n 較佳為 1~4 的整數。

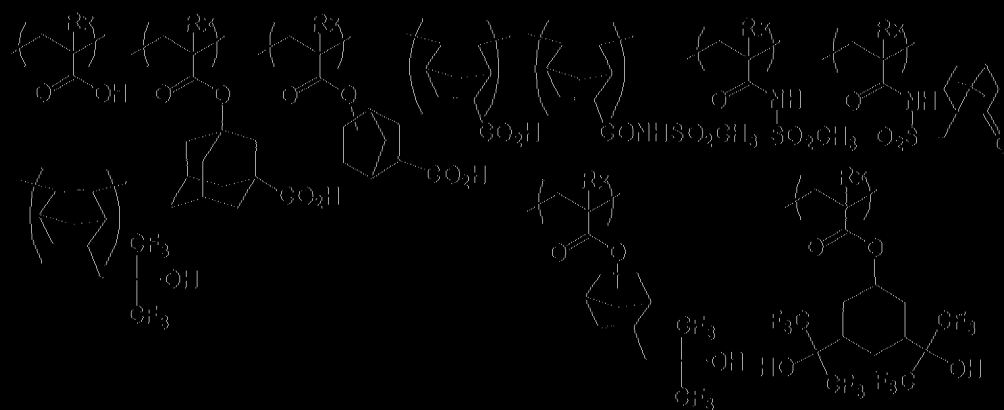
此外，(n+m+1) 較佳為 1~5 的整數。

【0089】 作為具有酸基之重複單元，可舉出以下重複單元。

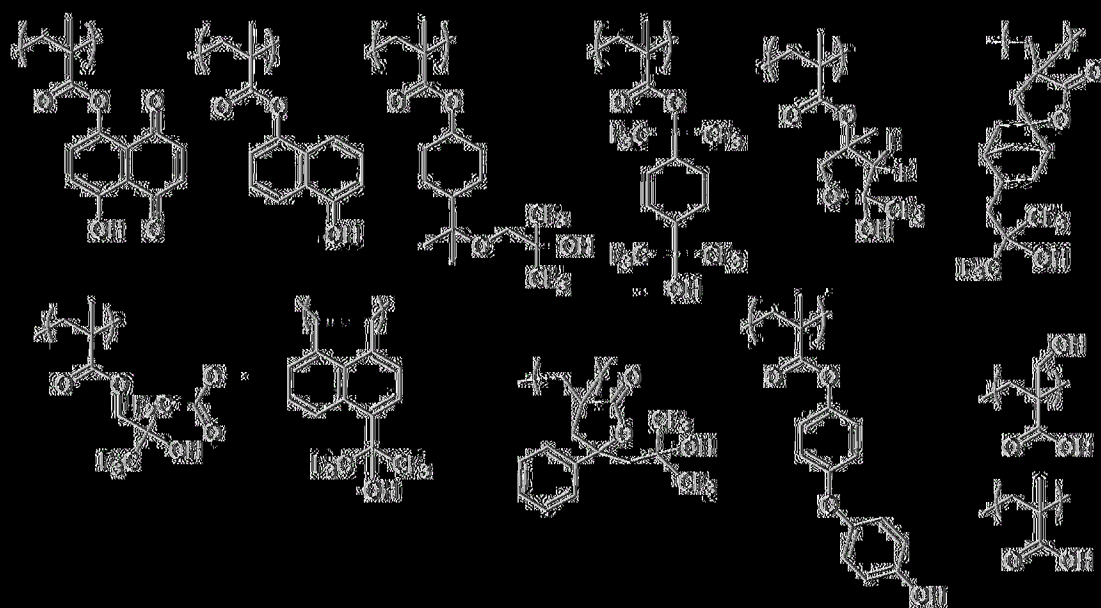
【0090】 [化學式 14]



[(0091)] [化學式 15]



[(0092)] [化學式 16]



[(0093)] 具有酸基之重複單元可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。

具有酸基之重複單元的含量，相對於特定酸分解性樹脂中的所有重複單元，較佳為1莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上。又，作為其上限，較佳為50莫耳%以下，更佳為40莫耳%以下，進一步較佳為30莫耳%以下。

[(0094)] <具有內醯基、磺內醯基、或碳酸醯基之重複單元>

特定酸分解性樹脂可以具有重複單元，該重複單元係為具有選自由內醯基、磺內醯基及碳酸醯基所組成的群組中的至少一種之重複單元（以下，亦統稱為「具有內醯基、磺內醯基、或碳酸醯基之重複單元」）。

具有內醯基、磺內醯基、或碳酸醯基之重複單元亦較佳為不具有酯基及六氟內醯基等酸基。

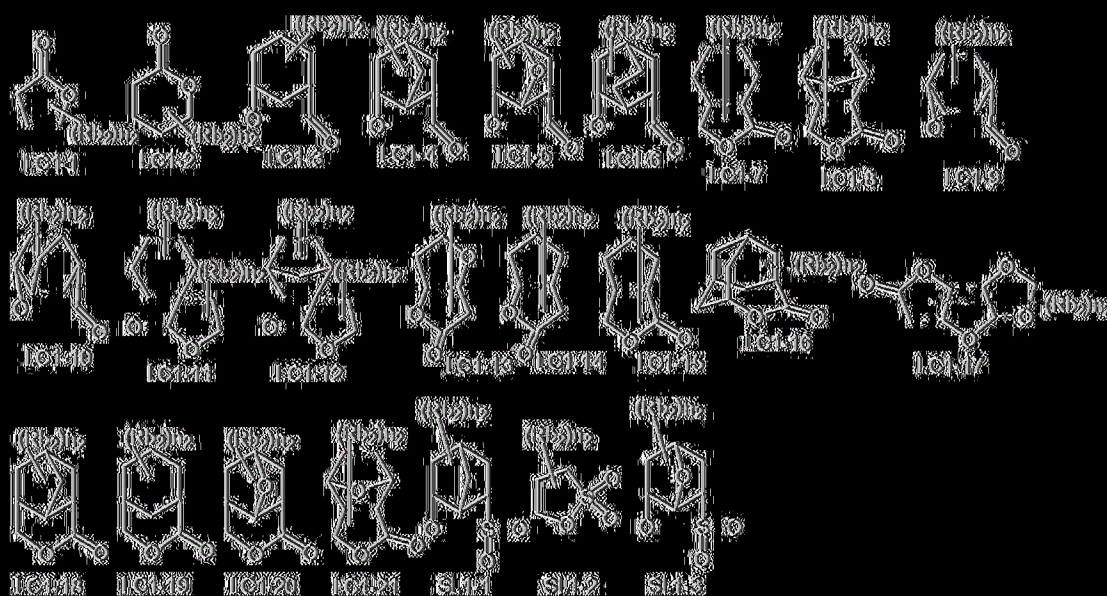
[(0095)] 作為內醯基或磺內醯基，只要具有內醯基結構或磺內醯基結構即可。內醯基結構或磺內醯基結構較佳為5~7員環內醯基結構或5~7員環磺內醯基結構。其中，更佳為以形成雙環結構或螺環結構之形式在5~7員環內醯基結構上縮環有其他環結構者、或以形成雙環結構或螺環結構之形式在5~7員

環磺內醯基結構上縮環有其他環結構者。

特定酸分解性樹脂可被作為包含具有內醯基或磺內醯基的重複單元，該內醯基或磺內醯基係從下述式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的任二者所表示的內醯基結構、或下述式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中的任二者所表示的磺內醯基結構的環員原子中抽出一個以上氮原子而成。

又，內醯基或磺內醯基亦可以直接鍵結於主鏈上。例如，內醯基或磺內醯基的環員原子可以構成特定酸分解性樹脂的主鏈。

[(0096)] [化學式 17]

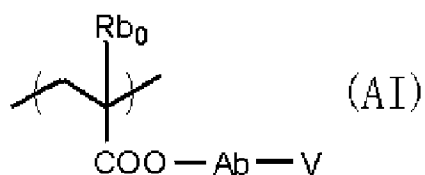


[(0097)] 上述內醯基結構或磺內醯基結構部分可以具有取代基 (Rb_2)。作為較佳的取代基 (Rb_2)，可舉出碳數 1~8 的烷基、碳數 4~7 的環烷基、碳數 1~8 的烷氧基、碳數 1~8 的烷氧羰基、羧基、鹵素原子、氫基、及酸分解性基等。 m_2 表示 0~4 的整數。 m_2 為 2 以上時，複數存在的 Rb_2 可以不同，又，複數存在的 Rb_2 亦可以彼此鍵結而形成環。

[(0098)] 作為具有如下基團，亦即，具有式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的任二者所表示的內醯基結構或式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中的任二者所表示的磺內醯基結構的基團之重複單元，例如，可舉出下述式 (A1) 所表示的

重複單元等。

【0099】 [化學式 18]



【0100】 式 (AI) 中， Rb_0 表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1~4 的烷基。

作為 Rb_0 的烷基可以具有的較佳的取代基，可舉出羥基及鹵素原子。

作為 Rb_0 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

Rb_0 較佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環經結構之二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的基團。其中，較佳為單鍵或 $-Ab_1-CO_2-$ 所表示的連結基。 Ab_1 是直鏈狀或支鏈狀伸烷基、或者單環或多環的伸環烷基，較佳為亞甲基、亞乙基、亞環己基、亞金剛烷基或亞降冰片基。

V 表示從式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的任一者所表示的內酯結構的環員原子中抽出一個氫原子而得的基團、或從式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中抽出一個氫原子而得的基團。

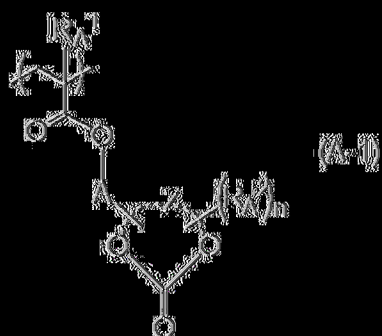
【0101】 具有內酯基或磺內酯基之重複單元中存在光學異構物時，可以使用任意一種光學異構物。又，可以單獨使用一種光學異構物，亦可將複數種光學異構物混合使用。主要使用一種光學異構物時，其光學純度 (ee) 較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0102】 作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。

作為具有環狀碳酸酯基之重複單元，較佳為下述式 (A-1) 所表示的

重複單元。

[(0103)] [化學式 19]



[(0104)] 式 (A-1) 中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基（較佳為甲基）。

m 表示 0 以上的整數。

R_A^2 表示取代基。 m 為 2 以上時，複數存在的 R_A^2 可以分別相同亦可以不同。

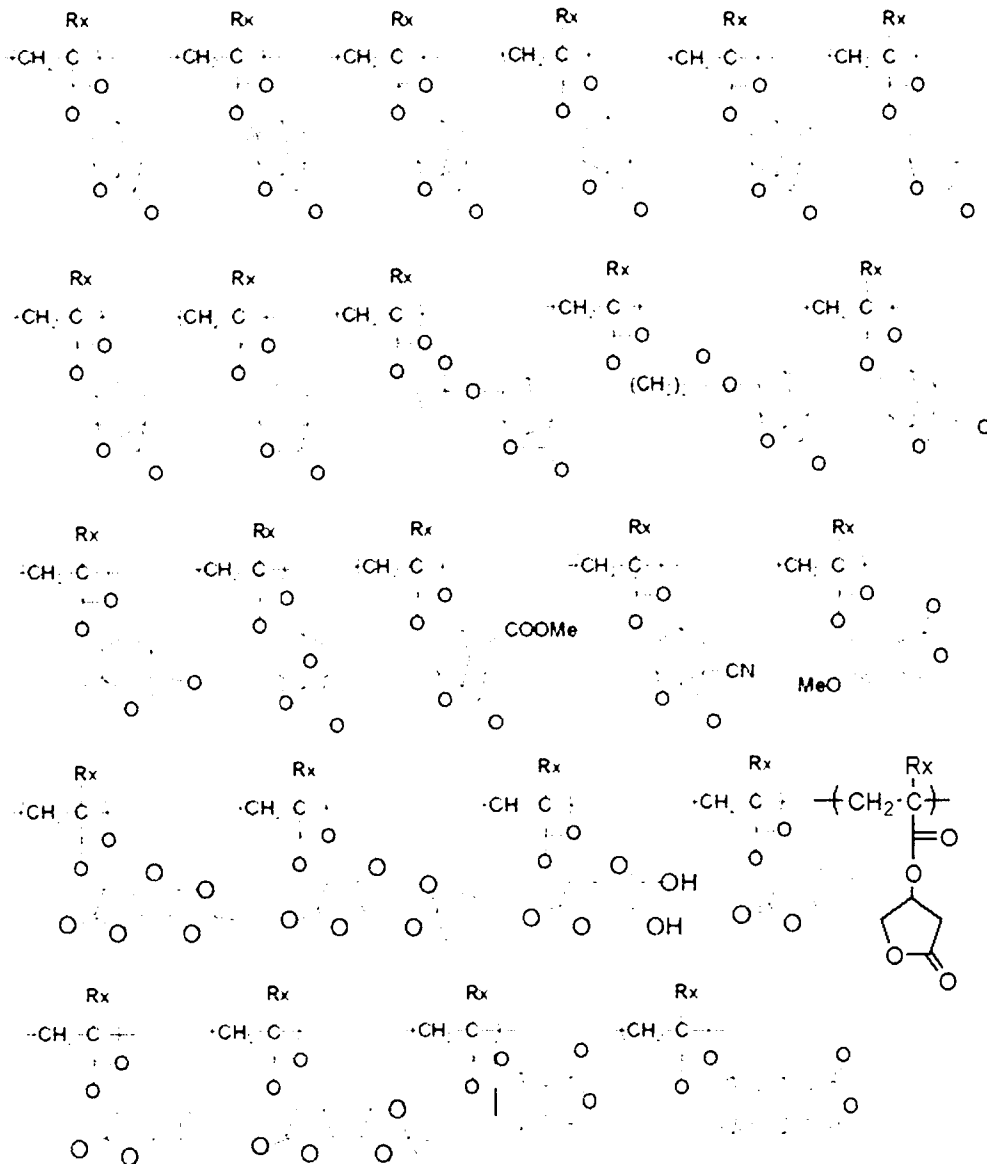
A 表示單鍵或二價的連結基。作為上述二價的連結基，較佳為仲烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酮基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的基團。

$\%$ 表示與式中的 $\text{O}-\text{CO}-\text{O}$ 所表示的基團一起形成單環或多環的原子團。式中的由 $\text{O}-\text{CO}-\text{O}$ 所表示的基團和 $\%$ 所表示的原子團所形成的環的環員原子數並無特別限制，例如，較佳為 5~10，更佳為 5~8，進一步較佳為 5。

[(0105)] 以下例示具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基之重複單元。

[(0106)] [化學式 20]

(式中, Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃)



【0107】 [化學式 21]

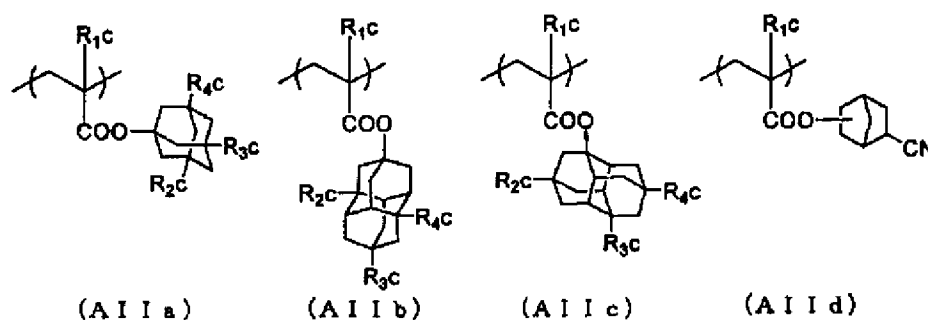
特定酸分解性樹脂較佳包含具有選自醇性羥基及氰基中的至少一種基團之重複單元。由此，基板密著性、顯影液之親和性得以提高。

具有醇性羥基或氰基之重複單元更佳為具有被醇性羥基或氰基取代的脂環烴結構之重複單元。

具有羥基或氰基之重複單元較佳為不具有酸分解性基。

作為具有醇性羥基或氰基之重複單元，例如，可舉出下述式 (AIIa) ~ (AII d) 所表示的重複單元。

【0111】 [化學式 23]



【0112】 式 (AIIa) ~ (AII d) 中，

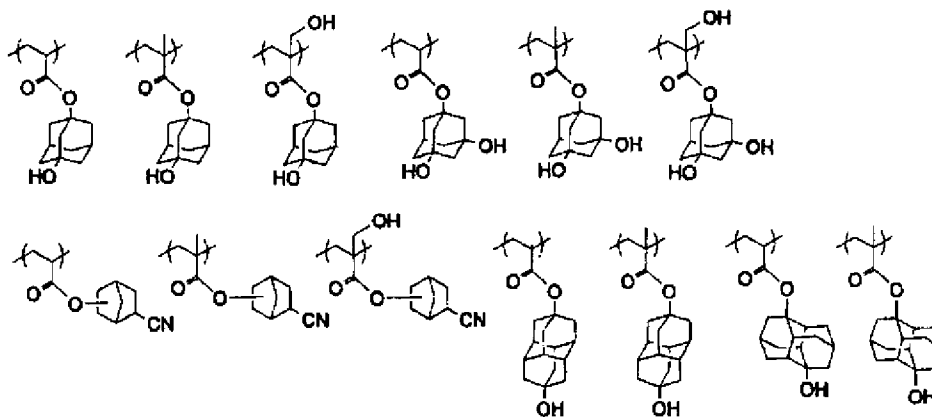
R_{1c} 表示氫原子、甲基、三氟甲基、或羥基甲基。

$R_{2c} \sim R_{4c}$ 分別獨立地表示氫原子、羥基（醇性羥基）或氰基。其中， $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的至少一個表示羥基或氰基。較佳為 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的一個或兩個表示羥基，餘者為氫原子。

作為具有醇性羥基或氰基之重複單元，其中，較佳為式 (AIIa) 所表示的重複單元，更佳為 $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的兩個表示羥基，餘者為表示氫原子之式 (AIIa) 所表示的重複單元。

【0113】 以下舉出具有羥基或氰基之重複單元之具體例，但本發明並非限定於此。

【0114】 [化學式 24]



【0115】 又，作為上述以外的具有醇性羥基之重複單元的一較佳態樣，亦可舉出具有被醇性羥基取代的直鏈狀或支鏈狀的烷基之重複單元。作為具有此等醇性羥基之重複單元，例如，可舉出碳數 1~10 的烷基之（甲基）丙烯酸烷基酯，其中烷基部位被一個以上的羥基所取代。

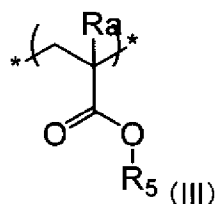
【0116】 具有醇性羥基或氰基之重複單元可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。

相對於特定酸分解性樹脂中的所有重複單元，具有醇性羥基或氰基之重複單元的含量較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。又，作為其上
限，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 30 莫耳%以下，進一步較佳為 25 莫耳%以下。

【0117】 <式 (III) 所表示的重複單元>

特定酸分解性樹脂可以含有式 (III) 所表示的重複單元。

【0118】 [化學式 25]



【0119】 式 (III) 中， R_5 表示具有環狀結構且不具有極性基之烴基。

R_a 表示氫原子、烷基或 $-CH_2-O-R_{a2}$ 基。式中， R_{a2} 表示氫原子、烷基

或醯基。

作為 R_a ，較佳為氫原子、甲基、羥基甲基或三氟甲基，更佳為氫原子或甲基。

作為 R_5 所具有的環狀結構，可以為單環及多環中的任一者。即，作為 R_5 ，可以為單環烴基及多環式烴基中的任一者。

作為單環烴基，例如，可舉出環戊基、環己基、環庚基及環辛基等碳數 3~12 的環烷基、以及環己烯基等碳數 3~12 的環烯基，較佳為碳數 3~7 的單環烴基，更佳為環戊基或環己基。

【0120】 作為多環式烴基，例如，可舉出環集合烴基及交聯環式烴基。

作為環集合烴基，例如，可舉出雙環己基及全氫萘基等。

作為交聯環式烴環，例如，可舉出蒎烷 (pinane)、莧烷 (bornane)、降蒎烷 (norpinane)、降莧烷 (norbornane)、雙環辛烷環 (雙環[2.2.2]辛烷環、雙環[3.2.1]辛烷環等) 等 2 環式烴環；均布雷烷 (homobledane)、金剛烷、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷及三環[4.3.1.1^{2,5}]十一烷環等 3 環式烴環；四環[4.4.0.1^{2,5,17,10}]十二烷及全氫-1,4-甲橋-5,8-甲橋萘環等 4 環式烴環等；全氫萘 (十氫萘)、全氫蔥、全氫菲、全氫芴、全氫茚、全氫薹環等 5~8 員環烷烴環複數個稠合而得之稠環；等。

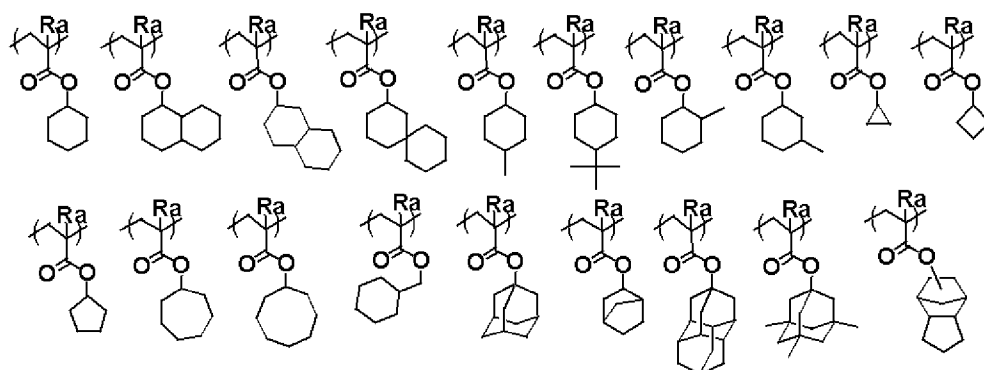
【0121】 作為多環式烴基，較佳為降冰片基、金剛烷基、雙環辛基或三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基，更佳為降冰片基或金剛烷基。

【0122】 R_5 所具有的環狀結構進一步可以具有取代基。

作為取代基，例如，可舉出鹵素原子、烷基、環烷基、芳烷基、烷氧基、氨基、烷氧基羰基、芳烷氧基羰基等。

【0123】 以下，示出式 (III) 所表示的重複單元之具體例。此外，式中， R_a 表示 H、 CH_3 、 CH_2OH 、或 CF_3 。

【0124】 [化學式 26]



【0125】 式 (III) 所表示的重複單元可以僅包含一種，亦可以包含兩種以上。

相對於特定酸分解性樹脂中的所有重複單元，式 (III) 所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。又，作為其上限，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 30 莫耳%以下，進一步較佳為 25 莫耳%以下。

【0126】 特定酸分解性樹脂除了上述重複結構單元以外，亦可以以調節耐乾蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密著性、光阻形狀 (profile)、解析力、耐熱性、及感度等為目的而具有各種重複結構單元。

【0127】 作為特定酸分解性樹脂，亦較佳為所有的重複單元均由 (甲基) 丙烯酸酯系重複單元構成。在此情形下，可使用所有重複單元皆為甲基丙烯酸酯系重複單元者、所有重複單元皆為丙烯酸酯系重複單元者、所有重複單元皆為源於甲基丙烯酸酯系重複單元與丙烯酸酯系重複單元者中的任一者，較佳為丙烯酸酯系重複單元為所有重複單元之 50 莫耳%以下。

【0128】 特定酸分解性樹脂可依常規方法 (例如自由基聚合) 來合成。

【0129】 在光阻組成物中，特定酸分解性樹脂的含量相對於組成物的總固體成分，較佳為 50.0~99.9 質量%，更佳為 60.0~99.0 質量%，進一步較佳為 70.0~99.0 質量%。

又，特定酸分解性樹脂可以使用一種，亦可併用複數種。

【0130】 << (B) 成分 (光酸產生劑) >>

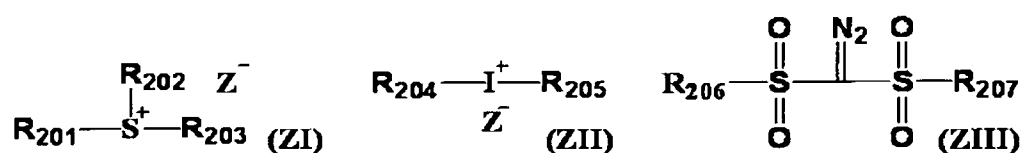
光阻組成物包含光酸產生劑。所謂酸光產生劑，係指藉由光化射線或放射線的照射產生酸之化合物。

作為光酸產生劑，較佳為藉由光化射線或放射線的照射產生有機酸之化合物。例如，可舉出銻鹽化合物、碘鎘鹽化合物、重氮鹽化合物、磷鹽化合物、醯亞胺磺酸鹽化合物、肟磺酸鹽化合物、重氮二碘化合物、二碘化合物、及鄰硝基苄基磺酸鹽化合物。

【0131】 作為光酸產生劑，可單獨使用藉由光化射線或放射線的照射產生酸的公知化合物或適當選擇此等化合物作為混合物來使用。例如，可適當地使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書之段落[0125]～[0319]、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號說明書之段落[0086]～[0094]、及美國專利申請公開 2016/0237190A1 號說明書之段落[0323]～[0402]中揭露的公知化合物作為光酸產生劑。

【0132】 作為光酸產生劑，例如，較佳為下述式 (ZI)、式 (ZII)、或式 (ZIII) 所表示的化合物。

【0133】 [化學式 27]



【0134】 在上述式 (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} 的有機基之碳數，通常為 1～30，較佳為 1～20。

又， $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環結構，環內可以含有氧原子、

硫原子、酯鍵、醯胺鍵或羰基。作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，可舉出仲烷基（例如，亞丁基及亞戊基等）、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

Z 表示陰離子。

【0135】 作為式 (ZI) 中的陽離子的較佳態樣，可舉出後述的化合物 (ZI-1)、化合物 (ZI-2)、化合物 (ZI-3)、及化合物 (ZI-4) 中的對應的基團。

此外，光酸產生劑亦可以為具有複數式 (ZI) 所表示的結構之化合物。例如，可以為具有式 (ZI) 所表示的化合物的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的至少一個與式 (ZI) 所表示的另一化合物的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的至少一個藉由單鍵或連結基鍵結而成的結構之化合物。

【0136】 首先，對化合物 (ZI-1) 進行說明。

化合物 (ZI-1) 係芳基銻化合物，其中，上述式 (ZI) 的 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的至少一個是芳基，亦即，係為將芳基銻作為陽離子之化合物。

芳基銻陽離子可以為 $R_{201} \sim R_{203}$ 皆為芳基，亦可以為 $R_{201} \sim R_{203}$ 的一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

作為芳基銻化合物，例如，可舉出三芳基銻化合物、二烯丙基烷基銻化合物、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。

【0137】 作為芳基銻化合物中所包含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為具有雜環結構之芳基，該雜環結構具有氧原子、氮原子、或硫原子等。作為雜環結構，可舉出吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吡啶殘基、苯並呋喃殘基、及苯並噻吩殘基等。芳基銻化合物具有兩個以上的芳基時，兩個以上的芳基可以相同亦可以不同。

芳基銑化合物視需要而具有的烷基或環烷基，較佳為碳數 1~15 之直鏈狀烷基、碳數 3~15 之支鏈狀烷基或碳數 3~15 之環烷基，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、叔丁基、環丙基、環丁基及環己基等。

【0138】 $R_{201} \sim R_{203}$ 所表示的芳基、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。

【0139】 接下來，對化合物（ZI-2）進行說明。

化合物（ZI-2）係式（ZI）中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 分別獨立地表示不具有芳香環的有機基之化合物。在此所謂之芳香環，亦包含含有雜原子的芳香族環。

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

$R_{201} \sim R_{203}$ 分別獨立地較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧化烷基、2-氧化環烷基、或烷氧羰基甲基，進一步較佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧化烷基。

【0140】 作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 的烷基及環烷基，較佳為碳數 1~10 的直鏈狀烷基或碳數 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、及降冰片基）。

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

【0141】 接下來，對化合物（ZI-3）進行說明。

化合物（ZI-3）係下述式（ZI-3）所表示的化合物。

【0142】 [化學式 28]



(0143) 上述式 (0143) 中， R_1 表示烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基、或烯基。

作為 R_1 所表示的烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一者。）的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~6。

作為 R_1 所表示的環烷基的碳數，較佳為 3~10。作為環烷基，例如，可舉出環戊基、環己基、及降冰片基等。

作為 R_1 所表示的烷氧基（烷基部位可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一者。）的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~6。

作為 R_1 所表示的環烷氧基的碳數，較佳為 3~10，更佳為 3~6。

作為 R_1 所表示的芳基，較佳為碳數 6~18 的芳基，更佳為碳數 6~12 的芳基，例如，可舉出苯基、萘基、及蒽基等。

作為 R_1 所表示的烯基，較佳為乙烯基。

(0144) 作為上述 R_1 所表示的烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基、及烯基，可以進一步具有取代基。作為取代基，可舉出烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基、環烷氧基羰基、鹵素原子、羰基、硝基、烷硫基、及芳硫基。

作為烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基、及烷硫基中的烷基部位（可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一者。）的碳數，例如，較佳為 1~10，更佳為 1~6。

作為環烷基及環烷氧基羰基中的烷基部位的碳數，例如，較佳為 3~20，更佳為 5~10，進一步較佳為 6~10。

作為芳基、芳氧基、及芳硫基中的芳基，較佳為碳數 6~10 的芳基，例如，可舉出苯基、萘基、及蔥基等。

【0145】 R_2 及 R_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、或芳基。

作為 R_2 及 R_3 所表示的烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、及芳基之具體例，可舉出與對上述 R_1 所表示的烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、及芳基而示出的具體例之同樣者。

此外， R_1 與 R_2 可以相互鍵結而形成環。又， R_2 與 R_3 可以相互鍵結而形成環。

作為 R_1 與 R_2 及 R_2 與 R_3 鍵結而形成的環，可以為芳香族環及脂環中的任一者。作為環員數，例如為 3~10，較佳為 4~8，更佳為 5 或 6。

【0146】 又， 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、烷氧羰基烷基、或烷氧羰基環烷基。

作為 R_x 及 R_y 所表示的烷基、環烷基、烯基、及芳基之具體例，可舉出與對上述 R_1 所表示的烷基、環烷基、烯基、及芳基而示出的具體例之同樣者。

作為 R_x 及 R_y 所表示的 2-氧代烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一者。）的碳數，例如，較佳為 1~10，更佳為 1~6。

作為 R_x 及 R_y 所表示的烷氧基羰基烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一者。）的碳數，例如，較佳為 2~12，更佳為 2~10，進一步較佳為 2~6。

作為 R_x 及 R_y 所表示的 2-氧代環烷基的碳數，例如，較佳為 3~20，更佳為 5~10，進一步較佳為 6~10。

作為 R_x 及 R_y 所表示的烷氧基羰基環烷基（烷氧基部分可以為直鏈狀

及支鏈狀中的任二者。)的碳數,例如,較佳為5~20,更佳為5~10,進一步較佳為6~10。

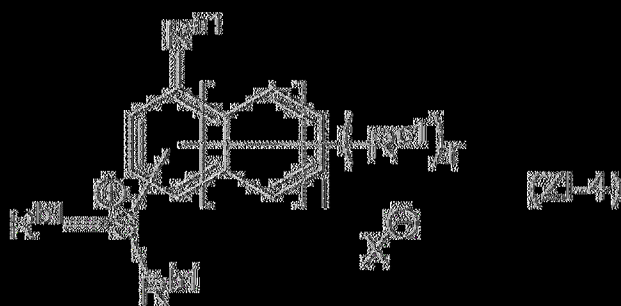
(0147) 此外, R_x 與 R_y 可以相互鍵結而形成環。作為 R_x 與 R_y 鍵結而形成的環,可以為芳香族環及脂環中的任二者。作為環員數,例如為3~10,較佳為4~8,更佳為5或6。又,上述環可以包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、肼鍵、或酰胺鍵。

(0148) Z 表示陰離子。

(0149) 接下來,對化合物 (Z14) 進行說明。

化合物 (Z14) 由下述式 (Z14) 所表示。

(0150) [化學式 29]



(0151) 式 (Z14) 中, l 表示0~2的整數,較佳為0或1。

r 表示0~8的整數,較佳為0~4的整數。

R^{a1} 表示氟原子、氯原子、鹵基、烷基、環烷基、烷氧基、或烷氧基羰基。此等基團可以具有取代基。

作為 R^{a1} 所表示的烷基、環烷基、及烷氧基之具體例,可舉出與對上述式 (Z13) 中的 R_1 所表示的烷基、環烷基、及烷氧基而示出的具體例之同樣者。

作為 R^{a1} 所表示的烷氧基羰基(可以為直鏈狀及支鏈狀中的任二者。)的碳數,較佳為2~10,更佳為2~6。

(0152) R^{b1} 分別獨立地表示烷基、環烷基、或萘基。此等基團可以具

有取代基。

作為 R^{a1} 所表示的烷基及環烷基之具體例，可舉出與對上述式 (ZI-3) 中的 R_1 所表示的烷基及環烷基而示出的具體例之同樣者。

又， R^{b1} 具有取代基時，作為取代基，可舉出與對上述式 (ZI-3) 中的 R_1 的烷基等作為取代基而示出的基團之同樣者。

此外，兩個 R^{b1} 可以彼此相互鍵結而形成環。兩個 R^{b1} 彼此相互鍵結而形成環時，該環可以包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、酯鍵、或醯胺鍵。

作為 R^{b1} 的一較佳態樣，可舉出兩個 R^{b1} 均為伸烷基，且相互鍵結而形成環結構（脂環結構）之態樣。作為上述環結構，較佳為 5~6 員環，更佳為 5 員環。

【0153】 R^{c1} 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、或環烷基磺醯基。此等基團可以具有取代基。

此外， r 為 2 以上的整數時，複數存在的 R^{c1} 可以相互相同亦可以不同。

【0154】 X^- 表示陰離子。

【0155】 接下來，對式 (ZII) 及 (ZIII) 進行說明。

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

作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 所表示的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。 $R_{204} \sim R_{207}$ 所表示的芳基，可以為具有雜環結構的芳基，該雜環結構具有氧原子、氮原子、或硫原子等。作為具有雜環結構的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃、及苯並噻吩等。

作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 所表示的烷基及環烷基，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀烷基、碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、

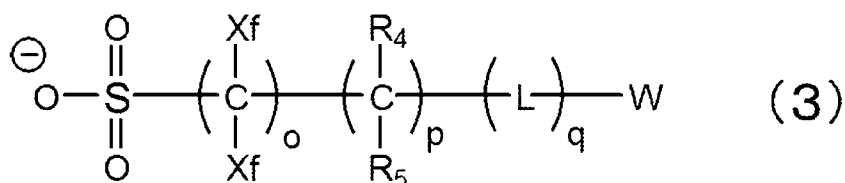
或碳數 3~10 之環烷基（例如環戊基、環己基、及降冰片基等）。

【0156】 $R_{204} \sim R_{207}$ 所表示的芳基、烷基、及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 $R_{204} \sim R_{207}$ 所表示的芳基、烷基、及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~15）、烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子、羥基、以及苯硫基等。

Z 表示陰離子。

【0157】 作為式 (ZI) 中的 Z、式 (ZII) 中的 Z、式 (ZI-3) 中的 Z、及式 (ZI-4) 中的 X⁻，較佳為下述式 (3) 所表示的陰離子。

【0158】 [化學式 30]



【0159】 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。

【0160】 Xf 表示氟原子或被至少一個氟原子取代之烷基。該烷基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~4。又，作為被至少一個氟原子取代之烷基，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 CF₃。特別地，進一步較佳為雙方的 Xf 皆為氟原子。

【0161】 R₄ 及 R₅ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或被至少一個氟原子取代的烷基。存在複數個 R₄ 及 R₅ 時，R₄ 及 R₅ 可以分別相同亦可以不同。

R₄ 及 R₅ 所表示的烷基可以具有取代基，且較佳為碳數 1~4。R₄ 及 R₅

較佳為氫原子。

被至少一個氟原子取代的烷基之具體例及較佳態樣與式(3)中的 Xf 之具體例及較佳態樣相同。

【0162】 L 表示二價的連結基。存在複數個 L 時，L 可以分別相同亦可以不同。

作為二價的連結基，例如，可舉出-COO-、-CONH-、-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）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基等。此等之中，較佳為-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-SO₂-、-COO-伸烷基-、-OCO-伸烷基-、-CONH-伸烷基-、或-NHCO-伸烷基-，更佳為-COO-、-CONH-、-SO₂-、-COO-伸烷基-、或-OCO-伸烷基-。

【0163】 W 表示含有環狀結構之有機基。此等之中，較佳為環狀的有機基。

作為環狀的有機基，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、及環辛基等單環的環烷基。作為多環式的脂環基，例如，可舉出降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等碳數 7 以上的具有大體積結構的脂環基。

【0164】 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、菲基及蔥基。

雜環基可以為單環式，亦可以為多環式。多環式者更能抑制酸的擴散。又，雜環基可以具有芳香族性，亦可以不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如，可舉出呋喃環、噻吩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、二

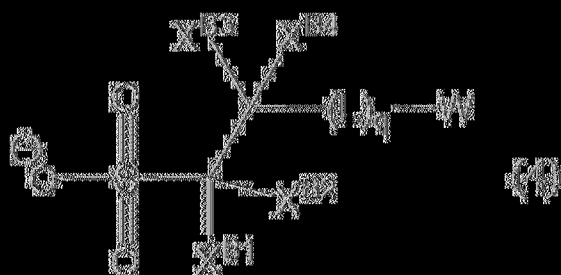
苯并呋喃環、二苯并噁吩環、及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如，可舉出四氫吡喃環、內醯環、磺內醯環、及十氫異喹啉環。作為內醯環及磺內醯環的例子，可舉出在上述特定酸分解性樹脂中例示的內醯醯醣及磺內醯醣醣。作為雜環基中的雜環，特佳為呋喃環、噁吩環、吡啶環、或十氫異喹啉環。

〔0165〕 上述環狀的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二者，較佳為碳數 1~12）、環烷基（可以為單環、多環、及螺環中的任二者，較佳為碳數 3~20）、芳基（較佳為碳數 6~14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、腭基、硫醚基、磺醯胺基、及磺酸醯基。此外，構成環狀有機基的碳（有助於環形成的碳）可以為親基碳。

〔0166〕 作為式（3）所表示的陰離子，例如，較佳為 $\text{SO}_3^- \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCO} \cdot (\text{L})_q \cdot \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{CHF} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCO} \cdot (\text{L})_q \cdot \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{COO} \cdot (\text{L})_q \cdot \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{L})_q \cdot \text{W}$ 、或者 $\text{SO}_3^- \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{CH}(\text{CF}_3) \cdot \text{OCO} \cdot (\text{L})_q \cdot \text{W}$ 。在此，L、q 及 W 與式（3）中的相同。q 表示 0~10 的整數。

〔0167〕 在一態樣中，作為式（Z1）中的 Z、式（Z10）中的 Z、式（Z1-3）中的 Z、及式（Z1-4）中的 X，亦較佳為下述式（4）所表示的陰離子。

〔0168〕 [化學式 31]



[(0169)] 式(4)中,

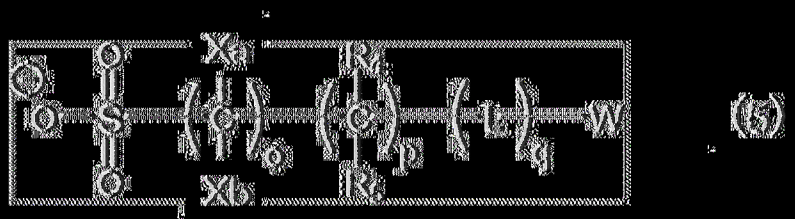
X^{B1} 及 X^{B2} 分別獨立地表示氟原子或不具有氟原子之一價的有機基。
 X^{B1} 及 X^{B2} 較佳為氟原子。

X^{B3} 及 X^{B4} 分別獨立地表示氟原子或一價的有機基。較佳為 X^{B3} 及 X^{B4} 中的至少一者為氟原子或具有氟原子之一價的有機基,更佳為 X^{B3} 及 X^{B4} 兩者皆為氟原子或具有氟原子之一價的有機基。進一步較佳為 X^{B3} 及 X^{B4} 兩者皆為被氟取代之烷基。

L、q、及 W 與式(3)中的相同。

[(0170)] 作為式(20)中的 Z、式(200)中的 Z、式(20E3)中的 Z、及式(20E4)中的 X,亦較佳為下述式(5)所表示的陰離子。

[(0171)] [化學式 32]

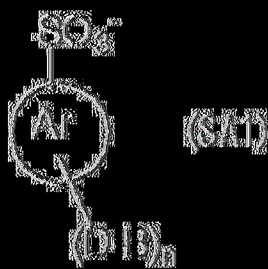


[(0172)] 在式(5)中, X_a 分別獨立地表示氟原子或被至少一個氟原子取代的烷基。 X_b 分別獨立地表示氟原子或不具有氟原子的有機基。o、p、q、 R_4 、 R_5 、L 及 W 的定義及較佳態樣與式(3)相同。

[(0173)] 式(20)中的 Z、式(200)中的 Z、式(20E3)中的 Z、及式(20E4)中的 X 可以為苯磺酸陰離子,亦較佳為被支鏈狀烷基或環烷基取代的苯磺酸陰離子。

[(0174)] 作為式(20)中的 Z、式(200)中的 Z、式(20E3)中的 Z、及式(20E4)中的 X,亦較佳為下述式(SA1)所表示的芳香族磺酸陰離子。

[(0175)] [化學式 33]



[(0176)] 式 (SA1) 中，

Ar 表示芳基，可以進一步具有磺酸陰離子及 (D、B) 基以外的取代基。作為可以進一步具有的取代基，可舉出氫原子及烷基等。

[(0177)] m 表示 0 以上的整數。作為 m，較佳為 1~4，更佳為 2~3，進一步較佳為 3。

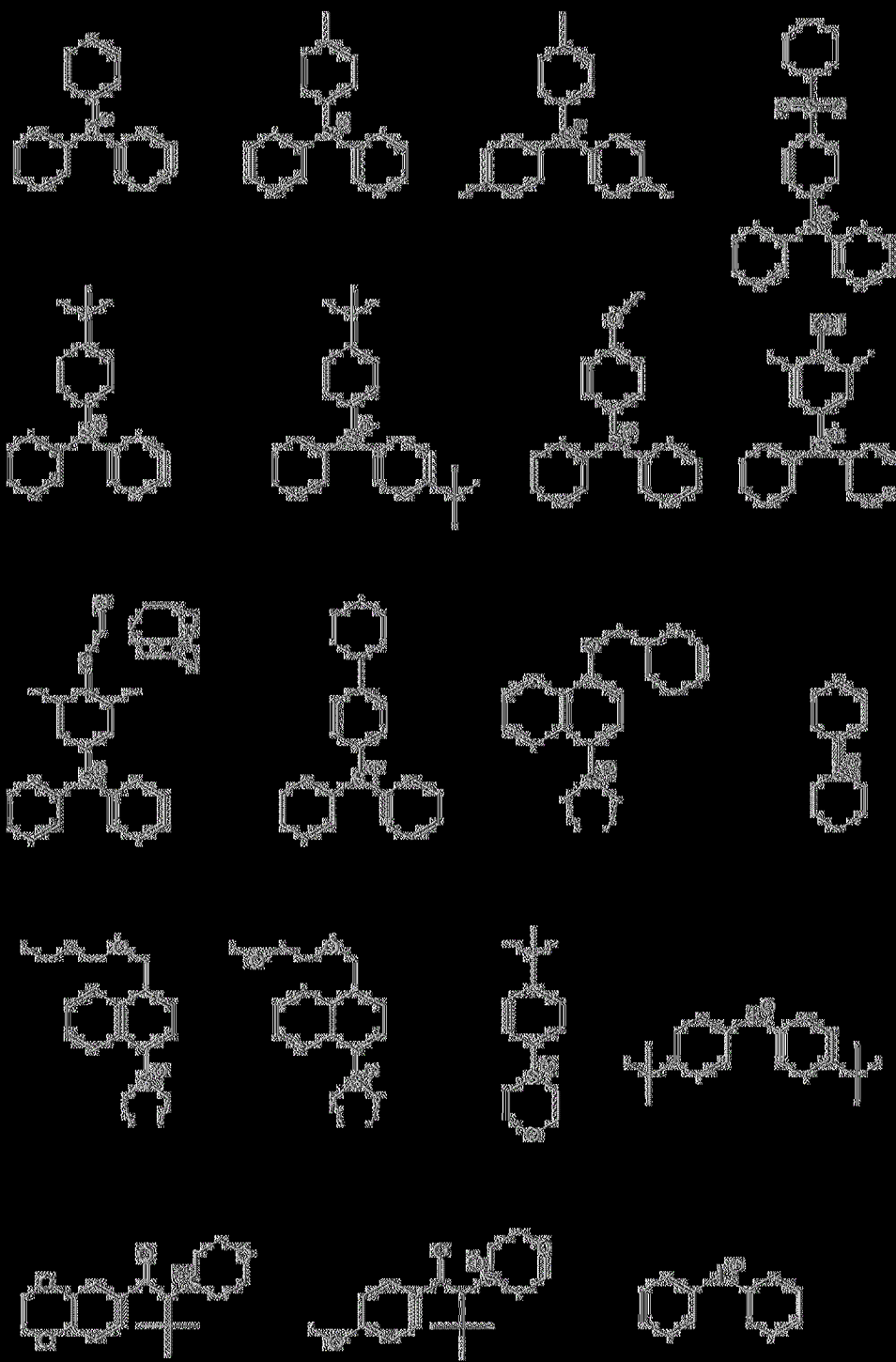
[(0178)] D 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，可舉出醚基、硫醚基、羰基、酮基、磺基、磺基、磺酸酯基、酯基、及由此等兩種以上的組合構成的基團等。

[(0179)] B 表示烷基。

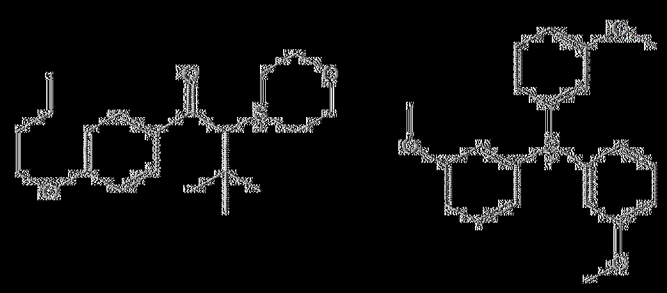
[(0180)] 較佳為 D 為單鍵，B 為脂肪族結構。B 更佳為異丙基或環己基。

[(0181)] 式 (20) 中的銻陽離子、及式 (20) 中的碘銻陽離子的較佳例如下所示。

[(0182)] [化學式 34]



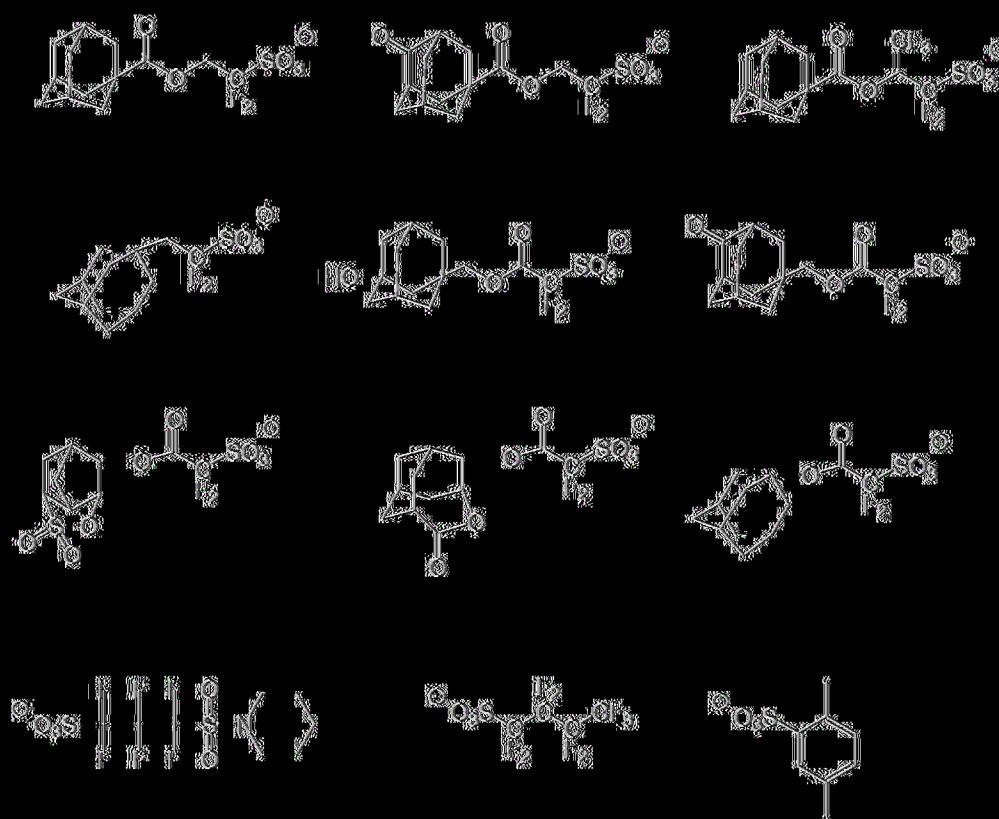
(183) [化學式 35]

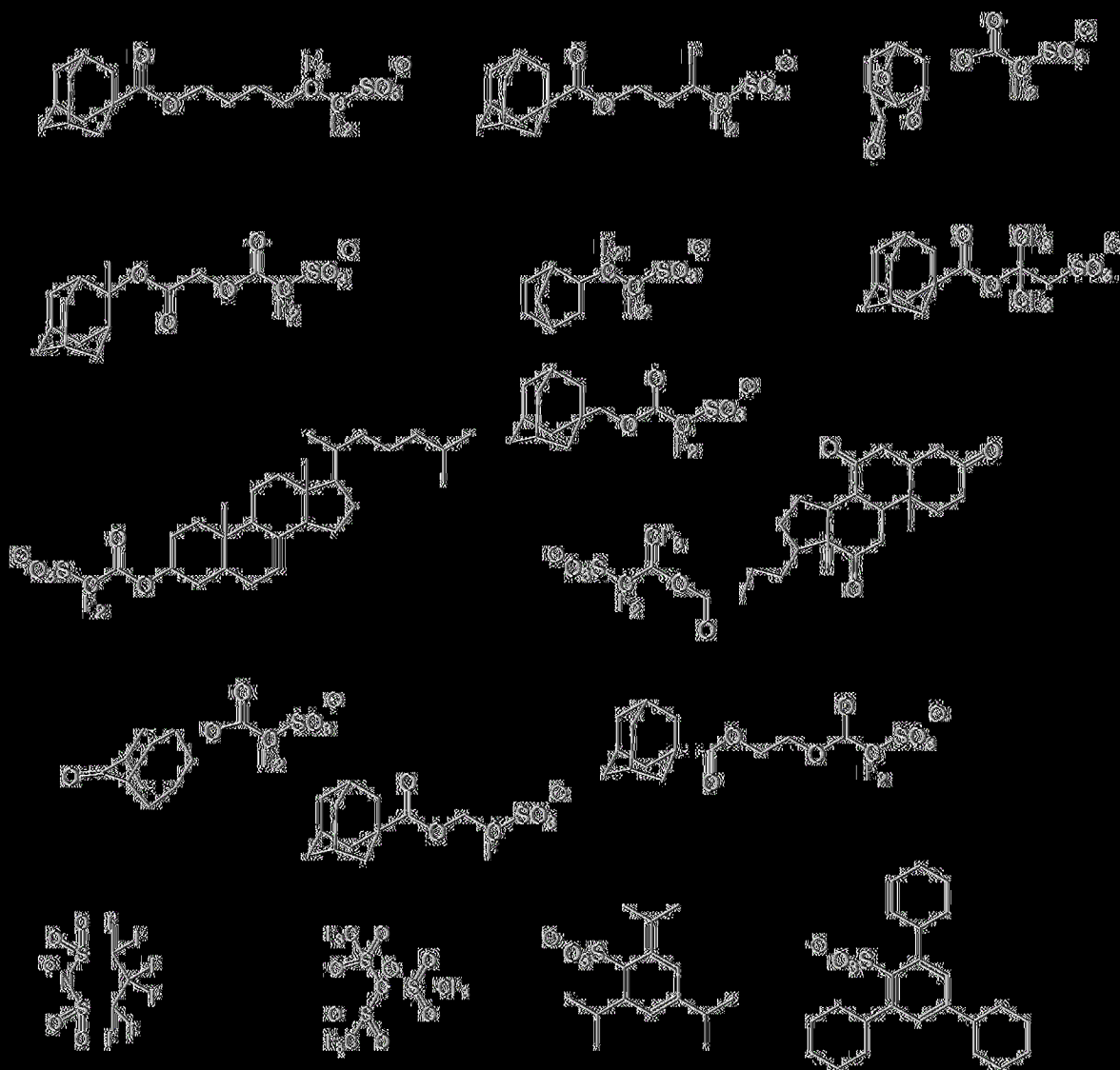


(184) 式 (181) 中的陰離子 %、式 (182) 中的陰離子 %、式 (183)

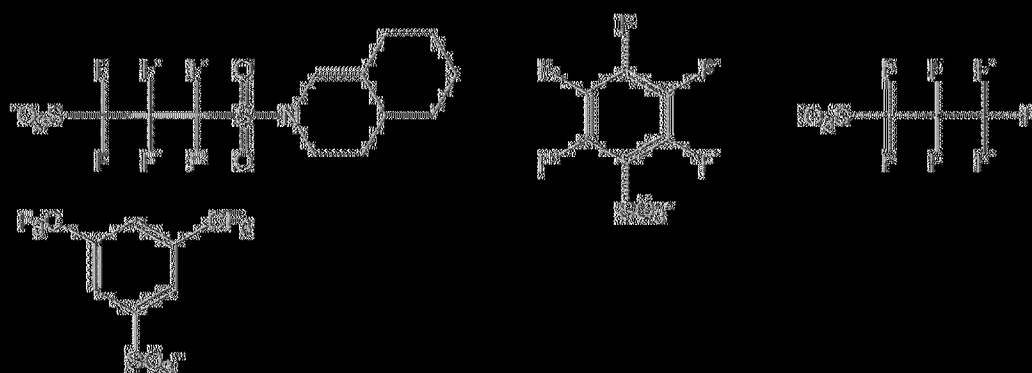
中的 α 、 β 及式(24)中的 α 的較佳例如下所示。

(0185) [化學式 36]





(0186) [化學式 3']



(0187) 可將上述陽離子及陰離子任意組合作為光酸產生劑來使用。

(0188) 光酸產生劑可以為低分子化合物之形態，亦可以為被併入聚合體的一部分中之形態。又，亦可以同時使用低分子化合物之形態與嵌入

聚合物的一部分中之形態。

光酸產生劑較佳為低分子化合物之形態。

光酸產生劑為低分子化合物之形態時，分子量較佳為 3,000 以下，更佳為 2,000 以下，進一步較佳為 1,000 以下。

光酸產生劑為併入聚合物的一部分中之形態時，可以併入上述特定酸分解性樹脂的一部分中，亦可以併入與特定酸分解性樹脂不同之樹脂中。

光酸產生劑可以單獨使用一種，亦可以併用兩種以上。

光阻組成物中，光酸產生劑的含量（存在複數種時其合計）相對於組成物的總固體成分，較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上，進一步較佳為 1.0 質量%以上。又，作為上限值，較佳為 25.0 質量%以下，更佳為 20.0 質量%以下，進一步較佳為 15.0 質量%以下，特佳為 10.0 質量%以下。

又，作為光酸產生劑，包含上述式（ZI-3）或（ZI-4）所表示的化合物時，光阻組成物中所含的光酸產生劑的含量（存在複數種時其合計）相對於組成物的總固體成分，亦較佳設為 5~35 質量%（較佳為 7~30 質量%）。

【0189】 作為藉由光化射線或放射線的照射光酸產生劑分解而產生的酸（產生酸）的酸解離常數 pK_a ，例如為-0.01 以下，較佳為-1.00 以下，更佳為-1.50 以下，進一步較佳為-2.00 以下。 pK_a 的下限值並無特別限制，例如為-10.0 以上。 pK_a 可藉由上述方法測定。

【0190】 <<（C）成分（特定極性轉換化合物）>>

光阻組成物包含具有氟原子或矽原子且具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物（特定極性轉換化合物）。

換言之，作為特定極性轉換化合物，光阻組成物包含具有氟原子或矽原子且具有藉由酸的作用產生極性基的基團的化合物（以下亦稱為「特定極性轉換化合物 A」），或者，具有氟原子或矽原子且具有藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物（以下亦稱為「特定極性轉換化合物 B」）。

以下，對特定極性轉換化合物 A 及特定極性轉換化合物 B 進行說明。

【0191】 <特定極性轉換化合物 A>

特定極性轉換化合物 A 是具有氟原子或矽原子，且具有藉由酸的作用產生極性基的基團（酸分解性基）的化合物。在此所說的「藉由酸的作用產生極性基的基團」與特定酸分解性樹脂所具有的酸分解性基含義相同，較佳態樣亦相同。

在本發明的圖案形成方法中，特定極性轉換化合物 A 可藉由在製程 2 中的曝光之後實施的加熱處理時產生的酸的作用而分解，以增加對鹼性顯影液的溶解度。

特定極性轉換化合物 A 較佳為聚合物，上述聚合物較佳包含具有酸分解性基之重複單元（重複單元 X）。

氟原子或矽原子可以包含在樹脂的主鏈中，亦可以包含在側鏈中。

【0192】 作為具有特定極性轉換化合物 A 可包含的酸分解性基之重複單元，例如，可舉出以下類型。

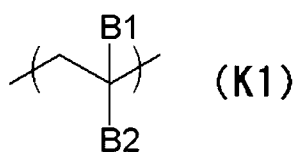
- 重複單元 (b_A')，在一個側鏈上，具有氟原子及矽原子中的至少任一者和酸分解性基
- 重複單元 (b_A^*)，具有酸分解性基並且不具有氟原子及矽原子
- 重複單元 (b_A'')，在一個側鏈上具有酸分解性基並且在同一重複單元中與上述側鏈不同的側鏈上，具有氟原子及矽原子中的至少任一者

【0193】 此外，當特定極性轉換化合物 A 具有重複單元 (b_A^*) 時，採用與具有氟原子及矽原子中的至少任一者的重複單元（與上述重複單元 (b_A')、(b_A'') 不同的重複單元）之共聚物的形態。

又，重複單元 (b_A'') 中的具有酸分解性基的側鏈和具有氟原子及矽原子中的至少任一者的側鏈鍵結到主鏈中的相同碳原子上，亦即，較佳具有如下述式 (K1) 之位置關係。

【0194】 式中，B1 表示具有酸分解性基的部分結構，B2 表示具有氟原子及矽原子中的至少任一者的部分結構。

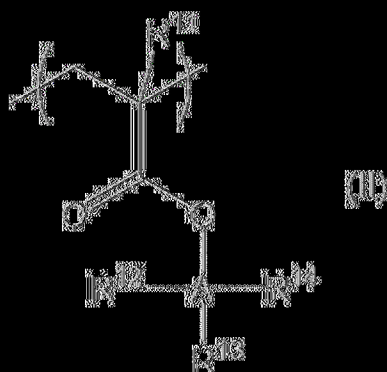
【0195】 [化學式 38]



【0196】 其中，特定極性轉換化合物 A 更佳為具有重複單元 (b_A') 或重複單元 (b_A^*)。

【0197】 作為特定極性轉換化合物 A 中的具有酸分解性基之重複單元，其中，較佳為下述式 (II) 所表示的重複單元。在下述式 (II) 中，A 表示矽原子的態樣相當於重複單元 (b_A')，並且在 A 表示碳原子的態樣中，當重複單元中的 $R^{11} \sim R^{14}$ 包含氟原子或矽原子時相當於重複單元 (b_A')，當重複單元中的 $R^{11} \sim R^{14}$ 不含氟原子時相當於重複單元 (b_A^*)。

[化學式 39]



〔0198〕 式(II)中，A表示碳原子或矽原子。 R^{11} 表示氫原子、甲基、氫原子、或三氫甲基。 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 分別獨立地表示可以被取代的直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷基。此外， R^{12} 及 R^{13} 可以相互鍵結而形成環。

〔0199〕 作為 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 所表示的直鏈狀或支鏈狀烷基，例如較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及叔丁基等碳數1~5的烷基。

作為 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 所表示的環狀烷基，可以為單環及多環的任一種，具體而言，可舉出環戊基及環己基等單環的環烷基，以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。

〔0200〕 作為 R^{12} 及 R^{13} 鍵結而形成的環，較佳為環烷基。

作為 R^{12} 及 R^{13} 鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基或者環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基或者金剛烷基等多環的環烷基，更佳為碳數5~6的單環的環烷基。

R^{12} 及 R^{13} 鍵結而形成的環烷基中，例如，構成環的亞甲基之一可以被氫原子等雜原子、羰基等具有雜原子的基團或仲乙烯基取代。又，作為此等環烷基，構成環烷環的亞乙基中的一個以上可以被仲乙烯基取代。

〔0201〕 此外，當 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 全部為直鏈狀或支鏈狀烷基時，較佳為 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 中的至少兩個為甲基。

又，較佳為 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀烷基，更

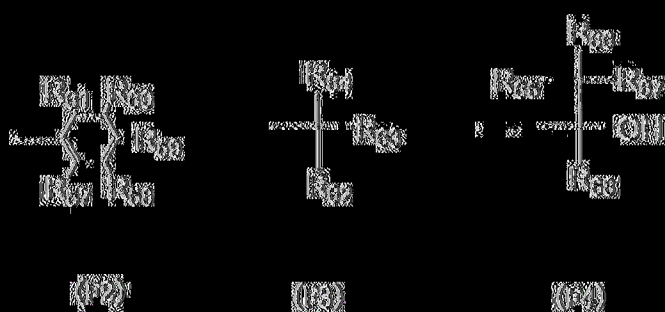
佳為 R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 分別獨立地表示直鏈狀烷基。

[(0202)] 當上述式 (III) 中的 A 表示碳原子時，較佳為具有酸分解性基之重複單元進一步採用與具有氮原子及矽原子中的至少任一者的重複單元之共聚物的形態。

[(0203)] 又，當上述式 (III) 中的 A 表示碳原子、且具有酸分解性基之重複單元進一步具有具有氮原子及矽原子中的至少任一者的重複單元（以下亦稱為「其他重複單元」。）時，較佳為其他重複單元，作為具有氮原子的部分結構，例如具有後述的式 (F2) ~ (F4) 所表示的基團，或作為具有矽原子的部分結構，例如具有後述的式 (CS-1) ~ (CS-3) 所表示的基團。

其他重複單元亦較佳為（甲基）丙烯酸酯系重複單元。

[(0204)] [化學式 40]



[(0205)] 式 (F2) ~ (F4) 中，

$R_{57} \sim R_{68}$ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、或烷基（其中，係直鏈狀或支鏈狀者）。其中， $R_{57} \sim R_{61}$ 中的至少一個、 $R_{62} \sim R_{64}$ 中的至少一個、及 $R_{65} \sim R_{68}$ 中的至少一個表示氟原子或氟化烷基（一個以上的烷基係被氟原子取代之基團，亦可以為全氟烷基。碳數較佳為 1~4）。

較佳為 $R_{57} \sim R_{61}$ 及 $R_{65} \sim R_{67}$ 均為氟原子。

或支鏈狀烷基（作為碳數，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。）或者環烷基（作為碳數，較佳為 3~20，更佳為 6~10。）。

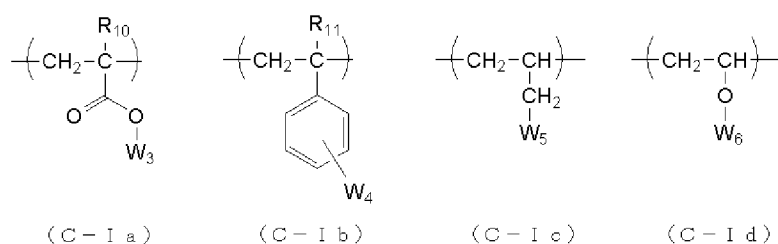
$L_3 \sim L_5$ 表示單鍵或二價的連結基。

作為二價的連結基，可舉出使選自由伸烷基、亞苯基、醚鍵、硫醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、氨基甲酸酯鍵、及亞脲基鍵所組成的群組中的一種或兩種以上的基團組合而成的基團。

n 表示 1~5 的整數。 n 較佳為 2~4 的整數。

【0210】 作為其他重複單元之一態樣，例如，可舉出以下所示的重複單元。

【0211】 [化學式 42]



【0212】 式 (C-Ia) ~ (C-Id) 中， R_{10} 及 R_{11} 分別獨立地可舉出氫原子、氟原子、或可以被氟原子取代的烷基（較佳為碳數 1~4。）

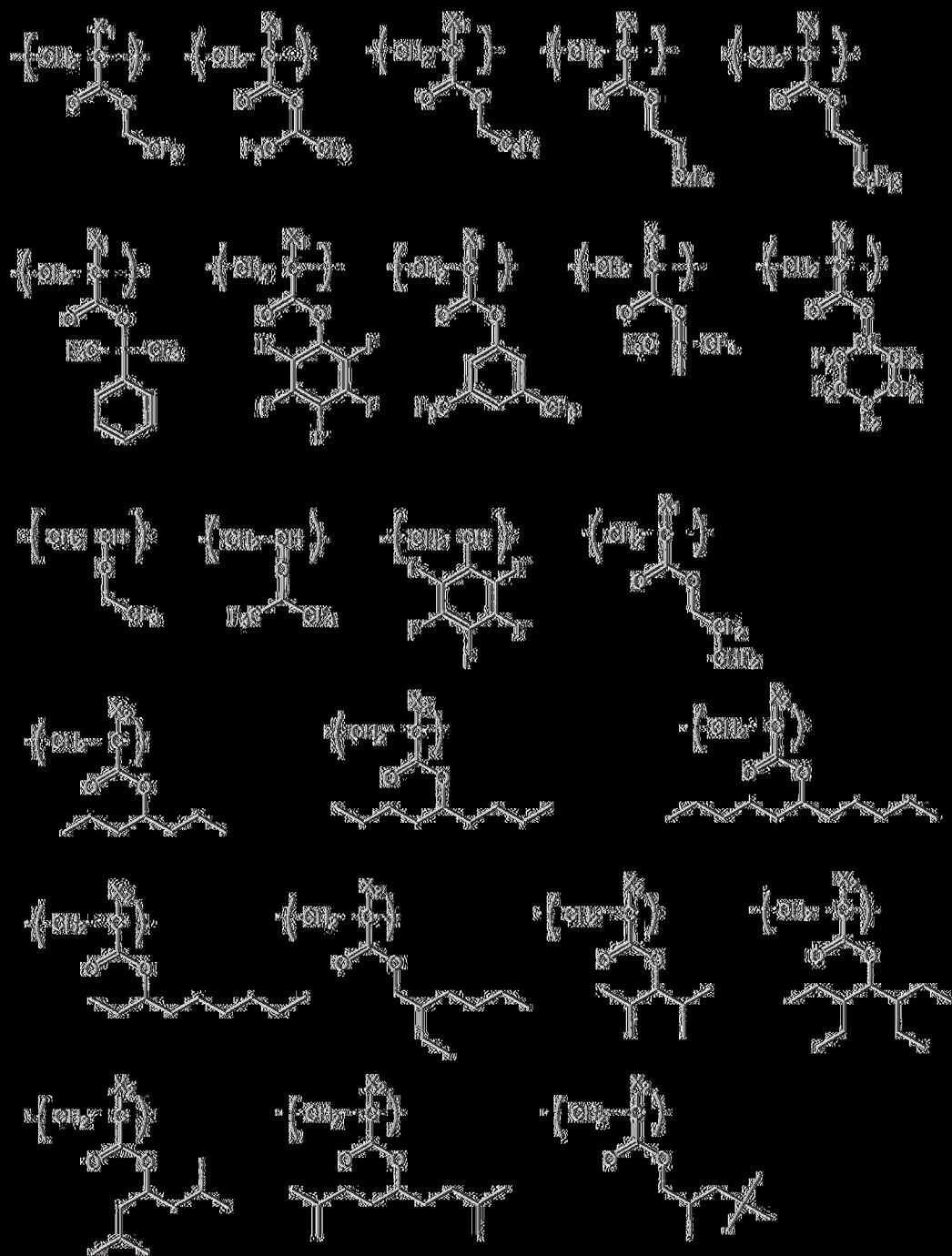
$W_3 \sim W_6$ 可舉出分別獨立地由上述 (F2) ~ (F4) 表示的基團、由上述 (CS-1) ~ (CS-3) 表示的基團、或由 $*-L^A-R^F$ 表示的基團。

在此， L^A 表示二價的連結基。又， R^F 表示由上述 (F2) ~ (F4) 表示的基團或由上述 (CS-1) ~ (CS-3) 表示的基團。

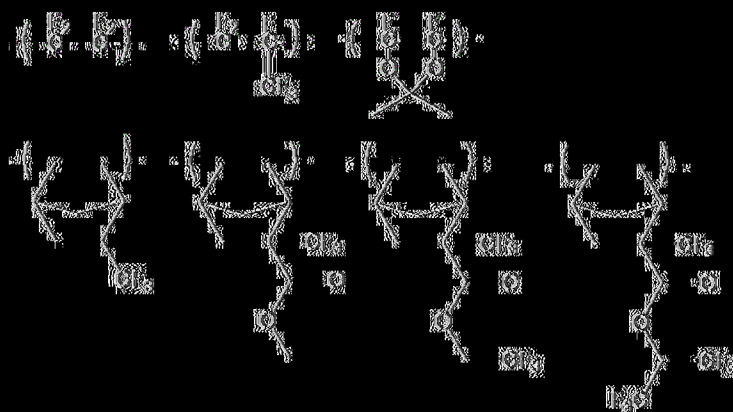
作為 L^A 並無特別限制，例如，可舉出 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{COO}-$ 取代的烷基。作為 L^A 所表示的烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~8。

(0213) 以下，舉出具有氟原子及矽原子中的至少任一者的重複單元之具體例，但本發明並非限定於此。此外，具體例中， X_1 表示氟原子、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 或 $-CF_2CF_2CF_2-$ ， X_2 表示 $-CF_2-$ 或 $-CF_2CF_2-$ 。

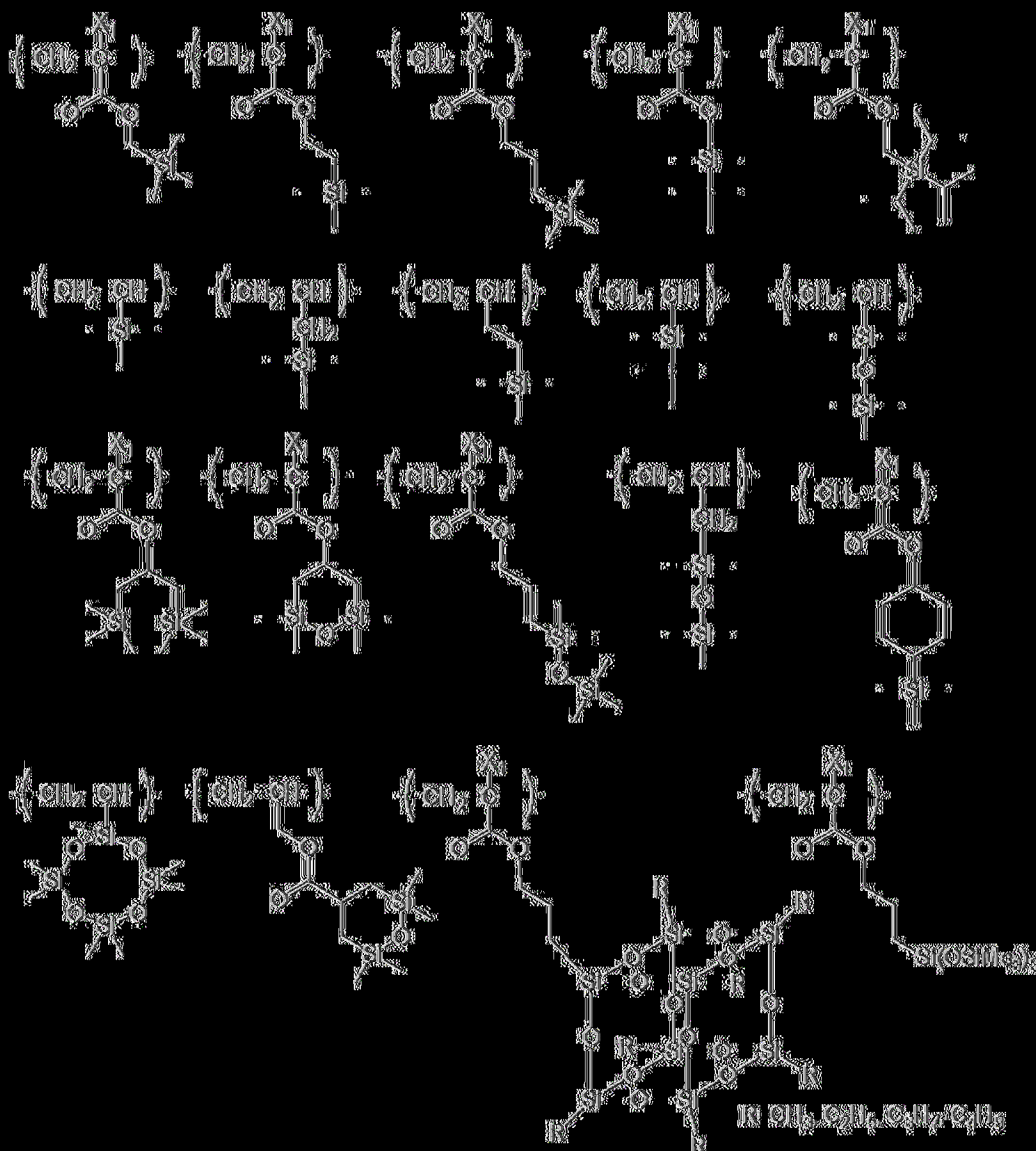
(0214) [化學式 43]



(0215) [化學式 44]



〔02.16〕 [化學式 45]



〔02.17〕 在特定極性轉換化合物 A 中，作為上述式 (III) 所表示的重複單元的含量，相對於特定極性轉換化合物 A 中的所有重複單元，較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。作為上限值，例如較佳為 60 莫耳%

以下，更佳為 50 莫耳%以下。

【0218】 在特定極性轉換化合物 A 中，作為具有氟原子或矽原子的重複單元的含量，相對於特定極性轉換化合物 A 中的所有重複單元，較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上，進一步較佳為 20 莫耳%以上。作為上限值，例如較佳為 100 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

【0219】 作為特定極性轉換化合物 A 的重量平均分子量，作為利用 GPC 測定的聚苯乙烯換算分子量，較佳為 1,000~35,000，更佳為 3,000~20,000，進一步較佳為 3,000~10,000。

【0220】 從本發明的效果更優異的觀點而言，特定極性轉換化合物 A 較佳為滿足下述要件（要件 1）。

要件 1：

以與本發明的圖案形成方法中的製程 2 相同的曝光條件對由特定極性轉換化合物 A 構成的膜（單膜）進行全面曝光並實施了加熱處理時，由全面曝光前的特定極性轉換化合物 A 構成的膜的表面的水接觸角與由實施了上述加熱處理後的特定極性轉換化合物 A 構成的膜的表面的水接觸角之差為 10°以上。

水接觸角在溫度 23°C 及相對濕度 45%的測定環境下利用接觸角測定裝置（協和界面科學公司製）測定。

上述加熱處理前後的水接觸角之差更佳為 10°以上，進一步較佳為 15°以上。此外，作為上限值，例如為 30°以下。

又，在上述要件 1 的測定中，可以在形成單膜時實施烘烤（例如 120°C 下 60 秒鐘）。

【0221】 <特定極性轉換化合物 B>

特定極性轉換化合物 **B** 是具有氟原子或矽原子，且具有藉由鹼的作用產生極性基的基團（以下亦稱為「鹼分解性基」。）的化合物。

在本發明的圖案形成方法中，特定極性轉換化合物 **B** 可在製程 3 中的顯影處理時，藉由鹼性顯影液的作用而分解，以增加對鹼性顯影液的溶解度。

特定極性轉換化合物 **B** 較佳為聚合物，上述聚合物較佳包含具有鹼分解性基之重複單元（重複單元 **X**）。

氟原子或矽原子可以包含在樹脂的主鏈中，亦可以包含在側鏈中。

【0222】 作為具有特定極性轉換化合物 **B** 可包含的鹼分解性基之重複單元，例如，可舉出以下類型。

- 重複單元 (b_B')，在一個側鏈上，具有氟原子及矽原子中的至少任一者和鹼分解性基

- 重複單元 (b_B^*)，具有鹼分解性基並且不具有氟原子及矽原子

- 重複單元 (b_B'')，在一個側鏈上具有鹼分解性基並且在同一重複單元中與上述側鏈不同的側鏈上，具有氟原子及矽原子中的至少任一者

【0223】 其中，特定極性轉換化合物 **B** 更佳為具有重複單元 (b_B')。

此外，當特定極性轉換化合物 **B** 具有重複單元 (b_B^*) 時，採用與具有氟原子及矽原子中的至少任一者的重複單元（與上述重複單元 (b_B')、(b_B'') 不同的重複單元）之共聚物的形態。

又，重複單元 (b_B'') 中的具有鹼分解性基的側鏈和具有氟原子及矽原子中的至少任一者的側鏈鍵結到主鏈中的相同碳原子上，亦即，較佳具有如下述式 (**K1**) 之位置關係。

【0224】 式中，**B1** 表示具有鹼分解性基的部分結構，**B2** 表示具有氟原子及矽原子中的至少任一者的部分結構。

[(0225)] [化學式 46]



[(0226)] 作為鹼分解性基，例如，可舉出內酯基、羧酸酯基（ $\text{COO}\cdot$ ）、酸酐基（ $\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\cdot$ ）、酸醯亞胺基（ $\text{NHC(=O)NH}\cdot$ ）、羧酸硫酯基（ $\text{COS}\cdot$ ）、碳酸酯基（ $\text{OC}(\text{O})\text{O}\cdot$ ）、硫酸酯基（ $\text{OSO}_2\text{O}\cdot$ ）、及磺酸酯基（ $\text{SO}_2\text{O}\cdot$ ）等，較佳為內酯基。

鹼分解性基例如較佳為藉由包含在基於（甲基）丙烯酸酯之重複單元中，被導入樹脂的側鏈之形態、亦或於聚合時使用具有鹼分解性基之聚合引發劑或鏈轉移劑而導入聚合物鏈末端之形態中的任一者。

作為具有鹼分解性基之重複單元的一例，可舉出具有後述的式（KA-1-1）～（KA-1-17）所表示的內酯結構之重複單元。

[(0227)] 再者，具有鹼分解性基之重複單元較佳為具有氟原子及矽原子中的至少任一者的重複單元（即，相當於上述重複單元（ b_B^a ）、（ b_B^{aa} ））。

作為具有鹼分解性基之重複單元的一例，例如，可舉出式（K0）所表示的重複單元。

[(0228)] [化學式 47]



[(0229)] 式中， R_{11} 表示含有氟原子、鹵素原子、羥基、烷基、環烷基、芳基、或鹼分解性基之基團。

R_{12} 表示含有烷基、環烷基、芳基、或鹼分解性基之基團。

其中， R_{11} 及 R_{12} 中的至少一個表示含有鹼分解性基之基團。

作為鹼分解性基，較佳為式 (KA-1) 或 (KB-1) 所表示的部分結構中的 X 所表示的基團。

(0230) [化學式 48]



(0231) 式 (KA-1) 或 (KB-1) 中的 X 表示羧酸酯基：-COO-、酸酐基：-C(O)OC(O)-、酸鹼亞胺基：-NHC(=O)NH-、羧酸硫酯基：-COS-、碳酸酯基：-OC(O)O-、硫酸酯基：-OSO₂O-、磺酸酯基：-SO₂O-。

(0232) Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示電子吸引性基。

此外，具有鹼分解性基之重複單元，藉由具有式 (KA-1) 或 (KB-1) 所表示的部分結構的基團，具有鹼分解性基被導入重複單元中之結構，但如由式 (KA-1) 所表示的部分結構、以及 Y^1 及 Y^2 為一價時式 (KB-1) 所表示的部分結構之情況，當上述部分結構不具有鍵結鍵時，具有上述部分結構之基團係為具有除至少一個上述部分結構中的任意氮原子之外的一價以上的基團之基團。

(0233) 式 (KA-1) 或 (KB-1) 所表示的部分結構於任意位置直接或經由取代基與特定極性轉換化合物 B 的主鍵連結。

式 (KA-1) 所表示的部分結構係為與作為 X 的基團一起形成環結構之結構。

作為式 (KA-1) 中的 X，較佳為羧酸酯基（即，作為 KA-1 形成內酯環結構時）、酸酐基、或碳酸酯基，更佳為羧酸酯基。

(0234) 式 (KA-1) 所表示的環結構可以具有取代基，例如，可以具

有 nka 個取代基 Z_{ka1} 。

Z_{ka1} 有複數個時，分別獨立地表示鹵素原子、烷基、環烷基、醚基、羥基、醯胺基、芳基、內酯環基、或電子吸引性基。

又， Z_{ka1} 可以彼此連結而形成環。作為 Z_{ka1} 彼此連結而形成的環，例如，可舉出環烷基環及雜環（環醚環及內酯環等）。

nka 表示 0~10 的整數，較佳為 0~8 的整數，更佳為 0~5 的整數，進一步較佳為 1~4 的整數，特佳為 1~3 的整數。

作為 Z_{ka1} 的電子吸引性基與後述的作為 Y^1 及 Y^2 的電子吸引性基相同。此外，上述電子吸引性基可以被另一個電子吸引性基取代。

作為 Z_{ka1} ，較佳為烷基、環烷基、醚基、羥基、或電子吸引性基，更佳為烷基、環烷基、或電子吸引性基。此外，作為醚基，較佳為被烷基或環烷基等取代之醚基，亦即，烷基醚基等。電子吸引性基與後述的作為 Y^1 及 Y^2 的電子吸引性基相同。

作為作為 Z_{ka1} 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子等，較佳為氟原子。

【0235】 作為 Z_{ka1} 的烷基可以具有取代基，並且可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一者。

作為直鏈狀烷基的碳數，較佳為 1~30，更佳為 1~20。

作為支鏈狀烷基的碳數，較佳為 3~30，更佳為 3~20。作為支鏈狀烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、叔丁基等碳數 1~4 者。

【0236】 作為 Z_{ka1} 的環烷基，可以具有取代基，可以為單環型，亦可以為多環型。

在多環型的情況下，環烷基可以為有橋式。亦即，在該情況下，環烷

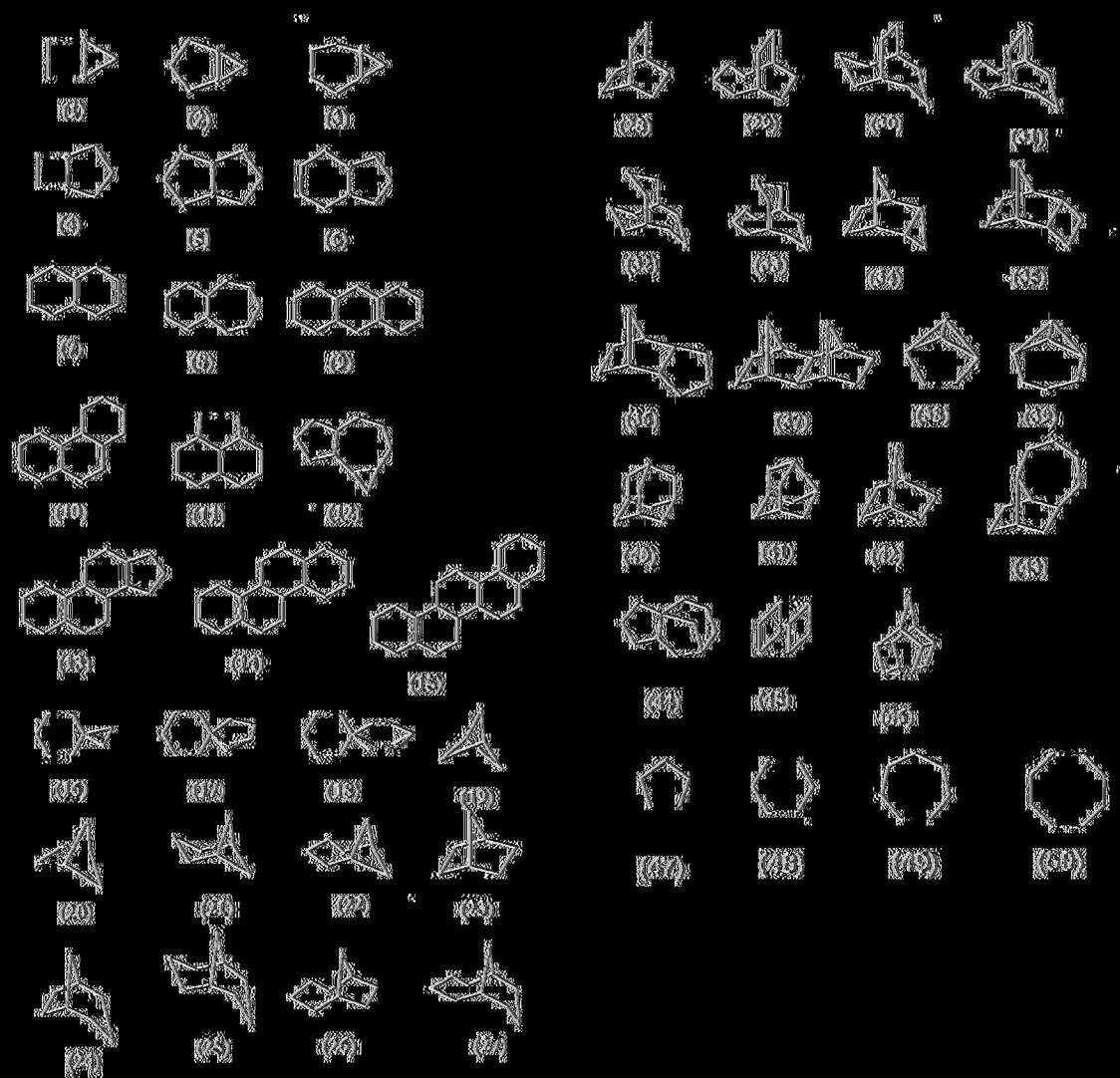
基可以具有橋接結構。

作為單環型，例如較佳為環丙基、環戊基、環己基、環丁基、環辛基等碳數 3~8 的環烷基。

作為多環型，可舉出碳數 5 以上的具有雙環、三環、四環結構等的基團。其中，例如較佳為金剛烷基、降冰片基、異戊烯基、萘基、三環戊基、 α -松果基、三環癸基、四環十二烷基、及雄甾烷基等碳數 6~20 的環烷基。

又，作為環烷基，亦較佳為來自以下所示的環烷經的基團。此外，環烷經中的至少一個碳原子可以被氧原子等雜原子取代。

[(0237)] [化學式 49]



[(0238)] 作為源自上述環烷經的基團（環烷基），可舉出金剛烷基、

去甲金剛烷基、萘烷基、三環癸基、四環十二烷基、降冰片基、雪酚基、環己基、庚基、環辛基、環癸基或環十二烷基，更佳為金剛烷基、萘烷基、降冰片基、雪酚基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基、或三環癸基。

【0239】 源自上述環烷烴的基團（環烷基）可以具有取代基，作為取代基，可舉出烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、及烷氧基羰基。

作為烷基、以及烷氧基及烷氧基羰基中的烷基部位的碳數，較佳為 1~6，更佳為 1~4。又，烷基、烷氧基及烷氧基羰基可以進一步具有取代基，作為取代基，可舉出羥基、鹵素原子、及烷氧基（較佳為碳數 1~4）等。

【0240】 又，上述基團可以進一步具有取代基，作為進一步具有的取代基，可舉出羥基、鹵素原子（氟、氯、溴、碘）、硝基、氰基、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、芳烷基、醯基、烯基、烯氧基、芳基、芳氧基、及芳氧基羰基等。

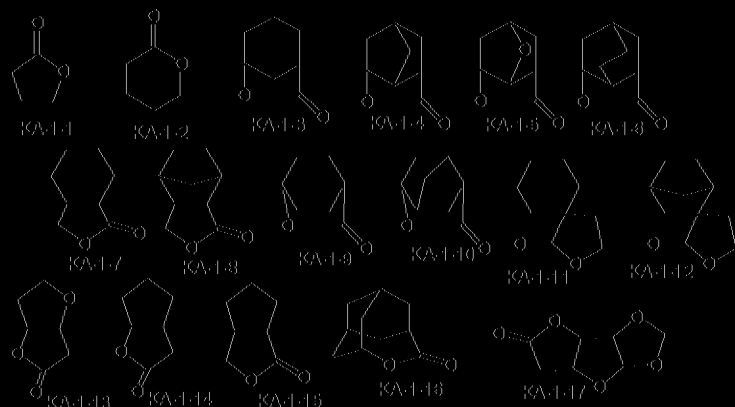
【0241】 較佳為式（KA-1）中的 X 為羧酸酯基且式（KA-1）所示的部分結構為內酯環，更佳為式（KA-1）中的 X 為羧酸酯基且式（KA-1）所示的部分結構為 5~7 員環內酯環。

【0242】 此外，如下述（KA-1-1）~（KA-1-17）中所示，較佳為另一環結構以形成雙環結構或螺環結構之形式縮環於作為式（KA-1）所表示的部分結構的 5~7 員環內酯環上。

【0243】 作為具有內酯環結構的式（KA-1）所表示的結構，較佳為選自由下述（KA-1-1）~（KA-1-17）所組成的群組，更佳為（KA-1-1）、（KA-1-4）、（KA-1-5）、（KA-1-6）、（KA-1-13）、（KA-1-14）、或（KA-1-17）。

此外，具有內醯環結構的式 (KA-1) 所表示的結構可以直接鍵結於主鏈。

(0244) [化學式 50]



(0245) 上述 (KA-1.1) ~ (KA-1.17) 可以進一步具有取代基。作為取代基，可舉出與上述式 (KA-1) 所示的環結構可以具有的取代基 $\%_{ka1}$ 同樣者。

(0246) 此外，具有內醯環結構的式 (KA-1) 所表示的結構例如表示一價的基團時，較佳為內醯環的環員原子所具有的一個氮原子被去除而成為鍵結鍵。又，例如，表示二價的基團時，較佳為內醯環的環員原子所具有的兩個氮原子被去除而成為鍵結鍵。

(0247) 作為式 (KB-1) 中的 X，較佳為羧酸醯基 (-COO-)。

(0248) 式 (KB-1) 中的 Y¹ 及 Y² 分別獨立地表示電子吸引性基。

作為電子吸引性基，例如可舉出下述式 (BW) 所表示的基團。式 (BW) 中的*表示與 (KA-1) 直接鍵結之鍵結鍵或與 (KB-1) 中的 X 直接鍵結之鍵結鍵。

(0249) [化學式 51]



[(0250)] 式 (EW) 中，

R_{cw1} 及 R_{cw2} 分別獨立地表示氫原子或取代基。作為取代基，較佳為烷基、環烷基、或芳基。

n_{cw} 是 $C(R_{cw1})(R_{cw2})$ 所表示的連結基之重複數，表示 0 或 1 的整數。 n_{cw} 為 0 時表示單鍵，表示 Y_{cw1} 直接鍵結。

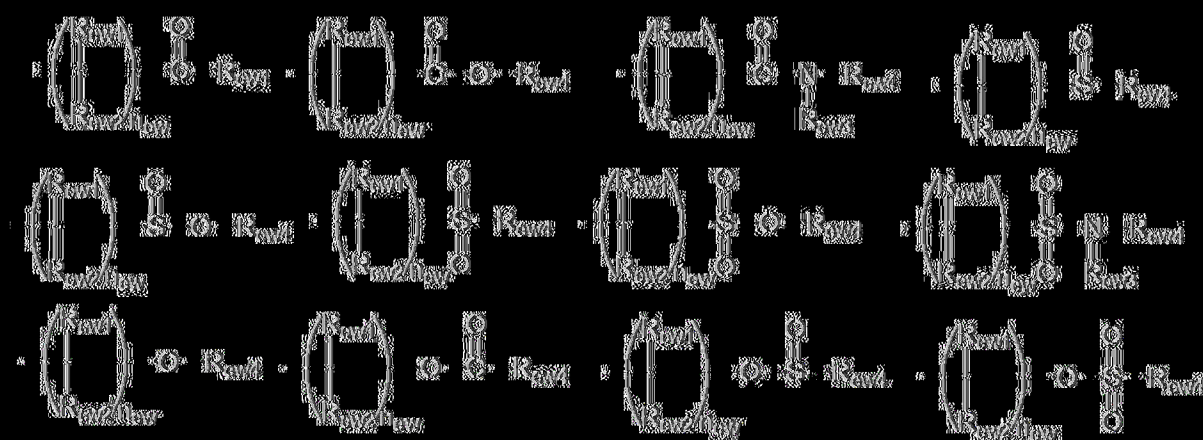
[(0251)] Y_{cw1} 表示鹵素原子、氫基、胺基、硝基、 $-C(R_{c1})(R_{c2})-$ 、 R_{c3} 所表示的鹵代(環)烷基、鹵代芳基、羰基、醚基、羧基、磺醯基、亞磺醯基、及此等的組合的一價的基團，或表示鍵結鍵。

此外，「鹵代(環)烷基」表示至少一部分鹵化的烷基及環烷基，「鹵代芳基」表示至少一部分鹵化的芳基。

[(0252)] 又，作為電子吸引性基，例如可以為以下的結構式。

在下述結構式中， R_{cw3} 及 R_{cw4} 分別獨立地表示任意結構。無論 R_{cw3} 及 R_{cw4} 為何種結構，源自式 (EW) 所表示的部分結構之部位皆具有電子吸引性。作為 R_{cw3} 及 R_{cw4} ，例如可以成為與樹脂的主鏈連結的鍵結鍵，亦可以表示烷基、環烷基、或氟化烷基。

[(0253)] [化學式 52]



[(0254)] Y_{cw1} 表示鍵結鍵時，上述鍵結鍵係為形成與任何原子或取代基之鍵者。 Y_{cw1} 、 R_{cw1} 、 R_{cw2} 中的至少任一者的基團可以藉由進一步具有的

取代基與特定極性轉換化合物 B 的主鏈連結。

【0255】 作為 Y_{ew1} ，較佳為將選自由醚基、羰基、鹵素原子、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ 所表示的鹵代(環)烷基、及鹵代芳基所組成的群組中的一種或兩種以上組合而成的基團，更佳為 $-COO-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ 或 $-COO-$ 鹵代芳基。

又，作為 R_{ew4} ，較佳為鹵素原子、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ 所表示的鹵代(環)烷基或鹵代芳基。

在此， R_{f1} 較佳為表示鹵素原子、全鹵烷基、全鹵環烷基、或全鹵芳基，更佳為表示氟原子、全氟烷基、或全氟環烷基，進一步較佳為表示氟原子或三氟甲基。

R_{f2} 及 R_{f3} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、或有機基。

作為上述有機基，例如可舉出烷基、環烷基、或烷氧基等，且例如可舉出全鹵代烷基、全鹵代環烷基、及全鹵代芳基。

在 R_{f1} 、 R_{f2} 、及 R_{f3} 中，作為 R_{f2} ，較佳為表示與 R_{f1} 相同的基團、或與 R_{f3} 連結而形成環。

【0256】 此外， R_{f2} 與 R_{f3} 可以相互鍵結而形成環。

作為 R_{f2} 與 R_{f3} 相互鍵結而形成的環，可舉出(鹵代)環烷基環及(鹵代)芳基環等。

作為 $R_{f1} \sim R_{f3}$ 中的(鹵代)烷基，例如，可舉出上述 Z_{ka1} 中的烷基及其鹵化結構等。

作為 $R_{f1} \sim R_{f3}$ 中的、或 R_{f2} 與 R_{f3} 相互鍵結而形成的環中的(對)鹵代環烷基及(對)鹵代芳基，例如，可舉出上述 Z_{ka1} 中的環烷基鹵化的結構，較佳為 $-C_{(n)}F_{(2n-2)}H$ 所表示的氟代環烷基、或 $-C_{(n)}F_{(n-1)}$ 所表示的全氟芳基。在此，碳數 n 並無特別限定，較佳為 5~13，更佳為 6。

[(0257)] 又， R_{cw1} 、 R_{cw2} 、及 Y_{cw1} 中的至少兩個可以相互連結而形成環。

作為 R_{cw1} 、 R_{cw2} 及 Y_{cw1} 中的至少兩個可以相互連結而形成的環，較佳為環烷基或雜環基。作為雜環基，較佳為內雜環基。作為內雜環，例如可舉出上述式 (KA-1.1) ~ (KA-1.17) 所表示的結構。

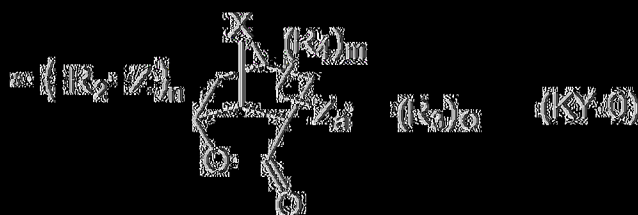
[(0258)] 此外，在具有鹼分解性基之重複單元中，可以具有複數個由式 (KA-1) 表示的部分結構、或者複數個由式 (KB-1) 表示的部分結構、或者由式 (KA-1) 表示的部分結構和由式 (KB-1) 表示的部分結構兩者。

此外，式 (KA-1) 的部分結構的一部分或全部亦可以兼為作為式 (KB-1) 中的 Y^1 或 Y^2 的電子吸引性基。例如，當式 (KA-1) 中的 X 為羧基時，該羧基亦可作為電子吸引性基發揮功能，該電子吸引性基係作為式 (KB-1) 中的 Y^1 或 Y^2 。

[(0259)] 又，當具有鹼分解性基之重複單元相當於上述重複單元 (b_B^*) 或重複單元 (b_B'') 並且具有式 (KA-1) 所表示的部分結構時，式 (KA-1) 所表示的部分結構更佳為鹼分解性基係為式 (KA-1) 所表示的結構中的由 $-COO-$ 表示的部分結構。

具有鹼分解性基之重複單元可為具有由式 (KY-0) 表示的部分結構的重複單元。

[(0260)] [化學式 53]



[(0261)] 在式 (KY-0) 中，

R_2 表示直鏈狀、支鏈狀或環狀何處基，且有複數個時，可以相同亦可

以不同。

R_3 表示構成碳上的氫原子的一部分或全部被氟原子取代的直鏈狀、支鏈狀、或環狀烴基。

R_4 表示鹵素原子、氰基、羥基、醯胺基、烷基、環烷基、烷氧基、苯基、醯基、烷氧基羰基、或者 $R-C(=O)-$ 或 $R-C(=O)O-$ 所表示的基團 (R 表示烷基或環烷基。)。當 R_4 有複數個時，可以相同亦可以不同，又，兩個以上的 R_4 可以鍵結而形成環。

X 表示伸烷基、氧原子、或硫原子。

Z 及 Z_a 分別獨立地表示單鍵、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、氨基甲酸酯鍵、或脲鍵，當有複數個時，可以相同亦可以不同。

*表示與特定極性轉換化合物 B 的主鏈或側鏈的鍵結鍵。

o 是取代基數，表示 1~7 的整數。

m 是取代基數，表示 0~7 的整數。

n 表示重複數，表示 0~5 的整數。

【0262】 作為 $-R_2-Z-$ 的結構，較佳為 $-(CH_2)_1-COO-$ 所表示的結構 (1 表示 1~5 的整數)。

【0263】 作為 R_2 所表示的直鏈狀或支鏈狀伸烷基的碳數，較佳為 1~30，更佳為 1~20，進一步較佳為 1~10，特佳為 1~6。又，作為 R_2 所表示的環狀伸烷基的碳數，較佳為 6~20，更佳為 6~10。

【0264】 作為 R_3 的直鏈狀及支鏈狀烴基的碳數，較佳為 1~30，更佳為 1~20，進一步較佳為 1~10。又，作為 R_3 的環狀烴基的碳數，較佳為 6~20，更佳為 6~10。

作為 R_3 之具體例，可舉出與作為上述 Z_{ka1} 的烷基及環烷基之具體例同樣者。

[(02.65)] 作為 R_1 及 R 的烷基及環烷基中的較佳碳數及具體例，與在作為上述 $\%_{ka1}$ 的烷基及環烷基中所言及者相同。

[(02.66)] 作為 R_1 的酰基，較佳為碳數 1~6 的酰基，例如可舉出甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、異丁酰基、戊酰基、及新戊酰基等。

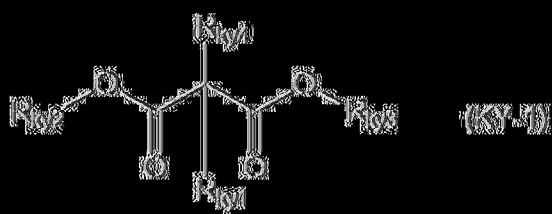
作為 R_1 的烷氧基及環烷氧基中的烷基部位，可舉出直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷基部位，烷基部位的較佳碳數及具體例與在作為上述 $\%_{ka1}$ 的烷基及環烷基中所言及者相同。

[(02.67)] 作為 X 的仲烷基，可舉出直鏈狀、支鏈狀、或環狀仲烷基，其碳數及其具體例與以 R_2 所表示的直鏈狀、支鏈狀、或環狀仲烷基所說明者相同。

[(02.68)] 又，具有鹼分解性基之重複單元更佳為具有至少兩個以上鹼分解性基之重複單元。

[(02.69)] 當具有鹼分解性基之重複單元具有至少兩個鹼分解性基時，較佳為具有下述式 (KY-1) 所示的具有部分結構的基團，該部分結構具有兩個鹼分解性基。此外，式 (KY-1) 所表示的結構當不具有鍵結鍵時，係為具有除至少一個上述結構中的任意氮原子之外的一價以上的基團之基團。

[(02.70)] [化學式 54]



[(02.71)] 在式 (KY-1) 中，

R_{ky1} 及 R_{ky2} 分別獨立地表示氮原子、鹵素原子、烷基、環烷基、羧基、羧基、羧基、羧基、羧基、羧基、羧基、羧基、或芳基，或 R_{ky1} 及 R_{ky2} 與

同一原子鍵結而形成雙鍵。作為 R_{ky1} 及 R_{ky4} 與同一原子鍵結而形成雙鍵的態樣，例如， R_{ky1} 及 R_{ky4} 與同一氧原子鍵結而形成羰基的一部分 ($=O$) 的態樣相當於此。

R_{ky1} 及 R_{ky4} 分別獨立地表示電子吸引性基，或者 R_{ky1} 與 R_{ky4} 連結而形成內酯環，且 R_{ky3} 表示電子吸引性基。在 R_{ky1} 與 R_{ky4} 連結而形成內酯環的情況下，作為上述內酯環，較佳為上述 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) 所表示的結構。又，作為電子吸引性基，可舉出與上述式 (KB-1) 中的 Y_1 及 Y_2 同樣者，較佳為鹵素原子、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ 所表示的鹵代(環)烷基、或鹵代芳基。

作為 R_{ky1} 、 R_{ky2} 、及 R_{ky3} 的一較佳態樣，係為 R_{ky3} 表示鹵素原子、上述 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ 所表示的鹵代(環)烷基或鹵代芳基，且 R_{ky2} 與 R_{ky1} 鍵結而形成內酯環的態樣，或者 R_{ky1} 、 R_{ky2} 、及 R_{ky3} 皆表示不具有鹵素原子的電子吸引性基之態樣。

R_{ky1} 、 R_{ky2} 、及 R_{ky4} 可以相互連結而形成單環或多環結構。

【0272】 作為 R_{ky1} 及 R_{ky4} 之具體例，可舉出與式 (KA-1) 中的 Z_{ka1} 同樣的基團。

【0273】 作為 R_{ky1} 與 R_{ky2} 鍵結形成的內酯環，較佳為上述 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) 的結構。作為電子吸引性基，可舉出與上述式 (KB-1) 中的 Y_1 及 Y_2 同樣者。

【0274】 作為式 (KY-1) 所表示的結構，更佳為下述式 (KY-2) 所示的結構。此外，式 (KY-2) 所表示的結構係為具有除至少一個上述結構中的任意氫原子之外的一價以上的基團之基團。

【0275】 [化學式 55]



[(02/16)] 式 (KY2) 中，

$R_{ky6} \sim R_{ky10}$ 分別獨立地表示氮原子、鹵素原子、烷基、環烷基、羰基、羧基、氧羰基、醚基、羰基、氨基、酰胺基、或芳基。

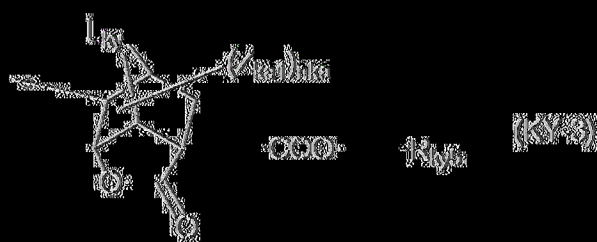
$R_{ky6} \sim R_{ky10}$ 兩個以上可以相互連結而形成單環或多環結構。

R_{ky5} 表示電子吸引性基。電子吸引性基可舉出與上述 Y_1 及 Y_2 同樣者，較佳為鹵素原子、上述 $C(R_{r1}) (R_{r2}) R_{r3}$ 所表示的鹵代(環)烷基或鹵代芳基。

$R_{ky5} \sim R_{ky10}$ 具體而言可舉出與式 (KA-1) 中的 z_{ka1} 同樣者。

式 (KY2) 所表示的結構更佳為下述式 (KY3) 所表示的部分結構。

[(02/17)] [化學式 56]



[(02/18)] 式 (KY3) 中， z_{ka1} 、 nka 分別與上述式 (KA-1) 含義相同。

R_{ky5} 與上述式 (KY2) 含義相同。

L_{ky} 表示仲烷基、氧原子、或硫原子。作為 L_{ky} 所表示的仲烷基，可舉出異丙基或異乙基等。作為 L_{ky} ，較佳為氧原子或異丙基，更佳為異丙基。

[(02/19)] 作為特定極性轉換化合物 B 的具有鹼分解性基之重複單位的

【0285】 式(III)中，作為 R^{22} 所表示的一價的有機基並無特別限制，可舉出烷基、環烷基、及芳基等。

作為上述烷基的碳數，較佳為 1~25，更佳為 1~20，進一步較佳為 1~12，特佳為 1~6。

作為上述環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。又，作為上述環烷基的碳數，較佳為 5~20，更佳為 5~15。

作為上述芳基，較佳為碳數 6~10 的芳基，例如，可舉出苯基、萘基、及蒽基等。

烷基、環烷基、及芳基進一步表示取代基。作為取代基並無特別限制，例如可舉出氟原子。

【0286】 作為 R^{22} 所表示的一價的有機基，其中，較佳為表示具有氟原子的直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷基。

作為 R^{22} 所表示的具有氟原子的直鏈狀及支鏈狀烷基，可舉出氫原子的一部分或全部被氟原子取代的直鏈狀及支鏈狀烷基。作為碳數，較佳為 1~25，更佳為 1~20，進一步較佳為 1~12，特佳為 1~6。

作為 R^{22} 所表示的具有氟原子的環狀烷基，可舉出氫原子的一部分或全部被氟原子取代的環狀烷基。作為碳數，較佳為 6~20，更佳為 6~10。

【0287】 作為 L 所表示的二價的有機基並無特別限制，例如，可舉出伸烷基（較佳為碳數 1~20。可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。）、亞環烷基（較佳為碳數 6~20）、芳基（較佳為環員數 6~10 的芳香環基）及將此等複數個組合而成的二價的連結基。伸烷基中的亞甲基、及構成亞環烷基中的環的亞甲基可以被具有 $-O-$ 、 $-NR^A-$ 、及 $-S-$ 等雜原子、以及 $>C(=O)$ 及 $-SO_2-$ 等雜原子的基團取代。又，伸烷基、亞環烷基、及芳基可以進

一步具有取代基。作為取代基，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子）及羥基等。作為 R^A ，可舉出氫原子或碳數 1~6 的烷基。

作為 L 所表示的二價的有機基，其中，較佳為包含上述鹼分解性基（例如，內酯基、羧酸酯基（ $-\text{COO}-$ ）、酸酐基（ $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$ ）、酸醯亞胺基（ $-\text{NHCONH}-$ ）、羧酸硫酸酯基（ $-\text{COS}-$ ）、碳酸酯基（ $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ ）、硫酸酯基（ $-\text{OSO}_2\text{O}-$ ）、及磺酸酯基（ $-\text{SO}_2\text{O}-$ ）等）的二價的有機基，更佳為包含在上述式（KA-1）所表示的部分結構中去除兩個氫原子而形成的二價的基團之有機基。作為上述式（KA-1）所表示的部分結構，較佳為 5~7 員環內酯環。關於式（KA-1）所表示的部分結構及其較佳態樣，如上所述。

【0288】 作為 L ，例如較佳為 $^{*1}\text{-L}_{11}\text{-L}_{12}\text{-}^{*2}$ 所表示的二價的有機基。

L_{11} 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L_{11} 所表示二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^A-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸芳基（較佳為 6~10 員環，更佳為 6 員環）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。又，上述伸烷基、上述伸環烷基、及伸芳基可以具有取代基。作為取代基，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子）及羥基等。作為 R^A ，可舉出氫原子或碳數 1~6 的烷基。

【0289】 L_{12} 表示在上述式（KA-1）所表示的部分結構中去除兩個氫原子而形成的二價的基團。作為上述式（KA-1）所表示的部分結構，較佳為 5~7 員環內酯環。關於式（KA-1）所表示的部分結構及其較佳態樣，如上所述。

【0290】 *1 表示與連結在主鏈上的酯基的鍵結位置， *2 表示與式（II）

中所明示的另一酯基的鍵結位置。

【0291】 具有鹼分解性基之重複單元較佳為丙烯酸酯系重複單元（亦包括在 α -位、 β -位具有取代基之體系）、苯乙烯系重複單元（亦包括在 α -位、 β -位具有取代基之體系）、乙烯基醚系重複單元、降冰片烯系重複單元、馬來酸衍生物（馬來酸酐或其衍生物、馬來醯亞胺等）的重複單元等，更佳為丙烯酸酯系重複單元。

【0292】 當具有鹼分解性基之重複單元是具有氟原子及矽原子中的至少任一者的重複單元時（即，相當於上述重複單元（ b_B' ）或（ b_B'' ）時），作為具有在具有鹼分解性基之重複單元中的氟原子的部分結構，可以在特定極性轉換化合物 A 中具有上述式（F2）～（F4）所表示的基團，亦較佳為在特定極性轉換化合物 A 中具有上述式（CS-1）～（CS-3）所表示的基團，作為具有鹼分解性基之重複單元中的矽原子的部分結構。

【0293】 特定極性轉換化合物 B 亦可以包含除了具有鹼分解性基之重複單元以外的其他重複單元，以調節膜表面上的不均勻分佈。

作為其他重複單元，例如，可舉出在側鏈具有碳數為 5 以上（作為碳數，例如較佳為 5～20）且具有 CH_3 部分結構的烴基之重複單元。

作為在側鏈具有碳數為 5 以上且具有 CH_3 部分結構的烴基之重複單元，例如，可舉出此等基團與主鏈直接鍵結的重複單元、以及基於丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的重複單元等。

作為烴基，較佳為將選自由芳香族烴環基以及烷基（可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀中的任一者）所組成的群組中的一種或兩種以上組合而成的基團。

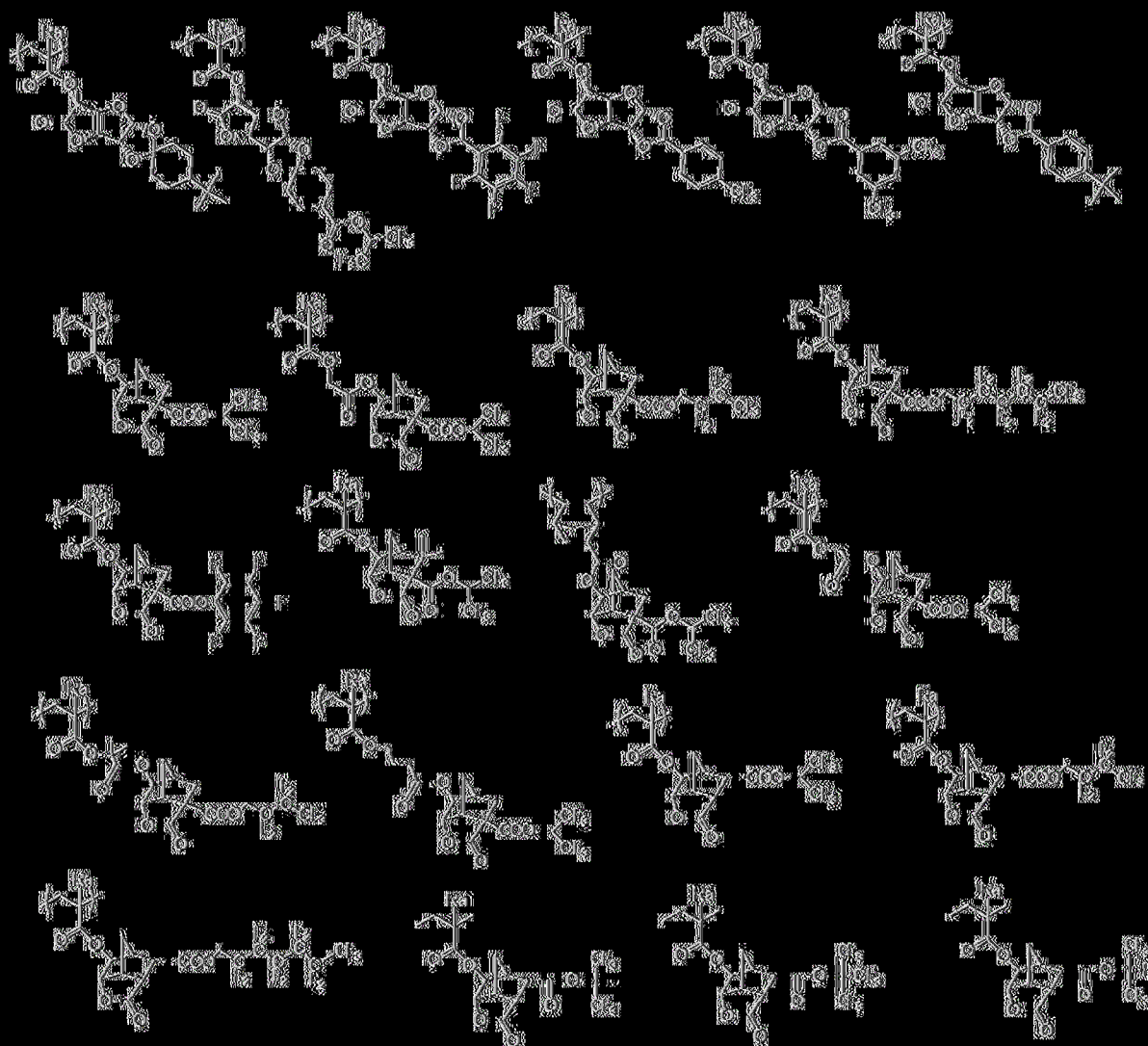
【0294】 特定極性轉換化合物 B 中的、具有鹼分解性基之重複單元的含量，相對於特定極性轉換化合物 B 中的所有重複單元，較佳為 10～100

莫耳%，更佳為 20~99 莫耳%，進一步較佳為 30~97 莫耳%，特佳為 40~95 莫耳%。

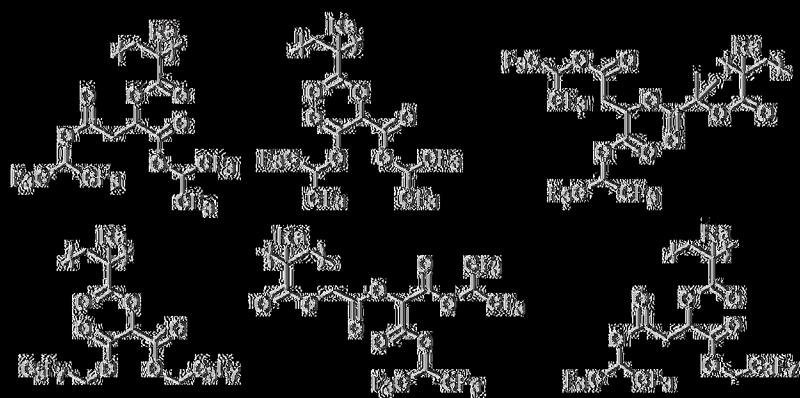
以下示出具有鹼分解性基之重複單元之具體例，但並非限定於此。

〔0295〕 在以下所示的具體例中，Ra 表示氫原子、氟原子、甲基、或三氟甲基。

〔0296〕 [化學式 58]



〔0297〕 [化學式 59]



[(0298)] 作為與具有如上所述之鹼分解性基之重複單元對應的單體之合成方法，例如，可參照國際公開第 2010/06/905 號、或國際公開第 2010/06/905 號等中記載的方法進行合成。

[(0299)] 在特定極性轉換化合物 B 中，作為具有硫原子或砷原子的重複單元的含量，相對於特定極性轉換化合物 B 中的所有重複單元，較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上，進一步較佳為 20 莫耳%以上。作為上限值，例如較佳為 100 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下。

[(0300)] 作為特定極性轉換化合物 B 的重量平均分子量，作為藉由 GPC 的聚苯乙烯換算分子量，較佳為 1,000~35,000，更佳為 3,000~20,000，進一步較佳為 3,000~10,000。

[(0301)] 從本發明的效果更優異的觀點而言，特定極性轉換化合物 B 較佳為滿足下述要件（要件 2）。

要件 2：

當使由特定極性轉換化合物 B 構成的膜（單膜）與在製程 3 中使用的鹼性蒸餾液接觸時，由與鹼性蒸餾液接觸的特定極性轉換化合物 B 構成的膜（單膜）的表面的水接觸角與由與鹼性蒸餾液接觸後的特定極性轉換化合物 B 構成的膜（單膜）的表面的水接觸角之差為 10° 以上。

水接觸角在溫度 23°C 及相對濕度 45% 的測定環境下利用接觸角測定裝

置（協和界面科學公司製）測定。

與上述鹼性顯影液接觸前後的水接觸角之差更佳為 10° 以上，進一步較佳為 15° 以上。此外，作為上限值，例如為 30° 以下。

此外，在上述要件 2 的測定中，當使單膜與在製程 3 中使用的鹼性顯影液接觸時，較佳為對於圖案形成中的製程 3 的鹼性顯影條件（處理時間等）亦設為同樣的條件。又，在圖案形成中，在製程 3 的鹼性顯影處理之後實施沖洗處理時，在要件 2 的測定中，亦較佳實施同樣的沖洗處理。

又，在上述要件 2 的測定中，亦可以在形成單層膜時實施烘烤（例如 120°C 下 60 秒鐘）。

【0302】 特定極性轉換化合物可以單獨使用一種，亦可以併用兩種以上。

光阻組成物中的、特定極性轉換化合物的含量（存在複數種時其合計）相對於組成物的總固體成分，較佳為 0.01 質量%以上，更佳為 0.1 質量%以上。又，作為上限值，較佳為 10.0 質量%以下，更佳為 8.0 質量%以下，進一步較佳為 5.0 質量%以下，特佳為 3.0 質量%以下。

【0303】 \ll (D) 成分 (溶劑) \gg

光阻組成物包含溶劑。

溶劑較佳包含選自下述 (M1) 的溶劑及選自下述 (M2) 的溶劑中的至少一種以上，更佳為包含選自下述 (M1) 的溶劑、和選自下述 (M2) 的溶劑中的至少一種以上。

(M1) 丙二醇單烷基醚羧酸鹽

(M2) 丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈酮、環酮、內酯、碳酸仲烷基酯

又，從本發明的效果更優異的觀點而言，更佳為包含選自 (M1) 的溶

劑和選自 (M2) 的溶劑中的至少兩種以上，特佳為包含丙二醇單烷基醚羧酸酯、丙二醇單烷基醚、及內酯，最佳為包含丙二醇單烷基醚羧酸酯、丙二醇單烷基醚、及 γ -丁內酯。

【0304】 當將上述溶劑和特定酸分解性樹脂組合使用時，光阻組成物的塗佈性提高並且可形成顯影缺陷數少的圖案。作為其理由，可推測是由於上述溶劑之特定酸分解性樹脂的溶解度、沸點、及粘度之平衡優異，且是由於可更容易抑制光阻膜的膜厚不均勻及旋塗中的沉澱物的產生等。成分 (M1) 及成分 (M2) 的詳細情況記載於國際公開第 2020/004306 號公報之段落[0218]~[0226]，其內容併入本發明的說明書中。

【0305】 此外，溶劑可以進一步包含選自 (M1) 的溶劑及選自 (M2) 的溶劑以外的溶劑（以下亦稱為「其他溶劑」。）。

溶劑進一步含有其他溶劑時，其他溶劑的含量相對於溶劑的總量較佳為 5.0~30.0 質量%。

【0306】 << (E) 成分 (酸擴散控制劑) >>

光阻組成物可以進一步含有酸擴散控制劑。

酸擴散控制劑係作為猝滅劑發揮作用者，該猝滅劑捕獲曝光時從光酸產生劑等產生的酸，並抑制因多餘的產生酸引起的、未曝光部中的酸分解性樹脂的反應。

在本發明的圖案形成方法中所使用的光阻組成物中，可適當使用公知的酸擴散控制劑。例如，可適當地使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號說明書之段落[0627]~[0664]、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號說明書之段落[0095]~[0187]、美國專利申請公開 2016/0237190A1 號說明書之段落[0403]~[0423]、及美國專利申請公開 2016/02744558A1 號說明書之段落[0259]~[0328]中揭露之公知化合物作為酸擴散控制劑。

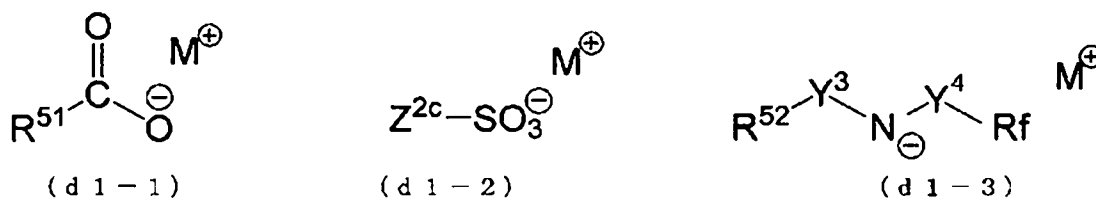
又，例如，亦可舉出國際公開第 2020/066824 號公報之段落[0132]～[0136]中記載的鹼性化合物及國際公開第 2020/066824 號公報之段落[0164]中記載的陽離子部中具有氮原子的鎊鹽化合物等。

【0307】 又，作為酸擴散控制劑，亦可使用相對於光酸產生成分相對地成為弱酸的鎊鹽（以下亦稱為「化合物（CQ1）」）。

在將光酸產生劑和相對於從光酸產生成分產生的酸產生相對為弱酸的酸之鎊鹽以共存的形式使用的情況下，當藉由光化射線或放射線的照射於從光酸產生成分產生的酸與具有未反應的弱酸陰離子的鎊鹽碰撞時，藉由鹽交換釋放弱酸來產生具有強酸陰離子的鎊鹽。在該過程中，因強酸被替換為催化能更低的弱酸，故顯然可使酸失活而控制酸擴散。

【0308】 作為化合物（CQ1），較佳為下述式（d1-1）～（d1-3）所表示的化合物。

【0309】 [化學式 60]



【0310】 式中， R^{51} 為有機基。碳數較佳為 1～30。

Z^{2c} 是有機基。上述有機基的碳數較佳為 1～30。其中， Z^{2c} 所表示的有機基，當碳原子與式中所明示的 SO_3^- 相鄰時，該碳原子（ α 碳原子）作為取代基不具有氟原子及/或全氟烷基。上述 α 碳原子係為環狀結構的環員原子以外，較佳為亞甲基。又， Z^{2c} 中，相對於 SO_3^- 的 β 位的原子為碳原子（ β 碳原子）時，上述 β 碳原子亦作為取代基不具有氟原子及/或全氟烷基。

R^{52} 為有機基（烷基等）， Y^3 為 $-\text{SO}_2-$ 、直鏈狀、支鏈狀亦或環狀烷基、或伸芳基， Y^4 為 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ ， Rf 為具有氟原子的烴基（氟烷基等）。

【0311】 M^+ 分別獨立地為銨陽離子、銻陽離子、或碘銻陽離子。作為式(d1-1)～(d1-3)中的 M^+ ，亦可使用例如式(ZI)所表示的化合物中的陽離子及式(ZII)所表示的化合物中的陽離子等。

【0312】 又，作為酸擴散控制劑，亦可使用鹼性化合物（以下亦稱為「化合物(CQ2)」），該鹼性化合物具有氮原子，且其鹼性藉由光化射線或放射線的照射而降低或消失。化合物(CQ2)是具有質子受體性官能基、且藉由光化射線或放射線的照射分解，質子受體性降低、消失，或從質子受體性變化為酸性的化合物。

【0313】 所謂質子受體性官能基，係具有能夠與質子靜電性相互作用之基團或電子之官能基，例如意為環狀聚醚等具有大環結構之官能基、或具有攜帶無助於 π 共軛的非共用電子對的氮原子之官能基。所謂具有無助於 π 共軛的非共用電子對的氮原子，例如，為具有下述式所示部分結構之氮原子。

【0314】 [化學式 61]



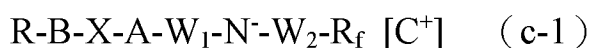
【0315】 作為質子受體性官能基的較佳部分結構，例如可舉出冠醚、氮雜冠醚、一～三級胺、吡啶、咪唑、及吡嗪結構。

【0316】 化合物(CQ2)藉由光化射線或放射線的照射而分解，產生質子受體性降低或消失、或從質子受體性變化為酸性的化合物。在此，所謂質子受體性的降低或消失、或從質子受體性向酸性的變化，係為由於向質子受體性官能基中添加了質子而引起的質子受體性的變化，具體而言，從具有質子受體性官能基(CQ2)和質子生成質子加成物時，其化學平衡中的平衡常數減少。

質子受體性可藉由進行 pH 測定來確認。

【0317】 藉由光化射線或放射線的照射分解化合物 (CQ2) 而產生的化合物的 pKa 較佳為 $pKa < -1$ ，更佳為 $-13 < pKa < -1$ ，進一步較佳為 $-13 < pKa < -3$ 。如此產生的化合物可以進行分子內中和，以使 pKa 為 -1 以上。

【0318】 化合物 (CQ2) 較佳為式 (c-1) 所表示的化合物。



【0319】 式 (c-1) 中，

W_1 及 W_2 分別獨立地表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。

R_f 表示可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的環烷基、或可以具有取代基的芳基。

A 表示單鍵或二價的連結基。

X 表示單鍵、 $-SO_2-$ 、或 $-CO-$ 。

B 表示單鍵、氧原子、或 $-N(R_x)R_y-$ 。

R_x 表示氫原子或有機基。

R_y 表示單鍵或二價的有機基。

R 表示具有質子受體性官能基的一價的有機基。

R_x 可以與 R_y 鍵結而形成環，亦可以與 R 鍵結而形成環。

$[C^+]$ 表示抗衡陽離子。

【0320】 W_1 及 W_2 中的至少一者較佳為 $-SO_2-$ ，更佳為兩者皆為 $-SO_2-$ 。

【0321】 R_f 較佳為可以具有碳數 1~6 的氟原子的烷基，更佳為碳數 1~6 的全氟烷基，進一步較佳為碳數 1~3 的全氟烷基。

【0322】 作為 A 中的二價的連結基，較佳為碳數 2~12 的二價的連結基，例如可舉出伸烷基及亞苯基等。其中，較佳為具有至少一個氟原子的伸烷基，碳數較佳為 2~6，更佳為 2~4。伸烷基鏈中可以具有氧原子或硫

原子等連結基。伸烷基較佳為氫原子數的 30~100%被氟原子取代的伸烷基，更佳為與 Q 部位鍵結的碳原子具有氟原子。其中，A 中的二價的連結基較佳為全氟伸烷基，更佳為全氟乙烷基、全氟丙烷基、或全氟丁烷基。

【0323】 作為 Rx 中的一價的有機基，較佳為碳數 2~30，例如，可舉出烷基、環中可以具有氧原子的環烷基、芳基、芳烷基、及烯基等。

作為 Rx 中的烷基，可以具有取代基，較佳為碳數 1~20 的直鏈狀及支鏈狀烷基，烷基鏈中可以具有氧原子、硫原子、及/或氮原子。

此外，作為具有取代基的烷基，可舉出環烷基被直鏈狀或支鏈狀烷基取代的基團（例如，金剛烷基甲基、金剛烷基乙基、及環己基乙基等）。

作為 Rx 中的環烷基，可以具有取代基，較佳為碳數 3~20 的環烷基。又，可以在環烷基的環中具有氧原子。

作為 Rx 中的芳基，可以具有取代基，較佳為碳數 6~14 的芳基。

作為 Rx 中的芳烷基，可以具有取代基，較佳為碳數 7~20 的芳烷基。

作為 Rx 中的烯基，可以具有取代基，例如，可舉出在作為 Rx 舉出的烷基的任意位置具有雙鍵的基團。

【0324】 B 表示-N (Rx) Ry-時，作為 Ry 中的二價的有機基，較佳為伸烷基。又，該情況下，作為 Rx 和 Ry 可相互鍵結而形成的環，例如，可舉出含有氮原子的 5~8 員環，特佳為 6 員環。環中所含的氮原子可以為與 -N (Rx) Ry-中的 X 直接鍵結的氮原子以外的氮原子。

【0325】 B 表示-N (Rx) Ry-時，較佳為 R 和 Rx 相互鍵結而形成環。若形成環，則穩定性提高，且使用該環的組成物的保存穩定性提高。形成環的碳數較佳為 4~20，可以為單環，亦可以為多環，環中可以含有氧原子、硫原子、及/或氮原子。環中所含的氮原子可以為與 -N (Rx) Ry-中的 X 直接鍵結的氮原子以外的氮原子。

【0326】 作為單環，可舉出含有氮原子的 4 員環、5 員環、6 員環、7 員環、及 8 員環等。作為此等環結構，例如，可舉出哌嗪環及哌啶環。作為多環，可舉出由兩個或三個以上單環式結構的組合構成的結構。單環及多環中的每一個可以具有取代基，例如，較佳為鹵素原子、羥基、氰基、羧基、羰基、環烷基（較佳為碳數 3~10）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧基（較佳為碳數 1~10）、醯基（較佳為碳數 2~15）、醯氧基（較佳為碳數 2~15）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2~15）、或氨基醯基（較佳為碳數 2~20）等。若可能，此等取代基可以進一步具有取代基。作為芳基及環烷基進一步具有取代基時的例子，可舉出烷基（較佳為碳數 1~15）。作為氨基醯基進一步具有的取代基的例子，可舉出烷基（較佳為碳數 1~15）。

【0327】 作為 R 中的質子受體性官能基，如上所述，作為部分結構，例如較佳為具有冠醚、一~三級胺、及含氮雜環（吡啶、咪唑、及吡嗪等）的結構。

此外，作為質子受體性官能基，較佳為具有氮原子的官能基，更佳為具有一~三級氨基的基團、或含氮雜環基的基團。在此等結構中，較佳為結構中所含的與氮原子相鄰的原子全部為碳原子或氫原子。又，較佳為電子吸引性官能基（羰基、磺醯基、氰基、及鹵素原子等）不直接與氮原子連結。

作為含有此等質子受體性官能基的一價的有機基（基團 R）中的一價的有機基，較佳碳數為 2~30，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基等，且各基團可以具有取代基。

【0328】 包含 R 中的質子受體性官能基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基中的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可分別舉出與作

為 R_x 舉出的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基同樣的基團。

【0329】 作為上述各基團可以具有的取代基，例如，可舉出鹵素原子、羥基、硝基、氰基、羧基、環烷基（較佳為碳數 3~10。一部分可以被雜原子或具有雜原子的基團（酯基等）取代）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧基（較佳為碳數 1~10）、醯基（較佳為碳數 2~20）、醯氧基（較佳為碳數 2~10）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2~20）、及氨醯基（較佳為碳數 2~20）等。作為芳基及環烷基等中的環狀基所具有的取代基，可舉出烷基（較佳為碳數 1~20）。作為氨醯基所具有的取代基，例如，可舉出 1 或 2 的烷基（較佳為碳數 1~20）。

【0330】 $[C^+]$ 作為抗衡陽離子，較佳為銻陽離子或碘鎗陽離子。作為銻陽離子及碘鎗陽離子，亦可同樣地使用式 (ZI) 所表示的化合物中的陽離子、及式 (ZII) 所表示的化合物中的陽離子等。

【0331】 又，作為酸擴散控制劑，亦可使用具有氮原子、且具有藉由酸的作用脫離的基團的低分子化合物（以下亦稱為「化合物 (CQ3)」）。

化合物 (CQ3) 較佳為在氮原子上具有藉由酸的作用脫離的基團的胺衍生物。

作為藉由酸的作用脫離的基團，較佳為縮醛基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、叔酯基、叔羥基、或半氨基醚基，更佳為氨基甲酸酯基或半氨基醚基。

化合物 (CQ3) 的分子量較佳為 100~1000，更佳為 100~700，進一步較佳為 100~500。

化合物 (CQ3) 可以具有在氮原子上具有保護基的氨基甲酸酯基。作為構成氨基甲酸酯基的保護基，較佳為下述式 (d-1) 所表示的基團。

[(0332)] [化學式 62]



[(0333)] 在式 (d-1) 中，

Rb 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）。Rb 可以相互連結而形成環。

Rb 所表示的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基可以分別獨立地被鹼基、氫基、氨基、吡咯烷基、哌啶基、嗎啉基、氧代基等官能基、烷氧基、或鹵素原子取代。關於 Rb 所示的烷氧基烷基亦同樣。

[(0334)] 作為 Rb，較佳為直鏈狀或支鏈狀的烷基、環烷基、或芳基，更佳直鏈狀或支鏈狀的烷基或環烷基。

作為兩個 Rb 相互連結而形成的環，可舉出冊環烴、芳烴、雜環烴及其衍生物。

作為式 (d-1) 所表示的基團的具體結構，可舉出美國專利公報 US2012/0135348A1 號說明書之段落 [0466] 中揭露的結構，但並不限定於此。

[(0335)] 化合物 (CQ3) 較佳為具有下述式 (6) 所表示的結構的化合物。

[(0336)] [化學式 63]



[(0337)] 在式 (6) 中，

l 表示 0~2 的整數，m 表示 1~3 的整數，滿足 l+m=3。

Ra 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。當 1 為 2 時，兩個 Ra 可以相同亦可以不同，兩個 Ra 可以相互連結，與式中的氮原子一起形成雜環。該雜環中亦可以含有除式中的氮原子以外的雜原子。

Rb 與上述式 (d-1) 中的 Rb 含義相同，較佳例子亦相同。

在式 (6) 中，作為 Ra 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基可以分別獨立地作為如下基團被與上述基團同樣的基團所取代，即，作為 Rb 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基可以被取代之基團。

【0338】 作為上述 Ra 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基（此等基團可以被上述基團取代）之具體例，可舉出與關於 Rb 上述之具體例同樣的基團。

【0339】 又，作為酸擴散控制劑，亦可使用兩性離子。作為兩性離子的酸擴散控制劑較佳為具有羧酸根陰離子，更佳為具有銻陽離子或碘鎘陽離子。

【0340】 作為酸擴散控制劑，從本發明的效果更優異的觀點而言，其中，較佳為不具有鹼性的酸擴散控制劑。此外，在此所謂之「不具有鹼性」，係意指共軛酸的 pKa 為 4.5 以上的化合物。

作為不具有鹼性的酸擴散控制劑，具體而言，可舉出相對於上述光酸產生成分相對地為弱酸的鎘鹽（化合物（CQ1））、及具有氮原子且具有藉由酸的作用脫離的基團之低分子化合物（化合物（CQ3））等。

【0341】 光阻組成物中含有酸擴散控制劑時，酸擴散控制劑的含量（存在複數種時其合計）相對於組成物的總固體成分，較佳為 0.1~10.0 質量%，更佳為 0.1~8.0 質量%，進一步較佳為 0.1~5.0 質量%。

在光阻組成物中，酸擴散控制劑可以單獨使用一種，亦可以併用兩種以上。

【0342】 << (F) 成分 (界面活性劑) >>

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

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。此外，在此所說的氟系及/或矽系界面活性劑不包括作為上述 (C) 成分的特定極性轉換化合物。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，可舉出揭露於國際公開第 2018/19395 號公報之段落[0218]及[0219]之界面活性劑。

【0343】 此等界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0344】 光阻組成物包含界面活性劑時，相對於光阻組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.0001~2 質量%，更佳為 0.0005~1 質量%。

【0345】 << (G) 成分 (其他添加劑) >>

光阻組成物可以進一步含有溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑、及/或促進對顯影液的溶解性之化合物（例如，分子量 1000 以下的酚化合物、或含有羧酸基的脂環族或者脂肪族化合物）。

【0346】 光阻組成物可以進一步含有溶解抑制化合物。在此，所謂「溶解抑制化合物」，係指藉由酸的作用分解，從而在有機系顯影液中的溶解度減小的、分子量 3000 以下之化合物。

【0347】 << 光阻組成物的固體分量 >>

光阻組成物中的固體分量為 10.0 質量%以上。即，在光阻組成物中，相對於組成物的總質量，固體成分的含量為 10.0 質量%以上。

作為光阻組成物中的固體分量，其中，較佳為 11.0 質量%以上，更佳為 12.0 質量%以上。此外，作為上限值並無特別限制，例如較佳為 15.0 質量%以下。

【0348】 〔光阻膜、圖案形成方法〕

本發明的圖案形成方法具有以下製程。

製程 1：使用光阻組成物形成膜厚 500nm 以上的光阻膜的製程

製程 2：利用波長 200nm 以下的放射線或光化射線對上述光阻膜進行浸漬曝光，並實施加熱處理的製程

製程 3：將曝光後的上述光阻膜用鹼性顯影液顯影，以形成圖案的製程

以下，對上述各個製程的步驟進行詳述。

【0349】 <製程 1：光阻膜形成製程>

製程 1 係使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程。

關於光阻組成物，係如上所述。

【0350】 作為使用光阻組成物在基板上形成光阻膜的方法，例如，可舉出將光阻組成物塗佈在基板上的方法。

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

【0351】 光阻組成物可藉由旋塗機或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈到諸如用於製造積體電路元件的基板（例如，被覆有矽、二氧化矽）上。塗佈方法較佳為使用旋塗機的旋轉塗佈。使用旋塗機進行旋轉塗佈時的旋轉速度較佳為 1000~3000rpm。

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

【0352】 可以對塗佈在基板上的塗膜實施乾燥處理。

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

【0353】 光阻膜的膜厚為 500nm 以上，更佳為 550nm 以上。作為上限值，例如較佳為 700nm 以下，更佳為 600nm 以下。

【0354】 此外，可以使用上塗層組成物在光阻膜的上層形成上塗層。

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

例如，較佳為在光阻膜上形成如日本特開 2013-61648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之上塗層。上塗層可包含的鹼性化合物之具體例，可舉出可以包含於光阻組成物中的鹼性化合物。

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

【0355】 <製程 2：曝光製程>

製程 2 是以規定波長對光阻膜進行浸漬曝光並進一步實施加熱處理的製程。

曝光製程包括藉由規定掩模用波長 200nm 以下的放射線或光化射線對經由製程 1 形成的光阻膜實施浸漬曝光的製程。

作為波長 200nm 以下的放射線或光化射線，可舉出波長 1~200nm 的遠紫外光，具體而言，可舉出 ArF 準分子雷射（193nm）。

【0356】 在製程 2 中，於曝光處理之後、且供製程 3 的鹼性顯影處理

之前，對曝光後的光阻膜實施加熱處理（曝光後烘烤）。藉由加熱處理會促進曝光部的反應，從而感度及圖案形狀會更加優異。

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

作為加熱時間，較佳為 10~1000 秒，更佳為 10~180 秒，進一步較佳為 30~120 秒。

加熱處理可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備之裝置實施，亦可使用熱板等進行。

【0357】 <製程 3：顯影製程>

製程 3 是用鹼性顯影液對曝光的光阻膜進行顯影以形成圖案的製程。

【0358】 作為顯影方法，例如，可舉出將基板浸漬於裝滿顯影液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、藉由表面張力使顯影液堆積於基板表面並靜止一定時間來進行顯影之方法（浸置法）、對基板表面噴灑顯影液之方法（噴霧法）、及在以一定速度旋轉的基板上一邊以一定速度掃描顯影液噴出噴嘴一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

又，在進行顯影的製程之後，可以在用另一溶劑置換的同時實施停止顯影的製程。

作為顯影時間，只要為未曝光部的樹脂充分溶解之時間即可，並無特別限制，較佳為 10~300 秒，更佳為 20~120 秒。

作為顯影液的溫度，較佳為 0~50°C，更佳為 15~35°C。

【0359】 鹼性顯影液較佳為使用含有鹼之鹼性水溶液。

鹼性水溶液的種類並無特別限制，例如，可舉出包含以氫氧化四甲基銨為代表之四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺、或環狀胺等之鹼性水溶液。其中，鹼性顯影液較佳為以氫氧化四甲基銨（TMAH）

為代表的四級銨鹽的水溶液。

可以向鹼性顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。

鹼性顯影液的鹼濃度通常為 0.1~20 質量%。此外，鹼性顯影液之 pH 值通常為 10.0~15.0。

【0360】 <其他製程>

上述圖案形成方法較佳為，於製程 3 之後，包括用沖洗液進行清洗的製程。

【0361】 作為在用鹼性顯影液顯影的製程之後的沖洗製程中使用的沖洗液，例如，可舉出純水。此外，可以在純水中添加適量的界面活性劑。

亦可以在沖洗液中添加適量的界面活性劑。

【0362】 沖洗製程的方法並無特別限定，例如，可舉出將沖洗液連續噴出到以一定速度旋轉的基板上的方法（旋轉塗佈法）、將基板浸漬在裝滿沖洗液的槽中一定時間的方法（浸漬法）、及向基板表面噴灑沖洗液的方法（噴霧法）等。

又，本發明的圖案形成方法可以在沖洗製程之後包括加熱製程（後烘烤）。藉由後烘烤，可去除殘留在圖案之間及圖案內部的顯影液及沖洗液。又，藉由後烘烤，亦具有使光阻圖案平滑、可改善圖案表面粗糙度的效果。

後烘烤通常在 40~250°C（較佳為 90~200°C）下實施 10 秒鐘~3 分鐘（較佳為 30 秒鐘~120 秒鐘）。

【0363】 又，可以將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。亦即，可以將在製程 3 中所形成的圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）之加工方法並無特別限定，較佳為將在製程 3 中所形成的圖案作為遮罩，藉由對基板（或下層膜及基板）進行乾法蝕

刻來在基板上形成圖案之方法。乾法蝕刻較佳為氧等離子體蝕刻。

【0364】 在本發明的圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，光阻組成物、溶劑、顯影液、沖洗液、防反射膜形成用組成物、上塗層形成用組成物等）較佳為不含金屬等雜質。此等材料中所含的雜質的含量較佳為 1 質量 ppm 以下，更佳為 10 質量 ppb 以下，進一步較佳為 100 質量 ppt 以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。在此，作為金屬雜質，例如，可舉出 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及 Zn 等。

【0365】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器的過濾。在國際公開第 2020/004306 號公報之段落[0321]中記載有使用過濾器的過濾的細節。

【0366】 又，作為減少各種材料中所含的金屬等雜質之方法，例如，可舉出選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料之方法、對構成各種材料的原料進行過濾器過濾之方法、及利用鐵氟龍（註冊商標）於裝置內形成內襯等而在儘可能抑制污染的條件下進行蒸餾之方法等。

【0367】 除過濾器過濾之外，可以進一步利用吸附材料去除雜質，亦可以將過濾器過濾和吸附材料組合使用。作為吸附材料，可使用公知的吸附材料，例如能夠使用矽膠及沸石等無機系吸附材料、以及活性碳等有機系吸附材料。為了減少上述各種材料中所含有的金屬等雜質，需要在製造製程中防止金屬雜質的混入。關於金屬雜質是否已從製造裝置中充分去除，可藉由測定用於清洗製造裝置的清洗液中所含有的金屬成分之含量來確認。使用後的清洗液中所含有的金屬成分之含量較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion）以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。

【0368】 在沖洗液等有機系處理液中，可以添加導電性化合物，以防

止伴隨靜電充電及隨後產生的靜電放電，藥液配管及各種部件（過濾器、O 形環、管等）出現故障。導電性化合物並無特別限制，例如，可舉出甲醇。添加量並無特別限制，但從維持較佳顯影特性或清洗特性的觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

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

【0369】 [電子元件之製造方法]

又，本發明亦涉及包括上述圖案形成方法的、電子元件之製造方法、及依此製造方法製造的電子元件。

作為本發明的電子元件，較佳為搭載於電氣電子機器（家電、OA（Office Automation，辦公自動化）、媒體相關機器、光學用機器及通訊機器等）之電子元件。

【0370】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（光阻組成物）]

本發明亦涉及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（光阻組成物）。
本發明的光阻組成物，

包含下述（A）～（D）所示的成分，且固體分量為 10.0 質量%以上。

（A）具有親水性基和酸分解性基，且重量平均分子量為 8,000 以下的樹脂

（B）光酸產生劑

（C）具有氟原子或矽原子，且具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物

（D）溶劑

[(03/1)] 作為上述光阻組成物，與上述本發明的圖案形成方法中所使用的光阻組成物相同，較佳態樣亦相同。

[(03/2)] 根據上述光阻組成物，當將 ArF 浸潤微影適用作為厚度 500nm 以上的光阻膜時，能夠形成缺陷抑制性優異的圖案。

〔實施例〕

[(03/3)] 以下基於實施例對本發明進行更詳細的說明。以下的實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容、及處理順序等，只要不脫離本發明的主旨，可適當變更。因此，本發明的範圍不應被以下所示實施例限定解釋。

[(03/4)] 〔各種成分〕

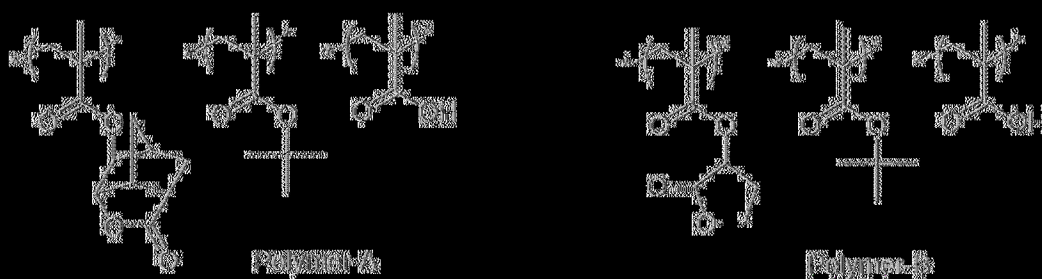
〔酸分解性樹脂〕

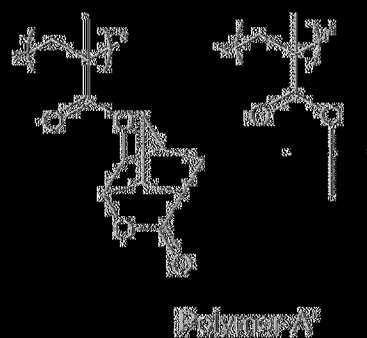
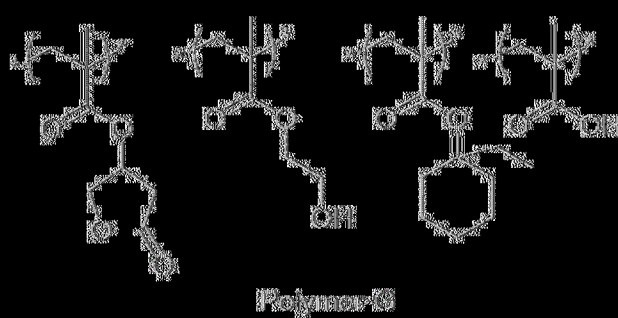
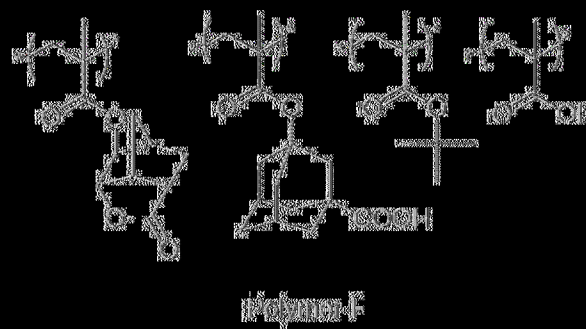
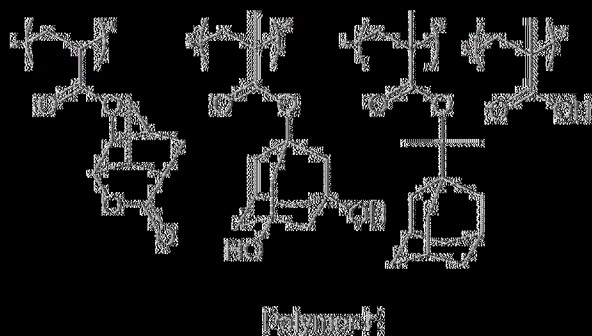
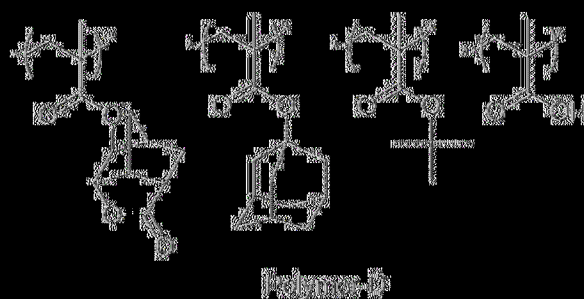
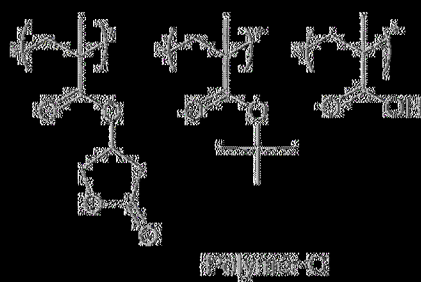
以下，示出表 4 所示的酸分解性樹脂 (Polymer A ~ Polymer G、Polymer A'、及 Polymer B') 的結構。

此外，酸分解性樹脂的重量平均分子量 (Mw) 及分散度 $[PDI]$ (Mw/Mn) 係藉由 GPC (載體：四氫呋喃 (THF)) 測定 (係為聚苯乙烯換算量)。又，酸分解性樹脂的組成比 (莫耳%) 係藉由 ^{13}C -NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 測定。

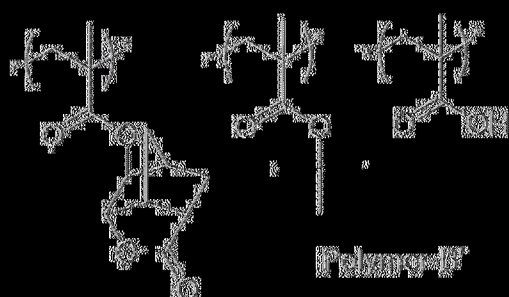
此外，以下所示的酸分解性樹脂均使用根據公知的合成方法合成的樹脂。

[(03/5)] 〔化學式 64〕





[(03'6)] [化學式 65]



[(03'7)] 在下述的表 1 中，示出 Polymer A~Polymer G、Polymer A'、及 Polymer B' 的組成比 (莫耳%)、重量平均分子量、及分散度。

此外，在下述表 1 中，從上述酸分解性樹脂的左側的重複單元開始依次示出組成比 (莫耳%)。

[(03'8)] [表 1]

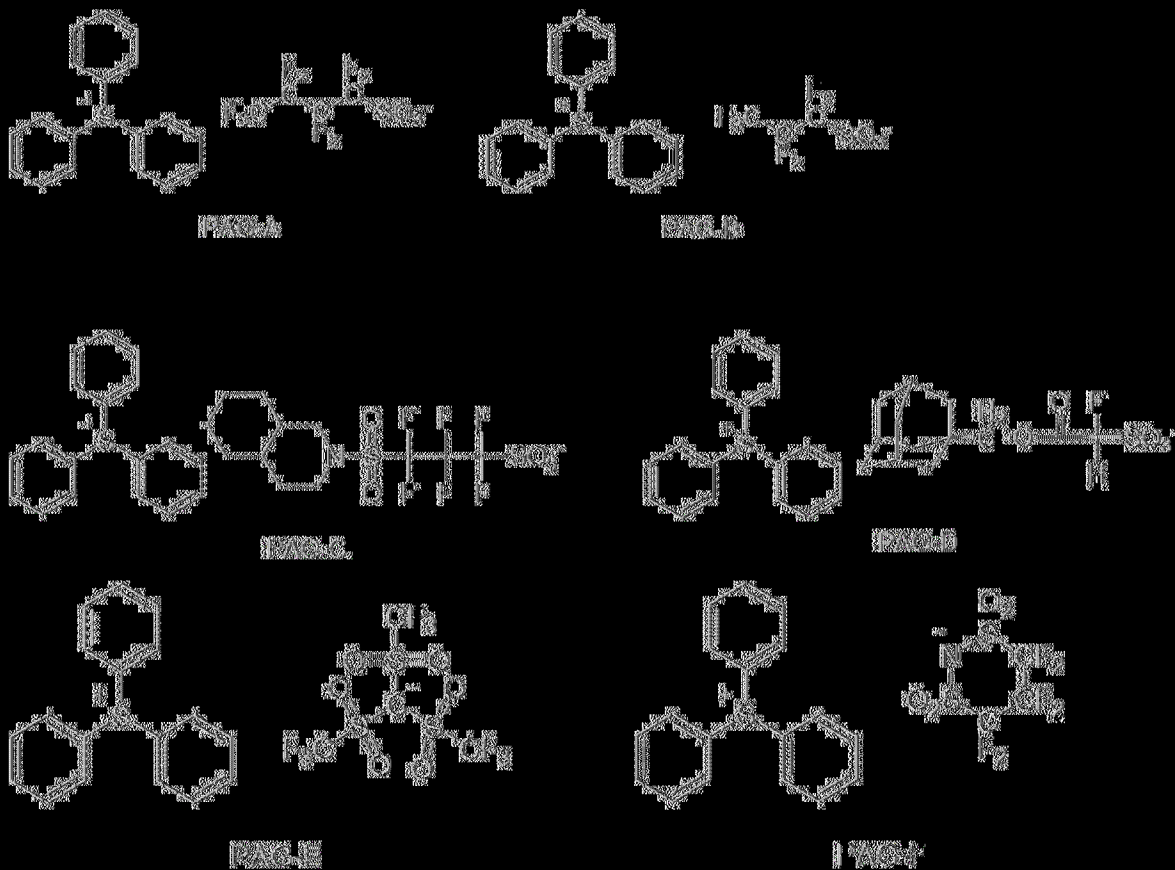
(表 1)

酸分解性樹脂	組成比(莫耳%)	重量平均分子量	分散度
Polymer-A	40/50/10	7500	1.6
Polymer-B	40/50/10	7000	1.6
Polymer-C	40/50/10	7200	1.5
Polymer-D	40/10/40/10	7500	1.6
Polymer-E	40/20/30/10	7800	1.6
Polymer-F	40/10/40/10	7200	1.8
Polymer-G	40/20/30/10	7200	1.6
Polymer-A'	40/60	7800	1.6
Polymer-B'	40/50/10	8600	1.6

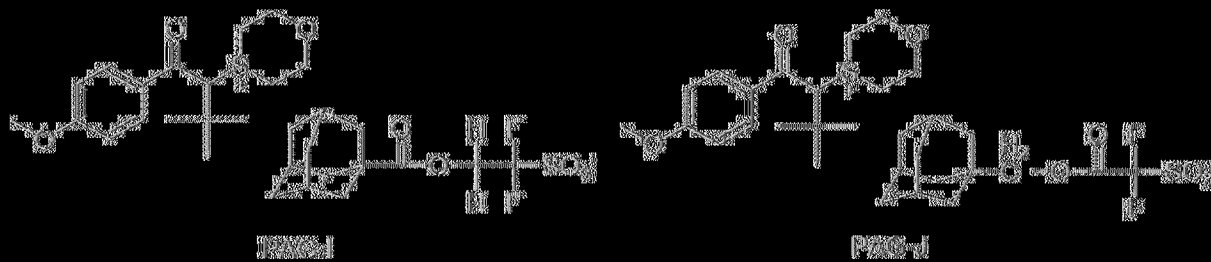
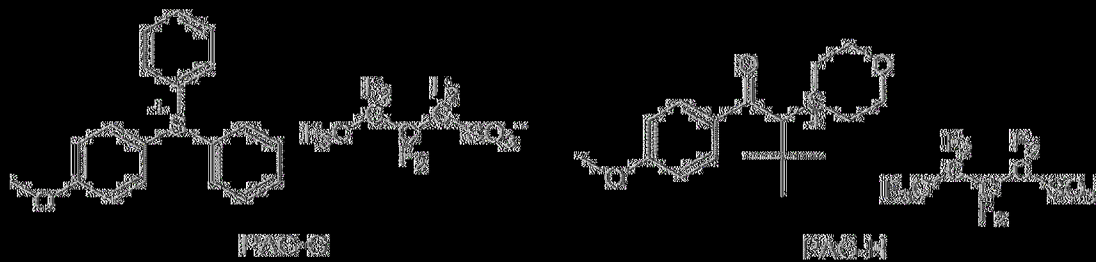
[(0379)] [光酸產生劑]

表 4 所示的光酸產生劑 (PAG-A~PAG-P) 的結構如下所示。

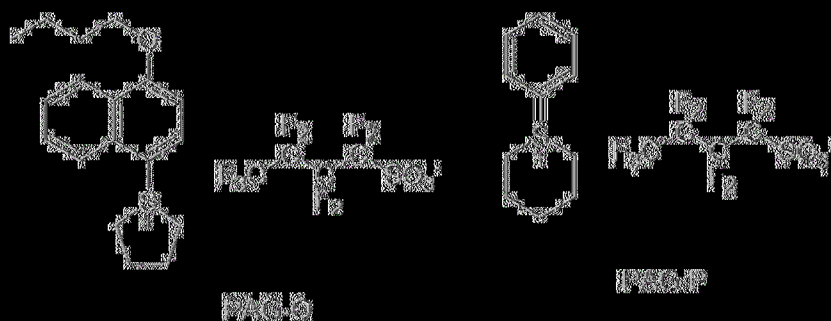
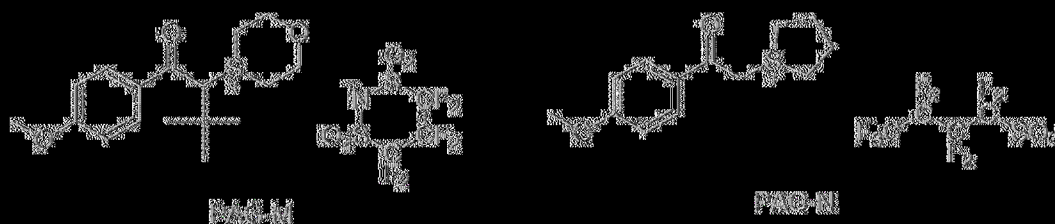
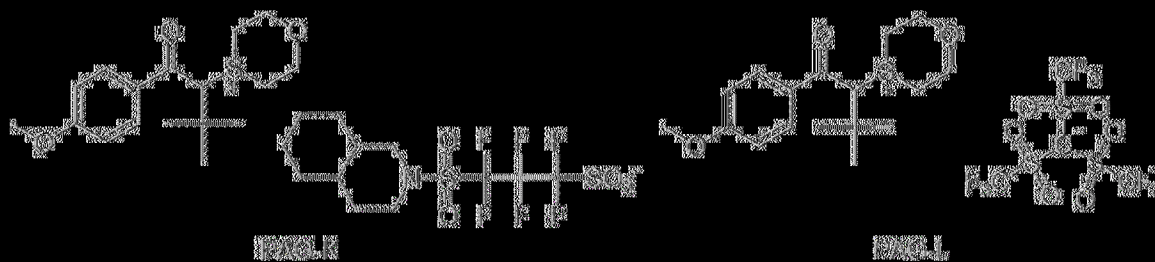
[(0380)] [化學式 66]



[(0381)] [化學式 67]



〔0382〕 [化學式 68]



〔0383〕 在表 2 中，示出各光酸產生劑在曝光時產生的產生酸的結構及其 pKa。

【0384】 [表 2]

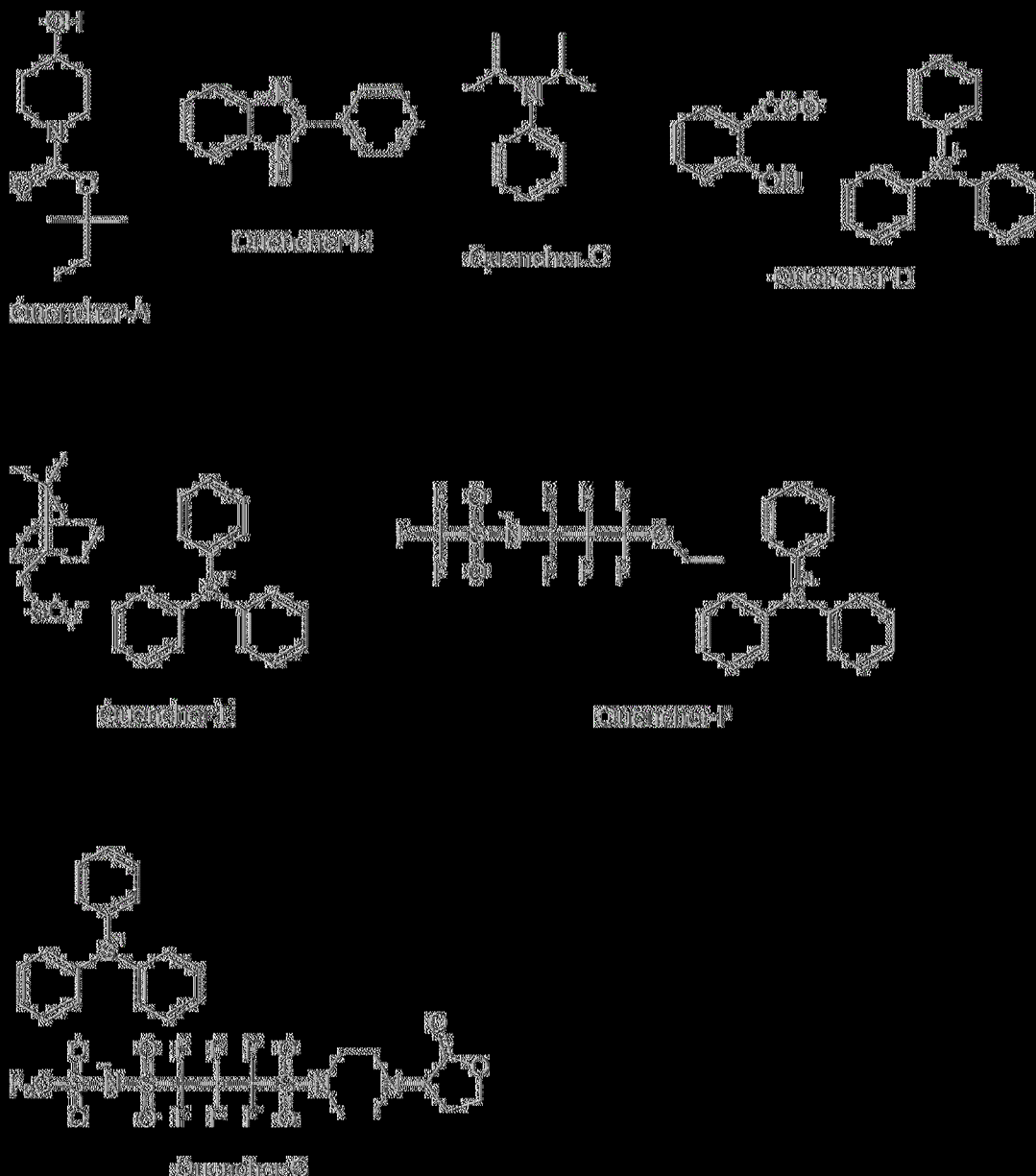
(表 2)

光酸產生劑之種類	產生酸之結構式	產生酸之 pKa
PAG-A,PAG-G,PAG-H,PAG-N,PAG-O,PAG-P		-3.9
PAG-B		-3.6
PAG-C,PAG-K		-3.3
PAG-I		-2.7
PAG-J		-3.1
PAG-D		-1.4
PAG-E,PAG-L		<-6
PAG-F,PAG-M		<-6

【0385】 [酸擴散控制劑]

以下示出在表 4 中所示的酸擴散控制劑 (Quencher-A~Quencher-G) 的結構。此外,在以下,Quencher-A 及 Quencher-D~Quencher-F 相當於不具有鹼性的酸擴散控制劑。

【0386】 [化學式 69]



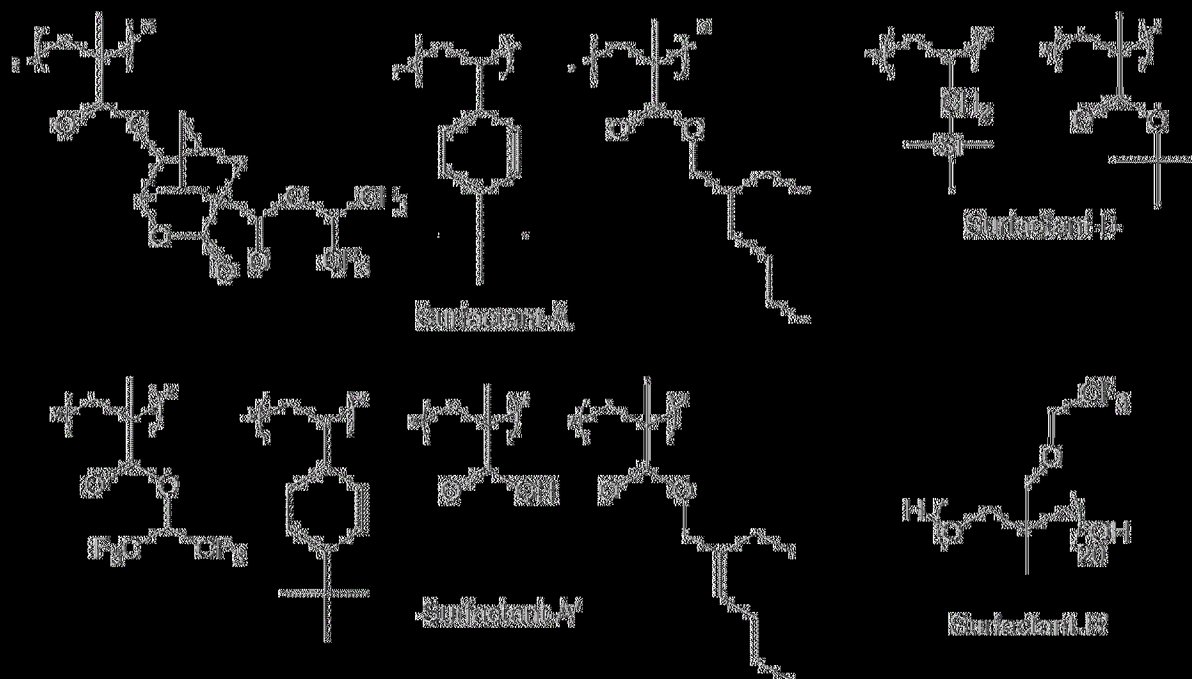
(0387) [極性轉換化合物]

以下示出在表 4 中所示的極性轉換化合物 (Surfactant A ~ D、Surfactant A'、Surfactant B') 的結構。

此外，Surfactant A 的左端部的重複單元相當於具有鹼分解性基之重複單元，亦相當於上述式 (100) 所表示的重複單元。又，Surfactant B 的右端部的重複單元相當於具有酸分解性基之重複單元，亦相當於上述式 (100) 所表示的重複單元。又，Surfactant C 的右端部的重複單元相當於具有酸分解性基之重複單元，亦相當於上述式 (100) 所表示的重複單元。又，

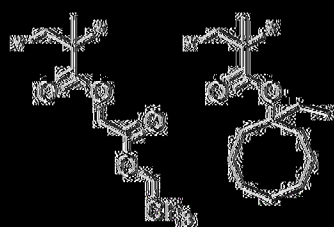
Surfactant D 的末端部的重複單元相當於具有酸分解性基之重複單元，亦相當於上述式 (10) 所表示的重複單元。

(0388) [化學式 70]



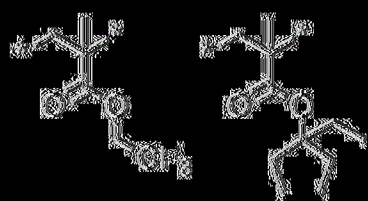
(0389) Surfactant C

[化學式 71]



(0390) Surfactant D

[化學式 72]



(0391) 在下述表 3 中，示出 Surfactant A~D、Surfactant A' 的組成比 (莫耳%)、重量平均分子量、及分散度。

此外，在下述表 3 中，組成比（莫耳%）從上述極性轉換化合物（樹脂）的左側的重複單元開始依次示出組成比（莫耳%）。

【0392】 [表 3]

(表 3)

化合物之種類	組成比（莫耳%）	重量平均分子量	分散度
Surfactant-A	85/10/5	10000	2.1
Surfactant-B	50/50	6000	1.8
Surfactant-C	20/80	5000	1.6
Surfactant-D	30/70	6000	1.8
Surfactant-A'	38/58/2/2	4000	2.0

【0393】 < Surfactant-A 的水接觸角 >

確認到當使由 Surfactant-A 構成的膜（單膜）與在製程 3 中使用的鹼性顯影液接觸時，由與鹼性顯影液接觸的 Surfactant-A 構成的膜（單膜）的表面的水接觸角與由與鹼性顯影液接觸後的 Surfactant-A 構成的膜（單膜）的表面的水接觸角之差為 10° 以上。此外，製程 3 相當於後段部的〔ArF 曝光圖案形成及評價〕的〈圖案形成（1）：藉由 ArF-wet 曝光形成正圖案〉中的「對曝光後烘烤後的光阻膜，作為顯影液以四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒鐘的製程」。

【0394】 具體的接觸角的測定順序如下。

將 Surfactant-A 溶解在 PGMEA/PGME = 80/20（質量%）的溶劑中至 10 質量%的濃度，製備 Surfactant 組成物。

接著，將製備的 Surfactant 組成物塗佈在矽晶圓（8inch）上，在 120°C 下烘烤 60 秒鐘，形成膜厚為 500nm 的 Surfactant 單膜。

利用接觸角測定裝置（協和界面科學公司製）測定水滴的接觸角。測定液滴大小 30 μ L 並設為接觸角。測定環境為溫度 23°C 及相對濕度 45%。使用東京電子股份有限公司製旋塗機「ACT-8」，用作為顯影液的四甲基

氫氧化銨（TMAH）水溶液（2.38 質量%）對在測定中使用的晶圓顯影 30 秒鐘，接著用純水沖洗 30 秒鐘。然後，將其旋轉乾燥。接著，與上述順序同樣地，在與鹼性顯影處理前的接觸角測定中的測定點不同之處（換言之，變更測定點）進行接觸角測定，求出接觸角之差。

【0395】 < Surfactant-B 之特性 >

確認到以與製程 2 相同的曝光條件對由 Surfactant-B 構成的膜（單膜）進行全面曝光並實施了加熱處理時，由全面曝光前的 Surfactant-B 構成的膜的表面的水接觸角與由實施了上述加熱處理後的 Surfactant-B 構成的膜的表面的水接觸角之差為 10°以上。具體的順序如下。此外，製程 2 相當於後段部的〔ArF 曝光圖案形成及評價〕的<圖案形成(1)：藉由 ArF-wet 曝光形成正圖案（實施例及比較例）>中的「對光阻膜在規定條件下實施圖案曝光且對曝光後的光阻膜在 120°C 下烘烤 60 秒鐘的製程」

【0396】 具體的接觸角的測定順序如下。

將 Surfactant-B 溶解在 PGMEA/PGME = 80/20（質量%）的溶劑中至 10 質量%的濃度，製備 Surfactant 組成物。

接著，將製備的 Surfactant 組成物塗佈在矽晶圓（8inch）上，在 120°C 下烘烤 60 秒鐘，形成膜厚為 500nm 的 Surfactant 單膜。

使用接觸角測定裝置（協和界面科學公司製）對獲得的單膜測定水滴的接觸角。測定液滴大小 30 μ L 並設為接觸角。測定環境為溫度 23°C 及相對濕度 45%。

接下來，使用 ArF 準分子雷射掃描儀（ASML 公司製；PAS5500/1500，NA0.75，Continental，西格瑪 0.500）對上述單膜進行全面曝光。浸漬液使用超純水。接著，將全面曝光後的單膜在 120°C 下烘烤 60 秒鐘。

然後，與上述順序同樣地，在與曝光/加熱處理前的接觸角測定中的測

定點不同之處（換言之，變更測定點）進行接觸角測定，求出接觸角之差。

【0397】 < Surfactant-C 之特性 >

確認到藉由上述 < Surfactant-B 之特性 > 所示的方法實施 Surfactant-C 的水接觸角測定時，由全面曝光前的 Surfactant-C 構成的膜的表面的水接觸角與由實施了加熱處理後的 Surfactant-C 構成的膜的表面的水接觸角之差為 10° 以上。

【0398】 < Surfactant-D 之特性 >

確認到藉由上述 < Surfactant-B 之特性 > 所示的方法實施 Surfactant-D 的水接觸角測定時，由全面曝光前的 Surfactant-D 構成的膜的表面的水接觸角與由實施了加熱處理後的 Surfactant-D 構成的膜的表面的水接觸角之差為 10° 以上。

【0399】 < Surfactant-A' 之特性 >

Surfactant-A' 相當於不具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物。

用與 Surfactant-A 同樣的方法對 Surfactant-A' 確認了鹼性顯影前後的水接觸角，確認到差小於 10°。

用與 Surfactant-B 同樣的方法對 Surfactant-A' 確認了加熱處理前後的水接觸角，確認到差小於 10°。

【0400】 < Surfactant-B' 之特性 >

Surfactant-B' 相當於不具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物。

用與 Surfactant-A 同樣的方法對 Surfactant-B' 確認了鹼性顯影前後的水接觸角，確認到差小於 10°。

用與 Surfactant-B 同樣的方法對 Surfactant-B' 確認了加熱處理前後的水

接觸角，確認到差小於 10°。

【0401】 [溶劑]

表 4 中所示溶劑的縮寫如下。

「PGMEA」：丙二醇單甲醚乙酸酯

「PGME」：丙二醇單甲醚

「GBL」： γ -丁內酯

【0402】 [ArF 曝光用光阻組成物的製備及圖案形成]

[ArF 曝光用光阻組成物的製備]

將表 4 所示的各種成分混合成表 4 所示的配合量及固體成分濃度（質量%），得到溶液。

用孔徑為 0.1 μm 的 UPE（ultra high molecular weight polyethylene，超高分子量聚乙烯）、孔徑為 0.02 μm 的尼龍、及孔徑為 0.01 μm 的 UPE 過濾器過濾所得到的混合液。在實施例及比較例中使用了所得到的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（光阻組成物）。

此外，在實施例及比較例的各光阻組成物中，「固體成分」係意指溶劑以外的所有成分。

又，表 4 中所示的溶劑以外的各成分的「含量（質量%）」係意指相對於總固體成分的含有比率。表 4 中所示的「成分（D）/溶劑」欄中的「含有比率」係意指各溶劑相對於全部溶劑的含有比率（質量%）。又，「固體成分濃度」係意指固體成分相對於光阻組成物的總質量的含量（質量%）。

【0403】 [ArF 曝光圖案形成及評價]

<圖案形成（1）：藉由 ArF-wet 曝光形成正圖案（實施例及比較例）>

>

使用東京電子股份有限公司製旋塗機「ACT-12」，將有機防反射膜形成用組成物 ARC29SR（Brewer Science 公司製）塗佈在矽晶圓（12inch）上並在 205°C 下烘烤 60 秒鐘，形成膜厚 98nm 的防反射膜。

接著，使用相同的裝置將各光阻組成物塗佈在所得到的防反射膜上，在 120°C 下烘烤 60 秒鐘，得到與各光阻組成物對應的膜厚（膜厚：參照表 4。）的光阻膜。

然後，對於所得到的光阻膜，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 0.900、內西格瑪 0.812、XY 偏向），經由間距 140nm、空間距離 70nm 的 6% 半色調遮罩，進行圖案曝光。浸漬液使用超純水。

將曝光後的光阻膜在 120°C 下烘烤 60 秒鐘後，用作為顯影液的四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒鐘，接著用純水沖洗 30 秒鐘。然後，對其進行旋轉乾燥，獲得間距 140nm、空間距離 70nm 的線與空間圖案（LS 圖案）。

【0404】 [評價]

[缺陷評價]

使用 AMAT 公司製的缺陷檢測裝置 Uvision5，檢測 12inch 矽晶圓上的圖案的缺陷分佈，計算出晶圓中的缺陷數（單位：個）。顯示出值越小，性能越好。

此外，上述晶圓中的缺陷數（單位：個）係意為每 12inch 矽晶圓的缺陷數。

【0405】 以下，示出表 4。

【0406】 [表 4]

表 4 (其一)	成分(A)/酸分解性樹脂		成分(B)/光酸產生劑		成分(E)/酸擴散控制劑		成分(C)/極性轉換化合物		成分(D)/溶劑		膜厚 (nm)	固體成分 濃度 (質量%)	顯影液	缺陷 (個)	曝光方法
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	質量比					
實施例 1	Polymer-A	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	15	ArF-Wet
實施例 2	Polymer-A	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	14	ArF-Wet
實施例 3	Polymer-A	97.20	PAG-B	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	15	ArF-Wet
實施例 4	Polymer-A	97.20	PAG-C	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	13	ArF-Wet
實施例 5	Polymer-A	97.20	PAG-D	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	14	ArF-Wet
實施例 6	Polymer-A	97.20	PAG-E	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	14	ArF-Wet
實施例 7	Polymer-A	97.20	PAG-F	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	15	ArF-Wet
實施例 8	Polymer-A	97.20	PAG-G	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	16	ArF-Wet
實施例 9	Polymer-A	97.20	PAG-H	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	11	ArF-Wet
實施例 10	Polymer-A	97.20	PAG-I	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	11	ArF-Wet
實施例 11	Polymer-A	97.20	PAG-J	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	12	ArF-Wet
實施例 12	Polymer-A	97.20	PAG-K	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	12	ArF-Wet
實施例 13	Polymer-A	97.20	PAG-L	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	11	ArF-Wet
實施例 14	Polymer-A	97.20	PAG-M	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	11	ArF-Wet
實施例 15	Polymer-A	97.20	PAG-N	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	12	ArF-Wet
實施例 16	Polymer-A	97.20	PAG-O	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	16	ArF-Wet
實施例 17	Polymer-A	97.20	PAG-P	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	15	ArF-Wet
實施例 18	Polymer-A	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-B	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	22	ArF-Wet
實施例 19	Polymer-A	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-C	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	24	ArF-Wet
實施例 20	Polymer-A	97.50	PAG-A	1.70	Quencher-D	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	16	ArF-Wet
實施例 21	Polymer-A	97.50	PAG-A	1.70	Quencher-E	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	15	ArF-Wet
實施例 22	Polymer-A	97.50	PAG-A	1.70	Quencher-F	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	13	ArF-Wet
實施例 23	Polymer-A	97.50	PAG-A	1.70	Quencher-G	0.30	Surfactant-B	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHaq	22	ArF-Wet

【0407】 [表 5]

表 4 (其二)	成分(A)/酸分解性樹脂		成分(B)/光酸產生劑		成分(E)/酸擴散控制劑		成分(C)/極性轉換化合物		成分(D)/溶劑		膜厚 (nm)	固體成分 濃度 (質量%)	顯影液	缺陷 (個)	曝光方法
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	質量比					
實施例 24	Polymer-B	97.20	PAG-L	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	11	ArF-Wet
實施例 25	Polymer-C	97.20	PAG-L	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	11	ArF-Wet
實施例 26	Polymer-D	97.20	PAG-L	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	12	ArF-Wet
實施例 27	Polymer-E	97.20	PAG-L	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	3	ArF-Wet
實施例 28	Polymer-F	97.20	PAG-L	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	9	ArF-Wet
實施例 29	Polymer-G	97.20	PAG-L	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	6	ArF-Wet
實施例 30	Polymer-A	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME/GBL	80/15/5	500	11%	TMAHq	8	ArF-Wet
實施例 31	Polymer-A	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	700	13%	TMAHq	21	ArF-Wet
實施例 32	Polymer-A	97.30	PAG-A	1.80	Quencher-A Quencher-G	0.2 0.2	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	12	ArF-Wet
實施例 33	Polymer-A	97.20	PAG-A PAG-F	1.00 1.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	11	ArF-Wet
實施例 34	Polymer-A	97.30	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A Surfactant-B	0.2 0.2	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	10	ArF-Wet
實施例 35	Polymer-A	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-C	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	15	ArF-Wet
實施例 36	Polymer-A	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-D	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	15	ArF-Wet
比較例 1	Polymer-A	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A'	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	154	ArF-Wet
比較例 2	Polymer-A	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-B'	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	158	ArF-Wet
比較例 3	Polymer-A'	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	148	ArF-Wet
比較例 4	Polymer-B'	97.20	PAG-A	2.00	Quencher-A	0.30	Surfactant-A	0.50	PGMEA/PGME	80/20	500	11%	TMAHq	126	ArF-Wet

【0408】 如上述表 4 所示，確認到依據本發明的圖案形成方法，能夠形成缺陷抑制性優異的圖案。

又，確認到當使用式 (ZI-3) 所表示的化合物作為光酸產生劑時，所形成的圖案的缺陷抑制性更優異 (參照實施例 9~15、24~26 的結果等)。

又，確認到酸分解性樹脂具有兩種以上具有親水性基之重複單元時，所形成的圖案的缺陷抑制性更優異 (參照實施例 27~29 的結果等)。

又，確認到當酸分解性樹脂中的酸分解性基中之脫離基的碳數為 8 以上時，所形成的圖案的缺陷抑制性更優異 (參照實施例 27 及實施例 29 的結果等)。

又，確認到當溶劑包含丙二醇單烷基醚羧酸酯、丙二醇單烷基醚及內酯時，所形成的圖案的缺陷抑制性更優異 (參見實施例 30 的結果等)。

又，確認到當將光酸產生劑、酸擴散控制劑、及極性轉換化合物中的至少一種作為兩種以上組合使用時，所形成的圖案的缺陷抑制性更優異 (參見實施例 32~34 的結果等)。

【0409】 另一方面，在比較例的光阻組成物中，此等性能不充分。

【0410】 又，除了將光阻膜的膜厚設為 100nm (光阻組成物的固體成分濃度：4 質量%) 以外，藉由與比較例 1 的圖案形成方法同樣的方法進行圖案形成，並實施了同樣的缺陷評價。與比較例 1 的圖案形成方法相比，所形成的圖案顯示出缺陷數量減少，但並未達到期望的缺陷抑制性能。

【0411】 又，除了藉由以下所示的〈圖案形成 (2)〉：藉由 ArF-dry 曝光形成正圖案〉形成圖案以外，藉由與比較例 1 的圖案形成方法同樣的方法進行圖案形成，並實施了同樣的缺陷評價。與比較例 1 的圖案形成方法相比，所形成的圖案顯示出缺陷數量減少，但並未達到期望的缺陷抑制性能。

【0412】 <圖案形成(2)：藉由 ArF-dry 曝光形成正圖案>

使用東京電子股份有限公司製旋塗機「ACT-12」，將有機防反射膜形成用組成物 ARC29A（Brewer Science 公司製）塗佈在矽晶圓（12inch）上並在 205°C 下烘烤 60 秒鐘，形成膜厚 82nm 的防反射膜。

接著，使用相同的裝置將光阻組成物塗佈在所得到的防反射膜上，在 120°C 下烘烤 60 秒鐘，得到與光阻組成物對應的膜厚（膜厚：參照表 4。）的光阻膜。

然後，對於所得到的光阻膜，使用 ASML 公司製的 ArF 描儀 PAS5500/1100（NA0.75、Annular、外西格瑪 0.85、內西格瑪 0.60），經由間距 200nm、空間距離 100nm 的 6%半色調遮罩進行圖案曝光。

將曝光後的光阻膜在 120°C 下烘烤 60 秒鐘後，用作為顯影液的四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒鐘，接著用純水沖洗 30 秒鐘。然後，對其進行旋轉乾燥，獲得間距 200nm、空間距離 100nm 的線與空間圖案（LS 圖案）。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種圖案形成方法，包括：製程 1，使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成膜厚 500nm 以上的光阻膜；

製程 2，利用波長 200nm 以下的放射線或光化射線對所述光阻膜進行浸漬曝光，並實施加熱處理；以及

製程 3，將曝光後的所述光阻膜用鹼性顯影液顯影，以形成圖案，其中，

所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含下述 (A) ~ (D) 所示的成分：

(A) 具有親水性基和酸分解性基，且重量平均分子量為 8,000 以下的樹脂

(B) 光酸產生劑

(C) 具有氟原子或矽原子，且具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物

(D) 溶劑

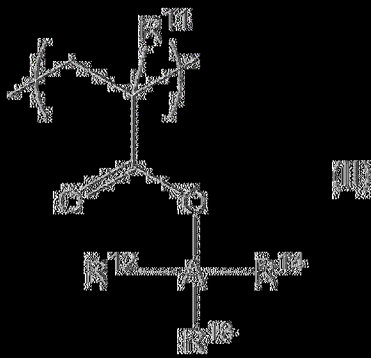
並且，

所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的固體分量為 10.0 質量%以上。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之圖案形成方法，其中，所述 (C) 所示的所述化合物包含重複單元 X，所述重複單元 X 具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團。

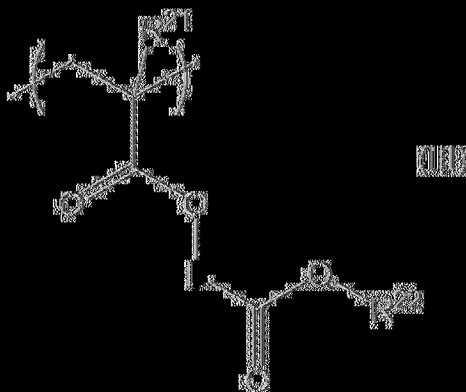
【請求項 3】 如請求項 2 所述之圖案形成方法，其中，所述重複單元 X 係下述式 (II) 或下述式 (III) 所表示的重複單元：

[化學式 1]



式 (II) 中，A 表示碳原子或矽原子； R^{11} 表示氫原子、甲基、氟原子、或三氟甲基； R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 分別獨立地表示可以被取代的直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷基；此外， R^{12} 及 R^{13} 可以相互鍵結而形成環。

[化學式 2]



式 (III) 中， R^{21} 表示一價的有機基； R^{22} 表示一價的有機基，其中，式 (III) 所表示的重複單位包含藉由氮原子及鹼的作用產生極性基之結構部位。

〔請求項 4〕 如請求項 1 至 3 中任一項所述之圖案形成方法，其中，所述 (C) 所述的所述化合物滿足以下要件 1 或要件 2：

要件 1：在所述化合物具有藉由鹼的作用產生極性基的基團的情況下，以與製程 2 相同的曝光條件對由所述化合物構成的膜進行全面曝光並實施了加熱處理時，由全面曝光前的所述化合物構成的膜的表面的水接觸角與由實施了所述加熱處理後的所述化合物構成的膜的表面的水接觸角之差為 10° 以上。

要件 2：在所述化合物具有藉由鹼的作用產生極性基的基團的情況下，使由所述化合物構成的膜與在製程 3 中使用的鹼性顯影液接觸時，由與鹼性顯影液接觸前的所述化合物構成的膜的表面的水接觸角與由與鹼性顯影液接觸後的所述化合物構成的膜的表面的水接觸角之差為 10° 以上。

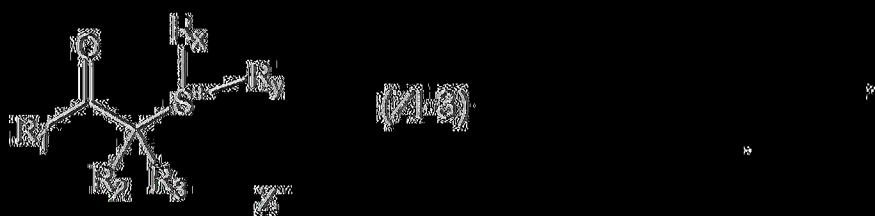
〔請求項 5〕 如請求項 1 至 3 中任一項所述之圖案形成方法，其中，所述 (A) 所示的所述樹脂包含兩種以上具有親水性基之重複單元，並且兩種以上的所述重複單元中的至少兩種具有互不相同的親水性基。

〔請求項 6〕 如請求項 1 至 3 中任一項所述之圖案形成方法，其中，所述 (A) 所示的所述樹脂分別包含一種以上具有羧基之重複單元和具有酯基之重複單元。

〔請求項 7〕 如請求項 1 至 3 中任一項所述之圖案形成方法，其中，所述 (A) 所示的所述樹脂的所述酸分解性基具有極性基藉由酸的作用脫離的脫離基保護的結構，且所述脫離基的碳數為 8 以上。

〔請求項 8〕 如請求項 1 至 3 中任一項所述之圖案形成方法，其中，所述 (B) 所示的所述光酸產生劑包含下述式 (Ⅲ-3) 所表示的化合物或下述式 (Ⅲ-4) 所表示的化合物：

〔化學式 3〕



所述式 (Ⅲ-3) 中，R₁ 表示烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基、或烯基；R₂ 及 R₃ 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、或芳基，此外，R₁ 與 R₂ 可以相互鍵結而形成環，又，R₂ 與 R₃ 可以相

(E) 不具有鹼性的酸擴散控制劑。

【請求項 10】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之圖案形成方法，其中，所述 (A) 所示的所述樹脂不包含氟原子及矽原子。

【請求項 11】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之圖案形成方法，其中，所述 (C) 所示的成分的含量相對於組成物的總固體成分為 10.0 質量%以下。

【請求項 12】 一種電子元件之製造方法，包括如請求項 1 至 11 中任一項所述之圖案形成方法。

【請求項 13】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，包含下述 (A) ~ (D) 所示的成分，且固體分量為 10.0 質量%以上：

(A) 具有親水性基和酸分解性基，且重量平均分子量為 8,000 以下的樹脂

(B) 光酸產生劑

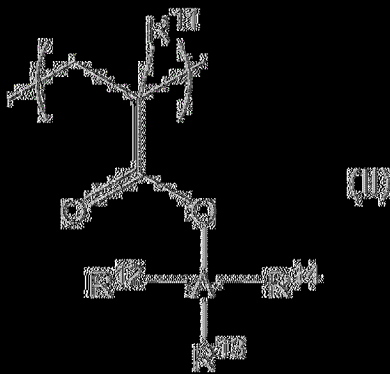
(C) 具有氟原子或矽原子，且具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團的化合物

(D) 溶劑。

【請求項 14】 如請求項 13 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述 (C) 所示的所述化合物包含重複單元 X，所述重複單元 X 具有藉由酸的作用產生極性基的基團或藉由鹼的作用產生極性基的基團。

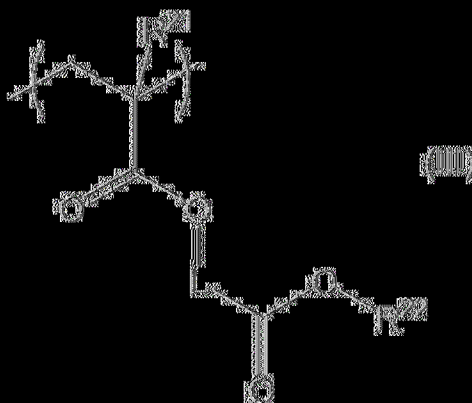
【請求項 15】 如請求項 14 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述重複單元 X 為下述式 (II) 或下述式 (III) 所表示的重複單元：

[化學式 5]



式(III)中，A表示碳原子或矽原子； R^{11} 表示氫原子、甲基、氟原子、或三氟甲基； R^{12} 、 R^{13} 、及 R^{14} 分別獨立地表示可以被取代的直鏈狀、支鏈狀、或環狀烷基，此外， R^{12} 及 R^{13} 可以相互鍵結而形成環。

[化學式 6]



式(III')中， R^{21} 表示二價的有機基； R^{22} 表示一價的有機基，其中，式(III')所表示的重複單元包含藉由氟原子及鹼的作用產生極性基之結構部位。

〔請求項 16〕 如請求項 13 至 15 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述(C)所述的所述化合物滿足以下要件 1 或要件 2：

要件 1：在所述化合物具有藉由酸的作用產生極性基的基團的情況下，以與製程 2 相同的曝光條件對由所述化合物構成的膜進行全面曝光並實施了加熱處理時，由全面曝光前的所述化合物構成的膜的表面的水接觸角與

由實施了所述加熱處理後的所述化合物構成的膜的表面的水接觸角之差為 10° 以上。

要件 2：在所述化合物具有藉由鹼的作用產生極性基的基團的情況下，使由所述化合物構成的膜與在製程 3 中使用的鹼性蒸餾液接觸時，由與鹼性蒸餾液接觸前的所述化合物構成的膜的表面的水接觸角與由與鹼性蒸餾液接觸後的所述化合物構成的膜的表面的水接觸角之差為 10° 以上。

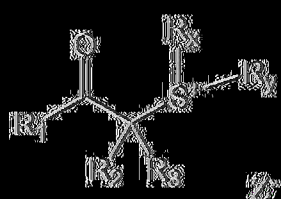
〔請求項 17〕 如請求項 13 至 15 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述 (A) 所示的所述樹脂包含兩種以上具有親水性基之重複單元，並且兩種以上的所述重複單元中的至少兩種具有互不相同的親水性基。

〔請求項 18〕 如請求項 13 至 15 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述 (A) 所示的所述樹脂分別包含一種以上具有殘基之重複單元和具有羧基之重複單元。

〔請求項 19〕 如請求項 13 至 15 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述 (A) 所示的所述樹脂的所述酸分解性基具有極性基由藉由酸的作用脫離的脫離基保護的結構，且所述脫離基的碳數為 8 以上。

〔請求項 20〕 如請求項 13 至 15 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述 (B) 所示的所述光酸產生劑包含下述式 (Z1-3) 所表示的化合物或下述式 (Z1-4) 所表示的化合物：

〔化學式 7〕



(Z1-3)

*

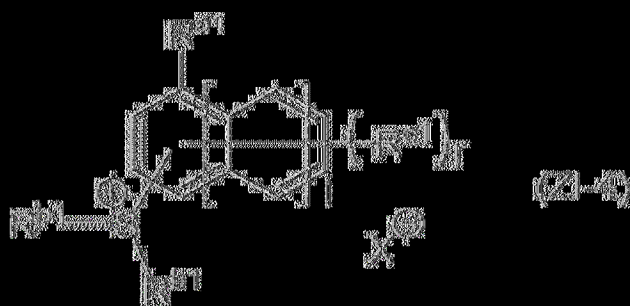
*

所述式 (Z1-3) 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、烷氧基、環烷氧基、或芳基, 此外, R_1 與 R_2 可以相互鍵結而形成環, 又, R_2 與 R_3 可以相互鍵結而形成環,

又, 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、烷氧羰基烷基、或烷氧羰基環烷基, 此外, R_x 與 R_y 可以相互鍵結而形成環時, 該環可以進一步包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、肼鍵、或脛胺鍵,

Z 表示陰離子,

[化學式 8]



式 (Z1-4) 中, l 表示 0~2 的整數; r 表示 0~8 的整數; R^{a1} 表示氫原子、氟原子、氫基、烷基、環烷基、烷氧基、或烷氧羰基,

R^{b1} 分別獨立地表示烷基、環烷基、或萘基, 此外, 兩個 R^{b1} 可以彼此相互鍵結而形成環, 兩個 R^{b1} 彼此相互鍵結而形成環時, 該環可以包含氧原子、氮原子、硫原子、酮基、醚鍵、肼鍵、或脛胺鍵,

R^{c1} 表示烷基、烷基、環烷基、烷氧基、烷氧羰基、烷氧羰基、烷基磺基、或環烷基磺基, 此外, r 為 2 以上的整數時, 複數存在的 R^{c1} 可以相互相同亦可以不同,

X 表示陰離子。

(請求項 21) 如請求項 13 至 15 中任一項所述之感光化射線性或感放射

線性樹脂組成物，其中，進一步包含下述（E）所示的化合物：

（E）不具有鹼性的酸擴散控制劑。

【請求項 22】 如請求項 13 至 15 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述（A）所示的所述樹脂不包含氟原子及矽原子。

【請求項 23】 如請求項 13 至 15 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述（C）所示的成分的含量相對於組成物的總固體成分為 10.0 質量%以下。

【請求項 24】 一種光阻膜，其使用如請求項 13 至 23 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。