



(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 202409726 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112123288 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)** **G03F7/20 (2006.01)**
G03F7/32 (2006.01) **G03F7/039 (2006.01)**

(30)優先權：2022/06/29 日本 2022-105172
2023/03/10 日本 2023-037998

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

(72)發明人：吉村務 YOSHIMURA, TSUTOMU (JP)；小島雅史 KOJIMA, MASAFUMI (JP)；後
藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)；高木朝日 TAKAKI, ASAHI (JP)；石原英幸
ISHIHARA, HIDEYUKI (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 120 頁

(54)名稱

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、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、由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、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，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包含由特定通式表示的重複單元 (i)、具有氰基及內酯結構的重複單元 (ii) 和具有酚性羥基的重複單元 (iii) 的樹脂 (A)，其中，樹脂 (A) 中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元為 35 莫耳%以上。藉由本發明，在極微細圖案之形成中，能夠抑制缺陷的發生，且粗糙度性能優異。



【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、感光化射線性或感放射線性膜、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、由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、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，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包含由特定通式表示的重複單元（i）、具有氰基及內酯結構的重複單元（ii）和具有酚性羥基的重複單元（iii）的樹脂（A），其中，樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元為35莫耳%以上。藉由本發明，在極微細圖案之形成中，能夠抑制缺陷的發生，且粗糙度性能優異。

【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、感光化射線性或感放射線性膜、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、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 在 IC (Integrated Circuit, 積體電路) 及 LSI (Large Scale Integrated circuit, 大規模積體電路) 等的半導體器件之製造製程中, 藉由使用感光性組成物之光刻術進行微細加工。

作為光刻術之方法, 可舉出如下方法: 由感光性組成物形成光阻膜後, 將所獲得的膜進行曝光, 之後進行顯影。特別是, 近年來, 在曝光時除了使用 ArF 準分子雷射之外, 亦對使用 EB (Electron Beam, 電子束)、EUV (Extreme ultraviolet, 極紫外線) 進行了研究, 並且正在開發適用於 EUV 曝光的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

【0003】 在將形成微細圖案作為目的的使用 EUV (波長 13.5nm) 或電子束的光阻圖案之形成中, 與以往使用 ArF (波長 193nm) 光等之情況相比對各種性能之要求變得更加嚴格。

【0004】 例如, 專利文獻 1 中記載了一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物, 其包含樹脂, 該樹脂至少含有在除酸陰離子的抗衡陽離子之外的側鏈上含有芳香環的重複單元和藉由酸的作用分解而產生鹼可溶性基的至少兩種重複單元, 所述重複單元係藉由光化射線或放射線之照射分解而在樹脂的側鏈上產生上述酸陰離子的重複單元。

專利文獻 2 中記載了一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含藉由酸的作用分解而極性增大的含有特定重複單元的樹脂和藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的具有特定結構的化合物。

專利文獻 3 中記載了一種含有具有特定結構的結構單元的樹脂及含有感放射線性酸產生體的感放射線性樹脂組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本特開 2011-154216 號公報

專利文獻 2：國際公開第 2022/024929 號

專利文獻 3：日本特開 2015-52769 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 近年來，例如，在使用 EUV 或電子束的圖案形成中，隨著所形成的圖案之微細化，要求進一步提高各種性能。特別是，在缺陷抑制及粗糙度性能方面還有改善之餘地。對線與空間圖案之情況，作為粗糙度性能，例如，有線寬粗糙度（Line Width Roughness：LWR）性能等。

【0007】 本發明之課題在於提供在極微細（例如，線寬 35nm 以下的線與空間圖案或孔徑 35nm 以下的孔圖案等）圖案之形成中，能夠抑制缺陷的發生，且粗糙度性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、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]

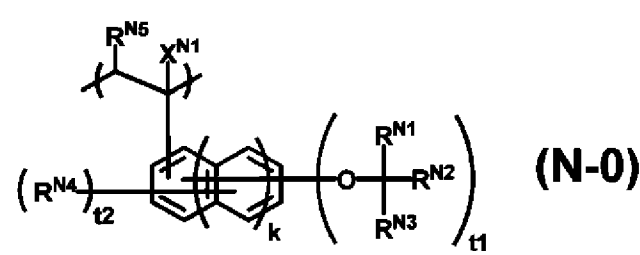
【0008】 本發明人等發現藉由以下之構成能夠解決上述課題。

【0009】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包含由下述通式 (N-0) 表示的重複單元 (i)、具有氰基及內酯結構的重複單元 (ii) 和具有酚性羥基的重複單元 (iii) 的樹脂 (A)，其中，

上述樹脂 (A) 中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於上述樹脂 (A) 中的所有重複單元為 35 莫耳%以上。

【0010】 [化學式 1]

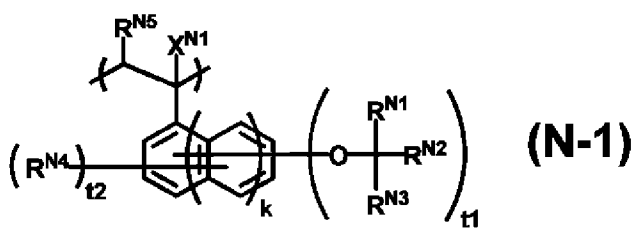


【0011】 通式 (N-0) 中， X^{N1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。 k 表示 0 或 1。 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烷基或碳數 3~12 之環烷基。 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。 R^{N4} 表示鹵素原子、羥基或有機基。當存在複數個 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 時，複數個 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 可以相同亦可以不同。 R^{N5} 表示氫原子或有機基。 R^{N4} 和 R^{N5} 可以鍵結而形成環。 $t1$ 表示 1 以上且 $(5+2k)$ 以下的整數。 $t2$ 表示 0 以上且 $(5+2k-t1)$ 以下的整數。

[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，上述重複單元 (i) 為由下述通式 (N-1) 表示的重複單元。

【0012】 [化學式 2]

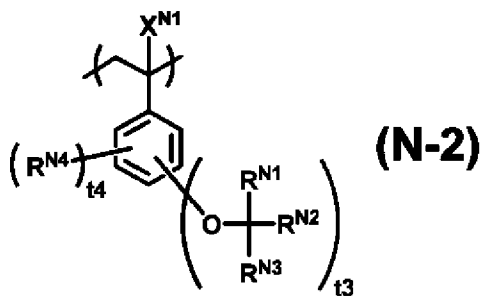


【0013】 通式 (N-1) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 相同含義。

[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，上述重複單元 (i) 為由下述通式 (N-2) 表示的重複單元。

【0014】 [化學式 3]

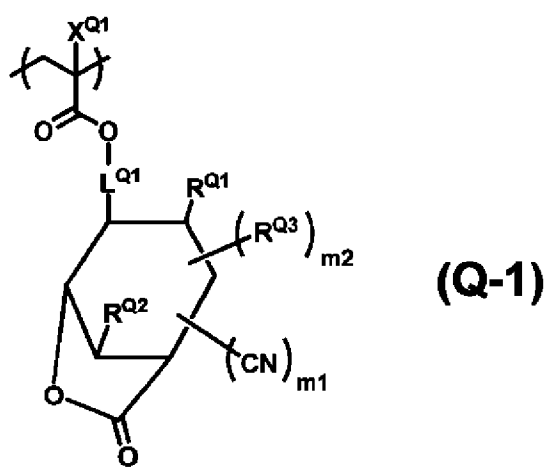


【0015】 通式 (N-2) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 相同含義。 $t3$ 表示 1 以上且 5 以下的整數。 $t4$ 表示 0 以上且 4 以下的整數。

[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，上述重複單元 (ii) 為由下述通式 (Q-1) 表示的重複單元。

【0016】 [化學式 4]

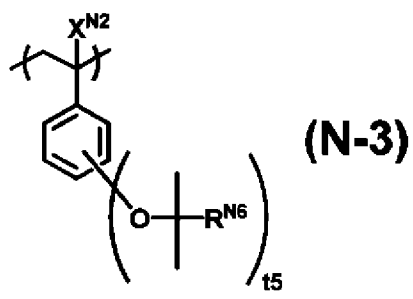


【0017】 通式 (Q-1) 中， X^{Q1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。
 L^{Q1} 表示單鍵或二價的有機基。 R^{Q1} 及 R^{Q2} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1
~5 之烷基、碳數 1~5 之烷氧基或碳數 1~5 之烷硫基，或者 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵
結而表示可以包含氧原子及硫原子中的至少一者的碳數 1~6 之伸烷基、
醚鍵或硫醚鍵。 R^{Q3} 表示鹵素原子、羥基或有機基。 $m1$ 表示 1~6 的整數。
 $m2$ 表示 0~5 的整數。

[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，上述重複單元 (i) 為由下述通式 (N-3) 表示的重複單元。

【0018】 [化學式 5]

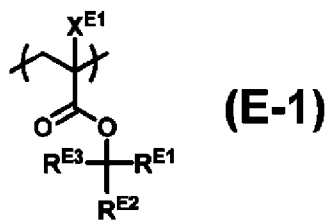


【0019】 通式 (N-3) 中， X^{N2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基。 R^{N6} 表
示甲基或乙基。 $t5$ 表示 1 或 2。

[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（A）包含由下述通式（E-1）表示的重複單元。

【0020】 [化學式 6]



【0021】 通式（E-1）中， X^{E1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 分別獨立地表示碳數 1～12 之烴基。 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 所表示的上述烴基包含伸烷基時，一部分的伸烷基可以被醚基、硫醚基或羰基取代。

[7]

如[1]至[6]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於上述樹脂（A）中的所有重複單元為 40 莫耳%以上。

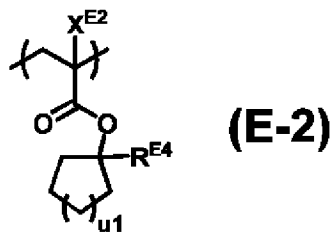
[8]

如[1]至[7]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於上述樹脂（A）中的所有重複單元為 45 莫耳%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（A）包含由下述通式（E-2）表示的重複單元。

【0022】 [化學式 7]



【0023】 式 (E-2) 中， X^{E2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基。 R^{E4} 表示碳數 6 以下之烴基。 $u1$ 表示 1 或 2。

[10]

如[1]至[9]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂 (A) 的分子量分散度為 1.70 以下。

[11]

如[1]至[10]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，作為與上述樹脂 (A) 不同之化合物而含有鎘鹽化合物。

[12]

如[1]至[11]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有光酸產生劑。

[13]

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 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 的碳數之合計為 3~25。

[14]

一種感光化射線性或感放射線性膜，其由[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形成。

[15]

一種圖案形成方法，其具有如下製程：
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

在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程；

對上述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程；以及

使用顯影液對上述曝光後之感光化射線性或感放射線性膜進行顯影並形成圖案之製程。

[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]

【0024】 藉由本發明，可提供在極微細（例如，線寬 35nm 以下的線與空間圖案或孔徑 35nm 以下的孔圖案等）圖案之形成中，能夠抑制缺陷的發生，且粗糙度性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、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】

【0025】 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，未記載取代及無取代之表述者，既包括不具有取代基的基團，亦包括含有取代基的基團。例如，所謂「烷基」，不僅包括不具有取代基的烷基（無取代烷基），亦包括具有取代基的烷基（取代烷基）。又，本說明書中，所謂「有機基」，係指含有至少一個碳原子的基團。

作為取代基，若無特別指明，則較佳為一價的取代基。

【0026】 本說明書中，「可以具有取代基」時的取代基的種類、取代

基的位置及取代基的數量並無特別限定。取代基的數量，例如，可以為一個、兩個、三個、或更多個。作為取代基的例子，可舉出除氫原子之外的一價的非金屬原子團，例如，可以從以下取代基 T 中選擇。

【0027】 （取代基 T）

作為取代基 T，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等鹵素原子；甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等烷氧基；苯氧基及對-甲苯氧基等芳氧基；甲氧基羰基、丁氧羰基及苯氧羰基等烷氧基羰基；乙醯氧基、丙醯氧基及苯甲醯氧基等醯氧基；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及甲基草醯基等醯基；甲基硫烷基及第三丁基硫烷基等烷基硫烷基；苯基硫烷基及對-甲苯基硫烷基等芳基硫烷基；烷基；環烷基；芳基；雜芳基；羥基；羧基；甲醯基；磺基；氰基；烷基胺基羰基；芳基胺基羰基；磺醯胺基；矽烷基；胺基；單烷基胺基；二烷基胺基；芳基胺基；硝基；甲醯基；以及此等之組合。

【0028】 本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」，例如，係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）。

本說明書中，所謂「光」，係意指光化射線或放射線。

本說明書中，所謂「曝光」，若無特別指明，不僅包括利用以水銀燈之明線光譜、準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線及 X 射線等進行的曝光，亦包括利用電子束及離子束等粒子束進行的描繪。

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

【0029】 本說明書中，所記載的二價的連結基的鍵結方向，若無特別指明，則無特別限制。例如，由「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中，

當 Y 為-COO-時，Y 既可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。上述化合物既可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

【0030】 本說明書中，(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

本說明書中，重量平均分子量 (Mw)、數量平均分子量 (Mn) 及分子量分散度 (亦稱為「分子量分佈」) (Mw/Mn)，係以利用 GPC (Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透色譜) 裝置 (東曹 (Tosoh) 公司製 HLC-8120GPC) 藉由 GPC 測定 (溶媒：四氫呋喃，流量 (樣品注入量)：10μL，管柱：東曹公司製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40°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。

【0031】 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。

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

【0032】 pKa 亦可以利用分子軌道計算法求得。作為具體方法，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 的軟體有複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0033】 本說明書中，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，然而在利用該方法無法算出 pKa 時，採用基於 DFT (密度泛函理論) 藉由

Gaussian16 得到的值。

本說明書中，pKa，如上述所示，係指「在水溶液中的 pKa」，但是，在不能算出在水溶液中的 pKa 之情況下，採用「在二甲基亞砜（DMSO）溶液中的 pKa」。

所謂「固體成分」係意指形成感光化射線性或感光化射線性膜（典型而言，光阻膜）之成分，不包含溶劑。又，只要係形成感光化射線性或感光化射線性膜之成分，即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0034】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

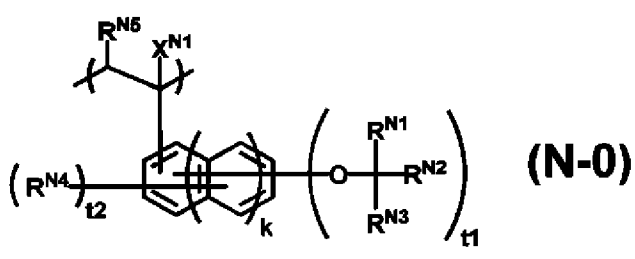
以下，對本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物進行說明。

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「本發明之組成物」），典型而言為光阻組成物，可以為正型光阻組成物，亦可以為負型光阻組成物。又，可以為用於鹼性顯影之光阻組成物，亦可為用於有機溶劑顯影之光阻組成物。又，可以為化學增幅型光阻組成物，亦可以為非化學增幅型光阻組成物。本發明之組成物較佳為化學增幅型光阻組成物。

【0035】 本發明之組成物係含有包含由下述通式（N-0）表示的重複單元（i）、具有氰基及內酯結構的重複單元（ii）和具有酚性羥基的重複單元（iii）的樹脂（A）的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元為 35 莫耳%以上。

【0036】 [化學式 8]



【0037】 通式 (N-0) 中， X^{N1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。
 k 表示 0 或 1。 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烷基或碳數 3~12 之環烷基。 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。 R^{N4} 表示鹵素原子、羥基或有機基。當存在複數個 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 時，複數個 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 可以相同亦可以不同。 R^{N5} 表示氫原子或有機基。 R^{N4} 和 R^{N5} 可以鍵結而形成環。 t_1 表示 1 以上且 $(5+2k)$ 以下的整數。 t_2 表示 0 以上且 $(5+2k-t_1)$ 以下的整數。

【0038】 首先對本發明之組成物的各種成分進行詳細描述。

【0039】 <樹脂 (A)>

本發明之組成物含有包含由通式 (N-0) 表示的重複單元 (i)、具有氰基及內酯結構的重複單元 (ii) 和具有酚性羥基的重複單元 (iii) 的樹脂 (A)。

樹脂 (A) 係藉由酸的作用分解而極性增大之樹脂 (亦稱為「酸分解性樹脂」)。

樹脂 (A) 包含具有藉由酸的作用分解而極性增大之基團 (以下亦稱為「酸分解性基」。) 的重複單元。

所謂酸分解性基，係藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。酸分解性基較佳為具有以藉由酸的作用脫離的基團 (脫離基) 來保護極性基之結構。亦即，樹脂 (A) 具有重複單元，該重複單元具有藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。具有該重複單元的樹脂，藉由酸的作用，極性增大，從而相對於鹼性顯影液的溶解度增大，相對於有機溶劑的溶解度減小。

樹脂（A）為酸分解性樹脂，因此在使用了本發明之組成物的圖案形成方法中，典型而言，採用鹼性顯影液作為顯影液之情況下，可較佳地形成正型圖案，採用有機系顯影液作為顯影液之情況下，可較佳地形成負型圖案。

【0040】 在樹脂（A）中，較佳為重複單元（i）、重複單元（ii）和重複單元（iii）係各自不同的重複單元。

【0041】 （重複單元（i））

樹脂（A）包含由通式（N-0）表示的重複單元（i）。

重複單元（i）係具有酸分解性基的重複單元，並且係藉由酸的作用發生分解並具有產生酚性羥基的基團的重複單元。

重複單元（i），例如，具有比源自（甲基）丙烯酸酯的重複單元更高的脫離反應性，該（甲基）丙烯酸酯以往經常用作具有酸分解性基的重複單元。當具有酸分解性基的重複單元的脫離反應性高時，容易抑制缺陷的發生。又，當具有酸分解性基的重複單元的脫離反應性高時，減少消除（脫離保護）的波動，並改善粗糙度性能。通常，為了提高脫離反應性，會考慮加大脫離基之尺寸，但重複單元（i）並非因脫離基之尺寸而是由於由通式（N-0）表示的骨架之原因其脫離反應性高，因此重複單元（i）不需要加大脫離基之尺寸以提高脫離反應性。脫離基的分子量越小，脫離物的揮發性越高，能夠抑制感光化射線性或感放射線性膜中的脫離物的殘留，並抑制感光化射線性或感放射線性膜的 T_g （玻璃轉移溫度）的下降。認為因感光化射線性或感放射線性膜的 T_g 越高，越能夠抑制酸的擴散，故能夠抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦提高粗糙度性能。

又，如後所述，本發明之組成物較佳為含有光酸產生劑，但認為重複單元（i）因由脫離反應所產生的極性基為酚性羥基，並且與光酸產生劑的

相容性高，故特別是在本發明之組成物含有光酸產生劑的情況下，能夠更加抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦更加提高粗糙度性能。

【0042】 通式 (N-0) 中， X^{N1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。

X^{N1} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

X^{N1} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 X^{N1} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。 X^{N1} 所表示的有機基特佳為甲基。

X^{N1} 較佳為氫原子、氟原子或甲基，更佳為氫原子或甲基，特佳為氫原子。

【0043】 通式 (N-0) 中， k 表示 0 或 1，較佳為表示 0。通式 (N-0) 中記載的芳香環， k 為 0 時表示苯環， k 為 1 時表示萘環。

【0044】 通式 (N-0) 中， $R^{N1} \sim R^{N3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烷基或碳數 3~12 之環烷基。

$R^{N1} \sim R^{N3}$ 所表示的烷基可以為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1~8 之烷基，更佳為碳數 1~5 之烷基，進一步較佳為碳數 1~3 之烷基，特佳為甲基或乙基。作為烷基，具體而言，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等。

【0045】 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 所表示的環烷基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 5~12 之環烷基，更佳為碳數 5~10 之環烷基，特佳為碳數 5~8 之環烷基。作為環烷基，具體而言，較佳為環戊基、環己基、降冰片基、金剛烷基等。

【0046】 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。

$R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為脂環，較佳為單環或多環

的環烷烴環。

$R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個鍵結而形成的環的碳數較佳為 3~20，更佳為 4~15，特佳為 5~12。作為上述環，具體而言，較佳為環戊烷環、環己烷環、降冰片烷環、金剛烷環等。

【0047】 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 的碳數的合計較佳為 3~25，更佳為 3~20，特佳為 3~15。

【0048】 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 所表示的烷基和環烷基以及 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個鍵結而形成的環可以具有取代基。作為取代基，可舉出上述取代基 T。

當 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 表示具有取代基的烷基或具有取代基的環烷基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。當 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個鍵結而形成的環具有取代基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。

【0049】 通式 (N-0) 中， R^{N4} 表示鹵素原子、羥基或有機基。

R^{N4} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

R^{N4} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 R^{N4} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。

【0050】 通式 (N-0) 中， R^{N5} 表示氫原子或有機基。

R^{N5} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 R^{N5} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。

R^{N5} 較佳為表示氫原子。

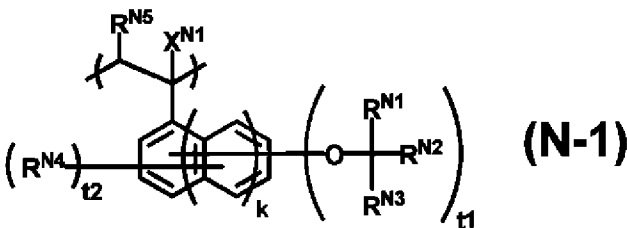
R^{N4} 和 R^{N5} 可以鍵結而形成環。

【0051】 通式 (N-0) 中， $t1$ 表示 1 以上且 $(5+2k)$ 以下的整數，較佳為表示 1 以上且 5 以下的整數，更佳為表示 1 以上且 3 以下的整數，特佳為表示 1 或 2，最佳為表示 1。

t2 表示 0 以上且 (5+2k-t1) 以下的整數，較佳為表示 0 以上且 4 以下的整數，更佳為表示 0 以上且 2 以下的整數，特佳為表示 0 或 1，最佳為表示 0。

【0052】 重複單元 (i) 較佳為由下述通式 (N-1) 表示的重複單元。

【0053】 [化學式 9]

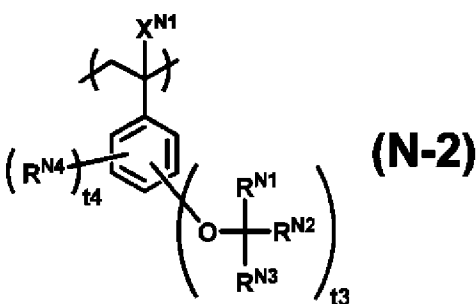


【0054】 通式 (N-1) 中，X^{N1}、R^{N1}~R^{N5}、k、t1 及 t2 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1}、R^{N1}~R^{N5}、k、t1 及 t2 相同含義。

【0055】 通式 (N-1) 中，X^{N1}、R^{N1}~R^{N5}、k、t1 及 t2 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1}、R^{N1}~R^{N5}、k、t1 及 t2 相同含義，較佳範圍及具體例亦相同。

【0056】 重複單元 (i) 較佳為由下述通式 (N-2) 表示的重複單元。

【0057】 [化學式 10]



【0058】 通式 (N-2) 中，X^{N1}、R^{N1}~R^{N4} 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1}、R^{N1}~R^{N4} 相同含義。t3 表示 1 以上且 5 以下的整數。t4 表示 0 以上且 4 以下的整數。

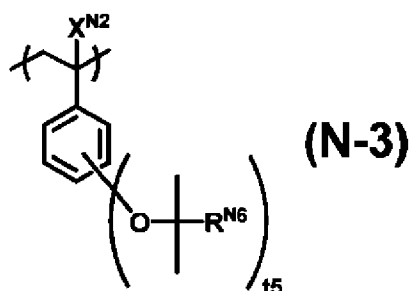
【0059】 通式 (N-2) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 相同含義，較佳範圍及具體例亦相同。

$t3$ 表示 1 以上且 5 以下的整數，較佳為表示 1 以上且 3 以下的整數，更佳為表示 1 或 2，最佳為表示 1。

$t4$ 表示 0 以上且 4 以下的整數，較佳為表示 0 以上且 2 以下的整數，更佳為表示 0 或 1，最佳為表示 0。

【0060】 重複單元 (i) 更佳為由下述通式 (N-3) 表示的重複單元。

【0061】 [化學式 11]



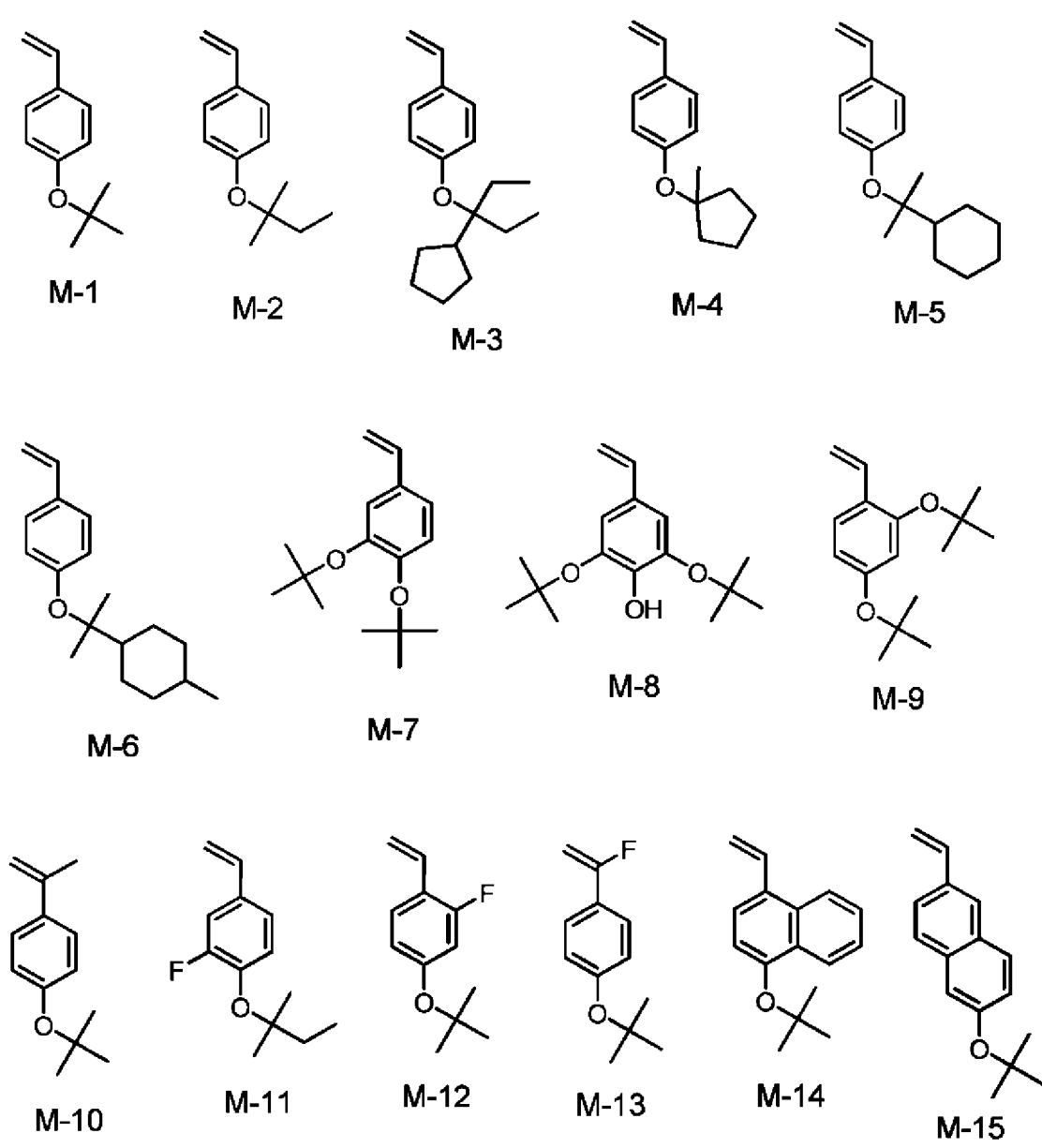
【0062】 通式 (N-3) 中， X^{N2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基。 R^{N6} 表示甲基或乙基。 $t5$ 表示 1 或 2。

【0063】 通式 (N-3) 中的 X^{N2} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

通式 (N-3) 中的 $t5$ 表示 1 或 2，較佳為表示 1。

【0064】 以下示出賦予重複單元 (i) 的單體（對應於重複單元 (i) 的單體）之具體例，但並非限定於此。

【0065】 [化學式 12]



【0066】 樹脂（A）中所包含的重複單元（i）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

【0067】 重複單元（i）的含量並無特別限定。

重複單元（i）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上，進一步較佳為 15 莫耳%以上。

又，重複單元（i）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 70 莫耳%以下、更佳為 60 莫耳%以下，進一步較佳為 50 莫耳%以下，

特佳為 40 莫耳%以下。

【0068】 (重複單元 (ii))

樹脂 (A) 包含具有氰基及內酯結構的重複單元 (ii)。

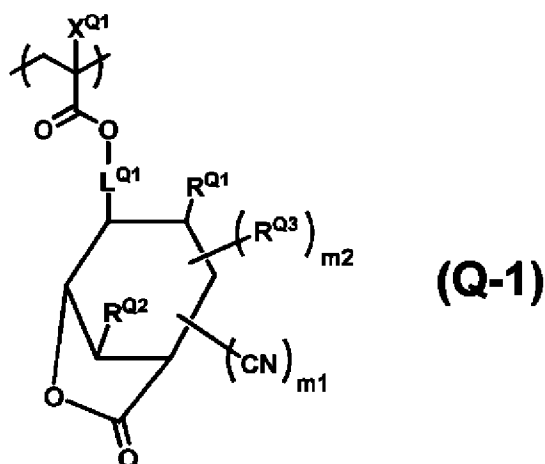
重複單元 (ii) 因具有環結構，故能夠提高由本發明之組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜的 T_g 。認為因感光化射線性或感放射線性膜的 T_g 越高，越能夠抑制酸的擴散，故能夠抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦提高粗糙度性能。

又，如後所述，本發明之組成物較佳為含有光酸產生劑，但重複單元 (ii) 因具有作為親水結構的內酯結構，故與光酸產生劑的相容性高。因此，認為特別是當本發明之組成物含有光酸產生劑時，能夠更加抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦更加提高粗糙度性能。

此外，認為重複單元 (ii) 因具有氰基，故提高感光化射線性或感放射線性膜的 T_g 之效果和提高與上述光酸產生劑的相容性之效果得到改善，從而進一步抑制在形成極微細圖案時的缺陷，並且進一步提高粗糙度性能。

【0069】 重複單元 (ii) 較佳為由下述通式 (Q-1) 表示的重複單元。

【0070】 [化學式 13]



【0071】 通式 (Q-1) 中， X^{Q1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。

L^{Q1} 表示單鍵或二價的有機基。 R^{Q1} 及 R^{Q2} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之烷氧基或碳數 1~5 之烷硫基，或者 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示可以包含氧原子及硫原子中的至少一者的碳數 1~6 之伸烷基、醚鍵或硫醚鍵。 R^{Q3} 表示鹵素原子、羥基或有機基。 $m1$ 表示 1~6 的整數。 $m2$ 表示 0~5 的整數。

【0072】 通式 (Q-1) 中， X^{Q1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。
 X^{Q1} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

X^{Q1} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 X^{Q1} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。 X^{N1} 所表示的有機基特佳為甲基。

X^{Q1} 較佳為氫原子、氟原子或甲基，更佳為氫原子或甲基，特佳為氫原子。

【0073】 通式 (Q-1) 中， L^{Q1} 表示單鍵或二價的有機基。
作為 L^{Q1} 所表示的二價的有機基，可舉出伸烷基、伸環烷基、伸芳基、伸雜芳基、 $-Rt^{Q1}-COO-$ 、 $-Rt^{Q1}-O-$ 等。 Rt^{Q1} 表示伸烷基或伸環烷基。 Rt^{Q1} 較佳為碳數 1~5 之伸烷基，更佳為 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、或 $-(CH_2)_3-$ 。

L^{Q1} 較佳為單鍵或 $-Rt^{Q1}-COO-$ 基。
【0074】 通式 (Q-1) 中， R^{Q1} 及 R^{Q2} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之烷氧基或碳數 1~5 之烷硫基，或者 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示可以包含氧原子及硫原子中的至少一者的碳數 1~6 之伸烷基、醚鍵或硫醚鍵。

R^{Q1} 及 R^{Q2} 所表示的碳數 1~5 之烷基可以為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1~3 之烷基，更佳為甲基或乙基。作為烷基，具體而言，較佳為甲

基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等。

R^{Q1} 及 R^{Q2} 所表示的碳數 1~5 之烷氧基較佳為直鏈狀或支鏈狀，並且較佳為碳數 1~3 之烷氧基。作為烷氧基，具體而言，可舉出甲氧基、乙氧基等。

R^{Q1} 及 R^{Q2} 所表示的碳數 1~5 之烷硫基較佳為直鏈狀或支鏈狀，並且較佳為碳數 1~3 之烷硫基。作為烷硫基，具體而言，可舉出甲硫基、乙硫基等。

【0075】 當 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示伸烷基時，伸烷基中的碳數為 1~6，較佳為 1~5，更佳為 1~3。作為伸烷基，具體而言，可舉出伸甲基、伸乙基等。

當 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示伸烷基時，伸烷基可以含有氧原子及硫原子中的至少一者。例如，伸烷基可以在鏈中或末端具有醚鍵或硫醚鍵。

R^{Q1} 和 R^{Q2} 可以鍵結而表示醚鍵或硫醚鍵。

【0076】 R^{Q1} 及 R^{Q2} 所表示的烷基、烷氧基及烷硫基、以及 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而形成的伸烷基可以具有取代基。作為取代基，可舉出上述取代基 T。

當 R^{Q1} 及 R^{Q2} 表示取代烷基、取代烷氧基或取代烷硫基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。當 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而形成的伸烷基具有取代基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。

【0077】 通式 (Q-1) 中， R^{Q3} 表示鹵素原子、羥基或有機基。

R^{Q3} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

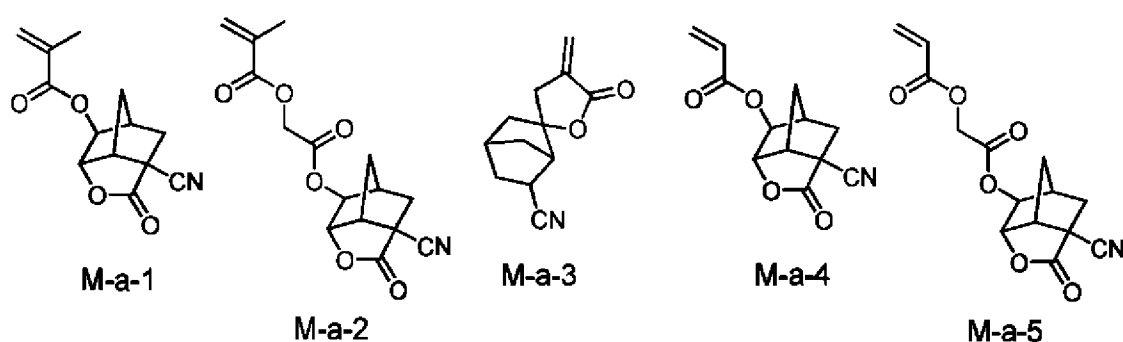
R^{Q3} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 R^{Q3} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。 R^{Q3} 所表示的有機基特佳為甲基。

【0078】 通式 (Q-1) 中， m_1 表示 1~6 的整數，較佳為表示 1~4 的整數，更佳為表示 1 或 2。

通式 (Q-1) 中， m_2 表示 0~5 的整數，較佳為表示 0~3 的整數，更佳為表示 0 或 1。

【0079】 以下示出賦予重複單元 (ii) 的單體 (對應於重複單元 (ii) 的單體) 之具體例，但並非限定於此。

【0080】 [化學式 14]



【0081】 樹脂 (A) 中所包含的重複單元 (ii) 的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

【0082】 重複單元 (ii) 的含量並無特別限定。

重複單元 (ii) 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 3 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進一步較佳為 10 莫耳%以上。

又，重複單元 (ii) 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 60 莫耳%以下、更佳為 50 莫耳%以下，進一步較佳為 40 莫耳%以下，特佳為 30 莫耳%以下。

【0083】 (重複單元 (iii))

樹脂 (A) 包含具有酚性羥基的重複單元 (iii)。

重複單元 (iii) 因具有酚性羥基，故能夠提高由本發明之組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜的 T_g 。認為因感光化射線性或感放射線性

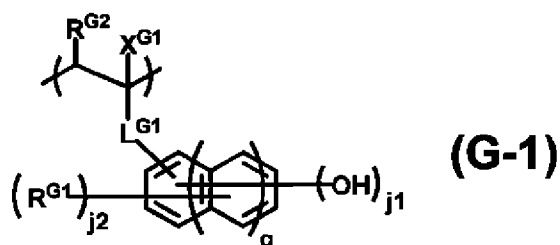
膜的 Tg 越高，越能夠抑制酸的擴散，故能夠抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦提高粗糙度性能。

又，如後所述，本發明之組成物較佳為含有光酸產生劑，但重複單元 (iii) 因具有酚性羥基，故與光酸產生劑的相容性高。因此，認為特別是當本發明之組成物含有光酸產生劑時，能夠更加抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦更加提高粗糙度性能。

此外，認為重複單元 (iii) 的酚性羥基，由於成為質子源或具有親水性之原因，能夠提高酸分解性基的脫離反應性。當酸分解性基的脫離反應性高時，容易抑制缺陷的產生。又，當酸分解性基的消除反應性高時，減少消除（脫離保護）的波動，並改善粗糙度性能。

【0084】 作為重複單元 (iii)，較佳為由下述通式 (G-1) 表示的重複單元。

【0085】 [化學式 15]



【0086】 通式 (G-1) 中， X^{G1} 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或氰基。 q 表示 0 或 1。 R^{G1} 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰基氧基、烷基磺醯氧基、烷氧基羰基或芳氧基羰基。當存在複數個 R^{G1} 時，複數個 R^{G1} 可以相同亦可以不同。 R^{G2} 表示氫原子或有機基。 L^{G1} 表示單鍵或二價的連結基。 $j1$ 表示 1 以上且 $(5+2q)$ 以下的整數。 $j2$ 表示 0 以上且 $(5+2q-j1)$ 以下的整數。

【0087】 通式 (G-1) 中， X^{G1} 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子

或氰基。

X^{G1} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

X^{G1} 所表示的烷基可以為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1~8 之烷基，更佳為碳數 1~5 之烷基，進一步較佳為碳數 1~3 之烷基，特佳為甲基。

X^{G1} 所表示的環烷基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 5~12 之環烷基，更佳為碳數 5~10 之環烷基，特佳為碳數 5~8 之環烷基。

X^{G1} 較佳為氫原子、氟原子或甲基，更佳為氫原子或甲基。

【0088】 通式 (G-1) 中， q 表示 0 或 1，較佳為表示 0。通式 (G-1) 中記載的芳香環， q 為 0 時表示苯環， q 為 1 時表示萘環。

【0089】 通式 (G-1) 中 R^{G1} 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰基氧基、烷基磺醯氧基、烷氧基羰基或芳氧基羰基。

R^{G1} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等，較佳為氟原子或碘原子。

R^{G1} 所表示的烷基、烷氧基和烷基磺醯氧基可以為直鏈狀或支鏈狀，並且較佳為碳數 1~10，更佳為 1~5。

R^{G1} 所表示的烯基、烯基、烷基羰基氧基和烷氧基羰基可以為直鏈狀或支鏈狀，並且較佳為碳數 2~10，更佳為 2~5。

R^{G1} 所表示的環烷基可以為單環或多環，並且較佳為碳數 3~20，更佳為 5~15。

R^{G1} 所表示的芳基、芳烷基和芳氧基羰基可以為單環或多環，並且較佳為碳數 6~20，更佳為 6~15。

【0090】 通式 (G-1) 中， R^{G2} 表示氫原子或有機基。

R^{G2} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 R^{G2} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。

R^{G2} 較佳為表示氫原子。

【0091】 通式 (G-1) 中， L^{G1} 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L^{G1} 所表示的二價的連結基，可舉出伸烷基、伸環烷基、伸芳基、伸雜芳基、 $-Rt^{G1}-COO-$ 、 $-Rt^{G1}-O-$ 等。 Rt^{G1} 表示單鍵、伸烷基或伸環烷基。 Rt^{G1} 較佳為單鍵或碳數 1~5 之伸烷基。

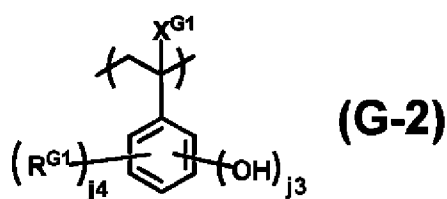
L^{G1} 較佳為單鍵或 $-Rt^{Q1}-COO-$ 基，更佳為單鍵。

【0092】 通式 (G-1) 中， $j1$ 表示 1 以上且 $(5+2q)$ 以下的整數，較佳為表示 1 以上且 5 以下的整數，更佳為表示 1 以上且 3 以下的整數，特佳為表示 1 或 2，最佳為表示 1。

$j2$ 表示 0 以上且 $(5+2q-j1)$ 以下的整數，較佳為表示 0 以上且 4 以下的整數，更佳為表示 0 以上且 2 以下的整數，特佳為表示 0 或 1，最佳為表示 0。

【0093】 重複單元 (iii) 較佳為由下述通式 (G-2) 表示的重複單元。

【0094】 [化學式 16]



【0095】 通式 (G-2) 中， X^{G1} 及 R^{G1} 表示與通式 (G-1) 中的 X^{G1} 及 R^{G1} 相同含義。 $j3$ 表示 1 以上且 3 以下的整數。 $j4$ 表示 0 以上且 $(5-j3)$ 以下的整數。

【0096】 通式 (G-2) 中， X^{G1} 及 R^{G1} 分別表示與通式 (G-1) 中的 X^{G1}

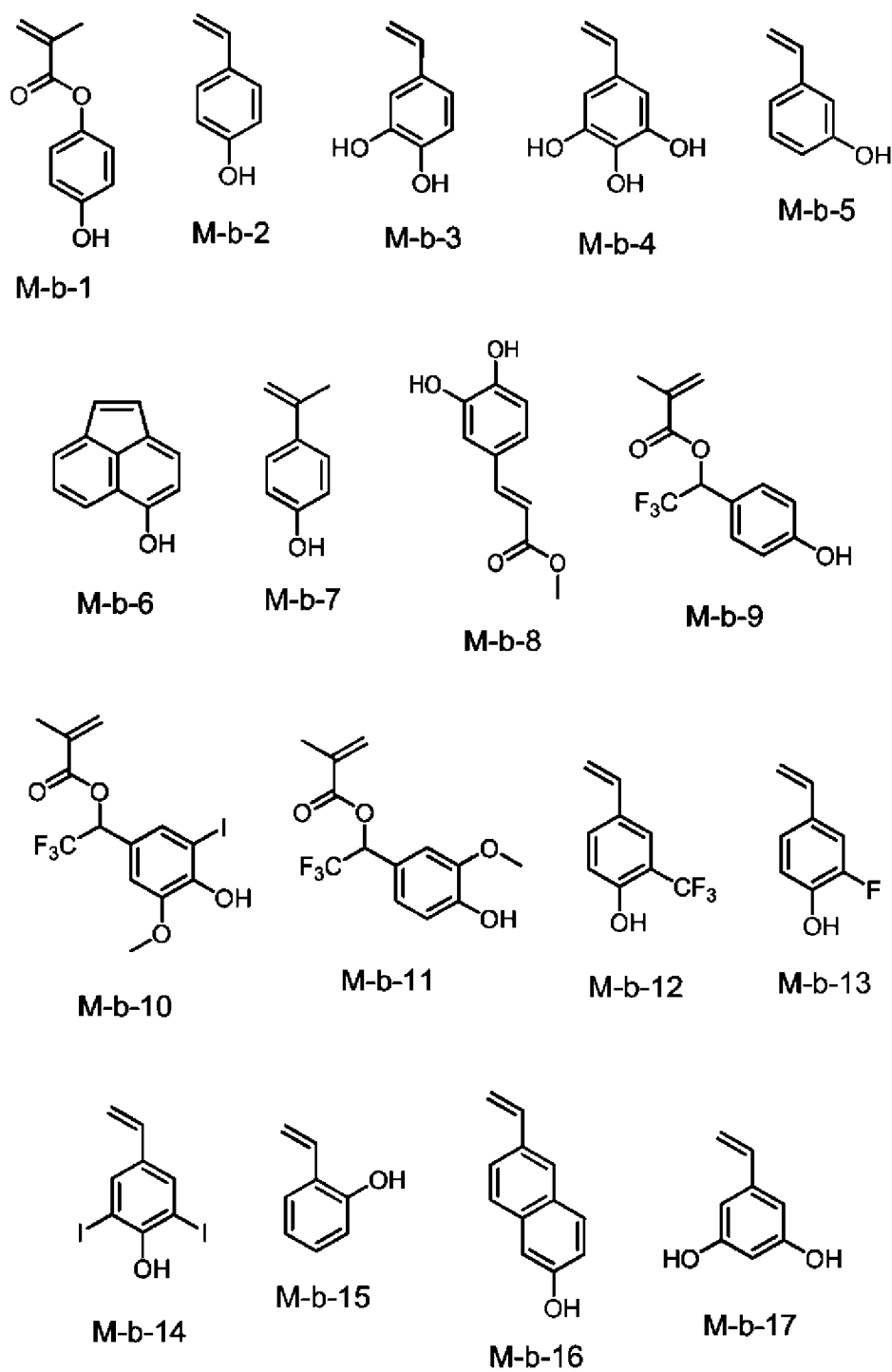
及 R^{G1} 相同含義，較佳範圍及具體例亦相同。

j3 表示 1 以上且 3 以下的整數，更佳為表示 1 或 2，最佳為表示 1。

j4 表示 0 以上且 (5-j3) 以下的整數，更佳為表示 0 或 1，最佳為表示 0。

【0097】 以下示出賦予重複單元 (iii) 的單體 (對應於重複單元 (iii) 的單體) 之具體例，但並非限定於此。

【0098】 [化學式 17]



【0099】 樹脂（A）中所包含的重複單元（iii）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

【0100】 重複單元（iii）的含量並無特別限定。

重複單元（iii）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上，進一步較佳為 20 莫耳%以上，特

佳為 30 莫耳%以上。

又，重複單元 (iii) 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 65 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

【0101】 除了上述重複單元 (i)、重複單元 (ii) 及重複單元 (iii) 之外，樹脂 (A) 亦可以包含其他重複單元。

【0102】 認為因重複單元 (i) 的芳香環、重複單元 (i) 的由脫離反應所產生的酚性羥基、重複單元 (ii) 的氰基及內酯結構、以及重複單元 (iii) 的酚性羥基相互作用，並形成酸難以擴散的樹脂膜，故能夠抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦提高粗糙度性能。又，如上所述，因樹脂 (A) 中的具有酸分解性基的重複單元亦有助於相互作用，故當具有酸分解性基的重複單元之含量為 35 莫耳%以上時效果優異。

【0103】 又，如後所述，本發明之組成物較佳為含有光酸產生劑，但認為重複單元 (i) 的芳香環、重複單元 (ii) 的氰基及內酯結構、以及重複單元 (iii) 的酚性羥基一邊相互作用一邊與光酸產生劑相容。因此，認為特別是當本發明之組成物含有光酸產生劑時，能夠更加抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦更加提高粗糙度性能。

【0104】 (重複單元 (iv))

樹脂 (A) 可以包含具有與上述重複單元 (i) 相異的酸分解性基的重複單元 (亦稱為「重複單元 (iv)」)。

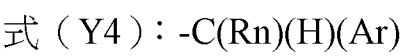
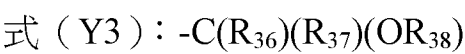
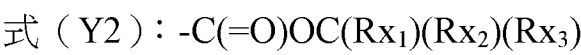
所謂酸分解性基，係藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。酸分解性基較佳為具有以藉由酸的作用脫離的基團 (脫離基) 來保護極性基之結構。

作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如，可舉出羧基、酚性羥基、氟

化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)伸甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)伸甲基、雙(烷基羰基)亞胺基、雙(烷基磺醯基)伸甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)伸甲基及三(烷基磺醯基)伸甲基等酸性基，以及醇性羥基。

其中，作為極性基，較佳為羧基、酚性羥基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、或磺酸基。

【0105】 作為藉由酸的作用而脫離的基團，例如，可舉出由式（Y1）～（Y4）表示的基團。



【0106】 式（Y1）及式（Y2）中， $R_{X1} \sim R_{X3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。此外，當所有 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 均為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時， $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的至少兩個較佳為甲基。

其中， $R_{X1} \sim R_{X3}$ ，分別獨立地，較佳為表示直鏈狀或支鏈狀的烷基， $R_{X1} \sim R_{X3}$ ，分別獨立地，更佳為表示直鏈狀的烷基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1～5 之烷基。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。上述

環烷基，例如，其中構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子、硫原子等雜原子、羰基等含有雜原子的基團、或亞乙烯基所取代。又，此等環烷基，其中構成環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基所取代。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 之芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基。作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基或者環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基或者金剛烷基等多環的環烷基，更佳為碳數 5~6 之單環的環烷基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，其中構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等含有雜原子的基團或亞乙烯基所取代。此等環烷基中，構成環烷烴環的一個以上伸乙基可以被伸乙烯基所取代。

由式 (Y1) 或式 (Y2) 表示的基團較佳為，例如， R_{X1} 為甲基或乙基，且 R_{X2} 與 R_{X3} 鍵結而形成上述的環烷基之態樣。

本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 表示的烷基、環烷基、烯基、芳基、以及 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環，亦較佳為進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0107】 式 (Y3) 中， $R_{36} \sim R_{38}$ 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。 R_{37} 和 R_{38} 可以相互鍵結而形成環。作為一價的有機基，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。 R_{36} 較佳為氫原子。

此外，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，可含有氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的基團。例如，在上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，一個以上的伸甲基可以被氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的

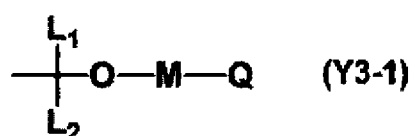
基團所取代。

R_{38} 可以與重複單元的主鏈所具有的另一取代基相互鍵結而形成環。
 R_{38} 與重複單元之主鏈所具有的另一取代基相互鍵結而形成的基團較佳為伸甲基等伸烷基。

本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 $R_{36} \sim R_{38}$ 表示的一價的有機基及 R_{37} 與 R_{38} 相互鍵結而形成的環，亦較佳為進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0108】 作為式 (Y3)，較佳為由下述式 (Y3-1) 表示的基團。

【0109】 [化學式 18]



【0110】 在此， L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或將此等組合而成的基團（例如，將烷基和芳基組合而成的基團）。

M 表示單鍵或二價的連結基。

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

烷基及環烷基，例如，其中一個伸甲基可以被氧原子等雜原子、或羰基等含有雜原子之基團所取代。

此外，較佳為 L_1 及 L_2 中之一者為氫原子，另一者為烷基、環烷基、芳基、或伸烷基與芳基組合而成的基團。

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

從圖案微細化之觀點而言， L_2 較佳為二級或三級烷基，更佳為三級烷基。作為二級烷基，可舉出異丙基、環己基及降冰片基，作為三級烷基，可舉出第三丁基及金剛烷基。在此等態樣中， T_g （玻璃轉移溫度）及活化能變高，因此除了確保膜強度之外，亦可抑制霧化。

【0111】 本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 L_1 及 L_2 表示的烷基、環烷基、芳基及將此等組合而成的基團，亦較佳為進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。較佳為上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中除了氟原子及碘原子之外還含有氧原子等雜原子。具體而言，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基，例如，一個仲甲基可以被氧原子等雜原子、或羰基等包含雜原子的基團所取代。

本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，在由 Q 表示的可以含有雜原子的烷基、可以含有雜原子的環烷基、可以含有雜原子的芳基、胺基、銨基、巰基、氰基、醛基、及將此等組合而成的基團中，作為雜原子，亦較佳為選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成之群組中的雜原子。

【0112】 式（Y4）中， Ar 表示芳香環基。 R_n 表示烷基、環烷基或芳基。 R_n 和 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。作為 Ar ，較佳為芳基。

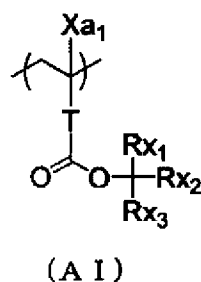
本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 Ar 表示的芳香環基以及由 R_n 表示的烷基、環烷基及芳基，亦較佳為具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0113】 從重複單元的酸分解性優異之觀點而言，在保護極性基的脫離基中，當非芳香族環直接與極性基（或其殘基）鍵結時，上述非芳香環中的、與上述極性基（或其殘基）直接鍵結的環員原子相鄰的環員原子亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

【0114】 除此之外，藉由酸的作用脫離的基團亦可以為具有諸如 3-甲基-2-環戊烯基的取代基（烷基等）的 2-環戊烯基、及具有諸如 1,1,4,4-四甲基環己基的取代基（烷基等）的環己基。

【0115】 作為重複單元 (iv)，亦較佳為由式 (AI) 表示的重複單元。

【0116】 [化學式 19]



【0117】 式 (AI) 中， Xa_1 表示氫原子或可以具有取代基的烷基。 T 表示單鍵、或二價的連結基。 $Rx_1 \sim Rx_3$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。其中，當所有 $Rx_1 \sim Rx_3$ 均為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時， $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的至少兩個較佳為甲基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基、環烯基等）。

【0118】 作為由 Xa_1 表示的、可以具有取代基之烷基，例如，可舉出由甲基或 $-CH_2-R_{11}$ 表示的基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、經基或一價的有機基。作為由 R_{11} 表示的一價的有機基，例如，可舉出可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷基、可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的酯基、以及可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 3 以下的烷基，更佳為甲基。作為 Xa_1 ，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基或經基甲基。

【0119】 作為 T 的二價的連結基，可舉出伸烷基、芳香環基、 $-COO-$

Rt-基、及-O-Rt-基。式中，Rt 表示伸烷基或伸環烷基。

T 較佳為單鍵或-COO-Rt-基。當 T 表示-COO-Rt-基時，作為 Rt，較佳為碳數 1~5 之伸烷基，更佳為-CH₂-基、-(CH₂)₂-基、或-(CH₂)₃-基。

【0120】 作為 R_{x1}~R_{x3}的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1~4 之烷基。

作為 R_{x1}~R_{x3}的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。作為 R_{x1}~R_{x3}的芳基，較佳為碳數 6~10 之芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基。

作為 R_{x1}~R_{x3}的烯基，較佳為乙烯基。

作為 R_{x1}~R_{x3}中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基。又，亦較佳為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5~6 之單環的環烷基。

R_{x1}~R_{x3} 中的兩個鍵結而形成的環烷基，例如，其中構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等含有雜原子的基團、或亞乙烯基所取代。又，此等環烷基，其中構成環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基所取代。

由式 (AI) 表示的重複單元，例如，較佳為 R_{x1} 為甲基或乙基、並且 R_{x2} 與 R_{x3} 鍵結而形成上述的環烷基之態樣。

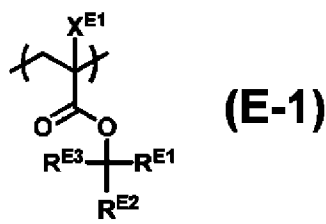
【0121】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧基羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0122】 作為由式 (AI) 表示的重複單元，較佳為酸分解性（甲基）丙烯酸三級烷基酯系重複單元（X_{a1} 表示氫原子或甲基、且 T 表示單鍵的

重複單元)。

【0123】 作為重複單元 (iv)，較佳為由下述通式 (E-1) 表示的重複單元。樹脂 (A) 的較佳一態樣係包含由下述通式 (E-1) 表示的重複單元之態樣。

【0124】 [化學式 20]



【0125】 通式 (E-1) 中， X^{E1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烴基。 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 所表示的上述烴基包含伸烷基時，一部分的伸烷基可以被醚基、硫醚基或羰基取代。

【0126】 通式 (E-1) 中， X^{E1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。 X^{E1} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

X^{E1} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 X^{N1} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~6。 X^{E1} 所表示的有機基特佳為甲基。

X^{E1} 較佳為氫原子、氟原子或甲基，更佳為氫原子或甲基。

【0127】 通式 (E-1) 中， $R^{E1} \sim R^{E3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烴基。上述烴基較佳為烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。

作為 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、

異丁基、及第三丁基等碳數 1~4 之烷基。

作為 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 之芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基。

作為 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

【0128】 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。

$R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個鍵結而形成的環較佳為脂環，並較佳為單環或多環的環烷烴環。

$R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個鍵結而形成的環較佳為碳數 3~20，更佳為 4~15，特佳為 5~12。作為上述環，具體而言，較佳為環戊烷環、環己烷環、降冰片烷環、金剛烷環等。

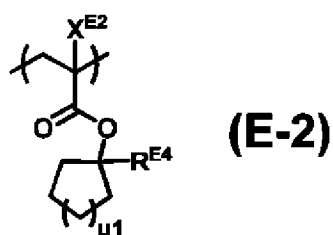
【0129】 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 所表示的烴基及 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個鍵結而形成的環可以具有取代基。作為取代基，可舉出上述取代基 T。作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧基羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 表示具有取代基的烴基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個鍵結而形成的環具有取代基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。

【0130】 作為重複單元 (iv)，亦較佳為由下述通式 (E-2) 表示的重複單元。

樹脂 (A) 的較佳一態樣係包含由下述通式 (E-2) 表示的重複單元之態樣。

【0131】 [化學式 21]



【0132】 通式 (E-2) 中， X^{E2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基。 R^{E4} 表示碳數 6 以下之烴基。 $u1$ 表示 1 或 2。

【0133】 通式 (E-2) 中， X^{E2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基。 X^{E2} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

X^{E2} 較佳為氫原子、氟原子或甲基，更佳為氫原子或甲基。

【0134】 通式 (E-2) 中， R^{E4} 表示碳數 6 以下之烴基。上述烴基較佳為烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基、烯基（直鏈狀或支鏈狀）或苯基。

作為 R^{E4} 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1~4 之烷基。

作為 R^{E4} 的環烷基，較佳為環戊基或環己基。

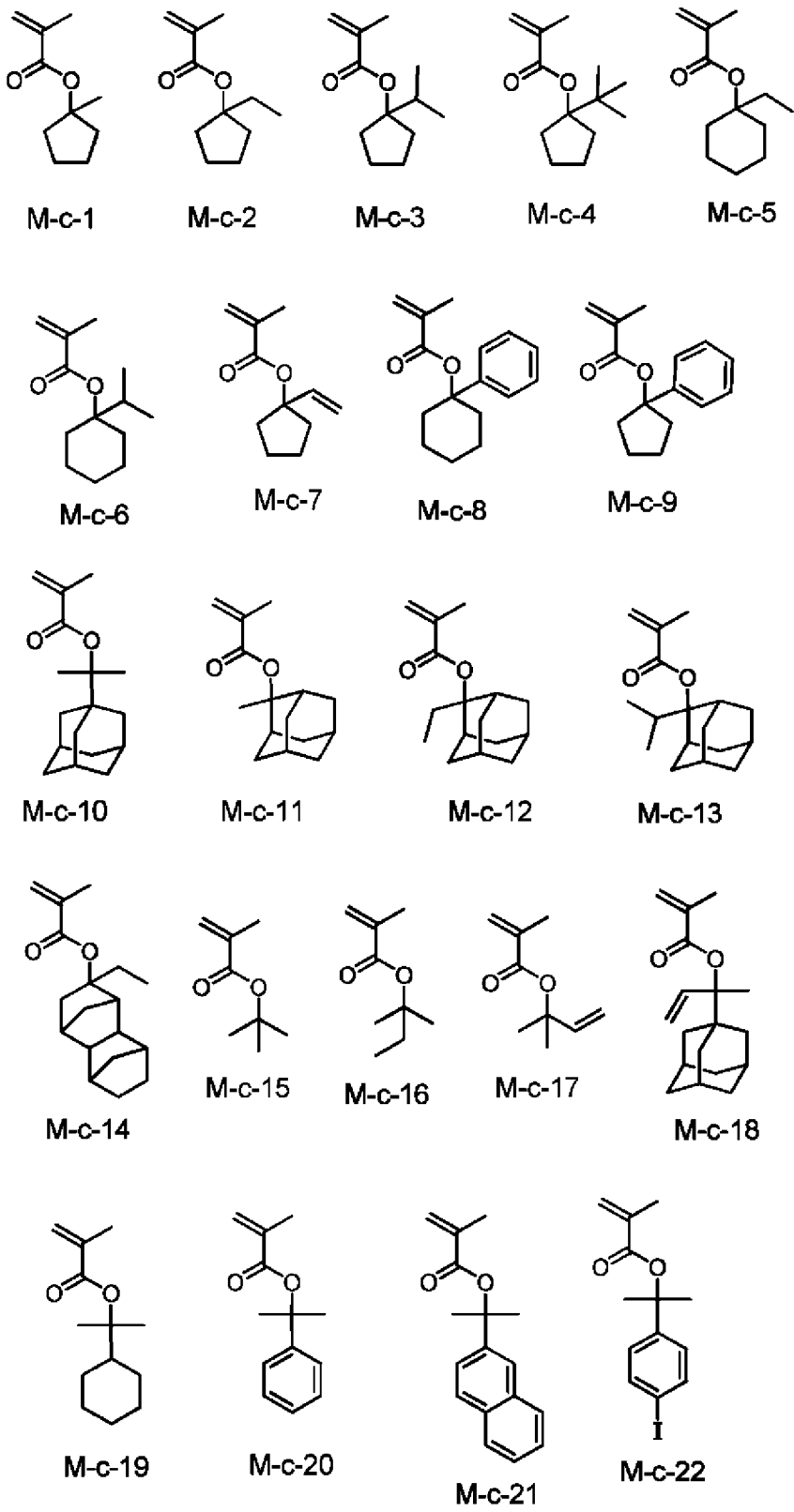
作為 R^{E4} 的烯基，較佳為乙烯基。

【0135】 R^{E4} 所表示的烴基可以具有取代基。作為取代基，可舉出上述取代基 T。作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、烴基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧基羰基（碳數 2~5）。

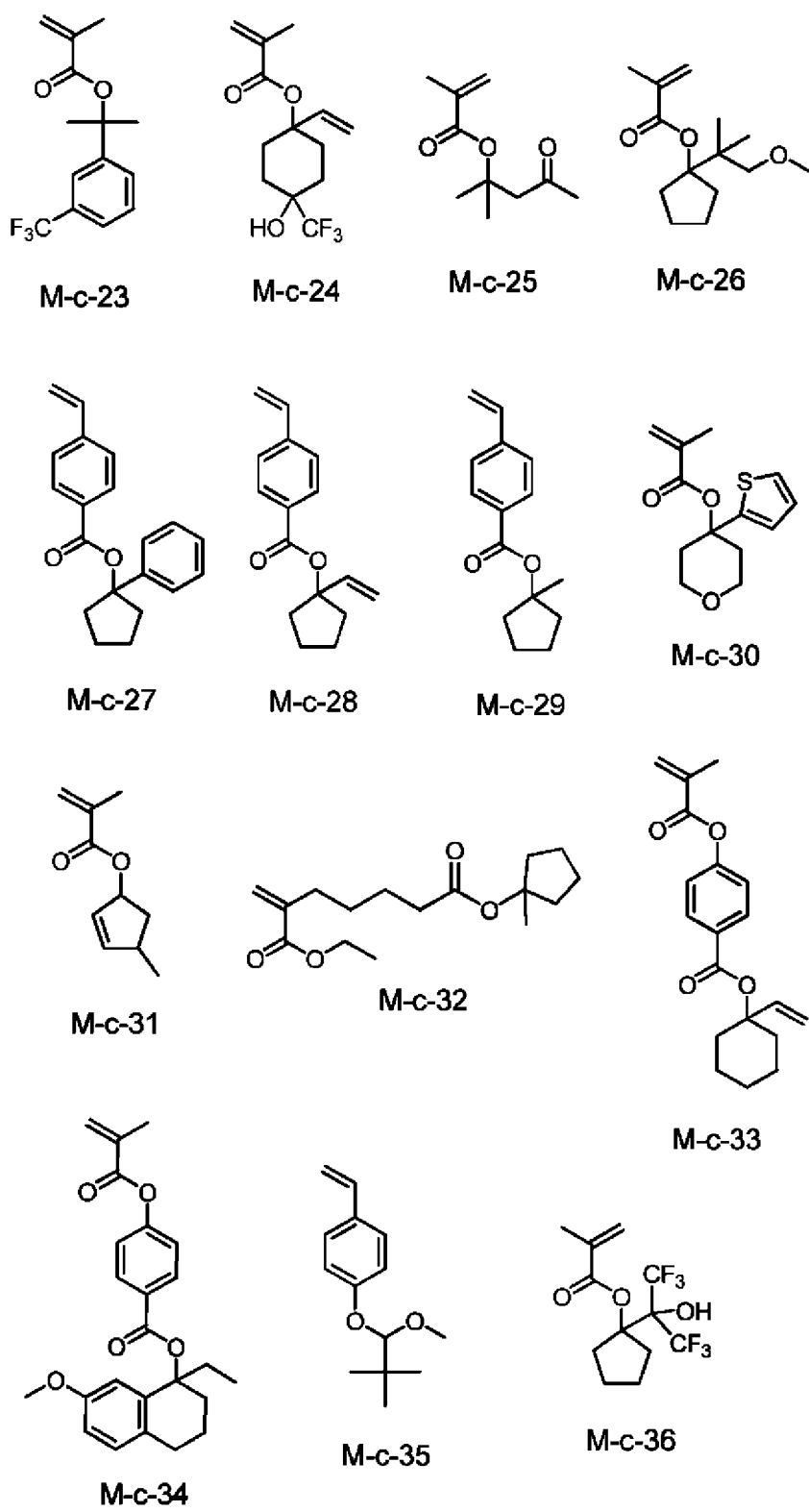
當 R^{E4} 表示具有取代基的烴基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個鍵結而形成的環具有取代基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。

【0136】 以下示出賦予重複單元 (iv) 的單體（對應於重複單元 (iv) 的單體）之具體例，但並非限定於此。

【0137】 [化學式 22]



【0138】 [化學式 23]



【0139】 當樹脂（A）包含重複單元（iv）時，樹脂（A）中所包含的重複單元（iv）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

【0140】 當樹脂（A）包含重複單元（iv）時，重複單元（iv）的含量

並無特別限定。

當樹脂(A)包含重複單元(iv)時，重複單元(iv)的含量，相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為3莫耳%以上、更佳為5莫耳%以上，進一步較佳為10莫耳%以上。

又，當樹脂(A)包含重複單元(iv)時，重複單元(iv)的含量，相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為60莫耳%以下，更佳為55莫耳%以下，進一步較佳為50莫耳%以下。

樹脂(A)可以不包含重複單元(iv)。亦即，重複單元(iv)的含量，相對於樹脂(A)中的所有重複單元可以為0莫耳%。

【0141】 樹脂(A)中的具有酸分解性基的重複單元之含量(重複單元(i)和重複單元(iv)的合計含量)，相對於樹脂(A)中的所有重複單元為35莫耳%以上，較佳為40莫耳%以上，特佳為45莫耳%以上。

當具有酸分解性基的重複單元之含量變大時，溶解對比變高。重複單元(i)因在脫離反應時的溶解對比比較低，故將其含量設定為35莫耳%以上。特別是在形成極微細圖案時因要求高溶解對比，故將重複單元(i)的含量設定為35莫耳%以上。又，認為樹脂(A)因藉由將重複單元(i)的含量設為35莫耳%以上，並且包含具有氰基及內酯結構的重複單元(ii)和具有酚性羥基的重複單元(iii)，使得脫離反應前的溶解度調整為最佳，且脫離基脫離時溶解度變化較大，故溶解對比高。

樹脂(A)中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為90%以下，更佳為80%以下。

【0142】 (具有酸基的重複單元)

樹脂(A)還可以具有與上述重複單元(iii)相異的具有酸基的重複單元(亦稱為「重複單元(v)」)。

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

在樹脂 (A) 具有 pK_a 為 13 以下之酸基之情況下，樹脂 (A) 中的酸基的含量並無特別限制，多數情況為 0.2~6.0mmol/g。其中，較佳為 0.8~6.0mmol/g，更佳為 1.2~5.0mmol/g，進一步較佳為 1.6~4.0mmol/g。若酸基的含量在上述範圍內，則顯影會良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析度亦優異。

作為酸基，例如，較佳為羧基、氟代醇基（較佳為六氟異丙醇基）、磺酸基、磺醯胺基或異丙醇基。

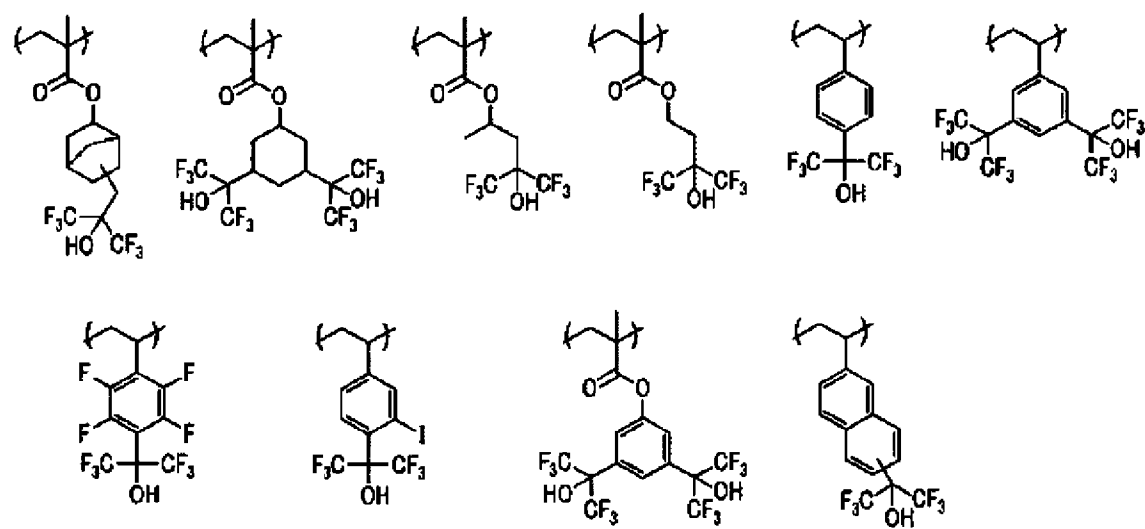
在上述六氟異丙醇基中，一個以上（較佳為 1~2 個）的氟原子可以被氟原子以外的基團（烷氧基羰基等）取代。作為酸基，亦較佳為如此形成的 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 。又，一個以上的氟原子可以被氟原子以外的基團取代而形成包含 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 的環。

具有酸基的重複單元，較佳為與具有以藉由上述的酸的作用而脫離的基團來保護極性基之結構的重複單元及具有後述的內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元相異的重複單元。

具有酸基的重複單元可以具有氟原子或碘原子。

【0143】 作為具有酸基的重複單元，較佳為以下的重複單元。

【0144】 [化學式 24]



【0145】 當樹脂（A）包含重複單元（v）時，樹脂（A）中所包含的重複單元（v）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

【0146】 當樹脂（A）包含重複單元（v）時，重複單元（v）的含量並無特別限定。

當樹脂（A）包含重複單元（v）時，重複單元（v）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上、更佳為 3 莫耳%以上，進一步較佳為 5 莫耳%以上。

又，當樹脂（A）包含重複單元（v）時，重複單元（v）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 40 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。

樹脂（A）可以不包含重複單元（v）。亦即，重複單元（v）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元可以為 0 莫耳%。

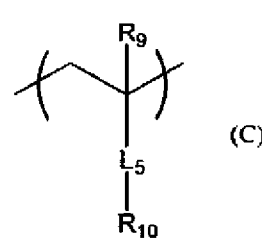
【0147】 （不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元）

樹脂（A）係與上述重複單元（i）～（v）相異的重複單元，不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單

元（以下，亦稱為「單元 X」）。在此所說的＜不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元＞，較佳為與後述之＜具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元＞及＜具有光酸產生基的重複單元＞等其他種類之重複單元相異。

【0148】 作為單元 X，較佳為由式（C）表示的重複單元。

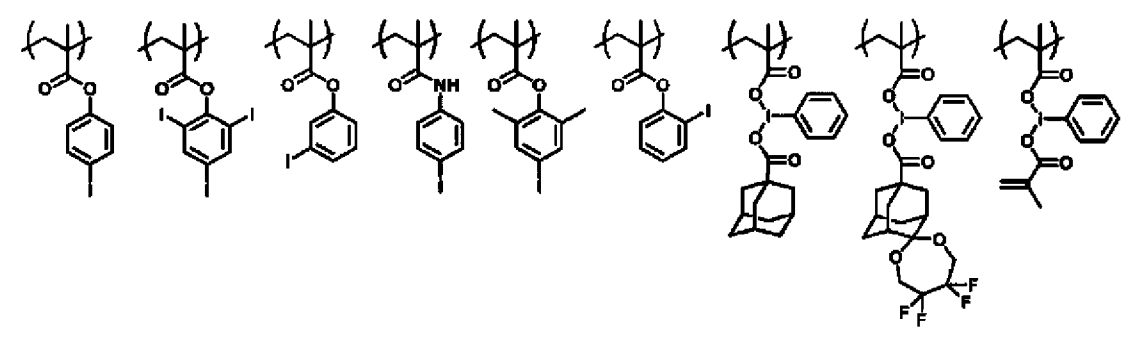
【0149】 [化學式 25]



【0150】 L₅ 表示單鍵或酯基。R₉ 表示氫原子、或可以具有氟原子或者碘原子的烷基。R₁₀ 表示氫原子、可以具有氟原子或者碘原子的烷基、可以具有氟原子或者碘原子的環烷基、可以具有氟原子或者碘原子的芳基、或將此等組合而成的基團。

【0151】 以下例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0152】 [化學式 26]



【0153】 單元 X 的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進一步較佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 50 莫耳%以

下，更佳為 45 莫耳%以下，進一步較佳為 40 莫耳%以下。

【0154】 在樹脂（A）的重複單元中，含有氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重複單元的總含量，相對於樹脂（A）的所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上，特佳為 40 莫耳%以上。上限值並無特別限制，例如，相對於樹脂（A）的所有重複單元為 100 莫耳%以下。

此外，作為包含氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重複單元，例如，可舉出：具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸分解性基的重複單元；具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸基的重複單元；及具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元。

【0155】 （具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元）

樹脂（A）可以具有與上述重複單元（ii）相異且含有選自由內酯基、磺內酯基及碳酸酯基所組成之群組中的至少一種的重複單元（以下，亦稱為「單元 Y」）。

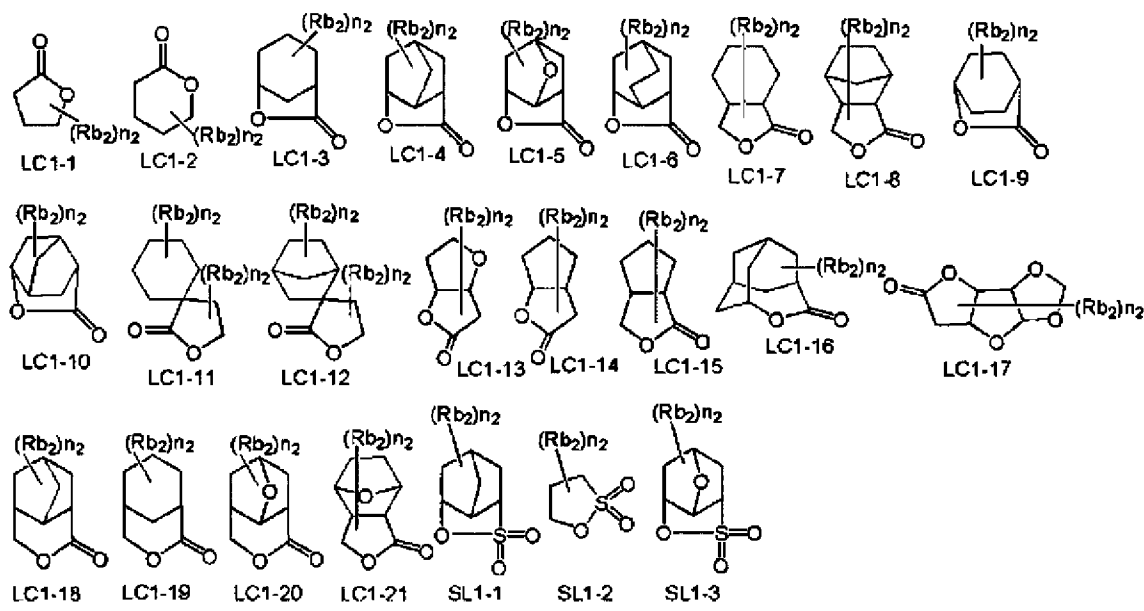
單元 Y 亦較佳為不具有羥基及六氟丙醇基等酸基。

【0156】 作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構即可。內酯結構或磺內酯結構較佳為 5~7 員環內酯結構或 5~7 員環磺內酯結構。其中，更佳為以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5~7 員環內酯結構上縮環有其他環結構者、或以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5~7 員環磺內酯結構上縮環有其他環結構者。

樹脂（A）較佳為具有含有內酯基或磺內酯基的重複單元，該內酯基或磺內酯基係從由下述式（LC1-1）~（LC1-21）中之任一者表示的內酯結構、或由下述式（SL1-1）~（SL1-3）中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個以上氫原子而成，內酯基或磺內酯基可以直接鍵結在

主鏈上。例如，內酯基或磺內酯基的環員原子亦可以構成樹脂（A）的主鏈。

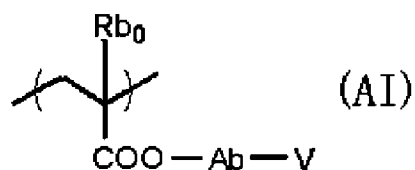
【0157】 [化學式 27]



【0158】 上述內酯結構或磺內酯結構亦可以具有取代基（ Rb_2 ）。作為較佳的取代基（ Rb_2 ），可舉出碳數 1~8 之烷基、碳數 4~7 之環烷基、碳數 1~8 之烷氧基、碳數 1~8 之烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、及酸分解性基。 n_2 表示 0~4 的整數。 n_2 為 2 以上時，存在複數個之 Rb_2 可以不同，存在複數個之 Rb_2 亦可以彼此鍵結而形成環。

【0159】 作為具有含有由式（LC1-1）~（LC1-21）中任一者表示的內酯結構、或由式（SL1-1）~（SL1-3）中任一者表示的磺內酯結構之基團的重複單元，例如，可舉出由下述式（AI）表示的重複單元。

【0160】 [化學式 28]



【0161】 式 (AI) 中， Rb_0 表示氫原子、鹵素原子或碳數 1~4 之烷基。作為 Rb_0 的烷基可以具有的較佳取代基，可舉出羥基及鹵素原子。

作為 Rb_0 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。 Rb_0 較佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。其中，作為 Ab ，較佳為單鍵、或由 $-\text{Ab}_1-\text{CO}_2-$ 表示的連結基。 Ab_1 為直鏈狀或者支鏈狀的伸烷基，或單環或者多環的伸環烷基，較佳為伸甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片基。

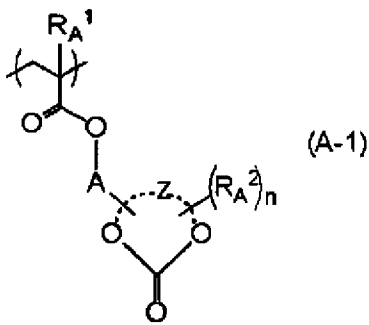
V 表示從由式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中之任一者表示的內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基團、或從由式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基團。

【0162】 具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構體時，可以使用任意一種光學異構體。又，可以單獨使用一種光學異構體，亦可以混合使用複數種光學異構體。主要使用一種光學異構體之情況下，其光學純度 (ee) 較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0163】 作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。

作為具有環狀碳酸酯基的重複單元，較佳為由下述式 (A-1) 表示的重複單元。

【0164】 [化學式 29]



【0165】 式 (A-1) 中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基（較佳為甲基）。 n 表示 0 以上的整數。 R_A^2 表示取代基。 n 為 2 以上時，存在複數個之 R_A^2 可以分別相同亦可以不同。 A 表示單鍵或二價的連結基。作為上述二價的連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。 Z 表示與由式中的 $-O-CO-O-$ 表示的基團一起形成單環或多環的原子團。

【0166】 當樹脂 (A) 包含單元 Y 時，單元 Y 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 85 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

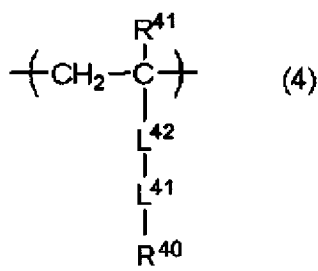
樹脂 (A) 可以不包含單元 Y 。亦即，單元 Y 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元可以為 0 莫耳%。

【0167】 （具有光酸產生基的重複單元）

作為上述之外的重複單元，樹脂 (A) 可以具有含有藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的基團（亦稱為「光酸產生基」）的重複單元。

作為含有光酸產生基的重複單元，可舉出由式 (4) 表示的重複單元。

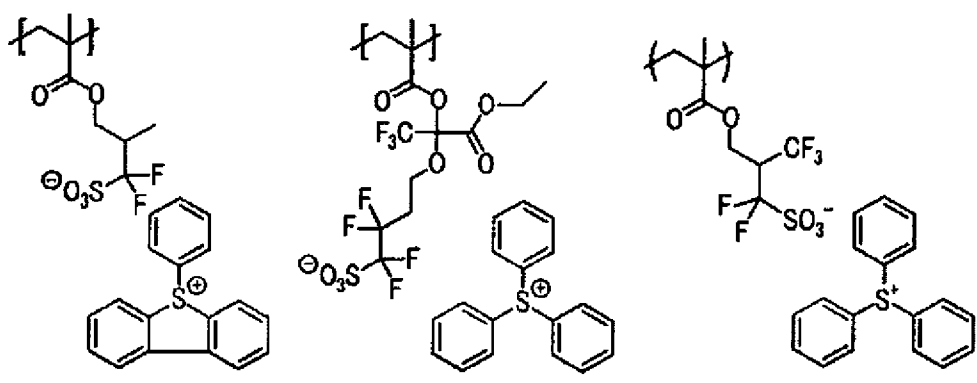
【0168】 [化學式 30]



【0169】 R⁴¹ 表示氫原子或甲基。L⁴¹ 表示單鍵或二價的連結基。L⁴² 表示二價的連結基。R⁴⁰ 表示藉由光化射線或放射線之照射發生分解而在側鏈產生酸的結構部位。

以下，例示具有光酸產生基的重複單元。

【0170】 [化學式 31]



【0171】 此外，作為由式（4）表示的重複單元，例如，可舉出日本特開 2014-041327 號公報之段落[0094]～[0105]中所記載之重複單元、及國際公開第 2018/193954 之段落[0094]中所記載之重複單元。

【0172】 當樹脂（A）包含具有光酸產生基的重複單元時，具有光酸產生基的重複單元的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。

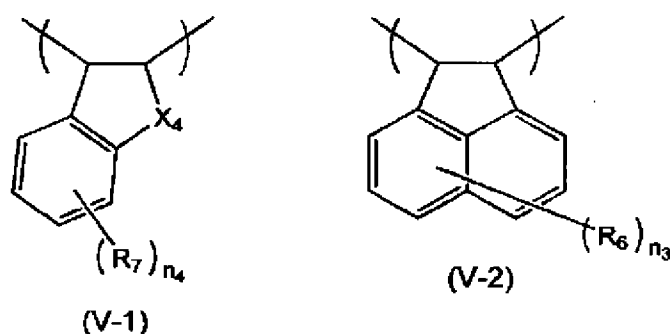
樹脂 (A) 可以不包含具有光酸產生基的重複單元。亦即，具有光酸產生基的重複單元之含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元可以為 0 莫耳%。

【0173】 (由式 (V-1) 或下述式 (V-2) 表示的重複單元)

樹脂 (A) 可以具有由下述式 (V-1)、或下述式 (V-2) 表示的重複單元。

由下述式 (V-1) 及下述式 (V-2) 表示的重複單元，較佳為與上述的重複單元相異的重複單元。

【0174】 [化學式 32]



【0175】 式中，

R_6 及 R_7 分別獨立地表示氫原子、羥基、烷基、烷氧基、鹵氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基 ($-\text{OCOR}$ 或 $-\text{COOR}$: R 為碳數 1~6 之烷基或氟化烷基)、或羧基。作為烷基，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。

n_3 表示 0~6 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

X_4 為伸甲基、氧原子或硫原子。

以下，例示由式 (V-1) 或 (V-2) 表示的重複單元。

作為由式 (V-1) 或 (V-2) 表示的重複單元，例如，可舉出國際公開

第 2018/193954 號之段落[0100]中所記載之重複單元。

【0176】 樹脂 (A) 可以具有含有鹼可溶性基的重複單元。

作為鹼可溶性基團，可舉出羧基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、雙磺醯亞胺基、及 α 位被拉電子基取代的脂肪族醇基（例如，六氟異丙醇基），較佳為羧基。藉由樹脂 (A) 包含具有鹼可溶性基的重複單元，可增加在接觸孔用途中的解析度。作為具有鹼可溶性基的重複單元，可舉出日本特開 2014-098921 號公報之段落[0085]及[0086]中所記載之重複單元。

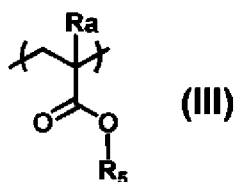
【0177】 （具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元）

樹脂 (A) 可以具有含有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。藉此，在浸漬曝光時，能夠減少低分子成分從光阻膜向浸漬液中溶出。作為具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元，例如，可舉出源自（甲基）丙烯酸 1-金剛烷酯、（甲基）丙烯酸二金剛烷酯、（甲基）丙烯酸三環癸酯、或（甲基）丙烯酸環己酯的重複單元。

【0178】 （由式 (III) 表示的、不具有羥基及氰基中之任一者的重複單元）

樹脂 (A) 可以具有由式 (III) 表示的、不具有羥基及氰基中之任一者的重複單元。

【0179】 [化學式 33]



【0180】 式 (III) 中， R_5 表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基中之任一者的烴基。

R_a 表示氫原子、烷基或 $-\text{CH}_2-\text{O}-R_{a2}$ 基。式中， R_{a2} 表示氫原子、烷基

或醯基。

作為由式 (III) 表示的、不具有羥基及氰基中之任一者的重複單元，可舉出日本特開 2014-098921 號公報之段落[0087]～[0094]中所記載之重複單元。

【0181】 (其他重複單元)

此外，樹脂 (A) 還可以具有上述的重複單元以外的其他的重複單元。

例如，樹脂 (A) 可以具有選自由具有氧硫雜環己烷 (oxathiane) 環基的重複單元、具有噁唑啉酮 (oxazolone) 環基的重複單元、具有二噁烷 (dioxane) 環基的重複單元、及具有乙內醯脲 (hydantoin) 環基的重複單元所組成之群組中的重複單元。

【0182】 樹脂 (A) 除了上述重複單元之外，亦可以為了調節耐乾式蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密著性、光阻輪廓、解析度、耐熱性、及感度等而具有各種重複結構單元。

【0183】 樹脂 (A) 可依據常規方法 (例如自由基聚合) 來合成。

利用 GPC 法以聚苯乙烯換算值計，樹脂 (A) 的重量平均分子量較佳為 30000 以下，更佳為 1000～30000，進一步較佳為 3000～30000，特佳為 5000～15000。

【0184】 樹脂 (A) 的分子量分散度 (M_w/M_n) 較佳為 3.0 以下，更佳為 2.0 以下，進一步較佳為 1.70 以下，特佳為 1.60 以下。當樹脂 (A) 的分子量分散度為 1.70 以下時，能夠抑制樹脂 (A) 的溶解度的偏差，特別是能夠抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦提高粗糙度性能。

又，樹脂 (A) 的分子量分散度通常可以為 1.0 以上，亦可以為 1.2 以上。

【0185】 本發明之組成物中所包含的樹脂 (A) 可以為一種，亦可以

為兩種以上。

在本發明之組成物中，樹脂（A）的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 20.0～99.9 質量%，更佳為 30.0～90.0 質量%。

【0186】 <鎢鹽化合物>

本發明之組成物較佳為含有鎢鹽化合物。

本發明之組成物的較佳一態樣係作為與上述樹脂（A）不同之化合物而含有鎢鹽化合物之態樣。

作為鎢鹽化合物，例如，可舉出後述的光酸產生劑和酸擴散控制劑等。

【0187】 <光酸產生劑>

本發明之組成物較佳為含有光酸產生劑（亦稱為「光酸產生劑（B）」或「化合物（B）」）。

光酸產生劑係藉由光化射線或放射線之照射而產生酸之化合物。

藉由光酸產生劑（B）產生的酸的 pKa 並無特別限定，但較佳為-12～1，更佳為-12～-2。

藉由光酸產生劑（B）產生的酸通常與樹脂（A）的酸分解性基反應。

光酸產生劑（B）可以為低分子化合物之形態，亦可以為組入至聚合物之一部分之形態。又，亦可以併用低分子化合物之形態與組入至聚合物之一部分之形態。

當光酸產生劑（B）為低分子化合物之形態時，光酸產生劑（B）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。下限並無特別限制，可以為 100 以上。

當光酸產生劑（B）為組入至聚合物之一部分之形態時，可以組入至樹脂（A）之一部分中，亦可以組入至與樹脂（A）相異的樹脂中。

光酸產生劑（B）較佳為與樹脂（A）相異的化合物。

光酸產生劑（B）較佳為低分子化合物之形態。

【0188】 光酸產生劑（B）較佳為鎘鹽化合物，例如，可舉出由「M⁺X⁻」表示的化合物（鎘鹽化合物），較佳為藉由曝光產生有機酸的化合物。

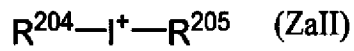
作為上述有機酸，例如，可舉出磺酸（脂肪族磺酸、芳香族磺酸、及樟腦磺酸等）、羧酸（脂肪族羧酸、芳香族羧酸、及芳烷基羧酸等）、羰基磺醯亞胺酸、雙（烷基磺醯基）醯亞胺酸、及參（烷基磺醯基）甲基化酸。

【0189】 在由「M⁺X⁻」表示的化合物中，M⁺表示有機陽離子。

作為有機陽離子並無特別限制。有機陽離子的價數可以為一價或二價以上。

其中，作為上述有機陽離子，較佳為由式（ZaI）表示的陽離子（以下亦稱為「陽離子（ZaI）」。）或由式（ZaII）表示的陽離子（以下亦稱為「陽離子（ZaII）」。）。

【0190】 [化學式 34]



【0191】 在上述式（ZaI）中，R²⁰¹、R²⁰²及 R²⁰³分別獨立地表示有機基。

作為 R²⁰¹、R²⁰²及 R²⁰³的有機基的碳數，較佳為 1~30，更佳為 1~20。R²⁰¹~R²⁰³中的兩個可以鍵結而形成環結構，在環中可以含有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 R²⁰¹~R²⁰³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-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-。

【0192】 作為式 (ZaI) 中的有機陽離子的較佳態樣，可舉出後述的陽離子 (ZaI-1)。

【0193】 將對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

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

芳基鎰陽離子，可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 均為芳基，亦可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 之一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

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/或羰基所取代。

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

【0194】 作為芳基鎰陽離子中所含有的芳基，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。當芳基鎰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。

芳基鎰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，更佳為甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、第三丁基、環丙基、環丁基或環己基。

【0195】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，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，氟及碘)、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基、或苯硫基。

上述取代基若有可能可以進一步具有取代基，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代烷基。

上述取代基亦較佳為藉由任意的組合而形成酸分解性基。

此外，所謂酸分解性基意指藉由酸的作用分解而產生極性基的基團，較佳為以藉由酸的作用脫離的基團來保護極性基之結構。作為上述極性基及脫離基，如上所述。

【0196】 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，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃及苯並噻吩。

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)。

【0197】 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。又， R^{204} 及 R^{205} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基的任意組合形成酸分解性基。

【0198】 在由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物中， X^- 表示有機陰離子。

作為有機陰離子並無特別限制，可舉出一或二價以上的有機陰離子。

作為有機陰離子，較佳為引起親核反應的能力極低的陰離子，更佳為非親核性陰離子。

【0199】 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。

【0200】 脂肪族磺酸陰離子及脂肪族羧酸陰離子中的脂肪族部位可以為直鏈狀或支鏈狀的烷基，亦可以為環烷基，較佳為碳數 1~30 之直鏈狀或支鏈狀的烷基、或碳數 3~30 之環烷基。

上述烷基，例如，可以為氟烷基（可以具有氟原子以外的取代基。亦可以為全氟烷基）。

【0201】 作為芳香族磺酸陰離子及芳香族羧酸陰離子中的芳基，較佳為碳數 6~14 之芳基，例如，可舉出苯基、甲苯基、及萘基。

【0202】 上述舉出的烷基、環烷基、及芳基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出硝基、氟原子及氯原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、烷基（較佳為碳數 1~10）、環烷基（較佳為碳數 3~15）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2~7）、醯基（較佳為碳數 2~12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2~7）、烷硫基（較佳為碳數 1~15）、烷基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、及芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6~20）。

【0203】 作為芳烷基羧酸陰離子中的芳烷基，較佳為碳數 7~14 之芳烷基。

作為碳數 7~14 之芳烷基，例如，可舉出苺基、苯乙基、萘甲基、萘乙基、及萘丁基。

【0204】 作為磺醯亞胺陰離子，例如，可舉出糖精陰離子。

【0205】 作為雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子及參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子中的烷基，較佳為碳數 1~5 之烷基。作為此等烷基的取代基，可舉出鹵素原子、被鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基、及環烷基芳氧基磺醯基，較佳為氟原子或被氟原子取代的烷基。

又，雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子中的烷基，亦可以相互鍵結而形成環結構。藉此，可增加酸強度。

【0206】 光酸產生劑，亦較佳為選自由化合物（I）~（II）所組成之群組中的至少一種。

【0207】 （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^- 和陽離子部位 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的結構部位

結構部位 Y：由陰離子部位 A_2^- 和陽離子部位 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的結構部位

上述化合物（I）滿足下述條件 I。

【0208】 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^+ 而成的由 HA_1 表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 和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^+ 而成的由 HA_2 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 。

【0209】 以下，將對條件 I 進行更具體的說明。

當化合物 (I)，例如，為產生具有一個源自上述結構部位 X 的上述第一酸性部位和一個源自上述結構部位 Y 的上述第二酸性部位的酸的化合物時，化合物 PI 相當於「具有 HA_1 和 HA_2 的化合物」。

所謂化合物 PI 之酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 ，更具體而言，係在求出了化合物 PI 之酸解離常數之情況下，化合物 PI 成為「具有 A_1^- 和 HA_2 的化合物」時的 pK_a 為酸解離常數 a_1 ，上述「具有 A_1^- 和 HA_2 的化合物」成為「具有 A_1^- 和 A_2^- 的化合物」時的 pK_a 為酸解離常數 a_2 。

【0210】 當化合物 (I)，例如，為產生具有兩個源自上述結構部位 X 的上述第一酸性部位和一個源自上述結構部位 Y 的上述第二酸性部位的酸的化合物時，化合物 PI 相當於「具有兩個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」。

在求出了化合物 PI 之酸解離常數之情況下，化合物 PI 成為「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數相當於上述的酸解離常數 a_1 。當「具有兩個 A_1^- 和一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 和 A_2^- 的化合物」時的酸解離常數相當於酸解離常數 a_2 。亦即，在化合物 PI 之情況下，將源自上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的由 HA_1 表示的酸性部位的酸解離

常數存在複數個時，酸解離常數 a_2 的值大於複數個酸解離常數 a_1 中的最大值。此外，當將化合物 PI 成為「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 及一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 aa 、並將「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 及一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 及一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 ab 時， aa 與 ab 的關係滿足 $aa < ab$ 。

【0211】 酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 可藉由上述的酸解離常數之測定方法而求出。

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。

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

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。

【0212】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a_1 （存在複數個酸解離常數 a_1 時為最大值）與酸解離常數 a_2 之差（絕對值），較佳為 0.1 以上，更佳為 0.5 以上，進一步較佳為 1.0 以上。此外，酸解離常數 a_1 （存在複數個酸解離常數 a_1 時為最大值）與酸解離常數 a_2 之差（絕對值）的上限值並無特別限制，例如，為 16 以下。

【0213】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a_2 較佳為 20 以下，更佳為 15 以下。此外，作為酸解離常數 a_2 的下限值，較佳為 -4.0 以上。

【0214】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a_1 較佳為 2.0 以下，更佳為 0 以下。此外，作為酸解離常數 a_1 的下限值，較佳為 -20.0 以上。

【0215】 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。

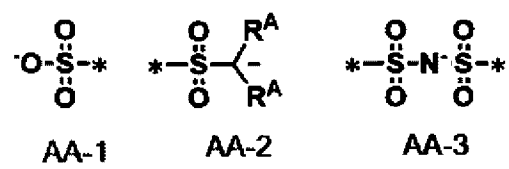
作為陰離子部位 A_1^- ，較佳為可形成酸解離常數小的酸性部位者，其中，更佳為式（AA-1）～（AA-3）中之任一者，進一步較佳為式（AA-1）及（AA-3）中之任一者。

又，作為陰離子部位 A_2^- ，較佳為可形成酸解離常數比陰離子部位 A_1^- 大的酸性部位者，更佳為式（BB-1）～（BB-6）中之任一者，進一步較佳為式（BB-1）及（BB-4）中之任一者。

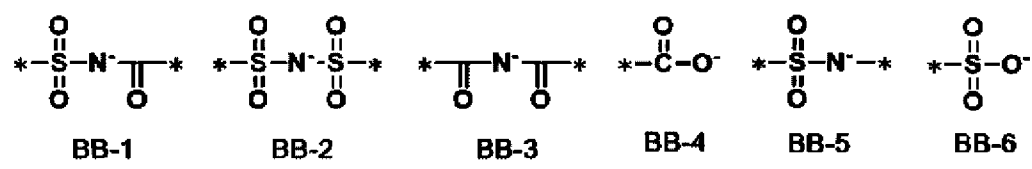
此外，在以下的式（AA-1）～（AA-3）及式（BB-1）～（BB-6）中，*表示鍵結位置。

式（AA-2）中， R^A 表示一價的有機基。由 R^A 表示的一價的有機基並無特別限制，例如，可舉出氰基、三氟甲基及甲磺醯基。

【0216】 [化學式 35]



【0217】 [化學式 36]



【0218】 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之結構部位，例如，可舉出電荷為一價的有機陽離子。此外，作為有機陽離子，例如，可舉出由上述的 M^+ 表示的有機陽離子。

【0219】 （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。

【0220】 化合物(II)中，結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與上述的化合物(I)中的結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義同義，並且較佳態樣亦相同。

【0221】 在上述化合物(II)中，在將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PII 中，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^+ 而成的由 HA_1 表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 的較佳範圍與上述化合物 PI 中的酸解離常數 a_1 相同。

此外，例如，當化合物(II)為產生具有兩個源自上述結構部位 X 的上述第一酸性部位及上述結構部位 Z 的酸之化合物時，化合物 PII 相當於「具有兩個 HA_1 的化合物」。在求出了該化合物 PII 的酸解離常數之情況下，化合物 PII 成為「具有一個 A_1^- 和一個 HA_1 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A_1^- 和一個 HA_1 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 的化合物」時的酸解離常數，相當於酸解離常數 a_1 。

【0222】 酸解離常數 a_1 可藉由上述的酸解離常數的測定方法而求出。

上述化合物 PII 相當於對化合物(II)照射光化射線或放射線時所產生的酸。

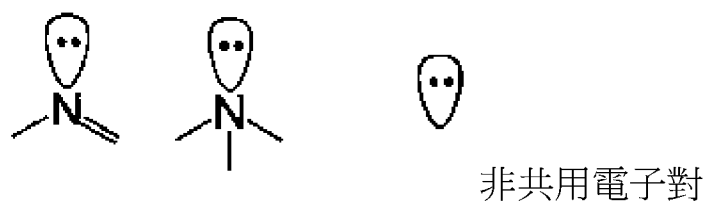
此外，上述兩個以上的結構部位 X 可以分別相同亦可以不同。兩個以上的上述 A_1^- 及兩個以上的上述 M_1^+ 可以分別相同亦可以不同。

【0223】 作為能夠中和結構部位 Z 中的酸的非離子性之部位並無特別限制，例如，較佳為含有能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官

能基的部位。

作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基，例如，可舉出環狀聚醚等具有大環結構的官能基或具有含有無助於 π 共軛的非共用電子對的氮原子的官能基。具有無助於 π 共軛之非共用電子對的氮原子係指，例如，具有下述式所示的部分結構之氮原子。

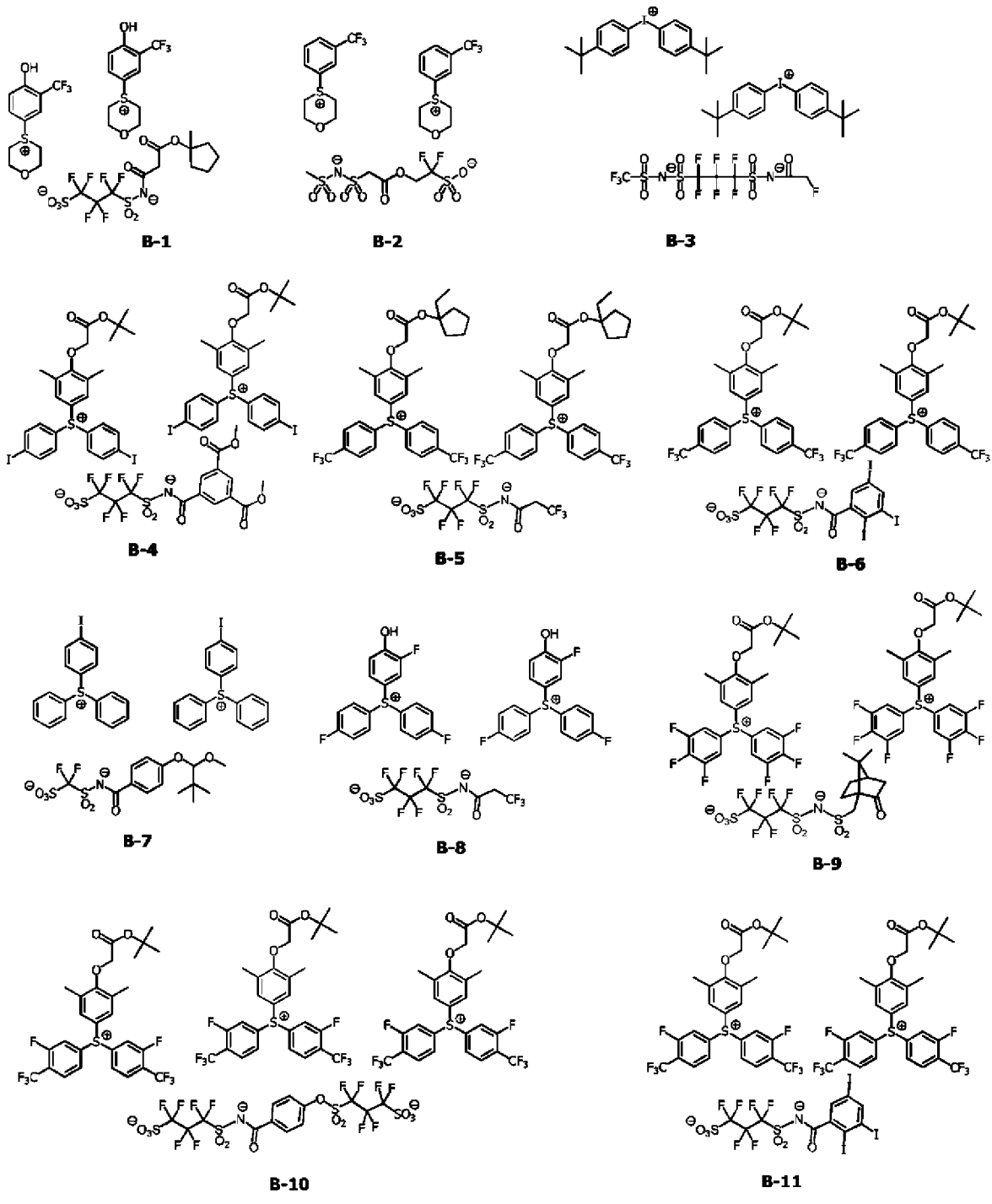
【0224】 [化學式 37]



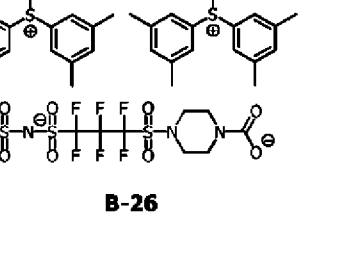
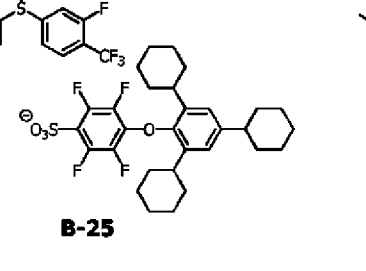
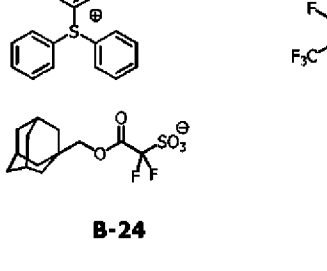
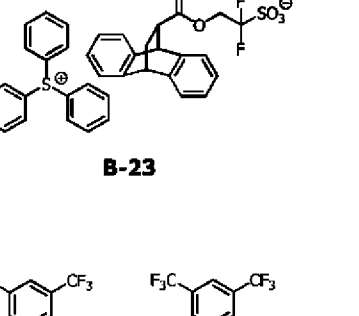
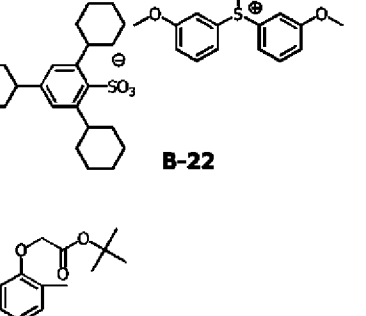
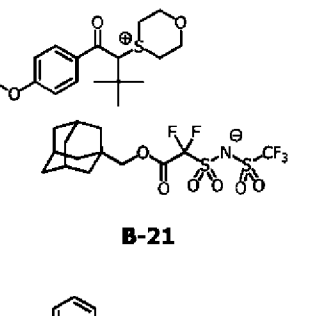
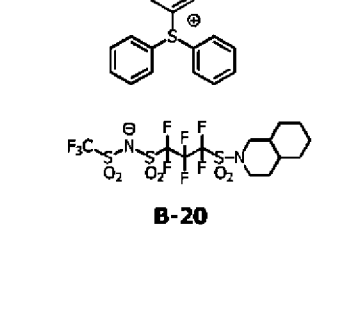
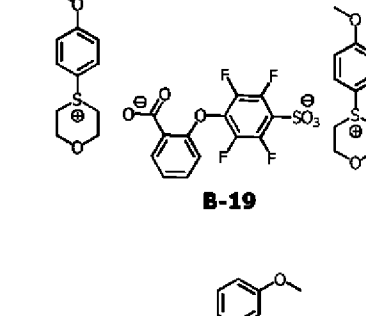
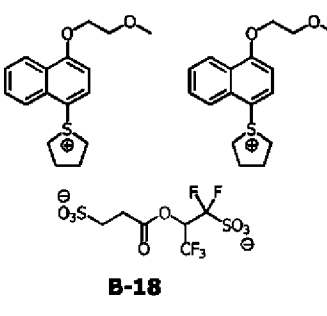
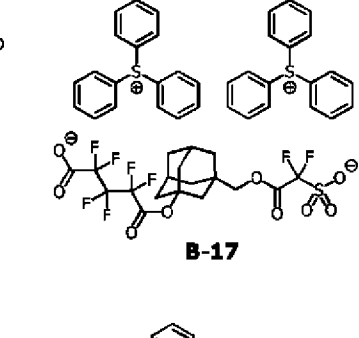
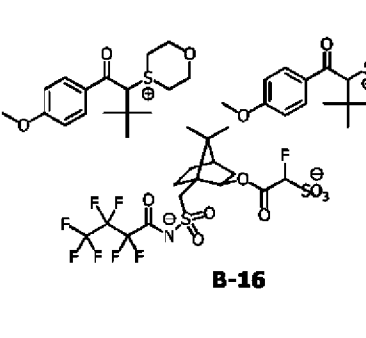
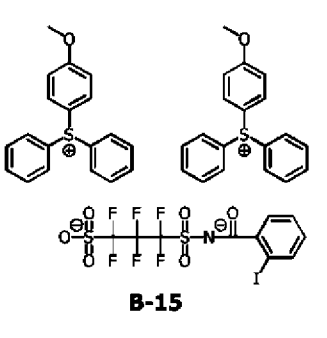
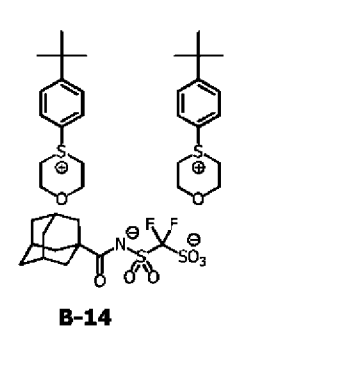
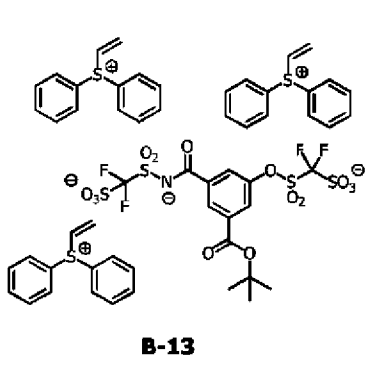
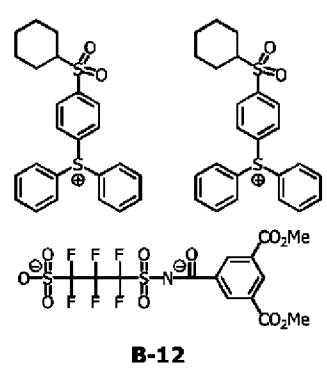
【0225】 作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1～3 級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構，其中，較佳為 1～3 級胺結構。

【0226】 以下示出光酸產生劑（B）之具體例，但並不限定於此。

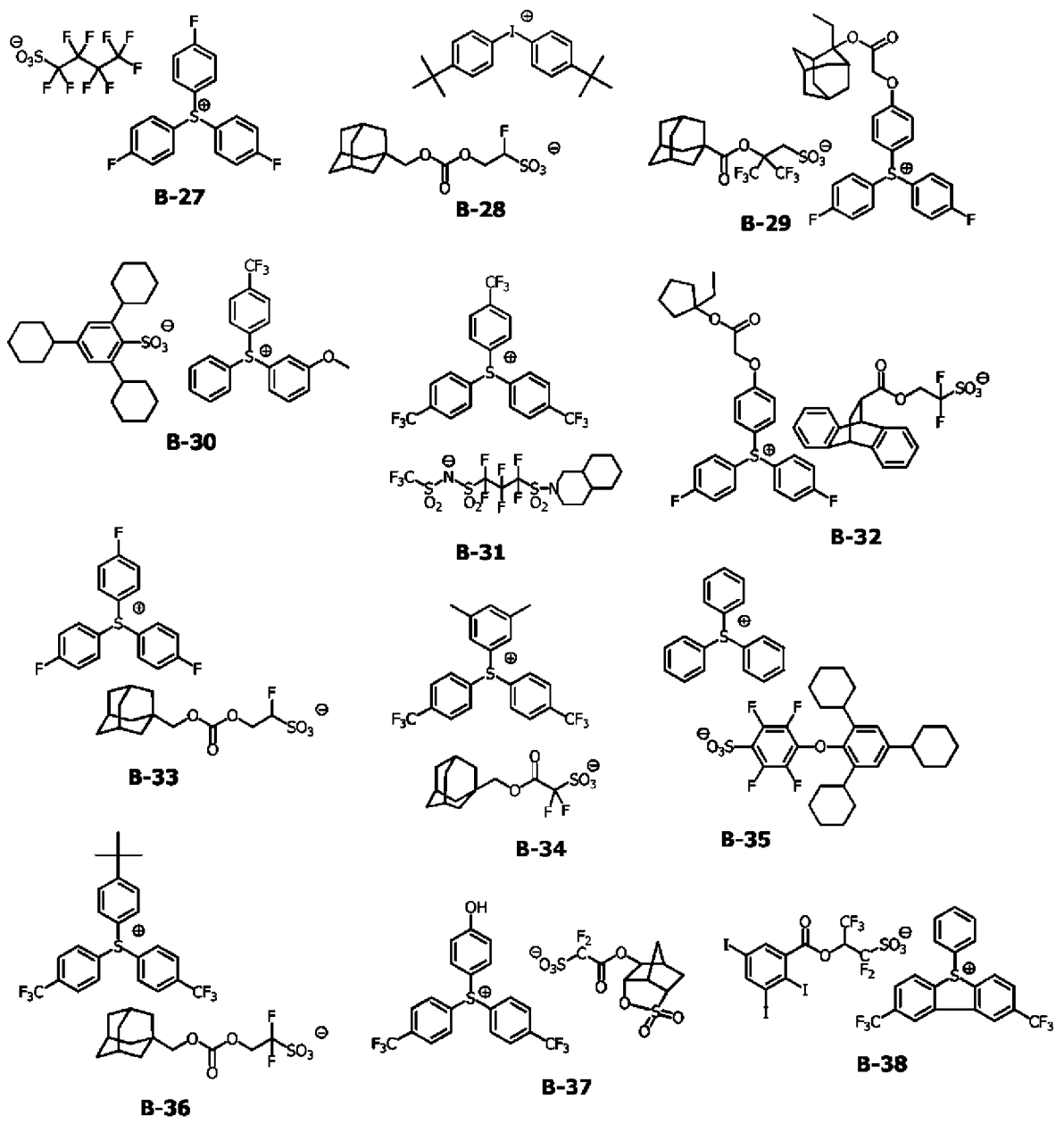
【0227】 [化學式 38]



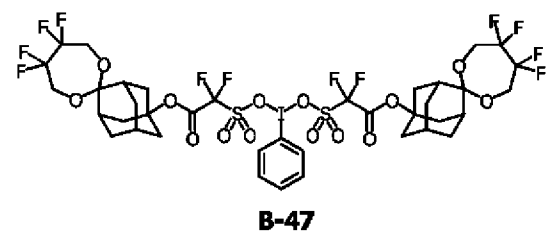
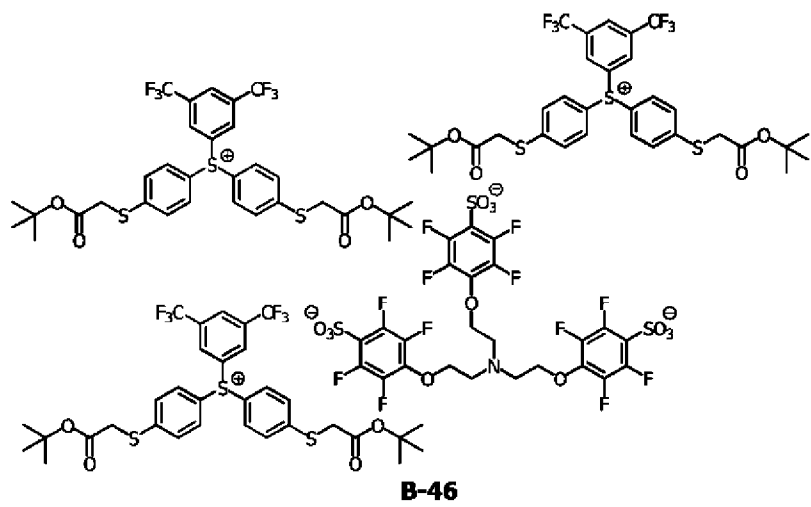
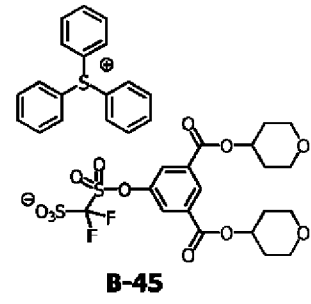
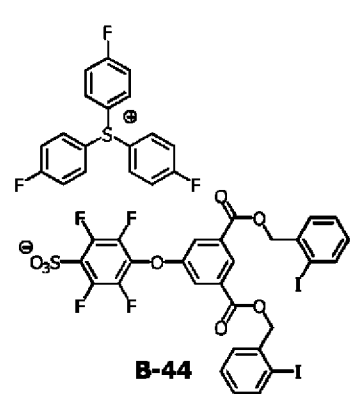
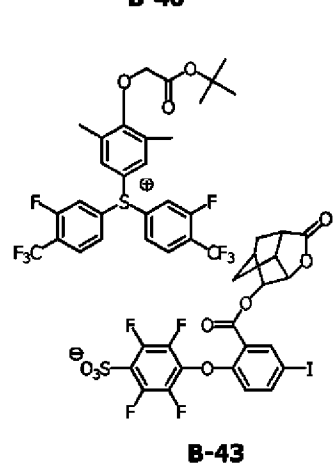
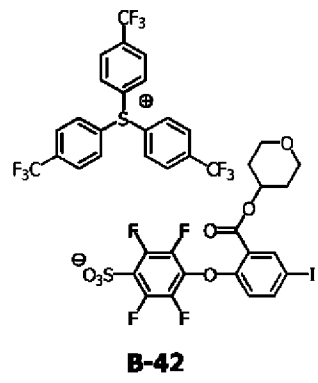
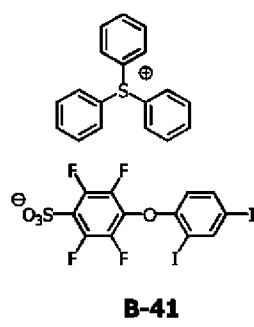
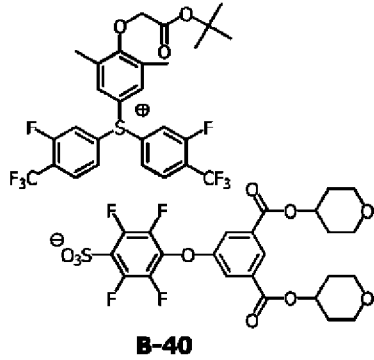
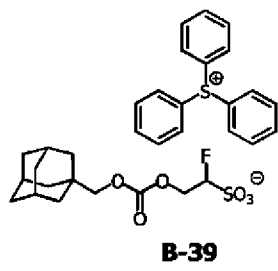
【0228】 [化學式 39]



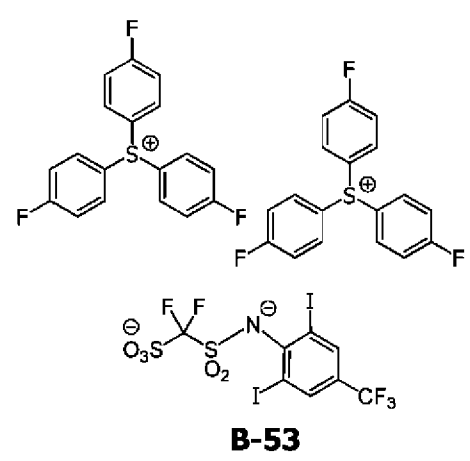
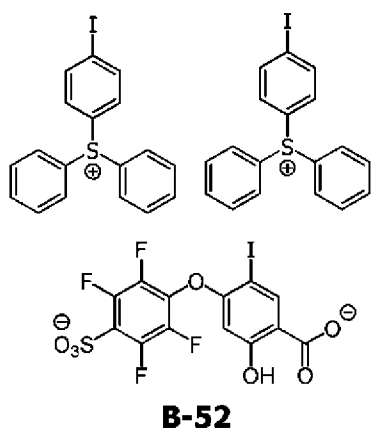
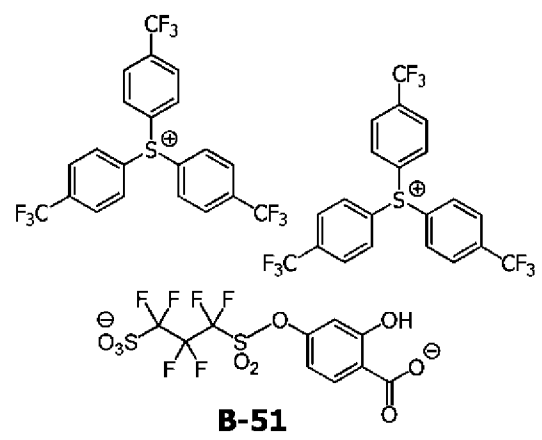
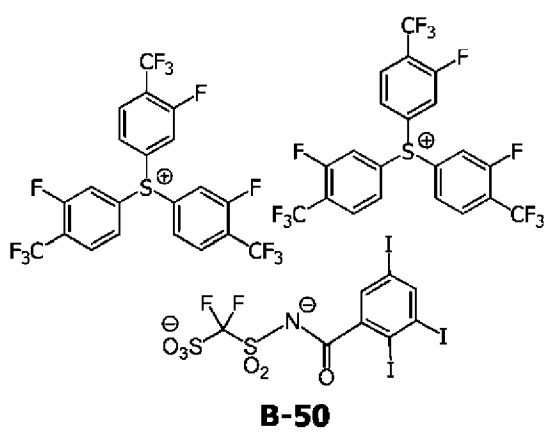
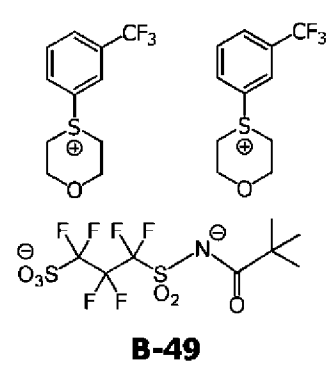
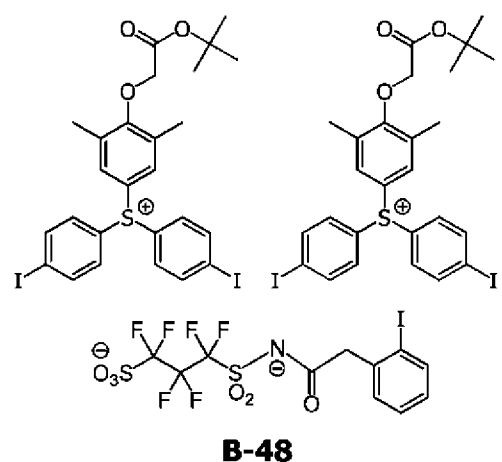
【0229】 [化學式 40]



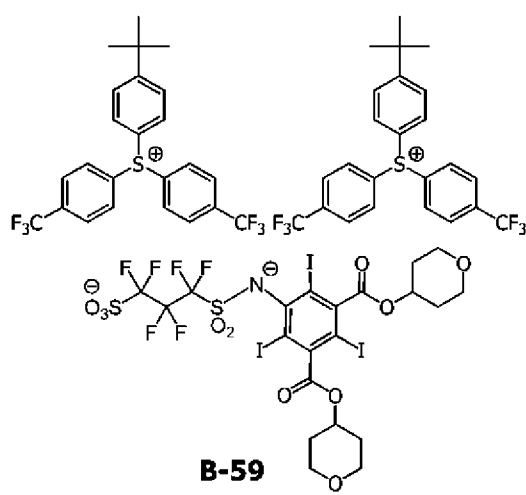
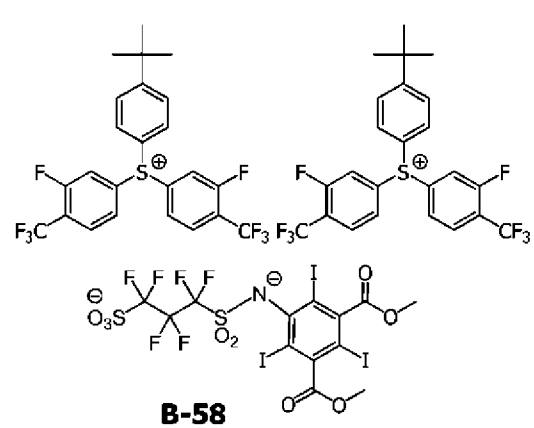
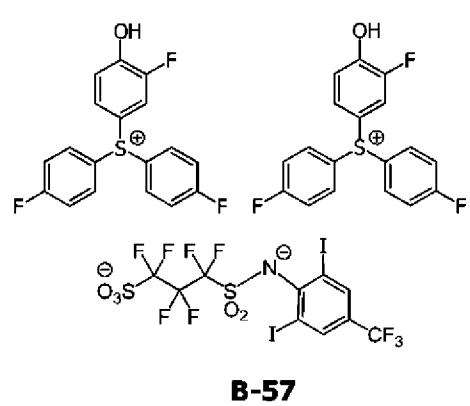
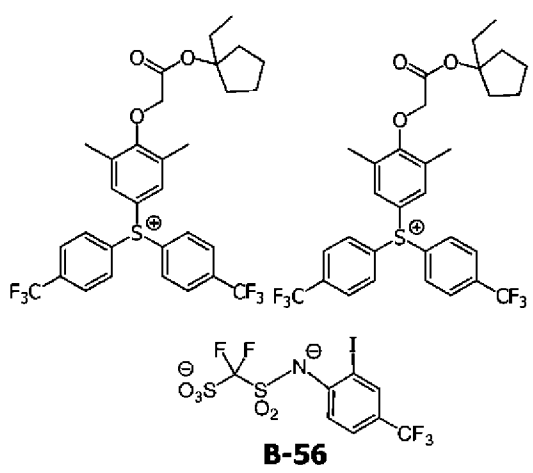
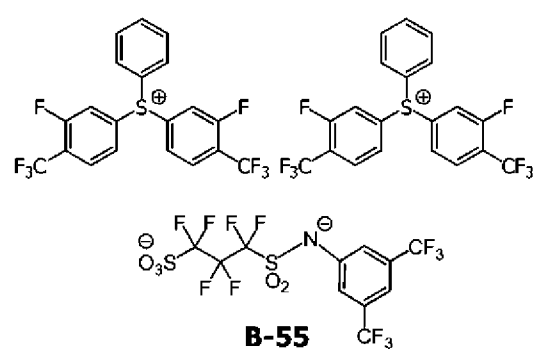
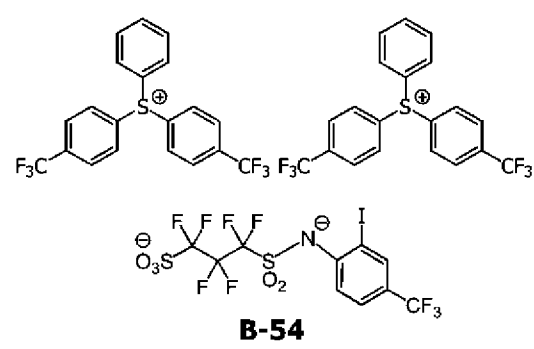
【0230】 [化學式 41]



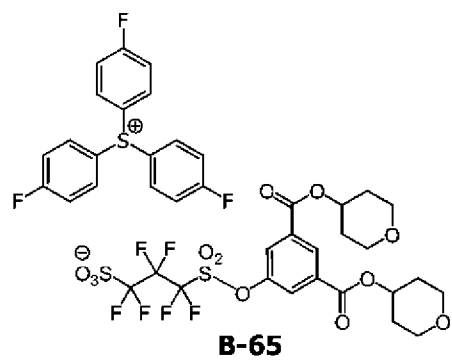
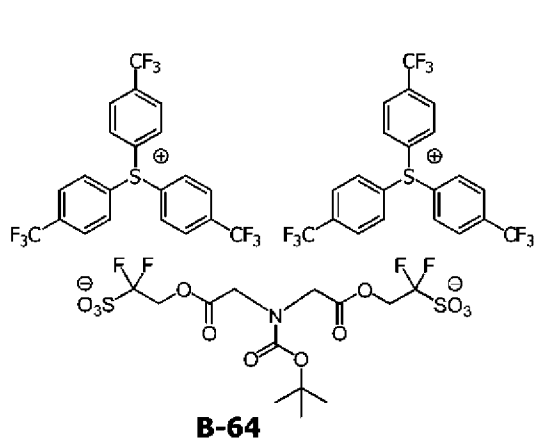
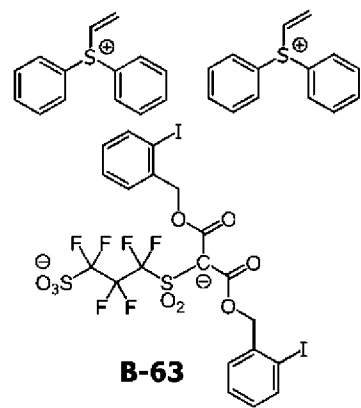
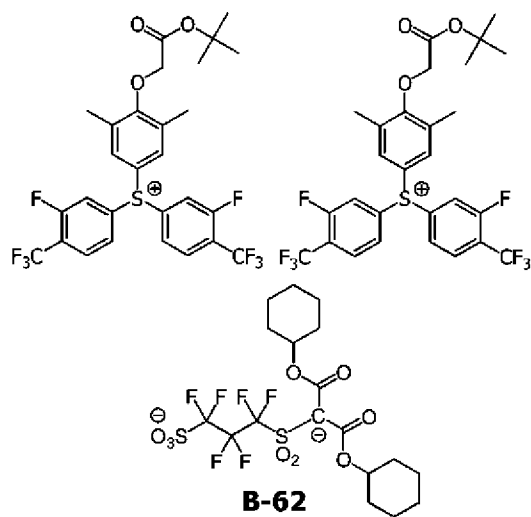
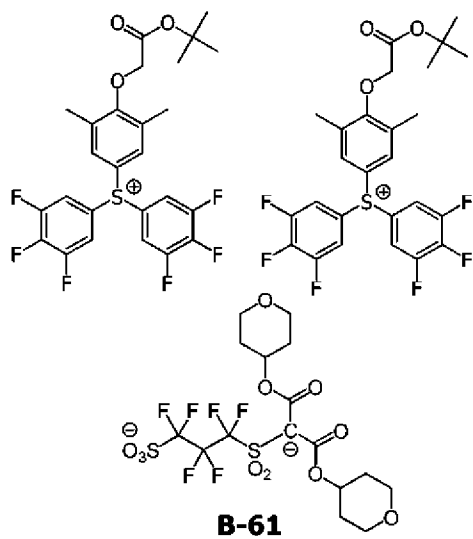
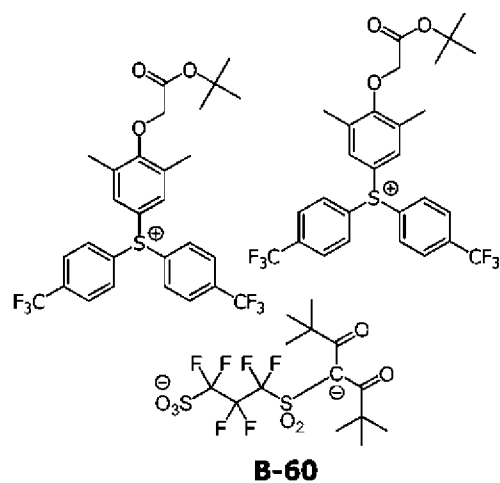
【0231】 [化學式 42]



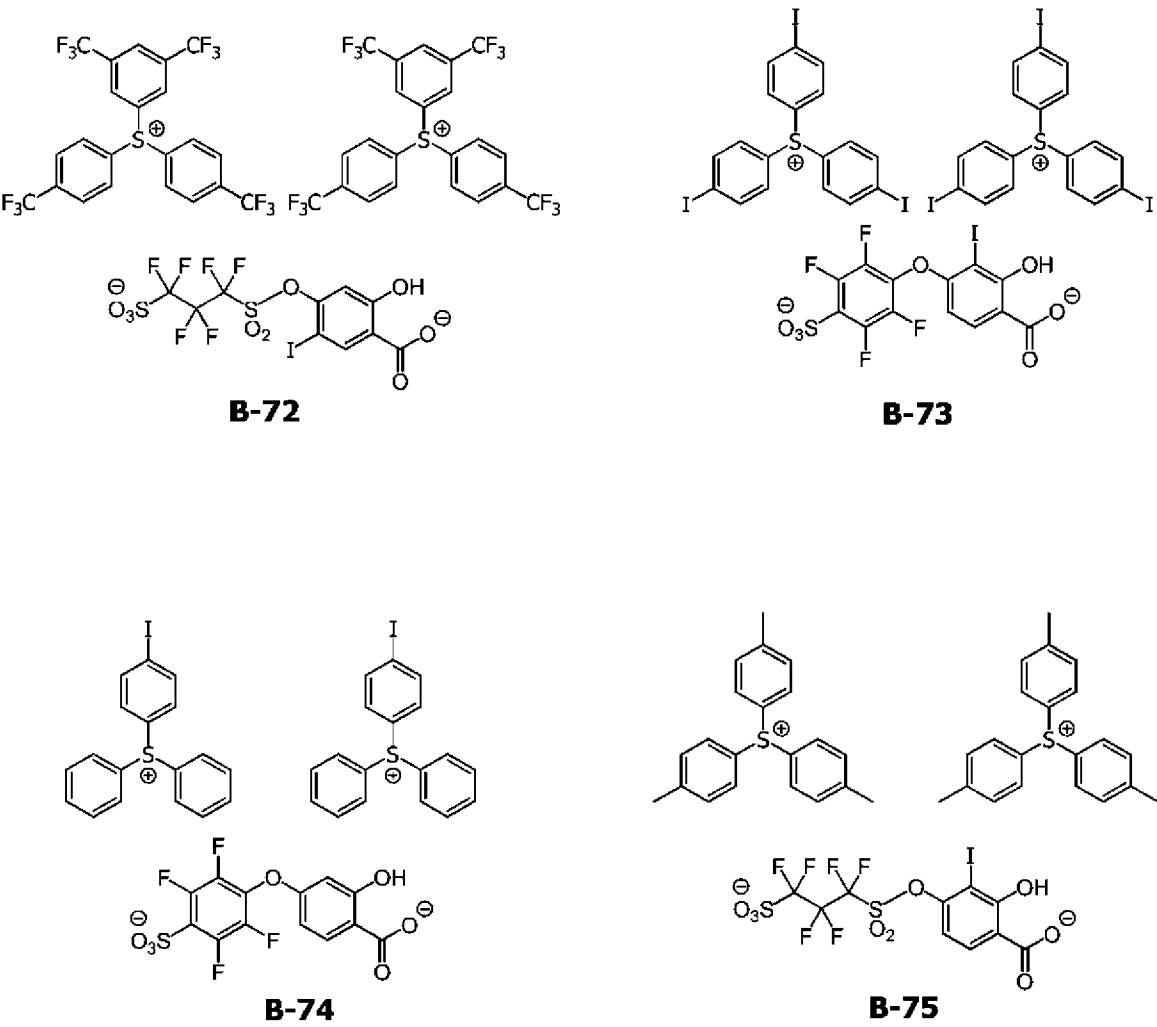
【0232】 [化學式 43]



【0233】 [化學式 44]



【0234】 [化學式 45]



【0236】 當本發明之組成物含有光酸產生劑（B）時，本發明之組成物中所包含的光酸產生劑（B）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

當本發明之組成物含有光酸產生劑（B）時，從所形成之圖案的截面形狀更加矩形化之觀點而言，光酸產生劑（B）的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上。光酸產生劑的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 50.0 質量%以下，更佳為 40 質量%以下。

【0237】 <酸擴散控制劑>

本發明之組成物可以含有酸擴散控制劑（亦稱為「酸擴散控制劑（C）」或「化合物（C）」）。

酸擴散控制劑可以為鎘鹽化合物。

酸擴散控制劑較佳為與樹脂（A）相異的化合物。

又，酸擴散控制劑（C）可以為與上述光酸產生劑（B）相同的化合物，亦可以為相異的化合物。

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

作為酸擴散控制劑（C）之種類並無特別限制，例如，可舉出鹼性化合物（CA）、具有氮原子並且具有藉由酸的作用而脫離的基團的低分子化合物（CB）、及藉由光化射線或放射線之照射而酸擴散控制能力降低或消失的化合物（CC）。

作為化合物（CC），可舉出相對於光酸產生劑而言成為相對弱酸的鎘鹽化合物（CD）、及藉由光化射線或放射線之照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物（CE）。

作為鹼性化合物（CA）的具體例，例如，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0132]～[0136]中所記載者，作為藉由光化射線或放射線之照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物（CE）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0137]～[0155]中所記載者，及國際公開第 2020/066824 之段落[0164]中所記載者，作為具有氮原子並具有藉由酸的作用而脫離的基團的低分子化合物（CB）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0156]～[0163]中所記載者。

作為相對於光酸產生劑而言成為相對弱酸的鎘鹽化合物（CD）之具體例，例如，可舉出國際公開第 2020/158337 號之段落[0305]～[0314]中所記載者。

【0238】 除了上述之外，例如，可適當地使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號之段落 [0627] ~ [0664]、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號之段落 [0095] ~ [0187]、美國專利申請公開 2016/0237190A1 號之段落 [0403] ~ [0423]、及美國專利申請公開 2016/0274458A1 號之段落 [0259] ~ [0328] 中所揭示之公知的化合物作為酸擴散控制劑。

【0239】 酸擴散控制劑中，將上述化合物（CC）亦稱為光降解性猝滅劑。又，除上述化合物（CC）之外的酸擴散控制劑亦稱為非光降解性猝滅劑。

酸擴散控制劑（C）可以為光降解性猝滅劑，亦可以為非光降解性猝滅劑。又，作為酸擴散控制劑（C），可以併用光降解性猝滅劑和非光降解性猝滅劑。

【0240】 當本發明之組成物包含酸擴散控制劑（C）時，本發明之組成物中所包含的酸擴散控制劑（C）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

當本發明之組成物包含酸擴散控制劑（C）時，酸擴散控制劑（C）的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 0.1~15.0 質量%，更佳為 1.0~15.0 質量%。

【0241】 <疏水性樹脂>

本發明之組成物，可以進一步含有與樹脂（A）相異的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏向存在於由本發明之組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜（較佳為光阻膜）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相對於水的靜態及動態之接觸角，以及抑制逸氣。

【0242】 從對膜表層偏在化之觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子、及包含於樹脂的側鏈部分之 CH_3 部分結構中之任一種以上，更佳為具有兩種以上。上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

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

【0243】 疏水性樹脂可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

當本發明之組成物含有疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量，相對於本發明之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%。

【0244】 <界面活性劑>

本發明之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，可舉出揭示於國際公開第 2018/193954 號之段落[0218]及[0219]中之界面活性劑。

界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

當本發明之組成物包含界面活性劑時，界面活性劑的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 0.0001～2.0 質量%，更佳為 0.0005～1.0 質量%，進一步較佳為 0.1～1.0 質量%。

【0245】 <溶劑>

本發明之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、內酯及碳酸仲烷基酯所組成之群組中的至少一者。此外，上述溶劑可以進一步包含成分 (M1) 及 (M2) 以外的成分。

【0246】 成分 (M1) 及成分 (M2) 之詳細，記載於國際公開第 2020/004306 號之段落[0218]~[0226]中，此等內容併入本說明書中。

【0247】 溶劑進一步含有成分 (M1) 及 (M2) 以外之成分時，成分 (M1) 及 (M2) 以外之成分的含量，相對於溶劑之總量，較佳為 5~30 質量%。

【0248】 本發明之組成物中的溶劑之含量，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%。如此，可進一步提高本發明之組成物的塗佈性。

此外，所謂固體成分，係意指除溶劑之外的所有成分，如上所述，意指形成感光化射線性或感放射線性膜之成分。

所謂固體成分濃度，係指除溶劑之外的其他成分的質量相對於本發明之組成物的總質量的質量百分比。

所謂「總固體成分」，係指從本發明之組成物的全部組成中除去溶劑後的成分的總質量。又，所謂「固體成分」，如上所述，係指除去溶劑的成分，例如，在 25°C 下可以為固體，亦可以為液體。

【0249】 <其他添加劑>

本發明之組成物可以進一步含有溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑、及/或促進相對於顯影液的溶解性之化合物（例如，分子量 1000 以下之酚化合物、或含有羧基的脂環族或者脂肪族化合物）。

【0250】 上述「溶解抑制化合物」，係指藉由酸的作用分解而在有機系顯影液中的溶解度降低的、分子量 3000 以下的化合物。

【0251】 本說明書之組成物適合用作 EUV 曝光用感光性組成物。

EUV 的波長為 13.5nm，與 ArF（波長 193nm）光等相比，其波長更短，故以相同感度曝光時的入射光子數少。因此，在概率上光子數有偏差的「光子散粒雜訊」之影響較大，導致 LER 惡化及橋接缺陷。為了減少光子散粒雜訊，有增加曝光量以增加入射光子數之方法，但與高感度化之要求具有權衡關係。

【0252】 [感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法]

使用本發明之組成物的圖案形成方法之步驟並無特別限制，較佳為具有以下製程。

製程 1：由感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程

製程 2：對上述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程

製程 3：使用顯影液對曝光後的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影之製程

以下，將對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0253】 （製程 1：感光化射線性或感放射線性膜形成製程）

製程 1 係由感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程。

【0254】 作為由感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜（較佳為光阻膜）之方法，例如，可舉出將本發明之組成物塗佈到基板上之方法。

此外，較佳為在塗佈之前視需要用過濾器過濾本發明之組成物。過濾

器之孔徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0255】 本發明之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、二氧化矽塗層）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 $1000\sim 3000\text{rpm}$ （rotations per minute）。

在塗佈本發明之組成物之後，可以對基板進行乾燥，並形成感光化射線性或感放射線性膜。此外，視需要，可以在感光化射線性或感放射線性膜的下層形成各種基底膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0256】 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 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，進一步較佳為 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。加熱時間較佳為 $30\sim 1000$ 秒鐘，更佳為 $60\sim 800$ 秒鐘，進一步較佳為 $60\sim 600$ 秒鐘。

【0257】 感光化射線性或感放射線性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 $10\sim 120\text{nm}$ 。其中，在設為 EUV 曝光之情況下，作為感光化射線性或感放射線性膜之膜厚，更佳為 $10\sim 65\text{nm}$ ，進一步較佳為 $15\sim 50\text{nm}$ 。在設為 ArF 浸漬曝光之情況下，作為感光化射線性或感放射線性膜之膜厚，更佳為 $10\sim 120\text{nm}$ ，進一步較佳為 $15\sim 90\text{nm}$ 。

【0258】 此外，可以使用頂塗層組成物在感光化射線性或感放射線性膜的上層形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為不與感光化射線性或感放射線性膜混合，而且能夠均勻地塗佈於感光化射線性或感放射線性膜上層。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，較佳為在感光化射線性或感放射線性膜上形成諸如日本特開 2013-61648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。頂塗層所可能包含的鹼性化合物的具體例，可舉出上述的本發明之組成物可以包含的鹼性化合物。

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之群組中的基團或鍵的化合物。

【0259】 （製程 2：曝光製程）

製程 2 係對感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程。

作為曝光之方法，可舉出經由規定的遮罩對所形成的感光化射線性或感放射線性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、極紫外光、X 射線、及電子束，較佳為 250nm 以下、更佳為 220nm 以下、1～200nm 之波長的遠紫外光，具體而言，KrF 準分子雷射（248nm）、ArF 準分子雷射（193nm）、F₂ 準分子雷射（157nm）、EUV（13.5nm）、X 射線、及電子束為特佳。

【0260】 較佳為在曝光後且進行顯影之前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤可促進曝光部的反應，從而使感度及圖案形狀更加良好。

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

加熱時間較佳為 10～1000 秒鐘，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。

該製程亦稱為曝光後烘烤。

【0261】 （製程 3：顯影製程）

製程 3 係使用顯影液，對曝光後的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影以形成圖案之製程。

顯影液可以為鹼性顯影液，亦可以為含有有機溶劑的顯影液（以下，亦稱為有機系顯影液）。

【0262】 作為顯影方法，例如，可舉出將基板浸漬於填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在基板表面並靜置一定時間從而進行顯影之方法（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使顯影液噴出噴嘴一邊以一定速度掃描一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

又，在進行顯影的製程之後，亦可以實施一邊置換為其他溶劑一邊停止顯影之製程。

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

顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0263】 鹼性顯影液，較佳為使用含有鹼之鹼性水溶液。鹼性水溶液之種類並無特別限制，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、或環狀胺等的鹼性水溶液。其中，鹼性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。可以向鹼性顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液的鹼濃度通常較佳為 0.1～20 質量%。鹼性顯影液的 pH 通常較佳為 10.0～15.0。

【0264】 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。

【0265】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體之含水率，較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水。

有機溶劑相對於有機系顯影液的含量，相對於顯影液的總量，較佳為 50 質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 80 質量%以上且 100 質量%以下，進一步較佳為 90 質量%以上且 100 質量%以下，特佳為 95 質量%以上且 100 質量%以下。

【0266】 （其他製程）

上述圖案形成方法較佳為在製程 3 之後包括用沖洗液清洗之製程。

【0267】 作為在用鹼性顯影液顯影的製程之後的沖洗製程中所使用的沖洗液，例如，可舉出純水。此外，可以在純水中添加適量的界面活性劑。

亦可以在沖洗液中添加適量的界面活性劑。

【0268】 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。

【0269】 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）、將基板浸漬於充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）。

又，圖案形成方法可以在沖洗製程之後包括加熱製程（Post Bake）。藉由本製程，殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及沖洗液藉由烘烤而被去除。又，藉由本製程，亦具有使光阻圖案退火、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℃（較佳為 90～200℃）下、通常進行 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0270】 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 中所形成之圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，并在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）之加工方法並無特別限定，但較佳為將製程 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，以在基板上形成圖案之方法。乾式蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0271】 本說明書之組成物及本說明書之圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，溶劑、顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等）較佳為不含有金屬等雜質。此等材料中所包含的雜質含量較佳為 1 質量 ppm（parts per million）以下，更佳為 10 質量 ppb（parts per billion）以下，進一步較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion）以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。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。

【0272】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器進行過濾之方法。在國際公開第 2020/004306 號之段落[0321]中記載了使用過濾器進行過濾的細節。

【0273】 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 TEFLON（註冊商標）在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。

【0274】 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、以及活性碳等有機系吸附材料。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。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。

【0275】 沖洗液等有機系處理液中，可以添加導電性化合物，以防止伴隨靜電帶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、及管等）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之觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。下限並無特別限制，較佳為 0.01 質量%以上。

作為藥液配管，例如，可使用 SUS（不銹鋼）、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）。

【0276】 [電子器件之製造方法]

本說明書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。

作為本說明書之電子器件的較佳態樣，可舉出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
[實施例]

【0277】 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。

【0278】 <光阻組成物之各成分>

以下示出用於實施例及比較例的光阻組成物中所包含的各成分。

【0279】 [樹脂（A）]

將用於製備光阻組成物的樹脂 A-1～A-71（酸分解性樹脂）示於下述表 1～3 中。

樹脂 A-1 使用了藉由後述之合成方法（合成例 1）合成的樹脂。

樹脂 A-2～A-4 使用了藉由後述之合成方法（合成例 2～4）合成的樹脂。

其他樹脂（A）使用了按照合成例 1 合成的樹脂。其中，對於一部分含有具有酚性羥基的重複單元（M-b-2～M-b-7、M-b-12～M-b-15、M-b-17）的樹脂（A），使用了用保護酚性羥基的前驅物並按照樹脂 A-2～A-4 之合成方法（合成例 2～4）合成的樹脂。作為 M-b-3～M-b-7、M-b-12～M-b-15 及 M-b-17 的前驅物，使用了 M-b-3-i～M-b-7-i、M-b-12-i～M-b-15-i 及 M-b-17-i。作為 M-b-2 的前驅物，使用了 M-b-2-i 或 M-b-2-ii 的任一者。

又，用於製備比較例的光阻組成物的樹脂 A-1R～A-8R（酸分解性樹脂）亦示於下述表 3 中。樹脂 A-1R～A-8R 並非樹脂（A），但為方便起見，

將它們記載於下述表 7 的樹脂（A）欄中。

表 1～3 中，各重複單元的莫耳比表示各重複單元相對於所有重複單元的含量（莫耳％）。各重複單元藉由與各重複單元對應的單體之結構表示。

表 1～3 中，「**M_w**」欄示出重量平均分子量。

表 1～3 中，「**M_w/M_n**」欄示出分子量分散度。

樹脂的重量平均分子量（**M_w**）及分子量分散度（**M_w/M_n**）藉由 GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定（係聚苯乙烯換算量）。又，藉由 ¹³C-NMR（Nuclear Magnetic Resonance）測定了樹脂的組成比（莫耳比率）。

表 1～3 中，「酸分解性基合計莫耳比（莫耳％）」欄表示各樹脂中的具有酸分解性基的重複單元的含量（重複單元（i）和重複單元（iv）的合計含量）。

【0280】 [表 1]

ID	Name	Region A				Region B				Region C				Status
		Sub-Region A1	Sub-Region A2	Sub-Region A3	Sub-Region A4	Sub-Region B1	Sub-Region B2	Sub-Region B3	Sub-Region B4	Sub-Region C1	Sub-Region C2	Sub-Region C3	Sub-Region C4	
001	John Doe	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
002	Jane Smith	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
003	Bob Johnson	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
004	Alice Brown	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
005	Charlie Davis	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
006	Diana Evans	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
007	Frank Green	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
008	Grace Hall	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
009	Henry King	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
010	Ivy Lee	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
011	Jack Miller	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
012	Karen Wilson	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
013	Leo Young	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
014	Mia Zane	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
015	Noah Adams	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
016	Olivia Baker	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
017	Peter Carter	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
018	Quinn Drake	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
019	Rachel Evans	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
020	Samuel Foster	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
021	Tina Gibson	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
022	Uma Harris	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
023	Victor Ives	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
024	Wendy Jones	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
025	Xavier King	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
026	Yara Lee	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
027	Zoe Miller	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
028	Adam Nelson	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
029	Bella Parker	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
030	Chris Quinn	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
031	Diana Reed	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
032	Ethan Scott	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
033	Fiona Taylor	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
034	George Vance	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
035	Hannah Ward	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
036	Ian Xander	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
037	Julia Yara	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
038	Kyle Zane	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
039	Liam Adams	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
040	Mia Baker	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
041	Noah Carter	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
042	Olivia Drake	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
043	Peter Evans	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
044	Quinn Foster	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
045	Rachel Gibson	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
046	Samuel Hall	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
047	Tina Ives	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
048	Uma Jones	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
049	Victor King	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active
050	Wendy Lee	North	South	East	West	North	South	East	West	North	South	East	West	Active

[(0283)] M-1~M-13 係作為賦予重複單元 (i) 的單體之具體例而在

上面描述者。

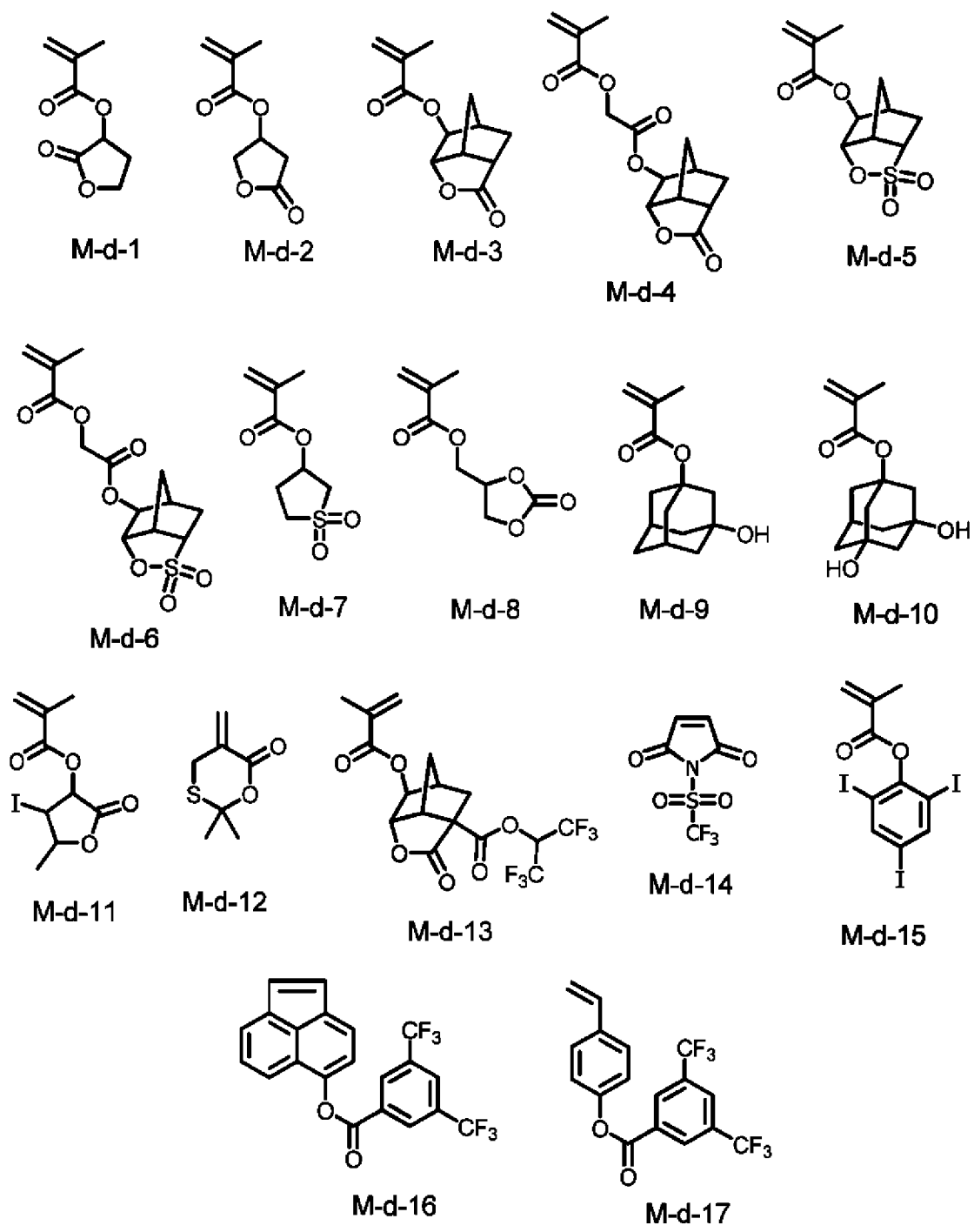
M-a-1～M-a-3 係作為賦予重複單元（ii）的單體之具體例而在上面描述者。

M-b-1～M-b-17 係作為賦予重複單元（iii）的單體之具體例而在上面描述者。

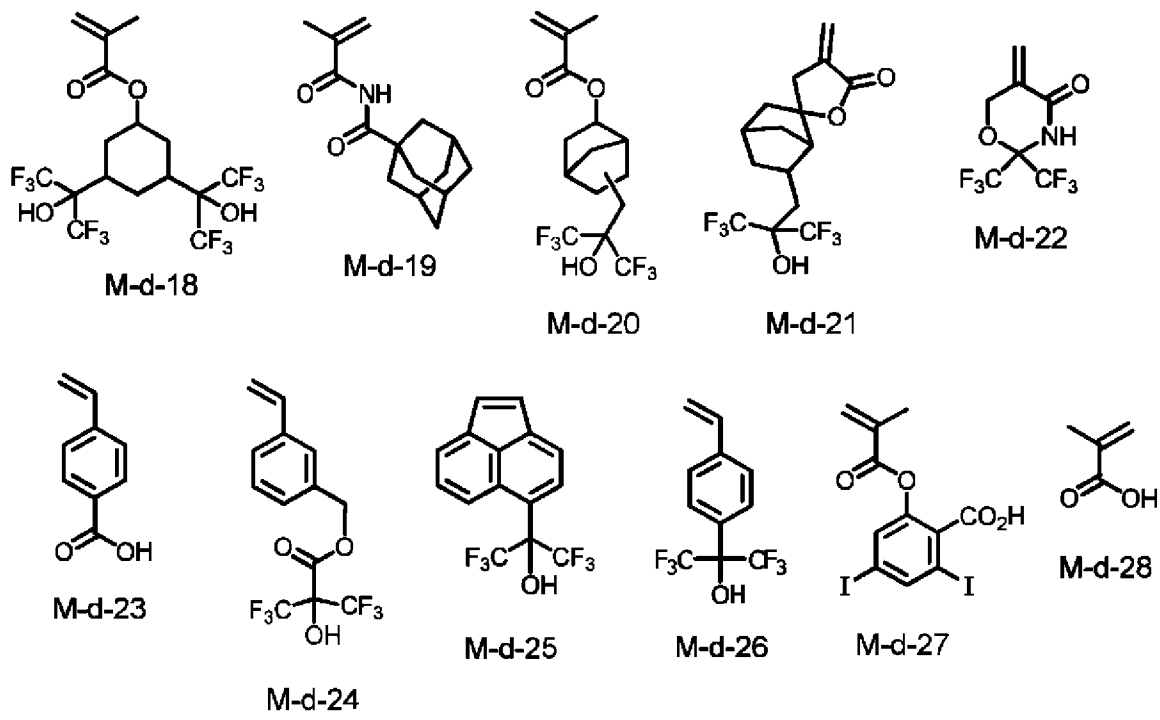
M-c-1～M-c-36 係作為賦予重複單元（iv）的單體之具體例而在上面描述者。

以下示出 M-d-1～M-d-28、M-e-1～M-e-4 的結構。

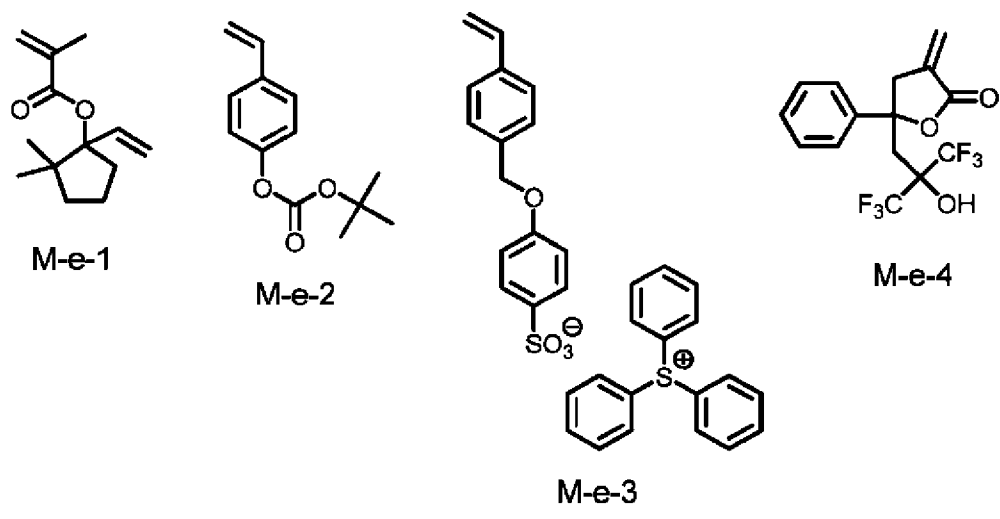
【0284】 [化學式 47]



【0285】 [化學式 48]

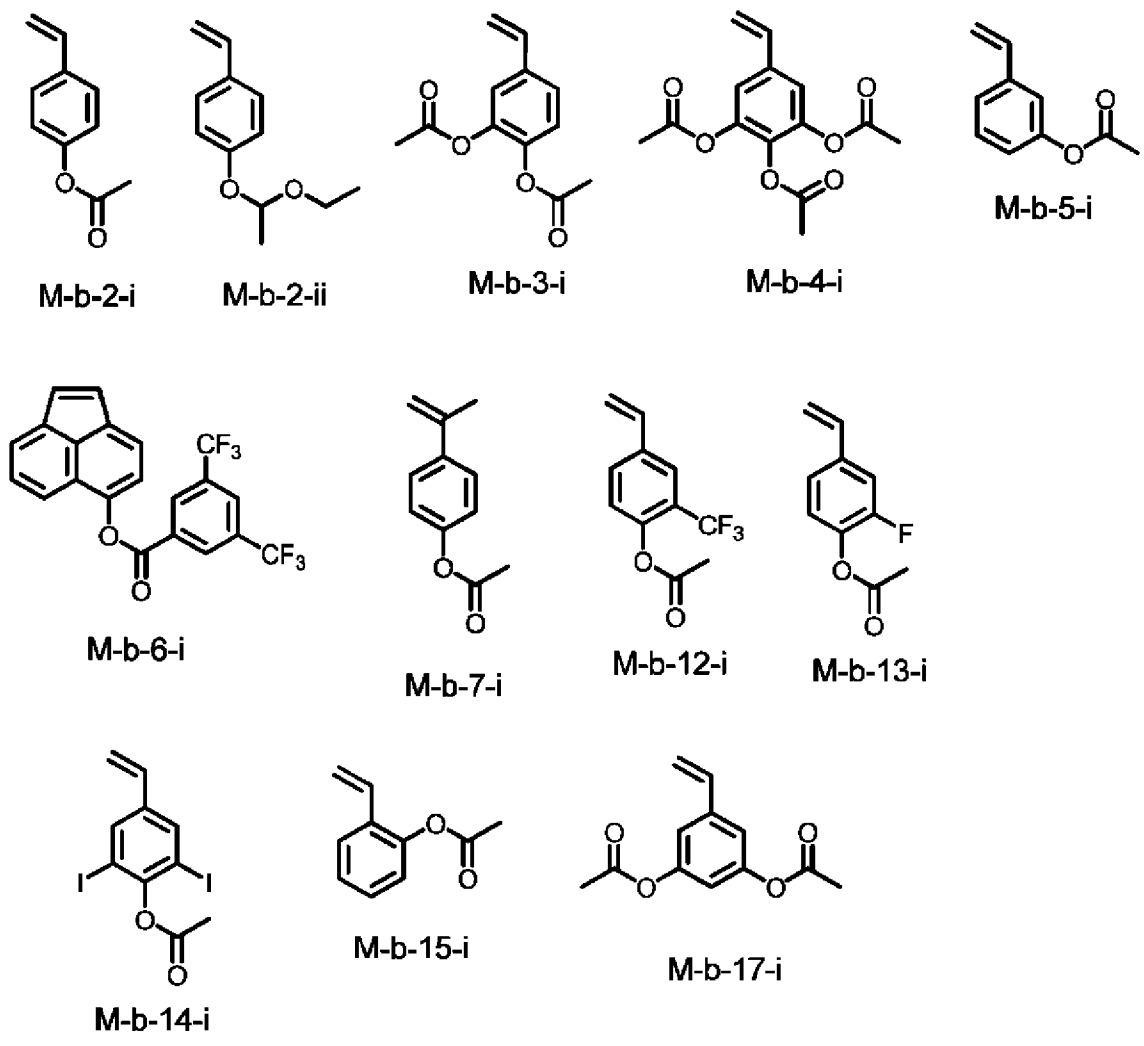


【0286】 [化學式 49]



【0287】 以下示出 M-b-2-i、M-b-2-ii、M-b-3-i~M-b-7-i、M-b-12-i~M-b-15-i、M-b-17-i 的結構。

【0288】 [化學式 50]

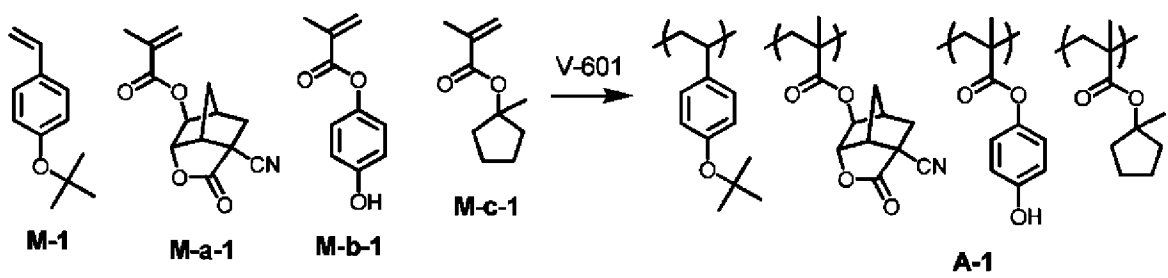


【0289】 <合成例 1：樹脂 A-1 的合成>

在氮氣流下將環己酮（39g）加熱至 85℃。向該液體中添加環己酮（7.5g）及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（0.84g）的混合溶液並攪拌 5 分鐘。一邊攪拌該液體，一邊經 6 小時滴加由下述式 M-1 表示的單體（27.5g）、由下述式 M-a-1 表示的單體（32.2g）、由下述式 M-b-1 表示的單體（14g）、由下述式 M-c-1 表示的單體（26.3g）、環己酮（187g）、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（8.4g）的混合溶液，得到了反應液。滴加結束後，將反應液在 85℃下進一步攪拌 2 小時。將所得到的反應液冷卻後，用 167g 乙酸乙酯稀釋，並用大量的正庚烷進行再沉澱，然後過濾，並真空乾燥所得到的固

體，藉此得到了 75g 樹脂 A-1。

【0290】 [化學式 51]

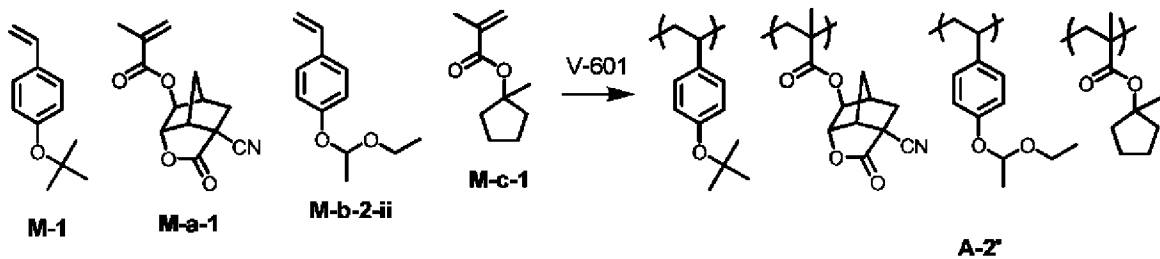


【0291】 從所得到的樹脂 A-1 的 GPC（載體：四氫呋喃（THF））求得的重量平均分子量（ M_w ：聚苯乙烯換算）為 6500，分散度（ M_w/M_n ）為 1.60。藉由 ^{13}C -NMR 測定的組成比以莫耳比（重複單元的含有比。自左起依次對應）計為 30/25/15/30。

【0292】 <合成例 2：樹脂 A-2 的合成>

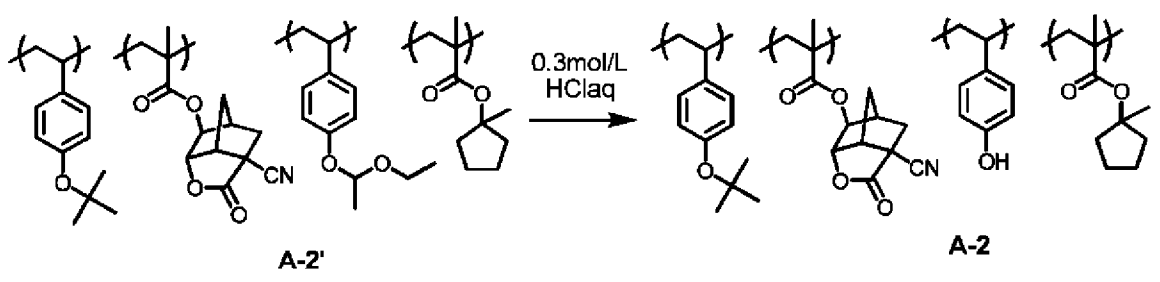
在氮氣流下將環己酮（44g）加熱至 85°C。向該液體中添加環己酮（3.1g）及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（0.8g）的混合溶液並攪拌 5 分鐘。一邊攪拌該液體，一邊經 6 小時滴加由下述式 M-1 表示的單體（17g）、由下述式 M-a-1 表示的單體（17g）、由下述式 M-b-2-ii 表示的單體（41g）、由下述式 M-c-1 表示的單體（25g）、環己酮（187g）、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（7.9g）的混合溶液，得到了反應液。滴加結束後，將反應液在 85°C 下進一步攪拌 2 小時，藉此得到了樹脂 A-2' 溶液。

【0293】 [化學式 52]



【0294】 向樹脂 A-2'溶液中添加 0.3mol/L 鹽酸水溶液（HCl_{aq}）（3.6g），並在 40℃下攪拌 1 小時。向所得的反應液中添加乙酸乙酯（1560g），並用 1L 蒸餾水實施 5 次分液純化。將有機層用大量的正庚烷/乙酸乙酯混合溶液（質量比 9/1）進行再沉澱，然後過濾，並真空乾燥所得到的固體，藉此得到了 78g 樹脂 A-2。

【0295】 [化學式 53]



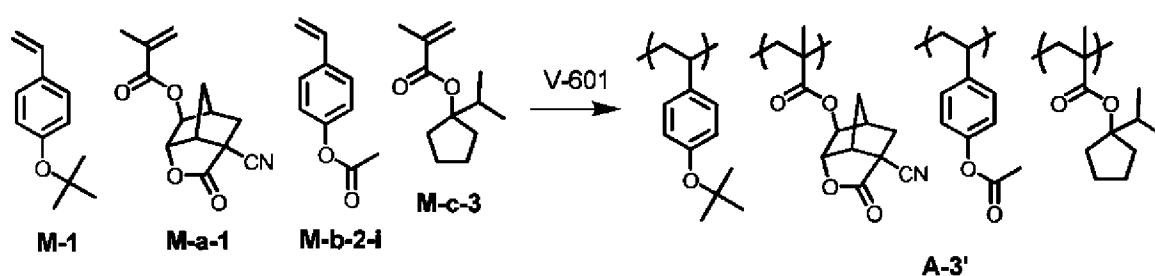
【0296】 從所得到的樹脂 A-2 的 GPC（載體：四氫呋喃（THF））求得的重量平均分子量（M_w：聚苯乙烯換算）為 7200，分散度（M_w/M_n）為 1.59。藉由 ¹³C-NMR 測定的組成比以莫耳比（重複單元的含有比。自左起依次對應）計為 18/13/40/29。

【0297】 <合成例 3：樹脂 A-3 的合成>

在氮氣流下將環己酮（43g）加熱至 85℃。向該液體中添加環己酮（4.0g）及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（0.4g）的混合溶液並攪拌 5 分鐘。一邊攪拌該液體，一邊經 6 小時滴加由下述式 M-1 表示的單體（17g）、由下述式 M-a-1 表示的單體（12.5g）、

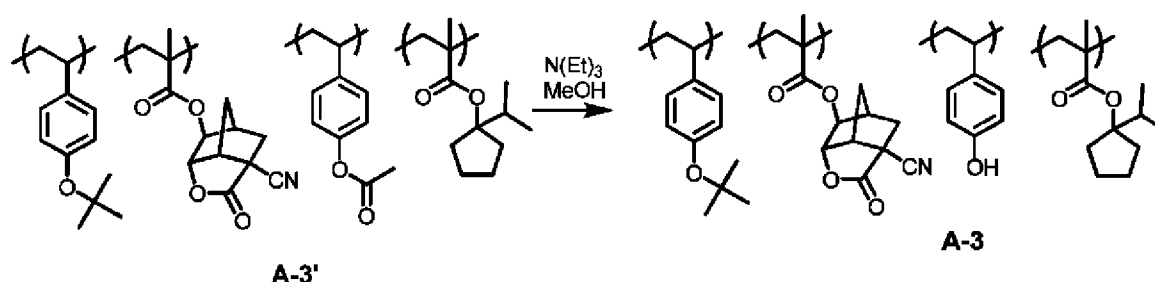
由下述式 M-b-2-i 表示的單體（40g）、由下述式 M-c-3 表示的單體（30.5g）、環己酮（187g）、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（8.8g）的混合溶液，得到了反應液。滴加結束後，將反應液在 85°C 下進一步攪拌 2 小時，藉此得到了樹脂 A-3' 溶液。

【0298】 [化學式 54]



【0299】 向樹脂 A-3' 溶液中添加三乙胺（ $N(Et)_3$ ）（67g）和甲醇（MeOH）（158g），並在氮氣流下、在 80°C 下攪拌 15 小時。將所得到的反應液冷卻後，添加 0.2mol/L 鹽酸水溶液（4L）並攪拌，進一步添加乙酸乙酯（1570g）並攪拌。萃取有機層後，用 0.2mol/L 鹽酸水溶液（0.5L）實施 1 次分液純化，用蒸餾水（1L）實施 5 次分液純化。將所得到的有機層用大量的正庚烷/乙酸乙酯混合溶液（質量比 9/1）進行再沉澱，然後過濾，並真空乾燥所得到的固體，藉此得到了 82g 樹脂 A-3。

【0300】 [化學式 55]



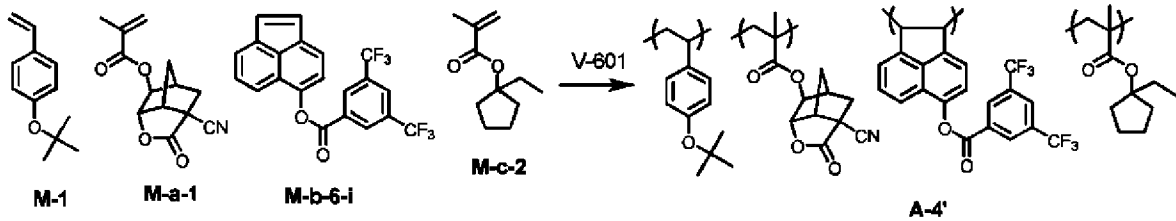
【0301】 從所得到的樹脂 A-3 的 GPC（載體：四氫呋喃（THF））求

得的重量平均分子量（ M_w ：聚苯乙烯換算）為 7000，分散度（ M_w/M_n ）為 1.58。藉由 ^{13}C -NMR 測定的組成比以莫耳比（重複單元的含有比。自左起依次對應）計為 18/9/45/28。

【0302】 <合成例 4：樹脂 A-4 的合成>

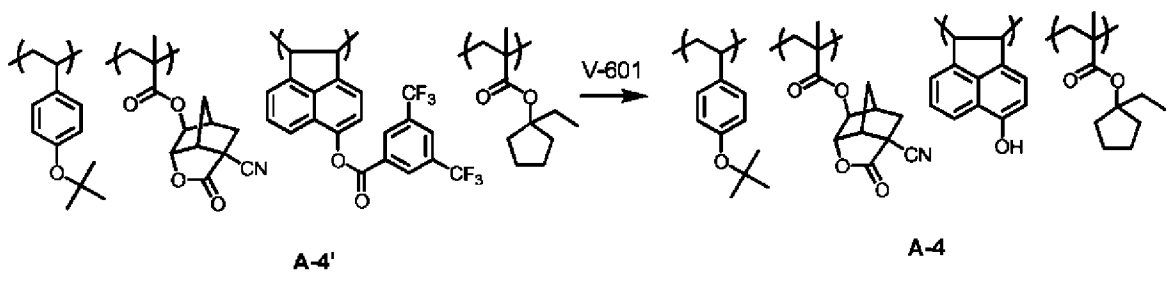
在氮氣流下將環己酮（44g）加熱至 85°C 。向該液體中添加環己酮（2.4g）及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（0.58g）的混合溶液並攪拌 5 分鐘。一邊攪拌該液體，一邊經 6 小時滴加由下述式 M-1 表示的單體（14.9g）、由下述式 M-a-1 表示的單體（36.5g）、由下述式 M-b-6-i 表示的單體（25.8g）、由下述式 M-c-2 表示的單體（22.9g）、環己酮（187g）、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（5.8g）的混合溶液，得到了反應液。滴加結束後，將反應液在 85°C 下進一步攪拌 2 小時，藉此得到了樹脂 A-4' 溶液。

【0303】 [化學式 56]



【0304】 向樹脂 A-4' 溶液中添加三乙胺（60g）和甲醇（94.5g），並在氮氣流下、在 80°C 下攪拌 3 小時。將所得到的反應液冷卻後，添加 0.2mol/L 鹽酸水溶液（3.6L）並攪拌，進一步添加乙酸乙酯（1570g）並攪拌。萃取有機層後，用 0.2mol/L 鹽酸水溶液（0.5L）實施 1 次分液純化，用蒸餾水（1L）實施 5 次分液純化。將所得到的有機層用大量的正庚烷/乙酸乙酯混合溶液（質量比 9/1）進行再沉澱，然後過濾，並真空乾燥所得到的固體，藉此得到了 75g 樹脂 A-4。

【0305】 [化學式 57]



【0306】 從所得到的樹脂 A-4 的 GPC（載體：四氫呋喃（THF））求得的重量平均分子量（M_w：聚苯乙烯換算）為 7500，分散度（M_w/M_n）為 1.55。藉由 ¹³C-NMR 測定的組成比以莫耳比（重複單元的含有比。自左起依次對應）計為 20/35/15/30。

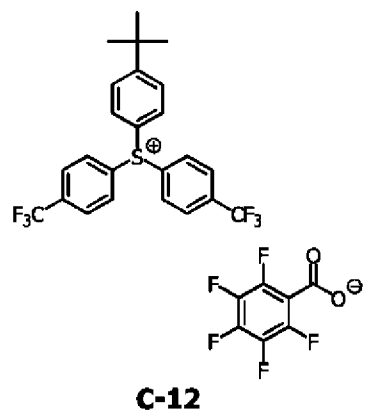
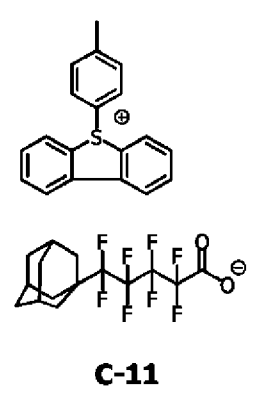
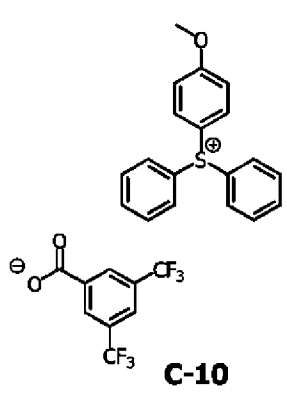
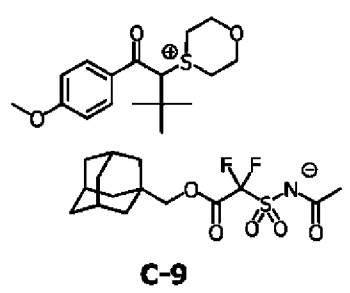
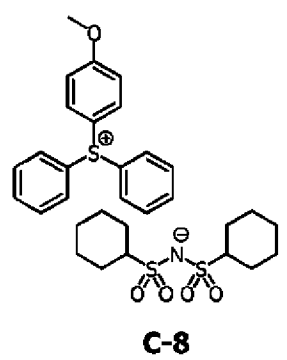
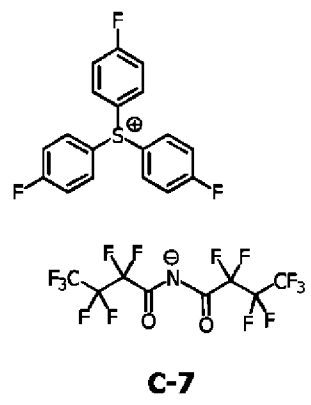
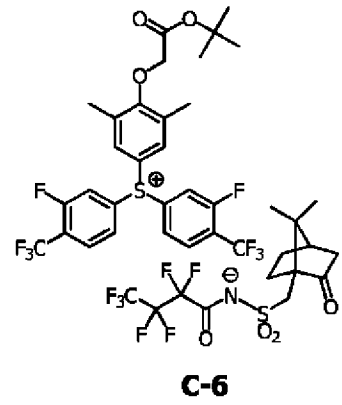
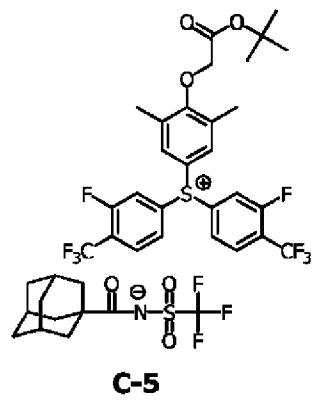
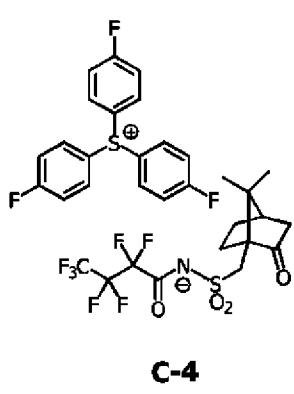
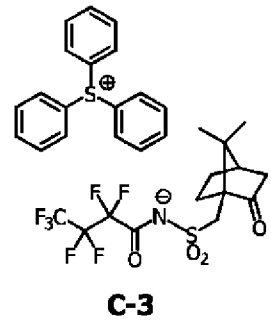
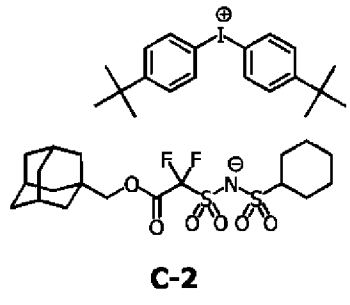
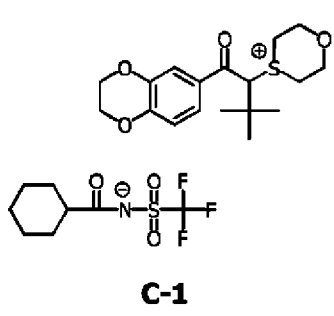
【0307】 [光酸產生劑（B）]

作為光酸產生劑（B），使用了上述化合物 B-1～B-75。

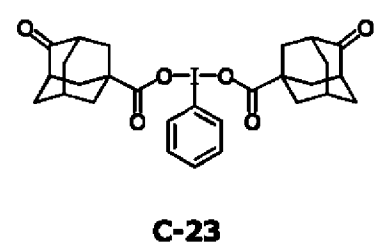
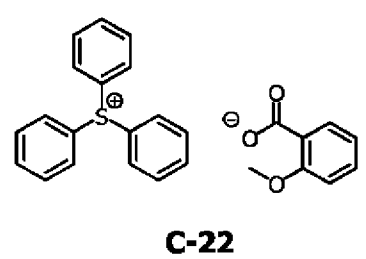
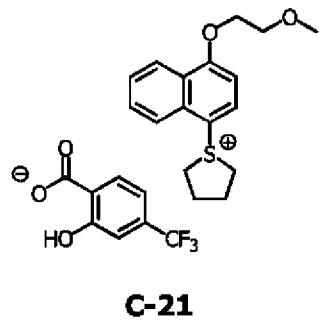
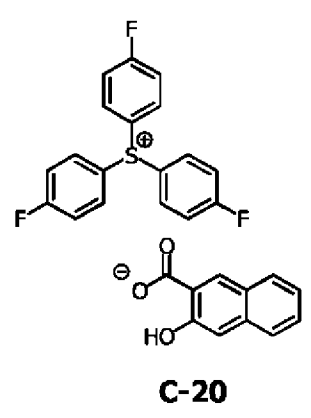
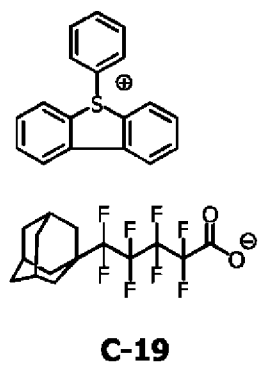
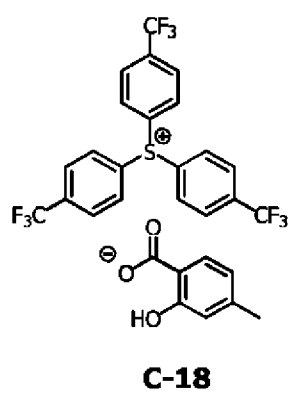
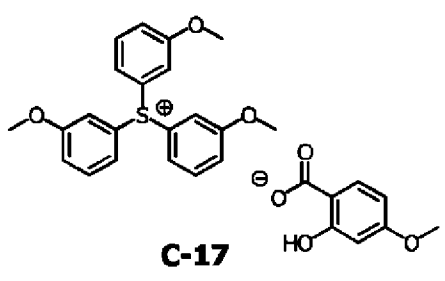
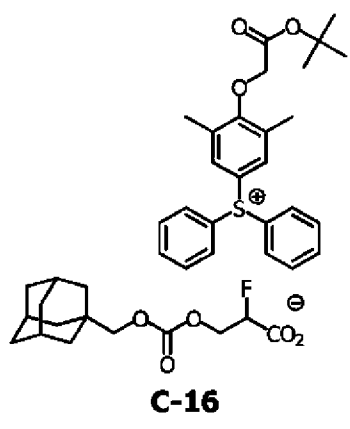
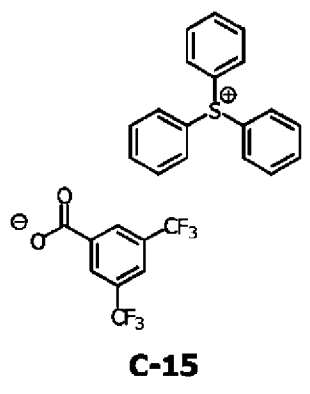
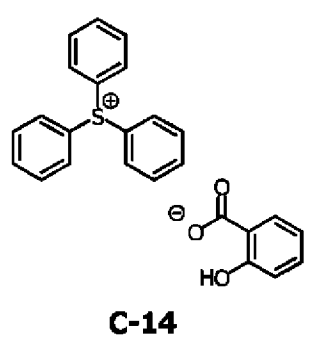
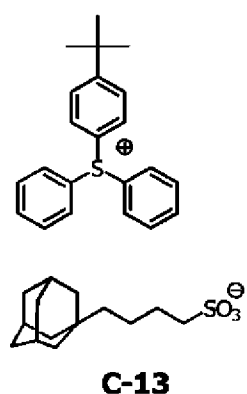
【0308】 [光降解性猝滅劑]

作為光降解性猝滅劑，使用了下述化合物 C-1～C-26。

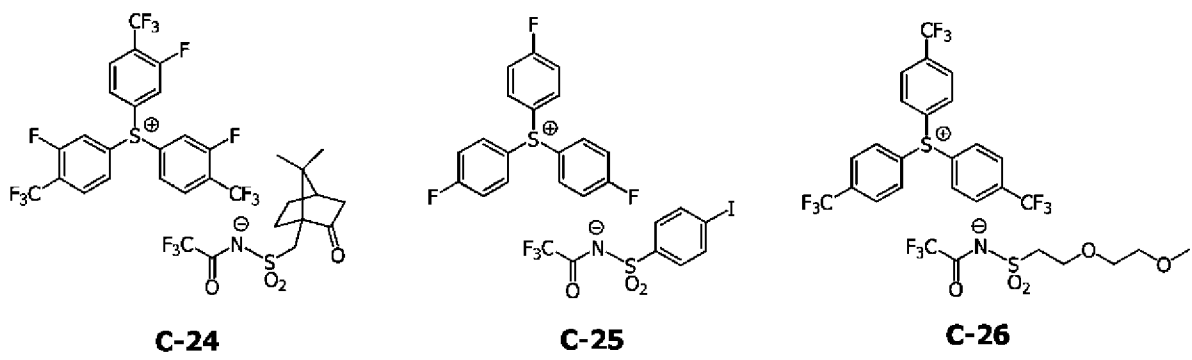
【0309】 [化學式 58]



【0310】 [化學式 59]



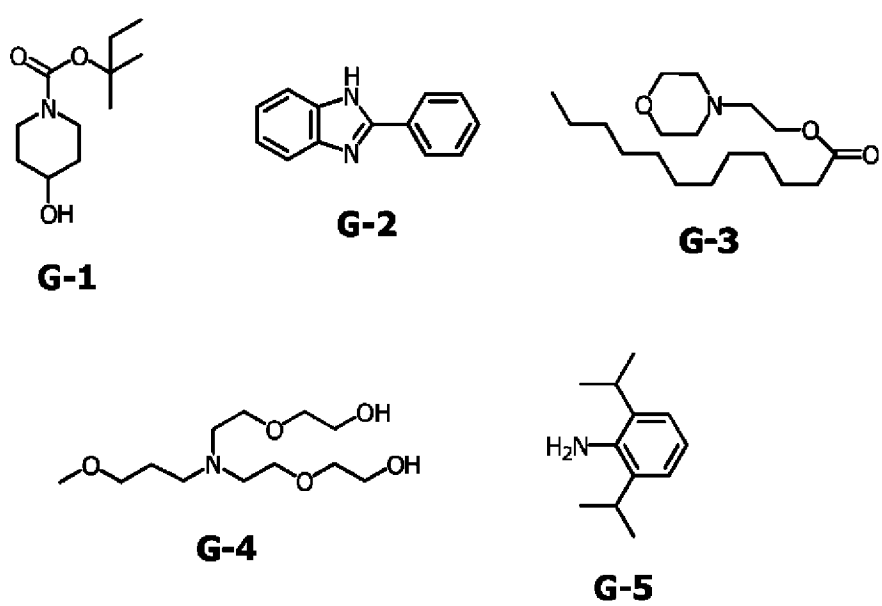
【0311】 [化學式 60]



【0312】 [非光降解性猝滅劑]

作為非光降解性猝滅劑，使用了下述化合物 G-1～G-5。

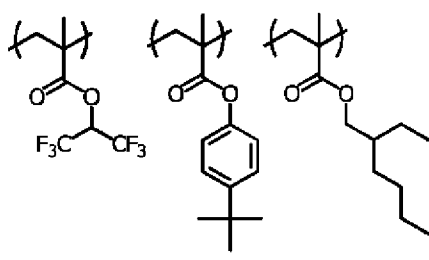
【0313】 [化學式 61]



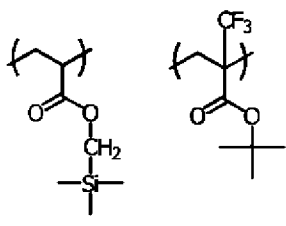
【0314】 [疏水性樹脂]

以下示出用作疏水性樹脂的樹脂 I-1～I-8 的結構。

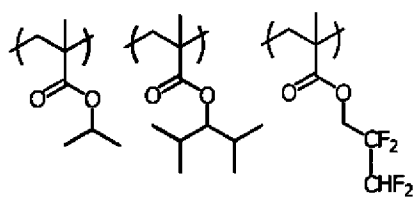
【0315】 [化學式 62]



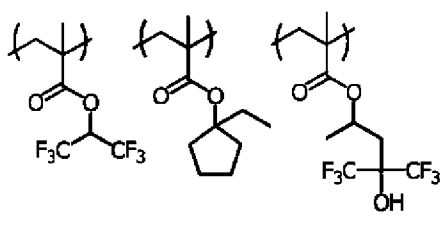
I-1



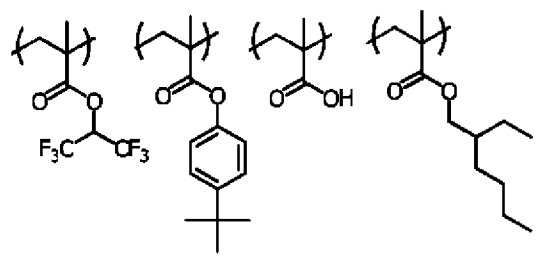
I-2



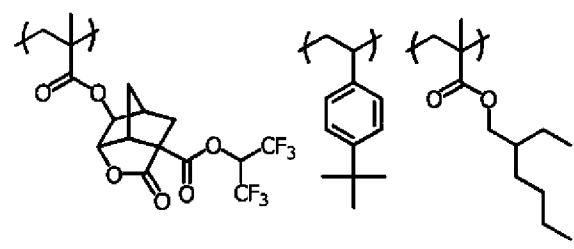
I-3



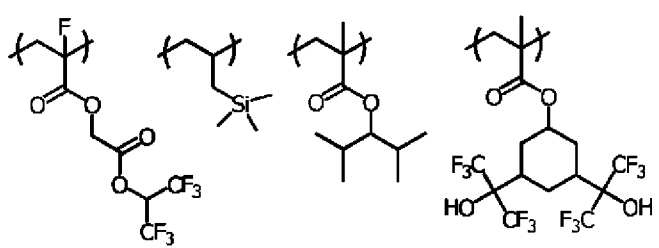
I-4



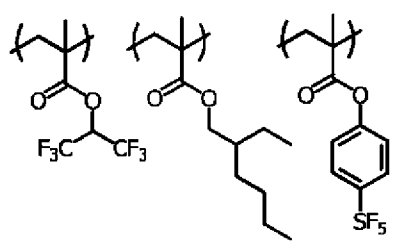
I-5



I-6



I-7



I-8

【0316】 樹脂 I-1~I-8 使用了按照上述樹脂 A-1 之合成方法（合成例 1）合成的樹脂。

於表 4 中示出各重複單元的組成比（質量比率；自左起依次對應）、重量平均分子量（Mw）及分子量分散度（Mw/Mn）。

此外，藉由 GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定了樹脂 I-1~I-8 的重

【0320】 <光阻組成物之製備>

將下述表 5～8 所示的各成分混合成使固體成分濃度成為 2.0 質量%。
接著，使所得到的混合液按照首先通過孔徑為 50nm 的聚乙烯製過濾器，
其次通過孔徑為 10nm 的尼龍製過濾器，最後通過孔徑為 5nm 的聚乙烯製
過濾器的順序進行過濾，由此製備了光阻組成物（Re-1～Re-96、Re-1R～
Re-8R）。

所謂「固體成分」係意指除溶劑之外的所有成分。

在實施例及比較例中使用了所獲得的光阻組成物。

表中的「量」欄示出各成分相對於光阻組成物中的總固體成分之含量
（質量%）。

【0321】 [表 5]

表 6

波長帯 (単位MHz)	電波台別												備考
	電波台A		電波台B		電波台C		電波台D		電波台E		電波台F		
	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	電波台 (MHz)	
30-1	A-1	60.0	30.0	C-1	3.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-2	A-2	60.0	30.0	C-2	2.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-3	A-3	60.0	60.0	C-3	4.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-4	A-4	60.0	60.0	C-4	5.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-5	A-5	60.0	30.0	C-5	2.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-6	A-6	60.0	20.0	C-6	6.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-7	A-7	60.0	30.0	C-7	7.0	-	-	-	-	-	0.1	電波台F (30.0)	
30-8	A-8	60.0	30.0	C-8	7.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-9	A-9	60.0	30.0	C-9	10.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-10	A-10	60.0	60.0	C-10	10.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-11	A-11	60.0	30.0	C-11	10.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-12	A-12	60.0	30.0	C-12	2.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-13	A-13	60.0	30.0	C-13	3.0	-	-	-	-	2.0	-	電波台F (30.0)	
30-14	A-14	70.0	30.0	C-14	7.0	-	-	-	-	2.0	0.1	電波台F (30.0)	
30-15	A-15	60.0	20.0	C-15	3.0	C-1	5.0	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-16	A-16	60.0	10.0	C-16	4.0	C-2	5.0	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-17	A-17	60.0	20.0	C-17	6.0	-	-	1.0	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-18	A-18	60.0	30.0	C-18	2.0	C-3	2.0	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-19	A-19	60.0	20.0	C-19	7.0	-	-	2.0	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-20	A-20	60.0	20.0	C-20	2.0	C-4	5.0	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-21	A-21	60.0	20.0	C-21	4.0	C-5	4.0	-	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-22	A-22	60.0	20.0	C-22	4.0	-	-	1.0	-	-	0.1	電波台F (30.0)	
30-23	A-23	60.0	10.0	C-23	3.0	-	-	1.0	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-24	A-24	60.0	30.0	C-24	2.0	-	-	1.0	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-25	A-25	70.0	10.0	C-25	3.0	-	-	1.0	-	-	-	電波台F (30.0)	
30-26	A-26	60.0	20.0	C-26	10.0	-	-	-	-	-	-	電波台F (30.0)	

(0322) 表 6

光阻 組別(μm)	光阻厚度(μm)												光阻 厚度(μm)
	光阻厚度(μm)				光阻厚度(μm)				光阻厚度(μm)				
	厚度 (μm)	厚度 (μm)	厚度 (μm)	厚度 (μm)	厚度 (μm)	厚度 (μm)	厚度 (μm)	厚度 (μm)	厚度 (μm)	厚度 (μm)	厚度 (μm)	厚度 (μm)	
30-27	A-27	55.0	2-27	30.0	0-4	15.0	-	-	-	-	-	2-2/2-3	80/20
30-28	A-28	60.0	2-28	35.0	0-7	6.0	-	-	-	15.0	0.1	1-4	100
30-29	A-29	31.1	2-29	45.0	0-6	15.0	-	-	1-5	8.9	-	2-2/2-3	80/15
30-30	A-30	72.0	2-30	20.0	0-7	5.0	-	-	1-6	3.0	-	2-2/2-5	80/20
30-31	A-31	70.0	2-31	15.0	0-8	9.9	-	-	1-7	5.0	0.1	2-2/2-8	70/25
30-32	A-32	71.0	2-32	15.0	0-9	10.0	-	-	1-8	6.0	-	2-2/2-9/2-8	40/20/40
30-33	A-33	70.0	2-33/2-4	10.0/20.0	-	-	-	-	-	-	-	2-2/2-8	80/20
30-34	A-34	75.0	2-34/2-5	20.0/5.0	-	-	-	-	-	-	-	2-2/2-9	80/20
30-35	A-35	60.0	2-35	25.0	0-12	10.0	-	-	1-1	2.0	-	2-2/2-1	80/20
30-36	A-36	65.0	2-36	31.0	0-13	2.0	-	-	1-1	2.0	-	2-2/2-2	80/15
30-37	A-37	67.0	2-37	30.0	0-14	3.0	-	-	-	-	-	2-2/2-3	90/10
30-38	A-38	55.0	2-38	60.0	0-15	5.0	-	-	-	-	-	2-2/2-4/2-5	60/20/20
30-39	A-39	55.0	2-39	60.0	0-16	5.0	-	-	-	-	-	2-2/2-5	90/10
30-40	A-40	66.0	2-40/2-2	30.0/14.0	0-17	6.0	-	-	1-5	6.0	-	2-2/2-4	80/20
30-41	A-41	60.0	2-41	27.0	0-18	10.0	-	-	1-6	3.0	-	2-2/2-5	80/20
30-42	A-42	53.0	2-42	36.0	0-16	7.0	-	-	1-7	5.0	-	2-4	100
30-43	A-43	65.0	2-43	60.0	0-20	10.0	-	-	1-8	6.0	-	2-2/2-9/2-8	90/15/15
30-44	A-44	67.0	2-44	23.0	0-21	5.0	-	-	-	-	-	2-2/2-8	80/20
30-45	A-45	61.0	2-45	35.0	0-5	6.0	-	-	-	-	-	2-1/2-2	85/15
30-46	A-46	63.0	2-46	33.0	0-23	2.0	-	-	-	-	-	2-1/2-2/2-3	90/40/10
30-47	A-47	60.0	2-47/2-4	20.0/20.0	-	-	-	-	-	-	-	2-2/2-2	80/20
30-48	A-48	55.0	2-48/2-24	10.0/15.0	-	-	-	-	-	-	-	2-2/2-3	80/20
30-49	A-49	65.0	2-49	55.0	-	-	-	-	-	-	-	2-2/2-1	60/40
30-50	A-50	57.0	2-50/2-25	10.0/10.0	-	-	-	-	1-5	3.0	-	2-2/2-2	90/10
30-51	A-51	61.0	2-51/2-40	32.0/5.0	0-6	2.0	-	-	-	-	-	2-2/2-2	80/20
30-52	A-52	74.0	2-52	26.0	-	-	-	-	-	-	-	2-2/2-2/2-3	85/12/15

(0323) [表 1]

表 8

実施例 番号	実施例 名称	組成成分 (重量%)												実施例 番号
		成分 A				成分 B				成分 C				
		重量	組成 (%)	組成 (%)	組成 (%)	重量	組成 (%)	組成 (%)	組成 (%)	重量	組成 (%)	組成 (%)	組成 (%)	
20-01	A-01	90.0	2-40/3-14	2-02.0	0-11	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-01
20-02	A-02	85.0	2-42	15.0	0-12	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-02
20-03	A-03	80.0	2-41	10.0	0-13	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-03
20-04	A-04	60.0	2-41/3-05	25.0/0.0	0-14	5.0	-	-	-	-	-	-	-	20-04
20-05	A-05	55.0	2-40/3-05	25.0/2.0	0-15	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-05
20-06	A-06	65.0	2-14	10.0	0-16	5.0	-	-	-	-	-	-	-	20-06
20-07	A-07	80.0	2-11	15.0	0-17	5.0	-	-	-	-	-	-	-	20-07
20-08	A-08	54.1	2-08	25.0	0-8	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-08
20-09	A-09	45.0	2-34	45.0	0-1	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-09
20-10	A-10	65.0	2-09	10.0	0-2	5.0	-	-	-	-	-	-	-	20-10
20-11	A-11	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-11
20-12	A-12	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-12
20-13	A-13	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-13
20-14	A-14	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-14
20-15	A-15	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-15
20-16	A-16	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-16
20-17	A-17	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-17
20-18	A-18	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-18
20-19	A-19	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-19
20-20	A-20	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-20
20-21	A-21	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-21
20-22	A-22	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-22
20-23	A-23	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-23
20-24	A-24	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-24
20-25	A-25	65.0	2-04	25.0	0-14	10.0	-	-	-	-	-	-	-	20-25

(0324) 表 8]

Global Project Performance Dashboard - Q3 2024												
Region	Project ID	Phase 1: Planning			Phase 2: Execution			Phase 3: Review			Overall Status	
		Start Date	End Date	Progress (%)	Start Date	End Date	Progress (%)	Start Date	End Date	Progress (%)		
North America	NA-001	2024-07-01	2024-08-15	95%	2024-08-16	2024-09-30	80%	2024-10-01	2024-10-31	60%	On Track	
	NA-002	2024-07-05	2024-08-20	90%	2024-08-21	2024-10-05	75%	2024-10-06	2024-10-31	55%	Minor Delay	
	NA-003	2024-07-10	2024-09-01	85%	2024-09-02	2024-10-15	70%	2024-10-16	2024-10-31	50%	At Risk	
	NA-004	2024-07-15	2024-09-05	80%	2024-09-06	2024-10-20	65%	2024-10-21	2024-10-31	45%	Significant Delay	
	NA-005	2024-07-20	2024-09-10	75%	2024-09-11	2024-11-05	60%	2024-11-06	2024-11-30	40%	Major Delay	
	NA-006	2024-07-25	2024-09-15	70%	2024-09-16	2024-11-10	55%	2024-11-11	2024-11-30	35%	Severe Delay	
	NA-007	2024-07-30	2024-09-20	65%	2024-09-21	2024-11-15	50%	2024-11-16	2024-11-30	30%	Critical Delay	
	NA-008	2024-08-05	2024-09-25	60%	2024-09-26	2024-11-20	45%	2024-11-21	2024-11-30	25%	Project Review	
	NA-009	2024-08-10	2024-10-01	55%	2024-10-02	2024-12-05	40%	2024-12-06	2024-12-31	20%	Project Review	
	NA-010	2024-08-15	2024-10-05	50%	2024-10-06	2024-12-10	35%	2024-12-11	2024-12-31	15%	Project Review	
Europe	EU-011	2024-07-01	2024-08-15	90%	2024-08-16	2024-09-30	75%	2024-10-01	2024-10-31	55%	On Track	
	EU-012	2024-07-05	2024-08-20	85%	2024-08-21	2024-10-05	70%	2024-10-06	2024-10-31	50%	Minor Delay	
	EU-013	2024-07-10	2024-09-01	80%	2024-09-02	2024-10-15	65%	2024-10-16	2024-10-31	45%	At Risk	
	EU-014	2024-07-15	2024-09-05	75%	2024-09-06	2024-10-20	60%	2024-10-21	2024-10-31	40%	Significant Delay	
	EU-015	2024-07-20	2024-09-10	70%	2024-09-11	2024-11-05	55%	2024-11-06	2024-11-30	35%	Major Delay	
	EU-016	2024-07-25	2024-09-15	65%	2024-09-16	2024-11-10	50%	2024-11-11	2024-11-30	30%	Severe Delay	
	EU-017	2024-07-30	2024-09-20	60%	2024-09-21	2024-11-15	45%	2024-11-16	2024-11-30	25%	Critical Delay	
	EU-018	2024-08-05	2024-09-25	55%	2024-09-26	2024-11-20	40%	2024-11-21	2024-11-30	20%	Project Review	
	EU-019	2024-08-10	2024-10-01	50%	2024-10-02	2024-12-05	35%	2024-12-06	2024-12-31	15%	Project Review	
	EU-020	2024-08-15	2024-10-05	45%	2024-10-06	2024-12-10	30%	2024-12-11	2024-12-31	10%	Project Review	
Asia	AS-021	2024-07-01	2024-08-15	95%	2024-08-16	2024-09-30	80%	2024-10-01	2024-10-31	65%	On Track	
	AS-022	2024-07-05	2024-08-20	90%	2024-08-21	2024-10-05	75%	2024-10-06	2024-10-31	60%	Minor Delay	
	AS-023	2024-07-10	2024-09-01	85%	2024-09-02	2024-10-15	70%	2024-10-16	2024-10-31	55%	At Risk	
	AS-024	2024-07-15	2024-09-05	80%	2024-09-06	2024-10-20	65%	2024-10-21	2024-10-31	50%	Significant Delay	
	AS-025	2024-07-20	2024-09-10	75%	2024-09-11	2024-11-05	60%	2024-11-06	2024-11-30	45%	Major Delay	
	AS-026	2024-07-25	2024-09-15	70%	2024-09-16	2024-11-10	55%	2024-11-11	2024-11-30	40%	Severe Delay	
	AS-027	2024-07-30	2024-09-20	65%	2024-09-21	2024-11-15	50%	2024-11-16	2024-11-30	35%	Critical Delay	
	AS-028	2024-08-05	2024-09-25	60%	2024-09-26	2024-11-20	45%	2024-11-21	2024-11-30	30%	Project Review	
	AS-029	2024-08-10	2024-10-01	55%	2024-10-02	2024-12-05	40%	2024-12-06	2024-12-31	25%	Project Review	
	AS-030	2024-08-15	2024-10-05	50%	2024-10-06	2024-12-10	35%	2024-12-11	2024-12-31	20%	Project Review	

(0325) <實施例 1.1~1.96、比較例 1.1~1.8>

【圖案形成方法(1)】: EUV 曝光及有機溶劑顯影

將下層膜形成用組成物 AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製）塗佈於直徑為 12 英寸的矽晶圓上，並在 205°C 下烘烤 60 秒鐘，由此形成了膜厚 20nm 的下層膜。將下述表 9~10 所示的光阻組成物塗佈於下層膜上，並在 100°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（艾科泰克（Exitech）公司製造，Micro Exposure Tool，NA0.3，Quadrupol，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36）對具有所得到的光阻膜的矽晶圓進行圖案照射，使所得到的圖案的平均線寬為 14nm。此外，作為光罩（reticle），使用了線尺寸為 14nm、且線:空間=1:1 的遮罩。

將曝光後的光阻膜在 90°C 下烘烤 60 秒鐘後，用乙酸正丁酯顯影 30 秒鐘，並將其旋轉乾燥而得到了負型圖案。

【0326】 [評價項目 1：缺陷評價（缺陷抑制性）]

使用 UVision5（應用材料公司（AMAT）製）及 SEMVisionG4（應用材料公司（AMAT）製）計算每片矽晶圓的缺陷數，並按照以下評價基準評價藉由上述方法得到的圖案。缺陷數越少，缺陷抑制性越優異，「F」以上的評價視為合格。

A：缺陷數 50 個以下

B：缺陷數超過 50 個且 100 個以下

C：缺陷數超過 100 個且 200 個以下

D：缺陷數超過 200 個且 300 個以下

E：缺陷數超過 300 個且 400 個以下

F：缺陷數超過 400 個且 500 個以下

G：缺陷數超過 500 個

【0327】 [評價項目 2：線寬粗糙度性能（LWR 性能，nm）]

使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（股）日立製作所 S-9380II）自圖

案上方觀察藉由上述方法得到的圖案。於 250 處觀測圖案的線寬，並求出其標準偏差（ σ ）。以 3σ 評價線寬的測定偏差，並將 3σ 的值設為 LWR（nm）。LWR 值越小，LWR 性能越優異。

LWR 性能（nm）較佳為 4.5nm 以下，更佳為 4.2nm 以下，進一步較佳為 3.9nm 以下，更進一步較佳為 3.6nm 以下、特佳為 3.3nm 以下，最佳為 3.0nm 以下。

【0328】 將結果示於下述表 9～10 中。

【0329】 [表 9]

Tool，NA0.3，Quadrupol，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36）對具有所得到的光阻膜的矽晶圓進行圖案照射，使所得到的圖案的平均線寬為 14nm。此外，作為光罩（reticle），使用了線尺寸為 14nm、且線:空間=1:1 的遮罩。

將曝光後的光阻膜在 90°C 下烘烤 60 秒鐘之後，用四甲基氫氧化銨水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒鐘，接著用純水沖洗 30 秒鐘。然後，將其旋轉乾燥以得到正型圖案。

以與上述實施例 1-1～1-96 和比較例 1-1～1-8 同樣的方法評價了所得到的正型圖案的缺陷抑制性和 LWR 性能。

【0333】 將評價結果示於下述表 11～12 中。

【0334】 [表 11]

的發生，且粗糙度性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、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。

【0339】 儘管詳細地且參照特定實施態樣對本發明進行了說明，但對於本領域技術人員而言，顯而易見地能夠在不脫離本發明之精神和範圍之情況下進行各種改變和修改。

本申請係基於2022年6月29日提交的日本專利申請（特願2022-105172）及2023年3月10日提交的日本專利申請（特願2023-037998）之申請，其內容作為參照併入本說明書中。

【符號說明】 無

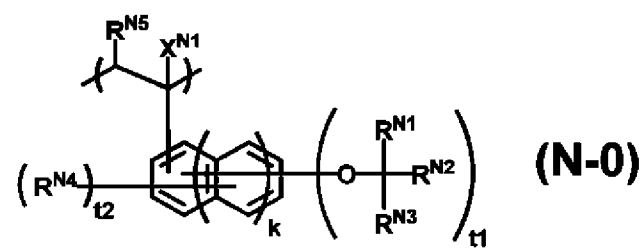
【生物材料寄存】 無

【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，其含有包含由下述通式（N-0）表示的重複單元（i）、具有氰基及內酯結構的重複單元（ii）和具有酚性羥基的重複單元（iii）的樹脂（A），其中，

所述樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於所述樹脂（A）中的所有重複單元為 35 莫耳%以上，

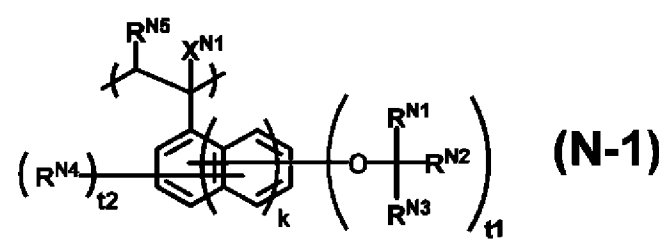
[化學式 1]



通式（N-0）中，X^{N1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基，k 表示 0 或 1，R^{N1}~R^{N3} 分別獨立地表示碳數 1~12 之烷基或碳數 3~12 之環烷基，R^{N1}~R^{N3} 中的兩個可以鍵結而形成環，R^{N4} 表示鹵素原子、羥基或有機基，當存在複數個 R^{N1}~R^{N4}時，複數個 R^{N1}~R^{N4}可以相同亦可以不同，R^{N5} 表示氫原子或有機基，R^{N4} 和 R^{N5} 可以鍵結而形成環，t1 表示 1 以上且（5+2k）以下的整數，t2 表示 0 以上且（5+2k-t1）以下的整數。

【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，所述重複單元（i）為由下述通式（N-1）表示的重複單元，

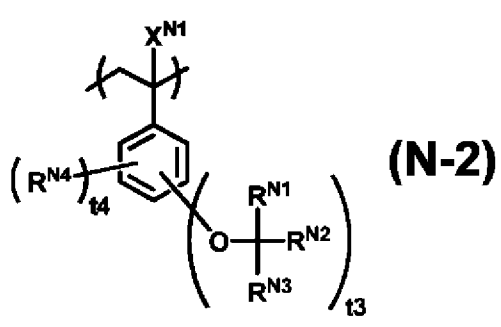
[化學式 2]



通式 (N-1) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 相同含義。

【請求項 3】 如請求項 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，所述重複單元 (i) 為由下述通式 (N-2) 表示的重複單元，

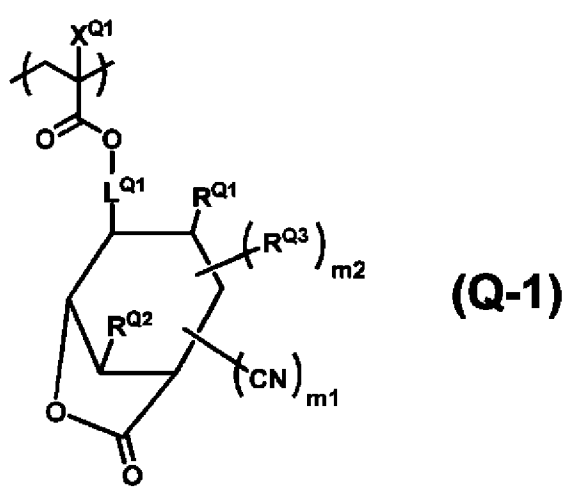
[化學式 3]



通式 (N-2) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 相同含義， $t3$ 表示 1 以上且 5 以下的整數， $t4$ 表示 0 以上且 4 以下的整數。

【請求項 4】 如請求項 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，所述重複單元 (ii) 為由下述通式 (Q-1) 表示的重複單元，

[化學式 4]

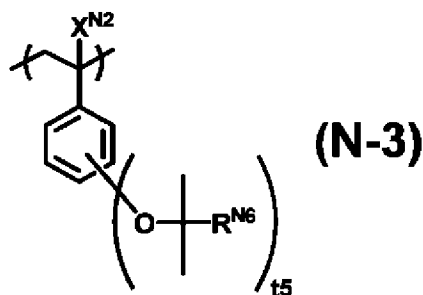


通式 (Q-1) 中， X^{Q1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基， L^{Q1} 表

示單鍵或二價的有機基， R^{Q1} 及 R^{Q2} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之烷氧基或碳數 1~5 之烷硫基，或者 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示可以包含氧原子及硫原子中的至少一者的碳數 1~6 之伸烷基、醚鍵或硫醚鍵， R^{Q3} 表示鹵素原子、羥基或有機基， $m1$ 表示 1~6 的整數， $m2$ 表示 0~5 的整數。

【請求項 5】 如請求項 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，所述重複單元 (i) 為由下述通式 (N-3) 表示的重複單元，

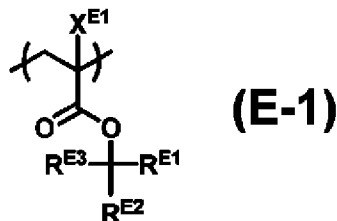
[化學式 5]



通式 (N-3) 中， X^{N2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基， R^{N6} 表示甲基或乙基， $t5$ 表示 1 或 2。

【請求項 6】 如請求項 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，所述樹脂 (A) 包含由下述通式 (E-1) 表示的重複單元，

[化學式 6]



通式 (E-1) 中， X^{E1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基， $R^{E1} \sim R^{E3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烴基， $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個可以鍵結而形成

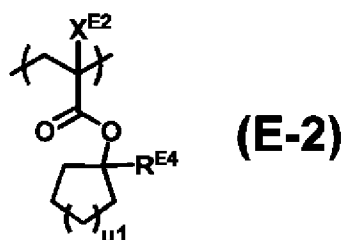
環，當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 所表示的所述烴基包含伸烷基時，一部分的伸烷基可以被醚基、硫醚基或羰基取代。

【請求項7】 如請求項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，所述樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於所述樹脂（A）中的所有重複單元為40莫耳%以上。

【請求項8】 如請求項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，所述樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於所述樹脂（A）中的所有重複單元為45莫耳%以上。

【請求項9】 如請求項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，所述樹脂（A）包含由下述通式（E-2）表示的重複單元，

[化學式 7]



通式（E-2）中， X^{E2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基， R^{E4} 表示碳數6以下之烴基， $u1$ 表示1或2。

【請求項10】 如請求項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，所述樹脂（A）的分子量分散度為1.70以下。

【請求項11】 如請求項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，作為與所述樹脂（A）不同之化合物而含有鎔鹽化合物。

【請求項12】 如請求項1或2所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有光酸產生劑。

【請求項13】 如請求項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，所述 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 的碳數之合計為 3～25。

【請求項14】 一種感光化射線性或感放射線性膜，其由請求項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形成。

【請求項 15】 一種圖案形成方法，其具有如下製程：

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感光化射線性或感放射線性膜之製程；

對所述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程；以及

使用顯影液對所述曝光後之感光化射線性或感放射線性膜進行顯影並形成圖案之製程。

【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。



【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、感光化射線性或感放射線性膜、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、由上述樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、使用上述組成物的圖案形成方法及電子器件之製造方法，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包含由特定通式表示的重複單元 (i)、具有氰基及內酯結構的重複單元 (ii) 和具有酚性羥基的重複單元 (iii) 的樹脂 (A)，其中，樹脂 (A) 中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元為35莫耳%以上。藉由本發明，在極微細圖案之形成中，能夠抑制缺陷的發生，且粗糙度性能優異。

【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、感光化射線性或感放射線性膜、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、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、及電子器件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 在 IC (Integrated Circuit, 積體電路) 及 LSI (Large Scale Integrated circuit, 大規模積體電路) 等的半導體器件之製造製程中, 藉由使用感光性組成物之光刻術進行微細加工。

作為光刻術之方法, 可舉出如下方法: 由感光性組成物形成光阻膜後, 將所獲得的膜進行曝光, 之後進行顯影。特別是, 近年來, 在曝光時除了使用 ArF 準分子雷射之外, 亦對使用 EB (Electron Beam, 電子束)、EUV (Extreme ultraviolet, 極紫外線) 進行了研究, 並且正在開發適用於 EUV 曝光的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

【0003】 在將形成微細圖案作為目的的使用 EUV (波長 13.5nm) 或電子束的光阻圖案之形成中, 與以往使用 ArF (波長 193nm) 光等之情況相比對各種性能之要求變得更加嚴格。

【0004】 例如, 專利文獻 1 中記載了一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物, 其包含樹脂, 該樹脂至少含有在除酸陰離子的抗衡陽離子之外的側鏈上含有芳香環的重複單元和藉由酸的作用分解而產生鹼可溶性基的至少兩種重複單元, 所述重複單元係藉由光化射線或放射線之照射分解而在樹脂的側鏈上產生上述酸陰離子的重複單元。

專利文獻 2 中記載了一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含藉由酸的作用分解而極性增大的含有特定重複單元的樹脂和藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的具有特定結構的化合物。

專利文獻 3 中記載了一種含有具有特定結構的結構單元的樹脂及含有感放射線性酸產生體的感放射線性樹脂組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本特開 2011-154216 號公報

專利文獻 2：國際公開第 2022/024929 號

專利文獻 3：日本特開 2015-52769 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 近年來，例如，在使用 EUV 或電子束的圖案形成中，隨著所形成的圖案之微細化，要求進一步提高各種性能。特別是，在缺陷抑制及粗糙度性能方面還有改善之餘地。對線與空間圖案之情況，作為粗糙度性能，例如，有線寬粗糙度（Line Width Roughness：LWR）性能等。

【0007】 本發明之課題在於提供在極微細（例如，線寬 35nm 以下的線與空間圖案或孔徑 35nm 以下的孔圖案等）圖案之形成中，能夠抑制缺陷的發生，且粗糙度性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、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]

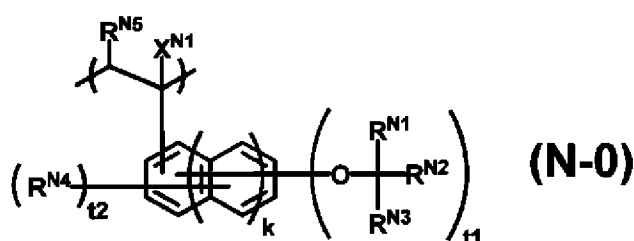
【0008】 本發明人等發現藉由以下之構成能夠解決上述課題。

【0009】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包含由下述通式 (N-0) 表示的重複單元 (i)、具有氰基及內酯結構的重複單元 (ii) 和具有酚性羥基的重複單元 (iii) 的樹脂 (A)，其中，

上述樹脂 (A) 中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於上述樹脂 (A) 中的所有重複單元為 35 莫耳%以上。

【0010】 [化學式 1]

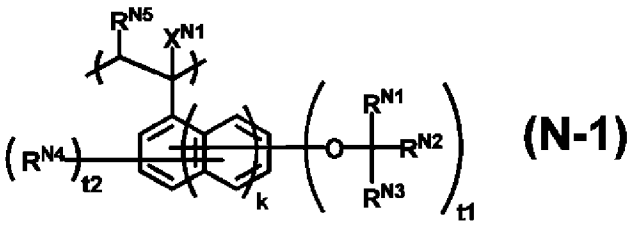


【0011】 通式 (N-0) 中， X^{N1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。 k 表示 0 或 1。 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烷基或碳數 3~12 之環烷基。 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。 R^{N4} 表示鹵素原子、羥基或有機基。當存在複數個 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 時，複數個 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 可以相同亦可以不同。 R^{N5} 表示氫原子或有機基。 R^{N4} 和 R^{N5} 可以鍵結而形成環。 $t1$ 表示 1 以上且 $(5+2k)$ 以下的整數。 $t2$ 表示 0 以上且 $(5+2k-t1)$ 以下的整數。

[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，上述重複單元 (i) 為由下述通式 (N-1) 表示的重複單元。

【0012】 [化學式 2]

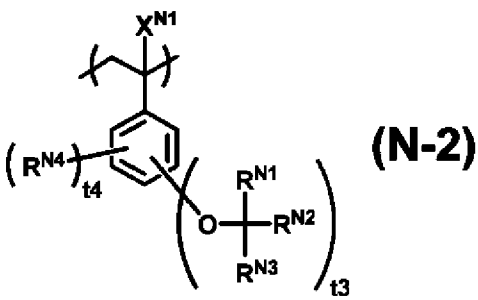


【0013】 通式 (N-1) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 相同含義。

[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，上述重複單元 (i) 為由下述通式 (N-2) 表示的重複單元。

【0014】 [化學式 3]

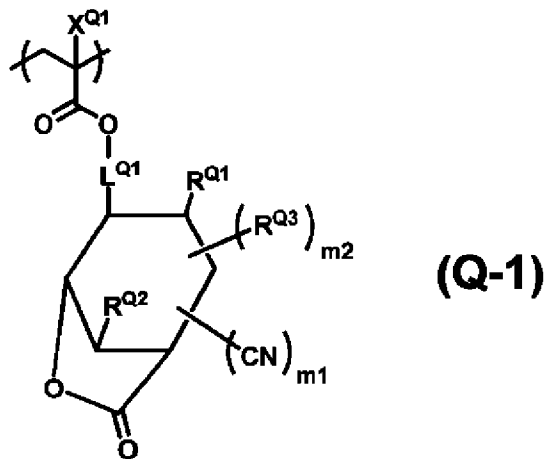


【0015】 通式 (N-2) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 相同含義。 $t3$ 表示 1 以上且 5 以下的整數。 $t4$ 表示 0 以上且 4 以下的整數。

[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，上述重複單元 (ii) 為由下述通式 (Q-1) 表示的重複單元。

【0016】 [化學式 4]

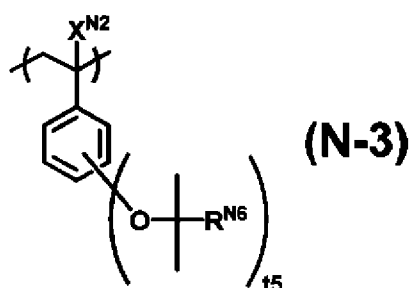


【0017】 通式 (Q-1) 中， X^{Q1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。 L^{Q1} 表示單鍵或二價的有機基。 R^{Q1} 及 R^{Q2} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之烷氧基或碳數 1~5 之烷硫基，或者 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示可以包含氧原子及硫原子中的至少一者的碳數 1~6 之伸烷基、醚鍵或硫醚鍵。 R^{Q3} 表示鹵素原子、羥基或有機基。 $m1$ 表示 1~6 的整數。 $m2$ 表示 0~5 的整數。

[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，上述重複單元 (i) 為由下述通式 (N-3) 表示的重複單元。

【0018】 [化學式 5]

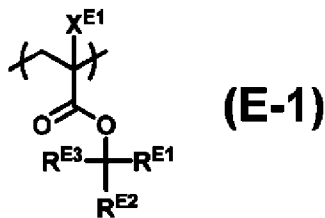


【0019】 通式 (N-3) 中， X^{N2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基。 R^{N6} 表示甲基或乙基。 $t5$ 表示 1 或 2。

[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（A）包含由下述通式（E-1）表示的重複單元。

【0020】 [化學式 6]



【0021】 通式（E-1）中， X^{E1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烴基。 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 所表示的上述烴基包含伸烷基時，一部分的伸烷基可以被醚基、硫醚基或羰基取代。

[7]

如[1]至[6]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於上述樹脂（A）中的所有重複單元為 40 莫耳%以上。

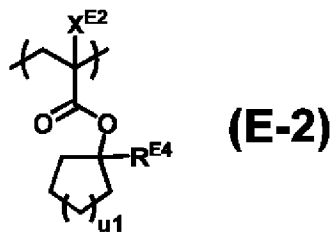
[8]

如[1]至[7]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於上述樹脂（A）中的所有重複單元為 45 莫耳%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（A）包含由下述通式（E-2）表示的重複單元。

【0022】 [化學式 7]



【0023】 式(E-2)中， X^{E2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基。 R^{E4} 表示碳數6以下之烴基。 $u1$ 表示1或2。

[10]

如[1]至[9]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂(A)的分子量分散度為1.70以下。

[11]

如[1]至[10]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，作為與上述樹脂(A)不同之化合物而含有鎘鹽化合物。

[12]

如[1]至[11]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有光酸產生劑。

[13]

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 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 的碳數之合計為3~25。

[14]

一種感光化射線性或感放射線性膜，其由[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形成。

[15]

一種圖案形成方法，其具有如下製程：

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

在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程；

對上述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程；以及

使用顯影液對上述曝光後之感光化射線性或感放射線性膜進行顯影並形成圖案之製程。

[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]

【0024】 藉由本發明，可提供在極微細（例如，線寬 35nm 以下的線與空間圖案或孔徑 35nm 以下的孔圖案等）圖案之形成中，能夠抑制缺陷的發生，且粗糙度性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、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】

【0025】 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，未記載取代及無取代之表述者，既包括不具有取代基的基團，亦包括含有取代基的基團。例如，所謂「烷基」，不僅包括不具有取代基的烷基（無取代烷基），亦包括具有取代基的烷基（取代烷基）。又，本說明書中，所謂「有機基」，係指含有至少一個碳原子的基團。

作為取代基，若無特別指明，則較佳為一價的取代基。

【0026】 本說明書中，「可以具有取代基」時的取代基的種類、取代

基的位置及取代基的數量並無特別限定。取代基的數量，例如，可以為一個、兩個、三個、或更多個。作為取代基的例子，可舉出除氫原子之外的一價的非金屬原子團，例如，可以從以下取代基 T 中選擇。

【0027】 （取代基 T）

作為取代基 T，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等鹵素原子；甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等烷氧基；苯氧基及對-甲苯氧基等芳氧基；甲氧基羰基、丁氧羰基及苯氧羰基等烷氧基羰基；乙醯氧基、丙醯氧基及苯甲醯氧基等醯氧基；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及甲基草醯基等醯基；甲基硫烷基及第三丁基硫烷基等烷基硫烷基；苯基硫烷基及對-甲苯基硫烷基等芳基硫烷基；烷基；環烷基；芳基；雜芳基；羥基；羧基；甲醯基；磺基；氰基；烷基胺基羰基；芳基胺基羰基；磺醯胺基；矽烷基；胺基；單烷基胺基；二烷基胺基；芳基胺基；硝基；以及此等之組合。

【0028】 本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」，例如，係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）。

本說明書中，所謂「光」，係意指光化射線或放射線。

本說明書中，所謂「曝光」，若無特別指明，不僅包括利用以水銀燈之明線光譜、準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線及 X 射線等進行的曝光，亦包括利用電子束及離子束等粒子束進行的描繪。

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

【0029】 本說明書中，所記載的二價的連結基的鍵結方向，若無特別指明，則無特別限制。例如，由「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中，

當 Y 為-COO-時，Y 既可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。上述化合物既可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

【0030】 本說明書中，(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

本說明書中，重量平均分子量 (Mw)、數量平均分子量 (Mn) 及分子量分散度 (亦稱為「分子量分佈」) (Mw/Mn)，係以利用 GPC (Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透色譜) 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°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。

【0031】 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。

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

【0032】 pKa 亦可以利用分子軌道計算法求得。作為具體方法，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 的軟體有複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0033】 本說明書中，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，然而在利用該方法無法算出 pKa 時，採用基於 DFT (密度泛函理論) 藉由

Gaussian16 得到的值。

本說明書中，pKa，如上述所示，係指「在水溶液中的 pKa」，但是，在不能算出在水溶液中的 pKa 之情況下，採用「在二甲基亞砜（DMSO）溶液中的 pKa」。

所謂「固體成分」係意指形成感光化射線性或感光化射線性膜（典型而言，光阻膜）之成分，不包含溶劑。又，只要係形成感光化射線性或感光化射線性膜之成分，即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0034】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

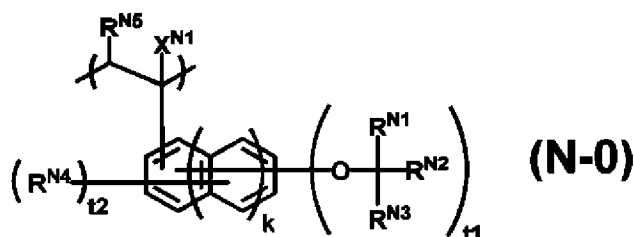
以下，對本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物進行說明。

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「本發明之組成物」），典型而言為光阻組成物，可以為正型光阻組成物，亦可以為負型光阻組成物。又，可以為用於鹼性顯影之光阻組成物，亦可為用於有機溶劑顯影之光阻組成物。又，可以為化學增幅型光阻組成物，亦可以為非化學增幅型光阻組成物。本發明之組成物較佳為化學增幅型光阻組成物。

【0035】 本發明之組成物係含有包含由下述通式（N-0）表示的重複單元（i）、具有氰基及內酯結構的重複單元（ii）和具有酚性羥基的重複單元（iii）的樹脂（A）的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元為 35 莫耳%以上。

【0036】 [化學式 8]



【0037】 通式 (N-0) 中， $\text{X}^{\text{N}1}$ 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。 k 表示 0 或 1。 $\text{R}^{\text{N}1} \sim \text{R}^{\text{N}3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烷基或碳數 3~12 之環烷基。 $\text{R}^{\text{N}1} \sim \text{R}^{\text{N}3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。 $\text{R}^{\text{N}4}$ 表示鹵素原子、羥基或有機基。當存在複數個 $\text{R}^{\text{N}1} \sim \text{R}^{\text{N}4}$ 時，複數個 $\text{R}^{\text{N}1} \sim \text{R}^{\text{N}4}$ 可以相同亦可以不同。 $\text{R}^{\text{N}5}$ 表示氫原子或有機基。 $\text{R}^{\text{N}4}$ 和 $\text{R}^{\text{N}5}$ 可以鍵結而形成環。 $t1$ 表示 1 以上且 $(5+2k)$ 以下的整數。 $t2$ 表示 0 以上且 $(5+2k-t1)$ 以下的整數。

【0038】 首先對本發明之組成物的各種成分進行詳細描述。

【0039】 <樹脂 (A)>

本發明之組成物含有包含由通式 (N-0) 表示的重複單元 (i)、具有氰基及內酯結構的重複單元 (ii) 和具有酚性羥基的重複單元 (iii) 的樹脂 (A)。

樹脂 (A) 係藉由酸的作用分解而極性增大之樹脂 (亦稱為「酸分解性樹脂」)。

樹脂 (A) 包含具有藉由酸的作用分解而極性增大之基團 (以下亦稱為「酸分解性基」。) 的重複單元。

所謂酸分解性基，係藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。酸分解性基較佳為具有以藉由酸的作用脫離的基團 (脫離基) 來保護極性基之結構。亦即，樹脂 (A) 具有重複單元，該重複單元具有藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。具有該重複單元的樹脂，藉由酸的作用，極性增大，從而相對於鹼性顯影液的溶解度增大，相對於有機溶劑的溶解度減小。

樹脂（A）為酸分解性樹脂，因此在使用了本發明之組成物的圖案形成方法中，典型而言，採用鹼性顯影液作為顯影液之情況下，可較佳地形成正型圖案，採用有機系顯影液作為顯影液之情況下，可較佳地形成負型圖案。

【0040】 在樹脂（A）中，較佳為重複單元（i）、重複單元（ii）和重複單元（iii）係各自不同的重複單元。

【0041】 （重複單元（i））

樹脂（A）包含由通式（N-0）表示的重複單元（i）。

重複單元（i）係具有酸分解性基的重複單元，並且係藉由酸的作用發生分解並具有產生酚性羥基的基團的重複單元。

重複單元（i），例如，具有比源自（甲基）丙烯酸酯的重複單元更高的脫離反應性，該（甲基）丙烯酸酯以往經常用作具有酸分解性基的重複單元。當具有酸分解性基的重複單元的脫離反應性高時，容易抑制缺陷的發生。又，當具有酸分解性基的重複單元的脫離反應性高時，減少消除（脫離保護）的波動，並改善粗糙度性能。通常，為了提高脫離反應性，會考慮加大脫離基之尺寸，但重複單元（i）並非因脫離基之尺寸而是由於由通式（N-0）表示的骨架之原因其脫離反應性高，因此重複單元（i）不需要加大脫離基之尺寸以提高脫離反應性。脫離基的分子量越小，脫離物的揮發性越高，能夠抑制感光化射線性或感放射線性膜中的脫離物的殘留，並抑制感光化射線性或感放射線性膜的 Tg（玻璃轉移溫度）的下降。認為因感光化射線性或感放射線性膜的 Tg 越高，越能夠抑制酸的擴散，故能夠抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦提高粗糙度性能。

又，如後所述，本發明之組成物較佳為含有光酸產生劑，但認為重複單元（i）因由脫離反應所產生的極性基為酚性羥基，並且與光酸產生劑的

相容性高，故特別是在本發明之組成物含有光酸產生劑的情況下，能夠更加抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦更加提高粗糙度性能。

【0042】 通式 (N-0) 中， X^{N1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。

X^{N1} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

X^{N1} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 X^{N1} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。 X^{N1} 所表示的有機基特佳為甲基。

X^{N1} 較佳為氫原子、氟原子或甲基，更佳為氫原子或甲基，特佳為氫原子。

【0043】 通式 (N-0) 中， k 表示 0 或 1，較佳為表示 0。通式 (N-0) 中記載的芳香環， k 為 0 時表示苯環， k 為 1 時表示萘環。

【0044】 通式 (N-0) 中， $R^{N1} \sim R^{N3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烷基或碳數 3~12 之環烷基。

$R^{N1} \sim R^{N3}$ 所表示的烷基可以為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1~8 之烷基，更佳為碳數 1~5 之烷基，進一步較佳為碳數 1~3 之烷基，特佳為甲基或乙基。作為烷基，具體而言，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等。

【0045】 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 所表示的環烷基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 5~12 之環烷基，更佳為碳數 5~10 之環烷基，特佳為碳數 5~8 之環烷基。作為環烷基，具體而言，較佳為環戊基、環己基、降冰片基、金剛烷基等。

【0046】 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。

$R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為脂環，較佳為單環或多環

的環烷烴環。

$R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個鍵結而形成的環的碳數較佳為 3~20，更佳為 4~15，特佳為 5~12。作為上述環，具體而言，較佳為環戊烷環、環己烷環、降冰片烷環、金剛烷環等。

【0047】 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 的碳數的合計較佳為 3~25，更佳為 3~20，特佳為 3~15。

【0048】 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 所表示的烷基和環烷基以及 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個鍵結而形成的環可以具有取代基。作為取代基，可舉出上述取代基 T。

當 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 表示具有取代基的烷基或具有取代基的環烷基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。當 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個鍵結而形成的環具有取代基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。

【0049】 通式 (N-0) 中， R^{N4} 表示鹵素原子、羥基或有機基。

R^{N4} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

R^{N4} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 R^{N4} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。

【0050】 通式 (N-0) 中， R^{N5} 表示氫原子或有機基。

R^{N5} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 R^{N5} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。

R^{N5} 較佳為表示氫原子。

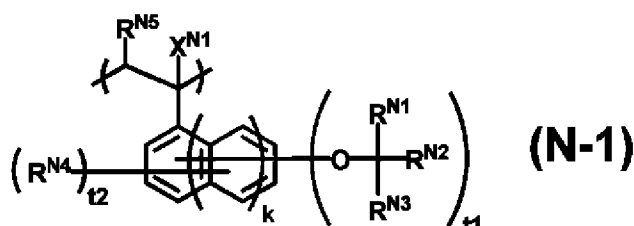
R^{N4} 和 R^{N5} 可以鍵結而形成環。

【0051】 通式 (N-0) 中，t1 表示 1 以上且 (5+2k) 以下的整數，較佳為表示 1 以上且 5 以下的整數，更佳為表示 1 以上且 3 以下的整數，特佳為表示 1 或 2，最佳為表示 1。

t2 表示 0 以上且 $(5+2k-t_1)$ 以下的整數，較佳為表示 0 以上且 4 以下的整數，更佳為表示 0 以上且 2 以下的整數，特佳為表示 0 或 1，最佳為表示 0。

【0052】重複單元 (i) 較佳為由下述通式 (N-1) 表示的重複單元。

【0053】 [化學式 9]

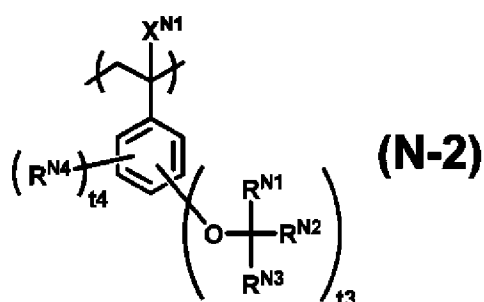


【0054】 通式 (N-1) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 相同含義。

【0055】 通式 (N-1) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 相同含義，較佳範圍及具體例亦相同。

【0056】重複單元 (i) 較佳為由下述通式 (N-2) 表示的重複單元。

【0057】 [化學式 10]



【0058】 通式(N-2)中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 分別表示與通式(N-0)中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 相同含義。 $t3$ 表示 1 以上且 5 以下的整數。 $t4$ 表示 0 以上且 4 以下的整數。

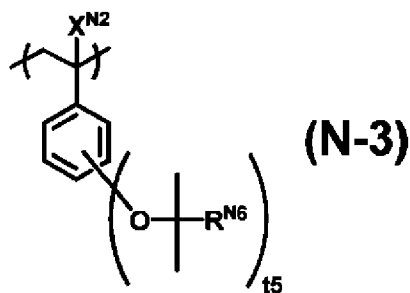
【0059】 通式 (N-2) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 相同含義，較佳範圍及具體例亦相同。

$t3$ 表示 1 以上且 5 以下的整數，較佳為表示 1 以上且 3 以下的整數，更佳為表示 1 或 2，最佳為表示 1。

$t4$ 表示 0 以上且 4 以下的整數，較佳為表示 0 以上且 2 以下的整數，更佳為表示 0 或 1，最佳為表示 0。

【0060】 重複單元 (i) 更佳為由下述通式 (N-3) 表示的重複單元。

【0061】 [化學式 11]



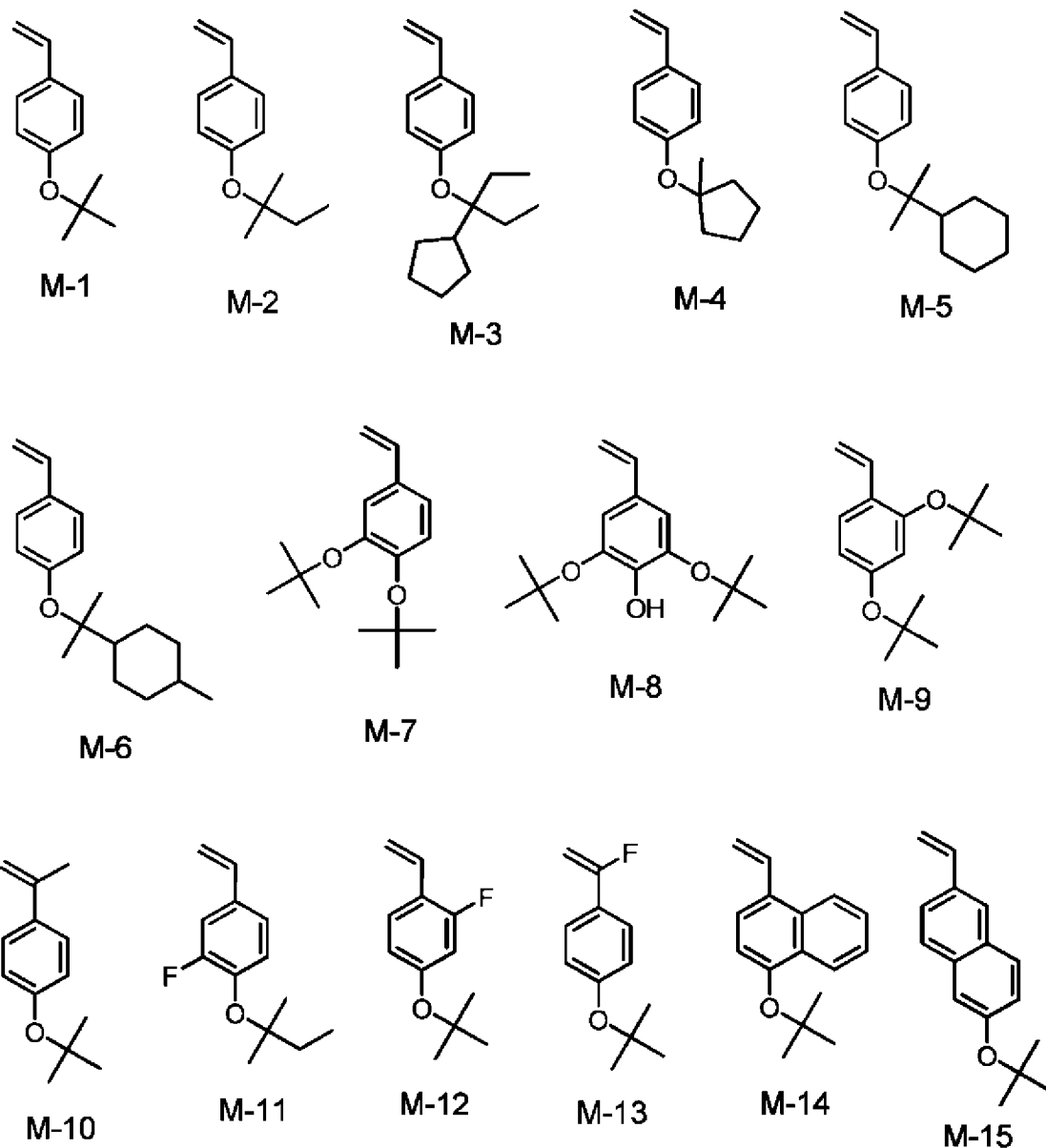
【0062】 通式 (N-3) 中， X^{N2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基。 R^{N6} 表示甲基或乙基。 $t5$ 表示 1 或 2。

【0063】 通式 (N-3) 中的 X^{N2} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

通式 (N-3) 中的 $t5$ 表示 1 或 2，較佳為表示 1。

【0064】 以下示出賦予重複單元 (i) 的單體（對應於重複單元 (i) 的單體）之具體例，但並非限定於此。

【0065】 [化學式 12]



【0066】 樹脂（A）中所包含的重複單元（i）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

【0067】 重複單元（i）的含量並無特別限定。

重複單元（i）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上，進一步較佳為 15 莫耳%以上。

又，重複單元（i）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 70 莫耳%以下、更佳為 60 莫耳%以下，進一步較佳為 50 莫耳%以下，

特佳為 40 莫耳%以下。

【0068】 (重複單元 (ii))

樹脂 (A) 包含具有氰基及內酯結構的重複單元 (ii)。

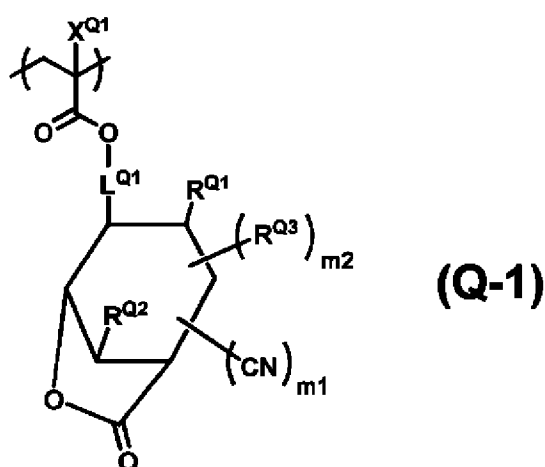
重複單元 (ii) 因具有環結構，故能夠提高由本發明之組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜的 Tg。認為因感光化射線性或感放射線性膜的 Tg 越高，越能夠抑制酸的擴散，故能夠抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦提高粗糙度性能。

又，如後所述，本發明之組成物較佳為含有光酸產生劑，但重複單元 (ii) 因具有作為親水結構的內酯結構，故與光酸產生劑的相容性高。因此，認為特別是當本發明之組成物含有光酸產生劑時，能夠更加抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦更加提高粗糙度性能。

此外，認為重複單元 (ii) 因具有氰基，故提高感光化射線性或感放射線性膜的 Tg 之效果和提高與上述光酸產生劑的相容性之效果得到改善，從而進一步抑制在形成極微細圖案時的缺陷，並且進一步提高粗糙度性能。

【0069】 重複單元 (ii) 較佳為由下述通式 (Q-1) 表示的重複單元。

【0070】 [化學式 13]



【0071】 通式 (Q-1) 中，X^{Q1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。

L^{Q1} 表示單鍵或二價的有機基。 R^{Q1} 及 R^{Q2} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之烷氧基或碳數 1~5 之烷硫基，或者 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示可以包含氧原子及硫原子中的至少一者的碳數 1~6 之伸烷基、醚鍵或硫醚鍵。 R^{Q3} 表示鹵素原子、羥基或有機基。 $m1$ 表示 1~6 的整數。 $m2$ 表示 0~5 的整數。

【0072】 通式 (Q-1) 中， X^{Q1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。

X^{Q1} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

X^{Q1} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 X^{Q1} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。 X^{N1} 所表示的有機基特佳為甲基。

X^{Q1} 較佳為氫原子、氟原子或甲基，更佳為氫原子或甲基，特佳為氫原子。

【0073】 通式 (Q-1) 中， L^{Q1} 表示單鍵或二價的有機基。

作為 L^{Q1} 所表示的二價的有機基，可舉出伸烷基、伸環烷基、伸芳基、伸雜芳基、 $-Rt^{Q1}-COO-$ 、 $-Rt^{Q1}-O-$ 等。 Rt^{Q1} 表示伸烷基或伸環烷基。 Rt^{Q1} 較佳為碳數 1~5 之伸烷基，更佳為 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、或 $-(CH_2)_3-$ 。

L^{Q1} 較佳為單鍵或 $-Rt^{Q1}-COO-$ 基。

【0074】 通式 (Q-1) 中， R^{Q1} 及 R^{Q2} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之烷氧基或碳數 1~5 之烷硫基，或者 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示可以包含氧原子及硫原子中的至少一者的碳數 1~6 之伸烷基、醚鍵或硫醚鍵。

R^{Q1} 及 R^{Q2} 所表示的碳數 1~5 之烷基可以為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1~3 之烷基，更佳為甲基或乙基。作為烷基，具體而言，較佳為甲基、

乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等。

R^{Q1} 及 R^{Q2} 所表示的碳數 1~5 之烷氧基較佳為直鏈狀或支鏈狀，並且較佳為碳數 1~3 之烷氧基。作為烷氧基，具體而言，可舉出甲氧基、乙氧基等。

R^{Q1} 及 R^{Q2} 所表示的碳數 1~5 之烷硫基較佳為直鏈狀或支鏈狀，並且較佳為碳數 1~3 之烷硫基。作為烷硫基，具體而言，可舉出甲硫基、乙硫基等。

【0075】 當 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示伸烷基時，伸烷基中的碳數為 1~6，較佳為 1~5，更佳為 1~3。作為伸烷基，具體而言，可舉出伸甲基、伸乙基等。

當 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示伸烷基時，伸烷基可以含有氧原子及硫原子中的至少一者。例如，伸烷基可以在鏈中或末端具有醚鍵或硫醚鍵。

R^{Q1} 和 R^{Q2} 可以鍵結而表示醚鍵或硫醚鍵。

【0076】 R^{Q1} 及 R^{Q2} 所表示的烷基、烷氧基及烷硫基、以及 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而形成的伸烷基可以具有取代基。作為取代基，可舉出上述取代基 T。

當 R^{Q1} 及 R^{Q2} 表示取代烷基、取代烷氧基或取代烷硫基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。當 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而形成的伸烷基具有取代基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。

【0077】 通式 (Q-1) 中， R^{Q3} 表示鹵素原子、羥基或有機基。

R^{Q3} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

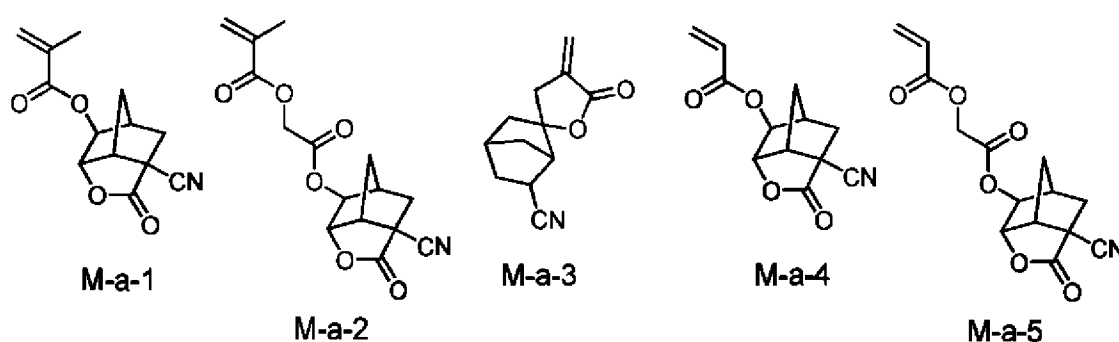
R^{Q3} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 R^{Q3} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。 R^{Q3} 所表示的有機基特佳為甲基。

【0078】 通式 (Q-1) 中， m_1 表示 1~6 的整數，較佳為表示 1~4 的整數，更佳為表示 1 或 2。

通式 (Q-1) 中， m_2 表示 0~5 的整數，較佳為表示 0~3 的整數，更佳為表示 0 或 1。

【0079】 以下示出賦予重複單元 (ii) 的單體 (對應於重複單元 (ii) 的單體) 之具體例，但並非限定於此。

【0080】 [化學式 14]



【0081】 樹脂 (A) 中所包含的重複單元 (ii) 的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

【0082】 重複單元 (ii) 的含量並無特別限定。

重複單元 (ii) 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 3 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進一步較佳為 10 莫耳%以上。

又，重複單元 (ii) 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 60 莫耳%以下、更佳為 50 莫耳%以下，進一步較佳為 40 莫耳%以下，特佳為 30 莫耳%以下。

【0083】 (重複單元 (iii))

樹脂 (A) 包含具有酚性羥基的重複單元 (iii)。

重複單元 (iii) 因具有酚性羥基，故能夠提高由本發明之組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜的 T_g 。認為因感光化射線性或感放射線性

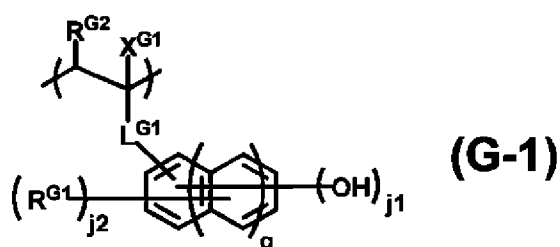
膜的 Tg 越高，越能夠抑制酸的擴散，故能夠抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦提高粗糙度性能。

又，如後所述，本發明之組成物較佳為含有光酸產生劑，但重複單元 (iii) 因具有酚性羥基，故與光酸產生劑的相容性高。因此，認為特別是當本發明之組成物含有光酸產生劑時，能夠更加抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦更加提高粗糙度性能。

此外，認為重複單元 (iii) 的酚性羥基，由於成為質子源或具有親水性之原因，能夠提高酸分解性基的脫離反應性。當酸分解性基的脫離反應性高時，容易抑制缺陷的產生。又，當酸分解性基的消除反應性高時，減少消除（脫離保護）的波動，並改善粗糙度性能。

【0084】 作為重複單元 (iii)，較佳為由下述通式 (G-1) 表示的重複單元。

【0085】 [化學式 15]



【0086】 通式 (G-1) 中， X^{G1} 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或氰基。 q 表示 0 或 1。 R^{G1} 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰基氧基、烷基磺醯氧基、烷氧基羰基或芳氧基羰基。當存在複數個 R^{G1} 時，複數個 R^{G1} 可以相同亦可以不同。 R^{G2} 表示氫原子或有機基。 L^{G1} 表示單鍵或二價的連結基。 $j1$ 表示 1 以上且 $(5+2q)$ 以下的整數。 $j2$ 表示 0 以上且 $(5+2q-j1)$ 以下的整數。

【0087】 通式 (G-1) 中， X^{G1} 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子

或氟基。

X^{G1} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

X^{G1} 所表示的烷基可以為直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1~8 之烷基，更佳為碳數 1~5 之烷基，進一步較佳為碳數 1~3 之烷基，特佳為甲基。

X^{G1} 所表示的環烷基，可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 5~12 之環烷基，更佳為碳數 5~10 之環烷基，特佳為碳數 5~8 之環烷基。

X^{G1} 較佳為氫原子、氟原子或甲基，更佳為氫原子或甲基。

【0088】 通式 (G-1) 中， q 表示 0 或 1，較佳為表示 0。通式 (G-1) 中記載的芳香環， q 為 0 時表示苯環， q 為 1 時表示萘環。

【0089】 通式 (G-1) 中 R^{G1} 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰基氧基、烷基磺醯氧基、烷氧基羰基或芳氧基羰基。

R^{G1} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等，較佳為氟原子或碘原子。

R^{G1} 所表示的烷基、烷氧基和烷基磺醯氧基可以為直鏈狀或支鏈狀，並且較佳為碳數 1~10，更佳為 1~5。

R^{G1} 所表示的烯基、烯基、烷基羰基氧基和烷氧基羰基可以為直鏈狀或支鏈狀，並且較佳為碳數 2~10，更佳為 2~5。

R^{G1} 所表示的環烷基可以為單環或多環，並且較佳為碳數 3~20，更佳為 5~15。

R^{G1} 所表示的芳基、芳烷基和芳氧基羰基可以為單環或多環，並且較佳為碳數 6~20，更佳為 6~15。

【0090】 通式 (G-1) 中， R^{G2} 表示氫原子或有機基。

R^{G2} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 R^{G2} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~5。

R^{G2} 較佳為表示氫原子。

【0091】 通式 (G-1) 中， L^{G1} 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L^{G1} 所表示的二價的連結基，可舉出伸烷基、伸環烷基、伸芳基、伸雜芳基、 $-Rt^{G1}-COO-$ 、 $-Rt^{G1}-O-$ 等。 Rt^{G1} 表示單鍵、伸烷基或伸環烷基。 Rt^{G1} 較佳為單鍵或碳數 1~5 之伸烷基。

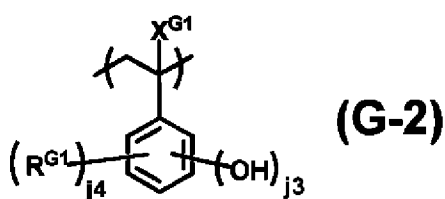
L^{G1} 較佳為單鍵或 $-Rt^{G1}-COO-$ 基，更佳為單鍵。

【0092】 通式 (G-1) 中， $j1$ 表示 1 以上且 $(5+2q)$ 以下的整數，較佳為表示 1 以上且 5 以下的整數，更佳為表示 1 以上且 3 以下的整數，特佳為表示 1 或 2，最佳為表示 1。

$j2$ 表示 0 以上且 $(5+2q-j1)$ 以下的整數，較佳為表示 0 以上且 4 以下的整數，更佳為表示 0 以上且 2 以下的整數，特佳為表示 0 或 1，最佳為表示 0。

【0093】 重複單元 (iii) 較佳為由下述通式 (G-2) 表示的重複單元。

【0094】 [化學式 16]



【0095】 通式 (G-2) 中， X^{G1} 及 R^{G1} 表示與通式 (G-1) 中的 X^{G1} 及 R^{G1} 相同含義。 $j3$ 表示 1 以上且 3 以下的整數。 $j4$ 表示 0 以上且 $(5-j3)$ 以下的整數。

【0096】 通式 (G-2) 中， X^{G1} 及 R^{G1} 分別表示與通式 (G-1) 中的 X^{G1}

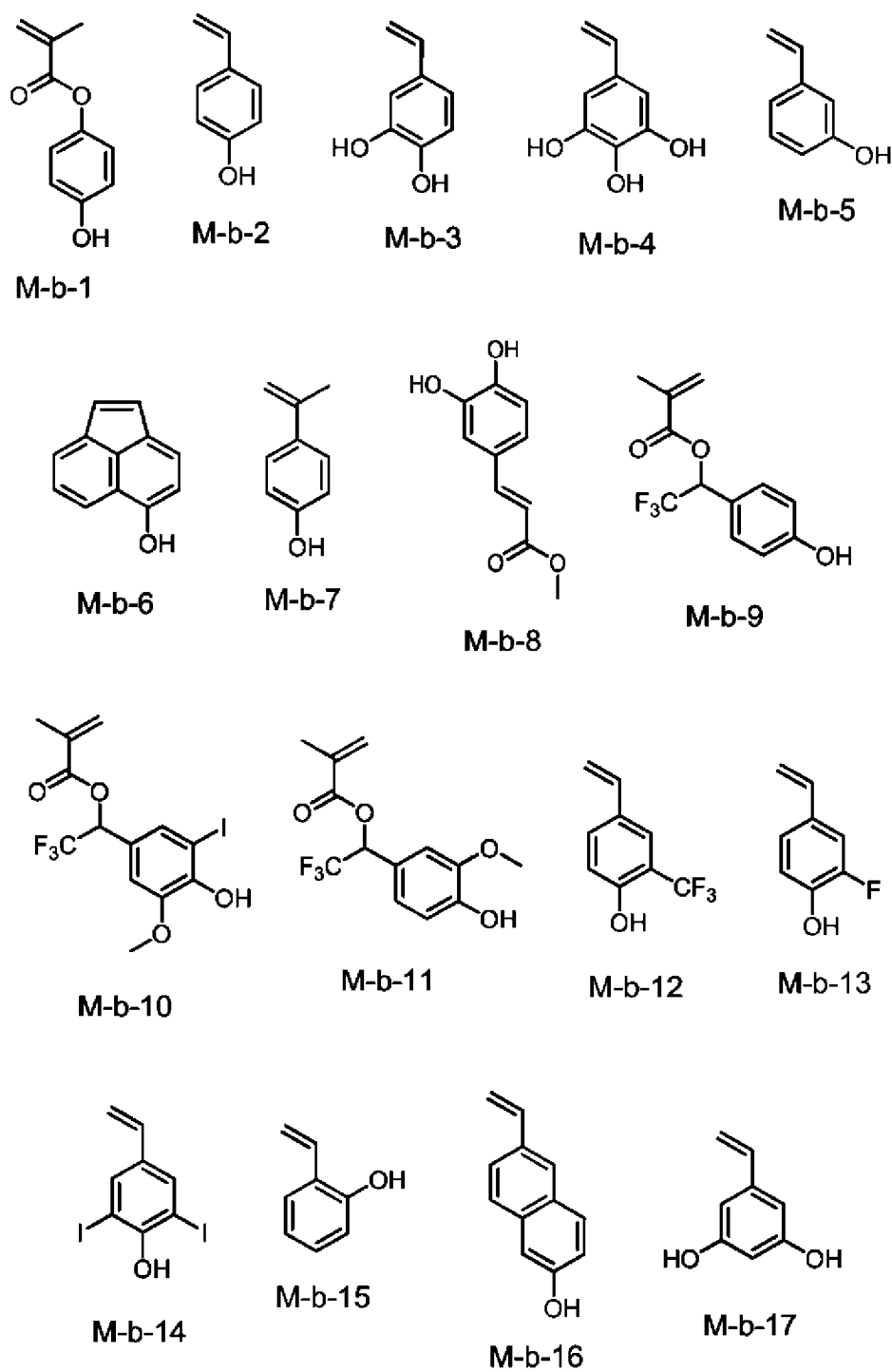
及 R^{G1} 相同含義，較佳範圍及具體例亦相同。

$j3$ 表示 1 以上且 3 以下的整數，更佳為表示 1 或 2，最佳為表示 1。

$j4$ 表示 0 以上且 $(5-j3)$ 以下的整數，更佳為表示 0 或 1，最佳為表示 0。

【0097】 以下示出賦予重複單元 (iii) 的單體（對應於重複單元 (iii) 的單體）之具體例，但並非限定於此。

【0098】 [化學式 17]



【0099】 樹脂（A）中所包含的重複單元（iii）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

【0100】 重複單元（iii）的含量並無特別限定。

重複單元（iii）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 5 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上，進一步較佳為 20 莫耳%以上，特

佳為 30 莫耳%以上。

又，重複單元 (iii) 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 65 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

【0101】 除了上述重複單元 (i)、重複單元 (ii) 及重複單元 (iii) 之外，樹脂 (A) 亦可以包含其他重複單元。

【0102】 認為因重複單元 (i) 的芳香環、重複單元 (i) 的由脫離反應所產生的酚性羥基、重複單元 (ii) 的氰基及內酯結構、以及重複單元 (iii) 的酚性羥基相互作用，並形成酸難以擴散的樹脂膜，故能夠抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦提高粗糙度性能。又，如上所述，因樹脂 (A) 中的具有酸分解性基的重複單元亦有助於相互作用，故當具有酸分解性基的重複單元之含量為 35 莫耳%以上時效果優異。

【0103】 又，如後所述，本發明之組成物較佳為含有光酸產生劑，但認為重複單元 (i) 的芳香環、重複單元 (ii) 的氰基及內酯結構、以及重複單元 (iii) 的酚性羥基一邊相互作用一邊與光酸產生劑相容。因此，認為特別是當本發明之組成物含有光酸產生劑時，能夠更加抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦更加提高粗糙度性能。

【0104】 (重複單元 (iv))

樹脂 (A) 可以包含具有與上述重複單元 (i) 相異的酸分解性基的重複單元 (亦稱為「重複單元 (iv)」)。

所謂酸分解性基，係藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。酸分解性基較佳為具有以藉由酸的作用脫離的基團 (脫離基) 來保護極性基之結構。

作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如，可舉出羧基、酚性羥基、氟

化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)伸甲基、(烷基磺醯基)(烷基羰基)醯亞胺基、雙(烷基羰基)伸甲基、雙(烷基羰基)亞胺基、雙(烷基磺醯基)伸甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷基羰基)伸甲基及三(烷基磺醯基)伸甲基等酸性基，以及醇性羥基。

其中，作為極性基，較佳為羧基、酚性羥基、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、或磺酸基。

【0105】 作為藉由酸的作用而脫離的基團，例如，可舉出由式（Y1）～（Y4）表示的基團。

式（Y1）： $-\text{C}(\text{R}_{\text{x}1})(\text{R}_{\text{x}2})(\text{R}_{\text{x}3})$

式（Y2）： $-\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{R}_{\text{x}1})(\text{R}_{\text{x}2})(\text{R}_{\text{x}3})$

式（Y3）： $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{38})$

式（Y4）： $-\text{C}(\text{R}_n)(\text{H})(\text{Ar})$

【0106】 式（Y1）及式（Y2）中， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。此外，當所有 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 均為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的至少兩個較佳為甲基。

其中， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ ，分別獨立地，較佳為表示直鏈狀或支鏈狀的烷基， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ ，分別獨立地，更佳為表示直鏈狀的烷基。

$\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環。

作為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1～5 之烷基。

作為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。上述

環烷基，例如，其中構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子、硫原子等雜原子、羰基等含有雜原子的基團、或亞乙烯基所取代。又，此等環烷基，其中構成環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基所取代。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 之芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基。作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基或者環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基或者金剛烷基等多環的環烷基，更佳為碳數 5~6 之單環的環烷基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，其中構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等含有雜原子的基團或亞乙烯基所取代。此等環烷基中，構成環烷烴環的一個以上伸乙基可以被伸乙烯基所取代。

由式 (Y1) 或式 (Y2) 表示的基團較佳為，例如， R_{X1} 為甲基或乙基，且 R_{X2} 與 R_{X3} 鍵結而形成上述的環烷基之態樣。

本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 表示的烷基、環烷基、烯基、芳基、以及 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環，亦較佳為進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0107】 式 (Y3) 中， $R_{36} \sim R_{38}$ 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。 R_{37} 和 R_{38} 可以相互鍵結而形成環。作為一價的有機基，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。 R_{36} 較佳為氫原子。

此外，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，可含有氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的基團。例如，在上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，一個以上的伸甲基可以被氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的

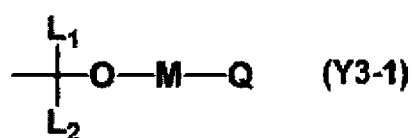
基團所取代。

R_{38} 可以與重複單元的主鏈所具有的另一取代基相互鍵結而形成環。
 R_{38} 與重複單元之主鏈所具有的另一取代基相互鍵結而形成的基團較佳為伸
 甲基等伸烷基。

本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 R_{36}
 $\sim R_{38}$ 表示的一價的有機基及 R_{37} 與 R_{38} 相互鍵結而形成的環，亦較佳為進
 一步具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0108】 作為式 (Y3)，較佳為由下述式 (Y3-1) 表示的基團。

【0109】 [化學式 18]



【0110】 在此， L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、
 或將此等組合而成的基團（例如，將烷基和芳基組合而成的基團）。

M 表示單鍵或二價的連結基。

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

烷基及環烷基，例如，其中一個伸甲基可以被氧原子等雜原子、或羰
 基等含有雜原子之基團所取代。

此外，較佳為 L_1 及 L_2 中之一者為氫原子，另一者為烷基、環烷基、芳
 基、或伸烷基與芳基組合而成的基團。

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

從圖案微細化之觀點而言， L_2 較佳為二級或三級烷基，更佳為三級烷

基。作為二級烷基，可舉出異丙基、環己基及降冰片基，作為三級烷基，可舉出第三丁基及金剛烷基。在此等態樣中，T_g（玻璃轉移溫度）及活化能變高，因此除了確保膜強度之外，亦可抑制霧化。

【0111】 本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 L₁ 及 L₂ 表示的烷基、環烷基、芳基及將此等組合而成的基團，亦較佳為進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。較佳為上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中除了氟原子及碘原子之外還含有氧原子等雜原子。具體而言，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基，例如，一個仲甲基可以被氧原子等雜原子、或羰基等包含雜原子的基團所取代。

本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，在由 Q 表示的可以含有雜原子的烷基、可以含有雜原子的環烷基、可以含有雜原子的芳基、胺基、銨基、巰基、氰基、醛基、及將此等組合而成的基團中，作為雜原子，亦較佳為選自由氟原子、碘原子及氧原子所組成之群組中的雜原子。

【0112】 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。R_n 表示烷基、環烷基或芳基。R_n 和 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。作為 Ar，較佳為芳基。

本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 Ar 表示的芳香環基以及由 R_n 表示的烷基、環烷基及芳基，亦較佳為具有氟原子或碘原子作為取代基。

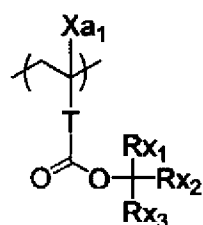
【0113】 從重複單元的酸分解性優異之觀點而言，在保護極性基的脫離基中，當非芳香族環直接與極性基（或其殘基）鍵結時，上述非芳香環中的、與上述極性基（或其殘基）直接鍵結的環員原子相鄰的環員原子亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

【0114】 除此之外，藉由酸的作用脫離的基團亦可以為具有諸如 3-甲

基-2-環戊烯基的取代基（烷基等）的2-環戊烯基、及具有諸如1,1,4,4-四甲基環己基的取代基（烷基等）的環己基。

【0115】 作為重複單元（iv），亦較佳為由式（AI）表示的重複單元。

【0116】 [化學式 19]



(A I)

【0117】 式（AI）中， Xa_1 表示氫原子或可以具有取代基的烷基。T 表示單鍵、或二價的連結基。 $Rx_1 \sim Rx_3$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。其中，當所有 $Rx_1 \sim Rx_3$ 均為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時， $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的至少兩個較佳為甲基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基、環烯基等）。

【0118】 作為由 Xa_1 表示的、可以具有取代基之烷基，例如，可舉出由甲基或 $-CH_2-R_{11}$ 表示的基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羟基或一價的有機基。作為由 R_{11} 表示的一價的有機基，例如，可舉出可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷基、可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的醯基、以及可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 3 以下的烷基，更佳為甲基。作為 Xa_1 ，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基或羟基甲基。

【0119】 作為 T 的二價的連結基，可舉出伸烷基、芳香環基、 $-COO-R_t$ -基、及 $-O-R_t$ -基。式中， R_t 表示伸烷基或伸環烷基。

T 較佳為單鍵或-COO-Rt-基。當 T 表示-COO-Rt-基時，作為 Rt，較佳為碳數 1~5 之伸烷基，更佳為-CH₂-基、-(CH₂)₂-基、或-(CH₂)₃-基。

【0120】 作為 Rx₁~Rx₃ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1~4 之烷基。

作為 Rx₁~Rx₃ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。作為 Rx₁~Rx₃ 的芳基，較佳為碳數 6~10 之芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基。

作為 Rx₁~Rx₃ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 Rx₁~Rx₃ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基。又，亦較佳為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5~6 之單環的環烷基。

Rx₁~Rx₃ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，例如，其中構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等含有雜原子的基團、或亞乙烯基所取代。又，此等環烷基，其中構成環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基所取代。

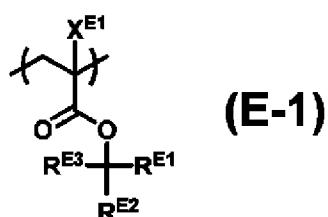
由式 (AI) 表示的重複單元，例如，較佳為 Rx₁ 為甲基或乙基、並且 Rx₂ 與 Rx₃ 鍵結而形成上述的環烷基之態樣。

【0121】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧基羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0122】 作為由式 (AI) 表示的重複單元，較佳為酸分解性（甲基）丙烯酸三級烷基酯系重複單元（Xa₁ 表示氫原子或甲基、且 T 表示單鍵的重複單元）。

【0123】 作為重複單元 (iv)，較佳為由下述通式 (E-1) 表示的重複單元。樹脂 (A) 的較佳一態樣係包含由下述通式 (E-1) 表示的重複單元之態樣。

【0124】 [化學式 20]



【0125】 通式 (E-1) 中， X^{E1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烴基。 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 所表示的上述烴基包含伸烷基時，一部分的伸烷基可以被醚基、硫醚基或羰基取代。

【0126】 通式 (E-1) 中， X^{E1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基。

X^{E1} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

X^{E1} 所表示的有機基，例如，為烷基、環烷基、芳基、烯基等，較佳為烷基。 X^{N1} 所表示的有機基的碳數較佳為 1~10，更佳為 1~6。 X^{E1} 所表示的有機基特佳為甲基。

X^{E1} 較佳為氫原子、氟原子或甲基，更佳為氫原子或甲基。

【0127】 通式 (E-1) 中， $R^{E1} \sim R^{E3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烴基。上述烴基較佳為烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。

作為 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及第三丁基等碳數 1~4 之烷基。

作為 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 之芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基。

作為 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

【0128】 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環。

$R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個鍵結而形成的環較佳為脂環，並較佳為單環或多環的環烷烴環。

$R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個鍵結而形成的環較佳為碳數 3~20，更佳為 4~15，特佳為 5~12。作為上述環，具體而言，較佳為環戊烷環、環己烷環、降冰片烷環、金剛烷環等。

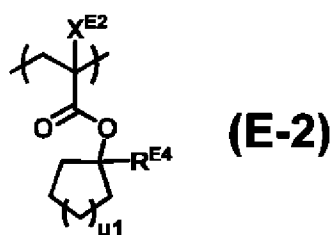
【0129】 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 所表示的烴基及 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個鍵結而形成的環可以具有取代基。作為取代基，可舉出上述取代基 T。作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧基羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 表示具有取代基的烴基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個鍵結而形成的環具有取代基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。

【0130】 作為重複單元 (iv)，亦較佳為由下述通式 (E-2) 表示的重複單元。

樹脂 (A) 的較佳一態樣係包含由下述通式 (E-2) 表示的重複單元之態樣。

【0131】 [化學式 21]



【0132】 通式 (E-2) 中， X^{E2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基。 R^{E4} 表示碳數 6 以下之烴基。 $u1$ 表示 1 或 2。

【0133】 通式 (E-2) 中， X^{E2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基。 X^{E2} 所表示的鹵素原子，例如，為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳為氟原子。

X^{E2} 較佳為氫原子、氟原子或甲基，更佳為氫原子或甲基。

【0134】 通式 (E-2) 中， R^{E4} 表示碳數 6 以下之烴基。上述烴基較佳為烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基、烯基（直鏈狀或支鏈狀）或苯基。

作為 R^{E4} 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1~4 之烷基。

作為 R^{E4} 的環烷基，較佳為環戊基或環己基。

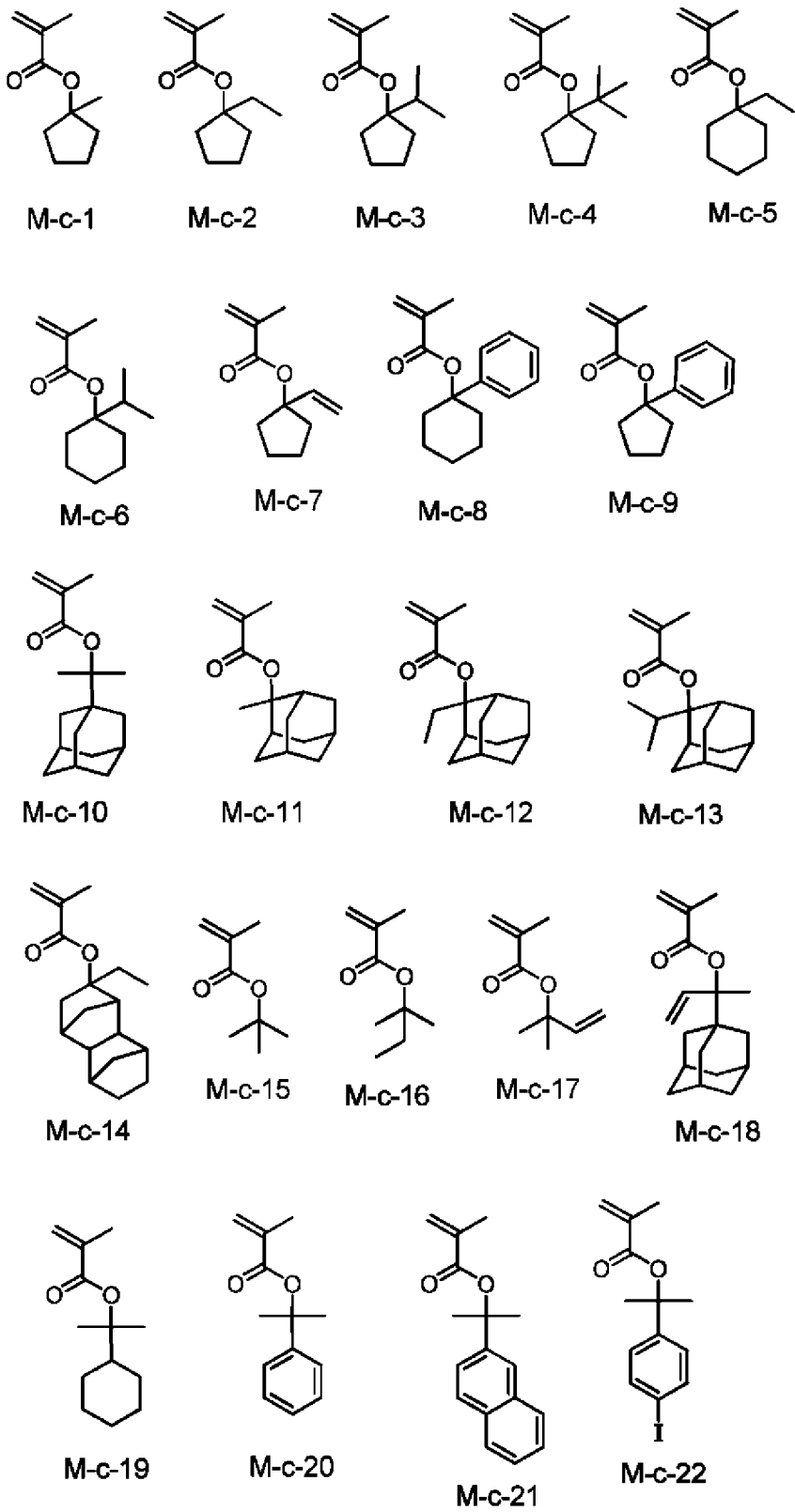
作為 R^{E4} 的烯基，較佳為乙烯基。

【0135】 R^{E4} 所表示的烴基可以具有取代基。作為取代基，可舉出上述取代基 T。作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、烴基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧基羰基（碳數 2~5）。

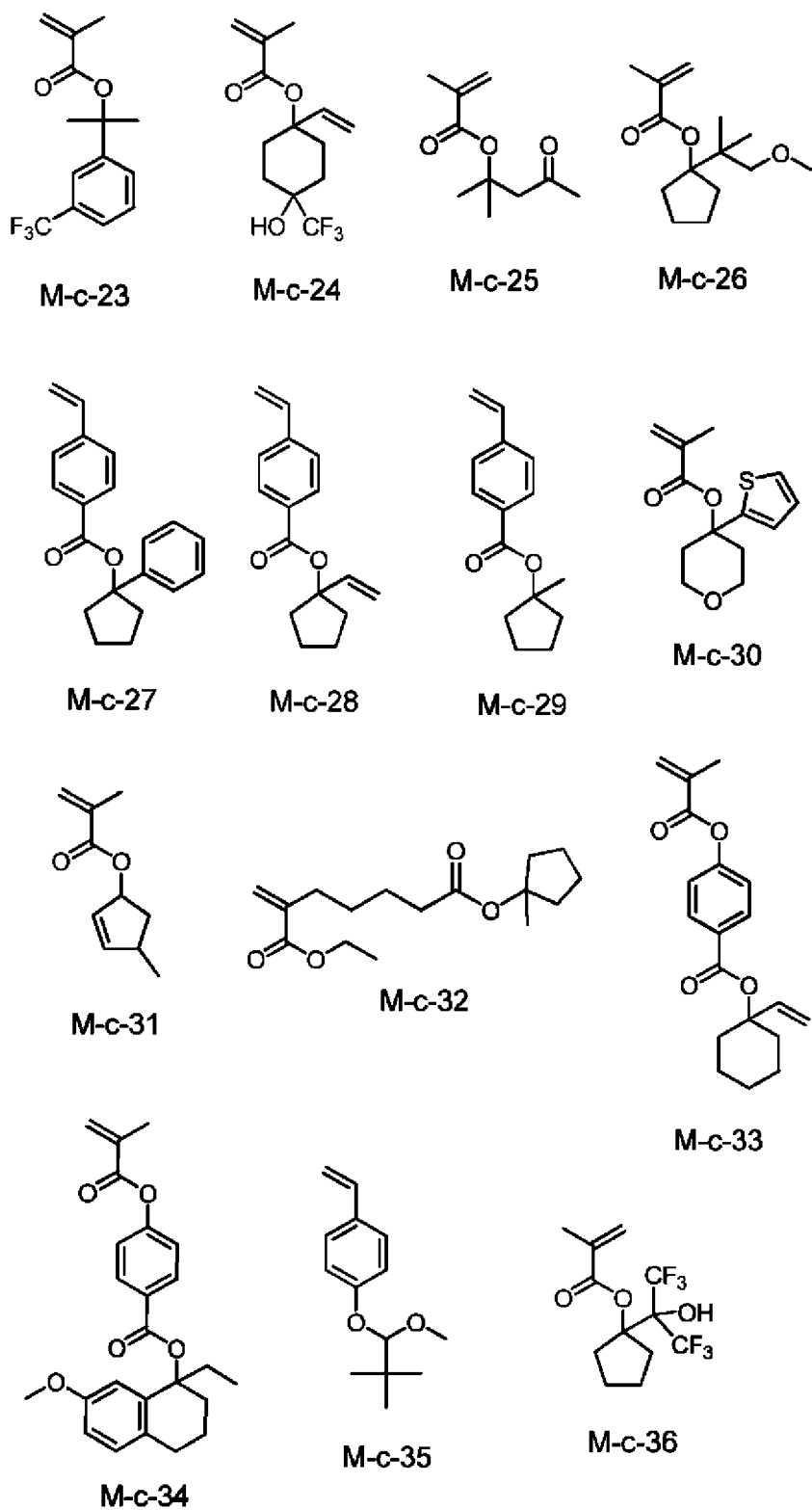
當 R^{E4} 表示具有取代基的烴基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個鍵結而形成的環具有取代基時，包括取代基的碳數較佳為在上述範圍內。

【0136】 以下示出賦予重複單元 (iv) 的單體（對應於重複單元 (iv) 的單體）之具體例，但並非限定於此。

【0137】 [化學式 22]



【0138】 [化學式 23]



【0139】 當樹脂（A）包含重複單元（iv）時，樹脂（A）中所包含的重複單元（iv）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

【0140】 當樹脂（A）包含重複單元（iv）時，重複單元（iv）的含量

並無特別限定。

當樹脂(A)包含重複單元(iv)時，重複單元(iv)的含量，相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為3莫耳%以上、更佳為5莫耳%以上，進一步較佳為10莫耳%以上。

又，當樹脂(A)包含重複單元(iv)時，重複單元(iv)的含量，相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為60莫耳%以下，更佳為55莫耳%以下，進一步較佳為50莫耳%以下。

樹脂(A)可以不包含重複單元(iv)。亦即，重複單元(iv)的含量，相對於樹脂(A)中的所有重複單元可以為0莫耳%。

【0141】 樹脂(A)中的具有酸分解性基的重複單元之含量(重複單元(i)和重複單元(iv)的合計含量)，相對於樹脂(A)中的所有重複單元為35莫耳%以上，較佳為40莫耳%以上，特佳為45莫耳%以上。

當具有酸分解性基的重複單元之含量變大時，溶解對比變高。重複單元(i)因在脫離反應時的溶解對比比較低，故將其含量設定為35莫耳%以上。特別是在形成極微細圖案時因要求高溶解對比，故將重複單元(i)的含量設定為35莫耳%以上。又，認為樹脂(A)因藉由將重複單元(i)的含量設為35莫耳%以上，並且包含具有氰基及內酯結構的重複單元(ii)和具有酚性羥基的重複單元(iii)，使得脫離反應前的溶解度調整為最佳，且脫離基脫離時溶解度變化較大，故溶解對比高。

樹脂(A)中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為90%以下，更佳為80%以下。

【0142】 (具有酸基的重複單元)

樹脂(A)還可以具有與上述重複單元(iii)相異的具有酸基的重複單元(亦稱為「重複單元(v)」)。

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

在樹脂 (A) 具有 pK_a 為 13 以下之酸基之情況下，樹脂 (A) 中的酸基的含量並無特別限制，多數情況為 0.2~6.0mmol/g。其中，較佳為 0.8~6.0mmol/g，更佳為 1.2~5.0mmol/g，進一步較佳為 1.6~4.0mmol/g。若酸基的含量在上述範圍內，則顯影會良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析度亦優異。

作為酸基，例如，較佳為羧基、氟代醇基（較佳為六氟異丙醇基）、磺酸基、磺醯胺基或異丙醇基。

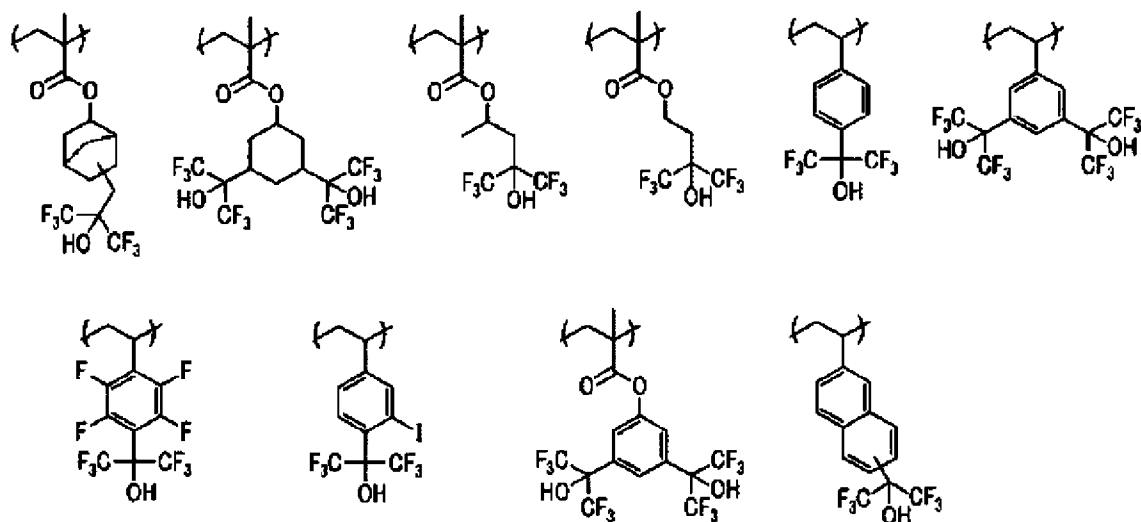
在上述六氟異丙醇基中，一個以上（較佳為 1~2 個）的氟原子可以被氟原子以外的基團（烷氧基羰基等）取代。作為酸基，亦較佳為如此形成的 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 。又，一個以上的氟原子可以被氟原子以外的基團取代而形成包含 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 的環。

具有酸基的重複單元，較佳為與具有以藉由上述的酸的作用而脫離的基團來保護極性基之結構的重複單元及具有後述的內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元相異的重複單元。

具有酸基的重複單元可以具有氟原子或碘原子。

【0143】 作為具有酸基的重複單元，較佳為以下的重複單元。

【0144】 [化學式 24]



【0145】 當樹脂（A）包含重複單元（v）時，樹脂（A）中所包含的重複單元（v）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

【0146】 當樹脂（A）包含重複單元（v）時，重複單元（v）的含量並無特別限定。

當樹脂（A）包含重複單元（v）時，重複單元（v）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上、更佳為 3 莫耳%以上，進一步較佳為 5 莫耳%以上。

又，當樹脂（A）包含重複單元（v）時，重複單元（v）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 40 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。

樹脂（A）可以不包含重複單元（v）。亦即，重複單元（v）的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元可以為 0 莫耳%。

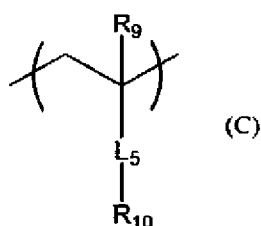
【0147】 （不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元）

樹脂（A）係與上述重複單元（i）～（v）相異的重複單元，不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單

元（以下，亦稱為「單元 X」）。在此所說的＜不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元＞，較佳為與後述之＜具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元＞及＜具有光酸產生基的重複單元＞等其他種類的重複單元相異。

【0148】 作為單元 X，較佳為由式（C）表示的重複單元。

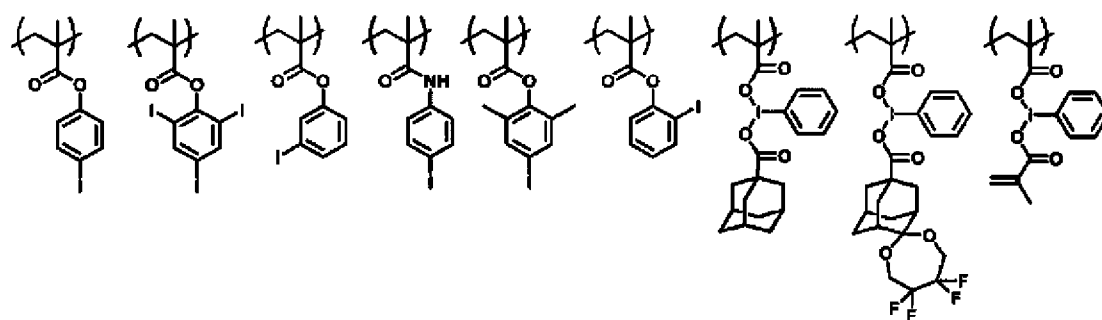
【0149】 [化學式 25]



【0150】 L_5 表示單鍵或酯基。 R_9 表示氫原子、或可以具有氟原子或者碘原子的烷基。 R_{10} 表示氫原子、可以具有氟原子或者碘原子的烷基、可以具有氟原子或者碘原子的環烷基、可以具有氟原子或者碘原子的芳基、或將此等組合而成的基團。

【0151】 以下例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0152】 [化學式 26]



【0153】 單元 X 的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進一步較佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 50 莫耳%以下，

更佳為 45 莫耳%以下，進一步較佳為 40 莫耳%以下。

【0154】 在樹脂（A）的重複單元中，含有氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重複單元的總含量，相對於樹脂（A）的所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上，特佳為 40 莫耳%以上。上限值並無特別限制，例如，相對於樹脂（A）的所有重複單元為 100 莫耳%以下。

此外，作為包含氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重複單元，例如，可舉出：具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸分解性基的重複單元；具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸基的重複單元；及具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元。

【0155】 （具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元）

樹脂（A）可以具有與上述重複單元（ii）相異且含有選自由內酯基、磺內酯基及碳酸酯基所組成之群組中的至少一種的重複單元（以下，亦稱為「單元 Y」）。

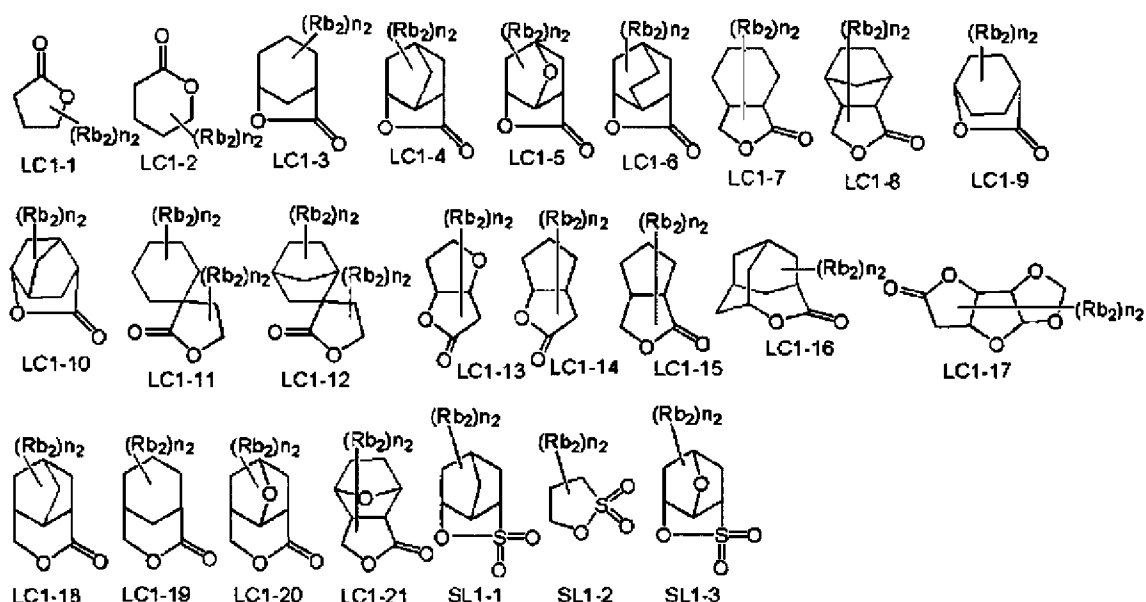
單元 Y 亦較佳為不具有羥基及六氟丙醇基等酸基。

【0156】 作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構即可。內酯結構或磺內酯結構較佳為 5~7 員環內酯結構或 5~7 員環磺內酯結構。其中，更佳為以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5~7 員環內酯結構上縮環有其他環結構者、或以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5~7 員環磺內酯結構上縮環有其他環結構者。

樹脂（A）較佳為具有含有內酯基或磺內酯基的重複單元，該內酯基或磺內酯基係從由下述式（LC1-1）~（LC1-21）中之任一者表示的內酯結構、或由下述式（SL1-1）~（SL1-3）中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個以上氫原子而成，內酯基或磺內酯基可以直接鍵結在

主鏈上。例如，內酯基或磺內酯基的環員原子亦可以構成樹脂（A）的主鏈。

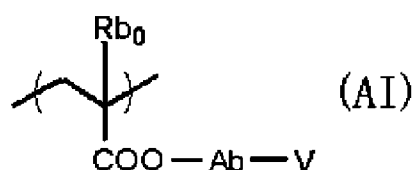
【0157】 [化學式 27]



【0158】 上述內酯結構或磺內酯結構亦可以具有取代基（ Rb_2 ）。作為較佳的取代基（ Rb_2 ），可舉出碳數 1~8 之烷基、碳數 4~7 之環烷基、碳數 1~8 之烷氧基、碳數 1~8 之烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、及酸分解性基。 n_2 表示 0~4 的整數。 n_2 為 2 以上時，存在複數個之 Rb_2 可以不同，存在複數個之 Rb_2 亦可以彼此鍵結而形成環。

【0159】 作為具有含有由式（LC1-1）~（LC1-21）中任一者表示的內酯結構、或由式（SL1-1）~（SL1-3）中任一者表示的磺內酯結構之基團的重複單元，例如，可舉出由下述式（AI）表示的重複單元。

【0160】 [化學式 28]



【0161】 式 (AI) 中， Rb_0 表示氫原子、鹵素原子或碳數 1~4 之烷基。作為 Rb_0 的烷基可以具有的較佳取代基，可舉出羥基及鹵素原子。

作為 Rb_0 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。 Rb_0 較佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。其中，作為 Ab ，較佳為單鍵、或由 $-Ab_1-CO_2-$ 表示的連結基。 Ab_1 為直鏈狀或者支鏈狀的伸烷基，或單環或者多環的伸環烷基，較佳為伸甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片基。

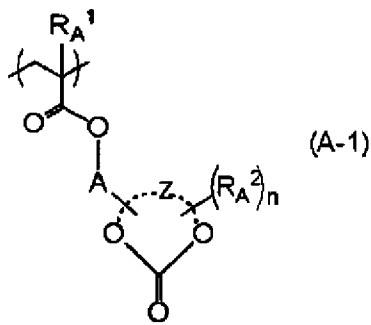
V 表示從由式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中之任一者表示的內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基團、或從由式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基團。

【0162】 具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構體時，可以使用任意一種光學異構體。又，可以單獨使用一種光學異構體，亦可以混合使用複數種光學異構體。主要使用一種光學異構體之情況下，其光學純度 (ee) 較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0163】 作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。

作為具有環狀碳酸酯基的重複單元，較佳為由下述式 (A-1) 表示的重複單元。

【0164】 [化學式 29]



【0165】 式 (A-1) 中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基（較佳為甲基）。 n 表示 0 以上的整數。 R_A^2 表示取代基。 n 為 2 以上時，存在複數個之 R_A^2 可以分別相同亦可以不同。 A 表示單鍵或二價的連結基。作為上述二價的連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。 Z 表示與由式中的 $-O-CO-O-$ 表示的基團一起形成單環或多環的原子團。

【0166】 當樹脂 (A) 包含單元 Y 時，單元 Y 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 85 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

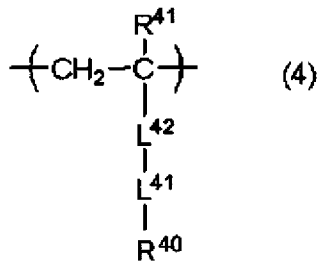
樹脂 (A) 可以不包含單元 Y。亦即，單元 Y 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元可以為 0 莫耳%。

【0167】 （具有光酸產生基的重複單元）

作為上述之外的重複單元，樹脂 (A) 可以具有含有藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的基團（亦稱為「光酸產生基」）的重複單元。

作為含有光酸產生基的重複單元，可舉出由式 (4) 表示的重複單元。

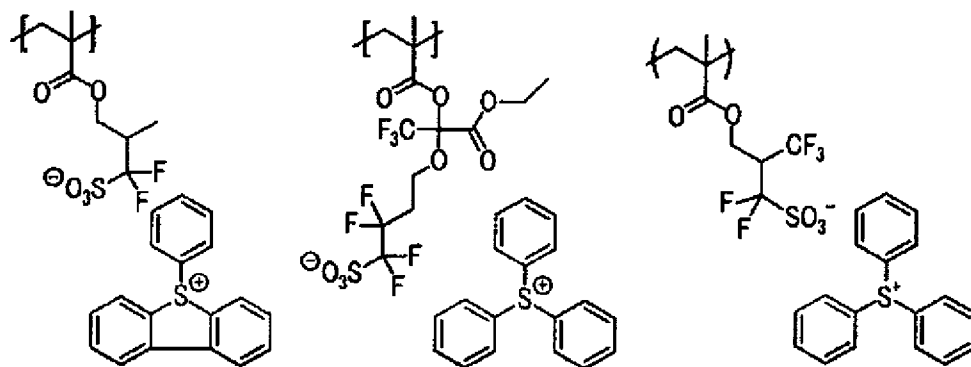
【0168】 [化學式 30]



【0169】 R^{41} 表示氫原子或甲基。 L^{41} 表示單鍵或二價的連結基。 L^{42} 表示二價的連結基。 R^{40} 表示藉由光化射線或放射線之照射發生分解而在側鏈產生酸的結構部位。

以下，例示具有光酸產生基的重複單元。

【0170】 [化學式 31]



【0171】 此外，作為由式（4）表示的重複單元，例如，可舉出日本特開 2014-041327 號公報之段落[0094]～[0105]中所記載之重複單元、及國際公開第 2018/193954 號之段落[0094]中所記載之重複單元。

【0172】 當樹脂（A）包含具有光酸產生基的重複單元時，具有光酸產生基的重複單元的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。

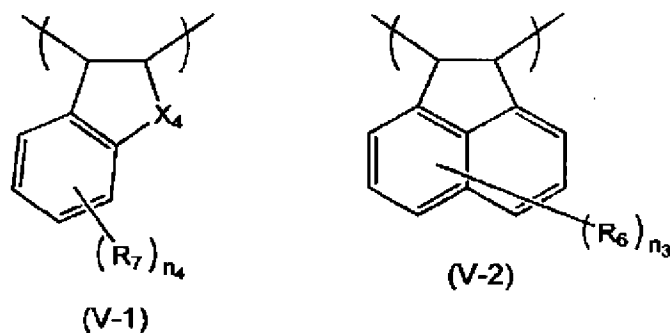
樹脂 (A) 可以不包含具有光酸產生基的重複單元。亦即，具有光酸產生基的重複單元之含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元可以為 0 莫耳%。

【0173】 (由式 (V-1) 或下述式 (V-2) 表示的重複單元)

樹脂 (A) 可以具有由下述式 (V-1)、或下述式 (V-2) 表示的重複單元。

由下述式 (V-1) 及下述式 (V-2) 表示的重複單元，較佳為與上述的重複單元相異的重複單元。

【0174】 [化學式 32]



【0175】 式中，

R_6 及 R_7 分別獨立地表示氫原子、羥基、烷基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基 ($-\text{OCOR}$ 或 $-\text{COOR}$: R 為碳數 1~6 之烷基或氟化烷基)、或羧基。作為烷基，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。

n_3 表示 0~6 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

X_4 為伸甲基、氧原子或硫原子。

以下，例示由式 (V-1) 或 (V-2) 表示的重複單元。

作為由式 (V-1) 或 (V-2) 表示的重複單元，例如，可舉出國際公開

第 2018/193954 號之段落[0100]中所記載之重複單元。

【0176】 樹脂（A）可以具有含有鹼可溶性基的重複單元。

作為鹼可溶性基團，可舉出羧基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、雙磺醯亞胺基、及 α 位被拉電子基取代的脂肪族醇基（例如，六氟異丙醇基），較佳為羧基。藉由樹脂（A）包含具有鹼可溶性基的重複單元，可增加在接觸孔用途中的解析度。作為具有鹼可溶性基的重複單元，可舉出日本特開 2014-098921 號公報之段落[0085]及[0086]中所記載之重複單元。

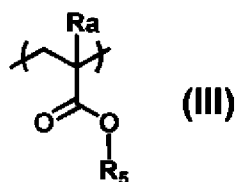
【0177】 （具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元）

樹脂（A）可以具有含有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。藉此，在浸漬曝光時，能夠減少低分子成分從光阻膜向浸漬液中溶出。作為具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元，例如，可舉出源自（甲基）丙烯酸 1-金剛烷酯、（甲基）丙烯酸二金剛烷酯、（甲基）丙烯酸三環癸酯、或（甲基）丙烯酸環己酯的重複單元。

【0178】 （由式（III）表示的、不具有羥基及氰基中之任一者的重複單元）

樹脂（A）可以具有由式（III）表示的、不具有羥基及氰基中之任一者的重複單元。

【0179】 [化學式 33]



【0180】 式（III）中， R_5 表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基中之任一者的烴基。

R_a 表示氫原子、烷基或 $-\text{CH}_2-\text{O}-R_{a2}$ 基。式中， R_{a2} 表示氫原子、烷基

或醯基。

作為由式（III）表示的、不具有羥基及氰基中之任一者的重複單元，可舉出日本特開 2014-098921 號公報之段落[0087]～[0094]中所記載之重複單元。

【0181】 （其他重複單元）

此外，樹脂（A）還可以具有上述的重複單元以外的其他的重複單元。

例如，樹脂（A）可以具有選自由具有氧硫雜環己烷（oxathiane）環基的重複單元、具有噁唑啉酮（oxazolone）環基的重複單元、具有二噁烷（dioxane）環基的重複單元、及具有乙內醯脲（hydantoin）環基的重複單元所組成之群組中的重複單元。

【0182】 樹脂（A）除了上述重複單元之外，亦可以為了調節耐乾式蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密著性、光阻輪廓、解析度、耐熱性、及感度等而具有各種重複單元。

【0183】 樹脂（A）可依據常規方法（例如自由基聚合）來合成。

利用 GPC 法以聚苯乙烯換算值計，樹脂（A）的重量平均分子量較佳為 30000 以下，更佳為 1000～30000，進一步較佳為 3000～30000，特佳為 5000～15000。

【0184】 樹脂（A）的分子量分散度（ M_w/M_n ）較佳為 3.0 以下，更佳為 2.0 以下，進一步較佳為 1.70 以下，特佳為 1.60 以下。當樹脂（A）的分子量分散度為 1.70 以下時，能夠抑制樹脂（A）的溶解度的偏差，特別是能夠抑制形成極微細圖案時的缺陷，並且亦提高粗糙度性能。

又，樹脂（A）的分子量分散度通常可以為 1.0 以上，亦可以為 1.2 以上。

【0185】 本發明之組成物中所包含的樹脂（A）可以為一種，亦可以

為兩種以上。

在本發明之組成物中，樹脂（A）的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 20.0～99.9 質量%，更佳為 30.0～90.0 質量%。

【0186】 <鎢鹽化合物>

本發明之組成物較佳為含有鎢鹽化合物。

本發明之組成物的較佳一態樣係作為與上述樹脂（A）不同之化合物而含有鎢鹽化合物之態樣。

作為鎢鹽化合物，例如，可舉出後述的光酸產生劑和酸擴散控制劑等。

【0187】 <光酸產生劑>

本發明之組成物較佳為含有光酸產生劑（亦稱為「光酸產生劑（B）」或「化合物（B）」）。

光酸產生劑係藉由光化射線或放射線之照射而產生酸之化合物。

藉由光酸產生劑（B）產生的酸的 pKa 並無特別限定，但較佳為-12～1，更佳為-12～-2。

藉由光酸產生劑（B）產生的酸通常與樹脂（A）的酸分解性基反應。

光酸產生劑（B）可以為低分子化合物之形態，亦可以為組入至聚合物之一部分之形態。又，亦可以併用低分子化合物之形態與組入至聚合物之一部分之形態。

當光酸產生劑（B）為低分子化合物之形態時，光酸產生劑（B）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。下限並無特別限制，可以為 100 以上。

當光酸產生劑（B）為組入至聚合物之一部分之形態時，可以組入至樹脂（A）之一部分中，亦可以組入至與樹脂（A）相異的樹脂中。

光酸產生劑（B）較佳為與樹脂（A）相異的化合物。

光酸產生劑 (B) 較佳為低分子化合物之形態。

【0188】 光酸產生劑 (B) 較佳為鎘鹽化合物，例如，可舉出由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物（鎘鹽化合物），較佳為藉由曝光產生有機酸的化合物。

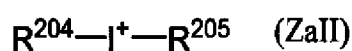
作為上述有機酸，例如，可舉出磺酸（脂肪族磺酸、芳香族磺酸、及樟腦磺酸等）、羧酸（脂肪族羧酸、芳香族羧酸、及芳烷基羧酸等）、羰基磺醯亞胺酸、雙（烷基磺醯基）醯亞胺酸、及參（烷基磺醯基）甲基化酸。

【0189】 在由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物中， M^+ 表示有機陽離子。

作為有機陽離子並無特別限制。有機陽離子的價數可以為一價或二價以上。

其中，作為上述有機陽離子，較佳為由式 (ZaI) 表示的陽離子（以下亦稱為「陽離子 (ZaI)」。）或由式 (ZaII) 表示的陽離子（以下亦稱為「陽離子 (ZaII)」。）。

【0190】 [化學式 34]



【0191】 在上述式 (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，較佳為 1~30，更佳為 1~20。 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環結構，在環中可以含有氧原子、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 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ 。

【0192】 作為式 (ZaI) 中的有機陽離子的較佳態樣，可舉出後述的陽離子 (ZaI-1)。

【0193】 將對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

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

芳基鎂陽離子，可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 均為芳基，亦可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 之一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

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/或羰基所取代。

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

【0194】 作為芳基鎂陽離子中所含有的芳基，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。當芳基鎂陽離子具有兩個以上的芳基時，兩個以上的芳基可以相同亦可以不同。

芳基鎂陽離子視需要而具有的烷基或環烷基，較佳為碳數 1~15 之直鏈狀烷基、碳數 3~15 之支鏈狀烷基、或碳數 3~15 之環烷基，更佳為甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、第三丁基、環丙基、環丁基或環己基。

【0195】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，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，氟及碘)、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基、或苯硫基。

上述取代基若有可能可以進一步具有取代基，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代烷基。

上述取代基亦較佳為藉由任意的組合而形成酸分解性基。

此外，所謂酸分解性基意指藉由酸的作用分解而產生極性基的基團，較佳為以藉由酸的作用脫離的基團來保護極性基之結構。作為上述極性基及脫離基，如上所述。

【0196】 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，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃及苯並噻吩。

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)。

【0197】 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。又， R^{204} 及 R^{205} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基的任意組合形成酸分解性基。

【0198】 在由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物中， X^- 表示有機陰離子。

作為有機陰離子並無特別限制，可舉出一或二價以上的有機陰離子。

作為有機陰離子，較佳為引起親核反應的能力極低的陰離子，更佳為非親核性陰離子。

【0199】 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。

【0200】 脂肪族磺酸陰離子及脂肪族羧酸陰離子中的脂肪族部位可以為直鏈狀或支鏈狀的烷基，亦可以為環烷基，較佳為碳數 1~30 之直鏈狀或支鏈狀的烷基、或碳數 3~30 之環烷基。

上述烷基，例如，可以為氟烷基（可以具有氟原子以外的取代基。亦可以為全氟烷基）。

【0201】 作為芳香族磺酸陰離子及芳香族羧酸陰離子中的芳基，較佳為碳數 6~14 之芳基，例如，可舉出苯基、甲苯基、及萘基。

【0202】 上述舉出的烷基、環烷基、及芳基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出硝基、氟原子及氯原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、烷基（較佳為碳數 1~10）、環烷基（較佳為碳數 3~15）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2~7）、醯基（較佳為碳數 2~12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2~7）、烷硫基（較佳為碳數 1~15）、烷基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、及芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6~20）。

【0203】 作為芳烷基羧酸陰離子中的芳烷基，較佳為碳數 7~14 之芳烷基。

作為碳數 7~14 之芳烷基，例如，可舉出苺基、苺乙基、苺甲基、苺乙基、及苺丁基。

【0204】 作為磺醯亞胺陰離子，例如，可舉出糖精陰離子。

【0205】 作為雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子及參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子中的烷基，較佳為碳數 1~5 之烷基。作為此等烷基的取代基，可舉出鹵素原子、被鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基、及環烷基芳氧基磺醯基，較佳為氟原子或被氟原子取代的烷基。

又，雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子中的烷基，亦可以相互鍵結而形成環結構。藉此，可增加酸強度。

【0206】 光酸產生劑，亦較佳為選自由化合物（I）~（II）所組成之群組中的至少一種。

【0207】 （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^- 和陽離子部位 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的結構部位

結構部位 Y：由陰離子部位 A_2^- 和陽離子部位 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的結構部位

上述化合物（I）滿足下述條件 I。

【0208】 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^+ 而成的由 HA_1 表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 和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^+ 而成的由 HA_2 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 。

【0209】 以下，將對條件 I 進行更具體的說明。

當化合物 (I)，例如，為產生具有一個源自上述結構部位 X 的上述第一酸性部位和一個源自上述結構部位 Y 的上述第二酸性部位的酸的化合物時，化合物 PI 相當於「具有 HA_1 和 HA_2 的化合物」。

所謂化合物 PI 之酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 ，更具體而言，係在求出了化合物 PI 之酸解離常數之情況下，化合物 PI 成為「具有 A_1^- 和 HA_2 的化合物」時的 pK_a 為酸解離常數 a_1 ，上述「具有 A_1^- 和 HA_2 的化合物」成為「具有 A_1^- 和 A_2^- 的化合物」時的 pK_a 為酸解離常數 a_2 。

【0210】 當化合物 (I)，例如，為產生具有兩個源自上述結構部位 X 的上述第一酸性部位和一個源自上述結構部位 Y 的上述第二酸性部位的酸的化合物時，化合物 PI 相當於「具有兩個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」。

在求出了化合物 PI 之酸解離常數之情況下，化合物 PI 成為「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數相當於上述的酸解離常數 a_1 。當「具有兩個 A_1^- 和一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 和 A_2^- 的化合物」時的酸解離常數相當於酸解離常數 a_2 。亦即，在化合物 PI 之情況下，將源自上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的由 HA_1 表示的酸性部位的酸解離常數

存在複數個時，酸解離常數 a_2 的值大於複數個酸解離常數 a_1 中的最大值。

此外，當將化合物 PI 成為「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 及一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 aa 、並將「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 及一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 及一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 ab 時， aa 與 ab 的關係滿足 $aa < ab$ 。

【0211】 酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 可藉由上述的酸解離常數之測定方法而求出。

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。

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

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。

【0212】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a_1 （存在複數個酸解離常數 a_1 時為最大值）與酸解離常數 a_2 之差（絕對值），較佳為 0.1 以上，更佳為 0.5 以上，進一步較佳為 1.0 以上。此外，酸解離常數 a_1 （存在複數個酸解離常數 a_1 時為最大值）與酸解離常數 a_2 之差（絕對值）的上限值並無特別限制，例如，為 16 以下。

【0213】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a_2 較佳為 20 以下，更佳為 15 以下。此外，作為酸解離常數 a_2 的下限值，較佳為 -4.0 以上。

【0214】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a_1 較佳為 2.0 以下，更佳為 0 以下。此外，作為酸解離常數 a_1 的下限值，較佳為 -20.0 以上。

【0215】 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。

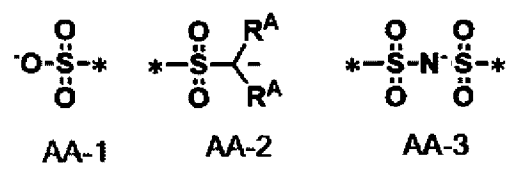
作為陰離子部位 A₁⁻，較佳為可形成酸解離常數小的酸性部位者，其中，更佳為式（AA-1）～（AA-3）中之任一者，進一步較佳為式（AA-1）及（AA-3）中之任一者。

又，作為陰離子部位 A₂⁻，較佳為可形成酸解離常數比陰離子部位 A₁⁻ 大的酸性部位者，更佳為式（BB-1）～（BB-6）中之任一者，進一步較佳為式（BB-1）及（BB-4）中之任一者。

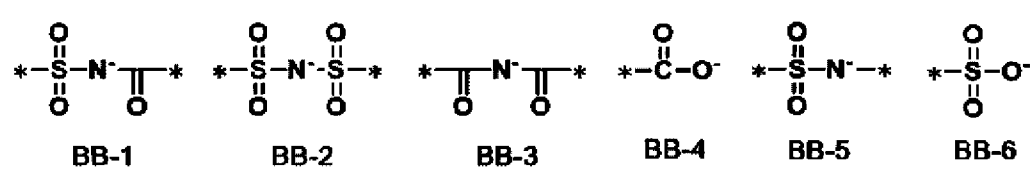
此外，在以下的式（AA-1）～（AA-3）及式（BB-1）～（BB-6）中，*表示鍵結位置。

式（AA-2）中，R^A 表示一價的有機基。由 R^A 表示的一價的有機基並無特別限制，例如，可舉出氰基、三氟甲基及甲磺醯基。

【0216】 [化學式 35]



【0217】 [化學式 36]



【0218】 陽離子部位 M₁⁺及陽離子部位 M₂⁺係包含帶正電荷的原子或原子團之結構部位，例如，可舉出電荷為一價的有機陽離子。此外，作為有機陽離子，例如，可舉出由上述的 M⁺表示的有機陽離子。

【0219】 （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。

【0220】 化合物(II)中，結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與上述的化合物(I)中的結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義同義，並且較佳態樣亦相同。

【0221】 在上述化合物(II)中，在將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PII 中，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^+ 而成的由 HA_1 表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 的較佳範圍與上述化合物 PI 中的酸解離常數 a_1 相同。

此外，例如，當化合物(II)為產生具有兩個源自上述結構部位 X 的上述第一酸性部位及上述結構部位 Z 的酸之化合物時，化合物 PII 相當於「具有兩個 HA_1 的化合物」。在求出了該化合物 PII 的酸解離常數之情況下，化合物 PII 成為「具有一個 A_1^- 和一個 HA_1 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A_1^- 和一個 HA_1 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 的化合物」時的酸解離常數，相當於酸解離常數 a_1 。

【0222】 酸解離常數 a_1 可藉由上述的酸解離常數的測定方法而求出。

上述化合物 PII 相當於對化合物(II)照射光化射線或放射線時所產生的酸。

此外，上述兩個以上的結構部位 X 可以分別相同亦可以不同。兩個以上的上述 A_1^- 及兩個以上的上述 M_1^+ 可以分別相同亦可以不同。

【0223】 作為能夠中和結構部位 Z 中的酸的非離子性之部位並無特別限制，例如，較佳為含有能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官

能基的部位。

作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基，例如，可舉出環狀聚醚等具有大環結構的官能基或具有含有無助於 π 共軛的非共用電子對的氮原子的官能基。具有無助於 π 共軛之非共用電子對的氮原子係指，例如，具有下述式所示的部分結構之氮原子。

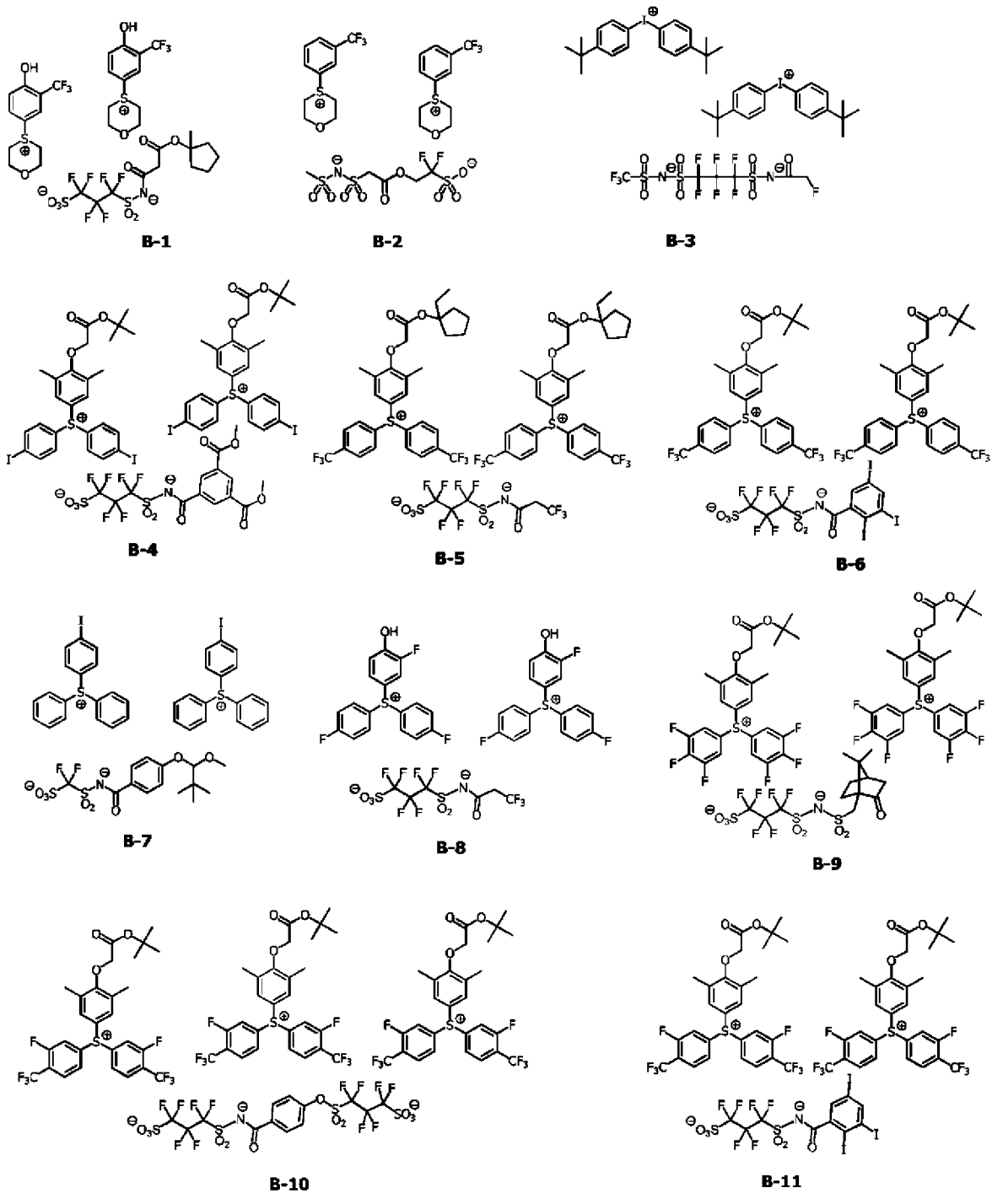
【0224】 [化學式 37]



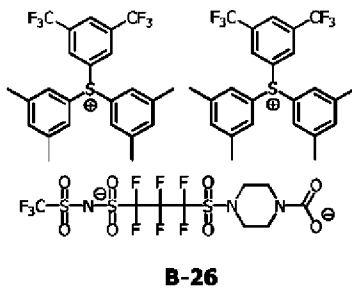
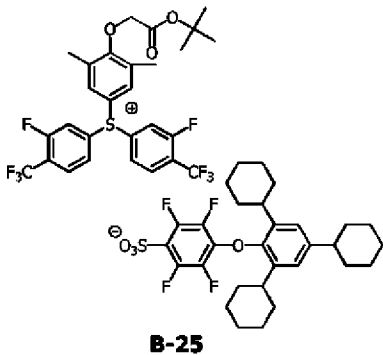
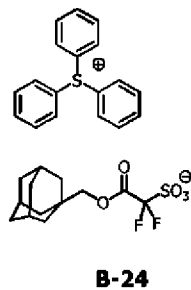
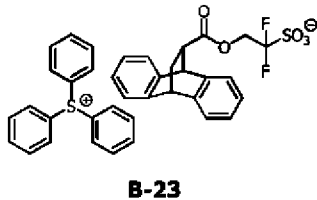
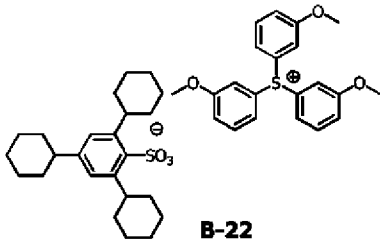
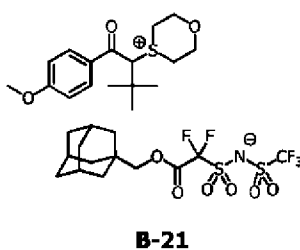
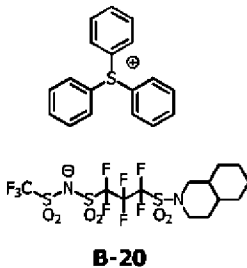
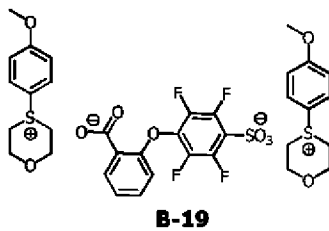
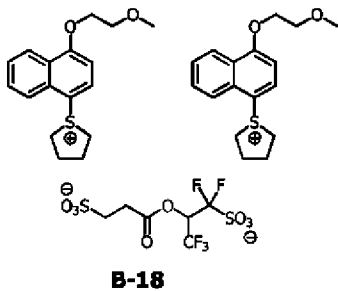
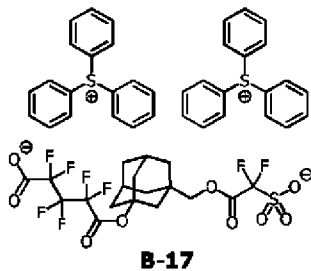
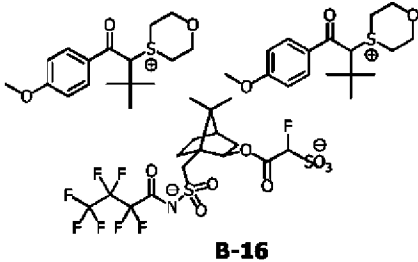
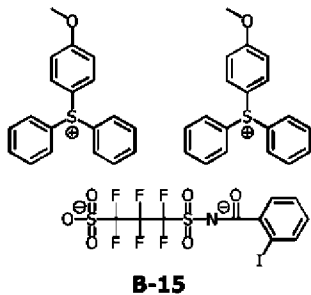
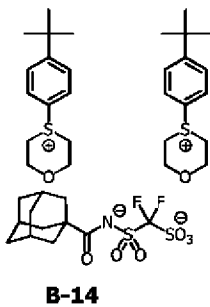
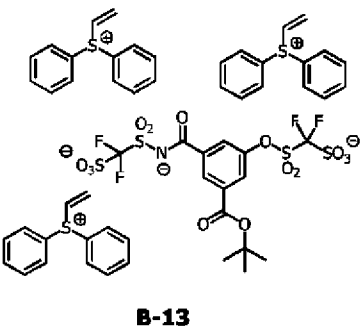
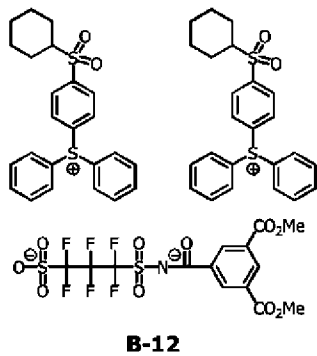
【0225】 作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1~3 級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構，其中，較佳為 1~3 級胺結構。

【0226】 以下示出光酸產生劑（B）之具體例，但並不限定於此。

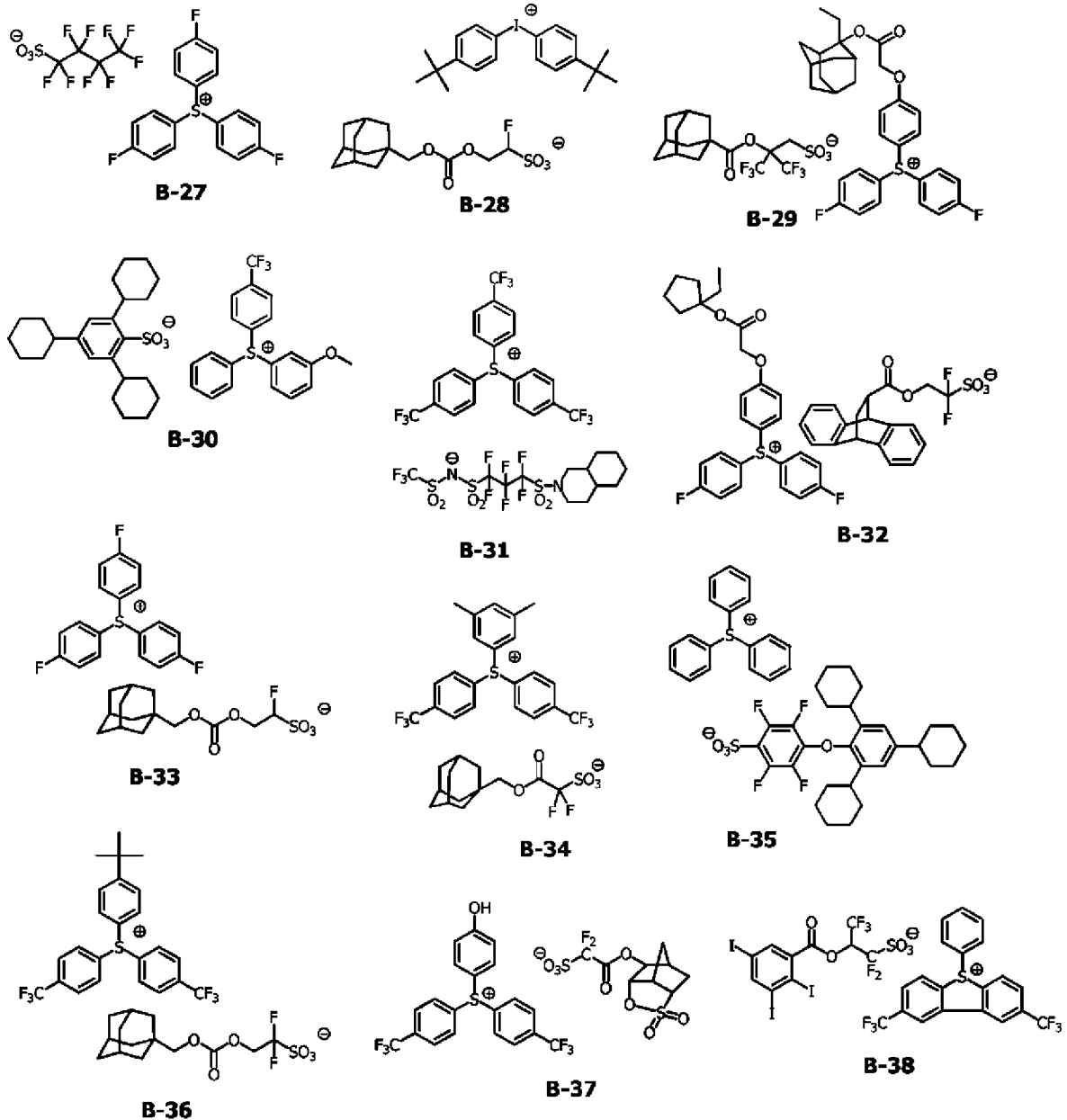
【0227】 [化學式 38]



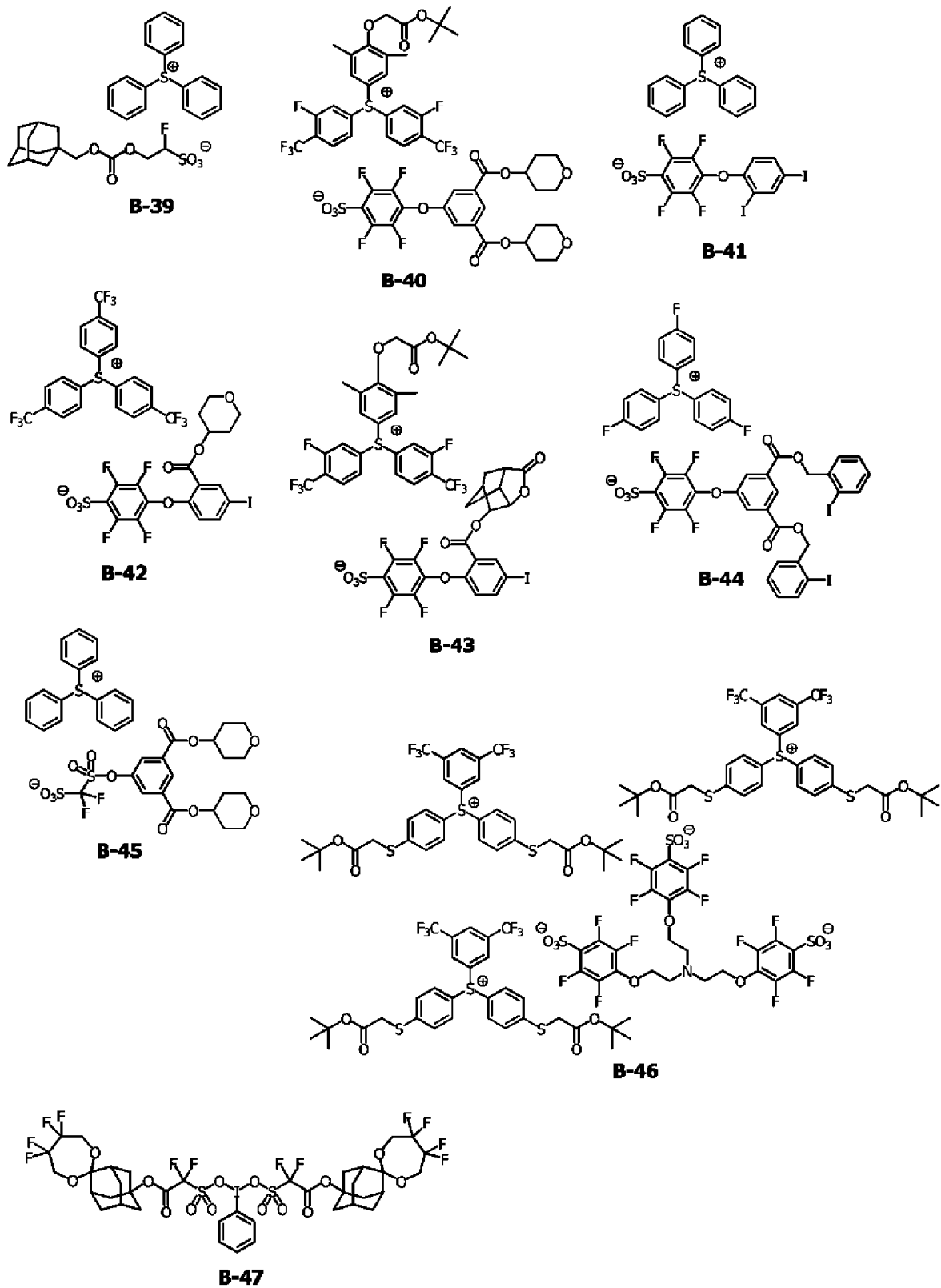
【0228】 [化學式 39]



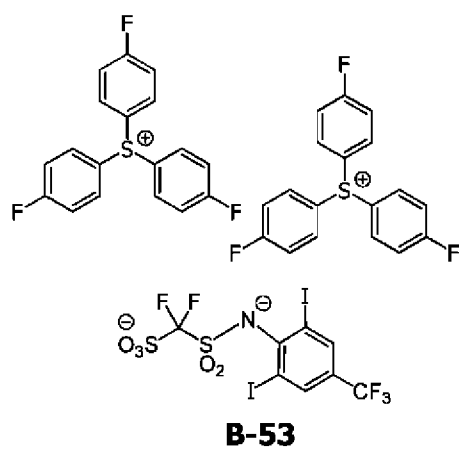
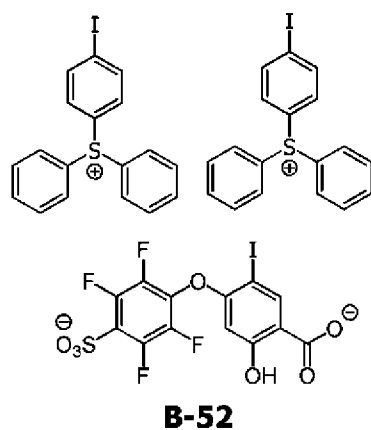
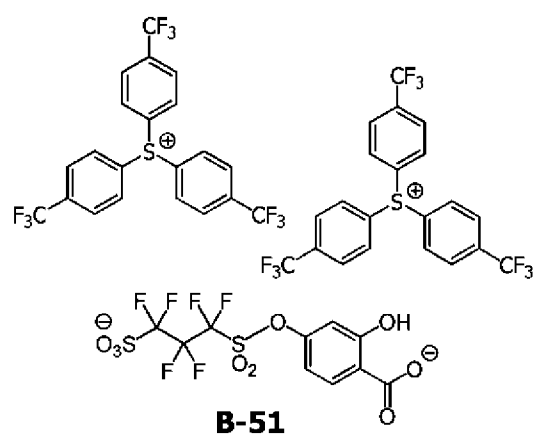
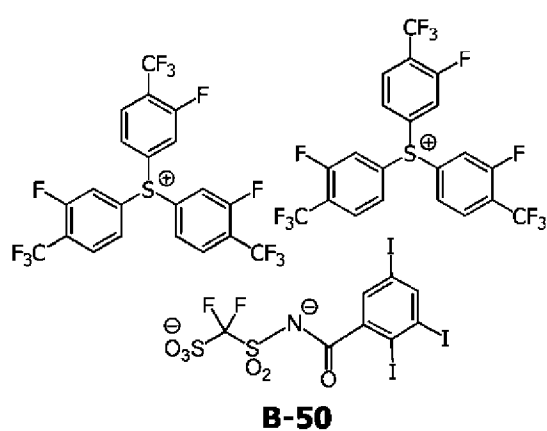
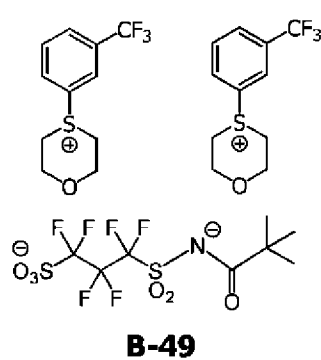
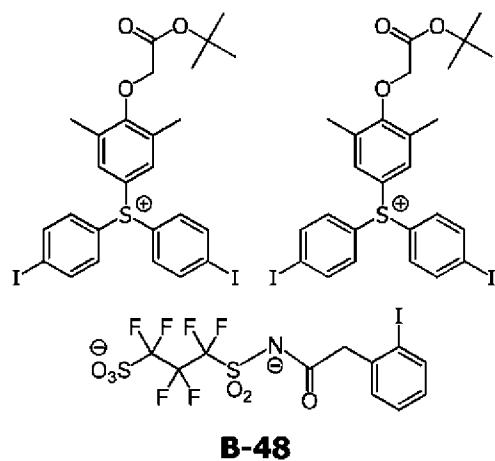
【0229】 [化學式 40]



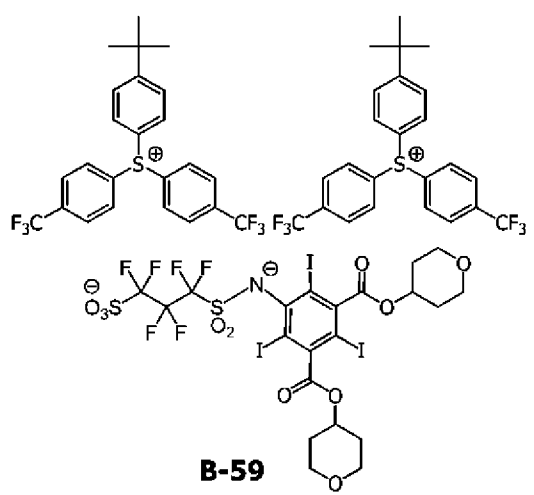
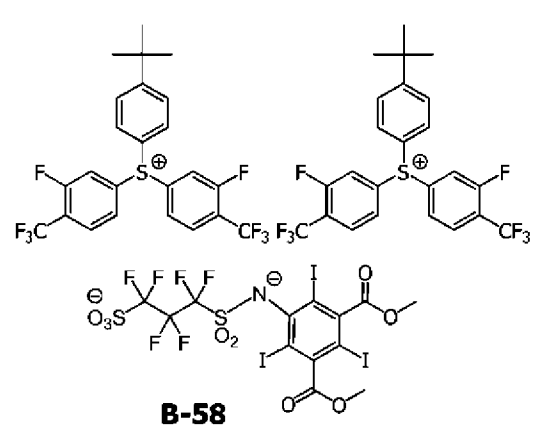
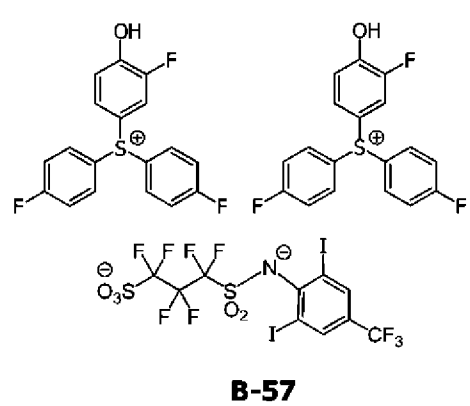
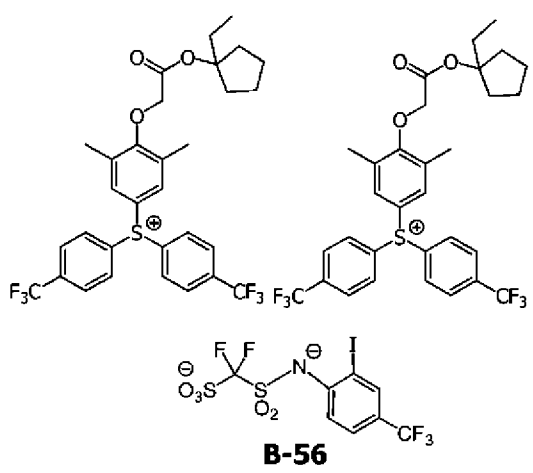
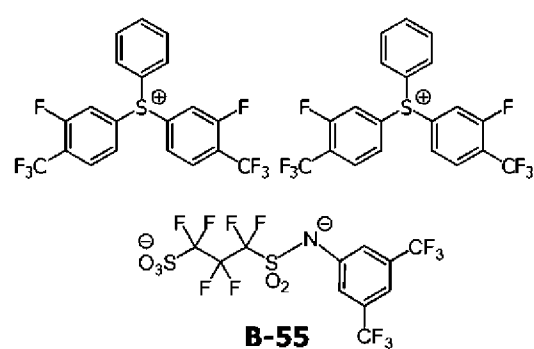
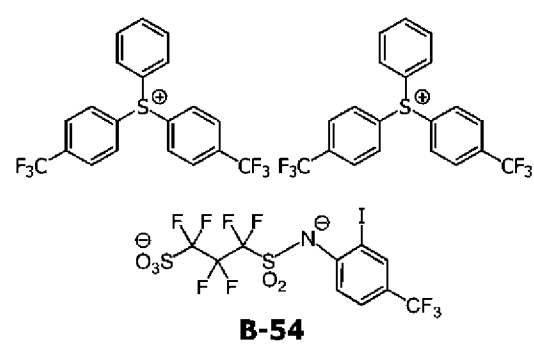
【0230】 [化學式 41]



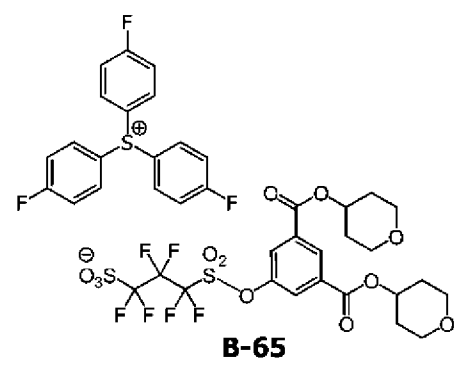
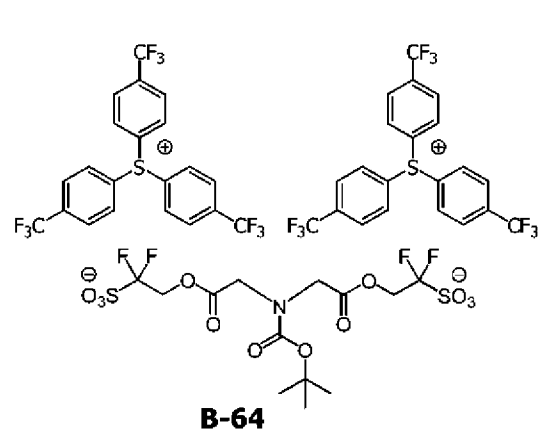
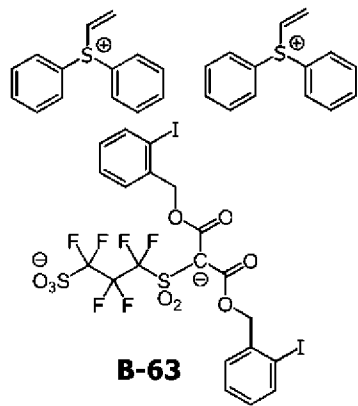
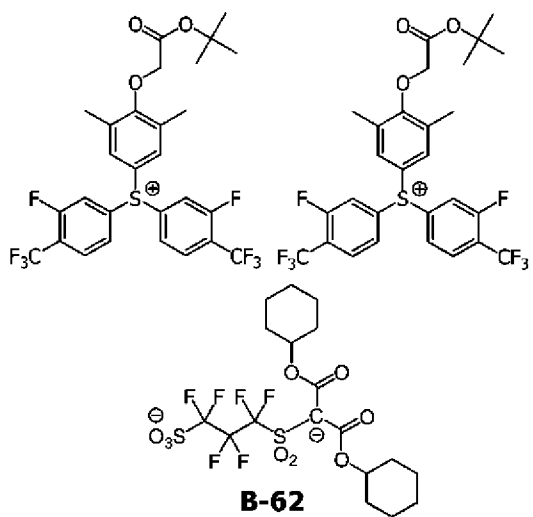
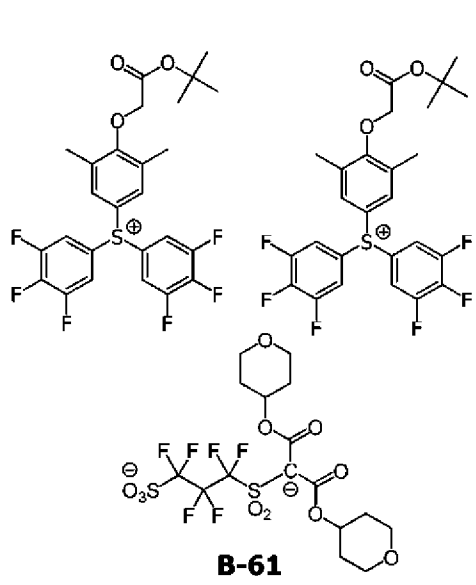
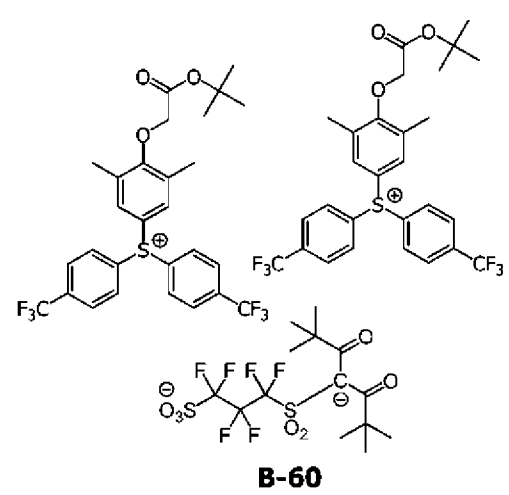
【0231】 [化學式 42]



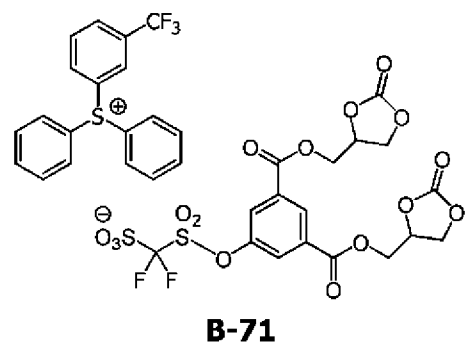
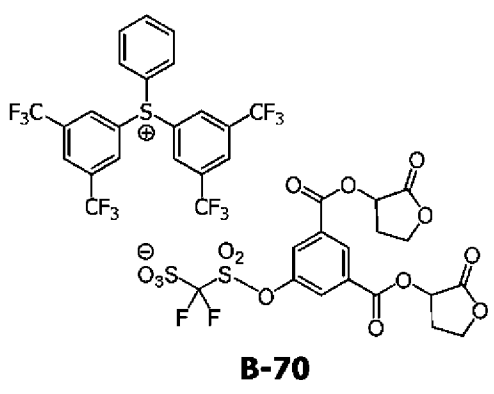
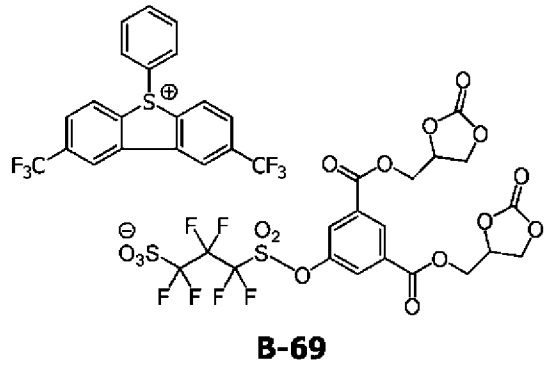
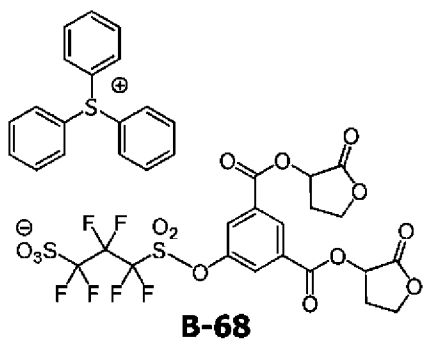
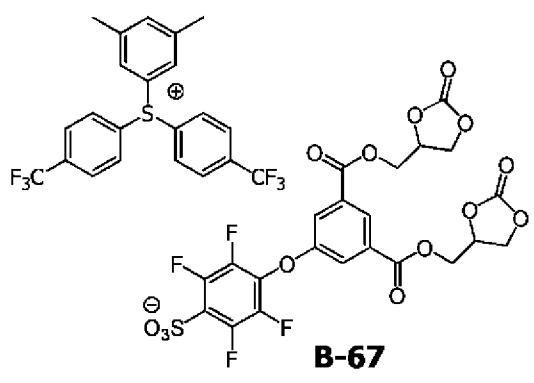
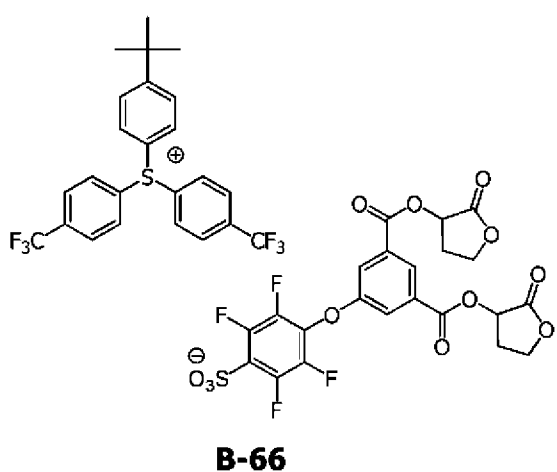
【0232】 [化學式 43]



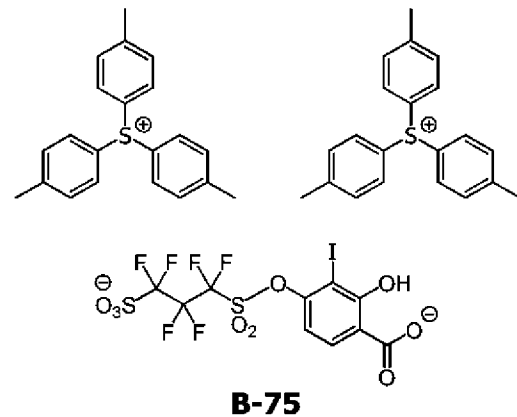
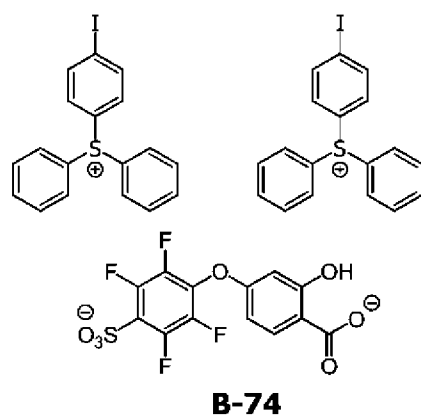
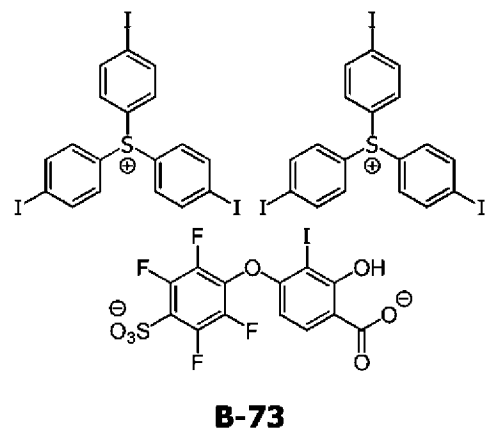
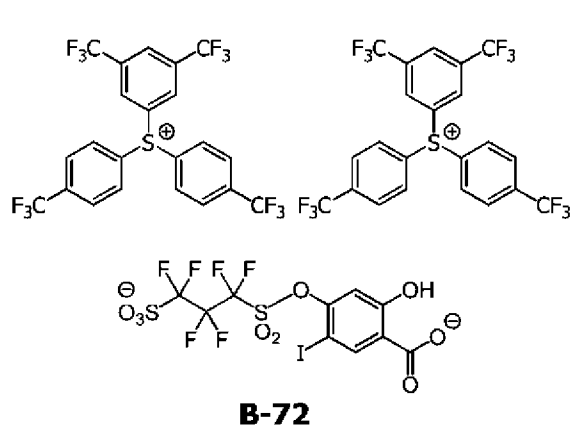
【0233】 [化學式 44]



【0234】 [化學式 45]



【0235】 [化學式 46]



【0236】 當本發明之組成物含有光酸產生劑（B）時，本發明之組成物中所包含的光酸產生劑（B）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

當本發明之組成物含有光酸產生劑（B）時，從所形成之圖案的截面形狀更加矩形化之觀點而言，光酸產生劑（B）的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上。光酸產生劑的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 50.0 質量%以下，更佳為 40 質量%以下。

【0237】 <酸擴散控制劑>

本發明之組成物可以含有酸擴散控制劑（亦稱為「酸擴散控制劑（C）」或「化合物（C）」）。

酸擴散控制劑可以為鎢鹽化合物。

酸擴散控制劑較佳為與樹脂（A）相異的化合物。

又，酸擴散控制劑（C）可以為與上述光酸產生劑（B）相同的化合物，亦可以為相異的化合物。

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

作為酸擴散控制劑（C）之種類並無特別限制，例如，可舉出鹼性化合物（CA）、具有氮原子並且具有藉由酸的作用而脫離的基團的低分子化合物（CB）、及藉由光化射線或放射線之照射而酸擴散控制能力降低或消失的化合物（CC）。

作為化合物（CC），可舉出相對於光酸產生劑而言成為相對弱酸的鎢鹽化合物（CD）、及藉由光化射線或放射線之照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物（CE）。

作為鹼性化合物（CA）的具體例，例如，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0132]～[0136]中所記載者，作為藉由光化射線或放射線之照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物（CE）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0137]～[0155]中所記載者，及國際公開第 2020/066824 號之段落[0164]中所記載者，作為具有氮原子並具有藉由酸的作用而脫離的基團的低分子化合物（CB）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0156]～[0163]中所記載者。

作為相對於光酸產生劑而言成為相對弱酸的鎢鹽化合物（CD）之具體例，例如，可舉出國際公開第 2020/158337 號之段落[0305]～[0314]中所記載者。

【0238】 除了上述之外，例如，可適當地使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號之段落 [0627] ~ [0664]、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號之段落 [0095] ~ [0187]、美國專利申請公開 2016/0237190A1 號之段落 [0403] ~ [0423]、及美國專利申請公開 2016/0274458A1 號之段落[0259]~[0328]中所揭示之公知的化合物作為酸擴散控制劑。

【0239】 酸擴散控制劑中，將上述化合物（CC）亦稱為光降解性猝滅劑。又，除上述化合物（CC）之外的酸擴散控制劑亦稱為非光降解性猝滅劑。

酸擴散控制劑（C）可以為光降解性猝滅劑，亦可以為非光降解性猝滅劑。又，作為酸擴散控制劑（C），可以併用光降解性猝滅劑和非光降解性猝滅劑。

【0240】 當本發明之組成物包含酸擴散控制劑（C）時，本發明之組成物中所包含的酸擴散控制劑（C）的種類可以為一種，亦可以為兩種以上。

當本發明之組成物包含酸擴散控制劑（C）時，酸擴散控制劑（C）的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 0.1~15.0 質量%，更佳為 1.0~15.0 質量%。

【0241】 <疏水性樹脂>

本發明之組成物，可以進一步含有與樹脂（A）相異的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏向存在於由本發明之組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜（較佳為光阻膜）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相對於水的靜態及動態之接觸角，以及抑制逸氣。

【0242】 從對膜表層偏在化之觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子、及包含於樹脂的側鏈部分之 CH_3 部分結構中之任一種以上，更佳為具有兩種以上。上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

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

【0243】 疏水性樹脂可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

當本發明之組成物含有疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量，相對於本發明之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%。

【0244】 <界面活性劑>

本發明之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，可舉出揭示於國際公開第 2018/193954 號之段落[0218]及[0219]中之界面活性劑。

界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

當本發明之組成物包含界面活性劑時，界面活性劑的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 0.0001～2.0 質量%，更佳為 0.0005～1.0 質量%，進一步較佳為 0.1～1.0 質量%。

【0245】 <溶劑>

本發明之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、內酯及碳酸仲烷基酯所組成之群組中的至少一者。此外，上述溶劑可以進一步包含成分 (M1) 及 (M2) 以外的成分。

【0246】 成分 (M1) 及成分 (M2) 之詳細，記載於國際公開第 2020/004306 號之段落[0218]~[0226]中，此等內容併入本說明書中。

【0247】 溶劑進一步含有成分 (M1) 及 (M2) 以外之成分時，成分 (M1) 及 (M2) 以外之成分的含量，相對於溶劑之總量，較佳為 5~30 質量%。

【0248】 本發明之組成物中的溶劑之含量，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%。如此，可進一步提高本發明之組成物的塗佈性。

此外，所謂固體成分，係意指除溶劑之外的所有成分，如上所述，意指形成感光化射線性或感放射線性膜之成分。

所謂固體成分濃度，係指除溶劑之外的其他成分的質量相對於本發明之組成物的總質量的質量百分比。

所謂「總固體成分」，係指從本發明之組成物的全部組成中除去溶劑後的成分的總質量。又，所謂「固體成分」，如上所述，係指除去溶劑的成分，例如，在 25°C 下可以為固體，亦可以為液體。

【0249】 <其他添加劑>

本發明之組成物可以進一步含有溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑、及/或促進相對於顯影液的溶解性之化合物（例如，分子量 1000 以下之酚化合物、或含有羧基的脂環族或者脂肪族化合物）。

【0250】 上述「溶解抑制化合物」，係指藉由酸的作用分解而在有機系顯影液中的溶解度降低的、分子量 3000 以下的化合物。

【0251】 本說明書之組成物適合用作 EUV 曝光用感光性組成物。

EUV 的波長為 13.5nm，與 ArF（波長 193nm）光等相比，其波長更短，故以相同感度曝光時的入射光子數少。因此，在概率上光子數有偏差的「光子散粒雜訊」之影響較大，導致 LER 惡化及橋接缺陷。為了減少光子散粒雜訊，有增加曝光量以增加入射光子數之方法，但與高感度化之要求具有權衡關係。

【0252】 [感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法]

使用本發明之組成物的圖案形成方法之步驟並無特別限制，較佳為具有以下製程。

製程 1：由感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程

製程 2：對上述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程

製程 3：使用顯影液對曝光後的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影之製程

以下，將對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0253】 （製程 1：感光化射線性或感放射線性膜形成製程）

製程 1 係由感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程。

【0254】 作為由感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜（較佳為光阻膜）之方法，例如，可舉出將本發明之組成物塗佈到基板上之方法。

此外，較佳為在塗佈之前視需要用過濾器過濾本發明之組成物。過濾

器之孔徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0255】 本發明之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、二氧化矽塗層）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 $1000\sim 3000\text{rpm}$ （rotations per minute）。

在塗佈本發明之組成物之後，可以對基板進行乾燥，並形成感光化射線性或感放射線性膜。此外，視需要，可以在感光化射線性或感放射線性膜的下層形成各種基底膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0256】 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 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，進一步較佳為 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。加熱時間較佳為 $30\sim 1000$ 秒鐘，更佳為 $60\sim 800$ 秒鐘，進一步較佳為 $60\sim 600$ 秒鐘。

【0257】 感光化射線性或感放射線性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 $10\sim 120\text{nm}$ 。其中，在設為 EUV 曝光之情況下，作為感光化射線性或感放射線性膜之膜厚，更佳為 $10\sim 65\text{nm}$ ，進一步較佳為 $15\sim 50\text{nm}$ 。在設為 ArF 浸漬曝光之情況下，作為感光化射線性或感放射線性膜之膜厚，更佳為 $10\sim 120\text{nm}$ ，進一步較佳為 $15\sim 90\text{nm}$ 。

【0258】 此外，可以使用頂塗層組成物在感光化射線性或感放射線性膜的上層形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為不與感光化射線性或感放射線性膜混合，而且能夠均勻地塗佈於感光化射線性或感放射線性膜上層。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，較佳為在感光化射線性或感放射線性膜上形成諸如日本特開 2013-61648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。頂塗層所可能包含的鹼性化合物的具體例，可舉出上述的本發明之組成物可以包含的鹼性化合物。

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之群組中的基團或鍵的化合物。

【0259】 （製程 2：曝光製程）

製程 2 係對感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程。

作為曝光之方法，可舉出經由規定的遮罩對所形成的感光化射線性或感放射線性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、極紫外光、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（13.5nm）、X 射線、及電子束。

【0260】 較佳為在曝光後且進行顯影之前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤可促進曝光部的反應，從而使感度及圖案形狀更加良好。

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

加熱時間較佳為 10～1000 秒鐘，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。

該製程亦稱為曝光後烘烤。

【0261】 （製程 3：顯影製程）

製程 3 係使用顯影液，對曝光後的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影以形成圖案之製程。

顯影液可以為鹼性顯影液，亦可以為含有有機溶劑的顯影液（以下，亦稱為有機系顯影液）。

【0262】 作為顯影方法，例如，可舉出將基板浸漬於填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在基板表面並靜置一定時間從而進行顯影之方法（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使顯影液噴出噴嘴一邊以一定速度掃描一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

又，在進行顯影的製程之後，亦可以實施一邊置換為其他溶劑一邊停止顯影之製程。

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

顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0263】 鹼性顯影液，較佳為使用含有鹼之鹼性水溶液。鹼性水溶液之種類並無特別限制，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、或環狀胺等的鹼性水溶液。其中，鹼性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。可以向鹼性顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液的鹼濃度通常較佳為 0.1～20 質量%。鹼性顯影液的 pH 通常較佳為 10.0～15.0。

【0264】 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。

【0265】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體之含水率，較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水。

有機溶劑相對於有機系顯影液的含量，相對於顯影液的總量，較佳為 50 質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 80 質量%以上且 100 質量%以下，進一步較佳為 90 質量%以上且 100 質量%以下，特佳為 95 質量%以上且 100 質量%以下。

【0266】 （其他製程）

上述圖案形成方法較佳為在製程 3 之後包括用沖洗液清洗之製程。

【0267】 作為在用鹼性顯影液顯影的製程之後的沖洗製程中所使用的沖洗液，例如，可舉出純水。此外，可以在純水中添加適量的界面活性劑。

亦可以在沖洗液中添加適量的界面活性劑。

【0268】 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。

【0269】 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）、將基板浸漬於充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）。

又，圖案形成方法可以在沖洗製程之後包括加熱製程（Post Bake）。藉由本製程，殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及沖洗液藉由烘烤而被去除。又，藉由本製程，亦具有使光阻圖案退火、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 $40\sim 250^{\circ}\text{C}$ （較佳為 $90\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）下、通常進行 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0270】 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 中所形成之圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，并在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）之加工方法並無特別限定，但較佳為將製程 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，以在基板上形成圖案之方法。乾式蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0271】 本說明書之組成物及本說明書之圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，溶劑、顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等）較佳為不含有金屬等雜質。此等材料中所包含的雜質含量較佳為 1 質量 ppm（parts per million）以下，更佳為 10 質量 ppb（parts per billion）以下，進一步較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion）以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。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。

【0272】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器進行過濾之方法。在國際公開第 2020/004306 號之段落[0321]中記載了使用過濾器進行過濾的細節。

【0273】 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 TEFLON（註冊商標）在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。

【0274】 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、以及活性碳等有機系吸附材料。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。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。

【0275】 沖洗液等有機系處理液中，可以添加導電性化合物，以防止伴隨靜電帶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、及管等）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之觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。下限並無特別限制，較佳為 0.01 質量%以上。

作為藥液配管，例如，可使用 SUS（不銹鋼）、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）。

【0276】 [電子器件之製造方法]

本說明書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。

作為本說明書之電子器件的較佳態樣，可舉出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
[實施例]

【0277】 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。

【0278】 <光阻組成物之各成分>

以下示出用於實施例及比較例的光阻組成物中所包含的各成分。

【0279】 [樹脂（A）]

將用於製備光阻組成物的樹脂 A-1～A-71（酸分解性樹脂）示於下述表 1～3 中。

樹脂 A-1 使用了藉由後述之合成方法（合成例 1）合成的樹脂。

樹脂 A-2～A-4 使用了藉由後述之合成方法（合成例 2～4）合成的樹脂。

其他樹脂（A）使用了按照合成例 1 合成的樹脂。其中，對於一部分含有具有酚性羥基的重複單元（M-b-2～M-b-7、M-b-12～M-b-15、M-b-17）的樹脂（A），使用了用保護酚性羥基的前驅物並按照樹脂 A-2～A-4 之合成方法（合成例 2～4）合成的樹脂。作為 M-b-3～M-b-7、M-b-12～M-b-15 及 M-b-17 的前驅物，使用了 M-b-3-i～M-b-7-i、M-b-12-i～M-b-15-i 及 M-b-17-i。作為 M-b-2 的前驅物，使用了 M-b-2-i 或 M-b-2-ii 的任一者。

又，用於製備比較例的光阻組成物的樹脂 A-1R～A-8R（酸分解性樹

脂)亦示於下述表3中。樹脂 A-1R~A-8R 並非樹脂 (A)，但為方便起見，將它們記載於下述表7的樹脂 (A) 欄中。

表1~3中，各重複單元的莫耳比表示各重複單元相對於所有重複單元的含量(莫耳%)。各重複單元藉由與各重複單元對應的單體之結構表示。

表1~3中，「Mw」欄示出重量平均分子量。

表1~3中，「Mw/Mn」欄示出分子量分散度。

樹脂的重量平均分子量(Mw)及分子量分散度(Mw/Mn)藉由GPC(載體：四氫呋喃(THF))測定(係聚苯乙烯換算量)。又，藉由¹³C-NMR(Nuclear Magnetic Resonance)測定了樹脂的組成比(莫耳比率)。

表1~3中，「酸分解性基合計莫耳比(莫耳%)」欄表示各樹脂中的具有酸分解性基的重複單元的含量(重複單元(i)和重複單元(iv)的合計含量)。

【0280】 [表1]

ID	Name	Age	2020		2021		2022		2023		2024		Total
			Score	Rank	Score	Rank	Score	Rank	Score	Rank	Score	Rank	
001	John Doe	25	85	10	78	15	92	5	88	8	95	3	293
002	Jane Smith	28	72	25	80	12	85	18	90	12	93	2	280
003	Mike Johnson	22	90	5	82	8	87	10	91	7	94	1	305
004	Sarah Lee	30	68	30	75	20	83	22	89	25	92	4	275
005	David Kim	27	88	7	79	14	86	9	90	6	96	0	298
006	Emily White	24	75	18	81	11	84	16	89	14	91	2	285
007	Chris Brown	29	82	12	77	16	86	11	90	9	94	1	290
008	Alex Green	26	70	22	76	19	82	21	87	23	90	3	278
009	Olivia Black	23	87	6	80	9	85	13	90	10	93	1	295
010	Noah Gray	31	65	35	72	25	80	28	85	30	88	5	265
011	Isabella Blue	27	89	4	83	7	88	11	91	8	95	0	300
012	Liam Red	25	73	20	78	17	81	19	86	21	89	3	282
013	Mia Yellow	29	81	14	76	15	84	12	89	11	92	1	292
014	Benjamin Purple	26	76	16	80	13	83	17	88	15	91	2	287
015	Charlotte Pink	24	86	8	79	10	86	14	90	12	94	1	297
016	Lucas Orange	32	62	40	70	30	78	35	82	40	85	6	255
017	Hannah Silver	28	84	11	77	13	82	15	87	13	90	1	290
018	Ethan Bronze	27	71	24	75	18	80	20	85	22	88	3	279
019	Ava Gold	25	89	3	82	6	87	10	91	7	95	0	302
020	Michael Platinum	30	67	32	73	23	80	26	84	29	87	4	268

|(0281)| [表2]

|(02,82)| [表 3]

ID	Name	Region A				Region B				Region C				Status
		Sub-Region A1	Sub-Region A2	Sub-Region A3	Sub-Region A4	Sub-Region B1	Sub-Region B2	Sub-Region B3	Sub-Region B4	Sub-Region C1	Sub-Region C2	Sub-Region C3	Sub-Region C4	
001	John Doe	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
002	Jane Smith	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
003	Michael Johnson	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
004	Sarah Williams	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
005	David Brown	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
006	Emily Davis	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
007	James Wilson	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
008	Maria Garcia	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
009	Robert Lee	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
010	Lisa Anderson	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
011	Christopher Taylor	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
012	Amanda White	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
013	Matthew Hall	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
014	Olivia King	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
015	Benjamin Clark	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
016	Sophia Lewis	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
017	William Harris	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
018	Isabella Young	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
019	Alexander Scott	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
020	Evelyn Green	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
021	Sebastian Adams	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
022	Charlotte Baker	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
023	Lucas Miller	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
024	Hannah Wilson	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
025	Isaac Moore	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
026	Grace Taylor	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
027	Henry Anderson	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
028	Abigail Scott	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
029	Julian Green	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
030	Madeline Adams	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
031	Christopher Baker	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
032	Victoria Miller	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
033	Samuel Wilson	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
034	Chloe Moore	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
035	Benjamin Taylor	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
036	Emily Anderson	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
037	Alexander Scott	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
038	Sophia Green	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
039	William Adams	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
040	Isabella Baker	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
041	Sebastian Miller	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
042	Charlotte Wilson	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
043	Lucas Moore	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
044	Hannah Taylor	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
045	Isaac Anderson	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
046	Grace Scott	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
047	Henry Green	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
048	Abigail Adams	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
049	Julian Baker	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active
050	Madeline Miller	North	East	West	South	North	East	West	South	North	East	West	South	Active

[(0283)] M-1~M-13 係作為賦予重複單元 (i) 的單體之具體例而在上

面描述者。

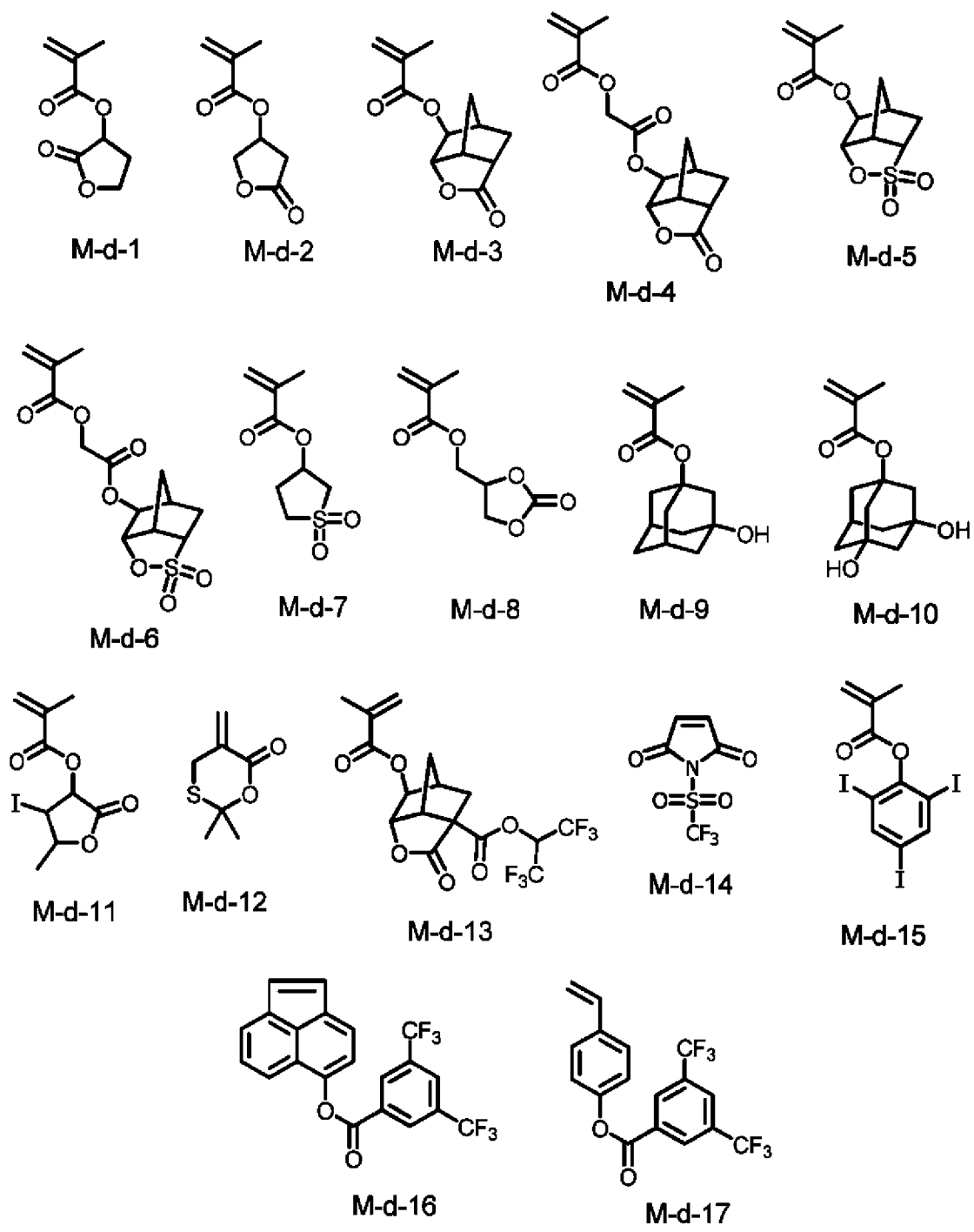
M-a-1～M-a-3 係作為賦予重複單元（ii）的單體之具體例而在上面描述者。

M-b-1～M-b-17 係作為賦予重複單元（iii）的單體之具體例而在上面描述者。

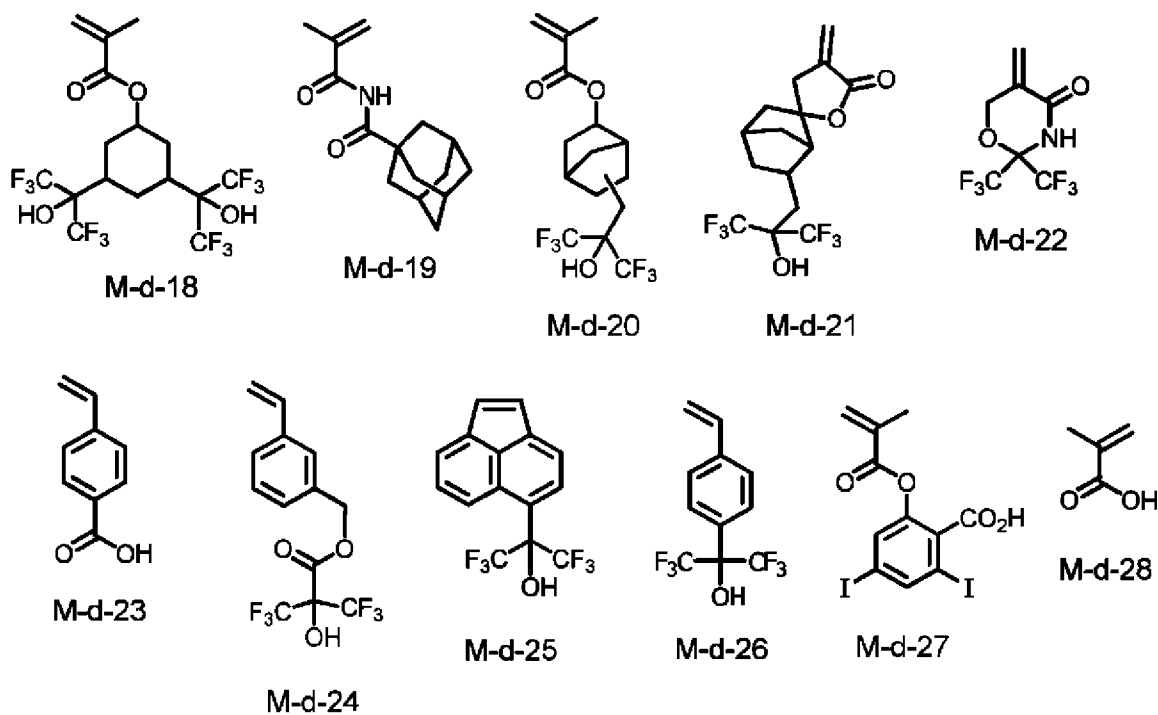
M-c-1～M-c-36係作為賦予重複單元（iv）的單體之具體例而在上面描述者。

以下示出 M-d-1～M-d-28、M-e-1～M-e-4 的結構。

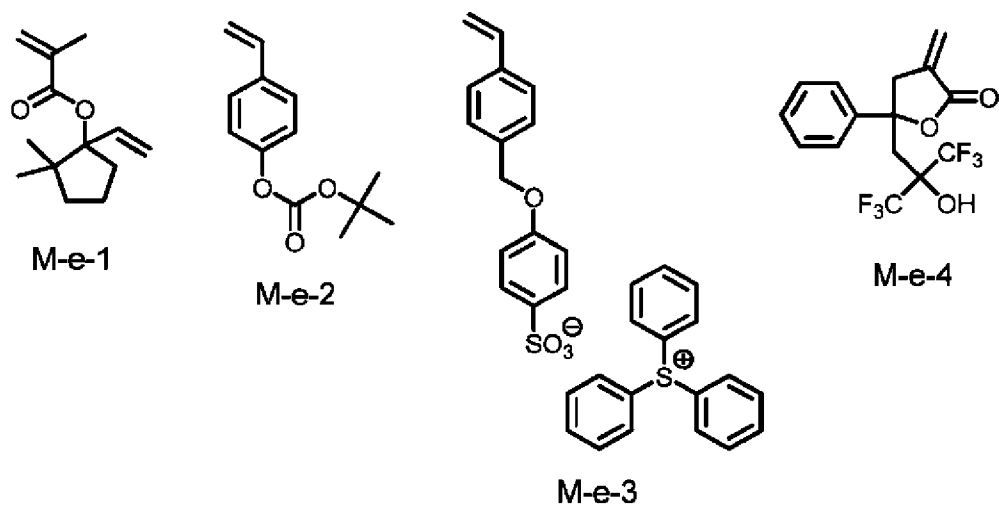
【0284】 [化學式 47]



【0285】 [化學式 48]

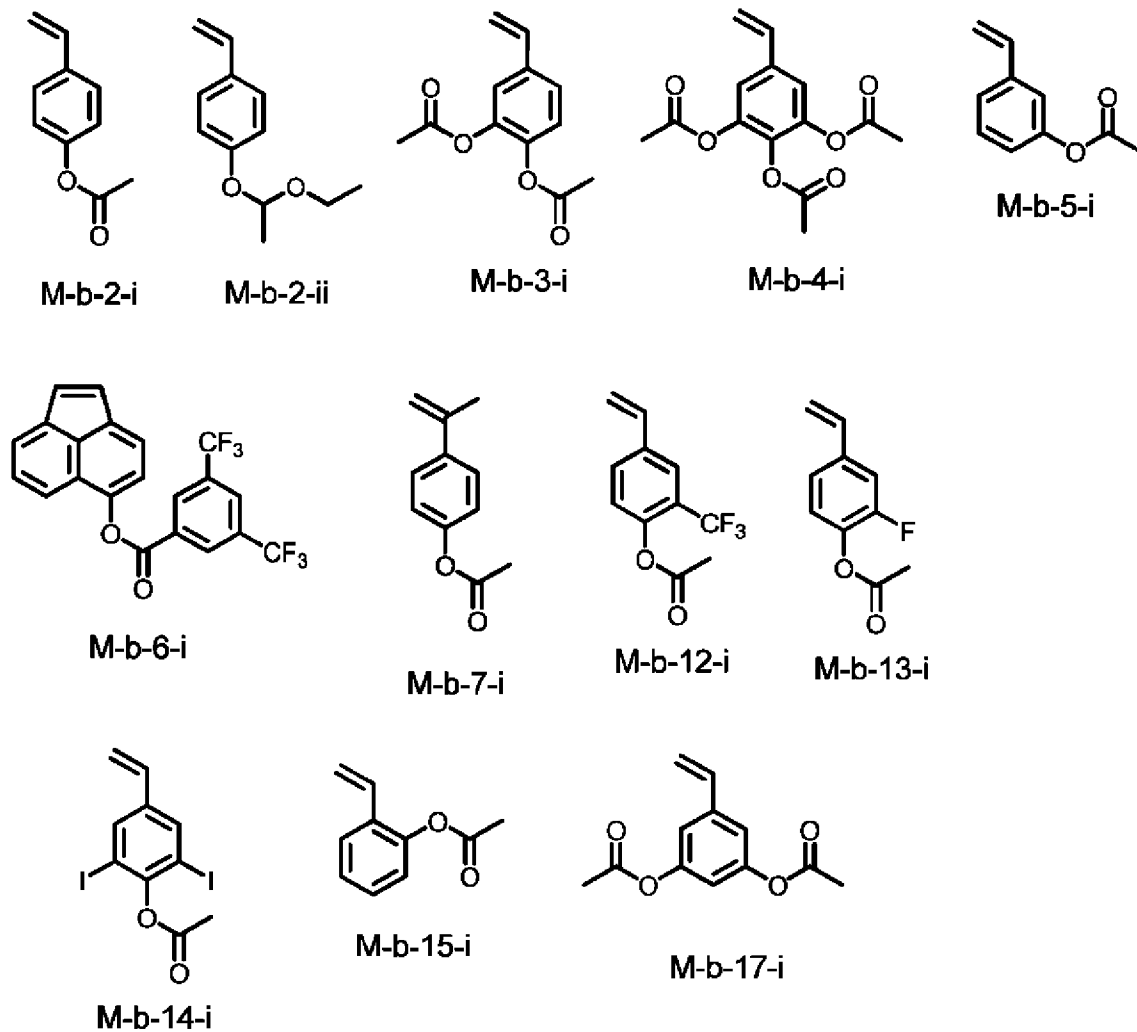


【0286】 [化學式 49]



【0287】 以下示出 M-b-2-i、M-b-2-ii、M-b-3-i~M-b-7-i、M-b-12-i~M-b-15-i、M-b-17-i 的結構。

【0288】 [化學式 50]

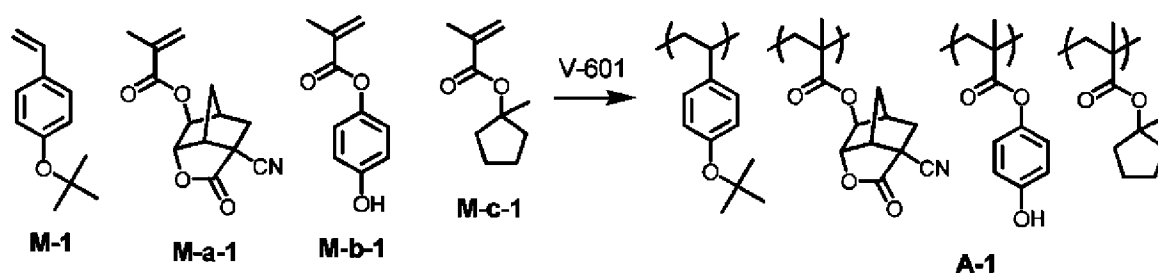


【0289】 <合成例 1：樹脂 A-1 的合成>

在氮氣流下將環己酮（39g）加熱至 85℃。向該液體中添加環己酮（7.5g）及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（0.84g）的混合溶液並攪拌 5 分鐘。一邊攪拌該液體，一邊經 6 小時滴加由下述式 M-1 表示的單體（27.5g）、由下述式 M-a-1 表示的單體（32.2g）、由下述式 M-b-1 表示的單體（14g）、由下述式 M-c-1 表示的單體（26.3g）、環己酮（187g）、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（8.4g）的混合溶液，得到了反應液。滴加結束後，將反應液在 85℃下進一步攪拌 2 小時。將所得到的反應液冷卻後，用 167g 乙酸乙酯稀釋，並用大量的正庚烷進行再沉澱，然後過濾，並真空乾燥所得到的固體，

藉此得到了 75g 樹脂 A-1。

【0290】 [化學式 51]

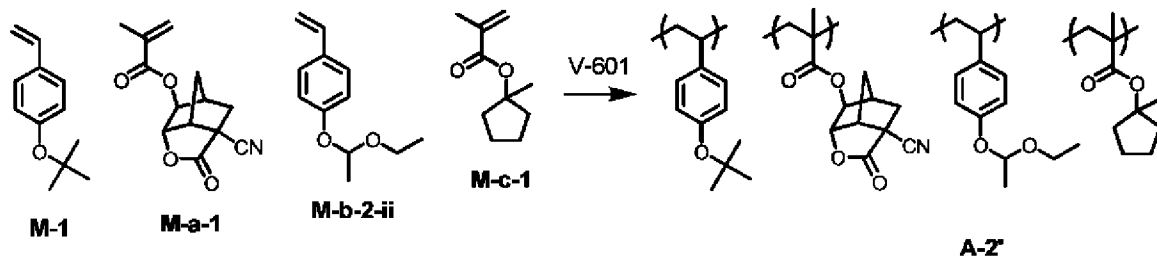


【0291】 從所得到的樹脂 A-1 的 GPC（載體：四氫呋喃（THF））求得的重量平均分子量（Mw：聚苯乙烯換算）為 6500，分散度（Mw/Mn）為 1.60。藉由 ^{13}C -NMR 測定的組成比以莫耳比（重複單元的含有比。自左起依次對應）計為 30/25/15/30。

【0292】 <合成例 2：樹脂 A-2 的合成>

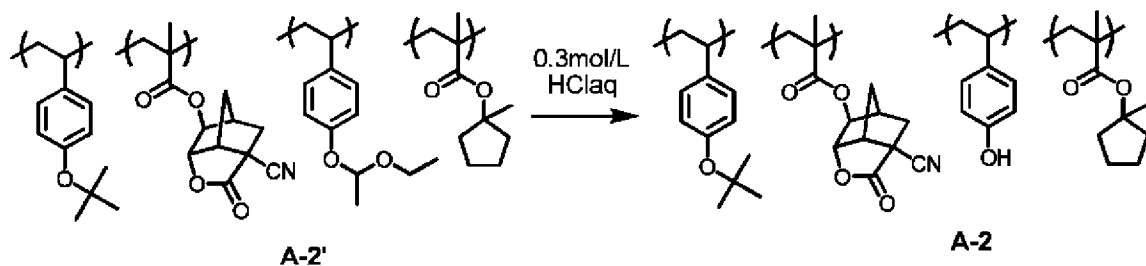
在氮氣流下將環己酮（44g）加熱至 85°C。向該液體中添加環己酮（3.1g）及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（0.8g）的混合溶液並攪拌 5 分鐘。一邊攪拌該液體，一邊經 6 小時滴加由下述式 M-1 表示的單體（17g）、由下述式 M-a-1 表示的單體（17g）、由下述式 M-b-2-ii 表示的單體（41g）、由下述式 M-c-1 表示的單體（25g）、環己酮（187g）、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（7.9g）的混合溶液，得到了反應液。滴加結束後，將反應液在 85°C 下進一步攪拌 2 小時，藉此得到了樹脂 A-2' 溶液。

【0293】 [化學式 52]



【0294】 向樹脂 A-2'溶液中添加 0.3mol/L 鹽酸水溶液 (HCl_{aq}) (3.6g)，並在 40°C下攪拌 1 小時。向所得的反應液中添加乙酸乙酯 (1560g)，並用 1L 蒸餾水實施 5 次分液純化。將有機層用大量的正庚烷/乙酸乙酯混合溶液 (質量比 9/1) 進行再沉澱，然後過濾，並真空乾燥所得到的固體，藉此得到了 78g 樹脂 A-2。

【0295】 [化學式 53]



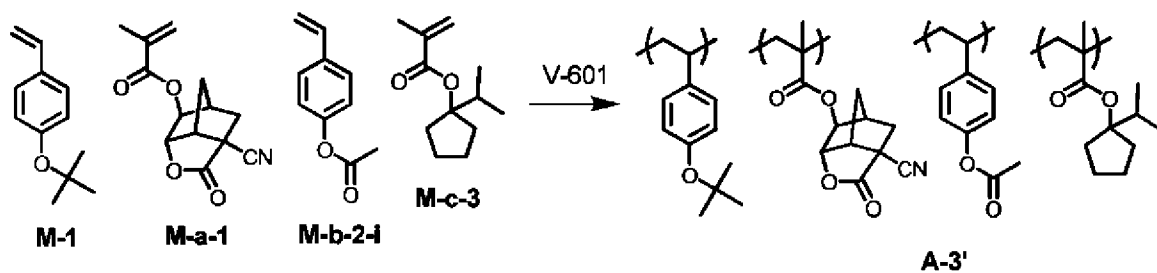
【0296】 從所得到的樹脂 A-2 的 GPC (載體：四氫呋喃 (THF)) 求得的重量平均分子量 (M_w：聚苯乙烯換算) 為 7200，分散度 (M_w/M_n) 為 1.59。藉由 ¹³C-NMR 測定的組成比以莫耳比 (重複單元的含有比。自左起依次對應) 計為 18/13/40/29。

【0297】 <合成例 3：樹脂 A-3 的合成>

在氮氣流下將環己酮 (43g) 加熱至 85°C。向該液體中添加環己酮 (4.0g) 及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯 [V-601，富士軟片和光純藥 (股) 製] (0.4g) 的混合溶液並攪拌 5 分鐘。一邊攪拌該液體，一邊經 6 小時滴加由下述式 M-1 表示的單體 (17g)、由下述式 M-a-1 表示的單體 (12.5g)、由

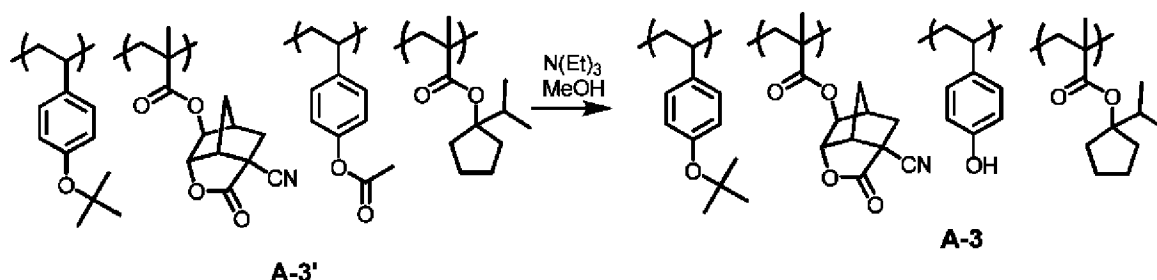
下述式 M-b-2-i 表示的單體 (40g)、由下述式 M-c-3 表示的單體 (30.5g)、環己酮 (187g)、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥(股)製〕(8.8g) 的混合溶液，得到了反應液。滴加結束後，將反應液在 85°C 下進一步攪拌 2 小時，藉此得到了樹脂 A-3' 溶液。

【0298】 [化學式 54]



【0299】 向樹脂 A-3' 溶液中添加三乙胺 ($\text{N}(\text{Et})_3$) (67g) 和甲醇 (MeOH) (158g)，並在氮氣流下、在 80°C 下攪拌 15 小時。將所得到的反應液冷卻後，添加 0.2mol/L 鹽酸水溶液 (4L) 並攪拌，進一步添加乙酸乙酯 (1570g) 並攪拌。萃取有機層後，用 0.2mol/L 鹽酸水溶液 (0.5L) 實施 1 次分液純化，用蒸餾水 (1L) 實施 5 次分液純化。將所得到的有機層用大量的正庚烷/乙酸乙酯混合溶液 (質量比 9/1) 進行再沉澱，然後過濾，並真空乾燥所得到的固體，藉此得到了 82g 樹脂 A-3。

【0300】 [化學式 55]



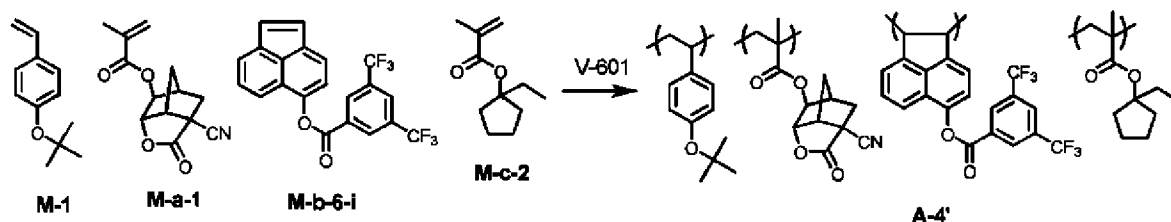
【0301】 從所得到的樹脂 A-3 的 GPC (載體：四氫呋喃 (THF)) 求得

的重量平均分子量 (M_w : 聚苯乙烯換算) 為 7000, 分散度 (M_w/M_n) 為 1.58。藉由 ^{13}C -NMR 測定的組成比以莫耳比 (重複單元的含有比。自左起依次對應) 計為 18/9/45/28。

【0302】 <合成例 4: 樹脂 A-4 的合成>

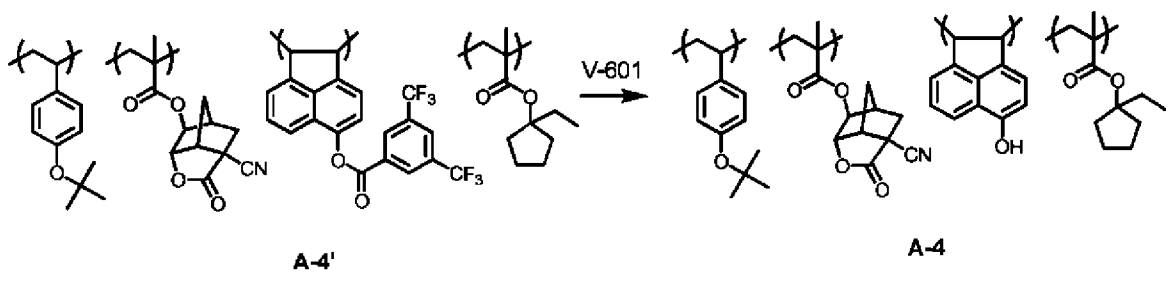
在氮氣流下將環己酮 (44g) 加熱至 85°C 。向該液體中添加環己酮 (2.4g) 及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯 [V-601, 富士軟片和光純藥 (股) 製] (0.58g) 的混合溶液並攪拌 5 分鐘。一邊攪拌該液體, 一邊經 6 小時滴加由下述式 M-1 表示的單體 (14.9g)、由下述式 M-a-1 表示的單體 (36.5g)、由下述式 M-b-6-i 表示的單體 (25.8g)、由下述式 M-c-2 表示的單體 (22.9g)、環己酮 (187g)、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯 [V-601, 富士軟片和光純藥 (股) 製] (5.8g) 的混合溶液, 得到了反應液。滴加結束後, 將反應液在 85°C 下進一步攪拌 2 小時, 藉此得到了樹脂 A-4' 溶液。

【0303】 [化學式 56]



【0304】 向樹脂 A-4' 溶液中添加三乙胺 (60g) 和甲醇 (94.5g), 並在氮氣流下、在 80°C 下攪拌 3 小時。將所得到的反應液冷卻後, 添加 0.2mol/L 鹽酸水溶液 (3.6L) 並攪拌, 進一步添加乙酸乙酯 (1570g) 並攪拌。萃取有機層後, 用 0.2mol/L 鹽酸水溶液 (0.5L) 實施 1 次分液純化, 用蒸餾水 (1L) 實施 5 次分液純化。將所得到的有機層用大量的正庚烷/乙酸乙酯混合溶液 (質量比 9/1) 進行再沉澱, 然後過濾, 並真空乾燥所得到的固體, 藉此得到了 75g 樹脂 A-4。

【0305】 [化學式 57]



【0306】 從所得到的樹脂 A-4 的 GPC（載體：四氫呋喃（THF））求得的重量平均分子量（Mw：聚苯乙烯換算）為 7500，分散度（Mw/Mn）為 1.55。藉由 ¹³C-NMR 測定的組成比以莫耳比（重複單元的含有比。自左起依次對應）計為 20/35/15/30。

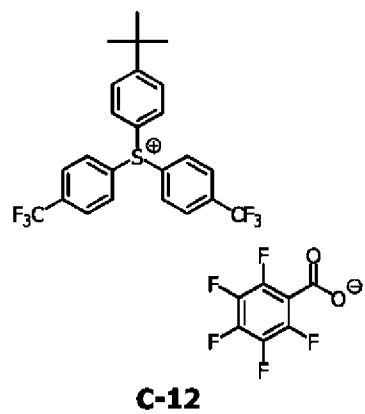
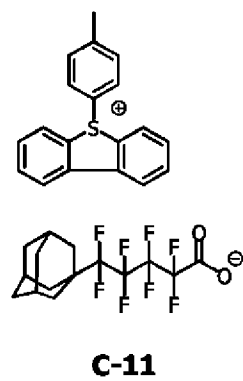
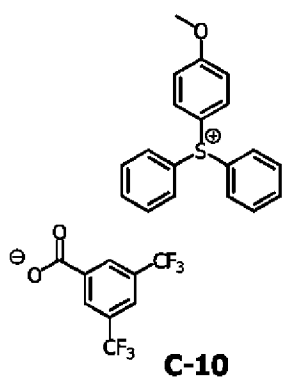
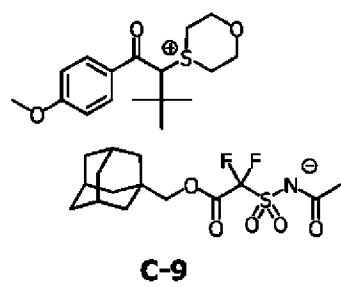
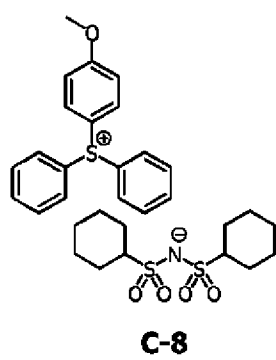
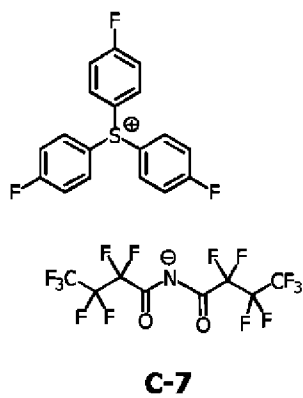
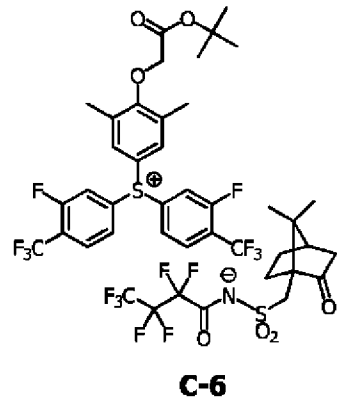
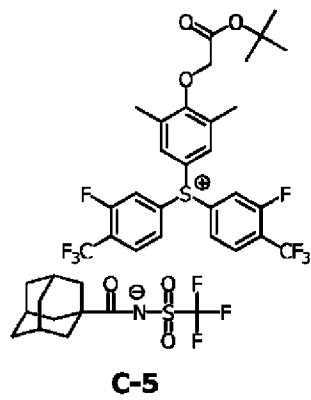
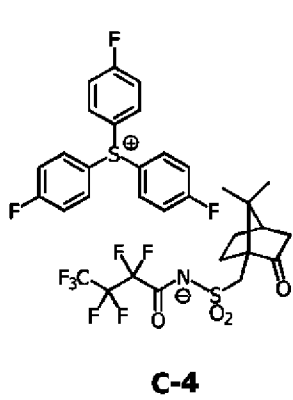
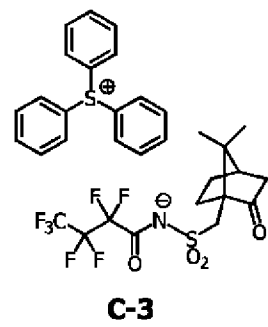
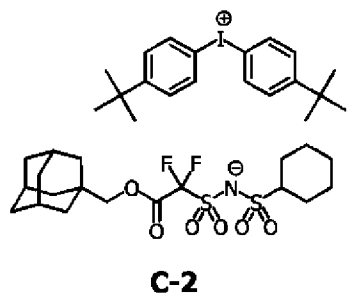
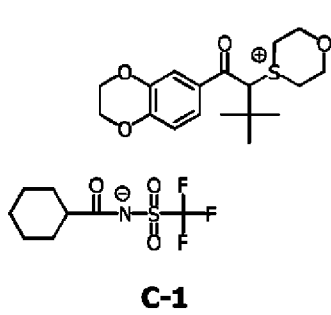
【0307】 [光酸產生劑（B）]

作為光酸產生劑（B），使用了上述化合物 B-1～B-75。

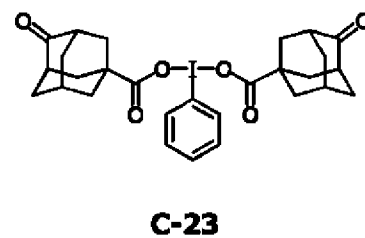
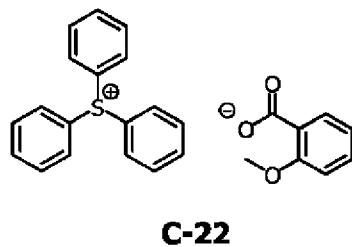
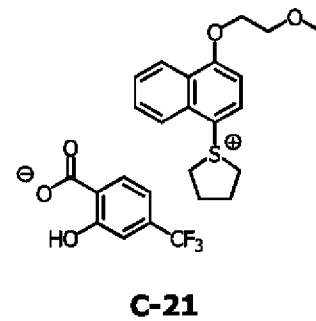
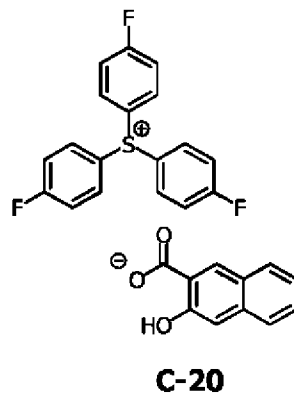
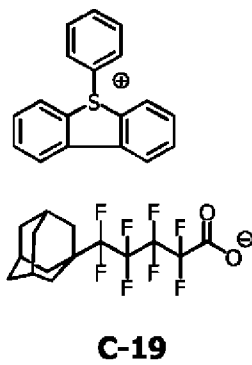
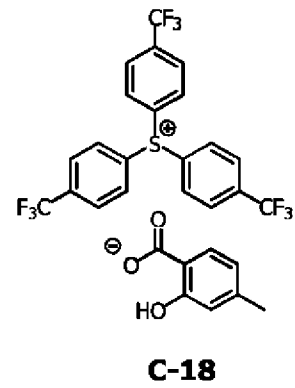
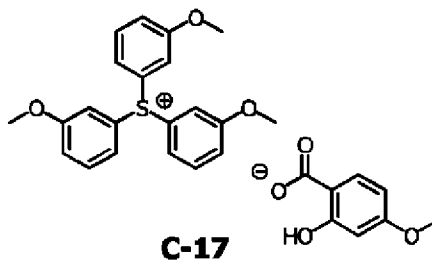
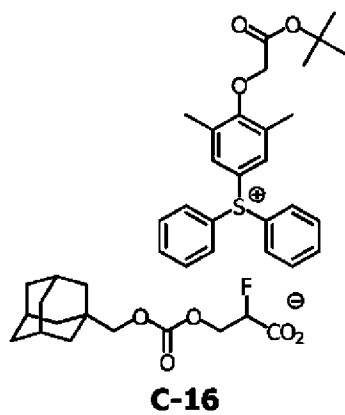
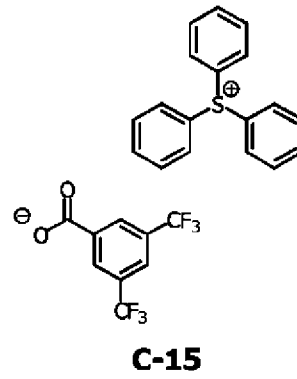
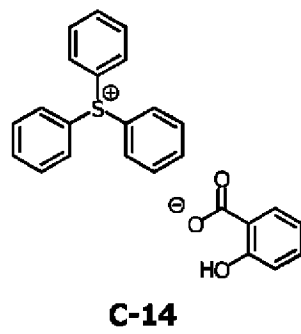
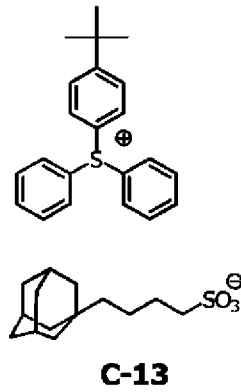
【0308】 [光降解性猝滅劑]

作為光降解性猝滅劑，使用了下述化合物 C-1～C-26。

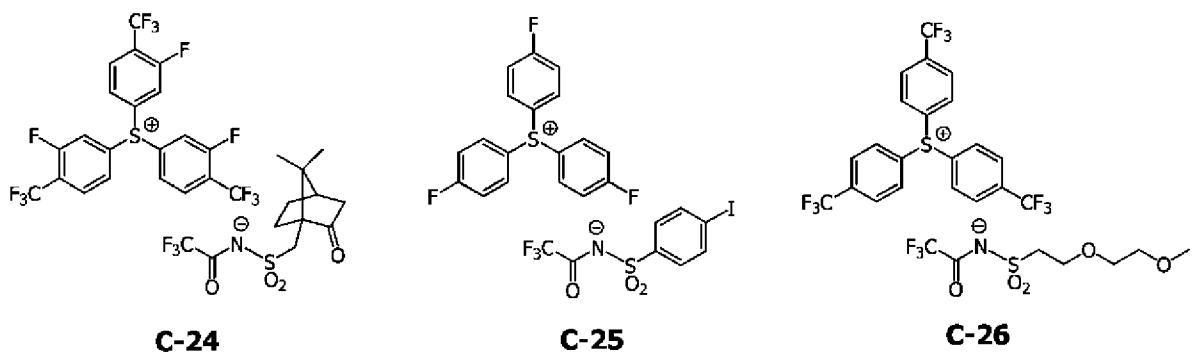
【0309】 [化學式 58]



【0310】 [化學式 59]



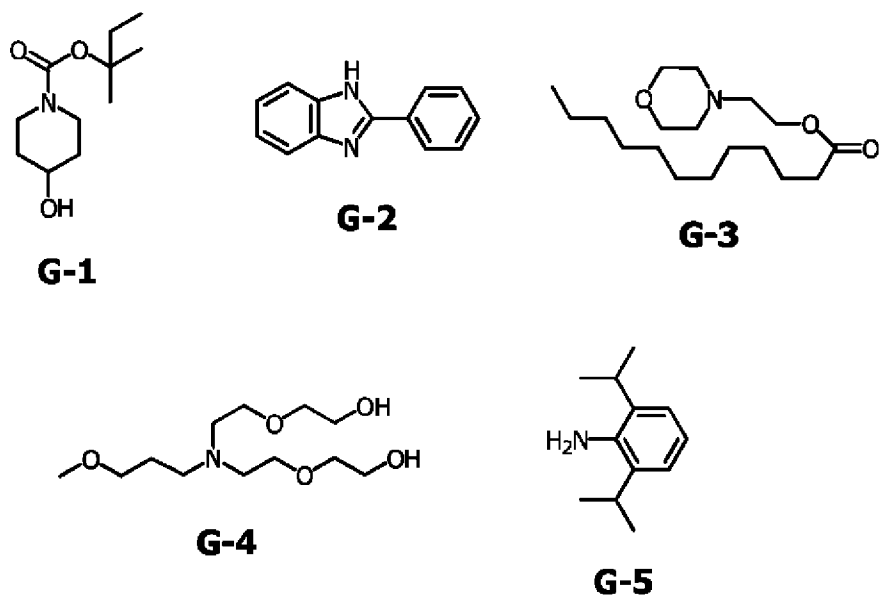
【0311】 [化學式 60]



【0312】 [非光降解性猝滅劑]

作為非光降解性猝滅劑，使用了下述化合物 G-1～G-5。

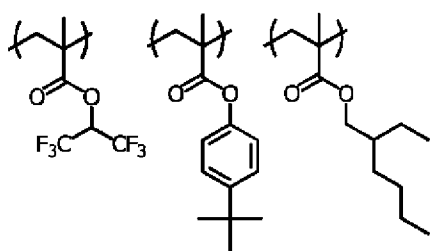
【0313】 [化學式 61]



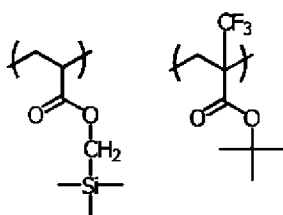
【0314】 [疏水性樹脂]

以下示出用作疏水性樹脂的樹脂 I-1～I-8 的結構。

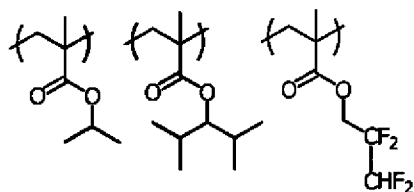
【0315】 [化學式 62]



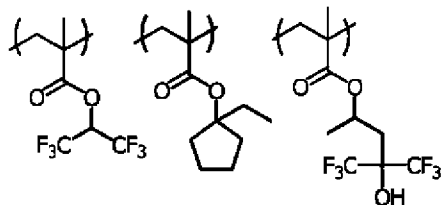
I-1



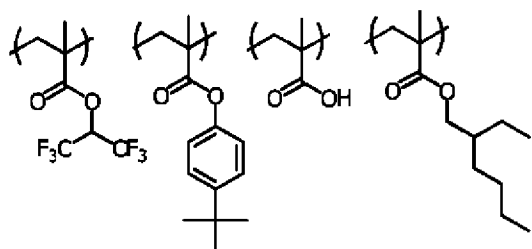
I-2



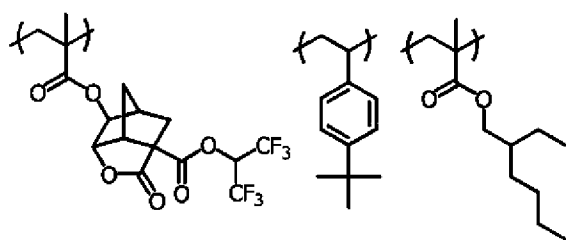
I-3



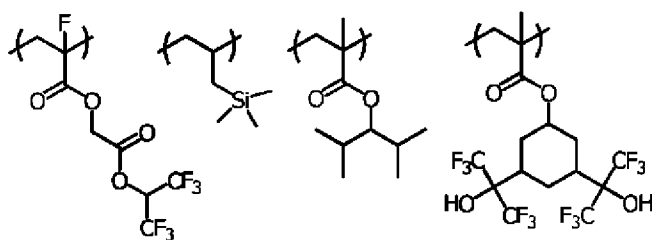
I-4



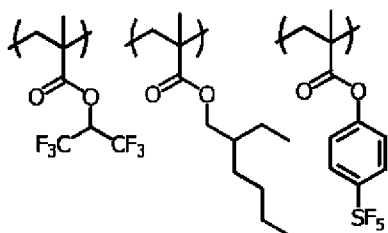
I-5



I-6



I-7



I-8

【0316】 樹脂 I-1~I-8 使用了按照上述樹脂 A-1 之合成方法（合成例 1）合成的樹脂。

於表 4 中示出各重複單元的組成比（質量比率；自左起依次對應）、重量平均分子量（Mw）及分子量分散度（Mw/Mn）。

此外，藉由 GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定了樹脂 I-1~I-8 的重

【0320】 <光阻組成物之製備>

將下述表 5~8 所示的各成分混合成使固體成分濃度成為 2.0 質量%。
接著，使所得到的混合液按照首先通過孔徑為 50nm 的聚乙烯製過濾器，
其次通過孔徑為 10nm 的尼龍製過濾器，最後通過孔徑為 5nm 的聚乙烯製
過濾器的順序進行過濾，由此製備了光阻組成物（Re-1~Re-96、Re-1R~
Re-8R）。

所謂「固體成分」係意指除溶劑之外的所有成分。

在實施例及比較例中使用了所獲得的光阻組成物。

表中的「量」欄示出各成分相對於光阻組成物中的總固體成分之含量
（質量%）。

【0321】 [表 5]

光阻組成成分	光阻組成 (%)																總量
	光阻聚合劑 (A)				光阻硬化劑 (B)				光阻溶劑 (C)				光阻添加劑 (D)				
	種類	量 (g/100g)	種類	量 (g/100g)	種類	量 (g/100g)	種類	量 (g/100g)	種類	量 (g/100g)	種類	量 (g/100g)	種類	量 (g/100g)	種類	量 (g/100g)	
30-1	A-1	65.0	B-1	32.0	C-1	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.0
30-2	A-2	60.0	B-2	33.0	C-2	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95.0
30-3	A-3	52.0	B-3	64.0	C-3	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-4	A-4	55.0	B-4	60.0	C-4	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-5	A-5	60.0	B-5	33.0	C-5	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-6	A-6	68.0	B-6	28.0	C-6	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.0
30-7	A-7	52.0	B-7	33.0	C-7	7.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-8	A-8	38.0	B-8	55.0	C-8	7.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-9	A-9	50.0	B-9	55.0	C-9	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-10	A-10	50.0	B-10	60.0	C-10	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70.0
30-11	A-11	55.0	B-11	30.0	C-11	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-12	A-12	50.0	B-12	30.0	C-12	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-13	A-13	60.0	B-13	30.0	C-13	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-14	A-14	70.0	B-14	30.0	C-14	7.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
30-15	A-15	65.0	B-15	24.0	C-15	3.0	G-1	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	99.0
30-16	A-16	80.0	B-16	11.0	C-16	4.0	G-2	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-17	A-17	68.5	B-17	23.0	C-17	6.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	79.0
30-18	A-18	88.0	B-18	3.0	C-18	2.0	G-3	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	94.0
30-19	A-19	65.5	B-19	20.0	C-19	12.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-20	A-20	66.0	B-20	20.0	C-20	2.0	G-4	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-21	A-21	55.0	B-21	20.0	C-21	4.0	G-5	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-22	A-22	57.0	B-22	20.0	C-22	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.0
30-23	A-23	50.0	B-23	12.0	C-23	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-24	A-24	88.0	B-24	3.0	C-24	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-25	A-25	70.0	B-25	13.0	C-25	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0
30-26	A-26	65.0	B-26	25.0	C-26	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90.0

(0322) [表 6]

表 3-2-2-2																
光阻 組別(μm)	光阻厚度(μm)				光阻厚度(μm)				光阻厚度(μm)				光阻厚度(μm)			
	厚度(μm)		厚度(μm)		厚度(μm)		厚度(μm)		厚度(μm)		厚度(μm)		厚度(μm)		厚度(μm)	
	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)	厚度(μm)
30-27	A-27	55.0	2-27	30.0	C-4	15.0	-	-	-	-	-	-	2-27-2	-	30/20	30/20
30-28	A-28	60.9	2-28	35.0	C-7	6.0	-	-	-	-	-	-	2-4	-	100	100
30-29	A-29	31.1	2-29	45.0	C-6	15.0	-	-	1.5	8.9	-	-	2-29-2	-	80/15	80/15
30-30	A-30	72.0	2-30	20.0	C-7	5.0	-	-	1.6	3.0	-	-	2-30-2	-	80/20	80/20
30-31	A-31	70.0	2-31	15.0	C-8	9.9	-	-	1.7	5.0	0.1	-	2-31-2	-	70/25	70/25
30-32	A-32	71.0	2-32	15.0	C-9	10.0	-	-	1.8	6.0	-	-	2-32-2	-	40/20/40	40/20/40
30-33	A-33	70.0	2-33/2-4	10.0/20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	2-33/2-4	-	80/20	80/20
30-34	A-34	75.0	2-34/2-5	20.0/5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	2-34/2-5	-	80/20	80/20
30-35	A-35	60.0	2-35	25.0	C-12	10.0	-	-	1.1	2.0	-	-	2-35-1	-	80/20	80/20
30-36	A-36	65.0	2-36	31.0	C-13	2.0	-	-	1.1	2.0	-	-	2-36-2	-	80/15	80/15
30-37	A-37	67.0	2-37	30.0	C-14	3.0	-	-	-	-	-	-	2-37-2	-	90/10	90/10
30-38	A-38	55.0	2-38	60.0	C-15	5.0	-	-	-	-	-	-	2-38-2	-	60/20/20	60/20/20
30-39	A-39	55.0	2-39	60.0	C-16	5.0	-	-	-	-	-	-	2-39-2	-	90/10	90/10
30-40	A-40	66.0	2-40/2-2	30.0/14.0	C-17	6.0	-	-	1.5	6.0	-	-	2-40-4	-	80/20	80/20
30-41	A-41	60.0	2-41	27.0	C-18	10.0	-	-	1.6	3.0	-	-	2-41-2	-	80/20	80/20
30-42	A-42	53.0	2-42	35.0	C-16	7.0	-	-	1.7	5.0	-	-	2-4	-	100	100
30-43	A-43	65.0	2-43	60.0	C-20	10.0	-	-	1.8	6.0	-	-	2-43-2	-	90/15/15	90/15/15
30-44	A-44	67.0	2-44	23.0	C-21	5.0	-	-	-	-	-	-	2-44-2	-	80/20	80/20
30-45	A-45	61.0	2-45	35.0	C-5	6.0	-	-	-	-	-	-	2-45-2	-	80/15	80/15
30-46	A-46	63.0	2-46	33.0	C-23	2.0	-	-	-	-	-	-	2-46-2	-	90/40/10	90/40/10
30-47	A-47	60.0	2-47/2-4	20.0/20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	2-47-2	-	80/20	80/20
30-48	A-48	55.0	2-48/2-24	10.0/15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	2-48-2	-	80/20	80/20
30-49	A-49	65.0	2-49	55.0	-	-	-	-	-	-	-	-	2-49-1	-	60/40	60/40
30-50	A-50	57.0	2-50/2-25	10.0/10.0	-	-	-	-	1.5	3.0	-	-	2-50-2	-	90/10	90/10
30-51	A-51	61.0	2-51/2-40	12.0/5.0	C-6	2.0	-	-	-	-	-	-	2-51-2	-	80/20	80/20
30-52	A-52	74.0	2-52	26.0	-	-	-	-	-	-	-	-	2-52-2	-	80/12/3	80/12/3

(0323) [表 1]

考場 組別	2025年														備註
	物理學(%)				光學與電磁波(%)				材料與機械(%)				電學與電子(%)		
	題號	分數 (%)	題號	分數 (%)	題號	分數 (%)	題號	分數 (%)	題號	分數 (%)	題號	分數 (%)	題號	分數 (%)	
Z0-09	A-53	90.0	B-45/B-54	90.0	C-11	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-09	A-56	90.0	B-42	30.0	C-12	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-09	A-55	60.0	B-41	30.0	C-13	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-09	A-56	60.0	B-41/B-55	25.0/30.0	C-14	5.0	-	-	-	-	-	-	B-1	10.0	204.0
Z0-07	A-57	90.0	B-44/B-53	25.0/30.0	C-15	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-08	A-58	60.0	B-74	30.0	C-16	5.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-09	A-59	90.0	B-77	15.0	C-17	5.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-00	A-60	90.0	B-28	25.0	C-18	10.0	-	-	3.0	3.0	-	-	B-1/B-2/B-3	90.0/90.0	204.0
Z0-07	A-61	60.0	B-34	45.0	C-1	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-02	A-62	60.0	B-59	30.0	C-2	5.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-03	A-63	60.0	B-57	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-04	A-64	60.0	B-54	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-05	A-65	60.0	B-54	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-06	A-66	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-07	A-67	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-08	A-68	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-13	A-73	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-23	A-23	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-33	A-33	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-43	A-43	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-53	A-53	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-63	A-63	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-73	A-73	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0
Z0-83	A-83	60.0	B-24	25.0	C-14	10.0	-	-	-	-	-	-	B-1/B-2	90.0	204.0

(0324) [表 8]

圖 22-22															
材料 種類	厚度(A)		光阻厚度(B)		光阻厚度 範圍		光阻厚度 範圍		光阻厚度 範圍		光阻厚度 範圍		光阻厚度 範圍		備註
	範圍	公差 (mm)	範圍	公差 (mm)	範圍	公差 (mm)	範圍	公差 (mm)	範圍	公差 (mm)	範圍	公差 (mm)	範圍	公差 (mm)	
30-69	A-69	65.0	2-45	22.0	C-1	0.1	0	-	-	-	-	-	2-27.2	0.075	24.55 (mm)
30-70	A-70	60.0	2-49	26.0	C-2	0.2	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.075	24.75
30-71	A-71	60.0	2-50	26.0	C-3	0.3	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-72	A-72	65.0	2-51	30.0	C-1	0.1	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-73	A-2	65.0	2-52	33.0	C-2	0.2	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.075	24.75
30-74	A-5	52.0	2-55	44.0	C-3	0.3	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-75	A-4	55.0	2-54	40.0	C-4	0.4	0	-	-	-	-	-	2-27.5-27.5	40.0040	24.70
30-76	A-7	55.0	2-55	35.0	C-1	0.1	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-77	A-2	60.0	2-56	37.0	C-3	0.3	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.075	24.75
30-78	A-3	60.0	2-57	38.0	C-3	0.3	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-79	A-4	60.0	2-58	38.0	C-4	0.4	0	-	-	-	-	-	2-27.5-27.5	40.0040	24.70
30-80	A-1	65.0	2-59	30.0	C-1	0.1	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-81	A-2	65.0	2-60	30.0	C-3	0.3	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.075	24.75
30-82	A-3	60.0	2-61	38.0	C-3	0.3	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-83	A-4	58.0	2-62	37.0	C-4	0.4	0	-	-	-	-	-	2-27.5-27.5	40.0040	24.70
30-84	A-7	65.0	2-63	33.0	C-1	0.1	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-85	A-8	60.0	2-64	35.0	C-2	0.2	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.075	24.75
30-86	A-3	75.0	2-65	23.0	C-3	0.3	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-87	A-4	70.0	2-66	27.0	C-4	0.4	0	-	-	-	-	-	2-27.5-27.5	40.0040	24.70
30-88	A-69	69.0	2-67	28.0	C-24	0.24	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-89	A-70	65.0	2-68	33.0	C-25	0.25	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.075	24.75
30-90	A-71	60.0	2-69	38.0	C-26	0.26	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-91	A-72	65.0	2-70	30.0	C-1	0.1	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-92	A-3	70.0	2-71	25.0	C-2	0.2	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.075	24.75
30-93	A-5	72.0	2-72	26.0	C-3	0.3	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-94	A-4	65.0	2-73	32.0	C-4	0.4	0	-	-	-	-	-	2-27.5-27.5	40.0040	24.70
30-95	A-69	70.0	2-74	27.0	C-24	0.24	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.070	24.70
30-96	A-70	67.0	2-75	32.0	C-25	0.25	0	-	-	-	-	-	2-27.5	0.075	24.75

[0325] <實施例 1-1~1-96、比較例 1-1~1-8>

圖案形成方法(1): EUV 曝光及有機溶劑顯影]

將下層膜形成用組成物 AL412（布魯爾科技（Brewer Science）公司製）塗佈於直徑為 12 英寸的矽晶圓上，並在 205°C下烘烤 60 秒鐘，由此形成了膜厚 20nm 的下層膜。將下述表 9~10 所示的光阻組成物塗佈於下層膜上，並在 100°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（艾科泰克（Exitech）公司製造，Micro Exposure Tool，NA0.3，Quadrupol，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36）對具有所得到的光阻膜的矽晶圓進行圖案照射，使所得到的圖案的平均線寬為 14nm。此外，作為光罩（reticle），使用了線尺寸為 14nm、且線:空間=1:1 的遮罩。

將曝光後的光阻膜在 90°C下烘烤 60 秒鐘後，用乙酸正丁酯顯影 30 秒鐘，並將其旋轉乾燥而得到了負型圖案。

【0326】 [評價項目 1：缺陷評價（缺陷抑制性）]

使用 UVision5（應用材料公司（AMAT）製）及 SEMVisionG4（應用材料公司（AMAT）製）計算每片矽晶圓的缺陷數，並按照以下評價基準評價藉由上述方法得到的圖案。缺陷數越少，缺陷抑制性越優異，「F」以上的評價視為合格。

A：缺陷數 50 個以下

B：缺陷數超過 50 個且 100 個以下

C：缺陷數超過 100 個且 200 個以下

D：缺陷數超過 200 個且 300 個以下

E：缺陷數超過 300 個且 400 個以下

F：缺陷數超過 400 個且 500 個以下

G：缺陷數超過 500 個

【0327】 [評價項目 2：線寬粗糙度性能（LWR 性能，nm）]

使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（股）日立製作所 S-9380II）自圖

案上方觀察藉由上述方法得到的圖案。於 250 處觀測圖案的線寬，並求出其標準偏差 (σ)。以 3σ 評價線寬的測定偏差，並將 3σ 的值設為 LWR (nm)。LWR 值越小，LWR 性能越優異。

LWR 性能 (nm) 較佳為 4.5nm 以下，更佳為 4.2nm 以下，進一步較佳為 3.9nm 以下，更進一步較佳為 3.6nm 以下、特佳為 3.3nm 以下，最佳為 3.0nm 以下。

【0328】 將結果示於下述表 9~10 中。

【0329】 [表 9]

Tool，NA0.3，Quadrupol，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36）對具有所得到的光阻膜的矽晶圓進行圖案照射，使所得到的圖案的平均線寬為 14nm。此外，作為光罩（reticle），使用了線尺寸為 14nm、且線:空間=1:1 的遮罩。

將曝光後的光阻膜在 90°C下烘烤 60 秒鐘之後，用四甲基氫氧化銨水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒鐘，接著用純水沖洗 30 秒鐘。然後，將其旋轉乾燥以得到正型圖案。

以與上述實施例 1-1～1-96 和比較例 1-1～1-8 同樣的方法評價了所得到的正型圖案的缺陷抑制性和 LWR 性能。

【0333】 將評價結果示於下述表 11～12 中。

【0334】 [表 11]

的發生，且粗糙度性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜、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。

【0339】 儘管詳細地且參照特定實施態樣對本發明進行了說明，但對於本領域技術人員而言，顯而易見地能夠在不脫離本發明之精神和範圍之情況下進行各種改變和修改。

本申請係基於2022年6月29日提交的日本專利申請（特願2022-105172）及2023年3月10日提交的日本專利申請（特願2023-037998）之申請，其內容作為參照併入本說明書中。

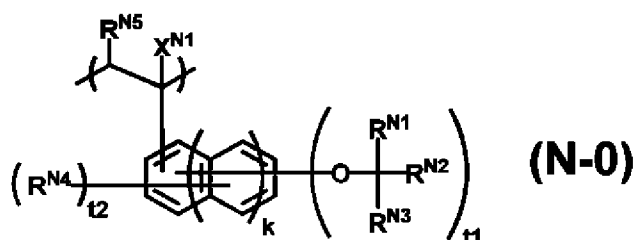
【符號說明】 無

【生物材料寄存】 無

【發明申請專利範圍】

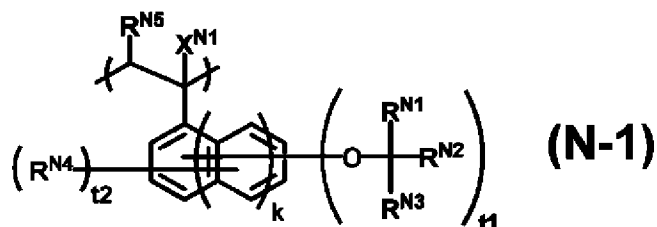
【請求項 1】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包含由下述通式（N-0）表示的重複單元（i）、具有氰基及內酯結構的重複單元（ii）和具有酚性羥基的重複單元（iii）的樹脂（A），其中，

所述樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於所述樹脂（A）中的所有重複單元為 35 莫耳%以上，



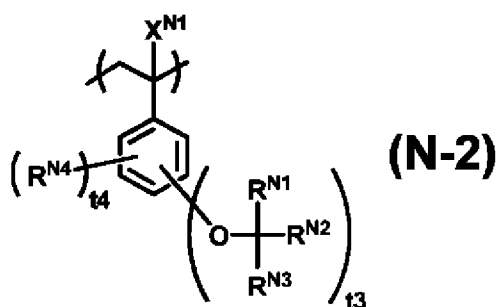
通式（N-0）中， X^{N1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基， k 表示 0 或 1， $R^{N1} \sim R^{N3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烷基或碳數 3~12 之環烷基， $R^{N1} \sim R^{N3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環， R^{N4} 表示鹵素原子、羥基或有機基，當存在複數個 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 時，複數個 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 可以相同亦可以不同， R^{N5} 表示氫原子或有機基， R^{N4} 和 R^{N5} 可以鍵結而形成環， $t1$ 表示 1 以上且 $(5+2k)$ 以下的整數， $t2$ 表示 0 以上且 $(5+2k-t1)$ 以下的整數。

【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，所述重複單元（i）為由下述通式（N-1）表示的重複單元，



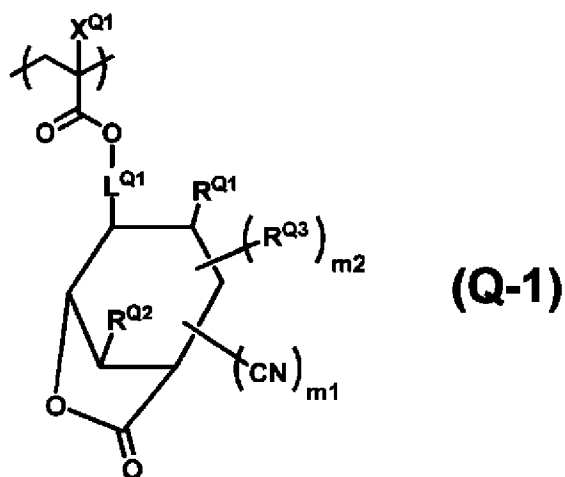
通式（N-1）中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 分別表示與通式（N-0）中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N5}$ 、 k 、 $t1$ 及 $t2$ 相同含義。

【請求項 3】 如請求項 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，所述重複單元 (i) 為由下述通式 (N-2) 表示的重複單元，



通式 (N-2) 中， X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 分別表示與通式 (N-0) 中的 X^{N1} 、 $R^{N1} \sim R^{N4}$ 相同含義， $t3$ 表示 1 以上且 5 以下的整數， $t4$ 表示 0 以上且 4 以下的整數。

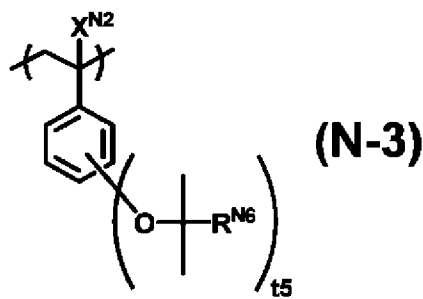
【請求項 4】 如請求項 1 或 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述重複單元 (ii) 為由下述通式 (Q-1) 表示的重複單元，



通式 (Q-1) 中， X^{Q1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基， L^{Q1} 表示單鍵或二價的有機基， R^{Q1} 及 R^{Q2} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之烷氧基或碳數 1~5 之烷硫基，或者 R^{Q1} 和 R^{Q2} 鍵結而表示可以包含氧原子及硫原子中的至少一者的碳數 1~6 之伸烷基、醚鍵或硫醚鍵， R^{Q3} 表示鹵素原子、羥基或有機基， $m1$ 表示 1~6 的整數， $m2$ 表示

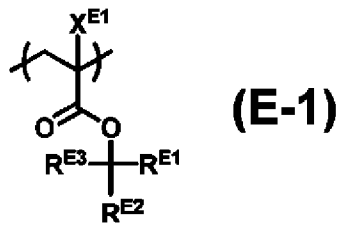
0~5 的整數。

【請求項 5】 如請求項 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，所述重複單元 (i) 為由下述通式 (N-3) 表示的重複單元，



通式 (N-3) 中， X^{N2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基， R^{N6} 表示甲基或乙基， t_5 表示 1 或 2。

【請求項 6】 如請求項 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，所述樹脂 (A) 包含由下述通式 (E-1) 表示的重複單元，



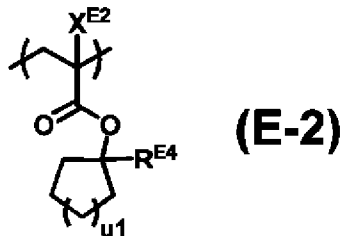
通式 (E-1) 中， X^{E1} 表示氫原子、鹵素原子、羥基或有機基， $R^{E1} \sim R^{E3}$ 分別獨立地表示碳數 1~12 之烴基， $R^{E1} \sim R^{E3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環，當 $R^{E1} \sim R^{E3}$ 所表示的所述烴基包含伸烷基時，一部分的伸烷基可以被醚基、硫醚基或羰基取代。

【請求項 7】 如請求項 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，所述樹脂 (A) 中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於所述樹脂 (A) 中的所有重複單元為 40 莫耳% 以上。

【請求項 8】 如請求項 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，所述樹脂（A）中的具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於所述樹脂（A）中的所有重複單元為45莫耳%以上。

【請求項 9】 如請求項 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，所述樹脂（A）包含由下述通式（E-2）表示的重複單元，



通式（E-2）中， X^{E2} 表示氫原子、鹵素原子或甲基， R^{E4} 表示碳數6以下之烴基， $u1$ 表示1或2。

【請求項 10】 如請求項 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，所述樹脂（A）的分子量分散度為 1.70 以下。

【請求項 11】 如請求項 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，作為與所述樹脂（A）不同之化合物而含有鎢鹽化合物。

【請求項 12】 如請求項 1 或 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有光酸產生劑。

【請求項 13】 如請求項 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，所述 $R^{N1} \sim R^{N3}$ 的碳數之合計為 3~25。

【請求項 14】 一種感光化射線性或感放射線性膜，其由請求項 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形成。

【請求項 15】 一種圖案形成方法，其具有如下製程：

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感光化射線性或感放射線性膜之製程；

對所述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程；以及

使用顯影液對所述曝光後之感光化射線性或感放射線性膜進行顯影並形成圖案之製程。

【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。