202414090

(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 202414090 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：112128172 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/039 (2006.01)* *H01L21/027 (2006.01)*
C07C65/03 (2006.01) *C08F18/02 (2006.01)*
G03F7/004 (2006.01)

(30)優先權：2022/07/29 日本 2022-122351

(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：山口修平 YAMAGUCHI, SHUHEI (JP) ；高橋孝太郎 TAKAHASHI, KOTARO (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：11 項 圖式數：2 共 112 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

本發明透過一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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，提供一種疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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，其中，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包含藉由酸的作用分解而極性增大之基團的樹脂（A）和鹽（B），所述樹脂（A）包含特定結構的重複單元和具有極性基的重複單元，所述鹽（B）係具有特定結構的化合物。

202414090

【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】本發明透過一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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，提供一種疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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，其中，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包含藉由酸的作用分解而極性增大之基團的樹脂（A）和鹽（B），所述樹脂（A）包含特定結構的重複單元和具有極性基的重複單元，所述鹽（B）係具有特定結構的化合物。

【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。更具體而言，本發明涉及可適用於超 LSI（Large Scale Integration、大型積體電路）及高容量微晶片之製造製程、奈米壓印用模具製作製程及高密度資訊記錄媒體之製造製程等的超微影製程、以及可較佳地用於其他感光蝕刻加工製程的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】 以往，在 IC（Integrated Circuit，積體電路）、LSI（Large Scale Integration，大型積體電路）等半導體器件之製造製程中，藉由使用光阻組成物之微影術進行微細加工。近年來，隨著積體電路之高積體化，要求形成次微米區域或四分之一微米區域的超微細圖案。伴隨於此，曝光波長亦從 g 射線向 i 射線、進而向 KrF 準分子雷射光等，呈現短波長化之趨勢，目前已開發出以波長為 193nm 的 ArF 準分子雷射作為光源的曝光機。又，作為進一步提高解析力之技術，正在開發在投影透鏡與試樣之間充滿高折射率之液體（以下亦稱為「浸漬液」）的所謂液浸法。

【0003】 又，現在除了準分子雷射光之外，亦在開發使用電子束（EB）、X 射線及極紫外線（EUV）等的微影術。伴隨於此，已開發出有效地感應各種光化射線或放射線的光阻組成物。

【0004】 例如，專利文獻 1 及 2 中記載有含有具有複數個酚性羥基的芳香族二羧酸鹽的光阻組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本特開 2020-91404 號公報

專利文獻 2：日本特開 2022-66864 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 然而，專利文獻 1 及 2 中所記載的光阻組成物存在疏密依存性和線寬粗糙度（Line Width Roughness：LWR）性能以及缺陷抑制性能差的問題。

所謂疏密依存性係指形成某種圖案（例如，線寬 50nm 的 1:1 線與空間圖案）時，在形成該圖案的區域周圍的曝光量較小的情況（稀疏的情況）下的感度 D 與在形成該圖案的區域周圍的曝光量較多的情況（緻密的情況）下的感度 B 之間產生差異的性質。所謂疏密依存性差係指作為上述感度的比即 D/B 大（例如，D/B 為 1.99 以上），所謂疏密依存性優異係指 D/B 小（例如，D/B 小於 1.99）。

所謂 LWR 性能係指能夠減小圖案之 LWR 的性能。

所謂缺陷抑制性能係指能夠抑制發生缺陷之性能。

【0007】 本發明之課題在於提供一種疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。又，本發明之課題在於提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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。

[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。

雖然對根據本發明能夠解決上述課題的原因尚不完全清楚，但本發明人等推測是因為樹脂（A）和鹽（B）具有優異的相溶性。

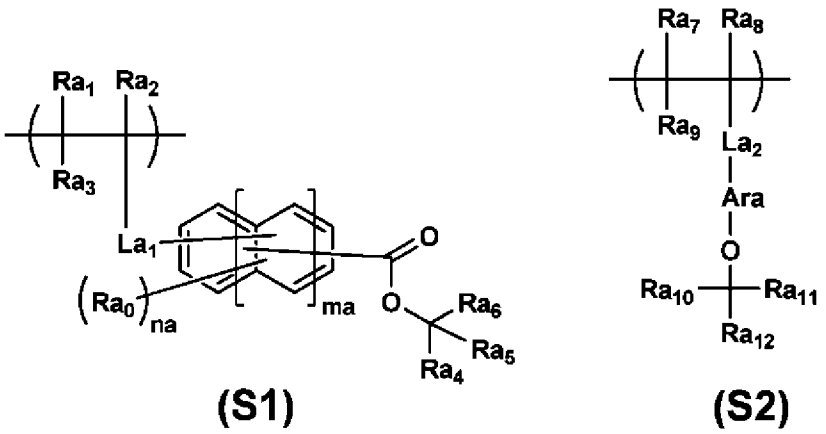
【0009】　[1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包含藉由酸的作用分解而極性增大之基團的樹脂（A）和鹽（B），

上述樹脂（A）包含選自由下述通式（S1）表示的重複單元及由下述通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元和具有極性基的重複單元，

上述鹽（B）係由下述通式（T1）表示的化合物。

【0010】　[化學式 1]



【0011】　通式（S1）中，Ra_1～Ra_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

La_1 表示單鍵或二價的連結基。

Ra_4～Ra_6 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基或烯基。Ra_4～Ra_6 中的兩個可以相互鍵結而形成環。

Ra_0 表示烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、烷氧基、醯氧基、烷氧基羰基、鹵素原子或氰基。當存在複數個 Ra_0 時，複數個 Ra_0 可以相同，

亦可以不同。

Ra_1～Ra_3、La_1及Ra_0中的兩個可以相互鍵結而形成環。

na表示0～4的整數。ma表示0～2的整數。

通式（S2）中，Ra_7～Ra_9分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

La_2表示單鍵或二價的連結基。

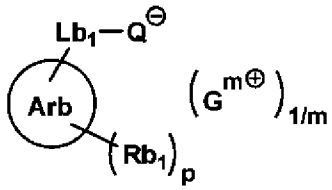
Ara表示芳香環基。

Ra_{10}～Ra_{12}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基、烷氧基、環烷氧基或烯基。

Ra_{10}～Ra_{12}中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。

Ra_9～Ra_{12}中的至少一個可以與Ara鍵結。

【0012】 [化學式2]



(T1)

【0013】 通式（T1）中，Arb表示芳香環。上述芳香環可以具有取代基。

Q表示酸的殘基。

通式（T1）中的陰離子係pKa為-1～9的酸的共軛鹼。

Rb_1表示-OH、-ORb_2、-NRb_3Rb_4、-SH或-SRb_5，複數個Rb_1可以相同，亦可以不同。

Rb_2表示烷基、芳基或醯基。

Rb_3及Rb_4分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或醯基。

Rb_5表示烷基、芳基或醯基。

Rb_2～Rb_5中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。當 Arb 具有取代基時，上述取代基和Rb_2～Rb_5中的至少一個可以鍵結而形成環。

Lb_1表示單鍵或二價的連結基。Lb_1可以以取代包含於 Rb_1中的氫原子的形式與 Rb_1鍵結而形成環。Lb_1可以與 Rb_2～Rb_5中的至少一個鍵結而形成環。當 Arb 具有取代基時，上述取代基可以與Lb_1鍵結而形成環。

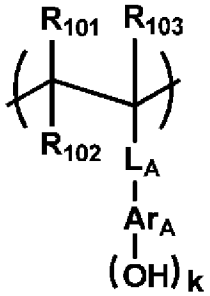
p 表示 2～5 的整數。

G^{m+}表示 m 價的有機陽離子。m 表示 1 以上的整數。

[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，具有上述極性基的重複單元為由下述通式（S3）表示的重複單元。

【0014】 [化學式 3]



(S3)

【0015】 通式（S3）中，R_{101}、R_{102}及 R_{103}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。R_{102}可以與 Ar^A鍵結而形成環，在這種情況下之R_{102}表示單鍵或伸烷基。

L_A表示單鍵或二價的連結基。

Ar_A表示芳香環基。

k 表示 1～5 的整數。

[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，上述通式（T1）中的陰離子係 pKa 為 0～7 的酸的共軛鹼。

[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，上述通式（T1）中的 Rb_1 中的至少一個為-OH。

[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，上述通式（T1）中的 Q 為羧酸根陰離子基。

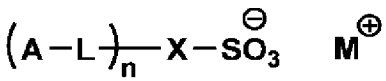
[6]

如[1]至[5]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其進一步含有藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的鹽（C），上述鹽（C）為與上述鹽（B）相異之化合物，具有藉由酸的作用分解的基團。

[7]

如[6]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鹽（C）為由下述通式（U1）表示的化合物。

【0016】 [化學式 4]



(U1)

【0017】 通式（U1）中，L 表示單鍵或二價的連結基。當存在複數個 L 時，複數個 L 可以相同，亦可以不同。

A 表示藉由酸的作用分解的基團。當存在複數個 A 時，複數個 A 可以相同，亦可以不同。

n 表示 1～5 的整數。

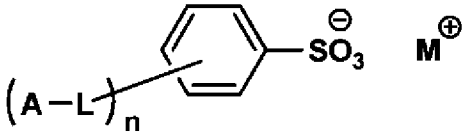
X 表示 n+1 價的連結基。

M^+表示銃離子或碘鎓離子。

[8]

如[6]或[7]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鹽（C）為由下述通式（U2）表示的化合物。

【0018】 [化學式 5]



(U2)

【0019】 通式（U2）中，L、A、n 及 M^+分別表示與通式（U1）中的 L、A、n 及 M^+相同含義。

[9]

一種感光化射線性或感放射線性膜，其使用[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而形成。

[10]

一種圖案形成方法，其包括如下製程：

使用[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形成光阻膜之光阻膜形成製程；

對上述光阻膜進行曝光之曝光製程；以及

使用顯影液對曝光後的上述光阻膜進行顯影之顯影製程。

[11]

一種電子器件之製造方法，其包括[10]所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0020】　根據本發明，可提供一種疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖 1 係表示在疏密依存性的評價中形成圖案的區域周圍的曝光量較少的情況（稀疏的情況）下求出感度 D 時的曝光區域的示意圖。

圖 2 係表示在疏密依存性的評價中形成圖案的區域周圍的曝光量較多的情況（緻密的情況）下求出感度 B 時的曝光區域的示意圖。

【實施方式】

【0022】　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。

【0023】　本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」係意指，例如，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、軟 X 射線及電子束（EB：Electron Beam）等。

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、X 射線、及 EUV 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。

【0024】　本說明書中，（甲基）丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯中之至少一種。又，（甲基）丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸中之至少一種。

【0025】　本說明書中，樹脂的重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分散度（亦稱為分子量分佈）（Mw/Mn），係以利用 GPC（Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透色譜）裝置（東曹（Tosoh）株式會社製 HLC-8120GPC）藉由 GPC 測定（溶劑：四氫呋喃，流量（樣品注入量）：10μL，管柱：東曹株式會社製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40℃，流速：1.0mL/分，檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector））而得到的聚苯乙烯換算值來定義。

【0026】　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，本說明書中的所謂「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。作為取代基的例子，可舉出氫原子以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；環烷氧基；苯氧基及對甲苯氧基等芳氧基；甲氧基羰基及丁氧基羰基等烷氧基羰基；環烷氧基羰基；苯氧基羰基等芳氧基羰基；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；磺醯基；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；烯基；環烷基；芳基；芳香族雜環基；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；胺甲醯基等。又，當這些取代基可進一步具有一個以上的取代基時，作為其進一步的取代基具有一個以上選自上述取代基的取代基的基團（例如，單烷基胺基、二烷基胺基、芳基胺基、三氟甲基等）亦包括在取代基 T 的例子中。

【0028】　本說明書中，所記載的二價的基團的鍵結方向，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」。

【0029】　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，將基於哈米特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值，藉由計算求得的值。本說明書中所記載的 pKa 值均表示藉由使用此軟體包所計算求得的值。

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

【0030】　又，pKa 亦可以利用分子軌道計算法求得。作為該具體方法，可舉出藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+解離自由能來算出之方法。關於 H^+解離自由能之計算方法，例如，可藉由 DFT（密度泛函理論）來計算，但並不限於此，亦有其他各種方法報告於文獻等中。此外，可實施 DFT 的軟體有複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0031】　本說明書中，所謂 pKa，如上所述，係指使用軟體包 1 將基

於哈米特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值，藉由計算求得的值，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「在二甲基亞碸（DMSO）溶液中的 pKa」。

【0032】　本說明書中，所謂「固體成分」係意指形成感光化射線性或感放射線性膜之成分，不包含溶劑。又，只要係形成感光化射線性或感放射線性膜之成分，即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0033】　＜感光化射線性或感放射線性樹脂組成物＞

本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（亦稱為「本發明之組成物」）係含有包含藉由酸的作用分解而極性增大之基團的樹脂（A）和鹽（B）的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，樹脂（A）包含選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元和具有極性基的重複單元，鹽（B）係由通式（T1）表示的化合物。

【0034】　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。本發明之組成物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。

本發明之組成物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，典型而言，為化學增幅型光阻組成物。

使用本發明之組成物能夠形成感光化射線性或感放射線性膜。使用本發明之組成物所形成的感光化射線性或感放射線性膜，典型而言為光阻膜。

以下，首先對本發明之組成物的各種成分進行詳細描述。

【0035】 [樹脂（A）]

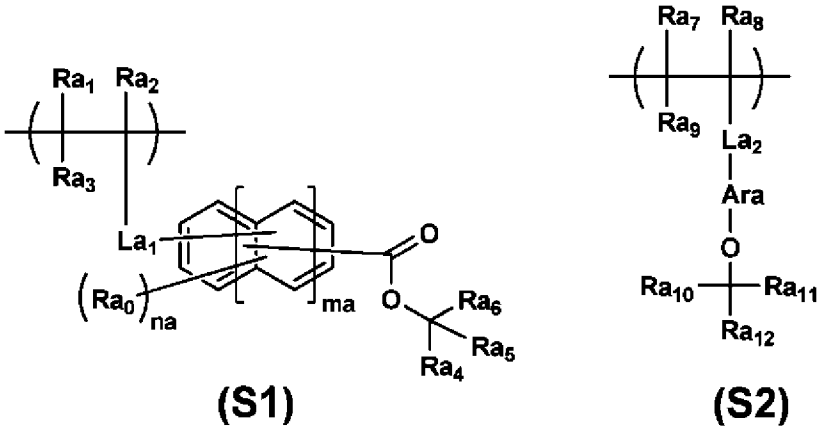
本發明之組成物中所包含的樹脂（A）係包含藉由酸的作用分解而極性增大之基團（亦稱為「酸分解性基」。）的樹脂。

樹脂（A）為酸分解性樹脂，在使用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。

【0036】 典型而言，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。典型而言，樹脂（A）藉由酸的作用極性增大而對鹼性顯影液的溶解度增大，對有機溶劑的溶解度減小。

【0037】 樹脂（A）包含選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元。由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元較佳為具有酸分解性基的重複單元。

【0038】 [化學式 6]



【0039】 通式（S1）中，Ra_1～Ra_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

La_1 表示單鍵或二價的連結基。

Ra_4～Ra_6 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基或烯基。Ra_4～Ra_6 中的兩個可以相互鍵結而形成環。

Ra_0 表示烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、烷氧基、醯氧基、烷氧基羰基、鹵素原子或氰基。當存在複數個 Ra_0 時，複數個 Ra_0 可以相同，亦可以不同。

Ra_1～Ra_3、La_1 及 Ra_0 中的兩個可以相互鍵結而形成環。

na 表示 0～4 的整數。ma 表示 0～2 的整數。

【0040】 通式（S2）中，Ra_7～Ra_9 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

La_2 表示單鍵或二價的連結基。

Ara 表示芳香環基。

Ra_{10}～Ra_{12} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基、烷氧基、環烷氧基或烯基。

Ra_{10}～Ra_{12} 中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。

Ra_9～Ra_{12} 中的至少一個可以與 Ara 鍵結。

【0041】 （由通式（S1）表示的重複單元）

通式（S1）中的 Ra_1～Ra_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

作為 Ra_1～Ra_3 的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_1～Ra_3 的環烷基的碳數並無特別限制，較佳為 3～20，更佳為 5～15。作為 Ra_1～Ra_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。

作為 Ra_1～Ra_3 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，

較佳為氟原子或碘原子。

作為 Ra_1～Ra_3的烷氧基羰基中所包含的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷氧基羰基中所包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

【0042】 通式（S1）中的 La_1 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，例如，可舉出（-CO-）、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、醯胺基（-CONR-）、磺醯胺基（-SO_2NR-）、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、及此等複數個連結而成的連結基等。上述 R 分別表示氫原子或有機基，作為有機基較佳為烷基、環烷基、芳基、及此等的組合。

La_1 較佳為單鍵或-COO-，更佳為單鍵。

【0043】 通式（S1）中的 Ra_4～Ra_6 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基或烯基。

【0044】 作為 Ra_4～Ra_6 的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～6。Ra_4～Ra_6 的烷基中所包含的伸甲基可以被-CO-及-O-中的至少一個取代。

Ra_4～Ra_6 的環烷基的碳數並無特別限制，較佳為 3～20，更佳為 5～15。作為 Ra_4～Ra_6 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。

Ra_4～Ra_6 的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為 6～10。作為 Ra_4～Ra_6 的芳基，最佳為苯基。

作為 Ra_4～Ra_6 的芳烷基，較佳為上述 Ra_4～Ra_6 的烷基中的一個氫原子被碳數 6～10 之芳基（較佳為苯基）取代的基團，例如，可舉出苄基等。

Ra_4～Ra_6 的烯基的碳數並無特別限制，較佳為 2～5，更佳為 2～4。作為 Ra_4～Ra_6 的烯基，較佳為乙烯基。

Ra_4～Ra_6的芳香族雜環基，較佳為含有選自由硫原子、氮原子及氧原子所組成之群組中的至少一個雜原子。芳香族雜環基中所包含的雜原子數較佳為 1～5 個，更佳為 1～3 個。芳香族雜環基的碳數並無特別限制，較佳為 2～20，更佳為 3～15。芳香族雜環基可以為單環亦可以為多環。作為 Ra_4～Ra_6的芳香族雜環基，例如，可舉出噻吩基、呋喃基、苯並噻吩基、二苯並噻吩基、苯並呋喃基、吡咯、噁唑基、噻唑基、吡啶基、異噻唑基、噻二唑基等。

【0045】 Ra_4～Ra_6中的兩個可以相互鍵結而形成環。作為 Ra_4～Ra_6中的兩個鍵結形成環而成的基團，較佳環烷基。作為上述環烷基，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。上述環烷基，其中構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等包含雜原子的基團、或亞乙烯基取代。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取代。

【0046】 通式（S1）中的-C(Ra_4)(Ra_5)(Ra_6)較佳為脫離基，-COO-C(Ra_4)(Ra_5)(Ra_6)較佳為-C(Ra_4)(Ra_5)(Ra_6)藉由酸的作用脫離而產生羧基。

【0047】 通式（S1）中的 Ra_0 表示烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、烷氧基、醯氧基、烷氧基羰基、鹵素原子或氰基。

作為 Ra_0 的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_0的環烷基的碳數並無特別限制，較佳為 3～20，更佳為 5～15。作為 Ra_1～Ra_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。

作為 Ra_0 的鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原

子，較佳為氟原子或碘原子。

作為 Ra_0 的烷氧基中所包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷氧基中所包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

作為 Ra_0 的醯氧基中可以包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。Ra_0 的醯氧基中可以包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_0 的醯氧基中可以包含的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為 6～10。作為 Ra_0 的醯氧基中可以包含的芳基，最佳為苯基。

作為 Ra_0 的烷氧基羰基中所包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷氧基羰基中所包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_0 的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為 6～10。作為 Ra_0 的芳基，最佳為苯基。

作為 Ra_0 的芳烷基，較佳為上述 Ra_0 的烷基中的一個氫原子被碳數 6～10 之芳基（較佳為苯基）取代的基團，例如，可舉出苄基等。

Ra_0 的烯基的碳數並無特別限制，較佳為 2～5，更佳為 2～4。作為 Ra_0 的烯基，較佳為乙烯基。

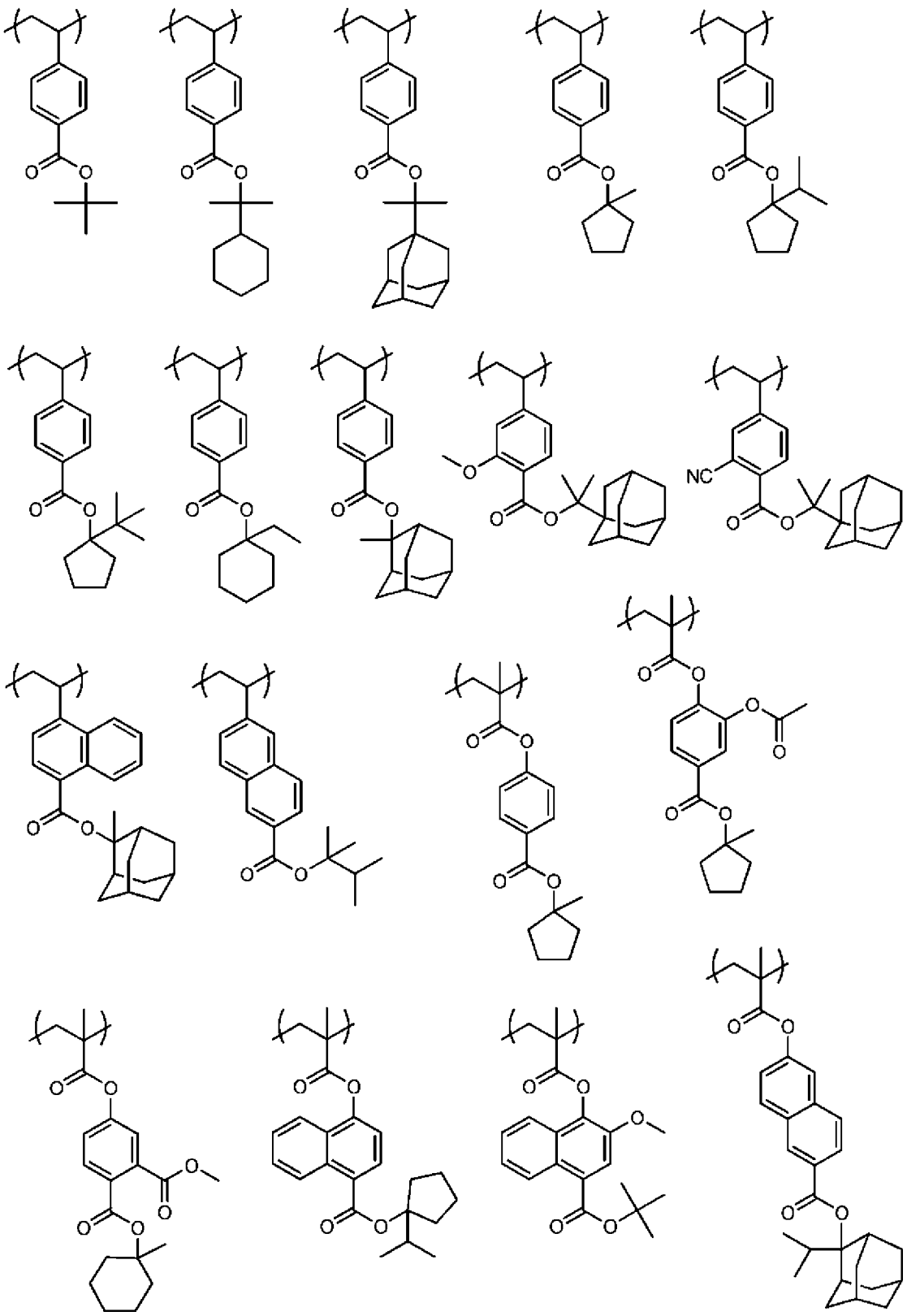
Ra_0 的芳香族雜環基較佳為含有選自由硫原子、氮原子及氧原子所組成之群組中的至少一個雜原子。芳香族雜環基中所包含的雜原子數較佳為 1～5 個，更佳為 1～3 個。芳香族雜環基的碳數並無特別限制，較佳為 2～20，更佳為 3～15。芳香族雜環基可以為單環亦可以為多環。作為 Ra_0 的芳香族雜環基，例如，可舉出噻吩基、呋喃基、苯並噻吩基、二苯並噻吩基、苯並呋喃基、吡咯、噁唑基、噻唑基、吡啶基、異噻唑基、噻二唑基等。

【0048】　通式（S1）中的 na 表示 0～4 的整數，較佳為表示 0～2 的整數，更佳為表示 0 或 1，進一步較佳為表示 0。

【0049】　通式（S1）中的 ma 表示 0～2 的整數，較佳為表示 0 或 1，更佳為表示 0。通式（S1）中的芳香環，當 ma 表示 0 時為苯，表示 1 時為萘，表示 2 時為蒽。

【0050】　以下示出由通式（S1）表示的重複單元之具體例，但不限定於此。

【0051】　[化學式 7]



【0052】　（由通式（S2）表示的重複單元）

通式（S2）中的 Ra_7～Ra_9 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。關於 Ra_7～Ra_9 的說明、具體例及較佳範圍與

上述通式（S1）中的關於 Ra_1～Ra_3 的說明、具體例及較佳範圍相同。

【0053】 通式（S2）中的 La_2 表示單鍵或二價的連結基。關於 La_2 的說明、具體例及較佳範圍與上述通式（S1）中的關於 La_1 的說明、具體例及較佳範圍相同。

【0054】 通式（S2）中的 Ara 表示芳香環基。Ara 的芳香環基較佳為伸芳基，更佳為碳數 6～20 之伸芳基，進一步較佳為碳數 6～10 之伸芳基，特佳為伸苯基或伸萘基，最佳為伸苯基。

【0055】 通式（S2）中的 Ra_{10}～Ra_{12} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基、烷氧基、環烷氧基或烯基。

作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_{10}～Ra_{12} 的環烷基的碳數並無特別限制，較佳為 3～20，更佳為 5～15。作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的烷氧基中所包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷氧基中所包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_{10}～Ra_{12} 的環烷氧基中所包含的環烷基的碳數並無特別限制，較佳為 3～20，更佳為 5～15。作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的環烷氧基中所包含的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。作為可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷氧基中所包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_{10}～Ra_{12} 的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為 6～10。

作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的芳基，最佳為苯基。

作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的芳烷基，較佳為上述 Ra_{10}～Ra_{12} 的烷基中的一個氫原子被碳數 6～10 之芳基（較佳為苯基）取代的基團，例如，可舉出苄基等。

Ra_{10}～Ra_{12} 的烯基的碳數並無特別限制，較佳為 2～5，更佳為 2～4。作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的烯基，較佳為乙烯基。

Ra_{10}～Ra_{12} 的芳香族雜環基較佳為含有選自由硫原子、氮原子及氧原子所組成之群組中的至少一個雜原子。芳香族雜環基中所包含的雜原子數較佳為 1～5 個，更佳為 1～3 個。芳香族雜環基的碳數並無特別限制，較佳為 2～20，更佳為 3～15。芳香族雜環基可以為單環亦可以為多環。作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的芳香族雜環基，例如，可舉出噻吩基、呋喃基、苯並噻吩基、二苯並噻吩基、苯並呋喃基、吡咯、噁唑基、噻唑基、吡啶基、異噻唑基、噻二唑基等。

【0056】 Ra_{10}～Ra_{12} 中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。作為 Ra_{10}～Ra_{12} 鍵結形成環而成的基團，較佳環烷基。作為上述環烷基，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。上述環烷基，其中構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等包含雜原子的基團、或亞乙烯基取代。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取代。

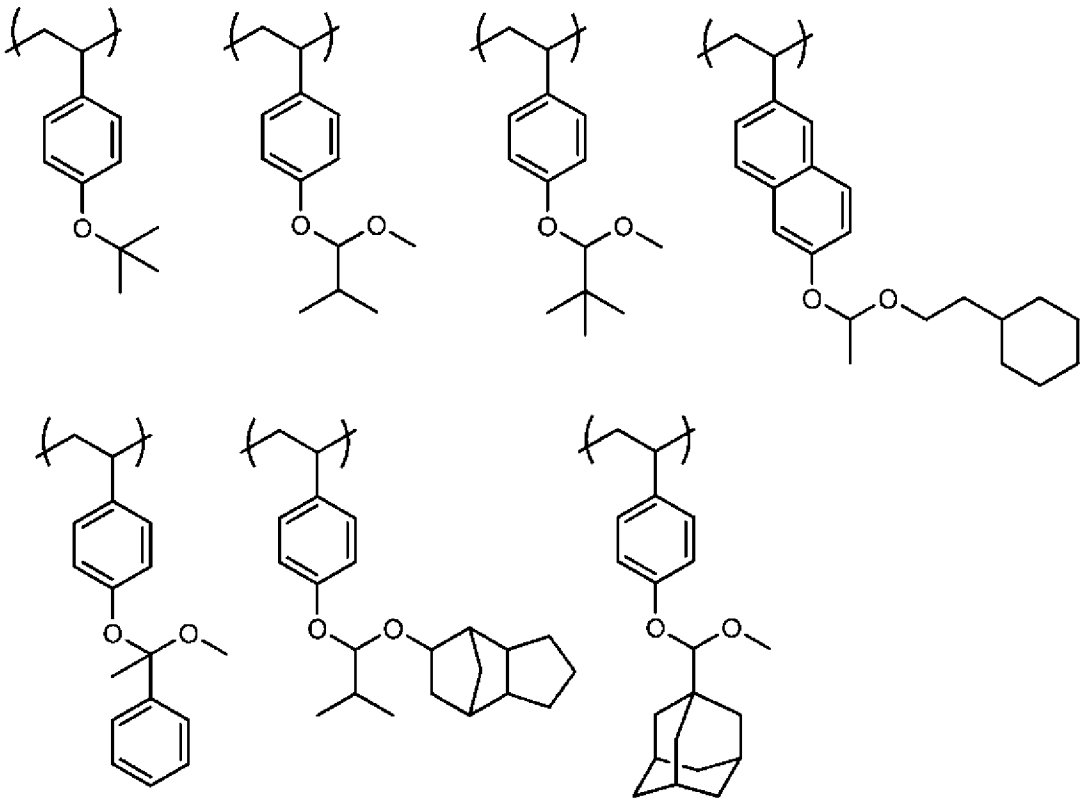
【0057】 較佳為 Ra_{10}～Ra_{12} 中的至少一個為烷氧基，更佳為 Ra_{10}～Ra_{12} 中的一個為烷氧基，並且另外兩個為氫原子、烷基、環烷基或芳基。

【0058】 通式（S2）中的-C(Ra_{10})(Ra_{11})(Ra_{12})較佳為脫離基，-O-C(Ra_{10})(Ra_{11})(Ra_{12})較佳為-C(Ra_{10})(Ra_{11})(Ra_{12})藉由酸的作用脫離而產生羥基

（該羥基鍵結於 Ara，因此為酚性羥基）。

【0059】 以下示出由通式（S2）表示的重複單元之具體例，但不限定於此。

【0060】 [化學式 8]



【0061】 選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 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，選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下，進一步較佳為 50 莫耳%以下。

【0062】 樹脂（A）所含有的選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的重複單元可以為一種，亦可

以為兩種以上。包含兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0063】　（具有極性基的重複單元）

對樹脂（A）所含有的具有極性基的重複單元進行說明。

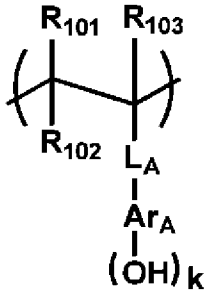
具有極性基的重複單元，較佳為與選自上述的由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的重複單元相異的重複單元。

作為具有極性基的重複單元的極性基，例如，可舉出羥基、內酯基、磺內酯基、內醯胺基、醯亞胺基、醯胺基、磺醯胺基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、脲基、腈基、亞碸基、磺醯基等。極性基可以為酸基。作為極性基，較佳為羥基或內酯基，更佳為芳香族羥基，進一步較佳為酚性羥基。

作為含有極性基的重複單元，較佳為由下述通式（S3）表示的重複單元。

【0064】　具有極性基的重複單元，較佳為由下述通式（S3）表示的重複單元。

【0065】　[化學式 9]



(S3)

【0066】　通式（S3）中，R_{101}、R_{102} 及 R_{103} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。R_{102} 可以與 Ar^A 鍵結而形成環，在這種情況下之 R_{102} 表示單鍵或伸烷基。

L_A表示單鍵或二價的連結基。

Ar_A表示芳香環基。

k 表示 1～5 的整數。

【0067】 通式（S3）中的 R_{101}、R_{102} 及 R_{103} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。關於 R_{101}、R_{102} 及 R_{103} 的說明、具體例及較佳範圍與上述通式（S1）中的關於 Ra_1～Ra_3 的說明、具體例及較佳範圍相同。

【0068】 通式（S3）中的 Ar_A 表示芳香環基，更具體而言，表示（k+1）價的芳香環基。K 為 1 時的二價的芳香環基，例如，較佳為伸苯基、甲伸苯基、伸萘基及伸蒽基等碳數 6～18 之伸芳基、或噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯並噻吩環、苯並呋喃環、苯並吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯並咪唑環、三唑環、噻二唑環及噻唑環等含有雜環的二價的芳香環基。上述芳香環基可以具有取代基。

作為 k 為 2 以上的整數時的（k+1）價的芳香環基之具體例，可舉出從二價的芳香環基的上述具體例中除去任意（k-1）個氫原子而成的基團。

（k+1）價的芳香環基可以進一步具有取代基。

作為（k+1）價的芳香環基可具有的取代基，並無特別限定，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基、十二烷基等烷基；甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基、丁氧基等烷氧基；苯基等芳基等。

Ar_A 較佳為表示碳數 6～18 之芳香環基，更佳為表示苯環基、萘環基或伸聯苯環基。

【0069】 通式（S3）中的 L_A 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L_A 所表示的二價的連結基，並無特別限定，例如，可舉出-COO-、

-$CONR_{64}$-、伸烷基、或將兩種以上此等基團組合而成的基團。上述 R_{64} 表示氫原子或烷基。

作為上述伸烷基，並無特別限定，較佳為伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基、及伸辛基等碳數 1～8 之伸烷基。

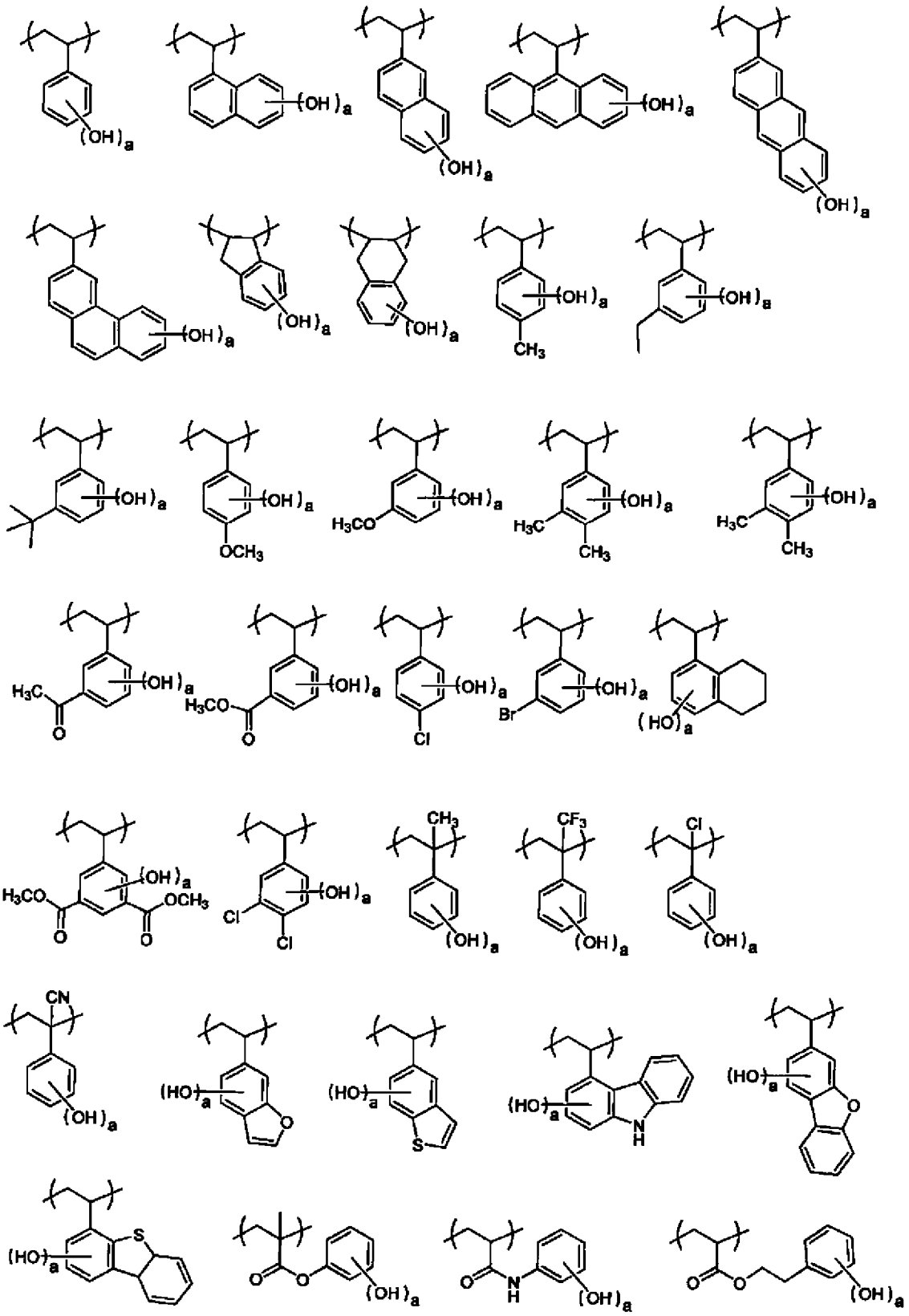
作為 R_{64} 表示烷基時的烷基，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基、十二烷基等碳數 20 以下的烷基，較佳為碳數 8 以下的烷基。

【0070】 由通式（S3）表示的重複單元較佳為具備羥基苯乙烯結構。即，Ar_A 較佳為表示苯環基。

k 較佳為表示 1～3 的整數，更佳為表示 1 或 2。

【0071】 以下示出由通式（S3）表示的重複單元之具體例，但不限定於此。

【0072】 [化學式 10]



【0073】　樹脂（A）中具有極性基的重複單元之含量並無特別限定，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 20 莫耳%以上，更佳為 30

莫耳%以上，進一步較佳為 40 莫耳%以上。又，具有極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 莫耳%以下，更佳為 85 莫耳%以下，進一步較佳為 80 莫耳%以下。

【0074】 樹脂（A）所含有的具有極性基的重複單元可以為一種，亦可以為兩種以上。包含兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0075】 （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之重複單元（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。

【0076】 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。

關於樹脂（A），可以將國際公開第 2022/024928 的[0120]～[0134]的記載內容作為參考併入。

【0077】 樹脂（A）含有選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元和具有極性基的重複單元，但除了這些重複單元之外，還可以含有其他重複單元。

【0078】 樹脂（A），作為其他重複單元，可以含有上述以外的具有酸分解性基的重複單元。

酸分解性基較佳為藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。

作為上述極性基，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，以及醇性羥基等。

【0079】 作為藉由酸的作用而脫離的脫離基，例如，可舉出由式（Y1）～（Y4）表示的基團。

式（Y1）：$-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式（Y2）：$-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式（Y3）：$-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y4）：-C(Rn)(H)(Ar)

【0080】 式（Y1）及式（Y2）中，Rx_1～Rx_3，分別獨立地，較佳為表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、芳基（單環或多環）、芳烷基（直鏈狀或者支鏈狀）、或烯基（直鏈狀或者支鏈狀）。此外，當所有 Rx_1～Rx_3 均為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時，Rx_1～Rx_3 中的至少兩個較佳為甲基。

其中，Rx_1～Rx_3，分別獨立地，較佳為表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，Rx_1～Rx_3，分別獨立地，更佳為表示直鏈狀的烷基。

Rx_1～Rx_3 中的兩個可以相互鍵結而形成環（可以為單環及多環中之任一者）。

作為 Rx_1～Rx_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 Rx_1～Rx_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。

作為 Rx_1～Rx_3的芳基，較佳為碳數 6～10 之芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基等。

作為 Rx_1～Rx_3 的芳烷基，較佳為上述 Rx_1～Rx_3 的烷基中的一個氫原子被碳數 6～10 之芳基（較佳為苯基）取代的基團，例如，可舉出苄基等。

作為 Rx_1～Rx_3的烯基，較佳為乙烯基。

作為 Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基。作為 Rx_1～Rx_3 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。

Rx_1～Rx_3 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、羰基等具有雜原子的基團或亞乙烯基取代。又，此等環烷基，其中構成環烷烴環的一個以上伸乙基可以被伸乙烯基取代。

由式（Y1）或式（Y2）表示的基團較佳為，例如，Rx_1 為甲基或乙基，且 Rx_2與 Rx_3鍵結而形成上述的環烷基之態樣。

【0081】　式（Y3）中，R_{36}～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、芳烷基及烯基等。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/或羰基等具有雜原子的基團。例如，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基，例如，一個以上的伸甲基可以被氧原子等雜原子及/或羰基等具有雜原子的基團取代。

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

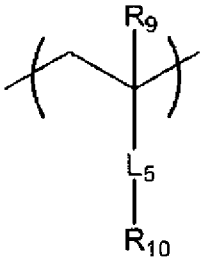
【0082】　式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。Rn 表示烷基、環烷基或芳基。Rn 和 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。Ar 更佳為芳基。

【0083】　（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）除了上述重複單元之外，還可以具有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＞相異。

【0084】　作為單元 X，較佳為由式（C）表示的重複單元。

【0085】　[化學式 11]

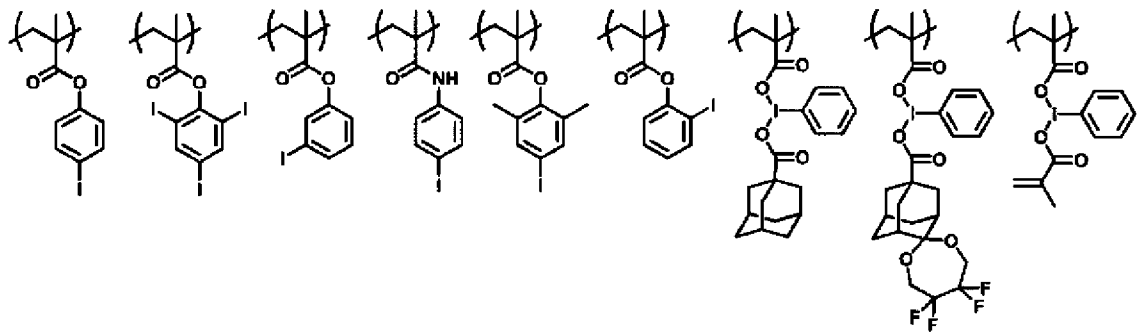


(C)

【0086】　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。

【0087】　以下，例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0088】　[化學式 12]



【0089】　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。

【0090】　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。

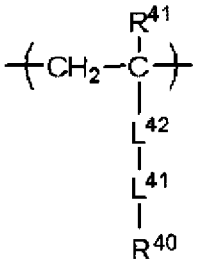
此外，作為包含氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重複單元，例如，可舉出：具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸分解性基的重複單元；具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸基的重複單元；及具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元。

【0091】　（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（較佳為電子束或極紫外線）之照射而產生酸的基團（以下，亦稱為「光酸產生基」）的重複單元。

作為具有光酸產生基的重複單元，可舉出由式（4）表示的重複單元。

【0092】　[化學式 13]

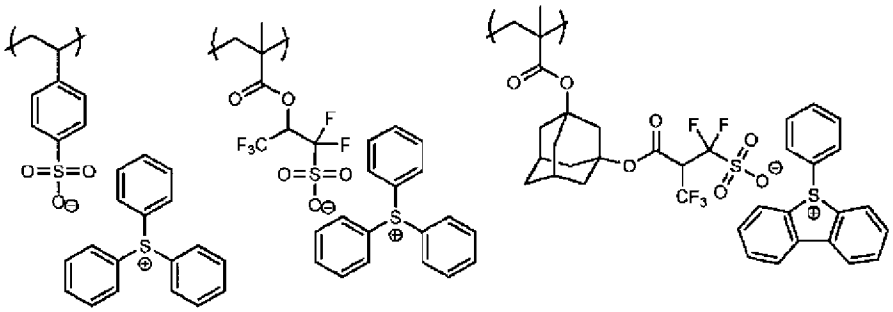


(4)

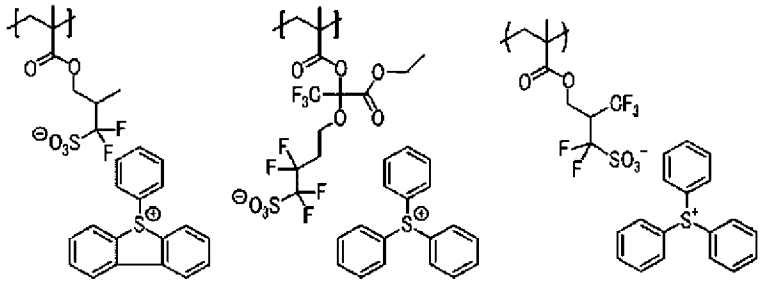
【0093】 R^{41} 表示氫原子或甲基。L^{41} 表示單鍵或二價的連結基。L^{42} 表示二價的連結基。R^{40} 表示藉由光化射線或放射線之照射發生分解而在側鏈產生酸的結構部位。

以下，例示具有光酸產生基的重複單元，但不限定於此。

【0094】 [化學式 14]



【0095】 [化學式 15]



【0096】 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。

【0097】 當樹脂（A）包含具有光酸產生基的重複單元時，具有光酸

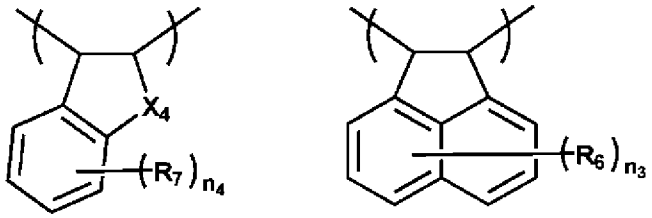
產生基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。

【0098】 （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。

【0099】 [化學式 16]



(V-1) (V-2)

【0100】 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（-OCOR 或-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。

【0101】 （用於降低主鏈的運動性的重複單元）

從能夠抑制所產生的酸的過度擴散或顯影時的圖案崩塌之觀點而言，樹脂（A）較佳為具有較高的玻璃轉移溫度（Tg）。Tg 較佳為大於 90℃，更佳為大於 100℃，進一步較佳為大於 110℃，特佳為大於 125℃。此外，從在顯影液中具有良好的溶解速度之觀點而言，Tg 較佳為 400℃以下，更佳為 350℃以下。

此外，本說明書中，樹脂（A）等聚合物的玻璃轉移溫度（Tg）（以下「重複單元之 Tg」）藉由以下方法算出。首先，藉由 Bicerano 法分別計算出僅由包含於聚合物中的各重複單元構成的均聚物之 Tg。接著，計算出各重複單元相對於聚合物中的所有重複單元的質量比（%）。接著，使用 Fox 的式（記載於 Materials Letters 62（2008）3152 等中）計算出各質量比下的 Tg，並將該等進行總和作為聚合物之 Tg（℃）。

Bicerano 法記載於 Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York (1993)。利用 Bicerano 法計算 Tg 時，可使用聚合物之物理性質評估軟體 MDL Polymer（MDL Information Systems, Inc.）來進行計算。

【0102】 為了提高樹脂（A）之 Tg（較佳為，使 Tg 超過 90℃），較佳為使樹脂（A）的主鏈的運動性降低。降低樹脂（A）的主鏈的運動性之方法，可舉出以下（a）～（e）之方法。

（a）向主鏈中導入大體積的取代基

（b）向主鏈中導入複數個取代基

（c）向主鏈附近導入誘發樹脂（A）間之相互作用的取代基

（d）在環狀結構中形成主鏈

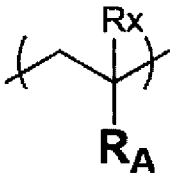
（e）向主鏈連結環狀結構

此外，樹脂（A）較佳為具有均聚物之 Tg 顯示 130℃以上的重複單元。

此外，均聚物之 Tg 顯示 130℃以上的重複單元的種類並無特別限制，只要係利用 Bicerano 法算出的均聚物之 Tg 為 130℃以上的重複單元即可。此外，由後述之式（A）～式（E）表示的重複單元，根據其中的官能基的種類，相當於均聚物之 Tg 顯示 130℃以上的重複單元。

【0103】 作為上述（a）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（A）表示的重複單元之方法。

【0104】 [化學式 17]



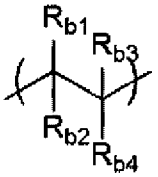
(A)

【0105】 式（A）中，R_A 表示包含多環結構之基團。Rx 表示氫原子、甲基或乙基。所謂包含多環結構之基團，係包含複數個環結構之基團，並且複數個環結構可以稠合，亦可以不稠合。

作為由式（A）表示的重複單元之具體例，可舉出國際公開第 2018/193954 號之段落[0107]～[0119]中所記載之重複單元。

【0106】 作為上述（b）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（B）表示的重複單元之方法。

【0107】 [化學式 18]



(B)

【0108】 式（B）中，R_{b1}～R_{b4} 分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{b1}～R_{b4} 中的至少兩個以上表示有機基。

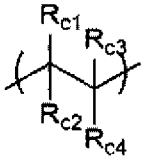
有機基中的至少一個為環結構與重複單元中的主鏈直接連結的基團之情況下，對其他有機基的種類並無特別限制。

又，有機基中之任一者皆非環結構與重複單元中的主鏈直接連結的基團之情況下，有機基的至少兩個以上為除了氫原子之外的構成原子數為三個以上的取代基。

作為由式（B）表示的重複單元之具體例，可舉出國際公開第2018/193954號之段落[0113]～[0115]中所記載之重複單元。

【0109】 作為上述（c）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（C）表示的重複單元之方法。

【0110】 [化學式19]



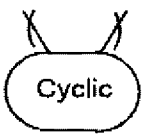
(C)

【0111】 式（C）中，R_{c1}～R_{c4}分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{c1}～R_{c4}中的至少一個為自主鏈碳起在原子數3以內包含氫鍵結性的氫原子的基團。其中，就誘發樹脂（A）的主鏈間之相互作用而言，較佳為在原子數2以內（更靠近主鏈側）具有氫鍵結性的氫原子。

作為由式（C）表示的重複單元之具體例，可舉出國際公開第2018/193954號之段落[0119]～[0121]中所記載之重複單元。

【0112】 作為上述（d）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（D）表示的重複單元之方法。

【0113】 [化學式20]



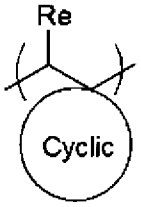
(D)

【0114】　式（D）中，「Cyclic」表示以環狀結構形成主鏈的基團。環的構成原子數並無特別限制。

作為由式（D）表示的重複單元之具體例，可舉出國際公開第2018/193954號之段落[0126]～[0127]中所記載之重複單元。

【0115】　作為上述（e）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（E）表示的重複單元之方法。

【0116】　[化學式21]



(E)

【0117】　式（E）中，Re分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，例如，可舉出可以具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。

「Cyclic」為含有主鏈的碳原子的環狀基。環狀基所包含的原子數並無特別限制。

作為由式（E）表示的重複單元之具體例，可舉出國際公開第2018/193954號之段落[0131]～[0133]中所記載之重複單元。

【0118】　（具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元）

樹脂（A）可以具有含有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元。

作為樹脂（A）所具有的含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元，可舉出上述的＜含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯的重複單元＞中所描述之重複單元。較佳的含量亦係如上述的＜含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元＞中所描述的含量。

【0119】　樹脂（A）可以具有含有羥基或氰基的重複單元。藉此，可提高基板密著性、顯影液親和性。

具有羥基或氰基的重複單元，較佳為具有被羥基或氰基取代的脂環式烴結構的重複單元。

具有羥基或氰基的重複單元，較佳為不具有酸分解性基。作為具有羥基或氰基的重複單元，可舉出日本特開 2014-098921 號公報之段落[0081]～[0084]中所記載之重複單元。

【0120】　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。

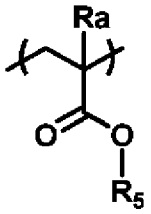
【0121】　（具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元）

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。

【0122】　（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。

【0123】　[化學式 22]



(III)

【0124】 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。

Ra 表示氫原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2 基。式中，Ra_2 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。

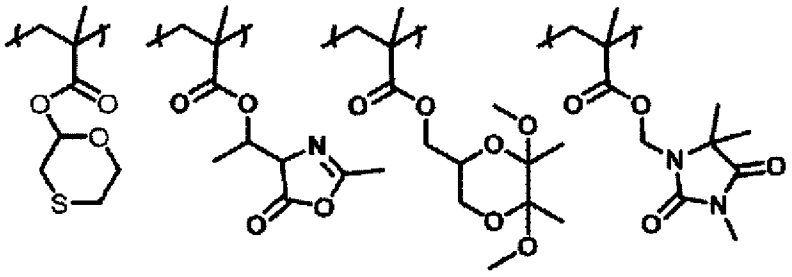
【0125】 （其他重複單元）

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。

以下，例示上述重複單元之外的其他重複單元之具體例。

【0126】 [化學式 23]



【0127】 樹脂（A）除了上述重複構造單元之外，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構造單元。

【0128】 作為樹脂（A），特別地，當本發明之組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，較佳為所有重複單元由源自具有乙烯性不飽和鍵的化合物的重複單元構成。特別地，亦較佳為所有重複單元由（甲基）丙烯酸酯系重複單元構成。當所有重複單元由（甲基）丙烯酸酯系重複單元構成時，可使用所有重複單元皆為甲基丙烯酸酯系重複單元者、所有重複單元皆為丙烯酸酯系重複單元者、所有重複單元皆為由甲基丙烯酸酯系重複單元及丙烯酸酯系重複單元構成者中之任一者，較佳為丙烯酸酯系重複單元為所有重複單元的 50 莫耳%以下。

【0129】 樹脂（A）可依據常規方法（例如自由基聚合）來合成。

作為 GPC 法的聚苯乙烯換算值，樹脂（A）的重量平均分子量（Mw）較佳為 30,000 以下，更佳為 1,000～30,000，進一步較佳為 3,000～30,000，特佳為 5,000～15,000。

樹脂（A）的分散度（分子量分佈、Pd、Mw/Mn）較佳為 1～5，更佳為 1～3，進一步較佳為 1.2～3.0，特佳為 1.2～2.0。分散度越小者，其解析度及光阻形狀越優異，而且，光阻圖案之側壁越平滑，粗糙度亦越優異。

【0130】 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 40.0～99.9 質量%，更佳為 60.0～90.0 質量%。

樹脂（A）可以使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0131】 [鹽（B）]

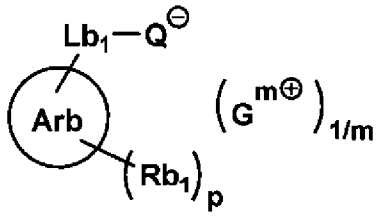
對本發明之組成物中所包含的鹽（B）進行說明。

鹽（B）係由下述通式（T1）表示的化合物。

鹽（B）可以為藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的化合物（光酸產生劑），亦可以不是光酸產生劑，較佳為藉由光化射線或放射線之照射而產生 pKa 為-1～9 的酸的化合物。

當鹽（B）係相對於從光酸產生劑（例如，後述的鹽（C）等）產生的酸而言成為相對弱酸的酸的鹽時，可起到酸擴散控制劑的作用。酸擴散控制劑作為猝滅劑發揮作用，該淬滅劑捕獲曝光時從光酸產生劑（例如，後述的鹽（C）等）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。

【0132】 [化學式 24]



(T1)

【0133】 通式（T1）中，Arb 表示芳香環。上述芳香環可以具有取代基。

Q 表示酸的殘基。

通式（T1）中的陰離子係 pKa 為-1～9 的酸的共軛鹼。

Rb_1 表示-OH、-ORb_2、-NRb_3Rb_4、-SH 或-SRb_5，複數個 Rb_1 可以相同，亦可以不同。

Rb_2 表示烷基、芳基或醯基。

Rb_3 及 Rb_4 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或醯基。

Rb_5 表示烷基、芳基或醯基。

Rb_2～Rb_5 中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。當 Arb 具有取代基時，

上述取代基和 Rb_2～Rb_5 中的至少一個可以鍵結而形成環。

Lb_1 表示單鍵或二價的連結基。Lb_1 可以以取代包含於 Rb_1 中的氫原子的形式與 Rb_1 鍵結而形成環。Lb_1 可以與 Rb_2～Rb_5 中的至少一個鍵結而形成環。當 Arb 具有取代基時，上述取代基可以與 Lb_1 鍵結而形成環。

p 表示 2～5 的整數。

G^{m+}表示 m 價的有機陽離子。m 表示 1 以上的整數。

【0134】 由通式（T1）表示的化合物之分子量較佳為 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，較佳為 100 以上。

【0135】 通式（T1）中的 Arb 表示芳香環。作為上述芳香環中所包含的環員的碳原子數較佳為 4～20，更佳為 5～15，進一步較佳為 6～10。

作為上述芳香環可以為芳香族烴環，亦可以為芳香族雜環，較佳為芳香族烴環。作為芳香族烴環，可舉出苯環、萘環、蒽環等，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。作為芳香族雜環，較佳為含有選自由氮原子、硫原子及氧原子所組成之群組中的至少一個雜原子的芳香族雜環。

【0136】 在 Arb 所表示的芳香環上鍵結有 Lb_1 及 Rb_1，然而除了此等之外，Arb 所表示的芳香環可以進一步具有取代基。作為上述取代基，例如，可舉出烷基、烯基、炔基、環烷基、芳基等碳數 1～10 之有機基。

【0137】 通式（T1）中的 Rb_1 表示-OH、-ORb_2、-NRb_3Rb_4、-SH 或-SRb_5。Rb_2 表示烷基、芳基或醯基。Rb_3 及 Rb_4 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或醯基。Rb_5 表示烷基、芳基或醯基。

Rb_2～Rb_5 所表示的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～5。

Rb_2～Rb_5 所表示的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為

6～10。作為芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

作為 Rb_2～Rb_5所表示的醯基中可以包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。醯基中可以包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～5。

Rb_2～Rb_5 所表示的醯基中可以包含的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為 6～10。作為醯基中可以包含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

Rb_1較佳為-OH、$-NH_2$或-SH。特佳為 Rb_1 中的至少一個為-OH。

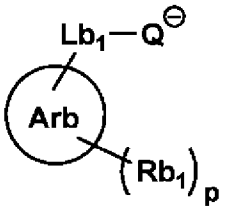
【0138】 通式（T1）中的 Lb_1 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，較佳為碳數 1～10 之有機連結基、醚基、硫醚基、羰基及此等之組合，例如，可舉出伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸炔基、伸芳基等。

【0139】 通式（T1）中的 p 表示 2～5 的整數，較佳為表示 2～4 的整數，更佳為表示 2 或 3。

【0140】 通式（T1）中的 Q 表示酸的殘基。作為酸的殘基，較佳為羧酸根陰離子基（$-COO^-$）、磺酸根陰離子基（$-SO_3^-$）、或磺醯胺基（由$-N^-SO_2R^{N1}$ 表示。R^{N1} 表示有機基，較佳為烷基、氟烷基、芳基。），更佳為羧酸根陰離子基。

通式（T1）中的陰離子（由下述通式（T1A）表示的陰離子）係 pKa 為-1～9 的酸的共軛鹼、較佳為 pKa 為 0～7 的酸的共軛鹼，更佳為 pKa 為 1～6 的酸的共軛鹼。換言之，由通式（T1A）表示的陰離子的共軛酸的 pKa 為-1～9，較佳為 0～7，更佳為 1～6。

【0141】 [化學式 25]

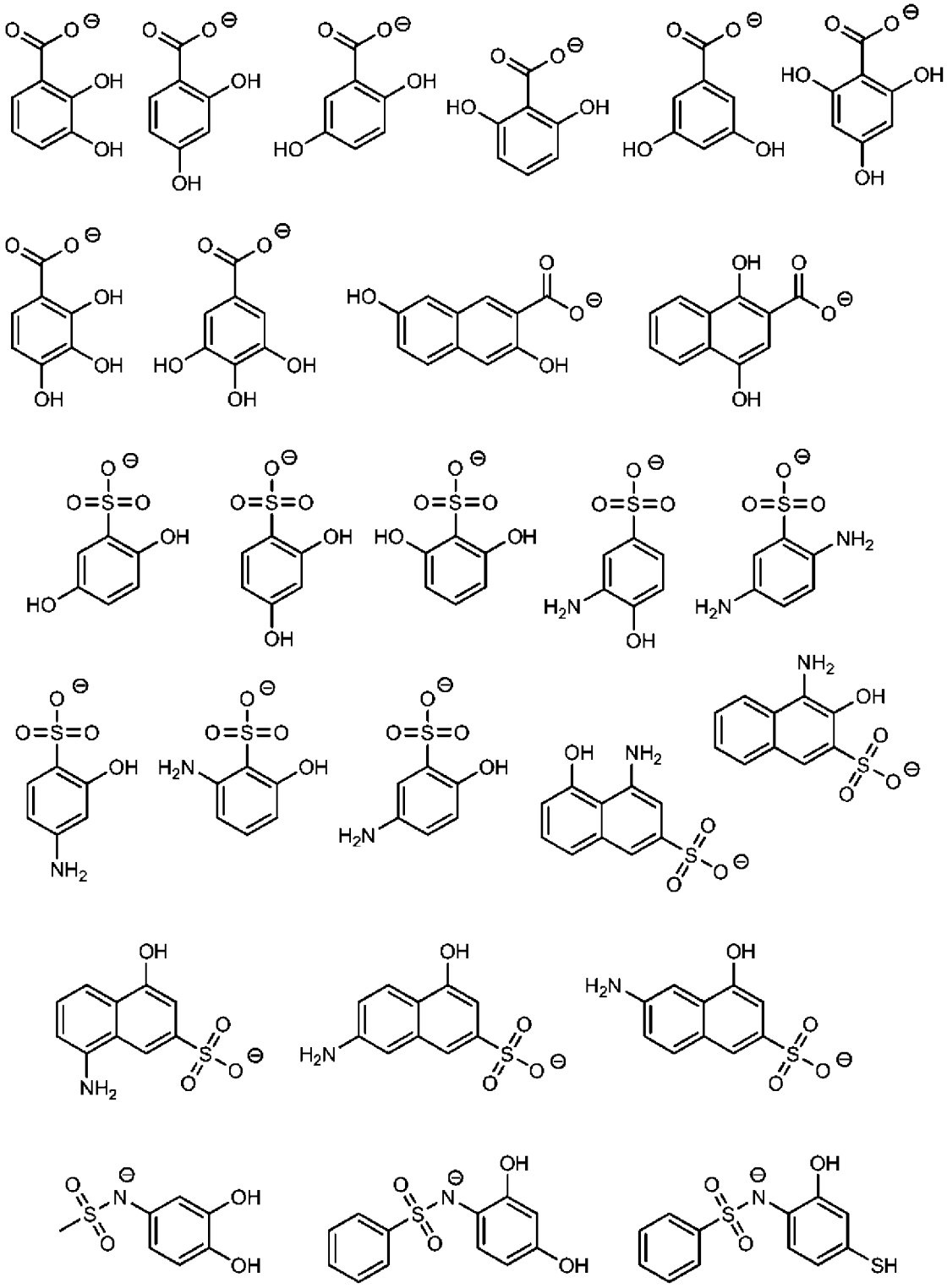


(T1A)

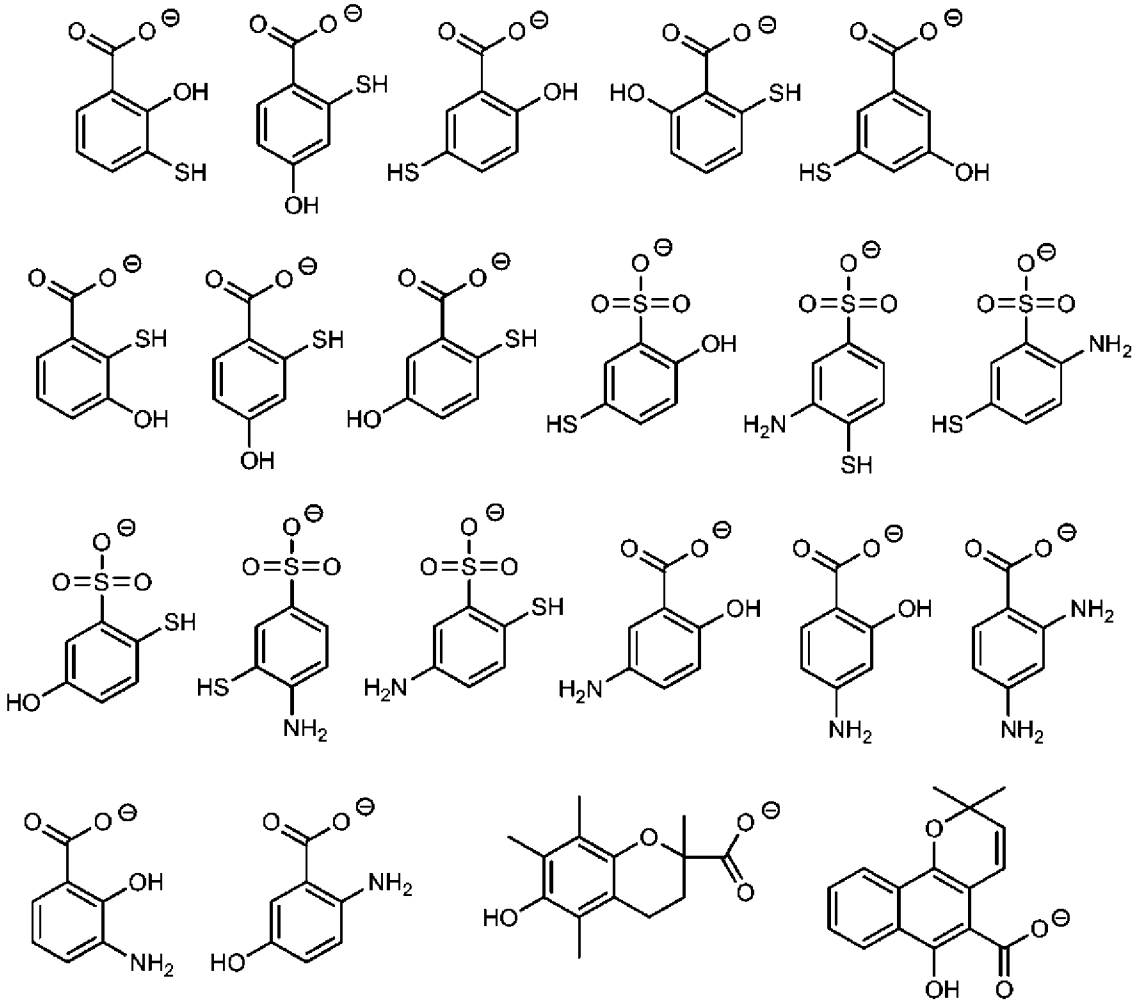
【0142】 通式（T1A）中，Arb、Q、Rb_1、Lb_1 及 p 分別表示與通式（T1）中的 Arb、Q、Rb_1、Lb_1 及 p 相同含義。

【0143】 以下示出通式（T1）中的陰離子（由通式（T1A）表示的陰離子）之具體例，但不限定於此。

【0144】 [化學式 26]



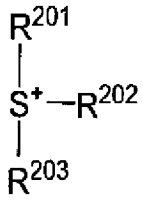
【0145】 [化學式 27]



【0146】 通式（T1）中的 G^{m+}表示 m 價的有機陽離子。m 表示 1 以上的整數，較佳為表示 1～3 的整數，更佳為表示 1 或 2，進一步較佳為表示 1。

作為 G^{m+}的有機陽離子並無特別限制。作為上述有機陽離子，較佳為銃陽離子、碘鎓陽離子或銨陽離子。作為有機陽離子，更佳為由式（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）」）。

【0147】 [化學式 28]



(ZaI)

(ZaII)

【0148】 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}～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}～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-。

【0149】 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）、陽離子（ZaI-2）、陽離子（ZaI-3b）、陽離子（ZaI-4b）。

【0150】 首先，將對陽離子（ZaI-1）進行說明。

陽離子（ZaI-1）為芳基鋶陽離子，其中，上述式（ZaI）的 R^{201}～R^{203} 的至少一個為芳基。

芳基鋶陽離子，可以係 R^{201}～R^{203} 均為芳基，亦可以係 R^{201}～R^{203} 之一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

可以係 R^{201}～R^{203} 中的一個為芳基、R^{201}～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}～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-CH_2-CH_2-O-CH_2-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。

作為芳基鋶陽離子，可舉出三芳基鋶陽離子、二芳基烷基鋶陽離子、

芳基二烷基銃陽離子、二芳基環烷基銃陽離子及芳基二環烷基銃陽離子。

【0151】 作為芳基銃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、吲哚殘基、苯並呋喃殘基及苯並噻吩殘基。當芳基銃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。

芳基銃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、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基或環己基。

【0152】 作為 R^{201}～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。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。

【0153】 接下來，將對陽離子（ZaI-2）進行說明。

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

作為 R^{201}～R^{203} 的不具有芳香環的有機基之碳數，較佳為 1～30，更佳

為 1～20。

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

【0154】 R^{201}～R^{203} 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1～10 之直鏈狀烷基或碳數 3～10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3～10 之環烷基（例如，環戊基、環己基及降冰片基）。

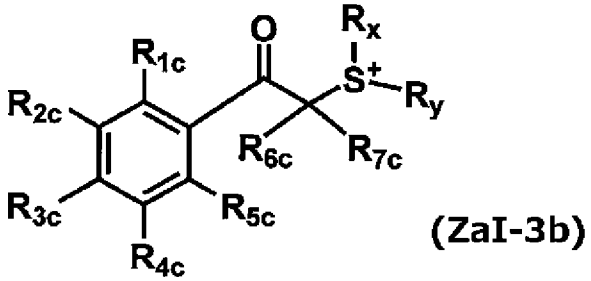
R^{201}～R^{203} 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如，碳數 1～5）、羥基、氰基或硝基取代。

R^{201}～R^{203} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基之任意組合形成酸分解性基。

【0155】 接下來，將對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0156】 [化學式 29]



(ZaI-3b)

【0157】 式（ZaI-3b）中，R_{1c}～R_{5c} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、環烷基羰氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷硫基或芳硫基。

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

R_x 及 R_y 分別獨立地表示烷基、環烷基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、

烷氧基羰基烷基、烯丙基或乙烯基。

R_{1c}～R_{7c}、以及 R_x及 R_y的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基之任意組合形成酸分解性基。

【0158】 R_{1c}～R_{5c}中的任意兩個以上、R_{5c}與 R_{6c}、R_{6c}與 R_{7c}、R_{5c}與 R_x、及 R_x與 R_y可以分別相互鍵結而形成環，該環可以分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

作為上述環，可舉出芳香族或非芳香族烴環、芳香族或非芳香族雜環、及兩個以上的此等環組合而成的多環稠環。作為環，可舉出 3～10 員環，較佳為 4～8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

【0159】 作為 R_{1c}～R_{5c}中的任意兩個以上、R_{6c}與 R_{7c}、及 R_x與 R_y鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的伸甲基可以被氧原子等雜原子所取代。

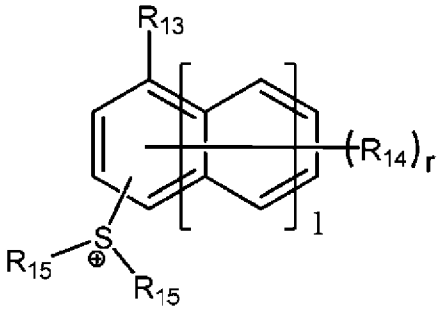
作為 R_{5c}與 R_{6c}、及 R_{5c}與 R_x鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出伸甲基及伸乙基等。

【0160】 R_{1c}～R_{5c}、R_{6c}、R_{7c}、R_x、R_y、以及 R_{1c}～R_{5c}中的任意兩個以上、R_{5c}與 R_{6c}、R_{6c}與 R_{7c}、R_{5c}與 R_x、及 R_x與 R_y分別相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0161】 接下來，將對陽離子（ZaI-4b）進行說明。

陽離子（ZaI-4b）為由下述式（ZaI-4b）表示的陽離子。

【0162】 [化學式 30]



(ZaI-4b)

【0163】 式（ZaI-4b）中，l表示0～2的整數，r表示0～8的整數。

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

R_{14}表示羥基、鹵素原子（例如，氟原子及碘原子等）、烷基、鹵代烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或包含環烷基的基團（可以為環烷基本身，亦可以為部分包含環烷基的基團）。此等基團可以具有取代基。當存在複數個 R_{14}時，分別獨立地表示羥基等上述基團。

R_{15}分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。兩個 R_{15}可以相互鍵結而形成環。當兩個 R_{15}相互鍵結而形成環時，環骨架內可以含有氧原子或氮原子等雜原子。

在一態樣中，較佳為兩個 R_{15}為伸烷基，且相互鍵結而形成環結構。此外，上述烷基、上述環烷基及上述萘基、以及兩個 R_{15}相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0164】 在式（ZaI-4b）中，R_{13}、R_{14}及 R_{15}的烷基可以為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1～10。烷基較佳為甲基、乙基、正丁基或第三丁基等。

R_{13}～R_{15}、以及 R_x 及 R_y 的各取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基之任意組合形成酸分解性基。

【0165】 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。

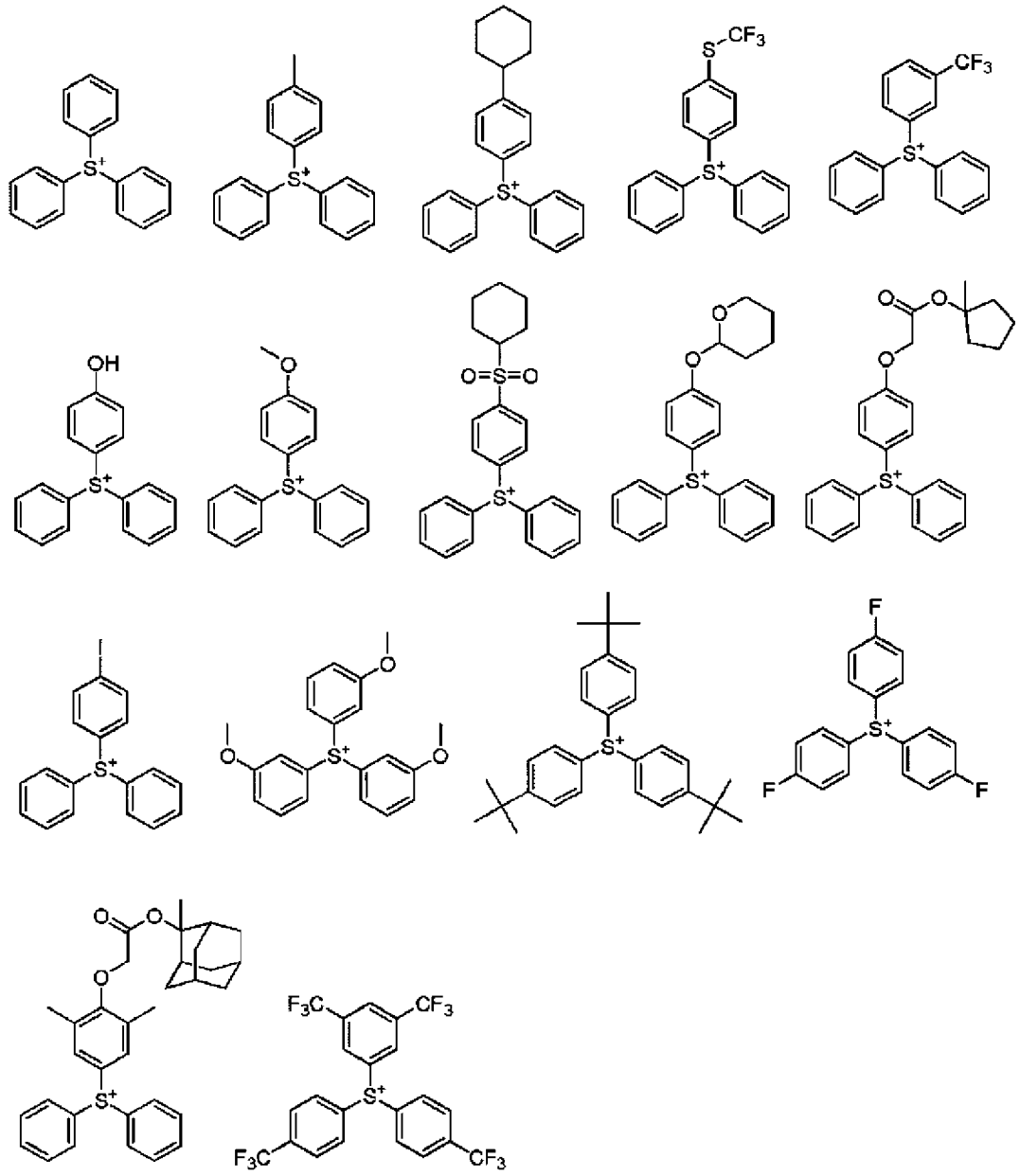
作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯並呋喃及苯並噻吩。

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）。

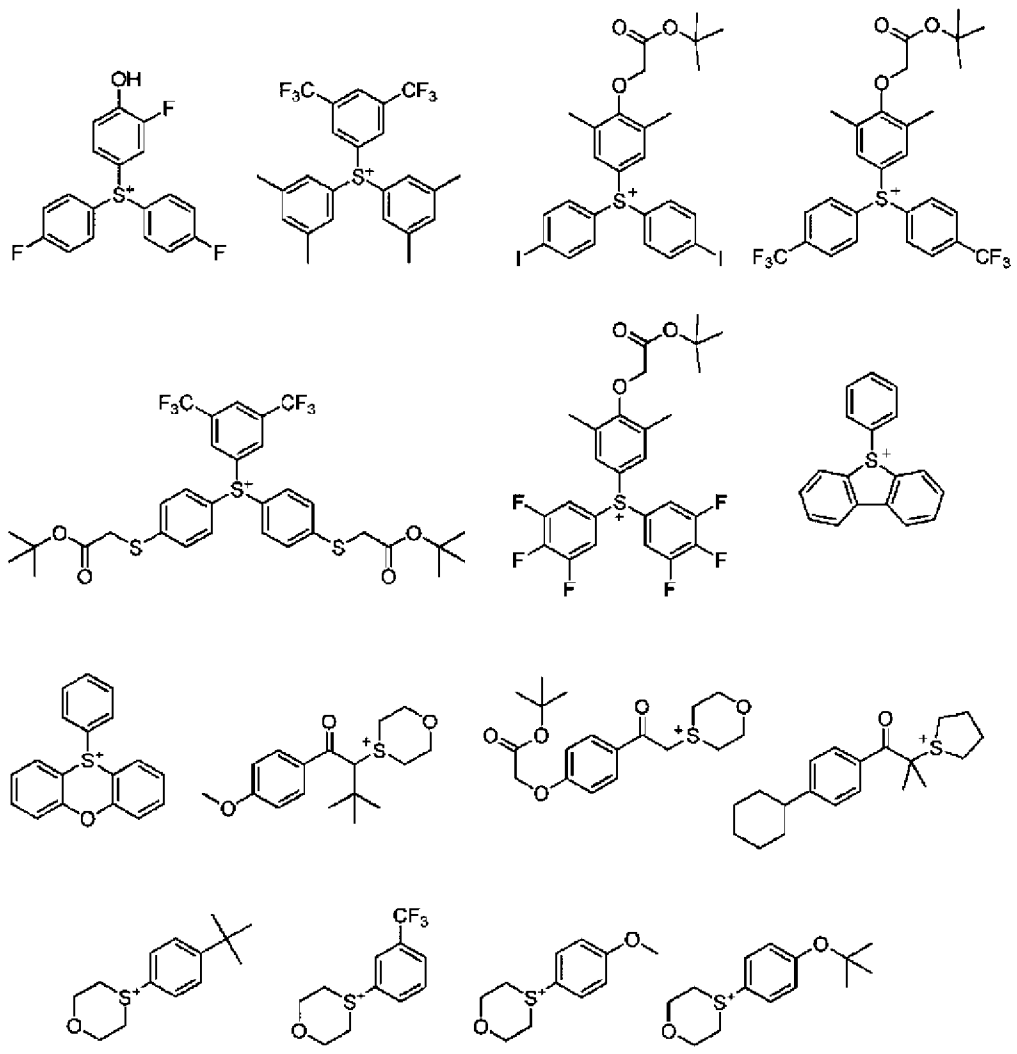
【0166】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如，碳數 1～15）、環烷基（例如，碳數 3～15）、芳基（例如，碳數 6～15）、烷氧基（例如，碳數 1～15）、鹵素原子、羥基及苯硫基。又，R^{204} 及 R^{205} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基的任意組合形成酸分解性基。

【0167】 以下示出有機陽離子之具體例，但不限定於此。

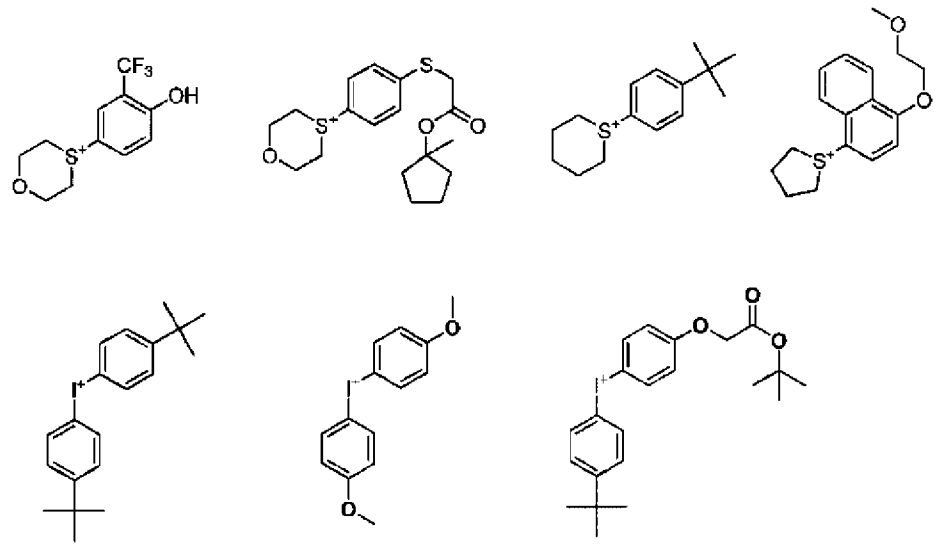
【0168】 [化學式 31]



【0169】 [化學式 32]



【0170】 [化學式 33]



【0171】 鹽（B）之含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較

佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上，進一步較佳為 1.0 質量%以上。鹽（B）之含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 30.0 質量%以下，更佳為 20.0 質量%以下，進一步較佳為 15.0 質量%以下。

鹽（B）可以使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0172】 本發明之組成物可以含有藉由鹽（B）的氧化而產生的化合物（雜質）。作為藉由鹽（B）的氧化而產生的化合物，具體而言可舉出具有醌結構的化合物。上述雜質之含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 1.0 質量%以下，更佳為 0.1 質量%以下，進一步較佳為 0.01 質量%以下。

【0173】 本發明之組成物除了樹脂（A）及鹽（B）之外，還可以含有其他成分。

【0174】 [鹽（C）]

本發明之組成物可以含有與上述鹽（B）相異，且藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的鹽（C）。

藉由光化射線或放射線之照射而從鹽（C）產生的酸的 pKa，較佳為小於鹽（B）的陰離子的共軛酸的 pKa。從鹽（C）產生的酸的 pKa 與鹽（B）的陰離子的共軛酸的 pKa 之間的差的絕對值，較佳為 0.1 以上且小於 20，更佳為 1 以上且小於 15，特佳為 2 以上且小於 10。

鹽（C）可以為低分子化合物之形態，亦可以為組入至聚合物（例如，樹脂（A））之一部分中之形態。又，亦可以併用低分子化合物之形態與組入聚合物（例如，樹脂（A））之一部分中之形態。

當鹽（C）為低分子化合物的形態時，鹽（C）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，

較佳為 100 以上。

鹽（C）為組入至聚合物之一部分中之形態時，可以組入至樹脂（A）之一部分，亦可以組入至與樹脂（A）相異的樹脂中。

【0175】 作為鹽（C），例如，可舉出由「G_1^+ X^-」表示的化合物（鎓鹽），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。

【0176】 在由「G_1^+ X^-」表示的化合物中，G_1^+表示有機陽離子。上述有機陽離子的較佳範圍及具體例與上述通式（T1）中的 G^{m+}相同。

【0177】 在由「G_1^+ 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。

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。

【0178】 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）。

【0179】 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。

【0180】　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）。

【0181】　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，可舉出苄基、苯乙基、萘甲基、萘乙基、及萘丁基。

【0182】　作為磺醯亞胺陰離子，例如，可舉出糖精陰離子。

【0183】　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。

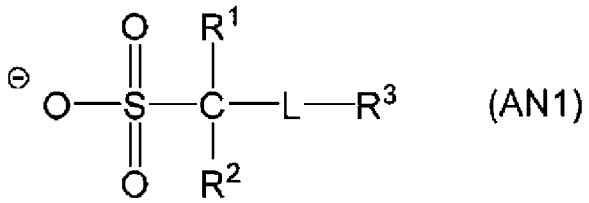
【0184】　作為其他非親核性陰離子，例如，可舉出氟化磷（例如，PF_6^-）、氟化硼（例如，BF_4^-）、及氟化銻（例如，SbF_6^-）。

【0185】　作為非親核性陰離子，較佳為磺酸的至少 α 位被氟原子取代

的脂肪族磺酸陰離子、被氟原子或具有氟原子的基團取代的芳香族磺酸陰離子、烷基被氟原子取代的雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、或烷基被氟原子取代的參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子。其中，更佳為全氟脂肪族磺酸陰離子（較佳為碳數 4～8）、或具有氟原子的苯磺酸陰離子，進一步較佳為九氟丁烷磺酸陰離子、全氟辛烷磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、或 3,5-雙（三氟甲基）苯磺酸陰離子。

【0186】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN1）表示的陰離子。

【0187】 [化學式 34]



(AN1)

【0188】 式（AN1）中，R^1及 R^2分別獨立地表示氫原子或取代基。

取代基並無特別限制，較佳為非拉電子基之基團。作為非拉電子基之基團，例如，可舉出烴基、羥基、氧烴基、氧羰基烴基、胺基、烴取代的胺基、及烴取代的醯胺基。

作為非拉電子基之基團，分別獨立地，較佳為-R’、-OH、-OR’、-OCOR’、$-NH_2$、$-NR'_2$、-NHR’、或-NHCOR’。R’為一價的烴基。

【0189】 作為由上述 R’表示的一價的烴基，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、及丁基等烷基；乙烯基、丙烯基、及丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、及丁炔基等炔基等一價的直鏈狀或支鏈狀的烴基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、及金剛烷基等環烷基；環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、及降冰片烯基等環烯基等一價的脂環烴基；苯基、甲苯基、二

甲苯基、三甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、及甲基蒽基等芳基；苄基、苯乙基、苯丙基、萘甲基、蒽甲基等芳烷基等一價的芳香族烴基。

其中，R^1及R^2，分別獨立地，較佳為烴基（較佳為環烷基）或氫原子。

【0190】 L表示二價的連結基。

當存在複數個L時，L可以分別相同亦可以不同。

作為二價的連結基，例如，可舉出-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基（較佳為碳數1～6）、伸環烷基（較佳為碳數3～15）、伸烯基（較佳為碳數2～6）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。其中，作為二價的連結基，較佳為-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、$-SO_2-$、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-伸烷基-、或-CONH-伸烷基-，更佳為-O-CO-O-、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-、-CONH-、$-SO_2-$、或-COO-伸烷基-。

【0191】 作為L，例如，較佳為由下述式（AN1-1）表示的基團。

$$*^a\text{-}(CR^{2a}{}_2)_X\text{-}Q\text{-}(CR^{2b}{}_2)_Y\text{-}*^b \quad (AN1\text{-}1)$$

【0192】 式（AN1-1）中，$*^a$表示與式（AN1）中之R^3的鍵結位置。

$*^b$表示與式（AN1）中之$-C(R^1)(R^2)-$的鍵結位置。

X及Y分別獨立地表示0～10的整數，較佳為0～3的整數。

R^{2a}及R^{2b}分別獨立地表示氫原子或取代基。

當分別存在複數個R^{2a}及R^{2b}時，存在複數個之R^{2a}及R^{2b}可以分別相同亦可以不同。

其中，當Y為1以上時，與式（AN1）中的$-C(R^1)(R^2)-$直接鍵結的$CR^{2b}{}_2$中的R^{2b}係氟原子以外者。

Q表示$*^A\text{-O-CO-O-}*^B$、$*^A\text{-CO-}*^B$、$*^A\text{-CO-O-}*^B$、$*^A\text{-O-CO-}*^B$、$*^A\text{-O-}*^B$、$*^A\text{-S-}*^B$、或$*^A\text{-}SO_2\text{-}*^B$。

其中，當式（AN1-1）中的 X+Y 為 1 以上，並且，式（AN1-1）中的 R^{2a} 及 R^{2b} 均為氫原子時，Q 表示$*^{A}$-O-CO-O-$*^{B}$、$*^{A}$-CO-$*^{B}$、$*^{A}$-O-CO-$*^{B}$、$*^{A}$-O-$*^{B}$、$*^{A}$-S-$*^{B}$、或$*^{A}$-SO_2-$*^{B}$。

$*^{A}$ 表示式（AN1）中之 R^3 側的鍵結位置，$*^{B}$ 表示式（AN1）中之-SO_3^-側的鍵結位置。

【0193】　式（AN1）中，R^3 表示有機基。

上述有機基只要具有一個以上的碳原子，則並無特別限制，可以為直鏈狀的基團（例如，直鏈狀的烷基）、支鏈狀的基團（例如，第三丁基等支鏈狀的烷基），亦可以為環狀的基團。上述有機基可以具有取代基，亦可以不具有取代基。上述有機基可以具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。

【0194】　其中，R^3 較佳為具有環狀結構的有機基。上述環狀結構可以為單環亦可以為多環，亦可以具有取代基。包含環狀結構的有機基中的環較佳為與式（AN1）中的 L 直接鍵結。

具有上述環狀結構的有機基，例如，可以具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。雜原子可以取代形成環狀結構的一個以上的碳原子。

具有上述環狀結構的有機基，例如，較佳為環狀結構的烴基、內酯環基、及磺內酯環基。其中，具有上述環狀結構的有機基，較佳為具有環狀結構的烴基。

上述環狀結構的烴基，較佳為單環或多環的環烷基。此等基團可以具有取代基。

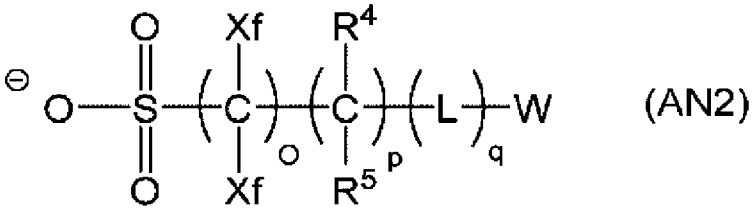
上述環烷基可以為單環（環己基等）或多環（金剛烷基等），碳數較佳為 5～12。

作為上述內酯基及磺內酯基，例如，在由上述式（LC1-1）～（LC1-21）表示的結構及由式（SL1-1）～（SL1-3）表示的結構的任一結構中，較佳為從構成內酯結構或磺內酯結構的環員原子中去除一個氫原子而成的基團。

【0195】　作為非親核性陰離子，可以為苯磺酸陰離子，較佳為被支鏈狀的烷基或環烷基取代的苯磺酸陰離子。

【0196】　作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN2）表示的陰離子。

【0197】　[化學式 35]



(AN2)

【0198】　式（AN2）中，o 表示 1～3 的整數。p 表示 0～10 的整數。q 表示 0～10 的整數。

【0199】　Xf 表示氫原子、氟原子、被至少一個氟原子取代的烷基、或不具有氟原子的有機基。該烷基的碳數，較佳為 1～10，更佳為 1～4。作為被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1～4 之全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3，進一步較佳為兩者的 Xf 均為氟原子。

【0200】　R^4 及 R^5 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或被至少一個氟原子取代的烷基。當存在複數個 R^4 及 R^5 時，R^4 及 R^5 可以分別相同亦可以不同。

由 R^4 及 R^5 表示的烷基，較佳為碳數 1～4。上述烷基可以具有取代基。

作為 R^4 及 R^5，較佳為氫原子。

【0201】 L 表示二價的連結基。L 的定義與式（AN1）中的 L 同義。

【0202】 W 表示含有環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀有機基。

作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基及雜環基。

脂環基可以為單環，亦可以為多環。作為單環的脂環基，例如，可舉出環戊基、環己基、及環辛基等單環的環烷基。作為多環的脂環基，例如，可舉出降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等碳數 7 以上的具有大體積結構的脂環基。

【0203】 芳基可以為單環或多環。作為上述芳基，例如，可舉出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

雜環基可以為單環或多環。其中，為多環的雜環基時，能夠進一步抑制酸的擴散。雜環基可以具有芳香族性，亦可以不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如，可舉出呋喃環、噻吩環、苯並呋喃環、苯并噻吩環、二苯並呋喃環、二苯並噻吩環及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如，可舉出四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環、及十氫異喹啉環。作為雜環基中的雜環，較佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環、或十氫異喹啉環。

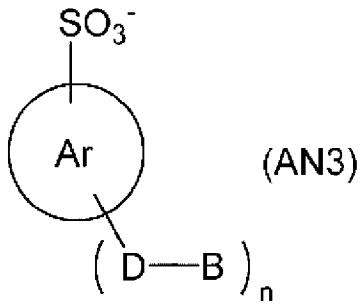
【0204】 上述環狀有機基可以具有取代基。作為上述取代基，例如，可舉出烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者，較佳為碳數 1～12）、環烷基（可以為單環、多環、及螺環中之任一者，較佳為碳數 3～20）、芳基（較佳為碳數 6～14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基、及磺酸酯基。此外，構成環狀有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可以為羰基碳。

【0205】 作為由式（AN2）表示的陰離子，較佳為 SO_3^--CF_2-CH_2-

$OCO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^-CF_2-CHF-CH_2-OCO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^-CF_2-COO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-(L)_q-W$、或 $SO_3^-CF_2-CH(CF_3)-OCO-(L)_{q'}-W$。在此，L、q 及 W 與式（AN2）相同。q'表示 0～10 的整數。

【0206】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN3）表示的芳香族磺酸陰離子。

【0207】 [化學式 36]



【0208】 式（AN3）中，Ar 表示芳基（苯基等），可以進一步具有磺酸陰離子及-(D-B)基以外的取代基。作為可以進一步具有的取代基，例如，可舉出氟原子及羥基。

n 表示 0 以上的整數。作為 n，較佳為 1～4，更佳為 2～3，進一步較佳為 3。

【0209】 D 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，可舉出醚基、硫醚基、羰基、亞碸基、碸基、磺酸酯基、酯基、及由此等兩種以上之組合構成的基團。

【0210】 B 表示烴基。

作為 B，較佳為脂肪族烴基，更佳為異丙基、環己基、或可以進一步具有取代基的芳基（三環己基苯基等）。

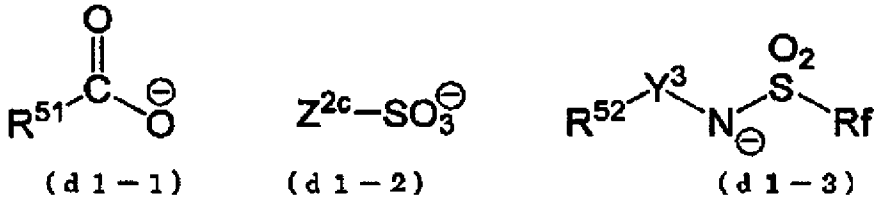
【0211】 作為非親核性陰離子，亦較佳為二磺醯胺陰離子。

例如，二磺醯胺陰離子為由 $N^-(SO_2-R^q)_2$ 表示的陰離子。

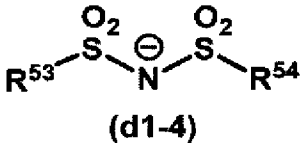
在此，R^q 表示可以具有取代基的烷基，較佳為氟烷基，更佳為全氟烷基。兩個 R^q 可以相互鍵結而形成環。兩個 R^q 相互鍵結而形成的基團，較佳為可以具有取代基的伸烷基，佳為氟伸烷基，進一步較佳為全氟伸烷基。上述伸烷基的碳數較佳為 2～4。

【0212】　又，作為非親核性陰離子，亦可舉出由下述式（d1-1）～（d1-4）表示的陰離子。

【0213】　[化學式 37]



【0214】　[化學式 38]



【0215】　式（d1-1）中，R^{51} 表示可以具有取代基（例如，羥基）的烴基（例如，苯基等芳基）。

【0216】　式（d1-2）中，Z^{2c} 表示可以具有取代基的碳數 1～30 之烴基（其中，與 S 相鄰的碳原子未被氟原子所取代）。

Z^{2c} 中的上述烴基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，亦可以具有環狀結構。又，上述烴基中的碳原子（較佳為上述烴基具有環狀結構時的、作為環員原子的碳原子）可以為羰基碳（-CO-）。作為上述烴基，例如，可舉出具有可以具有取代基的降冰片基的基團。形成上述降冰片基的碳原子可以為羰基碳。

式（d1-2）中的「Z^{2c}-SO_3^-」較佳為與由上述的式（AN1）～（AN3）表示的陰離子相異。例如，Z^{2c} 較佳為芳基以外者。例如，Z^{2c} 中相對於-

SO_3^-，α 位及 β 位的原子較佳為具有氟原子作為取代基的碳原子以外的原子。例如，Z^{2c} 中相對於-SO_3^-，α 位的原子及/或 β 位的原子較佳為環狀基中的環員原子。

【0217】 式（d1-3）中，R^{52} 表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基），Y^3 為直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、伸芳基、或羰基，Rf 表示烴基。

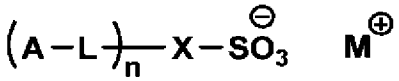
【0218】 式（d1-4）中，R^{53} 及 R^{54} 分別獨立地表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基）。R^{53} 及 R^{54} 可以相互鍵結而形成環。

【0219】 有機陰離子可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0220】 鹽（C）較佳為具有藉由酸的作用分解的基團。

鹽（C）較佳為由下述通式（U1）表示的化合物。

【0221】 [化學式 39]



(U1)

【0222】 通式（U1）中，L 表示單鍵或二價的連結基。當存在複數個 L 時，複數個 L 可以相同，亦可以不同。

A 表示藉由酸的作用分解的基團。當存在複數個 A 時，複數個 A 可以相同，亦可以不同。

n 表示 1～5 的整數。

X 表示 n+1 價的連結基。

M^+表示鋶離子或碘鎓離子。

【0223】 通式（U1）中，X 表示 n+1 價的連結基。

作為 X 所表示的連結基並無特別限定，例如，可舉出脂肪族基（可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀中之任一者）、芳香族基、-O-、-CO-、-COO-、-

OCO-、及將此等之兩個以上的基團組合而成的基團。

作為上述脂肪族基，較佳為去除烷基（可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～10 之烷基）的 n 個氫原子而成的基團，及去除環烷基（可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 5～10 之環烷基）的 n 個氫原子而成的基團。

上述脂肪族基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述取代基 T。

上述脂肪族基可以在碳-碳原子之間具有雜原子（例如，硫原子、氧原子、氮原子等）。

【0224】 作為上述芳香族基，較佳為去除芳基（較佳為碳數 6～20、更佳為碳數 6～18 之芳基。又，上述芳基還較佳為碳數 6～10 之芳基。作為上述芳基之具體例，例如可舉出苯基，三聯苯基等。）的 n 個氫原子而成的基團。

上述芳香族基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述取代基 T。

上述芳香族基在碳-碳原子之間具有雜原子（例如，硫原子、氧原子、氮原子等）。

【0225】 X 較佳為 n+1 價的芳香族基。

【0226】 通式（U1）中，n 表示 1～5 的整數，較佳為表示 1～3 的整數，更佳為表示 2 或 3，進一步較佳為表示 3。

【0227】 通式（U1）中，L 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L 所表示的二價的連結基並無特別限定，例如，可舉出脂肪族基（可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀中之任一者）、芳香族基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、及將此等之兩個以上的基團組合而成的基團。

作為上述脂肪族基，較佳為伸烷基（可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，較佳為碳數 1～20 之伸烷基，更佳為碳數 1～10 之伸烷基）、及伸環烷基（可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 3～20），更佳為碳數 5～10 之伸環烷基）。

上述脂肪族基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述取代基 T。

上述脂肪族基可以在碳-碳原子之間具有雜原子（例如，硫原子、氧原子、氮原子等）。

【0228】　作為上述芳香族基，較佳為伸芳基（較佳為碳數 6～20、更佳為碳數 6～10 之伸芳基）。

上述芳香族基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述取代基 T。

上述芳香族基在碳-碳原子之間具有雜原子（例如，硫原子、氧原子、氮原子等）。

【0229】　L 較佳為伸芳基。

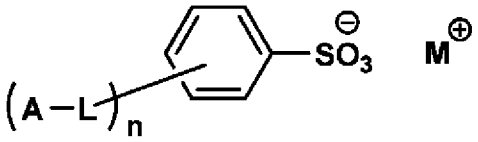
【0230】　通式（U1）中，A 表示藉由酸的作用分解的基團。

作為 A 所表示的藉由酸的作用分解的基團（酸分解性基）並無特別限定，例如，可舉出上述樹脂（A）中記載之酸分解性基。酸分解性基較佳為具有極性基被藉由酸的作用分解並脫離的基團（脫離基）保護之結構。作為極性基，較佳為羧基、酚性羥基、醇性羥基。

【0231】　M^+表示鋶離子或碘鎓離子，具體例及較佳範圍與上述通式（T1）中的 G^{m+}表示鋶離子或碘鎓離子時的具體例及較佳範圍相同。

【0232】　鹽（C）較佳為由下述通式（U2）表示的化合物。

【0233】　[化學式 40]



(U2)

【0234】 通式（U2）中，L、A、n 及 M^+分別表示與通式（U1）中的 L、A、n 及 M^+相同含義。

【0235】 鹽（C），可以為選自由化合物（I）～（II）所組成之群組中的至少一種。

【0236】 （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。

【0237】 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 a1 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 a2，並且上述酸解離常數 a2 大於上述酸解離常數 a1。

【0238】 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 a1 及酸解離常數 a2，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 pKa 為酸解離常數 a1，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 pKa 為酸解離常數 a2。

【0239】 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 a1。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 a2。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 a2 的值大於複數個酸解離常數 a1 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。

【0240】 酸解離常數 a1 及酸解離常數 a2 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。

當化合物（I）具有兩個以上的結構部位 X 時，結構部位 X 可以分別相同亦可以不同。又，兩個以上的上述 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。

【0241】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a1（存在複數個酸解離常數 a1 時為最大值）與酸解離常數 a2 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 a1（存在複數個酸解離常數 a1 時為最大值）與酸解離常數 a2 之差（絕對值）的上限值並無特別限制，例如，為 16 以下。

【0242】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a2 較佳為 20 以下，更佳為 15 以下。作為酸解離常數 a2 的下限值，較佳為-4 以上。

【0243】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a1 較佳為小於鹽（B）的陰離子的共軛酸的 pKa。酸解離常數 a1 與鹽（B）的陰離子的共軛酸的 pKa 之差的絕對值較佳為 0.1 以上且小於 20，更佳為 1 以上且小於 15，特佳為 2 以上且小於 10。

【0244】 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。

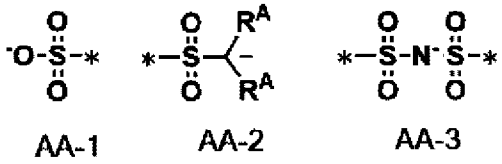
作為陰離子部位 A_1^-，較佳為可形成酸解離常數小的酸性部位者，其中，更佳為式（AA-1）～（AA-3）中之任一者，進一步較佳為式（AA-1）及（AA-3）中之任一者。

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。

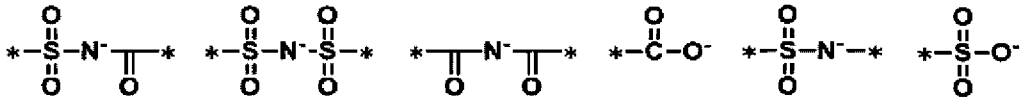
式（AA-2）中，R^A 表示一價的有機基。由 R^A 表示的一價的有機基並無特別限制，例如，可舉出氰基、三氟甲基及甲磺醯基。

【0245】 [化學式 41]



AA-1 AA-2 AA-3

【0246】 [化學式 42]



BB-1 BB-2 BB-3 BB-4 BB-5 BB-6

【0247】 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 G_1^+表示的有機陽離子。

【0248】 （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。

【0249】 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。

【0250】　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 a1 的較佳範圍與上述化合物 PI 中的酸解離常數 a1 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 a1。

【0251】　酸解離常數 a1 可藉由上述的酸解離常數的測定方法而求出。

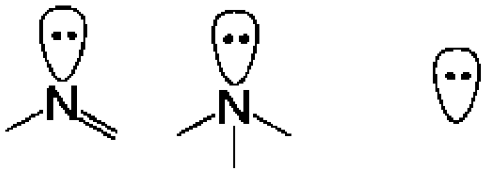
上述化合物 PII 相當於對化合物（II）照射光化射線或放射線時所產生的酸。

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。

【0252】　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。

【0253】　[化學式 43]

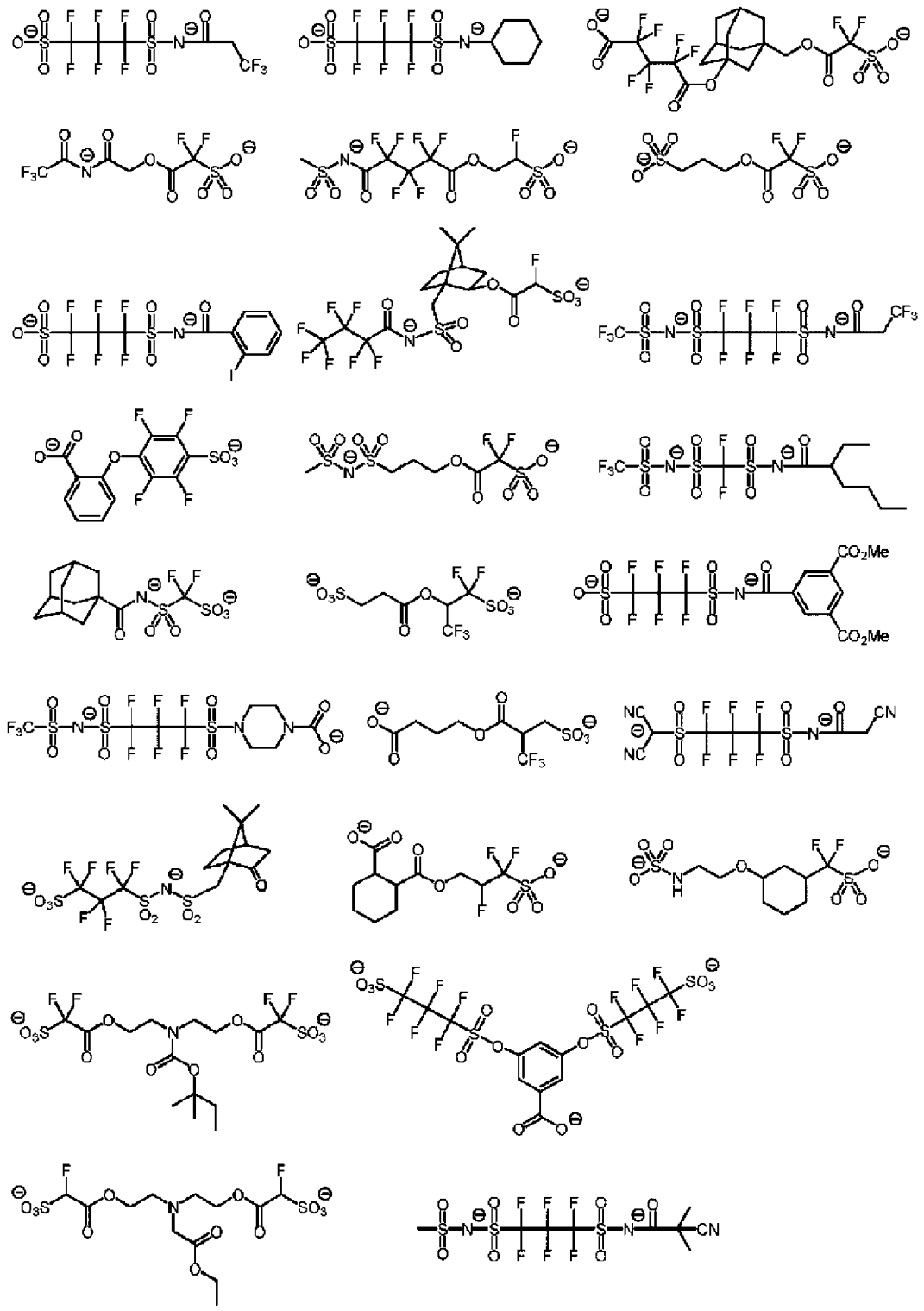


非共用電子對

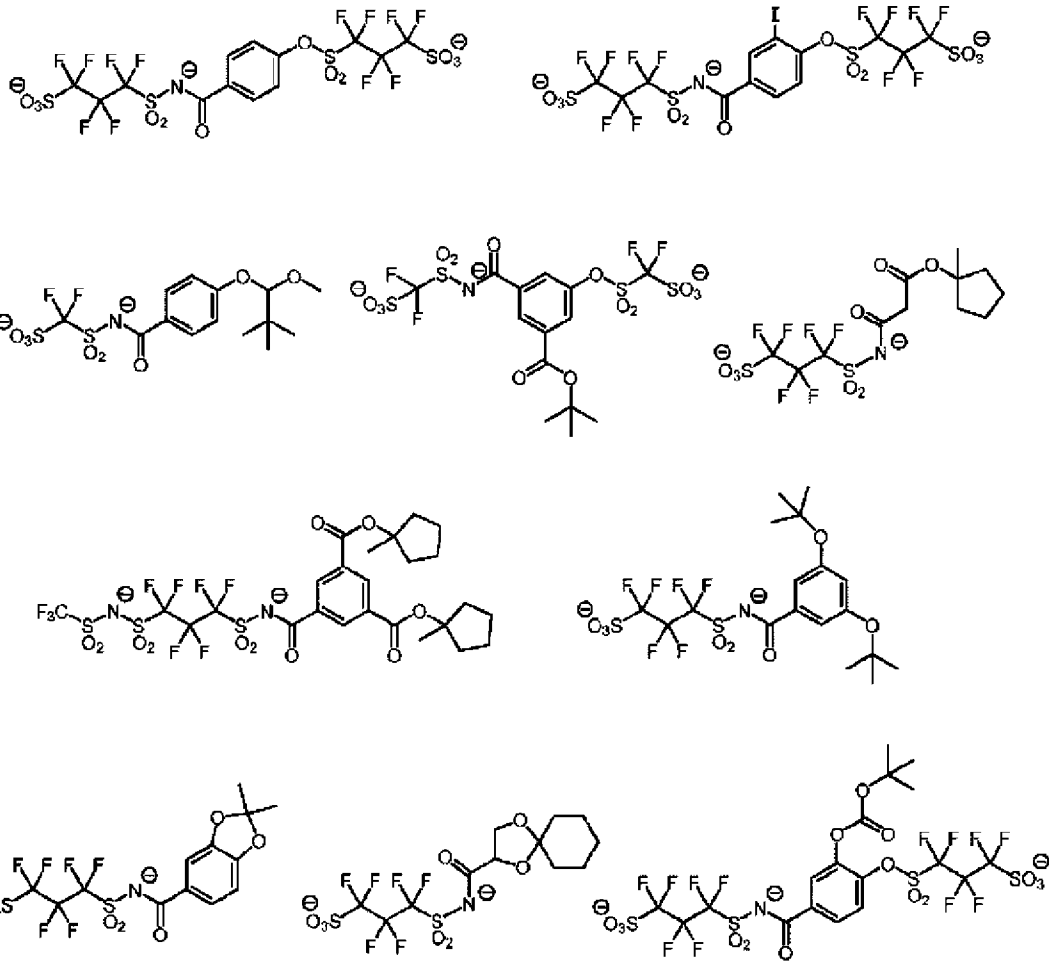
【0254】 作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1～3 級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構，其中，較佳為 1～3 級胺結構。

【0255】 例示出化合物（I）及化合物（II）可能具有的陽離子以外的部位，但不限定於此。

【0256】 [化學式 44]

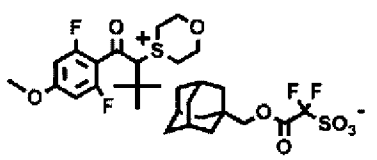


【0257】 [化學式 45]

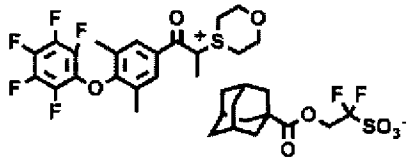


【0258】 以下示出鹽（C）之具體例，但不限定於此。

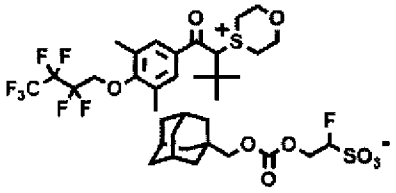
【0259】 [化學式 46]



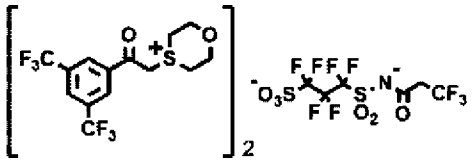
X-1



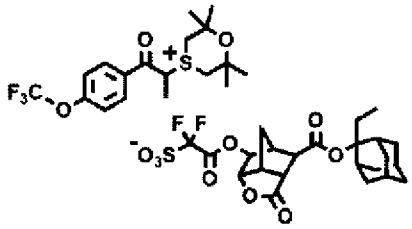
X-2



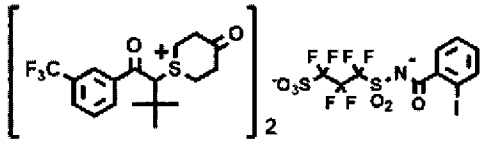
X-3



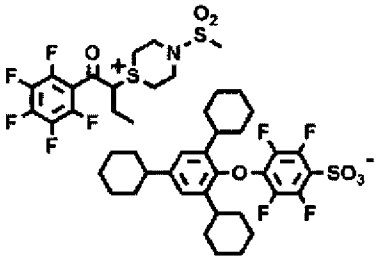
X-4



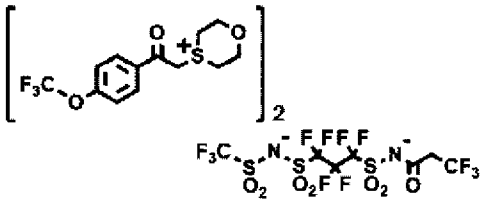
X-5



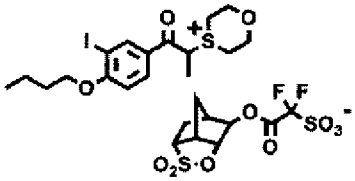
X-6



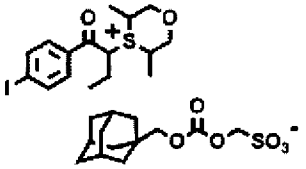
X-7



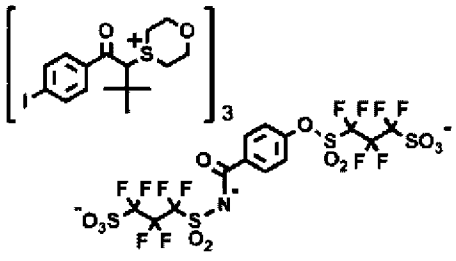
X-8



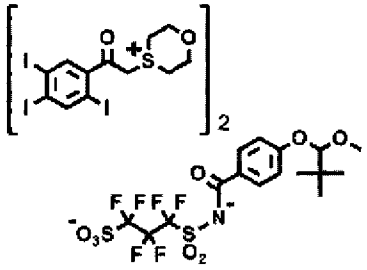
X-9



X-10

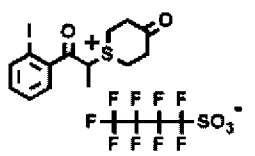


X-11

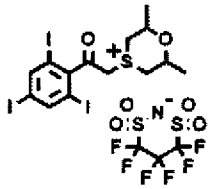


X-12

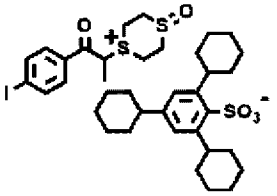
【0260】 [化學式 47]



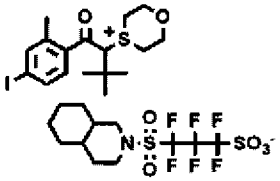
X-13



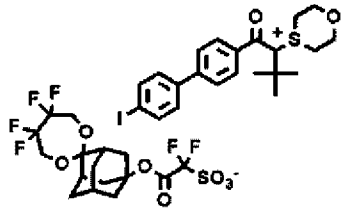
X-14



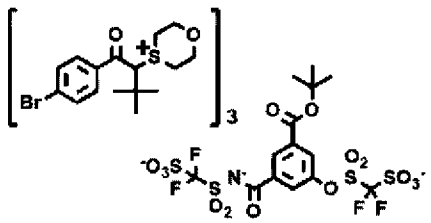
X-15



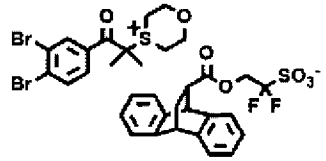
X-16



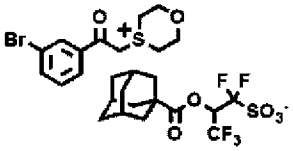
X-17



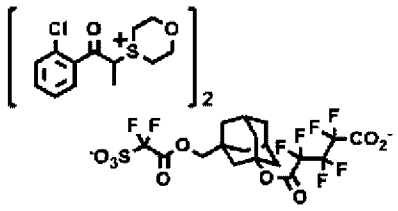
X-18



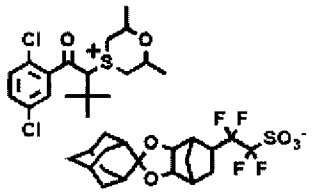
X-19



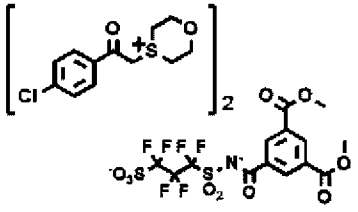
X-20



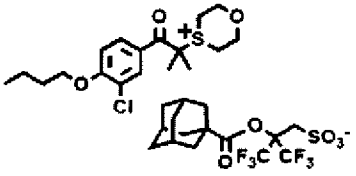
X-21



X-22



X-23



X-24

【0261】 當本發明之組成物含有鹽（C）時，鹽（C）之含量，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。鹽（B）之含量，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 30.0 質量%以下，進一步較佳為 25.0 質量%以下。

鹽（C）可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0262】 [酸擴散控制劑]

如上所述，鹽（B）可以起到酸擴散控制劑的作用，但本發明之組成物除了鹽（B）之外，還可以進一步含有酸擴散控制劑。

酸擴散控制劑作為猝滅劑發揮作用，該淬滅劑捕獲曝光時從光酸產生劑（例如，鹽（C）等）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。

酸擴散控制劑之種類並無特別限制，例如，可舉出鹼性化合物（DA）、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（DB）、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（DC）。

作為化合物（DC），可舉出相對於從光酸產生劑（例如，鹽（C）等）產生的酸而言成為相對弱酸的酸的鎓鹽化合物（DD）、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（DE）。

作為鹼性化合物（DA）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（DE）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 號公報之段落[0164]中所記載者，作為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（DB）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鎓鹽化合物（DD）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。

【0263】 除了上述之外，例如，可較佳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。

【0264】 當本發明之組成物中含有鹽（B）之外的酸擴散控制劑時，上述酸擴散控制劑的含量，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 0.5～15.0 質量%。

鹽（B）之外的酸擴散控制劑，可以使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0265】 [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。

【0266】 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。

【0267】 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%。

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

【0268】 [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。

【0269】 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%。

界面活性劑可以使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0270】 [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、內酯及碳酸伸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。

【0271】 從提高本發明之組成物的塗佈性和減少圖案的顯影缺陷數量的觀點而言，較佳為將上述溶劑與上述樹脂組合起來。由於上述樹脂的溶解性、沸點及粘度的平衡良好，上述溶劑能夠抑制光阻膜的膜厚不均及旋塗過程中產生析出物等。

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。

【0272】 當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%。

【0273】 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。

【0274】 [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）。

【0275】 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。

【0276】 本發明之組成物可較佳地用作 EUV 曝光用感光性組成物。

EUV 光的波長為 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，導致邊緣粗糙度（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。

【0277】 由下述式（1）求出的 A 值高時，由光阻組成物形成的光阻膜的 EUV 光及電子束的吸收效率變高，可有效降低光子散粒雜訊。A 值表示光阻膜的質量比的 EUV 光及電子束的吸收效率。

式（1）：A=([H]×0.04+[C]×1.0+[N]×2.1+[O]×3.6+[F]×5.6+[S]×1.5+[I]×39.5)/([H]×1+[C]×12+[N]×14+[O]×16+[F]×19+[S]×32+[I]×127)

A 值較佳為 0.120 以上。上限並無特別限制，但 A 值太大時，光阻膜的 EUV 光及電子束透過率會降低，光阻膜中的光學圖像輪廓劣化，結果難以得到良好的圖案形狀，因此較佳為 0.240 以下，更佳為 0.220 以下。

【0278】 此外，式（1）中，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[C]表示源自總固體成分的碳原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[N]表示源自總固體成分的氮原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[O]表示源自總固體成分的氧原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[F]表示源自總固體成分的氟原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[S]表示源自總固體成分的硫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[I]表示源自總固體成分的碘原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比。

例如，當光阻組成物包含酸分解性樹脂、光酸產生劑、酸擴散控制劑及溶劑時，上述酸分解性樹脂、上述光酸產生劑及上述酸擴散控制劑相當於固體成分。亦即，總固體成分的全部原子相當於源自上述樹脂的全部原子、源自上述光酸產生劑的全部原子、及源自上述酸擴散控制劑的全部原

子之總和。

例如，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於總固體成分之全部原子的莫耳比，若基於上述例進行說明，則[H]表示源自上述酸分解性樹脂的氫原子、源自上述光酸產生劑的氫原子、及源自上述酸擴散控制劑的氫原子之總和，相對於源自上述酸分解性樹脂的全部原子、源自上述光酸產生劑的全部原子、及源自上述酸擴散控制劑的全部原子之總和的莫耳比。

【0279】　A 值的計算，在光阻組成物中的總固體成分的構成成分之結構及含量已知之情況下，可以藉由計算所含有的原子數比而算出。又，即使在構成成分未知之情況下，亦可針對使光阻組成物的溶劑成分蒸發而得到的光阻膜，藉由元素分析等分析方法計算出構成原子數比。

【0280】　＜感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法＞

本發明涉及由本發明之組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜。本發明之感光化射線性或感放射線性膜較佳為光阻膜。

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：使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜之製程

製程 2：對光阻膜進行曝光之製程

製程 3：使用顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影之製程

以下，將對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0281】　（製程 1：光阻膜形成製程）

製程 1 係使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜之製程

【0282】　作為使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜之方法，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 0.1μm 以下，更佳為 0.05μm 以下，進一步較佳為 0.03μm 以下。過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0283】 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 1000～3000rpm（rotations per minute）。

在塗佈本發明之組成物之後，可以對基板進行乾燥，並形成光阻膜。此外，視需要，可以在光阻膜的下層形成各種基底膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0284】 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 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。加熱時間較佳為 30～1000 秒鐘，更佳為 60～800 秒鐘，進一步較佳為 60～600 秒鐘。

【0285】 光阻膜之膜厚並無特別限制，但從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，較佳為 10～120nm。其中，在設為 EUV 曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。在設為 ArF 浸漬曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0286】 此外，可以使用頂塗層組成物在光阻膜的上層形成頂塗層。頂塗層組成物較佳為不與光阻膜混合，而且能夠均勻地塗佈於光阻膜上層。頂塗層並無特別限定，可藉由先前公知的方法來形成先前公知的頂塗層，例如，可根據日本特開 2014-059543 號公報之段落[0072]～[0082]中之記載來形成頂塗層。

例如，較佳為在感光化射線性或光阻膜上形成諸如日本特開 2013-61648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。頂塗層所可能包含的鹼性化合物的具體例，可舉出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。

【0287】 （製程 2：曝光製程）

製程 2 係對光阻膜進行曝光之製程。

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

作為光化射線或放射線，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、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，可舉出 KrF 準分子雷射（248nm）、ArF 準分子雷射（193nm）、F_2 準分子雷射（157nm）、EUV（13.5nm）、X 射線、及電子束。

【0288】 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。

【0289】 （製程 3：顯影製程）

製程 3 係使用顯影液，對曝光後的光阻膜進行顯影以形成圖案之製程。

顯影液可以為鹼性顯影液，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）。

【0290】 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一邊以一定速度將顯影液噴出噴嘴進行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℃。

【0291】 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。

【0292】 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。

【0293】　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。

【0294】　（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。

【0295】　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。

【0296】　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。

【0297】　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）。

【0298】 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，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。

【0299】 本發明之組成物及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。

【0300】 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。

【0301】 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。

【0302】 除了過濾器過濾之外，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。

【0303】　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）。

【0304】　＜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、光學用機器及通信機器等）之態樣。

[實施例]

【0305】　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，可以適當地變更。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。

【0306】　以下示出使用實施例及比較例的光阻組成物的各種成分。

【0307】　＜樹脂（A）＞

作為樹脂（A），使用了 A-1～A-15。又，作為樹脂（A）以外的樹脂，使用了 AX-1～AX-4。為方便起見，在下述表 1 中 AX-1～AX-4 亦記載於樹脂（A）欄中。

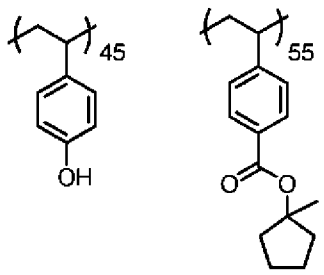
以下示出 A-1～A-15、AX-1～AX-4 之結構。下述重複單元之含有比率（相對於樹脂中之所有重複單元之含量）為莫耳比。

藉由 GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定了（聚苯乙烯換算量）樹脂的重量平均分子量（Mw）及分散度（Pd＝Mw/Mn）。又，重複單元之含量藉由 ^{13}C-NMR（nuclear magnetic resonance，核磁共振）測定。

A-1～A-15、AX-1～AX-4 係酸分解性樹脂。

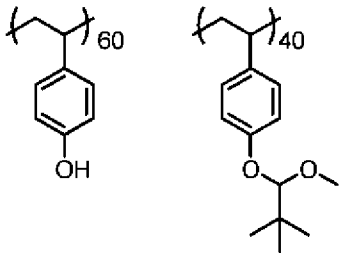
【0308】　[化學式 48]

A-1



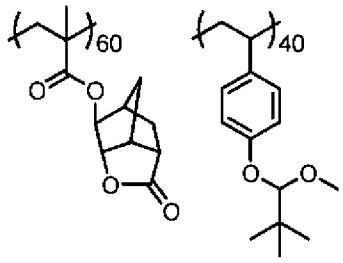
Mw 6900
Pd 1.73

A-2



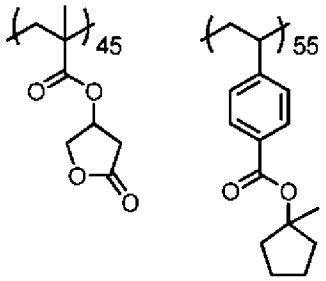
Mw 10600
Pd 1.74

A-3



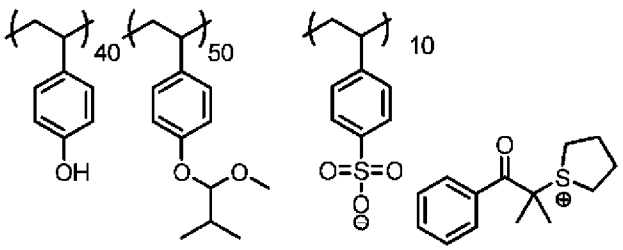
Mw 9800
Pd 1.73

A-4



Mw 6800
Pd 1.73

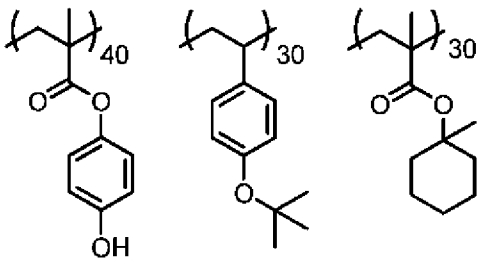
A-5



Mw 7000
Pd 1.73

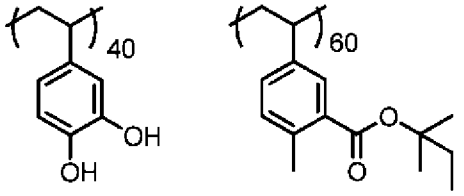
【0309】 [化學式 49]

A-6



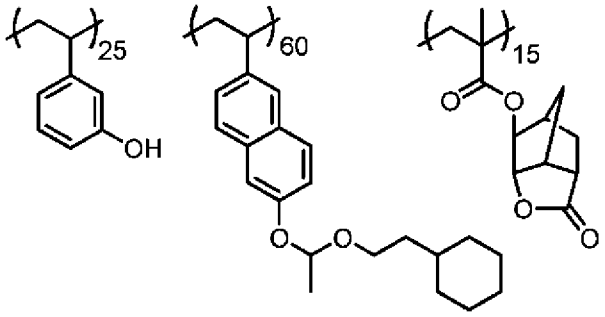
Mw 8600
Pd 1.61

A-7



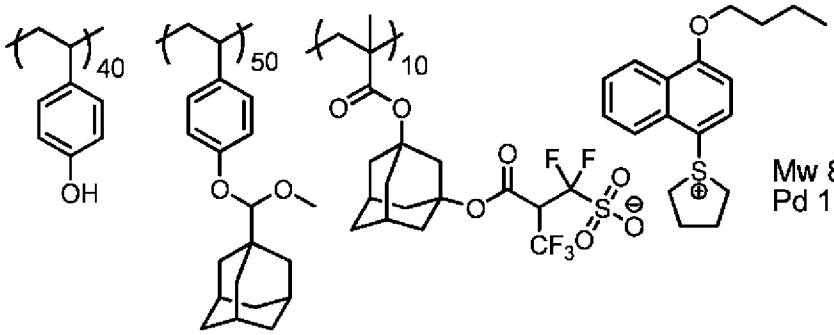
Mw 9300
Pd 1.61

A-8



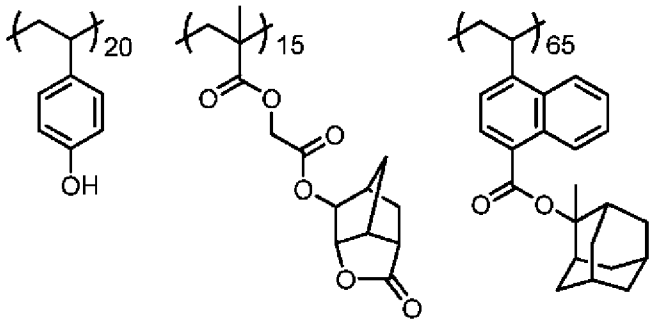
Mw 9100
Pd 1.70

A-9



Mw 8400
Pd 1.73

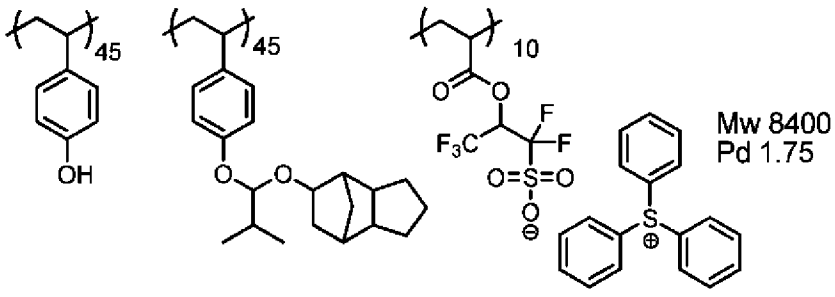
A-10



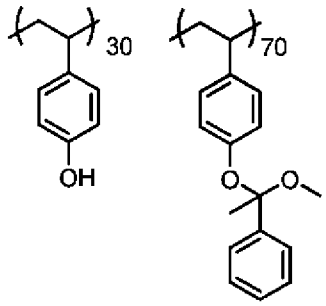
Mw 4800
Pd 1.68

【0310】 [化學式 50]

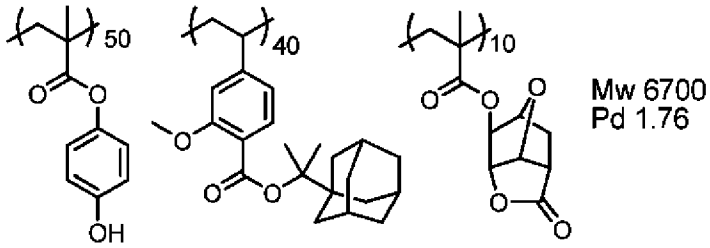
A-11



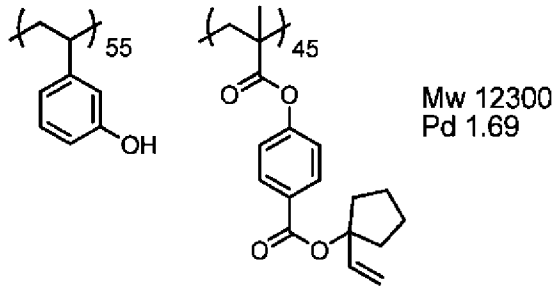
A-12



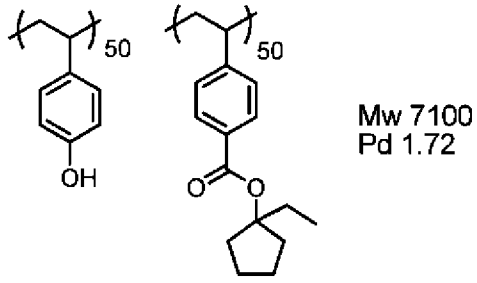
A-13



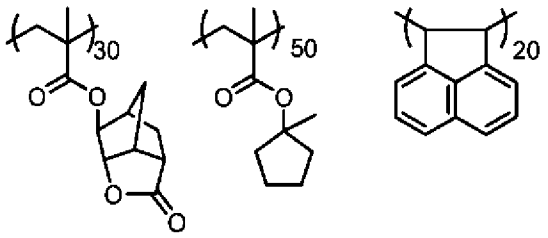
A-14

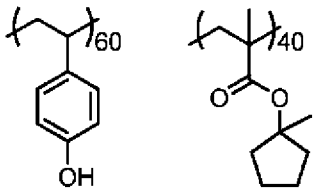


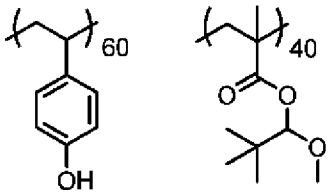
A-15

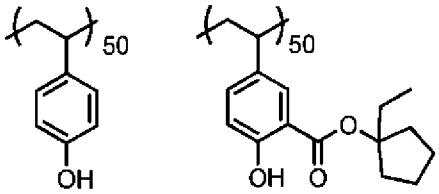


【0311】 [化學式 51]

AX-1  Mw 8600 Pd 1.72

AX-2  Mw 6500 Pd 1.72

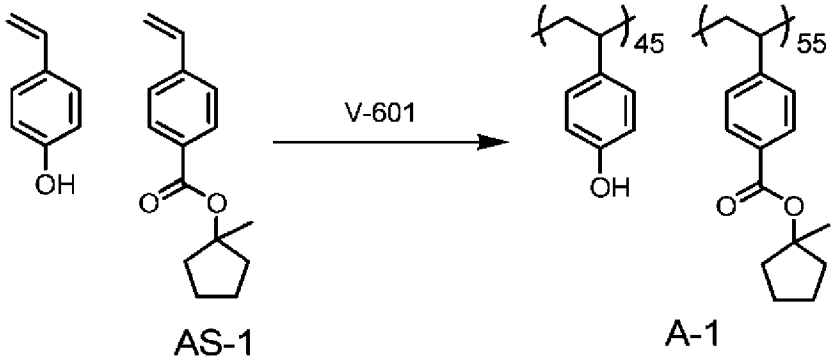
AX-3  Mw 10300 Pd 1.66

AX-4  Mw 7000 Pd 1.69

【0312】 以下示出 A-1 的合成例。其他樹脂（A）亦同樣地合成。

【0313】 （A-1 的合成）

【0314】 [化學式 52]



AS-1 A-1

【0315】 （A-1 的合成）

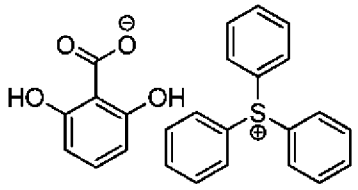
在氮氣流下將環己酮（59g）加熱至 85℃。在該液體中一邊攪拌一邊滴加 AS-1（63.3g）、4-乙烯基苯酚（27.0g）、環己酮（109.3g）、及 2，2’-

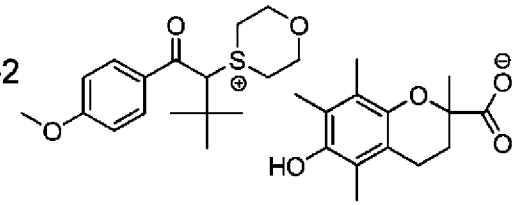
偶氮二異丁酸二甲酯〔V-601、富士軟片和光純藥公司製〕（7.14g）的混合溶液 3 小時，得到反應液。滴加結束後，將反應液在 85℃下進一步攪拌 3 小時。將得到的反應液放置冷卻後，用 4200g 的乙酸乙酯/庚烷（質量比 1:9）進行再沈殿，然後進行過濾，將得到的固體進行真空乾燥，由此得到了 A-1（75.9g）。

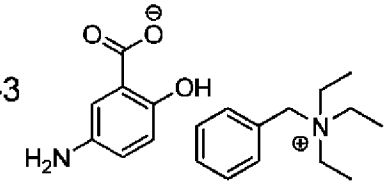
【0316】 ＜鹽（B）＞

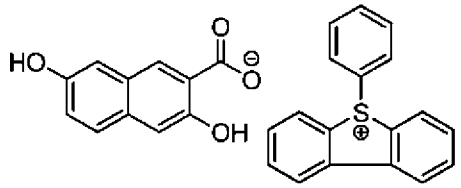
作為鹽（B），使用了 B-1～B-10。以下示出 B-1～B-10 之結構。

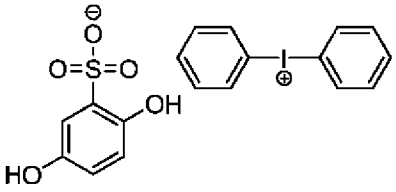
【0317】 [化學式 53]

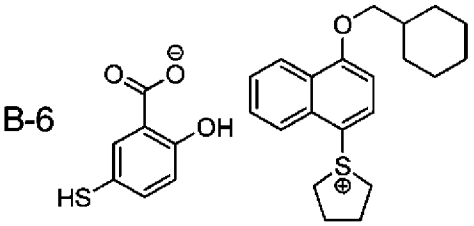
B-1 

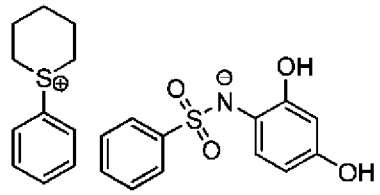
B-2 

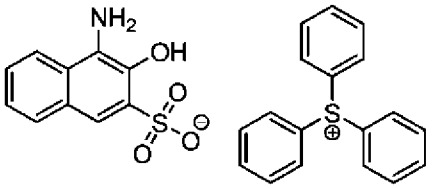
B-3 

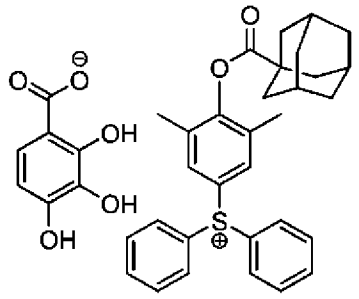
B-4 

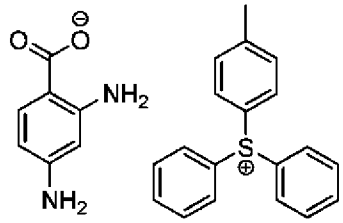
B-5 

B-6 

B-7 

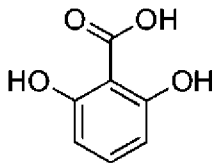
B-8 

B-9 

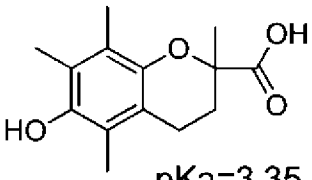
B-10 

【0318】 下述 B-1H～B-10H 係從 B-1～B-10 產生的酸（B-1～B-10 的陰離子的共軛酸）。以下示出 B-1H～B-10H 之結構和 pKa。

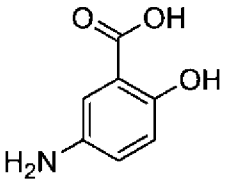
【0319】 [化學式 54]

B-1H 

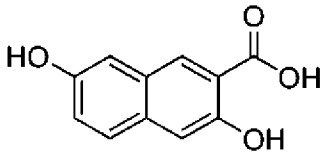
pKa=1.3

B-2H 

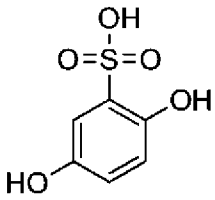
pKa=3.35

B-3H 

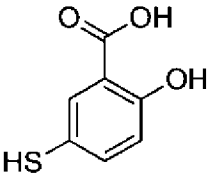
pKa=1.90

B-4H 

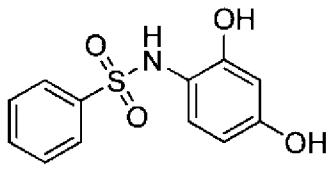
pKa=2.96

B-5H 

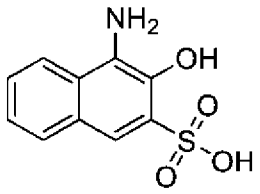
pKa=-0.51

B-6H 

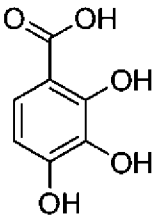
pKa=2.82

B-7H 

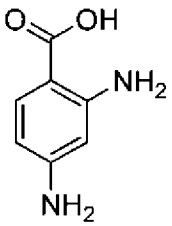
pKa=8.83

B-8H 

pKa=-0.76

B-9H 

pKa=3.30

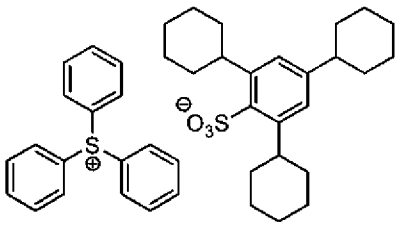
B-10H 

pKa=0.39

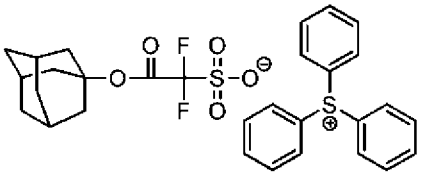
【0320】 ＜鹽（C）＞

作為鹽（C），使用了 C-1～C-6。以下示出 C-1～C-6 之結構。

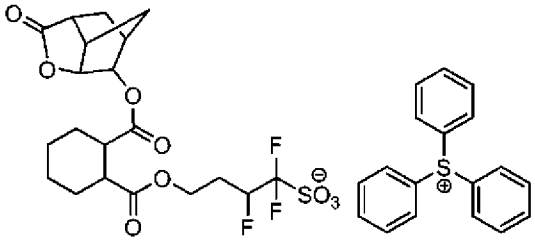
【0321】 [化學式 55]



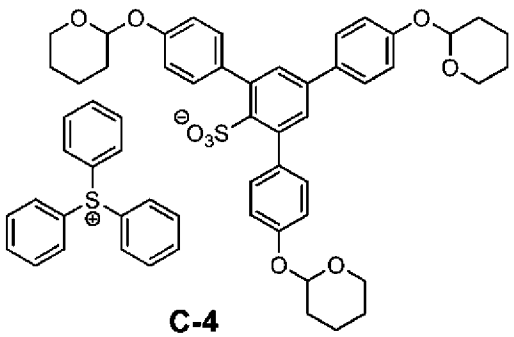
C-1



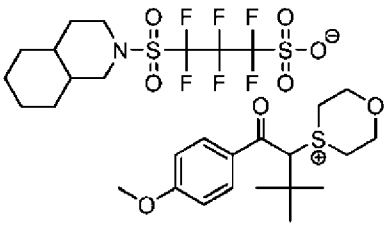
C-2



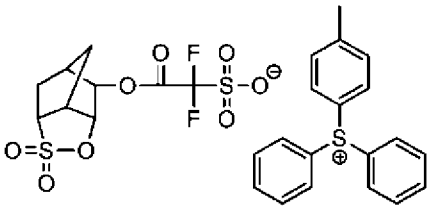
C-3



C-4



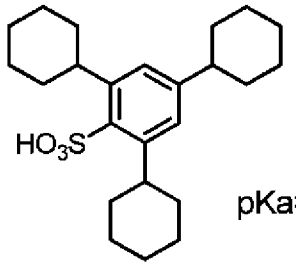
C-5



C-6

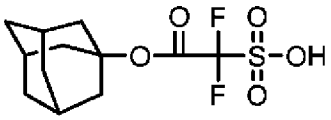
【0322】 下述 C-1H～C-6H 係從 C-1～C-6 產生的酸。以下示出 C-1H～C-6H 之結構和 pKa。

【0323】 [化學式 56]



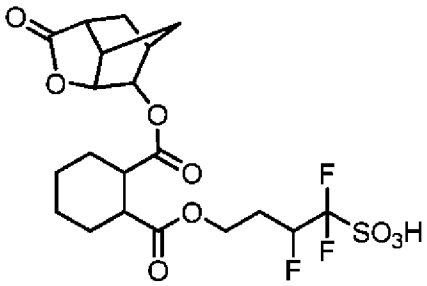
pKa=-0.22

C-1H



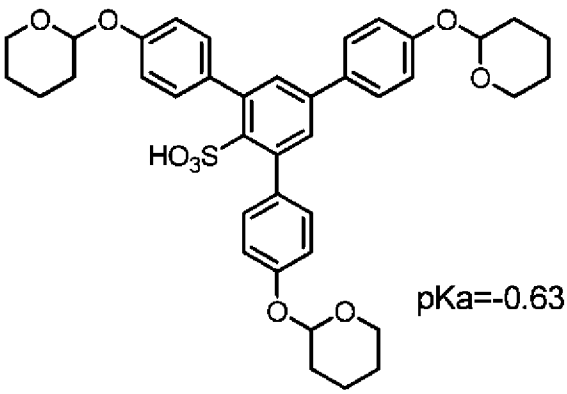
pKa=-3.26

C-2H



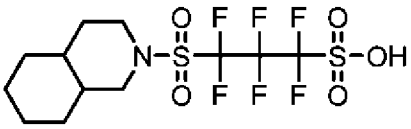
pKa=-2.78

C-3H



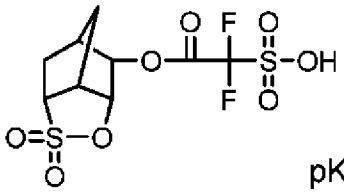
pKa=-0.63

C-4H



pKa=-3.27

C-5H



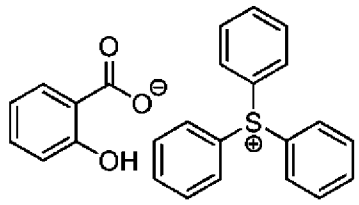
pKa=-3.37

C-6H

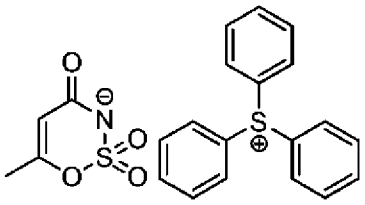
【0324】 ＜酸擴散控制劑＞

作為酸擴散控制劑使用了 D-1～D-4。

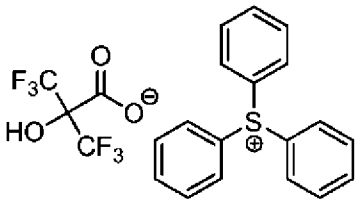
【0325】 [化學式 57]



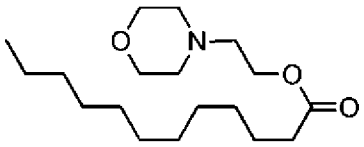
D-1



D-2



D-3



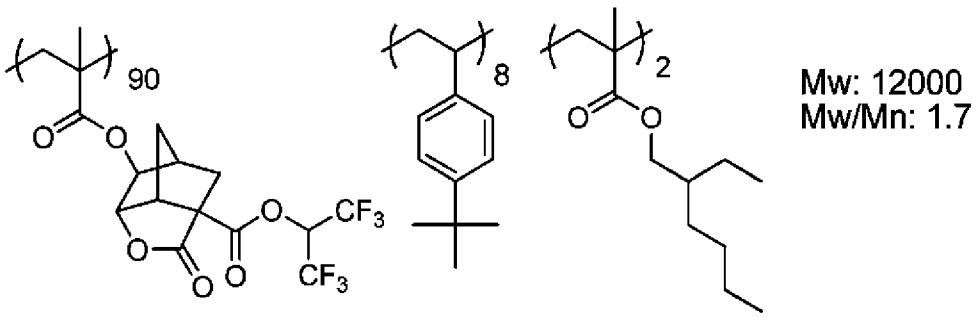
D-4

【0326】 ＜疏水性樹脂＞

作為疏水性樹脂使用了 P-1。

【0327】 [化學式 58]

P-1



Mw: 12000
Mw/Mn: 1.7

【0328】 ＜界面活性劑＞

以下示出所使用的界面活性劑。

W-1：MEGAFAC F176（大日本油墨化學工業（股）製；氟系）

W-2：MEGAFAC R08（大日本油墨化學工業（股）製；氟及矽系）

W-3：聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業（股）製；矽系）

W-4：Troysol S-366（特洛伊化學品（Troy Chemical）（股）製）

W-5：KH-20（旭硝子（股）製）

W-6：PolyFox PF-6320（歐諾法溶液公司（OMNOVA Solutions Inc.）製；氟系）

【0329】 ＜溶劑＞

以下示出所使用的溶劑。

SL-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

SL-2：丙二醇單甲醚丙酸酯

SL-3：2-庚酮

SL-4：乳酸乙酯

SL-5：丙二醇單甲醚（PGME）

SL-6：環己酮

SL-7：γ-丁內脂

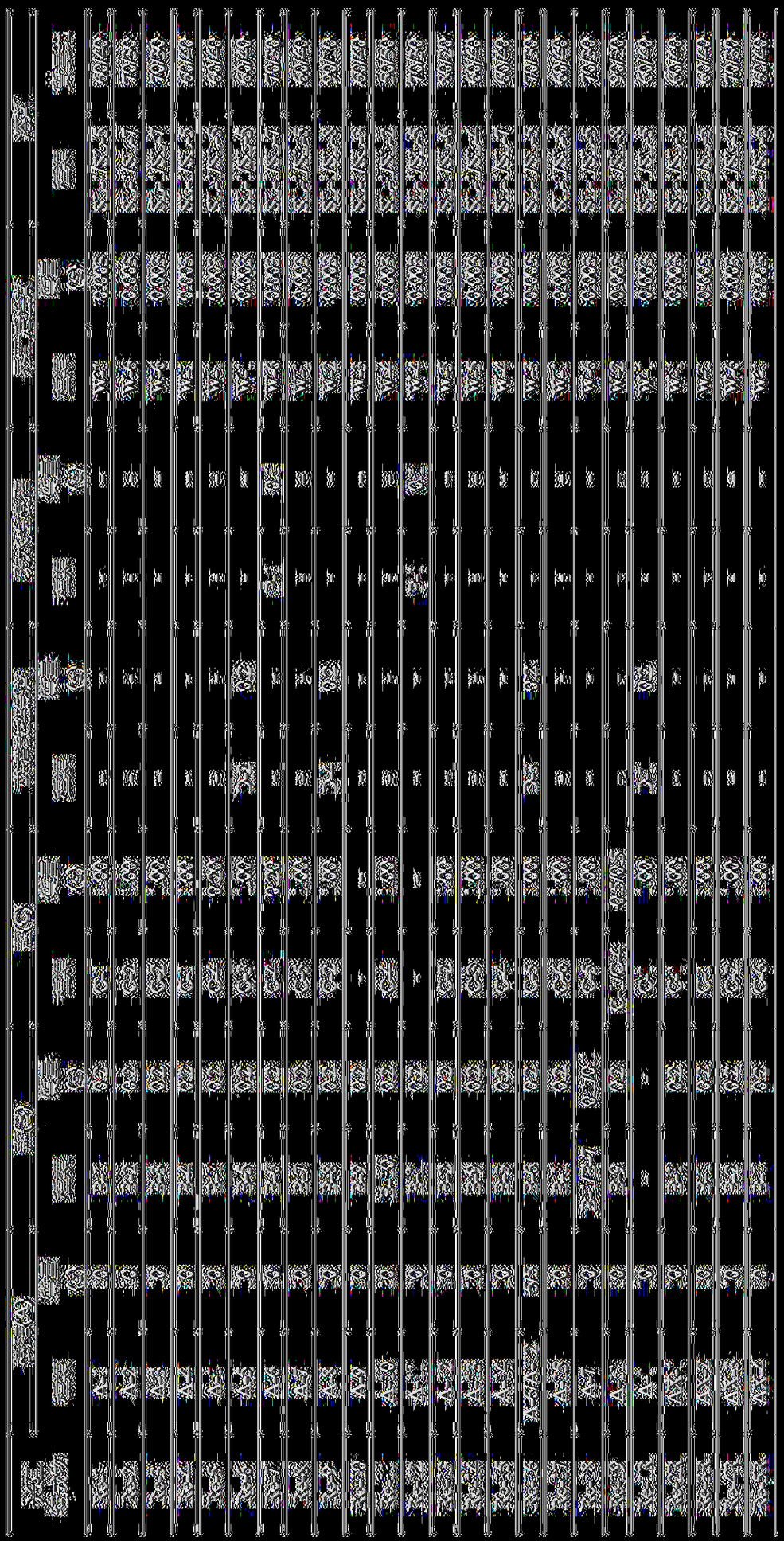
SL-8：碳酸丙烯酯

【0330】 ＜光阻組成物之製備＞

使用表 1 所示的質量（g）將表 1 所示的成分溶解於表 1 所示的溶劑中，製備固體成分濃度 2.5 質量%的溶液，並將該溶液用具有 0.02μm 孔徑的聚乙烯過濾器進行過濾，由此得到光阻組成物 Re-1～Re-19、Re-1R～Re-5R。關於溶劑，將所使用的化合物的種類及其質量比記載於表 1 中。

表 1 中，當使用了兩種以上各成分時，用「/」隔開表示各成分的種類和用量。例如，光阻組成物 Re-16 中「A-6/A-12」表示使用了 A-6 和 A-12 這兩種作為樹脂（A），「5/5」表示 A-6 和 A-12 各使用了 5g。

【0331】 [表 1]



【0332】 ＜光阻組成物之塗設＞

使用東京電子（Tokyo Electron）製造的旋塗機 Mark8 將製備好的光阻組成物塗佈於預先用六甲基二矽氮烷（HMDS）處理過的 6 英吋 Si（矽）晶圓上，並於熱板上在 130℃下乾燥 300 秒鐘，得到了膜厚 100nm 的光阻膜。

在此，1 英吋為 0.0254m。

此外，將上述 Si 晶圓改換為鉻基板亦能夠得到同樣的結果。

【0333】 ＜圖案形成方法（1）：EB 曝光，鹼顯影（正型）＞

使用電子束描繪裝置（（股）Advantest 製；F7000S、加速電壓 50keV），對上述所獲得之塗佈有光阻膜的晶圓進行圖案照射。電子束描繪後，在 100℃下於加熱板上加熱 60 秒鐘，使用 2.38 質量%四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液浸漬 60 秒鐘之後，用水沖洗 30 秒鐘並乾燥。然後，以 4000rpm 的轉速使晶圓旋轉 30 秒鐘之後，於 95℃下烘烤 60 秒鐘進行乾燥。

【0334】 [評價]

〔感度〕

使用掃描電子顯微鏡（日立製作所公司製 S-9380II）觀察了所獲得的圖案的截面形狀。將對線寬 50nm 的 1:1 線與空間的光阻圖案進行解析時的曝光量設為感度（Eop）。該值越小，感度越高。

【0335】 〔LWR 性能〕

針對用表示上述感度（Eop）的曝光量解析的線寬 50nm（1:1）的線與空間的圖案，使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（（股）日立製作所製 S-9380II））從圖案上方進行了觀察。於任意點觀察圖案的線寬，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 性能越良好。

【0336】 〔缺陷抑制性能〕

對在上述感度（Eop）下形成的線寬 50nm 之 1:1 線與空間圖案，使用科磊（KLA Tencor）公司製的缺陷檢查裝置 KLA2360，將缺陷檢查裝置的像素尺寸設定為 0.16μm，且將閾值設定為 20，並以隨機模式進行測定，檢測從藉由比較圖像與像素單位的疊加而產生之差異抽取的顯影缺陷，並計算每單位面積（1cm^2）的顯影缺陷數。將值小於 0.5 者設為 A、0.5 以上且小於 0.7 者設為 B、0.7 以上且小於 1.0 者設為 C、1.0 以上者設為 D。該值越小表示性能越良好。

【0337】 〔疏密依存性〕

在圖 1 的 10μm 見方的區域 1 中電子束描繪線寬 50nm 的 1:1 線與空間圖案，在 100℃下於加熱板上加熱 60 秒鐘，顯影之後，將形成線寬 50nm 的 1:1 線與空間的感度設為 D。

在圖 2 的 10μm 見方的區域 2 中電子束描繪線寬 50nm 的 1:1 線與空間圖案，進一步，在區域 2 之周圍 40μm 見方的區域 3 的整個表面進行電子束描繪，在 100℃下於加熱板上加熱 60 秒鐘，顯影之後，將在區域 2 中形成線寬 50nm 的 1:1 線與空間的感度設為 B。

將感度之比即 D/B 用作疏密依存性的評價指標。D/B 的值越小，表示疏密依存性越小，性能越良好。

【0338】 下述表 2 示出了每個實施例及比較例中所使用的光阻組成物和每個實施例及比較例的結果。

【0339】 [表 2]

	光阻組成物	圖案形成方法(EB曝光)		
		LWR(nm)	疏密依存性	缺陷抑制性能
實施例 1	Rc-1	4.1	1.77	A
實施例 2	Rc-2	4.3	1.85	A
實施例 3	Rc-3	4.4	1.81	A
實施例 4	Rc-4	4.3	1.82	A
實施例 5	Rc-5	3.9	1.72	A
實施例 6	Rc-6	4.3	1.82	A
實施例 7	Rc-7	3.8	1.71	A
實施例 8	Rc-8	4.3	1.83	A
實施例 9	Rc-9	4.3	1.81	A
實施例 10	Rc-10	4.1	1.79	A
實施例 11	Rc-11	4.1	1.89	A
實施例 12	Rc-12	4.0	1.78	A
實施例 13	Rc-13	4.3	1.88	A
實施例 14	Rc-14	4.1	1.76	A
實施例 15	Rc-15	3.8	1.72	A
實施例 16	Rc-16	4.1	1.78	A
實施例 17	Rc-17	4.1	1.79	A
實施例 18	Rc-18	4.2	1.85	A
實施例 19	Rc-19	4.1	1.84	A
比較例 1	Rc-1R	4.9	2.05	C
比較例 2	Rc-2R	5.2	2.20	C
比較例 3	Rc-3R	4.8	2.13	C
比較例 4	Rc-4R	5.0	2.20	D
比較例 5	Rc-5R	4.3	1.99	B

〔0340〕　從表 2 中的結果可知，實施例中所使用的光阻組成物，其疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異。比較例 5 的疏密依存性比實施例差，但推測這是因為所使用的 AX-4 對於顯影液的溶解性高，及 AX-4 脫保護後的樹脂對於顯影液的溶解性過高之緣故。

〔產業上之可利用性〕

〔0341〕　根據本發明，可提供一種疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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。

【0342】　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7月29日提交的日本專利申請（特願2022-122351）之申請，其內容作為參照併入本說明書中。

【符號說明】

【0343】

1：區域1

2：區域2

3：區域3

【生物材料寄存】無

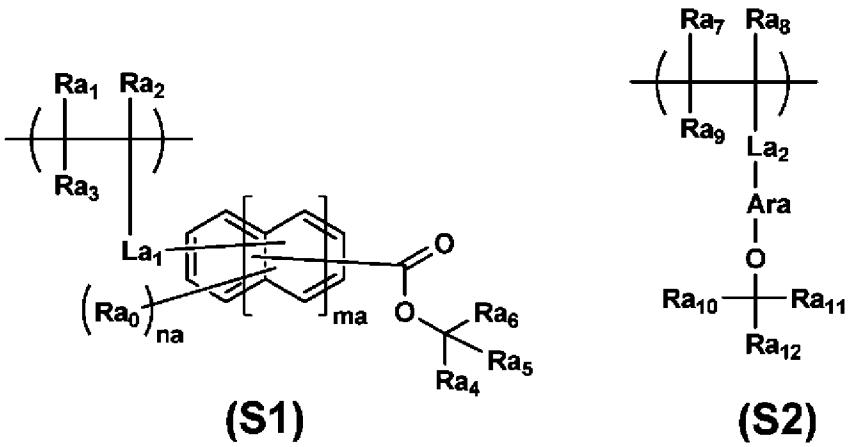
【發明申請專利範圍】

【請求項 1】　一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包含藉由酸的作用分解而極性增大之基團的樹脂（A）和鹽（B），

所述樹脂（A）包含選自由下述通式（S1）表示的重複單元及由下述通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元和具有極性基的重複單元，

所述鹽（B）係由下述通式（T1）表示的化合物，

[化學式 1]



通式（S1）中，Ra_1～Ra_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基，

La_1 表示單鍵或二價的連結基，

Ra_4～Ra_6 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基或烯基，Ra_4～Ra_6 中的兩個可以相互鍵結而形成環，

Ra_0 表示烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、烷氧基、醯氧基、烷氧基羰基、鹵素原子或氰基，當存在複數個 Ra_0 時，複數個 Ra_0 可以相同，亦可以不同，

Ra_1～Ra_3、La_1 及 Ra_0 中的兩個可以相互鍵結而形成環，

na 表示 0～4 的整數，ma 表示 0～2 的整數，

通式（S2）中，Ra_7～Ra_9 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基，

La_2 表示單鍵或二價的連結基，

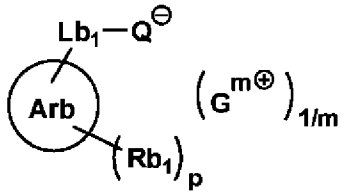
Ara 表示芳香環基，

Ra_{10}～Ra_{12} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基、烷氧基、環烷氧基或烯基，

Ra_{10}～Ra_{12} 中的至少兩個可以相互鍵結而形成環，

Ra_9～Ra_{12} 中的至少一個可以與 Ara 鍵結，

[化學式 2]



(T1)

通式（T1）中，Arb 表示芳香環，所述芳香環可以具有取代基，

Q 表示酸的殘基，

通式（T1）中的陰離子係 pKa 為-1～9 的酸的共軛鹼，

Rb_1 表示-OH、-ORb_2、-NRb_3Rb_4、-SH 或-SRb_5，複數個 Rb_1 可以相同，亦可以不同，

Rb_2 表示烷基、芳基或醯基，

Rb_3 及 Rb_4 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或醯基，

Rb_5 表示烷基、芳基或醯基，

Rb_2～Rb_5 中的至少兩個可以相互鍵結而形成環，當 Arb 具有取代基時，所述取代基和 Rb_2～Rb_5 中的至少一個可以鍵結而形成環，

Lb_1 表示單鍵或二價的連結基，Lb_1 可以以取代包含於 Rb_1 中的氫原子

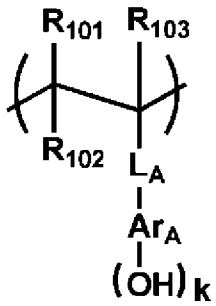
的形式與 Rb_1 鍵結而形成環，Lb_1 可以與 Rb_2～Rb_5 中的至少一個鍵結而形成環，當 Arb 具有取代基時，該取代基可以與 Lb_1 鍵結而形成環，

p 表示 2～5 的整數，

G^{m+}表示 m 價的有機陽離子，m 表示 1 以上的整數。

【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，具有所述極性基的重複單元為由下述通式（S3）表示的重複單元，

[化學式 3]



(S3)

通式（S3）中，R_{101}、R_{102} 及 R_{103} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基，R_{102} 可以與 Ar^A 鍵結而形成環，在這種情況下之 R_{102} 表示單鍵或伸烷基，

L_A 表示單鍵或二價的連結基，

Ar_A 表示芳香環基，

k 表示 1～5 的整數。

【請求項 3】　如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（T1）中的陰離子係 pKa 為 0～7 的酸的共軛鹼。

【請求項 4】　如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（T1）中的 Rb_1 中的至少一個為-OH。

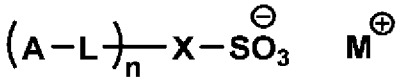
【請求項 5】　如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中，所述通式（T1）中的 Q 為羧酸根陰離子基。

【請求項 6】　如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其進一步含有藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的鹽（C），所述鹽（C）為與所述鹽（B）相異之化合物，具有藉由酸的作用分解的基團。

【請求項 7】　如請求項 6 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述鹽（C）為由下述通式（U1）表示的化合物，

[化學式 4]



(U1)

通式（U1）中，L 表示單鍵或二價的連結基，當存在複數個 L 時，複數個 L 可以相同，亦可以不同，

A 表示藉由酸的作用分解的基團，當存在複數個 A 時，複數個 A 可以相同，亦可以不同，

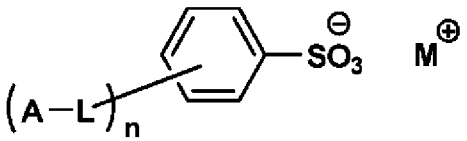
n 表示 1～5 的整數，

X 表示 n+1 價的連結基，

M^+表示銃離子或碘鎓離子。

【請求項 8】　如請求項 7 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述鹽（C）為由下述通式（U2）表示的化合物，

[化學式 5]



(U2)

通式（U2）中，L、A、n 及 M^+分別表示與通式（U1）中的 L、A、n 及 M^+相同含義。

【請求項 9】　一種感光化射線性或感放射線性膜，其使用請求項 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而形成。

【請求項 10】　一種圖案形成方法，其包括如下製程：

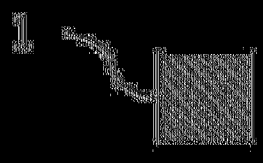
使用請求項 1 至 8 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成光阻膜之光阻膜形成製程；

對所述光阻膜進行曝光之曝光製程；以及

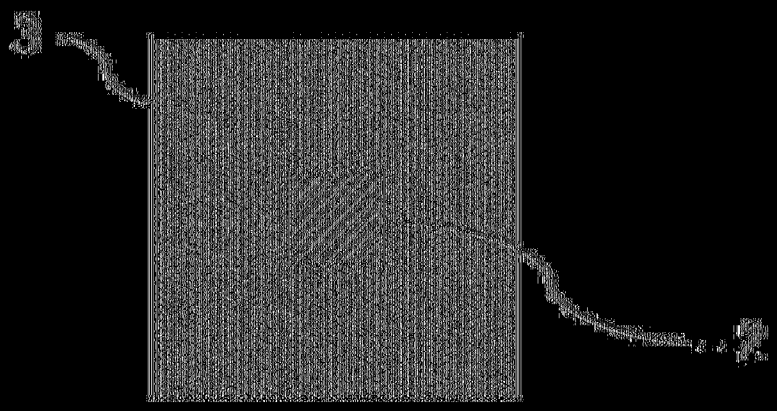
使用顯影液對曝光後的所述光阻膜進行顯影之顯影製程。

【請求項 11】　一種電子器件之製造方法，其包括請求項 10 所述之圖案形成方法。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】

112年11月9日 所提修正

【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】本發明提供一種疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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，其中，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包含藉由酸的作用分解而極性增大之基團的樹脂（A）和鹽（B），所述樹脂（A）包含特定結構的重複單元和具有極性基的重複單元，所述鹽（B）係具有特定結構的化合物。

【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。更具體而言，本發明涉及可適用於超 LSI（Large Scale Integration、大型積體電路）及高容量微晶片之製造製程、奈米壓印用模具製作製程及高密度資訊記錄媒體之製造製程等的超微影製程、以及可較佳地用於其他感光蝕刻加工製程的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】 以往，在 IC（Integrated Circuit，積體電路）、LSI（Large Scale Integration，大型積體電路）等半導體器件之製造製程中，藉由使用光阻組成物之微影術進行微細加工。近年來，隨著積體電路之高積體化，要求形成次微米區域或四分之一微米區域的超微細圖案。伴隨於此，曝光波長亦從 g 射線向 i 射線、進而向 KrF 準分子雷射光等，呈現短波長化之趨勢，目前已開發出以波長為 193nm 的 ArF 準分子雷射作為光源的曝光機。又，作為進一步提高解析力之技術，正在開發在投影透鏡與試樣之間充滿高折射率之液體（以下亦稱為「浸漬液」）的所謂液浸法。

【0003】 又，現在除了準分子雷射光之外，亦在開發使用電子束（EB）、X 射線及極紫外線（EUV）等的微影術。伴隨於此，已開發出有效地感應各種光化射線或放射線的光阻組成物。

【0004】 例如，專利文獻 1 及 2 中記載有含有具有複數個酚性羥基的芳香族二羧酸鹽的光阻組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本特開 2020-91404 號公報

專利文獻 2：日本特開 2022-66864 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 然而，專利文獻 1 及 2 中所記載的光阻組成物存在疏密依存性和線寬粗糙度（Line Width Roughness：LWR）性能以及缺陷抑制性能差的問題。

所謂疏密依存性係指形成某種圖案（例如，線寬 50nm 的 1:1 線與空間圖案）時，在形成該圖案的區域周圍的曝光量較小的情況（稀疏的情況）下的感度 D 與在形成該圖案的區域周圍的曝光量較多的情況（緻密的情況）下的感度 B 之間產生差異的性質。所謂疏密依存性差係指作為上述感度的比即 D/B 大（例如，D/B 為 1.99 以上），所謂疏密依存性優異係指 D/B 小（例如，D/B 小於 1.99）。

所謂 LWR 性能係指能夠減小圖案之 LWR 的性能。

所謂缺陷抑制性能係指能夠抑制發生缺陷之性能。

【0007】 本發明之課題在於提供一種疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。又，本發明之課題在於提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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。

[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。

雖然對根據本發明能夠解決上述課題的原因尚不完全清楚，但本發明人等推測是因為樹脂（A）和鹽（B）具有優異的相溶性。

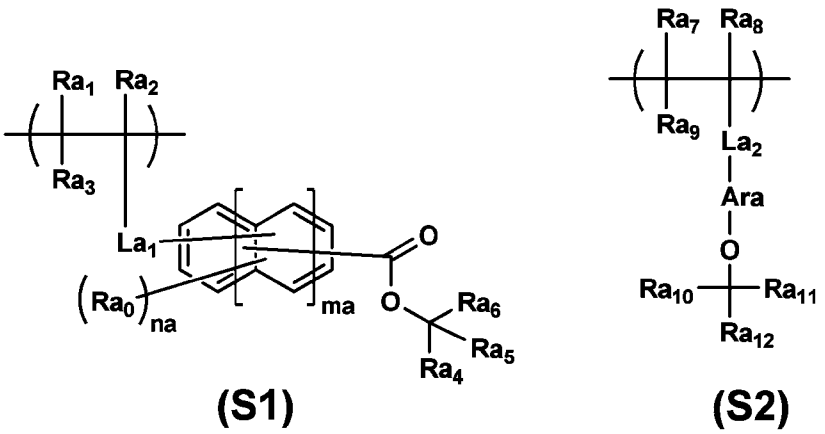
【0009】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有包含藉由酸的作用分解而極性增大之基團的樹脂（A）和鹽（B），

上述樹脂（A）包含選自由下述通式（S1）表示的重複單元及由下述通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元和具有極性基的重複單元，

上述鹽（B）係由下述通式（T1）表示的化合物。

【0010】 [化學式 1]



(S1) (S2)

【0011】 通式（S1）中，Ra_1～Ra_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

La_1 表示單鍵或二價的連結基。

Ra_4～Ra_6 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基或烯基。Ra_4～Ra_6 中的兩個可以相互鍵結而形成環。

Ra_0 表示烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、烷氧基、醯氧基、烷氧基羰基、鹵素原子或氰基。當存在複數個 Ra_0 時，複數個 Ra_0 可以相同，

亦可以不同。

Ra_1～Ra_3、La_1及Ra_0中的兩個可以相互鍵結而形成環。

na表示0～4的整數。ma表示0～2的整數。

通式（S2）中，Ra_7～Ra_9分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

La_2表示單鍵或二價的連結基。

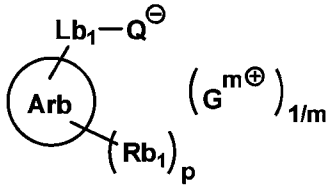
Ara表示芳香環基。

Ra_{10}～Ra_{12}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基、烷氧基、環烷氧基或烯基。

Ra_{10}～Ra_{12}中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。

Ra_9～Ra_{12}中的至少一個可以與Ara鍵結。

【0012】 [化學式2]



(T1)

【0013】 通式（T1）中，Arb表示芳香環。上述芳香環可以具有取代基。

Q表示酸的殘基。

通式（T1）中的陰離子係pKa為-1～9的酸的共軛鹼。

Rb_1表示-OH、-ORb_2、-NRb_3Rb_4、-SH或-SRb_5，複數個Rb_1可以相同，亦可以不同。

Rb_2表示烷基、芳基或醯基。

Rb_3及Rb_4分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或醯基。

Rb_5表示烷基、芳基或醯基。

Rb_2～Rb_5中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。當 Arb 具有取代基時，上述取代基和Rb_2～Rb_5中的至少一個可以鍵結而形成環。

Lb_1表示單鍵或二價的連結基。Lb_1可以以取代包含於 Rb_1中的氫原子的形式與 Rb_1鍵結而形成環。Lb_1可以與 Rb_2～Rb_5中的至少一個鍵結而形成環。當 Arb 具有取代基時，上述取代基可以與Lb_1鍵結而形成環。

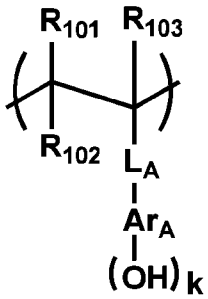
p 表示 2～5 的整數。

G^{m+}表示 m 價的有機陽離子。m 表示 1 以上的整數。

[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，具有上述極性基的重複單元為由下述通式（S3）表示的重複單元。

【0014】 [化學式 3]



(S3)

【0015】 通式（S3）中，R_{101}、R_{102}及 R_{103}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。R_{102}可以與 Ar^A鍵結而形成環，在這種情況下之R_{102}表示單鍵或伸烷基。

L_A表示單鍵或二價的連結基。

Ar_A表示芳香環基。

k 表示 1～5 的整數。

[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，上述通式（T1）中的陰離子係 pKa 為 0～7 的酸的共軛鹼。

[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，上述通式（T1）中的 Rb_1 中的至少一個為-OH。

[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，上述通式（T1）中的 Q 為羧酸根陰離子基。

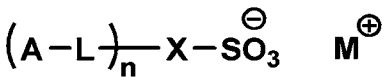
[6]

如[1]至[5]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其進一步含有藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的鹽（C），上述鹽（C）為與上述鹽（B）相異之化合物，具有藉由酸的作用分解的基團。

[7]

如[6]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鹽（C）為由下述通式（U1）表示的化合物。

【0016】 [化學式 4]



(U1)

【0017】 通式（U1）中，L 表示單鍵或二價的連結基。當存在複數個 L 時，複數個 L 可以相同，亦可以不同。

A 表示藉由酸的作用分解的基團。當存在複數個 A 時，複數個 A 可以相同，亦可以不同。

n 表示 1～5 的整數。

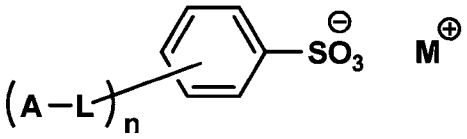
X 表示 n+1 價的連結基。

M^+表示銃離子或碘鎓離子。

[8]

如[6]或[7]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述鹽（C）為由下述通式（U2）表示的化合物。

【0018】 [化學式 5]



(U2)

【0019】 通式（U2）中，L、A、n 及 M^+分別表示與通式（U1）中的 L、A、n 及 M^+相同含義。

[9]

一種感光化射線性或感放射線性膜，其使用[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而形成。

[10]

一種圖案形成方法，其包括如下製程：

使用[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形成光阻膜之光阻膜形成製程；

對上述光阻膜進行曝光之曝光製程；以及

使用顯影液對曝光後的上述光阻膜進行顯影之顯影製程。

[11]

一種電子器件之製造方法，其包括[10]所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0020】 根據本發明，可提供一種疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖 1 係表示在疏密依存性的評價中形成圖案的區域周圍的曝光量較少的情況（稀疏的情況）下求出感度 D 時的曝光區域的示意圖。

圖 2 係表示在疏密依存性的評價中形成圖案的區域周圍的曝光量較多的情況（緻密的情況）下求出感度 B 時的曝光區域的示意圖。

【實施方式】

【0022】 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。

【0023】 本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」係意指，例如，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、軟 X 射線及電子束（EB：Electron Beam）等。

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。

【0024】 本說明書中，（甲基）丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯中之至少一種。又，（甲基）丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸中之至少一種。

【0025】 本說明書中，樹脂的重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分散度（亦稱為分子量分佈）（Mw/Mn），係以利用 GPC（Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透色譜）裝置（東曹（Tosoh）株式會社製 HLC-8120GPC）藉由 GPC 測定（溶劑：四氫呋喃，流量（樣品注入量）：10μL，管柱：東曹株式會社製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40℃，流速：1.0mL/分，檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector））而得到的聚苯乙烯換算值來定義。

【0026】 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，本說明書中的所謂「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。作為取代基的例子，可舉出氫原子以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；環烷氧基；苯氧基及對甲苯氧基等芳氧基；甲氧基羰基及丁氧基羰基等烷氧基羰基；環烷氧基羰基；苯氧基羰基等芳氧基羰基；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；磺醯基；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；烯基；環烷基；芳基；芳香族雜環基；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；胺甲醯基等。又，當這些取代基可進一步具有一個以上的取代基時，作為其進一步的取代基具有一個以上選自上述取代基的取代基的基團（例如，單烷基胺基、二烷基胺基、芳基胺基、三氟甲基等）亦包括在取代基 T 的例子中。

【0028】 本說明書中，所記載的二價的基團的鍵結方向，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」。

【0029】 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，將基於哈米特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值，藉由計算求得的值。本說明書中所記載的 pKa 值均表示藉由使用此軟體包所計算求得的值。

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

【0030】 又，pKa 亦可以利用分子軌道計算法求得。作為該具體方法，可舉出藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+解離自由能來算出之方法。關於 H^+解離自由能之計算方法，例如，可藉由 DFT（密度泛函理論）來計算，但並不限於此，亦有其他各種方法報告於文獻等中。此外，可實施 DFT 的軟體有複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0031】 本說明書中，所謂 pKa，如上所述，係指使用軟體包 1 將基

於哈米特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值，藉由計算求得的值，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「在二甲基亞碸（DMSO）溶液中的 pKa」。

【0032】 本說明書中，所謂「固體成分」係意指形成感光化射線性或感放射線性膜之成分，不包含溶劑。又，只要係形成感光化射線性或感放射線性膜之成分，即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0033】 ＜感光化射線性或感放射線性樹脂組成物＞

本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（亦稱為「本發明之組成物」）係含有包含藉由酸的作用分解而極性增大之基團的樹脂（A）和鹽（B）的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，樹脂（A）包含選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元和具有極性基的重複單元，鹽（B）係由通式（T1）表示的化合物。

【0034】 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。本發明之組成物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。

本發明之組成物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，典型而言，為化學增幅型光阻組成物。

使用本發明之組成物能夠形成感光化射線性或感放射線性膜。使用本發明之組成物所形成的感光化射線性或感放射線性膜，典型而言為光阻膜。

以下，首先對本發明之組成物的各種成分進行詳細描述。

【0035】 [樹脂（A）]

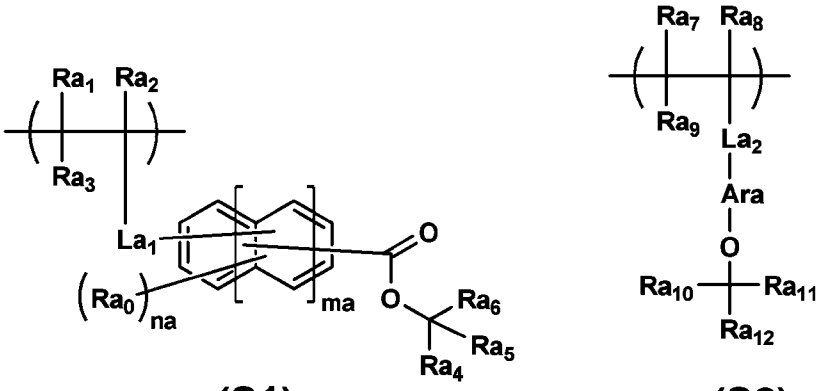
本發明之組成物中所包含的樹脂（A）係包含藉由酸的作用分解而極性增大之基團（亦稱為「酸分解性基」。）的樹脂。

樹脂（A）為酸分解性樹脂，在使用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。

【0036】 典型而言，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。典型而言，樹脂（A）藉由酸的作用極性增大而對鹼性顯影液的溶解度增大，對有機溶劑的溶解度減小。

【0037】 樹脂（A）包含選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元。由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元較佳為具有酸分解性基的重複單元。

【0038】 [化學式 6]



(S1) (S2)

【0039】 通式（S1）中，Ra_1～Ra_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

La_1 表示單鍵或二價的連結基。

Ra_4～Ra_6 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基或烯基。Ra_4～Ra_6 中的兩個可以相互鍵結而形成環。

Ra_0 表示烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、烷氧基、醯氧基、烷氧基羰基、鹵素原子或氰基。當存在複數個 Ra_0 時，複數個 Ra_0 可以相同，亦可以不同。

Ra_1～Ra_3、La_1 及 Ra_0 中的兩個可以相互鍵結而形成環。

na 表示 0～4 的整數。ma 表示 0～2 的整數。

【0040】 通式（S2）中，Ra_7～Ra_9 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

La_2 表示單鍵或二價的連結基。

Ara 表示芳香環基。

Ra_{10}～Ra_{12} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基、烷氧基、環烷氧基或烯基。

Ra_{10}～Ra_{12} 中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。

Ra_9～Ra_{12} 中的至少一個可以與 Ara 鍵結。

【0041】 （由通式（S1）表示的重複單元）

通式（S1）中的 Ra_1～Ra_3 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。

作為 Ra_1～Ra_3 的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_1～Ra_3 的環烷基的碳數並無特別限制，較佳為 3～20，更佳為 5～15。作為 Ra_1～Ra_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。

作為 Ra_1～Ra_3 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，

較佳為氟原子或碘原子。

作為 Ra_1～Ra_3的烷氧基羰基中所包含的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷氧基羰基中所包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

【0042】 通式（S1）中的 La_1 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，例如，可舉出（-CO-）、-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、醯胺基（-CONR-）、磺醯胺基（-SO_2NR-）、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、及此等複數個連結而成的連結基等。上述 R 分別表示氫原子或有機基，作為有機基較佳為烷基、環烷基、芳基、及此等的組合。

La_1 較佳為單鍵或-COO-，更佳為單鍵。

【0043】 通式（S1）中的 Ra_4～Ra_6 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基或烯基。

【0044】 作為 Ra_4～Ra_6的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～6。Ra_4～Ra_6 的烷基中所包含的伸甲基可以被-CO-及-O-中的至少一個取代。

Ra_4～Ra_6 的環烷基的碳數並無特別限制，較佳為 3～20，更佳為 5～15。作為 Ra_4～Ra_6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。

Ra_4～Ra_6 的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為 6～10。作為 Ra_4～Ra_6的芳基，最佳為苯基。

作為 Ra_4～Ra_6 的芳烷基，較佳為上述 Ra_4～Ra_6 的烷基中的一個氫原子被碳數 6～10 之芳基（較佳為苯基）取代的基團，例如，可舉出苄基等。

Ra_4～Ra_6 的烯基的碳數並無特別限制，較佳為 2～5，更佳為 2～4。作為 Ra_4～Ra_6的烯基，較佳為乙烯基。

Ra_4～Ra_6的芳香族雜環基，較佳為含有選自由硫原子、氮原子及氧原子所組成之群組中的至少一個雜原子。芳香族雜環基中所包含的雜原子數較佳為 1～5 個，更佳為 1～3 個。芳香族雜環基的碳數並無特別限制，較佳為 2～20，更佳為 3～15。芳香族雜環基可以為單環亦可以為多環。作為 Ra_4～Ra_6的芳香族雜環基，例如，可舉出噻吩基、呋喃基、苯並噻吩基、二苯並噻吩基、苯並呋喃基、吡咯、噁唑基、噻唑基、吡啶基、異噻唑基、噻二唑基等。

【0045】 Ra_4～Ra_6中的兩個可以相互鍵結而形成環。作為 Ra_4～Ra_6中的兩個鍵結形成環而成的基團，較佳環烷基。作為上述環烷基，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。上述環烷基，其中構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等包含雜原子的基團、或亞乙烯基取代。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取代。

【0046】 通式（S1）中的-C(Ra_4)(Ra_5)(Ra_6)較佳為脫離基，-COO-C(Ra_4)(Ra_5)(Ra_6)較佳為-C(Ra_4)(Ra_5)(Ra_6)藉由酸的作用脫離而產生羧基。

【0047】 通式（S1）中的 Ra_0 表示烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、烷氧基、醯氧基、烷氧基羰基、鹵素原子或氰基。

作為 Ra_0 的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_0的環烷基的碳數並無特別限制，較佳為 3～20，更佳為 5～15。作為 Ra_1～Ra_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。

作為 Ra_0 的鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原

子，較佳為氟原子或碘原子。

作為 Ra_0 的烷氧基中所包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷氧基中所包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

作為 Ra_0 的醯氧基中可以包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。Ra_0 的醯氧基中可以包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_0 的醯氧基中可以包含的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為 6～10。作為 Ra_0 的醯氧基中可以包含的芳基，最佳為苯基。

作為 Ra_0 的烷氧基羰基中所包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷氧基羰基中所包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_0 的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為 6～10。作為 Ra_0 的芳基，最佳為苯基。

作為 Ra_0 的芳烷基，較佳為上述 Ra_0 的烷基中的一個氫原子被碳數 6～10 之芳基（較佳為苯基）取代的基團，例如，可舉出苄基等。

Ra_0 的烯基的碳數並無特別限制，較佳為 2～5，更佳為 2～4。作為 Ra_0 的烯基，較佳為乙烯基。

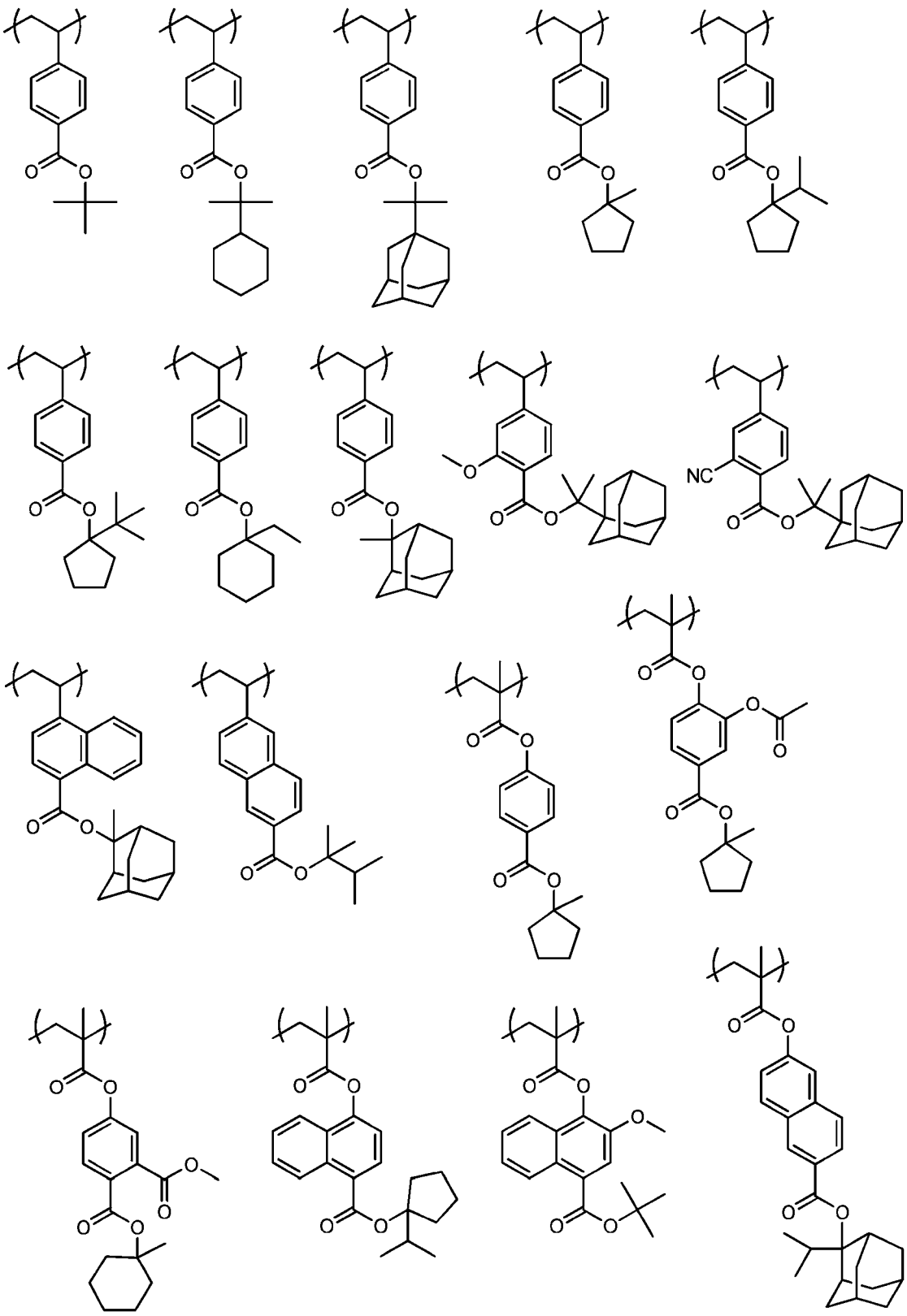
Ra_0 的芳香族雜環基較佳為含有選自由硫原子、氮原子及氧原子所組成之群組中的至少一個雜原子。芳香族雜環基中所包含的雜原子數較佳為 1～5 個，更佳為 1～3 個。芳香族雜環基的碳數並無特別限制，較佳為 2～20，更佳為 3～15。芳香族雜環基可以為單環亦可以為多環。作為 Ra_0 的芳香族雜環基，例如，可舉出噻吩基、呋喃基、苯並噻吩基、二苯並噻吩基、苯並呋喃基、吡咯、噁唑基、噻唑基、吡啶基、異噻唑基、噻二唑基等。

【0048】 通式（S1）中的 na 表示 0～4 的整數，較佳為表示 0～2 的整數，更佳為表示 0 或 1，進一步較佳為表示 0。

【0049】 通式（S1）中的 ma 表示 0～2 的整數，較佳為表示 0 或 1，更佳為表示 0。通式（S1）中的芳香環，當 ma 表示 0 時為苯，表示 1 時為萘，表示 2 時為蒽。

【0050】 以下示出由通式（S1）表示的重複單元之具體例，但不限定於此。

【0051】 [化學式 7]



【0052】 （由通式（S2）表示的重複單元）

通式（S2）中的 Ra_7～Ra_9分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。關於 Ra_7～Ra_9的說明、具體例及較佳範圍與

上述通式（S1）中的關於 Ra_1～Ra_3 的說明、具體例及較佳範圍相同。

【0053】 通式（S2）中的 La_2 表示單鍵或二價的連結基。關於 La_2 的說明、具體例及較佳範圍與上述通式（S1）中的關於 La_1 的說明、具體例及較佳範圍相同。

【0054】 通式（S2）中的 Ara 表示芳香環基。Ara 的芳香環基較佳為伸芳基，更佳為碳數 6～20 之伸芳基，進一步較佳為碳數 6～10 之伸芳基，特佳為伸苯基或伸萘基，最佳為伸苯基。

【0055】 通式（S2）中的 Ra_{10}～Ra_{12} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳香族雜環基、芳烷基、烷氧基、環烷氧基或烯基。

作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的烷基，可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_{10}～Ra_{12} 的環烷基的碳數並無特別限制，較佳為 3～20，更佳為 5～15。作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的烷氧基中所包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷氧基中所包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_{10}～Ra_{12} 的環烷氧基中所包含的環烷基的碳數並無特別限制，較佳為 3～20，更佳為 5～15。作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的環烷氧基中所包含的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。作為 Ra_{10}～Ra_{12} 的烷氧基中所包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷氧基中所包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～5，更佳為 1～3。

Ra_{10}～Ra_{12} 的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為 6～10。

作為 Ra_{10}～Ra_{12}的芳基，最佳為苯基。

作為 Ra_{10}～Ra_{12}的芳烷基，較佳為上述 Ra_{10}～Ra_{12}的烷基中的一個氫原子被碳數 6～10 之芳基（較佳為苯基）取代的基團，例如，可舉出苄基等。

Ra_{10}～Ra_{12}的烯基的碳數並無特別限制，較佳為 2～5，更佳為 2～4。作為 Ra_{10}～Ra_{12}的烯基，較佳為乙烯基。

Ra_{10}～Ra_{12}的芳香族雜環基較佳為含有選自由硫原子、氮原子及氧原子所組成之群組中的至少一個雜原子。芳香族雜環基中所包含的雜原子數較佳為 1～5 個，更佳為 1～3 個。芳香族雜環基的碳數並無特別限制，較佳為 2～20，更佳為 3～15。芳香族雜環基可以為單環亦可以為多環。作為 Ra_{10}～Ra_{12}的芳香族雜環基，例如，可舉出噻吩基、呋喃基、苯並噻吩基、二苯並噻吩基、苯並呋喃基、吡咯、噁唑基、噻唑基、吡啶基、異噻唑基、噻二唑基等。

【0056】 Ra_{10}～Ra_{12}中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。作為 Ra_{10}～Ra_{12}鍵結形成環而成的基團，較佳環烷基。作為上述環烷基，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。上述環烷基，其中構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等包含雜原子的基團、或亞乙烯基取代。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取代。

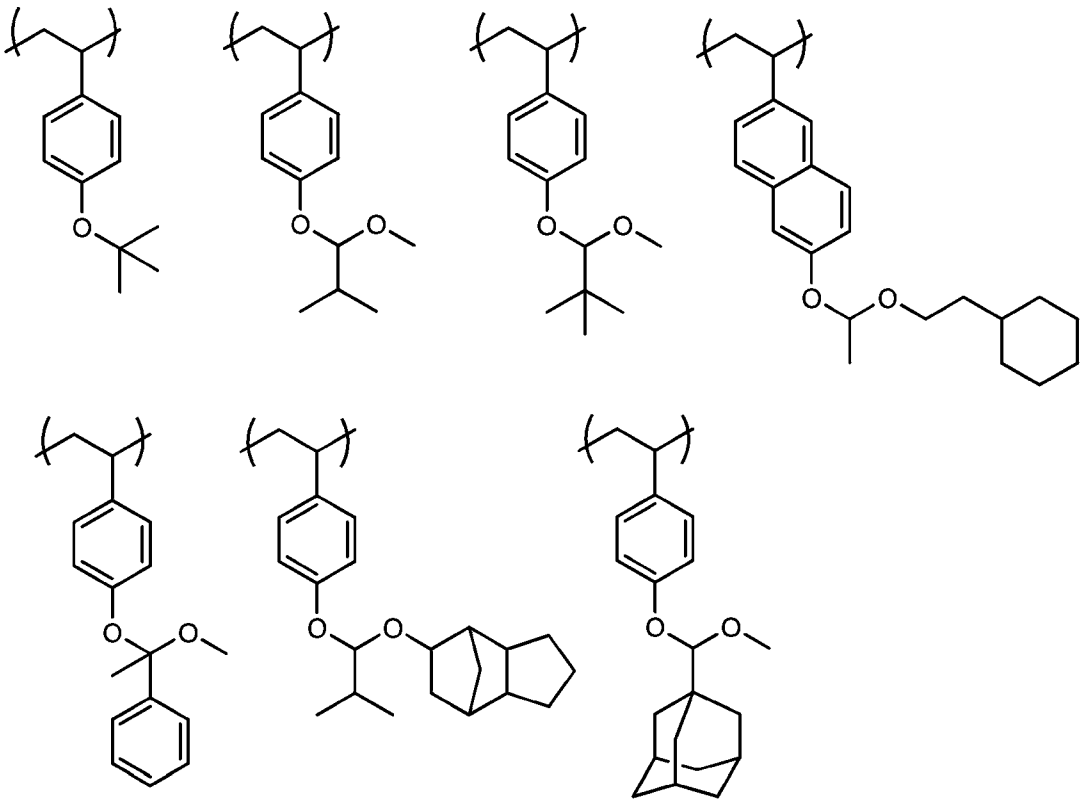
【0057】 較佳為 Ra_{10}～Ra_{12}中的至少一個為烷氧基，更佳為 Ra_{10}～Ra_{12}中的一個為烷氧基，並且另外兩個為氫原子、烷基、環烷基或芳基。

【0058】 通式（S2）中的-C(Ra_{10})(Ra_{11})(Ra_{12})較佳為脫離基，-O-C(Ra_{10})(Ra_{11})(Ra_{12})較佳為-C(Ra_{10})(Ra_{11})(Ra_{12})藉由酸的作用脫離而產生羥基

（該羥基鍵結於 Ara，因此為酚性羥基）。

【0059】 以下示出由通式（S2）表示的重複單元之具體例，但不限定於此。

【0060】 [化學式 8]



【0061】 選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 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，選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下，進一步較佳為 50 莫耳%以下。

【0062】 樹脂（A）所含有的選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的重複單元可以為一種，亦可

以為兩種以上。包含兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0063】 （具有極性基的重複單元）

對樹脂（A）所含有的具有極性基的重複單元進行說明。

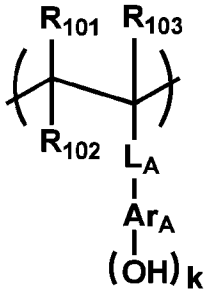
具有極性基的重複單元，較佳為與選自上述的由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的重複單元相異的重複單元。

作為具有極性基的重複單元的極性基，例如，可舉出羥基、內酯基、磺內酯基、內醯胺基、醯亞胺基、醯胺基、磺醯胺基、碳酸酯基、氨基甲酸酯基、脲基、腈基、亞碸基、磺醯基等。極性基可以為酸基。作為極性基，較佳為羥基或內酯基，更佳為芳香族羥基，進一步較佳為酚性羥基。

作為含有極性基的重複單元，較佳為由下述通式（S3）表示的重複單元。

【0064】 具有極性基的重複單元，較佳為由下述通式（S3）表示的重複單元。

【0065】 [化學式 9]



(S3)

【0066】 通式（S3）中，R_{101}、R_{102} 及 R_{103} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。R_{102} 可以與 Ar^A 鍵結而形成環，在這種情況下之 R_{102} 表示單鍵或伸烷基。

L_A表示單鍵或二價的連結基。

Ar_A表示芳香環基。

k 表示 1～5 的整數。

【0067】 通式（S3）中的 R_{101}、R_{102} 及 R_{103} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或烷氧基羰基。關於 R_{101}、R_{102} 及 R_{103} 的說明、具體例及較佳範圍與上述通式（S1）中的關於 Ra_1～Ra_3 的說明、具體例及較佳範圍相同。

【0068】 通式（S3）中的 Ar_A 表示芳香環基，更具體而言，表示（k+1）價的芳香環基。K 為 1 時的二價的芳香環基，例如，較佳為伸苯基、甲伸苯基、伸萘基及伸蒽基等碳數 6～18 之伸芳基、或噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯並噻吩環、苯並呋喃環、苯並吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯並咪唑環、三唑環、噻二唑環及噻唑環等含有雜環的二價的芳香環基。上述芳香環基可以具有取代基。

作為 k 為 2 以上的整數時的（k+1）價的芳香環基之具體例，可舉出從二價的芳香環基的上述具體例中除去任意（k-1）個氫原子而成的基團。

（k+1）價的芳香環基可以進一步具有取代基。

作為（k+1）價的芳香環基可具有的取代基，並無特別限定，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基、十二烷基等烷基；甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基、丁氧基等烷氧基；苯基等芳基等。

Ar_A 較佳為表示碳數 6～18 之芳香環基，更佳為表示苯環基、萘環基或伸聯苯環基。

【0069】 通式（S3）中的 L_A 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L_A 所表示的二價的連結基，並無特別限定，例如，可舉出-COO-、

-$CONR_{64}$-、伸烷基、或將兩種以上此等基團組合而成的基團。上述 R_{64} 表示氫原子或烷基。

作為上述伸烷基，並無特別限定，較佳為伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基、及伸辛基等碳數 1～8 之伸烷基。

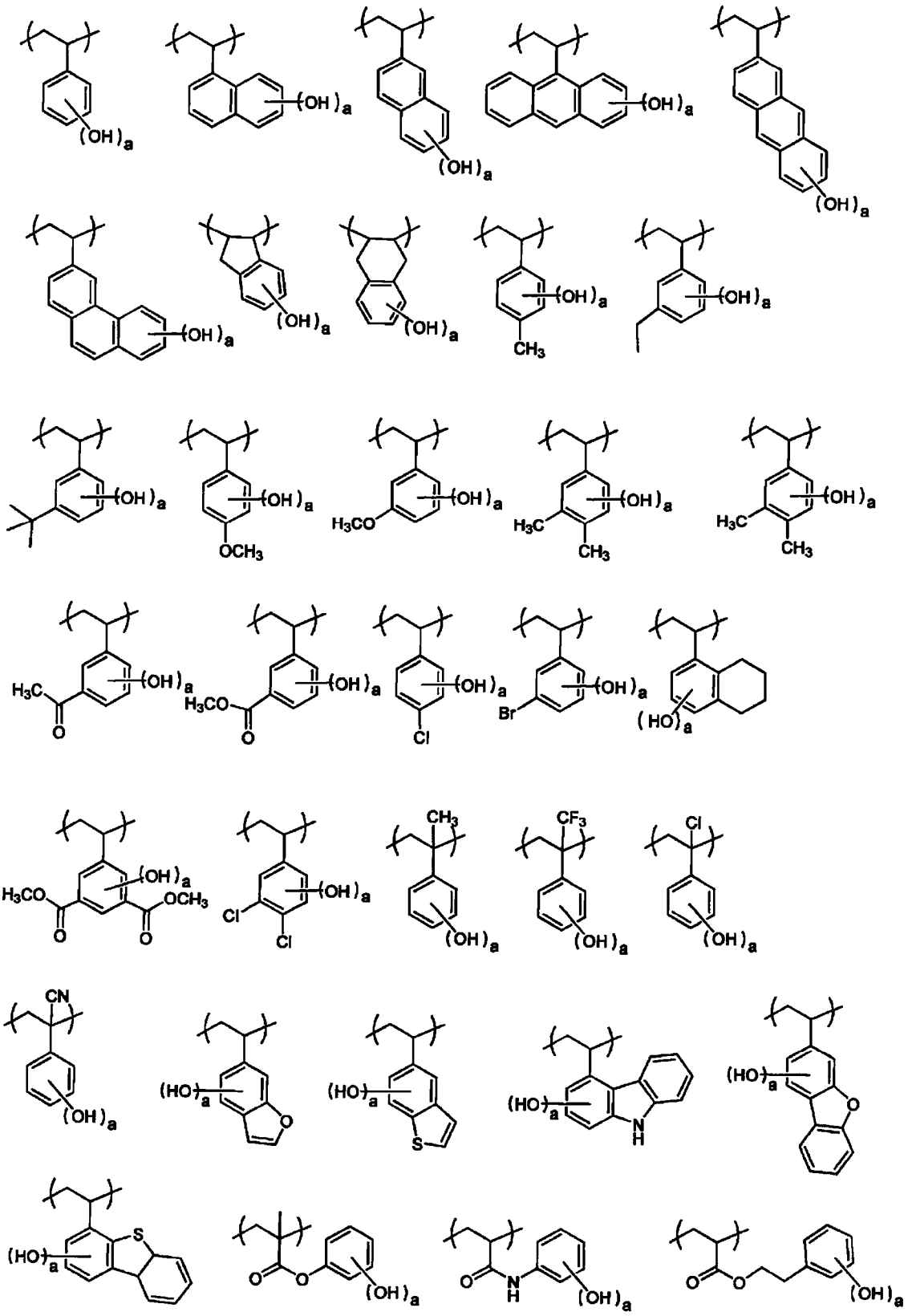
作為 R_{64} 表示烷基時的烷基，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基、十二烷基等碳數 20 以下的烷基，較佳為碳數 8 以下的烷基。

【0070】 由通式（S3）表示的重複單元較佳為具備羥基苯乙烯結構。即，Ar_A 較佳為表示苯環基。

k 較佳為表示 1～3 的整數，更佳為表示 1 或 2。

【0071】 以下示出由通式（S3）表示的重複單元之具體例，但不限定於此。

【0072】 [化學式 10]



【0073】 樹脂（A）中具有極性基的重複單元之含量並無特別限定，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 20 莫耳%以上，更佳為 30

莫耳%以上，進一步較佳為 40 莫耳%以上。又，具有極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 莫耳%以下，更佳為 85 莫耳%以下，進一步較佳為 80 莫耳%以下。

【0074】 樹脂（A）所含有的具有極性基的重複單元可以為一種，亦可以為兩種以上。包含兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0075】 （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之重複單元（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。

【0076】 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。

關於樹脂（A），可以將國際公開第 2022/024928 的[0120]～[0134]的記載內容作為參考併入。

【0077】 樹脂（A）含有選自由通式（S1）表示的重複單元及由通式（S2）表示的重複單元所組成之群組中的至少一種重複單元和具有極性基的重複單元，但除了這些重複單元之外，還可以含有其他重複單元。

【0078】 樹脂（A），作為其他重複單元，可以含有上述以外的具有酸分解性基的重複單元。

酸分解性基較佳為藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。

作為上述極性基，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，以及醇性羥基等。

【0079】 作為藉由酸的作用而脫離的脫離基，例如，可舉出由式(Y1)～(Y4)表示的基團。

式(Y1)：$-C(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式(Y2)：$-C(=O)OC(Rx_1)(Rx_2)(Rx_3)$

式(Y3)：$-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式(Y4)：-C(Rn)(H)(Ar)

【0080】 式(Y1)及式(Y2)中，Rx_1～Rx_3，分別獨立地，較佳為表示烷基(直鏈狀或支鏈狀)、環烷基(單環或多環)、芳基(單環或多環)、芳烷基(直鏈狀或者支鏈狀)、或烯基(直鏈狀或者支鏈狀)。此外，當所有 Rx_1～Rx_3 均為烷基(直鏈狀或支鏈狀)時，Rx_1～Rx_3 中的至少兩個較佳為甲基。

其中，Rx_1～Rx_3，分別獨立地，較佳為表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，Rx_1～Rx_3，分別獨立地，更佳為表示直鏈狀的烷基。

Rx_1～Rx_3 中的兩個可以相互鍵結而形成環(可以為單環及多環中之任一者)。

作為 Rx_1～Rx_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 Rx_1～Rx_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。

作為 Rx_1～Rx_3的芳基，較佳為碳數 6～10 之芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基等。

作為 Rx_1～Rx_3 的芳烷基，較佳為上述 Rx_1～Rx_3 的烷基中的一個氫原子被碳數 6～10 之芳基（較佳為苯基）取代的基團，例如，可舉出苄基等。

作為 Rx_1～Rx_3的烯基，較佳為乙烯基。

作為 Rx_1～Rx_3 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基。作為 Rx_1～Rx_3 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。

Rx_1～Rx_3 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、羰基等具有雜原子的基團或亞乙烯基取代。又，此等環烷基，其中構成環烷烴環的一個以上伸乙基可以被伸乙烯基取代。

由式（Y1）或式（Y2）表示的基團較佳為，例如，Rx_1 為甲基或乙基，且 Rx_2與 Rx_3 鍵結而形成上述的環烷基之態樣。

【0081】 式（Y3）中，R_{36}～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、芳烷基及烯基等。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/或羰基等具有雜原子的基團。例如，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基，例如，一個以上的伸甲基可以被氧原子等雜原子及/或羰基等具有雜原子的基團取代。

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

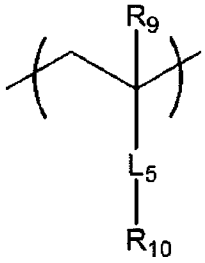
【0082】 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。Rn 表示烷基、環烷基或芳基。Rn 和 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。Ar 更佳為芳基。

【0083】 （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）除了上述重複單元之外，還可以具有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＞相異。

【0084】 作為單元 X，較佳為由式（C）表示的重複單元。

【0085】 [化學式 11]

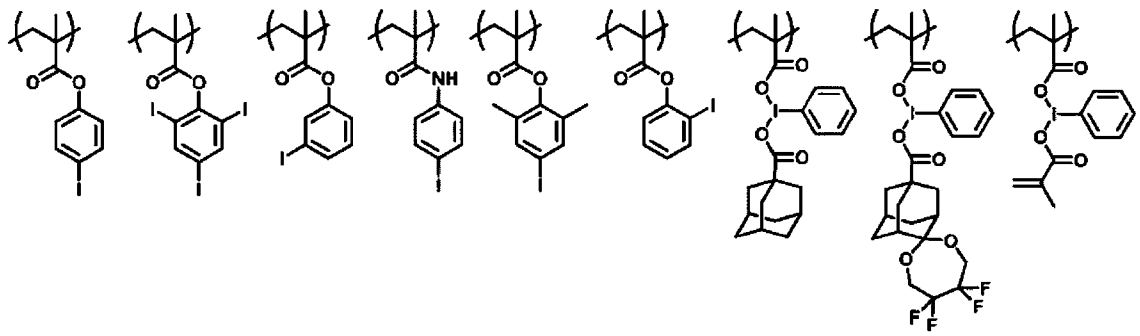


(C)

【0086】 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。

【0087】 以下，例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0088】 [化學式 12]



【0089】 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。

【0090】 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。

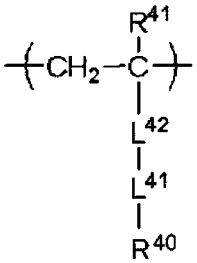
此外，作為包含氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重複單元，例如，可舉出：具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸分解性基的重複單元；具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸基的重複單元；及具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元。

【0091】 （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（較佳為電子束或極紫外線）之照射而產生酸的基團（以下，亦稱為「光酸產生基」）的重複單元。

作為具有光酸產生基的重複單元，可舉出由式（4）表示的重複單元。

【0092】 [化學式 13]

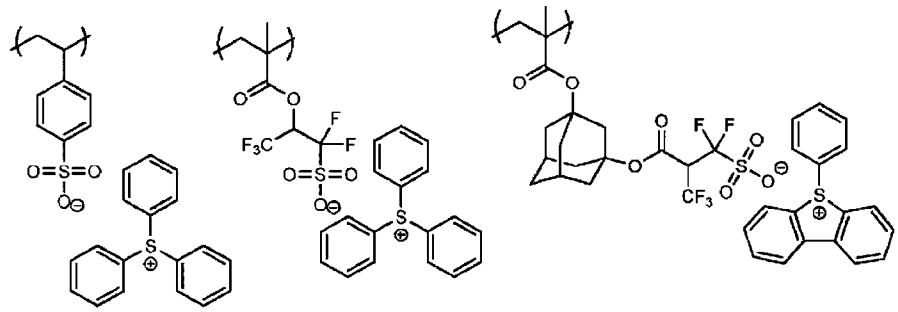


(4)

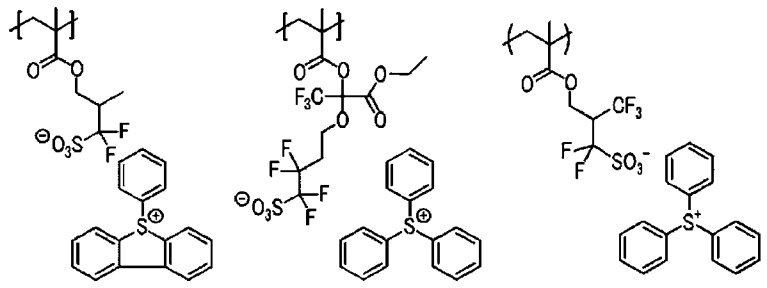
【0093】 R^{41} 表示氫原子或甲基。L^{41} 表示單鍵或二價的連結基。L^{42} 表示二價的連結基。R^{40} 表示藉由光化射線或放射線之照射發生分解而在側鏈產生酸的結構部位。

以下，例示具有光酸產生基的重複單元，但不限定於此。

【0094】 [化學式 14]



【0095】 [化學式 15]



【0096】 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。

【0097】 當樹脂（A）包含具有光酸產生基的重複單元時，具有光酸

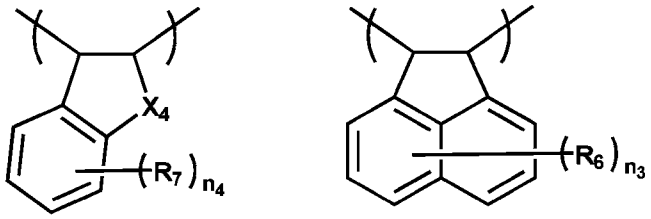
產生基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。

【0098】 （由式（V-1）或式（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。

【0099】 [化學式 16]



(V-1) (V-2)

【0100】 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（-OCOR 或-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。

【0101】 （用於降低主鏈的運動性的重複單元）

從能夠抑制所產生的酸的過度擴散或顯影時的圖案崩塌之觀點而言，樹脂（A）較佳為具有較高的玻璃轉移溫度（Tg）。Tg 較佳為大於 90℃，更佳為大於 100℃，進一步較佳為大於 110℃，特佳為大於 125℃。此外，從在顯影液中具有良好的溶解速度之觀點而言，Tg 較佳為 400℃以下，更佳為 350℃以下。

此外，本說明書中，樹脂（A）等聚合物的玻璃轉移溫度（Tg）（以下亦稱為「重複單元之 Tg」）藉由以下方法算出。首先，藉由 Bicerano 法分別計算出僅由包含於聚合物中的各重複單元構成的均聚物之 Tg。接著，計算出各重複單元相對於聚合物中的所有重複單元的質量比（%）。接著，使用 Fox 的式（記載於 Materials Letters 62（2008）3152 等中）計算出各質量比下的 Tg，並將該等進行總和作為聚合物之 Tg（℃）。

Bicerano 法記載於 Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York (1993)。利用 Bicerano 法計算 Tg 時，可使用聚合物之物理性質評估軟體 MDL Polymer（MDL Information Systems, Inc.）來進行計算。

【0102】 為了提高樹脂（A）之 Tg（較佳為，使 Tg 超過 90℃），較佳為使樹脂（A）的主鏈的運動性降低。降低樹脂（A）的主鏈的運動性之方法，可舉出以下（a）～（e）之方法。

（a）向主鏈中導入大體積的取代基

（b）向主鏈中導入複數個取代基

（c）向主鏈附近導入誘發樹脂（A）間之相互作用的取代基

（d）在環狀結構中形成主鏈

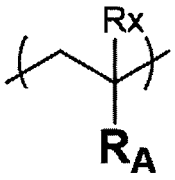
（e）向主鏈連結環狀結構

此外，樹脂（A）較佳為具有均聚物之 Tg 顯示 130℃以上的重複單元。

此外，均聚物之 Tg 顯示 130℃以上的重複單元的種類並無特別限制，只要係利用 Bicerano 法算出的均聚物之 Tg 為 130℃以上的重複單元即可。此外，由後述之式（A）～式（E）表示的重複單元，根據其中的官能基的種類，相當於均聚物之 Tg 顯示 130℃以上的重複單元。

【0103】 作為上述（a）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（A）表示的重複單元之方法。

【0104】 [化學式 17]



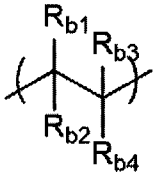
(A)

【0105】 式（A）中，R_A 表示包含多環結構之基團。Rx 表示氫原子、甲基或乙基。所謂包含多環結構之基團，係包含複數個環結構之基團，並且複數個環結構可以稠合，亦可以不稠合。

作為由式（A）表示的重複單元之具體例，可舉出國際公開第 2018/193954 號之段落[0107]～[0119]中所記載之重複單元。

【0106】 作為上述（b）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（B）表示的重複單元之方法。

【0107】 [化學式 18]



(B)

【0108】 式（B）中，R_{b1}～R_{b4} 分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{b1}～R_{b4} 中的至少兩個以上表示有機基。

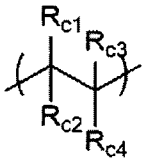
有機基中的至少一個為環結構與重複單元中的主鏈直接連結的基團之情況下，對其他有機基的種類並無特別限制。

又，有機基中之任一者皆非環結構與重複單元中的主鏈直接連結的基團之情況下，有機基的至少兩個以上為除了氫原子之外的構成原子數為三個以上的取代基。

作為由式（B）表示的重複單元之具體例，可舉出國際公開第2018/193954號之段落[0113]～[0115]中所記載之重複單元。

【0109】 作為上述（c）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（C）表示的重複單元之方法。

【0110】 [化學式19]



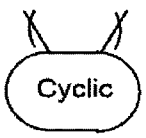
(C)

【0111】 式（C）中，R_{c1}～R_{c4}分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{c1}～R_{c4}中的至少一個為自主鏈碳起在原子數3以內包含氫鍵結性的氫原子的基團。其中，就誘發樹脂（A）的主鏈間之相互作用而言，較佳為在原子數2以內（更靠近主鏈側）具有氫鍵結性的氫原子。

作為由式（C）表示的重複單元之具體例，可舉出國際公開第2018/193954號之段落[0119]～[0121]中所記載之重複單元。

【0112】 作為上述（d）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（D）表示的重複單元之方法。

【0113】 [化學式20]



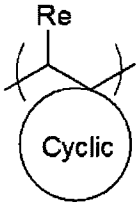
(D)

【0114】 式（D）中，「Cyclic」表示以環狀結構形成主鏈的基團。環的構成原子數並無特別限制。

作為由式（D）表示的重複單元之具體例，可舉出國際公開第2018/193954號之段落[0126]～[0127]中所記載之重複單元。

【0115】 作為上述（e）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（E）表示的重複單元之方法。

【0116】 [化學式21]



(E)

【0117】 式（E）中，Re分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，例如，可舉出可以具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。

「Cyclic」為含有主鏈的碳原子的環狀基。環狀基所包含的原子數並無特別限制。

作為由式（E）表示的重複單元之具體例，可舉出國際公開第2018/193954號之段落[0131]～[0133]中所記載之重複單元。

【0118】 （具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元）

樹脂（A）可以具有含有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元。

作為樹脂（A）所具有的含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元，可舉出上述的＜含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯的重複單元＞中所描述之重複單元。較佳的含量亦係如上述的＜含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元＞中所描述的含量。

【0119】 樹脂（A）可以具有含有羥基或氰基的重複單元。藉此，可提高基板密著性、顯影液親和性。

具有羥基或氰基的重複單元，較佳為具有被羥基或氰基取代的脂環式烴結構的重複單元。

具有羥基或氰基的重複單元，較佳為不具有酸分解性基。作為具有羥基或氰基的重複單元，可舉出日本特開 2014-098921 號公報之段落[0081]～[0084]中所記載之重複單元。

【0120】 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。

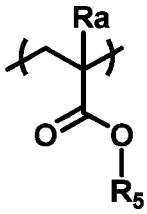
【0121】 （具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元）

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。

【0122】 （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。

【0123】 [化學式 22]



(III)

【0124】 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。

Ra 表示氫原子、烷基或-CH_2-O-Ra_2 基。式中，Ra_2 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。

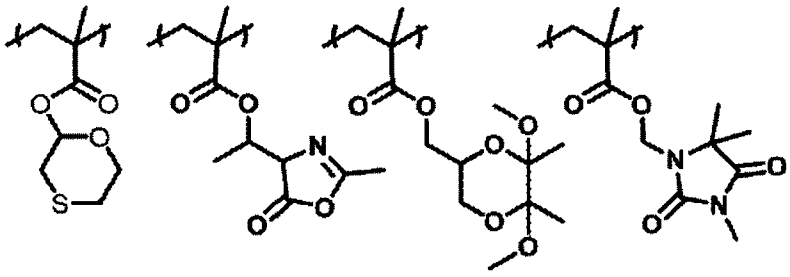
【0125】 （其他重複單元）

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。

以下，例示上述重複單元之外的其他重複單元之具體例。

【0126】 [化學式 23]



【0127】 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。

【0128】 作為樹脂（A），特別地，當本發明之組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，較佳為所有重複單元由源自具有乙烯性不飽和鍵的化合物的重複單元構成。特別地，亦較佳為所有重複單元由（甲基）丙烯酸酯系重複單元構成。當所有重複單元由（甲基）丙烯酸酯系重複單元構成時，可使用所有重複單元皆為甲基丙烯酸酯系重複單元者、所有重複單元皆為丙烯酸酯系重複單元者、所有重複單元皆為由甲基丙烯酸酯系重複單元及丙烯酸酯系重複單元構成者中之任一者，較佳為丙烯酸酯系重複單元為所有重複單元的 50 莫耳%以下。

【0129】 樹脂（A）可依據常規方法（例如自由基聚合）來合成。

作為根據 GPC 法的聚苯乙烯換算值，樹脂（A）的重量平均分子量（Mw）較佳為 30,000 以下，更佳為 1,000～30,000，進一步較佳為 3,000～30,000，特佳為 5,000～15,000。

樹脂（A）的分散度（分子量分佈、Pd、Mw/Mn）較佳為 1～5，更佳為 1～3，進一步較佳為 1.2～3.0，特佳為 1.2～2.0。分散度越小者，其解析度及光阻形狀越優異，而且，光阻圖案之側壁越平滑，粗糙度亦越優異。

【0130】 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 40.0～99.9 質量%，更佳為 60.0～90.0 質量%。

樹脂（A）可以使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0131】 [鹽（B）]

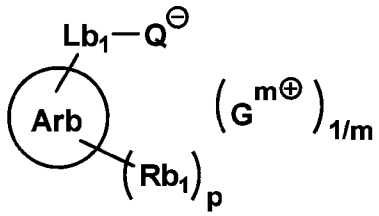
對本發明之組成物中所包含的鹽（B）進行說明。

鹽（B）係由下述通式（T1）表示的化合物。

鹽（B）可以為藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的化合物（光酸產生劑），亦可以不是光酸產生劑，較佳為藉由光化射線或放射線之照射而產生 pKa 為-1～9 的酸的化合物。

當鹽（B）係相對於從光酸產生劑（例如，後述的鹽（C）等）產生的酸而言成為相對弱酸的酸的鹽時，可起到酸擴散控制劑的作用。酸擴散控制劑作為猝滅劑發揮作用，該淬滅劑捕獲曝光時從光酸產生劑（例如，後述的鹽（C）等）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。

【0132】 [化學式 24]



(T1)

【0133】 通式（T1）中，Arb 表示芳香環。上述芳香環可以具有取代基。

Q 表示酸的殘基。

通式（T1）中的陰離子係 pKa 為-1～9 的酸的共軛鹼。

Rb_1 表示-OH、$-ORb_2$、$-NRb_3Rb_4$、-SH 或$-SRb_5$，複數個 Rb_1 可以相同，亦可以不同。

Rb_2 表示烷基、芳基或醯基。

Rb_3 及 Rb_4 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或醯基。

Rb_5 表示烷基、芳基或醯基。

Rb_2～Rb_5 中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。當 Arb 具有取代基時，

上述取代基和 Rb_2～Rb_5 中的至少一個可以鍵結而形成環。

Lb_1 表示單鍵或二價的連結基。Lb_1 可以以取代包含於 Rb_1 中的氫原子的形式與 Rb_1 鍵結而形成環。Lb_1 可以與 Rb_2～Rb_5 中的至少一個鍵結而形成環。當 Arb 具有取代基時，上述取代基可以與 Lb_1 鍵結而形成環。

p 表示 2～5 的整數。

G^{m+}表示 m 價的有機陽離子。m 表示 1 以上的整數。

【0134】 由通式（T1）表示的化合物之分子量較佳為 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，較佳為 100 以上。

【0135】 通式（T1）中的 Arb 表示芳香環。作為上述芳香環中所包含的環員的碳原子數較佳為 4～20，更佳為 5～15，進一步較佳為 6～10。

作為上述芳香環可以為芳香族烴環，亦可以為芳香族雜環，較佳為芳香族烴環。作為芳香族烴環，可舉出苯環、萘環、蒽環等，較佳為苯環或萘環，更佳為苯環。作為芳香族雜環，較佳為含有選自由氮原子、硫原子及氧原子所組成之群組中的至少一個雜原子的芳香族雜環。

【0136】 在 Arb 所表示的芳香環上鍵結有 Lb_1 及 Rb_1，然而除了此等之外，Arb 所表示的芳香環可以進一步具有取代基。作為上述取代基，例如，可舉出烷基、烯基、炔基、環烷基、芳基等碳數 1～10 之有機基。

【0137】 通式（T1）中的 Rb_1 表示-OH、-ORb_2、-NRb_3Rb_4、-SH 或-SRb_5。Rb_2 表示烷基、芳基或醯基。Rb_3 及 Rb_4 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或醯基。Rb_5 表示烷基、芳基或醯基。

Rb_2～Rb_5 所表示的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～5。

Rb_2～Rb_5 所表示的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為

6～10。作為芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

作為 Rb_2～Rb_5所表示的醯基中可以包含的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者。醯基中可以包含的烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1～10，更佳為 1～5。

Rb_2～Rb_5 所表示的醯基中可以包含的芳基的碳數並無特別限制，較佳為 6～20，更佳為 6～10。作為醯基中可以包含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

Rb_1較佳為-OH、$-NH_2$或-SH。特佳為 Rb_1 中的至少一個為-OH。

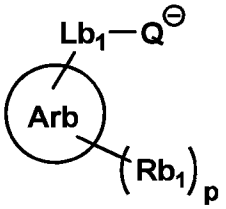
【0138】 通式（T1）中的 Lb_1 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，較佳為碳數 1～10 之有機連結基、醚基、硫醚基、羰基及此等之組合，例如，可舉出伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸炔基、伸芳基等。

【0139】 通式（T1）中的 p 表示 2～5 的整數，較佳為表示 2～4 的整數，更佳為表示 2 或 3。

【0140】 通式（T1）中的 Q 表示酸的殘基。作為酸的殘基，較佳為羧酸根陰離子基（$-COO^-$）、磺酸根陰離子基（$-SO_3^-$）、或磺醯胺基（由$-N^-SO_2R^{N1}$ 表示。R^{N1} 表示有機基，較佳為烷基、氟烷基、芳基。），更佳為羧酸根陰離子基。

通式（T1）中的陰離子（由下述通式（T1A）表示的陰離子）係 pKa 為-1～9 的酸的共軛鹼、較佳為 pKa 為 0～7 的酸的共軛鹼，更佳為 pKa 為 1～6 的酸的共軛鹼。換言之，由通式（T1A）表示的陰離子的共軛酸的 pKa 為-1～9，較佳為 0～7，更佳為 1～6。

【0141】 [化學式 25]

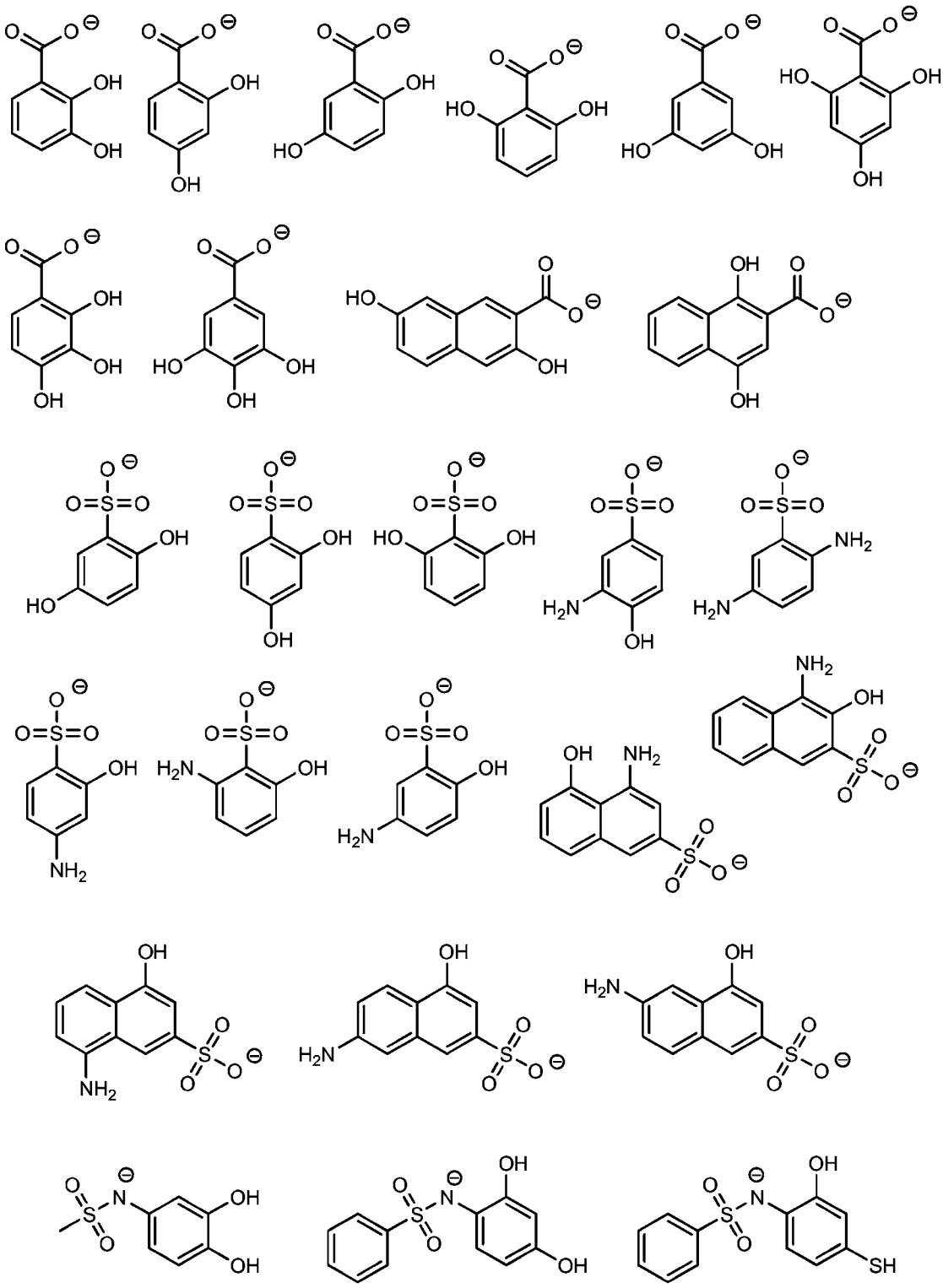


(T1A)

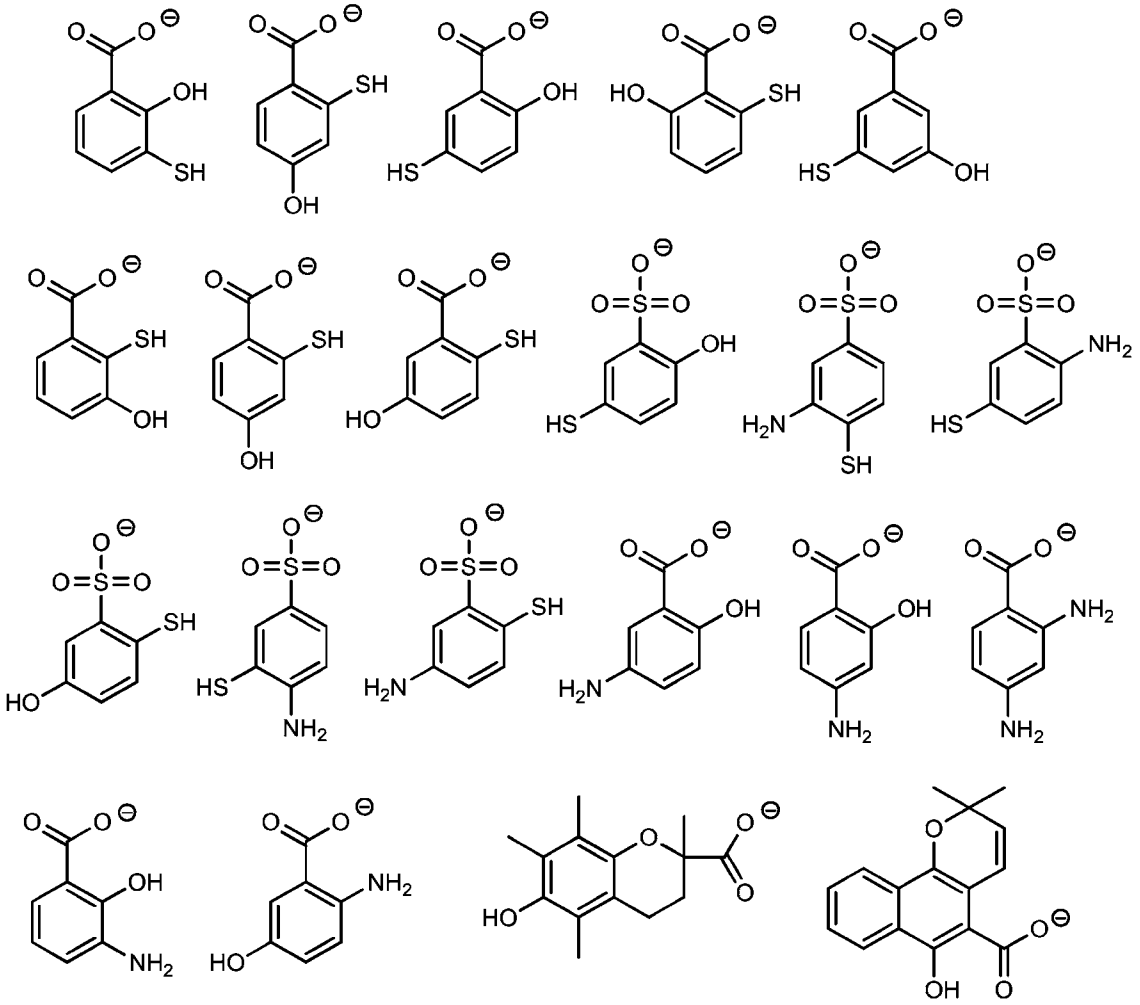
【0142】 通式（T1A）中，Arb、Q、Rb_1、Lb_1 及 p 分別表示與通式（T1）中的 Arb、Q、Rb_1、Lb_1 及 p 相同含義。

【0143】 以下示出通式（T1）中的陰離子（由通式（T1A）表示的陰離子）之具體例，但不限定於此。

【0144】 [化學式 26]



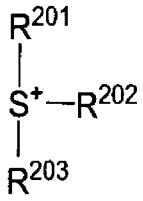
【0145】 [化學式 27]



【0146】 通式（T1）中的 G^{m+}表示 m 價的有機陽離子。m 表示 1 以上的整數，較佳為表示 1～3 的整數，更佳為表示 1 或 2，進一步較佳為表示 1。

作為 G^{m+}的有機陽離子並無特別限制。作為上述有機陽離子，較佳為銃陽離子、碘鎓陽離子或銨陽離子。作為有機陽離子，更佳為由式（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）」）。

【0147】 [化學式 28]



(ZaI)

(ZaII)

【0148】 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}～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}～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-。

【0149】 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）、陽離子（ZaI-2）、陽離子（ZaI-3b）、陽離子（ZaI-4b）。

【0150】 首先，將對陽離子（ZaI-1）進行說明。

陽離子（ZaI-1）為芳基銃陽離子，其中，上述式（ZaI）的 R^{201}～R^{203} 的至少一個為芳基。

芳基銃陽離子，可以係 R^{201}～R^{203} 均為芳基，亦可以係 R^{201}～R^{203} 之一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

可以係 R^{201}～R^{203} 中的一個為芳基、R^{201}～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}～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-CH_2-CH_2-O-CH_2-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。

作為芳基銃陽離子，可舉出三芳基銃陽離子、二芳基烷基銃陽離子、

芳基二烷基銃陽離子、二芳基環烷基銃陽離子及芳基二環烷基銃陽離子。

【0151】 作為芳基銃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、吲哚殘基、苯並呋喃殘基及苯並噻吩殘基。當芳基銃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。

芳基銃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、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基或環己基。

【0152】 作為 R^{201}～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。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。

【0153】 接下來，將對陽離子（ZaI-2）進行說明。

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

作為 R^{201}～R^{203} 的不具有芳香環的有機基之碳數，較佳為 1～30，更佳

為 1～20。

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

【0154】 R^{201}～R^{203} 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1～10 之直鏈狀烷基或碳數 3～10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3～10 之環烷基（例如，環戊基、環己基及降冰片基）。

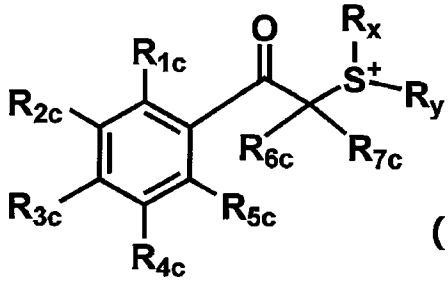
R^{201}～R^{203} 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如，碳數 1～5）、羥基、氰基或硝基取代。

R^{201}～R^{203} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基之任意組合形成酸分解性基。

【0155】 接下來，將對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0156】 [化學式 29]



(ZaI-3b)

【0157】 式（ZaI-3b）中，R_{1c}～R_{5c} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、環烷基羰氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷硫基或芳硫基。

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

R_x 及 R_y 分別獨立地表示烷基、環烷基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、

烷氧基羰基烷基、烯丙基或乙烯基。

R_{1c}～R_{7c}、以及 R_x 及 R_y 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基之任意組合形成酸分解性基。

【0158】 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{5c} 與 R_{6c}、R_{6c} 與 R_{7c}、R_{5c} 與 R_x、及 R_x 與 R_y 可以分別相互鍵結而形成環，該環可以分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

作為上述環，可舉出芳香族或非芳香族烴環、芳香族或非芳香族雜環、及兩個以上的此等環組合而成的多環稠環。作為環，可舉出 3～10 員環，較佳為 4～8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

【0159】 作為 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{6c} 與 R_{7c}、及 R_x 與 R_y 鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的伸甲基可以被氧原子等雜原子所取代。

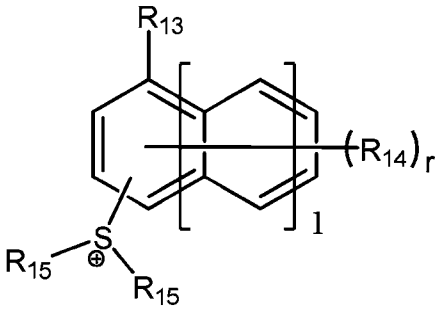
作為 R_{5c} 與 R_{6c}、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出伸甲基及伸乙基等。

【0160】 R_{1c}～R_{5c}、R_{6c}、R_{7c}、R_x、R_y、以及 R_{1c}～R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{5c} 與 R_{6c}、R_{6c} 與 R_{7c}、R_{5c} 與 R_x、及 R_x 與 R_y 分別相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0161】 接下來，將對陽離子（ZaI-4b）進行說明。

陽離子（ZaI-4b）為由下述式（ZaI-4b）表示的陽離子。

【0162】 [化學式 30]



(ZaI-4b)

【0163】 式（ZaI-4b）中，l表示0～2的整數，r表示0～8的整數。

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

R_{14}表示羥基、鹵素原子（例如，氟原子及碘原子等）、烷基、鹵代烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或包含環烷基的基團（可以為環烷基本身，亦可以為部分包含環烷基的基團）。此等基團可以具有取代基。當存在複數個 R_{14}時，分別獨立地表示羥基等上述基團。

R_{15}分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。兩個 R_{15}可以相互鍵結而形成環。當兩個 R_{15}相互鍵結而形成環時，環骨架內可以含有氧原子或氮原子等雜原子。

在一態樣中，較佳為兩個 R_{15}為伸烷基，且相互鍵結而形成環結構。此外，上述烷基、上述環烷基及上述萘基、以及兩個 R_{15}相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0164】 在式（ZaI-4b）中，R_{13}、R_{14}及 R_{15}的烷基可以為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1～10。烷基較佳為甲基、乙基、正丁基或第三丁基等。

R_{13}～R_{15}、以及 R_x 及 R_y 的各取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基之任意組合形成酸分解性基。

【0165】 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。

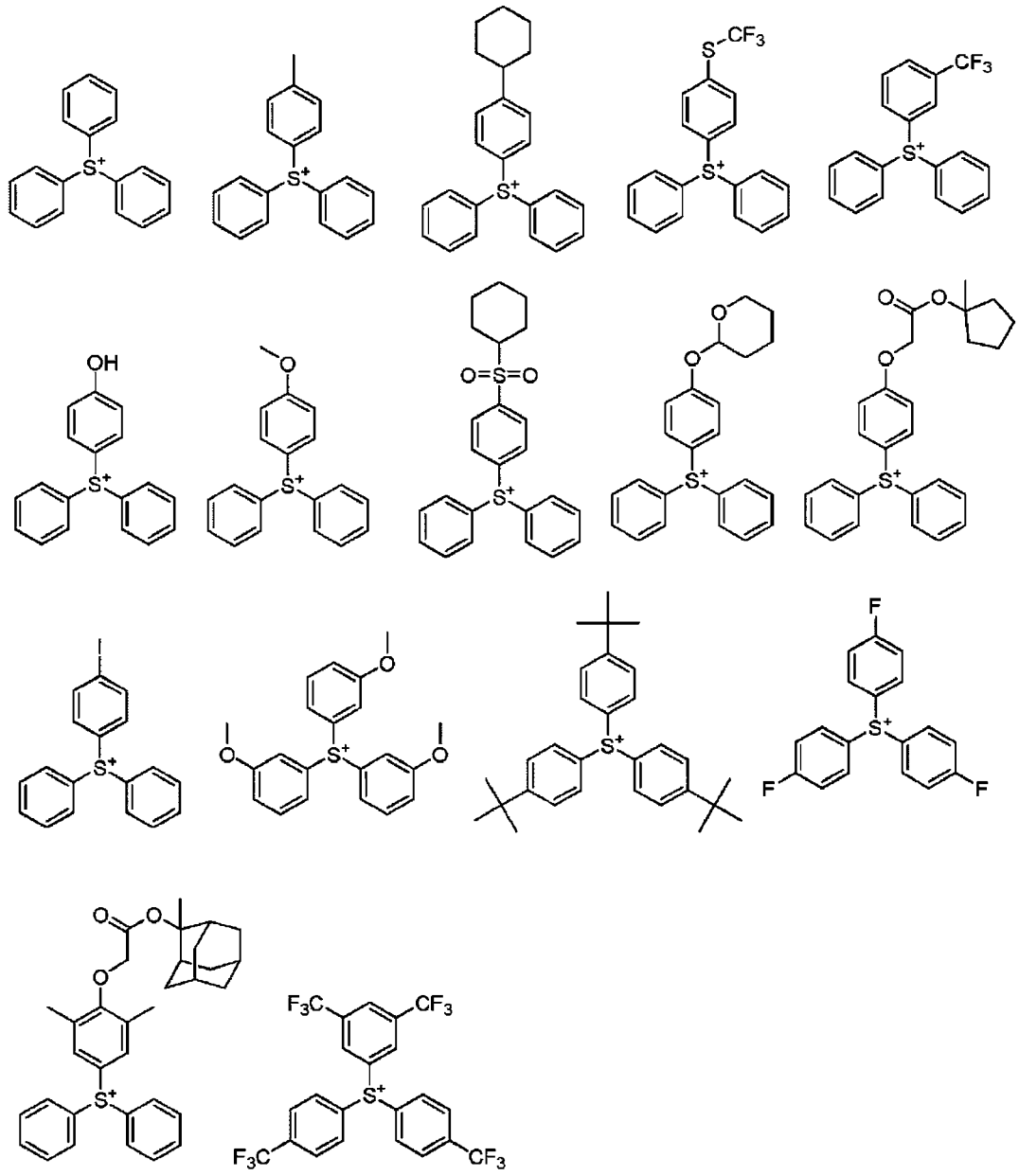
作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯並呋喃及苯並噻吩。

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）。

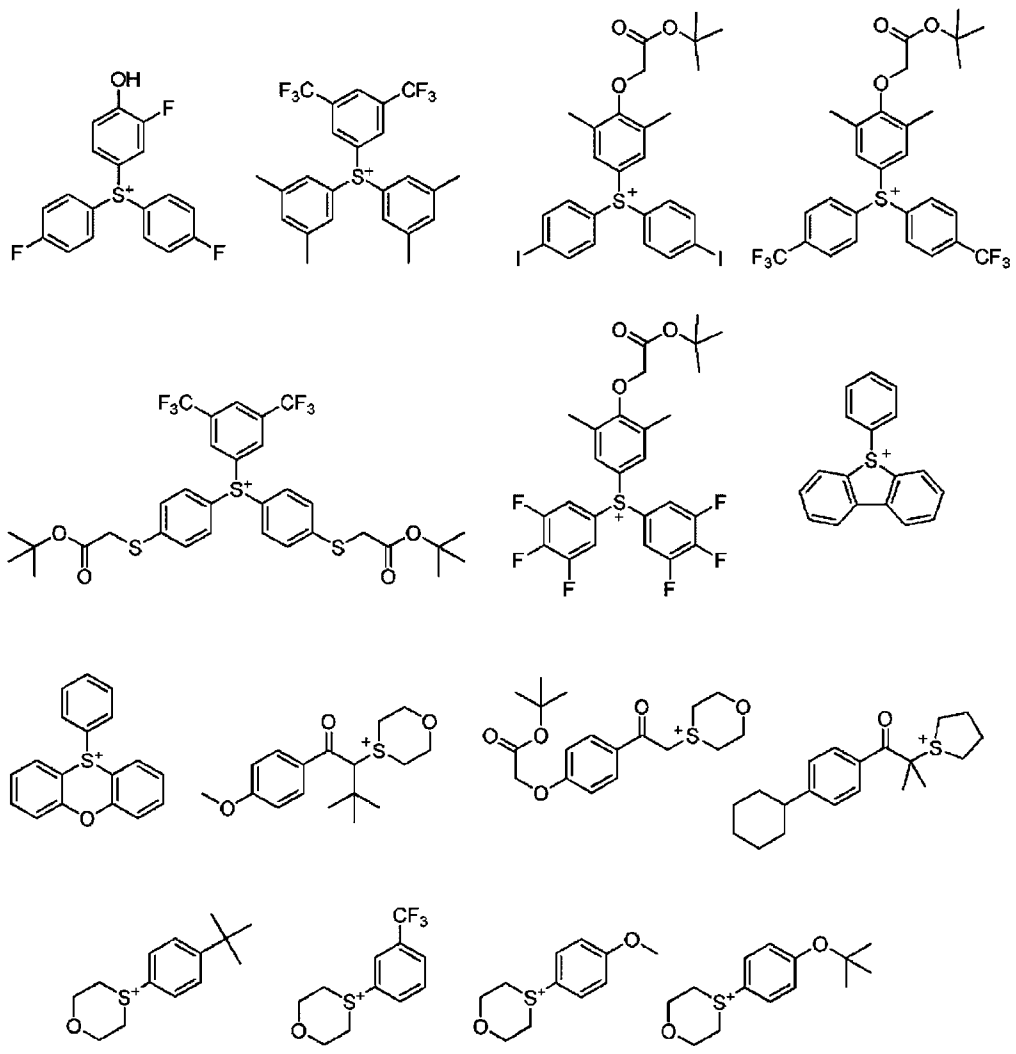
【0166】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如，碳數 1～15）、環烷基（例如，碳數 3～15）、芳基（例如，碳數 6～15）、烷氧基（例如，碳數 1～15）、鹵素原子、羥基及苯硫基。又，R^{204} 及 R^{205} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基的任意組合形成酸分解性基。

【0167】 以下示出有機陽離子之具體例，但不限定於此。

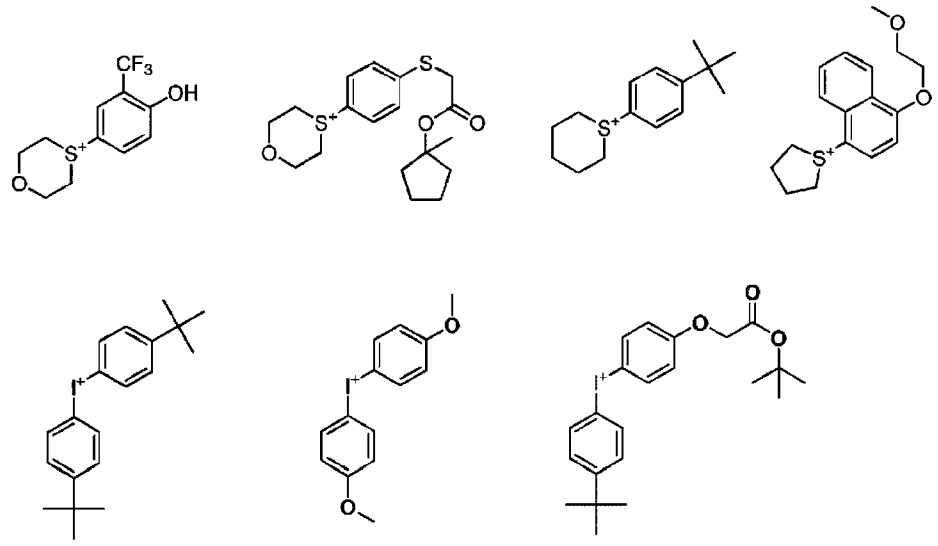
【0168】 [化學式 31]



【0169】 [化學式 32]



【0170】 [化學式 33]



【0171】 鹽（B）之含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較

佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.5 質量%以上，進一步較佳為 1.0 質量%以上。鹽（B）之含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 30.0 質量%以下，更佳為 20.0 質量%以下，進一步較佳為 15.0 質量%以下。

鹽（B）可以使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0172】 本發明之組成物可以含有藉由鹽（B）的氧化而產生的化合物（雜質）。作為藉由鹽（B）的氧化而產生的化合物，具體而言可舉出具有醌結構的化合物。上述雜質之含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 1.0 質量%以下，更佳為 0.1 質量%以下，進一步較佳為 0.01 質量%以下。

【0173】 本發明之組成物除了樹脂（A）及鹽（B）之外，還可以含有其他成分。

【0174】 [鹽（C）]

本發明之組成物可以含有與上述鹽（B）相異，且藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的鹽（C）。

藉由光化射線或放射線之照射而從鹽（C）產生的酸的 pKa，較佳為小於鹽（B）的陰離子的共軛酸的 pKa。從鹽（C）產生的酸的 pKa 與鹽（B）的陰離子的共軛酸的 pKa 之間的差的絕對值，較佳為 0.1 以上且小於 20，更佳為 1 以上且小於 15，特佳為 2 以上且小於 10。

鹽（C）可以為低分子化合物之形態，亦可以為組入至聚合物（例如，樹脂（A））之一部分中之形態。又，亦可以併用低分子化合物之形態與組入聚合物（例如，樹脂（A））之一部分中之形態。

當鹽（C）為低分子化合物的形態時，鹽（C）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，

較佳為 100 以上。

鹽（C）為組入至聚合物之一部分中之形態時，可以組入至樹脂（A）之一部分，亦可以組入至與樹脂（A）相異的樹脂中。

【0175】 作為鹽（C），例如，可舉出由「G_1^+ X^-」表示的化合物（鎓鹽），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。

【0176】 在由「G_1^+ X^-」表示的化合物中，G_1^+表示有機陽離子。上述有機陽離子的較佳範圍及具體例與上述通式（T1）中的 G^{m+}相同。

【0177】 在由「G_1^+ 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。

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。

【0178】 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）。

【0179】 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。

【0180】 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）。

【0181】 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，可舉出苄基、苯乙基、萘甲基、萘乙基、及萘丁基。

【0182】 作為磺醯亞胺陰離子，例如，可舉出糖精陰離子。

【0183】 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。

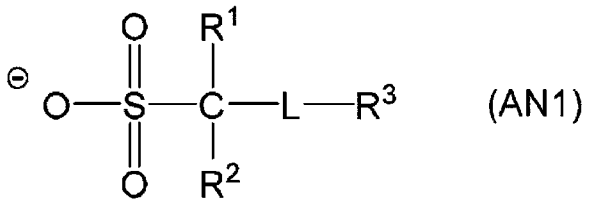
【0184】 作為其他非親核性陰離子，例如，可舉出氟化磷（例如，PF_6^-）、氟化硼（例如，BF_4^-）、及氟化銻（例如，SbF_6^-）。

【0185】 作為非親核性陰離子，較佳為磺酸的至少 α 位被氟原子取代

的脂肪族磺酸陰離子、被氟原子或具有氟原子的基團取代的芳香族磺酸陰離子、烷基被氟原子取代的雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、或烷基被氟原子取代的參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子。其中，更佳為全氟脂肪族磺酸陰離子（較佳為碳數 4～8）、或具有氟原子的苯磺酸陰離子，進一步較佳為九氟丁烷磺酸陰離子、全氟辛烷磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、或 3,5-雙（三氟甲基）苯磺酸陰離子。

【0186】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN1）表示的陰離子。

【0187】 [化學式 34]



(AN1)

【0188】 式（AN1）中，R^1及 R^2分別獨立地表示氫原子或取代基。

取代基並無特別限制，較佳為非拉電子基之基團。作為非拉電子基之基團，例如，可舉出烴基、羥基、氧烴基、氧羰基烴基、胺基、烴取代的胺基、及烴取代的醯胺基。

作為非拉電子基之基團，分別獨立地，較佳為-R’、-OH、-OR’、-OCOR’、$-NH_2$、$-NR'_2$、-NHR’、或-NHCOR’。R’為一價的烴基。

【0189】 作為由上述 R’表示的一價的烴基，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、及丁基等烷基；乙烯基、丙烯基、及丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、及丁炔基等炔基等一價的直鏈狀或支鏈狀的烴基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、及金剛烷基等環烷基；環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、及降冰片烯基等環烯基等一價的脂環烴基；苯基、甲苯基、二

甲苯基、三甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、及甲基蒽基等芳基；苄基、苯乙基、苯丙基、萘甲基、蒽甲基等芳烷基等一價的芳香族烴基。

其中，R^1及R^2，分別獨立地，較佳為烴基（較佳為環烷基）或氫原子。

【0190】 L表示二價的連結基。

當存在複數個L時，L可以分別相同亦可以不同。

作為二價的連結基，例如，可舉出-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、伸烷基（較佳為碳數1～6）、伸環烷基（較佳為碳數3～15）、伸烯基（較佳為碳數2～6）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。其中，作為二價的連結基，較佳為-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、$-SO_2-$、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-伸烷基-、或-CONH-伸烷基-，更佳為-O-CO-O-、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-、-CONH-、$-SO_2-$、或-COO-伸烷基-。

【0191】 作為L，例如，較佳為由下述式（AN1-1）表示的基團。

$$*^a\text{-}(CR^{2a}{}_2)_X\text{-}Q\text{-}(CR^{2b}{}_2)_Y\text{-}*^b \quad (AN1\text{-}1)$$

【0192】 式（AN1-1）中，$*^a$表示與式（AN1）中之R^3的鍵結位置。

$*^b$表示與式（AN1）中之$-C(R^1)(R^2)-$的鍵結位置。

X及Y分別獨立地表示0～10的整數，較佳為0～3的整數。

R^{2a}及R^{2b}分別獨立地表示氫原子或取代基。

當分別存在複數個R^{2a}及R^{2b}時，存在複數個之R^{2a}及R^{2b}可以分別相同亦可以不同。

其中，當Y為1以上時，與式（AN1）中的$-C(R^1)(R^2)-$直接鍵結的$CR^{2b}{}_2$中的R^{2b}係氟原子以外者。

Q表示$*^A\text{-O-CO-O-}*^B$、$*^A\text{-CO-}*^B$、$*^A\text{-CO-O-}*^B$、$*^A\text{-O-CO-}*^B$、$*^A\text{-O-}*^B$、$*^A\text{-S-}*^B$、或$*^A\text{-}SO_2\text{-}*^B$。

其中，當式（AN1-1）中的 X+Y 為 1 以上，並且，式（AN1-1）中的 R^{2a} 及 R^{2b} 均為氫原子時，Q 表示$*^{A}$-O-CO-O-$*^{B}$、$*^{A}$-CO-$*^{B}$、$*^{A}$-O-CO-$*^{B}$、$*^{A}$-O-$*^{B}$、$*^{A}$-S-$*^{B}$、或$*^{A}$-SO_2-$*^{B}$。

$*^{A}$ 表示式（AN1）中之 R^3 側的鍵結位置，$*^{B}$ 表示式（AN1）中之-SO_3^-側的鍵結位置。

【0193】 式（AN1）中，R^3 表示有機基。

上述有機基只要具有一個以上的碳原子，則並無特別限制，可以為直鏈狀的基團（例如，直鏈狀的烷基）、支鏈狀的基團（例如，第三丁基等支鏈狀的烷基），亦可以為環狀的基團。上述有機基可以具有取代基，亦可以不具有取代基。上述有機基可以具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。

【0194】 其中，R^3 較佳為具有環狀結構的有機基。上述環狀結構可以為單環亦可以為多環，亦可以具有取代基。包含環狀結構的有機基中的環較佳為與式（AN1）中的 L 直接鍵結。

具有上述環狀結構的有機基，例如，可以具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。雜原子可以取代形成環狀結構的一個以上的碳原子。

具有上述環狀結構的有機基，例如，較佳為環狀結構的烴基、內酯環基、及磺內酯環基。其中，具有上述環狀結構的有機基，較佳為具有環狀結構的烴基。

上述環狀結構的烴基，較佳為單環或多環的環烷基。此等基團可以具有取代基。

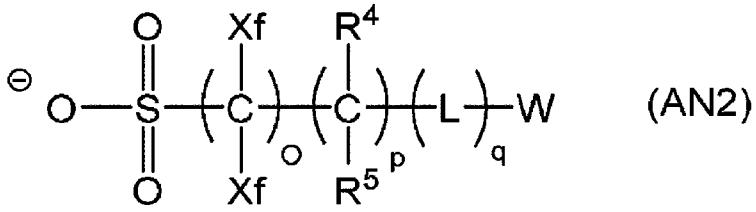
上述環烷基可以為單環（環己基等）或多環（金剛烷基等），碳數較佳為 5～12。

作為上述內酯基及磺內酯基，例如，在由上述式（LC1-1）～（LC1-21）表示的結構及由式（SL1-1）～（SL1-3）表示的結構的任一結構中，較佳為從構成內酯結構或磺內酯結構的環員原子中去除一個氫原子而成的基團。

【0195】 作為非親核性陰離子，可以為苯磺酸陰離子，較佳為被支鏈狀的烷基或環烷基取代的苯磺酸陰離子。

【0196】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN2）表示的陰離子。

【0197】 [化學式 35]



(AN2)

【0198】 式（AN2）中，o 表示 1～3 的整數。p 表示 0～10 的整數。q 表示 0～10 的整數。

【0199】 Xf 表示氫原子、氟原子、被至少一個氟原子取代的烷基、或不具有氟原子的有機基。該烷基的碳數，較佳為 1～10，更佳為 1～4。作為被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1～4 之全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3，進一步較佳為兩者的 Xf 均為氟原子。

【0200】 R^4 及 R^5 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或被至少一個氟原子取代的烷基。當存在複數個 R^4 及 R^5 時，R^4 及 R^5 可以分別相同亦可以不同。

由 R^4 及 R^5 表示的烷基，較佳為碳數 1～4。上述烷基可以具有取代基。

作為 R^4 及 R^5，較佳為氫原子。

【0201】 L 表示二價的連結基。L 的定義與式（AN1）中的 L 同義。

【0202】 W 表示含有環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀有機基。

作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基及雜環基。

脂環基可以為單環，亦可以為多環。作為單環的脂環基，例如，可舉出環戊基、環己基、及環辛基等單環的環烷基。作為多環的脂環基，例如，可舉出降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等碳數 7 以上的具有大體積結構的脂環基。

【0203】 芳基可以為單環或多環。作為上述芳基，例如，可舉出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

雜環基可以為單環或多環。其中，為多環的雜環基時，能夠進一步抑制酸的擴散。雜環基可以具有芳香族性，亦可以不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如，可舉出呋喃環、噻吩環、苯並呋喃環、苯并噻吩環、二苯並呋喃環、二苯並噻吩環及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如，可舉出四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環、及十氫異喹啉環。作為雜環基中的雜環，較佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環、或十氫異喹啉環。

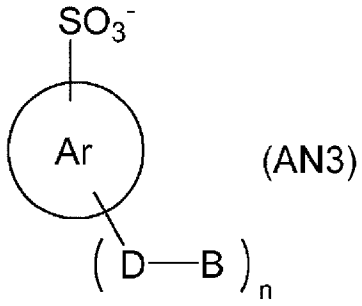
【0204】 上述環狀有機基可以具有取代基。作為上述取代基，例如，可舉出烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者，較佳為碳數 1～12）、環烷基（可以為單環、多環、及螺環中之任一者，較佳為碳數 3～20）、芳基（較佳為碳數 6～14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基、及磺酸酯基。此外，構成環狀有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可以為羰基碳。

【0205】 作為由式（AN2）表示的陰離子，較佳為 SO_3^--CF_2-CH_2-

$OCO\text{-}(L)_{q'}\text{-}W$、$SO_3^-\text{-}CF_2\text{-}CHF\text{-}CH_2\text{-}OCO\text{-}(L)_{q'}\text{-}W$、$SO_3^-\text{-}CF_2\text{-}COO\text{-}(L)_{q'}\text{-}W$、$SO_3^-\text{-}CF_2\text{-}CF_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(L)_q\text{-}W$、或 $SO_3^-\text{-}CF_2\text{-}CH(CF_3)\text{-}OCO\text{-}(L)_{q'}\text{-}W$。在此，L、q 及 W 與式（AN2）相同。q'表示 0～10 的整數。

【0206】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN3）表示的芳香族磺酸陰離子。

【0207】 [化學式 36]



【0208】 式（AN3）中，Ar 表示芳基（苯基等），可以進一步具有磺酸陰離子及-(D-B)基以外的取代基。作為可以進一步具有的取代基，例如，可舉出氟原子及羥基。

n 表示 0 以上的整數。作為 n，較佳為 1～4，更佳為 2～3，進一步較佳為 3。

【0209】 D 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，可舉出醚基、硫醚基、羰基、亞碸基、碸基、磺酸酯基、酯基、及由此等兩種以上之組合構成的基團。

【0210】 B 表示烴基。

作為 B，較佳為脂肪族烴基，更佳為異丙基、環己基、或可以進一步具有取代基的芳基（三環己基苯基等）。

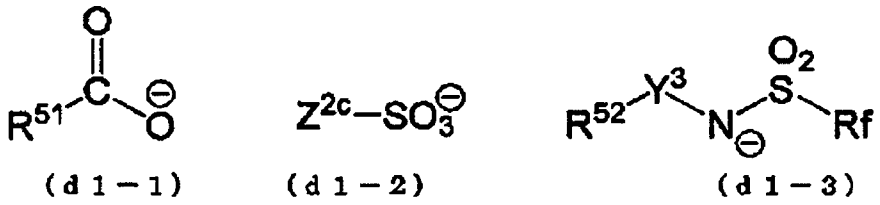
【0211】 作為非親核性陰離子，亦較佳為二磺醯胺陰離子。

例如，二磺醯胺陰離子為由 $N^-(SO_2\text{-}R^q)_2$ 表示的陰離子。

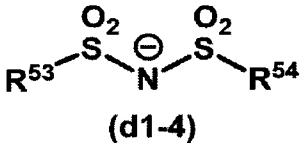
在此，R^q 表示可以具有取代基的烷基，較佳為氟烷基，更佳為全氟烷基。兩個 R^q 可以相互鍵結而形成環。兩個 R^q 相互鍵結而形成的基團，較佳為可以具有取代基的伸烷基，更佳為氟伸烷基，進一步較佳為全氟伸烷基。上述伸烷基的碳數較佳為 2～4。

【0212】 又，作為非親核性陰離子，亦可舉出由下述式（d1-1）～（d1-4）表示的陰離子。

【0213】 [化學式 37]



【0214】 [化學式 38]



【0215】 式（d1-1）中，R^{51} 表示可以具有取代基（例如，羥基）的烴基（例如，苯基等芳基）。

【0216】 式（d1-2）中，Z^{2c} 表示可以具有取代基的碳數 1～30 之烴基（其中，與 S 相鄰的碳原子未被氟原子所取代）。

Z^{2c} 中的上述烴基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，亦可以具有環狀結構。又，上述烴基中的碳原子（較佳為上述烴基具有環狀結構時的、作為環員原子的碳原子）可以為羰基碳（-CO-）。作為上述烴基，例如，可舉出具有可以具有取代基的降冰片基的基團。形成上述降冰片基的碳原子可以為羰基碳。

式（d1-2）中的「Z^{2c}-SO_3^-」較佳為與由上述的式（AN1）～（AN3）表示的陰離子相異。例如，Z^{2c} 較佳為芳基以外者。例如，Z^{2c} 中相對於-

SO_3^-，α 位及 β 位的原子較佳為具有氟原子作為取代基的碳原子以外的原子。例如，Z^{2c} 中相對於-SO_3^-，α 位的原子及/或 β 位的原子較佳為環狀基中的環員原子。

【0217】 式（d1-3）中，R^{52} 表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基），Y^3 為直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、伸芳基、或羰基，Rf 表示烴基。

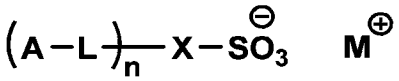
【0218】 式（d1-4）中，R^{53} 及 R^{54} 分別獨立地表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基）。R^{53} 及 R^{54} 可以相互鍵結而形成環。

【0219】 有機陰離子可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0220】 鹽（C）較佳為具有藉由酸的作用分解的基團。

鹽（C）較佳為由下述通式（U1）表示的化合物。

【0221】 [化學式 39]



(U1)

【0222】 通式（U1）中，L 表示單鍵或二價的連結基。當存在複數個 L 時，複數個 L 可以相同，亦可以不同。

A 表示藉由酸的作用分解的基團。當存在複數個 A 時，複數個 A 可以相同，亦可以不同。

n 表示 1～5 的整數。

X 表示 n+1 價的連結基。

M^+表示銃離子或碘鎓離子。

【0223】 通式（U1）中，X 表示 n+1 價的連結基。

作為 X 所表示的連結基並無特別限定，例如，可舉出脂肪族基（可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀中之任一者）、芳香族基、-O-、-CO-、-COO-、-

OCO-、及將此等之兩個以上的基團組合而成的基團。

作為上述脂肪族基，較佳為去除烷基（可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，較佳為碳數 1～20，更佳為碳數 1～10 之烷基）的 n 個氫原子而成的基團，及去除環烷基（可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 3～20，更佳為碳數 5～10 之環烷基）的 n 個氫原子而成的基團。

上述脂肪族基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述取代基 T。

上述脂肪族基可以在碳-碳原子之間具有雜原子（例如，硫原子、氧原子、氮原子等）。

【0224】 作為上述芳香族基，較佳為去除芳基（較佳為碳數 6～20、更佳為碳數 6～18 之芳基。又，上述芳基還較佳為碳數 6～10 之芳基。作為上述芳基之具體例，例如可舉出苯基，三聯苯基等。）的 n 個氫原子而成的基團。

上述芳香族基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述取代基 T。

上述芳香族基在碳-碳原子之間具有雜原子（例如，硫原子、氧原子、氮原子等）。

【0225】 X 較佳為 n+1 價的芳香族基。

【0226】 通式（U1）中，n 表示 1～5 的整數，較佳為表示 1～3 的整數，更佳為表示 2 或 3，進一步較佳為表示 3。

【0227】 通式（U1）中，L 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L 所表示的二價的連結基並無特別限定，例如，可舉出脂肪族基（可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀中之任一者）、芳香族基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、及將此等之兩個以上的基團組合而成的基團。

作為上述脂肪族基，較佳為伸烷基（可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，較佳為碳數 1～20 之伸烷基，更佳為碳數 1～10 之伸烷基）、及伸環烷基（可以為單環亦可以為多環，較佳為碳數 3～20），更佳為碳數 5～10 之伸環烷基）。

上述脂肪族基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述取代基 T。

上述脂肪族基可以在碳-碳原子之間具有雜原子（例如，硫原子、氧原子、氮原子等）。

【0228】 作為上述芳香族基，較佳為伸芳基（較佳為碳數 6～20、更佳為碳數 6～10 之伸芳基）。

上述芳香族基可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出上述取代基 T。

上述芳香族基在碳-碳原子之間具有雜原子（例如，硫原子、氧原子、氮原子等）。

【0229】 L 較佳為伸芳基。

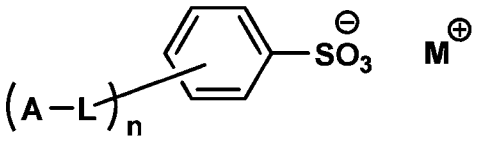
【0230】 通式（U1）中，A 表示藉由酸的作用分解的基團。

作為 A 所表示的藉由酸的作用分解的基團（酸分解性基）並無特別限定，例如，可舉出上述樹脂（A）中記載之酸分解性基。酸分解性基較佳為具有極性基被藉由酸的作用分解並脫離的基團（脫離基）保護之結構。作為極性基，較佳為羧基、酚性羥基、醇性羥基。

【0231】 M^+表示銃離子或碘鎓離子，具體例及較佳範圍與上述通式（T1）中的 G^{m+}表示銃離子或碘鎓離子時的具體例及較佳範圍相同。

【0232】 鹽（C）較佳為由下述通式（U2）表示的化合物。

【0233】 [化學式 40]



(U2)

【0234】 通式（U2）中，L、A、n 及 M^+分別表示與通式（U1）中的 L、A、n 及 M^+相同含義。

【0235】 鹽（C），可以為選自由化合物（I）～（II）所組成之群組中的至少一種。

【0236】 （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。

【0237】 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 a1 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 a2，並且上述酸解離常數 a2 大於上述酸解離常數 a1。

【0238】 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 a1 及酸解離常數 a2，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 pKa 為酸解離常數 a1，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 pKa 為酸解離常數 a2。

【0239】 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 a1。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 a2。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 a2 的值大於複數個酸解離常數 a1 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。

【0240】 酸解離常數 a1 及酸解離常數 a2 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。

當化合物（I）具有兩個以上的結構部位 X 時，結構部位 X 可以分別相同亦可以不同。又，兩個以上的上述 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。

【0241】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a1（存在複數個酸解離常數 a1 時為最大值）與酸解離常數 a2 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 a1（存在複數個酸解離常數 a1 時為最大值）與酸解離常數 a2 之差（絕對值）的上限值並無特別限制，例如，為 16 以下。

【0242】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a2 較佳為 20 以下，更佳為 15 以下。作為酸解離常數 a2 的下限值，較佳為-4 以上。

【0243】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a1 較佳為小於鹽（B）的陰離子的共軛酸的 pKa。酸解離常數 a1 與鹽（B）的陰離子的共軛酸的 pKa 之差的絕對值較佳為 0.1 以上且小於 20，更佳為 1 以上且小於 15，特佳為 2 以上且小於 10。

【0244】 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。

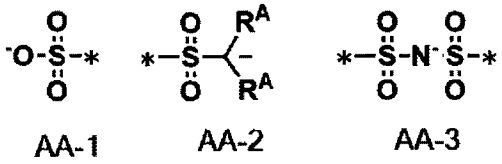
作為陰離子部位 A_1^-，較佳為可形成酸解離常數小的酸性部位者，其中，更佳為式（AA-1）～（AA-3）中之任一者，進一步較佳為式（AA-1）及（AA-3）中之任一者。

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。

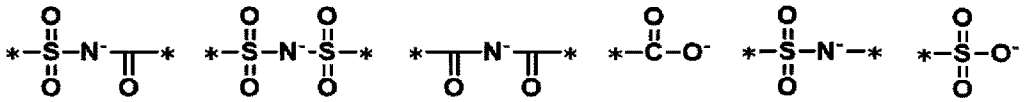
式（AA-2）中，R^A 表示一價的有機基。由 R^A 表示的一價的有機基並無特別限制，例如，可舉出氰基、三氟甲基及甲磺醯基。

【0245】 [化學式 41]



AA-1 AA-2 AA-3

【0246】 [化學式 42]



BB-1 BB-2 BB-3 BB-4 BB-5 BB-6

【0247】 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 G_1^+表示的有機陽離子。

【0248】 （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。

【0249】 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。

【0250】 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 a1 的較佳範圍與上述化合物 PI 中的酸解離常數 a1 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 a1。

【0251】 酸解離常數 a1 可藉由上述的酸解離常數的測定方法而求出。

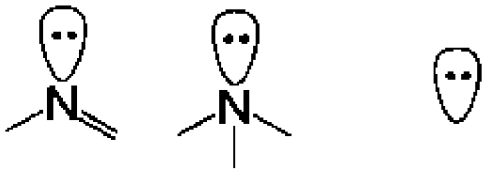
上述化合物 PII 相當於對化合物（II）照射光化射線或放射線時所產生的酸。

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。

【0252】 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。

【0253】 [化學式 43]

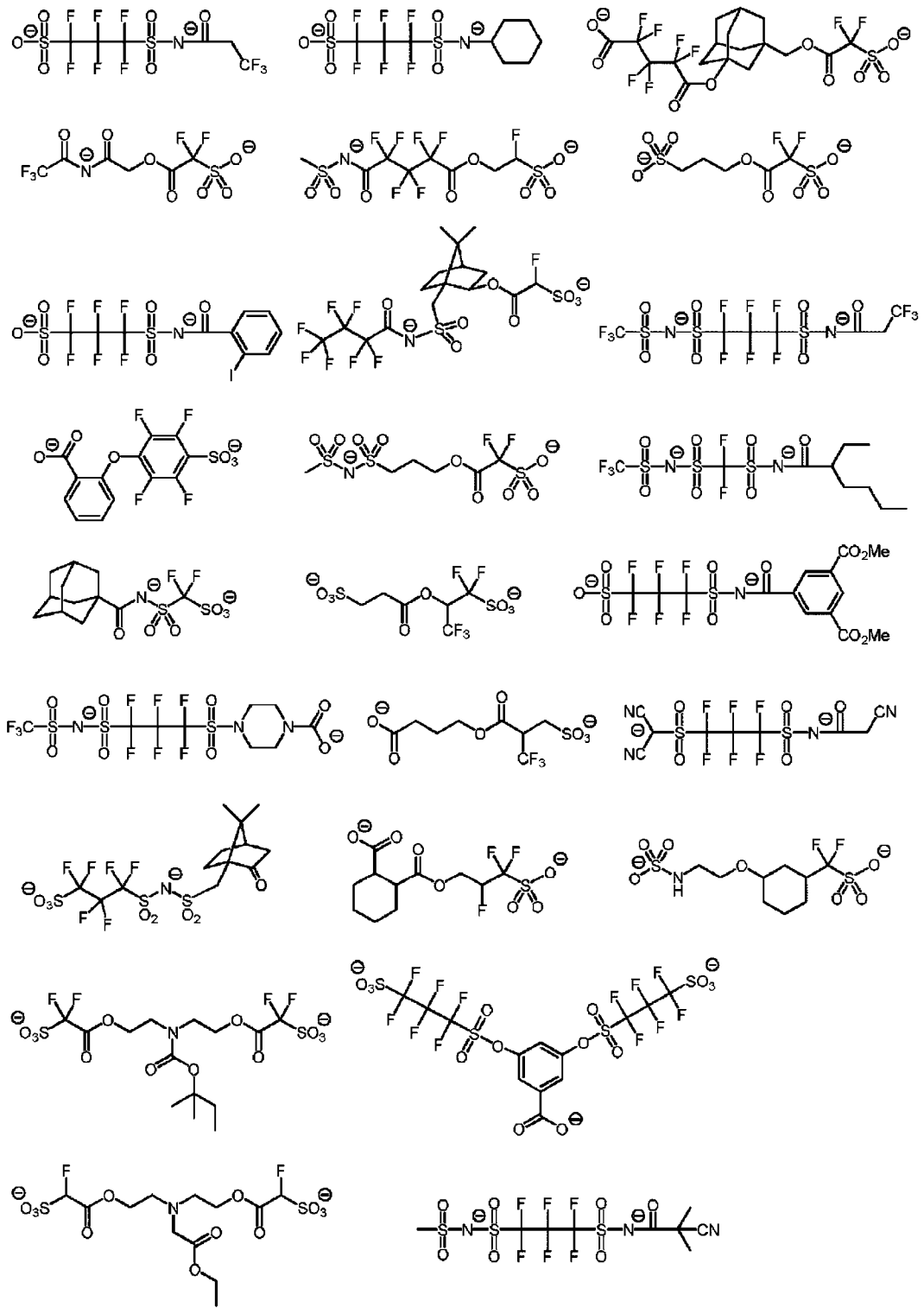


非共用電子對

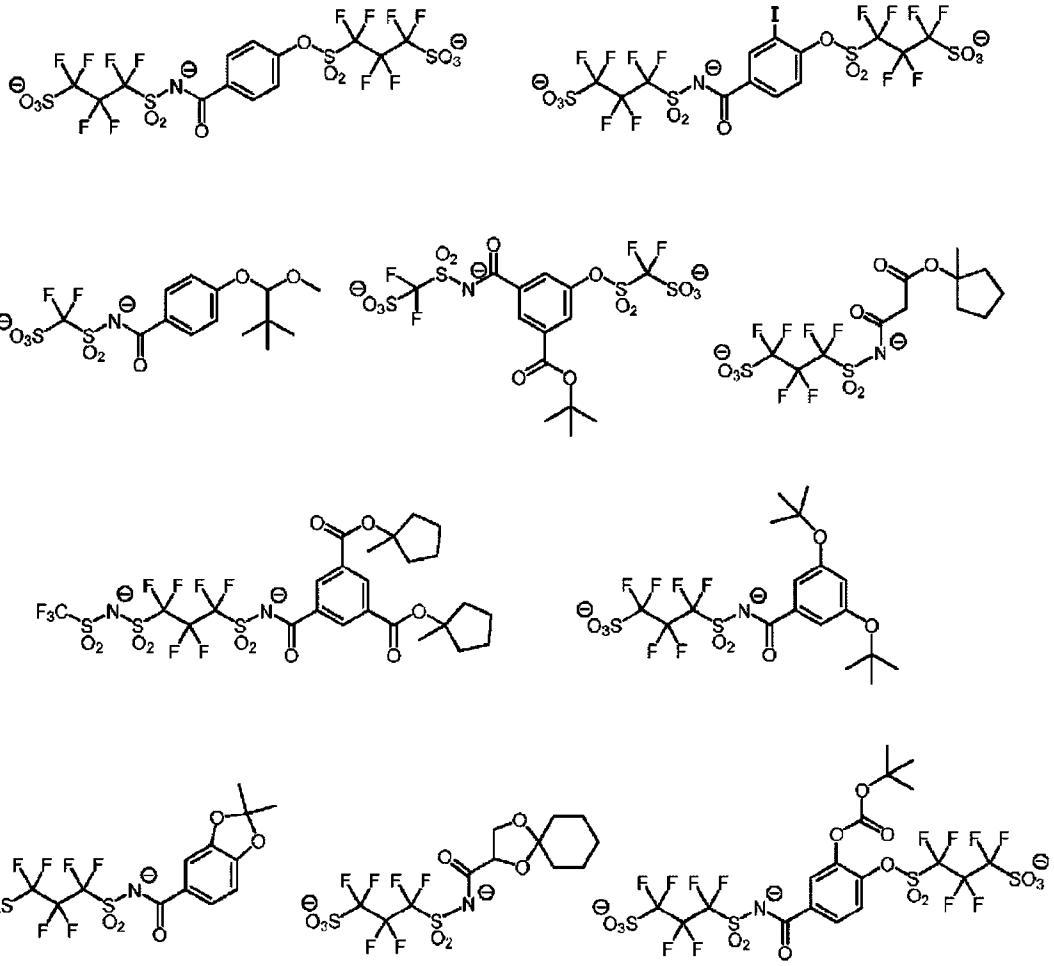
【0254】 作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1～3 級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構，其中，較佳為 1～3 級胺結構。

【0255】 例示出化合物（I）及化合物（II）可能具有的陽離子以外的部位，但不限定於此。

【0256】 [化學式 44]

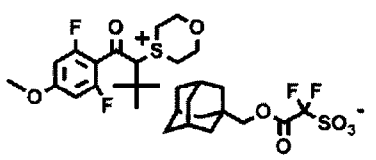


【0257】 [化學式 45]

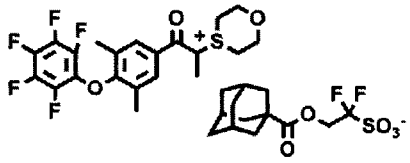


【0258】 以下示出鹽（C）之具體例，但不限定於此。

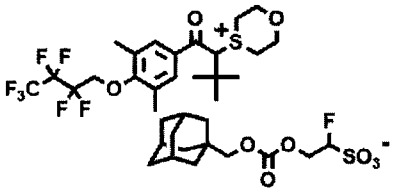
【0259】 [化學式 46]



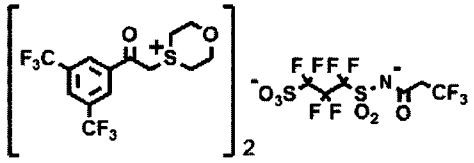
X-1



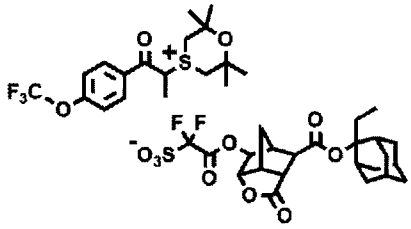
X-2



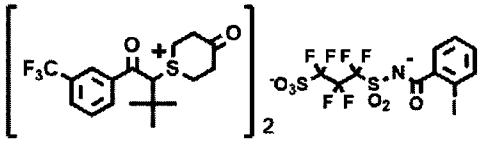
X-3



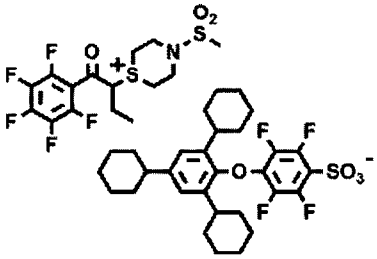
X-4



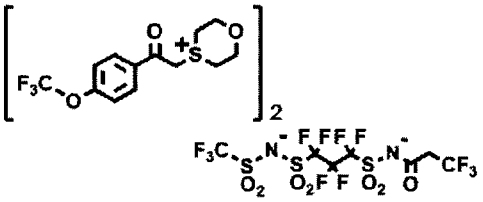
X-5



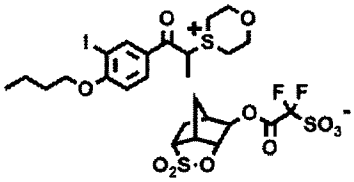
X-6



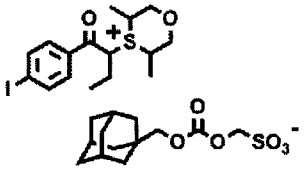
X-7



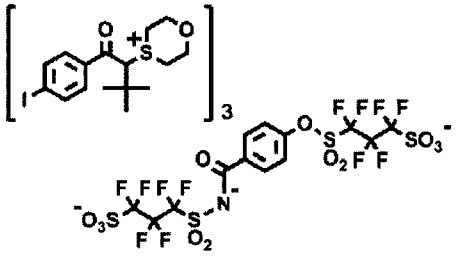
X-8



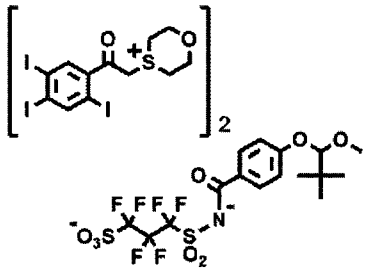
X-9



X-10

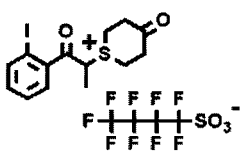


X-11

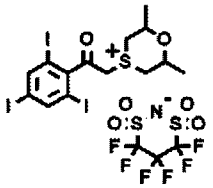


X-12

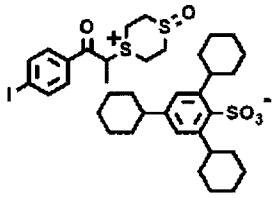
【0260】 [化學式 47]



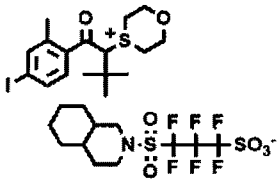
X-13



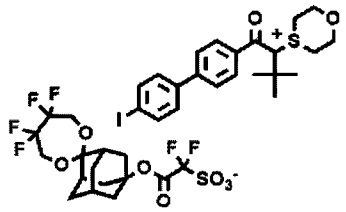
X-14



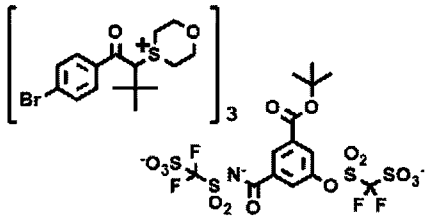
X-15



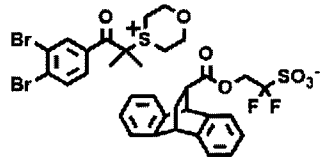
X-16



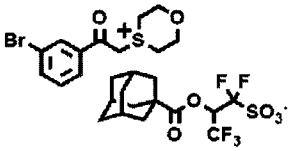
X-17



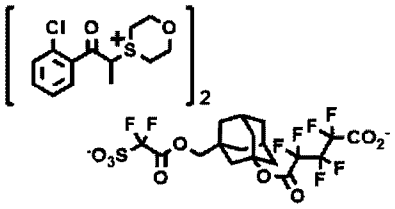
X-18



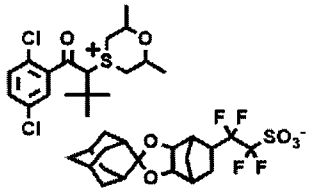
X-19



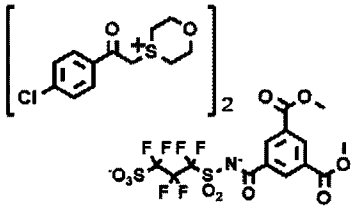
X-20



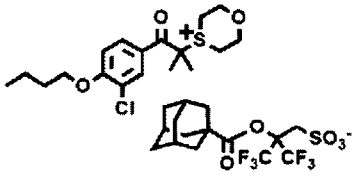
X-21



X-22



X-23



X-24

【0261】 當本發明之組成物含有鹽（C）時，鹽（C）之含量，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。鹽（C）之含量，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 30.0 質量%以下，進一步較佳為 25.0 質量%以下。

鹽（C）可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0262】 [酸擴散控制劑]

如上所述，鹽（B）可以起到酸擴散控制劑的作用，但本發明之組成物除了鹽（B）之外，還可以進一步含有酸擴散控制劑。

酸擴散控制劑作為猝滅劑發揮作用，該淬滅劑捕獲曝光時從光酸產生劑（例如，鹽（C）等）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。

酸擴散控制劑之種類並無特別限制，例如，可舉出鹼性化合物（DA）、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（DB）、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（DC）。

作為化合物（DC），可舉出相對於從光酸產生劑（例如，鹽（C）等）產生的酸而言成為相對弱酸的酸的鎓鹽化合物（DD）、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（DE）。

作為鹼性化合物（DA）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（DE）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 號公報之段落[0164]中所記載者，作為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（DB）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鎓鹽化合物（DD）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。

【0263】 除了上述之外，例如，可較佳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。

【0264】 當本發明之組成物中含有鹽（B）之外的酸擴散控制劑時，上述酸擴散控制劑的含量，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 0.5～15.0 質量%。

鹽（B）之外的酸擴散控制劑，可以使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0265】 [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。

【0266】 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。

【0267】 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%。

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

【0268】 [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。

【0269】 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%。

界面活性劑可以使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其總含量在上述較佳含量範圍內。

【0270】 [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、內酯及碳酸伸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。

【0271】 從提高本發明之組成物的塗佈性和減少圖案的顯影缺陷數量的觀點而言，較佳為將上述溶劑與上述樹脂組合起來。由於上述樹脂的溶解性、沸點及粘度的平衡良好，上述溶劑能夠抑制光阻膜的膜厚不均及旋塗過程中產生析出物等。

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。

【0272】 當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%。

【0273】 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。

【0274】 [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）。

【0275】 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。

【0276】 本發明之組成物可較佳地用作 EUV 曝光用感光性組成物。

EUV 光的波長為 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，導致邊緣粗糙度（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。

【0277】 由下述式（1）求出的 A 值高時，由光阻組成物形成的光阻膜的 EUV 光及電子束的吸收效率變高，可有效降低光子散粒雜訊。A 值表示光阻膜的質量比的 EUV 光及電子束的吸收效率。

式（1）：A=([H]×0.04+[C]×1.0+[N]×2.1+[O]×3.6+[F]×5.6+[S]×1.5+[I]×39.5)/([H]×1+[C]×12+[N]×14+[O]×16+[F]×19+[S]×32+[I]×127)

A 值較佳為 0.120 以上。上限並無特別限制，但 A 值太大時，光阻膜的 EUV 光及電子束透過率會降低，光阻膜中的光學圖像輪廓劣化，結果難以得到良好的圖案形狀，因此較佳為 0.240 以下，更佳為 0.220 以下。

【0278】 此外，式（1）中，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[C]表示源自總固體成分的碳原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[N]表示源自總固體成分的氮原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[O]表示源自總固體成分的氧原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[F]表示源自總固體成分的氟原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[S]表示源自總固體成分的硫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比，[I]表示源自總固體成分的碘原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比。

例如，當光阻組成物包含酸分解性樹脂、光酸產生劑、酸擴散控制劑及溶劑時，上述酸分解性樹脂、上述光酸產生劑及上述酸擴散控制劑相當於固體成分。亦即，總固體成分的全部原子相當於源自上述樹脂的全部原子、源自上述光酸產生劑的全部原子、及源自上述酸擴散控制劑的全部原

子之總和。

例如，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於總固體成分之全部原子的莫耳比，若基於上述例進行說明，則[H]表示源自上述酸分解性樹脂的氫原子、源自上述光酸產生劑的氫原子、及源自上述酸擴散控制劑的氫原子之總和，相對於源自上述酸分解性樹脂的全部原子、源自上述光酸產生劑的全部原子、及源自上述酸擴散控制劑的全部原子之總和的莫耳比。

【0279】 A 值的計算，在光阻組成物中的總固體成分的構成成分之結構及含量已知之情況下，可以藉由計算所含有的原子數比而算出。又，即使在構成成分未知之情況下，亦可針對使光阻組成物的溶劑成分蒸發而得到的光阻膜，藉由元素分析等分析方法計算出構成原子數比。

【0280】 ＜感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法＞

本發明涉及由本發明之組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜。本發明之感光化射線性或感放射線性膜較佳為光阻膜。

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：使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜之製程

製程 2：對光阻膜進行曝光之製程

製程 3：使用顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影之製程

以下，將對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0281】 （製程 1：光阻膜形成製程）

製程 1 係使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜之製程

【0282】 作為使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜之方法，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 0.1μm 以下，更佳為 0.05μm 以下，進一步較佳為 0.03μm 以下。過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0283】 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 1000～3000rpm（rotations per minute）。

在塗佈本發明之組成物之後，可以對基板進行乾燥，並形成光阻膜。此外，視需要，可以在光阻膜的下層形成各種基底膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0284】 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 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。加熱時間較佳為 30～1000 秒鐘，更佳為 60～800 秒鐘，進一步較佳為 60～600 秒鐘。

【0285】 光阻膜之膜厚並無特別限制，但從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，較佳為 10～120nm。其中，在設為 EUV 曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。在設為 ArF 浸漬曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0286】 此外，可以使用頂塗層組成物在光阻膜的上層形成頂塗層。頂塗層組成物較佳為不與光阻膜混合，而且能夠均勻地塗佈於光阻膜上層。頂塗層並無特別限定，可藉由先前公知的方法來形成先前公知的頂塗層，例如，可根據日本特開 2014-059543 號公報之段落[0072]～[0082]中之記載來形成頂塗層。

例如，較佳為在感光化射線性或光阻膜上形成諸如日本特開 2013-61648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。頂塗層所可能包含的鹼性化合物的具體例，可舉出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。

【0287】 （製程 2：曝光製程）

製程 2 係對光阻膜進行曝光之製程。

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

作為光化射線或放射線，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、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）、F_2 準分子雷射（157nm）、EUV（13.5nm）、X 射線、及電子束。

【0288】 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。

【0289】 （製程 3：顯影製程）

製程 3 係使用顯影液，對曝光後的光阻膜進行顯影以形成圖案之製程。

顯影液可以為鹼性顯影液，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）。

【0290】 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一邊以一定速度將顯影液噴出噴嘴進行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℃。

【0291】 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。

【0292】 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。

【0293】 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。

【0294】 （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。

【0295】 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。

【0296】 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。

【0297】 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）。

【0298】 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，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。

【0299】 本發明之組成物及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。

【0300】 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。

【0301】 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。

【0302】 除了過濾器過濾之外，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。

【0303】 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）。

【0304】 ＜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、光學用機器及通信機器等）之態樣。

[實施例]

【0305】 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，可以適當地變更。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。

【0306】 以下示出使用實施例及比較例的光阻組成物的各種成分。

【0307】 ＜樹脂（A）＞

作為樹脂（A），使用了 A-1～A-15。又，作為樹脂（A）以外的樹脂，使用了 AX-1～AX-4。為方便起見，在下述表 1 中 AX-1～AX-4 亦記載於樹脂（A）欄中。

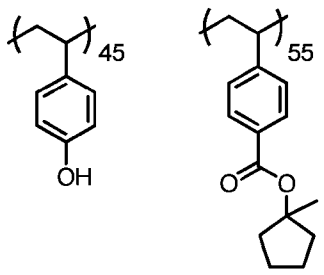
以下示出 A-1～A-15、AX-1～AX-4 之結構。下述重複單元之含有比率（相對於樹脂中之所有重複單元之含量）為莫耳比。

藉由 GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定了（聚苯乙烯換算量）樹脂的重量平均分子量（Mw）及分散度（Pd＝Mw/Mn）。又，重複單元之含量藉由 ^{13}C-NMR（nuclear magnetic resonance，核磁共振）測定。

A-1～A-15、AX-1～AX-4 係酸分解性樹脂。

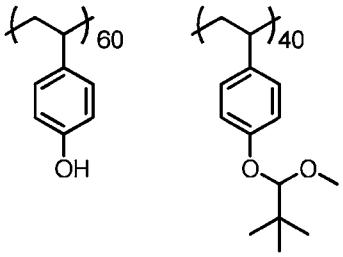
【0308】 [化學式 48]

A-1



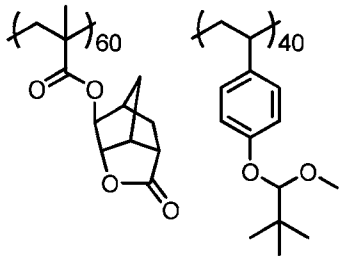
Mw 6900
Pd 1.73

A-2



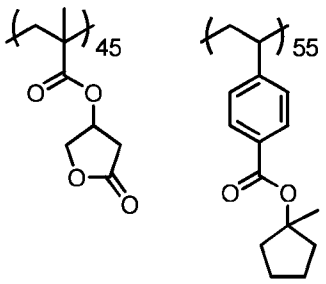
Mw 10600
Pd 1.74

A-3



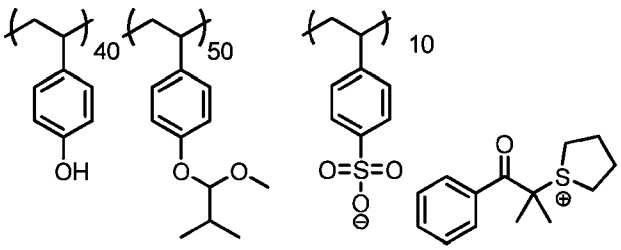
Mw 9800
Pd 1.73

A-4



Mw 6800
Pd 1.73

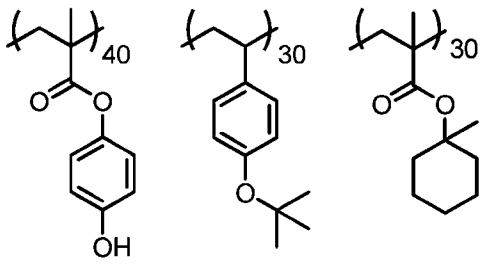
A-5



Mw 7000
Pd 1.73

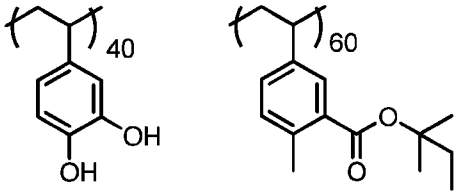
【0309】 [化學式 49]

A-6



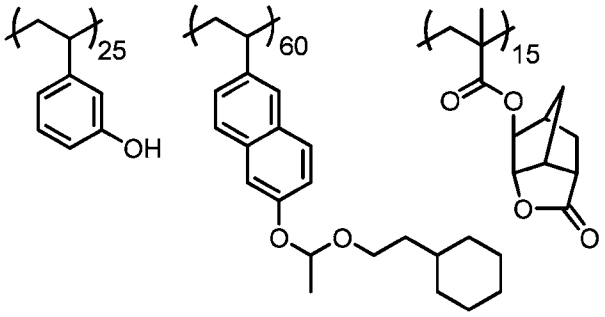
Mw 8600
Pd 1.61

A-7



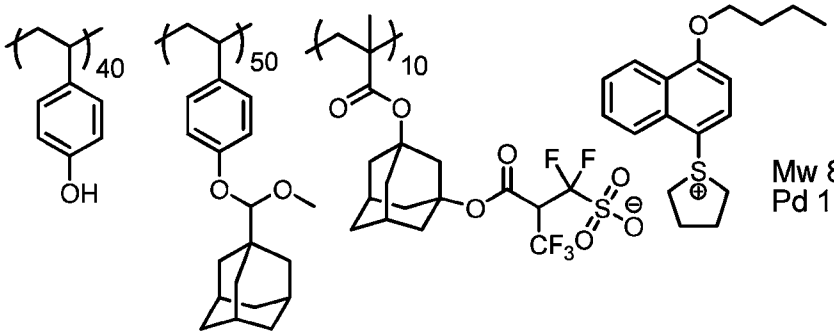
Mw 9300
Pd 1.61

A-8



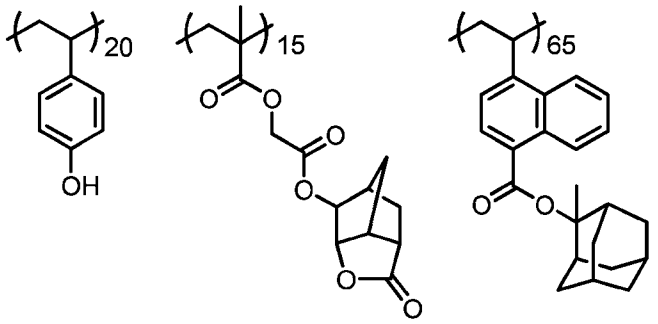
Mw 9100
Pd 1.70

A-9



Mw 8400
Pd 1.73

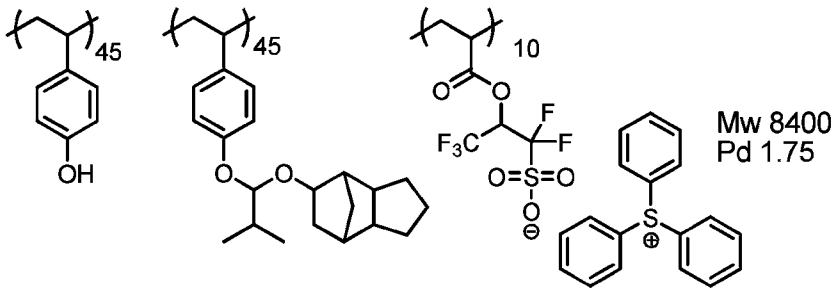
A-10



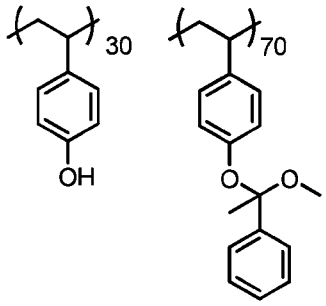
Mw 4800
Pd 1.68

【0310】 [化學式 50]

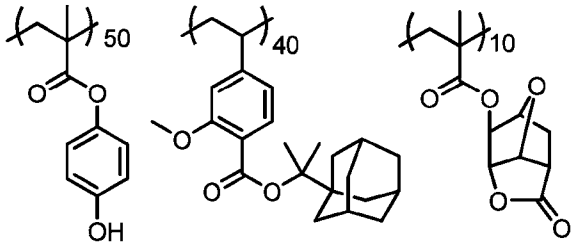
A-11



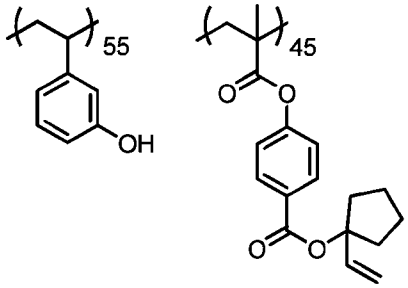
A-12



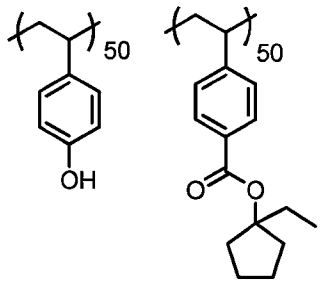
A-13



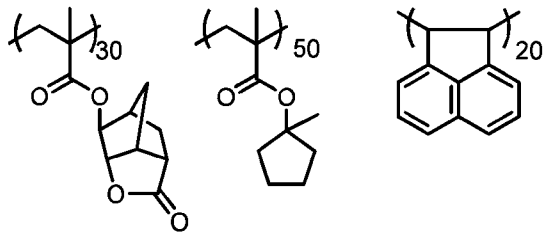
A-14

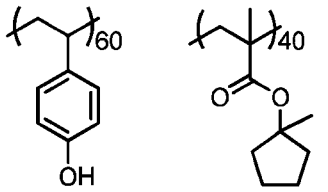


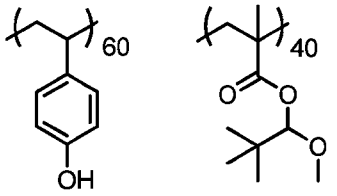
A-15

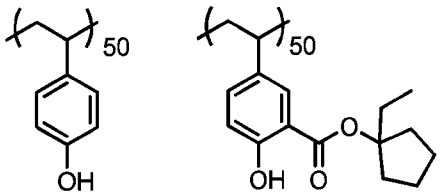


【0311】 [化學式 51]

AX-1  Mw 8600 Pd 1.72

AX-2  Mw 6500 Pd 1.72

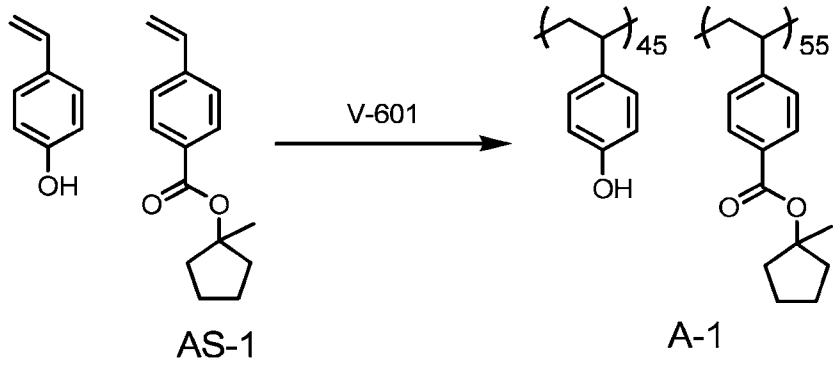
AX-3  Mw 10300 Pd 1.66

AX-4  Mw 7000 Pd 1.69

【0312】 以下示出 A-1 的合成例。其他樹脂（A）亦同樣地合成。

【0313】 （A-1 的合成）

【0314】 [化學式 52]



AS-1 A-1

【0315】 （A-1 的合成）

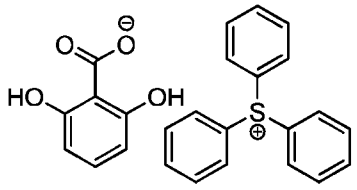
在氮氣流下將環己酮（59g）加熱至 85℃。在該液體中一邊攪拌一邊滴加 AS-1（63.3g）、4-乙烯基苯酚（27.0g）、環己酮（109.3g）、及 2，2’-

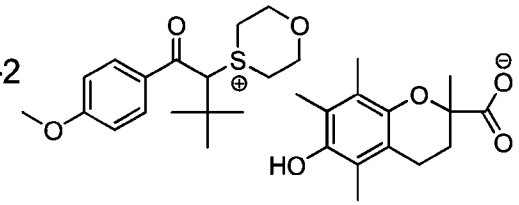
偶氮二異丁酸二甲酯〔V-601、富士軟片和光純藥公司製〕（7.14g）的混合溶液 3 小時，得到反應液。滴加結束後，將反應液在 85℃下進一步攪拌 3 小時。將得到的反應液放置冷卻後，用 4200g 的乙酸乙酯/庚烷（質量比 1:9）進行再沈殿，然後進行過濾，將得到的固體進行真空乾燥，由此得到了 A-1（75.9g）。

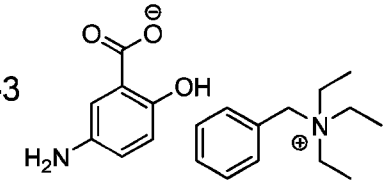
【0316】 ＜鹽（B）＞

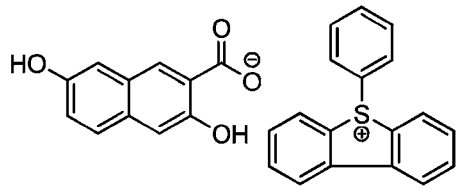
作為鹽（B），使用了 B-1～B-10。以下示出 B-1～B-10 之結構。

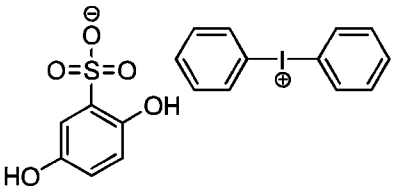
【0317】 [化學式 53]

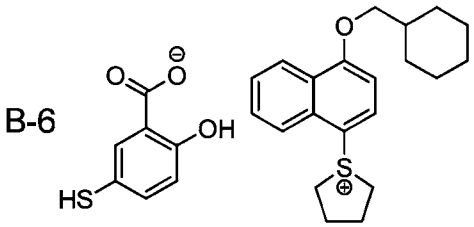
B-1 

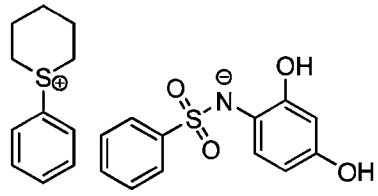
B-2 

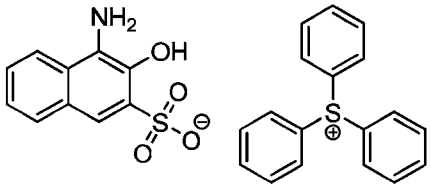
B-3 

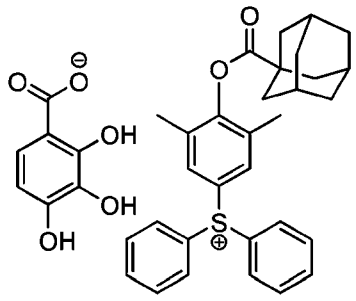
B-4 

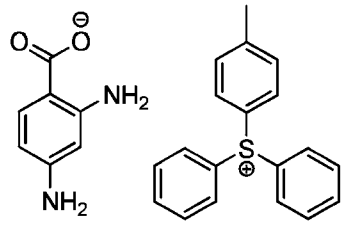
B-5 

B-6 

B-7 

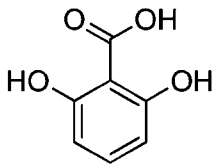
B-8 

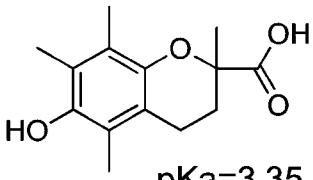
B-9 

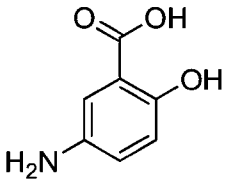
B-10 

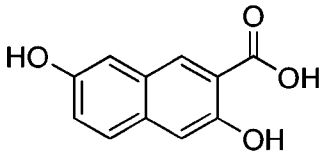
【0318】 下述 B-1H～B-10H 係從 B-1～B-10 產生的酸（B-1～B-10 的陰離子的共軛酸）。以下示出 B-1H～B-10H 之結構和 pKa。

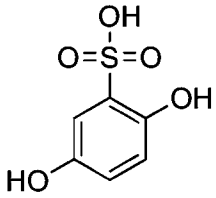
【0319】 [化學式 54]

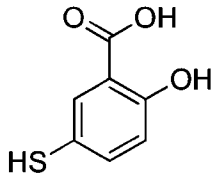
B-1H  pKa=1.3

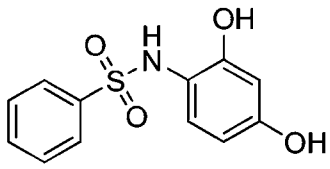
B-2H  pKa=3.35

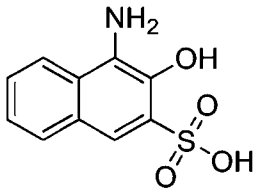
B-3H  pKa=1.90

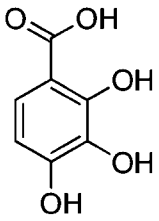
B-4H  pKa=2.96

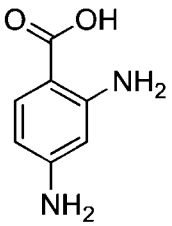
B-5H  pKa=-0.51

B-6H  pKa=2.82

B-7H  pKa=8.83

B-8H  pKa=-0.76

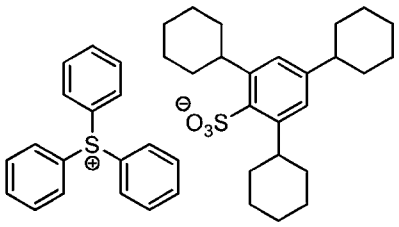
B-9H  pKa=3.30

B-10H  pKa=0.39

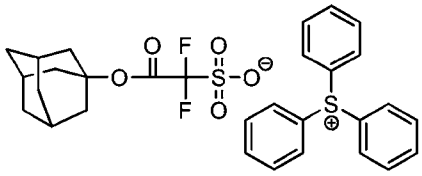
【0320】 ＜鹽（C）＞

作為鹽（C），使用了 C-1～C-6。以下示出 C-1～C-6 之結構。

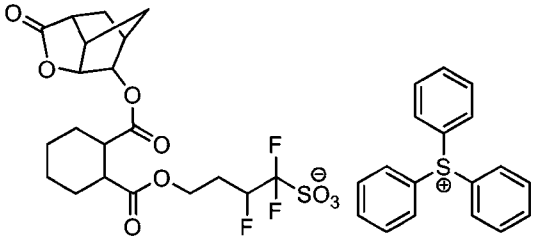
【0321】 [化學式 55]



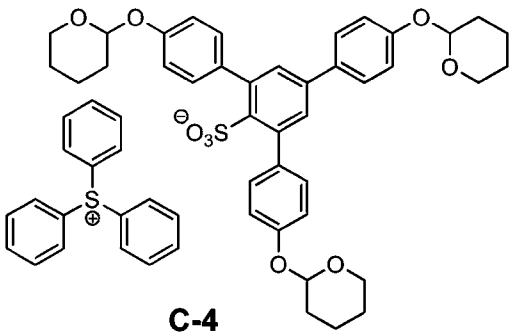
C-1



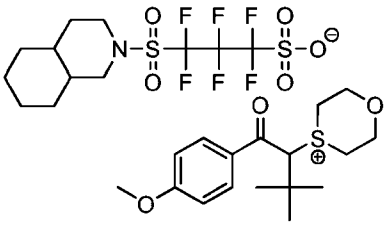
C-2



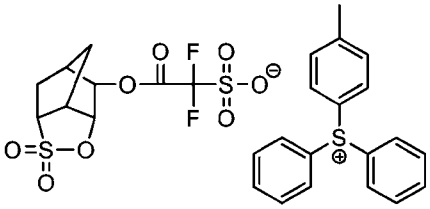
C-3



C-4



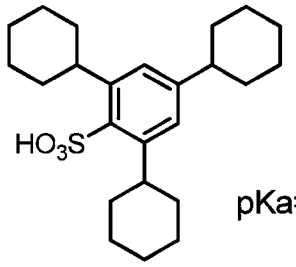
C-5



C-6

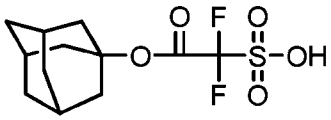
【0322】 下述 C-1H～C-6H 係從 C-1～C-6 產生的酸。以下示出 C-1H～C-6H 之結構和 pKa。

【0323】 [化學式 56]



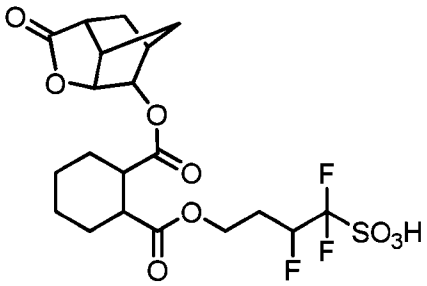
pKa=-0.22

C-1H



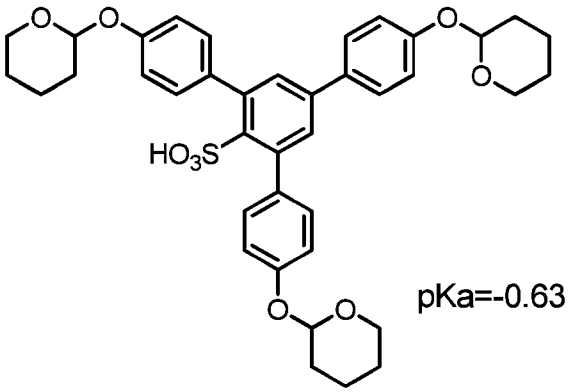
pKa=-3.26

C-2H



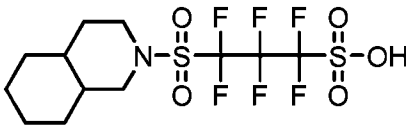
pKa=-2.78

C-3H



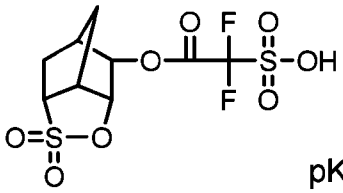
pKa=-0.63

C-4H



pKa=-3.27

C-5H



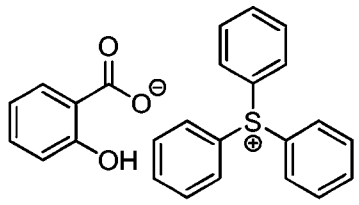
pKa=-3.37

C-6H

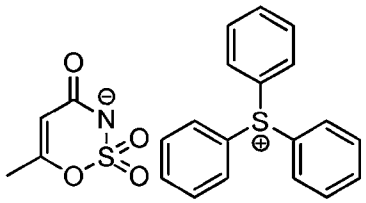
【0324】 ＜酸擴散控制劑＞

作為酸擴散控制劑使用了 D-1～D-4。

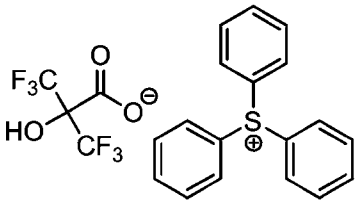
【0325】 [化學式 57]



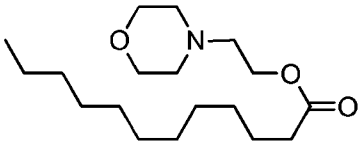
D-1



D-2



D-3



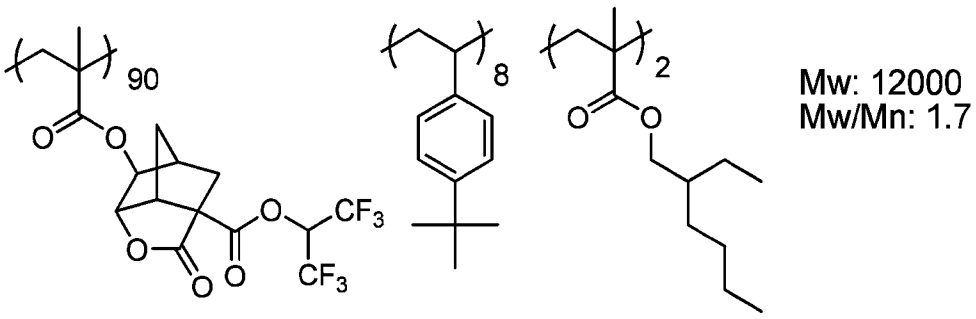
D-4

【0326】 ＜疏水性樹脂＞

作為疏水性樹脂使用了 P-1。

【0327】 [化學式 58]

P-1



Mw: 12000
Mw/Mn: 1.7

【0328】 ＜界面活性劑＞

以下示出所使用的界面活性劑。

W-1：MEGAFAC F176（大日本油墨化學工業（股）製；氟系）

W-2：MEGAFAC R08（大日本油墨化學工業（股）製；氟及矽系）

W-3：聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業（股）製；矽系）

W-4：Troysol S-366（特洛伊化學品（Troy Chemical）（股）製）

W-5：KH-20（旭硝子（股）製）

W-6：PolyFox PF-6320（歐諾法溶液公司（OMNOVA Solutions Inc.）製；氟系）

【0329】 ＜溶劑＞

以下示出所使用的溶劑。

SL-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

SL-2：丙二醇單甲醚丙酸酯

SL-3：2-庚酮

SL-4：乳酸乙酯

SL-5：丙二醇單甲醚（PGME）

SL-6：環己酮

SL-7：γ-丁內脂

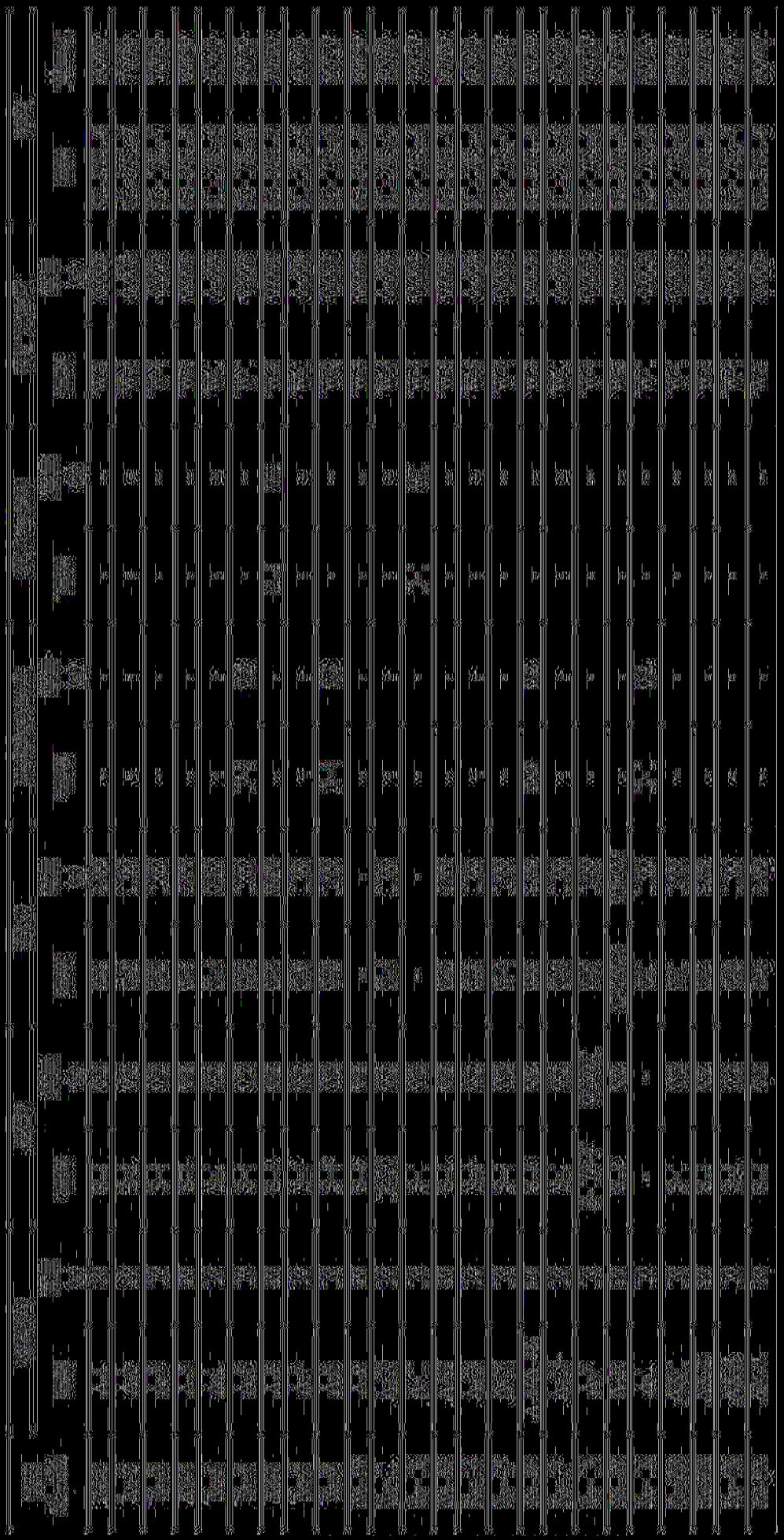
SL-8：碳酸丙烯酯

【0330】 ＜光阻組成物之製備＞

使用表 1 所示的質量（g）將表 1 所示的成分溶解於表 1 所示的溶劑中，製備固體成分濃度 2.5 質量%的溶液，並將該溶液用具有 0.02μm 孔徑的聚乙烯過濾器進行過濾，由此得到光阻組成物 Re-1～Re-19、Re-1R～Re-5R。關於溶劑，將所使用的化合物的種類及其質量比記載於表 1 中。

表 1 中，當使用了兩種以上各成分時，用「/」隔開表示各成分的種類和用量。例如，光阻組成物 Re-16 中「A-6/A-12」表示使用了 A-6 和 A-12 這兩種作為樹脂（A），「5/5」表示 A-6 和 A-12 各使用了 5g。

【0331】 [表 1]



13/916pif1_主修1_無斷線

【0332】 ＜光阻組成物之塗設＞

使用東京電子（Tokyo Electron）製造的旋塗機 Mark8 將製備好的光阻組成物塗佈於預先用六甲基二矽氮烷（HMDS）處理過的 6 英吋 Si（矽）晶圓上，並於熱板上在 130℃下乾燥 300 秒鐘，得到了膜厚 100nm 的光阻膜。

在此，1 英吋為 0.0254m。

此外，將上述 Si 晶圓改換為鉻基板亦能夠得到同樣的結果。

【0333】 ＜圖案形成方法（1）：EB 曝光，鹼顯影（正型）＞

使用電子束描繪裝置（(股）Advantest 製；F7000S、加速電壓 50keV），對上述所獲得之塗佈有光阻膜的晶圓進行圖案照射。電子束描繪後，在 100℃下於加熱板上加熱 60 秒鐘，使用 2.38 質量%四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液浸漬 60 秒鐘之後，用水沖洗 30 秒鐘並乾燥。然後，以 4000rpm 的轉速使晶圓旋轉 30 秒鐘之後，於 95℃下烘烤 60 秒鐘進行乾燥。

【0334】 [評價]

〔感度〕

使用掃描電子顯微鏡（日立製作所公司製 S-9380II）觀察了所獲得的圖案的截面形狀。將對線寬 50nm 的 1:1 線與空間的光阻圖案進行解析時的曝光量設為感度（Eop）。該值越小，感度越高。

【0335】 〔LWR 性能〕

針對用表示上述感度（Eop）的曝光量解析的線寬 50nm（1:1）的線與空間的圖案，使用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（(股）日立製作所製 S-9380II））從圖案上方進行了觀察。於任意點觀察圖案的線寬，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 性能越良好。

【0336】 〔缺陷抑制性能〕

對在上述感度（Eop）下形成的線寬 50nm 之 1:1 線與空間圖案，使用科磊（KLA Tencor）公司製的缺陷檢查裝置 KLA2360，將缺陷檢查裝置的像素尺寸設定為 0.16μm，且將閾值設定為 20，並以隨機模式進行測定，檢測從藉由比較圖像與像素單位的疊加而產生之差異抽取的顯影缺陷，並計算每單位面積（1cm^2）的顯影缺陷數。將值小於 0.5 者設為 A、0.5 以上且小於 0.7 者設為 B、0.7 以上且小於 1.0 者設為 C、1.0 以上者設為 D。該值越小表示性能越良好。

【0337】 〔疏密依存性〕

在圖 1 的 10μm 見方的區域 1 中電子束描繪線寬 50nm 的 1:1 線與空間圖案，在 100℃下於加熱板上加熱 60 秒鐘，顯影之後，將形成線寬 50nm 的 1:1 線與空間的感度設為 D。

在圖 2 的 10μm 見方的區域 2 中電子束描繪線寬 50nm 的 1:1 線與空間圖案，進一步，在區域 2 之周圍 40μm 見方的區域 3 的整個表面進行電子束描繪，在 100℃下於加熱板上加熱 60 秒鐘，顯影之後，將在區域 2 中形成線寬 50nm 的 1:1 線與空間的感度設為 B。

將感度之比即 D/B 用作疏密依存性的評價指標。D/B 的值越小，表示疏密依存性越小，性能越良好。

【0338】 下述表 2 示出了每個實施例及比較例中所使用的光阻組成物和每個實施例及比較例的結果。

【0339】 [表 2]

[illegible]

[0340] 從表 2 中的結果可知，實施例中所使用的光阻組成物，其疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異。比較例 5 的疏密依存性比實施例差，可推測這是因為所使用的 AX4 對於顯影液的溶解性高，及 AX4 脫保護後的樹脂對於顯影液的溶解性過高之緣故。

[產業上之可利用性]

[0341] 根據本發明，可提供一種疏密依存性、LWR 性能及缺陷抑制性能優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的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。

【0342】 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7月29日提交的日本專利申請（特願2022-122351）之申請，其內容作為參照併入本說明書中。

【符號說明】

【0343】

1：區域1

2：區域2

3：區域3

【生物材料寄存】無