



(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 202436390 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：113100183

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 03 日

(51)Int. Cl.：

*C08F212/08 (2006.01)**C08F212/14 (2006.01)**C08F220/22 (2006.01)**C08F20/30 (2006.01)**C08F220/36 (2006.01)**C08F220/54 (2006.01)**C08F220/58 (2006.01)**C08F222/40 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/32 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2023/01/06

日本

2023-001264

(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：石地洋平 ISHIJI, YOHEI (JP)；戶次洋佑 BEKKI, YOSUKE (JP)；糊澤佑真
KURUMISAWA, YUMA (JP)；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)；川端健志
KAWABATA, TAKESHI (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：16 項 圖式數：0 共 103 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，其中，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂和溶劑，該樹脂包含具有藉由光化射線或放射線之照射而分解的主鏈及特定結構且 SP 值為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上的末端基。根據本發明，可提供感度及解析度優異的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。

【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，其中，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有樹脂和溶劑，該樹脂包含具有藉由光化射線或放射線之照射而分解的主鏈及特定結構且 SP 值為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上的末端基。根據本發明，可提供感度及解析度優異的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。

【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）用光阻劑以來，為了補償光吸收所致的感度降低，已使用利用了化學增幅之圖案形成方法。例如，在正型化學增幅法中，首先，曝光部中所包含的光酸產生劑藉由光照射分解而產生酸。接著，在曝光後的烘烤（PEB：Post Exposure Bake）過程等中，藉由所產生的酸的觸媒作用將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中所包含的樹脂所具有的鹼不溶性之基團改變為鹼可溶性之基團，從而使對於顯影液的溶解性發生變化。然後，例如使用鹼性水溶液進行顯影。藉此，去除曝光部並得到所期望的圖案。

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，最近，亦在研究以極紫外線（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，亦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，其包含藉由電子束或 EUV 等之照射主鏈被切斷而低分子量化的特定結構的聚合物和溶劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：日本特開第 2021-33293 號公報

【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。特別地，要求感度及解析度優異的光阻組成物。

【0006】 本發明之課題在於提供一種感度及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。

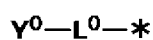
[解決課題之手段]

【0007】 本發明人等發現藉由以下之構成能夠解決上述課題。

【0008】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂和溶劑，其中，上述樹脂包含藉由光化射線或放射線之照射而分解的主鏈、及與上述主鏈鍵結的由下述式 (U-1) 表示的末端基。

【0009】 [化學式 1]



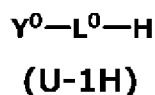
(U-1)

【0010】 上述式 (U-1) 中， Y^0 表示氫原子或取代基。 L^0 表示不含單體

單元的二價的連結基。*表示與主鏈的鍵結位置。

其中，氫原子鍵結於*而成的由下述式(U-1H)表示的化合物之SP值為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上。

【0011】 [化學式 2]



【0012】 上述式(U-1H)中， Y^0 及 L^0 分別表示與上述式(U-1)中的 Y^0 及 L^0 相同含義。

[2]

如[1]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，由上述式(U-1)表示的末端基的分子量小於上述主鏈的數量平均分子量。

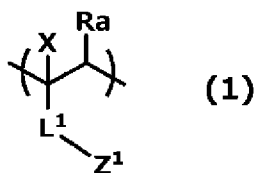
[3]

如[1]或[2]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，由上述式(U-1)表示的末端基的分子量小於5000。

[4]

如[1]至[3]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂之主鏈包含由下述式(1)表示的重複單元。

【0013】 [化學式 3]



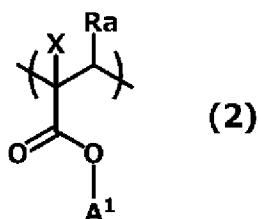
【0014】 式(1)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。Ra表示氫原子或取代基。 L^1 表示-CO-、-SO-或-SO₂-。 Z^1 表示-OR¹或-NR²R³。R¹、R²及R³分別獨立地表示氫原子或有機基。R¹和Ra、R²和Ra、及R²和R³

分別可以相互連結而形成環。

[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，上述樹脂之主鏈包含由下述式(2)表示的重複單元。

【0015】 [化學式 4]

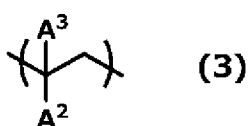


【0016】 式(2)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。Ra表示氫原子或取代基。A¹表示有機基。

[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，上述樹脂之主鏈包含由下述式(3)表示的重複單元。

【0017】 [化學式 5]

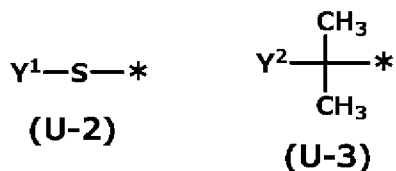


【0018】 式(3)中，A²表示芳香環基。A³表示氫原子、烷基或環烷基。

[7]

如[1]至[6]中任一項所述之光感化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，由上述式(U-1)表示的末端基為選自由下述式(U-2)表示的基團及由下述式(U-3)表示的基團所組成之群組中的至少一種。

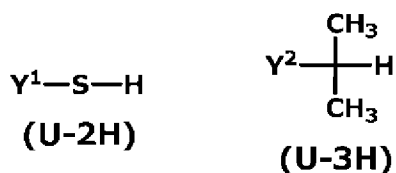
【0019】 [化學式 6]



【0020】 上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中， Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示取代基。* 表示與主鏈的鍵結位置。

其中，氫原子鍵結於 * 而成的由下述式 (U-2H) 表示的化合物及由下述式 (U-3H) 表示的化合物之 SP 值分別為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上。

【0021】 [化學式 7]



【0022】 上述式 (U-2H) 及上述式 (U-3H) 中， Y^1 及 Y^2 分別表示與上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中的 Y^1 及 Y^2 相同含義。

[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，由上述式 (U-1H) 表示的化合物之 SP 值為 $25\text{MPa}^{1/2}$ 以上。

[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，上述樹脂在主鏈具有包含具有酸性質子的酸性基的重複單元。

[10]

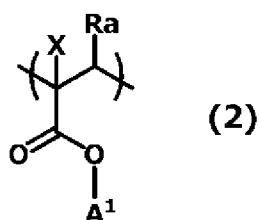
如[1]至[9]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其進一步含有鎊鹽。

[11]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂和溶劑，其中，

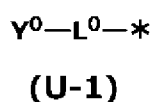
上述樹脂包含含有由下述式(2)表示的重複單元的主鏈、及與上述主鏈鍵結的由下述式(U-1)表示的末端基。

【0023】 [化學式 8]



【0024】 式(2)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。Ra表示氫原子或取代基。A¹表示有機基。

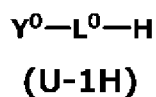
【0025】 [化學式 9]



【0026】 上述式(U-1)中，Y⁰表示氫原子或取代基。L⁰表示不含單體單元的二價的連結基。*表示與主鏈的鍵結位置。

其中，氫原子鍵結於*而成的由下述式(U-1H)表示的化合物之SP值為21MPa^{1/2}以上。

【0027】 [化學式 10]



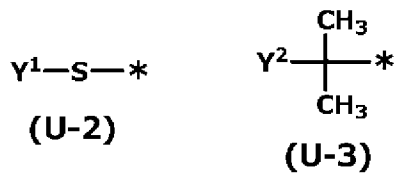
【0028】 上述式(U-1H)中，Y⁰及L⁰分別表示與上述式(U-1)中的Y⁰及L⁰相同含義。

[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，由上述式(U-1)表示的末端基為選自由下述式(U-2)表示的基團及由下述式(U-3)

表示的基團所組成之群組中的至少一種。

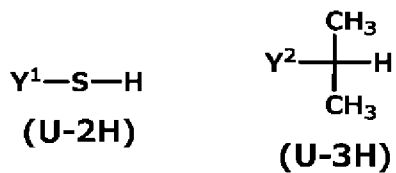
【0029】 [化學式 11]



【0030】 上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中， Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示取代基。* 表示與主鏈的鍵結位置。

其中，氫原子鍵結於 * 而成的由下述式 (U-2H) 表示的化合物及由下述式 (U-3H) 表示的化合物之 SP 值分別為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上。

【0031】 [化學式 12]



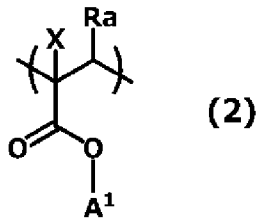
【0032】 上述式 (U-2H) 及上述式 (U-3H) 中， Y^1 及 Y^2 分別表示與上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中的 Y^1 及 Y^2 相同含義。

[13]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂和溶劑，其中，上述樹脂包含含有由下述式 (2) 表示的重複單元的主鏈、及與上述主鏈鍵結的末端基，

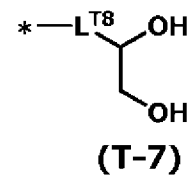
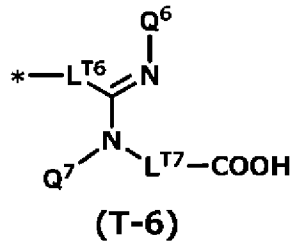
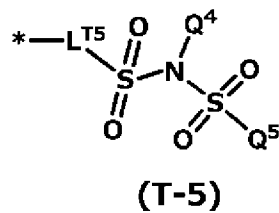
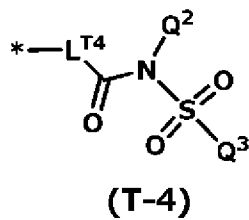
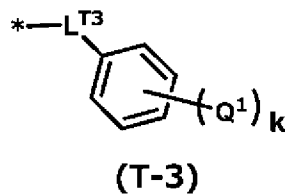
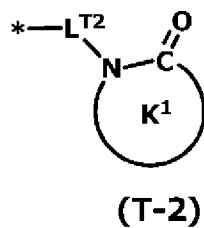
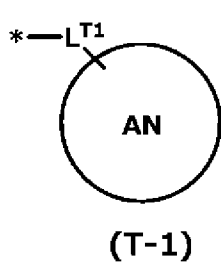
上述末端基中的至少一個包含由下述式 (T-1) ~ (T-7) 中之任一個表示的基團。

【0033】 [化學式 13]



【0034】 式(2)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。Ra表示氫原子或取代基。A¹表示有機基。

【0035】 [化學式 14]



【0036】 上述式(T-1)～(T-7)中，L^{T1}～L^{T8}分別獨立地表示單鍵或二價的連結基。AN表示含氮芳香族基。K¹表示包含CO及N的環。Q¹表示磺酸基、烷基羰基、芳基羰基、氰基、羧基、羥基、-CO-NQ⁸Q⁹、-SO₂-NQ⁸Q⁹、-CO-NQ⁸-CO-Q⁹、-CO-NQ⁸-SO₂-Q⁹、-SO₂-NQ⁸-CO-Q⁹、或-SO₂-NQ⁸-SO₂-Q⁹。k表示1～5的整數。當k為2以上時，存在複數個的Q¹可以相互相同亦可以不同。Q²、Q⁴、Q⁶及Q⁷分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或含氮芳香族基。Q³及Q⁵分別獨立地表示烷基、芳基或含氮芳香族基。Q⁸及Q⁹分別獨立地表示氫原子或取代基。Q⁸及Q⁹可以分別獨立地與式(T-3)中所記載的苯環或L^{T3}鍵結。*表示鍵結位置。

[14]

一種光阻膜，其使用[1]至[13]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。

[15]

一種圖案形成方法，其包括：使用[1]至[13]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成光阻膜之製程；對上述光阻膜進行曝光之製程；及使用顯影液對上述曝光後的光阻膜進行顯影之製程。

[16]

一種電子器件之製造方法，其包括[15]所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0037】 根據本發明，可提供一種感度及解析度優異之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】

【0038】 以下，將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。

關於本說明書中之基團（原子團）的表述，只要不違背本發明之主旨，未記載取代及未經取代之表述者，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」，係指含有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，意指以水銀燈之明線光譜、準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）、X 射線、及電子束（EB：Electron Beam）等。本說明書中之所謂「光」，係意指光化射線或放射線。

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

在本說明書中，所謂「 \sim 」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。

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，由「X-Y-Z」所成之式表示的化合物中，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」。

【0039】 在本說明書中，樹脂的重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）、及分散度（亦稱為分子量分佈）（Mw/Mn）係以利用 GPC（Gel Permeation Chromatography）裝置（東曹（Tosoh）公司製 HLC-8120GPC）藉由 GPC 測定（溶媒：四氫呋喃，流量（樣品注入量）：10 μ L，管柱：東曹公司製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40 $^{\circ}$ C，流速：1.0mL/分，檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector））而得到的聚苯乙烯換算值來定義。

【0040】 在本說明書中，所謂酸解離常數（pKa），係表示水溶液中之 pKa，具體而言，係使用下述軟體包 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 pKa 值，皆表示

使用該軟體包藉由計算求出的值。

【0041】 軟體包 1: Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs)。

【0042】 另一方面，亦可利用分子軌道計算法求出 pKa。作為該具體方法，可舉出藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H⁺解離自由能來算出之方法。關於 H⁺解離自由能之計算方法，例如，可藉由 DFT（密度泛函理論）來計算，但並不限於此，亦有其他各種方法報告於文獻等中。此外，可實施 DFT 的軟體存在複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0043】 本說明書中之所謂 pKa，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的值，但在利用該方法無法算出 pKa 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 pKa 係指「水溶液中的 pKa」，在無法算出水溶液中的 pKa 之情況下，採用「二甲基亞砜（DMSO）溶液中的 pKa」。

【0044】 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。

【0045】 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。

【0046】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

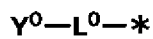
本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，典型而言，可以用作光阻組成物。

本發明之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」) 係含有樹脂和溶劑的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

上述樹脂包含藉由光化射線或放射線之照射而分解的主鏈、及與主鏈鍵結的由下述式 (U-1) 表示的末端基。

【0047】 [化學式 15]

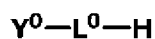


(U-1)

【0048】 上述式 (U-1) 中， Y^0 表示氫原子或取代基。 L^0 表示不含單體單元的二價的連結基。 $*$ 表示與主鏈的鍵結位置。

其中，氫原子鍵結於 $*$ 而成的由下述式 (U-1H) 表示的化合物之 SP 值為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上。

【0049】 [化學式 16]



(U-1H)

【0050】 上述式 (U-1H) 中， Y^0 及 L^0 分別表示與上述式 (U-1) 中的 Y^0 及 L^0 相同含義。

【0051】 本發明之光阻組成物的感度及解析度優異之理由，尚未完全明確，但本發明人等推測如下。然而，本發明並不受以下的推測機理之約束。

認為由於本發明之光阻組成物中所包含的樹脂具有 SP 值為特定值以上的結構作為末端基，因此與不具有上述末端基之情況相比，對於顯影液的溶解性更小。又，認為本發明之光阻組成物中所包含的樹脂，當主鏈藉由曝光而分解時對於顯影液的溶解性變大，因此可加大曝光部和未曝光部的對於顯影液的溶解性之差（溶解對比），從而提高了感度及解析度。

【0052】 以下，首先將對包含於光阻組成物中的各種成分進行說明。

【0053】 [樹脂]

本發明之光阻組成含有包含藉由光化射線或放射線之照射而分解的主鏈、及與主鏈鍵結的由式 (U-1) 表示的末端基的樹脂 (以下, 亦稱為「特定樹脂」)。

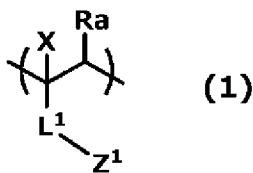
【0054】 [主鏈]

將對特定樹脂之主鏈進行說明。

特定樹脂之主鏈係藉由光化射線或放射線之照射而分解的聚合物鏈, 較佳為藉由 X 射線、電子束或極紫外線之照射而分解的聚合物鏈。

【0055】 特定樹脂之主鏈較佳為包含由下述式 (1) 表示的重複單元。

【0056】 [化學式 17]



【0057】 式 (1) 中, X 表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。Ra 表示氫原子或取代基。L¹ 表示-CO-、-SO-或-SO₂-。Z¹ 表示-OR¹ 或-NR²R³。R¹、R² 及 R³ 分別獨立地表示氫原子或有機基。R¹ 和 Ra、R² 和 Ra、R² 和 R³ 可以相互鍵結而形成環。

【0058】 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, 可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。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，可以為單環亦可以為多環。又，於環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，較佳為全氟環烷基。

作為由 X 表示的氟化環烷基的碳數，較佳為 3~20，更佳為 4~15，進一步較佳為 5~10。

從本發明之效果更加優異之觀點而言，作為 X 較佳為鹵素原子，更佳為氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，特佳為氯原子。

【0059】 式(1)中，Ra 表示氫原子或取代基。

作為由 Ra 表示的取代基並無特別限制，較佳為有機基，並且較佳為烷基或環烷基。烷基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。環烷基可以為單環亦可以為多環。

作為上述烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6，進一步較佳為 1~3。

作為上述環烷基，可以為單環亦可以為多環。

作為上述環烷基的碳數，較佳為 3~20，更佳為 4~15，進一步較佳為 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。

從本發明之效果更加優異之觀點而言，作為 Ra 較佳為氫原子。

【0060】 式(1)中，L¹ 表示-CO-、-SO-、或-SO₂-，較佳為表示-CO-。

【0061】 式(1)中，Z¹ 表示-OR¹或-NR²R³。R¹、R²及 R³分別獨立地表示氫原子或有機基，較佳為表示有機基。

作為由 R¹、R²及 R³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、甲醯基及包含後述的鎊鹽結構的基團等。

作為上述烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。

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。

作為上述環烷基可以為單環及多環中之任一者。又，作為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。

【0062】 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。 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀的烷基或環烷基。

作為由 $R^{X1} \sim R^{X3}$ 表示的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。又，作為上述環烷基可以為單環及多環中之任一者。又，作為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 $R^{X1} \sim R^{X3}$ ，較佳為分別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。

【0063】 作為上述芳基可以為單環及多環中之任一者，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。

【0064】 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。

Z¹ 較佳為表示-OR¹。

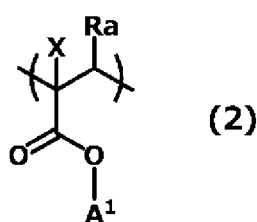
【0065】 作為含有上述鎊鹽結構的基團如後所述。

【0066】 式(1)中，R¹和Ra、R²和Ra、及R²和R³分別可以相互連結而形成環。

R¹和Ra相互鍵結而形成的環較佳為5~8員環，更佳為5員環或6員環。

【0067】 由上述式(1)表示的重複單元較佳為由下述式(2)表示的重複單元。亦即，特定樹脂之主鏈較佳為包含由下述式(2)表示的重複單元。

【0068】 [化學式 18]



【0069】 式(2)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。Ra表示氫原子或取代基。A¹表示有機基。

【0070】 式(2)中，X及Ra表示與式(1)中的X及Ra相同含義，具體例及較佳範圍亦相同。

式(2)中，A¹表示有機基。作為由A¹表示的有機基，可舉出與由上

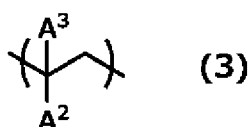
述 R^1 表示的有機基相同者。

【0071】 作為特定樹脂之主鏈中由式 (1) 表示的重複單元 (較佳為由式 (2) 表示的重複單元) 之含量, 相對於特定樹脂之主鏈的所有重複單元, 較佳為 5~95 莫耳%, 更佳為 10~90 莫耳%, 進一步較佳為 20~80 莫耳%。

在特定樹脂之主鏈中, 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。

【0072】 特定樹脂之主鏈較佳為包含由下述式 (3) 表示的重複單元。

【0073】 [化學式 19]



【0074】 式 (3) 中, A^2 表示芳香環基。 A^3 表示氫原子、烷基或環烷基。

【0075】 式 (3) 中, A^2 表示芳香環基。由 A^2 表示的芳香環基可以為芳香族烴基, 亦可以為芳香族雜環基, 較佳為芳香族烴基。

上述芳香族烴基可以為單環及多環中之任一者。又, 作為上述芳香族烴基的碳數並無特別限制, 例如, 較佳為 6~15, 更佳為 6~10。作為上述芳香族烴基, 較佳為苯基、萘基或蒽基, 更佳為苯基。上述芳香族烴基可以具有取代基。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。

上述芳香族雜環基可以為單環及多環中之任一者。又, 作為上述芳香族雜環基的碳數並無特別限制, 例如, 較佳為 2~15, 更佳為 3~10。上述芳香族雜環基較佳為包含選自由氮原子、氧原子及硫原子所組成之群組中的至少一個雜原子。作為上述芳香族雜環基, 例如, 可舉出吡咯殘基 (去除吡

咯中的任意一個氫原子而成的基團。關於「殘基」以下相同。)、咪喃殘基、噻吩殘基、吡啶殘基、苯並咪喃殘基、苯並噻吩殘基等。上述芳香族雜環基可以具有取代基。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。

【0076】 式（3）中， A^3 表示氫原子、烷基或環烷基。

作為由 A^3 表示的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。作為上述烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6，進一步較佳為 1~3。又，上述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。

作為由 A^3 表示的環烷基，可以為單環亦可以為多環。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 4~15，進一步較佳為 5~10。又，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。

從本發明之效果更加優異之觀點而言，作為 A^3 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。

【0077】 當特定樹脂之主鏈包含由式（3）表示的重複單元時，作為特定樹脂之主鏈中的由式（3）表示的重複單元之含量，相對於特定樹脂之主鏈的所有重複單元，較佳為 5~95 莫耳%，更佳為 10~90 莫耳%，進一步較佳為 20~80 莫耳%。

在特定樹脂之主鏈中，由式（3）表示的重複單元可以為一種亦可以為兩種以上。當由式（3）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。

【0078】 （特定樹脂之主鏈的較佳態樣）

特定樹脂之主鏈較佳為含有由上述式(1)表示的重複單元，更佳為含有由上述式(1)表示的重複單元及由上述式(3)表示的重複單元。又，由上述式(1)表示的重複單元較佳為由上述式(2)表示的重複單元。

當特定樹脂之主鏈為包含複數種重複單元的共聚物時，其可以為無規共聚物、嵌段共聚物、及交替共聚物等任一種形式。

【0079】 (包含鎊鹽結構的基團)

以下，將對特定樹脂中可含有的包含鎊鹽結構的基團進行說明。

所謂鎊鹽結構，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。鎊鹽結構中的陰離子，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)。當鎊鹽結構中的陰離子為非親核性陰離子時，容易形成光分解型鎊鹽結構。作為非親核性陰離子，與後述的光分解型鎊鹽化合物中的非親核性陰離子相同。鎊鹽結構中的陽離子與後述的光分解型鎊鹽化合物的陽離子部位相同。

【0080】 (特定官能基)

特定樹脂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。當特定樹脂具有特定官能基時，藉由與光阻組成物可包含的離子性化合物之間的相互作用，導致光阻膜在未曝光部與曝光部之間的溶解對比進一步增大，從而使得本發明之效果更加易於優異。

【0081】 在此，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之任一者。又，芳香族環可以為單環及多環中之任一者。

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 較佳為分別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 $-SO_2-N(R^Q)-$ 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^2 或 R^3 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 $-SO_2-N(R^Q)-$ 表示的結構部位之情況等。

【0082】 特定樹脂之主鏈較佳為包含含有特定官能基的重複單元。

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

在特定樹脂之主鏈中，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。當含有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。

【0083】 （具有酸性質子的酸性基）

特定樹脂較佳為主鏈上具有包含具有酸性質子的酸性基的重複單元。作為具有酸性質子的酸性基，可舉出選自由羥基(醇性羥基及酚性羥基等)、羧基、磷酸基、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^{\text{N}}$ (R^{N} 表示氫原子、烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、烷基磺醯基、芳基磺醯基或氰基)、醯胺基 ($-\text{NH}-\text{COR}$ 基; R 表示取代基)、醯亞胺基 ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{COR}$ 基; R 表示取代基)、磺醯亞胺基 ($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}^{\text{P}}$ 基; R^{P} 表示烷基、芳基或含氮芳香族基)、於芳香環的環員原子進行取代的硫醇基，及 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHSO}_2\text{R}^{\text{P}}$ (R^{P} 表示烷基、芳基或含氮芳香族基) 所組成之群組中的至少一個基團等。

關於上述含氮芳香族基的說明、具體例及較佳範圍與後述之式 (T-1) 中的 AN 相同。

在特定樹脂之主鏈中，作為含有具有酸性質子的酸性基的重複單元之含量，相對於特定樹脂之主鏈的所有重複單元，較佳為 5~100 莫耳%，更佳為 10~100 莫耳%，進一步較佳為 20~100 莫耳%。

在特定樹脂之主鏈中，含有具有酸性質子的酸性基的重複單元可以為一種亦可以為兩種以上。當含有具有酸性質子的酸性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。

【0084】 特定樹脂之主鏈的數量平均分子量並無特別限定，較佳為 800~150000，更佳為 2000~100000，進一步較佳為 3000~70000。

此外，特定樹脂之主鏈的數量平均分子量，例如，可從藉由 GPC 測定求出的特定樹脂的數量平均分子量中減去由式 (U-1) 表示的末端基的分子量來求得。

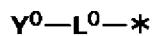
【0085】 [末端基]

將對特定樹脂的末端基進行說明。

特定樹脂具有至少一個由式 (U-1) 表示的末端基 (以下，亦稱為「特

定末端基」)。

【0086】 [化學式 20]

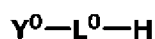


(U-1)

【0087】 式 (U-1) 中， Y^0 表示氫原子或取代基。 L^0 表示不含單體單元的二價的連結基。 $*$ 表示與主鏈的鍵結位置。

其中，氫原子鍵結於 $*$ 而成的由下述式 (U-1H) 表示的化合物之 SP 值為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上。

【0088】 [化學式 21]



(U-1H)

【0089】 式 (U-1H) 中， Y^0 及 L^0 分別表示與式 (U-1) 中的 Y^0 及 L^0 相同含義。

【0090】 式 (U-1) 中， Y^0 表示氫原子或取代基。

由 Y^0 表示的取代基較佳為，例如，具有含氮芳香族基的基團、含有具有酸性質子的酸性基的基團、具有極性基 (除了具有上述含氮芳香族基及酸性質子的酸性基以外的極性基) 的基團等。

【0091】 含氮芳香族基的芳香環可以為單環，亦可以為多環。含氮芳香族基的芳香環中所包含的氮原子的數量並無特別限定，較佳為 1~4，更佳為 1 或 2。

作為含氮芳香族基的芳香環，例如，可舉出碳數 2~20 之含氮芳香環。具體而言，可舉出吡咯環、吡唑環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、吡啶環、噻嗪環、嘧啶環、苯並咪唑環、苯並三唑環等，較佳為單環，更佳為咪唑環、吡啶環。上述芳香環可以具有取代基。作為取代基並無特別限定，

例如，可舉出羥基、氰基等。

作為具有含氮芳香族基的基團，例如，可舉出含氮芳香族基，及烷基或環烷基被含氮芳香族基取代的基團等。

【0092】 作為具有酸性質子的酸性基，可舉出選自由羥基（醇性羥基及酚性羥基等）、羧基、磺酸基、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^{\text{N}}$ （ R^{N} 表示氫原子、烷基、芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、烷基磺醯基、芳基磺醯基或氰基）、醯胺基（ $-\text{NH}-\text{COR}$ 基； R 表示取代基）、醯亞胺基（ $-\text{CO}-\text{NH}-\text{COR}$ 基； R 表示取代基）、磺醯亞胺基（ $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}^{\text{P}}$ 基； R^{P} 表示烷基、芳基或含氮芳香族基）、於芳香環的環員原子進行取代的硫醇基，及 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHSO}_2\text{R}^{\text{P}}$ （ R^{P} 表示烷基、芳基或含氮芳香族基）所組成之群組中的至少一個基團等。

作為含有具有酸性質子的酸性基的基團，例如，可舉出具有酸性質子的酸性基，及烷基、環烷基或芳基被具有酸性質子的酸性基取代的基團。

【0093】 作為極性基，可舉出醯胺基（ $-\text{NR}^{\text{Q}}-\text{COR}$ 基）、醯亞胺基（ $-\text{CO}-\text{NR}^{\text{Q}}-\text{COR}$ 基或 $-\text{N}(\text{COR})_2$ 基）、磺醯亞胺基（ $-\text{SO}_2-\text{NR}^{\text{Q}}-\text{SO}_2\text{R}^{\text{P}}$ 基）、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{\text{Q}}\text{SO}_2\text{R}^{\text{P}}$ 、烷氧基羰基、羰基、碳酸酯基、氰基等。上述 R 及 R^{Q} 分別獨立地表示取代基， R^{P} 表示烷基、芳基或含氮芳香族基。

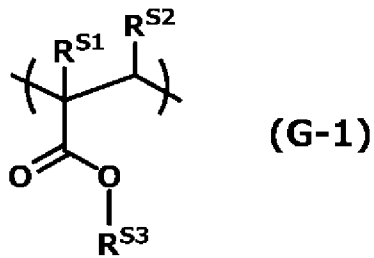
作為具有極性基的基團，例如，可舉出極性基，及烷基、環烷基或芳基被極性基取代的基團等。

【0094】 由 Y^0 表示的取代基可以為包含一種以上的單體單元的基團（即，聚合物鏈）。

當 Y^0 為聚合物鏈時，特定末端基亦稱為高分子型特定末端基。相對於此， Y^0 並非為聚合物鏈的特定末端基亦稱為低分子型特定末端基。

當由 Y^0 表示的取代基為聚合物鏈時，上述聚合物鏈中所包含的單體單元並無特別限定，較佳為，例如，由下述式（G-1）表示的單體單元。

【0095】 [化學式 22]



【0096】 式 (G-1) 中， R^{S1} 及 R^{S2} 分別獨立地表示氫原子或烷基。 R^{S3} 表示含有選自由氮原子、氧原子及硫原子所組成之群組中的至少一種雜原子的基團。

【0097】 式 (G-1) 中， R^{S1} 及 R^{S2} 分別獨立地表示氫原子或烷基。

作為上述烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀之任一者。作為上述烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6，進一步較佳為 1~3。又，上述烷基可以具有取代基。

【0098】 式 (G-1) 中， R^{S3} 表示含有選自由氮原子、氧原子及硫原子所組成之群組中的至少一種雜原子的基團。作為 R^{S3} ，例如，較佳為具有上述含氮芳香族基的基團、含有具有酸性質子的酸性基的基團、具有極性基的基團等。

【0099】 當由 Y^0 表示的取代基為聚合物鏈時，上述聚合物鏈可以含有與由式 (G-1) 表示的單體單元相異的單體單元（其他單體單元）。作為其他單體單元，例如，可舉出（甲基）丙烯酸酯系單元、苯乙烯系單元等。

【0100】 式 (U-1) 中， L^0 表示不含單體單元的二價的連結基。所謂「單體單元」係藉由單體的聚合而得到的結構單元。

作為 L^0 ，例如，可舉出二價的烴基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-N=CR^0-$ 、二價的雜環基、及將該等組合而成的二價的連結基。 R^0 表示氫原子或有機基。

作為上述二價的烴基，例如，可舉出伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸炔基、伸芳基。

上述伸烷基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述伸烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6。

上述伸環烷基可以為單環亦可以為多環。作為上述伸環烷基的碳數，較佳為 3~20，更佳為 5~12。

上述伸烯基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述伸烯基的碳數，較佳為 2~12，更佳為 2~6。

上述伸炔基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述伸炔基的碳數，較佳為 2~12，更佳為 2~6。

上述伸芳基的碳數較佳為 6~20，更佳為 6~12。

上述二價的烴基可以具有取代基。

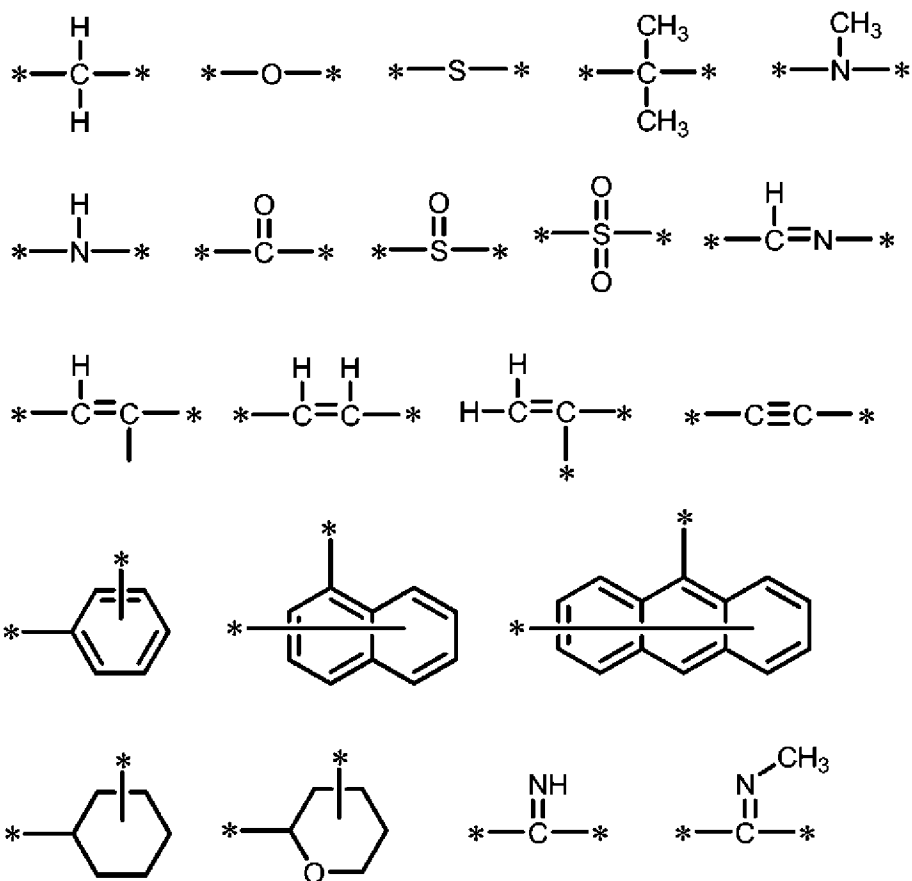
【0101】 作為上述二價的雜環基，例如，可舉出包含選自由氧原子、氮原子及硫原子所組成之群組中的至少一個的二價的雜環基。上述二價的雜環基可以為芳香族基亦可以為非芳香族基。上述二價的雜環基的碳數較佳為 2~10，更佳為 2~6。

上述二價的雜環基可以具有取代基。

【0102】 作為由上述 R^0 表示的有機基較佳為烷基。上述烷基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述芳烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6。上述烷基可以具有取代基。

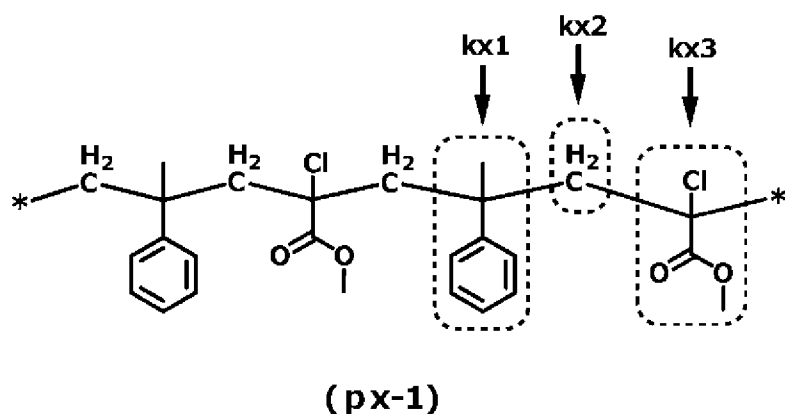
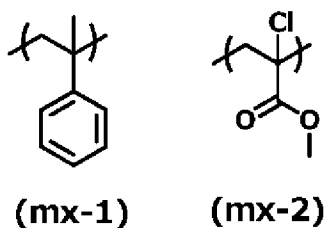
【0103】 作為 L^0 的具體例，可舉出下述二價的連結基或將兩個以上下述二價的連結基組合而成的二價的連結基。下述結構式中，* 表示鍵結位置。

【0104】 [化學式 23]



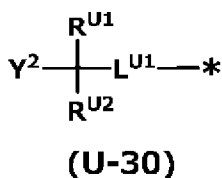
【0105】 此外，作為由一種以上的單體單元重複連接而構成的聚合物鏈的主鏈骨架之一部分的二價的連結基，不相當於 L^0 （該種二價的連結基不被視為 L^0 ）。例如，由下述式（mx-1）表示的單體單元和由下述式（mx-2）表示的單體單元構成的、作為由下述式（px-1）表示的聚合物鏈的主鏈骨架之一部分的被虛線包圍的 $kx1$ 、 $kx2$ 及 $kx3$ 不被視為 L^0 。式（px-1）中，* 表示鍵結位置。

【0106】 [化學式 24]



【0107】 由式 (U-1) 表示的末端基亦較佳為由下述式 (U-30) 表示的基團。

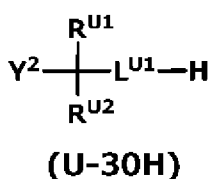
【0108】 [化學式 25]



【0109】 式 (U-30) 中， $\text{R}^{\text{U}1}$ 及 $\text{R}^{\text{U}2}$ 分別獨立地表示氫原子或有機基。 $\text{R}^{\text{U}1}$ 和 $\text{R}^{\text{U}2}$ 可以鍵結而形成環。 $\text{L}^{\text{U}1}$ 表示氧原子或單鍵。 Y^2 表示取代基。 $*$ 表示與主鏈的鍵結位置。

其中，氫原子鍵結於 $*$ 而成的由下述式 (U-30H) 表示的化合物之 SP 值為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上。

【0110】 [化學式 26]



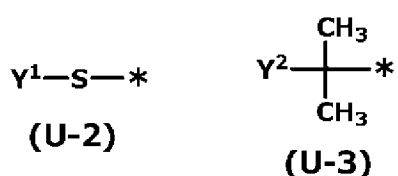
【0111】 上述式 (U-30H) 中， Y^2 表示與上述式 (U-30) 中的 Y^2 相同含義。

【0112】 由 R^{U1} 和 R^{U2} 表示的有機基的說明、具體例及較佳範圍與關於上述式 (1) 中的 R^1 的說明、具體例及較佳範圍相同。

由 Y^2 表示的取代基的說明、具體例及較佳範圍與關於由上述的 Y^0 表示的取代基的說明、具體例及較佳範圍相同。

【0113】 由式 (U-1) 表示的末端基亦較佳為選自由下述式 (U-2) 表示的基團及由下述式 (U-3) 表示的基團所組成之群組中的至少一個。

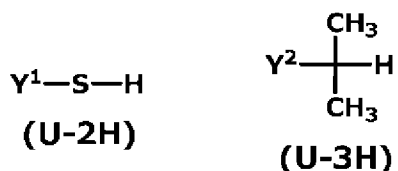
【0114】 [化學式 27]



【0115】 上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中， Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示取代基。 $*$ 表示與主鏈的鍵結位置。

其中，氫原子鍵結於 $*$ 而成的由下述式 (U-2H) 表示的化合物及由下述式 (U-3H) 表示的化合物之 SP 值分別為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上。

【0116】 [化學式 28]



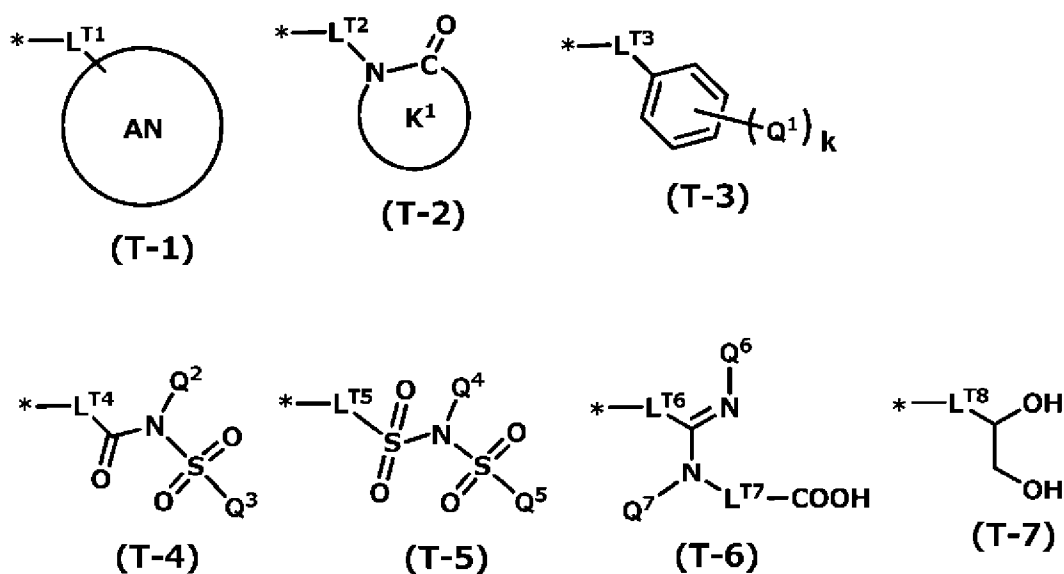
【0117】 上述式 (U-2H) 及上述式 (U-3H) 中， Y^1 及 Y^2 分別表示與上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中的 Y^1 及 Y^2 相同含義。

【0118】 由 Y^1 及 Y^2 表示的取代基的說明、具體例及較佳範圍與關於由上述 Y^0 表示的取代基的說明、具體例及較佳範圍相同。

【0119】 特定樹脂所具有的特定末端基中的至少一個亦較佳為包含由下述式 (T-1) ~ (T-7) 中任一個表示的基團。

當特定末端基為高分子型特定末端基時，作為聚合物鏈的 Y^0 亦較佳為包含由下述式 (T-1) ~ (T-7) 中之任一個表示的基團，且 L^0 亦較佳為包含由下述式 (T-1) ~ (T-7) 中任一個表示的基團。

【0120】 [化學式 29]



【0121】 上述式 (T-1) ~ (T-7) 中， $L^{T1} \sim L^{T8}$ 分別獨立地表示單鍵或二價的連結基。AN 表示含氮芳香族基。 K^1 表示包含 CO 及 N 的環。 Q^1 表示磺酸基、烷基羰基、芳基羰基、氰基、羧基、羥基、 $-CO-NQ^8Q^9$ 、 $-SO_2-NQ^8Q^9$ 、 $-CO-NQ^8-CO-Q^9$ 、 $-CO-NQ^8-SO_2-Q^9$ 、 $-SO_2-NQ^8-CO-Q^9$ 、或 $-SO_2-NQ^8-SO_2-Q^9$ 。 k 表示 1~5 的整數。當 k 為 2 以上時，存在複數個的 Q^1 可以相互相同亦可以不同。 Q^2 、 Q^4 、 Q^6 及 Q^7 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或含氮芳香族基。 Q^3 及 Q^5 分別獨立地表示烷基、芳基或含氮芳香族基。 Q^8 及 Q^9 分別獨立地表示氫原子或取代基。 Q^8 及 Q^9 可以分別獨立地與式 (T-3) 中所記載的苯環或 L^{T3} 鍵結。 $*$ 表示鍵結位置。

【0122】 式 (T-1) ~ (T-7) 中， $L^{T1} \sim L^{T8}$ 分別獨立地表示單鍵或二價

的連結基。

作為由 $L^{T1} \sim L^{T8}$ 表示的二價的連結基，例如，可舉出二價的烴基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-N=CR^0-$ 、二價的雜環基、及將該等組合而成的二價的連結基。 R^0 表示氫原子或有機基。

作為上述二價的烴基，例如，可舉出伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸炔基、伸芳基。

上述伸烷基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述伸烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6。

上述伸環烷基可以為單環亦可以為多環。作為上述伸環烷基的碳數，較佳為 3~20，更佳為 5~12。

上述伸烯基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述伸烯基的碳數，較佳為 2~12，更佳為 2~6。

上述伸炔基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述伸炔基的碳數，較佳為 2~12，更佳為 2~6。

上述伸芳基的碳數較佳為 6~20，更佳為 6~12。

上述二價的烴基可以具有取代基。

【0123】 作為上述二價的雜環基，例如，可舉出包含選自由氧原子、氮原子及硫原子所組成之群組中的至少一個的二價的雜環基。上述二價的雜環基可以為芳香族基亦可以為非芳香族基。上述二價的雜環基的碳數較佳為 2~10，更佳為 2~6。

上述二價的雜環基可以具有取代基。

【0124】 作為由上述 R^0 表示的有機基較佳為烷基。上述烷基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述芳烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6。上述烷基可以具有取代基。

【0125】 式 (T-1) 中，AN 表示含氮芳香族基。

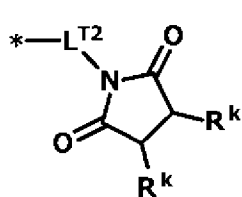
由 AN 表示的含氮芳香族基的芳香環可以為單環，亦可以為多環。含氮芳香族基的芳香環中所包含的氮原子的數量並無特別限定，較佳為 1~4，更佳為 1 或 2。

作為含氮芳香族基的芳香環，例如，可舉出碳數 2~20 之含氮芳香環。具體而言，可舉出吡咯環、吡唑環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、吡啶環、噻嗪環、嘧啶環、苯並咪唑環、苯並三唑環等，較佳為單環，更佳為咪唑環、吡啶環。上述芳香環可以具有取代基。作為取代基並無特別限定，例如，可舉出羥基、氰基等。

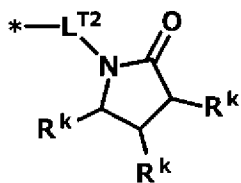
【0126】 式 (T-2) 中，K¹ 表示含有 CO 及 N 的環。K¹ 可以為單環亦可以為多環。K¹ 較佳為 5~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。K¹ 所表示的環上可以縮環有芳香環。K¹ 所表示的芳香環可以具有取代基。

由式 (T-2) 表示的基團較佳為由下述式 (T-2a) ~ (T-2h) 中之任一個表示的基團。

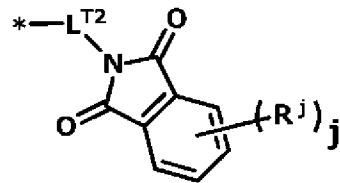
【0127】 [化學式 30]



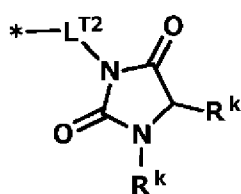
(T-2a)



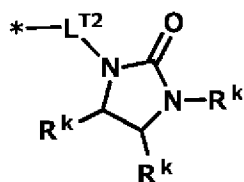
(T-2b)



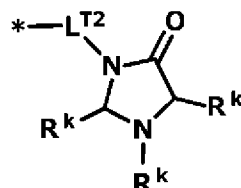
(T-2c)



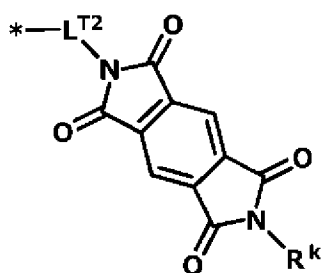
(T-2d)



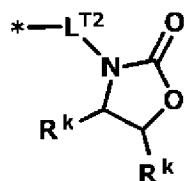
(T-2e)



(T-2f)



(T-2g)



(T-2h)

【0128】 式 (T-2a) ~ (T-2h) 中， L^{T2} 表示單鍵或二價的連結基。 R^k 表示氫原子或取代基。 R^j 表示取代基。 j 表示 0~4 的整數。當存在複數個 R^k 及 R^j 時，複數個 R^k 及 R^j 可以分別相同亦可以不同。

【0129】 由 R^k 及 R^j 表示的取代基並無特別限定，較佳為有機基，更佳為烷基。上述烷基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述芳烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6。上述烷基可以具有取代基。

【0130】 式 (T-3) 中， Q^1 表示磺酸基、烷基羰基、芳基羰基、氰基、羧基、羥基、 $-\text{CO}-\text{NQ}^8\text{Q}^9$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NQ}^8\text{Q}^9$ 、 $-\text{CO}-\text{NQ}^8-\text{CO}-\text{Q}^9$ 、 $-\text{CO}-\text{NQ}^8-\text{SO}_2-\text{Q}^9$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NQ}^8-\text{CO}-\text{Q}^9$ 、或 $-\text{SO}_2-\text{NQ}^8-\text{SO}_2-\text{Q}^9$ 。 k 表示 1~5 的整數。當 k 為 2 以上

時，存在複數個的 Q^1 可以相互相同亦可以不同。 Q^8 及 Q^9 分別獨立地表示氫原子或取代基。 Q^8 及 Q^9 可以分別獨立地與式 (T-3) 中所記載之苯環或 L^{T3} 鍵結。

作為由 Q^8 及 Q^9 表示的取代基並無特別限定，較佳為有機基，更佳為烷基。上述烷基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述芳烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6。上述烷基可以具有取代基。

k 較佳為 1~3 的整數，更佳為 1 或 2。

【0131】 式 (T-4) ~ (T-6) 中， Q^2 、 Q^4 、 Q^6 及 Q^7 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或含氮芳香族基。上述烷基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀。作為上述芳烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6。上述烷基可以具有取代基。作為上述芳基的碳數，較佳為 6~20，更佳為 6~10。上述芳基可以具有取代基。關於上述含氮芳香族基的說明、具體例及較佳範圍與上述式 (T-1) 的 AN 相同。

【0132】 式 (T-4) ~ (T-5) 中， Q^3 及 Q^5 分別獨立地表示烷基、芳基或含氮芳香族基。作為上述芳烷基的碳數，較佳為 1~12，更佳為 1~6。上述烷基可以具有取代基。作為上述芳基的碳數，較佳為 6~20，更佳為 6~10。上述芳基可以具有取代基。關於上述含氮芳香族基的說明、具體例及較佳範圍與上述式 (T-1) 的 AN 相同。

【0133】 (SP 值)

式 (U-1) 中的氫原子鍵結於 * 而成的由式 (U-1H) 表示的化合物之 S P 值為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上，較佳為 $23\text{MPa}^{1/2}$ 以上，更佳為 $25\text{MPa}^{1/2}$ 以上。又，由式 (U-1H) 表示的化合物之 SP 值較佳為 $35\text{MPa}^{1/2}$ 以下。

作為將由式 (U-1H) 表示的化合物之 SP 值設為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上之方法，並無特別限定，可舉出使 Y^0 及 L^0 的結構變為上述較佳態樣之方法等。

在本發明中，所謂 SP 值係漢森溶解度參數，用漢森（Hansen）方法導出。所謂漢森方法係將一個物質的能量利用分散能量項（ δ_D ）、極化能量項（ δ_P ）和氫鍵能量項（ δ_H ）此三個成分表示，並於三維空間中作為矢量來表示之方法。

在本發明中，SP 值係利用軟體 Hansen Solubility Parameters in Practice（HSPiP：實用漢森溶解度參數）ver.4.1.07 算出的值。

其中，在利用軟體無法算出的情況下，使用基於「<https://pirika.com/index-j.html>」網頁的山本預稿 Part1（<https://pirika.com/HSP/HSP-J/HSP50/Preprint-Part1%20Yamamoto.pdf>）中刊載的論文「Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference, preprint PP.1-13, (2017), Hiroshi Yamamoto, Steven Abbott, Charles M.Hansen」的 Table2，利用上述論文中記載的方法計算的值。

SP 值基於下述式（spa）算出。SP 值的單位為 $\text{MPa}^{1/2}$ 。

$$[\text{SP 值}] = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2} \quad \text{式 (spa)}$$

【0134】 將對特定末端基為高分子型特定末端基時的 SP 值的計算方法進行說明。

高分子型特定末端基的由 Y^0 表示的聚合物鏈由 n 種單體單元構成，其中，將每種單體單元之單體數（單體單元之數量）設為 m_i ，將所有單體單元之單體數的合計（全單體數）設為 m_A 。 n 為 1 以上的整數， i 為 1~ n 的整數。亦即，下述數式（F1）的關係成立。

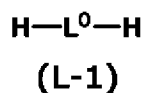
【0135】 【數 1】

$$m_A = \sum_{i=1}^n m_i \quad \text{(F1)}$$

【0136】 將與各種單體單元對應之單體的 SP 值設為 SP_i 。i 為 1~n 的整數。

又，將由下述式 (L-1) 表示的化合物之 SP 值設為 SP_L 。

【0137】 [化學式 31]



【0138】 式 (L-1) 中， L^0 表示與式 (U-1) 中的 L^0 相同含義。

【0139】 若將高分子型特定末端基的 SP 值設為 SP_P ，則可用下述數式 (F2) 求出 SP_P 。將由式 (L-1) 表示的化合物的數量設為 1。

【0140】 【數 2】

$$SP_P = \frac{SP_L}{m_A + 1} + \sum_{i=1}^n \left[\frac{m_i}{m_A + 1} \times SP_i \right] \quad \text{(F2)}$$

【0141】 又，若將各種單體單元相對於所有單體單元之含量（莫耳%）設為 t_i ，則下述數式 (F3) 的關係成立。i 為 1~n 的整數。此外，各種單體單元相對於所有單體單元之含量可藉由 $^{13}\text{C-NMR}$ （Nuclear Magnetic Resonance：核磁共振）測定。

【0142】 【數 3】

$$m_i = m_A \times \frac{t_i}{100} \quad \text{(F3)}$$

【0143】 若將與 Y^0 中的各種單體單元對應之單體的分子量設為 MW_i ，且與 Y^0 中的體單元對應之單體的平均分子量設為 MW_{av} ，則下述數式 (F4) 的關係成立。

【0144】 【數 4】

$$MW_{av} = \sum_{i=1}^n \left[MW_i \times \frac{t_i}{100} \right] \quad (F4)$$

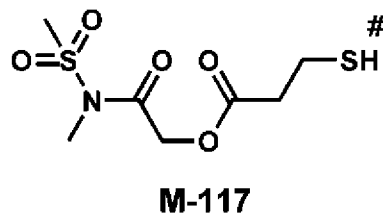
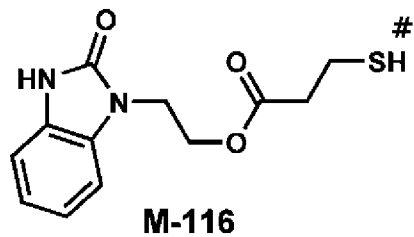
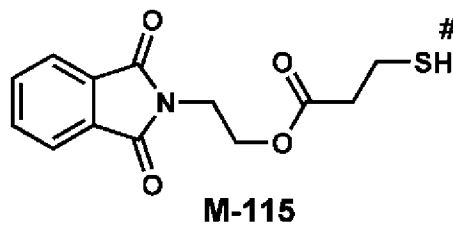
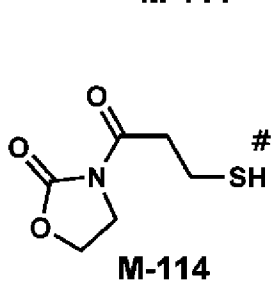
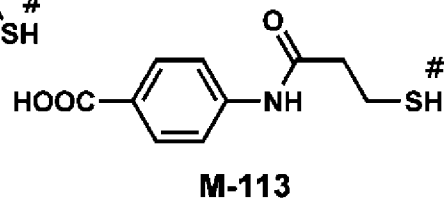
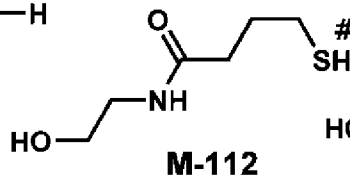
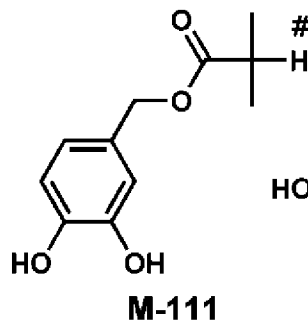
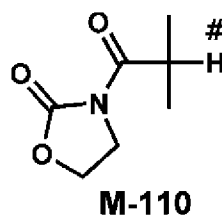
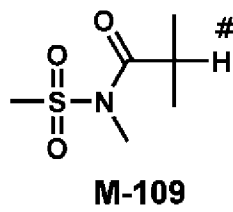
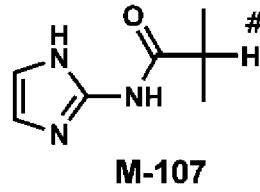
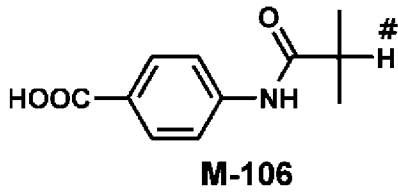
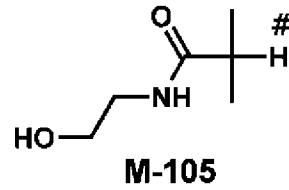
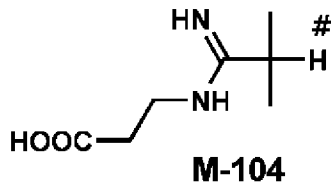
【0145】 若將由式 (L-1) 表示的化合物的分子量設為 MW_L ，且高分子型特定末端基的數量平均分子量設為 Mn_P ，則可用下述數式 (F5) 求出 m_A 。此外，可藉由 GPC 測定來求出高分子型特定末端基的數量平均分子量。

【0146】 【數 5】

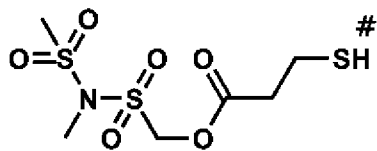
$$m_A = \frac{Mn_P - MW_L}{MW_{av}} \quad (F5)$$

【0147】 以下示出由式 (U-1H) 表示的化合物的具體例 (M-104~M-107、M-109~M-122)，但本發明並不限定於此。下述結構式中所記載的#下面的氫原子被去除的結構對應於由式 (U-1) 表示的末端基 (尤其低分子型特定末端基)。

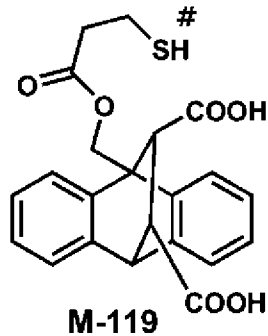
【0148】 [化學式 32]



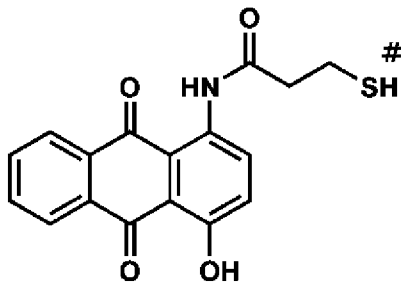
【0149】 [化學式 33]



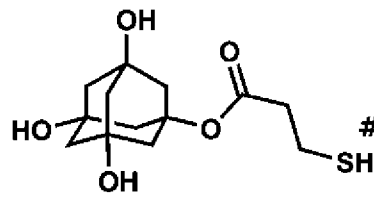
M-118



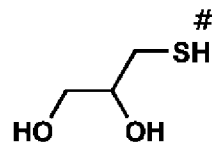
M-119



M-120



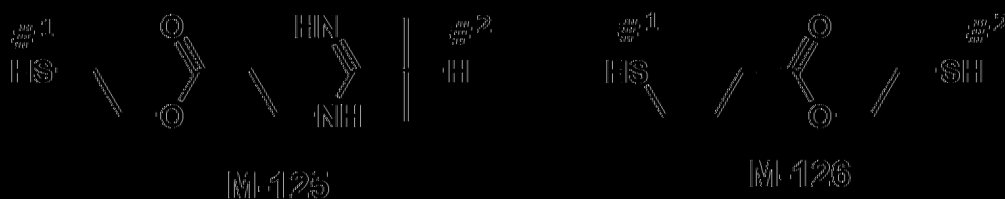
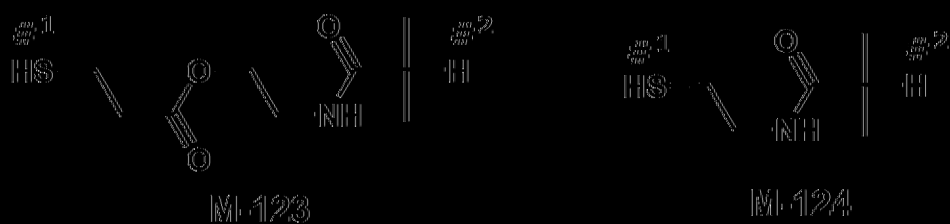
M-121



M-122

【0150】 以下示出特定末端基為高分子型特定末端基時的由上述式(L-1)表示的化合物的具體例(M-123~M-126)，但本發明並不限定於此。下述結構式中所記載的#¹ 下面的氫原子被去除並與特定樹脂之主鏈鍵結，且#² 下面的氫原子被去除並與聚合物鏈 Y⁰ 鍵結。

【0151】 [化學式 34]



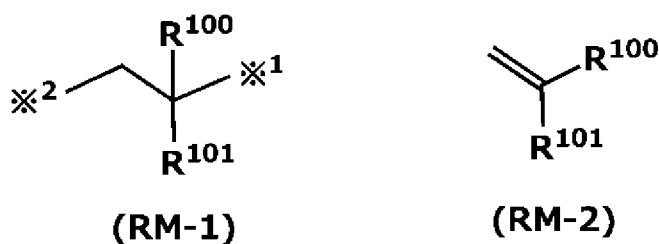
(0152) 以下述表 1 示出 M-104~M-107、M-109~M-126 的分散能量項 (δ_D)、極化能量項 (δ_P)、氫鍵能量項 (δ_H) 及 SP 值。

(0153) [表 1]

No	δ_D	δ_P	δ_H	SP 值(MPa ^{1/2})
M-104	17.25	9.60	15.50	25.10
M-105	17.50	13.50	13.09	25.69
M-106	19.02	11.45	9.94	24.32
M-107	18.72	15.44	9.91	26.21
M-109	17.59	18.17	8.78	26.77
M-110	18.32	10.02	5.87	21.69
M-111	18.43	5.98	11.39	22.48
M-112	18.52	14.94	15.05	28.15
M-113	20.18	13.47	12.61	27.34
M-114	19.31	16.03	8.91	26.63
M-115	20.04	8.80	6.98	22.97
M-116	19.42	10.57	9.67	24.13
M-117	18.63	19.20	11.92	29.29
M-118	18.13	21.33	12.31	30.58
M-119	19.51	5.84	9.14	22.32
M-120	21.27	16.67	11.02	29.18
M-121	19.31	10.73	8.96	23.84
M-122	18.56	11.08	22.00	30.84
M-123	17.63	11.54	8.45	22.70
M-124	17.75	12.16	8.33	23.07
M-125	17.54	9.63	11.52	23.09
M-126	17.93	8.69	9.12	21.91

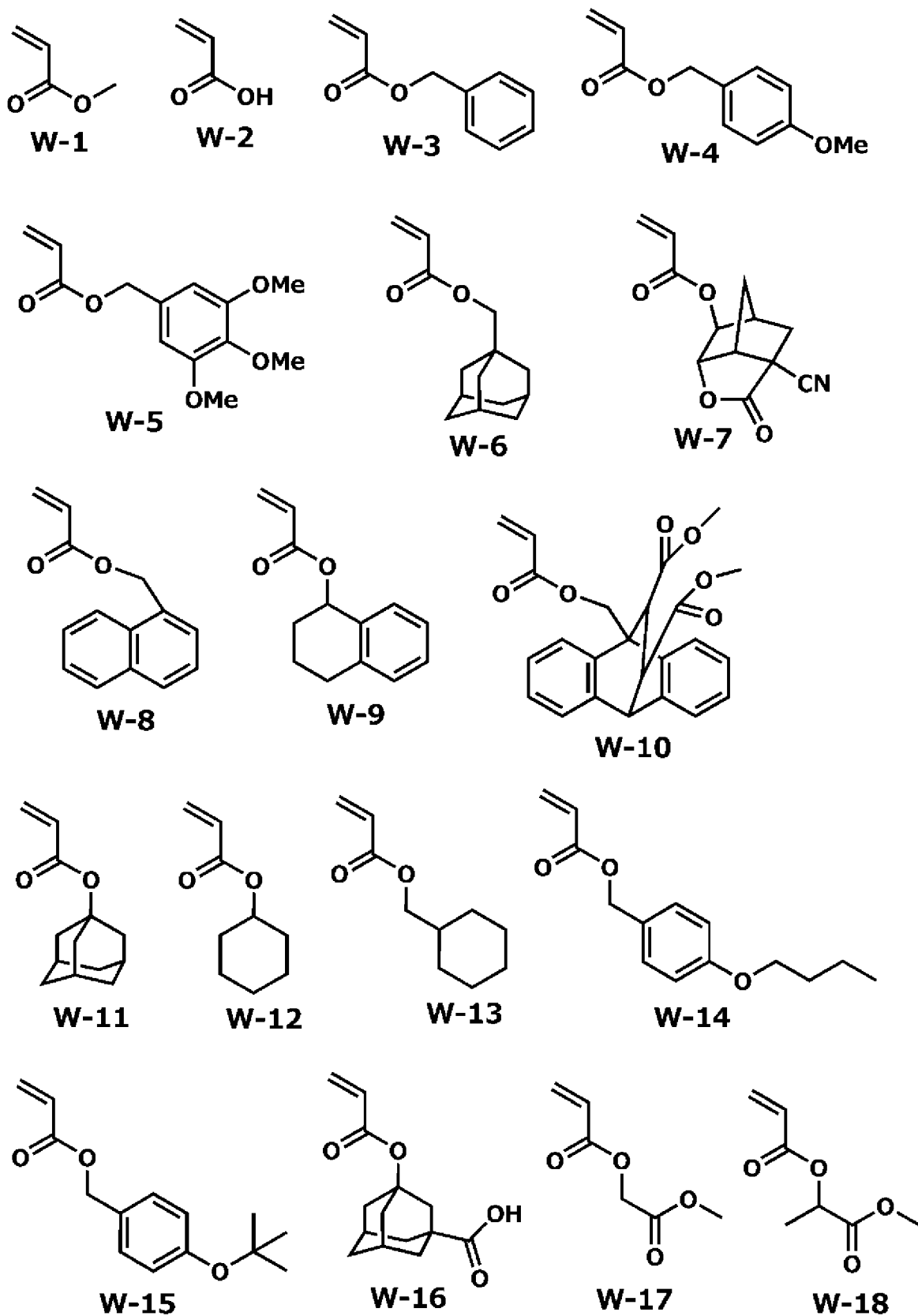
【0154】 以下示出特定末端基為高分子型特定末端基時的對應於可包含於 Y^0 (聚合物鏈) 中的單體單元的單體的具體例 (W-1~W-57), 但本發明並不限定於此。此外, 所謂對應於單體單元的單體係指當認為該單體的聚合性基進行了聚合反應時所得到的結構為該單體單元之結構的單體, 該單體單元並不必為實際上使用該單體而得到的單體單元 (例如, 可以使用另一種單體進行聚合反應後, 藉由化學反應改變結構來得到該單體單元)。作為單體的聚合性基, 例如, 可舉出乙烯基、烯丙基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基等含有碳-碳雙鍵之基團。作為聚合反應, 例如, 可舉出加成聚合反應。作為單體單元和與該單體單元對應的單體之例, 可舉出由下述式 (RM-1) 表示的單體單元和作為與此對應的單體的由下述式 (RM-2) 表示的單體。

【0155】 [化學式 35]

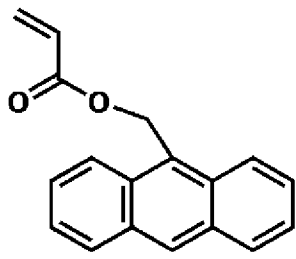


【0156】 式 (RM-1) 及 (RM-2) 中, R^{100} 表示氫原子或取代基。 R^{101} 表示取代基。 $*^1$ 及 $*^2$ 表示鍵結位置。

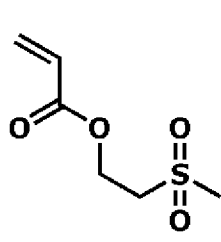
【0157】 [化學式 36]



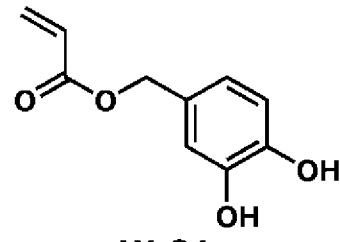
【0158】 [化學式 37]



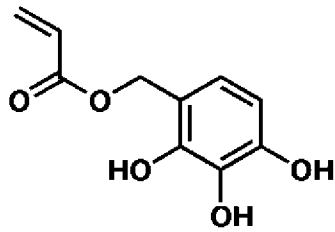
W-19



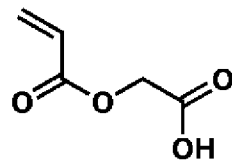
W-20



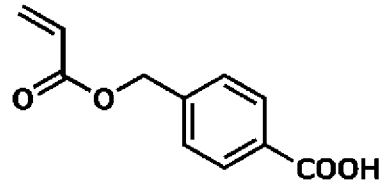
W-21



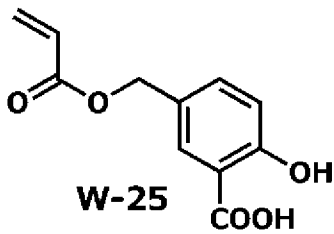
W-22



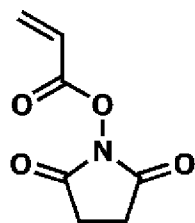
W-23



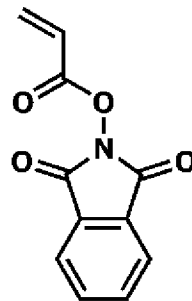
W-24



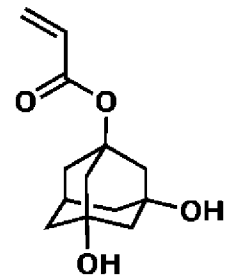
W-25



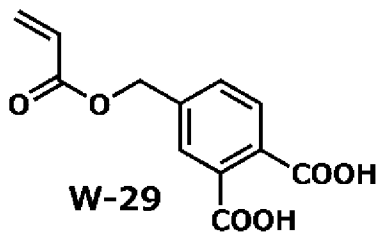
W-26



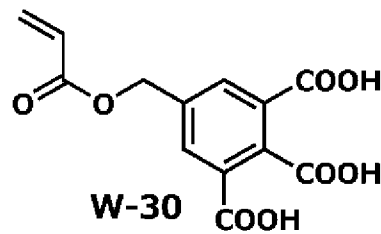
W-27



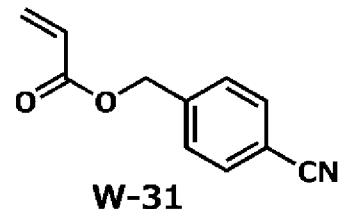
W-28



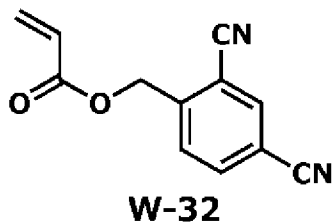
W-29



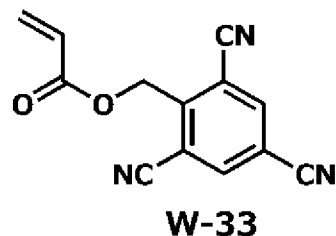
W-30



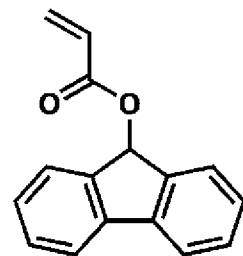
W-31



W-32

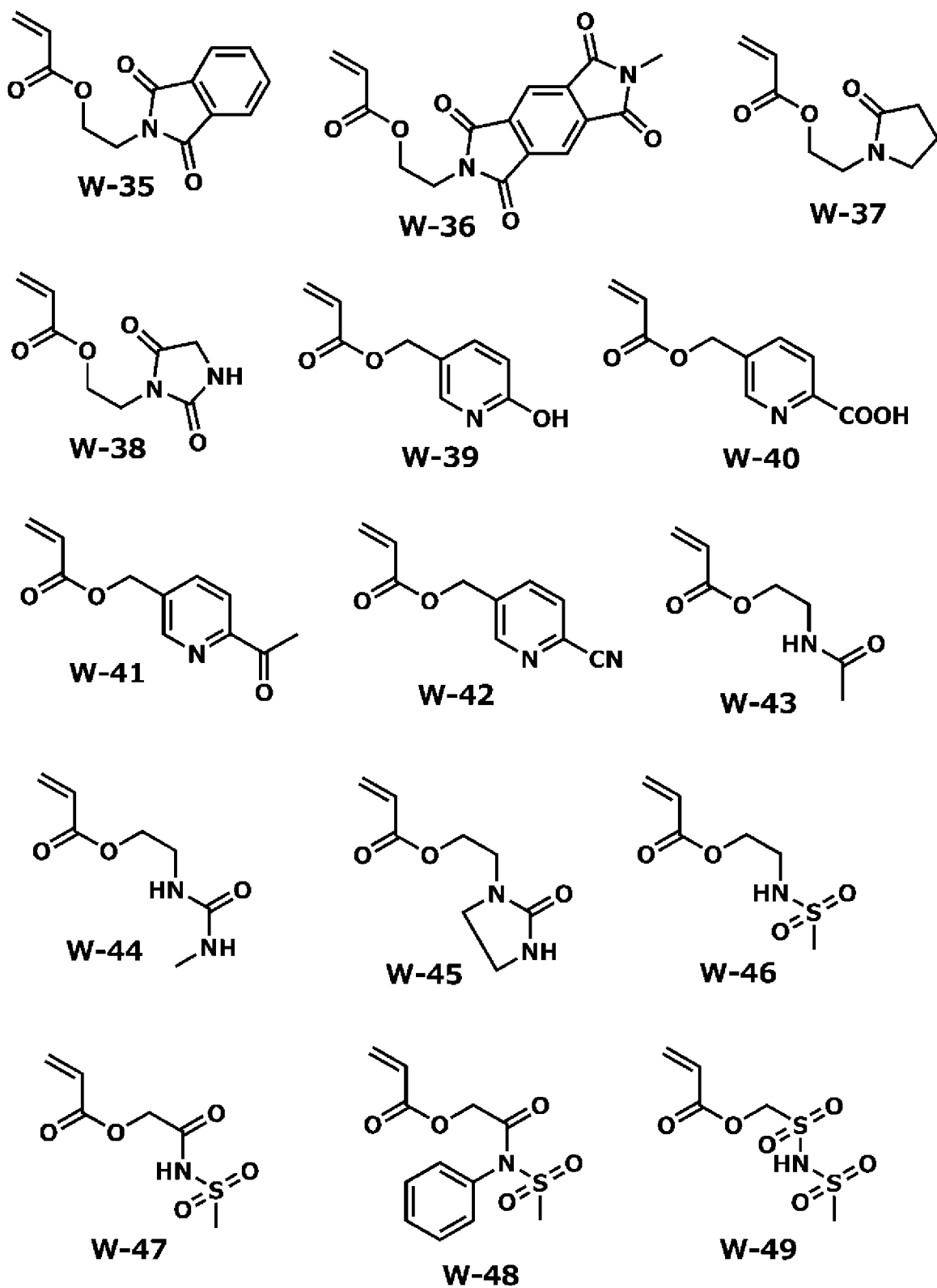


W-33

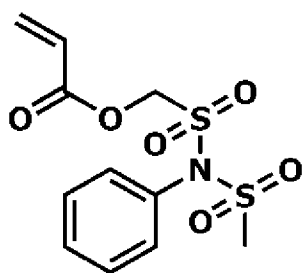


W-34

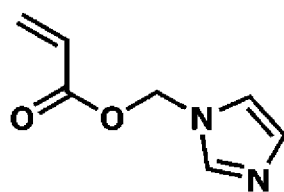
【0159】 [化學式 38]



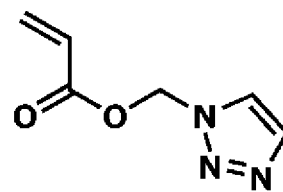
【0160】 [化學式 39]



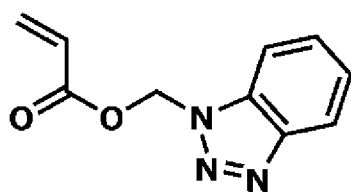
W-50



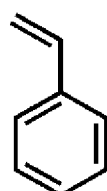
W-51



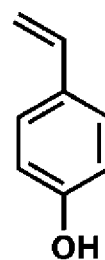
W-52



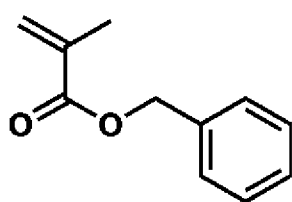
W-53



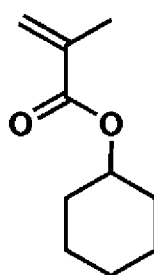
W-54



W-55



W-56



W-57

【0161】 W-1~W-57 的分散能量項 (δ_D)、極化能量項 (δ_P)、氫鍵能量項 (δ_H) 及 SP 值顯示於下述表 2 及表 3。

【0162】 [表 2]

No	δ_n	δ_p	δ_m	SIP 値(MPa ^{1/2})
W-1	16.05	6.21	7.53	18.78
W-2	15.77	5.76	8.49	18.81
W-3	17.77	3.89	5.43	18.98
W-4	18.15	5.39	6.26	19.94
W-5	18.14	5.31	6.96	20.14
W-6	16.85	3.79	3.69	17.66
W-7	17.79	9.70	5.46	20.99
W-8	19.14	3.83	5.25	20.21
W-9	18.26	3.70	4.00	19.06
W-10	18.56	2.82	3.98	19.19
W-11	16.89	3.93	3.74	17.74
W-12	16.94	3.54	4.83	17.97
W-13	16.89	3.36	4.66	17.84
W-14	17.63	4.47	5.37	18.96
W-15	17.14	3.92	4.52	18.15
W-16	17.74	5.77	8.28	20.41
W-17	16.76	6.34	8.42	19.80
W-18	16.59	5.26	7.37	18.90
W-19	20.51	4.97	6.02	21.95
W-20	17.17	14.37	8.44	23.93
W-21	19.04	6.41	13.38	24.14
W-22	19.44	6.65	14.05	24.89
W-23	17.35	8.14	14.75	24.18
W-24	18.56	6.05	9.35	21.64
W-25	18.95	6.35	13.36	24.04
W-26	19.24	10.69	7.71	23.32
W-27	20.20	8.07	6.11	22.59
W-28	18.48	7.94	10.25	22.57
W-29	18.75	6.29	12.42	23.35

[(0163)] [表 3]

No	δ_o	δ_f	δ_m	SP 值(MPa ^{1/2})
W-30	18.70	6.63	14.88	24.80
W-31	18.62	7.87	5.00	20.82
W-32	19.03	9.93	4.36	21.90
W-33	19.36	11.37	3.45	22.72
W-34	19.17	3.19	3.72	19.79
W-35	19.58	7.04	5.45	21.51
W-36	20.79	7.79	6.04	23.01
W-37	17.76	7.51	6.86	20.47
W-38	18.91	15.38	9.62	26.20
W-39	18.54	7.43	11.00	22.80
W-40	18.53	7.52	9.77	22.26
W-41	18.46	8.35	5.96	21.12
W-42	18.58	9.46	5.56	21.58
W-43	17.65	11.81	9.63	23.32
W-44	17.87	11.82	10.74	23.97
W-45	18.23	9.08	8.85	22.21
W-46	17.42	14.12	9.63	24.40
W-47	18.45	20.60	12.47	30.34
W-48	18.80	15.10	7.97	25.40
W-49	18.17	21.85	12.57	31.07
W-50	18.86	17.49	10.34	27.72
W-51	17.98	8.16	7.32	21.06
W-52	17.95	10.29	7.85	22.13
W-53	18.95	8.42	5.80	21.53
W-54	17.84	2.46	3.51	18.35
W-55	18.74	5.30	10.10	21.94
W-56	17.53	3.50	4.94	18.55
W-57	16.81	3.19	4.37	17.66

(0164) 由式 (U-1) 表示的末端基的分子量較佳為小於主鏈的數量平均分子量。所謂由式 (U-1) 表示的末端基的分子量，當其為低分子型特定末端基時，設為由式 (U-111) 表示的化合物的分子量，當其為高分子型特定末端基時，設為藉由 GPC 測定求出的由式 (U-1) 表示的末端基的數量平均分子量。

由式 (U-1) 表示的末端基的分子量較佳為小於 5000。

(0165) 可依據常規方法 (例如自由基聚合) 合成特定樹脂。例如，當

使用自由基聚合時，可適用使用具有酸性基或極性基的聚合引發劑的方法。作為具有酸性基或極性基的聚合引發劑，可使用偶氮系引發劑或有機過氧化物等，較佳為使用偶氮系引發劑。作為具有酸性基或極性基的偶氮系引發劑，可舉出 VA-057、VA-086、VA-061、V-50、VA-044、V-501（富士軟片和光純藥股份有限公司製）等。又，亦可適用使用具有酸性基或極性基的硫醇化合物作為鏈轉移劑的方法。

作為藉由 GPC 法測定的聚苯乙烯換算值，特定樹脂的重量平均分子量（Mw）較佳為 1000~200000，更佳為 2500~150000，進一步較佳為 5000~80000。當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，亦能夠進一步抑制因顯影性劣化及粘度增加而導致的製膜性劣化。

作為藉由 GPC 法測定的聚苯乙烯換算值，特定樹脂的數量平均分子量（Mn）較佳為 1000~100000，更佳為 2000~80000，進一步較佳為 5000~60000。

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好。

【0166】 在本發明之光阻組成物中，特定樹脂之含量，相對於光阻組成物的總固體成分，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。特定樹脂之含量的上限並無特別限定，可以為 100 質量%以下、亦可以為 99 質量%以下、亦可以為 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。

【0167】 [溶劑]

本發明之光阻組成物較佳為含有溶劑。

溶劑較佳為包含 (M1) 及 (M2) 中的至少一者，該 (M1) 為丙二醇單烷基醚羧酸酯，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、內酯及碳酸伸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) 之外的成分。

【0168】 當組合使用這種溶劑和特定樹脂時，可提高光阻組成物之塗佈性的同時，容易形成顯影缺陷數少的圖案。作為其理由，推測為這是由於該等溶劑在特定樹脂的溶解性、沸點及粘度之平衡方面優異，故能夠抑制作為光阻組成物的組成物膜之光阻膜的膜厚不均及旋塗中析出物的產生等。

【0169】 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)。

【0170】 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-Methoxypropionate) 或 3-乙氧基丙酸乙酯 (EEP: ethyl 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。

【0171】 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、 γ -丁內酯或碳酸伸丙酯。

【0172】 作為溶劑，除了上述成分之外，亦較佳為含有碳數為 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。

【0173】 溶劑較佳為包含成分 (M1)。溶劑更佳為實質上僅包含成分 (M1)，或者係成分 (M1) 與其他成分的混合溶劑。在後一種情況下，溶劑進一步較佳為包含成分 (M1) 和成分 (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) 和成分 (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，可進一步減少顯影缺陷的數量。

【0174】 此外，當溶劑包含成分 (M1) 和成分 (M2) 兩者時，成分 (M1) 與成分 (M2) 的質量比，例如，可以為 99/1 以下。

【0175】 當溶劑進一步包含除成分 (M1) 及 (M2) 之外的成分時，除了成分 (M1) 及 (M2) 之外的成分之含量，相對於溶劑之總量，較佳為 5 ~ 30 質量%。

【0176】 本發明之光阻組成物中的溶劑之含量，從具有更好的塗佈性之觀點而言，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%。

【0177】 [其他成分]

本發明之光阻組成物可以含有特定樹脂及溶劑以外的其他成分。

作為其他成分並無特別限制，例如，可舉出離子性化合物（具體而言，光分解型鎘鹽化合物）、疏水性樹脂、界面活性劑等。

【0178】 <離子性化合物>

本發明之光阻組成物，較佳為含有離子性化合物。離子性化合物較佳為與上述特定樹脂相異的成分。

離子性化合物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。

作為離子性化合物較佳為鎘鹽。亦即，本發明之光阻組成物較佳為含有鎘鹽。作為離子性化合物，更較佳為藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的鎘鹽結構之化合物（光分解型鎘鹽化合物）。

當光阻組成物含有光分解型鎊鹽化合物等離子性化合物時，在未曝光部分中，特定樹脂經由可包含於特定樹脂中的上述特定官能基，容易與離子性化合物凝聚。另一方面，如果被曝光，將產生離子性化合物與上述特定官能基之間的解離或光分解型鎊鹽化合物的裂解，從而可解除上述凝聚結構。亦即，藉由上述作用，光阻膜在未曝光部和曝光部中的溶解對比進一步提高，從而本發明之效果容易變得更加優異。

當光阻組成物包含光分解型鎊鹽化合物等離子性化合物時，光阻組成物所包含的特定樹脂較佳為具有上述特定官能基。

【0179】 以下，將對光分解型鎊鹽化合物進行說明。

所謂光分解型鎊鹽化合物，較佳為具有至少一個由陰離子部位和陽離子部位構成的鹽結構部位，並且係藉由曝光分解而產生酸（較佳為有機酸）的化合物。

光分解型鎊鹽化合物的上述鹽結構部位，從藉由曝光容易分解並且有機酸之生成性更加優異之觀點而言，其中，較佳為由有機陽離子部位及親核性極低的有機陰離子部位構成。

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

作為光分解型鎊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。

【0180】 作為藉由上述曝光之作用而從光分解型鎊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、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鎊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, 當光分解型鎊鹽化合物為後述的光分解型鎊鹽化合物 PG2 時, 藉由光分解型鎊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。

【0181】 在光分解型鎊鹽化合物中, 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、由式 (ZaI) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI)) 或由式 (ZaII) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaII))。

【0182】 (光分解型鎊鹽化合物 PG1)

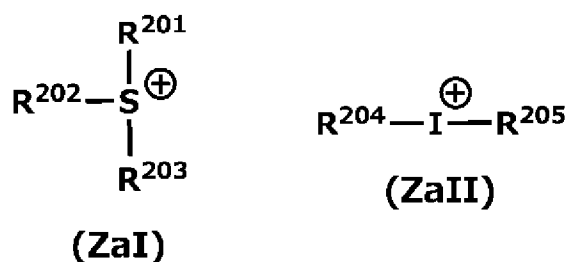
作為光分解型鎊鹽化合物之較佳態樣之一例, 可舉出由「 $M^+ X^-$ 」表示的鎊鹽化合物且藉由曝光產生有機酸的化合物(以下亦稱為「光分解型鎊鹽化合物 PG1」)。

在由「 $M^+ X^-$ 」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, 將對光分解型鎊鹽化合物 PG1 進行說明。

【0183】 作為光分解型鎊鹽化合物 PG1 中的由 M^+ 表示的有機陽離子, 較佳為由式 (ZaI) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI)) 或由式 (ZaII) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaII))。

【0184】 [化學式 40]



【0185】 上述式 (ZaI) 中,

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

作為 R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 的有機基的碳數通常為 1~30，較佳為 1~20。又， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環結構，亦可以於環內含有氧原子、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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0186】 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))。

【0187】 首先，將對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

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

芳基銻陽離子，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，亦可以係在環內包含氧原子、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。

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

【0188】 作為芳基銻陽離子中所包含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以係具有含有氧原子、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。當芳基銻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。

【0189】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，分別獨立地較佳為烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~14）、烷氧基（例如碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子（例如氟、碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基及苯硫基等。

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。

【0190】 接下來，將對陽離子（ZaI-2）進行說明。

陽離子（ZaI-2）係式（ZaI）中的 $R^{201} \sim R^{203}$ 分別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。

$R^{201} \sim R^{203}$ 分別獨立地較佳為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基、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。

【0191】 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）。

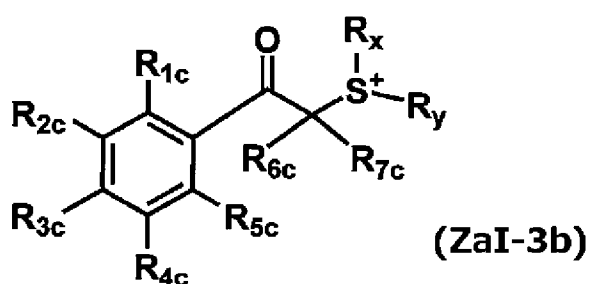
$R^{201} \sim R^{203}$ 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如碳數 1~5）、羥基、

氰基、或硝基取代。

【0192】 接下來，將對陽離子 (ZaI-3b) 進行說明。

陽離子 (ZaI-3b) 係由下述式 (ZaI-3b) 表示的陽離子。

【0193】 [化學式 41]



【0194】 式 (ZaI-3b) 中，

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

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

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

【0195】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、及 R_x 與 R_y 可以分別相互鍵結而形成環，該環可以分別獨立地包含氧原子、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、及兩個以上的該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。

【0196】 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。

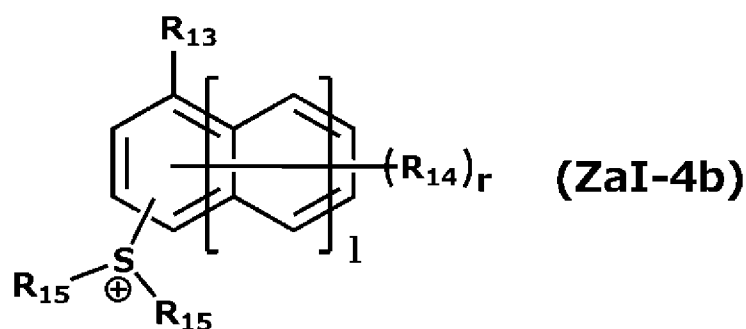
作為 R_{5c} 與 R_{6c} 、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出伸甲基及伸乙基等。

【0197】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 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 、及 R_x 與 R_y 分別相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0198】 接下來，將對陽離子 (ZaI-4b) 進行說明。

陽離子 (ZaI-4b) 係由下述式 (ZaI-4b) 表示的陽離子。

【0199】 [化學式 42]



【0200】 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)。該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)。該等

基團可以具有取代基。 R_{14} 存在複數個時，分別獨立地表示羥基等上述基團。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。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。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。

【0201】 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。

【0202】 接下來，將對式 (ZaII) 進行說明。

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

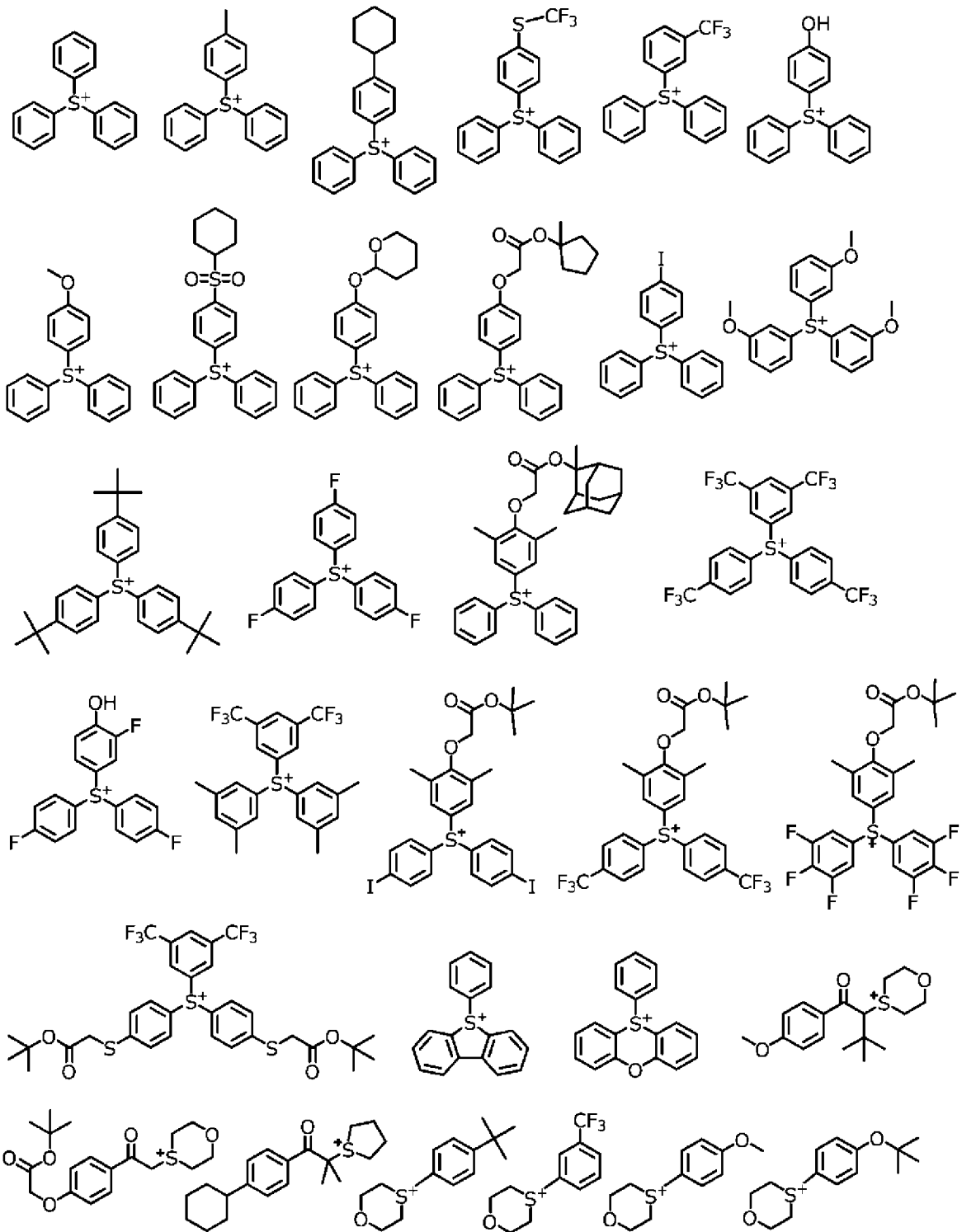
作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為碳數 2~20 的芳基，更佳為苯基或萘基，特佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以係具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃、及苯並噻吩等。

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）。

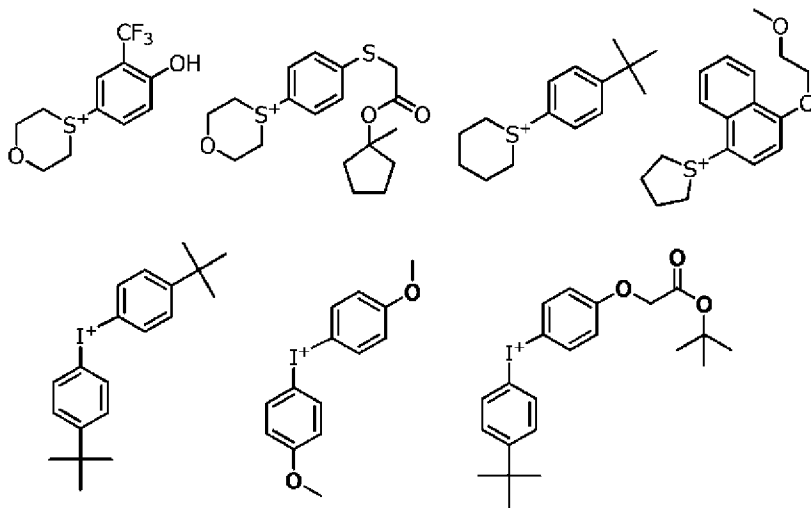
【0203】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如，碳數 1~15）、環烷基（例如，碳數 3~15）、芳基（例如，碳數 6~15）、烷氧基（例如，碳數 1~15）、鹵素原子、羥基及苯硫基。

【0204】 以下示出由 M^+ 表示的有機陽離子之具體例，但本發明並不限制於此。

【0205】 [化學式 43]



【0206】 [化學式 44]



【0207】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG1 中的由 X⁻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。

【0208】 作為上述有機陰離子，例如，亦較佳為由下述式（DA）表示的有機陰離子。

【0209】 [化學式 45]

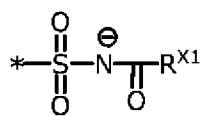


【0210】 式（DA）中，A₃₁⁻表示陰離子性基。R_{a1}表示氫原子或一價的有機基。L_{a1}表示單鍵或二價的連結基。A₃₁⁻和 R_{a1}可以相互鍵結而形成環。

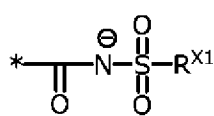
【0211】 A₃₁⁻表示陰離子性基。作為由 A₃₁⁻表示的陰離子性基並無特別限制，例如，較佳為選自由式（BA-1）～（BA-14）表示的基團所組成之群組中的基團，更佳為式（BA-1）、式（BA-2）、式（BA-3）、式（BA-4）、式（BA-5）、式（BA-6）、式（BA-10）、式（BA-12）、式（BA-13）、及式（BA-

14)。

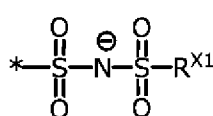
【0212】 [化學式 46]



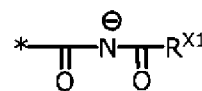
(BA-1)



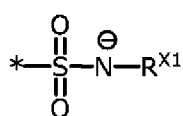
(BA-2)



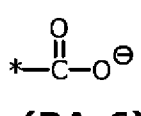
(BA-3)



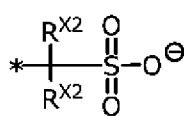
(BA-4)



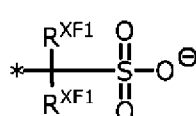
(BA-5)



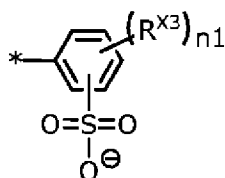
(BA-6)



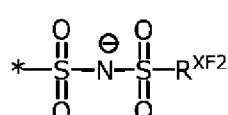
(BA-7)



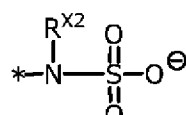
(BA-8)



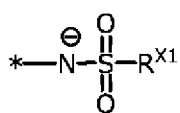
(BA-9)



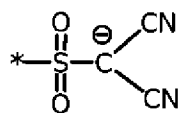
(BA-10)



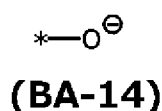
(BA-11)



(BA-12)



(BA-13)



(BA-14)

【0213】 式 (BA-1) ~ (BA-14) 中，* 表示鍵結位置。

式 (BA-1) ~ (BA-5)、及式 (BA-12) 中， R^{X1} 分別獨立地表示一價的有機基。

式 (BA-7) 及 (BA-11) 中， R^{X2} 分別獨立地表示氫原子、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^{XF1} 表示氫原子、氟原子或全氟烷基。其中，兩個 R^{XF1} 中的至少一個表示氟原子或全氟烷基。式 (BA-8) 中的兩個 R^{XF1} 可以相同亦可以不同。

式 (BA-9) 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。

式 (BA-10) 中, R^{XF2} 表示氟原子或全氟烷基。

與由式 (BA-14) 的 * 表示的鍵結位置相互鍵結之對象, 較佳為可以具有取代基的伸苯基。作為上述伸苯基可以具有的取代基, 可舉出鹵素原子等。

【0214】 式 (BA-1) ~ (BA-5) 及式 (BA-12) 中, R^{X1} 分別獨立地表示一價的有機基。

作為 R^{X1} 較佳為烷基 (可以為直鏈狀或支鏈狀。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, 由 R^{X1} 表示的上述基團可以具有取代基。

式 (BA-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-中的硫原子中之任一者。

【0215】 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。

【0216】 R^{X1} 中的環烷基可以具有的取代基並無特別限制, 較佳為烷基 (可以為直鏈狀或支鏈狀。較佳為碳數 1 ~ 5)。作為 R^{X1} 中的環烷基的環員原子的碳原子中一個以上的碳原子可以被羰基碳原子取代。

【0217】 R^{X1} 中的烷基的碳數較佳為 1 ~ 10, 更佳為 1 ~ 5。

R^{X1} 中的烷基可以具有的取代基並無特別限制, 例如, 較佳為環烷基、氟原子或氫基。作為上述取代基的環烷基之例, 與在 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 $-CH_2-$ 可以被羰基取代。

【0218】 作為 R^{X1} 中的芳基，較佳為苯基。

R^{X1} 中的芳基可以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。

【0219】 式 (BA-7) 及 (BA-11) 中， R^{X2} 分別獨立地表示氫原子、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。

【0220】 式 (BA-8) 中， R^{XF1} 表示氫原子、氟原子或全氟烷基。其中，複數個 R^{XF1} 中的至少一個表示氟原子或全氟烷基。式 (BA-8) 中的兩個 R^{XF1} 可以相同亦可以不同。由 R^{XF1} 表示的全氟烷基的碳數較佳為 1~15，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

【0221】 式 (BA-9) 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。

【0222】 式 (BA-10) 中， R^{XF2} 表示氟原子或全氟烷基。

由 R^{XF2} 表示的全氟烷基的碳數較佳為 1~15，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

【0223】 式 (DA) 中， R_{a1} 的一價有機基碳數並無特別限制，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，可以為直鏈狀或支鏈狀，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} 及 R_{a1} 可以相互鍵結而形成環。

【0224】 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、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、及將該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。

【0225】 作為光分解型鎘鹽化合物 PG1，例如，亦較佳為使用國際公開第 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]中所揭示之光酸產生劑等。

【0226】 光分解型鎘鹽化合物 PG1 的分子量，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 的分子量較佳為 100 以上。

【0227】 (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 係具有兩個以上的上述鹽結構部位且藉由曝光產生多價的有機酸的化合物。

以下，將對光分解型鎘鹽化合物 PG2 進行說明。

【0228】 《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 的化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射產生包含源自下述結構部位 X 的下述第一酸性部位和源自下述結構部位 Y 的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。

【0229】 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 。

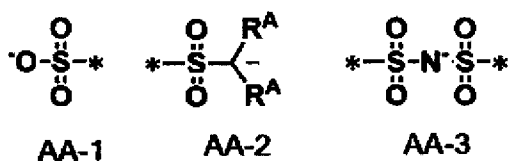
上述化合物 PI 相當於對化合物 (I) 照射光化射線或放射線時產生的酸。

【0230】 當化合物 (I) 具有兩個以上的結構部位 X 時，結構部位 X 可以分別相同亦可以不同。又，兩個以上上述 A_1^- 及兩個以上上述 M_1^+ 可以分別相同亦可以不同。

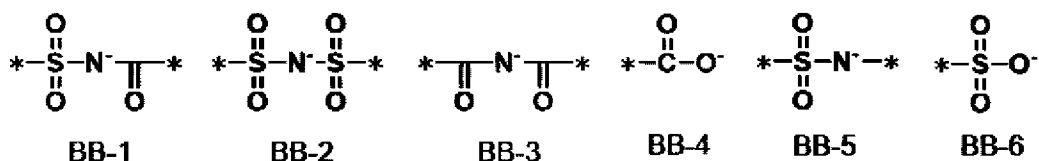
又，化合物 (I) 中，上述 A_1^- 及上述 A_2^- 、以及上述 M_1^+ 及上述 M_2^+ 可以分別相同亦可以不同，但上述 A_1^- 及上述 A_2^- 較佳為分別不同。

【0231】 陰離子部位 A_1^- 及陰離子部位 A_2^- 係含有帶負電荷的原子或原子團的結構部位，例如，可舉出選自由以下所示的式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 所組成之群組中的結構部位。此外，在以下的式 (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。作為由 R^A 表示的一價的有機基，可舉出氰基、三氟甲基、及甲磺醯基等。

【0232】 [化學式 47]



【0233】 [化學式 48]



【0234】 又，陽離子部位 M_1^+ 及陽離子部位 M_2^+ 係包含帶正電荷的原子或原子團的結構部位，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，較佳為由上述式 (ZaI) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI)) 或由式 (ZaII) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaII))。

【0235】 《化合物 (II)》

化合物 (II) 係具有兩個以上的上述結構部位 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 的上述第一酸性部位和上述結構部位 Z 的酸的化合物。

結構部位 Z：能夠中和酸的非離子性之部位。

【0236】 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^+ 而成的由 HA_1 表示的酸性部位的化合物 PII (酸)。亦即，化合物 PII 表示具有由上述 HA_1 表示的酸性部位和作為能夠中和酸的非離子性部位的結構部位 Z 的化合物。

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 可以分別相同亦可以不同。又，兩個以上上述 A_1^- 及兩個以上上述 M_1^+ 可以分別相同亦可以不同。

【0237】 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的部位。

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。所謂含有無助於 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。

【0238】 [化學式 49]



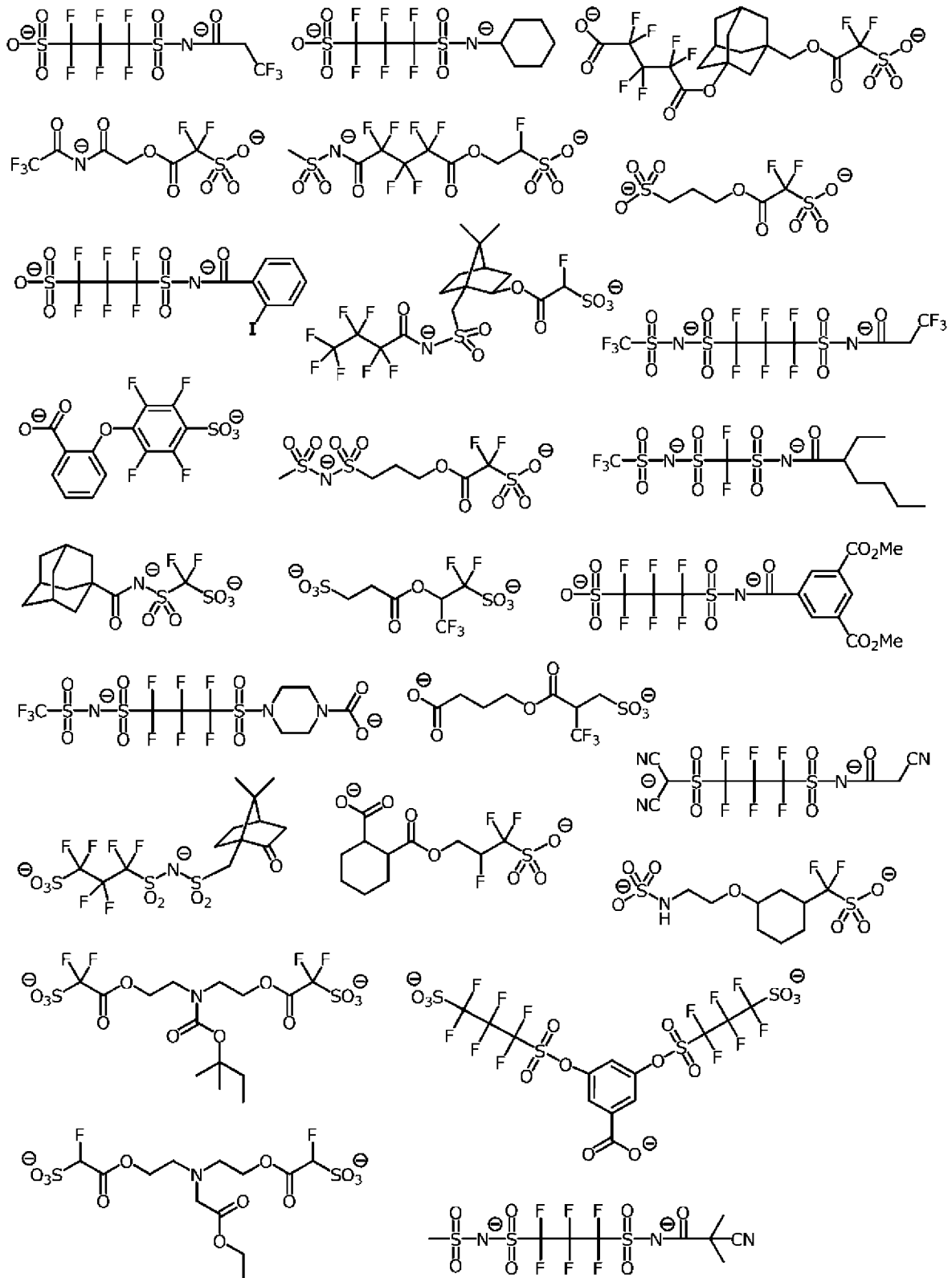
【0239】 作為可與質子靜電地相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1~3 級胺結構、吡啶結構、咪唑結構、及吡嗪結構等，其中，較佳為 1~3 級胺結構。

【0240】 光分解型鎩鹽化合物 PG2 的分子量較佳為 100~10000，更佳為 100~2500，進一步較佳為 100~1500。

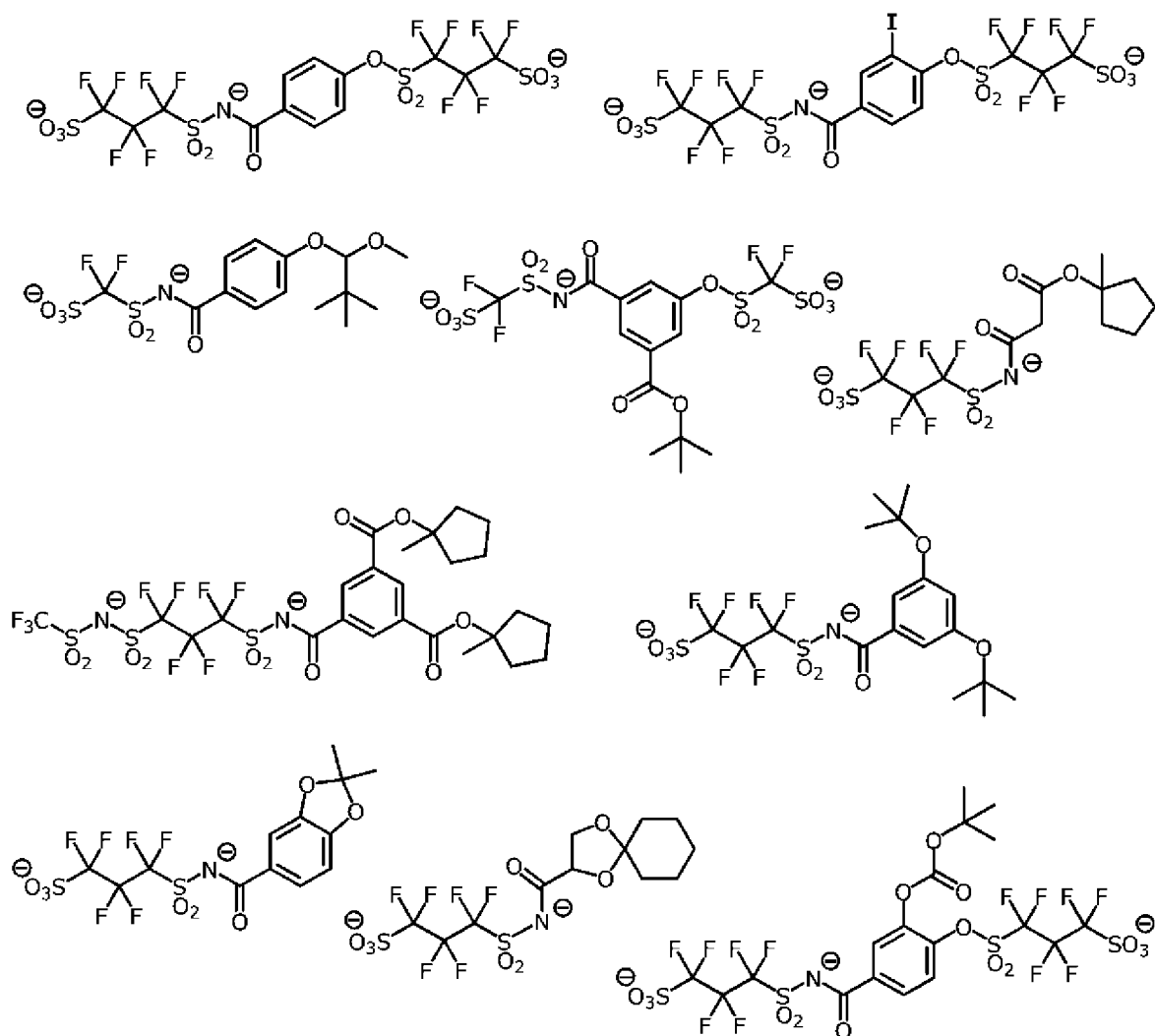
【0241】 作為光分解型鎩鹽化合物 PG2，可引用例示於國際公開第 2020/158313 號之段落[0023]~[0095]中的化合物。

【0242】 以下，示出光分解型鎩鹽化合物 PG2 可具有的除陽離子之外的部位的一例。

【0243】 [化學式 50]



【0244】 [化學式 51]



【0245】 當本發明之光阻組成物包含離子性化合物時，離子性化合物之含量並無特別限制，相對於光阻組成物之總固體成分，較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上，進一步較佳為 5.0 質量%以上。又，離子性化合物之含量，相對於光阻組成物之總固體成分，較佳為 50.0 質量%以下，更佳為 40.0 質量%以下。

離子性化合物可以單獨使用一種，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。

【0246】 <疏水性樹脂>

本發明之光阻組成物，可以進一步含有與特定樹脂相異的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏向存在於光阻膜之表面，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，可舉出控制光阻膜表面對於顯影液的靜態及動態之接觸角，以及抑制逸氣。

【0247】 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 部分結構中之任一者以上，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。該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。

【0248】 當本發明之光阻組成物含有疏水性樹脂時，疏水性樹脂之含量，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。

【0249】 <界面活性劑>

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

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。

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

當光阻組成物含有界面活性劑時，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，

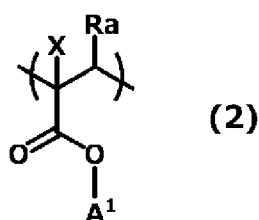
較佳為其合計含量在上述較佳含量範圍內。

【0250】 本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物(光阻組成物)之較佳一態樣係一種含有樹脂和溶劑之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

上述樹脂包含含有由下述式(2)表示的重複單元的主鏈、及與上述主鏈鍵結的由下述式(U-1)表示的末端基。

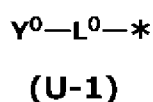
各成分及各式的詳細內容如上所述。

【0251】 [化學式 52]



【0252】 式(2)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基，Ra表示氫原子或取代基。A¹表示有機基。

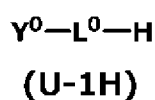
【0253】 [化學式 53]



【0254】 上述式(U-1)中，Y⁰表示氫原子或取代基。L⁰表示不含單體單元的二價的連結基。*表示與主鏈的鍵結位置。

其中，氫原子鍵結於*而成的由下述式(U-1H)表示的化合物之SP值為21MPa^{1/2}以上。

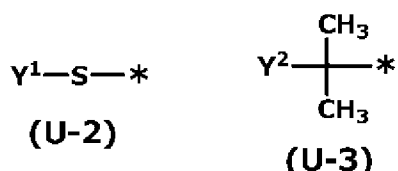
【0255】 [化學式 54]



【0256】 上述式 (U-1H) 中， Y^0 及 L^0 分別表示與上述式 (U-1) 中的 Y^0 及 L^0 相同含義。

【0257】 由上述式 (U-1) 表示的末端基較佳為選自由下述式 (U-2) 表示的基團及由下述式 (U-3) 表示的基團所組成之群組中的至少一種。

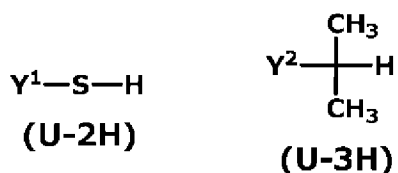
【0258】 [化學式 55]



【0259】 上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中， Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示取代基。 $*$ 表示與主鏈的鍵結位置。

其中，氫原子鍵結於 $*$ 而成的由下述式 (U-2H) 表示的化合物及由下述式 (U-3H) 表示的化合物之 SP 值分別為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上。

【0260】 [化學式 56]



【0261】 上述式 (U-2H) 及上述式 (U-3H) 中， Y^1 及 Y^2 分別表示與上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中的 Y^1 及 Y^2 相同含義。

【0262】 又，本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（光阻組成物）之另一較佳一態樣係一種含有樹脂和溶劑的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

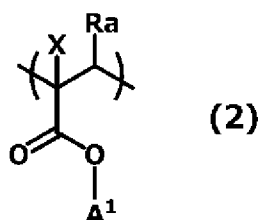
上述樹脂包含含有由下述式 (2) 表示的重複單元的主鏈、及與上述主鏈鍵結的末端基，

上述末端基中的至少一個包含由下述式 (T-1) ~ (T-7) 中之任一個表

示的基團。

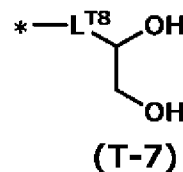
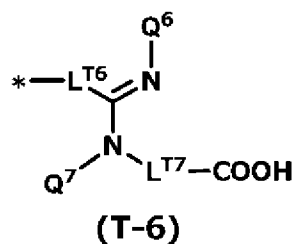
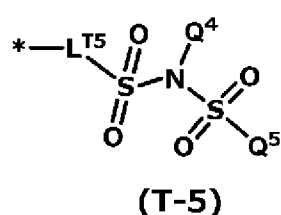
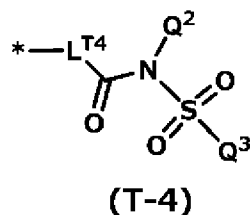
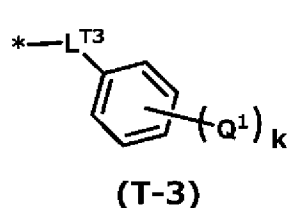
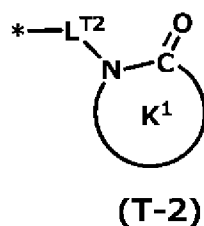
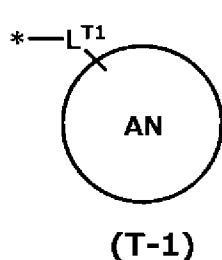
各成分及各式的詳細內容如上所述。

【0263】 [化學式 57]



【0264】 式(2)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基。Ra表示氫原子或取代基。A¹表示有機基。

【0265】 [化學式 58]



【0266】 上述式(T-1)~(T-7)中，L^{T1}~L^{T8}分別獨立地表示單鍵或二價的連結基。AN表示含氮芳香族基。K¹表示包含CO及N的環。Q¹表示磺酸基、烷基羰基、芳基羰基、氰基、羧基、羥基、-CO-NQ⁸Q⁹、-SO₂-NQ⁸Q⁹、-CO-NQ⁸-CO-Q⁹、-CO-NQ⁸-SO₂-Q⁹、-SO₂-NQ⁸-CO-Q⁹、或-SO₂-NQ⁸-SO₂-Q⁹。k表示1~5的整數。當k為2以上時，存在複數個的Q¹可以相互相同亦可以不同。Q²、Q⁴、Q⁶及Q⁷分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或

含氮芳香族基。Q³ 及 Q⁵ 分別獨立地表示烷基、芳基或含氮芳香族基。Q⁸ 及 Q⁹ 分別獨立地表示氫原子或取代基。Q⁸ 及 Q⁹ 可以分別獨立地與式 (T-3) 中所記載的苯環或 L^{T3} 鍵結。* 表示鍵結位置。

【0267】 [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，較佳為包括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。

【0268】 上述圖案形成方法之步驟並無特別限制，較佳為包括以下製程。

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：使用光化射線或放射線對光阻膜進行曝光之製程

製程 3：使用顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影之製程

以下，將對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0269】 <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。

【0270】 作為使用光阻組成物在基板上形成光阻膜之方法，例如，可舉出將光阻組成物塗佈於基板上之方法。

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

【0271】 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，矽、由二氧化矽被覆的矽）上。塗佈方法較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。使用旋轉器進行旋轉塗佈時的旋轉

速度較佳為 1000~3000rpm (rotations per minute : 每分鐘轉數)。

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，可以在光阻膜的基底膜形成各種底塗層膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0272】 作為乾燥方法，例如，可舉出藉由加熱進行乾燥之方法。加熱可以藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備之裝置實施，亦可以使用熱板等實施。加熱溫度較佳為 80~150°C，更佳為 80~140°C，進一步較佳為 80~130°C。加熱時間較佳為 30~1000 秒鐘，更佳為 60~800 秒鐘，進一步較佳為 60~600 秒鐘。

【0273】 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。

【0274】 此外，可以使用頂塗層組成物在光阻膜的上層形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為不與光阻膜混合，而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，可根據日本特開 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 2013-061648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。

又，頂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。

【0275】 <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。

【0276】 曝光後，較佳為在顯影前進行曝光後加熱處理（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°C，更佳為 80~140°C，進一步較佳為 80~130°C。

加熱時間較佳為 10~1000 秒鐘，更佳為 10~180 秒鐘，進一步較佳為 30~120 秒鐘。

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。

【0277】 <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，亦可以為含有有機溶劑之顯影液（以下，亦稱為有機系顯影液），較佳為有機系顯影液。

【0278】 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置一定時間來進行顯影之方法（覆液法（puddle method））、向基板表面噴霧顯

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使顯影液吐出噴嘴掃描一邊使顯影液持續噴出之方法（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°C，更佳為 15~35°C。

【0279】 鹼顯影液，較佳為使用含有鹼的鹼水溶液。鹼水溶液的種類並無特別限制，例如，可舉出包含以四甲基氫氧化銨為代表的四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺、或環狀胺等的鹼水溶液。其中，鹼顯影液較佳為以四甲基氫氧化銨（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。

【0280】 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。

【0281】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述之外的溶劑或水混合。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之含量，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。

【0282】 <其他製程>

上述圖案形成方法較佳為於製程 3 之後包括用沖洗液進行清洗的製程。

【0283】 作為在用鹼顯影液顯影的製程之後的沖洗製程中使用的沖洗液，例如，可舉出純水。此外，可以在純水中添加適量的界面活性劑。

亦可以在沖洗液中添加適量的界面活性劑。

【0284】 在使用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。

【0285】 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括加熱製程（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，根據本製程，亦具有使光阻圖案退火、圖案的表面粗糙度得到改善之效果。沖洗製程之後的加熱製程通常在 40~250°C（較佳為 90~200°C）下、通常進行 10 秒鐘~3 分鐘（較佳為 30 秒鐘~120 秒鐘）。

【0286】 又，可以將所形成之圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。亦即，可以將製程 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，以在基板上形成圖案。

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。乾式蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0287】 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、防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。該等材料中所包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。

【0288】 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過濾的細節。

【0289】 又，作為減少各種材料中所包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。

【0290】 除過濾器過濾之外，還可以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，可使用矽膠及沸石等無機系吸附材料、以及活性炭等有機系吸附材料。為了減少上述各種材料中所包含的金屬等雜質，需要在製造製程中防止金屬雜質的混入。關於金屬雜質是否已從製造裝置中充分去除，可藉由測定用於清洗製造裝置的清洗液中所包含的金屬成分之含量來確認。使用後的清洗液中所包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。

【0291】 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，源自用於合成特定樹脂的原料單體的單體（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。

【0292】 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 型環、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沖洗特性的觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

作為藥液配管，例如，可使用 SUS（不鏽鋼）、或塗覆有已施加防帶電處理的聚乙烯、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）。

【0293】 [電子器件之製造方法]

本發明還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。

本發明之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]

【0294】 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、比率、處理內容及處理步驟等，只要不脫離本發明之主旨，可以適當變更。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。

【0295】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之各種成分]

[樹脂]

作為樹脂，使用下述表 4 所示的 A-1~A-33、B-1~B-6。各樹脂之主鏈以表 4 所示之含量 (mol%) 含有表 4 的重複單元 1~3。重複單元 1~3 之含量係各重複單元相對於主鏈中的所有重複單元的莫耳基準的含有率。各樹脂之主鏈上鍵結有表 4 所示之末端基。表 4 記載了末端基的 SP 值和分子量 (當其為高分子型特定末端基時，藉由 GPC 測定的數量平均分子量)。又，表 4 亦記載了藉由 GPC 測定的各樹脂的數量平均分子量 (總 Mn) 和主鏈的數量平均分子量 (主鏈 Mn)。主鏈 Mn 藉由從總 Mn 中減去末端基的分子量來求得。

A-1~A-33、B-1~B-6 均含有藉由光化射線或放射線之照射而分解的主鏈。A-1~A-33 相當於特定樹脂，B-1~B-6 不相當於特定樹脂。

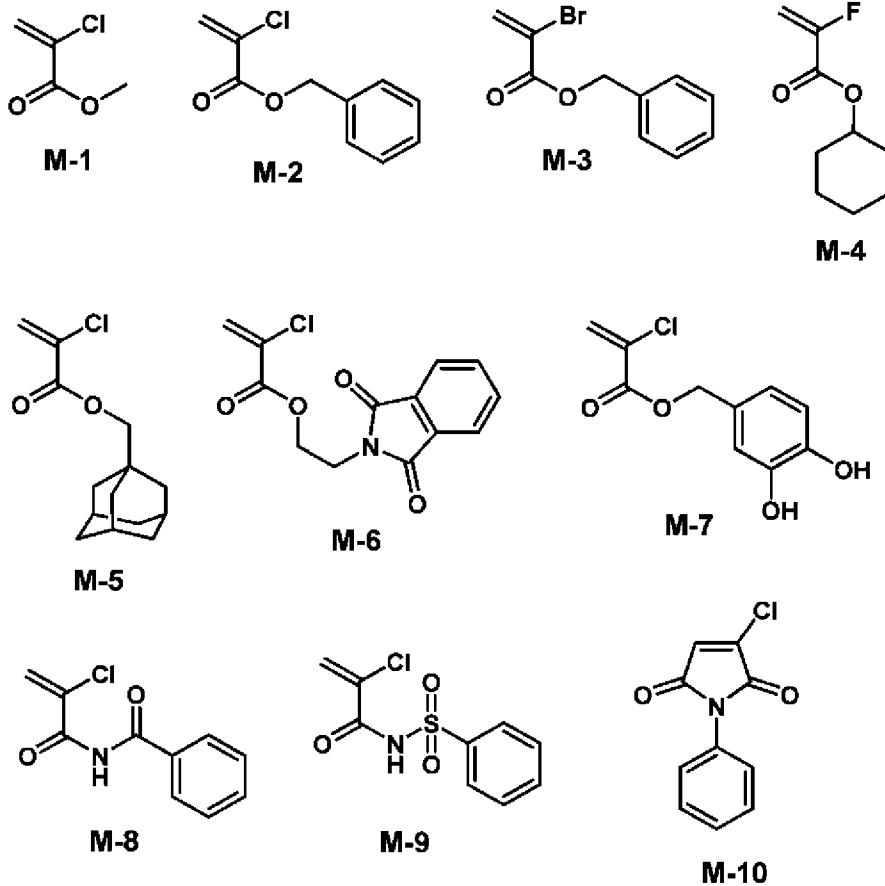
【0296】 [表 4]

樹脂	主鏈						末端基			數量平均分子量	
	重複單元 1		重複單元 2		重複單元 3		種類	SP 值 (MPa ^{1/2})	分子量	總 Mn	主鏈 Mn
	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%					
A-1	N-2	25	M-1	51	N-4	24	M-110	21.69	157	12000	11843
A-2	N-2	49	M-1	25	M-2	26	M-110	21.69	157	14000	13843
A-3	N-2	49	M-1	51	-	-	M-110	21.69	157	8000	7843
A-4	N-2	49	M-1	51	-	-	M-111	22.48	210	14000	13790
A-5	N-2	49	M-1	51	-	-	M-116	24.13	266	30000	29734
A-6	N-2	49	M-1	51	-	-	M-104	25.10	158	32000	31842
A-7	N-2	49	M-1	51	-	-	M-105	25.69	131	9500	9369
A-8	N-2	49	M-1	51	-	-	M-114	26.63	175	15000	14825
A-9	N-2	49	M-1	51	-	-	M-113	27.34	225	18000	17775
A-10	N-2	49	M-1	51	-	-	M-117	29.29	255	18000	17745
A-11	N-2	49	M-1	51	-	-	M-122	30.84	108	19500	19392
A-12	N-2	49	M-1	51	-	-	P-22	21.62	2671	11000	8329
A-13	N-2	49	M-1	51	-	-	P-29	22.10	2771	12000	9229
A-14	N-2	49	M-1	51	-	-	P-28	23.14	3622	37000	33378
A-15	N-2	49	M-1	51	-	-	P-27	23.82	3177	48000	44823
A-16	N-2	49	M-1	51	-	-	P-31	24.10	7987	49000	41013
A-17	N-2	49	M-1	51	-	-	P-26	25.26	3630	54000	50371
A-18	N-2	49	M-1	51	-	-	P-20	26.06	4309	52500	48191
A-19	N-2	49	M-1	51	-	-	P-30	27.39	2046	41000	38954
A-20	N-1	46	M-3	54	-	-	M-111	22.48	210	13000	12790
A-21	N-2	44	M-4	56	-	-	M-111	22.48	210	15000	14790
A-22	N-3	41	M-5	59	-	-	M-111	22.48	210	18000	17790
A-23	N-4	48	M-6	52	-	-	M-105	25.69	131	21000	20869
A-24	N-5	48	M-7	52	-	-	M-105	25.69	131	9500	9369
A-25	N-6	47	M-8	53	-	-	M-105	25.69	131	8000	7869
A-26	N-7	46	M-9	54	-	-	M-122	30.84	108	32000	31892
A-27	N-8	46	M-10	54	-	-	M-122	30.84	108	25000	24892
A-28	-	-	M-7	100	-	-	M-122	30.84	108	15000	14892
A-29	N-3	20	M-7	56	N-4	24	P-29	22.10	2771	31000	28229
A-30	N-5	48	M-7	52	-	-	P-29	22.10	2771	27000	24229
A-31	N-6	47	M-8	53	-	-	P-29	22.10	2771	26000	23229
A-32	N-7	46	M-9	54	-	-	P-26	25.26	3630	22000	18371
A-33	N-8	46	M-10	54	-	-	P-26	25.26	3630	29000	25371
B-1	N-1	48	M-1	52	-	-	M-101	19.45	69	32000	31931
B-2	N-1	48	M-1	52	-	-	M-102	17.47	102	48000	47898
B-3	N-1	48	M-1	52	-	-	M-108	20.02	191	14000	13809
B-4	N-1	46	M-1	54	-	-	P-1R	20.77	4064	42000	37937
B-5	N-1	48	M-1	52	-	-	P-2R	20.29	2212	29000	26789
B-6	N-1	46	M-1	54	-	-	P-3R	18.87	2334	15000	12666

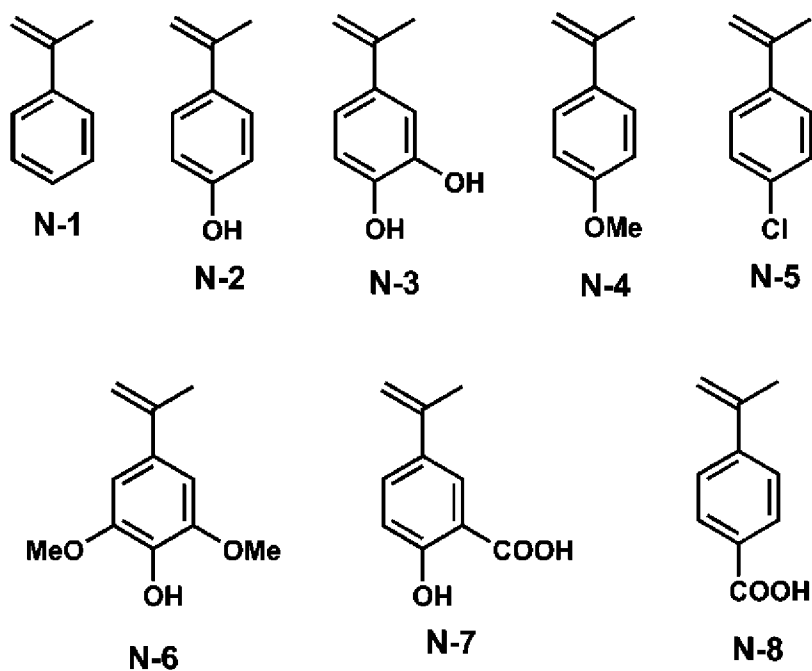
【0297】 對應於表 4 中的重複單元 1~3 之種類 (M-1~M-10, N-1~N-8) 的單體的結構式如下所示。此外，所謂對應於重複單元的單體係指當認為該單體的聚合性基進行聚合反應時所得到的結構為該重複單元之結構的單體，該重複單元並不為實際上使用該單體而得到的重複單元 (例如，可以使用另一種單體進行聚合反應後，藉由化學反應改變結構來得到該重複

單元)。例如，樹脂 A-6 具有將 N-2 作為「對應單體」的重複單元，但如後述之合成例所示，A-6 並非係使用 N-2 得到的樹脂，而係對使用 N-2a 得到的樹脂藉由化學反應改變了結構的樹脂。

【0298】 [化學式 59]



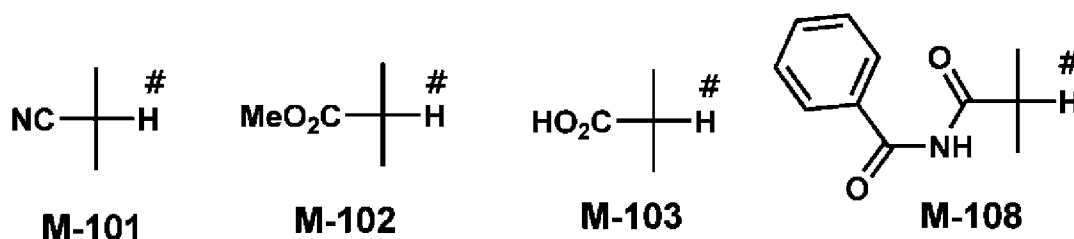
【0299】 [化學式 60]



【0300】 在表 4 的末端基「種類」中，M-104、M-105、M-110、M-111、M-113、M-114、M-116、M-117、M-122 分別對應於由上述式 (U-1H) 表示的化合物之具體例、並且係上述結構式中所記載的#下面的氫原子被去除而成的基團（低分子型特定末端基）。

表 4 中末端基的「種類」中，M-101、M-102 及 M-108 分別對應於下述結構式的化合物，並且係下述結構式中所記載的#下面的氫原子被去除而成的基團。此外，還記載了 M-103 以供參考。

【0301】 [化學式 61]



【0302】 由上述結構式表示的化合物 M-101~M-103 及 M-108 的分散能量項 (δ_D)、極化能量項 (δ_P)、氫鍵能量項 (δ_H) 及 SP 值示於下述表 5。

[(0303)] [表 5]

No	δ_D	δ_P	δ_H	SP 值(MPa ^{1/2})
M-101	15.26	10.83	5.32	19.45
M-102	15.55	5.09	6.13	17.47
M-103	15.29	4.90	10.99	19.46
M-108	17.83	6.30	6.56	20.02

[(0304)] 表 4 中的末端基「種類」中，P-20、P-22、P-26、P-27、P-28、P-29、P-30、P-31 係下述表 6 中所示的末端基(高分子型特定末端基)。又，表 6 中還對 P-1R、P-2R 及 P-3R 進行了記載。

表 6 所示的末端基具有表 6 中所記載的 L^0 (連結基)作為式(U-1)的 L^0 ，並且具有表 6 中所記載的 Y^0 (聚合物鏈)作為式(U-1)的 Y^0 。

表 6 中所記載的 L^0 (連結基)的 M-123~M-126 分別對應於由上述式(L-1)表示的化合物的具體例，並且係上述結構式中所記載的 #¹ 下面的氮原子被去除並與主鏈鍵結，且 #² 下面的氮原子被去除並與 Y^0 鍵結的連結基。

表 6 中所記載的 Y^0 (聚合物鏈)以表 6 所示的含量(mol%)包含表 6 中所示的單體單元 1~3。單體單元 1~3 之含量係各重複單元相對於 Y^0 中的所有重複單元的莫耳基準的含有率。又，表 6 還記載了各種單體單元之單體數(各種單體單元之數量)。與表 6 中之單體單元 1~3 的種類(W-1、W-2、W-3、W-7、W-20、W-21、W-35、W-38、W-47、W-54、W-55、W-56、W-57)對應的單體分別為上述單體。

[(0305)] [表 6]

末端基	L ^o (連結基)	Y ^o (聚合物鏈)									SP 值 (MPa ^{1/2})	末端基 的 Mn
		單體單元 1			單體單元 2			單體單元 3				
		種類	單體數	mol%	種類	單體數	mol%	種類	單體數	mol%		
P-20	M-123	W-38	21	100.0	-	0	0.0	-	0	0.0	26.06	4309
P-21	M-124	W-20	10	100.0	-	0	0.0	-	0	0.0	23.85	1929
P-22	M-123	W-35	10	100.0	-	0	0.0	-	0	0.0	21.62	2671
P-23	M-123	W-38	19	70.4	W-1	8	29.6	-	0	0.0	23.96	4945
P-24	M-123	W-38	10	66.7	W-3	5	33.3	-	0	0.0	23.73	2801
P-25	M-125	W-38	5	23.8	W-1	10	47.6	W-7	6	28.6	21.26	4509
P-26	M-125	W-38	16	88.9	W-2	2	11.1	-	0	0.0	25.26	3630
P-27	M-125	W-21	14	87.5	W-55	2	12.5	-	0	0.0	23.82	3177
P-28	M-126	W-21	15	83.3	W-56	3	16.7	-	0	0.0	23.14	3622
P-29	M-126	W-21	10	66.7	W-54	3	20.0	W-57	2	13.3	22.10	2771
P-30	M-126	W-47	8	80.0	W-54	2	20.0	-	0	0.0	27.39	2046
P-31	M-123	W-38	40	100.0	-	0	0.0	-	0	0.0	24.10	7987
P-1R	M-123	W-21	8	38.1	W-56	13	61.9	-	0	0.0	20.77	4064
P-2R	M-123	W-21	3	27.3	W-56	8	72.7	-	0	0.0	20.29	2212
P-3R	M-123	W-56	12	100.0	-	0	0.0	-	0	0.0	18.87	2334

【0306】 <A-6 的合成例>

在氮氣流下，將 0.99g 環己酮放入三頸燒瓶中並將其加熱至 85°C。接下來，將 12.2g 單體 M-1、17.8g 單體 N-2a、0.3g 聚合引發劑 VA-057（富士軟片和光純藥股份有限公司製）的 20 質量%環己酮溶液及 3.47g 環己酮之混合溶液用 4 小時滴加到上述三頸燒瓶中，滴加結束後，進一步於 85°C 下反應 2 小時。反應完成後，放置冷卻反應液。接下來，將放置冷卻後的反應溶液滴加到攪拌好的 300g 甲醇中，過濾收集藉由滴加而析出之粉體並進行乾燥，從而得到樹脂 A-6a。

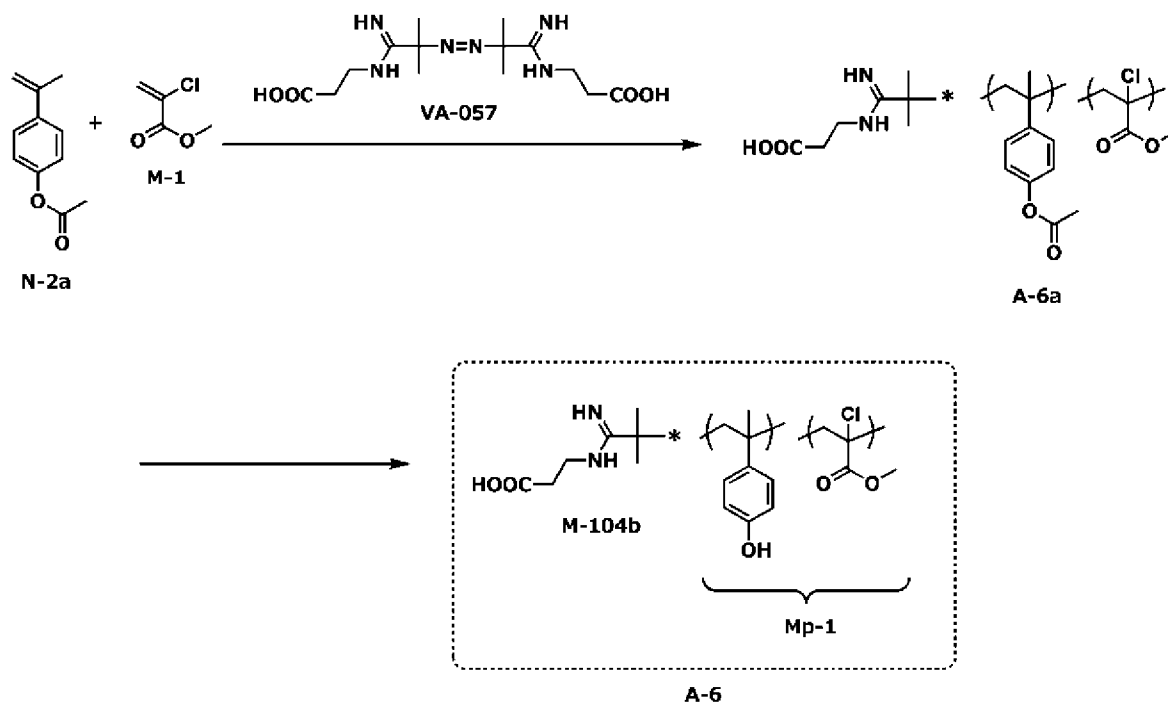
接下來，在氮氣流下，將 A-6a（全部）、12.0g 環己酮及 12.0g 甲醇放入三頸燒瓶中並進行攪拌。接下來，將 2g 三乙胺添加到上述三頸燒瓶中，並於 80°C 下反應 16 小時。

反應完成後，放置冷卻反應液。接下來，將 200g 乙酸乙酯加入放置冷卻後的反應溶液中，並用 70g 0.1mol/l 鹽酸進行清洗，再用 70g 水進行清洗。將得到的乙酸乙酯溶液進行濃縮，並溶解於 20g 甲醇中，然後將得到的溶液滴加到 200g 水中，過濾收集析出之粉體並進行乾燥，從而得到 9.8g A-6。

【0307】 A-6 具有由下述 Mp-1 表示的主鏈和與主鏈鍵結的由下述 M-104b 表示的末端基（上述 M-104 的#下面的氫原子被去除而成的基團）。M-

104b 中的 * 表示與主鏈的鍵結位置。

【0308】 [化學式 62]



【0309】 <A-11 的合成例>

在氮氣流下，將 0.99g 環己酮放入三頸燒瓶中並將其加熱至 85°C。接下來，將 12.2g 單體 M-1、17.8g 單體 N-2a、0.3g α -硫代甘油（東京化成公司製）、0.1g 聚合引發劑 V-601（富士軟片和光純藥股份有限公司製）的 20 質量%環己酮溶液及 3.47g 環己酮之混合溶液用 4 小時滴加到上述三頸燒瓶中，滴加結束後，進一步在 85°C 下反應 2 小時。反應完成後，放置冷卻反應液。接下來，將放置冷卻後的反應溶液滴加到攪拌好的 300g 甲醇中，過濾收集藉由滴加而析出之粉體並進行乾燥，從而得到 A-11a。

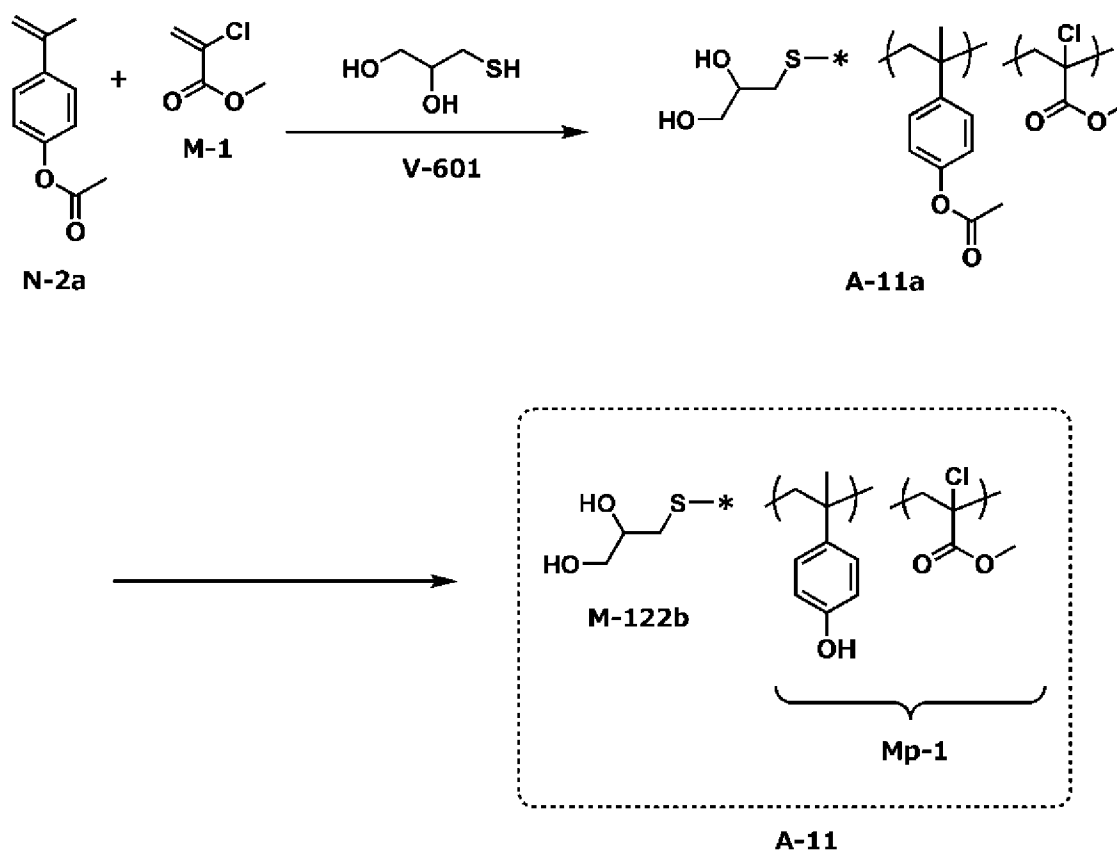
接下來，在氮氣流下，將 A-11a（全部）、12.0g 環己酮及 12.0g 甲醇放入三頸燒瓶中並進行攪拌。接下來，將 2g 三乙胺添加到上述三頸燒瓶中，並於 80°C 下反應 16 小時。

反應完成後，放置冷卻反應液。接下來，將 200g 乙酸乙酯加入放置冷卻後的反應溶液中，並用 70g 0.1mol/l 鹽酸進行清洗，再用 70g 水進行清洗。

將得到的乙酸乙酯溶液進行濃縮，並溶解於 20g 甲醇中，然後將得的溶液滴加到 200g 水中，過濾收集析出之粉體並進行乾燥，從而得到 10.5g A-11。

【0310】 A-11 具有由下述 Mp-1 表示的主鏈和與主鏈鍵結的由下述 M-122b 表示的末端基（上述 M-122 的#下面的氫原子被去除而成的基團）。M-122b 中的 * 表示與主鏈的鍵結位置。

【0311】 [化學式 63]



【0312】 <A-18 的合成例>

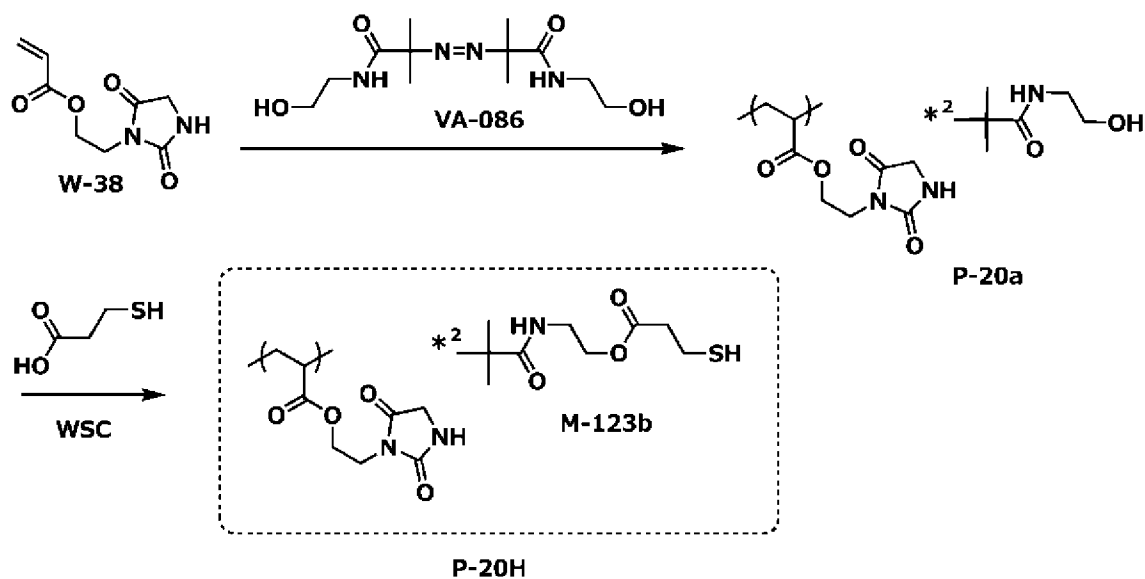
在氮氣流下，將 0.99g 丙二醇單甲醚（PGME）放入三頸燒瓶中並將其加熱至 100°C。接下來，將 20.0g W-38、3g 聚合引發劑 VA-086（富士軟片和光純藥股份有限公司製）及 40g PGME 之混合溶液用 4 小時滴加到上述三頸燒瓶中，滴加結束後，進一步於 100°C 下進行反應 2 小時。反應完成後，將放置冷卻後的反應溶液滴加到攪拌好的 300g 異丙醚中，過濾收集藉由滴

加而析出之粉體並進行乾燥，從而得到 P-20a。

接下來，在氮氣流下，於 P-20a (2.2g) 中加入 20g 二氯甲烷、0.3g 巯基丙酸並進行冷卻，再加入 1.5g 1-[3-(二甲基氨基)丙基]-3-乙基碳二亞胺 (WSC) 並攪拌 1 小時。再添加 2g 三乙胺並反應 1 小時後，用 20g 1mol/l 鹽酸進行分液，接下來用 20g 飽和碳酸氫鈉水溶液進行兩次分液，再用水清洗。將得到的二氯甲烷層進行濃縮並乾燥，從而得到 1.8g P-20H。

【0313】 P-20H 具有由單體單元 W-38 構成的聚合物鏈和與有上述聚合物鏈鍵結的由下述 M-123b 表示的末端基 (上述 M-123 的 #² 下面的氫原子被去除而成的基體)。M-123b 中的 *² 表示與上述聚合物鏈的鍵結位置。

【0314】 [化學式 64]



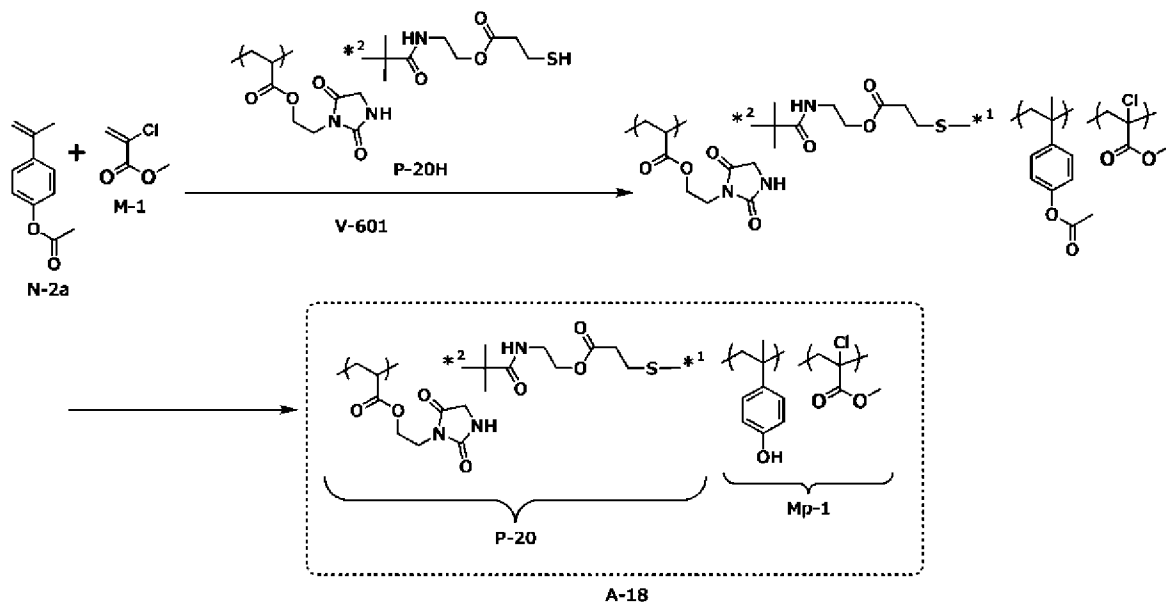
【0315】 在氮氣流下，將 0.99g 環己酮放入三頸燒瓶中並將其加熱至 85 °C。接下來，將 12.2g 單體 M-1、17.8g 單體 N-2a、1.8g P-20、0.2g 聚合引發劑 V-601 (富士軟片和光純藥股份有限公司製) 的 10 質量%環己酮溶液及 3.47g 環己酮之混合溶液用 4 小時滴加到上述三頸燒瓶中，滴加結束後，進一步於 85°C 下反應 2 小時。反應完成後，放置冷卻反應液。接下來，將放置冷卻後的反應溶液滴加到攪拌好的 300g 甲醇中，過濾收集藉由滴加而

析出之粉體並進行乾燥，從而得到 A-18a。

接下來，在氮氣流下，將 A-18a（全部）、12.0g 環己酮、及 12.0g 甲醇放入三頸燒瓶中並進行攪拌。接下來，將 2g 三乙胺添加到上述三頸燒瓶中，並於 80°C 下反應 16 小時。反應完成後，放置冷卻反應液。接下來，將 200g 乙酸乙酯加入放置冷卻後的反應溶液中，並用 70g 0.1mol/l 鹽酸進行清洗，再用 70g 水進行清洗。將得到的乙酸乙酯溶液進行濃縮，並溶解於 20g 甲醇中，然後將得到的溶液滴加到 200g 水中，過濾收集析出之粉體並進行乾燥，從而得到 5.5g A-18。

【0316】 A-18 具有由下述 Mp-1 表示的主鏈和與主鏈鍵結的由下述 P-20 表示的末端基。P-20 中的 *¹ 表示與主鏈的鍵結位置。*² 如上所述表示與由單體單元 W-38 構成的聚合物鏈的鍵結位置。

【0317】 [化學式 65]

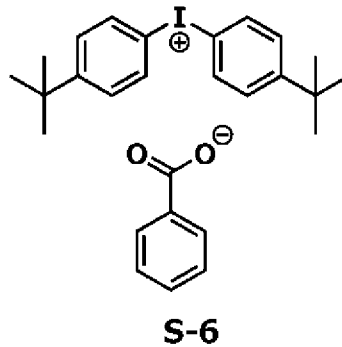
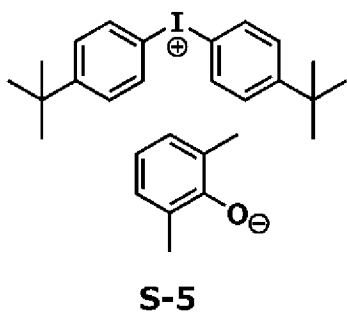
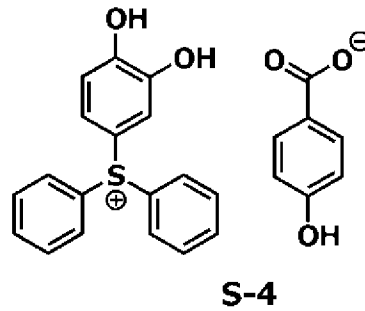
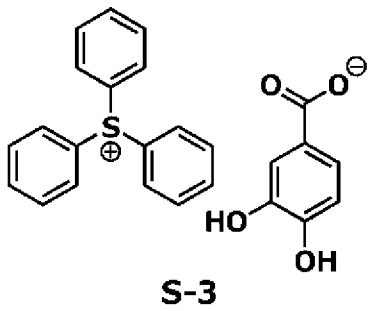
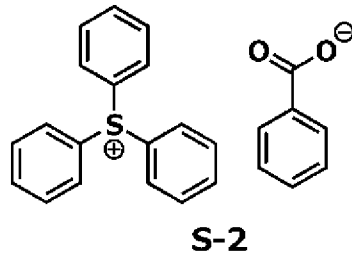
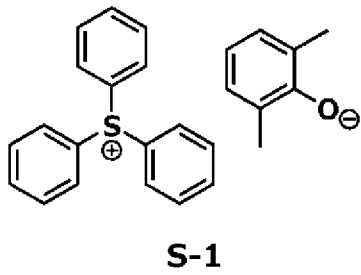


【0318】 其他樹脂亦以與上述相同的方式合成。

【0319】 [離子性化合物]

所使用的離子性化合物 S-1~S-6 的結構式如下所示。S-1~S-6 為光分解型鎊鹽化合物。

【0320】 [化學式 66]



【0321】 [溶劑]

以下示出所使用的溶劑。

G1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

G2：丙二醇單甲醚（PGME）

G3：雙丙酮醇（DAA）

G4： γ -丁內酯（GBL）

G5：乳酸乙酯（EL）

G6：二甲基甲醯胺

G7：環己酮

G8：環戊酮

【0322】 （實施例 1~44、比較例 1~6：EUV 曝光）

＜光阻組成物之製備＞

將表 7 所示的成分溶解於表 7 所示的溶劑中，製備固體成分濃度為 2.0 質量%的溶液，將其用孔徑 0.02 μm 的聚乙烯過濾器過濾以製備光阻組成物。

此外，所謂固體成分係意指除溶劑以外的所有成分。將所得到的光阻組成物用於實施例及比較例中。

表 7 中，各成分之含量表示相對於光阻組成物中的總固體成分之含量（質量%）。又，表 7 中記載了所使用之溶劑的用量（質量比）。

【0323】 ＜圖案形成方法＞

將下層膜形成用組成物 AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製）塗佈於矽晶圓上，並於 205 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 60 秒鐘，由此形成了膜厚 20nm 的下層膜。在下層膜上塗佈表 7 所示的光阻組成物，並於 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 60 秒鐘，由此形成了膜厚 30nm 的光阻膜。

使用 EUV 曝光裝置（艾克西技術（Exitech）公司製，Micro Exposure Tool，NA0.3，Quadrupole，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36），對所獲得的具有光阻膜的矽晶圓進行了圖案照射。此外，作為光罩（reticle），使用線尺寸=24nm，且線:空間=1:1 的遮罩。

將曝光後的光阻膜在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 60 秒鐘後，用乙酸正丁酯覆液 30 秒鐘進行顯影，然後以 4000rpm 的轉速使晶圓旋轉 30 秒鐘，從而得到線尺寸=24nm、且線:空間=1:1 的線與空間圖案。

【0324】 ＜評價＞

（感度）

利用測長掃描型電子顯微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope，日立高科技公司（Hitachi High-Technologies Corporation）製，CG-4100），一邊改變曝光量一邊測定線與空間圖案的線寬，並求出線寬成為 24nm 時的曝光量，將其作為感度（ mJ/cm^2 ）。

【0325】 （解析度）

在上述光阻圖案之形成的曝光及顯影條件下，當將再現線寬 24nm 的遮罩圖案的曝光量作為最佳曝光量並從最佳曝光量進一步增大曝光量而使形成的線與空間圖案的線寬變細時，將圖案不會斷線而解析的極限最小線寬定義為表示解析度的值（nm）。顯示解析度的值越小，表示圖案解析得越微細，顯示解析力越高。

【0326】 [表 7]

實施例	光阻組成物	稠度				離子性化合物				溶劑		性能指標	
		第一稠度		第二稠度		第一化合物		第二化合物		種類	重量百分比	電阻率 (mΩ/cm ²)	剝離強度 (mm)
		種類	含量 (wt%)	種類	含量 (wt%)	種類	含量 (wt%)	種類	含量 (wt%)				
實施例 1	Res-1	A-1	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	75	18
實施例 2	Res-2	A-2	95	-	0	B-1	5	-	0	DMF	10	65	17
實施例 3	Res-3	A-3	90	-	0	B-1	8	-	0	DMF	10	68	17
實施例 4	Res-4	A-4	90	-	0	B-2	10	-	0	DMF	10	64	17
實施例 5	Res-5	A-5	87	-	0	B-3	13	-	0	DMF	10	62	17
實施例 6	Res-6	A-6	90	-	0	B-4	8	-	0	DMF	10	58	16
實施例 7	Res-7	A-7	95	-	0	B-5	5	-	0	DMF	10	55	16
實施例 8	Res-8	A-8	90	-	0	B-6	8	-	0	DMF	10	52	16
實施例 9	Res-9	A-9	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	64	17
實施例 10	Res-10	A-10	98	-	0	B-1	2	-	0	DMF	10	50	16
實施例 11	Res-11	A-11	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	66	17
實施例 12	Res-12	A-12	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	62	17
實施例 13	Res-13	A-13	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	65	17
實施例 14	Res-14	A-14	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	66	17
實施例 15	Res-15	A-15	94	-	0	B-1	6	-	0	DMF	10	60	17
實施例 16	Res-16	A-16	90	-	0	B-2	8	-	0	DMF	10	61	17
實施例 17	Res-17	A-17	90	-	0	B-3	9	-	0	DMF	10	65	17
實施例 18	Res-18	A-18	88	-	0	B-4	12	-	0	DMF	10	63	17
實施例 19	Res-19	A-19	85	-	0	B-1	14	-	0	DMF	10	66	18
實施例 20	Res-20	A-20	88	-	0	B-5	12	-	0	DMF	10	55	16
實施例 21	Res-21	A-21	90	-	0	B-6	10	-	0	DMF	10	58	16
實施例 22	Res-22	A-22	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	65	17
實施例 23	Res-23	A-23	90	-	0	B-1	8	-	0	DMF	10	61	17
實施例 24	Res-24	A-24	90	-	0	B-1	8	-	0	DMF	10	67	17
實施例 25	Res-25	A-25	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	77	18
實施例 26	Res-26	A-26	98	-	0	B-1	2	-	0	DMF	10	66	17
實施例 27	Res-27	A-27	95	-	0	B-1	5	-	0	DMF	10	58	16
實施例 28	Res-28	A-28	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	62	17
實施例 29	Res-29	A-29	90	-	0	B-1	9	-	0	DMF	10	58	16
實施例 30	Res-30	A-30	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	66	17
實施例 31	Res-31	A-31	90	-	0	B-1	10	-	0	DMF	10	68	17
實施例 32	Res-32	A-32	90	-	0	B-1	10	-	0	DMF	10	68	17
實施例 33	Res-33	A-33	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	75	18
實施例 34	Res-34	A-34	90	-	0	B-1	9	-	0	DMF	10	66	17
實施例 35	Res-35	A-35	100	-	0	-	0	-	0	DMF/30%IPA	10/10	61	17
實施例 36	Res-36	A-36	94	-	0	B-1	6	-	0	DMF	10	50	16
實施例 37	Res-37	A-3	80	A-12	20	-	0	-	0	DMF	10	72	18
實施例 38	Res-38	A-3	78	A-12	20	B-1	2	-	0	DMF	10	66	17
實施例 39	Res-39	A-3	70	A-12	30	B-1	5	B-4	5	DMF	10	65	17
實施例 40	Res-39	A-1	70	A-12	30	B-4	5	B-6	5	DMF	10	68	17
實施例 41	Res-39	A-10	60	A-26	30	B-1	8	-	0	DMF	10	62	17
實施例 42	Res-39	A-8	60	A-11	30	B-1	12	-	0	DMF	10	55	16
實施例 43	Res-40	A-20	50	A-31	35	B-1	10	B-6	5	DMF	10	62	17
實施例 44	Res-41	A-17	50	A-18	40	B-1	10	-	0	DMF	10	52	16
比較例 1	Res-1	Res-1	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	100	20
比較例 2	Res-2	Res-2	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	105	22
比較例 3	Res-3	Res-3	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	100	22
比較例 4	Res-4	Res-4	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	114	22
比較例 5	Res-5	Res-5	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	100	23
比較例 6	Res-6	Res-6	100	-	0	-	0	-	0	DMF	10	100	24

〔0327〕 由表 7 的結果可知，實施例的光阻組成物係感度及解析度優異之光阻組成物。

[產業上之可利用性]

【0328】 根據本發明，可提供一種感度及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。

【0329】 儘管詳細地且參照特定實施態樣對本發明進行了說明，但對於本技術領域者而言，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或修改。

本申請係基於2023年1月6日提交的日本專利申請(特願2023-001264)之申請，其內容作為參照併入本說明書中。

【符號說明】 無

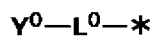
【生物材料寄存】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂和溶劑，其中，

所述樹脂包含藉由光化射線或放射線之照射而分解的主鏈、及與所述主鏈鍵結的由下述式 (U-1) 表示的末端基，

[化學式 1]

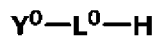


(U-1)

上述式 (U-1) 中， Y^0 表示氫原子或取代基， L^0 表示不含單體單元的二價的連結基，* 表示與主鏈的鍵結位置，

其中，氫原子鍵結於 * 而成的由下述式 (U-1H) 表示的化合物之 SP 值為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上，

[化學式 2]



(U-1H)

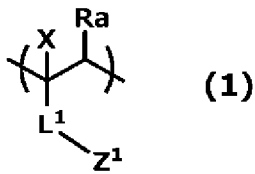
上述式 (U-1H) 中， Y^0 及 L^0 分別表示與上述式 (U-1) 中的 Y^0 及 L^0 相同含義。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，由所述式 (U-1) 表示的末端基的分子量小於所述主鏈的數量平均分子量。

【請求項 3】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，由所述式 (U-1) 表示的末端基的分子量小於 5000。

【請求項 4】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述樹脂之主鏈包含由下述式 (1) 表示的重複單元，

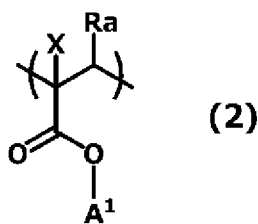
[化學式 3]



式(1)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基，Ra表示氫原子或取代基，L¹表示-CO-、-SO-或-SO₂-，Z¹表示-OR¹或-NR²R³，R¹、R²及R³分別獨立地表示氫原子或有機基，R¹和Ra、R²和Ra、及R²和R³分別可以相互連結而形成環。

【請求項 5】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述樹脂之主鏈包含由下述式(2)表示的重複單元，

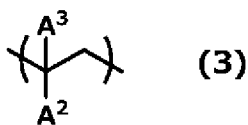
[化學式 4]



式(2)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基，Ra表示氫原子或取代基，A¹表示有機基。

【請求項 6】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述樹脂之主鏈包含由下述式(3)表示的重複單元，

[化學式 5]

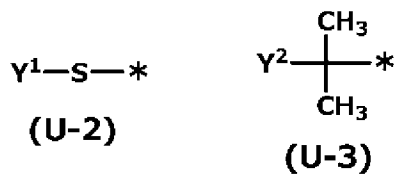


式(3)中，A²表示芳香環基，A³表示氫原子、烷基或環烷基。

【請求項 7】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中，由所述式 (U-1) 表示的末端基為選自由下述式 (U-2) 表示的基團及由下述式 (U-3) 表示的基團所組成之群組中的至少一種，

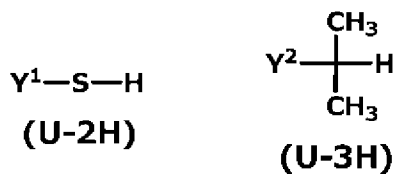
[化學式 6]



上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中，Y¹ 及 Y² 分別獨立地表示取代基，* 表示與主鏈的鍵結位置，

其中，氫原子鍵結於 * 而成的由下述式 (U-2H) 表示的化合物及由下述式 (U-3H) 表示的化合物之 SP 值分別為 21MPa^{1/2} 以上，

[化學式 7]



上述式 (U-2H) 及上述式 (U-3H) 中，Y¹ 及 Y² 分別表示與上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中的 Y¹ 及 Y² 相同含義。

【請求項 8】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，由所述式 (U-1H) 表示的化合物之 SP 值為 25MPa^{1/2} 以上。

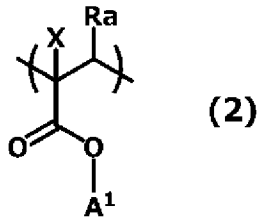
【請求項 9】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述樹脂在主鏈具有包含具有酸性質子的酸性基的重複單元。

【請求項 10】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其進一步含有鎊鹽。

【請求項 11】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂和溶劑，其中，

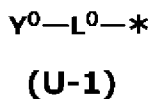
所述樹脂包含含有由下述式(2)表示的重複單元的主鏈、及與所述主鏈鍵結的由下述式(U-1)表示的末端基，

[化學式 8]



式(2)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基，Ra表示氫原子或取代基，A¹表示有機基，

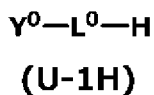
[化學式 9]



上述式(U-1)中，Y⁰表示氫原子或取代基，L⁰表示不含單體單元的二價的連結基，*表示與主鏈的鍵結位置，

其中，氫原子鍵結於*而成的由下述式(U-1H)表示的化合物之SP值為21MPa^{1/2}以上，

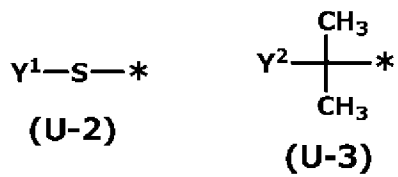
[化學式 10]



上述式(U-1H)中，Y⁰及L⁰分別表示與上述式(U-1)中的Y⁰及L⁰相同含義。

【請求項 12】 如請求項 11 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，由所述式(U-1)表示的末端基為選自由下述式(U-2)表示的基團及由下述式(U-3)表示的基團所組成之群組中的至少一種，

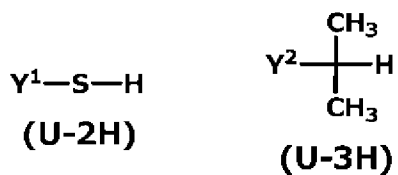
[化學式 11]



上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中， Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示取代基， $*$ 表示與主鏈的鍵結位置，

其中，氫原子鍵結於 $*$ 而成的由下述式 (U-2H) 表示的化合物及由下述式 (U-3H) 表示的化合物之 SP 值分別為 $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上，

[化學式 12]



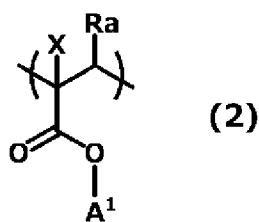
上述式 (U-2H) 及上述式 (U-3H) 中， Y^1 及 Y^2 分別表示與上述式 (U-2) 及上述式 (U-3) 中的 Y^1 及 Y^2 相同含義。

【請求項 13】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有樹脂和溶劑，其中，

所述樹脂包含含有由下述式 (2) 表示的重複單元的主鏈、及與所述主鏈鍵結的末端基，

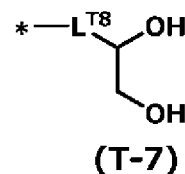
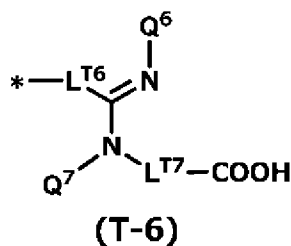
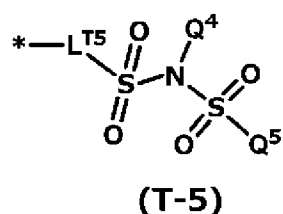
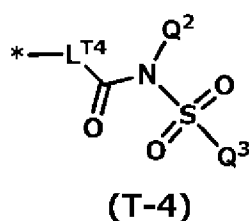
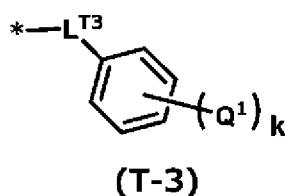
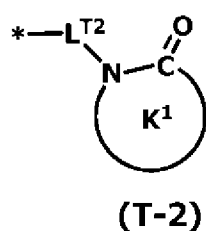
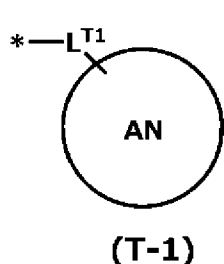
所述末端基中的至少一個包含由下述式 (T-1) ~ (T-7) 中之任一個表示的基團，

[化學式 13]



式(2)中，X表示鹵素原子、氟化烷基或氟化環烷基，Ra表示氫原子或取代基，A¹表示有機基，

[化學式 14]



上述式(T-1)~(T-7)中，L^{T1}~L^{T8}分別獨立地表示單鍵或二價的連結基，AN表示含氮芳香族基，K¹表示包含CO及N的環，Q¹表示磺酸基、烷基羰基、芳基羰基、氰基、羧基、羥基、-CO-NQ⁸Q⁹、-SO₂-NQ⁸Q⁹、-CO-NQ⁸-CO-Q⁹、-CO-NQ⁸-SO₂-Q⁹、-SO₂-NQ⁸-CO-Q⁹、或-SO₂-NQ⁸-SO₂-Q⁹，k表示1~5的整數，當k為2以上時，存在複數個的Q¹可以相互相同亦可以不同，Q²、Q⁴、Q⁶及Q⁷分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或含氮芳香族基，Q³及Q⁵分別獨立地表示烷基、芳基或含氮芳香族基，Q⁸及Q⁹分別獨立地表示氫原子或取代基，Q⁸及Q⁹可以分別獨立地與式(T-3)中所記載的苯環或L^{T3}鍵結，*表示鍵結位置。

【請求項 14】 一種光阻膜，其使用請求項 1 至 13 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。

【請求項 15】 一種圖案形成方法，其包括：使用請求項 1 至 13 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成光阻膜之製程；對所述光阻膜進行曝光之製程；及使用顯影液對所述曝光後的光阻膜進行顯影之製程。

【請求項 16】 一種電子器件之製造方法，其包括請求項 15 所述之圖案形成方法。