



(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 201600932 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：104117699

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 02 日

(51)Int. Cl. : G03F7/038 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2014/06/19 日本

2014-126652

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

日本

(72)發明人：土村智孝 TSUCHIMURA, TOMOTAKA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 140 頁

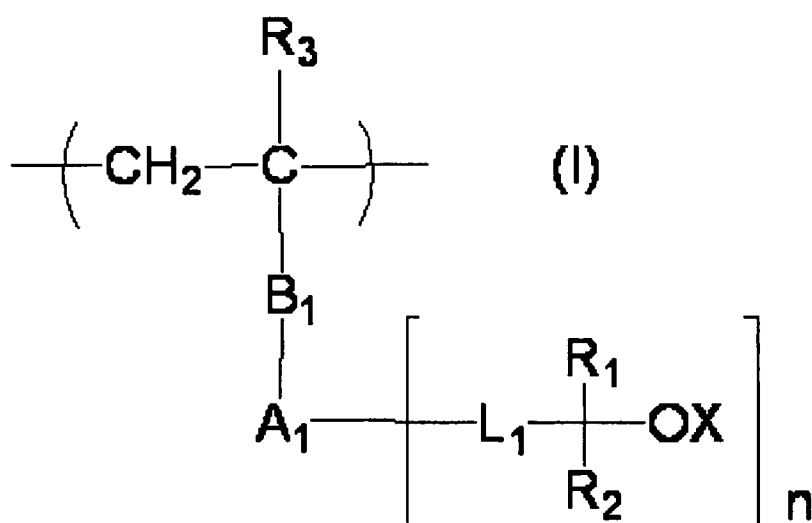
(54)名稱

感放射線性或感光化射線性樹脂組成物以及使用其的抗蝕劑膜、空白罩幕、抗蝕劑圖案的形成方法、電子元件的製造方法及電子元件

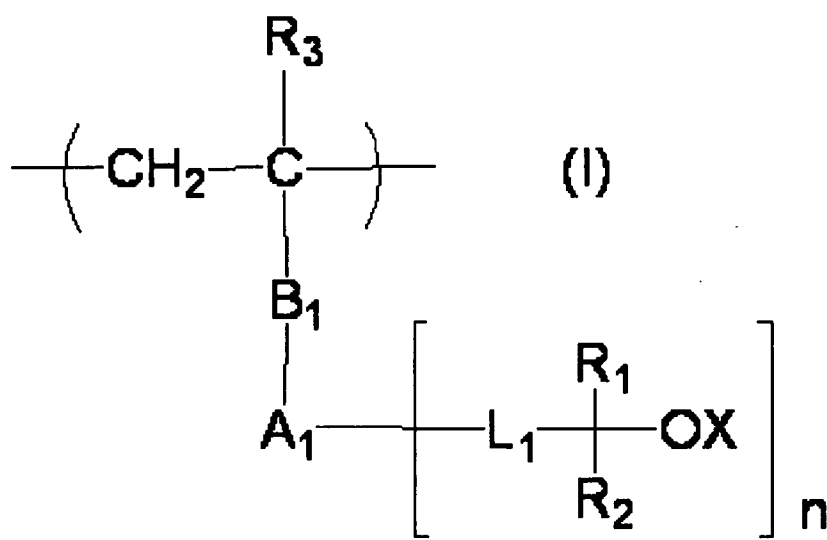
RADIATION-SENSITIVE OR ACTINIC RAY-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND RESIST FILM USING THE SAME, MASK BLANKS, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE AND ELECTRONIC DEVICE

(57)摘要

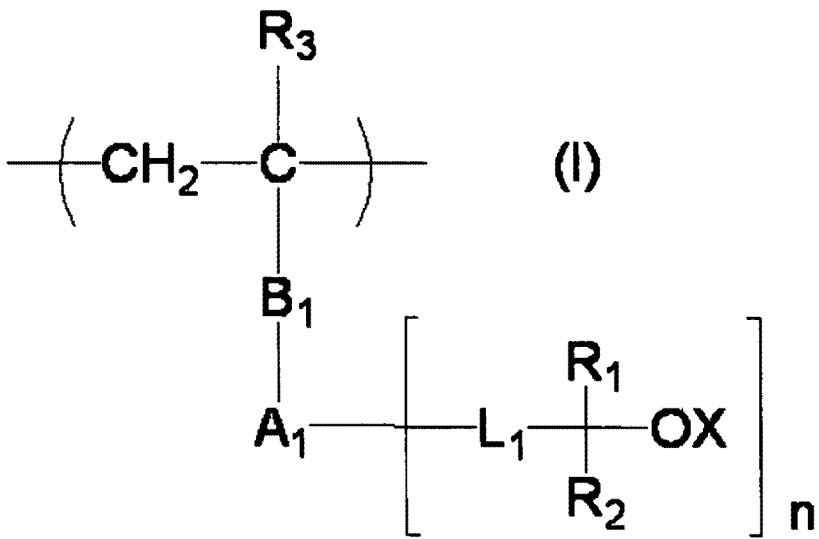
本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物含有高分子化合物(A)，所述高分子化合物(A)含有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位(a)、及下述通式(I)所表示的重複單元(b)。



A radiation sensitive or actinic ray sensitive resin composition that consists of a polymer compound (A) is provided. The polymer compound (A) is decomposed via irradiation of actinic ray or radiation so as to generate an anion structure part (a) on the side chain, and having repeating units (b) represented by formula (I).



In the formula, R₃ represents a hydrogen atom, an organic group or a halogen atom. A₁ represents an aromatic group or alicyclic group. R₁ and R₂ each independently represent an alkyl group, cycloalkyl group or aryl group. At least two of the groups selected from A₁, R₁ and R₂ can bond together to form a ring. B₁ and L₁ each independently represent a single bond or a divalent linking group. X represents a hydrogen atom or an organic group. n represents an integer of 1 or above, and when n represents an integer of 2 or above, then a plurality of L₁, a plurality of R₁, a plurality of R₂ and a plurality of X can respectively be the same or different.



發明摘要

※ 申請案號：104117699

※ 申請日：104.6.2

※IPC 分類：

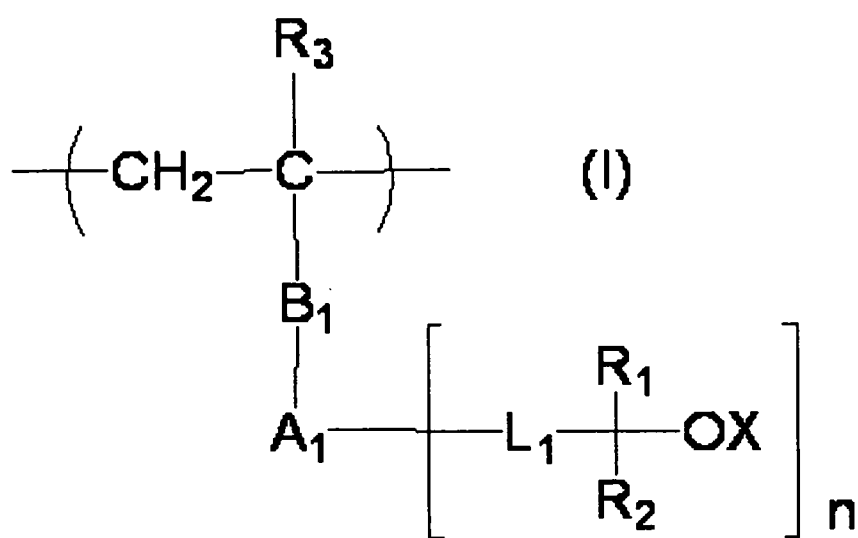
G03F 7/038 C2006.01/
C07C 381/12
H01L 21/57

【發明名稱】感放射線性或感光化射線性樹脂組成物以及使用其的抗蝕劑膜、空白罩幕、抗蝕劑圖案的形成方法、電子元件的製造方法及電子元件

RADIATION-SENSITIVE OR ACTINIC RAY -SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND RESIST FILM USING THE SAME, MASK BLANKS, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE AND ELECTRONIC DEVICE

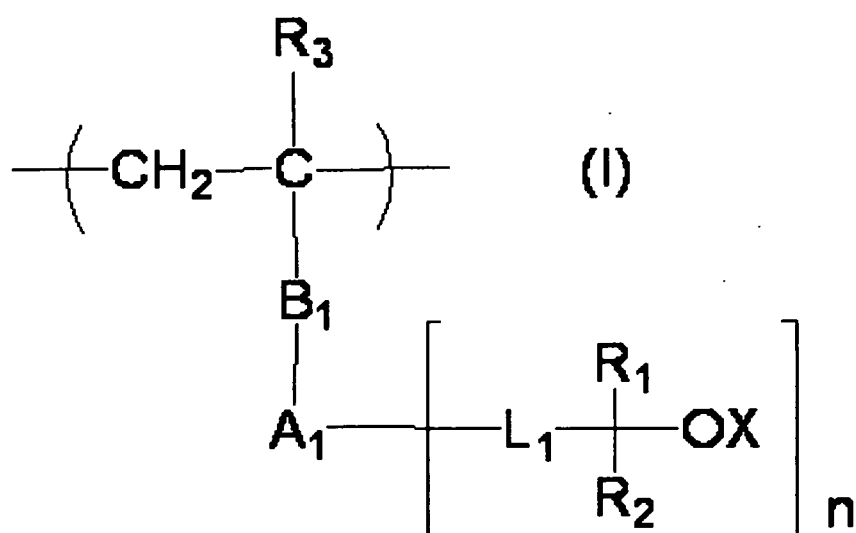
【中文】

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物含有高分子化合物（A），所述高分子化合物（A）含有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）、及下述通式（I）所表示的重複單元（b）。



【英文】

A radiation sensitive or actinic ray sensitive resin composition that consists of a polymer compound (A) is provided. The polymer compound (A) is decomposed via irradiation of actinic ray or radiation so as to generate an anion structure part (a) on the side chain, and having repeating units (b) represented by formula (I).



In the formula, R₃ represents a hydrogen atom, an organic group or a halogen atom. A₁ represents an aromatic group or alicyclic group.

R₁ and R₂ each independently represent an alkyl group, cycloalkyl group or aryl group. At least two of the groups selected from A₁, R₁ and R₂ can bond together to form a ring. B₁ and L₁ each independently represent a single bond or a divalent linking group. X represents a hydrogen atom or an organic group. n represents an integer of 1 or above, and when n represents an integer of 2 or above, then a plurality of L₁, a plurality of R₁, a plurality of R₂ and a plurality of X can respectively be the same or different.

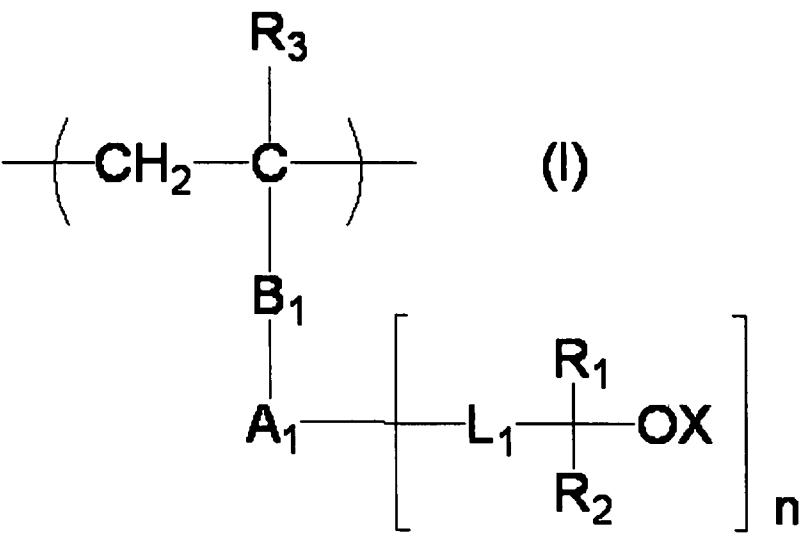
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 感放射線性或感光化射線性樹脂組成物以及使用其的抗蝕劑膜、空白罩幕、抗蝕劑圖案的形成方法、電子元件的製造方法及電子元件

RADIATION-SENSITIVE OR ACTINIC RAY -SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND RESIST FILM USING THE SAME, MASK BLANKS, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE AND ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感放射線性或感光化射線性樹脂組成物以及使用其的抗蝕劑膜、空白罩幕、抗蝕劑圖案形成方法、電子元件的製造方法及電子元件，所述感放射線性或感光化射線性樹脂組成物可較佳地用於超大規模積體電路（Large Scale Integration，LSI）或高容量微晶片（microchip）的製造等製造製程、奈米壓印（nano imprint）用模具製作製程及高密度資訊記錄媒體的製造製程等中可應用的超顯微蝕刻（microlithography）製程及其他感光蝕刻加工（photofabrication）製程，進而可使用電子束或極紫外線來形成高精細化的圖案。

【先前技術】

【0002】 以前，於積體電路（Integrated Circuit，IC）或 LSI 等電子元件的製造製程中，一直藉由使用光阻劑（photoresist）組成物

的微影來進行微細加工。近年來，伴隨著積體電路的高積體化，要求形成次微米(submicron)區域或四分之一微米(quarter micron)區域的超微細圖案。伴隨於此，亦可發現曝光波長自 g 射線短波長化至 i 射線、進而至準分子雷射光的傾向，目前，使用電子束或 X 射線的微影亦正在進行開發。

【0003】 尤其電子束或極紫外線微影被定位成下一代或下下一代的圖案形成技術，另外，由於為高解析性，故被廣泛地用於製作半導體曝光時所使用的光罩。例如於利用電子束微影的所述光罩製作的步驟中，於在透明基板上設有以鉻等作為主成分的遮蔽層的遮蔽基板上形成抗蝕劑層，進而選擇性地進行電子束曝光後，進行鹼顯影而形成抗蝕劑圖案。繼而，將該抗蝕劑圖案作為罩幕對遮蔽層進行蝕刻，於遮蔽層中形成圖案，藉此可獲得於透明基板上具備具有既定圖案的遮蔽層的光罩。

然而，電子束因無法進行紫外線般的總括曝光，且因處理時間縮短，故需求高感度的抗蝕劑，關於適於電子束微影的抗蝕劑，已有效地使用將酸分解性高分子化合物與光酸產生劑組合的所謂正型抗蝕劑組成物、或將交聯性高分子化合物與交聯劑組合的所謂負型抗蝕劑組成物。

【0004】 例如，專利文獻 1 中記載有一種化學增幅型負型抗蝕劑組成物，其含有酸產生劑及高分子化合物，所述高分子化合物含有藉由酸的作用而酸脫離基發生脫離反應、誘發聚合物間之交聯反應的重複單元。

另外，專利文獻 2 中記載有一種化學增幅型抗蝕劑組成物，其含有高分子化合物，所述高分子化合物含有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位、具有酚性羥基的重複單元、及具有酸交聯性基的重複單元。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2013-164588 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2013-254081 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 然而，所述專利文獻 1 及專利文獻 2 中記載的化學增幅型負型抗蝕劑組成物爲了以極高的水準達成感度、解析力、圖案形狀、線邊緣粗糙度（Line Edge Roughness，LER）性能、浮渣減少性、曝光後烘烤（Post Exposure Bake，PEB）時間依存性、曝光後延遲（Post Exposure time Delay，PED）穩定性（於光化射線或放射線照射後直至進行加熱操作（PEB）爲止之間放置的情形的塗膜穩定性）、線寬的面內均勻性（線寬一致性（Critical Dimension Uniformity，CDU））及耐乾式蝕刻性全部，有改良的餘地。

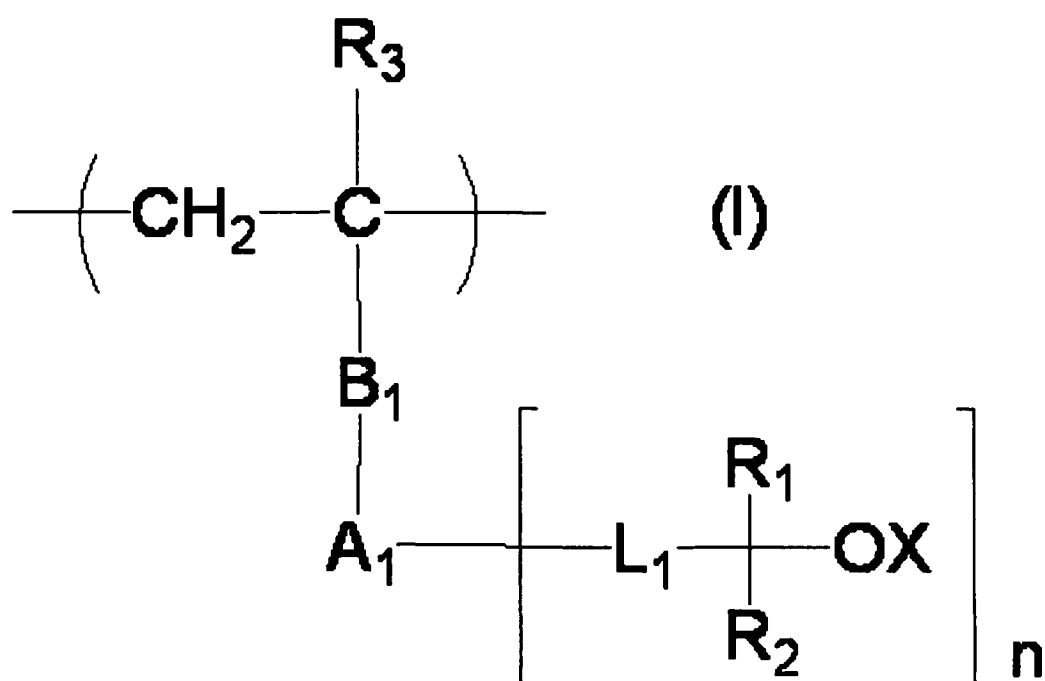
即，本發明的目的在於提供一種感放射線性或感光化射線性樹脂組成物以及使用其的抗蝕劑膜、空白罩幕、抗蝕劑圖案形成方法、電子元件的製造方法及電子元件，所述感放射線性或感光化射線性樹脂組成物尤其於形成極微細（例如線寬 50 nm 以下）

的圖案時，感度、解析力、圖案形狀、線邊緣粗糙度性能、浮渣減少性、PEB 時間依存性、PED 穩定性、線寬的面內均勻性(CDU)及耐乾式蝕刻性全部以極高的水準而優異。

[解決課題之手段]

【0007】 即，本發明如下。

【0008】 [1] 一種感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，含有高分子化合物(A)，所述高分子化合物(A)含有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位(a)、及下述通式(I)所表示的重複單元(b)，



式中，

R₃ 表示氫原子、有機基或鹵素原子；

A₁ 表示芳香環基或脂環基；

R₁ 及 R₂ 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基；

A₁、R₁ 及 R₂ 中的至少兩個亦可相互鍵結而形成環；

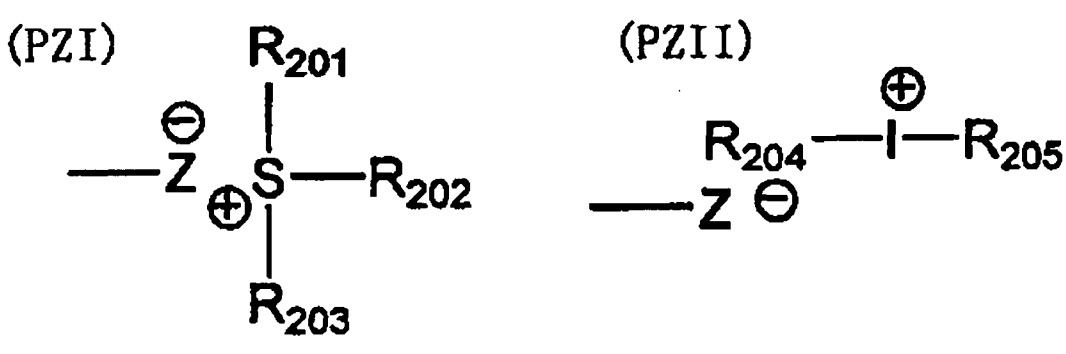
B₁ 及 L₁ 分別獨立地表示單鍵或二價連結基；

X 表示氫原子或有機基；

n 表示 1 以上的整數；

於 n 表示 2 以上的整數的情形時，多個 L₁、多個 R₁、多個 R₂ 及多個 X 分別可相同亦可不同。

[2] 如[1]所記載的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中所述藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）具有下述通式（PZI）所表示的銻鹽結構或下述通式（PZII）所表示的銨鹽結構，



通式（PZI）中，

R₂₀₁～R₂₀₃ 分別獨立地表示有機基，R₂₀₁～R₂₀₃ 中的 2 個亦可鍵結而形成環結構，亦可於環內含有氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基；Z⁻表示藉由光化射線或放射線的照射發生分解而

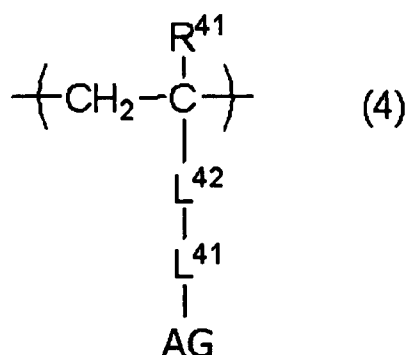
產生的酸根陰離子；

通式（PZII）中， R_{204} 、 R_{205} 分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基， R_{204} 、 R_{205} 的芳基亦可為具有含氧原子、氮原子、或硫原子的雜環結構的芳基；Z⁻表示藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生的酸根陰離子。

[3] 如[1]或[2]所記載的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）具有通式（PZI）所表示的銻鹽結構。

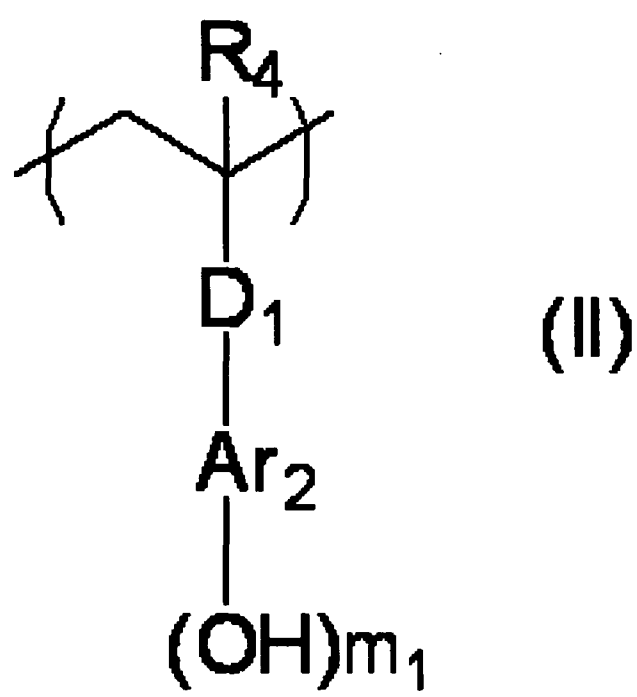
[4] 如[1]至[3]中任一項所記載的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中高分子化合物（A）含有具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）的重複單元（A1）。

[5] 如[4]所記載的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，
 其中具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生
 酸根陰離子的結構部位（a）的重複單元（A1）為下述通式（4）
 所表示的重複單元，



式中， R^{41} 表示氫原子或甲基； L^{41} 表示單鍵或二價連結基；
 L^{42} 表示二價連結基；AG 表示藉由光化射線或放射線的照射發生
分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位。

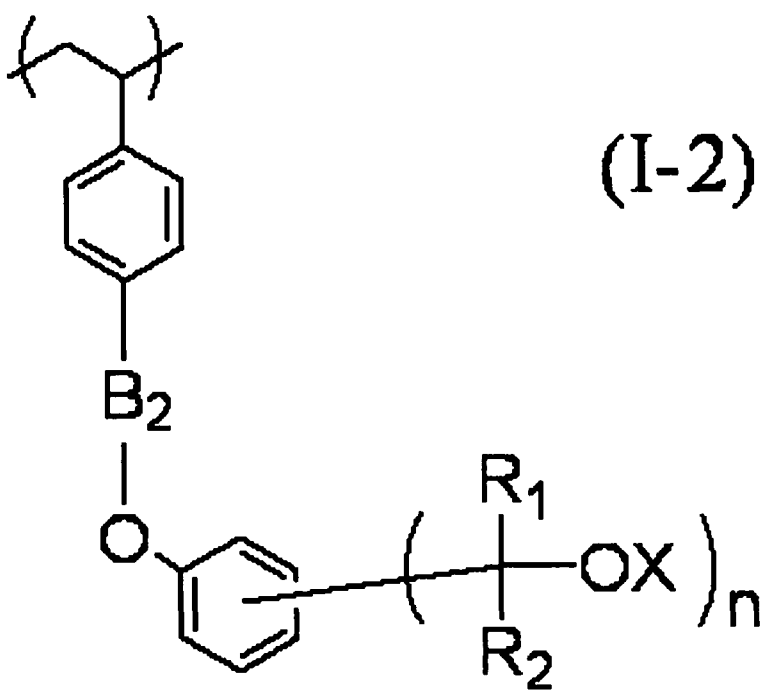
[6] 如[1]至[5]中任一項所記載的感放射線性或感光化射線性
樹脂組成物，其中所述高分子化合物（A）更含有下述通式（II）
所表示的重複單元（c），



式中，
 R_4 表示氫原子、有機基或鹵素原子；
 D_1 表示單鍵或二價連結基；
 Ar_2 表示芳香環基；
 m_1 表示 1 以上的整數。

[7] 如[1]至[6]中任一項所記載的感放射線性或感光化射線性

樹脂組成物，其中所述通式（I）為下述通式（I-2），



式中，

R₁ 及 R₂ 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基；

B₂ 表示單鍵或二價連結基；

X 表示氫原子或有機基；

n 表示 1 以上的整數；

於 n 表示 2 以上的整數的情形時，多個 R₁、多個 R₂ 及多個 X 分別可相同亦可不同。

[8] 如[1]至[7]中任一項所記載的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其為化學增幅型的負型抗蝕劑組成物。

[9] 如[1]至[8]中任一項所記載的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其為電子束或極紫外線曝光用。

[10] 一種抗蝕劑膜，其是使用如[1]至[9]中任一項所記載的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物而形成。

[11] 一種空白罩幕，具有如[10]所記載的抗蝕劑膜。

[12] 一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：對如[10]所記載的抗蝕劑膜進行曝光；及對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影。

[13] 一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：對具有如[10]所記載的抗蝕劑膜的空白罩幕進行曝光；及對所述經曝光的空白罩幕進行顯影。

[14] 如[12]或[13]所記載的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述曝光是使用電子束或極紫外線來進行。

[15] 一種製造電子元件的方法，包含如[12]至[14]中任一項所記載的抗蝕劑圖案形成方法。

[16] 一種電子元件，其是藉由如[15]所記載的製造電子元件的方法所製造。

[發明的效果]

【0009】 根據本發明，可提供一種感放射線性或感光化射線性樹脂組成物、化學增幅型負型圖案形成用抗蝕劑組成物以及使用其的抗蝕劑膜、空白罩幕、抗蝕劑圖案形成方法、電子元件的製造方法及電子元件，所述感放射線性或感光化射線性樹脂組成物尤其於形成極微細（例如線寬 50 nm 以下）的圖案時，感度、解析力、圖案形狀、線邊緣粗糙度性能、浮渣減少性、PEB 時間依存性、PED 穩定性、線寬的面內均勻性（CDU）及耐乾式蝕刻性全

部以極高的水準而優異。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明的實施形態加以詳細說明。

再者，於本說明書中的基團（原子團）的表述中，未記載經取代或未經取代的表述包含不具有取代基的基團，並且亦包含具有取代基的基團。例如所謂「烷基」，不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），而且亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。

本發明中所謂「光化射線」或「放射線」，例如是指水銀燈的明線光譜、準分子雷射所代表的遠紫外線、極紫外線（（Extreme Ultraviolet，EUV）光）、X 射線、電子束等。另外，本發明中所謂「光」，是指光化射線或放射線。本說明書中所謂「曝光」，只要無特別說明，則不僅是指利用水銀燈的明線光譜、準分子雷射所代表的遠紫外線、X 射線、EUV 光等的曝光，利用電子束及離子束等粒子束的描畫亦包括在曝光中。

本說明書中，高分子化合物的重量平均分子量為藉由凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）法所測定的聚苯乙烯換算值。GPC 可依據使用 HLC-8120（東曹（股）製造）、使用 TSK gel Multipore HXL-M（東曹（股）製造，7.8 mm ID×30.0 cm）作為管柱、且使用 N-甲基-2-吡咯啉酮（N-Methyl Pyrrolidone，

NMP) 作為溶離液的方法。

【0011】 藉由本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，尤其於形成極微細（例如線寬 50 nm 以下）的圖案時，感度、解析力、圖案形狀、線邊緣粗糙度性能、浮渣減少性、PEB 時間依存性、PED 穩定性、線寬的面內均勻性（CDU）及耐乾式蝕刻性全部能以極高的水準而優異，其理由雖不完全明確，但可如下般推測。

【0012】 可認為，本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物所含有的高分子化合物（A）於分子內具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a），故曝光部中產生的酸向未曝光部的擴散性得到抑制，解析性變良好。另外可認為，酸產生劑連結於聚合物，故酸產生劑與聚合物的距離短，電子遷移效率提高，分解效率提高。

另外，本發明的高分子化合物（A）亦同時含有具有交聯性基的重複單元，由此相較於使用低分子的交聯劑的情形，反應的對比度變高，對於解析性、LER 性能的優化而言變得有效。

另外，將藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）、與具有交聯性基的重複單元組入至一聚合物中，由此聚合物均勻地分佈於抗蝕劑組成物中，LER 性能、圖案形狀優異。

進而根據本發明，可認為尤其於形成線寬 50 nm 以下般的微細圖案時，與使用低分子的酸產生劑或低分子的交聯劑的情形相

比較，抗蝕劑膜中的酸的擴散性或交聯性基單元的擴散得到抑制，交聯反應得到控制，故可進一步改良曝光後延遲(Post Exposure time Delay，PED) 穩定性或圖案形狀的劣化、PEB 時間依存性。此處所謂 PED 穩定性，是指於放射線照射後直至進行加熱操作 (PEB) 為止之間放置的情形的塗膜穩定性。

另外可認為，藉由將交聯性基的結構設定為特定的結構 ($-\text{CR}_1\text{R}_2\text{OX}$)，即，將 OX 所鍵結的碳原子設定為三級碳，反應的對比度提高，線寬的面內均勻性 (CDU) 提高。

【0013】 本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物典型而言為抗蝕劑組成物，較佳為負型的抗蝕劑組成物。另外，本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物典型而言為化學增幅型的抗蝕劑組成物。本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物較佳為化學增幅型的負型抗蝕劑組成物。

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物較佳為電子束或極紫外線曝光用，更佳為電子束用。

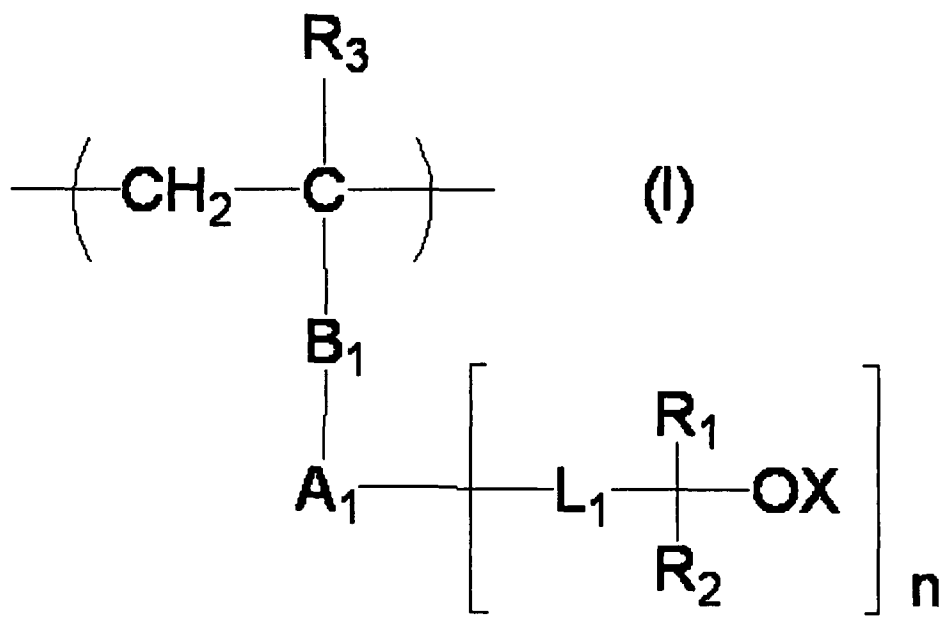
以下，對本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物的各成分加以詳細說明。

【0014】 本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物含有高分子化合物 (A)，所述高分子化合物 (A) 含有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位 (a)、及下述通式 (I) 所表示的重複單元 (b)。

此處，所謂「於側鏈上產生酸根陰離子」，是指於側鏈上產生

酸，所產生的酸結構的除了質子以外的陰離子部分經由共價鍵而與高分子化合物連結。

【0015】



【0016】 式中，

R₃ 表示氫原子、有機基或鹵素原子。

A₁ 表示芳香環基或脂環基。

R₁ 及 R₂ 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基。

A₁、R₁ 及 R₂ 中的至少兩個亦可相互鍵結而形成環。

B₁ 及 L₁ 分別獨立地表示單鍵或二價連結基。

X 表示氫原子或有機基。

n 表示 1 以上的整數。

於 n 表示 2 以上的整數的情形時，多個 L₁、多個 R₁、多個 R₂ 及多個 X 分別可相同亦可不同。

【0017】 [高分子化合物 (A)]

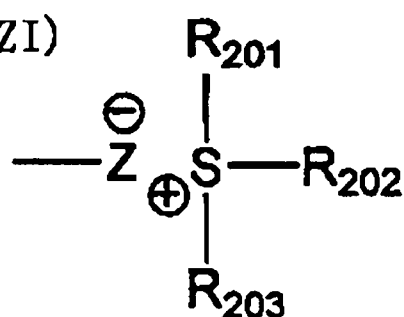
<藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位 (a) >

本發明中，所謂藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位 (a) (以下亦稱為「酸產生結構 (a)」)，表示藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生酸根陰離子的結構部位。酸產生結構 (a) 較佳為藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生酸根陰離子的結構部位，更佳可列舉：光陽離子聚合的光起始劑、光自由基聚合的光起始劑、色素類的光消色劑、光變色劑或微抗蝕劑等中使用的公知的藉由光而產生酸根陰離子的化合物所具有的結構部位，所述結構部位進而佳為離子性結構部位。

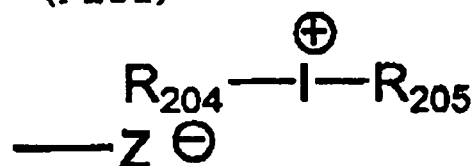
【0018】 酸產生結構 (a) 較佳為具有銻鹽結構或鎂鹽結構 (更佳為銻鹽結構)，更佳為含有銻鹽或鎂鹽的離子性結構部位 (更佳為含銻鹽的離子性結構部位)。更具體而言，酸產生結構 (a) 較佳為下述通式 (PZI) 或通式 (PZII) 所表示的基團。

【0019】

(PZI)



(PZII)



【0020】 所述通式 (PZI) 中，

$R_{201} \sim R_{203}$ 分別獨立地表示有機基。

作為 $R_{201} \sim R_{203}$ 的有機基的碳數通常為 1~30，較佳為 1~20。

【0021】 另外， $R_{201} \sim R_{203}$ 中的 2 個亦可鍵結而形成環結構，亦可於環內含有氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基。 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的 2 個鍵結而形成的基團可列舉伸烷基（例如伸丁基、伸戊基）。若使用 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的 2 個鍵結而形成環結構者，則可期待抑制因曝光時的分解物而污染曝光機的情況，因而較佳。

【0022】 Z 表示藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生的酸根陰離子，較佳為非親核性陰離子。非親核性陰離子例如可列舉：磺酸根陰離子、羧酸根陰離子、磺醯基醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、三(烷基磺醯基)甲基陰離子等。

【0023】 所謂非親核性陰離子，是指引起親核反應的能力明顯低的陰離子，且為可抑制由分子內親核反應所致的經時分解的陰離子。藉此，樹脂的經時穩定性提高，組成物的經時穩定性亦提高。

【0024】 $R_{201} \sim R_{203}$ 的有機基可列舉芳基、烷基、環烷基、環烯基、吡啶基等。此處，環烷基及環烯基的形成環的碳原子的至少一個亦可為羰基碳。

【0025】 $R_{201} \sim R_{203}$ 中，較佳為至少一個為芳基，更佳為三個全部為芳基。

R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的芳基較佳為苯基、萘基，更佳為苯基。

【0026】 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的烷基、環烷基及環烯基較佳可列舉：

碳數 1~10 的直鏈或分支烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）、碳數 3~10 的環烷基（例如環戊基、環己基、降冰片基）、碳數 3~10 的環烯基（例如戊二烯基、環己烯基）。

【0027】 作為 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的該些芳基、烷基、環烷基、環烯基、吡啶基等有機基亦可更具有取代基。該取代基可列舉：硝基、氟原子等鹵素原子（較佳為氟原子）、羧基、羥基、胺基、氰基、烷基（較佳為碳數 1~15）、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、環烷基（較佳為碳數 3~15）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2~7）、醯基（較佳為碳數 2~12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2~7）、芳基硫基（較佳為碳數 6~14）、羥基烷基（較佳為碳數 1~15）、烷基羰基（較佳為碳數 2~15）、環烷基羰基（較佳為碳數 4~15）、芳基羰基（較佳為碳數 7~14）、環烯氧基（較佳為碳數 3~15）、環烯基烷基（較佳為碳數 4~20）等，但不限定於該些基團。

【0028】 作為 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的各基團可具有的取代基的環烷基及環烯基的形成環的碳原子的至少一個亦可為羰基碳。

【0029】 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的各基團可具有的取代基亦可更具有取代基，此種進一步的取代基的例子可列舉：與 R_{201} 、 R_{202} 及 R_{203} 的各基團可具有的取代基的所述例相同的基團，較佳為烷基、環烷基。

【0030】 R_{201} ~ R_{203} 中至少一個並非芳基的情形的較佳結構可列舉：日本專利特開 2004-233661 號公報的段落 0046 及段落 0047、

日本專利特開 2003-35948 號公報的段落 0040～段落 0046、美國專利申請公開第 2003/0224288 號說明書中作為式(I-1)～式(I-70)而例示的化合物、美國專利申請公開第 2003/0077540 號說明書中作為式(IA-1)～式(IA-54)、式(IB-1)～式(IB-24)而例示的化合物等的陽離子結構。

【0031】 通式(PZII)中， R_{204} 、 R_{205} 分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基。該些芳基、烷基、環烷基與作為上文所述的化合物(PZI)中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基、環烷基所說明的芳基、烷基、環烷基相同。

【0032】 R_{204} 、 R_{205} 的芳基亦可為具有含氧原子、氮原子、或硫原子的雜環結構的芳基。具有雜環結構的芳基例如可列舉：吡咯殘基(藉由自吡咯中丟掉一個氫原子而形成的基團)、呋喃殘基(藉由自呋喃中丟掉一個氫原子而形成的基團)、噻吩殘基(藉由自噻吩中丟掉一個氫原子而形成的基團)、吡啶殘基(藉由自吡啶中丟掉一個氫原子而形成的基團)、苯并呋喃殘基(藉由自苯并呋喃中丟掉一個氫原子而形成的基團)、苯并噻吩殘基(藉由自苯并噻吩中丟掉一個氫原子而形成的基團)等。

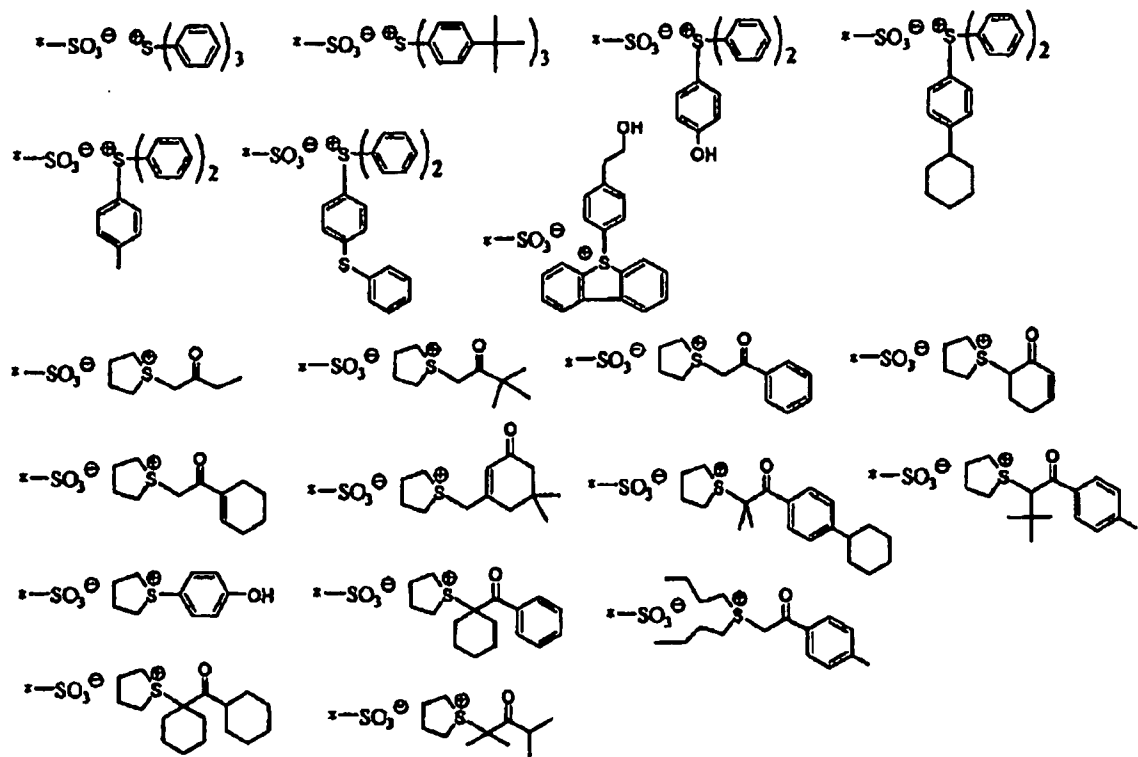
【0033】 R_{204} 、 R_{205} 的芳基、烷基及環烷基亦可具有取代基。該取代基亦可列舉上文所述的化合物(PZI)中的 $R_{201} \sim R_{203}$ 的芳基、烷基、環烷基可具有的基團。

【0034】 Z 表示藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生的酸根陰離子，較佳為非親核性陰離子，可列舉與通式(PZI)中

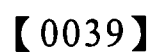
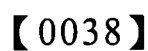
的 Z^- 相同的陰離子。

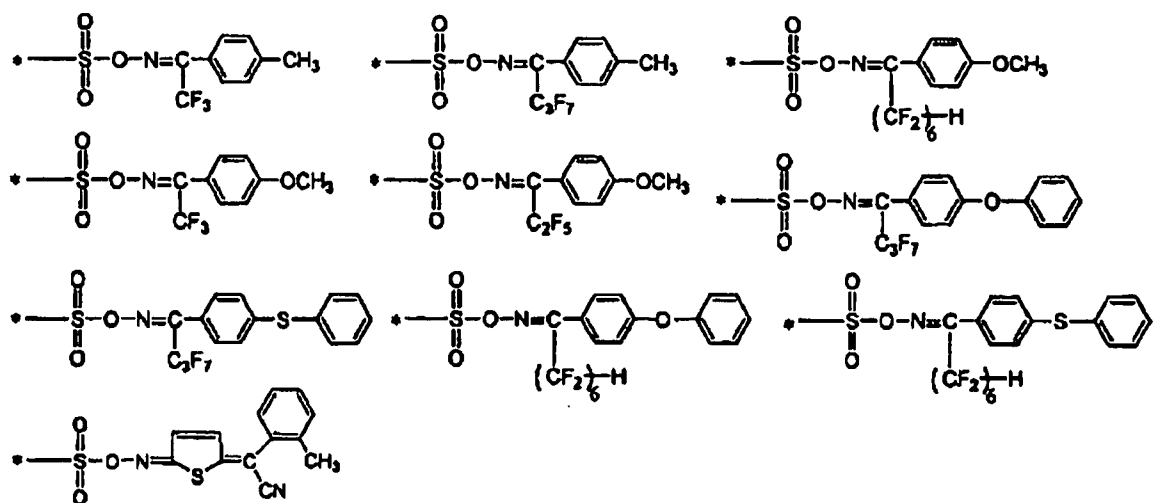
【0035】 以下列舉酸產生結構 (a) 的較佳具體例，但並不特別限定於該些具體例。Me 表示甲基。

【0036】

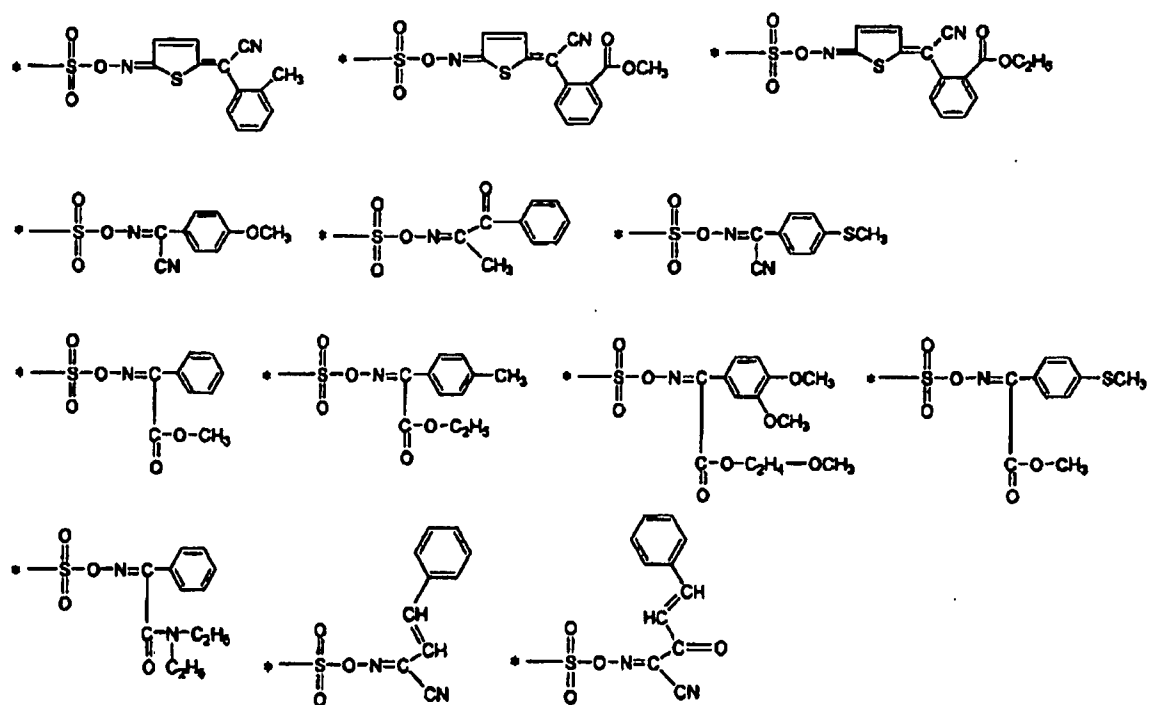


【0037】

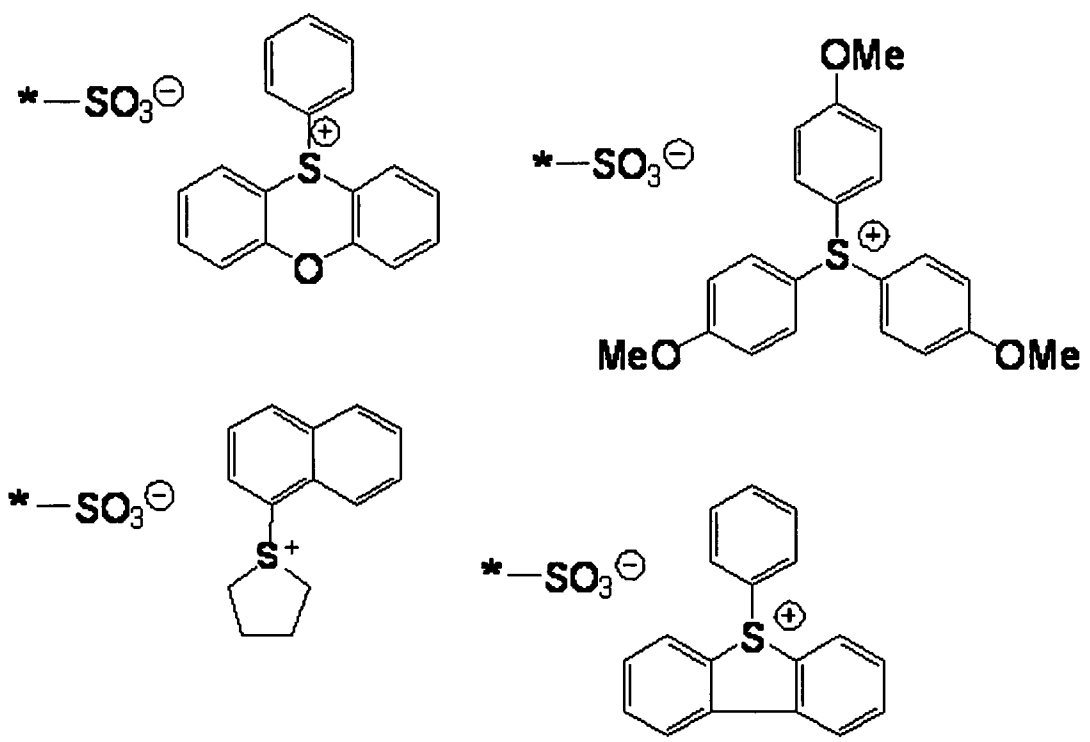




【 0040 】

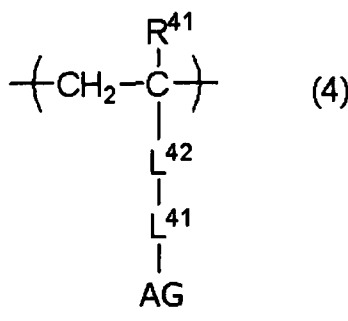


【 0041 】



【0042】 高分子化合物（A）較佳為含有具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）的重複單元（A1），更佳為含有下述通式（4）所表示的重複單元作為重複單元（A1）。

【0043】



【0044】 R⁴¹ 表示氫原子或甲基。L⁴¹ 表示單鍵或二價連結基。L⁴² 表示二價連結基。AG 表示藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位。

【0045】 如上所述， R^{41} 為氫原子或甲基，更佳為氫原子。

【0046】 L^{41} 及 L^{42} 的二價連結基例如可列舉：伸烷基、伸環烷基、伸芳基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 及該些基團的兩種以上的組合，較佳為總碳數為 20 以下的基團。此處， R 表示芳基、烷基或環烷基。

L^{42} 的二價連結基較佳為伸芳基，可列舉以下基團作為較佳例：伸苯基、甲伸苯基、伸萘基等碳數 6~18（更佳為碳數 6~10）的伸芳基，或含有例如噻吩、呋喃、吡咯、苯并噻吩、苯并呋喃、苯并吡咯、三嗪、咪唑、苯并咪唑、三唑、噻二唑、噻唑等雜環的二價芳香環基。

【0047】 L^{41} 及 L^{42} 的伸烷基較佳可列舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基、伸辛基及伸十二烷基等碳數 1~12 的基團。

【0048】 L^{41} 及 L^{42} 的伸環烷基較佳可列舉伸環戊基及伸環己基等碳數 5~8 的基團。

【0049】 L^{41} 及 L^{42} 的伸芳基較佳可列舉伸苯基及伸萘基等碳數 6~14 的基團。

【0050】 該些伸烷基、伸環烷基及伸芳基亦可更具有取代基。該取代基例如可列舉：烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基。

【0051】 作為酸產生結構（a）的藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位的具體例與所述

藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生酸根陰離子的結構部位（a）中所示者相同。

【0052】 相當於具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位的重複單元（A1）的單體的合成方法並無特別限定，例如鎘結構的情況下，可列舉：使與所述重複單元相對應的具有聚合性不飽和鍵的酸根陰離子與已知的鎘鹽的鹵化物交換而進行合成的方法。

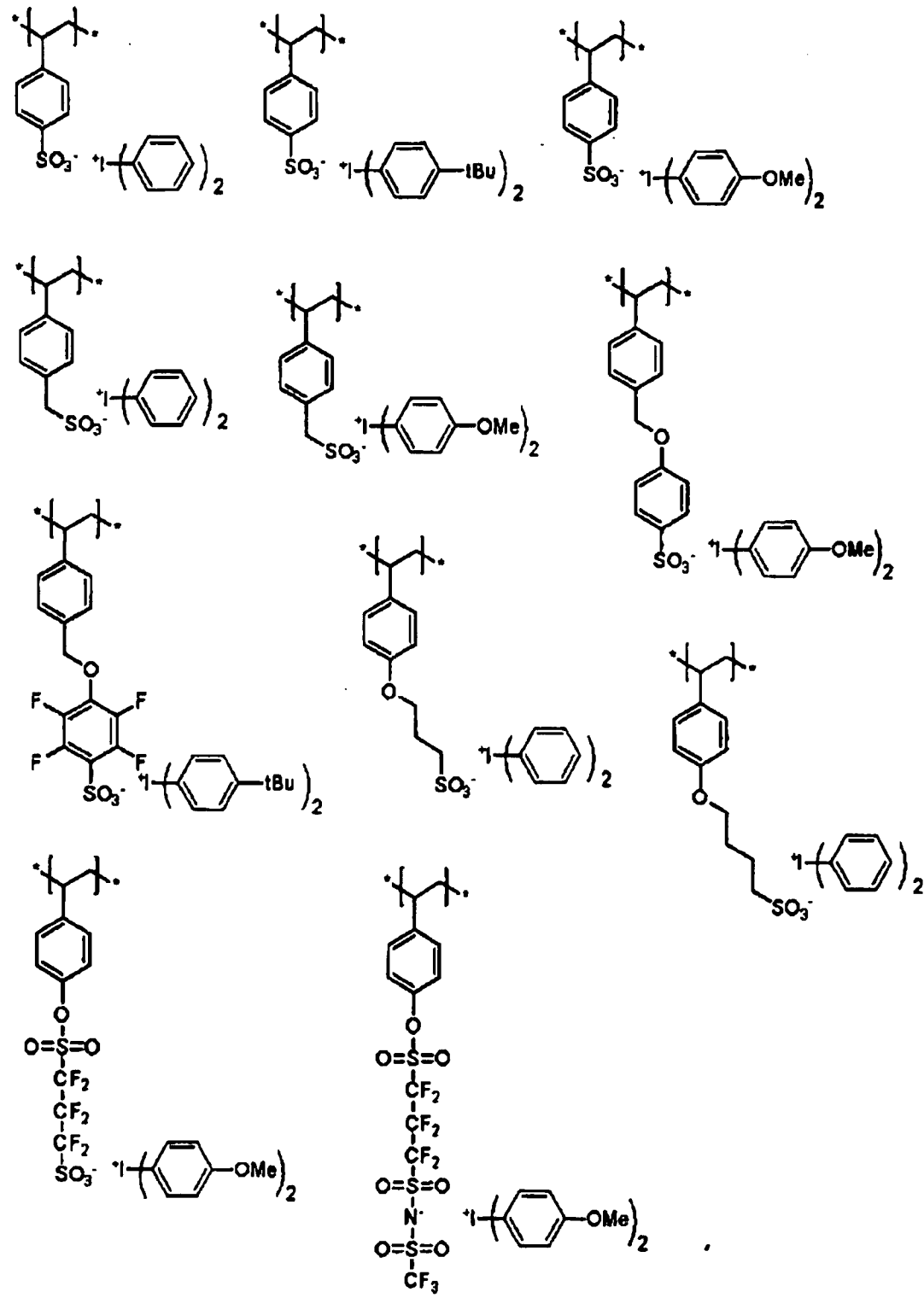
【0053】 更具體而言，將與所述重複單元相對應的具有聚合性不飽和鍵的酸的金屬離子鹽（例如鈉離子、鉀離子等）或銨鹽（銨、三乙基銨鹽等）、與具有鹵素離子（氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子等）的鎘鹽於水或甲醇的存在下攪拌，進行陰離子交換反應，利用二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、甲基異丁基酮、四羥基呋喃等有機溶劑及水進行分液及清洗操作，藉此合成成為目標的相當於通式（4）所表示的重複單元的單體。

【0054】 另外，亦可藉由以下方式來合成：於二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、甲基異丁基酮、四羥基呋喃等可與水分離的有機溶劑及水的存在下攪拌，進行陰離子交換反應後，利用水進行分液·清洗操作。

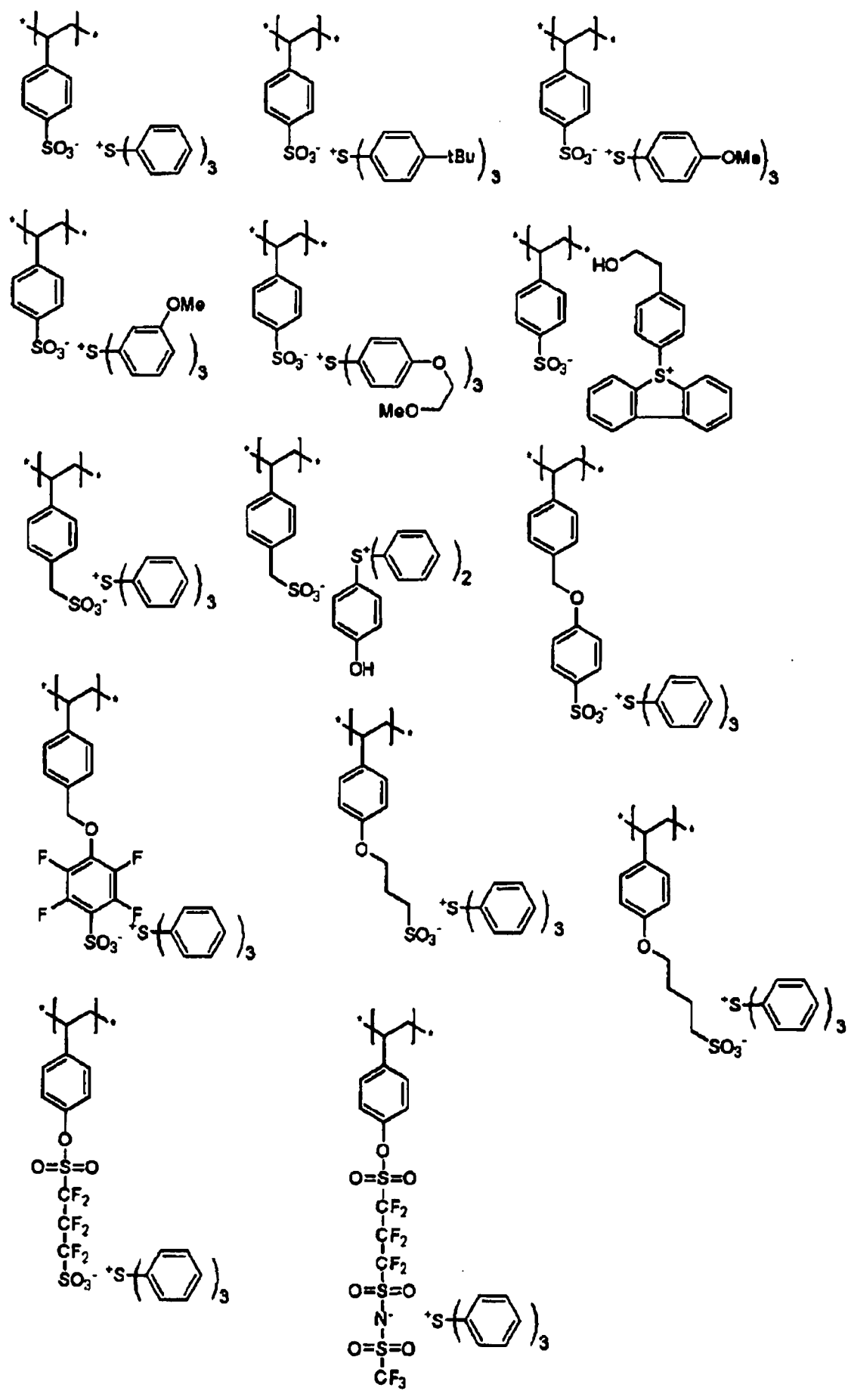
【0055】 另外，含有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位的重複單元（A1）亦可藉由以下方式合成：藉由高分子反應於側鏈上導入酸根陰離子部位，藉由鹽交換來導入鎘鹽。

【0056】 以下，示出具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位的重複單元（A1）的具體例，但本發明不限定於此。Me 表示甲基，Ph 表示苯基，t-Bu 表示第三丁基，Ac 表示乙醯基。

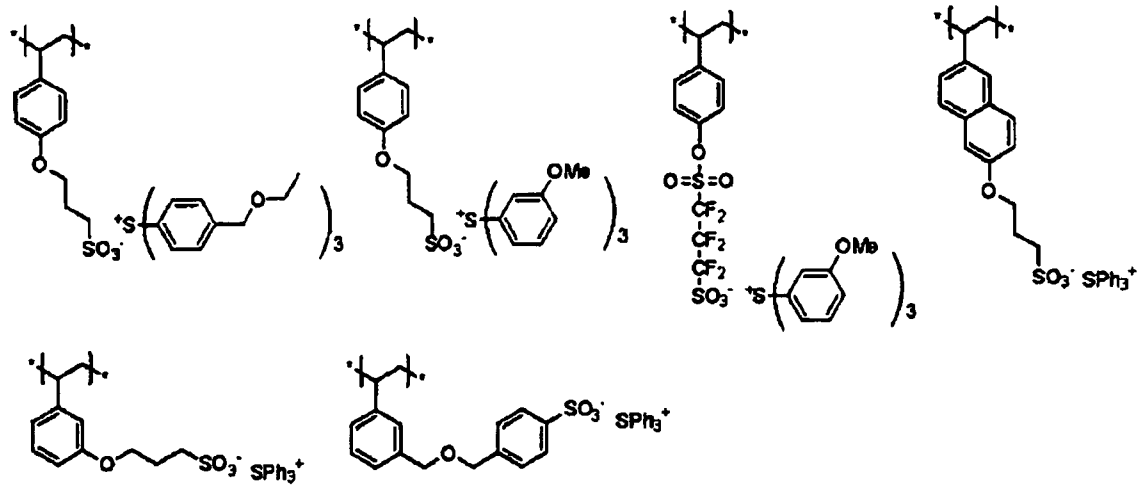
【0057】



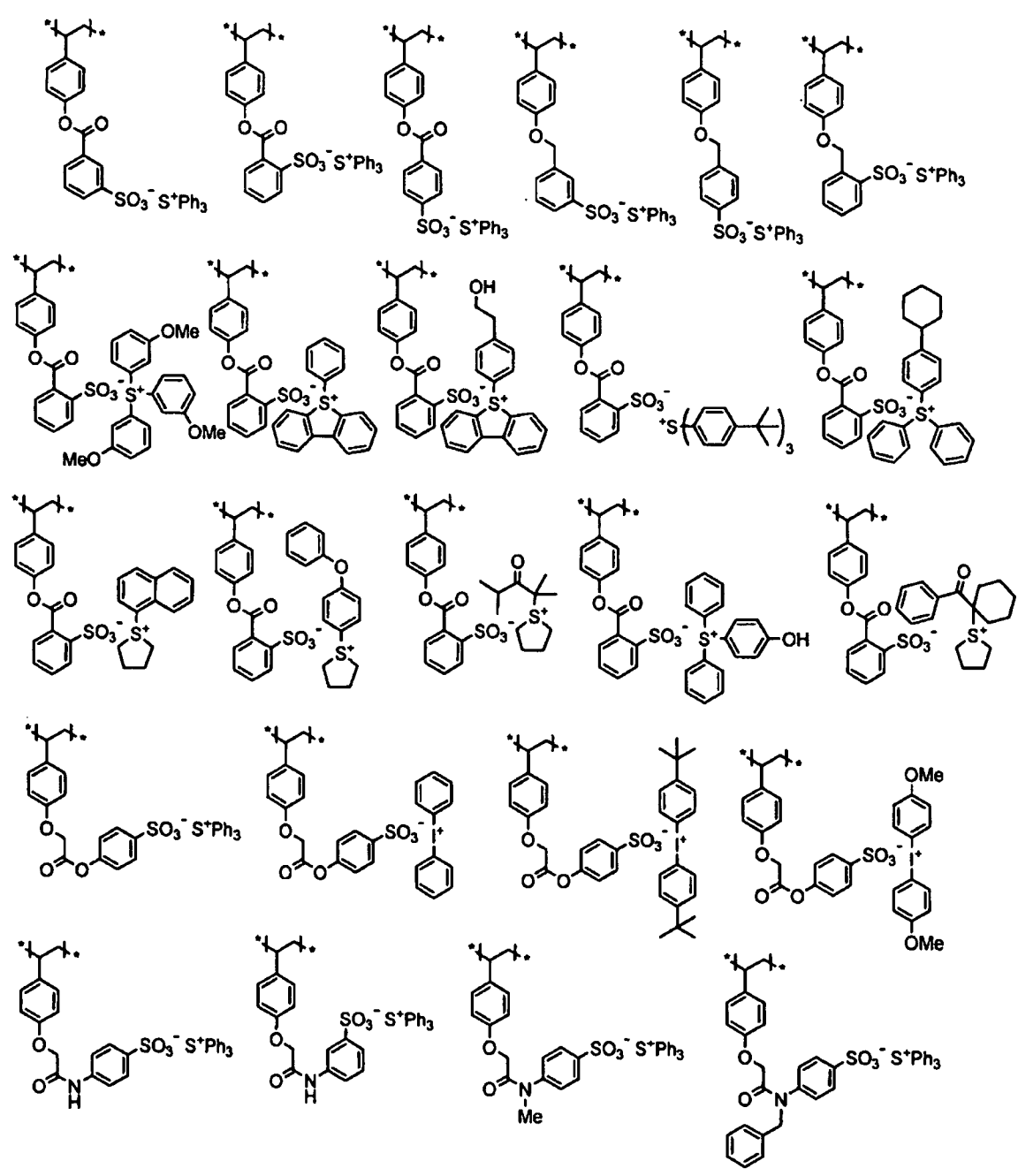
【 0058 】



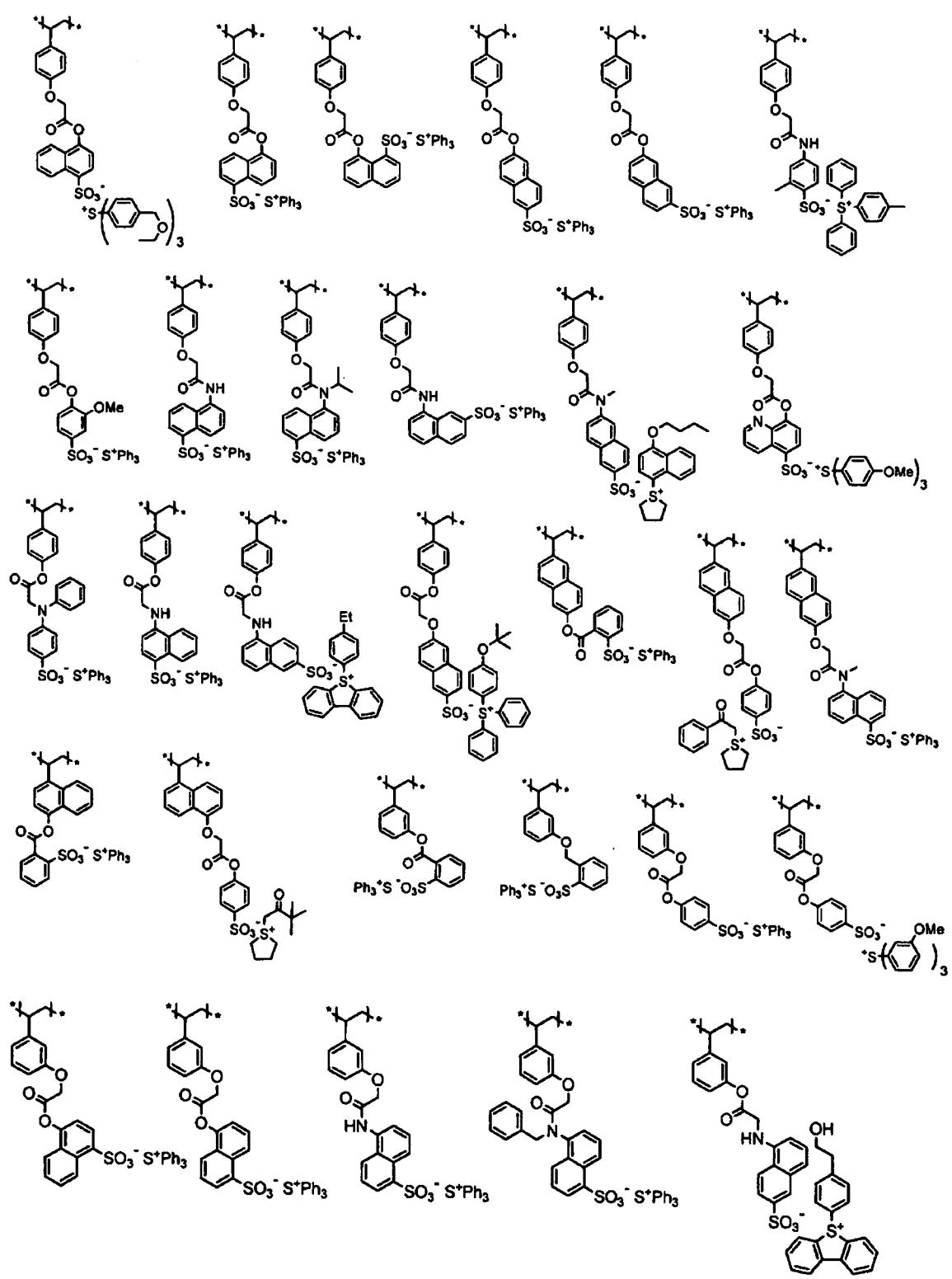
【 0059 】



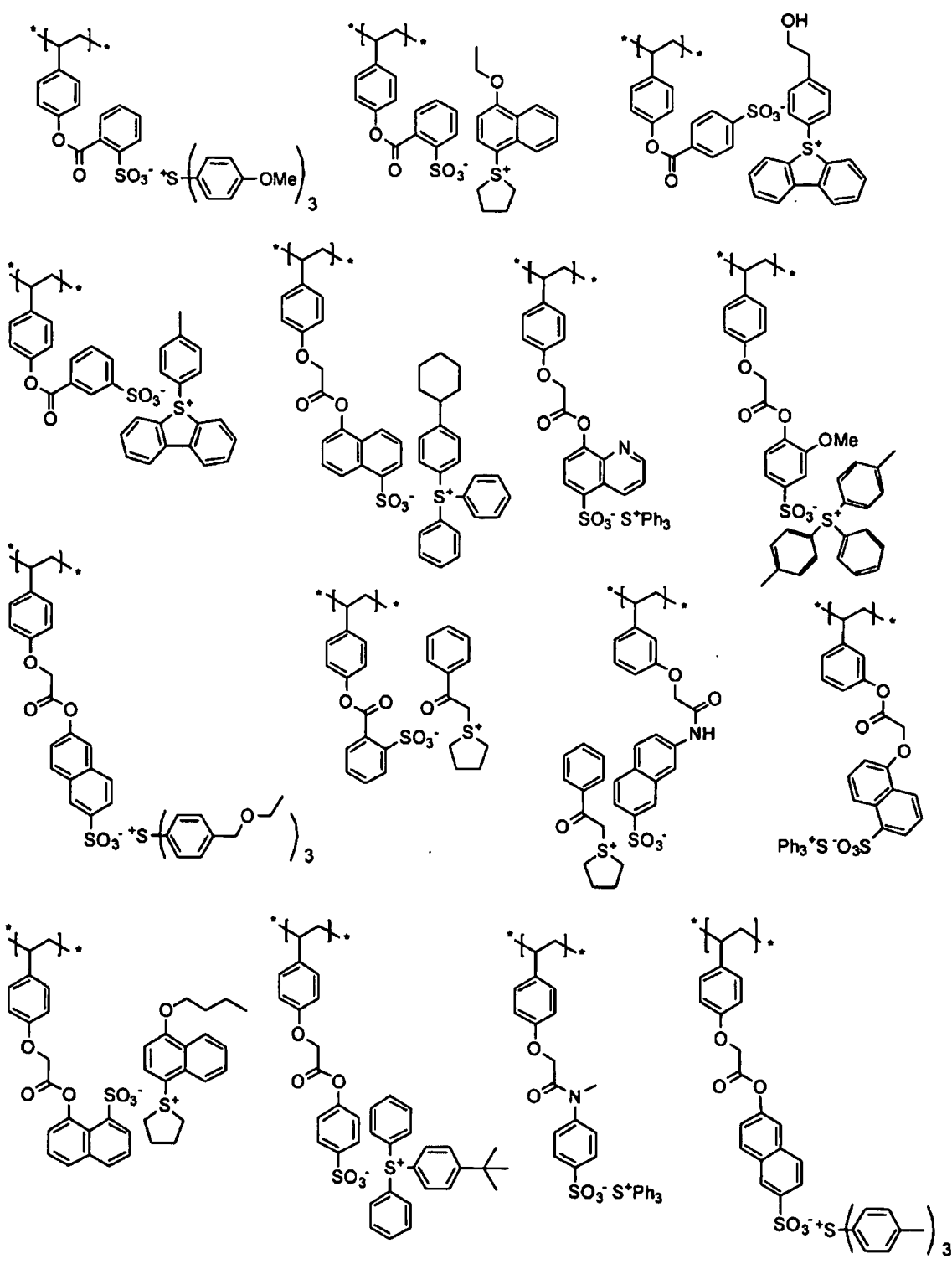
【 0060 】



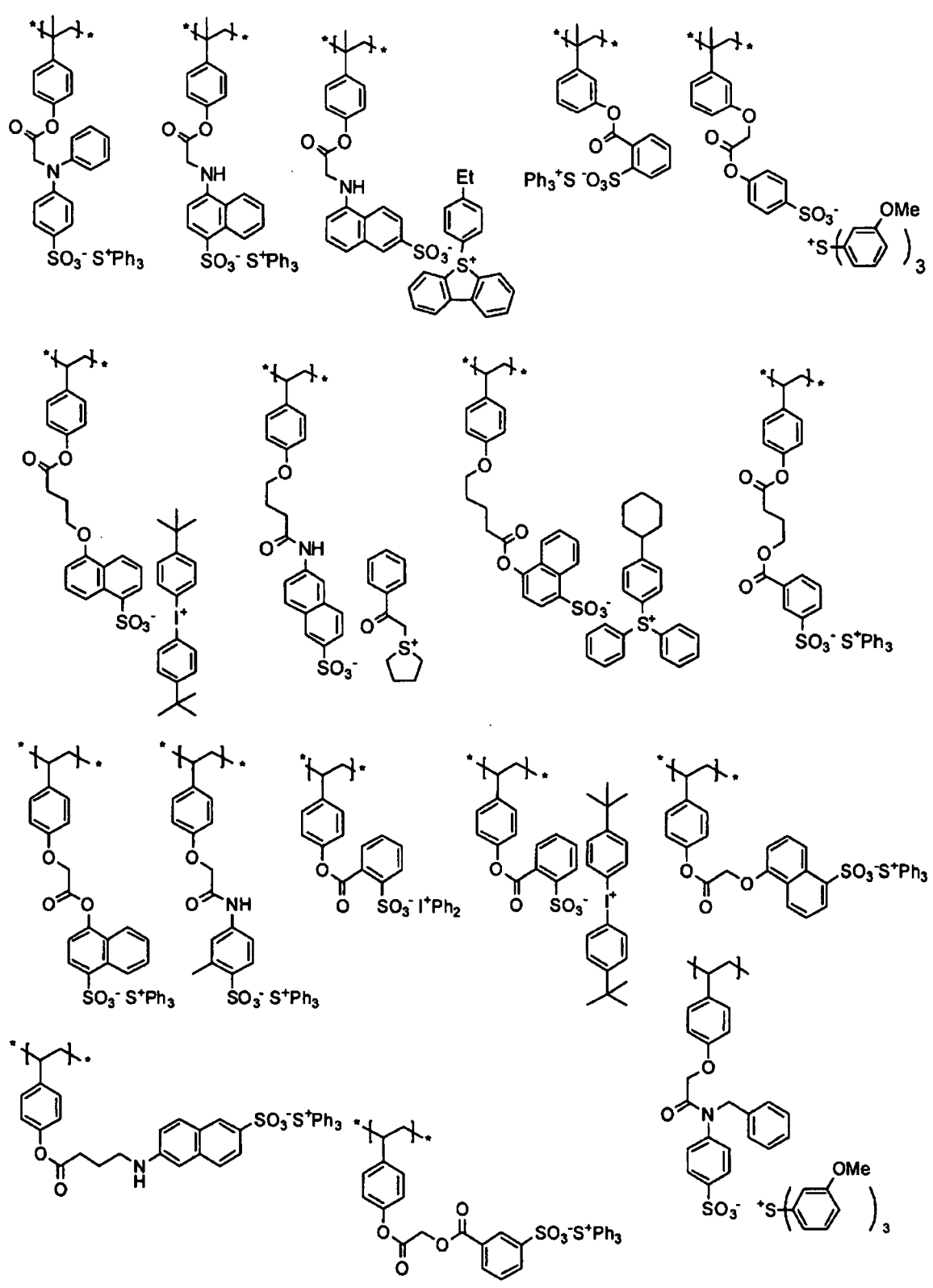
【 0061 】



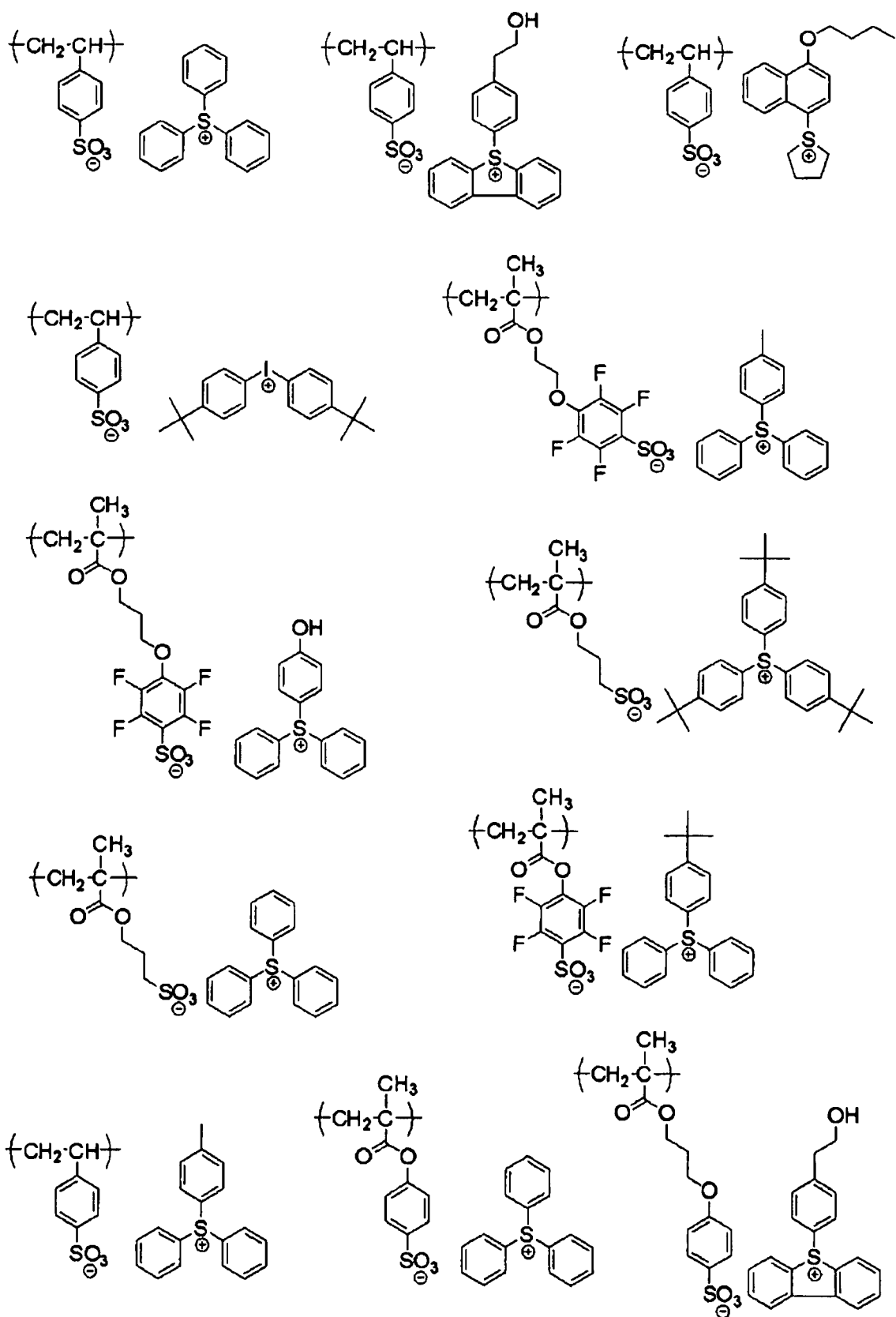
【 0062 】



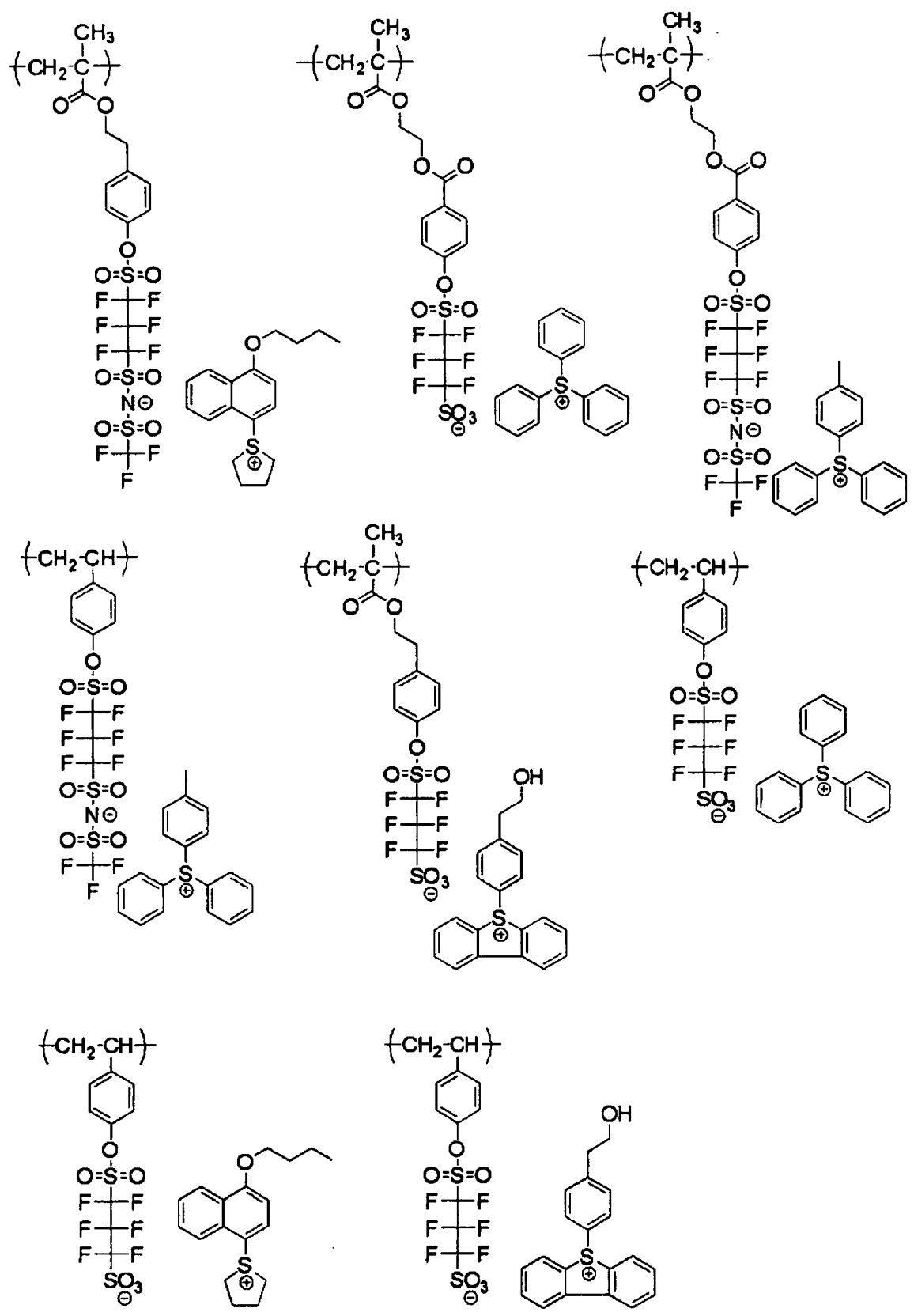
【0063】



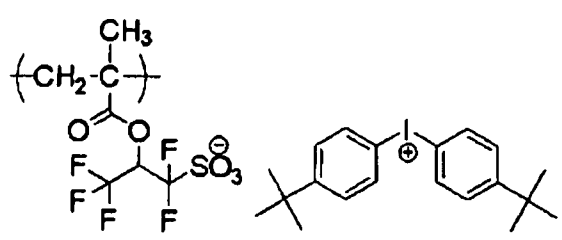
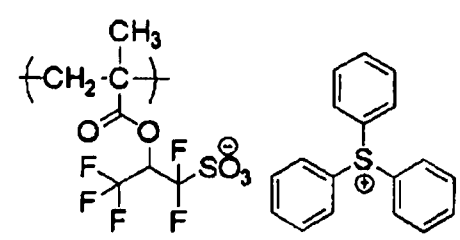
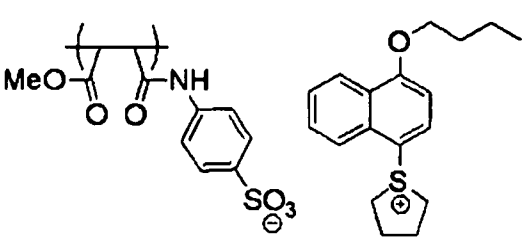
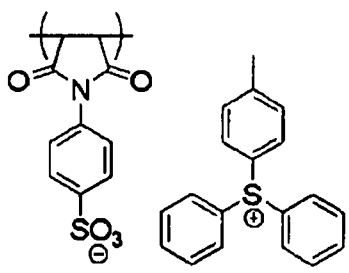
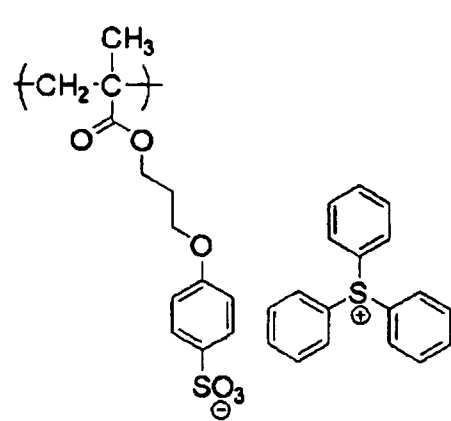
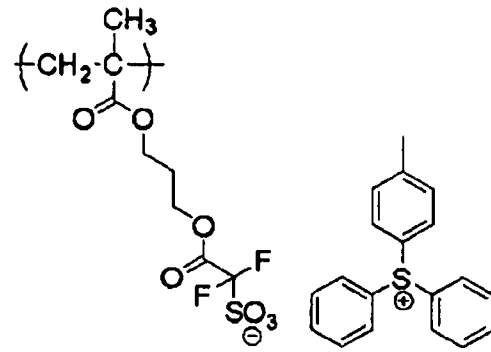
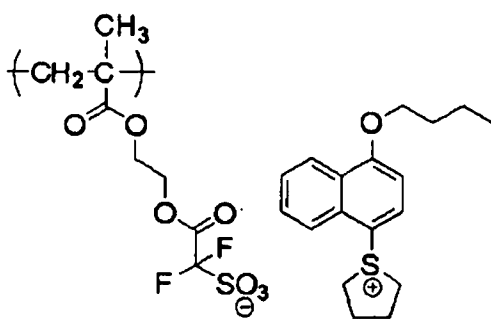
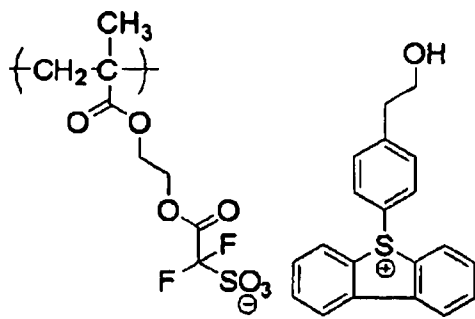
【 0064 】



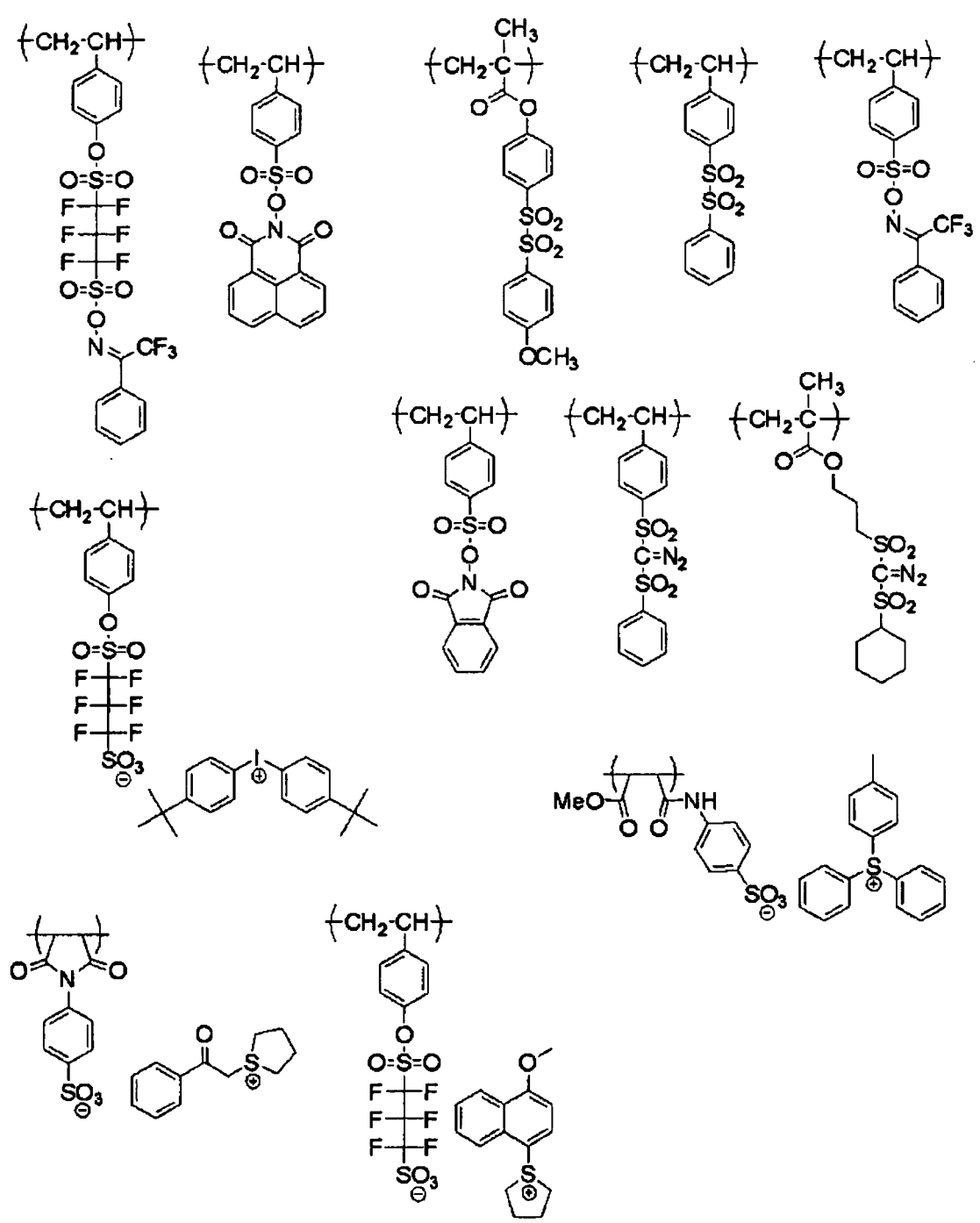
【 0065 】



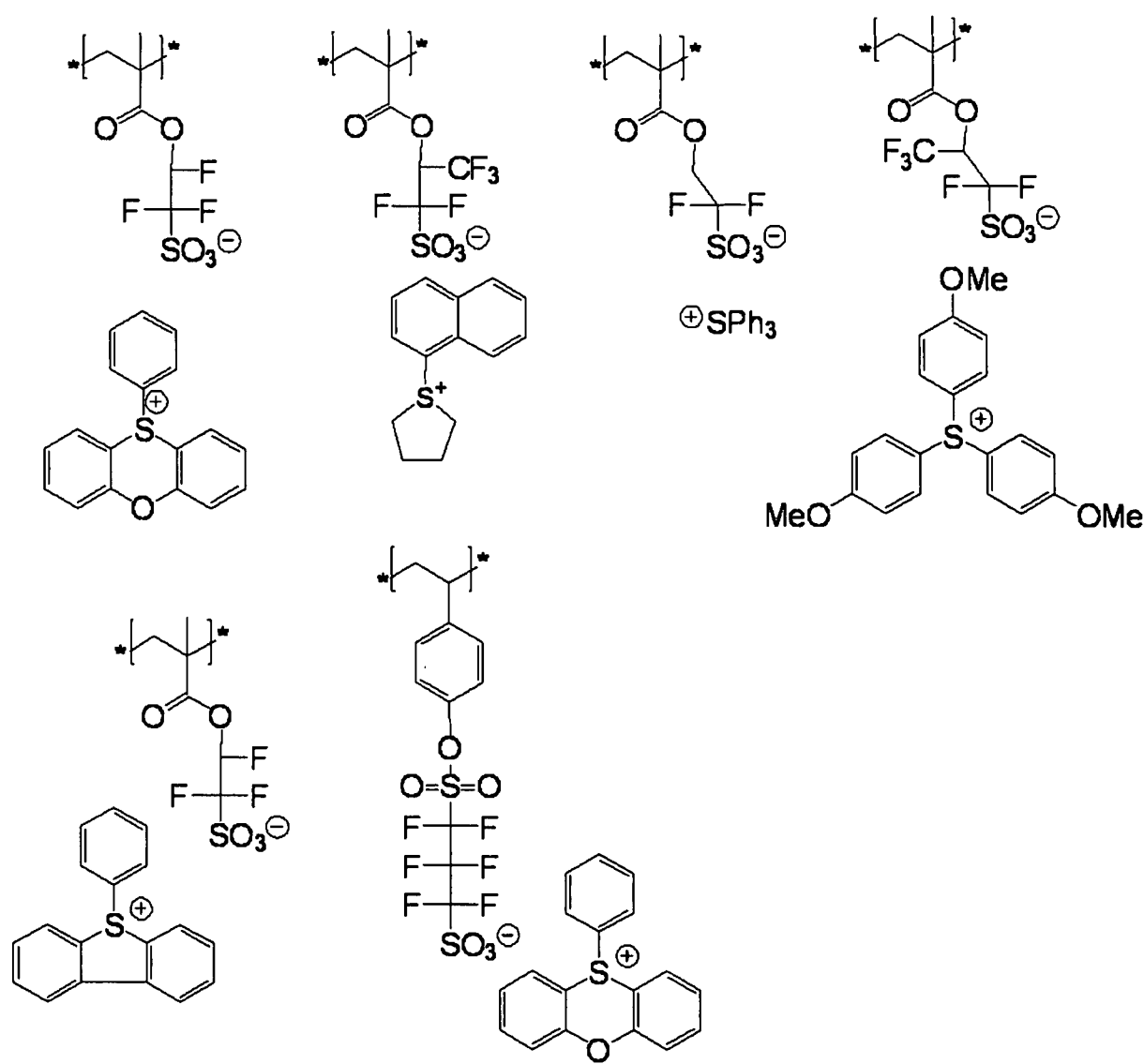
【 0066 】



【0067】



【0068】

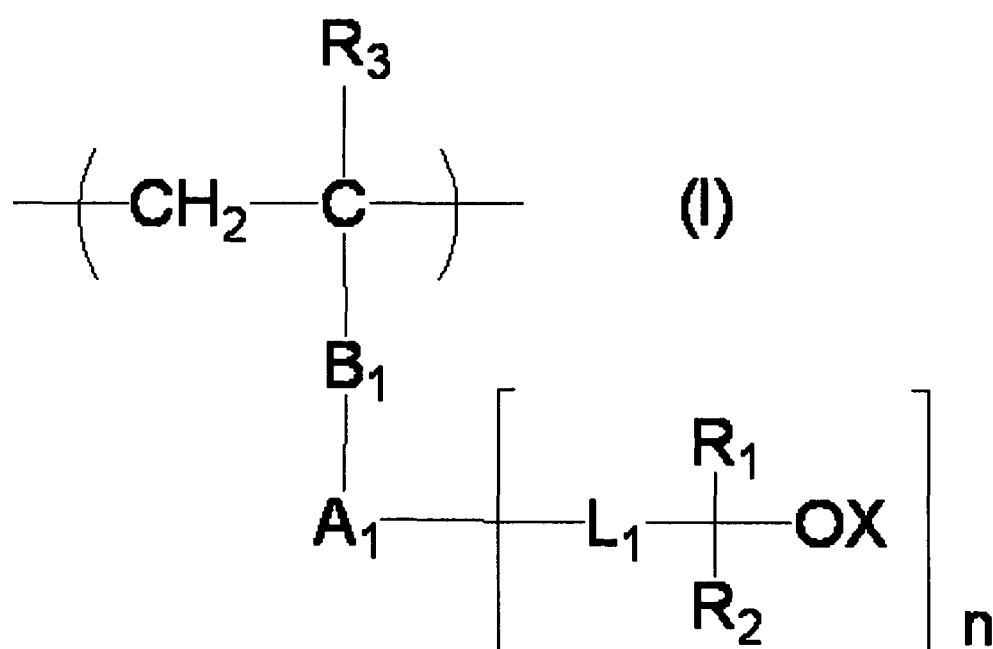


【0069】 相對於高分子化合物（A）的所有重複單元，高分子化合物（A）中的具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）的重複單元（A1）的含量較佳為 1 mol%～40 mol%的範圍，更佳為 2 mol%～30 mol%的範圍，尤佳為 4 mol%～25 mol%的範圍。

【0070】 <通式（I）所表示的重複單元（b）>

高分子化合物（A）含有下述通式（I）所表示的重複單元（b）。

【0071】



【0072】 式中，

R_3 表示氫原子、有機基或鹵素原子。

A_1 表示芳香環基或脂環基。

R_1 及 R_2 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基。

A_1 、 R_1 及 R_2 中的至少兩個亦可相互鍵結而形成環。

B_1 及 L_1 分別獨立地表示單鍵或二價連結基。

X 表示氫原子或有機基。

n 表示 1 以上的整數。

於 n 表示 2 以上的整數的情形時，多個 L_1 、多個 R_1 、多個 R_2 及多個 X 分別可相同亦可不同。

【0073】 於 R_3 表示有機基的情形時，有機基較佳為烷基、環烷基、芳基，更佳為碳數 1~10 的直鏈或分支烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）、碳數 3~10 的環烷基（例如環戊基、環

己基、降冰片基)、碳數 6~10 的芳基(例如苯基、萘基)。

有機基亦可更具有取代基。該取代基可列舉鹵素原子(較佳為氟原子)、羧基、羥基、胺基、氰基等,但不限定於該些基團。取代基尤佳為氟原子、羥基。

具有取代基的情形的有機基可列舉三氟甲基、羥基甲基等。

R_3 較佳為氫原子或甲基,更佳為氫原子。

【0074】於 A_1 表示芳香環基的情形時,芳香環基較佳為自單環或多環的芳香環中去掉 $n+1$ 個氫原子所得的基團(n 表示 1 以上的整數)。

所述芳香環可列舉:苯環、萘環、蒽環、菲環、菲環等芳香族烴環(較佳為碳數 6~18),及包含噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯并噻吩環、苯并呋喃環、苯并吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯并咪唑環、三唑環、噻二唑環、噻唑環等雜環的芳香族雜環。其中,就解析性的觀點而言,較佳為苯環、萘環,最佳為苯環。

【0075】於 A_1 表示脂環基的情形時,脂環基可為單環亦可為多環,具體而言,較佳為自單環或多環的脂環(較佳為碳數 3~18 的脂環)中去掉 $n+1$ 個氫原子所得的基團(n 表示 1 以上的整數),更佳為與單環或多環的一價脂環基相對應的基團(自一價脂環基中去掉 n 個氫原子所得的基團)。

單環的脂環基可列舉:與環丙基、環丁基、環庚基、環己基、環戊基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基、環十二烷基、環己烯基、環己二烯基、環戊烯基、環戊二烯基等環烷基或環烯

基相對應的基團，較佳為與環己基或環戊基相對應的基團。

多環的脂環基可列舉具有雙環結構、三環結構、四環結構等的基團，例如可列舉：與雙環丁基、雙環辛基、雙環壬基、雙環十一烷基、雙環辛烯基、雙環十三烯基、金剛烷基、異冰片基、降冰片基、莰基、 α -蒎烯基、三環癸烷基、四環十二烷基或雄甾烷基相對應的基團。更佳可列舉：與金剛烷基、十氫萘基、降冰片基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸烷基、環十二烷基、三環癸烷基相對應的基團，就耐乾式蝕刻性的觀點而言，最佳為與金剛烷基相對應的基團。

再者，單環或多環的脂環基中的碳原子的一部分亦可經氧原子等雜原子所取代。

【0076】 A_1 與 R_1 及 R_2 的至少一個亦可鍵結而形成環， A_1 與 R_1 及 R_2 較佳為鍵結而形成碳數 5~12 的多環的脂環，尤佳為形成金剛烷環。

【0077】 A_1 的芳香環基或脂環基亦可具有取代基，取代基例如可列舉：烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基磺基、芳基羰基。

【0078】 R_1 及 R_2 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基， R_1 及 R_2 亦可相互鍵結並與該些基團所鍵結的碳原子一起形成環。

R_1 及 R_2 較佳為分別獨立地表示碳數 1~10 的烷基或碳數 3~10 的環烷基，更佳為表示碳數 1~5 的烷基。

R_1 及 R_2 亦可分別具有取代基，取代基例如可列舉：烷基、鹵

素原子、羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷基磺醯氧基、芳基羰基。

具有取代基的情形的 R_1 及 R_2 例如可列舉苄基、環己基甲基等。

【0079】 於 X 表示有機基的情形時，有機基較佳為烷基、環烷基、芳基或醯基，更佳為烷基或醯基。

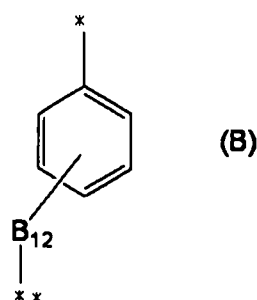
X 較佳為氫原子、烷基或醯基，更佳為氫原子、碳數 1~5 的烷基或碳數 2~5 的醯基。

【0080】 B_1 表示單鍵或二價連結基。

於 B_1 表示二價連結基的情形時，作為二價連結基而較佳的基團為羰基、伸烷基、伸芳基、磺醯基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 或將該些基團組合而成的基團（例如酯鍵等）。

【0081】 B_1 亦較佳為表示下述通式（B）所表示的二價連結基。

【0082】



【0083】 通式（B）中，

B_{12} 表示單鍵或二價連結基。

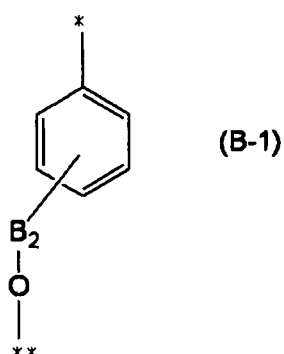
*表示鍵結於主鏈的結合鍵。

**表示鍵結於 A_1 的結合鍵。

【0084】 於 B_{12} 表示二價連結基的情形時，二價連結基為伸烷基、-O-或將該些基團組合而成的基團。

【0085】 B_1 亦較佳為表示下述通式 (B-1) 所表示的二價連結基。

【0086】



【0087】 通式 (B-1) 中，

B_2 表示單鍵或二價連結基。

*表示鍵結於主鏈的結合鍵。

**表示鍵結於 A_1 的結合鍵。

【0088】 於 B_2 表示二價連結基的情形時，二價連結基較佳為伸烷基、伸烷氧基，更佳為碳數 1~5 的伸烷基、碳數 1~5 的伸烷氧基。再者，於 B_2 表示伸烷氧基的情形時，該伸烷氧基的氧基與構成通式 (B-1) 所表示的苯環的任一個碳原子鍵結。

【0089】 B_1 尤佳為單鍵、羰氧基、通式 (B) 所表示的二價連結基或通式 (B-1) 所表示的二價連結基。

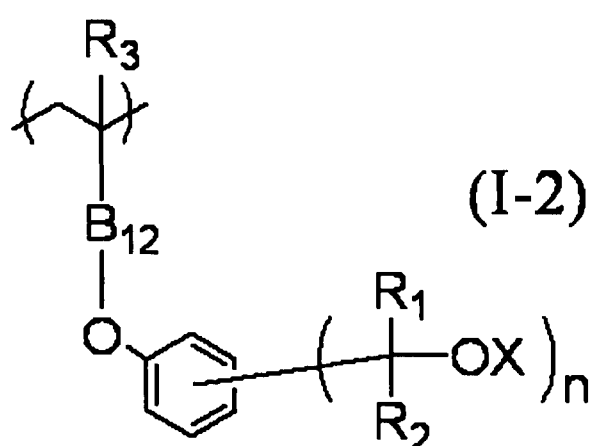
【0090】 通式 (I) 中， L_1 表示單鍵或二價連結基，較佳為表示

單鍵或伸烷基，更佳為表示單鍵或亞甲基，進而佳為表示單鍵。

【0091】 通式 (I) 中， n 表示 1 以上的整數，較佳為表示 1~5 的整數，更佳為表示 1~3 的整數，進而佳為表示 1 或 2，尤佳為表示 1。

【0092】 所述通式 (I) 亦較佳為下述通式 (I-2)。

【0093】



【0094】 式中，

R_1 及 R_2 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基。

R_3 表示氫原子、有機基或鹵素原子。

B_{12} 表示單鍵或二價連結基。

X 表示氫原子或有機基。

n 表示 1 以上的整數。

於 n 表示 2 以上的整數的情形時，多個 R_1 、多個 R_2 及多個 X 分別可相同亦可不同。

【0095】 通式 (I-2) 中的 R_1 及 R_2 較佳為分別獨立地表示碳數 1

~10 的烷基或碳數 3~10 的環烷基，更佳為表示碳數 1~5 的烷基。

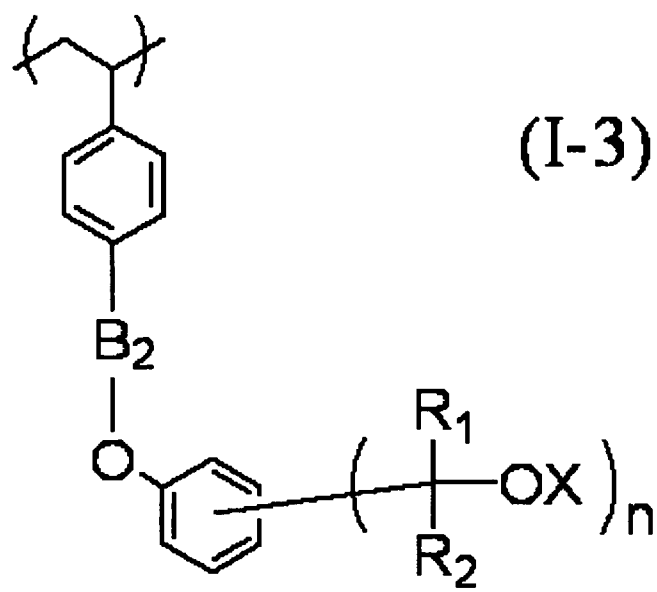
【0096】 通式 (I-2) 中的 R_3 及 X 分別與通式 (I) 中的 R_3 及 X 為相同含意，較佳範圍亦相同。

【0097】 通式 (I-2) 中的 B_{12} 與通式 (B) 中的 B_{12} 為相同含意，較佳範圍亦相同。

【0098】 通式 (I-2) 中的 n 較佳為表示 1~5 的整數，更佳為表示 1~3 的整數，進而佳為表示 1 或 2。

【0099】 所述通式 (I) 亦較佳為下述通式 (I-3)。

【0100】



【0101】 式中，

R_1 及 R_2 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基。

B_2 表示單鍵或二價連結基。

X 表示氫原子或有機基。

n 表示 1 以上的整數。

於 n 表示 2 以上的整數的情形時，多個 R_1 、多個 R_2 及多個 X 分別可相同亦可不同。

【0102】 通式 (I-3) 中的 R_1 及 R_2 較佳為分別獨立地表示碳數 1～10 的烷基或碳數 3～10 的環烷基，更佳為表示碳數 1～5 的烷基。

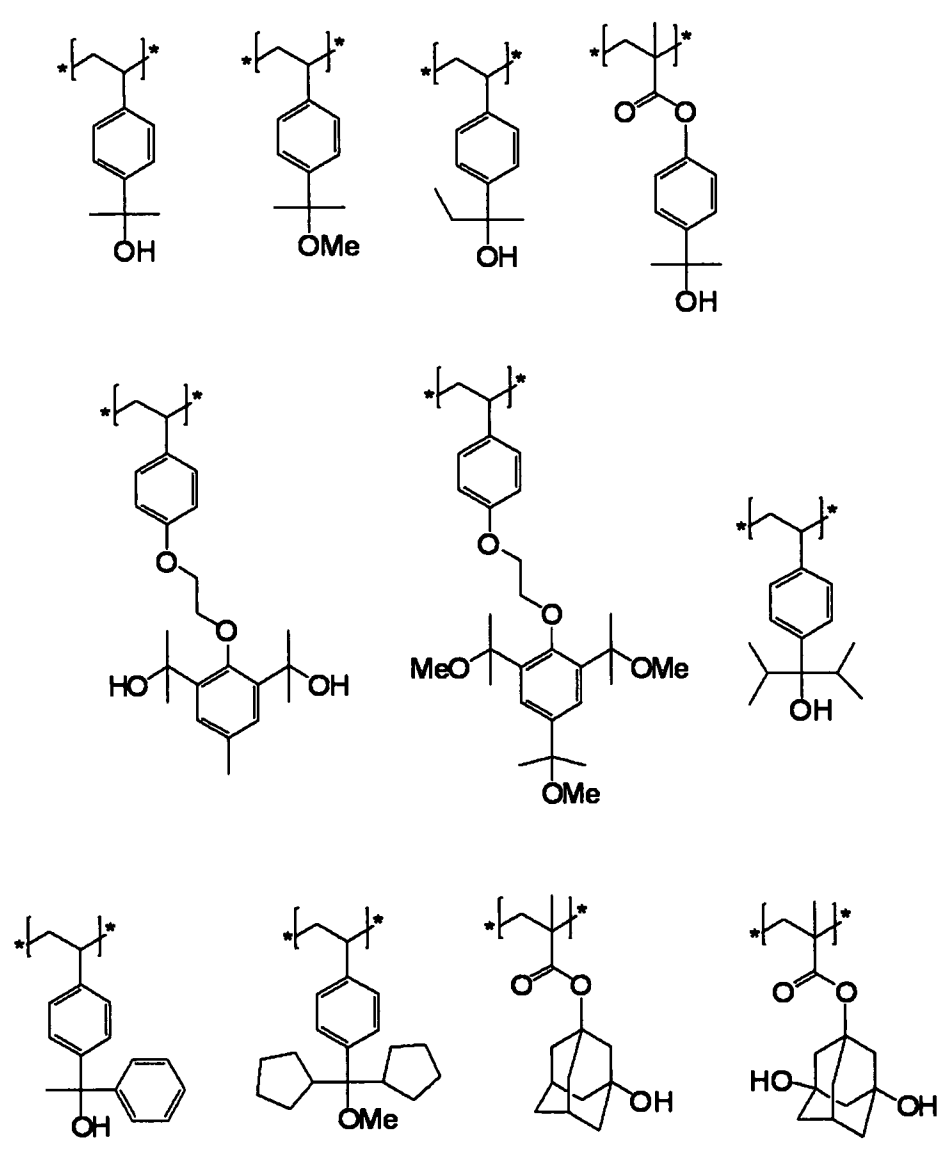
【0103】 通式 (I-3) 中的 X 與通式 (I) 中的 X 為相同含意，較佳範圍亦相同。

【0104】 通式 (I-3) 中的 B_2 與通式 (B) 中的 B_2 為相同含意，較佳範圍亦相同。

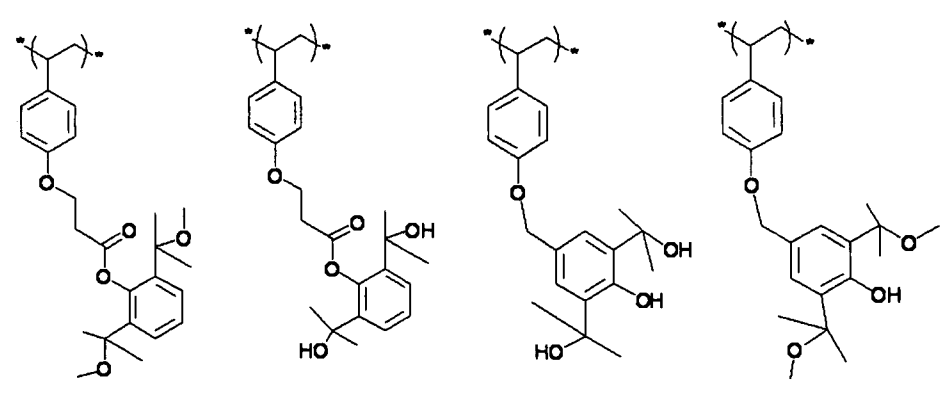
【0105】 通式 (I-3) 中的 n 較佳為表示 1～5 的整數，更佳為表示 1～3 的整數，進而佳為表示 1 或 2。

【0106】 以下示出通式 (I) 所表示的重複單元 (b) 的具體例，但不限定於該些具體例。 Me 表示甲基， Ac 表示乙醯基。

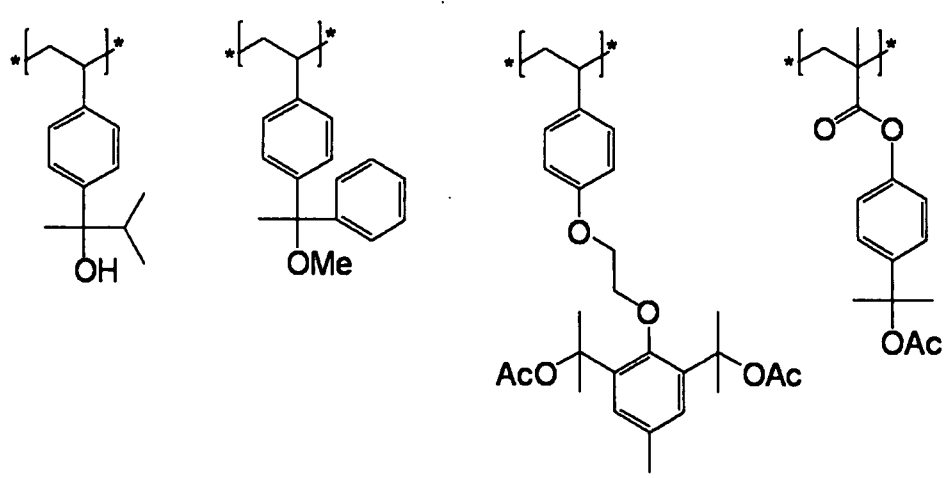
【0107】



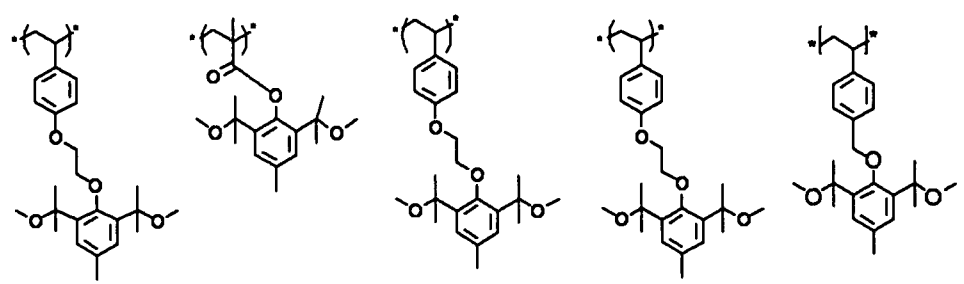
【 0108 】



【 0109 】



【0110】



【0111】 相對於高分子化合物（A）的所有重複單元，通式（I）所表示的重複單元（b）的含量較佳為 1 mol%～60 mol%，更佳為 3 mol%～50 mol%，進而佳為 5 mol%～40 mol%。

【0112】 <通式（II）所表示的重複單元（c）>

本發明中的高分子化合物（A）較佳為除了藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）及通式（I）所表示的重複單元（b）以外，更含有下述通式（II）所表示的重複單元（c）。

【0113】



R₄表示氫原子、有機基或鹵素原子。

Ar₂表示芳香環基。

【0115】 於通式 (II) 中的 R_4 表示有機基的情形時，有機基較佳為烷基、環烷基、芳基，更佳為碳數 1~10 的直鏈或分支烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基）、碳數 3~10 的環烷基（例如環戊基、環己基、降冰片基）、碳數 6~10 的芳基（例如苯基、萘基）。

有機基亦可更具有取代基。該取代基可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）、羧基、羥基、胺基、氰基等，但不限定於該些基團。取代基尤佳為氟原子、羥基。

具有取代基的情形有機基可列舉三氟甲基、羥基甲基等。

R_4 較佳為氫原子或甲基，更佳為氫原子。

【0116】 於 D_1 表示二價連結基的情形時，二價連結基較佳為羰基、伸烷基、伸芳基、磺醯基、-O-、-NH-或將該些基團組合而成的基團（例如酯鍵等）。

D_1 較佳為單鍵或羰氧基，更佳為單鍵。

【0117】 Ar_2 所表示的芳香環基較佳為自單環或多環的芳香環中丟掉 $n+1$ 個氫原子所得的基團（ n 表示 1 以上的整數）。

所述芳香環可列舉：苯環、萘環、蒽環、菲環、菲環等可具有取代基的芳香族烴環（較佳為碳數 6~18），以及包含例如噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯并噻吩環、苯并呋喃環、苯并吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯并咪唑環、三唑環、噻二唑環、噻唑環等雜環的芳香族雜環。其中，就解析性的觀點而言，較佳為苯環、萘環，最佳為苯環。

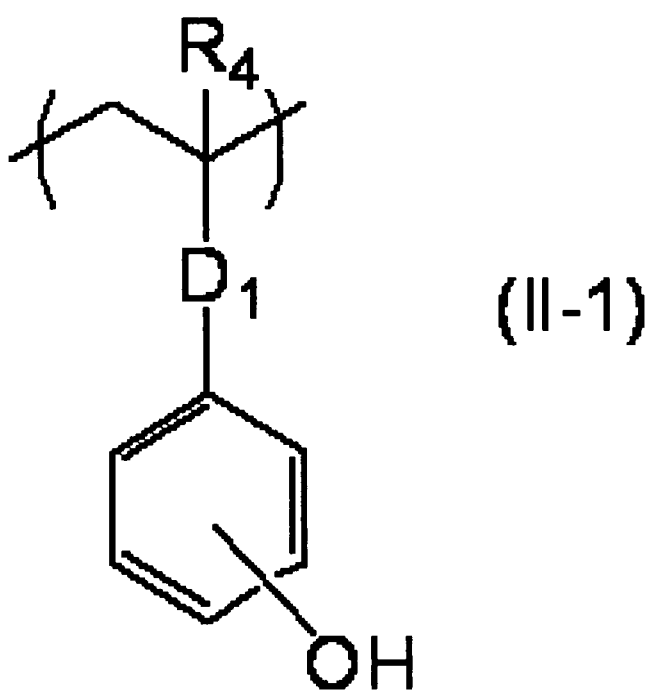
【0118】 m_1 較佳為 1~5 的整數，更佳為表示 1~3 的整數，進而佳為表示 1 或 2，尤佳為表示 1。

於 m_1 表示 1、 Ar_2 表示苯環的情形時，相對於苯環中的與聚合物主鏈的鍵結位置，-OH 的取代位置可為對位亦可為間位亦可為鄰位，就鹼顯影性的觀點而言，較佳為對位。

【0119】 Ar_2 的芳香環基中的芳香環除了-OH 所表示的基團以外亦可具有取代基，取代基例如可列舉：烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷基磺醯氧基、芳基羰基。

【0120】 通式（II）較佳爲下述通式（II-1）。

【0121】



【0122】 式中，

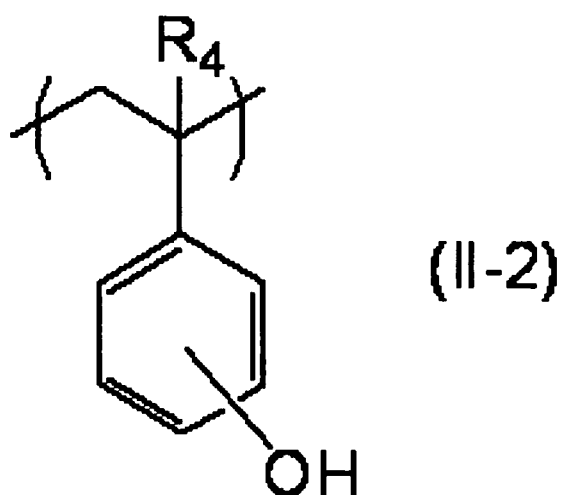
R₄ 表示氫原子、有機基或鹵素原子。

D₁ 表示單鍵或二價連結基。

【0123】 通式（II-1）中的 R₄ 及 D₁ 與通式（II）中的 R₄ 及 D₁ 爲相同含意，較佳範圍亦相同。

【0124】 通式（II）更佳爲下述通式（II-2）。

【0125】

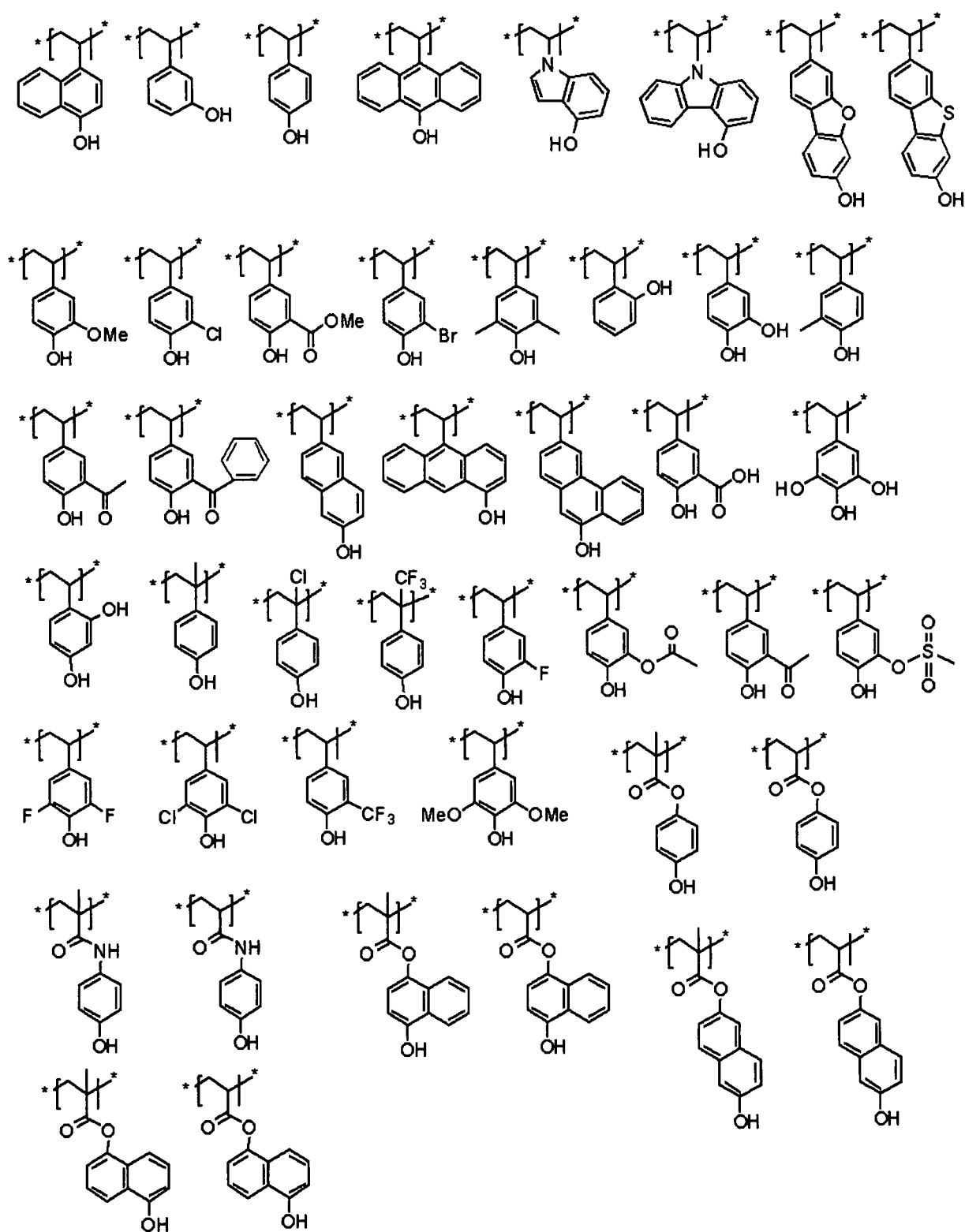


【0126】 式中， R_4 表示氫原子、有機基或鹵素原子。

【0127】 通式 (II-2) 中的 R_4 與通式 (II) 中的 R_4 為相同含意，較佳範圍亦相同。

【0128】 以下示出通式 (II) 所表示的重複單元 (c) 的具體例，但不限定於此。 Me 表示甲基。

【0129】



【0130】 本發明的高分子化合物（A）可含有通式（II）所表示的重複單元（c）亦可不含該重複單元（c）。於高分子化合物（A）含有通式（II）所表示的重複單元（c）的情形時，相對於高分子化合物（A）的所有重複單元，通式（II）所表示的重複單元（c）

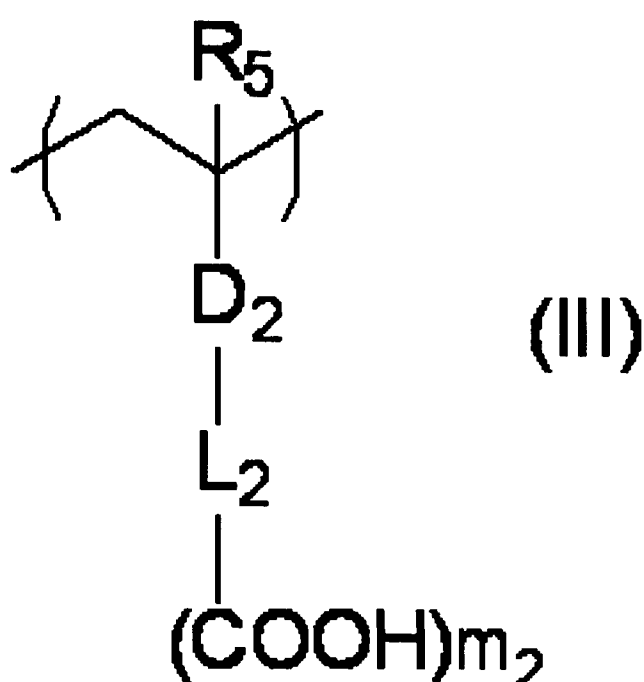
的含量較佳為 10 mol%~90 mol%，更佳為 30 mol%~90 mol%，進而佳為 40 mol%~90 mol%。藉此，尤其於抗蝕劑膜為薄膜的情形（例如抗蝕劑膜的厚度為 10 nm~150 nm 的情形）時，能更可靠地降低使用高分子化合物（A）所形成的本發明的抗蝕劑膜中的曝光部於鹼性顯影液中的溶解速度（即，可將使用高分子化合物（A）的抗蝕劑膜的溶解速度更可靠地控制為最適的溶解速度）。結果，能更可靠地提高感度。

【0131】 <其他重複單元>

本發明的高分子化合物（A）亦可含有其他重複單元。以下，對其他重複單元加以說明。

高分子化合物（A）可含有的其他重複單元可列舉下述通式（III）所表示的重複單元。

【0132】



【0133】 式中，

R_5 表示氫原子、有機基或鹵素原子。

D_2 表示單鍵或 $-COR^{30}-$ 。

R^{30} 表示 $-O-$ 或 $-NH-$ 。

L_2 表示單鍵或伸烷基、伸芳基、胺基或將該些基團的兩種以上組合而成的基團。

m_2 表示 1 以上的整數。

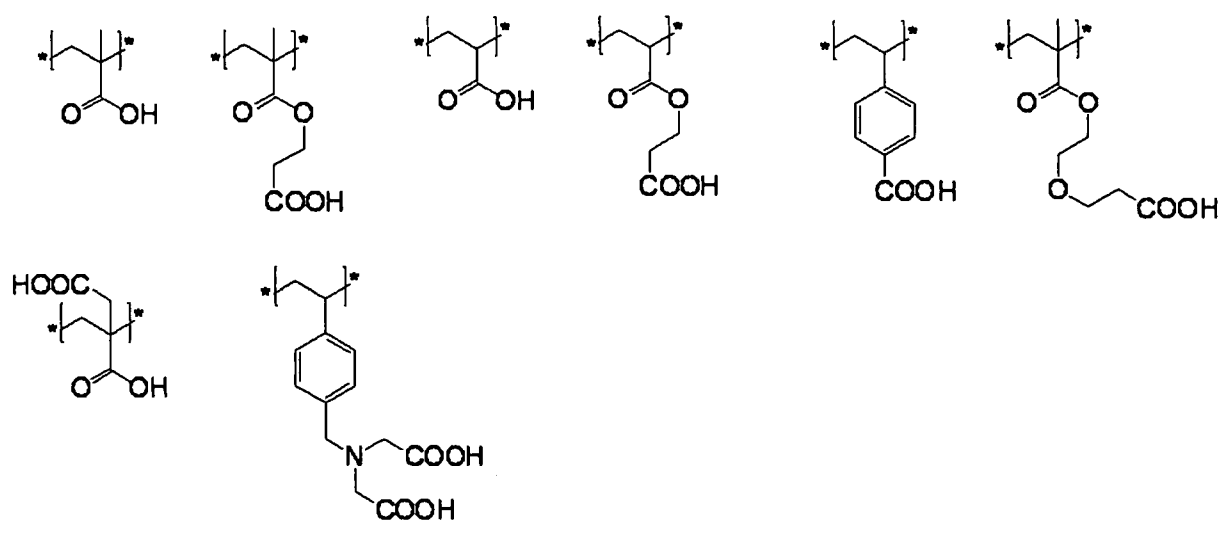
【0134】 通式 (III) 式中， R_5 及 m_2 與通式 (II) 中的 R_4 及 m_1 為相同含意，較佳範圍亦相同。

通式 (III) 中， D_2 較佳為表示單鍵或 $-COO-$ (R^{30} 較佳為表示 $-O-$)。 D_2 更佳為表示單鍵。

通式 (III) 中， L_2 較佳為表示單鍵或碳數 1~5 的伸烷基，更佳為表示單鍵。

【0135】 以下示出通式 (III) 所表示的重複單元的具體例，但不限定於該些具體例。

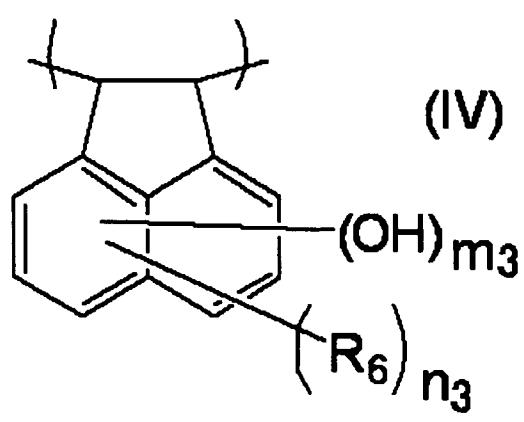
【0136】



【0137】 本發明的高分子化合物（A）可含有通式（III）所表示的重複單元亦可不含該重複單元。於高分子化合物（A）含有通式（III）所表示的重複單元的情形時，相對於高分子化合物（A）的所有重複單元，通式（III）所表示的重複單元的含量較佳為 1 mol% ~ 30 mol%，更佳為 2 mol% ~ 20 mol%，進而佳為 3 mol% ~ 10 mol%。

【0138】 本發明的高分子化合物（A）可含有的其他重複單元亦可列舉下述通式（IV）或下述通式（V）所表示的重複單元。

【0139】



【0140】 式中，

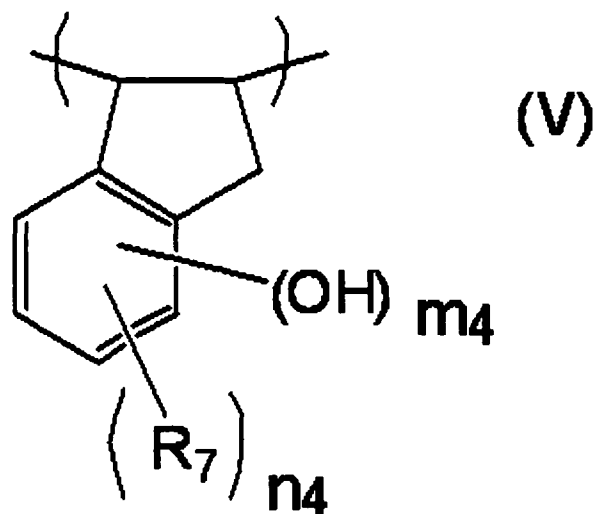
R_6 表示氫原子、有機基或鹵素原子。

m_3 表示 0~6 的整數。

n_3 表示 0~6 的整數。

其中， $m_3+n_3 \leq 6$ 。

【0141】



【0142】 式中，

R_7 表示氫原子、有機基或鹵素原子。

m_4 表示 0~4 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

其中， $m_4+n_4 \leq 4$ 。

【0143】 於通式 (IV) 及通式 (V) 中的 R_6 及 R_7 表示有機基的情形時，有機基較佳為烷基、環烷基、醯氧基、烷氧基，更佳為碳數 1~6 的直鏈或分支烷基、碳數 3~10 的環烷基、碳數 2~8 的直鏈或分支或環狀的醯氧基、碳數 1~6 的直鏈或分支或環狀的烷氧基。

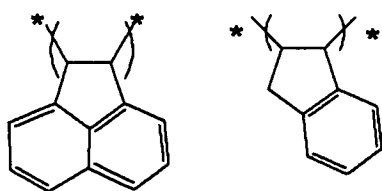
有機基亦可更具有取代基。該取代基可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）、羧基、羥基、胺基、氰基等，但不限定於該些基團。

【0144】 通式（IV）及通式（V）中的 m_3 及 m_4 較佳為表示 0~3 的整數，更佳為表示 0 或 1，進而佳為表示 0。

【0145】 通式（IV）及通式（V）中的 n_3 及 n_4 較佳為表示 0~3 的整數，更佳為表示 0 或 1，進而佳為表示 0。

【0146】 以下示出通式（IV）或通式（V）所表示的重複單元的具體例，但不限定於該些具體例。

【0147】



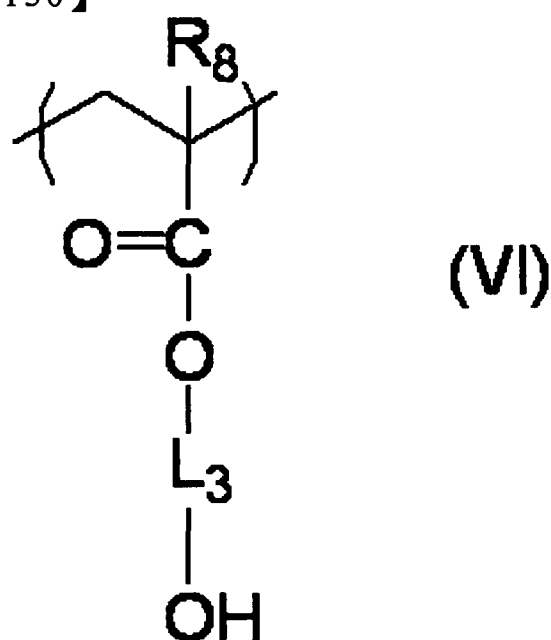
【0148】 本發明的高分子化合物（A）可含有通式（IV）所表示的重複單元亦可不含該重複單元。於高分子化合物（A）含有通式（IV）所表示的重複單元的情形時，相對於高分子化合物（A）的所有重複單元，通式（IV）所表示的重複單元的含量較佳為 1 mol%~30 mol%，更佳為 2 mol%~20 mol%，進而佳為 3 mol%~15 mol%。

本發明的高分子化合物（A）可含有通式（V）所表示的重複單元亦可不含該重複單元。於高分子化合物（A）含有通式（V）所表示的重複單元的情形時，相對於高分子化合物（A）的所有重

複單元，通式（V）所表示的重複單元的含量較佳為 1 mol%~30 mol%，更佳為 2 mol%~20 mol%，進而佳為 3 mol%~10 mol%。

【0149】 本發明的高分子化合物（A）可含有的其他重複單元亦可列舉：與所述通式（I）所表示的重複單元（b）不同的具有醇性羥基的重複單元。與所述通式（I）所表示的重複單元（b）不同的具有醇性羥基的重複單元較佳為下述通式（VI）所表示的重複單元。

【0150】



【0151】 式中，

R₈ 表示氫原子、有機基或鹵素原子。

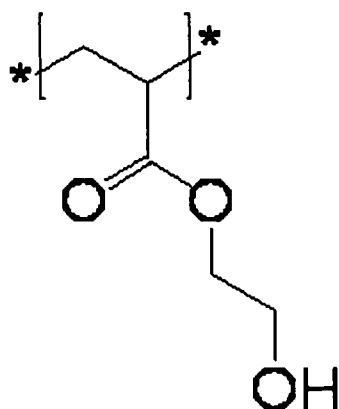
L₃ 表示直鏈狀或分支狀伸烷基。

【0152】 通式（VI）式中，R₈ 與通式（II）中的 R₄ 為相同含意，較佳範圍亦相同。

通式（VI）中，L₃ 較佳為表示直鏈狀的碳數 1~5 的伸烷基。

【0153】 以下示出通式 (VI) 所表示的重複單元的具體例，但不限定於以下的具體例。

【0154】



【0155】 本發明的高分子化合物 (A) 可含有通式 (VI) 所表示的重複單元亦可不含該重複單元。於高分子化合物 (A) 含有通式 (VI) 所表示的重複單元的情形時，相對於高分子化合物 (A) 的所有重複單元，通式 (VI) 所表示的重複單元的含量較佳為 1 mol% ~ 30 mol%，更佳為 2 mol% ~ 20 mol%，進而佳為 3 mol% ~ 10 mol%。

【0156】 本發明的高分子化合物 (A) 可含有的其他重複單元亦可列舉：含有具有非酸分解性的多環脂環烴結構的基團的重複單元或含有具有非酸分解性的芳香環結構的基團的重複單元。

【0157】 本發明中，所謂非酸分解性，是指不因藉由光化射線或放射線的照射而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位 (a) 所產生的酸而發生分解反應的性質。

更具體而言，具有非酸分解性的多環脂環烴結構的基團較佳

為對酸及鹼穩定的基團。所謂對酸及鹼穩定的基團，是指不顯示出酸分解性及鹼分解性的基團。

【0158】 本發明中，所謂具有多環脂環烴結構的基團，只要為具有多環脂環烴結構的一價基團，則並無特別限定，總碳數較佳為 5～40，更佳為 7～30。多環脂環烴結構亦可於環內具有不飽和鍵。

具有多環脂環烴結構的基團中的多環脂環烴結構是指具有多個單環型的脂環烴基的結構、或多環型的脂環烴結構，亦可為橋聯式。單環型的脂環烴基較佳為碳數 3～8 的環烷基，例如可列舉環丙基、環戊基、環己基、環丁基、環辛基等，具有多個單環型的脂環烴基的結構具有多個該些基團。含有多個單環型的脂環烴基的結構較佳為具有 2 個～4 個單環型的脂環烴基，尤佳為具有 2 個單環型的脂環烴基。

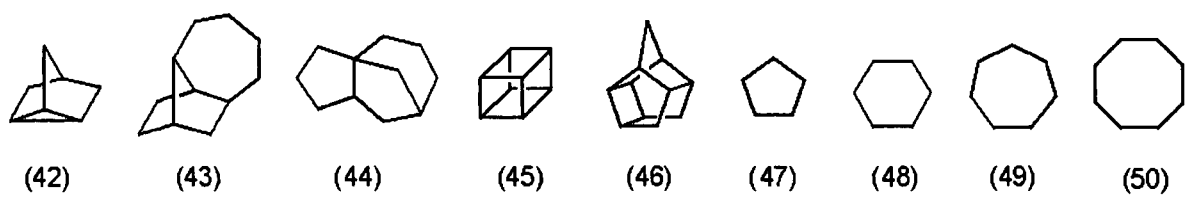
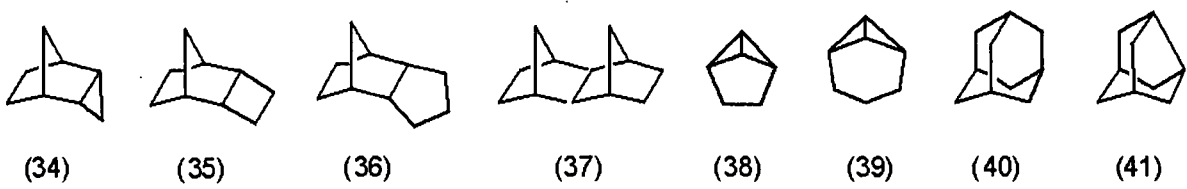
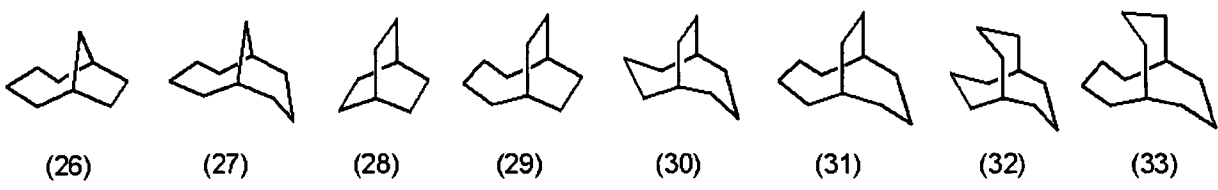
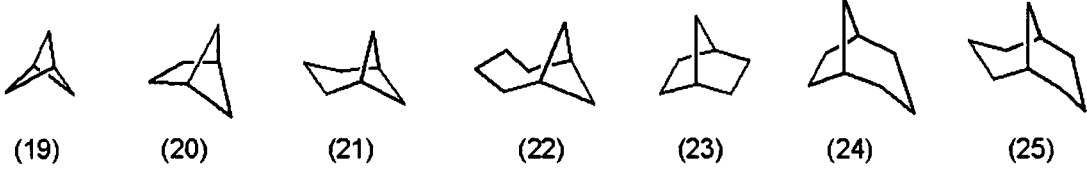
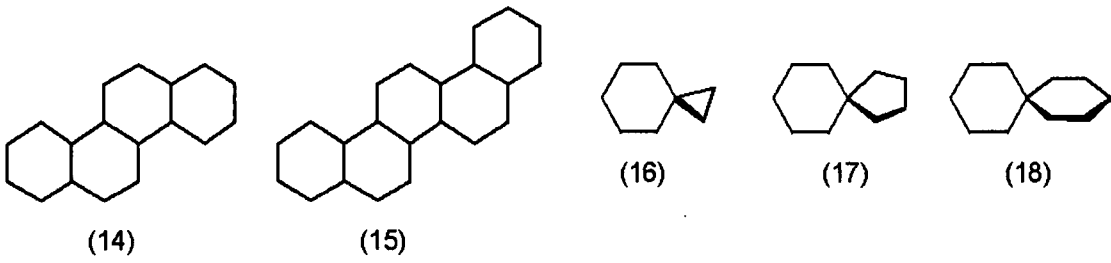
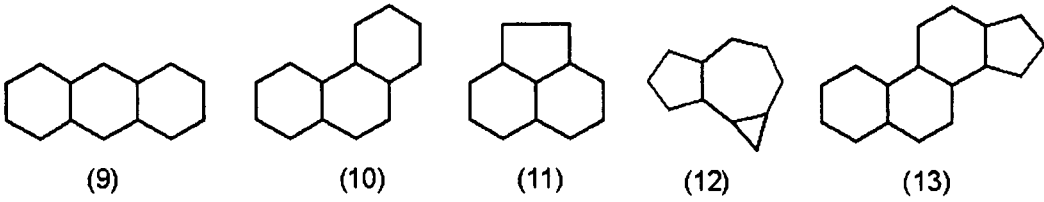
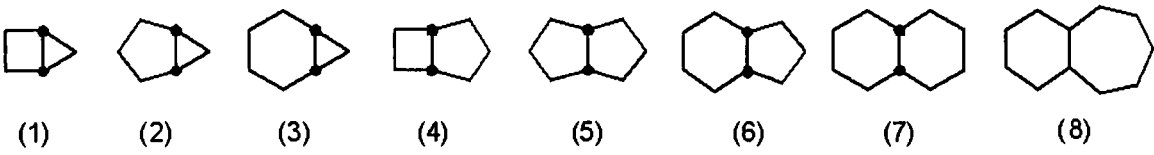
多環型的脂環烴結構可列舉碳數 5 以上的雙環結構、三環結構、四環結構等，較佳為碳數 6～30 的多環的環結構，例如可列舉：金剛烷結構、十氫萘結構、降冰片烷結構、降冰片烯結構、雪松醇結構、異冰片烷結構、冰片烷結構、二環戊烷結構、 α -蒎烯結構、三環癸烷結構、四環十二烷結構或雄甾烷結構。再者，單環或多環的環烷基中的一部分碳原子亦可經氧原子等雜原子取代。

【0159】 所述多環脂環烴結構較佳可列舉：金剛烷結構、十氫萘結構、降冰片烷結構、降冰片烯結構、雪松醇結構、具有多個環己基的結構、具有多個環庚基的結構、具有多個環辛基的結構、

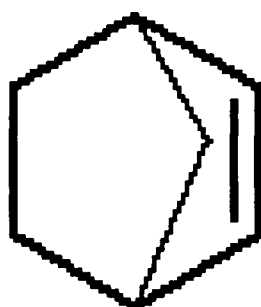
具有多個環癸烷基的結構、具有多個環十二烷基的結構、三環癸烷結構，就耐乾式蝕刻性的觀點而言，最佳為金剛烷結構（即，具有所述非酸分解性的多環脂環烴結構的基團最佳為具有非酸分解性的金剛烷結構的基團）。

以下示出該些多環脂環烴結構（關於具有多個單環型的脂環烴基的結構，示出與所述單環型的脂環烴基相對應的單環型的脂環烴結構（具體而言為以下的式（47）～（50）的結構））的化學式。

【0160】



【0161】



(51)

【0162】 所述多環脂環烴結構亦可更具有取代基，取代基例如可列舉：烷基（較佳為碳數 1~6）、環烷基（較佳為碳數 3~10）、芳基（較佳為碳數 6~15）、鹵素原子、羥基、烷氧基（較佳為碳數 1~6）、羧基、羰基、硫羰基、烷氧基羰基（較佳為碳數 2~7）、及將該些基團組合而成的基團（較佳為總碳數 1~30，更佳為總碳數 1~15）。

【0163】 所述多環脂環烴結構較佳為所述式（7）、式（23）、式（40）、式（41）及式（51）的任一個所表示的結構以及具有兩個以所述式（48）的結構中的任意一個氫原子作為結合鍵的一價基的結構，更佳為所述式（23）、式（40）及式（51）的任一個所表示的結構以及具有兩個以所述式（48）的結構中的任意一個氫原子作為結合鍵的一價基的結構，最佳為所述式（40）所表示的結構。

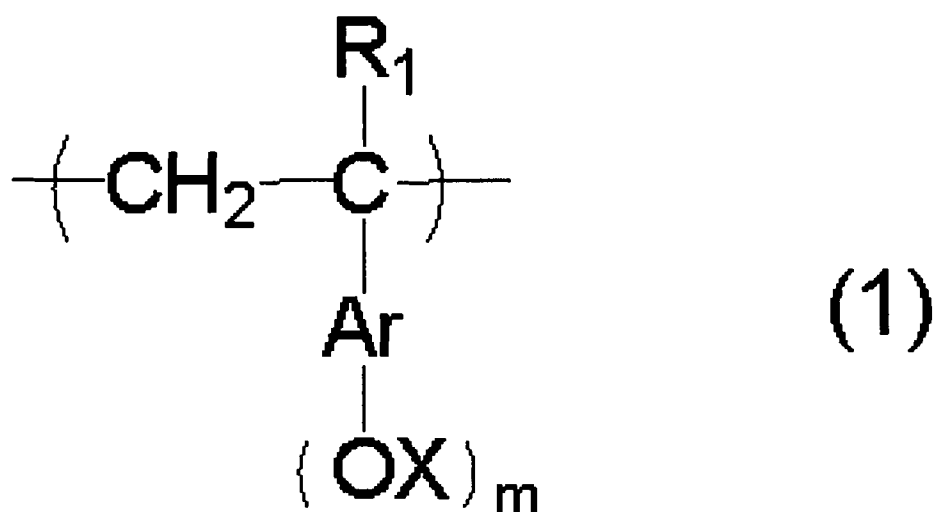
具有多環脂環烴結構的基團較佳為將所述多環脂環烴結構的任意一個氫原子作為結合鍵的一價基。

【0164】 所謂具有芳香環結構的基團，只要為具有芳香環的一價基，則並無特別限定，總碳數較佳為 6~40，更佳為 6~30。芳香環可列舉：苯環、萘環、蒽環、茚環、菲環等碳數 6~18 的可具有取代基的芳香族烴環。其中，較佳為苯環、萘環，最佳為苯環。

具有芳香環結構的基團較佳為以所述芳香環結構的任意一個氫原子作為結合鍵的一價基。

【0165】 具有非酸分解性的多環脂環烴結構的重複單元或具有非酸分解性的芳香環結構的重複單元較佳為下述通式 (1) 所表示的重複單元。

【0166】



【0167】 式中， R_1 表示氫原子或甲基， X 表示具有非酸分解性的多環脂環烴結構的基團或具有非酸分解性的芳香環結構的基團。 Ar 表示芳香族環。 m 為 1 以上的整數。

【0168】 通式 (1) 中的 R_1 表示氫原子或甲基，尤佳為氫原子。

通式 (1) 的 Ar 的芳香族環例如可列舉：苯環、萘環、蒽環、

茛環、菲環等碳數 6~18 的可具有取代基的芳香族烴環，或含有例如噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯并噻吩環、苯并呋喃環、苯并吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯并咪唑環、三唑環、噻二唑環、噻唑環等雜環的芳香環雜環。其中，就解析性的觀點而言，較佳為苯環、萘環，最佳為苯環。

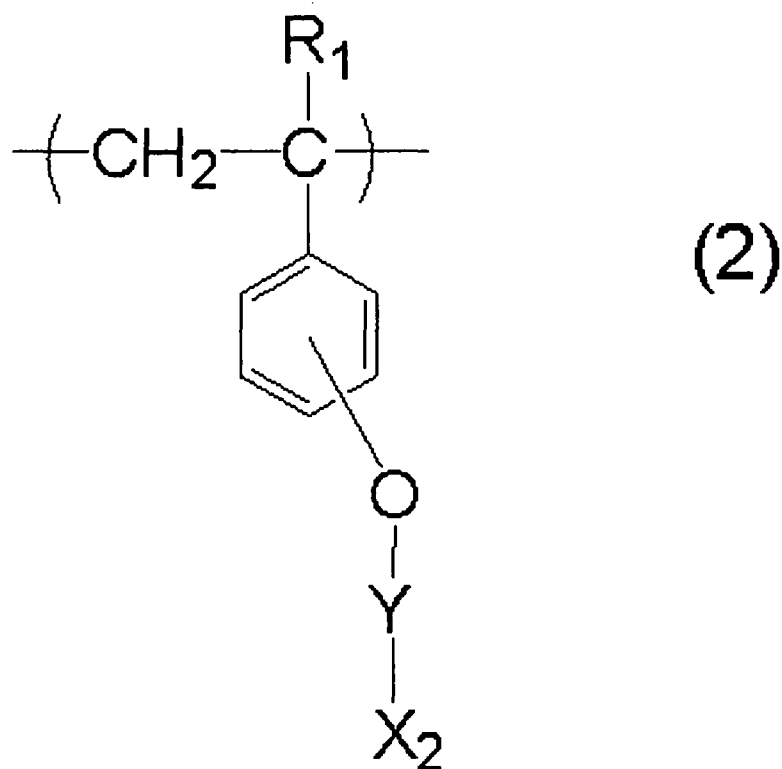
Ar 的芳香族環除了所述-OX 所表示的基團以外亦可具有取代基，取代基例如可列舉：烷基（較佳為碳數 1~6）、環烷基（較佳為碳數 3~10）、芳基（較佳為碳數 6~15）、鹵素原子、羥基、烷氧基（較佳為碳數 1~6）、羧基、烷氧基羰基（較佳為碳數 2~7），較佳為烷基、烷氧基、烷氧基羰基，更佳為烷氧基。

【0169】 X 表示具有非酸分解性的多環脂環烴結構的基團或具有非酸分解性的芳香環結構的基團。X 所表示的具有非酸分解性的多環脂環烴結構的基團或具有非酸分解性的芳香環結構的基團的具體例及較佳範圍與上文所述相同。X 更佳為後述通式（2）中的-Y-X₂所表示的基團。

m 較佳為 1~5 的整數，最佳為 1。於 m 為 1 且 Ar 為苯環時，相對於苯環與聚合物主鏈的鍵結位置，-OX 的取代位置可為對位亦可為間位亦可為鄰位，較佳為對位或間位，更佳為對位。

【0170】 通式（1）較佳為下述通式（2）。

【0171】



【0172】 式中， R_1 表示氫原子或甲基， Y 表示單鍵或二價連結基， X_2 表示非酸分解性的多環脂環烴基或非酸分解性的芳香環基。

【0173】 通式 (2) 中的 R_1 表示氫原子或甲基，尤佳為氫原子。

通式 (2) 中， Y 較佳為二價連結基。作為 Y 的二價連結基而較佳的基團為羰基、硫羰基、伸烷基（較佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~5）、磺醯基、 $-\text{COCH}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 或將該些基團組合而成的二價連結基（較佳為總碳數 1~20，更佳為總碳數 1~10），更佳為羰基、 $-\text{COCH}_2-$ 、磺醯基、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CSNH}-$ 、伸烷基，進而佳為羰基、 $-\text{COCH}_2-$ 、伸烷基，尤佳為羰基、伸烷基。

【0174】 X_2 表示多環脂環烴基或芳香環基，為非酸分解性。

多環脂環烴基的總碳數較佳為 5~40，更佳為 7~30。多環脂環烴基亦可於環內具有不飽和鍵。

此種多環脂環烴基爲具有多個單環型的脂環烴基的基團、或多環型的脂環烴基，亦可爲橋聯式。單環型的脂環烴基較佳爲碳數 3~8 的環烷基，例如可列舉環丙基、環戊基、環己基、環丁基、環辛基等，具有多個該些基團。具有多個單環型的脂環烴基的基團較佳爲具有 2 個~4 個單環型的脂環烴基，尤佳爲具有 2 個單環型的脂環烴基。

多環型的脂環烴基可列舉碳數 5 以上的具有雙環結構、三環結構、四環結構等的基團，較佳爲碳數 6~30 的具有多環的環結構的基團，例如可列舉：金剛烷基、降冰片基、降冰片烯基、異冰片基、莰基、二環戊基、 α -蒎烯基、三環癸烷基、四環十二烷基或雄甾烷基。再者，單環或多環的環烷基中的碳原子的一部分亦可經氧原子等雜原子所取代。

【0175】 X_2 的多環脂環烴基較佳爲金剛烷基、十氫萘基、降冰片基、降冰片烯基、雪松醇基、具有多個環己基的基團、具有多個環庚基的基團、具有多個環辛基的基團、具有多個環癸烷基的基團、具有多個環十二烷基的基團、三環癸烷基，最佳爲金剛烷基。

所述脂環烴基亦可更具有取代基。

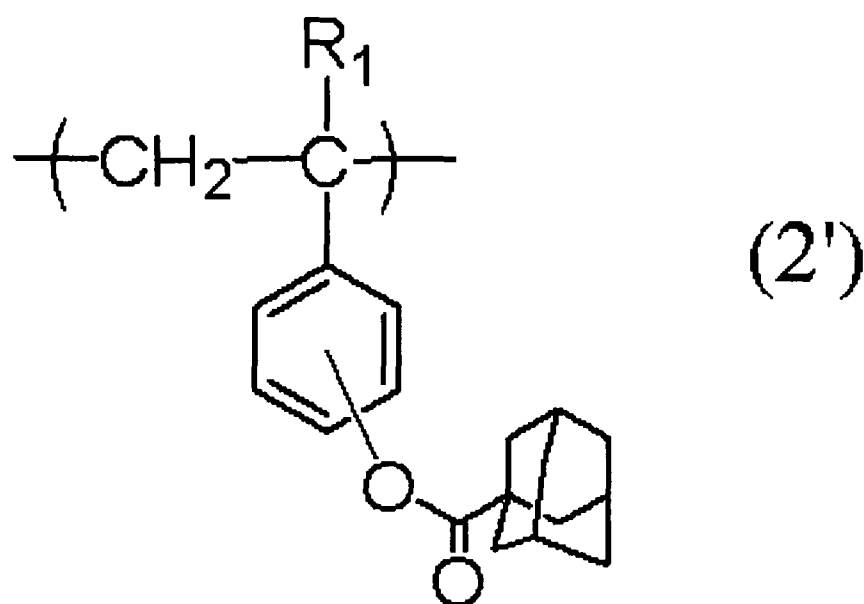
【0176】 X_2 的芳香環基只要爲具有芳香環的一價基，則並無特別限定，總碳數較佳爲 6~40，更佳爲 6~30。芳香環可列舉：苯環、萘環、蒽環、菲環、菲環等碳數 6~18 的可具有取代基的芳香族烴環。其中，較佳爲苯環、萘環，最佳爲苯環。

通式 (1) 中的具有芳香環結構的基團較佳爲自所述芳香環結

構中丟掉任意一個氫原子所得的一價基，更佳為苯基、萘基，進而佳為苯基。

【0177】 通式（1）所表示的重複單元最佳為下述通式（2'）所表示的重複單元。

【0178】



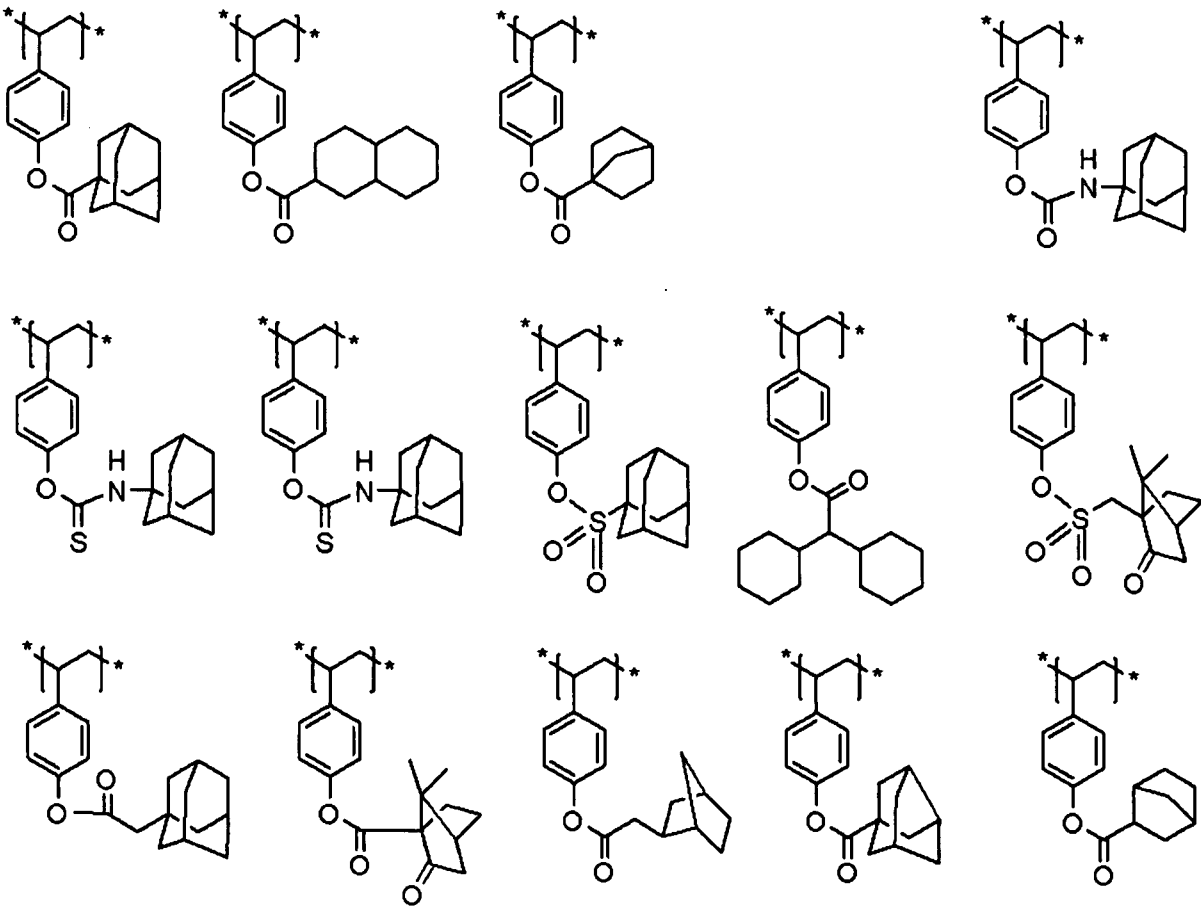
【0179】 式中， R_1 表示氫原子或甲基。

【0180】 通式（2'）中的 R_1 表示氫原子或甲基，尤佳為氫原子。

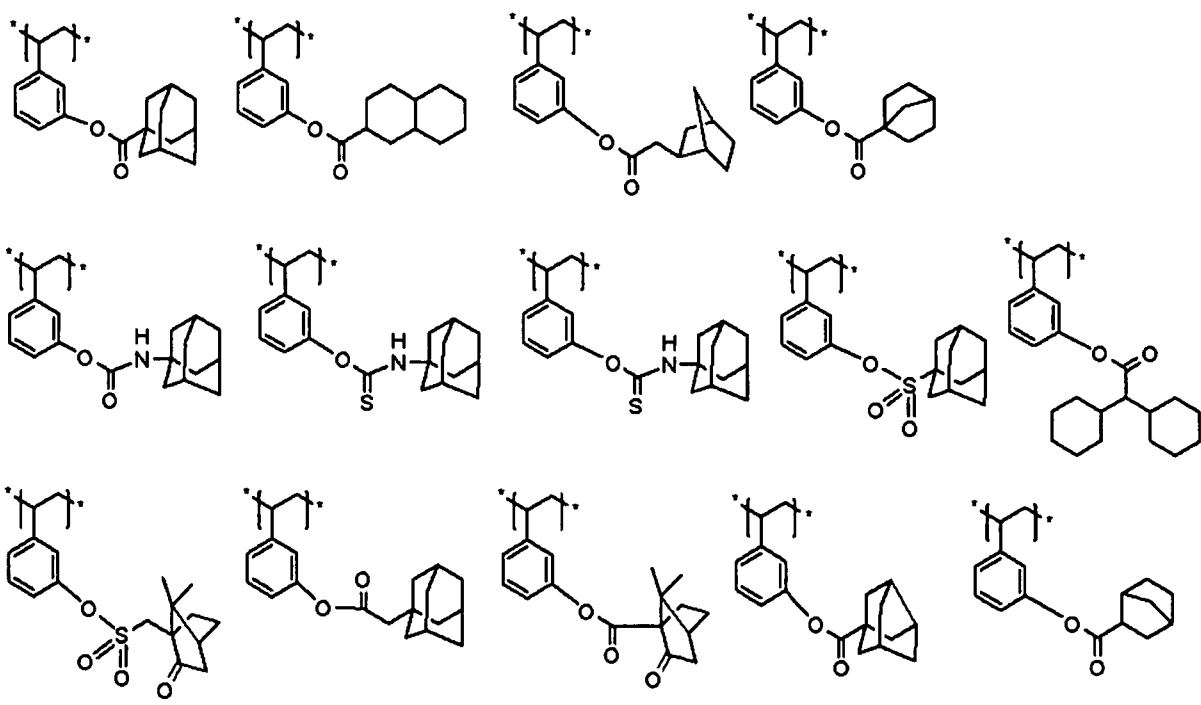
相對於苯環與聚合物主鏈的鍵結位置，通式（2'）中的金剛烷基酯基的取代位置可為對位亦可為間位亦可為鄰位，較佳為對位。

【0181】 通式（1）或通式（2）所表示的重複單元的具體例可列舉以下重複單元。

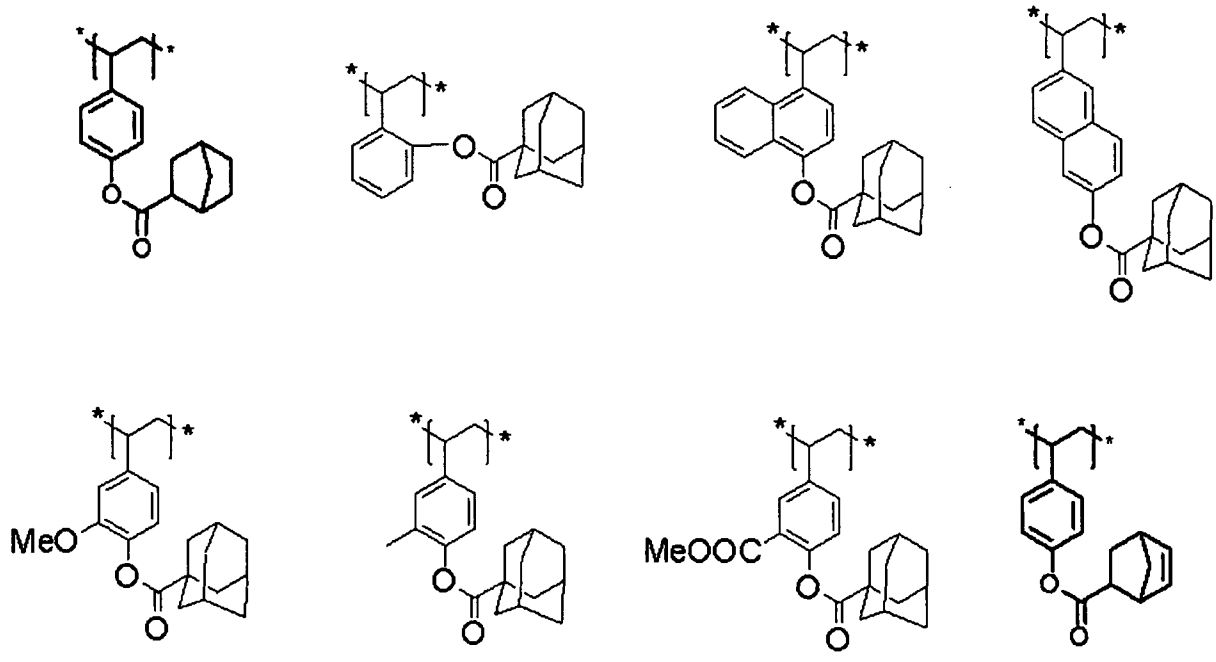
【0182】



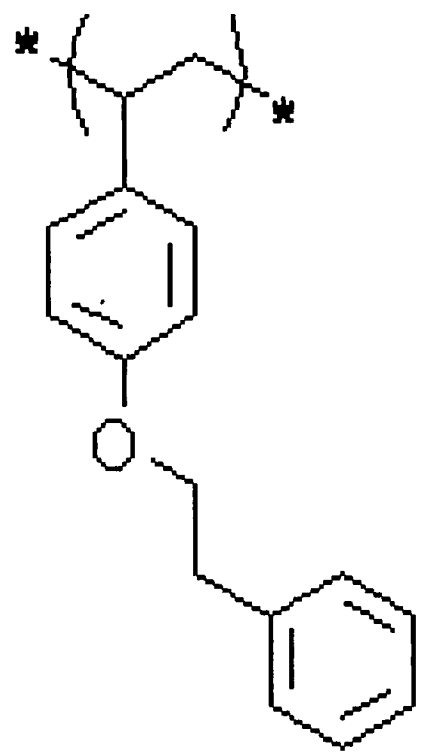
【0183】



【0184】



【0185】



【0186】 本發明的高分子化合物（A）可含有通式（1）所表示的

重複單元亦可不含該重複單元。於高分子化合物(A)含有通式(1)所表示的重複單元的情形時，相對於高分子化合物(A)的所有重複單元，通式(1)所表示的重複單元的含量較佳為10 mol%~90 mol%，更佳為20 mol%~80 mol%，進而佳為30 mol%~70 mol%。

【0187】 本發明中，高分子化合物(A)較佳為

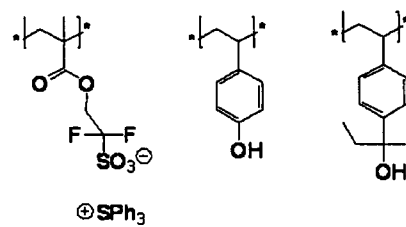
含有所述通式(I)所表示的重複單元、所述通式(II)所表示的重複單元及所述通式(4)所表示的重複單元的高分子化合物，或

含有所述通式(I-2)所表示的重複單元、所述通式(II-1)所表示的重複單元及所述通式(4)所表示的重複單元的高分子化合物，

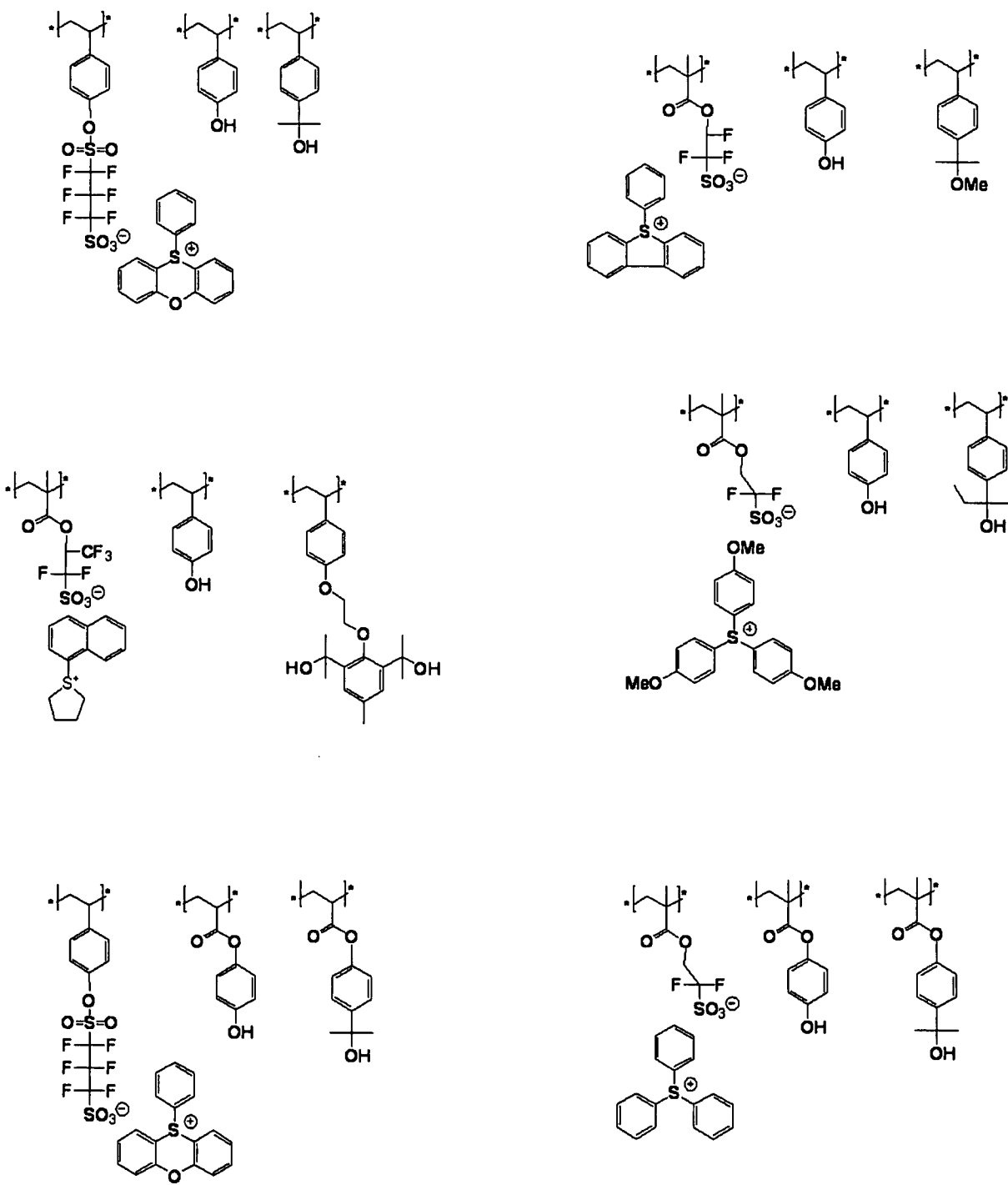
更佳為含有所述通式(I-3)所表示的重複單元、所述通式(II-1)所表示的重複單元及所述通式(4)所表示的重複單元。

【0188】 高分子化合物(A)的具體例可列舉下述例子，但不限定於該些例子。

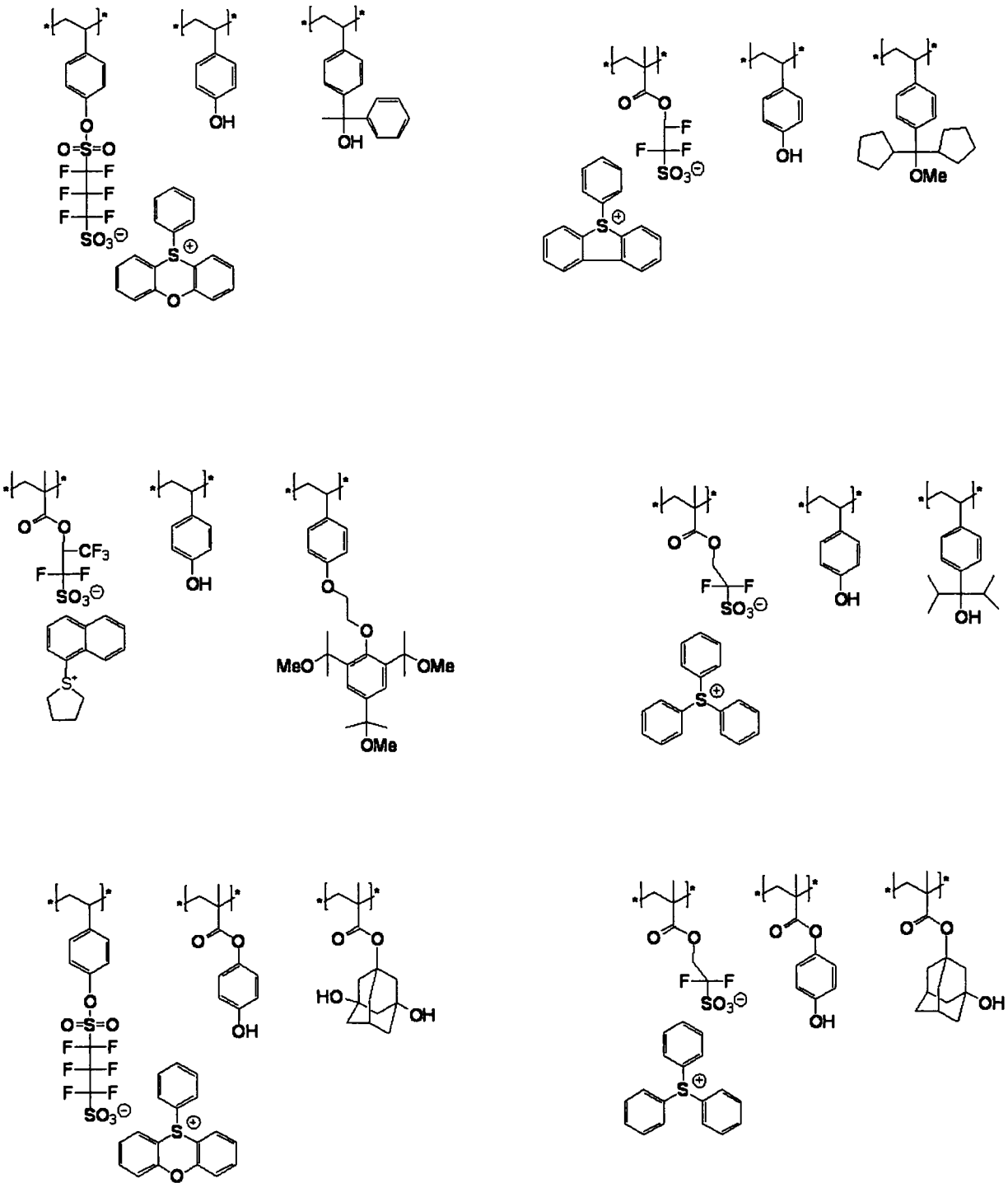
【0189】



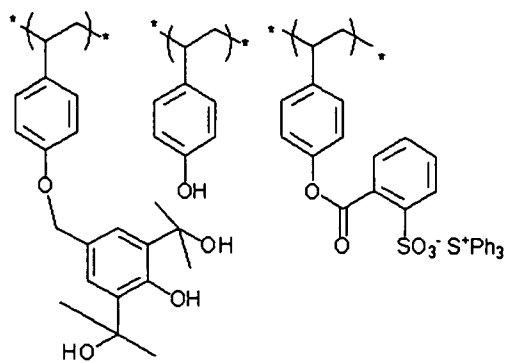
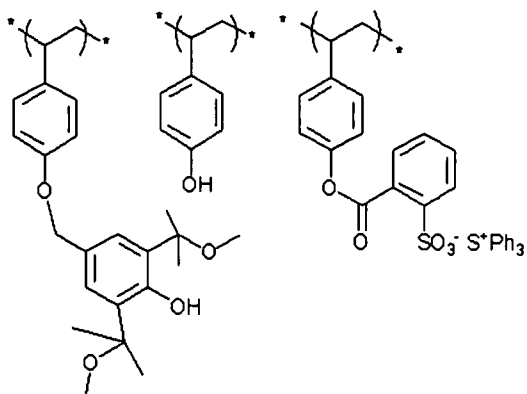
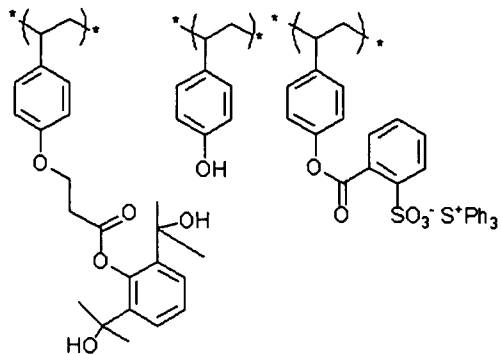
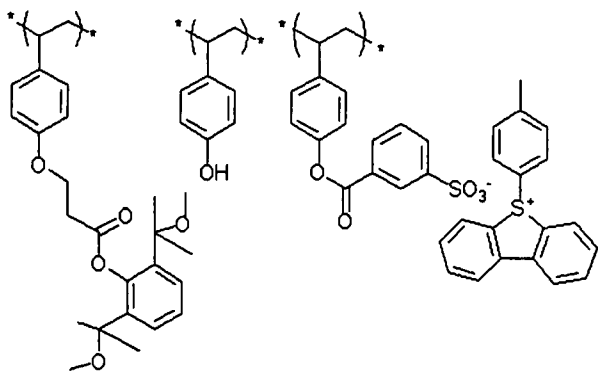
56901pif



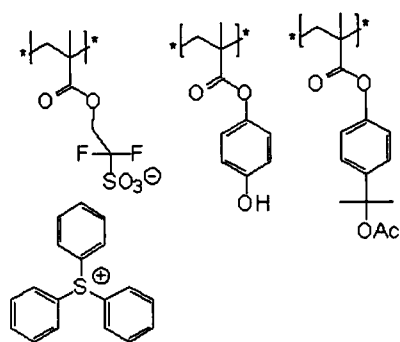
【 0191 】



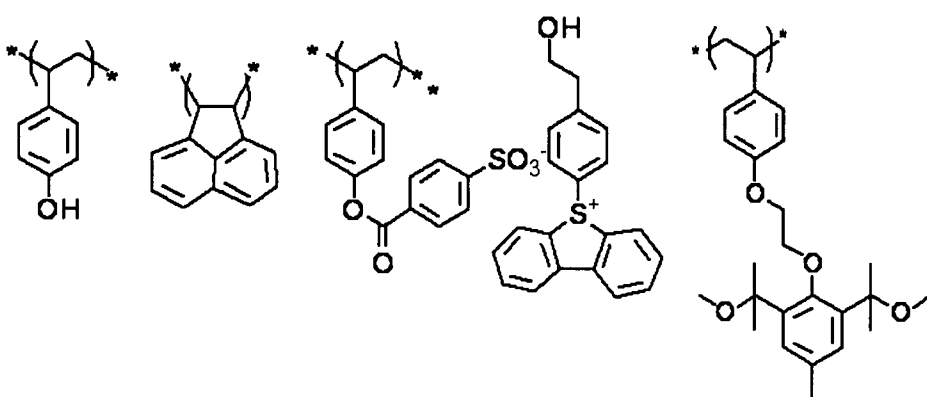
【 0192 】



【0193】



75



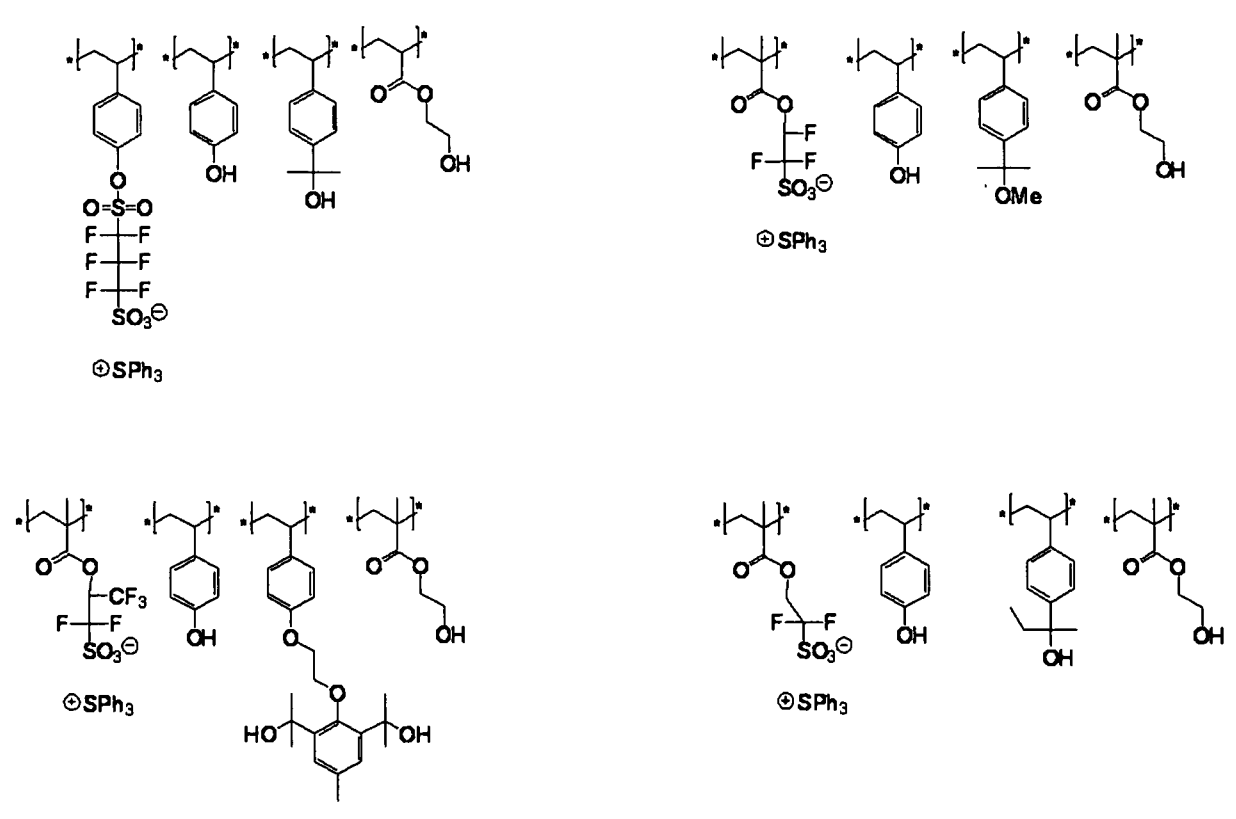
【 0195 】



【 0196 】



【0197】



【0198】 高分子化合物（A）可使用具有含酸交聯性基的多環結構基的單體，藉由公知的自由基聚合法或活性自由基聚合法（引發-轉移-終止劑（iniferter）法等）來合成。另外，亦可利用自由基聚合法或活性自由基聚合法、活性陰離子聚合法將具有含酸交聯性基的基團的單元進行合成而獲得聚合物，利用高分子反應對所得的聚合物進行修飾而合成高分子化合物（A）。

【0199】 高分子化合物（A）的重量平均分子量較佳為 1000～200000，更佳為 2000～50000，進而更佳為 2000～10000。

高分子化合物（A）的分散度（分子量分佈）（Mw/Mn）較佳為 1.7 以下，就提高感度及解析性的觀點而言，更佳為 1.0～1.35，最佳為 1.0～1.20。藉由使用活性陰離子聚合等活性聚合，所得的

高分子化合物（A）的分散度（分子量分佈）變均勻，故較佳。高分子化合物（A）的重量平均分子量及分散度是定義為由 GPC 測定所得的聚苯乙烯換算值。

相對於感放射線性或感光化射線性樹脂組成物的總固體成分，高分子化合物（A）於本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物中的含量較佳為 30 質量%～99.9 質量%，更佳為 40 質量%～99.9 質量%，尤佳為 50 質量%～99.9 質量%。

【0200】 [藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的低分子化合物（B）]

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物亦可更含有藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的低分子化合物（B）（以下將該些化合物適當簡稱為「酸產生劑（B）」）。

此處，所謂低分子化合物（B），是指將藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的部位導入至樹脂的主鏈或側鏈上的化合物以外的化合物，典型而言為將所述部位導入至單分子的化合物中的化合物。低分子化合物（B）的分子量通常為 4000 以下，較佳為 2000 以下，更佳為 1000 以下。另外，低分子化合物（B）的分子量通常為 100 以上，較佳為 200 以上。

【0201】 酸產生劑（B）的較佳形態可列舉鎘化合物。此種酸產生劑（B）例如可列舉銻鹽、銨鹽、鎘鹽等。

另外，酸產生劑（B）的其他較佳形態可列舉藉由光化射線或放射線的照射而產生磺酸、醯亞胺酸或甲基化物酸的化合物。該

形態的酸產生劑(B)例如可列舉：銦鹽、鎂鹽、磷鹽、肟磺酸酯、醯亞胺磺酸酯等。

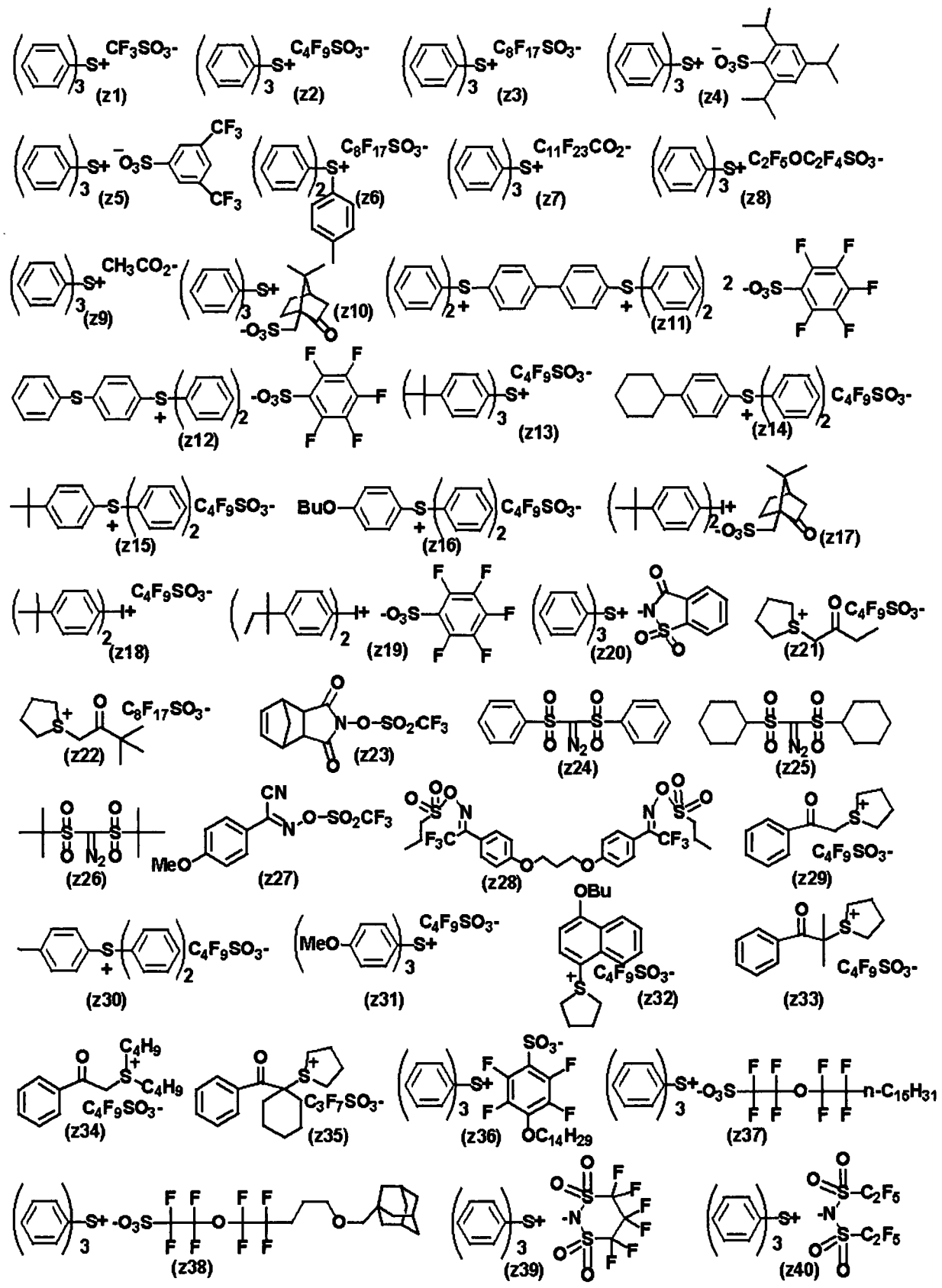
【0202】 酸產生劑(B)較佳為藉由電子束或極紫外線的照射而產生酸的化合物，更佳為藉由電子束而產生酸的化合物。

【0203】 本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物可含有酸產生劑(B)亦可不含該酸產生劑(B)，於含有酸產生劑(B)的情形時，以感放射線性或感光化射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，酸產生劑(B)的含量較佳為 0.1 質量%~30 質量%，更佳為 0.5 質量%~20 質量%，進而佳為 1.0 質量%~10 質量%。

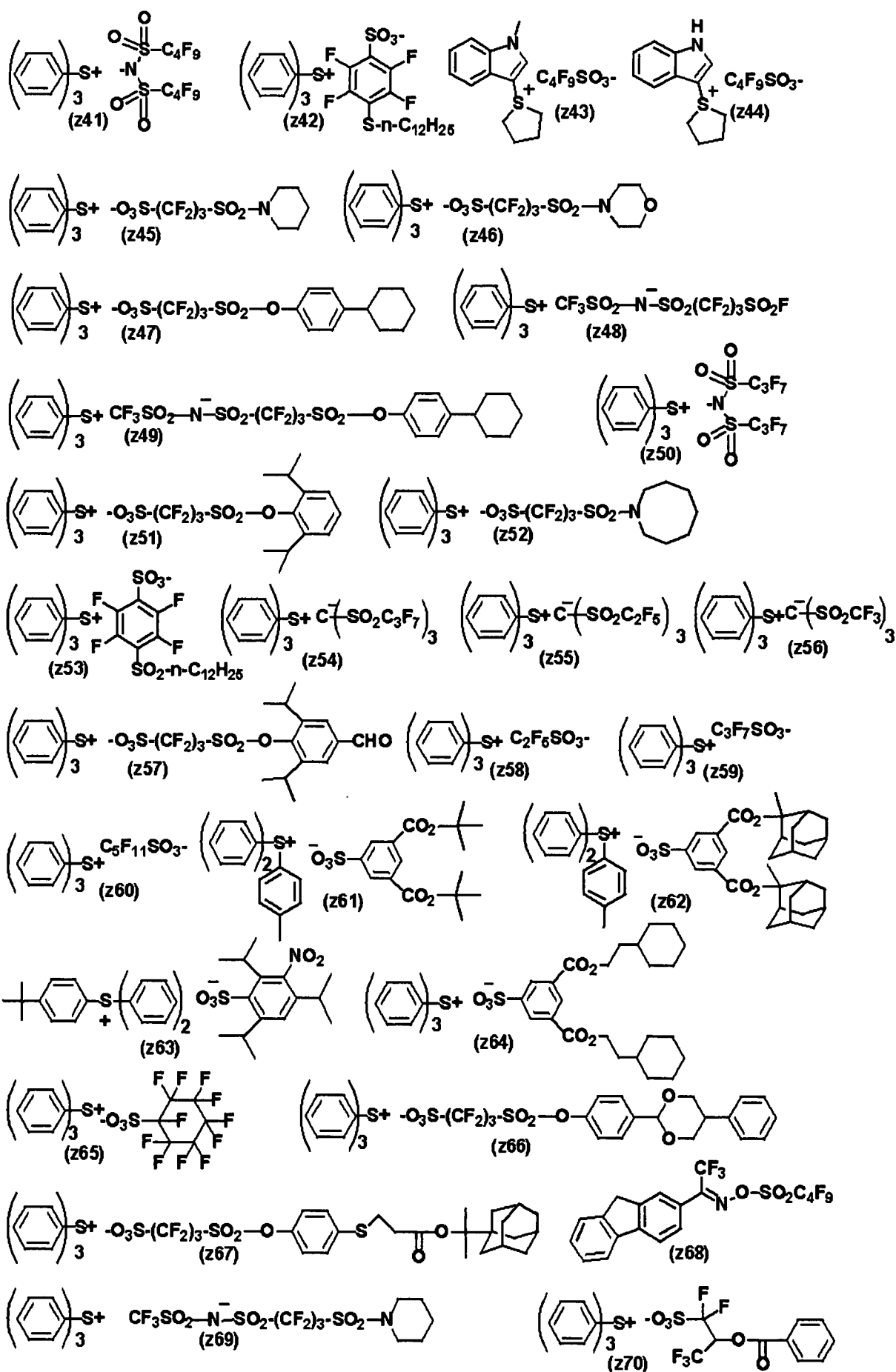
【0204】 酸產生劑(B)可單獨使用一種或組合使用兩種以上。

【0205】 本發明的酸產生劑(B)可列舉以下的具體例。

【0206】



【 0207 】



【0208】 [具有酚性羥基的化合物]

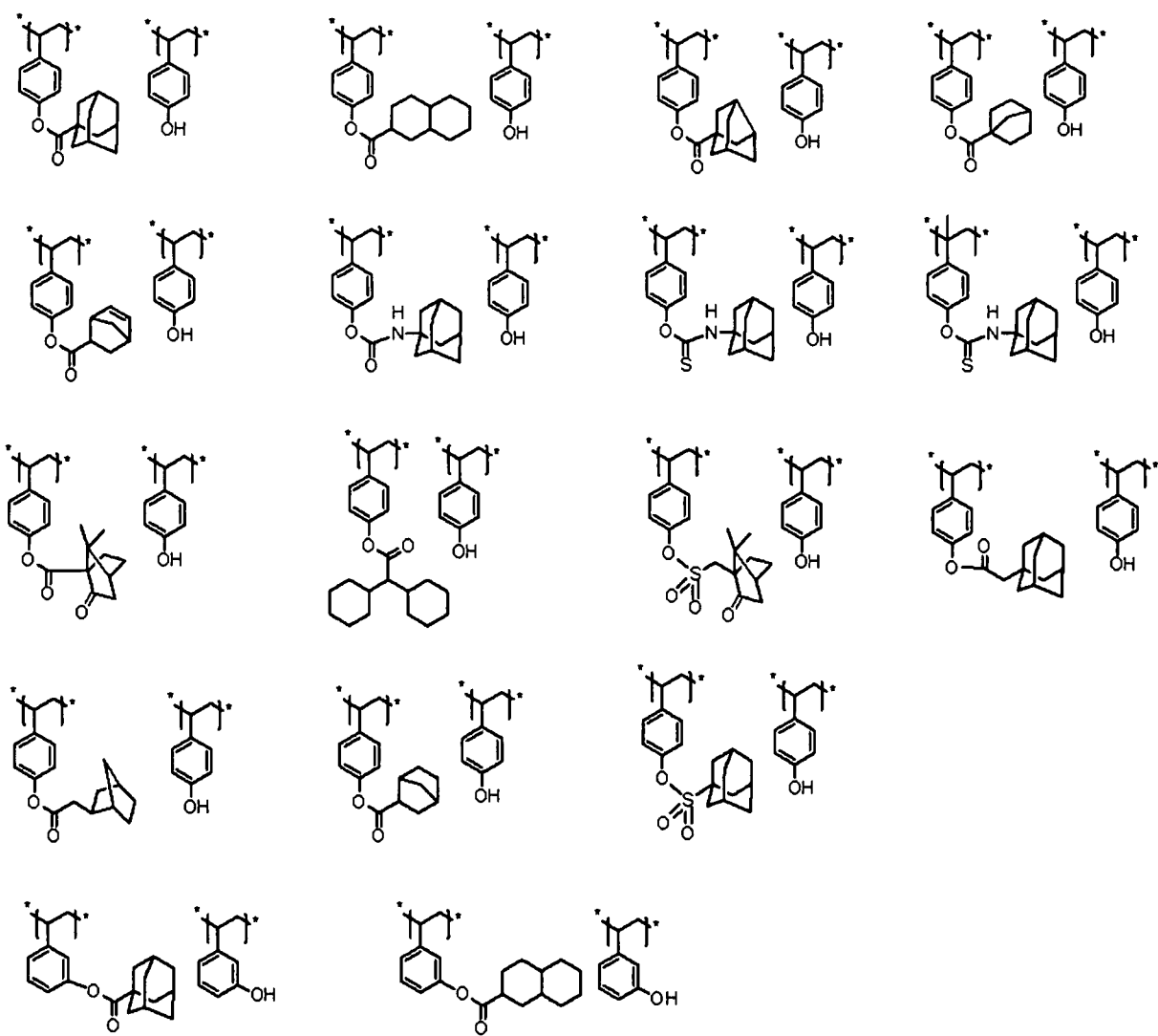
本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物亦可含有一種或多種與本發明的高分子化合物(A)不同的具有酚性羥基的化合物。可為分子抗蝕劑般的相對較低分子的化合物，亦可為高分子化合物。再者，分子抗蝕劑例如可使用日本專利特開 2009-173623 號公報及日本專利特開 2009-173625 號公報中記載的低分子量環狀多酚化合物等。

【0209】 於與高分子化合物(A)不同的具有酚性羥基的化合物為高分子化合物的情形時，重量平均分子量較佳為 1000～200000，更佳為 2000～50000，進而佳為 2000～15000。分散度(分子量分佈)(M_w/M_n)較佳為 2.0 以下，更佳為 1.0～1.60，最佳為 1.0～1.20。

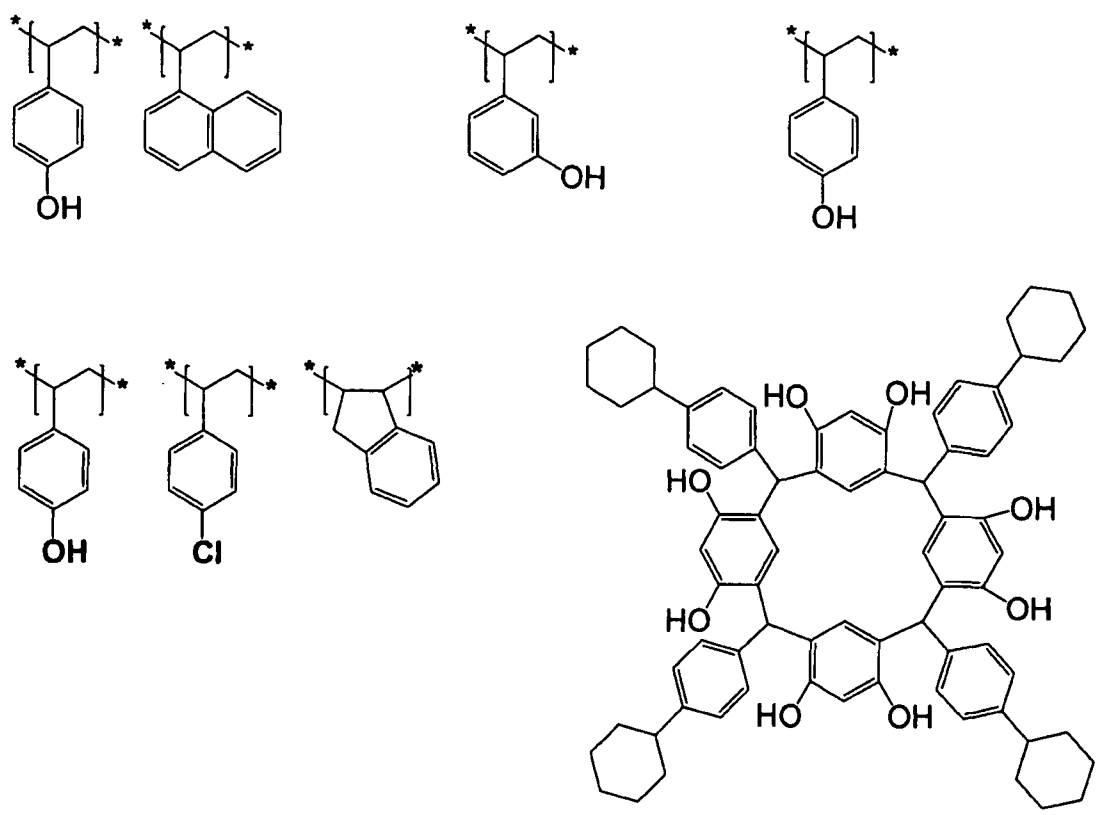
【0210】 本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物可含有與高分子化合物(A)不同的具有酚性羥基的化合物亦可不含該化合物，於含有該化合物的情形時，以感放射線性或感光化射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，較佳為 1 質量%～50 質量%，更佳為 2 質量%～40 質量%，進而佳為 3 質量%～30 質量%。

【0211】 以下示出與本發明的高分子化合物(A)不同的具有酚性羥基的化合物的具體例，但本發明不限定於該些具體例。

【0212】



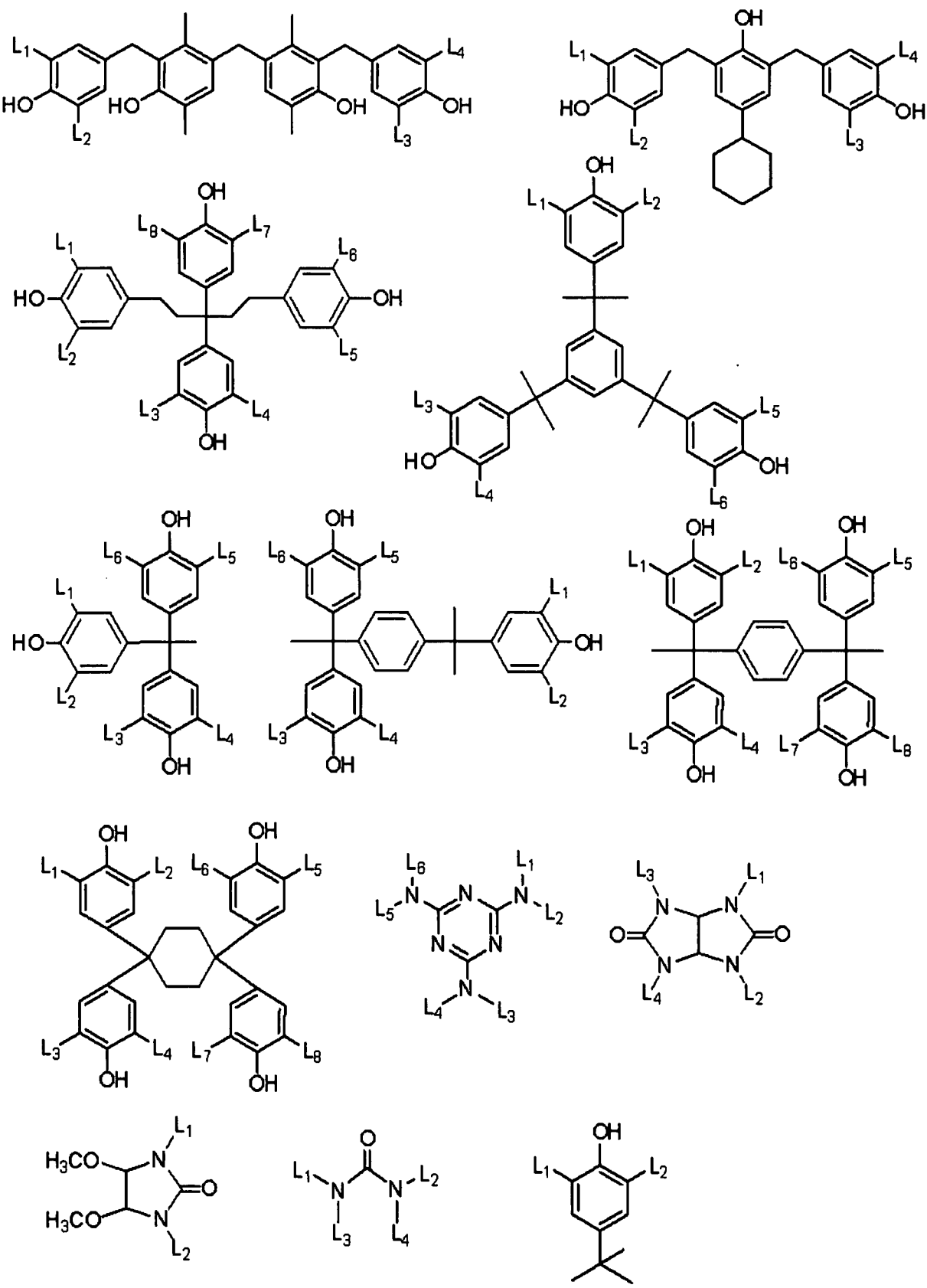
【 0213 】



【0214】 [交聯劑]

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物亦可更含有交聯劑。此處，交聯劑與本發明中的高分子化合物（A）不同。交聯劑較佳為於分子內具有至少一個以上的選自由羥基甲基及烷氧基甲基所組成的組群中的基團的化合物，更佳為具有兩個以上的所述基團的化合物。以下列舉本發明中可使用的交聯劑的具體例，但不限定於該些具體例。

【0215】



【0216】 式中，L₁~L₈ 分別獨立地表示氫原子、羥基甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基或碳數 1~6 的烷基。

【0217】 本發明中，交聯劑可單獨使用，亦可組合使用兩種以

上，就圖案形狀的觀點而言，較佳為組合使用兩種以上。

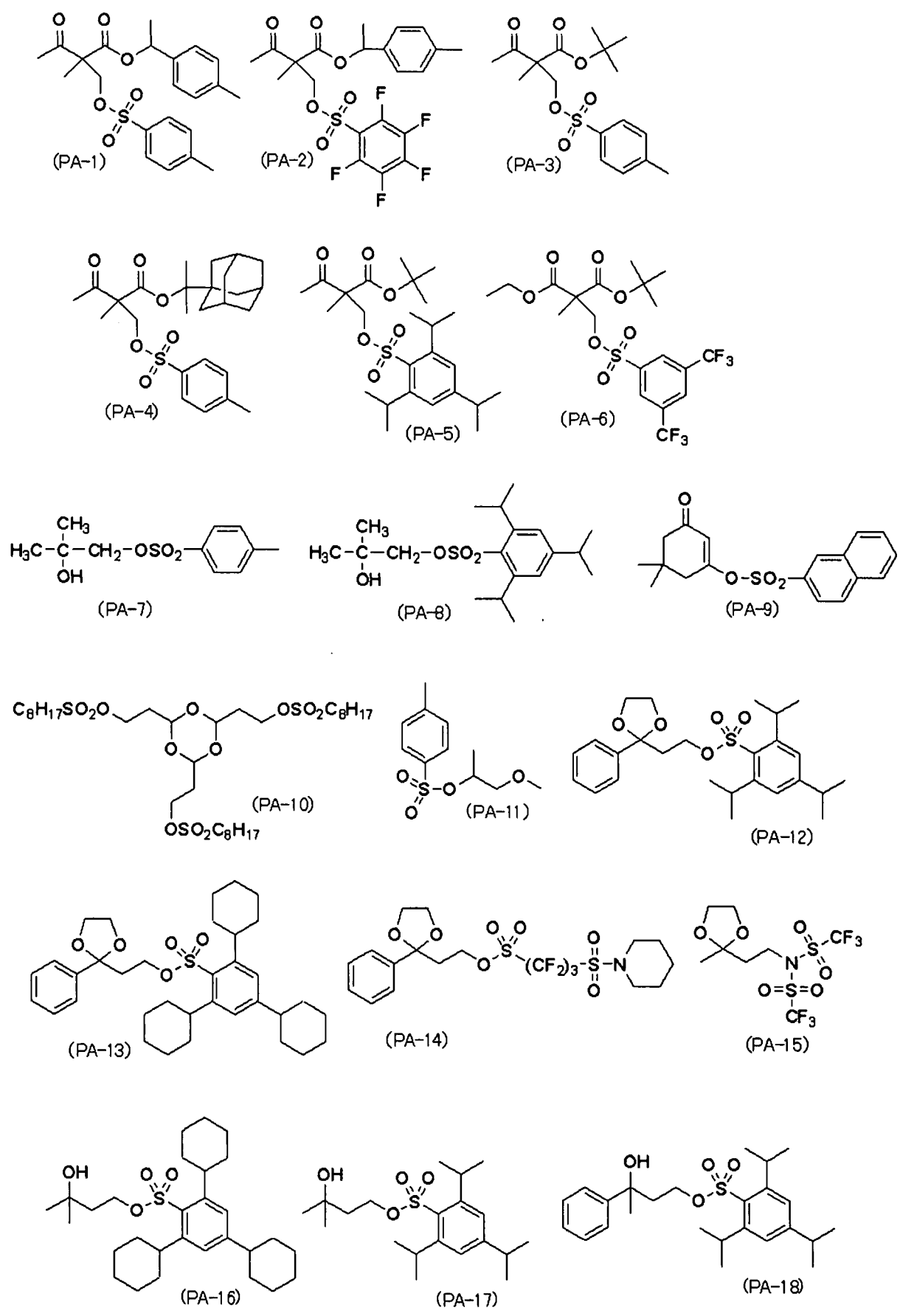
【0218】 本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物可含有交聯劑亦可不含交聯劑，於含有交聯劑的情形時，以感放射線性或感光化射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，交聯劑的含量較佳為 1 質量%～60 質量%，更佳為 2 質量%～50 質量%，進而佳為 3 質量%～40 質量%。

【0219】 [藉由酸的作用發生分解而產生酸的化合物]

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物亦可更含有一種或兩種以上的藉由酸的作用發生分解而產生酸的化合物。藉由酸的作用發生分解而產生酸的化合物所產生的酸較佳為磺酸、甲基化物酸或醯亞胺酸。

【0220】 以下示出本發明中可使用的藉由酸的作用發生分解而產生酸的化合物的例子，但不限定於該些例子。

【0221】



【0222】 本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物可含

有藉由酸的作用發生分解而產生酸的化合物亦可不含該化合物，於含有該化合物的情形時，以感放射線性或感光化射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，藉由酸的作用發生分解而產生酸的化合物的含量較佳為 1 質量%～30 質量%，更佳為 2 質量%～20 質量%，進而佳為 3 質量%～10 質量%。

【0223】 [鹼性化合物]

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物較佳為除了所述成分以外，含有鹼性化合物作為酸捕捉劑。藉由使用鹼性化合物，可減小自曝光起至後加熱為止的經時的性能變化。此種鹼性化合物較佳為有機鹼性化合物，更具體可列舉：脂肪族胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基的含氮化合物、具有磺醯基的含氮化合物、具有羥基的含氮化合物、具有羥基苯基的含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。亦可適當使用胺氧化物化合物（日本專利特開 2008-102383 號公報中記載）、銨鹽（較佳為氫氧化物或羧酸鹽。更具體而言，就 LER 的觀點而言，較佳為氫氧化四丁基銨所代表的氫氧化四烷基銨）。

【0224】 進而，藉由酸的作用而鹼性增大的化合物亦可用作鹼性化合物的一種。

【0225】 胺類的具體例可列舉：三-正丁胺、三-正戊胺、三-正辛胺、三-正癸胺、三異癸胺、二環己基甲胺、十四烷基胺、十五烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺、二癸胺、甲基十八烷基胺、二甲基十一烷基胺、N,N-二甲基十二烷基胺、甲基二-十八烷基胺、

N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺、2,6-二異丙基苯胺、2,4,6-三(第三丁基)苯胺、三乙醇胺、N,N-二羥基乙基苯胺、三(甲氧基乙氧基乙基)胺、或美國專利第 6040112 號說明書的第 3 行第 60 列以後例示的化合物、2-[2-{2-(2,2-二甲氧基-苯氧基乙氧基)乙基}-雙-(2-甲氧基乙基)]-胺、或美國專利申請公開第 2007/0224539A1 號說明書的段落<0066>中例示的化合物(C1-1)~化合物(C3-3)等。

具有含氮雜環結構的化合物可列舉：2-苯基苯并咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、N-羥基乙基哌啶、癸二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、4-二甲基胺基吡啶、安替比林、羥基安替比林、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-十一-7-烯、氫氧化四丁基銨等。

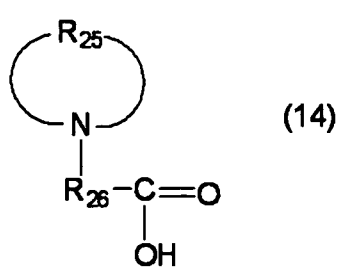
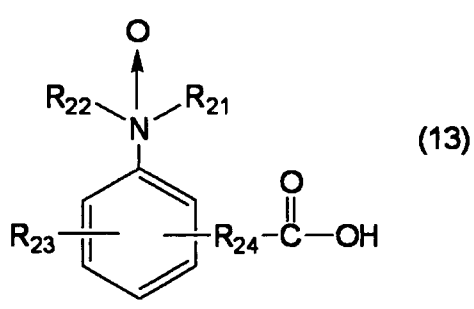
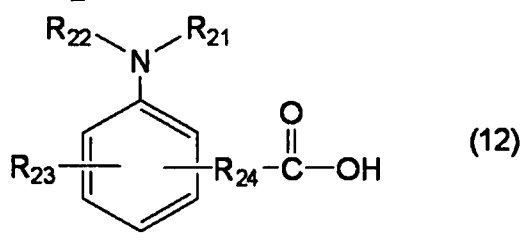
【0226】 另外，亦可適當使用光分解性鹼性化合物（最初鹼性氮原子作為鹼發揮作用而顯示出鹼性，但藉由光化射線或放射線的照射而發生分解，產生具有鹼性氮原子及有機酸部位的兩性離子化合物，該些部位於分子內中和，藉此鹼性減小或消失的化合物。例如日本專利第 3577743 號公報、日本專利特開 2001-215689 號公報、日本專利特開 2001-166476 號公報、日本專利特開 2008-102383 號公報中記載的鎔鹽）、光鹼性產生劑（例如日本專利特開 2010-243773 號公報中記載的化合物）。

該些鹼性化合物中，就提高解析性的觀點而言，較佳為銨鹽。

【0227】 另外，亦可含有具有羧基、且不含共價鍵結於作為鹼性中心的氮上的氫的胺化合物或胺氧化物化合物作為鹼性化合物。

此種鹼性化合物較佳為下述通式（12）～通式（14）所表示的化合物。

【0228】



【0229】 通式（12）及通式（13）中，

R₂₁ 及 R₂₂ 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基。

R₂₁ 及 R₂₂ 亦可鍵結並與該些基團所鍵結的氮原子一起形成環結構。

R₂₃ 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或鹵素原子。

R₂₄ 表示單鍵、伸烷基、伸環烷基或伸芳基。

通式（14）中，

R₂₅ 表示伸烷基，亦可於伸烷基的碳-碳間含有一個或多個羰

基 (-CO-)、醚基 (-O-)、酯基 (-COO-)、硫醚 (-S-)。

R_{26} 表示伸烷基、伸環烷基或伸芳基。

【0230】 R_{21} 及 R_{22} 亦可更具有取代基，取代基可列舉烷基、芳基、羥基、烷氧基、醯氧基、烷硫基等。

R_{21} 及 R_{22} 較佳為碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的烷基、碳數 3~20 的環烷基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~20 的芳烷基、碳數 2~10 的羥基烷基、碳數 2~10 的烷氧基烷基、碳數 2~10 的醯氧基烷基或碳數 1~10 的烷硫基烷基的任一種。

【0231】 R_{23} 亦可更具有取代基，取代基可列舉烷基、芳基、羥基、烷氧基、醯氧基、烷硫基等。

R_{23} 較佳為氫原子、碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的烷基、碳數 3~20 的環烷基、碳數 6~20 的芳基、碳數 7~20 的芳烷基、碳數 2~10 的羥基烷基、碳數 2~10 的烷氧基烷基、碳數 2~10 的醯氧基烷基、碳數 1~10 的烷硫基烷基或鹵素原子。

【0232】 R_{24} 較佳為單鍵、碳數 1~20 的直鏈狀、分支狀或環狀的伸烷基、或碳數 6~20 的伸芳基。

【0233】 R_{25} 較佳為碳數 2~20 的直鏈狀或分支狀的可具有取代基的伸烷基。

【0234】 R_{26} 較佳為碳數 1~20 的直鏈狀或分支狀的伸烷基、碳數 3~20 的伸環烷基或碳數 6~20 的伸芳基。

【0235】 以下具體例示通式 (12) 所表示的具有羧基、且不含共價鍵結於作為鹼性中心的氮上的氫原子的胺化合物，但不限定於

該些化合物。

即，可列舉：鄰二甲基胺基苯甲酸、對二甲基胺基苯甲酸、間二甲基胺基苯甲酸、對二乙基胺基苯甲酸、對二丙基胺基苯甲酸、對二丁基胺基苯甲酸、對二戊基胺基苯甲酸、對二己基胺基苯甲酸、對二乙醇胺基苯甲酸、對二異丙醇胺基苯甲酸、對二甲醇胺基苯甲酸、2-甲基-4-二乙基胺基苯甲酸、2-甲氧基-4-二乙基胺基苯甲酸、3-二甲基胺基-2-萘酸、3-二乙基胺基-2-萘酸、2-二甲基胺基-5-溴苯甲酸、2-二甲基胺基-5-氯苯甲酸、2-二甲基胺基-5-碘苯甲酸、2-二甲基胺基-5-羥基苯甲酸、4-二甲基胺基苯基乙酸、4-二甲基胺基苯基丙酸、4-二甲基胺基苯基丁酸、4-二甲基胺基苯基蘋果酸、4-二甲基胺基苯基丙酮酸、4-二甲基胺基苯基乳酸、2-(4-二甲基胺基苯基)苯甲酸、2-(4-(二丁基胺基)-2-羥基苯甲醯基)苯甲酸等。

【0236】 通式(13)所表示的具有羧基、且不含共價鍵結於作為鹼性中心的氮上的氫原子的胺化合物是將所述具體例示的胺化合物氧化而成，但不限定於該些化合物。

【0237】 以下具體例示通式(14)所表示的具有羧基、且不含共價鍵結於作為鹼性中心的氮上的氫原子的胺化合物，但不限定於該些化合物。

即，可列舉 1-哌啶丙酸、1-哌啶丁酸、1-哌啶蘋果酸、1-哌啶丙酮酸、1-哌啶乳酸等。

【0238】 本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物可含

有鹼性化合物亦可不含鹼性化合物，於含有鹼性化合物的情形時，相對於感放射線性或感光化射線性樹脂組成物的總固體成分，鹼性化合物的含量較佳為 0.01 質量%～10 質量%，更佳為 0.03 質量%～5 質量%，尤佳為 0.05 質量%～3 質量%。

【0239】 [界面活性劑]

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物亦可更含有界面活性劑以提高塗佈性。界面活性劑的例子並無特別限定，可列舉：聚氧伸乙基烷基醚類、聚氧伸乙基烷基烯丙基醚類、聚氧伸乙基聚氧伸丙基嵌段共聚物類、去水山梨糖醇脂肪酸酯類、聚氧伸乙基去水山梨糖醇脂肪酸酯等非離子系界面活性劑，美佳法 (Megafac) F171 (大日本油墨化學工業製造) 或弗拉德 (Fluorad) FC430 (住友 3M 製造) 或蘇菲諾 (Surfinol) E1004 (旭硝子製造)、歐諾瓦 (OMNOVA) 公司製造的 PF656 及 PF6320 等氟系界面活性劑，有機矽氧烷聚合物。

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物可含有界面活性劑亦可不含界面活性劑，於含有界面活性劑的情形時，相對於組成物的總量 (溶劑除外)，其含量較佳為 0.0001 質量%～2 質量%，更佳為 0.0005 質量%～1 質量%。

【0240】 [有機羧酸]

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物較佳為除了所述成分以外含有有機羧酸。此種有機羧酸化合物可列舉：脂肪族羧酸、脂環式羧酸、不飽和脂肪族羧酸、氧基羧酸、烷氧基羧

酸、酮基羧酸、苯甲酸衍生物、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、2-萘甲酸、1-羥基-2-萘甲酸、2-羥基-3-萘甲酸等。於在真空下進行電子束曝光時，有時自抗蝕劑膜表面揮發而污染描畫腔室內，故較佳為芳香族有機羧酸。其中，例如較佳為苯甲酸、1-羥基-2-萘甲酸、2-羥基-3-萘甲酸。

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物可含有有機羧酸亦可不含有機羧酸，於含有有機羧酸的情形時，相對於高分子化合物(A) 100 質量份，有機羧酸的含量較佳為 0.01 質量份～10 質量份的範圍內，更佳為 0.01 質量份～5 質量份，進而佳為 0.01 質量份～3 質量份。

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物視需要可更含有染料、塑化劑、酸增殖劑（國際公開第 95/29968 號公報、國際公開第 98/24000 號公報、日本專利特開平 8-305262 號公報、日本專利特開平 9-34106 號公報、日本專利特開平 8-248561 號公報、日本專利特表平 8-503082 號公報、美國專利第 5,445,917 號說明書、日本專利特表平 8-503081 號公報、美國專利第 5,534,393 號說明書、美國專利第 5,395,736 號說明書、美國專利第 5,741,630 號說明書、美國專利第 5,334,489 號說明書、美國專利第 5,582,956 號說明書、美國專利第 5,578,424 號說明書、美國專利第 5,453,345 號說明書、美國專利第 5,445,917 號說明書、歐洲專利第 665,960 號說明書、歐洲專利第 757,628 號說明書、歐洲專利第 665,961 號說明書、美國專利第 5,667,943 號說明書、日本專利特開平 10-1508

號公報、日本專利特開平 10-282642 號公報、日本專利特開平 9-512498 號公報、日本專利特開 2000-62337 號公報、日本專利特開 2005-17730 號公報、日本專利特開 2008-209889 號公報等中記載) 等。該些化合物均可列舉日本專利特開 2008-268935 號公報中記載的各化合物。

【0241】 [羧酸鎔鹽]

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物亦可含有羧酸鎔鹽。羧酸鎔鹽可列舉羧酸銻鹽、羧酸銲鹽、羧酸鉍鹽等。尤其羧酸鎔鹽較佳為羧酸銻鹽、羧酸銲鹽。進而，本發明中，較佳為羧酸鎔鹽的羧酸酯殘基不含芳香族基、碳-碳雙鍵。尤佳的陰離子部較佳為碳數 1~30 的直鏈、分支、單環或多環的環狀烷基羧酸根陰離子。進而佳為該些烷基的一部分或全部經氟取代的羧酸的陰離子。亦可於烷基鏈中含有氧原子。藉此，確保對 220 nm 以下的光的透明性，感度、解析力提高，疏密依存性、曝光容限 (exposure margin) 得到改良。

【0242】 本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物可含有羧酸鎔鹽亦可不含羧酸鎔鹽，於含有羧酸鎔鹽的情形時，以感放射線性或感光化射線性樹脂組成物的總固體成分為基準，羧酸鎔鹽的含量較佳為 0.5 質量%~20 質量%，更佳為 0.7 質量%~15 質量%，進而佳為 1.0 質量%~10 質量%。

【0243】 [溶劑]

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物通常含有溶劑。

製備感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時可使用的溶劑例如可列舉：伸烷基二醇單烷基醚羧酸酯、伸烷基二醇單烷基醚、乳酸烷基酯、烷氧基丙酸烷基酯、環狀內酯（較佳為碳數 4~10）、可具有環的單酮化合物（較佳為碳數 4~10）、碳酸伸烷基酯、烷氧基乙酸烷基酯、丙酮酸烷基酯等有機溶劑。

該些溶劑的具體例可列舉美國專利申請公開 2008/0187860 號說明書 <0441> ~ <0455> 中記載的溶劑。

【0244】 本發明中，亦可使用將於結構中含有羥基的溶劑、與不含羥基的溶劑混合而成的混合溶劑作為有機溶劑。

含羥基的溶劑及不含羥基的溶劑可適當選擇上文所述的例示化合物，含羥基的溶劑較佳為伸烷基二醇單烷基醚、乳酸烷基酯等，更佳為丙二醇單甲醚（Propyleneglycol monomethylether，PGME，別名 1-甲氧基-2-丙醇）、乳酸乙酯。另外，不含羥基的溶劑較佳為伸烷基二醇單烷基醚乙酸酯、烷基烷氧基丙酸酯、可含有環的單酮化合物、環狀內酯、乙酸烷基酯等，該些中，尤佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（Propyleneglycol monomethylether acetate，PGMEA，別名 1-甲氧基-2-乙醯氧基丙烷）、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、環己酮、乙酸丁酯，最佳為丙二醇單甲醚乙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、2-庚酮。

含羥基的溶劑與不含羥基的溶劑之混合比（質量）為 1/99~99/1，較佳為 10/90~90/10，更佳為 20/80~60/40。就塗佈均勻性的方面而言，尤佳為含有 50 質量%以上的不含羥基的溶劑的混合

溶劑。

溶劑較佳為含有丙二醇單甲醚乙酸酯，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯單獨溶劑、或含有丙二醇單甲醚乙酸酯的兩種以上的混合溶劑。

本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物的固體成分濃度較佳為 1 質量%~40 質量%。更佳為 1 質量%~30 質量%，進而佳為 3 質量%~20 質量%。

【0245】 本發明亦是有關於一種藉由本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物所形成的抗蝕劑膜，此種膜例如是藉由將本發明的組成物塗佈於基板等支撐體上而形成。該膜的厚度較佳為 0.02 μm ~0.1 μm 。關於塗佈於基板上的方法，藉由旋塗、輥塗、流塗、浸漬塗佈、噴霧塗佈、刮刀塗佈等適當的塗佈方法而塗佈於基板上，較佳為旋塗，其轉速較佳為 1000 rpm~3000 rpm。塗佈膜是於 60°C~150°C 下預烘烤 1 分鐘~20 分鐘、較佳為於 80°C~120°C 下預烘烤 1 分鐘~10 分鐘而形成薄膜。

關於被加工基板及構成其最表層的材料，例如於使用半導體用晶圓的情形時，可使用矽晶圓，成為最表層的材料例子可列舉 Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、硼磷矽酸鹽玻璃（Boro PhosphoSilicate Glass, BPSG）、旋塗玻璃（Spin On Glass, SOG）、有機抗反射膜等。

另外，本發明亦是有關於一種塗佈有如上所述般獲得的抗蝕劑膜的空白罩幕。為了獲得此種具備抗蝕劑膜的空白罩幕，於在

光罩製作用的空白光罩上形成圖案的情形時，所使用的透明基板可列舉石英、氟化鈣等透明基板。通常，於所述基板上積層遮光膜、抗反射膜、進而相移膜、追加的蝕刻阻擋膜、蝕刻罩幕膜等功能性膜的必要構件。關於功能性膜的材料，積層含有矽或鉻、鉬、鋯、鈦、鎢等過渡金屬的膜。另外，最表層中所用的材料可例示：以矽或於矽中含有氧及/或氮的材料作為主構成材料的材料，以進一步於該些材料中含有過渡金屬的材料作為主構成材料的矽化合物材料，或以過渡金屬特別是選自鉻、鉬、鋯、鈦、鎢等中的一種以上或進而於該些材料中含有選自氧、氮、碳中的一種以上的元素的材料作為主構成材料的過渡金屬化合物材料。

遮光膜亦可為單層，較佳為將多種材料重疊塗佈而成的多層結構。多層結構的情況下，每 1 層的膜的厚度並無特別限定，較佳為 5 nm～100 nm，更佳為 10 nm～80 nm。遮光膜總體的厚度並無特別限制，較佳為 5 nm～200 nm，更佳為 10 nm～150 nm。

【0246】 該些材料中，通常於在最表層具備於鉻中含有氧或氮的材料的空白光罩上使用本發明的組成物來進行圖案形成的情形時，容易成為於基板附近形成有收縮形狀的所謂底切形狀，但於使用本發明的情形時，與以前相比可改善底切問題。

對該抗蝕劑膜照射光化射線或放射線（電子束等），較佳為進行烘烤（通常 80℃～150℃，更佳為 90℃～130℃）後，進行顯影。藉此可獲得良好的圖案。然後，使用該圖案作為罩幕，適當進行

蝕刻處理及離子注入等，製作半導體微細電路及壓印用模具結構體等。

再者，關於使用本發明的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物來製作壓印用模具的情形的製程，例如是記載於日本專利第 4109085 號公報、日本專利特開 2008-162101 號公報及「奈米壓印的基礎與技術開發·應用展開-奈米壓印的基板技術與最新的技術展開-編輯：平井義彥（前沿（Frontier）出版）」中。

【0247】 繼而對本發明的化學增幅型抗蝕劑組成物的使用形態及圖案形成方法加以說明。

【0248】 本發明亦是有關於一種圖案形成方法，包括：對所述抗蝕劑膜或形成有所述膜的空白罩幕進行曝光；及對經曝光的抗蝕劑膜或具備經曝光的所述膜的空白罩幕進行顯影。本發明中，所述曝光較佳為使用電子束或極紫外線來進行。

【0249】 於精密積體電路元件的製造等中，對抗蝕劑膜上的曝光（圖案形成步驟）較佳為首先對本發明的抗蝕劑膜以圖案狀進行電子束或極紫外線（EUV）照射。關於曝光量，電子束的情況下以成為 $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右、較佳為 $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右的方式進行曝光，極紫外線的情況下以成為 $0.1 \text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 左右、較佳為 $3 \text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 15 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 左右的方式進行曝光。繼而，於加熱板上，於 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下進行 1 分鐘～20 分鐘的曝光後加熱（曝光後烘烤），較佳為於 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 下進行 1 分鐘～10 分鐘的曝光後加熱（曝光後烘烤），繼而進行顯影、淋洗、乾燥，

藉此形成圖案。顯影液可適當選擇，較佳為使用鹼性顯影液（具代表性的是鹼性水溶液）或含有有機溶劑的顯影液（亦稱為有機系顯影液）。於顯影液為鹼性水溶液的情形時，利用氫氧化四甲基銨（TMAH）、氫氧化四丁基銨（TBAH）等的 0.1 質量%~5 質量%、較佳為 2 質量%~3 質量%的鹼性水溶液，以 0.1 分鐘~3 分鐘、較佳為 0.5 分鐘~2 分鐘藉由浸漬（dip）法、覆液（puddle）法、噴霧（spray）法等常法進行顯影。於鹼性顯影液中，亦可添加適當量的醇類及/或界面活性劑。如此，未曝光部分的膜溶解，經曝光的部分因高分子化合物（A）交聯故不易溶解於顯影液中，而於基板上形成目標圖案。

鹼性顯影液例如可使用：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼類，乙胺、正丙胺等一級胺類，二乙胺、二-正丁胺等二級胺類，三乙胺、甲基二乙胺等三級胺類，二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類，氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四戊基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化丁基三甲基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化二丁基二戊基銨等氫氧化四烷基銨，氫氧化三甲基苯基銨，氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三乙基苄基銨等四級銨鹽，吡咯、哌啶等環狀胺類等的鹼性水溶液。進而，亦可於所述鹼性水溶液中添加適當量的醇類、界面活性劑而使用。鹼性顯影液的鹼濃度通常為 0.1 質量%~20 質量%。鹼性顯影液的 pH 值通常為 10.0~15.0。鹼性顯影液的鹼

濃度及 pH 值可適當調整而使用。鹼性顯影液亦可添加界面活性劑或有機溶劑而使用。

【0250】 有機系顯影液可使用酯系溶劑（乙酸丁酯、乙酸乙酯等）、酮系溶劑（2-庚酮、環己酮等）、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑等極性溶劑及烴系溶劑。有機系顯影液總體的含水率較佳為小於 10 質量%，更佳為實質上不含水分。另外，有機系顯影液亦可含有鹼性化合物，具體可例示作為本發明的抗蝕劑組成物可含有的鹼性化合物而列舉的化合物。進而，亦可進行將鹼顯影與利用有機系顯影液的顯影組合的製程。

【0251】 另外，本發明亦是有關於一種對抗蝕劑塗佈空白罩幕進行曝光及顯影所得的光罩。曝光及顯影可應用所述記載的步驟。所述光罩可較佳地用作半導體製造用。

本發明的光罩可為 ArF 準分子雷射等中所用的光透過式罩幕，亦可為以 EUV 光作為光源的反射系微影中所用的光反射式罩幕。

【0252】 另外，本發明亦是有關於一種包含所述本發明的抗蝕劑圖案形成方法的電子元件的製造方法、及藉由該製造方法所製造的電子元件。

本發明的電子元件可較佳地搭載於電氣電子設備（家電、辦公自動化（Office Automation，OA）、媒體相關設備、光學用設備及通訊設備等）上。

[實施例]

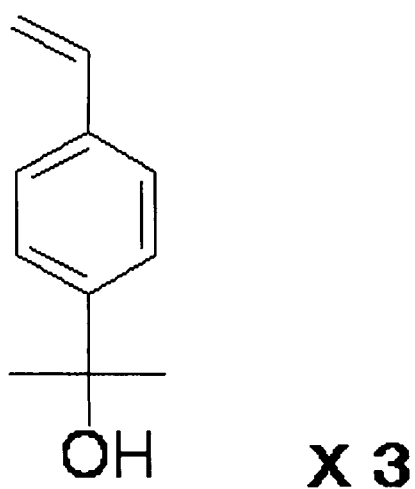
【0253】 以下，藉由實施例對本發明加以更詳細說明，但本發明的內容不受該說明的限定。

【0254】 <合成例：高分子化合物（A1）的合成>

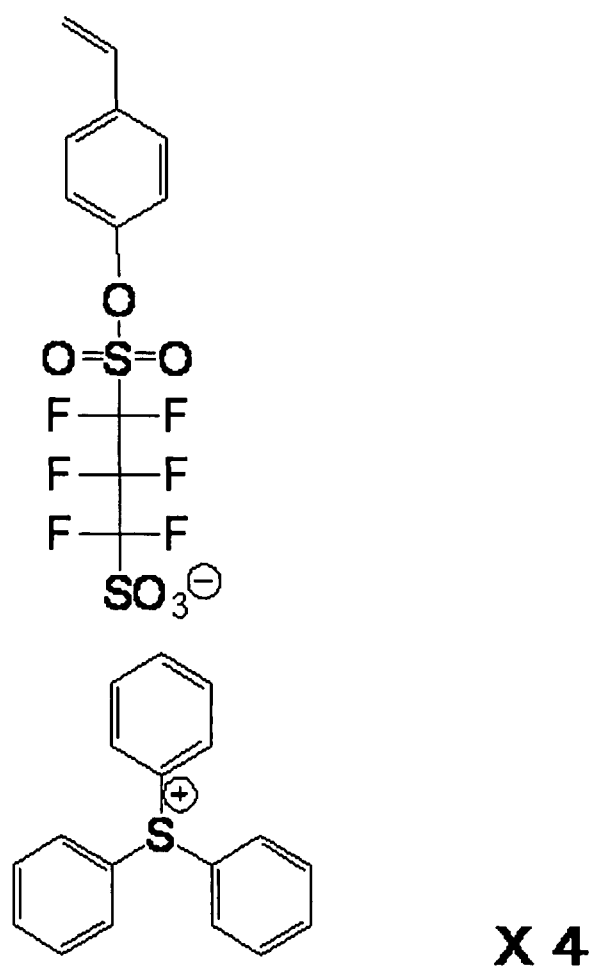
將 12.9 質量份的丙二醇單甲醚於氮氣流下加熱至 85℃。一面攪拌該溶液，一面用 2 小時滴加 12.6 質量份的對羥基苯乙烯、4.87 質量份的下述結構的單體（X3）、10.15 質量份的下述結構的單體（X4）、51.6 質量份的丙二醇單甲醚、2.42 質量份的 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯[V-601，和光純藥工業（股）製造]的混合溶液。滴加結束後，於 85℃ 下進一步攪拌 4 小時。將反應液放置冷卻後，利用大量的庚烷/乙酸乙酯（=90/10（體積比））實施再沈澱，使所得的固體再次溶解於丙酮中，利用大量的水/甲醇（=90/10（體積比））進行再沈澱。真空乾燥，由此獲得 35.5 質量份的本發明的高分子化合物（A1）。

【0255】 所得的高分子化合物（A1）的由 GPC（載體：N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP））所求出的重量平均分子量（Mw：聚苯乙烯換算）為 Mw=6500，分散度（Mw/Mn）為 1.45。

【0256】



【0257】



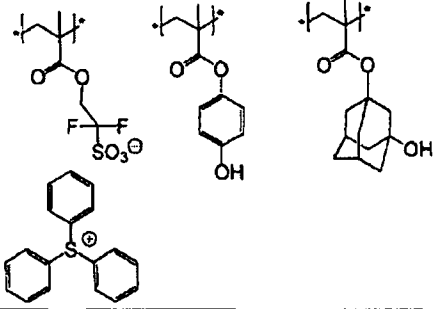
【0258】 同樣地合成高分子化合物（A2）～高分子化合物（A10）。

【0259】 將高分子化合物（A1）～高分子化合物（A10）的結構

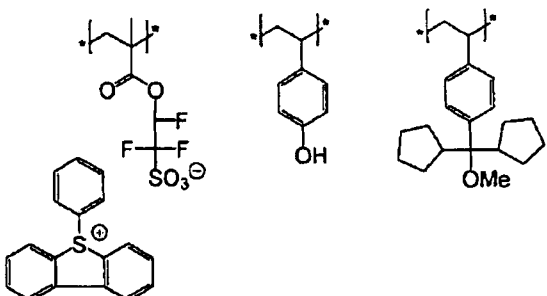
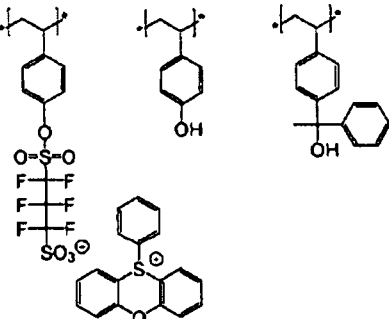
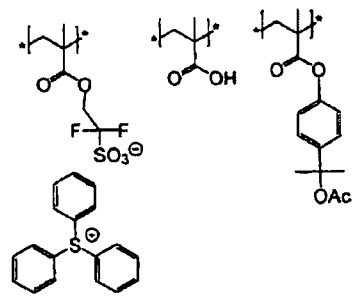
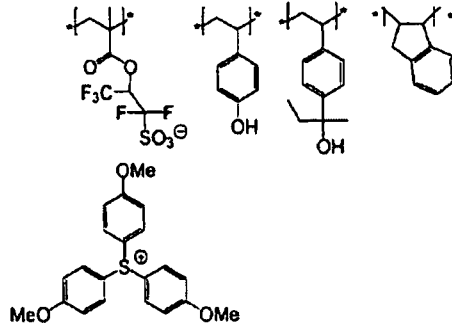
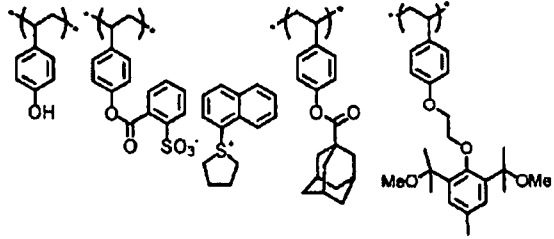
式、組成比（莫耳比）、重量平均分子量及分散度示於下述表 1 及表 2 中，將比較例中所用的比較高分子化合物（R1）～比較高分子化合物（R4）的結構式、組成比（莫耳比）、重量平均分子量及分散度示於下述表 3 中。

【0260】 [表 1]

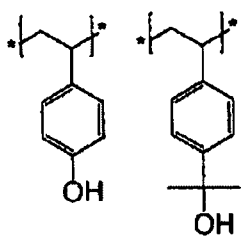
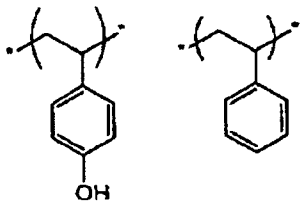
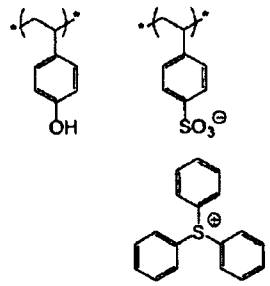
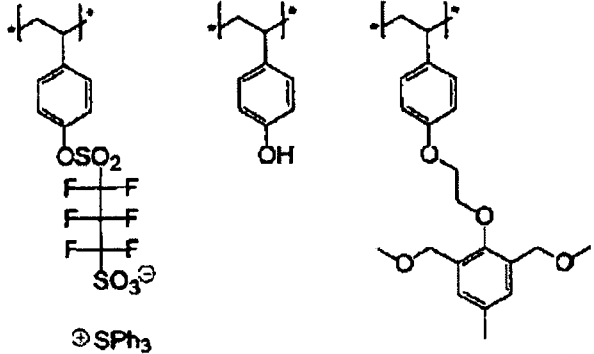
高分子 化合物	化學式	組成比 (莫耳比)	重量平均分 子量	分散度
高分子 化合物 (A1)		10/70/20	6500	1.45
高分子 化合物 (A2)		10/70/20	4800	1.52
高分子 化合物 (A3)		5/70/25	3900	1.67
高分子 化合物 (A4)		10/65/25	5400	1.53

高分子 化合物 (A5)		20/50/30	9500	1.62
--------------------	---	----------	------	------

【0261】 [表 2]

高分子 化合物	化學式	組成比 (莫耳比)	重量平均 分子量	分散度
高分子 化合物 (A6)		15/50/35	8800	1.45
高分子 化合物 (A7)		15/50/35	12000	1.13
高分子 化合物 (A8)		10/50/40	5600	1.32
高分子 化合物 (A9)		10/50/30/10	6600	1.83
高分子 化合物 (A10)		50/10/10/30	7700	1.53

【0262】 [表 3]

高分子化合物	化學式	組成比 (莫耳比)	重量平均分子 子量	分散度
比較高分子化合物 (R1)		70/30	4500	1.52
比較高分子化合物 (R2)		90/10	8000	1.51
比較高分子化合物 (R3)		85/15	7000	1.45
比較高分子化合物 (R4)		10/65/25	7000	1.45

【0263】 [實施例 1E]

(1) 支撐體的準備

準備經氧化鉻蒸鍍的 6 吋矽晶圓（通常的空白光罩中使用的實施了遮蔽膜處理者）。

【0264】 (2) 抗蝕劑塗佈液的準備

（負型抗蝕劑組成物 N1 的塗佈液組成）

高分子化合物（A1） 6.04 g

氫氧化四丁基銨（鹼性化合物） 0.04 g

2-羥基-3-萘甲酸（有機羧酸） 0.11 g

界面活性劑 PF6320（歐諾瓦（OMNOVA）（股）製造）

0.005 g

丙二醇單甲醚乙酸酯（溶劑） 75.0 g

丙二醇單甲醚（溶劑） 18.8 g

【0265】 使用具有 0.04 μm 的孔徑的聚四氟乙烯過濾器對所述組成物溶液進行微濾，獲得抗蝕劑塗佈液。

【0266】 （3）抗蝕劑膜的製作

使用東京電子（Tokyo Electron）製造的旋塗機馬克（Mark）8 於所述 6 吋矽晶圓上塗佈抗蝕劑塗佈液，於 110℃ 下於加熱板上乾燥 90 秒鐘，獲得膜厚 50 nm 的抗蝕劑膜。即，獲得抗蝕劑塗佈空白罩幕。

【0267】 （4）負型抗蝕劑圖案的製作

使用電子束描畫裝置（愛里奧尼克斯（Elionix）（股）公司製造；ELS-7500，加速電壓 50 KeV）對所述抗蝕劑膜進行圖案照射。照射後，於 120℃ 下於加熱板上加熱 90 秒鐘，使用 2.38 質量%的氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液浸漬 60 秒鐘後，以水淋洗 30 秒鐘並加以乾燥。

【0268】 （5）抗蝕劑圖案的評價

對所得的圖案利用下述方法來評價感度、解析力、圖案形狀、線邊緣粗糙度（LER）性能、浮渣減少性、PEB 時間依存性、PED 穩定性、線寬的面內均勻性（CDU）及耐乾式蝕刻性。

【0269】 [感度]

使用掃描式電子顯微鏡（日立製作所（股）製造的 S-4300）對所得的圖案的剖面形狀進行觀察。將解析線寬 50 nm 的 1：1 線與空間的抗蝕劑圖案時的曝光量（電子束照射量）作為感度。該值越小，感度越高。

【0270】 [解析力]

將顯示出所述感度的曝光量（電子束照射量）下的極限解析力（線與空間分離解析的最小線寬）作為 LS 解析力（nm）。

【0271】 [圖案形狀]

使用掃描式電子顯微鏡（日立製作所（股）製造的 S-4300）對顯示出所述感度的曝光量（電子束照射量）下的線寬 50 nm 的 1：1 線與空間圖案的剖面形狀進行觀察。線圖案的剖面形狀中，將[線圖案的頂部（表面部）的線寬/線圖案的中部（線圖案的高度的一半高度位置）的線寬]所表示的比率為 1.2 以上者視為「倒圓錐」，將所述比率為 1.05 以上且小於 1.2 者視為「略微逆圓錐」，將所述比率小於 1.05 者視為「矩形」，進行評價。

【0272】 [線邊緣粗糙度（LER）]

以顯示出所述感度的照射量（電子束照射量）來形成線寬 50 nm 的 1：1 線與空間圖案。繼而，對其長度方向 10 μ m 所含的任

意 30 點使用掃描式電子顯微鏡（日立製作所（股）製造 S-9220），測定距應存在邊緣的基準線至邊緣為止的距離。繼而，求出該距離的標準偏差，算出 3σ 。值越小表示性能越良好。

【0273】 [耐乾式蝕刻性]

利用日立（HITACHI）U-621，使用 $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_6/\text{O}_2$ 氣體（體積比率為 100/4/2 的混合氣體）對藉由以顯示出所述感度的照射量（電子束照射量）進行全面照射而形成的抗蝕劑膜進行 30 秒鐘乾式蝕刻。其後測定抗蝕劑殘膜率，作為耐乾式蝕刻性的指標。

非常良好：殘膜率為 95%以上

良好：殘膜率小於 95%且為 90%以上

不良：殘膜率小於 90%

【0274】 [浮渣評價]

利用與所述[圖案形狀]的評價中的線圖案的形成相同的方法來形成線圖案。其後，藉由掃描式電子顯微鏡（日立高新技術（Hitachi High-technologies）公司（股）製造，S-4800）來取得剖面 SEM，觀察空間部分的殘渣並如以下般進行評價。

A：未見浮渣。

B：可見浮渣但圖案間不相連。

C：可見浮渣且圖案間一部分相連。

【0275】 [PEB 時間依存性]

於 120°C 下進行 90 秒鐘的曝光後加熱(PEB)時，以再現 50 nm 的 1：1 線與空間的曝光量作為最適曝光量。分別以+10 秒及-10

秒（100 秒鐘、80 秒鐘）來進行以最適曝光量進行曝光後的曝光後加熱，對此時所得的線與空間進行測定，求出該等的線寬 L1 及線寬 L2。將 PEB 時間依存性（PEBS）定義為 PEB 時間每變化 1 秒的線寬的變動，藉由下述式而算出。

$$\text{PEB 時間依存性 (nm/s)} = |L1-L2| / 20$$

值越小，表示相對於時間變化的性能變化越小而良好。

【0276】 [PED (Post Exposure time Delay) 穩定性評價]

對以 1：1 線與空間圖案的線寬尺寸成為 50 nm 的曝光量進行曝光後迅速進行 PEB 處理的晶圓上的線的線寬尺寸（0 h）、與曝光 5 小時後進行 PEB 處理的晶圓上的線的線寬尺寸（5.0 h）進行測定，藉由以下的式子來算出線寬變化率。

$$\text{線寬變化率 (\%)} = | \Delta CD (5.0 \text{ h}-0 \text{ h}) | \text{ nm}/50\text{nm}$$

值越小表示性能越良好，將其作為 PED 穩定性的指標。

【0277】 [線寬的面內均勻性 (CDU)]

於線與空間 1：1 圖案的線寬成為 50 nm 的曝光量下，測定各線圖案中的 100 個線寬，求出根據其測定結果所算出的平均值的標準偏差（ σ ）的 3 倍值（ 3σ ）而評價線寬的面內均勻性（CDU）（nm）。根據以上操作所求出的 3σ 的值越小，意味著形成於抗蝕

劑膜中的各線 CD 的面內均勻性 (CDU) 越高。

【0278】 [實施例 2E～實施例 17E 及比較例 1E～比較例 4E]

於實施例 1E 的製備中，將抗蝕劑塗佈液的配方變更爲下述表 4 及表 5 中記載的配方，除此以外，與實施例 1E 的製備同樣地進行操作，製備抗蝕劑塗佈液（負型抗蝕劑組成物 N2～負型抗蝕劑組成物 N17、負型抗蝕劑比較組成物 NR1～負型抗蝕劑比較組成物 NR4），與實施例 1E 同樣地進行操作，製作負型抗蝕劑圖案，對所得的圖案進行評價（實施例 2E～實施例 17E、比較例 1E～比較例 4E）。

【0279】 [表 4]

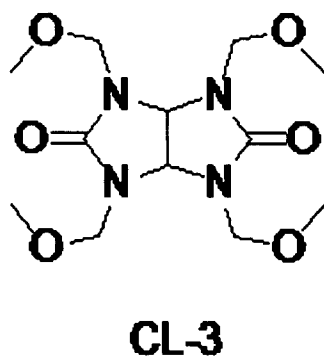
組成物	高分子化合物	鹼性化合物	界面活性劑	溶劑
N1	A1 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S1/S2 (75.0 g/18.8 g)
N2	A2 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S1/S3 (75.0 g/18.8 g)
N3	A3 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S2/S3 (75.0 g/18.8 g)
N4	A4 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S2/S7 (75.0 g/18.8 g)
N5	A5 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)
N6	A6 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)
N7	A7 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)
N8	A8 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)
N9	A9 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)
N10	A10 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)
N11	A1/R2 (5.04 g/1.0 g)	B2 (0.04 g)	無	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)
N12	A1 (6.04 g)	B3 (0.04 g)	W-2 (0.005 g)	S1/S2/S6 (50.0 g/25.0 g/18.8 g)
N13	A1 (6.04 g)	B4 (0.04 g)	W-2 (0.005 g)	S1/S2/S5 (50.0 g/25.0 g/18.8 g)
N14	A1 (6.04 g)	B5 (0.04 g)	W-3 (0.005 g)	S1/S2/S4 (50.0 g/25.0 g/18.8 g)
N15	A1 (6.04 g)	B6 (0.04 g)	無	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)
N16	A1 (5.15 g) +CL-3 (0.89 g)	B7 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)
N17	A1 (5.57 g) +A1' (0.47 g)	B8 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)

【0280】 [表 5]

組成物	光酸產生劑	高分子化合物	鹼性化合物	界面活性劑	交聯劑	溶劑
比較組成物 NR1	A1' (0.47 g)	R1 (5.1 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	無	S2/S1 (75.0 g/18.8 g)
比較組成物 NR2	A1' (0.47 g)	R2 (4.21 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	CL-3 (0.89 g)	S1/S3 (75.0 g/18.8 g)
比較組成物 NR3	無	R3 (4.68 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	CL-3 (0.89 g)	S2/S3 (75.0 g/18.8 g)
比較組成物 NR4	無	R4 (6.04 g)	B1 (0.04 g)	W-1 (0.005 g)	無	S2/S3 (75.0 g/18.8 g)

【0281】 以下記載所述實施例或比較例中所用的上文揭示以外的原材料的簡稱。

【0282】



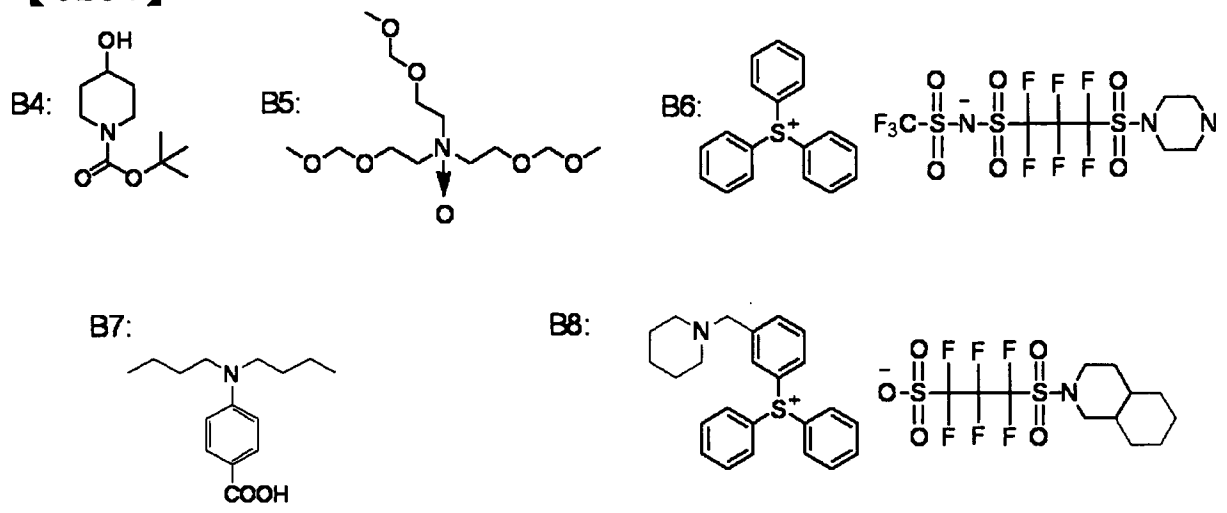
【0283】 [鹼性化合物]

B1：氫氧化四丁基銨

B2：三(正辛基)胺

B3：2,4,5-三苯基咪唑

【0284】



【0285】 [界面活性劑]

W-1：PF6320（歐諾瓦（OMNOVA）（股）製造）

W-2：美佳法（Megafac）F176（大日本油墨化學工業（股）製造；氟系）

W-3：聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業（股）製造；矽系）

【0286】 [溶劑]

S1：丙二醇單甲醚乙酸酯（1-甲氧基-2-乙醯氧基丙烷）

S2：丙二醇單甲醚（1-甲氧基-2-丙醇）

S3：2-庚酮

S4：乳酸乙酯

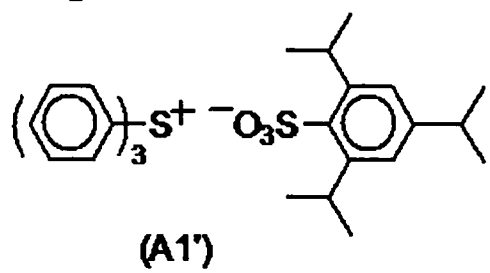
S5：環己酮

S6：γ-丁內酯

S7：碳酸伸丙酯

【0287】 [光酸產生劑]

【0288】



【0289】 將評價結果示於表 6 中。

【0290】 [表 6]

例	組成物	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解析力 (nm)	圖案形狀	LER (nm)	浮渣	耐乾式蝕刻 性	PEB 時間依存性 (nm/s)	PED 穩定性 (%)	CDU (nm)
1E	N1	10.2	25	矩形	4.0	A	非常良好	0.2	0.2	3.5
2E	N2	10.0	25	矩形	4.0	A	非常良好	0.4	0.4	3.6
3E	N3	10.2	23	矩形	4.0	A	非常良好	0.4	0.4	3.5
4E	N4	10.2	25	矩形	4.0	A	非常良好	0.4	0.4	3.5
5E	N5	10.3	30	矩形	4.0	A	非常良好	0.4	0.4	3.7
6E	N6	10.3	25	矩形	4.0	A	非常良好	0.4	0.4	3.6
7E	N7	11.3	25	矩形	4.0	A	非常良好	0.2	0.2	3.5
8E	N8	11.2	25	矩形	4.0	A	非常良好	0.4	0.4	3.7
9E	N9	12.8	25	矩形	4.0	A	非常良好	0.4	0.4	3.5
10E	N10	10.2	23	矩形	4.0	A	非常良好	0.4	0.4	3.6
11E	N11	10.3	25	矩形	4.5	A	非常良好	0.3	0.3	3.5
12E	N12	10.2	25	矩形	4.5	A	非常良好	0.2	0.2	3.5
13E	N13	10.3	25	矩形	4.5	A	非常良好	0.2	0.2	3.5
14E	N14	10.3	25	矩形	4.5	A	非常良好	0.2	0.2	3.6
15E	N15	10.3	25	矩形	4.0	A	非常良好	0.2	0.2	3.5
16E	N16	12.3	25	矩形	4.0	A	非常良好	0.3	0.3	3.6
17E	N17	12.3	25	矩形	4.0	A	非常良好	0.3	0.3	3.5
比較例 1E	比較組成物 NR1	14.8	50	略微倒圓錐	5.0	C	良好	0.8	0.8	4.3
比較例	比較組成物	14.8	50	略微倒圓錐	5.0	C	不良	2.0	1.9	4.3

2E	NR2												
比較例 3E	比較組成物 NR3	13.8	40	倒圓錐	5.0	B	不良	1.1	1.2		4.2		
比較例 4E	比較組成物 NR4	13.8	30	矩形	5.0	A	良好	0.6	0.6		4.5		

【0291】 由表 6 所示的結果得知，相對於不含高分子化合物（A）的比較例 1E～比較例 4E 的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，含有高分子化合物（A）的實施例 1E～實施例 17E 的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物於電子束曝光時，感度、解析力、圖案形狀、LER 性能及耐乾式蝕刻性全部更優異，浮渣的產生更少，PEB 時間依存性更低，PED 穩定性更優異。

【0292】 [實施例 1F～實施例 6F 及比較例 1F～比較例 4F]

使用具有 0.04 μm 的孔徑的聚四氟乙烯過濾器對後述表 7 中所示的負型抗蝕劑組成物進行微濾，獲得抗蝕劑塗佈液。

【0293】 （抗蝕劑膜的製作）

使用東京電子（Tokyo Electron）製造的旋塗機馬克（Mark）8 將抗蝕劑塗佈液塗佈於所述 6 吋矽晶圓上，於 110℃ 下於加熱板上乾燥 90 秒鐘，獲得膜厚 50 nm 的抗蝕劑膜。即，獲得抗蝕劑塗佈空白罩幕。

【0294】 （抗蝕劑評價）

關於所得的抗蝕劑膜，利用下述方法來評價感度、解析力、圖案形狀、線邊緣粗糙度（LER）性能、浮渣減少性、PED 穩定性、線寬的面內均勻性（CDU）及耐乾式蝕刻性。

【0295】 [感度]

對所得的抗蝕劑膜使用 EUV 光（波長 13 nm），一面使曝光量於 0 $\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 20.0 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的範圍內以 0.1 mJ/cm^2 為單位而變化，一面介隔線寬 50 nm 的 1：1 線與空間圖案的反射式罩幕進行曝光

後，於 110℃ 下進行 90 秒鐘烘烤。然後，使用 2.38 質量%的氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液進行顯影。

將再現線寬 50 nm 的 1：1 線與空間的罩幕圖案的曝光量（極紫外線曝光量）作為感度。該值越小，感度越高。

【0296】 [解析力]

將顯示出所述感度的曝光量下的極限解析力（線與空間（線：空間=1：1）分離解析的最小線寬）作為解析力（nm）。

【0297】 [圖案形狀]

使用掃描式電子顯微鏡（日立製作所（股）製造的 S-4300）對顯示出所述感度的曝光量下的線寬 50 nm 的 1：1 線與空間圖案的剖面形狀進行觀察。於線圖案的剖面形狀中，將[線圖案的頂部（表面部）的線寬/線圖案的中部（線圖案的高度的一半高度位置）的線寬]所表示的比率為 1.5 以上者視為「倒圓錐」，將所述比率為 1.2 以上且小於 1.5 者視為「略微倒圓錐」，將所述比率小於 1.2 者視為「矩形」，進行評價。

【0298】 [線邊緣粗糙度（LER）]

以顯示出所述感度的曝光量來形成線寬 50 nm 的 1：1 線與空間圖案。繼而，對其長度方向 50 μm 的任意 30 點使用掃描式電子顯微鏡（日立製作所（股）製造的 S-9220），測定距應存在邊緣的基準線的距離。繼而，求出該距離的標準偏差，算出 3σ 。值越小表示性能越良好。

【0299】 [浮渣評價]

利用與所述[圖案形狀]的評價中的線圖案的形成相同的方法來形成線圖案。其後，藉由掃描式電子顯微鏡（日立高新技術（Hitachi High-technologies）公司（股）製造的 S-4800）來取得剖面 SEM，觀察空間部分的殘渣並如以下般進行評價。

- A：未見浮渣。
- B：可見浮渣但圖案間不相連。
- C：可見浮渣，且圖案間一部分相連。

【0300】 [PED（Post Exposure time Delay）評價]

對以線與空間 1：1 圖案的線寬尺寸成為 50 nm 的曝光量進行曝光後迅速進行 PEB 處理的晶圓上的線的線寬尺寸（0 h）、與曝光 5 小時後進行 PEB 處理的晶圓上的線的線寬尺寸（5.0 h）進行測定，藉由以下的式子算出線寬變化率。

$$\text{線寬變化率（\%）} = \left| \Delta \text{CD（5.0 h-0 h）} \right| \text{ nm}/50\text{nm}$$

值越小表示性能越良好，將其作為 PED 穩定性的指標。

【0301】 [耐乾式蝕刻性]

利用日立（HITACHI）U-621，使用 Ar/C₄F₆/O₂ 氣體（體積比率為 100/4/2 的混合氣體）對藉由以顯示出所述感度的曝光量（極紫外線曝光量）進行全面曝光而形成的抗蝕劑膜進行 30 秒鐘乾式蝕刻。其後測定抗蝕劑殘膜率，將其作為耐乾式蝕刻性的指標。

非常良好：殘膜率為 95%以上

良好：殘膜率小於 95%且為 90%以上

不良：殘膜率小於 90%

【0302】 [線寬的面內均勻性 (CDU)]

於線與空間 1：1 圖案的線寬成為 50 nm 的曝光量下，測定各線圖案中的 100 個線寬，求出根據其測定結果所算出的平均值的標準偏差 (σ) 的 3 倍值 (3σ) 而評價線寬的面內均勻性 (CDU) (nm)。根據以上操作所求出的 3σ 的值越小，意味著形成於抗蝕劑膜上的各線 CD 的面內均勻性 (CDU) 越高。

【0303】 將以上的評價結果示於表 7 中。

【0304】 [表 7]

	組成物	感度 (mJ/cm ²)	解析力 (nm)	圖案形狀	LER (nm)	浮渣	PED 穩定性 (%)	耐乾式蝕 刻性	CDU (nm)
1F	N1	12.8	25	矩形	4.0	A	0.2	非常良好	3.5
2F	N2	12.7	25	矩形	4.0	A	0.2	非常良好	3.6
3F	N3	12.8	23	矩形	4.0	A	0.4	非常良好	3.5
4F	N6	14.8	35	矩形	4.0	A	0.4	非常良好	3.5
5F	N8	12.8	30	矩形	4.0	A	0.4	非常良好	3.7
6F	N9	14.7	25	矩形	4.0	A	0.4	良好	3.5
比較例 1F	比較組成物 NR1	15.8	50	略微倒圓錐	5.0	C	1.0	良好	4.3
比較例 2F	比較組成物 NR2	15.8	50	略微倒圓錐	5.0	C	2.0	不良	4.4
比較例 3F	比較組成物 NR3	15.5	40	倒圓錐	5.0	B	1.0	不良	4.3
比較例 4F	比較組成物 NR4	15.5	35	矩形	5.0	A	0.6	良好	4.6

【0305】 根據表 7 所示的結果得知，相對於不含高分子化合物（A）的比較例 1F～比較例 4F 的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，含有高分子化合物（A）的實施例 1F～實施例 6F 的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物於 EUV 曝光時，感度、解析力、圖案形狀及 LER 性能全部更優異，浮渣的產生更少，PED 穩定性更優異。

【0306】 [實施例 1C～實施例 6C 以及比較例 1C～比較例 4C]

（1）抗蝕劑組成物的製備及抗蝕劑膜的製作

利用 0.1 μm 孔徑的膜濾器對後述表 8 中示的組成物進行微濾，獲得抗蝕劑組成物。

【0307】 使用東京電子（Tokyo Electron）製造的旋塗機馬克（Mark）8，將所述抗蝕劑組成物塗佈於預先實施了六甲基二矽氮烷（HMDS）處理的 6 吋 Si 晶圓上，於 100℃ 下於加熱板上乾燥 90 秒鐘，獲得膜厚 50 nm 的抗蝕劑膜。

【0308】 （2）EB 曝光及顯影

使用電子束描畫裝置（日立製作所（股）製造的 HL750，加速電壓 50 KeV），對所述（1）中獲得的形成有抗蝕劑膜的晶圓進行圖案照射。此時，以形成 1：1 的線與空間的方式進行描畫。將描畫後的晶圓於加熱板上於 110℃ 下加熱 60 秒鐘後，將表 8 中記載的有機系顯影液覆液而進行 30 秒鐘顯影，使用該表中記載的淋洗液進行淋洗。繼而，使晶圓以 4000 rpm 的轉速旋轉 30 秒鐘後，於 90℃ 下進行 90 秒鐘加熱，藉此獲得線寬 50 nm 的 1：1 線與空

間圖案的抗蝕劑圖案。

【0309】 關於所得的抗蝕劑圖案，利用與實施例 1E 相同的方法來分別評價感度、解析力、圖案形狀、線邊緣粗糙度（LER）、PEB 時間依存性、線寬的面內均勻性（CDU）及 PED 穩定性。將其結果示於以下的表 8 中。

【0310】 [表 8]

例	組成物	顯影液	淋洗液	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解析力 (nm)	圖案形狀	LER (nm)	PEB 時間 依存性	PED 穩定 性	CDU (nm)
1C	N1	S8	S11	15.0	25	矩形	4.1	0.2	0.2	3.5
2C	N2	S8	S11	15.0	25	矩形	4.1	0.2	0.2	3.6
3C	N3	S9	S12	15.6	22	矩形	4.0	0.2	0.2	3.5
4C	N6	S10	S11	15.2	25	矩形	4.2	0.2	0.2	3.5
5C	N8	S8	S11	15.8	25	矩形	4.0	0.2	0.2	3.7
6C	N9	S9	S10	15.2	25	矩形	4.0	0.2	0.2	3.5
比較例 1C	比較組成物 NR1	S8	S11	15.2	40	略微倒圓錐	5.0	0.8	0.7	4.3
比較例 2C	比較組成物 NR2	S8	S11	15.8	40	略微倒圓錐	5.0	2.1	2.0	4.3
比較例 3C	比較組成物 NR3	S8	S11	15.2	30	倒圓錐	5.0	1.1	1.0	4.4
比較例 4C	比較組成物 NR4	S8	S11	15.2	25	矩形	5.0	0.4	0.4	4.5

【0311】 以下記載所述實施例/比較例中所用的上文所述以外的成分的簡稱。

【0312】 <顯影液·淋洗液>

S8：乙酸丁酯

S9：乙酸戊酯

S10：苯甲醚

S11：1-己醇

S12：癸烷

【0313】 由表 8 所示的結果得知，相對於不含高分子化合物（A）的比較例 1C～比較例 4C 的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，含有高分子化合物（A）的實施例 1C～實施例 6C 的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物於 EB 曝光時，感度、解析力、圖案形狀及 LER 性能全部更優異，PEB 時間依存性更低，PED 穩定性更優異。

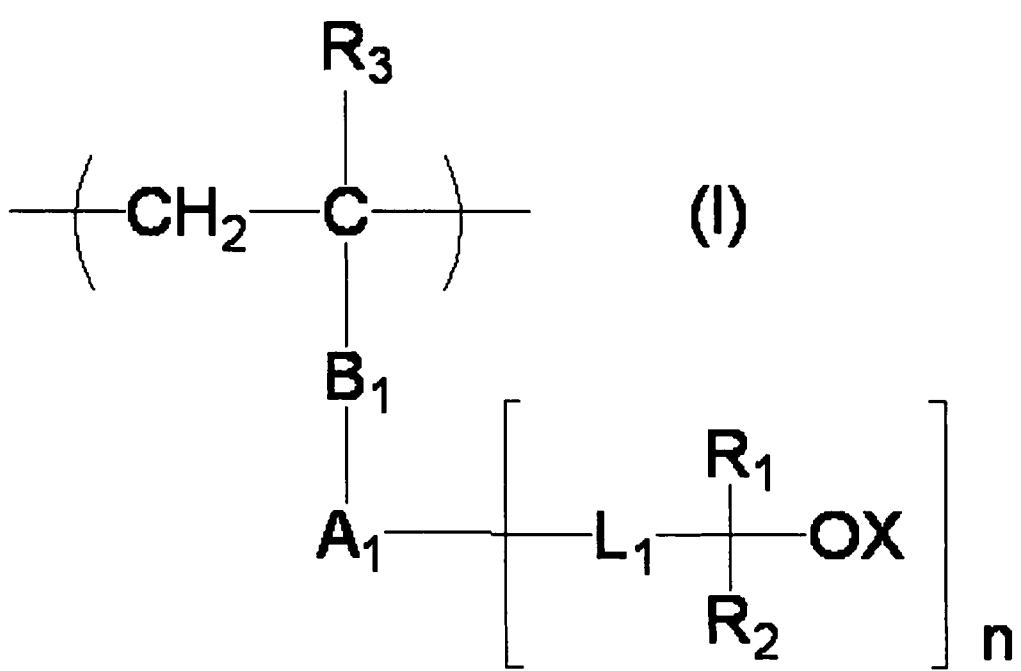
【符號說明】

【0314】

無

申請專利範圍

1. 一種感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，含有高分子化合物（A），所述高分子化合物（A）含有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）、及下述通式（I）所表示的重複單元（b），



式中，

R₃ 表示氫原子、有機基或鹵素原子；

A₁ 表示芳香環基或脂環基；

R₁ 及 R₂ 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基；

A₁、R₁ 及 R₂ 中的至少兩個亦可相互鍵結而形成環；

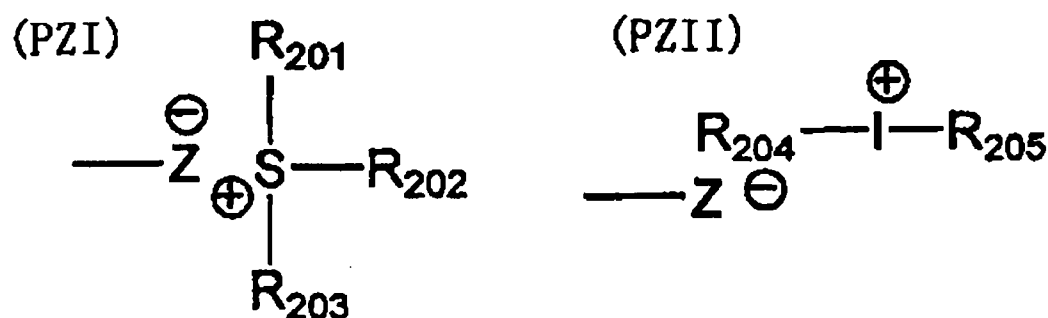
B₁ 及 L₁ 分別獨立地表示單鍵或二價連結基；

X 表示氫原子或有機基；

n 表示 1 以上的整數；

於 n 表示 2 以上的整數的情形時，多個 L_1 、多個 R_1 、多個 R_2 及多個 X 分別可相同亦可不同。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中所述藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位 (a) 具有下述通式 (PZI) 所表示的銻鹽結構或下述通式 (PZII) 所表示的銨鹽結構，



通式 (PZI) 中，

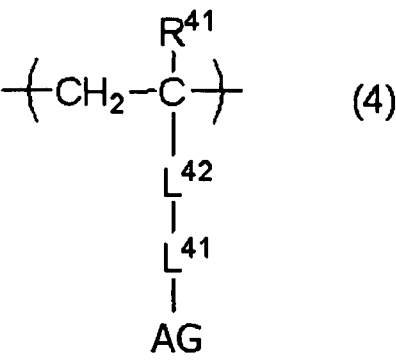
$R_{201} \sim R_{203}$ 分別獨立地表示有機基， $R_{201} \sim R_{203}$ 中的 2 個亦可鍵結而形成環結構，亦可於環內含有氧原子、硫原子、酯鍵、醯胺鍵、或羰基； Z^- 表示藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生的酸根陰離子；

通式 (PZII) 中， R_{204} 、 R_{205} 分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基， R_{204} 、 R_{205} 的芳基亦可為具有含氧原子、氮原子、或硫原子的雜環結構的芳基； Z^- 表示藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生的酸根陰離子。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中所述藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）具有所述通式（PZI）所表示的鎢鹽結構。

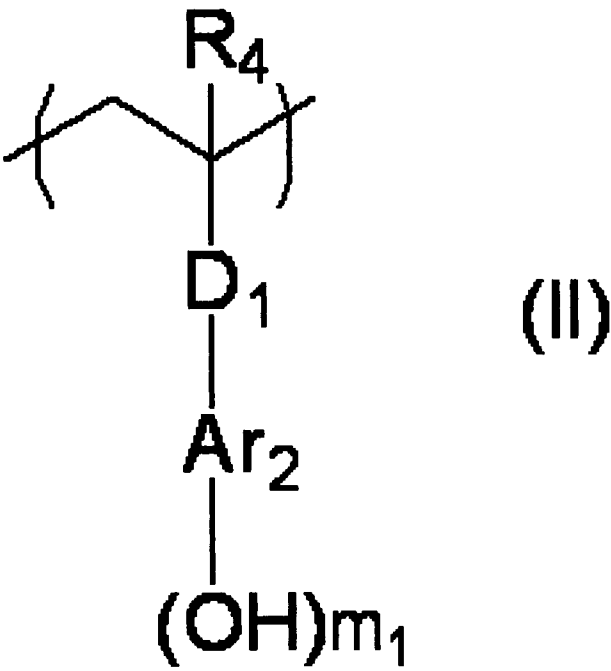
4. 如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中所述高分子化合物（A）含有具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）的重複單元（A1）。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中所述具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位（a）的重複單元（A1）為下述通式（4）所表示的重複單元，



式中， R^{41} 表示氫原子或甲基； L^{41} 表示單鍵或二價連結基； L^{42} 表示二價連結基；AG 表示所述藉由光化射線或放射線的照射發生分解而於側鏈上產生酸根陰離子的結構部位。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中所述高分子化合物（A）更含有下述通式（II）所表示的重複單元（c），



式中，

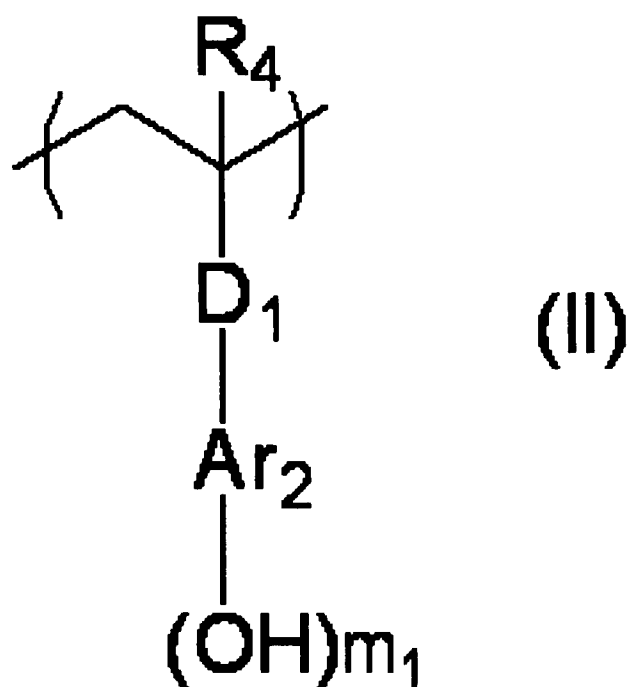
R₄ 表示氫原子、有機基或鹵素原子；

D₁ 表示單鍵或二價連結基；

Ar₂ 表示芳香環基；

m₁ 表示 1 以上的整數。

7. 如申請專利範圍第 5 項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中所述高分子化合物（A）更含有下述通式（II）所表示的重複單元（c），



式中，

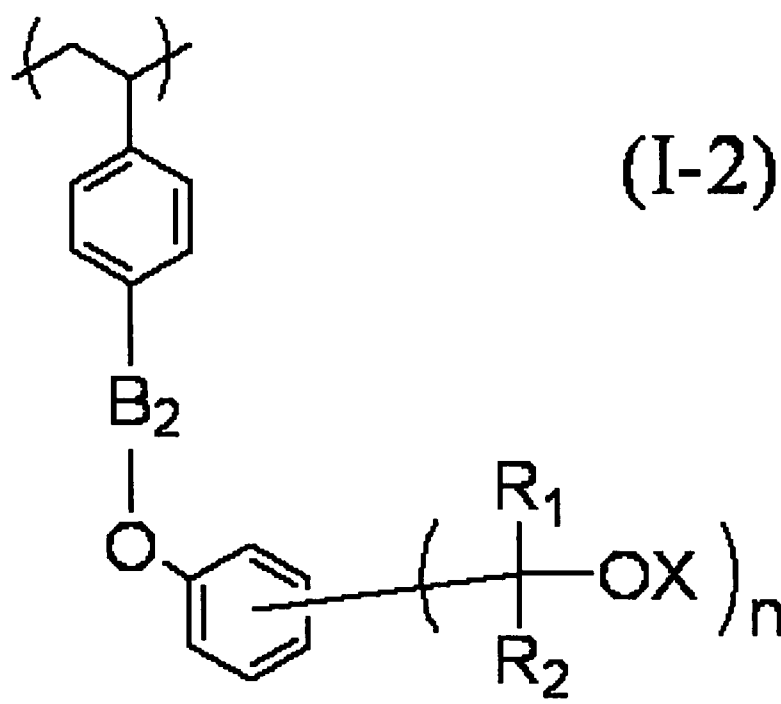
R₄表示氫原子、有機基或鹵素原子；

D₁表示單鍵或二價連結基；

Ar₂表示芳香環基；

m_1 表示 1 以上的整數。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中所述通式 (I) 為下述通式 (I-2)，



式中，

R₁ 及 R₂ 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基；

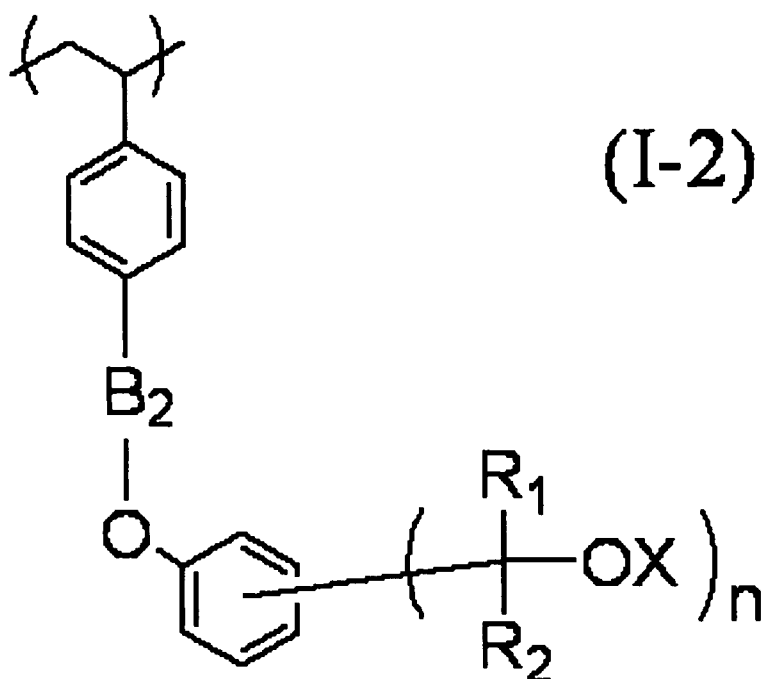
B₂ 表示單鍵或二價連結基；

X 表示氫原子或有機基；

n 表示 1 以上的整數；

於 n 表示 2 以上的整數的情形時，多個 R₁、多個 R₂ 及多個 X 分別可相同亦可不同。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其中所述通式 (I) 為下述通式 (I-2)，



式中，

R_1 及 R_2 分別獨立地表示烷基、環烷基或芳基；

B_2 表示單鍵或二價連結基；

X 表示氫原子或有機基；

n 表示 1 以上的整數；

於 n 表示 2 以上的整數的情形時，多個 R_1 、多個 R_2 及多個 X 分別可相同亦可不同。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其為化學增幅型的負型抗蝕劑組成物。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物，其為電子束或極紫外線曝光用。

12. 一種抗蝕劑膜，其是使用如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項所述的感放射線性或感光化射線性樹脂組成物而形

成。

13. 一種空白罩幕，具有如申請專利範圍第 12 項所述的抗蝕劑膜。

14. 一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：對如申請專利範圍第 12 項所述的抗蝕劑膜進行曝光；以及對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影。

15. 一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：對具有如申請專利範圍第 12 項所述的抗蝕劑膜的空白罩幕進行曝光；及對所述經曝光的空白罩幕進行顯影。

16. 如申請專利範圍第 14 項或第 15 項所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述曝光是使用電子束或極紫外線來進行。

17. 一種製造電子元件的方法，包含如申請專利範圍第 14 項至第 16 項中任一項所述的抗蝕劑圖案形成方法。

18. 一種電子元件，其是藉由如申請專利範圍第 17 項所述的製造電子元件的方法而製造。