



(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 202231684 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：111102799

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl.：

*C08F212/14 (2006.01)**C08F220/38 (2006.01)**C08F220/58 (2006.01)**C08F222/40 (2006.01)**C08F228/02 (2006.01)**C08F232/08 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/32 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2021/02/12 日本

2021-020698

2021/02/17 日本

2021-023223

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

日本

(72)發明人：山口修平 YAMAGUCHI, SHUHEI (JP)；三好太朗 MIYOSHI, TARO (JP)；吉岡知昭 YOSHIOKA, TOMOAKI (JP)；福崎英治 FUKUZAKI, EIJI (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：17 項 圖式數：0 共 168 頁

(54)名稱

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

(57)摘要

本發明提供一種可減小所形成的圖案的 LWR 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法、及電子器件的製造方法。本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物為包含具有重複單元 (a) 的樹脂 (A) 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，所述重複單元 (a) 為如下重複單元：具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基，且將所述脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元 (a) 為規定量以上。

【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、抗蝕劑膜、圖案形成方法、電子器件的製造方法

【英文發明名稱】 ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMATION METHOD, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

【中文】

本發明提供一種可減小所形成的圖案的 LWR 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法、及電子器件的製造方法。本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物為包含具有重複單元（a）的樹脂（A）的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，所述重複單元（a）為如下重複單元：具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基，且將所述脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）為規定量以上。

【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、抗蝕劑膜、圖案形成方法、電子器件的製造方法

【英文發明名稱】 ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMATION METHOD, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法、及電子器件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 作為圖案形成方法，研究有各種方法，例如可列舉以下方法。

即，對使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜（以下亦稱為「抗蝕劑膜」）進行曝光，於反映出經曝光的圖案的區域使抗蝕劑膜發生相對於顯影液的溶解性的變化。之後，使用顯影液（鹼顯影液或有機溶劑系顯影液等）進行顯影，去除抗蝕劑膜中的曝光部或非曝光部，從而獲得所期望的圖案。

【0003】 例如，於專利文獻 1 中揭示一種圖案形成方法，使用包含高分子化合物作為基礎樹脂的材料等，按照規定的程序形成圖

案，所述高分子化合物以全部重複單元的 10 莫耳%以上且 100 莫耳%以下的範圍含有具有芳香族基的重複單元，並且以 1 莫耳%以上且 30 莫耳%以下的範圍含有具有銨鹽的酸產生劑基的重複單元，能夠因酸的作用溶解於鹼顯影液中。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2013-140268 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明者等人對專利文獻 1 中所記載的材料（感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑組成物）進行了研究，結果發現難以降低使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成圖案時的線寬粗糙度（line width roughness，LWR）。

【0006】 因此，本發明的課題在於提供一種可減小所形成的圖案的 LWR 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

另外，本發明的課題在於提供一種有關所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑膜、圖案形成方法、及電子器件的製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人發現可藉由以下結構來解決所述課題。

【0008】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含具有重複

單元 (a) 的樹脂 (A)，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，

所述重複單元 (a) 中具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基，且將所述脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元 (a) 的莫耳量為 0.50 mmol/g 以上，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元 (a) 與所述化合物的合計莫耳量為 0.50 mmol/g 以上。

[2]

如 [1] 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中將所述重複單元 (a) 中的所述脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 200 以下。

[3]

如 [1] 或 [2] 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含作為低分子化合物的所述化合物。

[4]

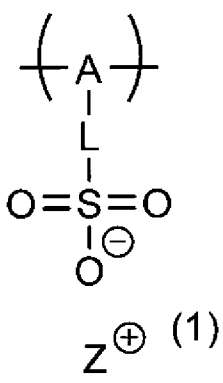
如 [3] 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中

所述化合物為離子性的化合物。

[5]

如〔 1 〕至〔 4 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元（ a ）為通式（ 1 ）所表示的重複單元。

[化 1]



通式（ 1 ）中， A 表示構成樹脂的主鏈的基。

L 表示單鍵或二價連結基。

Z⁺表示有機陽離子。

[6]

如〔 5 〕所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中 A 為僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基，

L 為單鍵、或僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

[7]

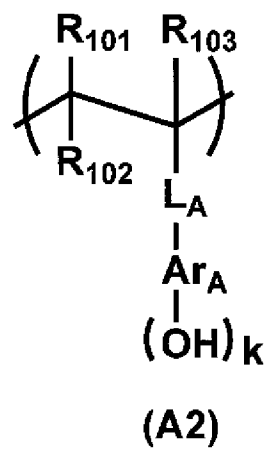
如〔 1 〕至〔 6 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂（ A ）為因酸的作用而提高於鹼顯影液

中的溶解性的樹脂。

[8]

如〔 1 〕至〔 7 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂（ A ）具有通式（ A2 ）所表示的重複單元。

[化 2]



通式（ A2 ）中， R_{101} 、 R_{102} 、及 R_{103} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷基氧基羰基。

L_A 表示單鍵或二價連結基。

Ar_A 表示芳香環基。

k 表示 1~5 的整數。

其中， R_{102} 亦可與 Ar_A 鍵結，該情況下的 R_{102} 表示單鍵或伸烷基。

[9]

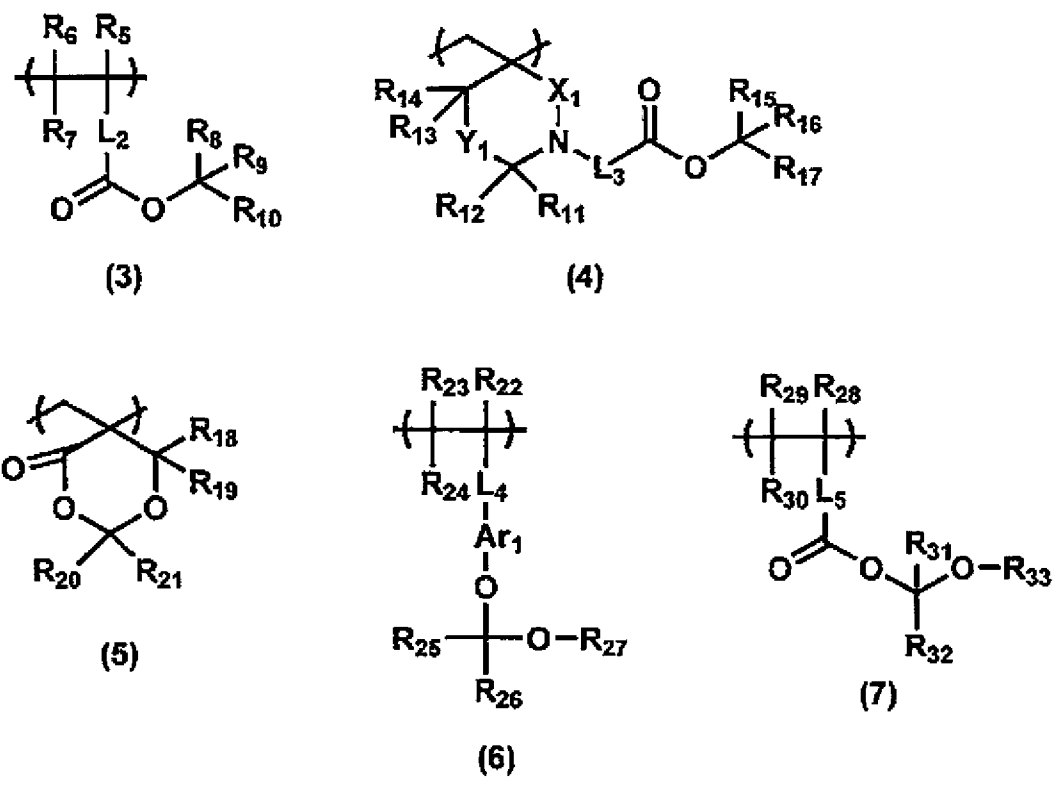
如〔 1 〕至〔 8 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂（ A ）含有具有酸分解性基的重複單元，

所述具有酸分解性基的重複單元因酸的作用發生分解，產生選自由羧基、及芳香族性羥基所組成的群組中的一種以上的基。

[10]

如〔 9 〕所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述具有酸分解性基的重複單元為通式（ 3 ）～通式（ 7 ）的任一者所表示的重複單元。

[化 3]



通式（ 3 ）中， $R_5 \sim R_7$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基。

L_2 表示單鍵或二價連結基。

$R_8 \sim R_{10}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。再者， $R_8 \sim R_{10}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環。

通式（ 4 ）中， $R_{11} \sim R_{14}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。其

中， R_{11} 及 R_{12} 中的至少一者表示有機基。

X_1 表示 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、或 $-\text{SO}_2-$ 。

Y_1 表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、或 $-\text{NR}_{34}-$ 。 R_{34} 表示氫原子或有機基。

L_3 表示單鍵或二價連結基。

$R_{15} \sim R_{17}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。再者， $R_{15} \sim R_{17}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環。

通式 (5) 中， R_{18} 及 R_{19} 各自獨立地表示氫原子或有機基。

R_{20} 及 R_{21} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。再者， R_{20} 與 R_{21} 可相互鍵結而形成環。

通式 (6) 中， $R_{22} \sim R_{24}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基。

L_4 表示單鍵或二價連結基。

Ar_1 表示芳香環基。

$R_{25} \sim R_{27}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

再者， R_{26} 與 R_{27} 可相互鍵結而形成環。

另外， R_{24} 或 R_{25} 可與 Ar_1 鍵結。

通式 (7) 中， $R_{28} \sim R_{30}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基。

L_5 表示單鍵或二價連結基。

R_{31} 及 R_{32} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳

烷基、或烯基。

R_{33} 表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。再者， R_{32} 與 R_{33} 可相互鍵結而形成環。

[11]

如 [10] 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述具有酸分解性基的重複單元為所述通式 (6) ~ 通式 (7) 的任一者所表示的重複單元。

[12]

如 [1] 至 [11] 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元 (a) 的莫耳量為 0.70 mmol/g 以上，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元 (a) 與所述化合物的合計莫耳量為 0.70 mmol/g 以上。

[13]

如 [1] 至 [12] 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體

成分，所述重複單元（a）的莫耳量為 1.00 mmol/g 以上，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）與所述化合物的合計莫耳量為 1.00 mmol/g 以上。

〔 14 〕

如〔 1 〕至〔 13 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含所述化合物，

所述化合物包含光降解性鹼化合物。

〔 15 〕

一種抗蝕劑膜，使用如〔 1 〕至〔 14 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

〔 16 〕

一種圖案形成方法，具有：

使用如〔 1 〕至〔 14 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

〔 17 〕

一種電子器件的製造方法，包括如〔 16 〕所述的圖案形成方法。

[發明的效果]

【0009】 根據本發明，可提供可減小所形成的圖案的 LWR 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

另外，本發明可提供有關所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑膜、圖案形成方法、及電子器件的製造方法。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下記載的結構要件的說明有時基於本發明的具代表性的實施態樣而成，但本發明並不限定於此種實施態樣。

關於本說明書中的基（原子團）的表述，只要不違反本發明的主旨，則未記載經取代及未經取代的表述亦包含不具有取代基的基與具有取代基的基。例如，所謂「烷基」不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。

另外，所謂本說明書中的「有機基」是指包含至少一個碳原子的基。

只要無特別說明，則取代基為一價取代基。

所謂本說明書中的「光化射線」或「放射線」是指例如水銀燈的明線光譜、準分子雷射所代表的遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）、X 射線、及電子束（EB：Electron Beam）

等。所謂本說明書中的「光」是指光化射線或放射線。

所謂本說明書中的「曝光」，只要無特別說明，則不僅包含利用水銀燈的明線光譜、準分子雷射所代表的遠紫外線、極紫外線、X 射線、及 EUV 等進行的曝光，亦包含利用電子束、及離子束等粒子束進行的描繪。

本說明書中，所謂「 $\sim$ 」是以包含其前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義使用。

本說明書中表述的二價基的鍵結方向只要無特別說明，則並不受限制。例如，於「X-Y-Z」形成的式所表示的化合物中的 Y 為 -COO- 的情況下，Y 可為 -CO-O-，亦可為 -O-CO-。另外，所述化合物可為「X-CO-O-Z」，亦可為「X-O-CO-Z」。

【0011】 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。

【0012】 本說明書中，樹脂的重量平均分子量 (M_w)、數量平均分子量 (M_n)、及分散度 (亦稱為分子量分佈) (M_w/M_n) 定義為藉由利用凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 裝置 (東曹 (Tosoh) 製造的 HLC-8120GPC) 進行的 GPC 測定 (溶媒：四氫呋喃、流量 (樣品注入量)：10 μ L、管柱：東曹 (Tosoh) 公司製造的 TSK gel Multipore HXL-M、管柱溫度：40°C、流速：1.0 mL/min、檢測器：示差折射率檢測器 (Refractive Index Detector)) 所得的聚苯乙烯換算值。

【0013】 本說明書中，樹脂的組成比 (莫耳比或質量比等) 藉由

^{13}C -核磁共振 (nuclear magnetic resonance , NMR) 進行測定。

【0014】 本說明書中所謂酸解離常數 (pK_a) 表示水溶液中的 pK_a , 具體而言是使用下述軟體包 1 , 藉由計算求出基於哈米特 (Hammett) 的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值。本說明書中記載的 pK_a 的值全部表示使用該軟體包並藉由計算而求出的值。

【0015】 軟體包 1 : 高級化學發展有限公司 (Advanced Chemistry Development) (ACD/Labs) Solaris 系統用軟體 V8.14 版 (Software V8.14 for Solaris) (1994-2007 ACD/Labs) 。

【0016】 另一方面, pK_a 亦藉由分子軌道計算法來求出。作為該具體的方法, 可列舉藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+ 解離自由能量而算出的方法。關於 H^+ 解離自由能量的計算法, 例如可藉由密度泛函法 (density functional theory , DFT) 進行計算, 除此以外亦於文獻等中報告了各種方法, 並不限制於此。再者, 存在多個可實施 DFT 的軟體, 例如可列舉高斯 (Gaussian) 16 。

【0017】 所謂本說明書中的 pK_a , 如所述般是指使用軟體包 1 藉由計算求出基於哈米特的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值, 於無法藉由該方法來算出 pK_a 的情況下, 設為採用基於密度泛函法 (DFT) 並藉由高斯 (Gaussian) 16 而獲得的值。

另外, 本說明書中的 pK_a 如所述般是指「水溶液中的 pK_a 」, 於無法算出水溶液中的 pK_a 的情況下, 設為採用「二甲基亞砜 (dimethyl sulfoxide , DMSO) 溶液中的 pK_a 」。

【0018】 本說明書中，作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

【0019】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）]

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物為包含具有重複單元（a）的樹脂（A）的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

所述重複單元（a）中具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基，且將所述脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）的莫耳量為 0.50 mmol/g 以上，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）與所述化合物的合計莫耳量為 0.50 mmol/g 以上。

以下，將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物亦稱為「抗蝕劑組成物」。

以下，將藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物亦簡稱為「光酸產生劑」。

【0020】 藉由採用此種結構而解決本發明的課題的作用機理雖未必明確，但本發明者等人如以下般推測。

本發明的抗蝕劑組成物相對於總固體成分包含 0.50 mmol/g 以上的具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生酸的功能的部位（酸產生部位）。所述情況增大對使用抗蝕劑膜而形成的抗蝕劑膜進行曝光時的酸產生對比度。

另外，於本發明的抗蝕劑組成物中，該酸產生部位的一部分或全部於樹脂上，作為脫離基脫離而產生酸的離子性的基存在。具有所述離子性的基的重複單元是將脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下的重複單元，離子性的結構存在於樹脂的主鏈附近。因此，離子性的結構被立體遮蔽，離子性的結構彼此於抗蝕劑膜中難以凝聚。進而，藉由將酸產生部位的一部分或全部擔載於樹脂上，可抑制抗蝕劑膜的塑化，維持良好的曝光寬容度（exposure latitude，EL）。

認為藉由該些特性協同作用，可改善使用抗蝕劑組成物而形成的圖案的 LWR。

另外，本發明的抗蝕劑組成物如所述般形成的抗蝕劑膜的曝光寬容度（EL）亦優異，進而所形成的圖案的圖案倒塌抑制性亦優異。

將本發明的抗蝕劑組成物滿足可進一步減小所形成的圖案的 LWR、所形成的抗蝕劑膜的 EL 更優異、及所形成的圖案的圖案倒塌抑制性更優異中的至少任一者亦稱為本發明的效果更優異。

【0021】 以下，對本發明的抗蝕劑組成物進行詳細說明。

本發明的抗蝕劑組成物可為正型的抗蝕劑組成物（正型圖案形成用的抗蝕劑組成物），亦可為負型的抗蝕劑組成物（負型圖案形成用的抗蝕劑組成物）。另外，可為鹼顯影用的抗蝕劑組成物，亦可為有機溶劑顯影用的抗蝕劑組成物。

其中，本發明的抗蝕劑組成物較佳為正型的抗蝕劑組成物。另外，本發明的抗蝕劑組成物較佳為鹼顯影用的抗蝕劑組成物。

本發明的抗蝕劑組成物典型而言為化學增幅型抗蝕劑組成物。

以下，首先對抗蝕劑組成物的各種成分進行詳述。

【0022】 〔樹脂（A）〕

抗蝕劑組成物包含樹脂（A）。

樹脂（A）含有具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基的重複單元（a）。

於重複單元（a）中，所述酸通常藉由在樹脂的主鏈側形成酸性基而產生。另外，亦可藉由經脫離的脫離基成為酸而產生。

即，樹脂（A）通常含有具有藉由曝光發生分解而產生酸性基的基的重複單元。因此，樹脂（A）通常藉由曝光而極性增大且相對於鹼顯影液的溶解度增大，相對於有機溶劑的溶解度減少。

即，本發明的圖案形成方法中，典型而言於採用鹼顯影液作為顯影液的情況下，可較佳地形成正型圖案，於採用有機系顯影液作為顯影液的情況下，可較佳地形成負型圖案。

【0023】 另外，樹脂（A）亦較佳為因酸的作用而提高於鹼顯影液中的溶解性的樹脂。例如，藉由樹脂（A）含有具有酸分解性基的重複單元，樹脂（A）可具有因酸的作用而提高於鹼顯影液中的溶解性的特性。

關於具有酸分解性基的重複單元將於後敘述。

【0024】 <重複單元（a）>

樹脂（A）具有重複單元（a）。

重複單元（a）為具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基（以下亦稱為「特定官能基」）的重複單元。

特定官能基所產生的酸例如可列舉：磺酸、磺醯亞胺、羧酸、及膦酸，較佳為磺酸。

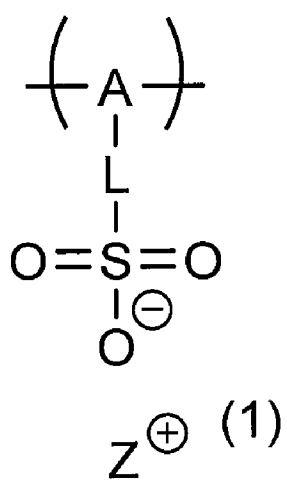
於特定官能基中，所述酸通常藉由在樹脂的主鏈側形成酸性基而產生。

即，特定官能基通常是藉由光化射線或放射線的照射發生分解，於樹脂（A）的主鏈側產生酸性基（磺酸基、磺醯亞胺基、羧酸基、及膦酸基等）的基，較佳為於樹脂（A）的主鏈側產生磺酸基的基。

特定官能基可為具有鎘鹽結構的基，亦可為具有甜菜鹼結構的基，較佳為具有鎘鹽結構的基。

【0025】 重複單元（a）較佳為通式（1）所表示的重複單元。

【0026】 [化 4]

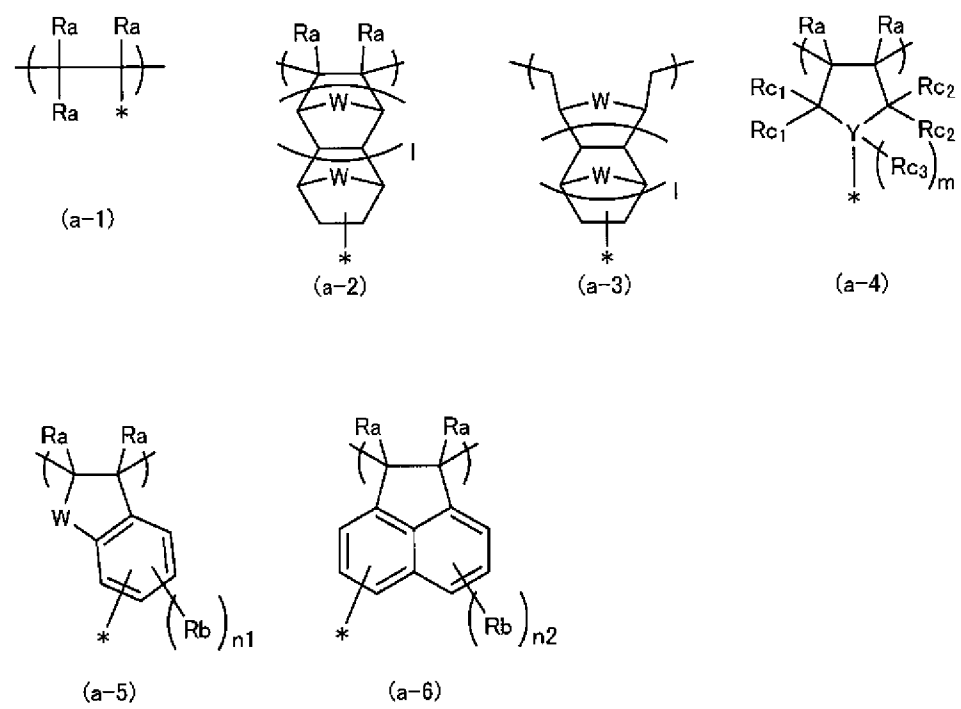


【0027】 通式（1）中，A 表示構成樹脂的主鏈的基。

A 較佳為下述通式（a-1）～通式（a-6）的任一者所表示的基。

另外，通式（a-1）～通式（a-6）的任一者所表示的基亦較佳為僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

【0028】 [化 5]



【0029】 通式（a-1）～通式（a-6）中，Ra 各自獨立地表示氫原子、烷基、或-CH₂-O-Ra₂。Ra₂ 表示氫原子、烷基、或醯基。於在同一通式中存在多個 Ra 的情況下，兩個 Ra 彼此可相互鍵結而形

成環。所述烷基可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，碳數較佳為 1~6。

W 各自獨立地表示亞甲基、氧原子、或硫原子。

Rc₁ 及 Rc₂ 各自獨立地表示氫原子、烷基、或烷氧基。另外，與同一碳原子鍵結的兩個 Rc₁、或 Rc₂ 亦可共同成為一個氧原子。即，-C(Rc₁)₂-及-C(Rc₂)₂-各自可為-CO-。

Y 表示氮原子或碳原子。於 Y 為氮原子的情況下，m 為 0，於 Y 為碳原子的情況下，m 為 1。

Rc₃ 表示氫原子或取代基。

Rb 各自獨立地表示有機基。

n1 表示 0~3 的整數。

n2 表示 0~5 的整數。

l 表示 0 或 1。

*表示相對於 L 的鍵結位置。

【0030】 另外，通式 (1) 中的 A 亦較佳為僅包含選自由氮原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

另外，A 包含至少一個碳原子，且亦較佳為僅包含選自由氮原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

【0031】 通式 (1) 中，L 表示單鍵或二價連結基。

所述二價連結基較佳為伸烷基、伸苯基、-CO-、-O-、-S-、-NRd-、及包含該些的組合的基。Rd 表示氮原子或烷基（例如碳數 1~6）。

所述伸烷基可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，碳數例如為 1~6。

所述伸烷基及所述伸苯基可具有的取代基較佳為鹵素原子（氟原子等）。

作為所述「包含該些的組合的基」，例如可列舉： $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 伸烷基-、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 伸苯基-、 $-\text{CO}-\text{NRd}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NRd}-$ 伸烷基-、及 $-\text{CO}-\text{NRd}-$ 伸苯基-。

【0032】 另外，通式（1）中的 L 亦較佳為單鍵、或僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

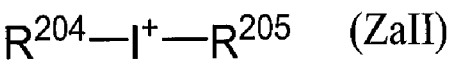
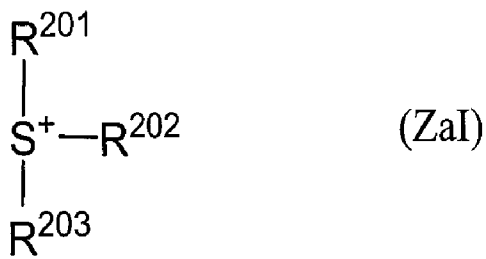
進而，L 包含至少一個碳原子，且亦較佳為僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

【0033】 通式（1）中， Z^+ 表示有機陽離子。

Z^+ 通常相當於藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基中的脫離基。

有機陽離子較佳為各自獨立地為式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0034】 [化 6]



【0035】 所述式（ZaI）中，

R^{201} 、 R^{202} 、及 R^{203} 各自獨立地表示有機基。

作為 R^{201} 、 R^{202} 、及 R^{203} 的有機基的碳數通常為 1～30，較佳為 1～20。另外， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可鍵結而形成環結構，亦可於環內包含氧原子、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，例如可列舉伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0036】 作為式 (ZaI) 中的有機陽離子的較佳態樣，可列舉後述的陽離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、式 (ZaI-3b) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-3b))、及式 (ZaI-4b) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-4b))。

【0037】 首先，對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

陽離子 (ZaI-1) 是所述式 (ZaI) 的 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的至少一個為芳基的芳基鎂陽離子。

芳基鎂陽離子可為 $R^{201} \sim R^{203}$ 全部為芳基，亦可為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的一部分為芳基且其餘為烷基或環烷基。

另外，可為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一個為芳基， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的其餘兩個鍵結而形成環結構，亦可於環內包含氧原子、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，例如可列舉：伸烷基 AL、-芳香環基-伸烷基 AL-芳香環基-、-芳香環基-芳香環基-、及-芳香環基-O-芳香環基-。所述伸烷基 AL 是可為直鏈狀亦可為分支鏈狀的伸烷基。伸烷基 AL 的碳數較佳為 1～6。另外，構成

伸烷基 AL 的亞甲基的一個以上亦可經氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、及/或羰基取代。作為伸烷基 AL，例如可列舉：伸丁基、伸戊基、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

作為芳基銦陽離子，例如可列舉：三芳基銦陽離子、二芳基烷基銦陽離子、芳基二烷基銦陽離子、二芳基環烷基銦陽離子、及芳基二環烷基銦陽離子。

所述三芳基銦陽離子、所述二芳基烷基銦陽離子、及所述二芳基環烷基銦陽離子中的芳基的兩個除了經由 S^+ 的鍵結以外，亦可進一步經由單鍵或二價連結基（ $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、伸烷基、或包含該些的組合的基等）而具有鍵。

【0038】 作為芳基銦陽離子中包含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等的雜環結構的芳基。作為雜環結構，可列舉：吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吲哚殘基、苯並呋喃殘基、及苯並噻吩殘基等。於芳基銦陽離子具有兩個以上的芳基的情況下，具有的兩個以上的芳基可相同亦可不同。

芳基銦陽離子視需要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 的分支鏈狀烷基、或碳數 3~15 的環烷基，更佳為例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、及環己基等。

【0039】 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的芳基、烷基、及環烷基可具有的取代基較佳為各自獨立地為烷基（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)、環烷基磺醯基(例如碳數 1~15)、鹵素原子(例如氟原子、碘原子)、羥基、羧基、具有酯基的基、具有亞磺醯基的基、具有磺醯基的基、烷硫基、及苯硫基等。

所述取代基於可能的情況下可進而具有取代基，亦較佳為例如所述烷基具有鹵素原子作為取代基，成為三氟甲基等鹵化烷基。

另外，所述取代基亦較佳為藉由任意的組合來形成酸分解性基。

再者，所謂酸分解性基是指因酸的作用發生分解而產生極性基的基，較佳為極性基由因酸的作用而脫離的酸脫離基保護而成的結構。關於酸分解性基、酸脫離基、及極性基，如後述般。

【0040】 其次，對陽離子(ZaI-2)進行說明。

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

作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的不具有芳香環的有機基一般而言為碳數 1~30，較佳為碳數 1~20。

$R^{201} \sim R^{203}$ 較佳為各自獨立地為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈狀或分支鏈狀的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基、或烷氧基羰基甲基，進而佳為直鏈狀或分支鏈狀的 2-氧代烷基。

【0041】 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的烷基及環烷基例如可列舉碳數 1~10 的直鏈狀烷基或碳數 3~10 的分支鏈狀烷基(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)。

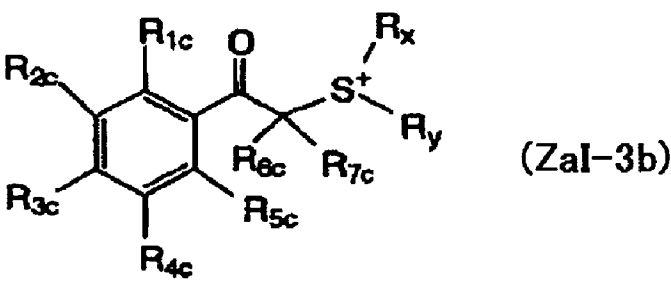
$R^{201} \sim R^{203}$ 亦可經鹵素原子、烷氧基(例如碳數 1~5)、羥基、氰基、或硝基進一步取代。

另外, $R^{201} \sim R^{203}$ 的取代基亦較佳為各自獨立地藉由取代基的任意的組合來形成酸分解性基。關於酸分解性基, 如後述般。

【0042】 其次, 對陽離子 (ZaI-3b) 進行說明。

陽離子 (ZaI-3b) 為下述式 (ZaI-3b) 所表示的陽離子。

【0043】 [化 7]



【0044】 式 (ZaI-3b) 中,

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳基氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、環烷基羰氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷硫基、或芳硫基。

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

R_x 及 R_y 各自獨立地表示烷基、環烷基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧基羰基烷基、烯丙基、或乙烯基。

另外, $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、以及 R_x 及 R_y 的取代基亦較佳為各自獨立地

藉由取代基的任意的組合來形成酸分解性基。關於酸分解性基，如後述般。

【0045】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、及 R_x 與 R_y 可各自相互鍵結而形成環，該環可各自獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵、或醯胺鍵。

作為所述環，可列舉：芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜環、及將該些環組合兩個以上而成的多環稠環。作為環，可列舉 3 員環～10 員環，較佳為 4 員環～8 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。

【0046】 作為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{6c} 與 R_{7c} 、及 R_x 與 R_y 鍵結而形成的基，可列舉伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的亞甲基可經氧原子等雜原子取代。

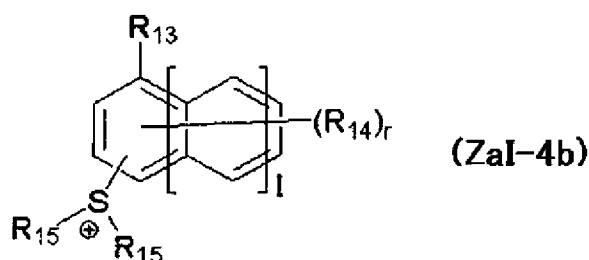
作為 R_{5c} 與 R_{6c} 、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可列舉亞甲基及伸乙基等。

【0047】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 、 R_y 、以及 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、及 R_x 與 R_y 各自相互鍵結而形成的環可具有取代基。

【0048】 其次，對陽離子（ZaI-4b）進行說明。

陽離子（ZaI-4b）為下述式（ZaI-4b）所表示的陽離子。

【0049】 [化 8]



【0050】 式 (ZaI-4b) 中，

1 表示 0~2 的整數。

r 表示 0~8 的整數。

R₁₃ 表示氫原子、鹵素原子（例如，氟原子、碘原子等）、羥基、烷基、鹵化烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、或具有環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分包含環烷基的基）。該些基可具有取代基。

R₁₄ 表示羥基、鹵素原子（例如，氟原子、碘原子等）、烷基、鹵化烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或具有環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分包含環烷基的基）。該些基可具有取代基。R₁₄ 於存在多個的情況下各自獨立地表示羥基等所述基。

R₁₅ 各自獨立地表示烷基、環烷基、或萘基。兩個 R₁₅ 可相互鍵結而形成環。於兩個 R₁₅ 相互鍵結而形成環時，可於環骨架內包含氧原子、或氮原子等雜原子。於一態樣中，於兩個 R₁₅ 相互鍵結而形成環結構的情況下，較佳為兩個 R₁₅ 相互鍵結而形成伸烷基。再者，所述烷基、所述環烷基、及所述萘基、以及兩個 R₁₅ 相互鍵結而形成的環（兩個 R₁₅ 相互鍵結而形成的伸烷基等）可具有取代

基。

【0051】 式 (ZaI-4b) 中， R_{13} 、 R_{14} 、及 R_{15} 中的烷基為直鏈狀或分支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10。烷基更佳為甲基、乙基、正丁基、或第三丁基等。

另外， $R_{13} \sim R_{15}$ 、以及 R_x 及 R_y 的各取代基亦較佳為各自獨立地藉由取代基的任意的組合來形成酸分解性基。關於酸分解性基，如後述般。

【0052】 其次，對式 (ZaII) 進行說明。

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

R^{204} 及 R^{205} 中的芳基較佳為苯基、或萘基，更佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 中的芳基亦可為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等的雜環的芳基。作為具有雜環的芳基的骨架，例如可列舉：吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃、及苯並噻吩等。

R^{204} 及 R^{205} 中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 的分支鏈狀烷基（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）。

【0053】 R^{204} 及 R^{205} 中的芳基、烷基、及環烷基可各自獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 中的芳基、烷基、及環烷基可具有的取代基，例如可列舉：烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~15）、烷氧基（例如碳數 1~15）、

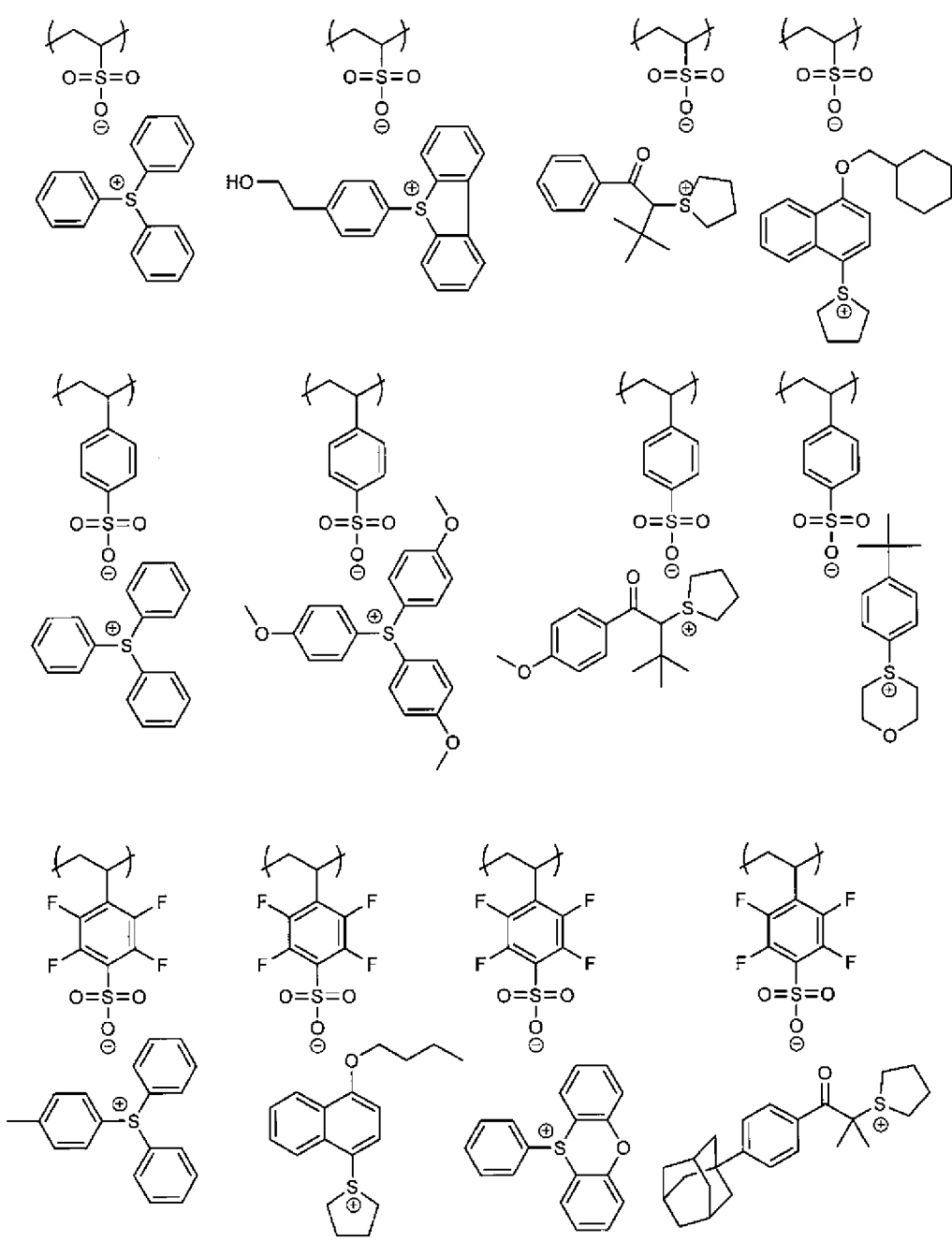
鹵素原子、羥基、及苯硫基等。另外， R^{204} 及 R^{205} 的取代基亦較佳為各自獨立地藉由取代基的任意的組合來形成酸分解性基。關於酸分解性基，如後述般。

【0054】 於所述重複單元（a）中，將脫離基（例如通式（1）中的 Z^+ ）置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下，較佳為成為 200 以下。所述分子量的下限較佳為 72 以上，更佳為 100 以上。

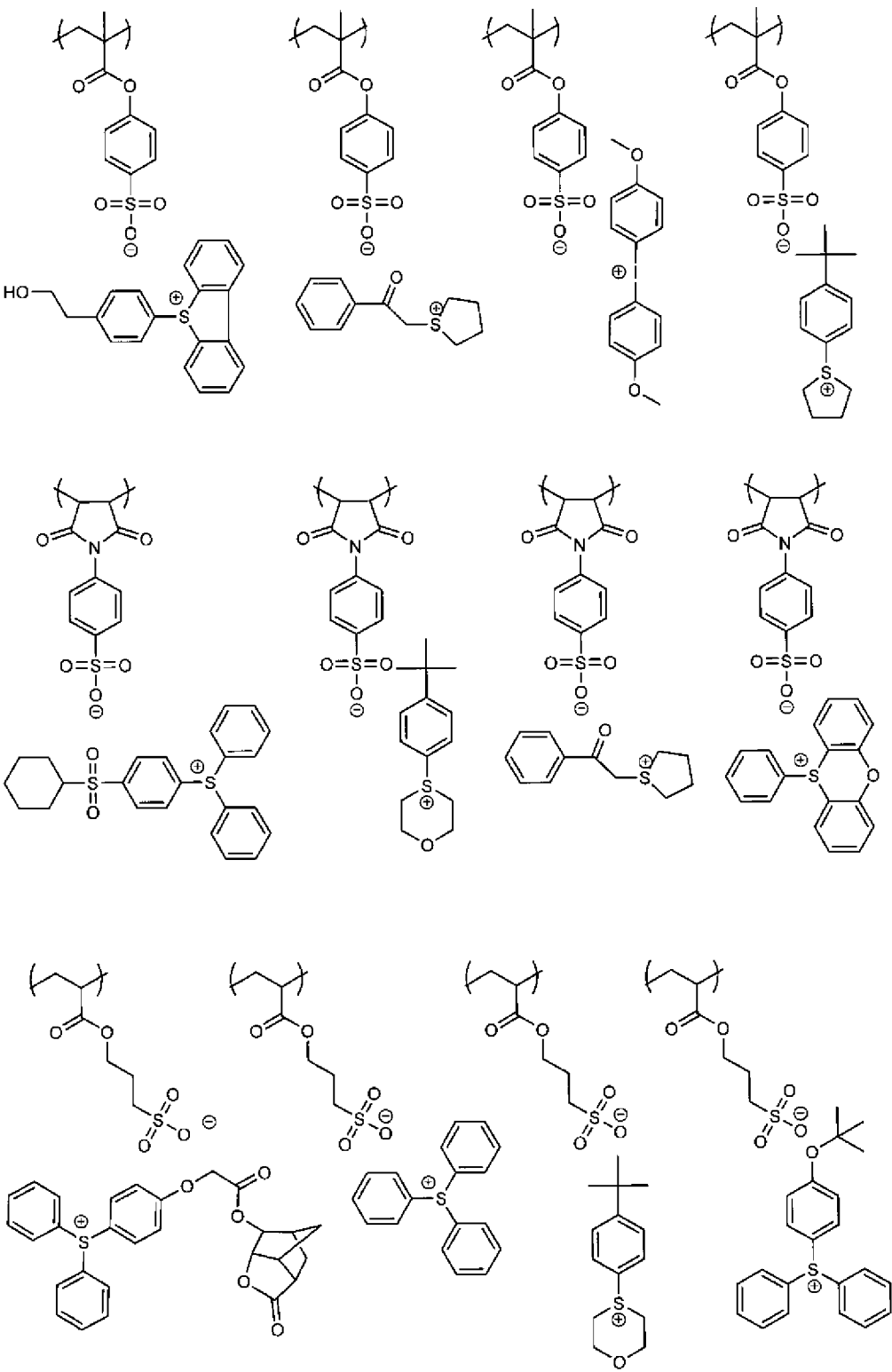
【0055】 以下，例示重複單元（a）。

於以下的例示中，陽離子部分（相當於通式（1）中的 Z^+ 的部分）及其以外的部分的組合可適宜替換。

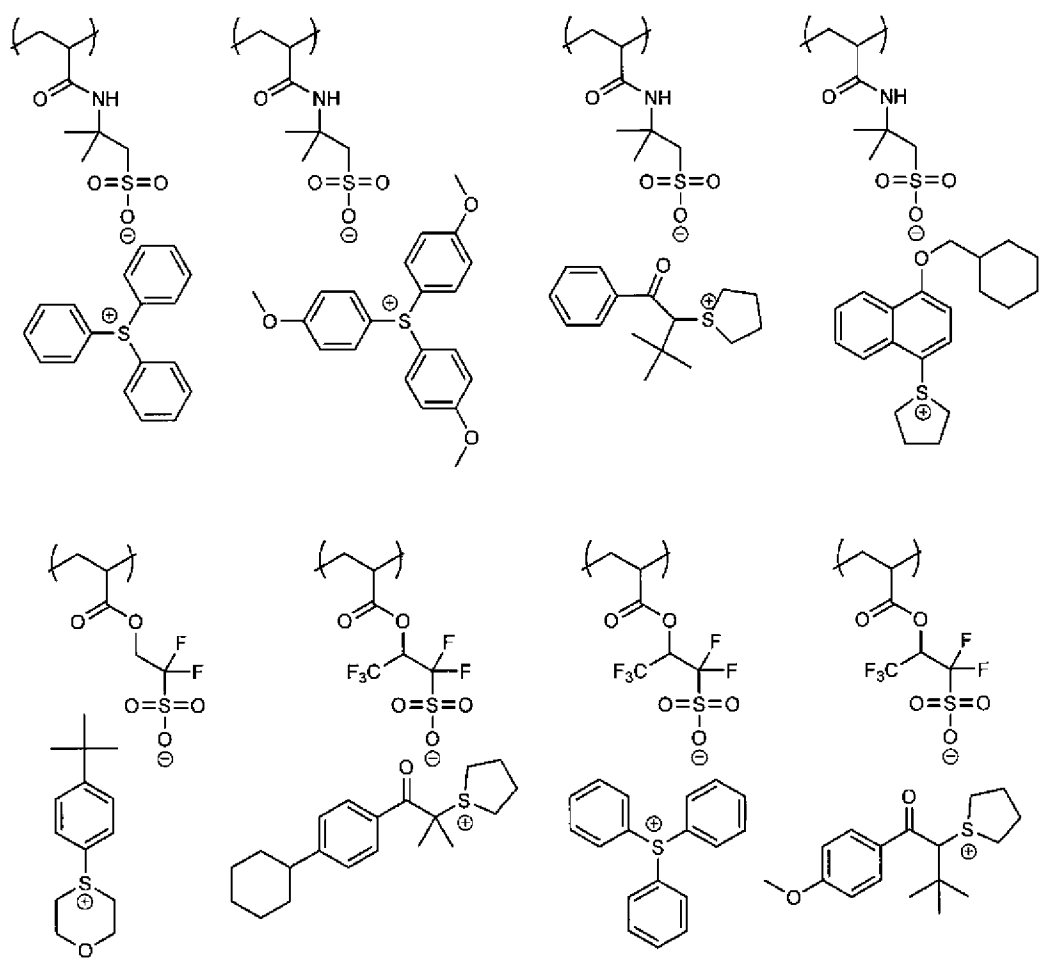
【0056】 [化 9]



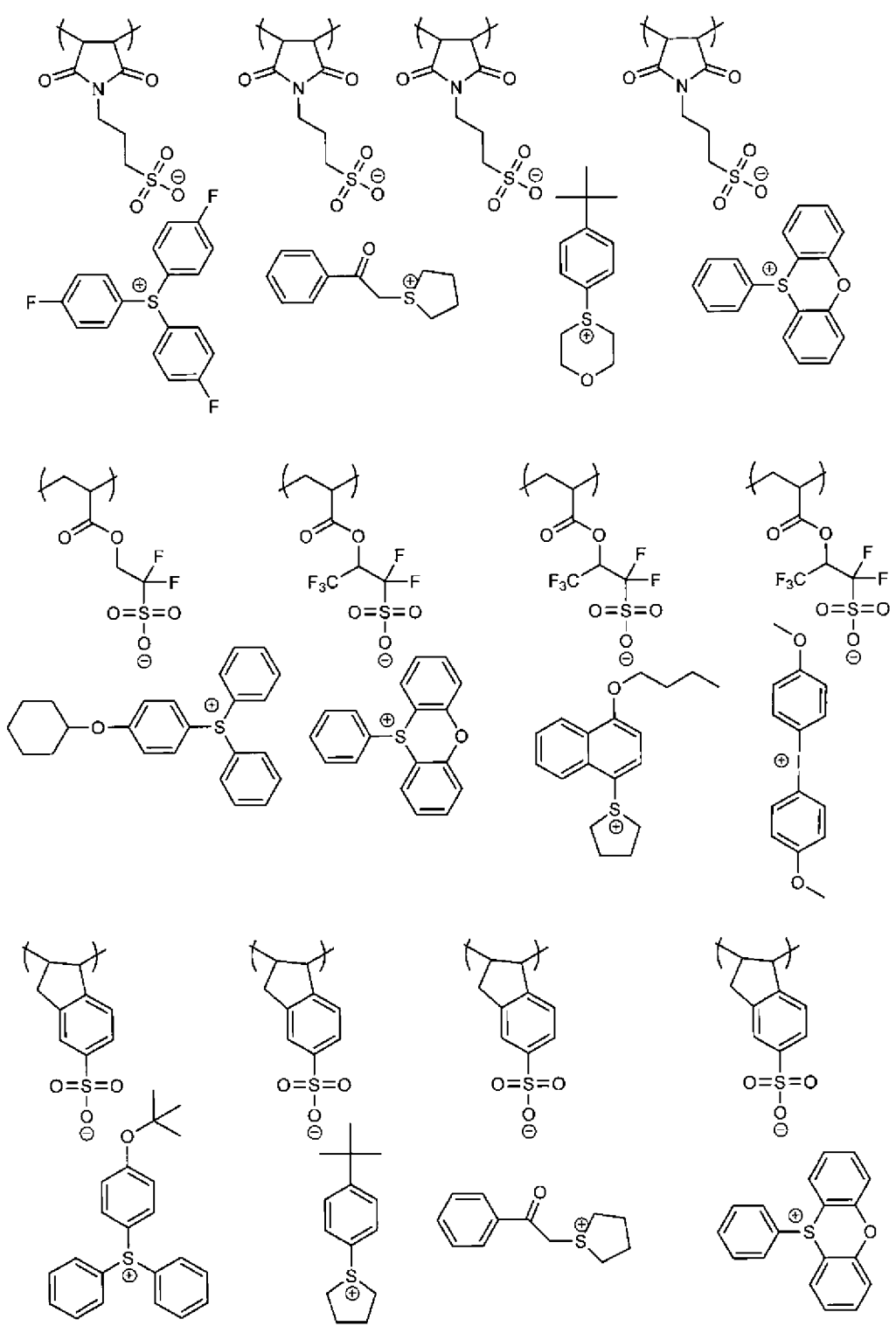
【0057】 [化 10]



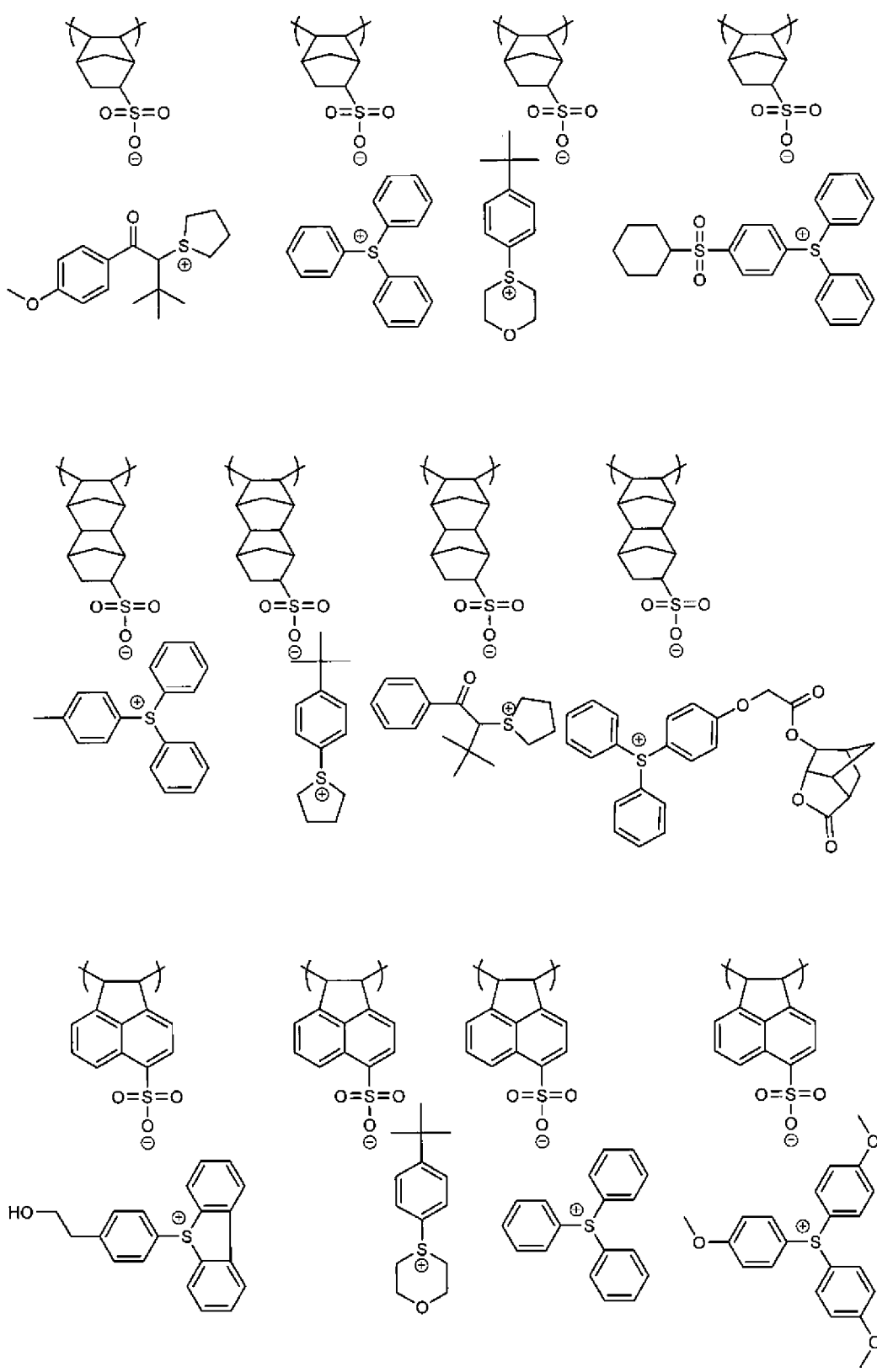
【0058】 [化 11]



【0059】 [化 12]



【0060】 [化 13]



【0061】 重複單元（a）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於樹脂（A）的全部重複單元，重複單元（a）的含量較佳為 1 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～70 莫耳%，進而佳為

7 莫耳%～60 莫耳%。

【0062】 <具有酸分解性基的重複單元>

樹脂（A）亦較佳為含有具有酸分解性基的重複單元。

具有酸分解性基的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

所謂酸分解性基是指因酸的作用發生分解而產生極性基的基。酸分解性基較佳為具有極性基由因酸的作用而脫離的酸脫離基保護而成的結構。即，含有具有酸分解性基的重複單元的樹脂（A）因酸的作用發生分解而產生極性基。具有該重複單元的樹脂因酸的作用而極性增大且相對於鹼顯影液的溶解度增大，相對於有機溶劑的溶解度減少。

作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如可列舉：羧基、芳香族性羥基（酚性羥基等）、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）亞甲基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基羰基）亞甲基、雙（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基磺醯基）亞甲基、雙（烷基磺醯基）醯亞胺基、三（烷基羰基）亞甲基、及三（烷基磺醯基）亞甲基等酸性基、以及醇性羥基等。

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

【0063】 即，具有酸分解性基的重複單元較佳為因酸的作用發生

分解，產生選自由羧基、芳香族性羥基（酚性羥基等）、氟化醇基、及磺酸基所組成的群組中的一種以上的基，更佳為產生選自由羧基、及芳香族性羥基（酚性羥基等）所組成的群組中的一種以上的基。

【0064】 作為因酸的作用而脫離的酸脫離基，例如可列舉式（Y1）～式（Y4）的任一者所表示的基。

式（Y1）： $-C(R_{X1})(R_{X2})(R_{X3})$

式（Y2）： $-C(=O)OC(R_{X1})(R_{X2})(R_{X3})$

式（Y3）： $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y4）： $-C(R_n)(H)(Ar)$

【0065】 式（Y1）及式（Y2）中， $R_{X1} \sim R_{X3}$ 各自獨立地表示烷基（直鏈狀或分支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、芳基（單環或多環）、芳烷基、或者烯基（直鏈狀或分支鏈狀）。該些基於可能的情況下，亦較佳為含有氟原子或具有氟原子的基作為取代基。

再者，於 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 全部為烷基（直鏈狀或分支鏈狀）的情況下，較佳為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的至少兩個為甲基。

其中， $R_{X1} \sim R_{X3}$ 較佳為各自獨立地表示直鏈狀或分支鏈狀的烷基， $R_{X1} \sim R_{X3}$ 更佳為各自獨立地表示直鏈狀的烷基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環（單環或多環）。

【0066】 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的烷基較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或第三丁基等碳數 1～5 的烷基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中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、四環癸烷基、四環十二烷基、或金剛烷基等多環的環烷基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的芳基較佳為碳數 6~10 的芳基，例如可列舉：苯基、萘基、及蒽基等。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的芳烷基較佳為碳數 7~20 的芳烷基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的烯基較佳為乙烯基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環較佳為環烷基。 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基較佳為環戊基、或環己基等單環的環烷基、或者降冰片基、四環癸烷基、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。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個相互鍵結而形成的環烷基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子、羰基等具有雜原子的基、或亞乙烯基取代。另外，此種環烷基中構成環烷烴環的伸乙基的一個以上（例如一個~兩個）可經伸乙烯基取代。

式 (Y1) 或式 (Y2) 所表示的基亦較佳為例如 R_{X1} 為甲基或乙基、 R_{X2} 與 R_{X3} 鍵結而形成所述環烷基的態樣。

另外，於式 (Y1) 或式 (Y2) 中， $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的兩個鍵結而形成環烯基，於所述環烯基中，在與式 (Y1) 或式 (Y2) 中的「 $C(R_{X1})(R_{X2})(R_{X3})$ 」中明示的 C（碳原子）鄰接的位置存在伸乙烯基的情況下， $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中其餘的一個可為氫原子。

【0067】 式 (Y3) 中， $R_{36} \sim R_{38}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。 R_{37} 與 R_{38} 亦可相互鍵結而形成環。作為有機基，可列舉：烷基、

環烷基、芳基、芳烷基、及烯基等。 R_{36} 亦較佳為氫原子。

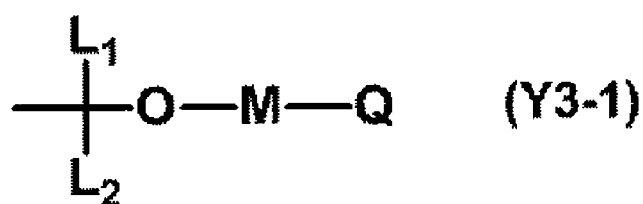
作為式 (Y3) 中的 $R_{36} \sim R_{38}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為式 (Y1) 及式 (Y2) 的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

R_{37} 與 R_{38} 可相互鍵結而形成環。

另外， R_{38} 可與重複單元的主鏈鍵結。該情況下的 R_{38} 較佳為亞甲基等伸烷基。

【0068】 作為式 (Y3)，較佳為下述式 (Y3-1) 所表示的基。

【0069】 [化 14]



【0070】 此處， L_1 及 L_2 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或將該些組合而成的基（例如，將烷基與芳基組合而成的基）。

M 表示單鍵或二價連結基。

Q 表示可包含雜原子的烷基、可包含雜原子的環烷基、可包含雜原子的芳基、胺基、銨基、巯基、氰基、醛基、或將該些組合而成的基（例如，將烷基與環烷基組合而成的基）。

烷基及環烷基中例如亞甲基的一個可經氧原子等雜原子、或羰基等具有雜原子的基取代。

再者，較佳為 L_1 及 L_2 中的一者為氫原子，另一者為烷基、

環烷基、芳基、或將烷基與芳基組合而成的基。

Q、M、及 L_1 中的至少兩個可鍵結而形成環（較佳為 5 員環或 6 員環）。Q 可與由式（Y3-1）所表示的基保護的酸基的一部分鍵結而形成環。Q 可與重複單元的主鏈鍵結而形成環。

就圖案的微細化的方面而言， L_2 較佳為二級烷基或三級烷基，更佳為三級烷基。作為二級烷基，可列舉異丙基、環己基或降冰片基，作為三級烷基，可列舉第三丁基或金剛烷基。於該些態樣中，由於 T_g （玻璃轉移溫度）及活性化能量變高，因此除了確保膜強度以外，可抑制灰霧。

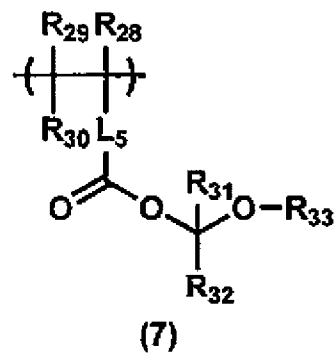
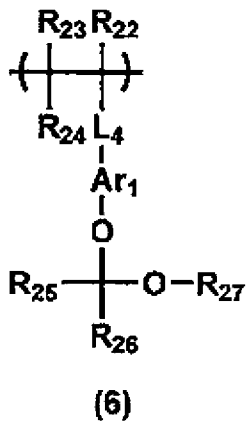
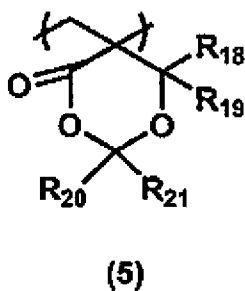
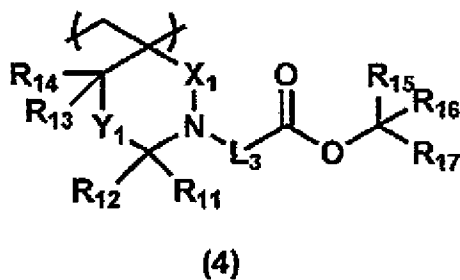
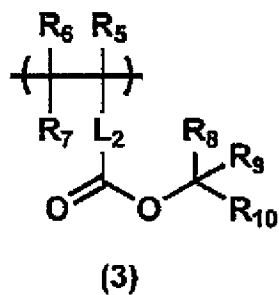
【0071】 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。 R_n 表示烷基、環烷基、或芳基。 R_n 與 Ar 可相互鍵結而形成非芳香環。Ar 較佳為芳基。

【0072】 就重複單元的酸分解性優異的方面而言，於保護極性基的酸脫離基中非芳香族環與極性基（或其殘基）直接鍵結的情況下，所述非芳香族環中的、與所述極性基（或其殘基）直接鍵結的環員原子所鄰接的環員原子亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

【0073】 因酸的作用而脫離的酸脫離基此外亦可為 3-甲基-2-環戊烯基之類的具有取代基（烷基等）的 2-環戊烯基、及 1,1,4,4-四甲基環己基之類的具有取代基（烷基等）的環己基。

【0074】 具有酸分解性基的重複單元較佳為通式（3）～通式（7）的任一者所表示的重複單元，更佳為通式（6）～通式（7）的任一者所表示的重複單元。

【0075】 [化 15]



【0076】 通式(3)中， $R_5 \sim R_7$ 各自獨立地表示氫原子、烷基(可為直鏈狀亦可為分支鏈狀。例如碳數1~6)、環烷基(單環或多環。例如環員原子數3~15)、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基(例如碳數2~7。烷基部分可為直鏈狀亦可為分支鏈狀)。

其中， R_5 較佳為氫原子或烷基。

$R_6 \sim R_7$ 較佳為各自獨立地為氫原子。

通式(3)中， L_2 表示單鍵或二價連結基。

作為所述二價連結基，例如可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基(較佳為碳數1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀)、伸環烷基(較佳為碳數3~15)、伸烯基(較佳為碳數2~6)、二價脂肪族雜環基(較佳為具有至少一個氮原子、氧原子、硫原子、或硒原子作為環員原子的環員原子數5~10的環)、二價

芳香族雜環基（較佳為具有至少一個氮原子、氧原子、硫原子、或硒原子作為環員原子的環員原子數 5～10 的環）、二價芳香族烴環基（較佳為環員原子數 6～10 的環）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。所述-NR-中的 R 表示氫原子或有機基。所述有機基較佳為烷基（例如碳數 1～6）。

通式（3）中， $R_8 \sim R_{10}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

作為通式（3）中的 $R_8 \sim R_{10}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

再者， $R_8 \sim R_{10}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環。

通式（3）中的 $R_8 \sim R_{10}$ 中的兩個相互鍵結而形成的環可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的兩個鍵結而形成的環而說明的環。

【0077】 通式（4）中， $R_{11} \sim R_{14}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基（較佳為碳數 1～6）。其中， R_{11} 及 R_{12} 中的至少一者表示有機基。

通式（4）中， X_1 表示-CO-、-SO-、或-SO₂-。

通式（4）中， Y_1 表示-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、或-NR₃₄-。 R_{34} 表示氫原子或有機基。所述有機基較佳為烷基（例如碳數 1～6）。

通式（4）中， L_3 表示單鍵或二價連結基。

作為通式（4）中的 L_3 所表示的二價連結基，可同樣地列舉

作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基。

通式（4）中， $R_{15} \sim R_{17}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

作為通式（4）中的 $R_{15} \sim R_{17}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

再者， $R_{15} \sim R_{17}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環。

通式（4）中的 $R_{15} \sim R_{17}$ 中的兩個相互鍵結而形成的環可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的兩個鍵結而形成的環而說明的環。

【0078】 通式（5）中， R_{18} 及 R_{19} 各自獨立地表示氫原子或有機基（較佳為碳數 1～6）。

通式（5）中， R_{20} 及 R_{21} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

作為通式（5）中的 R_{20} 及 R_{21} 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

再者， R_{20} 與 R_{21} 可相互鍵結而形成環。

通式（5）中的 R_{20} 與 R_{21} 相互鍵結而形成的環可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的兩個鍵結而形成的環

而說明的環。

【0079】 通式(6)中， $R_{22} \sim R_{24}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基(可為直鏈狀亦可為分支鏈狀。例如碳數 1~6)、環烷基(單環或多環。例如環員原子數 3~15)、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基(例如碳數 2~7。烷基部分可為直鏈狀亦可為分支鏈狀)。

通式(6)中， L_4 表示單鍵或二價連結基。

作為通式(6)中的 L_4 所表示的二價連結基，可同樣地列舉作為所述通式(3)中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基。

通式(6)中， Ar_1 表示芳香環基。所述芳香環基可為單環亦可為多環，作為環員原子，可具有一個以上(例如一個~三個)雜原子，亦可不具有雜原子。所述芳香環基的環員原子數較佳為 5~15。

Ar_1 較佳為苯環基。

通式(6)中， $R_{25} \sim R_{27}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

作為通式(6)中的 $R_{25} \sim R_{27}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為所述式(Y1)及式(Y2)的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

再者， R_{26} 與 R_{27} 可相互鍵結而形成環。

於通式(6)中的 R_{26} 與 R_{27} 相互鍵結而形成環的情況下，較佳為 R_{26} 與 R_{27} 共同形成一個二價連結基。作為此種二價連結基，

可同樣地列舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基，較佳為伸烷基。

另外， R_{24} 或 R_{25} 可與 Ar_1 鍵結。

於 R_{24} 與 Ar_1 鍵結的情況下，較佳為 R_{24} 成為單鍵或二價連結基，與 Ar_1 所表示的芳香環基的環員原子鍵結。作為此種二價連結基，可同樣地列舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基，較佳為伸烷基。

另外，於 R_{25} 與 Ar_1 鍵結的情況下，較佳為 R_{25} 成為二價連結基，與 Ar_1 所表示的芳香環基的環員原子鍵結。作為此種二價連結基，可同樣地列舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基，較佳為伸烷基。

【0080】 通式（7）中， $R_{28} \sim R_{30}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基（可為直鏈狀亦可為分支鏈狀。例如碳數 1～6）、環烷基（單環或多環。例如環員原子數 3～15）、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基（例如碳數 2～7。烷基部分可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）。

通式（7）中， L_5 表示單鍵或二價連結基。

作為通式（7）中的 L_5 所表示的二價連結基，可同樣地列舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基。

R_{31} 及 R_{32} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

R_{33} 表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

作為通式（7）中的 $R_{31} \sim R_{33}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、

芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

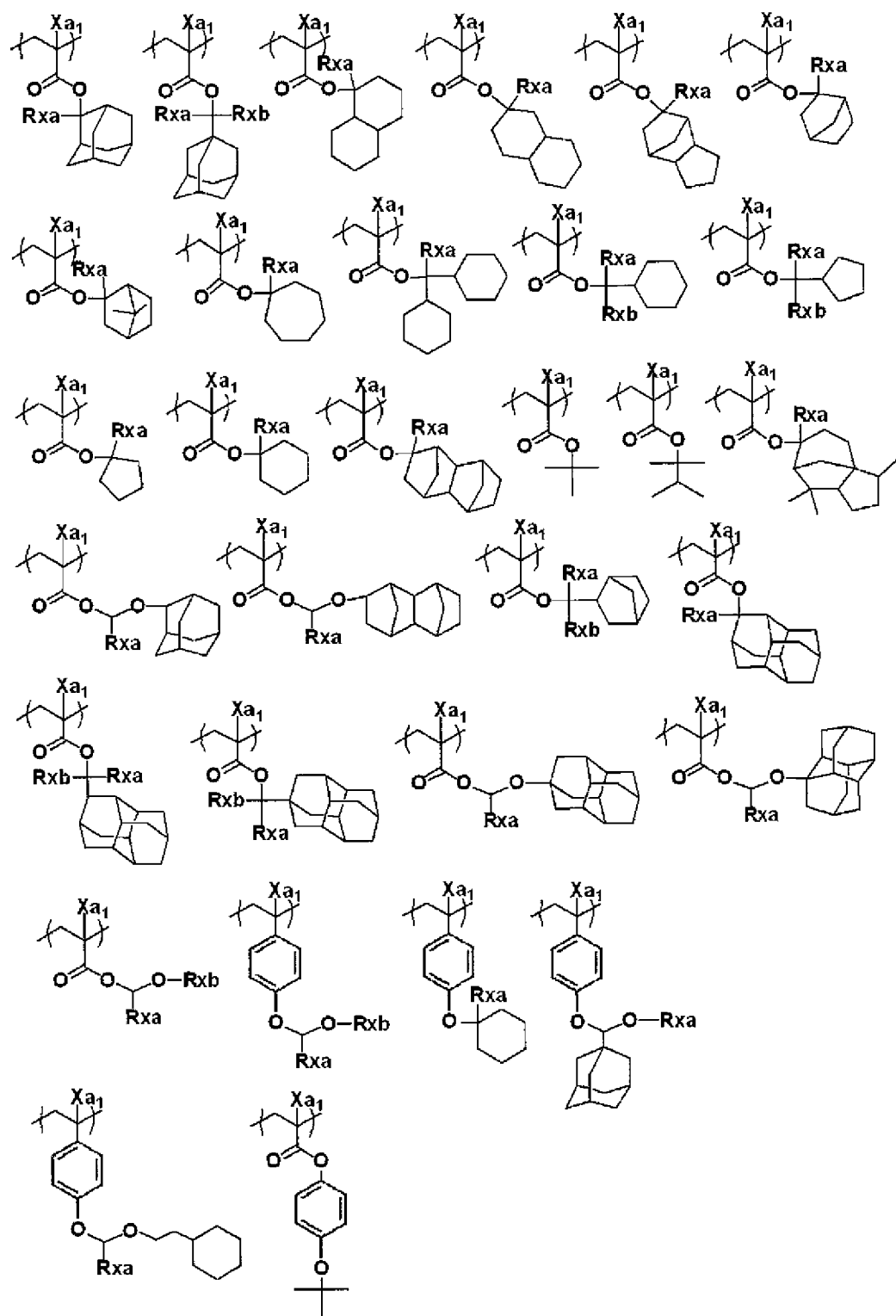
再者， R_{32} 與 R_{33} 可相互鍵結而形成環。

於通式（7）中的 R_{32} 與 R_{33} 相互鍵結而形成環的情況下，較佳為 R_{32} 與 R_{33} 共同形成一個二價連結基。作為此種二價連結基，可同樣地列舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基，較佳為伸烷基。

【0081】 以下例示具有酸分解性基的重複單元。

再者，於以下的式中， X_{a1} 表示 H、 CH_3 、 CF_3 、及 CH_2OH 中的任一者， R_{xa} 及 R_{xb} 各自獨立地表示碳數 1~5 的直鏈狀或分支鏈狀的烷基（甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或第三丁基等）。

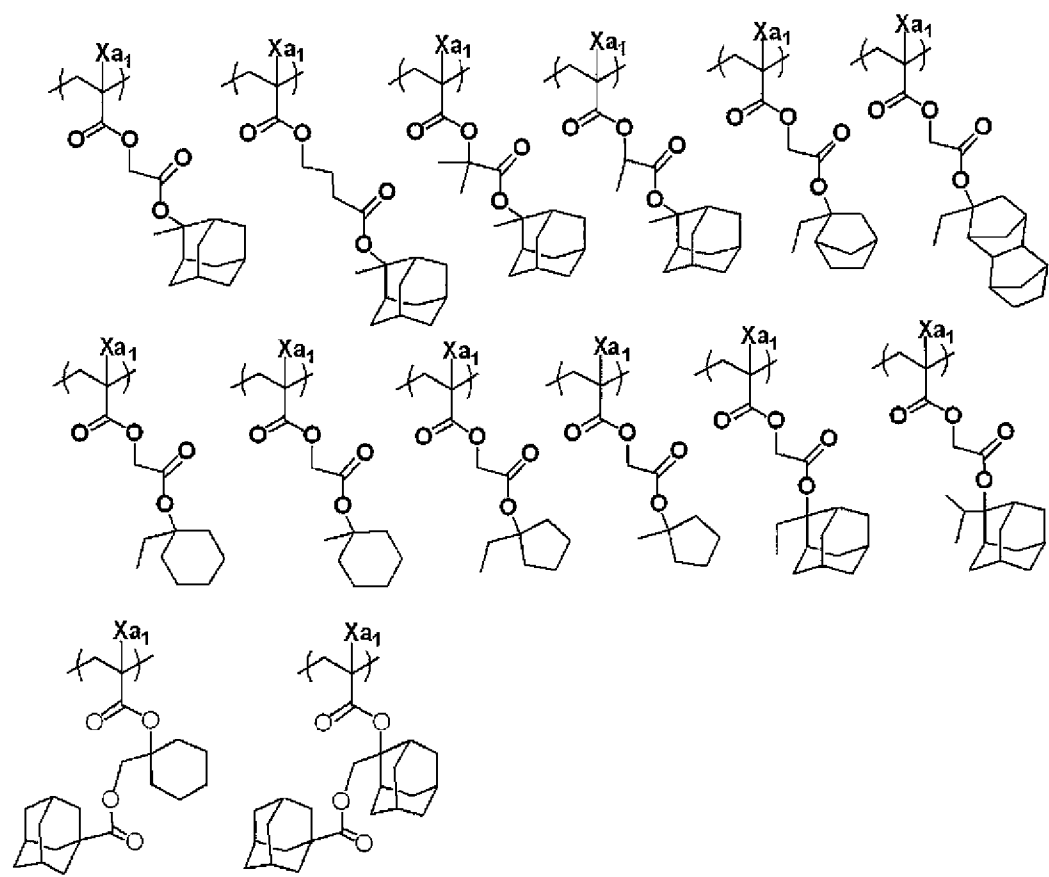
【0082】 [化 16]



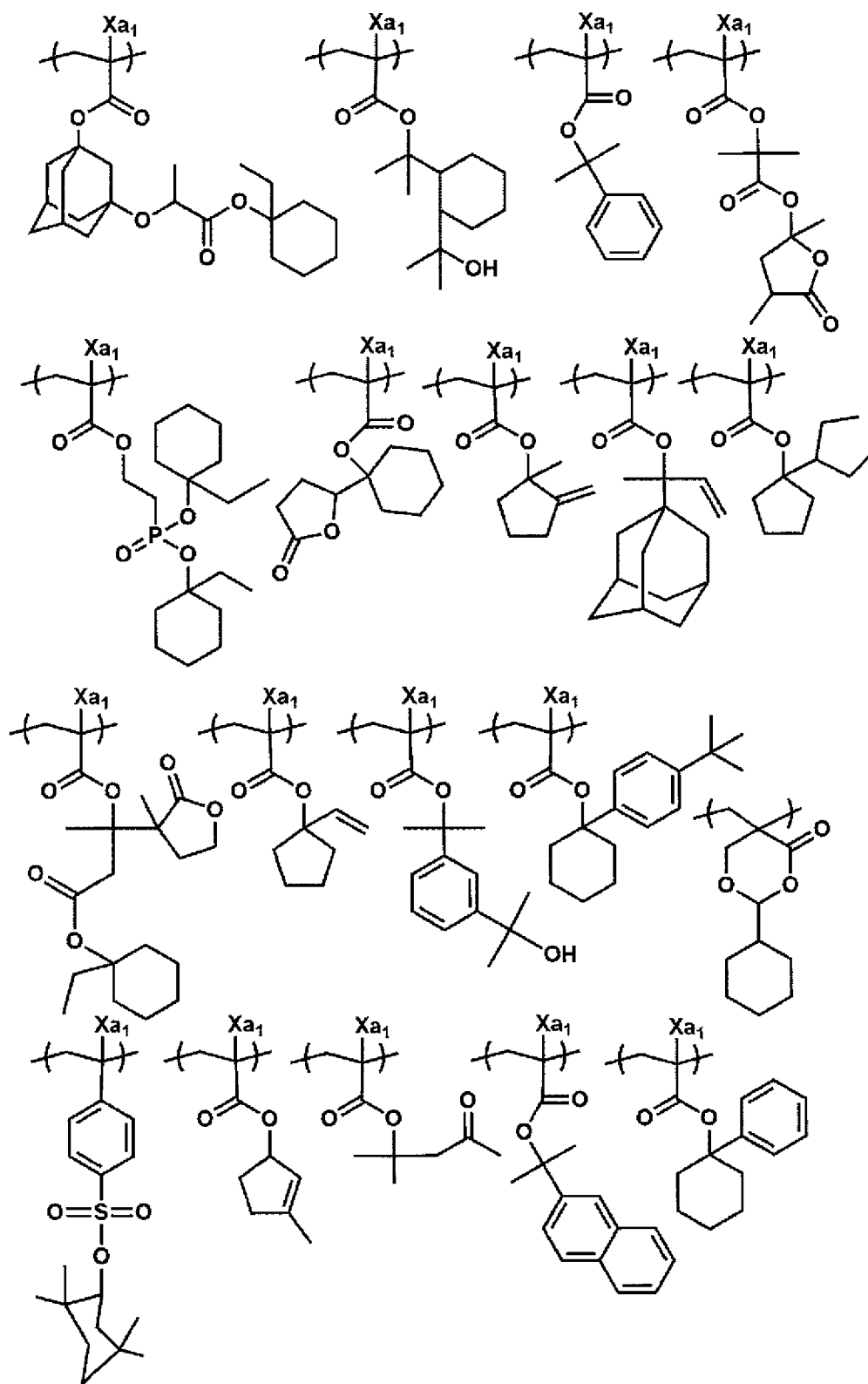
【0083】 [化 17]

The figure displays 21 chemical structures of poly(2-oxazoline)s, labeled Xa1. Each structure consists of a repeating unit of a 2-oxazoline ring with a side chain. The side chains are diverse, including cyclopropyl, cyclohexyl, cyclopentyl, and various bicyclic and acyclic groups. The structures are arranged in three rows: the first row has 7 structures, the second row has 7 structures, and the third row has 7 structures.

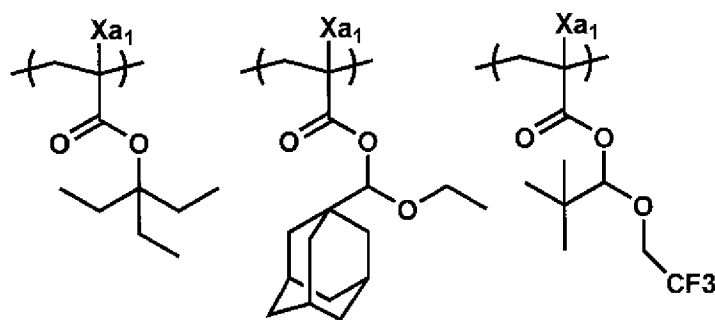
1113088289-0



【0086】 [化 20]



【0087】 [化 21]



【0088】 具有酸分解性基的重複單元可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於樹脂（A）的全部重複單元，具有酸分解性基的重複單元的含量較佳為 5 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 10 莫耳%～70 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%～60 莫耳%。

【0089】 <具有酸基的重複單元>

樹脂（A）可含有具有酸基的重複單元。

具有酸基的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

作為酸基，較佳為 pK_a 為 13 以下的酸基。如所述般，所述酸基的酸解離常數較佳為 13 以下，更佳為 3～13，進而佳為 5～10。

於樹脂（A）具有 pK_a 為 13 以下的酸基的情況下，樹脂（A）中的酸基的含量並無特別限制，大多情況下為 0.2 mmol/g～6.0 mmol/g。其中，較佳為 0.8 mmol/g～6.0 mmol/g，更佳為 1.2 mmol/g～5.0 mmol/g，進而佳為 1.6 mmol/g～4.0 mmol/g。若酸基的含量為所述範圍內，則顯影良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析性亦優異。

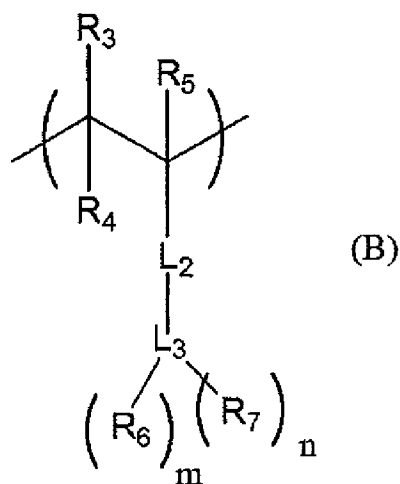
作為酸基，較佳為例如羧基、羥基、芳香族性羥基（酚性羥基）、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、磺酸基、磺醯胺基、或異丙醇基等。

另外，所述六氟異丙醇基中氟原子的一個以上（較佳為一個～兩個）可經氟原子以外的基（烷氧基羰基等）取代。如此形成的 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ 亦較佳為作為酸基。另外，氟原子的一個以上亦可經取代為氟原子以外的基而形成包含 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ 的環。

具有酸基的重複單元亦可具有氟原子或碘原子。

【0090】 具有酸基的重複單元較佳為通式（B）所表示的重複單元。

【0091】 [化 22]



【0092】 R_3 表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的有機基。

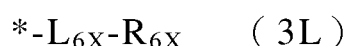
可具有氟原子或碘原子的有機基較佳為 $-\text{L}_4-\text{R}_8$ 所表示的基。作為 L_4 ，表示單鍵、或酯基。 R_8 可列舉：可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、或者將該些組合而成的基。

【0093】 R_4 及 R_5 各自獨立地表示氫原子、氟原子、碘原子、或者可具有氟原子或碘原子的烷基。

【0094】 L_2 表示單鍵、酯基、或 $-CO-$ 、 $-O-$ 、及伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀。另外， $-CH_2-$ 可經鹵素原子取代）組合而成的二價基。

L_3 表示 $(n+m+1)$ 價的芳香族烴環基、或 $(n+m+1)$ 價的脂環式烴環基。作為芳香族烴環基，可列舉苯環基、及萘環基。作為脂環式烴環基，可為單環，亦可為多環，例如可列舉：環烷基環基、降冰片烯環基、及金剛烷環基等。

【0095】 R_6 表示羥基、或氟化醇基。氟化醇基較佳為下述式(3L)所表示的基。



L_{6X} 表示單鍵或二價連結基。作為二價連結基，並無特別限制，例如可列舉： $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^A-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。作為 R^A ，可列舉氫原子或碳數 1~6 的烷基。另外，所述伸烷基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）及羥基等。作為 R_{6X} ，表示六氟異丙醇基。

再者，於 R_6 為羥基的情況下， L_3 亦較佳為 $(n+m+1)$ 價的芳香族烴環基。

【0096】 R_7 表示鹵素原子。

m 表示 1 以上的整數。 m 較佳為 1~3 的整數，更佳為 1~2 的整數。

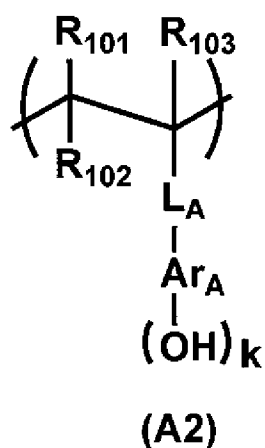
n 表示 0 或 1 以上的整數。 n 較佳為 1~4 的整數。

再者， $(n+m+1)$ 較佳為 1~5 的整數。

【0097】 具有酸基的重複單元亦較佳為通式 (A2) 所表示的重複單元，樹脂 (A) 亦較佳為具有通式 (A2) 所表示的重複單元。

通式 (A2) 所表示的重複單元是具有芳香族性羥基作為酸基的重複單元。

【0098】 [化 23]



【0099】 通式 (A2) 中， R_{101} 、 R_{102} 、及 R_{103} 各自獨立地表示氫原子、烷基（可為直鏈狀亦可為分支鏈狀。例如碳數 1~6）、環烷基（單環或多環。例如環員原子數 3~15）、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基（例如碳數 2~7。烷基部分可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）。

【0100】 通式 (A2) 中， L_A 表示單鍵或二價連結基。

作為通式 (A2) 中的 L_A 所表示的二價連結基，可同樣地列

舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基。

【0101】 Ar_A 表示芳香環基（苯環基等）。

所述芳香環基可為單環亦可為多環，作為環員原子，可具有一個以上（例如一個～三個）雜原子，亦可不具有雜原子。所述芳香環基的環員原子數較佳為 5～15。

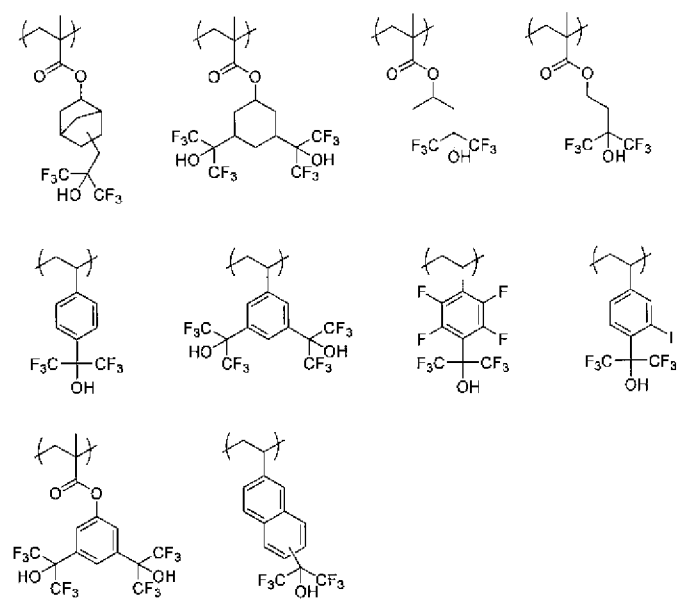
【0102】 通式（A2）中， k 表示 1～5 的整數。

【0103】 其中， R_{102} 可與 Ar_A 鍵結，該情況下的 R_{102} 表示單鍵或伸烷基（可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，碳數例如為 1～6）。

於該情況下， Ar_A 所表示的芳香環基經由所述單鍵或所述伸烷基，與構成主鏈的碳原子（ R_{101} 所鍵結的碳原子）鍵結。

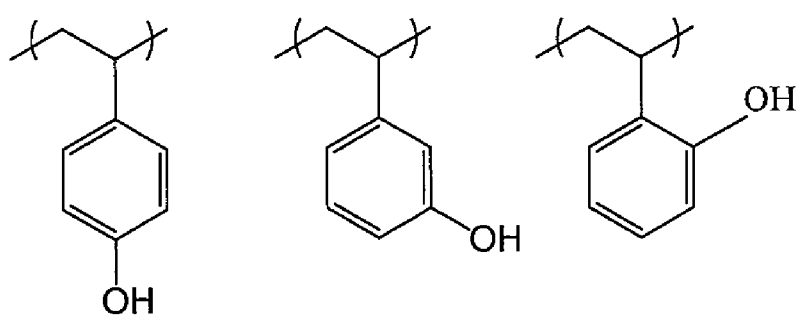
【0104】 以下，例示具有酸基的重複單元。

【0105】 [化 24]

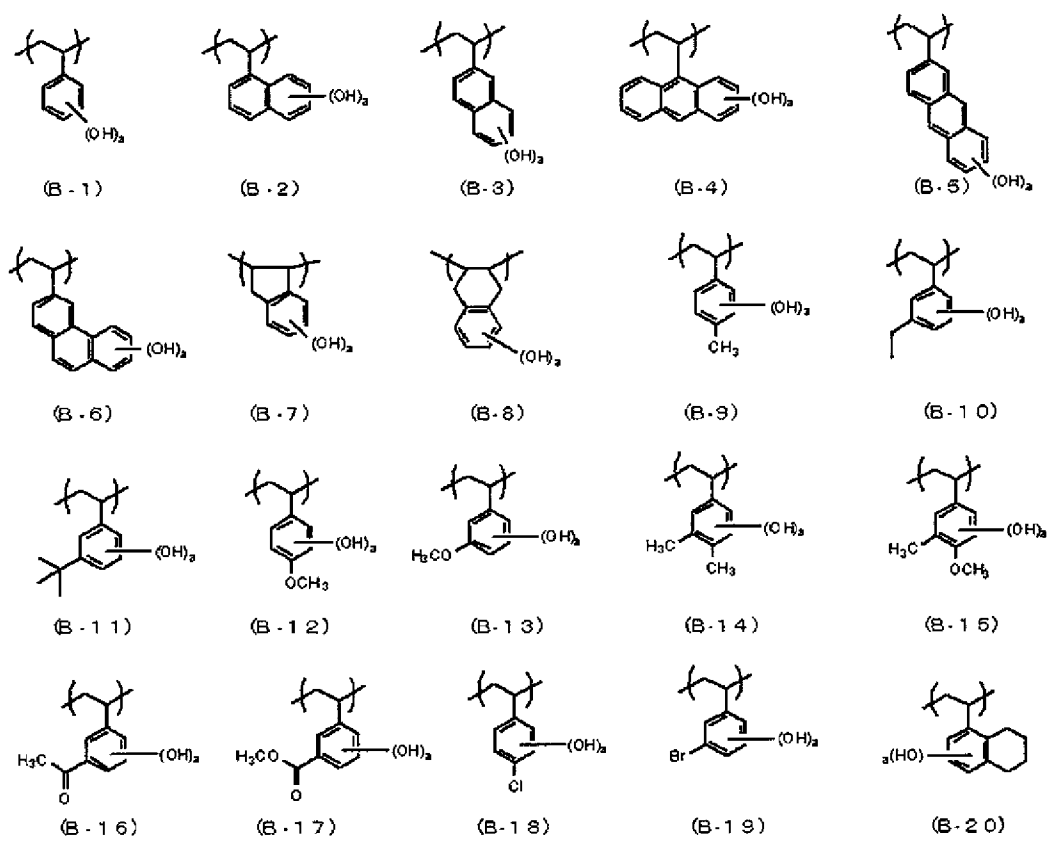


【0106】 於以下的例示中，式中， a 表示 1 或 2。

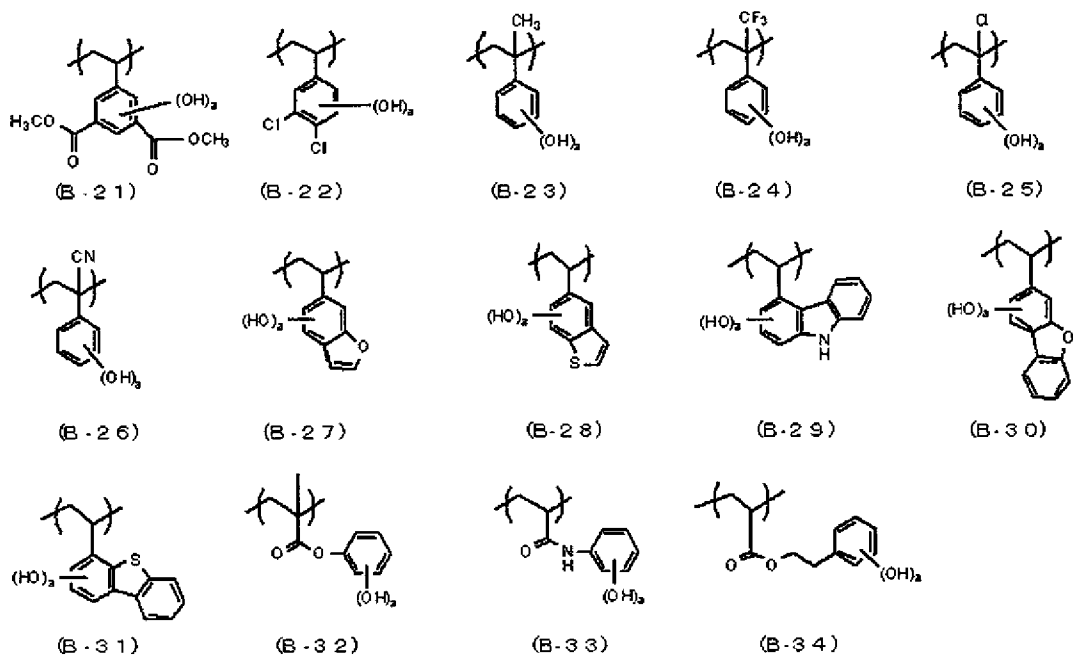
【0107】 [化 25]



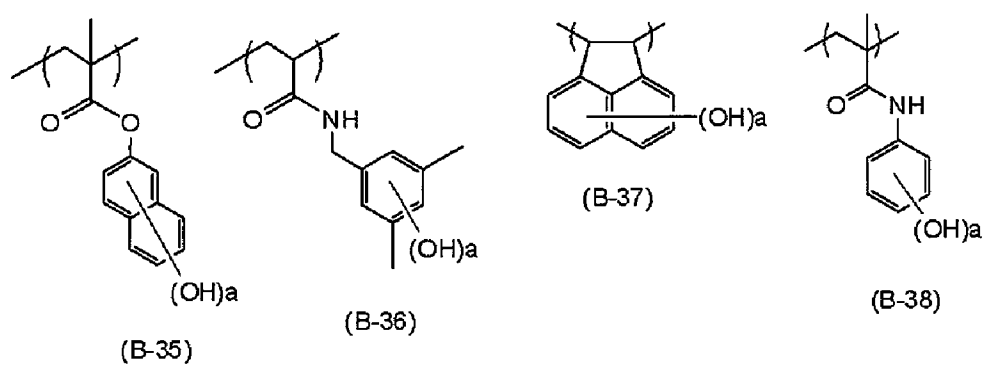
【0108】 [化 26]



【0109】 [化 27]

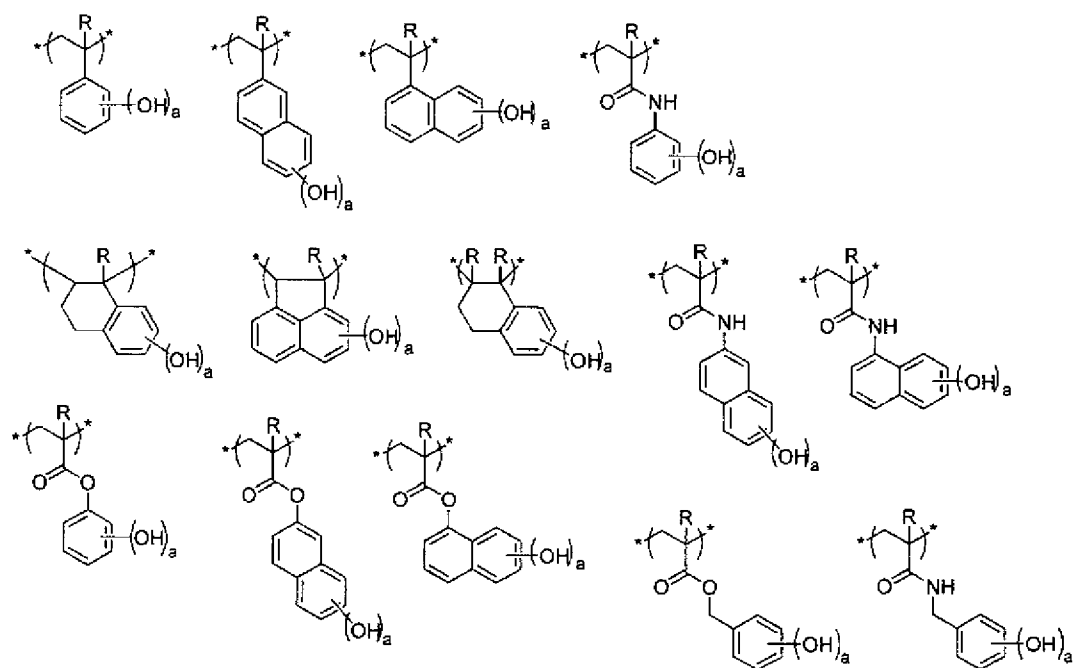


【0110】 [化 28]

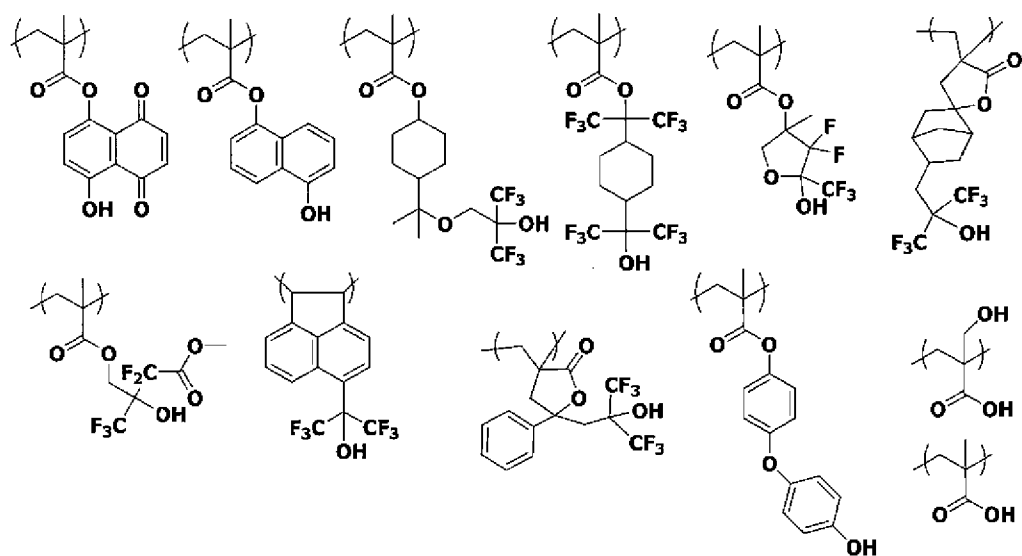


【0111】 再者，所述重複單元中，較佳為以下具體記載的重複單元。式中，R 表示氫原子或甲基，a 表示 2 或 3。

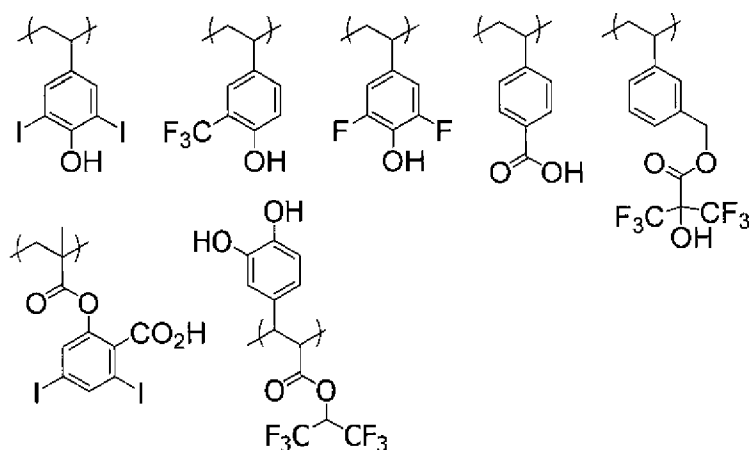
【0112】 [化 29]



【0113】 [化 30]



【0114】 [化 31]



【0115】 具有酸基的重複單元可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於樹脂（A）的全部重複單元，具有酸基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～60 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～50 莫耳%。

【0116】 <具有內酯基的重複單元>

樹脂（A）亦較佳為含有具有內酯基的重複單元。

具有內酯基的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

另外，具有內酯基的重複單元亦可兼作所述重複單元（例如具有酸分解性基的重複單元）。

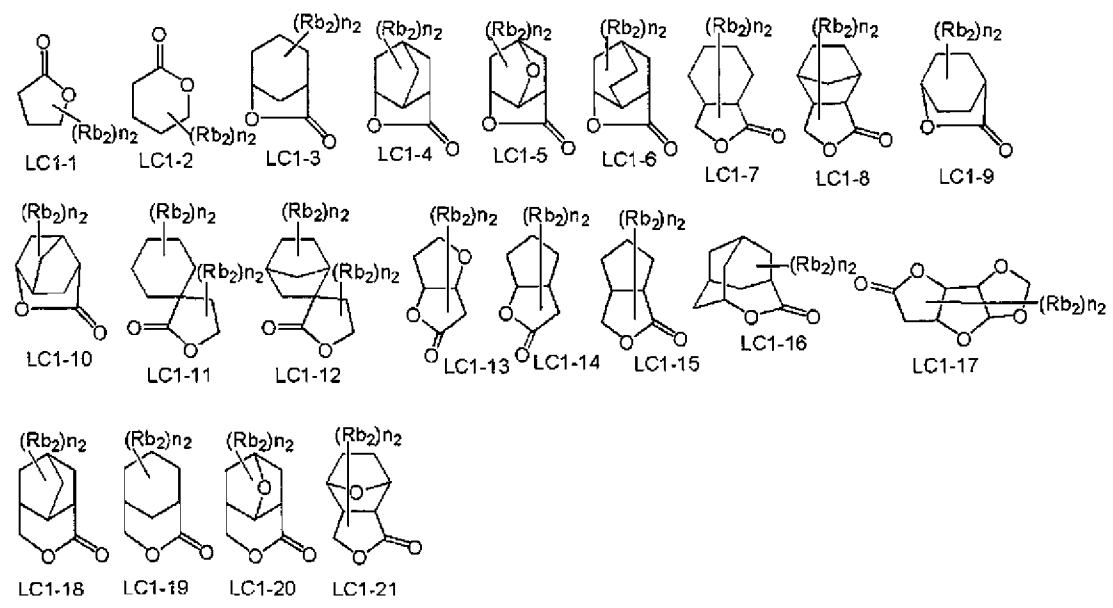
【0117】 作為內酯基，只要具有內酯結構即可。內酯結構較佳為 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構。其中，更佳為其他環結構以形成雙環結構或螺結構的形態於 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構中進行縮環而成者。

樹脂（A）較佳為含有如下重複單元，所述重複單元具有將

下述式 (LC1-1) ~ 式 (LC1-21) 的任一者所表示的內酯結構的氫原子去掉一個以上 (例如一個 ~ 兩個) 而成的內酯基。

另外，內酯基可與主鏈直接鍵結。例如，內酯基的環員原子可構成樹脂 (A) 的主鏈。

【0118】 [化 32]



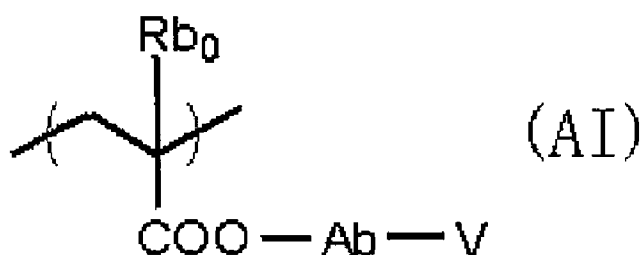
【0119】 所述內酯結構可具有取代基 (Rb_2)。作為取代基 (Rb_2)，例如可列舉：碳數 1 ~ 8 的烷基、碳數 4 ~ 7 的環烷基、碳數 1 ~ 8 的烷氧基、碳數 1 ~ 8 的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基、包含酸分解性基的基 (亦可為酸分解性基本身)、包含特定官能基的基 (亦可為特定官能基本身)、及包含該些的組合的基等。
 n_2 表示 0 ~ 4 的整數。於 n_2 為 2 以上時，存在多個的 Rb_2 可不同，另外，存在多個的 Rb_2 彼此可鍵結而形成環。

不與所述內酯結構的環員原子中的 -COO- 或 -O- 鄰接的亞甲基的一個以上 (例如一個 ~ 兩個) 亦可經 -O- 或 -S- 等雜原子取代。

【0120】 作為具有內酯基的重複單元，例如可列舉下述通式 (AI)

所表示的重複單元等。

【0121】 [化 33]



【0122】 通式 (AI) 中, Rb_0 表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1 ~ 4 的烷基。

作為 Rb_0 中的烷基可具有的較佳的取代基, 可列舉羥基、及鹵素原子。

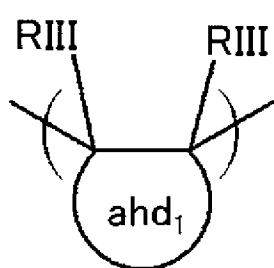
作為 Rb_0 中的鹵素原子, 可列舉: 氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。 Rb_0 較佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或者將該些組合而成的二價基。其中, 較佳為單鍵、或 $\text{---Ab}_1\text{---CO}_2\text{---}$ 所表示的連結基。 Ab_1 為直鏈狀或分支鏈狀的伸烷基、或者單環或多環的伸環烷基, 較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基、或伸降冰片基。

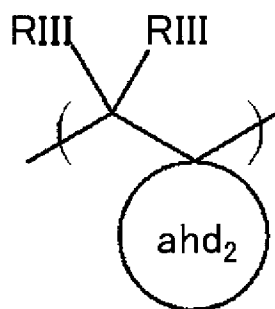
V 表示自式 (LC1-1) ~ 式 (LC1-21) 的任一者所表示的內酯結構的環員原子中丟掉一個氫原子而成的基。

【0123】 作為具有內酯基的重複單元, 例如可為通式 (AII) 或通式 (AIII) 所表示的重複單元。

【0124】 [化 34]



(AII)



(AIII)

【0125】 通式 (AII) 及通式 (AIII) 中，RIII 各自獨立地表示氫原子或取代基。

RIII 較佳為氫原子。

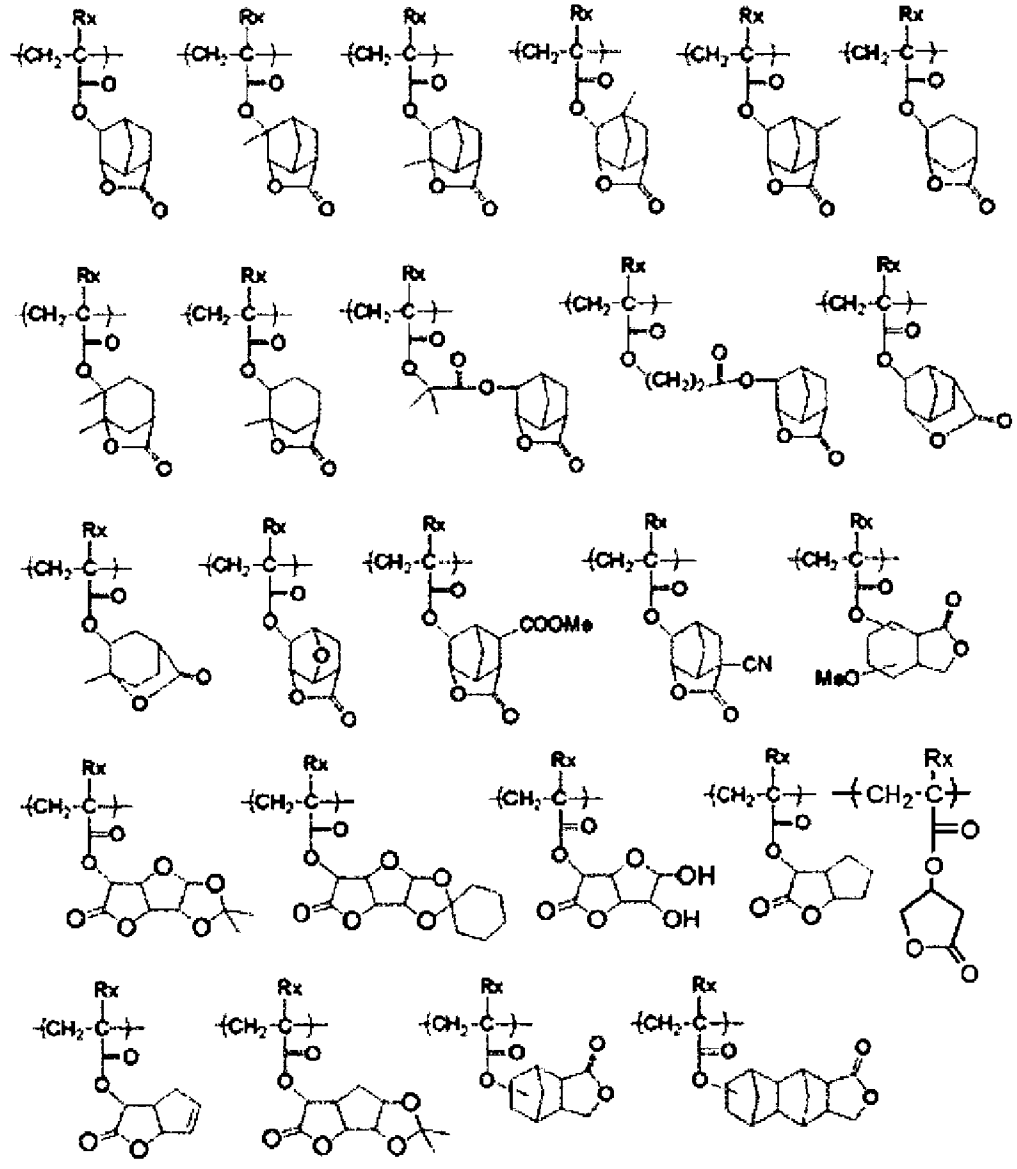
通式 (AII) 中，ahd₁ 表示自式 (LC1-1) ~ 式 (LC1-21) 的任一者所表示的內酯結構的相互鄰接的環員原子中去掉各一個氫原子而成的基。

通式 (AIII) 中，ahd₂ 表示自式 (LC1-1) ~ 式 (LC1-21) 的任一者所表示的內酯結構的環員原子的一個中去掉兩個氫原子而成的基。

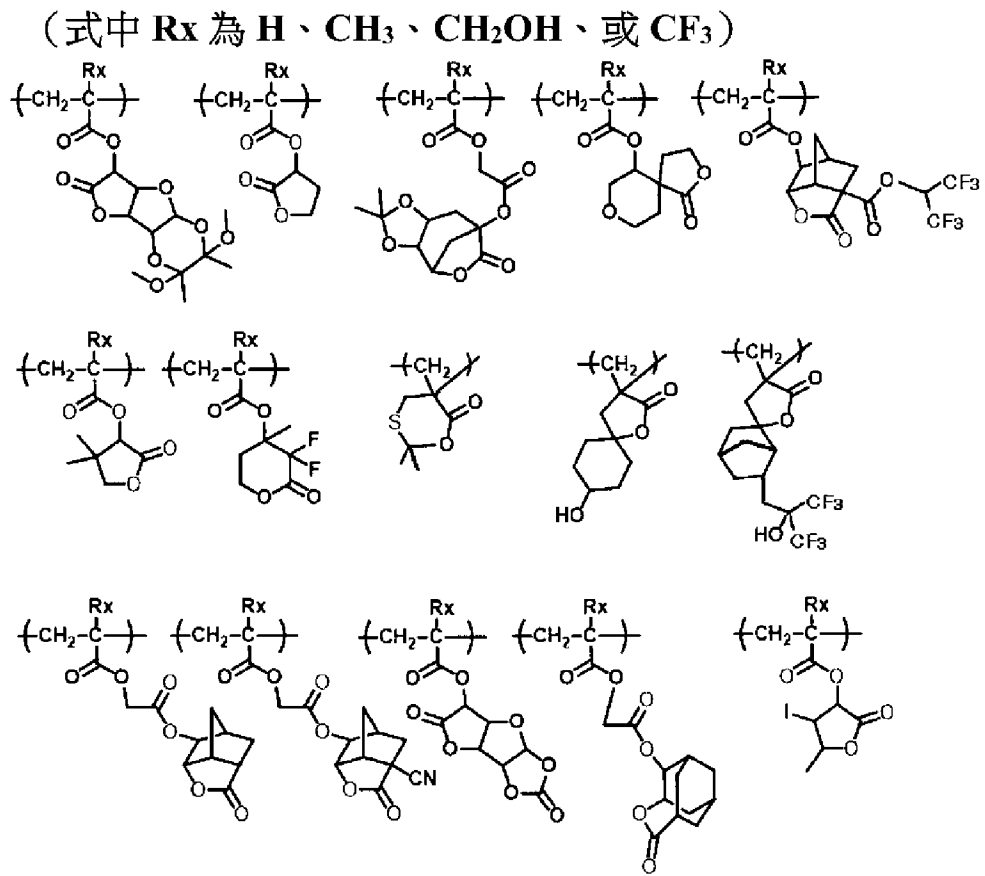
【0126】 以下例示具有內酯基的重複單元。

【0127】 [化 35]

(式中 Rx 為 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃)



【0128】 [化 36]



【0129】 於在具有內酯基的重複單元中存在光學異構物的情況下，可使用任一光學異構物。另外，可單獨使用一種光學異構物，亦可將多種光學異構物混合使用。於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。

【0130】 具有內酯基的重複單元可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有內酯基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～70 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～60 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～50 莫耳%。

【0131】 <具有磺內酯基或碳酸酯基的重複單元>

樹脂（A）亦較佳為含有具有磺內酯基或碳酸酯基的重複單

元。

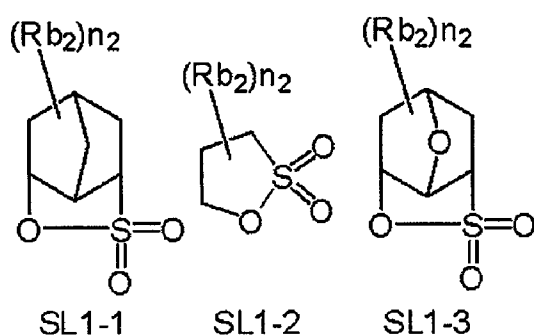
具有磺內酯基或碳酸酯基的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

【0132】 作為磺內酯基，只要具有磺內酯結構即可。磺內酯結構較佳為 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構。其中，更佳為其他環結構以形成雙環結構或螺結構的形態於 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構中進行縮環而成者。

另外，磺內酯基可與主鏈直接鍵結。例如，磺內酯基的環員原子可構成樹脂（A）的主鏈。

樹脂（A）較佳為含有如下重複單元，所述重複單元具有自下述式（SL1-1）～式（SL1-3）的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中丟掉一個以上（例如一個～兩個）氫原子而成的磺內酯基。

【0133】 [化 37]



【0134】 所述磺內酯結構可具有取代基（ Rb_2 ）。關於式（SL1-1）～式（SL1-3）中的取代基（ Rb_2 ），可進行與所述式（LC1-1）～式（LC1-21）所表示的內酯結構中的取代基（ Rb_2 ）相同的說明。

不與所述磺內酯結構的環員原子中的 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{O}-$ 鄰接的亞

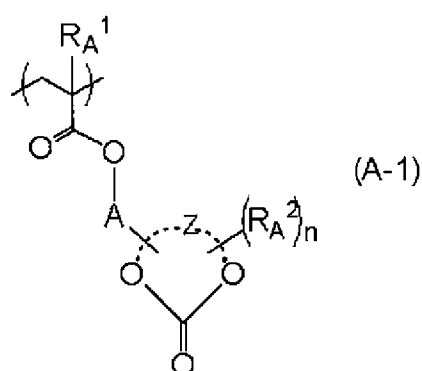
甲基的一個以上(例如一個～兩個)亦可經-O-或-S-等雜原子取代。

【0135】 作為具有磺內酯基的重複單元，例如可列舉：於所述通式(AI)所表示的重複單元中 V 經取代為自式(SL1-1)～式(SL1-3)的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基的重複單元、於所述通式(AII)所表示的重複單元中 ahd_1 經取代為自式(SL1-1)～式(SL1-3)的任一者所表示的磺內酯結構的相互鄰接的環員原子中去掉各一個氫原子而成的基的重複單元、以及於所述通式(AIII)所表示的重複單元中 ahd_2 經取代為自式(SL1-1)～式(SL1-3)的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子的一個中去掉兩個氫原子而成的基的重複單元。

【0136】 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，較佳為下述式(A-1)所表示的重複單元。

【0137】 [化 38]



【0138】 式(A-1)中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子、或一價有機基(較佳為甲基)。

n 表示 0 以上的整數。

R_A^2 表示取代基。於 n 為 2 以上的情况下，存在多個的 R_A^2 可各自相同亦可不同。

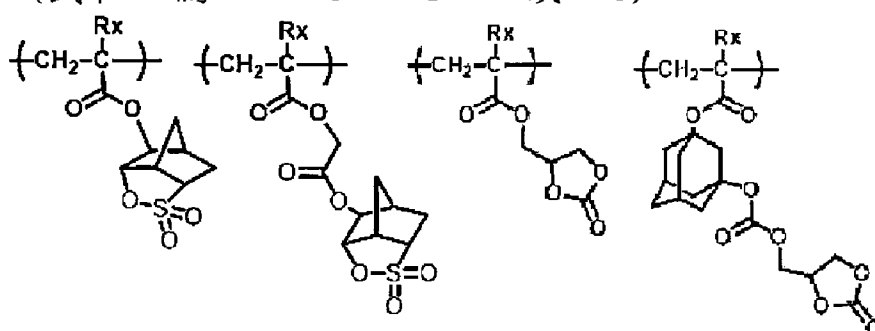
A 表示單鍵或二價連結基。作為所述二價連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或者將該些組合而成的二價基。

Z 表示與式中的 -O-CO-O- 所表示的基一起形成單環或多環的原子團。

【0139】 以下例示具有磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元。

【0140】 [化 39]

(式中 R_x 為 H、 CH_3 、 CH_2OH 、或 CF_3)



【0141】 相對於樹脂 (A) 中的全部重複單元，具有磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限值，較佳為 85 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進而佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

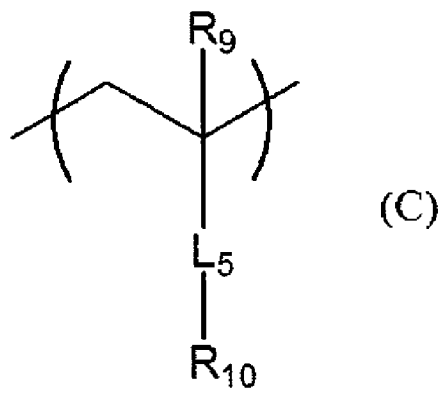
【0142】 <具有氟原子或碘原子的重複單元>

樹脂 (A) 可含有具有氟原子或碘原子的重複單元。

具有氟原子或碘原子的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

【0143】 作為具有氟原子或碘原子的重複單元，較佳為式（C）所表示的重複單元。

【0144】 [化 40]



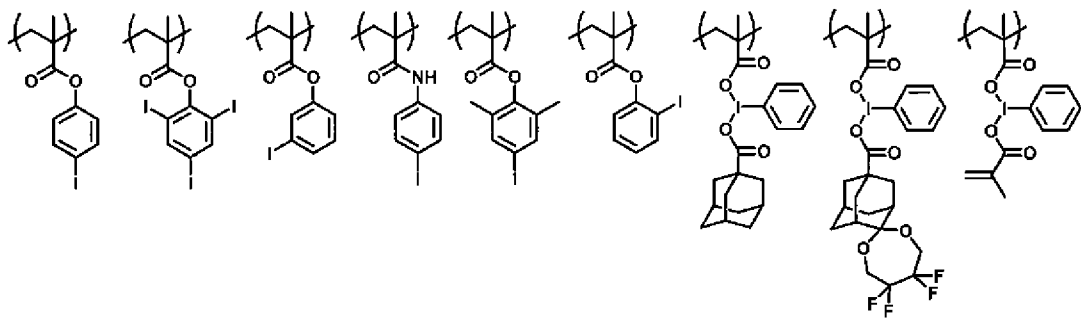
【0145】 L₅ 表示單鍵、或酯基。

R₉ 表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的烷基。

R₁₀ 表示氫原子、可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、或者將該些組合而成的基。

【0146】 以下例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0147】 [化 41]



【0148】 相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有氟原子或碘原子的重複單元的含量較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限值，較佳為 50

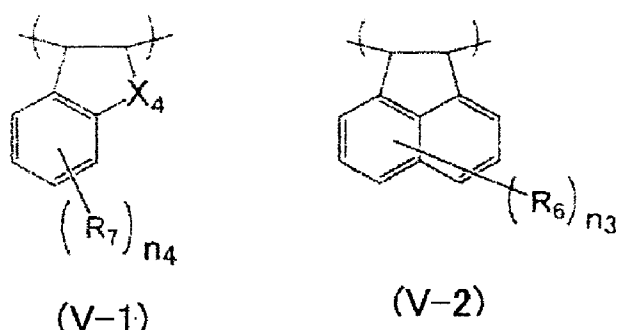
莫耳%以下，更佳為 45 莫耳%以下，進而佳為 40 莫耳%以下。

【0149】 <式 (V-1) 或下述式 (V-2) 所表示的重複單元>

樹脂 (A) 可具有下述式 (V-1)、或下述式 (V-2) 所表示的重複單元。

下述式 (V-1)、及下述式 (V-2) 所表示的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

【0150】 [化 42]



【0151】 式中，

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

n_3 表示 0~6 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

X_4 為亞甲基、氧原子、或硫原子。

以下例示式 (V-1) 或式 (V-2) 所表示的重複單元。

作為式 (V-1) 或式 (V-2) 所表示的重複單元，例如可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0100]中所記載的重複單

元。

相對於樹脂(A)中的全部重複單元，式(V-1)或下述式(V-2)所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%~65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%~45 莫耳%。

【0152】 <用於降低主鏈的運動性的重複單元>

樹脂(A)可含有用於降低主鏈的運動性的重複單元作為與重複單元 a1 不同的重複單元。

就可抑制產生酸的過量擴散或顯影時的圖案降解的觀點而言，樹脂(A)較佳為玻璃轉移溫度(T_g)高。T_g較佳為大於 90℃，更佳為大於 100℃，進而佳為大於 110℃，特佳為大於 125℃。再者，過度的高 T_g 化會導致於顯影液中的溶解速度降低，因此 T_g較佳為 400℃以下，更佳為 350℃以下。

再者，本說明書中，樹脂(A)等聚合物的玻璃轉移溫度(T_g)藉由以下的方法來算出。首先，藉由比切拉諾(Bicerano)法各自算出僅包含聚合物中所含的各重複單元的均聚物的 T_g。以下將算出的 T_g稱為「重複單元的 T_g」。其次，算出各重複單元相對於聚合物中的全部重複單元的質量比例(%)。其次，使用 Fox 公式(記載於「材料快報(Materials Letters)」62(2008)3152 等中)算出各質量比例中的 T_g，將該些進行總和，設為聚合物的 T_g(℃)。

Bicerano 法記載於「聚合物性能預測(Prediction of polymer properties)」，馬塞爾德克爾公司(Marcel Dekker Inc)，紐約(New York)(1993)等中。另外，利用 Bicerano 法的 T_g 的算出可使用

聚合物的物性概算軟體 MDL 聚合物 (Polymer) (MDL 資訊系統公司 (MDL Information Systems, Inc.)) 來進行。

【0153】 為了增大樹脂(A)的 T_g (較佳為將 T_g 設為超過 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列舉以下的(a)~(e)的方法。

- (a) 向主鏈導入體積大的取代基
- (b) 向主鏈導入多個取代基
- (c) 向主鏈附近導入誘發樹脂(A)間的相互作用的取代基
- (d) 以環狀結構形成主鏈
- (e) 環狀結構與主鏈的連結

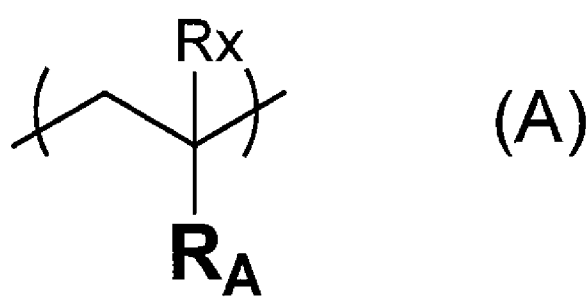
再者, 樹脂(A)較佳為具有均聚物的 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元。

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, 只要是藉由 Bicerano 法算出的均聚物的 T_g 為 130°C 以上的重複單元即可。再者, 根據後述的式(A)~式(E)所表示的重複單元中的官能基的種類, 相當於均聚物的 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元。

【0154】 (式(A)所表示的重複單元)

作為所述(a)的具體的達成方法的一例, 可列舉於樹脂(A)中導入式(A)所表示的重複單元的方法。

【0155】 [化 43]



【0156】 式（A）中， R_A 表示具有多環結構的基。 R_x 表示氫原子、甲基、或乙基。所謂具有多環結構的基是指具有多個環結構的基，多個環結構可縮合亦可不縮合。

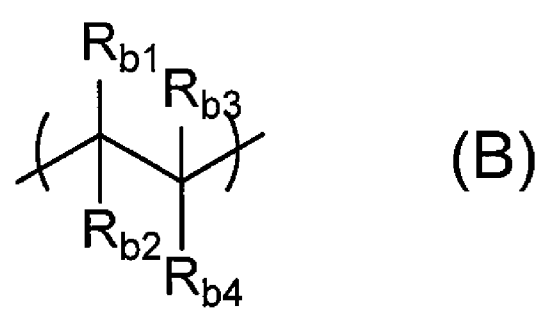
作為式（A）所表示的重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0107]～段落[0119]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，式（A）所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0157】 （式（B）所表示的重複單元）

作為所述（b）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂（A）中導入式（B）所表示的重複單元的方法。

【0158】 [化 44]



【0159】 式（B）中， $R_{b1} \sim R_{b4}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基， $R_{b1} \sim R_{b4}$ 中至少兩個以上表示有機基。

另外，於有機基的至少一個為於重複單元中的主鏈直接連結有環結構的基的情況下，其他有機基的種類並無特別限制。

另外，於有機基的任一者均非為於重複單元中的主鏈直接連結有環結構的基的情況下，有機基的至少兩個以上為除了氫原子以外的結構原子的數量為三個以上的取代基。

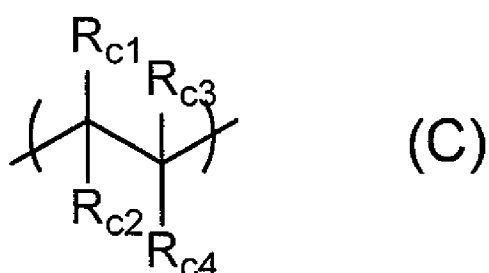
作為式（B）所表示的重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0113]～段落[0115]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，式（B）所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0160】（式（C）所表示的重複單元）

作為所述（c）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂（A）中導入式（C）所表示的重複單元的方法。

【0161】 [化 45]



【0162】 式（C）中， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 中至少一個為自主鏈碳起在原子數 3 以內具有氫鍵性的氫原子的基。其中，較佳為於誘發樹脂（A）的主鏈間的相互作用的基礎上，於原子數 2 以內（更靠主鏈附近側）具有氫鍵性的氫

原子。

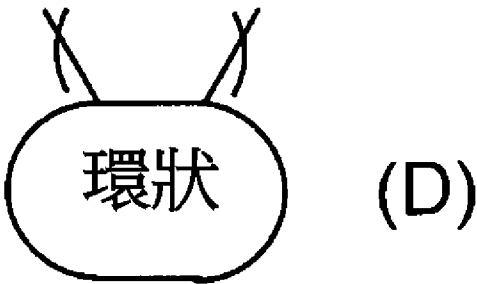
作為式（C）所表示的重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0119]～段落[0121]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，式（C）所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0163】（式（D）所表示的重複單元）

作為所述（d）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂（A）中導入式（D）所表示的重複單元的方法。

【0164】 [化 46]



【0165】 式（D）中，「環狀（cyclic）」表示以環狀結構形成主鏈的基。環的結構原子數並無特別限制。

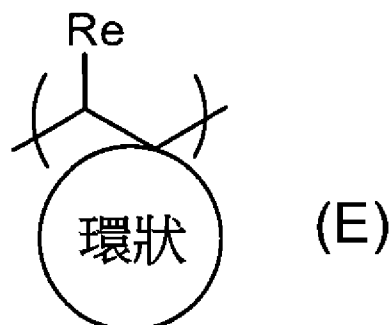
作為式（D）所表示的重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0126]～段落[0127]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，式（D）所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0166】（式（E）所表示的重複單元）

作為所述 (e) 的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂 (A) 中導入式 (E) 所表示的重複單元的方法。

【0167】 [化 47]



【0168】 式 (E) 中，Re 各自獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，可列舉：可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基等。

「環狀 (cyclic)」是包含主鏈的碳原子的環狀基。環狀基中包含的原子數並無特別限制。

作為式 (E) 所表示的重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0131]～段落[0133]中記載者。

相對於樹脂 (A) 中的全部重複單元，式 (E) 所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0169】 <具有羥基或氰基的重複單元>

樹脂 (A) 可含有具有羥基或氰基的重複單元。藉此基板密接性、及顯影液親和性提高。

具有羥基或氰基的重複單元較佳為與所述重複單元（特別是具有酸基的重複單元）不同的重複單元。

具有羥基或氰基的重複單元較佳為具有經羥基或氰基取代的脂環烴結構的重複單元。

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，可列舉國際公開第 2020/004306 號公報的段落[0153]～段落[0158]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有羥基或氰基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0170】 <具有脂環烴結構且不顯示酸分解性的重複單元>

樹脂（A）可含有具有脂環烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。

具有脂環烴結構且不顯示酸分解性的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

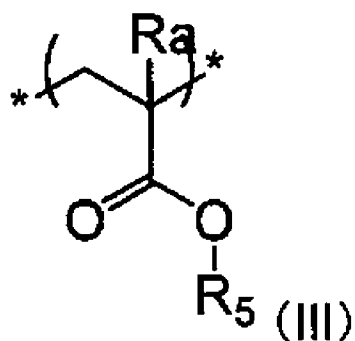
藉此可減少液浸曝光時低分子成分自抗蝕劑膜向液浸液中的溶出。作為此種重複單元，例如可列舉源自(甲基)丙烯酸 1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸二金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸三環癸烷基酯、或(甲基)丙烯酸環己酯的重複單元等。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有脂環烴結構且不顯示酸分解性的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0171】 <不具有羥基及氰基的任一者的式（III）所表示的重複單元>

樹脂 (A) 可含有不具有羥基及氰基的任一者的式 (III) 所表示的重複單元。

【0172】 [化 48]



【0173】 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的任一者的烴基。

R_a 表示氫原子、烷基或 $-CH_2-O-R_{a2}$ 基。式中， R_{a2} 表示烷基或酯基。

【0174】 R_5 具有的環狀結構中包含單環式烴基及多環式烴基。作為單環式烴基，例如可列舉碳數 3~12（更佳為碳數 3~7）的環烷基、或碳數 3~12 的環烯基。

作為式 (III) 中的各基的詳細的定義、及重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2020/004306 號公報的段落[0169]~段落[0173]中記載者。

相對於樹脂 (A) 中的全部重複單元，不具有羥基及氰基的任一者的式 (III) 所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%~65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%~45 莫耳%。

【0175】 <其他重複單元>

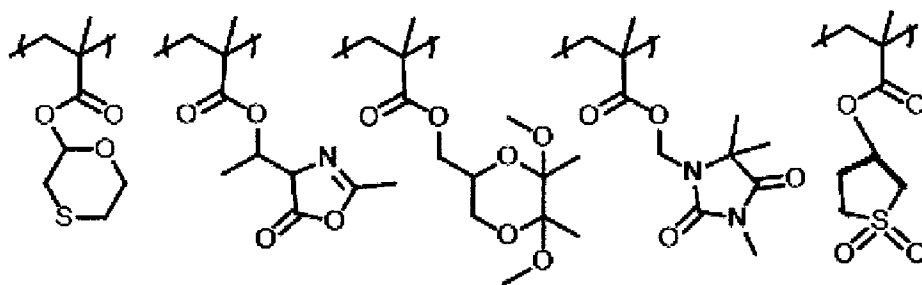
進而，樹脂 (A) 可具有所述重複單元以外的重複單元。

例如樹脂 (A) 可含有選自由具有氧硫雜環己烷 (oxathiane) 環基的重複單元、具有噁唑啉酮 (oxazolone) 環基的重複單元、具有二噁烷環基的重複單元、具有乙內醯脲環基的重複單元、及具有環丁砜環基的重複單元所組成的群組中的重複單元。

相對於樹脂 (A) 中的全部重複單元，其他重複單元的含量較佳為 1 莫耳%~65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%~45 莫耳%。

以下例示此種重複單元。

【0176】 [化 49]



【0177】 樹脂 (A) 除具有所述重複結構單元以外，亦可出於調節耐乾式蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密接性、抗蝕劑輪廓、解析力、耐熱性、及感度等的目的而具有各種重複結構單元。

【0178】 樹脂 (A) 可按照常規方法 (例如自由基聚合) 來合成。

藉由 GPC 法，以聚苯乙烯換算值計，樹脂 (A) 的重量平均分子量較佳為 1,000~200,000，更佳為 3,000~20,000，進而佳為 5,000~15,000。藉由將樹脂 (A) 的重量平均分子量設為所述範圍內，可更進一步抑制耐熱性及耐乾式蝕刻性的劣化。另外，亦可更進一步抑制顯影性的劣化、及黏度變高而製膜性劣化的情況。

樹脂 (A) 的分散度 (分子量分佈) 通常為 1.0~5.0，較佳為

1.0~3.0，更佳為 1.2~3.0，進而佳為 1.2~2.0。分散度越小，解析度、及抗蝕劑形狀更優異，進而抗蝕劑圖案的側壁更平滑，粗糙度性亦更優異。

【0179】 樹脂（A）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

於抗蝕劑組成物中，相對於組成物的總固體成分，樹脂（A）的含量較佳為 10 質量%~99.9 質量%，更佳為 40 質量%~99.5 質量%，進而佳為 65 質量%~99 質量%。

於抗蝕劑組成物中，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，重複單元（a）的莫耳量較佳為 0.05 mmol/g~5.00 mmol/g，更佳為 0.15 mmol/g~4.00 mmol/g，進而佳為 0.50 mmol/g~2.50 mmol/g，特佳為 0.70 mmol/g~1.50 mmol/g。

所述重複單元（a）的莫耳量可藉由適當地設定相對於抗蝕劑組成物的總固體成分的樹脂（A）的含量、及相對於樹脂（A）的全部重複單元的重複單元（a）的含量來適宜調整。

再者，所謂固體成分是指形成抗蝕劑膜的成分，不包含溶劑。另外，只要為形成抗蝕劑膜的成分，則即便其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0180】 於抗蝕劑組成物不包含光酸產生劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，重複單元（a）的莫耳量為 0.50 mmol/g 以上，較佳為 0.70 mmol/g 以上，更佳為 1.00 mmol/g 以上。所述莫耳量的上限例如為 5.00 mmol/g 以下，較佳為 3.00 mmol/g 以下，更佳為 2.50 mmol/g 以下。

於抗蝕劑組成物包含光酸產生劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，重複單元（a）與光酸產生劑的合計莫耳量為 0.50 mmol/g 以上，較佳為 0.70 mmol/g 以上，更佳為 1.00 mmol/g 以上。所述合計莫耳量的上限例如為 5.00 mmol/g 以下，較佳為 3.00 mmol/g 以下，更佳為 2.50 mmol/g 以下。

於抗蝕劑組成物中，相對於重複單元（a）與光酸產生劑的合計莫耳量，重複單元（a）的莫耳量較佳為 5 莫耳%~100 莫耳%，更佳為 15 莫耳%~99 莫耳%，進而佳為 25 莫耳%~90 莫耳%。

關於光酸產生劑將於後敘述。

【0181】〔光酸產生劑（藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物）〕

本發明的抗蝕劑組成物可包含光酸產生劑（藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物）作為與所述成分不同的成分。

光酸產生劑是藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的分。

再者，藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物所產生的酸是與所述樹脂（A）中的重複單元（a）所產生的酸分開產生的酸。

另外，抗蝕劑組成物中包含的樹脂（亦可為樹脂（A））中的重複單元（a）以外的藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的重複單元亦可用作光酸產生劑。

【0182】 光酸產生劑較佳為低分子化合物，抗蝕劑組成物較佳為

包含作為低分子化合物的光酸產生劑。

作為低分子化合物的光酸產生劑的分子量較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進而佳為 1000 以下。所述分子量的下限例如為 100 以上。

相對於全部光酸產生劑，作為低分子化合物的光酸產生劑的含量較佳為 10 質量%～100 質量%，更佳為 60 質量%～100 質量%，進而佳為 90 質量%～100 質量%。

如後述般，光酸產生劑（較佳為作為低分子化合物的光酸產生劑）的一部分或全部亦可為後述的光降解性鹼化合物。

【0183】 作為光酸產生劑，並無特別限制，較佳為藉由光化射線或放射線（較佳為電子束或極紫外線）的照射而產生有機酸的化合物。

作為所述有機酸，較佳為例如磺酸、雙(烷基磺醯基)醯亞胺、及三(烷基磺醯基)甲基化物中的至少任一者。

【0184】 光酸產生劑可為離子性的化合物，亦可為非離子性的化合物，較佳為離子性的化合物。

作為離子性的化合物的光酸產生劑可為作為鎘鹽的光酸產生劑，亦可為作為分子內鹽（甜菜鹼化合物）的光酸產生劑。

【0185】 （作為鎘鹽的光酸產生劑）

作為鎘鹽的光酸產生劑通常具有陽離子部位與陰離子部位。

作為鎘鹽的光酸產生劑例如可列舉「 $M^{p+}_m X^{q-}_n$ 」所表示的化合物。

於「 $M^{p+}_m X^{q-}_n$ 」中， p 、 q 、 m 、及 n 各自獨立地表示 1 以上的整數（較佳為 1～8 的整數）。

M^{p+} 表示電荷為 p 價的有機陽離子。有機陽離子可包含陽離子部位作為一部分，亦可為陽離子部位本身。有機陽離子較佳為陽離子部位本身。

X^{q-} 表示電荷為 q 價的有機陰離子。有機陰離子可包含陰離子部位作為一部分，亦可為陰離子部位本身。有機陰離子較佳為包含陰離子部位作為一部分。

存在多個時的 M^{p+} 及 X^{q-} 可各自相同亦可不同。

可存在多個的 M^{p+} 中的 p 的平均值乘以 m 而得的值與可存在多個的 X^{q-} 中的 q 的平均值乘以 n 而得的值是相同的值。

其中，較佳為 p 為 1。

例如，較佳為 p 、 q 、 m 、及 n 均為 1。

此外，亦較佳為 p 為 1、 q 為 2～8、 m 為與 q 相同的值、 n 為 1。

【0186】 ·有機陽離子

作為有機陽離子，可同樣地使用重複單元（a）的說明中敘述的有機陽離子。

【0187】 ·有機陰離子

作為有機陰離子，例如可列舉：酚性羥基陰離子、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、芳烷基羧酸根陰離子、甲酸根陰離子、及碳酸氫根陰離子等)、羰基磺醯基醯亞胺酸根陰離子、雙(磺醯基)醯亞胺陰離子(雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子等)、雙(羰基)醯亞胺陰離子、及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。

【0188】 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為烷基亦可為環烷基，較佳為碳數 1~30 的直鏈狀或分支鏈狀的烷基、或者碳數 3~30 的環烷基。

所述烷基例如可為氟烷基(可具有氟原子以外的取代基亦可不具有。亦可為全氟烷基)。

所述環烷基可為單環亦可為多環，構成環結構的-CH₂-的一個以上(較佳為一個~兩個)可經取代為雜原子(-O-或-S-等)、-SO₂-、-SO₃-、酯基、或羰基。

【0189】 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，例如可列舉：苯基、甲苯基、及萘基。

【0190】 所述列舉的烷基、環烷基、及芳基可具有取代基。作為取代基，並無特別限制，具體而言可列舉：硝基、氟原子或氯原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基(較佳為碳數 1~15)、烷基(較佳為碳數 1~10)、環烷基(較佳為碳數 3~15)、芳基(較佳為碳數 6~14)、烷氧基羰基(較佳為碳數 2~7)、醯基(較佳為碳數 2~12)、烷氧基羰氧基(較佳為碳數 2~7)、烷硫基(較佳為碳數 1~15)、烷基磺醯基(較佳為碳數 1~15)、烷

基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1～15）、及芳基氧基磺醯基（較佳為碳數 6～20）等。

【0191】 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，例如可列舉：苄基、苯乙基、萘基甲基、萘基乙基、及萘基丁基。

【0192】 作為磺醯基醯亞胺陰離子，例如可列舉糖精陰離子。

【0193】 作為雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子中的烷基，較佳為碳數 1～5 的烷基。作為該些烷基的取代基，可列舉：鹵素原子、經鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氧基磺醯基、芳基氧基磺醯基、及環烷基芳基氧基磺醯基，較佳為氟原子或經氟原子取代的烷基。

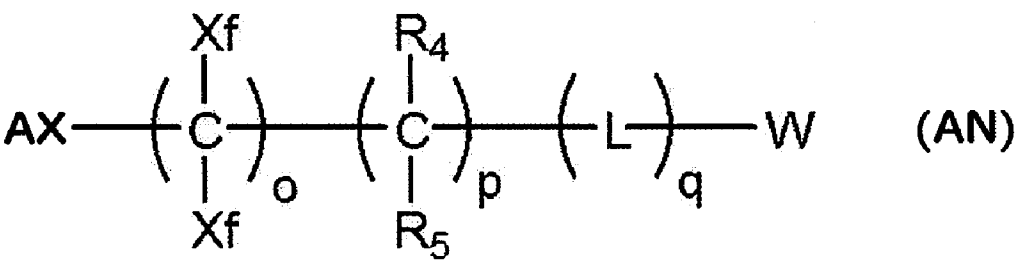
另外，雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子中的烷基可相互鍵結而形成環結構。

【0194】 作為有機陰離子，亦較佳為磺酸的至少 α 位經氟原子取代的脂肪族磺酸根陰離子（一個或兩個氟原子於 α 位進行了取代的脂肪族磺酸根陰離子等）、磺酸的 α 位未經氟原子取代的脂肪族磺酸根陰離子（氟原子於 α 位未進行取代、零個～三個氟原子或全氟烷基於 β 位進行了取代的脂肪族磺酸根陰離子等）、經氟原子或具有氟原子的基取代的芳香族磺酸根陰離子、烷基經氟原子取代的雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、或烷基經氟原子取代的三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。

【0195】 另外，作為有機陰離子，亦較佳為下述式（AN）所表

示的陰離子。

【0196】 [化 50]



【0197】 式 (AN) 中，o 表示 0~5 的整數。p 表示 0~10 的整數。q 表示 0~10 的整數。

【0198】 式 (AN) 中，AX 表示-SO₃⁻或-COO⁻。

【0199】 式 (AN) 中，Xf 表示氟原子、或經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。另外，作為經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 CF₃。特別是進而佳為兩者 Xf 為氟原子。

【0200】 式 (AN) 中，R₄ 及 R₅ 各自獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或經至少一個氟原子取代的烷基。於存在多個 R₄ 及 R₅ 的情況下，R₄ 及 R₅ 可各自相同亦可不同。

R₄ 及 R₅ 所表示的烷基可具有氟原子以外的取代基，較佳為碳數 1~4。

經至少一個氟原子取代的烷基的具體例及較佳的態樣與 Xf 的具體例及較佳的態樣相同。

R₄ 及 R₅ 較佳為氫原子。

另外，亦較佳為與同一碳原子鍵結的 R_4 及 R_5 的一者為氫原子，另一者為氟原子或經至少一個氟原子取代的烷基。其中，最接近及/或第二接近 AX 的位置的 $-C(R_4)(R_5)-$ 亦較佳為與同一碳原子鍵結的 R_4 及 R_5 的一者為氫原子，另一者為氟原子或經至少一個氟原子取代的烷基。另外，亦較佳為於最接近及/或第二接近 AX 的位置的 $-C(R_4)(R_5)-$ 中 R_4 及 R_5 各自獨立地為氫原子或烷基（可具有氟原子以外的取代基）。

【0201】 式 (AN) 中，L 表示二價連結基。於 L 存在多個的情況下，L 可各自相同亦可不同。

作為二價連結基，例如可列舉： $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、及將該些的多個組合而成的二價連結基等。其中，較佳為 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-O-$ 伸烷基、 $-伸烷基-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 伸烷基、 $-OCO-$ 伸烷基、 $-CONH-$ 伸烷基、或 $-NHCO-$ 伸烷基，更佳為 $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 伸烷基、 $-伸烷基-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 伸烷基、或 $-OCO-$ 伸烷基。

【0202】 式 (AN) 中，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，例如可列舉：脂環基、芳基、及雜環基。

脂環基可為單環，亦可為多環。作為單環的脂環基，例如可

列舉：環戊基、環己基、及環辛基等單環的環烷基。作為多環的脂環基，例如可列舉：降冰片基、三環癸烷基、四環癸烷基、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、三環癸烷基、四環癸烷基、四環十二烷基、及金剛烷基等具有碳數 7 以上的大體積結構的脂環基。

【0203】 芳基可為單環，亦可為多環。作為所述芳基，例如可列舉：苯基、萘基、菲基、及蒽基。

雜環基可為單環，亦可為多環。另外，雜環基可具有芳香族性，亦可不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如可列舉：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，例如可列舉：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，特佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環、或十氫異喹啉環。

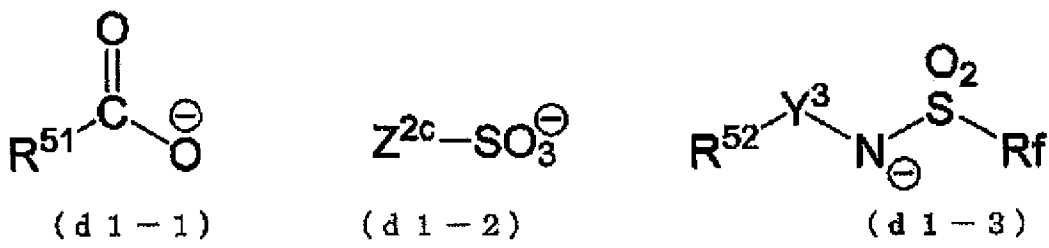
【0204】 所述環狀的有機基可具有取代基。作為所述取代基，例如可列舉：烷基（可為直鏈狀及分支鏈狀的任一種，較佳為碳數 1～12）、環烷基（可為單環、多環、及螺環的任一種，較佳為碳數 3～20）、芳基（較佳為碳數 6～14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基、及磺酸酯基。再者，構成環狀的有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可為羰基碳。

【0205】 作為式（AN）所表示的陰離子，較佳為 $AX-CF_2-CH_2-OCO-(L)q'-W$ 、 $AX-CF_2-CHF-CH_2-OCO-(L)q'-W$ 、

$AX-CF_2-COO-(L)q'-W$ 、 $AX-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-(L)q-W$ 、或
 $AX-CF_2-CH(CF_3)-OCO-(L)q'-W$ 。此處， AX 、 L 、 q 及 W 與式 (AN)
相同。 q' 表示 0~10 的整數。

【0206】 作為陰離子，亦較佳為通式 (d1-1) ~ 通式 (d1-3) 的
任一者所表示的陰離子。

【0207】 [化 51]



【0208】 式 (d1-1) 中， R^{51} 表示可具有取代基（例如，羥基及/
或氟原子）的烴基。作為所述烴基，例如可列舉烷基（可為直鏈
狀亦可為分支鏈狀。較佳為碳數 6~15）、及芳基（可為單環亦可
為多環。較佳為碳數 6~15）。

【0209】 式 (d1-2) 中， Z^{2c} 表示可具有取代基的碳數 1~30 的烴
基。其中，於所述烴基中，較佳為相對於 $-\text{SO}_3^-$ 中的硫原子， α 碳
及/或 β 碳不與氟原子鍵結。

Z^{2c} 中的所述烴基可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，亦可具有環狀
結構。另外，所述烴基中的碳原子（較佳為所述烴基具有環狀結
構的情況下的形成環狀結構的碳原子）可為羰基碳（ $-\text{CO}-$ ）。作為
所述烴基，例如可列舉含有可具有取代基的降冰片基的基。形成
所述降冰片基的碳原子可經羰基碳取代。

Z^{2c} 中的所述烴基亦較佳為芳基。所述芳基可為單環亦可為多

環，碳數較佳為 6～15。所述芳基亦較佳為含有具有氮原子的基作為取代基。

另外，通式 (d1-2) 中的「 $Z^{2c}-SO_3^-$ 」較佳為與所述通式 (AN) 所表示的陰離子不同。

【0210】 式 (d1-3) 中， R^{52} 表示有機基。所述有機基較佳為烷基，更佳為碳數 1～10 的烷基。所述烷基可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，亦可具有環狀結構。作為所述烷基可具有的取代基，較佳為氟原子。所述烷基亦可成為全氟烷基。

Y^3 表示單鍵、 $-CO-$ 、伸烷基、或伸芳基。所述伸烷基可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，亦可具有環狀結構。所述伸烷基的碳數較佳為 1～7。所述伸芳基的碳數較佳為 6～15。

R_f 表示烴基。所述烴基的碳數較佳為 1～30。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，亦可具有環狀結構。另外，所述烴基中的碳原子（較佳為所述烴基具有環狀結構時的形成環狀結構的碳原子）可為羰基碳 ($-CO-$)。作為所述烴基，例如可列舉含有可具有取代基的降冰片基的基。形成所述降冰片基的碳原子可為羰基碳。作為所述烴基，亦較佳為甲基等烷基。

作為所述烴基可具有的取代基，可列舉氟原子。

【0211】 此外，亦可將後述的式 (Ia-1)～式 (Ia-5) 的任一者所表示的化合物、以及式 (IIa-1) 及下述式 (IIa-2) 的任一者所表示的化合物中的有機陽離子以外的部分用作有機陰離子。

【0212】 ·化合物 (I) 及化合物 (II)

作為鎬鹽的光酸產生劑可為選自由以下說明的化合物 (I) 及化合物 (II) 所組成的群組中的一種以上。

化合物 (I) 及化合物 (II) 亦為藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物 (光酸產生劑)。

【0213】 ··化合物 (I)

化合物 (I) 為如下化合物：具有一個以上的下述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Y，且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，所述酸包含源自下述結構部位 X 的下述第一酸性部位、與源自下述結構部位 Y 的下述第二酸性部位。

結構部位 X：包含陰離子部位 A_1^- 與陽離子部位 M_1^+ 且藉由光化射線或放射線的照射而形成 HA_1 所表示的第一酸性部位的結構部位

結構部位 Y：包含陰離子部位 A_2^- 與陽離子部位 M_2^+ 且藉由光化射線或放射線的照射而形成 HA_2 所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。

【0214】 條件 I：所述化合物 (I) 中，將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+ 及所述結構部位 Y 中的所述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI 具有酸解離常數 a_1 與酸解離常數 a_2 ，所述酸解離常數 a_1 源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位，所述酸解離常數 a_2 源自將所述結構部位 Y 中的所述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_2

所表示的酸性部位，且所述酸解離常數 a_2 比所述酸解離常數 a_1 大。

【0215】 以下，對條件 I 進行更具體的說明。

於化合物 (I) 例如為產生具有一個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與一個源自所述結構部位 Y 的所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 HA_1 與 HA_2 的化合物」。

此種化合物 PI 的酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 若更具體地進行說明，則於求出化合物 PI 的酸解離常數的情況下，化合物 PI 為「具有 A_1^- 與 HA_2 的化合物」時的 pK_a 為酸解離常數 a_1 ，所述「具有 A_1^- 與 HA_2 的化合物」為「具有 A_1^- 與 A_2^- 的化合物」時的 pK_a 為酸解離常數 a_2 。

【0216】 另外，於化合物 (I) 例如為產生具有兩個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與一個源自所述結構部位 Y 的所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 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」。

於求出此種化合物 PI 的酸解離常數的情況下，化合物 PI 為「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數、以及「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」為「具有兩個 A_1^- 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數相當於所述酸解離常數 a_1 。另外，「具有兩個 A_1^- 與一個 HA_2 的化合物」為「具有兩個 A_1^- 與 A_2^- 的化合物」時的酸解離常數相當於酸解離常

數 a_2 。即，於此種化合物 PI 的情況下，具有多個源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 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的情況下，酸解離常數 a_2 的值比多個酸解離常數 a_1 中最大的值大。再者，於將化合物 PI 為「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 aa ，且將「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」為「具有兩個 A_1^- 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 ab 時， aa 及 ab 的關係滿足 $aa < ab$ 。

【0217】 酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 藉由所述酸解離常數的測定方法求出。

所述化合物 PI 相當於對化合物 (I) 照射光化射線或放射線的情況下所產生的酸。

於化合物 (I) 具有兩個以上的結構部位 X 的情況下，結構部位 X 可各自相同亦可不同。另外，兩個以上的所述 A_1^- 、及兩個以上的所述 M_1^+ 可各自相同亦可不同。

另外，化合物 (I) 中所述 A_1^- 及所述 A_2^- 、以及所述 M_1^+ 及所述 M_2^+ 可各自相同亦可不同，所述 A_1^- 及所述 A_2^- 較佳為各自不同。

【0218】 就可進一步減小所形成的圖案的 LWR 的方面而言，所述化合物 PI 中，酸解離常數 a_1 （於存在多個酸解離常數 a_1 的情況下為其最大值）與酸解離常數 a_2 的差較佳為 0.1 以上，更佳為 0.5 以上，進而佳為 1.0 以上。再者，酸解離常數 a_1 （於存在多個酸解離常數 a_1 的情況下為其最大值）與酸解離常數 a_2 的差的上

限值並無特別限制，例如為 16 以下。

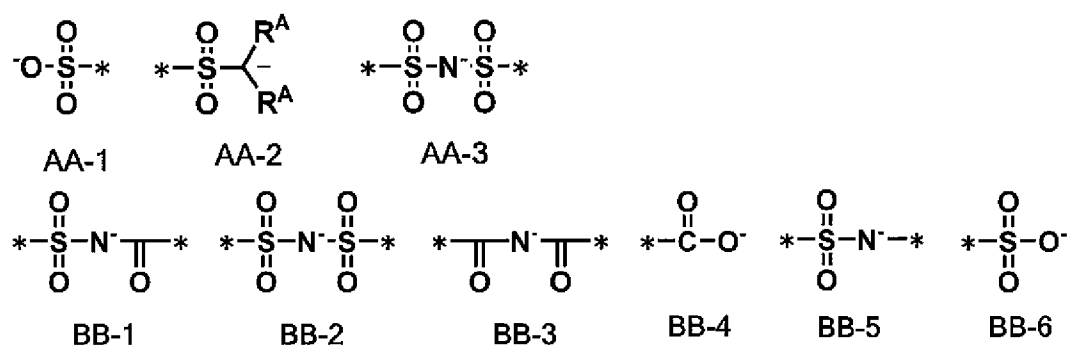
【0219】 另外，就可進一步減小所形成的圖案的 LWR 的方面而言，所述化合物 PI 中，酸解離常數 a_2 例如為 20 以下，較佳為 15 以下。再者，作為酸解離常數 a_2 的下限值，較佳為 -4.0 以上。

【0220】 另外，就可進一步減小所形成的圖案的 LWR 的方面而言，所述化合物 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。

【0221】 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，例如可列舉選自由以下所示的式 (AA-1) ~ 式 (AA-3) 及式 (BB-1) ~ 式 (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者，其中較佳為式 (AA-1) ~ 式 (AA-3) 的任一者。另外，作為陰離子部位 A_2^- ，較佳為可形成酸解離常數比陰離子部位 A_1^- 大的酸性部位者，且較佳為選自式 (BB-1) ~ 式 (BB-6) 的任一者中。再者，以下的式 (AA-1) ~ 式 (AA-3) 及式 (BB-1) ~ 式 (BB-6) 中，*表示鍵結位置。

式 (AA-2) 中， R^A 表示一價有機基。作為 R^A 所表示的一價有機基，可列舉：氰基、三氟甲基、及甲磺醯基等。

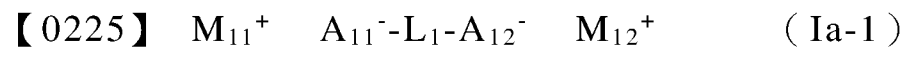
【0222】 [化 52]



【0223】 另外，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，例如可列舉電荷為一價的有機陽離子。再者，作為有機陽離子，並無特別限制，可列舉所述的有機陽離子，其中較佳為式(**ZaI**)所表示的有機陽離子(陽離子(**ZaI**))或式(**ZaII**)所表示的有機陽離子(陽離子(**ZaII**))。

【0224】 作為化合物(**I**)的具體的結構，並無特別限制，例如可列舉後述的式(**Ia-1**)～式(**Ia-5**)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。式(**Ia-1**)所表示的化合物如以下般。



【0226】 化合物(**Ia-1**)藉由光化射線或放射線的照射而產生 $HA_{11}-L_1-A_{12}H$ 所表示的酸。

【0227】 式(**Ia-1**)中， M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 各自獨立地表示有機陽離子。

A_{11}^- 及 A_{12}^- 各自獨立地表示一價陰離子性官能基。

L_1 表示二價連結基。

M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 可各自相同亦可不同。

A_{11}^- 及 A_{12}^- 可各自相同亦可不同，較佳為相互不同。

其中，所述式（Ia-1）中，於將 M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 所表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa ($HA_{11}-L_1-A_{12}H$) 中，源自 $A_{12}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自 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 與酸解離常數 a_2 的較佳值如所述般。另外，化合物 PIa、與藉由光化射線或放射線的照射而自式（Ia-1）所表示的化合物產生的酸相同。

另外， M_{11}^+ 、 M_{12}^+ 、 A_{11}^- 、 A_{12}^- 、及 L_1 的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

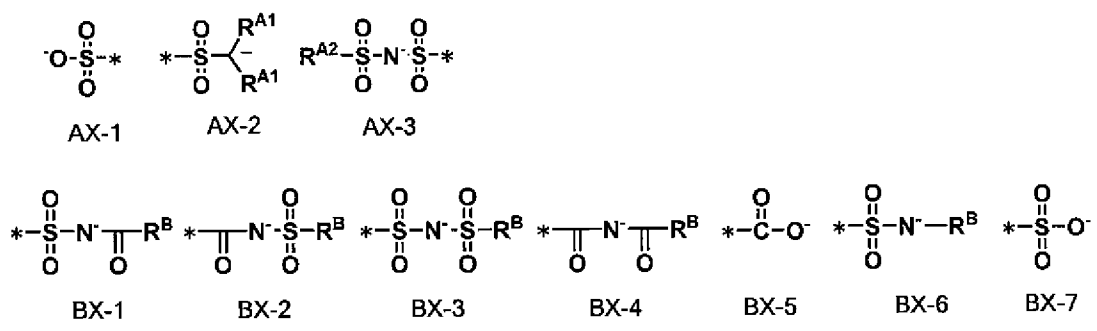
【0228】 式（Ia-1）中， M_1^+ 及 M_2^+ 所表示的有機陽離子可列舉所述的有機陽離子，其中較佳為式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0229】 所謂 A_{11}^- 所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_1^- 的一價基。另外，所謂 A_{12}^- 所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_2^- 的一價基。

作為 A_{11}^- 及 A_{12}^- 所表示的一價陰離子性官能基，較佳為包含所述式（AA-1）～式（AA-3）及式（BB-1）～式（BB-6）的任一者的陰離子部位的一價陰離子性官能基，更佳為選自由式（AX-1）～式（AX-3）、及式（BX-1）～式（BX-7）所組成的群組中的一價陰離子性官能基。作為 A_{11}^- 所表示的一價陰離子性官能基，其中較佳為式（AX-1）～式（AX-3）的任一者所表示的一價陰離子性官能基。另外，作為 A_{12}^- 所表示的一價陰離子性官能基，其中較佳為式（BX-1）～式（BX-7）的任一者所表示的一價陰離子性

官能基，更佳為式（BX-1）～式（BX-6）的任一者所表示的一價陰離子性官能基。

【0230】 [化 53]



【0231】 式（AX-1）～式（AX-3）中，R^{A1} 及 R^{A2} 各自獨立地表示一價有機基。*表示鍵結位置。

【0232】 作為 R^{A1} 所表示的一價有機基，可列舉：氰基、三氟甲基、及甲磺醯基等。

【0233】 作為 R^{A2} 所表示的一價有機基，較佳為直鏈狀、分支鏈狀、或環狀的烷基、或者芳基。

所述烷基的碳數較佳為 1～15，更佳為 1～10，進而佳為 1～6。

所述烷基可具有取代基。作為取代基，較佳為氟原子或氰基，更佳為氟原子。於所述烷基具有氟原子作為取代基的情況下，可為全氟烷基。

【0234】 作為所述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

所述芳基可具有取代基。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。

【0235】 式 (BX-1) ~ 式 (BX-4) 及式 (BX-6) 中, R^B 表示一價有機基。*表示鍵結位置。

作為 R^B 所表示的一價有機基, 較佳為直鏈狀、分支鏈狀、或環狀的烷基、或者芳基。

所述烷基的碳數較佳為 1~15, 更佳為 1~10, 進而佳為 1~6。

所述烷基可具有取代基。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。於所述烷基具有氟原子作為取代基的情況下, 可為全氟烷基。

再者, 於在烷基中作為鍵結位置的碳原子(例如, 於式(BX-1)及式(BX-4)的情況下, 相當於烷基中的與式中明示的-CO-直接鍵結的碳原子, 於式(BX-2)及式(BX-3)的情況下, 相當於烷基中的與式中明示的-SO₂-直接鍵結的碳原子, 於式(BX-6)的情況下, 相當於烷基中的與式中明示的 N 直接鍵結的碳原子)具有取代基的情況下, 亦較佳為氟原子或氰基以外的取代基。

另外, 所述烷基中碳原子可經羰基碳取代。

【0236】 作為所述芳基, 較佳為苯基或萘基, 更佳為苯基。

所述芳基可具有取代基。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)、或烷氧基羰基(例如, 較佳為碳數 2~10, 更佳為碳數 2~6), 更佳為氟原子、碘原

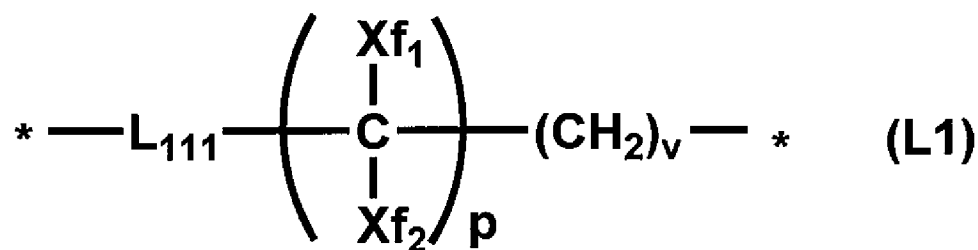
子、全氟烷基、烷基、烷氧基、或烷氧基羰基。

【0237】 式 (Ia-1) 中，作為 L_1 所表示的二價連結基，並無特別限制，可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價脂肪族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環~10 員環，進而佳為 6 員環）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基、所述二價脂肪族雜環基、二價芳香族雜環基、及二價芳香族烴環基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0238】 作為 L_1 所表示的二價連結基，其中較佳為式 (L1) 所表示的二價連結基。

【0239】 [化 54]



【0240】 式 (L1) 中， L_{111} 表示單鍵或二價連結基。

作為 L_{111} 所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉：
 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、可具有取代基的伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀及分支鏈狀的任一種）、可具有取代基的伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、可具有取代基的芳基（較佳為碳數 6~10）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子等。

p 表示 0~3 的整數，較佳為表示 1~3 的整數。

v 表示 0 或 1 的整數。

Xf_1 各自獨立地表示氟原子、或經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。另外，作為經至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf_2 各自獨立地表示氫原子、可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。其中，作為 Xf_2 ，較佳為表示氟原子、或經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 ，較佳為各自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 。特別是進而佳為 Xf_1 及 Xf_2

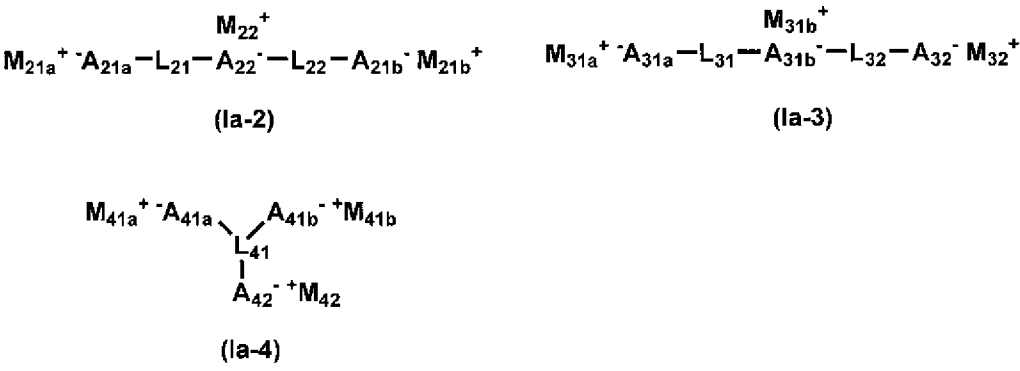
均為氟原子。

*表示鍵結位置。

於式（Ia-1）中的 L₁ 表示式（L1）所表示的二價連結基的情況下，較佳為式（L1）中的 L₁₁₁ 側的結合鍵（*）與式（Ia-1）中的 A₁₂⁻鍵結。

【0241】 其次，對式（Ia-2）～式（Ia-4）進行說明。

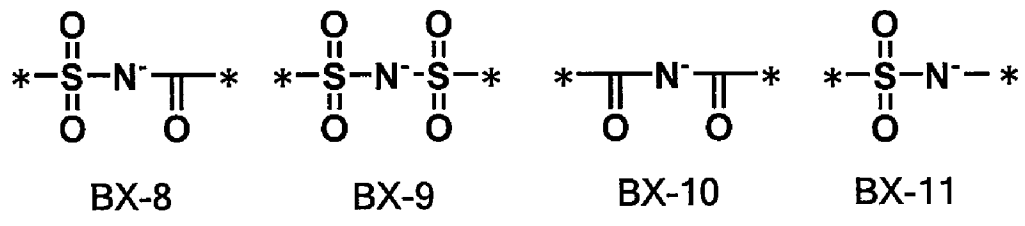
【0242】 [化 55]



【0243】 式（Ia-2）中，A_{21a}⁻及 A_{21b}⁻各自獨立地表示一價陰離子性官能基。此處，A_{21a}⁻及 A_{21b}⁻所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A₁⁻的一價基。作為 A_{21a}⁻及 A_{21b}⁻所表示的一價陰離子性官能基，並無特別限制，例如可列舉選自由所述式（AX-1）～式（AX-3）所組成的群組中的一價陰離子性官能基等。

A₂₂⁻表示二價陰離子性官能基。此處，A₂₂⁻所表示的二價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A₂⁻的二價基。作為 A₂₂⁻所表示的二價陰離子性官能基，例如可列舉以下所示的式（BX-8）～式（BX-11）所表示的二價陰離子性官能基等。

【0244】 [化 56]



【0245】 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 、及 M_{22}^+ 各自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，與所述 M_1^+ 為相同含義，較佳態樣亦相同。

L_{21} 及 L_{22} 各自獨立地表示二價有機基。

【0246】 另外，所述式（Ia-2）中，於將 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，源自 $A_{22}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自 $A_{21a}H$ 的酸解離常數 a_{1-1} 及源自 $A_{21b}H$ 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} 與酸解離常數 a_{1-2} 相當於所述酸解離常數 a_1 。

再者， A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 可相互相同亦可不同。另外， M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 、及 M_{22}^+ 可相互相同亦可不同。

另外， M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 、 M_{22}^+ 、 A_{21a}^- 、 A_{21b}^- 、 L_{21} 、及 L_{22} 的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

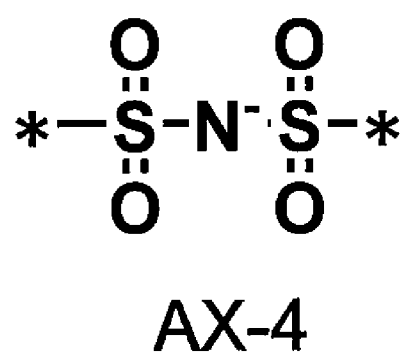
【0247】 式（Ia-3）中， A_{31a}^- 及 A_{32}^- 各自獨立地表示一價陰離子性官能基。再者， A_{31a}^- 所表示的一價陰離子性官能基的定義與所述式（Ia-2）中的 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 為相同含義，較佳態樣亦相同。

A_{32}^- 所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_2^- 的一價基。作為 A_{32}^- 所表示的一價陰離子性官能基，並無特別限制，例如可列舉選自由所述式（BX-1）～式（BX-7）所組成的

群組中的一價陰離子性官能基等。

A_{31b}^- 表示二價陰離子性官能基。此處， A_{31b}^- 所表示的二價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_1^- 的二價基。作為 A_{31b}^- 所表示的二價陰離子性官能基，例如可列舉以下所示的式（AX-4）所表示的二價陰離子性官能基等。

【0248】 [化 57]



【0249】 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 、及 M_{32}^+ 各自獨立地表示一價有機陽離子。作為 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 、及 M_{32}^+ 所表示的有機陽離子，與所述 M_1^+ 為相同含義，較佳態樣亦相同。

L_{31} 及 L_{32} 各自獨立地表示二價有機基。

【0250】 另外，所述式（Ia-3）中，於將 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，源自 $A_{32}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自 $A_{31a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-3} 及源自 $A_{31b}H$ 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} 與酸解離常數 a_{1-4} 相當於所述酸解離常數 a_1 。

再者， A_{31a}^- 及 A_{32}^- 可相互相同亦可不同。另外， M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 、

及 M_{32}^{+} 可相互相同亦可不同。

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

【0251】 式 (Ia-4) 中， A_{41a}^{-} 、 A_{41b}^{-} 、及 A_{42}^{-} 各自獨立地表示一價陰離子性官能基。再者， A_{41a}^{-} 及 A_{41b}^{-} 所表示的一價陰離子性官能基的定義與所述式 (Ia-2) 中的 A_{21a}^{-} 及 A_{21b}^{-} 為相同含義。另外， A_{42}^{-} 所表示的一價陰離子性官能基的定義與所述式 (Ia-3) 中的 A_{32}^{-} 為相同含義，較佳態樣亦相同。

M_{41a}^{+} 、 M_{41b}^{+} 、及 M_{42}^{+} 各自獨立地表示有機陽離子。

L_{41} 表示三價有機基。

【0252】 另外，所述式 (Ia-4) 中，於將 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，源自 $A_{42}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自 $A_{41a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-5} 及源自 $A_{41b}H$ 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} 與酸解離常數 a_{1-6} 相當於所述酸解離常數 a_1 。

再者， A_{41a}^{-} 、 A_{41b}^{-} 、及 A_{42}^{-} 可相互相同亦可不同。另外， M_{41a}^{+} 、 M_{41b}^{+} 、及 M_{42}^{+} 可相互相同亦可不同。

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

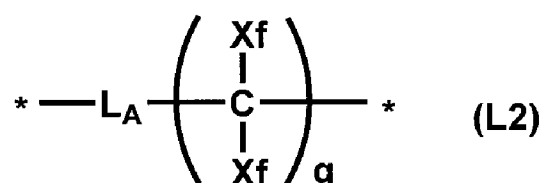
【0253】 作為式 (Ia-2) 中的 L_{21} 及 L_{22} 、以及式 (Ia-3) 中的 L_{31} 及 L_{32} 所表示的二價有機基，並無特別限制，例如可列舉： $-CO-$ 、

-NR-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價脂肪族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環~10 員環，進而佳為 6 員環）、及將該些的多個組合而成的二價有機基。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基、所述二價脂肪族雜環基、二價芳香族雜環基、及二價芳香族烴環基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0254】 作為式（Ia-2）中的 L₂₁ 及 L₂₂、以及式（Ia-3）中的 L₃₁ 及 L₃₂ 所表示的二價有機基，亦較佳為例如下述式（L2）所表示的二價有機基。

【0255】 [化 58]



【0256】 式（L2）中，q 表示 1~3 的整數。*表示鍵結位置。

Xf 各自獨立地表示氟原子、或經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。另外，作為經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 CF₃。特別是進而佳為兩個 Xf 均為氟原子。

【0257】 L_A 表示單鍵或二價連結基。

作為 L_A 所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉：
-CO-、-O-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環~10 員環，進而佳為 6 員環）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、及二價芳香族烴環基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0258】 作為式（L2）所表示的二價有機基，例如可列舉：
-CF₂-、*-CF₂-CF₂-*、*-CF₂-CF₂-CF₂-*、*-Ph-O-SO₂-CF₂-*、*-Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-*、及 *-Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂-*、*-Ph-OCO-CF₂-*等。再者，Ph 為可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）、或烷氧基羰基（例如，較佳為碳數 2~10，更佳為碳數 2~6）。

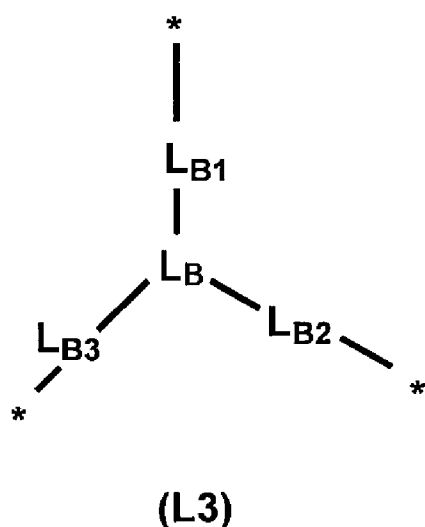
於式（Ia-2）中的 L₂₁ 及 L₂₂ 表示式（L2）所表示的二價有機

基的情況下，較佳為式 (L2) 中的 L_A 側的結合鍵 (*) 與式 (Ia-2) 中的 A_{21a} 及 A_{21b} 鍵結。

另外，於式 (Ia-3) 中的 L_{31} 及 L_{32} 表示式 (L2) 所表示的二價有機基的情況下，較佳為式 (L2) 中的 L_A 側的結合鍵 (*) 與式 (Ia-3) 中的 A_{31a} 及 A_{32} 鍵結。

【0259】 作為式 (Ia-4) 中的 L_{41} 所表示的三價有機基，並無特別限制，例如可列舉下述式 (L3) 所表示的三價有機基。

【0260】 [化 59]



【0261】 式 (L3) 中， L_B 表示三價烴環基或三價雜環基。*表示鍵結位置。

【0262】 所述烴環基可為芳香族烴環基，亦可為脂肪族烴環基。所述烴環基中包含的碳數較佳為 6~18，更佳為 6~14。所述雜環基可為芳香族雜環基，亦可為脂肪族雜環基。所述雜環基較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員

環。

作為 L_B ，其中較佳為三價烴環基，更佳為苯環基或金剛烷環基。苯環基或金剛烷環基可具有取代基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0263】 另外，式 (L3) 中， $L_{B1} \sim L_{B3}$ 各自獨立地表示單鍵或二價連結基。作為 $L_{B1} \sim L_{B3}$ 所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價脂肪族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環~10 員環，進而佳為 6 員環）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

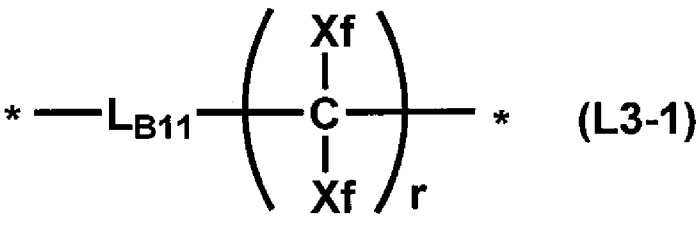
另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基、所述二價脂肪族雜環基、二價芳香族雜環基、及二價芳香族烴環基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

作為 $L_{B1} \sim L_{B3}$ 所表示的二價連結基，所述中較佳為 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、可具有取代基的伸烷基、及將該

些的多個組合而成的二價連結基。

【0264】 作為 $L_{B1} \sim L_{B3}$ 所表示的二價連結基，其中更佳為式 (L3-1) 所表示的二價連結基。

【0265】 [化 60]



【0266】 式 (L3-1) 中， L_{B11} 表示單鍵或二價連結基。

作為 L_{B11} 所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉：
-CO-、-O-、-SO-、-SO₂-、可具有取代基的伸烷基（較佳為碳數 1～6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子等。

r 表示 1～3 的整數。

Xf 與所述式 (L2) 中的 Xf 為相同含義，較佳態樣亦相同。

*表示鍵結位置。

【0267】 作為 $L_{B1} \sim L_{B3}$ 所表示的二價連結基，例如可列舉：

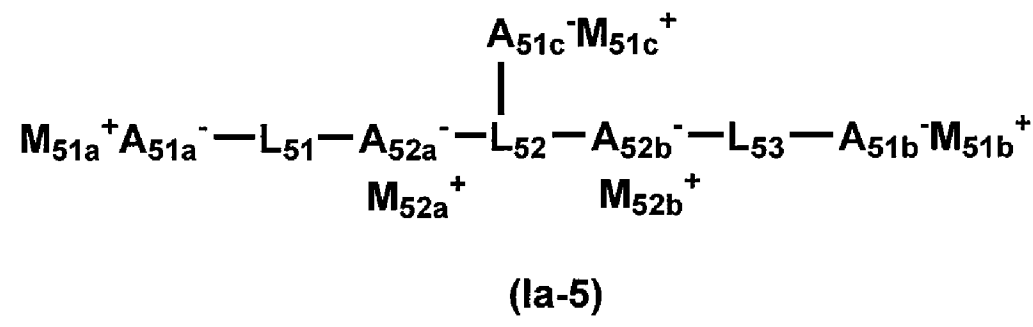
-O-、*-O-SO₂-CF₂-*、*-O-SO₂-CF₂-CF₂-*、*-O-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂-*、及*-COO-CH₂-CH₂-*等。

於式 (Ia-4) 中的 L_{41} 包含式 (L3-1) 所表示的二價有機基、且式 (L3-1) 所表示的二價有機基與 A_{42} -鍵結的情況下，較佳為式 (L3-1) 中明示的碳原子側的結合鍵 (*) 與式 (Ia-4) 中的 A_{42} -

鍵結。

【0268】 其次，對式（Ia-5）所表示的化合物進行說明。

【0269】 [化 61]



【0270】 式（Ia-5）中， A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 、及 A_{51c}^- 各自獨立地表示一價陰離子性官能基。此處，所謂 A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 、及 A_{51c}^- 所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_1^- 的一價基。作為 A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 、及 A_{51c}^- 所表示的一價陰離子性官能基，並無特別限制，例如可列舉選自由所述式（AX-1）～式（AX-3）所組成的群組中的一價陰離子性官能基等。

A_{52a}^- 及 A_{52b}^- 表示二價陰離子性官能基。此處， A_{52a}^- 及 A_{52b}^- 所表示的二價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_2^- 的二價基。作為 A_{22}^- 所表示的二價陰離子性官能基，例如可列舉選自由所述式（BX-8）～式（BX-11）所組成的群組中的二價陰離子性官能基等。

【0271】 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 、及 M_{52b}^+ 各自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，與所述 M_1^+ 為相同含義，較佳態樣亦相同。

L_{51} 及 L_{53} 各自獨立地表示二價有機基。作為 L_{51} 及 L_{53} 所表示

的二價有機基，與所述式（Ia-2）中的 L_{21} 及 L_{22} 為相同含義，較佳態樣亦相同。

L_{52} 表示三價有機基。作為 L_{52} 所表示的三價有機基，與所述式（Ia-4）中的 L_{41} 為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0272】 另外，所述式（Ia-5）中，於將 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 、及 M_{52b}^+ 所表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-5 中，源自 $A_{52a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 $a2-1$ 及源自 $A_{52b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 $a2-2$ 大於源自 $A_{51a}H$ 的酸解離常數 $a1-1$ 、源自 $A_{51b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 $a1-2$ 、及源自 $A_{51c}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 $a1-3$ 。再者，酸解離常數 $a1-1 \sim$ 酸解離常數 $a1-3$ 相當於所述酸解離常數 $a1$ ，酸解離常數 $a2-1$ 及酸解離常數 $a2-2$ 相當於所述酸解離常數 $a2$ 。

再者， A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 、及 A_{51c}^- 可相互相同亦可不同。另外， A_{52a}^- 及 A_{52b}^- 可相互相同亦可不同。另外， M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 、及 M_{52b}^+ 可相互相同亦可不同。

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

【0273】 ··化合物（II）

化合物（II）為如下化合物：具有兩個以上的所述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Z ，且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，所述酸包含兩個以上源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與所述結構部位 Z 。

結構部位 Z：能夠中和酸的非離子性的部位

【0274】 化合物 (II) 中，結構部位 X 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與所述化合物 (I) 中的結構部位 X 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0275】 所述化合物 (II) 中，將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PII 中，源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 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 的較佳範圍與所述化合物 PI 中的酸解離常數 a_1 相同。

再者，於化合物 (II) 例如為產生具有兩個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位與所述結構部位 Z 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」。於求出該化合物 PII 的酸解離常數的情況下，化合物 PII 為「具有一個 A_1^- 與一個 HA_1 的化合物」時的酸解離常數、以及「具有一個 A_1^- 與一個 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 。

【0276】 酸解離常數 a_1 藉由所述酸解離常數的測定方法求出。

所述化合物 PII 相當於對化合物 (II) 照射光化射線或放射線的情況下所產生的酸。

再者，所述兩個以上的結構部位 X 可各自相同亦可不同。另外，兩個以上的所述 A_1^- 、及兩個以上的所述 M_1^+ 可各自相同亦可不同。

【0277】 作為結構部位 Z 中能夠中和酸的非離子性的部位，並無特別限制，例如較佳為包含具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基的部位。

作為具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基，可列舉具有環狀聚醚等大環結構的官能基，或含有具有無助於 π 共軛的非共價電子對的氮原子的官能基等。所謂具有無助於 π 共軛的非共價電子對的氮原子例如為具有下述式所示的部分結構的氮原子。

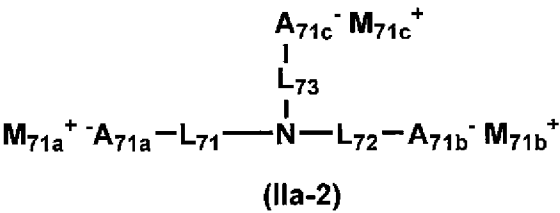
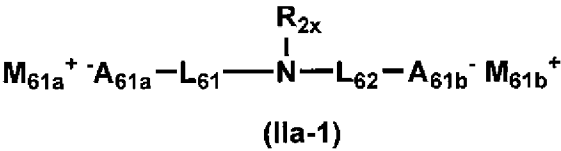
【0278】 [化 62]



【0279】 作為具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基的部分結構，例如可列舉：冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級胺結構～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構、及吡嗪結構等，其中較佳為一級胺結構～三級胺結構。

【0280】 作為化合物 (II)，並無特別限制，例如可列舉下述式 (IIa-1) 及下述式 (IIa-2) 所表示的化合物。

【0281】 [化 63]



【0282】 所述式（IIa-1）中， A_{61a} 及 A_{61b} 各自與所述式（Ia-1）中的 A_{11} 為相同含義，較佳態樣亦相同。另外， M_{61a}^{+} 及 M_{61b}^{+} 各自與所述式（Ia-1）中的 M_{11}^{+} 為相同含義，較佳態樣亦相同。

所述式（IIa-1）中， L_{61} 及 L_{62} 各自與所述式（Ia-1）中的 L_1 為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0283】 式（IIa-1）中， R_{2x} 表示一價有機基。作為 R_{2x} 所表示的一價有機基，並無特別限制，例如可列舉： $-\text{CH}_2-$ 可經選自由 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、及 $-\text{SO}_2-$ 所組成的群組中的一種或兩種以上的組合取代的烷基（較佳為碳數1～10。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、環烷基（較佳為碳數3～15）、或烯基（較佳為碳數2～6）等。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、及所述伸烯基可具有取代基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0284】 另外，所述式（IIa-1）中，於將 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，源自 A_{61a}H 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-7 及源自 A_{61b}H 所表示的酸性部位的

酸解離常數 a1-8 相當於所述酸解離常數 a1。

再者，所述式 (IIa-1) 中將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-1 相當於 $HA_{61a}-L_{61}-N(R_{2X})-L_{62}-A_{61b}H$ 。另外，化合物 PIIa-1、與藉由光化射線或放射線的照射而自式 (IIa-1) 所表示的化合物產生的酸相同。

另外， M_{61a}^+ 、 M_{61b}^+ 、 A_{61a}^- 、 A_{61b}^- 、 L_{61} 、 L_{62} 、及 R_{2X} 的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

【0285】 所述式 (IIa-2) 中， A_{71a}^- 、 A_{71b}^- 、及 A_{71c}^- 各自與所述式 (Ia-1) 中的 A_{11}^- 為相同含義，較佳態樣亦相同。另外， M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 、及 M_{71c}^+ 各自與所述式 (Ia-1) 中的 M_{11}^+ 為相同含義，較佳態樣亦相同。

所述式 (IIa-2) 中， L_{71} 、 L_{72} 、及 L_{73} 各自與所述式 (Ia-1) 中的 L_1 為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0286】 另外，所述式 (IIa-2) 中，於將 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，源自 $A_{71a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-9、源自 $A_{71b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-10、及源自 $A_{71c}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-11 相當於所述酸解離常數 a1。

再者，所述式 (IIa-2) 中於將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 、及 M_{71c}^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-2 中，相當於 $HA_{71a}-L_{71}-N(L_{73}-A_{71c}H)-L_{72}-A_{71b}H$ 。另外，化合物 PIIa-2 與藉由光化射線或放射線的照射而自式 (IIa-2) 所表示的化合物產

生的酸相同。

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

【0287】 另外，作為鎢鹽的光酸產生劑可為具有兩個以上的下述結構部位 X 且藉由光化射線或放射線的照射而產生源自下述結構部位 X 的兩個酸性部位的化合物。

結構部位 X ：包含陰離子部位 A_1^- 與陽離子部位 M_1^+ 且藉由光化射線或放射線的照射而形成 HA_1 所表示的酸性部位的結構部位

所述兩個以上的結構部位 X 可各自相同亦可不同。另外，兩個以上的所述 A_1^- 、及兩個以上的所述 M_1^+ 可各自相同亦可不同。

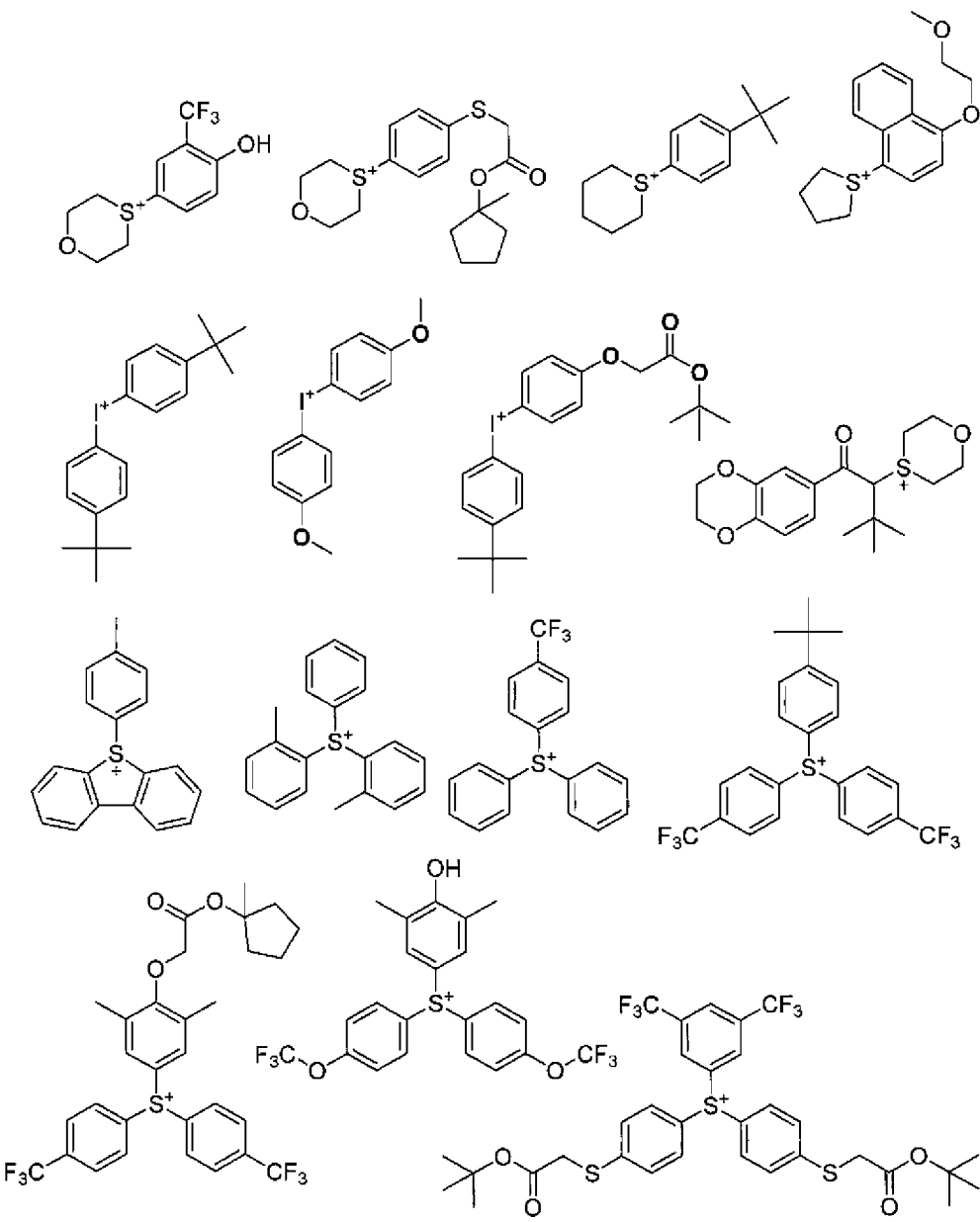
結構部位 X 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與所述化合物 (I) 中的結構部位 X 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0288】 可適宜組合以下所示的有機陽離子及其以外的部位來用作作為鎢鹽的光酸產生劑。

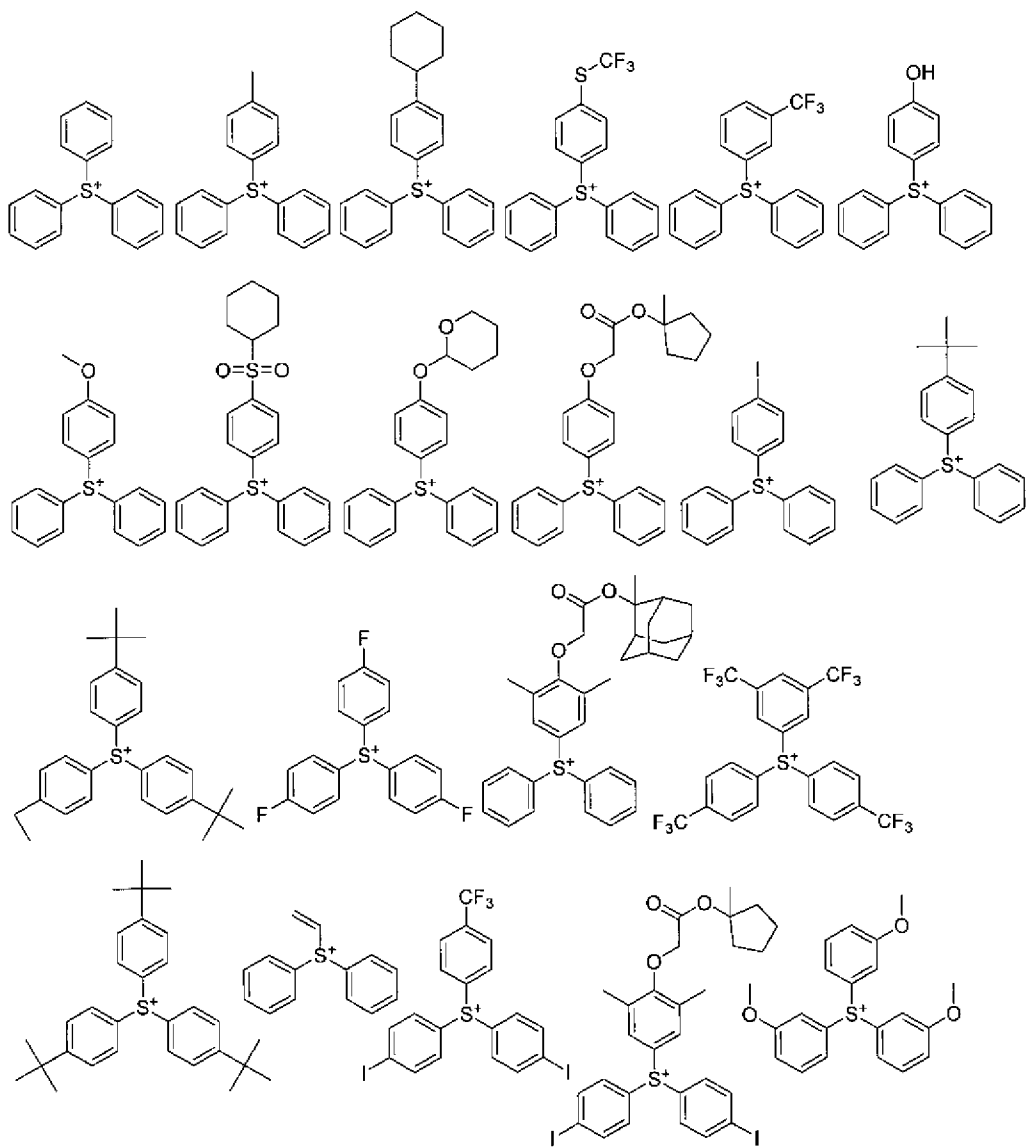
【0289】 首先，例示有機陽離子。

再者，作為有機陽離子，亦可使用對重複單元 (a) 例示的重複單元的陽離子部分。

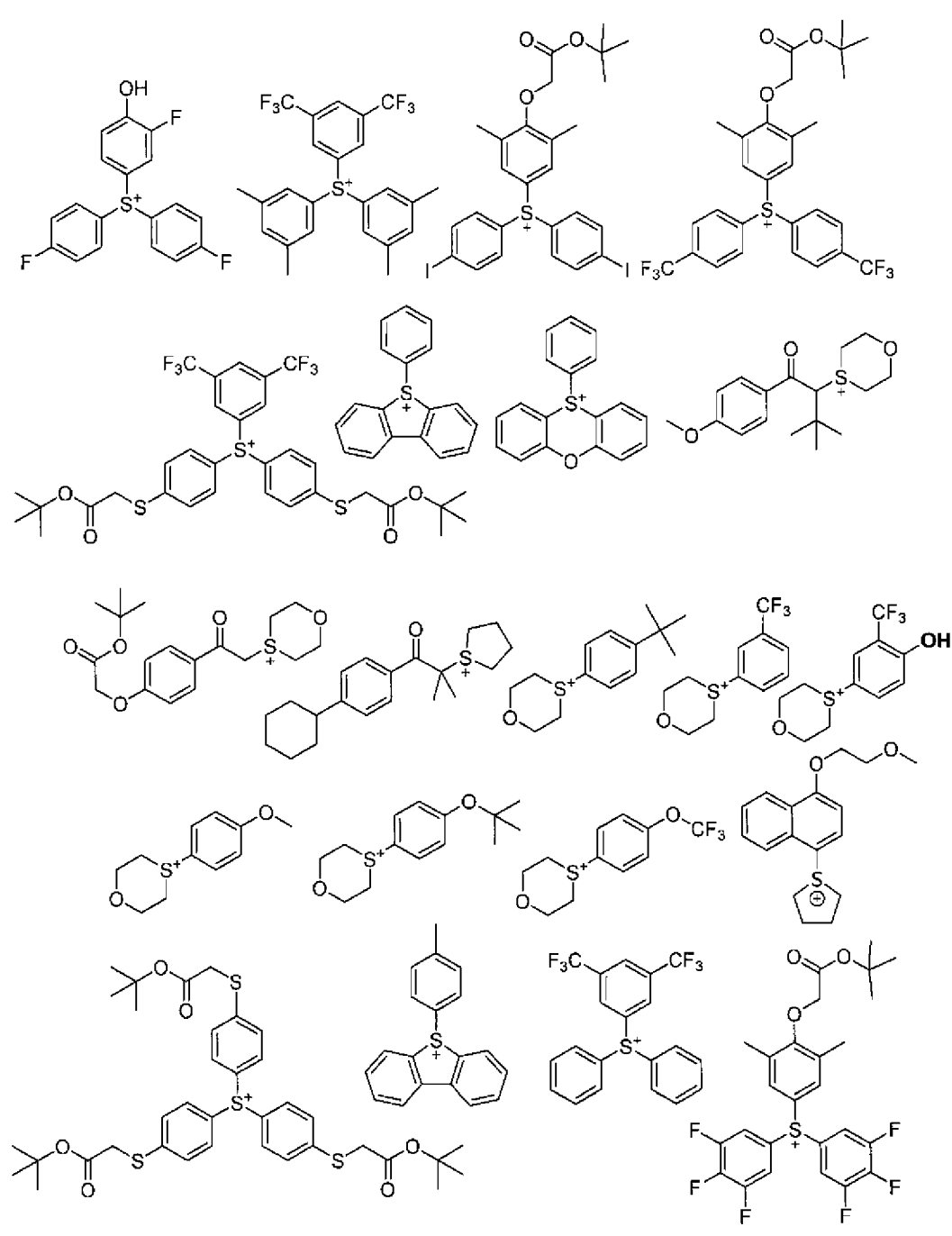
【0290】 [化 64]



【0291】 [化 65]



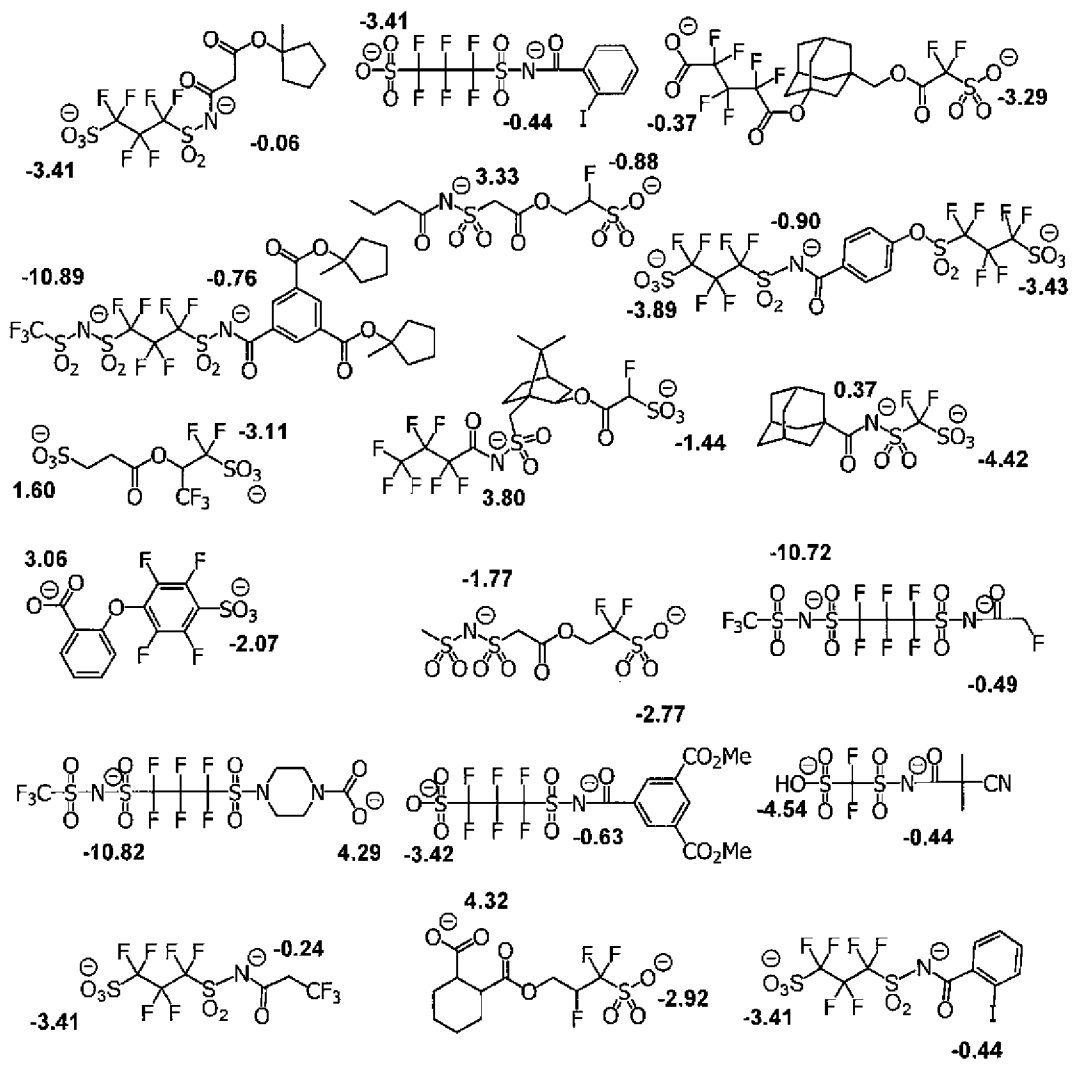
【0292】 [化 66]



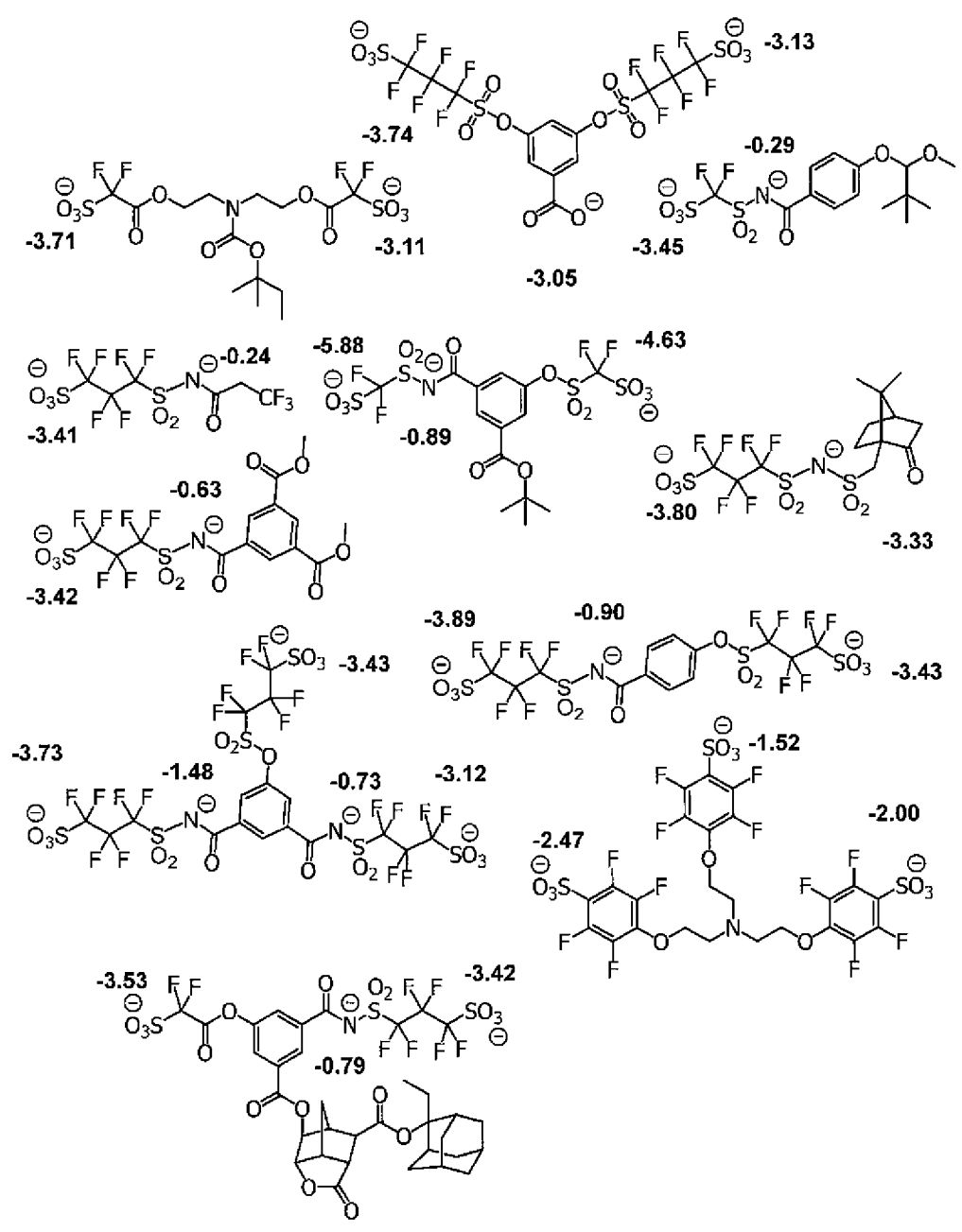
【0293】 其次，例示有機陽離子以外的部位（有機陰離子）。

以下的有機陰離子中的陰離子性官能基附近所示的數值為於各陰離子性官能基上鍵結有氫而成的酸基的 pKa。

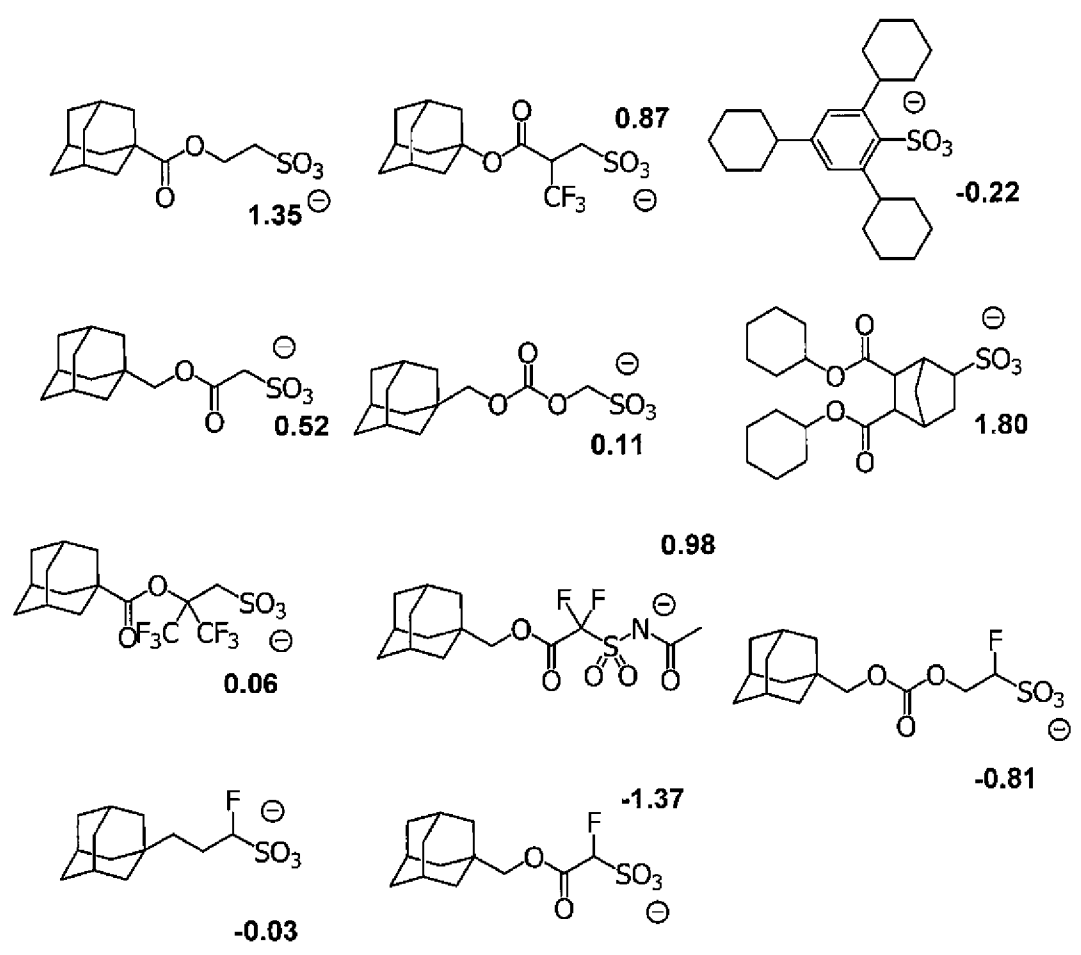
【0294】 [化 67]



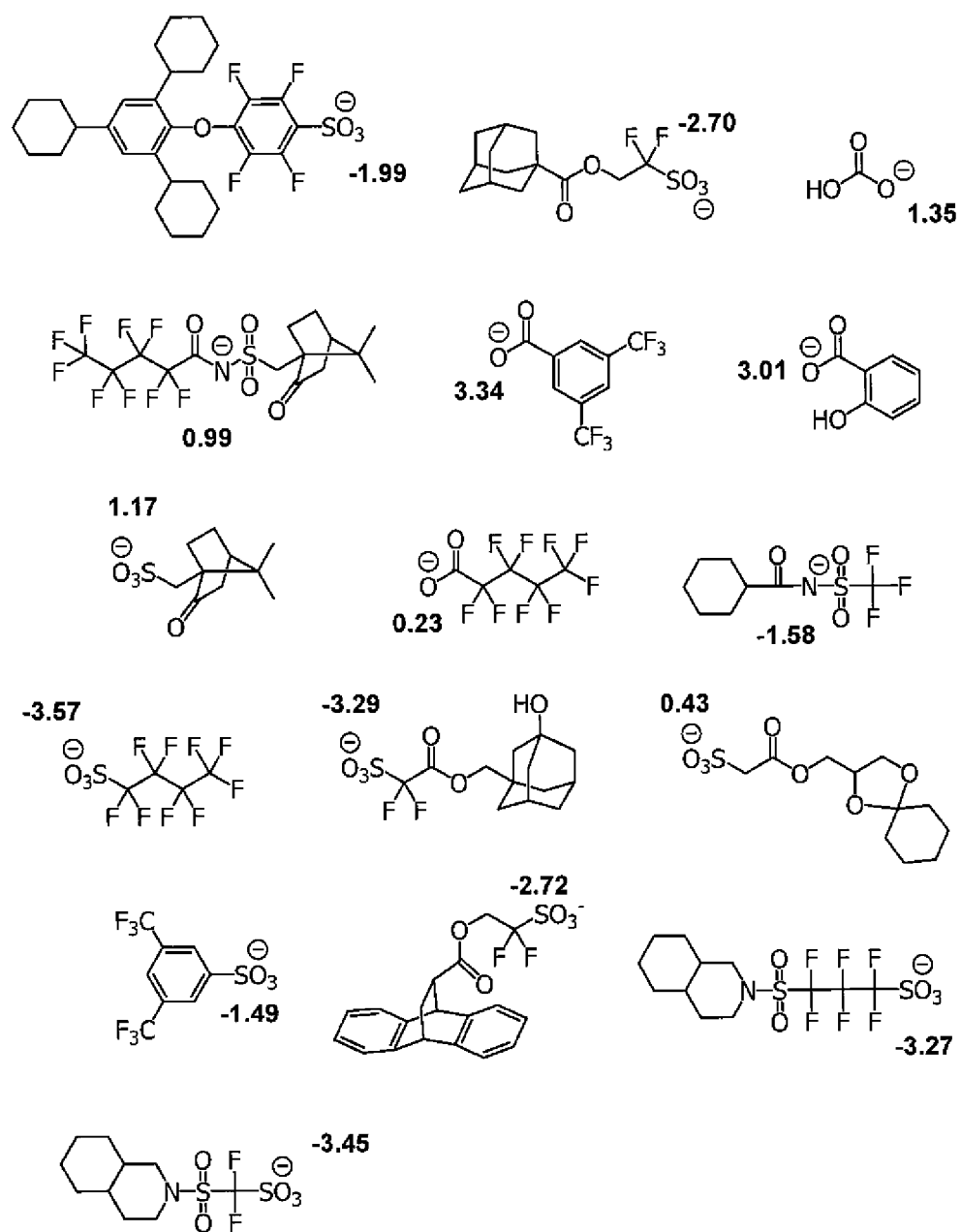
【0295】 [化 68]

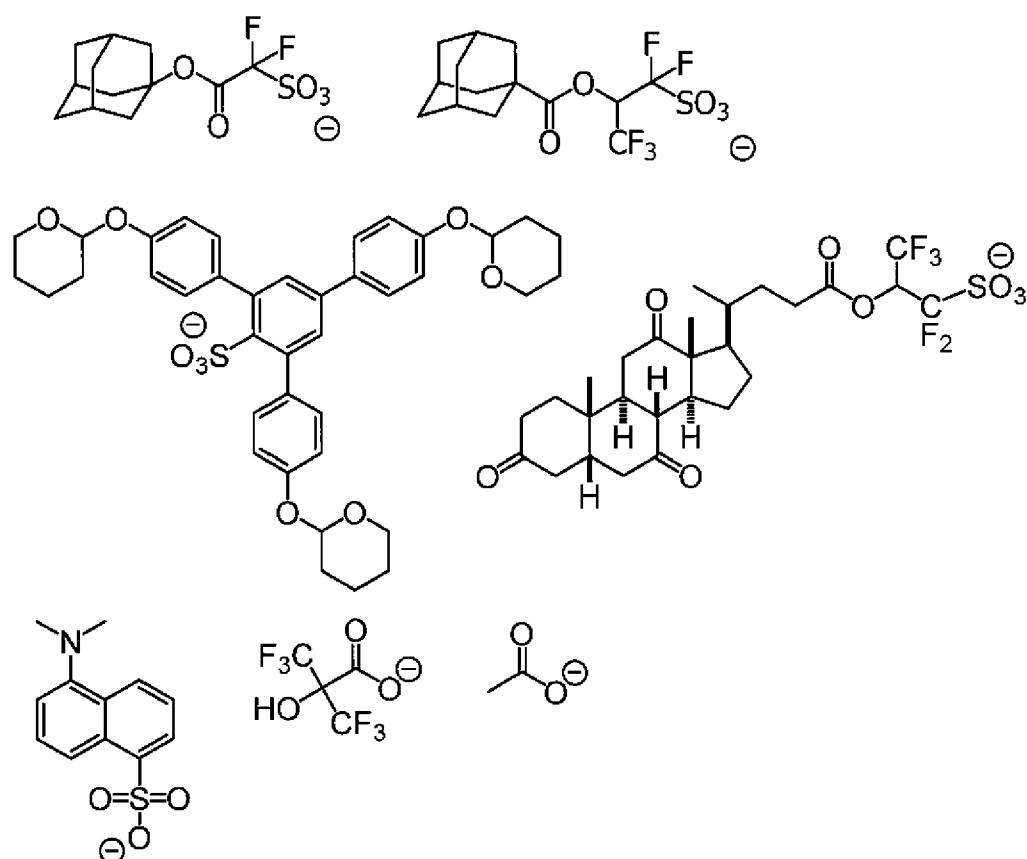


【0296】 [化 69]



【0297】 [化 70]





【0299】（作為分子內鹽的光酸產生劑）

作為分子內鹽的光酸產生劑較佳為具有磺酸根陰離子或羧酸根陰離子（較佳為芳香族磺酸根陰離子或芳香族羧酸根陰離子），亦較佳為進而具有銻陽離子或碘陽離子。

關於作為分子內鹽的光酸產生劑，例如可列舉化合物（ZbI）及化合物（ZbII）。

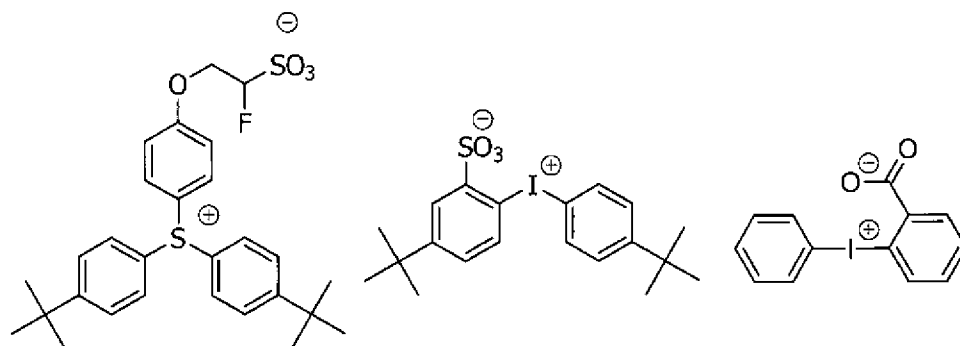
所述化合物（ZbI）是由新規定的通式表示如下情況的化合物，即所述通式（ZaI）中 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一個為具有包含 $-SO_3^-$ 或 $-COO^-$ 的基作為取代基的芳基。

所述化合物（ZbII）是由新規定的通式表示如下情況的化合物，即所述通式（ZaII）中 R^{204} 及 R^{205} 中的一個為具有包含 $-SO_3^-$ 或 $-COO^-$ 的基作為取代基的芳基。

所謂所述化合物 (ZbI) 及所述化合物 (ZbII) 中包含 $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$ 的基, 例如可列舉自有機陰離子的說明中所示的式 (AN) 所表示的有機陰離子中除去 W 而成的基 (「 $\text{AX}-[\text{C}(\text{Xf})(\text{Xf})]_o-[\text{C}(\text{R}_4)(\text{R}_5)]_p-(\text{L})_q-$ 」所表示的基)。

【0300】 例示作為分子內鹽的光酸產生劑。

【0301】 [化 72]



【0302】 另外, 作為光酸產生劑, 就抑制曝光中產生的酸向非曝光部擴散而使解析性更良好的方面而言, 較佳為藉由電子束或極紫外線的照射而產生體積 $130 \text{ \AA}^3$ 以上的大小的酸的化合物, 更佳為產生體積 $150 \text{ \AA}^3$ 以上的大小的酸的化合物。另外, 就感度或塗佈溶劑溶解性的觀點而言, 所述體積較佳為 $2000 \text{ \AA}^3$ 以下, 更佳為 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下。

$1 \text{ \AA}$ 為 $1 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

於本說明書中, 自光酸產生劑產生的酸的體積值是利用以下的方法而算出的值。

使用 Winmostar (X-Ability 公司製造的軟體) 附帶的 MOPAC7, 利用參數化模型編號 (Parameterized Model number 3, PM3) 法進行產生酸的結構最佳化。對於所獲得的最佳化結構,

使用 Winmostar (X-Ability 公司製造的軟體)，藉由非專利文獻 1 中記載的方法來算出凡得瓦 (Van der waals) 體積。

非專利文獻 1：分子表面積及體積計算程式的改良，長尾輝夫著，111 頁～120 頁，27 號，1993 年，函館高等專科學校紀要

【0303】 作為光酸產生劑，可引用日本專利特開 2014-41328 號公報的段落[0368]～段落[0377]、及日本專利特開 2013-228681 號公報的段落[0240]～段落[0262]（相對應的美國專利申請案公開第 2015/004533 號說明書的[0339]），並將該些內容併入至本申請案說明書中。

【0304】 光酸產生劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

於本發明的抗蝕劑組成物包含光酸產生劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，其含量較佳為超過 0 質量%且為 70 質量%以下，更佳為 0.1 質量%～45 質量%，進而佳為 0.5 質量%～35 質量%，特佳為 0.6 質量%～10 質量%。

於光酸產生劑包含後述的光降解性鹼化合物以外的光酸產生劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，其含量較佳為超過 0 質量%且為 70 質量%以下，更佳為 0.5 質量%～45 質量%，進而佳為 0.5 質量%～35 質量%，特佳為 0.6 質量%～10 質量%。

【0305】 〔酸擴散控制劑〕

本發明的抗蝕劑組成物可包含酸擴散控制劑。

酸擴散控制劑作為如下淬滅劑發揮作用：捕捉於曝光時自光酸產生劑等中產生的酸，並抑制由多餘的產生酸引起的未曝光部

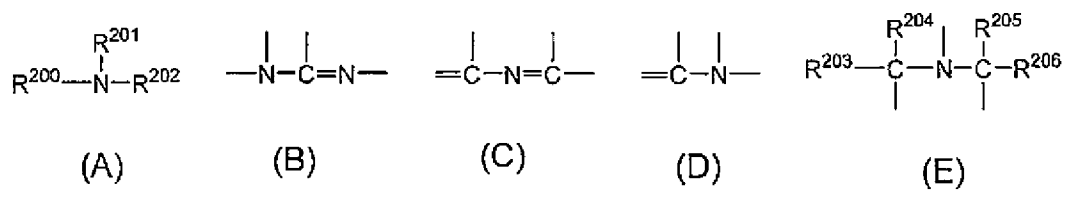
中的樹脂（A）的反應。

作為酸擴散控制劑，例如可列舉：鹼性化合物（DA）；具有氮原子且具有因酸的作用而脫離的基的低分子化合物（DD）；以及於陽離子部具有氮原子的鎘鹽化合物（DE）。

於本發明的組成物中，可適宜使用公知的酸擴散控制劑。例如可較佳地使用美國專利申請案公開 2016/0070167A1 號說明書的段落[0627]～段落[0664]、美國專利申請案公開 2015/0004544A1 號說明書的段落[0095]～段落[0187]、美國專利申請案公開 2016/0237190A1 號說明書的段落[0403]～段落[0423]、及美國專利申請案公開 2016/0274458A1 號說明書的段落[0259]～段落[0328]中所揭示的公知的化合物作為酸擴散控制劑。

【0306】 作為鹼性化合物（DA），較佳為具有下述通式（A）～通式（E）中任一者所表示的結構的化合物。

【0307】 [化 73]



【0308】 通式（A）中，R²⁰⁰、R²⁰¹、及 R²⁰² 各自獨立地表示氫原子、烷基（較佳為碳數 1～20）、環烷基（較佳為碳數 3～20）或芳基（碳數 6～20）。R²⁰¹ 與 R²⁰² 可相互鍵結而形成環。

通式（E）中，R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵、及 R²⁰⁶ 各自獨立地表示碳數 1～20 的烷基。

【0309】 通式 (A) 及通式 (E) 中的烷基可具有取代基亦可未經取代。

關於所述烷基，作為具有取代基的烷基，較佳為碳數 1~20 的胺基烷基、碳數 1~20 的羥基烷基、或碳數 1~20 的氰基烷基。

通式 (A) 及通式 (E) 中的烷基更佳為未經取代。

【0310】 鹼性化合物較佳為噻唑、苯並噻唑、咪唑、苯並咪唑、噁唑、苯並噁唑、胍、胺基吡咯啉、吡唑、吡唑啉、哌嗪、嗎啉、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、哌啶、苯胺、或具有該些結構的化合物，更佳為具有噻唑結構、苯並噻唑結構、咪唑結構、苯並咪唑結構、噁唑結構、苯並噁唑結構、二氮雜雙環結構、嗎啉結構、氫氧化鎘結構、鎘羧酸鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構、或吡啶結構的化合物、具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物、或者具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物等。

【0311】 具有氮原子且具有因酸的作用而脫離的基的低分子化合物 (DD) (以下，亦稱為「化合物 (DD)」) 較佳為具有因酸的作用而脫離的基的胺衍生物。

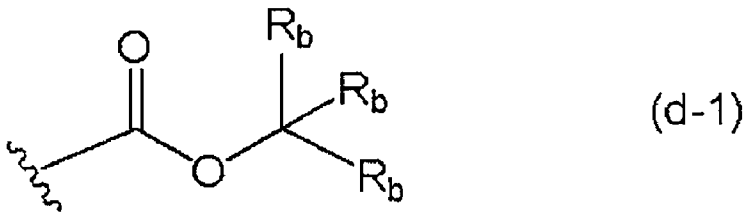
作為因酸的作用而脫離的基，較佳為縮醛基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、三級酯基、三級羥基、或半胺縮醛醚基，更佳為胺甲酸酯基、或半胺縮醛醚基。

化合物 (DD) 的分子量較佳為 100~1000，更佳為 100~700，進而佳為 100~500。

化合物 (DD) 可具有於氮原子上具有保護基的胺甲酸酯基。

作為構成胺甲酸酯基的保護基，例如可列舉下述通式（d-1）所表示的基。

【0312】 [化 74]



【0313】 通式（d-1）中，

Rb 各自獨立地表示氫原子、烷基（較佳為碳數 1～10）、環烷基（較佳為碳數 3～30）、芳基（較佳為碳數 3～30）、芳烷基（較佳為碳數 1～10）、或烷氧基烷基（較佳為碳數 1～10）。兩個 Rb 可相互鍵結而形成環。

Rb 表示的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基各自獨立地可經羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基、側氧基等官能基、烷氧基、或鹵素原子取代。關於 Rb 表示的烷氧基烷基亦相同。

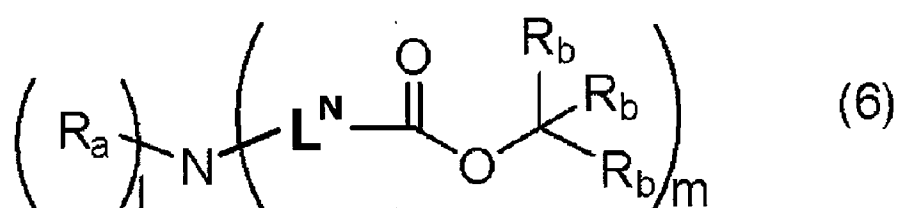
【0314】 Rb 較佳為直鏈狀或分支鏈狀的烷基、環烷基、或者芳基，更佳為直鏈狀或分支鏈狀的烷基、或者環烷基。

作為兩個 Rb 相互鍵結而形成的環，可列舉脂環式烴、芳香族烴、雜環式烴及其衍生物等。

作為通式（d-1）所表示的基的具體的結構，可列舉美國專利公報 US2012/0135348A1 號說明書的段落[0466]中所揭示的結構，但並不限定於此。

【0315】 化合物（DD）較佳為具有下述通式（6）所表示的結構。

【0316】 [化 75]



【0317】 通式 (6) 中，

l 表示 0~2 的整數，m 表示 1~3 的整數，滿足 l+m=3。

R_a 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基。當 l 為 2 時，兩個 R_a 可相同亦可不同，兩個 R_a 可相互連結而與式中的氮原子一起形成雜環。該雜環中亦可包含式中的氮原子以外的雜原子。

L^N 表示單鍵或二價連結基。所述二價連結基較佳為伸烷基（可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，碳數例如為 1~6）。

R_b 與所述通式 (d-1) 中的 R_b 為相同含義，較佳例亦相同。

通式 (6) 中，作為 R_a 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基各自獨立地可經與關於可取代有作為 R_b 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基的基而所述的基相同的基取代。

【0318】 作為所述 R_a 中的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基（這些基可經所述基取代）的具體例，可列舉與關於 R_b 而所述的具體例相同的基。

作為本發明中的特佳的化合物 (DD) 的具體例，可列舉美國專利申請案公開 2012/0135348A1 號說明書的段落[0475]中所揭示的化合物，但並不限定於此。

【0319】 於陽離子部具有氮原子的鎘鹽化合物 (DE) (以下，亦

稱為「化合物 (DE)」) 較佳為不相當於光酸產生劑的成分。

化合物 (DE) 較佳為具有於陽離子部包含氮原子的鹼性部位的化合物。鹼性部位較佳為胺基，更佳為含氮芳香環基 (吡啶環基等)、或脂肪族胺基。

所述含氮芳香環基是具有一個以上 (例如一個～三個) 氮原子作為環員原子的芳香環基，可為單環亦可為多環，環員原子數例如為 5～15，可具有氮原子以外的雜原子亦可不具有。作為所述含氮芳香環基，例如可列舉吡啶環基。

鹼性部位中的氮原子所鄰接的原子進而佳為全部為氫原子或碳原子。另外，就提高鹼性的觀點而言，較佳為吸電子性官能基 (羰基、磺醯基、氰基、及鹵素原子等) 不直接鍵結於氮原子。

化合物 (DE) 的陽離子部較佳為四級銨陽離子。

作為四級銨陽離子，可列舉下述式 (ZaIII) 所表示的陽離子。



式中， R^{CA} 表示烷基。所述烷基可具有的取代基較佳為羥基或苯基。四個 R^{CA} 可相互相同亦可不同。

作為 R^{CA} 所表示的烷基，較佳為碳數 1～6 的烷基。

作為 R^{CA} 所表示的烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、2-羥基乙基、或苄基，更佳為甲基、乙基、丙基、丁基、或 2-羥基乙基，進而佳為甲基、乙基、或 2-羥基乙基。

其中，化合物 (DE) 較佳為具有所述四級銨陽離子作為陽離子部、具有 OH^- 作為陰離子部的氫氧化銨。

作為化合物（DE）的較佳的具體例，可列舉美國專利申請案公開 2015/0309408A1 號說明書的段落[0203]中所揭示的化合物，但並不限定於此。

【0320】 作為酸擴散控制劑，只要相當於本發明的抗蝕劑組成物中的酸擴散控制劑，則亦可使用國際公開第 2018/193954 號的段落[0204]～段落[0206]中記載的化合物。

【0321】 另外，所述用作光酸產生劑的化合物亦可兼作酸擴散控制劑。

將兼作酸擴散控制劑的光酸產生劑亦稱為光降解性鹼化合物。

作為光降解性鹼化合物，例如可列舉作為鎘鹽且陰離子是所述通式（d1-1）～通式（d1-3）所表示的陰離子的光酸產生劑。

作為光降解性鹼化合物，例如亦可列舉作為分子內鹽且具有羧酸根陰離子的光酸產生劑（例如，所述化合物（ZbII）是由新規定的通式表示如下情況的化合物，即所述通式（ZaII）中 R^{204} 及 R^{205} 中的一個為具有包含 $-COO^-$ 的基作為取代基的芳基）。

抗蝕劑組成物較佳為包含光降解性鹼化合物。即光酸產生劑及/或酸擴散控制劑的至少一部分亦較佳為光降解性鹼化合物。

相對於酸擴散控制劑的總質量，光降解性鹼化合物的含量較佳為 10 質量%～100 質量%，更佳為 60 質量%～100 質量%，進而佳為 90 質量%～100 質量%。

相對於光酸產生劑的總質量，光降解性鹼化合物的含量較佳

為 5 質量%～100 質量%，更佳為 20 質量%～100 質量%，進而佳為 40 質量%～100 質量%。

【0322】 酸擴散控制劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，酸擴散控制劑的含量較佳為 0.01 質量%～30 質量%，更佳為 0.1 質量%～20 質量%，進而佳為 0.5 質量%～15 質量%。

於酸擴散控制劑包含光降解性鹼化合物以外的酸擴散控制劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，其含量較佳為 0.01 質量%～30 質量%，更佳為 0.05 質量%～20 質量%，進而佳為 0.1 質量%～15 質量%，特佳為 0.2 質量%～5 質量%。

於抗蝕劑組成物包含光降解性鹼化合物的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，其含量較佳為 0.01 質量%～30 質量%，更佳為 0.1 質量%～20 質量%，進而佳為 0.5 質量%～15 質量%，特佳為 0.6 質量%～10 質量%。

【0323】 〔界面活性劑〕

抗蝕劑組成物可包含界面活性劑。若包含界面活性劑，則可形成密接性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如可使用國際公開第 2018/19395 號公報的段落[0218]及段落[0219]中所揭示的界面活性劑。

於抗蝕劑組成物包含界面活性劑的情況下，相對於組成物的

總固體成分，其含量較佳為 0.0001 質量%～2 質量%，更佳為 0.0005 質量%～1 質量%。

界面活性劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。於使用兩種以上的情況下，較佳為其合計含量為所述較佳含量的範圍內。

【0324】 〔溶劑〕

抗蝕劑組成物可包含溶劑。

溶劑較佳為包含（M1）丙二醇單烷基醚羧酸酯、以及（M2）中的至少一者，所述（M2）為選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯、及碳酸仲烷基酯所組成的群組中的至少一種。再者，該溶劑可進而包含成分（M1）及成分（M2）以外的成分。

【0325】 本發明者等人發現，若將此種溶劑與所述樹脂組合使用，則組成物的塗佈性提高，並且可形成顯影缺陷數少的圖案。其原因雖未必明確，但本發明者等人認為其原因在於，該些溶劑由於所述樹脂的溶解性、沸點及黏度的平衡良好，因此可抑制組成物膜的膜厚不均及旋塗中的析出物的產生等。

成分（M1）及成分（M2）的詳情記載於國際公開第 2020/004306 號公報的段落[0218]～段落[0226]中。

【0326】 於溶劑進而包含成分（M1）及成分（M2）以外的成分的情況下，相對於溶劑的總量，成分（M1）及成分（M2）以外的成分的含量較佳為 5 質量%～30 質量%。

【0327】 溶劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

抗蝕劑組成物中的溶劑的含量較佳為設定為固體成分濃度成為 30 質量%以下，更佳為設定為 10 質量%以下，進而佳為設定為 2 質量%以下。作為其下限值，較佳為設定為 0.05 質量%以上，更佳為設定為 0.1 質量%以上，進而佳為設定為 0.5 質量%以上。

如此，可進一步提高抗蝕劑組成物的塗佈性。

換言之，相對於抗蝕劑組成物的總質量，抗蝕劑組成物中的溶劑的含量較佳為 70 質量%～99.95 質量%，更佳為 90 質量%～99.9 質量%。進而佳為 98 質量%～99.5 質量%。

【0328】〔其他添加劑〕

抗蝕劑組成物可進而包含不相當於樹脂(A)的其他樹脂(疏水性樹脂等)、溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑、及/或促進相對於顯影液的溶解性的化合物(包含羧酸基的脂環族或脂肪族化合物)。

【0329】 抗蝕劑組成物可進而包含溶解抑制化合物。此處所謂「溶解抑制化合物」是指因酸的作用發生分解而於有機系顯影液中的溶解度減少的分子量 3000 以下的化合物。

【0330】 本發明的抗蝕劑組成物亦可較佳地用作 EUV 曝光用感光性組成物或電子束曝光用感光性組成物。

【0331】 EUV 光及電子束中光子數隨機分散的「光子散粒雜訊」的影響大，容易導致 LWR 的惡化及橋缺陷。為了減少光子散粒雜訊，有增大曝光量來增加入射光子數的方法，但難以與高感度化的要求處於折衷(trade-off)。

於利用下述式（1）求出的 A 值高的情況下，由抗蝕劑組成物形成的抗蝕劑膜的 EUV 及電子束的吸收效率變高，對於減少光子散粒雜訊而言有效。A 值表示抗蝕劑膜的質量比例的 EUV 及電子束的吸收效率。

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

A 值較佳為 0.120 以上。上限並無特別限制，於 A 值過大的情況下，抗蝕劑膜的 EUV 及電子束透過率降低，抗蝕劑膜中的光學像輪廓劣化，結果難以獲得良好的圖案形狀，因此較佳為 0.240 以下，更佳為 0.220 以下。

【0332】再者，式（1）中[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[C]表示源自總固體成分的碳原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[N]表示源自總固體成分的氮原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[O]表示源自總固體成分的氧原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[F]表示源自總固體成分的氟原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[S]表示源自總固體成分的硫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中

的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[I]表示源自總固體成分的碘原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率。

例如，於抗蝕劑組成物包含樹脂（A）、鹼性化合物、及溶劑的情況下，所述樹脂（A）及所述鹼性化合物相當於固體成分。即，所謂總固體成分的全部原子相當於源自所述樹脂（A）的全部原子、及源自所述鹼性化合物的全部原子的合計。例如，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於總固體成分的全部原子的莫耳比率，若基於所述例進行說明，則[H]表示源自所述樹脂（A）的氫原子、及源自所述鹼性化合物的氫原子的合計相對於源自所述樹脂（A）的全部原子、及源自所述鹼性化合物的全部原子的合計的莫耳比率。

【0333】 於抗蝕劑組成物中的總固體成分的結構成分的結構、及含量已知的情況下，A 值的算出可計算所含有的原子數比來算出。另外，即便於結構成分未知的情況下，對於使抗蝕劑組成物的溶劑成分蒸發而獲得的抗蝕劑膜，亦可利用元素分析等解析方法來算出結構原子數比。

【0334】〔抗蝕劑膜、圖案形成方法〕

使用所述抗蝕劑組成物的圖案形成方法的程序並無特別限制，但較佳為包括以下步驟。

步驟 1：使用抗蝕劑組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟

步驟 2：對抗蝕劑膜進行曝光的步驟

步驟 3：使用顯影液對經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟

再者，更佳為於所述步驟 3 中使用鹼顯影液作為顯影液，將所述圖案形成方法作為正型圖案形成方法來實施。

以下，對所述各步驟的程序進行詳述。

【0335】 <步驟 1：抗蝕劑膜形成步驟>

步驟 1 是使用抗蝕劑組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟。

抗蝕劑組成物的定義如所述般。

【0336】 作為使用抗蝕劑組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的方法，例如可列舉於基板上塗佈抗蝕劑組成物的方法。

再者，較佳為於塗佈前視需要對抗蝕劑組成物進行過濾器過濾。過濾器的細孔徑較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下，進而佳為 $0.03\ \mu\text{m}$ 以下。另外，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0337】 抗蝕劑組成物可藉由旋轉器或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈於積體電路元件的製造中所使用的基板（例：矽、二氧化矽被覆）上。塗佈方法較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。使用旋轉器進行旋轉塗佈時的轉速較佳為 $1000\ \text{rpm} \sim 3000\ \text{rpm}$ 。

可於抗蝕劑組成物的塗佈後，對基板進行乾燥而形成抗蝕劑膜。再者，視需要可於抗蝕劑膜的下層形成各種基底膜（無機膜、有機膜、防反射膜）。

【0338】 作為乾燥方法，例如可列舉進行加熱而乾燥的方法。加

熱可藉由通常的曝光機、及/或顯影機所包括的機構實施，亦可使用加熱板等實施。加熱溫度較佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ，進而佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。加熱時間較佳為 30 秒 $\sim$ 1000 秒，更佳為 60 秒 $\sim$ 800 秒，進而佳為 60 秒 $\sim$ 600 秒。

【0339】 抗蝕劑膜的膜厚並無特別限制，就可形成更高精度的微細圖案的方面而言，較佳為 10 nm $\sim$ 120 nm。其中，於設為 EUV 曝光或電子束曝光的情況下，作為抗蝕劑膜的膜厚，更佳為 10 nm $\sim$ 65 nm，進而佳為 15 nm $\sim$ 50 nm。

【0340】 再者，可於抗蝕劑膜的上層使用頂塗層組成物而形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為與抗蝕劑膜不混合，進而可均勻地塗佈於抗蝕劑膜上層。頂塗層並無特別限定，可藉由先前公知的方法形成先前公知的頂塗層，例如可基於日本專利特開 2014-059543 號公報的段落[0072] $\sim$ 段落[0082]的記載而形成頂塗層。

例如，較佳為於抗蝕劑膜上形成包含如日本專利特開 2013-61648 號公報中記載的鹼性化合物的頂塗層。頂塗層可包含的鹼性化合物的具體的例子可列舉抗蝕劑組成物可包含的鹼性化合物。

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

【0341】 <步驟 2：曝光步驟>

步驟 2 是對抗蝕劑膜進行曝光的步驟。

作為曝光的方法，可列舉經由規定的遮罩對所形成的抗蝕劑膜照射光化射線或放射線的方法。

作為光化射線或放射線，可列舉：紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 射線、及電子束，可列舉較佳為 250 nm 以下、更佳為 220 nm 以下、特佳為 1 nm～200 nm 的波長的遠紫外光，具體而言可列舉 KrF 準分子雷射（波長 248 nm）、ArF 準分子雷射（波長 193 nm）、F₂ 準分子雷射（波長 157 nm）、EUV（波長 13 nm）、X 射線、及電子束。

其中，用於曝光中的光化射線或放射線較佳為 EUV 或電子束。

【0342】 較佳為於曝光後、進行顯影前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤促進曝光部的反應，感度及圖案形狀變得更良好。

加熱溫度較佳為 80℃～150℃，更佳為 80℃～140℃，進而佳為 80℃～130℃。

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

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所包括的機構實施，亦可使用加熱板等進行。

該步驟亦稱為曝光後烘烤（PEB：Post Exposure Bake）。

【0343】 <步驟 3：顯影步驟>

步驟 3 是使用顯影液對經曝光的抗蝕劑膜進行顯影而形成圖

案的步驟。

顯影液可為鹼顯影液，亦可為含有有機溶劑的顯影液（以下，亦稱為有機系顯影液），較佳為鹼顯影液。

於使用鹼顯影液作為顯影液的情況下，通常可形成正型圖案。於使用有機系顯影液作為顯影液的情況下，通常可形成負型圖案。

【0344】 作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止固定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；以及一面以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）。

另外，亦可於進行顯影的步驟之後，實施一面置換為其他溶劑一面停止顯影的步驟。

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

顯影液的溫度較佳為 0℃～50℃，更佳為 15℃～35℃。

【0345】 鹼顯影液較佳為使用包含鹼的鹼性水溶液。鹼性水溶液的種類並無特別限制，例如可列舉包含以氫氧化四甲基銨為代表的四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺、或環狀胺等的鹼性水溶液。其中，鹼顯影液較佳為以氫氧化四甲基銨（tetramethyl ammonium hydroxide，TMAH）為代表的四級銨鹽的

水溶液。鹼顯影液中亦可添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼顯影液的鹼濃度通常為 0.1 質量%~20 質量%。另外，鹼顯影液的 pH 通常為 10.0~15.0。鹼顯影液的水的含量較佳為 51 質量%~99.95 質量%。

【0346】 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。

【0347】 所述溶劑可混合多種，亦可與所述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體的含水率較佳為未滿 50 質量%，更佳為未滿 20 質量%，進而佳為未滿 10 質量%，特佳為實質上不含有水分。

相對於顯影液的總量，有機溶劑相對於有機系顯影液的含量較佳為 50 質量%~100 質量%，更佳為 80 質量%~100 質量%，進而佳為 90 質量%~100 質量%以下，特佳為 95 質量%~100 質量%以下。

【0348】 <其他步驟>

所述圖案形成方法較佳為於步驟 3 之後包括使用淋洗液進行清洗的步驟。

【0349】 作為使用鹼顯影液進行顯影的步驟之後的淋洗步驟中使用的淋洗液，例如可列舉純水。再者，亦可於純水中添加適量的界面活性劑。

亦可於淋洗液中添加適量的界面活性劑。

【0350】 使用有機系顯影液的顯影步驟之後的淋洗步驟中使用

的淋洗液只要不溶解圖案，則並無特別限制，可使用包含一般的有機溶劑的溶液。淋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、醃胺系溶劑、及醚系溶劑所組成的群組中的至少一種有機溶劑的淋洗液。

【0351】 淋洗步驟的方法並無特別限定，例如可列舉：朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出淋洗液的方法（旋轉塗佈法）、使基板於充滿淋洗液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）、以及對基板表面噴霧淋洗液的方法（噴霧法）等。

另外，本發明的圖案形成方法亦可於淋洗步驟之後包括加熱步驟（Post Bake）。藉由該步驟，利用烘烤去除殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及淋洗液。另外，藉由該步驟，亦具有形成抗蝕劑圖案且改善圖案的表面粗糙度的效果。淋洗步驟之後的加熱步驟通常於 $40^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ （較佳為 $90^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ）下進行通常 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0352】 另外，亦可將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。即，亦可將步驟 3 中形成的圖案作為遮罩，對基板（或底層膜及基板）進行加工而於基板形成圖案。

基板（或底層膜及基板）的加工方法並無特別限定，較佳為藉由將步驟 3 中形成的圖案作為遮罩對基板（或底層膜及基板）進行乾式蝕刻而於基板形成圖案的方法。乾式蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0353】 抗蝕劑組成物、及本發明的圖案形成方法中所使用的各

種材料（例如，溶劑、顯影液、淋洗液、防反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等）較佳為不包含金屬等雜質。該些材料中包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，進而佳為 100 質量 ppt 以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。此處，作為金屬雜質，例如可列舉：Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及 Zn 等。

【0354】 作為自各種材料中去除金屬等雜質的方法，例如可列舉使用過濾器的過濾。使用過濾器的過濾的詳情記載於國際公開第 2020/004306 號公報的段落[0321]中。

【0355】 另外，作為減少各種材料中包含的金屬等雜質的方法，例如可列舉以下方法等：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、以及利用鐵氟龍（Teflon）（註冊商標）對裝置內進行加襯等且在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾的方法。

【0356】 除了過濾器過濾以外，亦可利用吸附材進行雜質的去除，亦可將過濾器過濾與吸附材組合使用。作為吸附材，可使用公知的吸附材，例如可使用矽膠及沸石等無機系吸附材、以及活性碳等有機系吸附材。為了減少所述各種材料中包含的金屬等雜質，必須防止製造步驟中的金屬雜質的混入。可測定用於清洗製造裝置的清洗液中包含的金屬成分的含量來確認是否自製造裝置中充分地去除了金屬雜質。使用後的清洗液中包含的金屬成分的

含量較佳為 100 質量 ppt (兆分之一 (parts per trillion)) 以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進而佳為 1 質量 ppt 以下。

【0357】 為了防止伴隨著靜電的帶電、接下來產生的靜電放電引起的藥液配管及各種部件 (過濾器、O 型環、管等) 的故障，亦可於淋洗液等有機系處理液中添加導電性的化合物。導電性的化合物並無特別限制，例如可列舉甲醇。添加量並無特別限制，就維持較佳的顯影特性或淋洗特性的方面而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

作為藥液配管，例如可使用經 SUS (不鏽鋼)、或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) 被膜的各種配管。關於過濾器及 O 型環，亦同樣地可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)。

【0358】 [電子器件的製造方法]

另外，本發明亦有關於一種包含所述圖案形成方法 (較佳為正型圖案的形成方法) 的電子器件的製造方法、以及藉由所述製造方法製造的電子器件。

本發明的電子器件可較佳地搭載於電氣電子機器 (家電、辦公自動化 (Office Automation , OA)、媒體相關機器、光學用機器及通訊機器等) 中。

[實施例]

【0359】 以下基於實施例來對本發明進一步進行詳細說明。以下

的實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容、及處理程序等只要不脫離本發明的主旨，則可適宜變更。因此，本發明的範圍不應由以下所示的實施例來限定性地解釋。

【0360】〔感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）的各種成分〕

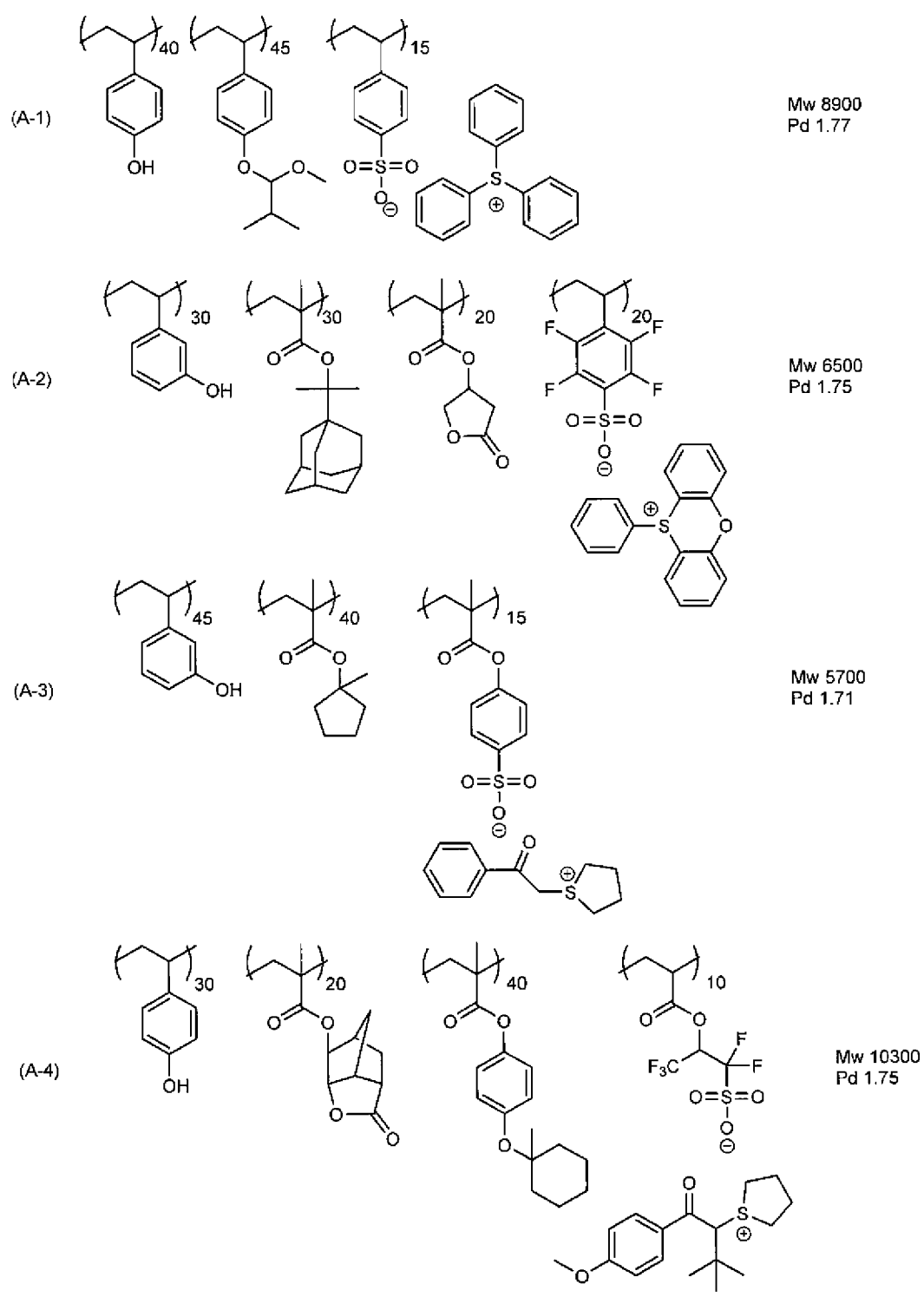
以下說明供於實施例的試驗的抗蝕劑組成物中包含的成分。

【0361】〔樹脂〕

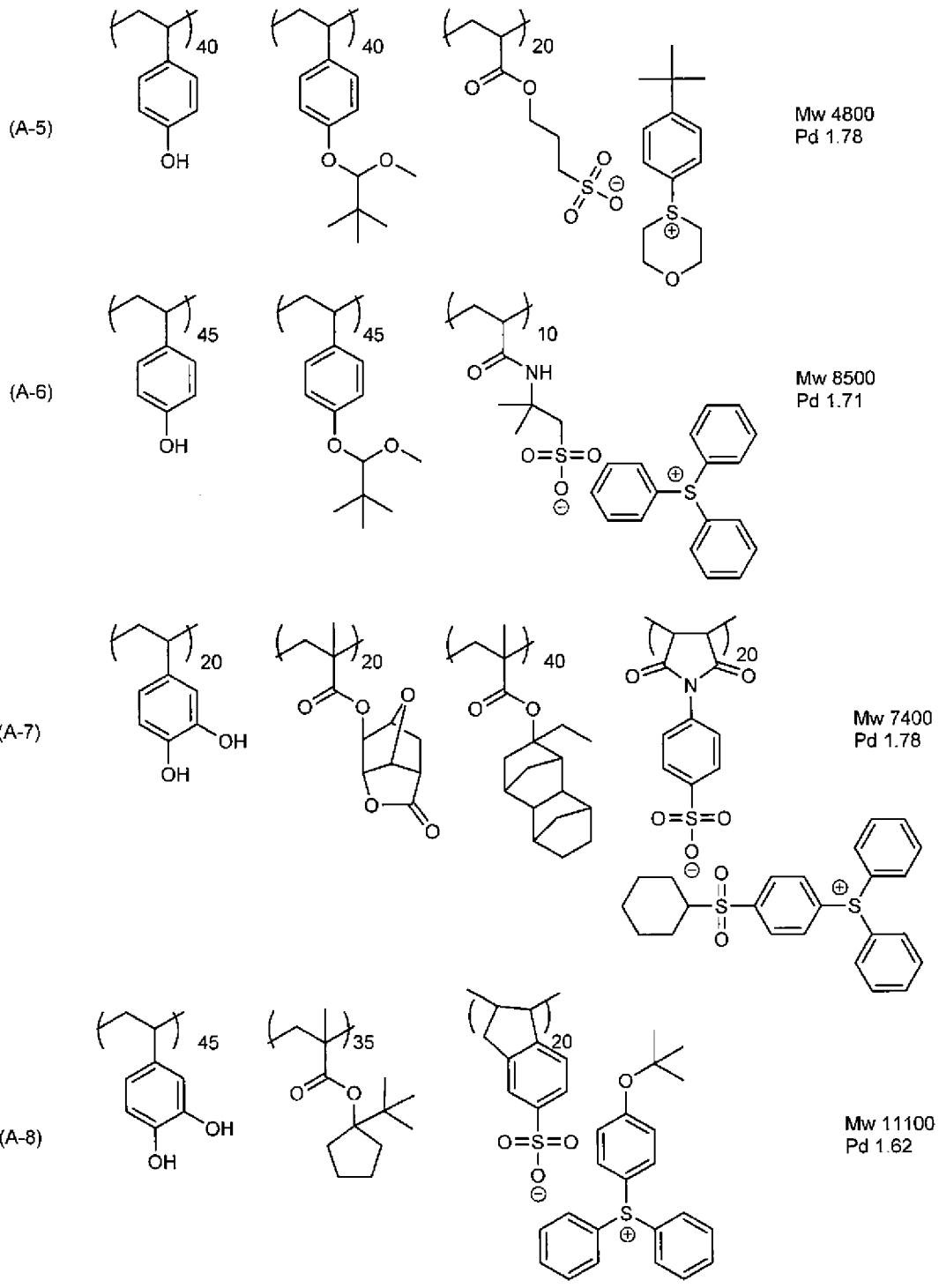
關於抗蝕劑組成物的製備中使用的樹脂，下述示出樹脂具有的重複單元的種類及其莫耳比率、樹脂的重量平均分子量（ M_w ）、及樹脂的分散度（ $Pd (M_w/M_n)$ ）。

再者，下述表中所示的各樹脂依照後述的樹脂 A-1 的合成方法（合成例 1）來合成。

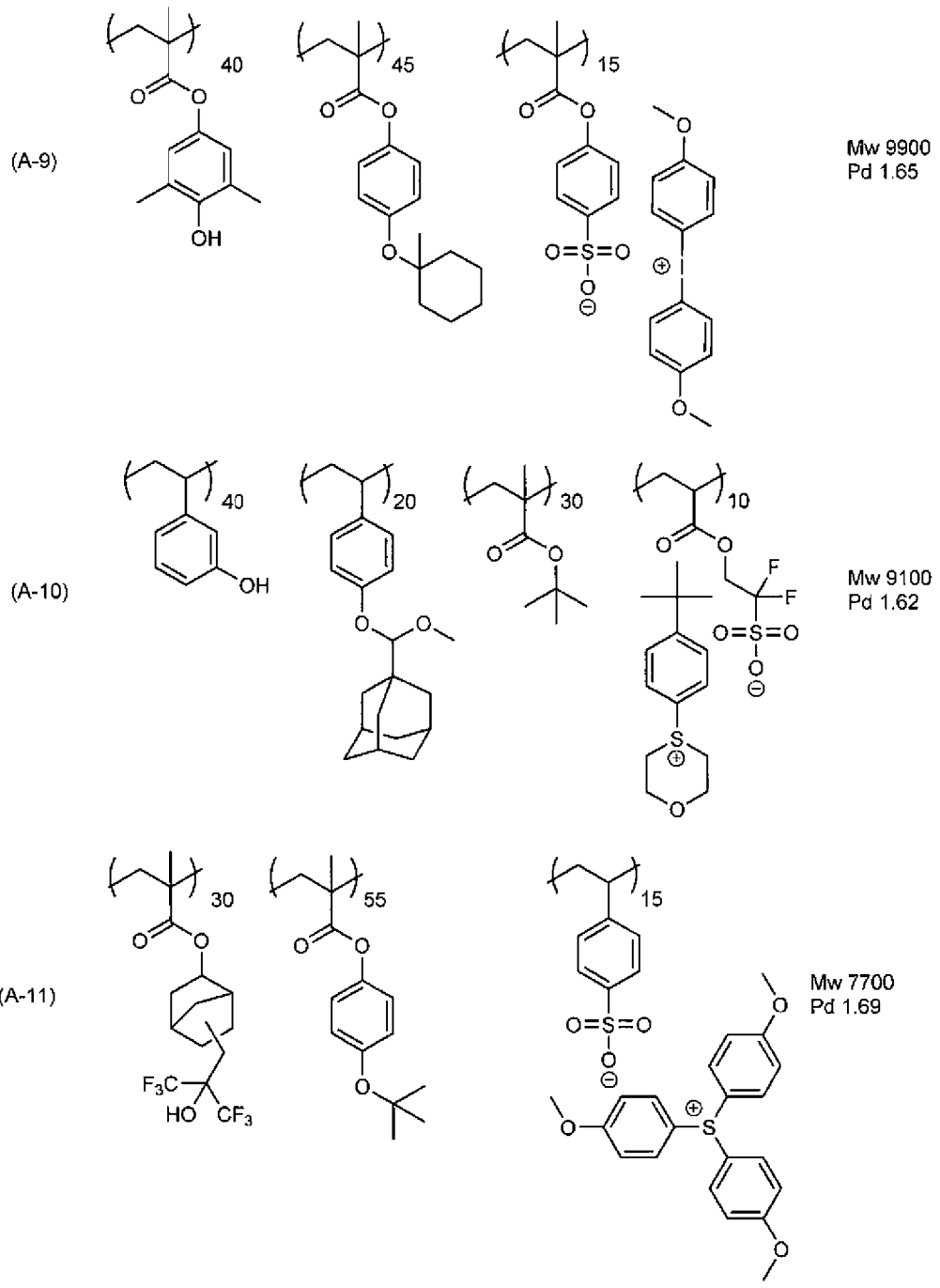
【0362】〔化 76〕



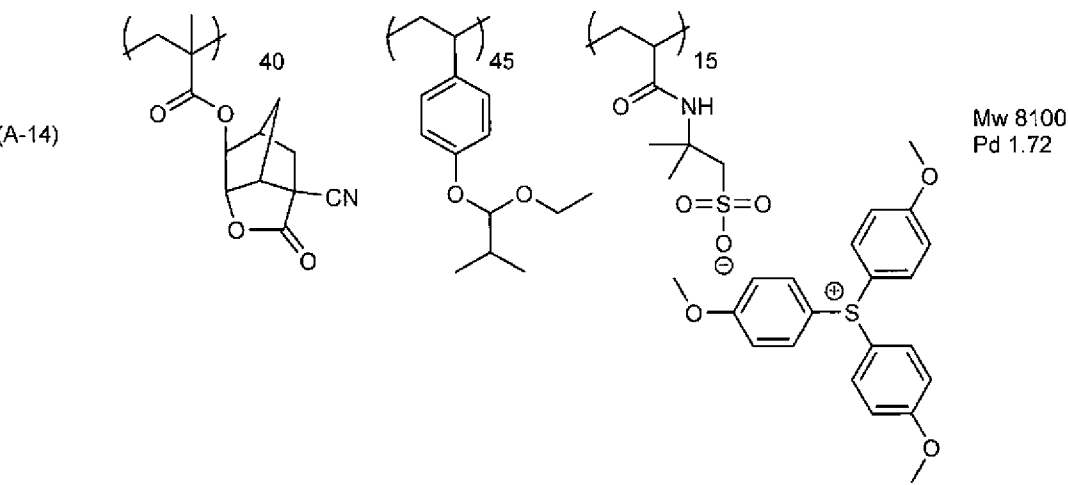
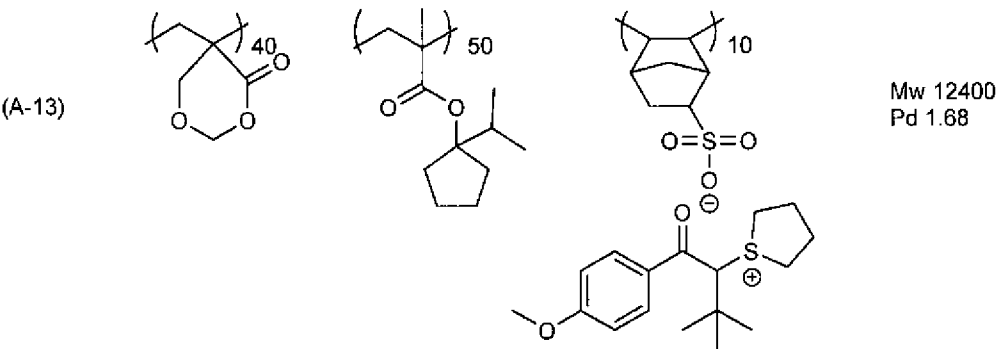
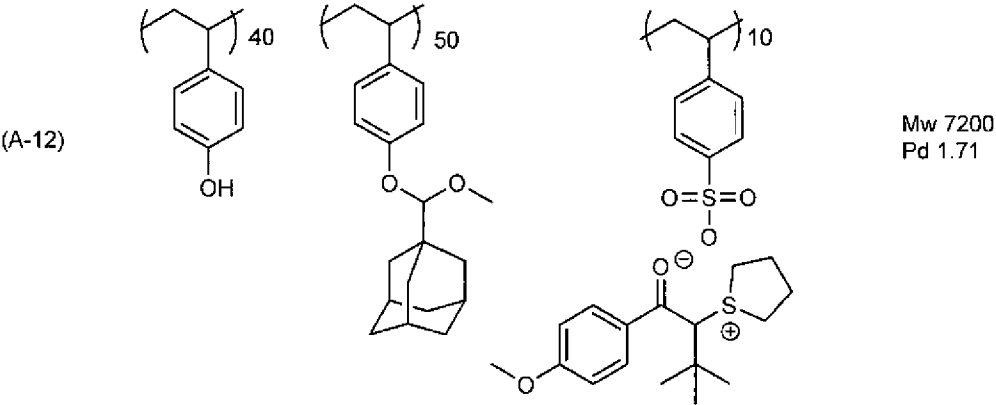
【0363】 [化 77]



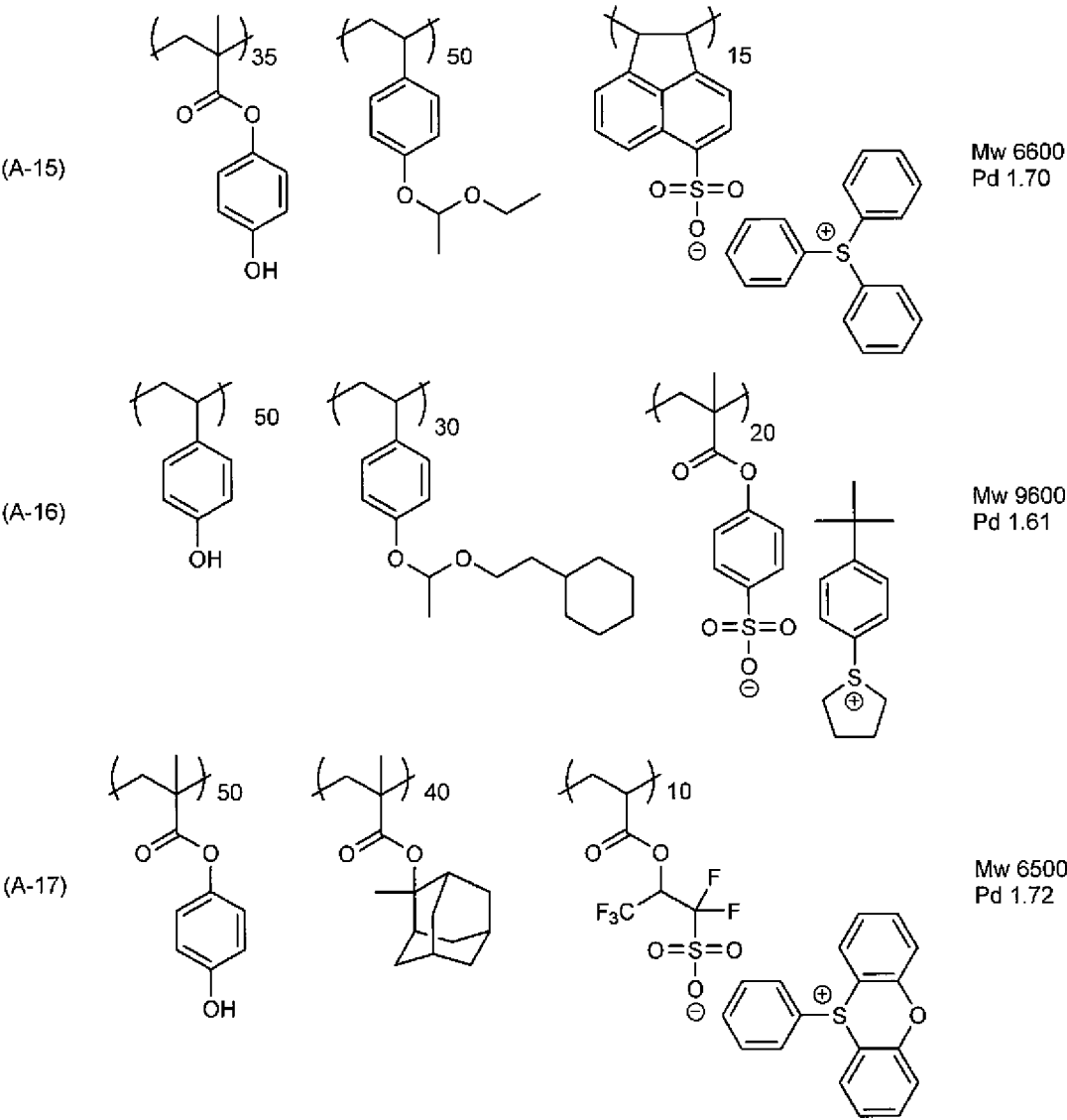
【0364】 [化 78]



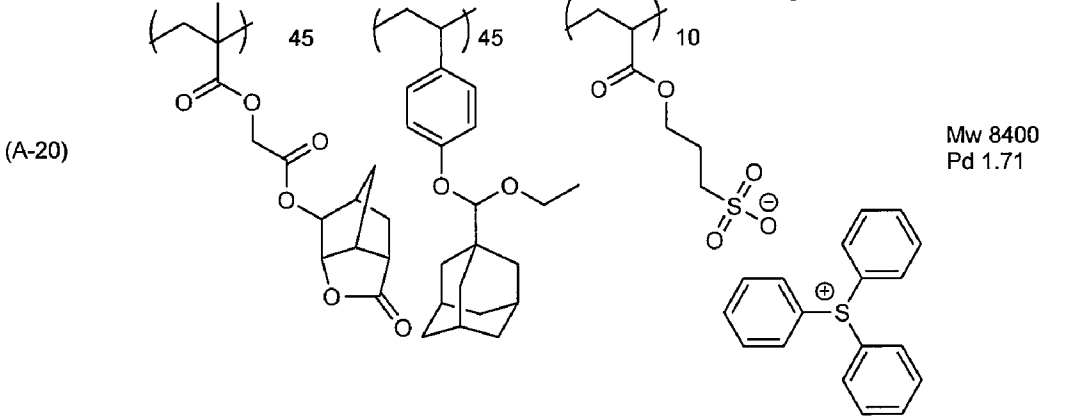
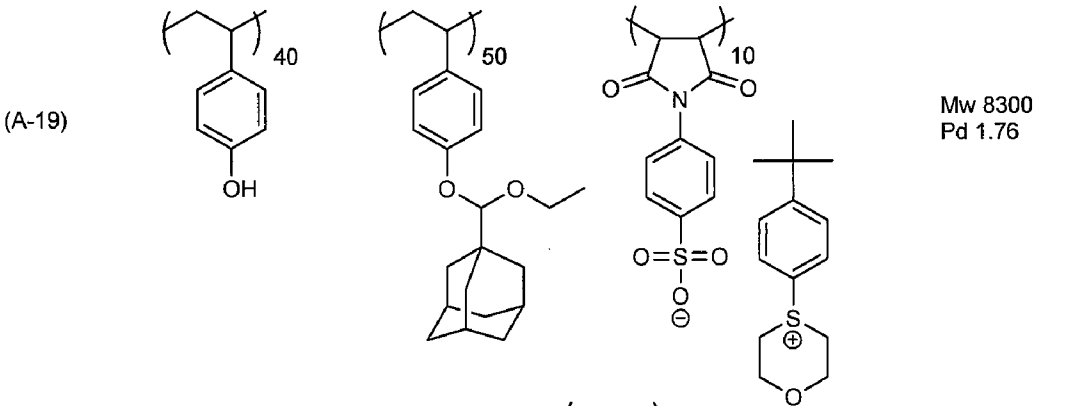
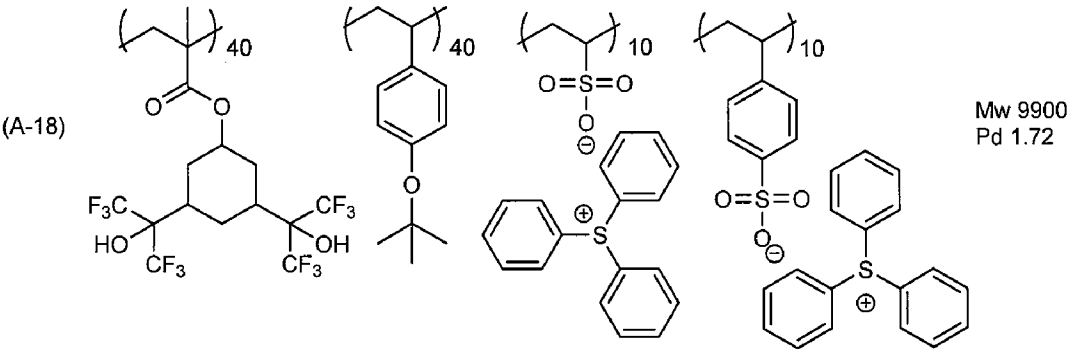
【0365】 [化 79]



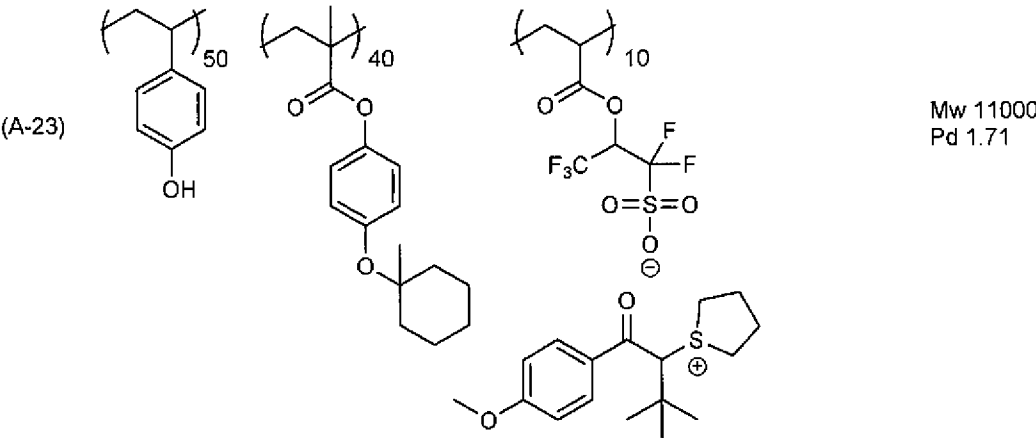
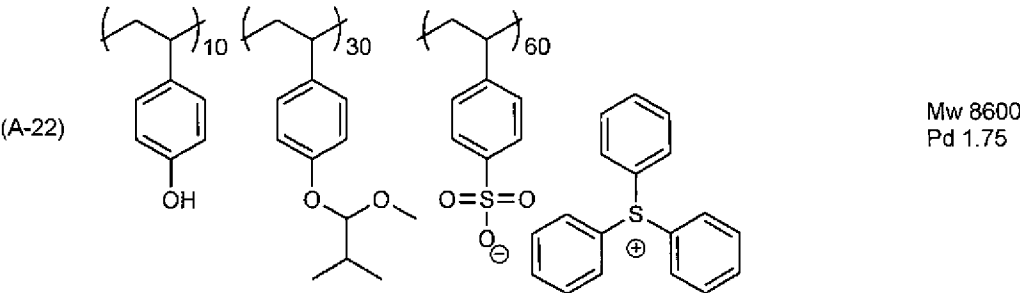
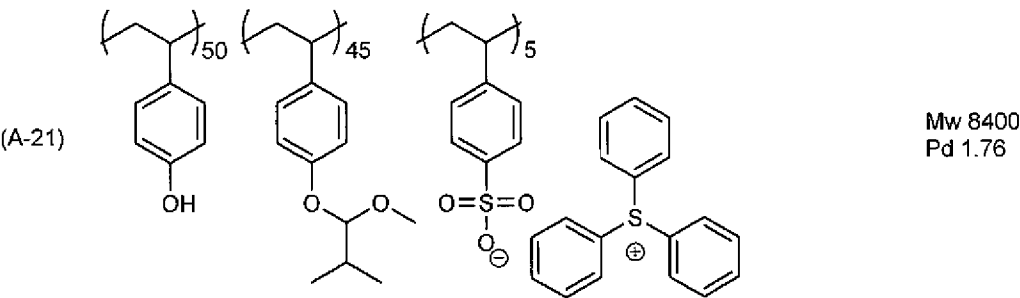
【0366】 [化 80]



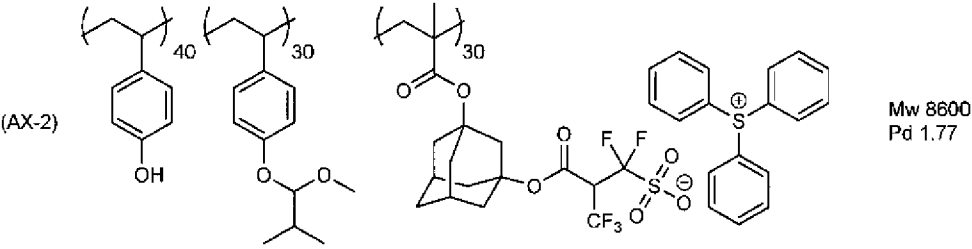
【0367】 [化 81]



【0368】 [化 82]



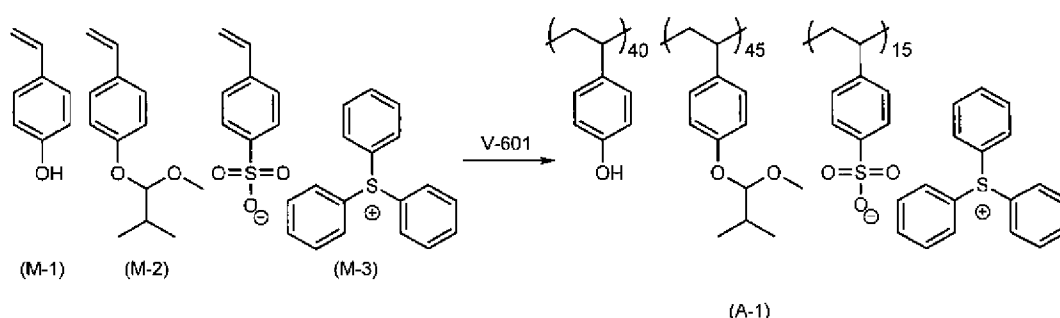
【0369】 [化 83]



【0370】 <合成例 1：樹脂 A-1 的合成>

於氮氣流下將環己酮（70 g）加熱至 85℃。於對該液體進行攪拌的同時，花費 3 小時滴加下述式 M-1 所表示的單體（28.8 g）、下述式 M-2 所表示的單體（55.7 g）、下述式 M-3 所表示的單體（23.7 g）、環己酮（130 g）、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士膠片和光純藥公司製造〕（6.0 g）的混合溶液，從而獲得反應液。滴加結束後，將反應液於 85℃ 下進而攪拌 3 小時。將所獲得的反應液放置冷卻後，利用 5000 g 的乙酸乙酯/庚烷（質量比 1：9）再沈澱後進行過濾，並對所獲得的固體進行真空乾燥，藉此獲得樹脂 A-1（86 g）。其中，所述作業均於黃色燈下進行。

【0371】 [化 84]



【0372】 [添加劑]

以下示出抗蝕劑組成物的製備中使用的添加劑（光酸產生劑或酸擴散控制劑）的結構。

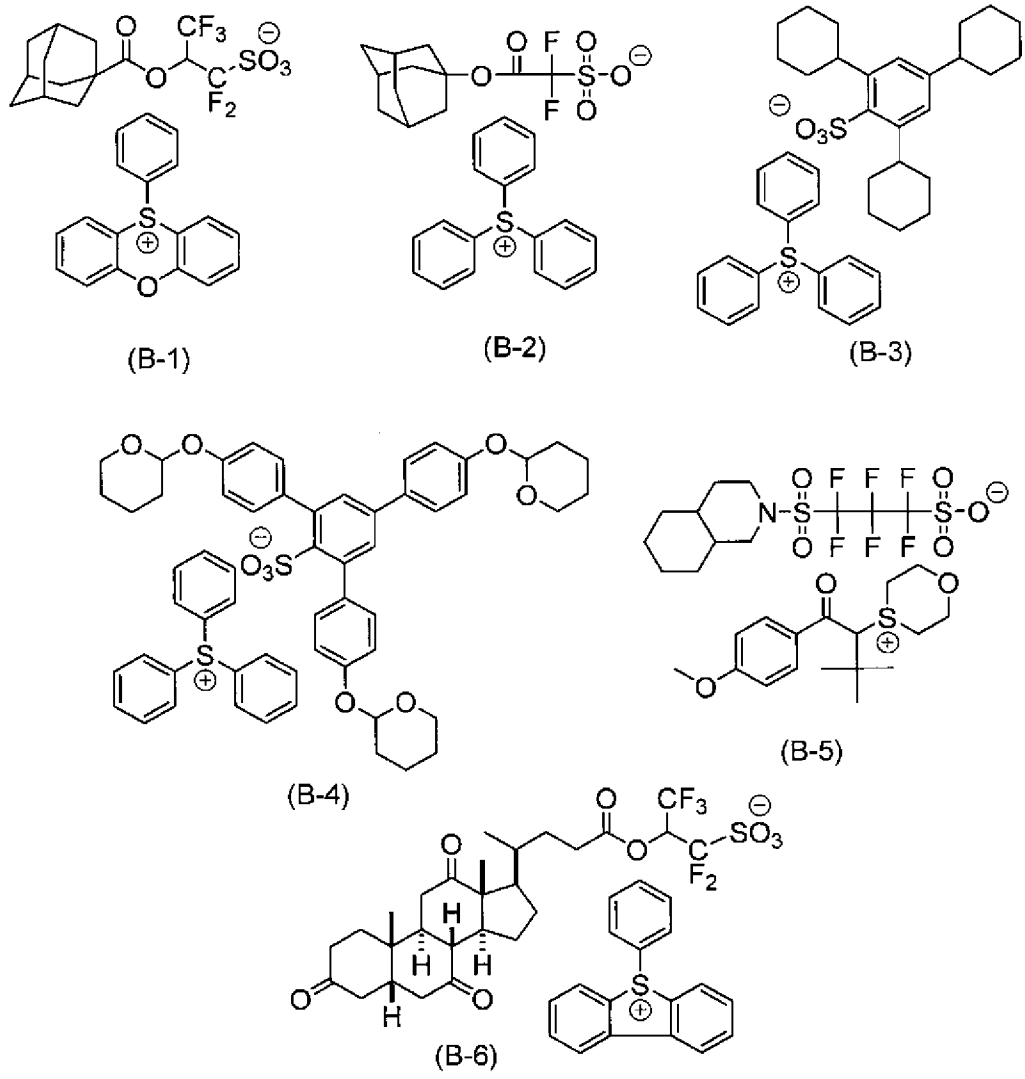
以下，B-1～B-6 相當於光酸產生劑。再者，B-1～B-6 不相當於酸擴散控制劑。

D-1、D-4、及 D-6～D-8 相當於兼作光酸產生劑的酸擴散控制劑（光降解性鹼化合物）。

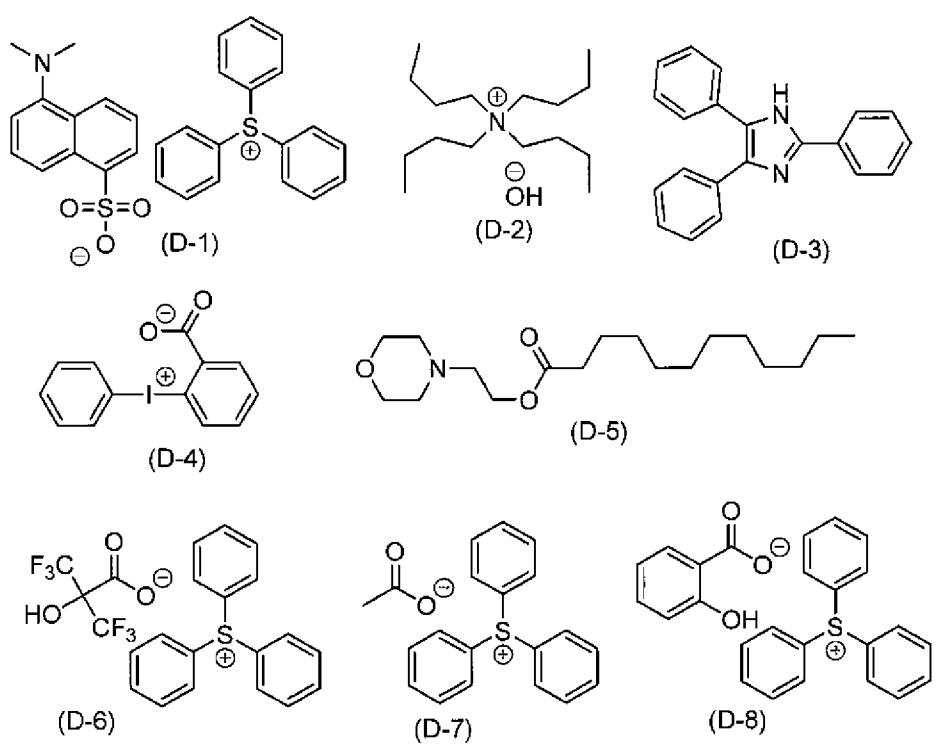
D-2、D-3、及 D-5 相當於光降解性鹼化合物以外的酸擴散控

制劑。

【0373】 [化 85]



【0374】 [化 86]



【0375】〔界面活性劑〕

以下示出抗蝕劑組成物的製備中使用的界面活性劑。

W-1：美佳法（Megafac）F176（大日本油墨化學工業公司製造；氟系）

W-2：美佳法（Megafac）R08（大日本油墨化學工業公司製造；氟系及矽系）

W-3：聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業公司製造；矽系）

W-4：托利所（Troysol）S-366（特洛伊化學（Troy Chemical）公司製造）

W-5：KH-20（AGC 清美化學（AGC Seimi Chemical）公司製造）

W-6：珀利佛斯（PolyFox）PF-6320（歐諾法溶液（OMNOVA

Solutions) 公司製造；氟系)

【0376】 [溶劑]

以下示出抗蝕劑組成物的製備中使用的溶劑。

SL-1：丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)

SL-2：丙二醇單甲醚丙酸酯

SL-3：2-庚酮

SL-4：乳酸乙酯

SL-5：丙二醇單甲醚 (PGME)

SL-6：環己酮

SL-7： γ -丁內酯

SL-8：碳酸仲丙酯

【0377】 [抗蝕劑組成物的製備]

使後段示出的表 1 所示的種類及量的各成分（樹脂、光酸產生劑、鹼性化合物、界面活性劑）溶解於表 1 所示的溶劑中，利用具有 0.02 μm 的細孔徑的聚乙烯過濾器對所獲得的溶解液進行過濾，從而獲得各實施例或比較例的抗蝕劑組成物。

再者，溶解各成分的溶劑的量調整為最終獲得的抗蝕劑組成物的固體成分濃度成為 3.0 質量%。

再者，所謂固體成分是指溶劑以外的所有成分。

【0378】 [試驗]

[抗蝕劑膜的製作]

使用東京電子製造的旋塗機 Mark8 將各實施例或比較例的抗

蝕劑組成物塗佈於預先實施了六甲基二矽氮烷（HMDS）處理的 6 吋矽（Si）晶圓上，於 130℃ 下在加熱板上乾燥 300 秒鐘，從而獲得膜厚 100 nm 的抗蝕劑膜。

此處，1 吋為 0.0254 m。

【0379】〔EB（電子束）曝光試驗〕

於配置有藉由所述方法而獲得的抗蝕劑膜的晶圓上，使用電子束描繪裝置（愛德萬測試（Advantest）公司製造；F7000S，加速電壓 50 KeV）進行圖案照射。此時，以形成線/空間=1/1 的線與空間的方式進行描繪。於電子束描繪（圖案照射）後，將所述晶圓於 100℃ 下在加熱板上加熱 60 秒鐘，進而於 2.38 質量%氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液中浸漬 60 秒鐘。其次，利用水將所述晶圓淋洗 30 秒鐘。之後，以 4000 rpm 的轉速使所述晶圓旋轉 30 秒鐘後，於 95℃ 下進行 60 秒鐘烘烤並加以乾燥。

【0380】〈LWR 的評價〉

使用測長掃描式電子顯微鏡（SEM（日立製作所公司製造的 S-9380II））自圖案上部觀察利用所述〔EB（電子束）曝光試驗〕所示的方法進行了解析的線寬為 50 nm 的線與空間圖案（線/空間=1/1）。於任意的點（160 點）觀測圖案的線寬，將其測定偏差的 3σ （nm）作為 LWR 的值進行評價。值越小表示性能越良好。

另外，用於形成圖案的電子束的曝光量設為再現所照射的圖案的最佳照射量。

【0381】〈EL（曝光寬容度）的評價〉

利用測長掃描式電子顯微鏡（日立製作所公司製造的 S-9380II）觀測利用所述〔EB（電子束）曝光試驗〕所示的方法進行了解析的線與空間圖案，確認再現所照射的圖案（線寬為 50 nm 的線與空間圖案（線/空間=1/1））時的曝光量，將該曝光量設為最佳曝光量（ E_{opt} ）（ mJ/cm^2 ）。以求出的最佳曝光量（ E_{opt} ）為基準，繼而求出成為作為目標值的 50 nm 的 $\pm 10\%$ （即，45 nm 及 55 nm）時的曝光量。然後，算出由下式定義的曝光寬容度（EL，單位：%）。EL 的值越大，由曝光量變化引起的性能變化越小，越好。

曝光寬容度（%）：「 $|E_{opt}-\text{圖案的線寬成為 } 45 \text{ nm 時的曝光量}| \div E_{opt} \times 100$ 」、及「 $|E_{opt}-\text{圖案的線寬成為 } 55 \text{ nm 時的曝光量}| \div E_{opt} \times 100$ 」中小的值

【0382】＜倒塌裕度（圖案倒塌抑制性）的評價＞

對於利用所述〔EB（電子束）曝光試驗〕所示的方法進行了解析的線與空間圖案，將對間距為 150 nm、線/空間=1/1 的圖案進行解析的曝光量設為 E_0 。將自曝光量 E_0 增大曝光量時線圖案開始倒塌時的空間寬度（單位：nm）作為「倒塌裕度（圖案倒塌抑制性）」的指標。所述值越大表示性能越良好。

【0383】〔EUV（極紫外線）曝光試驗〕

對於配置有藉由所述方法而獲得的抗蝕劑膜的晶圓，使用 EUV 曝光裝置（埃庫斯泰克（Exitech）公司製造的微型曝光設備（Micro Exposure Tool），數值孔徑（numerical aperture，NA）0.3，

四極 (Quadrupole)，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36)，使用曝光遮罩 (線/空間=1/1) 進行圖案曝光。

於曝光後，將所述晶圓於加熱板上在 100℃ 下加熱 90 秒鐘，進而於 2.38 質量%的氫氧化四甲基銨 (TMAH) 水溶液中浸漬 60 秒鐘。其次，利用水將所述晶圓淋洗 30 秒鐘。之後，以 4000 rpm 的轉速使所述晶圓旋轉 30 秒鐘後，於 95℃ 下進行 60 秒鐘烘烤並加以乾燥。

【0384】 <LWR 的評價>

使用測長掃描式電子顯微鏡 (SEM (日立製作所公司製造的 S-9380II)) 自圖案上部觀察利用所述方法進行了解析的線寬為 50 nm 的線與空間圖案 (線/空間=1/1)。於任意的點 (160 點) 觀測圖案的線寬，將其測定偏差的 3σ (nm) 作為 LWR 的值進行評價。值越小表示性能越良好。

【0385】 [結果]

將各實施例或比較例的抗蝕劑組成物的調配及其特徵、與評價結果示於下述表中。

表中，「量 (g)」欄表示各固體成分 (樹脂、添加劑、界面活性劑) 的添加量 (g)。

關於溶劑的「質量比」欄表示各溶劑的混合比 (質量比)。

「重複單元 (a) 的脫離後分子量」欄表示將各樹脂中的重複單元 (a) 的脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量。

「酸產生量 (mmol/g)」欄表示相對於各抗蝕劑組成物的總

固體成分而言的重複單元（a）與光酸產生劑的合計莫耳量。

【0386】 [表 1]

表 1	樹脂			添加劑				界面活性劑		溶劑		酸產生 量 (mmo l/g)	EB 曝光			EUV 曝光	
	種類	量(g)	重複單元 (a)的脫 離後分子 量	1		2		種類	量 (g)	種類	質量 比		LWR	EL	圖案倒 塌抑制 性		LWR
				種類	量(g)	種類	量(g)										
實施例 1	A-1	10	184			D-3	0.2	W-5	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.71	4.2	17.8	131	4.2	
實施例 2	A-2	8	256			D-6	2	W-3	0.003	SL-1/SL-5	60/40	1.05	4.0	18.1	134	4.1	
實施例 3	A-3	10	242			D-2	0.2	W-4	0.003	SL-4/SL-2	80/20	0.78	4.4	17.6	130	4.4	
實施例 4	A-4	9	284			D-1	1	W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.56	4.4	17.7	130	4.5	
實施例 5	A-5	9	194			D-1	1	W-1	0.003	SL-3/SL-5	60/40	1.00	3.8	18.3	135	3.9	
實施例 6	A-6	8	207	B-5	1	D-4	1	W-1	0.003	SL-1/SL-7	60/40	0.84	4.2	17.9	131	4.3	
實施例 7	A-7	9	253			D-7	1	W-2	0.003	SL-1/SL-6	60/40	0.88	4.3	17.8	132	4.2	
實施例 8	A-8	9	196	B-3	1	D-5	0.2	W-6	0.003	SL-4/SL-5	50/50	0.88	4.2	17.8	131	4.3	
實施例 9	A-9	9	242			D-7	1	W-3	0.003	SL-1/SL-7	60/40	0.77	4.3	17.9	132	4.2	
實施例 10	A-10	9	216	B-2	1	D-8	1	W-4	0.003	SL-3/SL-5	60/40	0.80	4.2	17.8	132	4.3	
實施例 11	A-11	9	184			D-4	1	W-5	0.003	SL-4/SL-5	60/40	0.73	4.1	18.0	127	4.1	
實施例 12	A-12	9	184			D-8	1	W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.62	4.2	17.9	132	4.3	
實施例 13	A-13	9	174			D-8	1	W-6	0.003	SL-1/SL-8	70/30	0.72	4.0	18.1	126	4.1	
實施例 14	A-14	10	207			D-3	0.2	W-2	0.003	SL-6	100	0.52	4.6	17.4	123	4.6	
實施例 15	A-15	9	232	B-4	1	D-5	0.2	W-2	0.003	SL-1/SL-8	90/10	0.67	4.7	17.5	130	4.6	
實施例 16	A-16	10	242			D-2	0.2	W-4	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.83	4.4	17.7	130	4.4	
實施例 17	A-17	8	284	B-6	2	D-3	0.2	W-6	0.003	SL-1/SL-2	60/40	0.55	4.6	17.4	130	4.5	
實施例 18	A-18	10	108/184			D-3	0.2	W-3	0.003	SL-1/SL-5	90/10	0.56	4.5	17.6	124	4.4	
實施例 19	A-19	9	253			D-6	1	W-2	0.003	SL-1/SL-5	70/30	0.57	4.4	17.7	130	4.5	
實施例 20	A-20	8	194	B-1	2	D-5	0.2	W-5	0.003	SL-1/SL-5	80/20	0.52	4.4	17.7	128	4.4	
實施例 21	A-21	6.6	184	B-3	3	D-3	0.2	W-5	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.65	4.4	17.7	132	4.5	
實施例 22	A-21	7.7	184	-		D-8	3.5	W-5	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.98	4.1	18.1	133	4	
實施例 23	A-22	10	184	-		D-3	0.2	W-1	0.003	SL-1/SL-2	60/40	1.72	4.0	18.1	133	4.1	
實施例 24	A-23	9	284			D-1	1	W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.59	4.5	17.6	130	4.6	
比較例 1	AX-1	6	-	B-3	4	D-2	0.2	W-1	0.003	SL-1/SL-2	60/40	0.59	7.1	10.5	84	7.1	
比較例 2	AX-2	10	476	-		D-3	0.2	W-5	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.89	6.1	13.3	103	6.1	
比較例 3	A-21	10	284	-		D-3	0.2	W-5	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.28	5.8	13.4	115	5.9	

【0387】 根據表中所示的結果確認到，本發明的抗蝕劑組成物可減小所形成的圖案的 LWR，且曝光寬容度、及所形成的圖案的圖案倒塌抑制性亦優異。

再者，即便將形成抗蝕劑膜的基材自 Si 晶圓變更為鉻基板，亦可獲得相同的結果。

【0388】 確認到，滿足「相對於抗蝕劑組成物的總固體成分而言

的重複單元(a)與光酸產生劑的合計莫耳量為 0.70 mmol/g 以上」
「相對於抗蝕劑組成物的總固體成分而言的重複單元(a)與光酸產生劑的合計莫耳量為 1.00 mmol/g 以上」、「將樹脂中的重複單元(a)的脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量為 200 以下」、及「光酸產生劑包含光降解性鹼化合物」的各要件的數量越多，越可進一步減小所形成的圖案的 LWR，曝光寬容度亦更優異。

【0389】 另外，確認到於樹脂(A)含有具有芳香族性羥基的重複單元(較佳為式(A2)所表示的重複單元)的情況下，亦可進一步抑制圖案形成時的圖案倒塌。

【0390】 另外，關於實施例 6，將抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-6 改變為 A-6 及 A-10 的當量的混合物，除此以外同樣地製成抗蝕劑組成物。使用此種抗蝕劑組成物並與實施例 6 同樣地進行試驗，結果進行與實施例 6 相同的評價，結果獲得與實施例 6 相同的結果。

【0391】 關於實施例 6，將抗蝕劑組成物中使用的 B-5 改變為 B-5 及 B-2 的當量的混合物，除此以外同樣地製成抗蝕劑組成物。進行與實施例 6 相同的評價，結果獲得與實施例 6 相同的結果。

【0392】 關於實施例 6，將抗蝕劑組成物中使用的 D-4 改變為 D-4 及 D-8 的當量的混合物，除此以外同樣地製成抗蝕劑組成物。使用此種抗蝕劑組成物並與實施例 6 同樣地進行試驗，結果進行與實施例 6 相同的評價，結果獲得與實施例 6 相同的結果。

【符號說明】

【0393】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含具有重複單元（a）的樹脂（A），所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，

所述重複單元（a）中具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基，且將所述脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）的莫耳量為 0.50 mmol/g 以上，

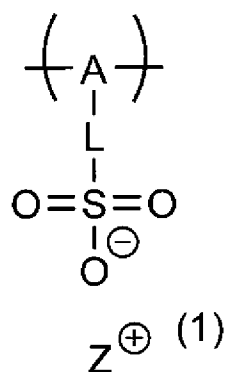
於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）與所述化合物的合計莫耳量為 0.50 mmol/g 以上。

【請求項2】 如請求項 1 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中將所述重複單元（a）中的所述脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 200 以下。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含作為低分子化合物的所述化合物。

【請求項4】 如請求項 3 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述化合物為離子性的化合物。

【請求項5】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元（a）為通式（1）所表示的重複單元，



通式（1）中，A 表示構成樹脂的主鏈的基；

L 表示單鍵或二價連結基；

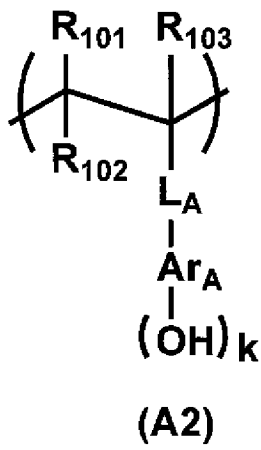
Z⁺表示有機陽離子。

【請求項6】 如請求項 5 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中 A 為僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基，

L 為單鍵、或僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

【請求項7】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂（A）為因酸的作用而提高於鹼顯影液中的溶解性的樹脂。

【請求項8】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂（A）具有通式（A2）所表示的重複單元，



通式（A2）中， R_{101} 、 R_{102} 、及 R_{103} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷基氧基羰基；

L_A 表示單鍵或二價連結基；

Ar_A 表示芳香環基；

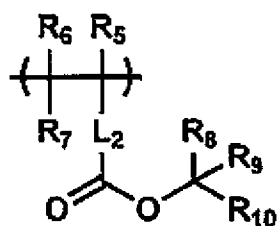
k 表示 1～5 的整數；

其中， R_{102} 亦可與 Ar_A 鍵結，所述情況下的 R_{102} 表示單鍵或伸烷基。

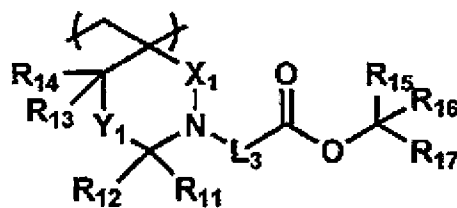
【請求項9】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂（A）含有具有酸分解性基的重複單元，

所述具有酸分解性基的重複單元因酸的作用發生分解，產生選自由羧基、及芳香族性羥基所組成的群組中的一個以上的基。

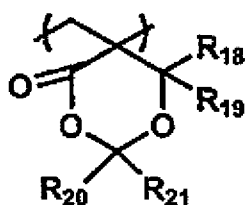
【請求項10】 如請求項 9 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述具有酸分解性基的重複單元為通式（3）～通式（7）的任一者所表示的重複單元，



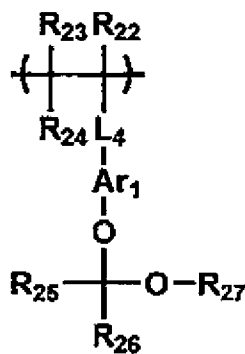
(3)



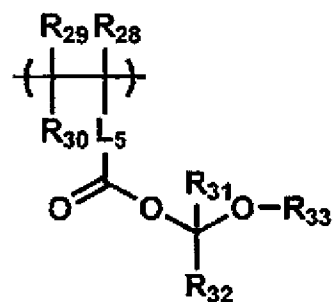
(4)



(5)



(6)



(7)

通式 (3) 中， $R_5 \sim R_7$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

L_2 表示單鍵或二價連結基；

$R_8 \sim R_{10}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基；再者， $R_8 \sim R_{10}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環；

通式 (4) 中， $R_{11} \sim R_{14}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基；其中， R_{11} 及 R_{12} 中的至少一者表示有機基；

X_1 表示 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、或 $-\text{SO}_2-$ ；

Y_1 表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、或 $-\text{NR}_{34}-$ ； R_{34} 表示氫原子或有機基；

L_3 表示單鍵或二價連結基；

$R_{15} \sim R_{17}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基；再者， $R_{15} \sim R_{17}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環；

通式（5）中， R_{18} 及 R_{19} 各自獨立地表示氫原子或有機基；

R_{20} 及 R_{21} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基；再者， R_{20} 與 R_{21} 可相互鍵結而形成環；

通式（6）中， $R_{22} \sim R_{24}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

L_4 表示單鍵或二價連結基；

Ar_1 表示芳香環基；

$R_{25} \sim R_{27}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基；

再者， R_{26} 與 R_{27} 可相互鍵結而形成環；

另外， R_{24} 或 R_{25} 可與 Ar_1 鍵結；

通式（7）中， $R_{28} \sim R_{30}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基；

L_5 表示單鍵或二價連結基；

R_{31} 及 R_{32} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基；

R_{33} 表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基；再者， R_{32} 與 R_{33} 可相互鍵結而形成環。

【請求項11】 如請求項 10 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述具有酸分解性基的重複單元為所述通式（6）～通式（7）的任一者所表示的重複單元。

【請求項12】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感光化射線性或感

放射線性樹脂組成物，其中於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）的莫耳量為 0.70 mmol/g 以上，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）與所述化合物的合計莫耳量為 0.70 mmol/g 以上。

【請求項13】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）的莫耳量為 1.00 mmol/g 以上，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）與所述化合物的合計莫耳量為 1.00 mmol/g 以上。

【請求項14】 如請求項 1 或請求項 2 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含所述化合物，

所述化合物包含光降解性鹼化合物。

【請求項15】 一種抗蝕劑膜，使用如請求項 1 至請求項 14 中

任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【請求項16】 一種圖案形成方法，具有：

使用如請求項 1 至請求項 14 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

【請求項17】 一種電子器件的製造方法，包括如請求項 16 所述的圖案形成方法。

【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、抗蝕劑膜、圖案形成方法、電子器件的製造方法

【英文發明名稱】 ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMATION METHOD, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑膜、圖案形成方法、及電子器件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 作為圖案形成方法，研究有各種方法，例如可列舉以下方法。

即，對使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的感光化射線性或感放射線性樹脂膜（以下亦稱為「抗蝕劑膜」）進行曝光，於反映出經曝光的圖案的區域使抗蝕劑膜發生相對於顯影液的溶解性的變化。之後，使用顯影液（鹼顯影液或有機溶劑系顯影液等）進行顯影，去除抗蝕劑膜中的曝光部或非曝光部，從而獲得所期望的圖案。

【0003】 例如，於專利文獻 1 中揭示一種圖案形成方法，使用包含高分子化合物作為基礎樹脂的材料等，按照規定的程序形成圖

案，所述高分子化合物以全部重複單元的 10 莫耳%以上且 100 莫耳%以下的範圍含有具有芳香族基的重複單元，並且以 1 莫耳%以上且 30 莫耳%以下的範圍含有具有銨鹽的酸產生劑基的重複單元，能夠因酸的作用溶解於鹼顯影液中。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2013-140268 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明者等人對專利文獻 1 中所記載的材料（感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、抗蝕劑組成物）進行了研究，結果發現難以降低使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成圖案時的線寬粗糙度（line width roughness，LWR）。

【0006】 因此，本發明的課題在於提供一種可減小所形成的圖案的 LWR 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

另外，本發明的課題在於提供一種有關所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑膜、圖案形成方法、及電子器件的製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人發現可藉由以下結構來解決所述課題。

【0008】 [1]

一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含具有重複

單元 (a) 的樹脂 (A)，所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中，

所述重複單元 (a) 中具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基，且將所述脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元 (a) 的莫耳量為 0.50 mmol/g 以上，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元 (a) 與所述化合物的合計莫耳量為 0.50 mmol/g 以上。

[2]

如 [1] 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中將所述重複單元 (a) 中的所述脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 200 以下。

[3]

如 [1] 或 [2] 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，包含作為低分子化合物的所述化合物。

[4]

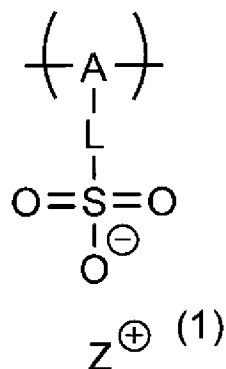
如 [3] 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中

所述化合物為離子性的化合物。

〔 5 〕

如〔 1 〕至〔 4 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述重複單元（a）為通式（1）所表示的重複單元。

[化 1]



通式（1）中，A 表示構成樹脂的主鏈的基。

L 表示單鍵或二價連結基。

Z⁺表示有機陽離子。

〔 6 〕

如〔 5 〕所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中 A 為僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基，

L 為單鍵、或僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

〔 7 〕

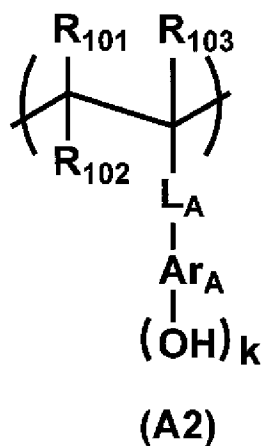
如〔 1 〕至〔 6 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂（A）為因酸的作用而提高於鹼顯影液

中的溶解性的樹脂。

[8]

如〔 1 〕至〔 7 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂（A）具有通式（A2）所表示的重複單元。

[化 2]



通式（A2）中， R_{101} 、 R_{102} 、及 R_{103} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷基氧基羰基。

L_A 表示單鍵或二價連結基。

Ar_A 表示芳香環基。

k 表示 1~5 的整數。

其中， R_{102} 亦可與 Ar_A 鍵結，該情況下的 R_{102} 表示單鍵或伸烷基。

[9]

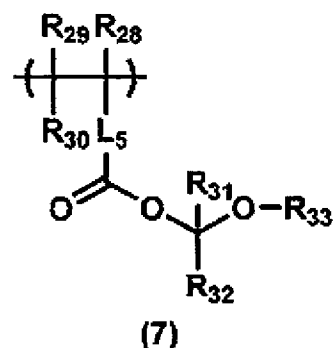
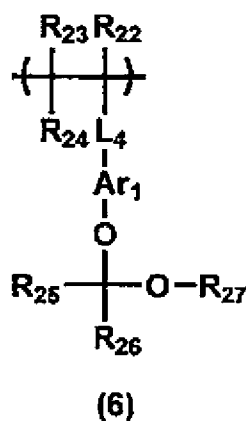
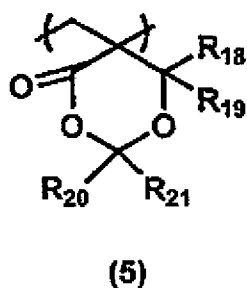
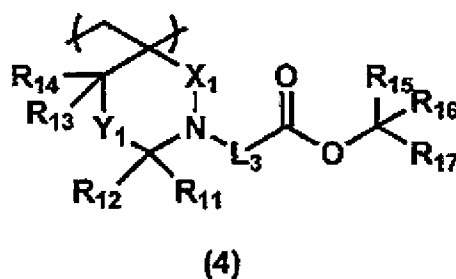
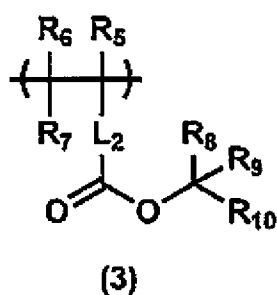
如〔 1 〕至〔 8 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述樹脂（A）含有具有酸分解性基的重複單元，

所述具有酸分解性基的重複單元因酸的作用發生分解，產生選自由羧基、及芳香族性羥基所組成的群組中的一種以上的基。

[10]

如〔 9 〕所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述具有酸分解性基的重複單元為通式（ 3 ）～通式（ 7 ）的任一者所表示的重複單元。

[化 3]



通式（ 3 ）中， $R_5 \sim R_7$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基。

L_2 表示單鍵或二價連結基。

$R_8 \sim R_{10}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。再者， $R_8 \sim R_{10}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環。

通式（ 4 ）中， $R_{11} \sim R_{14}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。其

中， R_{11} 及 R_{12} 中的至少一者表示有機基。

X_1 表示 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、或 $-\text{SO}_2-$ 。

Y_1 表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、或 $-\text{NR}_{34}-$ 。 R_{34} 表示氫原子或有機基。

L_3 表示單鍵或二價連結基。

$R_{15} \sim R_{17}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。再者， $R_{15} \sim R_{17}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環。

通式 (5) 中， R_{18} 及 R_{19} 各自獨立地表示氫原子或有機基。

R_{20} 及 R_{21} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。再者， R_{20} 與 R_{21} 可相互鍵結而形成環。

通式 (6) 中， $R_{22} \sim R_{24}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基。

L_4 表示單鍵或二價連結基。

Ar_1 表示芳香環基。

$R_{25} \sim R_{27}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

再者， R_{26} 與 R_{27} 可相互鍵結而形成環。

另外， R_{24} 或 R_{25} 可與 Ar_1 鍵結。

通式 (7) 中， $R_{28} \sim R_{30}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基。

L_5 表示單鍵或二價連結基。

R_{31} 及 R_{32} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳

烷基、或烯基。

R_{33} 表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。再者， R_{32} 與 R_{33} 可相互鍵結而形成環。

[11]

如 [10] 所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述具有酸分解性基的重複單元為所述通式 (6) ~ 通式 (7) 的任一者所表示的重複單元。

[12]

如 [1] 至 [11] 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元 (a) 的莫耳量為 0.70 mmol/g 以上，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元 (a) 與所述化合物的合計莫耳量為 0.70 mmol/g 以上。

[13]

如 [1] 至 [12] 中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體

成分，所述重複單元（a）的莫耳量為 1.00 mmol/g 以上，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）與所述化合物的合計莫耳量為 1.00 mmol/g 以上。

〔 14 〕

如〔 1 〕至〔 13 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含所述化合物，

所述化合物包含光降解性鹼化合物。

〔 15 〕

一種抗蝕劑膜，使用如〔 1 〕至〔 14 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

〔 16 〕

一種圖案形成方法，具有：

使用如〔 1 〕至〔 14 〕中任一項所述的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟；

對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

使用顯影液對所述經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟。

〔 17 〕

一種電子器件的製造方法，包括如〔 16 〕所述的圖案形成方法。

[發明的效果]

【0009】 根據本發明，可提供可減小所形成的圖案的 LWR 的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。

另外，本發明可提供有關所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的抗蝕劑膜、圖案形成方法、及電子器件的製造方法。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下記載的結構要件的說明有時基於本發明的具代表性的實施態樣而成，但本發明並不限定於此種實施態樣。

關於本說明書中的基（原子團）的表述，只要不違反本發明的主旨，則未記載經取代及未經取代的表述亦包含不具有取代基的基與具有取代基的基。例如，所謂「烷基」不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。

另外，所謂本說明書中的「有機基」是指包含至少一個碳原子的基。

只要無特別說明，則取代基為一價取代基。

所謂本說明書中的「光化射線」或「放射線」是指例如水銀燈的明線光譜、準分子雷射所代表的遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）、X 射線、及電子束（EB：Electron Beam）

等。所謂本說明書中的「光」是指光化射線或放射線。

所謂本說明書中的「曝光」，只要無特別說明，則不僅包含利用水銀燈的明線光譜、準分子雷射所代表的遠紫外線、極紫外線、X 射線、及 EUV 等進行的曝光，亦包含利用電子束、及離子束等粒子束進行的描繪。

本說明書中，所謂「 $\sim$ 」是以包含其前後所記載的數值作為下限值及上限值的含義使用。

本說明書中表述的二價基的鍵結方向只要無特別說明，則並不受限制。例如，於「X-Y-Z」形成的式所表示的化合物中的 Y 為 -COO- 的情況下，Y 可為 -CO-O-，亦可為 -O-CO-。另外，所述化合物可為「X-CO-O-Z」，亦可為「X-O-CO-Z」。

【0011】 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。

【0012】 本說明書中，樹脂的重量平均分子量 (M_w)、數量平均分子量 (M_n)、及分散度 (亦稱為分子量分佈) (M_w/M_n) 定義為藉由利用凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 裝置 (東曹 (Tosoh) 製造的 HLC-8120GPC) 進行的 GPC 測定 (溶媒：四氫呋喃、流量 (樣品注入量)：10 μ L、管柱：東曹 (Tosoh) 公司製造的 TSK gel Multipore HXL-M、管柱溫度：40°C、流速：1.0 mL/min、檢測器：示差折射率檢測器 (Refractive Index Detector)) 所得的聚苯乙烯換算值。

【0013】 本說明書中，樹脂的組成比 (莫耳比或質量比等) 藉由

^{13}C -核磁共振 (nuclear magnetic resonance , NMR) 進行測定。

【0014】 本說明書中所謂酸解離常數 (pK_a) 表示水溶液中的 pK_a , 具體而言是使用下述軟體包 1 , 藉由計算求出基於哈米特 (Hammett) 的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值。本說明書中記載的 pK_a 的值全部表示使用該軟體包並藉由計算而求出的值。

【0015】 軟體包 1 : 高級化學發展有限公司 (Advanced Chemistry Development) (ACD/Labs) Solaris 系統用軟體 V8.14 版 (Software V8.14 for Solaris) (1994-2007 ACD/Labs)。

【0016】 另一方面, pK_a 亦藉由分子軌道計算法來求出。作為該具體的方法, 可列舉藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H^+ 解離自由能量而算出的方法。關於 H^+ 解離自由能量的計算法, 例如可藉由密度泛函法 (density functional theory , DFT) 進行計算, 除此以外亦於文獻等中報告了各種方法, 並不限制於此。再者, 存在多個可實施 DFT 的軟體, 例如可列舉高斯 (Gaussian) 16。

【0017】 所謂本說明書中的 pK_a , 如所述般是指使用軟體包 1 藉由計算求出基於哈米特的取代基常數及公知文獻值的資料庫的值而得的值, 於無法藉由該方法來算出 pK_a 的情況下, 設為採用基於密度泛函法 (DFT) 並藉由高斯 (Gaussian) 16 而獲得的值。

另外, 本說明書中的 pK_a 如所述般是指「水溶液中的 pK_a 」, 於無法算出水溶液中的 pK_a 的情況下, 設為採用「二甲基亞砜 (dimethyl sulfoxide , DMSO) 溶液中的 pK_a 」。

【0018】 本說明書中，作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。

【0019】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）]

本發明的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物為包含具有重複單元（a）的樹脂（A）的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

所述重複單元（a）中具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基，且將所述脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物不包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）的莫耳量為 0.50 mmol/g 以上，

於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物的情況下，相對於所述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的總固體成分，所述重複單元（a）與所述化合物的合計莫耳量為 0.50 mmol/g 以上。

以下，將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物亦稱為「抗蝕劑組成物」。

以下，將藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物亦簡稱為「光酸產生劑」。

【0020】 藉由採用此種結構而解決本發明的課題的作用機理雖未必明確，但本發明者等人如以下般推測。

本發明的抗蝕劑組成物相對於總固體成分包含 0.50 mmol/g 以上的具有藉由光化射線或放射線的照射發生分解而產生酸的功能的部位（酸產生部位）。所述情況增大對使用抗蝕劑組成物而形成的抗蝕劑膜進行曝光時的酸產生對比度。

另外，於本發明的抗蝕劑組成物中，該酸產生部位的一部分或全部於樹脂上，作為脫離基脫離而產生酸的離子性的基存在。具有所述離子性的基的重複單元是將脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下的重複單元，離子性的結構存在於樹脂的主鏈附近。因此，離子性的結構被立體遮蔽，離子性的結構彼此於抗蝕劑膜中難以凝聚。進而，藉由將酸產生部位的一部分或全部擔載於樹脂上，可抑制抗蝕劑膜的塑化，維持良好的曝光寬容度（exposure latitude，EL）。

認為藉由該些特性協同作用，可改善使用抗蝕劑組成物而形成的圖案的 LWR。

另外，本發明的抗蝕劑組成物如所述般形成的抗蝕劑膜的曝光寬容度（EL）亦優異，進而所形成的圖案的圖案倒塌抑制性亦優異。

將本發明的抗蝕劑組成物滿足可進一步減小所形成的圖案的 LWR、所形成的抗蝕劑膜的 EL 更優異、及所形成的圖案的圖案倒塌抑制性更優異中的至少任一者亦稱為本發明的效果更優異。

【0021】 以下，對本發明的抗蝕劑組成物進行詳細說明。

本發明的抗蝕劑組成物可為正型的抗蝕劑組成物（正型圖案形成用的抗蝕劑組成物），亦可為負型的抗蝕劑組成物（負型圖案形成用的抗蝕劑組成物）。另外，可為鹼顯影用的抗蝕劑組成物，亦可為有機溶劑顯影用的抗蝕劑組成物。

其中，本發明的抗蝕劑組成物較佳為正型的抗蝕劑組成物。另外，本發明的抗蝕劑組成物較佳為鹼顯影用的抗蝕劑組成物。

本發明的抗蝕劑組成物典型而言為化學增幅型抗蝕劑組成物。

以下，首先對抗蝕劑組成物的各種成分進行詳述。

【0022】 〔樹脂（A）〕

抗蝕劑組成物包含樹脂（A）。

樹脂（A）含有具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基的重複單元（a）。

於重複單元（a）中，所述酸通常藉由在樹脂的主鏈側形成酸性基而產生。另外，亦可藉由經脫離的脫離基成為酸而產生。

即，樹脂（A）通常含有具有藉由曝光發生分解而產生酸性基的基的重複單元。因此，樹脂（A）通常藉由曝光而極性增大且相對於鹼顯影液的溶解度增大，相對於有機溶劑的溶解度減少。

即，本發明的圖案形成方法中，典型而言於採用鹼顯影液作為顯影液的情況下，可較佳地形成正型圖案，於採用有機系顯影液作為顯影液的情況下，可較佳地形成負型圖案。

【0023】 另外，樹脂（A）亦較佳為因酸的作用而提高於鹼顯影液中的溶解性的樹脂。例如，藉由樹脂（A）含有具有酸分解性基的重複單元，樹脂（A）可具有因酸的作用而提高於鹼顯影液中的溶解性的特性。

關於具有酸分解性基的重複單元將於後敘述。

【0024】 <重複單元（a）>

樹脂（A）具有重複單元（a）。

重複單元（a）為具有藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基（以下亦稱為「特定官能基」）的重複單元。

特定官能基所產生的酸例如可列舉：磺酸、磺醯亞胺、羧酸、及膦酸，較佳為磺酸。

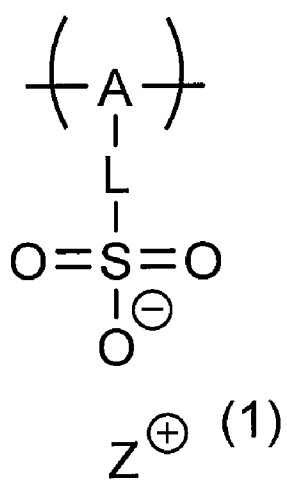
於特定官能基中，所述酸通常藉由在樹脂的主鏈側形成酸性基而產生。

即，特定官能基通常是藉由光化射線或放射線的照射發生分解，於樹脂（A）的主鏈側產生酸性基（磺酸基、磺醯亞胺基、羧酸基、及膦酸基等）的基，較佳為於樹脂（A）的主鏈側產生磺酸基的基。

特定官能基可為具有鎘鹽結構的基，亦可為具有甜菜鹼結構的基，較佳為具有鎘鹽結構的基。

【0025】 重複單元（a）較佳為通式（1）所表示的重複單元。

【0026】 [化 4]

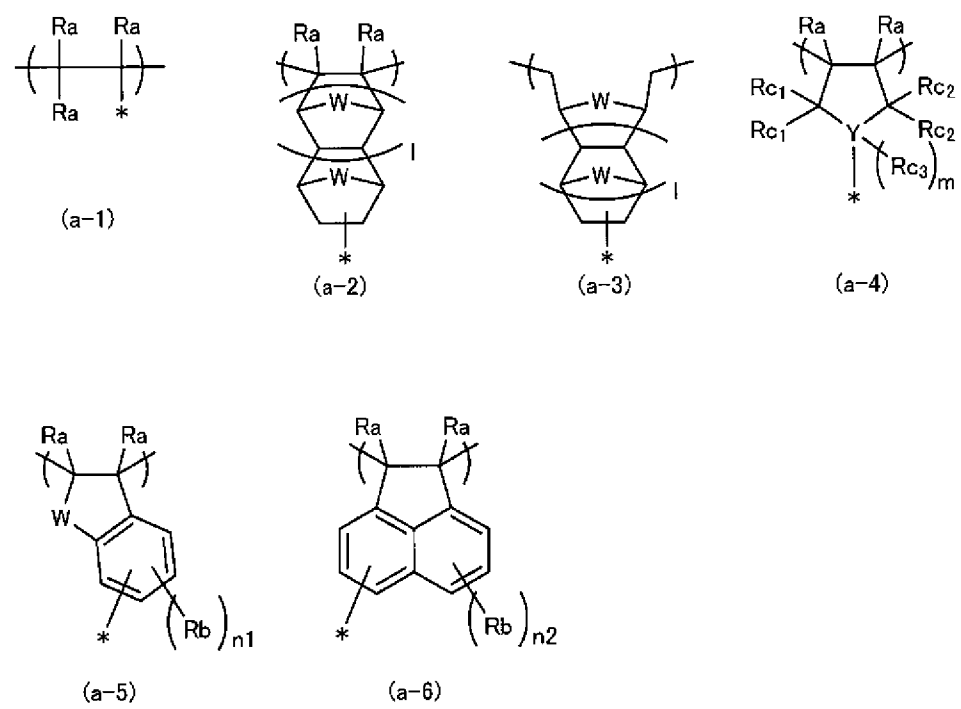


【0027】 通式（1）中，A 表示構成樹脂的主鏈的基。

A 較佳為下述通式（a-1）～通式（a-6）的任一者所表示的基。

另外，通式（a-1）～通式（a-6）的任一者所表示的基亦較佳為僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

【0028】 [化 5]



【0029】 通式（a-1）～通式（a-6）中，Ra 各自獨立地表示氫原子、烷基、或-CH₂-O-Ra₂。Ra₂ 表示氫原子、烷基、或醯基。於在同一通式中存在多個 Ra 的情況下，兩個 Ra 彼此可相互鍵結而形

成環。所述烷基可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，碳數較佳為 1~6。

W 各自獨立地表示亞甲基、氧原子、或硫原子。

Rc₁ 及 Rc₂ 各自獨立地表示氫原子、烷基、或烷氧基。另外，與同一碳原子鍵結的兩個 Rc₁、或 Rc₂ 亦可共同成為一個氧原子。即，-C(Rc₁)₂-及-C(Rc₂)₂-各自可為-CO-。

Y 表示氮原子或碳原子。於 Y 為氮原子的情況下，m 為 0，於 Y 為碳原子的情況下，m 為 1。

Rc₃ 表示氫原子或取代基。

Rb 各自獨立地表示有機基。

n1 表示 0~3 的整數。

n2 表示 0~5 的整數。

l 表示 0 或 1。

*表示相對於 L 的鍵結位置。

【0030】 另外，通式（1）中的 A 亦較佳為僅包含選自由氮原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

另外，A 包含至少一個碳原子，且亦較佳為僅包含選自由氮原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

【0031】 通式（1）中，L 表示單鍵或二價連結基。

所述二價連結基較佳為伸烷基、伸苯基、-CO-、-O-、-S-、-NRd-、及包含該些的組合的基。Rd 表示氮原子或烷基（例如碳數 1~6）。

所述伸烷基可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，碳數例如為 1~6。

所述伸烷基及所述伸苯基可具有的取代基較佳為鹵素原子（氟原子等）。

作為所述「包含該些的組合的基」，例如可列舉： $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 伸烷基-、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 伸苯基-、 $-\text{CO}-\text{NRd}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NRd}-$ 伸烷基-、及 $-\text{CO}-\text{NRd}-$ 伸苯基-。

【0032】 另外，通式（1）中的 L 亦較佳為單鍵、或僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

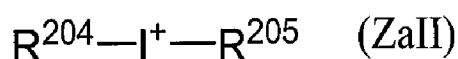
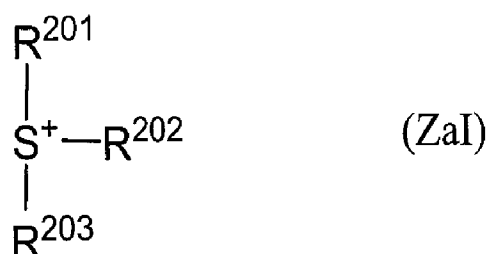
進而，L 包含至少一個碳原子，且亦較佳為僅包含選自由氫原子及碳原子所組成的群組中的原子的基。

【0033】 通式（1）中， Z^+ 表示有機陽離子。

Z^+ 通常相當於藉由光化射線或放射線的照射導致脫離基脫離而產生酸的離子性的基中的脫離基。

有機陽離子較佳為各自獨立地為式（ZaI）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaI））或式（ZaII）所表示的有機陽離子（陽離子（ZaII））。

【0034】 [化 6]



【0035】 所述式（ZaI）中，

R^{201} 、 R^{202} 、及 R^{203} 各自獨立地表示有機基。

作為 R^{201} 、 R^{202} 、及 R^{203} 的有機基的碳數通常為 1~30，較佳為 1~20。另外， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可鍵結而形成環結構，亦可於環內包含氧原子、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，例如可列舉伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0036】 作為式 (ZaI) 中的有機陽離子的較佳態樣，可列舉後述的陽離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、式 (ZaI-3b) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-3b))、及式 (ZaI-4b) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-4b))。

【0037】 首先，對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

陽離子 (ZaI-1) 是所述式 (ZaI) 的 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的至少一個為芳基的芳基鎂陽離子。

芳基鎂陽離子可為 $R^{201} \sim R^{203}$ 全部為芳基，亦可為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的一部分為芳基且其餘為烷基或環烷基。

另外，可為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一個為芳基， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的其餘兩個鍵結而形成環結構，亦可於環內包含氧原子、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，例如可列舉：伸烷基 AL、-芳香環基-伸烷基 AL-芳香環基-、-芳香環基-芳香環基-、及-芳香環基-O-芳香環基-。所述伸烷基 AL 是可為直鏈狀亦可為分支鏈狀的伸烷基。伸烷基 AL 的碳數較佳為 1~6。另外，構成

伸烷基 AL 的亞甲基的一個以上亦可經氧原子、硫原子、酯基、醯胺基、及/或羰基取代。作為伸烷基 AL，例如可列舉：伸丁基、伸戊基、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

作為芳基銦陽離子，例如可列舉：三芳基銦陽離子、二芳基烷基銦陽離子、芳基二烷基銦陽離子、二芳基環烷基銦陽離子、及芳基二環烷基銦陽離子。

所述三芳基銦陽離子、所述二芳基烷基銦陽離子、及所述二芳基環烷基銦陽離子中的芳基的兩個除了經由 S^+ 的鍵結以外，亦可進一步經由單鍵或二價連結基（ $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、伸烷基、或包含該些的組合的基等）而具有鍵。

【0038】 作為芳基銦陽離子中包含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等的雜環結構的芳基。作為雜環結構，可列舉：吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吲哚殘基、苯並呋喃殘基、及苯並噻吩殘基等。於芳基銦陽離子具有兩個以上的芳基的情況下，具有的兩個以上的芳基可相同亦可不同。

芳基銦陽離子視需要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 的分支鏈狀烷基、或碳數 3~15 的環烷基，更佳為例如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、及環己基等。

【0039】 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的芳基、烷基、及環烷基可具有的取代基較佳為各自獨立地為烷基（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)、環烷基磺醯基(例如碳數 1~15)、鹵素原子(例如氟原子、碘原子)、羥基、羧基、具有酯基的基、具有亞磺醯基的基、具有磺醯基的基、烷硫基、及苯硫基等。

所述取代基於可能的情況下可進而具有取代基，亦較佳為例如所述烷基具有鹵素原子作為取代基，成為三氟甲基等鹵化烷基。

另外，所述取代基亦較佳為藉由任意的組合來形成酸分解性基。

再者，所謂酸分解性基是指因酸的作用發生分解而產生極性基的基，較佳為極性基由因酸的作用而脫離的酸脫離基保護而成的結構。關於酸分解性基、酸脫離基、及極性基，如後述般。

【0040】 其次，對陽離子(ZaI-2)進行說明。

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

作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的不具有芳香環的有機基一般而言為碳數 1~30，較佳為碳數 1~20。

$R^{201} \sim R^{203}$ 較佳為各自獨立地為烷基、環烷基、烯丙基、或乙烯基，更佳為直鏈狀或分支鏈狀的 2-氧代烷基、2-氧代環烷基、或烷氧基羰基甲基，進而佳為直鏈狀或分支鏈狀的 2-氧代烷基。

【0041】 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的烷基及環烷基例如可列舉碳數 1~10 的直鏈狀烷基或碳數 3~10 的分支鏈狀烷基(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)。

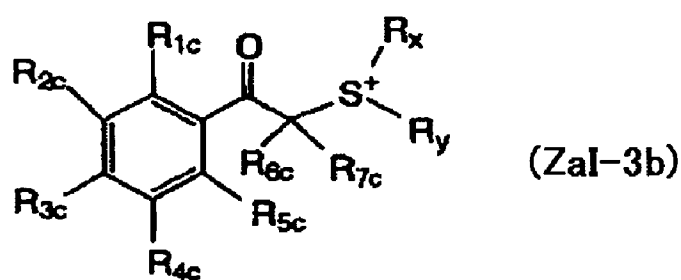
$R^{201} \sim R^{203}$ 亦可經鹵素原子、烷氧基(例如碳數 1~5)、羥基、氰基、或硝基進一步取代。

另外, $R^{201} \sim R^{203}$ 的取代基亦較佳為各自獨立地藉由取代基的任意的組合來形成酸分解性基。關於酸分解性基, 如後述般。

【0042】 其次, 對陽離子(ZaI-3b)進行說明。

陽離子(ZaI-3b)為下述式(ZaI-3b)所表示的陽離子。

【0043】 [化 7]



【0044】 式(ZaI-3b)中,

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳基氧基、烷氧基羰基、烷基羰氧基、環烷基羰氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷硫基、或芳硫基。

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

R_x 及 R_y 各自獨立地表示烷基、環烷基、2-氧代烷基、2-氧代環烷基、烷氧基羰基烷基、烯丙基、或乙烯基。

另外, $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、以及 R_x 及 R_y 的取代基亦較佳為各自獨立地

藉由取代基的任意的組合來形成酸分解性基。關於酸分解性基，如後述般。

【0045】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、及 R_x 與 R_y 可各自相互鍵結而形成環，該環可各自獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵、或醯胺鍵。

作為所述環，可列舉：芳香族或非芳香族的烴環、芳香族或非芳香族的雜環、及將該些環組合兩個以上而成的多環稠環。作為環，可列舉 3 員環～10 員環，較佳為 4 員環～8 員環，更佳為 5 員環或 6 員環。

【0046】 作為 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{6c} 與 R_{7c} 、及 R_x 與 R_y 鍵結而形成的基，可列舉伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的亞甲基可經氧原子等雜原子取代。

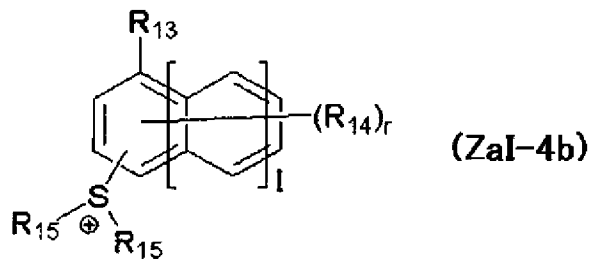
作為 R_{5c} 與 R_{6c} 、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可列舉亞甲基及伸乙基等。

【0047】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 、 R_y 、以及 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、及 R_x 與 R_y 各自相互鍵結而形成的環可具有取代基。

【0048】 其次，對陽離子（ZaI-4b）進行說明。

陽離子（ZaI-4b）為下述式（ZaI-4b）所表示的陽離子。

【0049】 [化 8]



【0050】 式 (ZaI-4b) 中，

l 表示 0~2 的整數。

r 表示 0~8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子（例如，氟原子、碘原子等）、羥基、烷基、鹵化烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、或具有環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分包含環烷基的基）。該些基可具有取代基。

R_{14} 表示羥基、鹵素原子（例如，氟原子、碘原子等）、烷基、鹵化烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或具有環烷基的基（可為環烷基本身，亦可為一部分包含環烷基的基）。該些基可具有取代基。 R_{14} 於存在多個的情況下各自獨立地表示羥基等所述基。

R_{15} 各自獨立地表示烷基、環烷基、或萘基。兩個 R_{15} 可相互鍵結而形成環。於兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環時，可於環骨架內包含氧原子、或氮原子等雜原子。於一態樣中，於兩個 R_{15} 相互鍵結而形成環結構的情況下，較佳為兩個 R_{15} 相互鍵結而形成伸烷基。再者，所述烷基、所述環烷基、及所述萘基、以及兩個 R_{15} 相互鍵結而形成的環（兩個 R_{15} 相互鍵結而形成的伸烷基等）可具有取代

基。

【0051】 式 (ZaI-4b) 中， R_{13} 、 R_{14} 、及 R_{15} 中的烷基為直鏈狀或分支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10。烷基更佳為甲基、乙基、正丁基、或第三丁基等。

另外， $R_{13} \sim R_{15}$ 、以及 R_x 及 R_y 的各取代基亦較佳為各自獨立地藉由取代基的任意的組合來形成酸分解性基。關於酸分解性基，如後述般。

【0052】 其次，對式 (ZaII) 進行說明。

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

R^{204} 及 R^{205} 中的芳基較佳為苯基、或萘基，更佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 中的芳基亦可為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等的雜環的芳基。作為具有雜環的芳基的骨架，例如可列舉：吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃、及苯並噻吩等。

R^{204} 及 R^{205} 中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 的分支鏈狀烷基（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）。

【0053】 R^{204} 及 R^{205} 中的芳基、烷基、及環烷基可各自獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 中的芳基、烷基、及環烷基可具有的取代基，例如可列舉：烷基（例如碳數 1~15）、環烷基（例如碳數 3~15）、芳基（例如碳數 6~15）、烷氧基（例如碳數 1~15）、

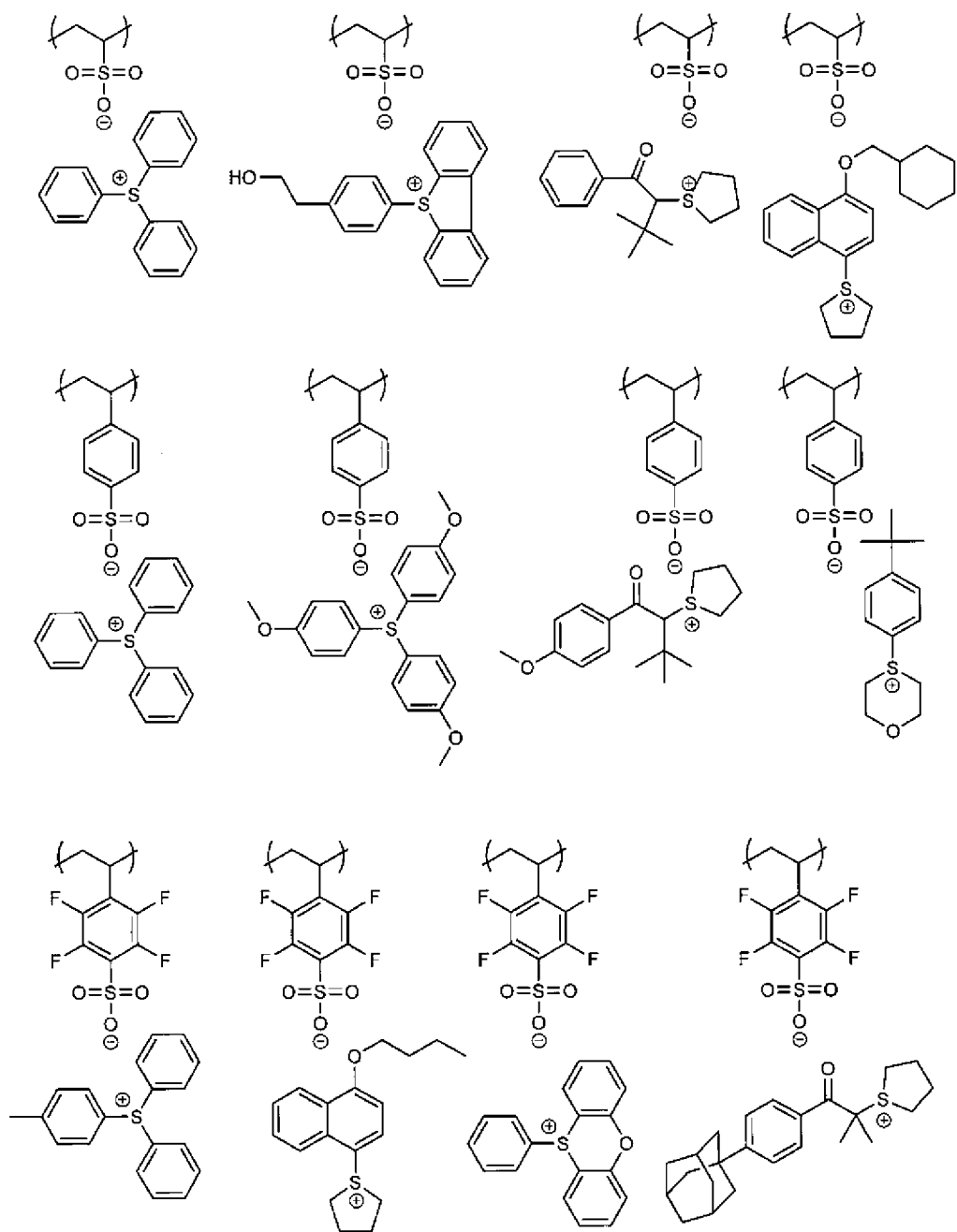
鹵素原子、羥基、及苯硫基等。另外， R^{204} 及 R^{205} 的取代基亦較佳為各自獨立地藉由取代基的任意的組合來形成酸分解性基。關於酸分解性基，如後述般。

【0054】 於所述重複單元（a）中，將脫離基（例如通式（1）中的 Z^+ ）置換為氫原子而成的重複單元的分子量成為 300 以下，較佳為成為 200 以下。所述分子量的下限較佳為 72 以上，更佳為 100 以上。

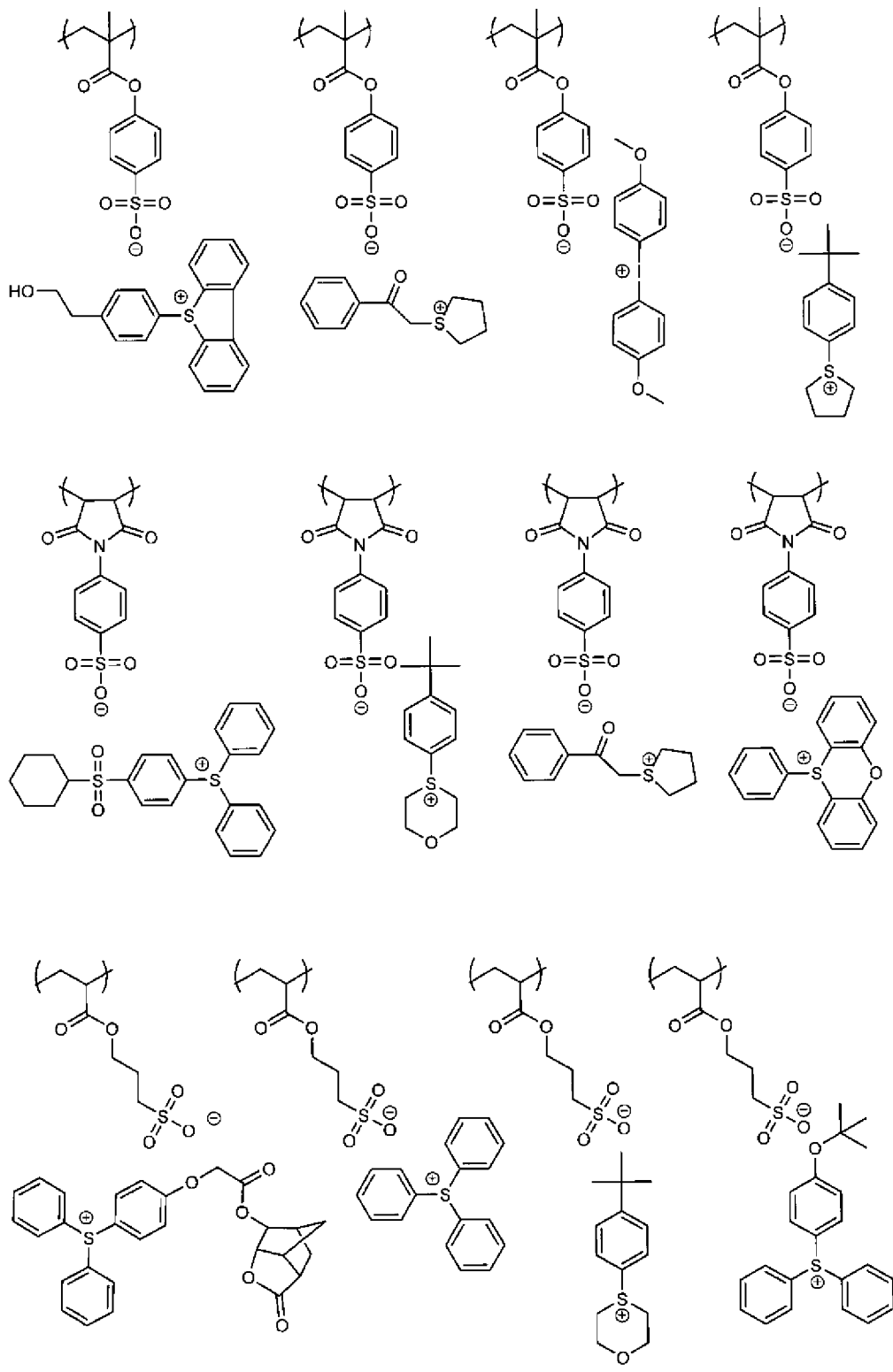
【0055】 以下，例示重複單元（a）。

於以下的例示中，陽離子部分（相當於通式（1）中的 Z^+ 的部分）及其以外的部分的組合可適宜替換。

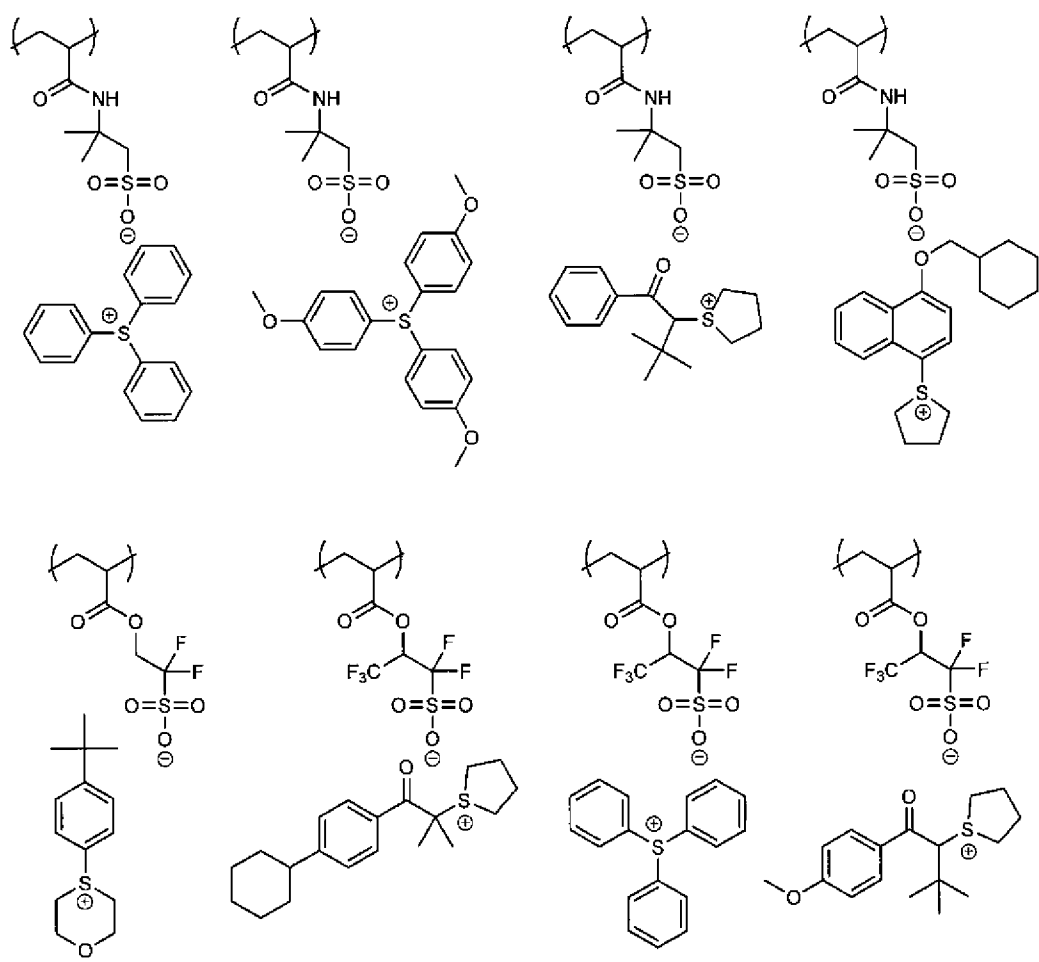
【0056】 [化 9]



【0057】 [化 10]

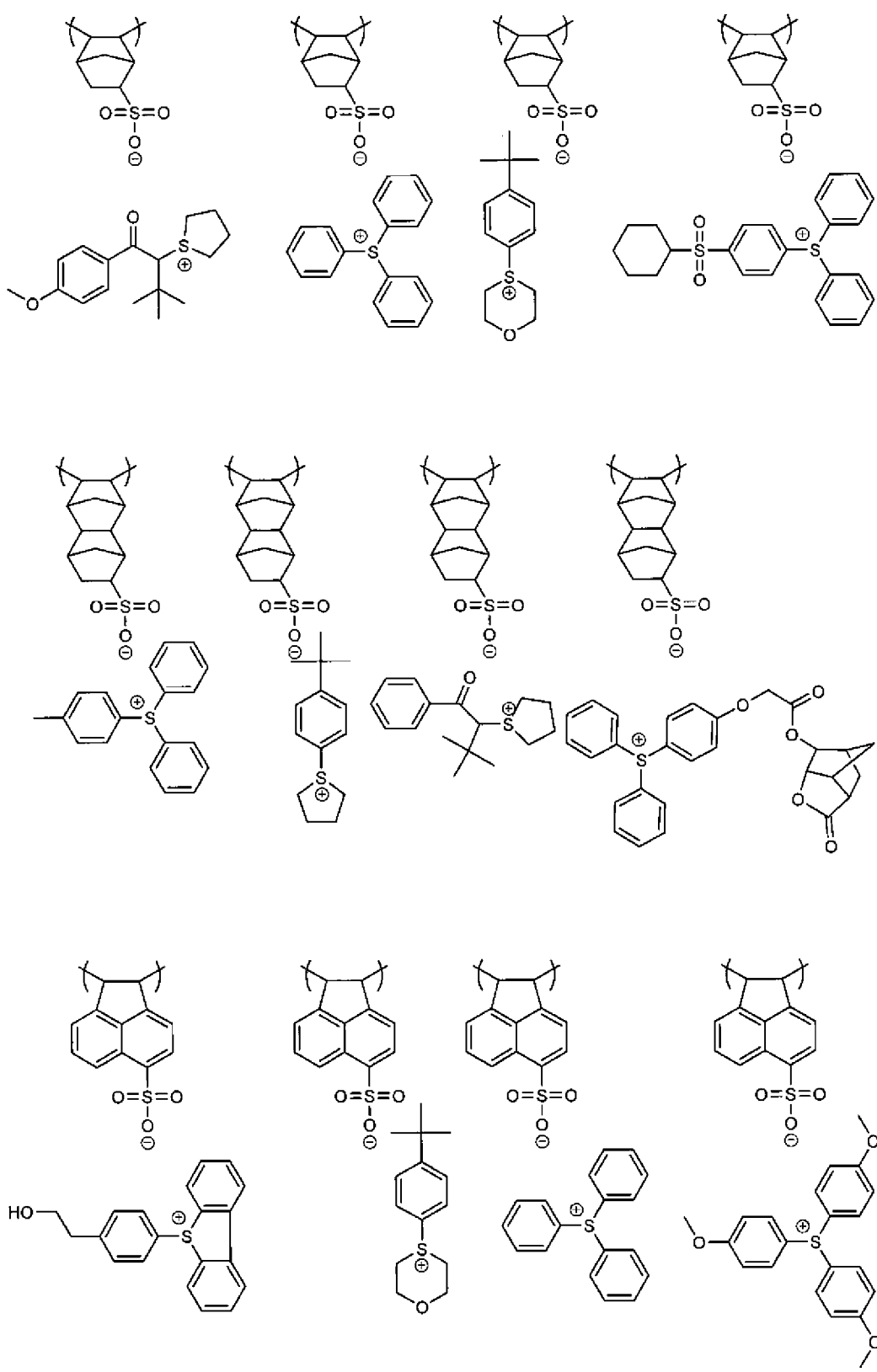


【0058】 [化 11]



【0059】 [化 12]





【0061】 重複單元（a）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於樹脂（A）的全部重複單元，重複單元（a）的含量較佳為 1 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～70 莫耳%，進而佳為

7 莫耳%~60 莫耳%。

【0062】 <具有酸分解性基的重複單元>

樹脂（A）亦較佳為含有具有酸分解性基的重複單元。

具有酸分解性基的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

所謂酸分解性基是指因酸的作用發生分解而產生極性基的基。酸分解性基較佳為具有極性基由因酸的作用而脫離的酸脫離基保護而成的結構。即，含有具有酸分解性基的重複單元的樹脂（A）因酸的作用發生分解而產生極性基。具有該重複單元的樹脂因酸的作用而極性增大且相對於鹼顯影液的溶解度增大，相對於有機溶劑的溶解度減少。

作為極性基，較佳為鹼可溶性基，例如可列舉：羧基、芳香族性羥基（酚性羥基等）、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺醯胺基、磺醯基醯亞胺基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）亞甲基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基羰基）亞甲基、雙（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基磺醯基）亞甲基、雙（烷基磺醯基）醯亞胺基、三（烷基羰基）亞甲基、及三（烷基磺醯基）亞甲基等酸性基、以及醇性羥基等。

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

【0063】 即，具有酸分解性基的重複單元較佳為因酸的作用發生

分解，產生選自由羧基、芳香族性羥基（酚性羥基等）、氟化醇基、及磺酸基所組成的群組中的一種以上的基，更佳為產生選自由羧基、及芳香族性羥基（酚性羥基等）所組成的群組中的一種以上的基。

【0064】 作為因酸的作用而脫離的酸脫離基，例如可列舉式（Y1）～式（Y4）的任一者所表示的基。

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

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

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

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

【0065】 式（Y1）及式（Y2）中， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 各自獨立地表示烷基（直鏈狀或分支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、芳基（單環或多環）、芳烷基、或者烯基（直鏈狀或分支鏈狀）。該些基於可能的情況下，亦較佳為含有氟原子或具有氟原子的基作為取代基。

再者，於 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 全部為烷基（直鏈狀或分支鏈狀）的情況下，較佳為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的至少兩個為甲基。

其中， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 較佳為各自獨立地表示直鏈狀或分支鏈狀的烷基， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 更佳為各自獨立地表示直鏈狀的烷基。

$\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環（單環或多環）。

【0066】 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的烷基較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或第三丁基等碳數 1～5 的烷基。

$\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中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、四環癸烷基、四環十二烷基、或金剛烷基等多環的環烷基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的芳基較佳為碳數 6~10 的芳基，例如可列舉：苯基、萘基、及蒽基等。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的芳烷基較佳為碳數 7~20 的芳烷基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的烯基較佳為乙烯基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環較佳為環烷基。 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基較佳為環戊基、或環己基等單環的環烷基、或者降冰片基、四環癸烷基、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。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個相互鍵結而形成的環烷基中，例如構成環的亞甲基的一個可經氧原子等雜原子、羰基等具有雜原子的基、或亞乙烯基取代。另外，此種環烷基中構成環烷烴環的伸乙基的一個以上（例如一個~兩個）可經伸乙烯基取代。

式（Y1）或式（Y2）所表示的基亦較佳為例如 R_{X1} 為甲基或乙基、 R_{X2} 與 R_{X3} 鍵結而形成所述環烷基的態樣。

另外，於式（Y1）或式（Y2）中， $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的兩個鍵結而形成環烯基，於所述環烯基中，在與式（Y1）或式（Y2）中的「 $C(R_{X1})(R_{X2})(R_{X3})$ 」中明示的 C（碳原子）鄰接的位置存在伸乙烯基的情況下， $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中其餘的一個可為氫原子。

【0067】 式（Y3）中， $R_{36} \sim R_{38}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。 R_{37} 與 R_{38} 亦可相互鍵結而形成環。作為有機基，可列舉：烷基、

環烷基、芳基、芳烷基、及烯基等。 R_{36} 亦較佳為氫原子。

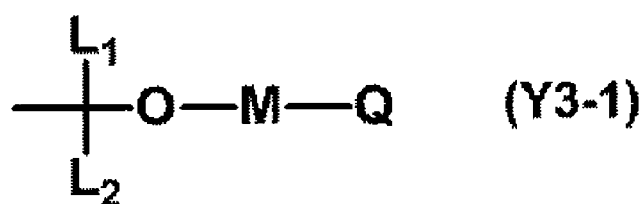
作為式 (Y3) 中的 $R_{36} \sim R_{38}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為式 (Y1) 及式 (Y2) 的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

R_{37} 與 R_{38} 可相互鍵結而形成環。

另外， R_{38} 可與重複單元的主鏈鍵結。該情況下的 R_{38} 較佳為亞甲基等伸烷基。

【0068】 作為式 (Y3)，較佳為下述式 (Y3-1) 所表示的基。

【0069】 [化 14]



【0070】 此處， L_1 及 L_2 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或將該些組合而成的基（例如，將烷基與芳基組合而成的基）。

M 表示單鍵或二價連結基。

Q 表示可包含雜原子的烷基、可包含雜原子的環烷基、可包含雜原子的芳基、胺基、銨基、巯基、氰基、醛基、或將該些組合而成的基（例如，將烷基與環烷基組合而成的基）。

烷基及環烷基中例如亞甲基的一個可經氧原子等雜原子、或羰基等具有雜原子的基取代。

再者，較佳為 L_1 及 L_2 中的一者為氫原子，另一者為烷基、

環烷基、芳基、或將烷基與芳基組合而成的基。

Q、M、及 L_1 中的至少兩個可鍵結而形成環（較佳為 5 員環或 6 員環）。Q 可與由式（Y3-1）所表示的基保護的酸基的一部分鍵結而形成環。Q 可與重複單元的主鏈鍵結而形成環。

就圖案的微細化的方面而言， L_2 較佳為二級烷基或三級烷基，更佳為三級烷基。作為二級烷基，可列舉異丙基、環己基或降冰片基，作為三級烷基，可列舉第三丁基或金剛烷基。於該些態樣中，由於 T_g （玻璃轉移溫度）及活性化能量變高，因此除了確保膜強度以外，可抑制灰霧。

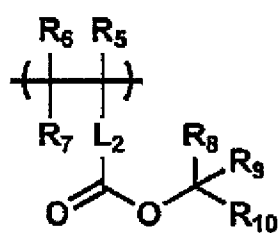
【0071】 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。 R_n 表示烷基、環烷基、或芳基。 R_n 與 Ar 可相互鍵結而形成非芳香環。Ar 較佳為芳基。

【0072】 就重複單元的酸分解性優異的方面而言，於保護極性基的酸脫離基中非芳香族環與極性基（或其殘基）直接鍵結的情況下，所述非芳香族環中的、與所述極性基（或其殘基）直接鍵結的環員原子所鄰接的環員原子亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

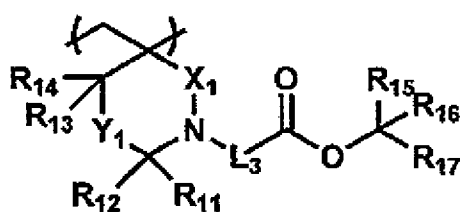
【0073】 因酸的作用而脫離的酸脫離基此外亦可為 3-甲基-2-環戊烯基之類的具有取代基（烷基等）的 2-環戊烯基、及 1,1,4,4-四甲基環己基之類的具有取代基（烷基等）的環己基。

【0074】 具有酸分解性基的重複單元較佳為通式（3）～通式（7）的任一者所表示的重複單元，更佳為通式（6）～通式（7）的任一者所表示的重複單元。

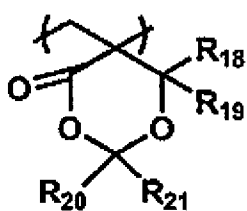
【0075】 [化 15]



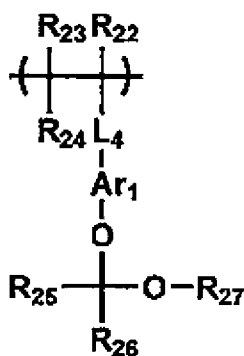
(3)



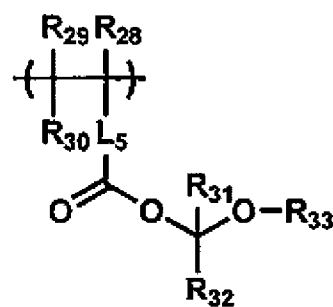
(4)



(5)



(6)



(7)

【0076】 通式(3)中， $R_5 \sim R_7$ 各自獨立地表示氫原子、烷基(可為直鏈狀亦可為分支鏈狀。例如碳數1~6)、環烷基(單環或多環。例如環員原子數3~15)、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基(例如碳數2~7。烷基部分可為直鏈狀亦可為分支鏈狀)。

其中， R_5 較佳為氫原子或烷基。

$R_6 \sim R_7$ 較佳為各自獨立地為氫原子。

通式(3)中， L_2 表示單鍵或二價連結基。

作為所述二價連結基，例如可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基(較佳為碳數1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀)、伸環烷基(較佳為碳數3~15)、伸烯基(較佳為碳數2~6)、二價脂肪族雜環基(較佳為具有至少一個氮原子、氧原子、硫原子、或硒原子作為環員原子的環員原子數5~10的環)、二價

芳香族雜環基（較佳為具有至少一個氮原子、氧原子、硫原子、或硒原子作為環員原子的環員原子數 5～10 的環）、二價芳香族烴環基（較佳為環員原子數 6～10 的環）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。所述-NR-中的 R 表示氫原子或有機基。所述有機基較佳為烷基（例如碳數 1～6）。

通式（3）中， $R_8 \sim R_{10}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

作為通式（3）中的 $R_8 \sim R_{10}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

再者， $R_8 \sim R_{10}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環。

通式（3）中的 $R_8 \sim R_{10}$ 中的兩個相互鍵結而形成的環可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的兩個鍵結而形成的環而說明的環。

【0077】 通式（4）中， $R_{11} \sim R_{14}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基（較佳為碳數 1～6）。其中， R_{11} 及 R_{12} 中的至少一者表示有機基。

通式（4）中， X_1 表示-CO-、-SO-、或-SO₂-。

通式（4）中， Y_1 表示-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、或-NR₃₄-。 R_{34} 表示氫原子或有機基。所述有機基較佳為烷基（例如碳數 1～6）。

通式（4）中， L_3 表示單鍵或二價連結基。

作為通式（4）中的 L_3 所表示的二價連結基，可同樣地列舉

作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基。

通式（4）中， $R_{15} \sim R_{17}$ 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

作為通式（4）中的 $R_{15} \sim R_{17}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

再者， $R_{15} \sim R_{17}$ 中的兩個可相互鍵結而形成環。

通式（4）中的 $R_{15} \sim R_{17}$ 中的兩個相互鍵結而形成的環可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的兩個鍵結而形成的環而說明的環。

【0078】 通式（5）中， R_{18} 及 R_{19} 各自獨立地表示氫原子或有機基（較佳為碳數 1～6）。

通式（5）中， R_{20} 及 R_{21} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

作為通式（5）中的 R_{20} 及 R_{21} 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

再者， R_{20} 與 R_{21} 可相互鍵結而形成環。

通式（5）中的 R_{20} 與 R_{21} 相互鍵結而形成的環可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的兩個鍵結而形成的環

而說明的環。

【0079】 通式(6)中， $R_{22} \sim R_{24}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基(可為直鏈狀亦可為分支鏈狀。例如碳數 1~6)、環烷基(單環或多環。例如環員原子數 3~15)、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基(例如碳數 2~7。烷基部分可為直鏈狀亦可為分支鏈狀)。

通式(6)中， L_4 表示單鍵或二價連結基。

作為通式(6)中的 L_4 所表示的二價連結基，可同樣地列舉作為所述通式(3)中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基。

通式(6)中， Ar_1 表示芳香環基。所述芳香環基可為單環亦可為多環，作為環員原子，可具有一個以上(例如一個~三個)雜原子，亦可不具有雜原子。所述芳香環基的環員原子數較佳為 5~15。

Ar_1 較佳為苯環基。

通式(6)中， $R_{25} \sim R_{27}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

作為通式(6)中的 $R_{25} \sim R_{27}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為所述式(Y1)及式(Y2)的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

再者， R_{26} 與 R_{27} 可相互鍵結而形成環。

於通式(6)中的 R_{26} 與 R_{27} 相互鍵結而形成環的情況下，較佳為 R_{26} 與 R_{27} 共同形成一個二價連結基。作為此種二價連結基，

可同樣地列舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基，較佳為伸烷基。

另外， R_{24} 或 R_{25} 可與 Ar_1 鍵結。

於 R_{24} 與 Ar_1 鍵結的情況下，較佳為 R_{24} 成為單鍵或二價連結基，與 Ar_1 所表示的芳香環基的環員原子鍵結。作為此種二價連結基，可同樣地列舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基，較佳為伸烷基。

另外，於 R_{25} 與 Ar_1 鍵結的情況下，較佳為 R_{25} 成為二價連結基，與 Ar_1 所表示的芳香環基的環員原子鍵結。作為此種二價連結基，可同樣地列舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基，較佳為伸烷基。

【0080】 通式（7）中， $R_{28} \sim R_{30}$ 各自獨立地表示氫原子、烷基（可為直鏈狀亦可為分支鏈狀。例如碳數 1～6）、環烷基（單環或多環。例如環員原子數 3～15）、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基（例如碳數 2～7。烷基部分可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）。

通式（7）中， L_5 表示單鍵或二價連結基。

作為通式（7）中的 L_5 所表示的二價連結基，可同樣地列舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基。

R_{31} 及 R_{32} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

R_{33} 表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基、或烯基。

作為通式（7）中的 $R_{31} \sim R_{33}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、

芳烷基、及烯基，可同樣地列舉作為所述式（Y1）及式（Y2）的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 所表示的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基而說明的基。

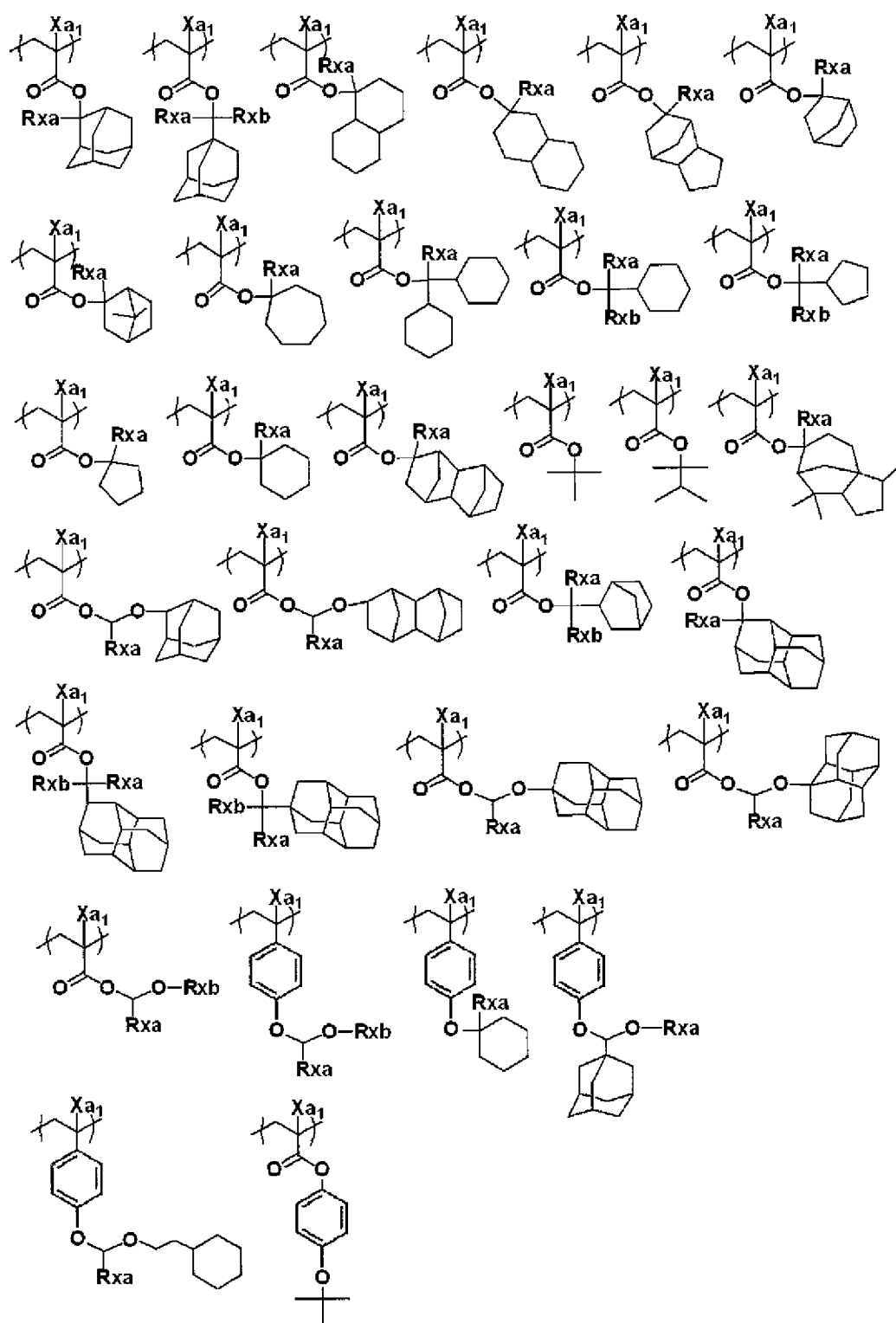
再者， R_{32} 與 R_{33} 可相互鍵結而形成環。

於通式（7）中的 R_{32} 與 R_{33} 相互鍵結而形成環的情況下，較佳為 R_{32} 與 R_{33} 共同形成一個二價連結基。作為此種二價連結基，可同樣地列舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基，較佳為伸烷基。

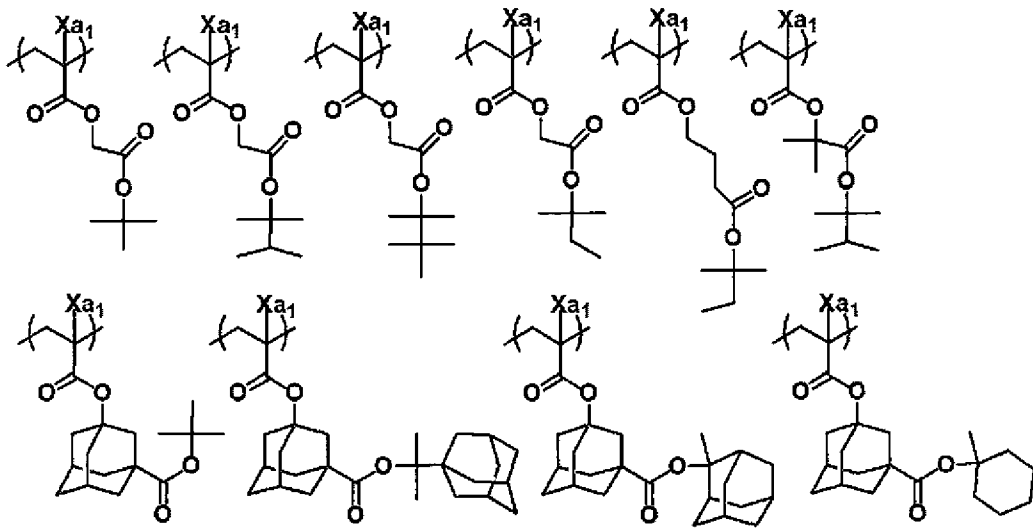
【0081】 以下例示具有酸分解性基的重複單元。

再者，於以下的式中， X_{a1} 表示 H、 CH_3 、 CF_3 、及 CH_2OH 中的任一者， R_{xa} 及 R_{xb} 各自獨立地表示碳數 1~5 的直鏈狀或分支鏈狀的烷基（甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、或第三丁基等）。

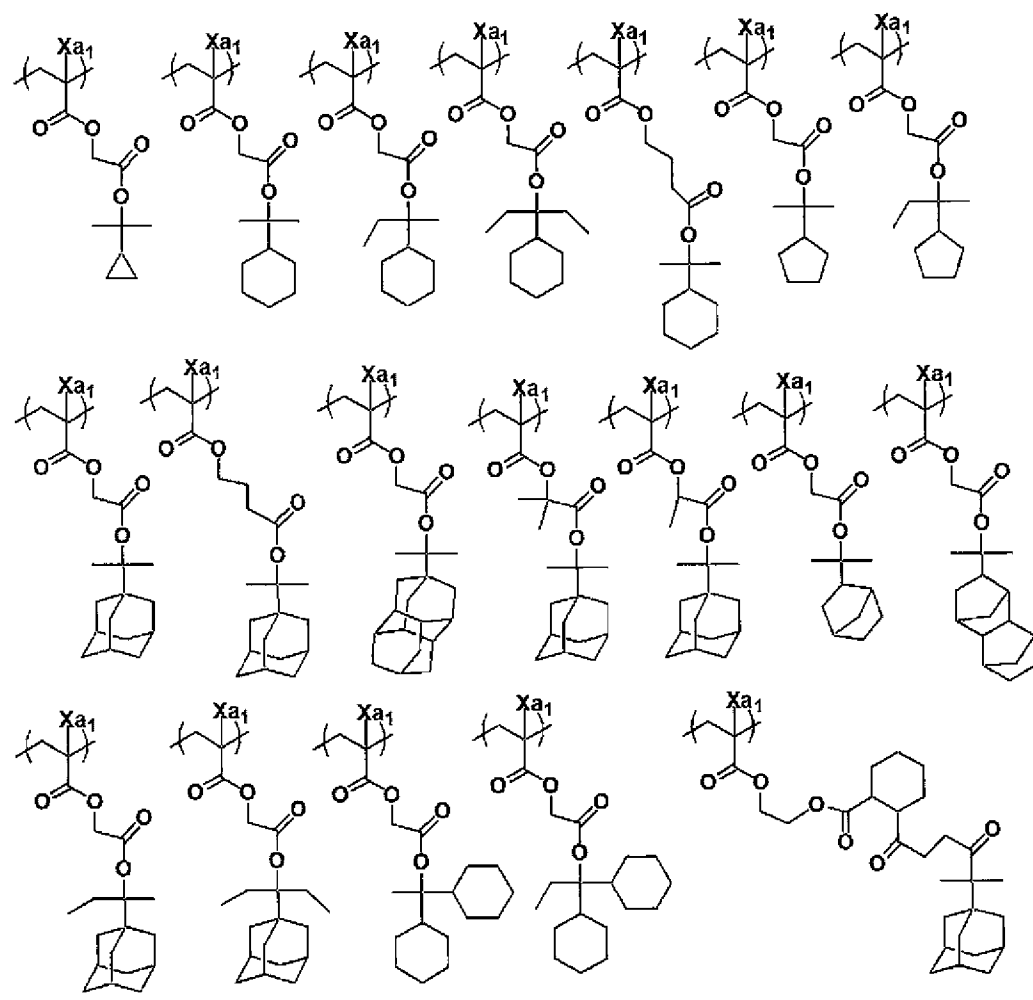
【0082】 [化 16]



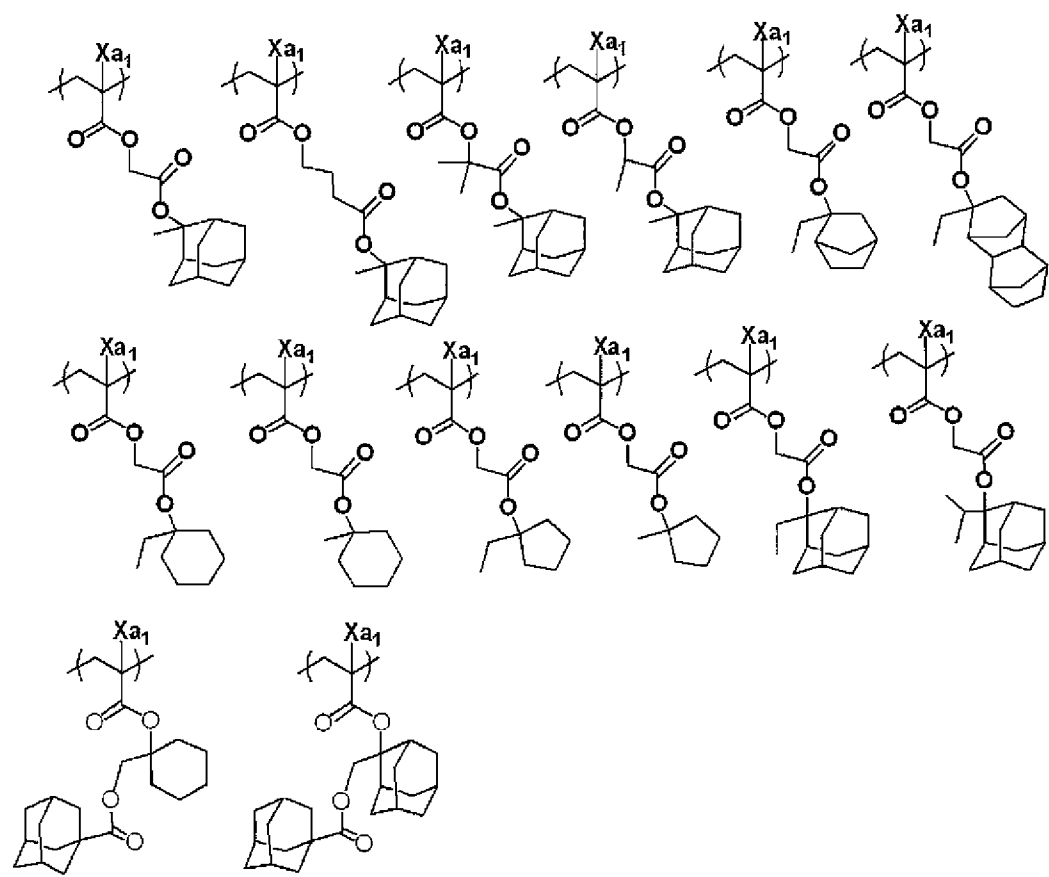
【0083】 [化 17]



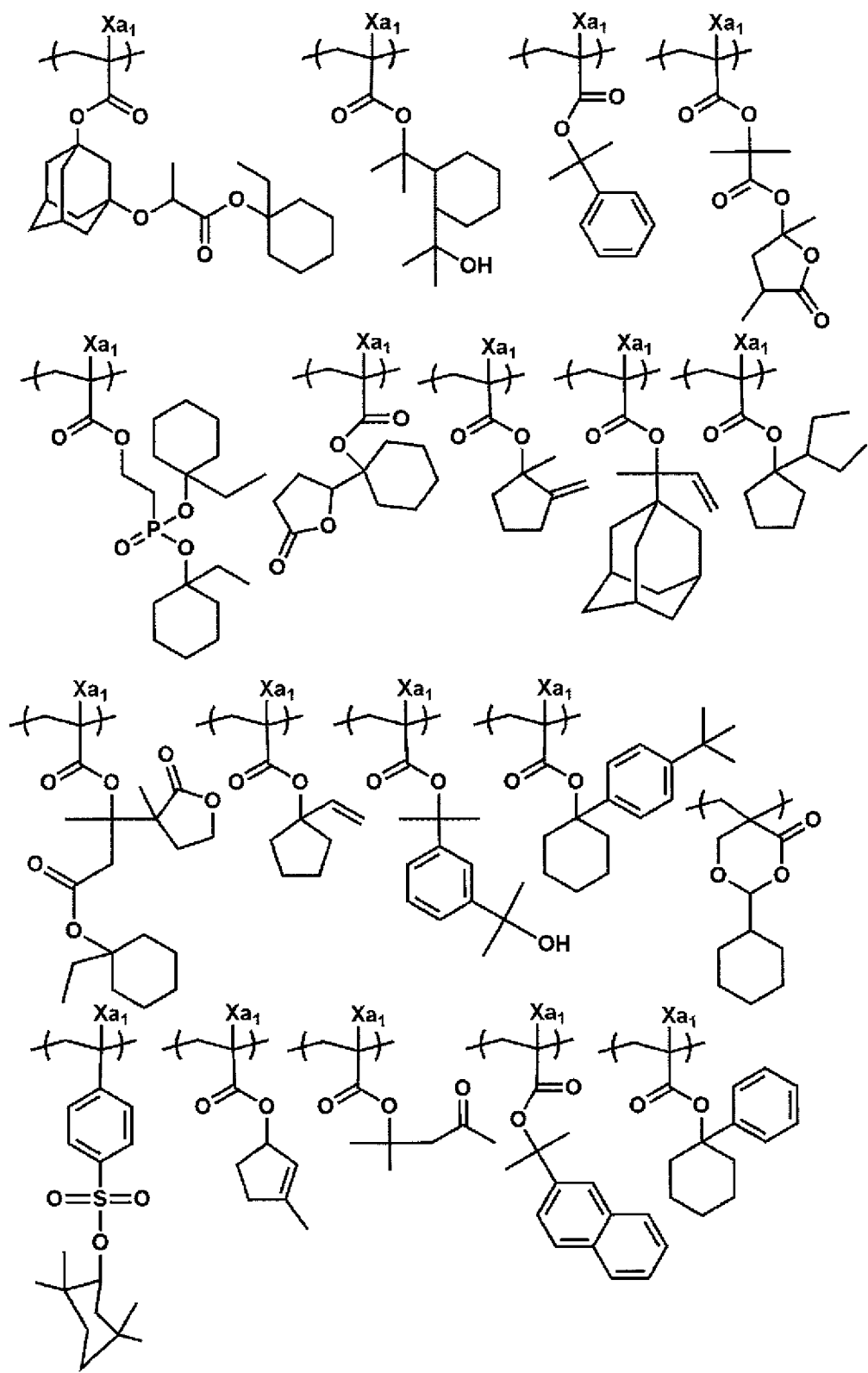
【0084】 [化 18]



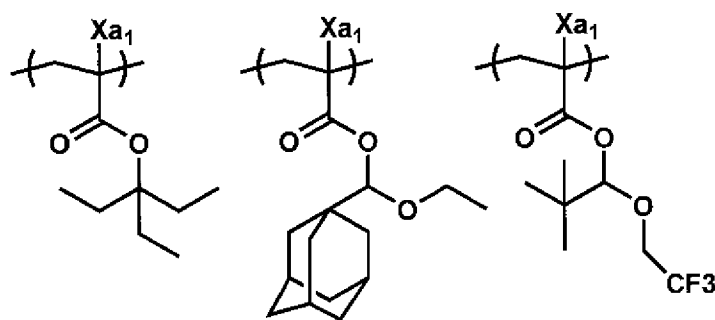
【0085】 [化 19]



【0086】 [化 20]



【0087】 [化 21]



【0088】 具有酸分解性基的重複單元可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於樹脂（A）的全部重複單元，具有酸分解性基的重複單元的含量較佳為 5 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 10 莫耳%～70 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%～60 莫耳%。

【0089】 <具有酸基的重複單元>

樹脂（A）可含有具有酸基的重複單元。

具有酸基的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

作為酸基，較佳為 pK_a 為 13 以下的酸基。如所述般，所述酸基的酸解離常數較佳為 13 以下，更佳為 3～13，進而佳為 5～10。

於樹脂（A）具有 pK_a 為 13 以下的酸基的情況下，樹脂（A）中的酸基的含量並無特別限制，大多情況下為 0.2 mmol/g～6.0 mmol/g。其中，較佳為 0.8 mmol/g～6.0 mmol/g，更佳為 1.2 mmol/g～5.0 mmol/g，進而佳為 1.6 mmol/g～4.0 mmol/g。若酸基的含量為所述範圍內，則顯影良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析性亦優異。

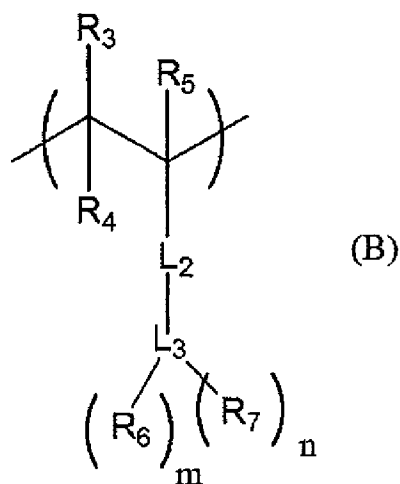
作為酸基，較佳為例如羧基、羥基、芳香族性羥基（酚性羥基）、氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）、磺酸基、磺醯胺基、或異丙醇基等。

另外，所述六氟異丙醇基中氟原子的一個以上（較佳為一個～兩個）可經氟原子以外的基（烷氧基羰基等）取代。如此形成的 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ 亦較佳為作為酸基。另外，氟原子的一個以上亦可經取代為氟原子以外的基而形成包含 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ 的環。

具有酸基的重複單元亦可具有氟原子或碘原子。

【0090】 具有酸基的重複單元較佳為通式（B）所表示的重複單元。

【0091】 [化 22]



【0092】 R₃ 表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的有機基。

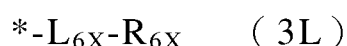
可具有氟原子或碘原子的有機基較佳為 $-\text{L}_4-\text{R}_8$ 所表示的基。作為 L₄，表示單鍵、或酯基。R₈ 可列舉：可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、或者將該些組合而成的基。

【0093】 R_4 及 R_5 各自獨立地表示氫原子、氟原子、碘原子、或者可具有氟原子或碘原子的烷基。

【0094】 L_2 表示單鍵、酯基、或 $-CO-$ 、 $-O-$ 、及伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀。另外， $-CH_2-$ 可經鹵素原子取代）組合而成的二價基。

L_3 表示（ $n+m+1$ ）價的芳香族烴環基、或（ $n+m+1$ ）價的脂環式烴環基。作為芳香族烴環基，可列舉苯環基、及萘環基。作為脂環式烴環基，可為單環，亦可為多環，例如可列舉：環烷基環基、降冰片烯環基、及金剛烷環基等。

【0095】 R_6 表示羥基、或氟化醇基。氟化醇基較佳為下述式（3L）所表示的基。



L_{6X} 表示單鍵或二價連結基。作為二價連結基，並無特別限制，例如可列舉： $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^A-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。作為 R^A ，可列舉氫原子或碳數 1~6 的烷基。另外，所述伸烷基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）及羥基等。作為 R_{6X} ，表示六氟異丙醇基。

再者，於 R_6 為羥基的情況下， L_3 亦較佳為（ $n+m+1$ ）價的芳香族烴環基。

【0096】 R_7 表示鹵素原子。

m 表示 1 以上的整數。 m 較佳為 1~3 的整數，更佳為 1~2 的整數。

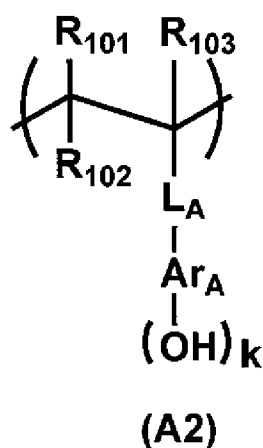
n 表示 0 或 1 以上的整數。 n 較佳為 1~4 的整數。

再者， $(n+m+1)$ 較佳為 1~5 的整數。

【0097】 具有酸基的重複單元亦較佳為通式 (A2) 所表示的重複單元，樹脂 (A) 亦較佳為具有通式 (A2) 所表示的重複單元。

通式 (A2) 所表示的重複單元是具有芳香族性羥基作為酸基的重複單元。

【0098】 [化 23]



【0099】 通式 (A2) 中， R_{101} 、 R_{102} 、及 R_{103} 各自獨立地表示氫原子、烷基（可為直鏈狀亦可為分支鏈狀。例如碳數 1~6）、環烷基（單環或多環。例如環員原子數 3~15）、鹵素原子、氰基、或烷氧基羰基（例如碳數 2~7。烷基部分可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）。

【0100】 通式 (A2) 中， L_A 表示單鍵或二價連結基。

作為通式 (A2) 中的 L_A 所表示的二價連結基，可同樣地列

舉作為所述通式（3）中的 L_2 所表示的二價連結基而說明的基。

【0101】 Ar_A 表示芳香環基（苯環基等）。

所述芳香環基可為單環亦可為多環，作為環員原子，可具有一個以上（例如一個～三個）雜原子，亦可不具有雜原子。所述芳香環基的環員原子數較佳為 5～15。

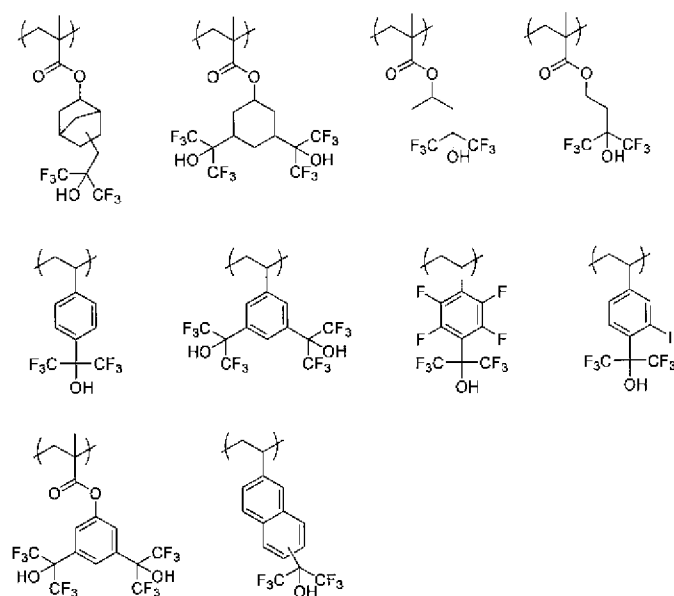
【0102】 通式（A2）中， k 表示 1～5 的整數。

【0103】 其中， R_{102} 可與 Ar_A 鍵結，該情況下的 R_{102} 表示單鍵或伸烷基（可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，碳數例如為 1～6）。

於該情況下， Ar_A 所表示的芳香環基經由所述單鍵或所述伸烷基，與構成主鏈的碳原子（ R_{101} 所鍵結的碳原子）鍵結。

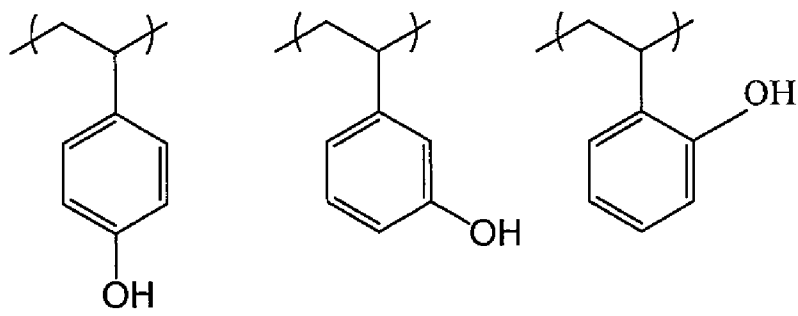
【0104】 以下，例示具有酸基的重複單元。

【0105】 [化 24]

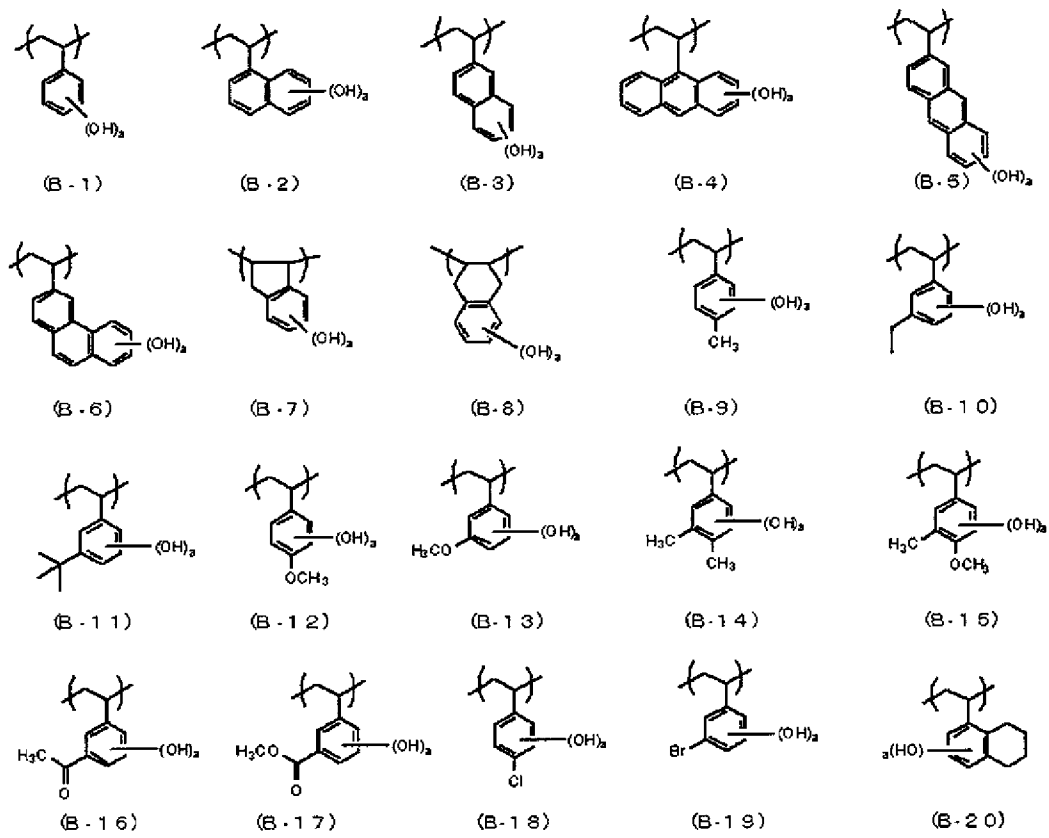


【0106】 於以下的例示中，式中， a 表示 1 或 2。

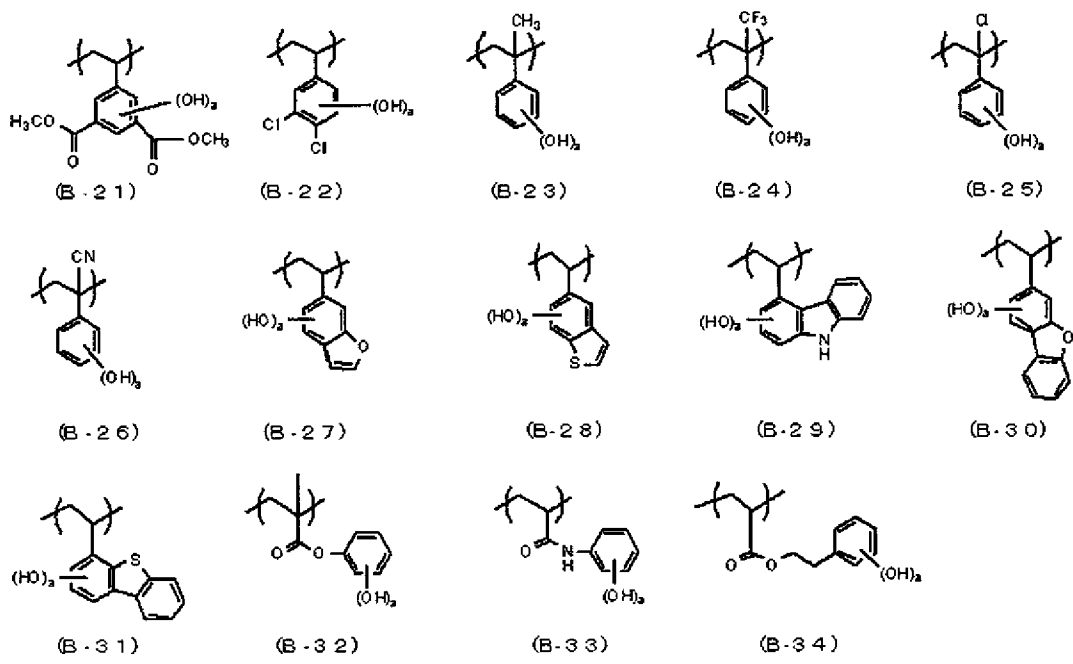
【0107】 [化 25]



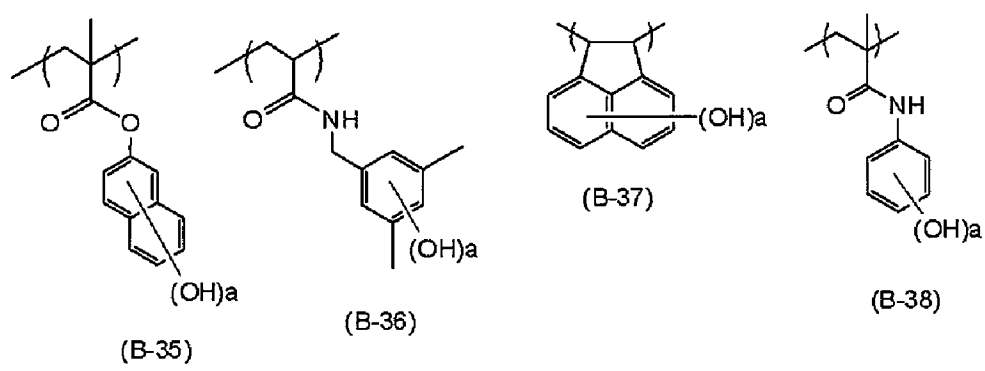
【0108】 [化 26]



【0109】 [化 27]



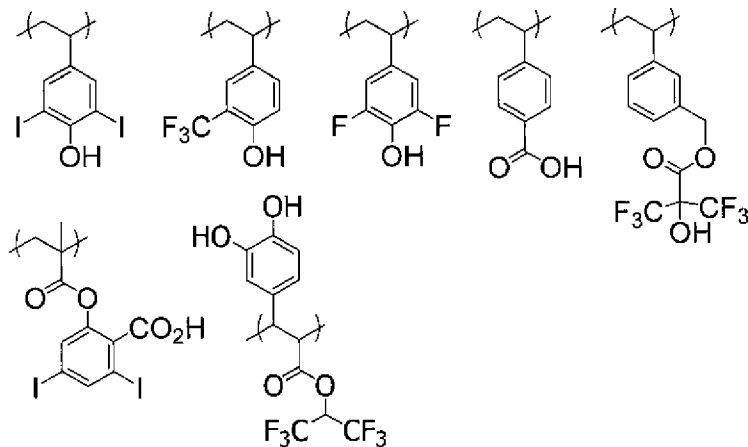
【0110】 [化 28]



【0111】 再者，所述重複單元中，較佳為以下具體記載的重複單元。式中，R 表示氫原子或甲基，a 表示 2 或 3。

【0112】 [化 29]





【0115】 具有酸基的重複單元可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於樹脂（A）的全部重複單元，具有酸基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～60 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～50 莫耳%。

【0116】 <具有內酯基的重複單元>

樹脂（A）亦較佳為含有具有內酯基的重複單元。

具有內酯基的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

另外，具有內酯基的重複單元亦可兼作所述重複單元（例如具有酸分解性基的重複單元）。

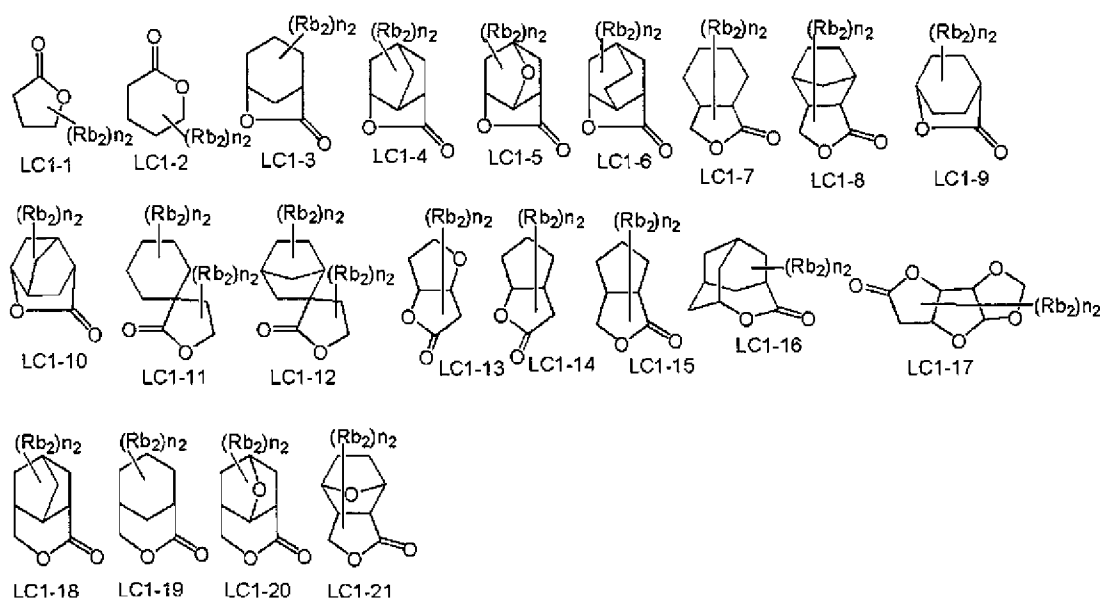
【0117】 作為內酯基，只要具有內酯結構即可。內酯結構較佳為 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構。其中，更佳為其他環結構以形成雙環結構或螺結構的形態於 5 員環內酯結構～7 員環內酯結構中進行縮環而成者。

樹脂（A）較佳為含有如下重複單元，所述重複單元具有將

下述式 (LC1-1) ~ 式 (LC1-21) 的任一者所表示的內酯結構的氫原子去掉一個以上 (例如一個 ~ 兩個) 而成的內酯基。

另外，內酯基可與主鏈直接鍵結。例如，內酯基的環員原子可構成樹脂 (A) 的主鏈。

【0118】 [化 32]



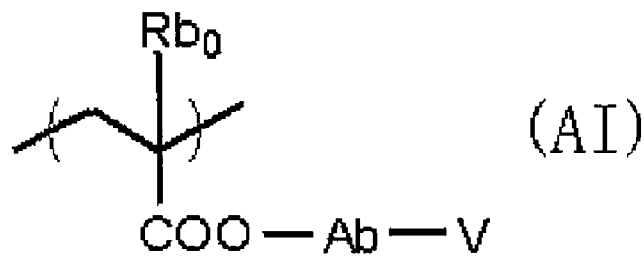
【0119】 所述內酯結構可具有取代基 (Rb_2)。作為取代基 (Rb_2)，例如可列舉：碳數 1 ~ 8 的烷基、碳數 4 ~ 7 的環烷基、碳數 1 ~ 8 的烷氧基、碳數 1 ~ 8 的烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、羥基、氰基、包含酸分解性基的基 (亦可為酸分解性基本身)、包含特定官能基的基 (亦可為特定官能基本身)、及包含該些的組合的基等。 n_2 表示 0 ~ 4 的整數。於 n_2 為 2 以上時，存在多個的 Rb_2 可不同，另外，存在多個的 Rb_2 彼此可鍵結而形成環。

不與所述內酯結構的環員原子中的 -COO- 或 -O- 鄰接的亞甲基的一個以上 (例如一個 ~ 兩個) 亦可經 -O- 或 -S- 等雜原子取代。

【0120】 作為具有內酯基的重複單元，例如可列舉下述通式 (AI)

所表示的重複單元等。

【0121】 [化 33]



【0122】 通式 (AI) 中， Rb_0 表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1 ~ 4 的烷基。

作為 Rb_0 中的烷基可具有的較佳的取代基，可列舉羥基、及鹵素原子。

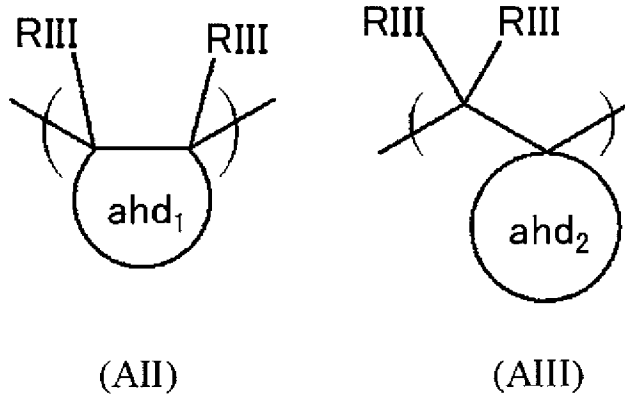
作為 Rb_0 中的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子。 Rb_0 較佳為氫原子或甲基。

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或者將該些組合而成的二價基。其中，較佳為單鍵、或 $-Ab_1-CO_2-$ 所表示的連結基。 Ab_1 為直鏈狀或分支鏈狀的伸烷基、或者單環或多環的伸環烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基、或伸降冰片基。

V 表示自式 (LC1-1) ~ 式 (LC1-21) 的任一者所表示的內酯結構的環員原子中丟掉一個氫原子而成的基。

【0123】 作為具有內酯基的重複單元，例如可為通式 (AII) 或通式 (AIII) 所表示的重複單元。

【0124】 [化 34]



【0125】 通式（AII）及通式（AIII）中，RIII 各自獨立地表示氫原子或取代基。

RIII 較佳為氫原子。

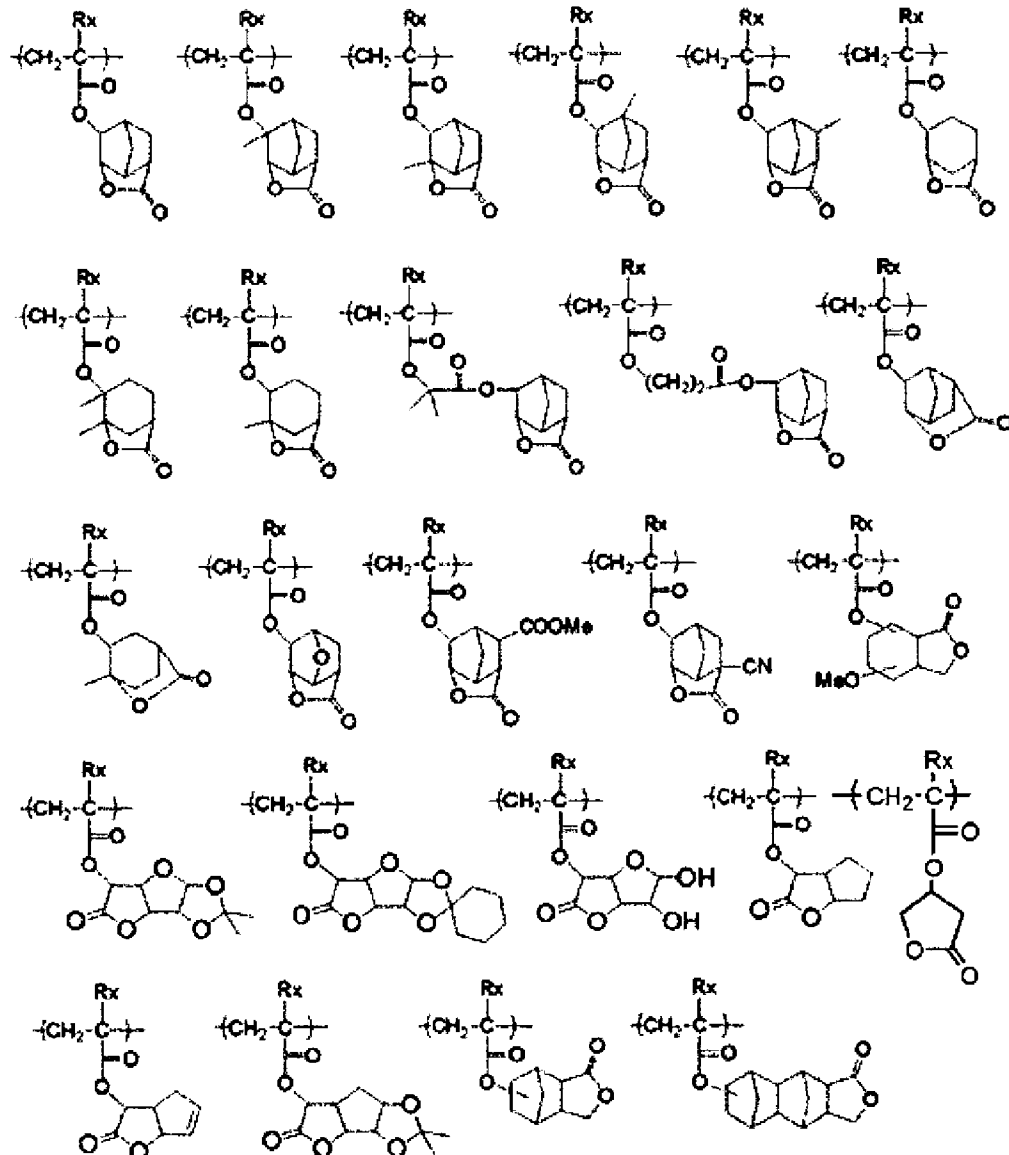
通式（AII）中，ahd₁ 表示自式（LC1-1）～式（LC1-21）的任一者所表示的內酯結構的相互鄰接的環員原子中去掉各一個氫原子而成的基。

通式（AIII）中，ahd₂ 表示自式（LC1-1）～式（LC1-21）的任一者所表示的內酯結構的環員原子的一個中去掉兩個氫原子而成的基。

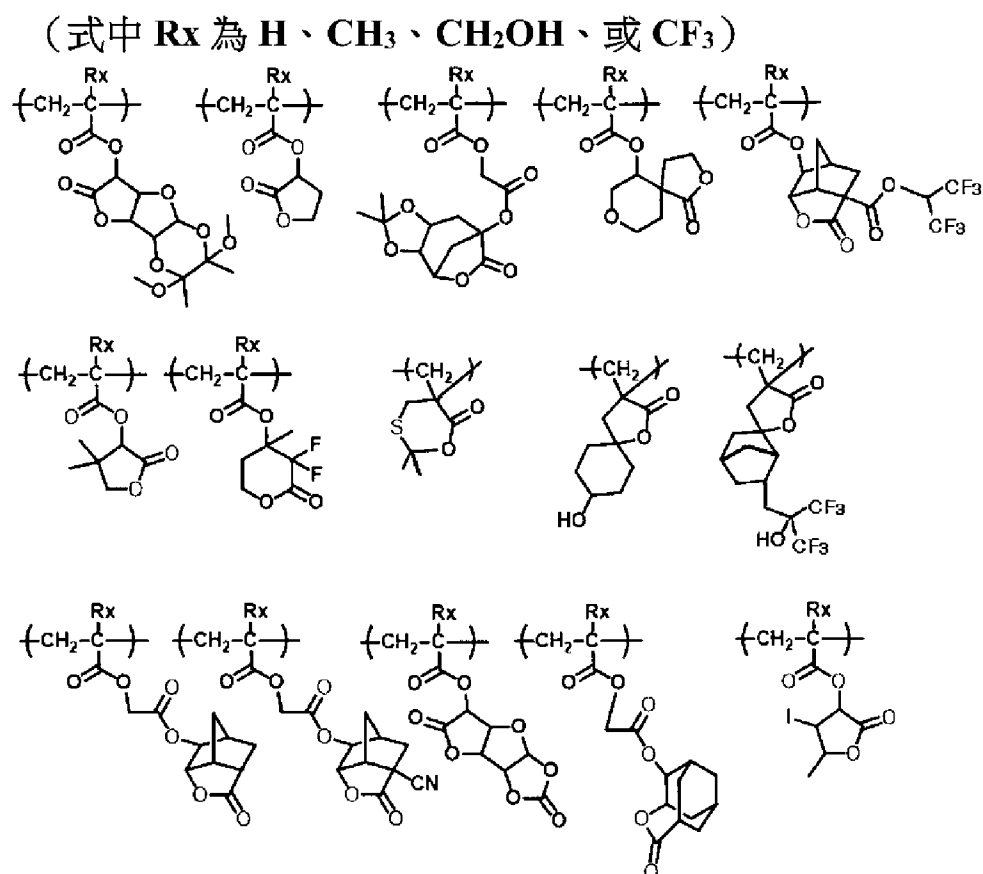
【0126】 以下例示具有內酯基的重複單元。

【0127】 [化 35]

(式中 Rx 為 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃)



【0128】 [化 36]



【0129】 於在具有內酯基的重複單元中存在光學異構物的情況下，可使用任一光學異構物。另外，可單獨使用一種光學異構物，亦可將多種光學異構物混合使用。於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。

【0130】 具有內酯基的重複單元可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有內酯基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%~70 莫耳%，更佳為 3 莫耳%~60 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%~50 莫耳%。

【0131】 <具有磺內酯基或碳酸酯基的重複單元>

樹脂（A）亦較佳為含有具有磺內酯基或碳酸酯基的重複單

元。

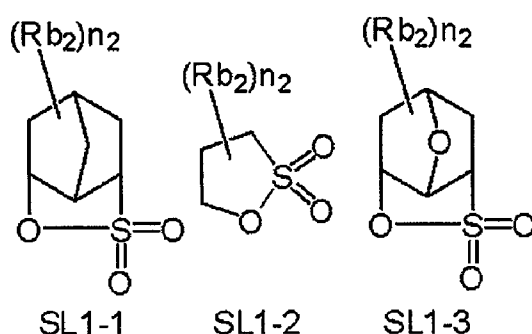
具有磺內酯基或碳酸酯基的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

【0132】 作為磺內酯基，只要具有磺內酯結構即可。磺內酯結構較佳為 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構。其中，更佳為其他環結構以形成雙環結構或螺結構的形態於 5 員環磺內酯結構～7 員環磺內酯結構中進行縮環而成者。

另外，磺內酯基可與主鏈直接鍵結。例如，磺內酯基的環員原子可構成樹脂（A）的主鏈。

樹脂（A）較佳為含有如下重複單元，所述重複單元具有自下述式（SL1-1）～式（SL1-3）的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中丟掉一個以上（例如一個～兩個）氫原子而成的磺內酯基。

【0133】 [化 37]



【0134】 所述磺內酯結構可具有取代基（ Rb_2 ）。關於式（SL1-1）～式（SL1-3）中的取代基（ Rb_2 ），可進行與所述式（LC1-1）～式（LC1-21）所表示的內酯結構中的取代基（ Rb_2 ）相同的說明。

不與所述磺內酯結構的環員原子中的 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{O}-$ 鄰接的亞

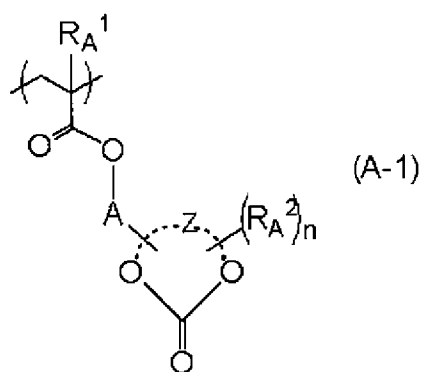
甲基的一個以上(例如一個～兩個)亦可經-O-或-S-等雜原子取代。

【0135】 作為具有磺內酯基的重複單元，例如可列舉：於所述通式(AI)所表示的重複單元中 V 經取代為自式(SL1-1)～式(SL1-3)的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中去掉一個氫原子而成的基的重複單元、於所述通式(AII)所表示的重複單元中 ahd_1 經取代為自式(SL1-1)～式(SL1-3)的任一者所表示的磺內酯結構的相互鄰接的環員原子中去掉各一個氫原子而成的基的重複單元、以及於所述通式(AIII)所表示的重複單元中 ahd_2 經取代為自式(SL1-1)～式(SL1-3)的任一者所表示的磺內酯結構的環員原子的一個中去掉兩個氫原子而成的基的重複單元。

【0136】 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，較佳為下述式(A-1)所表示的重複單元。

【0137】 [化 38]



【0138】 式(A-1)中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子、或一價有機基(較佳為甲基)。

n 表示 0 以上的整數。

R_A^2 表示取代基。於 n 為 2 以上的情況下，存在多個的 R_A^2 可各自相同亦可不同。

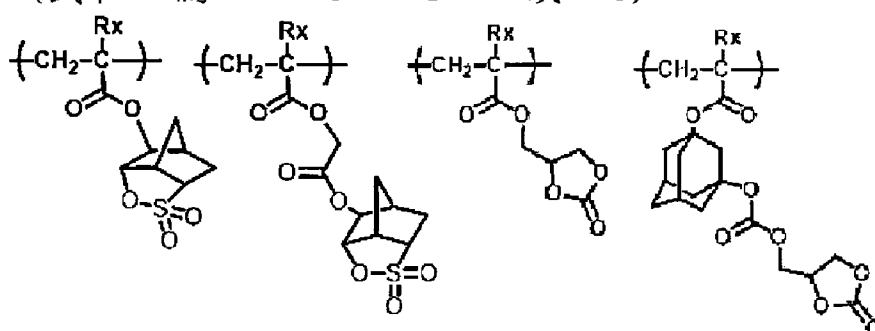
A 表示單鍵或二價連結基。作為所述二價連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環烴結構的二價連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或者將該些組合而成的二價基。

Z 表示與式中的 -O-CO-O- 所表示的基一起形成單環或多環的原子團。

【0139】 以下例示具有磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元。

【0140】 [化 39]

(式中 R_x 為 H、 CH_3 、 CH_2OH 、或 CF_3)



【0141】 相對於樹脂 (A) 中的全部重複單元，具有磺內酯基、或碳酸酯基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限值，較佳為 85 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進而佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

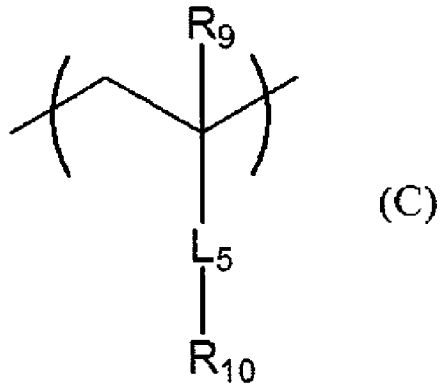
【0142】 <具有氟原子或碘原子的重複單元>

樹脂 (A) 可含有具有氟原子或碘原子的重複單元。

具有氟原子或碘原子的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

【0143】 作為具有氟原子或碘原子的重複單元，較佳為式 (C) 所表示的重複單元。

【0144】 [化 40]



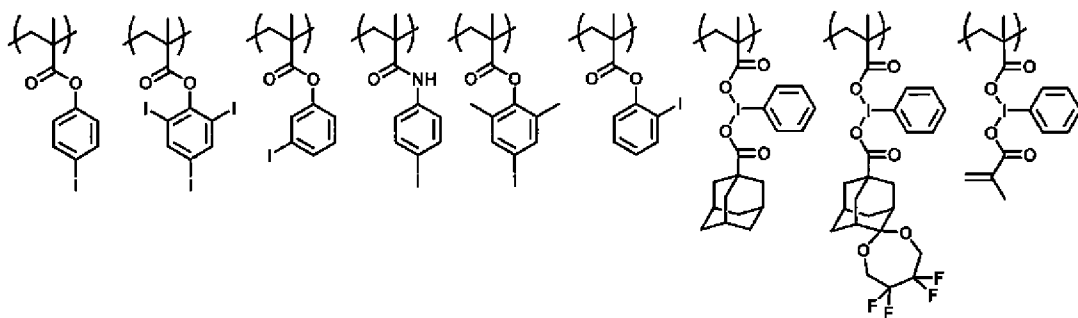
【0145】 L_5 表示單鍵、或酯基。

R_9 表示氫原子、或者可具有氟原子或碘原子的烷基。

R_{10} 表示氫原子、可具有氟原子或碘原子的烷基、可具有氟原子或碘原子的環烷基、可具有氟原子或碘原子的芳基、或者將該些組合而成的基。

【0146】 以下例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0147】 [化 41]



【0148】 相對於樹脂 (A) 中的全部重複單元，具有氟原子或碘原子的重複單元的含量較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 10 莫耳%以上。另外，作為其上限值，較佳為 50

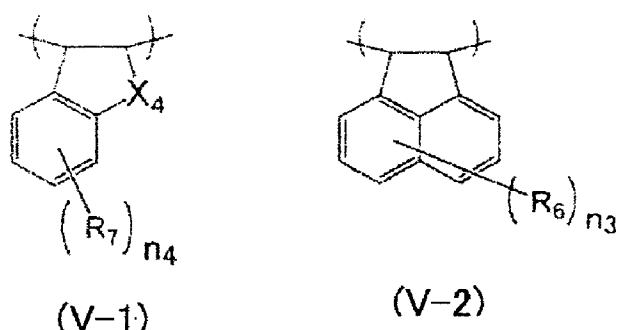
莫耳%以下，更佳為 45 莫耳%以下，進而佳為 40 莫耳%以下。

【0149】 <式 (V-1) 或下述式 (V-2) 所表示的重複單元>

樹脂 (A) 可具有下述式 (V-1)、或下述式 (V-2) 所表示的重複單元。

下述式 (V-1)、及下述式 (V-2) 所表示的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

【0150】 [化 42]



【0151】 式中，

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

n_3 表示 0~6 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

X_4 為亞甲基、氧原子、或硫原子。

以下例示式 (V-1) 或式 (V-2) 所表示的重複單元。

作為式 (V-1) 或式 (V-2) 所表示的重複單元，例如可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0100]中所記載的重複單

元。

相對於樹脂(A)中的全部重複單元，式(V-1)或下述式(V-2)所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%~65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%~45 莫耳%。

【0152】 <用於降低主鏈的運動性的重複單元>

樹脂(A)可含有用於降低主鏈的運動性的重複單元作為與重複單元 a1 不同的重複單元。

就可抑制產生酸的過量擴散或顯影時的圖案降解的觀點而言，樹脂(A)較佳為玻璃轉移溫度(T_g)高。T_g較佳為大於 90℃，更佳為大於 100℃，進而佳為大於 110℃，特佳為大於 125℃。再者，過度的高 T_g 化會導致於顯影液中的溶解速度降低，因此 T_g較佳為 400℃以下，更佳為 350℃以下。

再者，本說明書中，樹脂(A)等聚合物的玻璃轉移溫度(T_g)藉由以下的方法來算出。首先，藉由比切拉諾(Bicerano)法各自算出僅包含聚合物中所含的各重複單元的均聚物的 T_g。以下將算出的 T_g 稱為「重複單元的 T_g」。其次，算出各重複單元相對於聚合物中的全部重複單元的質量比例(%)。其次，使用 Fox 公式(記載於「材料快報(Materials Letters)」62(2008)3152 等中)算出各質量比例中的 T_g，將該些進行總和，設為聚合物的 T_g(℃)。

Bicerano 法記載於「聚合物性能預測(Prediction of polymer properties)」，馬塞爾德克爾公司(Marcel Dekker Inc)，紐約(New York)(1993)等中。另外，利用 Bicerano 法的 T_g 的算出可使用

聚合物的物性概算軟體 MDL 聚合物 (Polymer) (MDL 資訊系統公司 (MDL Information Systems, Inc.)) 來進行。

【0153】 為了增大樹脂(A)的 T_g (較佳為將 T_g 設為超過 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列舉以下的(a)～(e)的方法。

- (a) 向主鏈導入體積大的取代基
- (b) 向主鏈導入多個取代基
- (c) 向主鏈附近導入誘發樹脂(A)間的相互作用的取代基
- (d) 以環狀結構形成主鏈
- (e) 環狀結構與主鏈的連結

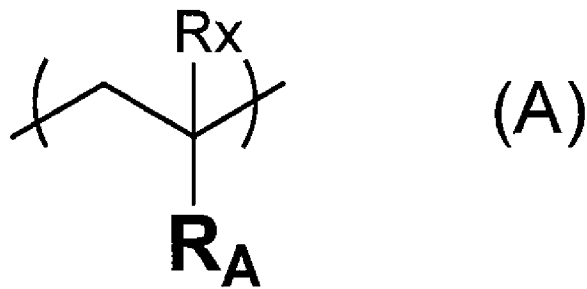
再者，樹脂(A)較佳為具有均聚物的 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元。

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，只要是藉由 Bicerano 法算出的均聚物的 T_g 為 130°C 以上的重複單元即可。再者，根據後述的式(A)～式(E)所表示的重複單元中的官能基的種類，相當於均聚物的 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元。

【0154】 (式(A)所表示的重複單元)

作為所述(a)的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂(A)中導入式(A)所表示的重複單元的方法。

【0155】 [化 43]



【0156】 式（A）中， R_A 表示具有多環結構的基。 R_x 表示氫原子、甲基、或乙基。所謂具有多環結構的基是指具有多個環結構的基，多個環結構可縮合亦可不縮合。

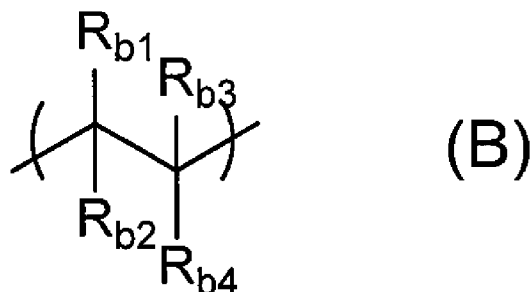
作為式（A）所表示的重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0107]～段落[0119]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，式（A）所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0157】 （式（B）所表示的重複單元）

作為所述（b）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂（A）中導入式（B）所表示的重複單元的方法。

【0158】 [化 44]



【0159】 式（B）中， $R_{b1} \sim R_{b4}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基， $R_{b1} \sim R_{b4}$ 中至少兩個以上表示有機基。

另外，於有機基的至少一個為於重複單元中的主鏈直接連結有環結構的基的情況下，其他有機基的種類並無特別限制。

另外，於有機基的任一者均非為於重複單元中的主鏈直接連結有環結構的基的情況下，有機基的至少兩個以上為除了氫原子以外的結構原子的數量為三個以上的取代基。

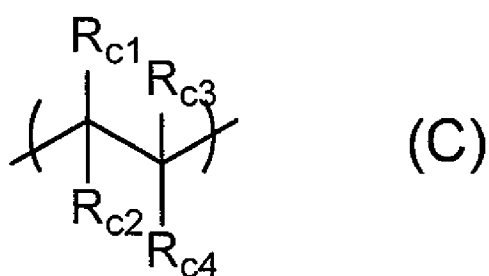
作為式（B）所表示的重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0113]～段落[0115]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，式（B）所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0160】（式（C）所表示的重複單元）

作為所述（c）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂（A）中導入式（C）所表示的重複單元的方法。

【0161】 [化 45]



【0162】 式（C）中， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 中至少一個為自主鏈碳起在原子數 3 以內具有氫鍵性的氫原子的基。其中，較佳為於誘發樹脂（A）的主鏈間的相互作用的基礎上，於原子數 2 以內（更靠主鏈附近側）具有氫鍵性的氫

原子。

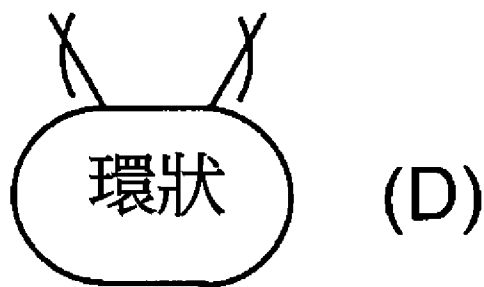
作為式（C）所表示的重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0119]～段落[0121]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，式（C）所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0163】（式（D）所表示的重複單元）

作為所述（d）的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂（A）中導入式（D）所表示的重複單元的方法。

【0164】 [化 46]



【0165】 式（D）中，「環狀（cyclic）」表示以環狀結構形成主鏈的基。環的結構原子數並無特別限制。

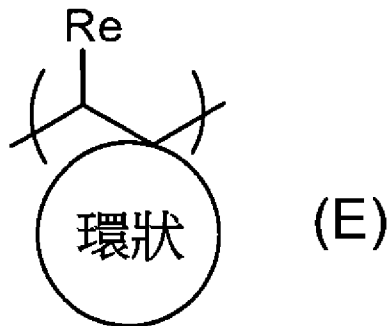
作為式（D）所表示的重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0126]～段落[0127]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，式（D）所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0166】（式（E）所表示的重複單元）

作為所述 (e) 的具體的達成方法的一例，可列舉於樹脂 (A) 中導入式 (E) 所表示的重複單元的方法。

【0167】 [化 47]



【0168】 式 (E) 中，Re 各自獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基，可列舉：可具有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基、及烯基等。

「環狀 (cyclic)」是包含主鏈的碳原子的環狀基。環狀基中包含的原子數並無特別限制。

作為式 (E) 所表示的重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2018/193954 號公報的段落[0131]～段落[0133]中記載者。

相對於樹脂 (A) 中的全部重複單元，式 (E) 所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0169】 <具有羥基或氰基的重複單元>

樹脂 (A) 可含有具有羥基或氰基的重複單元。藉此基板密接性、及顯影液親和性提高。

具有羥基或氰基的重複單元較佳為與所述重複單元（特別是具有酸基的重複單元）不同的重複單元。

具有羥基或氰基的重複單元較佳為具有經羥基或氰基取代的脂環烴結構的重複單元。

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，可列舉國際公開第 2020/004306 號公報的段落[0153]～段落[0158]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有羥基或氰基的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0170】 <具有脂環烴結構且不顯示酸分解性的重複單元>

樹脂（A）可含有具有脂環烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。

具有脂環烴結構且不顯示酸分解性的重複單元較佳為與所述重複單元不同的重複單元。

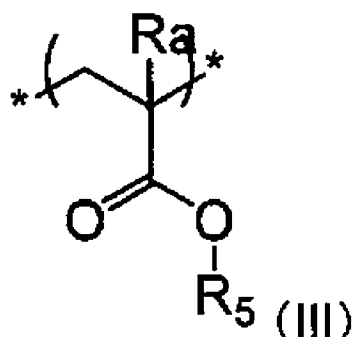
藉此可減少液浸曝光時低分子成分自抗蝕劑膜向液浸液中的溶出。作為此種重複單元，例如可列舉源自(甲基)丙烯酸 1-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸二金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸三環癸烷基酯、或(甲基)丙烯酸環己酯的重複單元等。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，具有脂環烴結構且不顯示酸分解性的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0171】 <不具有羥基及氰基的任一者的式（III）所表示的重複單元>

樹脂（A）可含有不具有羥基及氰基的任一者的式（III）所表示的重複單元。

【0172】 [化 48]



【0173】 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的任一者的烴基。

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

【0174】 R_5 具有的環狀結構中包含單環式烴基及多環式烴基。作為單環式烴基，例如可列舉碳數 3～12（更佳為碳數 3～7）的環烷基、或碳數 3～12 的環烯基。

作為式（III）中的各基的詳細的定義、及重複單元的具體例，可列舉國際公開第 2020/004306 號公報的段落[0169]～段落[0173]中記載者。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，不具有羥基及氰基的任一者的式（III）所表示的重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

【0175】 <其他重複單元>

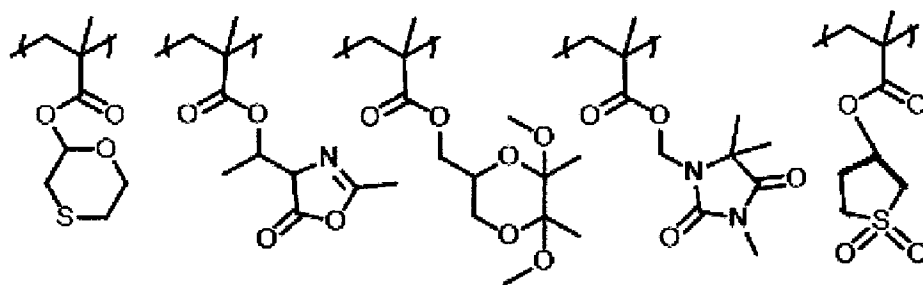
進而，樹脂（A）可具有所述重複單元以外的重複單元。

例如樹脂（A）可含有選自由具有氧硫雜環己烷（oxathiane）環基的重複單元、具有噁唑啉酮（oxazolone）環基的重複單元、具有二噁烷環基的重複單元、具有乙內醯脲環基的重複單元、及具有環丁砜環基的重複單元所組成的群組中的重複單元。

相對於樹脂（A）中的全部重複單元，其他重複單元的含量較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～45 莫耳%。

以下例示此種重複單元。

【0176】 [化 49]



【0177】 樹脂（A）除具有所述重複結構單元以外，亦可出於調節耐乾式蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密接性、抗蝕劑輪廓、解析力、耐熱性、及感度等的目的而具有各種重複結構單元。

【0178】 樹脂（A）可按照常規方法（例如自由基聚合）來合成。

藉由 GPC 法，以聚苯乙烯換算值計，樹脂（A）的重量平均分子量較佳為 1,000～200,000，更佳為 3,000～20,000，進而佳為 5,000～15,000。藉由將樹脂（A）的重量平均分子量設為所述範圍內，可更進一步抑制耐熱性及耐乾式蝕刻性的劣化。另外，亦可更進一步抑制顯影性的劣化、及黏度變高而製膜性劣化的情況。

樹脂（A）的分散度（分子量分佈）通常為 1.0～5.0，較佳為

1.0~3.0，更佳為 1.2~3.0，進而佳為 1.2~2.0。分散度越小，解析度、及抗蝕劑形狀更優異，進而抗蝕劑圖案的側壁更平滑，粗糙度性亦更優異。

【0179】 樹脂（A）可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

於抗蝕劑組成物中，相對於組成物的總固體成分，樹脂（A）的含量較佳為 10 質量%~99.9 質量%，更佳為 40 質量%~99.5 質量%，進而佳為 65 質量%~99 質量%。

於抗蝕劑組成物中，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，重複單元（a）的莫耳量較佳為 0.05 mmol/g~5.00 mmol/g，更佳為 0.15 mmol/g~4.00 mmol/g，進而佳為 0.50 mmol/g~2.50 mmol/g，特佳為 0.70 mmol/g~1.50 mmol/g。

所述重複單元（a）的莫耳量可藉由適當地設定相對於抗蝕劑組成物的總固體成分的樹脂（A）的含量、及相對於樹脂（A）的全部重複單元的重複單元（a）的含量來適宜調整。

再者，所謂固體成分是指形成抗蝕劑膜的成分，不包含溶劑。另外，只要為形成抗蝕劑膜的成分，則即便其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

【0180】 於抗蝕劑組成物不包含光酸產生劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，重複單元（a）的莫耳量為 0.50 mmol/g 以上，較佳為 0.70 mmol/g 以上，更佳為 1.00 mmol/g 以上。所述莫耳量的上限例如為 5.00 mmol/g 以下，較佳為 3.00 mmol/g 以下，更佳為 2.50 mmol/g 以下。

於抗蝕劑組成物包含光酸產生劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，重複單元（a）與光酸產生劑的合計莫耳量為 0.50 mmol/g 以上，較佳為 0.70 mmol/g 以上，更佳為 1.00 mmol/g 以上。所述合計莫耳量的上限例如為 5.00 mmol/g 以下，較佳為 3.00 mmol/g 以下，更佳為 2.50 mmol/g 以下。

於抗蝕劑組成物中，相對於重複單元（a）與光酸產生劑的合計莫耳量，重複單元（a）的莫耳量較佳為 5 莫耳%~100 莫耳%，更佳為 15 莫耳%~99 莫耳%，進而佳為 25 莫耳%~90 莫耳%。

關於光酸產生劑將於後敘述。

【0181】〔光酸產生劑（藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物）〕

本發明的抗蝕劑組成物可包含光酸產生劑（藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物）作為與所述成分不同的成分。

光酸產生劑是藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的分。

再者，藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物所產生的酸是與所述樹脂（A）中的重複單元（a）所產生的酸分開產生的酸。

另外，抗蝕劑組成物中包含的樹脂（亦可為樹脂（A））中的重複單元（a）以外的藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的重複單元亦可用作光酸產生劑。

【0182】 光酸產生劑較佳為低分子化合物，抗蝕劑組成物較佳為

包含作為低分子化合物的光酸產生劑。

作為低分子化合物的光酸產生劑的分子量較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進而佳為 1000 以下。所述分子量的下限例如為 100 以上。

相對於全部光酸產生劑，作為低分子化合物的光酸產生劑的含量較佳為 10 質量%～100 質量%，更佳為 60 質量%～100 質量%，進而佳為 90 質量%～100 質量%。

如後述般，光酸產生劑（較佳為作為低分子化合物的光酸產生劑）的一部分或全部亦可為後述的光降解性鹼化合物。

【0183】 作為光酸產生劑，並無特別限制，較佳為藉由光化射線或放射線（較佳為電子束或極紫外線）的照射而產生有機酸的化合物。

作為所述有機酸，較佳為例如磺酸、雙(烷基磺醯基)醯亞胺、及三(烷基磺醯基)甲基化物中的至少任一者。

【0184】 光酸產生劑可為離子性的化合物，亦可為非離子性的化合物，較佳為離子性的化合物。

作為離子性的化合物的光酸產生劑可為作為鎘鹽的光酸產生劑，亦可為作為分子內鹽（甜菜鹼化合物）的光酸產生劑。

【0185】 （作為鎘鹽的光酸產生劑）

作為鎘鹽的光酸產生劑通常具有陽離子部位與陰離子部位。

作為鎘鹽的光酸產生劑例如可列舉「 $M^{p+}_m X^{q-}_n$ 」所表示的化合物。

於「 $M^{p+}_m X^{q-}_n$ 」中， p 、 q 、 m 、及 n 各自獨立地表示 1 以上的整數（較佳為 1~8 的整數）。

M^{p+} 表示電荷為 p 價的有機陽離子。有機陽離子可包含陽離子部位作為一部分，亦可為陽離子部位本身。有機陽離子較佳為陽離子部位本身。

X^{q-} 表示電荷為 q 價的有機陰離子。有機陰離子可包含陰離子部位作為一部分，亦可為陰離子部位本身。有機陰離子較佳為包含陰離子部位作為一部分。

存在多個時的 M^{p+} 及 X^{q-} 可各自相同亦可不同。

可存在多個的 M^{p+} 中的 p 的平均值乘以 m 而得的值與可存在多個的 X^{q-} 中的 q 的平均值乘以 n 而得的值是相同的值。

其中，較佳為 p 為 1。

例如，較佳為 p 、 q 、 m 、及 n 均為 1。

此外，亦較佳為 p 為 1、 q 為 2~8、 m 為與 q 相同的值、 n 為 1。

【0186】 ·有機陽離子

作為有機陽離子，可同樣地使用重複單元（a）的說明中敘述的有機陽離子。

【0187】 ·有機陰離子

作為有機陰離子，例如可列舉：酚性羥基陰離子、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、芳烷基羧酸根陰離子、甲酸根陰離子、及碳酸氫根陰離子等)、羰基磺醯基醯亞胺酸根陰離子、雙(磺醯基)醯亞胺陰離子(雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子等)、雙(羰基)醯亞胺陰離子、及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。

【0188】 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為烷基亦可為環烷基，較佳為碳數 1~30 的直鏈狀或分支鏈狀的烷基、或者碳數 3~30 的環烷基。

所述烷基例如可為氟烷基(可具有氟原子以外的取代基亦可不具有。亦可為全氟烷基)。

所述環烷基可為單環亦可為多環，構成環結構的-CH₂-的一個以上(較佳為一個~兩個)可經取代為雜原子(-O-或-S-等)、-SO₂-、-SO₃-、酯基、或羰基。

【0189】 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，例如可列舉：苯基、甲苯基、及萘基。

【0190】 所述列舉的烷基、環烷基、及芳基可具有取代基。作為取代基，並無特別限制，具體而言可列舉：硝基、氟原子或氯原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基(較佳為碳數 1~15)、烷基(較佳為碳數 1~10)、環烷基(較佳為碳數 3~15)、芳基(較佳為碳數 6~14)、烷氧基羰基(較佳為碳數 2~7)、醯基(較佳為碳數 2~12)、烷氧基羰氧基(較佳為碳數 2~7)、烷硫基(較佳為碳數 1~15)、烷基磺醯基(較佳為碳數 1~15)、烷

基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1～15）、及芳基氧基磺醯基（較佳為碳數 6～20）等。

【0191】 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，例如可列舉：苄基、苯乙基、萘基甲基、萘基乙基、及萘基丁基。

【0192】 作為磺醯基醯亞胺陰離子，例如可列舉糖精陰離子。

【0193】 作為雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、及三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子中的烷基，較佳為碳數 1～5 的烷基。作為該些烷基的取代基，可列舉：鹵素原子、經鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氧基磺醯基、芳基氧基磺醯基、及環烷基芳基氧基磺醯基，較佳為氟原子或經氟原子取代的烷基。

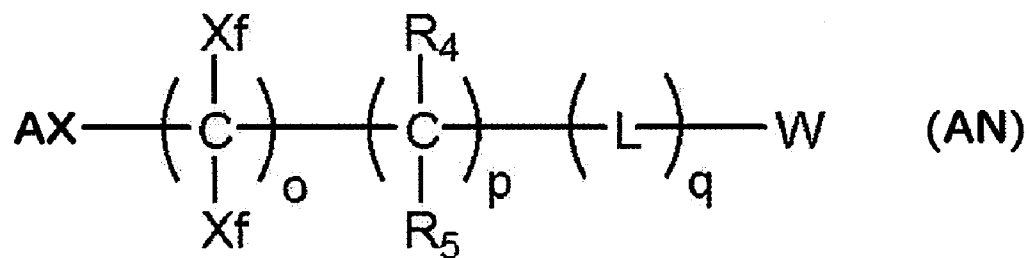
另外，雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子中的烷基可相互鍵結而形成環結構。

【0194】 作為有機陰離子，亦較佳為磺酸的至少 α 位經氟原子取代的脂肪族磺酸根陰離子（一個或兩個氟原子於 α 位進行了取代的脂肪族磺酸根陰離子等）、磺酸的 α 位未經氟原子取代的脂肪族磺酸根陰離子（氟原子於 α 位未進行取代、零個～三個氟原子或全氟烷基於 β 位進行了取代的脂肪族磺酸根陰離子等）、經氟原子或具有氟原子的基取代的芳香族磺酸根陰離子、烷基經氟原子取代的雙(烷基磺醯基)醯亞胺陰離子、或烷基經氟原子取代的三(烷基磺醯基)甲基化物陰離子。

【0195】 另外，作為有機陰離子，亦較佳為下述式（AN）所表

示的陰離子。

【0196】 [化 50]



【0197】 式 (AN) 中，o 表示 0~5 的整數。p 表示 0~10 的整數。q 表示 0~10 的整數。

【0198】 式 (AN) 中，AX 表示 $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$ 。

【0199】 式 (AN) 中，Xf 表示氟原子、或經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。另外，作為經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 。特別是進而佳為兩者 Xf 為氟原子。

【0200】 式 (AN) 中， R_4 及 R_5 各自獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或經至少一個氟原子取代的烷基。於存在多個 R_4 及 R_5 的情況下， R_4 及 R_5 可各自相同亦可不同。

R_4 及 R_5 所表示的烷基可具有氟原子以外的取代基，較佳為碳數 1~4。

經至少一個氟原子取代的烷基的具體例及較佳的態樣與 Xf 的具體例及較佳的態樣相同。

R_4 及 R_5 較佳為氫原子。

另外，亦較佳為與同一碳原子鍵結的 R_4 及 R_5 的一者為氫原子，另一者為氟原子或經至少一個氟原子取代的烷基。其中，最接近及/或第二接近 AX 的位置的 $-C(R_4)(R_5)-$ 亦較佳為與同一碳原子鍵結的 R_4 及 R_5 的一者為氫原子，另一者為氟原子或經至少一個氟原子取代的烷基。另外，亦較佳為於最接近及/或第二接近 AX 的位置的 $-C(R_4)(R_5)-$ 中 R_4 及 R_5 各自獨立地為氫原子或烷基（可具有氟原子以外的取代基）。

【0201】 式 (AN) 中，L 表示二價連結基。於 L 存在多個的情況下，L 可各自相同亦可不同。

作為二價連結基，例如可列舉： $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、及將該些的多個組合而成的二價連結基等。其中，較佳為 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-O-$ 伸烷基-、伸烷基- $O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 伸烷基-、 $-OCO-$ 伸烷基-、 $-CONH-$ 伸烷基-、或 $-NHCO-$ 伸烷基-，更佳為 $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 伸烷基-、伸烷基- $O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ 伸烷基-、或 $-OCO-$ 伸烷基-。

【0202】 式 (AN) 中，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，例如可列舉：脂環基、芳基、及雜環基。

脂環基可為單環，亦可為多環。作為單環的脂環基，例如可

列舉：環戊基、環己基、及環辛基等單環的環烷基。作為多環的脂環基，例如可列舉：降冰片基、三環癸烷基、四環癸烷基、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、三環癸烷基、四環癸烷基、四環十二烷基、及金剛烷基等具有碳數 7 以上的大體積結構的脂環基。

【0203】 芳基可為單環，亦可為多環。作為所述芳基，例如可列舉：苯基、萘基、菲基、及蒽基。

雜環基可為單環，亦可為多環。另外，雜環基可具有芳香族性，亦可不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如可列舉：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，例如可列舉：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，特佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環、或十氫異喹啉環。

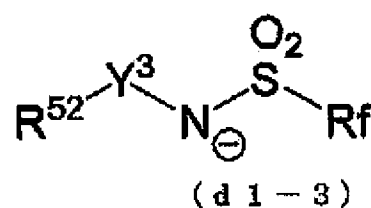
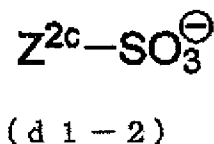
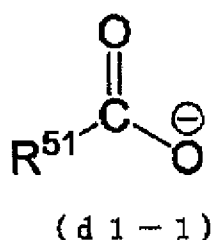
【0204】 所述環狀的有機基可具有取代基。作為所述取代基，例如可列舉：烷基（可為直鏈狀及分支鏈狀的任一種，較佳為碳數 1～12）、環烷基（可為單環、多環、及螺環的任一種，較佳為碳數 3～20）、芳基（較佳為碳數 6～14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基、及磺酸酯基。再者，構成環狀的有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可為羰基碳。

【0205】 作為式（AN）所表示的陰離子，較佳為 $AX-CF_2-CH_2-OCO-(L)q'-W$ 、 $AX-CF_2-CHF-CH_2-OCO-(L)q'-W$ 、

$AX-CF_2-COO-(L)q'-W$ 、 $AX-CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-(L)q-W$ 、或
 $AX-CF_2-CH(CF_3)-OCO-(L)q'-W$ 。此處， AX 、 L 、 q 及 W 與式 (AN)
 相同。 q' 表示 0~10 的整數。

【0206】 作為陰離子，亦較佳為通式 (d1-1) ~ 通式 (d1-3) 的
 任一者所表示的陰離子。

【0207】 [化 51]



【0208】 式 (d1-1) 中， R^{51} 表示可具有取代基（例如，羥基及/
 或氟原子）的烴基。作為所述烴基，例如可列舉烷基（可為直鏈
 狀亦可為分支鏈狀。較佳為碳數 6~15）、及芳基（可為單環亦可
 為多環。較佳為碳數 6~15）。

【0209】 式 (d1-2) 中， Z^{2c} 表示可具有取代基的碳數 1~30 的烴
 基。其中，於所述烴基中，較佳為相對於 $-\text{SO}_3^-$ 中的硫原子， α 碳
 及/或 β 碳不與氟原子鍵結。

Z^{2c} 中的所述烴基可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，亦可具有環狀
 結構。另外，所述烴基中的碳原子（較佳為所述烴基具有環狀結
 構的情況下的形成環狀結構的碳原子）可為羰基碳 ($-\text{CO}-$)。作為
 所述烴基，例如可列舉含有可具有取代基的降冰片基的基。形成
 所述降冰片基的碳原子可經羰基碳取代。

Z^{2c} 中的所述烴基亦較佳為芳基。所述芳基可為單環亦可為多

環，碳數較佳為 6～15。所述芳基亦較佳為含有具有氮原子的基作為取代基。

另外，通式 (d1-2) 中的「 $Z^{2c}-SO_3^-$ 」較佳為與所述通式 (AN) 所表示的陰離子不同。

【0210】 式 (d1-3) 中， R^{52} 表示有機基。所述有機基較佳為烷基，更佳為碳數 1～10 的烷基。所述烷基可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，亦可具有環狀結構。作為所述烷基可具有的取代基，較佳為氟原子。所述烷基亦可成為全氟烷基。

Y^3 表示單鍵、 $-CO-$ 、伸烷基、或伸芳基。所述伸烷基可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，亦可具有環狀結構。所述伸烷基的碳數較佳為 1～7。所述伸芳基的碳數較佳為 6～15。

R_f 表示烴基。所述烴基的碳數較佳為 1～30。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，亦可具有環狀結構。另外，所述烴基中的碳原子（較佳為所述烴基具有環狀結構時的形成環狀結構的碳原子）可為羰基碳 ($-CO-$)。作為所述烴基，例如可列舉含有可具有取代基的降冰片基的基。形成所述降冰片基的碳原子可為羰基碳。作為所述烴基，亦較佳為甲基等烷基。

作為所述烴基可具有的取代基，可列舉氟原子。

【0211】 此外，亦可將後述的式 (Ia-1)～式 (Ia-5) 的任一者所表示的化合物、以及式 (IIa-1) 及下述式 (IIa-2) 的任一者所表示的化合物中的有機陽離子以外的部分用作有機陰離子。

【0212】 ·化合物 (I) 及化合物 (II)

作為鎬鹽的光酸產生劑可為選自由以下說明的化合物 (I) 及化合物 (II) 所組成的群組中的一種以上。

化合物 (I) 及化合物 (II) 亦為藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物 (光酸產生劑)。

【0213】 ··化合物 (I)

化合物 (I) 為如下化合物：具有一個以上的下述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Y，且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，所述酸包含源自下述結構部位 X 的下述第一酸性部位、與源自下述結構部位 Y 的下述第二酸性部位。

結構部位 X：包含陰離子部位 A_1^- 與陽離子部位 M_1^+ 且藉由光化射線或放射線的照射而形成 HA_1 所表示的第一酸性部位的結構部位

結構部位 Y：包含陰離子部位 A_2^- 與陽離子部位 M_2^+ 且藉由光化射線或放射線的照射而形成 HA_2 所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。

【0214】 條件 I：所述化合物 (I) 中，將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+ 及所述結構部位 Y 中的所述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI 具有酸解離常數 a_1 與酸解離常數 a_2 ，所述酸解離常數 a_1 源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位，所述酸解離常數 a_2 源自將所述結構部位 Y 中的所述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_2

所表示的酸性部位，且所述酸解離常數 a_2 比所述酸解離常數 a_1 大。

【0215】 以下，對條件 I 進行更具體的說明。

於化合物 (I) 例如為產生具有一個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與一個源自所述結構部位 Y 的所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 HA_1 與 HA_2 的化合物」。

此種化合物 PI 的酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 若更具體地進行說明，則於求出化合物 PI 的酸解離常數的情況下，化合物 PI 為「具有 A_1^- 與 HA_2 的化合物」時的 pK_a 為酸解離常數 a_1 ，所述「具有 A_1^- 與 HA_2 的化合物」為「具有 A_1^- 與 A_2^- 的化合物」時的 pK_a 為酸解離常數 a_2 。

【0216】 另外，於化合物 (I) 例如為產生具有兩個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與一個源自所述結構部位 Y 的所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 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」。

於求出此種化合物 PI 的酸解離常數的情況下，化合物 PI 為「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數、以及「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」為「具有兩個 A_1^- 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數相當於所述酸解離常數 a_1 。另外，「具有兩個 A_1^- 與一個 HA_2 的化合物」為「具有兩個 A_1^- 與 A_2^- 的化合物」時的酸解離常數相當於酸解離常

數 a_2 。即，於此種化合物 PI 的情況下，具有多個源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 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的情況下，酸解離常數 a_2 的值比多個酸解離常數 a_1 中最大的值大。再者，於將化合物 PI 為「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 aa ，且將「具有一個 A_1^- 以及一個 HA_1 與一個 HA_2 的化合物」為「具有兩個 A_1^- 與一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 ab 時， aa 及 ab 的關係滿足 $aa < ab$ 。

【0217】 酸解離常數 a_1 及酸解離常數 a_2 藉由所述酸解離常數的測定方法求出。

所述化合物 PI 相當於對化合物 (I) 照射光化射線或放射線的情況下所產生的酸。

於化合物 (I) 具有兩個以上的結構部位 X 的情況下，結構部位 X 可各自相同亦可不同。另外，兩個以上的所述 A_1^- 、及兩個以上的所述 M_1^+ 可各自相同亦可不同。

另外，化合物 (I) 中所述 A_1^- 及所述 A_2^- 、以及所述 M_1^+ 及所述 M_2^+ 可各自相同亦可不同，所述 A_1^- 及所述 A_2^- 較佳為各自不同。

【0218】 就可進一步減小所形成的圖案的 LWR 的方面而言，所述化合物 PI 中，酸解離常數 a_1 （於存在多個酸解離常數 a_1 的情況下為其最大值）與酸解離常數 a_2 的差較佳為 0.1 以上，更佳為 0.5 以上，進而佳為 1.0 以上。再者，酸解離常數 a_1 （於存在多個酸解離常數 a_1 的情況下為其最大值）與酸解離常數 a_2 的差的上

限值並無特別限制，例如為 16 以下。

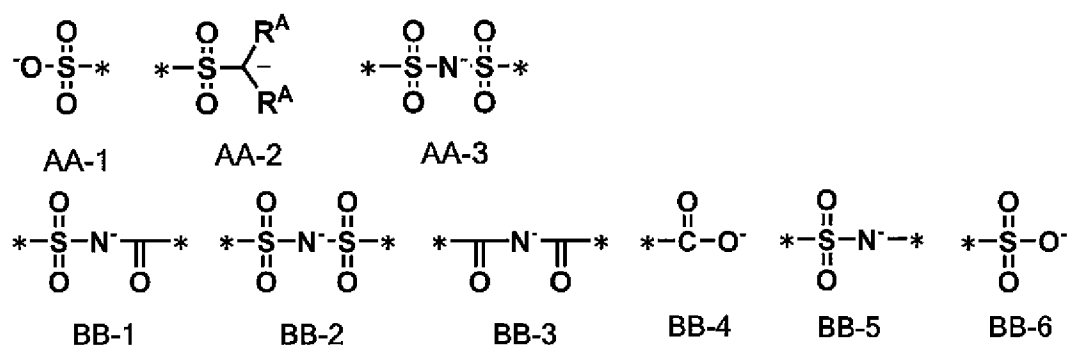
【0219】 另外，就可進一步減小所形成的圖案的 LWR 的方面而言，所述化合物 PI 中，酸解離常數 a_2 例如為 20 以下，較佳為 15 以下。再者，作為酸解離常數 a_2 的下限值，較佳為 -4.0 以上。

【0220】 另外，就可進一步減小所形成的圖案的 LWR 的方面而言，所述化合物 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。

【0221】 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，例如可列舉選自由以下所示的式 (AA-1) ~ 式 (AA-3) 及式 (BB-1) ~ 式 (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者，其中較佳為式 (AA-1) ~ 式 (AA-3) 的任一者。另外，作為陰離子部位 A_2^- ，較佳為可形成酸解離常數比陰離子部位 A_1^- 大的酸性部位者，且較佳為選自式 (BB-1) ~ 式 (BB-6) 的任一者中。再者，以下的式 (AA-1) ~ 式 (AA-3) 及式 (BB-1) ~ 式 (BB-6) 中，*表示鍵結位置。

式 (AA-2) 中， R^A 表示一價有機基。作為 R^A 所表示的一價有機基，可列舉：氰基、三氟甲基、及甲磺醯基等。

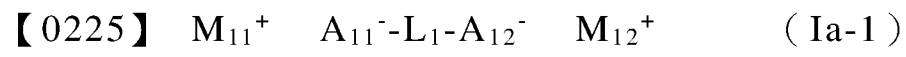
【0222】 [化 52]



【0223】 另外，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，例如可列舉電荷為一價的有機陽離子。再者，作為有機陽離子，並無特別限制，可列舉所述的有機陽離子，其中較佳為式(**ZaI**)所表示的有機陽離子(陽離子(**ZaI**))或式(**ZaII**)所表示的有機陽離子(陽離子(**ZaII**))。

【0224】 作為化合物(**I**)的具體的結構，並無特別限制，例如可列舉後述的式(**Ia-1**)～式(**Ia-5**)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。式(**Ia-1**)所表示的化合物如以下般。



【0226】 化合物(**Ia-1**)藉由光化射線或放射線的照射而產生 $HA_{11}-L_1-A_{12}H$ 所表示的酸。

【0227】 式(**Ia-1**)中， M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 各自獨立地表示有機陽離子。

$A_{11}^{\cdot-}$ 及 $A_{12}^{\cdot-}$ 各自獨立地表示一價陰離子性官能基。

L_1 表示二價連結基。

M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 可各自相同亦可不同。

$A_{11}^{\cdot-}$ 及 $A_{12}^{\cdot-}$ 可各自相同亦可不同，較佳為相互不同。

其中，所述式 (Ia-1) 中，於將 M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 所表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa ($HA_{11}-L_1-A_{12}H$) 中，源自 $A_{12}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自 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 與酸解離常數 a_2 的較佳值如所述般。另外，化合物 PIa、與藉由光化射線或放射線的照射而自式 (Ia-1) 所表示的化合物產生的酸相同。

另外， M_{11}^+ 、 M_{12}^+ 、 A_{11}^- 、 A_{12}^- 、及 L_1 的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

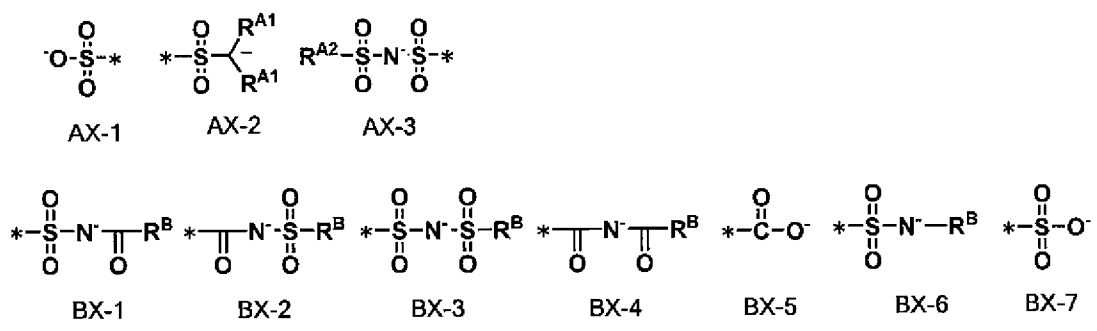
【0228】 式 (Ia-1) 中， M_1^+ 及 M_2^+ 所表示的有機陽離子可列舉所述的有機陽離子，其中較佳為式 (ZaI) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI)) 或式 (ZaII) 所表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaII))。

【0229】 所謂 A_{11}^- 所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_1^- 的一價基。另外，所謂 A_{12}^- 所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_2^- 的一價基。

作為 A_{11}^- 及 A_{12}^- 所表示的一價陰離子性官能基，較佳為包含所述式 (AA-1) ~ 式 (AA-3) 及式 (BB-1) ~ 式 (BB-6) 的任一者的陰離子部位的一價陰離子性官能基，更佳為選自由式 (AX-1) ~ 式 (AX-3)、及式 (BX-1) ~ 式 (BX-7) 所組成的群組中的一價陰離子性官能基。作為 A_{11}^- 所表示的一價陰離子性官能基，其中較佳為式 (AX-1) ~ 式 (AX-3) 的任一者所表示的一價陰離子性官能基。另外，作為 A_{12}^- 所表示的一價陰離子性官能基，其中較佳為式 (BX-1) ~ 式 (BX-7) 的任一者所表示的一價陰離子性

官能基，更佳為式（BX-1）～式（BX-6）的任一者所表示的一價陰離子性官能基。

【0230】 [化 53]



【0231】 式（AX-1）～式（AX-3）中，R^{A1}及R^{A2}各自獨立地表示一價有機基。*表示鍵結位置。

【0232】 作為R^{A1}所表示的一價有機基，可列舉：氘基、三氟甲基、及甲磺醯基等。

【0233】 作為R^{A2}所表示的一價有機基，較佳為直鏈狀、分支鏈狀、或環狀的烷基、或者芳基。

所述烷基的碳數較佳為1～15，更佳為1～10，進而佳為1～6。

所述烷基可具有取代基。作為取代基，較佳為氟原子或氘基，更佳為氟原子。於所述烷基具有氟原子作為取代基的情況下，可為全氟烷基。

【0234】 作為所述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

所述芳基可具有取代基。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）、或氘基，更佳為氟原子、碘原子、或全氟烷基。

【0235】 式 (BX-1) ~ 式 (BX-4) 及式 (BX-6) 中, R^B 表示一價有機基。*表示鍵結位置。

作為 R^B 所表示的一價有機基, 較佳為直鏈狀、分支鏈狀、或環狀的烷基、或者芳基。

所述烷基的碳數較佳為 1~15, 更佳為 1~10, 進而佳為 1~6。

所述烷基可具有取代基。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。於所述烷基具有氟原子作為取代基的情況下, 可為全氟烷基。

再者, 於在烷基中作為鍵結位置的碳原子(例如, 於式 (BX-1) 及式 (BX-4) 的情況下, 相當於烷基中的與式中明示的 -CO- 直接鍵結的碳原子, 於式 (BX-2) 及式 (BX-3) 的情況下, 相當於烷基中的與式中明示的 -SO₂- 直接鍵結的碳原子, 於式 (BX-6) 的情況下, 相當於烷基中的與式中明示的 N 直接鍵結的碳原子) 具有取代基的情況下, 亦較佳為氟原子或氰基以外的取代基。

另外, 所述烷基中碳原子可經羰基碳取代。

【0236】 作為所述芳基, 較佳為苯基或萘基, 更佳為苯基。

所述芳基可具有取代基。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)、或烷氧基羰基(例如, 較佳為碳數 2~10, 更佳為碳數 2~6), 更佳為氟原子、碘原

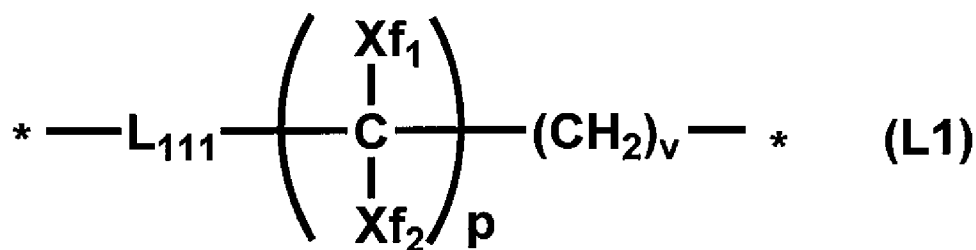
子、全氟烷基、烷基、烷氧基、或烷氧基羰基。

【0237】 式 (Ia-1) 中，作為 L_1 所表示的二價連結基，並無特別限制，可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價脂肪族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環~10 員環，進而佳為 6 員環）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基、所述二價脂肪族雜環基、二價芳香族雜環基、及二價芳香族烴環基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0238】 作為 L_1 所表示的二價連結基，其中較佳為式 (L1) 所表示的二價連結基。

【0239】 [化 54]



【0240】 式 (L1) 中， L_{111} 表示單鍵或二價連結基。

作為 L_{111} 所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉：
 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、可具有取代基的伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀及分支鏈狀的任一種）、可具有取代基的伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、可具有取代基的芳基（較佳為碳數 6~10）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子等。

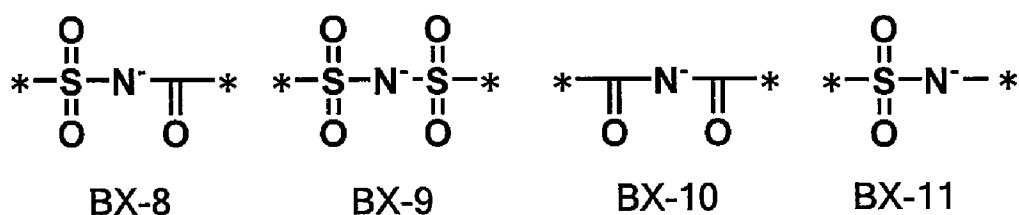
p 表示 0~3 的整數，較佳為表示 1~3 的整數。

v 表示 0 或 1 的整數。

Xf_1 各自獨立地表示氟原子、或經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。另外，作為經至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf_2 各自獨立地表示氫原子、可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。其中，作為 Xf_2 ，較佳為表示氟原子、或經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 ，較佳為各自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 。特別是進而佳為 Xf_1 及 Xf_2



【0245】 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 、及 M_{22}^+ 各自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，與所述 M_1^+ 為相同含義，較佳態樣亦相同。

L_{21} 及 L_{22} 各自獨立地表示二價有機基。

【0246】 另外，所述式 (Ia-2) 中，於將 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，源自 $A_{22}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自 $A_{21a}H$ 的酸解離常數 a_{1-1} 及源自 $A_{21b}H$ 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} 與酸解離常數 a_{1-2} 相當於所述酸解離常數 a_1 。

再者， A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 可相互相同亦可不同。另外， M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 、及 M_{22}^+ 可相互相同亦可不同。

另外， M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 、 M_{22}^+ 、 A_{21a}^- 、 A_{21b}^- 、 L_{21} 、及 L_{22} 的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

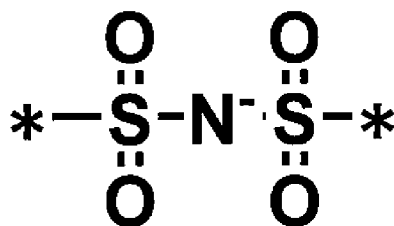
【0247】 式 (Ia-3) 中， A_{31a}^- 及 A_{32}^- 各自獨立地表示一價陰離子性官能基。再者， A_{31a}^- 所表示的一價陰離子性官能基的定義與所述式 (Ia-2) 中的 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 為相同含義，較佳態樣亦相同。

A_{32}^- 所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_2^- 的一價基。作為 A_{32}^- 所表示的一價陰離子性官能基，並無特別限制，例如可列舉選自由所述式 (BX-1) ~ 式 (BX-7) 所組成的

群組中的一價陰離子性官能基等。

A_{31b}^- 表示二價陰離子性官能基。此處， A_{31b}^- 所表示的二價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_1^- 的二價基。作為 A_{31b}^- 所表示的二價陰離子性官能基，例如可列舉以下所示的式 (AX-4) 所表示的二價陰離子性官能基等。

【0248】 [化 57]



AX-4

【0249】 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 、及 M_{32}^+ 各自獨立地表示一價有機陽離子。作為 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 、及 M_{32}^+ 所表示的有機陽離子，與所述 M_1^+ 為相同含義，較佳態樣亦相同。

L_{31} 及 L_{32} 各自獨立地表示二價有機基。

【0250】 另外，所述式 (Ia-3) 中，於將 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，源自 $A_{32}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自 $A_{31a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-3} 及源自 $A_{31b}H$ 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} 與酸解離常數 a_{1-4} 相當於所述酸解離常數 a_1 。

再者， A_{31a}^- 及 A_{32}^- 可相互相同亦可不同。另外， M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 、

及 M_{32}^+ 可相互相同亦可不同。

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

【0251】 式 (Ia-4) 中， A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 、及 A_{42}^- 各自獨立地表示一價陰離子性官能基。再者， A_{41a}^- 及 A_{41b}^- 所表示的一價陰離子性官能基的定義與所述式 (Ia-2) 中的 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 為相同含義。另外， A_{42}^- 所表示的一價陰離子性官能基的定義與所述式 (Ia-3) 中的 A_{32}^- 為相同含義，較佳態樣亦相同。

M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 、及 M_{42}^+ 各自獨立地表示有機陽離子。

L_{41} 表示三價有機基。

【0252】 另外，所述式 (Ia-4) 中，於將 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，源自 $A_{42}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自 $A_{41a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-5} 及源自 $A_{41b}H$ 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} 與酸解離常數 a_{1-6} 相當於所述酸解離常數 a_1 。

再者， A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 、及 A_{42}^- 可相互相同亦可不同。另外， M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 、及 M_{42}^+ 可相互相同亦可不同。

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

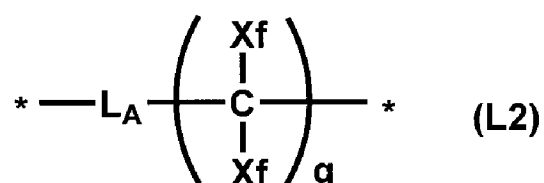
【0253】 作為式 (Ia-2) 中的 L_{21} 及 L_{22} 、以及式 (Ia-3) 中的 L_{31} 及 L_{32} 所表示的二價有機基，並無特別限制，例如可列舉： $-CO-$ 、

-NR-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價脂肪族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環~10 員環，進而佳為 6 員環）、及將該些的多個組合而成的二價有機基。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基、所述二價脂肪族雜環基、二價芳香族雜環基、及二價芳香族烴環基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0254】 作為式（Ia-2）中的 L₂₁ 及 L₂₂、以及式（Ia-3）中的 L₃₁ 及 L₃₂ 所表示的二價有機基，亦較佳為例如下述式（L2）所表示的二價有機基。

【0255】 [化 58]



【0256】 式（L2）中，q 表示 1~3 的整數。*表示鍵結位置。

Xf 各自獨立地表示氟原子、或經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。另外，作為經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 CF₃。特別是進而佳為兩個 Xf 均為氟原子。

【0257】 L_A 表示單鍵或二價連結基。

作為 L_A 所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉：
-CO-、-O-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環~10 員環，進而佳為 6 員環）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、及二價芳香族烴環基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0258】 作為式（L2）所表示的二價有機基，例如可列舉：
-CF₂-、*-CF₂-CF₂-*、*-CF₂-CF₂-CF₂-*、*-Ph-O-SO₂-CF₂-*、
-Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-、及 *-Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂-*、
*-Ph-OCO-CF₂-*等。再者，Ph 為可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）、或烷氧基羰基（例如，較佳為碳數 2~10，更佳為碳數 2~6）。

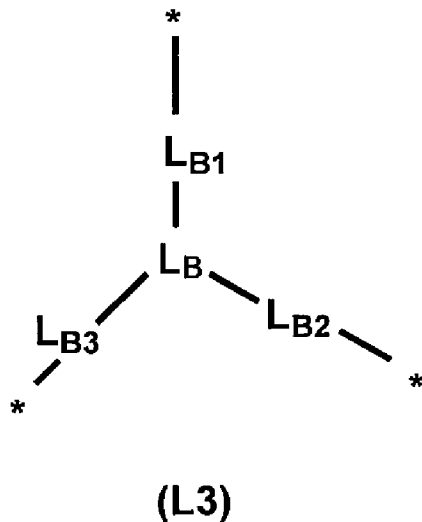
於式（Ia-2）中的 L₂₁ 及 L₂₂ 表示式（L2）所表示的二價有機

基的情況下，較佳為式 (L2) 中的 L_A 側的結合鍵 (*) 與式 (Ia-2) 中的 A_{21a} 及 A_{21b} 鍵結。

另外，於式 (Ia-3) 中的 L_{31} 及 L_{32} 表示式 (L2) 所表示的二價有機基的情況下，較佳為式 (L2) 中的 L_A 側的結合鍵 (*) 與式 (Ia-3) 中的 A_{31a} 及 A_{32} 鍵結。

【0259】 作為式 (Ia-4) 中的 L_{41} 所表示的三價有機基，並無特別限制，例如可列舉下述式 (L3) 所表示的三價有機基。

【0260】 [化 59]



【0261】 式 (L3) 中， L_B 表示三價烴環基或三價雜環基。*表示鍵結位置。

【0262】 所述烴環基可為芳香族烴環基，亦可為脂肪族烴環基。所述烴環基中包含的碳數較佳為 6~18，更佳為 6~14。所述雜環基可為芳香族雜環基，亦可為脂肪族雜環基。所述雜環基較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員

環。

作為 L_B ，其中較佳為三價烴環基，更佳為苯環基或金剛烷環基。苯環基或金剛烷環基可具有取代基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0263】 另外，式 (L3) 中， $L_{B1} \sim L_{B3}$ 各自獨立地表示單鍵或二價連結基。作為 $L_{B1} \sim L_{B3}$ 所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價脂肪族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族雜環基（較佳為於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 員環~10 員環，更佳為 5 員環~7 員環，進而佳為 5 員環~6 員環）、二價芳香族烴環基（較佳為 6 員環~10 員環，進而佳為 6 員環）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。所述 R 可列舉氫原子或一價有機基。作為一價有機基，並無特別限制，例如較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

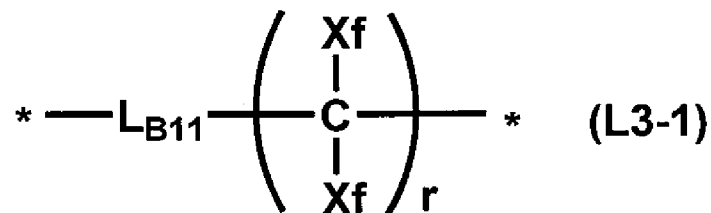
另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、所述伸烯基、所述二價脂肪族雜環基、二價芳香族雜環基、及二價芳香族烴環基可具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

作為 $L_{B1} \sim L_{B3}$ 所表示的二價連結基，所述中較佳為 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、可具有取代基的伸烷基、及將該

些的多個組合而成的二價連結基。

【0264】 作為 $L_{B1} \sim L_{B3}$ 所表示的二價連結基，其中更佳為式 (L3-1) 所表示的二價連結基。

【0265】 [化 60]



【0266】 式 (L3-1) 中， L_{B11} 表示單鍵或二價連結基。

作為 L_{B11} 所表示的二價連結基，並無特別限制，例如可列舉：
-CO-、-O-、-SO-、-SO₂-、可具有取代基的伸烷基（較佳為碳數 1～6。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、及將該些的多個組合而成的二價連結基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子等。

r 表示 1～3 的整數。

Xf 與所述式 (L2) 中的 Xf 為相同含義，較佳態樣亦相同。

*表示鍵結位置。

【0267】 作為 $L_{B1} \sim L_{B3}$ 所表示的二價連結基，例如可列舉：

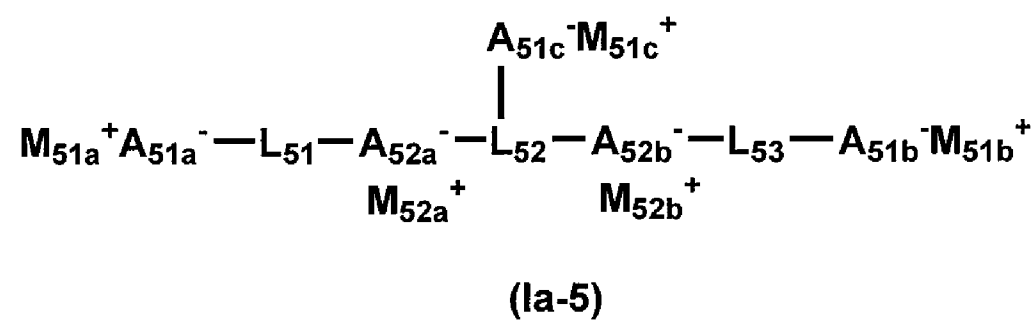
-O-、*-O-SO₂-CF₂-*、*-O-SO₂-CF₂-CF₂-*、*-O-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂-*、及*-COO-CH₂-CH₂-*等。

於式 (Ia-4) 中的 L_{41} 包含式 (L3-1) 所表示的二價有機基、且式 (L3-1) 所表示的二價有機基與 A_{42} 鍵結的情況下，較佳為式 (L3-1) 中明示的碳原子側的結合鍵 (*) 與式 (Ia-4) 中的 A_{42}

鍵結。

【0268】 其次，對式（Ia-5）所表示的化合物進行說明。

【0269】 [化 61]



【0270】 式（Ia-5）中， $\text{A}_{51\text{a}}^-$ 、 $\text{A}_{51\text{b}}^-$ 、及 $\text{A}_{51\text{c}}^-$ 各自獨立地表示一價陰離子性官能基。此處，所謂 $\text{A}_{51\text{a}}^-$ 、 $\text{A}_{51\text{b}}^-$ 、及 $\text{A}_{51\text{c}}^-$ 所表示的一價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_1^- 的一價基。作為 $\text{A}_{51\text{a}}^-$ 、 $\text{A}_{51\text{b}}^-$ 、及 $\text{A}_{51\text{c}}^-$ 所表示的一價陰離子性官能基，並無特別限制，例如可列舉選自由所述式（AX-1）～式（AX-3）所組成的群組中的一價陰離子性官能基等。

$\text{A}_{52\text{a}}^-$ 及 $\text{A}_{52\text{b}}^-$ 表示二價陰離子性官能基。此處， $\text{A}_{52\text{a}}^-$ 及 $\text{A}_{52\text{b}}^-$ 所表示的二價陰離子性官能基是指包含所述陰離子部位 A_2^- 的二價基。作為 $\text{A}_{52\text{a}}^-$ 及 $\text{A}_{52\text{b}}^-$ 所表示的二價陰離子性官能基，例如可列舉選自由所述式（BX-8）～式（BX-11）所組成的群組中的二價陰離子性官能基等。

【0271】 $\text{M}_{51\text{a}}^+$ 、 $\text{M}_{51\text{b}}^+$ 、 $\text{M}_{51\text{c}}^+$ 、 $\text{M}_{52\text{a}}^+$ 、及 $\text{M}_{52\text{b}}^+$ 各自獨立地表示有機陽離子。作為 $\text{M}_{51\text{a}}^+$ 、 $\text{M}_{51\text{b}}^+$ 、 $\text{M}_{51\text{c}}^+$ 、 $\text{M}_{52\text{a}}^+$ 、及 $\text{M}_{52\text{b}}^+$ 所表示的有機陽離子，與所述 M_1^+ 為相同含義，較佳態樣亦相同。

L_{51} 及 L_{53} 各自獨立地表示二價有機基。作為 L_{51} 及 L_{53} 所表示

的二價有機基，與所述式（Ia-2）中的 L_{21} 及 L_{22} 為相同含義，較佳態樣亦相同。

L_{52} 表示三價有機基。作為 L_{52} 所表示的三價有機基，與所述式（Ia-4）中的 L_{41} 為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0272】 另外，所述式（Ia-5）中，於將 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 、及 M_{52b}^+ 所表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-5 中，源自 $A_{52a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 $a2-1$ 及源自 $A_{52b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 $a2-2$ 大於源自 $A_{51a}H$ 的酸解離常數 $a1-1$ 、源自 $A_{51b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 $a1-2$ 、及源自 $A_{51c}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 $a1-3$ 。再者，酸解離常數 $a1-1 \sim$ 酸解離常數 $a1-3$ 相當於所述酸解離常數 $a1$ ，酸解離常數 $a2-1$ 及酸解離常數 $a2-2$ 相當於所述酸解離常數 $a2$ 。

再者， A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 、及 A_{51c}^- 可相互相同亦可不同。另外， A_{52a}^- 及 A_{52b}^- 可相互相同亦可不同。另外， M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 、及 M_{52b}^+ 可相互相同亦可不同。

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

【0273】 ··化合物（II）

化合物（II）為如下化合物：具有兩個以上的所述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Z ，且藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物，所述酸包含兩個以上源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位、與所述結構部位 Z 。

結構部位 Z：能夠中和酸的非離子性的部位

【0274】 化合物（II）中，結構部位 X 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與所述化合物（I）中的結構部位 X 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0275】 所述化合物（II）中，將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PII 中，源自將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 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 的較佳範圍與所述化合物 PI 中的酸解離常數 a_1 相同。

再者，於化合物（II）例如為產生具有兩個源自所述結構部位 X 的所述第一酸性部位與所述結構部位 Z 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」。於求出該化合物 PII 的酸解離常數的情況下，化合物 PII 為「具有一個 A_1^- 與一個 HA_1 的化合物」時的酸解離常數、以及「具有一個 A_1^- 與一個 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 。

【0276】 酸解離常數 a_1 藉由所述酸解離常數的測定方法求出。

所述化合物 PII 相當於對化合物（II）照射光化射線或放射線的情況下所產生的酸。

再者，所述兩個以上的結構部位 X 可各自相同亦可不同。另外，兩個以上的所述 A_1^- 、及兩個以上的所述 M_1^+ 可各自相同亦可不同。

【0277】 作為結構部位 Z 中能夠中和酸的非離子性的部位，並無特別限制，例如較佳為包含具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基的部位。

作為具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基，可列舉具有環狀聚醚等大環結構的官能基，或含有具有無助於 π 共軛的非共價電子對的氮原子的官能基等。所謂具有無助於 π 共軛的非共價電子對的氮原子例如為具有下述式所示的部分結構的氮原子。

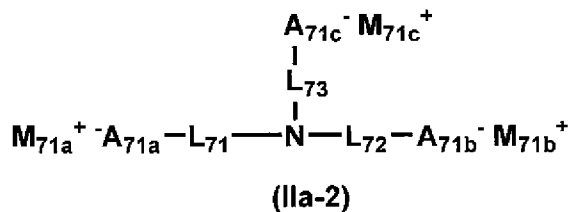
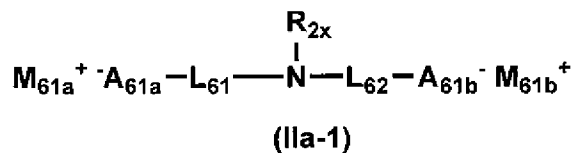
【0278】 [化 62]



【0279】 作為具有可與質子發生靜電相互作用的基或電子的官能基的部分結構，例如可列舉：冠醚結構、氮雜冠醚結構、一級胺結構～三級胺結構、吡啶結構、咪唑結構、及吡嗪結構等，其中較佳為一級胺結構～三級胺結構。

【0280】 作為化合物 (II)，並無特別限制，例如可列舉下述式 (IIa-1) 及下述式 (IIa-2) 所表示的化合物。

【0281】 [化 63]



【0282】 所述式（IIa-1）中， A_{61a} 及 A_{61b} 各自與所述式（Ia-1）中的 A_{11} 為相同含義，較佳態樣亦相同。另外， M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 各自與所述式（Ia-1）中的 M_{11}^+ 為相同含義，較佳態樣亦相同。

所述式（IIa-1）中， L_{61} 及 L_{62} 各自與所述式（Ia-1）中的 L_1 為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0283】 式（IIa-1）中， R_{2x} 表示一價有機基。作為 R_{2x} 所表示的一價有機基，並無特別限制，例如可列舉： $-\text{CH}_2-$ 可經選自由 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、及 $-\text{SO}_2-$ 所組成的群組中的一種或兩種以上的組合取代的烷基（較佳為碳數1～10。可為直鏈狀亦可為分支鏈狀）、環烷基（較佳為碳數3～15）、或烯基（較佳為碳數2～6）等。

另外，所述伸烷基、所述伸環烷基、及所述伸烯基可具有取代基。作為取代基，並無特別限制，例如可列舉鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0284】 另外，所述式（IIa-1）中，於將 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，源自 A_{61a}H 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-7 及源自 A_{61b}H 所表示的酸性部位的

酸解離常數 a1-8 相當於所述酸解離常數 a1。

再者，所述式 (IIa-1) 中將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-1 相當於 $HA_{61a}-L_{61}-N(R_{2X})-L_{62}-A_{61b}H$ 。另外，化合物 PIIa-1、與藉由光化射線或放射線的照射而自式 (IIa-1) 所表示的化合物產生的酸相同。

另外， M_{61a}^+ 、 M_{61b}^+ 、 A_{61a}^- 、 A_{61b}^- 、 L_{61} 、 L_{62} 、及 R_{2X} 的至少一個可具有酸分解性基作為取代基。

【0285】 所述式 (IIa-2) 中， A_{71a}^- 、 A_{71b}^- 、及 A_{71c}^- 各自與所述式 (Ia-1) 中的 A_{11}^- 為相同含義，較佳態樣亦相同。另外， M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 、及 M_{71c}^+ 各自與所述式 (Ia-1) 中的 M_{11}^+ 為相同含義，較佳態樣亦相同。

所述式 (IIa-2) 中， L_{71} 、 L_{72} 、及 L_{73} 各自與所述式 (Ia-1) 中的 L_1 為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0286】 另外，所述式 (IIa-2) 中，於將 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，源自 $A_{71a}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-9、源自 $A_{71b}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-10、及源自 $A_{71c}H$ 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1-11 相當於所述酸解離常數 a1。

再者，所述式 (IIa-2) 中於將所述結構部位 X 中的所述陽離子部位 M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 、及 M_{71c}^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-2 中，相當於 $HA_{71a}-L_{71}-N(L_{73}-A_{71c}H)-L_{72}-A_{71b}H$ 。另外，化合物 PIIa-2 與藉由光化射線或放射線的照射而自式 (IIa-2) 所表示的化合物產

生的酸相同。

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

【0287】 另外，作為鎢鹽的光酸產生劑可為具有兩個以上的下述結構部位 X 且藉由光化射線或放射線的照射而產生源自下述結構部位 X 的兩個酸性部位的化合物。

結構部位 X ：包含陰離子部位 A_1^- 與陽離子部位 M_1^+ 且藉由光化射線或放射線的照射而形成 HA_1 所表示的酸性部位的結構部位

所述兩個以上的結構部位 X 可各自相同亦可不同。另外，兩個以上的所述 A_1^- 、及兩個以上的所述 M_1^+ 可各自相同亦可不同。

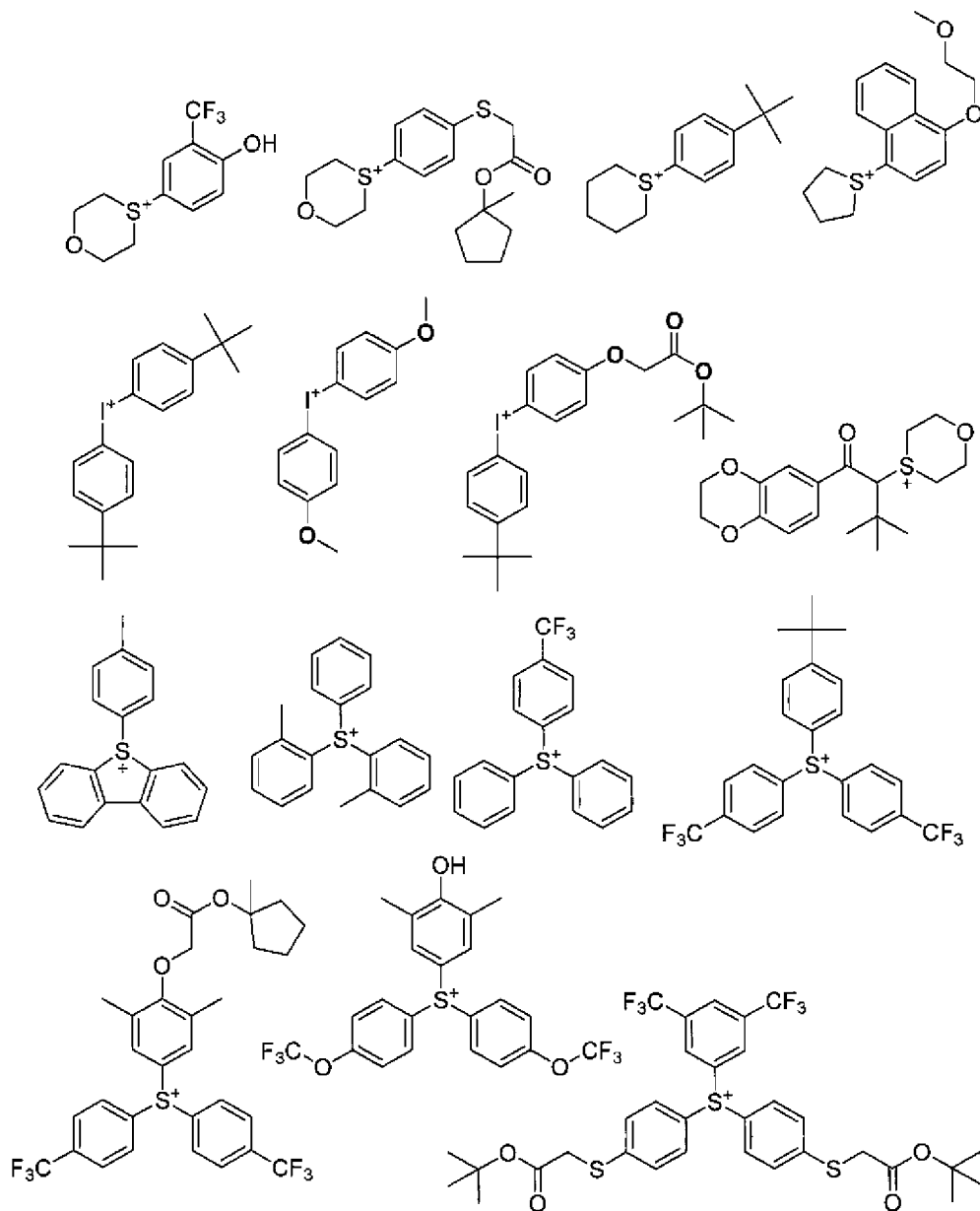
結構部位 X 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與所述化合物 (I) 中的結構部位 X 的定義、以及 A_1^- 及 M_1^+ 的定義為相同含義，較佳態樣亦相同。

【0288】 可適宜組合以下所示的有機陽離子及其以外的部位來用作作為鎢鹽的光酸產生劑。

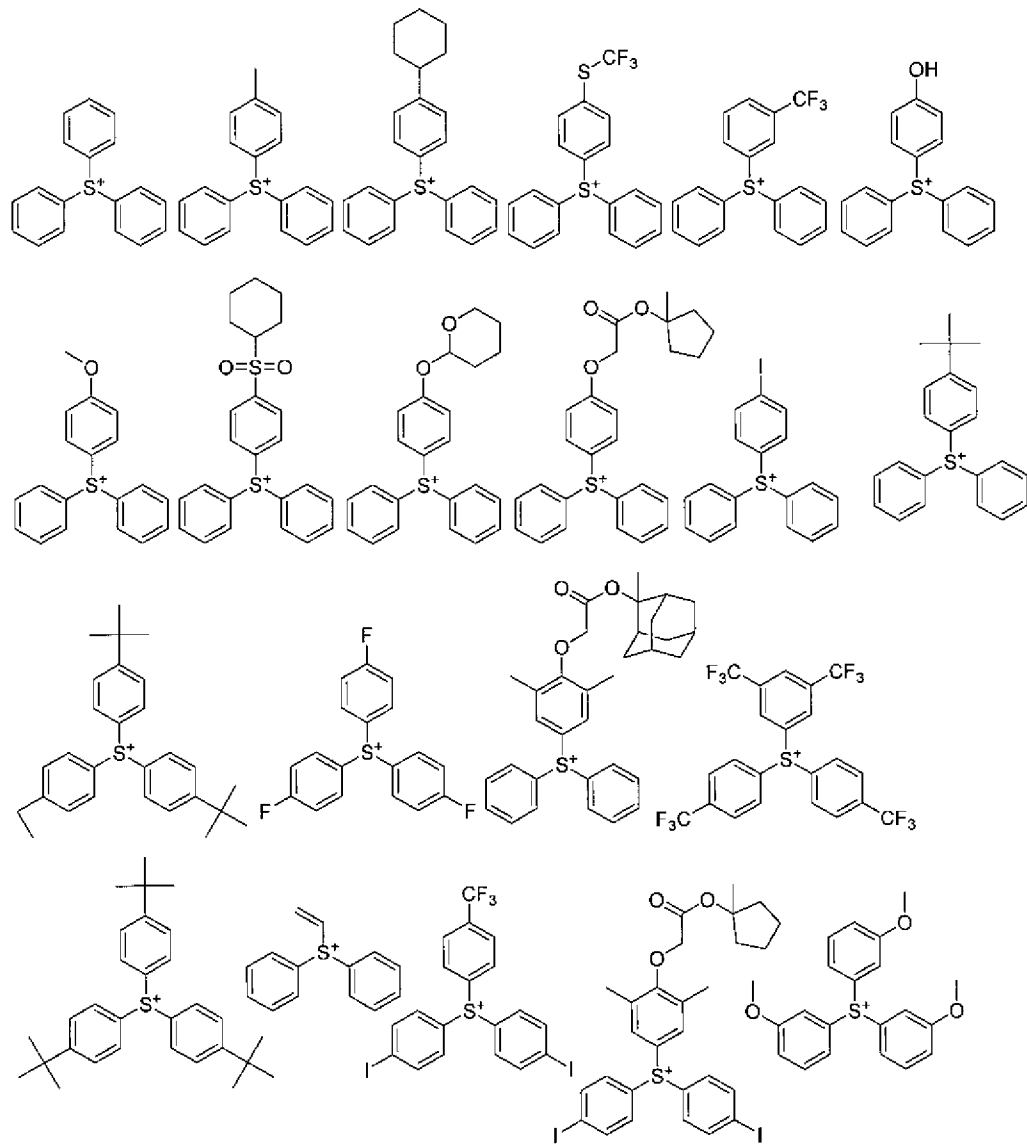
【0289】 首先，例示有機陽離子。

再者，作為有機陽離子，亦可使用對重複單元 (a) 例示的重複單元的陽離子部分。

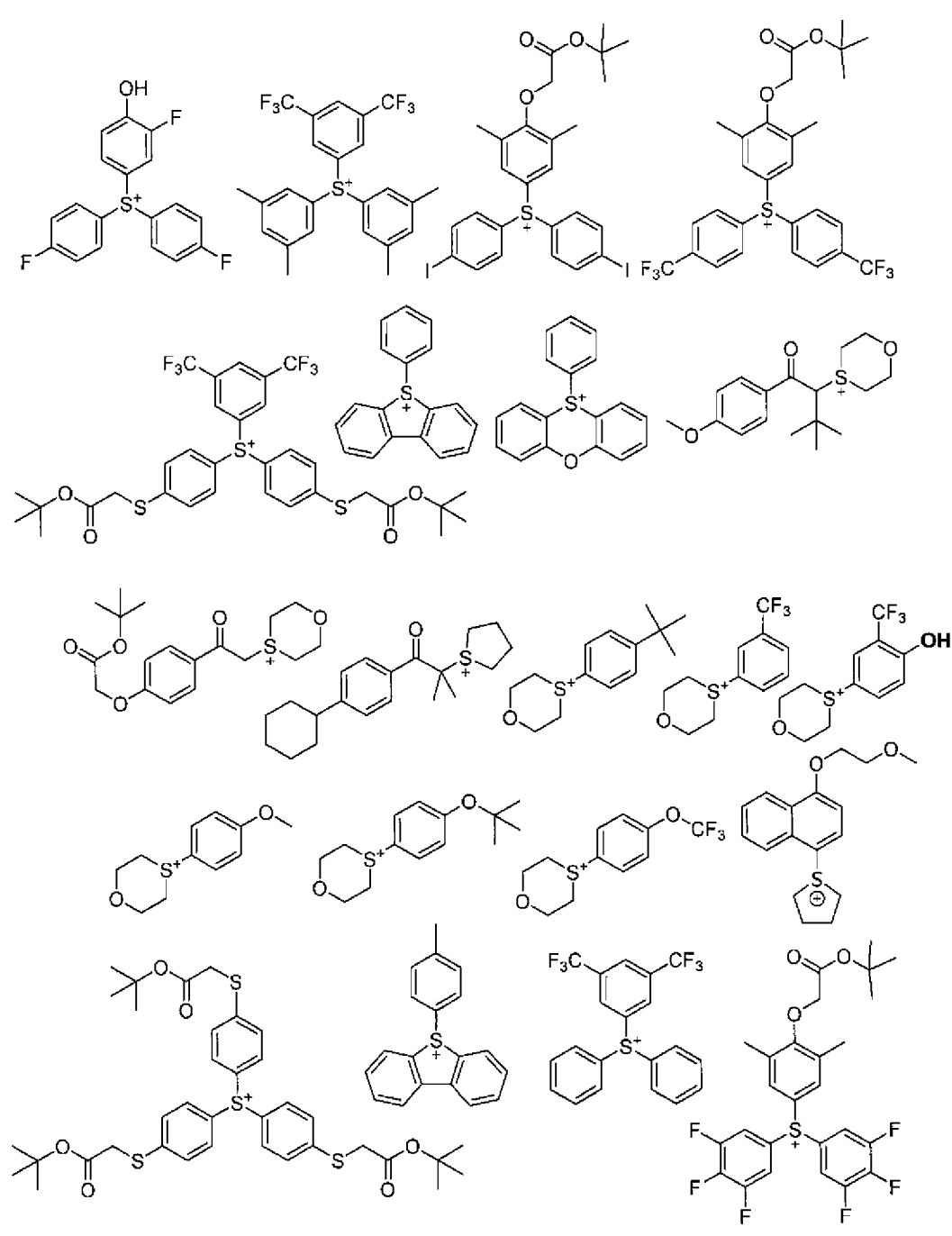
【0290】 [化 64]



【0291】 [化 65]



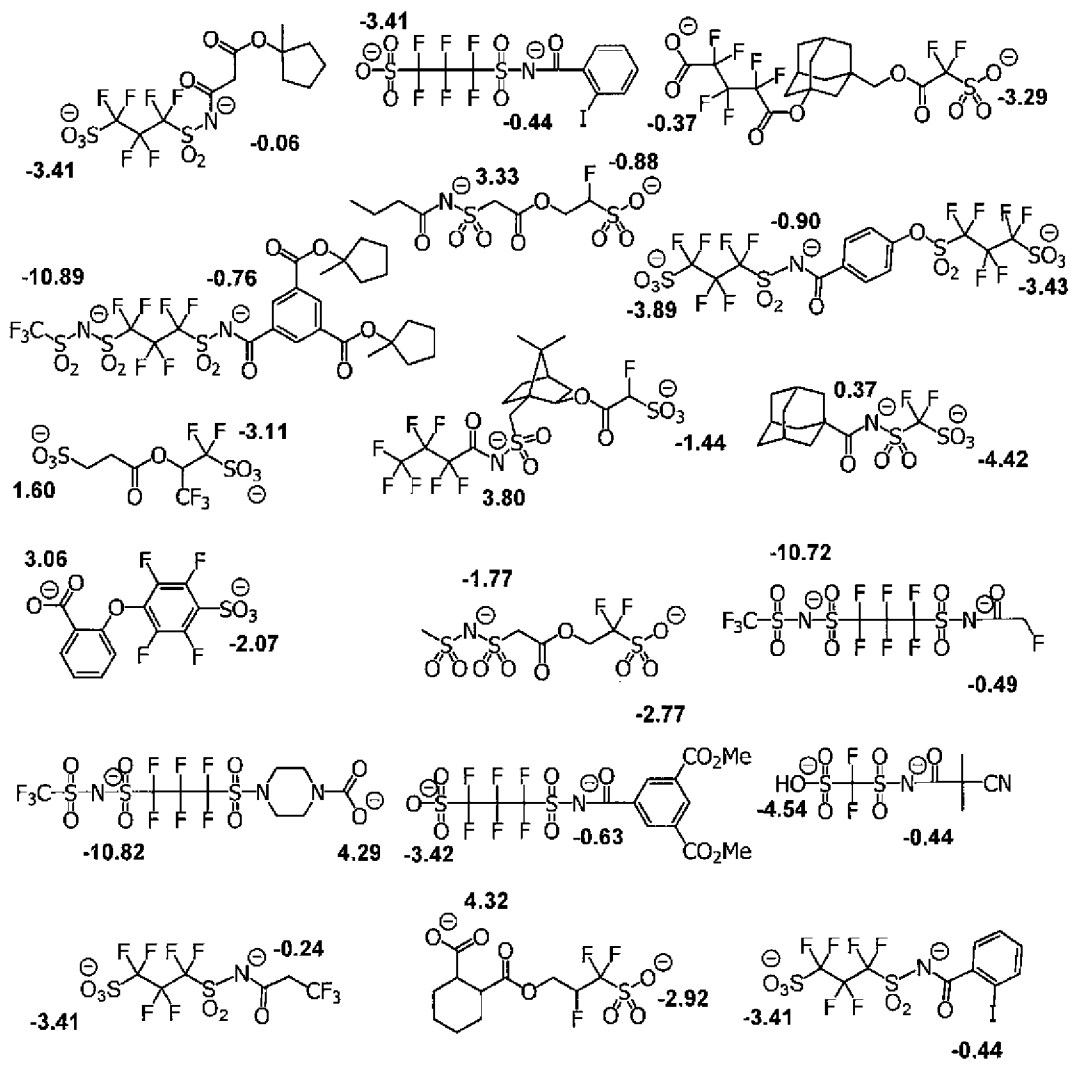
【0292】 [化 66]



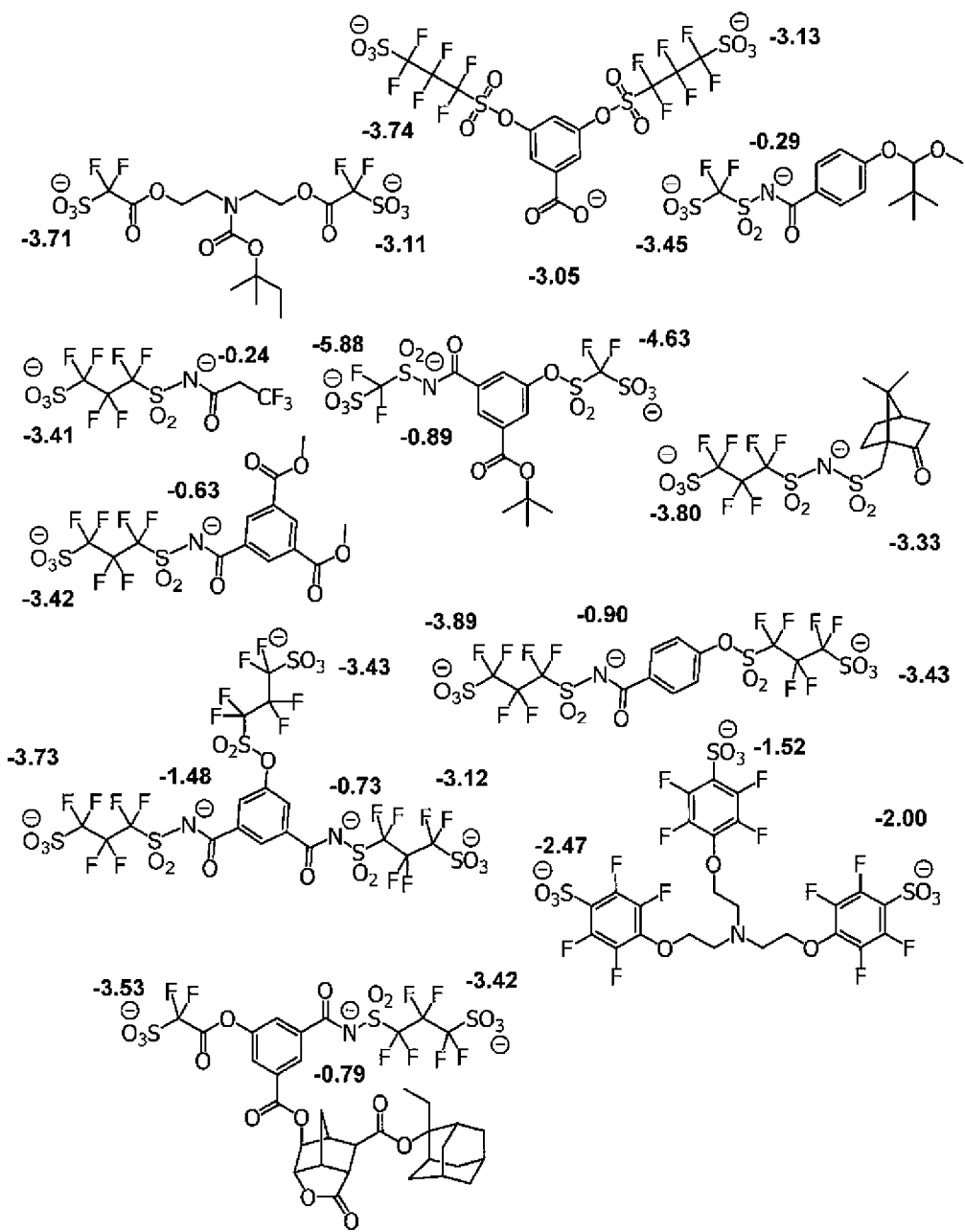
【0293】 其次，例示有機陽離子以外的部位（有機陰離子）。

以下的有機陰離子中的陰離子性官能基附近所示的數值為於各陰離子性官能基上鍵結有氫而成的酸基的 pKa。

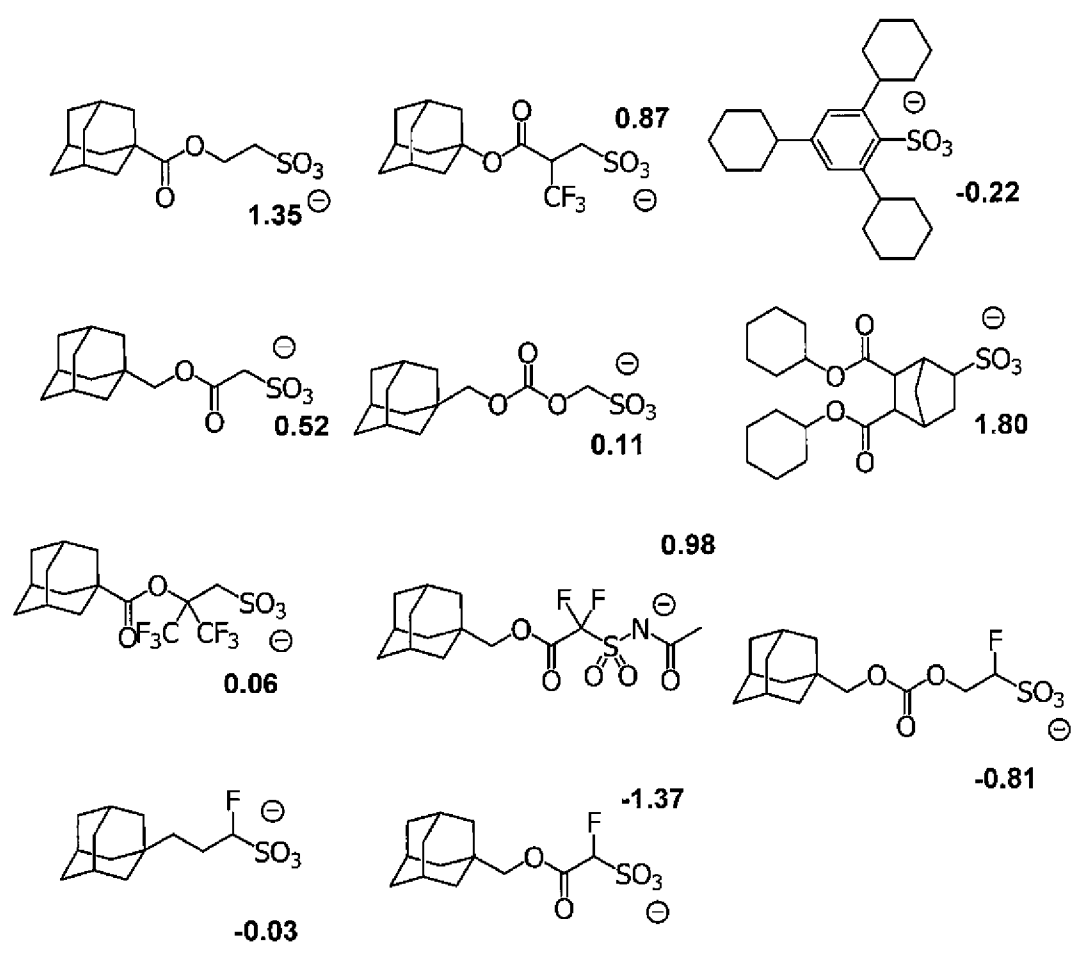
【0294】 [化 67]



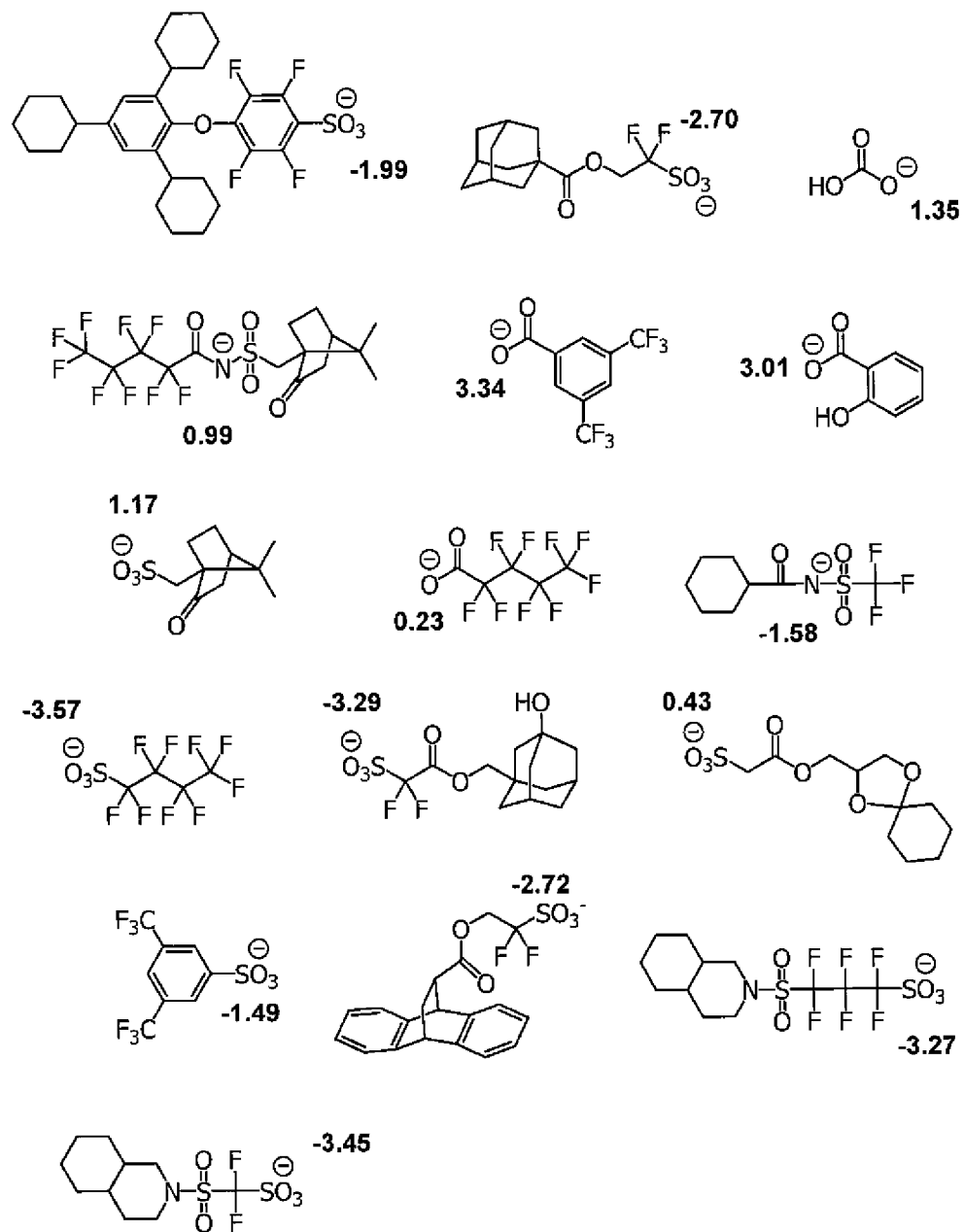
【0295】 [化 68]



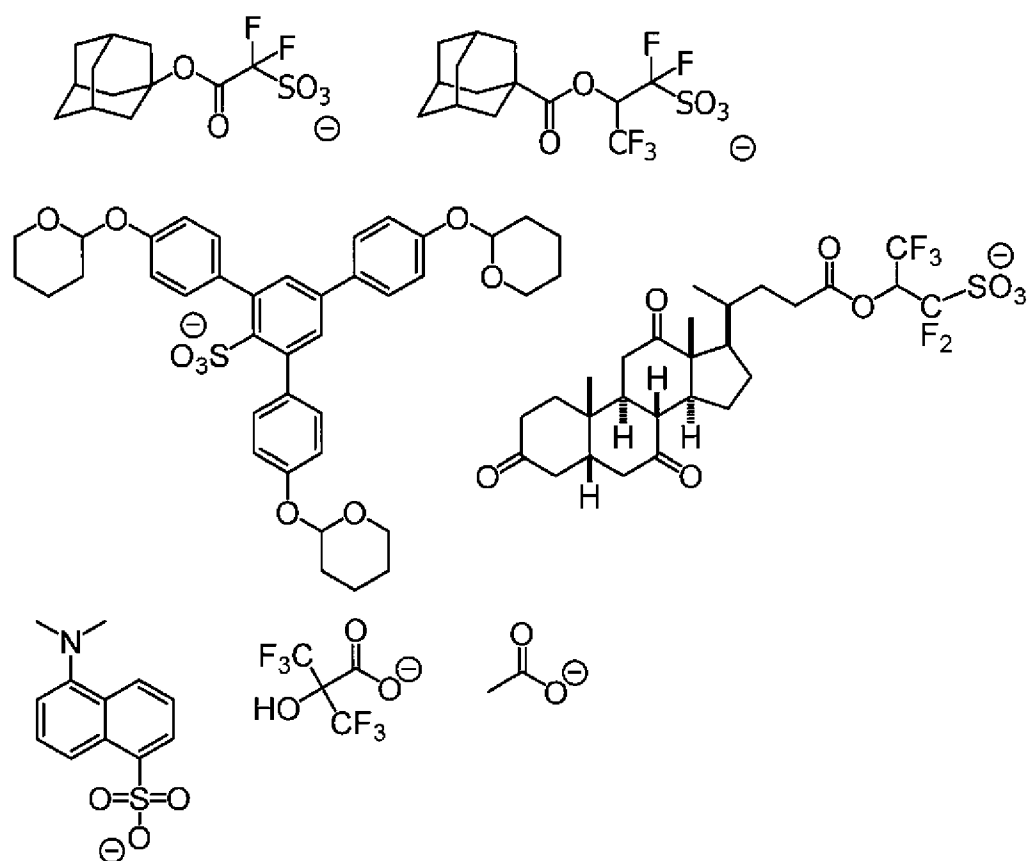
【0296】 [化 69]



【0297】 [化 70]



【0298】 [化 71]



【0299】（作為分子內鹽的光酸產生劑）

作為分子內鹽的光酸產生劑較佳為具有磺酸根陰離子或羧酸根陰離子（較佳為芳香族磺酸根陰離子或芳香族羧酸根陰離子），亦較佳為進而具有銻陽離子或碘陽離子。

關於作為分子內鹽的光酸產生劑，例如可列舉化合物（ZbI）及化合物（ZbII）。

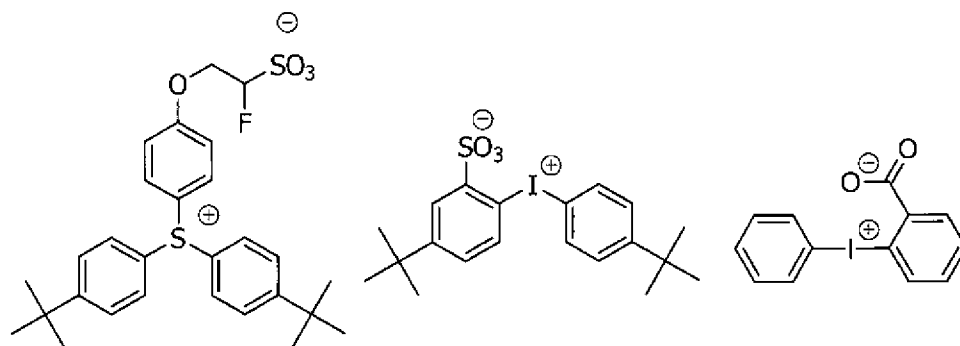
所述化合物（ZbI）是由新規定的通式表示如下情況的化合物，即所述通式（ZaI）中 R²⁰¹~R²⁰³ 中的一個為具有包含 -SO₃⁻ 或 -COO⁻ 的基作為取代基的芳基。

所述化合物（ZbII）是由新規定的通式表示如下情況的化合物，即所述通式（ZaII）中 R²⁰⁴ 及 R²⁰⁵ 中的一個為具有包含 -SO₃⁻ 或 -COO⁻ 的基作為取代基的芳基。

所謂所述化合物（**ZbI**）及所述化合物（**ZbII**）中包含 $-\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{COO}^-$ 的基，例如可列舉自有機陰離子的說明中所示的式（AN）所表示的有機陰離子中除去 **W** 而成的基（「 $\text{AX}-[\text{C}(\text{Xf})(\text{Xf})]_o-[\text{C}(\text{R}_4)(\text{R}_5)]_p-(\text{L})_q-$ 」所表示的基）。

【0300】 例示作為分子內鹽的光酸產生劑。

【0301】 [化 72]



【0302】 另外，作為光酸產生劑，就抑制曝光中產生的酸向非曝光部擴散而使解析性更良好的方面而言，較佳為藉由電子束或極紫外線的照射而產生體積 $130 \text{ \AA}^3$ 以上的大小的酸的化合物，更佳為產生體積 $150 \text{ \AA}^3$ 以上的大小的酸的化合物。另外，就感度或塗佈溶劑溶解性的觀點而言，所述體積較佳為 $2000 \text{ \AA}^3$ 以下，更佳為 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下。

$1 \text{ \AA}$ 為 $1 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

於本說明書中，自光酸產生劑產生的酸的體積值是利用以下的方法而算出的值。

使用 Winmostar（X-Ability 公司製造的軟體）附帶的 MOPAC7，利用參數化模型編號（Parameterized Model number 3，PM3）法進行產生酸的結構最佳化。對於所獲得的最佳化結構，

使用 Winmostar (X-Ability 公司製造的軟體)，藉由非專利文獻 1 中記載的方法來算出凡得瓦 (Van der waals) 體積。

非專利文獻 1：分子表面積及體積計算程式的改良，長尾輝夫著，111 頁～120 頁，27 號，1993 年，函館高等專科學校紀要

【0303】 作為光酸產生劑，可引用日本專利特開 2014-41328 號公報的段落[0368]～段落[0377]、及日本專利特開 2013-228681 號公報的段落[0240]～段落[0262]（相對應的美國專利申請案公開第 2015/004533 號說明書的[0339]），並將該些內容併入至本申請案說明書中。

【0304】 光酸產生劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

於本發明的抗蝕劑組成物包含光酸產生劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，其含量較佳為超過 0 質量%且為 70 質量%以下，更佳為 0.1 質量%～45 質量%，進而佳為 0.5 質量%～35 質量%，特佳為 0.6 質量%～10 質量%。

於光酸產生劑包含後述的光降解性鹼化合物以外的光酸產生劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，其含量較佳為超過 0 質量%且為 70 質量%以下，更佳為 0.5 質量%～45 質量%，進而佳為 0.5 質量%～35 質量%，特佳為 0.6 質量%～10 質量%。

【0305】 〔酸擴散控制劑〕

本發明的抗蝕劑組成物可包含酸擴散控制劑。

酸擴散控制劑作為如下淬滅劑發揮作用：捕捉於曝光時自光酸產生劑等中產生的酸，並抑制由多餘的產生酸引起的未曝光部

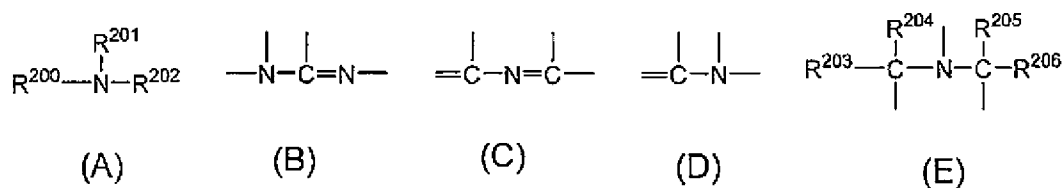
中的樹脂（A）的反應。

作為酸擴散控制劑，例如可列舉：鹼性化合物（DA）；具有氮原子且具有因酸的作用而脫離的基的低分子化合物（DD）；以及於陽離子部具有氮原子的鎘鹽化合物（DE）。

於本發明的組成物中，可適宜使用公知的酸擴散控制劑。例如可較佳地使用美國專利申請案公開 2016/0070167A1 號說明書的段落[0627]～段落[0664]、美國專利申請案公開 2015/0004544A1 號說明書的段落[0095]～段落[0187]、美國專利申請案公開 2016/0237190A1 號說明書的段落[0403]～段落[0423]、及美國專利申請案公開 2016/0274458A1 號說明書的段落[0259]～段落[0328]中所揭示的公知的化合物作為酸擴散控制劑。

【0306】 作為鹼性化合物（DA），較佳為具有下述通式（A）～通式（E）中任一者所表示的結構的化合物。

【0307】 [化 73]



【0308】 通式（A）中， R^{200} 、 R^{201} 、及 R^{202} 各自獨立地表示氫原子、烷基（較佳為碳數 1～20）、環烷基（較佳為碳數 3～20）或芳基（碳數 6～20）。 R^{201} 與 R^{202} 可相互鍵結而形成環。

通式（E）中， R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 、及 R^{206} 各自獨立地表示碳數 1～20 的烷基。

【0309】 通式 (A) 及通式 (E) 中的烷基可具有取代基亦可未經取代。

關於所述烷基，作為具有取代基的烷基，較佳為碳數 1~20 的胺基烷基、碳數 1~20 的羥基烷基、或碳數 1~20 的氰基烷基。

通式 (A) 及通式 (E) 中的烷基更佳為未經取代。

【0310】 鹼性化合物較佳為噻唑、苯並噻唑、咪唑、苯並咪唑、噁唑、苯並噁唑、胍、胺基吡咯啉、吡唑、吡唑啉、哌嗪、嗎啉、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉、哌啶、苯胺、或具有該些結構的化合物，更佳為具有噻唑結構、苯並噻唑結構、咪唑結構、苯並咪唑結構、噁唑結構、苯並噁唑結構、二氮雜雙環結構、嗎啉結構、氫氧化鎘結構、鎘羧酸鹽結構、三烷基胺結構、苯胺結構、或吡啶結構的化合物、具有羥基及/或醚鍵的烷基胺衍生物、或者具有羥基及/或醚鍵的苯胺衍生物等。

【0311】 具有氮原子且具有因酸的作用而脫離的基的低分子化合物 (DD) (以下，亦稱為「化合物 (DD)」) 較佳為具有因酸的作用而脫離的基的胺衍生物。

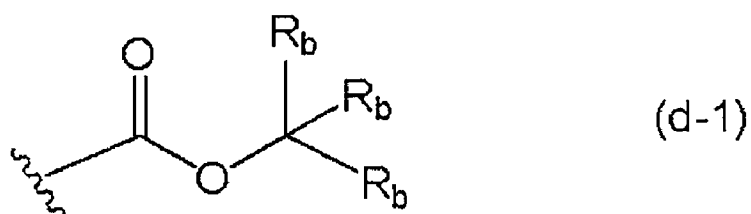
作為因酸的作用而脫離的基，較佳為縮醛基、碳酸酯基、胺甲酸酯基、三級酯基、三級羥基、或半胺縮醛醚基，更佳為胺甲酸酯基、或半胺縮醛醚基。

化合物 (DD) 的分子量較佳為 100~1000，更佳為 100~700，進而佳為 100~500。

化合物 (DD) 可具有於氮原子上具有保護基的胺甲酸酯基。

作為構成胺甲酸酯基的保護基，例如可列舉下述通式（d-1）所表示的基。

【0312】 [化 74]



【0313】 通式（d-1）中，

Rb 各自獨立地表示氫原子、烷基（較佳為碳數 1～10）、環烷基（較佳為碳數 3～30）、芳基（較佳為碳數 3～30）、芳烷基（較佳為碳數 1～10）、或烷氧基烷基（較佳為碳數 1～10）。兩個 Rb 可相互鍵結而形成環。

Rb 表示的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基各自獨立地可經羥基、氰基、胺基、吡咯啉基、哌啉基、嗎啉基、側氧基等官能基、烷氧基、或鹵素原子取代。關於 Rb 表示的烷氧基烷基亦相同。

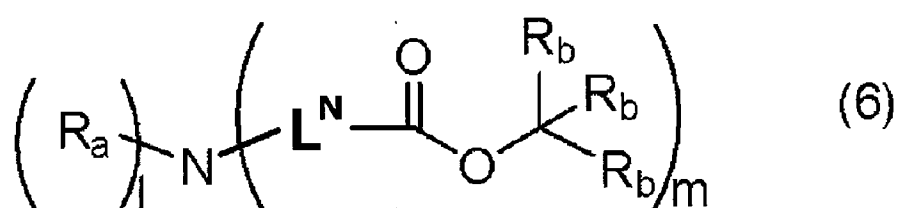
【0314】 Rb 較佳為直鏈狀或分支鏈狀的烷基、環烷基、或者芳基，更佳為直鏈狀或分支鏈狀的烷基、或者環烷基。

作為兩個 Rb 相互鍵結而形成的環，可列舉脂環式烴、芳香族烴、雜環式烴及其衍生物等。

作為通式（d-1）所表示的基的具體的結構，可列舉美國專利公報 US2012/0135348A1 號說明書的段落[0466]中所揭示的結構，但並不限定於此。

【0315】 化合物（DD）較佳為具有下述通式（6）所表示的結構。

【0316】 [化 75]



【0317】 通式 (6) 中，

1 表示 0~2 的整數，m 表示 1~3 的整數，滿足 $l+m=3$ 。

Ra 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基。當 1 為 2 時，兩個 Ra 可相同亦可不同，兩個 Ra 可相互連結而與式中的氮原子一起形成雜環。該雜環中亦可包含式中的氮原子以外的雜原子。

L^N 表示單鍵或二價連結基。所述二價連結基較佳為伸烷基（可為直鏈狀亦可為分支鏈狀，碳數例如為 1~6）。

Rb 與所述通式 (d-1) 中的 Rb 為相同含義，較佳例亦相同。

通式 (6) 中，作為 Ra 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基各自獨立地可經與關於可取代有作為 Rb 的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基的基而所述的基相同的基取代。

【0318】 作為所述 Ra 中的烷基、環烷基、芳基、及芳烷基（這些基可經所述基取代）的具體例，可列舉與關於 Rb 而所述的具體例相同的基。

作為本發明中的特佳的化合物 (DD) 的具體例，可列舉美國專利申請案公開 2012/0135348A1 號說明書的段落[0475]中所揭示的化合物，但並不限定於此。

【0319】 於陽離子部具有氮原子的鎘鹽化合物 (DE) (以下，亦

稱為「化合物（DE）」較佳為不相當於光酸產生劑的成分。

化合物（DE）較佳為具有於陽離子部包含氮原子的鹼性部位的化合物。鹼性部位較佳為胺基，更佳為含氮芳香環基（吡啶環基等）、或脂肪族胺基。

所述含氮芳香環基是具有一個以上（例如一個～三個）氮原子作為環員原子的芳香環基，可為單環亦可為多環，環員原子數例如為 5～15，可具有氮原子以外的雜原子亦可不具有。作為所述含氮芳香環基，例如可列舉吡啶環基。

鹼性部位中的氮原子所鄰接的原子進而佳為全部為氫原子或碳原子。另外，就提高鹼性的觀點而言，較佳為吸電子性官能基（羰基、磺醯基、氰基、及鹵素原子等）不直接鍵結於氮原子。

化合物（DE）的陽離子部較佳為四級銨陽離子。

作為四級銨陽離子，可列舉下述式（ZaIII）所表示的陽離子。



式中， R^{CA} 表示烷基。所述烷基可具有的取代基較佳為羥基或苯基。四個 R^{CA} 可相互相同亦可不同。

作為 R^{CA} 所表示的烷基，較佳為碳數 1～6 的烷基。

作為 R^{CA} 所表示的烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基、2-羥基乙基、或苄基，更佳為甲基、乙基、丙基、丁基、或 2-羥基乙基，進而佳為甲基、乙基、或 2-羥基乙基。

其中，化合物（DE）較佳為具有所述四級銨陽離子作為陽離子部、具有 OH^- 作為陰離子部的氫氧化銨。

作為化合物（DE）的較佳的具體例，可列舉美國專利申請案公開 2015/0309408A1 號說明書的段落[0203]中所揭示的化合物，但並不限定於此。

【0320】 作為酸擴散控制劑，只要相當於本發明的抗蝕劑組成物中的酸擴散控制劑，則亦可使用國際公開第 2018/193954 號的段落[0204]～段落[0206]中記載的化合物。

【0321】 另外，所述用作光酸產生劑的化合物亦可兼作酸擴散控制劑。

將兼作酸擴散控制劑的光酸產生劑亦稱為光降解性鹼化合物。

作為光降解性鹼化合物，例如可列舉作為鎘鹽且陰離子是所述通式（d1-1）～通式（d1-3）所表示的陰離子的光酸產生劑。

作為光降解性鹼化合物，例如亦可列舉作為分子內鹽且具有羧酸根陰離子的光酸產生劑（例如，所述化合物（ZbII）是由新規定的通式表示如下情況的化合物，即所述通式（ZaII）中 R^{204} 及 R^{205} 中的一個為具有包含 $-COO^-$ 的基作為取代基的芳基）。

抗蝕劑組成物較佳為包含光降解性鹼化合物。即光酸產生劑及/或酸擴散控制劑的至少一部分亦較佳為光降解性鹼化合物。

相對於酸擴散控制劑的總質量，光降解性鹼化合物的含量較佳為 10 質量%～100 質量%，更佳為 60 質量%～100 質量%，進而佳為 90 質量%～100 質量%。

相對於光酸產生劑的總質量，光降解性鹼化合物的含量較佳

為 5 質量%～100 質量%，更佳為 20 質量%～100 質量%，進而佳為 40 質量%～100 質量%。

【0322】 酸擴散控制劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，酸擴散控制劑的含量較佳為 0.01 質量%～30 質量%，更佳為 0.1 質量%～20 質量%，進而佳為 0.5 質量%～15 質量%。

於酸擴散控制劑包含光降解性鹼化合物以外的酸擴散控制劑的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，其含量較佳為 0.01 質量%～30 質量%，更佳為 0.05 質量%～20 質量%，進而佳為 0.1 質量%～15 質量%，特佳為 0.2 質量%～5 質量%。

於抗蝕劑組成物包含光降解性鹼化合物的情況下，相對於抗蝕劑組成物的總固體成分，其含量較佳為 0.01 質量%～30 質量%，更佳為 0.1 質量%～20 質量%，進而佳為 0.5 質量%～15 質量%，特佳為 0.6 質量%～10 質量%。

【0323】 〔界面活性劑〕

抗蝕劑組成物可包含界面活性劑。若包含界面活性劑，則可形成密接性更優異、顯影缺陷更少的圖案。

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。

作為氟系及/或矽系界面活性劑，例如可使用國際公開第 2018/19395 號公報的段落[0218]及段落[0219]中所揭示的界面活性劑。

於抗蝕劑組成物包含界面活性劑的情況下，相對於組成物的

總固體成分，其含量較佳為 0.0001 質量%～2 質量%，更佳為 0.0005 質量%～1 質量%。

界面活性劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。於使用兩種以上的情況下，較佳為其合計含量為所述較佳含量的範圍內。

【0324】 〔溶劑〕

抗蝕劑組成物可包含溶劑。

溶劑較佳為包含（M1）丙二醇單烷基醚羧酸酯、以及（M2）中的至少一者，所述（M2）為選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯、及碳酸仲烷基酯所組成的群組中的至少一種。再者，該溶劑可進而包含成分（M1）及成分（M2）以外的成分。

【0325】 本發明者等人發現，若將此種溶劑與所述樹脂組合使用，則組成物的塗佈性提高，並且可形成顯影缺陷數少的圖案。其原因雖未必明確，但本發明者等人認為其原因在於，該些溶劑由於所述樹脂的溶解性、沸點及黏度的平衡良好，因此可抑制組成物膜的膜厚不均及旋塗中的析出物的產生等。

成分（M1）及成分（M2）的詳情記載於國際公開第 2020/004306 號公報的段落[0218]～段落[0226]中。

【0326】 於溶劑進而包含成分（M1）及成分（M2）以外的成分的情況下，相對於溶劑的總量，成分（M1）及成分（M2）以外的成分的含量較佳為 5 質量%～30 質量%。

【0327】 溶劑可單獨使用一種，亦可使用兩種以上。

抗蝕劑組成物中的溶劑的含量較佳為設定為固體成分濃度成為 30 質量%以下，更佳為設定為 10 質量%以下，進而佳為設定為 2 質量%以下。作為其下限值，較佳為設定為 0.05 質量%以上，更佳為設定為 0.1 質量%以上，進而佳為設定為 0.5 質量%以上。

如此，可進一步提高抗蝕劑組成物的塗佈性。

換言之，相對於抗蝕劑組成物的總質量，抗蝕劑組成物中的溶劑的含量較佳為 70 質量%～99.95 質量%，更佳為 90 質量%～99.9 質量%。進而佳為 98 質量%～99.5 質量%。

【0328】〔其他添加劑〕

抗蝕劑組成物可進而包含不相當於樹脂(A)的其他樹脂(疏水性樹脂等)、溶解抑制化合物、染料、塑化劑、光增感劑、光吸收劑、及/或促進相對於顯影液的溶解性的化合物(包含羧酸基的脂環族或脂肪族化合物)。

【0329】 抗蝕劑組成物可進而包含溶解抑制化合物。此處所謂「溶解抑制化合物」是指因酸的作用發生分解而於有機系顯影液中的溶解度減少的分子量 3000 以下的化合物。

【0330】 本發明的抗蝕劑組成物亦可較佳地用作 EUV 曝光用感光性組成物或電子束曝光用感光性組成物。

【0331】 EUV 光及電子束中光子數隨機分散的「光子散粒雜訊」的影響大，容易導致 LWR 的惡化及橋缺陷。為了減少光子散粒雜訊，有增大曝光量來增加入射光子數的方法，但難以與高感度化的要求處於折衷(trade-off)。

於利用下述式（1）求出的 A 值高的情況下，由抗蝕劑組成物形成的抗蝕劑膜的 EUV 及電子束的吸收效率變高，對於減少光子散粒雜訊而言有效。A 值表示抗蝕劑膜的質量比例的 EUV 及電子束的吸收效率。

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

A 值較佳為 0.120 以上。上限並無特別限制，於 A 值過大的情況下，抗蝕劑膜的 EUV 及電子束透過率降低，抗蝕劑膜中的光學像輪廓劣化，結果難以獲得良好的圖案形狀，因此較佳為 0.240 以下，更佳為 0.220 以下。

【0332】再者，式（1）中[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[C]表示源自總固體成分的碳原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[N]表示源自總固體成分的氮原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[O]表示源自總固體成分的氧原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[F]表示源自總固體成分的氟原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[S]表示源自總固體成分的硫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中

的總固體成分的全部原子的莫耳比率，[I]表示源自總固體成分的碘原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分的全部原子的莫耳比率。

例如，於抗蝕劑組成物包含樹脂（A）、鹼性化合物、及溶劑的情況下，所述樹脂（A）及所述鹼性化合物相當於固體成分。即，所謂總固體成分的全部原子相當於源自所述樹脂（A）的全部原子、及源自所述鹼性化合物的全部原子的合計。例如，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於總固體成分的全部原子的莫耳比率，若基於所述例進行說明，則[H]表示源自所述樹脂（A）的氫原子、及源自所述鹼性化合物的氫原子的合計相對於源自所述樹脂（A）的全部原子、及源自所述鹼性化合物的全部原子的合計的莫耳比率。

【0333】 於抗蝕劑組成物中的總固體成分的結構成分的結構、及含量已知的情況下，A 值的算出可計算所含有的原子數比來算出。另外，即便於結構成分未知的情況下，對於使抗蝕劑組成物的溶劑成分蒸發而獲得的抗蝕劑膜，亦可利用元素分析等解析方法來算出結構原子數比。

【0334】〔抗蝕劑膜、圖案形成方法〕

使用所述抗蝕劑組成物的圖案形成方法的程序並無特別限制，但較佳為包括以下步驟。

步驟 1：使用抗蝕劑組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟

步驟 2：對抗蝕劑膜進行曝光的步驟

步驟 3：使用顯影液對經曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟

再者，更佳為於所述步驟 3 中使用鹼顯影液作為顯影液，將所述圖案形成方法作為正型圖案形成方法來實施。

以下，對所述各步驟的程序進行詳述。

【0335】 <步驟 1：抗蝕劑膜形成步驟>

步驟 1 是使用抗蝕劑組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的步驟。

抗蝕劑組成物的定義如所述般。

【0336】 作為使用抗蝕劑組成物而於基板上形成抗蝕劑膜的方法，例如可列舉於基板上塗佈抗蝕劑組成物的方法。

再者，較佳為於塗佈前視需要對抗蝕劑組成物進行過濾器過濾。過濾器的細孔徑較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下，進而佳為 $0.03\ \mu\text{m}$ 以下。另外，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0337】 抗蝕劑組成物可藉由旋轉器或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈於積體電路元件的製造中所使用的基板（例：矽、二氧化矽被膜）上。塗佈方法較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。使用旋轉器進行旋轉塗佈時的轉速較佳為 $1000\ \text{rpm} \sim 3000\ \text{rpm}$ 。

可於抗蝕劑組成物的塗佈後，對基板進行乾燥而形成抗蝕劑膜。再者，視需要可於抗蝕劑膜的下層形成各種基底膜（無機膜、有機膜、防反射膜）。

【0338】 作為乾燥方法，例如可列舉進行加熱而乾燥的方法。加

熱可藉由通常的曝光機、及/或顯影機所包括的機構實施，亦可使用加熱板等實施。加熱溫度較佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ，進而佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 。加熱時間較佳為 30 秒 $\sim$ 1000 秒，更佳為 60 秒 $\sim$ 800 秒，進而佳為 60 秒 $\sim$ 600 秒。

【0339】 抗蝕劑膜的膜厚並無特別限制，就可形成更高精度的微細圖案的方面而言，較佳為 10 nm $\sim$ 120 nm。其中，於設為 EUV 曝光或電子束曝光的情況下，作為抗蝕劑膜的膜厚，更佳為 10 nm $\sim$ 65 nm，進而佳為 15 nm $\sim$ 50 nm。

【0340】 再者，可於抗蝕劑膜的上層使用頂塗層組成物而形成頂塗層。

頂塗層組成物較佳為與抗蝕劑膜不混合，進而可均勻地塗佈於抗蝕劑膜上層。頂塗層並無特別限定，可藉由先前公知的方法形成先前公知的頂塗層，例如可基於日本專利特開 2014-059543 號公報的段落[0072] $\sim$ 段落[0082]的記載而形成頂塗層。

例如，較佳為於抗蝕劑膜上形成包含如日本專利特開 2013-61648 號公報中記載的鹼性化合物的頂塗層。頂塗層可包含的鹼性化合物的具體的例子可列舉抗蝕劑組成物可包含的鹼性化合物。

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

【0341】 <步驟 2：曝光步驟>

第135頁，共 159 頁(發明說明書)

115056pif1_主修 1_無劃線

步驟 2 是對抗蝕劑膜進行曝光的步驟。

作為曝光的方法，可列舉經由規定的遮罩對所形成的抗蝕劑膜照射光化射線或放射線的方法。

作為光化射線或放射線，可列舉：紅外光、可見光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X 射線、及電子束，可列舉較佳為 250 nm 以下、更佳為 220 nm 以下、特佳為 1 nm～200 nm 的波長的遠紫外光，具體而言可列舉 KrF 準分子雷射（波長 248 nm）、ArF 準分子雷射（波長 193 nm）、F₂ 準分子雷射（波長 157 nm）、EUV（波長 13 nm）、X 射線、及電子束。

其中，用於曝光中的光化射線或放射線較佳為 EUV 或電子束。

【0342】 較佳為於曝光後、進行顯影前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤促進曝光部的反應，感度及圖案形狀變得更良好。

加熱溫度較佳為 80℃～150℃，更佳為 80℃～140℃，進而佳為 80℃～130℃。

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

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所包括的機構實施，亦可使用加熱板等進行。

該步驟亦稱為曝光後烘烤（PEB：Post Exposure Bake）。

【0343】 <步驟 3：顯影步驟>

步驟 3 是使用顯影液對經曝光的抗蝕劑膜進行顯影而形成圖

案的步驟。

顯影液可為鹼顯影液，亦可為含有有機溶劑的顯影液（以下，亦稱為有機系顯影液），較佳為鹼顯影液。

於使用鹼顯影液作為顯影液的情況下，通常可形成正型圖案。於使用有機系顯影液作為顯影液的情況下，通常可形成負型圖案。

【0344】 作為顯影方法，例如可列舉：使基板於充滿顯影液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）；利用表面張力使顯影液堆積至基板表面並靜止固定時間來進行顯影的方法（覆液（puddle）法）；對基板表面噴霧顯影液的方法（噴霧法）；以及一面以固定速度掃描顯影液噴出噴嘴，一面朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出顯影液的方法（動態分配法）。

另外，亦可於進行顯影的步驟之後，實施一面置換為其他溶劑一面停止顯影的步驟。

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

顯影液的溫度較佳為 0℃～50℃，更佳為 15℃～35℃。

【0345】 鹼顯影液較佳為使用包含鹼的鹼性水溶液。鹼性水溶液的種類並無特別限制，例如可列舉包含以氫氧化四甲基銨為代表的四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺、或環狀胺等的鹼性水溶液。其中，鹼顯影液較佳為以氫氧化四甲基銨（tetramethyl ammonium hydroxide，TMAH）為代表的四級銨鹽的

水溶液。鹼顯影液中亦可添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼顯影液的鹼濃度通常為 0.1 質量%~20 質量%。另外，鹼顯影液的 pH 通常為 10.0~15.0。鹼顯影液的水的含量較佳為 51 質量%~99.95 質量%。

【0346】 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。

【0347】 所述溶劑可混合多種，亦可與所述以外的溶劑或水混合。作為顯影液整體的含水率較佳為未滿 50 質量%，更佳為未滿 20 質量%，進而佳為未滿 10 質量%，特佳為實質上不含有水分。

相對於顯影液的總量，有機溶劑相對於有機系顯影液的含量較佳為 50 質量%~100 質量%，更佳為 80 質量%~100 質量%，進而佳為 90 質量%~100 質量%以下，特佳為 95 質量%~100 質量%以下。

【0348】 <其他步驟>

所述圖案形成方法較佳為於步驟 3 之後包括使用淋洗液進行清洗的步驟。

【0349】 作為使用鹼顯影液進行顯影的步驟之後的淋洗步驟中使用的淋洗液，例如可列舉純水。再者，亦可於純水中添加適量的界面活性劑。

亦可於淋洗液中添加適量的界面活性劑。

【0350】 使用有機系顯影液的顯影步驟之後的淋洗步驟中使用

的淋洗液只要不溶解圖案，則並無特別限制，可使用包含一般的有機溶劑的溶液。淋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、醃胺系溶劑、及醚系溶劑所組成的群組中的至少一種有機溶劑的淋洗液。

【0351】 淋洗步驟的方法並無特別限定，例如可列舉：朝以固定速度旋轉的基板上連續噴出淋洗液的方法（旋轉塗佈法）、使基板於充滿淋洗液的槽中浸漬固定時間的方法（浸漬法）、以及對基板表面噴霧淋洗液的方法（噴霧法）等。

另外，本發明的圖案形成方法亦可於淋洗步驟之後包括加熱步驟（Post Bake）。藉由該步驟，利用烘烤去除殘留於圖案間及圖案內部的顯影液及淋洗液。另外，藉由該步驟，亦具有形成抗蝕劑圖案且改善圖案的表面粗糙度的效果。淋洗步驟之後的加熱步驟通常於 $40^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ （較佳為 $90^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ）下進行通常 10 秒鐘～3 分鐘（較佳為 30 秒鐘～120 秒鐘）。

【0352】 另外，亦可將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。即，亦可將步驟 3 中形成的圖案作為遮罩，對基板（或底層膜及基板）進行加工而於基板形成圖案。

基板（或底層膜及基板）的加工方法並無特別限定，較佳為藉由將步驟 3 中形成的圖案作為遮罩對基板（或底層膜及基板）進行乾式蝕刻而於基板形成圖案的方法。乾式蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0353】 抗蝕劑組成物、及本發明的圖案形成方法中所使用的各

種材料（例如，溶劑、顯影液、淋洗液、防反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等）較佳為不包含金屬等雜質。該些材料中包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，進而佳為 100 質量 ppt 以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。此處，作為金屬雜質，例如可列舉：Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及 Zn 等。

【0354】 作為自各種材料中去除金屬等雜質的方法，例如可列舉使用過濾器的過濾。使用過濾器的過濾的詳情記載於國際公開第 2020/004306 號公報的段落[0321]中。

【0355】 另外，作為減少各種材料中包含的金屬等雜質的方法，例如可列舉以下方法等：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、以及利用鐵氟龍（Teflon）（註冊商標）對裝置內進行加襯等且在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾的方法。

【0356】 除了過濾器過濾以外，亦可利用吸附材進行雜質的去除，亦可將過濾器過濾與吸附材組合使用。作為吸附材，可使用公知的吸附材，例如可使用矽膠及沸石等無機系吸附材、以及活性碳等有機系吸附材。為了減少所述各種材料中包含的金屬等雜質，必須防止製造步驟中的金屬雜質的混入。可測定用於清洗製造裝置的清洗液中包含的金屬成分的含量來確認是否自製造裝置中充分地去除了金屬雜質。使用後的清洗液中包含的金屬成分的

含量較佳為 100 質量 ppt（兆分之一（parts per trillion））以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進而佳為 1 質量 ppt 以下。

【0357】 為了防止伴隨著靜電的帶電、接下來產生的靜電放電引起的藥液配管及各種部件（過濾器、O 型環、管等）的故障，亦可於淋洗液等有機系處理液中添加導電性的化合物。導電性的化合物並無特別限制，例如可列舉甲醇。添加量並無特別限制，就維持較佳的顯影特性或淋洗特性的方面而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。

作為藥液配管，例如可使用經 SUS（不鏽鋼）、或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）被覆的各種配管。關於過濾器及 O 型環，亦同樣地可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）。

【0358】 [電子器件的製造方法]

另外，本發明亦有關於一種包含所述圖案形成方法（較佳為正型圖案的形成方法）的電子器件的製造方法、以及藉由所述製造方法製造的電子器件。

本發明的電子器件可較佳地搭載於電氣電子機器（家電、辦公自動化（Office Automation，OA）、媒體相關機器、光學用機器及通訊機器等）中。

[實施例]

【0359】 以下基於實施例來對本發明進一步進行詳細說明。以下

的實施例中所示的材料、使用量、比例、處理內容、及處理程序等只要不脫離本發明的主旨，則可適宜變更。因此，本發明的範圍不應由以下所示的實施例來限定性地解釋。

【0360】〔感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（抗蝕劑組成物）的各種成分〕

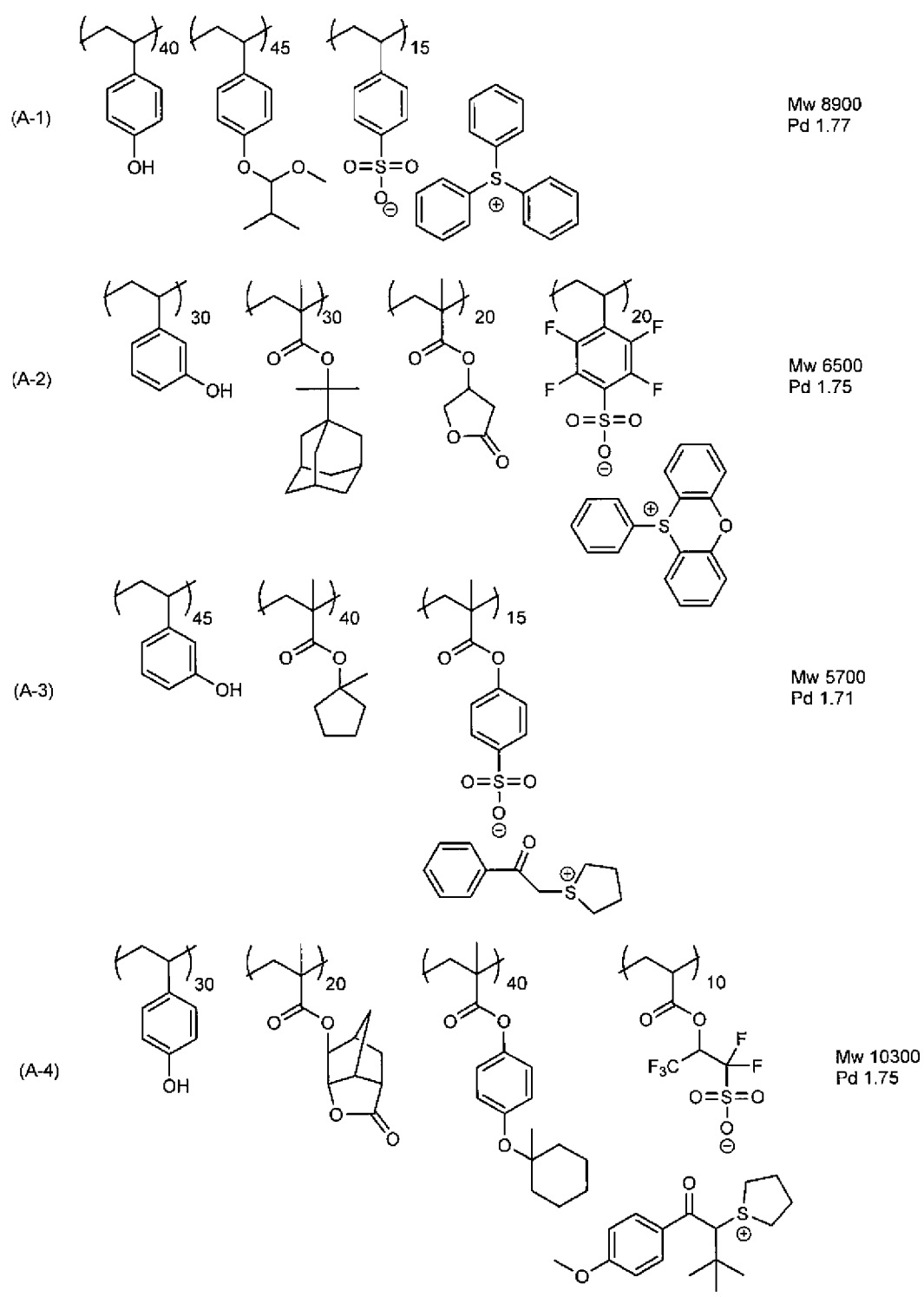
以下說明供於實施例的試驗的抗蝕劑組成物中包含的成分。

【0361】〔樹脂〕

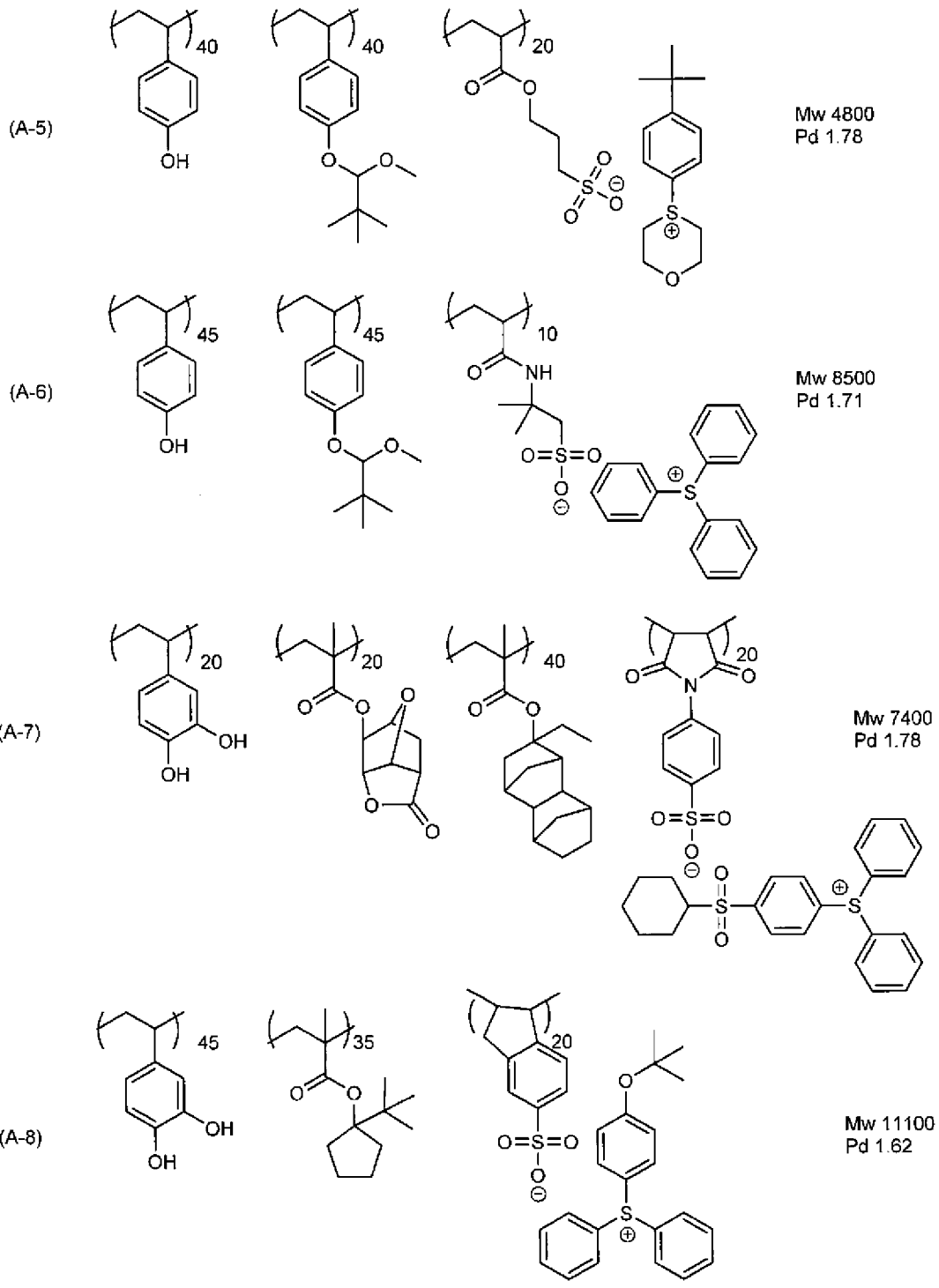
關於抗蝕劑組成物的製備中使用的樹脂，下述示出樹脂具有的重複單元的種類及其莫耳比率、樹脂的重量平均分子量（ M_w ）、及樹脂的分散度（ $Pd (M_w/M_n)$ ）。

再者，下述表中所示的各樹脂依照後述的樹脂 A-1 的合成方法（合成例 1）來合成。

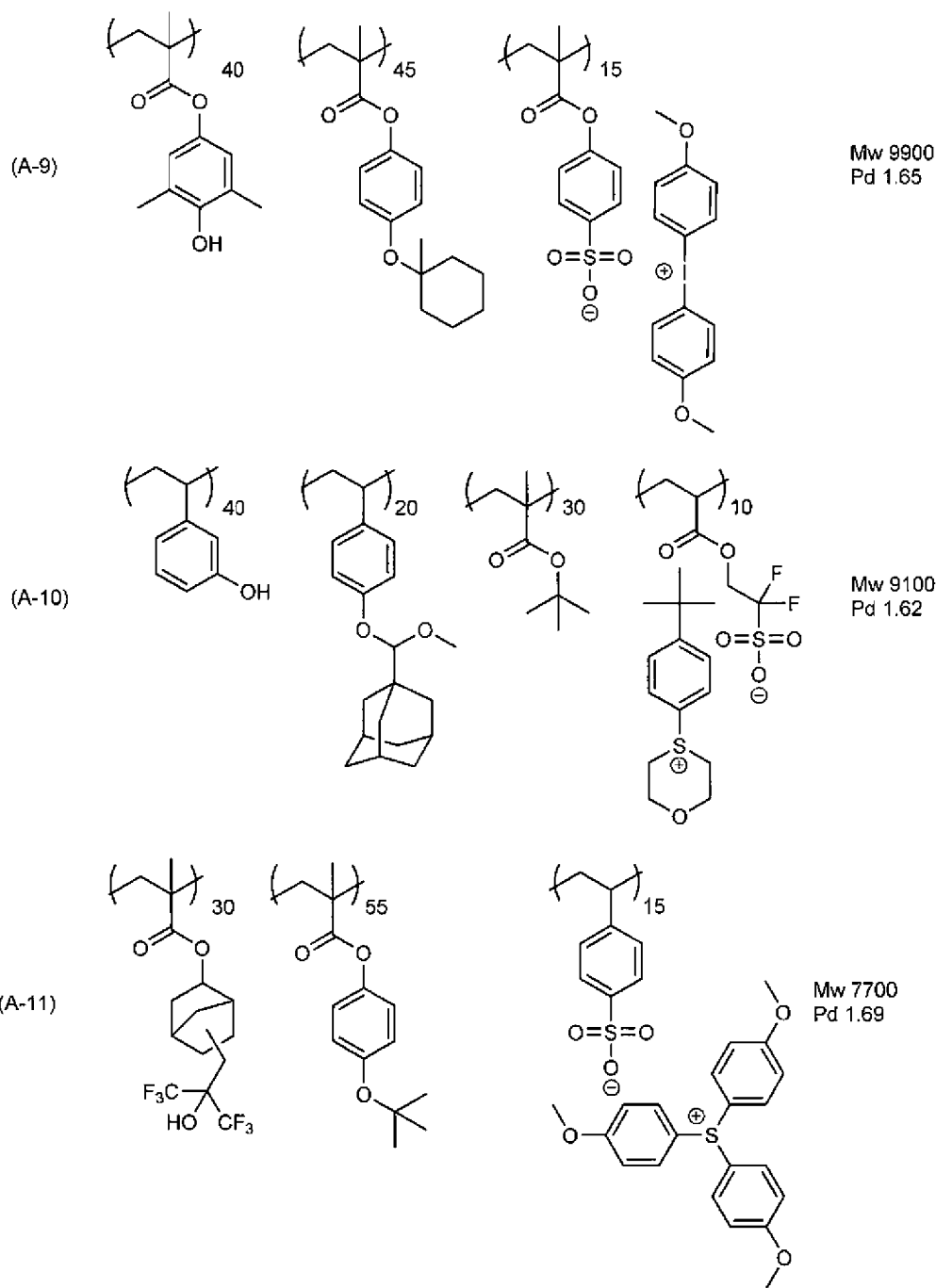
【0362】〔化 76〕



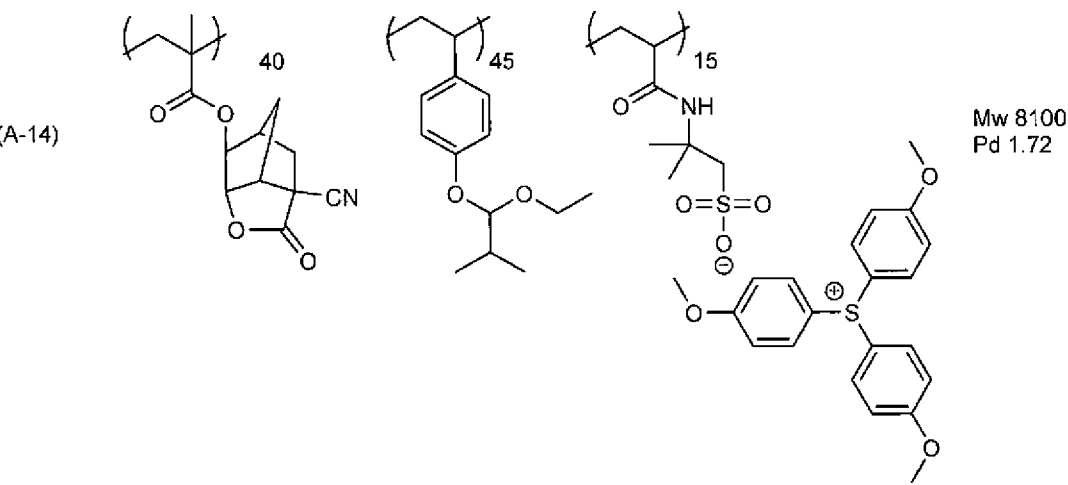
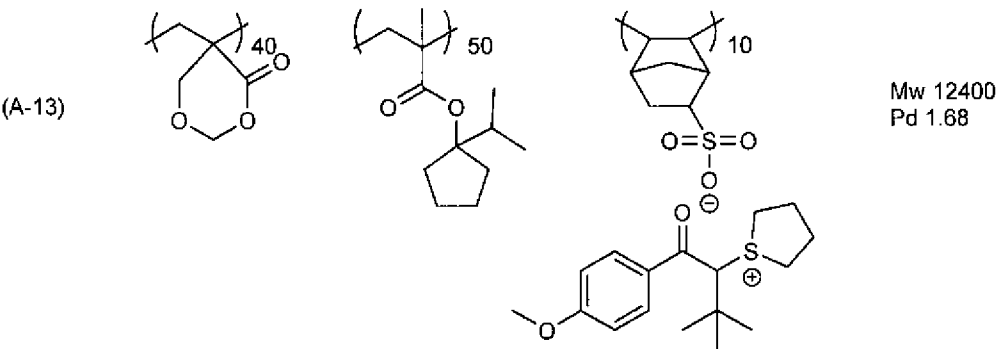
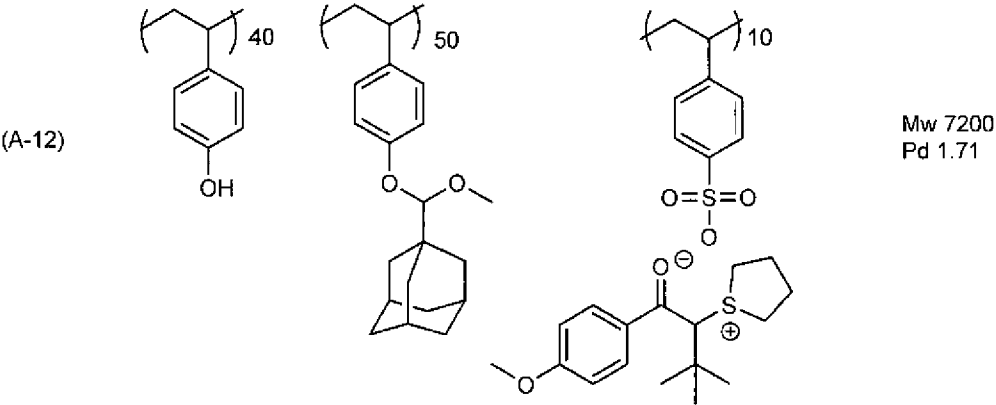
【0363】 [化 77]



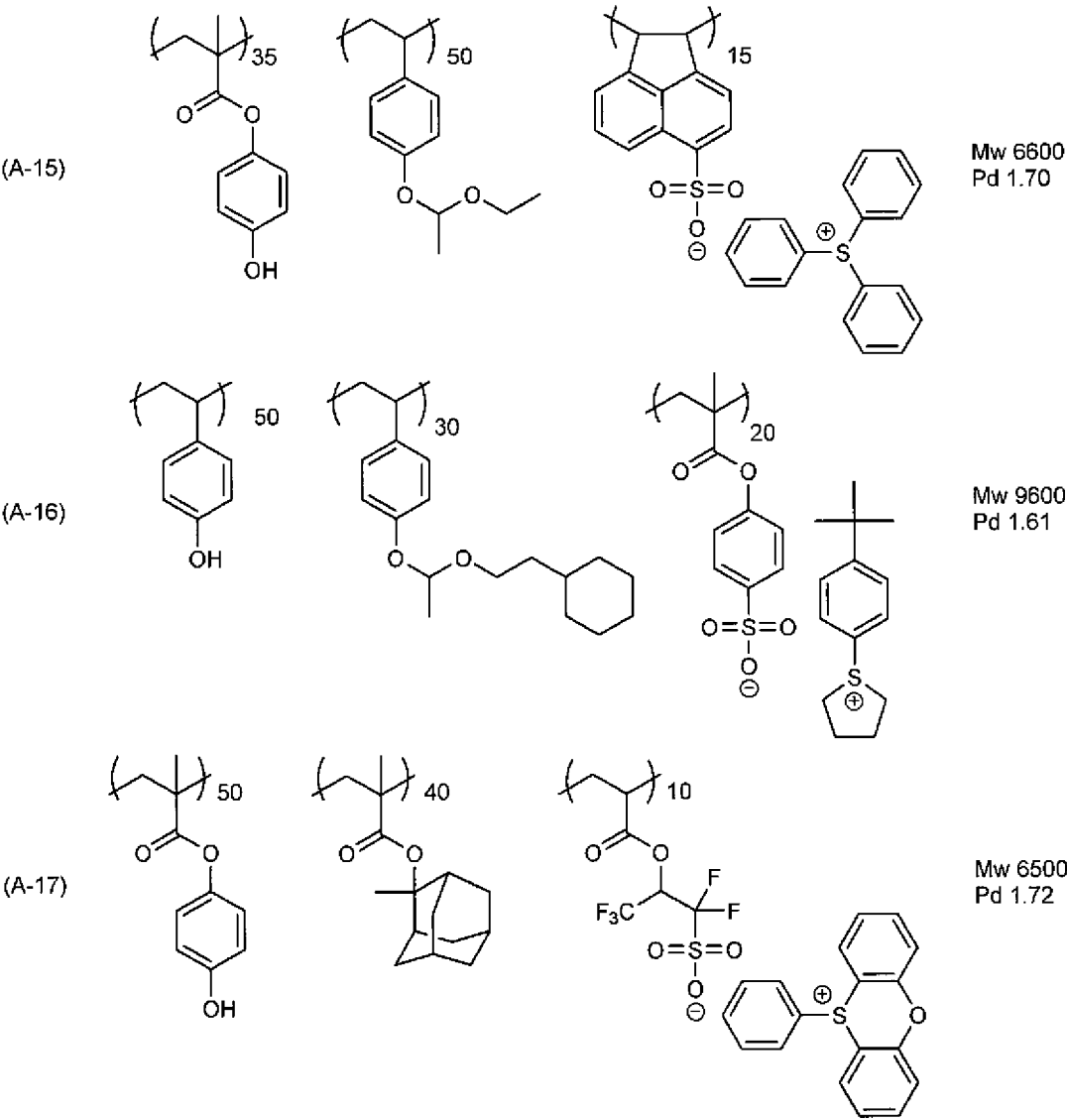
【0364】 [化 78]



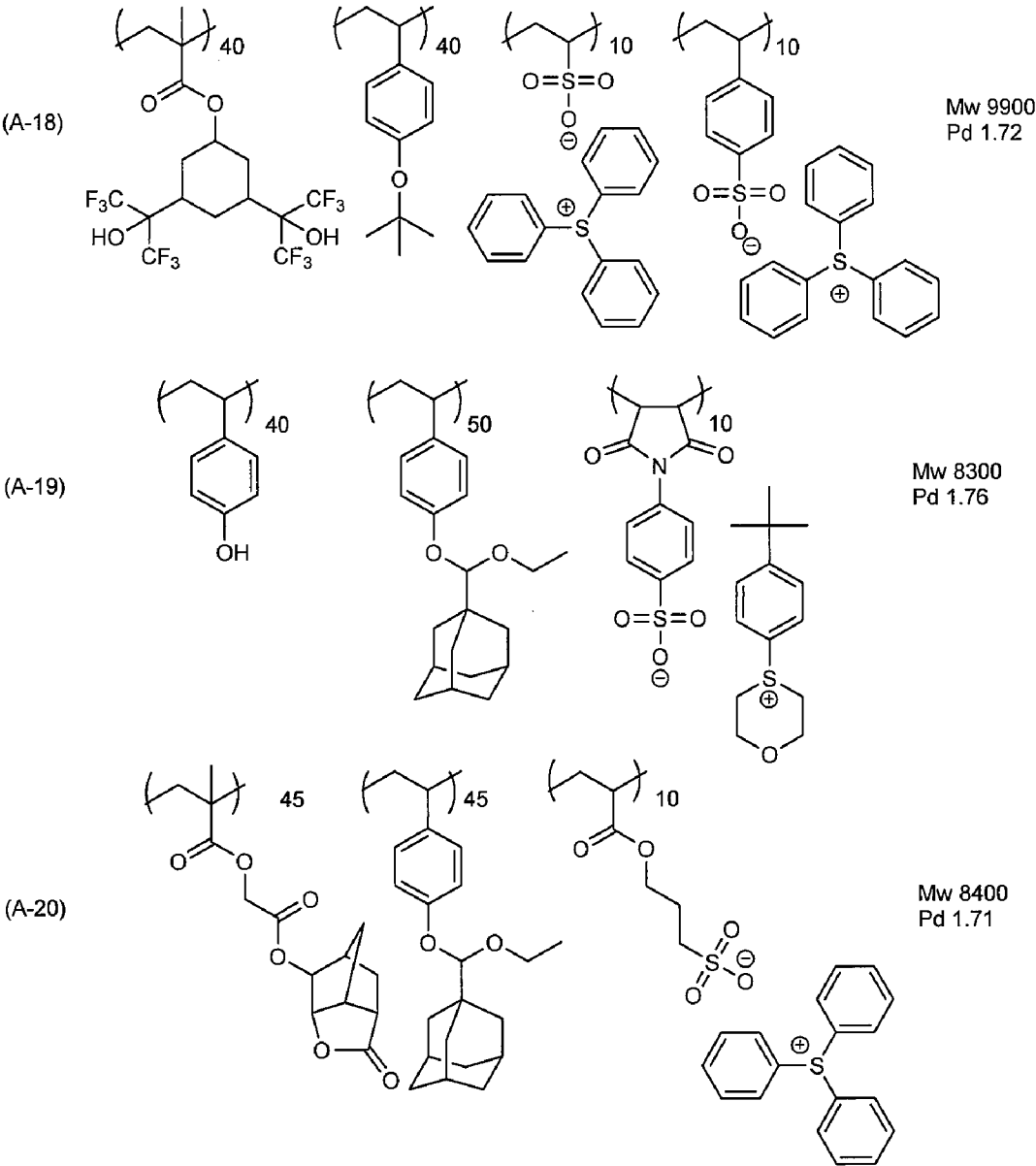
【0365】 [化 79]



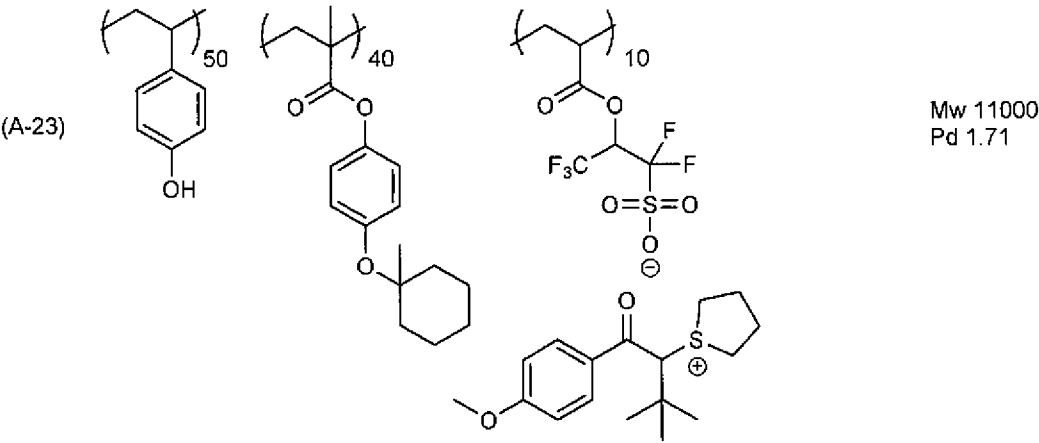
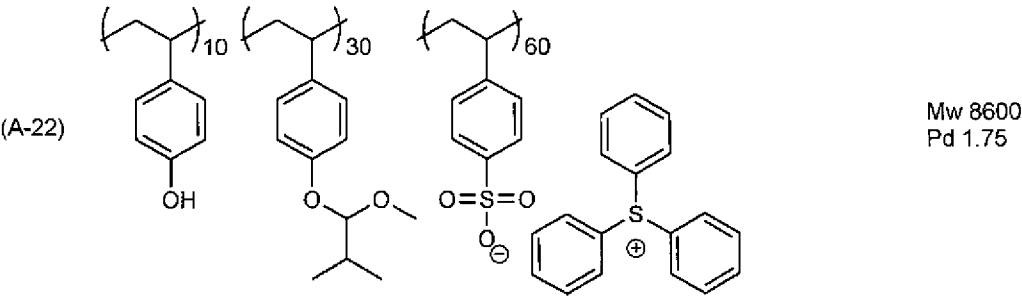
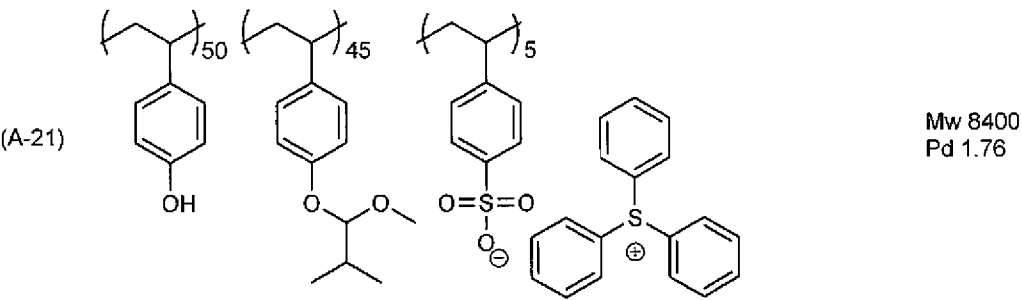
【0366】 [化 80]



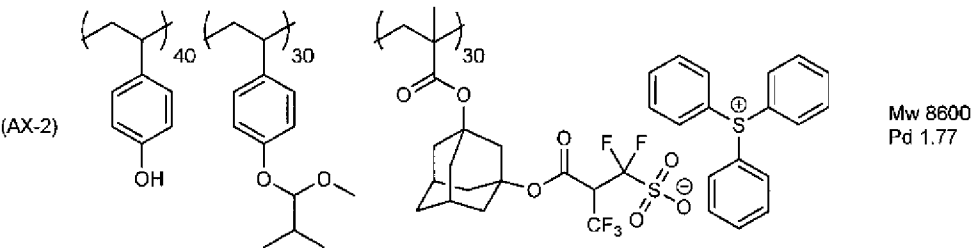
【0367】 [化 81]



【0368】 [化 82]



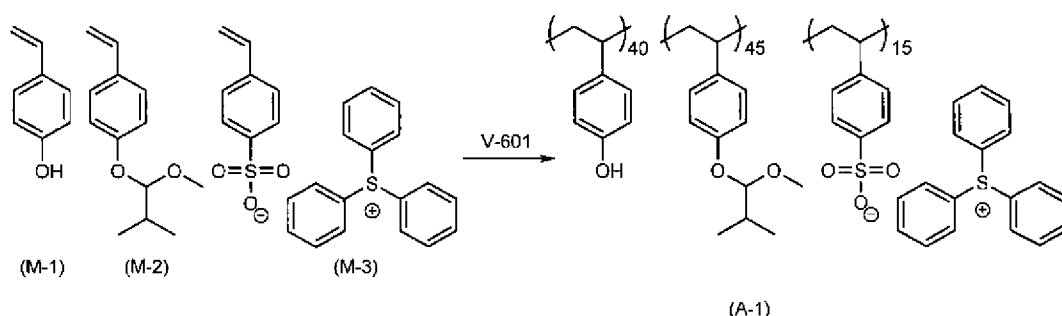
【0369】 [化 83]



【0370】 <合成例 1：樹脂 A-1 的合成>

於氮氣流下將環己酮（70 g）加熱至 85℃。於對該液體進行攪拌的同時，花費 3 小時滴加下述式 M-1 所表示的單體（28.8 g）、下述式 M-2 所表示的單體（55.7 g）、下述式 M-3 所表示的單體（23.7 g）、環己酮（130 g）、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，富士膠片和光純藥公司製造〕（6.0 g）的混合溶液，從而獲得反應液。滴加結束後，將反應液於 85℃ 下進而攪拌 3 小時。將所獲得的反應液放置冷卻後，利用 5000 g 的乙酸乙酯/庚烷（質量比 1：9）再沈澱後進行過濾，並對所獲得的固體進行真空乾燥，藉此獲得樹脂 A-1（86 g）。其中，所述作業均於黃色燈下進行。

【0371】 [化 84]



【0372】 [添加劑]

以下示出抗蝕劑組成物的製備中使用的添加劑（光酸產生劑或酸擴散控制劑）的結構。

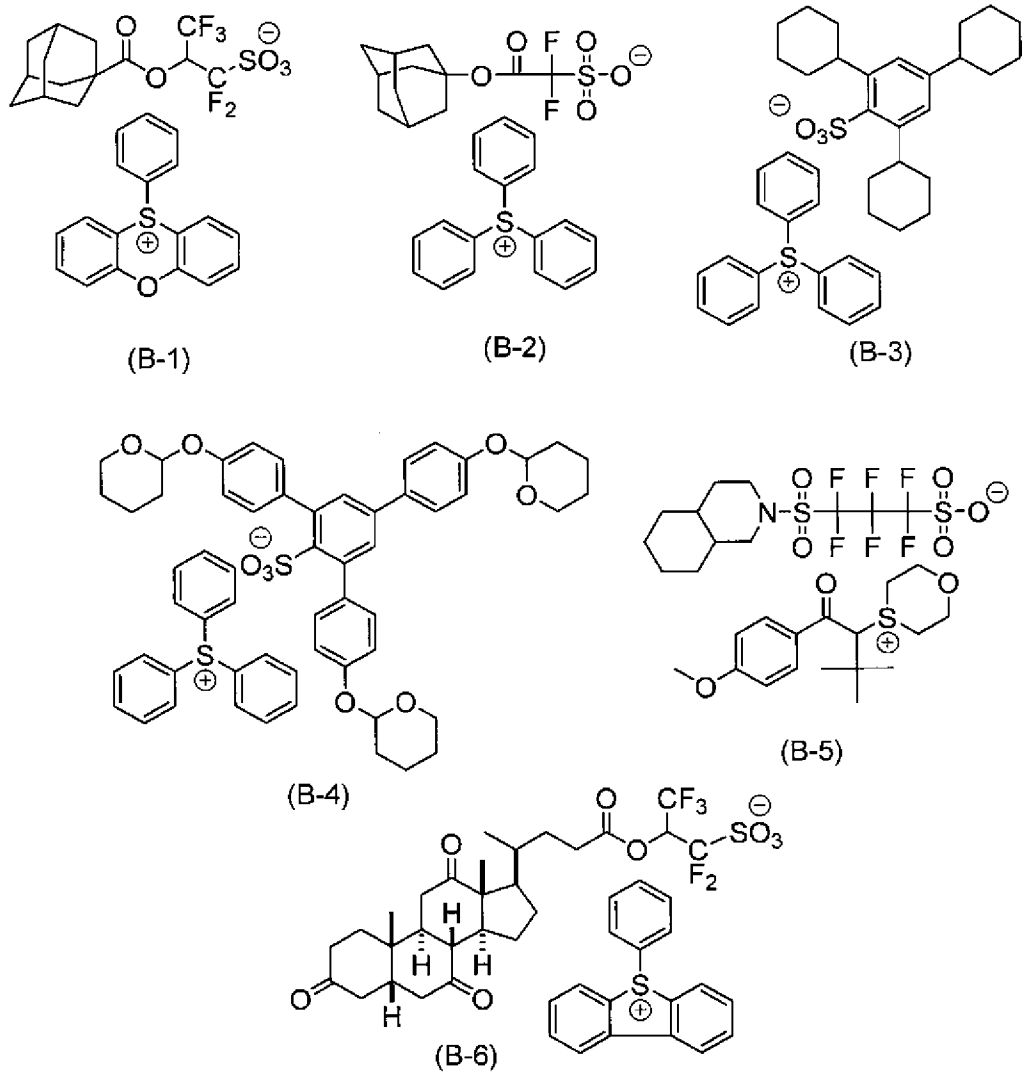
以下，B-1～B-6 相當於光酸產生劑。再者，B-1～B-6 不相當於酸擴散控制劑。

D-1、D-4、及 D-6～D-8 相當於兼作光酸產生劑的酸擴散控制劑（光降解性鹼化合物）。

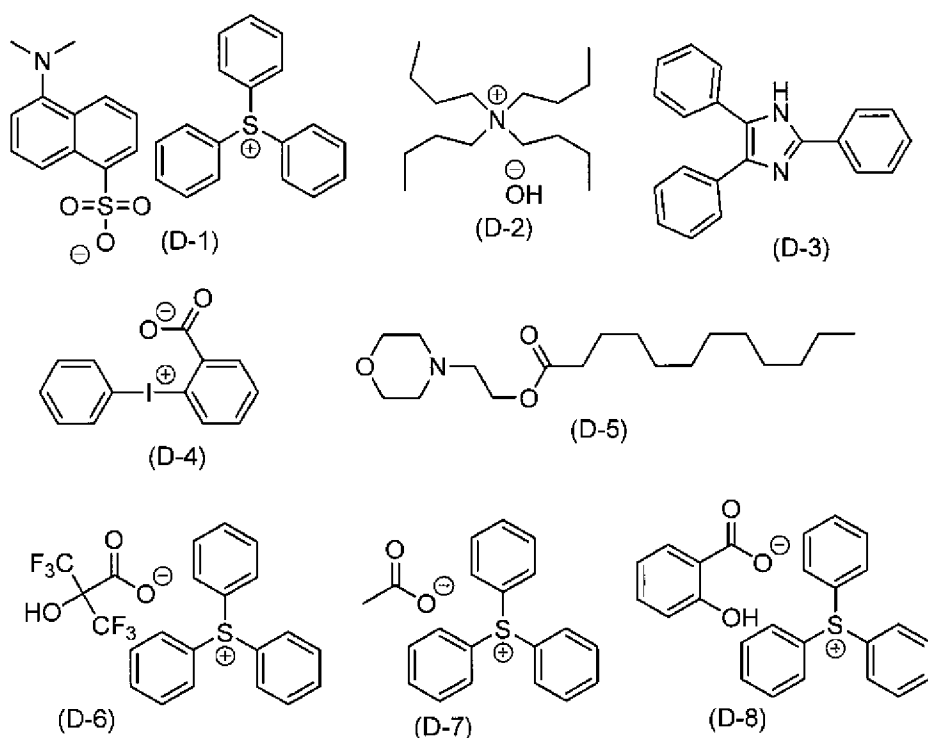
D-2、D-3、及 D-5 相當於光降解性鹼化合物以外的酸擴散控

制劑。

【0373】 [化 85]



【0374】 [化 86]



【0375】〔界面活性劑〕

以下示出抗蝕劑組成物的製備中使用的界面活性劑。

W-1：美佳法（Megafac）F176（大日本油墨化學工業公司製造；氟系）

W-2：美佳法（Megafac）R08（大日本油墨化學工業公司製造；氟系及矽系）

W-3：聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業公司製造；矽系）

W-4：托利所（Troysol）S-366（特洛伊化學（Troy Chemical）公司製造）

W-5：KH-20（AGC 清美化學（AGC Seimi Chemical）公司製造）

W-6：珀利佛斯（PolyFox）PF-6320（歐諾法溶液（OMNOVA

Solutions) 公司製造；氟系)

【0376】〔溶劑〕

以下示出抗蝕劑組成物的製備中使用的溶劑。

SL-1：丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)

SL-2：丙二醇單甲醚丙酸酯

SL-3：2-庚酮

SL-4：乳酸乙酯

SL-5：丙二醇單甲醚 (PGME)

SL-6：環己酮

SL-7： γ -丁內酯

SL-8：碳酸仲丙酯

【0377】〔抗蝕劑組成物的製備〕

使後段示出的表 1 所示的種類及量的各成分（樹脂、光酸產生劑、鹼性化合物、界面活性劑）溶解於表 1 所示的溶劑中，利用具有 0.02 μm 的細孔徑的聚乙烯過濾器對所獲得的溶解液進行過濾，從而獲得各實施例或比較例的抗蝕劑組成物。

再者，溶解各成分的溶劑的量調整為最終獲得的抗蝕劑組成物的固體成分濃度成為 3.0 質量%。

再者，所謂固體成分是指溶劑以外的所有成分。

【0378】〔試驗〕

〔抗蝕劑膜的製作〕

使用東京電子製造的旋塗機 Mark8 將各實施例或比較例的抗

蝕劑組成物塗佈於預先實施了六甲基二矽氮烷（HMDS）處理的 6 吋矽（Si）晶圓上，於 130℃ 下在加熱板上乾燥 300 秒鐘，從而獲得膜厚 100 nm 的抗蝕劑膜。

此處，1 吋為 0.0254 m。

【0379】〔EB（電子束）曝光試驗〕

於配置有藉由所述方法而獲得的抗蝕劑膜的晶圓上，使用電子束描繪裝置（愛德萬測試（Advantest）公司製造；F7000S，加速電壓 50 KeV）進行圖案照射。此時，以形成線/空間=1/1 的線與空間的方式進行描繪。於電子束描繪（圖案照射）後，將所述晶圓於 100℃ 下在加熱板上加熱 60 秒鐘，進而於 2.38 質量%氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液中浸漬 60 秒鐘。其次，利用水將所述晶圓淋洗 30 秒鐘。之後，以 4000 rpm 的轉速使所述晶圓旋轉 30 秒鐘後，於 95℃ 下進行 60 秒鐘烘烤並加以乾燥。

【0380】〈LWR 的評價〉

使用測長掃描式電子顯微鏡（SEM（日立製作所公司製造的 S-9380II））自圖案上部觀察利用所述〔EB（電子束）曝光試驗〕所示的方法進行了解析的線寬為 50 nm 的線與空間圖案（線/空間=1/1）。於任意的點（160 點）觀測圖案的線寬，將其測定偏差的 3σ （nm）作為 LWR 的值進行評價。值越小表示性能越良好。

另外，用於形成圖案的電子束的曝光量設為再現所照射的圖案的最佳照射量。

【0381】〈EL（曝光寬容度）的評價〉

第154頁，共 159 頁(發明說明書)

利用測長掃描式電子顯微鏡（日立製作所公司製造的 S-9380II）觀測利用所述〔EB（電子束）曝光試驗〕所示的方法進行了解析的線與空間圖案，確認再現所照射的圖案（線寬為 50 nm 的線與空間圖案（線/空間=1/1））時的曝光量，將該曝光量設為最佳曝光量（ E_{opt} ）（ mJ/cm^2 ）。以求出的最佳曝光量（ E_{opt} ）為基準，繼而求出成為作為目標值的 50 nm 的 $\pm 10\%$ （即，45 nm 及 55 nm）時的曝光量。然後，算出由下式定義的曝光寬容度（EL，單位：%）。EL 的值越大，由曝光量變化引起的性能變化越小，越好。

曝光寬容度（%）：「 $|E_{opt}-\text{圖案的線寬成為 } 45 \text{ nm 時的曝光量}| \div E_{opt} \times 100$ 」、及「 $|E_{opt}-\text{圖案的線寬成為 } 55 \text{ nm 時的曝光量}| \div E_{opt} \times 100$ 」中小的值

【0382】 <倒塌裕度（圖案倒塌抑制性）的評價>

對於利用所述〔EB（電子束）曝光試驗〕所示的方法進行了解析的線與空間圖案，將對間距為 150 nm、線/空間=1/1 的圖案進行解析的曝光量設為 E_0 。將自曝光量 E_0 增大曝光量時線圖案開始倒塌時的空間寬度（單位：nm）作為「倒塌裕度（圖案倒塌抑制性）」的指標。所述值越大表示性能越良好。

【0383】〔EUV（極紫外線）曝光試驗〕

對於配置有藉由所述方法而獲得的抗蝕劑膜的晶圓，使用 EUV 曝光裝置（埃庫斯泰克（Exitech）公司製造的微型曝光設備（Micro Exposure Tool），數值孔徑（numerical aperture，NA）0.3，

四極 (Quadrupole)，外西格瑪 0.68，內西格瑪 0.36)，使用曝光遮罩 (線/空間=1/1) 進行圖案曝光。

於曝光後，將所述晶圓於加熱板上在 100℃ 下加熱 90 秒鐘，進而於 2.38 質量%的氫氧化四甲基銨 (TMAH) 水溶液中浸漬 60 秒鐘。其次，利用水將所述晶圓淋洗 30 秒鐘。之後，以 4000 rpm 的轉速使所述晶圓旋轉 30 秒鐘後，於 95℃ 下進行 60 秒鐘烘烤並加以乾燥。

【0384】 <LWR 的評價>

使用測長掃描式電子顯微鏡 (SEM (日立製作所公司製造的 S-9380II)) 自圖案上部觀察利用所述方法進行了解析的線寬為 50 nm 的線與空間圖案 (線/空間=1/1)。於任意的點 (160 點) 觀測圖案的線寬，將其測定偏差的 3σ (nm) 作為 LWR 的值進行評價。值越小表示性能越良好。

【0385】 [結果]

將各實施例或比較例的抗蝕劑組成物的調配及其特徵、與評價結果示於下述表中。

表中，「量 (g)」欄表示各固體成分 (樹脂、添加劑、界面活性劑) 的添加量 (g)。

關於溶劑的「質量比」欄表示各溶劑的混合比 (質量比)。

「重複單元 (a) 的脫離後分子量」欄表示將各樹脂中的重複單元 (a) 的脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量。

「酸產生量 (mmol/g)」欄表示相對於各抗蝕劑組成物的總

固體成分而言的重複單元（a）與光酸產生劑的合計莫耳量。

【0386】 [表 1]

表 1	樹脂			添加劑				界面活性劑		溶劑		酸產生 量 (mmo l/g)	EB 曝光			EUV 曝光	
	種類	量(g)	重複單元 (a)的脫 離後分子 量	1		2		種類	量 (g)	種類	質量 比		LWR	EL	圖案倒 塌抑制 性		LWR
				種類	量(g)	種類	量(g)										
實施例 1	A-1	10	184			D-3	0.2	W-5	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.71	4.2	17.8	131	4.2	
實施例 2	A-2	8	256			D-6	2	W-3	0.003	SL-1/SL-5	60/40	1.05	4.0	18.1	134	4.1	
實施例 3	A-3	10	242			D-2	0.2	W-4	0.003	SL-4/SL-2	80/20	0.78	4.4	17.6	130	4.4	
實施例 4	A-4	9	284			D-1	1	W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.56	4.4	17.7	130	4.5	
實施例 5	A-5	9	194			D-1	1	W-1	0.003	SL-3/SL-5	60/40	1.00	3.8	18.3	135	3.9	
實施例 6	A-6	8	207	B-5	1	D-4	1	W-1	0.003	SL-1/SL-7	60/40	0.84	4.2	17.9	131	4.3	
實施例 7	A-7	9	253			D-7	1	W-2	0.003	SL-1/SL-6	60/40	0.88	4.3	17.8	132	4.2	
實施例 8	A-8	9	196	B-3	1	D-5	0.2	W-6	0.003	SL-4/SL-5	50/50	0.88	4.2	17.8	131	4.3	
實施例 9	A-9	9	242			D-7	1	W-3	0.003	SL-1/SL-7	60/40	0.77	4.3	17.9	132	4.2	
實施例 10	A-10	9	216	B-2	1	D-8	1	W-4	0.003	SL-3/SL-5	60/40	0.80	4.2	17.8	132	4.3	
實施例 11	A-11	9	184			D-4	1	W-5	0.003	SL-4/SL-5	60/40	0.73	4.1	18.0	127	4.1	
實施例 12	A-12	9	184			D-8	1	W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.62	4.2	17.9	132	4.3	
實施例 13	A-13	9	174			D-8	1	W-6	0.003	SL-1/SL-8	70/30	0.72	4.0	18.1	126	4.1	
實施例 14	A-14	10	207			D-3	0.2	W-2	0.003	SL-6	100	0.52	4.6	17.4	123	4.6	
實施例 15	A-15	9	232	B-4	1	D-5	0.2	W-2	0.003	SL-1/SL-8	90/10	0.67	4.7	17.5	130	4.6	
實施例 16	A-16	10	242			D-2	0.2	W-4	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.83	4.4	17.7	130	4.4	
實施例 17	A-17	8	284	B-6	2	D-3	0.2	W-6	0.003	SL-1/SL-2	60/40	0.55	4.6	17.4	130	4.5	
實施例 18	A-18	10	108/184			D-3	0.2	W-3	0.003	SL-1/SL-5	90/10	0.56	4.5	17.6	124	4.4	
實施例 19	A-19	9	253			D-6	1	W-2	0.003	SL-1/SL-5	70/30	0.57	4.4	17.7	130	4.5	
實施例 20	A-20	8	194	B-1	2	D-5	0.2	W-5	0.003	SL-1/SL-5	80/20	0.52	4.4	17.7	128	4.4	
實施例 21	A-21	6.6	184	B-3	3	D-3	0.2	W-5	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.65	4.4	17.7	132	4.5	
實施例 22	A-21	7.7	184	-		D-8	3.5	W-5	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.98	4.1	18.1	133	4	
實施例 23	A-22	10	184	-		D-3	0.2	W-1	0.003	SL-1/SL-2	60/40	1.72	4.0	18.1	133	4.1	
實施例 24	A-23	9	284			D-1	1	W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.59	4.5	17.6	130	4.6	
比較例 1	AX-1	6	-	B-3	4	D-2	0.2	W-1	0.003	SL-1/SL-2	60/40	0.59	7.1	10.5	84	7.1	
比較例 2	AX-2	10	476	-		D-3	0.2	W-5	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.89	6.1	13.3	103	6.1	
比較例 3	A-21	10	284	-		D-3	0.2	W-5	0.003	SL-1/SL-5	60/40	0.28	5.8	13.4	115	5.9	

【0387】 根據表中所示的結果確認到，本發明的抗蝕劑組成物可減小所形成的圖案的 LWR，且曝光寬容度、及所形成的圖案的圖案倒塌抑制性亦優異。

再者，即便將形成抗蝕劑膜的基材自 Si 晶圓變更為鉻基板，亦可獲得相同的結果。

【0388】 確認到，滿足「相對於抗蝕劑組成物的總固體成分而言

的重複單元(a)與光酸產生劑的合計莫耳量為 0.70 mmol/g 以上」、「相對於抗蝕劑組成物的總固體成分而言的重複單元(a)與光酸產生劑的合計莫耳量為 1.00 mmol/g 以上」、「將樹脂中的重複單元(a)的脫離基置換為氫原子而成的重複單元的分子量為 200 以下」、及「光酸產生劑包含光降解性鹼化合物」的各要件的數量越多，越可進一步減小所形成的圖案的 LWR，曝光寬容度亦更優異。

【0389】 另外，確認到於樹脂(A)含有具有芳香族性羥基的重複單元(較佳為式(A2)所表示的重複單元)的情況下，亦可進一步抑制圖案形成時的圖案倒塌。

【0390】 另外，關於實施例 6，將抗蝕劑組成物中使用的樹脂 A-6 改變為 A-6 及 A-10 的當量的混合物，除此以外同樣地製成抗蝕劑組成物。使用此種抗蝕劑組成物並與實施例 6 同樣地進行試驗，結果進行與實施例 6 相同的評價，結果獲得與實施例 6 相同的結果。

【0391】 關於實施例 6，將抗蝕劑組成物中使用的 B-5 改變為 B-5 及 B-2 的當量的混合物，除此以外同樣地製成抗蝕劑組成物。進行與實施例 6 相同的評價，結果獲得與實施例 6 相同的結果。

【0392】 關於實施例 6，將抗蝕劑組成物中使用的 D-4 改變為 D-4 及 D-8 的當量的混合物，除此以外同樣地製成抗蝕劑組成物。使用此種抗蝕劑組成物並與實施例 6 同樣地進行試驗，結果進行與實施例 6 相同的評價，結果獲得與實施例 6 相同的結果。

【符號說明】

【0393】

無