



(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 202323327 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：111135371

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 19 日

(51) Int. Cl. :

*C08F212/08 (2006.01)**C08F212/14 (2006.01)**C08F220/06 (2006.01)**C08F220/18 (2006.01)**C08F220/28 (2006.01)**C08F220/30 (2006.01)**C08F220/32 (2006.01)**C08F220/36 (2006.01)**C08F220/38 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/09/21 日本

2021-153660

2022/06/20 日本

2022-099259

(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：糊澤佑真 KURUMISAWA, YUMA (JP)；白川三千紘 SHIRAKAWA, MICHIIHIRO

(JP)；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)；石原英幸 ISHIHARA, HIDEYUKI (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 131 頁

(54) 名稱

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法及電子器件的製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、以及使用其的感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法及電子器件的製造方法。該感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包含由特定的通式 (1) 表示的重複單元 A、由特定的通式 (2) 表示的重複單元 B、及由特定的通式 (3) 表示的重複單元 C 并藉由酸的作用極性增大，且藉由曝光主鏈被切斷的樹脂、以及藉由光化射線或放射線的照射產生酸的化合物。

【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、圖案形成方法及電子器件的製造方法

【中文】

本發明提供一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、以及使用其的感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法及電子器件的製造方法。該感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有包含由特定的通式(1)表示的重複單元A、由特定的通式(2)表示的重複單元B、及由特定的通式(3)表示的重複單元C并藉由酸的作用極性增大，且藉由曝光主鏈被切斷的樹脂、以及藉由光化射線或放射線的照射產生酸的化合物。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法及電子器件的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明涉及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法及電子器件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 在 IC (Integrated Circuit, 積體電路) 及 LSI (Large Scale Integrated circuit, 大規模積體電路) 等的半導體器件的製造工藝中, 藉由使用感光性組成物的光刻術進行微細加工。

作為光刻術的方法, 可舉出如下方法: 藉由感光性組成物形成光阻膜後, 對所得的膜進行曝光, 之後進行顯影。特別是, 近年來研究了在曝光時除了 ArF 準分子雷射外還使用 EB (Electron Beam, 電子束)、EUV (Extreme ultraviolet, 極紫外) 光, 並且開發了適用於 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的形成中, 與以往使用 ArF (波長 193nm) 光等的情況相比在各種性能上的要求更嚴格。

【0004】 另外, 已知包含藉由曝光切斷主鏈並降低分子量來提高顯影劑的顯影對比度的樹脂的感光性組成物, 其也用作與上述光源對應的感光性組成物。

【0005】 例如, 專利文獻 1 公開了正型感放射線性組成物, 其含有具有藉由酸的作用分解而成為鹼溶性的基團的結構單元、和來源於在 α 位具

有鹵素原子或氰基的丙烯酸酯單體的結構單元的聚合物、以及藉由放射線的照射產生酸的酸產生劑。

專利文獻 2 公開了一種正型感放射線性組成物，其含有 a) 羧基被具有 3 個以上芳香環的酸脫離性基所保護的化合物和 b) 藉由放射線的照射產生酸的酸產生劑。作為 a)，例如可舉出 α -氯丙烯酸酯和 p-羥基- α -甲基苯乙烯的共聚物等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 專利文獻 1：日本特開 2000-298345 號公報

專利文獻 2：日本特開 2002-156760 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

近年來，隨著使用 EUV 光或電子束形成的圖案的微細化，要求粗糙度性能等各種性能進一步提高。

此外，包括使用專利文獻 1 和 2 中描述的感放射線性組成物的圖案形成在內，在包含藉由曝光切斷樹脂的主鏈的主鏈切斷機制的傳統光阻圖案形成中，由於對比度不足而導致圖案形狀在深度方向的矩形性不充分，存在改善的餘地。

【0008】 因此，本發明的課題在於提供一種能夠形成粗糙度性能優異且矩形性良好的圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

又，本發明的課題還在於提供使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法及電子器件的製造方法。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明人等發現藉由以下的構成能夠解決上述課題。

【0010】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有：

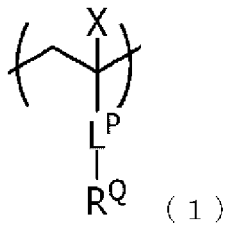
包含下述由通式（1）表示的重複單元 A；

由通式（2）表示的重複單元 B；及

由通式（3）表示的重複單元 C 的樹脂；以及

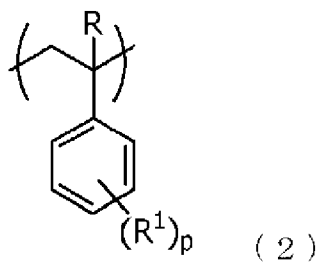
藉由光化射線或放射線的照射產生酸的化合物。

【0011】 [化學式 1]



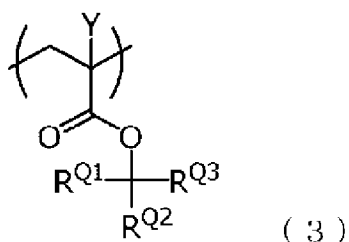
【0012】 通式（1）中，X 表示鹵素原子，L^P 表示-COO-或伸芳基，R^Q 表示氫原子或有機基。

【0013】 [化學式 2]



【0014】 通式（2）中，R 表示烷基，R¹ 表示羥基、鹵素原子或烷基，p 表示 0~5 的整數。p 為 2~5 的整數時，複數存在的 R¹ 可以相同，亦可以不同。

【0015】 [化學式 3]



【0016】 通式(3)中，Y表示鹵素原子、氫原子或烷基。R^{Q1}~R^{Q3}分別獨立地表示烷基、環烷基或烯基，R^{Q1}~R^{Q3}中的兩個可以相互鍵結而形成環。

【0017】 [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，重複單元A的含量和重複單元C的含量的總和相對於包含在上述樹脂中的全部重複單元為60莫耳%以上。

[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，重複單元C的含量相對於包含在上述樹脂中的全部重複單元為40莫耳%以上。

【0018】 [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，上述藉由光化射線或放射線的照射產生酸的化合物包含選自由下述化合物(I)~(II)所組成的群組中的至少一種。

化合物(I)：

其係為具有一個以上的下述結構部位Z1及一個以上的下述結構部位Z2的化合物，並且是藉由光化射線或放射線的照射產生包含源自下述結構部位Z1的下述第一酸性部位和源自下述結構部位Z2的下述第二酸性部位的酸的化合物。

結構部位Z1：由陰離子部位A₁⁻和陽離子部位M₁⁺組成，並且藉由

光化射線或放射線的照射形成由 HA_1 表示的第一酸性部位的結構部位

結構部位 Z_2 ：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的照射形成由 HA_2 表示的第二酸性部位的結構部位

其中，化合物 (I) 滿足下述條件 I。

條件 I：在上述化合物 (1) 中，將上述結構部位 Z_1 中的上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位 Z_2 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 Z_1 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 、和源自將上述結構部位 Z_2 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_2 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 ，並且上述酸解離常數 a_2 大於上述酸解離常數 a_1 。

化合物 (II)：

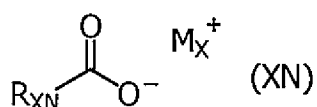
其係為具有兩個以上的上述結構部位 Z_1 及一個以上的下述結構部位 Z_3 的化合物，並且是藉由光化射線或放射線的照射產生包含兩個以上源自上述結構部位 Z_1 的上述第一酸性部位和上述結構部位 Z_3 的酸的化合物。

結構部位 Z_3 ：能夠中和酸的非離子性部位。

【0019】 [5]

如[1]至[4]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有由下述通式 (XN) 表示的酸擴散控制劑。

【0020】 [化學式 4]



【0021】 通式 (XN) 中，

R_{XN} 表示烴基， M_{X}^+ 表示有機陽離子。

【0022】 [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，上述通式（1）中的 X 為氯原子。

[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，上述通式（2）中的 R¹ 為羥基。

[8]

一種感光化射線性或感放射線性膜，其藉由[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來形成。

【0023】 [9]

一種圖案形成方法，其包括：藉由[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的製程；

對上述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光的製程；

以及使用顯影液對經曝光的上述感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的製程。

[10]

如[9]所述之圖案形成方法，其中，曝光光源為 EUV 光。

[11]

如[9]或[10]所述之圖案形成方法，其中，上述顯影液為鹼性顯影液。

[12]

一種電子器件的製造方法，其包括[9]至[11]中任一項所述之圖案形成方法。

[發明效果]

【0024】 根據本發明，可提供一種能夠形成粗糙度性能優異且矩形性良好的圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，以及使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法及電子器件的製造方法。

【實施方式】

【0025】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下所記載的構成要素的說明，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。

關於本說明書中的基團（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包括不具有取代基的基團，並且亦包括含有取代基的基團。例如，所謂「烷基」，不僅包括不具有取代基的烷基（無取代烷基），亦包括具有取代基的烷基（取代烷基）。又，本說明書中，所謂「有機基」，係指含有至少一個碳原子的基團。

作為取代基，若無特別指明，則較佳為一價的取代基。

【0026】 在本說明書中，「光化射線」或「放射線」例如係指汞燈的明線光譜、以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）。

在本說明書中，「光」係指光化射線或放射線。

在本說明書中，所謂「曝光」，只要沒有特別說明，不僅包括利用汞燈的明線光譜、以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。

在本說明書中，所謂「～」係以含有在其前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義來使用。

【0027】 在本說明書中，只要沒有特別說明，所表述的二價的連結基的鍵結方向不受限制。例如，在由「X-Y-Z」式表示的化合物中的 Y 為-CO-O-的情況下，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」。

【0028】 在本說明書中，（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。

在本說明書中，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），係以藉由利用 GPC（Gel Permeation Chromatography）裝置（Tosoh 公司製 HLC-8120GPC）的 GPC 測定（溶媒：四氫呋喃，流量（樣品注入量）：10 μ L，管柱：Tosoh 公司製 TSK gel Multipore HXL-M，管柱溫度：40 $^{\circ}$ C，流速：1.0mL/分、檢測器：示差折射率檢測器（Refractive Index Detector））得到的聚苯乙烯換算值來定義。

【0029】 在本說明書中，所謂酸解離常數（pKa）表示在水溶液中的 pKa，具體而言，係使用下述軟體包 1 而將基於哈米特的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值藉由計算求得。

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

【0030】 pKa 亦藉由分子軌道計算法來求得。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 pKa 的方法。關於 H⁺解離自由能的計算方法，可以藉由例如 DFT（密度泛函理論）來計算，除此以外的各種方法亦在文獻等中進行了報道，並不限定於此。再者，能夠實施 DFT 的軟體存在複數種，可舉出例如 Gaussian16。

【0031】 在本說明書中，所謂 pKa，係指如上述所示使用軟體包 1 將

基於哈米特的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值藉由計算求得的值，但是，在藉由該方法不能算出 pK_a 的情況下，採用基於 DFT（密度泛函理論）藉由 Gaussian16 得到的值。

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

所謂「固體成分」，係指形成感光化射線性或感放射線性膜的成分，不包括溶劑。又，只要係形成感光化射線性或感放射線性膜的成分，則即使其性狀為液體狀，也視為固體成分。

【0032】 以下，對本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物進行詳細說明。

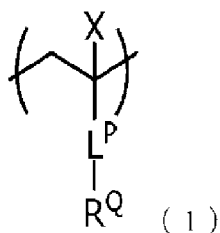
感光化射線性或感放射線性樹脂組成物較佳為光阻組成物，可以為正型光阻組成物，亦可以為負型光阻組成物。光阻組成物可以為鹼性顯影用光阻組成物，亦可以為有機溶劑顯影用光阻組成物。

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物較佳為鹼性顯影用正型光阻組成物。

光阻組成物可以為化學增幅型光阻組成物，亦可以為非化學增幅型光阻組成物。光阻組成物典型地為化學增幅型光阻組成物。

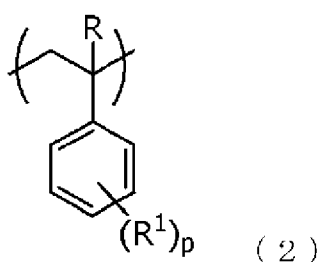
【0033】 本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下亦稱為「本發明的組成物」）含有包含下述由通式（1）表示的重複單元 A、由通式（2）表示的重複單元 B、及由通式（3）表示的重複單元 C 的樹脂、以及藉由光化射線或放射線的照射產生酸的化合物。

【0034】 [化學式 5]



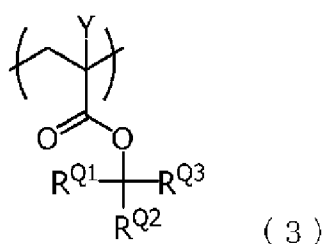
【0035】 在通式(1)中，X表示鹵素原子，L^P表示-COO-或伸芳基，R^Q表示氫原子或有機基。

【0036】 [化學式 6]



【0037】 通式(2)中，R表示烷基，R¹表示羥基、鹵素原子或烷基。p表示0~5的整數。p為2~5的整數時，複數存在的R¹可以相同，亦可以不同。

【0038】 [化學式 7]



【0039】 通式(3)中，Y表示鹵素原子、氫原子或烷基。R^{Q1}~R^{Q3}分別獨立地表示烷基、環烷基或烯基，R^{Q1}~R^{Q3}中的兩個可以相互鍵結而形成環。

【0040】 本發明的組成物能夠形成具有優異的粗糙度性能和良好的矩形性的圖案的原因尚未完全闡明，但本發明人做出了如下的推測。

在包括主鏈切斷機制的光阻圖案形成機制中，曝光引起酸的產生和樹脂的主鏈切斷。藉由主鏈切斷，降低了曝光部中的樹脂的分子量，從而增加了曝光部的可塑性，促進了所產生的酸的擴散。

以往，包括主鏈切斷機制的光阻圖案形成機制是藉由酸的作用的去保護機制，即在具有極性基被藉由酸的作用而脫離的基團（脫離基）所保護的結構的樹脂中，一般不具有藉由酸的作用使脫離基去保護的機制，即使再結合去保護機制，也會因為脫離基反應性低、主鏈切斷情況不充分等原因而導致對比度不足，從而使得圖案形狀在深度方向的矩形性成為問題。

本發明的組成物中所含的樹脂含有藉由在 α 位具有鹵素原子而表現出主鏈切斷機制的、由通式（1）表示的重複單元 A，並且包含具有羧基被高反應性的脫離基保護的酸分解性基（藉由酸的作用分解而極性增大的基團）的、由通式（3）表示的重複單元 C。藉由主鏈切斷機制，可促進酸擴散，加上由於包含高反應性的脫離基而被促進擴散的酸的去保護進一步進展，兩者的協同效應使得對比度顯著提高成為可能，從而不僅能夠提高粗糙度性能，還能夠提高形狀的矩形性。

另外，本發明的組成物中所含的樹脂含有具有 α -烷基苯乙烯結構的、由通式（2）表示的重複單元 B。推測認為，藉由包含 α -烷基苯乙烯結構，促進了像由通式（1）表示的重複單元 A 那樣以 α -鹵素單元為基點產生的主鏈切斷，故可以進一步提高對比度，進一步提高粗糙度性能和形狀的矩形性。

【0041】 以下，首先對感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的各種成分進行詳細說明。

【0042】 <藉由酸的作用極性增大、且藉由曝光主鏈被切斷的樹脂>

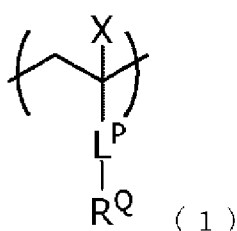
本發明的組成物含有包含下述由通式（1）表示的重複單元 A、由通式

(2) 表示的重複單元 B、由通式 (3) 表示的重複單元 C 的樹脂 (也稱為樹脂 (A))。

【0043】 (由通式 (1) 表示的重複單元 A)

樹脂 (A) 含有下述由通式 (1) 表示的重複單元 A。藉由樹脂 (A) 含有由通式 (1) 表示的 α -鹵素單元，表現出藉由曝光的主鏈切斷機制。樹脂 (A) 是主鏈藉由曝光而被切斷的樹脂。

【0044】 [化學式 8]



【0045】 在通式 (1) 中，X 表示鹵素原子， L^P 表示-COO-或伸芳基， R^Q 表示氫原子或有機基。

【0046】 作為由 X 表示的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，較佳為氯原子。

【0047】 通式 (1) 中， L^P 表示-COO-或伸芳基。

L^P 表示的伸芳基較佳為碳數 6~14 的伸芳基，例如，可舉出伸苯基、伸萘基、蔥基等。

【0048】 通式 (1) 中， R^Q 表示氫原子或有機基。

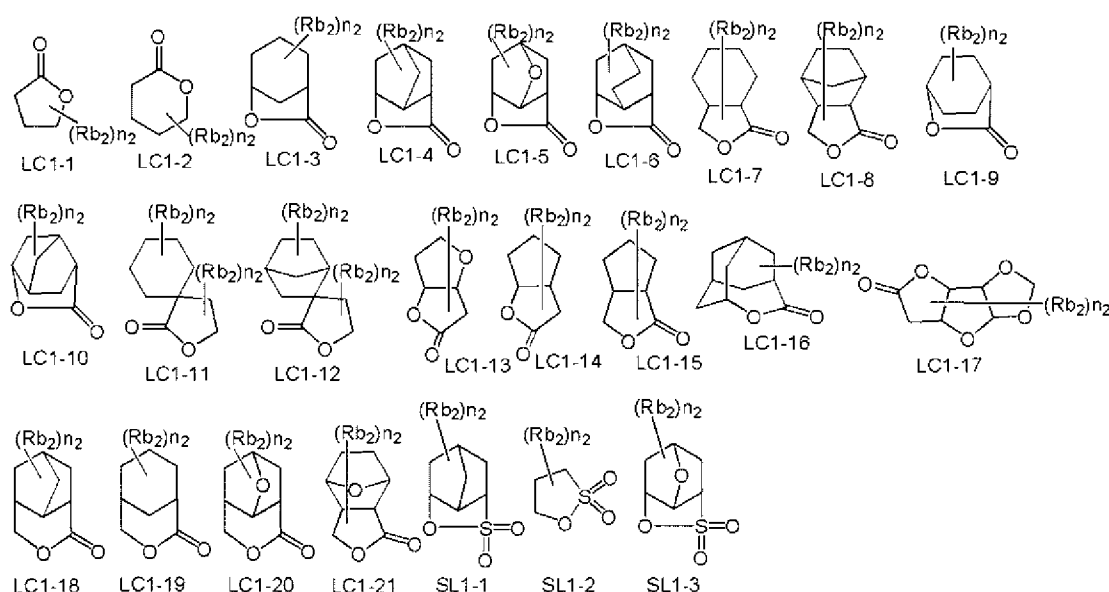
作為 R^Q 所表示的有機基，例如可舉出具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的基團、具有酸基的基團、具有羥基的基團等。

【0049】 作為 R^Q 所表示的具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的基團中的內酯基或磺內酯基，可以具有內酯結構或磺內酯結構。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 5~7 員環內酯結構與其他環結構以形成雙環結構或螺環結構的形式縮環而

成的結構、或者 5~7 員環磺內酯結構與其他環結構以形成雙環結構或螺環結構的形式縮環而成的結構。

作為內酯基或磺內酯基，較佳為從下述式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的任一者所表示的內酯結構或下述式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中脫除一個以上氫原子而成的內酯基或磺內酯基。

【0050】 [化學式 9]



【0051】 上述內酯結構或磺內酯結構可以具有取代基 (Rb_2)。作為較佳的取代基 (Rb_2)，可舉出碳數 1~8 的烷基、碳數 4~7 的環烷基、碳數 1~8 的烷氧基、碳數 1~8 的烷氧羰基、羧基、鹵素原子、氰基及酸分解性基。n2 表示 0~4 的整數。在 n2 為 2 以上時，複數存在的 Rb_2 可以不同，亦可以使複數存在的 Rb_2 彼此鍵結而形成環。酸分解性基如後所述。

【0052】 作為碳酸酯基，較佳為環狀碳酸酯基。環狀碳酸酯基還可以具有取代基。

【0053】 作為 R^Q 所表示的具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的基團，較佳為例如下式 (A-I) 所表示的基團。



【0054】 式 (A-I) 中， L^{Q1} 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、或者將此等組合而成的二價的連結基。其中，作為 L^{Q1} ，較佳為單鍵或 $-L^{Q2}-CO_2-$ 所表示的連結基。 L^{Q2} 為直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、或者單環或多環的伸環烷基，較佳為伸甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片基。

R^{A1} 表示從式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的任一者所表示的內酯結構的環員原子脫除一個氫原子而成的基團、從式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子脫除一個氫原子而成的基團、或環狀碳酸酯基。

【0055】 在具有內酯基或磺內酯基的由通式 (1) 表示的重複單元 A 存在光學異構物的情況下，可以使用任意的光學異構物。又，可以單獨使用一種光學異構物，亦可以混合使用複數個光學異構物。在主要使用一種光學異構物的情況下，其光學純度 (ee) 較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0056】 作為由 R^Q 表示的具有酸基的基團中的酸基，較佳為 pKa 為 13 以下的酸基。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。

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

上述六氟異丙醇基中，氟原子的一個以上（較佳為 1~2 個）可以被除氟原子以外的基（烷氧羰基等）取代。

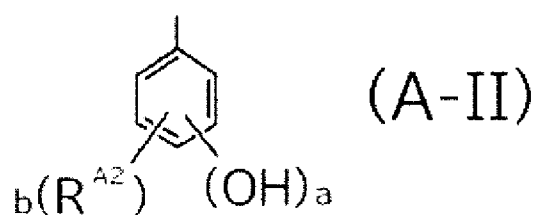
作為酸基，亦較佳為如此地形成的 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 。又，亦可以使氟原子的一個以上被除氟原子以外的基團取代而形成包含 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ 的環。

作為上述酸基，更佳為酚羥基或氟化醇基。

【0057】 作為具有酸基的基團，更佳為被羥基取代的芳基或被氟代醇基取代的烴基。

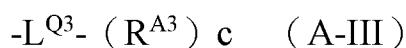
【0058】 作為 R^Q 所表示的被羥基取代的芳基，較佳為被羥基取代的碳數 6~14 的芳基，更佳為下述式 (A-II) 所表示的基團。

【0059】 [化學式 10]



【0060】 式 (A-II) 中， R^{A2} 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、烷氧基羰基，或芳氧基羰基，存在複數個時，可以相同，亦可以不同。當具有複數個 R^{A2} 時，可以相互鍵結而形成環。作為 R^{A2} 較佳為氫原子。 a 表示 1~3 的整數。 b 表示 0~(5-a) 的整數。

【0061】 作為被 R^Q 所表示的氟代醇基取代的烴基，較佳為下式 (A-III) 所表示的基團。



【0062】 式 (A-III) 中， L^{Q3} 表示 $(c+1)$ 價的烴基。 R^{A3} 表示氟代醇基，存在複數個時，可以相同，亦可以不同。 c 表示 1~3 的整數。

【0063】 作為由 L^{Q3} 表示的烴基，例如，在為二價的烴基的情況下，可舉出直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、單環或多環的伸環烷基、單環或多環的伸芳基、以及藉由將這些組合而得的二價的基團。

作為伸烷基，較佳為伸甲基、伸乙基、正伸丙基、異伸丙基、正伸丁

基、仲異丁基等碳數 1~4 的伸烷基。

作為伸環烷基，較佳為碳數為 5~14 的伸環烷基、較佳為伸環戊基、及伸環己基等單環的伸環烷基，或、從降冰片基、四環癸基、四環十二烷基、及金剛烷基等多環的環烷基除去 1 個氫原子而得到的多環的伸環烷基。

作為伸芳基，較佳為碳數 6~14 的伸芳基，例如，可舉出伸苯基、伸萘基、及蔥基等。

作為 (c+1) 價的烴基，可舉出從上述二價的烴基除去 (c-1) 個氫原子而得到的基團。

【0064】 R^{A3} 表示氟化醇基，較佳為六氟異丙醇基。

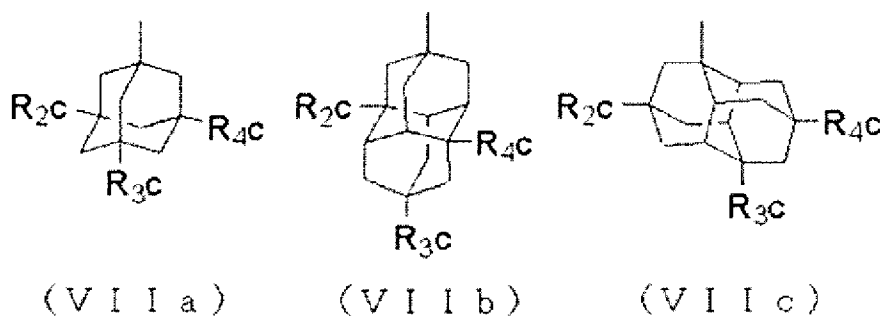
【0065】 c 表示 1~3 的整數，較佳為 1 或 2。

【0066】 由 R^Q 表示的具有烴基的基團較佳為具有被烴基取代的脂環式烴結構的基團。

脂環烴結構較佳為金剛烷基、二金剛烷基或降冰片烷基。

作為 R^Q 表示的含烴基的基團，較佳為下述通式 (VIIa) ~ (VIIc) 表示的基團。

【0067】 [化學式 11]



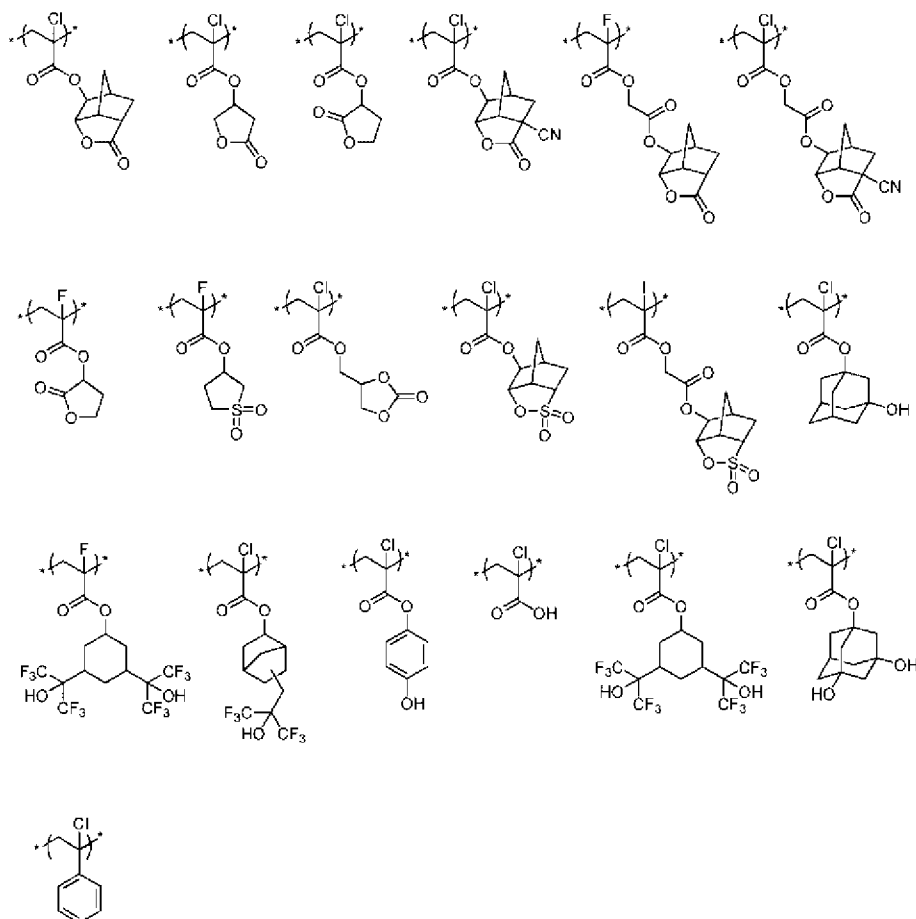
【0068】 通式 (VIIa) ~ (VIIc) 中，

$R_{2c} \sim R_{4c}$ 分別獨立地表示氫原子或烴基。其中， $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的至少一個表示烴基。較佳地， $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的一個或兩個是烴基，其餘為氫原子。

更佳地，通式 (VIIa) 中， $R_{2c} \sim R_{4c}$ 中的兩個為羥基，其餘為氫原子。

【0069】 以下舉出由通式 (1) 表示的重複單元 A 的具體例，但本發明並非限定於此。在以下結構式中，* 表示鍵結鍵。

【0070】 [化學式 12]



【0071】 上述重複單元 A 可以使用一種，亦可併用複數種。

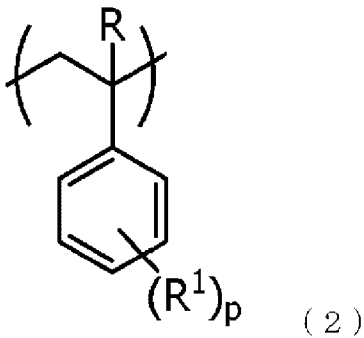
從提高主鏈切斷效率的觀點出發，樹脂 (A) 中的上述重複單元 A 的含量，相對於樹脂 (A) 中所含的全部重複單元，較佳為 10 莫耳%以上。更佳為 20 莫耳%以上。上限較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下。

又，從提高主鏈切斷效率和提高對比度的觀點出發，上述重複單元 A 的含量和後述的重複單元 C 的含量之和，相對於樹脂 (A) 中所含的全部重複單元，較佳為 60 莫耳%以上，更佳為 65 莫耳%以上，進一步較佳為 70 莫耳%以上。上限較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 85 莫耳%以下。

【0072】 (由通式(2)表示的重複單元 B)

樹脂(A)含有由下述通式(2)表示的重複單元 B。認為藉由在樹脂(A)中含有通式(2)所表示的 α -烷基苯乙烯單元，可以促進以通式(1)所表示的 α -鹵素單元為基點藉由曝光所發生的主鏈切斷。

【0073】 [化學式 13]



【0074】 通式(2)中，R 表示烷基，R¹ 表示羥基、鹵素原子或烷基。p 表示 0~5 的整數。p 為 2~5 的整數時，複數存在的 R¹ 可以相同，亦可以不同。

【0075】 通式(2)中，R 表示烷基。

R 所表示的烷基可以是直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1~6 的烷基，更佳為碳數 1~3 的烷基，進一步較佳為甲基。

【0076】 通式(2)中，R¹ 表示羥基、鹵素原子或烷基。

R¹ 所表示的鹵素原子可舉出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

由 R¹ 所表示的烷基可以是直鏈狀或支鏈狀，較佳為碳數 1~6 的烷基，更佳為碳數 1~3 的烷基。

R¹ 所表示的烷基可以具有取代基，作為取代基，可舉出鹵素原子、羥基、烷氧基等。

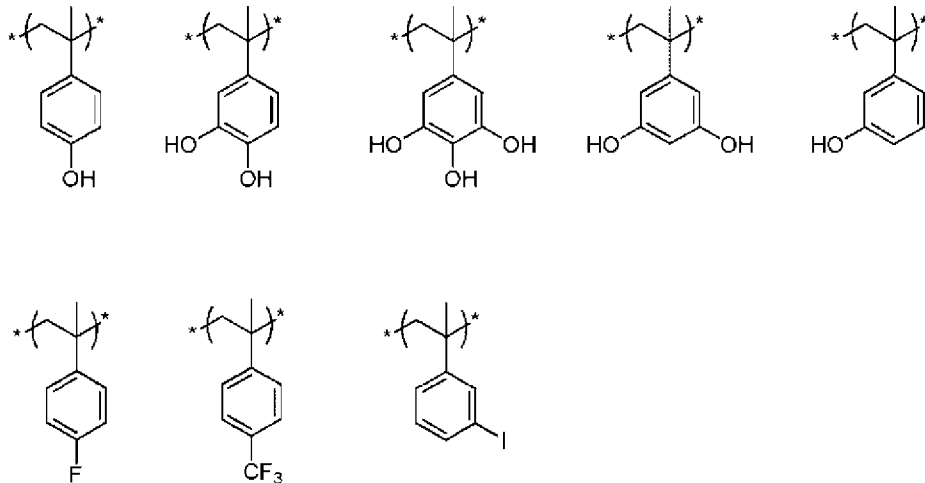
R¹ 較佳為羥基、氟原子、碘原子或三氟甲基，從提高感度的觀點出發，更佳為羥基。

【0077】 通式(2)中， p 表示0~5的整數。

p 較佳為1~3的整數，更佳為1。

【0078】 以下舉出由通式(2)表示的重複單元B的具體例，但本發明並非限定於此。在以下結構式中，*表示鍵結鍵。

【0079】 [化學式 14]



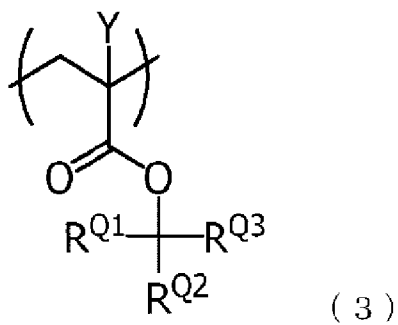
【0080】 上述重複單元B可以使用一種，亦可併用複數種。

樹脂(A)中的上述重複單元B的含量，相對於樹脂(A)中所含的全部重複單元，較佳為10莫耳%以上，更佳為15莫耳%以上。上限較佳為50莫耳%以下，更佳為45莫耳%以下。

【0081】 (通式(3)所表示的重複單元C)

樹脂(A)含有具有酸分解性基的下述通式(3)所表示的重複單元C。所謂酸分解性基，是指藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。亦即，樹脂(A)具有重複單元，該重複單元具有藉由酸的作用分解而產生極性基的基團。具有該重複單元的樹脂，藉由酸的作用極性增大，從而相對於鹼性顯影液的溶解度增大，相對於有機溶劑的溶解度減小。此外，由於重複單元C中所含的酸分解性基具有高反應性的脫離基，因此藉由酸的作用進一步進行去保護，可以顯著提高對比度。

【0082】 [化學式 15]



【0083】 通式(3)中，Y表示鹵素原子、氫原子或烷基。R^{Q1}~R^{Q3}分別獨立地表示烷基、環烷基或烯基，R^{Q1}~R^{Q3}中的兩個可以相互鍵結而形成環。

【0084】 通式(3)中，Y表示鹵素原子、氫原子或烷基。

作為Y所表示的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，較佳為氟原子或氯原子，更佳為氯原子。

此外，Y表示鹵素原子時，重複單元C也作為藉由曝光切斷主鏈的基點發揮作用。

【0085】 Y表示的烷基可以是直鏈狀也可以是支鏈狀，較佳為碳數1~6的烷基，更佳為碳數1~3的烷基，進一步較佳為甲基。

【0086】 Y較佳為鹵素原子或烷基，更佳為氟原子、氯原子或甲基，進一步較佳為氯原子。

【0087】 通式(3)中，R^{Q1}~R^{Q3}分別獨立地表示烷基(直鏈狀或支鏈狀)、環烷基(單環或多環)、或烯基(直鏈狀或支鏈狀)。

R^{Q1}~R^{Q3}中的兩個可以鍵結而形成單環或多環。

【0088】 作為R^{Q1}~R^{Q3}所表示的的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及叔丁基等碳數1~5的烷基。

【0089】 作為R^{Q1}~R^{Q3}所表示的環烷基，較佳為碳數5~14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。

【0090】 作為 $R^{Q1} \sim R^{Q3}$ 所表示的烯基，較佳為具有碳數 2~5 的烯基，較佳為乙烯基。

【0091】 作為 $R^{Q1} \sim R^{Q3}$ 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基。作為 $R^{Q1} \sim R^{Q3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基或環己基等單環的環烷基、或者降冰片基、四環癸基、四環十二烷基或金剛烷基等多環的環烷基，更佳為碳數 5~6 的單環的環烷基。

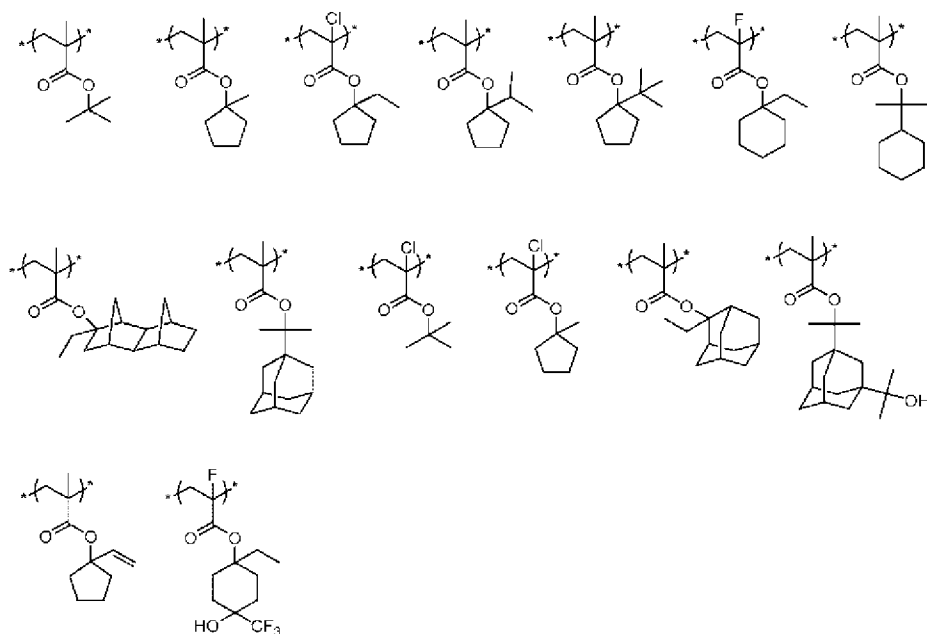
對於 $R^{Q1} \sim R^{Q3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基而言，構成環的伸甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等包含雜原子的基團或伸乙烯基取代。此等環烷基的構成環烷烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基取代。

【0092】 $R^{Q1} \sim R^{Q3}$ 例如較佳為 R^{Q1} 係甲基或乙基， R^{Q2} 和 R^{Q3} 鍵結而形成上述環烷基之態樣。

【0093】 $R^{Q1} \sim R^{Q3}$ 所表示的烷基、環烷基、烯基、及 $R^{Q1} \sim R^{Q3}$ 中的兩個鍵結形成的環，可以進一步具有取代基。作為取代基，沒有特別限定，可舉出例如烷基（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）。作為進一步的取代基的烷基、烷氧基可以進一步被其他取代基（例如鹵素原子、羥基）取代。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0094】 以下舉出由通式（3）表示的重複單元 C 的具體例，但本發明並非限定於此。在以下結構式中，* 表示鍵結鍵。

【0095】 [化學式 16]



【0096】 重複單元 C 可以使用一種，亦可併用複數種。

從提高對比度的觀點出發，樹脂 (A) 中的重複單元 C 的含量，相對於樹脂 (A) 中所含的全部重複單元，較佳為 40 莫耳%以上，更佳為 45 莫耳%以上，進一步較佳為 50 莫耳%以上。上限較佳為 75 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下。

此外，如上所述，上述重複單元 A 含量和上述重複單元 C 的含量之和，相對於樹脂 (A) 中所含的全部重複單元，較佳為 60 莫耳%以上，更佳為 65 莫耳%以上，進一步較佳為 70 莫耳%以上。上限較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 85 莫耳%以下。

【0097】 又，如上所述，上述重複單元 A 的含量、上述重複單元 B 的含量及上述重複單元 C 的含量之和，相對於樹脂 (A) 中包含的全部重複單元，較佳為 75 莫耳%以上，更佳為 80 莫耳%以上。上限較佳為 100 莫耳%以下，更佳為 95 莫耳%以下。

【0098】 (其他重複單元)

在不損害本發明的效果的範圍內，樹脂 (A) 在可以含有其他重複單元作為上述重複單元 A~C 以外的重複單元。

【0099】 樹脂 (A) 可以包含選自由以下的 A 群組所組成的群組中的至少一種重複單元、和/或選自由以下的 B 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。

A 群組：由以下的 (20) ~ (25) 的重複單元所組成的群組。

(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的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) 用於使主鏈的運動性降低的重複單元

再者，後述的、由式 (A) ~ 式 (E) 表示的重複單元相當於 (25) 用於使主鏈的運動性降低的重複單元。

B 群組：由以下的 (30) ~ (32) 的重複單元所組成的群組。

(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、不具有羥基及氰基中的任一者、且由式 (III) 表示的重複單元

【0100】 樹脂 (A) 較佳為具有酸基，如後所述，較佳為包含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的較佳態樣一起進行說明。樹脂 (A) 具有酸基時，樹脂 (A) 與由光酸產生劑所產生的酸之間的相互作用性更優異。其結果，可以進一步抑制酸向未曝光部的擴散，使得所形成的圖案的截面形狀更接近矩形。

【0101】 樹脂(A)可以具有選自由上述 A 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。在本發明的組成物用作 EUV 曝光用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂(A)較佳為具有選自由上述 A 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。

樹脂(A)可以包含氟原子及碘原子中的至少一者。在本發明的組成物用作 EUV 曝光用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂(A)較佳為包含氟原子及碘原子中的至少一者。在樹脂(A)包含氟原子及碘原子兩者的情況下，樹脂(A)可以具有一個包含氟原子及碘原子兩者的重複單元，樹脂(A)亦可以包含具有氟原子的重複單元和具有碘原子的重複單元這兩種重複單元。

樹脂(A)可以具備具有芳香族基的重複單元。在本發明的組成物用作 EUV 曝光用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，亦較佳為樹脂(A)具備具有芳香族基的重複單元。

樹脂(A)可以具有選自由上述 B 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。在本發明的組成物用作 ArF 用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂(A)較佳為具有選自由上述 B 群組所組成的群組中的至少一種重複單元。

再者，在本發明的組成物用作 ArF 用的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，樹脂(A)較佳為不包含氟原子及矽素原子中的任一者。

【0102】 (具有酸基的重複單元)

除了上述重複單元 A~C 以外，樹脂(A)還可以具有含有酸基的重複單元。

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

在樹脂 (A) 具有 pK_a 為 13 以下的酸基的情況下，樹脂 (A) 中的酸基的總含量並無特別限制，但大多情況下為 $0.2\sim 6.0\text{mmol/g}$ 。其中，較佳為 $0.8\sim 6.0\text{mmol/g}$ ，更佳為 $1.2\sim 5.0\text{mmol/g}$ ，進一步較佳為 $1.6\sim 4.0\text{mmol/g}$ 。如果酸基的含量為上述範圍內，則顯影良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析度也優異。

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

上述六氟異丙醇基中，氟原子的一個以上（較佳為 1~2 個）可以被除氟原子以外的基團（烷氧羰基等）取代。

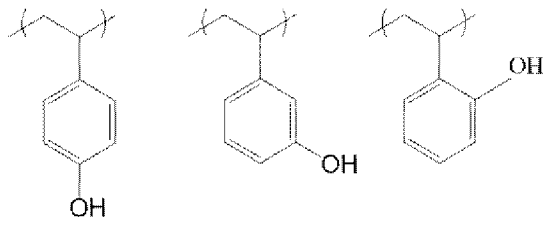
作為酸基，亦較佳為如此地形成的 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ 。又，亦可以使氟原子的一個以上被除氟原子以外的基團取代而形成包含 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ 的環。

具有酸基的重複單元較佳為與後述的具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元不同的重複單元。

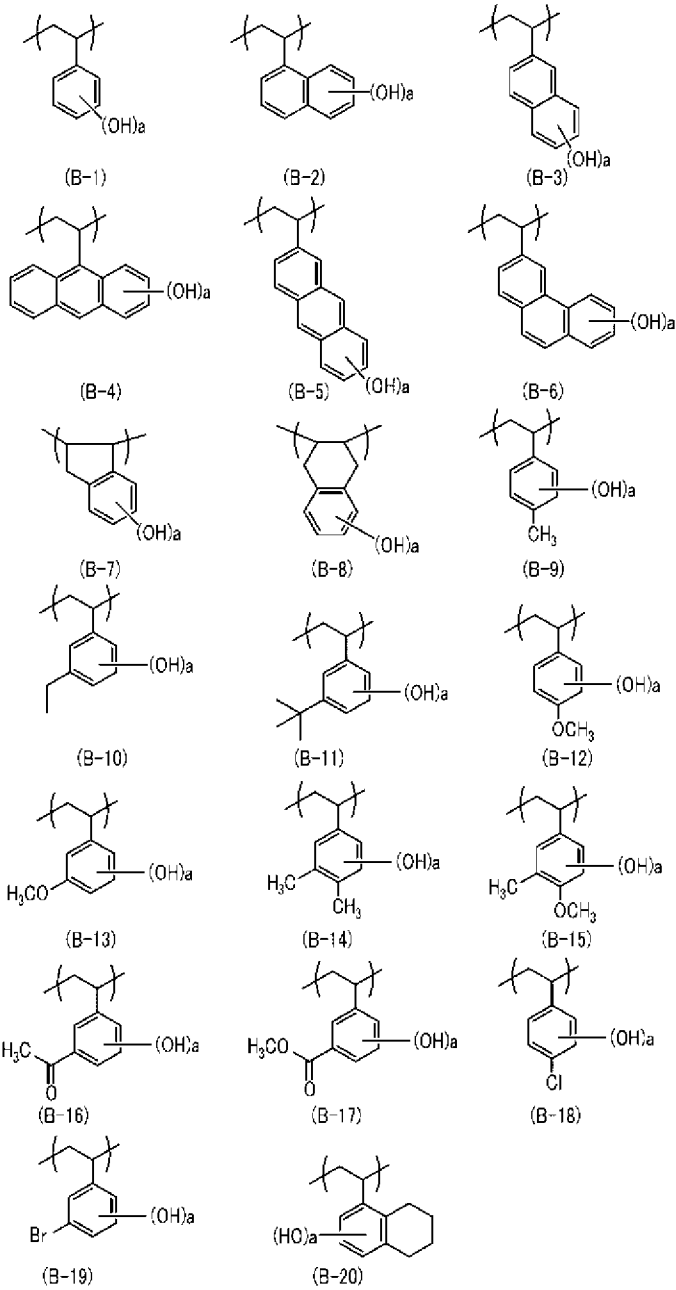
具有酸基的重複單元可以具有氟原子或碘原子。

【0103】 作為具有酸基的重複單元，可舉出以下的重複單元。

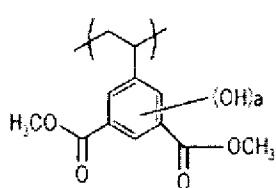
【0104】 [化學式 17]



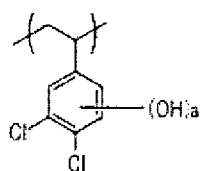
【0110】 [化學式 20]



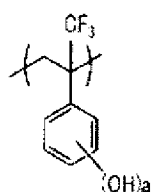
【0111】 [化學式 21]



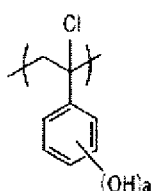
(B-21)



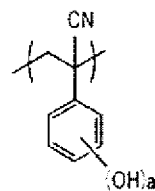
(B-22)



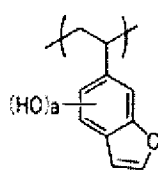
(B-24)



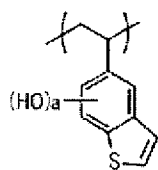
(B-25)



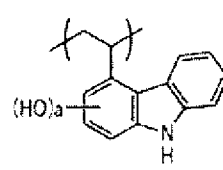
(B-26)



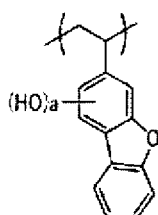
(B-27)



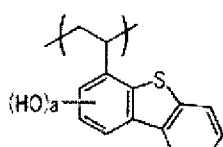
(B-28)



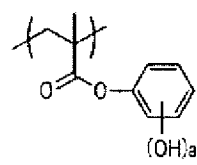
(B-29)



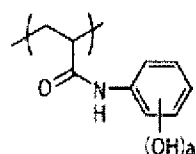
(B-30)



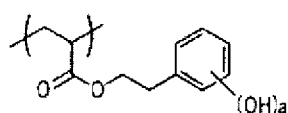
(B-31)



(B-32)

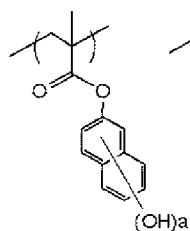


(B-33)

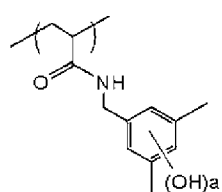


(B-34)

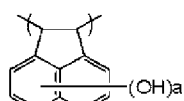
【0112】 [化學式 22]



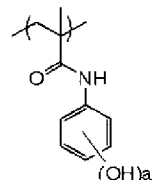
(B-35)



(B-36)



(B-37)



(B-38)

【0113】 此外，在上述重複單元中，較佳為以下具體所述之重複單元。
 式中，R 表示氫原子或甲基，a 表示 2 或 3。

的情況下，較佳為使包含它們的總含量在上述範圍內。

【0117】 （不具有酸分解性基及酸基中的任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元）

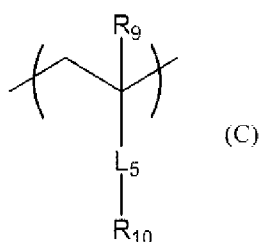
樹脂（A）可以具有與上述的重複單元 A~C 及＜具有酸基的重複單元＞不同的重複單元，該重複單元為不具有酸分解性基及酸基中的任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元（以下，亦稱為單元 X。）。

在此言及的＜不具有酸分解性基及酸基中的任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元＞較佳為與後述的＜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。

【0118】 作為單元 X，較佳為由式（C）表示的重複單元。

【0119】 [化學式 25]



【0120】 L_5 表示單鍵或酯基。 R_9 表示氫原子、或者可以具有氟原子或碘原子的烷基。 R_{10} 表示氫原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的環烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基、或者將此等組合而成的基團。

其中，由式（C）表示的重複單元是與上述通式（2）表示的重複單元 B 不同的重複單元。

【0121】 以下例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0122】 [化學式 26]

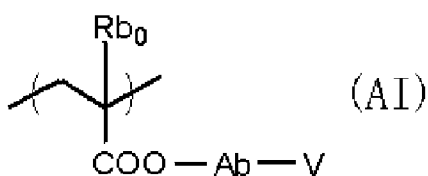
單元 Y 亦較佳為不具有羥基及六氟丙醇基等酸基。

【0126】 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 5~7 員環內酯結構與其他環結構以形成雙環結構或螺環結構的形式縮環而成的結構、或者 5~7 員環磺內酯結構與其他環結構以形成雙環結構或螺環結構的形式縮環而成的結構。

樹脂 (A) 較佳為具有如下重複單元、該重複單元具有從上述式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的任一者所表示的內酯結構或上述式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中脫除一個以上氫原子而成的內酯基或磺內酯基，內酯基或磺內酯基可以與主鏈直接鍵結。例如，內酯基或磺內酯基的環員原子可以構成樹脂 (A) 的主鏈。

【0127】 作為具有包含式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的任一者所表示的內酯結構或式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中的任一者所表示的磺內酯結構的基團的重複單元，可舉出例如由下述由式 (AI) 表示的重複單元。

【0128】 [化學式 27]



【0129】 式 (AI) 中， Rb_0 表示氫原子、或碳數 1~4 的烷基。作為 Rb_0 的烷基可以具有的較佳的取代基，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、或者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 $-Ab_1-CO_2-$ 所表示的連結基。Ab₁ 為直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、或者單環或多環的伸環烷基，較佳為伸甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片基。

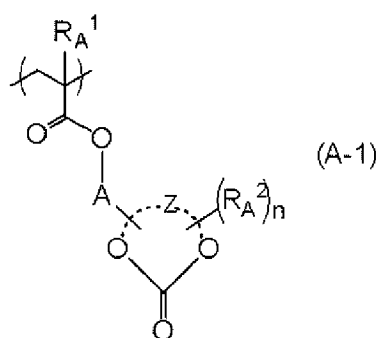
V 表示從式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中的任一者所表示的內酯結構的環員原子脫除一個氫原子而成的基團、或者從式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子脫除一個氫原子而成的基團。

【0130】 在具有內酯基或磺內酯基的重複單元存在光學異構物的情況下，可以使用任意的光學異構物。又，可以單獨使用一種光學異構物，亦可以混合使用複數個光學異構物。在主要使用一種光學異構物的情況下，其光學純度 (ee) 較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0131】 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。

【0132】 [化學式 28]

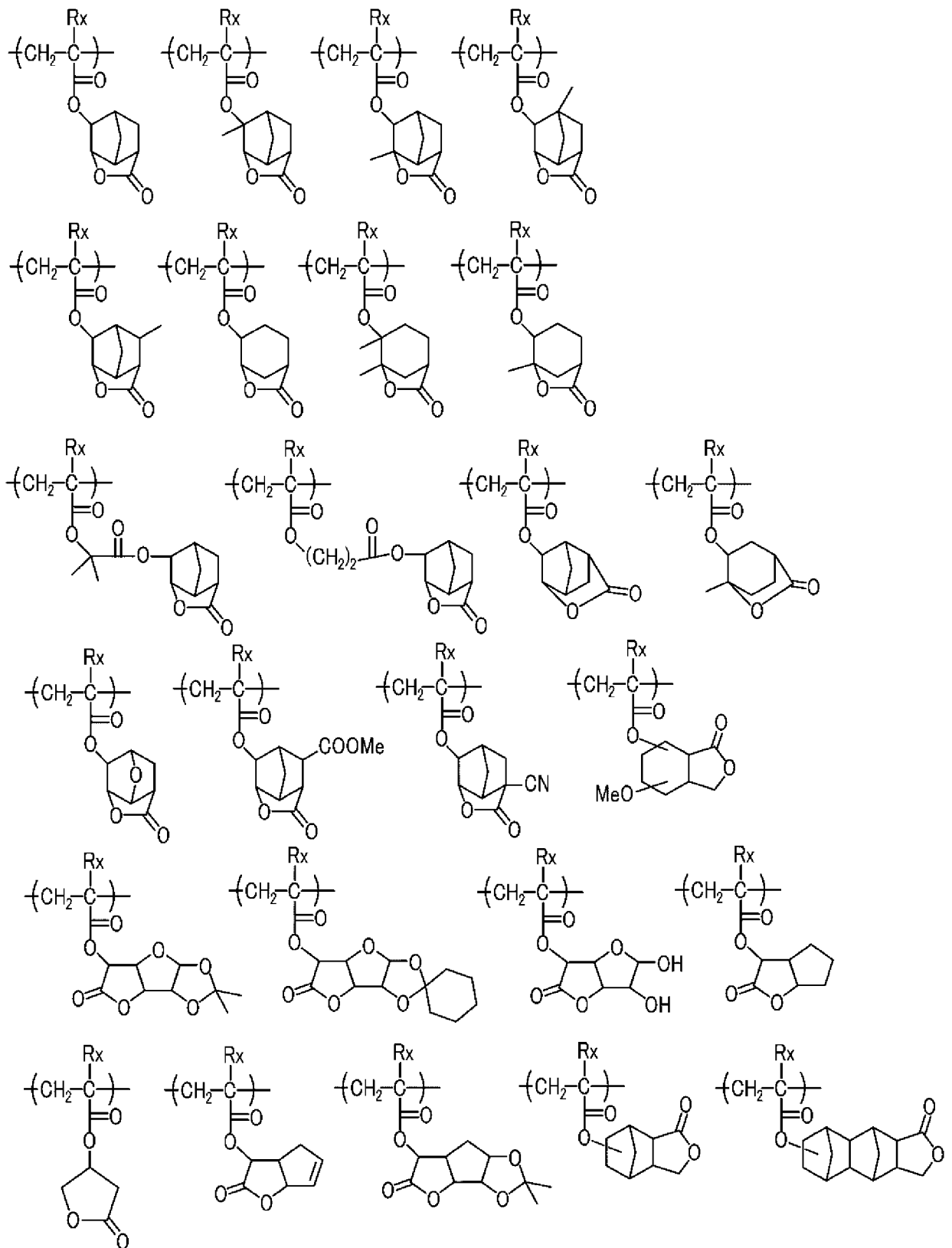


【0133】 式 (A-1) 中， R_A^1 表示氫原子、或一價的有機基（較佳為甲基）。n 表示 0 以上的整數。 R_A^2 表示取代基。在 n 為 2 以上的情況下，複數存在的 R_A^2 可以分別相同或不同。A 表示單鍵或二價的連結基。作為上述二價的連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。Z

表示與式中的-O-CO-O-所表示的基團一起形成單環或多環的原子團。

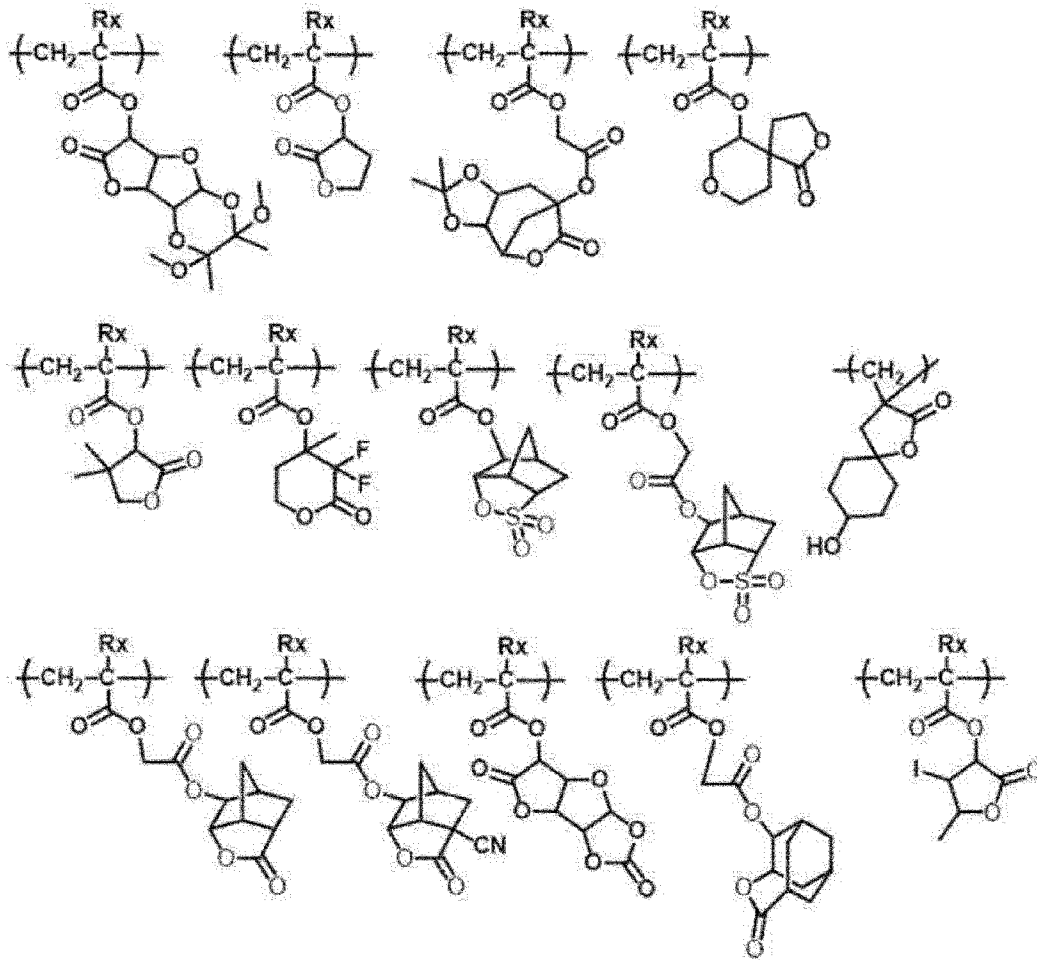
【0134】 以下例示單元 Y。式中， R_x 表示氫原子、 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 或 $-CF_3$ 。下述結構式中，Me 表示甲基。

【0135】 [化學式 29]



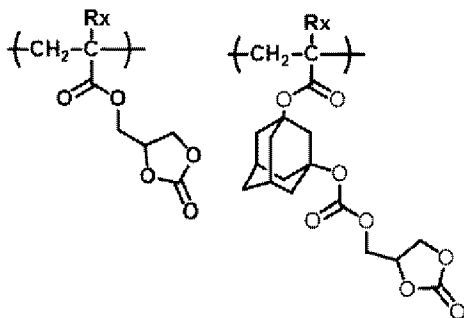
【0136】 [化學式 30]

(式中，Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃)



【0137】 [化學式 31]

(式中，Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃)



【0138】 在樹脂 (A) 的重複單元中，具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元的總含量，相對於樹脂 (A) 的全部重複單元，較佳為 1 莫耳 % 以上，較佳為 10 莫耳 % 以上。又，作為其上限值，相對於樹脂 (A) 中的

全部重複單元，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。

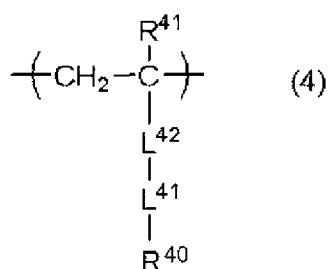
重複單元 A 為具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元時，包含這些的總含量較佳為在上述範圍內。

【0139】 (具有光酸產生基的重複單元)

樹脂 (A) 除了具有重複單元 A~C 及上述重複單元以外，還可具有藉由光化射線或放射線的照射分解產生酸的基團(以下亦稱為「光酸產生基」)的重複單元。

作為具有光酸產生基的重複單元，可舉出由式 (4) 表示的重複單元。

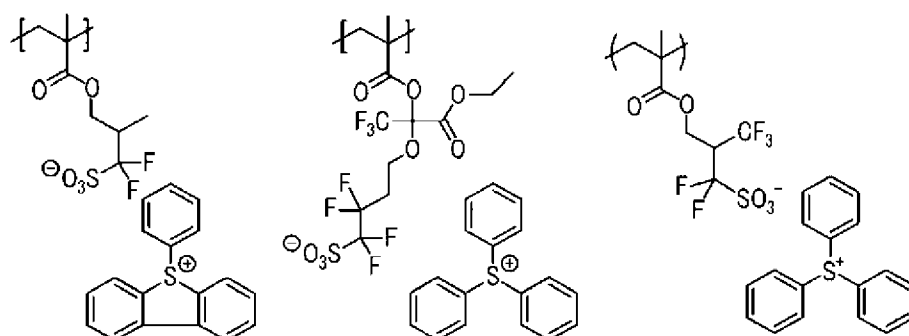
【0140】 [化學式 32]



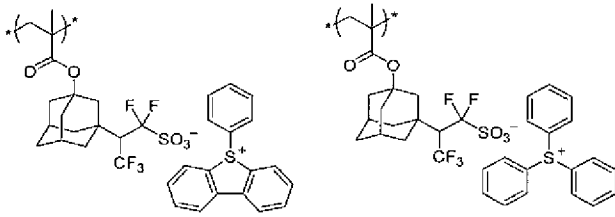
【0141】 R^{41} 表示氫原子或甲基。 L^{41} 表示單鍵或二價的連結基。 L^{42} 表示二價的連結基。 R^{40} 表示藉由光化射線或放射線的照射分解而在側鏈產生酸的結構部位。

以下，例示具有光酸產生基的重複單元。

【0142】 [化學式 33]



【0143】 [化學式 34]



【0144】 此外，作為由式(4)表示的重複單元，可舉出例如日本特開2014-041327 號公報的段落[0094]~[0105]中記載的重複單元及國際公開第2018/193954 號公報的段落[0094]中記載的重複單元。

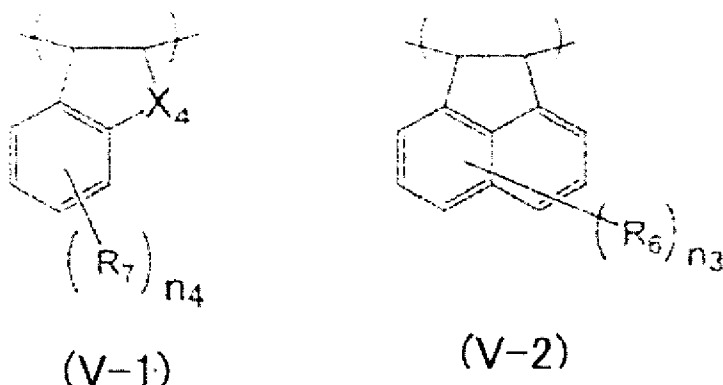
【0145】 相對於樹脂(A)中的全部重複單元，具有光酸產生基的重複單元的含量較佳為1 莫耳%以上，更佳為5 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂(A)中的全部重複單元，較佳為40 莫耳%以下，更佳為35 莫耳%以下，進一步較佳為30 莫耳%以下。

【0146】 (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不同的重複單元。

【0147】 [化學式 35]



【0148】 式中，

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

n_3 表示 0~6 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

X_4 為伸甲基、氧原子或硫原子。

以下例示由式（V-1）或（V-2）表示的重複單元。

作為由式（V-1）或（V-2）表示的重複單元，可舉出例如國際公開第 2018/193954 號的段落[0100]中記載的重複單元。

【0149】 （用於使主鏈的運動性降低的重複單元）

從能夠抑制所產生的酸的過度擴散或顯影時的圖案崩塌的方面出發，樹脂（A）較佳為具有較高的玻璃轉移溫度（ T_g ）。 T_g 較佳為大於 90°C ，更佳為大於 100°C ，進一步較佳為大於 110°C ，特佳為大於 125°C 。再者，從在顯影液中的溶解速度優異的方面出發， T_g 較佳為 400°C 以下，更佳為 350°C 以下。

再者，在本說明書中，樹脂（A）等的聚合物的玻璃轉移溫度（ T_g ）（以下為「重複單元的 T_g 」）藉由以下的方法來計算。首先，藉由 Bicerano 法分別計算僅由聚合物中所含的各重複單元構成的均聚物的 T_g 。接下來，計算各重複單元相對於聚合物中的全部重複單元的質量比（%）。接下來，使用 Fox 式（記載於 Materials Letters 62（2008）3152 等）算出各質量比時的 T_g ，將此等的總和作為聚合物的 T_g （ $^\circ\text{C}$ ）。

Bicerano 法記載於 Prediction of polymer properties, Marcel Dekker I

nc, New York (1993)。藉由 Bicerano 法進行的 T_g 的計算能夠使用聚合物物性估計軟體 MDL Polymer (MDL Information Systems, Inc.) 來進行。

【0150】 為了增大樹脂 (A) 的 T_g (較佳為使 T_g 超過 90°C)，較佳為使樹脂 (A) 的主鏈的運動性降低。使樹脂 (A) 的主鏈的運動性降低的方法可舉出以下的 (a) ~ (e) 的方法。

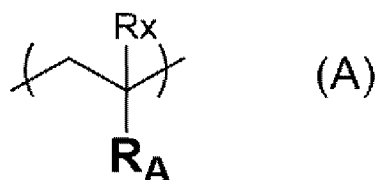
- (a) 向主鏈中導入體積大的取代基
- (b) 向主鏈中導入複數個取代基
- (c) 向主鏈附近中導入誘發樹脂 (A) 間的相互作用的取代基
- (d) 在環狀結構中形成主鏈
- (e) 在主鏈上連結環狀結構

再者，樹脂 (A) 較佳為具有均聚物的 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元。

再者，均聚物的 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元的種類並無特別限制，只要為藉由 Bicerano 法計算的均聚物的 T_g 為 130°C 以上的重複單元即可。再者，依據由後述的式 (A) ~ 式 (E) 表示的重複單元中的官能基的種類，而相當於均聚物的 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元。

【0151】 作為上述 (a) 的具體實現手段的一例，可舉出在樹脂 (A) 中導入由式 (A) 表示的重複單元的方法。

【0152】 [化學式 36]

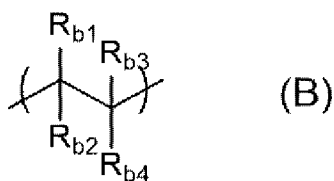


【0153】 式 (A)、 R_A 表示包含多環結構的基團。 R_x 表示氫原子、甲基或乙基。所謂包含多環結構的基團為包含複數個環結構的基團，複數個環結構可以縮合，亦可以不縮合。

作為由式 (A) 表示的重複單元的具體例，可舉出國際公開第 2018/19 3954 號的段落[0107]~[0119]中記載的重複單元。

【0154】 作為上述 (b) 的具體實現手段的一例，可舉出在樹脂 (A) 中導入由式 (B) 表示的重複單元的方法。

【0155】 [化學式 37]



【0156】 式 (B) 中， $R_{b1} \sim R_{b4}$ 分別獨立地表示氫原子或有機基， $R_{b1} \sim R_{b4}$ 中的至少兩個以上表示有機基。

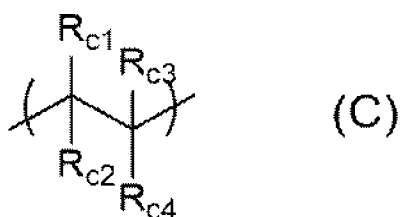
在至少一個有機基為在重複單元中的主鏈上直接連結環結構的基團的情況下，其他有機基的種類並無特別限制。

又，在任一有機基皆不為在重複單元中的主鏈上直接連結環結構的基團的情況下，至少兩個以上有機基為除氫原子外的構成原子數為三個以上的取代基。

作為由式 (B) 表示的重複單元的具體例，可舉出國際公開第 2018/19 3954 號的段落[0113]~[0115]中記載的重複單元。

【0157】 作為上述 (c) 的具體實現手段的一例，可舉出在樹脂 (A) 中導入由式 (C) 表示的重複單元的方法。

【0158】 [化學式 38]



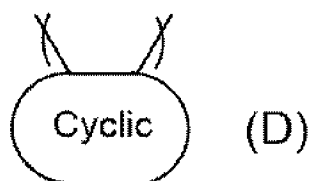
【0159】 式 (C) 中， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 分別獨立地表示氫原子或有機基， R_{c1}

~R_{c4} 中的至少一個為在從主鏈碳起原子數 3 以內包含氫鍵性的氫原子的基團。其中，在誘發樹脂 (A) 的主鏈間的相互作用的方面，較佳為在原子數 2 以內 (更靠近主鏈側) 具有氫鍵性的氫原子。

作為由式 (C) 表示的重複單元的具體例，可舉出國際公開第 2018/19 3954 號的段落[0119]~[0121]中記載的重複單元。

【0160】 作為上述 (d) 的具體實現手段的一例，可舉出在樹脂 (A) 中導入由式 (D) 表示的重複單元的方法。

【0161】 [化學式 39]

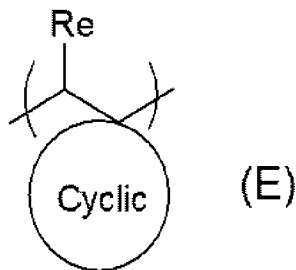


【0162】 式 (D) 中，「Cyclic」表示以環狀結構形成主鏈的基團。環的構成原子數並無特別限制。

作為由式 (D) 表示的重複單元的具體例，可舉出國際公開第 2018/19 3954 號的段落[0126]~[0127]中記載的重複單元。

【0163】 作為上述 (e) 的具體實現手段的一例，可舉出在樹脂 (A) 中導入由式 (E) 表示的重複單元的方法。

【0164】 [化學式 40]



【0165】 式 (E) 中，Re 分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，可舉出例如可以具有取代基的、烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。

「Cyclic」為主鏈的包含碳原子的環狀基團。環狀基團中所含的原子數並無特別限制。

作為由式(E)表示的重複單元的具體例，可舉出國際公開第 2018/193 954 號的段落[0131]~[0133]中記載的重複單元。

【0166】 (具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元)

樹脂(A)除了重複單元A~C以外，還可以具備具有選自內酯基、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。

作為樹脂(A)所具有的具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元，可舉出在上述的<重複單元A>中，通式(1)中的 R^Q 為具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的基團的重複單元、在<具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元>中所說明的重複單元。較佳的含量亦如在上述的<具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元>中所說明的含量所示。

【0167】 樹脂(A)除了重複單元A~C以外，還可以具備具有羥基或氰基的重複單元。藉此，基板密合性、顯影液親和性提高。

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 號公報的段落[0081]~[0084]中記載的重複單元。

【0168】 樹脂(A)除了重複單元A~C以外，還可以具備具有鹼可溶性基的重複單元。

作為鹼可溶性基，可舉出羧基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、雙磺醯亞胺

基及 α 位被吸電子性基團取代的脂肪族醇基（例如六氟異丙醇基），較佳為羧基。藉由樹脂（A）包含具有鹼可溶性基的重複單元，使得接觸孔用途中的解析度增加。作為具有鹼可溶性基的重複單元，可舉出日本特開 2014-098921 號公報的段落[0085]及[0086]中記載的重複單元。

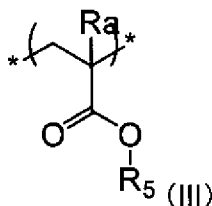
【0169】 （具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元）

樹脂（A）除了重複單元 A~C 以外，還可以具備具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。藉此，能夠降低在浸漬曝光時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，可舉出例如來自（甲基）丙烯酸 1-金剛烷基酯、（甲基）丙烯酸二金剛烷基酯、（甲基）丙烯酸三環癸基酯或（甲基）丙烯酸環己基酯的重複單元。

【0170】 （不具有羥基及氰基中的任一者的、由式（III）表示的重複單元）

樹脂（A）可以具備不具有羥基及氰基中的任一者的、由式（III）表示的重複單元。

【0171】 [化學式 41]



【0172】 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的任一者的烴基。

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

作為不具有羥基及氰基中的任一者的、由式（III）表示的重複單元，

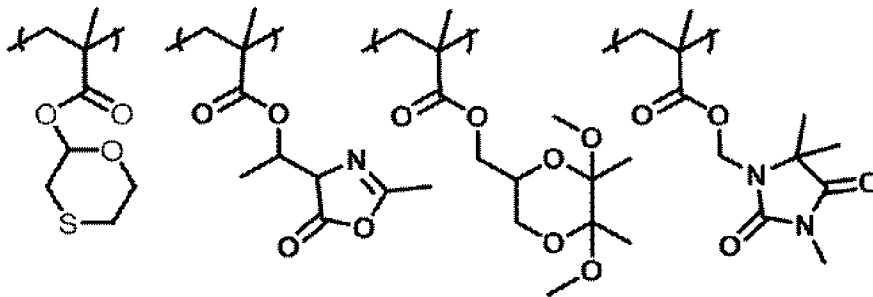
可舉出日本特開 2014-098921 號公報的段落[0087]~[0094]中記載的重複單元。

【0173】 進而，樹脂（A）可以具有除上述的重複單元以外的其他重複單元。

例如樹脂（A）可以具有選自由具有噻噁烷（oxathiane）環基的重複單元、具有噁唑酮環基的重複單元、具有二噁烷環基的重複單元及具有乙內醯脲環基的重複單元所組成的群組中的重複單元。

以下例示除上述的重複單元以外的其他重複單元的具體例。

【0174】 [化學式 42]



【0175】 樹脂（A）除了上述的重複結構單元以外，亦可以為了調節耐乾蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密合性、光阻形狀、解析度、耐熱性及感度等而具有各種重複結構單元。

【0176】 作為樹脂（A），特別是在組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的情況下，較佳為所有的重複單元由來自具有烯鍵式不飽和鍵的化合物的重複單元構成。

【0177】 樹脂（A）能夠按照常規方法（例如自由基聚合）來合成。

利用 GPC 法以聚苯乙烯換算值計，樹脂（A）的重量平均分子量較佳為 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。分散度愈小者，解析度及光阻形狀愈優異，進而，光阻圖案的側壁愈平滑，粗糙度性能亦愈優異。

【0178】 在本發明的組成物中，相對於組成物的全部固體成分，樹脂（A）的含量較佳為 40.0~99.9 質量%，更佳為 50.0~95.0 質量%，進一步較佳為 60.0~90.0 質量%。

樹脂（A）可以使用一種，亦可以併用複數種。

【0179】 <光酸產生劑>

本發明的組成物可以含有藉由光化射線或放射線的照射產生酸的化合物（B）（以下亦稱為光酸產生劑（B）或化合物（B））。

光酸產生劑（B）可以為低分子化合物的形態，亦可以為併入聚合物（例如上述的樹脂（A））的一部分的形態。又，亦可以併用低分子化合物的形態和併入聚合物（例如上述的樹脂（A））的一部分的形態。

在光酸產生劑（B）為低分子化合物的形態的情況下，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，但較佳為 100 以上。

在光酸產生劑（B）為併入聚合物的一部分的形態的情況下，可以併入樹脂（A）的一部分，亦可以併入與樹脂（A）不同的樹脂。

在本說明書中，光酸產生劑（B）較佳為低分子化合物的形態。

【0180】 作為光酸產生劑（B），可舉出例如「 $M^+ X^-$ 」所表示的化合物（鎊鹽），較佳為在曝光下產生有機酸的化合物。

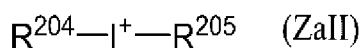
作為上述有機酸，可舉出例如磺酸（脂肪族磺酸、芳香族磺酸及樟腦磺酸等）、羧酸（脂肪族羧酸、芳香族羧酸及芳烷基羧酸等）、羰基磺醯亞胺酸、雙（烷基磺醯）亞胺酸及三（烷基磺醯）甲基化酸。

【0181】 在「 $M^+ X^-$ 」所表示的化合物中， M^+ 表示有機陽離子。

作為有機陽離子，並無特別限制。有機陽離子的價數可以為一價或二價以上。

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

【0182】 [化學式 43]



【0183】 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，亦可以在環內包含氧原子、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，可舉出例如伸烷基（例如伸丁基及伸戊基）及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0184】 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)。

【0185】 首先，對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

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

芳基鎵陽離子可以使 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 的全部皆為芳基，亦可以使 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 的一部分為芳基、餘者為烷基或環烷基。

可以使 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的一個為芳基、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的其餘兩個鍵結而形

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。作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，可舉出例如一個以上的伸甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基和/或羰基取代的伸烷基（例如伸丁基、伸戊基及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）。

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

【0186】 作為芳基鎊陽離子中所含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為具有雜環結構的芳基，該雜環結構具有氧原子、氮原子或硫原子等。作為雜環結構，可舉出吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吡啶殘基、苯並呋喃殘基及苯並噻吩殘基。在芳基鎊陽離子具有兩個以上芳基時，兩個以上的芳基可以相同，亦可以不同。

芳基鎊陽離子根據需要所具有的烷基或環烷基較佳為碳數 1~15 的直鏈狀烷基、碳數 3~15 的支鏈狀烷基或碳數 3~15 的環烷基，更佳為甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、環丙基、環丁基或環己基。

【0187】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，較佳為烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~14）、烷氧基（例如碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如碳數 1~15）、鹵素原子（例如氟及碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基或苯硫基。

上述取代基在可能的情況下亦可以進一步具有取代基，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基而成為三氟甲基等鹵代烷基。

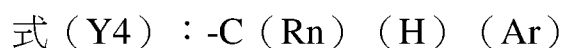
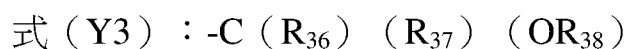
上述取代基亦較佳為藉由任意的組合而形成酸分解性基。

再者，所酸分解性基，係指藉由酸的作用分解而產生極性基團的基團，較佳為由藉由酸的作用脫離的基團保護極性基團而成的結構。

【0188】 作為極性基團，較佳為鹼可溶性基團，可舉出例如：羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）伸甲基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基羰基）伸甲基、雙（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基磺醯基）伸甲基、雙（烷基磺醯）伸胺基、三（烷基羰基）伸甲基及三（烷基磺醯基）伸甲基等酸性基團；以及醇性羥基。

其中，作為極性基團，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。

【0189】 作為藉由酸的作用脫離的基團，可舉出例如由式（Y1）～（Y4）表示的基團。



【0190】 式（Y1）及式（Y2）中， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）或芳基（單環或多環）。再者，在 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 的全部皆為烷基（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，較佳為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀的烷基，更佳為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 分別獨立地表示直鏈狀的烷基。

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

【0191】 式（Y3）中， $\text{R}_{36} \sim \text{R}_{38}$ 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。 R_{37} 與 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} 亦較佳為氫原子。

再者，在上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中亦可以包含氧原子等雜原子和/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，伸甲基中的一個以上可以被氧原子等雜原子和/或羰基等包含雜原子的基團取代。

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

在光阻組成物為例如 EUV 曝光用光阻組成物的情況下，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。

【0192】 式 (Y4) 中，Ar 表示芳香環基。 R_n 表示烷基、環烷基或芳基。 R_n 與 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。作為 Ar，較佳為芳基。

在光阻組成物為例如 EUV 曝光用光阻組成物的情況下，亦較佳為 Ar 所表示的芳香環基以及 R_n 所表示的烷基、環烷基及芳基具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0193】 接下來，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，也包括包含雜原子的芳香族環。

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

作為 $R^{201} \sim R^{203}$ ，分別獨立地較佳為烷基、環烷基、烯丙基或乙炔基，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。

【0194】 $R^{201} \sim R^{203}$ 的烷基及環烷基可舉出例如碳數 1~10 的直鏈狀烷

基或碳數 3~10 的支鏈狀烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）以及碳數 3~10 的環烷基（例如環戊基、環己基及降冰片基）。

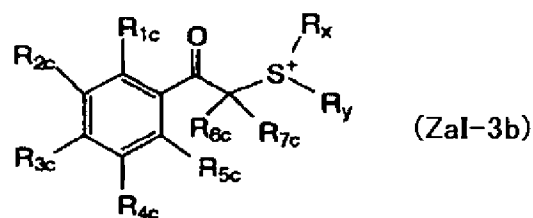
$R^{201} \sim R^{203}$ 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如碳數 1~5）、羥基、氰基或硝基取代。

$R^{201} \sim R^{203}$ 的取代基分別獨立地較佳為藉由取代基的任意組合而形成酸分解性基。

【0195】 接下來，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。

【0196】 [化學式 44]



【0197】 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、烷基羰基氧基、環烷基羰基氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷硫基或芳硫基。

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

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

亦較佳為 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及 R_y 的取代基分別獨立地藉由取代基的任意組合而形成酸分解性基。

【0198】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 和 R_{6c} 、 R_{6c} 和 R_{7c} 、 R_{5c} 和 R_x 、以及 R_x 和 R_y 可以分別相互鍵結而形成環，該環亦可以分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

作為上述環，可舉出芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜環以及此等環組合兩個以上而成的多環稠環。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。

【0199】 作為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{6c} 和 R_{7c} 以及 R_x 和 R_y 鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的伸甲基亦可以被氧原子等雜原子取代。

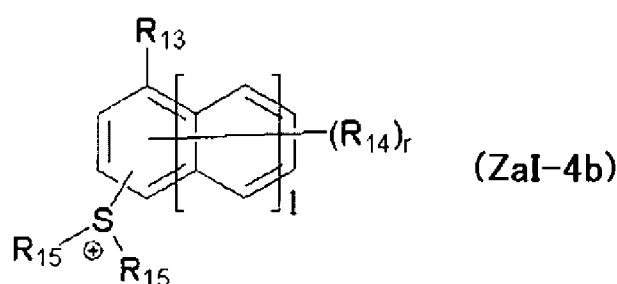
作為 R_{5c} 和 R_{6c} 以及 R_{5c} 和 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出伸甲基及伸乙基。

【0200】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 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} 和 R_{6c} 、 R_{6c} 和 R_{7c} 、 R_{5c} 和 R_x 以及 R_x 和 R_y 分別相互鍵結而形成的環亦可以具有取代基。

【0201】 接下來，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。

【0202】 [化學式 45]



【0203】 式 (ZaI-4b) 中，1 表示 0~2 的整數，r 表示 0~8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子（例如氟原子及碘原子等）、羥基、烷基、鹵代烷基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、或者包含環烷基的基團（可以為環烷基本身，亦可以為部分包含環烷基的基團）。此等基團亦可以具有取代基。

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、或者包含環烷基的基團（可以為環烷基本身，亦可以為部分包含環烷基的基團）。此等基團可以具有取代基。 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。在兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，在環骨架內可以包含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。再者，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。

【0204】 在式 (ZaI-4b) 中， R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基可以為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10。烷基較佳為甲基、乙基、正丁基或叔丁基等。

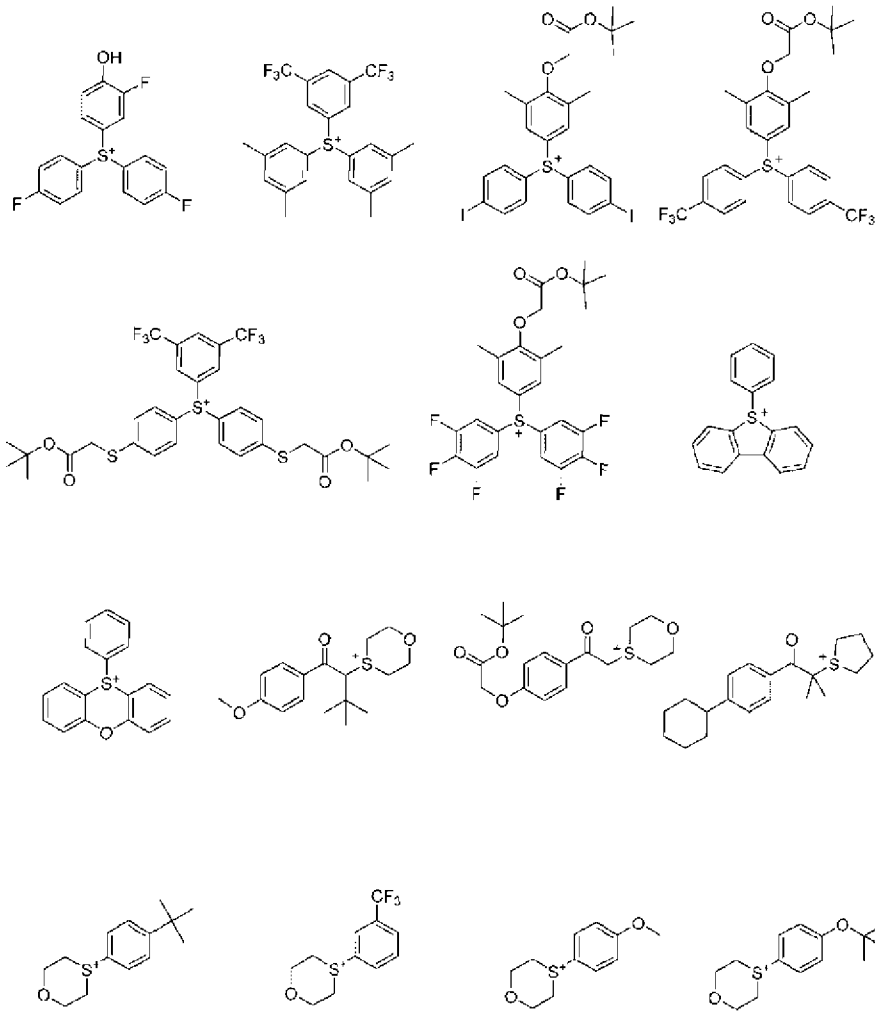
亦較佳為 R_{13} ~ R_{15} 以及 R_x 及 R_y 的各取代基分別獨立地藉由取代基的任意組合而形成酸分解性基。

【0205】 接下來，對式 (ZaII) 進行說明。

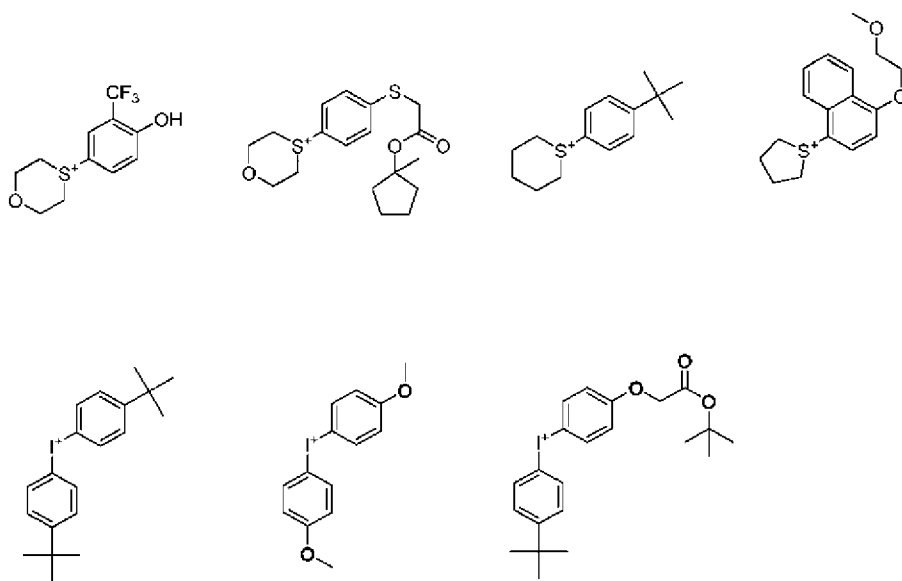
式 (ZaII) 中， R^{204} 及 R^{205} 分別獨立地表示芳基、烷基或環烷基。

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，可舉出例如吡咯、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 的直鏈狀烷基或碳數 3~10 的支鏈狀烷基（例如甲基、乙基、丙基、丁基或戊基）、或者碳數 3~10 的環烷基（例如環戊基、環己基或降冰片基）。



【0210】 [化學式 48]



【0211】 在「 $M^+ X^-$ 」所表示的化合物中， X^- 表示有機陰離子。

作為有機陰離子，並無特別限制，可舉出一價或二價以上的有機陰離子。

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

【0212】 作為非親核性陰離子，可舉出例如磺酸根陰離子（脂肪族磺酸根陰離子、芳香族磺酸根陰離子及樟腦磺酸根陰離子等）、羧酸根陰離子（脂肪族羧酸根陰離子、芳香族羧酸根陰離子及芳烷基羧酸根陰離子等）、磺醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯）亞胺陰離子及三（烷基磺醯）甲基化物陰離子。

【0213】 脂肪族磺酸根陰離子及脂肪族羧酸根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 的直鏈狀或支鏈狀的烷基、或者碳數 3~30 的環烷基。

上述烷基可以為例如氟烷基（可以具有除氟原子以外的取代基。可以為全氟烷基）。

【0214】 作為芳香族磺酸根陰離子及芳香族羧酸根陰離子中的芳基，較佳為碳數 6~14 的芳基，可舉出例如苯基、甲苯基及萘基。

【0215】 上述所舉出的烷基、環烷基及芳基可以具有取代基。作為取代基，並無特別限制，可舉出例如：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）、烷氧羰基氧基（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）。

【0216】 作為芳烷基羧酸根陰離子中的芳烷基，較佳為碳數 7~14 的芳烷基。

作為碳數 7~14 的芳烷基，可舉出例如苯甲基、苯乙基、萘甲基、萘乙基及萘丁基。

【0217】 作為磺醯亞胺陰離子，可舉出例如糖精陰離子。

【0218】 作為雙（烷基磺醯）亞胺陰離子及三（烷基磺醯）甲基化物陰離子中的烷基，較佳為碳數 1~5 的烷基。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。

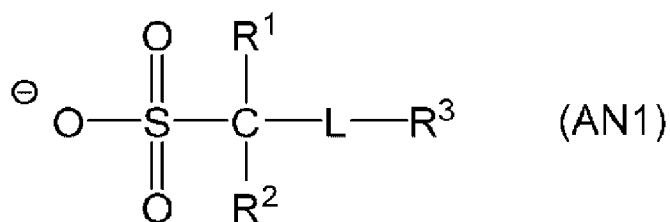
又，雙（烷基磺醯）亞胺陰離子中的烷基可以相互鍵結而形成環結構。藉此，酸強度增加。

【0219】 作為其他非親核性陰離子，可舉出例如氟化磷（例如 PF_6^- ）、氟化硼（例如 BF_4^- ）及氟化銻（例如 SbF_6^- ）。

【0220】 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根陰離子、被氟原子或具有氟原子的基團取代的芳香族磺酸根陰離子、烷基被氟原子取代的雙（烷基磺醯）亞胺陰離子、或者烷基被氟原子取代的三（烷基磺醯）甲基化物陰離子。其中，更佳為全氟脂肪族磺酸根陰離子（較佳為碳數 4~8）或具有氟原子的苯磺酸根陰離子，進一步較佳為九氟丁烷磺酸根陰離子、全氟辛烷磺酸根陰離子、五氟苯磺酸根陰離子或 3,5-雙（三氟甲基）苯磺酸根陰離子。

【0221】 作為非親核性陰離子，亦較佳為下述式（AN1）所表示的陰離子。

【0222】 [化學式 49]



【0223】 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，較佳為非吸電子性基的基團。作為非吸電子性基的基團，可舉出例如烴基、羥基、氧烴基、氧羰基烴基、胺基、烴取代胺基及烴取代醯胺基。

作為非吸電子性基的基團，分別獨立地較佳為 $-\text{R}'$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{OCO}$ R' 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}'_2$ 、 $-\text{NHR}'$ 或 $-\text{NHCOR}'$ 。 R' 為一價的烴基。

【0224】 作為上述 R' 所表示的一價的烴基，可舉出例如：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的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、均三甲苯基、萘基、甲基萘基、蔥基及甲基蔥基等芳基；苯甲基、苯乙基、苯丙基、萘甲基及蔥甲基等芳烷基等一價的芳香族烴基。

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

【0225】 L 表示二價的連結基。

在 L 存在複數個的情況下， L 分別可以相同，亦可以不同。

作為二價的連結基，可舉出例如 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基(較佳為碳數 1~6)、伸環烷基(較佳為碳數 3~15)、伸烯基(較佳為碳數 2~6)及將此等組合複數個而成的二價的連結基。其中，作為二價的連結基，較佳為 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 伸烷基-、 $-\text{COO}-$ 伸烷基-或 $-\text{CONH}-$ 伸烷基

-，更佳為-O-CO-O-、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-、-CONH-、-SO₂-或-COO-伸烷基-。

【0226】 作為 L，較佳為例如由下述式 (AN1-1) 表示的基團。



【0227】 式 (AN1-1) 中，*^a 表示式 (AN1) 中的與 R³ 的鍵結位置。

*^b 表示式 (AN1) 中的與-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。

在 R^{2a} 及 R^{2b} 分別存在複數個的情況下，複數存在的 R^{2a} 及 R^{2b} 分別可以相同，亦可以不同。

其中，在 Y 為 1 以上時，式 (AN1) 中的與-C (R¹) (R²)-直接鍵結的 CR^{2b} 中的 R^{2b} 為、除氟原子以外的基團。

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，在式 (AN1-1) 中的 X+Y 為 1 以上、且式 (AN1-1) 中的 R^{2a} 及 R^{2b} 中的任一者皆為氫原子的情況下，Q 表示 *^A-O-CO-O-*^B、*^A-CO-*^B、*^A-CO-O-*^B、*^A-O-*^B、*^A-S-*^B 或 *^A-SO₂-*^B。

^A 表示式 (AN1) 中的 R³ 側的鍵結位置，^B 表示式 (AN1) 中的-S O₃-側的鍵結位置。

【0228】 式 (AN1) 中，R³ 表示有機基。

上述有機基只要具有 1 個以上碳原子，則並無特別限制，可以為直鏈狀的基團（例如直鏈狀的烷基）或支鏈狀的基團（例如叔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或不具有雜原子（氧原子、硫原子和/或氮

原子等)。

【0229】 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或多環，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或不具有雜原子 (氧原子、硫原子和/或氮原子等)。雜原子可以與構成環狀結構的一個以上碳原子取代。

具有上述環狀結構的有機基較佳為例如環狀結構的烴基、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。

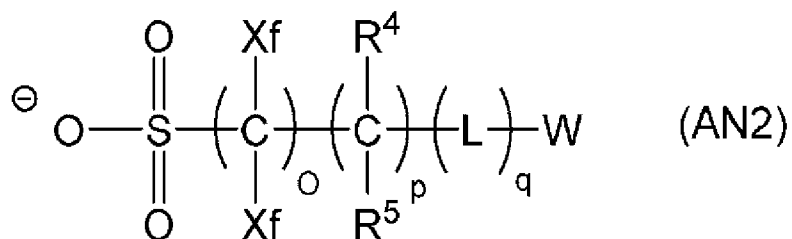
上述環烷基可以為單環 (環己基等) 或多環 (金剛烷基等)，碳數較佳為 5~12。

作為上述內酯基及磺內酯基，較佳為例如：在由上述式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 表示的結構及由式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 表示的結構中的任一者中，從構成內酯結構或磺內酯結構的環員原子中除去 1 個氫原子而成的基團。

【0230】 作為非親核性陰離子，可以為苯磺酸根陰離子，較佳為被支鏈狀的烷基或環烷基取代的苯磺酸根陰離子。

【0231】 作為非親核性陰離子，亦較佳為下述式 (AN2) 所表示的陰離子。

【0232】 [化學式 50]



【0233】 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。

【0234】 Xf 表示氫原子、氟原子、被至少一個氟原子取代的烷基或不具有氟原子的有機基。該烷基的碳數較佳為1~10，更佳為1~4。作為被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf 較佳為氟原子或碳數1~4的全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3 ，進一步較佳為兩個 Xf 為氟原子。

【0235】 R^4 及 R^5 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基或被至少一個氟原子取代的烷基。在 R^4 及 R^5 存在複數個的情況下， R^4 及 R^5 分別可以相同，亦可以不同。

R^4 及 R^5 所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。

【0236】 L 表示二價的連結基。 L 的定義與式(AN1)中的 L 含義相同。

【0237】 W 表示包含環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀的有機基。

作為環狀的有機基，可舉出例如脂環基、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，可舉出例如環戊基、環己基及環辛基等單環的環烷基。作為多環的脂環基，可舉出例如降冰片基、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。

【0238】 芳基可以為單環或多環。作為上述芳基，可舉出例如、苯基、萘基、菲基及蒽基。

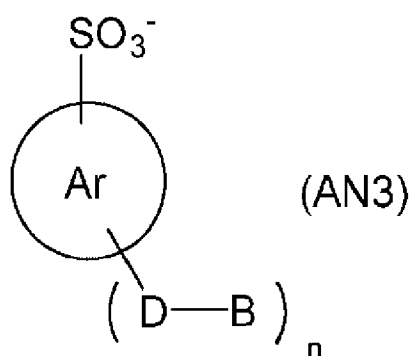
雜環基可以為單環或多環。其中，為多環的雜環基時，能夠進一步抑制酸的擴散。雜環基可以具有芳香族性，亦可以不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，可舉出例如呋喃環、噻吩環、苯並呋喃環、苯並噻吩環、二苯並呋喃環、二苯並噻吩環及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，可舉出例如四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環及十氫異喹啉環。作為雜環基中的雜環，較佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環或十氫異喹啉環。

【0239】 上述環狀的有機基可以具有取代基。作為上述取代基，可舉出例如烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一者，較佳為碳數 1~12）、環烷基（可以為單環、多環及螺環中的任一者，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、醯脲基、硫醚基、磺醯胺基及磺酸酯基。再者，構成環狀的有機基的碳（有助於環形成的碳）可以為羰基碳。

【0240】 作為式 (AN2) 所表示的陰離子，較佳為 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CH}_2 \text{-OCO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CHF-CH}_2 \text{-OCO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-COO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CF}_2 \text{-CH}_2 \text{-CH}_2 \text{-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、或 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CH} (\text{CF}_3) \text{-OCO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 。其中，L、q 及 W 與式 (AN2) 同樣。q' 表示 0~10 的整數。

【0241】 作為非親核性陰離子，亦較佳為下述式 (AN3) 所表示的芳香族磺酸根陰離子。

【0242】 [化學式 51]



【0243】 式 (AN3) 中，Ar 表示芳基（苯基等），可以進一步具有除磺酸根陰離子及-(D-B)基以外的取代基。作為可以進一步具有的取代基，可舉出例如氟原子及羥基。

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

【0244】 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、亞砷基、磺基、磺酸酯基、酯基及由此等兩種以上的組合構成的基團。

【0245】 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）。

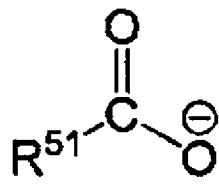
【0246】 作為非親核性陰離子，亦較佳為二磺醯胺陰離子。

二磺醯胺陰離子為例如 $N^-(SO_2-R^q)_2$ 所表示的陰離子。

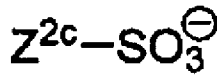
在此， R^q 表示可以具有取代基的烷基，較佳為氟烷基，更佳為全氟烷基。兩個 R^q 可以相互鍵結而形成環。兩個 R^q 相互鍵結而形成的基團較佳為可以具有取代基的伸烷基，更佳為氟伸烷基，進一步較佳為全氟伸烷基。上述伸烷基的碳數較佳為 2~4。

【0247】 又，作為非親核性陰離子，亦可舉出下述式 (d1-1) ~ (d1-4) 所表示的陰離子。

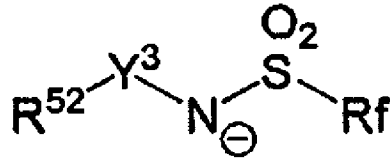
【0248】 [化學式 52]



(d1-1)

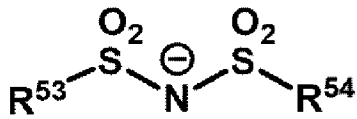


(d1-2)



(d1-3)

【0249】 [化學式 53]



(d1-4)

【0250】 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）。

【0251】 式 (d1-2) 中， Z^{2c} 表示可以具有取代基的碳數 1~30 的烴基（其中，與 S 鄰接的碳原子不被氟原子取代）。

Z^{2c} 中的上述烴基可以為直鏈狀或支鏈狀，亦可以具有環狀結構。又，上述烴基中的碳原子（較佳為上述烴基具有環狀結構時的、作為環員原子的碳原子）可以為羰基碳（-CO-）。作為上述烴基，可舉出例如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「 $\text{Z}^{2c}-\text{SO}_3^-$ 」較佳為與上述式 (AN1) ~ (AN3) 所表示的陰離子不同。例如， Z^{2c} 較佳為除芳基以外的基團。例如， Z^{2c} 中的、相對於 $-\text{SO}_3^-$ 為 α 位及 β 位的原子較佳為具有氟原子作為取代基的除碳原子以外的原子。例如，在 Z^{2c} 中，相對於 $-\text{SO}_3^-$ 為 α 位的原子和/或 β 位的原子較佳為環狀基團中的環員原子。

【0252】 式 (d1-3) 中， R^{52} 表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基），

Y^3 表示直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、伸芳基、或者羰基， R_f 表示烴基。

【0253】 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。

【0254】 有機陰離子可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0255】 光酸產生劑亦較佳為包含選自由化合物 (I) ~ (II) 所組成的群組中的至少一者。

作為較佳的一態樣，光酸產生劑亦較佳為選自由化合物 (I) ~ (II) 所組成的群組中的至少一者。

【0256】 (化合物 (I))

化合物 (I) 係為具有一個以上的下述結構部位 $Z1$ 及一個以上的下述結構部位 $Z2$ 的化合物，並且是藉由光化射線或放射線的照射產生包含來自下述結構部位 $Z1$ 的下述第一酸性部位和來自下述結構部位 $Z2$ 的下述第二酸性部位的酸的化合物。

結構部位 $Z1$ ：由陰離子部位 A_1 和陽離子部位 M_1^+ 構成、且藉由光化射線或放射線的照射形成 HA_1 所表示的第一酸性部位的結構部位

結構部位 $Z2$ ：由陰離子部位 A_2 和陽離子部位 M_2^+ 構成、且藉由光化射線或放射線的照射形成 HA_2 所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。

【0257】 條件 I：上述化合物 (I) 中將上述結構部位 $Z1$ 中的上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位 $Z2$ 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI 具有酸解離常數 $a1$ 和酸解離常數 $a2$ ，且上述酸解離常數 $a2$ 比上述酸解離常數 $a1$ 大，酸解離常數 $a1$ 來自由將上述結構部位 $Z1$ 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 表示的酸性部位，酸解離常數 $a2$ 來自由將上述結構部位 $Z2$ 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_2 表示的酸

性部位。

【0258】 以下，對條件 I 進行更具體的說明。

在化合物 (I) 為例如產生具有一個來自上述結構部位 Z1 的上述第一酸性部位和一個來自上述結構部位 Z2 的上述第二酸性部位的酸的化合物的情況下，化合物 PI 相當於「具有 HA₁ 和 HA₂ 的化合物」。

就所謂化合物 PI 的酸解離常數 a1 及酸解離常數 a2 而言，若更具體地說明，則在求得化合物 PI 的酸解離常數的情況下，化合物 PI 為「具有 A₁⁻ 和 HA₂ 的化合物」時的 pKa 為酸解離常數 a1、上述「具有 A₁⁻ 和 HA₂ 的化合物」為「具有 A₁⁻ 和 A₂ 的化合物」時的 pKa 為酸解離常數 a2。

【0259】 在化合物 (I) 為例如產生具有兩個來自上述結構部位 Z1 的上述第一酸性部位和一個來自上述結構部位 Z2 的上述第二酸性部位的酸的化合物的情況下，化合物 PI 相當於「具有兩個 HA₁ 和一個 HA₂ 的化合物」。

在求得化合物 PI 的酸解離常數的情況下，化合物 PI 為「具有一個 A₁⁻、一個 HA₁ 和一個 HA₂ 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A₁⁻、一個 H A₁ 和一個 HA₂ 的化合物」為「具有兩個 A₁⁻ 和一個 HA₂ 的化合物」時的酸解離常數相當於上述的酸解離常數 a1。「具有兩個 A₁⁻ 和一個 HA₂ 的化合物」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。即，在化合物 PI 的情況下，當其具複數個來自由將上述結構部位 Z1 中的上述陽離子部位 M₁⁺ 取代為 H⁺ 而成的 HA₁ 表示的酸性部位的酸解離常數的情況下，酸解離常數 a2 的值大於複數個酸解離常數 a1 中最大的值。再者，在將化合物 PI 為「具有一個 A₁⁻、一個 HA₁ 和一個 HA₂ 的化合物」時的酸解離常數設為 aa 且將「具有一個 A₁⁻、一個 HA₁ 和一個 HA₂ 的化合物」為「具有兩個 A₁⁻ 和一個 HA₂ 的化合物」時的酸解離常數設為 ab 時，aa 及 ab 的關係滿足 aa < ab。

【0260】 酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 藉由上述的酸解離常數的測定方法來求得。

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

在化合物 (I) 具有兩個以上的結構部位 Z1 的情況下，結構部位 Z1 分別可以相同，亦可以不同。又，兩個以上的上述 A_1^- 及兩個以上的上述 M_1^+ 分別可以相同，亦可以不同。

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

【0261】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a_1 (在存在複數個酸解離常數 a_1 時為其最大值) 與酸解離常數 a_2 之差 (絕對值) 較佳為 0.1 以上，更佳為 0.5 以上，進一步較佳為 1.0 以上。再者，酸解離常數 a_1 (在存在複數個酸解離常數 a_1 時為其最大值) 與酸解離常數 a_2 之差 (絕對值) 的上限值並無特別限制，例如為 16 以下。

【0262】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a_2 較佳為 20 以下，更佳為 15 以下。再者，作為酸解離常數 a_2 的下限值，較佳為 -4.0 以上。

【0263】 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。再者，作為酸解離常數 a_1 的下限值，較佳為 -20.0 以上。

【0264】 陰離子部位 A_1^- 及陰離子部位 A_2^- 為包含帶負電荷的原子或原子團的結構部位，可舉出例如選自由以下所示的式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 所組成的群組中的結構部位。

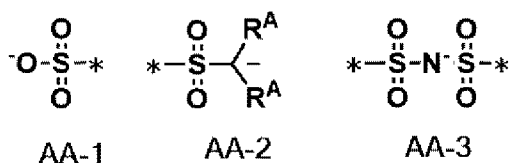
作為陰離子部位 A_1^- ，較佳為可形成酸解離常數小的酸性部位，其中，更佳為式 (AA-1) ~ (AA-3) 中的任一者，進一步較佳為式 (AA-1) 及 (AA-3) 中的任一者。

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

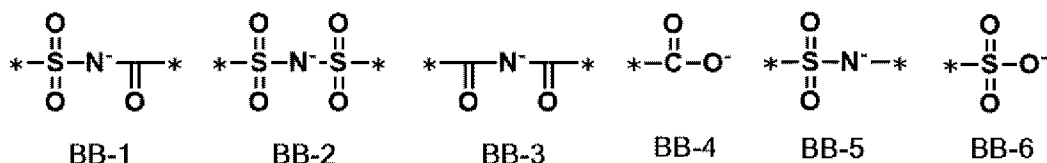
再者，以下的式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 中，* 表示鍵結位置。

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

【0265】 [化學式 54]



【0266】 [化學式 55]



【0267】 陽離子部位 M_1^+ 及陽離子部位 M_2^+ 為包含帶正電荷的原子或原子團的結構部位，可舉出例如電荷為一價的有機陽離子。再者，作為有機陽離子，可舉出例如上述的 M^+ 所表示的有機陽離子。

【0268】 作為化合物 (I) 的具體結構，並無特別限制，可舉出例如後述的式 (Ia-1) ~ 式 (Ia-5) 所表示的化合物。

【0269】 一式 (Ia-1) 所表示的化合物—

以下，首先，對式 (Ia-1) 所表示的化合物進行敘述。

【0270】 $M_{11}^+ A_{11}^- - L_1 - A_{12}^- M_{12}^+$ (Ia-1)

【0271】 式 (Ia-1) 所表示的化合物藉由光化射線或放射線的照射產生 $HA_{11} - L_1 - A_{12}H$ 所表示的酸。

【0272】 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，較佳為相互不同。

其中，在上述式 (Ia-1) 中，將 M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 所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，來自 $A_{12}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於來自 HA_{11} 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 。再者，酸解離常數 a_1 和酸解離常數 a_2 的適合值如上述所示。化合物 PIa 與藉由光化射線或放射線的照射由式 (Ia-1) 所表示的化合物產生的酸相同。

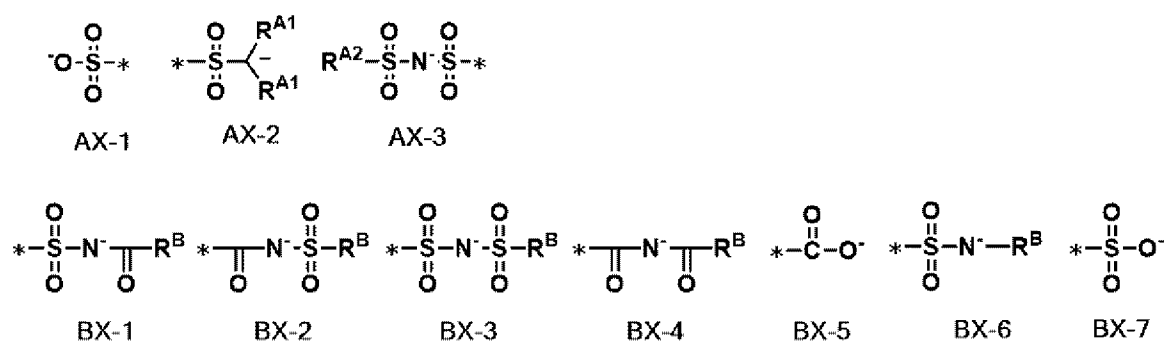
又， M_{11}^+ 、 M_{12}^+ 、 A_{11}^- 、 A_{12}^- 及 L_1 的至少一者可以具有酸分解性基作為取代基。

【0273】 式 (Ia-1) 中，作為 M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 所表示的有機陽離子，可分別舉出上述的 M^+ 所表示的有機陽離子。

【0274】 所謂 A_{11}^- 所表示的一價的陰離子性官能基，係指包含上述陰離子部位 A_1^- 的一價的基團。又，所謂 A_{12}^- 所表示的一價的陰離子性官能基，係指包含上述陰離子部位 A_2^- 的一價的基團。

作為 A_{11}^- 及 A_{12}^- 所表示的一價的陰離子性官能基，較佳為包含上述式 (A A-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 中的任一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) 所組成的群組中的一價的陰離子性官能基。作為 A_{11}^- 所表示的一價的陰離子性官能基，其中，較佳為式 (AX-1) ~ (AX-3) 中的任一者所表示的一價的陰離子性官能基。作為 A_{12}^- 所表示的一價的陰離子性官能基，其中，較佳為式 (BX-1) ~ (BX-7) 中的任一者所表示的一價的陰離子性官能基，更佳為式 (BX-1) ~ (BX-6) 中的任一者所表示的一價的陰離子性官能基。

【0275】 [化學式 56]



【0276】 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。

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

【0277】 作為 R^{A2} 所表示的一價的有機基, 較佳為直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、或者芳基。

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。在上述烷基具有氟原子作為取代基的情況下, 可以為全氟烷基。

【0278】 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。

【0279】 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 R^B 所表示的一價的有機基, 較佳為直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基、或者芳基。

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，較佳為氟原子或氰基，更佳為氟原子。在上述烷基具有氟原子作為取代基的情況下，可以為全氟烷基。

再者，在烷基中成為鍵結位置的碳原子具有取代基時，亦較佳為除氟原子或氰基以外的取代基。在此，就所謂烷基中成為鍵結位置的碳原子而言，例如，在式(BX-1)及(BX-4)的情況下，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)的情況下，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)的情況下，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。

【0280】 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、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。

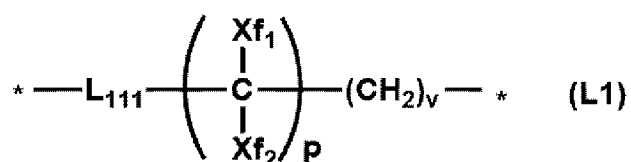
【0281】 式(Ia-1)中，作為 L₁ 所表示的二價的連結基，並無特別限制，可舉出-CO-、-NR-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6，可以為直鏈狀或支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價的脂肪族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個N原子、O原子、S原子或Se原子的5~10員環，更佳為5~7員環，進一步較佳為5~6員環。）、二價的芳香族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個N原子、O原子、S原子或Se原子的5~10員環，更佳為5~7

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，進一步較佳為 6 員環。)及將此等組合複數個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，較佳為例如烷基(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，可舉出例如鹵素原子(較佳為氟原子)。

【0282】 其中，作為 L₁ 所表示的二價的連結基，較佳為式 (L1) 所表示的二價的連結基。

【0283】 [化學式 57]



【0284】 式 (L1) 中，L₁₁₁ 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L₁₁₁ 所表示的二價的連結基，並無特別限制，可舉出例如 -CO-、-NH-、-O-、-SO-、-SO₂-、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者)、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)及將此等組合複數個而成的二價的連結基。作為取代基，並無特別限制，可舉出例如鹵素原子。

p 表示已 0~3 的整數，較佳為表示 1~3 的整數。

v 表示 0 或 1 的整數。

Xf₁ 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 ，較佳為分別獨立地為氟原子或碳數 1~4 的全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3 。特別是，進一步較佳為 Xf_1 及 Xf_2 皆為氟原子。

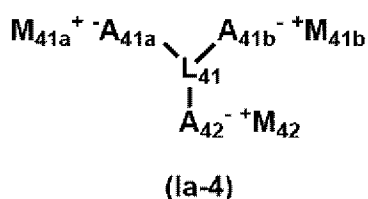
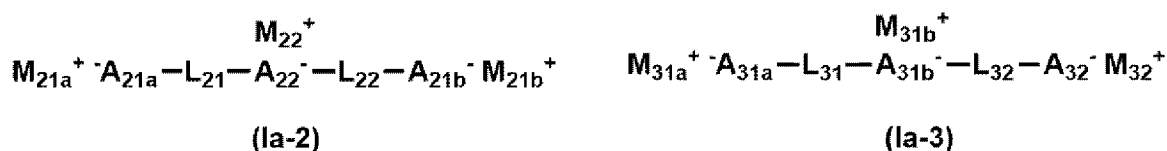
* 表示鍵結位置。

在式 (Ia-1) 中的 L_{11} 表示式 (L1) 所表示的二價的連結基的情況下，較佳為式 (L1) 中的 L_{111} 側的鍵結鍵 (*) 與式 (Ia-1) 中的 A_{12} 鍵結。

【0285】 一式 (Ia-2) ~ (Ia-4) 所表示的化合物—

接下來，對式 (Ia-2) ~ (Ia-4) 所表示的化合物進行說明。

【0286】 [化學式 58]

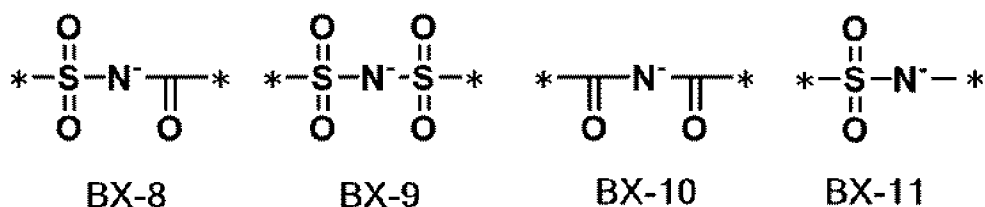


【0287】 式 (Ia-2) 中， A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 分別獨立地表示一價的陰離子性官能基。在此，所謂 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 所表示的一價的陰離子性官能基，係指包含上述陰離子部位 A_1^- 的一價的基團。作為 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 所表示的一價的陰離子性官能基，並無特別限制，可舉出例如選自由上述式 (AX-1) ~ (AX-3) 所組成的群組中的一價的陰離子性官能基。

A_{22}^- 表示二價的陰離子性官能基。在此，所謂 A_{22}^- 所表示的二價的陰離

子性官能基，係指包含上述陰離子部位 A_2^- 的二價的連結基。作為 A_{22}^- 所表示的二價的陰離子性官能基，可舉出例如以下的式 (BX-8) ~ (BX-11) 所表示的二價的陰離子性官能基。

【0288】 [化學式 59]



【0289】 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。作為 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 所表示的有機陽離子，與上述的 M_{11}^+ 含義相同，較佳態樣也相同。

L_{21} 及 L_{22} 分別獨立地表示二價的有機基。

【0290】 在上述式 (Ia-2) 中，將 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 所表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-2 中，來自 $A_{22}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於來自 $A_{21a}H$ 的酸解離常數 a_{1-1} 及來自 $A_{21b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-2} 。再者，酸解離常數 a_{1-1} 和酸解離常數 a_{1-2} 相當於上述酸解離常數 a_1 。

再者， A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 相互可以相同，亦可以不同。 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 相互可以相同，亦可以不同。

M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 、 M_{22}^+ 、 A_{21a}^- 、 A_{21b}^- 、 L_{21} 及 L_{22} 的至少一者可以具有酸分解性基作為取代基。

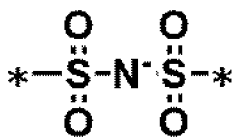
【0291】 式 (Ia-3) 中， A_{31a}^- 及 A_{32}^- 分別獨立地表示一價的陰離子性官能基。再者， A_{31a}^- 所表示的一價的陰離子性官能基的定義與上述式 (Ia-2) 中的 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 含義相同，較佳態樣也相同。

A_{32}^- 所表示的一價的陰離子性官能基係指包含上述陰離子部位 A_2^- 的一

價的基團。作為 A_{32}^- 所表示的一價的陰離子性官能基，並無特別限制，可舉出例如選自由上述式 (BX-1) ~ (BX-7) 所組成的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 A_{31b}^- 所表示的二價的陰離子性官能基，係指包含上述陰離子部位 A_1^- 的二價的連結基。作為 A_{31b}^- 所表示的二價的陰離子性官能基，可舉出例如以下所示的式 (AX-4) 所表示的二價的陰離子性官能基。

【0292】 [化學式 60]



AX-4

【0293】 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 分別獨立地表示一價的有機陽離子。作為 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 所表示的有機陽離子，與上述的 M_{11}^+ 含義相同，較佳態樣也相同。

L_{31} 及 L_{32} 分別獨立地表示二價的有機基。

【0294】 在上述式 (Ia-3) 中，將 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 所表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-3 中，來自 $A_{32}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於來自 $A_{31a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-3} 及來自 $A_{31b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-4} 。再者，酸解離常數 a_{1-3} 和酸解離常數 a_{1-4} 相當於上述酸解離常數 a_1 。

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

M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 、 M_{32}^+ 、 A_{31a}^- 、 A_{32}^- 、 L_{31} 及 L_{32} 的至少一者可以具有酸分解性基作為取代基。

【0295】 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。再者， A_{41a}^- 及 A_{41b}^- 所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}^- 含義相同。 A_{42}^- 所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}^- 含義相同，較佳態樣也相同。

M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。作為 M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 所表示的有機陽離子，與上述的 M_{11}^+ 含義相同，較佳態樣也相同。

L_{41} 表示三價的有機基。

【0296】 在上述式 (Ia-4) 中，將 M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 所表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-4 中，來自 $A_{42}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於來自 $A_{41a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-5} 及來自 $A_{41b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-6} 。再者，酸解離常數 a_{1-5} 和酸解離常數 a_{1-6} 相當於上述酸解離常數 a_1 。

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

M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 、 M_{42}^+ 、 A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 、 A_{42}^- 及 L_{41} 的至少一者可以具有酸分解性基作為取代基。

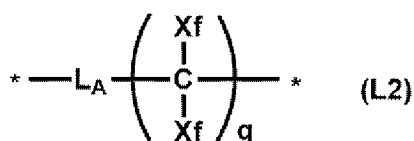
【0297】 作為式 (Ia-2) 中的 L_{21} 及 L_{22} 、以及式 (Ia-3) 中的 L_{31} 及 L_{32} 所表示的二價的有機基，並無特別限制，可舉出例如-CO-、-NR-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6，可以為直鏈狀或支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價的脂肪族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子、或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環。）、二價的芳香族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 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，進一步較佳為 6 員環。）及將此等組合複數個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，較佳為例如烷基（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，可舉出例如鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0298】 作為式 (Ia-2) 中的 L_{21} 及 L_{22} 、以及式 (Ia-3) 中的 L_{31} 及 L_{32} 所表示的二價的有機基，亦較佳為例如下述式 (L2) 所表示的二價的有機基。

【0299】 [化學式 70]



【0300】 式 (L2) 中，q 表示 1~3 的整數。* 表示鍵結位置。

X_f 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。

X_f 較佳為氟原子或碳數 1~4 的全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3 。特別是，進一步較佳為兩個 X_f 為氟原子。

【0301】 L_A 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L_A 所表示的二價的連結基，並無特別限制，可舉出例如 -CO-、-O-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可以為直鏈狀或支鏈狀）、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。）及將此等組合複數個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，可舉出例如鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0302】 作為式 (L2) 所表示的二價的有機基，可舉出例如 * -CF₂- *、* -CF₂-CF₂- *、* -CF₂-CF₂-CF₂- *、* -Ph-O-SO₂-CF₂- *、* -Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂- *、* -Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂- * 及 * -Ph-OCO-CF₂- *。再者，所謂 Ph 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，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。）。

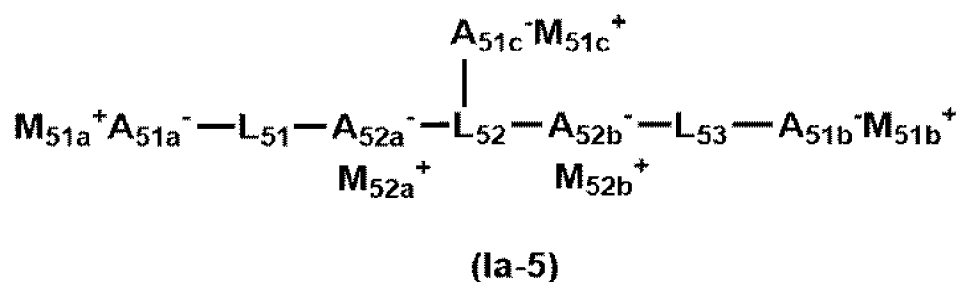
在式 (Ia-2) 中的 L₂₁ 及 L₂₂ 表示式 (L2) 所表示的二價的有機基的情況下，式 (L2) 中的 L_A 側的鍵結鍵 (*) 較佳為與式 (Ia-2) 中的 A_{21a}⁻ 及 A_{21b}⁻ 鍵結。

在式 (Ia-3) 中的 L₃₁ 及 L₃₂ 表示式 (L2) 所表示的二價的有機基的情況下，式 (L2) 中的 L_A 側的鍵結鍵 (*) 較佳為與式 (Ia-3) 中的 A_{31a}⁻ 及 A₃₂⁻ 鍵結。

【0303】 一式 (Ia-5) 所表示的化合物—

接下來，對式 (Ia-5) 進行說明。

【0304】 [化學式 62]



【0305】 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，所謂 A_{51a}⁻、A_{51b}⁻ 及 A_{51c}⁻ 所表示的一價的陰離子性官能

基，係指包含上述陰離子部位 A_1^- 的一價的基團。作為 A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 及 A_{51c}^- 所表示的一價的陰離子性官能基，並無特別限制，可舉出例如選自由上述式 (AX-1) ~ (AX-3) 所組成的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，所謂 A_{52a}^- 及 A_{52b}^- 所表示的二價的陰離子性官能基，係指包含上述陰離子部位 A_2^- 的二價的連結基。作為 A_{22} 所表示的二價的陰離子性官能基，可舉出例如選自由上述式 (BX-8) ~ (BX-11) 所組成的群組中的二價的陰離子性官能基。

【0306】 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 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 所表示的有機陽離子，與上述的 M_{11}^+ 含義相同，較佳態樣也相同。

L_{51} 及 L_{53} 分別獨立地表示二價的有機基。作為 L_{51} 及 L_{53} 所表示的二價的有機基，與上述式 (Ia-2) 中的 L_{21} 及 L_{22} 含義相同，較佳態樣也相同。

L_{52} 表示三價的有機基。作為 L_{52} 所表示的三價的有機基，與上述式 (Ia-4) 中的 L_{41} 含義相同，較佳態樣也相同。

【0307】 在上述式 (Ia-5) 中，將 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 所表示的有機陽離子取代成為 H^+ 而成的化合物 PIa-5 中，來自 $A_{52a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a2-1 及來自 $A_{52b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a2-2 大於來自 $A_{51a}H$ 的酸解離常數 a1-1、來自 $A_{51b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-2 及來自 $A_{51c}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-3。再者，酸解離常數 a1-1 ~ a1-3 相當於上述酸解離常數 a1，酸解離常數 a2-1 及 a2-2 相當於上述酸解離常數 a2。

再者， A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 及 A_{51c}^- 相互可以相同，亦可以不同。又， A_{52a}^- 及 A_{52b}^- 相互可以相同，亦可以不同。

M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 相互可以相同，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} 的至少一者可以具有酸分解性基作為取代基。

【0308】 (化合物 (II))

化合物 (II) 係為具有兩個以上的上述結構部位 Z1 及一個以上的下述結構部位 Z3 的化合物，並且是藉由光化射線或放射線的照射產生包含兩個以上來自上述結構部位 Z1 的上述第一酸性部位和上述結構部位 Z3 的酸的化合物。

結構部位 Z3：能夠將酸中和的非離子性的部位

【0309】 化合物 (II) 中，結構部位 Z1 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與上述化合物 (I) 中的結構部位 Z1 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義含義相同，較佳態樣也相同。

【0310】 上述化合物 (II) 中將上述結構部位 Z1 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PII 中，來自將上述結構部位 Z1 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 的適合範圍與上述化合物 PI 中的酸解離常數 a_1 相同。

再者，在化合物 (II) 為例如產生具有兩個來自上述結構部位 Z1 的上述第一酸性部位和上述結構部位 Z3 的酸的化合物的情況下，化合物 PII 相當於「具有兩個 HA_1 的化合物」。在求得該化合物 PII 的酸解離常數的情況下，化合物 PII 為「具有一個 A_1^- 和一個 HA_1 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A_1^- 和一個 HA_1 的化合物」為「具有兩個 A_1^- 的化合物」時的酸解離常數相當於酸解離常數 a_1 。

【0311】 酸解離常數 a_1 藉由上述酸解離常數的測定方法來求得。

所謂上述化合物 PII 相當於在對化合物 (II) 照射光化射線或放射線時產生的酸。

再者，上述兩個以上的結構部位 Z1 分別可以相同，亦可以不同。兩個以上的上述 A₁⁻及兩個以上的上述 M₁⁺分別可以相同，亦可以不同。

【0312】 作為能夠將結構部位 Z3 中的酸中和的非離子性的部位，並無特別限制，較佳為例如能夠與質子進行靜電相互作用的基團或包含具有電子的官能基的部位。

作為能夠與質子進行靜電相互作用的基團或具有電子的官能基，可舉出具有環狀聚醚等大環結構的官能基或具有未參與 π 共軛的非共用電子對的氮原子的官能基。所謂具有未參與 π 共軛的非共用電子對的氮原子為例如具有下述式所示的部分結構的氮原子。

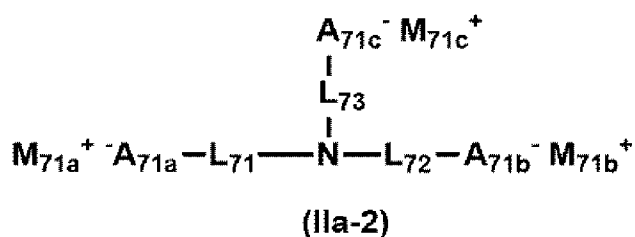
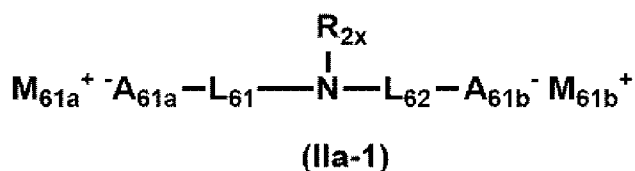
【0313】 [化學式 63]



【0314】 作為具有能夠與質子進行靜電相互作用的基團或電子的官能基的部分結構，可舉出例如冠醚結構、氮雜冠醚結構、伯胺～叔胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構，其中，較佳為伯胺～叔胺結構。

【0315】 作為化合物 (II)，並無特別限制，可舉出例如下述式 (IIa-1) 及下述式 (IIa-2) 所表示的化合物。

【0316】 [化學式 64]



【0317】 上述式 (IIa-1) 中， A_{61a}^- 及 A_{61b}^- 分別與上述式 (Ia-1) 中的 A_{11}^- 含義相同，較佳態樣也相同。又， M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 分別與上述式 (Ia-1) 中的 M_{11}^+ 含義相同，較佳態樣也相同。

上述式 (IIa-1) 中， L_{61} 及 L_{62} 分別與上述式 (Ia-1) 中的 L_1 含義相同，較佳態樣也相同。

【0318】 式 (IIa-1) 中， R_{2X} 表示一價的有機基。作為 R_{2X} 所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，可以為直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（較佳為碳數 3~15）或烯基（較佳為碳數 2~6）。 R_{2X} 所表示的一價的有機基中的烷基、環烷基及烯基中所含的 $-CH_2-$ 可以被選自由 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 及 $-SO_2-$ 所組成的群組中的一種或兩種以上的組合取代。

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，可舉出例如鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0319】 在上述式 (IIa-1) 中，將 M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 所表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-1 中，來自 $A_{61a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-7 及來自 $A_{61b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-8 相當於上述酸解離常數 a1。

再者，上述化合物 (IIa-1) 中將上述結構部位 Z1 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 $HA_{61a}-L_{61}-N(R_{2X})-L_{62}-A_{61b}H$ 。又，化合物 PIIa-1 與藉由光化射線或放射線的照射由式 (IIa-1) 所表示的化合物產生式的酸相同。

M_{61a}^+ 、 M_{61b}^+ 、 A_{61a}^- 、 A_{61b}^- 、 L_{61} 、 L_{62} 及 R_{2X} 的至少一者可以具有酸分解性基作為取代基。

【0320】 上述式 (IIa-2) 中， A_{71a}^- 、 A_{71b}^- 及 A_{71c}^- 分別與上述式 (Ia-1)

中的 A_{11}^- 含義相同，較佳態樣也相同。 M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 及 M_{71c}^+ 分別與上述式 (I a-1) 中的 M_{11}^+ 含義相同，較佳態樣也相同。

上述式 (IIa-2) 中， L_{71} 、 L_{72} 及 L_{73} 分別與上述式 (Ia-1) 中的 L_1 含義相同，較佳態樣也相同。

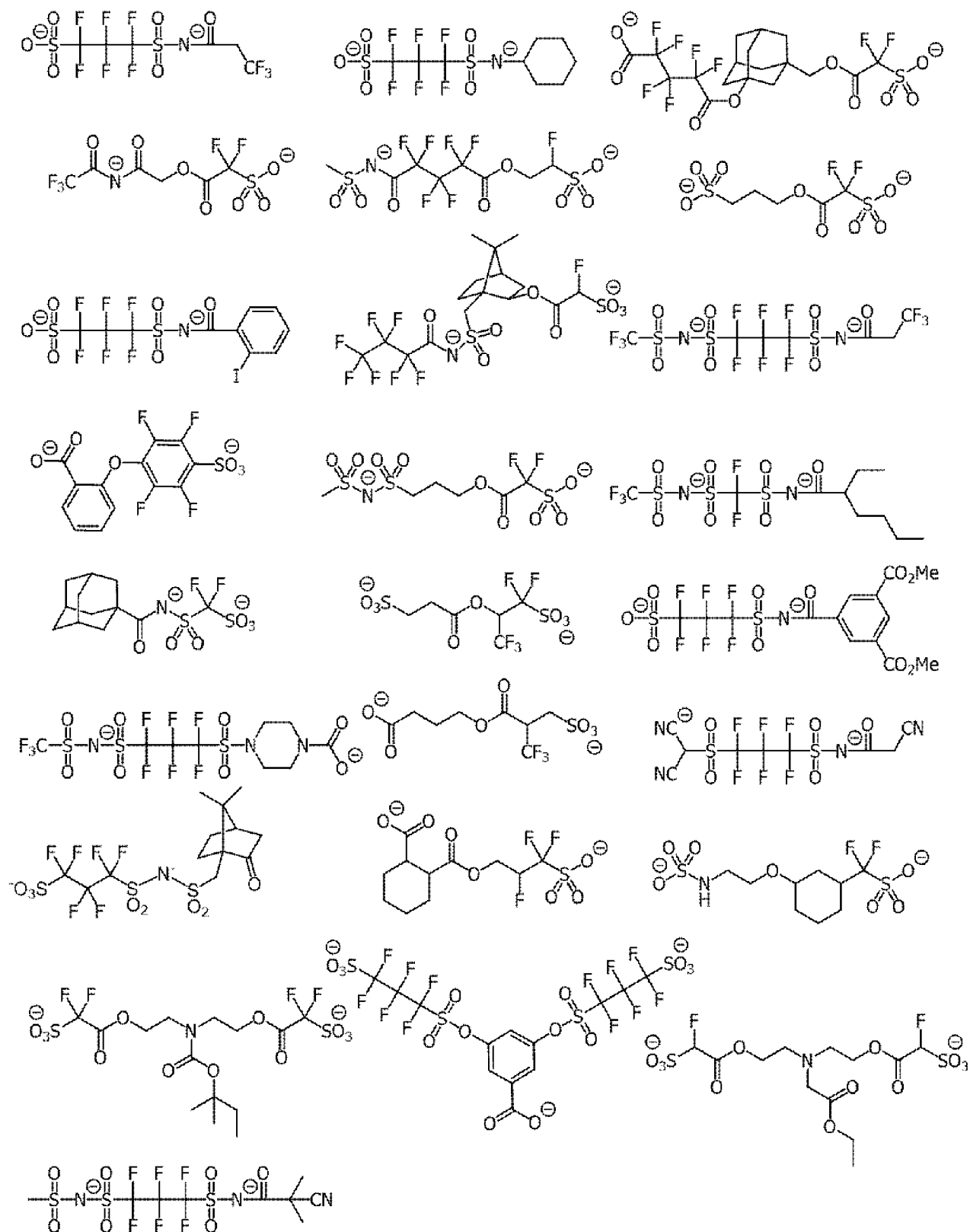
【0321】 在上述式 (IIa-2) 中，將 M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 及 M_{71c}^+ 所表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-2 中，來自 $A_{71a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-9、來自 $A_{71b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-10 及來自 $A_{71c}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-11 相當於上述酸解離常數 a1。

再者，上述化合物 (IIa-1) 中將上述結構部位 Z1 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的照射由式 (IIa-2) 所表示的化合物產生的酸相同。

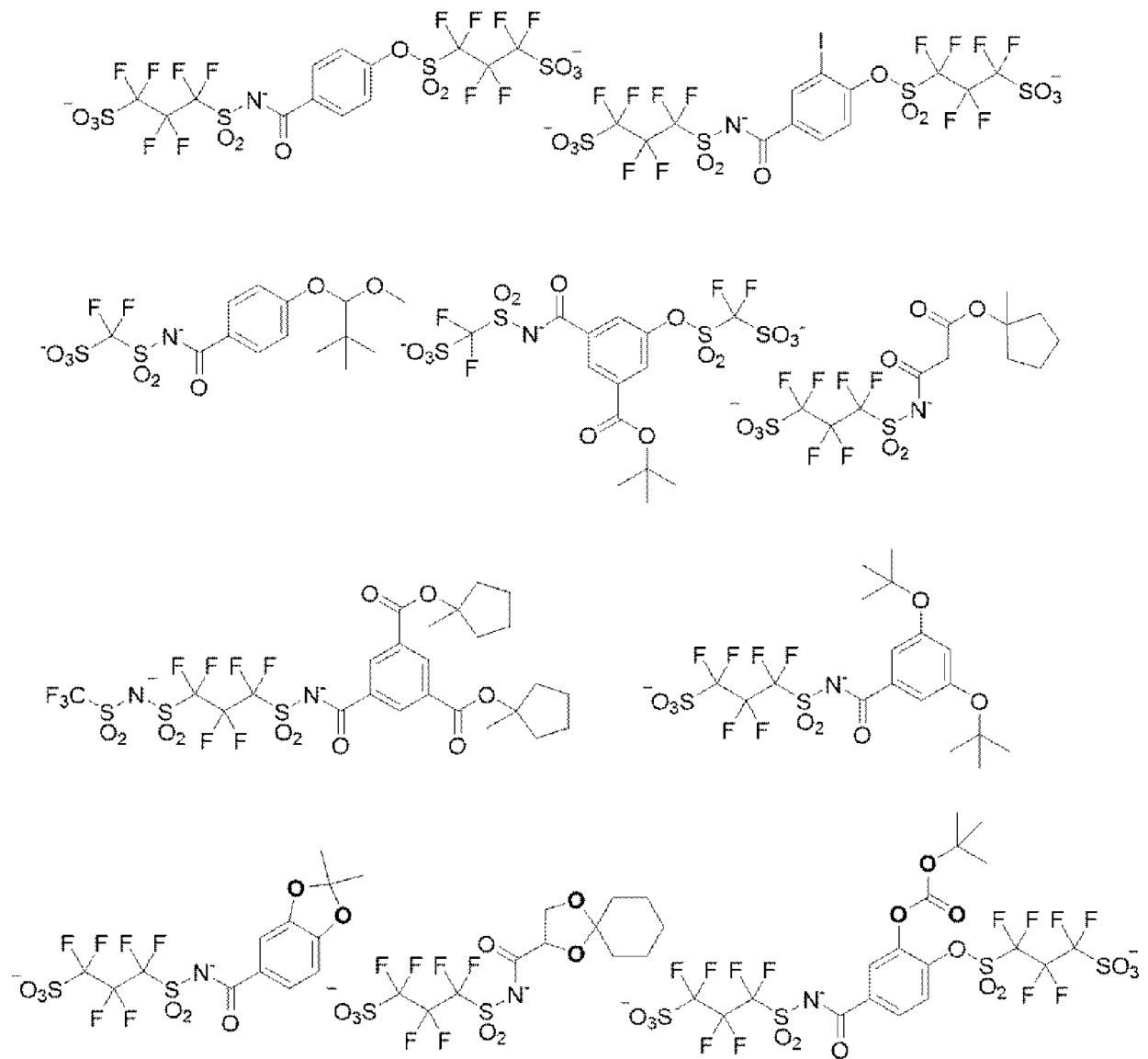
M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 、 M_{71c}^+ 、 A_{71a}^- 、 A_{71b}^- 、 A_{71c}^- 、 L_{71} 、 L_{72} 及 L_{73} 的至少一者具有酸分解性基作為取代基。

【0322】 以下例示化合物 (I) 及化合物 (II) 所能具有的除陽離子以外的部位。

【0323】 [化學式 65]

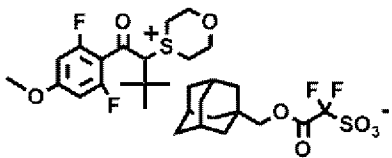


【0324】 [化學式 66]

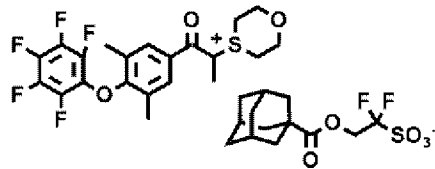


【0325】 以下示出光酸產生劑的具體例，但並不限定於此。

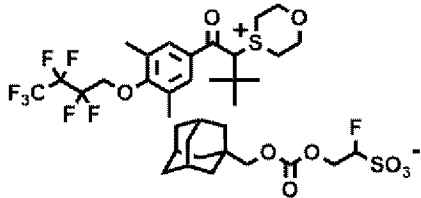
【0326】 [化學式 67]



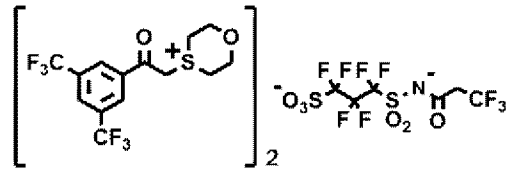
X-1



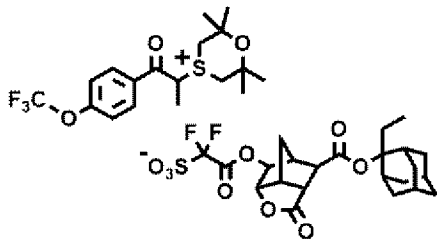
X-2



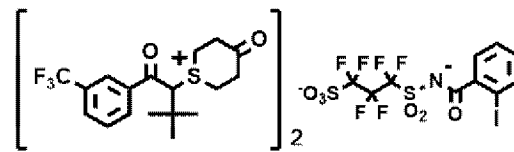
X-3



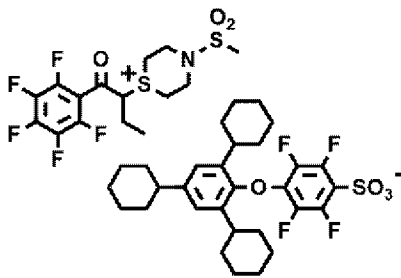
X-4



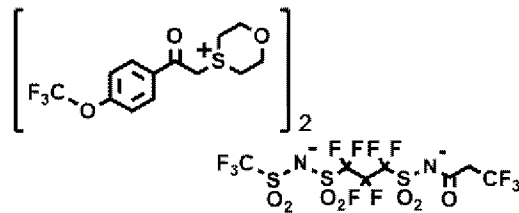
X-5



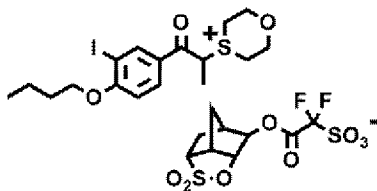
X-6



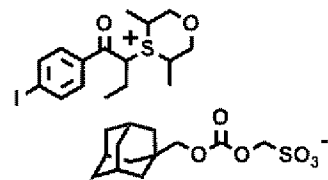
X-7



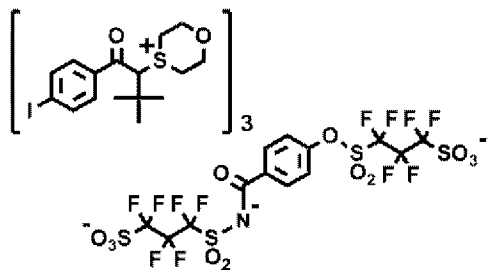
X-8



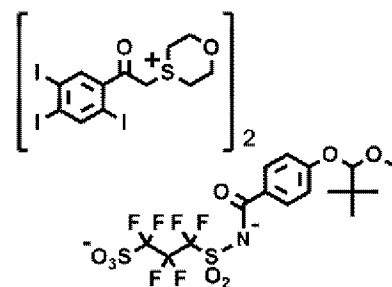
X-9



X-10

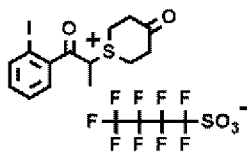


X-11

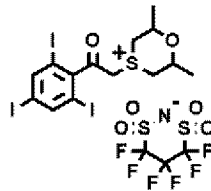


X-12

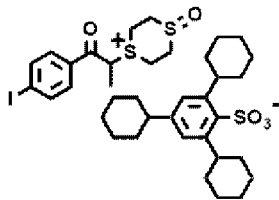
【0327】 [化學式 68]



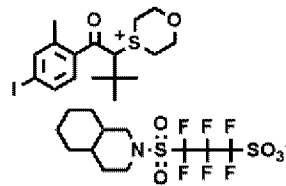
X-13



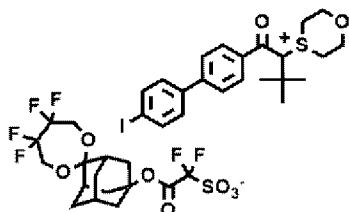
X-14



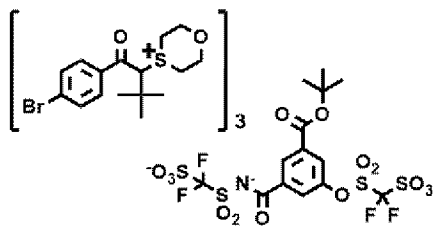
X-15



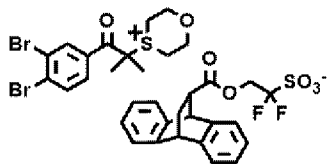
X-16



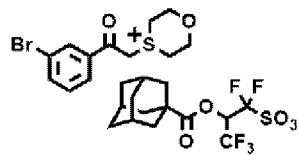
X-17



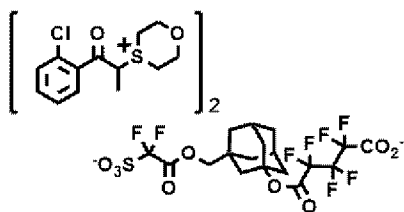
X-18



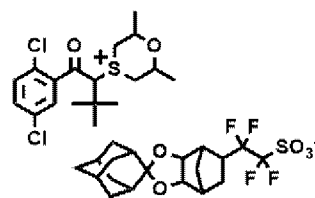
X-19



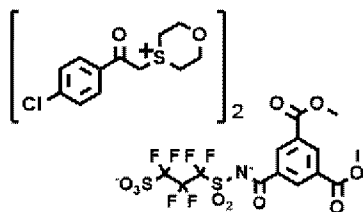
X-20



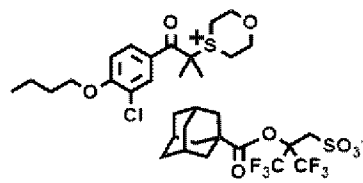
X-21



X-22

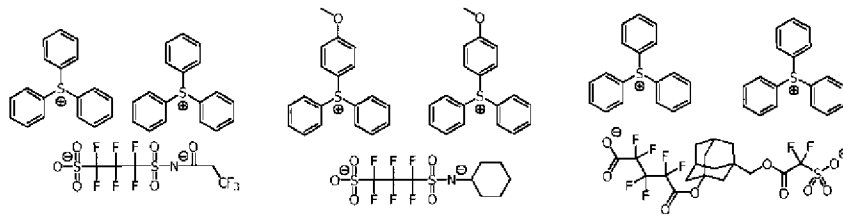


X-23



X-24

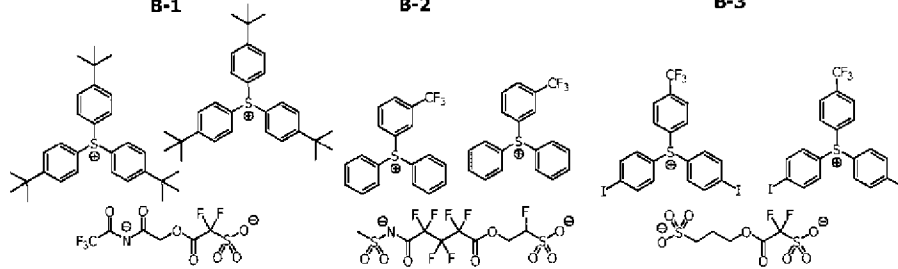
【0328】 [化學式 69]



B-1

B-2

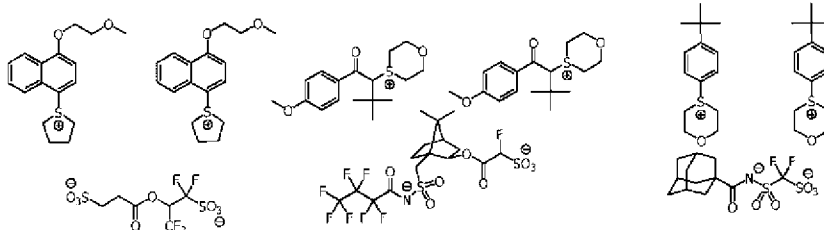
B-3



B-4

B-5

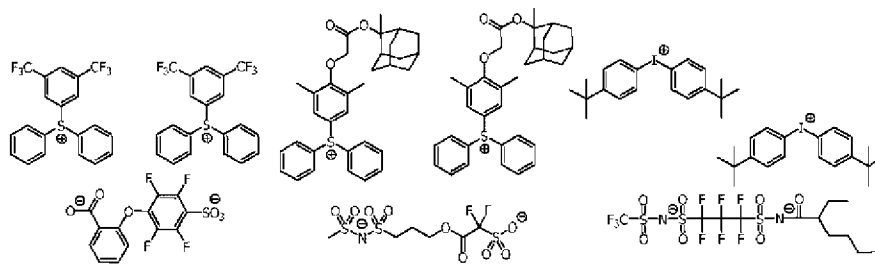
B-6



B-7

B-8

B-9

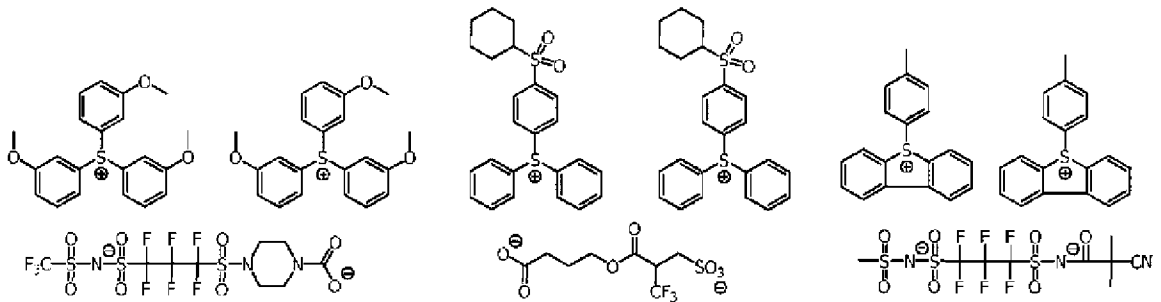
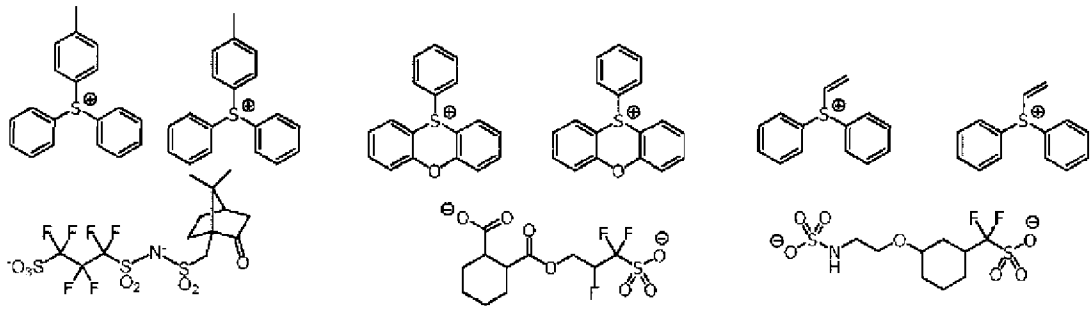
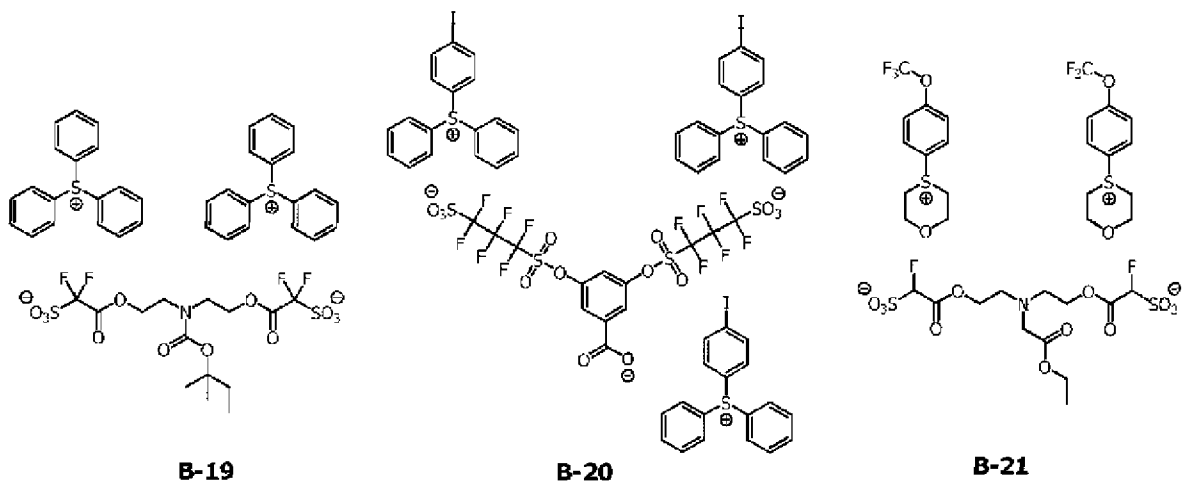


B-10

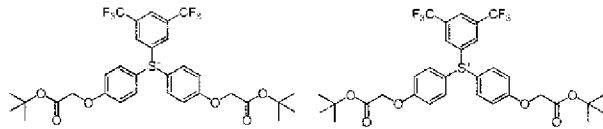
B-11

B-12

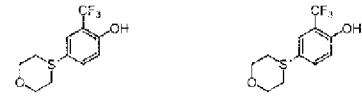
【0329】 [化學式 70]

**B-13****B-14****B-15****B-16****B-17****B-18****B-19****B-20****B-21**

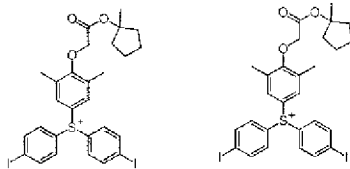
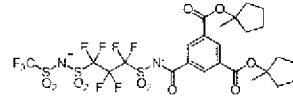
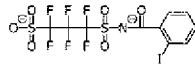
【0330】 [化學式 71]



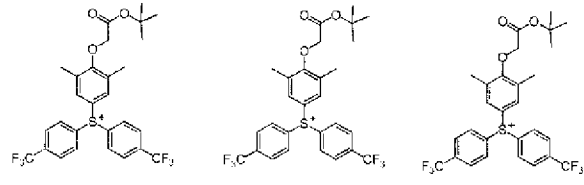
B-22



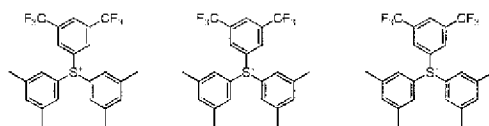
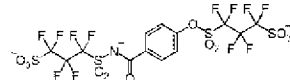
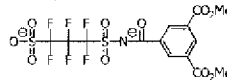
B-23



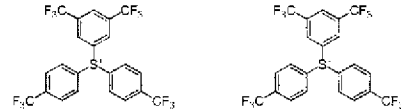
B-24



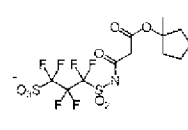
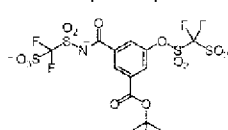
B-25



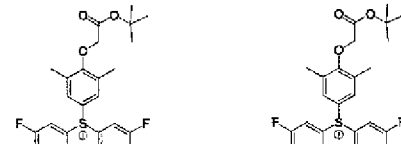
B-26



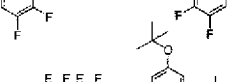
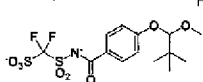
B-27



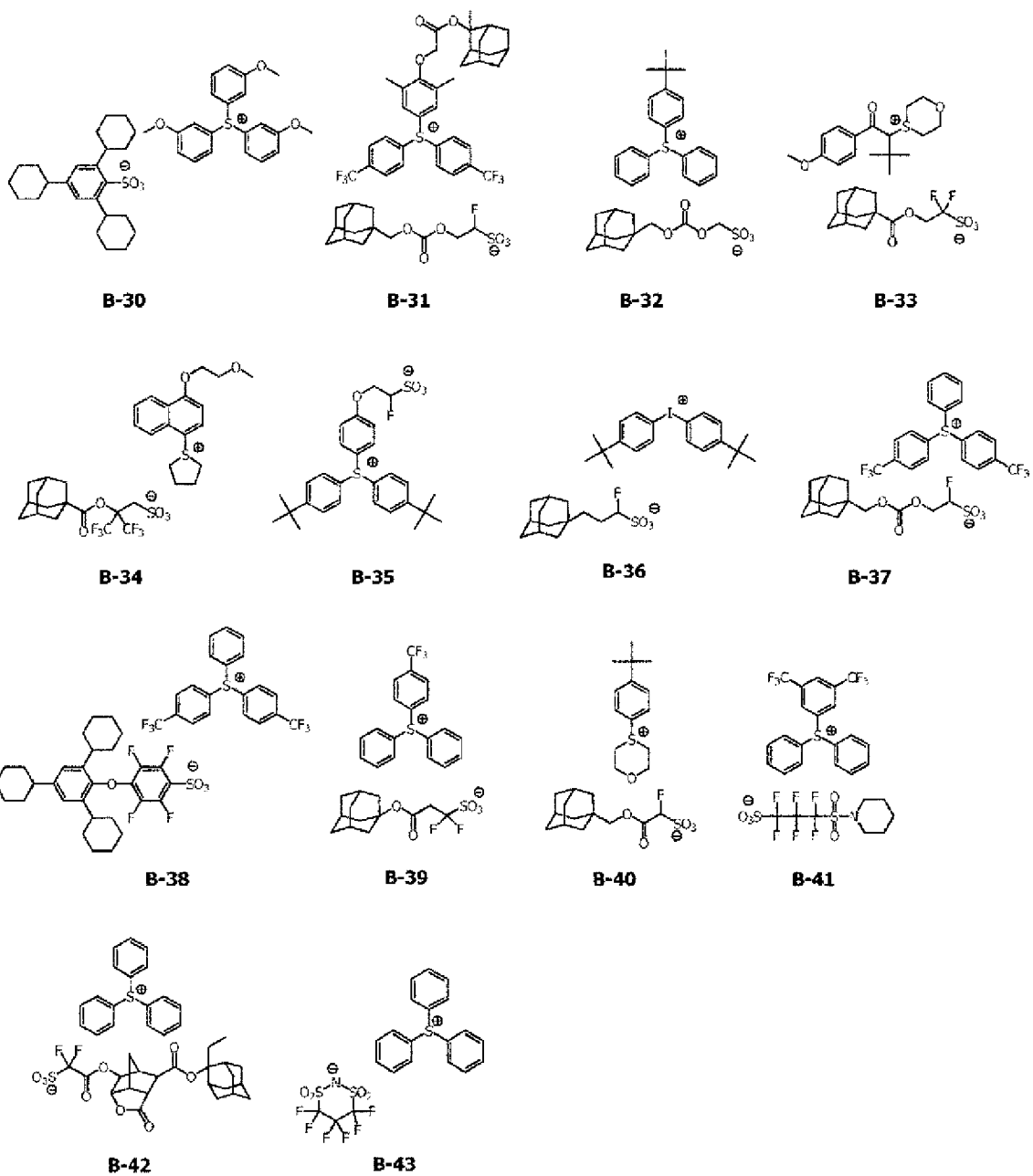
B-28



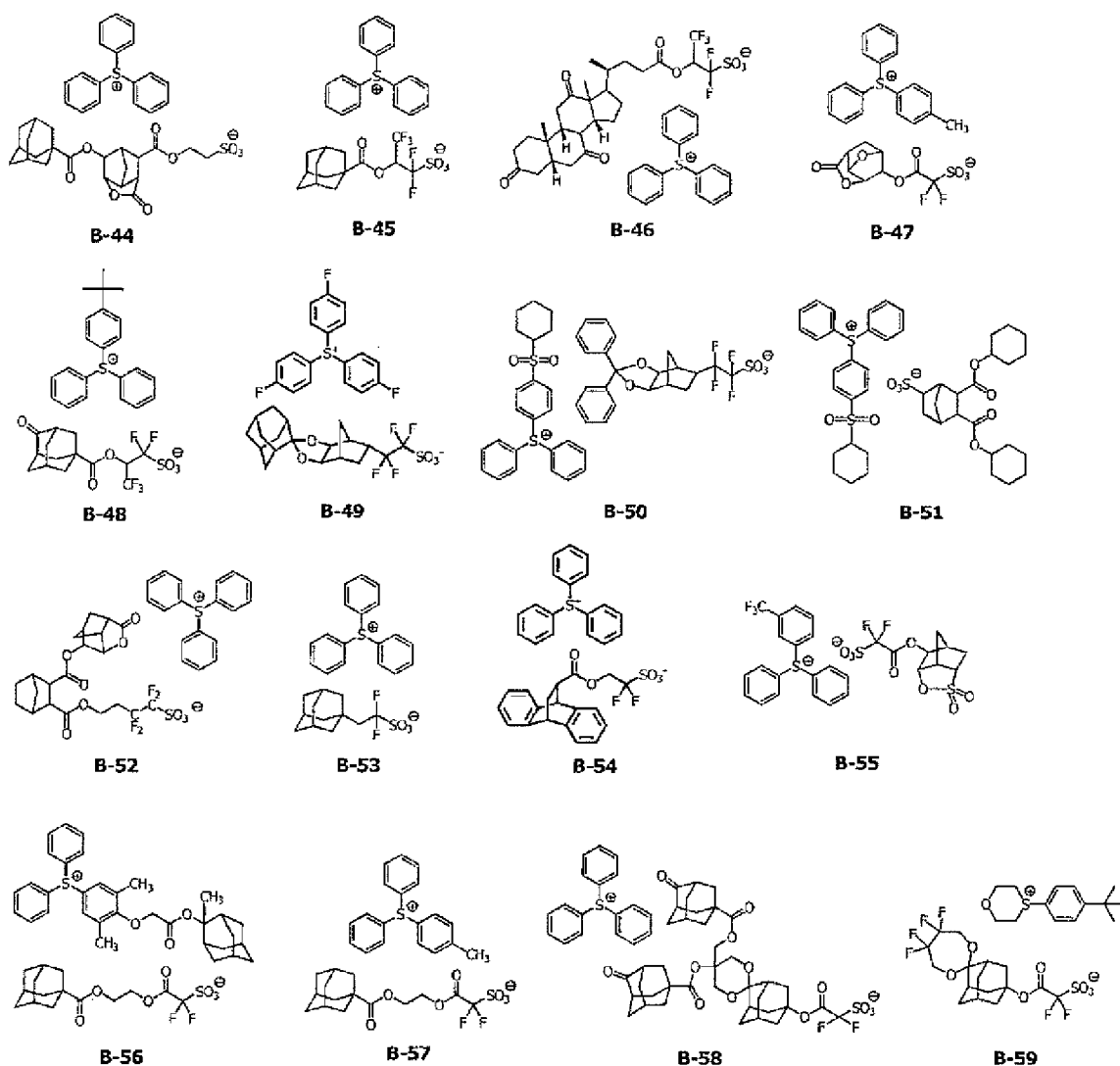
B-29



【0331】 [化學式 72]



【0332】 [化學式 73]



【0333】 本發明的組成物所包含的光酸產生劑（B）的含量並無特別限定，但從所形成的圖案的截面形狀更加接近矩形的觀點而言，相對於組成物的全部固體成分，較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上。相對於組成物的全部固體成分，上述含量較佳為 60.0 質量%以下，更佳為 50.0 質量%以下，進一步較佳為 40.0 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。

【0334】 <酸擴散控制劑（D）>

本發明的組成物可以包含酸擴散控制劑。

酸擴散控制劑捕獲在曝光時由光酸產生劑等產生的酸、並作為抑制因其餘的所產生的酸進行的未曝光部中的酸分解性樹脂的反應的猝滅劑發揮

作用。

酸擴散控制劑的種類並無特別限制，可舉出例如鹼性化合物（DA）、具有氮原子且具有藉由酸的作用脫離的基團的低分子化合物（DB）及藉由光化射線或放射線的照射酸擴散控制能力降低或消失的化合物（DC）。

作為化合物（DC），可舉出相對於光酸產生劑而言成為相對弱酸的鎘鹽化合物（DD）及藉由光化射線或放射線的照射鹼性降低或消失的鹼性化合物（DE）。

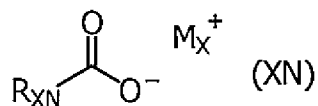
作為鹼性化合物（DA）的具體例，可舉出例如國際公開第 2020/066824 號的段落[0132]～[0136]中記載的鹼性化合物，作為藉由光化射線或放射線的照射鹼性降低或消失的鹼性化合物（DE）的具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號的段落[0137]～[0155]中記載的鹼性化合物，作為具有氮原子且具有藉由酸的作用脫離的基團的低分子化合物（DB）的具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號的段落[0156]～[0163]中記載的低分子化合物，作為藉由光化射線或放射線的照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物（DE）的具體例，可舉出在國際公開第 2020/066824 號公報的段落[0164]中記載的鎘鹽化合物。

作為相對於光酸產生劑而言成為相對弱酸的鎘鹽化合物（DD）的具體例，可舉出例如國際公開第 2020/158337 號的段落[0305]～[0314]中記載的鎘鹽化合物。

【0335】 除上述以外，亦能夠適合使用例如美國專利申請公開 2016/0070167A1 號的段落[0627]～[0664]、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號的段落[0095]～[0187]、美國專利申請公開 2016/0237190A1 號的段落[0403]～[0423]及美國專利申請公開 2016/0274458A1 號的段落[0259]～[0328]中所公開的公知化合物作為酸擴散控制劑。

【0336】 在本發明的組成物含有酸擴散控制劑的情況下，從使得容易在未曝光部捕獲到曝光部所產生的酸的觀點考慮，本發明的組成物較佳為具有下述通式 (XN) 表示的酸擴散控制劑。

【0337】 [化學式 74]



【0338】 在通式 (XN) 中， R_{XN} 表示烴基， M_{X}^+ 表示有機陽離子。

【0339】 作為 R_{XN} 的烴基，並無特別限定，例如可舉出具有個碳數 1~30 的烴基。烴基可以具有雜原子、鹵素原子（例如氟原子、溴原子、碘原子等）等。

作為較佳的一態樣，烴基例如可舉出烷基、環烷基或芳基。

烷基可以是直鏈狀或支鏈狀的，較佳為碳數 1~20 的烷基，更佳為碳數 1~10 的烷基。

環烷基可以是單環或多環，較佳為碳數 3~20 的環烷基，更佳為碳數 3~10 的環烷基。作為構成環烷基的環員的至少一個伸甲基可以被氧原子或羰基取代。

芳基可以是單環或多環，較佳為碳數 6~20 的芳基，更佳為碳數 6~10 的芳基。

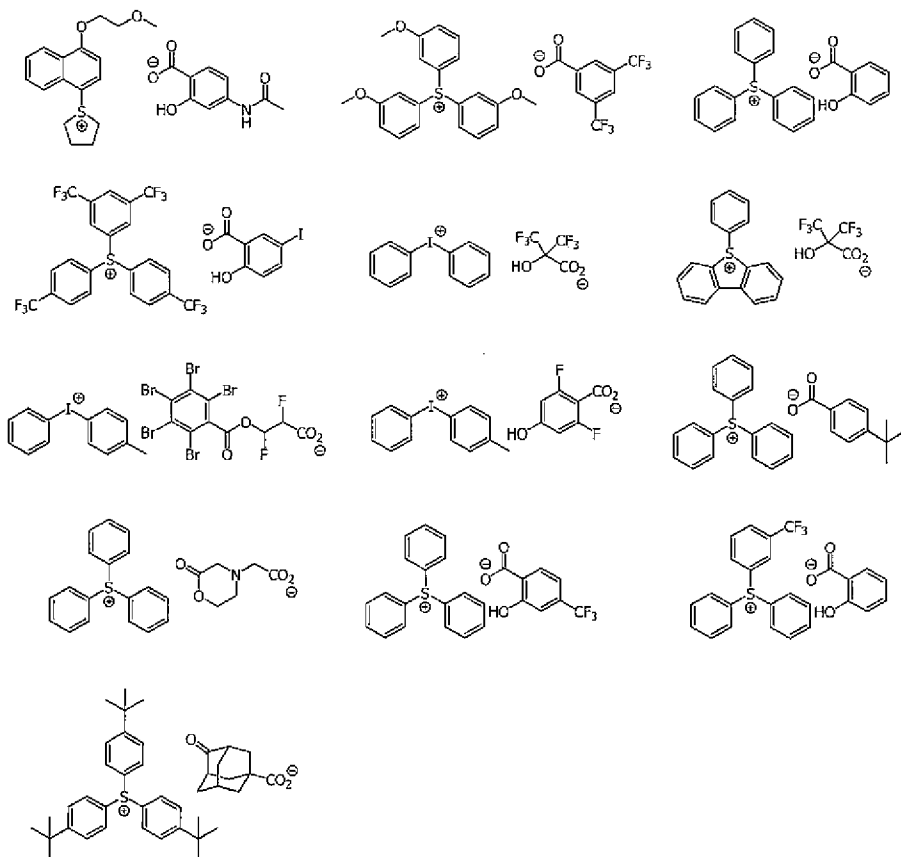
【0340】 上述烷基、環烷基和芳基可以進一步具有取代基。作為取代基並無特別限定，例如可舉出烴基、烷基（較佳為碳數 1~6）、鹵素原子（例如氟原子、溴原子、碘原子等）、芳基羰氧基和烷基羰基胺基等。上述各基團可以具有複數個取代基。

此外，作為進一步的取代基的烷基、芳基羰氧基和烷基羰基胺基還可以進一步具有取代基。

【0341】 M_x^+ 的有機陽離子與上述 M^+ 相同，較佳範圍也相同。

【0342】 酸擴散控制劑的具體例如下所示，但不限於此。

【0343】 [化學式 75]



【0344】 在本發明的組成物包含酸擴散控制劑的情況下，相對於光阻組成物的全部固體成分，酸擴散控制劑的含量（在存在複數種的情況下為其合計）較佳為 0.1~15.0 質量%，更佳為 1.0~15.0 質量%。

在本發明的組成物中，酸擴散控制劑可以單獨使用一種，亦可以併用兩種以上。

【0345】 <疏水性樹脂 (E)>

本發明的組成物可以進一步包含與樹脂 (A) 不同的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成不均勻地分佈在光阻膜的表面上，其與界面活性劑不同，未必需要在分子內具有親水基團且極性物質，亦可以不促成

非極性物質的均勻混合。

作為因添加疏水性樹脂帶來的效果，可舉出控制光阻膜表面相對於水的靜態及動態的接觸角以及抑制脫氣。

【0346】 從在膜表層上的不均勻分佈的方面出發，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽素原子及樹脂的側鏈部分中所含的 CH_3 部分結構的任一種以上，更佳為具有兩種以上。上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上的烴基。此等基團可以存在於樹脂的主鏈中，亦可以在側鏈進行取代。

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

【0347】 在本發明的組成物包含疏水性樹脂的情況下，相對於光阻組成物的全部固體成分，疏水性樹脂的含量較佳為 0.01～20.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%。

【0348】 <界面活性劑 (H)>

本發明的組成物可以包含界面活性劑。若包含界面活性劑，則能夠形成密合性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

界面活性劑較佳為氟系和/或矽系界面活性劑。

作為氟系和/或矽系界面活性劑，可舉出國際公開第 2018/193954 號的段落[0218]及[0219]中所公開的界面活性劑。

【0349】 此等界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0350】 在本發明的組成物包含界面活性劑的情況下，相對於光阻組成物的全部固體成分，界面活性劑的含量較佳為 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%。

【0351】 <溶劑 (F)>

本發明的組成物較佳為包含溶劑。

溶劑較佳為包含以下成分中的至少一者：(M1) 丙二醇單烷基醚羧酸酯；(M2) 選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯及碳酸仲烷基酯所組成的群組中的至少一者的至少一種。再者，上述溶劑可以進一步包含除成分(M1)及(M2)以外的成分。

【0352】 若將上述溶劑與上述樹脂組合，則從提高光阻組成物的塗佈性及降低圖案的顯影缺陷數的觀點出發較佳。上述溶劑使得上述樹脂的溶解性、沸點及粘度的平衡良好，因此能夠抑制光阻膜的膜厚的不均及旋塗中的析出物的產生等。

成分(M1)及成分(M2)的詳細情況記載於國際公開第 2020/004306 號的段落[0218]~[0226]中，此等的內容併入本說明書中。

【0353】 在溶劑進一步包含除成分(M1)及(M2)以外的成分的情況下，較佳為除成分(M1)及(M2)以外的成分的含量相對於溶劑的總量為 5~30 質量%。

【0354】 本發明的組成物中的溶劑的含量較佳為以使固體成分濃度達到 0.5~30 質量%的方式來確定，更佳為以達到 1~20 質量%的方式來確定。由此，可進一步提高本發明的組成物的塗佈性。

再者，所謂固體成分，係指除溶劑以外的所有成分，如上述所示，係指形成感光化射線性或感放射線性膜的成分。

所謂固體成分濃度為除溶劑以外的其他成分的質量相對於本發明的組成物的總質量的質量百分率。

所謂「全部固體成分」，係指從本發明的組成物的全部組成中除去溶劑的成分的總質量。又，所謂「固體成分」為如上述那樣除去溶劑的成分，例如在 25°C 下可以為固體，亦可以為液體。

【0355】 <其他添加劑>

本發明的組成物可以進一步包含溶解阻止化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑和/或促進對顯影液的溶解性的化合物（例如分子量 1000 以下的酚化合物或包含羧基的脂環族或脂肪族化合物）。

【0356】 所謂上述「溶解阻止化合物」為藉由酸的作用分解而在有機系顯影液中的溶解度減少的分子量 3000 以下的化合物。

【0357】 本說明書的光阻組成物可適合用作 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，因此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”的影響大，招致 LER 的惡化及橋接缺陷。為了減少光子散粒雜訊，有增大曝光量以增加入射光子數的方法，但需要與高感度化的要求折衷。

【0358】 由下述式（1）求出的 A 值高時，由光阻組成物形成的光阻膜的 EUV 及電子束的吸收效率變高，可有效降低光子散粒噪聲。A 值表示光阻膜的質量比的 EUV 光及電子束的吸收效率。

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

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

【0359】 此外，式（1）中，[H]表示源自感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的全部固體成分的氫原子相對於全部固體成分之全部原子的莫耳比，[C]表示源自感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的全部固體成分的碳原子相對於全部固體成分之全部原子的莫耳比，[N]表示源自感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的全部固體成分的氮原子相對於全部固

體成分之全部原子的莫耳比，[O]表示源自感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的全部固體成分的氧原子相對於全部固體成分之全部原子的莫耳比，[F]表示源自感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的全部固體成分的氟原子相對於全部固體成分之全部原子的莫耳比，[S]表示源自感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的全部固體成分的硫原子相對於全部固體成分之全部原子的莫耳比，[I]表示源自感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的全部固體成分的碘原子相對於全部固體成分之全部原子的莫耳比。

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

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

【0360】 A 值的計算，在光阻組成物中的全部固體成分的構成成分之結構及含量已知的情況下，可藉由計算所含有的原子數比來算出。又，即使在構成成分未知的情況下，亦可針對使光阻組成物的溶劑成分蒸發而得到的光阻膜，藉由元素分析等分析方法計算出構成原子數比。

【0361】 <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的步驟並無特別限制，較佳為具有以

下的製程。

製程 1：藉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的製程

製程 2：對感光化射線性或感放射線性膜進行曝光的製程

製程 3：使用顯影液對經曝光的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的製程

以下，對上述各個製程的步驟進行詳細敘述。

【0362】 （製程 1：感光化射線性或感放射線性膜形成製程）

製程 1 為藉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）的製程。

【0363】 作為藉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的方法，可舉出例如在基板上塗佈感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的方法。

再者，較佳為在塗佈前根據需要用過濾器過濾感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。過濾器的孔徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製或尼龍製。

【0364】 感光化射線性或感放射線性樹脂組成物能夠藉由旋塗器或塗佈器等適當的塗佈方法來塗佈至用於製造積體電路元件的基板（例：被覆有矽、二氧化矽被覆）上。塗佈方法較佳為使用旋塗器的旋轉塗佈。使用旋塗器進行旋轉塗佈時的轉速較佳為 $1000\sim 3000\text{rpm}$ 。

可以在感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的塗佈後將基板乾燥來光阻膜。再者，亦可以根據需要在光阻膜的下層形成各種基底膜（無機膜、有機膜、防反射膜）。

【0365】 作為乾燥方法，可舉出例如進行加熱來乾燥的方法。加熱能夠以通常的曝光機和/或、顯影機所配備的機構來實施，亦可以使用熱板等來實施。加熱溫度較佳為 80~150°C，更佳為 80~140°C，進一步較佳為 80~130°C。加熱時間較佳為 30~1000 秒，更佳為 60~800 秒，進一步較佳為 60~600 秒。

【0366】 感光化射線性或感放射線性樹脂膜（典型地為光阻膜）的膜厚並無特別限制，從能夠形成高精度的微細圖案的方面出發，較佳為 10~120nm。其中，在 EUV 曝光的情況下，作為感光化射線性或感放射線性膜的膜厚，更佳為 10~65nm，進一步較佳為 15~50nm。在進行 ArF 浸漬曝光的情況下，作為感光化射線性或感放射線性膜的膜厚，更佳為 10~120nm，進一步較佳為 15~90nm。

【0367】 再者，可以使用外塗層組成物在感光化射線性或感放射線性膜的上層形成外塗層。

外塗層組成物較佳為能夠進一步均勻地塗佈於感光化射線性或感放射線性膜上層而不與感光化射線性或感放射線性膜混合。外塗層並無特別限定，能夠藉由以往公知的方法來形成以往公知的外塗層，例如能夠基於日本特開 2014-059543 號公報的段落[0072]~[0082]的記載來形成外塗層。

例如，較佳為如日本特開 2013-61648 號公報中記載那樣在感光化射線性或感放射線性膜上形成包含鹼性化合物的外塗層。外塗層可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。

外塗層亦較佳為包含至少一個選自由醚鍵、硫醚鍵、羥基、硫醇基、羰基鍵結及酯鍵所組成的群組中的基團或鍵的化合物。

【0368】 （製程 2：曝光製程）

製程 2 為對感光化射線性或感放射線性膜進行曝光的製程。

作為曝光的方法，可舉出對所形成的感光化射線性或感放射線性膜介隔規定的遮罩而照射光化射線或放射線的方法。

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 的波長的遠紫外光，具體為 KrF 準分子雷射（248nm）、Ar F 準分子雷射（193nm）、F₂ 準分子雷射（157nm）、EUV 光（13.5nm）、X 射線及電子束，最佳為 EUV 光。

【0369】 較佳為在曝光後且進行顯影之前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤來促進曝光部的反應，使感度及圖案形狀更良好。

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

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

加熱能夠藉由通常的曝光機和/或顯影機所配備的機構來實施，亦能夠使用熱板等來進行。

該製程亦稱為曝光後烘烤。

【0370】 （製程 3：顯影製程）

製程 3 為使用顯影液對經曝光的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影以形成圖案的製程。

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），更佳為鹼性顯影液。

【0371】 作為顯影方法，可舉出例如：將基板在充滿顯影液的槽中浸漬一定時間的方法（浸漬法）；藉由表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜置一定時間進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；將顯影液噴霧至基板

表面的方法（噴霧法）；及在以一定速度掃描顯影液排出噴嘴的同時向以一定速度旋轉的基板上連續排出顯影液的方法（動態分配法）。

又，亦可以在進行顯影的製程之後實施在取代為其他溶劑的同時停止顯影的製程。

顯影時間只要是充分溶解未曝光部的樹脂的時間，則並無特別限制，較佳為 10~300 秒，更佳為 20~120 秒。

顯影液的溫度較佳為 0~50°C，更佳為 15~35°C。

【0372】 鹼性顯影液較佳為使用包含鹼的鹼水溶液。鹼水溶液的種類並無特別限制，可舉出例如包含以氫氧化四甲基銨為代表的季銨鹽、無機鹼、伯胺、仲胺、叔胺、醇胺或環狀胺等的鹼水溶液。其中，鹼性顯影液較佳為以氫氧化四甲基銨（TMAH）為代表的季銨鹽的水溶液。在鹼性顯影液中可以適量添加醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液的鹼濃度較佳為通常 0.1~20 質量%。鹼性顯影液的 pH 較佳為通常 10.0~15.0。

【0373】 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的群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0374】 上述的溶劑可以混合複數種，亦可以與除上述以外的溶劑或水混合。作為顯影液而言的含水率較佳為不足 50 質量%，更佳為不足 20 質量%，進一步較佳為不足 10 質量%，特佳為實質上不含有水分。

相對於顯影液的總量而言，有機溶劑相對於有機系顯影液的含量較佳為 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。

【0375】 （其他製程）

上述圖案形成方法較佳為包括在製程 3 之後使用沖洗液進行清洗的製程。

【0376】 作為使用鹼性顯影液進行顯影的製程之後的沖洗製程中使用的沖洗液，可舉出例如純水。再者，在純水中可以適量添加界面活性劑。

在沖洗液中可以適量添加界面活性劑。

【0377】 使用有機系顯影液的顯影製程之後的沖洗製程中使用的沖洗液只要是不溶解圖案的沖洗液，則並無特別限制，能夠使用包含一般有機溶劑的溶液。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的群組中的至少一種有機溶劑的沖洗液。

【0378】 沖洗製程的方法並無特別限定，可舉出例如：向以一定速度旋轉的基板上連續排出沖洗液的方法（旋轉塗佈法）；將基板在充滿沖洗液的槽中浸漬一定時間的方法（浸漬法）；及對基板表面噴霧沖洗液的方法（噴霧法）。

又，圖案形成方法可以包括在沖洗製程之後的加熱製程（Post Bake）。藉由本製程，利用烘烤來除去殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及沖洗液。又，藉由本製程，亦具有使光阻圖案平滑、改善圖案的表面粗糙的效果。沖洗製程之後的加熱製程在通常 40~250°C（較佳為 90~200°C）下進行通常 10 秒鐘~3 分鐘（較佳為 30 秒鐘~120 秒鐘）。

【0379】 又，亦可以將所形成的圖案作為遮罩來實施基板的蝕刻處理。即，亦可以將製程 3 中所形成的圖案作為遮罩對基板（或下層膜及基板）進行加工而在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）的加工方法並無特別限定，較佳為藉由將製程 3 中所形成的圖案作為遮罩而對基板（或下層膜及基板）進行乾蝕刻而

在基板上形成圖案的方法。乾蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0380】 本說明書的組成物及本說明書的圖案形成方法中所使用的各種材料（例如溶劑、顯影液、沖洗液、防反射膜形成用組成物、外塗層形成用組成物等）較佳為不包含金屬等雜質。此等材料中所含的雜質的含量較佳為 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，可舉出例如 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W 及 Zn。

【0381】 作為從各種材料中除去金屬等雜質的方法，可舉出例如使用過濾器的過濾。使用過濾器的過濾的詳細情況記載於國際公開第 2020/004306 號的段落[0321]中。

【0382】 作為降低各種材料中所含的金屬等雜質的方法，可舉出例如：選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料的方法；對構成各種材料的原料進行過濾器過濾的方法；及對裝置內加襯特氟隆（注冊商標）等而在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾的方法。

【0383】 除過濾器過濾以外，亦可以利用吸附材料去除雜質，可以將過濾器過濾和吸附材料組合使用。作為吸附材料，能夠使用公知的吸附材料，例如能夠使用矽膠及沸石等無機系吸附材料、以及活性炭等有機系吸附材料。為了降低上述各種材料中所含的金屬等雜質，需要防止製造製程中的金屬雜質的混入。關於是否已從製造裝置中充分地除去金屬雜質，能夠藉由測定在用於清洗製造裝置的清洗液中所含的金屬成分的含量來確認。使用後的清洗液中所含的金屬成分的含量較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion）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。

【0384】 為了防止與靜電的帶電、後續發生的靜電放電相伴的藥液配管及各種零件（過濾器、O-型環及管等）的故障，在沖洗液等有機系處理液中可以添加導電性的化合物。導電性的化合物並無特別限制，可舉出例如甲醇。添加量並無特別限制，在維持較佳的顯影特性或沖洗特性的方面，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，能夠使用例如由 SUS（不銹鋼）、或者實施了抗靜電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）形成被膜的各種配管。關於過濾器及 O-型環，也同樣能夠使用實施了抗靜電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）。

【0385】 <電子器件的製造方法>

本說明書亦涉及包括上述圖案形成方法的電子器件的製造方法及藉由該製造方法來製造的電子器件。

作為本說明書的電子器件的較佳態樣，可舉出搭載於電氣電子設備（家電、OA（Office Automation）、媒體相關設備、光學用設備及通信設備等）的態樣。

[實施例]

【0386】 以下，基於實施例對本發明進行更詳細地說明。只要不脫離本發明的主旨，以下的實施例所示的材料、使用量、比例、處理內容及處理步驟等均能適宜變更。因此，本發明的範圍不應被以下所示的實施例限定性地解釋。

【0387】 <樹脂（A）>

在表 1 中示出所使用的樹脂（A）的重複單元的種類及含量（含有比率

(莫耳%比))、重量平均分子量 (M_w) 及分散度 (M_w/M_n)。

再者，樹脂 (A) 的重量平均分子量 (M_w) 及分散度 (M_w/M_n) 藉由 GPC (溶媒：四氫呋喃 (THF)) 來測定。又，樹脂的組成比 (莫耳%比) 藉由 ^{13}C -NMR (nuclear magnetic resonance) 來測定。

【0388】 [表 1]

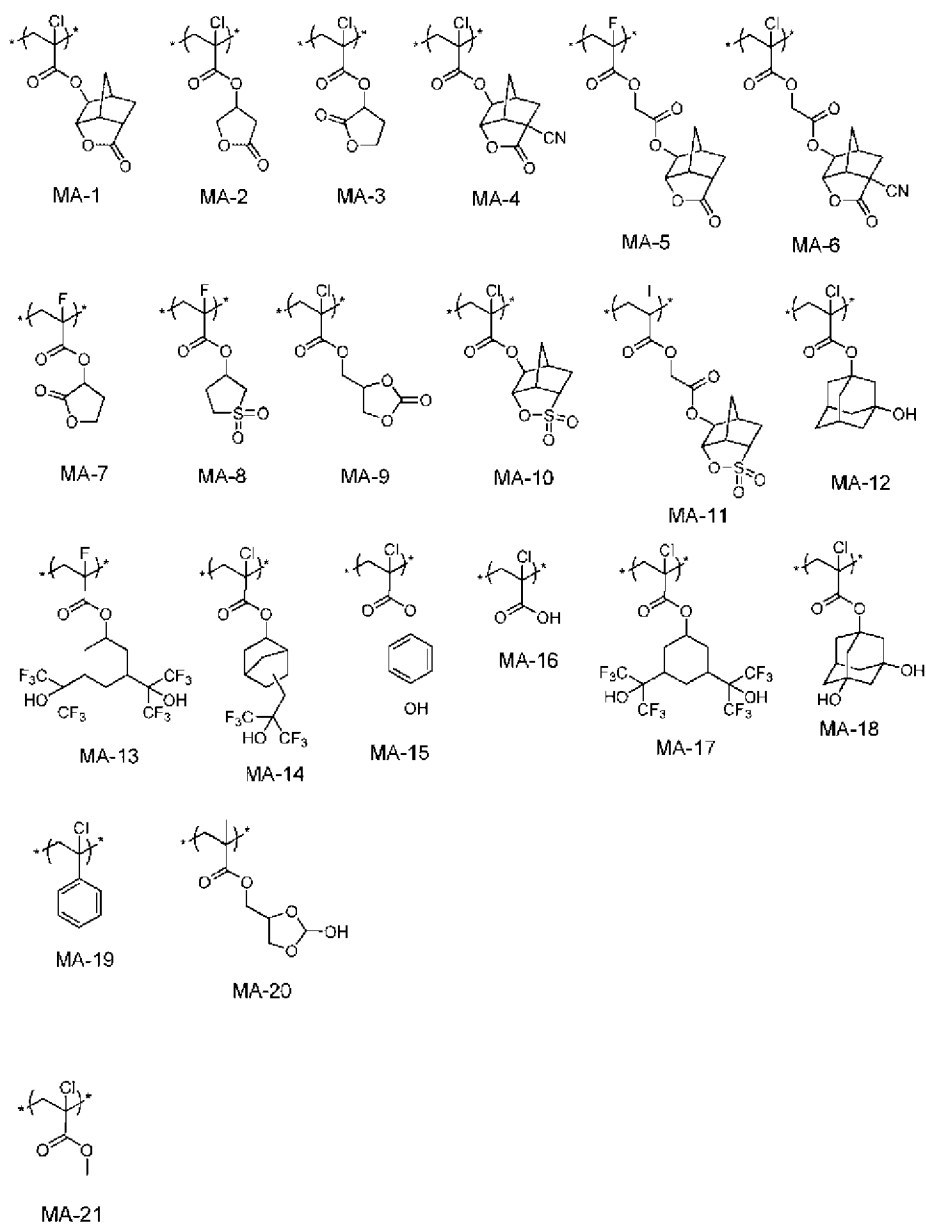
表 1	重複單元 A		重複單元 B		重複單元 C		其他重複單元		Mw	Mw/Mn
	結構	含量 (莫耳%)	結構	含量 (莫耳%)	結構	含量 (莫耳%)	結構	含量 (莫耳%)		
樹脂 A-1	MA-1	20	MB-1	35	MC-2	45			6500	1.60
樹脂 A-2	MA-2	30	MB-3	40	MC-3	30			8000	1.54
樹脂 A-3	MA-3	25	MB-5	20	MC-4	40	M-3	15	9000	1.67
樹脂 A-4	MA-4	20	MB-7	20	MC-5	40	M-2	20	7500	1.55
樹脂 A-5	MA-5	30	MB-2	20	MC-6	50			8500	1.59
樹脂 A-6	MA-6	15	MB-4	30	MC-7	55			5500	1.68
樹脂 A-7	MA-7	25	MB-6	45	MC-8	30			4500	1.77
樹脂 A-8	MA-8	20	MB-8	35	MC-9	45			12000	1.84
樹脂 A-9	MA-9	35	MB-1	25	MC-10	30	M-6	10	14000	1.65
樹脂 A-10	MA-10	10	MB-1	50	MC-11	40			8800	1.55
樹脂 A-11	MA-11	15	MB-1	40	MC-12	45			13000	1.56
樹脂 A-12	MA-12	20	MB-2	35	MC-13	45			14000	1.65
樹脂 A-13	MA-13	15	MB-2	45	MC-14	40			6500	1.40
樹脂 A-14	MA-14	30	MB-2	20	MC-15	50			6700	1.50
樹脂 A-15	MA-15	20	MB-2	20	MC-3	60			7200	1.54
樹脂 A-16	MA-16	15	MB-2	20	MC-4	65			8000	1.29
樹脂 A-17	MA-17	20	MB-2	45	MC-5	35			4500	1.35
樹脂 A-18	MA-18	30	MB-1	20	MC-6	30	M-5	20	5000	1.25
樹脂 A-19	MA-1	25	MB-6	45	MC-7	30			5500	1.50
樹脂 A-20	MA-1	35	MB-7	30	MC-8	35			5600	1.60
樹脂 A-21	MA-3	40	MB-6	10	MC-9	50			7800	1.56
樹脂 A-22	MA-2	20	MB-1	20	MC-10	50	M-7	10	9000	1.54
樹脂 A-23	MA-2	35	MB-1	20	MC-11	45			8000	1.66
樹脂 A-24	MA-7	15	MB-1	45	MC-12	40			7500	1.55
樹脂 A-25	MA-4	35	MB-3	10	MC-14	55			12500	1.80
樹脂 A-26	MA-4	35	MB-4	10	MC-15	55			5500	1.33
樹脂 A-27	MA-4	10	MB-5	40	MC-1	50			4500	1.40
樹脂 A-28	MA-4	15	MB-6	45	MC-1	40			6500	1.55
樹脂 A-29	MA-8	30	MB-8	35	MC-2	35			8000	1.55
樹脂 A-30	MA-9	25	MB-1	30	MC-2	35	M-4	10	14000	1.56
樹脂 A-31	MA-9	35	MB-2	15	MC-10	50			12000	1.65
樹脂 A-32	MA-17	30	MB-1	30	MC-11	40			5500	1.29
樹脂 A-33	MA-13	30	MB-1	10	MC-9	35	M-8	25	4000	1.35
樹脂 A-34	MA-17	20	MB-1	15	MC-4	40	M-1	25	8800	1.25
樹脂 A-35	MA-11	20	MB-2	50	MC-1	30			5400	1.55
樹脂 A-36	MA-2	30	MB-1	30	MC-1	40			6500	1.33
樹脂 A-37	MA-5	15	MB-7	45	MC-4	40			10500	1.58
樹脂 A-38	MA-2	30	MB-1	30	MC-9	40			9000	1.62
樹脂 A-39	MA-19	30	MB-1	20	MC-4	50			10000	1.55
樹脂 A-40	MA-20	30	MB-1	40	MC-1	30			7000	1.56
樹脂 A-41	MA-1	30	MB-9	40	MC-1	30			7100	1.67
樹脂 A-42	MA-1	30	MB-1	40	MC-16	30			6600	1.65
樹脂 A-43	MA-1	30	MB-1	40	MC-17	30			7500	1.55

【0389】 [表 2]

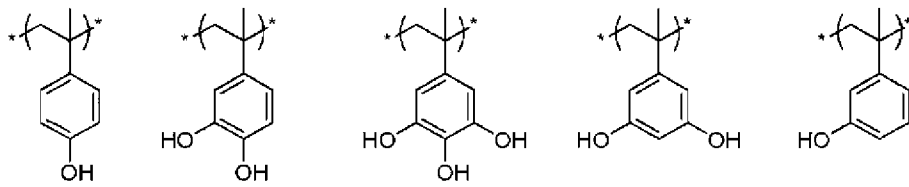
表 1 (續)	重複單元 A		重複單元 B		重複單元 C		其他重複單元		Mw	Mw/Mn
	結構	含量 (莫耳%)	結構	含量 (莫耳%)	結構	含量 (莫耳%)	結構	含量 (莫耳%)		
樹脂 A-44	MA-2	15	MB-1	40	MC-7	40	M-9	5	8800	1.42
樹脂 A-45	MA-5	30	MB-7	35	MC-11	30	M-11	5	4800	1.55
樹脂 A-46	MA-21	30	MB-2	50	MC-2	20			12000	1.56
樹脂 A-47	MA-16	30	MB-1	30	MC-10	30	M-10	10	14000	1.42
樹脂 A-48	MA-21	35	MB-1	30	MC-4	25	M-12	10	7800	1.50

【0390】 以下示出表 1 所示的各重複單元的結構式。下述結構式中，
*表示鍵結鍵。

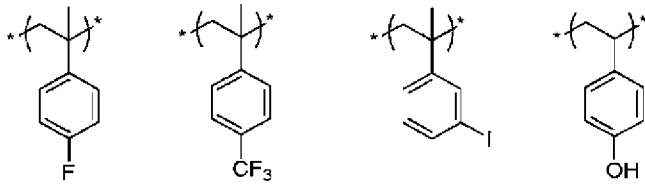
【0391】 [化學式 76]



【0392】 [化學式 77]

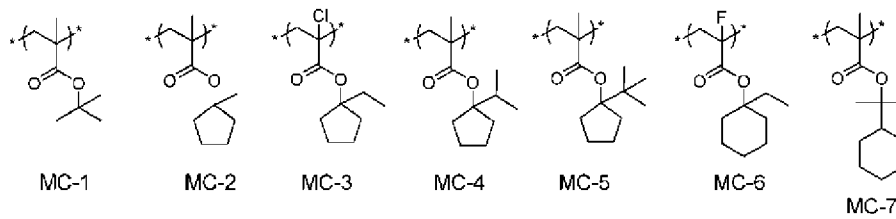


MB-1 MB-2 MB-3 MB-4 MB-5

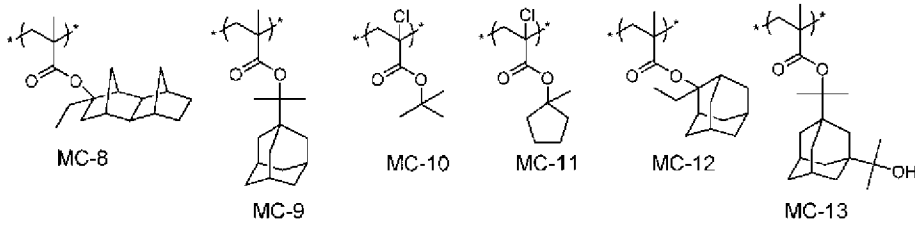


MB-6 MB-7 MB-8 MB-9

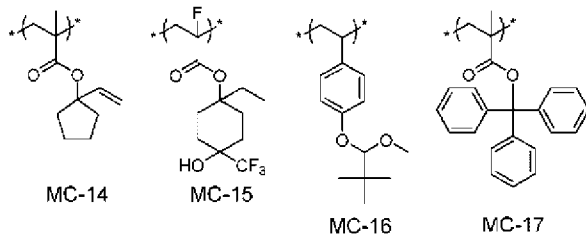
【0393】 [化學式 78]



MC-1 MC-2 MC-3 MC-4 MC-5 MC-6 MC-7

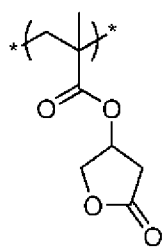


MC-8 MC-9 MC-10 MC-11 MC-12 MC-13

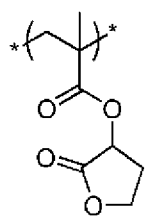


MC-14 MC-15 MC-16 MC-17

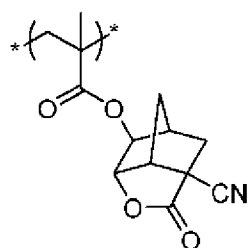
【0394】 [化學式 79]



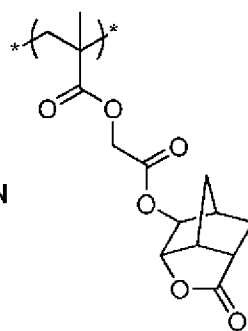
M-1



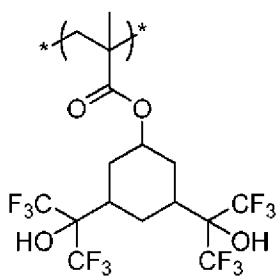
M-2



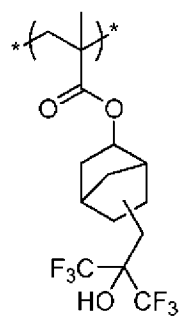
M-3



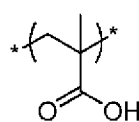
M-4



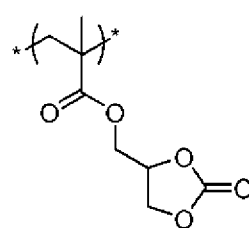
M-5



M-6

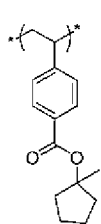


M-7

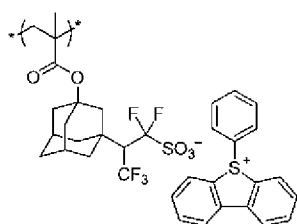


M-8

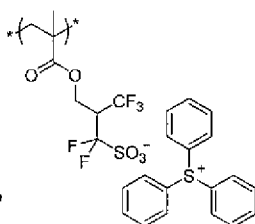
【0395】 [化學式 80]



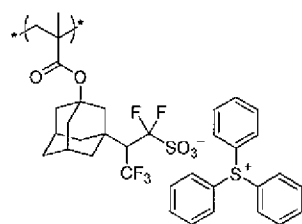
M-9



M-10



M-11

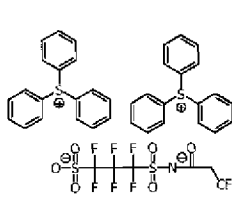


M-12

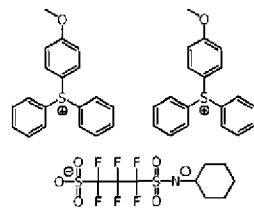
【0396】 <光酸產生劑 (B)>

以下示出所使用的光酸產生劑 (B) 的結構。

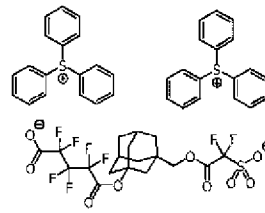
【0397】 [化學式 81]



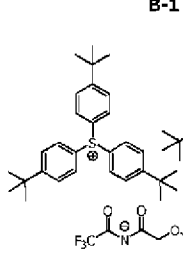
B-1



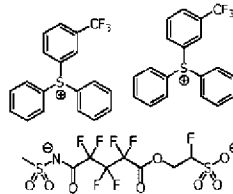
B-2



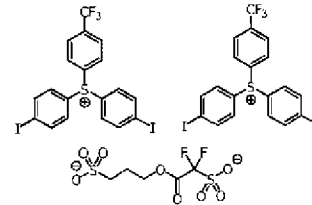
B-3



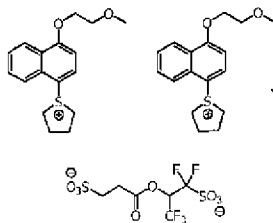
B-4



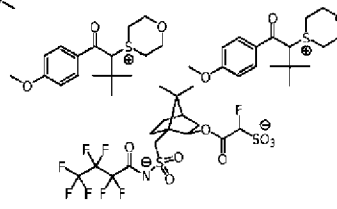
B-5



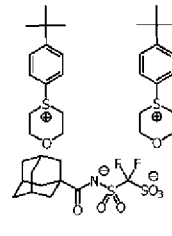
B-6



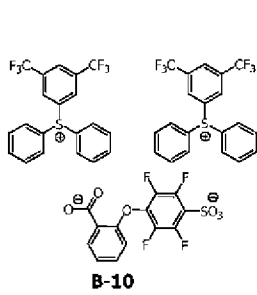
B-7



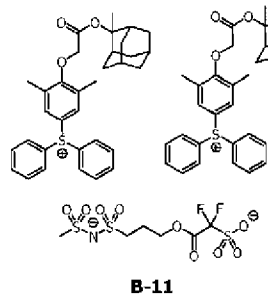
B-8



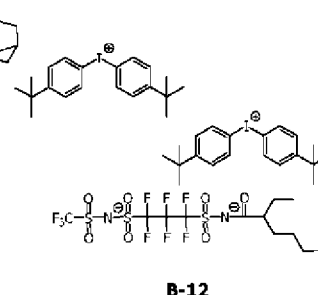
B-9



B-10

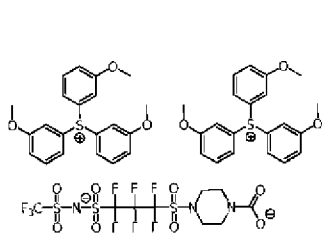


B-11

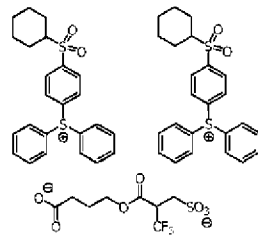


B-12

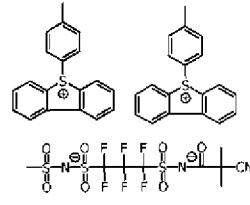
【0398】 [化學式 82]



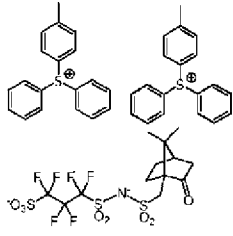
B-13



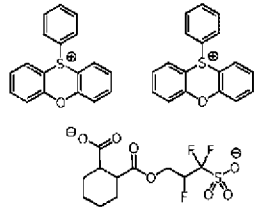
B-14



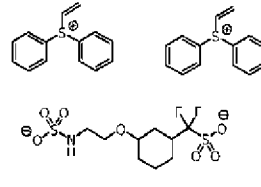
B-15



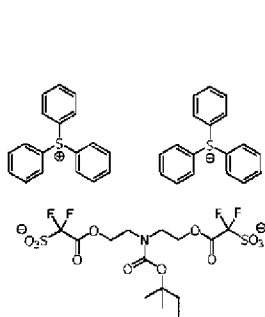
B-16



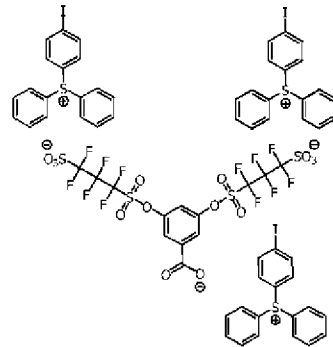
B-17



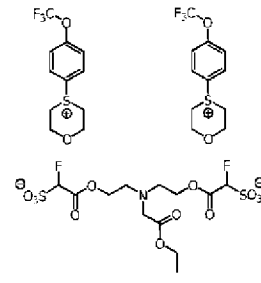
B-18



B-19

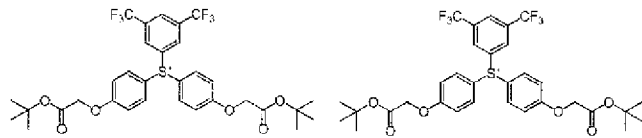


B-20

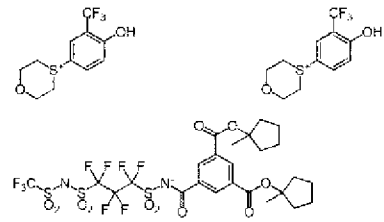


B-21

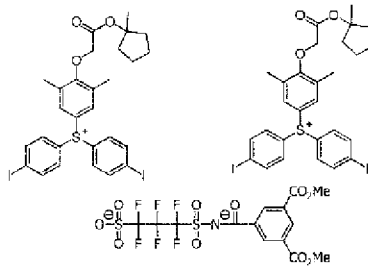
【0399】 [化學式 83]



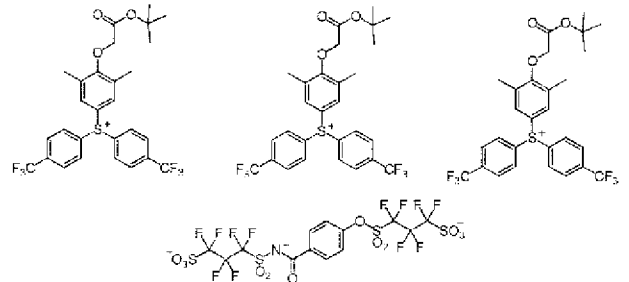
B-22



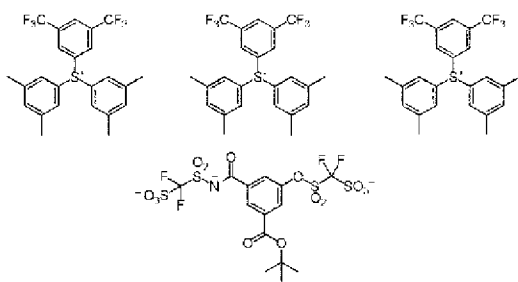
B-23



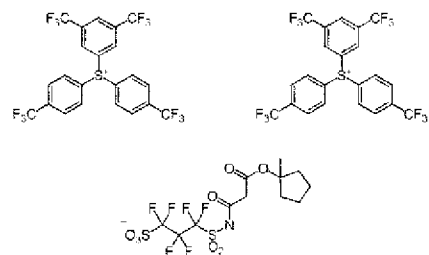
B-24



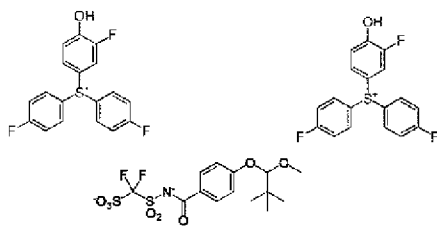
B-25



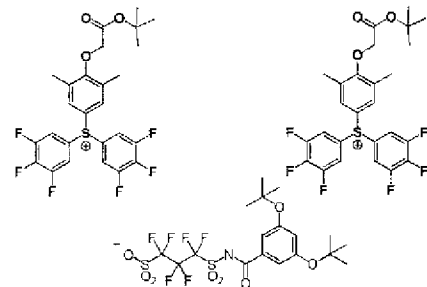
B-26



B-27

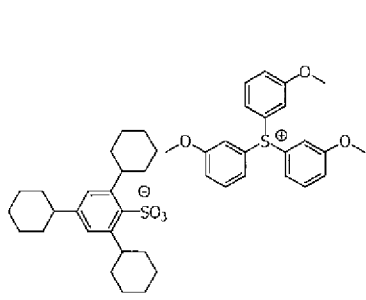


B-28

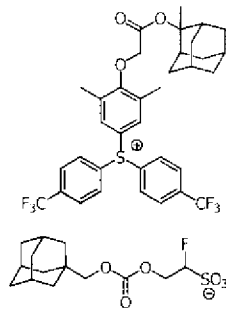


B-29

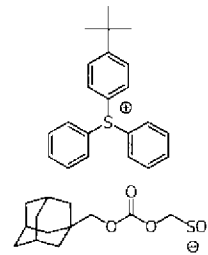
【0400】 [化學式 84]



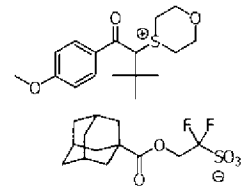
B-30



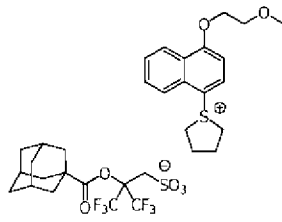
B-31



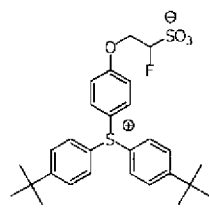
B-32



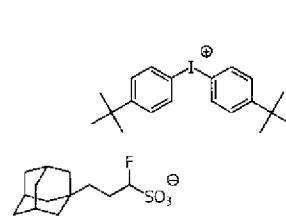
B-33



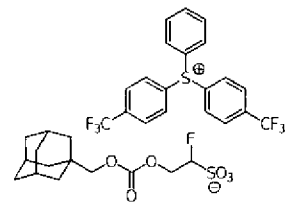
B-34



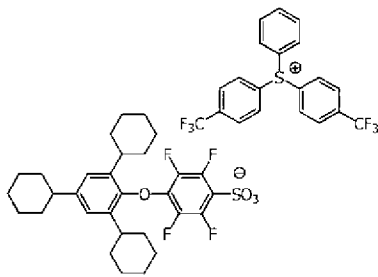
B-35



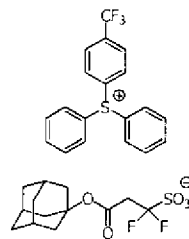
B-36



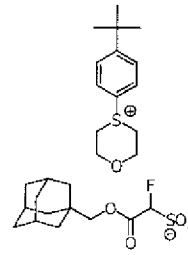
B-37



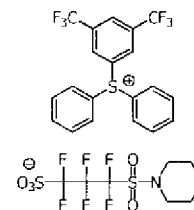
B-38



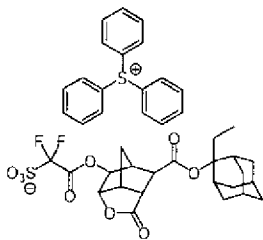
B-39



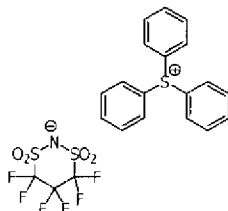
B-40



B-41

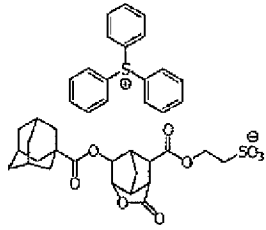


B-42

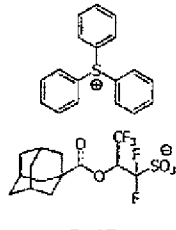


B-43

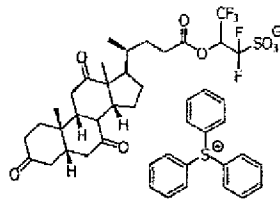
【0401】 [化學式 85]



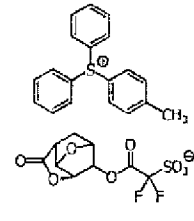
B-44



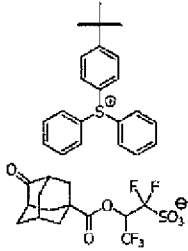
B-45



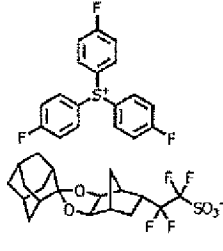
B-46



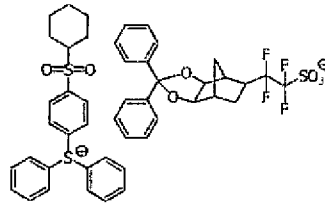
B-47



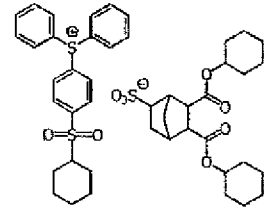
B-48



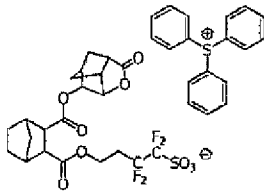
B-49



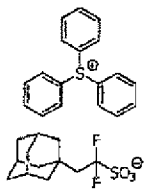
B-50



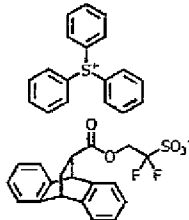
B-51



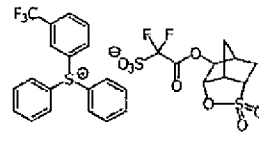
B-52



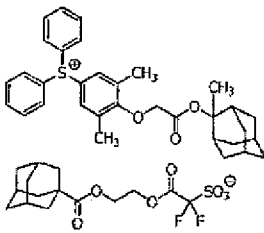
B-53



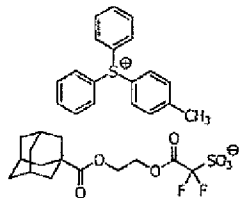
B-54



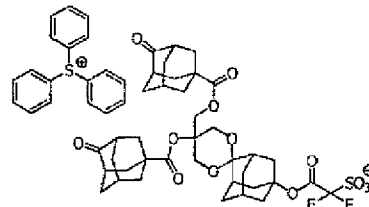
B-55



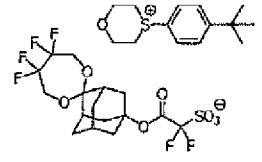
B-56



B-57



B-58

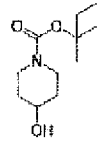
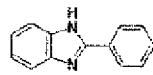
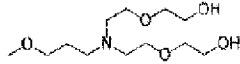
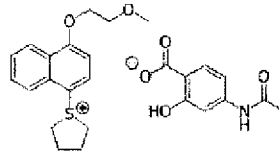
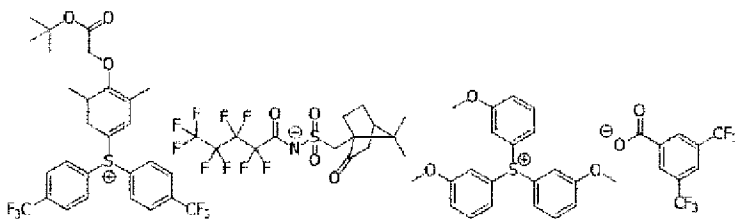
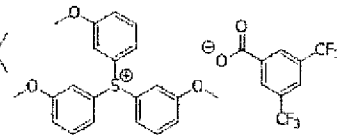
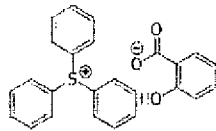
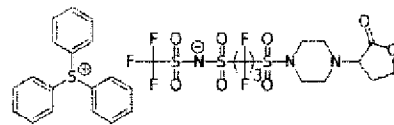
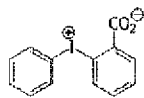
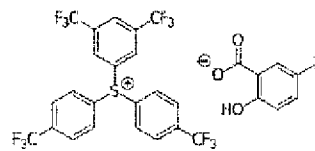
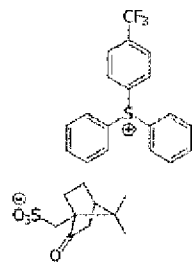
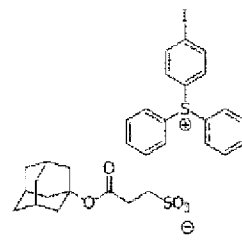


B-59

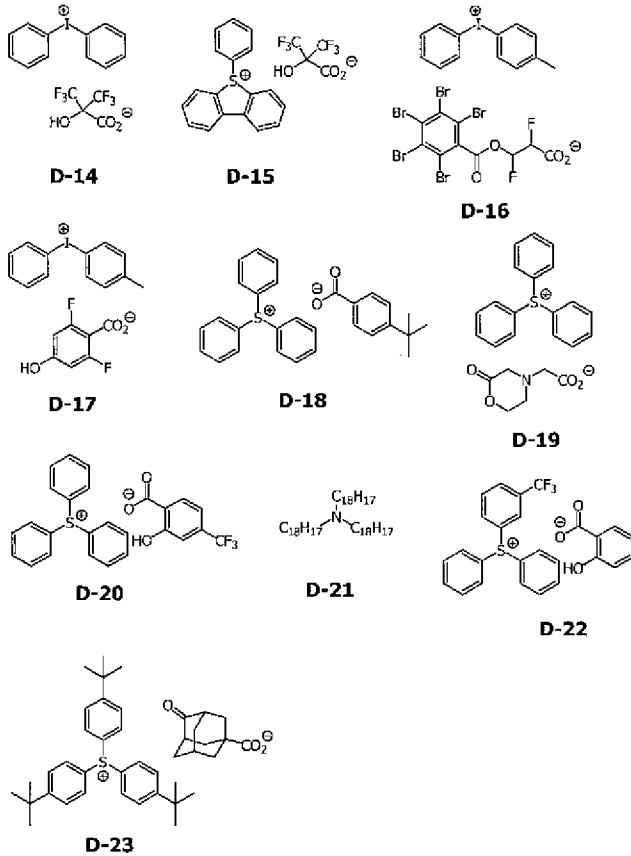
【0402】 <酸擴散控制劑 (D)>

以下示出所使用的酸擴散控制劑 (D) 的結構。

【0403】 [化學式 86]

**D-1****D-2****D-3****D-4****D-5****D-6****D-7****D-8****D-9****D-10****D-11****D-12****D-13**

【0404】 [化學式 87]



【0405】 <疏水性樹脂 (E)>

以下示出所使用的疏水性樹脂中的各重複單元的組成比(莫耳%比;從左起依次對應)、重量平均分子量(Mw)、及分散度(Mw/Mn)。

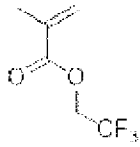
此外,疏水性樹脂的重量平均分子量(Mw)和分散度(Mw/Mn)藉由GPC(溶媒:四氫呋喃(THF))測量。又,樹脂的組成比(莫耳%比)藉由¹³C-NMR(Nuclear Magnetic Resonance,核磁共振)測定。

【0406】 [表 3]

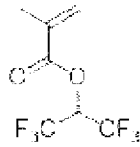
表 2	重複單元 1 的莫耳比		重複單元 2 的莫耳比		重複單元 3 的莫耳比		重複單元 4 的莫耳比		Mw	Mw/Mn
	ME-9	50	ME-1	50	-	-	-	-		
樹脂 E-1	ME-9	50	ME-1	50	-	-	-	-	12000	1.5
樹脂 E-2	ME-2	40	ME-8	50	ME-5	5	ME-11	5	6000	1.3
樹脂 E-3	ME-6	50	ME-2	50	-	-	-	-	15000	1.5
樹脂 E-4	ME-3	100	-	-	-	-	-	-	23000	1.7
樹脂 E-5	ME-8	10	ME-10	85	ME-5	5	-	-	11000	1.4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

【0407】 表 2 所示的各重複單元的結構式如下所示。各重複單元以相應原料單體的結構式表示。

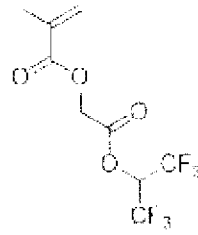
【0408】 [化學式 88]



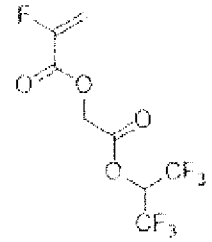
ME-1



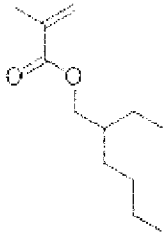
ME-2



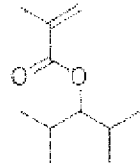
ME-3



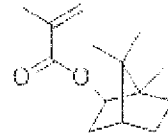
ME-4



ME-5



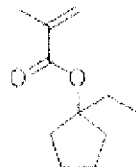
ME-6



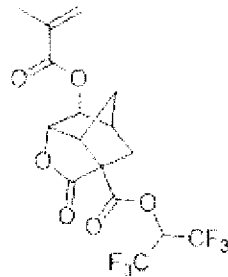
ME-7



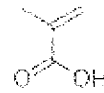
ME-8



ME-9



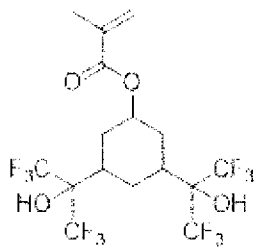
ME-10



ME-11



ME-12



ME-13

【0409】 <界面活性劑 (H)>

作為界面活性劑，使用以下 H-1~H-4。

H-1：MEGAFAC F176 (DIC (股) 製、氟系界面活性劑)。

H-2：MEGAFAC R08 (DIC (股) 製、氟矽系界面活性劑)。

H-3：PF656 (OMNOVA 公司製，氟系界面活性劑)。

H-4：聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業（股）製，矽系界面活性劑）。

【0410】 <溶劑（F）>

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

F-10：雙丙酮醇

【0411】 <光阻組成物的製備>

（實施例 1~72、及比較例 1~4）

使表 3 所示的成分溶解於表 3 所示的溶劑，製備固體成分濃度為 1.6 質量%的溶液，將其用具有 0.02 μm 的孔徑的聚乙烯過濾器進行過濾，製備光阻組成物。

再者，所謂固體成分係指除溶劑以外的所有成分。在實施例及比較例中使用所得的光阻組成物。

【0412】 此外，下述表 3 中，除溶劑以外的各成分的含量（質量%）表示相對於全部固體成分的含有比率。又，下述表 3 中記載了所使用的溶劑相對於全部溶劑的含有比率（質量%）。

【0413】 <圖案形成方法(1)：EUV 曝光、鹼性顯影(正)>

在矽晶圓上塗佈下層膜形成用組成物 AL412(Brewer Science 公司製)，在 205°C 下烘烤 60 秒鐘，形成膜厚 20nm 的基底膜。在其上塗佈表中所示的實施例 1~39、48~72 和比較例 1~3 的光阻組成物，在 100°C 下烘烤 60 秒鐘，形成厚度 35nm 的光阻膜。

使用 EUV 曝光裝置 (Exitech 公司製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole (四極)、外西格瑪 0.68、內西格瑪 0.36)，對具有所得的光阻膜的矽晶圓進行圖案照射，以使得到的圖案的線寬為 20nm。再者，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°C 下烘烤 60 秒鐘後，用氫氧化四甲基銨水溶液 (2.38 質量%) 顯影 30 秒鐘，接下來，用純水沖洗 30 秒鐘。之後，將其進行旋轉乾燥，得到正型的圖案。

【0414】 <圖案形成方法(2)：EUV 曝光、有機溶劑顯影(負)>

在矽晶圓上塗佈下層膜形成用組成物 AL412(Brewer Science 公司製)，在 205°C 下烘烤 60 秒鐘，形成膜厚 20nm 的基底膜。在其上塗佈表中所示的實施例 40~47 和比較例 4 的光阻組成物，在 100°C 下烘烤 60 秒鐘，形成厚度 35nm 的光阻膜。

使用 EUV 曝光裝置 (Exitech 公司製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、外西格瑪 0.68、內西格瑪 0.36)，對具有所得的光阻膜的矽晶圓進行圖案照射，以使得到的圖案的線寬為 20nm。再者，作為標線片，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°C 下烘烤 60 秒鐘後，用乙酸正丁酯顯影 30 秒鐘，將其進行旋轉乾燥，得到負型的圖案。

【0415】 <性能評價>

[粗糙度性能]

粗糙度性能藉由線寬粗糙度（LWR）性能進行評價。

感度（Eop）定義為用於分辨平均線寬為 20nm 的 1:1 線與空間圖案時的照射能量。

對上述 Eop 中解析的線寬為 20nm 的線與空間圖案（線：空間=1:1）的任意 250 個點，測量線寬，得到標準偏差，計算出 3σ （nm），作為線寬粗糙度（LWR）。顯示出值越小，性能越好。

【0416】 [矩形性（其 1）]

利用掃描型電子顯微鏡（（股）日立製作所製 S-4800）觀察鹼性顯影得到的線寬 20nm 的 1:1 線與空間圖案的截面形狀，並測量光阻圖案之上部的圖案線寬 La 和光阻圖案之底部的圖案線寬 Lb。使用 La/Lb 的值作為指標，基於以下指標評價線圖案的截面形狀。

$$A : 0.98 \leq (La/Lb) \leq 1.00$$

$$B : 0.96 \leq (La/Lb) < 0.98$$

$$C : 0.94 \leq (La/Lb) < 0.96$$

$$D : (La/Lb) < 0.94$$

【0417】 [矩形性（其 2）]

利用掃描型電子顯微鏡（（股）日立製作所製 S-4800）觀察有機溶劑顯影得到的線寬 20nm 的 1:1 線與空間圖案的截面形狀，並測量光阻圖案之上部（表面部）的圖案線寬 La 和光阻圖案之底部的圖案線寬 Lb。使用 Lb/La 的值作為指標，基於以下指標評價線圖案的截面形狀。

$$A : 0.98 \leq (Lb/La) \leq 1.00$$

$$B : 0.96 \leq (Lb/La) < 0.98$$

$$C : 0.94 \leq (Lb/La) < 0.96$$

$D : (I_b/I_a) < 0.94$

(0418) 表3示出了获得的評價結果。

(0419) [表4]

表3	水銀組成物	糊料(A)		光阻發生劑(B)				阻聚劑的種類(C)		游水性的種類(D)		昇溫性的種類(E)		將糊(D)		糊系形成方法	糊的粘度(μPa·s)	糊的性状
		糊類	含量(質量%)	糊類	含量(質量%)	糊類	含量(質量%)	糊類	含量(質量%)	糊類	含量(質量%)	糊類	含量(質量%)	糊類	含有率(質量%)			
實施例1	Re-1	A-1	70.0	B-13	20.0	B-30	10.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	UV-蝕	2.7	A
實施例2	Re-2	A-2	75.0	B-9	15.0	B-40	10.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	UV-蝕	3.1	B
實施例3	Re-3	A-3	77.0	B-29	15.0	-	-	D-7	8.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/23/5	UV-蝕	3.2	A
實施例4	Re-4	A-4	68.0	B-11	25.0	B-31	7.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	UV-蝕	3.3	A
實施例5	Re-5	A-5	76.0	B-8	16.0	B-33	8.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	UV-蝕	3.2	B
實施例6	Re-6	A-6	69.9	B-22	20.0	-	-	D-7	8.0	F-5	2.0	H-4	0.1	F-1/F-3	85/15	UV-蝕	3.3	A
實施例7	Re-7	A-7	69.9	B-12	3.0	B-36	18.0	D-7	4.0	-	-	H-3	0.1	F-1/F-10	50/50	UV-蝕	4.1	C
實施例8	Re-8	A-8	39.0	B-10	34.0	B-37	4.0	D-8	2.0	H-4	3.0	-	-	F-1/F-4	85/15	UV-蝕	3.5	B
實施例9	Re-9	A-9	70.0	B-14	25.0	-	-	D-9	5.0	-	-	-	-	F-1	100	UV-蝕	3.2	B
實施例10	Re-10	A-10	72.0	B-7	23.0	B-34	5.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	UV-蝕	3.1	B
實施例11	Re-11	A-11	80.0	B-18	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-3/F-7	40/60	UV-蝕	3.1	B
實施例12	Re-12	A-12	80.0	B-16	16.0	-	-	D-10	1.0	H-4	3.0	-	-	F-1/F-5	70/30	UV-蝕	2.9	A
實施例13	Re-13	A-13	63.0	B-10	15.0	B-38	15.0	-	-	F-7	2.0	-	-	F-1/F-6	80/20	UV-蝕	3.6	B
實施例14	Re-14	A-14	78.0	B-29	17.0	-	-	D-2	5.0	-	-	-	-	F-1/F-9	50/50	UV-蝕	3.1	A
實施例15	Re-15	A-15	82.0	B-15	18.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-9	50/50	UV-蝕	2.8	A
實施例16	Re-16	A-16	80.0	B-23	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	80/20	UV-蝕	2.9	A
實施例17	Re-17	A-17	72.0	B-10	16.0	B-41	8.0	D-2	3.0	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	UV-蝕	3.4	B
實施例18	Re-18	A-18	75.0	B-24	25.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	70/30	UV-蝕	3.2	B
實施例19	Re-19	A-19	65.0	B-1	22.0	B-42	8.0	H-5	5.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-4	85/10/5	UV-蝕	3.8	B
實施例20	Re-20	A-20	68.0	B-1	21.0	B-43	15.0	-	-	H-6	1.0	-	-	F-1/F-2/F-3	70/23/5	UV-蝕	3.5	B
實施例21	Re-21	A-21	79.0	B-27	20.0	-	-	-	-	H-6	1.0	-	-	F-1/F-2/F-3	85/10/5	UV-蝕	3.2	A
實施例22	Re-22	A-22	68.0	B-26	32.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	90/10	UV-蝕	2.9	A
實施例23	Re-23	A-23	75.0	B-25	23.0	-	-	-	-	H-5	2.0	-	-	F-1/F-2/F-3	70/23/5	UV-蝕	2.8	A
實施例24	Re-24	A-24	68.0	B-3	20.0	B-43	10.0	D-11	2.0	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	UV-蝕	3.5	B
實施例25	Re-25	A-25	67.0	B-19	30.0	-	-	D-13	5.0	-	-	-	-	F-1/F-8	50/50	UV-蝕	2.9	A

(0420) [表5]

表5 (例)	水銀組成物	糊料(A)		光阻發生劑(B)				阻聚劑的種類(C)		游水性的種類(D)		昇溫性的種類(E)		將糊(D)		糊系形成方法	糊的粘度(μPa·s)	糊的性状
		糊類	含量(質量%)	糊類	含量(質量%)	糊類	含量(質量%)	糊類	含量(質量%)	糊類	含量(質量%)	糊類	含量(質量%)	糊類	含有率(質量%)			
實施例26	Re-26	A-26	71.0	B-20	29.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-3	80/20	UV-蝕	3.0	A
實施例27	Re-27	A-27	76.0	B-21	24.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	UV-蝕	2.9	A
實施例28	Re-28	A-28	75.0	B-2	30.0	-	-	D-1	5.0	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60	UV-蝕	3.3	B
實施例29	Re-29	A-29	73.0	B-4	25.0	-	-	D-12	2.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-4	85/10/5	UV-蝕	3.9	B
實施例30	Re-30	A-30	82.0	B-28	18.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-4	85/15	UV-蝕	2.3	B
實施例31	Re-31	A-31	66.9	B-89	31.0	-	-	D-8	2.0	-	-	H-2	0.1	F-1/F-8	85/15	UV-蝕	2.8	A
實施例32	Re-32	A-32	75.0	B-22	25.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/23/5	UV-蝕	2.9	A
實施例33	Re-33	A-33	74.0	B-5	26.0	-	-	D-9	2.0	-	-	-	-	F-1/F-7	85/15	UV-蝕	3.4	B
實施例34	Re-34	A-34	68.0	B-10	25.0	B-38	7.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-4	85/10/5	UV-蝕	3.0	A
實施例35	Re-35	A-35	89.0	B-17	17.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-3/F-7	40/60	UV-蝕	3.7	C
實施例36	Re-36	A-36	83.0	B-32	13.0	-	-	D-8	4.0	-	-	-	-	F-3/F-7	40/60	UV-蝕	3.2	A
實施例37	Re-37	A-37	75.0	B-6	25.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15	UV-蝕	3.8	B
實施例38	Re-38	A-38	75.0	B-29	20.0	-	-	D-11	5.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/23/5	UV-蝕	3.1	A
實施例39	Re-39	A-39	83.0	B-31	13.0	-	-	D-8	4.0	-	-	-	-	F-3/F-7	40/60	UV-蝕	3.3	A
實施例40	Re-40	A-1	74.9	B-13	15.0	B-30	10.0	-	-	-	-	H-1	0.1	F-1/F-8	85/15	UV-有機溶劑	2.8	A
實施例41	Re-41	A-2	73.0	B-9	15.0	B-40	10.0	-	-	B-2	2.0	-	-	F-10	100	UV-有機溶劑	3.1	B
實施例42	Re-42	A-7	68.0	B-12	21.0	B-36	8.0	-	-	B-3	2.0	-	-	F-1/F-2	70/30	UV-有機溶劑	4.2	C
實施例43	Re-43	A-11	77.0	B-18	20.0	-	-	-	-	B-1	3.0	-	-	F-1/F-4	70/30	UV-有機溶劑	3.2	B
實施例44	Re-44	A-38	68.0	B-31	23.0	-	-	D-3	7.0	-	-	-	-	F-1/F-5	70/30	UV-有機溶劑	3.3	B
實施例45	Re-45	A-20	74.0	B-1	10.0	B-43	10.0	D-4	5.0	B-8	1.0	-	-	F-1/F-2	70/30	UV-有機溶劑	3.5	B
實施例46	Re-46	A-23	80.0	B-25	19.0	-	-	D-6	1.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/23/5	UV-有機溶劑	2.9	A
實施例47	Re-47	A-33	78.0	B-35	18.0	-	-	D-6	4.0	-	-	-	-	F-1/F-9	50/50	UV-有機溶劑	3.3	B
比較例1	Re-1	A-40	75.0	B-3	15.0	B-43	10.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	UV-蝕	4.8	D
比較例2	Re-2	A-41	75.0	B-3	15.0	B-42	10.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	UV-蝕	4.9	D
比較例3	Re-3	A-42	75.0	B-3	15.0	B-42	10.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	UV-蝕	4.5	D
比較例4	Re-4	A-43	75.0	B-3	15.0	B-42	10.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	UV-有機溶劑	4.6	D

(0421) | 表 6 |

表 2 (例)	光阻 組成物	樹脂(A)		光敏劑半量(B)				顯影液控制劑(D)		溶劑性樹脂(E)		揮發性樹脂(F)		溶劑(G)		圖案 形成方法	粗糙度 特性 (nm)	外形性
		種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)	種類	含量 (質量%)			
實施例 48	Re-48	A-14	72.0	B-1	11.0	B-20	8.0	D-18	3.0	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	EUV-蝕	2.9	B
實施例 49	Re-49	A-17	63.0	B-15	20.0	B-44	12.0	D-15	3.0	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	EUV-蝕	3.0	B
實施例 50	Re-50	A-5	61.0	B-26	25.0	B-51	12.0	D-20	2.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-4	85/10/5	EUV-蝕	2.9	B
實施例 51	Re-51	A-21	69.0	B-19	24.0	B-33	7.0	D-22	4.0	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30	EUV-蝕	3.0	A
實施例 52	Re-52	A-46	68.0	B-5	14.0	B-49	14.0	D-8	4.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/25/5	EUV-蝕	3.3	B
實施例 53	Re-53	A-10	70.0	B-38	25.0	-	-	D-23	5.0	-	-	-	-	F-1/F-4	70/30	EUV-蝕	3.4	B
實施例 54	Re-54	A-28	78.0	B-25	18.0	-	-	D-17	2.0	E-4	2.0	-	-	F-1/F-5	70/30	EUV-蝕	3.2	B
實施例 55	Re-55	A-46	72.0	B-45	24.0	-	-	D-14	3.0	E-7	1.0	-	-	F-1/F-9	30/70	EUV-蝕	3.3	B
實施例 56	Re-56	A-33	72.0	B-26	20.0	-	-	D-31	1.0	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	EUV-蝕	3.2	B
實施例 57	Re-57	A-20	66.0	B-29	25.0	B-53	5.0	D-22	4.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/25/5	EUV-蝕	3.2	B
實施例 58	Re-58	A-11	74.0	B-49	22.0	-	-	D-19	4.0	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	EUV-蝕	3.3	B
實施例 59	Re-59	A-4	68.0	B-56	27.0	-	-	D-22	3.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/25/5	EUV-蝕	3.2	A
實施例 60	Re-60	A-46	72.0	B-27	15.0	-	-	D-11	3.0	E-1	3.0	-	-	F-1/F-9	30/70	EUV-蝕	3.6	B
實施例 61	Re-61	A-35	76.0	B-27	22.0	-	-	D-11	2.0	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	EUV-蝕	3.5	C
實施例 62	Re-62	A-13	64.0	B-31	31.0	-	-	D-20	6.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/25/5	EUV-蝕	3.6	B
實施例 63	Re-63	A-14	67.0	B-32	30.0	-	-	D-31	4.0	-	-	-	-	F-1/F-9	30/70	EUV-蝕	3.6	B
實施例 64	Re-64	A-37	74.0	B-24	22.0	-	-	D-7	4.0	-	-	-	-	F-1/F-6	80/20	EUV-蝕	3.7	B
實施例 65	Re-65	A-26	78.0	B-19	17.0	B-46	5.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-5	80/20	EUV-蝕	3.5	B
實施例 66	Re-66	A-31	69.0	B-47	26.0	-	-	D-16	5.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/25/5	EUV-蝕	3.5	B
實施例 67	Re-67	A-20	72.0	B-48	19.0	-	-	D-18	2.0	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	EUV-蝕	3.8	B
實施例 68	Re-68	A-48	71.0	B-54	22.0	-	-	D-12	4.0	-	-	-	-	F-1/F-5	70/30	EUV-蝕	3.5	B
實施例 69	Re-69	A-25	67.0	B-17	23.0	-	-	D-7	1.0	-	-	-	-	F-1/F-5	70/30	EUV-蝕	3.6	B
實施例 70	Re-70	A-8	61.0	B-37	31.0	-	-	D-20	8.0	-	-	-	-	F-1/F-2	80/20	EUV-蝕	3.6	B
實施例 71	Re-71	A-6	38.0	B-39	19.0	-	-	D-13	3.0	-	-	-	-	F-1/F-4	70/30	EUV-蝕	3.6	B
實施例 72	Re-72	A-8	70.0	B-26	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	F-1/F-2/F-3	70/25/5	EUV-蝕	3.5	B

(0422) 由表 3 的結果可知，藉由使用本發明的光阻組成物的圖案形成方法得到的圖案的粗糙度性能優異，能夠得到具有良好的知形性的圖案形狀。另一方面，作為樹脂(A)，不具有重複單元 A 的比較例 1、不具有重複單元 B 的比較例 2、不具有重複單元 C 的比較例 3、4 的結果為，其粗糙度性能、知形性均比實施例差。因此，為了獲得具有優異的粗糙度性能和良好的知形性的圖案形狀，重要的是樹脂(A)包含所有重複單元 A、B 和 C 而不遺漏任何一個。

「產業上之可利用性」

(0423) 根據本發明，可提供一種能夠形成粗糙度性能優異且知形性良好的圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，以及使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法及電子器件的製造方法。

(0424) 參照特定的實施態樣對本發明進行了詳細地說明，對於本領

域技術人員而言，能夠在脫離本發明的鏡很和範圍的情況下加以各種的變更或修改是顯而易見的。

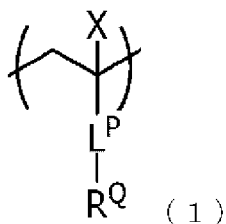
本申請基於 2021 年 9 月 21 日申請之日本專利申請(特願 2021-153660) 和 2022 年 6 月 20 日申請之日本專利申請 (特願 2022-099259)，其內容作為參照併入本文中。

【發明申請專利範圍】

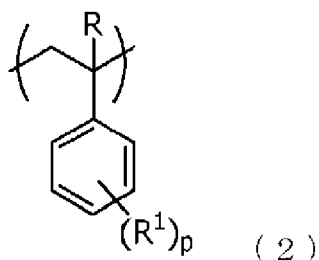
【請求項 1】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有：

包含由下述通式（1）表示的重複單元 A、由通式（2）表示的重複單元 B、及由通式（3）表示的重複單元 C 的樹脂；以及

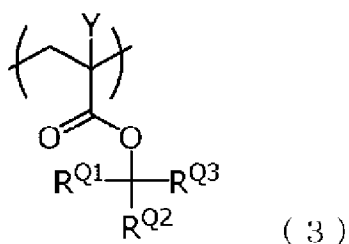
藉由光化射線或放射線的照射產生酸的化合物，



通式（1）中，X 表示鹵素原子，L^P 表示-COO-或伸芳基，R^Q 表示氫原子或有機基；



通式（2）中，R 表示烷基，R¹ 表示羥基、鹵素原子或烷基；p 表示 0~5 的整數；p 為 2~5 的整數時，複數存在的 R¹ 可以相同，亦可以不同；



通式（3）中，Y 表示鹵素原子、氫原子或烷基；R^{Q1}~R^{Q3} 分別獨立地表示烷基、環烷基或烯基，R^{Q1}~R^{Q3} 中的兩個可以相互鍵結而形成環。

【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，重複單元 A 的含量和重複單元 C 的含量的總和相對於包含在所述樹

脂中的全部重複單元為 60 莫耳%以上。

【請求項 3】 如請求項 1 或請求項 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，該重複單元 C 的含量相對於包含在該樹脂中的全部重複單元為 40 莫耳%以上。

【請求項 4】 如請求項 1 或請求項 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，該藉由光化射線或放射線的照射產生酸的化合物包含選自由下述化合物 (I) ~ (II) 所組成的群組中的至少一種；

化合物 (I)：

其係為具有一個以上的下述結構部位 Z1 及一個以上的下述結構部位 Z2 的化合物，並且是藉由光化射線或放射線的照射產生包含源自下述結構部位 Z1 的下述第一酸性部位和源自下述結構部位 Z2 的下述第二酸性部位的酸的化合物；

結構部位 Z1：包含陰離子部位 A_1^- 和陽離子部位 M_1^+ ，並且藉由光化射線或放射線的照射形成由 HA_1 表示的第一酸性部位的結構部位

結構部位 Z2：包含陰離子部位 A_2^- 和陽離子部位 M_2^+ ，並且藉由光化射線或放射線的照射形成由 HA_2 表示的第二酸性部位的結構部位

其中，化合物 (I) 滿足下述條件 I；

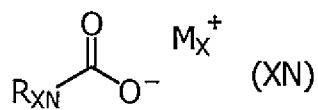
條件 I：在該化合物 (I) 中，將該結構部位 Z1 中的該陽離子部位 M_1^+ 及該結構部位 Z2 中的該陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI 具有源自將該結構部位 Z1 中的該陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 、和源自將該結構部位 Z2 中的該陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_2 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 ，並且該酸解離常數 a_2 大於該酸解離常數 a_1 ；

化合物 (II)：

其係為具有兩個以上的該結構部位 Z1 及一個以上的下述結構部位 Z3 的化合物，並且是藉由光化射線或放射線的照射產生包含兩個以上源自該結構部位 Z1 的該第一酸性部位和該結構部位 Z3 的酸的化合物；

結構部位 Z3：能夠中和酸的非離子性部位。

【請求項 5】 如請求項 1 或請求項 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，該感光化射線性或感放射線性樹脂組成物含有由下述通式 (XN) 表示的酸擴散控制劑，



通式 (XN) 中，

R_{XN} 表示烴基， M_{X}^+ 表示有機陽離子。

【請求項 6】 如請求項 1 或請求項 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，該通式 (1) 中的 X 為氯原子。

【請求項 7】 如請求項 1 或請求項 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，該通式 (2) 中的 R^1 為烴基。

【請求項 8】 一種感光化射線性或感放射線性膜，其是藉由如請求項 1 至請求項 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來形成。

【請求項 9】 一種圖案形成方法，其包括：

藉由如請求項 1 至請求項 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的步驟；

對該感光化射線性或感放射線性膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對經曝光的該感光化射線性或感放射線性膜進行顯影的步驟。

【請求項 10】 如請求項 9 所述之圖案形成方法，其中，曝光光源為極紫

外光。

【請求項 11】 如請求項 9 或請求項 10 所述之圖案形成方法，其中，該顯影液為鹼性顯影液。

【請求項 12】 一種電子器件的製造方法，其包括如請求項 9 至請求項 11 中任一項所述之圖案形成方法。