



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I878329 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：109125779

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. : G03F7/004 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2019/08/26 日本

2019-153513

2020/06/25 日本

2020-109700

(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：小島雅史 KOJIMA, MASAFUMI (JP)；牛山愛菜 USHIYAMA, AINA (JP)；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)；白川三千紘 SHIRAKAWA, MICHIIHIRO (JP)；加藤啓太 KATO, KEITA (JP)；丸茂和博 MARUMO, KAZUHIRO (JP)；岡宏哲 OKA, HIRONORI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201816511A

JP 2005-275153A

JP 2019-008277A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 189 頁

(54)名稱

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、圖案形成方法、光阻膜、電子裝置之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種即便於經過長期保存之情形時亦可獲得 LWR 性能優異之圖案之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。又，本發明提供一種與上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物相關之光阻膜、圖案形成方法、及電子裝置之製造方法。上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含酸分解性樹脂及特定化合物，特定化合物具有 2 個以上之陽離子部位、及與陽離子部位數量相同之陰離子部位，陽離子部位中至少 1 個具有通式(I)所表示之基。



I878329

【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、圖案形成方法、光阻膜、
電子裝置之製造方法

【中文】

本發明提供一種即便於經過長期保存之情形時亦可獲得LWR性能優異之圖案之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。又，本發明提供一種與上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物相關之光阻膜、圖案形成方法、及電子裝置之製造方法。上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含酸分解性樹脂及特定化合物，特定化合物具有2個以上之陽離子部位、及與陽離子部位數量相同之陰離子部位，陽離子部位中至少1個具有通式(I)所表示之基。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

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、圖案形成方法、光阻膜、
電子裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、圖案形成方法、光阻膜、及電子裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】

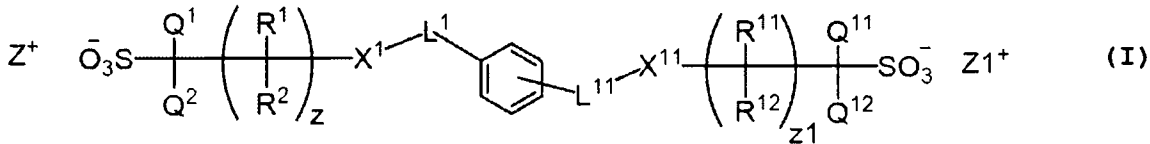
於IC(Integrated Circuit，積體電路)及LSI(Large Scale Integrated circuit，大規模積體電路)等半導體裝置之製程中，藉由使用感光性組成物之微影術來進行微細加工。

作為微影術之方法，可列舉如下方法，即，利用感光性組成物形成光阻膜後，對所獲得之膜對進行曝光，然後進行顯影。

例如，於專利文獻1中，揭示有包含下述鹽之光阻劑組成物。

【0003】

[化1]



[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利特開2019-008277號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】

本發明人等對專利文獻1中所揭示之技術進行了具體研究，結果得知，專利文獻1之組成物於製成組成物後長期(例如3個月)保存後再用於形成圖案的情形時，所獲得之圖案之LWR(line width roughness，線寬粗糙度)性能有改善之餘地。

【0006】

因此，本發明之課題在於提供一種即便於經過長期保存之情形時亦可獲得LWR性能優異之圖案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與上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物相關之光阻膜、圖案形成方法、及電子裝置之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0007】

本發明人等發現能夠藉由以下之構成來解決上述問題。

【0008】

[1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含酸分解性樹脂及特定化合物，且

上述特定化合物具有2個以上之陽離子部位、及與上述陽離子部位數量相同之陰離子部位，上述陽離子部位中至少1個具有通式(I)所表示之基。



通式(I)中，*表示鍵結位置。

Ar^x表示芳香族烴環基。

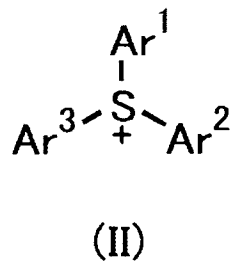
ni表示1以上之整數。

RI表示不具有陽離子性官能基之取代基。

[2]

如[1]記載之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中上述特定化合物具有選自由通式(II)所表示之有機陽離子、通式(III)所表示之有機陽離子、及通式(IV)所表示之有機陽離子所組成之群中之1種以上之有機陽離子。

[化2]

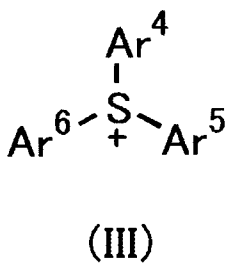


通式(II)中，Ar¹、Ar²、及Ar³分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基。

Ar¹、Ar²、及Ar³中至少1個表示具有含-CF₃之取代基之芳香族烴環基。

其中，Ar¹、Ar²、及Ar³均不具有含陽離子性官能基之取代基。

[化3]



通式(III)中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基。

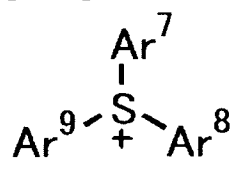
Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個表示具有取代基之芳香族烴環基。

上述具有取代基之芳香族烴環基中至少1個表示具有氟原子作為取代基之芳香族烴環基。

Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個表示不同結構之基。

其中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶均不具有含陽離子性官能基之取代基。

[化4]



(IV)

通式(IV)中，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基。

Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹中至少1個表示具有選自由烷基、及多環之環烷基所組成之群中之1種以上之特定烴基作為取代基之芳香族烴環基。

其中，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹均不具有含陽離子性官能基之取代基。

又，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹均不具有含氟原子之取代基。

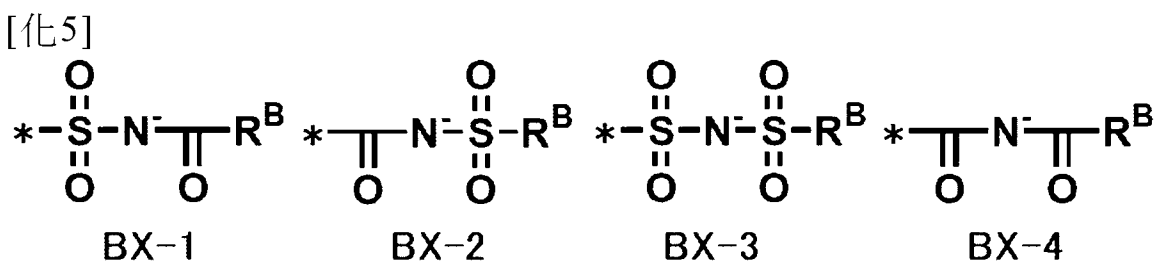
[3]

如[2]記載之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中上述通式(II)中，Ar¹、Ar²、及Ar³中至少2個表示具有取代基之芳香族烴環基。

[4]

如[1]至[3]中任一項記載之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中上述特定化合物具有陰離子部位A_B⁻，且上述陰離子部位A_B⁻為通式

(BX-1)~(BX-4)之任一者所表示之基。

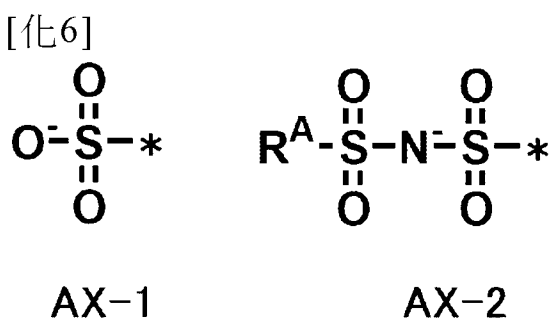


通式(BX-1)~(BX-4)中，*表示鍵結位置。

通式(BX-1)~(BX-4)中，R^B表示有機基。

[5]

如[4]記載之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中上述特定化合物進而具有陰離子部位A_A⁻，且上述陰離子部位A_A⁻為通式(AX-1)或(AX-2)之任一者所表示之基。



通式(AX-1)及(AX-2)中，*表示鍵結位置。

通式(AX-2)中，R^A表示有機基。

[6]

如[1]至[5]中任一項記載之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中上述陽離子部位具有至少1個酸基。

[7]

如[1]至[6]中任一項記載之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中上述特定化合物之含量相對於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組

成物之總固形物成分，超過16.0質量%。

[8]

一種光阻膜，其係使用如[1]至[7]中任一項記載之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物所形成。

[9]

一種圖案形成方法，其具有如下步驟：使用如[1]至[7]中任一項記載之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物於基板上形成光阻膜；

對上述光阻膜進行曝光；及

使用顯影液對曝光過之上述光阻膜進行顯影而形成圖案。

[10]

一種電子裝置之製造方法，其包括如[9]記載之圖案形成方法。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明，可提供一種即便於經過長期保存之情形時亦可獲得LWR性能優異之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明可提供一種與上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物相關之光阻膜、圖案形成方法、及電子裝置之製造方法。

【實施方式】

【0010】

以下，對本發明之實施方式之一例進行說明。

再者，於本說明書中，使用「～」表示之數值範圍係指包含「～」之前後所記載之數值作為下限值及上限值的範圍。

於本說明書中之基(原子團)之表述中，未記載經取代或未經取代之記

法包括不具有取代基之基及具有取代基之基。例如所謂「烷基」不僅包括不具有取代基之烷基(未經取代之烷基)，亦包括具有取代基之烷基(經取代之烷基)。

只要無特別說明，則取代基較佳為1價取代基。

本說明書中之「有機基」係指至少包含1個碳原子之基。

【0011】

於本說明書中，作為鹵素原子，例如可列舉氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

【0012】

本說明書中記載之2價基之鍵結方向只要無特別說明則無限制。例如，於通式「X-Y-Z」所表示之化合物中之Y為-COO-之情形時，Y可為-CO-O-，亦可為-O-CO-。又，上述化合物可為「X-CO-O-Z」，亦可為「X-O-CO-Z」。

【0013】

本說明書中之「(甲基)丙烯醯基」係包括丙烯醯基及甲基丙烯醯基之統稱，係指「丙烯醯基及甲基丙烯醯基中之至少1種」。同樣地，「(甲基)丙烯酸」係指「丙烯酸及甲基丙烯酸中之至少1種」。

【0014】

本說明書中所謂之「光化射線」或「放射線」係指例如汞燈之明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線(EUV光：Extreme Ultraviolet)、X射線、及電子束(EB：Electron Beam)等。本說明書中之「光」係指光化射線或放射線。

只要無特別說明，則本說明書中所謂之「曝光」不僅包括利用汞燈

之明線光譜、以準分子雷射(ArF準分子雷射等)為代表之遠紫外線、極紫外線、X射線、及EUV光等進行之曝光，亦包括利用電子束、及離子束等粒子束進行之繪圖。

【0015】

於本說明書中，樹脂之重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)、及分散指數(亦稱為分子量分佈)(Mw/Mn)係定義為藉由利用GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析)裝置(Tosoh公司製造之HLC-8120GPC)所進行之GPC測定(溶劑：四氫呋喃，流量(樣品注入量)：10 μ L，管柱：Tosoh公司製造之TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40°C，流速：1.0 mL/分鐘，檢測器：示差折射率檢測器(Refractive Index Detector))所得之聚苯乙烯換算值。

【0016】

1Å係 1×10^{-10} m。

【0017】

本說明書中所謂酸解離常數(pKa)表示水溶液中之pKa，具體而言係使用下述套裝軟體1並藉由計算基於哈密特取代基常數及公知文獻值之資料庫之值而求出之值。本說明書中所記載之pKa之值全部表示使用該套裝軟體並藉由計算而求出之值。

【0018】

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

【0019】

另一方面，pKa亦可藉由分子軌道計算法求出。作為該具體方法，可

列舉如下方法，即，基於熱力學循環，計算溶劑中之 H^+ 解離自由能而算出 pK_a (再者，於本說明書中，通常使用水作為上述溶劑，於無法利用水求出 pK_a 之情形時，使用DMSO(二甲基亞砜)作為上述溶劑)。

關於 H^+ 解離自由能之計算方法，例如可藉由DFT(Density functional theory，密度泛函法)進行計算，但另外於文獻等中亦報告有各種方法，並不限於此。再者，存在複數種能夠實施DFT之軟體，例如可列舉Gaussian16。

【0020】

如上所述，本說明書中之 pK_a 係指使用套裝軟體1並藉由計算基於哈密特取代基常數及公知文獻值之資料庫之值而求出之值，但於無法藉由該方法算出 pK_a 之情形時，採用基於DFT(密度泛函法)並藉由Gaussian16所得之值。

【0021】

[感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

對本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物(以下，亦稱為「光阻劑組成物」)進行說明。

本發明之光阻劑組成物可為正型光阻劑組成物，亦可為負型光阻劑組成物。又，可為鹼性顯影用之光阻劑組成物，亦可為有機溶劑顯影用之光阻劑組成物。

本發明之組成物典型而言為化學增幅型光阻劑組成物。

【0022】

本發明之光阻劑組成物包含酸分解性樹脂及特定化合物。

上述特定化合物具有2個以上之陽離子部位、及與上述陽離子部位數

量相同之陰離子部位，上述陽離子部位中至少1個具有下述通式(I)所表示之基。

利用此種構成來解決本發明之課題之機制雖未必明確，但本發明人等認為如下。

即，認為特定化合物通常作為光酸產生劑發揮作用。特定化合物於1個分子中具有2個以上之陽離子部位及陰離子部位，因此，可有助於改善所形成之圖案之LWR性能。進而，藉由陽離子部位中至少1個具有含取代基之芳香族烴環基，而改善了酸分解性樹脂與特定化合物之相溶性，即便於長期保管光阻劑組成物之情形時，亦能夠維持良好之LWR性能。

以下，於本說明書中，即便於長期保存光阻劑組成物之情形時亦可獲得LWR性能優異之圖案亦被稱為本發明之效果優異。

【0023】

[光阻劑組成物之成分]

以下，對光阻劑組成物可包含之成分進行詳細說明。

【0024】

<特定化合物>

本發明之光阻劑組成物包含特定化合物。

特定化合物通常作為光酸產生劑發揮作用。光酸產生劑係藉由光化射線或放射線(較佳為EUV光或ArF)之照射(曝光)而產生酸之化合物。

特定化合物具有2個以上之(較佳為2~3個)陽離子部位、及與上述陽離子部位數量相同之陰離子部位。

以下，分別對陽離子部位及陰離子部位之具體構成進行說明後，對特定化合物可採用之具體構成進行說明。

【0025】

(陽離子部位)

陽離子部位係包含帶正電荷之原子或原子團之結構部位，例如，於特定化合物具有有機陽離子之情形時，亦可將上述有機陽離子作為陽離子部位。

【0026】

・通式(I)

特定化合物所具有之2個以上之陽離子部位(較佳為有機陽離子)中至少1個(較佳為全部)具有通式(I)所表示之基。

**【0027】**

通式(I)中，*表示鍵結位置。*較佳為對於陽離子化之原子(S^+ 或 I^+ 等)之鍵結位置。即，通式(I)中之 Ar^{x} 較佳為與陽離子化之原子(S^+ 或 I^+ 等)直接鍵結。

【0028】

通式(I)中， Ar^{x} 表示芳香族烴環基。

上述芳香族烴環基不具有 $-(\text{RI})_{\text{ni}}$ 以外之取代基。

上述芳香族烴環基可為單環，亦可為多環，較佳為單環。

作為上述芳香族烴環基，例如可列舉苯環基、萘環基、及蒽環基。

其中，上述芳香族烴環基較佳為苯環基或萘環基，更佳為苯環基。

【0029】

通式(I)中，ni表示1以上之整數。

ni較佳為1～5之整數。

【0030】

通式(I)中，RI表示不具有陽離子性官能基之取代基。

作為取代基之RI不具有陽離子性官能基($>S^{+-}$ 、 $-I^{+-}$ 、 $>C^{+-}$ 、或 $>N^{+}<$ 等陽離子化之原子及包含上述原子之基)即可，並無限制，例如較佳為鹵素原子、烷基(可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，碳數例如為1~6)、環烷基(可為單環，亦可為多環，碳數例如為5~20)、烷氧基(可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，碳數例如為1~6)、或環烷基磺醯基(環烷基部分可為單環，亦可為多環，碳數例如為5~20)。若可能，則RI亦可另外具有取代基，另外之取代基較佳為鹵素原子(較佳為氟原子)。該等取代基亦較佳為除了鹵素原子(例如氟原子)以外不具有另外之取代基。例如，RI亦可為烷基進一步被鹵素原子取代之全鹵化烷基(較佳為全氟烷基)。又，RI亦可為例如環烷基烷氧基。1個RI之總碳數(於具有取代基之情形時，為亦計入取代基所含之碳原子數之碳數)較佳為1~20。

於 n_i 為2以上之情形時，存在複數個之RI亦可相互鍵結而形成非芳香環。

【0031】

陽離子部位亦較佳為具有至少1個(較佳為1~6個)酸基。

亦較佳為特定化合物所具有之2個以上之陽離子部位中至少1個(較佳為全部)陽離子部位為具有至少1個(較佳為1~6個)酸基之陽離子部位。

作為陽離子部位可具有之酸基，較佳為酸解離常數(pK_a)為13以下之酸基。如上所述，上述酸基之酸解離常數較佳為13以下，更佳為3~13，進而較佳為5~10。

作為上述酸基，例如可列舉羧基、酚性羥基、氟化醇基(六氟異丙醇

基等)、磺酸基、及磺醯胺基。

作為陽離子部位具有酸基之形態，亦較佳為藉由具有含酸基之基而使陽離子部位具有酸基。其中，較佳為藉由使通式(I)中至少1個RI為含酸基之基而使陽離子部位具有酸基。

含酸基之基係酸基及一部分具有酸基之基之統稱，含酸基之基可為一部分具有上述酸基之基，亦可為如羧基、酚性羥基、氟化醇基、或磺酸基之酸基本身。再者，於通式(I)中之RI為羥基之情形時，由於作為羥基之RI與Ar^x(芳香族烴環基)直接鍵結，故作為羥基之RI為酚性羥基。

作為一部分具有酸基之基，例如可列舉「*-X-RA(*係鍵結位置；X係如醚基之二價連結基；RA係如羧基、氟化醇基、或磺酸基之一價酸基)」、及「*-U-XA-R(*係鍵結位置；U係單鍵或二價連結基；XA係如磺醯胺基之二價酸基；R係如烷基、或烷羰基之取代基)」。

含酸基之基中氫原子以外之原子之合計數量較佳為1~20，更佳為1~6。

較佳為特定化合物所具有之2個以上之陽離子部位中至少1個(較佳為全部)陽離子部位具有至少1個(較佳為1~6個)含酸基之基。

亦較佳為於特定化合物所具有之2個以上之陽離子部位中至少1個(較佳為全部)陽離子部位，該陽離子部位所具有之全部RI中至少1個(較佳為1~6個)為含酸基之基。

【0032】

陽離子部位亦較佳為具有至少1個(較佳為1~6個)酸分解性基。

關於酸分解性基，於以下針對與酸分解性樹脂(樹脂(A))相關之具有酸分解性基之重複單元的說明中進行敘述。

亦較佳為特定化合物所具有之2個以上之陽離子部位中至少1個(較佳為全部)陽離子部位為具有至少1個(較佳為1~6個)酸分解性基之陽離子部位。

作為陽離子部位具有酸分解性基之形態，亦較佳為藉由具有含酸分解性基之基，來使陽離子部位具有酸分解性基。其中，較佳為藉由通式(I)中至少1個RI為含酸分解性基之基，來使陽離子部位具有酸分解性基。

含酸分解性基之基係酸分解性基及一部分具有酸分解性基之基之統稱。

作為一部分具有酸分解性基之基，例如可列舉「*-XB-RB(*係鍵結位置；XB係如伸烷基、硫醚基、醚基、或其等之組合之二價連結基；RB係酸分解性基)」。

含酸分解性基之基中氫原子以外之原子之合計數量較佳為5~30，更佳為5~15。

較佳為特定化合物所具有之2個以上之陽離子部位中至少1個(較佳為全部)陽離子部位具有至少1個(較佳為1~6個)含酸分解性基之基。

亦較佳為於特定化合物所具有之2個以上之陽離子部位中至少1個(較佳為全部)陽離子部位，該陽離子部位所具有之全部RI中至少1個(較佳為1~6個)為含酸分解性基之基。

【0033】

特定化合物所具有之2個以上之陽離子部位較佳為至少1個(較佳為全部)為具有通式(I)所表示之基之有機陽離子。以下，將具有通式(I)所表示之基之有機陽離子亦稱為特定有機陽離子。

特定有機陽離子較佳為通式(II)所表示之有機陽離子、通式(III)所表

示之有機陽離子、或通式(IV)所表示之有機陽離子。

即，特定化合物較佳為具有選自由通式(II)所表示之有機陽離子、通式(III)所表示之有機陽離子、及通式(IV)所表示之有機陽離子所組成之群中之1種以上之有機陽離子。

通式(II)～(IV)所表示之有機陽離子藉由具有特定之取代基及結構，而使特定化合物整體疏水化。因此，與酸分解性樹脂之相溶性進而得到改善，於使用光阻劑組成物形成之光阻膜中，特定化合物亦容易均勻地分散，LWR性能亦更優異。又，由於特定化合物與酸分解性樹脂之相溶性良好，故而特定化合物於光阻劑組成物中之分散性更優異，而不易於光阻劑組成物之保管中產生特定化合物之凝聚，容易長期維持優異之LWR性能，從而本發明之效果更優異。

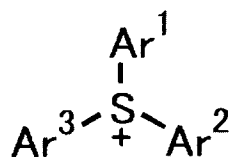
【0034】

・通式(II)

以下示出通式(II)所表示之有機陽離子。

【0035】

[化7]



(II)

【0036】

通式(II)中， Ar^1 、 Ar^2 、及 Ar^3 分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基。

作為上述芳香族烴環基，例如可列舉苯環基、萘環基、及蒽環基，

較佳為苯環基。

上述芳香族烴環基可具有之取代基較佳為鹵素原子、烷基、環烷基、烷氧基、上述含酸基之基、或上述含酸分解性基之基。取代基可單獨為1種，亦可為2種以上。

上述烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。上述烷基之碳數例如為1～6。

上述環烷基可為單環，亦可為多環。上述環烷基之碳數例如為5～20。

上述烷氧基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。上述烷基之碳數例如為1～6。

上述烷基、上述環烷基、及上述烷氧基分別獨立地亦可具有另外之取代基。另外之取代基較佳為鹵素原子(較佳為氟原子)。該等取代基亦較佳為除了鹵素原子(例如氟原子)以外不具有另外之取代基。上述烷基亦可成為全鹵化烷基(較佳為全氟烷基)。

於上述芳香族烴環基具有取代基之情形時，上述芳香族烴環基所具有之取代基之數量分別獨立地較佳為1～5。

通式(II)中之 Ar^1 、 Ar^2 、及 Ar^3 中至少1個為具有取代基之芳香族烴環基，較佳為至少2個(2個或3個)為具有取代基之芳香族烴環基。

【0037】

通式(II)中之 Ar^1 、 Ar^2 、及 Ar^3 中至少1個(1～3個)表示具有含 $-\text{CF}_3$ 之取代基之芳香族烴環基。

上述含 $-\text{CF}_3$ 之取代基可取代基本身為 $-\text{CF}_3$ ，亦可具有 $-\text{CF}_3$ 作為全部取代基中之一部分。

具有含-CF₃之取代基之芳香族烴環基較佳為具有1~5個含-CF₃之取代基。

具有含-CF₃之取代基之芳香族烴環基亦可進而具有不含-CF₃之取代基。

Ar¹、Ar²、及Ar³中之1~2個亦可為不具有含-CF₃之取代基之芳香族烴環基。

通式(II)所表示之有機陽離子較佳為具有1~8個以與上述芳香族烴環基之環員原子直接鍵結之形態存在的-CF₃。

【0038】

通式(II)中之Ar¹、Ar²、及Ar³所表示之可具有取代基之芳香族烴環基均不具有含陽離子性官能基之取代基。換言之，通式(II)所表示之有機陽離子不具有與Ar¹、Ar²、及Ar³直接鍵結之S⁺以外之陽離子性官能基。

再者，具有陽離子性官能基之取代基可取代基本身為陽離子性官能基，亦可具有陽離子性官能基作為全部取代基中之一部分。

【0039】

通式(II)所表示之有機陽離子較佳為與下述通式(III)所表示之有機陽離子不同。例如，通式(II)所表示之有機陽離子亦較佳為不具有與Ar¹、Ar²、及Ar³所表示之上述芳香族烴環基之環員原子直接鍵結之形態之氟原子。

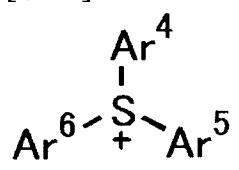
【0040】

• 通式(III)

以下示出通式(III)所表示之有機陽離子。

【0041】

[化8]



(III)

【0042】

通式(II)中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基。

上述芳香族烴環基可具有之取代基較佳為鹵素原子(較佳為氟原子)、烷基、環烷基、烷氧基、上述含酸基之基、或上述含酸分解性基之基。取代基可單獨為1種，亦可為2種以上。

上述烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。上述烷基之碳數例如為1～6。

上述環烷基可為單環，亦可為多環。上述環烷基之碳數例如為5～20。

上述烷氧基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。上述烷基之碳數例如為1～6。

上述烷氧基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。上述烷基之碳數例如為1～6。

上述烷基、上述環烷基、及上述烷氧基分別獨立地亦可進而具有取代基。

於上述芳香族烴環基具有取代基之情形時，上述芳香族烴環基所具有之取代基之數量分別獨立地較佳為1～5。

通式(III)中之Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個(2個或3個)係具有取代基之

芳香族烴環基。

【0043】

又，通式(III)中之 Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 中至少1個(較佳為1~3個)係具有氟原子作為取代基之芳香族烴環基。

換言之，於通式(III)中之 Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 中，至少存在2個(2個或3個)之「具有取代基之芳香族烴環基」中至少1個(2個中之1~2個、或3個中之1~3個)係「具有氟原子作為取代基之芳香族烴環基」。

上述「具有氟原子作為取代基之芳香族烴環基」係指具有至少1個(較佳為1~5個)與芳香族烴環基中之環員原子直接鍵結之氟原子(為取代基本身之氟原子)的芳香族烴環基。

「具有氟原子作為取代基之芳香族烴環基」亦可具有為氟原子之取代基以外之取代基。

【0044】

通式(III)中之 Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 中至少2個表示不同結構之基。換言之， Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 並非全部為相同結構之基。

再者， Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 全部為相同結構時，可列舉例如 Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 之芳香族烴環基均為苯環基且 Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 之苯環基所具有之基之種類及配置(鍵結位置)亦分別一致的狀態。換言之，即便 Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 之苯環基所具有之基之種類組合全部相同，但若該等基之配置不全部相同，則不可謂 Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 全部為相同結構之基。

【0045】

通式(III)中之 Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 所表示之可具有取代基之芳香族烴環基均不具有含陽離子性官能基之取代基。換言之，通式(III)所表示之有機

陽離子不具有與 Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 直接鍵結之 S^+ 以外之陽離子性官能基。

【0046】

通式(III)所表示之有機陽離子較佳為與通式(II)所表示之有機陽離子不同。例如， Ar^4 、 Ar^5 、及 Ar^6 所表示之可具有取代基之芳香族烴環基亦較佳為均不具有含 $-\text{CF}_3$ 之取代基。

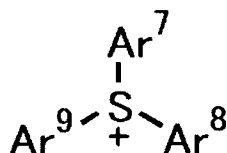
【0047】

・通式(IV)

以下示出通式(IV)所表示之有機陽離子。

【0048】

[化9]



(IV)

【0049】

通式(IV)中， Ar^7 、 Ar^8 、及 Ar^9 分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基。

上述芳香族烴環基可具有之取代基例如可列舉氟原子以外之鹵素原子、烷基、環烷基、烷氧基、上述含酸基之基、或上述含酸分解性基之基。取代基可單獨為1種，亦可為2種以上。

上述烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。上述烷基之碳數例如為1～6。

上述環烷基可為單環，亦可為多環。上述環烷基之碳數例如為5～20。

上述烷氧基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。上述烷基之碳數例如為1～6。

上述烷基、上述環烷基、及上述烷氧基分別獨立地亦可進而具有取代基。

於上述芳香族烴環基具有取代基之情形時，上述芳香族烴環基所具有之取代基之數量分別獨立地較佳為1～5。

【0050】

通式(IV)中之 Ar^7 、 Ar^8 、及 Ar^9 中至少1個(1～3個)係具有選自由烷基、及多環之環烷基所組成之群中的1種以上之特定烴基作為取代基的芳香族烴環基。

特定烴基中之烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。上述烷基之碳數例如為1～6。

特定烴基中之多環之環烷基只要為多環，則無特別限制，可為交聯環系之多環，亦可為縮合環系之多環，亦可為螺環系之多環，亦可為一併具有該等系中之複數種樣式之多環。上述多環之環烷基之環員原子數較佳為8～20。作為上述多環之環烷基，例如可列舉降萘基、金剛烷基、雙環辛基、及三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基，其中較佳為金剛烷基。

特定烴基可具有另外之取代基，亦可不具有。其中，上述另外之取代基係氟原子及一部分具有氟原子之基以外的基。

特定烴基與芳香族烴環基之環員原子直接鍵結。

於芳香族烴環基具有特定烴基之情形時，其數量分別獨立地較佳為1～5。

又，具有特定烴基之芳香族烴環基可具有特定烴基以外之取代基，

亦可不具有。

【0051】

通式(IV)中之Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹所表示之可具有取代基之芳香族烴環基均不具有含陽離子性官能基之取代基。換言之，通式(IV)所表示之有機陽離子不具有與Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹直接鍵結之S⁺以外之陽離子性官能基。

【0052】

通式(IV)中之Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹所表示之可具有取代基之芳香族烴環基均不具有含氟原子之取代基。換言之，通式(IV)所表示之有機陽離子不具有氟原子。

即，自通式(IV)中之Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹之芳香族烴環基可具有之取代基中，將氟原子及一部分具有氟原子之基除外。

【0053】

特定有機陽離子亦可為上述通式(II)～(IV)所表示之有機陽離子以外之其他特定有機陽離子。

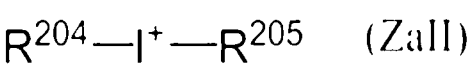
【0054】

• 通式(ZaII)

作為其他特定有機陽離子，例如可列舉通式(ZaII)所表示之陽離子(陽離子(ZaII))。

【0055】

[化10]



【0056】

通式(ZaII)中，R²⁰⁴及R²⁰⁵分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

作為 R^{204} 及 R^{205} 之芳基，較佳為苯基、或萘基，更佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 之芳基亦可為具有含氧原子、氮原子、或硫原子等之雜原子之芳基。作為具有雜原子之芳基之骨架，例如可列舉吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯并呋喃、及苯并噻吩等。

作為 R^{204} 及 R^{205} 之烷基及環烷基，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、或降萘基)。

【0057】

R^{204} 及 R^{205} 之芳基、烷基、及環烷基亦可分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 之芳基、烷基、及環烷基可具有之取代基，例如可列舉烷基(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、苯硫基、上述含酸基之基、及上述含酸分解性基之基等。

其中， R^{204} 及 R^{205} 之至少一者係具有取代基且不具有雜原子之芳基，上述取代基不具有陽離子性官能基。

例如， R^{204} 及 R^{205} 之一者或兩者較佳為通式(I)所表示之基。

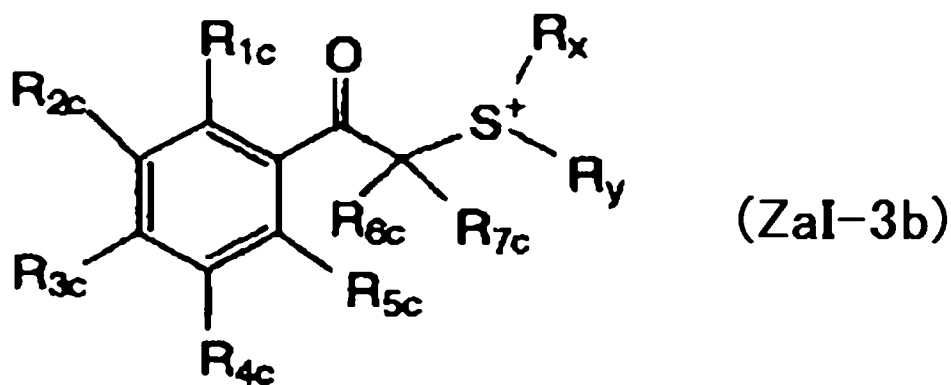
【0058】

• 通式(ZaI-3b)

作為其他特定有機陽離子，亦可列舉例如通式(ZaI-3b)所表示之陽離子(陽離子(ZaI-3b))。

【0059】

[化11]



【0060】

通式(ZaI-3b)中，

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷羰基氧基、環烷羰基氧基、環烷基烷氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷基硫基、芳基硫基、及上述含酸分解性基之基。

其中， $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中至少1個(1~5個)表示氫原子以外之基。再者，上述氫原子以外之基亦非具有陽離子性官能基之取代基。

R_{6c} 及 R_{7c} 分別獨立地表示氫原子、烷基(第三丁基等)、環烷基、鹵素原子、氰基、芳基、或上述含酸分解性基之基。

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、烷氧羰基烷基、烯丙基、乙烯基、或上述含酸分解性基之基。

【0061】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中之任2個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、及 R_x 與 R_y 亦可分別鍵結而形成環，該等環亦可分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵、或鹽胺鍵。

作為上述環，可列舉芳香族或非芳香族之烴環、芳香族或非芳香族之雜環、及將該等環組合2個以上而成之多環縮合環。作為環，可列舉3~10員環，較佳為4~8員環，更佳為5或6員環。

【0062】

作為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中之任2個以上、 R_{6c} 與 R_{7c} 、及 R_x 與 R_y 鍵結而形成之基，可列舉伸丁基及伸戊基等伸烷基。該等伸烷基中之亞甲基亦可被取代為氧原子等雜原子。

作為 R_{5c} 與 R_{6c} 、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成之基，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可列舉亞甲基及伸乙基等。

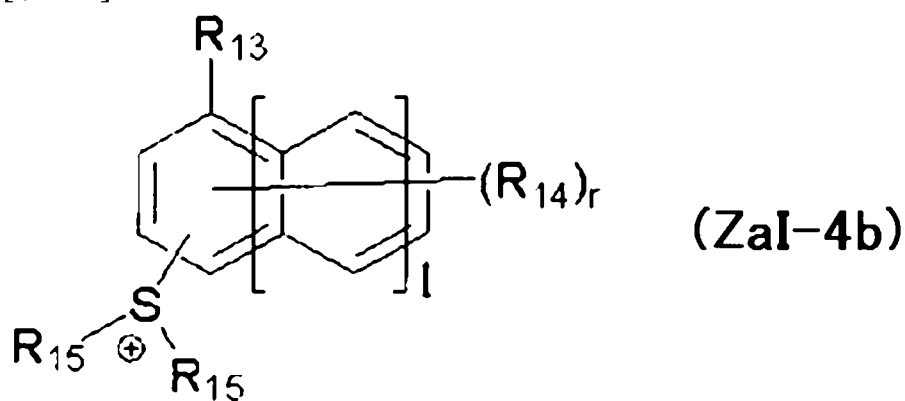
【0063】

・通式(ZaI-4b)

作為其他特定有機陽離子，亦可列舉例如通式(ZaI-4b)所表示之陽離子(陽離子(ZaI-4b))。

【0064】

[化12]



【0065】

通式(ZaI-4b)中，

l 表示0~2之整數。

r 表示0~8之整數。

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子(氟原子或碘原子等)、羥基、烷基、烷氧基、烷氧羰基、具有環烷基之基(可為環烷基本身，亦可為於一部分包含

環烷基之基)、或上述含酸分解性基之基。該等基亦可具有取代基。

R_{14} 表示羥基、鹵素原子(氟原子或碘原子等)、烷基(亦較佳為成為鹵化烷基)、烷氧基、烷氧羰基、烷羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、具有環烷基之基(可為環烷基本身，亦可為於一部分包含環烷基之基)、或上述含酸分解性基之基。該等基亦可具有取代基。 R_{14} 於存在複數個之情形時，分別獨立地表示羥基等上述基。

其中，通式(ZaI-4b)滿足「 R_{13} 為氫原子以外之基」及「 r 表示1~8之整數」中至少一個要件。再者， R_{13} 及 R_{14} 之各基亦非具有陽離子性官能基之取代基。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基、萘基、或上述含酸分解性基之基。該等基亦可具有取代基。2個 R_{15} 亦可相互鍵結而形成環。2個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，亦可於環骨架內包含氧原子、或氮原子等雜原子。

於一態樣中，較佳為藉由2個 R_{15} 相互鍵結形成伸烷基來形成環結構。構成上述伸烷基之 $-CH_2-$ 之一個以上亦可被取代為氧原子或氮原子等雜原子，上述伸烷基形成上述環結構。

又，亦較佳為藉由2個 R_{15} 相互鍵結形成「*-芳香環基-L15-芳香環基-*(2個*係與 S^+ 之鍵結位置；L15係如單鍵、或醚基或硫醚之二價連結基)」所表示之基來形成環結構。「*-芳香環基-L15-芳香環基-」中之芳香環基分別獨立地較佳為可具有取代基之伸苯基。

【0066】

通式(ZaI-4b)中， R_{13} 、 R_{14} 、及 R_{15} 之烷基為直鏈狀或支鏈狀。烷基之碳數較佳為1~10。作為烷基，更佳為甲基、乙基、正丁基、或第三丁基等。

【0067】

- 特定有機陽離子以外之有機陽離子

關於特定化合物，只要陽離子部位(較佳為有機陽離子)中至少1個具有通式(I)所表示之基，則亦可具有特定有機陽離子以外之有機陽離子。

作為特定有機陽離子以外之有機陽離子，例如可列舉未經取代之三芳基銻陽離子、除不滿足「 R^{204} 及 R^{205} 之至少一者係具有不含陽離子性官能基之取代基且不具有雜原子之芳基」之要件以外與上述陽離子(ZaII)相同之鏷陽離子、除 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 全部為氫原子以外與上述陽離子(ZaI-3b)相同之苯醯甲基系銻陽離子、以及除 R_{13} 為氫原子且 r 為0以外與上述陽離子(ZaI-4b)相同之蔡系銻陽離子。

【0068】

特定化合物所具有之2個以上之陽離子部位(較佳為有機陽離子、更佳為特定有機陽離子)可分別相同，亦可不同。

【0069】

(陰離子部位)

陰離子部位係包含帶負電荷之原子或原子團之結構部位，例如，亦可將特定化合物中可存在之陰離子性官能基作為陰離子部位。

特定化合物較佳為具有含陰離子性官能基之有機陰離子，上述陰離子性官能基與特定化合物所具有之陽離子部位(較佳為有機陽離子)數量相同。

如上所述，特定化合物具有2個以上之(較佳為2~3個)陽離子部位、及與上述陽離子部位數量相同之陰離子部位。

即，特定化合物具有2個以上之(較佳為2~3個)陰離子部位(較佳為陰

離子性官能基)。

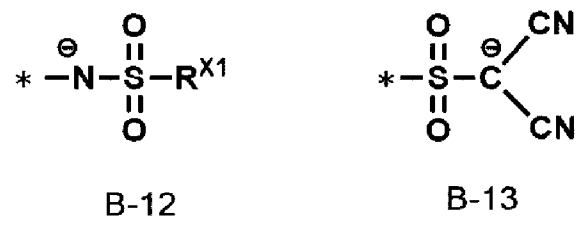
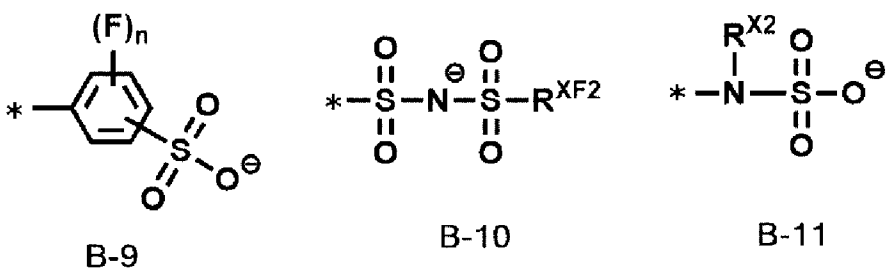
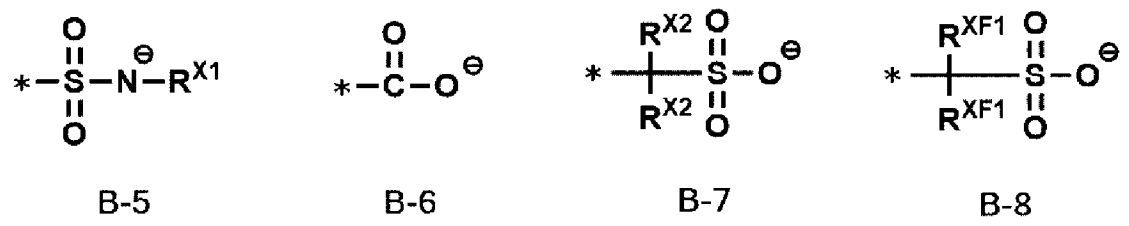
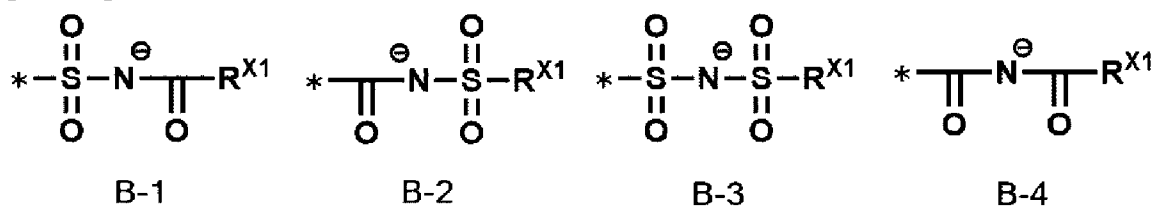
【0070】

作為上述陰離子性官能基，例如可列舉-SO₃⁻及具有-SO₃⁻作為一部分之基、-COO⁻及具有-COO⁻作為一部分之基、具有-N⁻作為一部分之基、以及具有碳陰離子(-C⁻<)作為一部分之基。

其中，作為陰離子部位，較佳為通式(B-1)～(B-13)所表示之基。

【0071】

[化13]



【0072】

通式(B-1)～(B-13)中，*表示鍵結位置。

再者，通式(B-12)中之*亦較佳為對於非-CO-及-SO₂-之任一者之基的鍵結位置。

【0073】

通式(B-1)～(B-5)、及(B-12)中，R^{X1}表示有機基。

作為R^{X1}，較佳為烷基(可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，較佳為碳數1～15)、環烷基(可為單環，亦可為多環，較佳為碳數3～20)、芳基(可為單環，亦可為多環，較佳為碳數6～20)、或上述含酸分解性基之基。

再者，通式(B-5)中，R^{X1}中之與N直接鍵結之原子亦較佳為並非-CO-中之碳原子、及-SO₂-中之硫原子之任一者。

【0074】

R^{X1}中之環烷基可為單環，亦可為多環。

作為R^{X1}中之環烷基，例如可列舉降萘基、及金剛烷基。

R^{X1}中之環烷基可具有之取代基較佳為烷基(可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，較佳為碳數1～5)。

R^{X1}中之環烷基之作為環員原子之碳原子中之1個以上亦可經羰基碳原子取代。

R^{X1}中之烷基之碳數較佳為1～10，更佳為1～5。

R^{X1}中之烷基可具有之取代基較佳為環烷基、氟原子、或氰基。

關於作為上述取代基之環烷基之例，可同樣地列舉R^{X1}為環烷基之情形時所說明之環烷基。

於R^{X1}中之烷基具有作為上述取代基之氟原子之情形時，上述烷基亦

可成為全氟烷基。

又， R^{X1} 中之烷基中，1個以上之 $-CH_2-$ 亦可被取代為羰基。

R^{X1} 中之芳基較佳為苯環基。

R^{X1} 中之芳基可具有之取代基較佳為烷基、氟原子、氰基、烷氧羰基、碘原子、或上述含酸分解性基之基。作為上述作為取代基之烷基之例，可同樣地列舉 R^{X1} 為烷基之情形時所說明之烷基，較佳為全氟烷基，更佳為全氟甲基。

R^{X1} 亦可為具有通式(B-6)～(B-9)、或(B-11)所表示之基之基。此種情形時之 R^{X1} 較佳為「-氟代伸烷基- SO_3^- 」所表示之基。上述氟代伸烷基較佳為全氟伸烷基，較佳為碳數1～5。通式(B-1)～(B-5)或(B-12)所表示之基係單獨地計作2個量之陰離子部位(陰離子性官能基)，上述通式(B-1)～(B-5)或(B-12)中 R^{X1} 為具有通式(B-6)～(B-9)、或(B-11)所表示之基之基。於通式(B-1)～(B-5)或(B-12)所表示之基中之 R^{X1} 為具有通式(B-6)～(B-9)、或(B-11)所表示之基之基的情形時，特定化合物較佳為除具有此種通式(B-1)～(B-5)或(B-12)所表示之基中之2個量之陰離子部位(陰離子性官能基)以外，還進而具有另外之陰離子部位(陰離子性官能基)。

【0075】

通式(B-7)及(B-11)中， R^{X2} 表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外之取代基。

R^{X2} 所表示之氟原子及全氟烷基以外之取代基較佳為全氟烷基以外之烷基、或環烷基。

作為上述烷基之例，可列舉自 R^{X1} 中之烷基中將全氟烷基除外之烷基。又，上述烷基較佳為不具有氟原子。

作為上述環烷基之例，可列舉 R^{X1} 中之環烷基。又，上述環烷基較佳為不具有氟原子。

【0076】

通式(B-8)中， R^{XF1} 表示氫原子、氟原子、或全氟烷基。其中，複數個 R^{XF1} 中至少1個表示氟原子或全氟烷基。

R^{XF1} 所表示之全氟烷基之碳數較佳為1～15，更佳為1～10，進而較佳為1～6。

【0077】

通式(B-10)中， R^{XF2} 表示氟原子或全氟烷基。

R^{XF2} 所表示之全氟烷基之碳數較佳為1～15，更佳為1～10，進而較佳為1～6。

【0078】

通式(B-9)中， n 表示0～4之整數。

【0079】

特定化合物較佳為具有至少2種(較佳為選自通式(B-1)～(B-13)中之2種)陰離子性官能基。於該情形時，作為特定化合物所具有之陰離子性官能基之組合，並無特別限制。

例如於特定化合物具有通式(B-8)或(B-10)所表示之基之情形時，亦可進而具有通式(B-1)～(B-7)、(B-9)、或(B-11)～(B-13)所表示之基。又，於特定化合物為通式(B-7)所表示之基之情形時，亦可進而具有通式(B-6)所表示之基。該等特定化合物亦可進而具有不同之陰離子性官能基。

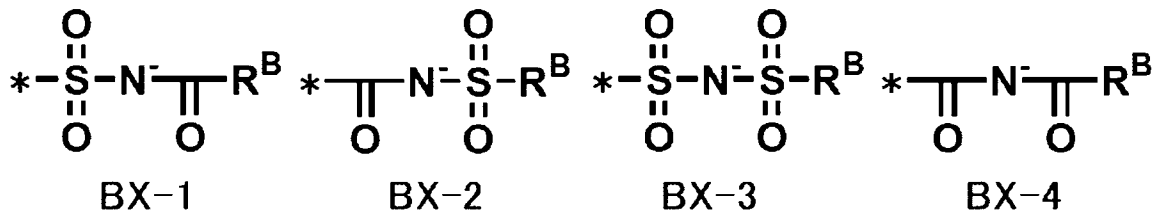
【0080】

其中，較佳為特定化合物具有陰離子部位A_B⁻(陰離子性官能基A_B⁻)作為陰離子部位。

陰離子部位A_B⁻(陰離子性官能基A_B⁻)係通式(BX-1)~(BX-4)之任一者所表示之基。

【0081】

[化14]



【0082】

通式(BX-1)~(BX-4)中，*表示鍵結位置。

通式(BX-1)~(BX-4)中，R^B表示有機基。

作為R^B中之有機基之例，可同樣地列舉通式(B-1)~(B-5)、及(B-12)中之R^{X1}之有機基之例。

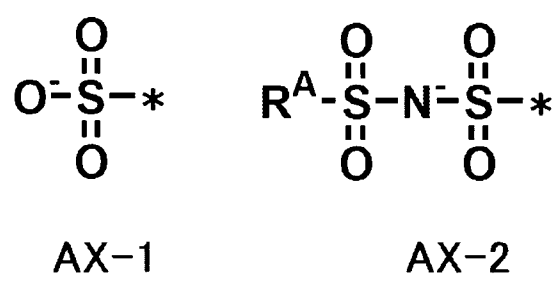
【0083】

又，特定化合物較佳為除了具有上述陰離子部位A_B⁻(陰離子性官能基A_B⁻)以外，亦進而具有陰離子部位A_A⁻(陰離子性官能基A_A⁻)作為陰離子部位。

陰離子部位A_A⁻(陰離子性官能基A_A⁻)係通式(AX-1)~(AX-2)之任一者所表示之基。

【0084】

[化15]



通式(AX-1)～(AX-2)中，*表示鍵結位置。

通式(AX-2)中，R^A表示有機基。

R^A較佳為烷基。

上述烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

上述烷基之碳數較佳為1～10，更佳為1～5。

上述烷基可具有之取代基較佳為氟原子。

具有氟原子作為取代基之上述烷基可成為全氟烷基，亦可不成為。

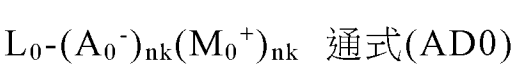
【0085】

特定化合物亦可除了具有上述陰離子部位A_B⁻(陰離子性官能基A_B⁻)及上述陰離子部位A_A⁻(陰離子性官能基A_A⁻)以外，亦具有另外之陰離子部位(較佳為進而陰離子性官能基)作為陰離子部位，亦可不具有。

【0086】

(特定化合物之構成)

特定化合物較佳為通式(AD0)所表示之化合物。



【0087】

通式(AD0)中，nk表示2以上之整數。

nk較佳為2～10，更佳為2～3。

通式(AD0)中存在2個之nk分別為相同之值。

其中，於nk個陰離子性官能基A₀⁻中之N個為「通式(B-1)～(B-5)或

(B-12)所表示之基，上述通式(B-1)~(B-5)或(B-12)中， R^{X1} 為具有通式(B-6)~(B-9)、或(B-11)所表示之基之基」之情形時，表示通式(AD0)中之 M_0^+ 之數量的 nk 之值係將表示 A_0^- 之數量之 nk 與 N 相加所得之值。

【0088】

通式(AD0)中， L_0 表示 nk 價之連結基。

其中，於 nk 為2之情形時， L_0 表示單鍵或2價連結基。

作為上述2價有機基，例如可列舉 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、伸烷基(較佳為碳數1~6，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀)、伸環烷基(較佳為碳數3~15)、伸烯基(較佳為碳數2~6)、及將該等之複數個組合所成之2價連結基等。

上述伸烷基及上述伸環烷基亦可具有上述含酸分解性基之基作為取代基。

構成上述伸環烷基之環烷烴環的1個以上之亞甲基亦可被取代為羰基碳及/或雜原子(氧原子等)。

該等2價連結基亦較佳為進而具有選自由 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、及 $-\text{NR}^N$ (R^N 係氫原子或取代基)所組成之群中之基。

作為 nk 價之連結基，例如可列舉單鍵及/或上述2價連結基可採用之各基與 $-\text{CR}^{nk}<$ 、 $-\text{N}<$ 、 $>\text{C}<$ 、3價以上之烴環基、及/或3價以上之雜環基組合所成的基。 R^{nk} 表示氫原子或取代基。 R^{nk} 所表示之取代基亦可為上述含酸分解性基之基。上述烴環基及上述雜環基亦可具有上述含酸分解性基之基作為取代基。

於 L_0 為單鍵以外之情形時，構成 L_0 之氫原子以外之原子之合計數量較佳為1~100，更佳為1~50。

【0089】

通式(AD0)中， A_0^- 表示陰離子性官能基。陰離子性官能基如上所述。存在複數個之 A_0^- 可分別相同，亦可不同。

存在複數個之 A_0^- 例如可至少具有「通式(B-8)或(B-10)所表示之基、及通式(B-1)~(B-7)、(B-9)、或(B-11)~(B-13)所表示之基」，亦可至少具有「通式(B-7)所表示之基、及通式(B-6)所表示之基」，亦可至少具有「通式(BX-1)~(BX-4)之任一者所表示之基、及通式(AX-1)~(AX-2)之任一者所表示之基」。

【0090】

通式(AD0)中， M_0^+ 表示有機陽離子(特定有機陽離子、或特定有機陽離子以外之有機陽離子)。

nk 個 M_0^+ 中至少1個(較佳為全部)表示特定有機陽離子。

特定有機陽離子如上所述。

特定有機陽離子以外之有機陽離子亦如上所述。

存在複數個之 M_0^+ 可分別相同，亦可不同。

【0091】

又，特定化合物較佳為化合物(I)、化合物(II)、或化合物(III)。

以下，對化合物(I)~(III)進行說明。

【0092】

• 化合物(I)

對化合物(I)進行說明。

化合物(I)係下述化合物。

化合物(I)：該化合物具有下述結構部位X及下述結構部位Y各1個，

且藉由光化射線或放射線之照射而產生酸，該酸包含來自下述結構部位X之下述第1酸性部位及來自下述結構部位Y之下述第2酸性部位

【0093】

結構部位X：該結構部位包括陰離子部位 A_1^- 及陽離子部位 M_1^+ ，且藉由光化射線或放射線之照射而形成 HA_1 所表示之第1酸性部位

結構部位Y：該結構部位包括陰離子部位 A_2^- 及陽離子部位 M_2^+ ，且藉由光化射線或放射線之照射而形成與由上述結構部位X所形成之上述第1酸性部位不同結構的由 HA_2 所表示之第2酸性部位

【0094】

其中，化合物(I)滿足下述條件I。

條件I：於上述化合物(I)中將上述結構部位X中之上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位Y中之上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成之化合物PI具有酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 ，且上述酸解離常數 a_2 大於上述酸解離常數 a_1 ，上述酸解離常數 a_1 來自將上述結構部位X中之上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成之 HA_1 所表示之酸性部位，上述酸解離常數 a_2 來自將上述結構部位Y中之上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成之 HA_2 所表示之酸性部位。

再者，酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 係藉由上述方法而求出。關於化合物PI之酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 ，若更具體地進行說明，則於求出化合物PI之酸解離常數之情形時，化合物PI(化合物PI相當於「具有 HA_1 及 HA_2 之化合物」)成為「具有 A_1^- 及 HA_2 之化合物」時之 pK_a 為酸解離常數 a_1 ，上述「具有 A_1^- 及 HA_2 之化合物」成為「具有 A_1^- 及 A_2^- 之化合物」時之 pK_a 為酸解離常數 a_2 。

又，上述化合物PI相當於藉由對化合物(I)照射光化射線或放射線而產生之酸。

【0095】

就本發明之效果更優異之方面而言，於上述化合物PI中，酸解離常數a1與上述酸解離常數a2之差較佳為0.10～20.00，更佳為0.50～17.00。

【0096】

又，就本發明之效果更優異之方面而言，於上述化合物PI中，酸解離常數a2較佳為-4.00～15.00，更佳為-2.00～12.00。

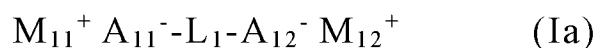
【0097】

又，就本發明之效果更優異之方面而言，於上述化合物PI中，酸解離常數a1較佳為-12.00～1.00，更佳為-7.00～0.50。

【0098】

・通式(Ia)

作為化合物(I)，並無特別限制，例如可列舉下述通式(Ia)所表示之化合物。



【0099】

通式(Ia)中，「 $M_{11}^{+}A_{11}^{-}$ 」及「 $A_{12}^{-}M_{12}^{+}$ 」分別相當於結構部位X及結構部位Y。化合物(Ia)藉由光化射線或放射線之照射而產生 $HA_{11}-L_1-A_{12}H$ 所表示之酸。即，「 $M_{11}^{+}A_{11}^{-}$ 」形成 HA_{11} 所表示之第1酸性部位，「 $A_{12}^{-}M_{12}^{+}$ 」形成與上述第1酸性部位不同結構的 HA_{12} 所表示之第2酸性部位。

其中，於上述通式(Ia)中將 M_{11}^{+} 及 M_{12}^{+} 所表示之有機陽離子取代為 H^{+} 而成之化合物PIa($HA_{11}-L_1-A_{12}H$)中，來自 $A_{12}H$ 所表示之酸性部位之酸解

離常數 a_2 大於來自 HA_{11} 所表示之酸性部位之酸解離常數 a_1 。再者，酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 之較佳值如上所述。

【0100】

通式(Ia)中， M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 分別獨立地表示有機陽離子(特定有機陽離子、或特定有機陽離子以外之有機陽離子)。

M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 之至少一者(較佳為兩者)為特定有機陽離子。

特定有機陽離子如上所述。

特定有機陽離子以外之有機陽離子如上所述。

【0101】

通式(Ia)中， A_{11}^- 及 A_{12}^- 分別獨立地表示陰離子性官能基。其中， A_{12}^- 表示與 A_{11}^- 所表示之陰離子性官能基不同之結構。

陰離子性官能基如上所述。

A_{11}^- 及 A_{12}^- 之陰離子性官能基分別獨立地較佳為通式(B-1)～(B-13)所表示之基。

作為 A_{11}^- 及 A_{12}^- 所表示之陰離子性官能基之組合，並無特別限制，例如，於 A_{11}^- 為通式(B-8)或(B-10)所表示之基之情形時，作為 A_{12}^- 所表示之陰離子性官能基，可列舉通式(B-1)～(B-7)、(B-9)、或(B-11)～(B-13)所表示之基，於 A_{11}^- 為通式(B-7)所表示之基之情形時，作為 A_{12}^- 所表示之陰離子性官能基，可列舉通式(B-6)所表示之基。

【0102】

通式(Ia)中， L_1 表示2價連結基。

通式(I)中，作為 L_1 所表示之2價連結基，並無特別限制，可列舉-CO-、-NR-、-CO-、-O-、伸烷基(較佳為碳數1～6，可為直鏈狀，亦可為支

鏈狀)、伸環烷基(較佳為碳數3~15)、伸烯基(較佳為碳數2~6)、2價脂肪族雜環基(較佳為於環結構內具有至少1個N原子、O原子、S原子、或Se原子之5~10員環，更佳為5~7員環，進而較佳為5~6員環)、及將該等之複數個組合所成之2價連結基等。上述R可列舉氫原子或1價取代基。作為1價取代基，並無特別限制，例如較佳為烷基(較佳為碳數1~6)。

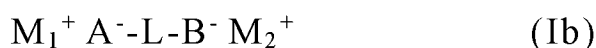
該等2價連結基亦可進而包含選自由-S-、-SO-、及-SO₂-所組成之群中之基。

又，上述伸烷基、上述伸環烷基、上述伸烯基、及上述2價脂肪族雜環基亦可經取代基取代。作為取代基，例如可列舉鹵素原子(較佳為氟原子)及上述含酸分解性基之基。

【0103】

・通式(Ib)

其中，作為化合物(I)，較佳為通式(Ib)所表示之化合物。



【0104】

通式(Ib)中，M₁⁺及M₂⁺分別獨立地表示有機陽離子(特定有機陽離子、或特定有機陽離子以外之有機陽離子)。

M₁⁺及M₂⁺中至少1個(較佳為全部)表示特定有機陽離子。

特定有機陽離子如上所述。

特定有機陽離子以外之有機陽離子亦如上所述。

【0105】

通式(Ib)中，L表示2價有機基。

作為上述2價有機基，可列舉-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、伸烷基

(較佳為碳數1~6，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀)、伸環烷基(較佳為碳數3~15)、伸烯基(較佳為碳數2~6)、及將該等之複數個組合所成之2價連結基等。

上述伸烷基及上述伸環烷基亦可具有上述含酸分解性基之基作為取代基。

構成上述伸環烷基之環烷烴環的1個以上之亞甲基亦可被取代為羰基碳及/或雜原子(氧原子等)。

該等2價連結基亦較佳為進而具有選自由-S-、-SO-、及-SO₂-所組成之群中之基。

【0106】

其中，L較佳為下述通式(L)所表示之基。



【0107】

通式(L)中，*A表示與通式(Ib)中之A⁻之鍵結位置。

通式(L)中，*B表示與通式(Ib)中之B⁻之鍵結位置。

【0108】

通式(L)中，LA表示-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))_{XA}-。

上述XA表示1以上之整數，較佳為1~10，更佳為1~3。

R_{LA1}及R_{LA2}分別獨立地表示氫原子或取代基。

作為R_{LA1}及R_{LA2}之取代基，分別獨立地較佳為氟原子或氟烷基，更佳為氟原子或全氟烷基，進而較佳為氟原子或全氟甲基。

作為R_{LA1}及R_{LA2}所表示之取代基，亦較佳為上述酸分解性基。

於XA為2以上之情形時，存在XA個之R_{LA1}可分別相同，亦可不同。

於XA為2以上之情形時，存在XA個之 R_{LA2} 可分別相同，亦可不同。

$-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))$ -較佳為 $-CH_2-$ 、 $-CHF-$ 、 $-CH(CF_3)-$ 、或 $-CF_2-$ 。

其中，與通式(Ib)中之A直接鍵結之 $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))$ -較佳為 $-CH_2-$ 、 $-CHF-$ 、 $-CH(CF_3)-$ 、或 $-CF_2-$ 。

與通式(Ib)中之A直接鍵結之 $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))$ -以外之 $-(C(R_{LA1})(R_{LA2}))$ -分別獨立地較佳為 $-CH_2-$ 、 $-CHF-$ 、或 $-CF_2-$ 。

【0109】

通式(L)中，LB表示單鍵、酯基($-COO-$)、或磺醯基($-SO_2-$)。

【0110】

通式(L)中，LC表示單鍵、伸烷基、伸環烷基、或將該等組合所成之基(「-伸烷基-伸環烷基-」等)。

上述伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

上述伸烷基之碳數較佳為1~5，更佳為1~2，進而較佳為1。

上述伸環烷基之碳數較佳為3~15，更佳為5~10。

上述伸環烷基可為單環，亦可為多環。

作為上述伸環烷基，例如可列舉降萘烷二基、及金剛烷二基。

作為上述伸環烷基可具有之取代基，較佳為烷基(可為直鏈狀，亦可為支鏈狀，較佳為碳數1~5)。

構成上述伸環烷基之環烷烴環的1個以上之亞甲基亦可被取代為羰基、硫及/或雜原子(氧原子等)。

於LC為「-伸烷基-伸環烷基-」之情形時，伸烷基部分較佳為存在於LB側。

上述伸烷基及上述伸環烷基亦可具有上述含酸分解性基之基作為取

代基。

於LB為單鍵之情形時，LC較佳為單鍵或仲環烷基。

【0111】

通式(L)中，LD表示單鍵、醚基(-O-)、羰基(-CO-)、或酯基(-COO-)。

【0112】

通式(L)中，LE表示單鍵或-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))_{XE}-。

上述-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))_{XE}-中之XE表示1以上之整數，較佳為1~10，更佳為1~3。

R_{LE1}及R_{LE2}分別獨立地表示氫原子或取代基。

於XE為2以上之情形時，存在XE個之R_{LE1}可分別相同，亦可不同。

於XE為2以上之情形時，存在XE個之R_{LE2}可分別相同，亦可不同。

作為R_{LE1}及R_{LE2}所表示之取代基，亦較佳為上述酸分解性基。

其中，-(C(R_{LE1})(R_{LE2}))-較佳為-CH₂-或-CF₂-。

通式(L)中，於LB、LC、及LD為單鍵之情形時，LE亦較佳為單鍵。

【0113】

通式(Ib)中，A⁻及B⁻分別獨立地表示陰離子性官能基。

陰離子性官能基如上所述。

其中，A⁻較佳為通式(AX-1)~(AX-2)之任一者所表示之基。

B⁻較佳為表示通式(BX-1)~(BX-4)之任一者所表示之基。

A⁻及B⁻較佳為互不相同之結構。

其中，較佳為A⁻為通式(AX-1)所表示之基且B⁻為通式(BX-1)~(BX-4)之任一者所表示之基或者A⁻為通式(AX-2)所表示之基且B⁻為通式(BX-

1)、(BX-3)、(BX-4)之任一者所表示之基。

【0114】

其中，於通式(Ib)所表示之化合物之 M_1^+ 及 M_2^+ 分別經氫原子取代之由HA-L-BH所表示之化合物中，HA所表示之基之pKa低於BH所表示之基之pKa。

更具體而言，於針對HA-L-BH所表示之化合物求出酸解離常數之情形時，將「HA-L-BH」成為「A⁻-L-BH」時之pKa作為「HA所表示之基之pKa」，進而將「A⁻-L-BH」成為「A⁻-L-B⁻」時之pKa作為「BH所表示之基之pKa」。

「HA所表示之基之pKa」及「BH所表示之基之pKa」分別使用「套裝軟體1」或「Gaussian16」求出。

例如，HA所表示之基之pKa相當於上述酸解離常數a1，較佳範圍亦相同。

BH所表示之基之pKa相當於上述酸解離常數a2，較佳範圍亦相同。

HB所表示之基之pKa與HA所表示之基之pKa的差(「HB所表示之基之pKa」－「HA所表示之基之pKa」)相當於上述酸解離常數a1與上述酸解離常數a2之差，較佳範圍亦相同。

【0115】

・化合物(II)

其次，對化合物(II)進行說明。

化合物(II)係下述化合物。

化合物(II)：該化合物具有2個以上之上述結構部位X及上述結構部位Y，且藉由光化射線或放射線之照射而產生酸，該酸包含2個以上之來自

上述結構部位X之上述第1酸性部位、及來自上述結構部位Y之上述第2酸性部位

其中，化合物(II)滿足下述條件II。

條件II：於上述化合物(II)中將上述結構部位X中之上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位Y中之陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成之化合物PII具有酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 ，且上述酸解離常數 a_2 大於上述酸解離常數 a_1 ，上述酸解離常數 a_1 來自將上述結構部位X中之上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成之 HA_1 所表示之酸性部位，上述酸解離常數 a_2 來自將上述結構部位Y中之上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成之 HA_2 所表示之酸性部位。

酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 係藉由上述方法而求出。

此處，對化合物PII之酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 進行更具體之說明。於化合物(II)為例如產生如下之酸之化合物之情形時，化合物PII相當於「具有2個 HA_1 及 HA_2 之化合物」，上述酸具有2個來自上述結構部位X之上述第1酸性部位、及1個來自上述結構部位Y之上述第2酸性部位。於求出該化合物PII之酸解離常數之情形時，化合物PII成為「具有1個 A_1^- 、1個 HA_1 及 HA_2 之化合物」時之 pK_a 為酸解離常數 a_1 ，「具有2個 A_1^- 及 HA_2 之化合物」成為「具有2個 A_1^- 及 A_2^- 之化合物」時之 pK_a 為酸解離常數 a_2 。即，於化合物PII具有複數個酸解離常數之情形時，將其中之最小值視為酸解離常數 a_1 ，上述複數個酸解離常數來自將上述結構部位X中之上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成之 HA_1 所表示之酸性部位。

【0116】

又，上述化合物PII相當於藉由對化合物(II)照射光化射線或放射線而產生之酸。

再者，化合物(II)亦可具有複數個上述結構部位Y。

【0117】

就本發明之效果更優異之方面而言，於上述化合物PII中，酸解離常數a1與上述酸解離常數a2之差較佳為2.00以上，更佳為3.00以上。再者，酸解離常數a1與上述酸解離常數a2之差之上限值並無特別限制，例如為15.00以下。

【0118】

又，就本發明之效果更優異之方面而言，於上述化合物PII中，酸解離常數a2較佳為2.00以下，更佳為1.00以下。再者，作為酸解離常數a2之下限值，較佳為-2.00以上。

【0119】

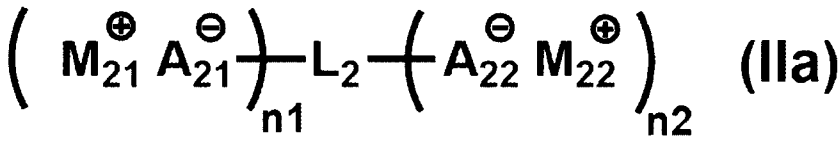
又，就本發明之效果更優異之方面而言，於上述化合物PII中，酸解離常數a1較佳為2.00以下，更佳為0.50以下，進而較佳為-0.10以下。再者，作為酸解離常數a1之下限值，較佳為-15.00以上。

【0120】

作為化合物(II)，並無特別限制，例如可列舉下述通式(IIa)所表示之化合物。

【0121】

[化16]



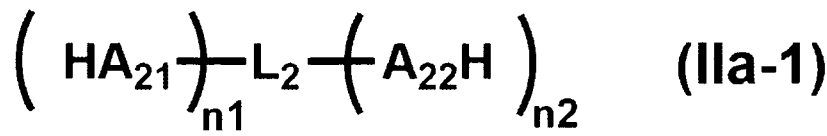
【0122】

通式(IIa)中，「M₂₁⁺A₂₁⁻」及「A₂₂⁻M₂₂⁺」分別相當於結構部位X及結構部位Y。化合物(IIa)藉由光化射線或放射線之照射而產生下述通式(IIa-

1)所表示之酸。即，「 $M_{21}^+A_{21}^-$ 」形成 HA_{21} 所表示之第1酸性部位，「 $A_{22}^-M_{22}^+$ 」形成與上述第1酸性部位不同結構的由 HA_{22} 所表示之第2酸性部位。

【0123】

[化17]



【0124】

通式(IIa)中， M_{21}^+ 及 M_{22}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。

A_{21}^- 及 A_{22}^- 分別獨立地表示陰離子性官能基。其中， A_{22}^- 表示與 A_{21}^- 所表示之陰離子性官能基不同之結構。

L_2 表示 $(n1 + n2)$ 價之有機基。

$n1$ 表示2以上之整數。

$n2$ 表示1以上之整數。

其中，於上述下述通式(IIa)中將 M_{21}^+ 及 M_{22}^+ 所表示之有機陽離子取代為 H^+ 而成之化合物PIIa(相當於上述通式(IIa-1)所表示之化合物)中，來自 $A_{22}H$ 所表示之酸性部位之酸解離常數 $a2$ 大於來自 HA_{21} 所表示之酸性部位之酸解離常數 $a1$ 。再者，酸解離常數 $a1$ 及酸解離常數 $a2$ 之較佳值如上所述。

【0125】

上述通式(IIa)中， M_{21}^+ 、 M_{22}^+ 、 A_{21}^- 、及 A_{22}^- 分別與上述通式(Ia)中之 M_{11}^+ 、 M_{12}^+ 、 A_{11}^- 、及 A_{12}^- 同義，較佳態樣亦相同。

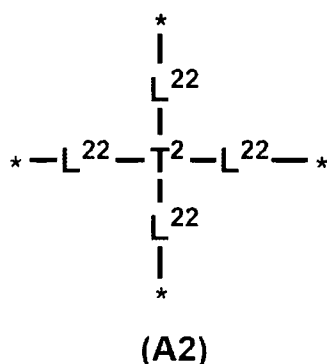
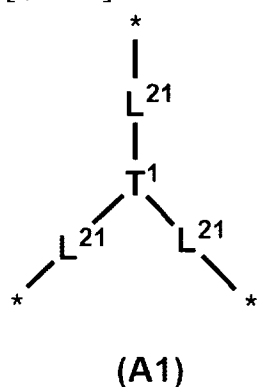
上述通式(IIa)中， $n1$ 個 M_{21}^+ 彼此、 $n1$ 個 A_{21}^- 彼此分別表示彼此相同之基。

【0126】

上述通式(IIa)中，作為 L_2 所表示之 $(n_1 + n_2)$ 價之有機基，並無特別限制，例如可列舉下述(A1)及下述(A2)所表示之基等。再者，下述(A1)及(A2)中，*中至少2個表示與 A_{21} 之鍵結位置，*中至少1個表示與 A_{22} 之鍵結位置。

【0127】

[化18]



【0128】

上述(A1)及(A2)中， T^1 表示3價烴環基、或3價雜環基， T^2 表示碳原子、4價烴環基、或4價雜環基。

【0129】

上述烴環基可為芳香族烴環基，亦可為脂肪族烴環基。上述烴環基所含之碳數較佳為6～18，更佳為6～14。

上述雜環基可為芳香族雜環基，亦可為脂肪族雜環基。上述雜環較佳為於環結構內具有至少1個N原子、O原子、S原子、或Se原子之5～10員環，更佳為5～7員環，進而較佳為5～6員環。

上述烴環基及上述雜環基亦可具有上述含酸分解性基之基作為取代基。

【0130】

又，上述(A1)及(A2)中， L^{21} 及 L^{22} 分別獨立地表示單鍵或2價連結基。

作為 L^{21} 及 L^{22} 所表示之2價連結基，與上述通式(Ia)中之 L_1 所表示之2價連結基同義，較佳態樣亦相同。

n_1 表示2以上之整數。上限並無特別限制，例如為6以下，較佳為4以下，更佳為3以下。

n_2 表示1以上之整數。上限並無特別限制，例如為3以下，較佳為2以下。

【0131】

• 化合物(III)

其次，對化合物(III)進行說明。

化合物(III)：該化合物具有2個以上之上述結構部位X、及下述結構部位Z，且藉由光化射線或放射線之照射而產生酸，該酸包含2個以上之來自上述結構部位X之上述第1酸性部位、及上述結構部位Z

結構部位Z：能夠中和酸之非離子性部位

【0132】

作為結構部位Z中之能夠中和酸之非離子性部位，並無特別限制，例如較佳為包含具有可與質子靜電相互作用之基或電子之官能基的部位。上述部位亦較佳為具有碳原子之有機部位。

作為具有可與質子靜電相互作用之基或電子之官能基，可列舉環狀聚醚等具有巨環結構之官能基、或包含具有無助於 π 共軛之非共用電子對之氮原子的官能基等。所謂具有無助於 π 共軛之非共用電子對之氮原子，

例如為具有下述式所示之部分結構之氮原子。

【0133】

[化19]



【0134】

作為具有可與質子靜電相互作用之基或電子之官能基之部分結構，例如可列舉冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構、及吡咩結構等，其中較佳為一級～三級胺結構。

【0135】

於上述化合物(III)中將上述結構部位X中之上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成之化合物PIII中，就本發明之效果更優異之方面而言，來自將上述結構部位X中之上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示之酸性部位之酸解離常數 a_1 較佳為2.0以下，更佳為0.5以下，進而較佳為-0.1以下。再者，作為酸解離常數 a_1 之下限值，較佳為-15.0以上。

再者，於化合物PIII具有複數個酸解離常數之情形時，將其中之最小值視為酸解離常數 a_1 ，上述複數個酸解離常數來自將上述結構部位X中之上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成之 HA_1 所表示之酸性部位。

即，於化合物(III)為例如產生如下之酸之化合物之情形時，化合物PIII相當於「具有2個 HA_1 之化合物」，上述酸具有2個來自上述結構部位X之上上述第1酸性部位、及上述結構部位Z。於求出該化合物PIII之酸解離常數之情形時，化合物PIII成為「具有1個 A_1^- 及1個 HA_1 之化合物」時之 pK_a 為酸解離常數 a_1 。即，於化合物PIII具有複數個酸解離常數之情形時，將其中之最小值視為酸解離常數 a_1 ，上述複數個酸解離常數來自將上述結構

部位X中之上述陽離子部位M₁⁺取代為H⁺而成之HA₁所表示之酸性部位。

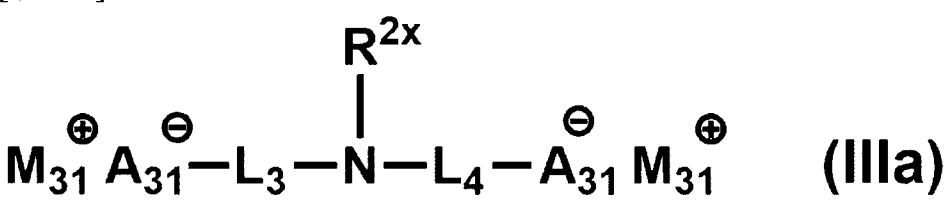
再者，於例如化合物(III)為下述化合物(IIIa)所表示之化合物之情形時，於上述化合物(III)中將上述結構部位X中之上述陽離子部位M₁⁺取代為H⁺而成之化合物PIII相當於HA₃₁-L₃-N(R^{2X})-L₄-A₃₁H。

【0136】

作為化合物(III)，並無特別限制，例如可列舉下述通式(IIIa)所表示之化合物。

【0137】

[化20]



【0138】

通式(IIIa)中，「M₃₁⁺A₃₁⁻」相當於結構部位X。化合物(IIIa)藉由光化射線或放射線之照射而產生HA₃₁-L₃-N(R^{2X})-L₄-A₃₁H所表示之酸。即，「M₃₁⁺A₃₁⁻」形成HA₃₁所表示之第1酸性部位。

【0139】

通式(IIIa)中，M₃₁⁺表示有機陽離子。

A₃₁⁻表示陰離子性官能基。

L₃及L₄分別獨立地表示2價連結基。

R^{2X}表示1價有機基。

【0140】

上述通式(IIIa)中，M₃₁⁺及A₃₁⁻分別與上述通式(Ia)中之M₁₁⁺及A₁₁⁻同義，較佳態樣亦相同。

上述通式(IIIa)中， L_3 及 L_4 分別與上述通式(Ia)中之 L_1 同義，較佳態樣亦相同。

上述通式(IIIa)中，2個 M_{31}^+ 彼此、及2個 A_{31}^- 彼此分別表示彼此相同之基。

【0141】

通式(IIIa)中，作為 R^{2X} 所表示之1價有機基，並無特別限制，例如可列舉-CH₂-可被取代為選自由-CO-、-NH-、-O-、-S-、-SO-、及-SO₂-所組成之群中之1種或2種以上之組合的烷基(較佳為碳數1~10，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀)、環烷基(較佳為碳數3~15)、或烯基(較佳為碳數2~6)等。

又，上述伸烷基、上述伸環烷基、及上述伸烯基亦可經取代基取代。上述伸烷基、上述伸環烷基、及上述伸烯基亦可具有上述含酸分解性基之基作為取代基。

【0142】

特定化合物之分子量較佳為300~3000，更佳為500~2000，進而較佳為700~1500。

【0143】

特定化合物之含量之下限相對於組成物之總固形物成分，較佳為0.1質量%以上，更佳為1.0質量%以上，進而較佳為4.0質量%以上，尤佳為超過16.0質量%。特定化合物之含量之上限較佳為70.0質量%以下，更佳為50.0質量%以下，進而較佳為30.0質量%以下，尤佳為27.0質量%以下。

尤其，於上述含量超過16.0質量%之情形時，所獲得之圖案之解析性

亦更優異。

又，於組成物包含化合物(II)作為特定化合物之情形時，化合物(II)之含量(於包含複數種之情形時為其等之合計含量)之下限相對於組成物之總固形物成分，較佳為5.0質量%以上，更佳為超過16.0質量%，進而較佳為超過20.0質量%。化合物(II)之含量之上限較佳為70.0質量%以下，更佳為60.0質量%以下。

再者，固形物成分係指形成光阻膜之成分，不包括溶劑。又，只要為形成光阻膜之成分，則即便其性狀為液體狀，亦視為固形物成分。

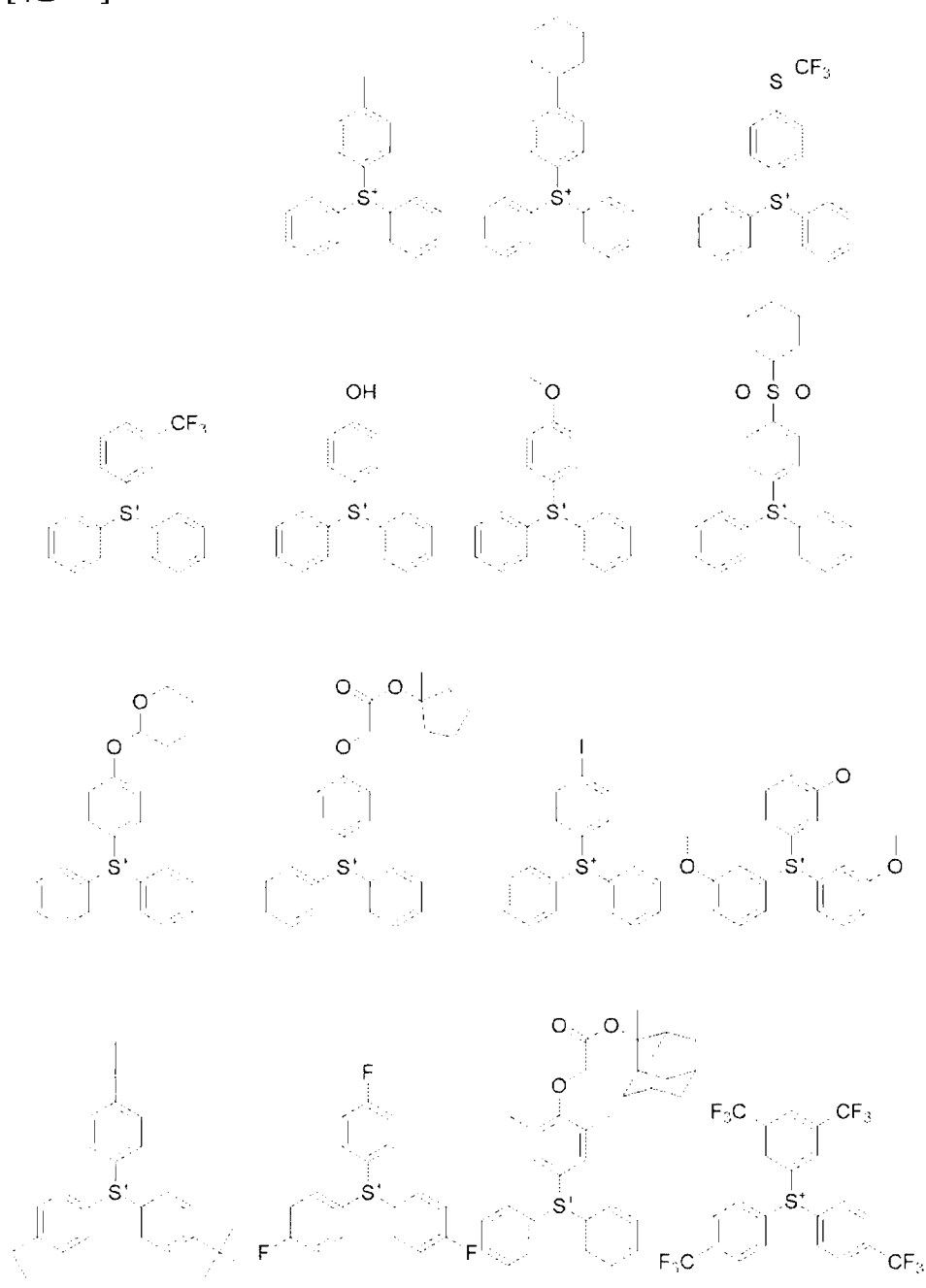
特定化合物可單獨使用1種，亦可使用2種以上。於使用2種以上之情形時，其等之合計含量較佳為上述較佳含量之範圍內。

【0144】

以下，例示特定化合物中之有機陽離子。

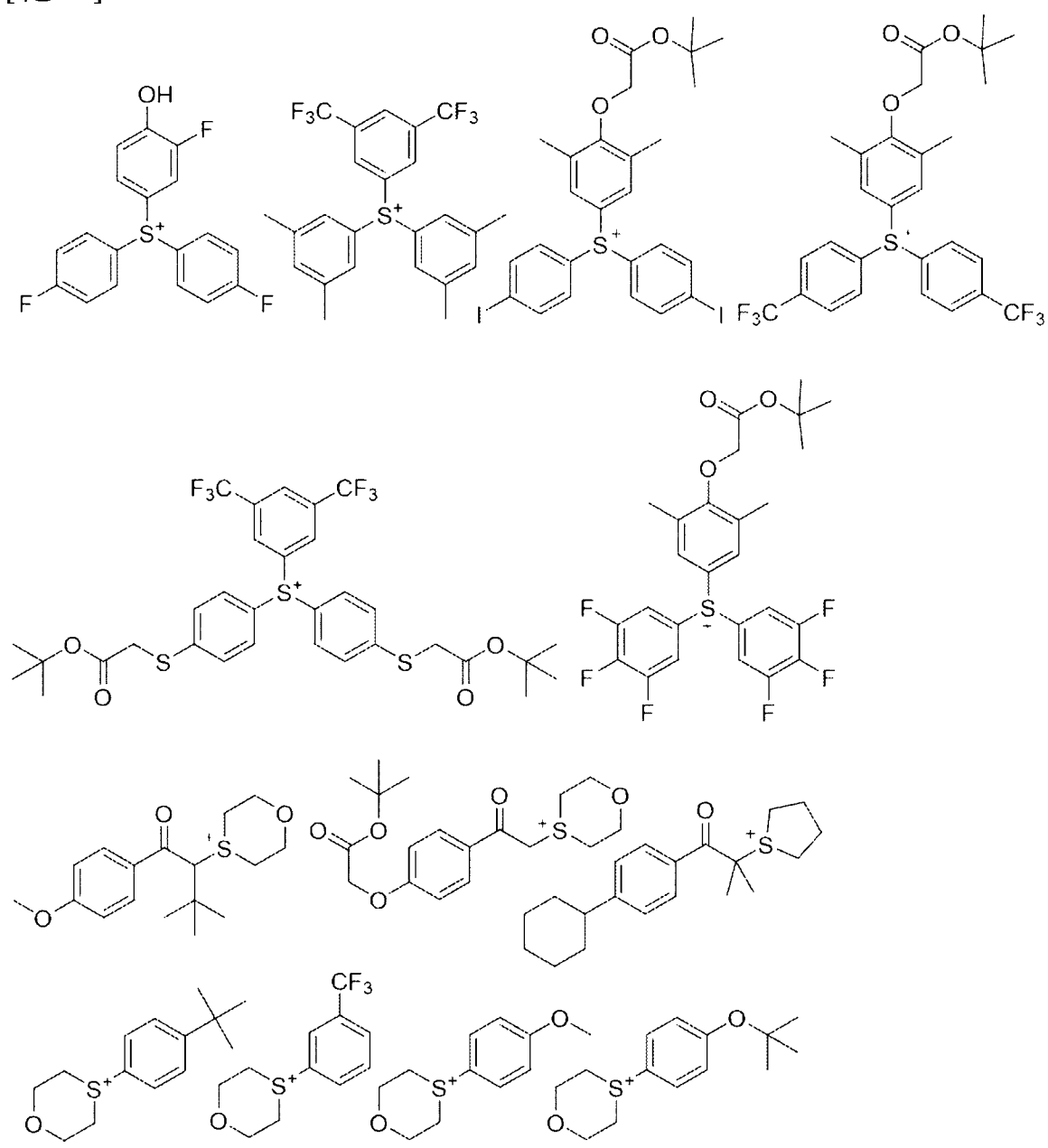
【0145】

[化21]



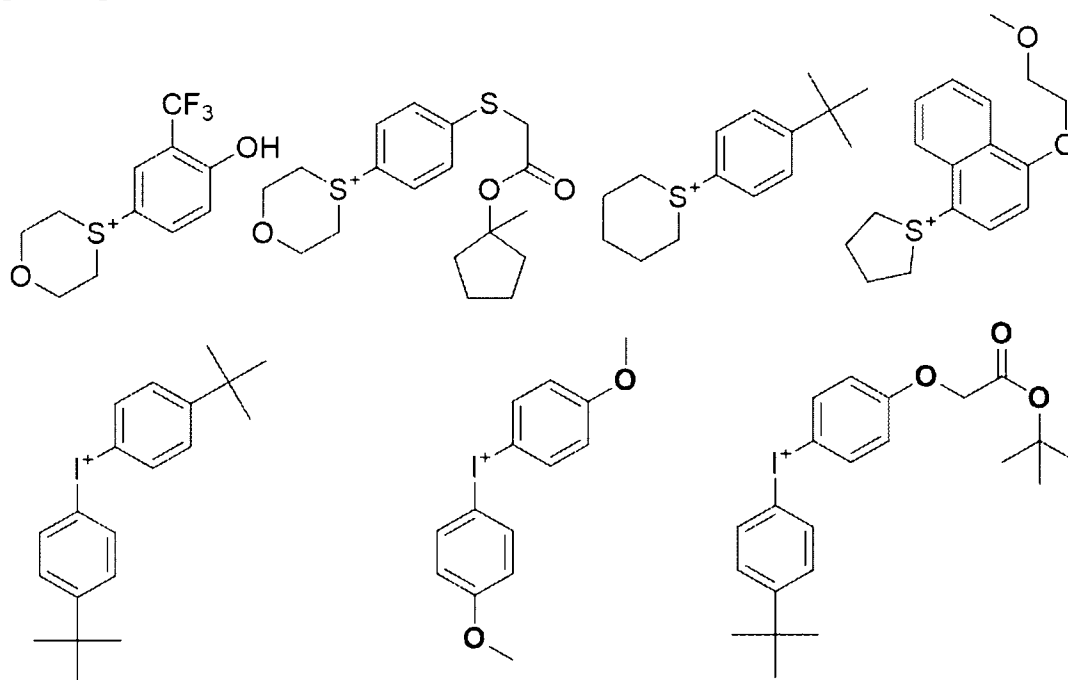
【0146】

[化22]



【0147】

[化23]

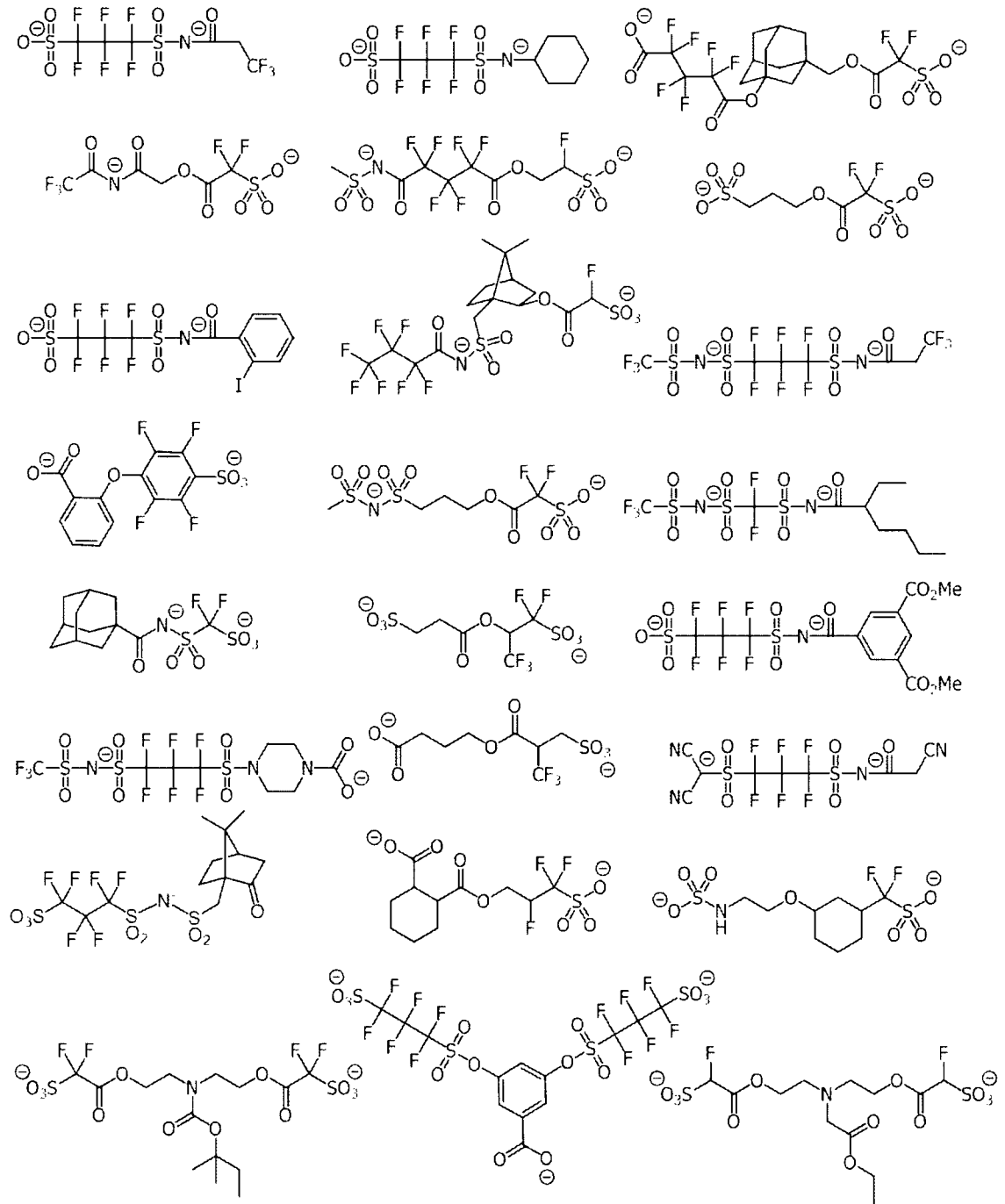


【0148】

以下，例示特定化合物中之有機陰離子。

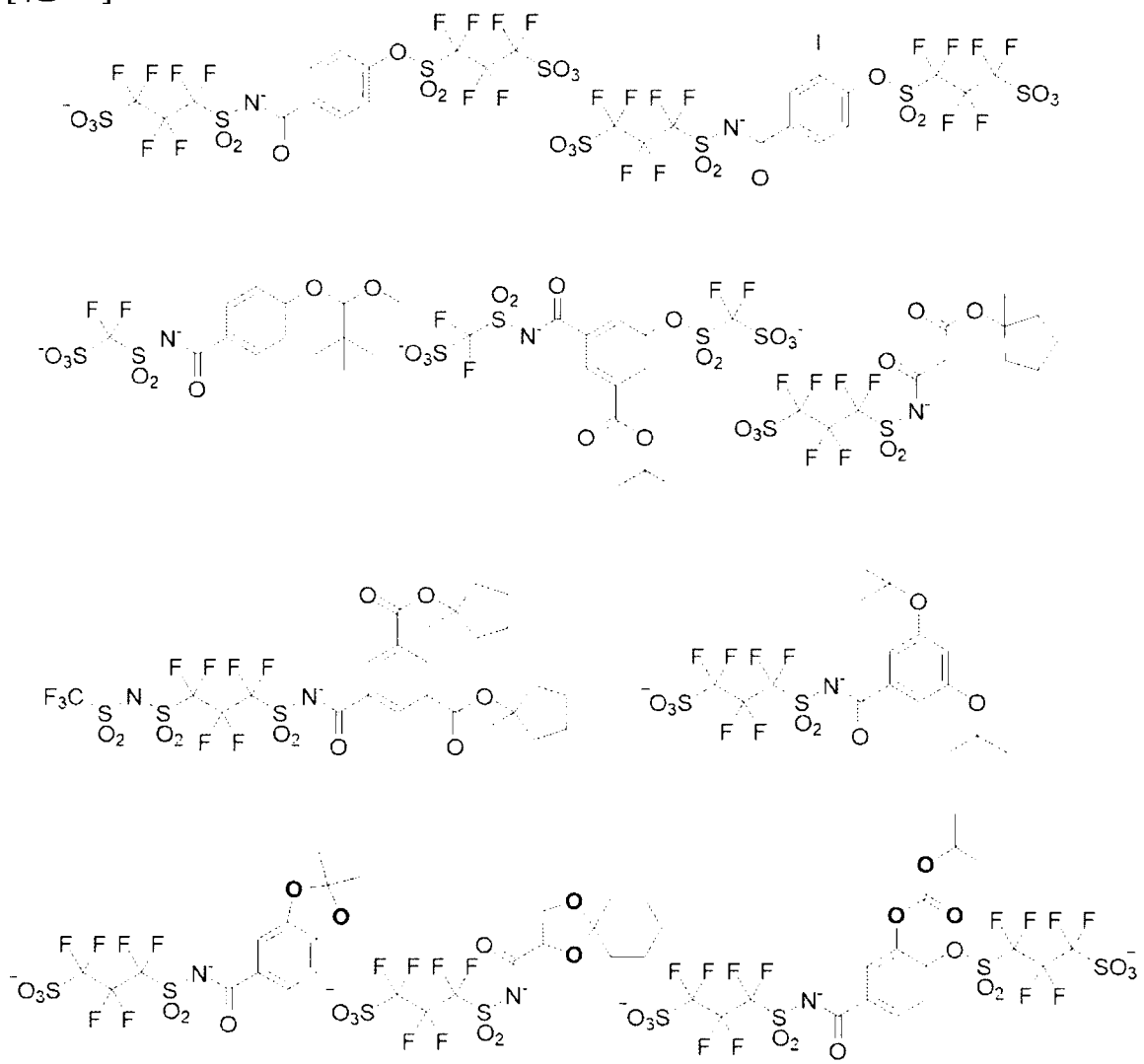
【0149】

[化24]



【0150】

[化25]



【0151】

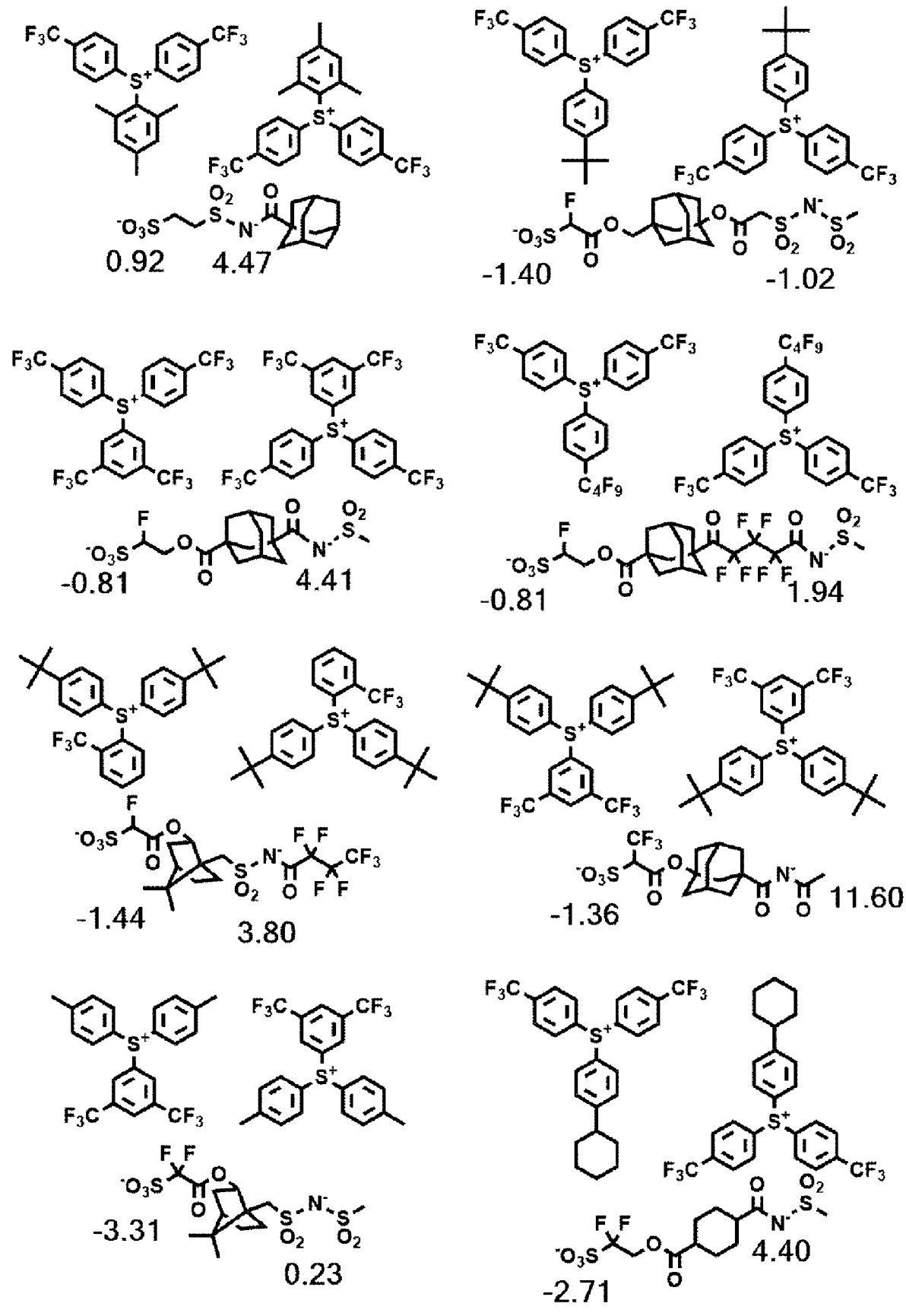
以下，例示特定化合物。

以下之特定化合物中之有機陽離子與有機陰離子之組合亦可適當替換。

特定化合物之有機陰離子上標附之數值表示來自各酸性部位之酸解離常數，上述各酸性部位係於有機陰離子中之各陰離子性官能基與代替有機陽離子之 H^+ 鍵結之情形時形成。

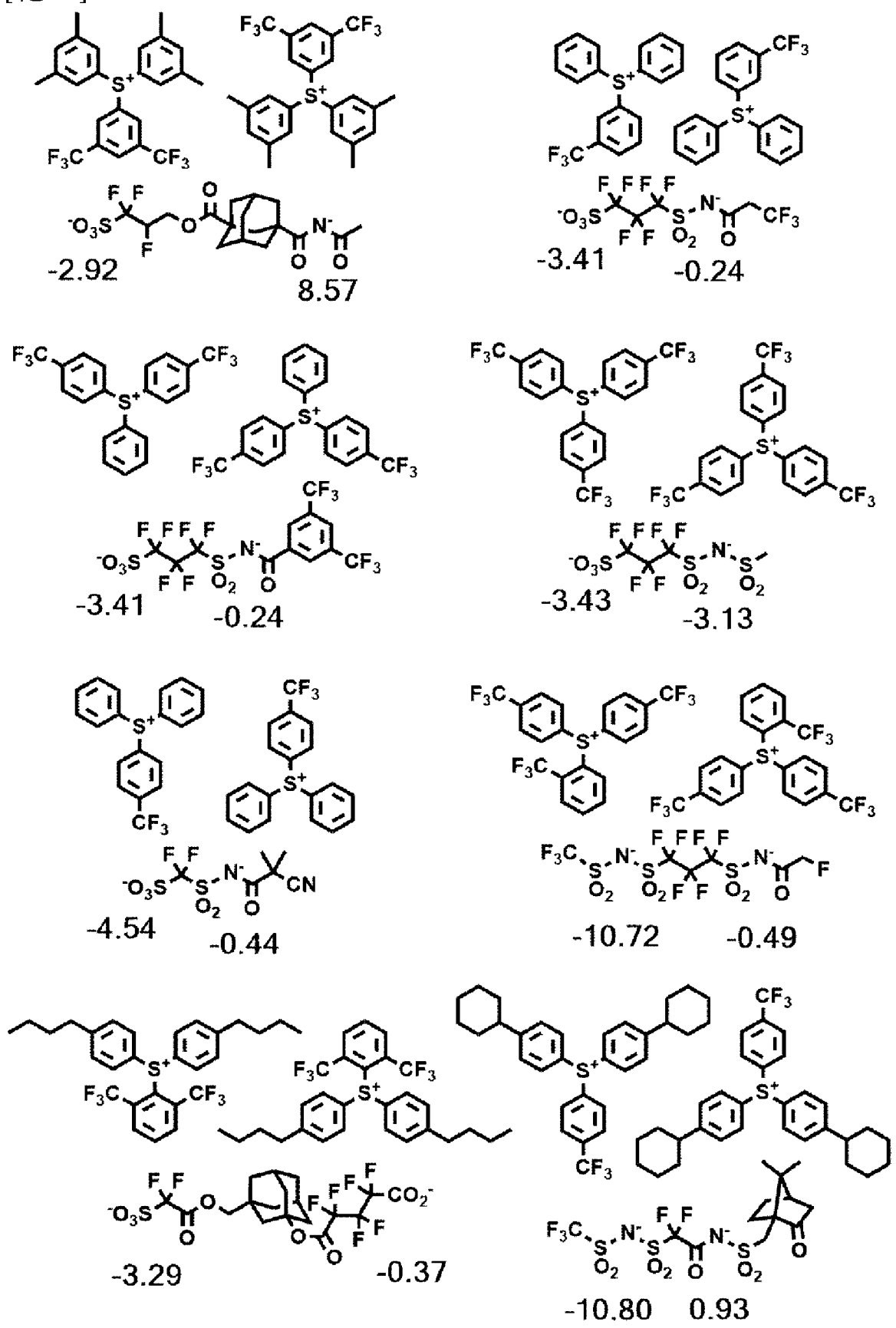
【0152】

[化26]



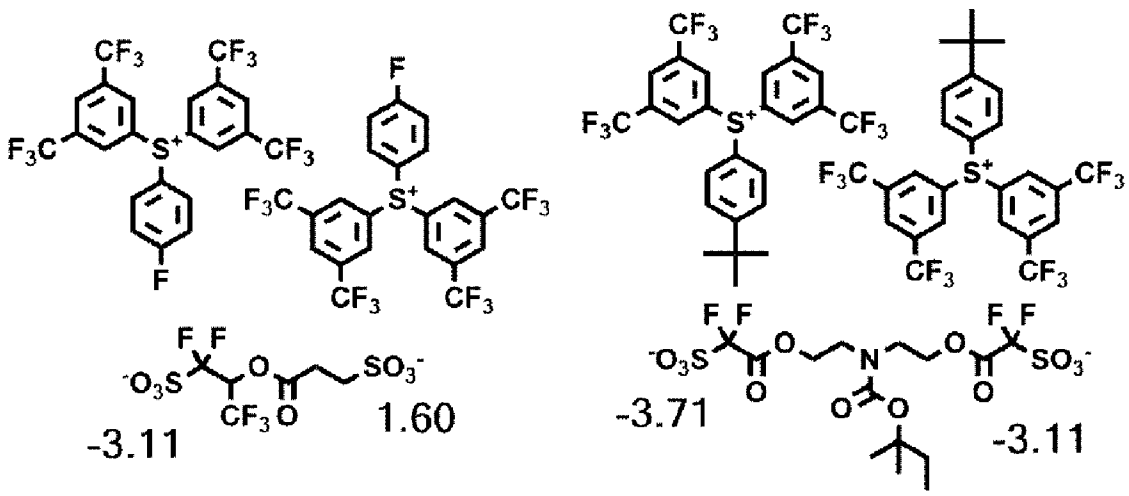
【0153】

[化27]



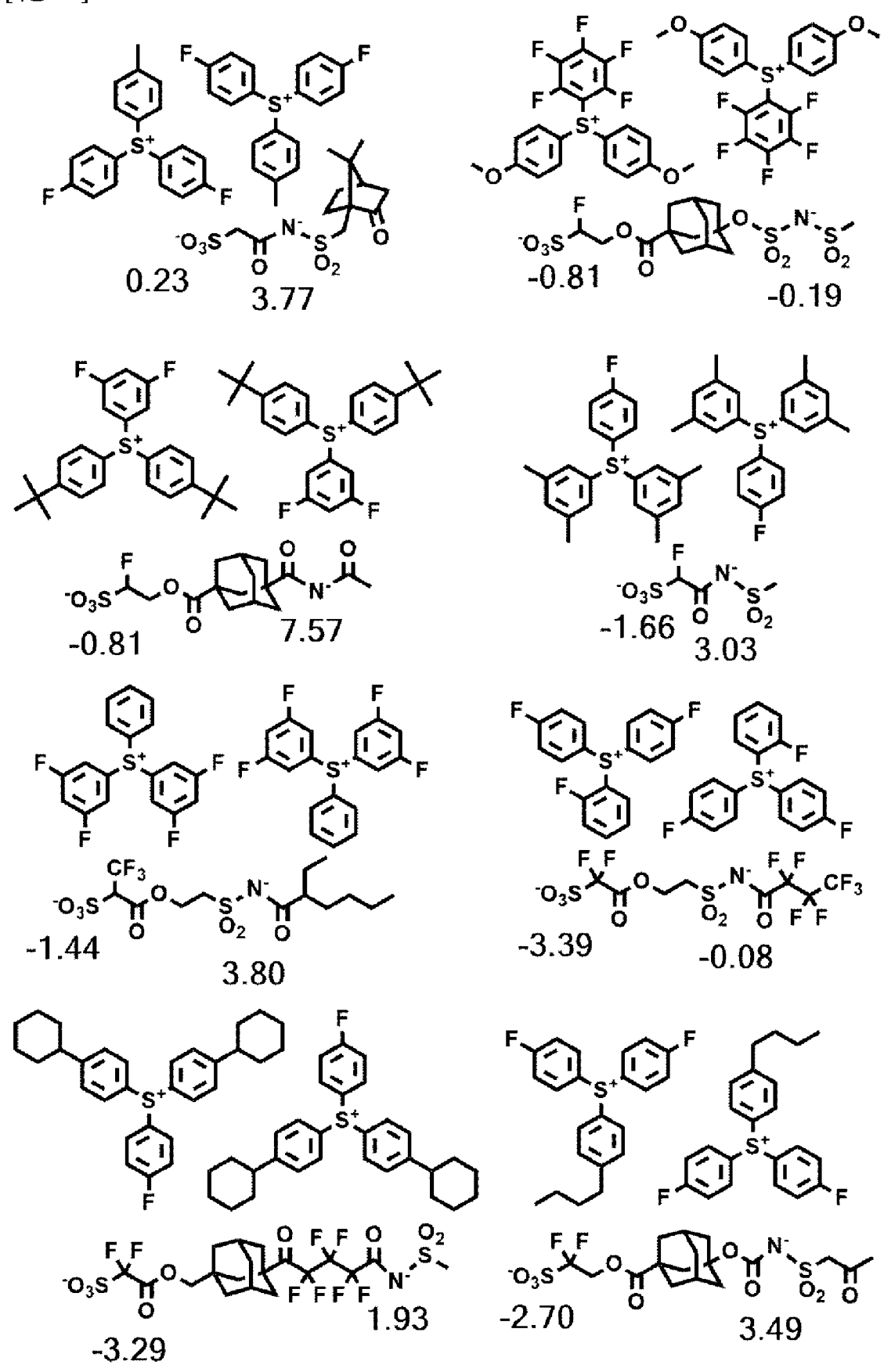
【0154】

[化28]



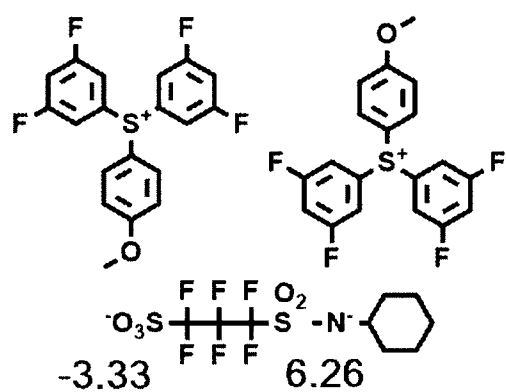
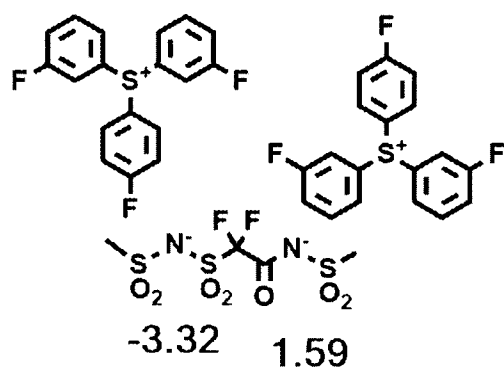
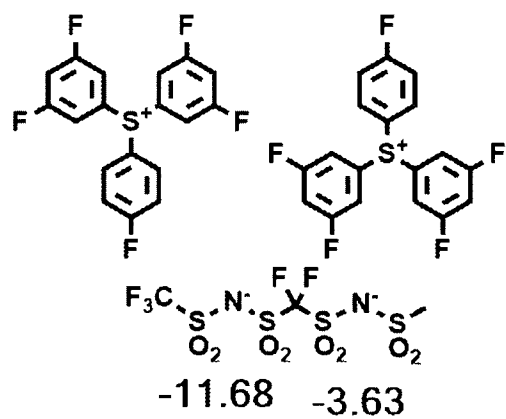
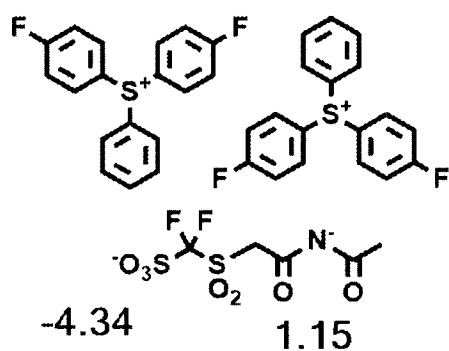
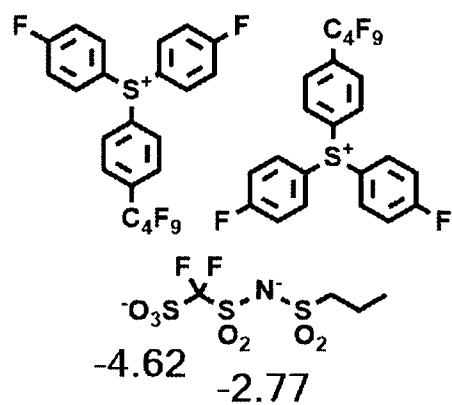
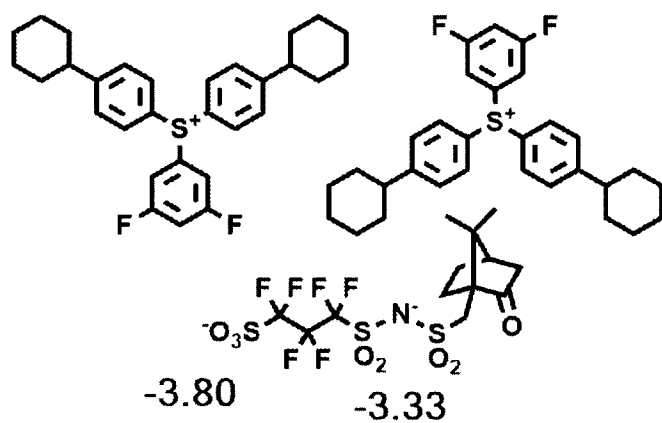
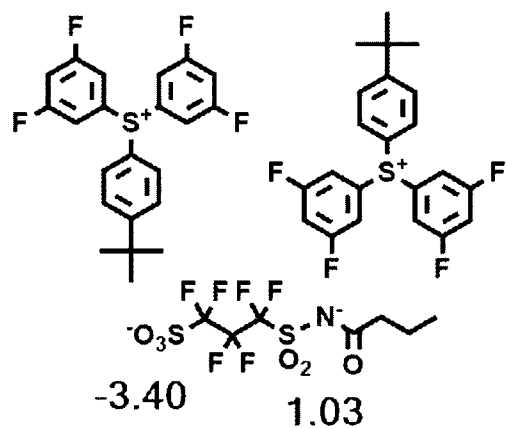
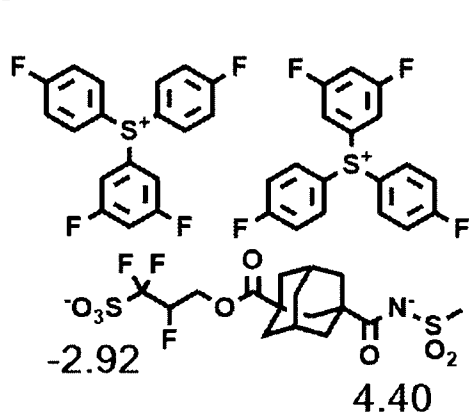
【0155】

[化29]



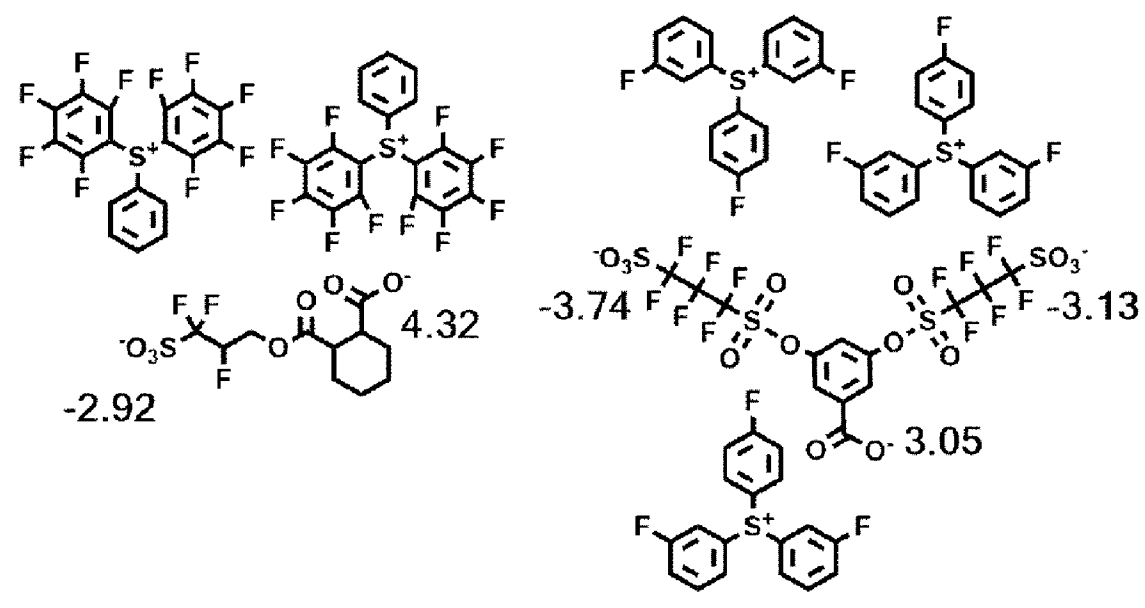
【0156】

[化30]



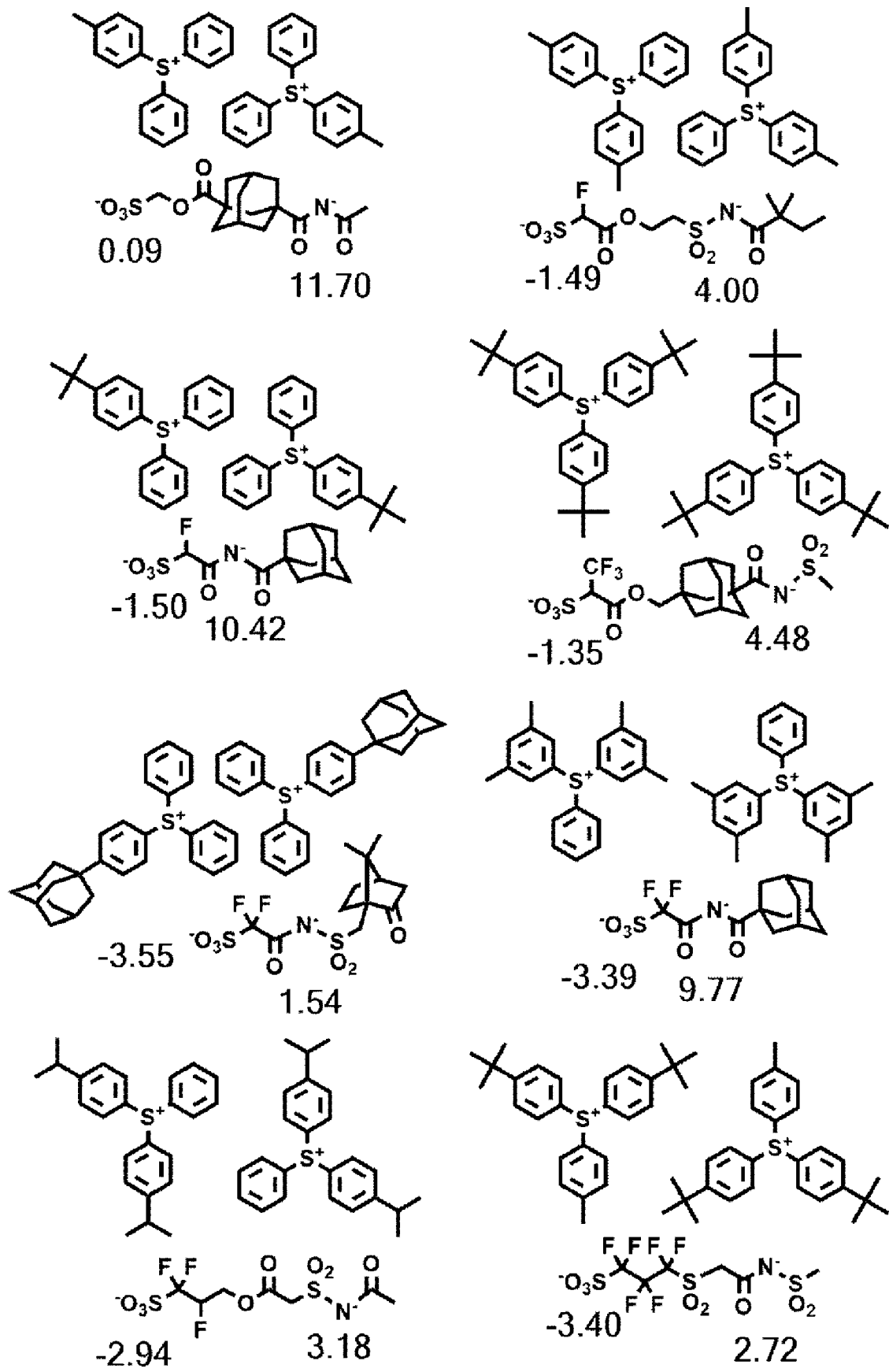
【0157】

[化31]



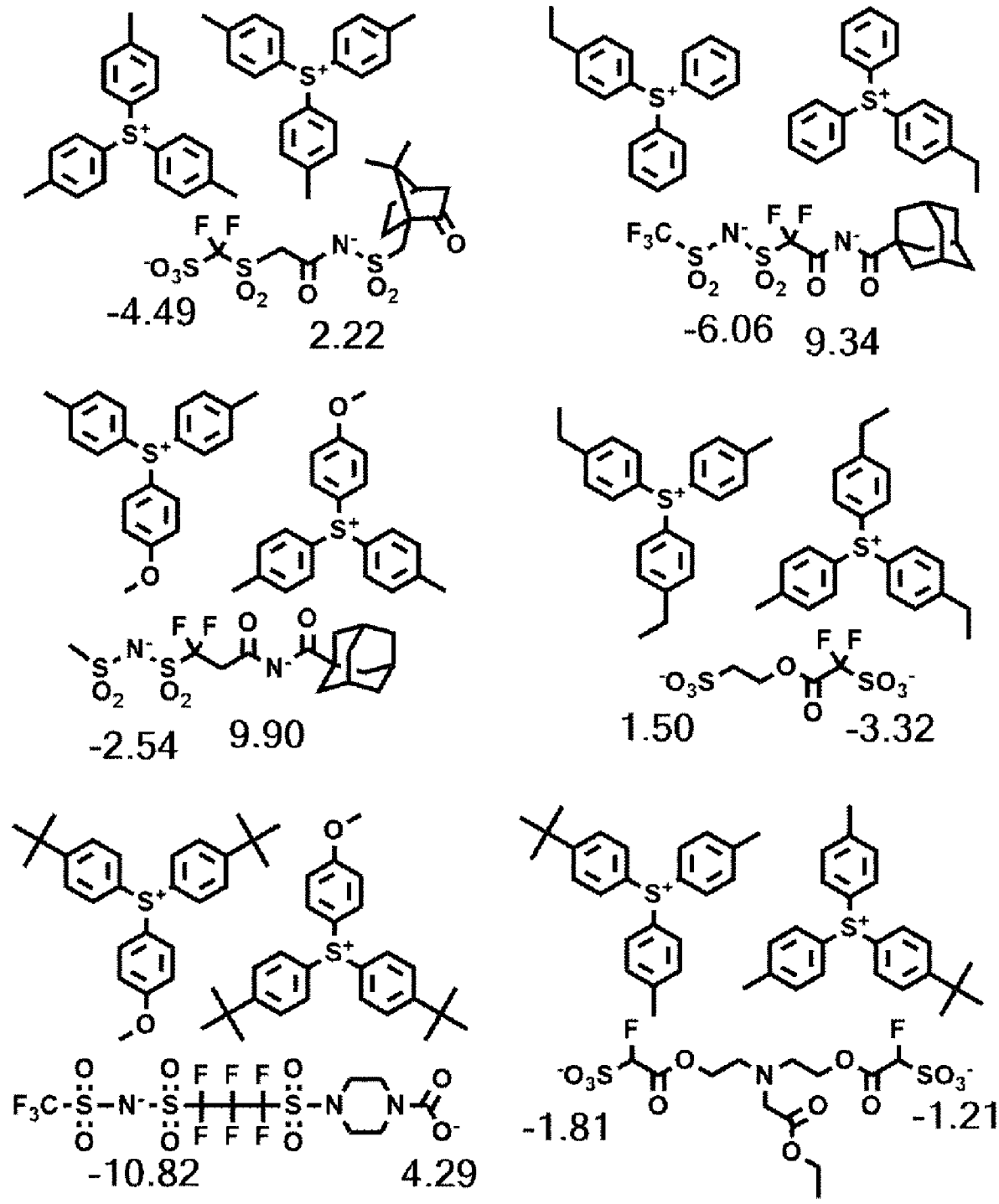
【0158】

[化32]



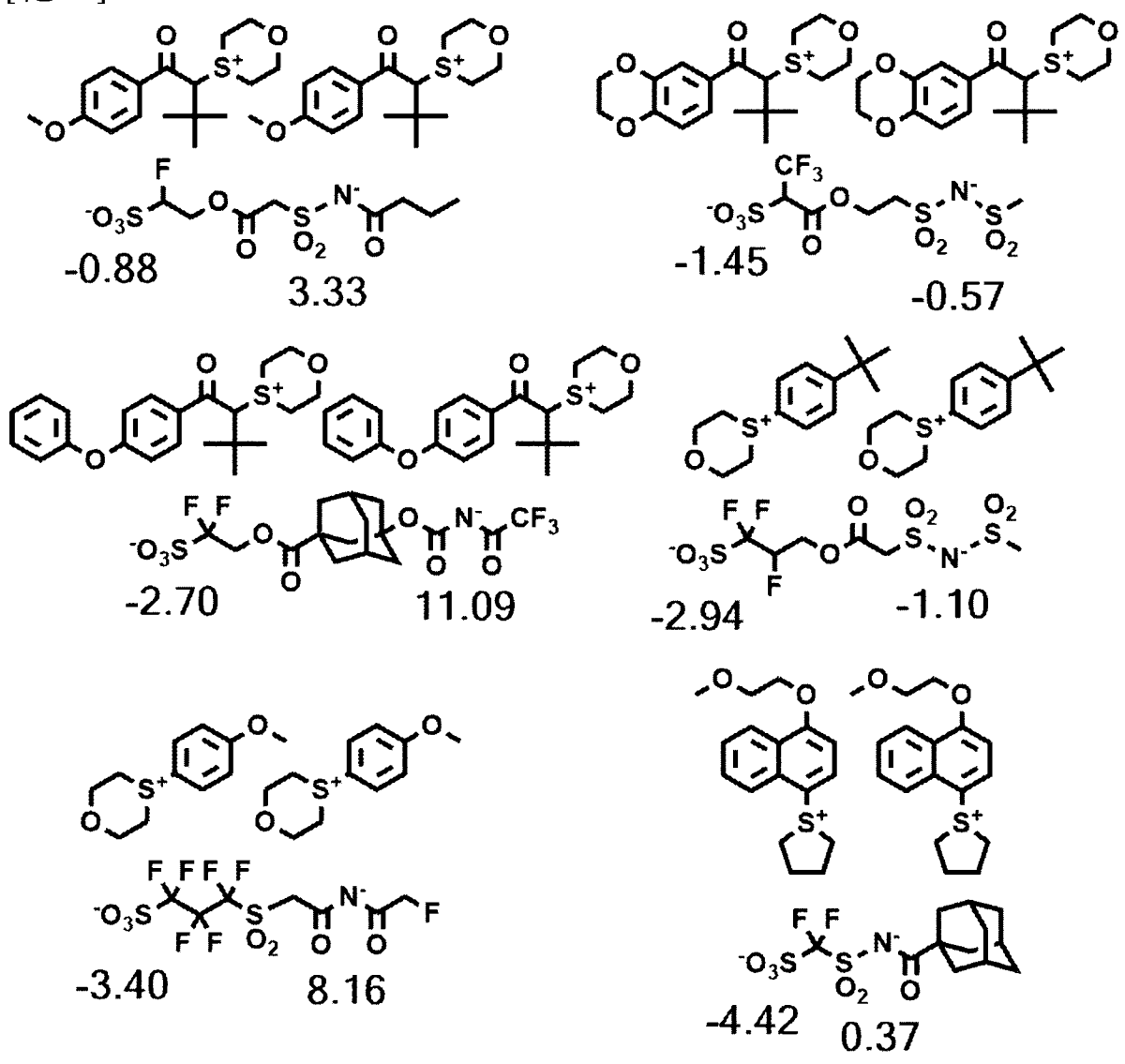
【0159】

[化33]



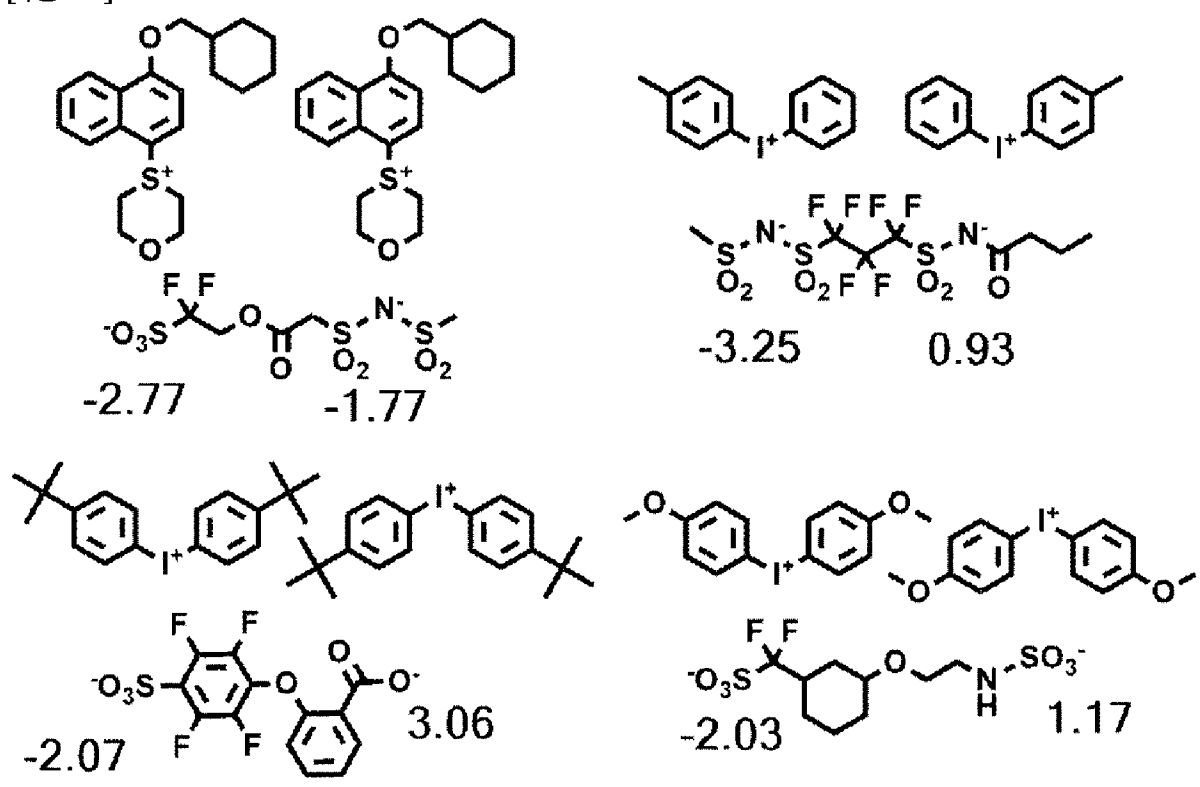
【0160】

[化34]



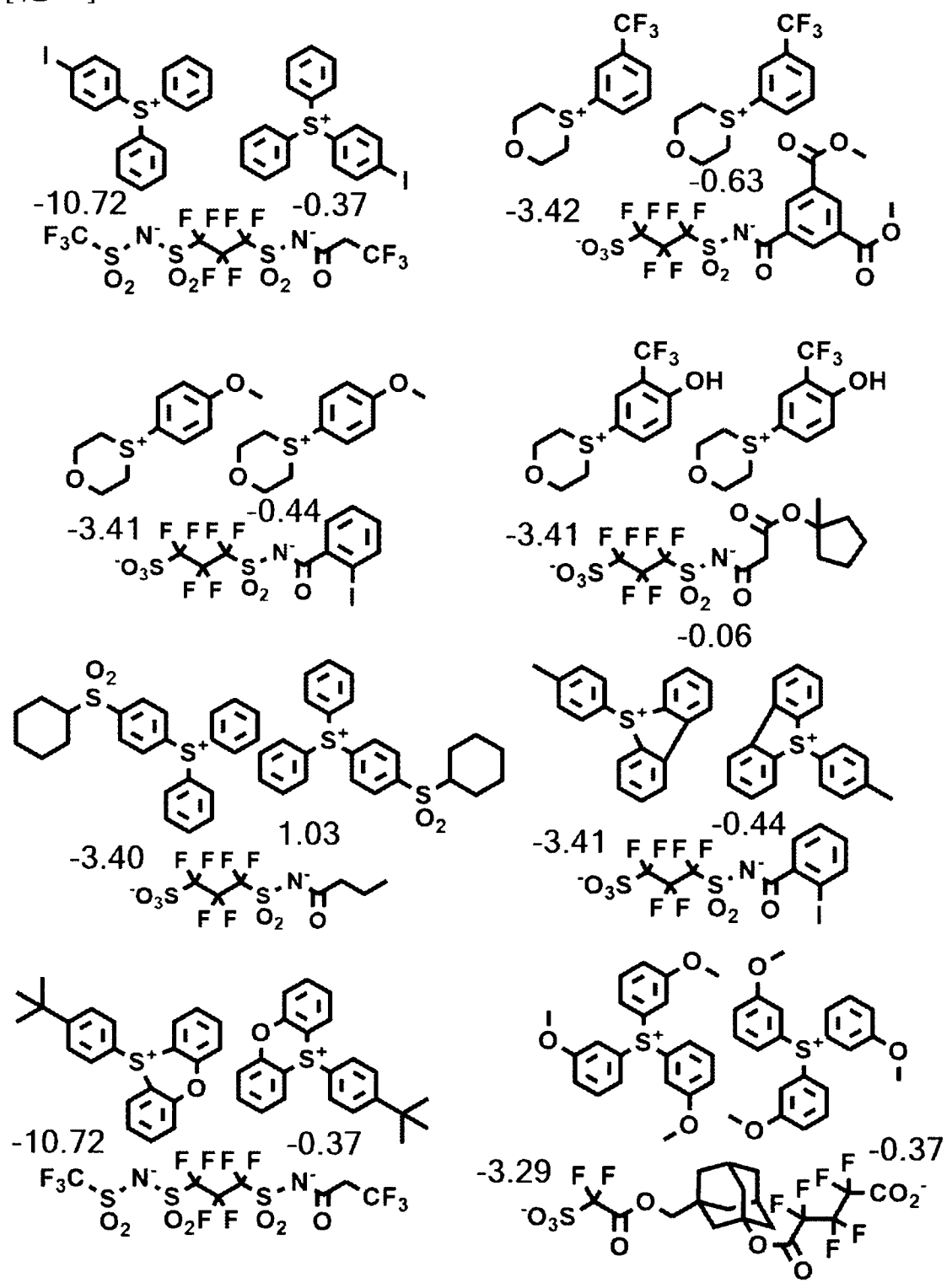
【0161】

[化35]



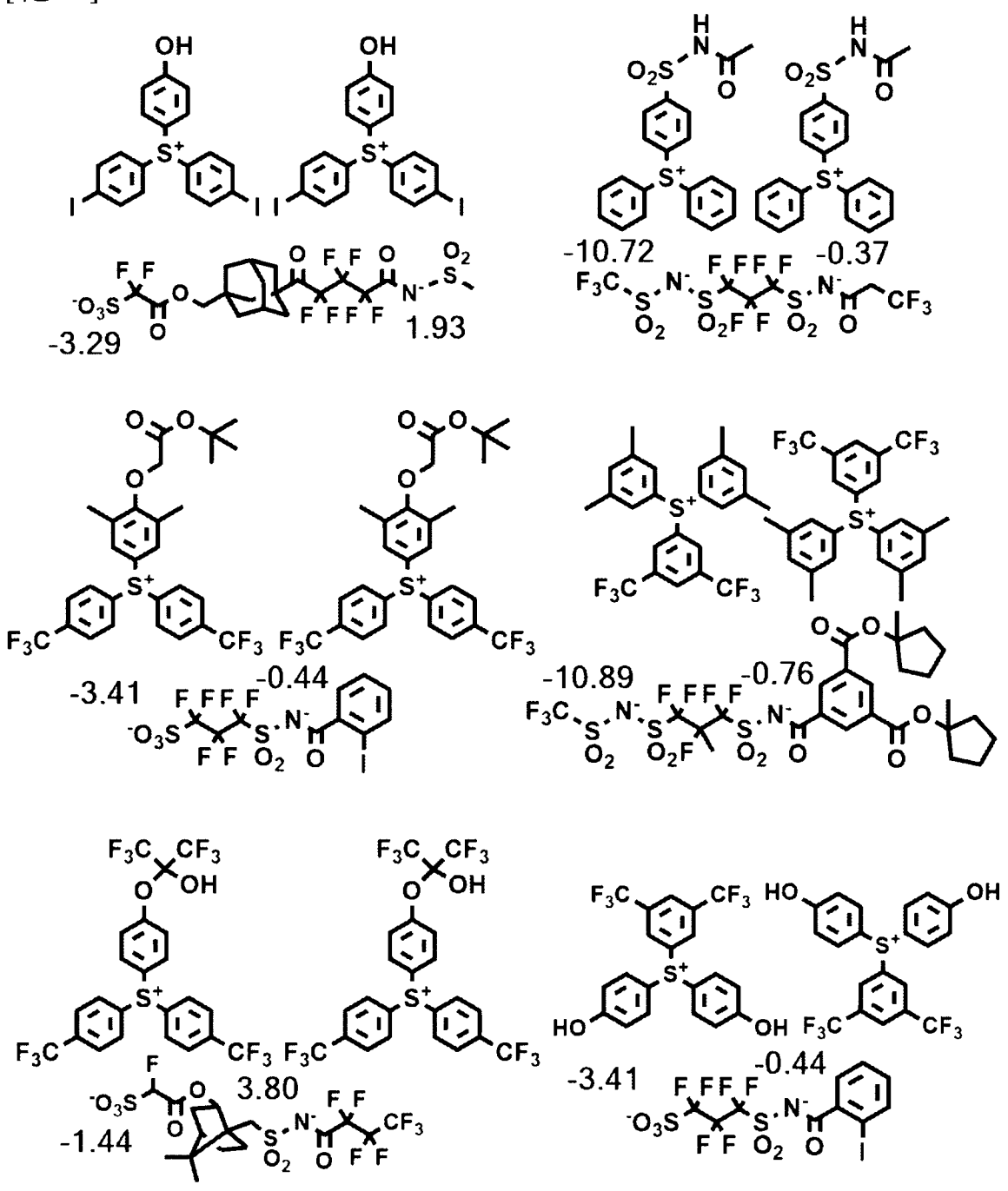
【0162】

[化36]



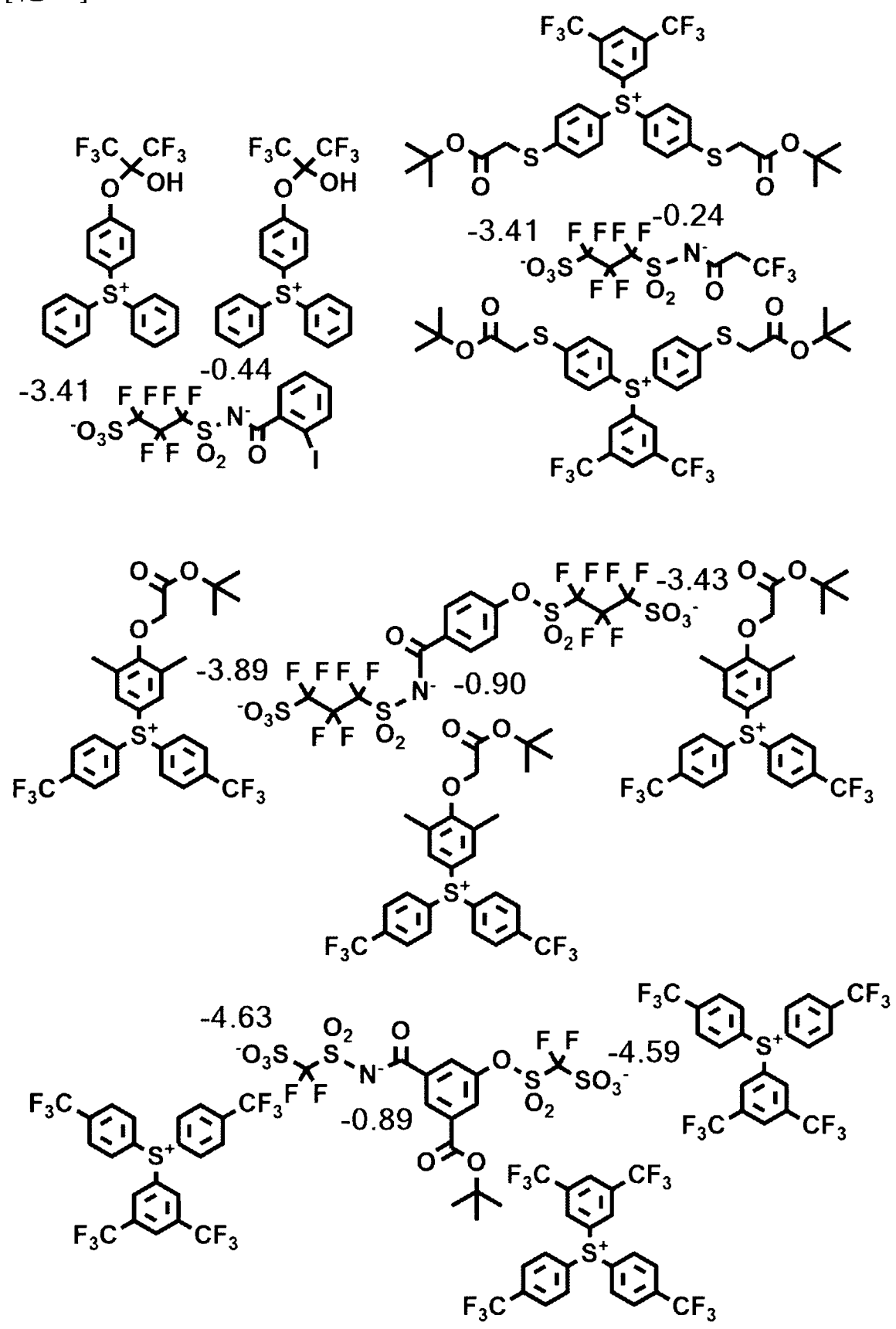
【0163】

[化37]



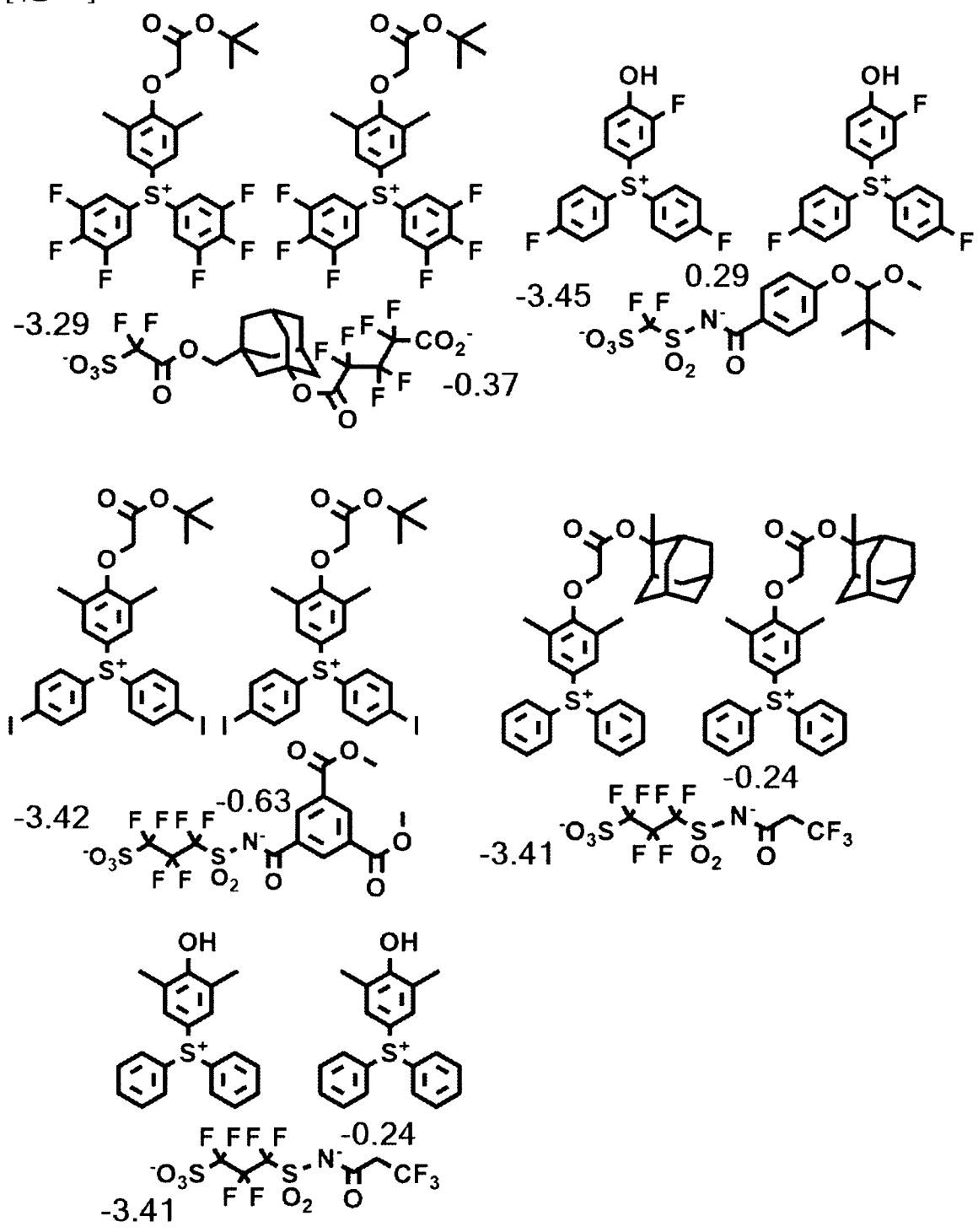
【0164】

[化38]



【0165】

[化39]



【0166】**<酸分解性樹脂(樹脂(A))>**

本發明之光阻劑組成物包含藉由酸之作用分解而極性增大之樹脂(以下，亦稱為「酸分解性樹脂」或「樹脂(A)」)。

即，於本發明之圖案形成方法中，典型而言，於採用鹼性顯影液作為顯影液之情形時，較佳地形成正型圖案，於採用有機系顯影液作為顯影液之情形時，較佳地形成負型圖案。

樹脂(A)通常包含藉由酸之作用分解而極性增大之基(以下，亦稱為「酸分解性基」)，較佳為包含具有酸分解性基之重複單元。

【0167】**(具有酸分解性基之重複單元)**

酸分解性基係指藉由酸之作用分解而產生極性基之基。酸分解性基較佳為具有利用藉由酸之作用而脫離之脫離基來保護極性基之結構。即，樹脂(A)具有包含藉由酸之作用分解而產生極性基之基之重複單元。具有該重複單元之樹脂藉由酸之作用而極性增大，從而對於鹼性顯影液之溶解度增大，對於有機溶劑之溶解度減少。

作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如可列舉羧基、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)(烷羰基)亞甲基、(烷基磺醯基)(烷羰基)醯亞胺基、雙(烷羰基)亞甲基、雙(烷羰基)醯亞胺基、雙(烷基磺醯基)亞甲基、雙(烷基磺醯基)醯亞胺基、三(烷羰基)亞甲基、及三(烷基磺醯基)亞甲基等酸性基、以及醇性羥基等。

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

【0168】

作為藉由酸之作用而脫離之脫離基，例如可列舉式(Y1)～(Y4)所表示之基。

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

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

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

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

【0169】

式(Y1)及式(Y2)中， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 分別獨立地表示烷基(直鏈狀或者支鏈狀)或環烷基(單環或者多環)、烯基(直鏈狀或者支鏈狀)、或芳基(單環或者多環)。若可能，則該等基亦較佳為具有包含氟原子或氟原子之基作為取代基。

再者，於 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 全部為烷基(直鏈狀或者支鏈狀)之情形時，較佳為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中至少2個為甲基。

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

$\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中之2個亦可鍵結而形成單環或多環。

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

作為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 之環烷基，較佳為環戊基、及環己基等單環之環烷基、以及降萘基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環之環烷基。

作為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 之芳基，較佳為碳數6～10之芳基，例如可列舉苯基、

萘基、及蒽基等。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 之烯基，較佳為乙烯基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中之2個鍵結而形成之環，較佳為環烷基。作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中之2個鍵結而形成之環烷基，較佳為環戊基、或者環己基等單環之環烷基、或降萘基、四環癸基、四環十二烷基、或者金剛烷基等多環之環烷基，更佳為碳數5~6之單環之環烷基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 中之2個鍵結而形成之環烷基中，例如構成環之1個亞甲基亦可被取代為氧原子等雜原子、羰基等具有雜原子之基、或亞乙烯基。又，該等環烷基中，構成環烷烴環之1個以上之伸乙基亦可被取代為伸乙烯基。

式(Y1)或式(Y2)所表示之基亦較佳為例如 R_{x1} 為甲基或乙基且 R_{x2} 與 R_{x3} 鍵結而形成上述環烷基之態樣。

【0170】

式(Y3)中， $R_{36} \sim R_{38}$ 分別獨立地表示氫原子或1價有機基。 R_{37} 與 R_{38} 亦可相互鍵結而形成環。作為1價有機基，可列舉烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基等。 R_{36} 亦較佳為氫原子。

再者，上述烷基、環烷基、芳基、及芳烷基中亦可含有氧原子等雜原子及/或羰基等具有雜原子之基。例如，上述烷基、環烷基、芳基、及芳烷基中，例如1個以上之亞甲基亦可被取代為氧原子等雜原子及/或羰基等具有雜原子之基。

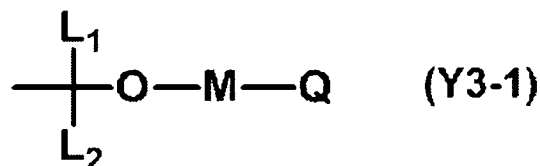
又， R_{38} 亦可與重複單元之主鏈所具有之其他取代基相互鍵結而形成環。 R_{38} 與重複單元之主鏈所具有之其他取代基相互鍵結而形成之基較佳為亞甲基等伸烷基。

【0171】

作為式(Y3)，較佳為下述式(Y3-1)所表示之基。

【0172】

[化40]



【0173】

此處， L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或將該等組合所成之基(例如將烷基與芳基組合所成之基)。

M 表示單鍵或2價連結基。

Q 表示可包含雜原子之烷基、可包含雜原子之環烷基、可包含雜原子之芳基、胺基、銨基、巯基、氰基、醛基、或將該等組合所成之基(例如將烷基與環烷基組合所成之基)。

烷基及環烷基中，例如1個亞甲基亦可被取代為氧原子等雜原子、或羰基等具有雜原子之基。

再者，較佳為 L_1 及 L_2 中之一者為氫原子且另一者為烷基、環烷基、芳基、或將伸烷基與芳基組合所成之基。

Q 、 M 、及 L_1 之至少2個亦可鍵結而形成環(較佳為5員或者6員環)。 Q 亦可與酸基之一部分鍵結而形成環，上述酸基由式(Y3-1)所表示之基進行保護。 Q 亦可與重複單元之主鏈鍵結而形成環。

就圖案之微細化之方面而言， L_2 較佳為二級或三級烷基，更佳為三級烷基。作為二級烷基，可列舉異丙基、環己基或降萘基，作為三級烷基，可列舉第三丁基或金剛烷基。於該等態樣中， Tg (玻璃轉移溫度)及活

化能變高，因此，除了能夠確保膜強度以外，亦能夠抑制灰霧。

【0174】

式(Y4)中，Ar表示芳香環基。Rn表示烷基、環烷基、或芳基。Rn與Ar亦可相互鍵結而形成非芳香族環。Ar更佳為芳基。

【0175】

就重複單元之酸分解性優異之方面而言，於保護極性基之脫離基中，於非芳香族環與極性基(或其殘基)直接鍵結之情形時，亦較佳為上述非芳香族環中與上述極性基(或其殘基)直接鍵結之環員原子的相鄰環員原子不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

【0176】

藉由酸之作用而脫離之脫離基亦可為下述通式(B)中之「-O(Ry₁)(Ry₂)(Ry₃)」所表示之基。

【0177】

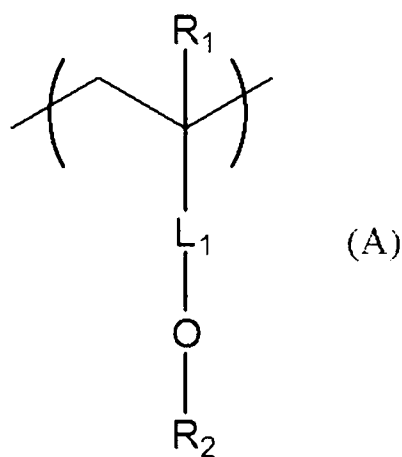
除此以外，藉由酸之作用而脫離之脫離基亦可為如3-甲基-2-環戊烯基之具有取代基(烷基等)之2-環戊烯基、及如1,1,4,4-四甲基環己基之具有取代基(烷基等)之環己基。

【0178】

作為具有酸分解性基之重複單元，亦較佳為式(A)所表示之重複單元。

【0179】

[化41]



【0180】

L_1 表示可具有氟原子或碘原子之2價連結基， R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、可具有氟原子或者碘原子之烷基、或可具有氟原子或者碘原子之芳基， R_2 表示藉由酸之作用而脫離且可具有氟原子或碘原子之脫離基。其中， L_1 、 R_1 、及 R_2 中至少1個具有氟原子或碘原子。

L_1 表示可具有氟原子或碘原子之2價連結基。作為可具有氟原子或碘原子之2價連結基，可列舉-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、可具有氟原子或碘原子之烴基(例如伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基等)、及該等複數個連結而成之連結基等。其中，作為 L_1 ，較佳為-CO-、或-伸芳基-具有氟原子或者碘原子之伸烷基-。

作為伸芳基，較佳為伸苯基。

伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。伸烷基之碳數並無特別限制，較佳為1~10，更佳為1~3。

具有氟原子或碘原子之伸烷基所含之氟原子及碘原子之合計數量並無特別限制，較佳為2以上，更佳為2~10，進而較佳為3~6。

【0181】

R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、可具有氟原子或者碘原子之烷基、或可具有氟原子或者碘原子之芳基。

烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。烷基之碳數並無特別限制，較佳為1~10，更佳為1~3。

具有氟原子或碘原子之烷基所含之氟原子及碘原子之合計數量並無特別限制，較佳為1以上，更佳為1~5，進而較佳為1~3。

上述烷基亦可包含鹵素原子以外之氧原子等雜原子。

【0182】

R₂表示藉由酸之作用而脫離且可具有氟原子或碘原子之脫離基。

作為脫離基，例如可列舉上述式(Y1)~(Y4)所表示之基。

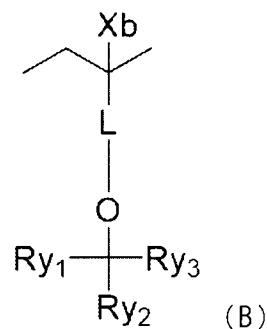
【0183】

作為具有酸分解性基之重複單元，亦較佳為具有含不飽和鍵之酸分解性基之重複單元。

作為具有含不飽和鍵之酸分解性基之重複單元，較佳為通式(B)所表示之重複單元。

【0184】

[化42]



【0185】

通式(B)中，

Xb表示氫原子、鹵素原子、或可具有取代基之烷基。

L表示單鍵、或可具有取代基之2價連結基。

$Ry_1 \sim Ry_3$ 分別獨立地表示直鏈狀、支鏈狀之烷基、單環狀、多環狀之環烷基、烯基、炔基、單環或者多環之芳基。其中， $Ry_1 \sim Ry_3$ 中至少1個表示烯基、炔基、單環或者多環之環烯基、單環或者多環之芳基。

$Ry_1 \sim Ry_3$ 中之2個亦可鍵結而形成單環或多環(單環或多環之環烷基、環烯基等)。

於 $Ry_1 \sim Ry_3$ 中之2個鍵結而形成環烯基且上述環烯基於相對於通式(B)中明示之-O-之 β 碳及 γ 碳上形成伸乙烯基之情形時， $Ry_1 \sim Ry_3$ 中之其餘一個亦可為氫原子。

【0186】

作為由Xb表示之可具有取代基之烷基，例如可列舉甲基或 $-CH_2-R_{11}$ 所表示之基。 R_{11} 表示鹵素原子(氟原子等)、羥基或1價有機基，例如可列舉可經鹵素原子取代之碳數5以下之烷基、可經鹵素原子取代之碳數5以下之醯基、及可經鹵素原子取代之碳數5以下之烷氧基，較佳為碳數3以下之烷基，更佳為甲基。作為Xb，較佳為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、或羥甲基。

【0187】

作為L之2價連結基，可列舉-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-基、-COO-Rt-CO-基、-Rt-CO-基、及-O-Rt-基等。式中，Rt表示伸烷基、伸環烷基、或芳香環基。

L較佳為-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-CO-基、-Rt-CO-基。Rt亦可具有例如鹵素原子或羥基、烷氧基等取代基，較佳為芳香族基。

【0188】

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 之烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁

基、異丁基、及第三丁基等碳數1~4之烷基。

作為 $R_{y1} \sim R_{y3}$ 之環烷基，較佳為環戊基、及環己基等單環之環烷基、或降萘基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環之環烷基。

作為 $R_{y1} \sim R_{y3}$ 之芳基，較佳為碳數6~10之芳基，例如可列舉苯基、萘基、及蒽基等。

作為 $R_{y1} \sim R_{y3}$ 之烯基，較佳為乙烯基。

作為 $R_{y1} \sim R_{y3}$ 之炔基，較佳為乙炔基。

作為 $R_{y1} \sim R_{y3}$ 之環烯基，較佳為於環戊基、及環己基等單環之環烷基之一部分包含雙鍵之結構。

作為 $R_{y1} \sim R_{y3}$ 中之2個鍵結而形成之環烷基，較佳為環戊基、及環己基等單環之環烷基，除此以外，亦較佳為降萘基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環之環烷基。其中，較佳為碳數5~6之單環之環烷基。

$R_{y1} \sim R_{y3}$ 中之2個鍵結而形成之環烷基、或環烯基中，例如構成環之1個亞甲基亦可被取代為氧原子等雜原子、羰基、 $-\text{SO}_2$ -基、 $-\text{SO}_3$ -基等具有雜原子之基、或亞乙烯基、或其等之組合。又，該等環烷基或環烯基中，構成環烷烴環或環烯烴環之1個以上之伸乙基亦可被取代為伸乙烯基。

通式(B)所表示之重複單元較佳為例如 R_{y1} 為甲基、乙基、乙烯基、烯丙基、芳基且 R_{y2} 與 R_{x3} 鍵結而形成上述環烷基、環烯基之態樣。

【0189】

於上述各基具有取代基之情形時，作為取代基，例如可列舉烷基(碳數1~4)、鹵素原子、羥基、烷氧基(碳數1~4)、羧基、及烷氧羰基(碳數

2~6)等。取代基中之碳數較佳為8以下。

【0190】

作為通式(B)所表示之重複單元，較佳為酸分解性(甲基)丙烯酸三級酯系重複單元(Xb表示氫原子或甲基且L表示-CO-基之重複單元)、酸分解性羥基苯乙烯三級烷基醚系重複單元(Xb表示氫原子或甲基且L表示苯基之重複單元)、酸分解性苯乙烯羧酸三級酯系重複單元(Xb表示氫原子或甲基且L表示-Rt-CO-基(Rt為芳香族基)之重複單元)。

【0191】

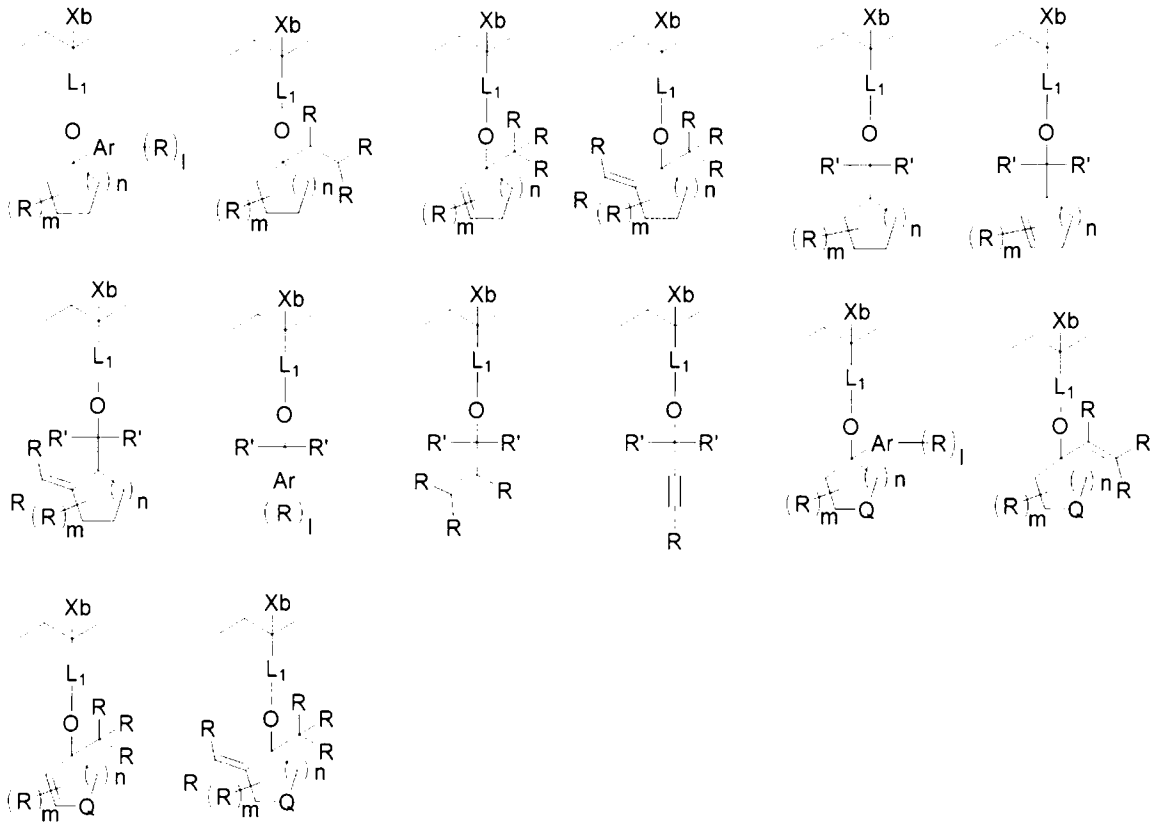
具有含不飽和鍵之酸分解性基之重複單元的含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為15莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，進而較佳為30莫耳%以上。又，作為其上限值，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，尤佳為60莫耳%以下。

【0192】

以下示出具有含不飽和鍵之酸分解性基之重複單元之具體例，但本發明並不限制於此。再者，式中，Xb、L₁表示上文記載之取代基、連結基之任一者，Ar表示芳香族基，R表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基(-OCOR'''或-COOR'''：R'''係碳數1~20之烷基或氟化烷基)、或羧基等取代基，R'表示直鏈狀、支鏈狀之烷基、單環狀、多環狀之環烷基、烯基、炔基、單環或者多環之芳基，Q表示氧原子等雜原子、羰基、-SO₂-基、-SO₃-基等具有雜原子之基、亞乙烯基、或其等之組合，l、n、m表示0以上之整數。

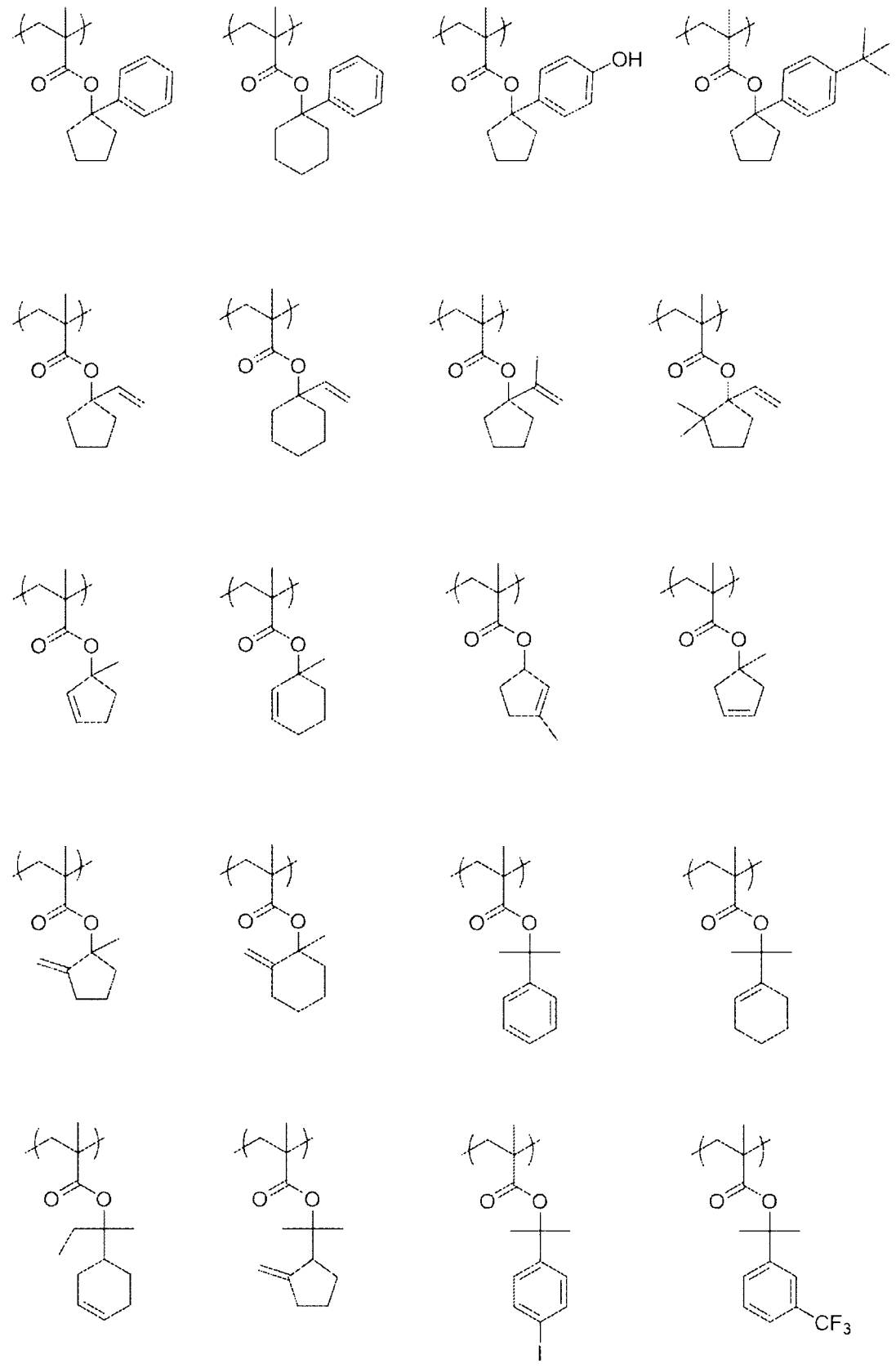
【0193】

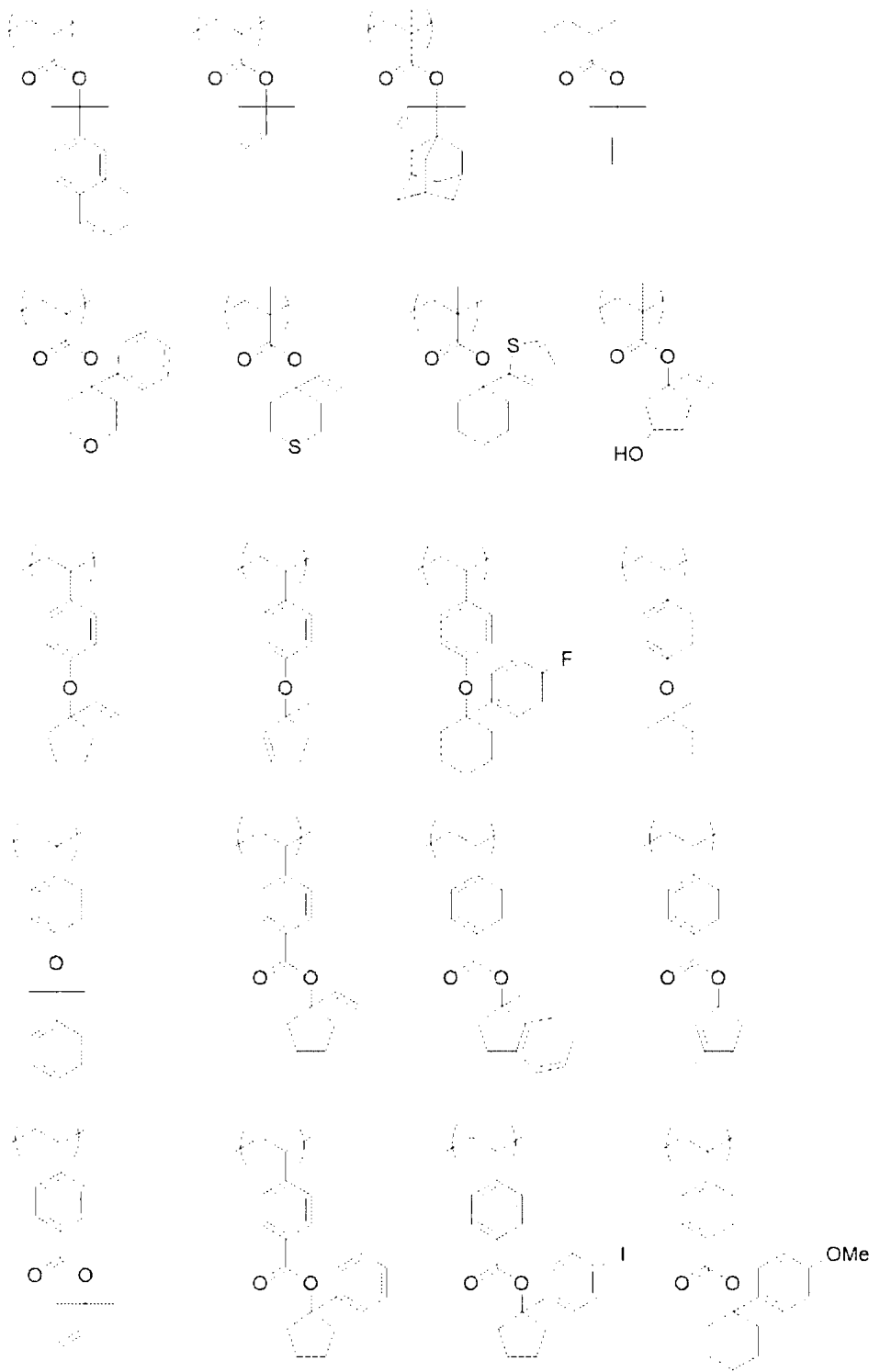
[化43]



【0194】

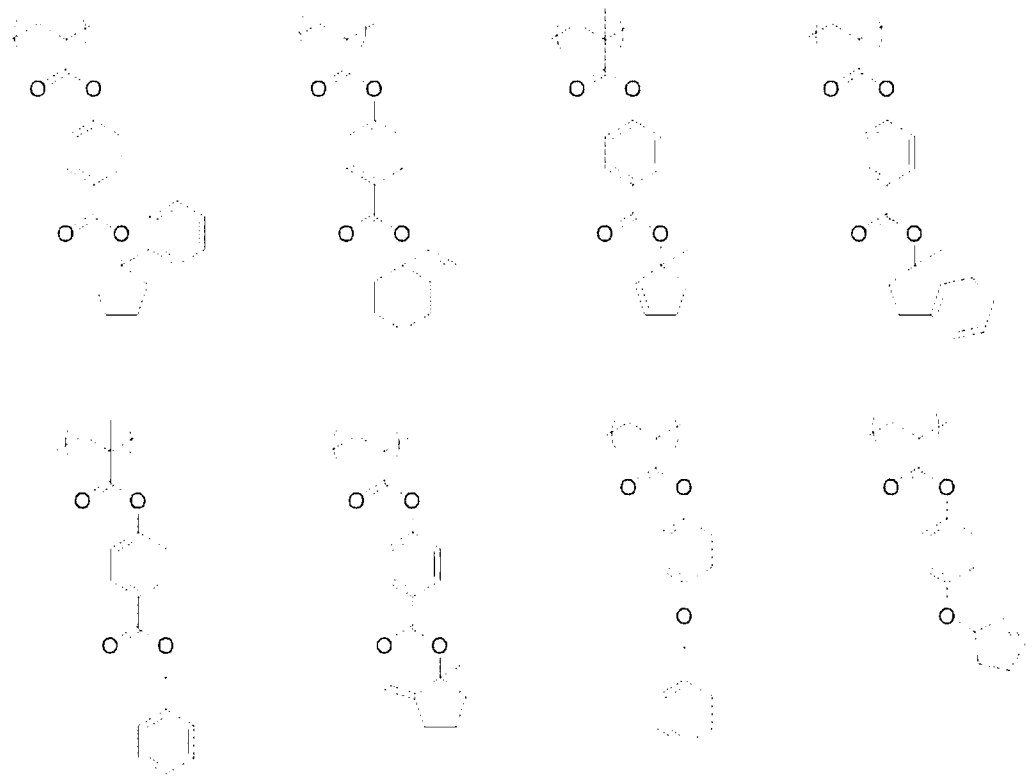
[化44]





【0195】

[化45]



【0196】

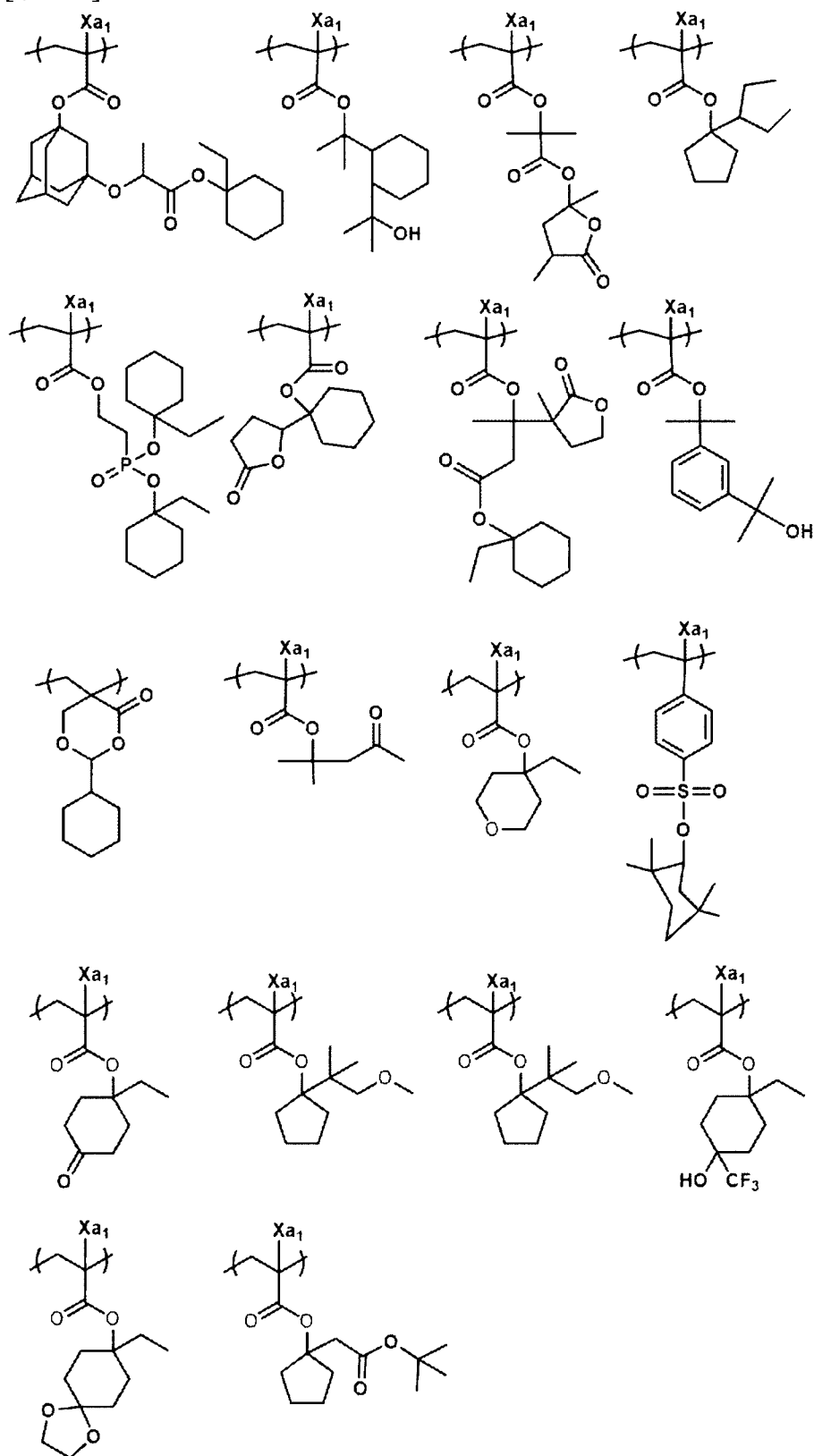
作為具有酸分解性基之重複單元，亦可使用例如日本專利特開2014-010245號公報之段落[0068]～[0108]中記載之重複單元，該等之內容被併入本說明書中。

【0197】

以下示出具有酸分解性基之重複單元之具體例，但本發明不限定於此。再者，式中， X_{a1} 表示H、 CH_3 、 CF_3 、及 CH_2OH 之任一者， R_{xa} 及 R_{xb} 分別表示碳數1～5之直鏈狀或支鏈狀之烷基。

【0198】

[化46]



【0199】

具有酸分解性基之重複單元之含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為15～95莫耳%，更佳為20～90莫耳%，進而較佳為20～85莫耳%。

【0200】

(具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基之重複單元)

樹脂(A)亦可包含具有選自由內酯基、磺內酯基、及碳酸酯基所組成之群中之至少1種之重複單元(以下，亦統稱為「具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基之重複單元」)。

具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基之重複單元亦較佳為不具有六氟丙醇基等酸基。

【0201】

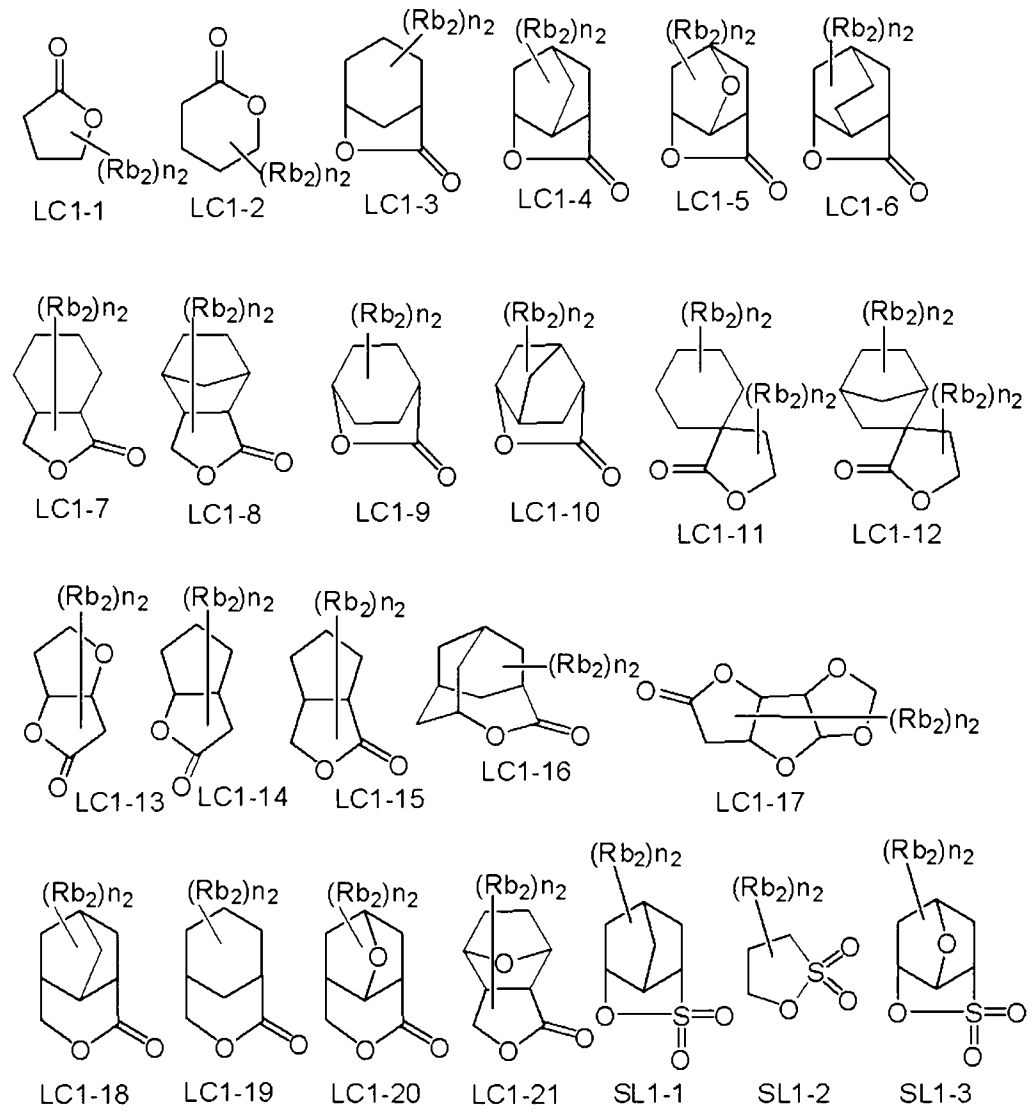
作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構即可。內酯結構或磺內酯結構較佳為5～7員環內酯結構或5～7員環磺內酯結構。其中，更佳為：以形成雙環結構或者螺環結構之形式於5～7員環內酯結構上縮合有其他環結構者；或者以形成雙環結構或者螺環結構之形式於5～7員環磺內酯結構上縮合有其他環結構者。

樹脂(A)較佳為包含具有內酯基或磺內酯基之重複單元，上述內酯基或磺內酯基係自下述通式(LC1-1)～(LC1-21)之任一者所表示之內酯結構、或下述通式(SL1-1)～(SL1-3)之任一者所表示之磺內酯結構的環員原子奪去1個以上之氫原子而成。

又，亦可於主鏈直接鍵結有內酯基或磺內酯基。例如，亦可內酯基或磺內酯基之環員原子構成樹脂(A)之主鏈。

【0202】

[化47]



【0203】

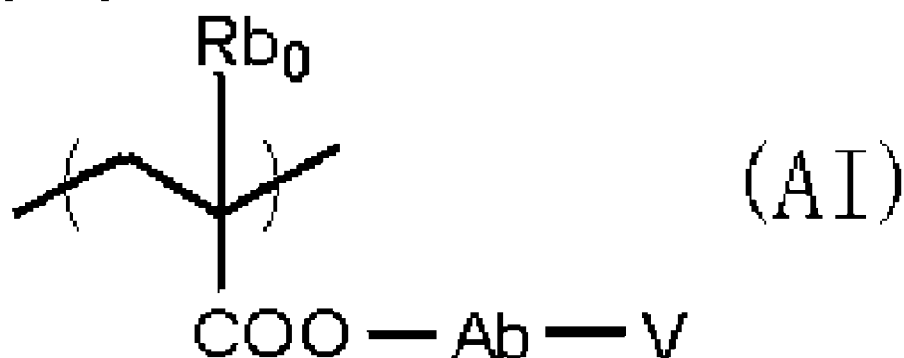
上述內酯結構或磺內酯結構部分亦可具有取代基(Rb₂)。作為較佳之取代基(Rb₂)，可列舉碳數1～8之烷基、碳數4～7之環烷基、碳數1～8之烷氧基、碳數1～8之烷氧羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基、及酸分解性基等。n₂表示0～4之整數。n₂為2以上之時，存在複數個之Rb₂亦可不同，又，存在複數個之Rb₂亦可彼此鍵結而形成環。

【0204】

作為包含具有通式(LC1-1)~(LC1-21)之任一者所表示之內酯結構或通式(SL1-1)~(SL1-3)之任一者所表示之磺內酯結構之基的重複單元，例如可列舉下述通式(AI)所表示之重複單元等。

【0205】

[化48]



【0206】

通式(AI)中， Rb_0 表示氫原子、鹵素原子、或碳數1~4之烷基。

作為 Rb_0 之烷基可具有之較佳取代基，可列舉經基、及鹵素原子。

作為 Rb_0 之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

Rb_0 較佳為氫原子或甲基。

Ab表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環之脂環烴結構之2價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將該等組合所成之2價基。其中，較佳為單鍵、或 $-Ab_1-CO_2-$ 所表示之連結基。 Ab_1 係直鏈狀或者支鏈狀之伸烷基、或單環或者多環之伸環烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基、或伸降萘基。

V表示自通式(LC1-1)~(LC1-21)之任一者所表示之內酯結構之環員原子奪去1個氫原子而成之基、或自通式(SL1-1)~(SL1-3)之任一者所表示之磺內酯結構之環員原子奪去1個氫原子而成之基。

【0207】

於具有內酯基或磺內酯基之重複單元存在光學異構體之情形時，可使用任一種光學異構體。又，可單獨使用1種光學異構體，亦可混合使用複數種光學異構體。於主要使用1種光學異構體之情形時，其光學純度(ee)較佳為90以上，更佳為95以上。

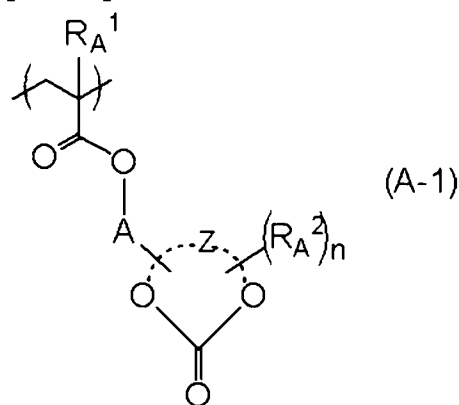
【0208】

作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。

作為具有環狀碳酸酯基之重複單元，較佳為下述通式(A-1)所表示之重複單元。

【0209】

[化49]



【0210】

通式(A-1)中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子、或1價有機基(較佳為甲基)。

n 表示0以上之整數。

R_A^2 表示取代基。於 n 為2以上之情形時，存在複數個之 R_A^2 可分別相同，亦可不同。

A表示單鍵或2價連結基。作為上述2價連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環之脂環烴結構之2價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將

該等組合所成之2價基。

Z表示與式中之-O-CO-O-所表示之基一起形成單環或多環的原子團。

【0211】

作為具有內酯基、或磺內酯基之重複單元，亦可使用例如日本專利特開2014-010245號公報之段落[0109]～[0120]中記載之重複單元，該等之內容被併入本說明書中。

作為具有碳酸酯基之重複單元，亦可使用例如日本專利特開2014-010245號公報之段落[0121]～[0132]中記載之重複單元，該等之內容被併入本說明書中。

【0212】

具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基之重複單元之含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為1～70莫耳%，更佳為5～65莫耳%，進而較佳為5～60莫耳%。

【0213】

(具有酸基之重複單元)

樹脂(A)亦可包含具有酸基之重複單元。

作為酸基，較佳為pKa為13以下之酸基。

作為酸基，例如較佳為羧基、酚性羥基、氟化醇基(較佳為六氟異丙醇基)、磺酸基、磺醯胺基、或異丙醇基等。

又，上述六氟異丙醇基可氟原子之1個以上(較佳為1～2個)被取代為氟原子以外之基(烷氧羰基等)。以此方式形成之-C(CF₃)(OH)-CF₂-亦較佳為作為酸基。又，亦可氟原子之1個以上被取代為氟原子以外之基而形成

包含-C(CF₃)(OH)-CF₂-之環。

具有酸基之重複單元較佳為與上述具有利用藉由酸之作用而脫離之脫離基來保護極性基的結構之重複單元、及下述具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基之重複單元不同的重複單元。

【0214】

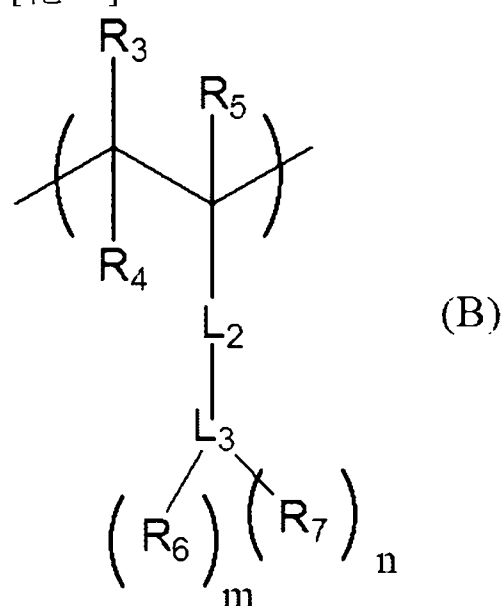
具有酸基之重複單元亦可具有氟原子或碘原子。

【0215】

作為具有酸基之重複單元，較佳為式(B)所表示之重複單元。

【0216】

[化50]



【0217】

R₃表示氫原子、或可具有氟原子或者碘原子之1價取代基。

作為可具有氟原子或碘原子之1價取代基，較佳為-L₄-R₈所表示之基。L₄表示單鍵、或酯基。R₈可列舉可具有氟原子或者碘原子之烷基、可具有氟原子或者碘原子之環烷基、可具有氟原子或者碘原子之芳基、或將該等組合所成之基。

【0218】

R_4 及 R_5 分別獨立地表示氫原子、氟原子、碘原子、或可具有氟原子或者碘原子之烷基。

【0219】

L_2 表示單鍵、或酯基。

L_3 表示 $(n + m + 1)$ 價之芳香族烴環基、或 $(n + m + 1)$ 價之脂環式烴環基。作為芳香族烴環基，可列舉苯環基、及萘環基。作為脂環式烴環基，可為單環，亦可為多環，例如可列舉環烷基環基。

R_6 表示羥基、或氟化醇基(較佳為六氟異丙醇基)。再者，於 R_6 為羥基之情形時， L_3 較佳為 $(n + m + 1)$ 價之芳香族烴環基。

R_7 表示鹵素原子。作為鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、或碘原子。

m 表示1以上之整數。 m 較佳為1~3之整數，較佳為1~2之整數。

n 表示0或1以上之整數。 n 較佳為0~4之整數。

再者， $(n + m + 1)$ 較佳為1~5之整數。

【0220】

具有酸基之重複單元亦可為包含(甲基)丙烯酸之重複單元。

【0221】

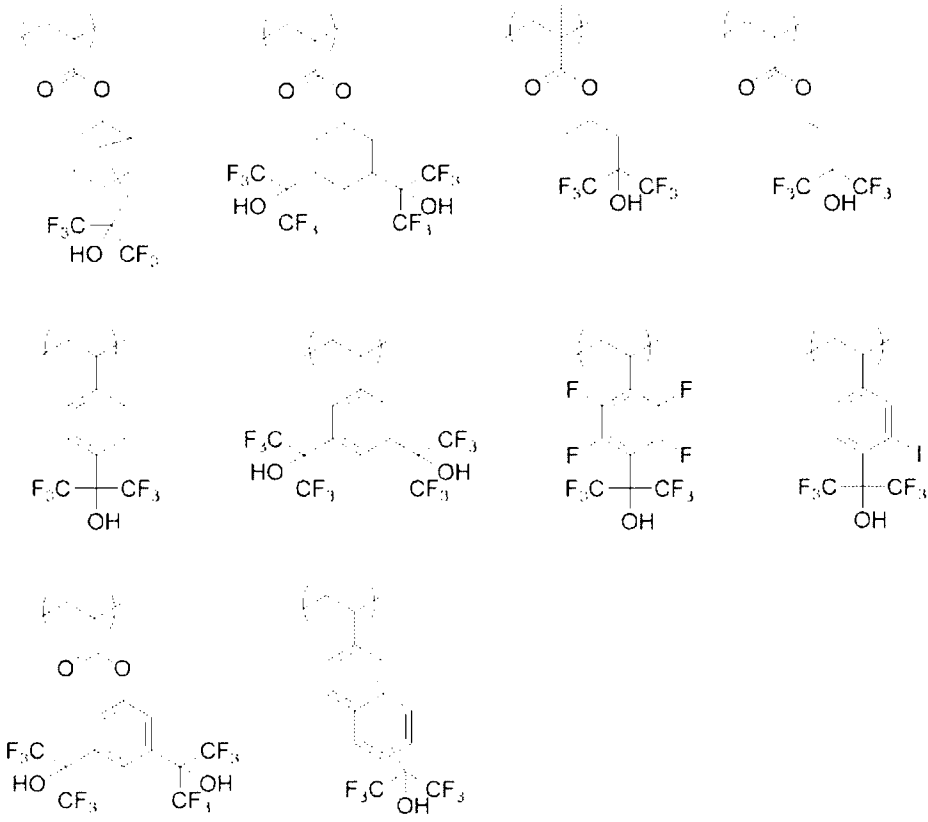
作為具有酸基之重複單元，亦可使用例如日本專利特開2014-010245號公報之段落[0050]~[0075]中記載之重複單元，該等之內容被併入本說明書中。

【0222】

以下例示具有酸基之重複單元。

【0223】

[化51]



【0224】

具有酸基之重複單元之含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為10～70莫耳%，更佳為15～65莫耳%，進而較佳為20～60莫耳%。

【0225】

(具有光酸產生基之重複單元)

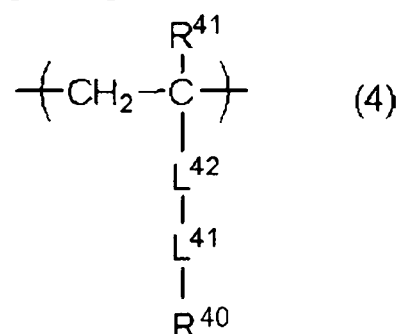
樹脂(A)亦可具有包含如下之基之重複單元作為上述以外之重複單元，上述基係藉由光化射線或放射線之照射而產生酸之基(以下亦稱為「光酸產生基」)。

於該情形時，可認為該具有光酸產生基之重複單元相當於光酸產生劑。

作為此種重複單元，例如可列舉下述通式(4)所表示之重複單元。

【0226】

[化52]



【0227】

R^{41} 表示氫原子或甲基。 L^{41} 表示單鍵、或2價連結基。 L^{42} 表示2價連結基。 R^{40} 表示藉由光化射線或放射線之照射分解而於側鏈產生酸之結構部位。

【0228】

除此以外，作為通式(4)所表示之重複單元，亦可列舉例如日本專利特開2014-041327號公報之段落[0094]～[0105]中記載之重複單元。

【0229】

具有光酸產生基之重複單元之含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為1～40莫耳%，更佳為5～35莫耳%，進而較佳為5～30莫耳%。

【0230】

(具有羥基或氰基之重複單元)

樹脂(A)亦可具有包含羥基或氰基之重複單元。藉此，基板密接性、顯影液親和性提昇。

具有羥基或氰基之重複單元較佳為具有經羥基或氰基取代之脂環烴結構之重複單元。

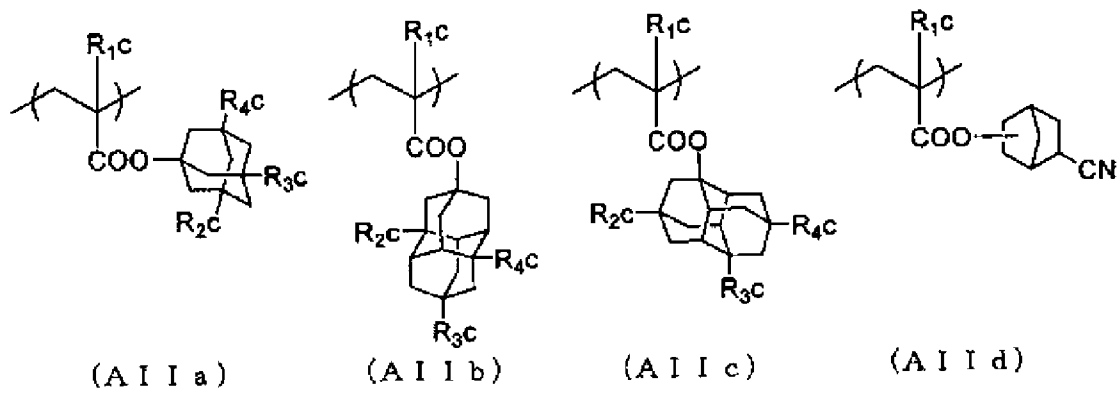
具有羥基或氰基之重複單元較佳為不具有酸分解性基。

具有羥基或氰基之重複單元中之羥基較佳為非構成酸基之羥基。

作為具有羥基或氰基之重複單元，可列舉下述通式(AIIa)~(AII d)所表示之重複單元。

【0231】

[化53]



【0232】

通式(AIIa)~(AII d)中，

R_{1c}表示氫原子、甲基、三氟甲基或羥甲基。

R_{2c}~R_{4c}分別獨立地表示氫原子、羥基。其中，R_{2c}~R_{4c}中至少1個表示羥基。較佳為R_{2c}~R_{4c}中之1個或2個為羥基，其餘為氫原子。更佳為R_{2c}~R_{4c}中之2個為羥基，其餘為氫原子。

【0233】

作為具有羥基或氰基之重複單元，亦可使用例如日本專利特開2014-010245號公報之段落[0133]~[0142]中記載之重複單元，該等之內容被併入本說明書中。

【0234】

具有羥基之重複單元之含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為5~60莫耳%，更佳為10~55莫耳%，進而較佳為15~55莫耳%。

【0235】

(具有氟原子或碘原子之重複單元)

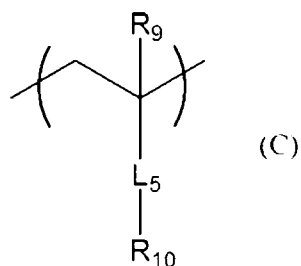
樹脂(A)亦可具有與上述(具有酸分解性基之重複單元)及(具有酸基之重複單元)不同的具有氟原子或碘原子之重複單元。又，此處所言之(具有氟原子或碘原子之重複單元)較佳為與上述其他重複單元均不同。

【0236】

作為具有氟原子或碘原子之重複單元，較佳為下述通式(C)所表示之重複單元。

【0237】

[化54]



【0238】

L₅表示單鍵、或酯基。

R₉表示氫原子、或可具有氟原子或者碘原子之烷基。

R₁₀表示氫原子、可具有氟原子或者碘原子之烷基、可具有氟原子或者碘原子之環烷基、可具有氟原子或者碘原子之芳基、或將該等組合所成之基。

【0239】

具有氟原子或碘原子之重複單元之含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為0莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上，進而較佳為10莫耳%以上。又，作為其上限值，較佳為50莫耳%以下，更佳為45莫耳%以下，進

而較佳為40莫耳%以下。

【0240】

(用以降低主鏈移動性之重複單元)

就能夠抑制產生酸之過度擴散或顯影時之圖案崩塌之觀點而言，樹脂(A)較佳為玻璃轉移溫度(Tg)較高。Tg較佳為大於90℃，更佳為大於100℃，進而較佳為大於110℃，尤佳為大於125℃。再者，過度高Tg化會導致於顯影液中之溶解速度降低，因此Tg較佳為400℃以下，更佳為350℃以下。

【0241】

為了增大樹脂(A)之Tg，較佳為使樹脂(A)之主鏈移動性降低。使樹脂(A)之主鏈移動性降低之方法可列舉以下之方法(a)～(e)。

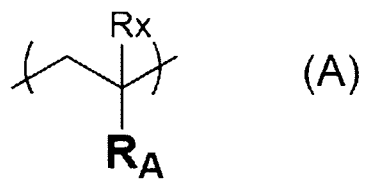
- (a)向主鏈導入體積大之取代基
- (b)向主鏈導入複數個取代基
- (c)向主鏈附近導入誘導樹脂(A)間之相互作用之取代基
- (d)以環狀結構形成主鏈
- (e)向主鏈上連結環狀結構

【0242】

作為上述(a)之具體達成方法之一例，可列舉於樹脂(A)中導入式(A)所表示之重複單元之方法。

【0243】

[化55]



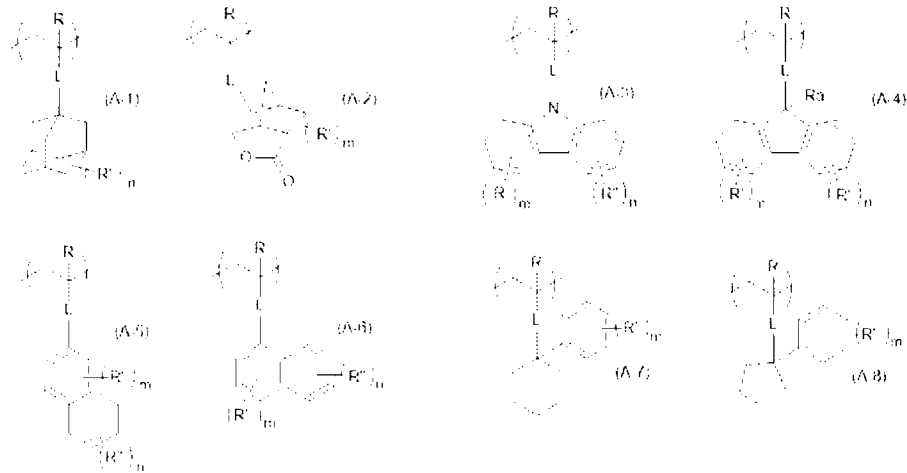
【0244】

式(A)中，R_A表示具有多環結構之基。R_x表示氫原子、甲基、或乙基。具有多環結構之基係指具有複數個環結構之基，複數個環結構可縮合，亦可不縮合。

作為式(A)所表示之重複單元之具體例，可列舉下述重複單元。

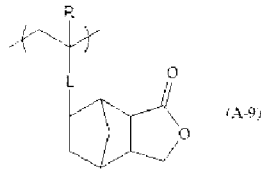
【0245】

[化56]



【0246】

[化57]



【0247】

上述式中，R表示氫原子、甲基、或乙基。

R_a表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基(-OCOR'''或-COOR'''；R'''係碳數1~20之烷基或氟化烷基)、或羧基。再者，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、及上述烯基分別可具有取代

基。又， R_a 所表示之基中之與碳原子鍵結的氫原子亦可經氟原子或碘原子取代。

又， R' 及 R'' 分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、經基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基($-\text{OCOR}'''$ 或 $-\text{COOR}'''$ ； R''' 係碳數1~20之烷基或氟化烷基)、或羧基。再者，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、及上述烯基分別可具有取代基。又， R' 及 R'' 所表示之基中之與碳原子鍵結的氫原子亦可經氟原子或碘原子取代。

L 表示單鍵或2價連結基。作為2價連結基，例如可列舉 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO-NH}-$ 、 $-\text{CO-NH-CO}-$ 、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、及該等複數個連結而成之連結基等。

m 及 n 分別獨立地表示0以上之整數。 m 及 n 之上限並無特別限制，多數情形時為2以下，更多情形時為1以下。

【0248】

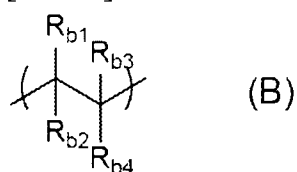
式(A)所表示之重複單元之含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為5~60莫耳%，更佳為5~55莫耳%。

【0249】

作為上述(b)之具體達成方法之一例，可列舉於樹脂(A)中導入式(B)所表示之重複單元之方法。

【0250】

[化58]



【0251】

式(B)中， $R_{b1} \sim R_{b4}$ 分別獨立地表示氫原子或有機基， $R_{b1} \sim R_{b4}$ 中至少2個以上表示有機基。

又，於有機基中至少1個為如下之基之情形時，其他有機基之種類並無特別限制，上述基係重複單元中之主鏈上直接連結有環結構者。

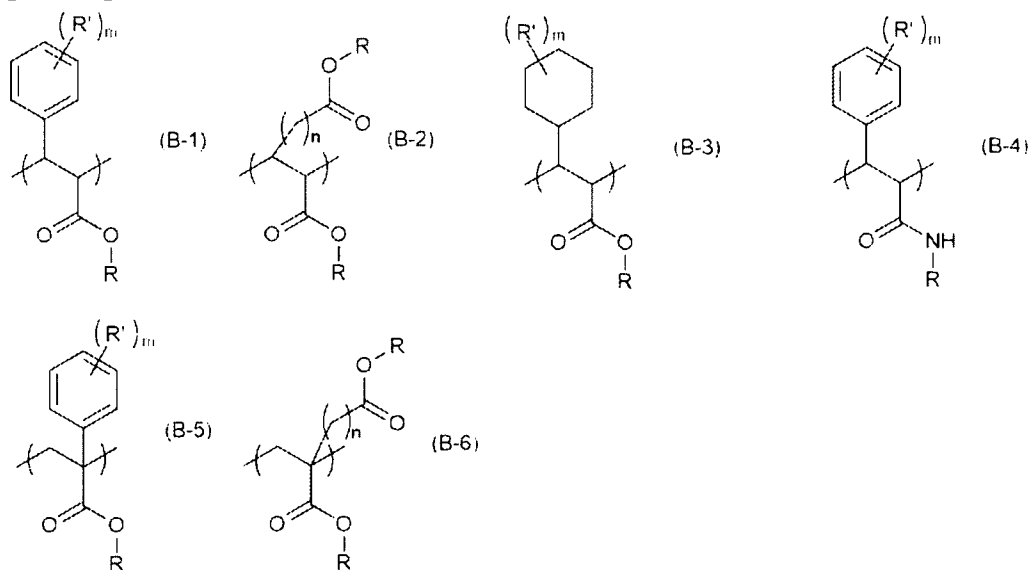
又，於有機基中任一者均非重複單元中之主鏈上直接連結有環結構之基之情形時，有機基中至少2個以上為氫原子除外之構成原子數為3個以上之取代基。

【0252】

作為式(B)所表示之重複單元之具體例，可列舉下述重複單元。

【0253】

[化59]



【0254】

上述式中， R 分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，可列舉可具有取代基之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基等有機基。 R 亦可為上述脫離基。

R'分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基(-OCOR"或-COOR"；R"係碳數1~20之烷基或氟化烷基)、或羧基。再者，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、及上述烯基分別可具有取代基。又，R'所表示之基中之與碳原子鍵結的氫原子亦較佳為經氟原子或碘原子取代。

m表示0以上之整數。m之上限並無特別限制，多數情形時為2以下，更多情形時為1以下。

n表示0以上之整數。n之上限並無特別限制，多數情形時為10以下，更多情形時為4以下。

【0255】

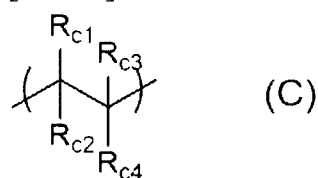
式(B)所表示之重複單元之含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為5~60莫耳%，更佳為10~55莫耳%。

【0256】

作為上述(c)之具體達成方法之一例，可列舉於樹脂(A)中導入式(C)所表示之重複單元之方法。

【0257】

[化60]



【0258】

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}中至少1個為如下之基，該基在與主鏈碳相距原子數3以內具有氫鍵結性之氫原

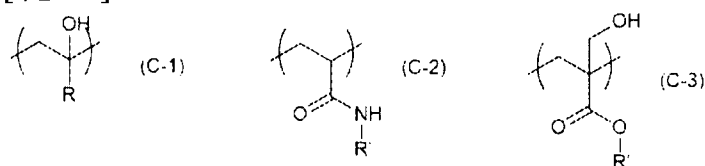
子。其中，較佳為誘導樹脂(A)之主鏈間之相互作用而且於原子數2以內(更靠近主鏈附近側)具有氫鍵結性之氫原子。

【0259】

作為式(C)所表示之重複單元之具體例，可列舉下述重複單元。

【0260】

[化61]



【0261】

上述式中，R表示有機基。作為有機基，可列舉可具有取代基之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、及酯基(-OCOR或-COOR：R係碳數1~20之烷基或氟化烷基)等。

R'表示氫原子或有機基。作為有機基，可列舉烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基等有機基。再者，有機基中之氫原子亦較佳為經氟原子或碘原子取代。

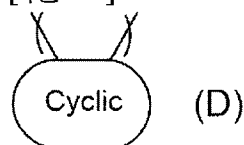
【0262】

・式(D)所表示之重複單元

作為上述(D)之具體達成方法之一例，可列舉於樹脂(A)中導入式(D)所表示之重複單元之方法。

【0263】

[化62]

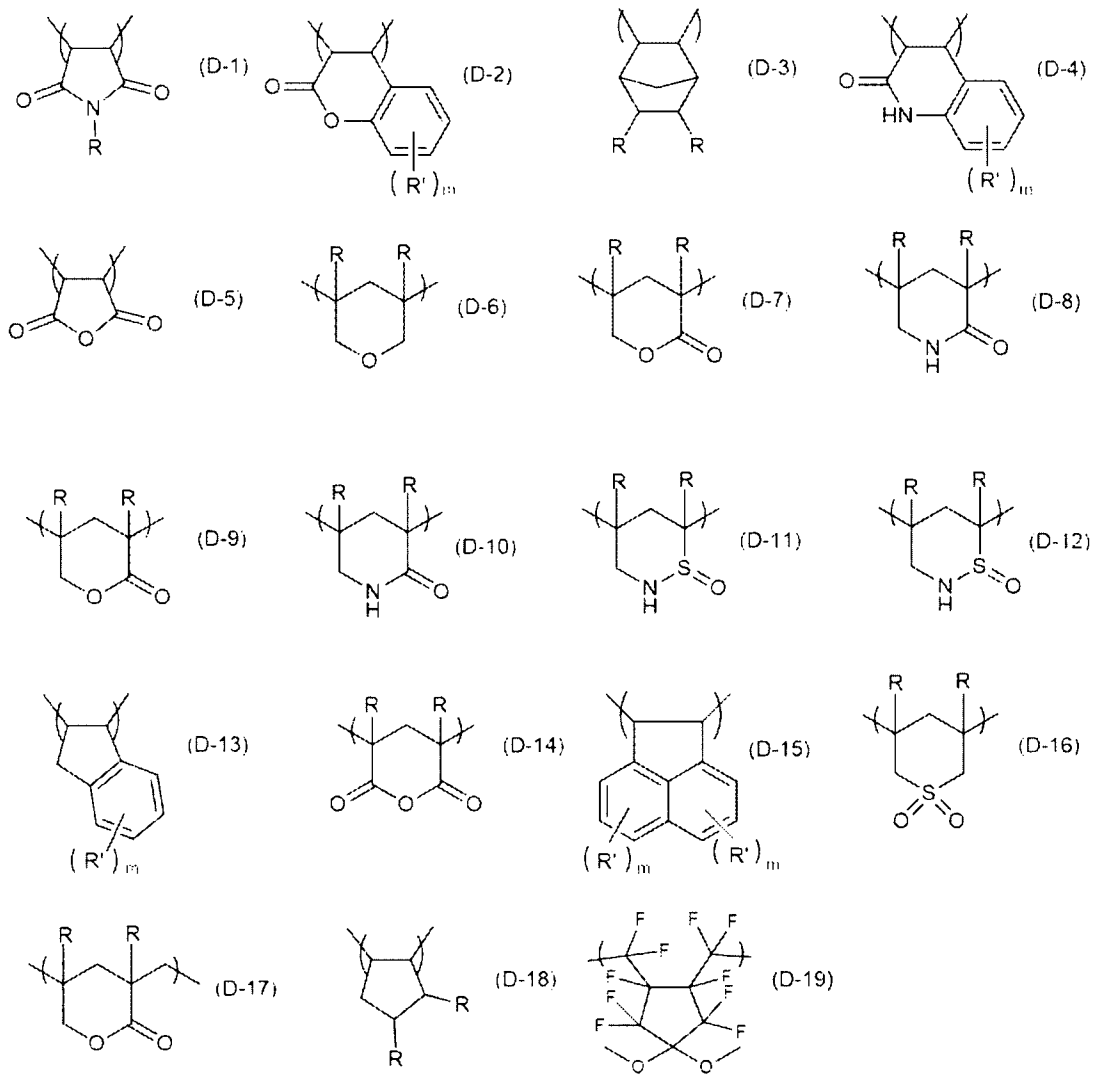


【0264】

式(D)中，「Cyclic」表示以環狀結構形成主鏈之基。環之構成原子數並無特別限制。

【0265】

[化63]



【0266】

上述式中，R分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、烷基磺基、酯基(-OCOR''或-COOR''：R''係碳數1~20之烷基或氟化烷基)、或羧基。再者，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、上述烯

基、及上述烷基磺醯基分別可具有取代基。又，R所表示之基中之與碳原子鍵結的氫原子亦較佳為經氟原子或碘原子取代。

上述式中，R'分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基(-OCOR"或-COOR"：R"係碳數1~20之烷基或氟化烷基)、或羧基。再者，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、及上述烯基分別可具有取代基。又，R'所表示之基中之與碳原子鍵結的氫原子亦可經氟原子或碘原子取代。

m表示0以上之整數。m之上限並無特別限制，多數情形時為2以下，更多情形時為1以下。

【0267】

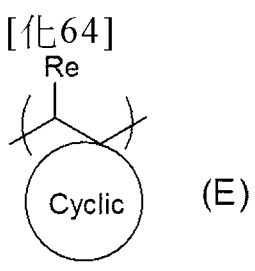
式(D)所表示之重複單元之含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為5~60莫耳%，更佳為10~55莫耳%。

【0268】

・式(E)所表示之重複單元

作為上述(e)之具體達成方法之一例，可列舉於樹脂(A)中導入式(E)所表示之重複單元之方法。

【0269】



【0270】

式(E)中，Re分別獨立地表示氫原子或取代基。作為取代基，可列舉

可具有取代基之烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基等。

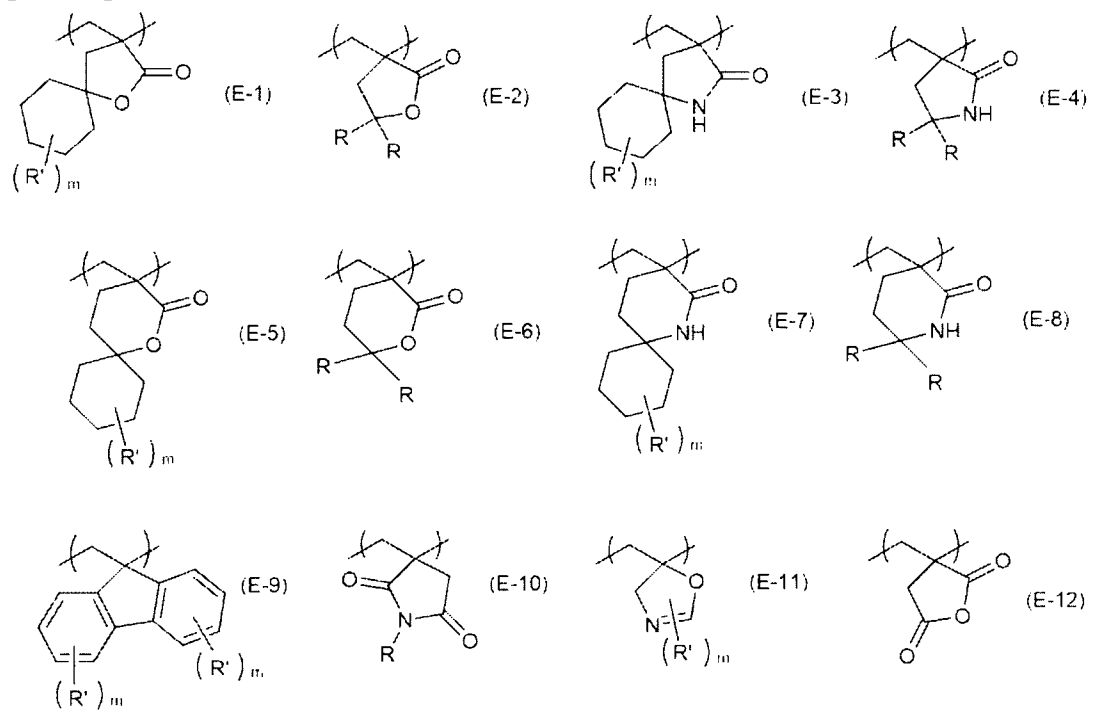
「Cyclic」係包含主鏈之碳原子之環狀基。環狀基所含之原子數並無特別限制。

【0271】

作為式(E)所表示之重複單元之具體例，可列舉下述重複單元。

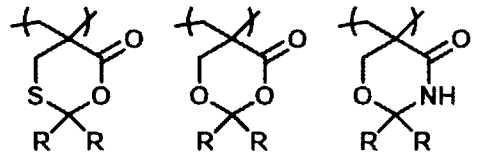
【0272】

[化65]



【0273】

[化66]



【0274】

上述式中，R分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯

基(-OCOR"或-COOR"：R"係碳數1~20之烷基或氟化烷基)、或羧基。再者，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、及上述烯基分別可具有取代基。又，R所表示之基中之與碳原子鍵結的氫原子亦可經氟原子或碘原子取代。

R'分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基(-OCOR"或-COOR"：R"係碳數1~20之烷基或氟化烷基)、或羧基。再者，上述烷基、上述環烷基、上述芳基、上述芳烷基、及上述烯基分別可具有取代基。又，R'所表示之基中之與碳原子鍵結的氫原子亦可經氟原子或碘原子取代。

m表示0以上之整數。m之上限並無特別限制，多數情形時為2以下，更多情形時為1以下。

又，與同一個碳原子鍵結之2個R亦可相互鍵結而形成環。

式(E-2)、式(E-4)、式(E-6)、及式(E-8)中，2個R亦可共同形成「=O」。

【0275】

式(E)所表示之重複單元之含量相對於樹脂(A)中之全部重複單元，較佳為5~60莫耳%，更佳為10~55莫耳%。

【0276】

作為增大樹脂(A)之Tg之方法，亦可為其他方法，並無限制，亦可列舉導入日本專利特開2019-045864號公報之段落[0105]~[0128]中記載之重複單元之方法。

【0277】

除了具有上述重複結構單元以外，樹脂(A)亦可具有各種重複結構單元，以調節耐乾式蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密接性、光阻劑輪廓、解析力、耐熱性、及感度等。

【0278】

作為樹脂(A)，(尤其於將組成物用作ArF用之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之情形時)，亦較佳為全部重複單元由(甲基)丙烯酸酯系重複單元所構成。於該情形時，可使用全部重複單元為甲基丙烯酸酯系重複單元者、全部重複單元為丙烯酸酯系重複單元者、全部重複單元為由甲基丙烯酸酯系重複單元及丙烯酸酯系重複單元所組成者之任一者。丙烯酸酯系重複單元較佳為全部重複單元之50莫耳%以下。

【0279】

樹脂(A)可按照慣例(例如自由基聚合)來合成。

藉由GPC法，以聚苯乙烯換算值計，樹脂(A)之重量平均分子量較佳為1,000～200,000，更佳為3,000～20,000，進而較佳為5,000～15,000。藉由使樹脂(A)之重量平均分子量為1,000～200,000，能夠更進一步抑制耐熱性及耐乾式蝕刻性變差。又，亦可更進一步抑制顯影性之變差、及黏度變高所致之製膜性變差。

樹脂(A)之分散指數(分子量分佈)通常為1～5，較佳為1～3，更佳為1.2～3.0，進而較佳為1.2～2.0。分散指數越小，則解析度及光阻形狀越優異，進而，光阻圖案之側壁更平滑，粗糙度亦更優異。

【0280】

於本發明之組成物中，樹脂(A)之含量相對於組成物之總固形物成分，較佳為50～99.9質量%，更佳為60～99.0質量%。

再者，固形物成分意指組成物中之溶劑除外之成分，只要為溶劑以外之成分，則即便為液狀成分亦視為固形物成分。

又，樹脂(A)可使用1種，亦可使用2種以上。

【0281】

<其他光酸產生劑>

光阻劑組成物亦可包含並不相當於特定化合物之其他光酸產生劑(不相當於特定化合物之藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的化合物)。其他光酸產生劑係藉由曝光(較佳為EUV光及/或ArF之曝光)而產生酸之化合物。

其他光酸產生劑可為低分子化合物之形態，亦可為組入至聚合物之一部分中之形態。又，亦可併用低分子化合物之形態及組入至聚合物之一部分中之形態。

於其他光酸產生劑為低分子化合物之形態之情形時，分子量較佳為3000以下，更佳為2000以下，進而較佳為1000以下。

於其他光酸產生劑為組入至聚合物之一部分中之形態之情形時，可組入至樹脂(A)之一部分中，亦可組入至與樹脂(A)不同之樹脂中。

於本發明中，光酸產生劑較佳為低分子化合物之形態。

其他光酸產生劑無特別限定，其中，較佳為產生有機酸之化合物，作為上述有機酸，可同樣地列舉作為特定化合物可產生之有機酸進行過說明之有機酸。

【0282】

作為其他光酸產生劑，例如可列舉特定化合物以外之銻鹽化合物、銨鹽化合物、重氮鎢鹽化合物、鎘鹽化合物、醯亞胺磺酸鹽化合物、胍磺

酸鹽化合物、重氮二碘化合物、二碘化合物、及鄰硝基苄基磺酸鹽化合物。

其他光酸產生劑亦可為雙性離子。

【0283】

作為其他光酸產生劑，可將藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的公知化合物單獨或以其等之混合物之形式適當選擇來使用。例如，亦可使用美國專利申請公開2016/0070167A1號之說明書之段落[0125]～[0319]、美國專利申請公開2015/0004544A1號之說明書之段落[0086]～[0094]、及美國專利申請公開2016/0237190A1號之說明書之段落[0323]～[0402]中揭示之公知化合物。

【0284】

於光阻劑組成物中包含其他光酸產生劑之情形時，其含量並無特別限制，就本發明之效果更優異之方面而言，相對於組成物之總固形物成分，較佳為0.1～40質量，更佳為0.5～20質量%，進而較佳為1～10質量%。

其他光酸產生劑可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

【0285】

<溶劑>

光阻劑組成物亦可包含溶劑。

溶劑較佳為包含(M1)及(M2)之至少一者，上述(M1)係丙二醇單烷基醚羧酸酯(丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)等)，上述(M2)係選自由丙二醇單烷基醚(丙二醇單甲醚(PGME)、或丙二醇單乙醚(PGEE)等)、乳酸酯(乳酸乙酯等)、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮(2-庚酮、環己酮、

或環戊酮等)、內酯(γ -丁內酯等)、及碳酸仲烷酯(碳酸丙二酯等)所組成之群中之至少1者。再者，該溶劑亦可進而包含成分(M1)及(M2)以外之成分。

【0286】

溶劑較佳為包含成分(M1)。溶劑更佳為實質上僅由成分(M1)組成、或為成分(M1)與其他成分之混合溶劑。於後者情形時，溶劑進而較佳為包含成分(M1)及成分(M2)兩者。

【0287】

成分(M1)與成分(M2)之質量比(M1/M2)較佳為「100/0」～「0/100」，更佳為「100/0」～「15/85」，進而較佳為「100/0」～「40/60」，尤佳為「100/0」～「60/40」。

【0288】

如上所述，溶劑亦可進而包含成分(M1)及(M2)以外之成分。於該情形時，成分(M1)及(M2)以外之成分之含量相對於溶劑總量，較佳為5～30質量%。

【0289】

光阻劑組成物中之溶劑之含量較佳為以固形物成分濃度成為0.5～30質量%之方式確定，更佳為以成為1～20質量%之方式確定。若如此，則進而提昇光阻劑組成物之塗佈性。

再者，固形物成分係指溶劑以外之全部成分。

【0290】

<酸擴散控制劑>

光阻劑組成物亦可進而包含酸擴散控制劑。酸擴散控制劑作為捕獲

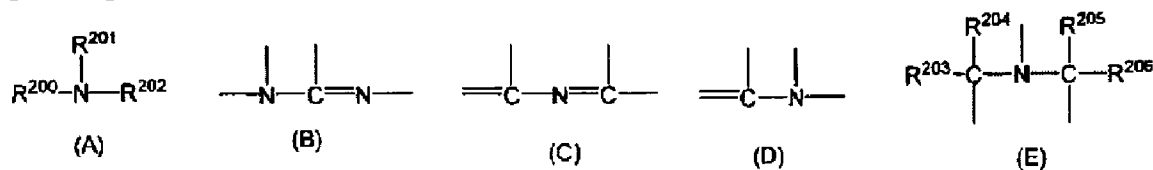
自光酸產生劑產生之酸之淬滅劑發揮作用，起到控制光阻膜中之酸之擴散現象之作用。

酸擴散控制劑亦可為例如鹼性化合物。

鹼性化合物較佳為具有下述通式(A)～通式(E)所表示之結構之化合物。

【0291】

[化67]



【0292】

通式(A)及通式(E)中， R^{200} 、 R^{201} 及 R^{202} 可相同亦可不同，表示氫原子、烷基(較佳為碳數1～20)、環烷基(較佳為碳數3～20)或芳基(較佳為碳數6～20)，此處， R^{201} 與 R^{202} 亦可相互鍵結而形成環。

【0293】

關於上述烷基，具有取代基之烷基較佳為碳數1～20之胺基烷基、碳數1～20之羥基烷基、或碳數1～20之氰基烷基。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及 R^{206} 可相同亦可不同，表示碳數1～20之烷基。

上述通式(A)及通式(E)中之烷基更佳為未經取代。

【0294】

(產生具有質子受體性官能基且藉由光化射線或放射線之照射分解而質子受體性降低、消失、或自質子受體性變成酸性之化合物的化合物(PA))

光阻劑組成物亦可包含如下化合物(以下，亦稱為化合物(PA))作為酸擴散控制劑，上述化合物(PA)產生具有質子受體性官能基且藉由光化射線

或放射線之照射分解而質子受體性降低或者消失、或自質子受體性變成酸性之化合物。

【0295】

質子受體性官能基係指具有可與質子靜電相互作用之基或電子之官能基，例如環狀聚醚等具有巨環結構之官能基、或包含具有無助於 π 共軛之非共用電子對之氮原子的官能基。所謂具有無助於 π 共軛之非共用電子對之氮原子，例如為具有下述通式所示之部分結構之氮原子。

【0296】

[化68]



【0297】

作為質子受體性官能基之較佳之部分結構，例如可列舉冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構、及吡咩結構等。

【0298】

化合物(PA)產生藉由光化射線或放射線之照射分解而質子受體性降低或者消失、或自質子受體性變成酸性之化合物。此處，質子受體性之降低或者消失、或自質子受體性向酸性之變化係指因於質子受體性官能基上加成質子而引起之質子受體性之變化。具體而言，指於由具有質子受體性官能基之化合物(PA)及質子生成質子加成物時，其於化學平衡中之平衡常數減小。

【0299】

作為化合物(PA)，例如可引用日本專利特開2014-41328號公報之段

落[0421]～[0428]、日本專利特開2014-134686號公報之段落[0108]～[0116]中記載者，該等之內容被併入本說明書中。

【0300】

具有氮原子且具有藉由酸之作用而脫離之基的低分子化合物亦可用作酸擴散控制劑。上述低分子化合物較佳為於氮原子上具有藉由酸之作用而脫離之基的胺衍生物。

藉由酸之作用而脫離之基較佳為縮醛基、碳酸酯基、胺基甲酸酯基、三級酯基、三級羥基、或半胺縮醛醚基，更佳為胺基甲酸酯基、或半胺縮醛醚基。

低分子化合物之分子量較佳為100～1000，更佳為100～700，進而較佳為100～500。

低分子化合物亦可具有於氮原子上具有保護基之胺基甲酸酯基。

【0301】

作為酸擴散控制劑，亦可列舉例如日本專利特開2013-11833號公報之段落[0140]～[0144]中記載之化合物(胺化合物、含醯胺基之化合物、脲化合物、及含氮雜環之化合物等)。

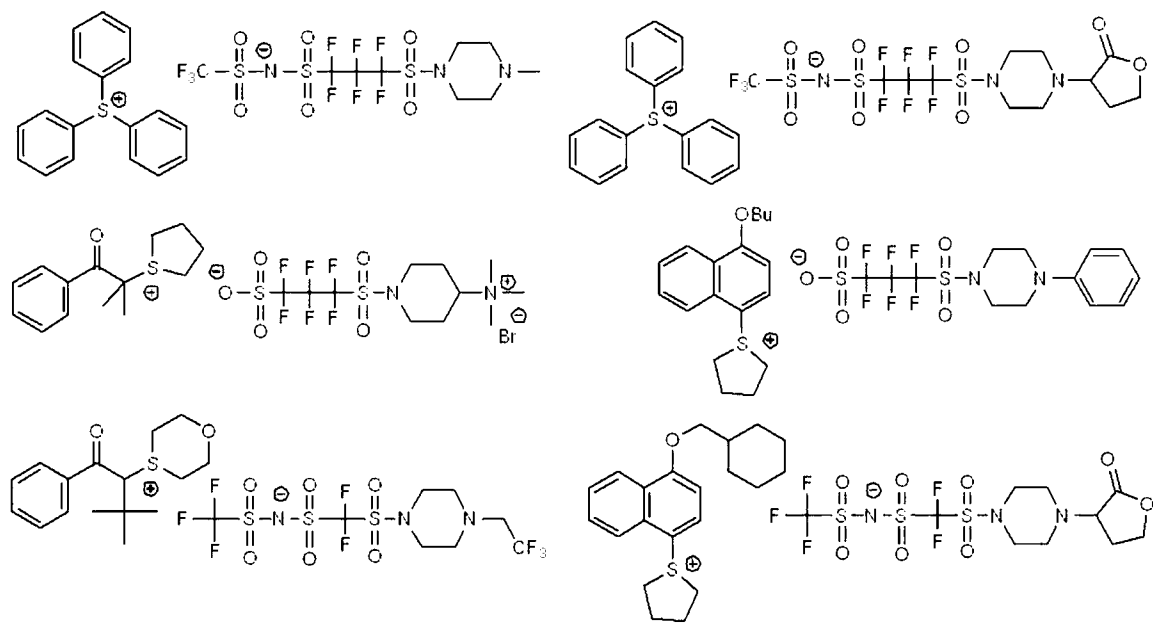
作為酸擴散控制劑，亦可引用例如日本專利特開2018-155788號公報之段落[0123]～[0159]中記載之內容。

【0302】

以下示出酸擴散控制劑之具體例，但本發明並不限定於此。

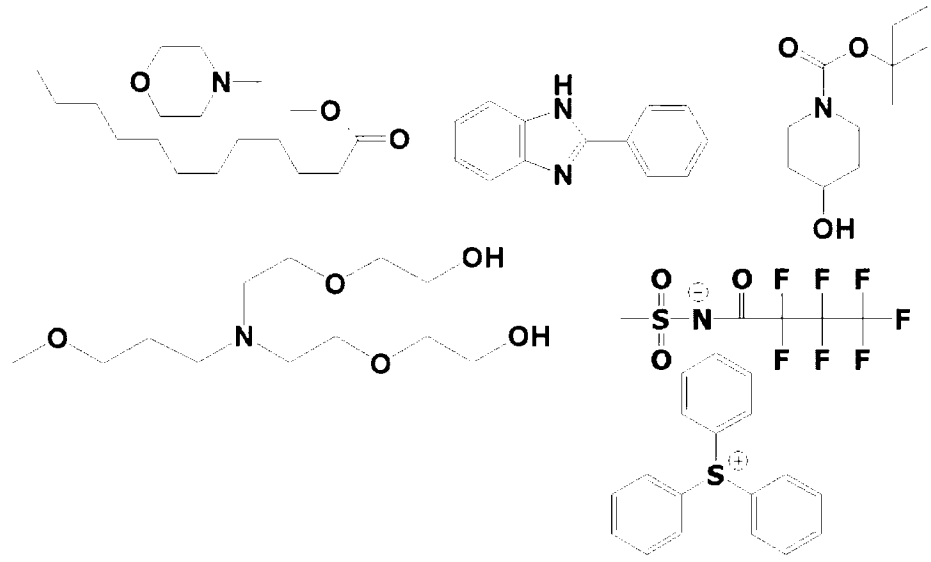
【0303】

[化69]



【0304】

[化70]



【0305】

於光阻劑組成物包含酸擴散控制劑之情形時，酸擴散控制劑之含量相對於光阻劑組成物之總固形物成分，較佳為0.001～15質量%，更佳為0.01～8質量%。

酸擴散控制劑可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

【0306】

<疏水性樹脂>

光阻劑組成物亦可除了上述樹脂(A)以外，另外包含與樹脂(A)不同之疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計為偏集存在於光阻膜之表面，但與界面活性劑不同，不必於分子內具有親水基，亦可無助於極性物質及非極性物質均勻地混合。

作為添加疏水性樹脂所帶來之效果，可列舉控制光阻膜表面相對於水之靜態及動態接觸角、以及抑制逸氣等。

【0307】

就向膜表層偏在化之方面而言，疏水性樹脂較佳為具有「氟原子」、「矽原子」、及「樹脂之側鏈部分所含之 CH_3 部分結構」中之任1種以上，更佳為具有2種以上。又，上述疏水性樹脂較佳為具有碳數5以上之烴基。可於樹脂之主鏈中具有該等基，亦可於側鏈取代為該等基。

【0308】

關於疏水性樹脂，可參酌日本專利特開2014-010245號公報之段落[0315]～[0415]之記載，該等之內容被併入本案說明書中。

【0309】

再者，疏水性樹脂除此以外亦可較佳地使用日本專利特開2011-248019號公報、日本專利特開2010-175859號公報、日本專利特開2012-032544號公報記載之樹脂。

【0310】

於光阻劑組成物包含疏水性樹脂之情形時，疏水性樹脂之含量相對於光阻劑組成物之總固形物成分，較佳為0.01～20質量%，更佳為0.1～15質量%。

【0311】**<界面活性劑>**

光阻劑組成物亦可包含界面活性劑。若包含界面活性劑，則能夠形成密接性更優異而顯影缺陷更少之圖案。

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，例如可列舉美國專利申請公開第2008/0248425號之說明書之段落[0276]中記載之界面活性劑。又，亦可使用：Eftop EF301、或EF303(新秋田化成(股)製造)；Fluorad FC430、431、及4430(Sumitomo 3M(股)製造)；Megafac F171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、及R08(DIC(股)製造)；Surflon S-382、SC101、102、103、104、105或106(Asahi Glass(股)製造)；Troysol S-366(Troy Chemical(股)製造)；GF-300或GF-150(東亞合成化學(股)製造)；Surflon S-393(Seimi Chemical(股)製造)；Eftop EF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802或EF601(JEMCO(股)製造)；PF636、PF656、PF6320、及PF6520(OMNOVA公司製造)；KH-20(旭化成(股)製造)；FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、及222D(NEOS(股)製造)。再者，聚矽氧烷聚合物KP-341(信越化學工業(股)製造)亦可用作矽系界面活性劑。

【0312】

又，界面活性劑除了如上所示之公知之界面活性劑以外，亦可使用藉由短鏈聚合法(亦稱為Telomer法)或低聚合法(亦稱為oligomer法)所製造之氟代脂肪族化合物來進行合成。具體而言，亦可將具備自該氟代脂肪族

化合物導出之氟代脂肪族基之聚合物用作界面活性劑。該氟代脂肪族化合物可藉由例如日本專利特開2002-90991號公報中記載之方法來合成。

又，亦可使用美國專利申請公開第2008/0248425號之說明書之段落[0280]中記載之氟系及/或矽系以外之界面活性劑。

【0313】

該等界面活性劑可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

【0314】

於光阻劑組成物包含界面活性劑之情形時，界面活性劑之含量相對於組成物之總固形物成分，較佳為0.0001～2質量%，更佳為0.0005～1質量%。

【0315】

<其他添加劑>

光阻劑組成物亦可進而包含溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑、及/或促進對於顯影液之溶解性之化合物(例如分子量1000以下之酚系化合物、或包含羧酸基之脂環族或者脂肪族化合物)。

【0316】

[光阻膜、圖案形成方法]

使用上述光阻劑組成物之圖案形成方法之順序並無特別限制，較佳為具有以下之步驟。

步驟1：使用光阻劑組成物，於基板上形成光阻膜之步驟

步驟2：對光阻膜進行曝光之步驟

步驟3：使用顯影液對曝光過之光阻膜進行顯影，而形成圖案之步驟

以下，對上述各步驟之順序進行詳細說明。

【0317】**< 步驟1：形成光阻膜之步驟 >**

步驟1係使用光阻劑組成物於基板上形成光阻膜之步驟。

光阻劑組成物之定義如上所述。

以下，示出光阻劑組成物之製備方法之具體一例。

於本發明之圖案形成方法中所使用之光阻劑組成物中，較佳為減少金屬原子之含量。

【0318】

以下，首先對減少光阻劑組成物中金屬原子之含量的方法之具體一例進行說明後，對光阻劑組成物之製備方法之具體一例進行說明。

作為減少光阻劑組成物中金屬原子之含量之方法，例如，可列舉藉由使用過濾器之過濾進行之調整方法。作為過濾器孔徑，孔徑較佳為未達100 nm，更佳為10 nm以下，進而較佳為5 nm以下。作為過濾器，較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製之過濾器。過濾器亦可包含將上述過濾器素材與離子交換介質組合而成之複合材料。過濾器亦可使用預先利用有機溶劑洗淨者。於過濾器過濾步驟中，亦可將複數種過濾器串聯或並聯地連接來使用。於使用複數種過濾器之情形時，亦可組合使用孔徑及/或材質不同之過濾器。又，可將各種材料過濾複數次，過濾複數次之步驟亦可為循環過濾步驟。

【0319】

又，作為減少光阻劑組成物中金屬原子之含量之方法，可列舉：選擇金屬含量少之原料來作為構成光阻劑組成物中之各種材料之原料的方法、對構成光阻劑組成物中之各種材料之原料進行過濾器過濾之方法、及

藉由Teflon(註冊商標)對裝置內進行加襯等而於儘可能抑制污染之條件下進行蒸餾之方法等。

【0320】

又，作為減少光阻劑組成物中金屬原子之含量之方法，除上述過濾器過濾以外，亦可藉由吸附材料進行去除，亦可組合使用過濾器過濾與吸附材料。作為吸附材料，可使用公知之吸附材料，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。

又，為了減少光阻劑組成物中金屬原子之含量，必須防止於製造步驟中混入金屬雜質。是否已自製造裝置充分去除金屬雜質可藉由測定用於洗淨製造裝置之洗淨液中所包含之金屬成分之含量來確認。

【0321】

其次，對光阻劑組成物之製備方法之具體一例進行說明。

於光阻劑組成物之製造中，例如，較佳為使上述樹脂及光酸產生劑等各種成分溶解於溶劑中後，使用素材不同之複數個過濾器進行過濾(亦可為循環過濾)。例如，較佳為依序連接孔徑50 nm之聚乙烯製過濾器、孔徑10 nm之尼龍製過濾器、孔徑3~5 nm之聚乙烯製過濾器來進行過濾。過濾亦較佳為進行2次以上之循環過濾之方法。再者，上述過濾步驟亦具有減少光阻劑組成物中金屬原子之含量的效果。過濾器間之壓力差越小越佳，通常為0.1 MPa以下，較佳為0.05 MPa以下，更佳為0.01 MPa以下。過濾器與填充噴嘴之間之壓力差亦越小越佳，通常為0.5 MPa以下，較佳為0.2 MPa以下，更佳為0.1 MPa以下。

又，作為光阻劑組成物之製造中使用過濾器進行循環過濾之方法，例如，亦較佳為使用孔徑50 nm之聚四氟乙烯製過濾器進行2次以上循環

過濾之方法。

【0322】

光阻劑組成物之製造裝置之內部較佳為藉由氮氣等惰性氣體進行氣體置換。藉此，能夠抑制氧氣等活性氣體溶解於組成物中。

將光阻劑組成物利用過濾器進行過濾後，填充至潔淨容器中。填充至容器中之組成物較佳為冷藏保存。藉此，經時之性能變差得到抑制。完成將光阻劑組成物填充至容器中後直至開始冷藏保存為止之時間越短越佳，通常為24小時以內，較佳為16小時以內，更佳為12小時以內，進而較佳為10小時以內。保存溫度較佳為0～15℃，更佳為0～10℃，進而較佳為0～5℃。

【0323】

其次，對使用組成物於基板上形成光阻膜之方法進行說明。

作為使用光阻劑組成物於基板上形成光阻膜之方法，例如可列舉將光阻劑組成物塗佈於基板上之方法。

光阻劑組成物可藉由旋轉器或塗佈機等適當塗佈方法塗佈於如用於製造積體電路元件之基板(例如：矽、二氧化矽被覆)上。塗佈方法較佳為使用旋轉器之旋轉塗佈。使用旋轉器進行旋轉塗佈時之轉速較佳為1000～3000 rpm。

塗佈光阻劑組成物後，亦可對基板進行乾燥以形成光阻膜。再者，亦可視需要於光阻膜之底層形成各種基底膜(無機膜、有機膜、抗反射膜)。

【0324】

作為乾燥方法，例如可列舉進行加熱以乾燥之方法。加熱可利用通

常之曝光機、及/或顯影機所具備之機構來實施，亦可使用加熱板等來實施。加熱溫度較佳為80～150℃，更佳為80～140℃，進而較佳為80～130℃。加熱時間較佳為30～1000秒，更佳為60～800秒，進而較佳為60～600秒。

【0325】

光阻膜之膜厚並無特別限制，就能夠形成更高精度之微細圖案之方面而言，較佳為10～65 nm，更佳為15～50 nm。

【0326】

再者，亦可使用頂塗層組成物於光阻膜之上層形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為不與光阻膜混合，進而可均勻地塗佈於光阻膜上層。

頂塗層組成物包含例如樹脂、添加劑及溶劑。

頂塗層無特別限定，可藉由先前公知之方法來形成先前公知之頂塗層，例如，可基於日本專利特開2014-059543號公報之段落[0072]～[0082]之記載來形成頂塗層。

例如，較佳為於光阻膜上形成包含如日本專利特開2013-61648號公報中記載之鹼性化合物之頂塗層。頂塗層可包含之鹼性化合物之具體例可列舉光阻劑組成物可包含之鹼性化合物。

又，頂塗層亦較佳為包含如下化合物，該化合物至少包含一個選自由醚鍵、硫醚鍵、羥基、硫醇基、羰基鍵、及酯鍵所組成之群中之基或鍵。

【0327】

<步驟2：曝光步驟>

步驟2係對光阻膜進行曝光之步驟。

作為曝光之方法，例如可列舉使光穿過特定光罩照射至所形成之光阻膜上之方法。

【0328】

較佳為於曝光後且進行顯影前進行烘烤(加熱)。藉由烘烤來促進曝光部之反應，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℃，進而較佳為80～130℃。

加熱時間較佳為10～1000秒，更佳為10～180秒，進而較佳為30～120秒。

加熱可利用通常之曝光機及/或顯影機所具備之機構來實施，亦可使用加熱板等來進行。

該步驟亦稱為曝光後烘烤。

【0329】

< 步驟3：顯影步驟 >

步驟3係使用顯影液對曝光過之光阻膜進行顯影而形成圖案之步驟。

顯影液可為鹼性顯影液，亦可為含有機溶劑之顯影液(以下，亦稱為有機系顯影液)。

【0330】

作為顯影方法，例如可列舉：將基板於充滿顯影液之槽中浸漬固定時間之方法(浸漬法)、藉由表面張力使顯影液堆積於基板表面並靜置固定時間以進行顯影之方法(覆液法)、將顯影液噴灑至基板表面之方法(噴霧法)、及於以固定速度旋轉之基板上以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴

一面連續噴出顯影液之方法(動態分配法)。

又，進行顯影步驟之後，亦可實施一面置換為其他溶劑一面停止顯影之步驟。

顯影時間只要為未曝光部之樹脂充分溶解之時間，則無特別限制，較佳為10～300秒，更佳為20～120秒。

顯影液之溫度較佳為0～50℃，更佳為15～35℃。

【0331】

鹼性顯影液較佳為使用包含鹼之鹼性水溶液。鹼性水溶液之種類無特別限制，例如可列舉包含以四甲基氫氧化銨為代表之四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺、或環狀胺等之鹼性水溶液。其中，鹼性顯影液較佳為以四甲基氫氧化銨(TMAH)為代表之四級銨鹽之水溶液。亦可於鹼性顯影液中添加適當量之醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液之鹼濃度通常為0.1～20質量%。又，鹼性顯影液之pH值通常為10.0～15.0。

【0332】

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中之至少1種有機溶劑之顯影液。

【0333】

上述溶劑可複數種混合，亦可與上述以外之溶劑或水混合。顯影液整體之含水率較佳為未達50質量%，更佳為未達20質量%，進而較佳為未達10質量%，尤佳為實質上不含水分。

關於有機溶劑相對於有機系顯影液之含量，相對於顯影液總量，較

佳為50質量%以上100質量%以下，更佳為80質量%以上100質量%以下，進而較佳為90質量%以上100質量%以下，尤佳為95質量%以上100質量%以下。

【0334】

<其他步驟>

上述圖案形成方法較佳為於步驟3之後包括使用沖洗液進行洗淨之步驟。

【0335】

作為使用鹼性顯影液之顯影步驟後之沖洗步驟中所使用的沖洗液，例如可列舉純水。再者，於純水中亦可添加適當量之界面活性劑。

於沖洗液中亦可添加適當量之界面活性劑。

【0336】

使用有機系顯影液之顯影步驟後之沖洗步驟中所使用之沖洗液只要為不會使圖案溶解者，則無特別限制，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中之至少1種有機溶劑之沖洗液。

【0337】

沖洗步驟之方法並無特別限定，例如可列舉：向以固定速度旋轉之基板上連續噴出沖洗液之方法(旋轉塗佈法)、使基板於充滿沖洗液之槽中浸漬固定時間之方法(浸漬法)、及於基板表面噴灑沖洗液之方法(噴霧法)等。

又，本發明之圖案形成方法亦可於沖洗步驟之後包含加熱步驟(Post

Bake)。藉由本步驟，利用烘烤將殘留於圖案間及圖案內部之顯影液及沖洗液去除。又，藉由本步驟，亦有使光阻圖案平滑而改善圖案之表面粗糙之效果。沖洗步驟之後之加熱步驟通常於40～250℃(較佳為90～200℃)下進行通常10秒鐘～3分鐘(較佳為30秒鐘～120秒鐘)。

【0338】

又，亦可將所形成之圖案作為光罩而實施基板之蝕刻處理。

蝕刻可使用任一種公知方法，各種條件等係根據基板之種類或用途等而適當決定。例如可依據國際光學工程學會紀要(Proc. of SPIE) Vol. 6924, 692420 (2008)、日本專利特開2009-267112號公報等來實施蝕刻。又，亦可依據「半導體製程教程 第4版 2007年出版 發行人：SEMI Japan」之「第4章 蝕刻」中所記載之方法。

【0339】

本發明之圖案形成方法中所使用之光阻劑組成物以外之各種材料(例如顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等)中，金屬等雜質(例如Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及Zn等)越少越佳。作為該等材料所含之雜質之含量，例如，較佳為1質量ppm以下。

【0340】

作為光阻劑組成物以外之各種材料中之金屬等雜質之減少方法，例如，可列舉使用過濾器之過濾。作為過濾器孔徑，較佳為孔徑未達100 nm，更佳為10 nm以下，進而較佳為5 nm以下。作為過濾器，較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製之過濾器。過濾器亦可包含將上述過濾器素材與離子交換介質組合而成之複合材料。過濾器亦可使用預先利用有

機溶劑洗淨者。於過濾器過濾步驟中，亦可將複數種過濾器串聯或並聯連接來使用。於使用複數種過濾器之情形時，亦可組合使用孔徑及/或材質不同之過濾器。又，可將各種材料過濾複數次，過濾複數次之步驟亦可為循環過濾步驟。

【0341】

又，作為減少光阻劑組成物以外之各種材料中之金屬等雜質之方法，可列舉選擇金屬含量少之原料來作為構成各種材料之原料之方法、對構成各種材料之原料進行過濾器過濾之方法、及於利用Teflon(註冊商標)對裝置內進行襯裏等以儘可能抑制污染之條件下進行蒸餾之方法等。

【0342】

又，作為減少光阻劑組成物以外之各種材料中之金屬等雜質之方法，除了上述過濾器過濾以外，亦可利用吸附材料去除雜質，亦可組合使用過濾器過濾與吸附材料。作為吸附材料，可使用公知之吸附材料，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。為了減少上述光阻劑組成物以外之各種材料所含之金屬等雜質，需要防止於製造步驟中混入金屬雜質。可藉由測定用於洗淨製造裝置之洗淨液中所含之金屬成分之含量，來確認是否已自製造裝置充分去除金屬雜質。

【0343】

為了防止伴隨著靜電之帶電、繼而所產生之靜電放電之藥液配管及各種部分(過濾器、O形環、管體等)之故障，沖洗液等有機系處理液中亦可添加導電性之化合物。導電性之化合物並無特別限制，例如可列舉甲醇。添加量並無特別限制，就維持較佳之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。

作為藥液配管，可使用由SUS(不鏽鋼)、或經實施過抗靜電處理之聚乙烯、聚丙烯、或者氟樹脂(聚四氟乙烯、氟烷氧基樹脂等)覆膜之各種配管。關於過濾器及O形環，亦可同樣地使用實施過抗靜電處理之聚乙烯、聚丙烯、或氟樹脂(聚四氟乙烯、氟烷氧基樹脂等)。

【0344】

又，本發明亦關於一種包括上述圖案形成方法之電子裝置之製造方法、及藉由該製造方法製造之電子裝置。

本發明之電子裝置適合搭載於電氣電子機器(家電、OA(Office Automation，辦公自動化設備)、媒體相關機器、光學用機器及通信機器等)。

[實施例]

【0345】

以下，基於實施例對本發明進行更詳細之說明。以下之實施例所示之材料、使用量、比率、處理內容、及處理順序等可於不脫離本發明之宗旨之範圍內適當變更。因此，本發明之範圍不應被解釋為受以下所示之實施例之限定。

【0346】

[組成物之製造]

以下，示出實施例或比較例中使用之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物(以下，亦稱為「光阻劑組成物」)所包含之成分及製造順序。

【0347】

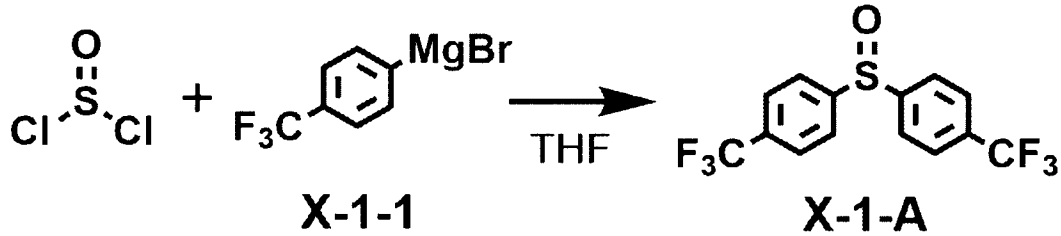
<光酸產生劑(特定化合物及其他光酸產生劑)>

(X-1之合成)

基於下述方案合成作為特定化合物之X-1。

【0348】

[化71]



【0349】

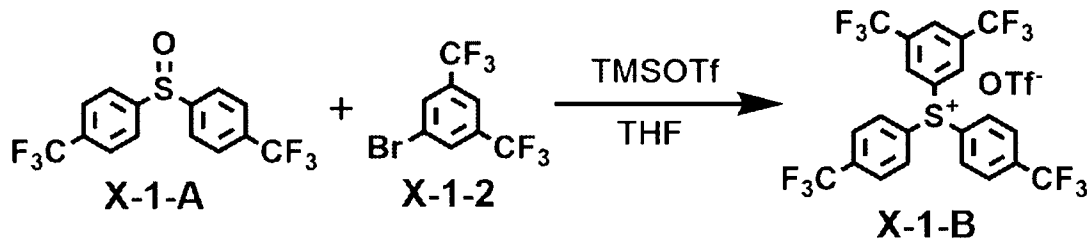
將鎂(18.0 g)添加至四氫呋喃(500 mL)中，而獲得混合物。於所獲得之混合物中，滴加4-三氟溴苯(151.5 g)。然後，將上述混合物攪拌1小時，而製備X-1-1。

將亞硫醯氯(37.7 g)添加至四氫呋喃(500 mL)中，而獲得混合液。將所獲得之混合液冷卻至0℃，於上述混合液中，滴加先前製備之X-1-1。將上述混合液攪拌1小時後，一面將上述混合液之溫度維持於0℃，一面於上述混合液中添加1 N鹽酸(600 mL)。

利用乙酸乙酯(600 mL)提取上述混合液中所生成之反應生成物。將所獲得之有機相利用飽和碳酸氫鈉水溶液(500 mL)及水(500 mL)洗淨，然後，自上述有機相蒸餾去除溶劑。將所獲得之濃縮物利用己烷(300 mL)洗淨，並進行過濾，藉此獲得作為過濾物之X-1-A(60 g)(產率56%)。

【0350】

[化72]



【0351】

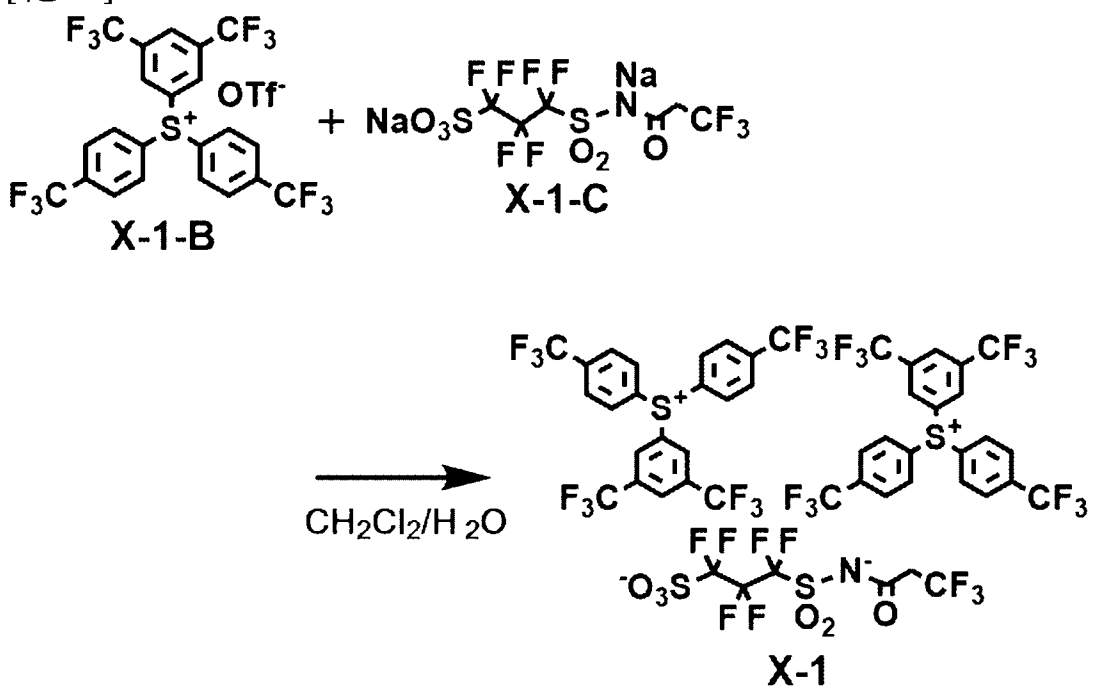
將鎂(5.0 g)添加至四氫呋喃(170 mL)中，而獲得混合物。於所獲得之混合物中，滴加1-溴-3,5-雙(三氟甲基)苯(52.0 g)。然後，將上述混合物攪拌1小時，而製備X-1-2。

將X-1-A(20.0 g)添加至四氫呋喃(170 mL)中，而獲得混合液。所獲得之混合液冷卻至0℃，於上述混合液中，滴加三氟甲磺酸三甲基矽烷酯(91.9 g)。繼而，於上述混合液中，滴加先前製備之X-1-2後，將上述混合液攪拌1小時。

於上述混合液中，一面將上述混合液之溫度維持於0℃，一面添加水(500 mL)後，利用二氯甲烷(500 mL)提取上述混合液中所生成之反應生成物。將所獲得之有機相利用水(500 mL)洗淨，然後，自上述有機相蒸餾去除溶劑。將所獲得之濃縮物利用二異丙醚(300 mL)洗淨，並進行過濾，藉此獲得作為過濾物之X-1-B(20 g)(產率58%)。

【0352】

[化73]



【0353】

將二氯甲烷(100 mL)與水(100 mL)混合而獲得混合液。於上述混合液中添加X-1-B(10.0 g)及X-1-C(4.4 g)。將上述混合液攪拌1小時後，自上述混合液去除水相。將剩餘之有機相利用1質量%碳酸鉀水溶液(100 mL)、0.01 N鹽酸(100 mL)、及水(100 mL)洗淨。自上述有機相蒸餾去除溶劑，藉此獲得X-1(13.8 g)(產率99%)。

【0354】

參考上述合成方法來合成其他特定化合物。

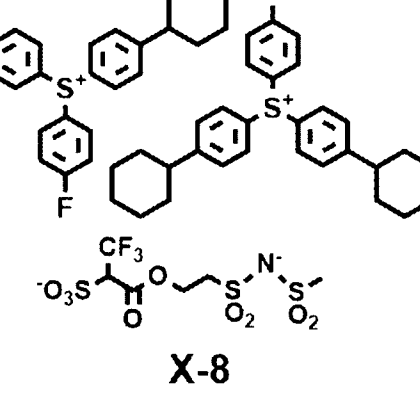
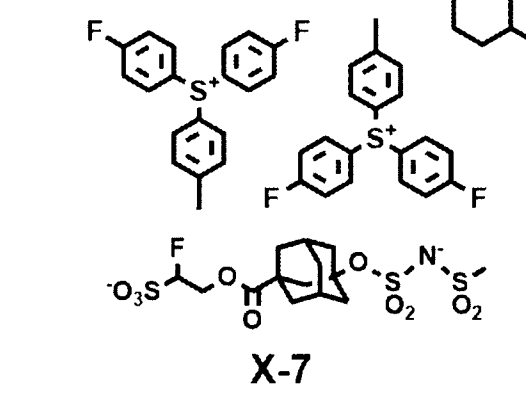
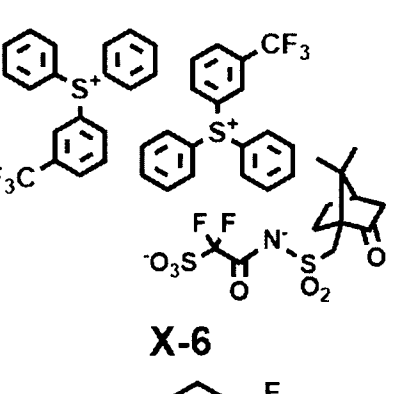
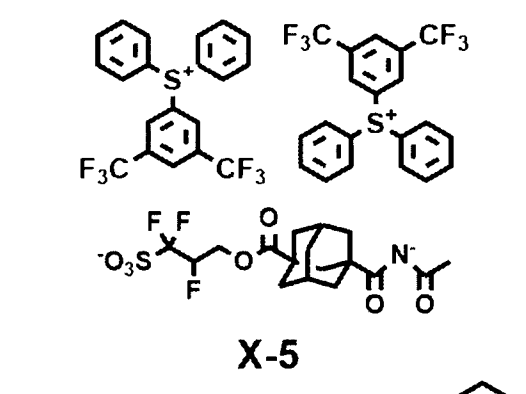
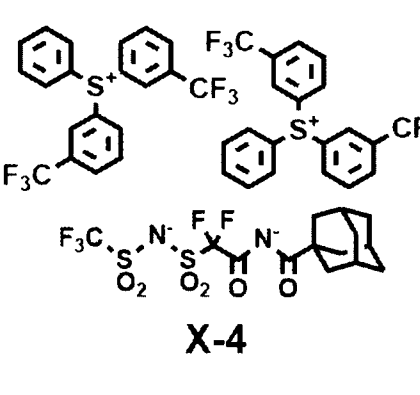
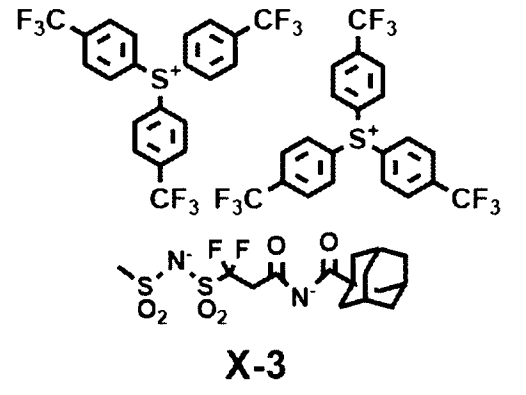
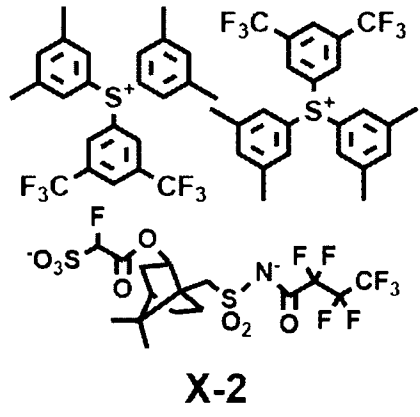
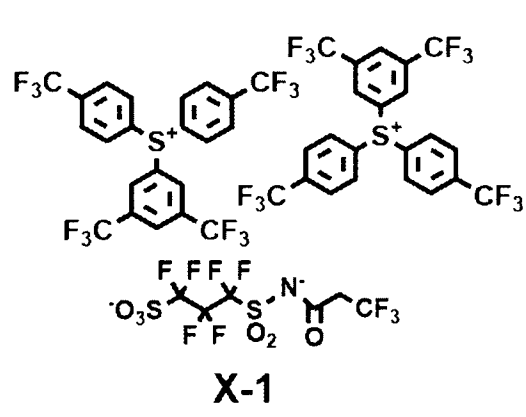
以下，示出實施例中使用之光酸產生劑。

再者，X-1～X-20相當於特定化合物，B-1～B-6、及Z-1不相當於特定化合物。

又，X-1～X-15相當於通式(Ib)所表示之化合物。

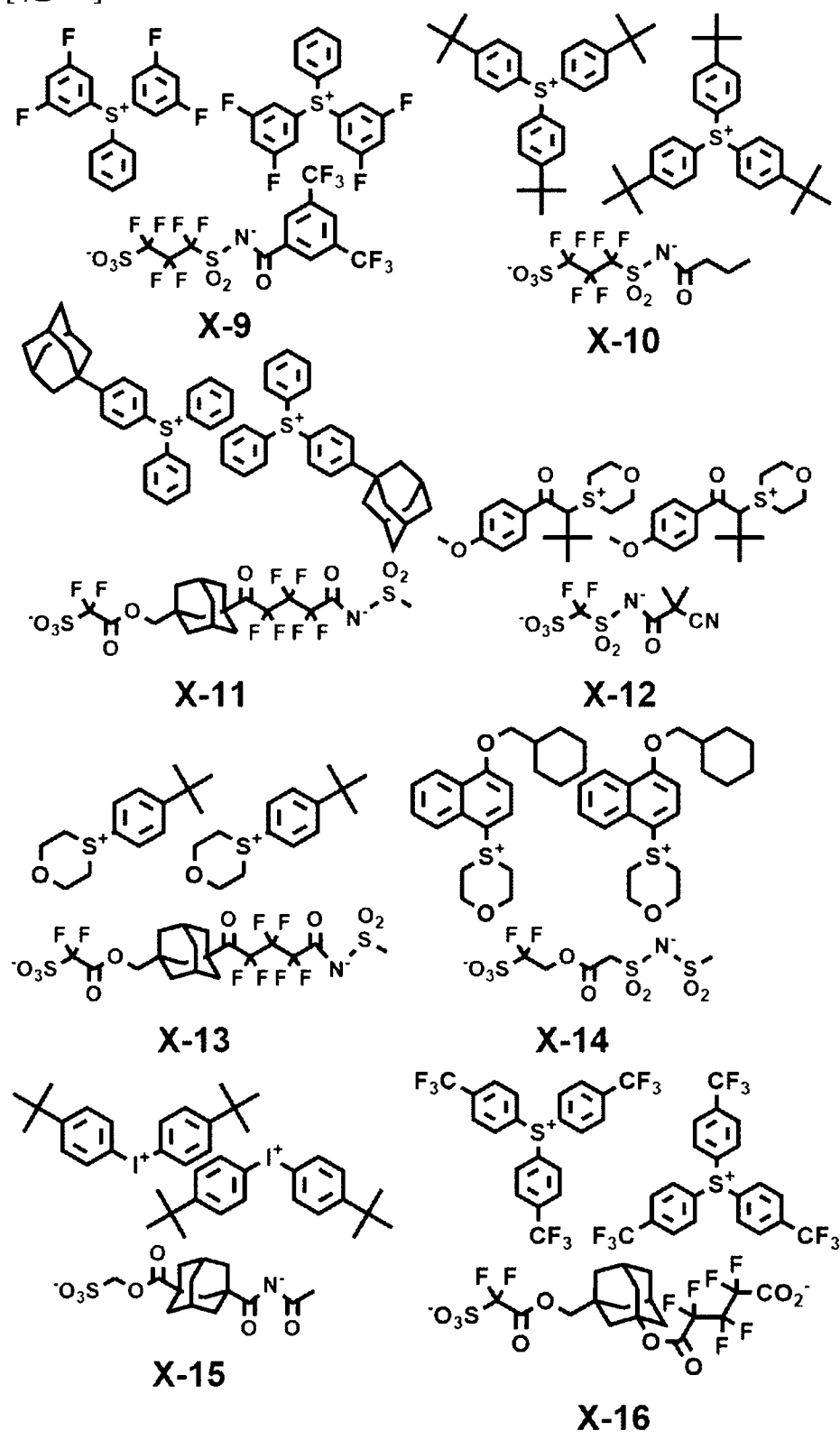
【0355】

[化74]



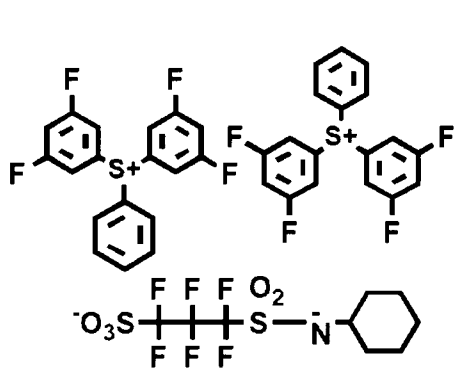
【0356】

[化75]

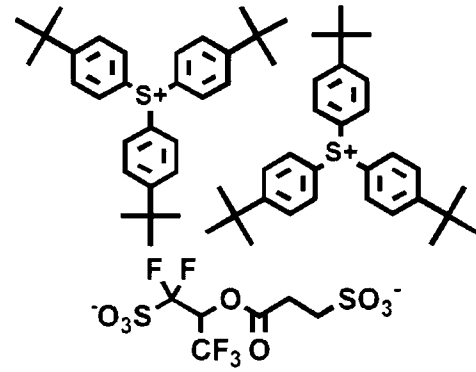


【0357】

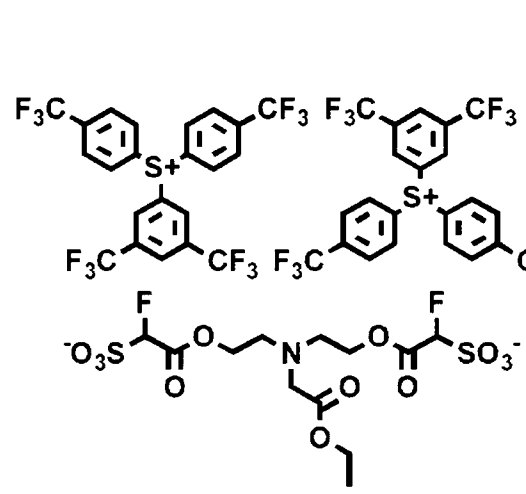
[化76]



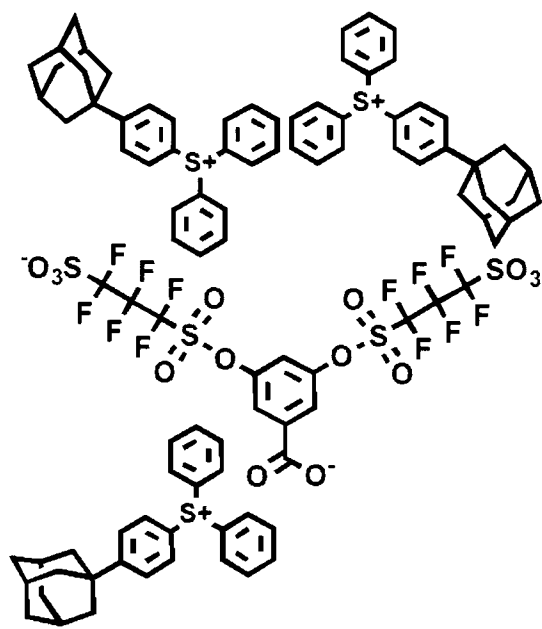
X-17



X-18



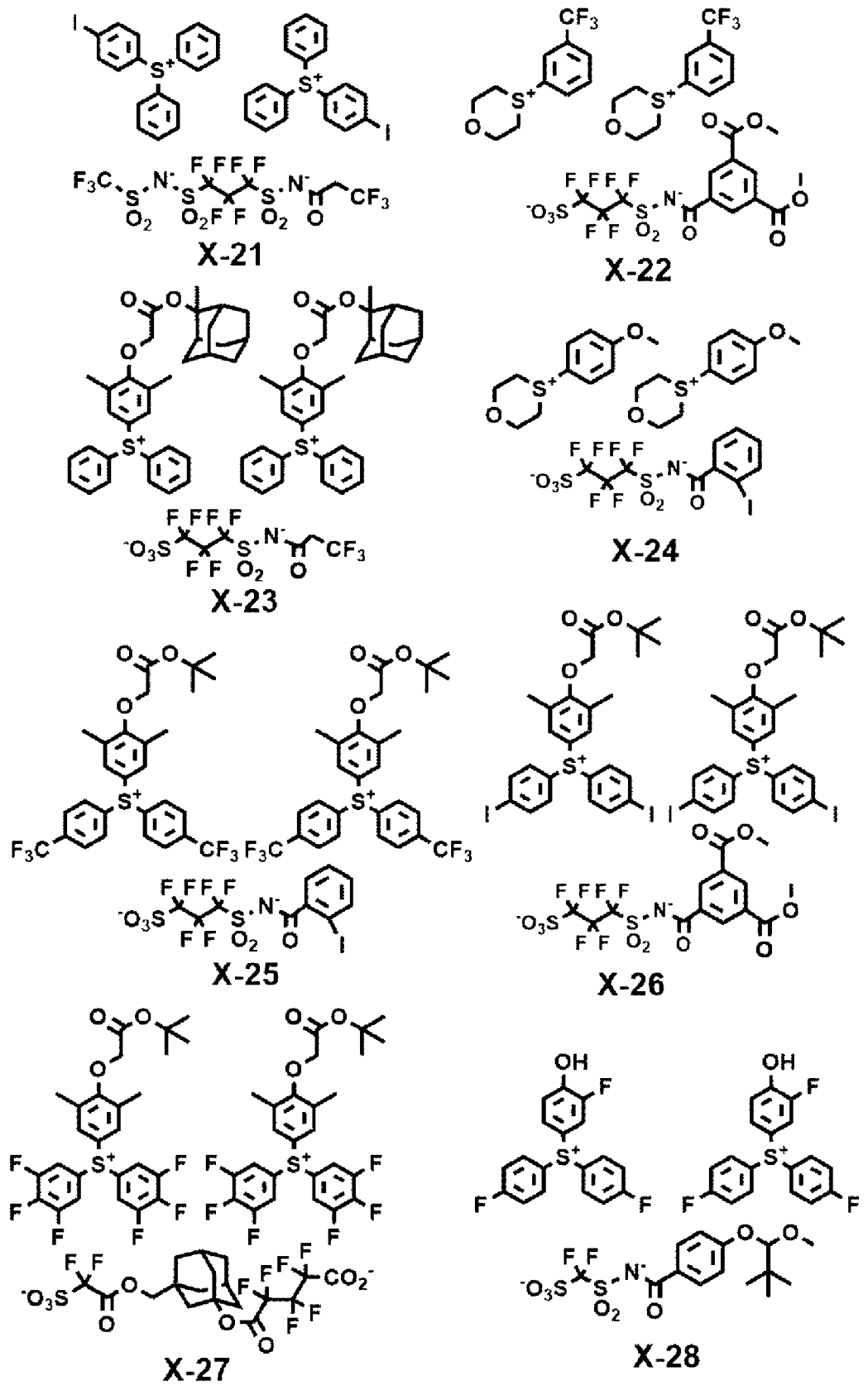
X-19



X-20

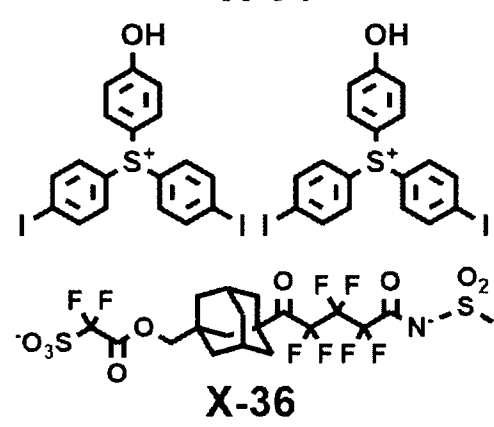
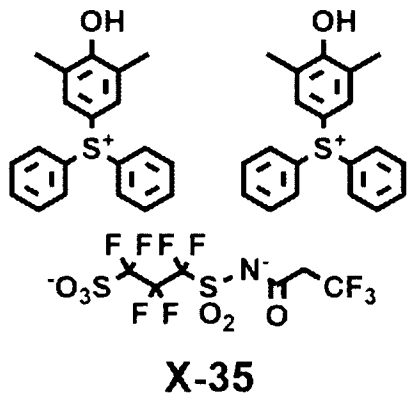
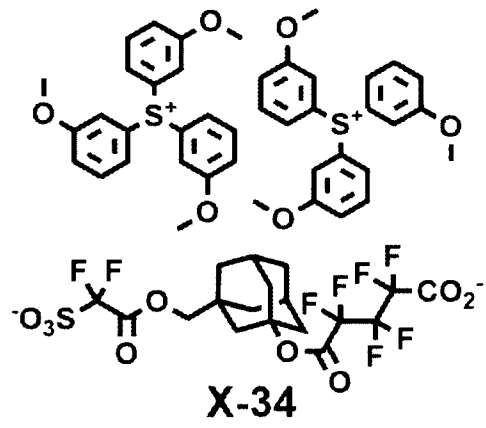
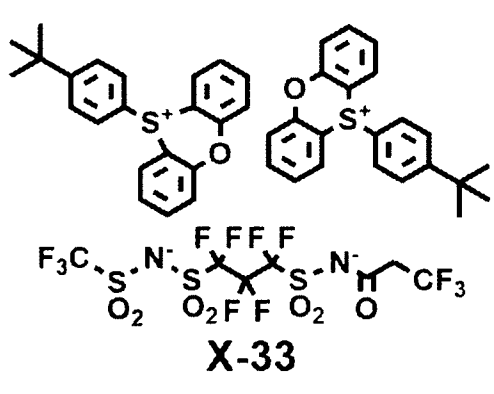
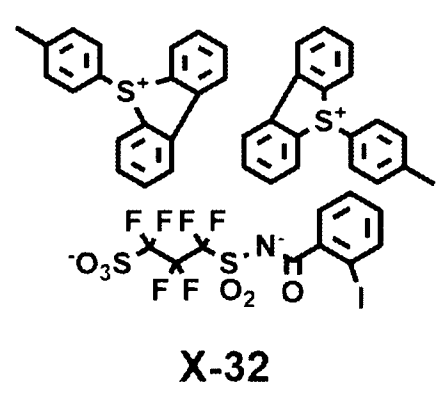
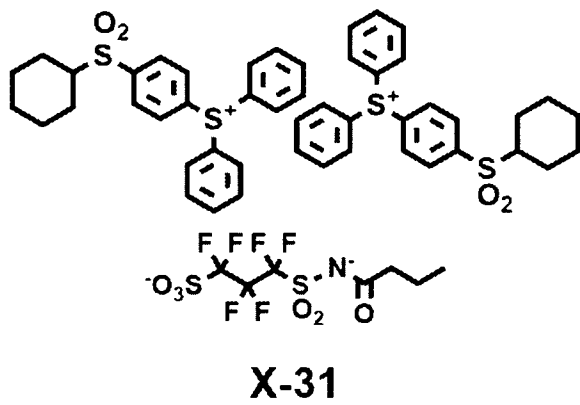
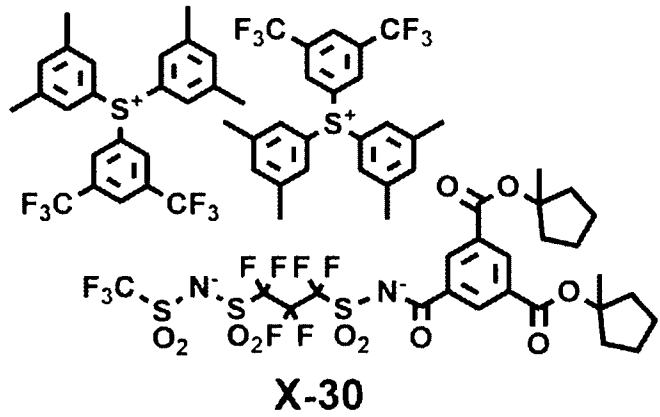
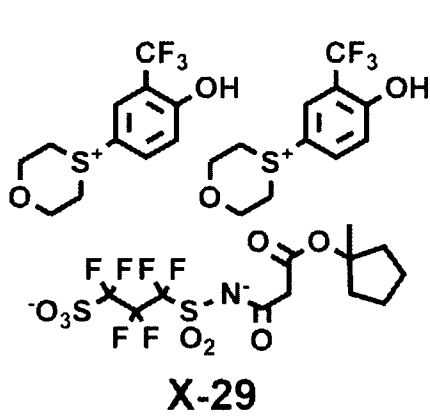
【0358】

[化77]



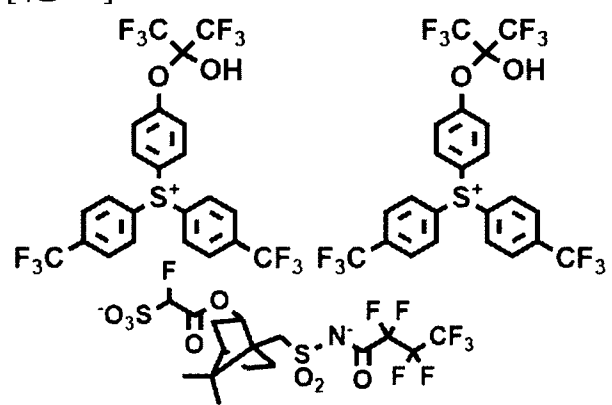
【0359】

[化78]

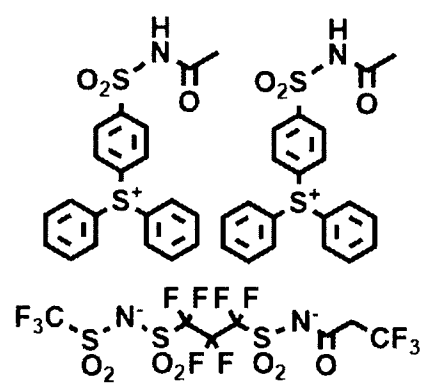


【0360】

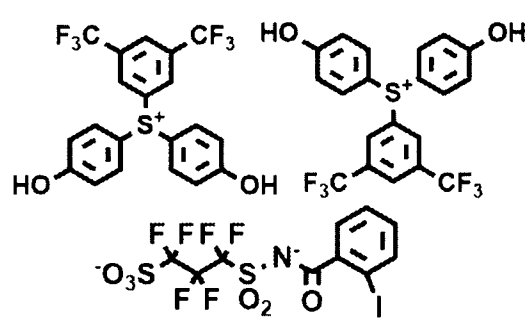
[化79]



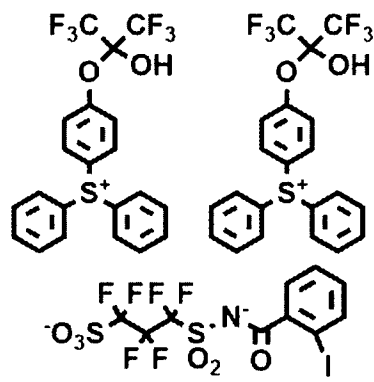
X-37



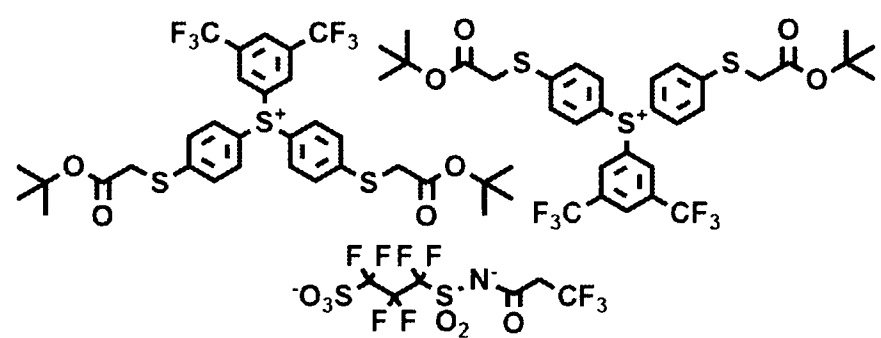
X-38



X-39



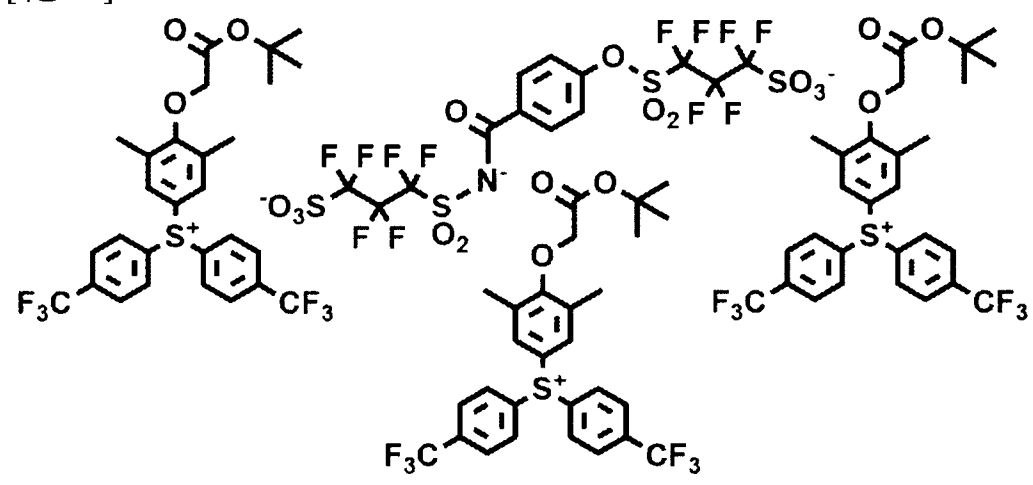
X-40



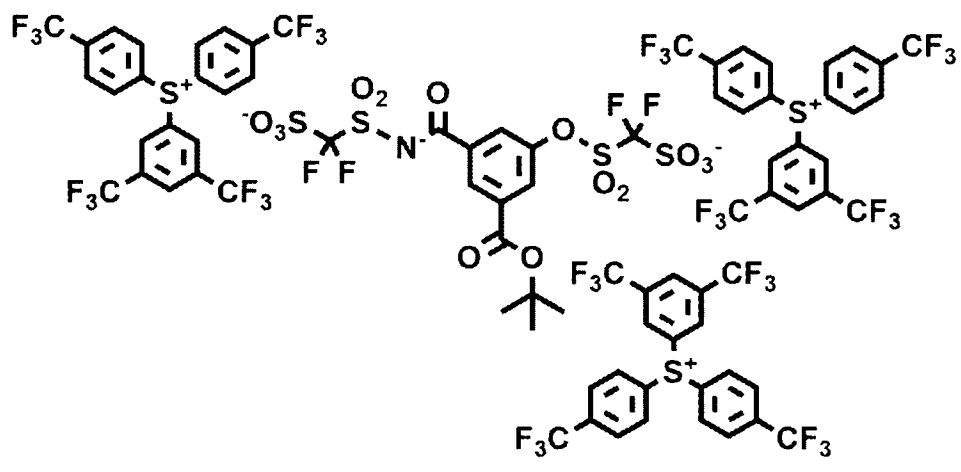
X-41

【0361】

[化80]



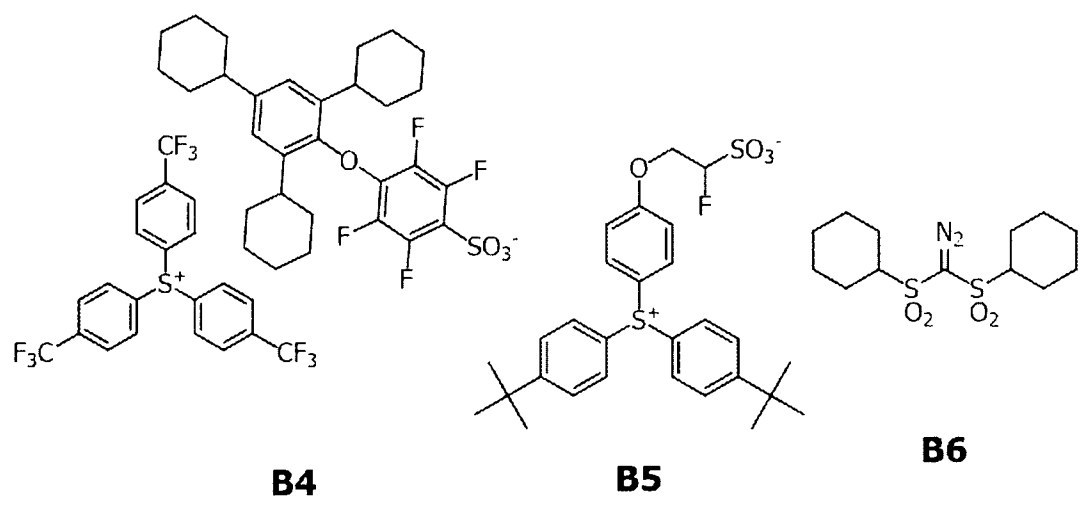
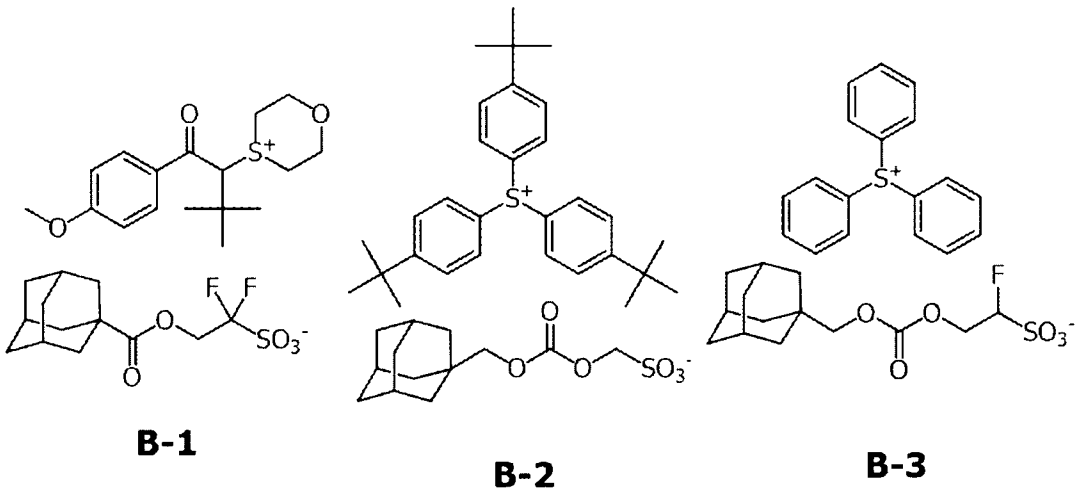
X-42



X-43

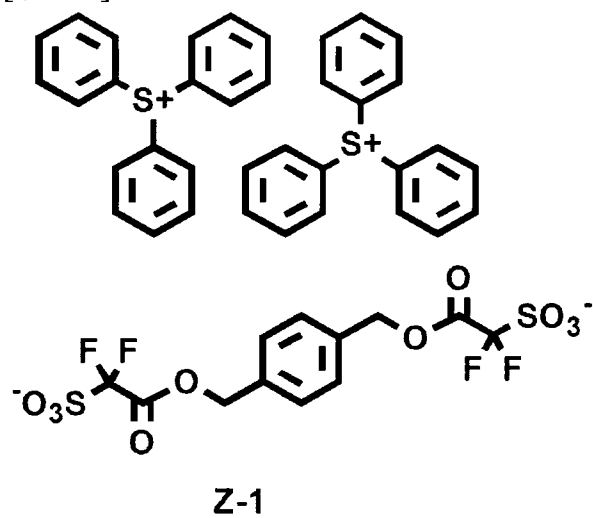
【0362】

[化81]



【0363】

[化82]



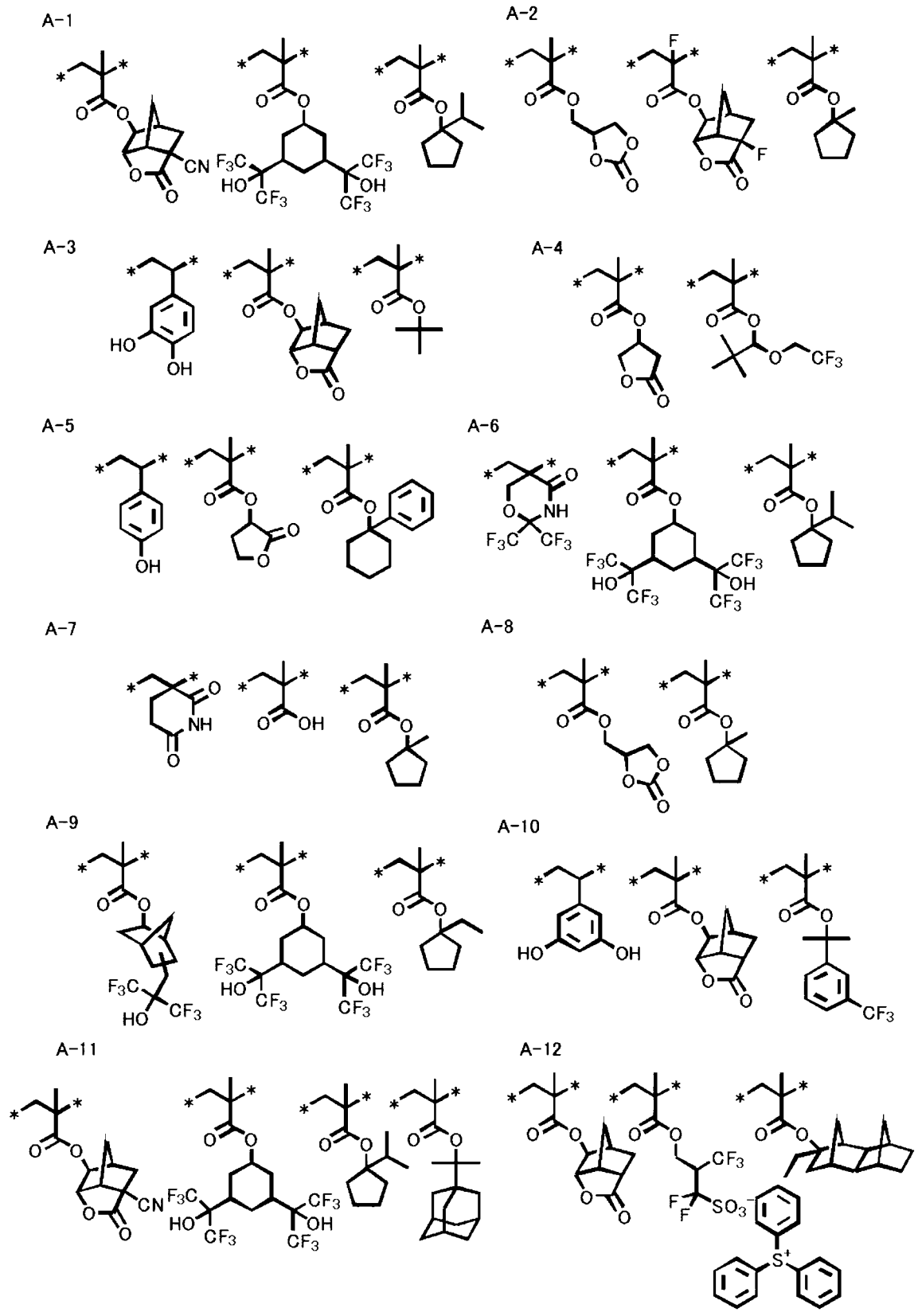
【0364】

<酸分解性樹脂(樹脂(A))>

以下示出光阻劑組成物之製造中使用之酸分解性樹脂(樹脂(A))。

【0365】

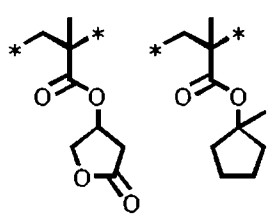
[化83]



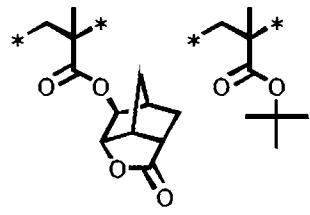
【0366】

[化84]

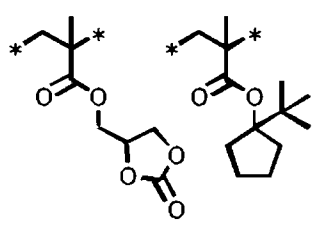
A-13



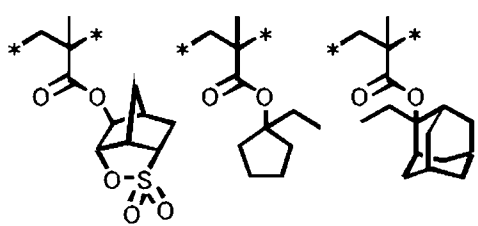
A-14



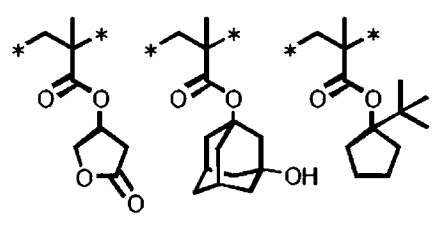
A-15



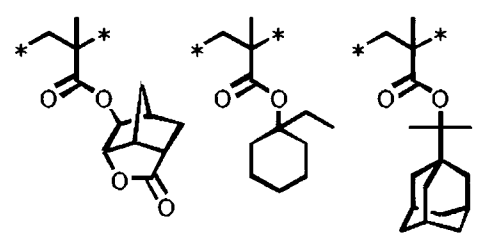
A-16



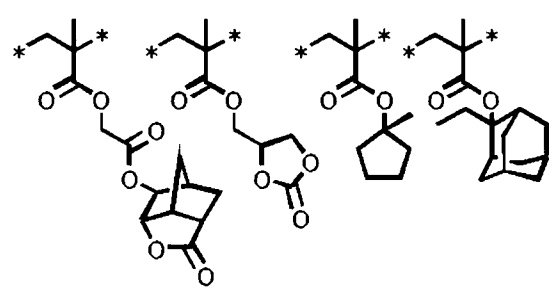
A-17



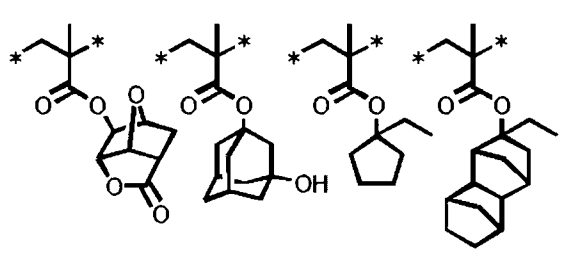
A-18



A-19



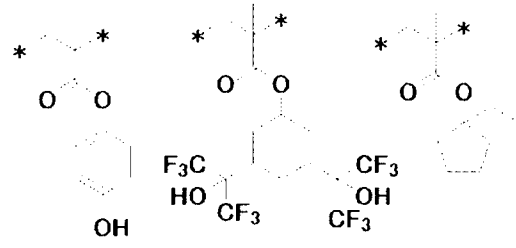
A-20



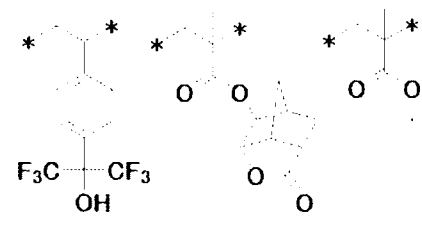
【0367】

[化85]

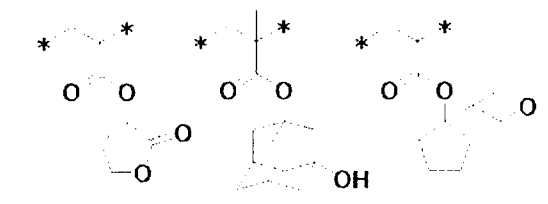
A-21



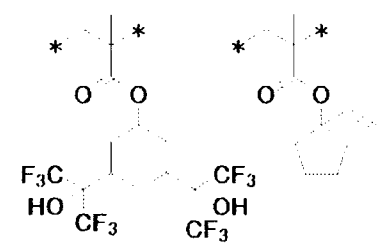
A-22



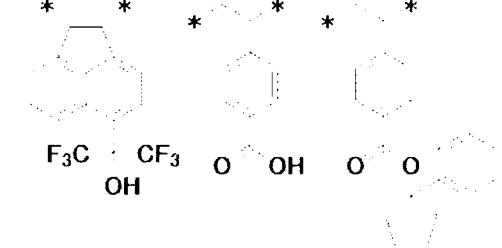
A-23



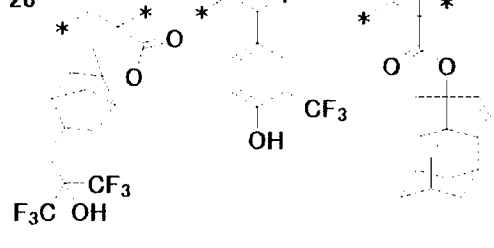
A-24



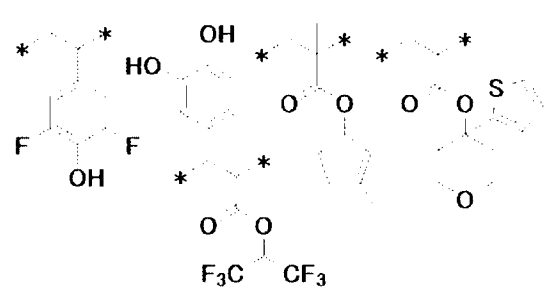
A-25



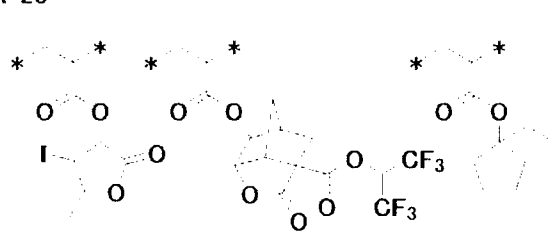
A-26



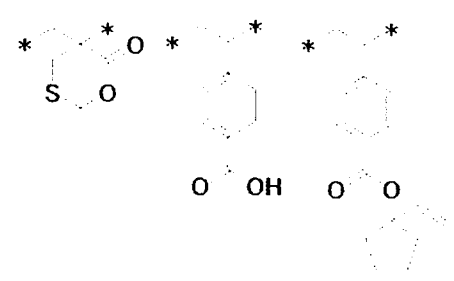
A-27



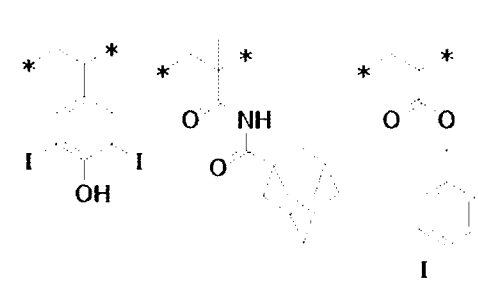
A-28



A-29

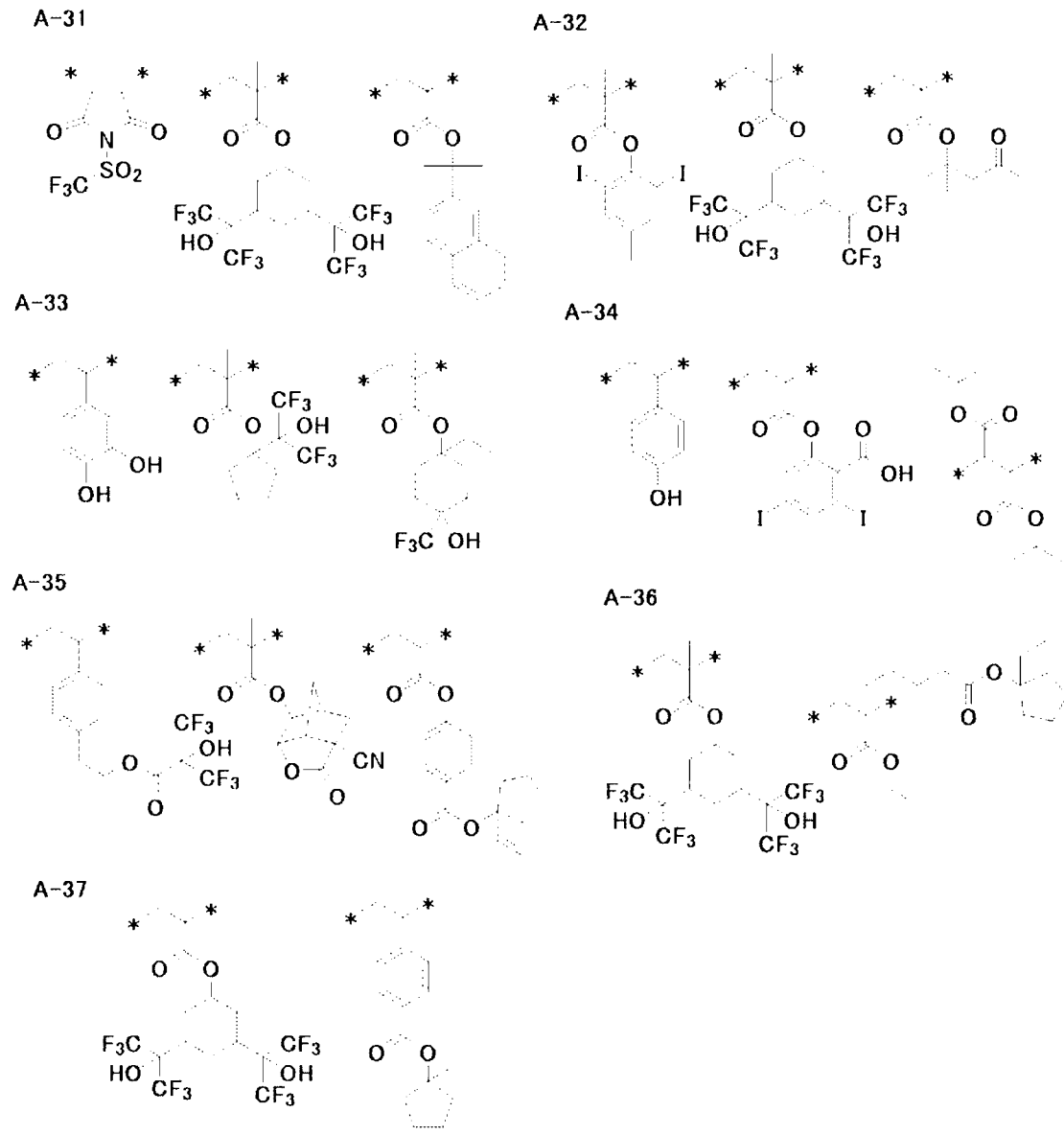


A-30



【0368】

[化86]



【0369】

於下述表中示出構成以上所示之各樹脂之重複單元之莫耳比率(自左側開始依序對應)、各樹脂之重量平均分子量(Mw)、及分散指數(Mw/Mn)。

【0370】

[表1]

表1	重複之莫耳比率				Mw	Mw/Mn
樹脂A-1	25	30	45	-	6000	1.71
樹脂A-2	45	15	40	-	10200	1.64
樹脂A-3	40	20	40	-	7500	1.54
樹脂A-4	60	40	-	-	6800	1.52
樹脂A-5	40	10	50	-	6500	1.63
樹脂A-6	15	40	45	-	5900	1.59
樹脂A-7	40	20	40	-	5100	1.51
樹脂A-8	40	60	-	-	6200	1.39
樹脂A-9	25	30	45	-	7500	1.54
樹脂A-10	30	20	50	-	7000	1.61
樹脂A-11	20	40	35	5	6500	1.63
樹脂A-12	40	20	40	-	7000	1.73
樹脂A-13	50	50	-	-	7600	1.49
樹脂A-14	40	60	-	-	9500	1.68
樹脂A-15	50	50	-	-	8500	1.63
樹脂A-16	15	45	40	-	6400	1.51
樹脂A-17	40	10	50	-	12000	1.49
樹脂A-18	50	30	20	-	8000	1.65
樹脂A-19	25	30	30	15	8500	1.61
樹脂A-20	30	50	10	10	5000	1.61
樹脂A-21	20	30	50	-	6500	1.73
樹脂A-22	45	15	40	-	7300	1.62
樹脂A-23	40	10	50	-	7000	1.64
樹脂A-24	70	30	-	-	11000	1.71
樹脂A-25	30	10	60	-	8500	1.68
樹脂A-26	25	25	50	-	6000	1.69
樹脂A-27	30	10	50	10	7100	1.59
樹脂A-28	30	30	40	-	11000	1.71
樹脂A-29	30	20	50	-	6000	1.68
樹脂A-30	50	5	45	-	7000	1.53
樹脂A-31	20	40	40	-	10000	1.57
樹脂A-32	30	15	55	-	5500	1.55
樹脂A-33	40	30	30	-	7500	1.63
樹脂A-34	25	35	40	-	9200	1.71
樹脂A-35	40	10	50	-	7000	1.65
樹脂A-36	50	50	-	-	13000	1.69
樹脂A-37	65	35	-	-	8500	1.66

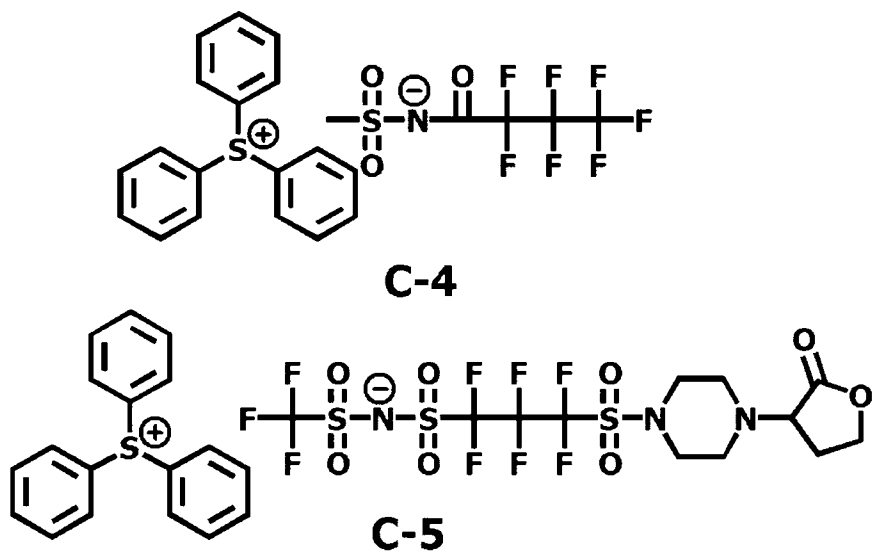
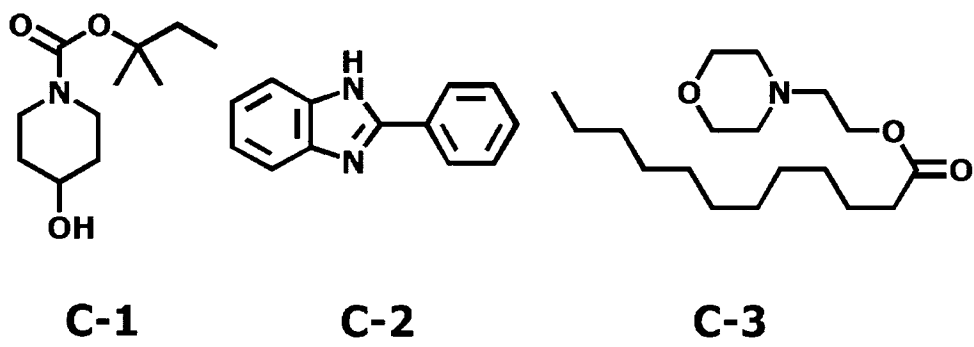
【0371】

<酸擴散控制劑>

於光阻劑組成物包含酸擴散控制劑之情形時，使用下述酸擴散控制劑。

【0372】

[化87]



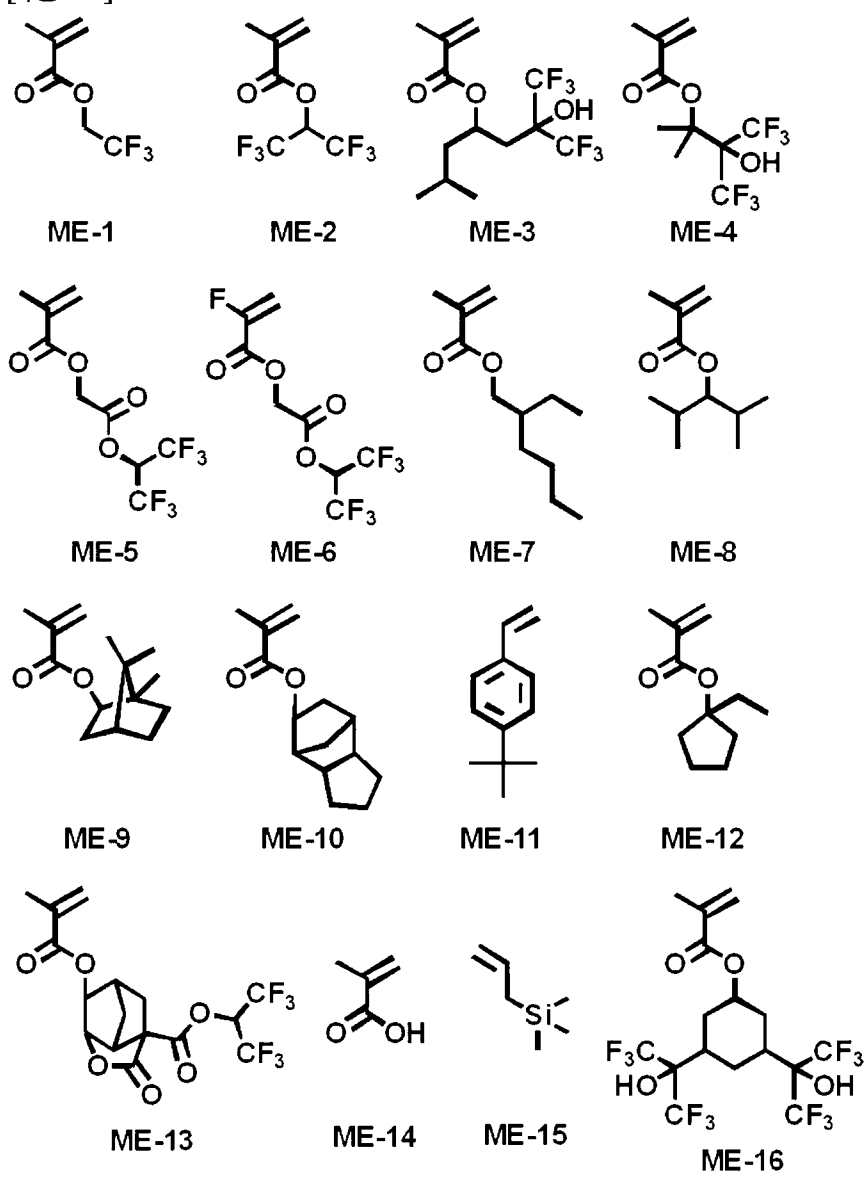
【0373】

<疏水性樹脂>

於光阻劑組成物包含疏水性樹脂之情形時，使用具有基於下述單體之重複單元之疏水性樹脂。

【0374】

[化88]



【0375】

於下述表中示出組成物中使用之疏水性樹脂中的基於各單體之重複單元之莫耳比率、各樹脂之重量平均分子量(Mw)、及分散指數(Mw/Mn)。

【0376】

[表2]

表2	重複單元1之莫耳比率		重複單元2之莫耳比率		重複單元3之莫耳比率		重複單元4之莫耳比率		Mw	Mw/Mn
樹脂D-1	ME-12	50	ME-1	50	-	-	-	-	12000	1.5
樹脂D-2	ME-2	40	ME-11	50	ME-7	5	ME-14	5	6000	1.3
樹脂D-3	ME-8	50	ME-2	50	-	-	-	-	15000	1.5
樹脂D-4	ME-5	100	-	-	-	-	-	-	23000	1.7
樹脂D-5	ME-11	10	ME-13	85	ME-7	5	-	-	11000	1.4
樹脂D-6	ME-6	80	HE-9	20	-	-	-	-	13000	1.4
樹脂D-7	ME-5	50	ME-15	50	-	-	-	-	12000	1.5
樹脂D-8	ME-2	50	ME-16	50	-	-	-	-	10000	1.6

【0377】

<界面活性劑>

於組成物包含界面活性劑之情形時，使用下述界面活性劑。

E-1：Megafac F176(DIC(股)製造，氟系界面活性劑)

E-2：Megafac R08(DIC(股)製造，氟及矽系界面活性劑)

E-3：PF656(OMNOVA公司製造，氟系界面活性劑)

【0378】

<溶劑>

以下示出組成物所包含之溶劑。

F-1：丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)

F-2：丙二醇單甲醚(PGME)

F-3：丙二醇單乙醚(PGEE)

F-4：環己酮

F-5：環戊酮

F-6：2-庚酮

F-7：乳酸乙酯

F-8： γ -丁內酯

F-9：碳酸丙二酯

【0379】

＜組成物之製備＞

【0380】

(EUV曝光試驗用之光阻劑組成物之製備(Re-1～Re-30、Re-49、Re-51～Re-76))

將下述表中所示之各成分以固形物成分濃度成為2質量%之方式加以混合。然後，對所獲得之混合液，首先利用孔徑50 nm之聚乙烯製過濾器、然後利用孔徑10 nm之尼龍製過濾器、最後利用孔徑5 nm之聚乙烯製過濾器依序進行過濾，藉此製備利用EUV曝光之試驗中所使用之光阻劑組成物(感光化射線性或感放射線性樹脂組成物)。

再者，於光阻劑組成物中，固形物成分係指溶劑以外之全部成分。於實施例及比較例中使用所獲得之光阻劑組成物。

【0381】

(ArF曝光試驗用之光阻劑組成物之製備(Re-31～Re-48、Re-50))

將下述表中所示之各成分以固形物成分濃度成為4質量%之方式加以混合。然後，對所獲得之混合液，首先利用孔徑50 nm之聚乙烯製過濾器、然後利用孔徑10 nm之尼龍製過濾器、最後利用孔徑5 nm之聚乙烯製過濾器依序進行過濾，而製備利用ArF曝光之試驗中所使用之光阻劑組成物(感光化射線性或感放射線性樹脂組成物)。

【0382】

以下，示出各組成物(EUV曝光試驗用之光阻劑組成物、ArF曝光試驗用之光阻劑組成物)之組成。

表中「量」欄表示各成分相對於光阻劑組成物之總固形物成分之含量(質量%)。

【0383】

[表3]

表3	酸分解性樹脂		光酸產生劑				酸擴散控制		疏水性樹脂		界面活性劑		溶劑	
	種類	量	特定化合物		其他光酸產生劑		種類	量	種類	量	種類	量	種類	混合比 (質量比)
			種類	量	種類	量								
Re-1	A-3	88.7	X-5	11.3	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-2	A-1	76.4	X-9	23.6	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-3	A-6	90.8	X-14	9.2	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-4	A-9	85.0	X-11	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-4	100
Re-5	A-11	88.4	X-4	11.5	-	-	-	-	-	-	E-3	0.1	F-1/F-9	90/10
Re-6	A-7	83.3	X-15	16.7	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-7	A-2	88.7	X-7	11.3	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-8	A-8	87.1	X-8	12.9	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1	100
Re-9	A-10	90.2	X-17	9.8	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-10	A-4	80.0	X-19	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F1	100
Re-11	A-5	85.5	X-2	14.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F7	100
Re-12	A-6	86.8	X-1	13.0	-	-	-	-	-	-	E-1/ E-2	0.1/ 0.1	F-1/F-2	70/30
Re-13	A-1	89.8	X-6	10.2	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-3	90/10
Re-14	A-12	93.7	X-16	6.3	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-15	A-10	82.2	X-18	17.8	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-16	A-9	89.9	X-12	10.1	-	-	-	-	-	-	-	-	F-4	100
Re-17	A-5	84.6	X-13	15.4	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-18	A-3	87.1	X-3	12.8	-	-	-	-	-	-	E-1	0.1	F1	100
Re-19	A-2	86.4	X-10	13.6	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-20	A-1	83.4	X-20	16.4			-				E-1/ E-2	0.1/ 0.1	F-1/F-6	40/60
Re-21	A-9	86.5	X-12	10.1	B-1	3.4	-	-	-	-	-	-	F-4	100
Re-22	A-3/ A-6	45.9/ 30.0	X-3	17.1	B-2	6.9	-	-	-	-	E-1	0.1	F1	100
Re-23	A-4	76.4	X-19	20.0	B-5	3.6	-	-	-	-	-	-	F1	100
Re-24	A-1	84.7	X-6	10.2	B-6	5.1	-	-	-	-	-	-	F-1/F-3	90/10
Re-25	A-1	76.7	X-9	18.3	B-3/B-4	3.0/ 2.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-26	A-9	84.5	X-11	15.0	-	-	C-1	0.5	-	-	-	-	F-4	100
Re-27	A-11	88.0	X-4	11.5	-	-	C-2	0.4	-	-	E-3	0.1	F-1/F-9	90/10
Re-28	A-6	85.0	X-1	13.0	-	-	C-3	1.8	-	-	E-1/ E-2	0.1/ 0.1	F-1/F-2	70/30
Re-29	A-3	87.9	X-5	11.3	-	-	C-4	0.8	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-30	A-5	83.3	X-2	14.5	B-4	1.1	C-5	1.1	-	-	-	-	F-7	100
Re-31	A-15	83.8	X-1	15.1	-	-	-	-	D-1	1.1	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-32	A-13	89.4	X-6	9.9	-	-	-	-	D-5	0.5	E-1/ E-2	0.1/ 0.1	F-1/F-2	70/30
Re-33	A-20	80.5	X-11	16.9	-	-	-	-	D-4	2.5	E-3	0.1	F-1/F-7	80/20
Re-34	A-18	84.3	X-18	13.1	-	-	-	-	D-3	2.5	E-1	0.1	F-4	100
Re-35	A-14/A-15	40.4/ 40.3	X-12	15.1	-	-	-	-	D-4	4.2	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-36	A-17	76.9	X-8	21.6	-	-	-	-	D-1	1.5	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-37	A-16	79.9	X-20	18.6	-	-	-	-	D-6	1.5	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-38	A-19	73.4	X-3	25.8	-	-	-	-	D-2	0.8	-	-	F-1/F-3	70/30
Re-39	A-15	81.6	X-1	15.1	B-3	2.2	-	-	D-1	1.1	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-40	A-17	75.1	X-8	21.6	B-1	1.8	-	-	D-1	1.5	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-41	A-18	81.5	X-18	13.1	B-2	2.8	-	-	D-3	2.5	E-1	0.1	F-4	100
Re-42	A-14/A-15	40.4/ 40.0	X-12	15.1	-	-	C-2	0.3	D-4	4.2	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-43	A-20	80.1	X-11	16.9	-	-	C-1	0.4	D-4	2.5	E-3	0.1	F-1/F-7	80/20
Re-44	A-13	88.6	X-6	9.9	-	-	C-4	0.8	D-5	0.5	E-1/ E-2	0.1/ 0.1	F-1/F-2	70/30
Re-45	A-19	73.4	X-3	25.8	B-1	2.3	C-5	1.5	D-2	0.8	-	-	F-1/F-3	70/30
Re-46	A-15	84.9	X-1	15.1	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-47	A-13	89.9	X-6	9.9	-	-	-	-	-	-	E-1/ E-2	0.1/ 0.1	F-1/F-2	70/30
Re-48	A-20	83.0	X-11	16.9	-	-	-	-	-	-	E-3	0.1	F-1/F-7	80/20
Re-49	A-6	85.6	-	-	Z-1	14.2	-	-	-	-	E-1/ E-2	0.1/ 0.1	F-1/F-2	70/30
Re-50	A-15	84.0	-	-	Z-1	14.9	-		D-1	1.1	-	-	F-1/F-8	85/15

【0384】

[表4]

表3(續)	酸分解性樹脂		光酸產生劑				酸擴散控制		疏水性樹脂		界面活性劑		溶劑	
	種類	量	特定化合物		其他光酸產生劑		種類	量	種類	量	種類	量	種類	混合比 (質量比)
			種類	量	種類	量								
Re-51	A-31	67.9	X-22	25.0	B-3	4.5	-	-	D-7	2.6	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-52	A-30	80.5	X-32	19.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-53	A-22	75.9	X-31	22.6	-	-	-	-	D-6	1.5	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-54	A-29	83.3	X-29	16.7	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-55	A-28	49.8	X-26	50.0	-	-	-	-	-	-	E-1/ E-2	0.1/ 0.1	F-1/F-8	85/15
Re-56	A-33	79.4	X-33	17.5	-	-	-	-	D-8	3.1	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-57	A-36	54.1	X-25	44.8	-	-	-	-	D-1	1.1	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-58	A-27	44.8	X-41	55.2	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-59	A-21	69.4	X-21	28.1	-	-	-	-	D-4	2.5	-	-	F-4	100
Re-60	A-25	70.0	X-27	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F1	100
Re-61	A-37	77.7	X-28	21.5	-	-	-	-	D-5	0.8	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-62	A-34	63.3	X-43	35.6	-	-	C-4	1.1	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-63	A-35	85.4	X-23	14.6	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-64	A-32	58.0	X-42	40.0	-	-	-	-	D-2	2	-	-	F-4	100
Re-65	A-24	73.2	X-34	24.3	-	-	-	-	D-3	2.5	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-66	A-23	83.1	X-24	16.9	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-67	A-26	57.6	X-30	41.3	-	-	-	-	D-6	1.1	-	-	F1	100
Re-68	A-6	77.4	X-35	22.6	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-69	A-2	68.5	X-38	31.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-70	A-33	77.9	X-39	19.0	-	-	-	-	D-8	3.1	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-71	A-22	67.3	X-36	31.2	-	-	-	-	D-6	1.5	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-72	A-1	77.6	X-40	22.2	-	-	-	-	-	-	E-1/ E-2	0.1/ 0.1	F-1/F-6	40/60
Re-73	A-35	66.0	X-37	34.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-74	A-5/ A-24	39.8/ 30.0	X-1	30.2	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-75	A-1	64.5	X-2	35.5	-	-	-	-	-	-	-	-	F7	100
Re-76	A-1	39.7	X-9	60.3	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30

【0385】

[頂塗層組成物之製造]

於本實施例中，製作於使用上述光阻劑組成物製作光阻膜時進而視需要形成於光阻膜上之頂塗層。

以下，示出頂塗層之形成所使用之頂塗層組成物所使用之成分及製造順序。

【0386】

<樹脂>

於下述表中示出頂塗層組成物中使用之樹脂的基於各單體之重複單元之莫耳分率、各樹脂之重量平均分子量(Mw)、及分散指數(Mw/Mn)。

再者，與表中所示之重複單元對應之單體之結構可參照上述＜疏水性樹脂＞之說明中所示之單體。

【0387】

[表5]

表4	重複單元1之莫耳比率		重複單元2之莫耳比率		重複單元3之莫耳比率		Mw	Mw/Mn
樹脂PT-1	ME-2	40	ME-9	30	ME-7	30	8000	1.6
樹脂PT-2	ME-2	50	ME-6	40	ME-3	10	5000	1.5
樹脂PT-3	ME-3	30	ME-4	65	ME-10	5	8500	1.7

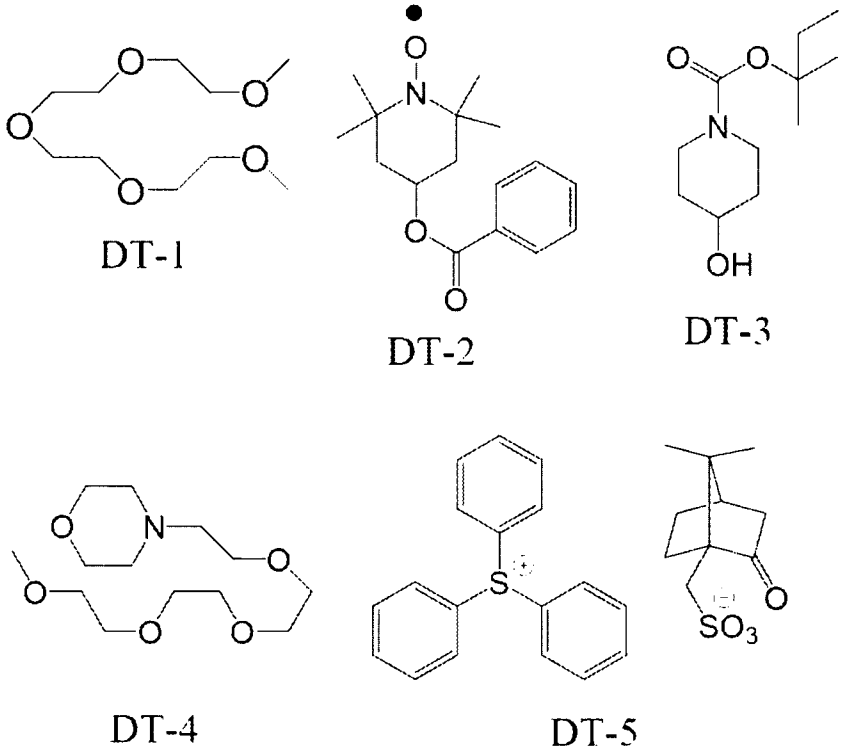
【0388】

＜添加劑＞

以下示出頂塗層組成物所包含之添加劑。

【0389】

[化89]



【0390】

<界面活性劑>

於頂塗層組成物包含界面活性劑之情形時，使用下述界面活性劑。

E-3：PF656(OMNOVA公司製造，氟系界面活性劑)

【0391】

<溶劑>

以下示出頂塗層組成物所包含之溶劑。

FT-1：4-甲基-2-戊醇(MIBC)

FT-2：正癸烷

FT-3：二異戊醚

【0392】

<頂塗層組成物之製備>

以滿足下述表中記載之組成且固形物成分濃度成為3.8質量%之方式，使各成分溶解於溶劑中，而製備溶液。

然後，利用具有0.1 μm之孔徑之聚乙烯過濾器等對所獲得之溶液進行過濾，而製備頂塗層組成物。

【0393】

[表6]

表5	樹脂		添加劑		界面活性劑		溶劑	
	種類	質量(g)	種類	質量(g)	種類	質量(g)	種類	混合比(質量)
TC-1	PT-1	10.0	DT-1/DT-2	1.3/0.06	-	-	FT-1/FT-2	70/30
TC-2	PT-2	10.0	DT-3/DT-4	0.04/0.06	E-3	0.005	FT-1/FT-3	75/25
TC-3	PT-3	10.0	DT-5	0.05	-	-	FT-1/FT-3	10/90

[試驗]

對使用以上述方式製備之光阻劑組成物於以下所示之各條件下顯影

之圖案之LWR進行評價。

再者，於任一試驗中，圖案形成中使用之光阻劑組成物(感光化射線性或感放射線性樹脂組成物)均使用於製造後於4℃之環境下放置3個月後之光阻劑組成物。

【0394】

<EUV曝光、有機溶劑顯影>

(圖案形成)

於矽晶圓上塗佈底層膜形成用組成物AL412(Brewer Science公司製造)，於205℃下烘烤60秒鐘，而形成膜厚20 nm之基底膜。於其上，塗佈表6所示之光阻劑組成物，於100℃下烘烤60秒鐘，而形成膜厚30 nm之光阻膜。

使用EUV曝光裝置(Exitech公司製造、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、外部 σ 0.68、內部 σ 0.36)，對所獲得之具有光阻膜之矽晶圓進行圖案照射。再者，使用線尺寸=20 nm且線：空間=1：1之光罩作為主光罩。

將曝光後之光阻膜於90℃下烘烤60秒鐘後，利用乙酸正丁酯顯影30秒鐘，對其進行旋轉乾燥而獲得負型圖案。

【0395】

(評價)

• LWR

針對以對線寬平均20 nm之線圖案進行解析之方式以最佳曝光量形成的20 nm(1：1)線與空間圖案，使用測長掃描式電子顯微鏡(SEM(日立製作所(股)，S-9380II))自圖案上部進行觀察。於任意點(100處)觀測圖案之

線寬，並藉由 $3\sigma(\text{nm})$ 對該測定偏差進行評價而作為LWR。LWR之值越小，表示LWR性能越良好。LWR(nm)較佳為4.2 nm以下，更佳為3.9 nm以下，進而較佳為3.5 nm以下。

【0396】

・解析性

於實施上述圖案形成時，自最佳曝光量一點點地增大或減少曝光量，而形成具有各種線寬之線與空間圖案。此時，使用測長掃描式電子顯微鏡(SEM(日立製作所(股)，S-9380II))求出於不崩塌之狀況下所解析之圖案之最小尺寸。將其作為「極限解析(nm)」。極限解析之值越小，則解析性越良好。

又，極限解析(nm)依序較佳為17.0 nm以下、14.0 nm以下、13.0 nm以下。

【0397】

於下述表中示出結果。

表中，「量」欄表示特定化合物相對於光阻劑組成物之原固形物成分之含量(質量%)。

「式(陽離子)」欄表示所使用之特定化合物所具有之有機陽離子相當於通式(I)～(IV)中何者。

其中，於記作「II-2」之情形時，係指該有機陽離子為如下通式(II)所表示之有機陽離子，上述通式(II)中， Ar^1 、 Ar^2 、及 Ar^3 中至少2個為具有取代基之芳香族烴環基。

於記作「II-1」之情形時，係指該有機陽離子為不符合「II-2」之要件之通式(II)所表示之陽離子。

於記作「-」之情形時，係指有機陽離子不相當於通式(I)~(IV)中任一者。

「含酸基之陽離子」欄表示特定化合物所具有之有機陽離子是否具有酸基。於滿足本要件之情形時設為A，於不滿足之情形時設為B。

「式(陰離子)」欄表示使用之特定化合物是否具有通式(B-1)~(B-4)之任一者所表示之基作為陰離子部位。於滿足本要件之情形時設為A，於不滿足之情形時設為B。

【0398】

[表7]

表6	特徵						經時後之 LWR(nm) (有機溶劑顯影)	極限解析(nm) (有機溶劑顯影)
	光阻劑組 成物種類	特定化合物						
		種類	量	式(陽離子)	含酸基之陽離子	式(陰離子)		
實施例1-1	Re-1	X-5	11.3	II-1	B	A	3.8	14.6
實施例1-2	Re-2	X-9	23.6	III	B	A	3.4	13.1
實施例1-3	Re-3	X-14	9.2	-	B	A	4.2	14.5
實施例1-4	Re-4	X-11	15.0	IV	B	A	3.4	14.8
實施例1-5	Re-5	X-4	11.5	II-2	B	A	3.5	14.6
實施例1-6	Re-6	X-15	16.7	-	B	A	4.1	13.2
實施例1-7	Re-7	X-7	11.3	III	B	A	3.4	14.7
實施例1-8	Re-8	X-8	12.9	III	B	A	3.5	14.7
實施例1-9	Re-9	X-17	9.8	III	B	B	3.8	14.8
實施例1-10	Re-10	X-19	20.0	II-2	B	B	3.9	13.3
實施例1-11	Re-11	X-2	14.5	II-2	B	A	3.5	14.5
實施例1-12	Re-12	X-1	13.0	II-2	B	A	3.4	14.7
實施例1-13	Re-13	X-6	10.2	II-1	B	A	3.7	14.6
實施例1-14	Re-14	X-16	6.3	II-2	B	B	3.9	14.6
實施例1-15	Re-15	X-18	17.8	IV	B	B	3.9	13.5
實施例1-16	Re-16	X-12	10.1	-	B	A	4.1	14.4
實施例1-17	Re-17	X-13	15.4	-	B	A	4.2	14.3
實施例1-18	Re-18	X-3	12.8	II-2	B	A	3.5	14.6
實施例1-19	Re-19	X-10	13.6	IV	B	A	3.4	14.7
實施例1-20	Re-20	X-20	16.4	IV	B	B	3.8	13.3
實施例1-21	Re-21	X-12	10.1	-	B	A	4.2	14.6
實施例1-22	Re-22	X-3	17.1	II-2	B	A	3.5	13.4
實施例1-23	Re-23	X-19	20.0	II-2	B	B	3.9	13.2
實施例1-24	Re-24	X-6	10.2	II-1	B	A	3.8	14.6
實施例1-25	Re-25	X-9	18.3	III	B	A	3.4	13.5
實施例1-26	Re-26	X-11	15.0	IV	B	A	3.5	14.5
實施例1-27	Re-27	X-4	11.5	II-2	B	A	3.4	14.6
實施例1-28	Re-28	X-1	13.0	II-2	B	A	3.4	14.8
實施例1-29	Re-29	X-5	11.3	II-1	B	A	3.8	14.6
實施例1-30	Re-30	X-2	14.5	II-2	B	A	3.4	14.5
比較例1	Re-49	-	-	-	-	-	5.2	17.8

【0399】

[表8]

表6 (續)	特徵						經時後之 LWR(nm) (有機溶劑顯影)	極限解析(nm) (有機溶劑顯影)
	光阻劑組 成物種類	特定化合物						
		種類	量	式(陽離子)	含酸基之陽離子	式(陰離子)		
實施例1-31	Re-51	X-22	25.0	-	B	A	4.1	13.4
實施例1-32	Re-52	X-32	19.5	-	B	A	4.0	13.4
實施例1-33	Re-53	X-31	22.6	-	B	A	4.2	13.3
實施例1-34	Re-54	X-29	16.7	-	A	A	3.8	13.4
實施例1-35	Re-55	X-26	50.0	IV	B	A	3.5	13.5
實施例1-36	Re-56	X-33	17.5	-	B	A	4.0	13.3
實施例1-37	Re-57	X-25	44.8	II-2	B	A	3.4	13.4
實施例1-38	Re-58	X-41	55.2	II-2	B	A	3.4	13.6
實施例1-39	Re-59	X-21	28.1	-	B	A	4.2	13.2
實施例1-40	Re-60	X-27	30.0	III	B	B	3.9	13.4
實施例1-41	Re-61	X-28	21.5	III	A	A	3.2	13.5
實施例1-42	Re-62	X-43	35.6	II-2	B	A	3.4	12.5
實施例1-43	Re-63	X-23	14.6	IV	B	A	3.4	14.6
實施例1-44	Re-64	X-42	40.0	II-2	B	A	3.5	12.2
實施例1-45	Re-65	X-34	24.3	-	B	B	4.4	13.5
實施例1-46	Re-66	X-24	16.9	-	B	A	4.1	13.6
實施例1-47	Re-67	X-30	41.3	II-2	B	A	3.5	13.5
實施例1-48	Re-68	X-35	22.6	IV	A	A	3.2	13.3
實施例1-49	Re-69	X-38	31.5	-	A	A	3.9	13.6
實施例1-50	Re-70	X-39	19.0	II-2	A	A	3.2	13.4
實施例1-51	Re-71	X-36	31.2	-	A	A	3.8	13.2
實施例1-52	Re-72	X-40	22.2	II-1	A	A	3.3	13.5
實施例1-53	Re-73	X-37	34.0	II-2	A	A	3.2	13.4
實施例1-54	Re-74	X-1	30.2	II-2	B	A	3.4	13.4
實施例1-55	Re-75	X-2	35.5	II-2	B	A	3.4	13.3
實施例1-56	Re-76	X-9	60.3	III	B	A	3.5	13.6

【0400】

如表所示，確認到於進行EUV曝光後利用有機溶劑顯影而獲得圖案之情形時，本發明之光阻劑組成物即便於使用經過長期保存之光阻劑組成物之情形時，亦能夠形成LWR性能優異之圖案。

又，確認到於特定化合物具有通式(II)～(IV)之任一者所表示之有機陽離子之情形時，本發明之效果更優異(「含酸基之陽離子」欄及「式(陰離子)」欄之記載內容相同之實施例中，「式(陽離子)」欄中記載有「II-1」、「II-2」、「III」、及「IV」之任一者之實施例與記載有「-」之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物具有通式(B-1)~(B-4)之任一者所表示之基作為陰離子部位(陰離子性官能基)之情形時，本發明之效果更優異(「式(陽離子)」欄及「含酸基之陽離子」欄之記載內容相同之實施例中，滿足「式(陰離子)」欄之要件之實施例與未滿足要件之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物使用具有 Ar^1 、 Ar^2 、及 Ar^3 中至少2個為具有取代基之芳香族烴環基的通式(II)所表示之有機陽離子之特定化合物之情形時，與使用具有其他通式(II)所表示之有機陽離子之特定化合物之情形相比，本發明之效果更優異(「含酸基之陽離子」欄及「式(陰離子)」欄之記載內容相同之實施例中，「式(陽離子)」欄中記載有「II-2」之實施例與記載有「II-1」之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物之陽離子部位具有至少1個酸基之情形時，本發明之效果更優異(「式(陽離子)」欄及「式(陰離子)」欄之記載內容相同之實施例中，滿足「含酸基之陽離子」欄之要件之實施例與不滿足要件之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物之含量相對於光阻劑組成物之總固形物成分超過16.0質量%之情形時，所獲得之圖案之解析性更優異(實施例1-1~1-56之結果等)。

又，確認到於作為化合物(II)之特定化合物之含量相對於光阻劑組成物之總固形物成分超過20.0質量%之情形時，所獲得之圖案之解析性更加優異(實施例1-42、1-44之結果等)。

【0401】

< EUV曝光、鹼性顯影 >

(圖案形成)

於矽晶圓上塗佈底層膜形成用組成物AL412(Brewer Science公司製造)，於205℃下烘烤60秒鐘，而形成膜厚20 nm之基底膜。於其上，塗佈表7所示之光阻劑組成物，於100℃下烘烤60秒鐘，而形成膜厚30 nm之光阻膜。

使用EUV曝光裝置(Exitech公司製造、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、外部 σ 0.68、內部 σ 0.36)，對所獲得之具有光阻膜之矽晶圓進行圖案照射。再者，使用線尺寸=20 nm且線：空間=1：1之光罩作為主光罩。

將曝光後之光阻膜於90℃下烘烤60秒鐘後，利用氫氧化四甲基銨水溶液(2.38質量%)顯影30秒鐘，然後利用純水沖洗30秒鐘。然後，對其進行旋轉乾燥而獲得正型圖案。

【0402】

(評價)

針對所獲得之圖案，藉由與＜EUV曝光、有機溶劑顯影＞中對圖案之LWR及解析性之評價相同之方法來評價。

於下述表中示出結果。表中各欄之含義如上所述。

【0403】

[表9]

表7	特徵						經時後之 LWR(nm) (鹼性顯影)	極限解析 (nm) (鹼性顯影)
	光阻劑組 成物種類	特定化合物						
		種類	量	式(陽離子)	含酸基之陽離子	式(陰離子)		
實施例2-1	Re-1	X-5	11.3	II-1	B	A	3.8	14.5
實施例2-2	Re-2	X-9	23.6	III	B	A	3.5	13.2
實施例2-3	Re-3	X-14	9.2	-	B	A	4.1	14.6
實施例2-4	Re-4	X-11	15.0	IV	B	A	3.5	14.5
實施例2-5	Re-5	X-4	11.5	II-2	B	A	3.5	14.5
實施例2-6	Re-6	X-15	16.7	-	B	A	4.2	13.3
實施例2-7	Re-7	X-7	11.3	III	B	A	3.4	14.6
實施例2-8	Re-8	X-8	12.9	III	B	A	3.5	14.7
實施例2-9	Re-9	X-17	9.8	III	B	B	3.9	14.6
實施例2-10	Re-10	X-19	20.0	II-2	B	B	3.8	13.2
實施例2-11	Re-11	X-2	14.5	II-2	B	A	3.4	14.7
實施例2-12	Re-12	X-1	13.0	II-2	B	A	3.4	14.4
實施例2-13	Re-13	X-6	10.2	II-1	B	A	3.8	14.6
實施例2-14	Re-14	X-16	6.3	II-2	B	B	3.9	14.6
實施例2-15	Re-15	X-18	17.8	IV	B	B	3.9	13.3
實施例2-16	Re-16	X-12	10.1	-	B	A	4.1	14.3
實施例2-17	Re-17	X-13	15.4	-	B	A	4.0	14.4
實施例2-18	Re-18	X-3	12.8	II-2	B	A	3.5	14.4
實施例2-19	Re-19	X-10	13.6	IV	B	A	3.5	14.6
實施例2-20	Re-20	X-20	16.4	IV	B	B	3.9	13.2
實施例2-21	Re-21	X-12	10.1	-	B	A	4.2	14.7
實施例2-22	Re-22	X-3	17.1	II-2	B	A	3.4	13.3
實施例2-23	Re-23	X-19	20.0	II-2	B	B	3.9	13.3
實施例2-24	Re-24	X-6	10.2	II-1	B	A	3.8	14.8
實施例2-25	Re-25	X-9	18.3	III	B	A	3.5	13.3
實施例2-26	Re-26	X-11	15.0	IV	B	A	3.5	14.7
實施例2-27	Re-27	X-4	11.5	II-2	B	A	3.4	14.6
實施例2-28	Re-28	X-1	13.0	II-2	B	A	3.5	14.5
實施例2-29	Re-29	X-5	11.3	II-1	B	A	3.9	14.7
實施例2-30	Re-30	X-2	14.5	II-2	B	A	3.5	14.7
比較例2	Re-49	-	-	-	-	-	5.3	17.9

【0404】

[表10]

表7 (續)	特徵						經時後之 LWR(nm) (鹼性顯影)	極限解析 (nm) (鹼性顯影)
	光阻劑組 成物種類	特定化合物						
		種類	量	式(陽離子)	含酸基之陽離子	式(陰離子)		
實施例2-31	Re-51	X-22	25.0	-	B	A	4.0	13.3
實施例2-32	Re-52	X-32	19.5	-	B	A	4.0	13.2
實施例2-33	Re-53	X-31	22.6	-	B	A	4.1	13.3
實施例2-34	Re-54	X-29	167	-	A	A	3.9	13.4
實施例2-35	Re-55	X-26	50.0	IV	B	A	3.5	13.5
實施例2-36	Re-56	X-33	17.5	-	B	A	4.3	13.3
實施例2-37	Re-57	X-25	44.8	II-2	B	A	3.4	13.3
實施例2-38	Re-58	X-41	55.2	II-2	B	A	3.5	13.5
實施例2-39	Re-59	X-21	28.1	-	B	A	4.2	13.6
實施例2-40	Re-60	X-27	30.0	III	B	B	3.8	13.4
實施例2-41	Re-61	X-28	21.5	III	A	A	3.2	13.2
實施例2-42	Re-62	X-43	35.6	II-2	B	A	3.5	12.4
實施例2-43	Re-63	X-23	14.6	IV	B	A	3.5	14.7
實施例2-44	Re-64	X-42	40.0	II-2	B	A	3.4	12.1
實施例2-45	Re-65	X-34	24.3	-	B	B	4.4	13.6
實施例2-46	Re-66	X-24	16.9	-	B	A	4.2	13.5
實施例2-47	Re-67	X-30	41.3	II-2	B	A	3.5	13.6
實施例2-48	Re-68	X-35	22.6	IV	A	A	3.2	13.3
實施例2-49	Re-69	X-38	31.5	-	A	A	3.9	13.6
實施例2-50	Re-70	X-39	19.0	II-2	A	A	3.2	13.5
實施例2-51	Re-71	X-36	31.2	-	A	A	3.8	13.4
實施例2-52	Re-72	X-40	22.2	II-1	A	A	3.3	13.5
實施例2-53	Re-73	X-37	34.0	II-2	A	A	3.1	13.4
實施例2-54	Re-74	X-1	30.2	II-2	B	A	3.5	13.6
實施例2-55	Re-75	X-2	35.5	II-2	B	A	3.4	13.4
實施例2-56	Re-76	X-9	60.3	III	B	A	3.4	13.6

【0405】

如表所示，確認到於進行EUV曝光後利用鹼性顯影獲得圖案之情形時，本發明之光阻劑組成物即便於使用經過長期保存之光阻劑組成物之情形時，亦能夠形成LWR性能優異之圖案。

又，確認到於特定化合物具有通式(II)～(IV)之任一者所表示之有機陽離子之情形時，本發明之效果更優異(「含酸基之陽離子」欄及「式(陰離子)」欄之記載內容相同之實施例中，「式(陽離子)」欄中記載有「II-1」、「II-2」、「III」、及「IV」之任一者之實施例與記載有「-」之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物具有通式(B-1)~(B-4)之任一者所表示之基作為陰離子部位(陰離子性官能基)之情形時，本發明之效果更優異(「式(陽離子)」欄及「含酸基之陽離子」欄之記載內容相同之實施例中，滿足「式(陰離子)」欄之要件之實施例與不滿足要件之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物使用具有 Ar^1 、 Ar^2 、及 Ar^3 中至少2個為具有取代基之芳香族烴環基的通式(II)所表示之有機陽離子之特定化合物之情形時，與使用具有其他通式(II)所表示之有機陽離子之特定化合物之情形相比，本發明之效果更優異(「含酸基之陽離子」欄及「式(陰離子)」欄之記載內容相同之實施例中，「式(陽離子)」欄中記載有「II-2」之實施例與記載有「II-1」之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物之陽離子部位具有至少1個酸基之情形時，本發明之效果更優異(「式(陽離子)」欄及「式(陰離子)」欄之記載內容相同之實施例中，滿足「含酸基之陽離子」欄之要件之實施例與不滿足要件之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物之含量相對於光阻劑組成物之總固形物成分超過16.0質量%之情形時，所獲得之圖案之解析性更優異(實施例2-1~2-56之結果等)。

又，確認到於作為化合物(II)之特定化合物之含量相對於光阻劑組成物之總固形物成分超過20.0質量%之情形時，所獲得之圖案之解析性更加優異(實施例2-42、2-44之結果等)。

【0406】

<ArF浸漬曝光、有機溶劑顯影>

(圖案形成)

於矽晶圓上塗佈有機抗反射膜形成用組成物ARC29SR(Brewer Science公司製造)，於205℃下烘烤60秒鐘，而形成膜厚98 nm之抗反射膜。於其上，塗佈表8所示之光阻劑組成物，於100℃下烘烤60秒鐘，而形成膜厚90 nm之光阻膜(感光化射線性或感放射線性膜)。

再者，實施例3-16、實施例3-17、及實施例3-18中，於光阻膜之上層形成有頂塗層膜(所使用之頂塗層組成物之種類係示於表8中)。頂塗層膜之膜厚均成為100 nm。

針對光阻膜，使用ArF準分子雷射液浸式掃描儀(ASML公司製造；XT1700i、NA1.20、Dipole、外部 σ 0.950、內部 σ 0.850、Y偏向)，經由線寬45 nm之1：1線與空間圖案之6%半色調光罩進行曝光。浸漬液係使用超純水。

將曝光後之光阻膜於90℃下烘烤60秒鐘後，利用乙酸正丁酯顯影30秒鐘，然後利用4-甲基-2-戊醇沖洗30秒鐘。然後，對其進行旋轉乾燥而獲得負型圖案。

【0407】

(評價)

針對以對線寬平均45 nm之線圖案進行解析之方式以最佳曝光量形成的45 nm(1：1)線與空間圖案，使用測長掃描式電子顯微鏡(SEM(日立製作所(股)，S-9380II))自圖案上部進行觀察。於任意點(100處)觀測圖案之線寬，並藉由 3σ (nm)對該測定偏差進行評價而作為LWR。LWR之值越小，表示LWR性能越良好。LWR(nm)較佳為4.0 nm以下，更佳為2.9 nm以下，進而較佳為2.5 nm以下。

於下述表中示出結果。表中各欄之含義如上所述。

【0408】

[表11]

表8	特徵					經時後之 LWR(nm) (有機溶劑顯影)
	光阻劑組成 物種類	特定化合物			頂塗層組 成物	
		種類	式(陽離子)	式(陰離子)		
實施例3-1	Re-31	X-1	II-2	A	-	2.5
實施例3-2	Re-32	X-6	II-1	A	-	2.8
實施例3-3	Re-33	X-11	IV	A	-	2.4
實施例3-4	Re-34	X-18	IV	B	-	2.9
實施例3-5	Re-35	X-12	-	A	-	3.1
實施例3-6	Re-36	X-8	III	A	-	2.5
實施例3-7	Re-37	X-20	IV	B	-	2.8
實施例3-8	Re-38	X-3	II-2	A	-	2.4
實施例3-9	Re-39	X-1	II-2	A	-	2.4
實施例3-10	Re-40	X-8	III	A	-	2.4
實施例3-11	Re-41	X-18	IV	B	-	2.9
實施例3-12	Re-42	X-12	-	A	-	3.1
實施例3-13	Re-43	X-11	IV	A	-	2.5
實施例3-14	Re-44	X-6	II-1	A	-	2.9
實施例3-15	Re-45	X-3	II-2	A	-	2.4
實施例3-16	Re-46	X-1	II-2	A	TC-1	2.5
實施例3-17	Re-47	X-6	II-1	A	TC-2	2.8
實施例3-18	Re-48	X-11	IV	A	TC-3	2.4
比較例3	Re-50	-	-	-	-	5.3

【0409】

如表所示，確認到於進行ArF曝光後利用有機溶劑顯影獲得圖案之情形時，本發明之光阻劑組成物即便於使用經過長期保存之光阻劑組成物之情形時，亦能夠形成LWR性能優異之圖案。

又，確認到於特定化合物具有通式(II)～(IV)之任一者所表示之有機陽離子之情形時，本發明之效果更優異(「式(陽離子)」欄中記載有「II-1」、「II-2」、「III」、及「IV」之任一者之實施例與記載有「-」之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物具有通式(B-1)～(B-4)之任一者所表示之基作為陰離子部位(陰離子性官能基)之情形時，本發明之效果更優異(「式(陽離

子)」欄中記載有「II-2」、「III」、及「IV」中任一者之實施例中，滿足「式(陰離子)」欄之要件之實施例與不滿足要件之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物使用具有 Ar^1 、 Ar^2 、及 Ar^3 中至少2個為具有取代基之芳香族烴環基的通式(II)所表示之有機陽離子之特定化合物之情形時，與使用具有其他通式(II)所表示之有機陽離子之特定化合物之情形相比，本發明之效果更優異(滿足「式(陰離子)」欄之要件之實施例中，「式(陽離子)」欄中記載有「II-2」之實施例與記載有「II-1」之實施例的比較等)。

【0410】

<ArF浸漬曝光、鹼性顯影>

(圖案形成)

於矽晶圓上塗佈有機抗反射膜形成用組成物ARC29SR(Brewer Science公司製造)，於 205°C 下烘烤60秒鐘，而形成膜厚98 nm之抗反射膜。於其上，塗佈表9所示之光阻劑組成物，於 100°C 下烘烤60秒鐘，而形成膜厚90 nm之光阻膜。實施例4-16、實施例4-17、及實施例4-18中，於光阻膜之上層形成有頂塗層膜(所使用之頂塗層組成物之種類係示於表9中)。頂塗層膜之膜厚均成為100 nm。

針對光阻膜，使用ArF準分子雷射液浸式掃描儀(ASML公司製造；XT1700i、NA1.20、Dipole、外部 $\sigma 0.950$ 、內部 $\sigma 0.890$ 、Y偏向)，經由線寬45 nm之1：1線與空間圖案之6%半色調光罩進行曝光。浸漬液係使用超純水。

將曝光後之光阻膜於 90°C 下烘烤60秒鐘後，利用氫氧化四甲基銨水溶液(2.38質量%)顯影30秒鐘，然後利用純水沖洗30秒鐘。然後，對其進

行旋轉乾燥而獲得正型圖案。

【0411】

(評價)

針對所獲得之圖案，藉由與＜ArF浸漬曝光、有機溶劑顯影＞中對圖案之LWR之評價相同之方法來評價。

於下述表中示出結果。表中各欄之含義如上所述。

【0412】

[表12]

表9	特徵					經時後之 LWR(nm) (鹼性顯影)
	光阻劑組成 物種類	特定化合物			頂塗層組 成物	
		種類	式(陽離子)	式(陰離子)		
實施例4-1	Re-31	X-1	II-2	A	-	2.4
實施例4-2	Re-32	X-6	II-1	A	-	2.8
實施例4-3	Re-33	X-11	IV	A	-	2.5
實施例4-4	Re-34	X-18	IV	B	-	2.9
實施例4-5	Re-35	X-12	-	A	-	3.0
實施例4-6	Re-36	X-8	III	A	-	2.4
實施例4-7	Re-37	X-20	IV	B	-	2.9
實施例4-8	Re-38	X-3	II-2	A	-	2.5
實施例4-9	Re-39	X-1	II-2	A	-	2.5
實施例4-10	Re-40	X-8	III	A	-	2.5
實施例4-11	Re-41	X-18	IV	B	-	2.9
實施例4-12	Re-42	X-12	-	A	-	3.1
實施例4-13	Re-43	X-11	IV	A	-	2.5
實施例4-14	Re-44	X-6	II-1	A	-	2.8
實施例4-15	Re-45	X-3	II-2	A	-	2.5
實施例4-16	Re-46	X-1	II-2	A	TC-1	2.4
實施例4-17	Re-47	X-6	II-1	A	TC-2	2.9
實施例4-18	Re-48	X-11	IV	A	TC-3	2.4
比較例4	Re-50	-	-	-	-	5.1

【0413】

如表所示，確認到於進行ArF曝光後利用鹼性顯影獲得圖案之情形時，本發明之光阻劑組成物即便於使用經過長期保存之光阻劑組成物之情形時，亦能夠形成LWR性能優異之圖案。

又，確認到於特定化合物具有通式(II)~(IV)之任一者所表示之有機陽離子之情形時，本發明之效果更優異(「式(陽離子)」欄中記載有「II-1」、「II-2」、「III」、及「IV」之任一者之實施例與記載有「-」之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物具有通式(B-1)~(B-4)之任一者所表示之基作為陰離子部位(陰離子性官能基)之情形時，本發明之效果更優異(「式(陽離子)」欄中記載有「II-2」、「III」、及「IV」之任一者之實施例中，滿足「式(陰離子)」欄之要件之實施例與不滿足要件之實施例的比較等)。

確認到於特定化合物使用具有 Ar^1 、 Ar^2 、及 Ar^3 中至少2個為具有取代基之芳香族烴環基的通式(II)所表示之有機陽離子之特定化合物之情形時，與使用具有其他通式(II)所表示之有機陽離子之特定化合物之情形相比，本發明之效果更優異(滿足「式(陰離子)」欄之要件之實施例中，「式(陽離子)」欄中記載有「II-2」之實施例與記載有「II-1」之實施例的比較等)。

【發明申請專利範圍】

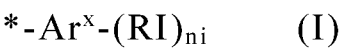
【請求項1】

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含酸分解性樹脂及特定化合物，且

上述特定化合物具有2～3個有機陽離子、及具有與上述有機陽離子數量相同之陰離子部位之有機陰離子，上述有機陽離子中至少1個具有通式(I)所表示之基，

上述有機陽離子為通式(II)～(III)中任一者所表示之有機陽離子，

上述有機陰離子含有作為通式(B-1)～(B-13)中任一者所表示之陰離子性官能基之上述陰離子部位，



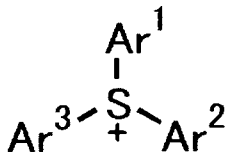
通式(I)中，*表示鍵結位置，

Ar^x表示芳香族烴環基，

ni表示1以上之整數，

RI表示不具有陽離子性官能基之取代基，

[化1]



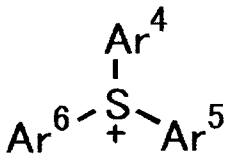
(II)

通式(II)中，Ar¹、Ar²、及Ar³分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

Ar¹、Ar²、及Ar³中至少1個表示具有含-CF₃之取代基之芳香族烴環基，

其中，Ar¹、Ar²、及Ar³均不具有含陽離子性官能基之取代基，

[化2]



(III)

通式(III)中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

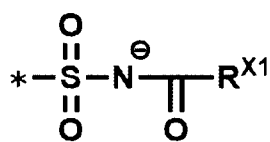
Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個表示具有取代基之芳香族烴環基，

上述具有取代基之芳香族烴環基中至少1個表示具有氟原子作為取代基之芳香族烴環基，

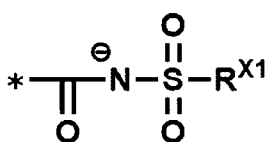
Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個表示不同結構之基，

其中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶均不具有含陽離子性官能基之取代基，

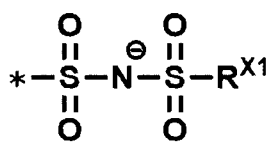
[化3]



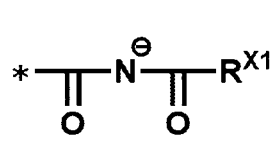
B-1



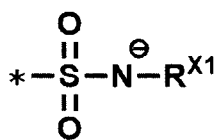
B-2



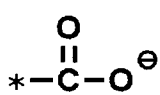
B-3



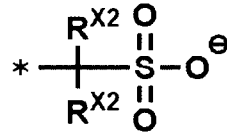
B-4



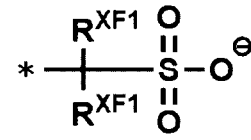
B-5



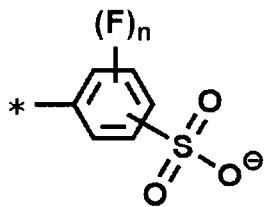
B-6



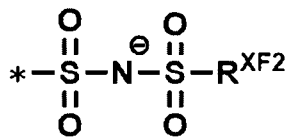
B-7



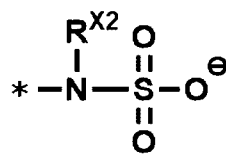
B-8



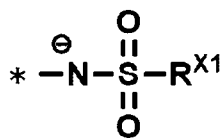
B-9



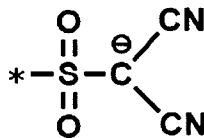
B-10



B-11



B-12



B-13

通式(B-1)~(B-13)中，*表示鍵結位置，

通式(B-1)~(B-5)、及(B-12)中， $\text{R}^{\text{X}1}$ 表示有機基，

通式(B-7)及(B-11)中， $\text{R}^{\text{X}2}$ 表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外之取代基，

通式(B-8)中， $\text{R}^{\text{XF}1}$ 表示氫原子、氟原子、或全氟烷基，其中，複數個 $\text{R}^{\text{XF}1}$ 中至少1個表示氟原子或全氟烷基，

通式(B-10)中， $\text{R}^{\text{XF}2}$ 表示氟原子或全氟烷基，

通式(B-9)中，n表示0~4之整數，

通式(I)~(III)之芳香族烴環基選自苯環基、萘環基、及蒽環基。

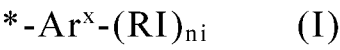
【請求項2】

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含酸分解性樹脂及特定化合物，且

上述特定化合物具有2~3個有機陽離子、及具有與上述有機陽離子數量相同之陰離子部位之有機陰離子，上述有機陽離子中至少1個具有通式(I)所表示之基，

上述有機陽離子為通式(II)~(IV)、(ZaII)、(ZaI-3b)及(ZaI-4b)中任一者所表示之有機陽離子，

上述有機陰離子含有作為通式(B-1)~(B-2)、(B-4)~(B-9)、(B-11)及(B-13)中任一者所表示之陰離子性官能基之上述陰離子部位，



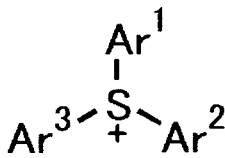
通式(I)中，*表示鍵結位置，

Ar^x表示芳香族烴環基，

ni表示1以上之整數，

RI表示不具有陽離子性官能基之取代基，

[化4]



(II)

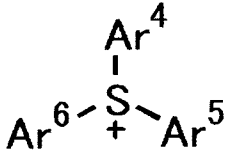
通式(II)中，Ar¹、Ar²、及Ar³分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

Ar¹、Ar²、及Ar³中至少1個表示具有含-CF₃之取代基之芳香族烴環

基，

其中，Ar¹、Ar²、及Ar³均不具有含陽離子性官能基之取代基，

[化5]



(III)

通式(III)中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

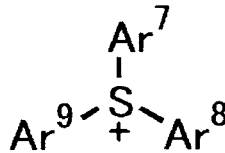
Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個表示具有取代基之芳香族烴環基，

上述具有取代基之芳香族烴環基中至少1個表示具有氟原子作為取代基之芳香族烴環基，

Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個表示不同結構之基，

其中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶均不具有含陽離子性官能基之取代基，

[化6]



(IV)

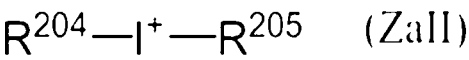
通式(IV)中，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹中至少1個表示具有選自由烷基、及多環之環烷基所組成之群中之1種以上之特定烴基作為取代基的芳香族烴環基，

其中，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹均不具有含陽離子性官能基之取代基，

又，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹均不具有含氟原子之取代基，

[化7]

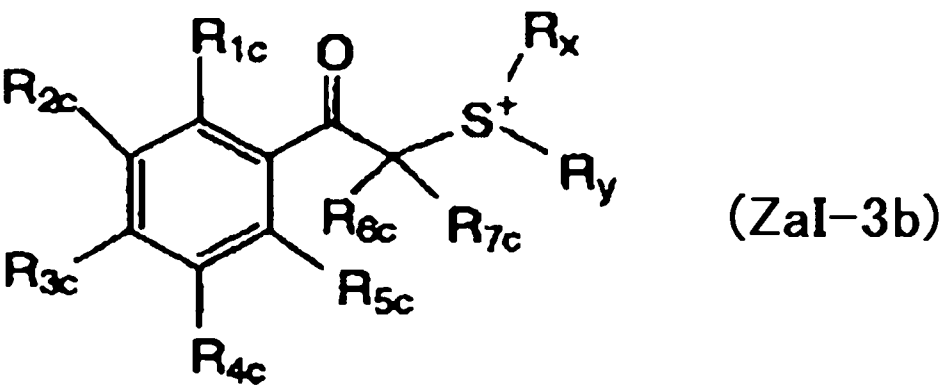


通式(ZaII)中，R²⁰⁴及R²⁰⁵分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基，

其中，R²⁰⁴及R²⁰⁵之至少一者係具有取代基且不具有雜原子之芳基，

上述取代基不具有陽離子性官能基，

[化8]



通式(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、烷氧羰基、烷羰基氧基、環烷羰基氧基、環烷基烷氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷基硫基、芳基硫基、或含酸分解性基之基，

其中，R_{1c}~R_{5c}中至少1個表示氫原子以外之基，再者，上述氫原子以外之基亦非具有陽離子性官能基之取代基，

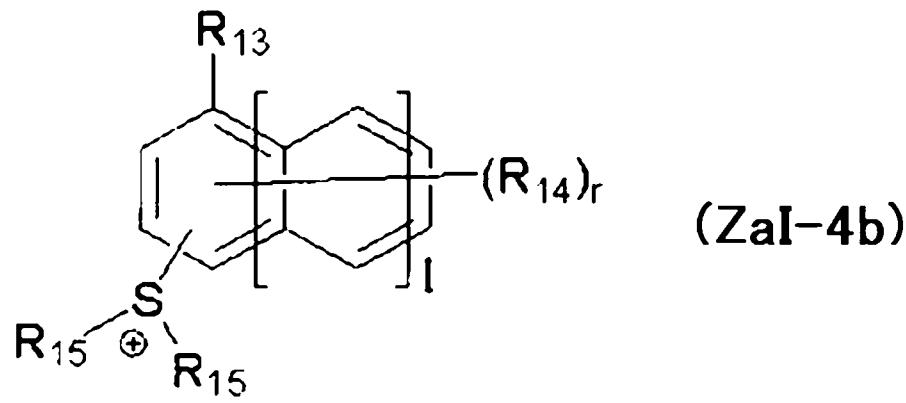
R_{6c}及R_{7c}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、芳基、或含酸分解性基之基，

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、烷氧羰基烷基、烯丙基、乙烯基、或含酸分解性基之基，

R_{1c}~R_{5c}中之任2個以上、R_{5c}與R_{6c}、R_{6c}與R_{7c}、R_{5c}與R_x、及R_x與R_y亦可分別鍵結而形成環，該等環亦可分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮

基、酯鍵、或醯胺鍵，

[化9]



通式(ZaI-4b)中，

l表示0～2之整數，

r表示0～8之整數，

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子、羥基、烷基、烷氧基、烷氧羰基、具有環烷基之基、或含酸分解性基之基，該等基亦可具有取代基，再者，具有環烷基之基可為環烷基本身，亦可為於一部分包含環烷基之基，

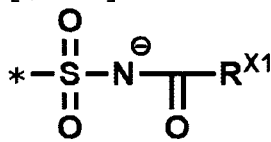
R_{14} 表示羥基、鹵素原子、烷基、烷氧基、烷氧羰基、烷羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、具有環烷基之基、或含酸分解性基之基，該等基亦可具有取代基，

其中，通式(ZaI-4b)滿足 R_{13} 為氫原子以外之基及r表示1～8之整數中至少一個要件，再者， R_{13} 及 R_{14} 之各基亦非具有陽離子性官能基之取代基，

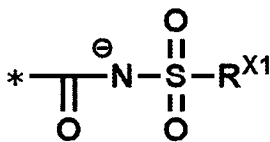
R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基、萘基、或含酸分解性基之基，該等基亦可具有取代基，2個 R_{15} 亦可相互鍵結而形成環，2個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，亦可於環骨架內包含氧原子、或氮原子等雜原子，

通式(ZaI-4b)中， R_{13} 、 R_{14} 、及 R_{15} 之烷基為直鏈狀或支鏈狀，

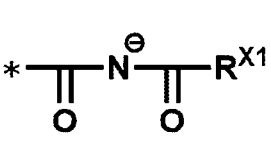
[化10]



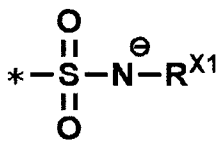
B-1



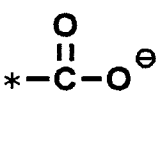
B-2



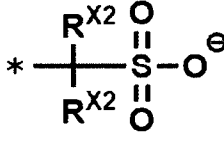
B-4



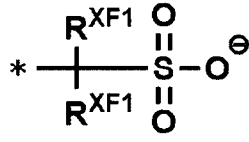
B-5



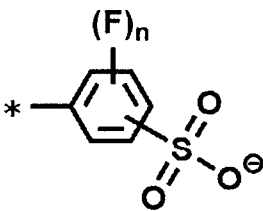
B-6



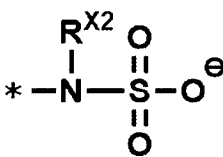
B-7



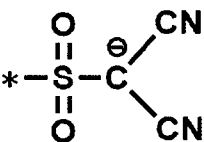
B-8



B-9



B-11



B-13

通式(B-1)~(B-13)中，*表示鍵結位置，

通式(B-1)~(B-5)中，R^{X1}表示有機基，其中，通式(B-5)中，R^{X1}中之與N-直接鍵結之原子並非-SO₂-中之硫原子，

通式(B-7)及(B-11)中，R^{X2}表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外之取代基，

通式(B-8)中，R^{XF1}表示氫原子、氟原子、或全氟烷基，其中，複數個R^{XF1}中至少1個表示氟原子或全氟烷基，

通式(B-9)中，n表示0～4之整數，

通式(I)～(IV)之芳香族烴環基選自苯環基、萘環基、及蒽環基。

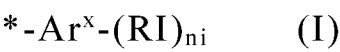
【請求項3】

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含酸分解性樹脂及特定化合物，且

上述特定化合物具有2～3個有機陽離子、及具有與上述有機陽離子數量相同之陰離子部位之有機陰離子，上述有機陽離子中至少1個具有通式(I)所表示之基，

上述有機陽離子為通式(II)～(IV)、(ZaII)、(ZaI-3b)及(ZaI-4b)中任一者所表示之有機陽離子，

上述有機陰離子含有作為通式(B-1)～(B-13)中任一者所表示之陰離子性官能基之上述陰離子部位，其中含有上述通式(B-3)或(B-10)所表示之陰離子性官能基之情形時，進而含有上述通式(B-1)～(B-2)、(B-4)～(B-7)、(B-9)、(B-11)及(B-13)中任一者所表示之陰離子性官能基，



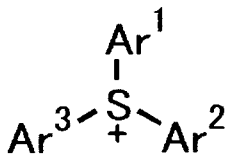
通式(I)中，*表示鍵結位置，

Ar^x表示芳香族烴環基，

ni表示1以上之整數，

RI表示不具有陽離子性官能基之取代基，

[化11]



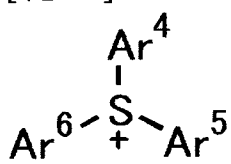
(II)

通式(II)中，Ar¹、Ar²、及Ar³分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

Ar¹、Ar²、及Ar³中至少1個表示具有含-CF₃之取代基之芳香族烴環基，

其中，Ar¹、Ar²、及Ar³均不具有含陽離子性官能基之取代基，

[化12]



(III)

通式(III)中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

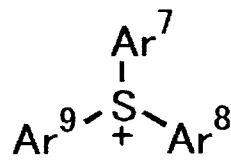
Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個表示具有取代基之芳香族烴環基，

上述具有取代基之芳香族烴環基中至少1個表示具有氟原子作為取代基之芳香族烴環基，

Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個表示不同結構之基，

其中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶均不具有含陽離子性官能基之取代基，

[化13]



(IV)

通式(IV)中，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

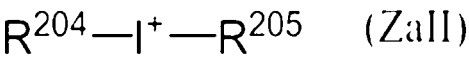
Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹中至少1個表示具有選自由烷基、及多環之環烷基

所組成之群中之1種以上之特定烴基作為取代基的芳香族烴環基，

其中，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹均不具有含陽離子性官能基之取代基，

又，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹均不具有含氟原子之取代基，

[化14]

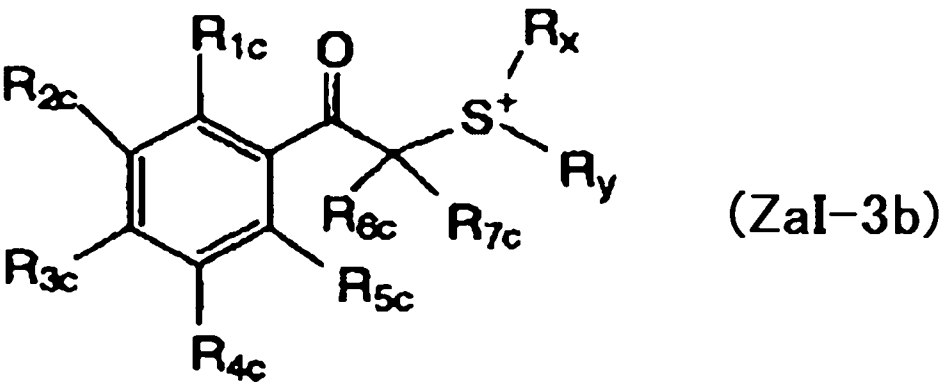


通式(ZaII)中，R²⁰⁴及R²⁰⁵分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基，

其中，R²⁰⁴及R²⁰⁵之至少一者係具有取代基且不具有雜原子之芳基，

上述取代基不具有陽離子性官能基，

[化15]



通式(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、烷氧羰基、烷羰基氧基、環烷羰基氧基、環烷基烷氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷基硫基、芳基硫基、或含酸分解性基之基，

其中，R_{1c}~R_{5c}中至少1個表示氫原子以外之基，再者，上述氫原子以外之基亦非具有陽離子性官能基之取代基，

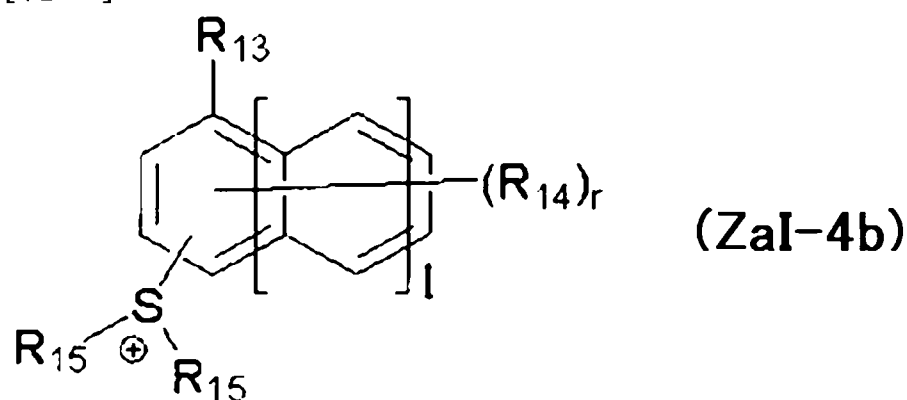
R_{6c}及R_{7c}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、芳基、或含酸分解性基之基，

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、烷氧羰基烷基、烯丙基、乙烯基、或含酸分解性基之基，

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中之任2個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、及 R_x 與 R_y 亦可分別鍵結而形成環，該等環亦可分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵、或醯胺鍵，

[化16]



通式(ZaI-4b)中，

l 表示0~2之整數，

r 表示0~8之整數，

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子、羥基、烷基、烷氧基、烷氧羰基、具有環烷基之基、或含酸分解性基之基，該等基亦可具有取代基，再者，具有環烷基之基可為環烷基本身，亦可為於一部分包含環烷基之基，

R_{14} 表示羥基、鹵素原子、烷基、烷氧基、烷氧羰基、烷羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、具有環烷基之基、或含酸分解性基之基，該等基亦可具有取代基，

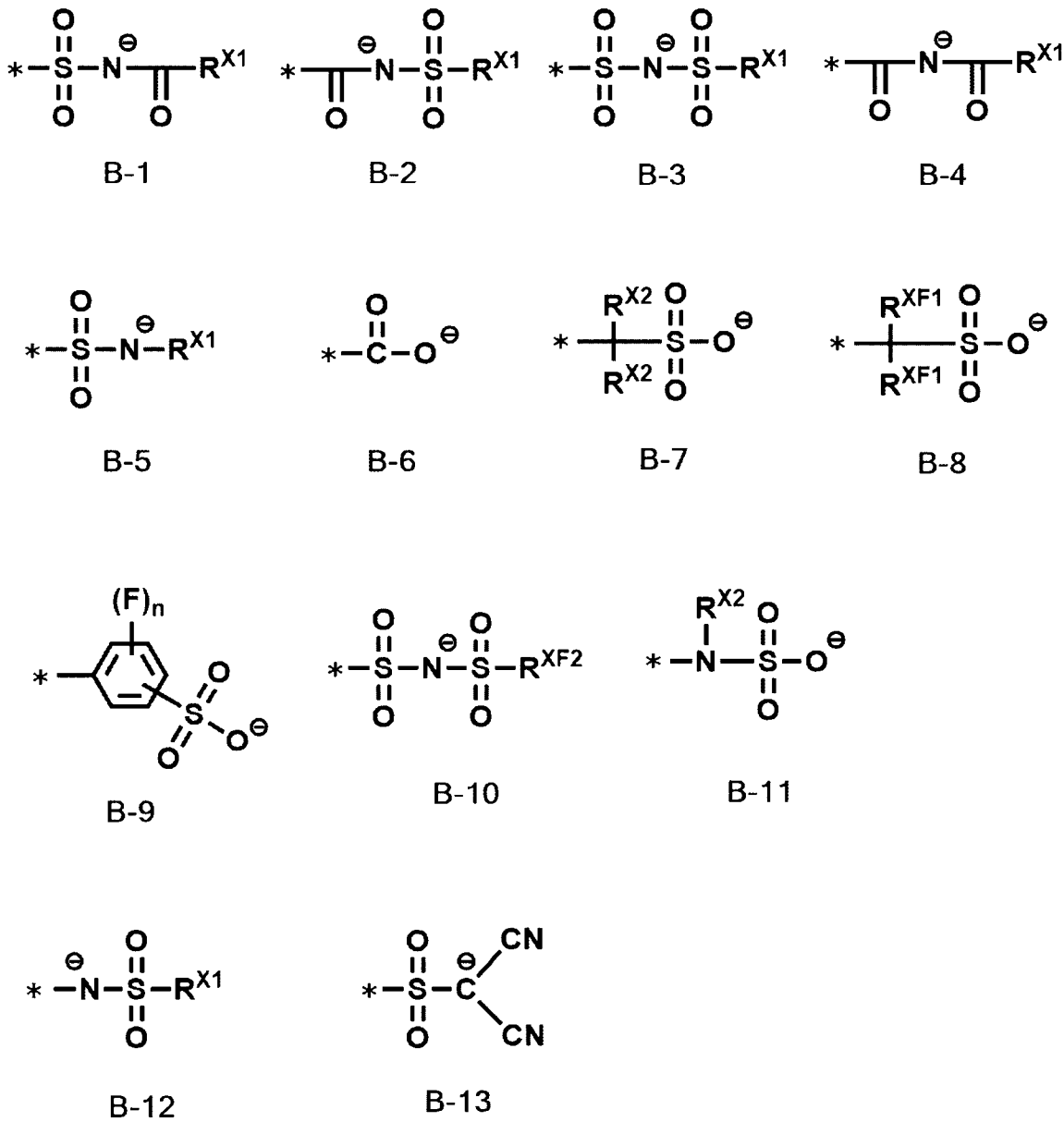
其中，通式(ZaI-4b)滿足 R_{13} 為氫原子以外之基及 r 表示1~8之整數中至少一個要件，再者， R_{13} 及 R_{14} 之各基亦非具有陽離子性官能基之取代基，

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基、萘基、或含酸分解性基之基，該

等基亦可具有取代基，2個R₁₅亦可相互鍵結而形成環，2個R₁₅相互鍵結而形成環時，亦可於環骨架內包含氧原子、或氮原子等雜原子，

通式(ZaI-4b)中，R₁₃、R₁₄、及R₁₅之烷基為直鏈狀或支鏈狀，

[化17]



通式(B-1)～(B-13)中，*表示鍵結位置，

通式(B-1)～(B-5)及(B-12)中，R^{X1}表示有機基，其中，通式(B-5)中，R^{X1}中之與N[−]直接鍵結之原子並非-SO₂-中之硫原子，

通式(B-7)及(B-11)中，R^{X2}表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外之

取代基，

通式(B-8)中， R^{XF1} 表示氫原子、氟原子、或全氟烷基，其中，複數個 R^{XF1} 中至少1個表示氟原子或全氟烷基，

通式(B-10)中， R^{XF2} 表示氟原子或全氟烷基，

通式(B-9)中， n 表示0～4之整數，

通式(I)～(IV)之芳香族烴環基選自苯環基、萘環基、及蒽環基。

【請求項4】

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其包含酸分解性樹脂及特定化合物，且

上述特定化合物具有2個有機陽離子、及具有與上述有機陽離子數量相同之陰離子部位之有機陰離子，上述有機陽離子中至少1個具有通式(I)所表示之基，

上述有機陽離子為通式(II)～(IV)、(ZaII)、(ZaI-3b)及(ZaI-4b)中任一者所表示之有機陽離子，

上述有機陰離子含有作為通式(B-1)～(B-13)中任一者所表示之陰離子性官能基之上述陰離子部位，

上述特定化合物為下述化合物(I)，下述酸解離常數 a_1 為-7.00～0.50，

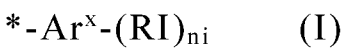
化合物(I)：該化合物具有下述結構部位X及下述結構部位Y各1個，且藉由光化射線或放射線之照射而產生酸，該酸包含來自下述結構部位X之下述第1酸性部位及來自下述結構部位Y之下述第2酸性部位，

結構部位X：該結構部位包括陰離子部位 A_1^- 及陽離子部位 M_1^+ ，且藉由光化射線或放射線之照射而形成 HA_1 所表示之第1酸性部位，

結構部位Y：該結構部位包括陰離子部位A₂⁻及陽離子部位M₂⁺，且藉由光化射線或放射線之照射而形成與由上述結構部位X所形成之上述第1酸性部位不同結構的由HA₂所表示之第2酸性部位，

其中，上述化合物(I)滿足下述條件I，

條件I：將於上述化合物(I)中上述結構部位X中之上述陽離子部位M₁⁺及上述結構部位Y中之上述陽離子部位M₂⁺取代為H⁺而成之化合物作為化合物PI，上述化合物PI成為「具有上述A₁⁻及上述HA₂之化合物」時之pKa作為酸解離常數a1，「具有上述A₁⁻及上述HA₂之化合物」成為「具有上述A₁⁻及上述A₂⁻之化合物」時之pKa作為酸解離常數a2，則上述酸解離常數a2大於上述酸解離常數a1，



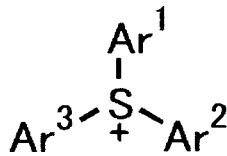
通式(I)中，*表示鍵結位置，

Ar^x表示芳香族烴環基，

ni表示1以上之整數，

RI表示不具有陽離子性官能基之取代基，

[化18]



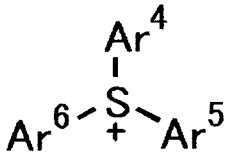
(II)

通式(II)中，Ar¹、Ar²、及Ar³分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

Ar¹、Ar²、及Ar³中至少1個表示具有含-CF₃之取代基之芳香族烴環基，

其中，Ar¹、Ar²、及Ar³均不具有含陽離子性官能基之取代基，

[化19]



(III)

通式(III)中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

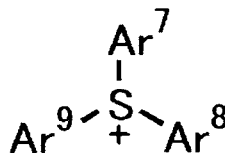
Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個表示具有取代基之芳香族烴環基，

上述具有取代基之芳香族烴環基中至少1個表示具有氟原子作為取代基之芳香族烴環基，

Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶中至少2個表示不同結構之基，

其中，Ar⁴、Ar⁵、及Ar⁶均不具有含陽離子性官能基之取代基，

[化20]



(IV)

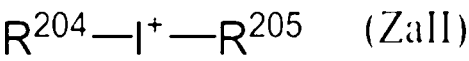
通式(IV)中，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹分別獨立地表示可具有取代基之芳香族烴環基，

Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹中至少1個表示具有選自由烷基、及多環之環烷基所組成之群中之1種以上之特定烴基作為取代基的芳香族烴環基，

其中，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹均不具有含陽離子性官能基之取代基，

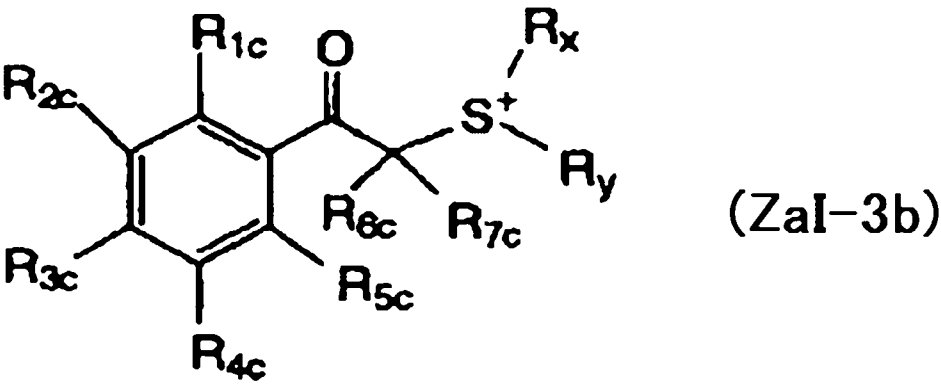
又，Ar⁷、Ar⁸、及Ar⁹均不具有含氟原子之取代基，

[化21]



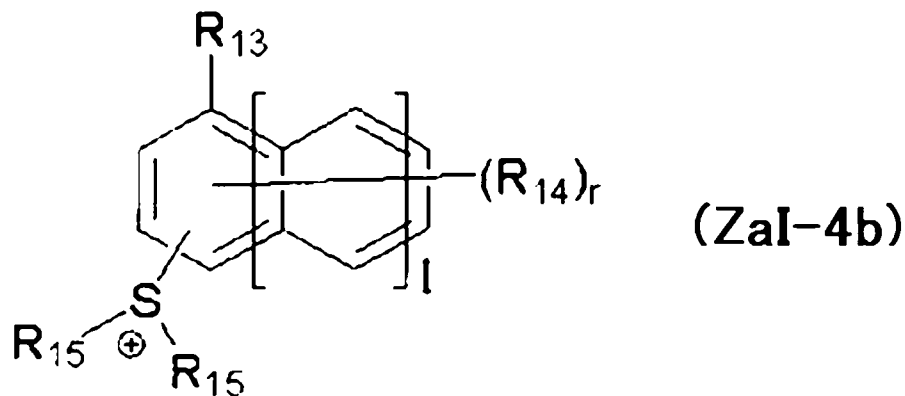
通式(ZaII)中， R^{204} 及 R^{205} 分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基，
其中， R^{204} 及 R^{205} 之至少一者係具有取代基且不具有雜原子之芳基，
上述取代基不具有陽離子性官能基，

[化22]



通式(ZaI-3b)中，
 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷羰基氧基、環烷羰基氧基、環烷基烷氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷基硫基、芳基硫基、或含酸分解性基之基，
其中， $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中至少1個表示氫原子以外之基，再者，上述氫原子以外之基亦非具有陽離子性官能基之取代基，
 R_{6c} 及 R_{7c} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、芳基、或含酸分解性基之基，
 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、烷氧羰基烷基、烯丙基、乙烯基、或含酸分解性基之基，
 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中之任2個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、及 R_x 與 R_y 亦可分別鍵結而形成環，該等環亦可分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵、或鹽胺鍵，

[化23]



通式(ZaI-4b)中，

l表示0~2之整數，

r表示0~8之整數，

R₁₃表示氫原子、鹵素原子、羥基、烷基、烷氧基、烷氧羰基、具有環烷基之基、或含酸分解性基之基，該等基亦可具有取代基，再者，具有環烷基之基可為環烷基本身，亦可為於一部分包含環烷基之基，

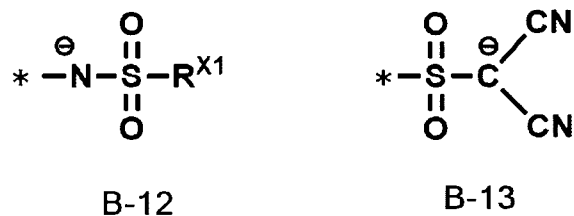
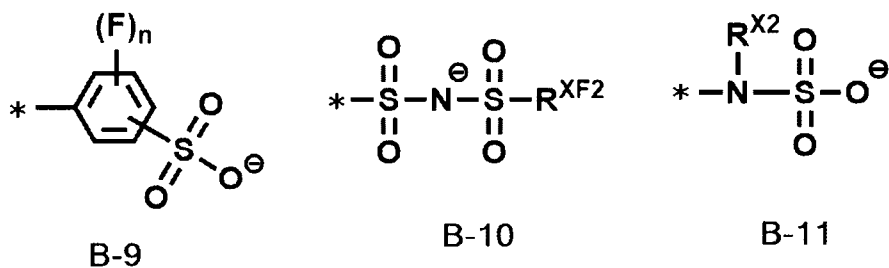
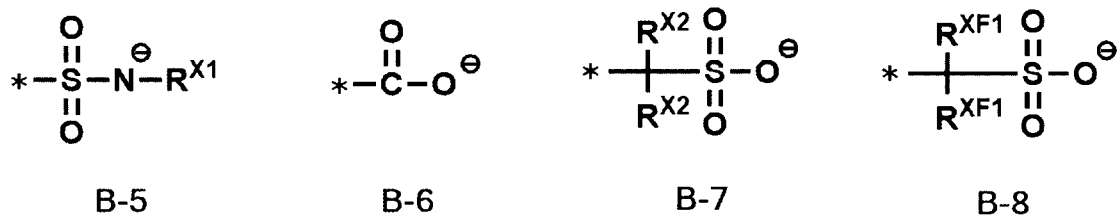
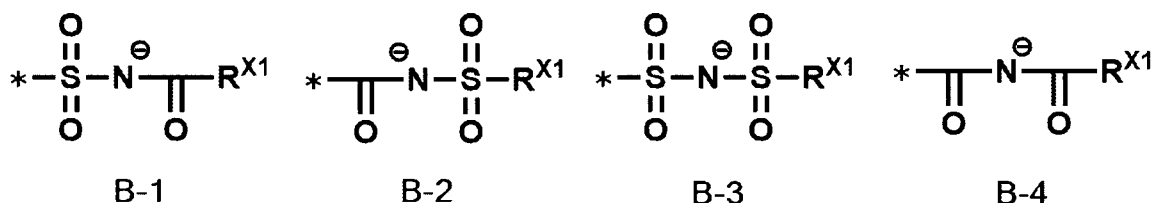
R₁₄表示羥基、鹵素原子、烷基、烷氧基、烷氧羰基、烷羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、具有環烷基之基、或含酸分解性基之基，該等基亦可具有取代基，

其中，通式(ZaI-4b)滿足R₁₃為氫原子以外之基及r表示1~8之整數中至少一個要件，再者，R₁₃及R₁₄之各基亦非具有陽離子性官能基之取代基，

R₁₅分別獨立地表示烷基、環烷基、萘基、或含酸分解性基之基，該等基亦可具有取代基，2個R₁₅亦可相互鍵結而形成環，2個R₁₅相互鍵結而形成環時，亦可於環骨架內包含氧原子、或氮原子等雜原子，

通式(ZaI-4b)中，R₁₃、R₁₄、及R₁₅之烷基為直鏈狀或支鏈狀，

[化24]



通式(B-1)~(B-13)中，*表示鍵結位置，

通式(B-1)~(B-5)及(B-12)中， $\text{R}^{\text{X}1}$ 表示有機基，

通式(B-7)及(B-11)中， $\text{R}^{\text{X}2}$ 表示氫原子、或氟原子及全氟烷基以外之取代基，

通式(B-8)中， $\text{R}^{\text{XF}1}$ 表示氫原子、氟原子、或全氟烷基，其中，複數個 $\text{R}^{\text{XF}1}$ 中至少1個表示氟原子或全氟烷基，

通式(B-10)中， $\text{R}^{\text{XF}2}$ 表示氟原子或全氟烷基，

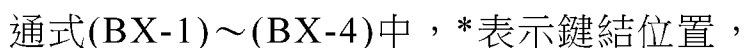
通式(B-9)中，n表示0~4之整數，

【請求項5】

上述芳香族烴環基選自苯環基、萘環基、及蔥環基。

【請求項6】

[化25]

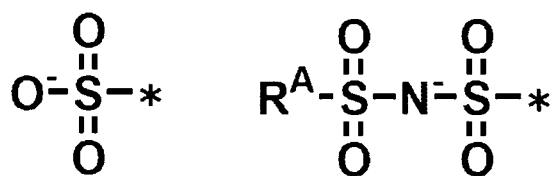


通式(BX-1)~(BX-4)中，R^B表示有機基。

【請求項7】

如請求項6之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中上述特定化合物進而具有陰離子部位 A_A^- ，上述陰離子部位 A_A^- 為通式(AX-1)或(AX-2)之任一者所表示之基，

[化26]



AX-1

AX-2

通式(AX-1)及(AX-2)中，*表示鍵結位置，

通式(AX-2)中，R^A表示有機基。

【請求項8】

如請求項1至4中任一項之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中上述陽離子部位具有至少1個酸基。

【請求項9】

如請求項1至4中任一項之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中上述特定化合物之含量相對於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之總固形物成分，超過16.0質量%。

【請求項10】

一種光阻膜，其係使用如請求項1至9中任一項之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物所形成。

【請求項11】

一種圖案形成方法，其具有如下步驟：使用如請求項1至9中任一項之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物於基板上形成光阻膜；

對上述光阻膜進行曝光；及

使用顯影液對曝光過之上述光阻膜進行顯影而形成圖案。

【請求項12】

一種電子裝置之製造方法，其包括如請求項11之圖案形成方法。