



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202331415 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：111148771

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 19 日

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

(30)優先權：2021/12/23 日本

2021-210013

(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)；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 163 頁

(54)名稱

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、電子元件的製造方法以及化合物

(57)摘要

本發明提供一種在極微細（例如，25nm 以下的線與空間圖案或孔徑 25nm 以下的孔圖案等）之圖案形成中圖案形狀非常優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物等。該感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有：樹脂；以及在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R 表示之基團的離子性化合物。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、電子元件的製造方法以及化合物

【中文】 本發明提供一種在極微細（例如，25nm 以下的線與空間圖案或孔徑 25nm 以下的孔圖案等）之圖案形成中圖案形狀非常優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物等。該感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有：樹脂；以及在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R 表示之基團的離子性化合物。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、電子元件的製造方法以及化合物

【技術領域】

【0001】 本發明涉及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、電子元件的製造方法、及化合物。

【先前技術】

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

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

【0003】 在為了形成微細圖案而使用EUV（波長13.5nm）或電子束的光阻圖案之形成中，與以往使用ArF（波長193nm）光等的情況相比對各種性能之要求變得更加嚴格。

【0004】 例如，專利文獻 1 公開了一種光阻組成物，其含有酸產生劑和樹脂，所述酸產生劑含有由特定式表示的鹽，所述樹脂含有具有酸不穩定基的樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本特開 2020-180121 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

近年來，利用 EUV 光或電子束形成的圖案的微細化不斷發展，並且要求進一步提高圖案形狀等。

【0007】 因此，本發明的課題在於提供一種在極微細（例如，25nm 以下的線與空間圖案或孔徑 25nm 以下的孔圖案等）之圖案形成中圖案形狀非常優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明的課題在於提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、電子元件的製造方法、及化合物。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明人等發現藉由以下之構成能夠解決上述課題。

【0009】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有：

樹脂；以及

在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物。

在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

[2]

如[1]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述離子性化合物為在上述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物。

【0010】 [3]

如[1]或[2]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述

離子性化合物之上述陽離子部為銻陽離子或碘鎗陽離子。

[4]

如[1]至[3]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述離子性化合物為在上述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物。

【0011】 [5]

如[1]至[4]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，由上述-SF₄R表示的基團為-SF₅。

[6]

如[1]至[5]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂含有具有酚性羥基的重複單元。

【0012】 [7]

如[1]至[6]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂含有具有選自由內酯基、磺內酯基及碳酸酯基所組成之群組中的至少一種的重複單元。

[8]

一種感光化射線性或感放射線性膜，其由[1]至[7]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成。

【0013】 [9]

一種圖案形成方法，其具有如下製程：

由[1]至[7]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程；

對上述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程；以及

使用顯影液對上述曝光後之感光化射線性或感放射線性膜進行顯影並

形成圖案之製程。

[10]

一種電子元件的製造方法，其包括[9]所述之圖案形成方法。

【0014】 [11]

一種銻鹽化合物，其在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示的基團。

在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

[12]

如[11]所述之化合物，其中，上述銻鹽化合物為在上述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的銻鹽化合物。

[13]

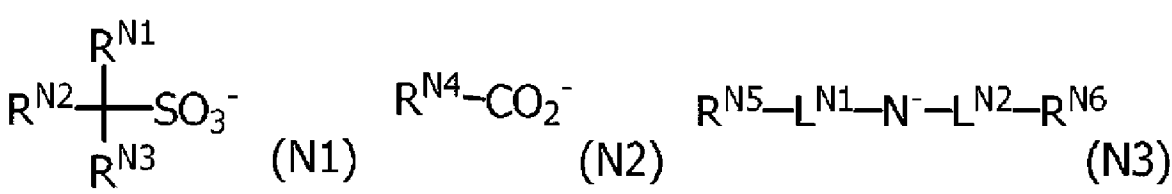
如[11]或[12]所述之化合物，其中，上述銻鹽化合物為在上述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的銻鹽化合物。

【0015】 [14]

一種碘鎘鹽化合物，其在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示的基團，其中，陰離子部為由下述通式（N1）～（N3）中的任一個表示的化合物。

在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

【0016】 [化學式1]



【0017】 通式（N1）中，

R^{N1}表示氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、由-SF₄R表示的基

團或有機基。 R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

$R^{N2} \sim R^{N3}$ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、由 $-SF_4R$ 表示的基團或有機基。 R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

$R^{N1} \sim R^{N3}$ 可以相互鍵結而形成環。

通式(N2)中，

R^{N4} 表示有機基。

通式(N3)中，

L^{N1} 、 L^{N2} 分別獨立地表示 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 或伸烷基。

R^{N5} 、 R^{N6} 分別獨立地表示有機基。 R^{N5} 、 R^{N6} 可以相互鍵結而形成環。

【0018】 [15]

如[14]所述之化合物，其中，上述碘鎗鹽化合物為在上述陽離子部具有由 $-SF_4R$ 表示之基團的碘鎗鹽化合物。

[16]

如[14]或[15]所述之化合物，其中，上述碘鎗鹽化合物為在上述陰離子部具有由 $-SF_4R$ 表示之基團的碘鎗鹽化合物。

[17]

如[11]至[16]的任一項所述之化合物，其中，由上述 $-SF_4R$ 表示的基團為 $-SF_5$ 。

[發明效果]

【0019】 根據本發明，可提供一種在極微細（例如，25nm以下的線與空間圖案或孔徑25nm以下的孔圖案等）之圖案形成中圖案形狀非常優異的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，根據本發明，可提供一種使用上述感光化射線性或感放射線性樹

脂組成物的感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、電子元件的製造方法、及化合物。

【實施方式】

【0020】 以下，將對本發明進行詳細說明。

以下所記載的對構成要素之說明，有時係基於本發明之代表性實施態樣而進行，但本發明並不限定於該等實施態樣。

關於本說明書中之基團（原子團）的表述，只要不違背本發明之主旨，未記載取代及無取代之表述者，既包括不具有取代基之基團，亦包括含有取代基之基團。例如，所謂「烷基」，不僅包括不具有取代基的烷基（無取代烷基），亦包括具有取代基的烷基（取代烷基）。又，本說明書中，所謂「有機基」，係指含有至少一個碳原子之基團。

作為取代基，若無特別指明，則較佳為一價的取代基。

【0021】 本說明書中，「可以具有取代基」時的取代基的種類、取代基的位置及取代基的數量並無特別限定。取代基的數量，例如，可以為一個、兩個、三個、或更多個。作為取代基的例子，可舉出除氫原子之外的一價的非金屬原子團，例如，可以從以下取代基 T 中選擇。

【0022】 （取代基 T）

作為取代基 T，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等鹵素原子；甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等烷氧基；苯氧基及對-甲苯氧基等芳氧基；甲氧基羰基、丁氧羰基及苯氧羰基等烷氧羰基；乙醯氧基、丙醯氧基及苯甲醯氧基等醯氧基；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及甲基草醯基等醯基；甲硫基及第三丁基硫烷基等烷基硫烷基；苯硫基丙基及對-甲苯基硫烷基等芳基硫基；四氟硫烷基等由-SF₄R 表示的基團（R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）；烷基；環烷基；芳基；雜芳

基；羥基；羧基；甲醯基；磺基；氰基；烷基胺基羰基；芳基胺基羰基；磺醯胺基；矽烷基；胺基；單烷基胺基；二烷基胺基；芳基胺基；硝基；以及此等之組合。

【0023】 本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」，例如，係意指以水銀燈之明線光譜、準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）。

本說明書中，所謂「光」，係意指光化射線或放射線。

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

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

【0024】 本說明書中，所記載的二價的連結基的鍵結方向，若無特別指明，則無特別限制。例如，由「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中，當 Y 為-COO-時，Y 可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。上述化合物可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

【0025】 本說明書中，（甲基）丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，（甲基）丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

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

流速：1.0mL/分，檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector）而得到的聚苯乙烯換算值來定義。

【0026】 本說明書中，所謂酸解離常數（ pK_a ），係表示水溶液中之 pK_a ，具體而言，係使用下述軟體包 1，將基於哈密特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值，藉由計算求得的值。

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

【0027】 pK_a 亦可以利用分子軌道計算法求得。作為具體方法，可舉出藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+ 解離自由能來算出之方法。關於 H^+ 解離自由能之計算法，例如，可藉由 DFT（密度泛函理論）來計算，但並不限於此，亦有其他各種方法報告於文獻等中。此外，可實施 DFT 的軟體有複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0028】 本說明書中，所謂 pK_a ，如上所述，係指使用軟體包 1 將基於哈密特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值，藉由計算求得的值，然而在利用該方法無法算出 pK_a 時，採用基於 DFT（密度泛函理論）藉由 Gaussian16 得到的值。

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

所謂「固體成分」，係意指形成感光化射線性膜的成分，不含溶劑。又，只要係形成感光化射線性膜的成分，則即使其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0029】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有：

樹脂；以及

在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示之基團（R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）的離子性化合物。

【0030】 藉由這種結構解決本發明之課題的機制雖然尚不清楚，但推測如下：離子性化合物中所包含的由-SF₄R 表示的基團為氟原子以高密度存在之結構，這種結構與在曝光部中產生的酸（例如，從光酸產生劑產生的酸）的相互作用比與單純的鹵素原子等的相互作用更強。其結果，認為可以以非常高的水平抑制上述酸向未曝光部之擴散，因此在極微細（例如，25nm 以下的線與空間圖案或孔徑 25nm 以下的孔圖案等）之圖案形成中圖案形狀非常優異。

【0031】 〔感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之成分〕

以下，對感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可包含之成分進行詳細描述。

本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下亦稱為「本發明之組成物」），典型而言為光阻組成物，可以為正型光阻組成物，亦可以為負型光阻組成物。又，可以為鹼顯影用光阻組成物，亦可以為有機溶劑顯影用光阻組成物。本發明之組成物，典型而言，為化學增幅型光阻組成物。

【0032】 <樹脂>

本發明之組成物含有樹脂（以下亦稱為「樹脂（A）」）。

樹脂（A）通常含有藉由酸的作用發生分解而極性增大的基團（以下亦稱為「酸分解性基」），較佳為含有具有酸分解性基的重複單元。

樹脂（A）具有酸分解性基時，在本說明書中的圖案形成方法中，典型而言，當採用鹼性顯影液作為顯影液時，可較佳地形成正型圖案，當採

用有機系顯影液作為顯影液時，可較佳地形成負型圖案。

作為具有酸分解性基的重複單元，除了後述的具有酸分解性基的重複單元以外，較佳為具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元。

【0033】 （具有酸分解性基的重複單元）

當樹脂（A）含有具有酸分解性基的重複單元時，樹脂（A）為酸分解性樹脂。

【0034】 所謂酸分解性基，較佳為藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。

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

作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如，可舉出羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）亞甲基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基羰基）亞甲基、雙（烷基羰基）亞胺基、雙（烷基磺醯基）亞甲基、雙（烷基磺醯基）醯亞胺基、三（烷基羰基）亞甲基及三（烷基磺醯基）亞甲基等酸性基，以及醇性羥基。

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。

【0035】 作為藉由酸的作用而脫離的基團，例如，可舉出由式（Y1）～（Y4）表示之基團。

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

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

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

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

【0036】 式 (Y1) 及式 (Y2) 中, $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 分別獨立地表示烴基、較佳為烷基 (直鏈狀或支鏈狀)、環烷基 (單環或多環)、烯基 (直鏈狀或支鏈狀)、或芳基 (單環或多環)。此外, 當所有 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 均為烷基 (直鏈狀或支鏈狀) 時, $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的至少兩個較佳為甲基。

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

$\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的兩個可以鍵結而形成環 (可以為單環, 亦可以為多環)。

【0037】 作為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 的烷基, 較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1~5 之烷基。

作為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 的環烷基, 較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。上述環烷基, 例如, 其中構成環的亞甲基中的一個可以被氧原子、硫原子等雜原子、羰基等含有雜原子的基團、或亞乙烯基所取代。又, 此等環烷基, 其中構成環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基所取代。

作為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 的芳基, 較佳為碳數 6~10 之芳基, 例如, 可舉出苯基、萘基及蒽基。

作為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 的烯基, 較佳為乙烯基。

作為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的兩個鍵結而形成的環, 較佳為環烷基。作為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基, 較佳為環戊基或者環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基或者金剛烷基等多環的環烷基, 更佳為碳數 5~6 之單環的環烷基。

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

由式 (Y1) 或式 (Y2) 表示之基團較佳為，例如， R_{x1} 為甲基或乙基，且 R_{x2} 與 R_{x3} 鍵結而形成上述的環烷基之態樣。

本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 表示的烷基、環烷基、烯基、芳基、及 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個鍵結而形成的環，亦較佳為進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0038】 式 (Y3) 中， $R_{36} \sim R_{38}$ 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。 R_{37} 和 R_{38} 可以相互鍵結而形成環。作為一價的有機基，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。 R_{36} 較佳為氫原子。

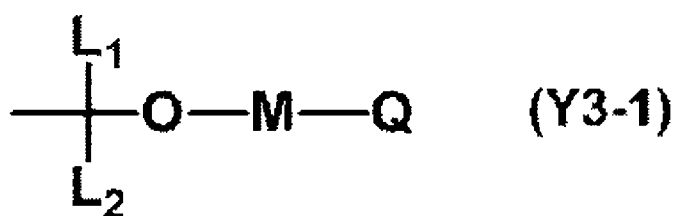
此外，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，可含有氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的基團。例如，在上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，一個以上的亞甲基可以被氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的基團所取代。

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

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

【0039】 作為式 (Y3)，較佳為由下述式 (Y3-1) 表示之基團。

【0040】 [化學式 2]



【0041】 在此， L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或將此等組合而成的基團（例如，將烷基和芳基組合而成的基團）。

M 表示單鍵或二價的連結基。

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

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

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

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

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

【0042】 本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 L_1 及 L_2 表示的烷基、環烷基、芳基、及將此等組合而成的基團，亦較佳為進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。較佳為上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中除了氟原子及碘原子之外還含有氧原子等雜原子。具體而言，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基，例如，一個亞甲基可以被氧

原子等雜原子、或羰基等包含雜原子的基團所取代。

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

【0043】 式 (Y4) 中，Ar 表示芳香環基。Rn 表示烷基、環烷基或芳基。Rn 和 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。作為 Ar，較佳為芳基。

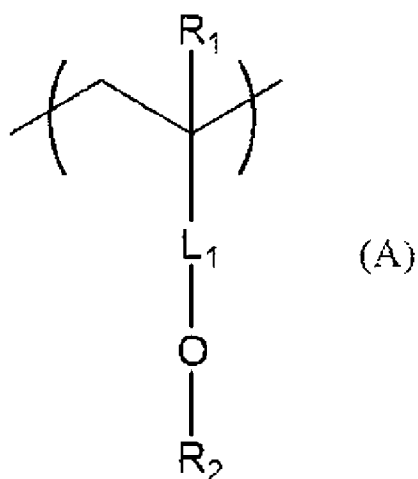
本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物之情況下，由 Ar 表示的芳香環基以及由 Rn 表示的烷基、環烷基及芳基，亦較佳為具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0044】 從重複單元的酸分解性優異之觀點而言，在保護極性基的脫離基中，當非芳香族環直接與極性基（或其殘基）鍵結時，上述非芳香環中的、與上述極性基（或其殘基）直接鍵結的環員原子相鄰的環員原子亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

【0045】 除此之外，藉由酸的作用而脫離的基團亦可以為具有諸如 3-甲基-2-環戊烯基的取代基（烷基等）的 2-環戊烯基、及具有諸如 1,1,4,4-四甲基環己基的取代基（烷基等）的環己基。

【0046】 作為具有酸分解性基的重複單元，亦較佳為由式 (A) 表示的重複單元。

【0047】 [化學式 3]



【0048】 L_1 表示可以具有氟原子或碘原子的二價的連結基， R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基、或可以具有氟原子或碘原子的芳基， R_2 表示藉由酸的作用而脫離並可以具有氟原子或碘原子的脫離基。其中， L_1 、 R_1 及 R_2 中的至少一個具有氟原子或碘原子。

作為由 L_1 表示的、可以具有氟原子或碘原子的二價的連結基，可舉出 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、可以具有氟原子或碘原子的烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基及伸芳基等）、及此等複數個連結而成的連結基。其中，作為 L_1 較佳為 $-CO-$ 、伸芳基、或-伸芳基-具有氟原子或者碘原子的伸烷基-，更佳為 $-CO-$ 、或-伸芳基-具有氟原子或者碘原子的伸烷基-。

作為伸芳基，較佳為伸苯基。

伸烷基可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀。伸烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1~10，更佳為 1~3。

具有氟原子或碘原子的伸烷基中所包含的氟原子及碘原子之總數並無特別限制，但較佳為 2 以上，更佳為 2~10，進一步較佳為 3~6。

【0049】 由 R_1 表示的烷基可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀。烷基的碳數並無特別限制，較佳為 1~10，更佳為 1~3。

由 R_1 表示的、具有氟原子或碘原子的烷基中所包含的氟原子及碘原子之總數並無特別限制，但較佳為 1 以上，更佳為 1~5，進一步較佳為 1~

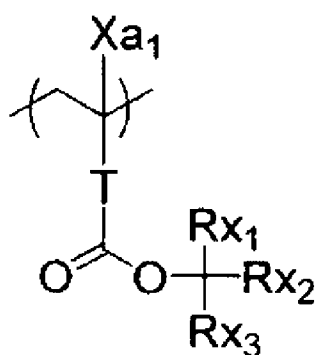
3。

由 R_1 表示的烷基可以包含鹵素原子之外的氧原子等雜原子。

【0050】 作為由 R_2 表示的、可以具有氟原子或碘原子的脫離基，可舉出由上述式 (Y1) ~ (Y4) 表示、且具有氟原子或碘原子的脫離基。

【0051】 作為具有酸分解性基的重複單元，較佳為由式 (AI) 表示的重複單元。

【0052】 [化學式 4]



(A I)

【0053】 在式 (AI) 中，

Xa_1 表示氫原子或有機基。

T 表示單鍵、或二價的連結基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 分別獨立地表示烴基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 中的兩個可以鍵結而形成環。

【0054】 由 Xa_1 表示的有機基較佳為烷基。上述烷基可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀。又，上述烷基可以具有取代基。作為烷基，例如，可舉出甲基或由 $-CH_2-R_{11}$ 表示之基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基、或一價的有機基。作為由 R_{11} 表示的一價的有機基，例如，可舉出可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷基、可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的醯基、以及可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 3 以

下的烷基，更佳為甲基。作為 X_{a1} ，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基。

【0055】 作為 T 的二價的連結基，可舉出伸烷基、芳香環基、 $-\text{COO}-\text{Rt}$ -基、及 $-\text{O}-\text{Rt}$ -基。式中， Rt 表示伸烷基或伸環烷基。

T 較佳為單鍵或 $-\text{COO}-\text{Rt}$ -基，更佳為單鍵。當 T 表示 $-\text{COO}-\text{Rt}$ -基時，作為 Rt ，較佳為碳數 1~5 之伸烷基，更佳為 $-\text{CH}_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_2$ -基或 $-(\text{CH}_2)_3$ -基。

【0056】 $\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ 的烴基的碳數較佳為 1~10。上述烴基可以具有取代基。

$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ 的烴基較佳為烷基、環烷基、烯基、或芳基、或芳香族雜環基。

$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ 的烷基可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀。又，上述烷基可以具有取代基。作為 $\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及第三丁基等碳數 1~4 之烷基。

$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ 的環烷基可以為單環環烷基，亦可以為多環環烷基。又，上述環烷基可以具有取代基。作為 $\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。上述環烷基，例如，其中構成環的亞甲基中的一個可以被氧原子、硫原子等雜原子、羰基等包含雜原子的基團、或亞乙烯基所取代。又，此等環烷基，其中構成環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基所取代。

【0057】 $\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ 的芳基可以為單環芳基，亦可以為多環芳基。又，上述芳基可以具有取代基。作為 $\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 之芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烯基可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀。又，上述烯基可以具有取代基。作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 的芳香族雜環基可以為單環芳香族雜環基，亦可以為多環芳香族雜環基。作為構成芳香族雜環基的芳香族雜環，較佳為碳數 3~10 之芳香族雜環，例如，可舉出噻吩等。

【0058】 當 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個鍵結而形成環時，所形成的環可以為單環，亦可以為多環。所形成的環較佳為環烷基。

作為上述環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基。又，亦較佳為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5~6 之單環的環烷基。

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

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

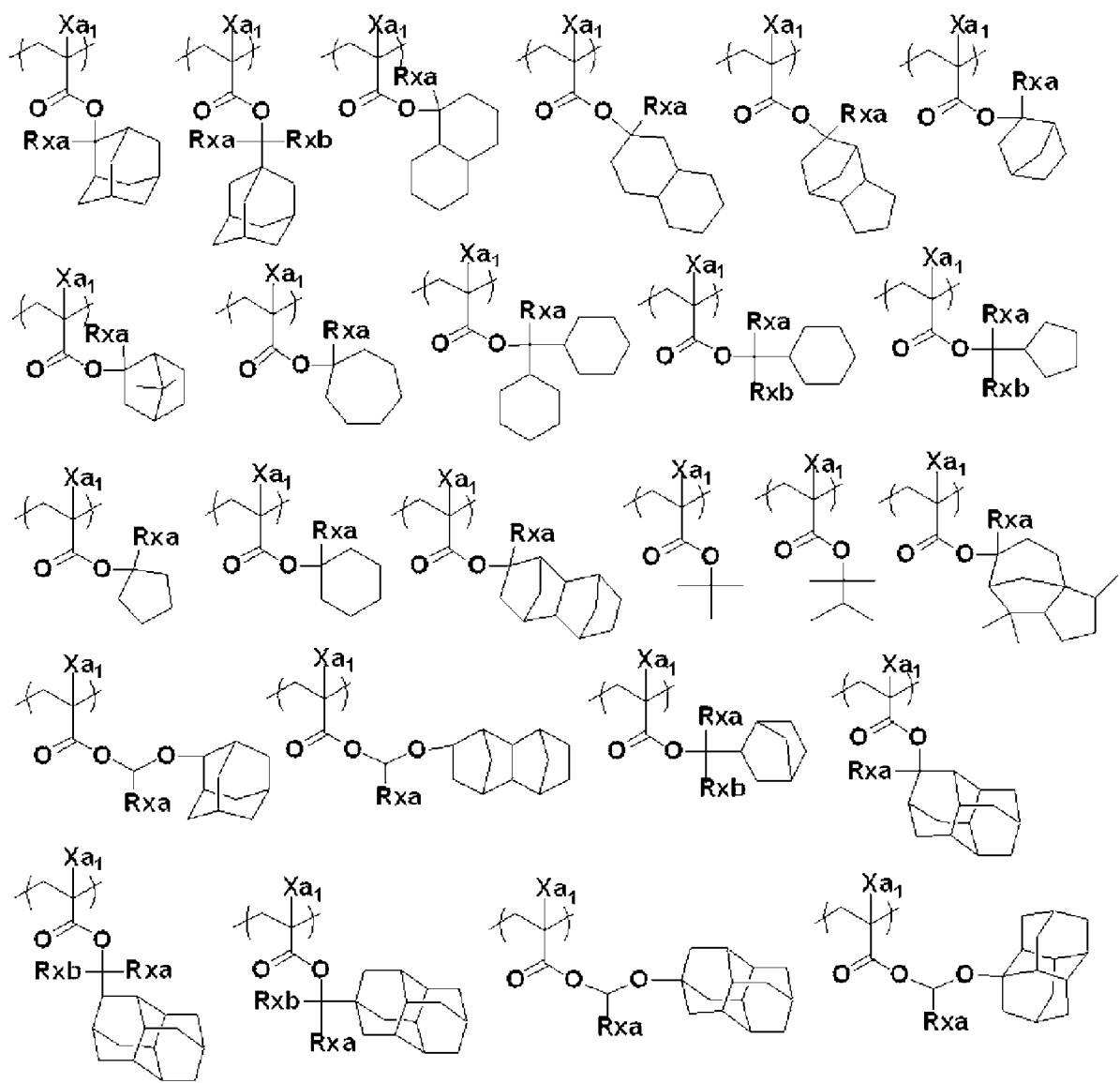
【0059】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0060】 作為由式 (AI) 表示的重複單元，較佳為酸分解性（甲基）丙烯酸三級烷基酯系重複單元（ X_{a1} 表示氫原子或甲基、且 T 表示單鍵的重複單元）。

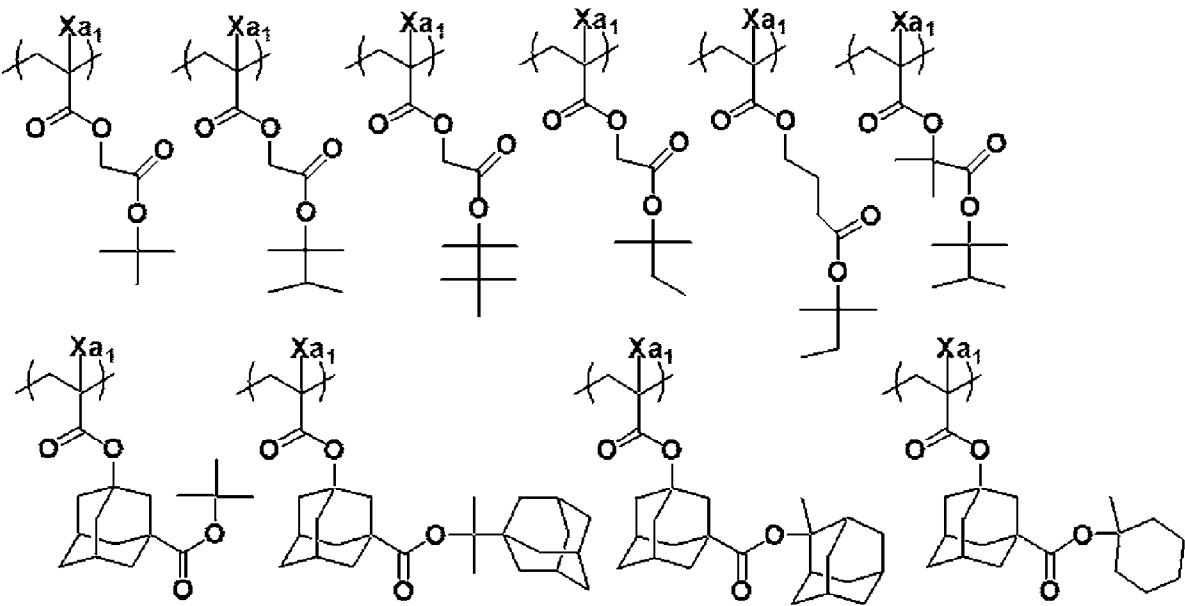
【0061】 具有酸分解性基的重複單元的具體例如下所示，但並不限定於此。此外，式中， X_{a1} 表示 H、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH ， R_{xa} 及 R_{xb} 分別獨

立地表示碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀的烷基。

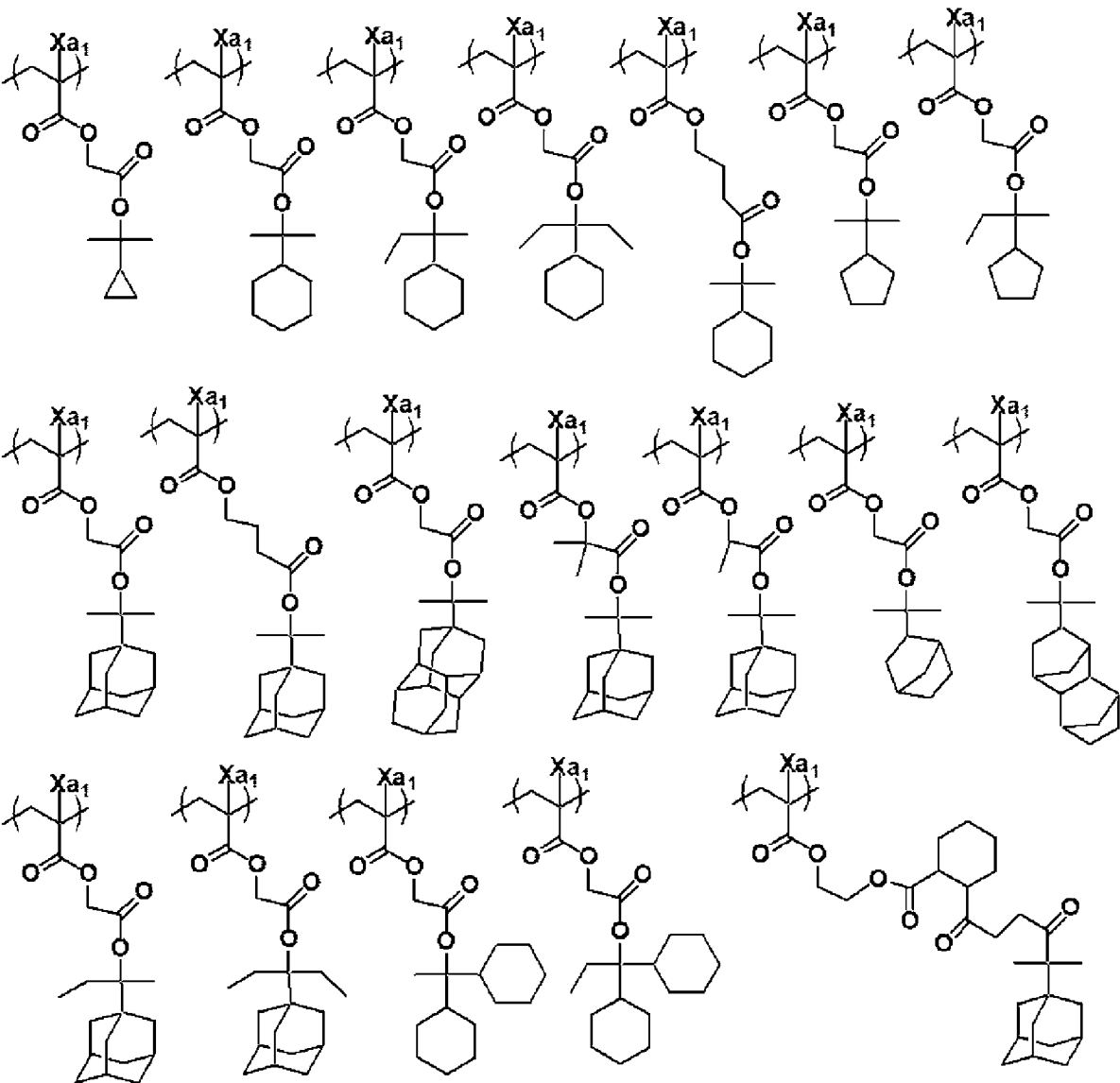
【0062】 [化學式 5]



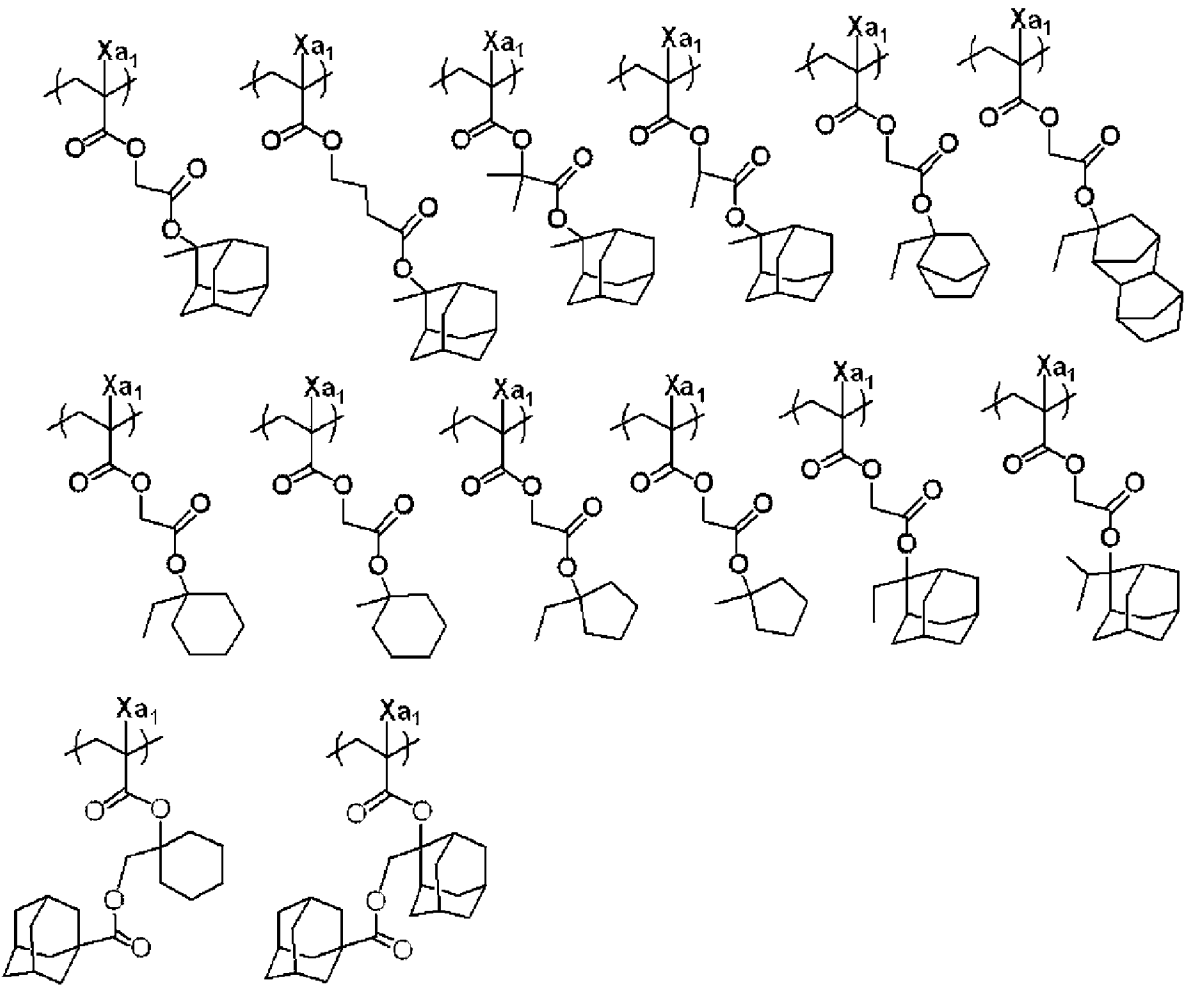
【0063】 [化學式 6]



【0064】 [化學式 7]

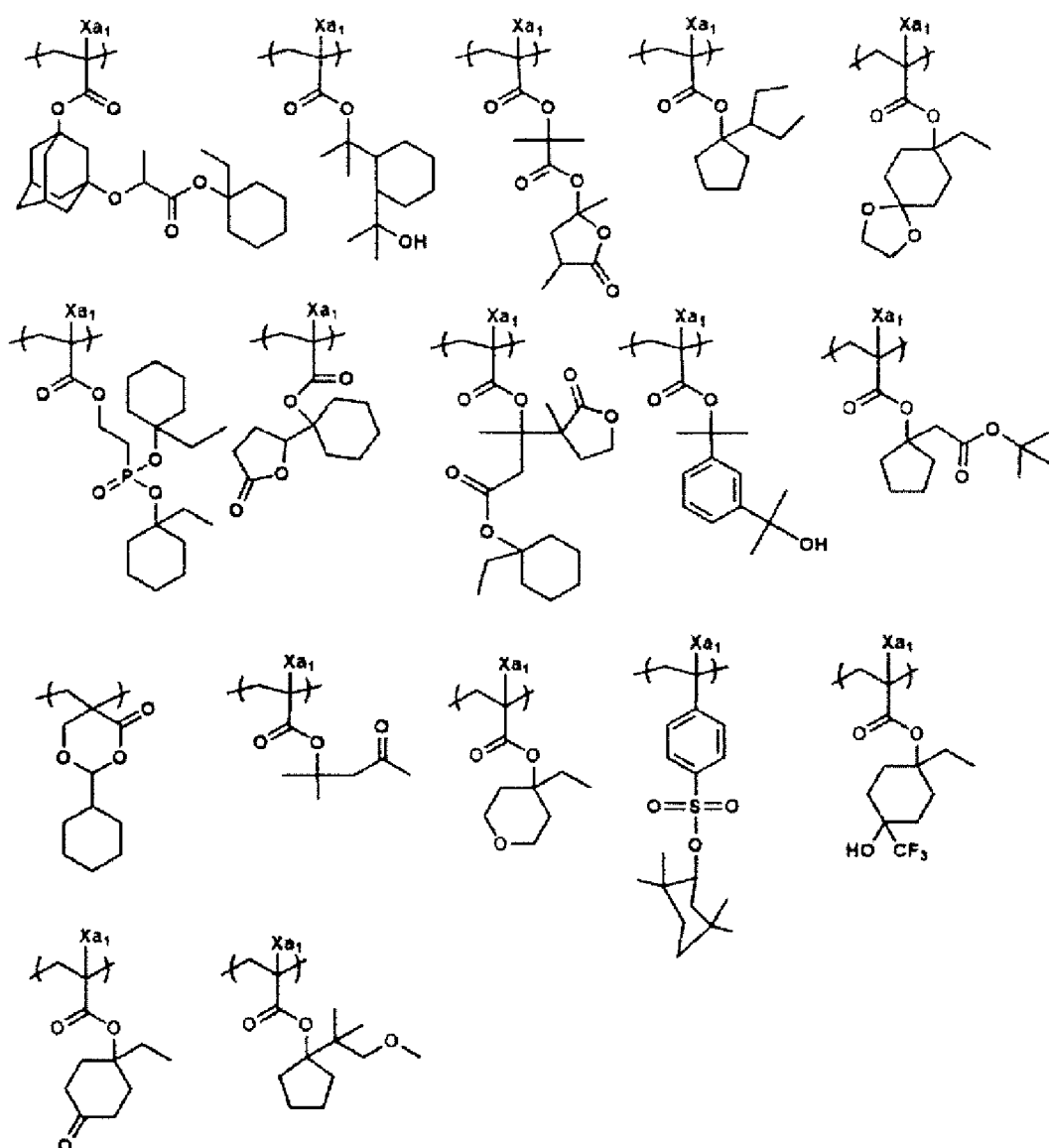


【0065】 [化學式 8]



【0066】 [化學式 9]

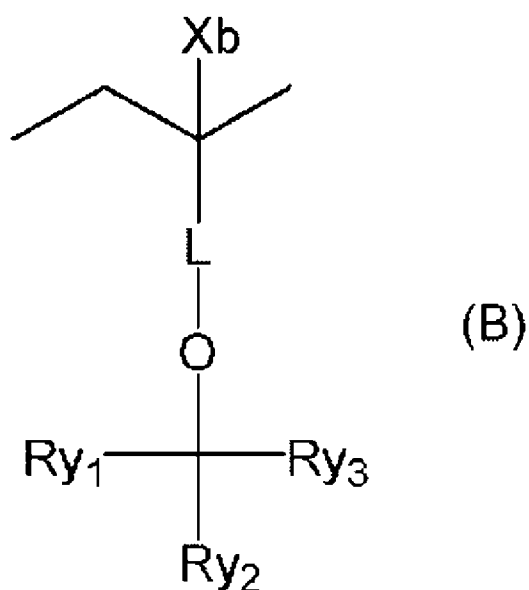




【0067】 樹脂（A），作為具有酸分解性基的重複單元，可以具有包含不飽和鍵之酸分解性基的重複單元。

作為具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元，較佳為由式（B）表示的重複單元。

【0068】 [化學式 10]



【0069】 在式 (B) 中，Xb 表示氫原子、鹵素原子或可以具有取代基的烷基。L 表示單鍵、或可以具有取代基的二價的連結基。Ry₁~Ry₃ 分別獨立地表示直鏈狀或者支鏈狀的烷基、單環或者多環的環烷基、烯基、炔基、或單環或者多環的芳基。其中，Ry₁~Ry₃ 中的至少一個表示烯基、炔基、單環或者多環的環烯基、或單環或者多環的芳基。

Ry₁~Ry₃ 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基、環烯基等）。

【0070】 作為由 Xb 表示的、可以具有取代基之烷基，例如，可舉出由甲基或-CH₂-R₁₁ 表示之基團。R₁₁ 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基、或一價的有機基，例如，可舉出可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷基、可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的醯基、及可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 3 以下的烷基，更佳為甲基。作為 Xb，較佳為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基。

【0071】 作為 L 的二價的連結基，可舉出-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-基、-COO-Rt-CO-基、-Rt-CO-基、及-O-Rt-基。式中，Rt 表示伸烷基、伸環烷基或芳香環基，較佳為芳香環基。

作為 L，較佳為-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-CO-基或-Rt-CO-基。Rt 可以具有鹵素原子、羥基、烷氧基等取代基。

【0072】 作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及第三丁基等碳數 1~4 之烷基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 之芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的炔基，較佳為乙炔基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的環烯基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基的一部分中含有雙鍵之結構。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，更佳為碳數 5~6 之單環的環烷基。

$Ry_1 \sim Ry_3$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基或環烯基，例如，其中構成環的亞甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基、-SO₂-基及-SO₃-基等含有雜原子之基團、亞乙烯基、或此等之組合所取代。又，此等環烷基或環烯基，其中構成環烷烴環或環烯烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基取代。

由式 (B) 表示的重複單元，例如，較佳為 Ry_1 為甲基、乙基、乙烯基、烯丙基、或芳基、且 Ry_2 與 Ry_3 鍵結而形成上述的環烷基或環烯基之態樣。

【0073】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷

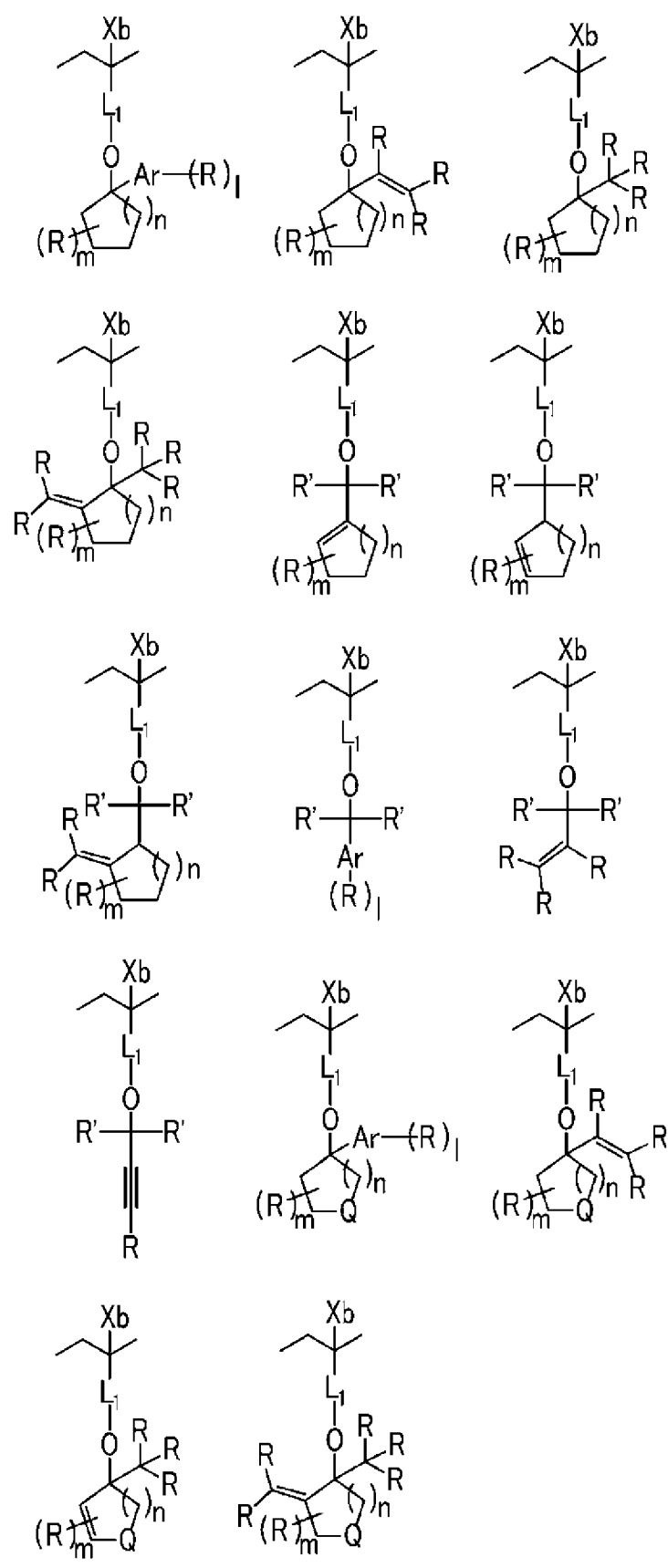
基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0074】 作為由式（B）表示的重複單元，較佳為酸分解性（甲基）丙烯酸三級烷基酯系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示-CO-基的重複單元）、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 表示苯基的重複單元）、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）的重複單元）。

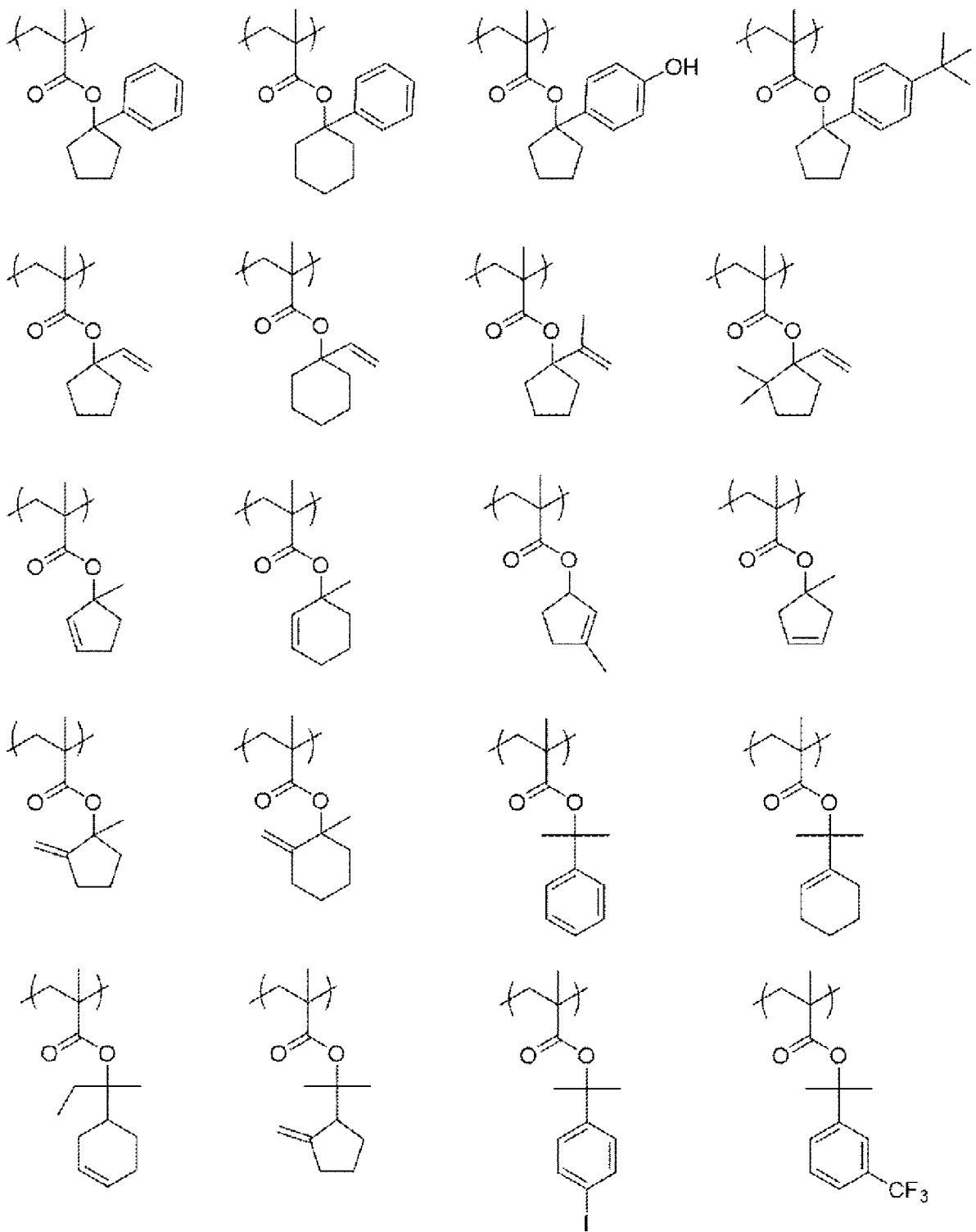
【0075】 具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

【0076】 具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元之具體例如下所示，但並不限定於此。此外，式中，Xb 及 L₁ 表示如上所述的取代基和連結基中之任一者，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、鹵氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基（-OCOR'''或-COOR'''、R'''為碳數 1~20 之烷基或氟化烷基）、或羧基等取代基，R'表示直鏈狀或者支鏈狀的烷基、單環狀或者多環狀的環烷基、烯基、炔基、或單環或者多環的芳基，Q 表示氧原子等雜原子、羰基、-SO₂-基及-SO₃-基等含有雜原子之基團、亞乙烯基、或此等之組合，n、m 及 l 表示 0 以上的整數。

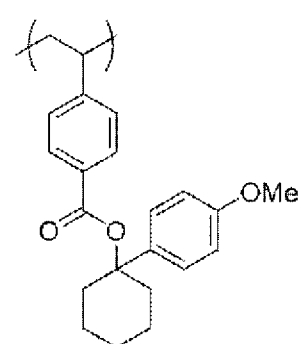
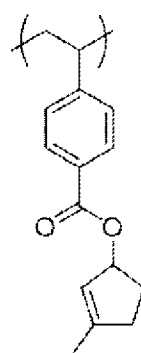
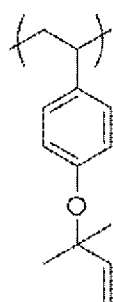
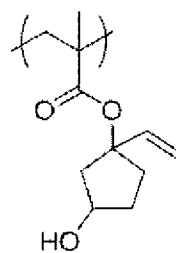
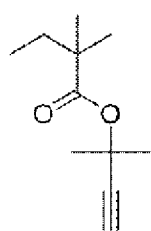
【0077】 [化學式 11]



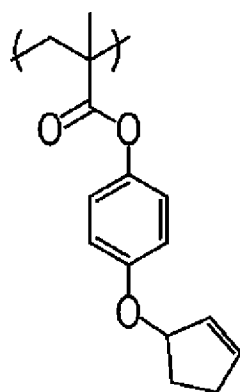
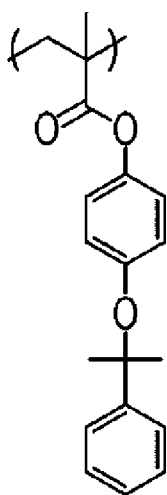
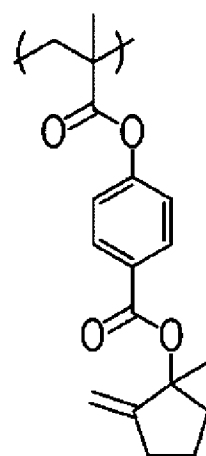
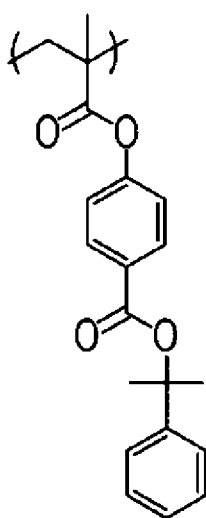
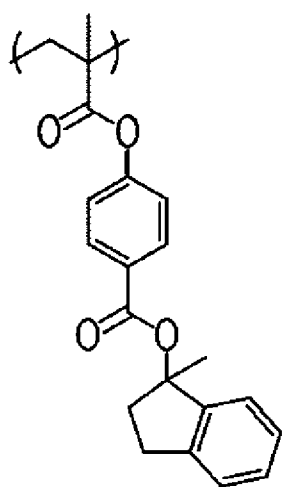
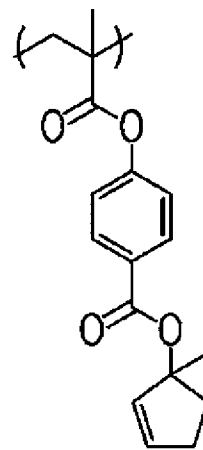
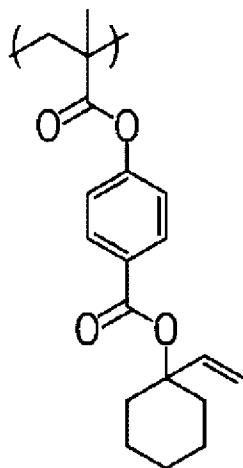
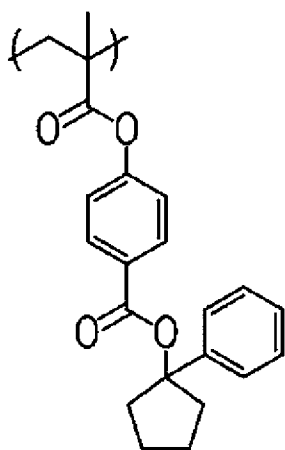
【0078】 [化學式 12]



【0079】 [化學式 13]



【0080】 [化學式 14]



【0081】 當樹脂（A）含有具有酸分解性基的重複單元時，具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為

美國專利申請公開 2016/0070167 號之段落[0415]～[0433]中所公開的結構單元。

樹脂(A)可以僅具有一種具有極性基的重複單元，亦可以具有兩種以上。

當樹脂(A)含有具有極性基的重複單元時，其含量相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為0.1莫耳%～40莫耳%，更佳為1～30莫耳%。

【0086】 樹脂(A)可以含有選自由以下A群組所組成之群組中的至少一種重複單元及/或選自由以下B群組所組成之群組中的至少一種重複單元。

A群組：由以下(20)～(25)的重複單元所組成之群組。

(20) 後述的、具有酸基的重複單元

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

(22) 後述的、具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元

(23) 後述的、具有光酸產生基的重複單元

(24) 後述的、由式(V-1)或下述式(V-2)表示的重複單元

(25) 用於降低主鏈的運動性的重複單元

此外，後述的由式(A)～式(E)表示的重複單元相當於(25)用於降低主鏈的運動性的重複單元。

B群組：由以下(30)～(32)的重複單元所組成之群組。

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

(31) 後述的、具有脂環式烴結構、且不顯示酸分解性的重複單元

(32) 後述的、由式(III)表示的、不具有羥基及氰基中之任一者的

重複單元

【0087】 樹脂（A）較佳為具有酸基，如後所述，較佳為含有具有酸基的重複單元。此外，關於酸基的定義，將在後文中與具有酸基的重複單元之較佳態樣一起進行說明。樹脂（A）具有酸基時，樹脂（A）與由光酸產生劑產生的酸之間的相互作用性更優異。作為其結果，可進一步抑制酸的擴散，使得所形成的圖案之截面形狀更接近矩形。

【0088】 樹脂（A）可以具有選自由上述 A 群組所組成之群組中的至少一種重複單元。當本發明之組成物用作 EUV 曝光用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）較佳為具有選自由上述 A 群組所組成之群組中的至少一種重複單元。

樹脂（A）可以含有氟原子及碘原子中的至少一者。當本發明之組成物用作 EUV 曝光用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）較佳為包含氟原子及碘原子中的至少一者。當樹脂（A）包含氟原子及碘原子之兩者時，樹脂（A）可以具有包含氟原子及碘原子之兩者的一個重複單元，樹脂（A）亦可以具有包含氟原子的重複單元和包含碘原子的重複單元之兩種。

樹脂（A）可以含有具有芳香族基的重複單元。當本發明之組成物用作 EUV 曝光用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）亦較佳為含有具有芳香族基的重複單元。

樹脂（A）可以具有選自由上述 B 群組所組成之群組中的至少一種重複單元。當本發明之組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）較佳為具有選自由上述 B 群組所組成之群組中的至少一種重複單元。

此外，當本發明之組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂

組成物時，樹脂（A）較佳為不含有氟原子及矽原子中之任一者。

當本發明之組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）較佳為不具有芳香族基。

【0089】 （具有酸基的重複單元）

樹脂（A）可以含有具有酸基的重複單元。

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

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

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

在上述六氟異丙醇基中，一個以上（較佳為 1~2 個）的氟原子可以被氟原子以外的基團（烷氧羰基等）所取代。作為酸基，亦較佳為如此形成的-C(CF₃)(OH)-CF₂-。又，一個以上的氟原子可以被氟原子以外的基團取代而形成包含-C(CF₃)(OH)-CF₂-的環。

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

具有酸基的重複單元可以具有氟原子或碘原子。

【0090】 作為具有酸基的重複單元，可舉出以下重複單元。

【0091】 [化學式 16]

A 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或氰基。

L 表示單鍵或具有氧原子的二價的連結基。

R 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基、烷基磺醯氧基、烷氧羰基或芳氧羰基，有複數個時可以相同亦可以不同。當具有複數個 R 時，可以相互共同形成環。作為 R，較佳為氫原子。

a 表示 1~3 的整數。

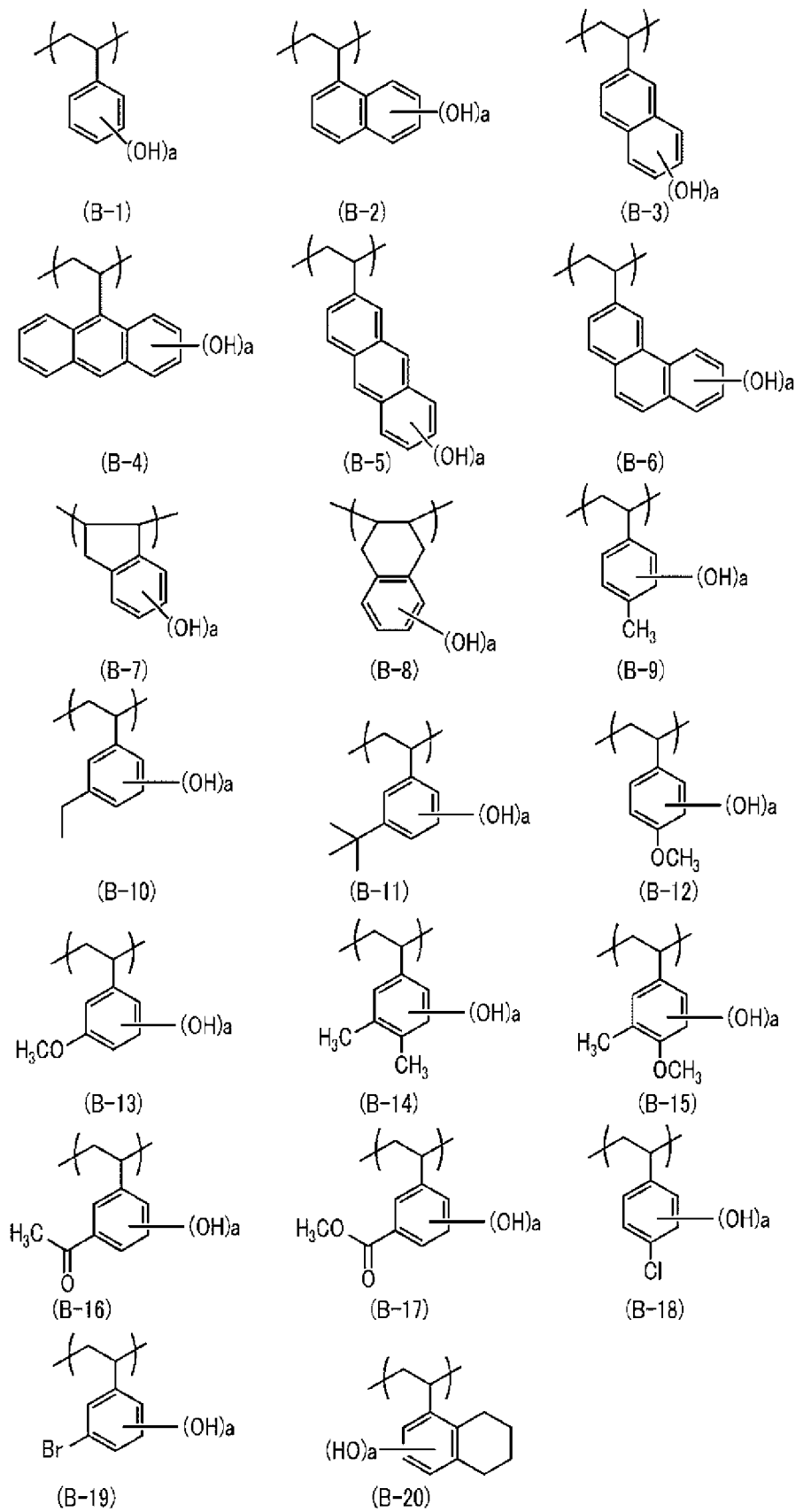
b 表示 0~(5-a) 的整數。

【0095】 通式 (Y) 中的 R 較佳為氫原子。L 較佳為單鍵。

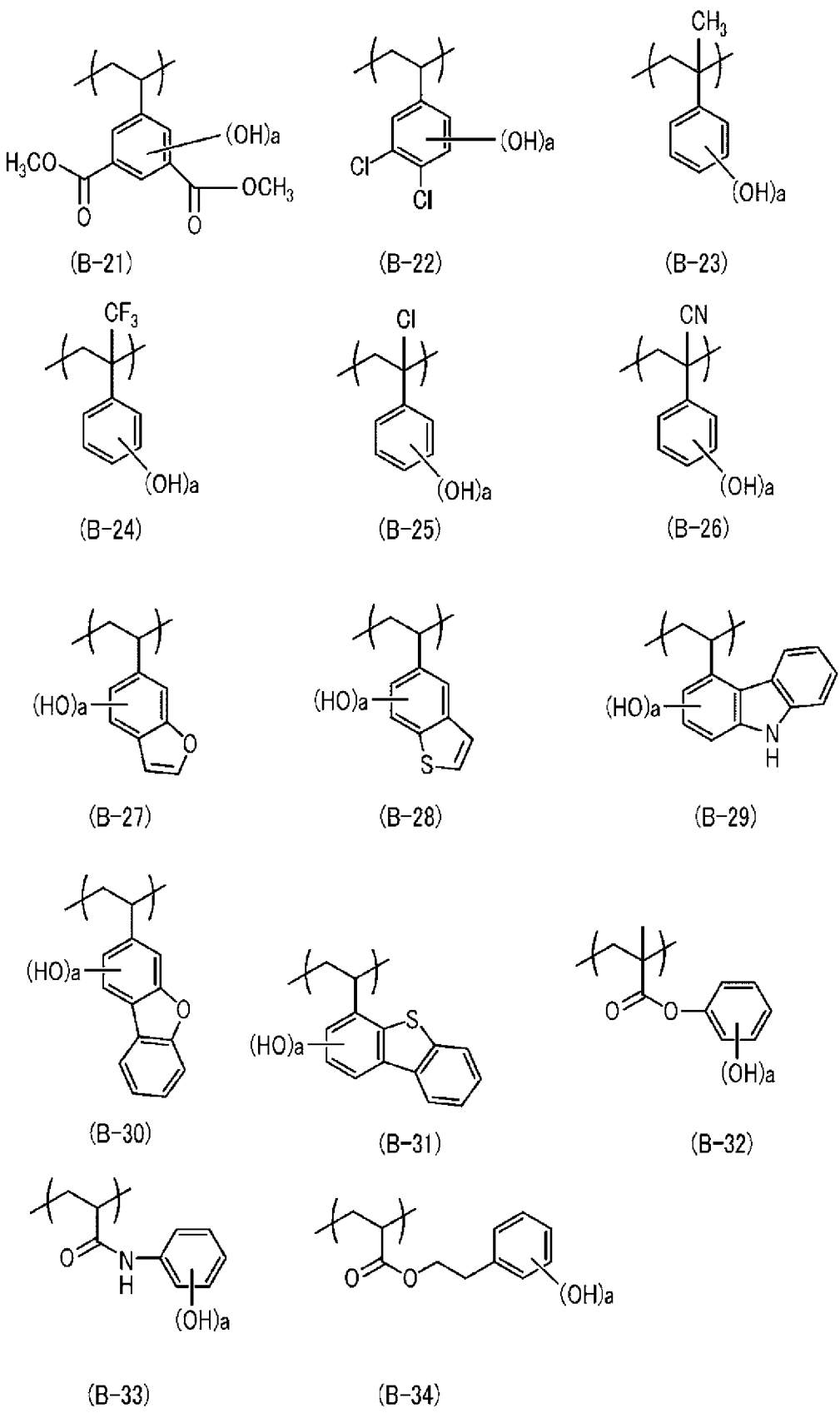
【0096】 以下，例示具有酸基的重複單元。式中，a 表示 1~3 的整數。

R 表示氫原子或甲基。

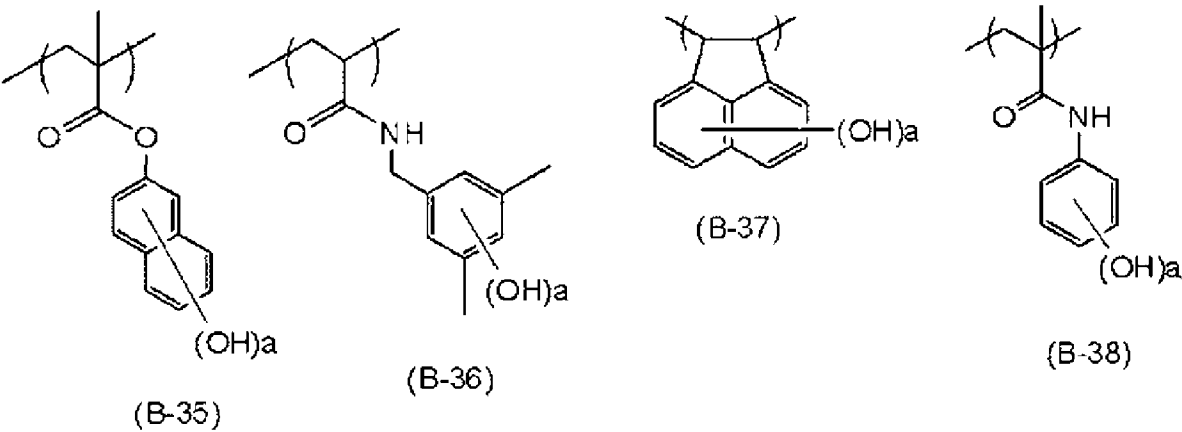
【0097】 [化學式 18]



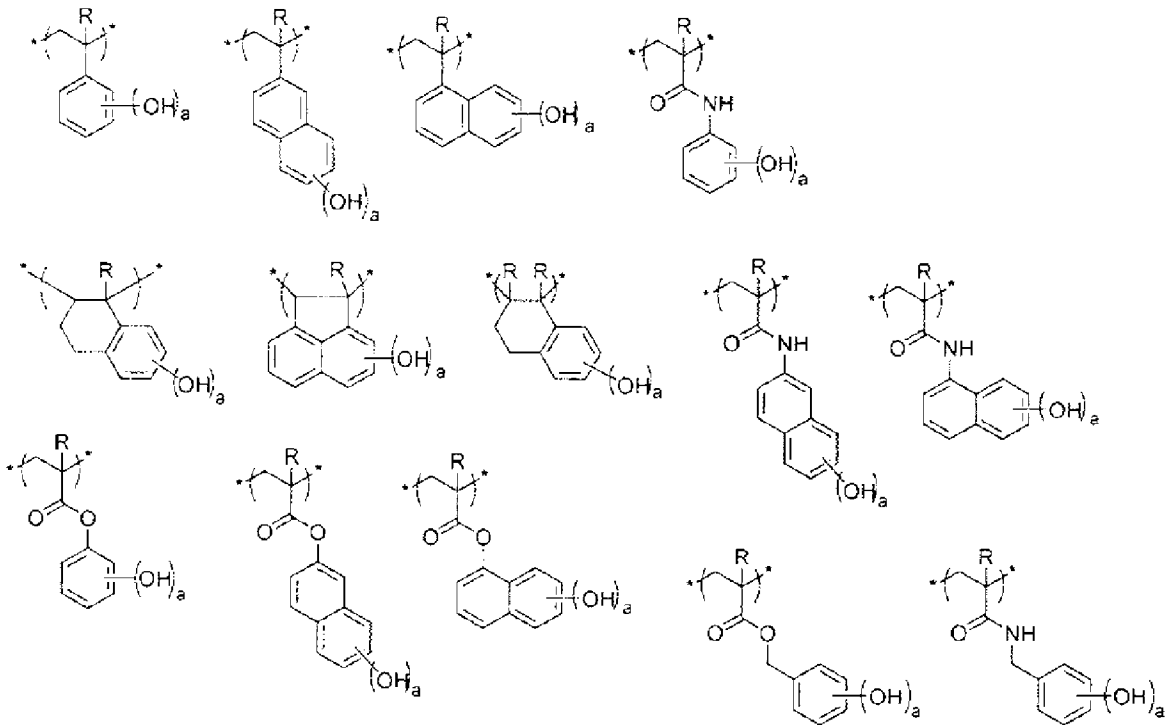
【0098】 [化學式 19]



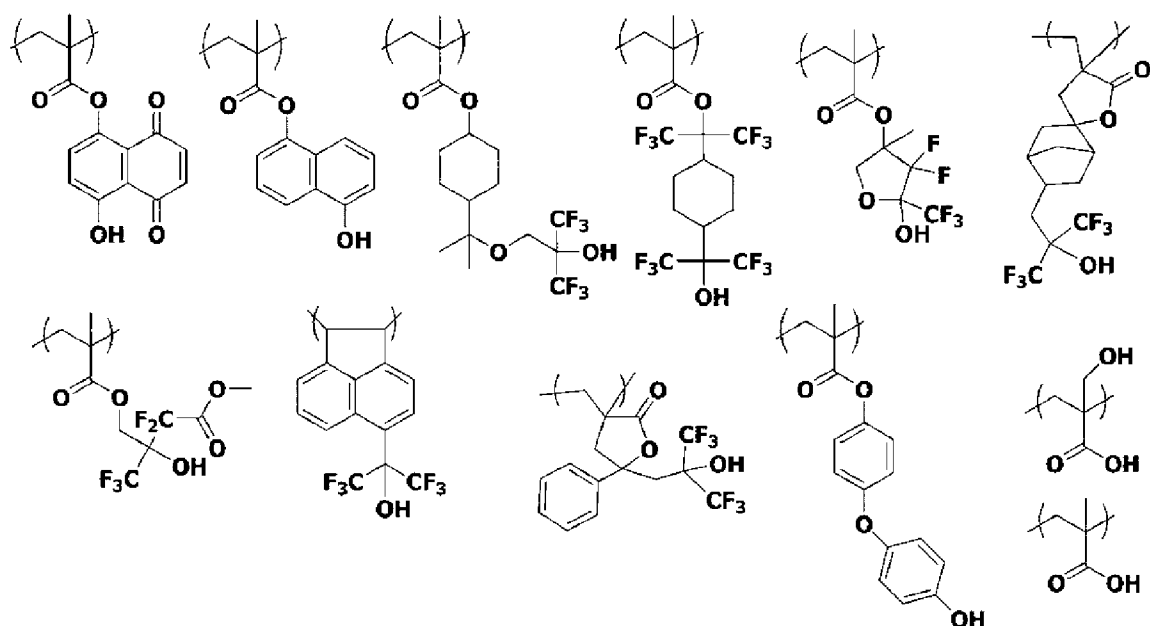
【0099】 [化學式 20]



【0100】 [化學式 21]



【0101】 [化學式 22]



【0102】 具有酸基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 15 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 65 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

樹脂（A）可以僅具有一種具有酸基的重複單元，亦可以具有兩種以上。

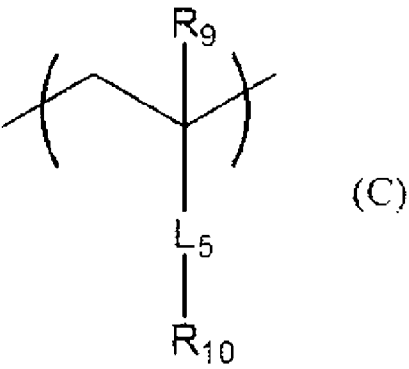
【0103】 （不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元）

樹脂（A）除了上述之＜具有酸分解性基的重複單元＞及＜具有酸基的重複單元＞之外，亦可以具有不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元（以下，亦稱為單元 X）。在此所說的＜不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元＞，較佳為與後述之＜具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元＞及＜具有光酸產生基的重複單元＞等屬於 A 群組的其他種

類的重複單元不同。

【0104】 作為單元 X，較佳為由式 (C) 表示的重複單元。

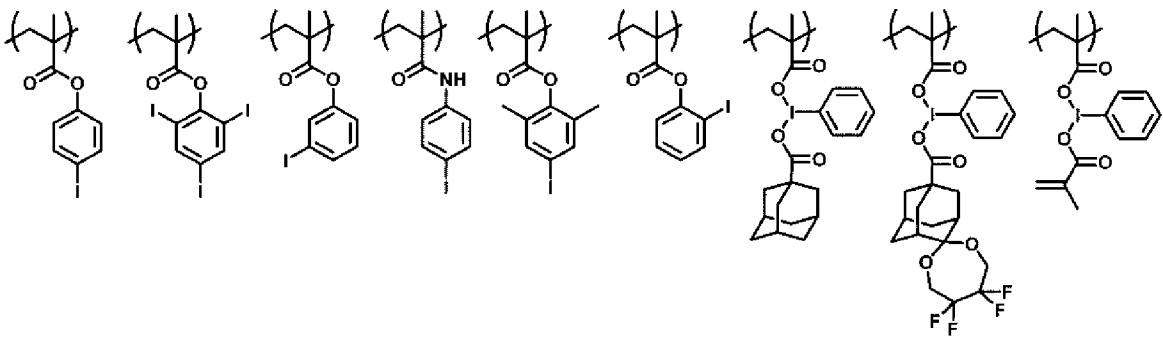
【0105】 [化學式 23]



【0106】 L_5 表示單鍵或酯基。 R_9 表示氫原子、或可以具有氟原子或者碘原子的烷基。 R_{10} 表示氫原子、可以具有氟原子或者碘原子的烷基、可以具有氟原子或者碘原子的環烷基、可以具有氟原子或者碘原子的芳基、或將此等組合而成的基團。

【0107】 以下，例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0108】 [化學式 24]



【0109】 單元 X 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進一步較佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 45 莫耳%以下，進一步較佳為 40 莫耳%以下。

樹脂 (A) 可以僅具有一種具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元，

亦可以具有兩種以上。

【0110】 在樹脂（A）的重複單元中，含有氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重複單元的總含量，相對於樹脂（A）的所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上，特佳為 40 莫耳%以上。上限值並無特別限制，例如，相對於樹脂（A）的所有重複單元為 100 莫耳%以下。

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

【0111】 （具有選自由內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基所組成之群組中的至少一種基團的重複單元）

樹脂（A）可以含有具有選自由內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基所組成之群組中的至少一種基團的重複單元。

樹脂（A）較佳為含有具有選自由內酯基、磺內酯基及碳酸酯基所組成的群組中的至少一種的重複單元。

首先，對具有選自由內酯基、磺內酯基及碳酸酯基所組成之群組中的至少一種的重複單元（以下亦稱為「具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元」。）進行說明。

具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元，亦較佳為不具有羥基、及六氟丙醇基等酸基。

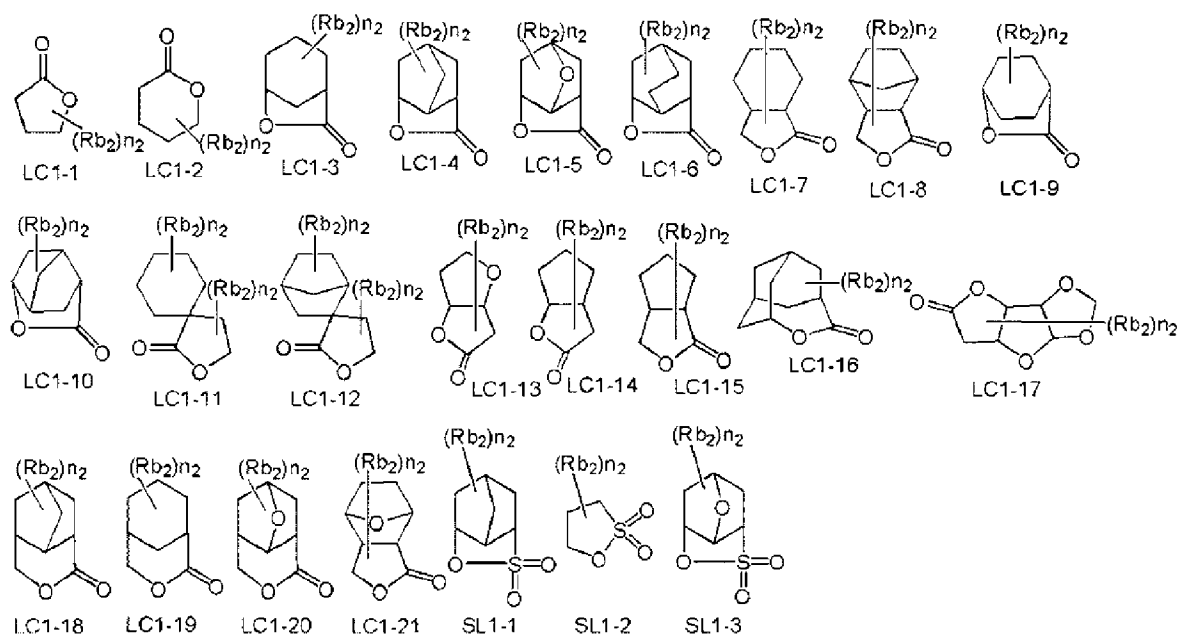
【0112】 作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構即可。內酯結構或磺內酯結構較佳為 5~7 員環內酯結構或 5~7 員環磺內酯結構。其中，更佳為以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5~7 員環內

酯結構上縮環有其他環結構者、或以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5~7 員環磺內酯結構上縮環有其他環結構者。

樹脂 (A) 較佳為含有具有內酯基或磺內酯基的重複單元，該內酯基或磺內酯基係從由下述式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中之任一個表示的內酯結構、或由下述式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中之任一個表示的磺內酯結構的環員原子中丟掉一個以上氫原子而成。

又，內酯基或磺內酯基可以直接鍵結在主鏈上。例如，內酯基或磺內酯基的環員原子亦可以構成樹脂 (A) 的主鏈。

【0113】 [化學式 25]

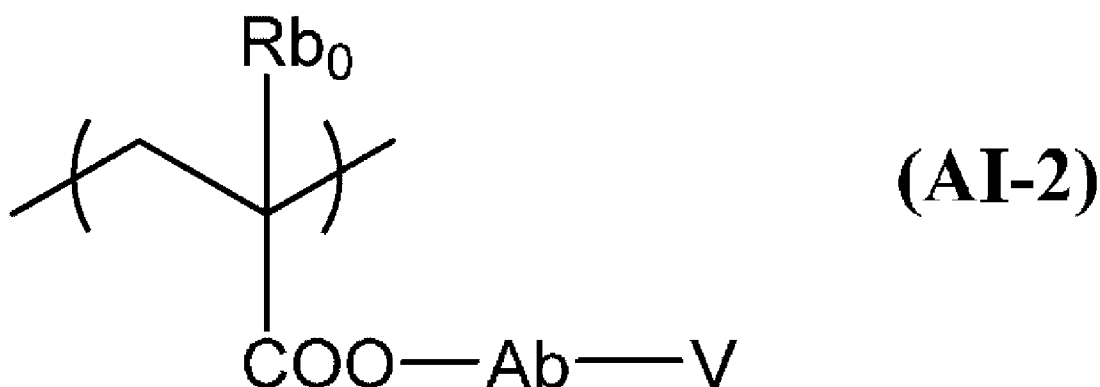


【0114】 上述內酯結構或磺內酯結構亦可以具有取代基 (Rb_2)。作為較佳的取代基 (Rb_2)，可舉出碳數 1~8 之烷基、碳數 4~7 之環烷基、碳數 1~8 之烷氧基、碳數 1~8 之烷氧羰基、羧基、鹵素原子、氰基、及酸分解性基。 n_2 表示 0~4 的整數。 n_2 為 2 以上時，存在複數個之 Rb_2 可以不同，存在複數個之 Rb_2 亦可以相互鍵結而形成環。

【0115】 作為含有具有由式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中之任一個表示的內酯結構、或由式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中之任一個表示的磺內酯結構

之基團的重複單元，例如，可舉出由下述式（AI-2）表示的重複單元。

【0116】 [化學式 26]



【0117】 式 (AI-2) 中, Rb_0 表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1~4 之烷基。作為 Rb_0 的烷基可以具有的較佳取代基, 可舉出羥基及鹵素原子。

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

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。其中，作為 **Ab**，較佳為單鍵、或由-**Ab**₁-CO₂-表示的連結基。**Ab**₁ 為直鏈狀或者支鏈狀的伸烷基，或單環或者多環的伸環烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片基。

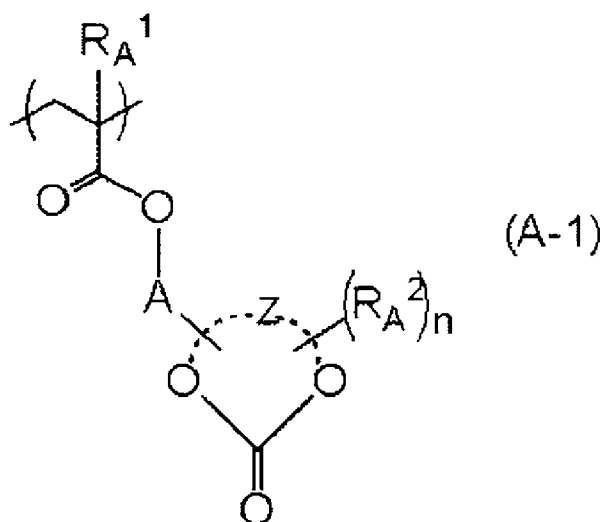
V 表示從由式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中之任一個表示的內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基團、或從由式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中之任一個表示的磷內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基團。

【0118】 具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構體時，可以使用任意一種光學異構體。又，可以單獨使用一種光學異構體，亦可以混合使用複數種光學異構體。主要使用一種光學異構體之情況下，其光學純度（ee）較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0119】 作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。

作為具有環狀碳酸酯基的重複單元，較佳為由下述式（A-1）表示的重複單元。

【0120】 [化學式 27]



【0121】 式（A-1）中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基（較佳為甲基）。

n 表示 0 以上的整數。

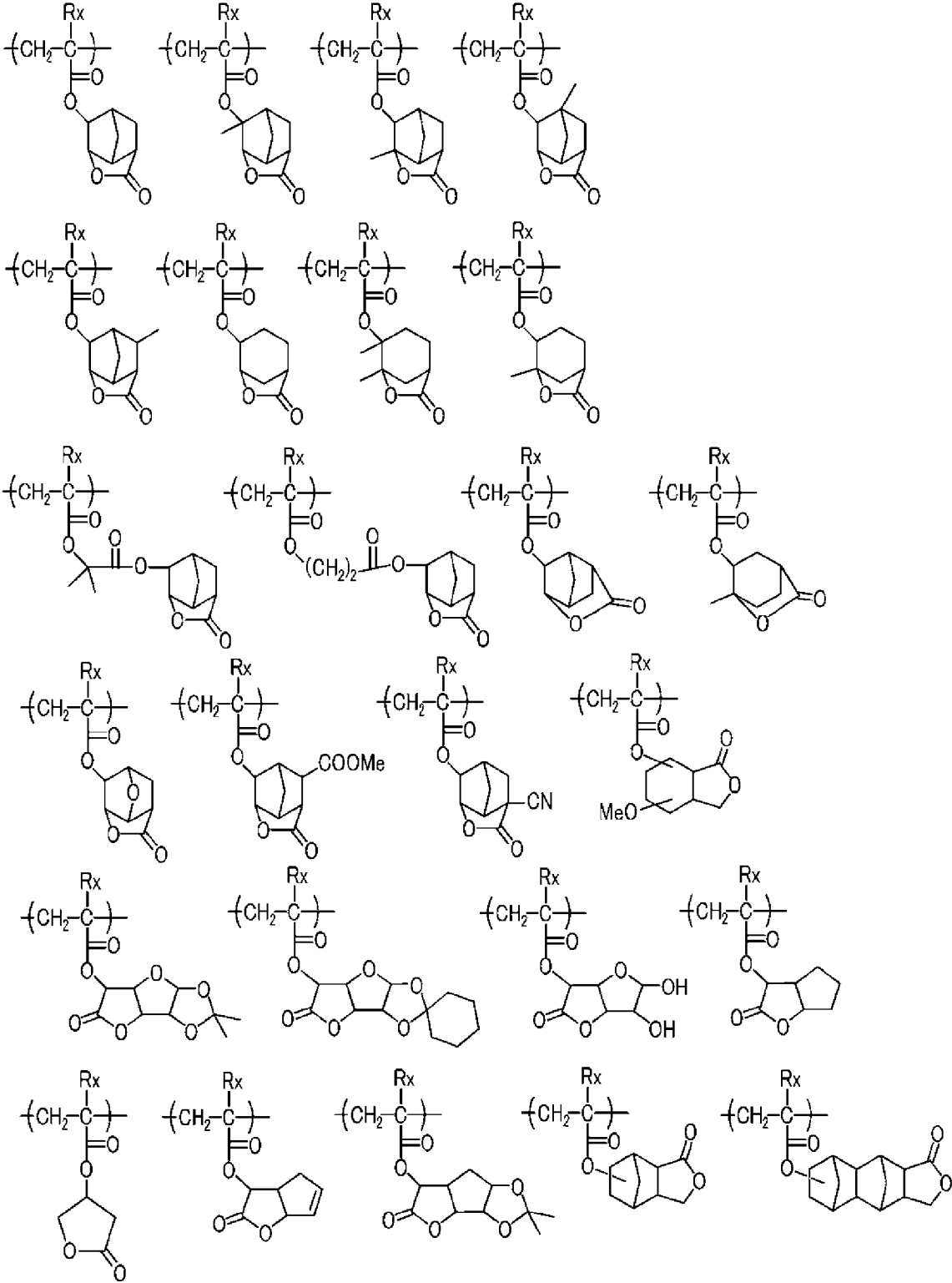
R_A^2 表示取代基。 n 為 2 以上時，存在複數個之 R_A^2 分別可以相同亦可以不同。

A 表示單鍵或二價的連結基。作為上述二價的連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。

Z 表示與由式中的 -O-CO-O- 表示之基團一起形成單環或多環的原子團。

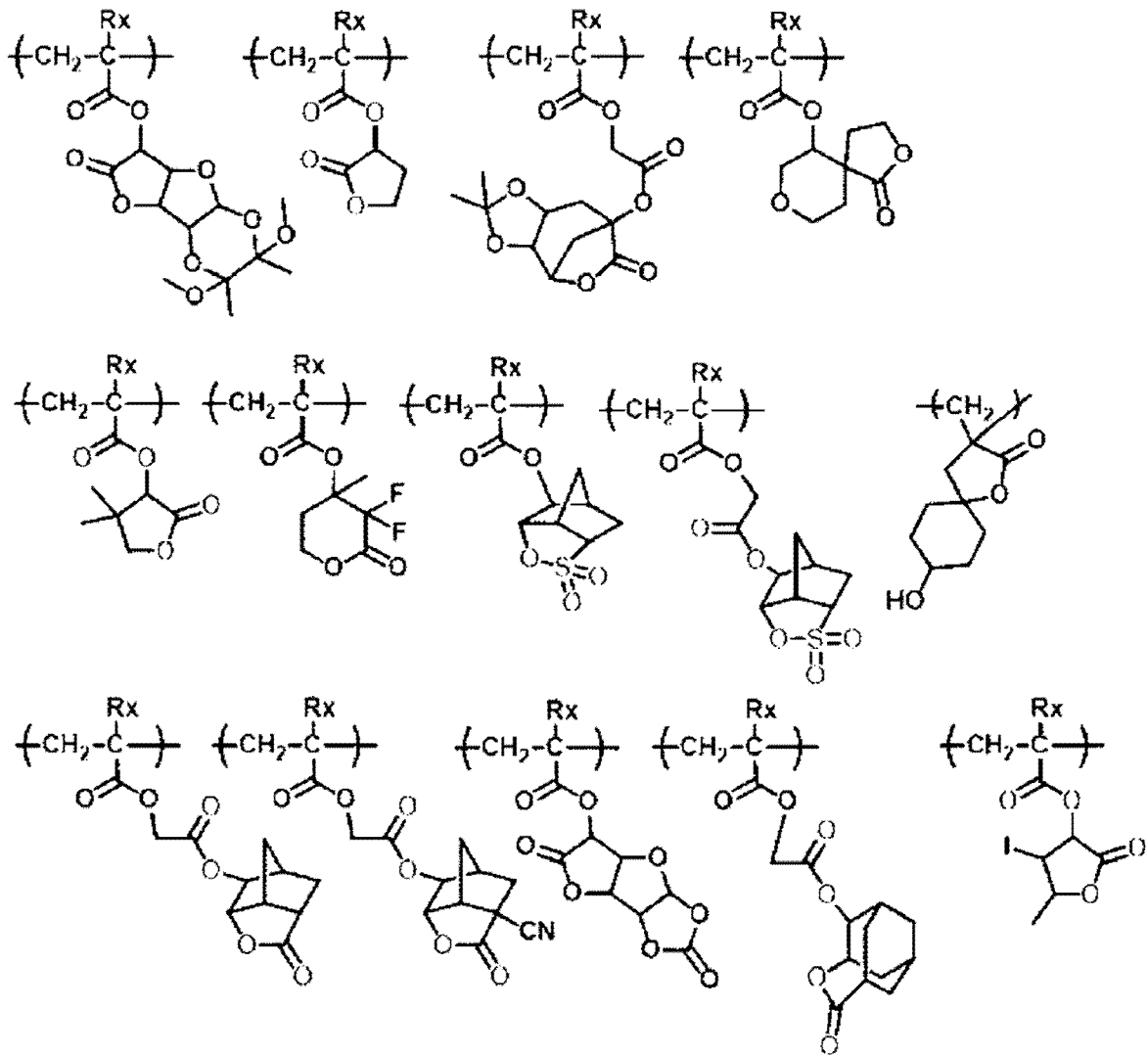
【0122】 以下，例示具有內酯基、磺內酯基、或碳酸酯基之重複單元。式中， R_x 表示氫原子、 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 或 $-CF_3$ 。

【0123】 [化學式 28]



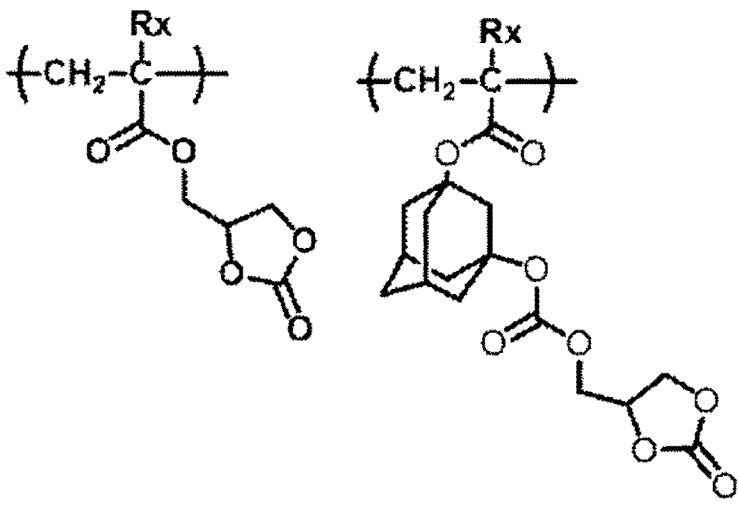
【0124】 [化學式 29]

(式中，Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃)



【0125】 [化學式 30]

(式中，Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃)



【0126】 接著，對具有羟基或氰基的重複單元進行說明。

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

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

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

【0127】 接著，對具有鹼可溶性基的重複單元進行說明。

樹脂（A）可以含有具有鹼可溶性基的重複單元。

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

【0128】 具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 85 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

樹脂（A）可以僅具有一種具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基和鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元，亦可以具有兩種以上。

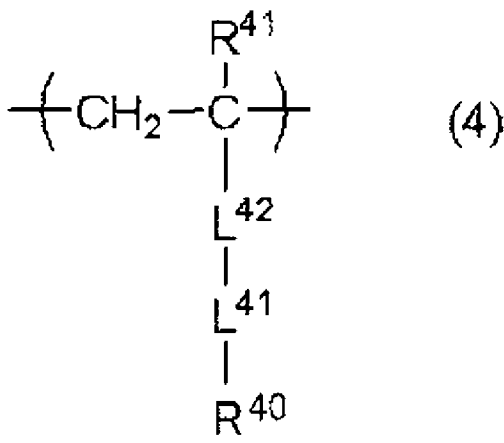
【0129】 （具有光酸產生基的重複單元）

作為上述之外的重複單元，樹脂（A）可以含有具有藉由光化射線或

放射線之照射而產生酸的基團（以下，亦稱為「光酸產生基」）的重複單元。

作為含有光酸產生基的重複單元，可舉出由式（4）表示的重複單元。

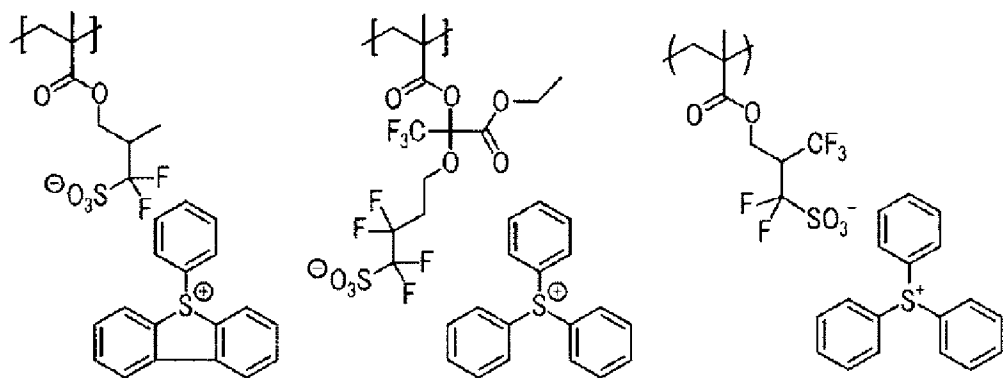
【0130】 [化學式 31]



【0131】 R^{41} 表示氫原子或甲基。 L^{41} 表示單鍵或二價的連結基。 L^{42} 表示二價的連結基。 R^{40} 表示藉由光化射線或放射線之照射發生分解而在側鏈產生酸的結構部位。

以下，例示具有光酸產生基的重複單元。

【0132】 [化學式 32]



【0133】 此外，作為由式（4）表示的重複單元，例如，可舉出日本特開 2014-041327 號公報之段落[0094]～[0105]中所記載之重複單元、及國際公開第 2018/193954 號公報之段落[0094]中所記載之重複單元。

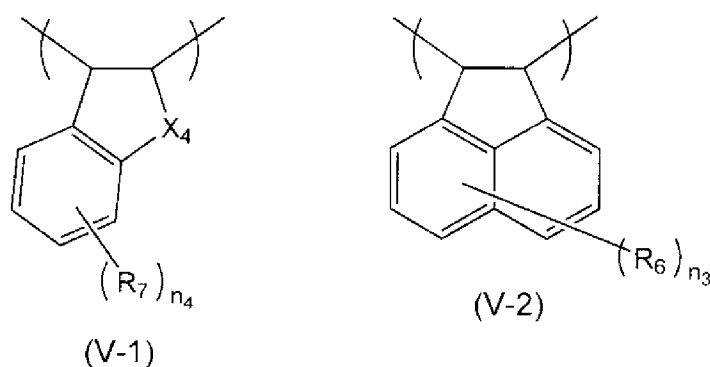
【0134】 具有光酸產生基的重複單元的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。

【0135】 （由式（V-1）或下述式（V-2）表示的重複單元）

樹脂（A）可以具有由下述式（V-1）、或下述式（V-2）表示的重複單元。

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

【0136】 [化學式 33]



【0137】 式中，

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

n_3 表示 0~6 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

X_4 為亞甲基、氧原子或硫原子。

以下，例示由式（V-1）或（V-2）表示的重複單元。

作為由式（V-1）或（V-2）表示的重複單元，例如，可舉出國際公開第 2018/193954 號之段落[0100]中所記載之重複單元。

【0138】 （用於降低主鏈的運動性的重複單元）

作為用於降低主鏈的運動性的重複單元，可舉出國際公開第 2020/004306 號之段落[0120]～[0151]中所記載之重複單元。

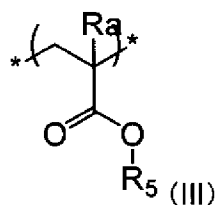
【0139】 （具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元）

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

【0140】 （由式（III）表示的、不具有羥基及氰基中之任一者的重複單元）

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

【0141】 [化學式 34]



【0142】 式（III）中， R_5 表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基中之任一者的烴基。

Ra 表示氫原子、烷基或 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}_2$ 基。式中， Ra_2 表示氫原子、烷基或醯基。

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

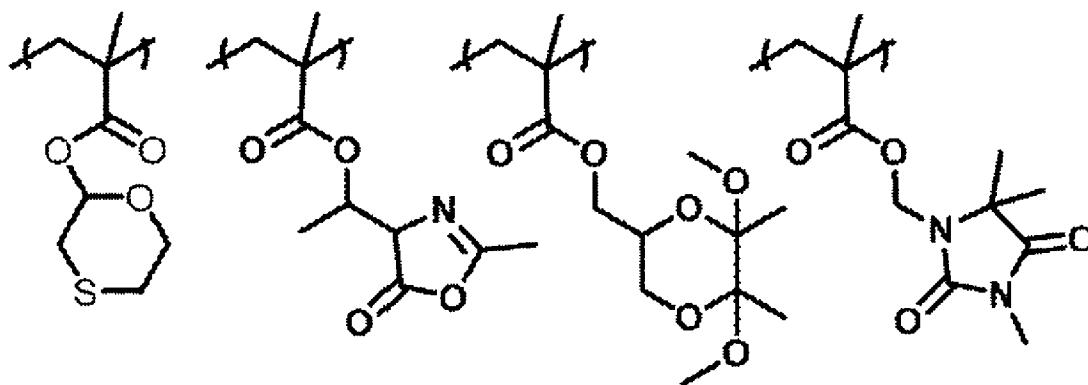
【0143】 (其他重複單元)

進一步，樹脂 (A) 可以具有上述的重複單元之外的其他的重複單元。

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

以下，例示上述重複單元之外的其他的重複單元的具體例。

【0144】 [化學式 35]



【0145】 樹脂 (A) 除了上述重複結構單元之外，亦可以為了調節耐乾式蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密著性、光阻輪廓、解析度、耐熱性、及感度等而具有各種重複結構單元。

【0146】 此外，樹脂 (A) 可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。在此，R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。作為 R 的鹵素原子及一價的取代基的具體例等，與後文中詳述的離子性化合物的具體例相同。

當樹脂 (A) 具有由 $-SF_4R$ 表示的基團時，樹脂 (A) 較佳為含有具有

-SF₄R 的重複單元的樹脂，具有-SF₄R 的重複單元可以相當於樹脂（A）可以具有的上述的各種重複單元。作為這種重複單元的具體例，可舉出在樹脂（A）可以具有的各種重複單元中包含由-SF₄R 表示之基團的重複單元。

樹脂（A）可以僅具有一種具有由-SF₄R 表示之基團的重複單元，亦可以具有兩種以上。

【0147】 作為樹脂（A），特別是，當組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，較佳為所有重複單元由源自具有乙烯性不飽和鍵的化合物的重複單元構成。特別是，亦較佳為所有重複單元由（甲基）丙烯酸酯系重複單元構成。當所有重複單元由（甲基）丙烯酸酯系重複單元構成時，可使用所有重複單元皆為甲基丙烯酸酯系重複單元者、所有重複單元皆為丙烯酸酯系重複單元者、所有重複單元皆為由甲基丙烯酸酯系重複單元及丙烯酸酯系重複單元構成者中之任一者，較佳為丙烯酸酯系重複單元為所有重複單元的 50 莫耳%以下。

【0148】 樹脂（A）可依據常規方法（例如自由基聚合）來合成。

利用 GPC 法以聚苯乙烯換算值計，樹脂（A）的重量平均分子量（M_w）較佳為 30,000 以下，更佳為 1,000~30,000，進一步較佳為 3,000~30,000，特佳為 5,000~15,000。

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

【0149】 本發明之組成物中，樹脂（A）的含量，相對於組成物的總固體成分，較佳為 30.0~99.9 質量%，更佳為 40.0~90.0 質量%，進一步較佳為 50.0~90.0 質量%。

樹脂（A）可以使用一種，亦可以併用複數種。

【0150】 < (Y) 在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物 >

本發明之組成物含有在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物 (Y) (以下亦稱為「離子性化合物 (Y)」、「化合物 (Y)」)。在此，R表示氫原子、鹵素原子或有機基，以下相同。

離子性化合物 (Y) 係具有陰離子部和陽離子部的化合物，並且係在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示之基團的化合物。

離子性化合物 (Y) 可以為在上述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物，亦可以為在上述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物。

又，離子性化合物 (Y) 可以為在陽離子部及陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物。

當離子性化合物 (Y) 具有複數個由-SF₄R表示的基團時，複數個由-SF₄R表示的基團可以相同，亦可以不同。

【0151】 由-SF₄R表示的基團中，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

作為鹵素原子可舉出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，較佳為氟原子。

作為一價的取代基並無特別限定，可舉出有機基。作為有機基並無特別限定，例如，可舉出碳數1~30之有機基。

由上述-SF₄R表示的基團較佳為-SF₅。

【0152】 作為較佳之一態樣，離子性化合物 (Y) 較佳為在上述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物。

上述離子性化合物的陽離子部較佳為銻陽離子或碘鎗陽離子。

又，作為較佳之一態樣，離子性化合物（Y）較佳為在陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物。

【0153】 離子性化合物中的陽離子部較佳為有機陰離子。作為有機陰離子並無特別限定，可舉出後述的M⁺。

離子性化合物（Y），典型而言，為鎔鹽，例如，可舉出銻鹽、碘鎔鹽等。

又，從LWR（Line Width Roughness，線寬粗糙度）變得良好之觀點考慮，作為較佳之一態樣，還可舉出離子性化合物（Y）不具有全氟烷基。

【0154】 從LWR變得良好之觀點考慮，作為較佳之一態樣，還可舉出上述離子性化合物（Y）為（Y'）陽離子部具有酸分解性基的離子性化合物。

酸分解性基係藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基團。酸分解性基與上述樹脂（A）中描述之酸分解性基相同。

【0155】 作為較佳之一態樣，離子性化合物（Y）為在後述的光酸產生劑（B）中具有由-SF₄R表示之基團的化合物。

後述的光酸產生劑（B）中，可以在陽離子部具有由-SF₄R表示的基團，亦可以在陰離子部具有由-SF₄R表示的基團。又，亦可以在陽離子部及陰離子部具有由-SF₄R表示的基團。

又，作為較佳之一態樣，離子性化合物（Y）為在後述的酸擴散控制劑中具有由-SF₄R表示之基團的化合物。

後述的酸擴散控制劑中，可以在陽離子部具有由-SF₄R表示的基團，亦可以在陰離子部具有由-SF₄R表示的基團。又，亦可以在陽離子部及陰離子部具有由-SF₄R表示的基團。

【0156】 相對於上述組成物的總固體含量，上述離子性化合物（Y）

的含量為5.0質量%以上，但較佳為10.0質量%以上，更佳為15.0質量%以上。

上述離子性化合物（Y）的含量的上限值並無特別限定，相對於上述組成物的總固體含量，通常為80.0質量%以下，較佳為70.0質量%以下，更佳為60.0質量%以下。

可以使用一種離子性化合物（Y），亦可以使用兩種以上。

【0157】 <（B）藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的化合物>

本發明之組成物較佳為包含藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的化合物（亦稱為光酸產生劑或光酸產生劑（B））。光酸產生劑係藉由曝光（較佳為使用EUV光、KrF、ArF或EB的曝光，更佳為使用EUV光的曝光）而產生酸的化合物。

【0158】 光酸產生劑（B）可以為低分子化合物的形態，亦可以為組入至聚合物（例如，後述之樹脂（A））之一部分的形態。又，亦可以併用低分子化合物的形態和組入至聚合物（例如，上述樹脂（A））之一部分的形態。

光酸產生劑（B）為低分子化合物的形態時，光酸產生劑的分子量較佳為3000以下，更佳為2000以下，進一步較佳為1000以下。下限並無特別限制，較佳為100以上。

光酸產生劑（B）為組入至聚合物之一部分的形態時，可以組入至樹脂（A）的一部分中，亦可以組入至與樹脂（A）不同的樹脂中。

在本說明書中，光酸產生劑（B）較佳為低分子化合物的形態。

【0159】 作為光酸產生劑並無特別限定，可以為不具有陰離子部及陽離子部的非陰離子結構之光酸產生劑，亦可以為具有陰離子部及陽離子部之光酸產生劑，即所謂的鎔鹽。

【0160】 作為較佳之一態樣，光酸產生劑較佳為鎢鹽。

【0161】 光酸產生劑可以具有由-SF₄R表示的基團，亦可以不具有由-SF₄R表示的基團。在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。作為R的鹵素原子及一價的取代基的具體例等，與上述離子性化合物的具體例相同。

光酸產生劑（B）中，陽離子部可以具有由-SF₄R表示的基團，亦可以不具有由-SF₄R表示的基團。又，陰離子部可以具有由-SF₄R表示的基團，亦可以不具有由-SF₄R表示的基團。又，亦可以在陽離子部及陰離子部具有由-SF₄R表示的基團。

光酸產生劑（B）中，在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示之基團的化合物包含於上述離子性化合物（Y）中。

【0162】 作為光酸產生劑（B），例如，可舉出由「M⁺ X⁻」表示的化合物（鎢鹽），較佳為藉由曝光產生有機酸的化合物。

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

【0163】 在由「M⁺ X⁻」表示的化合物中，M⁺表示有機陽離子。

作為有機陽離子並無特別限制。有機陽離子的價數可以為一價或二價以上。

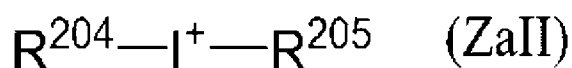
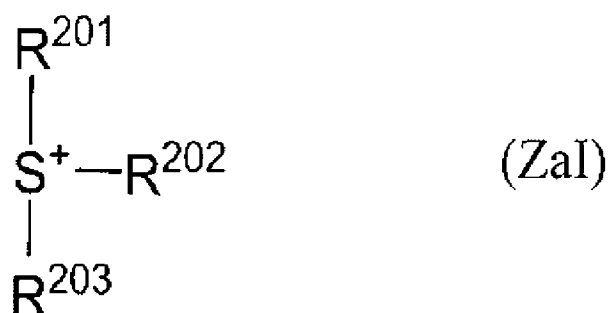
有機陽離子，可以具有由-SF₄R表示的基團，亦可以不具有由-SF₄R表示的基團。

作為上述有機陽離子，較佳為銻陽離子或碘鎢陽離子。

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

「陽離子 (ZaII)」。

【0164】 [化學式 36]



【0165】 在上述式 (ZaI) 中， R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 分別獨立地表示有機基。

作為 R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 的有機基的碳數，較佳為 1~30，更佳為 1~20。 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環結構，在環中可以含有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0166】 有機基可以具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基團。

上式 (ZaI) 可以與另一個式 (ZaI) 相互鍵結。該鍵結可以藉由連結基，亦可以不藉由連接基。

【0167】 作為式 (ZaI) 中的有機陽離子的適合的態樣，可舉出後述的陽離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、陽離子 (ZaI-3b)、陽離子 (ZaI-4b)。

【0168】 首先，將對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

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

芳基鎂陽離子，可以 $R^{201} \sim R^{203}$ 均為芳基，亦可以 $R^{201} \sim R^{203}$ 之一部分為芳基，餘者為烷基、環烷基或烯基。 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環結構。

可以 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一個為芳基、 $R^{201} \sim R^{203}$ 中剩餘的兩個鍵結而形成環結構，亦可以在環內包含氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。

又，芳基與其他基團可以鍵結而形成環結構。如上所述， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環結構。

【0169】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ），其中，一個以上的亞甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基及/或羰基取代。

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

【0170】 作為芳基鎂陽離子中所含有的芳基並無特別限定，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等之雜環結構的芳基。作為雜環結構，可舉出吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吲哚殘基、苯並呋喃殘基及苯並噻吩殘基。當芳基鎂陽離子具有兩個以上的芳基時，兩個以上的芳基可以相同亦可以不同。

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

芳基鎂陽離子視需要而具有的烯基，較佳為碳數 2~15 之直鏈狀烯基，碳數 3~15 之支鏈狀烯基。

【0171】 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基、環烷基及烯基可以具有取代基。

作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基、環烷基及烯基可以具有的取代基並無特別限定，較佳為烷基（例如，碳數 1~15）、環烷基（例如，碳數 3~15）、芳基（例如，碳數 6~14）、烷氧基（例如，碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如，碳數 1~15）、烷氧羰基（例如，碳數 1~15）、鹵素原子（例如，氟及碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、由 $-SF_4R$ 表示的基團（ R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）、烷硫基、或苯硫基。

上述取代基若有可能可以進一步具有取代基，作為較佳之一態樣，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基、且成為三氟甲基等的鹵代化烷基。

上述取代基亦較佳為藉由任意的組合而形成酸分解性基。

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

$R^{201} \sim R^{203}$ 中的各基團可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

【0172】 接下來，將對陽離子（ZaI-2）進行說明。

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

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

不具有芳香環的有機基，可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

作為 $R^{201} \sim R^{203}$ ，分別獨立地，較佳為烷基、環烷基、烯丙基或乙烯基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基或烷氧羰基甲基，

進一步較佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

【0173】 $R^{201} \sim R^{203}$ 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3~10 之環烷基（例如，環戊基、環己基及降冰片基）。

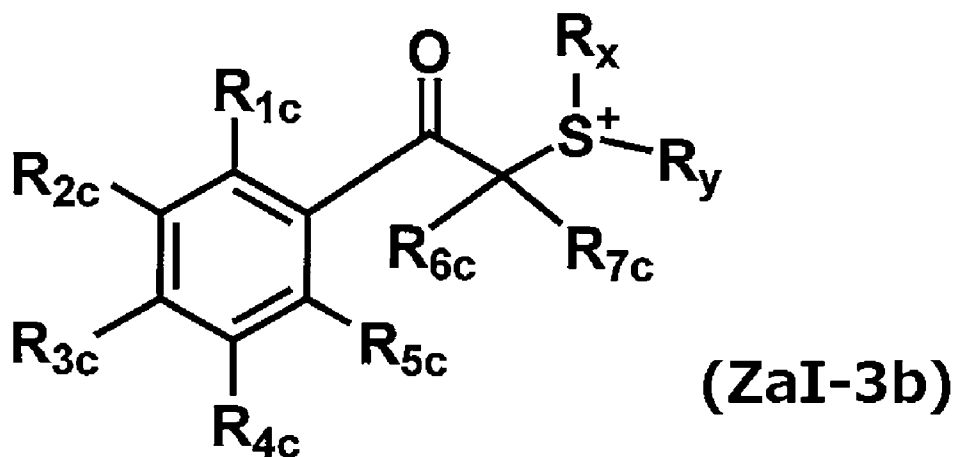
$R^{201} \sim R^{203}$ 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如，碳數 1~5）、羥基、氰基、由 $-SF_4R$ 表示的基團（R 為氫原子、鹵素原子或一價的取代基），或硝基等所取代。

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

【0174】 接下來，將對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0175】 [化學式 37]



【0176】 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、烷基羰氧基、環烷基羰氧基、鹵素原子、羥基、硝基、由 $-SF_4R$ 表示的基團（R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）、烷硫基或芳硫基。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 的烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基

羰氧基、環烷基羰氧基、由-SF₄R 表示的基團、烷硫基或芳硫基可以具有取代基。

R_{6c} 及 R_{7c} 分別獨立地表示氫原子、烷基（例如，第三丁基等）、環烷基、鹵素原子、氰基、由-SF₄R 表示的基團（R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）及芳基。

R_{6c} 及 R_{7c} 的烷基、環烷基、由-SF₄R 表示的基團及芳基可以具有取代基。

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、烯丙基或乙烯基。

R_x 及 R_y 的烷基、環烷基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧羰基烷基、烯丙基及烯基可以具有取代基。

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

【0177】 R_{1c}~R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{5c} 與 R_{6c}、R_{6c} 與 R_{7c}、R_{5c} 與 R_x、及 R_x 與 R_y 可以分別相互鍵結而形成環，該環可以分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

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

【0178】 作為 R_{1c}~R_{5c} 中的任意兩個以上、R_{6c} 與 R_{7c}、及 R_x 與 R_y 鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的亞甲基可以被氧原子等雜原子所取代。

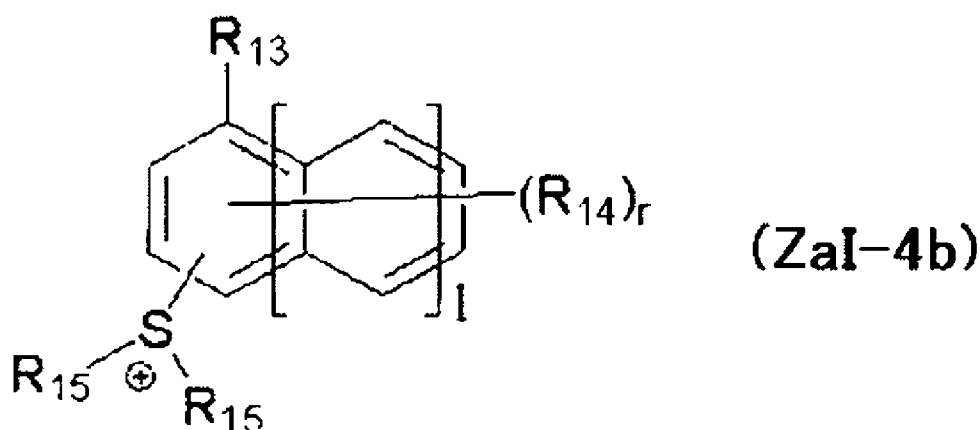
作為 R_{5c} 與 R_{6c}、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出亞甲基及伸乙基等。

【0179】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 、 R_y 、以及 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、及 R_x 與 R_y 分別相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0180】 接下來，將對陽離子 (ZaI-4b) 進行說明。

陽離子 (ZaI-4b) 為由下述式 (ZaI-4b) 表示的陽離子。

【0181】 [化學式 38]



【0182】 式 (ZaI-4b) 中， l 表示 0~2 的整數， r 表示 0~8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子 (例如，氟原子及碘原子等)、羥基、烷基、鹵代烷基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、或含有環烷基的基團 (可以為環烷基其本身，亦可以為部分包含環烷基的基團)、或由 $-SF_4R$ 表示的基團 (R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基)。此等基團可以具有取代基。

R_{14} 表示羥基、鹵素原子 (例如，氟原子及碘原子等)、烷基、鹵代烷基、烷氧基、烷氧羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或包含環烷基的基團 (可以為環烷基其本身，亦可以為部分包含環烷基的基團)，或由 $-SF_4R$ 表示的基團 (R 表示氫原子、鹵素原子、或一價的取代基)。此等基團可以具有取代基。 R_{14} 存在複數個時，分別獨立地表示羥基等上述基團。

R_{15} 分別獨立地表示烷基、環烷基或萘基。兩個 R_{15} 可以相互鍵結而形

成環。兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，環骨架內可以含有氧原子或氮原子等雜原子。

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

【0183】 式 (ZaI-4b) 中， R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基可以為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10。烷基較佳為甲基、乙基、正丁基或第三丁基等。

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

【0184】 接下來，將對式 (ZaII) 進行說明。

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

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

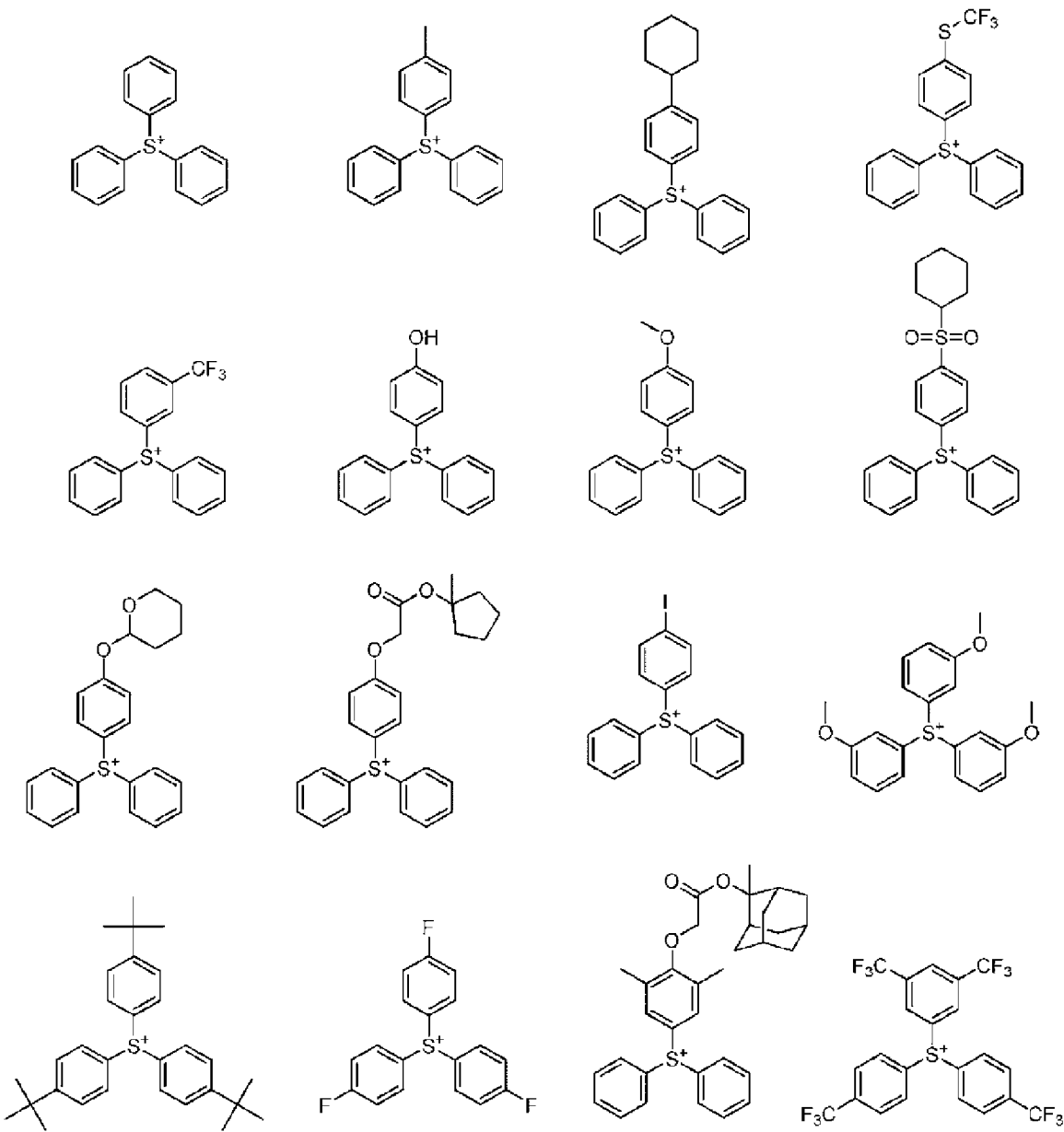
作為 R^{204} 及 R^{205} 的烷基及環烷基，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基或戊基）、或碳數 3~10 之環烷基（例如，環戊基、環己基或降冰片基）。

【0185】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如，碳數 1~15）、環烷基（例如，碳數 3~15）、芳基（例如，碳數 6~15）、烷氧基（例如，碳數 1~15）、鹵素原子、羥基、由 $-SF_4R$ 表示的基團（ R 表示氫原子、鹵素原子、或一價的取代基。）及苯硫

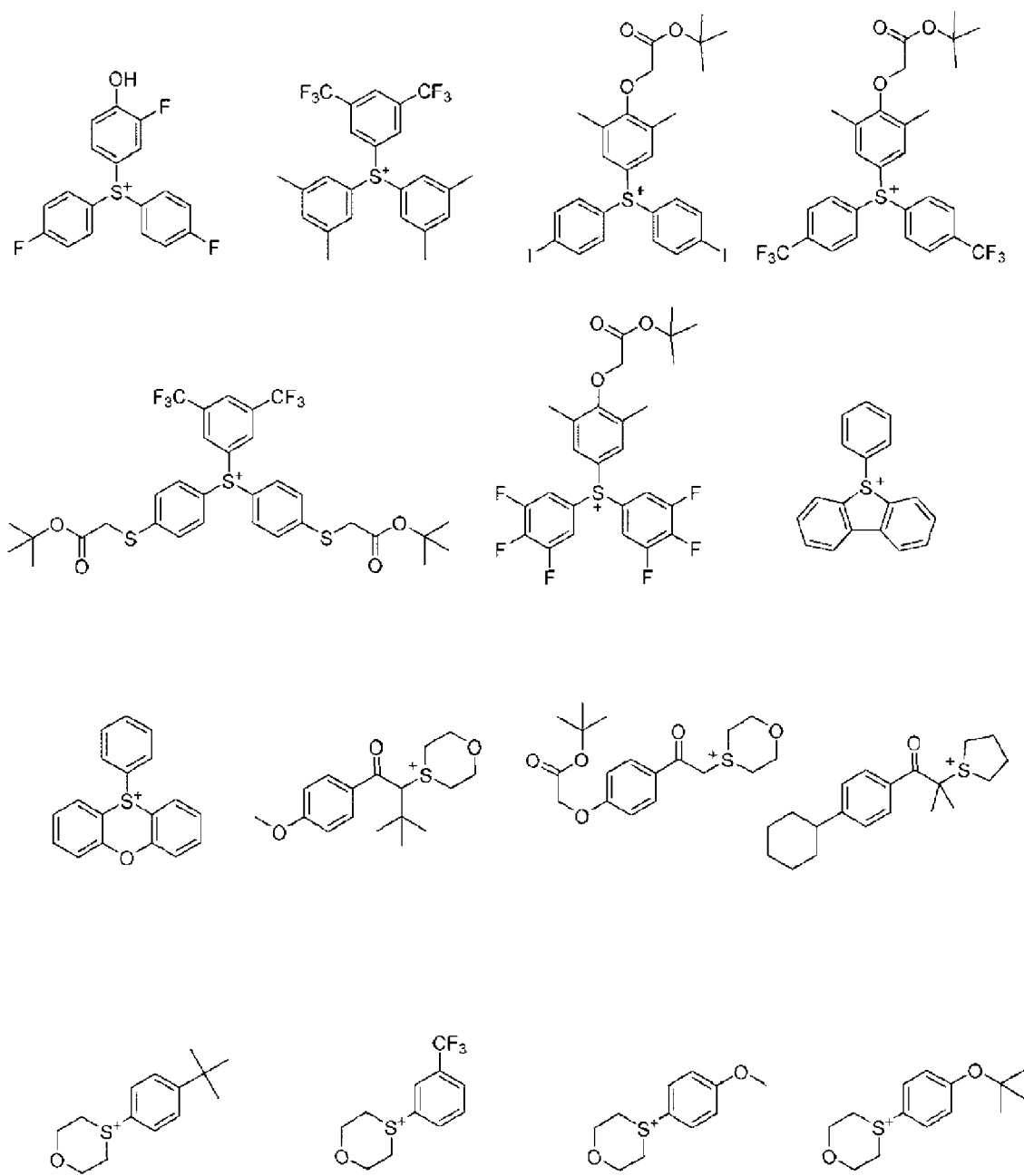
基。又， R^{204} 及 R^{205} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基之任意組合形成酸分解性基。

【0186】 以下示出有機陽離子之具體例，但本發明並不限定於此。

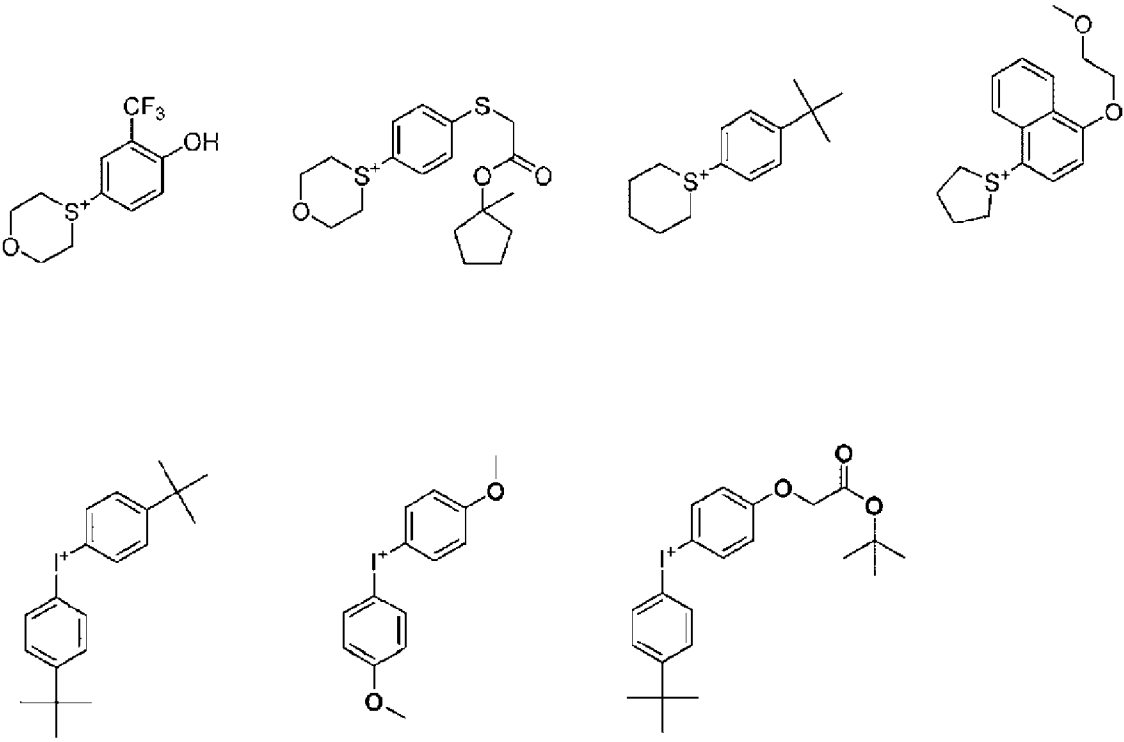
【0187】 [化學式 39]



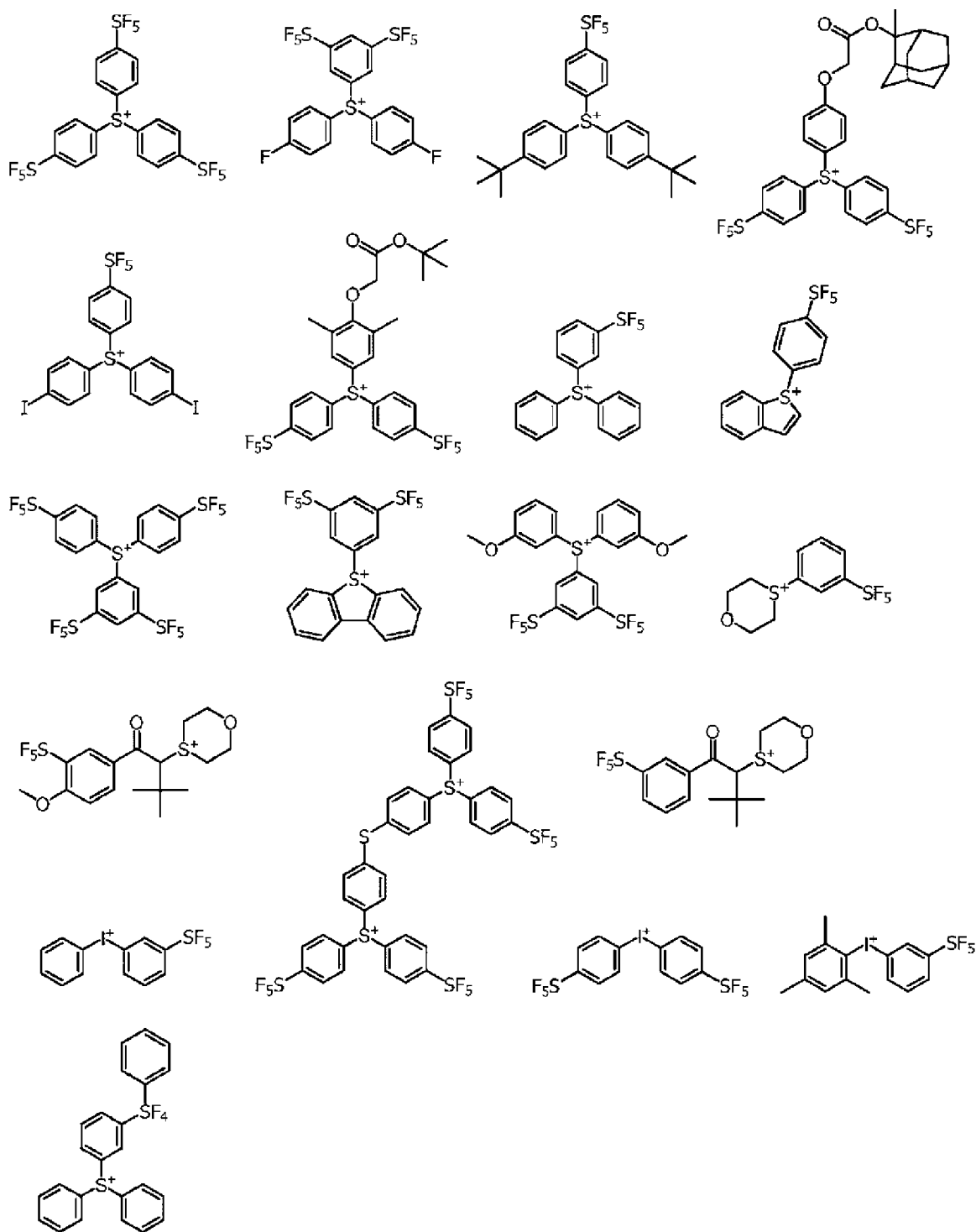
【0188】 [化學式 40]



【0189】 [化學式 41]



【0190】 [化學式 42]



【0191】 在由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物中， X^- 表示有機陰離子。

作為有機陰離子並無特別限制，可舉出 1 或 2 價以上的有機陰離子。

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

有機陰離子可以具有由-SF₄R 表示的基團，亦可以不具有由-SF₄R 表示

的基團。

【0192】 作為非親核性陰離子，例如，可舉出磺酸陰離子（脂肪族磺酸陰離子、芳香族磺酸陰離子、及樟腦磺酸陰離子等）、羧酸陰離子（脂肪族羧酸陰離子、芳香族羧酸陰離子、及芳烷基羧酸陰離子等）、磺醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、及參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子。

【0193】 脂肪族磺酸陰離子及脂肪族羧酸陰離子中的脂肪族部位可以為直鏈狀或支鏈狀的烷基，亦可以為環烷基，較佳為碳數 1~30 之直鏈狀或支鏈狀的烷基、或碳數 3~30 之環烷基。

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

【0194】 作為芳香族磺酸陰離子及芳香族羧酸陰離子中的芳基，較佳為碳數 6~14 之芳基，例如，可舉出苯基、甲苯基、及萘基。

【0195】 上述舉出的烷基、環烷基、及芳基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出硝基、氟原子及氯原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、烷基（較佳為碳數 1~10）、環烷基（較佳為碳數 3~15）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧羰基（較佳為碳數 2~7）、醯基（較佳為碳數 2~12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2~7）、烷硫基（較佳為碳數 1~15）、烷基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、及芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6~20）。

【0196】 作為芳烷基羧酸陰離子中的芳烷基，較佳為碳數 7~14 之芳烷基。

作為碳數 7~14 之芳烷基，例如，可舉出苄基、苯乙基、萘甲基、萘

乙基、及蔡丁基。

【0197】 作為磺醯亞胺陰離子，例如，可舉出糖精陰離子。

【0198】 作為雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子及參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子中的烷基，較佳為碳數 1~5 之烷基。作為此等烷基的取代基，可舉出鹵素原子、被鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基、及環烷基芳氧基磺醯基，較佳為氟原子或被氟原子取代的烷基。

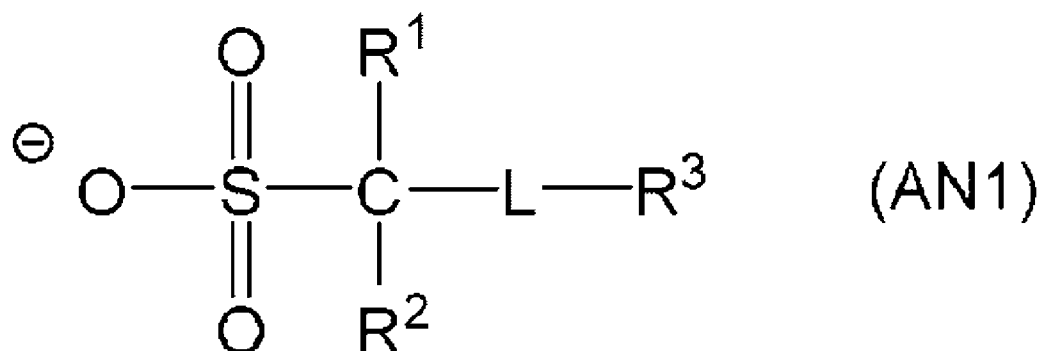
又，雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子中的烷基，亦可以相互鍵結而形成環結構。藉此，可增加酸強度。

【0199】 作為其他非親核性陰離子，例如，可舉出氟化磷（例如， PF_6^- ）、氟化硼（例如， BF_4^- ）、及氟化銻（例如， SbF_6^- ）。

【0200】 作為非親核性陰離子，較佳為磺酸的至少 α 位被氟原子取代的脂肪族磺酸陰離子、被氟原子或具有氟原子的基團取代的芳香族磺酸陰離子、烷基被氟原子取代的雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、或烷基被氟原子取代的參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子。其中，更佳為全氟脂肪族磺酸陰離子（較佳為碳數 4~8）、或具有氟原子的苯磺酸陰離子，進一步較佳為九氟丁烷磺酸陰離子、全氟辛烷磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、或 3,5-雙（三氟甲基）苯磺酸陰離子。

【0201】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN1）表示的陰離子。

【0202】 [化學式 43]



【0203】 式 (AN1) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子或取代基。

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

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

【0204】 作為由上述 R' 表示的一價的烴基，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、及丁基等烷基；乙烯基、丙烯基、及丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、及丁炔基等炔基等一價的直鏈狀或支鏈狀的烴基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、及金剛烷基等環烷基；環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、及降冰片烯基等環烯基等一價的脂環烴基；苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、及甲基蒽基等芳基；苄基、苯乙基、苯丙基、萘甲基、蒽甲基等芳烷基等一價的芳香族烴基。

其中， R^1 及 R^2 ，分別獨立地，較佳為烴基（較佳為環烷基）或氫原子。

【0205】 L 表示二價的連結基。

當存在複數個 L 時， L 分別可以相同亦可以不同。

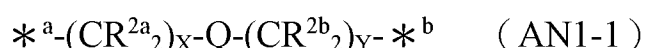
作為二價的連結基，例如，可舉出 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6）、伸環烷基（可以為單環，亦可以為多環。較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~

6)、內酯環基、磺內酯環基、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。
其中，作為二價的連結基，較佳為-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-SO₂-、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-伸烷基-、或-CONH-伸烷基-，更佳為-O-CO-O-、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-、-CONH-、-SO₂-、或-COO-伸烷基-。

【0206】 作為上述內酯環基及磺內酯環基，例如，在由上述式（LC1-1）～（LC1-21）表示的結構及式（SL1-1）～（SL1-3）表示的結構的任一結構中，較佳為從構成內酯結構或磺內酯結構的環員原子中去除兩個氫原子而成的基團。

上述伸烷基、伸環烷基、伸烯基可以具有取代基。

【0207】 作為 L，例如，較佳為由下述式（AN1-1）表示之基團。



【0208】 式（AN1-1）中，*^a表示與式（AN1）中之 R³ 的鍵結位置。

*^b表示與式（AN1）中之-C(R¹)(R²)-的鍵結位置。

X 及 Y 分別獨立地表示 0～10 的整數，較佳為 0～3 的整數。

R^{2a} 及 R^{2b} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

當 R^{2a} 及 R^{2b} 分別存在複數個時，存在複數個之 R^{2a} 及 R^{2b} 分別可以相同亦可以不同。

其中，當 Y 為 1 以上時，與式（AN1）中的-C(R¹)(R²)-直接鍵結的 CR^{2b} 中的 R^{2b} 係氟原子以外者。

Q 表示 *^A-O-CO-O-*^B、*^A-CO-*^B、*^A-CO-O-*^B、*^A-O-CO-*^B、*^A-O-*^B、*^A-S-*^B、或 *^A-SO₂-*^B。

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

$\text{CO}-*^{\text{B}}$ 、 $*^{\text{A}}\text{-O}-*^{\text{B}}$ 、 $*^{\text{A}}\text{-S}-*^{\text{B}}$ 、或 $*^{\text{A}}\text{-SO}_2-*^{\text{B}}$ 。

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

【0209】 式 (AN1) 中， R^3 表示有機基。

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

上述有機基可以具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基團。

作為上述有機基，例如，可舉出碳數 1~30 之有機基。

【0210】 其中， R^3 較佳為具有環狀結構的有機基。上述環狀結構可以為單環亦可以為多環，亦可以具有取代基。包含環狀結構的有機基中的環較佳為與式 (AN1) 中的 L 直接鍵結。

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

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

上述環狀結構的烴基，較佳為單環或多環的環烷基。此等基團可以具有取代基。

上述環烷基可以為單環（環己基等）或多環（金剛烷基等），碳數較

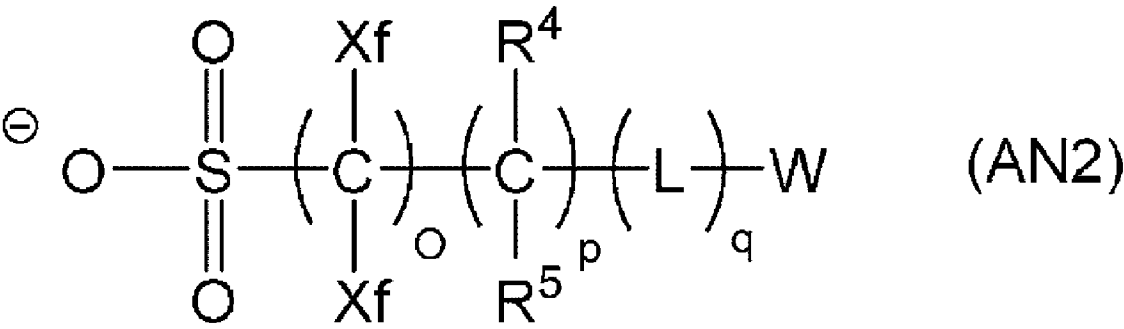
佳為 5~12。

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

【0211】 作為非親核性陰離子，可以為苯磺酸陰離子，較佳為被支鏈狀的烷基或環烷基取代的苯磺酸陰離子。

【0212】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN2）表示的陰離子。

【0213】 [化學式 44]



【0214】 式（AN2）中，o 表示 1~3 的整數。p 表示 0~10 的整數。q 表示 0~10 的整數。

【0215】 Xf 表示氫原子、氟原子、被至少一個氟原子取代的烷基、不具有氟原子的有機基、或由-SF₄R 表示之基團（R 表示氫原子、鹵素原子、或一價的取代基）。該烷基的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~4。作為被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1~4 之全氟烷基，更佳為氟原子或 CF₃，進一步較佳為兩者的 Xf 均為氟原子。

【0216】 R⁴ 及 R⁵ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或被至少

一個氟原子取代的烷基。存在複數個 R^4 及 R^5 時， R^4 及 R^5 分別可以相同亦可以不同。

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

【0217】 L 表示二價的連結基。L 的定義與式 (AN1) 中的 L 同義。

【0218】 W 表示有機基。

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

上述有機基可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

作為上述有機基，例如，可舉出碳數 1~30 之有機基。

W 表示含有環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀有機基。

作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基及雜環基。

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

【0219】 芳基可以為單環或多環。作為上述芳基，例如，可舉出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

雜環基可以為單環或多環。其中，為多環的雜環基時，能夠進一步抑

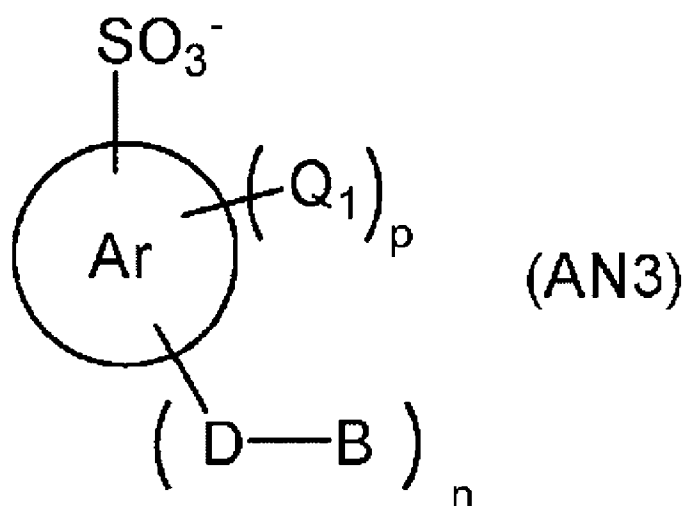
制酸的擴散。雜環基可以具有芳香族性，亦可以不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如，可舉出呋喃環、噻吩環、苯並呋喃環、苯并噻吩環、二苯並呋喃環、二苯並噻吩環及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如，可舉出四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環、及十氫異喹啉環。作為雜環基中的雜環，較佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環、或十氫異喹啉環。

【0220】 上述環狀有機基可以具有取代基。作為上述取代基，例如，可舉出烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者，較佳為碳數 1~12）、環烷基（可以為單環、多環及螺環中之任一者，較佳為碳數 3~20）、芳基（較佳為碳數 6~14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、由-SF₄R 表示的基團（R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）、硫醚基、磺醯胺基、及磺酸酯基。此外，構成環狀有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可以為羰基碳。

【0221】 作為由式（AN2）表示的陰離子，較佳為 SO₃⁻-CF₂-CH₂-OCO-(L)_q-W、SO₃⁻-CF₂-CHF-CH₂-OCO-(L)_q-W、SO₃⁻-CF₂-COO-(L)_q-W、SO₃⁻-CF₂-CF₂-CH₂-CH₂-(L)_q-W、或 SO₃⁻-CF₂-CH(CF₃)-OCO-(L)_q-W。在此，L、q 及 W 與式（AN2）相同。q'表示 0~10 的整數。

【0222】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN3）表示的芳香族磺酸陰離子。

【0223】 [化學式 45]



【0224】 式 (AN3) 中，Ar 表示芳基（苯基等）。

D 表示單鍵或二價的連結基。

B 表示烴基。

Q_1 表示由 $-SF_4R$ 表示的基團（R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）、氟原子或烴基。

n 表示 0 以上的整數。當 n 表示 2 以上的整數時，複數個 D 可以相同亦可以不同。當 n 表示 2 以上的整數時，複數個 B 可以相同亦可以不同。

p 表示 0 以上的整數。當 p 表示 2 以上的整數時，複數個 Q_1 可以相同亦可以不同。

【0225】 D 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，可舉出醚基、硫醚基、羰基、亞碲基、碲基、磺酸酯基、酯基、及由此等兩種以上之組合構成的基團。

【0226】 B 表示烴基。

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

n 表示 0 以上的整數。作為 n，較佳為 1 以上。

【0227】 R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。作為 R 的鹵素原

子及一價的取代基的具體例等，與上述離子性化合物的具體例相同。

p 表示 0 以上的整數。作為 p，較佳為 1 以上。

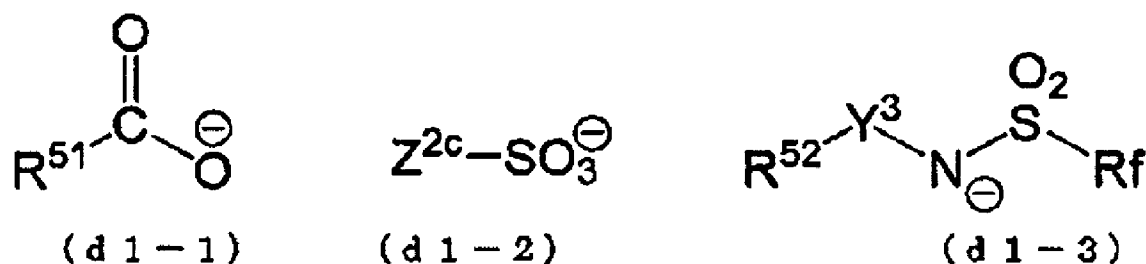
【0228】 作為非親核性陰離子，亦較佳為二磺醯胺陰離子。

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

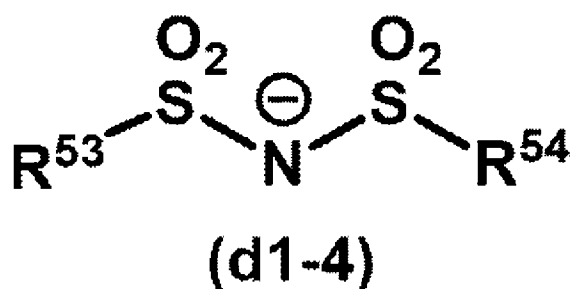
在此， R^q 表示可以具有取代基的烷基，較佳為氟烷基，更佳為全氟烷基。兩個 R^q 可以相互鍵結而形成環。兩個 R^q 相互鍵結而形成的基團，較佳為可以具有取代基的伸烷基，更佳為氟伸烷基，進一步較佳為全氟伸烷基。上述伸烷基的碳數較佳為 2~4。

【0229】 又，作為非親核性陰離子，亦可舉出由下述式 (d1-1) ~ (d1-4) 表示的陰離子。

【0230】 [化學式 46]



【0231】 [化學式 47]



【0232】 式 (d1-1) 中， R^{51} 表示可以具有取代基（例如，羥基）的烴基（例如，苯基等芳基）。

【0233】 式 (d1-2) 中， Z^{2c} 表示可以具有取代基的碳數 1~30 之烴基（其中，與 S 相鄰的碳原子未被氟原子所取代）。

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

式（d1-2）中的「 $Z^{2c}-\text{SO}_3^-$ 」較佳為與由上述的式（AN1）～（AN3）表示的陰離子不同。例如， Z^{2c} 較佳為芳基以外者。例如， Z^{2c} 中相對於 $-\text{SO}_3^-$ ， α 位及 β 位的原子較佳為具有氟原子作為取代基的碳原子之外的原子。例如， Z^{2c} 中相對於 $-\text{SO}_3^-$ ， α 位的原子及/或 β 位的原子較佳為環狀基中的環員原子。

【0234】 式（d1-3）中， R^{52} 表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基）， Y^3 為直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、伸芳基、或羰基， R_f 表示烴基。

【0235】 式（d1-4）中， R^{53} 及 R^{54} 分別獨立地表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基）。 R^{53} 及 R^{54} 可以相互鍵結而形成環。

【0236】 有機陰離子可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0237】 光酸產生劑，亦較佳為選自由化合物（I）～（II）所組成之群組中的至少一種。

【0238】 （化合物（I））

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

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

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

上述化合物 (I) 滿足下述條件 I。

【0239】 條件 I：在上述化合物 (I) 中，將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI，具有源自將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的由 HA_1 表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 和源自將上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的由 HA_2 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 ，並且上述酸解離常數 a_2 大於上述酸解離常數 a_1 。

【0240】 以下，將對條件 I 進行更具體的說明。

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

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

【0241】 當化合物 (I)，例如，為產生具有兩個源自上述結構部位 X 的上述第一酸性部位和一個源自上述結構部位 Y 的上述第二酸性部位的酸的化合物時，化合物 PI 相當於「具有兩個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」。

在求出了化合物 PI 之酸解離常數之情況下，化合物 PI 成為「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數相當於上述的酸解離常數 a_1 。當「具有兩個 A_1^- 和一個

HA₂ 的化合物」成為「具有兩個 A₁⁻和 A₂⁻的化合物」時的酸解離常數相當於酸解離常數 a₂。亦即，在化合物 PI 之情況下，將源自上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M₁⁺取代為 H⁺而成的由 HA₁ 表示的酸性部位的酸解離常數存在複數個時，酸解離常數 a₂ 的值大於複數個酸解離常數 a₁ 中的最大值。此外，當將化合物 PI 成為「具有一個 A₁⁻、一個 HA₁ 及一個 HA₂ 的化合物」時的酸解離常數設為 aa、並將「具有一個 A₁⁻、一個 HA₁ 及一個 HA₂ 的化合物」成為「具有兩個 A₁⁻及一個 HA₂ 的化合物」時的酸解離常數設為 ab 時，aa 與 ab 的關係滿足 aa<ab。

【0242】 酸解離常數 a₁ 及酸解離常數 a₂ 可藉由上述的酸解離常數之測定方法而求出。

上述化合物 PI 相當於對化合物 (I) 照射光化射線或放射線時產生的酸。

化合物 (I) 具有兩個以上的結構部位 X 時，結構部位 X 分別可以相同亦可以不同。又，兩個以上的上述 A₁⁻及兩個以上的上述 M₁⁺分別可別相同亦可以不同。

化合物 (I) 中，上述 A₁⁻及上述 A₂⁻、以及上述 M₁⁺及上述 M₂⁺分別可以相同亦可以不同，但上述 A₁⁻及上述 A₂⁻較佳為分別不同。

【0243】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a₁（存在複數個酸解離常數 a₁ 時為最大值）與酸解離常數 a₂ 之差（絕對值），較佳為 0.1 以上，更佳為 0.5 以上，進一步較佳為 1.0 以上。此外，酸解離常數 a₁（存在複數個酸解離常數 a₁ 時為最大值）與酸解離常數 a₂ 之差（絕對值）的上限值並無特別限制，例如，為 16 以下。

【0244】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a₂ 較佳為 20 以下，更佳為 15 以下。此外，作為酸解離常數 a₂ 的下限值，較佳為 -4.0 以上。

【0245】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a_1 較佳為 2.0 以下，更佳為 0 以下。此外，作為酸解離常數 a_1 的下限值，較佳為-20.0 以上。

【0246】 陰離子部位 A_1^- 及陰離子部位 A_2^- 係含有帶負電荷的原子或原子團的結構部位，例如，可舉出選自由以下所示的式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 所組成之群組中的結構部位。

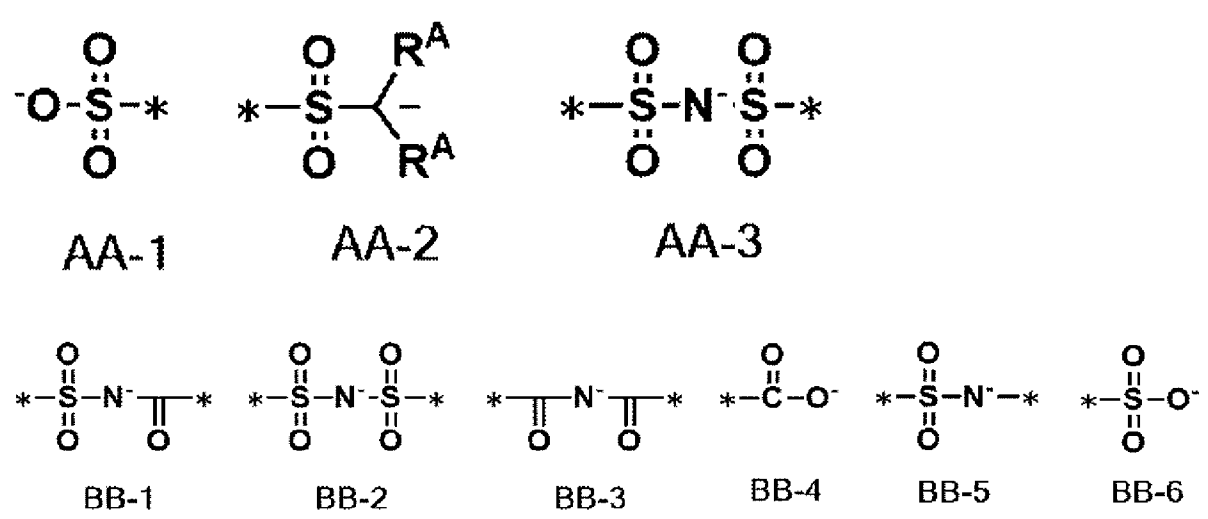
作為陰離子部位 A_1^- ，較佳為可形成酸解離常數小的酸性部位者，其中，更佳為式 (AA-1) ~ (AA-3) 中之任一個，進一步較佳為式 (AA-1) 及 (AA-3) 中之任一個。

又，作為陰離子部位 A_2^- ，較佳為可形成酸解離常數比陰離子部位 A_1^- 大的酸性部位者，更佳為式 (BB-1) ~ (BB-6) 中之任一個，進一步較佳為式 (BB-1) 及 (BB-4) 中之任一個。

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

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

【0247】 [化學式 48]



【0248】 陽離子部位 M_1^+ 及陽離子部位 M_2^+ 係包含帶正電荷的原子或

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

陽離子部位 M_1^+ 及陽離子部位 M_2^+ 可以分別獨立地具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

又，陰離子部位 A_1^- 及陰離子部位 A_2^- 可以分別獨立地具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

【0249】 作為化合物 (I) 的具體結構並無特別限制，例如，可舉出由後述之式 (Ia-1) ~ 式 (Ia-5) 表示的化合物。

【0250】 -由式 (Ia-1) 表示的化合物-

以下，首先對由式 (Ia-1) 表示的化合物進行描述。

【0251】 $M_{11}^+ A_{11}^- - L_1 - A_{12}^- M_{12}^+$ (Ia-1)

【0252】 由式 (Ia-1) 表示的化合物，藉由光化射線或放射線之照射，產生由 $HA_{11} - L_1 - A_{12}H$ 表示的酸。

【0253】 式 (Ia-1) 中， M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。

A_{11}^- 及 A_{12}^- 分別獨立地表示一價的陰離子性官能基。

L_1 表示二價的連結基。

M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 分別可以相同亦可以不同。

A_{11}^- 及 A_{12}^- 分別可以相同亦可以不同，但較佳為相互不同。

其中，在上述式 (Ia-1) 中，在將由 M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 表示的陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 $PIa(HA_{11} - L_1 - A_{12}H)$ 中，源自由 $A_{12}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自由 HA_{11} 表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 。此外，酸解離常數 a_1 和酸解離常數 a_2 的較佳值如上所述。化合物 PIa 與藉由光化射線或放射線之照射而從由式 (Ia-1) 表示的化合物所產生的酸相同。

又， M_{11}^+ 、 M_{12}^+ 、 A_{11}^- 、 A_{12}^- 及 L_1 中的至少一個可以具有酸分解性基作

為取代基。

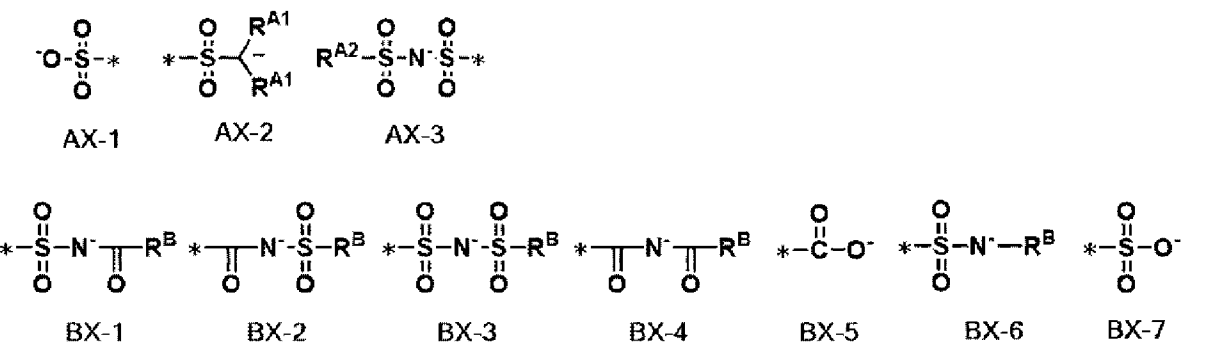
【0254】 式 (Ia-1) 中，作為由 M_{11}^{+} 及 M_{12}^{+} 表示的有機陽離子，分別可舉出由上述的 M^{+} 表示的有機陽離子。

由 M_{11}^{+} 及 M_{12}^{+} 表示的有機陽離子可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

【0255】 所謂由 A_{11}^{-} 表示的一價的陰離子性官能基，係意指含有上述的陰離子部位 A_1^{-} 的一價的基團。又，所謂由 A_{12}^{-} 表示的一價的陰離子性官能基，係意指包含上述的陰離子部位 A_2^{-} 的一價的基團。

作為由 A_{11}^{-} 及 A_{12}^{-} 表示的一價的陰離子性官能基，較佳為包含上述式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 中之任一個的陰離子部位的一價的陰離子性官能基，更佳為選自由式 (AX-1) ~ (AX-3) 及式 (BX-1) ~ (BX-7) 所組成之群組中的一價的陰離子性官能基。作為由 A_{11}^{-} 表示的一價的陰離子性官能基，其中，較佳為由式 (AX-1) ~ (AX-3) 中之任一個表示的一價的陰離子性官能基。又，作為由 A_{12}^{-} 表示的一價的陰離子性官能基，其中，較佳為由式 (BX-1) ~ (BX-7) 中之任一個表示的一價的陰離子性官能基，更佳為由 (BX-1) ~ (BX-6) 中之任一個表示的一價的陰離子性官能基。

【0256】 [化學式 49]



【0257】 式 (AX-1) ~ (AX-3) 中， R^{A1} 及 R^{A2} 分別獨立地表示一價

的有機基。 $*$ 表示鍵結位置。

由 R^{A1} 表示的一價的有機基並無特別限制，例如，可舉出氰基、三氟甲基及甲磺醯基。

【0258】 作為由 R^{A2} 表示的一價的有機基，較佳為直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、或芳基。

上述烷基的碳數較佳為 1~15，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

上述烷基可以具有取代基。作為取代基，較佳為氟原子或氰基，更佳為氟原子。上述烷基具有氟原子作為取代基時，亦可以為全氟烷基。

【0259】 作為上述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

上述芳基可以具有取代基。作為取代基，較佳為氟原子、碘原子、全氟烷基（例如，較佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~6）、或氰基，更佳為氟原子、碘原子或全氟烷基。

由 R^{A2} 表示的一價的有機基可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

【0260】 式 (BX-1) ~ (BX-4) 及式 (BX-6) 中， R^B 表示一價的有機基。 $*$ 表示鍵結位置。

作為由 R^B 表示的一價的有機基，較佳為直鏈狀、支鏈狀、或環狀的烷基，或芳基。

上述烷基的碳數較佳為 1~15，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

上述烷基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，作為取代基較佳為由 $-SF_4R$ 表示的基團、氟原子或氰基，更佳為氟原子。上述烷基具有氟原子作為取代基時，亦可以為全氟烷基。

此外，當在烷基中成為鍵結位置的碳原子具有取代基時，亦較佳為氟原子或氰基之外的取代基。在此，所謂在烷基中成為鍵結位置的碳原子，

例如，在式 (BX-1) 及 (BX-4) 之情況下，相當於與烷基中的式中所明示的-CO-直接鍵結的碳原子，在式 (BX-2) 及 (BX-3) 之情況下，相當於與烷基中的式中所明示的-SO₂-直接鍵結的碳原子，在式 (BX-6) 之情況下，相當於與烷基中的式中所明示的 N 直接鍵結的碳原子。

上述烷基的碳原子可以被羰基碳取代。

【0261】 作為上述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

上述芳基可以具有取代基。作為取代基，較佳為氟原子、碘原子、全氟烷基（例如，較佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~6）、氰基、由-SF₄R 表示的基團、烷基（例如，較佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~6）、烷氧基（例如，較佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~6）、或烷氧羰基（例如，較佳為碳數 2~10，更佳為碳數 2~6），更佳為氟原子、碘原子、全氟烷基、烷基、烷氧基或烷氧羰基。

由 R^{A2} 表示的一價的有機基可以具有由-SF₄R 表示的基團，亦可以不具有由-SF₄R 表示的基團。

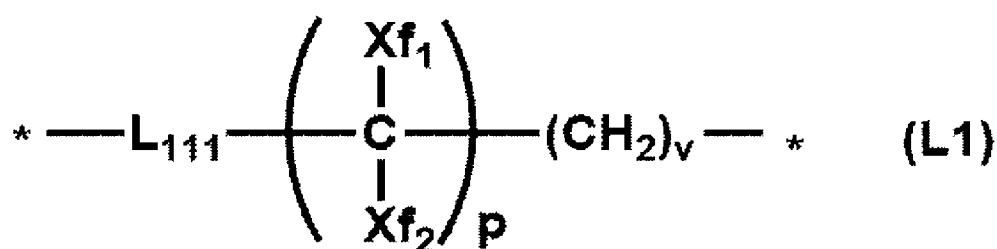
【0262】 式 (Ia-1) 中，作為由 L₁ 表示的二價的連結基並無特別限制，可舉出-CO-、-NR-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-，伸烷基（較佳為碳數 1~6，可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價的脂肪族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環。）、二價的芳香族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環。）、二價的芳香族烴環基（較佳為 6~10 員環，更佳為 6 員環。）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。上述 R 可舉出氫原子或一價的有機基。作為一價的有機基並無特別限制，

例如，較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

上述伸烷基、上述伸環烷基、上述伸烯基、上述二價的脂肪族雜環基、二價的芳香族雜環基、及二價的芳香族烴環基可以具有取代基。作為取代基，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0263】 其中，作為由 L_1 表示的二價的連結基，較佳為由式（L1）表示的二價的連結基。

【0264】 [化學式 50]



【0265】 式（L1）中， L_{111} 表示單鍵或二價的連結基。

作為由 L_{111} 表示的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出 -CO-、-NH-、-O-、-SO-、-SO₂-、或可以具有取代基的伸烷基（較佳為碳數 1~6。可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種）、可以具有取代基的伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、可以具有取代基的芳基（較佳為碳數 6~10）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子。

p 表示 0~3 的整數，較佳為表示 1~3 的整數。

v 表示 0 或 1 的整數。

Xf_1 分別獨立地表示氟原子或被至少一個氟原子取代的烷基。該烷基的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~4。作為被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf_2 分別獨立地表示氫原子、可以具有氟原子作為取代基的烷基、或氟原子。該烷基的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~4。作為 Xf_2 ，其中，

較佳為表示氟原子或被至少一個氟原子取代的烷基，更佳為氟原子或全氟烷基。

其中，作為 Xf_1 及 Xf_2 ，分別獨立地，較佳為氟原子或碳數 1~4 之全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3 。特別是，進一步較佳為 Xf_1 及 Xf_2 均為氟原子。

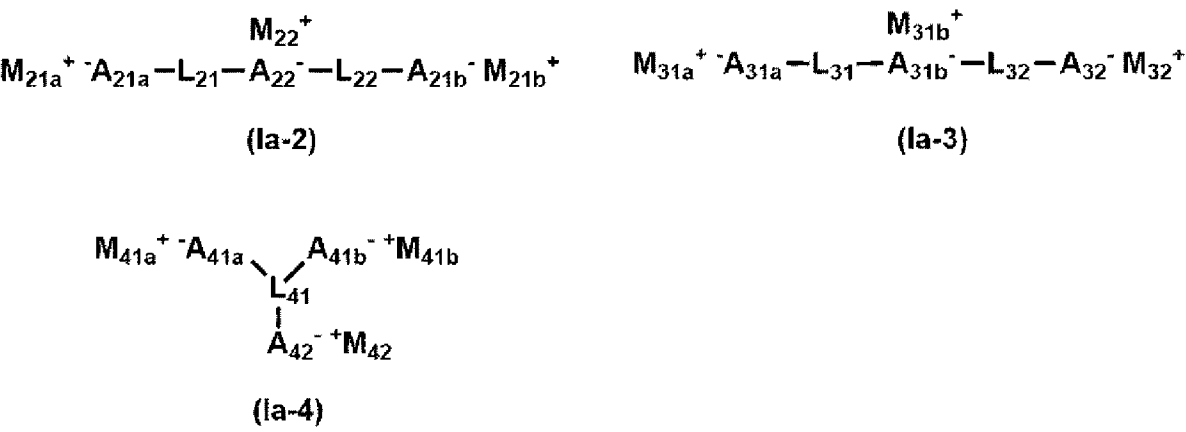
*表示鍵結位置。

式 (Ia-1) 中的 L_1 表示由式 (L1) 表示的二價的連結基時，式 (L1) 中的 L_{111} 側的鍵結鍵 (*) 較佳為與式 (Ia-1) 中的 A_{12} 鍵結。

【0266】 -由式 (Ia-2) ~ (Ia-4) 表示的化合物-

接著，將對由式 (Ia-2) ~ (Ia-4) 表示的化合物進行說明。

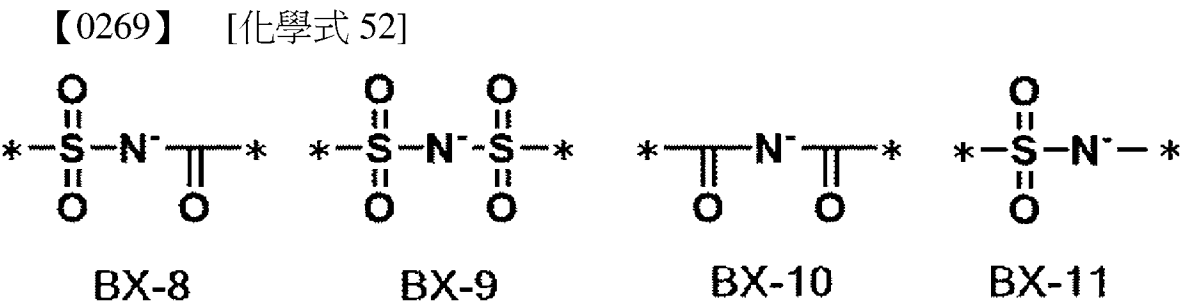
【0267】 [化學式 51]



【0268】 式 (Ia-2) 中， A_{21a} 及 A_{21b} 分別獨立地表示一價的陰離子性官能基。在此，由 A_{21a} 及 A_{21b} 表示的一價的陰離子性官能基，係意指包含上述的陰離子部位 A_1 的一價的基團。作為由 A_{21a} 及 A_{21b} 表示的一價的陰離子性官能基並無特別限制，例如，可舉出選自由上述的式 (AX-1) ~ (AX-3) 所組成之群組中的一價的陰離子性官能基。

A_{22} 表示二價的陰離子性官能基。在此，所謂由 A_{22} 表示的二價的陰離子性官能基，係意指包含上述陰離子部位 A_2 的二價的連結基。作為由

A₂₂⁻表示的二價的陰離子性官能基，例如，可舉出由以下所示的式（BX-8）～（BX-11）表示的二價的陰離子性官能基。



【0270】 M_{21a}⁺、M_{21b}⁺及 M₂₂⁺分別獨立地表示有機陽離子。作為由 M_{21a}⁺、M_{21b}⁺及 M₂₂⁺表示的有機陽離子，與上述的 M₁₁⁺同義，較佳態樣亦相同。

L₂₁ 及 L₂₂ 分別獨立地表示二價的有機基。

【0271】 在上述式（Ia-2）中，在將由 M_{21a}⁺、M_{21b}⁺及 M₂₂⁺表示的有機陽離子取代為 H⁺而成的化合物 PIa-2 中，源自由 A₂₂H 表示的酸性部位的酸解離常數 a₂ 大於源自由 A_{21a}H 表示的酸性部位的酸解離常數 a₁₋₁ 及源自由 A_{21b}H 表示的酸性部位的酸解離常數 a₁₋₂。此外，酸解離常數 a₁₋₁ 及酸解離常數 a₁₋₂，相當於上述的酸解離常數 a₁。

此外，A_{21a}⁻及 A_{21b}⁻可以相互相同亦可以不同。M_{21a}⁺、M_{21b}⁺及 M₂₂⁺可以相互相同亦可以不同。

M_{21a}⁺、M_{21b}⁺、M₂₂⁺、A_{21a}⁻、A_{21b}⁻、L₂₁ 及 L₂₂ 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

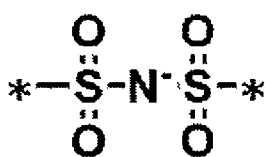
【0272】 式（Ia-3）中，A_{31a}⁻及 A₃₂⁻分別獨立地表示一價的陰離子性官能基。此外，由 A_{31a}⁻表示的一價的陰離子性官能基的定義與上述式（Ia-2）中的 A_{21a}⁻及 A_{21b}⁻同義，並且較佳態樣亦相同。

由 A₃₂⁻表示的一價的陰離子性官能基，係意指包含上述的陰離子部位 A₂⁻的一價的基團。作為由 A₃₂⁻表示的一價的陰離子性官能基並無特別限制，

例如，可舉出選自由上述的式 (BX-1) ~ (BX-7) 所組成之群組中的一價的陰離子性官能基。

A_{31b}^- 表示二價的陰離子性官能基。在此，所謂由 A_{31b}^- 表示的二價的陰離子性官能基，係意指包含上述陰離子部位 A_1^- 的二價的連結基。作為由 A_{31b}^- 表示的二價的陰離子性官能基，例如，可舉出由以下所示的式 (AX-4) 表示的二價的陰離子性官能基。

【0273】 [化學式 53]



AX-4

【0274】 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 分別獨立地表示一價的有機陽離子。作為由 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 表示的有機陽離子，與上述的 M_{11}^+ 同義，較佳態樣亦相同。

L_{31} 及 L_{32} 分別獨立地表示二價的有機基。

【0275】 在上述式 (Ia-3) 中，在將由 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-3 中，源自由 $A_{32}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自由 $A_{31a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-3} 及源自由 $A_{31b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-4} 。此外，酸解離常數 a_{1-3} 及酸解離常數 a_{1-4} ，相當於上述的酸解離常數 a_1 。

此外， A_{31a}^- 及 A_{32}^- 可以相互相同亦可以不同。又， M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 可以相互相同亦可以不同。

M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 、 M_{32}^+ 、 A_{31a}^- 、 A_{32}^- 、 L_{31} 及 L_{32} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0276】 式 (Ia-4) 中， A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 及 A_{42}^- 分別獨立地表示一價的陰離

子性官能基。此外，由 A_{41a}^- 及 A_{41b}^- 表示的一價的陰離子性官能基的定義與上述式 (Ia-2) 中的 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 同義。由 A_{42}^- 表示的一價的陰離子性官能基的定義與上述式 (Ia-3) 中的 A_{32}^- 同義，並且較佳態樣亦相同。

M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。作為由 M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 表示的有機陽離子，與上述的 M_{11}^+ 同義，較佳態樣亦相同。

由 M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 表示的有機陽離子可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

L_{41} 表示三價的有機基。

【0277】 在上述式 (Ia-4) 中，在將由 M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 $PIa-4$ 中，源自由 $A_{42}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 $a2$ 大於源自由 $A_{41a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 $a1-5$ 及源自由 $A_{41b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 $a1-6$ 。此外，酸解離常數 $a1-5$ 及酸解離常數 $a1-6$ ，相當於上述的酸解離常數 $a1$ 。

此外， A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 及 A_{42}^- 可以相互相同亦可以不同。又， M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 可以相互相同亦可以不同。

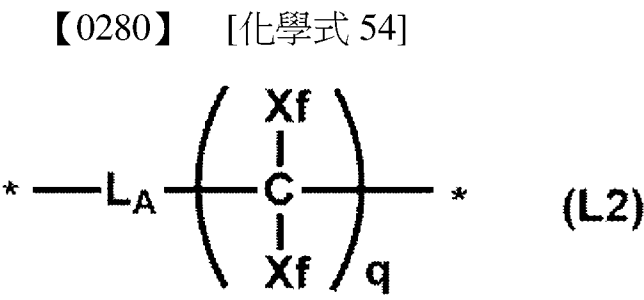
M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 、 M_{42}^+ 、 A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 、 A_{42}^- 及 L_{41} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0278】 作為由式 (Ia-2) 中的 L_{21} 及 L_{22} 、以及式 (Ia-3) 中的 L_{31} 及 L_{32} 表示的二價的有機基並無特別限制，例如，可舉出 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6，可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價的脂肪族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環。）、二價的芳香族雜環基（較佳為在環結構中具有至少一個 N 原子、

O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環。)、二價的芳香族烴環基（較佳為 6~10 員環，更佳為 6 員環。)、及將此等複數個組合而成的二價的有機基。上述-NR-中的 R 可舉出氫原子或一價的有機基。作為一價的有機基並無特別限制，例如，較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

上述伸烷基、上述伸環烷基、上述伸烯基、上述二價的脂肪族雜環基、二價的芳香族雜環基、及二價的芳香族烴環基可以具有取代基。作為取代基，例如，可舉出鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0279】 作為由式（Ia-2）中的 L₂₁ 及 L₂₂、以及式（Ia-3）中的 L₃₁ 及 L₃₂ 表示的二價的有機基，例如，亦較佳為由下述式（L2）表示的二價的有機基。



【0281】 式（L2）中，q 表示 1~3 的整數。* 表示鍵結位置。

Xf 分別獨立地表示氟原子或被至少一個氟原子取代的烷基。該烷基的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~4。作為被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1~4 之全氟烷基，更佳為氟原子或 CF₃。特別是，進一步較佳為兩者的 Xf 均為氟原子。

【0282】 L_A 表示單鍵或二價的連結基。

作為由 L_A 表示的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出-CO-、-O-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可以為直鏈狀亦可以為支

鏈狀)、伸環烷基(較佳為碳數 3~15)、二價的芳香族烴環基(較佳為 6~10 員環,進一步較佳為 6 員環)、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。

上述伸烷基、上述伸環烷基、及二價的芳香族烴環基可以具有取代基。作為取代基,例如,可舉出鹵素原子(較佳為氟原子)。

【0283】 作為由式(L2)表示的二價的有機基,例如,可舉出 $\ast\text{-CF}_2\text{-}\ast$ 、 $\ast\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}\ast$ 、 $\ast\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}\ast$ 、 $\ast\text{-Ph-O-SO}_2\text{-CF}_2\text{-}\ast$ 、 $\ast\text{-Ph-O-SO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}\ast$ 、 $\ast\text{-Ph-O-SO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}\ast$ 、及 $\ast\text{-Ph-OCO-CF}_2\text{-}\ast$ 。此外,所謂 Ph 係可以具有取代基的伸苯基,較佳為 1,4-伸苯基。作為取代基並無特別限制,但較佳為烷基(例如,較佳為碳數 1~10,更佳為碳數 1~6。)、烷氧基(例如,較佳為碳數 1~10,更佳為碳數 1~6。)、或烷氧羰基(例如,較佳為碳數 2~10,更佳為碳數 2~6。)。

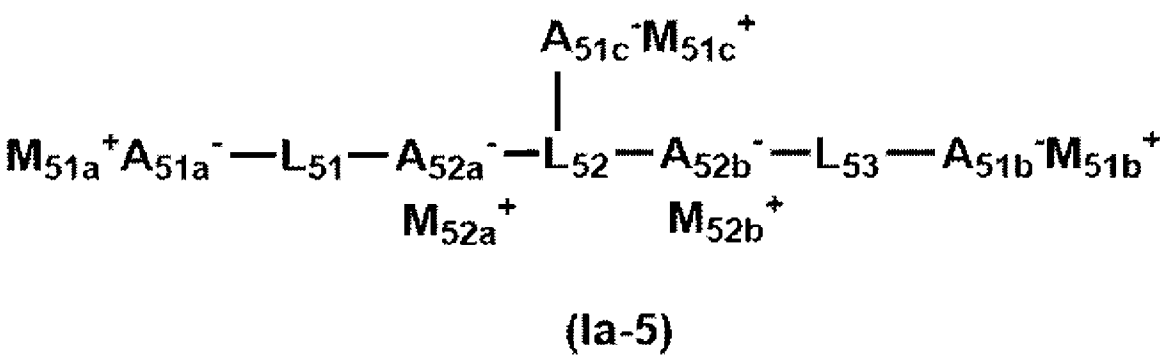
當式(Ia-2)中的 L_{21} 及 L_{22} 表示由式(L2)表示的二價的有機基時,式(L2)中的 L_A 側的鍵結鍵($\ast$)較佳為與式(Ia-2)中的 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 鍵結。

當式(Ia-3)中的 L_{31} 及 L_{32} 表示由式(L2)表示的二價的有機基時,式(L2)中的 L_A 側的鍵結鍵($\ast$)較佳為與式(Ia-3)中的 A_{31a}^- 及 A_{32}^- 鍵結。

【0284】 -由式(Ia-5)表示的化合物-

接著,將對式(Ia-5)進行說明。

【0285】 [化學式 55]



【0286】 式 (Ia-5) 中， A_{51a}^{-} 、 A_{51b}^{-} 及 A_{51c}^{-} 分別獨立地表示一價的陰離子性官能基。在此，由 A_{51a}^{-} 、 A_{51b}^{-} 及 A_{51c}^{-} 表示的一價的陰離子性官能基，係意指包含上述的陰離子部位 A_1^{-} 的一價的基團。作為由 A_{51a}^{-} 、 A_{51b}^{-} 及 A_{51c}^{-} 表示的一價的陰離子性官能基並無特別限制，例如，可舉出選自由上述的式 (AX-1) ~ (AX-3) 所組成之群組中的一價的陰離子性官能基。

A_{52a}^{-} 及 A_{52b}^{-} 表示二價的陰離子性官能基。在此，由 A_{52a}^{-} 及 A_{52b}^{-} 表示的二價的陰離子性官能基，係意指包含上述的陰離子部位 A_2^{-} 的二價的連結基。作為由 A_{22}^{-} 表示的二價的陰離子性官能基，例如，可舉出選自由上述的式 (BX-8) ~ (BX-11) 所組成之群組中的二價的陰離子性官能基。

【0287】 M_{51a}^{+} 、 M_{51b}^{+} 、 M_{51c}^{+} 、 M_{52a}^{+} 及 M_{52b}^{+} 分別獨立地表示有機陽離子。作為由 M_{51a}^{+} 、 M_{51b}^{+} 、 M_{51c}^{+} 、 M_{52a}^{+} 及 M_{52b}^{+} 表示的有機陽離子與上述的 M_{11}^{+} 同義，較佳態樣亦相同。

L_{51} 及 L_{53} 分別獨立地表示二價的有機基。作為由 L_{51} 及 L_{53} 表示的二價的有機基，與上述式 (Ia-2) 中的 L_{21} 及 L_{22} 同義，並且較佳態樣亦相同。

L_{52} 表示三價的有機基。作為由 L_{52} 表示的三價的有機基，與上述式 (Ia-4) 中的 L_{41} 同義，並且較佳態樣亦相同。

【0288】 在上述式 (Ia-5) 中，在將由 M_{51a}^{+} 、 M_{51b}^{+} 、 M_{51c}^{+} 、 M_{52a}^{+} 及 M_{52b}^{+} 表示的有機陽離子取代為 H^{+} 而成的化合物 PIa-5 中，源自由 $A_{52a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{2-1} 及源自由 $A_{52b}H$ 表示的酸性部位的酸解離

常數 a_{2-2} 大於源自由 $A_{51a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-1} 、源自由 $A_{51b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-2} 及源自由 $A_{51c}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-3} 。此外，酸解離常數 $a_{1-1} \sim a_{1-3}$ 相當於上述酸解離常數 a_1 ，酸解離常數 a_{2-1} 及 a_{2-2} 相當於上述的酸解離常數 a_2 。

此外， A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 及 A_{51c}^- 可以相互相同亦可以不同。又， A_{52a}^- 及 A_{52b}^- 可以相互相同亦可以不同。 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 可以相互相同亦可以不同。

M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 、 M_{52b}^+ 、 A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 、 A_{51c}^- 、 L_{51} 、 L_{52} 及 L_{53} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0289】 （化合物（II））

化合物（II）係具有兩個以上的上述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Z 的化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射而產生包含兩個以上的源自上述結構部位 X 的第一酸性部位和上述結構部位 Z 的酸的化合物。

結構部位 Z ：能夠中和酸的非離子性之部位。

【0290】 化合物（II）中，結構部位 X 的定義以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與上述的化合物（I）中的結構部位 X 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義同義，並且較佳態樣亦相同。

陽離子部位 M_1^+ 可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

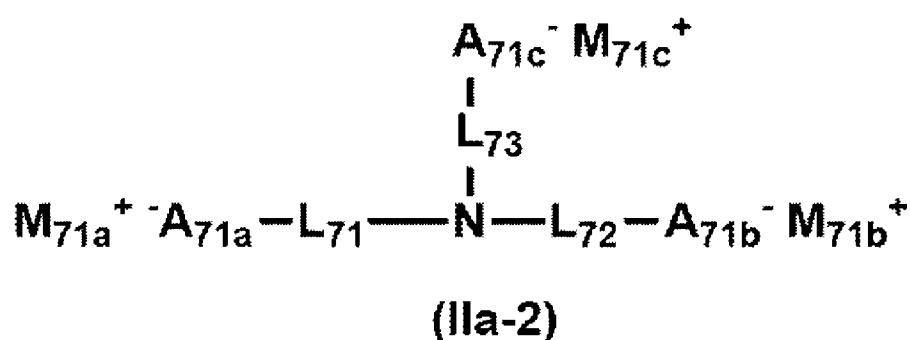
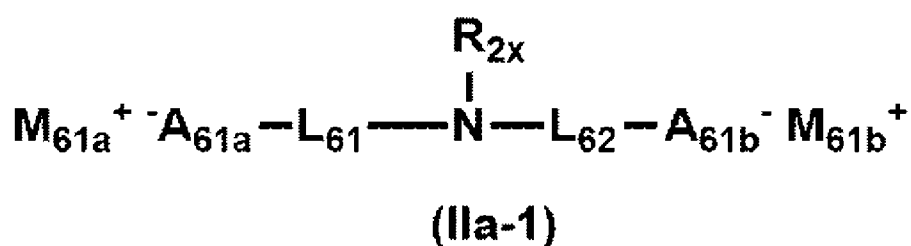
又，陰離子部位 A_1^- 可以分別獨立地具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

【0291】 在上述化合物（II）中，在將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PII 中，源自將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的由 HA_1 表示的酸性部位的酸解離常數

【0295】 作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1~3 級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構，其中，較佳為 1~3 級胺結構。

【0296】 作為化合物（II）並無特別限制，例如，可舉出由下述式（IIa-1）及下述式（IIa-2）表示的化合物。

【0297】 [化學式 57]



【0298】 上述式（IIa-1）中， A_{61a}^{-} 及 A_{61b}^{-} 分別與上述式（Ia-1）中的 A_{11}^{-} 同義，並且較佳態樣亦相同。又， M_{61a}^{+} 及 M_{61b}^{+} 分別與上述式（Ia-1）中的 M_{11}^{+} 同義，並且較佳態樣亦相同。

上述式（IIa-1）中， L_{61} 及 L_{62} 分別與上述式（Ia-1）中的 L_1 同義，並且較佳態樣亦相同。

【0299】 式（IIa-1）中， R_{2x} 表示一價的有機基。作為由 R_{2x} 表示的一價的有機基並無特別限制，可舉出烷基（較佳為碳數 1~10，可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀）、環烷基（較佳為碳數 3~15）、或烯基（較佳為碳數 2~6）。由 R_{2x} 表示的一價的有機基中的烷基、環烷基及烯基中所包含的-

CH₂-可以被選自由-CO-、-NH-、-O-、-S-、-SO-，及-SO₂-所組成之群組中的一種或兩種以上的組合所取代。

上述伸烷基、上述伸環烷基、及上述伸烯基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子（較佳氟原子）。

【0300】 在上述式（IIa-1）中，在將由 M_{61a}⁺及 M_{61b}⁺表示的有機陽離子取代為 H⁺而成的化合物 PIIa-1 中，源自由 A_{61a}H 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-7 及源自由 A_{61b}H 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-8 相當於上述的酸解離常數 a1。

此外，在上述化合物（IIa-1）中將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_{61a}⁺及 M_{61b}⁺取代為 H⁺而成的化合物 PIIa-1 相當於 HA_{61a}-L₆₁-N(R_{2X})-L₆₂-A_{61b}H。又，化合物 PIIa-1 與藉由光化射線或放射線之照射而從由式（IIa-1）表示的化合物產生的酸相同。

M_{61a}⁺、M_{61b}⁺、A_{61a}⁻、A_{61b}⁻、L₆₁、L₆₂ 及 R_{2X} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0301】 上述式（IIa-2）中，A_{71a}⁻、A_{71b}⁻及 A_{71c}⁻分別與上述式（Ia-1）中的 A₁₁⁻同義，並且較佳態樣亦相同。M_{71a}⁺、M_{71b}⁺及 M_{71c}⁺分別與上述式（Ia-1）中的 M₁₁⁺同義，並且較佳態樣亦相同。

上述式（IIa-2）中，L₇₁、L₇₂及 L₇₃分別與上述式（Ia-1）中的 L₁同義，並且較佳態樣亦相同。

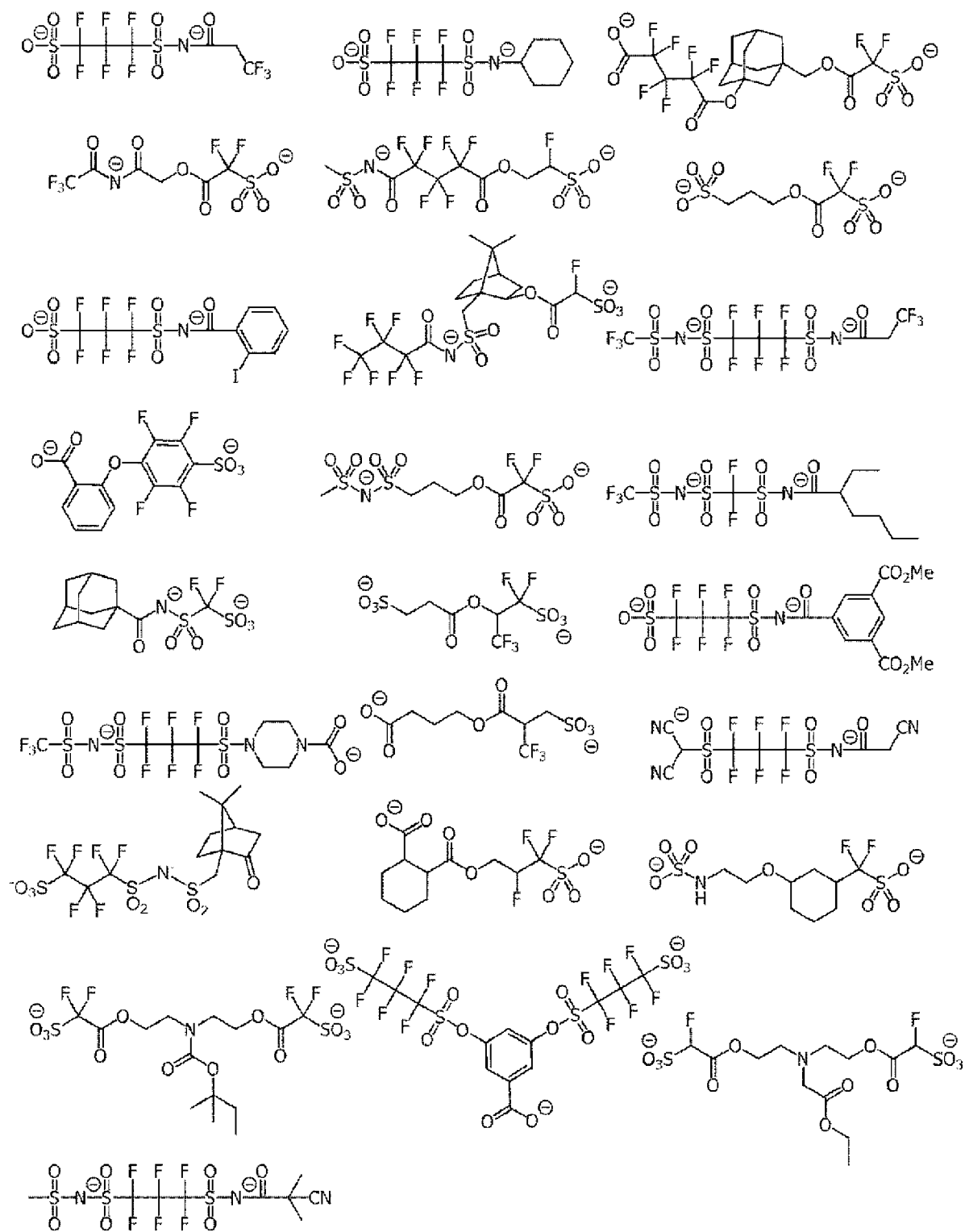
【0302】 在上述式（IIa-2）中，在將由 M_{71a}⁺、M_{71b}⁺及 M_{71c}⁺表示的有機陽離子取代為 H⁺而成的化合物 PIIa-2 中，源自由 A_{71a}H 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-9、源自由 A_{71b}H 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-10 及源自由 A_{71c}H 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-11，相當於上述的酸解離常數 a1。

此外，在上述化合物（IIa-1）中，將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 及 M_{71c}^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-2，相當於 $HA_{71a}-L_{71}-N(L_{73}-A_{71c}H)-L_{72}-A_{71b}H$ 。又，化合物 PIIa-2 與藉由光化射線或放射線之照射而從由式（IIa-2）表示的化合物產生的酸相同。

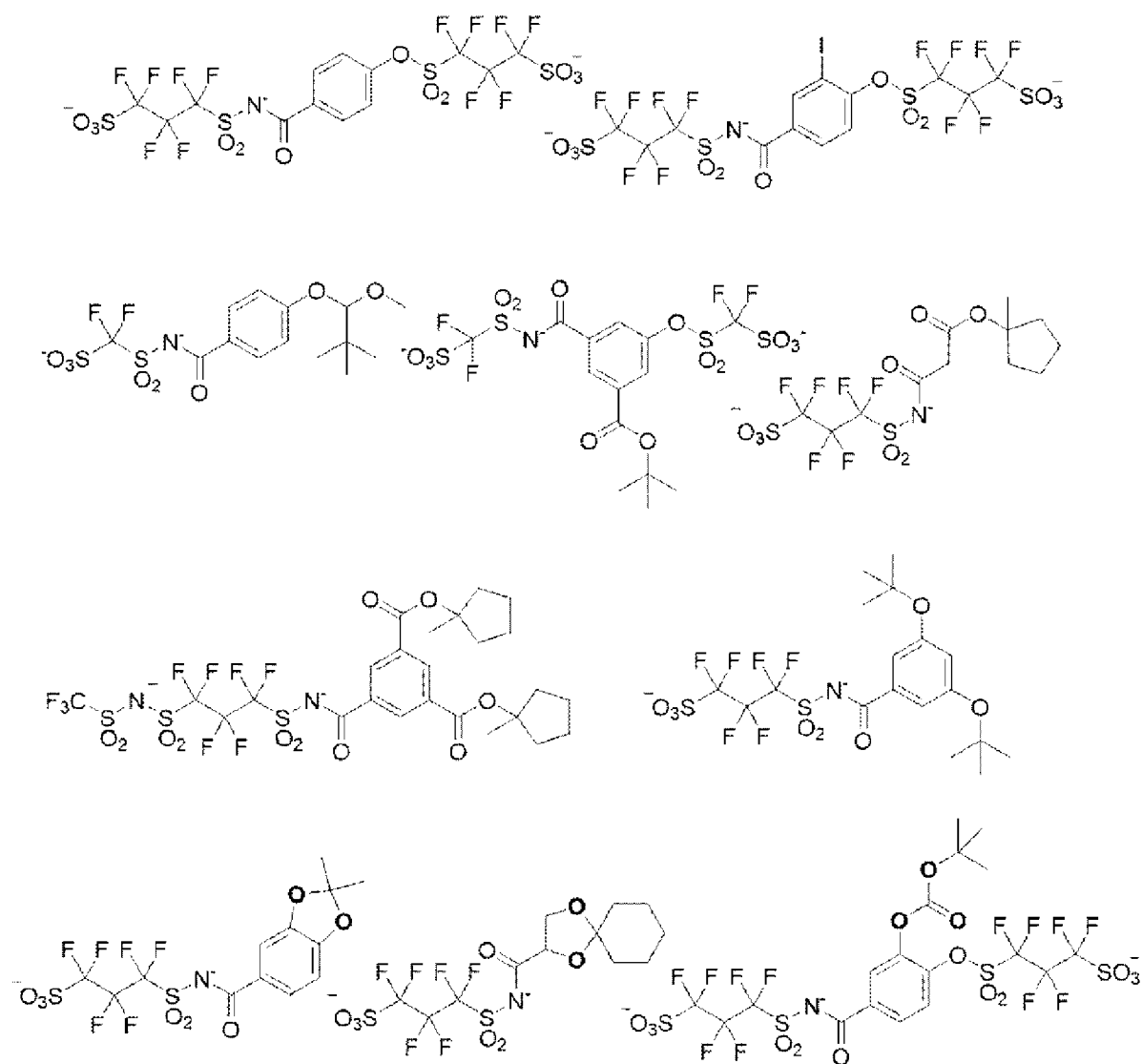
M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 、 M_{71c}^+ 、 A_{71a}^- 、 A_{71b}^- 、 A_{71c}^- 、 L_{71} 、 L_{72} 及 L_{73} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0303】 例示化合物（I）及化合物（II）可能具有的、除陽離子之外的部位。

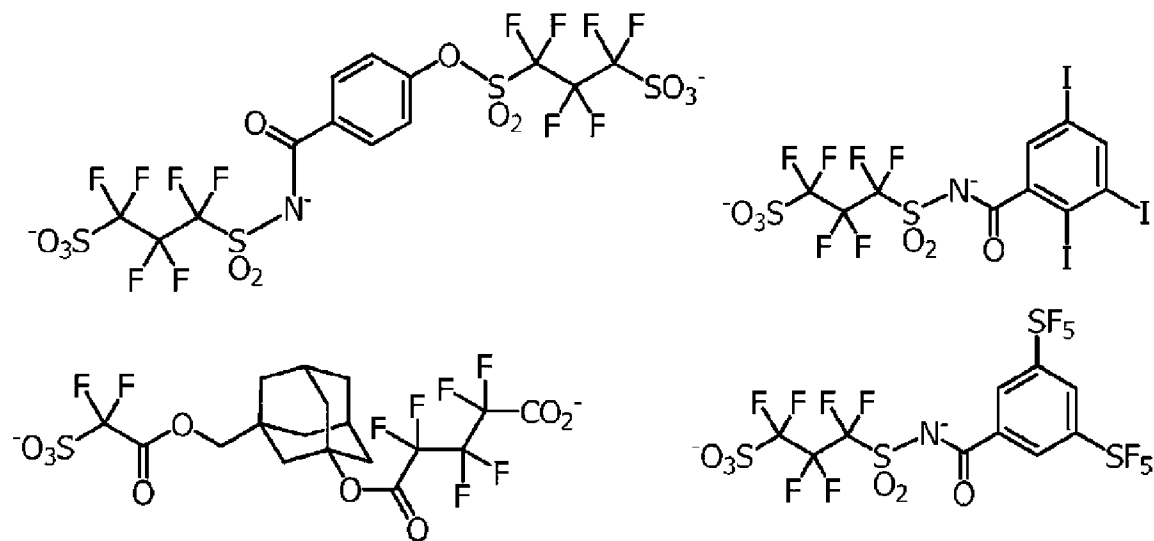
【0304】 [化學式 58]



【0305】 [化學式 59]

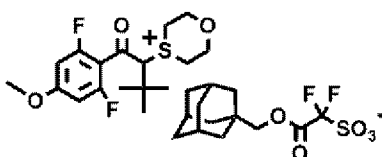


【0306】 [化學式 60]

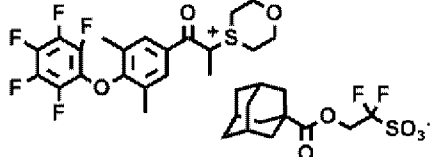


【0307】 以下示出光酸產生劑之具體例，但並不限定於此。

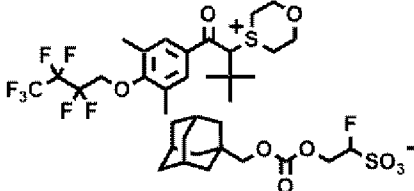
【0308】 [化學式 61]



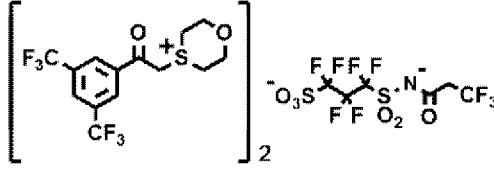
X-1



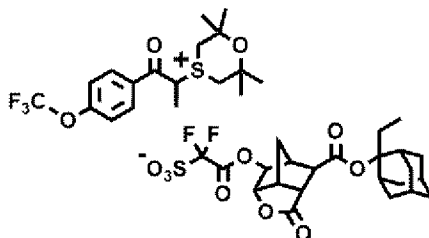
X-2



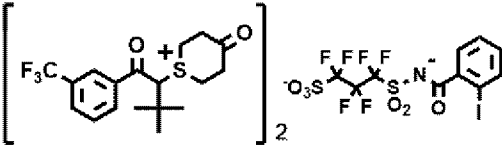
X-3



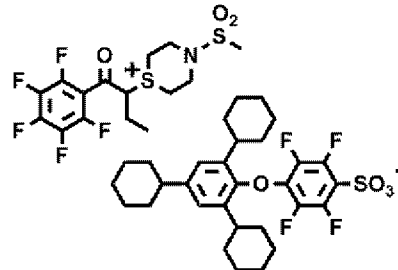
X-4



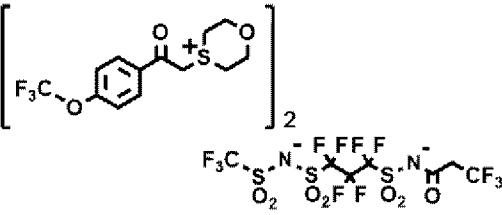
X-5



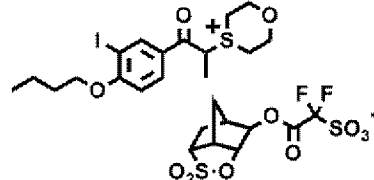
X-6



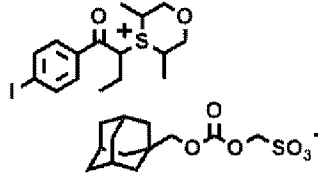
X-7



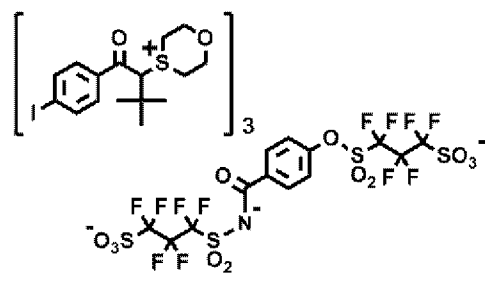
X-8



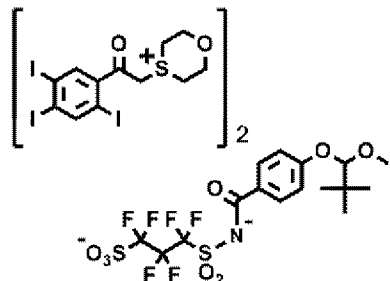
X-9



X-10

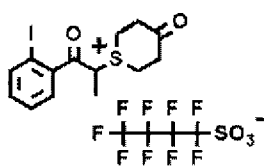


X-11

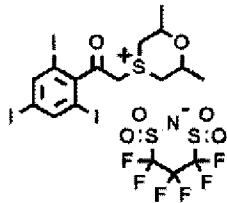


X-12

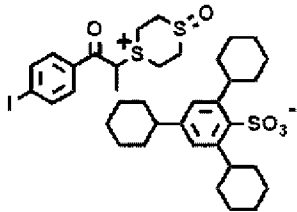
【0309】 [化學式 62]



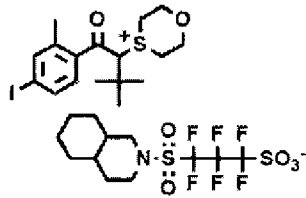
X-13



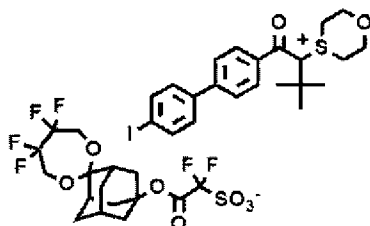
X-14



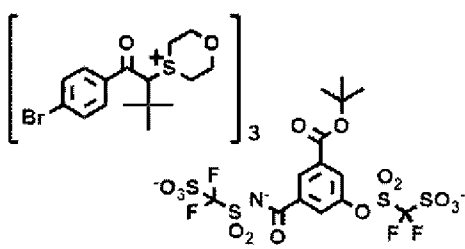
X-15



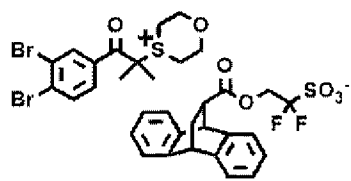
X-16



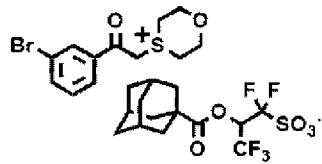
X-17



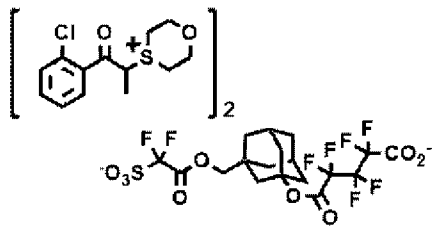
X-18



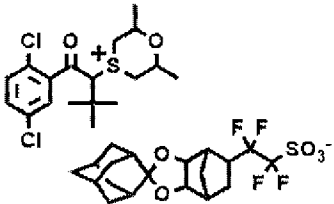
X-19



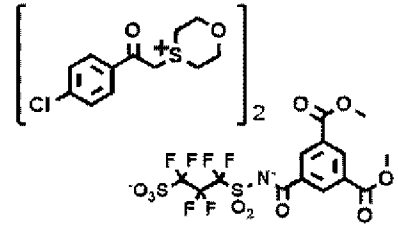
X-20



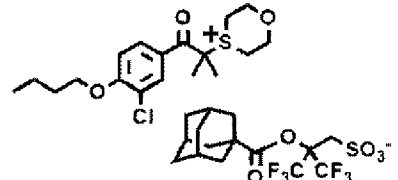
X-21



X-22

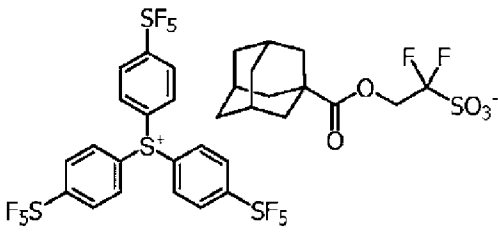


X-23

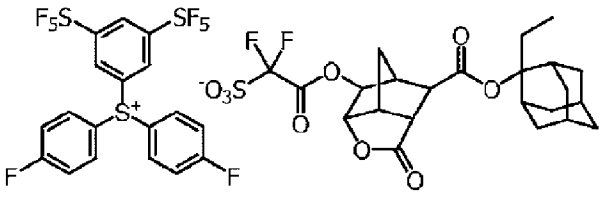


X-24

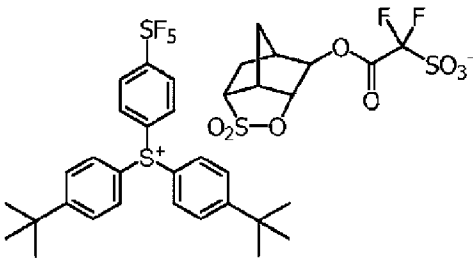
【0310】 [化學式 63]



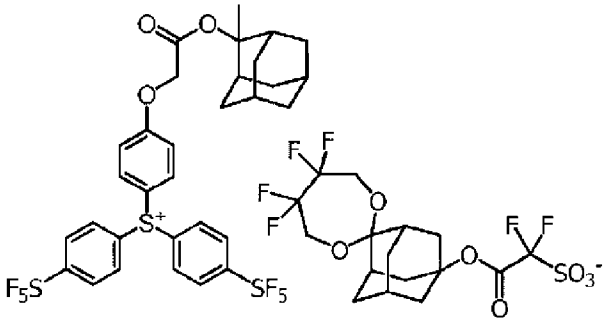
(I)-1



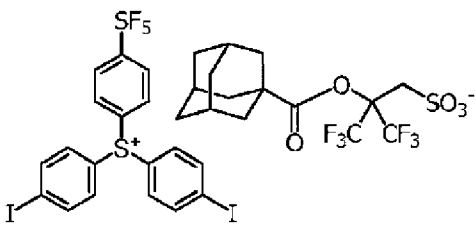
(I)-2



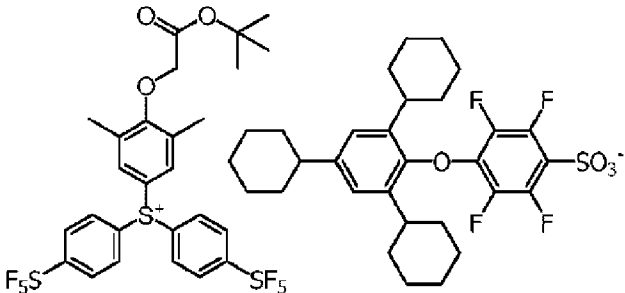
(I)-3



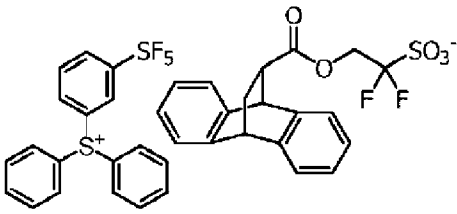
(I)-4



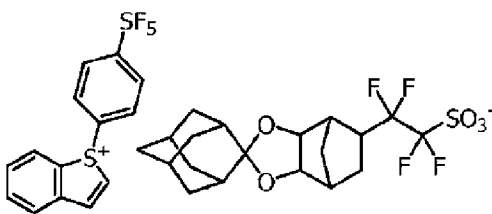
(I)-5



(I)-6

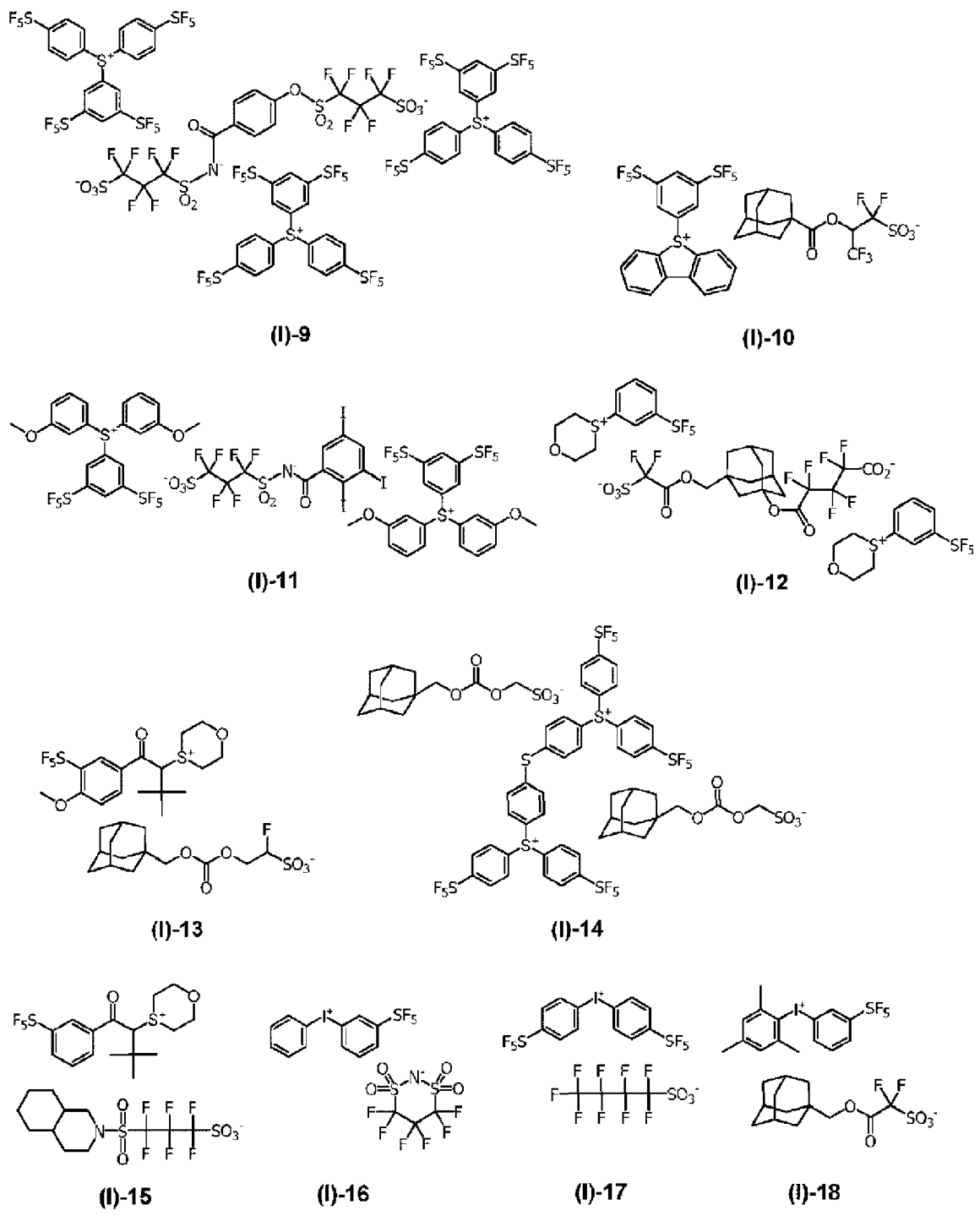


(I)-7

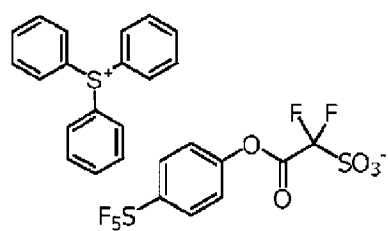


(I)-8

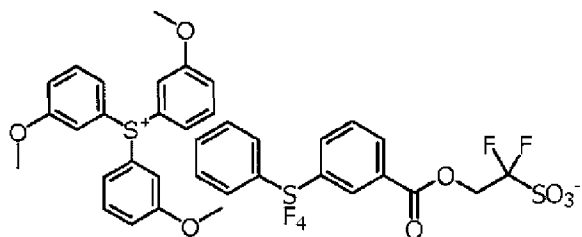
【0311】 [化學式 64]



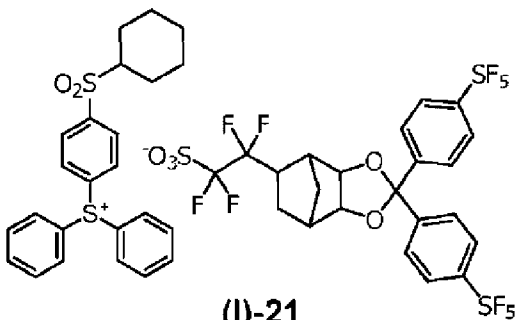
【0312】 [化學式 65]



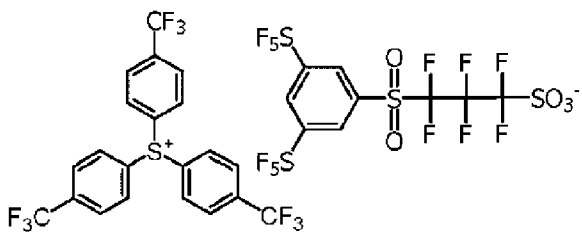
(I)-19



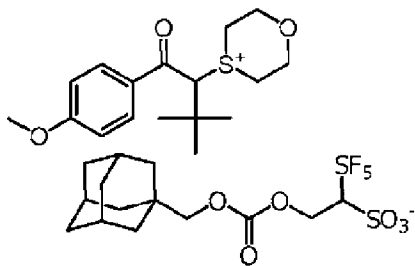
(I)-20



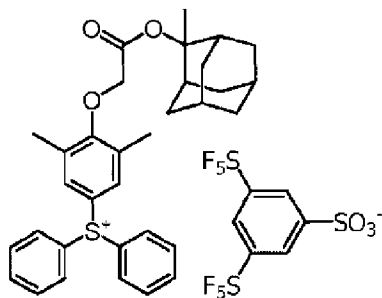
(I)-21



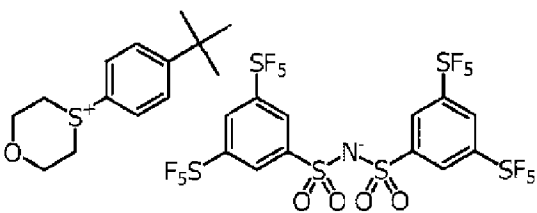
(I)-22



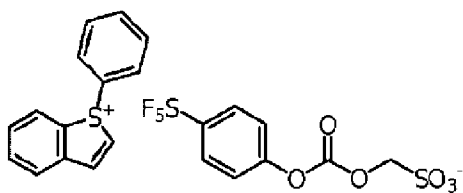
(I)-23



(I)-24

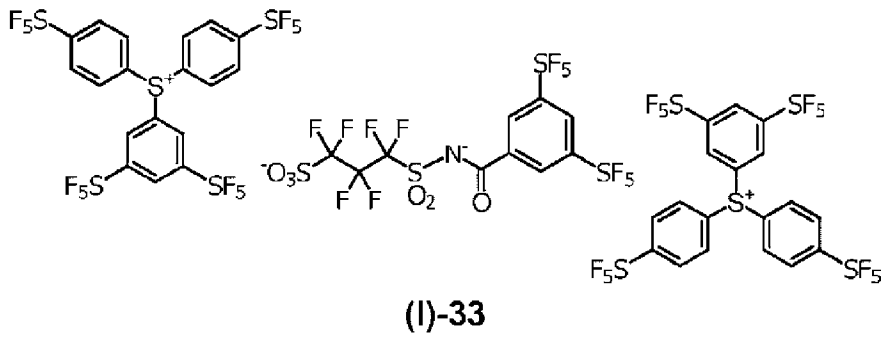
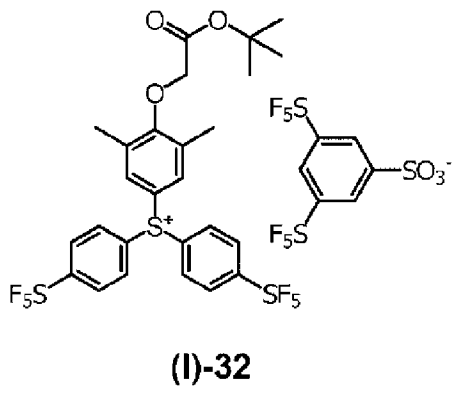
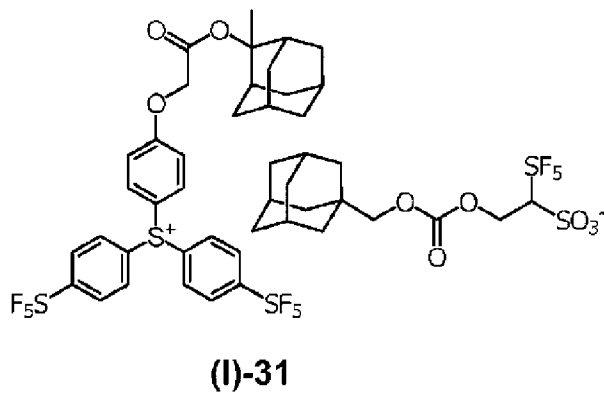
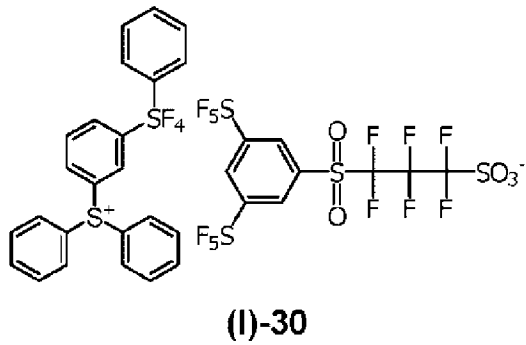
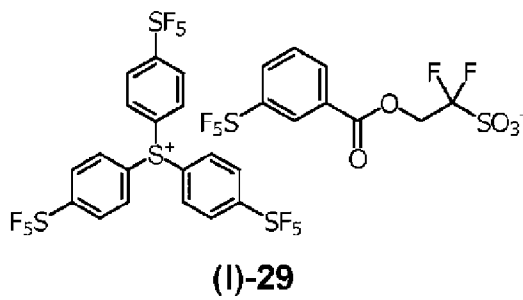
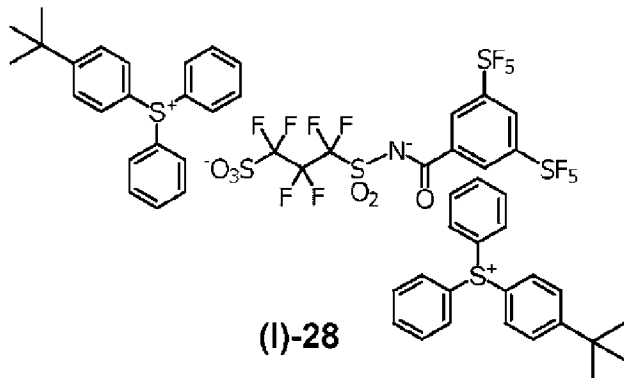
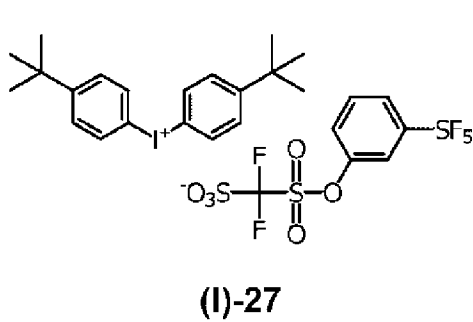


(I)-25

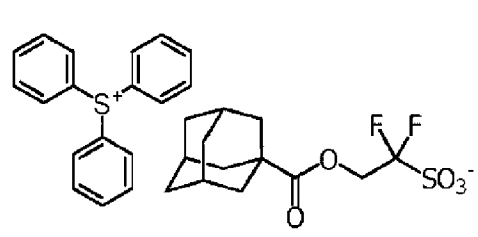


(I)-26

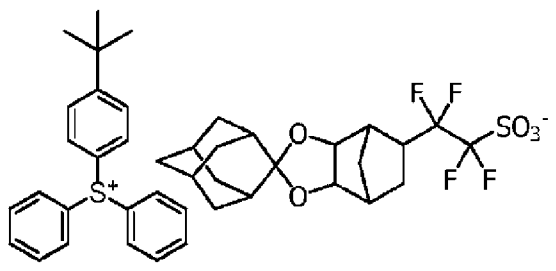
【0313】 [化學式 66]



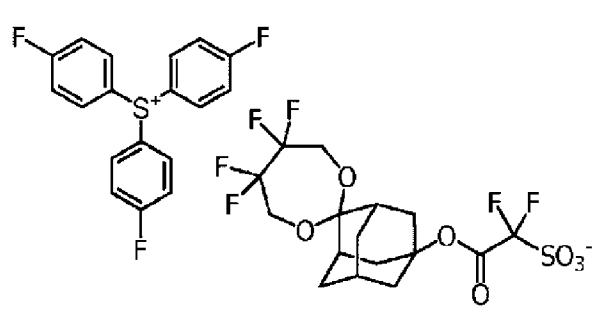
【0314】 [化學式 67]



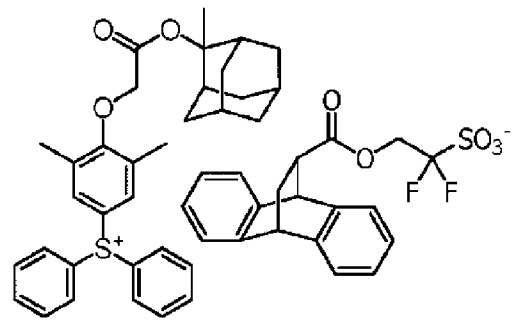
(III)-1



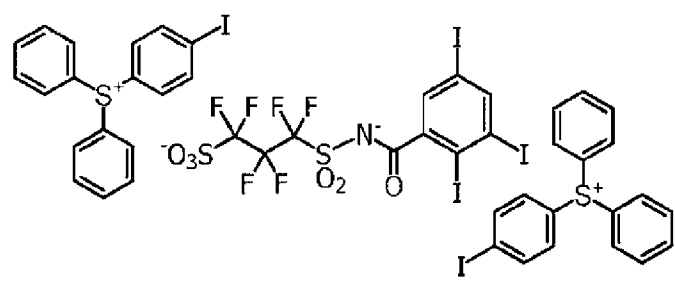
(III)-2



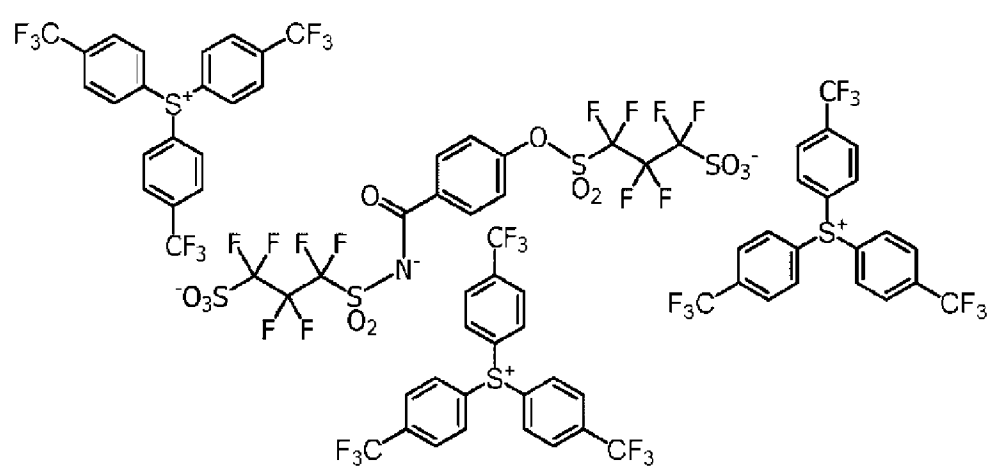
(III)-3



(III)-4

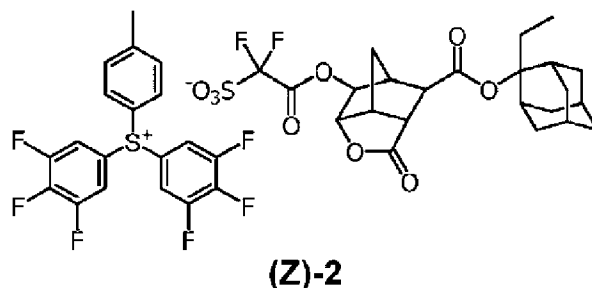
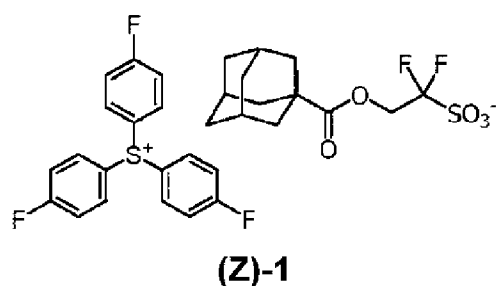


(III)-5



(III)-6

【0315】 [化學式 68]



【0316】 當本發明之組成物含有光酸產生劑（B）時，其含量並無特別限制，但相對於組成物的總固體成分，較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上。上述含量，相對於組成物的總固體成分，較佳為 80.0 質量%以下，更佳為 70.0 質量%以下，進一步較佳為 60.0 質量%以下。

光酸產生劑（B）可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0317】 <酸擴散控制劑（C）>

本發明之組成物可以含有酸擴散控制劑。

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

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

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

作為鹼性化合物（CA）之具體例，例如，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0132]～[0136]中所記載者，作為藉由光化射線或放射線之照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物（CE）之具體例，可舉出國際

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

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

【0318】 除了上述之外，例如，可適當地使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號之段落 [0627] ～ [0664]、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號之段落 [0095] ～ [0187]、美國專利申請公開 2016/0237190A1 號之段落 [0403] ～ [0423]、及美國專利申請公開 2016/0274458A1 號之段落[0259]～[0328]中所揭露之公知的化合物作為酸擴散控制劑。

【0319】 作為較佳之一態樣，酸擴散控制劑較佳為鎢鹽化合物（具體為上述鎢鹽化合物（CD））。

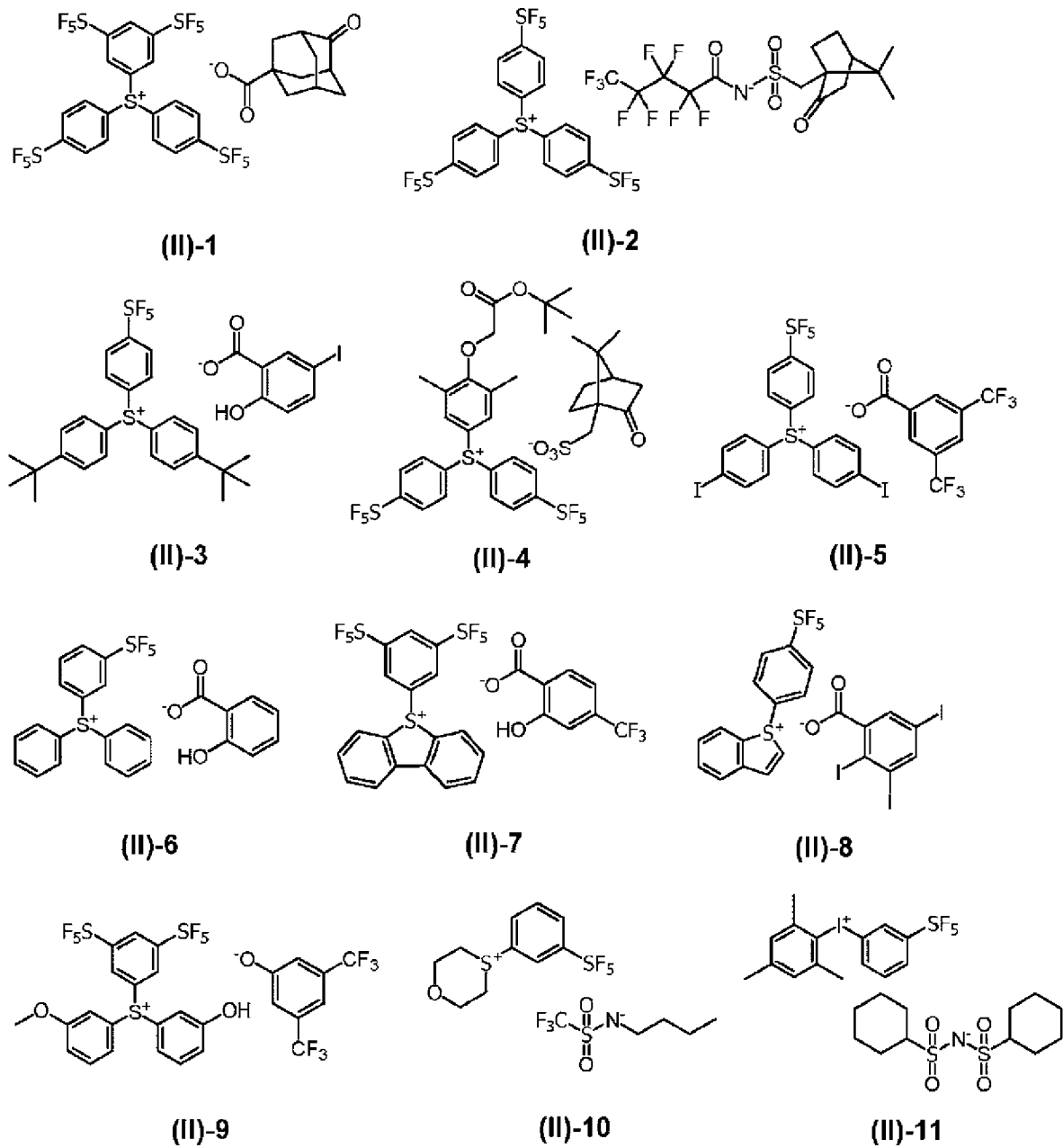
【0320】 酸擴散控制劑可以具有由-SF₄R表示的基團，亦可以不具有由-SF₄R表示的基團。在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。作為R的鹵素原子及一價的取代基的具體例等，與上述離子性化合物的具體例相同。

在酸擴散控制劑中，陽離子部可以具有由-SF₄R表示的基團，亦可以不具有由-SF₄R表示的基團。又，陰離子部可以具有由-SF₄R表示的基團，亦可以不具有由-SF₄R表示的基團。又，亦可以在陽離子部及陰離子部具有由-SF₄R表示的基團。

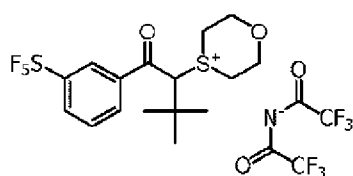
在酸擴散控制劑中，在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示之基團的化合物包含於上述離子性化合物（Y）中。

【0321】 以下示出酸擴散控制劑的具體例，但並不限定於此。

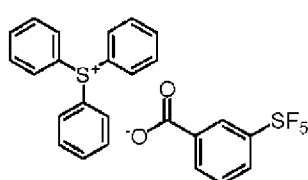
【0322】 [化學式69]



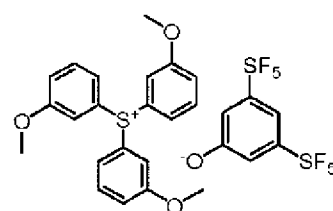
【0323】 [化學式70]



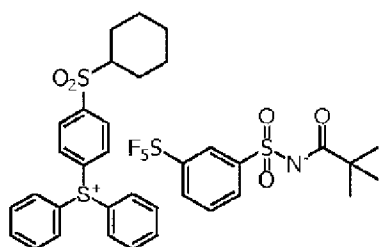
(II)-12



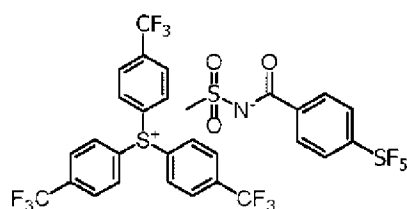
(II)-13



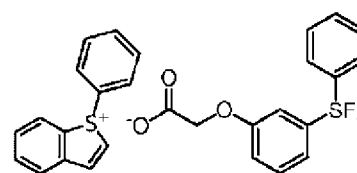
(II)-14



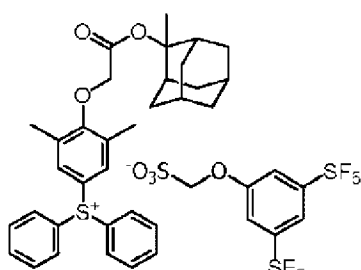
(II)-15



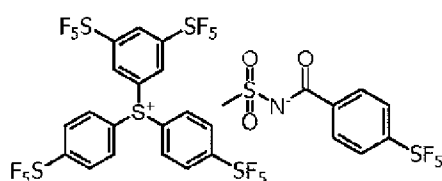
(II)-16



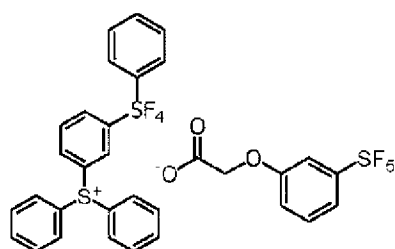
(II)-17



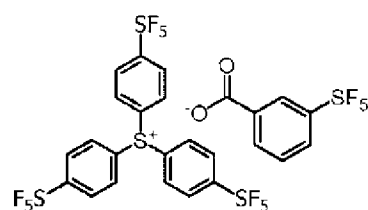
(II)-18



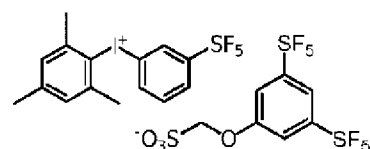
(II)-19



(II)-20



(II)-21



(II)-22

【0324】 當本發明之組成物含有酸擴散控制劑時，酸擴散控制劑的含量（若存在複數種，則為其合計）相對於組成物的總固體成分，較佳為0.1～30.0質量%，更佳為1.0～25.0質量%。

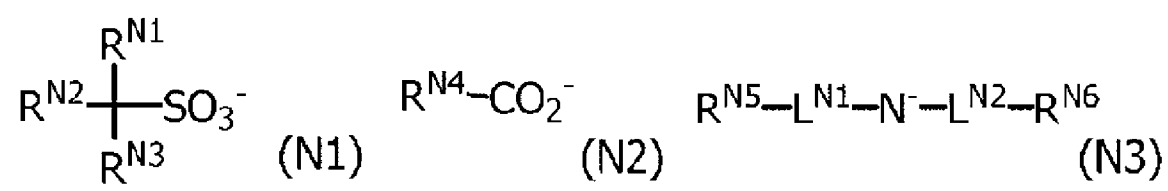
在本發明之組成物中，酸擴散控制劑可以單獨使用一種，亦可以併用兩種以上。

【0325】 又，作為較佳之一態樣，上述離子性化合物（Y）的陰離子部較佳為由以下通式（N1）～（N3）中的任一個表示。

【0326】 如上所述，上述離子性化合物可以為在上述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物，亦可以為在上述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物。

作為較佳之一態樣，當在上述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物時，陰離子部較佳為由下述通式（N1）～（N3）中的任一個表示。在這種情況下，由下述通式（N1）～（N3）中的任一個表示的陰離子部較佳為具有由-SF₄R表示的基團。

【0327】 [化學式71]



【0328】 通式（N1）中，

R^{N1}表示氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、由-SF₄R表示的基團或有機基。R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

R^{N2}～R^{N3}分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、由-SF₄R表示的基團或有機基。R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

R^{N1}～R^{N3}可以相互鍵結而形成環。

通式（N2）中，

R^{N4}表示有機基。

通式（N3）中，

L^{N1}、L^{N2}分別獨立地表示-SO₂-、-CO-或伸烷基。

R^{N5}、R^{N6}分別獨立地表示有機基。R^{N5}、R^{N6}可以相互鍵結而形成環。

【0329】 R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。作為R的鹵素原子

及一價的取代基的具體例等，與上述離子性化合物的具體例相同。

作為 R^{N1} 的有機基只要上述有機基具有一個以上的碳原子，則並無特別限制。上述有機基可以具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。又，上述有機基可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

作為上述有機基，例如，可舉出碳數1～30之有機基。

又，作為有機基，亦較佳為由下述通式（Y1）表示的基團。

【0330】 $-L^{P1}-W^P$ （Y1）

【0331】 通式（Y1）中，

L^{P1} 表示單鍵或二價的連結基。

W^P 表示有機基。

【0332】 作為 L^{P1} 的二價的連結基，例如，可舉出 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數1～6）、伸環烷基（可以為單環，亦可以為多環。較佳為碳數3～15）、伸烯基（較佳為碳數2～6）、內酯環基、磺內酯環基、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。其中，作為二價的連結基，較佳為 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-O-$ 伸烷基-、 $-COO-$ 伸烷基-、或 $-CONH-$ 伸烷基-，更佳為 $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 伸烷基-、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、或 $-COO-$ 伸烷基。

【0333】 作為上述內酯環基及磺內酯環基，例如，在由上述式（LC1-1）～（LC1-21）表示的結構及式（SL1-1）～（SL1-3）表示的結構的任一結構中，較佳為從構成內酯結構或磺內酯結構的環員原子中去除兩個氫原子而成的基團。

上述伸烷基、伸環烷基、伸烯基可以具有取代基。

【0334】 W^P 表示有機基。

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

上述有機基可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基團，亦可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基團。

作為上述有機基，例如，可舉出碳數 1~30 之有機基。

【0335】 作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基及雜環基。

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

【0336】 芳基可以為單環或多環。作為上述芳基，例如，可舉出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

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

【0337】 上述環狀有機基可以具有取代基。作為上述取代基，例如，

可舉出烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者，較佳為碳數 1~12）、環烷基（可以為單環、多環、及螺環中之任一者，較佳為碳數 3~20）、芳基（較佳為碳數 6~14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、由-SF₄R 表示的基團（R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）、硫醚基、磺醯胺基、及磺酸酯基。此外，構成環狀有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可以為羰基碳。

【0338】 R^{N2}~R^{N3}的有機基只要上述有機基具有一個以上的碳原子，則並無特別限制。上述有機基可以具有取代基，亦可以不具有取代基。上述有機基可以具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。

作為上述有機基並無特別限定，較佳為碳數1~30之有機基。其中，較佳為碳數1~10之烷基。上述有機基可以具有取代基。

當離子性化合物（Y）在陰離子部具有由-SF₄R表示的基團時，通式（N1）中，R^{N1}、R^{N2}及R^{N3}中的至少一者表示由-SF₄R表示的基團，或表示具有由-SF₄R表示之基團的有機基。

【0339】 通式（N2）中，R^{N4}表示有機基。

作為R^{N4}的有機基只要上述有機基具有一個以上的碳原子，則並無特別限制。可以為直鏈狀的基團（例如，直鏈狀的烷基）、支鏈狀的基團（例如，第三丁基等支鏈狀的烷基），亦可以為環狀的基團。上述有機基可以具有取代基，亦可以不具有取代基。上述有機基可以具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。

作為上述有機基，例如，可舉出碳數1~30之有機基。

【0340】 作為有機基，例如，可舉出烷基。作為烷基並無特別限定，可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀，例如，可舉出碳數1~10之烷基。烷基

可以具有取代基。

作為較佳之一態樣，取代基可舉出芳氧基、由-SF₄R 表示的基團（R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）等。此等取代基可以進一步具有取代基。

【0341】 作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基及雜環基。

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

【0342】 芳基可以為單環或多環。作為上述芳基，例如，可舉出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

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

【0343】 上述環狀有機基可以具有取代基。作為上述取代基，例如，可舉出烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者，較佳為碳數 1~12）、環烷基（可以為單環、多環、及螺環中之任一者，較佳為碳數 3~20）、芳基（較佳為碳數 6~14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、鹵素原子、由-SF₄R 表示的基團（R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）、硫醚基、磺醯胺基、及磺酸酯基。此外，構成環狀有機基的碳

（有助於環形成的碳）亦可以為羰基碳。

【0344】 當離子性化合物（Y）在陰離子部具有由-SF₄R表示的基團時，通式（N2）中，R^{N4}表示具有由-SF₄R表示之基團的有機基。

【0345】 通式（N3）中，L^{N1}、L^{N2}分別獨立地表示-SO₂-、-CO-或伸烷基。

R^{N5}、R^{N6}分別獨立地表示有機基。R^{N5}、R^{N6}可以相互鍵結而形成環。

【0346】 L^{N1}、L^{N2}中的伸烷基並無特別限定，較佳為碳數1～6之伸烷基。

L^{N1}較佳為表示-SO₂-或-CO-，L^{N2}較佳為表示-SO₂-或-CO-。

【0347】 作為R^{N5}、R^{N6}的有機基只要上述有機基具有一個以上的碳原子，則並無特別限制。可以為直鏈狀的基團（例如，直鏈狀的烷基）、支鏈狀的基團（例如，第三丁基等支鏈狀的烷基），亦可以為環狀的基團。上述有機基可以具有取代基，亦可以不具有取代基。上述有機基可以具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。

作為上述有機基，例如，可舉出碳數1～30之有機基。

【0348】 作為有機基，例如，可舉出烷基。作為烷基並無特別限定，可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀，例如，可舉出碳數1～10之烷基。烷基可以具有取代基。

作為較佳之一態樣，作為取代基，可舉出鹵素原子、由-SF₄R表示的基團（R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）等。此等取代基可以進一步具有取代基。

【0349】 作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基及雜環基。

脂環基可以為單環，亦可以為多環。作為單環的脂環基，例如，可舉出環戊基、環己基、及環辛基等單環的環烷基。作為多環的脂環基，例如，

可舉出降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為降冰片基、三環癸基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等碳數 7 以上的具有大體積結構的脂環基。

【0350】 芳基可以為單環或多環。作為上述芳基，例如，可舉出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

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

【0351】 上述環狀有機基可以具有取代基。作為上述取代基，例如，可舉出烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者，較佳為碳數 1~12）、環烷基（可以為單環、多環、及螺環中之任一者，較佳為碳數 3~20）、芳基（較佳為碳數 6~14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、鹵素原子、由-SF₄R 表示的基團（R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基）、硫醚基、磺醯胺基、及磺酸酯基。此外，構成環狀有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可以為羰基碳。

【0352】 當離子性化合物（Y）在陰離子部具有由-SF₄R 表示的基團時，通式（N3）中，R^{N5} 及 R^{N6} 中的至少一個表示具有由-SF₄R 表示之基團的有機基。

【0353】 <疏水性樹脂（D）>

本發明之組成物，可以進一步含有與樹脂（A）相異的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏向存在於光阻膜之表面，但與界面活性劑

相異，其分子內並非一定要具有親水基，亦可以無助於極性物質及非極性物質的均勻混合。

作為經添加疏水性樹脂而帶來的效果，可舉出控制光阻膜表面相對於水的靜態及動態之接觸角，以及抑制逸氣。

【0354】 從對膜表層偏在化之觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子、及包含於樹脂的側鏈部分之 CH_3 部分結構中之任一種以上，更佳為具有兩種以上。上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

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

【0355】 當本發明之組成物含有疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.01～20.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%。

【0356】 <界面活性劑（E）>

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

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。

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

【0357】 此等界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0358】 當本發明之組成物包含界面活性劑時，界面活性劑的含量，相對於光阻組成物的總固體成分，較佳為 0.0001～2.0 質量%，更佳為 0.0005～1.0 質量%，進一步較佳為 0.1～1.0 質量%。

【0359】 <溶劑（F）>

本發明之組成物較佳為含有溶劑。

溶劑較佳為包含成分 (M1) 及 (M2) 中的至少一者，該成分 (M1) 為丙二醇單烷基醚羧酸酯，該成分 (M2) 為選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯及碳酸伸烷基酯所組成之群組中的至少一者。此外，上述溶劑可以進一步包含成分 (M1) 及 (M2) 之外的成分。

【0360】 從提高光阻組成物的塗佈性和減少圖案的顯影缺陷數量的觀點而言，較佳為將上述溶劑及上述樹脂組合起來。由於上述樹脂的溶解性、沸點及粘度的平衡良好，上述溶劑能夠抑制光阻膜的膜厚不均及旋塗過程中產生析出物等。

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

【0361】 溶劑進一步含有成分 (M1) 及 (M2) 之外之成分時，成分 (M1) 及 (M2) 之外之成分的含量，相對於溶劑之總量，較佳為 5～30 質量%。

【0362】 本發明之組成物中的溶劑之含量，較佳為設定成使固體成分濃度成為 0.5～30 質量%，更佳為成為 1～20 質量%。如此，可進一步提高組成物的塗佈性。

【0363】 此外，所謂固體成分，係除溶劑之外的所有成分，如上所述，意指形成感光化射線性或感放射線性膜之成分。

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

所謂「總固體成分」，係指從本發明之組成物的全部組成中除去溶劑後的成分的總質量。又，所謂「固體成分」，如上所述，係指除去溶劑的

成分，例如在 25°C 下可以為固體，亦可以為液體。

【0364】 <其他添加劑>

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

【0365】 上述「溶解抑制化合物」，係指藉由酸的作用分解而在有機系顯影液中的溶解度降低的、分子量 3000 以下的化合物。

【0366】 本說明書之組成物適合用作 EUV 曝光用感光性組成物。

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

又，作為較佳之一態樣，也可舉出本發明之組成物不含全氟烷基。

【0367】 本發明還涉及以下化合物。

一種銻鹽化合物，其在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示的基團。

在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

【0368】 作為R的鹵素原子及一價的取代基的具體例等，與上述的離子性化合物的具體例相同。

上述銻鹽化合物係上述離子性化合物（Y）的較佳態樣之一。

作為陽離子部，可舉出有機陽離子，具體而言為銻陽離子。作為銻陽離子與由上述式（ZaI）表示的陽離子相同。具體例及較佳態樣亦相同。

上述銻鹽化合物，較佳為在上述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的

化合物。

【0369】 陰離子部並無特別限定，可舉出與上述的本發明之組成物中的光酸產生劑中描述的陰離子X⁻相同者。具體例及較佳態樣亦相同。

又，作為陰離子部還可舉出由下述式（N1）～（N3）中的任一個表示的陰離子。

上述銻鹽化合物，較佳為在上述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的化合物。

【0370】 由上述-SF₄R表示的基團較佳為-SF₅。

又，作為上述銻鹽，還可舉出，在上述的本發明之組成物中的光酸產生劑中所述之化合物（I）和化合物（II）中，相當於上述銻鹽的化合物。

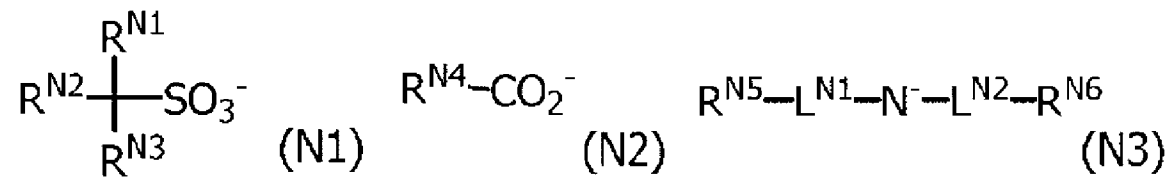
作為上述銻鹽的具體例並無特別限定，可舉出，在上述的本發明之組成物中的光酸產生劑和酸擴散控制劑中舉出的化合物中，相當於上述銻鹽者。

【0371】 又，本發明亦涉及以下化合物。

一種碘鎘鹽化合物，其在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示的基團，其中，陰離子部為由下述通式（N1）～（N3）中的任一個表示的化合物。

在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

【0372】 [化學式72]



【0373】 通式（N1）中，

R^{N1}表示氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、由-SF₄R表示的基

團或有機基。 R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

$R^{N2} \sim R^{N3}$ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、由 $-SF_4R$ 表示的基團或有機基。 R 表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

$R^{N1} \sim R^{N3}$ 可以相互鍵結而形成環。

通式(N2)中，

R^{N4} 表示有機基。

通式(N3)中，

L^{N1} 、 L^{N2} 分別獨立地表示 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 或伸烷基。

R^{N5} 、 R^{N6} 分別獨立地表示有機基。 R^{N5} 、 R^{N6} 可以相互鍵結而形成環。

【0374】 作為 R 的鹵素原子及一價的取代基的具體例等，與上述的離子性化合物的具體例相同。

上述碘鎂鹽化合物係上述離子性化合物(Y)的較佳態樣之一。

【0375】 通式(N1)中作為 R^{N1} 的有機基，可舉出，與上述的本發明之組成物中的通式(N1)中作為 R^{N1} 的有機基相同者，具體例及較佳範圍亦相同。

通式(N2)中作為 R^{N2} 、 R^{N3} 的有機基，分別可舉出與上述的本發明之組成物中的通式(N2)中作為 R^{N2} 、 R^{N3} 的有機基相同者，具體例及較佳範圍亦相同。

通式(N3)中作為 L^{N1} 、 L^{N2} 的伸烷基，分別可舉出與上述的本發明之組成物中的通式(N3)中作為 L^{N1} 、 L^{N2} 的伸烷基相同者，具體例及較佳範圍亦相同。

通式(N3)中作為 R^{N5} 、 R^{N6} 的有機基，分別可舉出與上述的本發明之組成物中的通式(N3)中作為 R^{N5} 、 R^{N6} 的有機基相同者，具體例及較佳範圍亦相同。

圍亦相同。

【0376】 作為陽離子部，可舉出有機陽離子，具體而言為銻陽離子。作為銻陽離子與由上述式（ZaI）表示的陽離子相同。具體例及較佳態樣亦相同。

上述碘鎢鹽化合物，較佳為在上述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的化合物。

又，上述碘鎢鹽化合物，較佳為在上述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的化合物。

由上述-SF₄R表示的基團較佳為-SF₅。

作為上述碘鎢鹽的具體例並無特別限定，可舉出，在上述的本發明之組成物中的光酸產生劑和酸擴散控制劑中舉出的化合物中，相當於上述碘鎢鹽者。

【0377】 又，本發明亦涉及以下化合物。

在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示之基團的碘鎢鹽化合物。

在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

【0378】 作為R的鹵素原子及一價的取代基的具體例等，與上述的離子性化合物中的具體例相同。

上述碘鎢鹽化合物係上述離子性化合物（Y）的較佳態樣之一。

作為陽離子部，可舉出有機陽離子，具體而言為銻陽離子。作為銻陽離子與由上述式（ZaI）表示的陽離子相同。具體例及較佳態樣亦相同。

上述碘鎢鹽化合物，較佳為在上述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的化合物。

陰離子部並無特別限定，可舉出，與上述的本發明之組成物中的光酸

產生劑中描述的陰離子 X^- 相同者。具體例及較佳態樣亦相同。

又，上述碘鎔鹽化合物，較佳為在上述陰離子部具有由 $-SF_4R$ 表示之基團的化合物。

又，作為上述碘鎔鹽，還可舉出，在上述本發明之組成物中的光酸產生劑中所述之化合物（I）和化合物（II）中，相當於上述碘鎔鹽的化合物。

作為上述碘鎔鹽的具體例並無特別限定，可舉出，在上述的本發明之組成物中的光酸產生劑和酸擴散控制劑中舉出的化合物中，相當於上述碘鎔鹽者。

【0379】 <感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法>

使用上述組成物的圖案形成方法之步驟並無特別限制，較佳為具有以下製程。

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

製程2：對上述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程

製程3：用顯影液對曝光後的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影之製程

以下，將對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0380】 （製程1：感光化射線性或感放射線性膜形成製程）

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

【0381】 作為由感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜（較佳為光阻膜）之方法，例如，可舉出將本發明之組成物塗佈到基板上之方法。

此外，較佳為在塗佈之前視需要用過濾器過濾本發明之組成物。過濾器之孔徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。還較佳為組合使用具有此等孔徑的過濾器進行過濾。過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0382】 本發明之組成物可藉由旋轉器或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈到諸如用於製造積體電路元件的基板（例如，矽、二氧化矽塗層）上。塗佈方法較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。使用旋轉器進行旋轉塗佈時的旋轉速度較佳為 $1000\sim 3000\text{rpm}$ 。

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

【0383】 作為乾燥方法，例如，可舉出藉由加熱進行乾燥之方法。加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備之裝置實施，亦可以使用熱板等實施。加熱溫度較佳為 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，進一步較佳為 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。加熱時間較佳為 $30\sim 1000$ 秒鐘，更佳為 $60\sim 800$ 秒鐘，進一步較佳為 $60\sim 600$ 秒鐘。

【0384】 感光化射線性或感放射線性膜之膜厚並無特別限制，但從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，較佳為 $10\sim 120\text{nm}$ 。其中，在設為 EUV 曝光之情況下，作為感光化射線性或感放射線性膜之膜厚，更佳為 $10\sim 65\text{nm}$ ，進一步較佳為 $15\sim 50\text{nm}$ 。在設為 ArF 浸漬曝光之情況下，作為感光化射線性或感放射線性膜之膜厚，更佳為 $10\sim 120\text{nm}$ ，進一步較佳為 $15\sim 90\text{nm}$ 。

【0385】 此外，可以使用頂塗層組成物在感光化射線性或感放射線性膜的上層形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為不與感光化射線性或感放射線性膜混合，而且能夠均勻地塗佈於感光化射線性或感放射線性膜上層。頂塗層並無特別限定，可藉由先前公知的方法來形成先前公知的頂塗層，例如，可根據日本特開 2014-059543 號公報之段落[0072]～[0082]中之記載來形成頂塗層。

例如，較佳為在感光化射線性或感放射線性膜上形成諸如日本特開 2013-61648 號公報中所記載的包含鹼性化合物之頂塗層。頂塗層所能包含的鹼性化合物的具體例，可舉出光阻組成物可以包含的鹼性化合物。

頂塗層亦較佳為包含含有至少一個選自由醚鍵、硫醚鍵、羥基、硫醇基、羰基鍵及酯鍵所組成之群組中的基團或鍵的化合物。

【0386】 （製程 2：曝光製程）

製程 2 係對感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程。

作為曝光之方法，可舉出經由規定的遮罩對所形成的感光化射線性或感放射線性膜照射光化射線或放射線之方法。

作為光化射線或放射線，可舉出紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 射線、及電子束，較佳為 250nm 以下、更佳為 220nm 以下、特佳為 1～200nm 之波長的遠紫外光，具體而言，可舉出 KrF 準分子雷射（248nm）、ArF 準分子雷射（193nm）、F₂ 準分子雷射（157nm）、EUV（13.5nm）、X 射線、及電子束。

【0387】 較佳為在曝光後且進行顯影之前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤可促進曝光部的反應，從而使感度及圖案形狀更加良好。

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

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

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備之裝置實施，亦可以使用熱板等進行。

該製程亦稱為曝光後烘烤。

【0388】 （製程 3：顯影製程）

製程 3 係使用顯影液，對曝光之感光化射線性或感放射線性膜進行顯影並形成圖案之製程。

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

【0389】 作為顯影方法，例如，可舉出將基板浸漬於填滿顯影液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、藉由表面張力使顯影液堆積在基板表面並靜置一定時間從而進行顯影之方法（覆液法（puddle method））、向基板表面噴霧顯影液之方法（噴塗法）、及在以一定速度旋轉的基板上使顯影液噴出噴嘴一邊以一定速度掃描一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

又，在進行顯影的製程之後，亦可以實施一邊置換為其他溶劑一邊停止顯影之製程。

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

顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0390】 鹼性顯影液，較佳為使用含有鹼之鹼性水溶液。鹼性水溶液之種類並無特別限制，例如，可舉出包含以四甲基氫氧化銨為代表的四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺、或環狀胺等的鹼性水溶液。其中，鹼性顯影液較佳為以四甲基氫氧化銨（TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。可以向鹼性顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液的鹼濃度通常較佳為 0.1～20 質量%。鹼性顯影液的 pH 通常較佳

為 10.0~15.0。

【0391】 有機系顯影液較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、及烴系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0392】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述之外的溶劑或水混合。作為顯影液整體之含水率較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水。

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

【0393】 （其他製程）

上述圖案形成方法較佳為在製程 3 之後包括用沖洗液清洗之製程。

【0394】 作為在用鹼性顯影液顯影的製程之後的沖洗製程中所使用的沖洗液，例如，可舉出純水。此外，可以在純水中添加適量的界面活性劑。亦可以在沖洗液中添加適量的界面活性劑。

【0395】 在使用了有機系顯影液之顯影製程後的沖洗製程中所使用的沖洗液，只要係不溶解圖案者即可，並無特別限制，可使用包含一般有機溶劑之溶液。沖洗液較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的沖洗液。

【0396】 沖洗製程之方法並無特別限定，例如，可舉出向以一定速度旋轉的基板上持續噴出沖洗液之方法（旋轉塗佈法）、將基板浸漬於充滿沖洗液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、及向基板表面噴霧沖洗液之方

法（噴塗法）。

又，圖案形成方法可以在沖洗製程之後包括加熱製程（Post Bake）。藉由本製程，殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及沖洗液藉由烘烤而被去除。又，藉由本製程，亦具有使光阻圖案退火、圖案的表面粗糙度得到改善之效果。沖洗製程之後的加熱製程通常在 $40 \sim 250^{\circ}\text{C}$ （較佳為 $90 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ）下、通常進行 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0397】 又，可以將所形成之圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。亦即，可以將製程 3 中所形成之圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，並在基板上形成圖案。

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

【0398】 本發明之組成物及本說明書之圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，溶劑、顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等）較佳為不含有金屬等雜質。此等材料中所包含的雜質含量較佳為 1 質量 ppm 以下，更佳為 10 質量 ppb 以下，進一步較佳為 100 質量 ppt 以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。在此，作為金屬雜質，例如，可舉出 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W 及 Zn。

【0399】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器進行過濾之方法。在國際公開第 2020/004306 號之段落[0321]中記載了使用過濾器進行過濾的細節。

【0400】 作為減少各種材料中所包含的金屬等雜質之方法，例如，可

舉出選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料之方法、對構成各種材料的原料進行過濾器過濾之方法、及利用 TEFLON（註冊商標）在裝置內形成內襯等而在儘可能抑制污染的條件下進行蒸餾之方法等。

【0401】 除過濾器過濾之外，還可以利用吸附材料去除雜質，亦可以將過濾器過濾和吸附材料組合使用。作為吸附材料，可使用公知的吸附材料，例如，可使用矽膠及沸石等無機系吸附材料、以及活性碳等有機系吸附材料。為了減少上述各種材料中所包含的金屬等雜質，需要在製造製程中防止金屬雜質的混入。關於金屬雜質是否已從製造裝置中充分去除，可藉由測定用於清洗製造裝置的清洗液中所包含的金屬成分之含量來確認。使用後的清洗液中所包含的金屬成分的含量，較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion，萬億分之一）以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。

【0402】 沖洗液等有機系處理液中，可以添加導電性化合物，以防止伴隨靜電帶電及隨後產生的靜電放電，藥液配管及各種部件（過濾器、O 型環、及管等）出現故障。導電性化合物並無特別限制，例如，可舉出甲醇。添加量並無特別限制，但從維持較佳顯影特性或沖洗特性之觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。下限並無特別限制，較佳為 0.01 質量%以上。

作為藥液配管，例如，可使用 SUS（不銹鋼）、或塗覆有已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯或者氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）之各種配管。同樣，對於過濾器及 O 型環，亦可使用已施加防帶電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）。

【0403】 <電子元件的製造方法>

本說明書還涉及包含上述圖案形成方法的電子元件的製造方法、及藉

由該製造方法製造的電子元件。

作為本說明書之電子元件的較佳態樣，可舉出搭載於電氣電子機器（家電、OA（Office Automation，辦公自動化）、媒體相關機器、光學用機器及通信機器等）之態樣。

[實施例]

【0404】 以下基於實施例對本發明進行更詳細的說明。以下的實施例中所示的材料、使用量、比率、處理內容及處理步驟等，只要不脫離本發明之主旨，可以適當變更。因此，本發明之範圍不應被如下所示之實施例限定性地解釋。

【0405】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之各種成分]

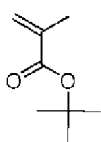
<樹脂（A）>

作為樹脂（A），使用了樹脂 A-1～A-35。

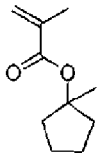
表 1 示出每個樹脂中所包含的各重複單元的含量（莫耳%）、重量平均分子量（Mw）及分散度（Mw/Mn）。重複單元之含量為各樹脂所包含的各重複單元相對於所有重複單元的比率（莫耳比）。各重複單元藉由對應的單體之結構示出。

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

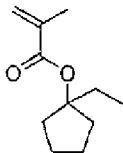
【0406】 [表 1]



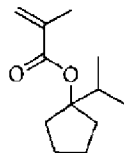
MA-1



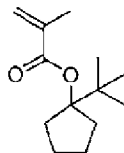
MA-2



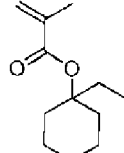
MA-3



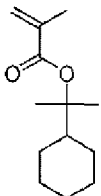
MA-4



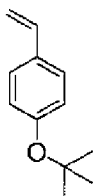
MA-5



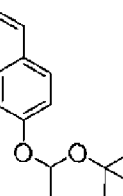
MA-6



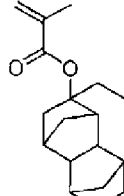
MA-7



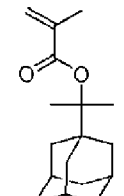
MA-8



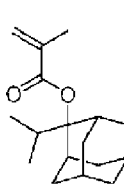
MA-9



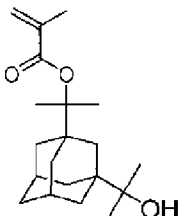
MA-10



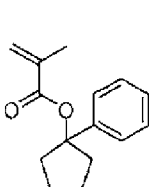
MA-11



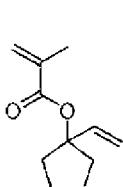
MA-12



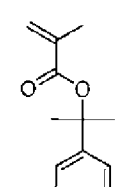
MA-13



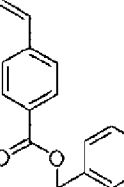
MA-14



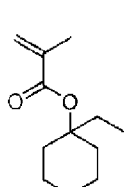
MA-15



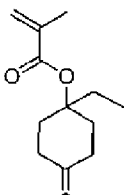
MA-16



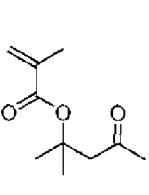
MA-17



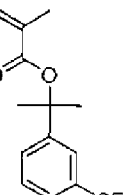
MA-18



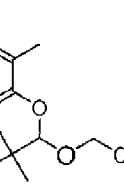
MA-19



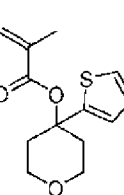
MA-20



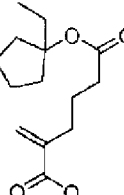
MA-21



MA-22

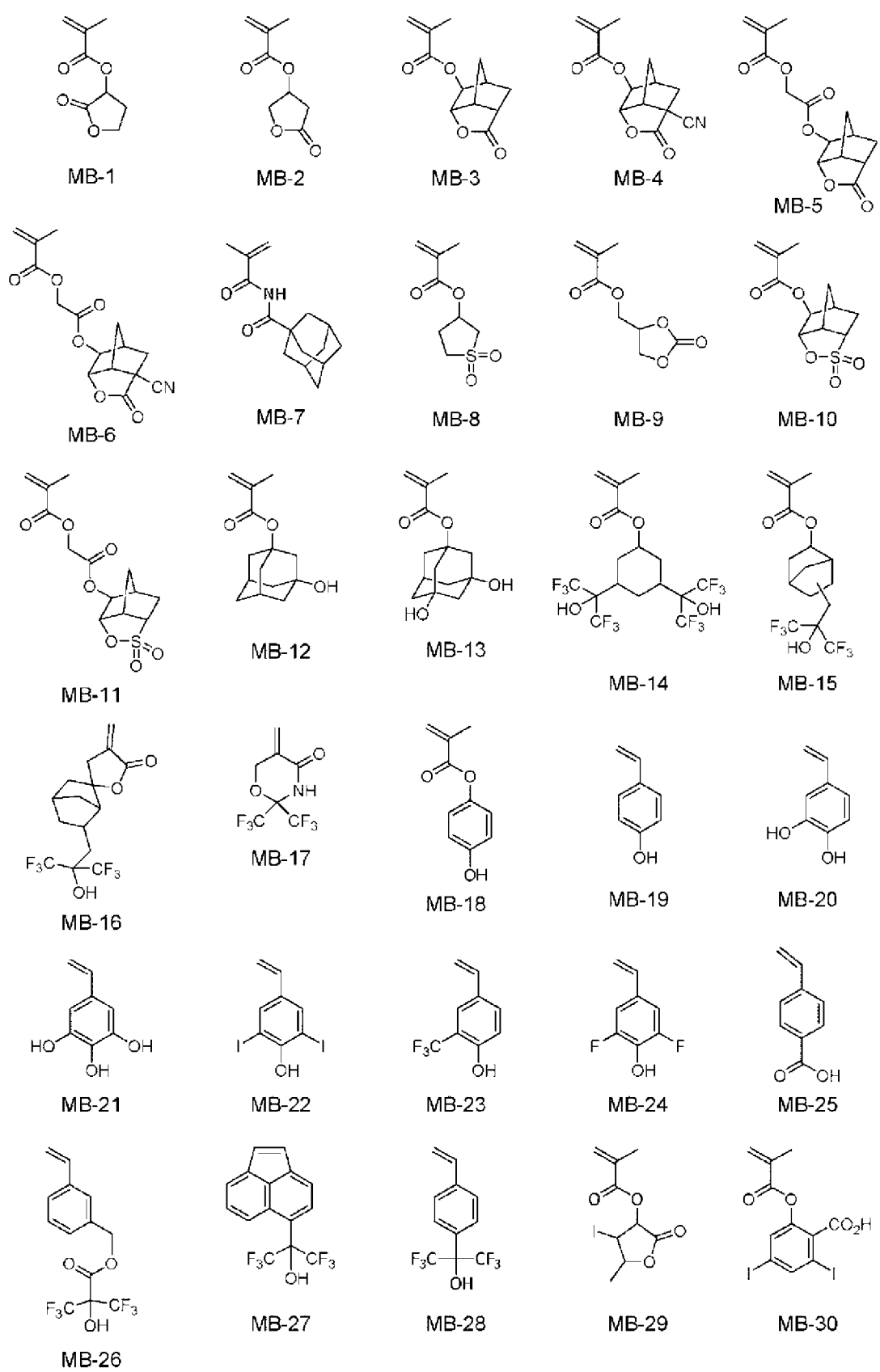


MA-23

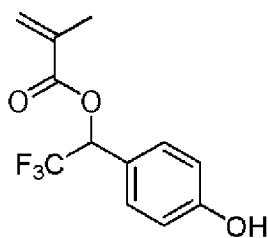


MA-24

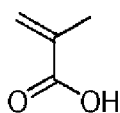
【0409】 [化學式 74]



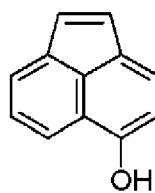
【0410】 [化學式 75]



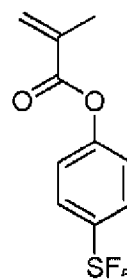
MB-31



MB-32



MB-33



MB-34

【0411】 [樹脂A-1的合成]

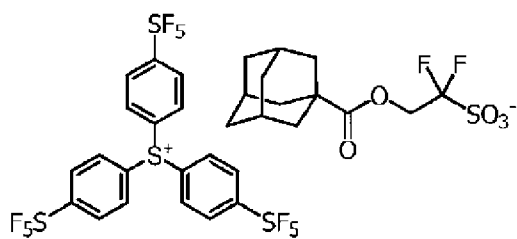
在氮氣流下將丙二醇單甲醚乙酸酯（28g）加熱至80℃。一邊攪拌該液體，一邊經6小時滴加由MA-16表示的單體（30g）、由MB-10表示的單體（38g）、丙二醇單甲醚乙酸酯（112g）、及2，2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士軟片和光純藥（股）製〕（5.7g）的混合溶液，得到了反應液。滴加結束後，將反應液在80℃下進一步攪拌2小時。將所得到的反應液冷卻後，用大量的庚烷和乙酸乙酯的混合溶劑（庚烷:乙酸乙酯=9:1，質量比）進行再沉澱，然後過濾，真空乾燥所得到的固體，由此得到了58g樹脂A-1。藉由所得到的樹脂A-1的GPC（載體：四氫呋喃（THF））求得的重量平均分子量（ M_w ：聚苯乙烯換算）為8500，分散度（ M_w/M_n ）為1.60。藉由 ^{13}C -NMR（nuclear magnetic resonance，核磁共振）測定的重複單元之含量莫耳比為50/50。

【0412】 以與上述相同的方式合成實施例中使用的其他樹脂（A）。

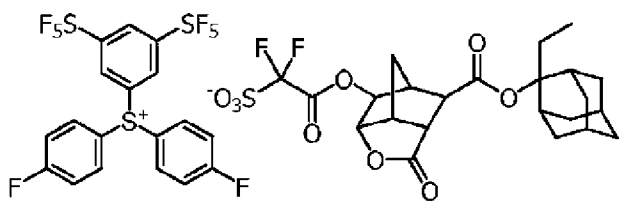
【0413】 [光酸產生劑]

以下示出所使用的光酸產生劑的結構。

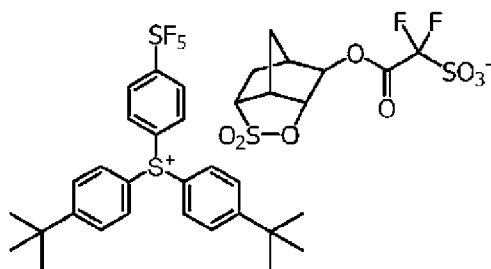
【0414】 [化學式76]



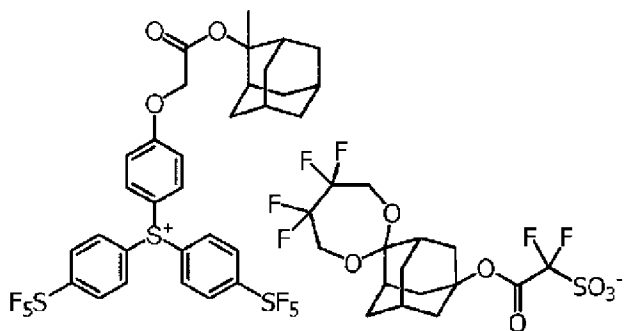
(I)-1



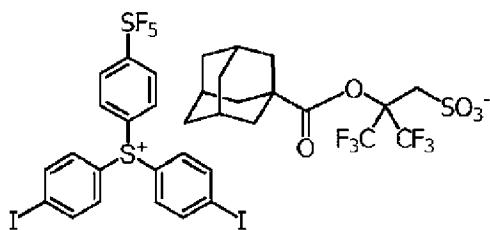
(I)-2



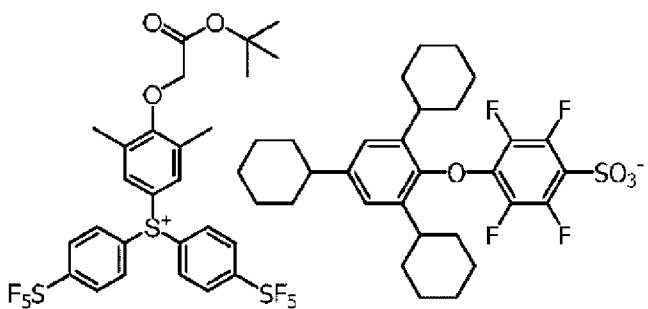
(I)-3



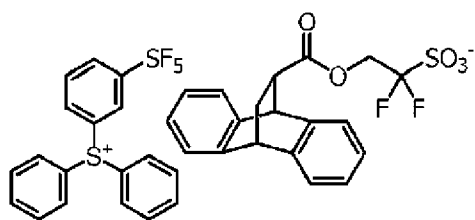
(I)-4



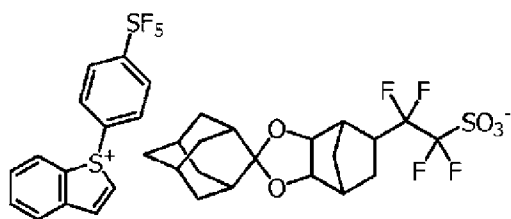
(I)-5



(I)-6

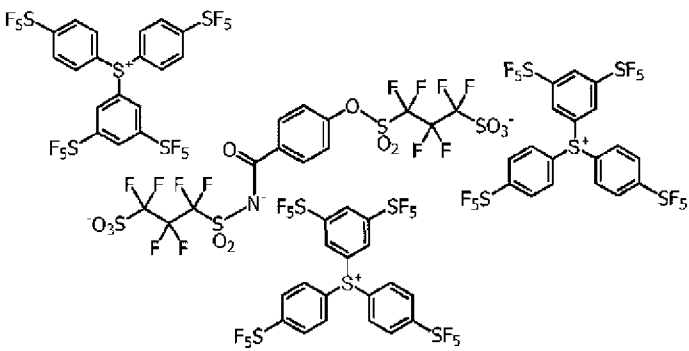


(I)-7

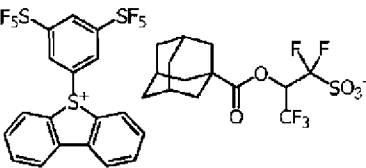


(I)-8

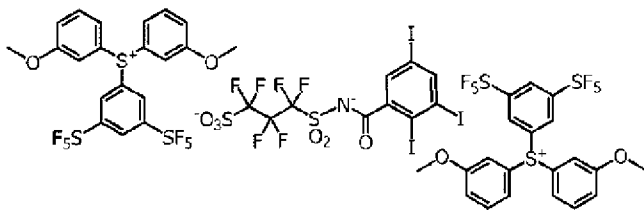
【0415】 [化學式77]



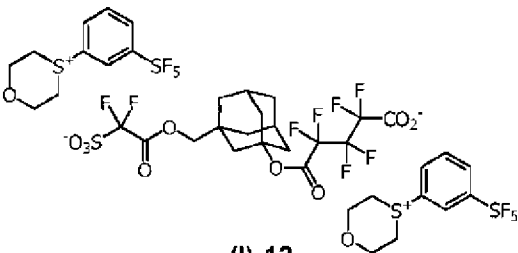
(I)-9



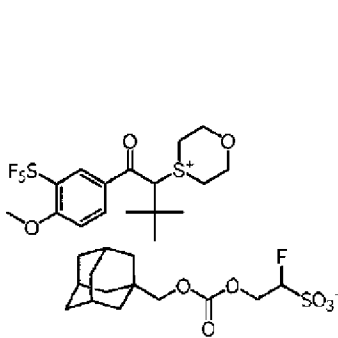
(I)-10



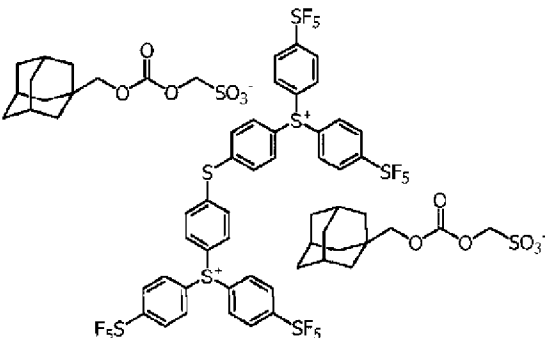
(I)-11



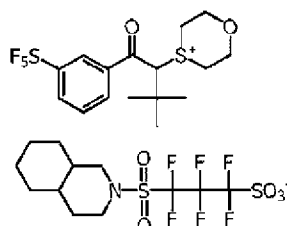
(I)-12



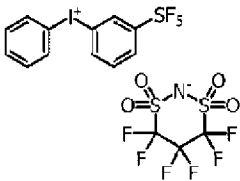
(I)-13



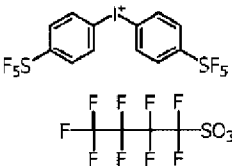
(I)-14



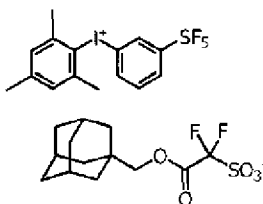
(I)-15



(I)-16

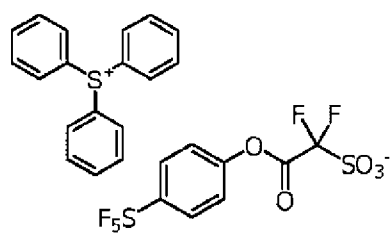


(I)-17

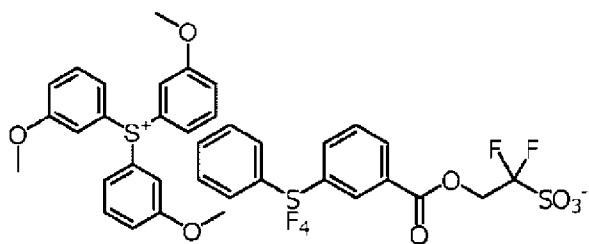


(I)-18

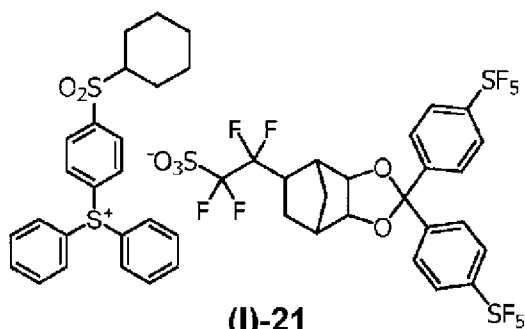
【0416】 [化學式78]



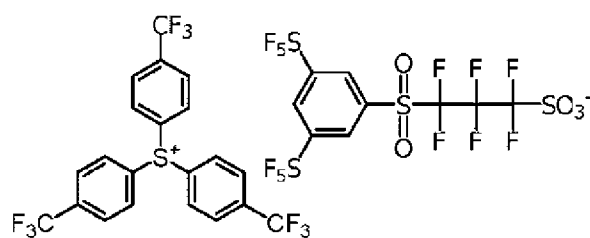
(I)-19



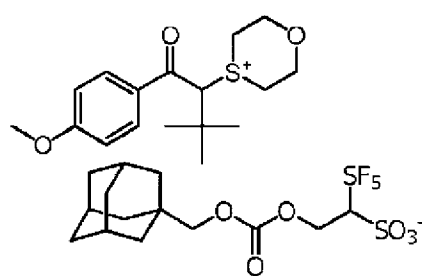
(I)-20



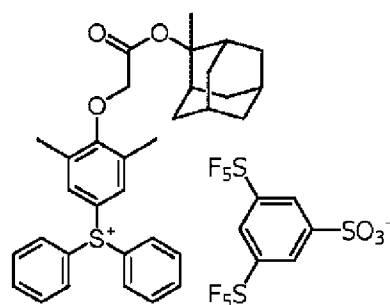
(I)-21



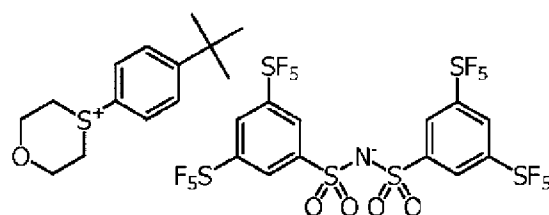
(I)-22



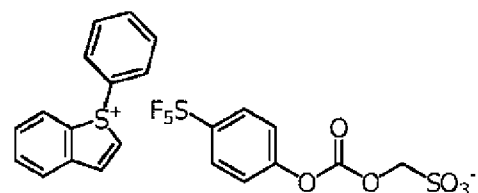
(I)-23



(I)-24

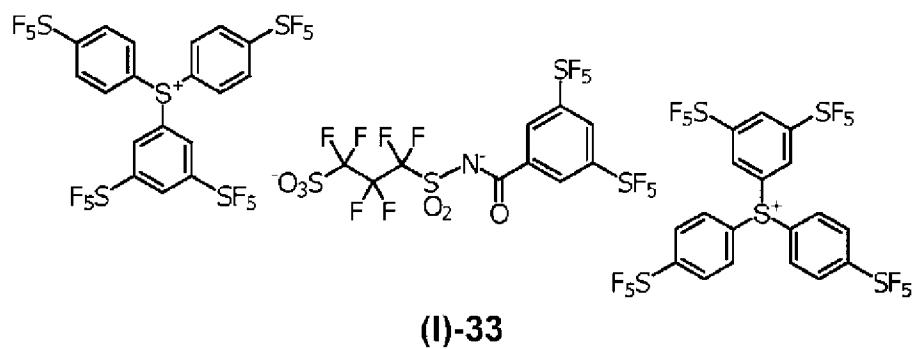
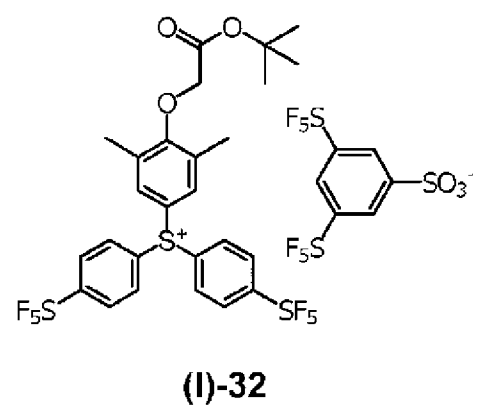
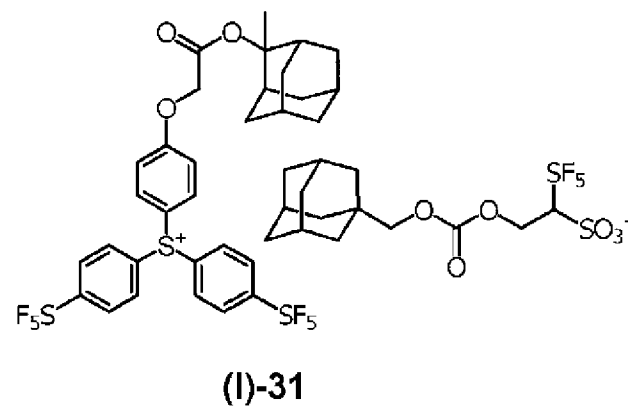
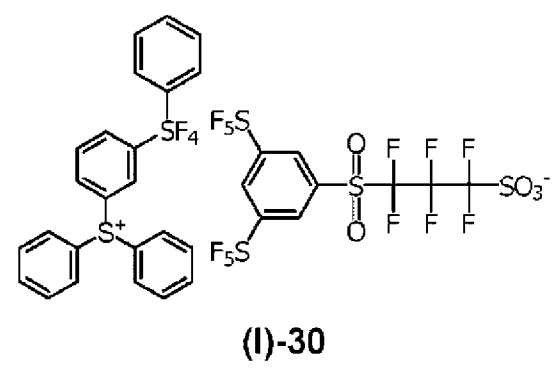
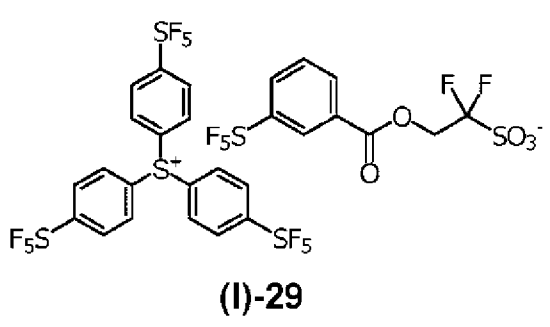
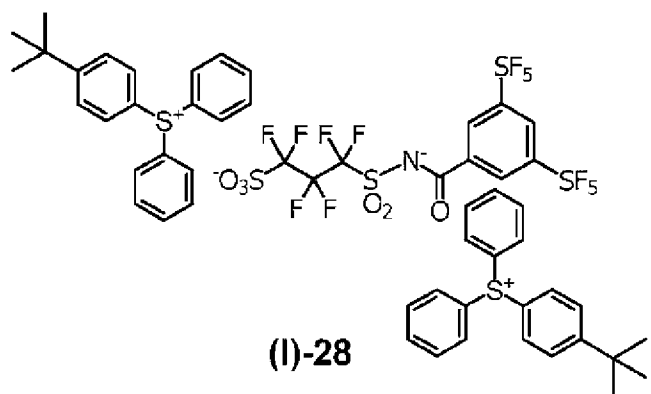
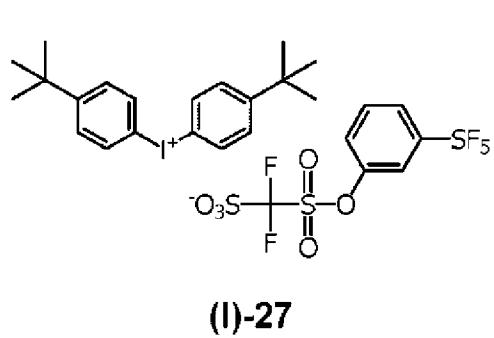


(I)-25

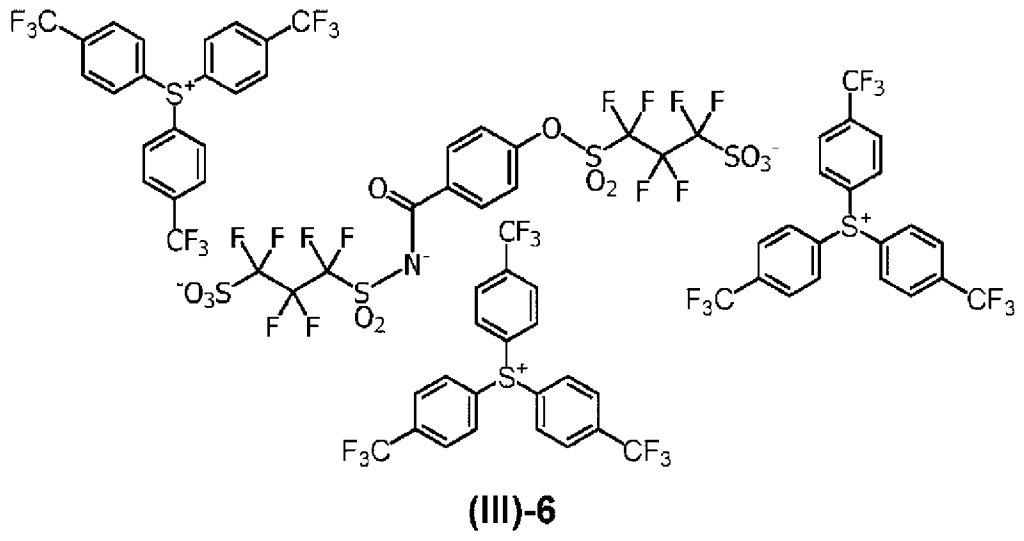
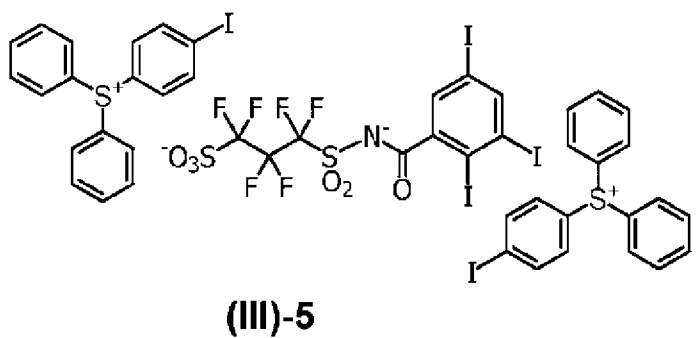
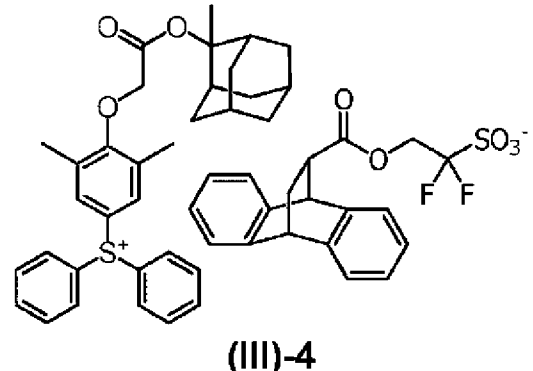
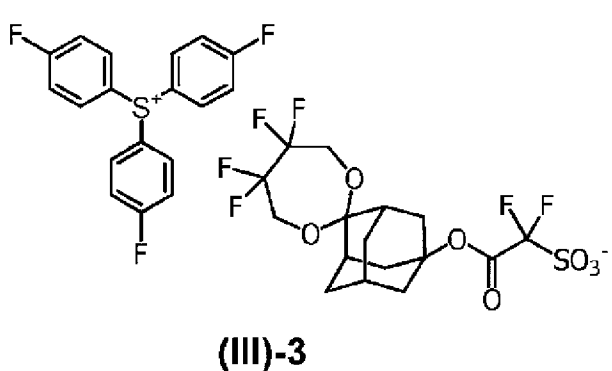
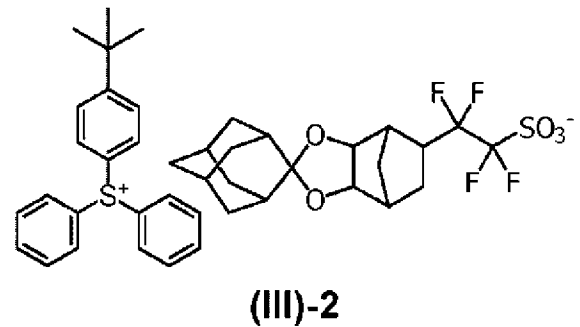
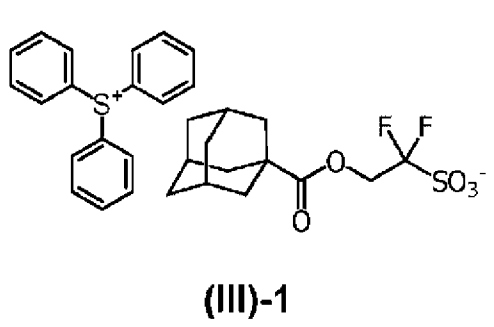


(I)-26

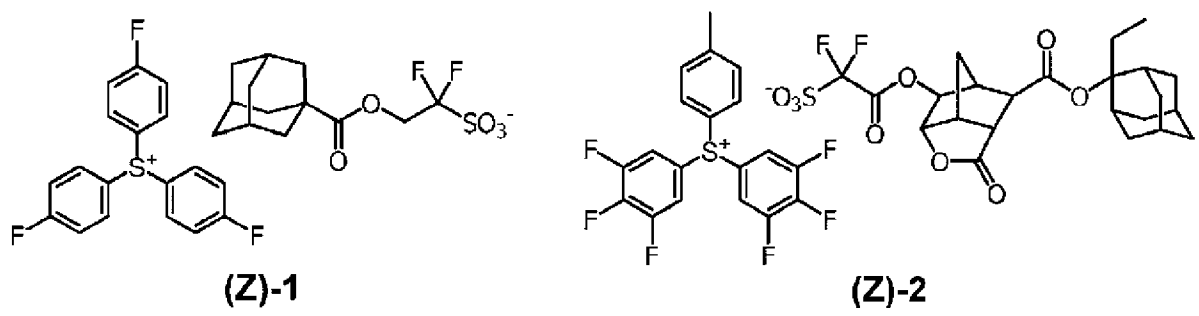
【0417】 [化學式79]



【0418】 [化學式80]



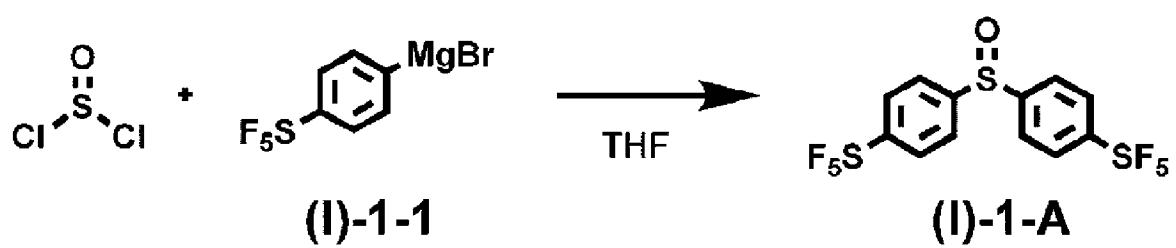
【0419】 [化學式81]



【0420】 (化合物(I)-1的合成)

(1) 化合物(I)-1-A的合成

【0421】 [化學式82]



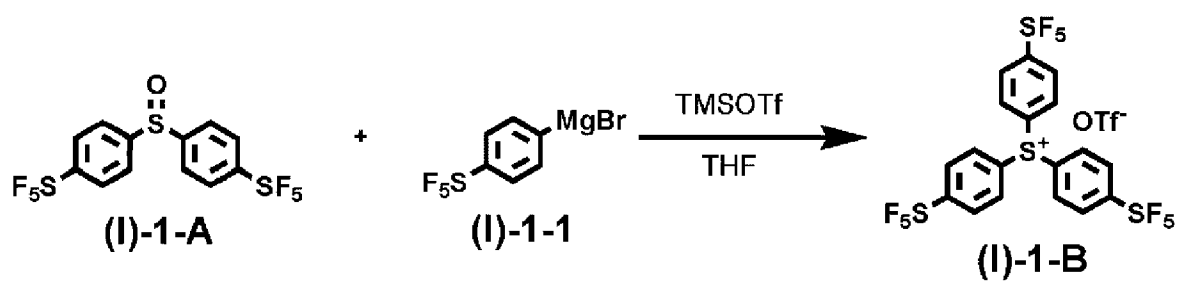
【0422】 將鎂（18.0g）加入到四氫呋喃（500mL）中，得到了混合物。將4-溴苯基五氟化硫（190.6g）滴加到所得到的混合物中。之後，將上述混合物攪拌1小時，製備了(I)-1-1。

將亞硫醯氯（37.7g）添加到四氫呋喃（THF）（500mL）中，得到了混合液。將所得到的混合液冷卻至0℃，將先製備的(I)-1-1滴加到上述混合液中。將上述混合液攪拌1小時後，將1N鹽酸（600mL）添加到上述混合液中，同時將上述混合液的溫度保持在0℃。

用乙酸乙酯（600mL）萃取了在上述混合液中生成的反應產物。將所得到的有機相用飽和碳酸氫鈉水溶液（500mL）及水（500mL）清洗，之後，將溶媒從上述有機相蒸中餾去。藉由將所得到的濃縮物用己烷（300mL）清洗、過濾，得到了過濾物(I)-1-A（71.9g）（產率50%）。

【0423】 (2) 化合物(I)-1-B的合成

【0424】 [化學式83]



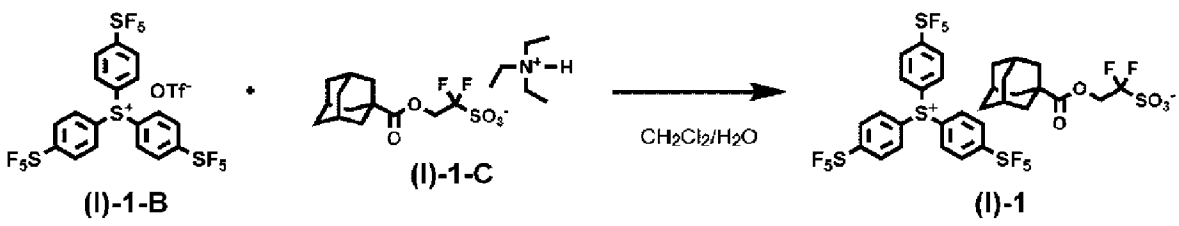
【0425】 將鎂（5.0g）添加到四氫呋喃（170mL）中，得到了混合物。將4-溴苯基五氟化硫（50.2g）滴加到所得到的混合物中。之後，將上述混合物攪拌1小時，製備了(I)-1-1。

將上述(I)-1-A（26.9g）添加到四氫呋喃（170mL）中，得到了混合液。將所得到的混合液冷卻至0℃，並將三甲基甲矽烷基三氟甲磺酸酯（TMSOTf）（91.9g）滴加到上述混合液中。接著，將先製備的(I)-1-1滴加到上述混合液中之後，再將上述混合液攪拌1小時。

向上述混合液中添加水（500mL），同時將上述混合液的溫度保持在0℃，並用二氯甲烷（500mL）萃取了在上述混合液中生成的反應產物。用水（500mL）清洗所得到的有機相，之後，將溶媒從上述有機相中餾去。藉由將所得到的濃縮物用二異丙醚（300mL）清洗、過濾，得到了過濾物(I)-1-B（19.4g）（產率47%）。

【0426】 （3）化合物(I)-1的合成

【0427】 [化學式84]



【0428】 將二氯甲烷（150mL）和水（150mL）進行混合，得到了混合液。將(I)-1-B（10.0g）及(I)-1-C（6.63g）添加到上述混合液中。將上述

混合液攪拌1小時後，從上述混合液中去除水相。用0.01N鹽酸（100mL）和水（100mL）清洗剩餘的有機相。將溶媒從上述有機相中餾去，得到了(I)-1（14.7g）（產率98%）。

對所得到的(I)-1進行¹H NMR測定。

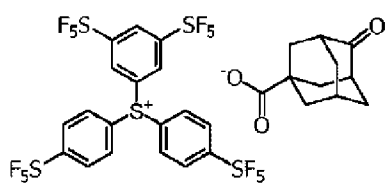
¹H NMR (400MHz, 丙酮-d₆) δ 1.71-1.79 (m, 6H), 1.93-1.94 (m, 6H), 2.01 (s, 3H), 4.65 (d, J=15.2 Hz, 2H), 8.19 (d, J=8.5Hz, 6H), 8.39 (d, J=8.5Hz, 6H)。

【0429】 以與上述同樣的方式對實施例中使用的其他光酸產生劑進行了合成。

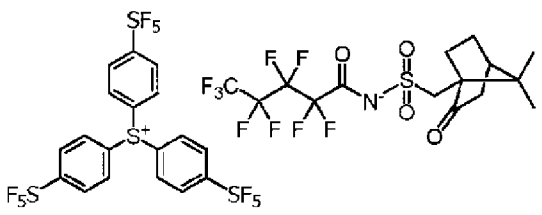
【0430】 〔酸擴散控制劑〕

以下示出所使用之酸擴散控制劑的結構。

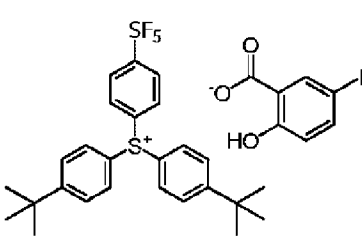
【0431】 [化學式85]



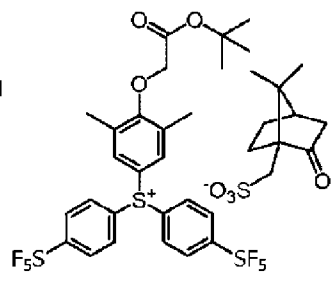
(II)-1



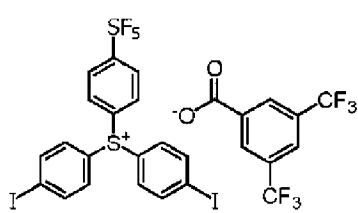
(II)-2



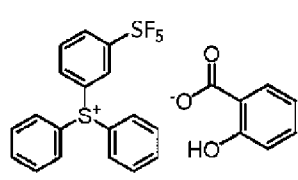
(II)-3



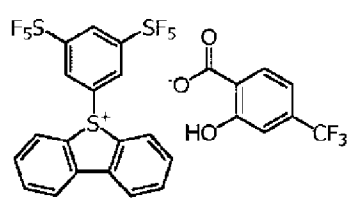
(II)-4



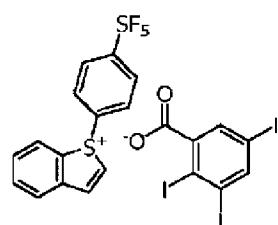
(II)-5



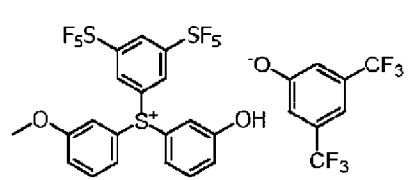
(II)-6



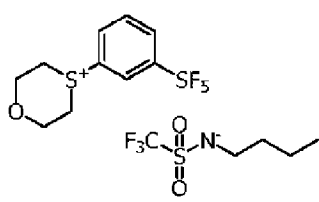
(II)-7



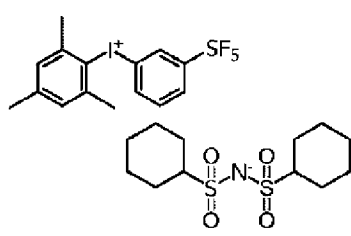
(II)-8



(II)-9

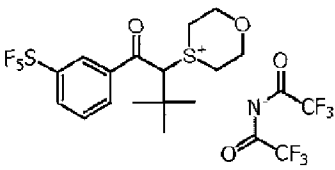


(II)-10

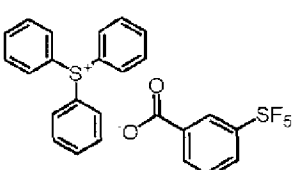


(II)-11

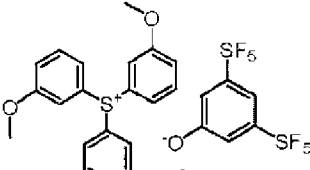
【0432】 [化學式86]



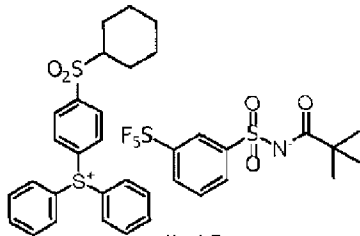
(II)-12



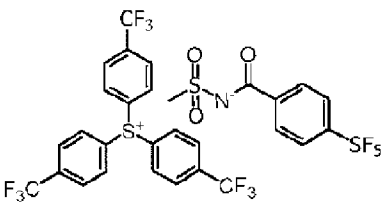
(II)-13



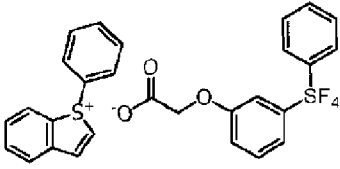
(II)-14



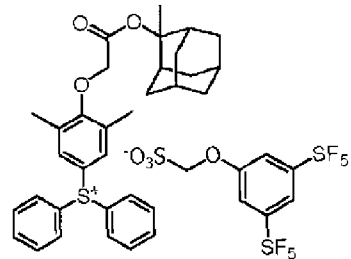
(II)-15



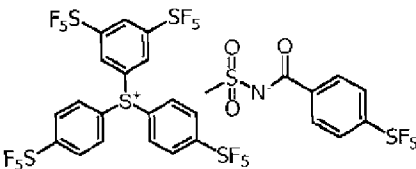
(II)-16



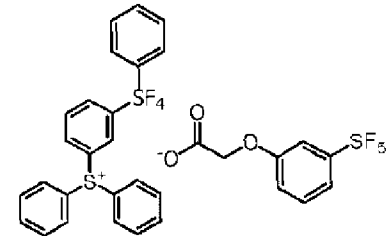
(II)-17



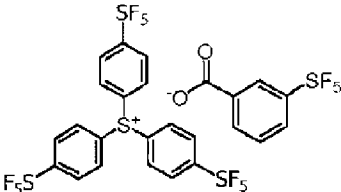
(II)-18



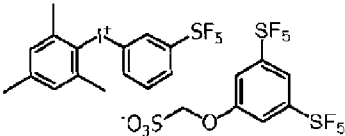
(II)-19



(II)-20

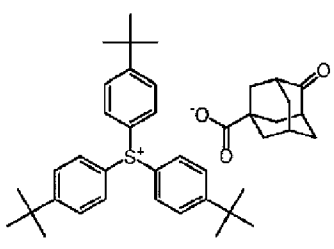


(II)-21

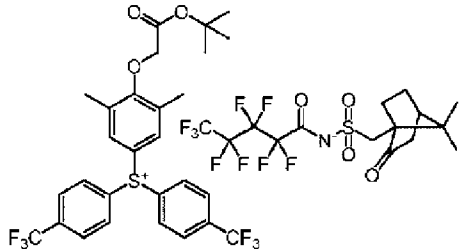


(II)-22

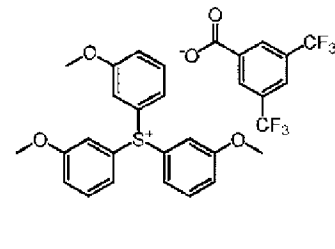
【0433】 [化學式87]



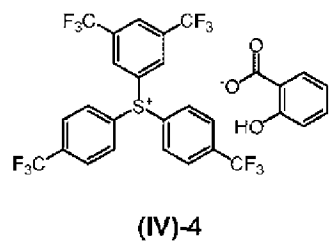
(IV)-1



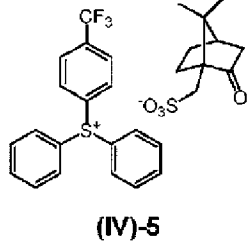
(IV)-2



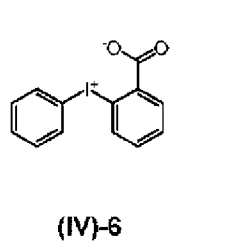
(IV)-3



(IV)-4

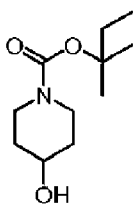


(IV)-5

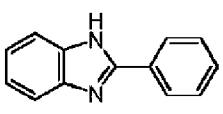


(IV)-6

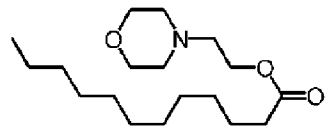
【0434】 [化學式88]



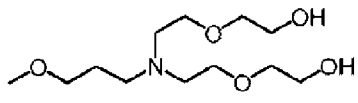
B-1



B-2



B-3



B-4

【0435】 [(Y) 離子性化合物]

上述化合物(I)-1～(I)-33及(II)-1～(II)-22為離子性化合物 (Y)。

此外，上述化合物(III)-1～(III)-6、(IV)-1～(IV)-6及(Z)-1～(Z)-2並非為離子性化合物 (Y)。

【0436】 [疏水性樹脂]

用作疏水性樹脂的樹脂C-1～C-8的結構式如下所示。

表2示出每個樹脂中所包含的各重複單元之含量 (莫耳%)、重量平均分子量 (Mw) 及分散度 (Mw/Mn)。重複單元之含量係各樹脂所包含的各重複單元相對於全部重複單元之比率 (莫耳比)。表2所示的重複單元之含量值分別自以下示出之結構式的左側起依次對應。各重複單元藉由對應的



【0440】〔界面活性劑〕

以下示出所使用的界面活性劑。

E-1：MEGAFAC F176（DIC（股）製、氟系界面活性劑）。

E-2：MEGAFAC R08（DIC（股）製、氟及矽系界面活性劑）。

E-3：PF656（OMNOVA公司製，氟系界面活性劑）

【0441】〔溶劑〕

以下示出所使用的溶劑。

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：碳酸丙烯酯

【0442】 [光阻組成物的製備]

將表3～5所示的成分混合成使固體成分濃度成為2.0質量%。接著，使所得到的混合液按照首先通過孔徑為50nm的聚乙烯製過濾器，其次通過孔徑為10nm的尼龍製過濾器，最後通過孔徑為5nm的聚乙烯製過濾器的順序進行過濾，由此製備了光阻組成物（Re-1～Re-73、Re-C1～Re-C2）。

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

在表3～5中，「質量%」欄示出各成分相對於光阻組成物中的總固體成分之含量（質量%）。

【0446】 <實施例1-1～1-73、比較例1-1～1-2>

〔EUV曝光、鹼性水溶液顯影〕

將下層膜形成用組成物AL412（Brewer Science公司製）塗佈於直徑為12英尺的矽晶圓上，並在205℃下烘烤60秒鐘，形成膜厚20nm的基底膜。在基底膜上塗佈表3～5所示的光阻組成物，並在100℃下烘烤60秒鐘，形成膜厚30nm的光阻膜。

使用EUV曝光裝置（Exitech公司製造，Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupole, outer sigma 0.68, inner sigma 0.36）對具有所得到的光阻膜的矽晶圓進行圖案照射，使所得到的圖案的**平均線寬**為20nm。此外，作為標線片（reticle），使用線尺寸為20nm、且線:空間=1:1的遮罩。

曝光後的光阻膜在90℃下烘烤60秒鐘，用四甲基氫氧化銨水溶液（2.38質量%）顯影30秒鐘，然後用純水沖洗30秒鐘。之後，將其旋轉乾燥得到了正型圖案。

【0447】 〔評價〕

<圖案形狀>

利用測長掃描型電子顯微鏡（SEM，日立製作所公司製S-9380II）觀察得到的圖案的截面形狀，並測定了光阻圖案之底部的圖案線寬**Lb**和光阻圖案之上部的圖案線寬**La**。以**Lb/La**的值作為指標，按照下述標準評價了圖案形狀的截面矩形性。AA最好，E最差。從實用性觀點而言，期望為C以上之評價。

AA： $1.00 \leq (Lb/La) \leq 1.01$

A： $1.01 < (Lb/La) \leq 1.02$

B： $1.02 < (Lb/La) \leq 1.03$

C： $1.03 < (Lb/La) \leq 1.04$

D : 1.04<(Lb/La)<1.05

E : 1.05<(Lb/La)

結果示於表6。

[(048)] 表6

表4	光阻組成物	圖案形狀	表4(繼續)	光阻組成物	圖案形狀
實施例 1-1	Re-1	AA	實施例 1-41	Re-41	AA
實施例 1-2	Re-2	AA	實施例 1-42	Re-42	AA
實施例 1-3	Re-3	AA	實施例 1-43	Re-43	AA
實施例 1-4	Re-4	AA	實施例 1-44	Re-44	AA
實施例 1-5	Re-5	AA	實施例 1-45	Re-45	AA
實施例 1-6	Re-6	AA	實施例 1-46	Re-46	AA
實施例 1-7	Re-7	AA	實施例 1-47	Re-47	AA
實施例 1-8	Re-8	AA	實施例 1-48	Re-48	AA
實施例 1-9	Re-9	AA	實施例 1-49	Re-49	AA
實施例 1-10	Re-10	AA	實施例 1-50	Re-50	AA
實施例 1-11	Re-11	AA	實施例 1-51	Re-51	AA
實施例 1-12	Re-12	AA	實施例 1-52	Re-52	AA
實施例 1-13	Re-13	AA	實施例 1-53	Re-53	AA
實施例 1-14	Re-14	AA	實施例 1-54	Re-54	AA
實施例 1-15	Re-15	AA	實施例 1-55	Re-55	AA
實施例 1-16	Re-16	AA	實施例 1-56	Re-56	AA
實施例 1-17	Re-17	AA	實施例 1-57	Re-57	AA
實施例 1-18	Re-18	AA	實施例 1-58	Re-58	AA
實施例 1-19	Re-19	AA	實施例 1-59	Re-59	AA
實施例 1-20	Re-20	AA	實施例 1-60	Re-60	AA
實施例 1-21	Re-21	AA	實施例 1-61	Re-61	AA
實施例 1-22	Re-22	AA	實施例 1-62	Re-62	AA
實施例 1-23	Re-23	AA	實施例 1-63	Re-63	AA
實施例 1-24	Re-24	AA	實施例 1-64	Re-64	AA
實施例 1-25	Re-25	AA	實施例 1-65	Re-65	AA
實施例 1-26	Re-26	AA	實施例 1-66	Re-66	AA
實施例 1-27	Re-27	AA	實施例 1-67	Re-67	AA
實施例 1-28	Re-28	AA	實施例 1-68	Re-68	AA
實施例 1-29	Re-29	AA	實施例 1-69	Re-69	AA
實施例 1-30	Re-30	AA	實施例 1-70	Re-70	AA
實施例 1-31	Re-31	AA	實施例 1-71	Re-71	AA
實施例 1-32	Re-32	AA	實施例 1-72	Re-72	AA
實施例 1-33	Re-33	AA	實施例 1-73	Re-73	AA
實施例 1-34	Re-34	AA	比較例 1-1	Re-C1	D
實施例 1-35	Re-35	AA	比較例 1-2	Re-C2	E
實施例 1-36	Re-36	AA	..	..	..
實施例 1-37	Re-37	AA	..	..	..
實施例 1-38	Re-38	AA	..	..	..
實施例 1-39	Re-39	AA	..	..	..
實施例 1-40	Re-40	AA	..	..	..

【0449】 如上述表6所示，確認到當通過鹼顯影形成極微細的圖案時，本發明之光阻組成物的圖案形狀非常優異。另一方面，在比較例的光阻組成物中此性能不夠充分。

【0450】 <實施例2-1～2-73、比較例2-1～2-2>

〔EUV曝光、有機溶劑顯影〕

將下層膜形成用組成物AL412（Brewer Science公司製）塗佈於直徑為12英尺的矽晶圓上，並在205℃下烘烤60秒鐘，形成膜厚20nm的基底膜。在基底膜上塗佈表3～5所示的光阻組成物，並在100℃下烘烤60秒鐘，形成膜厚30nm的光阻膜。

使用EUV曝光裝置（Exitech公司製，Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupole, outer sigma 0.68, inner sigma 0.36）對具有所得到的光阻膜的矽晶圓進行圖案照射，使所得到的圖案的**平均線寬**為20nm。此外，作為標線片（reticle），使用線尺寸為20nm、且線:空間=1:1的遮罩。

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

【0451】 〔評價〕

<圖案形狀>

利用測長掃描型電子顯微鏡（SEM，日立製作所公司製S-9380II）觀察所得到的圖案的截面形狀，並測定了光阻圖案之底部的圖案線寬**Lb**和光阻圖案之上部的圖案線寬**La**。以**La/Lb**的值作為指標，按照下述標準評價了圖案形狀的截面矩形性。AA最好，E最差。從實用性觀點而言，期望為C以上之評價。

AA： $1.00 \leq (Lb/La) \leq 1.01$

A： $1.01 < (La/Lb) \leq 1.02$

B : $1.02 < (La/Lb) \leq 1.03$

C : $1.03 < (La/Lb) \leq 1.04$

D : $1.04 < (La/Lb) \leq 1.05$

E : $1.05 < (La/Lb)$

評價結果示於表7中。

【0452】 [表7]

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有：

樹脂；以及

在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物，

在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

所述離子性化合物為在所述陽離子部具有由-SF₄R 表示之基團的離子性化合物。

【請求項 3】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

所述離子性化合物之所述陽離子部為銻陽離子或碘鎗陽離子。

【請求項 4】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

所述離子性化合物為在所述陰離子部具有由-SF₄R 表示之基團的離子性化合物。

【請求項 5】 如請求項 1 至 4 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

由所述-SF₄R 表示的基團為-SF₅。

【請求項6】 如請求項1至4中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

所述樹脂含有具有酚性羥基的重複單元。

【請求項7】 如請求項1至4中任一項所述之感光化射線性或感放射線性

樹脂組成物，其中，

所述樹脂含有具有選自由內酯基、磺內酯基及碳酸酯基所組成之群組中的至少一種的重複單元。

【請求項8】 一種感光化射線性或感放射線性膜，其由請求項1至7中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成。

【請求項9】 一種圖案形成方法，其具有如下製程：

由請求項1至7中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程；

對所述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程；以及

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

【請求項10】 一種電子元件的製造方法，其包括請求項9所述之圖案形成方法。

【請求項11】 一種銻鹽化合物，其在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示的基團，

在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

【請求項12】 如請求項11所述之化合物，其中，

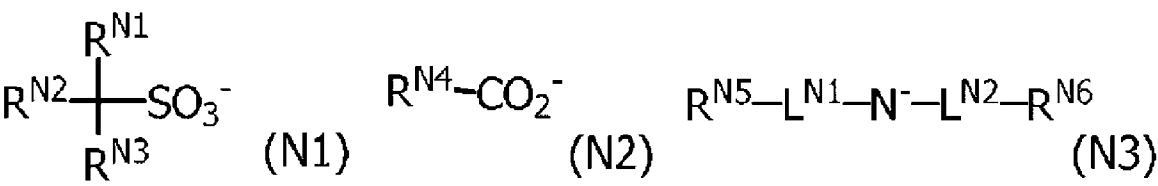
所述銻鹽化合物為在所述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的銻鹽化合物。

【請求項13】 如請求項11或12所述之化合物，其中，

所述銻鹽化合物為在所述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的銻鹽化合物。

【請求項14】 一種碘鎢鹽化合物，其在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示的基團，其中，

陰離子部為由下述通式（N1）～（N3）中的任一個表示的化合物，
在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基，



通式（N1）中，

R^{N1}表示氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、由-SF₄R表示的基團或有機基，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基，

R^{N2}～R^{N3}分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、由-SF₄R表示的基團或有機基，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基，

R^{N1}～R^{N3}可以相互鍵結而形成環，

通式（N2）中，

R^{N4}表示有機基，

通式（N3）中，

L^{N1}、L^{N2}分別獨立地表示-SO₂-、-CO-或伸烷基，

R^{N5}、R^{N6}分別獨立地表示有機基，R^{N5}、R^{N6}可以相互鍵結而形成環。

【請求項15】 如請求項14所述之化合物，其中，

所述碘鎗鹽化合物為在所述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的碘鎗鹽化合物。

【請求項16】 如請求項14或15所述之化合物，其中，

所述碘鎗鹽化合物為在所述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的碘鎗鹽化合物。

【請求項17】 如請求項11、12、14或15中任一項所述之化合物，其中，

由所述-SF₄R表示的基團為-SF₅。

【請求項18】 如請求項13所述之化合物，其中，

由所述-SF₄R表示的基團為-SF₅。

【請求項19】 如請求項16所述之化合物，其中，

由所述-SF₄R表示的基團為-SF₅。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有：

樹脂；以及

在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示之基團的離子性化合物，

在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

所述離子性化合物為在所述陽離子部具有由-SF₄R 表示之基團的離子性化合物。

【請求項 3】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

所述離子性化合物之所述陽離子部為銻陽離子或碘鎗陽離子。

【請求項 4】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

所述離子性化合物為在所述陰離子部具有由-SF₄R 表示之基團的離子性化合物。

【請求項 5】 如請求項 1 至 4 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

由所述-SF₄R 表示的基團為-SF₅。

【請求項6】 如請求項1至4中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，

所述樹脂含有具有酚性羥基的重複單元。

【請求項7】 如請求項1至4中任一項所述之感光化射線性或感放射線性

樹脂組成物，其中，

所述樹脂含有具有選自由內酯基、磺內酯基及碳酸酯基所組成之群組中的至少一種的重複單元。

【請求項8】 一種感光化射線性或感放射線性膜，其由請求項1至7中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成。

【請求項9】 一種圖案形成方法，其具有如下製程：

由請求項1至7中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程；

對所述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程；以及

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

【請求項10】 一種電子元件的製造方法，其包括請求項9所述之圖案形成方法。

【請求項11】 一種銻鹽化合物，其在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示的基團，

在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基。

【請求項12】 如請求項11所述之化合物，其中，

所述銻鹽化合物為在所述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的銻鹽化合物。

【請求項13】 如請求項11或12所述之化合物，其中，

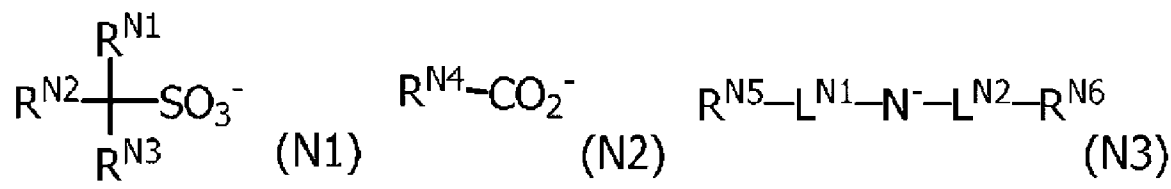
所述銻鹽化合物為在所述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的銻鹽化合物。

【請求項14】 如請求項13所述之化合物，其中，

由所述-SF₄R表示的基團為-SF₅。

【請求項15】 一種碘鎗鹽化合物，其在陽離子部及陰離子部之至少一方具有由-SF₄R表示的基團，其中，

陰離子部為由下述通式（N1）～（N3）中的任一個表示的化合物，
在此，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基，



通式（N1）中，

R^{N1}表示氫原子、氟原子、溴原子、碘原子、羥基、由-SF₄R表示的基團或有機基，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基，

R^{N2}～R^{N3}分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、由-SF₄R表示的基團或有機基，R表示氫原子、鹵素原子或一價的取代基，

R^{N1}～R^{N3}可以相互鍵結而形成環，

通式（N2）中，

R^{N4}表示有機基，

通式（N3）中，

L^{N1}、L^{N2}分別獨立地表示-SO₂-、-CO-或伸烷基，

R^{N5}、R^{N6}分別獨立地表示有機基，R^{N5}、R^{N6}可以相互鍵結而形成環。

【請求項16】 如請求項15所述之化合物，其中，

所述碘鎗鹽化合物為在所述陽離子部具有由-SF₄R表示之基團的碘鎗鹽化合物。

【請求項17】 如請求項15或16所述之化合物，其中，

所述碘鎗鹽化合物為在所述陰離子部具有由-SF₄R表示之基團的碘鎗

鹽化合物。

【請求項18】 如請求項11、12、15或16中任一項所述之化合物，其中，
由所述-SF₄R表示的基團為-SF₅。

【請求項19】 如請求項17所述之化合物，其中，
由所述-SF₄R表示的基團為-SF₅。