



(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 202437013 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：112147161 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 05 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/039 (2006.01)** **G03F7/004 (2006.01)**
G03F7/20 (2006.01) **G03F7/26 (2006.01)**
H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/07 日本 2022-195716

(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：戶次洋佑 BEKKI, YOSUKE (JP)；糊澤佑真 KURUMISAWA, YUMA (JP)；後藤研
由 GOTO, AKIYOSHI (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：18 項 圖式數：0 共 80 頁

(54)名稱
感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、及電子器件之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種初始解析度及經時後解析度優異之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、及包括上述圖案形成方法的電子器件之製造方法。上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有藉由光化射線或放射線之照射而主鏈分解的樹脂 (A)、鎘鹽 (b1)、及鎘鹽 (b2)，當將鎘鹽 (b1) 中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子 (an₁) 時，陰離子 (an₁) 的共軛酸之 pKa 為 10 以下，當將鎘鹽 (b2) 中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子 (an₂) 時，陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa 為 2 以上，且陰離子 (an₁) 的共軛酸之 pKa 大於陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa。



【發明摘要】

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

【中文】本發明提供一種初始解析度及經時後解析度優異之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、及包括上述圖案形成方法的電子器件之製造方法。上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有藉由光化射線或放射線之照射而主鏈分解的樹脂（A）、鎔鹽（b1）、及鎔鹽（b2），當將鎔鹽（b1）中所含的陰離子中共軛酸之pKa最大的陰離子設為陰離子（an₁）時，陰離子（an₁）的共軛酸之pKa為10以下，當將鎔鹽（b2）中所含的陰離子中共軛酸之pKa最大的陰離子設為陰離子（an₂）時，陰離子（an₂）的共軛酸之pKa為2以上，且陰離子（an₁）的共軛酸之pKa大於陰離子（an₂）的共軛酸之pKa。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

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

【技術領域】

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

【先前技術】

【0002】 自開發了 KrF 準分子雷射（248nm）用光阻以來，為了補償因光吸收所致的感度降低，開始採用利用化學增幅之圖案形成方法。例如，在正型化學增幅法中，首先，曝光部中含有的光酸產生劑藉由光照射分解而產生酸。而且，在曝光後的烘烤（PEB：Post Exposure Bake）過程等中，藉由所產生的酸的觸媒作用將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中所含有的樹脂所具有的鹼不溶性之基團改變為鹼可溶性之基團等，從而使對於顯影液的溶解性發生變化。之後，例如使用鹼性水溶液進行顯影。藉此，去除曝光部，得到期望的圖案。

為了半導體元件之微細化，曝光光源之短波長化及投影透鏡之高數值孔徑（高 NA）化得到發展，目前已開發出以具有 193nm 波長之 ArF 準分子雷射作為光源的曝光機。又，近年來，正在研究以極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）及電子束（EB：Electron Beam）作為光源的圖案形成方法。

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，已提出了各種構成。

【0003】 又，已知一種使用了樹脂的圖案形成方法，該樹脂之主鏈藉由

照射光化射線或放射線而被切斷。

例如，專利文獻 1 中記載有一種正型光阻組成物，其含有離子性化合物、及具有與離子性化合物中的離子性基相互作用的相互作用性基之重複單元，並含有主鏈藉由照射 X 射線、電子束或極紫外線而分解的樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：國際公開第 2021/153466 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 近年來，由於所形成的圖案之進一步微細化等，導致對光阻組成物性能的要求越來越高。特別是，需要能夠形成超微細圖案（例如，線寬 15.0nm 以下之線:空間=1:1 的線與空間圖案等）的解析度。本發明人等經研究發現，專利文獻 1 的光阻組成物在解析度方面尚有進一步改善的餘地。

又，光阻組成物有時會在製備後保存一定時間，期望即使在保存一定時間後進行圖案形成時解析度亦優異。將剛製備後的光阻組成物的解析度亦稱為「初始解析度」，將製備後經過一定時間後的光阻組成物的解析度亦稱為「經時後解析度」。

【0006】 因此，本發明之課題在於，提供一種初始解析度及經時後解析度優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明之課題在於，提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明人等發現，可藉由以下結構解決上述課題。

[5]

如[1]至[4]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鎘鹽（b1）的含量小於上述鎘鹽（b2）的含量。

[6]

如[1]至[5]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述陰離子(an₁)的共軛酸之pKa與上述陰離子(an₂)的共軛酸之pKa之差為2以上。

[7]

如[1]至[6]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鎔鹽（b1）包含選自由酚鹽離子及醇鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子。

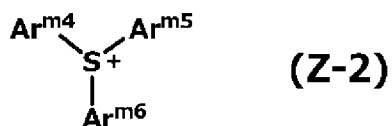
[8]

如[1]至[7]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，上述陰離子（an₂）的共軛酸之 pKa 小於 6。

[9]

如[1]至[8]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鎢鹽（b2）包含由下述式（Z-2）表示的陽離子。

【0011】 [化學式 2]



【0012】 式(Z-2)中，Ar^{m4}、Ar^{m5}及Ar^{m6}各自獨立地表示芳基。Ar^{m4}、Ar^{m5}及Ar^{m6}中的至少兩個可以相互鍵結。

[10]

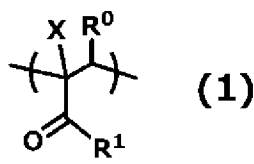
如[1]至[9]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其

中，上述鎔鹽（b2）包含羧酸鹽離子。

[11]

如[1]至[10]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂（A）包含由下述式（1）表示的重複單元。

【0013】 [化學式 3]

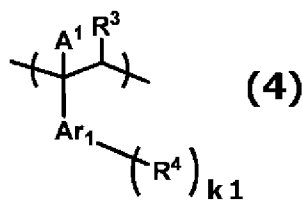


【0014】 式（1）中，X 表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。R⁰ 表示氫原子或有機基。R¹ 表示取代基。R⁰ 與 R¹ 可以相互鍵結而形成環。

[12]

如[11]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂（A）進一步包含由下述式（4）表示的重複單元。

【0015】 [化學式 4]



【0016】 式（4）中，A¹ 表示氫原子、鹵素原子或有機基。R³ 表示氫原子或取代基。Ar₁ 表示苯環或萘環。R⁴ 表示取代基。當存在複數個 R⁴ 時，複數個 R⁴ 可以相同亦可以不同，R⁴ 彼此可以相互鍵結而形成環。R³ 與 R⁴ 可以相互鍵結而形成環。k1 表示 0~7 的整數。

[13]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其含有樹脂 (A)、鎔鹽 (b1)、及鎔鹽 (b2)，

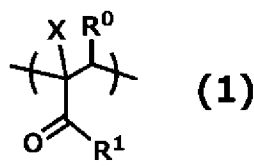
上述樹脂 (A) 包含由下述式 (1) 表示的重複單元，

當將上述鎔鹽 (b1) 中所含的陰離子中共軛酸之 pK_a 最大的陰離子設為陰離子 (an_1) 時，上述陰離子 (an_1) 的共軛酸之 pK_a 為 10 以下，

當將上述鎔鹽 (b2) 中所含的陰離子中共軛酸之 pK_a 最大的陰離子設為陰離子 (an_2) 時，上述陰離子 (an_2) 的共軛酸之 pK_a 為 2 以上，

上述陰離子 (an_1) 的共軛酸之 pK_a 大於上述陰離子 (an_2) 的共軛酸之 pK_a 。

【0017】 [化學式 5]

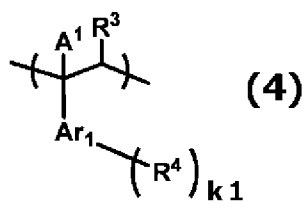


【0018】 式 (1) 中，X 表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。 R^0 表示氫原子或有機基。 R^1 表示取代基。 R^0 與 R^1 可以相互鍵結而形成環。

[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，上述樹脂 (A) 進一步包含由下述式 (4) 表示的重複單元。

【0019】 [化學式 6]



【0020】 式 (4) 中， A^1 表示氫原子、鹵素原子或有機基。 R^3 表示氫原子或取代基。 Ar_1 表示苯環或萘環。 R^4 表示取代基。當存在複數個 R^4 時，

複數個 R^4 可以相同亦可以不同， R^4 彼此可以相互鍵結而形成環。 R^3 與 R^4 可以相互鍵結而形成環。 $k1$ 表示 $0\sim 7$ 的整數。

[15]

如[13]或[14]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鎔鹽($b1$)包含選自由酚鹽離子及醇鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子。

[16]

一種光阻膜，其使用如[1]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而形成。

[17]

一種圖案形成方法，其使用如[16]所述之光阻膜。

[18]

一種電子器件之製造方法，其包括如[17]所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0021】 根據本發明，可提供一種初始解析度及經時後解析度優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【實施方式】

【0022】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載的對構成要素之說明，有時係基於本發明之代表性實施態樣而進行，但本發明並不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，未記為取代及未經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，所謂「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」，係意指包含至少一個碳原子的基團。

若無特別指明，取代基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，意指水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）、X 射線、及電子束（EB：Electron Beam）等。本說明書中之所謂「光」，意指光化射線或放射線。

若無特別指明，本說明書中之所謂「曝光」則不僅包括利用水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、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的粒子束所為之描繪。

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

在本說明書中所記載的二價的基團之鍵結方向，若無特別指明，則並無限制。例如，「X-Y-Z」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」。

【0023】 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）：10μL，管柱：東曹公司製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40℃，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。

【0024】 在本說明書中，所謂酸解離常數（ pK_a ），係表示水溶液中之 pK_a ，具體而言，係使用下述軟體包 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。本說明書中記載之 pK_a 值，皆表示使用該軟體包藉由計算求出的值。

【0025】 軟體包 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Labs)。

【0026】 另一方面，亦可利用分子軌道計算法求出 pK_a 。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^+ 解離自由能來算出的方法。關於 H^+ 解離自由能的計算法，例如可藉由 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，計算法不限於此。此外，可實施 DFT 的軟件存在複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0027】 本說明書中之所謂 pK_a ，如上所述，係指使用軟體包 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，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 係意指「水溶液中的 pK_a 」，於無法算出水溶液中的 pK_a 之情況下，設為採用「二甲基亞砷（DMSO）溶液中的 pK_a 」。

【0028】 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。

【0029】 在本說明書中，所謂固體成分，係意指形成光阻膜之成分，不包含溶劑。又，若為形成光阻膜之成分，則即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0030】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「光阻組成物」），係：

含有藉由光化射線或放射線之照射而主鏈分解的樹脂(A)、鎢鹽(b1)、及鎢鹽(b2)，

當將鎢鹽(b1)中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子(an₁)時，陰離子(an₁)的共軛酸之 pKa 為 10 以下，

當將鎢鹽(b2)中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子(an₂)時，陰離子(an₂)的共軛酸之 pKa 為 2 以上，

陰離子(an₁)的共軛酸之 pKa 大於陰離子(an₂)的共軛酸之 pKa 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

【0031】 關於本發明的光阻組成物的初始解析度及經時後解析度優異的原因，其詳情並不明確，但本發明人等推測如下。其中，本發明不以任何方式限制於以下推測的機理。

本發明的光阻組成物含有藉由光化射線或放射線之照射而主鏈分解的樹脂(A)、鎢鹽(b1)、及鎢鹽(b2)。鎢鹽(b1)與鎢鹽(b2)，典型而言，分別包含陽離子與陰離子。當將鎢鹽(b1)中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子(an₁)時，陰離子(an₁)的共軛酸之 pKa 為 10 以下，當將鎢鹽(b2)中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子(an₂)時，陰離子(an₂)的共軛酸之 pKa 為 2 以上，並且，陰離子(an₁)的共軛酸之 pKa 大於陰離子(an₂)的共軛酸之 pKa。

當使用本發明的光阻組成物而形成的光阻膜受到曝光時，在曝光部（照射光化射線或放射線的部分），由於樹脂(A)的主鏈分解，顯影液中的溶解度變高。另一方面，在未曝光部（未照射光化射線或放射線的部分），除

了樹脂(A)的主鏈未分解之外，由於鎔鹽(b2)的存在，顯影液中的溶解度變低(將鎔鹽(b2)的上述作用亦稱為「抑制」)。當鎔鹽(b2)為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物時，由於鎔鹽(b2)在曝光部分解而減弱抑制作用，使得更容易溶解於顯影液。如此，在曝光部與未曝光部之間產生顯影液中的溶解度之差(溶解對比)，從而提高解析度。

然而，特別是在形成超微細圖案時，認為由於鎔鹽(b2)在弱曝光部(原本不應該曝光的部分少量暴露於光化射線或放射線的部分)分解而減弱抑制作用，可能會導致溶解對比的降低。認為本發明的光阻組成物，透過含有鎔鹽(b1)，捕獲由鎔鹽(b2)產生的陰離子的共軛酸，並使陰離子復活，從而可再生具有抑制作用的鎔鹽，改善溶解對比，進一步提高解析度。

又，認為透過將陰離子(an₁)的共軛酸之pKa設定為10以下，可抑制鎔鹽(b1)的親核性，並且可抑制樹脂(A)的主鏈分解反應等，因此經時後解析度亦優異。

【0032】 以下，首先對包含於光阻組成物中的各種成分進行說明。

【0033】 [樹脂(A)]

本發明的光阻組成物含有主鏈藉由光化射線或放射線之照射而分解的樹脂(A)(以下亦稱為「特定樹脂」)。

特定樹脂較佳為主鏈藉由X射線、電子束或極紫外線之照射而分解的樹脂。

作為特定樹脂的具體態樣，較佳為包含由後述的式(1)表示的重複單元的樹脂(以下亦稱為「特定樹脂1」)。

【0034】 又，作為特定樹脂，從本發明之效果更加優異之觀點而言，如後所述，較佳為包含選自由羥基(醇性羥基及酚性羥基)、羧基、胺基、醯胺基、醯亞胺基、硫醇基、乙醯基、磺酸基、磺醯胺基及乙醯氧基所組成之

群組中的一種以上的官能基（以下亦稱為「特定官能基」），更佳為包含選自由酚性羥基及羧基所組成之群組中的一種以上的官能基。透過特定樹脂包含特定官能基，更容易與鎔鹽（b2）等離子性化合物相互作用，如後所述，未曝光部與曝光部中的溶解對比進一步提高，本發明的效果更容易優異。

【0035】 以下，對特定樹脂 1 進行說明。

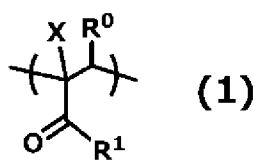
【0036】 <特定樹脂 1>

特定樹脂 1 為包含由下述式（1）表示的重複單元。

【0037】 （式（1）所表示的重複單元）

以下，對由式（1）表示的重複單元進行說明。

【0038】 [化學式 7]



【0039】 式（1）中，X 表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。R⁰ 表示氫原子或有機基。R¹ 表示取代基。R⁰ 與 R¹ 可以相互鍵結而形成環。

【0040】 式（1）中，X 表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。

作為由 X 表示的鹵素原子，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為氯原子。

作為由 X 表示的氟化烷基中的烷基，可以為直鏈狀、支鏈狀中的任一種。又，於烷基進行取代的氟原子為一個以上即可，但從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為全氟烷基。

作為由 X 表示的氟化烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1～12，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～3。

作為由 X 表示的氟化環烷基中的環烷基，可以為單環及多環中的任一

種。又，於環烷基進行取代的氟原子為一個以上即可，但亦可以為全氟環烷基。

作為由 X 表示的氟化環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 3～20，更佳為 5～15，特佳為 5～10。

作為 X，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為鹵素原子，更佳為氟原子。

【0041】 式(1)中， R^0 表示氫原子或有機基。

作為 R^0 所表示的有機基並無特別限制，較佳為烷基或環烷基。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。

作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1～12，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～3。

上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。

作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 3～20，更佳為 5～15，特佳為 5～10。

又，上述烷基及上述環烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等。

作為 R^0 ，從本發明的效果更加優異之觀點而言，較佳為氫原子。

【0042】 式(1)中， R^1 表示取代基。

作為由 R^1 表示的取代基並無特別限制，例如，可舉出由下述式(1-1)表示的基團、羥基、及 $-NH_2$ 等。

【0043】 式(1-1)： $*-L^{1A}-R^{1A}$

【0044】 式(1-1)中，*表示鍵結位置。

式(1-1)中， L^{1A} 表示單鍵、 $-O-$ 或 $-N(R^X)-$ 。

R^X 表示氫原子或有機基。

作為由上述 R^X 表示的有機基並無特別限制，例如，較佳為烷基或環烷基。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。

作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~12，更佳為 1~6，進一步較佳為 1~3。

上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。

作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 3~20，更佳為 5~15，特佳為 5~10。

又，上述烷基及上述環烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等。

作為 R^X ，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為氫原子。

【0045】 式 (1-1) 中， R^{1A} 表示氫原子或有機基。

作為由 R^{1A} 表示的有機基並無特別限制，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及包含後述之鎔鹽結構的基團等。

作為上述烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。

作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。

作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 3~20，更佳為 5~15，特佳為 5~10。

作為上述環烷基，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。

又，上述烷基及上述環烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等。

【0046】 又，作為烷基的一態樣，可舉出由 $-C(R^{X1})(R^{X2})(R^{X3})$ 表示的基團。 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 各自獨立地表示烷基或環烷基。

由 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 表示的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為1～20，更佳為1～10，進一步較佳為1～6。

由 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 表示的環烷基可以為單環及多環中的任一種。作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為5～15，更佳為5～10。作為上述環烷基，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。

作為 $R^{X1} \sim R^{X3}$ ，較佳為各自獨立地表示直鏈狀或支鏈狀的烷基（較佳為直鏈狀的烷基），或者 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 中的兩個相互鍵結而形成單環或多環的5～8員環的脂環。

又，由上述 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 表示的烷基或環烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等。

此外，當烷基表示由 $-C(R^{X1})(R^{X2})(R^{X3})$ 表示的基團時，作為上述 L^{1A} ，較佳為表示 $-O-$ 或 $-N(R^X)-$ ，更佳為表示 $-O-$ 。

【0047】 作為上述芳基，可以為單環及多環中之任一種，較佳為碳數6～20之芳基，更佳為碳數6～15之芳基，進一步較佳為碳數6～10之芳基。作為上述芳基，其中，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

又，上述芳基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等，其中，較佳為氟原子、碘原子或羥基。

【0048】 作為上述芳烷基，較佳為上述烷基的氫原子中的一個被上述芳

基取代的結構。作為上述芳烷基的碳數，較佳為 7~20，更佳為 7~15。

【0049】 作為包含上述鎢鹽結構的基團如後所述。

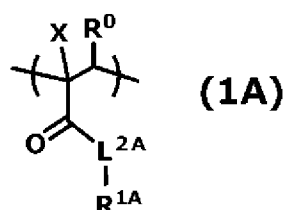
【0050】 式(1)中， R^0 與 R^1 可以相互鍵結而形成環。

R^0 與 R^1 相互鍵結而形成的環，係至少包含式(1)中明示的兩個碳原子及一個羰基($>C=O$)碳的環，較佳為 5~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

又，上述環可以包含雜原子(例如，氮原子、氧原子、及硫原子等)作為環員原子。又，上述環中的碳原子(其中，除去式(1)中明示的兩個碳原子)以外的碳原子可以被羰基($>C=O$)碳所取代。

【0051】 作為由式(1)表示的重複單元，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為表示由下述式(1A)表示的重複單元。

【0052】 [化學式 8]



【0053】 式(1A)中，X及 R^0 與式(1)中的X及 R^0 含義相同，較佳態樣亦相同。

式(1A)中， L^{2A} 表示-O-或-N(R^x)-。 R^x 表示氫原子或有機基。作為由上述 R^x 表示的有機基，可舉出與上述式(1-1)中的 R^x 相同者。

式(1A)中， R^{1A} 表示氫原子或有機基。作為由上述 R^{1A} 表示的有機基，可舉出與上述式(1-1)中的 R^{1A} 相同者。

R^0 與 R^{1A} 可以相互連結而形成環。作為 R^0 與 R^{1A} 相互連結而形成的環，可舉出在上述式(1)中與 R^0 與 R^1 相互連結而形成的環相同者。

【0054】 在特定樹脂 1 中，作為由式(1)表示的重複單元之含量，相

對於特定樹脂 1 的所有重複單元，較佳為 5～95 莫耳%，更佳為 10～90 莫耳%，進一步較佳為 20～80 莫耳%。

在特定樹脂 1 中，由式（1）表示的重複單元可以為一種亦可以為兩種以上。當由式（1）表示的重複單元為兩種以上時，其合計含量較佳為在上述數值範圍內。

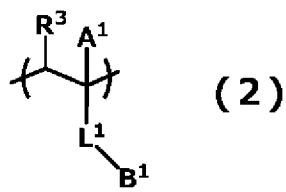
【0055】 （其他重複單元）

特定樹脂 1，較佳為進一步包含與式（1）所表示的重複單元不同的其他重複單元（以下亦稱為「其他重複單元」）。

作為其他重複單元，較佳為由式（2）表示的重複單元，從本發明的效果更加優異之觀點而言，更佳為由式（3）或式（4）表示的重複單元，特佳為由式（4）表示的重複單元。

【0056】 《式（2）所表示的重複單元》

【0057】 [化學式 9]



【0058】 式（2）中，A¹ 表示氫原子、鹵素原子或有機基。R³ 表示氫原子或取代基。L¹ 表示單鍵或二價的連結基。B¹ 表示取代基。R³ 可以與 L¹ 及 B¹ 中的至少一個鍵結而形成環。

【0059】 A¹ 所表示的有機基，較佳為烷基或環烷基。作為上述烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1～12，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～3。上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳

為 3~20，更佳為 5~15，特佳為 5~10。又，上述烷基及上述環烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等。

作為 A^1 所表示的鹵素原子，較佳為氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，更佳為氟原子或氯原子，特佳為氯原子。

作為 A^1 ，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為烷基，更佳為碳數 1~6 之烷基，進一步較佳為碳數 1~3 之烷基，特佳為甲基或乙基，最佳為甲基。

【0060】 作為由 R^3 表示的取代基並無特別限制，較佳為有機基，更佳為烷基或環烷基。作為上述烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~12，更佳為 1~6，進一步較佳為 1~3。上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 3~20，更佳為 5~15，特佳為 5~10。

作為 R^3 ，較佳為氫原子。

【0061】 L^1 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L^1 所表示的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^A-$ 、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，進一步較佳為 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，可舉出烷基及鹵素原子及特定官能基等。 R^A 為氫原子或取代基，較佳為氫原子或碳數為 1~6 的烷基。

作為 L^1 ，較佳為單鍵、 $-COO-$ 或 $-CONR^A-$ 。

【0062】 B^1 表示取代基。

作為 B¹ 所表示的取代基並無特別限制，例如，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、環烯基、烷氧基、環烷氧基、鹼氧基、氰基、硝基、鹵素原子、內酯基、後述的包含鎔鹽結構的基團、及特定官能基等。

又，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、上述烯基、上述環烯基、上述烷氧基、上述環烷氧基、上述鹼氧基、及上述內酯基可以進一步具有取代基，作為取代基，例如，可舉出鹵素原子及特定官能基等。此外，烷基具有氟原子時，亦可以為全氟烷基。

【0063】 上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 5~15，更佳為 5~10。作為環烷基，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。

上述芳基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 6~15，更佳為 6~10。作為芳基，較佳為苯基、萘基或蒽基，更佳為苯基。

作為上述芳烷基，較佳為上述烷基中氫原子中的一個被上述芳基取代的結構。作為芳烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 7~20，更佳為 7~15。

上述烯基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 2~20，更佳為 2~10，進一步較佳為 2~6。

上述環烯基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 4~20，更佳為 5~15，進一步較佳為 5~10。

作為上述烷氧基，可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種，作為碳數並無特

別限制，例如，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

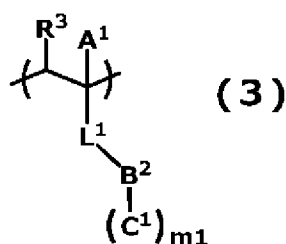
上述環烷氧基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 4~20，更佳為 5~15，進一步較佳為 5~10。

作為上述醯氧基，可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 2~20、更佳為 2~10、進一步較佳為 2~6。

作為內酯基，較佳為 5~7 員環的內酯基，更佳為以形成雙環結構或螺環結構之形式在 5~7 員環的內酯環上縮環有其他環結構的基團。

【0064】 《式(3)所表示的重複單元》

【0065】 [化學式 10]



【0066】 式(3)中， A^1 、 R^3 及 L^1 分別與式(2)中的 A^1 、 R^3 及 L^1 含義相同。 B^2 表示 $m+1$ 價的連結基。 C^1 表示選自由羥基、羧基、胺基、醯胺基、醯亞胺基、硫醇基、乙醯基、磺酸基、磺醯胺基及乙醯氧基所組成之群組中的一種以上官能基。 m 表示 1 以上的整數。 R^3 可以與 L^1 、 B^1 及 C^1 中的至少一個鍵結而形成環。

【0067】 式(3)中， A^1 、 R^3 及 L^1 分別與式(2)中的 A^1 、 R^3 及 L^1 含義相同，較佳態樣亦相同。

B^2 表示 $m+1$ 價的連結基。

作為由 B^2 表示的 $m+1$ 價的連結基，例如，可舉出從選自由烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、環烯基、烷氧基、環烷氧基、醯氧基、及內酯基所組成之群組中的一價的基團中除去 m 個氫原子而成的基團。

又，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、上述烯基、上述環烯基、上述烷氧基、上述環烷氧基、上述醯氧基、及上述內酯基，可以進一步具有 C¹ 所表示的特定類型官能基之外的取代基，作為取代基，例如，可舉出鹵素原子等。此外，烷基具有氟原子時，亦可以為全氟烷基。

【0068】 上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 5~15，更佳為 5~10。作為環烷基，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。

上述芳基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 6~15，更佳為 6~10。作為芳基，較佳為苯基、萘基或蒽基，更佳為苯基。

作為上述芳烷基，較佳為上述烷基中氫原子中的一個被上述芳基取代的結構。作為上述芳烷基的碳數，較佳為 7~20，更佳為 7~15。

上述烯基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 2~20，更佳為 2~10，進一步較佳為 2~6。

上述環烯基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 4~20，更佳為 5~15，進一步較佳為 5~10。

作為上述烷氧基，可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

上述環烷氧基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 4~20，更佳為 5~15，進一步較佳為 5~10。

上述醯氧基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，作為碳數並無特

別限制，例如，較佳為 2~20、更佳為 2~10、進一步較佳為 2~6。

作為內酯基，較佳為 5~7 員環的內酯基，更佳為以形成雙環結構或螺環結構之形式在 5~7 員環的內酯環上縮環有其他環結構的基團。

【0069】 作為由 B² 表示的 m1+1 價的連結基，較佳為 m1+1 價的芳香族烴環基（從芳基中除去 m1 個氫原子而成的基團），更佳為 m1+1 價的苯環基或 m1+1 價的萘環基。又，上述 m1+1 價的苯環基及 m1+1 價的萘環基，亦較佳為具有鹵素原子作為取代基。

【0070】 C¹ 表示選自由羥基、羧基、胺基、醯胺基、醯亞胺基、硫醇基、乙醯基、磺酸基、磺醯胺基及乙醯氧基所組成之群組中的一種以上官能基。亦即，C¹ 表示特定官能基。作為上述官能基，從本發明的效果更加優異之觀點而言，更佳為選自由酚羥基及羧基所組成之群組中的一種以上的官能基。

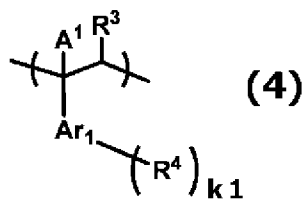
此外，當 C¹ 表示酚性羥基時，B² 所表示的 m1+1 價的連結基較佳為表示 m1+1 價的芳香族烴環基（從芳基中除去 m1 個氫原子而成的基團）。

【0071】 m1 表示 1 以上的整數。
作為 m1，例如，較佳為 1~6，更佳為 1~3。

此外，m1 為 2 以上的整數時，複數存在的 C¹ 彼此可以相同亦可以不同。

【0072】 《式（4）所表示的重複單元》

【0073】 [化學式 11]



【0074】 式(4)中， A^1 表示氫原子、鹵素原子或有機基。 R^3 表示氫原子或取代基。 Ar_1 表示苯環或萘環。 R^4 表示取代基。當存在複數個 R^4 時，複數個 R^4 可以相同亦可以不同， R^4 彼此可以相互鍵結而形成環。 R^3 與 R^4 可以相互鍵結而形成環。 k_1 表示 0~7 的整數。

【0075】 式(4)中， A^1 及 R^3 分別與式(2)中的 A^1 及 R^3 含義相同，較佳態樣亦相同。

【0076】 式(4)中， R^4 表示取代基。作為 R^4 所表示的取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、氟化烷基、羥基、羧基、醯基、醯氧基、烷氧基、胺甲醯基、磺醯胺基、胺基、硫醇基及烷基磺醯基。較佳為，至少一個 R^4 表示特定官能基。

當存在複數個 R^4 時，複數個 R^4 可以相同亦可以不同， R^4 彼此可以相互鍵結而形成環。又， R^3 與 R^4 可以相互鍵結而形成環。當 R^3 與 R^4 相互鍵結而形成環時，可以以取代 R^3 所表示的氫原子的形式與 R^4 鍵結而形成環。

R^3 與 R^4 相互鍵結而形成的環、以及 R^4 彼此相互鍵結而形成的環，並無特別限制，可以為單環及多環中的任一種。上述環可以含有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子作為環員原子。又，上述環可以含有羰基碳作為環員原子。上述環較佳為 5~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

【0077】 式(4)中， Ar_1 表示苯環或萘環，較佳為苯環。

式(4)中， k_1 表示 0~7 的整數。 Ar_1 表示苯環時， k_1 表示 0~5 的整數，較佳為表示 0~3 的整數。 Ar_1 表示萘環時， k_1 表示 0~7 的整數，較佳為表示 0~3 的整數。

【0078】 在特定樹脂 1 中，作為其他重複單元的含量，相對於特定樹脂 1 的所有重複單元，較佳為 5~95 莫耳%，更佳為 10~90 莫耳%，進一步較佳為 20~80 莫耳%。

在特定樹脂 1 中，其他重複單元可以為一種亦可以為兩種以上。當其他重複單元為兩種以上時，其合計含量較佳為在上述數值範圍內。

【0079】 （特定樹脂 1 的較佳態樣）

作為特定樹脂 1，較佳為包含由上述式（1）表示的重複單元及由上述式（2）表示的重複單元，更佳為包含由上述式（1）表示的重複單元及由上述式（3）表示的重複單元、特佳為包含由上述式（1）表示的重複單元及由上述式（4）表示的重複單元。

由上述式（1）表示的重複單元及由上述式（2）表示的重複單元（較佳為由式（3）表示的重複單元，更佳為由上述式（4）表示的重複單元）的合計含量，相對於特定樹脂 1 的所有重複單元，較佳為 90 莫耳%以上，更佳為 95 莫耳%以上。此外，作為上限值，較佳為 100 莫耳%以下。

【0080】 又，當特定樹脂 1 為包含由上述式（1）表示的重複單元與由上述式（2）表示的重複單元（較佳為由式（3）表示的重複單元，更佳為由上述式（4）表示的重複單元）的共聚物時，可以為無規共聚物、嵌段共聚物、及交替共聚物（由上述式（1）表示的重複單元與由上述式（2）表示的重複單元（較佳為由式（3）表示的重複單元，更佳為由上述式（4）表示的重複單元）如 ABAB…如此交替排列的共聚物）等任一種形式，其中，較佳為交替共聚物。

作為特定樹脂 1 的一較佳態樣，亦可舉出特定樹脂 1 中的交替共聚物的存在比例相對於特定樹脂 1 的總質量為 90 質量%以上（較佳為 100 質量%）的態樣。

【0081】 （包含鎔鹽結構的基團）

以下，對特定樹脂 1 中可含有的包含鎔鹽結構的基團進行說明。

所謂鎔鹽結構，係具有陽離子及陰離子的離子對的結構部位，較佳為由

「 $X^n \cdot nM^+$ 」表示的結構部位（例如， n 表示 1~3 的整數，較佳為表示 1 或 2）。

M^+ 係包含帶正電荷的原子或原子團的結構部位， X^n 表示包含帶負電荷的原子或原子團的結構部位。鎔鹽結構中的陰離子，較佳為非親核性陰離子（引起親核反應之能力極低的陰離子）。當鎔鹽結構中的陰離子為非親核性陰離子時，容易形成光分解型鎔鹽結構。作為非親核性陰離子，與後述的鎔鹽中的非親核性陰離子相同。

【0082】 <特定樹脂的其他態樣>

作為特定樹脂，從本發明之效果更加優異之觀點而言，如上所述，較佳為包含選自由羥基（醇性羥基及酚性羥基）、羧基、胺基、醯胺基、醯亞胺基、硫醇基、乙醯基、磺酸基、磺醯胺基及乙醯氧基所組成之群組中的一種以上的官能基（特定官能基），更佳為包含選自由酚性羥基及羧基所組成之群組中的一種以上的官能基。

【0083】 此處，所謂酚性羥基係意指於芳香族環的環員原子進行取代的羥基。

作為芳香族環，不限於苯環，可以為芳香族烴環及芳香族雜環中的任一種。又，芳香族環可以為單環及多環中的任一種。

又，所謂醇性羥基，係與酚性羥基不同者，在本說明書中，意指於脂肪族烴基進行取代的羥基。

又，作為胺基，較佳為由 $-N(R^P)_2$ 表示的基團。作為醯胺基，較佳為由 $-CO-N(R^Q)_2$ 表示的基團、或由 $-CO-N(R^Q)-$ 表示的基團。作為醯亞胺基，較佳為由 $-CO-N(R^Q)-CO-$ 表示的基團。作為磺醯胺基，較佳為由 $-SO_2-N(R^Q)_2$ 表示的基團、或由 $-SO_2-N(R^Q)-$ 表示的基團。上述 R^P 及 R^Q ，較佳為各自獨立地表示氫原子或一價的有機基（較佳為碳數 1~6 之烷基），更佳為表示氫原子。

此外，所謂特定樹脂包含由-CO-N(R^q)-、-CO-N(R^q)-CO-、或-SO₂-N(R^q)-表示的基團作為特定官能基之情況，例如，相當於在由上述式（1）表示的重複單元中，R_a 與 R^{1A} 相互連結而形成環，且在環內具有由-CO-N(R^q)-表示的結構部位、由-CO-N(R^q)-CO-表示的結構部位、或由-SO₂-N(R^q)-表示的結構部位之情況等。

【0084】 作為特定樹脂，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為包含含有特定官能基的重複單元。

在特定樹脂中，作為包含特定官能基的重複單元之含量，相對於特定樹脂之所有重複單元，較佳為 5～100 莫耳%，更佳為 10～100 莫耳%，進一步較佳為 20～100 莫耳%。

在特定樹脂中，包含特定官能基的重複單元可以為一種亦可以為兩種以上。當包含特定官能基的重複單元為兩種以上時，其合計含量較佳為在上述數值範圍內。

此外，在特定樹脂中，作為包含特定官能基的重複單元，只要含有特定官能基均可適用。例如，當上述式（1）所表示的重複單元包含特定官能基時，其相當於含有特定官能基的重複單元。又，上述式（3）所表示的重複單元包含特定官能基，因此，相當於含有特定官能基的重複單元。

【0085】 特定樹脂，可依據常規方法（例如自由基聚合）合成。

藉由 GPC 法，作為聚苯乙烯換算值，特定樹脂的重量平均分子量較佳為 1000～200000，更佳為 2500～150000，進一步較佳為 5000～80000。重量平均分子量在上述數值範圍內時，能夠進一步抑制耐熱性及耐乾蝕刻性的劣化。又，亦能夠進一步抑制顯影性劣化及因粘度增加而導致的製膜性劣化。

特定樹脂的分散度（分子量分佈、Mw/Mn）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。分散度越小，解析度及光阻形狀越優異。

【0086】 在本發明的光阻組成物中，特定樹脂（樹脂（A））之含量，相對於光阻組成物固體成分，較佳為 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，進一步較佳為 65 質量%以上，特佳為 70 質量%以上。作為上限，較佳為 99 質量%以下，更佳為 97 質量%以下。

又，特定樹脂可以使用一種，亦可以併用複數種。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0087】 [溶劑]

本發明的光阻組成物較佳為含有溶劑。

溶劑較佳為包含（M1）及（M2）中的至少一方，該（M1）為丙二醇單烷基醚羧酸鹽，該（M2）為選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯、及碳酸仲烷基酯所組成之群組中的至少一種。此外，該溶劑亦可以進一步包含成分（M1）及（M2）以外的成分。

【0088】 當組合使用此等溶劑及樹脂（A）時，可提高光阻組成物之塗佈性，並且容易形成顯影缺陷數少的圖案。作為其理由，推測為這是由於，此等溶劑在樹脂（A）的溶解性、沸點及粘度之平衡方面優異，故能夠抑制由光阻組成物形成的膜之光阻膜的膜厚不均及旋塗時產生析出物等。

【0089】 作為成分（M1），較佳為選自由丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA：propylene glycol monomethylether acetate）、丙二醇單甲醚丙酸酯、及丙二醇單乙醚乙酸酯所組成之群組中的至少一種，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）。

【0090】 作為成分（M2），較佳為以下成分。

作為丙二醇單烷基醚，較佳為丙二醇單甲醚（PGME：propylene glycol

monomethylether)及丙二醇單乙醚(PGEE:propylene glycol monoethylether)。

作為乳酸酯，較佳為乳酸乙酯、乳酸丁酯或乳酸丙酯。

作為乙酸酯，較佳為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸丙酯、乙酸異戊酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯或乙酸 3-甲氧基丁酯。

又，亦較佳為丁酸丁酯。

作為烷氧基丙酸酯，較佳為 3-甲氧基丙酸甲酯(MMP:methyl 3-Methoxypopionate)或 3-乙氧基丙酸乙酯(EEP:ethy 3-ethoxypropionate)。

作為鏈狀酮，較佳為 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、苯丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、雙丙酮醇、乙醯基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、或甲基戊基酮。

作為環狀酮，較佳為甲基環己酮、異佛爾酮、環戊酮、或環己酮。

作為內酯，較佳為 γ -丁內酯。

作為碳酸伸烷基酯，較佳為碳酸伸丙酯。

【0091】 作為成分(M2)，更佳為丙二醇單甲醚(PGME)、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基戊基酮、環己酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯、2-羥基異丁酸甲酯、 γ -丁內酯、或碳酸伸丙酯。其中，進一步較佳為丙二醇單乙醚、乳酸乙酯、乙酸戊酯、或環己酮，特佳為丙二醇單乙醚、或乳酸乙酯。

【0092】 作為溶劑，除了上述成分之外，亦較佳為包含碳數為 7 以上(較佳為 7~14，更佳為 7~12，進一步較佳為 7~10)且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑。

作為碳數為 7 以上且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑，較佳為乙酸戊酯、乙酸 2-甲基丁酯、乙酸 1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙

酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸庚酯，或丁酸丁酯，更佳為乙酸異戊酯。

【0093】 溶劑較佳為包含成分(M1)。溶劑更佳為實質上僅包含成分(M1)構成，或者為成分(M1)與其他成分的混合溶劑。在後一種情況下，進一步較佳為，溶劑包含成分(M1)與成分(M2)兩者。

成分(M1)與成分(M2)的質量比(M1/M2)較佳為在「100/0」～「15/85」之範圍內，更佳為在「100/0」～「40/60」之範圍內，進一步較佳為在「100/0」～「60/40」之範圍內。亦即，溶劑較佳為僅包含成分(M1)，或包含成分(M1)與成分(M2)兩者，並且其質量比如下所示。即，在後一種情況下，成分(M1)與成分(M2)的質量比，較佳為15/85以上，更佳為40/60以上，進一步較佳為60/40以上。採用此種構成時，可進一步減少顯影缺陷的數量。

【0094】 此外，當溶劑包含成分(M1)與成分(M2)兩者時，成分(M1)與成分(M2)的質量比，例如，可以為99/1以下。

【0095】 溶劑進一步包含成分(M1)及(M2)以外的成分時，成分(M1)及(M2)以外的成分的含量相對於溶劑之總量，較佳為5～30質量%。

【0096】 本發明的光阻組成物中的溶劑之含量，從塗佈性更優異之觀點而言，較佳為設定成使固體成分濃度成為0.5～30質量%，更佳為成為1～20質量%。

【0097】 [鎔鹽]

本發明的光阻組成物含有鎔鹽(b1)與鎔鹽(b2)中的至少兩種鎔鹽。

當將鎔鹽(b1)中所含的陰離子中共軛酸之pKa最大的陰離子設為陰離子(an₁)時，陰離子(an₁)的共軛酸之pKa為10以下。

當將鎔鹽(b2)中所含的陰離子中共軛酸之pKa最大的陰離子設為陰離子(an₂)時，陰離子(an₂)的共軛酸之pKa為2以上。

陰離子 (an₁) 的共軛酸之 pKa 大於陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa。

認為，當陰離子 (an₁) 的共軛酸之 pKa (亦稱為「pKa_{b1}」) 為 10 以下時，尤其，光阻組成物的經時後解析度優異。pKa_{b1} 較佳為 4 以上，更佳為 5 以上，進一步較佳為 6 以上，特佳為 7 以上。

認為，當陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa (亦稱為「pKa_{b2}」) 為 2 以上時，尤其光阻組成物的初始解析度優異。pKa_{b2} 較佳為小於 8，更佳為小於 7，進一步較佳為小於 6。

認為，當 pKa_{b1} 大於 pKa_{b2} 時，鎔鹽 (b1) 在弱曝光部捕獲由鎔鹽 (b2) 產生的陰離子，再生具有抑制作用的鎔鹽，由此能夠改善溶解對比，提高解析度。pKa_{b1} 與 pKa_{b2} 之差 (pKa_{b1}-pKa_{b2}) 較佳為 1 以上，更佳為 2 以上，進一步較佳為 3 以上。

【0098】 鎔鹽 (b1) 所含的陰離子可以為一種亦可以為兩種以上。將鎔鹽 (b1) 所含的陰離子中的 pKa 最大的陰離子設為 (an₁)。又，鎔鹽 (b1) 可以包含共軛酸之 pKa 小於 2 的陰離子。

鎔鹽 (b2) 中所含的陰離子 (an₂) 可以為一種亦可以為兩種以上。將鎔鹽 (b2) 所含的陰離子中的 pKa 最大的陰離子設為 (an₂)。又，鎔鹽 (b2) 可以包含共軛酸之 pKa 小於 2 的陰離子。

【0099】 以下，對可以用作鎔鹽 (b1) 及鎔鹽 (b2) 中的至少一種的鎔鹽 (亦稱為「鎔鹽 (b)」) 進行說明。

較佳為鎔鹽 (b) 包含陰離子與陽離子。鎔鹽 (b) 可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物，亦可以為不分解的化合物。作為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物，可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解並產生酸的化合物，亦可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解並產生鹼的化合物。

鎔鹽 (b) 較佳為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物，並且較佳為藉由光化射線或放射線之照射而分解並產生酸的鎔鹽結構的化合物（光分解型鎔鹽化合物）。

當本發明的光阻組成物包含光分解型鎔鹽化合物時，在使用光阻組成物而形成的光阻膜的未曝光部分中，樹脂 (A) 經由可包含於樹脂 (A) 中的特定官能基，容易與鎔鹽 (b) 凝聚。另一方面，當受到曝光時，產生鎔鹽 (b) 與特定官能基之間的解離或光分解型鎔鹽化合物的裂解，由此可解除上述凝聚結構。亦即，藉由上述作用，光阻膜在未曝光部與曝光部之間的溶解對比度進一步增大，從而使本發明之效果更加易於優異。

【0100】 以下，對光分解型鎔鹽化合物進行說明。

所謂光分解型鎔鹽化合物，較佳為具有至少一個由陰離子部位與陽離子部位構成的鹽結構部位，並且為藉由曝光分解而產生酸（較佳為有機酸）的化合物。

光分解型鎔鹽化合物的上述鹽結構部位，從藉由曝光而易於分解且有機酸之生成性更優異之觀點而言，其中，較佳為由有機陽離子部位與親核性極低的有機陰離子部位構成。

上述鹽結構部位，可以為光分解型鎔鹽化合物的一部分，亦可以為全部。此外，所謂上述鹽結構部位為光分解型鎔鹽化合物的一部分之情況，例如，如同後述的光分解型鎔鹽 PG2，相當於兩個以上的鹽結構部位連結而得的結構等。

作為光分解型鎔鹽中的鹽結構部位的個數，並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～3。

【0101】 作為藉由上述曝光之作用而從光分解型鎔鹽化合物產生的有機酸，例如，可舉出磺酸（脂肪族磺酸、芳香族磺酸、及樟腦磺酸等）、羧酸

(脂肪族羧酸、芳香族羧酸、及芳烷基羧酸等)、羰基磺醯亞胺酸、雙(烷基磺醯基)醯亞胺酸、及參(烷基磺醯基)甲基化物酸等。

又，藉由曝光之作用而從光分解型鎢鹽化合物產生的有機酸，亦可以為具有兩個以上酸基的多元酸。例如，光分解型鎢鹽化合物為後述的光分解型鎢鹽化合物 PG2 時，藉由光分解型鎢鹽化合物之曝光引起的分解而產生的有機酸成為具有兩個以上酸基的多元酸。

【0102】 在光分解型鎢鹽化合物中，作為構成鹽結構部位的陽離子部位，較佳為有機陽離子部位，其中，較佳為後述的、式 (ZaI) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI)) 或式 (ZaII) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaII))。

【0103】 (光分解型鎢鹽化合物 PG1)

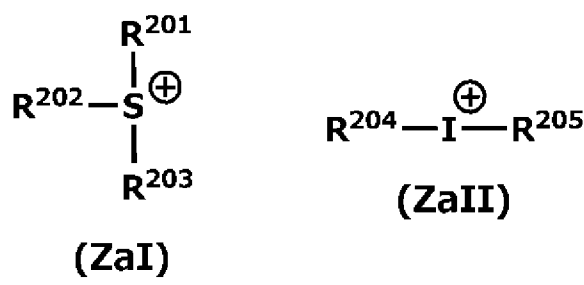
作為光分解型鎢鹽化合物之較佳態樣之一例，可舉出由「 $M^+ X^-$ 」表示的鎢鹽化合物且藉由曝光產生有機酸的化合物(以下亦稱為「光分解型鎢鹽化合物 PG1」)。

在「 $M^+ X^-$ 」所表示的化合物中， M^+ 表示有機陽離子， X^- 表示有機陰離子。

以下，對光分解型鎢鹽化合物 PG1 進行說明。

【0104】 作為光分解型鎢鹽化合物 PG1 中的 M^+ 所表示的有機陽離子，較佳為式 (ZaI) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI)) 或式 (ZaII) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaII))。

【0105】 [化學式 12]



【0106】 上述式 (ZaI) 中，

R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 各自獨立地表示有機基。

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， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環結構，於環內可以包含氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0107】 作為式 (ZaI) 中的有機陽離子之較佳態樣，可舉出後述的陽離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、由式 (ZaI-3b) 表示的有機陽離子（陽離子 (ZaI-3b)）、及由式 (ZaI-4b) 表示的有機陽離子（陽離子 (ZaI-4b)）。

【0108】 首先，對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

陽離子 (ZaI-1) 係芳基鎂陽離子，其中，上述式 (ZaI) 的 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的至少一個為芳基。

芳基鎂陽離子，可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 皆為芳基，亦可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

又，可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一個為芳基、 $R^{201} \sim R^{203}$ 中剩餘的兩個鍵結而形成環結構，亦可以係於環內包含氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ），其中，一個以上的伸甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基及/或羰基取代。

作為芳基鎂陽離子，例如，可舉出三芳基鎂陽離子、二芳基烷基鎂陽離子、芳基二烷基鎂陽離子、二芳基環烷基鎂陽離子及芳基二環烷基鎂陽離子。

【0109】 作為芳基鎂陽離子中所含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等之雜環結構的芳基。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。芳基鎂陽離子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。

芳基鎂陽離子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，更佳為例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、及環己基等。

【0110】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，各自獨立地較佳為烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~14）、烷氧基（例如碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子（例如氟、碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基、及苯硫基等。

上述取代基若有可能可以進一步具有取代基，例如，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基、且成為三氟甲基等的鹵化烷基。

【0111】 接下來，將對陽離子（ZaI-2）進行說明。

陽離子（ZaI-2）係式（ZaI）中的 $R^{201} \sim R^{203}$ 各自獨立地表示不具有芳香環的有機基的陽離子。在此，所謂芳香環，亦包含含有雜原子的芳香族環。

作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的不具有芳香環的有機基，通常為碳數 1~30，較佳為碳數 1~20。

$R^{201} \sim R^{203}$ 各自獨立地較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基或烷氧基羰基甲基，進一步較佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

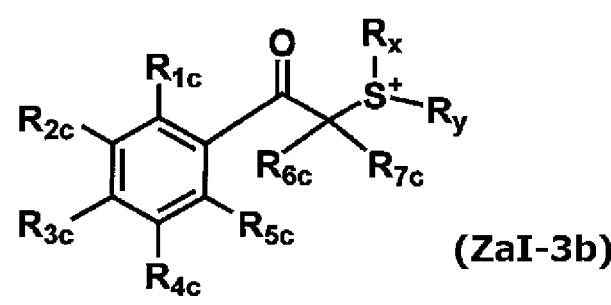
【0112】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、及戊基）、以及碳數 3~10 之環烷基（例如，環戊基、環己基、及降冰片基）。

$R^{201} \sim R^{203}$ 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。

【0113】 接下來，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0114】 [化學式 13]



【0115】 式（ZaI-3b）中，

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

R_{6c} 及 R_{7c} 各自獨立地表示氫原子、烷基（第三丁基等）、環烷基、鹵素
原子、氰基、或芳基。

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

【0116】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、
以及 R_x 與 R_y ，可以分別相互鍵結而形成環，該環可以各自獨立地包含氧原
子、硫原子、酮基、酯鍵、或醯胺鍵。

作為上述環，可舉出芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜
環、及兩個以上的此等環組合而成的多環縮合環。作為環，可舉出 3~10 員
環，較佳為 4~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

【0117】 作為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{6c} 與 R_{7c} 、及 R_x 與 R_y 鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的伸甲基可以被氧原子等雜原子所取代。

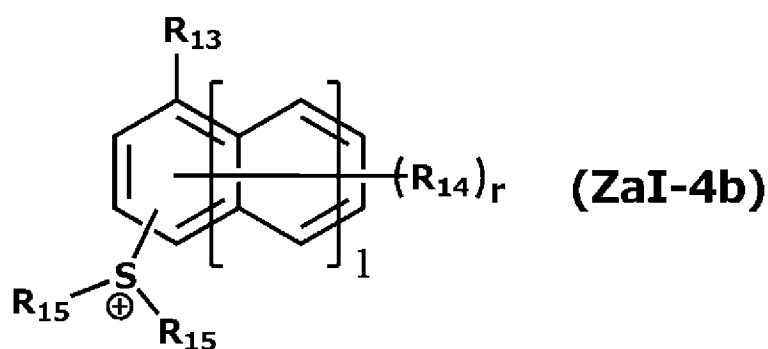
作為 R_{5c} 與 R_{6c} 、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出伸甲基及伸乙基等。

【0118】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 、 R_y 、以及 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、以及 R_x 與 R_y 分別相互鍵結而形成的環，可以具有取代基。

【0119】 接下來，對陽離子 (ZaI-4b) 進行說明。

陽離子 (ZaI-4b) 為由下述式 (ZaI-4b) 表示的陽離子。

【0120】 [化學式 14]



【0121】 式 (ZaI-4b) 中，

1 表示 0~2 的整數。

r 表示 0~8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子 (例如，氟原子、碘原子等)、羥基、烷基、鹵化烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基或含有環烷基的基團 (可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團)。此等基團可以具有取代基。

R_{14} 表示羥基、鹵素原子 (例如，氟原子、碘原子等)、烷基、鹵化烷基、

烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或含有環烷基的基團（可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團）。此等基團可以具有取代基。 R_{14} 存在複數個時，分別獨立地表示羥基等上述基團。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。兩個 R_{15} 可以相互鍵結而形成環。當兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，環骨架內可以包含氧原子或氮原子等雜原子。在一態樣中，較佳為兩個 R_{15} 為伸烷基、且相互鍵結而形成環結構。此外，上述烷基、上述環烷基及上述萘基、以及兩個 R_{15} 相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0122】 在式（ZaI-4b）中， R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基較佳為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10。作為烷基，更佳為甲基、乙基、正丁基或第三丁基等。

【0123】 接下來，對式（ZaII）進行說明。

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

作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為碳數 2~20，更佳為苯基或萘基，特佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子、或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃、及苯並噻吩等。

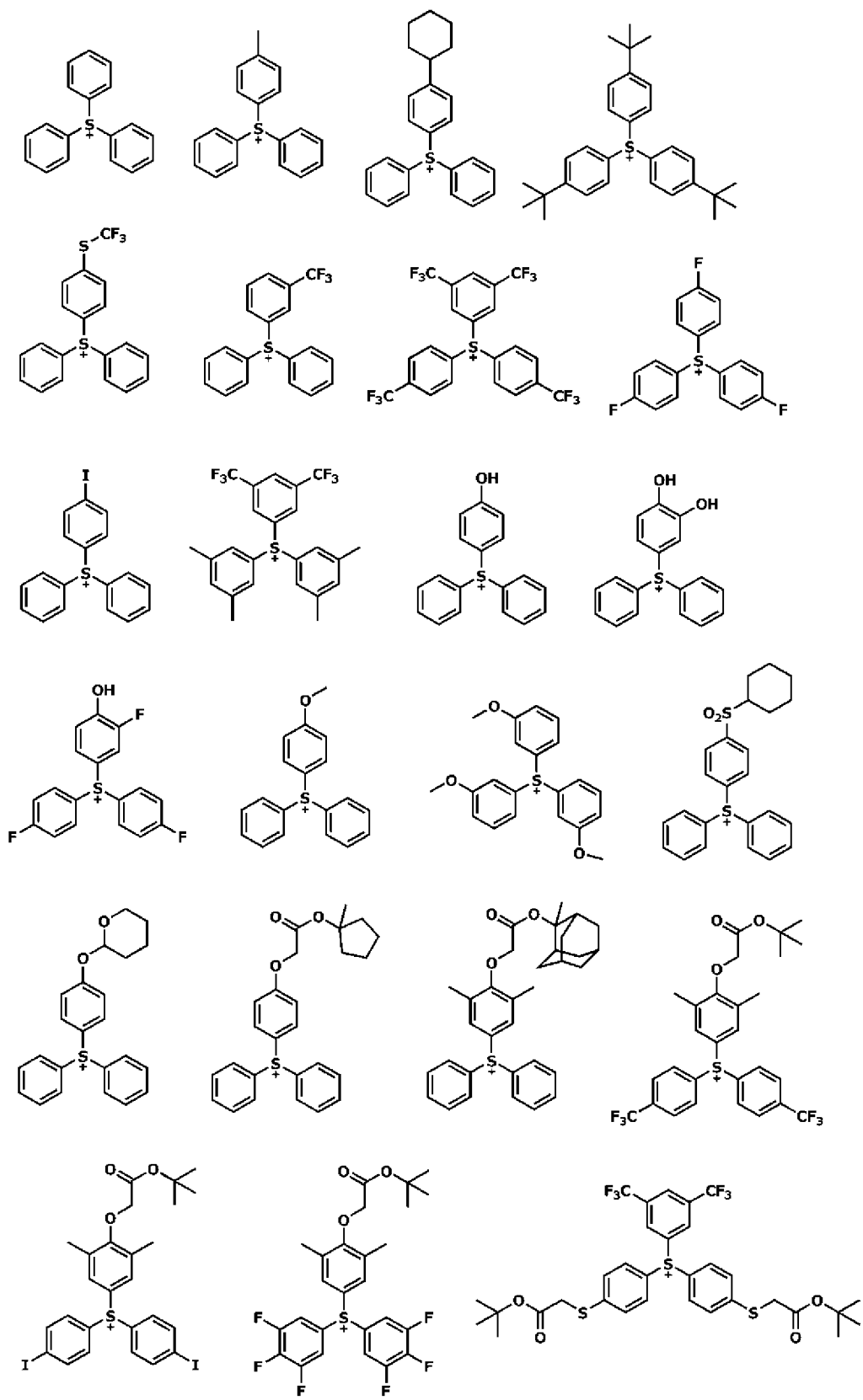
作為 R^{204} 及 R^{205} 的烷基及環烷基，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、或戊基）、或碳數 3~10 之環烷基（例如環戊基、環己基、或降冰片基）。

【0124】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基、及環烷基，可以各自獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基、及環烷基可以具有的取代基，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、及苯硫

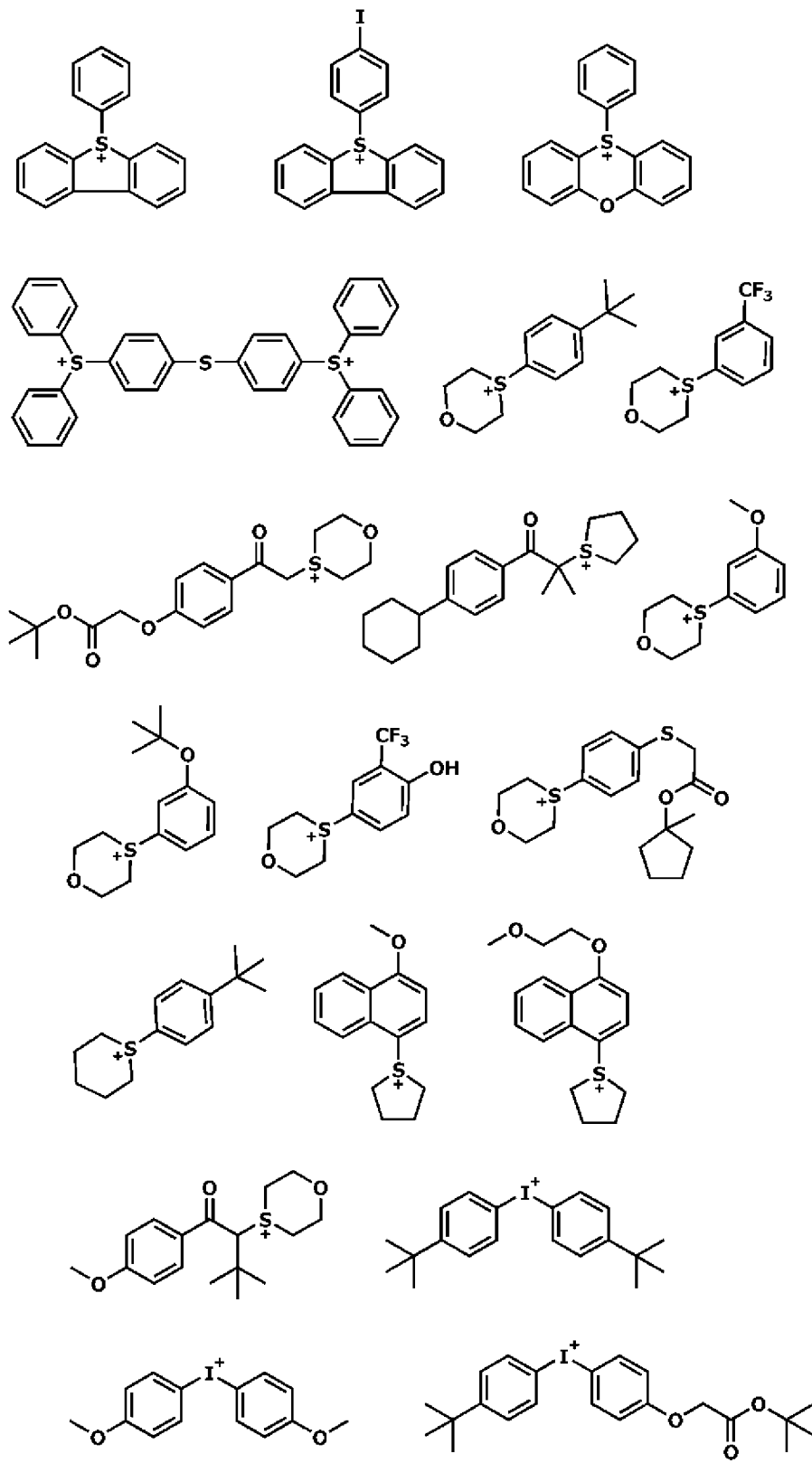
基。

【0125】 鎗鹽（b）可含有的陽離子的具體例如下所示，但本發明並不限制於此。

【0126】 [化學式 15]



【0127】 [化學式 16]



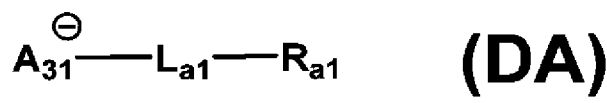
【0128】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG1 中的 X 所表示的有機陰離子，較佳為非親核性陰離子（引起親核反應之能力極低的陰離子）。

作為非親核性陰離子，例如，可舉出磺酸陰離子（脂肪族磺酸陰離子、

芳香族磺酸陰離子、及樟腦磺酸陰離子等)、羧酸陰離子(脂肪族羧酸陰離子、芳香族羧酸陰離子、及芳烷基羧酸陰離子等)、磺醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、及參(烷基磺醯基)甲基化物陰離子等。

【0129】 作為上述有機陰離子，例如，亦較佳為下述式(DA)所表示的有機陰離子。

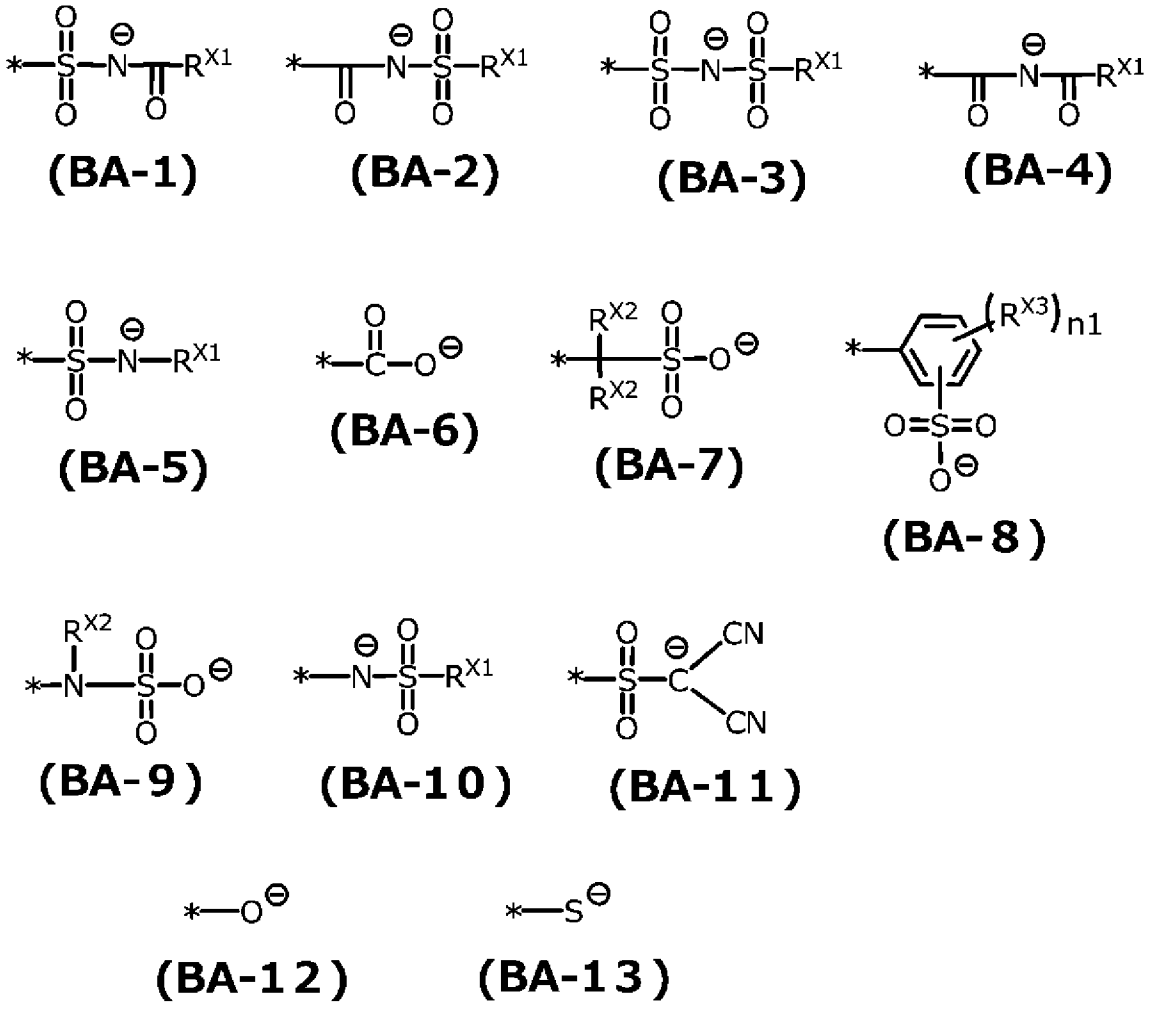
【0130】 [化學式 17]



【0131】 式(DA)中，A³¹⁻表示陰離子性基。R_{a1}表示氫原子或一價的有機基。L_{a1}表示單鍵或二價的連結基。A³¹⁻與 R_{a1}可以相互鍵結而形成環。

【0132】 A³¹⁻表示陰離子性基。作為 A³¹⁻所表示的陰離子性基並無特別限制，例如，較佳為選自由式(BA-1)~(BA-13)表示的基團所組成之群組中的基團，更佳為式(BA-1)、式(BA-2)、式(BA-3)、式(BA-4)、式(BA-5)、式(BA-6)、式(BA-10)、式(BA-11)、式(BA-12)及式(BA-13)，特佳為式(BA-4)、式(BA-6)及式(BA-12)。

【0133】 [化學式 18]



【0134】 式 (BA-1) ~ (BA-13) 中，* 表示鍵結位置。

式 (BA-1) ~ (BA-5)、及式 (BA-10) 中，R^{X1} 各自獨立地表示一價的有機基。

式 (BA-7) 及 (BA-9) 中，R^{X2} 各自獨立地表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外的取代基。式 (BA-7) 中的兩個 R^{X2} 可以相同亦可以不同。

式 (BA-8) 中，R^{X3} 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基。n1 表示 0 ~ 4 的整數。當 n1 表示 2 ~ 4 的整數時，複數個 R^{X3} 可以相同亦可以不同。

與式 (BA-12) 及式 (BA-13) 的 * 所表示的鍵結位置相互鍵結之對象，較佳為伸烷基或伸芳基，更佳為碳數 1 ~ 10 之伸烷基或碳數 6 ~ 20 之伸芳基，特佳為伸苯基。上述伸烷基及上述伸芳基可以具有取代基，且作為取代基並無特別限制，可舉出鹵素原子等。

【0135】 式 (BA-1) ~ (BA-5) 及式 (BA-10) 中, R^{X1} 各自獨立地表示一價的有機基。

作為 R^{X1} 較佳為烷基 (可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀, 較佳為碳數 1~15。)、環烷基 (可以為單環亦可以為多環, 較佳為碳數 3~20。)、或芳基 (可以為單環亦可以為多環, 較佳為碳數 6~20。)。又, R^{X1} 所表示的上述基團可以具有取代基。

此外, 在式 (B-5) 中, R^{X1} 中的與 N-直接鍵結的原子, 亦較佳為並非 -CO- 中的碳原子、及 -SO₂- 中的硫原子中的任一者。

【0136】 R^{X1} 中的環烷基可以為單環亦可以為多環。

作為 R^{X1} 中的環烷基, 例如, 可舉出降冰片基及金剛烷基。

【0137】 R^{X1} 中的環烷基可具有的取代基並無特別限制, 較佳為烷基 (可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀, 較佳為碳數 1~5)。作為 R^{X1} 中的環烷基的環員原子之碳原子中, 一個以上的碳原子可以被羰基碳原子取代。

【0138】 R^{X1} 中的烷基的碳數較佳為 1~10, 更佳為 1~5。

R^{X1} 中的烷基可具有的取代基並無特別限制, 例如, 較佳為環烷基、氟原子或氰基。作為上述取代基的環烷基之例, 與以 R^{X1} 為環烷基時所描述的環烷基相同。

當 R^{X1} 中的烷基具有氟原子作為上述取代基時, 上述烷基可以為全氟烷基。

又, R^{X1} 中的烷基中的一個以上的 -CH₂- 可以被羰基取代。

【0139】 作為 R^{X1} 中的芳基, 較佳為苯基。

R^{X1} 中的芳基可具有的取代基並無特別限制, 較佳為烷基、氟原子或氰基。作為上述取代基的烷基之例, 與 R^{X1} 為烷基時所描述的烷基相同。

【0140】 式 (BA-7) 及 (BA-9) 中, R^{X2} 各自獨立地表示氫原子、或氟

原子及全氟烷基以外的取代基（例如，可舉出不含氟原子的烷基、及不含氟原子的環烷基）。式（BA-7）中的兩個 R^{X2} 可以相同亦可以不同。

【0141】 式（BA-8）中， R^{X3} 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基。作為 R^{X3} 的鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子，較佳為氟原子。

作為 R^{X3} 的一價的有機基，與作為 R^{X1} 而記載的一價的有機基相同。
 $n1$ 表示 0~4 的整數。
 $n1$ 較佳為 0~2 的整數，較佳為 0 或 1。當 $n1$ 表示 2~4 的整數時，複數個 R^{X3} 可以相同亦可以不同。

【0142】 式（DA）中， R_{a1} 的一價的有機基的碳數並無特別限制，較佳為碳數 1~30，更佳為碳數 1~20。

R_{a1} 較佳為烷基、環烷基或芳基。
作為烷基，可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，較佳為碳數 1~20 之烷基，更佳為碳數 1~15 之烷基，進一步較佳為碳數 1~10 之烷基。
作為環烷基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 3~20 之環烷基，更佳為碳數 3~15 之環烷基，進一步較佳為碳數 3~10 之環烷基。
作為芳基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 6~20 之芳基，更佳為碳數 6~15 之芳基，進一步較佳為碳數 6~10 之芳基。

環烷基可以包含雜原子作為環員原子。
作為雜原子並無特別限制，可舉出氮原子、氧原子等。
又，環烷基可以含有羰基鍵（ $>C=O$ ）作為環員原子。
上述烷基、環烷基及芳基可以進一步具有取代基。
又， A^{31} 與 R_{a1} 可以相互鍵結而形成環。

【0143】 作為 L_{a1} 的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出表示伸

烷基、伸環烷基、芳香族基、-O-、-CO-、-COO-、及將此等中的兩個以上組合而成的基團。

伸烷基可以為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1~20，更佳為碳數 1~10。

伸環烷基可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 3~20，更佳為碳數 3~10。

芳香族基為二價的芳香族基，較佳為碳數 6~20 之芳香族基，更佳為碳數 6~15 之芳香族基。

構成芳香族基的芳香環可以為芳香族烴環，亦可以為芳香族雜環。作為芳香環並無特別限制，例如，可舉出碳數 6~20 之芳香環，具體而言，可舉出苯環、萘環、蒽環、及噻吩環等。作為構成芳香族基的芳香環，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。

伸烷基、伸環烷基及芳香族基可以進一步具有取代基，並且作為取代基較佳為鹵素原子。

L_{al} 較佳為表示單鍵。

【0144】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG1，例如，亦較佳為使用揭示於國際公開第 2018/193954 號之段落[0135]~[0171]、國際公開第 2020/066824 號之段落[0077]~[0116]、國際公開第 2017/154345 號之段落[0018]~[0075]及[0334]~[0335]中之光酸產生劑等。

【0145】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG1 的分子量，並無特別限制，較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進一步較佳為 1000 以下。又，光分解型鎘鹽化合物 PG1 的分子量可以為 100 以上。

【0146】 （光分解型鎘鹽化合物 PG2）

又，作為光分解型鎘鹽化合物的較佳態樣之另一例，可舉出下述化合物（I）及化合物（II）（以下亦將「化合物（I）及化合物（II）」稱為「光分解

型鎘鹽化合物 PG2」。)。光分解型鎘鹽化合物 PG2，係具有兩個以上上述鹽結構部位且藉由曝光產生多價的有機酸之化合物。

以下，對光分解型鎘鹽化合物 PG2 進行說明。

【0147】 《化合物 (I)》

化合物 (I) 係具有一個以上下述結構部位 X 及一個以上下述結構部位 Y 之化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射而產生包含源自下述結構部位 X 之下述第一酸性部位與源自下述結構部位 Y 之下述第二酸性部位的酸的化合物。

結構部位 X：由陰離子部位 A_1^- 及陽離子部位 M_1^+ 組成，並且藉由光化射線或放射線之照射形成由 HA_1 表示的第一酸性部位之結構部位

結構部位 Y：由陰離子部位 A_2^- 及陽離子部位 M_2^+ 組成，並且藉由光化射線或放射線之照射形成由 HA_2 表示的第二酸性部位之結構部位

其中，化合物 (I) 滿足下述條件 I。

【0148】 條件 I：在上述化合物 (I) 中，將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI，具有源自將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 、及源自將上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_2 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 ，並且上述酸解離常數 a_2 大於上述酸解離常數 a_1 。

上述化合物 PI 相當於對化合物 (I) 照射光化射線或放射線時產生的酸。

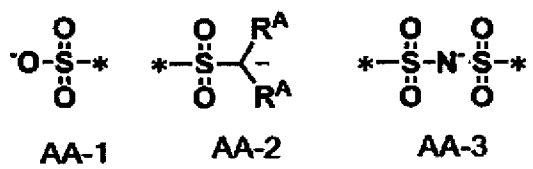
【0149】 化合物 (I) 具有兩個以上的結構部位 X 時，結構部位 X 各自可以相同亦可以不同。又，兩個以上上述 A_1^- 及兩個以上上述 M_1^+ ，各自可以相同亦可以不同。

又，化合物 (I) 中，上述 A_1^- 及上述 A_2^- ，以及上述 M_1^+ 及上述 M_2^+ ，各

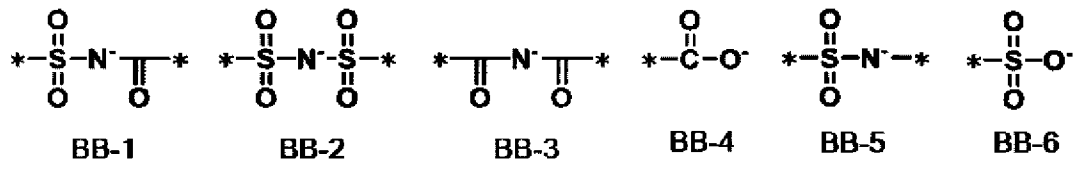
自可以相同亦可以不同，但上述 A₁⁻及上述 A₂⁻較佳為各自不同。

【0150】 陰離子部位 A₁⁻及陰離子部位 A₂⁻係包含帶負電荷的原子或原子團之結構部位，例如，可舉出選自由以下所示式（AA-1）～（AA-3）及式（BB-1）～（BB-6）所組成之群組中的結構部位。此外，以下的式（AA-1）～（AA-3）及式（BB-1）～（BB-6）中，*表示鍵結位置。又，R^A表示一價的有機基。作為 R^A所表示的一價的有機基，可舉出氰基、三氟甲基、及甲磺醯基等。

【0151】 [化學式 19]



【0152】 [化學式 20]



【0153】 又，陽離子部位 M₁⁺及陽離子部位 M₂⁺係包含帶正電荷的原子或原子團之結構部位，例如，可舉出電荷為一價的有機陽離子。此外，作為有機陽離子並無特別限制，較佳為上述式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0154】 《化合物（II）》

化合物（II）係具有兩個以上上述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Z 的化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射而產生包含兩個以上的

源自上述結構部位 X 之上述第一酸性部位與上述結構部位 Z 的酸的化合物。

結構部位 Z：能夠中和酸的非離子性部位。

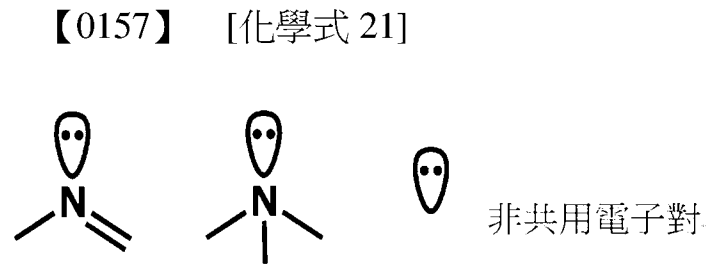
【0155】 上述化合物 (II) 藉由照射光化射線或放射線，可產生具有將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而得的 HA_1 所表示的酸性部位之化合物 PII (酸)。亦即，化合物 PII 表示具有上述 HA_1 所表示的酸性部位與作為能夠中和酸的非離子性部位的結構部位 Z 之化合物。

此外，化合物 (II) 中，結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義，與上述化合物 (I) 中之結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義含義相同，較佳態樣亦相同。

又，上述兩個以上的結構部位 X 各自可以相同亦可以不同。又，兩個以上上述 A_1^- 及兩個以上上述 M_1^+ ，各自可以相同亦可以不同。

【0156】 作為能夠中和結構部位 Z 中的酸之非離子性部位並無特別限制，例如，較佳為包含可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基之部位。

作為可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基，可舉出環狀聚醚等具有大環結構之官能基、或具有含有無助於 π 共軛之非共用電子對的氮原子之官能基等。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的部分結構之氮原子。



【0158】 作為可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1~3 級胺結構、吡啶結

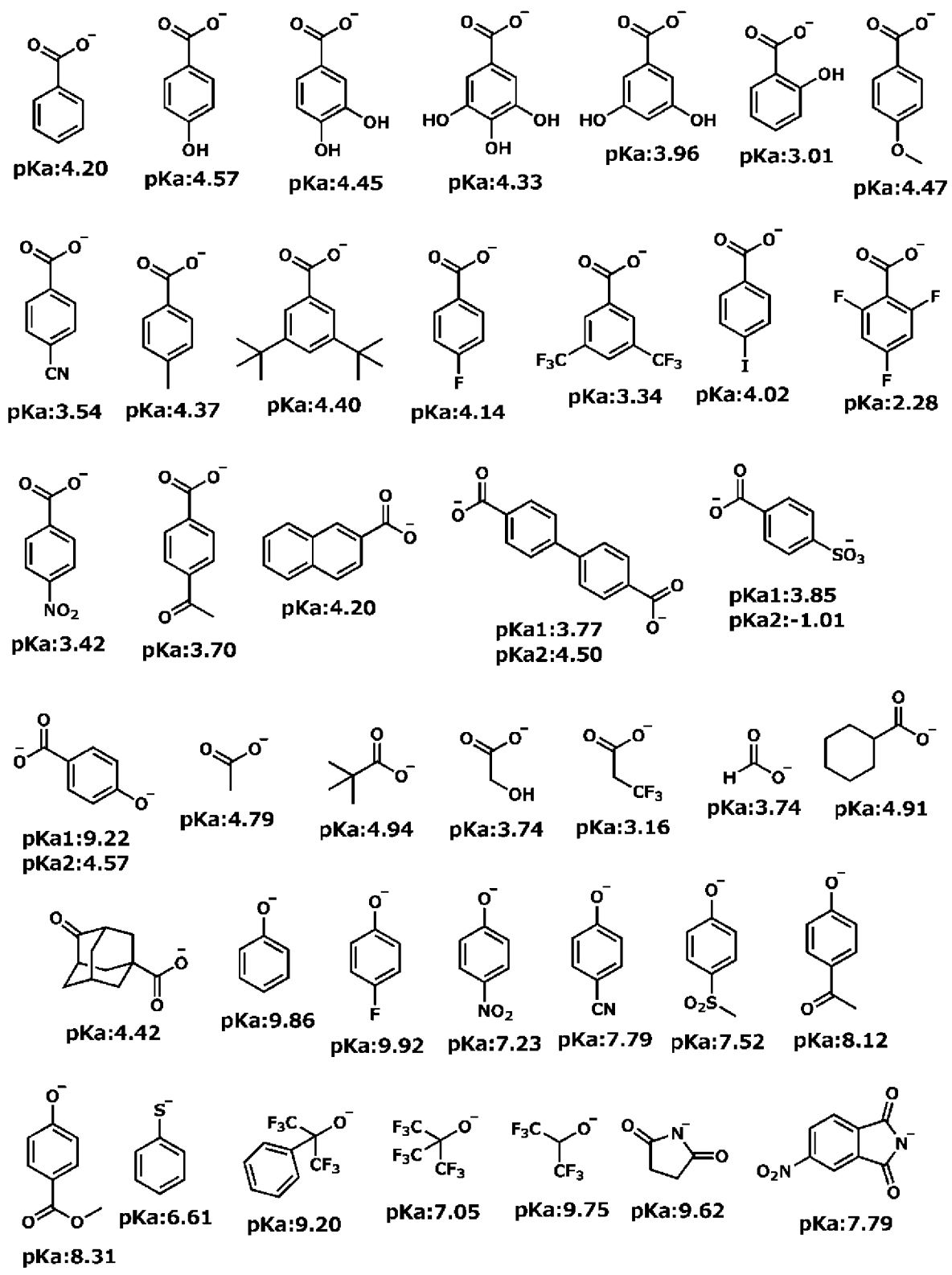
構、咪唑結構、及吡嗪結構等，其中，較佳為 1~3 級胺結構。

【0159】 光分解型鎘鹽化合物 PG2 的分子量，較佳為 100~10000，更佳為 100~2500，進一步較佳為 100~1500。

【0160】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG2，可引用例示於國際公開第 2020/158313 號之段落[0023]~[0095]中的化合物。

【0161】 鎘鹽 (b) 可含有的陰離子的具體例如下所示，但本發明並不限於此。又，下述具體例中亦記載有各陰離子的共軛酸之 pKa。對於具有兩個陰離子性基之物，記載了各自的 pKa (pKa1 及 pKa2)。

【0162】 [化學式 22]

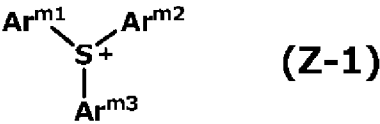


【0163】 （鎘鹽（b1）的較佳態樣）

鎘鹽（b1）較佳為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物。

鎘鹽（b1）較佳為包含由下述式（Z-1）表示的陽離子。

【0164】 [化學式 23]



【0165】 式 (Z-1) 中，Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 各自獨立地表示芳基。Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 中的至少兩個可以相互鍵結。

【0166】 Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 所表示的芳基，較佳為碳數 6~20 之芳基，更佳為苯基或萘基，特佳為苯基。

Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 所表示的芳基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，較佳為鹵素原子、烷基、環烷基、氟化烷基、羥基、羧基、醯基、烷氧基、磺醯胺基及烷基磺醯基。

Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 中的至少兩個可以相互鍵結。當 Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 中的至少兩個相互鍵結時，可以藉由單鍵而鍵結。

【0167】 鎧鹽 (b1) 較佳為具有由上述式 (BA-4)、式 (BA-6)、式 (BA-12) 或式 (BA-13) 表示的陰離子性基，更佳為具有由式 (BA-4)、式 (BA-12) 或式 (BA-13) 表示的陰離子性基，特佳為具有由式 (BA-12) 表示的陰離子性基。

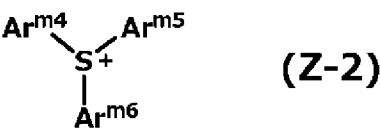
鎧鹽 (b1) 較佳為包含選自由酚鹽離子及醇鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子。

【0168】 (鎧鹽 (b2) 的較佳態樣)

鎧鹽 (b2) 較佳為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物。

鎧鹽 (b2) 較佳為包含由下述式 (Z-2) 表示的陽離子。

【0169】 [化學式 24]



【0170】 式 (Z-2) 中， $\text{Ar}^{\text{m}4}$ 、 $\text{Ar}^{\text{m}5}$ 及 $\text{Ar}^{\text{m}6}$ 各自獨立地表示芳基。 $\text{Ar}^{\text{m}4}$ 、 $\text{Ar}^{\text{m}5}$ 及 $\text{Ar}^{\text{m}6}$ 中的至少兩個可以相互鍵結。

【0171】 $\text{Ar}^{\text{m}4}$ 、 $\text{Ar}^{\text{m}5}$ 及 $\text{Ar}^{\text{m}6}$ 與上述式 (Z-1) 中的 $\text{Ar}^{\text{m}1}$ 、 $\text{Ar}^{\text{m}2}$ 及 $\text{Ar}^{\text{m}3}$ 含義相同，較佳範圍亦相同。

【0172】 鎔鹽 (b2) 較佳為具有由上述式 (BA-6)、式 (BA-12) 或式 (BA-13) 表示的陰離子性基，更佳為具有由式 (BA-6) 或 (BA-12) 表示的陰離子性基，特佳為具有由式 (BA-6) 表示的陰離子性基。

鎔鹽 (b2) 較佳為包含選自由酚鹽離子及羧酸鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子，更佳為包含羧酸鹽離子。

【0173】 從本發明的效果更加優異之理由而言，較佳為，鎔鹽 (b1) 包含由式 (Z-1) 表示的陽離子，且鎔鹽 (b2) 包含由式 (Z-2) 表示的陽離子。

【0174】 本發明的光阻組成物中的鎔鹽 (b1) 的含量並無特別限制，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.25 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，鎔鹽 (b1) 的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 50.0 質量%以下，更佳為 40.0 質量%以下。

本發明的光阻組成物中的鎔鹽 (b2) 的含量並無特別限制，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上，進一步較佳為 2.0 質量%以上。又，鎔鹽 (b2) 的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 50.0 質量%以下，更佳為 40.0 質量%以下。

較佳為，鎔鹽 (b1) 含量小於鎔鹽 (b2) 的含量。

【0175】 〔其他成分〕

本發明的光阻組成物可以包含樹脂上述成分以外的其他成分。

作為其他成分，並無特別限制，例如，可舉出疏水性樹脂、界面活性劑等。

【0176】 <疏水性樹脂>

本發明的光阻組成物，可進一步包含與樹脂（A）相異的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏在於光阻膜之表面，但與界面活性劑相異，其分子內並非一定要具有親水基，亦可以無助於極性物質及非極性物質的均勻混合。

作為經添加疏水性樹脂而帶來的效果，可舉出對光阻膜表面相對於顯影液的靜態及動態之接觸角的控制，以及對逸氣的抑制。

【0177】 從對膜表層偏在化之觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子、及包含於樹脂的側鏈部分之 CH_3 部分結構中之任一種以上，更佳為具有兩種以上。上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

作為疏水性樹脂，可舉出國際公開第 2020/004306 號之段落[0275]～[0279]中所記載之化合物。

【0178】 當本發明的光阻組成物包含疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.01～20.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%。

疏水性樹脂可以使用一種，亦可以使用兩種以上。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0179】 <界面活性劑>

光阻組成物可以包含界面活性劑。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。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，可舉出揭示於國際公開第 2018/193954 號之段落[0218]及[0219]之界面活性劑。

當光阻組成物包含界面活性劑時，界面活性劑之含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.0001～2 質量%，更佳為 0.0005～1 質量%。

界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0180】 本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的一較佳態樣為，

含有樹脂（A）、鎔鹽（b1）、及鎔鹽（b2），

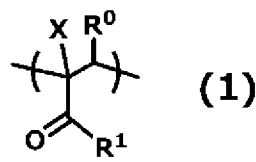
樹脂（A）包含由上述式（1）表示的重複單元，

鎔鹽（b1）包含共軛酸之 pKa 為 10 以下的陰離子（an₁），

鎔鹽（b2）包含共軛酸之 pKa 為 2 以上的陰離子（an₂），

陰離子（an₁）的共軛酸之 pKa 大於陰離子（an₂）的共軛酸之 pKa 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

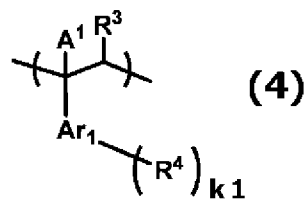
【0181】 [化學式 25]



【0182】 式（1）中，X 表示鹵素原子或氟化烷基。R⁰ 表示氫原子或有機基。R¹ 表示取代基。R⁰ 與 R¹ 可以相互鍵結而形成環。

【0183】 樹脂（A）較佳為包含由下述式（4）表示的重複單元。

【0184】 [化學式 26]



【0185】 式(4)中， A^1 表示氫原子、鹵素原子或有機基。 R^3 表示氫原子或取代基。 A_{r1} 表示苯環或萘環。 R^4 表示取代基。當存在複數個 R^4 時，複數個 R^4 可以相同亦可以不同， R^4 彼此可以相互鍵結而形成環。 R^3 與 R^4 可以相互鍵結而形成環。 $k1$ 表示0~7的整數。

【0186】 關於樹脂(A)、鎢鹽(b1)及鎢鹽(b2)的較佳態樣如上所述。鎢鹽(b1)特佳為包含選自由酚鹽離子及醇鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子。

【0187】 [光阻膜、圖案形成方法]

本發明還涉及使用上述光阻組成物形成的光阻膜、及使用上述光阻膜的圖案形成方法。

本發明的圖案形成方法，較佳為具有使用上述光阻組成物形成膜之製程、對上述膜進行曝光之製程、以及使用顯影液對曝光後的膜進行顯影之製程。

【0188】 上述圖案形成方法的步驟並無特別限制，較佳為具有以下製程。

製程1：使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程

製程2：對光阻膜進行曝光之製程

製程3：使用含有有機溶劑的顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影之製程

以下，對上述各個製程的步驟進行詳細描述。

【0189】 <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。

【0190】 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 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。

又，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0191】 光阻組成物可藉由旋轉器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轉器的旋轉塗佈。進行使用旋轉器的旋塗時的轉速較佳為 1000～3000rpm（rotations per minute）。

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基底膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0192】 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，亦可以使用熱板等來實施。加熱溫度較佳為 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。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。

【0193】 光阻膜之膜厚並無特別限制，但從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，較佳為 10～120nm。其中，在設為 EUV 曝光及 EB 曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。又，在設為 ArF 浸漬曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0194】 此外，可以使用上塗層組成物在光阻膜的上層形成上塗層。

頂塗層組成物較佳為不與光阻膜混合且能夠均勻地塗佈於光阻膜上層。頂塗層並無特別限定，可藉由先前公知的方法來形成先前公知的頂塗層，例如，可基於日本特開 2014-059543 號公報之段落[0072]～[0082]中之記載來形成頂塗層。

例如，較佳為在光阻膜上形成諸如日本特開 2013-61648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。

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。

【0195】 <製程 2：曝光製程>

製程 2 係對光阻膜進行曝光之製程。

作為曝光之方法，可舉出經由規定的遮罩對所形成的光阻膜照射光化射線或放射線之方法。

作為光化射線或放射線，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外線、X 射線、及電子束，較佳為 250nm 以下、更佳為 220nm 以下、特佳為 1~200nm 之波長的遠紫外光，具體而言，可舉出 KrF 準分子雷射(248nm)、ArF 準分子雷射(193nm)、F₂ 準分子雷射(157nm)、EUV(13nm)、X 射線、及電子束。作為光化射線或放射線，較佳為極紫外線、X 射線或電子束。

【0196】 曝光後，較佳為在進行顯影前進行曝光後熱處理（亦稱為曝光後烘烤。）。藉由曝光後加熱處理，可促進曝光部的反應，感度及圖案形狀變得更加良好。

加熱溫度較佳為 80~150℃，更佳為 80~140℃，進一步較佳為 80~130℃。

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。

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備之裝置實施，亦可以使用熱板等進行。

【0197】 <製程 3：顯影製程>

製程 3 係使用顯影液，對曝光後的光阻膜進行顯影以形成圖案之製程。

顯影液可以為鹼顯影液，亦可以為包含有機溶劑之顯影液（以下，亦稱

為有機系顯影液)，較佳為有機系顯影液。

【0198】 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（覆液法）、對基板表面噴灑顯影液之方法（噴塗法）、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吐出噴嘴一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

又，在進行顯影之製程之後，亦可以實施一邊置換為其他溶劑一邊停止顯影之製程。

顯影時間只要係使未曝光部的樹脂充分溶解的時間即可，並無特別限制，較佳為 10～300 秒鐘，更佳為 20～120 秒鐘。

顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0199】 鹼顯影液較佳為使用含有鹼之鹼水溶液。鹼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、或環狀胺等之鹼水溶液。其中，鹼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。可以向鹼顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼顯影液的鹼濃度，通常較佳為 0.1～20 質量%。鹼顯影液的 pH，通常較佳為 10.0～15.0。

【0200】 有機系顯影液，較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、及烴系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0201】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體之含水率，較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水。

有機溶劑相對於有機系顯影液的含量，相對於顯影液的總量，較佳為 50

質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 80 質量%以上且 100 質量%以下，進一步較佳為 90 質量%以上且 100 質量%以下，特佳為 95 質量%以上且 100 質量%以下。

【0202】 <其他製程>

上述圖案形成方法較佳為，於製程 3 之後，包含用沖洗液進行清洗之製程。

【0203】 作為使用鹼顯影液進行顯影之製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，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。

【0204】 在使用了有機系顯影液之顯影製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，只要係不溶解圖案者即可，並無特別限制，可使用包含一般有機溶劑之溶液。沖洗液較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的沖洗液。

【0205】 沖洗製程之方法並無特別限定，例如，可舉出向以一定速度旋轉的基板上持續噴出沖洗液之方法（旋轉塗佈法）、將基板浸漬於裝滿沖洗液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、及向基板表面噴霧沖洗液之方法（噴塗法）等。

又，本發明之圖案形成方法，可以在沖洗製程之後包含加熱製程（Post Bake，後烘烤）。藉由本製程，殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及沖洗液藉由烘烤而被去除。又，藉由本製程，亦具有使光阻圖案平滑、改善圖案表面粗糙度的效果。沖洗製程之後的加熱製程，通常在 40～250℃（較佳為 90～200℃）下、通常進行 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0206】 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）的加工方法並無特別限定，較佳為將在製程 3 中所形成之圖案作為遮罩，藉由對基板（或下層膜及基板）進行乾式蝕刻，在基板上形成圖案之方法。乾法蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0207】 在光阻組成物及本發明的圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，溶劑、顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、頂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（parts per million，百萬分之一）以下，更佳為 10 質量 ppb（parts per billion，十億分之一）以下，進一步較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion，萬億分之一）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。

【0208】 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 號之段落[0321]中記載有使用過濾器的過濾的細節。

【0209】 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（TEFLON、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。

【0210】 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。關於是否金屬雜質已被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的金屬成分的含量來確認。使用後的清洗液中所含的金屬成分的含量較佳為 100 質量 ppt 以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。

【0211】 又，光阻組成物有時亦含有水作為雜質。含有水作為雜質時，作為水的含量，較佳為盡可能少，亦可以相對於光阻組成物整體包含 1～30000 質量 ppm。

又，光阻組成物有時亦可以含有殘留單體（例如，源自用於合成樹脂（A）的原料單體的單體（monomer））作為雜質。含有殘留單體作為雜質時，作為殘留單體的含量，較佳為盡可能少，亦可以相對於光阻組成物的總固體成分，包含 1～30000 質量 ppm。

【0212】 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之觀點而言，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 型環，亦可使用已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）。

【0213】 [電子器件之製造方法]

本發明亦涉及包含上述圖案形成方法的電子器件之製造方法、及藉由該製造方法製造的電子器件。

本發明的電子器件可較佳地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)。

[實施例]

【0214】 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、及處理步驟等，只要不脫離本發明的主旨，可適當變更。因此，本發明之範圍不應被如下所示之實施例限定性地解釋。

【0215】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之各種成分]

[樹脂]

表 1 中所示的樹脂 (A-1~A-15、及 RA-1) 如下所示。

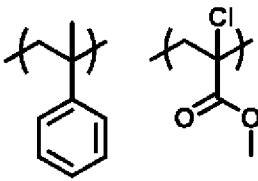
表 1 中示出了後文揭示的各重複單元之含量 (莫耳%；自左起依次對應)、重量平均分子量 (Mw)、及分散度 (Mw/Mn)。重量平均分子量 (Mw) 及分散度 (Mw/Mn) 藉由 GPC (載體：四氫呋喃 (THF)) 測定 (係聚苯乙烯換算量)。又，各重複單元的含量藉由 ¹³C-NMR (Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振) 測定。

【0216】 [表 1]

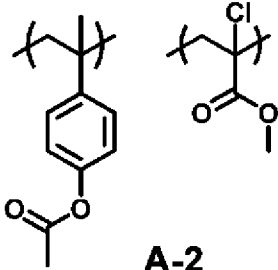
樹脂	重複單元的含量(莫耳%)			Mw	Mw/Mn
A-1	50	50	-	60000	1.76
A-2	50	50	-	43000	1.71
A-3	55	45	-	34000	1.60
A-4	50	50	-	60000	1.85
A-5	50	50	-	10000	1.92
A-6	40	60	-	41000	1.79
A-7	45	55	-	21000	1.70
A-8	30	70	-	8000	1.77
A-9	20	80	-	14000	1.61
A-10	50	30	20	37000	1.81
A-11	50	50	-	55000	1.67
A-12	50	50	-	65000	1.81
A-13	60	40	-	48000	1.91
A-14	75	25	-	54000	1.88
A-15	10	40	50	65000	1.65
RA-1	50	50	-	22000	1.59

【0217】 A-1～A-15、及 RA-1 的結構式如下所示。A-1～A-15 相當於樹脂（A）。RA-1 並非為主鏈藉由光化射線或放射線之照射而分解的樹脂，因此並不對應樹脂（A），但在後文揭示的表 3 中，為了方便起見，將 RA-1 記載於樹脂（A）欄中。

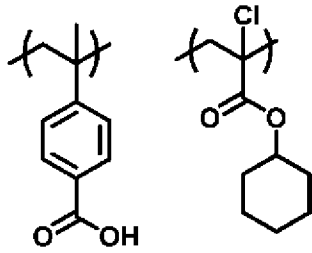
【0218】 [化學式 27]



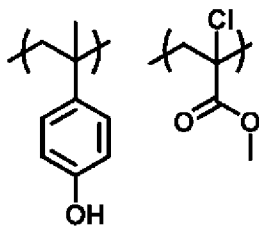
A-1



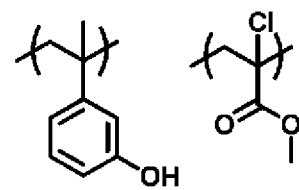
A-2



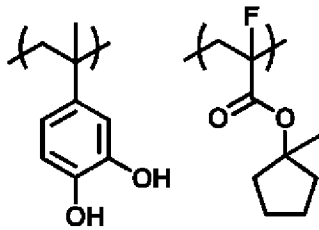
A-3



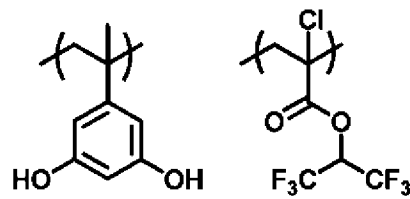
A-4



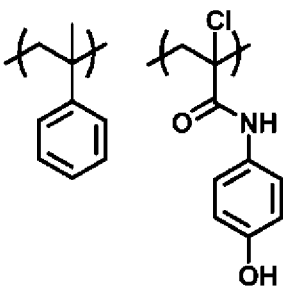
A-5



A-6

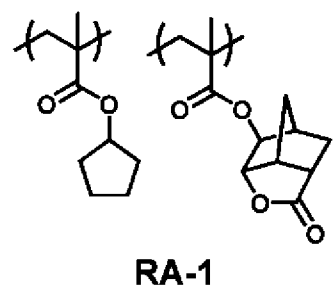
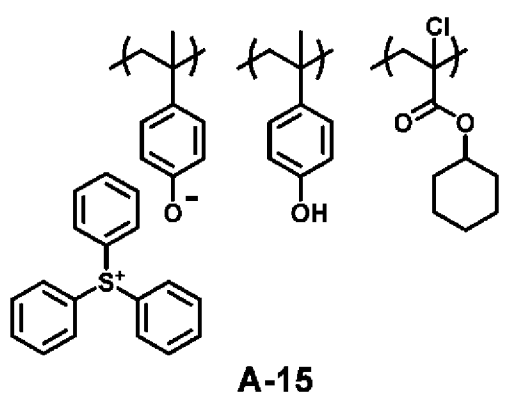
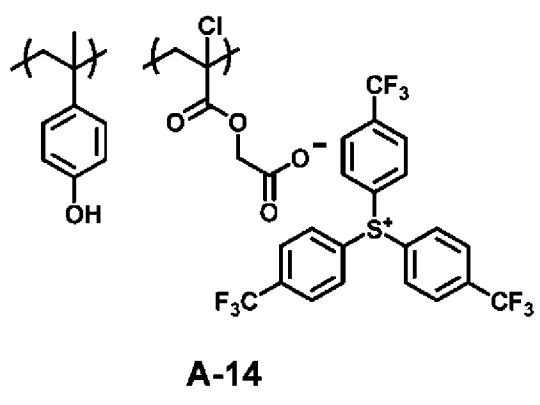
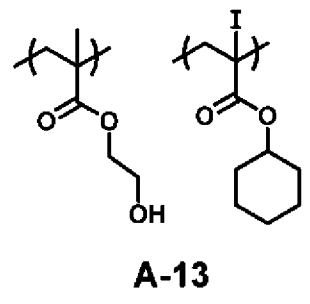
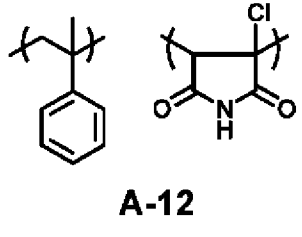
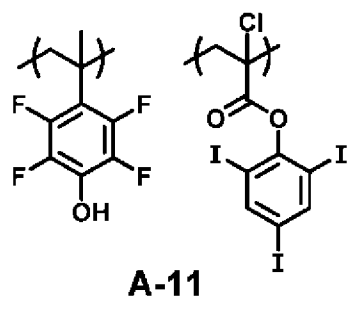
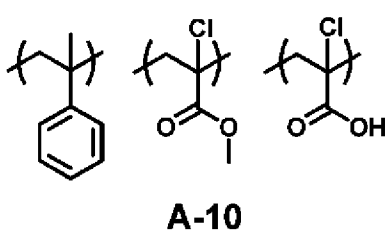
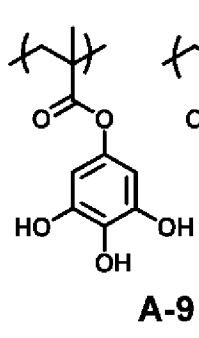


A-7



A-8

【0219】 [化學式 28]



【0220】〔鎔鹽〕

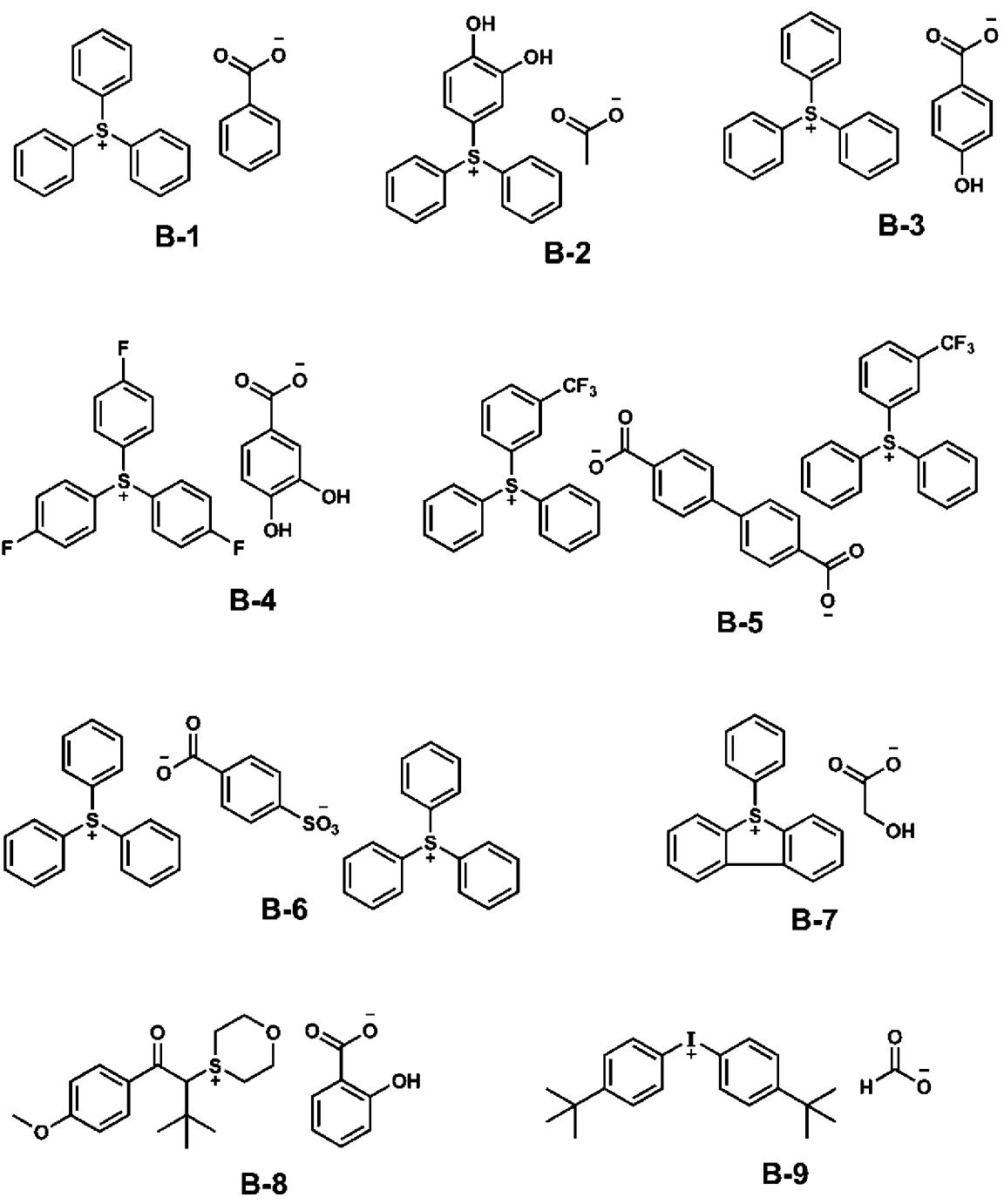
鎔鹽 B-1~B-19、RB-1 及 RB-2 的結構式如下所示。又，B-1~B-19、

RB-1 及 RB-2 中所含的陰離子的共軛酸之 pK_a 如下述表 2 所示。由於 B-5 及 B-6 具有兩個陰離子部位，因此記載了各自的 pK_a 。

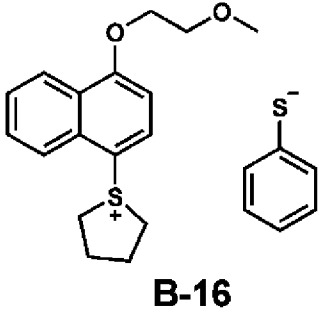
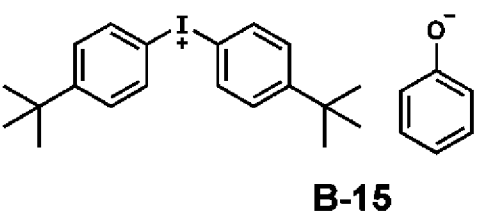
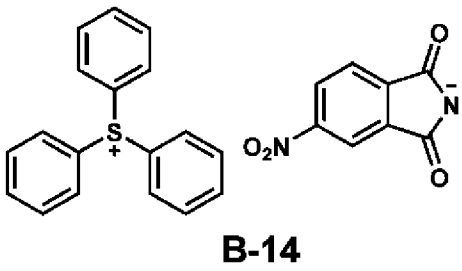
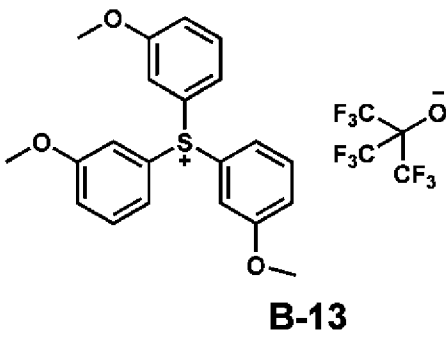
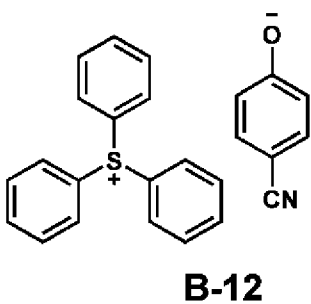
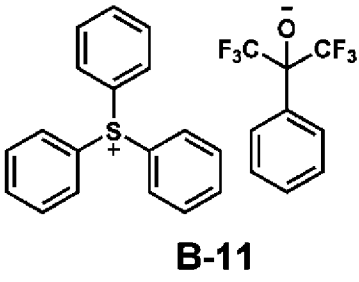
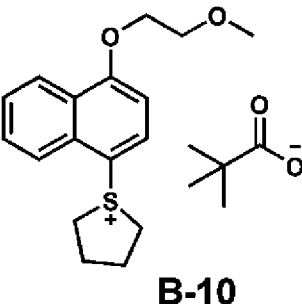
B-1～B-19 相當於鎔鹽 (b1) 或鎔鹽 (b2)。RB-1 及 RB-2 並不對應鎔鹽 (b1) 及鎔鹽 (b2)，但在後文揭示的表 3 中，為了方便起見，將 RB-1 記載於鎔鹽 (b2) 欄中，將 RB-2 記載於鎔鹽 (b1) 欄中。

B-5 及 B-6 中，分別將較大的 pK_a 定為鎔鹽 (b1) 的陰離子 (an_1) 的共軛酸之 $pK_a(pK_{ab1})$ 或鎔鹽 (b2) 的陰離子 (an_2) 的共軛酸之 $pK_a(pK_{ab2})$ 。
2 °

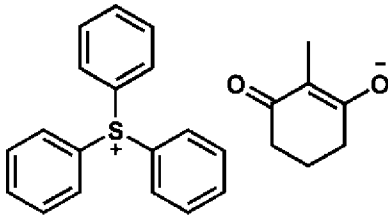
【0221】 [化學式 29]



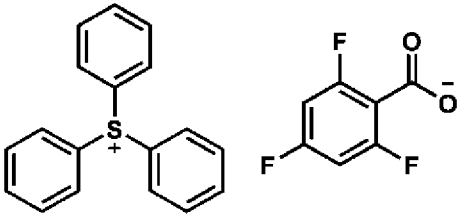
【0222】 [化學式 30]



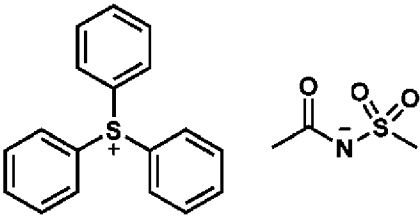
【0223】 [化學式 31]



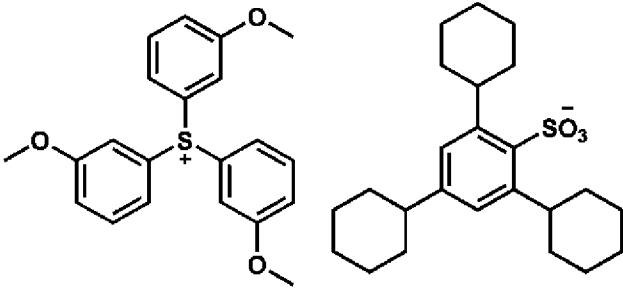
B-17



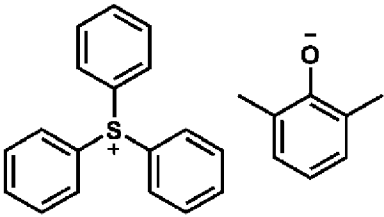
B-18



B-19



RB-1



RB-2

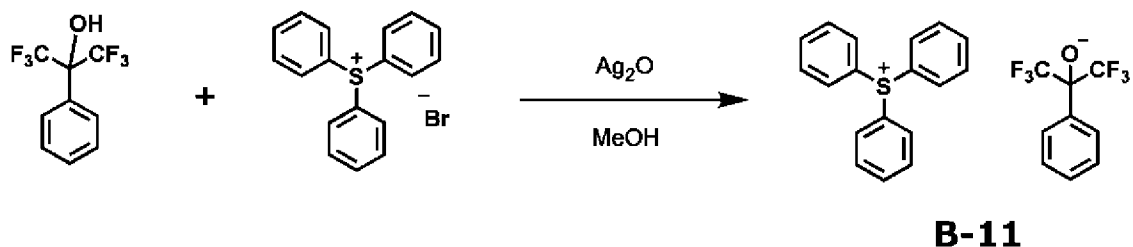
【0224】 [表 2]

鎗鹽	陰離子的共軛酸之 pKa
B-1	4.20
B-2	4.79
B-3	4.57
B-4	4.45
B-5	4.50, 3.77
B-6	3.85, -1.01
B-7	3.74
B-8	3.01
B-9	3.74
B-10	4.94
B-11	9.20
B-12	7.79
B-13	7.05
B-14	7.79
B-15	9.86
B-16	6.61
B-17	5.58
B-18	2.28
B-19	4.80
RB-1	-0.22
RB-2	10.66

【0225】 <合成例：鎢鹽（B-11）的合成>

如下合成鎘鹽 (B-11)。類似地合成其他鎘鹽。

【0226】 [化學式 32]



【0227】 將溴化三苯基銻 4.0g 溶解於 38g 甲醇中後，添加氧化銀 2.8g，於室溫下攪拌 4 小時。過濾除去沉澱後，加入 2.8g 1,1,1,3,3,3-六氟-2-苯基-

2-丙醇，於室溫下攪拌 2 小時。蒸餾除去溶媒後，用環戊基甲醚清洗殘渣，除去乙醚，得到固體。將所得的固體乾燥，得到鎘鹽（B-11）5.1g。

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.77-7.89(m,17H), 7.25(m,3H)。

^{19}F NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ = -73.81(s,6F)。

【0228】〔溶劑〕

以下示出所使用的溶劑。

C-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

C-2：丙二醇單甲醚（PGME）

C-3：環己酮

C-4：乳酸乙酯

C-5： γ -丁內酯

C-6：雙丙酮醇

【0229】〔顯影液、沖洗液〕

以下示出顯影液及沖洗液。

D-1：乙酸丁酯

D-2：乙酸異丙酯

D-3：乙酸丁酯/正十一烷=90/10（質量比）

【0230】〔光阻組成物的製備〕

將表 3 所示的溶劑以外的各成分，以表 3 所示的含量（質量%）使用，並與表 3 所示的溶劑混合。各成分的含量係相對於光阻組成物的總固體成分的質量比。接下來，將所得的混合液用孔徑為 0.03 μm 的聚乙烯過濾器過濾以製備光阻組成物（Re-1～Re-18、Re-X1～Re-X5）。將各光阻組成物的固體成分濃度調整為 1.6 質量%。所謂固體成分，係意指除溶劑以外的所有成分。表 3 記載了所用之溶劑的種類及其質量比。將所得的光阻組成物用

於實施例及比較例中。

【0231】 [表 3]

光阻 組成物	樹脂(A)		鎔鹽(b1)		鎔鹽(b2)		溶劑	
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	質量比
Re-1	A-1	94	B-12	2	B-5	4	C-1/C-2	80/20
Re-2	A-2	96	B-11	1	B-2	3	C-1/C-2	70/30
Re-3	A-3	97	B-13	1	B-1	2	C-1/C-2/C-5	70/25/5
Re-4	A-4	92	B-17	3	B-18	5	C-1/C-2	80/20
Re-5	A-5	93	B-11	2	B-4	5	C-1/C-2	40/60
Re-6	A-6	91	B-12	2	B-3	7	C-1/C-2/C-5	80/10/10
Re-7	A-7	93	B-11	4	B-6	3	C-1/C-2	70/30
Re-8	A-8	95	B-14	2	B-4	3	C-1/C-3	90/10
Re-9	A-9	92	B-11	3	B-7	5	C-1/C-6	50/50
Re-10	A-10	96	B-15	1	B-8	3	C-1/C-2	70/30
Re-11	A-11	96	B-16	2	B-9	2	C-1/C-2	80/20
Re-12	A-12	93	B-16	3	B-10	4	C-1/C-2	70/30
Re-13	A-13	91	B-11	2	B-16	7	C-1/C-2	80/20
Re-14	A-14	91	B-5	4	B-8	5	C-1/C-4	80/20
Re-15	A-15	91	B-11	6	B-12	3	C-1/C-2/C-5	80/10/10
Re-16	A-4	94	B-13	2	B-10	4	C-1/C-2	80/20
Re-17	A-1	96	B-14	1	B-17	3	C-1/C-2	70/30
Re-18	A-3	96	B-15	1	B-19	3	C-1/C-2	70/30
Re-X1	A-12	93	B-14	3	RB-1	4	C-1/C-2	80/20
Re-X2	A-13	92	RB-2	2	B-4	6	C-1/C-2	80/20
Re-X3	A-11	91	-	-	B-7	9	C-1/C-2	70/30
Re-X4	A-7	94	B-14	6	-	-	C-1/C-2	80/20
Re-X5	RA-1	93	B-12	3	B-9	4	C-1/C-2	40/60

【0232】 [圖案形成]

將下層膜形成用組成物 SHB-A940（信越化學工業公司製）塗佈於矽晶圓上，並於 205℃下烘烤 60 秒鐘，藉此形成膜厚 20nm 的下層膜。在下層膜上，塗佈表 4 中所示的光阻組成物，並於 100℃下烘烤 60 秒鐘，從而形成膜厚 30nm 的光阻膜。藉此，形成了具有光阻膜的矽晶圓。

對藉由上述步驟獲得的具有光阻膜的矽晶圓，使用 EUV 曝光裝置（Micro Exposure Tool，NA0.3，Quadrupol，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36，Exitech 公司製）進行圖案照射。作為光罩（reticle），使用了線尺寸為 20nm，

且線:空間=1:1 的遮罩。

將曝光後的光阻膜於 90°C 下烘烤 60 秒鐘後，用表 4 中所示之顯影液進行顯影 30 秒鐘，進一步用表 4 中所示之沖洗液進行沖洗，然後旋轉乾燥以獲得圖案。

【0233】 [解析度 (初始及經時後)]

在上述〈圖案形成〉中，以最佳曝光量 E_{op} (mJ/cm^2) (使用光阻組成物形成的圖案再現用於曝光的遮罩的圖案時的曝光量) 進行曝光。

接下來，實施從最佳曝光量 E_{op} 逐漸改變曝光量來形成線與空間圖案的試驗。此時，使用測長掃描型電子顯微鏡 (SEM ((股) 日立製作所 S-9380II)) 求出不崩塌而解析的圖案的最小尺寸，並將此設為「解析度 (nm)」。結果示於表 4 中。解析度愈小，解析度愈良好。

解析度較佳為 15.0nm 以下，更佳為 14.0nm 以下，更進一步較佳為 13.0nm 以下，特佳為 12.0nm 以下，最佳為 11.0nm 以下。

將作為光阻組成物使用剛製備後 (製備後 12 小時內) 的光阻組成物時的解析度設為「初始」解析度，將使用製備後於 4°C 下保存了 3 個月的光阻組成物時的解析度設為「經時後」解析度。

【0234】 表 4 中記載了各光阻組成物中的鎢鹽 (b1) 的陰離子 (an_1) 的共軛酸之 pKa (pKa_{b1}) 與鎢鹽 (b2) 的陰離子 (an_2) 的共軛酸之 pKa (pKa_{b2})₂ 之差 ($\text{pKa}_{b1}-\text{pKa}_{b2}$)。

【0235】 [表 4]

	光阻組成物	pKa _{b1} -pKa _{b2}	顯影液	沖洗液	解析度(nm)	
					初始	經時後
實施例 1	Re-1	3.29	D-1	-	10.0	10.4
實施例 2	Re-2	4.41	D-1	-	10.4	10.3
實施例 3	Re-3	2.85	D-2	-	10.7	10.6
實施例 4	Re-4	3.30	D-1	D-3	10.2	10.3
實施例 5	Re-5	4.75	D-2	-	10.1	10.7
實施例 6	Re-6	3.22	D-1	-	10.6	10.8
實施例 7	Re-7	5.35	D-1	-	11.2	11.3
實施例 8	Re-8	3.34	D-2	-	11.7	11.9
實施例 9	Re-9	5.46	D-1	-	11.0	11.2
實施例 10	Re-10	6.85	D-1	-	12.2	12.5
實施例 11	Re-11	2.87	D-1	-	14.3	14.9
實施例 12	Re-12	1.67	D-2	-	14.2	14.3
實施例 13	Re-13	2.59	D-1	D-3	13.6	13.8
實施例 14	Re-14	1.49	D-1	-	14.5	14.6
實施例 15	Re-15	1.41	D-3	-	13.2	13.3
實施例 16	Re-16	2.11	D-1	-	11.5	11.6
實施例 17	Re-17	2.21	D-1	-	11.2	11.4
實施例 18	Re-18	5.06	D-1	-	11.6	11.8
比較例 1	Re-X1	8.01	D-1	-	不解析	不解析
比較例 2	Re-X2	6.21	D-1	-	10.8	17.2
比較例 3	Re-X3	-	D-2	-	16.8	16.9
比較例 4	Re-X4	-	D-1	-	16.2	16.3
比較例 5	Re-X5	4.05	D-1	-	不解析	不解析

【0236】 由表 4 的結果可知，實施例 1~18 的光阻組成物具有優異的初始解析度及經時後解析度。

又，在實施例 2 中，即使將一半的樹脂替換為 A-4，亦能得到相同的效果。

【0237】 [藉由電子束曝光的圖案形成及評價：實施例 1A~18A]

即使在使用實施例 1~18 的各光阻組成物形成光阻膜並通過使用電子束曝光進行圖案形成的情況下，亦能獲得與通過 EUV 曝光進行圖案形成的情況相同趨勢的結果。

[產業上之可利用性]

【0238】 根據本發明，可提供一種初始解析度及經時後解析度優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【0239】 儘管詳細地且參照特定實施態樣對本發明進行了說明，但對於本領域技術人員而言，顯而易見地能夠在不脫離本發明之精神和範圍的情況下進行各種改變和修改。

本申請係基於 2022 年 12 月 7 日提交的日本專利申請（日本特願 2022-195716），其內容作為參照併入本文中。

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種樹脂組成物，具有感光化射線性或感放射線性，

其含有藉由光化射線或放射線之照射而主鏈分解的樹脂(A)、鎢鹽(b1)、及鎢鹽(b2)，

當將所述鎔鹽 (b1) 中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子 (an₁) 時，所述陰離子 (an₁) 的共軛酸之 pKa 為 10 以下，

當將所述鎔鹽 (b2) 中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子 (an_2) 時，所述陰離子 (an_2) 的共軛酸之 pKa 為 2 以上，

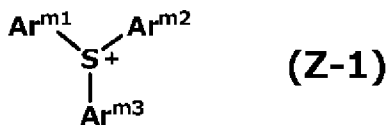
所述陰離子 (an₁) 的共軛酸之 pKa 大於所述陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，所述陰離子（an₁）的共軛酸之 pKa 為 5 以上。

【請求項 3】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，所述鎢鹽（b2）為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物。

【請求項 4】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，所述鎢鹽（b1）包含
由下述式（Z-1）表示的陽離子，

[化學式 1]



式 (Z-1) 中, Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 各自獨立地表示芳基, Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 中的至少兩個相互鍵結。

【請求項 5】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，所述鎢鹽（b1）的含量小於所述鎢鹽（b2）的含量。

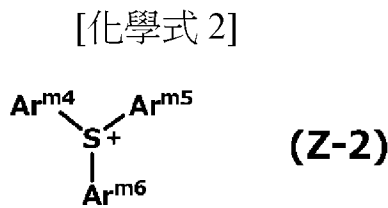
【請求項 6】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，所述陰離子（an₁）的

共軛酸之 pKa 與所述陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa 之差為 2 以上。

【請求項 7】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，所述鎢鹽 (b1) 包含選自由酚鹽離子及醇鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子。

【請求項 8】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，所述陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa 小於 6。

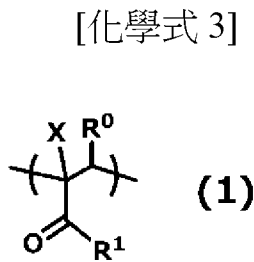
【請求項 9】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，所述鎢鹽 (b2) 包含由下述式 (Z-2) 表示的陽離子，



式 (Z-2) 中，Ar^{m4}、Ar^{m5} 及 Ar^{m6} 各自獨立地表示芳基，Ar^{m4}、Ar^{m5} 及 Ar^{m6} 中的至少兩個相互鍵結。

【請求項 10】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，所述鎢鹽 (b2) 包含羧酸鹽離子。

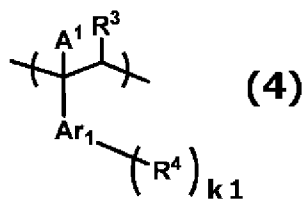
【請求項 11】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，所述樹脂 (A) 包含由下述式 (1) 表示的重複單元，



式 (1) 中，X 表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基，R⁰ 表示氫原子或有機基，R¹ 表示取代基，R⁰ 與 R¹ 相互鍵結而形成環。

【請求項 12】 如請求項 11 所述之樹脂組成物，其中，所述樹脂 (A) 進一步包含由下述式 (4) 表示的重複單元，

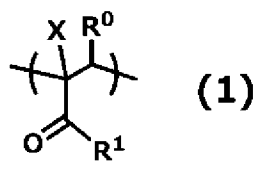
[化學式 4]



式(4)中，A¹表示氫原子、鹵素原子或有機基，R³表示氫原子或取代基，Ar₁表示苯環或萘環，R⁴表示取代基，當存在複數個 R⁴時，複數個 R⁴相同或不同，R⁴彼此相互鍵結而形成環，R³與 R⁴相互鍵結而形成環，k₁表示 0~7 的整數。

【請求項 13】 一種樹脂組成物，具有感光化射線性或感放射線性，
其含有樹脂 (A)、鎔鹽 (b1)、及鎔鹽 (b2)，
所述樹脂 (A) 包含由下述式 (1) 表示的重複單元，
當將所述鎔鹽 (b1) 中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子 (an₁) 時，所述陰離子 (an₁) 的共軛酸之 pKa 為 10 以下，
當將所述鎔鹽 (b2) 中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子 (an₂) 時，所述陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa 為 2 以上，
所述陰離子 (an₁) 的共軛酸之 pKa 大於所述陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa，

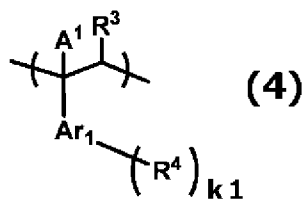
[化學式 5]



式(1)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基，R⁰表示氫原子或有機基，R¹表示取代基，R⁰與 R¹相互鍵結而形成環。

【請求項 14】 如請求項 13 所述之樹脂組成物，其中，所述樹脂（A）進一步包含由下述式（4）表示的重複單元，

[化學式 6]



式（4）中，A¹表示氫原子、鹵素原子或有機基，R³表示氫原子或取代基，Ar₁表示苯環或萘環，R⁴表示取代基，當存在複數個 R⁴時，複數個 R⁴相同或不同，R⁴彼此相互鍵結而形成環，R³與 R⁴相互鍵結而形成環，k1 表示 0~7 的整數。

【請求項 15】 如請求項 13 所述之樹脂組成物，其中，所述鎢鹽（b1）包含選自由酚鹽離子及醇鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子。

【請求項 16】 一種光阻膜，其使用請求項 1 至 15 中任一項所述之樹脂組成物而形成。

【請求項 17】 一種圖案形成方法，其使用請求項 16 所述之光阻膜。

【請求項 18】 一種電子器件之製造方法，其包括請求項 17 所述之圖案形成方法。

【發明說明書】

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

【技術領域】

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

【先前技術】

【0002】 自開發了 KrF 準分子雷射（248nm）用光阻以來，為了補償因光吸收所致的感度降低，開始採用利用化學增幅之圖案形成方法。例如，在正型化學增幅法中，首先，曝光部中含有的光酸產生劑藉由光照射分解而產生酸。而且，在曝光後的烘烤（PEB：Post Exposure Bake）過程等中，藉由所產生的酸的觸媒作用將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中所含有的樹脂所具有的鹼不溶性之基團改變為鹼可溶性之基團等，從而使對於顯影液的溶解性發生變化。之後，例如使用鹼性水溶液進行顯影。藉此，去除曝光部，得到期望的圖案。

為了半導體元件之微細化，曝光光源之短波長化及投影透鏡之高數值孔徑（高 NA）化得到發展，目前已開發出以具有 193nm 波長之 ArF 準分子雷射作為光源的曝光機。又，近年來，正在研究以極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）及電子束（EB：Electron Beam）作為光源的圖案形成方法。

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，已提出了各種構成。

【0003】 又，已知一種使用了樹脂的圖案形成方法，該樹脂之主鏈藉由

照射光化射線或放射線而被切斷。

例如，專利文獻 1 中記載有一種正型光阻組成物，其含有離子性化合物、及具有與離子性化合物中的離子性基相互作用的相互作用性基之重複單元，並含有主鏈藉由照射 X 射線、電子束或極紫外線而分解的樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：國際公開第 2021/153466 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 近年來，由於所形成的圖案之進一步微細化等，導致對光阻組成物性能的要求越來越高。特別是，需要能夠形成超微細圖案（例如，線寬 15.0nm 以下之線:空間=1:1 的線與空間圖案等）的解析度。本發明人等經研究發現，專利文獻 1 的光阻組成物在解析度方面尚有進一步改善的餘地。

又，光阻組成物有時會在製備後保存一定時間，期望即使在保存一定時間後進行圖案形成時解析度亦優異。將剛製備後的光阻組成物的解析度亦稱為「初始解析度」，將製備後經過一定時間後的光阻組成物的解析度亦稱為「經時後解析度」。

【0006】 因此，本發明之課題在於，提供一種初始解析度及經時後解析度優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明之課題在於，提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明人等發現，可藉由以下結構解決上述課題。

[5]

如[1]至[4]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鎢鹽（b1）的含量小於上述鎢鹽（b2）的含量。

[6]

如[1]至[5]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述陰離子(an₁)的共軛酸之pKa與上述陰離子(an₂)的共軛酸之pKa之差為2以上。

[7]

如[1]至[6]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鎔鹽（b1）包含選自由酚鹽離子及醇鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子。

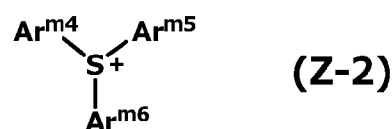
[8]

如[1]至[7]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，上述陰離子（an₂）的共軛酸之 pKa 小於 6。

[9]

如[1]至[8]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鎔鹽（b2）包含由下述式（Z-2）表示的陽離子。

【0011】 [化學式 2]



【0012】 式(Z-2)中，Ar^{m4}、Ar^{m5}及Ar^{m6}各自獨立地表示芳基。Ar^{m4}、Ar^{m5}及Ar^{m6}中的至少兩個可以相互鍵結。

[10]

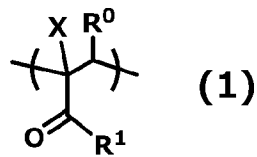
如[1]至[9]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其

中，上述鎔鹽（b2）包含羧酸鹽離子。

[11]

如[1]至[10]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂（A）包含由下述式（1）表示的重複單元。

【0013】 [化學式 3]

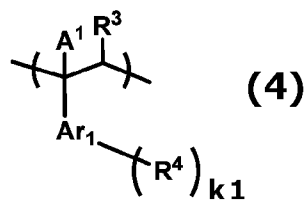


【0014】 式（1）中，X 表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。R⁰ 表示氫原子或有機基。R¹ 表示取代基。R⁰ 與 R¹ 可以相互鍵結而形成環。

[12]

如[11]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂（A）進一步包含由下述式（4）表示的重複單元。

【0015】 [化學式 4]



【0016】 式（4）中，A¹ 表示氫原子、鹵素原子或有機基。R³ 表示氫原子或取代基。Ar₁ 表示苯環或萘環。R⁴ 表示取代基。當存在複數個 R⁴ 時，複數個 R⁴ 可以相同亦可以不同，R⁴ 彼此可以相互鍵結而形成環。R³ 與 R⁴ 可以相互鍵結而形成環。k₁ 表示 0~7 的整數。

[13]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其含有樹脂 (A)、鎔鹽 (b1)、及鎔鹽 (b2)，

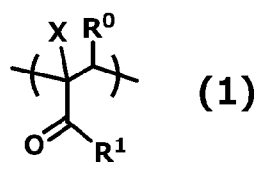
上述樹脂 (A) 包含由下述式 (1) 表示的重複單元，

當將上述鎔鹽 (b1) 中所含的陰離子中共軛酸之 pK_a 最大的陰離子設為陰離子 (an_1) 時，上述陰離子 (an_1) 的共軛酸之 pK_a 為 10 以下，

當將上述鎔鹽 (b2) 中所含的陰離子中共軛酸之 pK_a 最大的陰離子設為陰離子 (an_2) 時，上述陰離子 (an_2) 的共軛酸之 pK_a 為 2 以上，

上述陰離子 (an_1) 的共軛酸之 pK_a 大於上述陰離子 (an_2) 的共軛酸之 pK_a 。

【0017】 [化學式 5]

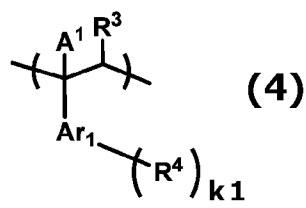


【0018】 式 (1) 中，X 表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。 R^0 表示氫原子或有機基。 R^1 表示取代基。 R^0 與 R^1 可以相互鍵結而形成環。

[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，上述樹脂 (A) 進一步包含由下述式 (4) 表示的重複單元。

【0019】 [化學式 6]



【0020】 式 (4) 中， A^1 表示氫原子、鹵素原子或有機基。 R^3 表示氫原子或取代基。 Ar_1 表示苯環或萘環。 R^4 表示取代基。當存在複數個 R^4 時，

複數個 R^4 可以相同亦可以不同， R^4 彼此可以相互鍵結而形成環。 R^3 與 R^4 可以相互鍵結而形成環。 $k1$ 表示 $0 \sim 7$ 的整數。

[15]

如[13]或[14]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鎔鹽($b1$)包含選自由酚鹽離子及醇鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子。

[16]

一種光阻膜，其使用如[1]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而形成。

[17]

一種圖案形成方法，其使用如[16]所述之光阻膜。

[18]

一種電子器件之製造方法，其包括如[17]所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0021】 根據本發明，可提供一種初始解析度及經時後解析度優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【實施方式】

【0022】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載的對構成要素之說明，有時係基於本發明之代表性實施態樣而進行，但本發明並不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，未記為取代及未經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，所謂「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」，係意指包含至少一個碳原子的基團。

若無特別指明，取代基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，意指水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）、X 射線、及電子束（EB：Electron Beam）等。本說明書中之所謂「光」，意指光化射線或放射線。

若無特別指明，本說明書中之所謂「曝光」則不僅包括利用水銀燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線及 X 射線等所為之曝光，亦包括利用電子束及離子束等的粒子束所為之描繪。

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

在本說明書中所記載的二價的基團之鍵結方向，若無特別指明，則並無限制。例如，「X-Y-Z」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」。

【0023】 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）：10μL，管柱：東曹公司製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40℃，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。

【0024】 在本說明書中，所謂酸解離常數（ pK_a ），係表示水溶液中之 pK_a ，具體而言，係使用下述軟體包 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。本說明書中記載之 pK_a 值，皆表示使用該軟體包藉由計算求出的值。

【0025】 軟體包 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs)Software V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Labs)。

【0026】 另一方面，亦可利用分子軌道計算法求出 pK_a 。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^+ 解離自由能來算出的方法。關於 H^+ 解離自由能的計算法，例如可藉由 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，計算法不限於此。此外，可實施 DFT 的軟件存在複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0027】 本說明書中之所謂 pK_a ，如上所述，係指使用軟體包 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，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 係意指「水溶液中的 pK_a 」，於無法算出水溶液中的 pK_a 之情況下，設為採用「二甲基亞砷（DMSO）溶液中的 pK_a 」。

【0028】 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。

【0029】 在本說明書中，所謂固體成分，係意指形成光阻膜之成分，不包含溶劑。又，若為形成光阻膜之成分，則即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0030】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「光阻組成物」），係：

含有藉由光化射線或放射線之照射而主鏈分解的樹脂(A)、鎔鹽(b1)、及鎔鹽(b2)，

當將鎔鹽(b1)中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子(an₁)時，陰離子(an₁)的共軛酸之 pKa 為 10 以下，

當將鎔鹽(b2)中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子(an₂)時，陰離子(an₂)的共軛酸之 pKa 為 2 以上，

陰離子(an₁)的共軛酸之 pKa 大於陰離子(an₂)的共軛酸之 pKa 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

【0031】 關於本發明的光阻組成物的初始解析度及經時後解析度優異的原因，其詳情並不明確，但本發明人等推測如下。其中，本發明不以任何方式限制於以下推測的機理。

本發明的光阻組成物含有藉由光化射線或放射線之照射而主鏈分解的樹脂(A)、鎔鹽(b1)、及鎔鹽(b2)。鎔鹽(b1)與鎔鹽(b2)，典型而言，分別包含陽離子與陰離子。當將鎔鹽(b1)中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子(an₁)時，陰離子(an₁)的共軛酸之 pKa 為 10 以下，當將鎔鹽(b2)中所含的陰離子中共軛酸之 pKa 最大的陰離子設為陰離子(an₂)時，陰離子(an₂)的共軛酸之 pKa 為 2 以上，並且，陰離子(an₁)的共軛酸之 pKa 大於陰離子(an₂)的共軛酸之 pKa。

當使用本發明的光阻組成物而形成的光阻膜受到曝光時，在曝光部（照射光化射線或放射線的部分），由於樹脂(A)的主鏈分解，顯影液中的溶解度變高。另一方面，在未曝光部（未照射光化射線或放射線的部分），除

了樹脂(A)的主鏈未分解之外，由於鎔鹽(b2)的存在，顯影液中的溶解度變低(將鎔鹽(b2)的上述作用亦稱為「抑制」)。當鎔鹽(b2)為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物時，由於鎔鹽(b2)在曝光部分解而減弱抑制作用，使得更容易溶解於顯影液。如此，在曝光部與未曝光部之間產生顯影液中的溶解度之差(溶解對比)，從而提高解析度。

然而，特別是在形成超微細圖案時，認為由於鎔鹽(b2)在弱曝光部(原本不應該曝光的部分少量暴露於光化射線或放射線的部分)分解而減弱抑制作用，可能會導致溶解對比的降低。認為本發明的光阻組成物，透過含有鎔鹽(b1)，捕獲由鎔鹽(b2)產生的陰離子的共軛酸，並使陰離子復活，從而可再生具有抑制作用的鎔鹽，改善溶解對比，進一步提高解析度。

又，認為透過將陰離子(an₁)的共軛酸之pKa設定為10以下，可抑制鎔鹽(b1)的親核性，並且可抑制樹脂(A)的主鏈分解反應等，因此經時後解析度亦優異。

【0032】 以下，首先對包含於光阻組成物中的各種成分進行說明。

【0033】 [樹脂(A)]

本發明的光阻組成物含有主鏈藉由光化射線或放射線之照射而分解的樹脂(A)(以下亦稱為「特定樹脂」)。

特定樹脂較佳為主鏈藉由X射線、電子束或極紫外線之照射而分解的樹脂。

作為特定樹脂的具體態樣，較佳為包含由後述的式(1)表示的重複單元的樹脂(以下亦稱為「特定樹脂1」)。

【0034】 又，作為特定樹脂，從本發明之效果更加優異之觀點而言，如後所述，較佳為包含選自由羥基(醇性羥基及酚性羥基)、羧基、胺基、醯胺基、醯亞胺基、硫醇基、乙醯基、磺酸基、磺醯胺基及乙醯氧基所組成之

群組中的一種以上的官能基（以下亦稱為「特定官能基」），更佳為包含選自由酚性羥基及羧基所組成之群組中的一種以上的官能基。透過特定樹脂包含特定官能基，更容易與鎔鹽（b2）等離子性化合物相互作用，如後所述，未曝光部與曝光部中的溶解對比進一步提高，本發明的效果更容易優異。

【0035】 以下，對特定樹脂 1 進行說明。

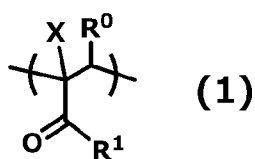
【0036】 <特定樹脂 1>

特定樹脂 1 為包含由下述式（1）表示的重複單元。

【0037】 （式（1）所表示的重複單元）

以下，對由式（1）表示的重複單元進行說明。

【0038】 [化學式 7]



【0039】 式（1）中，X 表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。 R^0 表示氫原子或有機基。 R^1 表示取代基。 R^0 與 R^1 可以相互鍵結而形成環。

【0040】 式（1）中，X 表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。

作為由 X 表示的鹵素原子，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為氯原子。

作為由 X 表示的氟化烷基中的烷基，可以為直鏈狀、支鏈狀中的任一種。又，於烷基進行取代的氟原子為一個以上即可，但從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為全氟烷基。

作為由 X 表示的氟化烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1～12，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～3。

作為由 X 表示的氟化環烷基中的環烷基，可以為單環及多環中的任一

種。又，於環烷基進行取代的氟原子為一個以上即可，但亦可以為全氟環烷基。

作為由 X 表示的氟化環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 3～20，更佳為 5～15，特佳為 5～10。

作為 X，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為鹵素原子，更佳為氟原子。

【0041】 式(1)中， R^0 表示氫原子或有機基。

作為 R^0 所表示的有機基並無特別限制，較佳為烷基或環烷基。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。

作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1～12，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～3。

上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。

作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 3～20，更佳為 5～15，特佳為 5～10。

又，上述烷基及上述環烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等。

作為 R^0 ，從本發明的效果更加優異之觀點而言，較佳為氫原子。

【0042】 式(1)中， R^1 表示取代基。

作為由 R^1 表示的取代基並無特別限制，例如，可舉出由下述式(1-1)表示的基團、羥基、及-NH₂等。

【0043】 式(1-1)： $*-L^{1A}-R^{1A}$

【0044】 式(1-1)中，*表示鍵結位置。

式(1-1)中， L^{1A} 表示單鍵、-O-或-N(R^X)-。

R^X 表示氫原子或有機基。

作為由上述 R^X 表示的有機基並無特別限制，例如，較佳為烷基或環烷基。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。

作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~12，更佳為 1~6，進一步較佳為 1~3。

上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。

作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 3~20，更佳為 5~15，特佳為 5~10。

又，上述烷基及上述環烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等。

作為 R^X ，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為氫原子。

【0045】 式 (1-1) 中， R^{1A} 表示氫原子或有機基。

作為由 R^{1A} 表示的有機基並無特別限制，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及包含後述之鎗鹽結構的基團等。

作為上述烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。

作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。

作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 3~20，更佳為 5~15，特佳為 5~10。

作為上述環烷基，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。

又，上述烷基及上述環烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等。

【0046】 又，作為烷基的一態樣，可舉出由 $-C(R^{X1})(R^{X2})(R^{X3})$ 表示的基團。 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 各自獨立地表示烷基或環烷基。

由 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 表示的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為1～20，更佳為1～10，進一步較佳為1～6。

由 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 表示的環烷基可以為單環及多環中的任一種。作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為5～15，更佳為5～10。作為上述環烷基，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。

作為 $R^{X1} \sim R^{X3}$ ，較佳為各自獨立地表示直鏈狀或支鏈狀的烷基（較佳為直鏈狀的烷基），或者 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 中的兩個相互鍵結而形成單環或多環的5～8員環的脂環。

又，由上述 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 表示的烷基或環烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等。

此外，當烷基表示由 $-C(R^{X1})(R^{X2})(R^{X3})$ 表示的基團時，作為上述 L^{1A} ，較佳為表示 $-O-$ 或 $-N(R^X)-$ ，更佳為表示 $-O-$ 。

【0047】 作為上述芳基，可以為單環及多環中之任一種，較佳為碳數6～20之芳基，更佳為碳數6～15之芳基，進一步較佳為碳數6～10之芳基。作為上述芳基，其中，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

又，上述芳基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等，其中，較佳為氟原子、碘原子或羥基。

【0048】 作為上述芳烷基，較佳為上述烷基的氫原子中的一個被上述芳

基取代的結構。作為上述芳烷基的碳數，較佳為 7~20，更佳為 7~15。

【0049】 作為包含上述鎢鹽結構的基團如後所述。

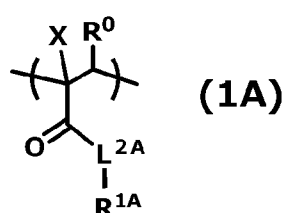
【0050】 式(1)中， R^0 與 R^1 可以相互鍵結而形成環。

R^0 與 R^1 相互鍵結而形成的環，係至少包含式(1)中明示的兩個碳原子及一個羰基($>C=O$)碳的環，較佳為 5~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

又，上述環可以包含雜原子(例如，氮原子、氧原子、及硫原子等)作為環員原子。又，上述環中的碳原子(其中，除去式(1)中明示的兩個碳原子)以外的碳原子可以被羰基($>C=O$)碳所取代。

【0051】 作為由式(1)表示的重複單元，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為表示由下述式(1A)表示的重複單元。

【0052】 [化學式 8]



【0053】 式(1A)中，X及 R^0 與式(1)中的X及 R^0 含義相同，較佳態樣亦相同。

式(1A)中， L^{2A} 表示-O-或-N(R^X)-。 R^X 表示氫原子或有機基。作為由上述 R^X 表示的有機基，可舉出與上述式(1-1)中的 R^X 相同者。

式(1A)中， R^{1A} 表示氫原子或有機基。作為由上述 R^{1A} 表示的有機基，可舉出與上述式(1-1)中的 R^{1A} 相同者。

R^0 與 R^{1A} 可以相互鍵結而形成環。作為 R^0 與 R^{1A} 相互鍵結而形成的環，可舉出在上述式(1)中與 R^0 與 R^1 相互鍵結而形成的環相同者。

【0054】 在特定樹脂 1 中，作為由式(1)表示的重複單元之含量，相

對於特定樹脂 1 的所有重複單元，較佳為 5～95 莫耳%，更佳為 10～90 莫耳%，進一步較佳為 20～80 莫耳%。

在特定樹脂 1 中，由式（1）表示的重複單元可以為一種亦可以為兩種以上。當由式（1）表示的重複單元為兩種以上時，其合計含量較佳為在上述數值範圍內。

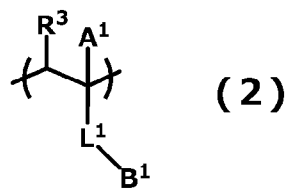
【0055】 （其他重複單元）

特定樹脂 1，較佳為進一步包含與式（1）所表示的重複單元不同的其他重複單元（以下亦稱為「其他重複單元」）。

作為其他重複單元，較佳為由式（2）表示的重複單元，從本發明的效果更加優異之觀點而言，更佳為由式（3）或式（4）表示的重複單元，特佳為由式（4）表示的重複單元。

【0056】 《式（2）所表示的重複單元》

【0057】 [化學式 9]



【0058】 式（2）中，A¹表示氫原子、鹵素原子或有機基。R³表示氫原子或取代基。L¹表示單鍵或二價的連結基。B¹表示取代基。R³可以與 L¹及 B¹中的至少一個鍵結而形成環。

【0059】 A¹所表示的有機基，較佳為烷基或環烷基。作為上述烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1～12，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～3。上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳

為 3~20，更佳為 5~15，特佳為 5~10。又，上述烷基及上述環烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子或碘原子）及特定官能基等。

作為 A^1 所表示的鹵素原子，較佳為氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，更佳為氟原子或氯原子，特佳為氯原子。

作為 A^1 ，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為烷基，更佳為碳數 1~6 之烷基，進一步較佳為碳數 1~3 之烷基，特佳為甲基或乙基，最佳為甲基。

【0060】 作為由 R^3 表示的取代基並無特別限制，較佳為有機基，更佳為烷基或環烷基。作為上述烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。作為上述烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~12，更佳為 1~6，進一步較佳為 1~3。上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。作為上述環烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 3~20，更佳為 5~15，特佳為 5~10。

作為 R^3 ，較佳為氫原子。

【0061】 L^1 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L^1 所表示的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^A-$ 、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，進一步較佳為 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，可舉出烷基及鹵素原子及特定官能基等。 R^A 為氫原子或取代基，較佳為氫原子或碳數為 1~6 的烷基。

作為 L^1 ，較佳為單鍵、 $-COO-$ 或 $-CONR^A-$ 。

【0062】 B^1 表示取代基。

作為 B^I 所表示的取代基並無特別限制，例如，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、環烯基、烷氧基、環烷氧基、鹼氧基、氰基、硝基、鹵素原子、內酯基、後述的包含鎔鹽結構的基團、及特定官能基等。

又，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、上述烯基、上述環烯基、上述烷氧基、上述環烷氧基、上述鹼氧基、及上述內酯基可以進一步具有取代基，作為取代基，例如，可舉出鹵素原子及特定官能基等。此外，烷基具有氟原子時，亦可以為全氟烷基。

【0063】 上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 5~15，更佳為 5~10。作為環烷基，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。

上述芳基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 6~15，更佳為 6~10。作為芳基，較佳為苯基、萘基或蒽基，更佳為苯基。

作為上述芳烷基，較佳為上述烷基中氫原子中的一個被上述芳基取代的結構。作為芳烷基的碳數並無特別限制，例如，較佳為 7~20，更佳為 7~15。

上述烯基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 2~20，更佳為 2~10，進一步較佳為 2~6。

上述環烯基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 4~20，更佳為 5~15，進一步較佳為 5~10。

作為上述烷氧基，可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種，作為碳數並無特

別限制，例如，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

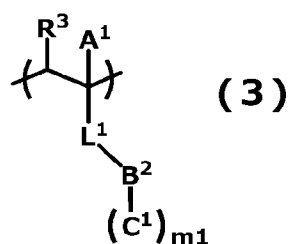
上述環烷氧基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 4~20，更佳為 5~15，進一步較佳為 5~10。

作為上述醯氧基，可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 2~20、更佳為 2~10、進一步較佳為 2~6。

作為內酯基，較佳為 5~7 員環的內酯基，更佳為以形成雙環結構或螺環結構之形式在 5~7 員環的內酯環上縮環有其他環結構的基團。

【0064】 《式(3)所表示的重複單元》

【0065】 [化學式 10]



【0066】 式(3)中， A^1 、 R^3 及 L^1 分別與式(2)中的 A^1 、 R^3 及 L^1 含義相同。 B^2 表示 $m1+1$ 價的連結基。 C^1 表示選自由羥基、羧基、胺基、醯胺基、醯亞胺基、硫醇基、乙醯基、磺酸基、磺醯胺基及乙醯氧基所組成之群組中的一種以上官能基。 $m1$ 表示1以上的整數。 R^3 可以與 L^1 、 B^1 及 C^1 中的至少一個鍵結而形成環。

【0067】 式(3)中， A^1 、 R^3 及 L^1 分別與式(2)中的 A^1 、 R^3 及 L^1 含義相同，較佳態樣亦相同。

B^2 表示 $m1+1$ 價的連結基。

作為由 B^2 表示的 $m1+1$ 價的連結基，例如，可舉出從選自由烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、環烯基、烷氧基、環烷氧基、醯氧基、及內酯基所組成之群組中的一價的基團中除去 $m1$ 個氫原子而成的基團。

又，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、上述烯基、上述環烯基、上述烷氧基、上述環烷氧基、上述醯氧基、及上述內酯基，可以進一步具有 C¹ 所表示的特定類型官能基之外的取代基，作為取代基，例如，可舉出鹵素原子等。此外，烷基具有氟原子時，亦可以為全氟烷基。

【0068】 上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

上述環烷基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 5~15，更佳為 5~10。作為環烷基，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。

上述芳基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 6~15，更佳為 6~10。作為芳基，較佳為苯基、萘基或蒽基，更佳為苯基。

作為上述芳烷基，較佳為上述烷基中氫原子中的一個被上述芳基取代的結構。作為上述芳烷基的碳數，較佳為 7~20，更佳為 7~15。

上述烯基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 2~20，更佳為 2~10，進一步較佳為 2~6。

上述環烯基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 4~20，更佳為 5~15，進一步較佳為 5~10。

作為上述烷氧基，可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 1~20，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

上述環烷氧基可以為單環及多環中的任一種。又，作為碳數並無特別限制，例如，較佳為 4~20，更佳為 5~15，進一步較佳為 5~10。

上述醯氧基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種，作為碳數並無特

別限制，例如，較佳為 2~20、更佳為 2~10、進一步較佳為 2~6。

作為內酯基，較佳為 5~7 員環的內酯基，更佳為以形成雙環結構或螺環結構之形式在 5~7 員環的內酯環上縮環有其他環結構的基團。

【0069】 作為由 B^2 表示的 $m1+1$ 價的連結基，較佳為 $m1+1$ 價的芳香族烴環基（從芳基中除去 $m1$ 個氫原子而成的基團），更佳為 $m1+1$ 價的苯環基或 $m1+1$ 價的萘環基。又，上述 $m1+1$ 價的苯環基及 $m1+1$ 價的萘環基，亦較佳為具有鹵素原子作為取代基。

【0070】 C^1 表示選自由羥基、羧基、胺基、醯胺基、醯亞胺基、硫醇基、乙醯基、磺酸基、磺醯胺基及乙醯氧基所組成之群組中的一種以上官能基。亦即， C^1 表示特定官能基。作為上述官能基，從本發明的效果更加優異之觀點而言，更佳為選自由酚羥基及羧基所組成之群組中的一種以上的官能基。

此外，當 C^1 表示酚性羥基時， B^2 所表示的 $m1+1$ 價的連結基較佳為表示 $m1+1$ 價的芳香族烴環基（從芳基中除去 $m1$ 個氫原子而成的基團）。

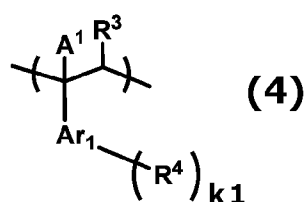
【0071】 $m1$ 表示 1 以上的整數。

作為 $m1$ ，例如，較佳為 1~6，更佳為 1~3。

此外， $m1$ 為 2 以上的整數時，複數存在的 C^1 彼此可以相同亦可以不同。

【0072】 《式（4）所表示的重複單元》

【0073】 [化學式 11]



【0074】 式(4)中， A^1 表示氫原子、鹵素原子或有機基。 R^3 表示氫原子或取代基。 Ar_1 表示苯環或萘環。 R^4 表示取代基。當存在複數個 R^4 時，複數個 R^4 可以相同亦可以不同， R^4 彼此可以相互鍵結而形成環。 R^3 與 R^4 可以相互鍵結而形成環。 k_1 表示 0~7 的整數。

【0075】 式(4)中， A^1 及 R^3 分別與式(2)中的 A^1 及 R^3 含義相同，較佳態樣亦相同。

【0076】 式(4)中， R^4 表示取代基。作為 R^4 所表示的取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、氟化烷基、羥基、羧基、醯基、醯氧基、烷氧基、胺甲醯基、磺醯胺基、胺基、硫醇基及烷基磺醯基。較佳為，至少一個 R^4 表示特定官能基。

當存在複數個 R^4 時，複數個 R^4 可以相同亦可以不同， R^4 彼此可以相互鍵結而形成環。又， R^3 與 R^4 可以相互鍵結而形成環。當 R^3 與 R^4 相互鍵結而形成環時，可以以取代 R^3 所表示的氫原子的形式與 R^4 鍵結而形成環。

R^3 與 R^4 相互鍵結而形成的環、以及 R^4 彼此相互鍵結而形成的環，並無特別限制，可以為單環及多環中的任一種。上述環可以含有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子作為環員原子。又，上述環可以含有羰基碳作為環員原子。上述環較佳為 5~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

【0077】 式(4)中， Ar_1 表示苯環或萘環，較佳為苯環。

式(4)中， k_1 表示 0~7 的整數。 Ar_1 表示苯環時， k_1 表示 0~5 的整數，較佳為表示 0~3 的整數。 Ar_1 表示萘環時， k_1 表示 0~7 的整數，較佳為表示 0~3 的整數。

【0078】 在特定樹脂 1 中，作為其他重複單元的含量，相對於特定樹脂 1 的所有重複單元，較佳為 5~95 莫耳%，更佳為 10~90 莫耳%，進一步較佳為 20~80 莫耳%。

在特定樹脂 1 中，其他重複單元可以為一種亦可以為兩種以上。當其他重複單元為兩種以上時，其合計含量較佳為在上述數值範圍內。

【0079】 （特定樹脂 1 的較佳態樣）

作為特定樹脂 1，較佳為包含由上述式（1）表示的重複單元及由上述式（2）表示的重複單元，更佳為包含由上述式（1）表示的重複單元及由上述式（3）表示的重複單元、特佳為包含由上述式（1）表示的重複單元及由上述式（4）表示的重複單元。

由上述式（1）表示的重複單元及由上述式（2）表示的重複單元（較佳為由式（3）表示的重複單元，更佳為由上述式（4）表示的重複單元）的合計含量，相對於特定樹脂 1 的所有重複單元，較佳為 90 莫耳%以上，更佳為 95 莫耳%以上。此外，作為上限值，較佳為 100 莫耳%以下。

【0080】 又，當特定樹脂 1 為包含由上述式（1）表示的重複單元與由上述式（2）表示的重複單元（較佳為由式（3）表示的重複單元，更佳為由上述式（4）表示的重複單元）的共聚物時，可以為無規共聚物、嵌段共聚物、及交替共聚物（由上述式（1）表示的重複單元與由上述式（2）表示的重複單元（較佳為由式（3）表示的重複單元，更佳為由上述式（4）表示的重複單元）如 ABAB…如此交替排列的共聚物）等任一種形式，其中，較佳為交替共聚物。

作為特定樹脂 1 的一較佳態樣，亦可舉出特定樹脂 1 中的交替共聚物的存在比例相對於特定樹脂 1 的總質量為 90 質量%以上（較佳為 100 質量%）的態樣。

【0081】 （包含鎔鹽結構的基團）

以下，對特定樹脂 1 中可含有的包含鎔鹽結構的基團進行說明。

所謂鎔鹽結構，係具有陽離子及陰離子的離子對的結構部位，較佳為由

「 $X^n \cdot nM^+$ 」表示的結構部位（例如， n 表示 1~3 的整數，較佳為表示 1 或 2）。

M^+ 係包含帶正電荷的原子或原子團的結構部位， X^n 表示包含帶負電荷的原子或原子團的結構部位。鎔鹽結構中的陰離子，較佳為非親核性陰離子（引起親核反應之能力極低的陰離子）。當鎔鹽結構中的陰離子為非親核性陰離子時，容易形成光分解型鎔鹽結構。作為非親核性陰離子，與後述的鎔鹽中的非親核性陰離子相同。

【0082】 <特定樹脂的其他態樣>

作為特定樹脂，從本發明之效果更加優異之觀點而言，如上所述，較佳為包含選自由羥基（醇性羥基及酚性羥基）、羧基、胺基、醯胺基、醯亞胺基、硫醇基、乙醯基、磺酸基、磺醯胺基及乙醯氧基所組成之群組中的一種以上的官能基（特定官能基），更佳為包含選自由酚性羥基及羧基所組成之群組中的一種以上的官能基。

【0083】 此處，所謂酚性羥基係意指於芳香族環的環員原子進行取代的羥基。

作為芳香族環，不限於苯環，可以為芳香族烴環及芳香族雜環中的任一種。又，芳香族環可以為單環及多環中的之任一種。

又，所謂醇性羥基，係與酚性羥基不同者，在本說明書中，意指於脂肪族烴基進行取代的羥基。

又，作為胺基，較佳為由 $-N(R^P)_2$ 表示的基團。作為醯胺基，較佳為由 $-CO-N(R^Q)_2$ 表示的基團、或由 $-CO-N(R^Q)-$ 表示的基團。作為醯亞胺基，較佳為由 $-CO-N(R^Q)-CO-$ 表示的基團。作為磺醯胺基，較佳為由 $-SO_2-N(R^Q)_2$ 表示的基團、或由 $-SO_2-N(R^Q)-$ 表示的基團。上述 R^P 及 R^Q ，較佳為各自獨立地表示氫原子或一價的有機基（較佳為碳數 1~6 之烷基），更佳為表示氫原子。

此外，所謂特定樹脂包含由-CO-N(R^q)-、-CO-N(R^q)-CO-、或-SO₂-N(R^q)-表示的基團作為特定官能基之情況，例如，相當於在由上述式（1）表示的重複單元中，R^a 與 R^{1A} 相互鍵結而形成環，且在環內具有由-CO-N(R^q)-表示的結構部位、由-CO-N(R^q)-CO-表示的結構部位、或由-SO₂-N(R^q)-表示的結構部位之情況等。

【0084】 作為特定樹脂，從本發明之效果更加優異之觀點而言，較佳為包含含有特定官能基的重複單元。

在特定樹脂中，作為包含特定官能基的重複單元之含量，相對於特定樹脂之所有重複單元，較佳為 5～100 莫耳%，更佳為 10～100 莫耳%，進一步較佳為 20～100 莫耳%。

在特定樹脂中，包含特定官能基的重複單元可以為一種亦可以為兩種以上。當包含特定官能基的重複單元為兩種以上時，其合計含量較佳為在上述數值範圍內。

此外，在特定樹脂中，作為包含特定官能基的重複單元，只要含有特定官能基均可適用。例如，當上述式（1）所表示的重複單元包含特定官能基時，其相當於含有特定官能基的重複單元。又，上述式（3）所表示的重複單元包含特定官能基，因此，相當於含有特定官能基的重複單元。

【0085】 特定樹脂，可依據常規方法（例如自由基聚合）合成。

藉由 GPC 法，作為聚苯乙烯換算值，特定樹脂的重量平均分子量較佳為 1000～200000，更佳為 2500～150000，進一步較佳為 5000～80000。重量平均分子量在上述數值範圍內時，能夠進一步抑制耐熱性及耐乾蝕刻性的劣化。又，亦能夠進一步抑制顯影性劣化及因粘度增加而導致的製膜性劣化。

特定樹脂的分散度（分子量分佈、Mw/Mn）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。分散度越小，解析度及光阻形狀越優異。

【0086】 在本發明的光阻組成物中，特定樹脂（樹脂（A））之含量，相對於光阻組成物固體成分，較佳為 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，進一步較佳為 65 質量%以上，特佳為 70 質量%以上。作為上限，較佳為 99 質量%以下，更佳為 97 質量%以下。

又，特定樹脂可以使用一種，亦可以併用複數種。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0087】 [溶劑]

本發明的光阻組成物較佳為含有溶劑。

溶劑較佳為包含（M1）及（M2）中的至少一方，該（M1）為丙二醇單烷基醚羧酸鹽，該（M2）為選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯、及碳酸仲烷基酯所組成之群組中的至少一種。此外，該溶劑亦可以進一步包含成分（M1）及（M2）以外的成分。

【0088】 當組合使用此等溶劑及樹脂（A）時，可提高光阻組成物之塗佈性，並且容易形成顯影缺陷數少的圖案。作為其理由，推測為這是由於，此等溶劑在樹脂（A）的溶解性、沸點及粘度之平衡方面優異，故能夠抑制由光阻組成物形成的膜之光阻膜的膜厚不均及旋塗時產生析出物等。

【0089】 作為成分（M1），較佳為選自由丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA：propylene glycol monomethylether acetate）、丙二醇單甲醚丙酸酯、及丙二醇單乙醚乙酸酯所組成之群組中的至少一種，更佳為丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）。

【0090】 作為成分（M2），較佳為以下成分。

作為丙二醇單烷基醚，較佳為丙二醇單甲醚（PGME：propylene glycol

monomethylether)及丙二醇單乙醚(PGEE:propylene glycol monoethylether)。

作為乳酸酯，較佳為乳酸乙酯、乳酸丁酯或乳酸丙酯。

作為乙酸酯，較佳為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸丙酯、乙酸異戊酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯或乙酸 3-甲氧基丁酯。

又，亦較佳為丁酸丁酯。

作為烷氧基丙酸酯，較佳為 3-甲氧基丙酸甲酯(MMP:methyl 3-Methoxypopionate)或 3-乙氧基丙酸乙酯(EEP:ethy 3-ethoxypropionate)。

作為鏈狀酮，較佳為 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、苯丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、雙丙酮醇、乙醯基甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、或甲基戊基酮。

作為環狀酮，較佳為甲基環己酮、異佛爾酮、環戊酮、或環己酮。

作為內酯，較佳為 γ -丁內酯。

作為碳酸伸烷基酯，較佳為碳酸伸丙酯。

【0091】 作為成分(M2)，更佳為丙二醇單甲醚(PGME)、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、甲基戊基酮、環己酮、乙酸丁酯、乙酸戊酯、2-羥基異丁酸甲酯、 γ -丁內酯、或碳酸伸丙酯。其中，進一步較佳為丙二醇單乙醚、乳酸乙酯、乙酸戊酯、或環己酮，特佳為丙二醇單乙醚、或乳酸乙酯。

【0092】 作為溶劑，除了上述成分之外，亦較佳為包含碳數為 7 以上(較佳為 7~14，更佳為 7~12，進一步較佳為 7~10)且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑。

作為碳數為 7 以上且雜原子數為 2 以下的酯系溶劑，較佳為乙酸戊酯、乙酸 2-甲基丁酯、乙酸 1-甲基丁酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸己酯、丙

酸丁酯、異丁酸異丁酯、丙酸庚酯，或丁酸丁酯，更佳為乙酸異戊酯。

【0093】 溶劑較佳為包含成分(M1)。溶劑更佳為實質上僅包含成分(M1)構成，或者為成分(M1)與其他成分的混合溶劑。在後一種情況下，進一步較佳為，溶劑包含成分(M1)與成分(M2)兩者。

成分(M1)與成分(M2)的質量比(M1/M2)較佳為在「100/0」～「15/85」之範圍內，更佳為在「100/0」～「40/60」之範圍內，進一步較佳為在「100/0」～「60/40」之範圍內。亦即，溶劑較佳為僅包含成分(M1)，或包含成分(M1)與成分(M2)兩者，並且其質量比如下所示。即，在後一種情況下，成分(M1)與成分(M2)的質量比，較佳為15/85以上，更佳為40/60以上，進一步較佳為60/40以上。採用此種構成時，可進一步減少顯影缺陷的數量。

【0094】 此外，當溶劑包含成分(M1)與成分(M2)兩者時，成分(M1)與成分(M2)的質量比，例如，可以為99/1以下。

【0095】 溶劑進一步包含成分(M1)及(M2)以外的成分時，成分(M1)及(M2)以外的成分的含量相對於溶劑之總量，較佳為5～30質量%。

【0096】 本發明的光阻組成物中的溶劑之含量，從塗佈性更優異之觀點而言，較佳為設定成使固體成分濃度成為0.5～30質量%，更佳為成為1～20質量%。

【0097】 [鎔鹽]

本發明的光阻組成物含有鎔鹽(b1)與鎔鹽(b2)中的至少兩種鎔鹽。

當將鎔鹽(b1)中所含的陰離子中共軛酸之pKa最大的陰離子設為陰離子(an₁)時，陰離子(an₁)的共軛酸之pKa為10以下。

當將鎔鹽(b2)中所含的陰離子中共軛酸之pKa最大的陰離子設為陰離子(an₂)時，陰離子(an₂)的共軛酸之pKa為2以上。

陰離子 (an₁) 的共軛酸之 pKa 大於陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa。

認為，當陰離子 (an₁) 的共軛酸之 pKa (亦稱為「pKa_{b1}」) 為 10 以下時，尤其，光阻組成物的經時後解析度優異。pKa_{b1} 較佳為 4 以上，更佳為 5 以上，進一步較佳為 6 以上，特佳為 7 以上。

認為，當陰離子 (an₂) 的共軛酸之 pKa (亦稱為「pKa_{b2}」) 為 2 以上時，尤其光阻組成物的初始解析度優異。pKa_{b2} 較佳為小於 8，更佳為小於 7，進一步較佳為小於 6。

認為，當 pKa_{b1} 大於 pKa_{b2} 時，鎔鹽 (b1) 在弱曝光部捕獲由鎔鹽 (b2) 產生的陰離子，再生具有抑制作用的鎔鹽，由此能夠改善溶解對比，提高解析度。pKa_{b1} 與 pKa_{b2} 之差 (pKa_{b1}-pKa_{b2}) 較佳為 1 以上，更佳為 2 以上，進一步較佳為 3 以上。

【0098】 鎔鹽 (b1) 所含的陰離子可以為一種亦可以為兩種以上。將鎔鹽 (b1) 所含的陰離子中的 pKa 最大的陰離子設為 (an₁)。又，鎔鹽 (b1) 可以包含共軛酸之 pKa 小於 2 的陰離子。

鎔鹽 (b2) 中所含的陰離子 (an₂) 可以為一種亦可以為兩種以上。將鎔鹽 (b2) 所含的陰離子中的 pKa 最大的陰離子設為 (an₂)。又，鎔鹽 (b2) 可以包含共軛酸之 pKa 小於 2 的陰離子。

【0099】 以下，對可以用作鎔鹽 (b1) 及鎔鹽 (b2) 中的至少一種的鎔鹽 (亦稱為「鎔鹽 (b)」) 進行說明。

較佳為鎔鹽 (b) 包含陰離子與陽離子。鎔鹽 (b) 可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物，亦可以為不分解的化合物。作為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物，可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解並產生酸的化合物，亦可以為藉由光化射線或放射線之照射而分解並產生鹼的化合物。

鎔鹽 (b) 較佳為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物，並且較佳為藉由光化射線或放射線之照射而分解並產生酸的鎔鹽結構的化合物（光分解型鎔鹽化合物）。

當本發明的光阻組成物包含光分解型鎔鹽化合物時，在使用光阻組成物而形成的光阻膜的未曝光部中，樹脂 (A) 經由可包含於樹脂 (A) 中的特定官能基，容易與鎔鹽 (b) 凝聚。另一方面，當受到曝光時，產生鎔鹽 (b) 與特定官能基之間的解離或光分解型鎔鹽化合物的裂解，由此可解除上述凝聚結構。亦即，藉由上述作用，光阻膜在未曝光部與曝光部之間的溶解對比度進一步增大，從而使本發明之效果更加易於優異。

【0100】 以下，對光分解型鎔鹽化合物進行說明。

所謂光分解型鎔鹽化合物，較佳為具有至少一個由陰離子部位與陽離子部位構成的鹽結構部位，並且為藉由曝光分解而產生酸（較佳為有機酸）的化合物。

光分解型鎔鹽化合物的上述鹽結構部位，從藉由曝光而易於分解且有有機酸之生成性更優異之觀點而言，其中，較佳為由有機陽離子部位與親核性極低的有機陰離子部位構成。

上述鹽結構部位，可以為光分解型鎔鹽化合物的一部分，亦可以為全部。此外，所謂上述鹽結構部位為光分解型鎔鹽化合物的一部分之情況，例如，如同後述的光分解型鎔鹽 PG2，相當於兩個以上的鹽結構部位連結而得的結構等。

作為光分解型鎔鹽中的鹽結構部位的個數，並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～6，進一步較佳為 1～3。

【0101】 作為藉由上述曝光之作用而從光分解型鎔鹽化合物產生的有機酸，例如，可舉出磺酸（脂肪族磺酸、芳香族磺酸、及樟腦磺酸等）、羧酸

（脂肪族羧酸、芳香族羧酸、及芳烷基羧酸等）、羰基磺醯亞胺酸、雙（烷基磺醯基）醯亞胺酸、及參（烷基磺醯基）甲基化物酸等。

又，藉由曝光之作用而從光分解型鎢鹽化合物產生的有機酸，亦可以為具有兩個以上酸基的多元酸。例如，光分解型鎢鹽化合物為後述的光分解型鎢鹽化合物 PG2 時，藉由光分解型鎢鹽化合物之曝光引起的分解而產生的有機酸成為具有兩個以上酸基的多元酸。

【0102】 在光分解型鎢鹽化合物中，作為構成鹽結構部位的陽離子部位，較佳為有機陽離子部位，其中，較佳為後述的、式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0103】 （光分解型鎢鹽化合物 PG1）

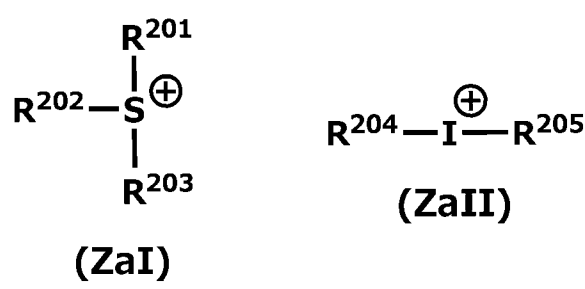
作為光分解型鎢鹽化合物之較佳態樣之一例，可舉出由「M⁺X⁻」表示的鎢鹽化合物且藉由曝光產生有機酸的化合物（以下亦稱為「光分解型鎢鹽化合物 PG1」）。

在「M⁺X⁻」所表示的化合物中，M⁺表示有機陽離子，X⁻表示有機陰離子。

以下，對光分解型鎢鹽化合物 PG1 進行說明。

【0104】 作為光分解型鎢鹽化合物 PG1 中的 M⁺所表示的有機陽離子，較佳為式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0105】 [化學式 12]



【0106】 上述式 (ZaI) 中，

R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 各自獨立地表示有機基。

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， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環結構，於環內可以包含氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0107】 作為式 (ZaI) 中的有機陽離子之較佳態樣，可舉出後述的陽離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、由式 (ZaI-3b) 表示的有機陽離子（陽離子 (ZaI-3b)）、及由式 (ZaI-4b) 表示的有機陽離子（陽離子 (ZaI-4b)）。

【0108】 首先，對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

陽離子 (ZaI-1) 係芳基鎰陽離子，其中，上述式 (ZaI) 的 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的至少一個為芳基。

芳基鎰陽離子，可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 皆為芳基，亦可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

又，可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一個為芳基、 $R^{201} \sim R^{203}$ 中剩餘的兩個鍵結而形成環結構，亦可以係於環內包含氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ），其中，一個以上的伸甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基及/或羰基取代。

作為芳基鎰陽離子，例如，可舉出三芳基鎰陽離子、二芳基烷基鎰陽離子、芳基二烷基鎰陽離子、二芳基環烷基鎰陽離子及芳基二環烷基鎰陽離子。

【0109】 作為芳基鎰陽離子中所含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等之雜環結構的芳基。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。芳基鎂陽離子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。

芳基鎂陽離子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，更佳為例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、及環己基等。

【0110】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，各自獨立地較佳為烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~14）、烷氧基（例如碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子（例如氟、碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基、及苯硫基等。

上述取代基若有可能可以進一步具有取代基，例如，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基、且成為三氟甲基等的鹵化烷基。

【0111】 接下來，將對陽離子（ZaI-2）進行說明。

陽離子（ZaI-2）係式（ZaI）中的 $R^{201} \sim R^{203}$ 各自獨立地表示不具有芳香環的有機基的陽離子。在此，所謂芳香環，亦包含含有雜原子的芳香族環。

作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的不具有芳香環的有機基，通常為碳數 1~30，較佳為碳數 1~20。

$R^{201} \sim R^{203}$ 各自獨立地較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基或烷氧基羰基甲基，進一步較佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

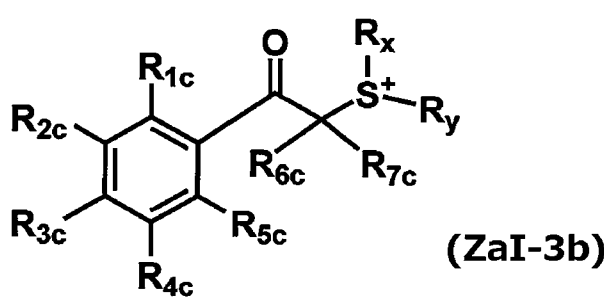
【0112】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、及戊基）、以及碳數 3~10 之環烷基（例如，環戊基、環己基、及降冰片基）。

$R^{201} \sim R^{203}$ 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。

【0113】 接下來，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0114】 [化學式 13]



【0115】 式（ZaI-3b）中，

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

R_{6c} 及 R_{7c} 各自獨立地表示氫原子、烷基（第三丁基等）、環烷基、鹵素
原子、氰基、或芳基。

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

【0116】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、
以及 R_x 與 R_y ，可以分別相互鍵結而形成環，該環可以各自獨立地包含氧原
子、硫原子、酮基、酯鍵、或醯胺鍵。

作為上述環，可舉出芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜
環、及兩個以上的此等環組合而成的多環縮合環。作為環，可舉出 3~10 員
環，較佳為 4~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

【0117】 作為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{6c} 與 R_{7c} 、及 R_x 與 R_y 鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的伸甲基可以被氧原子等雜原子所取代。

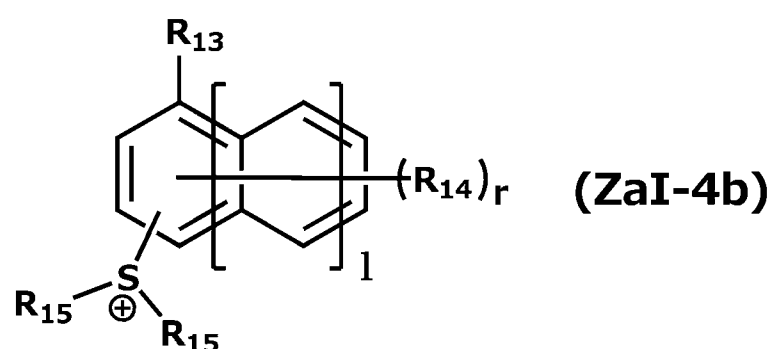
作為 R_{5c} 與 R_{6c} 、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出伸甲基及伸乙基等。

【0118】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 、 R_y 、以及 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、以及 R_x 與 R_y 分別相互鍵結而形成的環，可以具有取代基。

【0119】 接下來，對陽離子 (ZaI-4b) 進行說明。

陽離子 (ZaI-4b) 為由下述式 (ZaI-4b) 表示的陽離子。

【0120】 [化學式 14]



【0121】 式 (ZaI-4b) 中，

l 表示 0~2 的整數。

r 表示 0~8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子 (例如，氟原子、碘原子等)、羥基、烷基、鹵化烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基或含有環烷基的基團 (可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團)。此等基團可以具有取代基。

R_{14} 表示羥基、鹵素原子 (例如，氟原子、碘原子等)、烷基、鹵化烷基、

烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或含有環烷基的基團（可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團）。此等基團可以具有取代基。 R_{14} 存在複數個時，分別獨立地表示羥基等上述基團。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。兩個 R_{15} 可以相互鍵結而形成環。當兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，環骨架內可以包含氧原子或氮原子等雜原子。在一態樣中，較佳為兩個 R_{15} 為伸烷基、且相互鍵結而形成環結構。此外，上述烷基、上述環烷基及上述萘基、以及兩個 R_{15} 相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0122】 在式（ZaI-4b）中， R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基較佳為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10。作為烷基，更佳為甲基、乙基、正丁基或第三丁基等。

【0123】 接下來，對式（ZaII）進行說明。

式（ZaII）中， R^{204} 及 R^{205} 各自獨立地表示芳基、烷基或環烷基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為碳數 2~20，更佳為苯基或萘基，特佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子、或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃、及苯並噻吩等。

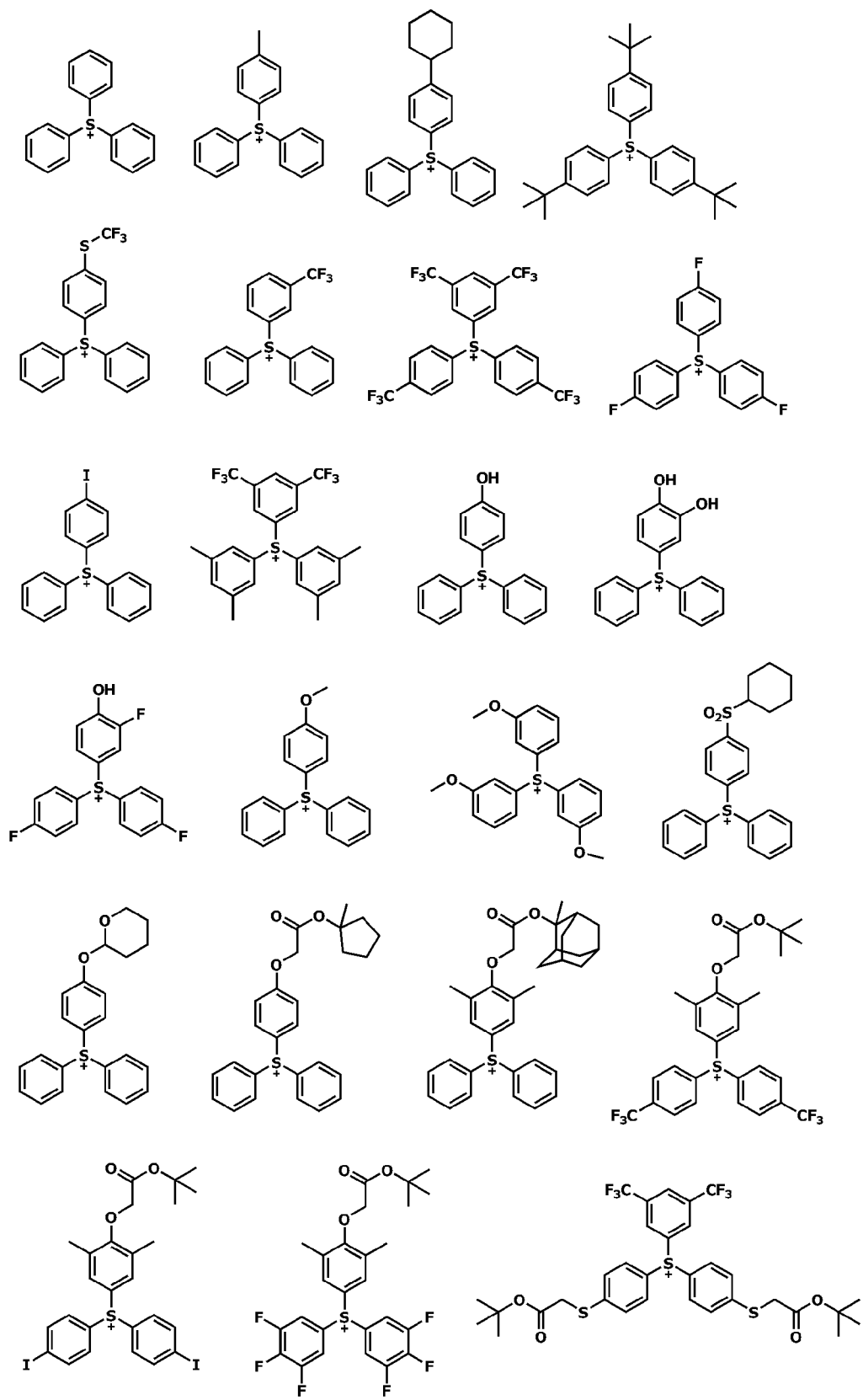
作為 R^{204} 及 R^{205} 的烷基及環烷基，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、或戊基）、或碳數 3~10 之環烷基（例如環戊基、環己基、或降冰片基）。

【0124】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基、及環烷基，可以各自獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基、及環烷基可以具有的取代基，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、及苯硫

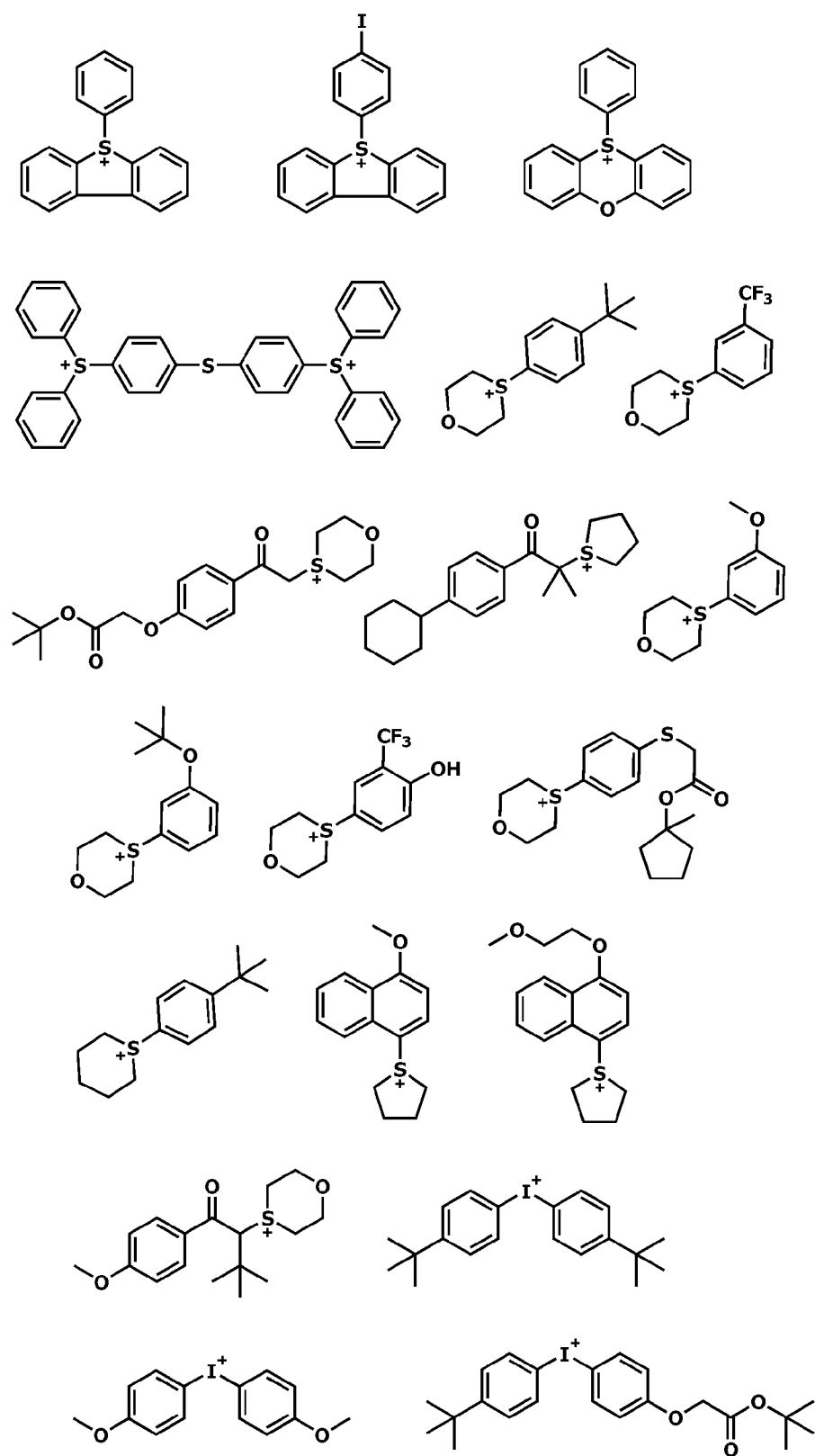
基。

【0125】 鎢鹽 (b) 可含有的陽離子的具體例如下所示，但本發明並不限制於此。

【0126】 [化學式 15]



【0127】 [化學式 16]



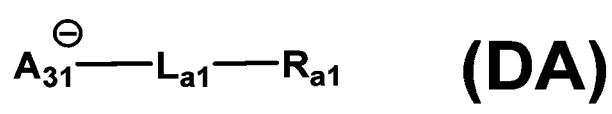
【0128】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG1 中的 X⁻所表示的有機陰離子，較佳為非親核性陰離子（引起親核反應之能力極低的陰離子）。

作為非親核性陰離子，例如，可舉出磺酸陰離子（脂肪族磺酸陰離子、

芳香族磺酸陰離子、及樟腦磺酸陰離子等)、羧酸陰離子(脂肪族羧酸陰離子、芳香族羧酸陰離子、及芳烷基羧酸陰離子等)、磺醯亞胺陰離子、雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、及參(烷基磺醯基)甲基化物陰離子等。

【0129】 作為上述有機陰離子，例如，亦較佳為下述式(DA)所表示的有機陰離子。

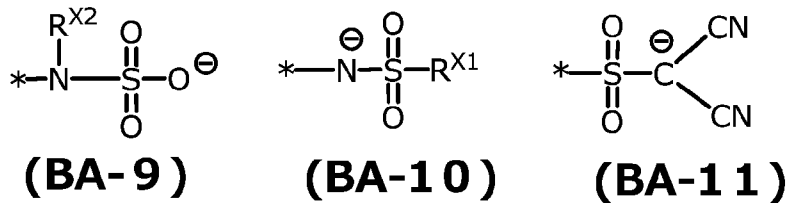
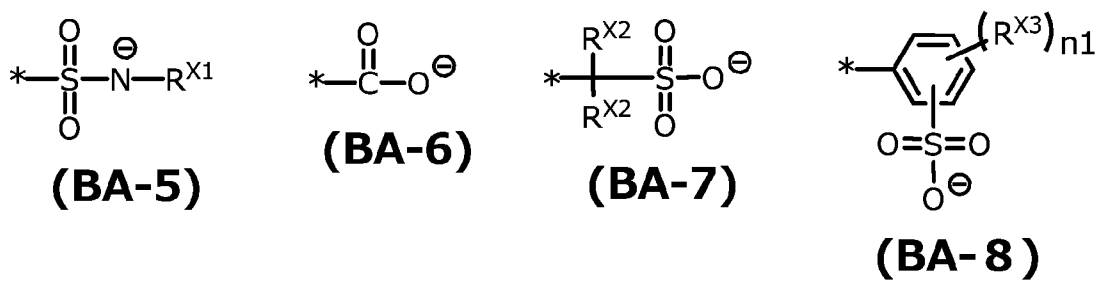
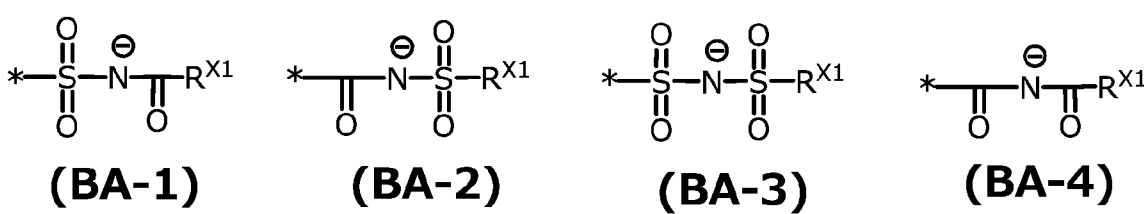
【0130】 [化學式 17]



【0131】 式(DA)中， $A_{31}^{\ominus}$ 表示陰離子性基。 R_{a1} 表示氫原子或一價的有機基。 L_{a1} 表示單鍵或二價的連結基。 $A_{31}^{\ominus}$ 與 R_{a1} 可以相互鍵結而形成環。

【0132】 $A_{31}^{\ominus}$ 表示陰離子性基。作為 $A_{31}^{\ominus}$ 所表示的陰離子性基並無特別限制，例如，較佳為選自由式(BA-1)～(BA-13)表示的基團所組成之群組中的基團，更佳為式(BA-1)、式(BA-2)、式(BA-3)、式(BA-4)、式(BA-5)、式(BA-6)、式(BA-10)、式(BA-11)、式(BA-12)及式(BA-13)，特佳為式(BA-4)、式(BA-6)及式(BA-12)。

【0133】 [化學式 18]



【0134】 式 (BA-1) ~ (BA-13) 中，* 表示鍵結位置。

式 (BA-1) ~ (BA-5)、及式 (BA-10) 中，R^{X1} 各自獨立地表示一價的有機基。

式 (BA-7) 及 (BA-9) 中，R^{X2} 各自獨立地表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外的取代基。式 (BA-7) 中的兩個 R^{X2} 可以相同亦可以不同。

式 (BA-8) 中，R^{X3} 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基。n1 表示 0 ~ 4 的整數。當 n1 表示 2 ~ 4 的整數時，複數個 R^{X3} 可以相同亦可以不同。

與式 (BA-12) 及式 (BA-13) 的 * 所表示的鍵結位置相互鍵結之對象，較佳為伸烷基或伸芳基，更佳為碳數 1 ~ 10 之伸烷基或碳數 6 ~ 20 之伸芳基，特佳為伸苯基。上述伸烷基及上述伸芳基可以具有取代基，且作為取代基並無特別限制，可舉出鹵素原子等。

【0135】 式 (BA-1) ~ (BA-5) 及式 (BA-10) 中, R^{X1} 各自獨立地表示一價的有機基。

作為 R^{X1} 較佳為烷基 (可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀, 較佳為碳數 1 ~ 15。)、環烷基 (可以為單環亦可以為多環, 較佳為碳數 3 ~ 20。)、或芳基 (可以為單環亦可以為多環, 較佳為碳數 6 ~ 20。)。又, R^{X1} 所表示的上述基團可以具有取代基。

此外, 在式 (B-5) 中, R^{X1} 中的與 N 直接鍵結的原子, 亦較佳為並非-CO-中的碳原子、及-SO₂-中的硫原子中的任一者。

【0136】 R^{X1} 中的環烷基可以為單環亦可以為多環。

作為 R^{X1} 中的環烷基, 例如, 可舉出降冰片基及金剛烷基。

【0137】 R^{X1} 中的環烷基可具有的取代基並無特別限制, 較佳為烷基 (可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀, 較佳為碳數 1 ~ 5)。作為 R^{X1} 中的環烷基的環員原子之碳原子中, 一個以上的碳原子可以被羰基碳原子取代。

【0138】 R^{X1} 中的烷基的碳數較佳為 1 ~ 10, 更佳為 1 ~ 5。

R^{X1} 中的烷基可具有的取代基並無特別限制, 例如, 較佳為環烷基、氟原子或氰基。作為上述取代基的環烷基之例, 與以 R^{X1} 為環烷基時所描述的環烷基相同。

當 R^{X1} 中的烷基具有氟原子作為上述取代基時, 上述烷基可以為全氟烷基。

又, R^{X1} 中的烷基中的一個以上的-CH₂-可以被羰基取代。

【0139】 作為 R^{X1} 中的芳基, 較佳為苯基。

R^{X1} 中的芳基可具有的取代基並無特別限制, 較佳為烷基、氟原子或氰基。作為上述取代基的烷基之例, 與 R^{X1} 為烷基時所描述的烷基相同。

【0140】 式 (BA-7) 及 (BA-9) 中, R^{X2} 各自獨立地表示氫原子、或氟

原子及全氟烷基以外的取代基（例如，可舉出不含氟原子的烷基、及不含氟原子的環烷基）。式（BA-7）中的兩個 R^{X2} 可以相同亦可以不同。

【0141】 式（BA-8）中， R^{X3} 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基。作為 R^{X3} 的鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子，較佳為氟原子。

作為 R^{X3} 的一價的有機基，與作為 R^{X1} 而記載的一價的有機基相同。

$n1$ 表示 0～4 的整數。

$n1$ 較佳為 0～2 的整數，較佳為 0 或 1。當 $n1$ 表示 2～4 的整數時，複數個 R^{X3} 可以相同亦可以不同。

【0142】 式（DA）中， R_{a1} 的一價的有機基的碳數並無特別限制，較佳為碳數 1～30，更佳為碳數 1～20。

R_{a1} 較佳為烷基、環烷基或芳基。

作為烷基，可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，較佳為碳數 1～20 之烷基，更佳為碳數 1～15 之烷基，進一步較佳為碳數 1～10 之烷基。

作為環烷基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 3～20 之環烷基，更佳為碳數 3～15 之環烷基，進一步較佳為碳數 3～10 之環烷基。

作為芳基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 6～20 之芳基，更佳為碳數 6～15 之芳基，進一步較佳為碳數 6～10 之芳基。

環烷基可以包含雜原子作為環員原子。

作為雜原子並無特別限制，可舉出氮原子、氧原子等。

又，環烷基可以含有羰基鍵（ $>C=O$ ）作為環員原子。

上述烷基、環烷基及芳基可以進一步具有取代基。

又， A_{31} 與 R_{a1} 可以相互鍵結而形成環。

【0143】 作為 L_{a1} 的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出表示伸

烷基、伸環烷基、芳香族基、-O-、-CO-、-COO-、及將此等中的兩個以上組合而成的基團。

伸烷基可以為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～10。

伸環烷基可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 3～10。

芳香族基為二價的芳香族基，較佳為碳數 6～20 之芳香族基，更佳為碳數 6～15 之芳香族基。

構成芳香族基的芳香環可以為芳香族烴環，亦可以為芳香族雜環。作為芳香環並無特別限制，例如，可舉出碳數 6～20 之芳香環，具體而言，可舉出苯環、萘環、蔥環、及噻吩環等。作為構成芳香族基的芳香環，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。

伸烷基、伸環烷基及芳香族基可以進一步具有取代基，並且作為取代基較佳為鹵素原子。

L_{al} 較佳為表示單鍵。

【0144】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG1，例如，亦較佳為使用揭示於國際公開第 2018/193954 號之段落[0135]～[0171]、國際公開第 2020/066824 號之段落[0077]～[0116]、國際公開第 2017/154345 號之段落[0018]～[0075]及[0334]～[0335]中之光酸產生劑等。

【0145】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG1 的分子量，並無特別限制，較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進一步較佳為 1000 以下。又，光分解型鎘鹽化合物 PG1 的分子量可以為 100 以上。

【0146】 （光分解型鎘鹽化合物 PG2）

又，作為光分解型鎘鹽化合物的較佳態樣之另一例，可舉出下述化合物（I）及化合物（II）（以下亦將「化合物（I）及化合物（II）」稱為「光分解

型鎘鹽化合物 PG2」)。光分解型鎘鹽化合物 PG2，係具有兩個以上上述鹽結構部位且藉由曝光產生多價的有機酸之化合物。

以下，對光分解型鎘鹽化合物 PG2 進行說明。

【0147】 《化合物 (I)》

化合物 (I) 係具有一個以上下述結構部位 X 及一個以上下述結構部位 Y 之化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射而產生包含源自下述結構部位 X 之下述第一酸性部位與源自下述結構部位 Y 之下述第二酸性部位的酸的化合物。

結構部位 X：由陰離子部位 A_1^- 及陽離子部位 M_1^+ 組成，並且藉由光化射線或放射線之照射形成由 HA_1 表示的第一酸性部位之結構部位

結構部位 Y：由陰離子部位 A_2^- 及陽離子部位 M_2^+ 組成，並且藉由光化射線或放射線之照射形成由 HA_2 表示的第二酸性部位之結構部位

其中，化合物 (I) 滿足下述條件 I。

【0148】 條件 I：在上述化合物 (I) 中，將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI，具有源自將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 、及源自將上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_2 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 ，並且上述酸解離常數 a_2 大於上述酸解離常數 a_1 。

上述化合物 PI 相當於對化合物 (I) 照射光化射線或放射線時產生的酸。

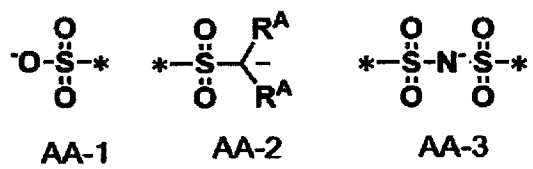
【0149】 化合物 (I) 具有兩個以上的結構部位 X 時，結構部位 X 各自可以相同亦可以不同。又，兩個以上上述 A_1^- 及兩個以上上述 M_1^+ ，各自可以相同亦可以不同。

又，化合物 (I) 中，上述 A_1^- 及上述 A_2^- ，以及上述 M_1^+ 及上述 M_2^+ ，各

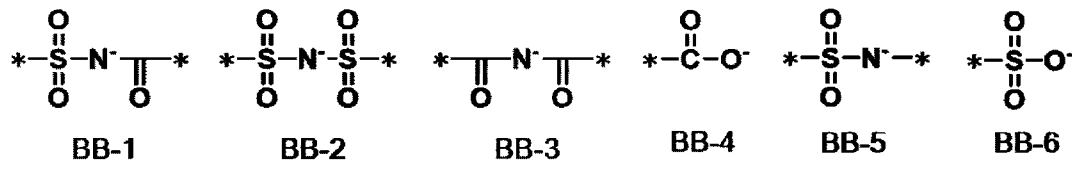
自可以相同亦可以不同，但上述 A₁⁻及上述 A₂⁻較佳為各自不同。

【0150】 陰離子部位 A₁⁻及陰離子部位 A₂⁻係包含帶負電荷的原子或原子團之結構部位，例如，可舉出選自由以下所示式（AA-1）～（AA-3）及式（BB-1）～（BB-6）所組成之群組中的結構部位。此外，以下的式（AA-1）～（AA-3）及式（BB-1）～（BB-6）中，*表示鍵結位置。又，R^A表示一價的有機基。作為 R^A所表示的一價的有機基，可舉出氰基、三氟甲基、及甲磺醯基等。

【0151】 [化學式 19]



【0152】 [化學式 20]



【0153】 又，陽離子部位 M₁⁺及陽離子部位 M₂⁺係包含帶正電荷的原子或原子團之結構部位，例如，可舉出電荷為一價的有機陽離子。此外，作為有機陽離子並無特別限制，較佳為上述式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0154】 《化合物（II）》

化合物（II）係具有兩個以上上述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Z 的化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射而產生包含兩個以上的

源自上述結構部位 X 之上述第一酸性部位與上述結構部位 Z 的酸的化合物。

結構部位 Z：能夠中和酸的非離子性部位。

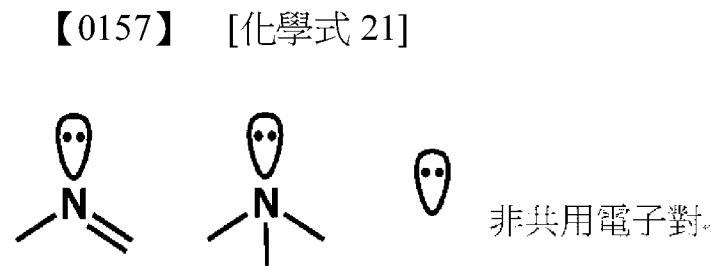
【0155】 上述化合物 (II) 藉由照射光化射線或放射線，可產生具有將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而得的 HA_1 所表示的酸性部位之化合物 PII (酸)。亦即，化合物 PII 表示具有上述 HA_1 所表示的酸性部位與作為能夠中和酸的非離子性部位的結構部位 Z 之化合物。

此外，化合物 (II) 中，結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義，與上述化合物 (I) 中之結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義含義相同，較佳態樣亦相同。

又，上述兩個以上的結構部位 X 各自可以相同亦可以不同。又，兩個以上上述 A_1^- 及兩個以上上述 M_1^+ ，各自可以相同亦可以不同。

【0156】 作為能夠中和結構部位 Z 中的酸之非離子性部位並無特別限制，例如，較佳為包含可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基之部位。

作為可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基，可舉出環狀聚醚等具有大環結構之官能基、或具有含有無助於 π 共軛之非共用電子對的氮原子之官能基等。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的部分結構之氮原子。



【0158】 作為可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1~3 級胺結構、吡啶結

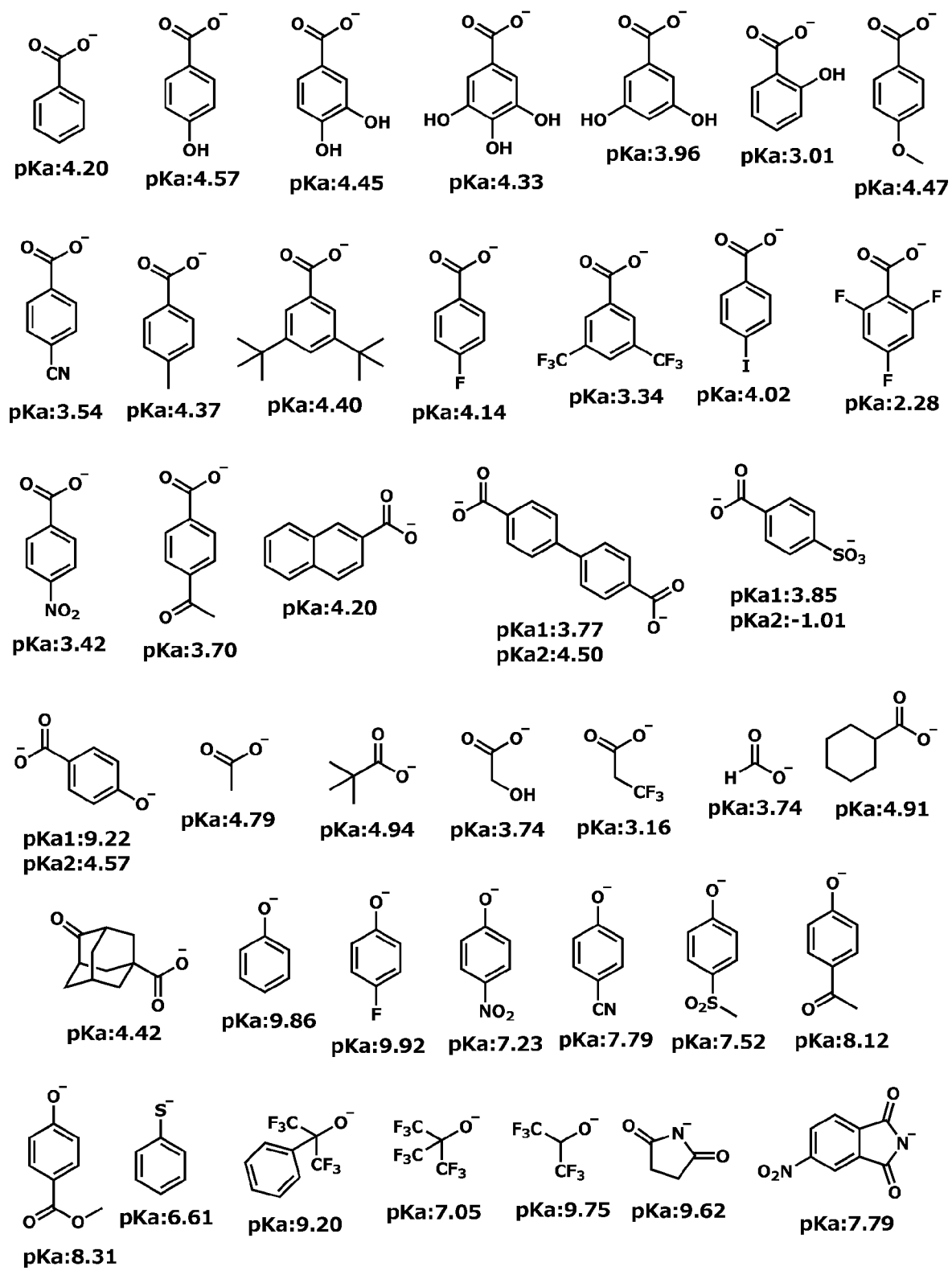
構、咪唑結構、及吡嗪結構等，其中，較佳為 1~3 級胺結構。

【0159】 光分解型鎘鹽化合物 PG2 的分子量，較佳為 100~10000，更佳為 100~2500，進一步較佳為 100~1500。

【0160】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG2，可引用例示於國際公開第 2020/158313 號之段落[0023]~[0095]中的化合物。

【0161】 鎘鹽 (b) 可含有的陰離子的具體例如下所示，但本發明並不限於此。又，下述具體例中亦記載有各陰離子的共軛酸之 pKa。對於具有兩個陰離子性基之物，記載了各自的 pKa (pKa1 及 pKa2)。

【0162】 [化學式 22]

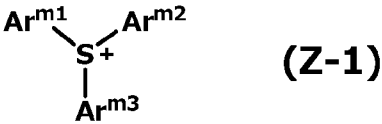


【0163】 （銻鹽（b1）的較佳態樣）

銻鹽（b1）較佳為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物。

銻鹽（b1）較佳為包含由下述式（Z-1）表示的陽離子。

【0164】 [化學式 23]



【0165】 式 (Z-1) 中，Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 各自獨立地表示芳基。Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 中的至少兩個可以相互鍵結。

【0166】 Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 所表示的芳基，較佳為碳數 6~20 之芳基，更佳為苯基或萘基，特佳為苯基。

Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 所表示的芳基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，較佳為鹵素原子、烷基、環烷基、氟化烷基、羥基、羧基、醯基、烷氧基、磺醯胺基及烷基磺醯基。

Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 中的至少兩個可以相互鍵結。當 Ar^{m1}、Ar^{m2} 及 Ar^{m3} 中的至少兩個相互鍵結時，可以藉由單鍵而鍵結。

【0167】 鎧鹽 (b1) 較佳為具有由上述式 (BA-4)、式 (BA-6)、式 (BA-12) 或式 (BA-13) 表示的陰離子性基，更佳為具有由式 (BA-4)、式 (BA-12) 或式 (BA-13) 表示的陰離子性基，特佳為具有由式 (BA-12) 表示的陰離子性基。

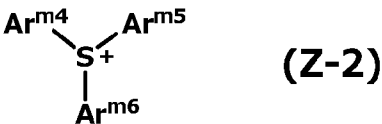
鎧鹽 (b1) 較佳為包含選自由酚鹽離子及醇鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子。

【0168】 (鎧鹽 (b2) 的較佳態樣)

鎧鹽 (b2) 較佳為藉由光化射線或放射線之照射而分解的化合物。

鎧鹽 (b2) 較佳為包含由下述式 (Z-2) 表示的陽離子。

【0169】 [化學式 24]



【0170】 式(Z-2)中， $\text{Ar}^{\text{m}4}$ 、 $\text{Ar}^{\text{m}5}$ 及 $\text{Ar}^{\text{m}6}$ 各自獨立地表示芳基。 $\text{Ar}^{\text{m}4}$ 、 $\text{Ar}^{\text{m}5}$ 及 $\text{Ar}^{\text{m}6}$ 中的至少兩個可以相互鍵結。

【0171】 $\text{Ar}^{\text{m}4}$ 、 $\text{Ar}^{\text{m}5}$ 及 $\text{Ar}^{\text{m}6}$ 與上述式(Z-1)中的 $\text{Ar}^{\text{m}1}$ 、 $\text{Ar}^{\text{m}2}$ 及 $\text{Ar}^{\text{m}3}$ 含義相同，較佳範圍亦相同。

【0172】 鎔鹽(b2)較佳為具有由上述式(BA-6)、式(BA-12)或式(BA-13)表示的陰離子性基，更佳為具有由式(BA-6)或(BA-12)表示的陰離子性基，特佳為具有由式(BA-6)表示的陰離子性基。

鎔鹽(b2)較佳為包含選自由酚鹽離子及羧酸鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子，更佳為包含羧酸鹽離子。

【0173】 從本發明的效果更加優異之理由而言，較佳為，鎔鹽(b1)包含由式(Z-1)表示的陽離子，且鎔鹽(b2)包含由式(Z-2)表示的陽離子。

【0174】 本發明的光阻組成物中的鎔鹽(b1)的含量並無特別限制，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為0.25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，鎔鹽(b1)的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為50.0質量%以下，更佳為40.0質量%以下。

本發明的光阻組成物中的鎔鹽(b2)的含量並無特別限制，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為0.5質量%以上，更佳為1.0質量%以上，進一步較佳為2.0質量%以上。又，鎔鹽(b2)的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為50.0質量%以下，更佳為40.0質量%以下。

較佳為，鎔鹽(b1)含量小於鎔鹽(b2)的含量。

【0175】 〔其他成分〕

本發明的光阻組成物可以包含樹脂上述成分以外的其他成分。

作為其他成分，並無特別限制，例如，可舉出疏水性樹脂、界面活性劑等。

【0176】 <疏水性樹脂>

本發明的光阻組成物，可進一步包含與樹脂（A）相異的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏在於光阻膜之表面，但與界面活性劑相異，其分子內並非一定要具有親水基，亦可以無助於極性物質及非極性物質的均勻混合。

作為經添加疏水性樹脂而帶來的效果，可舉出對光阻膜表面相對於顯影液的靜態及動態之接觸角的控制，以及對逸氣的抑制。

【0177】 從對膜表層偏在化之觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子、及包含於樹脂的側鏈部分之 CH_3 部分結構中之任一種以上，更佳為具有兩種以上。上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

作為疏水性樹脂，可舉出國際公開第 2020/004306 號之段落[0275]～[0279]中所記載之化合物。

【0178】 當本發明的光阻組成物包含疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.01～20.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%。

疏水性樹脂可以使用一種，亦可以使用兩種以上。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0179】 <界面活性劑>

光阻組成物可以包含界面活性劑。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。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，可舉出揭示於國際公開第 2018/193954 號之段落[0218]及[0219]之界面活性劑。

當光阻組成物包含界面活性劑時，界面活性劑之含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.0001～2 質量%，更佳為 0.0005～1 質量%。

界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。使用兩種以上時，較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0180】 本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的一較佳態樣為，

含有樹脂（A）、鎔鹽（b1）、及鎔鹽（b2），

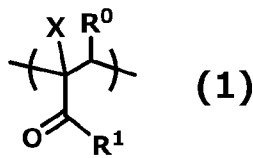
樹脂（A）包含由上述式（1）表示的重複單元，

鎔鹽（b1）包含共軛酸之 pKa 為 10 以下的陰離子（an₁），

鎔鹽（b2）包含共軛酸之 pKa 為 2 以上的陰離子（an₂），

陰離子（an₁）的共軛酸之 pKa 大於陰離子（an₂）的共軛酸之 pKa 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

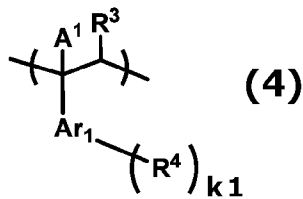
【0181】 [化學式 25]



【0182】 式（1）中，X 表示鹵素原子或氟化烷基。R⁰ 表示氫原子或有機基。R¹ 表示取代基。R⁰ 與 R¹ 可以相互鍵結而形成環。

【0183】 樹脂（A）較佳為包含由下述式（4）表示的重複單元。

【0184】 [化學式 26]



【0185】 式(4)中， A^1 表示氫原子、鹵素原子或有機基。 R^3 表示氫原子或取代基。 A_{r1} 表示苯環或萘環。 R^4 表示取代基。當存在複數個 R^4 時，複數個 R^4 可以相同亦可以不同， R^4 彼此可以相互鍵結而形成環。 R^3 與 R^4 可以相互鍵結而形成環。 $k1$ 表示0~7的整數。

【0186】 關於樹脂(A)、鎢鹽(b1)及鎢鹽(b2)的較佳態樣如上所述。鎢鹽(b1)特佳為包含選自由酚鹽離子及醇鹽離子所組成之群組中的至少一個陰離子。

【0187】 [光阻膜、圖案形成方法]

本發明還涉及使用上述光阻組成物形成的光阻膜、及使用上述光阻膜的圖案形成方法。

本發明的圖案形成方法，較佳為具有使用上述光阻組成物形成膜之製程、對上述膜進行曝光之製程、以及使用顯影液對曝光後的膜進行顯影之製程。

【0188】 上述圖案形成方法的步驟並無特別限制，較佳為具有以下製程。

製程1：使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之製程

製程2：對光阻膜進行曝光之製程

製程3：使用含有有機溶劑的顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影之製程

以下，對上述各個製程的步驟進行詳細描述。

【0189】 <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。

【0190】 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 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。

又，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0191】 光阻組成物可藉由旋轉器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轉器的旋轉塗佈。進行使用旋轉器的旋塗時的轉速較佳為 1000～3000rpm（rotations per minute）。

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基底膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0192】 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，亦可以使用熱板等來實施。加熱溫度較佳為 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。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。

【0193】 光阻膜之膜厚並無特別限制，但從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，較佳為 10～120nm。其中，在設為 EUV 曝光及 EB 曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。又，在設為 ArF 浸漬曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0194】 此外，可以使用上塗層組成物在光阻膜的上層形成上塗層。

頂塗層組成物較佳為不與光阻膜混合且能夠均勻地塗佈於光阻膜上層。頂塗層並無特別限定，可藉由先前公知的方法來形成先前公知的頂塗層，例如，可基於日本特開 2014-059543 號公報之段落[0072]～[0082]中之記載來形成頂塗層。

例如，較佳為在光阻膜上形成諸如日本特開 2013-61648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。

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。

【0195】 <製程 2：曝光製程>

製程 2 係對光阻膜進行曝光之製程。

作為曝光之方法，可舉出經由規定的遮罩對所形成的光阻膜照射光化射線或放射線之方法。

作為光化射線或放射線，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外線、X 射線、及電子束，較佳為 250nm 以下、更佳為 220nm 以下、特佳為 1~200nm 之波長的遠紫外光，具體而言，可舉出 KrF 準分子雷射(248nm)、ArF 準分子雷射(193nm)、F₂ 準分子雷射(157nm)、EUV(13nm)、X 射線、及電子束。作為光化射線或放射線，較佳為極紫外線、X 射線或電子束。

【0196】 曝光後，較佳為在進行顯影前進行曝光後熱處理（亦稱為曝光後烘烤。）。藉由曝光後加熱處理，可促進曝光部的反應，感度及圖案形狀變得更加良好。

加熱溫度較佳為 80~150℃，更佳為 80~140℃，進一步較佳為 80~130℃。

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。

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備之裝置實施，亦可以使用熱板等進行。

【0197】 <製程 3：顯影製程>

製程 3 係使用顯影液，對曝光後的光阻膜進行顯影以形成圖案之製程。

顯影液可以為鹼顯影液，亦可以為包含有機溶劑之顯影液（以下，亦稱

為有機系顯影液)，較佳為有機系顯影液。

【0198】 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（覆液法）、對基板表面噴灑顯影液之方法（噴塗法）、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吐出噴嘴一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

又，在進行顯影之製程之後，亦可以實施一邊置換為其他溶劑一邊停止顯影之製程。

顯影時間只要係使未曝光部的樹脂充分溶解的時間即可，並無特別限制，較佳為 10～300 秒鐘，更佳為 20～120 秒鐘。

顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0199】 鹼顯影液較佳為使用含有鹼之鹼水溶液。鹼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、或環狀胺等之鹼水溶液。其中，鹼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。可以向鹼顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼顯影液的鹼濃度，通常較佳為 0.1～20 質量%。鹼顯影液的 pH，通常較佳為 10.0～15.0。

【0200】 有機系顯影液，較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、及烴系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0201】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體之含水率，較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水。

有機溶劑相對於有機系顯影液的含量，相對於顯影液的總量，較佳為 50

質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 80 質量%以上且 100 質量%以下，進一步較佳為 90 質量%以上且 100 質量%以下，特佳為 95 質量%以上且 100 質量%以下。

【0202】 <其他製程>

上述圖案形成方法較佳為，於製程 3 之後，包含用沖洗液進行清洗之製程。

【0203】 作為使用鹼顯影液進行顯影之製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，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。

【0204】 在使用了有機系顯影液之顯影製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，只要係不溶解圖案者即可，並無特別限制，可使用包含一般有機溶劑之溶液。沖洗液較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的沖洗液。

【0205】 沖洗製程之方法並無特別限定，例如，可舉出向以一定速度旋轉的基板上持續噴出沖洗液之方法（旋轉塗佈法）、將基板浸漬於裝滿沖洗液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、及向基板表面噴霧沖洗液之方法（噴塗法）等。

又，本發明之圖案形成方法，可以在沖洗製程之後包含加熱製程（Post Bake，後烘烤）。藉由本製程，殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及沖洗液藉由烘烤而被去除。又，藉由本製程，亦具有使光阻圖案平滑、改善圖案表面粗糙度的效果。沖洗製程之後的加熱製程，通常在 40～250℃（較佳為 90～200℃）下、通常進行 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0206】 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）的加工方法並無特別限定，較佳為將在製程 3 中所形成之圖案作為遮罩，藉由對基板（或下層膜及基板）進行乾式蝕刻，在基板上形成圖案之方法。乾法蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0207】 在光阻組成物及本發明的圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，溶劑、顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、頂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（parts per million，百萬分之一）以下，更佳為 10 質量 ppb（parts per billion，十億分之一）以下，進一步較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion，萬億分之一）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。

【0208】 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 號之段落[0321]中記載有使用過濾器的過濾的細節。

【0209】 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（TEFLON、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。

【0210】 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。關於是否金屬雜質已被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的金屬成分的含量來確認。使用後的清洗液中所含的金屬成分的含量較佳為 100 質量 ppt 以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。

【0211】 又，光阻組成物有時亦含有水作為雜質。含有水作為雜質時，作為水的含量，較佳為盡可能少，亦可以相對於光阻組成物整體包含 1～30000 質量 ppm。

又，光阻組成物有時亦可以含有殘留單體（例如，源自用於合成樹脂（A）的原料單體的單體（monomer））作為雜質。含有殘留單體作為雜質時，作為殘留單體的含量，較佳為盡可能少，亦可以相對於光阻組成物的總固體成分，包含 1～30000 質量 ppm。

【0212】 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之觀點而言，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 型環，亦可使用已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）。

【0213】 [電子器件之製造方法]

本發明亦涉及包含上述圖案形成方法的電子器件之製造方法、及藉由該製造方法製造的電子器件。

本發明的電子器件可較佳地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)。

[實施例]

【0214】 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、及處理步驟等，只要不脫離本發明的主旨，可適當變更。因此，本發明之範圍不應被如下所示之實施例限定性地解釋。

【0215】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之各種成分]

[樹脂]

表 1 中所示的樹脂 (A-1~A-15、及 RA-1) 如下所示。

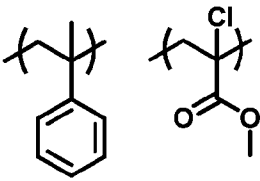
表 1 中示出了後文揭示的各重複單元之含量 (莫耳%；自左起依次對應)、重量平均分子量 (Mw)、及分散度 (Mw/Mn)。重量平均分子量 (Mw) 及分散度 (Mw/Mn) 藉由 GPC (載體：四氫呋喃 (THF)) 測定 (係聚苯乙烯換算量)。又，各重複單元的含量藉由 ¹³C-NMR (Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振) 測定。

【0216】 [表 1]

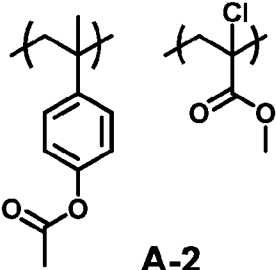
樹脂	重複單元的含量(莫耳%)			Mw	Mw/Mn
A-1	50	50	-	60000	1.76
A-2	50	50	-	43000	1.71
A-3	55	45	-	34000	1.60
A-4	50	50	-	60000	1.85
A-5	50	50	-	10000	1.92
A-6	40	60	-	41000	1.79
A-7	45	55	-	21000	1.70
A-8	30	70	-	8000	1.77
A-9	20	80	-	14000	1.61
A-10	50	30	20	37000	1.81
A-11	50	50	-	55000	1.67
A-12	50	50	-	65000	1.81
A-13	60	40	-	48000	1.91
A-14	75	25	-	54000	1.88
A-15	10	40	50	65000	1.65
RA-1	50	50	-	22000	1.59

【0217】 A-1～A-15、及 RA-1 的結構式如下所示。A-1～A-15 相當於樹脂（A）。RA-1 並非為主鏈藉由光化射線或放射線之照射而分解的樹脂，因此並不對應樹脂（A），但在後文揭示的表 3 中，為了方便起見，將 RA-1 記載於樹脂（A）欄中。

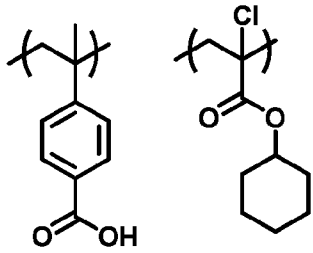
【0218】 [化學式 27]



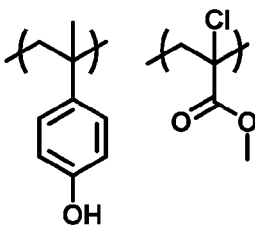
A-1



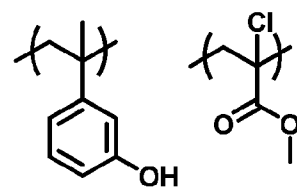
A-2



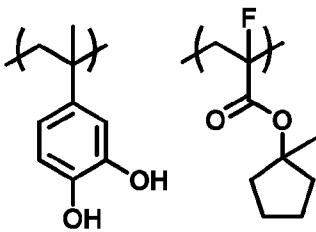
A-3



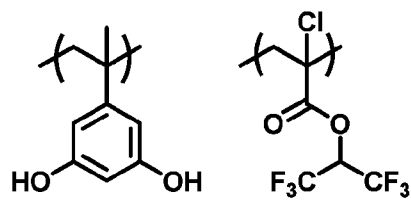
A-4



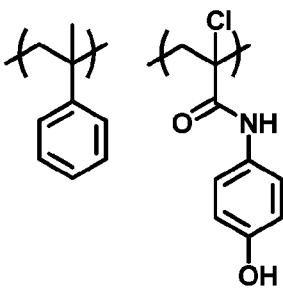
A-5



A-6

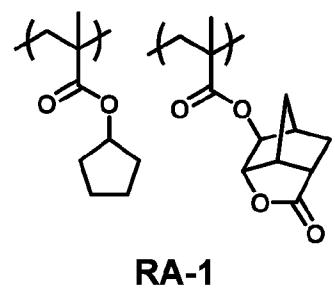
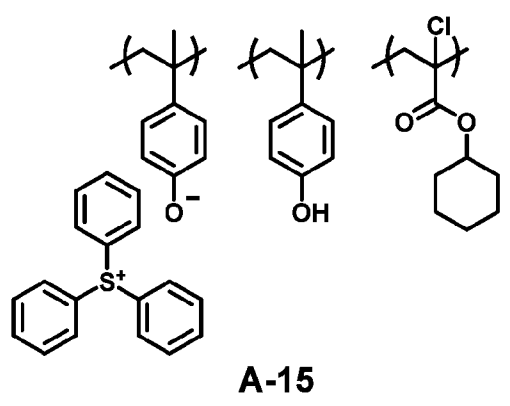
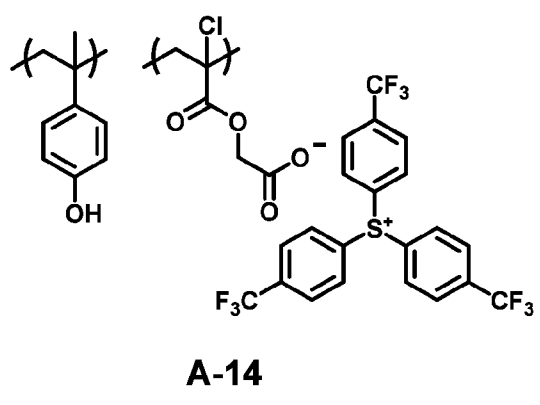
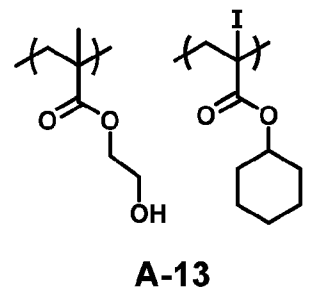
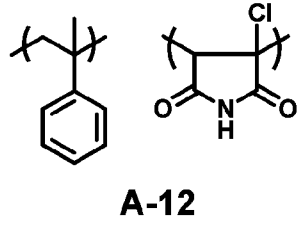
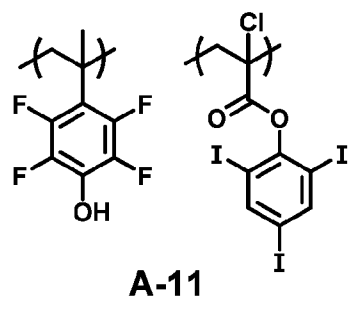
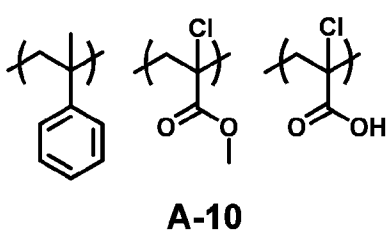
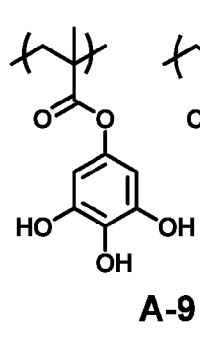


A-7



A-8

【0219】 [化學式 28]



【0220】〔鎔鹽〕

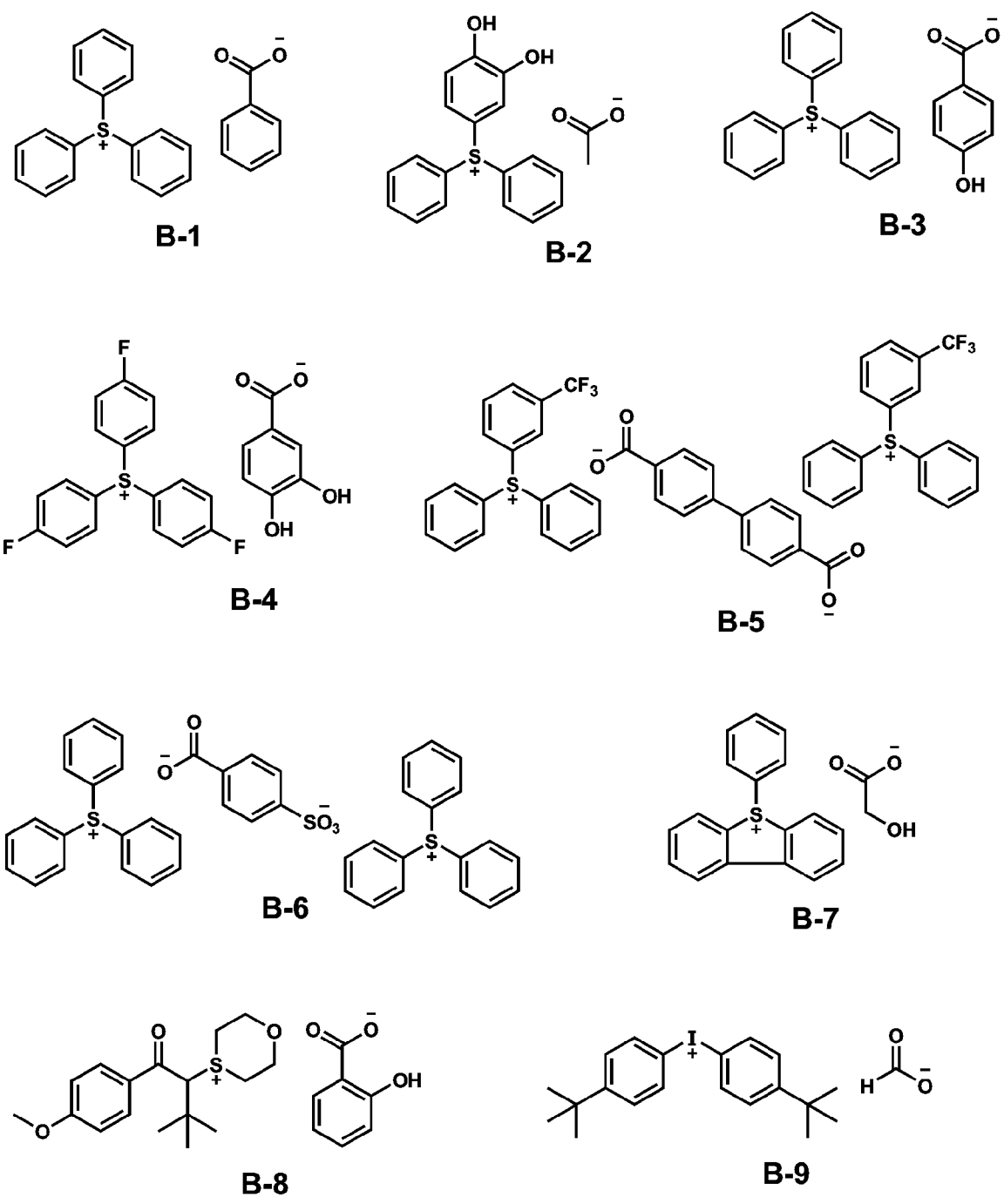
鎔鹽 B-1~B-19、RB-1 及 RB-2 的結構式如下所示。又，B-1~B-19、

RB-1 及 RB-2 中所含的陰離子的共軛酸之 pK_a 如下述表 2 所示。由於 B-5 及 B-6 具有兩個陰離子部位，因此記載了各自的 pK_a 。

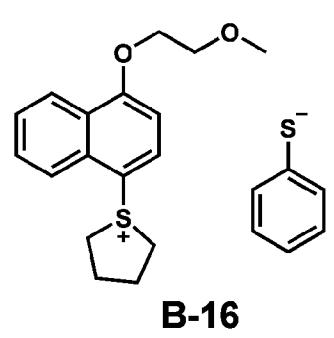
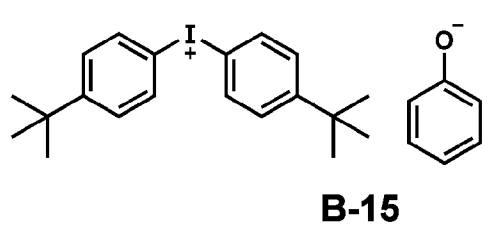
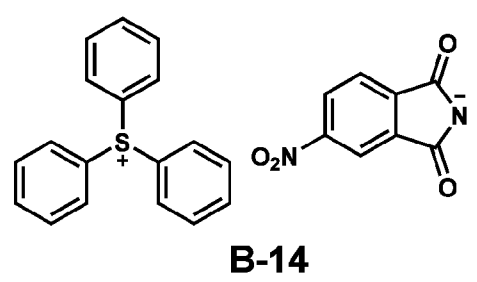
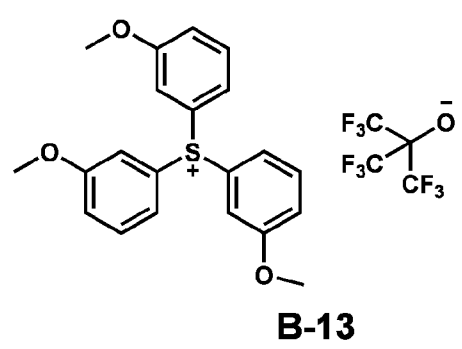
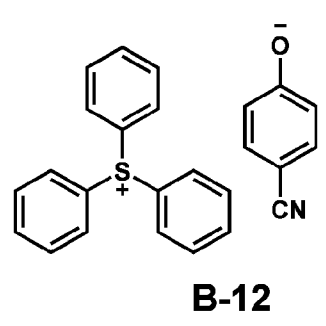
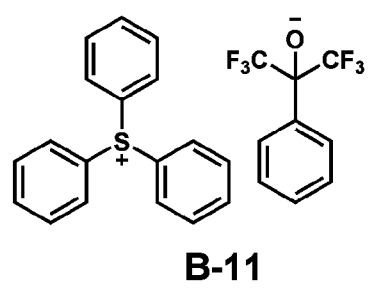
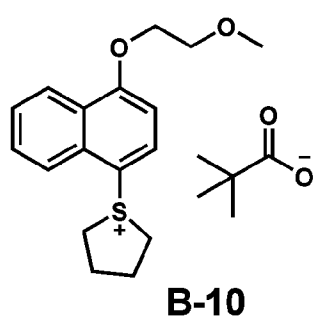
B-1～B-19 相當於鎘鹽（b1）或鎘鹽（b2）。RB-1 及 RB-2 並不對應鎘鹽（b1）及鎘鹽（b2），但在後文揭示的表 3 中，為了方便起見，將 RB-1 記載於鎘鹽（b2）欄中，將 RB-2 記載於鎘鹽（b1）欄中。

B-5 及 B-6 中，分別將較大的 pK_a 定為鎘鹽（b1）的陰離子（ an_1 ）的共軛酸之 $pK_a(pK_{ab1})$ 或鎘鹽（b2）的陰離子（ an_2 ）的共軛酸之 $pK_a(pK_{ab2})$ 。

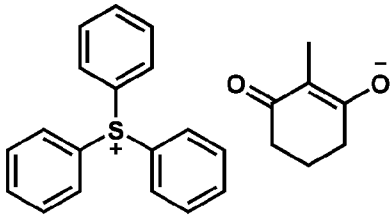
【0221】 [化學式 29]



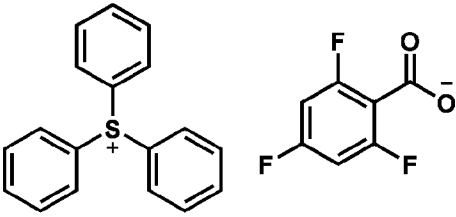
【0222】 [化學式 30]



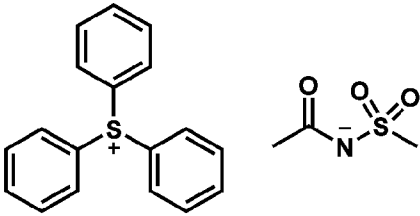
【0223】 [化學式 31]



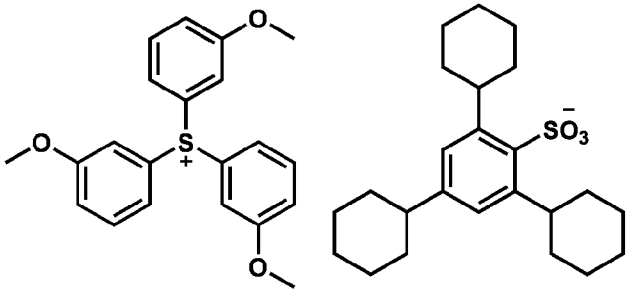
B-17



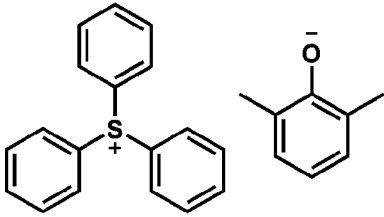
B-18



B-19



RB-1



RB-2

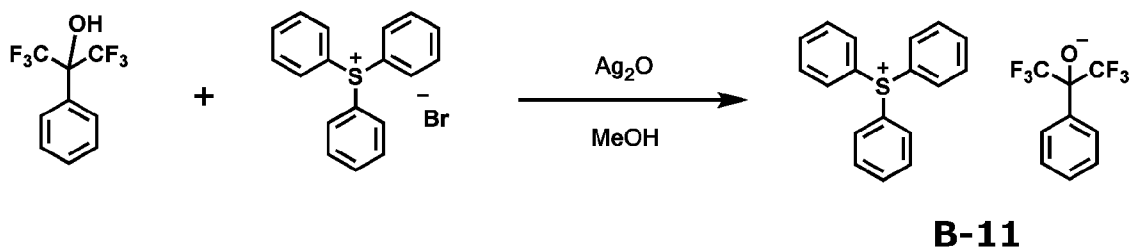
【0224】 [表 2]

鎔鹽	陰離子的共軛酸之 pKa
B-1	4.20
B-2	4.79
B-3	4.57
B-4	4.45
B-5	4.50, 3.77
B-6	3.85, -1.01
B-7	3.74
B-8	3.01
B-9	3.74
B-10	4.94
B-11	9.20
B-12	7.79
B-13	7.05
B-14	7.79
B-15	9.86
B-16	6.61
B-17	5.58
B-18	2.28
B-19	4.80
RB-1	-0.22
RB-2	10.66

【0225】 <合成例：鎘鹽（B-11）的合成>

如下合成鎘鹽 (B-11)。類似地合成其他鎘鹽。

【0226】 [化學式 32]



【0227】 將溴化三苯基銻 4.0g 溶解於 38g 甲醇中後，添加氧化銀 2.8g，於室溫下攪拌 4 小時。過濾除去沉澱後，加入 2.8g 1,1,1,3,3,3-六氟-2-苯基-

2-丙醇，於室溫下攪拌 2 小時。蒸餾除去溶媒後，用環戊基甲醚清洗殘渣，除去乙醚，得到固體。將所得的固體乾燥，得到鎘鹽（B-11）5.1g。

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.77-7.89(m,17H) , 7.25(m,3H) 。

^{19}F NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ = -73.81(s,6F) 。

【0228】〔溶劑〕

以下示出所使用的溶劑。

C-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

C-2：丙二醇單甲醚（PGME）

C-3：環己酮

C-4：乳酸乙酯

C-5： γ -丁內酯

C-6：雙丙酮醇

【0229】〔顯影液、沖洗液〕

以下示出顯影液及沖洗液。

D-1：乙酸丁酯

D-2：乙酸異丙酯

D-3：乙酸丁酯/正十一烷=90/10（質量比）

【0230】〔光阻組成物的製備〕

將表 3 所示的溶劑以外的各成分，以表 3 所示的含量（質量%）使用，並與表 3 所示的溶劑混合。各成分的含量係相對於光阻組成物的總固體成分的質量比。接下來，將所得的混合液用孔徑為 0.03 μm 的聚乙烯過濾器過濾以製備光阻組成物（Re-1～Re-18、Re-X1～Re-X5）。將各光阻組成物的固體成分濃度調整為 1.6 質量%。所謂固體成分，係意指除溶劑以外的所有成分。表 3 記載了所用之溶劑的種類及其質量比。將所得的光阻組成物用

於實施例及比較例中。

【0231】 [表 3]

光阻 組成物	樹脂(A)		鎔鹽(b1)		鎔鹽(b2)		溶劑	
	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	質量比
Re-1	A-1	94	B-12	2	B-5	4	C-1/C-2	80/20
Re-2	A-2	96	B-11	1	B-2	3	C-1/C-2	70/30
Re-3	A-3	97	B-13	1	B-1	2	C-1/C-2/C-5	70/25/5
Re-4	A-4	92	B-17	3	B-18	5	C-1/C-2	80/20
Re-5	A-5	93	B-11	2	B-4	5	C-1/C-2	40/60
Re-6	A-6	91	B-12	2	B-3	7	C-1/C-2/C-5	80/10/10
Re-7	A-7	93	B-11	4	B-6	3	C-1/C-2	70/30
Re-8	A-8	95	B-14	2	B-4	3	C-1/C-3	90/10
Re-9	A-9	92	B-11	3	B-7	5	C-1/C-6	50/50
Re-10	A-10	96	B-15	1	B-8	3	C-1/C-2	70/30
Re-11	A-11	96	B-16	2	B-9	2	C-1/C-2	80/20
Re-12	A-12	93	B-16	3	B-10	4	C-1/C-2	70/30
Re-13	A-13	91	B-11	2	B-16	7	C-1/C-2	80/20
Re-14	A-14	91	B-5	4	B-8	5	C-1/C-4	80/20
Re-15	A-15	91	B-11	6	B-12	3	C-1/C-2/C-5	80/10/10
Re-16	A-4	94	B-13	2	B-10	4	C-1/C-2	80/20
Re-17	A-1	96	B-14	1	B-17	3	C-1/C-2	70/30
Re-18	A-3	96	B-15	1	B-19	3	C-1/C-2	70/30
Re-X1	A-12	93	B-14	3	RB-1	4	C-1/C-2	80/20
Re-X2	A-13	92	RB-2	2	B-4	6	C-1/C-2	80/20
Re-X3	A-11	91	-	-	B-7	9	C-1/C-2	70/30
Re-X4	A-7	94	B-14	6	-	-	C-1/C-2	80/20
Re-X5	RA-1	93	B-12	3	B-9	4	C-1/C-2	40/60

【0232】 [圖案形成]

將下層膜形成用組成物 SHB-A940（信越化學工業公司製）塗佈於矽晶圓上，並於 205℃下烘烤 60 秒鐘，藉此形成膜厚 20nm 的下層膜。在下層膜上，塗佈表 4 中所示的光阻組成物，並於 100℃下烘烤 60 秒鐘，從而形成膜厚 30nm 的光阻膜。藉此，形成了具有光阻膜的矽晶圓。

對藉由上述步驟獲得的具有光阻膜的矽晶圓，使用 EUV 曝光裝置（Micro Exposure Tool，NA0.3，Quadrupole，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36，Exitech 公司製）進行圖案照射。作為光罩（reticle），使用了線尺寸為 20nm，

且線:空間=1:1 的遮罩。

將曝光後的光阻膜於 90°C 下烘烤 60 秒鐘後，用表 4 中所示之顯影液進行顯影 30 秒鐘，進一步用表 4 中所示之沖洗液進行沖洗，然後旋轉乾燥以獲得圖案。

【0233】 [解析度（初始及經時後）]

在上述〈圖案形成〉中，以最佳曝光量 E_{op} (mJ/cm^2) (使用光阻組成物形成的圖案再現用於曝光的遮罩的圖案時的曝光量) 進行曝光。

接下來，實施從最佳曝光量 E_{op} 逐漸改變曝光量來形成線與空間圖案的試驗。此時，使用測長掃描型電子顯微鏡 (SEM((股)日立製作所 S-9380II)) 求出不崩塌而解析的圖案的最小尺寸，並將此設為「解析度 (nm)」。
結果示於表 4 中。解析度愈小，解析度愈良好。

解析度較佳為 15.0nm 以下，更佳為 14.0nm 以下，更進一步較佳為 13.0nm 以下，特佳為 12.0nm 以下，最佳為 11.0nm 以下。

將作為光阻組成物使用剛製備後（製備後 12 小時內）的光阻組成物時的解析度設為「初始」解析度，將使用製備後於 4°C 下保存了 3 個月的光阻組成物時的解析度設為「經時後」解析度。

【0234】 表 4 中記載了各光阻組成物中的鎢鹽 (b1) 的陰離子 (a_{n1}) 的共軛酸之 pKa (pKa_{b1}) 與鎢鹽 (b2) 的陰離子 (a_{n2}) 的共軛酸之 pKa (pKa_{b2}) 之差 ($\text{pKa}_{b1}-\text{pKa}_{b2}$)。

【0235】 [表 4]

	光阻組成物	pKa _{b1} -pKa _{b2}	顯影液	沖洗液	解析度(nm)	
					初始	經時後
實施例 1	Re-1	3.29	D-1	-	10.0	10.4
實施例 2	Re-2	4.41	D-1	-	10.4	10.3
實施例 3	Re-3	2.85	D-2	-	10.7	10.6
實施例 4	Re-4	3.30	D-1	D-3	10.2	10.3
實施例 5	Re-5	4.75	D-2	-	10.1	10.7
實施例 6	Re-6	3.22	D-1	-	10.6	10.8
實施例 7	Re-7	5.35	D-1	-	11.2	11.3
實施例 8	Re-8	3.34	D-2	-	11.7	11.9
實施例 9	Re-9	5.46	D-1	-	11.0	11.2
實施例 10	Re-10	6.85	D-1	-	12.2	12.5
實施例 11	Re-11	2.87	D-1	-	14.3	14.9
實施例 12	Re-12	1.67	D-2	-	14.2	14.3
實施例 13	Re-13	2.59	D-1	D-3	13.6	13.8
實施例 14	Re-14	1.49	D-1	-	14.5	14.6
實施例 15	Re-15	1.41	D-3	-	13.2	13.3
實施例 16	Re-16	2.11	D-1	-	11.5	11.6
實施例 17	Re-17	2.21	D-1	-	11.2	11.4
實施例 18	Re-18	5.06	D-1	-	11.6	11.8
比較例 1	Re-X1	8.01	D-1	-	不解析	不解析
比較例 2	Re-X2	6.21	D-1	-	10.8	17.2
比較例 3	Re-X3	-	D-2	-	16.8	16.9
比較例 4	Re-X4	-	D-1	-	16.2	16.3
比較例 5	Re-X5	4.05	D-1	-	不解析	不解析

【0236】 由表 4 的結果可知，實施例 1～18 的光阻組成物具有優異的初始解析度及經時後解析度。

又，在實施例 2 中，即使將一半的樹脂替換為 A-4，亦能得到相同的效果。

【0237】 [藉由電子束曝光的圖案形成及評價：實施例 1A～18A]

即使在使用實施例 1～18 的各光阻組成物形成光阻膜並通過使用電子束曝光進行圖案形成的情況下，亦能獲得與通過 EUV 曝光進行圖案形成的情況相同趨勢的結果。

[產業上之可利用性]

【0238】 根據本發明，可提供一種初始解析度及經時後解析度優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的光阻膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【0239】 儘管詳細地且參照特定實施態樣對本發明進行了說明，但對於本領域技術人員而言，顯而易見地能夠在不脫離本發明之精神和範圍的情況下進行各種改變和修改。

本申請係基於 2022 年 12 月 7 日提交的日本專利申請（日本特願 2022-195716），其內容作為參照併入本文中。

【符號說明】 無