



(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 202338501 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：112106681

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 23 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

(30)優先權：2022/02/24

日本

2022-027346

(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：福崎英治 FUKUZAKI, EIJI (JP)；山口修平 YAMAGUCHI, SHUHEI (JP)；吉岡知昭 YOSHIOKA, TOMOAKI (JP)；三好太朗 MIYOSHI, TARO (JP)；上農悠花 KAMINO, YUKA (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：29 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、正型圖案形成方法、電子器件之製造方法、及化合物

(57)摘要

本發明提供一種包含：(A)含有由特定通式(a)表示的重複單元(a)之樹脂；及(B)藉由光化射線或放射線之照射而產生酸之化合物之正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用其的感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法及電子器件之製造方法，以及可適用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的化合物。



【發明摘要】

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

【中文】本發明提供一種包含：(A)含有由特定通式(a)表示的重複單元(a)之樹脂；及(B)藉由光化射線或放射線之照射而產生酸之化合物之正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用其的感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法及電子器件之製造方法，以及可適用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的化合物。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

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

【技術領域】

【0001】 本發明涉及正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法、電子器件之製造方法、及化合物。

【先前技術】

【0002】 以往，在 IC（Integrated Circuit，積體電路）、LSI 等半導體器件之製造製程中，藉由使用光阻組成物之微影術進行微細加工。近年來，隨著積體電路的高積體化，要求形成次微米區域或四分之一微米區域的超微細圖案。伴隨於此，曝光波長亦從 g 射線向 i 射線、進而向 KrF 準分子雷射光等，呈現短波長化之趨勢，目前已開發出以波長為 193nm 的 ArF 準分子雷射作為光源的曝光機。又，作為進一步提高解析力之技術，正在開發在投影透鏡與試樣之間充滿高折射率之液體（以下亦稱為「浸漬液」）的所謂液浸法。

【0003】 又，目前除了準分子雷射光之外，使用電子束（EB：Electron Beam）、X 射線、及極紫外線（EUV：Extreme ultraviolet）等的微影術亦在開發中。伴隨於此，已開發出有效地感應各種放射線，並具有優異的感度及解析度的化學增幅型光阻組成物、或使用其的樹脂等。

【0004】 例如，專利文獻 1、2 中記載有如下的樹脂：該樹脂作為光阻組成物中所含的樹脂成分，包含衍生自單體的重複單元，該單體具有環狀

保護結構，該環狀保護結構中，作為二羥基苯乙烯中的極性基的兩個羥基由二甲基亞甲基保護。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本專利第 6743158 號公報

專利文獻 2：國際公開第 2017/138267 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 近年來，圖案的微細化不斷發展，並且要求進一步改善用於形成此種圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之諸性能。

即使採用專利文獻 1 及 2 中所記載的現有技術，尤其是在解析度方面，仍有進一步改進的餘地。

【0007】 因此，本發明的課題在於提供一種在極細微（特別是，線寬或空間寬度為 20nm 以下）之圖案形成中，解析度優異、並且粗糙度性能亦優異，能夠獲取優異的圖案形狀之正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、藉由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法及電子器件之製造方法，以及可適用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的化合物。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明人等發現藉由以下之構成能夠解決上述課題。

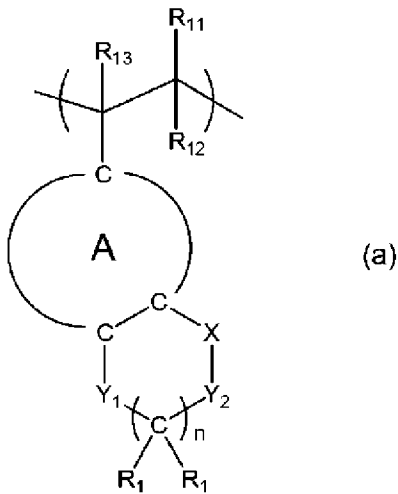
【0009】 [1]

一種正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，含有下述（A）及（B）。

(A) 含有由下述通式 (a) 表示的重複單元 (a) 的樹脂

(B) 藉由光化射線或放射線之照射而產生酸之化合物

【0010】 [化學式 1]



【0011】 通式 (a) 中，

R_1 分別獨立地表示氫原子或取代基。 R_1 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。 R_1 可以相互鍵結而形成環。

A 表示芳香環基或芳香族雜環基。

X 表示單鍵、伸烷基、伸烯基、伸炔基、羰基、磺基或將此等組合而成的基團。X 可以與 A 環鍵結而形成苯環。

Y_1 及 Y_2 分別獨立地表示氧原子或硫原子。

$R_{11} \sim R_{13}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中， R_{12} 可以與 A 環鍵結而形成環，該情況下之 R_{12} 表示單鍵或伸烷基。

n 表示 1~6 的整數。X 為單鍵時，2n 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 4 以上。

【0012】 [2]

如[1]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (a) 中， $n=1$ 。

[3]

如[1]或[2]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式（a）中， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 $2\sim 8$ 。

[4]

如[1]至[3]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式（a）中， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 $4\sim 6$ 。

【0013】 [5]

如[1]或[2]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式（a）中， R_1 相互鍵結而形成環，且相互鍵結的 R_1 中所含的碳原子之總數為 $4\sim 8$ 。

[6]

如[1]至[4]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式（a）中， R_1 的至少一個表示芳基或雜芳基。

[7]

如[1]至[6]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式（a）中， Y_1 及 Y_2 均表示氧原子。

【0014】 [8]

如[1]至[7]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式（a）中， X 表示亞甲基、伸乙基或羰基。

[9]

如[1]至[8]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式（a）中， X 表示羰基。

[10]

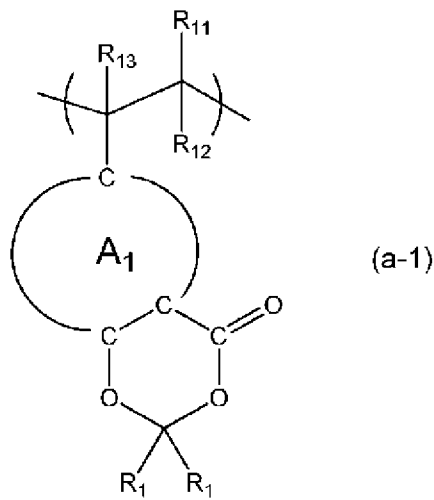
如[1]至[9]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其

中，通式（a）中，A 表示芳香環基。

【0015】 [11]

如[1]至[10]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，由通式（a）表示的重複單元為由下述通式（a-1）表示的重複單元。

【0016】 [化學式 2]



【0017】 通式（a-1）中，

R₁ 分別獨立地表示氫原子或取代基。R₁ 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。R₁ 可以相互鍵結而形成環。

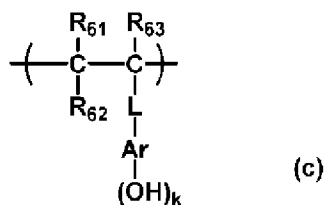
A₁ 表示苯環基。

R₁₁～R₁₃ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中，R₁₂ 可以與通式（a-1）中的苯環鍵結而形成環，此時的 R₁₂ 表示單鍵或伸烷基。

【0018】 [12]

如[1]至[11]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述樹脂（A）還含有由下述通式（c）表示的重複單元（c）。

【0019】 [化學式 3]



【0020】 通式 (c) 中， $\text{R}_{61} \sim \text{R}_{63}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中， R_{62} 可以與 Ar 鍵結而形成環，該情況下之 R_{62} 表示單鍵或伸烷基。 L 表示單鍵或二價的連結基。 Ar 表示 $(k+1)$ 價的芳香環基，當與 R_{62} 鍵結而形成環時，表示 $(k+2)$ 價的芳香環基。 k 表示 1~5 的整數。

【0021】 [13]

如[12]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (c) 中的 L 為單鍵。

[14]

如[12]或[13]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (c) 中的 Ar 為伸苯基。

[15]

如[1]至[14]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，含有藉由酸進行交聯的交聯劑，該交聯劑的含量相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之總固體成分為 25 質量%以下。

【0022】 [16]

一種感光化射線性或感放射線性膜，其使用[1]至[15]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

[17]

一種正型圖案形成方法，其包括：

藉由[1]至[15]中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程；

對上述感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之曝光製程；以及
使用鹼顯影液對曝光後的上述感光化射線性或感放射線性膜進行顯影
之顯影製程。

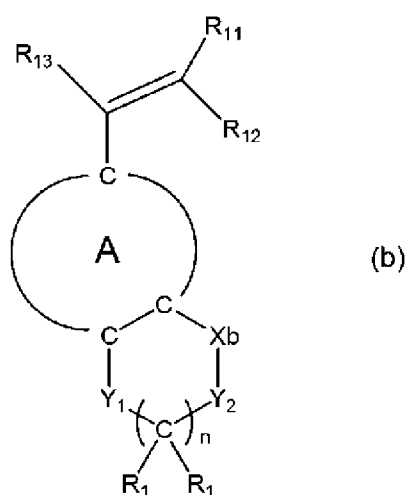
[18]

一種電子器件之製造方法，其包括[17]所述之圖案形成方法。

【0023】 [19]

一種由下述通式（b）表示的化合物。

【0024】 [化學式 4]



【0025】 通式（b）中，

R₁ 分別獨立地表示氫原子或取代基。R₁ 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。R₁ 可以相互鍵結而形成環。

A 表示芳香環基或芳香族雜環基。

X_b 表示伸烷基、伸烯基、伸炔基、羰基、磺醯基或將此等組合而成的基團。X_b 可以與 A 環鍵結而形成苯環。

Y₁ 及 Y₂ 分別獨立地表示氧原子或硫原子。

R₁₁~R₁₃ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中，R₁₂ 可以與 A 環鍵結而形成環，該情況下之 R₁₂ 表示單鍵或伸烷基。n 表示 1~6 的

整數。

【0026】 [20]

如[19]所述之化合物，其中，通式（b）中， $n=1$ 。

[21]

如[19]或[20]所述之化合物，其中，通式（b）中， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 2~8。

[22]

如[19]至[21]中任一項所述之化合物，其中，通式（b）中， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 4~6。

【0027】 [23]

如[19]或[20]所述之化合物，其中，通式（b）中， R_1 相互鍵結而形成環，且相互鍵結的 R_1 中所含的碳原子之總數為 4~8。

[24]

如[19]至[22]中任一項所述之化合物，其中，通式（b）中， R_1 的至少一個表示芳基或雜芳基。

[25]

如[19]至[24]中任一項所述之化合物，其中，通式（b）中， Y_1 及 Y_2 均表示氧原子。

【0028】 [26]

如[19]至[25]中任一項所述之化合物，其中，通式（b）中， Xb 係亞甲基、仲乙基或羰基。

[27]

如[19]至[26]中任一項所述之化合物，其中，通式（b）中， Xb 係羰基。

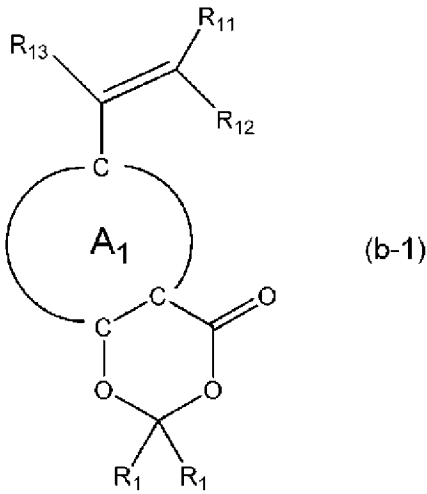
[28]

如[19]至[27]中任一項所述之化合物，其中，通式 (b) 中，A 表示芳香環基。

【0029】 [29]

如[19]至[28]中任一項所述之化合物，其中，上述由通式 (b) 表示的化合物為由下述通式 (b-1) 表示的化合物。

【0030】 [化學式 5]



【0031】 通式 (b-1) 中，

R₁ 分別獨立地表示氫原子或取代基。R₁ 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。R₁ 可以相互鍵結而形成環。

A₁ 表示苯環基。

R₁₁~R₁₃ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中，R₁₂ 可以與通式 (b-1) 中的苯環鍵結而形成環，此時的 R₁₂ 表示單鍵或伸烷基。

[發明效果]

【0032】 根據本發明，能夠提供一種在極細微（特別是，線寬或空間寬度為 20nm 以下）之圖案形成中，能夠得到解析度優異、並且粗糙度性能亦優異之優異的圖案形狀正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、藉由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放

射線性膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法及電子器件之製造方法、以及可適用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的化合物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0033】 以下，將對本發明進行詳細說明。

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

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

作為取代基，若無特別指明，則較佳為一價的取代基。

【0034】 本說明書中，「可以具有取代基」時的取代基的種類、取代基的位置及取代基的數量並無特別限定。取代基的數量，例如，可以為一個、兩個、三個、或更多個。作為取代基的例子，可舉出除氫原子之外的一價的非金屬原子團，例如，可以從以下取代基 T 中選擇。

【0035】 （取代基 T）

作為取代基 T，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等鹵素原子；甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等烷氧基；苯氧基及對-甲苯氧基等芳氧基；

甲氧羰基、丁氧羰基及苯氧羰基等烷氧基羰基；乙醯氧基、丙醯氧基及苯甲醯氧基等醯氧基；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基及甲基草醯基等醯基；甲基硫烷基及第三丁基硫烷基等烷基硫烷基；苯基硫烷基及對-甲苯基硫烷基等芳基硫烷基；烷基；環烷基；芳基；雜芳基；羥基；羧基；甲醯基；磺基；氰基；烷基胺基羰基；芳基胺基羰基；磺醯胺基；矽烷基；胺基；單烷基胺基；二烷基胺基；芳基胺基；硝基；以及此等之組合。

【0036】 本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」，例如，係意指以水銀燈之明線光譜、準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）。

本說明書中，所謂「光」，係意指光化射線或放射線。

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

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

【0037】 本說明書中，所記載的二價的連結基的鍵結方向，若無特別指明，則無特別限制。例如，由「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中，當 Y 為-COO-時，Y 既可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。上述化合物既可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

【0038】 本說明書中，（甲基）丙烯酸酯表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，（甲基）丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸。

本說明書中，重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）及分散度（以下亦稱為「分子量分佈」）（Mw/Mn），係以利用 GPC（Gel Permeation

Chromatography, 凝膠滲透色譜)裝置(東曹(Tosoh)公司製 HLC-8120GPC)藉由 GPC 測定(溶媒:四氫呋喃,流量(樣品注入量):10 μ L,管柱:東曹公司製 TSK gel Multipore HXL-M,管柱溫度:40 $^{\circ}$ C,流速:1.0mL/分,檢測器:示差折射率檢測器(Refractive Index Detector))而得到的聚苯乙烯換算值來定義。

【0039】 本說明書中,所謂酸解離常數(pKa),係表示水溶液中之 pKa,具體而言,係使用下述軟體包 1,將基於哈密特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值,藉由計算求得。

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

【0040】 pKa 亦可以利用分子軌道計算法求得。作為具體方法,可舉出藉由基於熱力學循環計算水溶液中的 H⁺解離自由能來算出之方法。關於 H⁺解離自由能之計算法,例如,可藉由 DFT(密度泛函理論)來計算,但並不限於此,亦有其他各種方法報告於文獻等中。此外,可實施 DFT 的軟體有複數種,例如,可舉出 Gaussian16。

【0041】 本說明書中,所謂 pKa,如上所述,係指使用軟體包 1 將基於哈密特取代基常數及公知文獻值之資料庫的值,藉由計算求得,然而在利用該方法無法算出 pKa 時,採用基於 DFT(密度泛函理論)藉由 Gaussian16 得到的值。

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

所謂「固體成分」,係意指形成感光化射線性或感放射線性膜的成分,不含溶劑。又,只要係形成感光化射線性或感放射線性膜的成分,則即使

其性狀為液體狀，亦視為固體成分。

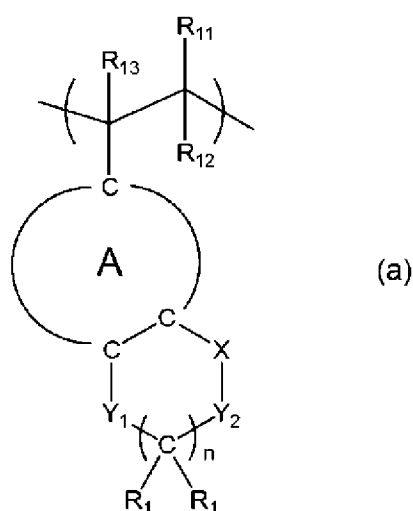
【0042】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物]

本發明所涉及的正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物包含下述 (A) 及 (B)。

(A) 含有由下述通式 (a) 表示的重複單元 (a) 的樹脂

(B) 藉由光化射線或放射線之照射而產生酸之化合物

【0043】 [化學式 6]



【0044】 通式 (a) 中， R_1 分別獨立地表示氫原子或取代基。 R_1 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。 R_1 可以相互鍵結而形成環。 A 表示芳香環基或芳香族雜環基。 X 表示單鍵、伸烷基、伸烯基、伸炔基、羰基、磺醯基或將此等組合而形成的基團。 X 可以與 A 環鍵結而形成苯環。 Y_1 及 Y_2 分別獨立地表示氧原子或硫原子。 $R_{11} \sim R_{13}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中， R_{12} 可以與 A 環鍵結而形成環，該情況下之 R_{12} 表示單鍵或伸烷基。 n 表示 1~6 的整數。 X 為單鍵時， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 4 以上。

【0045】 藉由如此結構，在極細微（特別是，線寬或空間寬度為 20nm 以下）之圖案形成中，能夠得到解析度優異、並且粗糙度性能亦優異之優

異的圖案形狀。雖然本發明能夠發揮上述效果之機理未必明瞭，但本發明人等做出如下推理。

【0046】 用於本發明之正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「本發明之組成物」）的樹脂（A）中所含的重複單元（a）含有具有縮環結構之酸分解性基，該縮環結構中，兩個極性基被 $-(CR_1R_1)_n$ -所表示的伸烷基鍵保護。可以認為，藉由採用如此的縮環結構，分子結構變得剛性，樹脂的玻璃轉移溫度（ T_g ）變高，故感光化射線性或感放射線性膜中之酸的擴散得到了抑制，解析度提高，粗糙度性能及圖案形狀亦得到改善。又，通常使用含有對一個極性基藉由一個脫離基保護之酸分解性基的樹脂，但由於重複單元（a）係兩個極性基藉由一個脫離基保護之酸分解性基，所以脫保護前後的親疏水性之差（ $\Delta ClogP$ ）變大，並且可增加曝光部及未曝光部中的樹脂相對於顯影液之溶解性的對比度，故進一步提高了解析度。再者，本發明中的重複單元（a）中的酸分解性基與以往已知的二羥基苯乙烯中的兩個羥基由二甲基亞甲基保護之結構相比，提高了脫保護反應性，可進一步增加樹脂相對於顯影液之溶解性的對比度，故特別是能夠提高解析度。

【0047】 本發明的正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，典型而言為光阻組成物，係鹼顯影用光阻組成物。

本發明的正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可以為化學增幅型光阻組成物，亦可以為非化學增幅型光阻組成物。本發明的正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，典型而言，係化學增幅型光阻組成物。

【0048】 以下，對本發明的組成物之各組分進行詳細描述。

【0049】 <樹脂（A）>

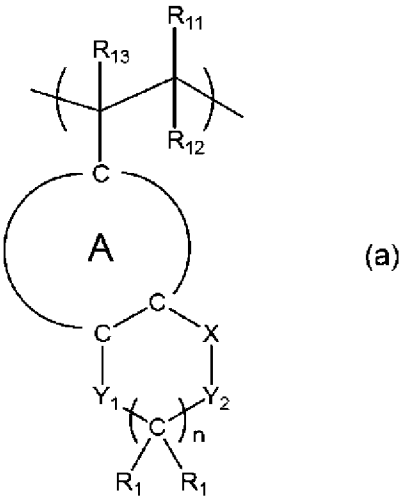
（重複單元（a））

本發明之組成物包含含有由下述通式(a)表示的重複單元(a)的樹脂。

重複單元(a)係含有藉由酸的作用發生分解從而極性增大的基團(以下亦稱為「酸分解性基」。)之重複單元。所謂酸分解性基，係藉由酸的作用發生分解從而產生極性基的基團。酸分解性基較佳具有其極性基由藉由酸的作用而脫離的基團(脫離基)保護的結構，且在重複單元(a)中具有其羥基、羧基、硫醇基之類的極性基中之兩個極性基由 $-(CR_1R_1)_n$ -所表示的伸烷鏈保護的結構。

樹脂(A)藉由酸的作用而極性增大且相對於鹼顯影液之溶解度增加。

【0050】 [化學式 7]



【0051】 通式(a)中， R_1 分別獨立地表示氫原子或取代基。 R_1 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。 R_1 可以相互鍵結而形成環。 A 表示芳香環基或芳香族雜環基。 X 表示單鍵、伸烷基、伸烯基、伸炔基、羰基、磺基或將此等組合而形成的基團。 X 可以與 A 環鍵結而形成苯環。 Y_1 及 Y_2 分別獨立地表示氧原子或硫原子。 $R_{11} \sim R_{13}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中， R_{12} 可以與 A 環鍵結而形成環，該情況下之 R_{12} 表示單鍵或伸烷基。 n 表示1~6的整數。 X 為單鍵時， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數為4以上。

【0052】 通式 (a) 中， R_1 分別獨立地表示氫原子或取代基。作為 R_1 所表示的取代基，可舉出烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。 R_1 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。

【0053】 作為 R_1 所表示的烷基，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、己基、2-乙基己基、及辛基等碳數 1~12 的烷基。

作為 R_1 所表示的環烷基，可以為單環亦可以為多環，例如，可舉出環丙基、環戊基及環己基等碳數 3~8 的環烷基。

作為 R_1 所表示的芳基，可舉出苯基等碳數 6~18 的芳基。

作為 R_1 所表示的雜芳基，可舉出噻吩基、呋喃基、噻唑基、吡咯基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、苯并吡咯基、三嗪基、咪唑基、苯并咪唑基、三唑基、噻二唑基等。

作為 R_1 所表示的烯基，可舉出乙烯基、烯丙基等碳數 2~12 的烯基。

作為 R_1 所表示的炔基，可舉出乙炔基等碳數 2~12 的炔基。

【0054】 R_1 中，較佳為至少一個表示芳基或雜芳基，更佳為至少一個表示苯基或噻吩基。

【0055】 R_1 可以具有取代基，作為取代基，例如，可舉出烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧基羰基、烷基磺醯基、氰基及硝基。取代基的碳數較佳為 12 以下。

【0056】 從提高藉由酸的作用而產生的 $-(CR_1R_1)_n$ -基的脫保護反應的反應性之觀點考慮，包含於通式 (a) 中的 $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數較佳為 2 以上，更佳為 4 以上，進一步較佳為 6 以上。

其中，從同樣的觀點考慮，當 X 為單鍵時，包含於通式 (a) 中的 $2n$

個 R_1 中所含的碳原子之總數為 4 以上。

在此，所謂 $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數係指，具體而言，例如當 $n=2$ 時，4 個 R_1 分別為（甲基、甲基、甲基、甲基）的情況、（乙基、氫原子、氫原子、乙基）的情況等，碳原子之總數成為 4。又，當 R_1 具有取代基時，設為取代基中所含的碳原子數亦包括在總數中。

【0057】 無論 X 為何種類，從抑制由本發明之組成物形成的圖案中的殘渣缺陷的產生之觀點考慮，包含於通式（a）中的 $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數較佳為 12 以下，更佳為 8 以下，進一步較佳為 6 以下。

【0058】 通式（a）中， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數較佳為 2~8，更佳為 4~6。

【0059】 R_1 可以相互鍵結而形成環。具體而言，兩個以上的 R_1 可以相互鍵結而形成環。該情況下，較佳為鍵結於同一碳原子的兩個 R_1 彼此鍵結而形成環。

【0060】 作為 R_1 相互鍵結而形成的環，可舉出環戊烷、環己烷等環烷烴，以及環戊烯、環己烯等環烯烴。環烷烴中，形成環的一部分亞甲基可以被氧原子或硫原子等雜原子取代。

【0061】 相互鍵結的 R_1 中所含的碳原子之總數較佳為 4~8，更佳為 4 或 5。在此，所謂「相互鍵結的 R_1 中所含的碳原子之總數」係指，具體而言，例如當鍵結於同一碳原子的兩個 R_1 彼此鍵結而形成環戊烷時，碳原子之總數成為 4。又，例如當鍵結於同一碳原子的兩個 R_1 彼此鍵結而形成甲基環戊烷時，碳原子之總數成為 5。

【0062】 通式（a）中， A 表示芳香環基或芳香族雜環基。

作為 A 所表示的芳香環基，例如，可舉出苯環、萘環、蒽環等碳數 6~18 的芳香環基。

作為 A 所表示的芳香族雜環基，例如，可舉出噻吩環、呋喃環、噻唑環、吡咯環、苯并噻吩環、苯并呋喃環、苯并吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯并咪唑環、三唑環、噻二唑環等。

【0063】 A 可以具有取代基。作為較佳取代基，例如，可舉出烷基、環烷基、芳基、鹵素原子等。取代基的碳數較佳為 8 以下。

【0064】 A 較佳為表示芳香環基，更佳為表示苯環基。

【0065】 通式 (a) 中，X 表示單鍵、伸烷基、伸烯基、伸炔基、羰基、磺醯基或將此等組合而成的基團。

【0066】 作為 X 所表示的伸烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等碳數 1~4 的伸烷基。

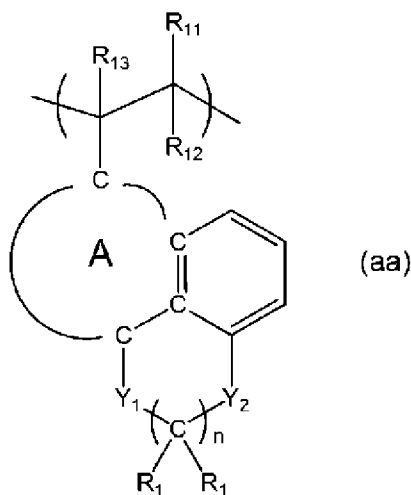
作為 X 所表示的伸烯基，較佳為伸乙烯基等碳數 2~4 的伸烯基。

作為 X 所表示的伸炔基，較佳為伸乙炔基等碳數 2~4 的伸炔基。

【0067】 此外，通式 (a) 亦包含在 X、Y₁、Y₂ 所形成的環及 A 環中共同的兩個碳原子 (C-C) 位置相反者。後述的通式 (a-1)、通式 (b)、通式 (b-1) 亦同樣。

【0068】 X 可以與 A 環鍵結而形成苯環。具體而言，係指由通式 (a) 表示的重複單元為由下述通式 (aa) 表示的重複單元的情況。

【0069】 [化學式 8]



【0070】 通式 (aa) 中的 R₁、A、Y₁、Y₂、R₁₁~R₁₃、及 n 與通式 (a) 中的 R₁、A、Y₁、Y₂、R₁₁~R₁₃、及 n 含義相同。

此外，通式 (aa) 亦包含在 X、Y₁、Y₂ 所形成的環（而且縮環有苯環）及 A 環中共同的三個碳原子（C-C=C）位置相反者。

【0071】 X 較佳為伸烷基或羰基，更佳為亞甲基、伸乙基或羰基，進一步較佳為羰基。

【0072】 通式 (a) 中，Y₁ 及 Y₂ 分別獨立地表示氧原子或硫原子。Y₁ 及 Y₂ 較佳為至少一者為氧原子，更佳為二者均表示氧原子。

【0073】 通式 (a) 中，R₁₁~R₁₃ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。

【0074】 作為 R₁₁~R₁₃ 所表示的有機基，例如，可舉出烷基、環烷基、氰基或烷氧基羰基。

【0075】 作為 R₁₁~R₁₃ 所表示的烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二基等碳數 20 以下的烷基，更佳為碳數 8 以下的烷基，進一步較佳為碳數 3 以下的烷基。

【0076】 作為 R₁₁~R₁₃ 所表示的環烷基，可以為單環型，亦可以為多環型。其中，較佳為環丙基、環戊基及環己基等碳數 3~8 且單環型的環烷

基。

作為 $R_{11} \sim R_{13}$ 所表示的烷氧基羰基中所含的烷基，較佳為與上述 $R_{11} \sim R_{13}$ 中的烷基相同者。

【0077】 作為 R_{12} 與 Ar 鍵結而形成環時的 R_{12} 的伸烷基，較佳為從上述 $R_{11} \sim R_{13}$ 中的烷基中除去任意一個氫原子後的基團。

【0078】 作為 $R_{11} \sim R_{13}$ 所表示的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，較佳為氟原子。

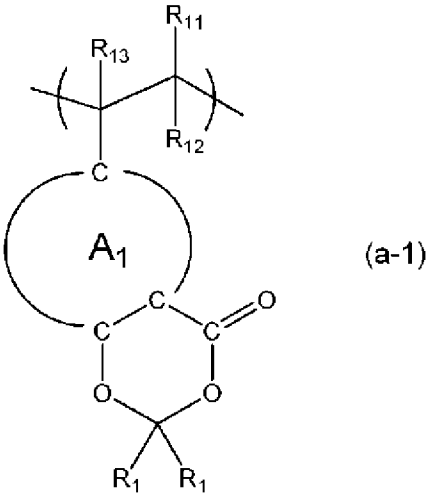
【0079】 作為上述各基中的較佳取代基，例如，可舉出烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基。取代基的碳數較佳為 8 以下。

【0080】 $R_{11} \sim R_{12}$ 較佳為分別獨立地氫原子或碳數 3 以下的烷基，更佳為氫原子。

【0081】 通式 (a) 中，n 表示 1~6 的整數。n 較佳為 1~3 的整數，更佳為 1 或 2，進一步較佳為 1。

【0082】 由通式 (a) 表示的重複單元較佳為由下述通式 (a-1) 表示的重複單元。

【0083】 [化學式 9]



【0084】 通式 (a-1) 中， R_1 分別獨立地表示氫原子或取代基。 R_1 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。 R_1 可以相互鍵結而形成環。

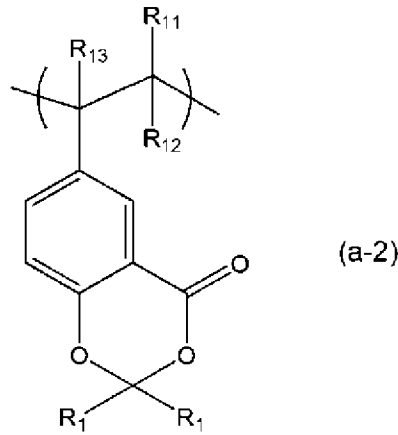
A_1 表示苯環基。

$R_{11} \sim R_{13}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中， R_{12} 可以與通式 (a-1) 中的苯環鍵結而形成環，此時的 R_{12} 表示單鍵或伸烷基。

【0085】 通式 (a-1) 中的 R_1 及 $R_{11} \sim R_{13}$ 與上述通式 (a) 中的 R_1 及 $R_{11} \sim R_{13}$ 含義相同，較佳例亦相同。

【0086】 由通式 (a) 表示的重複單元較佳為由下述通式 (a-2) 表示的重複單元。

【0087】 [化學式 10]



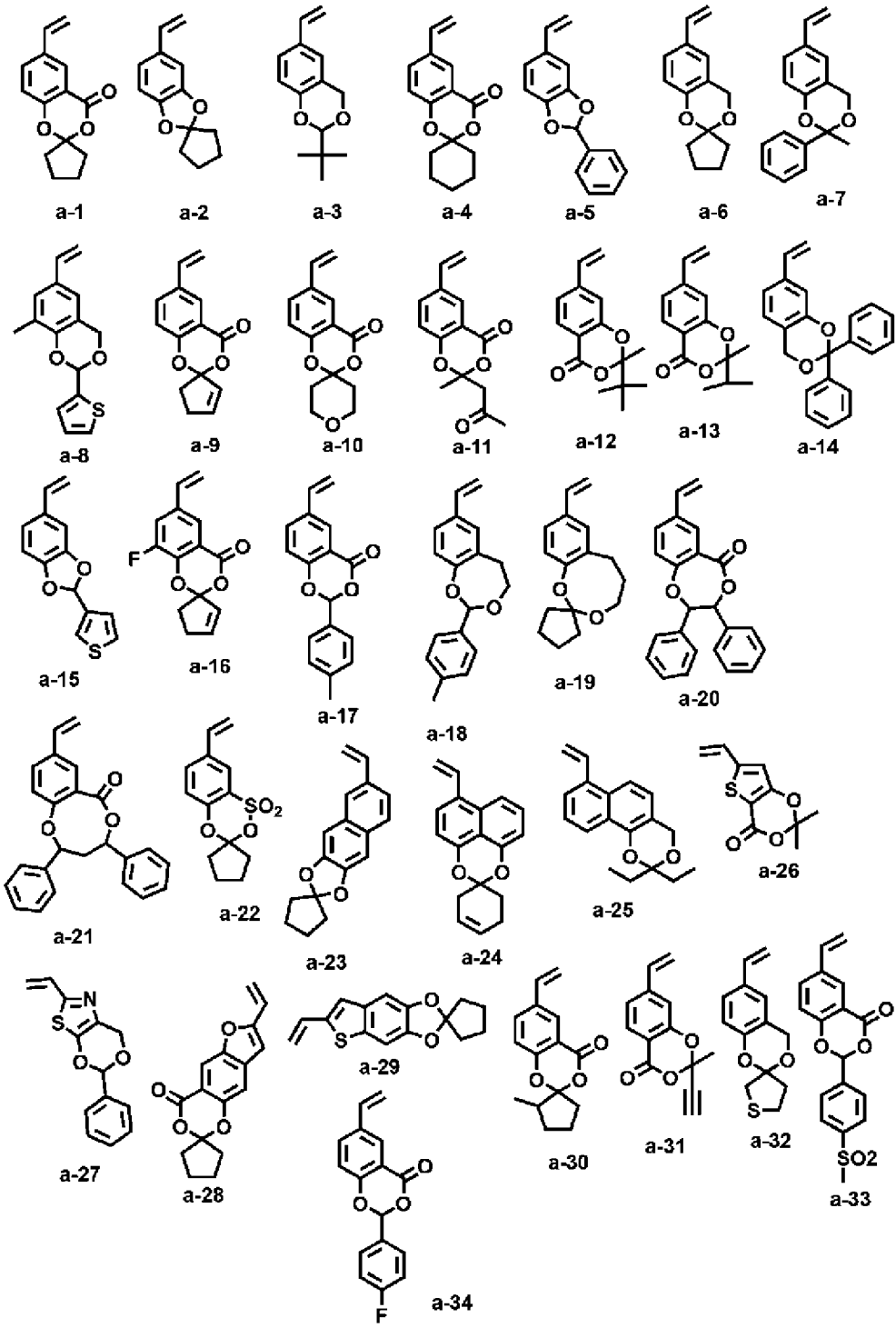
【0088】 通式 (a-2) 中， R_1 分別獨立地表示氫原子或取代基。 R_1 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。 R_1 可以相互鍵結而形成環。

$R_{11} \sim R_{13}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中， R_{12} 可以與通式 (a-2) 中的苯環鍵結而形成環，此時的 R_{12} 表示單鍵或伸烷基。

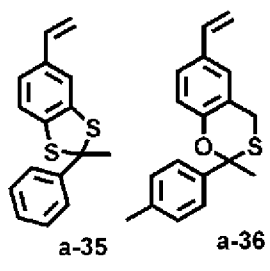
【0089】 通式 (a-2) 中的 R_1 及 $R_{11} \sim R_{13}$ 與上述通式 (a) 中的 R_1 及 $R_{11} \sim R_{13}$ 含義相同，較佳例亦相同。

【0090】 以下，示出由通式 (a) 表示的重複單元之具體例，但本發明並非限定於此。此外，在以下的具體例中，示為由通式 (a) 表示的重複單元的原料單體之結構。

【0091】 [化學式 11]



【0092】 [化學式 12]



【0093】 重複單元 (a) 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0094】 (具有酸分解性基的重複單元)

除了上述重複單元 (a) 之外，樹脂 (A) 亦可以含有具有酸分解性基的重複單元。

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

【0095】 酸分解性基較佳為具有其極性基被藉由酸的作用脫離的基團 (脫離基) 保護之結構。

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

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

【0096】 作為藉由酸的作用脫離的基團，例如，可舉出由式 (Y1) ~ (Y4) 表示的基團。

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

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

式 (Y3) : $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式 (Y4) : $-C(R_n)(H)(Ar)$

【0097】 式 (Y1) 及式 (Y2) 中， $R_{x1} \sim R_{x3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）或芳基（單環或多環）。此外，當所有的 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 皆為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時，較佳為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的至少兩個為甲基。

其中，較佳為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 分別獨立地表示直鏈狀或支鏈狀烷基，更佳為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 分別獨立地表示直鏈狀烷基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1~5 的烷基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 的芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個鍵結而形成的環，較佳為環烷基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基或者環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基或者金剛烷基等多環的環烷基，更佳為碳數 5~6 的單環的環烷基。

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

由式 (Y1) 或式 (Y2) 表示的基團例如較佳為 R_{x1} 為甲基或乙基，且

R_{x2} 與 R_{x3} 鍵結而形成上述的環烷基之態樣。

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

【0098】 式 (Y3) 中， $R_{36} \sim R_{38}$ 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。 R_{37} 與 R_{38} 可以相互鍵結而形成環。作為一價的有機基，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。 R_{36} 較佳為氫原子。

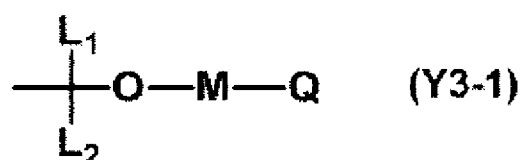
此外，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，可以含有氧原子等雜原子及/或羰基等含有雜原子的基團。例如，在上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，一個以上的亞甲基可以被氧原子等雜原子及/或羰基等含有雜原子的基團取代。

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

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

【0099】 作為式 (Y3)，較佳為由下述式 (Y3-1) 表示的基團。

【0100】 [化學式 13]



【0101】 在此， L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或將此等組合而成的基團（例如，將烷基與芳基組合而成的基團）。

M 表示單鍵或二價的連結基。

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

烷基及環烷基中，例如，一個亞甲基可以被氧原子等雜原子、或羰基等含有雜原子的基團取代。

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

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

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

【0102】 本發明之組成物例如為 EUV 曝光用光阻組成物時，由 L_1 及 L_2 表示的烷基、環烷基、芳基及將此等組合而成的基團較佳為進一步具有氟原子或碘原子作為取代基。較佳為上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中除了氟原子及碘原子之外還含有氧原子等雜原子。具體而言，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，例如，一個亞甲基可以被氧原子等雜原子、或羰基等含有雜原子的基團取代。

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

【0103】 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。 R_n 表示烷基、環烷基或芳基。 R_n 與 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。作為 Ar，較佳為芳基。

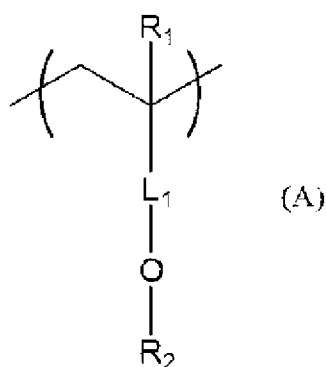
本發明之組成物例如為 EUV 曝光用光阻組成物時，Ar 所表示的芳香環基以及 Rn 所表示的烷基、環烷基及芳基亦較佳為具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0104】 從重複單元的酸分解性優異之觀點而言，在保護極性基的脫離基中，當非芳香族環直接與極性基（或其殘基）鍵結時，上述非芳香環中的、與上述極性基（或其殘基）直接鍵結的環員原子相鄰的環員原子亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

【0105】 除此之外，藉由酸的作用脫離的基團亦可以為具有諸如 3-甲基-2-環戊烯基的取代基（烷基等）的 2-環戊烯基、及具有諸如 1,1,4,4-四甲基環己基的取代基（烷基等）的環己基。

【0106】 作為具有酸分解性基的重複單元，亦較佳為由式（A）表示的重複單元。

【0107】 [化學式 14]



【0108】 L₁ 表示可以具有氟原子或碘原子的二價的連結基，R₁ 表示氫原子、氟原子、碘原子、可以具有氟原子或碘原子的烷基、或可以具有氟原子或碘原子的芳基，R₂ 表示藉由酸的作用而脫離並可以具有氟原子或碘原子的脫離基。其中，L₁、R₁ 及 R₂ 中的至少一個具有氟原子或碘原子。

作為 L₁ 所表示的、可以具有氟原子或碘原子的二價的連結基，可舉出 -CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、可以具有氟原子或碘原子的烴基（例如，伸

烷基、伸環烷基、伸烯基及伸芳基等)、以及此等複數連結而成的連結基。
其中,作為 L_1 ,較佳為-CO-、伸芳基、或-伸芳基-具有氟原子或者碘原子的伸烷基-,更佳為-CO-、或-伸芳基-具有氟原子或者碘原子的伸烷基-。

作為伸芳基,較佳為伸苯基。

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

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

【0109】 R_1 所表示的烷基可以為直鏈狀,亦可以為支鏈狀。烷基的碳數並無特別限制,但較佳為 1~10,更佳為 1~3。

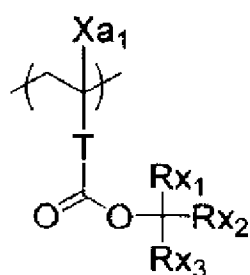
R_1 所表示的、具有氟原子或碘原子的烷基中所含的氟原子及碘原子之合計數並無特別限制,但較佳為 1 以上,更佳為 1~5,進一步較佳為 1~3。

R_1 所表示的烷基可以包含鹵素原子之外的氧原子等雜原子。

【0110】 作為 R_2 所表示的、可以具有氟原子或碘原子的脫離基,可舉出上述式 (Y1)~(Y4) 所表示的、且具有氟原子或碘原子的脫離基。

【0111】 作為具有酸分解性基的重複單元,亦較佳為由式 (AI) 表示的重複單元。

【0112】 [化學式 15]



(A I)

【0113】 在式 (AI) 中, Xa_1 表示氫原子或可以具有取代基的烷基。 T

表示單鍵、或二價的連結基。 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。其中，當所有 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 皆為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時， $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的至少兩個較佳為甲基。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環（單環或多環的環烷基等）。

【0114】 作為 X_{a1} 所表示的、可以具有取代基的烷基，例如，可舉出甲基或 $-CH_2-R_{11}$ 所表示的基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羥基或一價的有機基。作為 R_{11} 所表示的一價的有機基，例如，可舉出可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷基、可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的醯基、以及可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 3 以下的烷基，更佳為甲基。作為 X_{a1} ，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基。

【0115】 作為 T 的二價的連結基，可舉出伸烷基、芳香環基、 $-COO-R_t$ -基、及 $-O-R_t$ -基。式中， R_t 表示伸烷基或伸環烷基。

T 較佳為單鍵或 $-COO-R_t$ -基。當 T 表示 $-COO-R_t$ -基時，作為 R_t ，較佳為碳數 1~5 之伸烷基，更佳為 $-CH_2$ -基、 $-(CH_2)_2$ -基、或 $-(CH_2)_3$ -基。

【0116】 作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及第三丁基等碳數 1~4 的烷基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、或降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的芳基，較佳為碳數 6~10 的芳基，例如，可舉出苯基、萘基及蒽基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基

等單環的環烷基。又，亦較佳為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5~6 的單環的環烷基。

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

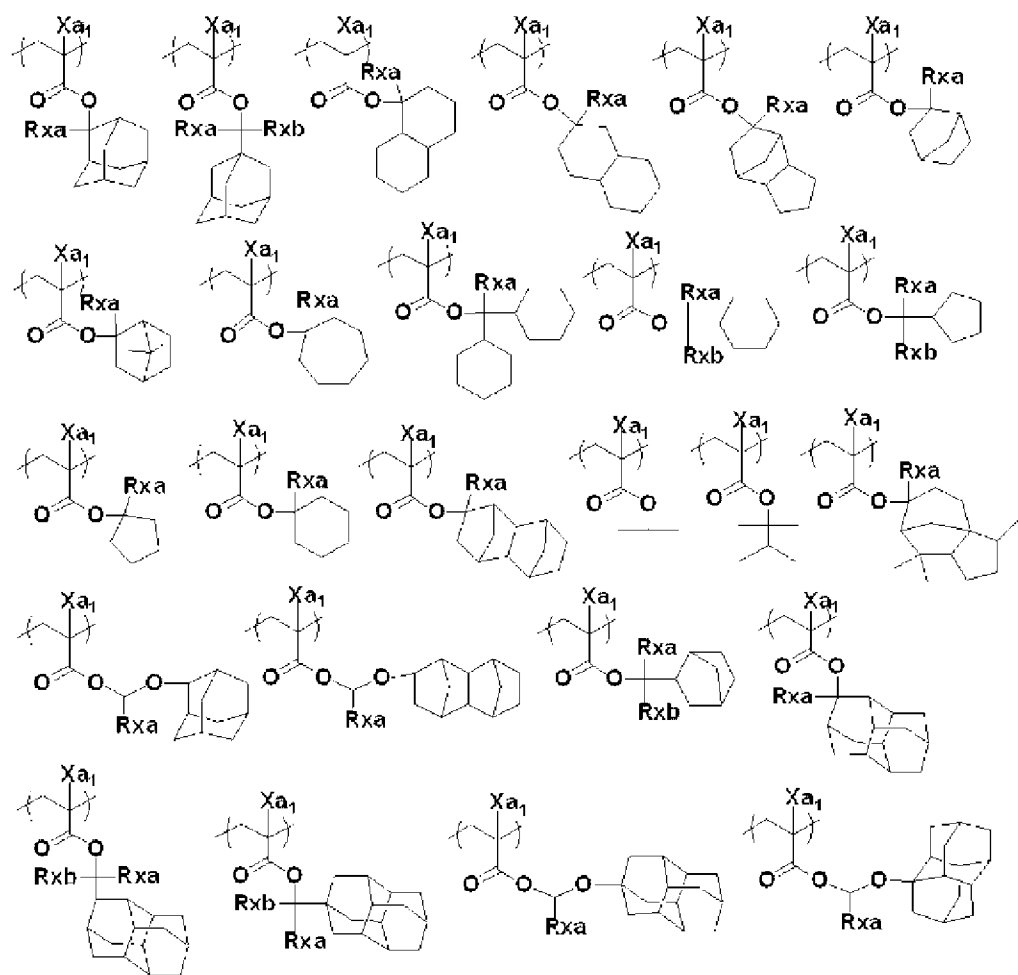
由式 (AI) 表示的重複單元例如較佳為 R_{x1} 為甲基或乙基、且 R_{x2} 與 R_{x3} 鍵結而形成上述的環烷基之態樣。

【0117】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧基羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

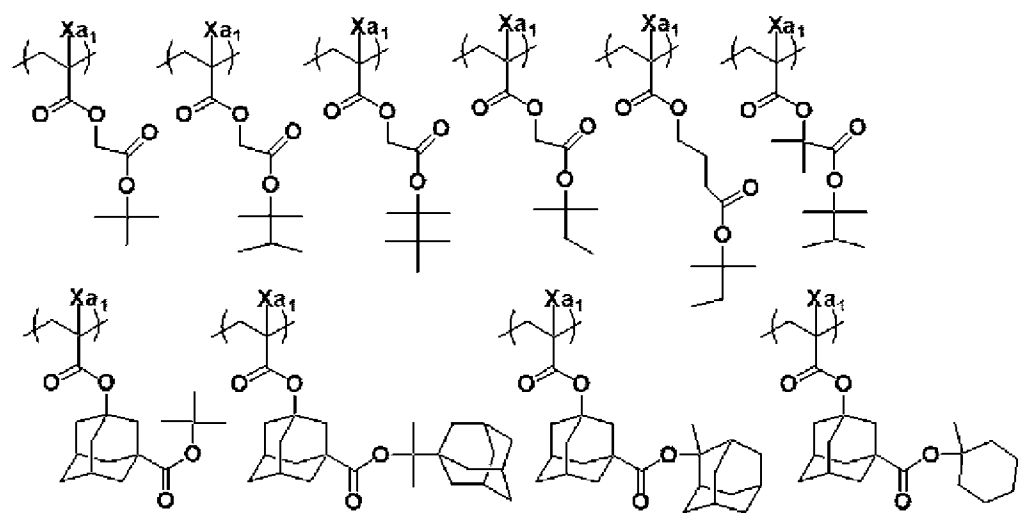
【0118】 作為由式 (AI) 表示的重複單元，較佳為酸分解性（甲基）丙烯酸三級烷基酯系重複單元（ X_{a1} 表示氫原子或甲基、且 T 表示單鍵的重複單元）。

【0119】 具有酸分解性基的重複單元的具體例如下所示，但並非限定於此。此外，式中， X_{a1} 表示 H、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH ， R_{xa} 及 R_{xb} 分別獨立地表示碳數 1~5 的直鏈狀或支鏈狀烷基。

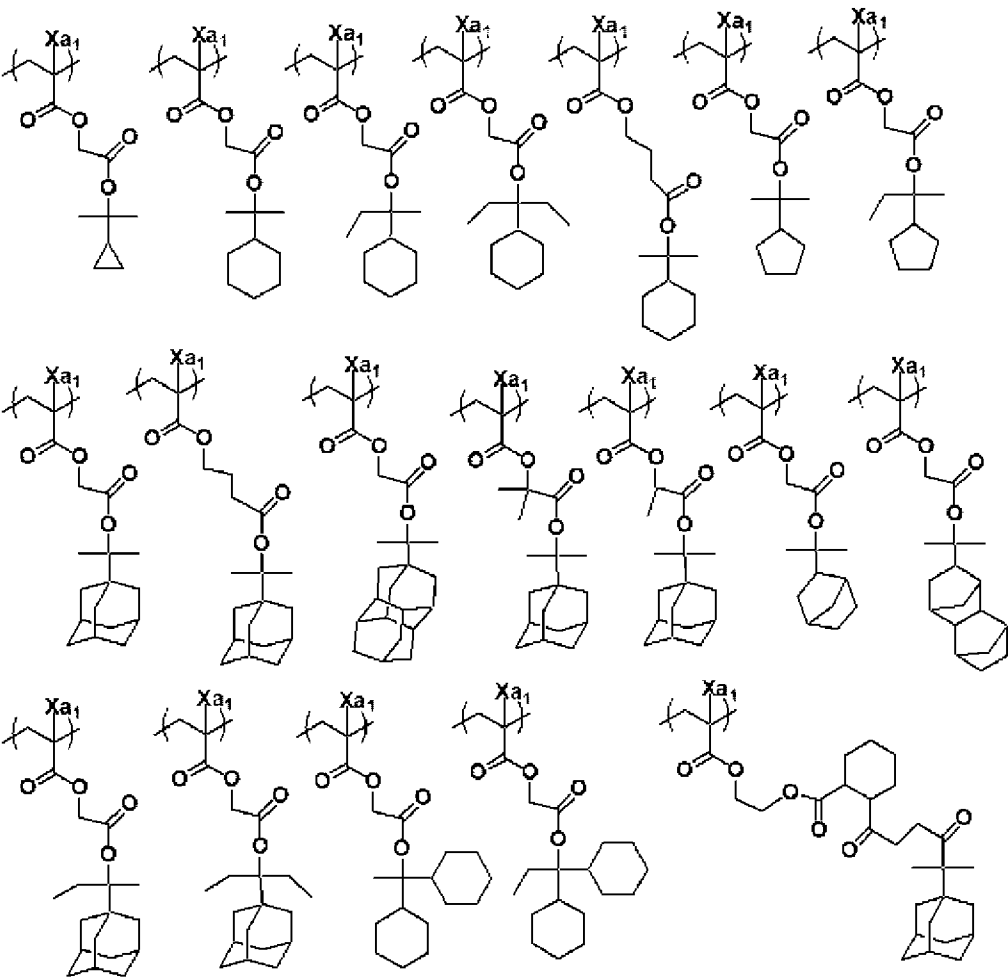
【0120】 [化學式 16]



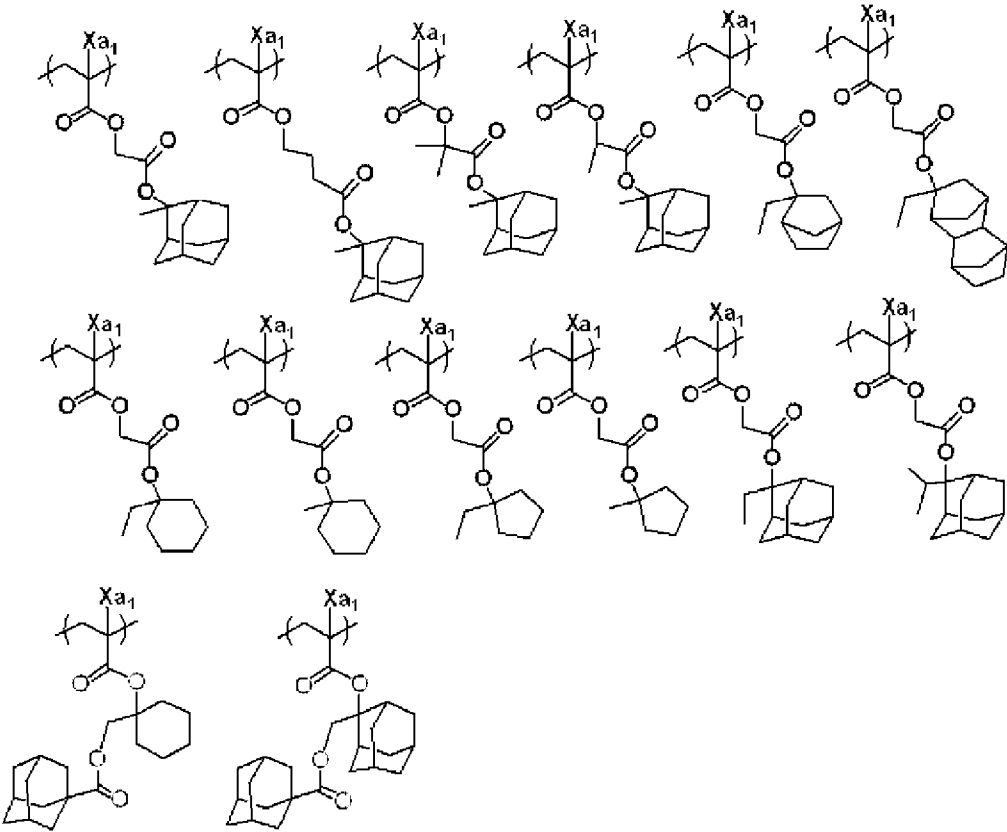
【0121】 [化學式 17]



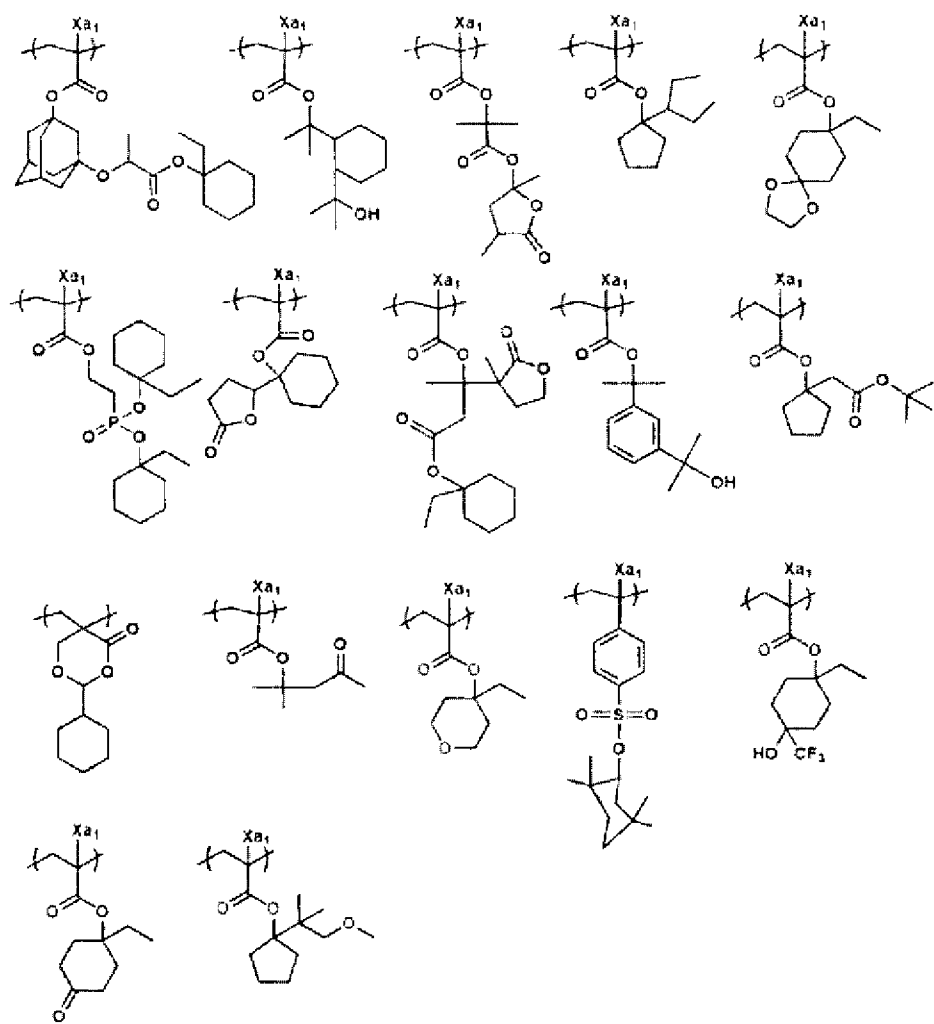
【0122】 [化學式 18]



【0123】 [化學式 19]



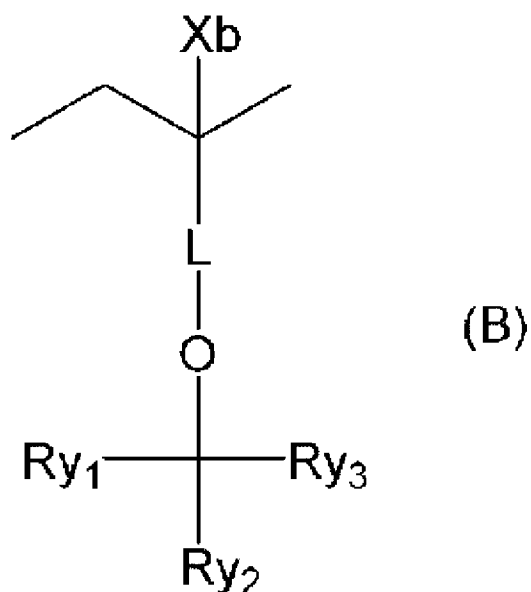
【0124】 [化學式 20]



【0125】 作為具有酸分解性基的重複單元，樹脂（A）可以具有包含不飽和鍵之酸分解性基的重複單元。

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

【0126】 [化學式 21]



【0127】 在式 (B) 中，Xb 表示氫原子、鹵素原子、或可以具有取代基的烷基。L 表示單鍵、或可以具有取代基的二價的連結基。Ry₁~Ry₃ 分別獨立地表示直鏈狀或者支鏈狀烷基、單環或者多環的環烷基、烯基、炔基、或單環或者多環的芳基。其中，Ry₁~Ry₃ 中的至少一個表示烯基、炔基、單環或者多環的環烯基、或單環或者多環的芳基。

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

【0128】 作為由 Xb 表示的、可以具有取代基的烷基，例如，可舉出甲基或-CH₂-R₁₁ 所表示的基團。R₁₁ 表示鹵素原子(氟原子等)、羥基、或一價的有機基，例如，可舉出可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷基、可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的醯基、及可以被鹵素原子取代的碳數 5 以下的烷氧基，較佳為碳數 3 以下的烷基，更佳為甲基。作為 Xb，較佳為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基或羥基甲基。

【0129】 作為 L 的二價的連結基，可舉出-Rt-基、-CO-基、-COO-Rt-基、-COO-Rt-CO-基、-Rt-CO-基、及-O-Rt-基。式中，Rt 表示伸烷基、伸

環烷基或芳香環基，較佳為芳香環基。

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

【0130】 作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、及第三丁基等碳數 1~4 的烷基。

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

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

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的炔基，較佳為乙炔基。

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

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

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

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

【0131】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧基

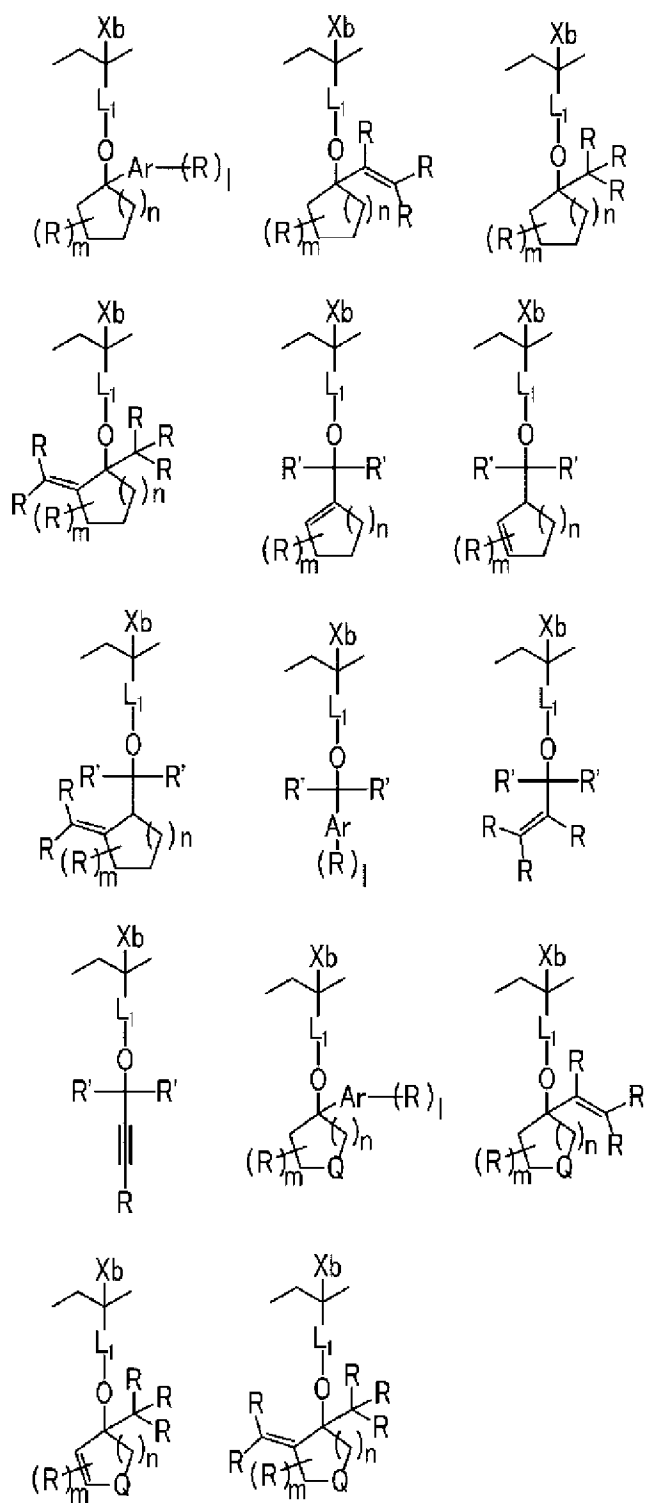
羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0132】 作為由式（B）表示的重複單元，較佳為酸分解性（甲基）丙烯酸三級酯系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示-CO-基的重複單元）、酸分解性羥基苯乙烯三級烷基醚系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示苯基的重複單元）、酸分解性苯乙烯羧酸三級酯系重複單元（Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示-Rt-CO-基（Rt 為芳香族基）的重複單元）。

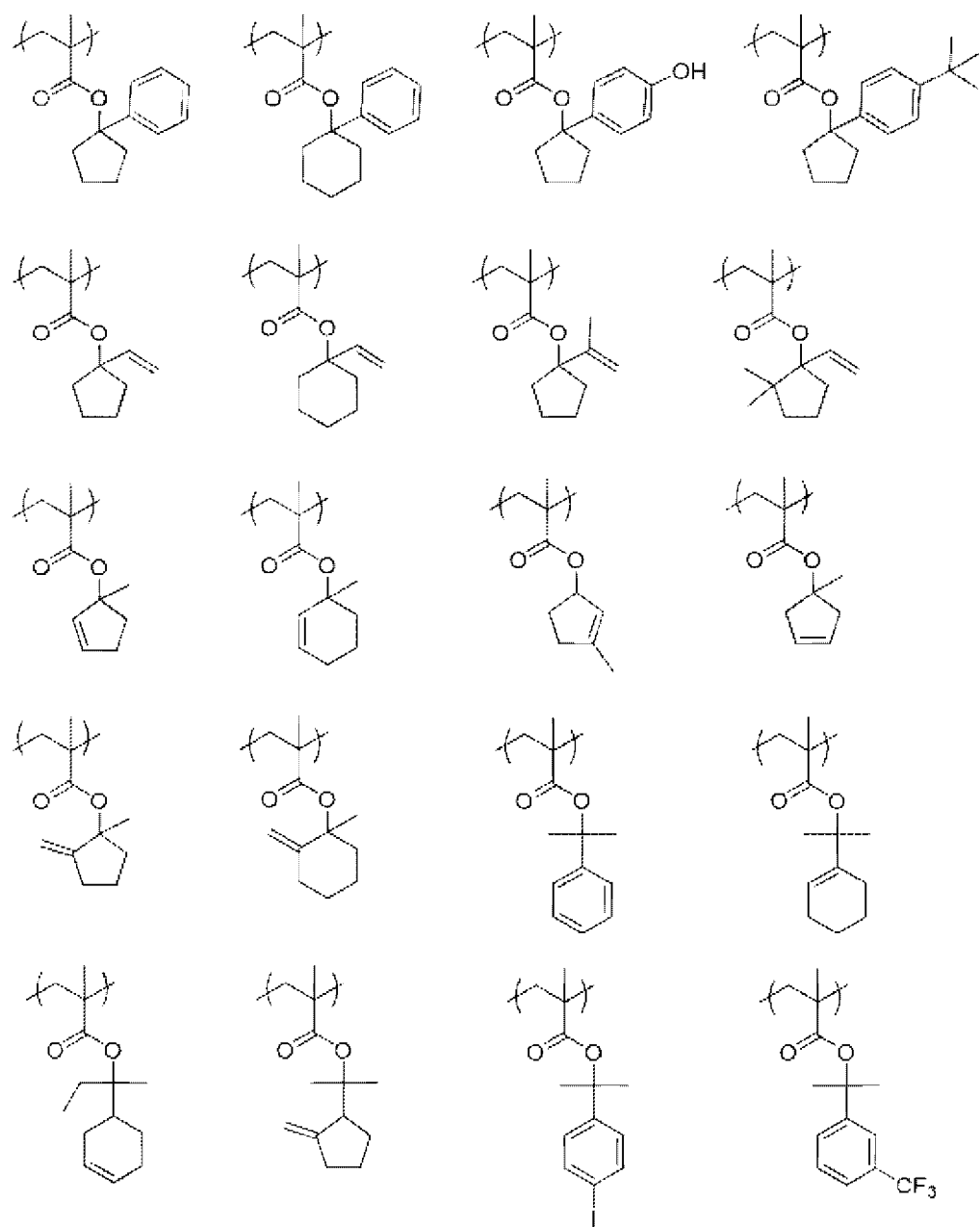
【0133】 具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元的含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

【0134】 具有包含不飽和鍵的酸分解性基的重複單元之具體例如下所示，但並不限定於此。此外，式中，Xb 及 L₁ 表示上述記載的取代基、連結基中之任一者，Ar 表示芳香族基，R 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、鹵氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基（-OCOR'''或-COOR'''，R'''為碳數 1~20 的烷基或氟化烷基）或羧基等取代基，R'表示直鏈狀或者支鏈狀烷基、單環狀或者多環狀的環烷基、烯基、炔基、或單環或者多環的芳基，Q 表示氧原子等雜原子、羰基、-SO₂-基及-SO₃-基等含有雜原子的基團、亞乙烯基或此等的組合，n、m 及 l 表示 0 以上的整數。

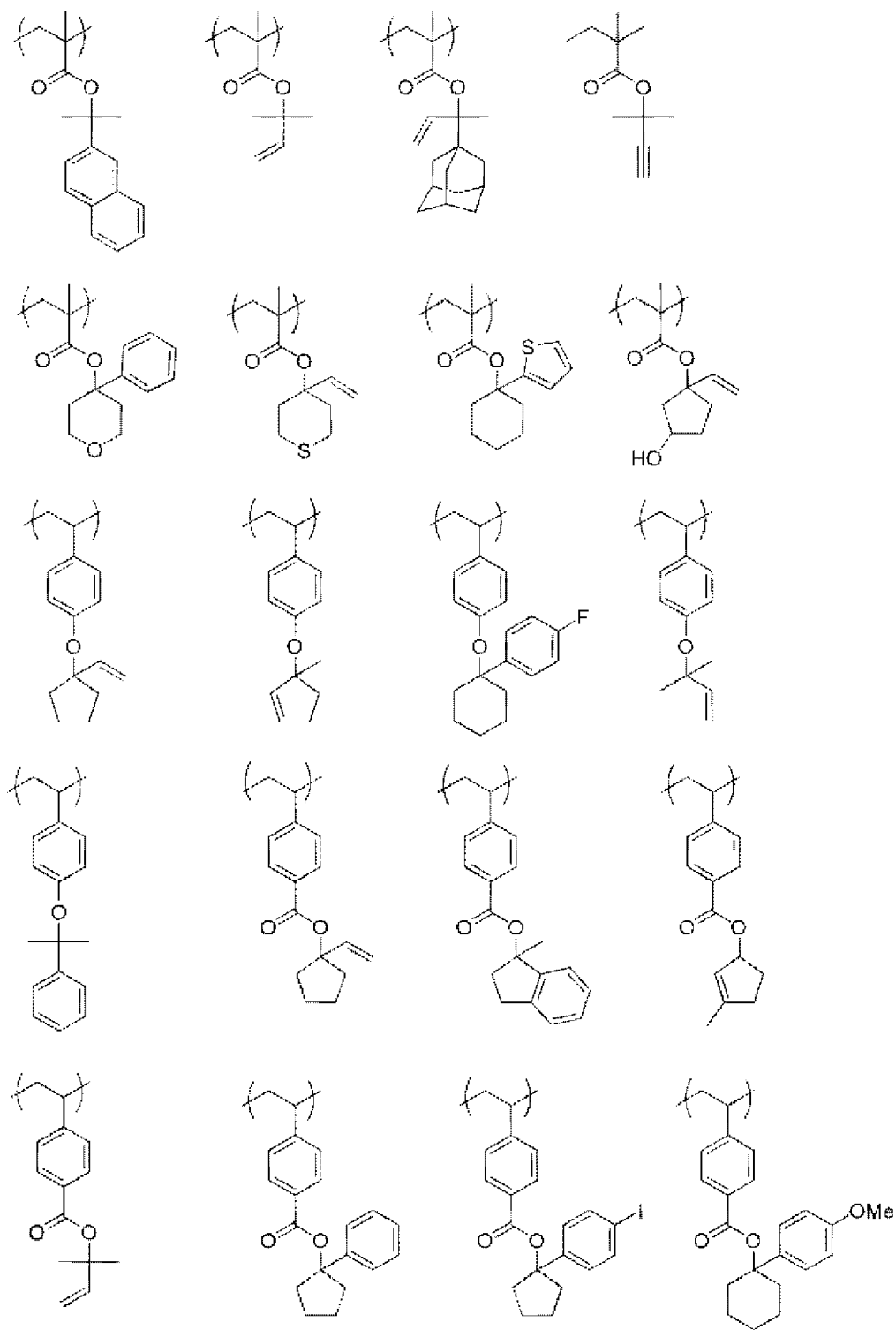
【0135】 [化學式 22]



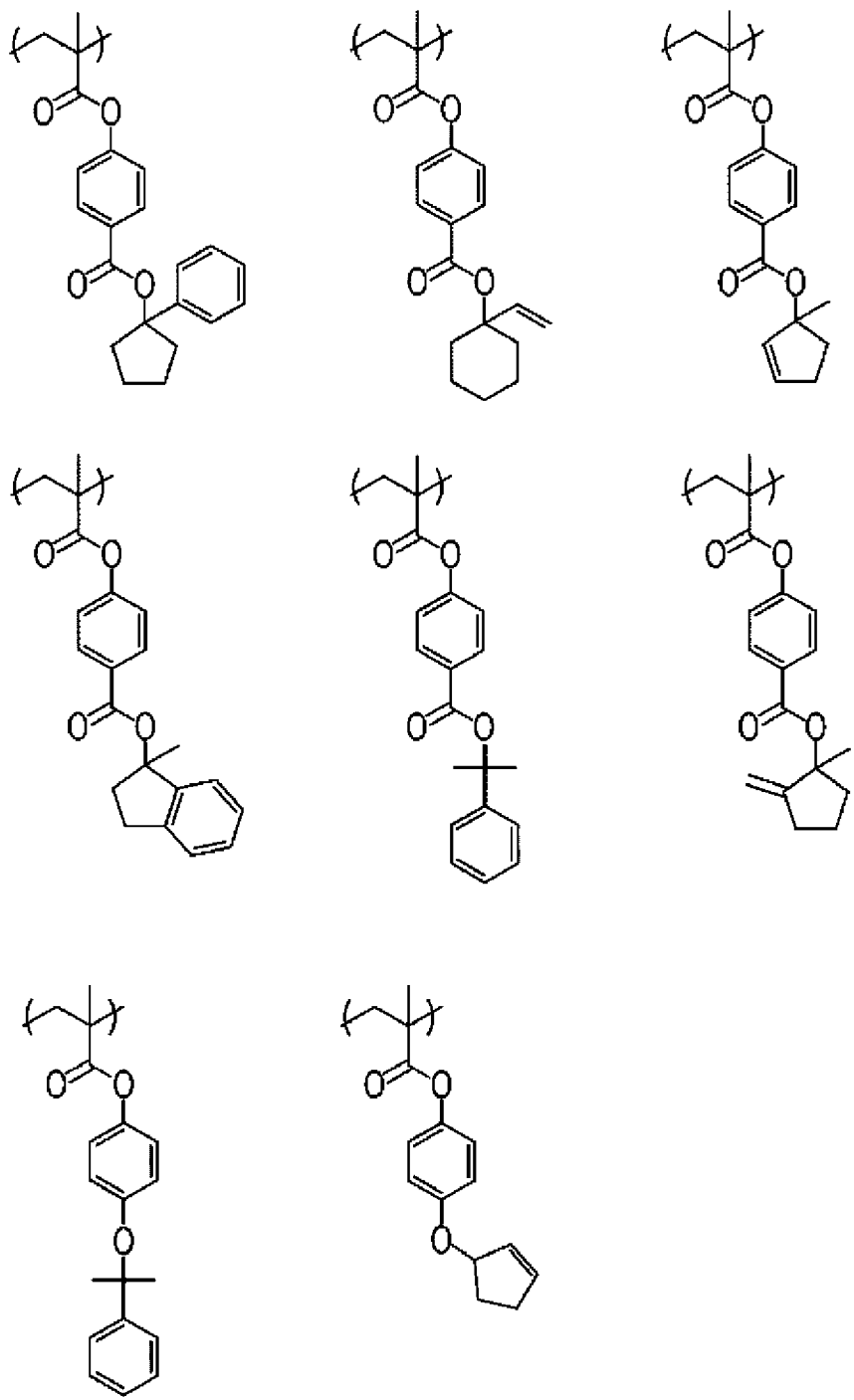
【0136】 [化學式 23]



【0137】 [化學式 24]



【0138】 [化學式 25]



【0139】 除重複單元(a)之外的、具有酸分解性基之重複單元的含量，作為具有包含重複單元(a)的酸分解性基之重複單元的含量，相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為 90 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳

為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0140】 樹脂 (A) 可以含有選自由以下 A 群組所組成之群組中的至少一種重複單元及/或選自由以下 B 群組所組成之群組中的至少一種重複單元。

A 群組：由以下 (20) ~ (25) 的重複單元所組成的群組。

(20) 後述的、具有酸基的重複單元

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

(22) 後述的、具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元

(23) 後述的、具有光酸產生基的重複單元

(24) 後述的、由式 (V-1) 或下述式 (V-2) 表示的重複單元

(25) 用於降低主鏈的運動性的重複單元

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

B 群組：由以下 (30) ~ (32) 的重複單元所組成之群組。

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

(31) 後述的、具有脂環式烴結構、且不顯示酸分解性的重複單元

(32) 後述的、不具有羥基及氰基中之任一者、且由式 (III) 表示的重複單元

【0141】 樹脂 (A) 較佳為具有酸基，如後所述，較佳為含有具有酸基的重複單元。此外，關於酸基的定義，將在後文中與具有酸基的重複單元之較佳態樣一起進行說明。樹脂 (A) 具有酸基時，樹脂 (A) 與由光酸產生劑產生的酸之間的相互作用性更優異。作為其結果，可進一步抑制酸的

擴散，使得所形成的圖案之截面形狀更接近矩形。

【0142】 樹脂（A）可以具有選自由上述 A 群組所組成之群組中的至少一種重複單元。當本發明之組成物用作 EUV 曝光用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）較佳為具有選自由上述 A 群組所組成之群組中的至少一種重複單元。

樹脂（A）可以含有氟原子及碘原子中的至少一者。當本發明之組成物用作 EUV 曝光用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）較佳為包含氟原子及碘原子中的至少一者。當樹脂（A）包含氟原子及碘原子兩者時，樹脂（A）可以具有包含氟原子及碘原子兩者的一個重複單元，亦可以包含具有氟原子的重複單元及包含碘原子的重複單元這兩種。

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

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

此外，當本發明之組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）較佳為不含有氟原子及矽原子中之任一者。

【0143】 （具有酸基的重複單元）

樹脂（A）可以含有具有酸基的重複單元。

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

樹脂（A）具有 pKa 為 13 以下之酸基時，樹脂（A）中的酸基的含量

並無特別限制，但多數情況下為 0.2～6.0mmol/g。其中，較佳為 0.8～6.0mmol/g，更佳為 1.2～5.0mmol/g，進一步較佳為 1.6～4.0mmol/g。若酸基的含量在上述範圍內，則顯影會良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析度亦優異。

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

上述六氟異丙醇基中，一個以上（較佳為 1～2 個）的氟原子可以被氟原子以外的基團（烷氧基羰基等）取代。

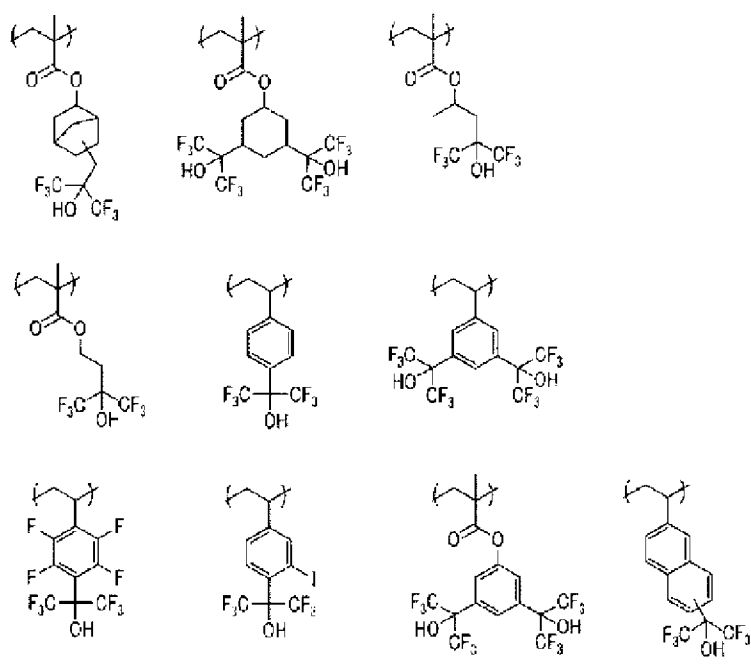
作為酸基，亦較佳為如此形成的 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ 。又，一個以上的氟原子可以被氟原子以外的基團取代而形成包含 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})-\text{CF}_2-$ 的環。

具有酸基的重複單元較佳為與具有其極性基被藉由上述的酸的作用脫離的基團保護之結構的重複單元及後述的具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元不同的重複單元。

具有酸基的重複單元可以具有氟原子或碘原子。

【0144】 作為具有酸基的重複單元，可舉出以下重複單元。

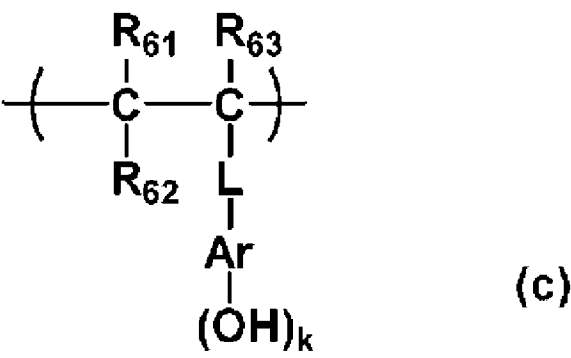
【0145】 [化學式 26]



【0146】 作為具有酸基的重複單元，亦較佳為由下述通式（c）表示的重複單元（重複單元（c））。

樹脂（A）較佳為進一步含有由下述通式（c）表示的重複單元（c）。

【0147】 [化學式 27]



【0148】 通式（c）中， $\text{R}_{61} \sim \text{R}_{63}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子，其中， R_{62} 可以與 Ar 鍵結而形成環，該情況下之 R_{62} 表示單鍵或伸烷基。 L 表示單鍵或二價的連結基。 Ar 表示 $(k+1)$ 價的芳香環基，當與 R_{62} 鍵結而形成環時，表示 $(k+2)$ 價的芳香環基。 k 表示 1~5 的整數。

【0149】 通式（c）中， $\text{R}_{61} \sim \text{R}_{63}$ 表示氫原子、有機基或鹵素原子。

作為 $\text{R}_{61} \sim \text{R}_{63}$ 所表示的有機基，例如，可舉出烷基、環烷基、氰基或

烷氧基羰基。

【0150】 作為 $R_{61} \sim R_{63}$ 所表示的烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二基等碳數 20 以下的烷基，更佳為碳數 8 以下的烷基，進一步較佳為碳數 3 以下的烷基。

【0151】 作為 $R_{61} \sim R_{63}$ 所表示的環烷基，可以為單環型，亦可以為多環型。其中，較佳為環丙基、環戊基及環己基等碳數 3~8 且單環型的環烷基。

作為 $R_{61} \sim R_{63}$ 所表示的烷氧基羰基中所含的烷基，較佳為與上述 $R_{61} \sim R_{63}$ 中的烷基相同者。

【0152】 作為 R_{62} 與 Ar 鍵結而形成環時的、 R_{62} 的伸烷基，較佳為從上述 $R_{61} \sim R_{63}$ 中的烷基中除去任意一個氫原子後的基團。

【0153】 作為 $R_{61} \sim R_{63}$ 所表示的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，較佳為氟原子。

【0154】 作為上述各基團中的較佳取代基，例如，可舉出烷基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基。取代基的碳數較佳為 8 以下。

【0155】 通式 (c) 中，Ar 表示 (k+1) 價的芳香環基。k 為 1 時的二價的芳香環基可以具有取代基，例如，較佳為伸苯基、甲伸苯基、伸萘基及伸蒽基等碳數 6~18 的伸芳基；或噻吩環、呋喃環、吡咯環、苯并噻吩環、苯并呋喃環、苯并吡咯環、三嗪環、咪唑環、苯并咪唑環、三唑環、噻二唑環及噻唑環等含有雜環的芳香環基。

【0156】 作為 k 為 2 以上的整數時的 (k+1) 價的芳香環基之具體例，可舉出從二價的芳香環基的上述具體例中除去 (k-1) 個任意的氫原子而成

的基團。

($k+1$) 價的芳香環基可以進一步具有取代基。

【0157】 作為 ($k+1$) 價的芳香環基可具有的取代基，例如，可舉出鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰基氧基、烷基磺醯氧基、烷氧基羰基或芳氧羰基等。

【0158】 作為 Ar，較佳為碳數 6~18 的芳香環基，更佳為苯環基、萘環基及伸聯苯環基。

由通式 (c) 表示的重複單元較佳為具備羥基苯乙烯結構。亦即，Ar 較佳為苯環基，更佳為伸苯基（二價的苯環基）。

【0159】 通式 (c) 中，L 表示單鍵或二價的連結基。

作為 L 表示的二價的連結基，可舉出 $*-X_4-L_4-*$ 。

上述式中， X_4 表示單鍵、-COO-或-CONR₆₄-，R₆₄ 表示氫原子或烷基。

L₄ 表示單鍵或伸烷基。

* 係與通式 (c) 中的主鏈的碳原子之鍵結鍵，** 係與 Ar 之鍵結鍵。

【0160】 作為由 X_4 表示的-CONR₆₄-（R₆₄ 表示氫原子或烷基）中的 R₆₄ 的烷基，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基及十二基等碳數 20 以下的烷基，較佳為碳數 8 以下的烷基。

作為 X_4 ，較佳為單鍵、-COO-或-CONH-，更佳為單鍵或-COO-。

【0161】 作為 L₄ 中的伸烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基及伸辛基等碳數 1~8 的伸烷基。

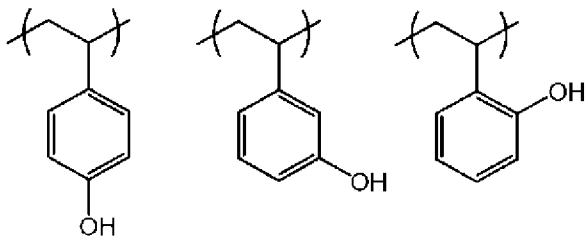
【0162】 L 較佳為單鍵、-COO-或-CONH-，更佳為單鍵。

【0163】 通式 (c) 中，k 表示 1~5 的整數。

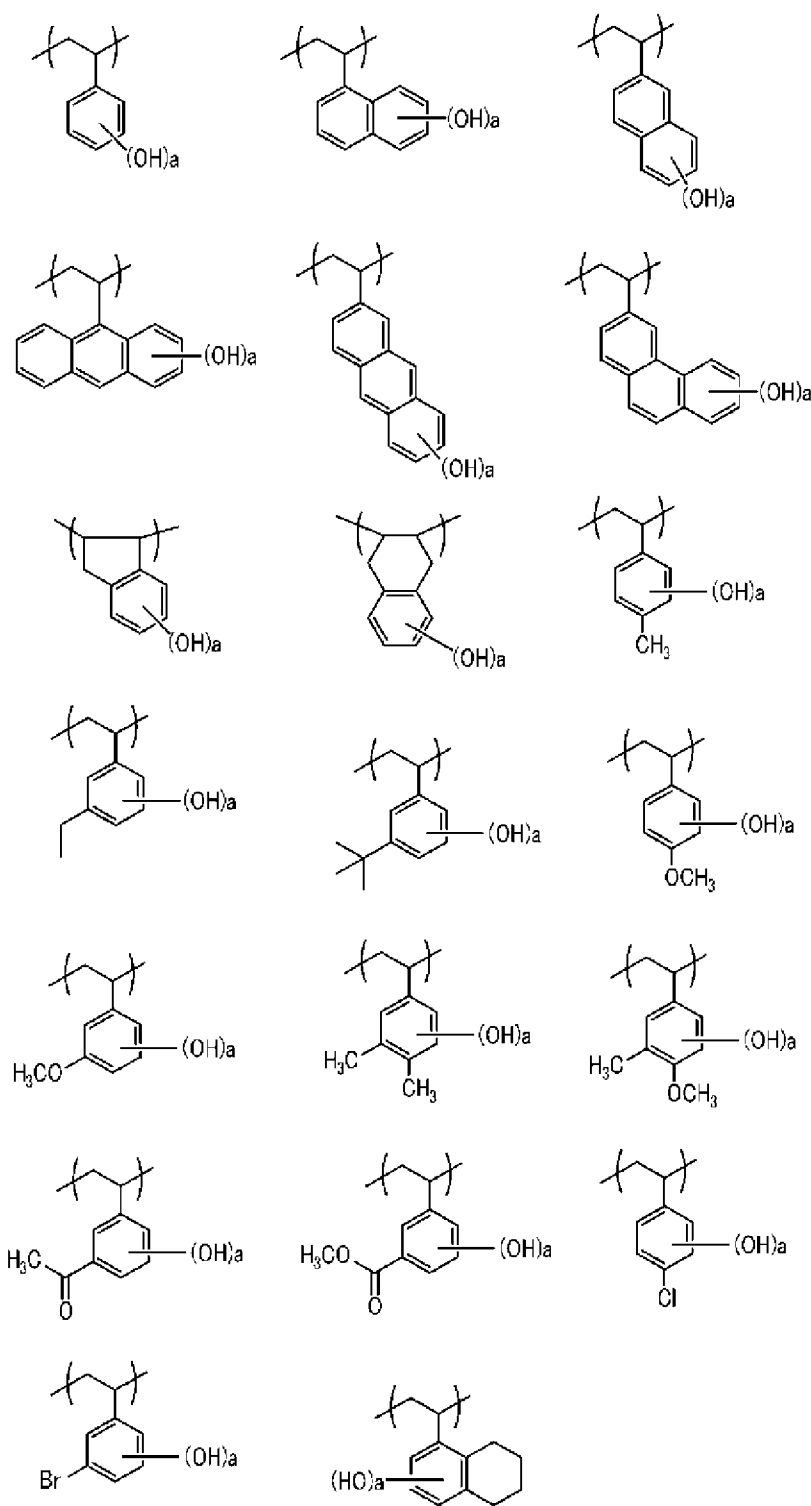
k 較佳為 1~3 的整數，更佳為 1 或 2，進一步較佳為 1。

【0164】 以下，例示具有酸基的重複單元。式中，a 表示 1～3 的整數。

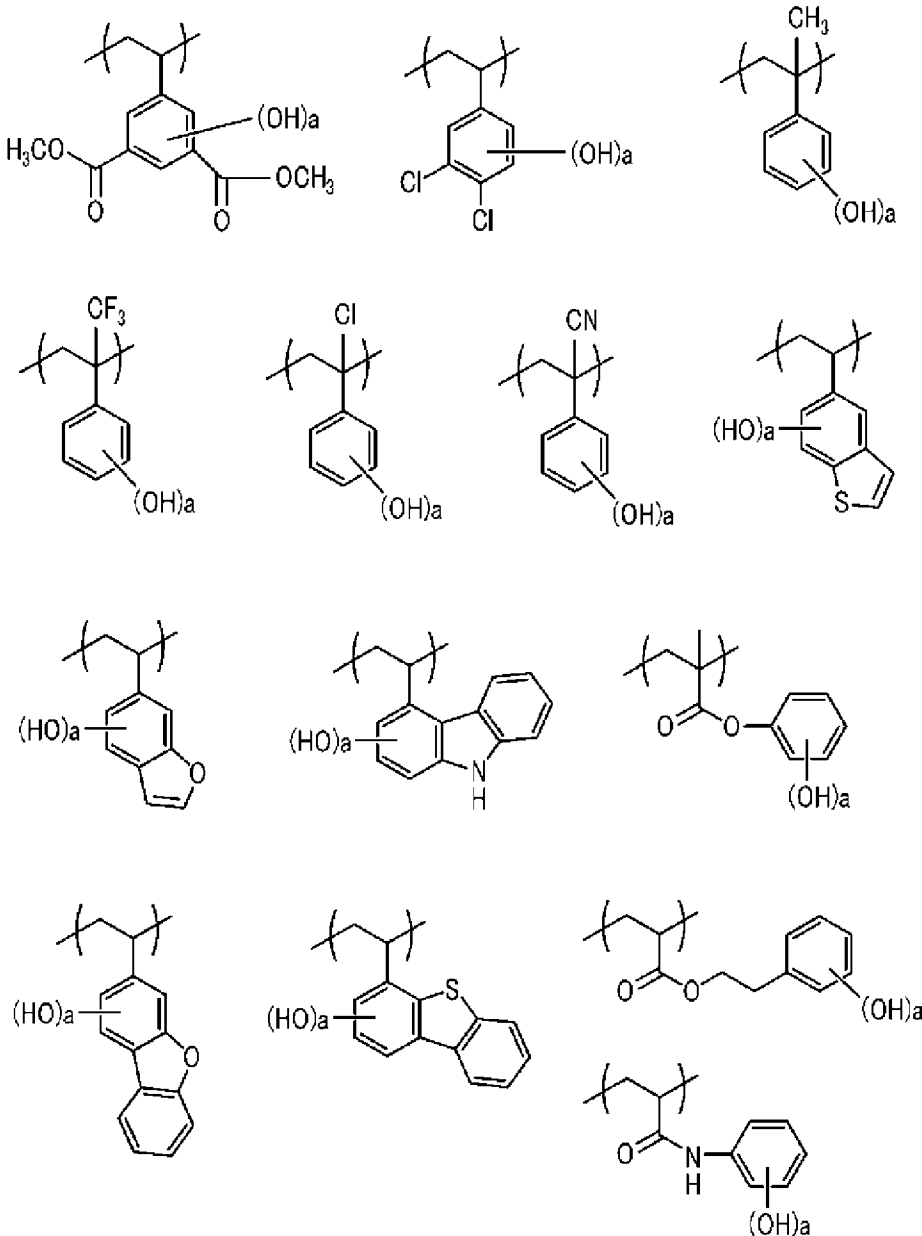
【0165】 [化學式 28]



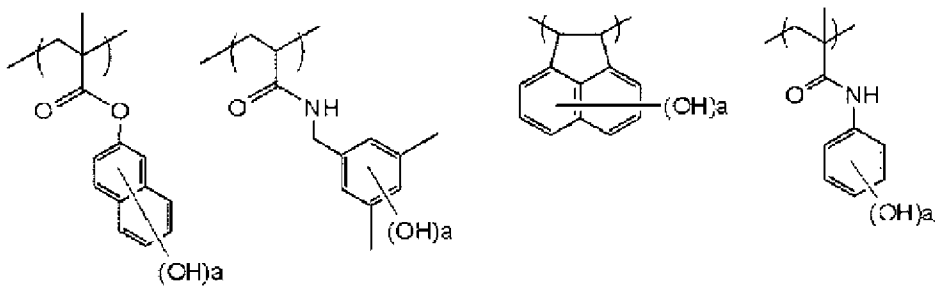
【0166】 [化學式 29]



【0167】 [化學式 30]



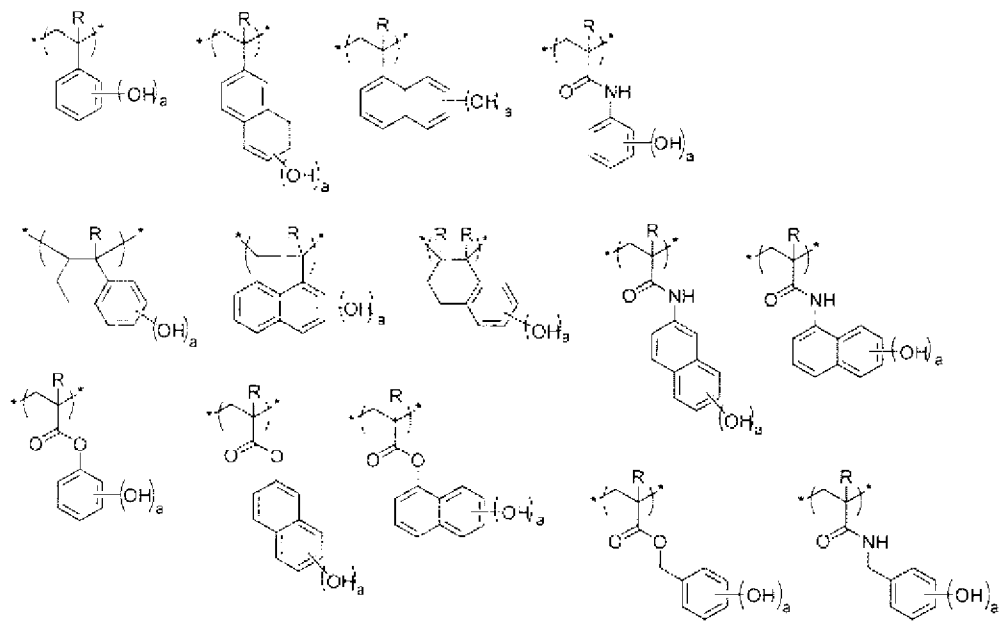
【0168】 [化學式 31]



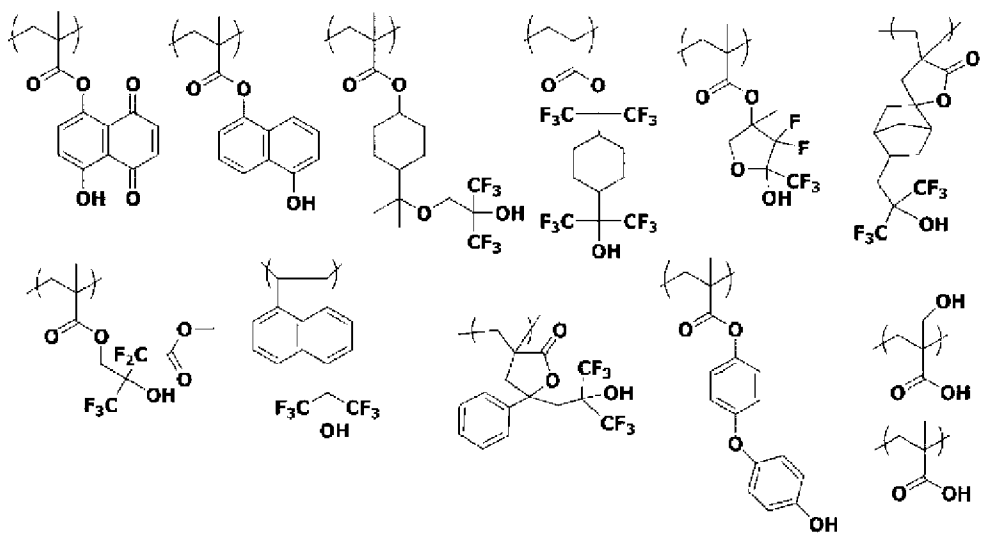
【0169】 此外，上述重複單元中，較佳為以下具體記載的重複單元。

式中，R 表示氫原子或甲基，a 表示 1~3 的整數。

【0170】 [化學式 32]



【0171】 [化學式 33]



【0172】 具有酸基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 15 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 65 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

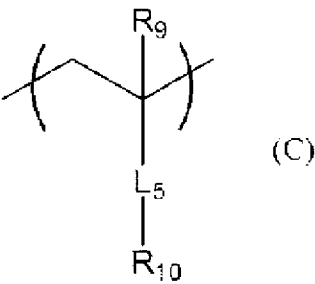
【0173】 （不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴

原子或碘原子的重複單元)

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

【0174】 作為單元X,較佳為由式(C)表示的重複單元。

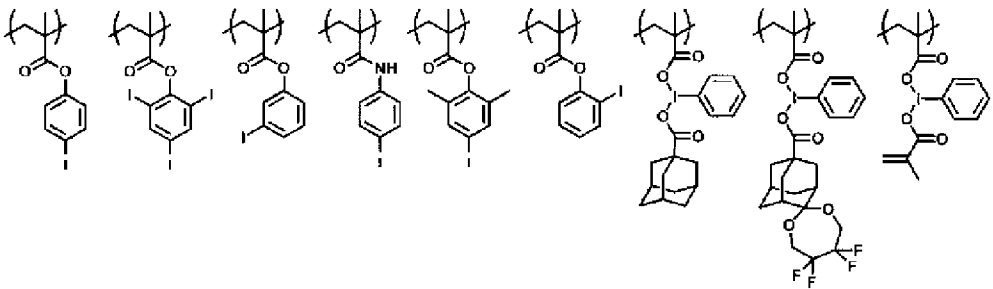
【0175】 [化學式 34]



【0176】 L₅表示單鍵或酯基。R₉表示可以具有氫原子、或氟原子或者碘原子的烷基。R₁₀表示可以具有氫原子、氟原子或者碘原子的烷基、可以具有氟原子或者碘原子的環烷基、可以具有氟原子或者碘原子的芳基、或將此等組合而成的基團。

【0177】 以下,例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0178】 [化學式 35]



【0179】 單元 X 的含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 0 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上，進一步較佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 45 莫耳%以下，進一步較佳為 40 莫耳%以下。

【0180】 在樹脂 (A) 的重複單元中，含有氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重複單元的合計含量，相對於樹脂 (A) 的所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上，特佳為 40 莫耳%以上。上限值並無特別限制，例如，相對於樹脂 (A) 的所有重複單元為 100 莫耳%以下。

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

【0181】 (具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元)

樹脂 (A) 可以含有具有選自由內酯基、磺內酯基及碳酸酯基所組成之群組中的至少一種之重複單元 (以下，亦稱為「單元 Y」)。

單元 Y 亦較佳為不具有羥基及六氟丙醇基等酸基。

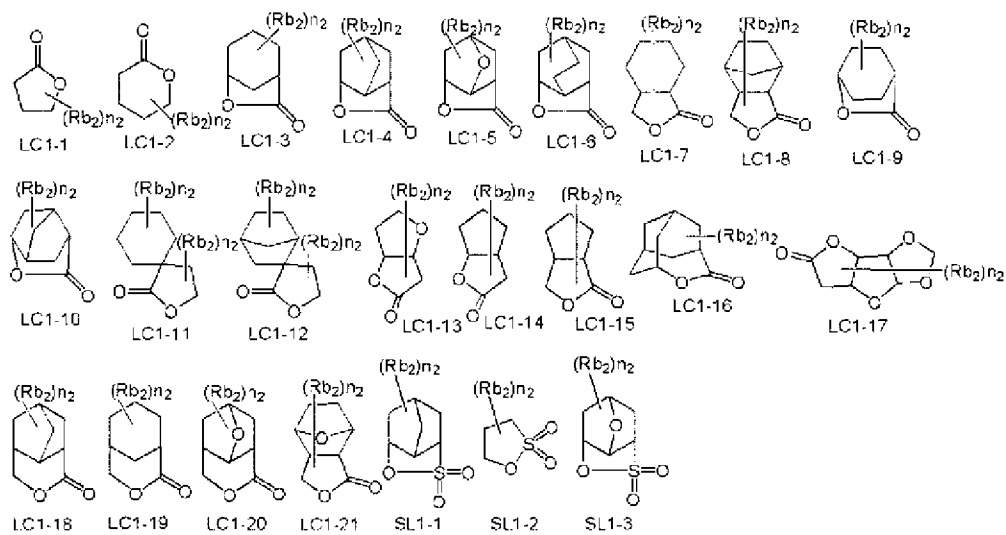
【0182】 作為內酯基或磺內酯基，只要具有內酯結構或磺內酯結構即可。內酯結構或磺內酯結構較佳為 5~7 員環內酯結構或 5~7 員環磺內酯結構。其中，更佳為以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5~7 員環內酯結構上縮環有其他環結構者、或以形成雙環結構或者螺環結構之形式在 5~7 員環磺內酯結構上縮環有其他環結構者。

樹脂 (A) 較佳為含有具有內酯基或磺內酯基的重複單元，該內酯基或磺內酯基係從由下述式 (LC1-1)~(LC1-21) 中之任一者表示的內酯結構、

或由下述式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中抽取一個以上氫原子而成,內酯基或磺內酯基可以直接鍵結在主鏈上。

例如,內酯基或磺內酯基的環員原子亦可以構成樹脂 (A) 的主鏈。

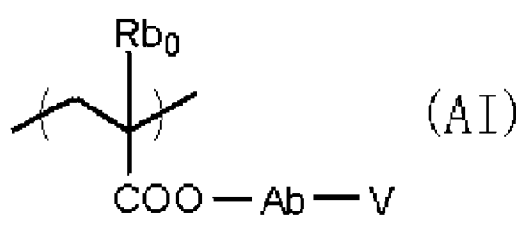
【0183】 [化學式 36]



【0184】 上述內酯結構或磺內酯結構亦可以具有取代基 (Rb₂)。作為較佳的取代基 (Rb₂)，可舉出碳數 1~8 之烷基、碳數 4~7 之環烷基、碳數 1~8 之烷氧基、碳數 1~8 之烷氧基羰基、羧基、鹵素原子、氰基、及酸分解性基。n₂ 表示 0~4 的整數。n₂ 為 2 以上時，複數存在的 Rb₂ 可以不同，亦可以為複數存在的 Rb₂ 彼此鍵結而形成環。

【0185】 作為具有含有由式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中任一者表示的內酯結構、或由式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中任一者表示的磺內酯結構之基團的重複單元，例如，可舉出由下述式 (AI) 表示的重複單元。

【0186】 [化學式 37]



【0187】 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 的烷基可以具有的較佳取代基, 可舉出羥基及鹵素原子。

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

Ab 表示單鍵、伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。其中, 作為 Ab , 較佳為單鍵、或由 $-Ab_1-CO_2-$ 表示的連結基。 Ab_1 為直鏈狀或者支鏈狀伸烷基, 或單環或者多環的伸環烷基, 較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片基。

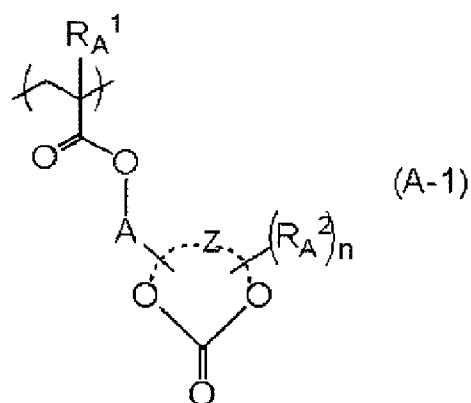
V 表示從式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中之任一者所表示的內酯結構的環員原子中抽取一個氫原子而成的基團、或從式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中之任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中抽取一個氫原子而成的基團。

【0188】 具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構體時, 可以使用任意一種光學異構體。又, 可以單獨使用一種光學異構體, 亦可以混合使用複數種光學異構體。主要使用一種光學異構體時, 其光學純度(ee) 較佳為 90 以上, 更佳為 95 以上。

【0189】 作為碳酸酯基, 較佳為環狀碳酸酯基。

作為具有環狀碳酸酯基的重複單元, 較佳為由下述式 (A-1) 表示的重複單元。

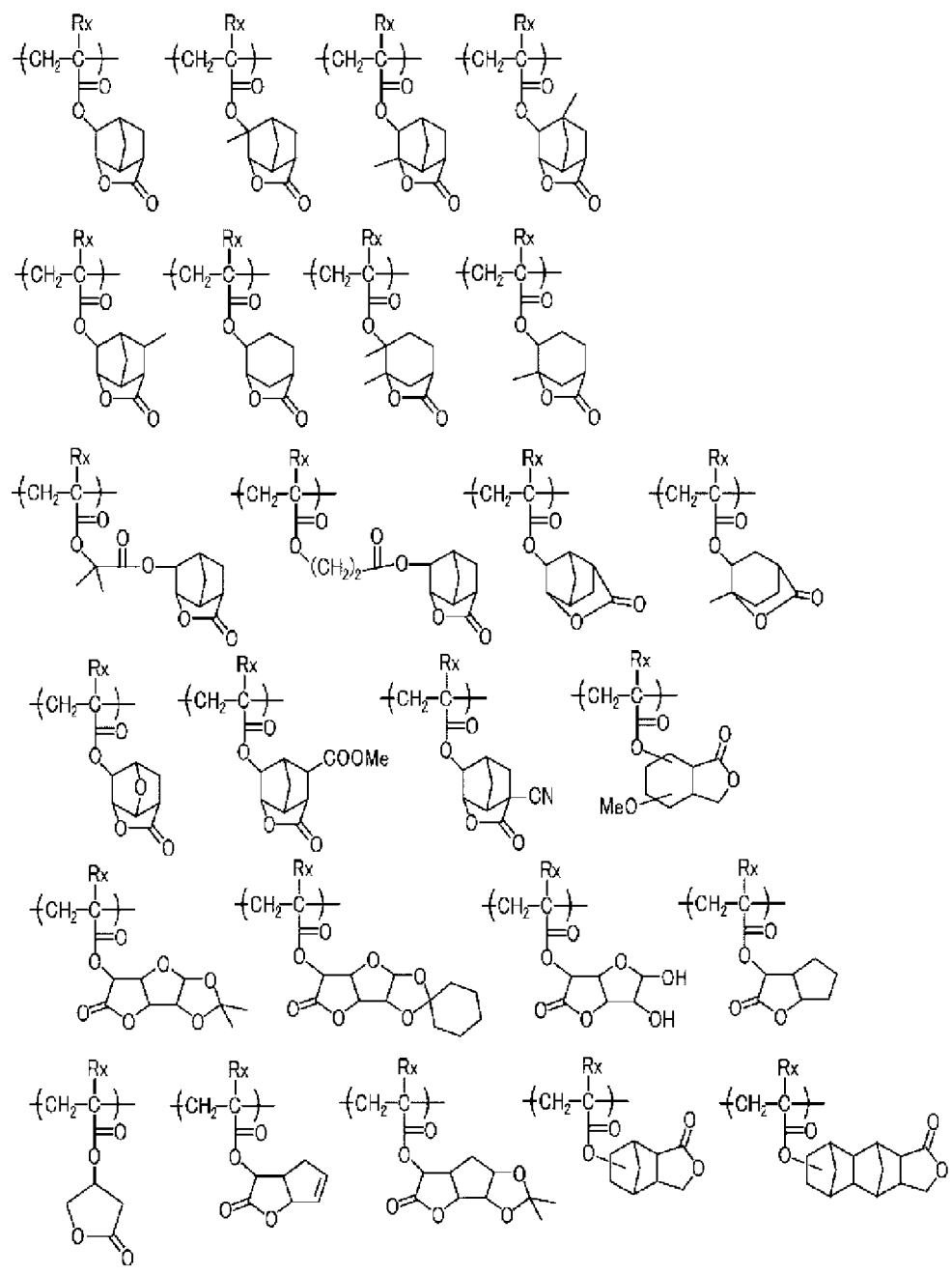
【0190】 [化學式 38]



【0191】 式 (A-1) 中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基（較佳為甲基）。 n 表示 0 以上的整數。 R_A^2 表示取代基。 n 為 2 以上時，複數存在的 R_A^2 分別可以相同亦可以不同。 A 表示單鍵或二價的連結基。作為上述二價的連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的連結基。 Z 表示與由式中的 $-O-CO-O-$ 表示的基團一起形成單環或多環的原子團。

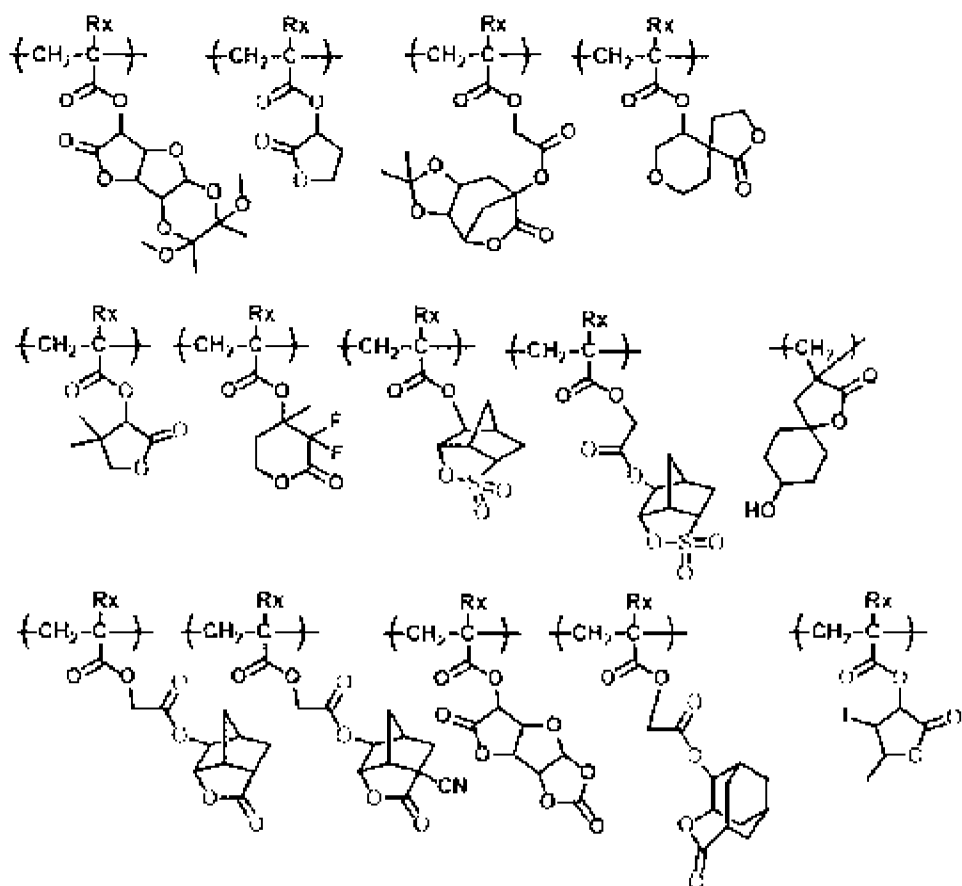
【0192】 以下，例示單元 Y 。式中， R_x 表示氫原子、 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 或 $-CF_3$ 。

【0193】 [化學式 39]



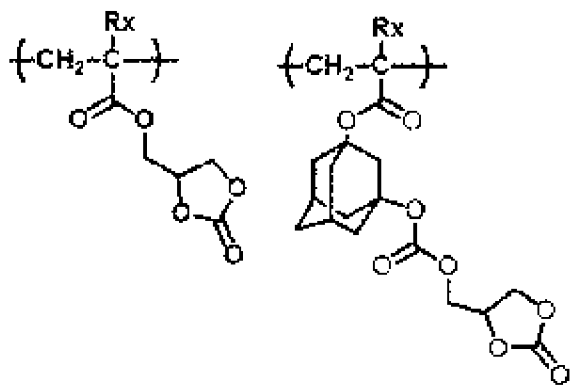
【0194】 [化學式 40]

(式中，Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃)



【0195】 [化學式 41]

(式中，Rx 表示 H、CH₃、CH₂OH、或 CF₃)



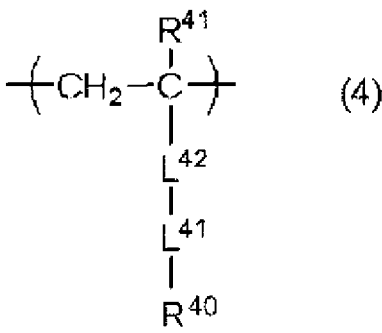
【0196】 單元 Y 的含量相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 10 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 85 莫耳%以下，更佳為 80 莫耳%以下，進一步較佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0197】 （具有光酸產生基的重複單元）

作為上述之外的重複單元，樹脂（A）可以含有具有藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的基團（以下，亦稱為「光酸產生基」）的重複單元。

作為含有光酸產生基的重複單元，可舉出由式（4）表示的重複單元。

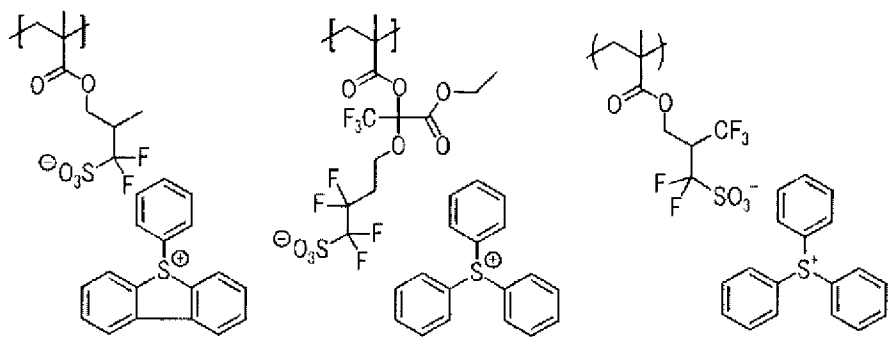
【0198】 [化學式 42]



【0199】 R⁴¹ 表示氫原子或甲基。L⁴¹ 表示單鍵或二價的連結基。L⁴² 表示二價的連結基。R⁴⁰ 表示藉由光化射線或放射線之照射發生分解而在側鏈產生酸的結構部位。

以下，例示具有光酸產生基的重複單元。

【0200】 [化學式 43]



【0201】 此外，作為由式（4）表示的重複單元，例如，可舉出日本特開 2014-041327 號公報之段落[0094]～[0105]中所記載之重複單元、及國際公開第 2018/193954 號公報之段落[0094]中所記載之重複單元。

【0202】 具有光酸產生基的重複單元的含量，相對於樹脂（A）中的所

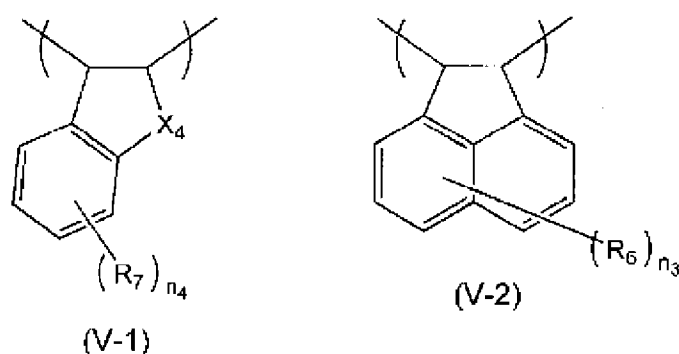
有重複單元，較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。

【0203】 (由式 (V-1) 或下述式 (V-2) 表示的重複單元)

樹脂 (A) 可以具有由下述式 (V-1)、或下述式 (V-2) 表示的重複單元。

由下述式 (V-1) 及下述式 (V-2) 表示的重複單元較佳為與上述的重複單元不同的重複單元。

【0204】 [化學式 44]



【0205】 式中， R_6 及 R_7 分別獨立地表示氫原子、羥基、烷基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基 ($-\text{OCOR}$ 或 $-\text{COOR}$: R 為碳數 1~6 之烷基或氟化烷基)、或羧基。作為烷基，較佳為碳數 1~10 之直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基。

n_3 表示 0~6 的整數。

n_4 表示 0~4 的整數。

X_4 為亞甲基、氧原子或硫原子。

以下，例示由式 (V-1) 或 (V-2) 表示的重複單元。

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

【0206】 （用於降低主鏈的運動性的重複單元）

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

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

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

【0207】 為了提高樹脂（A）之 T_g （較佳為，使 T_g 超過 90°C ），較佳為使樹脂（A）的主鏈的運動性降低。使樹脂（A）的主鏈的運動性降低之方法，可舉出以下（a）～（e）之方法。

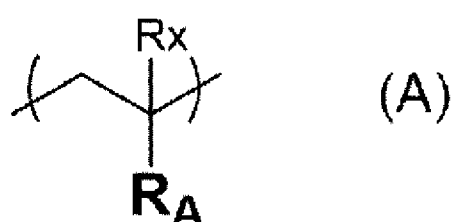
- （a）向主鏈中導入大體積的取代基
- （b）向主鏈中導入複數個取代基
- （c）向主鏈附近導入誘發樹脂（A）間之相互作用的取代基
- （d）在環狀結構中形成主鏈
- （e）向主鏈連結環狀結構

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

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

【0208】 作為上述 (a) 的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂 (A) 中導入由式 (A) 表示的重複單元之方法。

【0209】 [化學式 45]

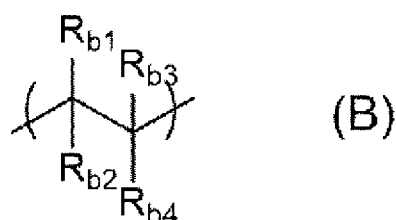


【0210】 式 (A) 中， R_A 表示包含多環結構之基團。 R_x 表示氫原子、甲基或乙基。所謂包含多環結構之基團，係為包含複數個環結構之基團，複數個環結構可以縮合，亦可以不縮合。

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

【0211】 作為上述 (b) 的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂 (A) 中導入由式 (B) 表示的重複單元之方法。

【0212】 [化學式 46]



【0213】 式 (B) 中， $R_{b1} \sim R_{b4}$ 分別獨立地表示氫原子或有機基， $R_{b1} \sim R_{b4}$ 中的至少兩個以上表示有機基。

有機基中的至少一個為環結構與重複單元中的主鏈直接連結的基團時，

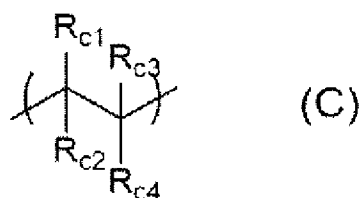
對其他有機基的種類並無特別限制。

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

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

【0214】 作為上述（c）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（C）表示的重複單元之方法。

【0215】 [化學式 47]

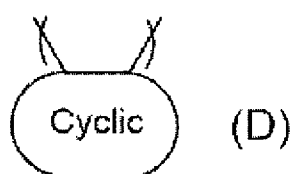


【0216】 式（C）中， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 分別獨立地表示氫原子或有機基， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 中的至少一個為自主鏈碳起在原子數 3 以內包含氫鍵結性的氫原子之基團。其中，就誘發樹脂（A）的主鏈間之相互作用而言，較佳為在原子數 2 以內（更靠近主鏈側）具有氫鍵結性的氫原子。

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

【0217】 作為上述（d）的具體實現方法之一例，可舉出在樹脂（A）中導入由式（D）表示的重複單元之方法。

【0218】 [化學式 48]

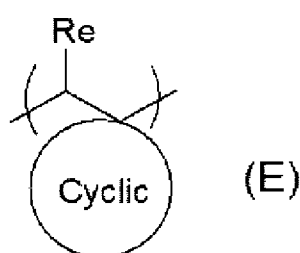


【0219】 式(D)中,「Cyclic」表示以環狀結構形成主鏈的基團。環的構成原子數並無特別限制。

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

【0220】 作為上述(e)的具體實現方法之一例,可舉出在樹脂(A)中導入由式(E)表示的重複單元之方法。

【0221】 [化學式 49]



【0222】 式(E)中, Re 分別獨立地表示氫原子或有機基。作為有機基,例如,可舉出可以具有取代基的、烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。

「Cyclic」係含有主鏈的碳原子之環狀基。環狀基中所含的原子數並無特別限制。

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

【0223】 (具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼可溶性基中的至少一種基團的重複單元)

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

作為樹脂(A)所具有的含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元,可舉出上述的<具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元>中所說明

的重複單元。較佳的含量亦係如上述的＜具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元＞中所作說明。

【0224】 樹脂（A）可以含有具有羥基或氰基的重複單元。藉此，可提高基板密著性、顯影液親和性。

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

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

【0225】 樹脂（A）可以含有具有鹼可溶性基的重複單元。

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

【0226】 （具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元）

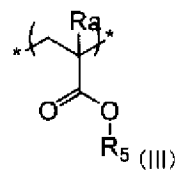
樹脂（A）可以含有具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。藉此，能夠減少在浸漬曝光時低分子成分從光阻膜向浸漬液中溶出。作為具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元，例如，可舉出源自（甲基）丙烯酸 1-金剛烷酯、（甲基）丙烯酸二金剛烷酯、（甲基）丙烯酸三環癸酯、或（甲基）丙烯酸環己酯的重複單元。

【0227】 （不具有羥基及氰基中之任一者的、由式（III）表示的重複單元）

樹脂（A）可以具有不具有羥基及氰基中之任一者的、由式（III）表示

的重複單元。

【0228】 [化學式 50]



【0229】 式（III）中，R₅ 表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基中之任一者的烴基。

R_a 表示氫原子、烷基或-CH₂-O-R_{a2} 基。式中，R_{a2} 表示氫原子、烷基或醯基。

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

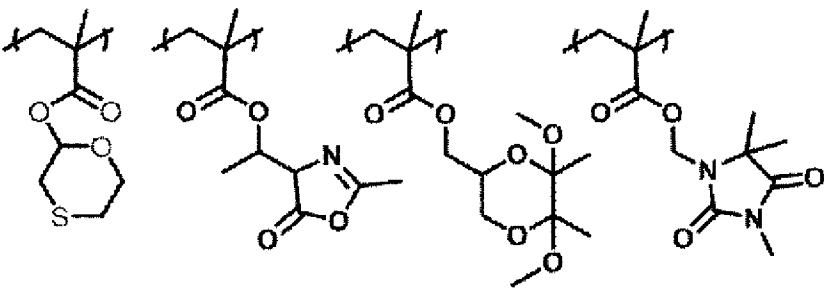
【0230】 （其他重複單元）

而且，樹脂（A）亦可以具有上述的重複單元之外的其他的重複單元。

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

以下，例示上述重複單元之外的其他的重複單元的具體例。

【0231】 [化學式 51]



【0232】 除了上述重複單元之外，樹脂（A）亦可以以調節耐乾蝕刻性、

標準顯影液適應性、基板密著性、光阻輪廓、解析度、耐熱性、及感度等為目的而具有各種重複單元。

【0233】 作為樹脂（A），特別地，當本發明之組成物用作 ArF 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，較佳為所有重複單元皆由源自具有乙烯性不飽和鍵的化合物之重複單元構成。特別地，亦較佳為所有重複單元皆由（甲基）丙烯酸酯系重複單元構成。當所有重複單元皆由（甲基）丙烯酸酯系重複單元構成時，可使用所有重複單元皆為甲基丙烯酸酯系重複單元者、所有重複單元皆為丙烯酸酯系重複單元者、所有重複單元皆為由甲基丙烯酸酯系重複單元及丙烯酸酯系重複單元構成者中之任一者，較佳為丙烯酸酯系重複單元為所有重複單元的 50 莫耳%以下。

【0234】 樹脂（A）可依據常規方法（例如自由基聚合）來合成。

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

樹脂（A）的分散度（分子量分佈）較佳為 1~5，更佳為 1~3，進一步較佳為 1.2~3.0，特佳為 1.2~2.0。分散度愈小者，其解析度及光阻形狀愈優異，而且，光阻圖案之側壁愈平滑，粗糙度性能亦愈優異。

【0235】 在本發明之組成物中，相對於組成物的總固體成分，樹脂（A）的含量較佳為 40.0~99.9 質量%，更佳為 60.0~90.0 質量%。

樹脂（A）可以使用一種，亦可以併用複數種。

【0236】 <光酸產生劑（B）>

本發明之組成物包含藉由光化射線或放射線之照射而產生酸的化合物（以下，亦稱為「光酸產生劑（B）」）。

光酸產生劑（B）可以為低分子化合物的形態，亦可以為組入至聚合物

(例如，上述樹脂(A))的一部分中之形態。又，亦可以併用低分子化合物的形態與組入至聚合物(例如，上述樹脂(A))的一部分中之形態。

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

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

在本說明書中，光酸產生劑(B)較佳為低分子化合物的形態。

【0237】 作為光酸產生劑(B)，例如，可舉出由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物(鎩鹽)，較佳為藉由曝光產生有機酸的化合物。

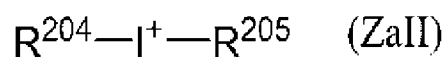
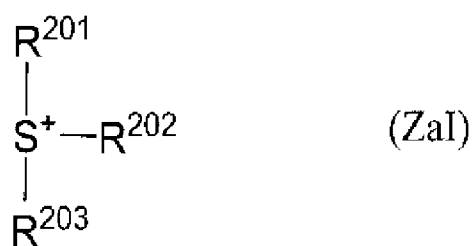
作為上述有機酸，例如，可舉出磺酸(脂肪族磺酸、芳香族磺酸、及樟腦磺酸等)、羧酸(脂肪族羧酸、芳香族羧酸、及芳烷基羧酸等)、羰基磺醯亞胺酸、雙(烷基磺醯基)醯亞胺酸、及參(烷基磺醯基)甲基化尿酸。

【0238】 在由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物中， M^+ 表示有機陽離子。

作為有機陽離子並無特別限制。有機陽離子的價數可以為一價或二價以上。

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

【0239】 [化學式 52]



【0240】 在上述式 (ZaI) 中， R^{201} 、 R^{202} 及 R^{203} 分別獨立地表示有機基。

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

【0241】 作為式 (ZaI) 中的有機陽離子的較佳態樣，可舉出後述的、陽離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、陽離子 (ZaI-3b)、陽離子 (ZaI-4b)。

【0242】 首先，對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

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

芳基鎂陽離子中，可以為 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 皆為芳基，亦可以為 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

可以為 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的一個為芳基、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中剩餘的兩個鍵結而形成環結構，亦可以為在環中包含氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ），該伸烷基中，一個以上的亞甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基及/或羰基取代。

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

【0243】 作為芳基鎂陽離子中所含的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等之雜環結構的芳基。作為雜環結構，可舉出吡咯殘基、呋喃殘基、噻吩殘基、吡啶殘基、苯并呋喃殘基及苯并噻吩殘基。當芳基鎂陽離子具有兩個以上的芳基時，兩個以上的芳基可以相同亦可以不同。

芳基鎂陽離子視需要而具有的烷基或環烷基，較佳為碳數 1~15 之直鏈狀烷基、碳數 3~15 之支鏈狀烷基、或碳數 3~15 之環烷基，更佳為甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環丁基或環己基。

【0244】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，較佳為烷基（例如，碳數 1~15）、環烷基（例如，碳數 3~15）、芳基（例如，碳數 6~14）、烷氧基（例如，碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如，碳數 1~15）、鹵素原子（例如，氟及碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基、或苯硫基。

若有可能，上述取代基可以進一步具有取代基，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基、且成為三氟甲基等鹵代烷基。

上述取代基亦較佳為藉由任意的組合而形成酸分解性基。

此外，所謂酸分解性基意指藉由酸的作用分解而產生極性基的基團，較佳為其極性基被藉由酸的作用而脫離的基團保護之結構。作為上述極性基及脫離基，如上所述。

【0245】 接下來，對陽離子（ZaI-2）進行說明。

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

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

為 1~20。

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

【0246】 $R^{201} \sim R^{203}$ 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 的支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3~10 的環烷基（例如，環戊基、環己基及降冰片基）。

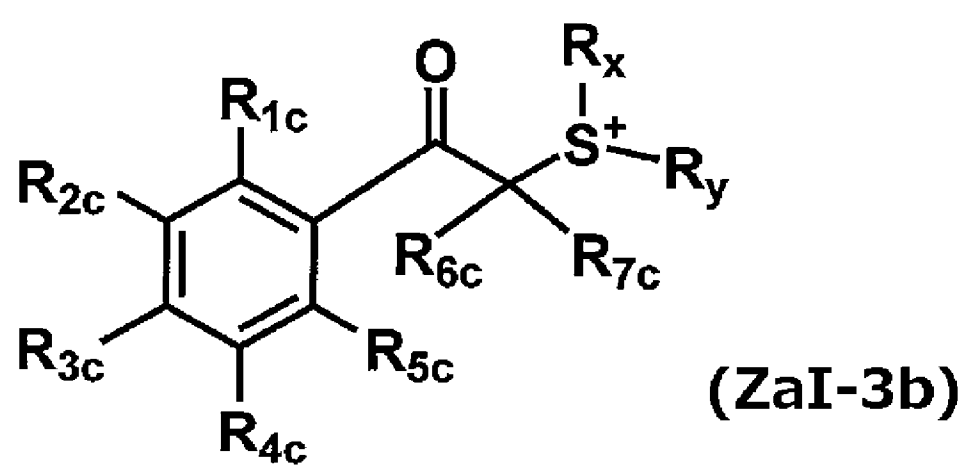
$R^{201} \sim R^{203}$ 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如，碳數 1~5）、羥基、氰基或硝基取代。

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

【0247】 接下來，對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）為由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0248】 [化學式 53]



【0249】 式（ZaI-3b）中， $R_{1c} \sim R_{5c}$ 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基、環烷基羰基氧基、鹵素原子、羥基、硝基、烷硫基或芳硫基。

R_{6c} 及 R_{7c} 分別獨立地表示氫原子、烷基（例如，第三丁基等）、環烷基、

鹵素原子、氰基或芳基。

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

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

【0250】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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 可以分別相互鍵結而形成環，該環可以分別獨立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯鍵或醯胺鍵。

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

【0251】 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 鍵結而形成的基團，可舉出伸丁基及伸戊基等伸烷基。該伸烷基中的亞甲基可以被氧原子等雜原子取代。

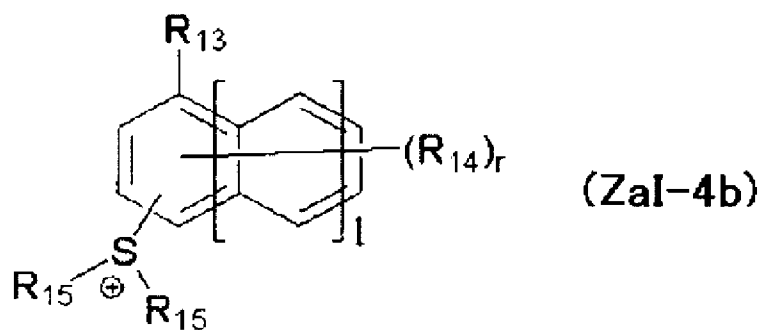
作為 R_{5c} 與 R_{6c} 、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出亞甲基及伸乙基等。

【0252】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 、 R_y 、以及 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意兩個以上、 R_{5c} 與 R_{6c} 、 R_{6c} 與 R_{7c} 、 R_{5c} 與 R_x 、及 R_x 與 R_y 分別相互鍵結而形成的環可以具有取代基。

【0253】 接下來，對陽離子 (ZaI-4b) 進行說明。

陽離子 (ZaI-4b) 為由下述式 (ZaI-4b) 表示的陽離子。

【0254】 [化學式 54]



【0255】 式 (ZaI-4b) 中，1 表示 0~2 的整數，r 表示 0~8 的整數。

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

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

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

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

【0256】 在式 (ZaI-4b) 中， R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基可以為直鏈狀，亦可以為支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10。烷基較佳為甲基、乙基、正丁基或第三丁基等。

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

【0257】 接下來，對式 (ZaII) 進行說明。

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

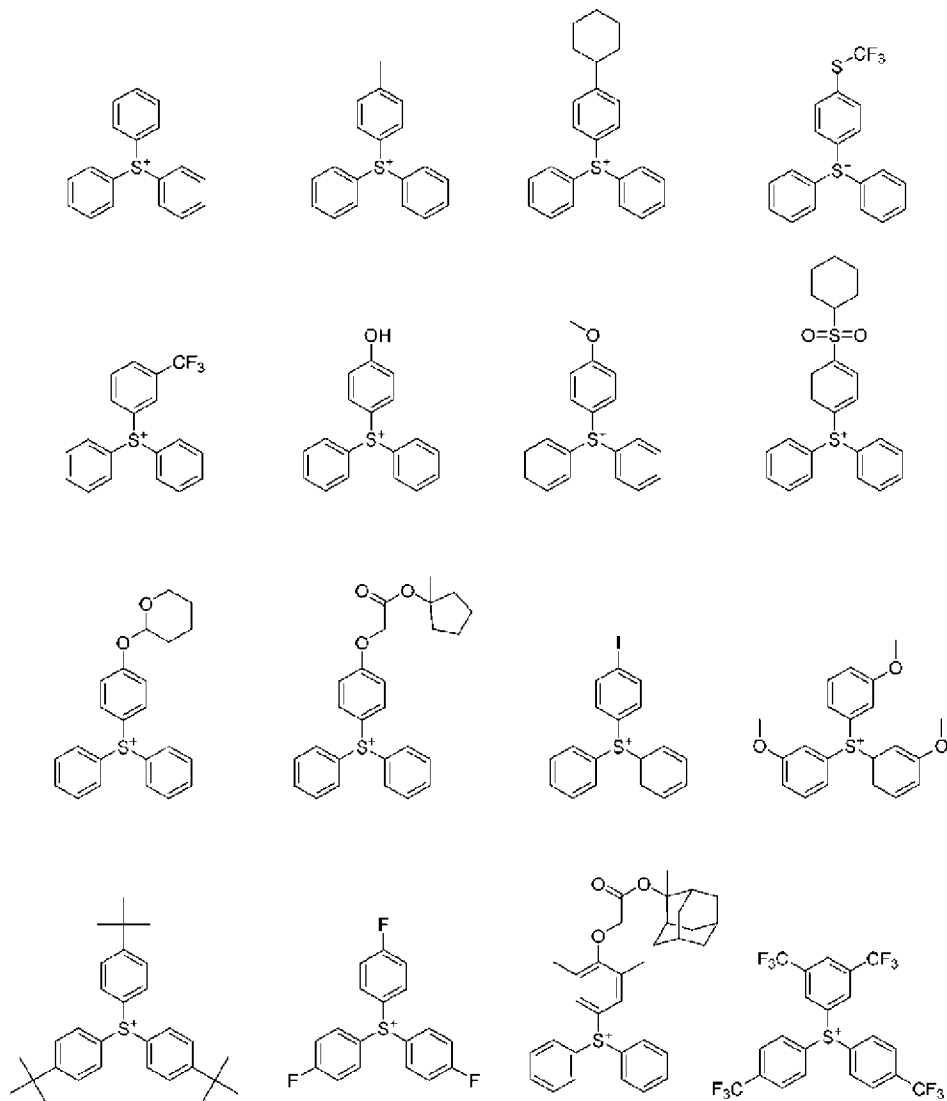
作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子或硫原子等。作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯并呋喃及苯并噻吩。

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

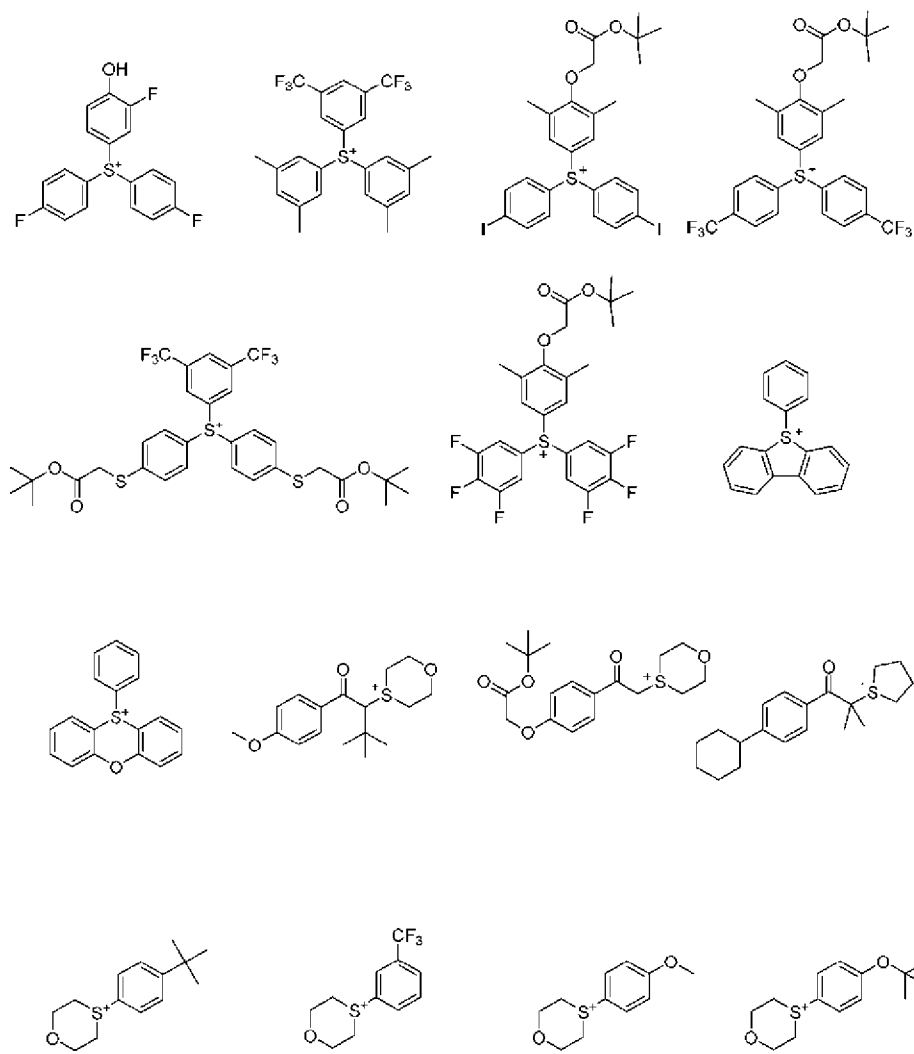
【0258】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如，碳數 1~15）、環烷基（例如，碳數 3~15）、芳基（例如，碳數 6~15）、烷氧基（例如，碳數 1~15）、鹵素原子、羥基及苯硫基。又， R^{204} 及 R^{205} 的取代基亦較佳為分別獨立地藉由取代基之任意組合形成酸分解性基。

【0259】 以下示出有機陽離子之具體例，但本發明並非限定於此。

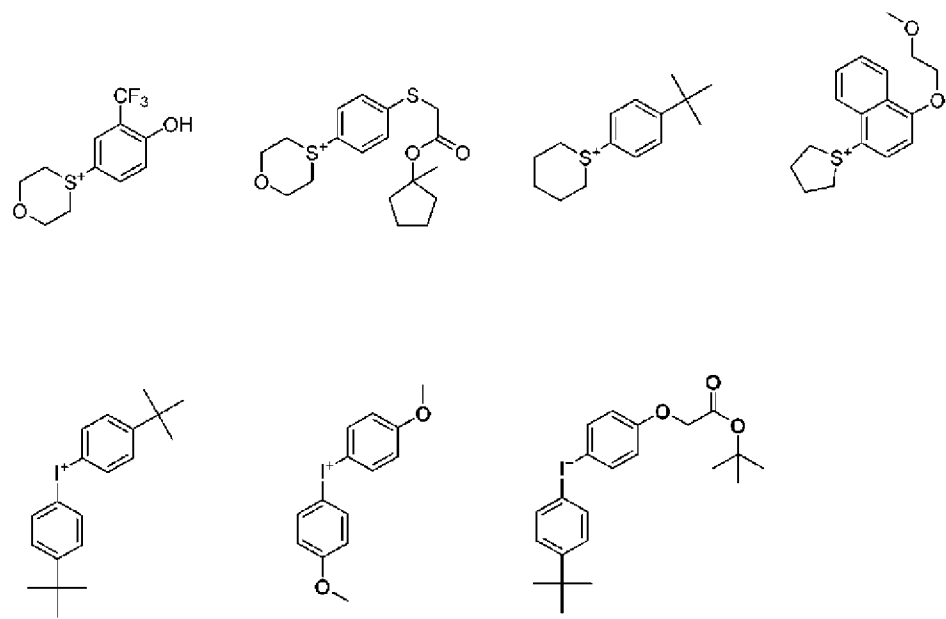
【0260】 [化學式 55]



【0261】 [化學式 56]



【0262】 [化學式 57]



【0263】 在由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物中， X^- 表示有機陰離子。

作為有機陰離子並無特別限制，可舉出一或二價以上的有機陰離子。

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

【0264】 作為非親核性陰離子，例如，可舉出磺酸陰離子（脂肪族磺酸陰離子、芳香族磺酸陰離子、及樟腦磺酸陰離子等）、羧酸陰離子（脂肪族羧酸陰離子、芳香族羧酸陰離子、及芳烷基羧酸陰離子等）、磺醯亞胺陰離子、雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、及參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子。

【0265】 脂肪族磺酸陰離子及脂肪族羧酸陰離子中的脂肪族部位可以為直鏈狀或支鏈狀的烷基，亦可以為環烷基，較佳為碳數 1~30 之直鏈狀或支鏈狀的烷基、或碳數 3~30 之環烷基。

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

【0266】 作為芳香族磺酸陰離子及芳香族羧酸陰離子中的芳基，較佳為碳數 6~14 之芳基，例如，可舉出苯基、甲苯基、及萘基。

【0267】 上述舉出的烷基、環烷基、及芳基可以具有取代基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出硝基、氟原子及氯原子等鹵素原子、羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、烷基（較佳為碳數 1~10）、環烷基（較佳為碳數 3~15）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧基羰基（較佳為碳數 2~7）、醯基（較佳為碳數 2~12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2~7）、烷硫基（較佳為碳數 1~15）、烷基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、及芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6~20）。

【0268】 作為芳烷基羧酸陰離子中的芳烷基，較佳為碳數 7~14 之芳烷基。

作為碳數 7~14 之芳烷基，例如，可舉出苄基、苯乙基、萘甲基、萘乙基、及萘丁基。

【0269】 作為磺醯亞胺陰離子，例如，可舉出糖精陰離子。

【0270】 作為雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子及參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子中的烷基，較佳為碳數 1~5 之烷基。作為此等烷基的取代基，可舉出鹵素原子、被鹵素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基、及環烷基芳氧基磺醯基，較佳為氟原子或被氟原子取代的烷基。

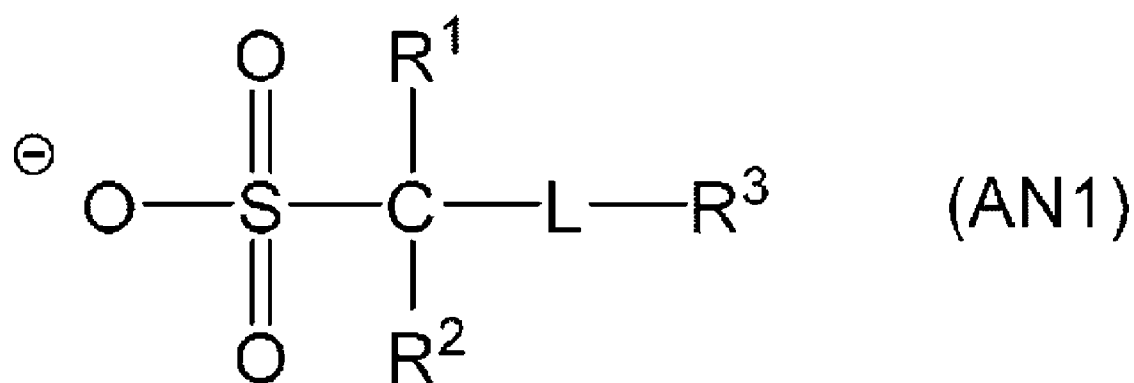
又，雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子中的烷基，亦可以相互鍵結而形成環結構。藉此，可增加酸強度。

【0271】 作為其他非親核性陰離子，例如，可舉出氟化磷（例如， PF_6^- ）、氟化硼（例如， BF_4^- ）、及氟化銻（例如， SbF_6^- ）。

【0272】 作為非親核性陰離子，較佳為磺酸的至少 α 位被氟原子取代的脂肪族磺酸陰離子、被氟原子或具有氟原子的基團取代的芳香族磺酸陰離子、烷基被氟原子取代的雙（烷基磺醯基）醯亞胺陰離子、或烷基被氟原子取代的參（烷基磺醯基）甲基化物陰離子。其中，更佳為全氟脂肪族磺酸陰離子（較佳為碳數 4~8）、或具有氟原子的苯磺酸陰離子，進一步較佳為九氟丁烷磺酸陰離子、全氟辛烷磺酸陰離子、五氟苯磺酸陰離子、或 3,5-雙（三氟甲基）苯磺酸陰離子。

【0273】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN1）表示的陰離子。

【0274】 [化學式 58]



【0275】 式 (AN1) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子或取代基。

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

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

【0276】 作為由上述 R' 表示的一價的烴基，例如，可舉出甲基、乙基、丙基、及丁基等烷基；乙烯基、丙烯基、及丁烯基等烯基；乙炔基、丙炔基、及丁炔基等炔基等一價的直鏈狀或支鏈狀的烴基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、及金剛烷基等環烷基；環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、及降冰片烯基等環烯基等一價的脂環烴基；苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、及甲基蒽基等芳基；苄基、苯乙基、苯丙基、萘甲基、蒽甲基等芳烷基等一價的芳香族烴基。

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

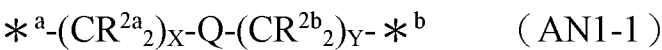
【0277】 L 表示二價的連結基。

存在複數個 L 時， L 可以分別相同亦可以不同。

作為二價的連結基，例如，可舉出 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6）、伸環烷基（較佳為碳

數 3~15)、伸烯基(較佳為碳數 2~6)、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。其中,作為二價的連結基,較佳為-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-SO₂-、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-伸烷基-、或-CONH-伸烷基-,更佳為-O-CO-O-、-O-CO-O-伸烷基-、-COO-、-CONH-、-SO₂-、或-COO-伸烷基-。

【0278】 作為 L, 例如, 較佳為由下述式 (AN1-1) 表示的基團。



【0279】 式 (AN1-1) 中, *^a表示與式 (AN1) 中之 R³的鍵結位置。

*^b表示與式 (AN1) 中之-C(R¹)(R²)-的鍵結位置。

X 及 Y 分別獨立地表示 0~10 的整數, 較佳為 0~3 的整數。

R^{2a} 及 R^{2b} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

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

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

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

其中, 當式 (AN1-1) 中的 X+Y 為 1 以上, 並且, 式 (AN1-1) 中的 R^{2a} 及 R^{2b}均為氫原子時, Q 表示 *^A-O-CO-O-*^B、*^A-CO-*^B、*^A-O-CO-*^B、*^A-O-*^B、*^A-S-*^B、或 *^A-SO₂-*^B。

*^A表示式 (AN1) 中之 R³側的鍵結位置, *^B表示式 (AN1) 中之-SO₃⁻側的鍵結位置。

【0280】 式 (AN1) 中, R³表示有機基。

上述有機基只要具有一個以上的碳原子, 則並無特別限制, 可以為直

鏈狀的基團（例如，直鏈狀的烷基）、支鏈狀的基團（例如，第三丁基等支鏈狀的烷基），亦可以為環狀的基團。上述有機基可以具有取代基，亦可以不具有取代基。上述有機基可以具有雜原子（氧原子、硫原子及/或氮原子等），亦可以不具有雜原子。

【0281】 其中， R^3 較佳為具有環狀結構的有機基。上述環狀結構可以為單環亦可以為多環，亦可以具有取代基。包含環狀結構的有機基中的環較佳為與式（AN1）中的 L 直接鍵結。

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

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

上述環狀結構的烴基，較佳為單環或多環的環烷基。此等基團可以具有取代基。

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

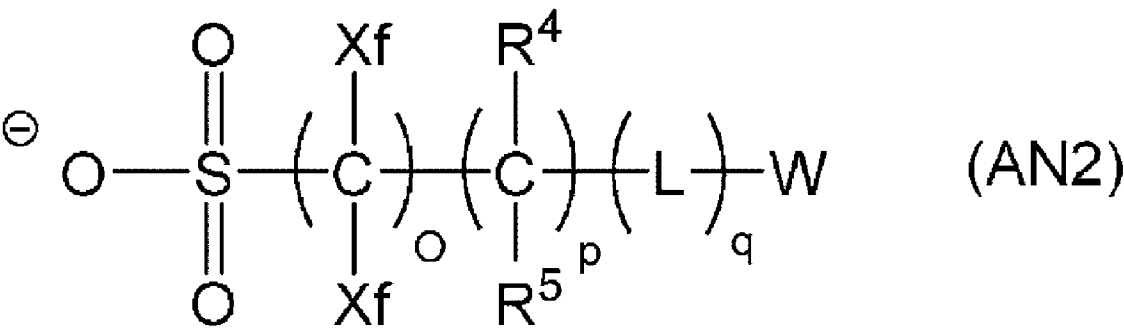
作為上述內酯基及磺內酯基，例如，在由上述式（LC1-1）～（LC1-21）表示的結構及由式（SL1-1）～（SL1-3）表示的結構的任一結構中，較佳為從構成內酯結構或磺內酯結構的環員原子中去除一個氫原子而成的基團。

【0282】 作為非親核性陰離子，可以為苯磺酸陰離子，較佳為被支鏈狀的烷基或環烷基取代的苯磺酸陰離子。

【0283】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN2）表示的陰

離子。

【0284】 [化學式 59]



【0285】 式（AN2）中，o 表示 1~3 的整數。p 表示 0~10 的整數。q 表示 0~10 的整數。

【0286】 Xf 表示氫原子、氟原子、被至少一個氟原子取代的烷基、或不具有氟原子的有機基。該烷基的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~4。作為被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

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

【0287】 R⁴ 及 R⁵ 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或被至少一個氟原子取代的烷基。存在複數個 R⁴ 及 R⁵ 時，R⁴ 及 R⁵ 可以分別相同亦可以不同。

由 R⁴ 及 R⁵ 表示的烷基，較佳為碳數 1~4。上述烷基可以具有取代基。作為 R⁴ 及 R⁵，較佳為氫原子。

【0288】 L 表示二價的連結基。L 的定義與式（AN1）中的 L 同義。

【0289】 W 表示有機基，較佳為表示含有環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀有機基。

作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基及雜環基。

脂環基可以為單環，亦可以為多環。作為單環的脂環基，例如，可舉

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

【0290】 芳基可以為單環或多環。作為上述芳基，例如，可舉出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

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

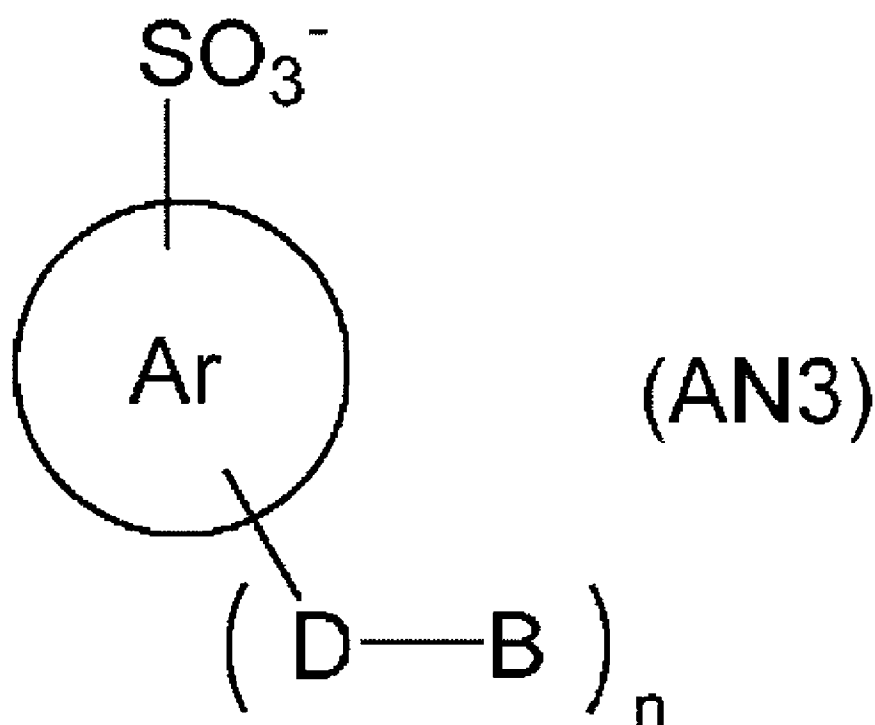
【0291】 上述環狀有機基可以具有取代基。作為上述取代基，例如，可舉出烷基（可以為直鏈狀及支鏈狀中之任一者，較佳為碳數 1~12）、環烷基（可以為單環、多環、及螺環中之任一者，較佳為碳數 3~20）、芳基（較佳為碳數 6~14）、羥基、烷氧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、硫醚基、磺醯胺基、及磺酸酯基。此外，構成環狀有機基的碳（有助於環形成的碳）亦可以為羰基碳。

【 0292 】 作為由式（ AN2 ）表示的陰離子，較佳為 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CH}_2 \text{-OCO-(L)}_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CHF-CH}_2 \text{-OCO-(L)}_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-COO-(L)}_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CF}_2 \text{-CH}_2 \text{-CH}_2 \text{-(L)}_{q'} \text{-W}$ 、 或 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CH(CF}_3 \text{)-OCO-(L)}_{q'} \text{-W}$ 。在此，L、q 及 W 與式（ AN2 ）相同。q' 表示 0~10 的整數。

【0293】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（ AN3 ）表示的芳

香族磺酸陰離子。

【0294】 [化學式 60]



【0295】 式 (AN3) 中，Ar 表示芳基（苯基等），可以進一步具有磺酸陰離子及-(D-B)基之外的取代基。作為可以進一步具有的取代基，例如，可舉出氟原子及羥基。

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

【0296】 D 表示單鍵或二價的連結基。作為二價的連結基，可舉出醚基、硫醚基、羰基、亞砷基、砷基、磺酸酯基、酯基、及由此等兩種以上之組合構成的基團。

【0297】 B 表示烴基。

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

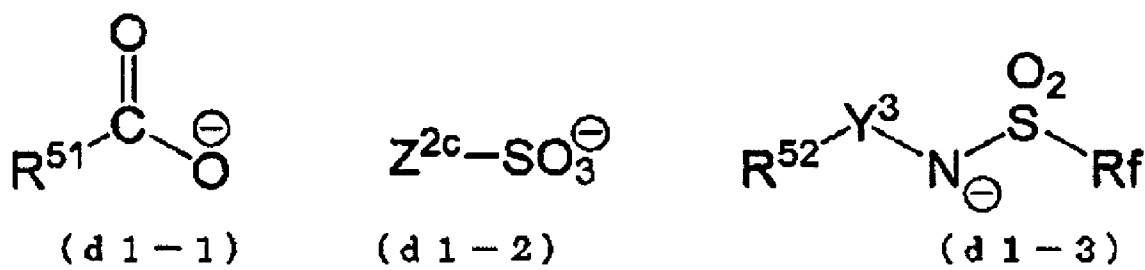
【0298】 作為非親核性陰離子，亦較佳為二磺醯胺陰離子。

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

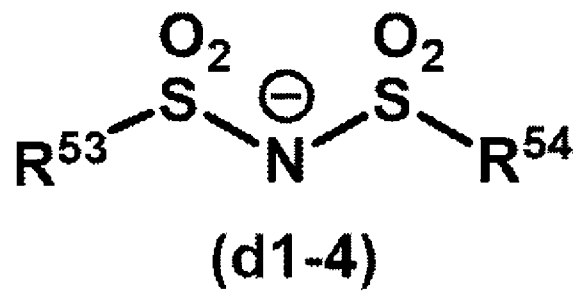
在此， R^q 表示可以具有取代基的烷基，較佳為氟烷基，更佳為全氟烷基。兩個 R^q 可以相互鍵結而形成環。兩個 R^q 相互鍵結而形成的基團，較佳為可以具有取代基的伸烷基，更佳為氟伸烷基，進一步較佳為全氟伸烷基。上述伸烷基的碳數較佳為 2~4。

【0299】 又，作為非親核性陰離子，亦可舉出由下述式 (d1-1) ~ (d1-4) 表示的陰離子。

【0300】 [化學式 61]



【0301】 [化學式 62]



【0302】 式 (d1-1) 中， R^{51} 表示可以具有取代基（例如，羥基）的烴基（例如，苯基等芳基）。

【0303】 式 (d1-2) 中， Z^{2c} 表示可以具有取代基的碳數 1~30 之烴基（其中，與 S 相鄰的碳原子未被氟原子取代）。

Z^{2c} 中的上述烴基可以為直鏈狀亦可以為支鏈狀，亦可以具有環狀結構。又，上述烴基中的碳原子（較佳為上述烴基具有環狀結構時的、作為環員原子的碳原子）可以為羰基碳（-CO-）。作為上述烴基，例如，可舉出具有

可以具有取代基的降冰片基的基團。形成上述降冰片基的碳原子可以為羰基碳。

式 (d1-2) 中的「 $Z^{2c}-SO_3^-$ 」較佳為與由上述的式 (AN1) ~ (AN3) 表示的陰離子相異。例如， Z^{2c} 較佳為芳基之外者。例如， Z^{2c} 中相對於 $-SO_3^-$ ， α 位及 β 位的原子較佳為具有氟原子作為取代基的碳原子之外的原子。例如， Z^{2c} 中相對於 $-SO_3^-$ ， α 位的原子及/或 β 位的原子較佳為環狀基中的環員原子。

【0304】 式 (d1-3) 中， R^{52} 表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基）， Y^3 為直鏈狀、支鏈狀或環狀的伸烷基、伸芳基、或羰基， R_f 表示烴基。

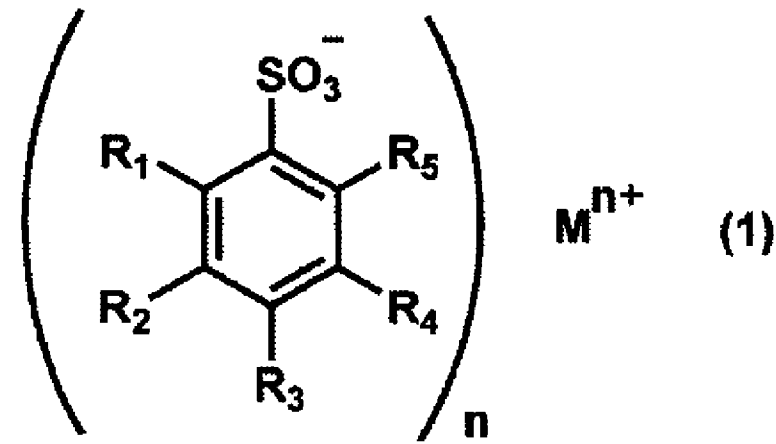
【0305】 式 (d1-4) 中， R^{53} 及 R^{54} 分別獨立地表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基）。 R^{53} 及 R^{54} 可以相互鏈結而形成環。

【0306】 有機陰離子可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0307】 （由通式 (1) 表示的化合物）

光酸產生劑 (B) 亦較佳為由下述通式 (1) 表示的化合物（以下，亦稱為「化合物 (B)」）。

【0308】 [化學式 63]



【0309】 通式 (1) 中， R_1 及 R_5 分別獨立地表示芳基或雜芳基。 $R_2 \sim R_4$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 M^{n+} 表示陽離子。 n 表示 1 以上的整數。

【0310】 作為 R_1 及 R_5 的芳基，例如，可舉出碳數 6～15 個的芳基，具體而言，作為較佳例，可舉出苯基、萘基、蒽基等。

作為 R_1 及 R_5 的雜芳基，例如，可舉出碳數 2～15 個的雜芳基，或 5 員環～10 員環者，具體而言，可舉出呋喃基、噻吩基、吡咯基、噁唑基、吡啶基、喹啉基、呋唑基等。

作為 $R_2 \sim R_4$ 的取代基，只要係一價的取代基則並無特別限定，例如，可舉出：烷基；烯基；環烷基；芳基；含有鹵素原子；氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合。

【0311】 作為 $R_2 \sim R_4$ 的烷基，例如，可舉出碳數 1～30 的烷基。作為烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、己基、2-乙基己基、辛基、十二基等碳數 1～20 的烷基，更佳為碳數 1～8 的烷基。

【0312】 作為 $R_2 \sim R_4$ 的烯基，例如，可舉出碳數 2～30 的烯基，較佳為碳數 2～8 的烯基。

作為 $R_2 \sim R_4$ 的環烷基，可以為單環型，亦可以為多環型。該環烷基的碳數並無特別限定，較佳為 3～8。

【0313】 作為 $R_2 \sim R_4$ 的芳基，例如，可舉出碳數 6～15 個的芳基，具體而言，作為較佳例，可舉出苯基、萘基、蒽基等。

作為 $R_2 \sim R_4$ 的鹵素原子，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0314】 作為含有雜原子的基團，例如，可舉出羥基、羧基、烷氧基、硫醇基、硫醚基、硝基、亞硝基、氰基、胺基、醯氧基、醯胺基 (acylamido)、雜芳基、醚鍵、羰基鍵、以及此等中的兩種以上之組合。

【0315】 烷氧基、醯氧基及醯胺基的碳數較佳設為 20 以下，更佳設為 8 以下。作為該烷氧基，例如，可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、

正丁氧基、第三丁氧基及辛氧基。其中，特佳為甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基及第三丁氧基。此外，關於硫醚基，除了用硫原子替代了氧原子之外，可舉出與烷氧基相同者。作為醯氧基，例如，可舉出乙醯氧基。作為醯胺基，例如，可舉出乙醯胺基。

作為雜芳基，可舉出與作為 R_1 及 R_5 的雜芳基相同者。

【0316】 作為 R_1 及 R_5 的芳基、雜芳基，可以進一步具有取代基。作為進一步具有的取代基，例如，可舉出：烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合。

烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合，分別與作為 $R_2 \sim R_4$ 的取代基的具體例中的、烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合相同。

作為 R_1 及 R_5 的芳基、雜芳基具有複數取代基時，複數取代基中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。

【0317】 作為 $R_2 \sim R_4$ 的取代基的烷基；烯基；環烷基；芳基；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團可以進一步具有取代基。作為進一步具有的取代基，例如，可舉出：烷基、烯基、環烷基、芳基、胺基、醯胺基、脲基、胺基甲酸酯基、羥基、羧基、鹵素原子、烷氧基、硫醚基、醯基、醯氧基、烷氧基羰基、氰基及硝基、以及此等之兩種以上的組合。

【0318】 上述 R_1 及 R_5 能夠構成如下的基團：後述的含有極性基之基團；含有藉由酸的作用分解而極性增大的基團之基團；或含有藉由鹼顯影液的

作用分解、且在鹼顯影液中的溶解度增大的基團之基團。

上述 $R_2 \sim R_4$ 能夠構成如下的基團：後述的含有極性基之基團；含有藉由酸的作用分解而極性增大的基團之基團；或含有藉由鹼顯影液的作用分解、且在鹼顯影液中的溶解度增大的基團之基團。

【0319】 較佳為上述通式（1）中， R_3 表示芳基。

作為 R_3 的芳基，可舉出與作為 R_1 及 R_5 之芳基相同者。

作為 R_3 的芳基，可以進一步具有取代基。作為進一步具有的取代基，可舉出作為上述 R_1 及 R_5 可以進一步具有的取代基之具體例如上所述之各基團。

作為 R_3 的芳基具有複數取代基時，複數取代基中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。

【0320】 上述通式（1）中， $R_1 \sim R_5$ 中的至少一個較佳為下述基團：含有極性基之基團；含有藉由酸的作用分解而極性增大的基團之基團；或含有藉由鹼顯影液的作用分解、且在鹼顯影液中的溶解度增大的基團。

【0321】 作為 $R_1 \sim R_5$ 中的至少一個的、作為含有極性基的基團中的極性基，例如，可舉出羧基、酚性羥基、氟化醇基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）亞甲基、（烷基磺醯基）（烷基羰基）醯亞胺基、雙（烷基羰基）亞甲基、雙（烷基羰基）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。

【0322】 此外，所謂醇性羥基，係指與羥基鍵結而成的羥基，且係直接鍵結於芳香環上的羥基（酚性羥基）以外的羥基，不包括作為羥基 α 位被氟原子等拉電子基取代的脂肪族醇（例如，六氟異丙醇基等）。作為醇性羥基，較佳為 pK_a （酸解離常數）為 12 以上且 20 以下的羥基。

其中，作為極性基，較佳為羧基、酚性羥基、或氟化醇基（較佳為六氟異丙醇基）。

【0323】 作為含有極性基的基團，還可舉出具有羰基鍵的基團。

作為具有羰基鍵的基團，例如，可舉出烷基羰基、芳基羰基等。

作為烷基，例如，可舉出與作為 $R_2 \sim R_4$ 的烷基相同者。

作為芳基，例如，可舉出與作為 R_1 及 R_5 的芳基相同者。

具有羰基鍵的基團係羰基鍵與醚鍵不相鄰地鍵結的基團。

【0324】 作為具有羰基鍵的基團之烷基羰基及芳基羰基可以進一步具有取代基。

作為進一步具有的取代基，例如，可舉出：烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等之兩種以上的組合。

烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合，分別與作為 $R_2 \sim R_4$ 的取代基的具體例中的、烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合相同。

【0325】 作為含有極性基的基團並無特別限定，但可舉出含有極性基的有機基。作為含有極性基的有機基，例如，可舉出如下基團：烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合，且具有極性基的基團。

烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合，分別與作為 $R_2 \sim R_4$ 的取代基的具體例中的、烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；

含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合相同。

【0326】 作為含有極性基的基團，例如，可舉出含有極性基的烷基、含有極性基的芳基。

作為含有極性基的烷基中的烷基，例如，可舉出與作為 $R_2 \sim R_4$ 的烷基相同者。

作為含有極性基的芳基中的芳基，例如，可舉出與作為 R_1 及 R_5 的芳基相同者。

又，含有極性基的基團可以為極性基本身。

【0327】 作為 $R_1 \sim R_5$ 中的至少一個的、包含藉由酸的作用分解而極性增大的基團之基團中的藉由酸的作用分解而極性增大的基團（以下，亦稱為「酸分解性基」），較佳為具有極性基被藉由酸的作用分解並脫離的基團（脫離基）保護之結構。

作為極性基，可舉出與作為 $R_1 \sim R_5$ 中的至少一個的、含有極性基的基團中的極性基相同者。

【0328】 作為藉由酸的作用分解而脫離的基團（脫離基），例如，可舉出由式（Y1）～（Y4）表示的基團。

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）： $-C(R_n)(H)(Ar)$

【0329】 式（Y1）及式（Y2）中， $R_{x1} \sim R_{x3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）或環烷基（單環或多環）。此外，當所有 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 均為烷基（直鏈或支鏈）時， $R_{x1} \sim R_{x3}$ 中的至少兩個較佳為甲基。

其中， $R_{X1} \sim R_{X3}$ ，分別獨立地，較佳為表示直鏈狀或支鏈狀的烷基， $R_{X1} \sim R_{X3}$ ，分別獨立地，更佳為表示直鏈狀的烷基。

$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個可以鍵結而形成單環或多環。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的烷基，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基等碳數 1~4 之烷基。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。

作為 $R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，較佳為環戊基及環己基等單環的環烷基、以及降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基，更佳為碳數 5~6 之單環的環烷基。

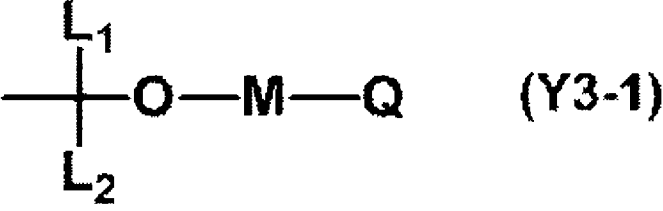
$R_{X1} \sim R_{X3}$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基，例如，其中構成環的亞甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基等具有雜原子的基團取代。

由式 (Y1) 或式 (Y2) 表示的基團較佳為，例如， R_{X1} 為甲基或乙基，且 R_{X2} 與 R_{X3} 鍵結而形成上述的環烷基之態樣。

【0330】 式 (Y3) 中， $R_{36} \sim R_{38}$ 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。 R_{37} 和 R_{38} 可以相互鍵結而形成環。作為一價的有機基，可舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基等。 R_{36} 較佳為氫原子。

【0331】 作為式 (Y3)，較佳為由下述式 (Y3-1) 表示的基團。

【0332】 [化學式 64]



【0333】 在此， L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或將此等組合而成的基團（例如，將烷基和芳基組合而成的基團）。

M 表示單鍵或二價的連結基。

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

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

此外，較佳為 L₁ 及 L₂ 中之一者為氫原子，另一者為烷基、環烷基、芳基、或伸烷基與芳基組合而成的基團。

Q、M 及 L₁ 中的至少兩個可以鍵結而形成環（較佳為 5 員或者 6 員環）。

從圖案微細化之觀點而言，L₂ 較佳為二級或三級烷基，更佳為三級烷基。作為二級烷基，可舉出異丙基、環己基或降冰片基，作為三級烷基，可舉出第三丁基或金剛烷基。在此等態樣中，T_g（玻璃轉移溫度）及活化能變高，因此除了確保膜強度之外，亦可抑制霧化。

【0334】 式（Y4）中，Ar 表示芳香環基。R_n 表示烷基、環烷基或芳基。R_n 和 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。Ar 較佳為芳基。

【0335】 酸分解性基較佳為具有縮醛結構。縮醛結構係例如羧基、酚性羥基、氟化醇基等極性基被上述式（Y3）所表示的基團保護之結構。

【0336】 作為含有酸分解性基的基團，只要係含有酸分解性基的基團則並無特別限定，可舉出含有酸分解性基的有機基。作為含有酸分解性基的有機基，例如，可舉出如下基團：烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合，且具有極性基的基團。

烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合，分別與作為

$R_2 \sim R_4$ 的取代基的具體例中的、烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合相同。

【0337】 作為含有酸分解性基的基團，例如，可舉出含有酸分解性基的烷基、含有酸分解性基的芳基。

作為含有酸分解性基的烷基中的烷基，例如，可舉出與作為 $R_2 \sim R_4$ 的烷基相同者。

作為含有酸分解性基的芳基中的芳基，例如，可舉出與作為 R_1 及 R_5 的芳基相同者。

又，含有酸分解性基的基團可以為酸分解性基本身。

【0338】 作為 $R_1 \sim R_5$ 中的至少一個的、包含藉由鹼顯影液的作用分解而在鹼顯影液中的溶解度增大的基團之基團中的藉由鹼顯影液的作用分解而在鹼顯影液中的溶解度增大的基團亦稱為「極性轉換基」，作為具體例，可舉出內酯基、羧酸酯基（ $-\text{COO}-$ ）、酸酐基（ $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$ ）、醯亞胺基（ $-\text{NHCONH}-$ ）、羧酸硫酯基（ $-\text{COS}-$ ）、碳酸酯基（ $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ ）、硫酸酯基（ $-\text{OSO}_2\text{O}-$ ）、磺酸酯基（ $-\text{SO}_2\text{O}-$ ）等。

【0339】 作為含有極性轉換基的基團，例如，可舉出醯氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基羰氧基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、胺基甲醯基或亞胺基。

【0340】 醯氧基中的醯基的碳數較佳為 1~30，更佳為 1~8。

烷氧基羰氧基中的烷氧基的碳數較佳為 1~30，更佳為 1~8。

【0341】 芳氧基羰氧基中芳基的碳數較佳為 6~14，更佳為 6~10。

芳氧基羰基中的芳基的碳數較佳為 6~14，更佳為 6~10。

烷氧基羰基中的烷氧基的碳數較佳為 1~30，更佳為 1~8。

亞胺基係從亞胺中除去了一個氫原子的基團。

【0342】 醯氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基羰氧基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、胺基甲醯基、及亞胺基可以進一步具有取代基。

作為進一步具有的取代基，可舉出作為上述 R_1 及 R_5 可進一步具有的取代基之具體例如上所述之各基團。

【0343】 作為本發明的一個較佳態樣，作為極性轉換基，係由通式 (KA-1) 或 (KB-1) 表示的部分結構中的由 X 表示的基團。

【0344】 [化學式 65]



【0345】 通式 (KA-1) 或 (KB-1) 中的 X 表示羧酸酯基：-COO-、酸酐基：-C(O)OC(O)-、醯亞胺基：-NHCONH-、羧酸硫酯基：-COS-、碳酸酯基：-OC(O)O-、硫酸酯基：-OSO₂O-、磺酸酯基：-SO₂O-。

Y^1 及 Y^2 分別可以相同亦可以不同，表示拉電子基。

此外，作為本發明之一個較佳態樣，上述化合物 (B) 作為包含極性轉換基之基團，含有具有通式 (KA-1) 或 (KB-1) 所表示的部分結構的基團，但如同通式 (KA-1) 所表示的部分結構、 Y^1 及 Y^2 為一價時的 (KB-1) 所表示的部分結構之情形，在上述部分結構不具有鍵結鍵的情形下，具有上述部分結構的基團係具有除去上述部分結構中的至少一個任意的氫原子之後的一價以上的基團之基團。

【0346】 通式 (KA-1) 所表示的部分結構係與作為 X 的基團一併形成環結構之結構。

作為通式 (KA-1) 中的 X，較佳為羧酸酯基（即，作為 KA-1 形成內酯環結構時）、及酸酐基、碳酸酯基。更佳為羧酸酯基。

通式 (KA-1) 所表示的環結構可以具有取代基，例如可以具有 nka 個

取代基 Z_{ka1} 。

Z_{ka1} 有複數個時，分別獨立地表示烷基、環烷基、醚基、羥基、醯胺基、芳基、內酯環基或拉電子基。

Z_{ka1} 可以彼此鍵結而形成環。作為 Z_{ka1} 彼此鍵結而形成的環，例如，可舉出環烷基環、雜環（環狀醚環、內酯環等）。

nka 表示 0~10 的整數。較佳為 0~8 的整數，更佳為 0~5 的整數，進一步較佳為 1~4 的整數，最佳為 1~3 的整數。

【0347】 作為 Z_{ka1} 的拉電子基，與以鹵素原子為代表的後述之作為 Y^1 及 Y^2 的拉電子基相同。

此外，上述拉電子基可以被另一個拉電子基取代。

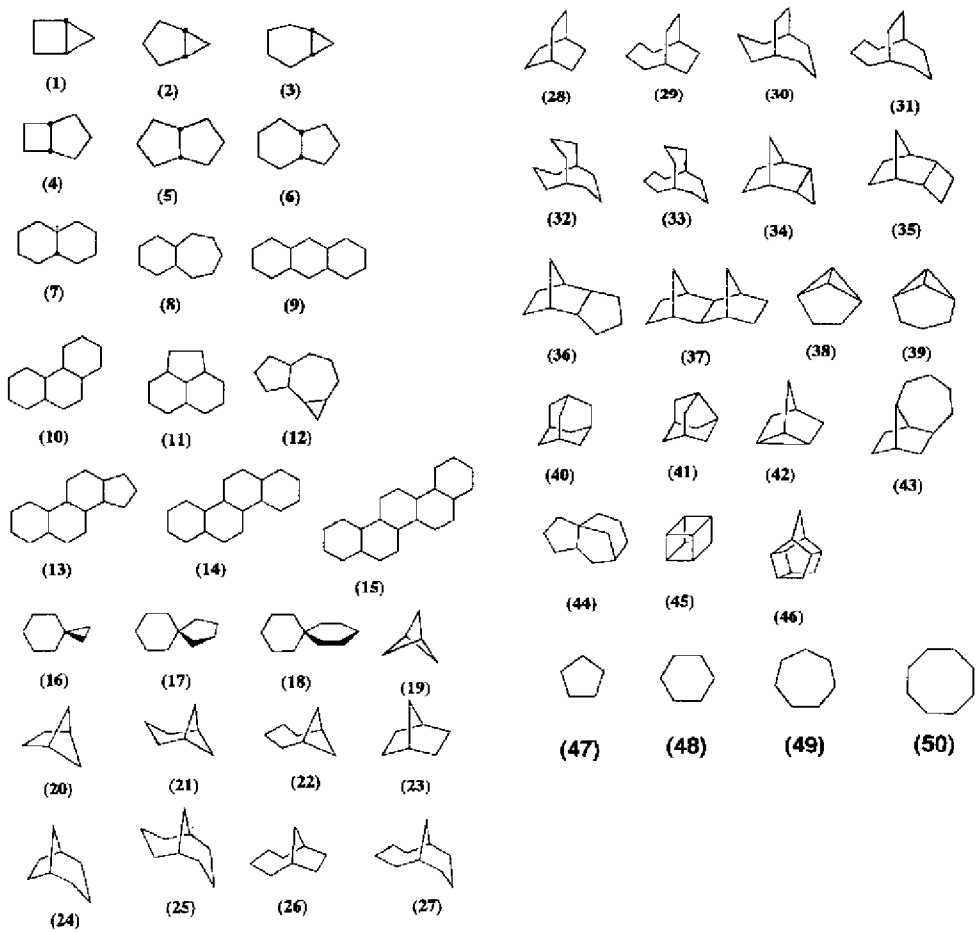
【0348】 Z_{ka1} 較佳為烷基、環烷基、醚基、羥基或拉電子基，更佳為烷基、環烷基或拉電子基。此外，作為醚基，較佳為被烷基或環烷基等取代者，亦即，烷基醚基等。拉電子基的較佳例，與後述之作為 Y^1 及 Y^2 的拉電子基相同。

作為 Z_{ka1} 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等，較佳為氟原子。

作為 Z_{ka1} 的烷基，可以具有取代基，並且可以為直鏈、支鏈中的任一者。作為直鏈烷基，較佳為碳數 1~30，更佳為碳數 1~20，例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。作為支鏈烷基，較佳為碳數 3~30，更佳為碳數 3~20，例如，可舉出異丙基、異丁基、第三丁基、異戊基、第三戊基、異己基、第三己基、異庚基、第三庚基、異辛基、第三辛基、異壬基、第三癸基等。較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等碳數為 1~4 者。

作為 Z_{kal} 的環烷基，可以具有取代基，可以為單環型，亦可以為多環型，亦可以為橋接式。例如，環烷基可以具有橋接結構。作為單環型，較佳為碳數 3~8 的環烷基，例如，可舉出環丙基、環戊基、環己基、環丁基、環辛基等。作為多環型，可舉出碳數 5 以上的具有雙環、三環、四環結構等的基團，較佳為碳數 6~20 的環烷基，例如，金剛烷基、降冰片基、異冰片基、蒎基、二環戊基、 α -蒎烯基、三環癸基、四環十二烷基、雄甾烷基等。作為環烷基，亦較佳為下述結構。此外，環烷基中的一部分碳原子可以被氧原子等雜原子取代。

【0349】 [化學式 66]



【0350】 作為上述脂環部分的較佳者，可舉出金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘基、三環癸基、四環十二烷基、降冰片基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基。更佳為金剛烷基、十氫萘基、降冰

片基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基、三環癸基。

作為此等脂環式結構的取代基，可舉出烷基、鹵素原子、羥基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基。作為烷基，較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基等低級烷基，更佳為表示甲基、乙基、丙基、異丙基。作為上述烷氧基，較佳可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數 1~4 個者。作為烷基及烷氧基可以具有的取代基，可舉出羥基、鹵素原子、烷氧基（較佳為碳數 1~4）等。

【0351】 作為 Z_{ka1} 的內酯環基，可舉出從由後述的(KA-1-1)~(KA-1-17)中任一個表示的結構中除去氫原子後的基團。

【0352】 作為 Z_{ka1} 的芳基，例如，可舉出苯基及萘基。

【0353】 作為 Z_{ka1} 的烷基、環烷基及芳基可以進一步具有的取代基，可舉出：羥基；鹵素原子（氟、氯、溴、碘）；硝基；氰基；上述烷基；甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基等烷氧基；甲氧羰基、乙氧羰基等烷氧基羰基；苄基、苄乙基、異丙苄基等芳烷基；芳烷氧基；甲醯基、乙醯基、丁醯基、苯甲醯基、桂醯基（cinnamyl）、戊醯基等醯基；丁醯氧基等醯氧基；上述烯基；乙烯氧基、丙烯氧基、烯丙氧基、丁烯氧基等烯氧基；上述芳基、苯氧基等芳氧基；苯甲醯氧基等芳氧基羰基等。

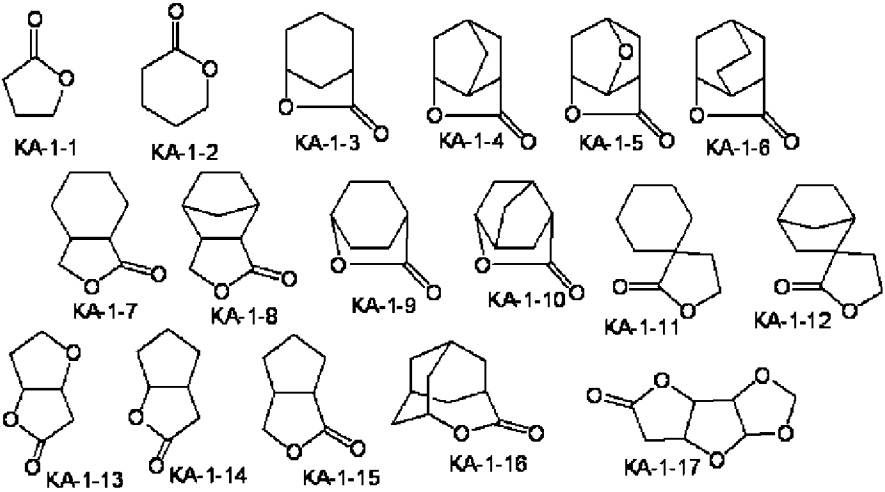
【0354】 較佳為通式 (KA-1) 中的 X 為羧酸酯基，通式 (KA-1) 所表示的部分結構為內酯環，且較佳為 5~7 員環內酯環。

此外，如下述 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) 中所示，較佳為其他環結構以形成雙環結構、螺環結構之形態，縮環於作為通式 (KA-1) 所表示的部分結構的 5~7 員環內酯環中。

關於通式 (KA-1) 所表示的環結構可以鍵結的外圍環結構，例如，可舉出下述 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) 中者、或以此為標準者。

【0355】 作為含有通式 (KA-1) 所示的內酯環結構之結構，更佳為下述 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) 中的任一個所表示的結構。此外，內酯結構可以與主鏈直接鍵合。作為較佳結構，有 (KA-1-1)、(KA-1-4)、(KA-1-5)、(KA-1-6)、(KA-1-13)、(KA-1-14)、(KA-1-17)。

【0356】 [化學式 67]



【0357】 含有上述內酯環結構之結構，可以具有取代基，亦可以不具有取代基。作為較佳的取代基，可舉出與上述通式 (KA-1) 所示的環結構可以具有的取代基相同者。

【0358】 儘管一些內酯結構具有光學活性體，但可以使用任何光學活性體。又，可以單獨使用一種光學活性體，亦可以混合使用複數種光學活性體。主要使用一種光學活性體時，較佳為其光學純度 (ee) 為 90% 以上者，更佳為 95% 以上，最佳為 98% 以上。

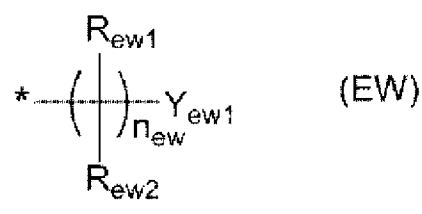
【0359】 作為通式 (KB-1) 中的 X，較佳可舉出羧酸酯基 (-COO-)。

【0360】 通式 (KB-1) 中的 Y¹ 及 Y² 分別獨立地表示拉電子基。

【0361】 拉電子基較佳為由下述式 (EW) 所示的部分結構。式 (EW)

中的 * 表示與 (KA-1) 直接鍵結的鍵結鍵、或與 (KB-1) 中的 X 直接鍵結的鍵結鍵。

【0362】 [化學式 68]

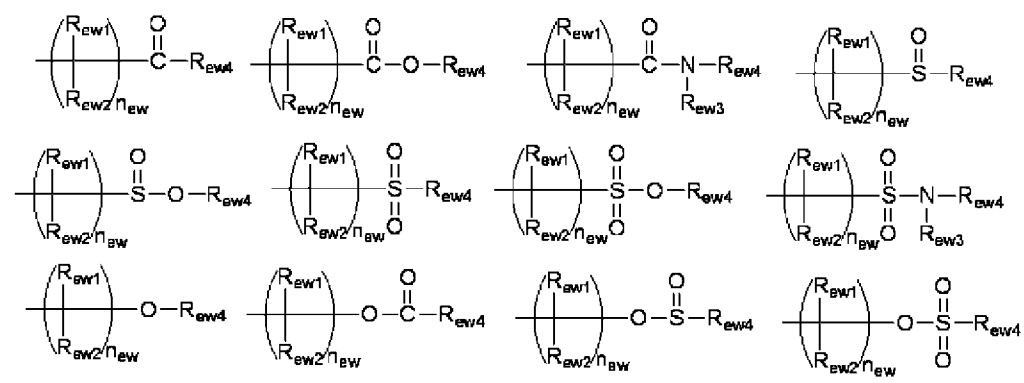


【0363】 式 (EW) 中，

n_{ew} 為由 $-C(R_{ew1})(R_{ew2})-$ 表示的連結基之重複數，表示 0 或 1 的整數。 n_{ew} 為 0 時表示單鍵，表示 Y_{ew1} 直接鍵合。

Y_{ew1} 可舉出鹵素原子、氰基、腈基、硝基、由後述的 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ 表示的鹵代（環）烷基、鹵代芳基、氧基、羰基、磺醯基、亞磺醯基及此等的組合，拉電子基例如可以為下述結構。此外，「鹵代（環）烷基」表示至少一部分已鹵化之烷基及環烷基。 R_{ew3} 、 R_{ew4} 分別獨立地表示任意的結構。 R_{ew3} 、 R_{ew4} 無論為何種結構，式 (EW) 所表示的部分結構皆具有拉電子性，較佳為烷基、環烷基、氟化烷基。

【0364】 [化學式 69]



【0365】 Y_{ew1} 為二價以上的基團時，剩餘的鍵結鍵係與任意的原子或取代基形成鍵者。

Y_{ew1} 較佳為鹵素原子、或由 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ 表示的鹵代（環）烷基或鹵

代芳基。

R_{ew1} 、 R_{ew2} 分別獨立地表示任意的取代基，例如，表示氫原子、烷基、環烷基或芳基。

R_{ew1} 、 R_{ew2} 及 Y_{ew1} 中的至少兩個可以相互鍵結而形成環。

【0366】 在此， R_{f1} 較佳為表示鹵素原子、全鹵代烷基、全鹵代環烷基或全鹵代芳基，更佳為表示氟原子、全氟烷基或全氟環烷基，進一步較佳為表示氟原子或三氟甲基。

R_{f2} 、 R_{f3} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或有機基， R_{f2} 與 R_{f3} 可以鍵結而形成環。作為有機基，例如表示烷基、環烷基、烷氧基等，此等可以被鹵素原子（較佳為氟原子）取代， R_{f2} 、 R_{f3} 更佳為（鹵代）烷基。 R_{f2} 表示與 R_{f1} 相同的基團、或更佳為與 R_{f3} 鍵結而形成環。

R_{f1} 與 R_{f3} 可以鍵結而形成環，作為所成的環，可舉出（鹵代）環烷基環、（鹵代）芳基環等。

作為 $R_{f1} \sim R_{f3}$ 中的（鹵代）烷基，例如可舉出前述 Z_{ka1} 中的烷基及其鹵化後結構。

作為 $R_{f1} \sim R_{f3}$ 中的、或 R_{f2} 與 R_{f3} 鍵結而形成的環中的（全）鹵代環烷基及（全）鹵代芳基，例如可舉出前述 Z_{ka1} 中的環烷基鹵化後的結構，更佳為由 $-C_{(n)}F_{(2n-2)}H$ 表示的氟化環烷基及由 $-C_{(n)}F_{(n-1)}$ 表示的全氟芳基。在此，碳數 n 並無特別限定，較佳為 5~13 者，更佳為 6。

【0367】 作為 R_{ew1} 、 R_{ew2} 及 Y_{ew1} 中的至少兩個可以相互鍵結而形成的環，較佳可舉出環烷基或雜環基，作為雜環基，較佳為內酯環基。作為內酯環，例如可舉出上述式（KA-1-1）~（KA-1-17）所表示的結構。

【0368】 此外，上述化合物（B）中，可以具有複數個通式（KA-1）所表示的部分結構、複數個通式（KB-1）所表示的部分結構、或通式（KA-1）

所表示的部分結構與通式 (KB-1) 所表示的部分結構兩者。

此外，通式 (KA-1) 所表示的部分結構的一部分或全部亦可以兼作作為通式 (KB-1) 中的 Y^1 或 Y^2 的拉電子基。例如，當通式 (KA-1) 中的 X 為羧酸酯基時，該羧酸酯基可作為拉電子基發揮功能，該拉電子基係作為通式 (KB-1) 中的 Y^1 或 Y^2 。

【0369】 作為含有極性轉換基的基團並無特別限定，可舉出含有極性轉換基的有機基。作為含有極性轉換基的有機基，例如，可舉出如下基團：烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合，且具有極性轉換基的基團。

烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合，分別與作為 $R_2 \sim R_4$ 的取代基的具體例中的、烷基；烯基；環烷基；芳基；鹵素原子；含有氧原子、硫原子、氮原子及矽原子等雜原子的基團；以及此等中的兩種以上之組合相同。

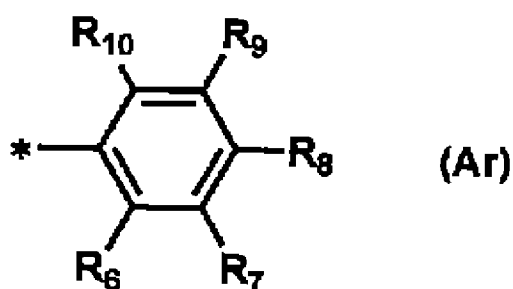
【0370】 作為含有極性轉換基的基團，例如，可舉出含有極性轉換基的烷基、含有極性轉換基的芳基等。

作為含有極性轉換基的烷基中的烷基，例如，可舉出與作為 $R_2 \sim R_4$ 的烷基相同者。

作為含有極性轉換基的芳基中的芳基，例如，可舉出與作為 R_1 及 R_5 的芳基相同者。

【0371】 上述通式 (1) 中， R_1 、 R_3 及 R_5 較佳為由下述通式 (Ar) 表示的基團。

【0372】 [化學式 70]



【0373】 通式 (Ar) 中， $R_6 \sim R_{10}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 $R_6 \sim R_{10}$ 中的至少一個為如下基團：含有極性基之基團；含有藉由酸的作用分解而極性增大的基團之基團；或含有藉由鹼顯影液的作用分解、且在鹼顯影液中的溶解度增大的基團之基團。 $*$ 表示與通式 (1) 中的苯環鍵結的鍵結鍵。

【0374】 作為 $R_6 \sim R_{10}$ 的取代基之具體例，與上述作為 $R_2 \sim R_4$ 的取代基之具體例相同。

$R_6 \sim R_{10}$ 中的至少一個為如下基團：含有極性基之基團；含有藉由酸的作用分解而極性增大的基團之基團；或含有藉由鹼顯影液的作用分解、且在鹼顯影液中的溶解度增大的基團之基團。

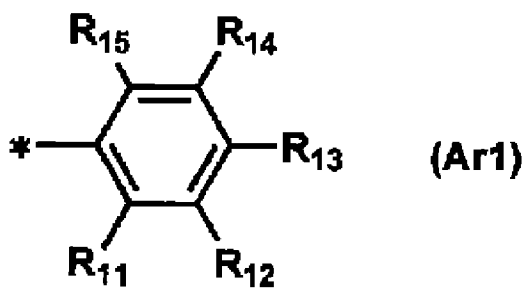
含有極性基之基團，與作為 $R_1 \sim R_5$ 中的至少一個的、含有極性基之基團相同。

含有藉由酸的作用分解而極性增大的基團之基團，與作為 $R_1 \sim R_5$ 中的至少一個的、含有藉由酸的作用分解而極性增大的基團之基團相同。

含有藉由鹼顯影液的作用分解、且在鹼顯影液中的溶解度增大的基團之基團，與作為 $R_1 \sim R_5$ 中的至少一個的、含有藉由鹼顯影液的作用分解、且在鹼顯影液中的溶解度增大的基團之基團相同。

【0375】 又，上述通式 (1) 中， R_1 、 R_3 及 R_5 較佳為由下述通式 (Ar1) 表示的基團。

【0376】 [化學式 71]



【0377】 通式 (Ar1) 中，

R₁₁～R₁₅ 分別獨立地表示氫原子或取代基，R₁₁～R₁₅ 中的至少一個表示下述取代基 Y。* 表示與通式 (1) 中的苯環鍵結的鍵結鍵。

取代基 Y：羥基、羧基、具有羰基鍵的基團、醯氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基羰氧基、芳氧基羰基、烷氧基羰基、胺基甲醯基、或亞胺基

【0378】 作為 R₁₁～R₁₅ 的取代基之具體例，與上述作為 R₂～R₄ 的取代基之具體例相同。

R₁₁～R₁₅ 中的至少一個表示上述取代基 Y。

【0379】 作為取代基 Y 之具有羰基鍵的基團之具體例，與上述作為具有極性基的基團的具有羰基鍵的基團之具體例相同。

作為取代基 Y 之醯氧基中的醯基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～8。

作為取代基 Y 之烷氧基羰氧基中的烷氧基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～8。

作為取代基 Y 之芳氧基羰氧基中的芳基的碳數較佳為 6～14，更佳為 6～10。

作為取代基 Y 之芳氧基羰基中的芳基的碳數較佳為 6～14，更佳為 6～10。

作為取代基 Y 之烷氧基羰基中的烷氧基的碳數較佳為 1～30，更佳為 1～8。

作為取代基之亞胺基，係從亞胺中除去一個氫原子後的基團。

【0380】 作為取代基 Y 之具有羰基鍵的基團、醯氧基、烷氧基羰氧基、芳氧基羰氧基、芳氧基羰基、烷氧基羰基及亞胺基，可以進一步具有取代基。

作為進一步具有的取代基，可舉出作為上述 R_1 及 R_5 可進一步具有的取代基之具體例如上所述之各基團。

【0381】 通式 (1) 的陰離子部中的 n 表示陰離子的個數。 n 表示 1 以上的整數。 n 的上限值並無特別限定，例如為 4。 n 較佳為 1。

【0382】 上述通式 (1) 中的 M^{n+} 表示陽離子。

通式 (1) 的陽離子部中的 n 表示陽離子的價數。 n 表示 1 以上的整數。 n 的上限值並無特別限定，例如為 4。

n 較佳為 1。

作為 M^{n+} 的陽離子，只要係一價以上的陽離子則並無特別限定，較佳為鎢陽離子，且較佳為上述式 (ZaI) 或式 (ZaII) 所表示的陽離子。

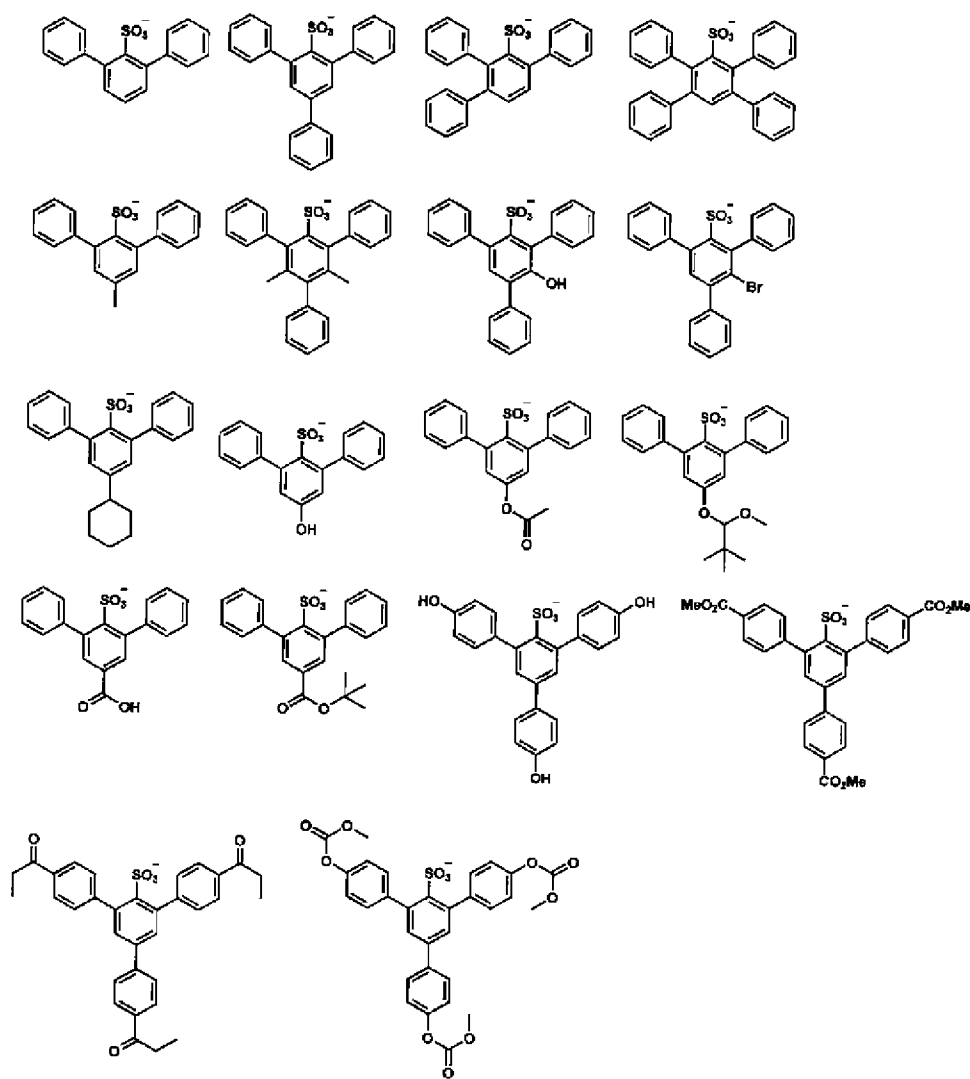
【0383】 作為式 (ZaI) 中的陽離子的較佳態樣，可舉出上述的、陽離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、陽離子 (ZaI-3b)、陽離子 (ZaI-4b)。

n 為 2 以上時的、二價以上的陽離子可以為具有複數個式 (ZaI) 所表示的結構之陽離子。作為此等陽離子，例如，可舉出具有式 (ZaI) 所表示的陽離子的 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的至少一個與式 (ZaI) 所表示的另一個陽離子的 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的至少一個藉由單鍵或連結基鍵結而成的結構之二價的陽離子等。

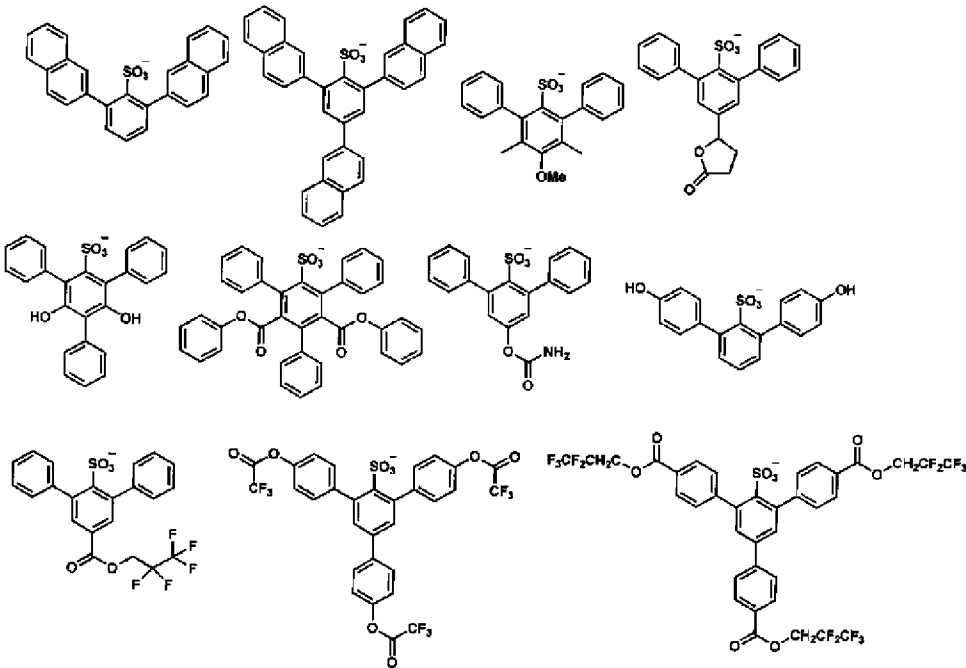
【0384】 作為通式 (1) 中的 M^{n+} (陽離子) 的較佳例，可舉出由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物中的、 M^+ 的有機陽離子之具體例。

【0385】 通式 (1) 中的陰離子部分的較佳例如下所示，但本發明並非限定於此。 Me 表示甲基。

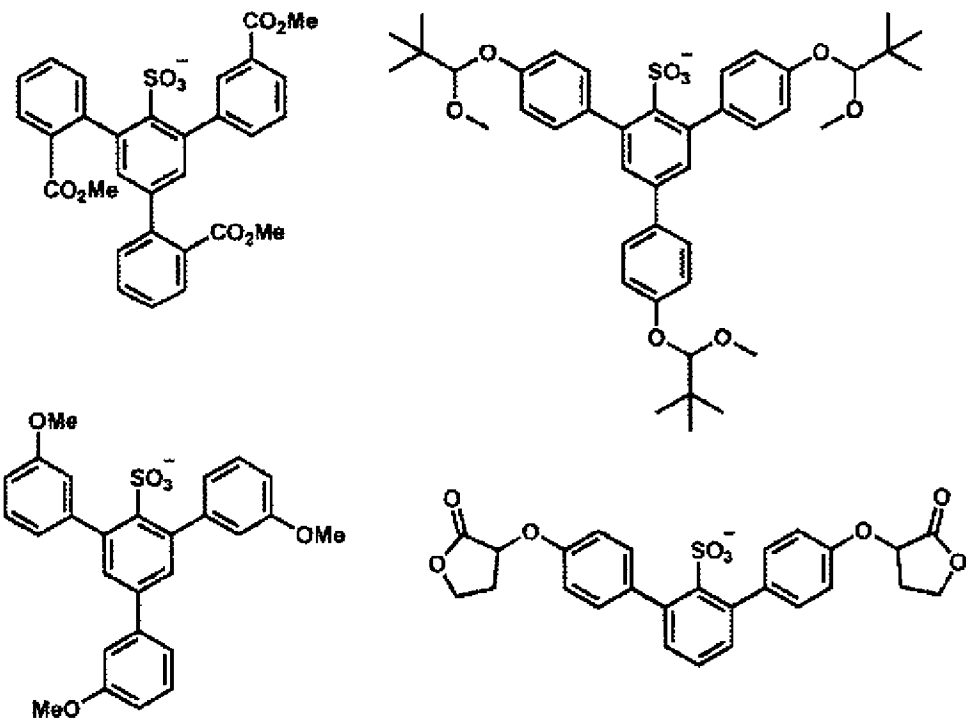
【0386】 [化學式 72]



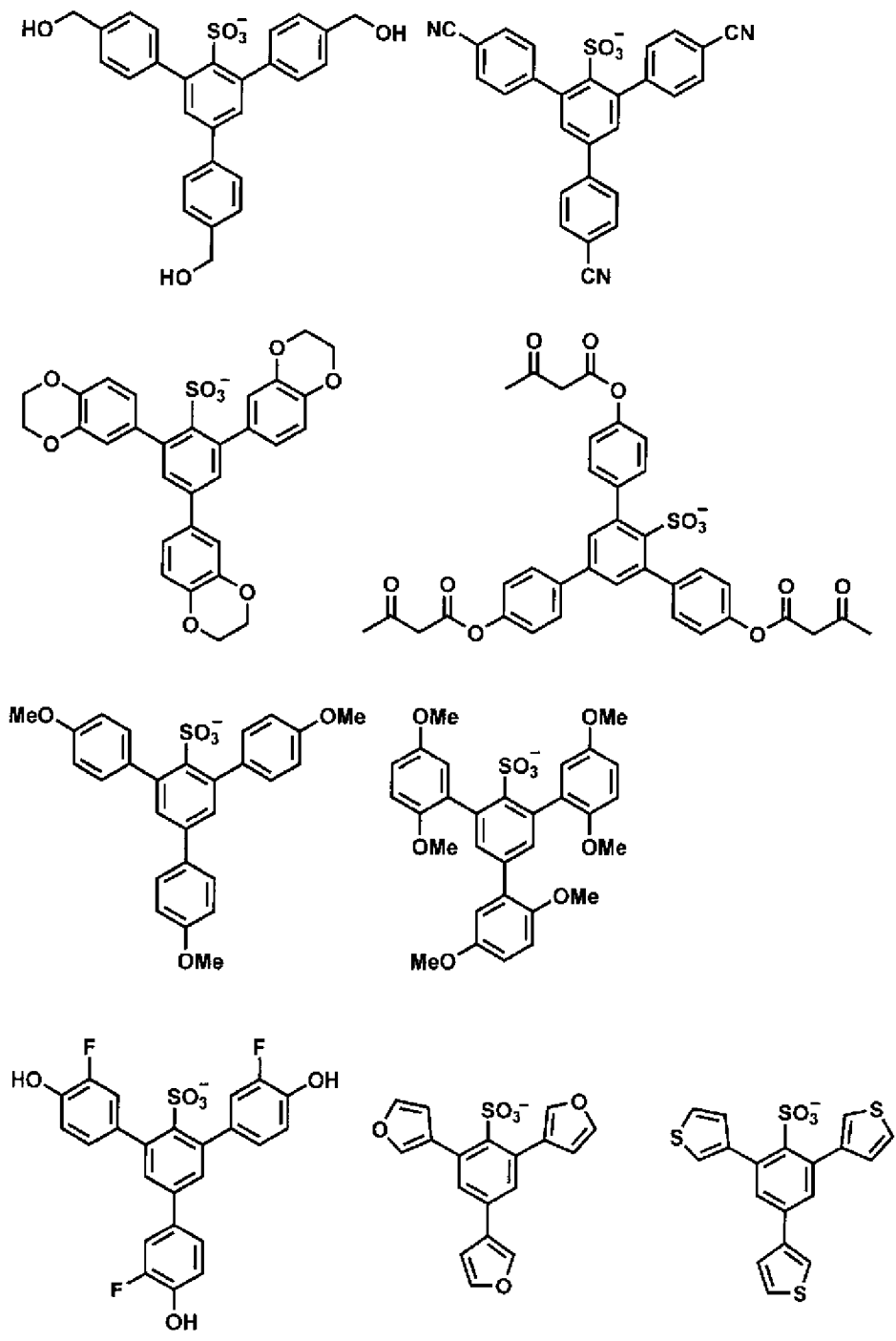
【0387】 [化學式 73]



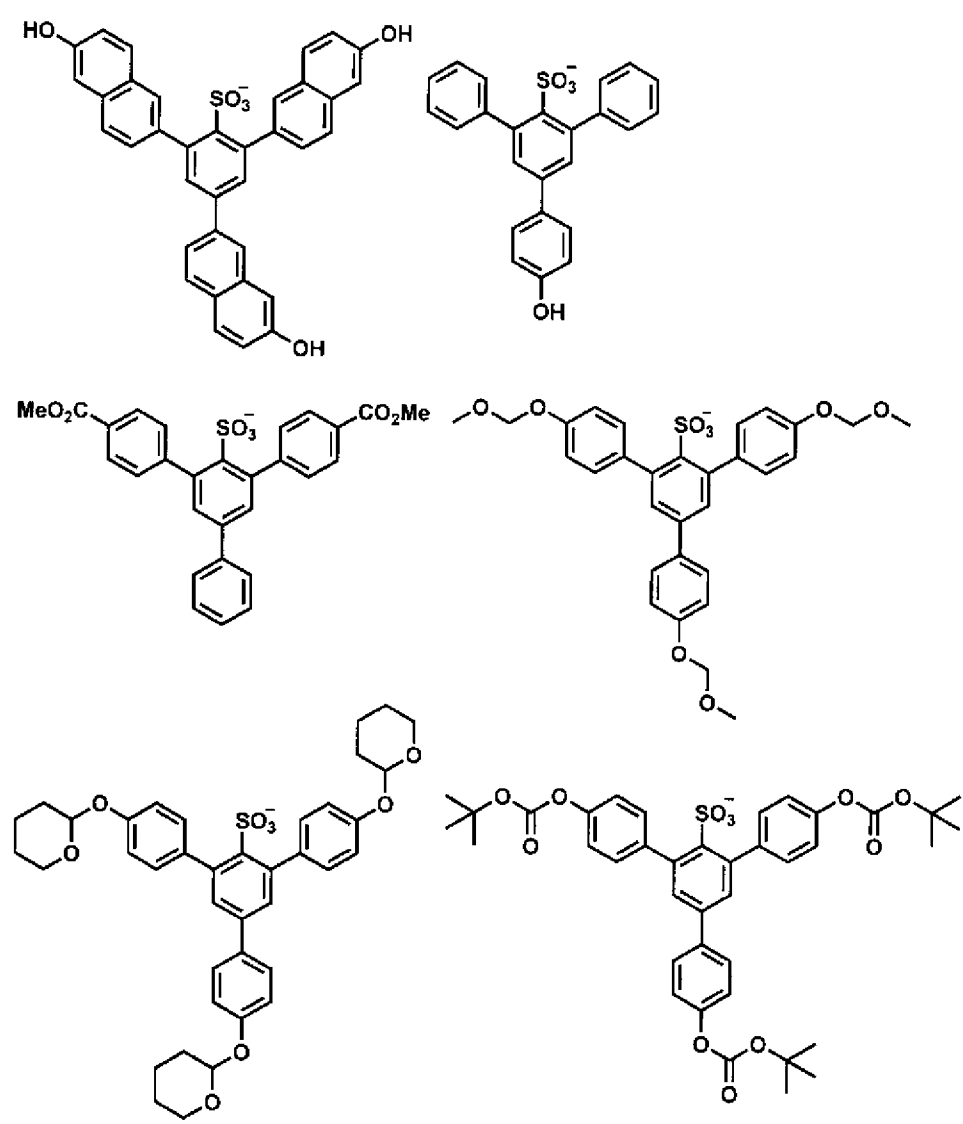
【0388】 [化學式 74]



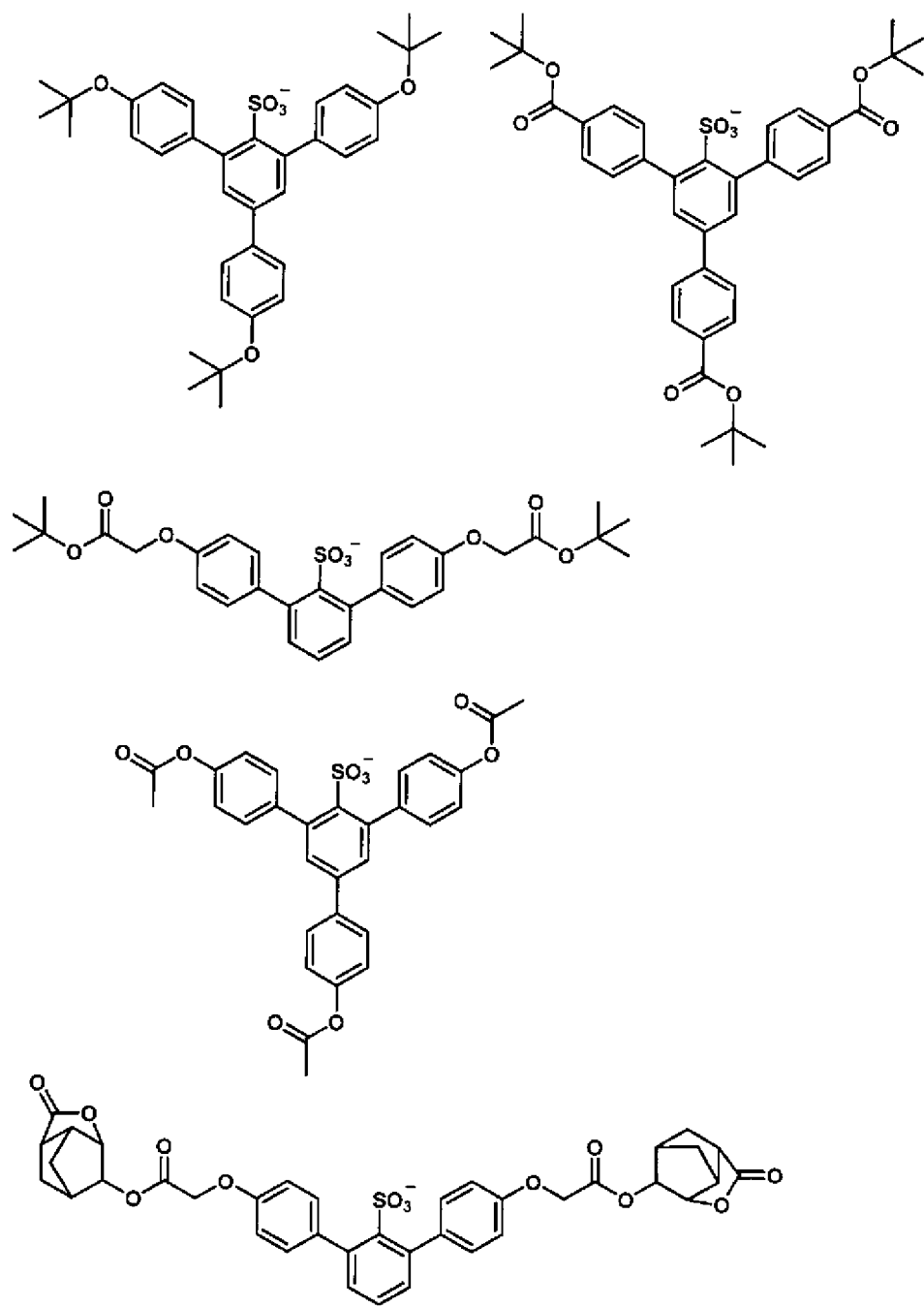
【0389】 [化學式 75]



【0390】 [化學式 76]



【0391】 [化學式 77]

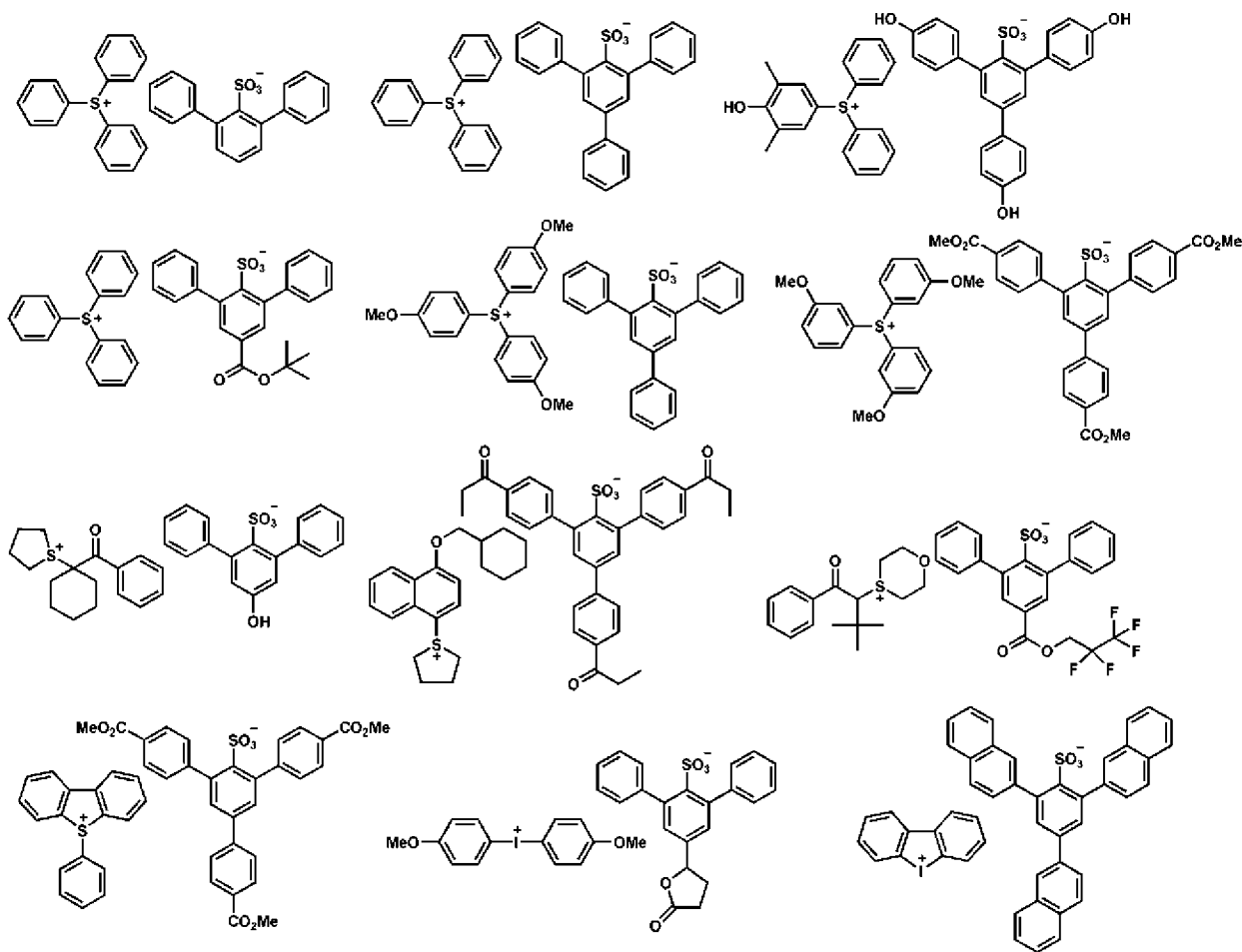


【0392】 上述化合物(B)所產成的酸之 pKa 較佳為-10 以上且 5 以下。

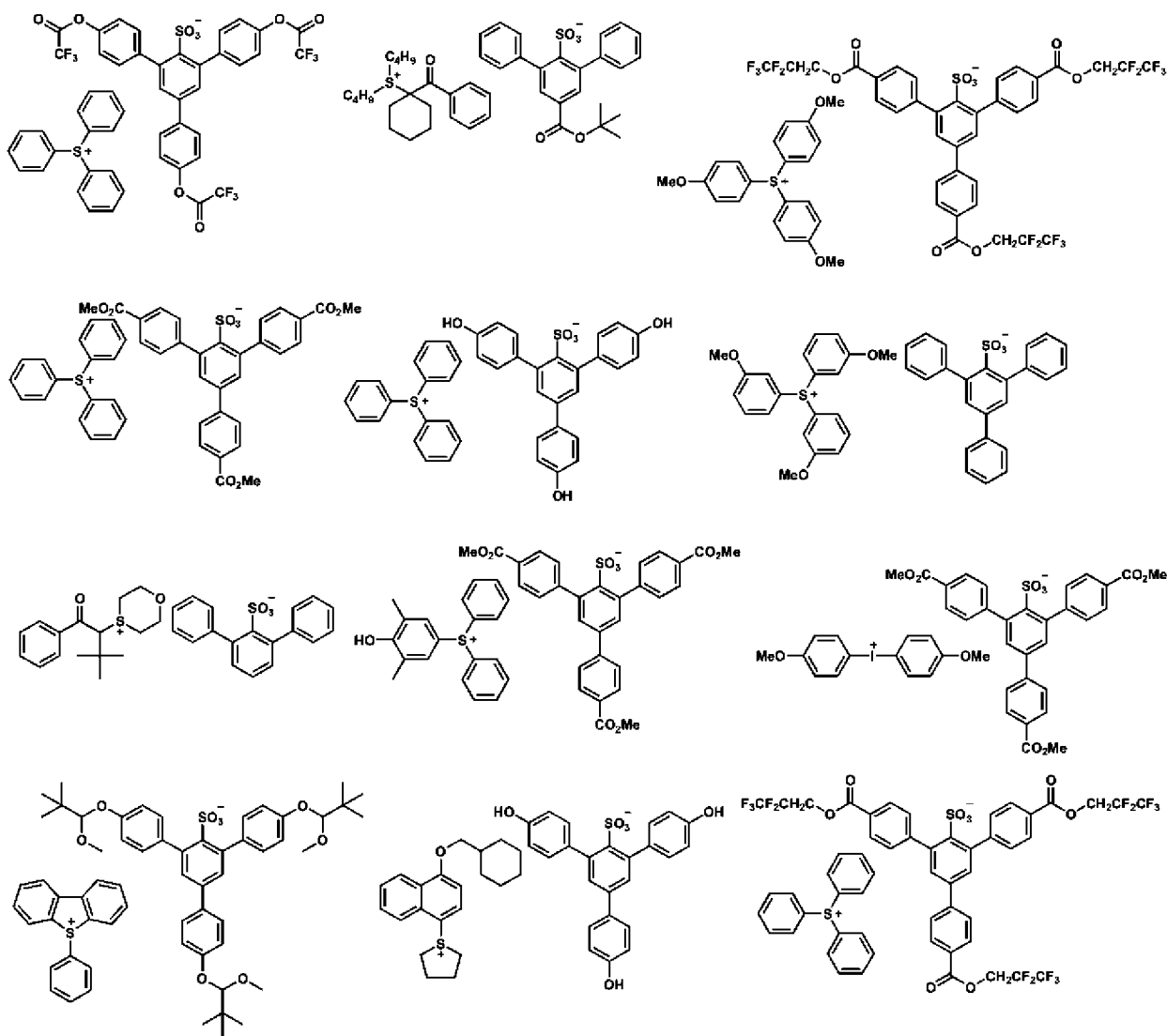
【0393】 光酸產生劑(B)的較佳例如下所示，但本發明並非限定於此。

Me 表示甲基。又，作為光酸產生劑(B)的較佳例，還可舉出將上述陰離子與上述陽離子組合而成之化合物。

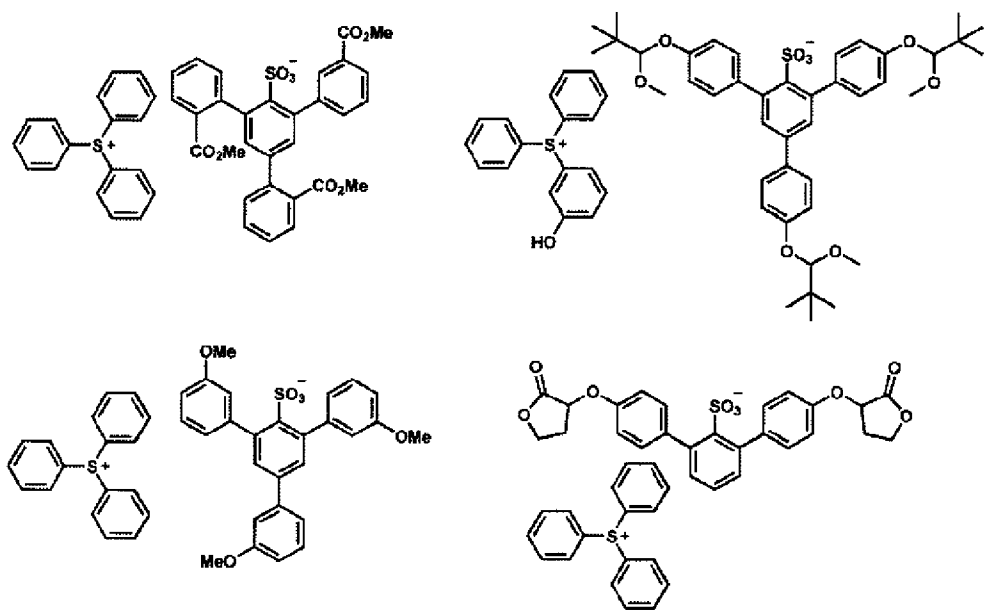
【0394】 [化學式 78]



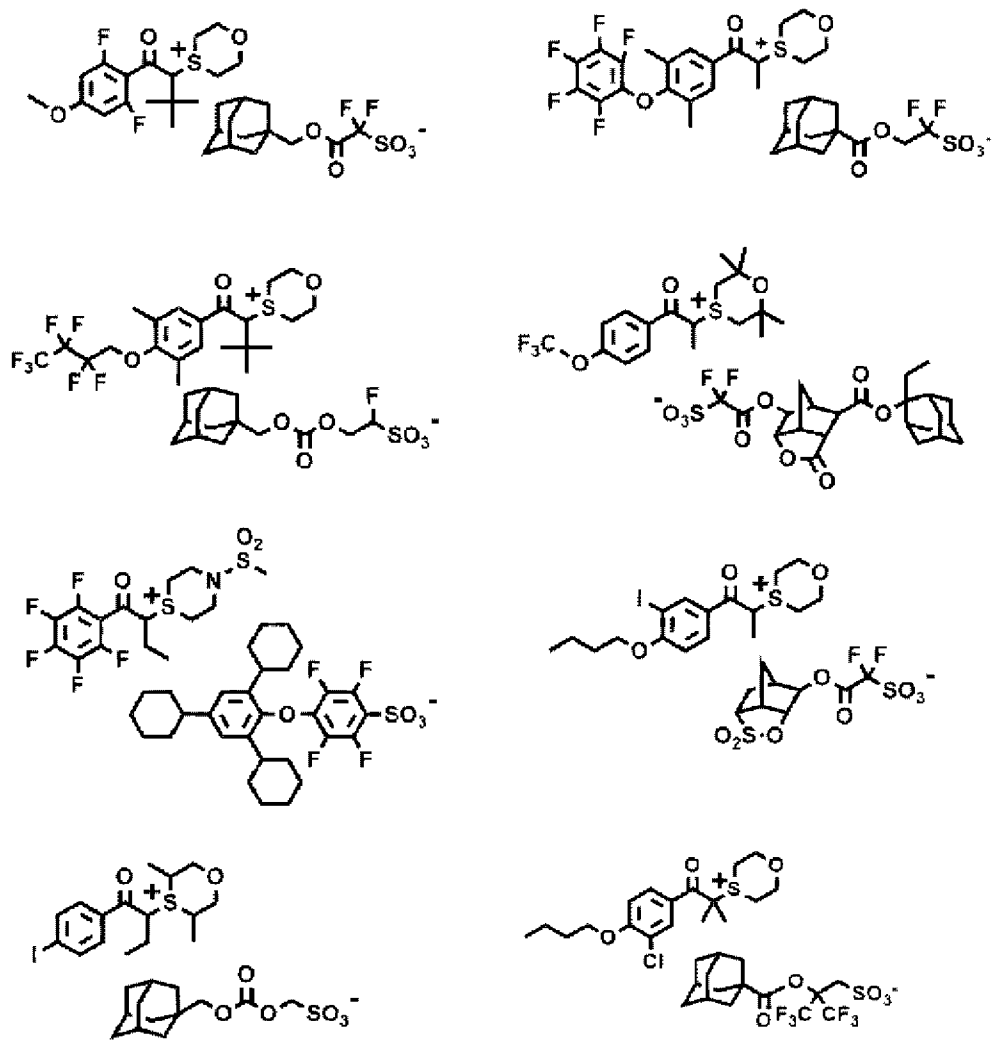
【0395】 [化學式 79]



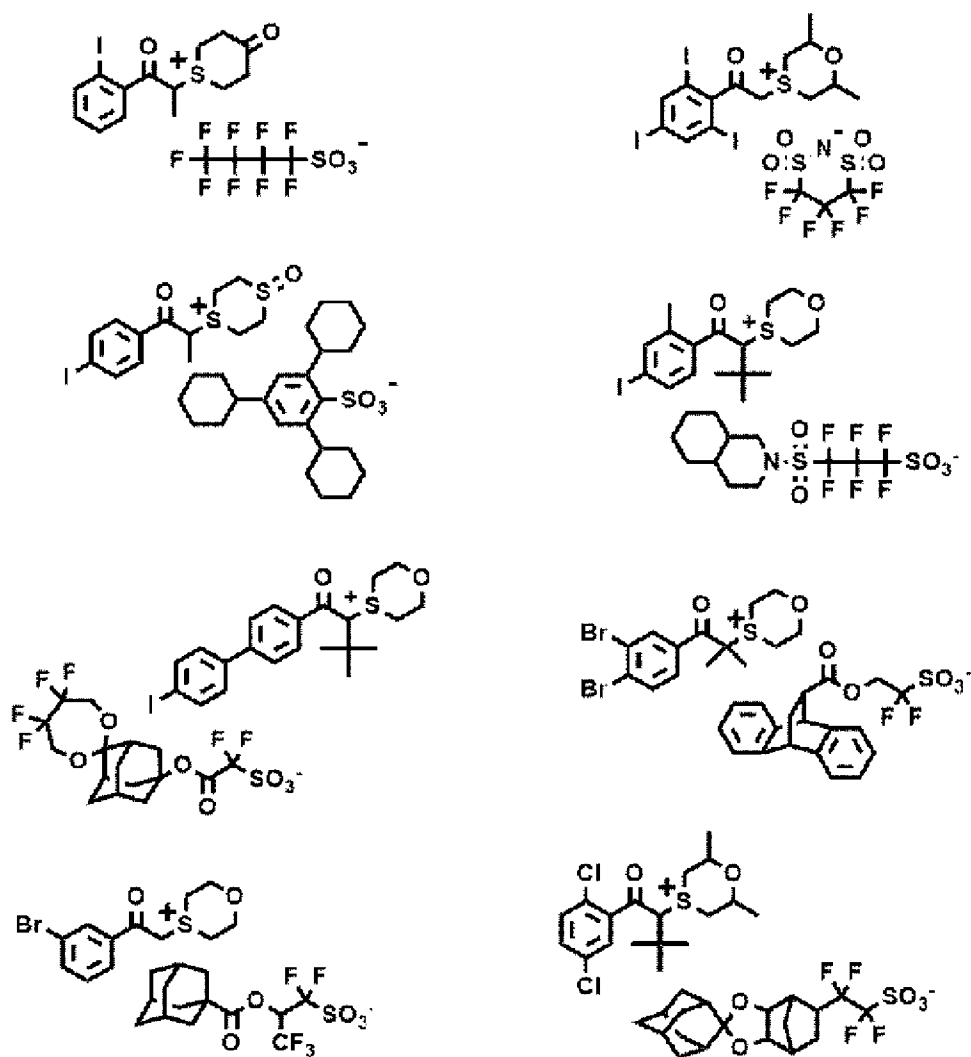
【0396】 [化學式 80]



【0397】 [化學式 81]



【0398】 [化學式 82]

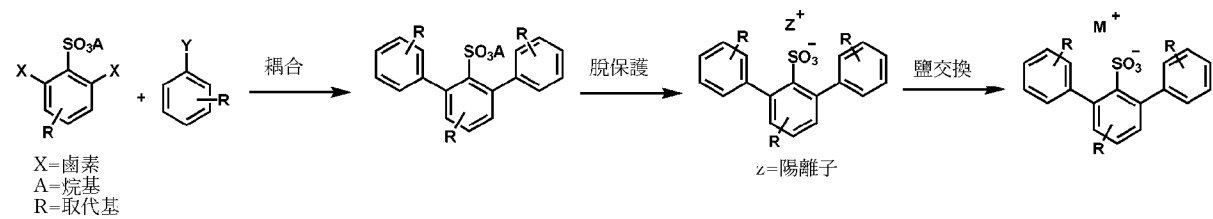


【0399】 化合物（B）例如可藉由使用耦合反應的方法來合成。

【0400】 耦合反應例如可應用鈴木耦合等。例如，藉由日本特開平6-184170 號公報等中記載的公知的陰離子交換方法或利用離子交換樹脂的轉換法，可將抗衡陽離子轉換為所期望的陽離子 M^+ 。

作為耦合反應，例如可舉出以下。

【0401】 [化學式 83]



【0402】 X 表示鹵素原子，A 表示烷基。R 表示取代基。

Y 表示藉由耦合反應形成化合物 XY 的基團。

【0403】 當本發明之組成物含有光酸產生劑 (B) 時，其含量並無特別限制，但從所形成的圖案之截面形狀進一步矩形化而言，相對於組成物的總固體成分，較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上。上述含量，相對於組成物的總固體成分，較佳為 50.0 質量%以下，更佳為 30.0 質量%以下，進一步較佳為 25.0 質量%以下。

光酸產生劑 (B) 可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0404】 <酸擴散控制劑 (C)>

本發明之組成物可以含有酸擴散控制劑。

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

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

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

作為鹼性化合物 (CA) 之具體例，例如，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0132]~[0136]中所記載者，作為藉由光化射線或放射線之照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物 (CE) 之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0137]~[0155]中所記載者及國際公開第 2020/066824

號之段落[0164]中所記載者，作為具有氮原子並且具有藉由酸的作用而脫離的基團的低分子化合物（CB）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0156]～[0163]中所記載者。

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

【0405】 除了上述之外，例如，可適當地使用美國專利申請公開 2016/0070167A1 號之段落 [0627] ～ [0664]、美國專利申請公開 2015/0004544A1 號之段落 [0095] ～ [0187]、美國專利申請公開 2016/0237190A1 號之段落 [0403] ～ [0423]、及美國專利申請公開 2016/0274458A1 號之段落[0259]～[0328]中所揭露之公知的化合物作為酸擴散控制劑。

【0406】 當本發明之組成物中包含酸擴散控制劑時，酸擴散控制劑的含量（若存在複數種，則為其總和），相對於組成物的總固體成分，較佳為 0.1～15.0 質量%，更佳為 1.0～15.0 質量%。

本發明之組成物中，酸擴散控制劑可以單獨使用一種，亦可以併用兩種以上。

【0407】 <疏水性樹脂（D）>

本發明之組成物，可以進一步含有與樹脂（A）相異的疏水性樹脂。

疏水性樹脂較佳為設計成偏向存在於光阻膜之表面，但與界面活性劑相異，其分子內並非一定要具有親水基，亦可以無助於極性物質及非極性物質的均勻混合。

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

【0408】 從對膜表層偏在化之觀點而言，疏水性樹脂較佳為具有氟原子、矽原子、及包含於樹脂的側鏈部分之 CH_3 部分結構中之任一種以上，更佳為具有兩種以上。上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

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

【0409】 當本發明之組成物含有疏水性樹脂時，疏水性樹脂的含量，相對於組成物的總固體成分，較佳為 0.01～20.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%。

【0410】 <界面活性劑（E）>

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

界面活性劑較佳為氟系及/或矽系界面活性劑。

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

【0411】 此等界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0412】 當本發明之組成物包含界面活性劑時，界面活性劑的含量，相對於組成物的總固體成分，較佳為 0.0001～2.0 質量%，更佳為 0.0005～1.0 質量%，進一步較佳為 0.1～1.0 質量%。

【0413】 <溶劑（F）>

本發明之組成物較佳為含有溶劑。

溶劑較佳為包含（M1）及（M2）中的至少一者，該（M1）為丙二醇單烷基醚羧酸酯，該（M2）為選自由丙二醇單烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、鏈狀酮、環狀酮、內酯及碳酸仲烷基酯所組成之群組中的

至少一者。此外，上述溶劑可以進一步包含成分（M1）及（M2）之外的成分。

【0414】 從提高光阻組成物的塗佈性和減少圖案的顯影缺陷數量的觀點而言，較佳為將上述溶劑及上述樹脂組合起來。由於上述樹脂的溶解性、沸點及粘度的平衡良好，上述溶劑能夠抑制光阻膜的膜厚不均及旋塗過程中產生析出物等。

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

【0415】 溶劑進一步含有成分（M1）及（M2）之外之成分時，成分（M1）及（M2）之外之成分的含量，相對於溶劑之總量，較佳為 5～30 質量%。

【0416】 本發明之組成物中的溶劑之含量，較佳為設定成使固體成分濃度成為 0.5～30 質量%，更佳為成為 1～20 質量%。如此，可進一步提高本發明之組成物的塗佈性。

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

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

所謂「總固體成分」，係指從本發明之組成物的全部組成中除去溶劑後的成分的總質量。又，所謂「固體成分」，如上所述，係指除去溶劑後的成分，例如，在 25℃ 下可以為固體，亦可以為液體。

【0417】 <交聯劑（G）>

本發明之組成物可以含有藉由酸的作用使樹脂交聯的化合物（以下，亦稱為交聯劑（G））。作為交聯劑（G），可適當使用公知的化合物。例如，可較佳使用美國專利申請公開 2016/0147154A1 號說明書之段落[0379]～

[0431]及美國專利申請公開 2016/0282720A1 號說明書之段落[0064]～[0141]中揭露的公知化合物作為交聯劑（G）。

交聯劑可以單獨使用一種，亦可以並用兩種以上。

本發明之組成物含有交聯劑時的交聯劑（G）的含量，相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 25 質量%，更佳為 0.1～10 質量%。

【0418】 <其他添加劑>

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

【0419】 上述「溶解抑制化合物」，係指藉由酸的作用分解而在有機系顯影液中的溶解度降低的、分子量 3000 以下的化合物。

【0420】 本說明書之組成物適合用作 EUV 曝光用感光性組成物。

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

【0421】 [感光化射線性或感放射線性膜、圖案形成方法]

使用上述本發明之組成物的正型圖案形成方法的順序並無特別限制，但較佳為包括以下的製程。

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

製程 2：對感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程

製程 3：使用鹼顯影液對曝光後的感光化射線性或感放射線性膜進行顯

影之製程

以下，將對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0422】（製程 1：感光化射線性或感放射線性膜形成製程）

製程 1 係藉由本發明之組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程。

【0423】 作為藉由感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之方法，例如，可舉出將感光化射線性或感放射線性樹脂組成物塗佈到基板上之方法。

此外，較佳為在塗佈之前視需要用過濾器過濾感光化射線性或感放射線性樹脂組成物。過濾器之孔徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0424】 感光化射線性或感放射線性樹脂組成物可藉由旋轉器或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈到諸如用於製造積體電路元件的基板（例如，矽、二氧化矽塗層）上。塗佈方法較佳為使用旋轉器的旋轉塗佈。使用旋轉器進行旋轉塗佈時的旋轉速度較佳為 $1000\sim 3000\text{rpm}$ 。

塗佈感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之後，可以將基板乾燥，形成感光化射線性或感放射線性樹脂膜。此外，視需要，可以在感光化射線性或感放射線性樹脂膜的下層形成各種基底膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0425】 作為乾燥方法，例如，可舉出藉由加熱進行乾燥之方法。加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備之裝置實施，亦可以使用熱板等實施。加熱溫度較佳為 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，進一步較佳為 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。加熱時間較佳為 $30\sim 1000$ 秒，更佳為 $60\sim 800$ 秒，進一步較佳

為 60～600 秒。

【0426】 感光化射線性或感放射線性樹脂膜（典型而言，光阻膜）之膜厚並無特別限制，但從可形成更高精度的微細圖案之觀點而言，較佳為 10～120nm。其中，在設為 EUV 曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。在設為 ArF 浸漬曝光之情況下，作為光阻膜之膜厚，更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0427】 此外，可以使用頂塗層組成物在光阻膜的上層形成頂塗層。

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

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

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

【0428】 （製程 2：曝光製程）

製程 2 係對感光化射線性或感放射線性膜進行曝光之製程。

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

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

X 射線、及電子束。

【0429】 較佳為在曝光後且進行顯影之前進行烘烤（加熱）。藉由烘烤可促進曝光部的反應，從而使感度及圖案形狀更加良好。

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

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

加熱可藉由通常的曝光機及/或顯影機所具備之裝置實施，亦可以使用熱板等進行。

該製程亦稱為曝光後烘烤。

【0430】 （製程 3：顯影製程）

製程 3 係使用鹼顯影液，對曝光後的感光化射線性或感放射線性膜進行顯影以形成正型圖案之製程。

【0431】 作為顯影方法，例如，可舉出將基板浸漬於填滿顯影液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、藉由表面張力使顯影液堆積在基板表面並靜置一定時間從而進行顯影之方法（覆液法（puddle method））、向基板表面噴霧顯影液之方法（噴塗法）、及在以一定速度旋轉的基板上使顯影液噴出噴嘴一邊以一定速度掃描一邊持續噴出顯影液之方法（動態分配法）。

又，在進行顯影的製程之後，亦可以實施一邊置換為其他溶劑一邊停止顯影之製程。

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

顯影液的溫度較佳為 0～50℃，更佳為 15～35℃。

【0432】 鹼顯影液，較佳為使用含有鹼之鹼水溶液。鹼水溶液之種類

並無特別限制，例如，可舉出包含以四甲基氫氧化銨為代表的四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺、或環狀胺等的鹼水溶液。其中，鹼顯影液較佳為以四甲基氫氧化銨（TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。可以向鹼顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼顯影液的鹼濃度通常較佳為 0.1～20 質量%。鹼顯影液的 pH 通常較佳為 10.0～15.0。

【0433】 （其他製程）

上述圖案形成方法較佳為在製程 3 之後包括用沖洗液清洗之製程。

【0434】 作為在用鹼顯影液顯影的製程之後的沖洗製程中所使用的沖洗液，例如，可舉出純水。此外，可以在純水中添加適量的界面活性劑。

亦可以在沖洗液中添加適量的界面活性劑。

【0435】 沖洗製程之方法並無特別限定，例如，可舉出向以一定速度旋轉的基板上持續噴出沖洗液之方法（旋轉塗佈法）、將基板浸漬於充滿沖洗液的槽中一定時間之方法（浸漬法）、及向基板表面噴霧沖洗液之方法（噴塗法）。

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

【0436】 又，可以將所形成之圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。亦即，可以將製程 3 中所形成之圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，而在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）之加工方法並無特別限定，但較佳為將製程 3 中所形成之圖案作為遮罩，藉由對基板（或下層膜及基板）進行乾式蝕刻，

以在基板上形成圖案之方法。乾式蝕刻較佳為氧電漿蝕刻。

【0437】 本發明之組成物及本說明書之圖案形成方法中所使用的各種材料（例如，溶劑、顯影液、沖洗液、抗反射膜形成用組成物、頂塗層形成用組成物等）較佳為不含有金屬等雜質。此等材料中所包含的雜質含量較佳為 1 質量 ppm（parts per million，百萬分之一）以下，更佳為 10 質量 ppb（parts per billion，十億分之一）以下，進一步較佳為 100 質量 ppt（parts per trillion，萬億分之一）以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。在此，作為金屬雜質，例如，可舉出 Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W 及 Zn。

【0438】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器進行過濾之方法。在國際公開第 2020/004306 號之段落[0321]中記載了使用過濾器進行過濾的細節。

【0439】 作為減少各種材料中所包含的金屬等雜質之方法，例如，可舉出選擇金屬含量少的原料作為構成各種材料的原料之方法、對構成各種材料的原料進行過濾器過濾之方法、及利用 TEFLON（註冊商標）在裝置內形成內襯等而在儘可能抑制污染的條件下進行蒸餾之方法等。

【0440】 除過濾器過濾之外，還可以利用吸附材料去除雜質，亦可以將過濾器過濾和吸附材料組合使用。作為吸附材料，可使用公知的吸附材料，例如，可使用矽膠及沸石等無機系吸附材料、以及活性碳等有機系吸附材料。為了減少上述各種材料中所包含的金屬等雜質，需要在製造製程中防止金屬雜質的混入。關於金屬雜質是否已從製造裝置中充分去除，可藉由測定用於清洗製造裝置的清洗液中所包含的金屬成分之含量來確認。使用後的清洗液中所包含的金屬成分的含量較佳為 100 質量 ppt 以下，更佳

為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。

【0441】 沖洗液等有機系處理液中，可以添加導電性化合物，以防止伴隨靜電帶電及隨後產生的靜電放電，藥液配管及各種部件（過濾器、O 型環、及管等）出現故障。導電性化合物並無特別限制，例如，可舉出甲醇。添加量並無特別限制，但從維持較佳顯影特性或沖洗特性之觀點而言，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。下限並無特別限制，較佳為 0.01 質量%以上。

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

【0442】 [電子器件之製造方法]

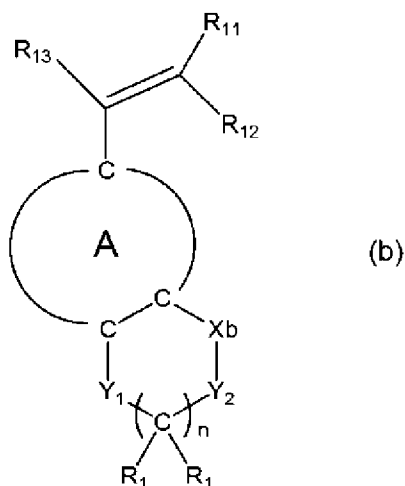
本說明書還涉及包含上述圖案形成方法的電子器件之製造方法、及藉由該製造方法製造的電子器件。

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

【0443】 [化合物]

本發明還涉及由下述通式（b）表示的化合物（以下，亦稱為化合物（b））。

【0444】 [化學式 84]



【0445】 通式 (b) 中， R_1 分別獨立地表示氫原子或取代基。 R_1 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。 R_1 可以相互鍵結而形成環。 A 表示芳香環基或芳香族雜環基。 Xb 表示伸烷基、伸烯基、伸炔基、羰基、磺醯基、或將此等組合而成的基團。 Xb 可以與 A 環鍵結而形成苯環。 Y_1 及 Y_2 分別獨立地表示氧原子或硫原子。 $R_{11} \sim R_{13}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中， R_{12} 可以與 A 環鍵結而形成環，該情況下之 R_{12} 表示單鍵或伸烷基。 n 表示 1~6 的整數。

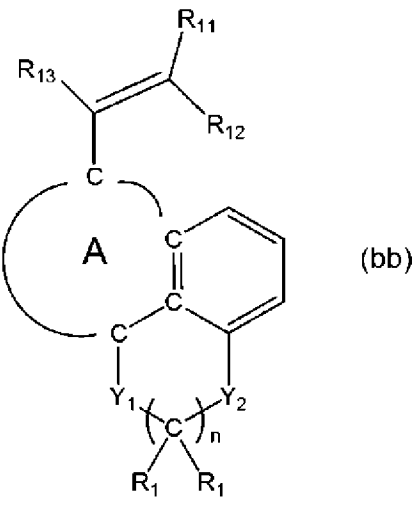
【0446】 通式 (b) 中的 R_1 、 A 、 Y_1 、 Y_2 、 $R_{11} \sim R_{13}$ 、及 n 與上述本發明之組成物中的、上述通式 (a) 中的 R_1 、 A 、 Y_1 、 Y_2 、 $R_{11} \sim R_{13}$ 、及 n 含義相同，較佳例亦相同。

【0447】 通式 (b) 中， Xb 表示伸烷基、伸烯基、伸炔基、羰基、磺醯基、或將此等組合而成的基團。

作為 Xb 所表示的伸烷基、伸烯基及伸炔基，可舉出上述通式 (a) 中的 X 所表示的伸烷基、伸烯基及伸炔基，較佳例亦相同。

【0448】 Xb 可以與 A 環鍵結而形成苯環。具體而言，由通式 (b) 表示的化合物係指為由下述通式 (bb) 表示的化合物的情況。

【0449】 [化學式 85]

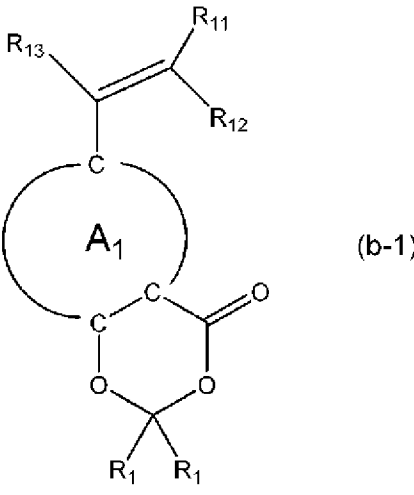


【0450】 通式 (bb) 中的 R₁、A、Y₁、Y₂、R₁₁~R₁₃、及 n 與通式 (b) 中的 R₁、A、Y₁、Y₂、R₁₁~R₁₃、及 n 含義相同。

【0451】 Xb 較佳為伸烷基或羰基，更佳為亞甲基、伸乙基或羰基，進一步較佳為羰基。

【0452】 由通式 (b) 表示的化合物較佳為由下述通式 (b-1) 表示的化合物。

【0453】 [化學式 86]



【0454】 通式 (b-1) 中，
R₁ 分別獨立地表示氫原子或取代基。R₁ 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。R₁ 可以相互鍵結而形成環。

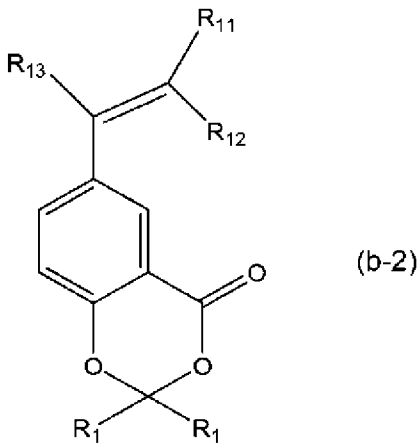
A₁ 表示苯環基。

R₁₁~R₁₃ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中，R₁₂ 可以與通式 (b-1) 中的苯環鍵結而形成環，此時的 R₁₂ 表示單鍵或伸烷基。

【0455】 通式 (b-1) 中的 R₁ 及 R₁₁~R₁₃ 與上述通式 (b) 中的 R₁ 及 R₁₁~R₁₃ 含義相同，較佳例亦相同。

【0456】 由通式 (b) 表示的化合物較佳為由下述通式 (b-2) 表示的化合物。

【0457】 [化學式 87]



【0458】 通式 (b-2) 中，

R₁ 分別獨立地表示氫原子或取代基。R₁ 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基。R₁ 可以相互鍵結而形成環。

R₁₁~R₁₃ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子。其中，R₁₂ 可以與通式 (b-2) 中的苯環鍵結而形成環，此時的 R₁₂ 表示單鍵或伸烷基。

【0459】 通式 (b-2) 中的 R₁ 及 R₁₁~R₁₃ 與上述通式 (b) 中的 R₁ 及 R₁₁~R₁₃ 含義相同，較佳例亦相同。

【0460】 作為由通式 (b) 表示的化合物的具體例，可舉出在上述樹脂 (A) 中的重複單元 (a) 的原料單體之具體例中、X 為單鍵以外的單體。

【0461】 作為化合物 (b) 的合成方法並無特別限定，例如，可利用實

施例中記載的方法合成。

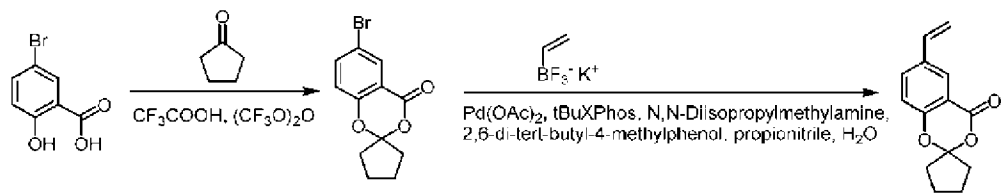
化合物 (b) 可較佳用作上述樹脂 (A) 中的重複單元 (a) 的原料單體，但此時，化合物 (b) 可設為在不妨礙本發明之效果的範圍內包含化合物 (b) 的分解物者。

[實施例]

【0462】 以下基於實施例對本發明進行更詳細的說明。以下的實施例中所示的材料、使用量、比率、處理內容及處理步驟等，只要不脫離本發明之主旨，可以適當變更。因此，本發明之範圍不應被如下所示之實施例限定性地解釋。

【0463】 <合成例 1：單體 (a-1) 的合成>

【0464】 [化學式 88]



【0465】 (中間體 (a-1-1) 的合成)

準備 5-溴-羥基苯甲酸-乙基苯甲酸(43.0g, 183mmol)、三氟乙酸 80ml，冷卻至 0℃。於 0℃ 下滴加三氟乙酸酐(89.6g, 427mmol)、環戊酮(30.75g，366mmol) 的混合液，升溫至室溫(25℃) 後，攪拌 6 小時。將反應混合物滴加至碳酸氫鈉水溶液中進行中和，用乙酸乙酯萃取反應產物，用純水清洗後，減壓蒸餾除去溶媒。將殘渣用矽膠柱色譜法(溶析液：乙酸乙酯/正己烷=3/97 (體積比)) 純化，得到了中間體 (a-1-1) (17.0g，60.0mmol)。

【0466】 (單體 (a-1) 的合成)

將中間體 a-1-1 (17.0g，60.0mmol)、乙基三氟硼酸鉀(9.66g，69.9mmol)、N,N-二異丙基甲胺(15.5g，120mmol)、2,6-二-第三丁基-4-甲

基苯酚（170mg，0.771mmol）、丙腈 68ml 與純水 3.2ml 混合，並以氮氣取代。氮氣取代後，加入乙酸鉍(II)(202mg,0.901mmol)及 tBuXPhos(765mg，1.80mmol)，加熱至 85℃，並在氮氣氣氛下攪拌 4 小時。反應結束後，加入正己烷 100mL 及蒸餾水 100mL，進行分液操作。減壓蒸餾除去有機層的溶媒。將殘渣用矽膠柱色譜法（溶析液：乙酸乙酯/正己烷=3/97）純化，得到了單體（a-1）（13g，56.4mmol）。

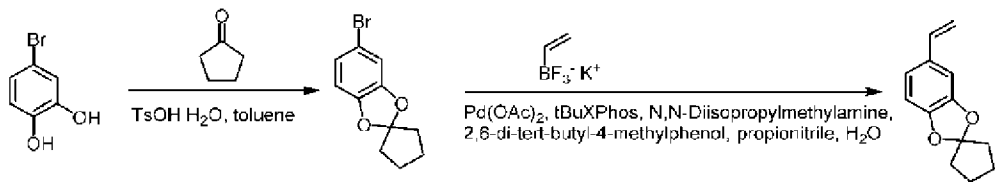
【0467】 利用 ESI-MS 及 ¹H-NMR 進行化合物鑑定。

MS-ESI（正）m/z=229.3[M]⁺

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 6.88 (d, J = 1.7Hz, 1H), 6.78 (dd, J = 8.0, 1.7Hz, 1H), 6.66 (d, J = 8.0Hz, 1H), 6.61 (dd, J = 10.8, 17.5Hz, 1H), 5.54 (dd, J = 0.60, 17.5Hz, 1H), 5.54 (dd, J = 0.60, 10.8Hz, 1H), 2.09 (m, 4H), 1.83 (m, 4H)。

【0468】 <合成例 2：單體（a-2）的合成>

【0469】 [化學式 89]



【0470】 （中間體（a-2-1）的合成）

準備 5-溴苯-1,2-二醇（25.0g，132mmol）、環戊酮（12.26g，146mmol）、對甲苯磺酸一水合物（827mg，4.35mmol）、甲苯（125ml），在加熱回流下，使用 Dean-Stark 裝置進行 8 小時脫水反應。用乙酸乙酯萃取反應產物，用純水清洗後，減壓蒸餾除去溶媒。將殘渣用矽膠柱色譜法（溶析液：乙酸乙酯/正己烷=3/97）純化，得到了中間體（a-2-1）（25.0g，98.0mmol）。

【0471】 （單體（a-2）的合成）

將中間體 a-2-1 (17.0g, 60.0mmol)、乙烯基三氟硼酸鉀 (15.8g, 114mmol)、N,N-二異丙基甲胺 (12.6g, 120mmol)、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚 (250mg, 1.13mmol)、丙腈 100ml 與純水 5.3ml 混合，並以氮氣取代。氮氣取代後，加入乙酸鉀 (II) (220mg, 0.980mmol) 及 tBuXPhos (832mg, 1.92mmol)，加熱至 85°C，並在氮氣氣氛下攪拌 4 小時。反應結束後，加入正己烷 150mL 及蒸餾水 150mL，進行分液操作。減壓蒸餾除去有機層的溶媒。將殘渣用矽膠柱色譜法 (溶析液：乙酸乙酯/正己烷=3/97) 純化，得到了單體 (a-2) (17.5g, 86.5mmol)。

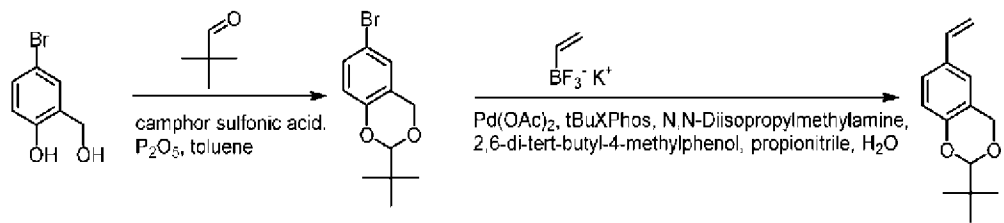
【0472】 利用 ESI-MS 及 ¹H-NMR 進行化合物鑑定。

MS-ESI (正) m/z=201.2[M]⁺

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.98 (d, J = 2.2Hz, 1H), 7.59 (dd, J = 8.5, 2.2Hz, 1H), 6.95 (d, J = 8.5Hz, 1H), 6.67 (dd, J = 10.9, 17.6Hz, 1H), 5.72 (dd, J = 17.6Hz, 1H), 5.27 (dd, J = 10.9Hz, 1H), 2.15 (m, 4H), 1.84 (m, 4H)。

【0473】 <合成例 3：單體 (a-3) 的合成>

【0474】 [化學式 90]



【0475】 (中間體 (a-3-1) 的合成)

準備 4-溴-2-(羥甲基)苯酚 (44.0g, 217mmol)、新戊醛 (28.0g, 325mmol)、10-樟腦磺酸 (503mg, 2.17mmol)、甲苯 (220ml)，在 60°C 下攪拌 3 小時。用乙酸乙酯萃取反應產物，用純水清洗後，減壓蒸餾除去溶媒。得到了中間體 (a-3-1) (45.2g, 176mmol)。所得的中間體不經純化用於下一反應。

【0476】 (單體 (a-3) 的合成)

將中間體 a-3-1 (25.0g, 92.2mmol)、乙烯基三氟硼酸鉀 (14.82g, 107mmol)、N,N-二異丙基甲胺 (11.9g, 91.8mmol)、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚 (250mg, 1.13mmol)、丙腈 94.1ml 與純水 4.9ml 混合，並以氮氣取代。氮氣取代後，加入乙酸鈣(II)(414mg, 1.84mmol)及 tBuXPhos (1.57g, 3.61mmol)，加熱至 85℃，並在氮氣氣氛下攪拌 4 小時。反應後，得到了 93.0mmol)。

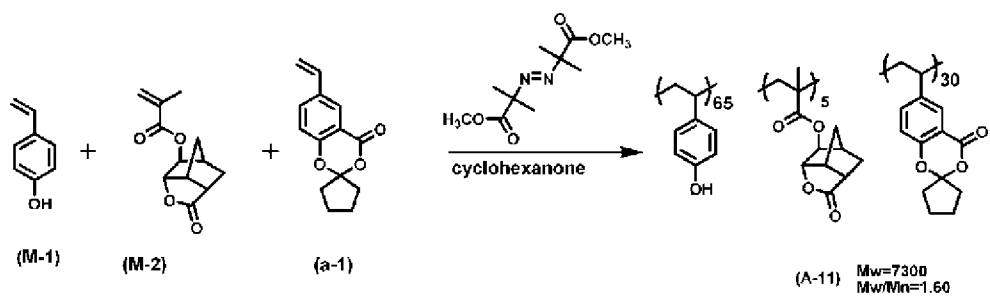
【0477】 利用 ESI-MS 及 ¹H-NMR 進行化合物鑑定。

MS-ESI (正) m/z=217.3[M]⁺

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz): 7.21 (dd, J = 1.8, 8.5Hz, 1H), 7.00 (dd, J = 1.8Hz, 1H), 6.81 (d, J = 8.5Hz, 1H), 6.61 (dd, J = 10.9, 17.6Hz, 1H), 5.58 (dd, J = 0.84, 17.6Hz, 1H), 5.11 (dd, J = 0.84, 10.9Hz, 1H), 4.89 (m, 2H), 4.61 (2, 1H), 1.04 (s, 9H)。

【0478】 <合成例 4：樹脂 (A-11) 的合成>

【0479】 [化學式 91]



【0480】 使用 (M-1)、(M-2)、(a-1) 作為單體，以 (M-1) : (M-2) : (a-1) = 65/5/30 的莫耳比混合各單體，加入環己酮，使單體濃度成為 30 質量%的溶液，添加引發劑二甲基 2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙酸酯) 8mol%，製備了單體溶液。在氮氣氣氛下，將上述單體溶液之 0.1 質量倍的環己酮加熱至 85℃，滴加單體溶液 2 小時後，進一步使其在 85℃ 下反應 2 小時。將所得的樹脂溶液滴加到乙酸乙酯:正庚烷=1:9 (質量比) 的混合溶媒中，使樹脂

沉澱、過濾，回收後於真空乾燥，得到了樹脂（A-11），收率為 66%。

【0481】 [感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之各種成分]

<樹脂（A）>

所使用的樹脂（A）（樹脂 A-1～A-48）的結構如下所示。

關於樹脂 A-1～A-10、A-12～A-48，利用與上述相同的方法合成而得者。表 1 中示出各重複單元的種類及含量（含量比（莫耳%））、重量平均分子量（Mw）、分散度（Mw/Mn）。

表 1 中，與重複單元 2 所示之重複單元（a）對應的重複單元（a-1）～（a-36）分別為源自後述之原料單體（a-1）～（a-36）的重複單元。

樹脂 A-1～A-46 的重量平均分子量（Mw）及分散度（Mw/Mn）藉由 GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定（係聚苯乙烯換算量）。又，各重複單元之比率藉由 ¹³C-NMR（nuclear magnetic resonance，核磁共振）測定。

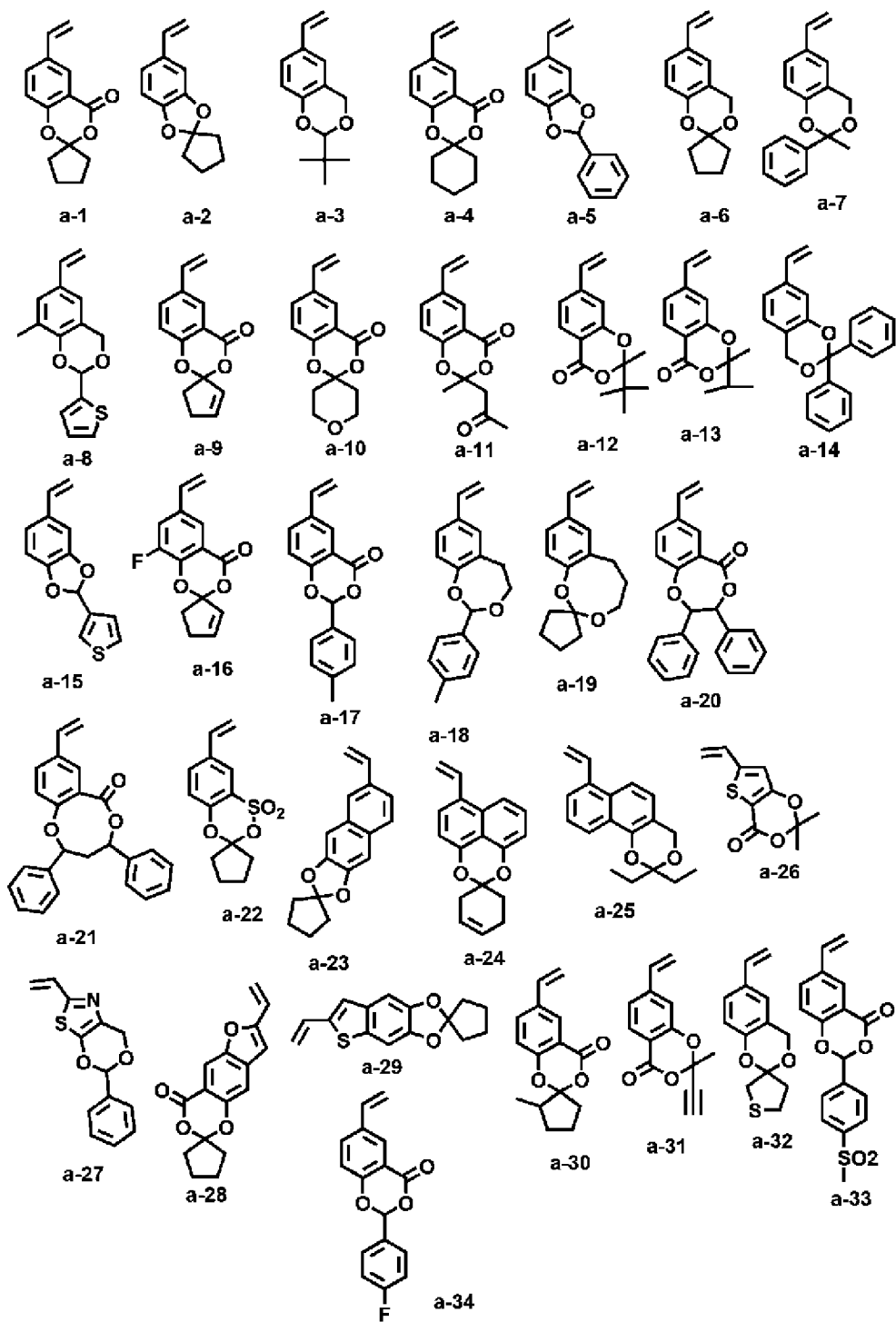
【0482】 [表 1]

樹脂	重複 單元 1	重複 單元 2	重複 單元 3	重複 單元 4	組成比(莫耳比)				重量平均 分子量	分散度
					重複 單元 1	重複 單元 2	重複 單元 3	重複 單元 4		
A-1	b-4	a-1			62	38			6890	1.62
A-2	b-2	a-2			66	34			6830	1.55
A-3	b-3	a-3			70	30			7650	1.63
A-4	b-4	a-4	c-2	d-1	58	30	7	5	11100	1.85
A-5	b-5	a-5			61	39			8820	1.66
A-6	b-6	a-6			60	40			5820	1.59
A-7	b-7	a-7		d-13	58	30		12	10960	1.61
A-8	b-8	a-8	c-6		45	29	26		7600	1.57
A-9	b-9	a-9		d-6	62	30		8	9900	1.69
A-10	b-10	a-10			58	42			8800	1.69
A-11	b-1	a-1	c-1		65	30	5		7300	1.60
A-12	b-11	a-12	c-5	d-9	40	35	11	14	9730	1.72
A-13	b-12	a-13			70	30			6410	1.55
A-14	b-10	a-14	c-7	d-13	35	40	14	11	7020	1.58
A-15	b-2	a-15			71	29			6520	1.49
A-16	b-2	a-16		d-4	70	27		3	6880	1.52
A-17	b-1	a-17	c-4		65	28	7		7360	1.55
A-18	b-11	a-18			59	41			7200	1.64
A-19	b-10	a-19	c-1		68	29	3		6370	1.65
A-20	b-11	a-20		d-3	52	39		9	9100	1.66
A-21	b-7	a-21		d-2	70	25		5	6620	1.58
A-22	b-6	a-22	c-1		55	40	5		8120	1.63
A-23	b-7	a-23		d-5	58	35		7	9600	1.64
A-24	b-10	a-24	c-8		63	30	7		6630	1.68
A-25	b-9	a-25			63	37			7020	1.63
A-26	b-12	a-26			59	41			5890	1.55
A-27	b-11	a-27	c-2	d-8	59	25	8	8	8850	1.62
A-28	b-6	a-28			59	41			6520	1.62
A-29	b-3	a-29			67	33			7310	1.68
A-30	b-7	a-30			63	37			6150	1.62
A-31	b-5	a-31		d-15	65	30		5	9680	1.65
A-32	b-10	a-32			59	41			7770	1.58
A-33	b-1	a-33		d-12	60	36		4	8860	1.72
A-34	b-10	a-34	c-8		58	30	12		6520	1.57
A-35	b-1	a-1			66	34			6630	1.60
A-36	b-3	a-13			62	38			6650	1.58
A-37	b-4	a-2	c-3		60	30	10		7820	1.62
A-38	b-11	a-4			62	38			6490	1.55
A-39	b-1	a-5		d-7	55	35		10	13200	1.69
A-40	b-8	a-11			65	35			6130	1.65
A-41	b-1	a-20	c-7		65	25	10		7960	1.58
A-42	b-2	a-3			71	29			6830	1.66
A-43	b-4	a-29	c-9		60	30	10		7020	1.50
A-44	b-9	a-8			68	32			7110	1.54
A-45	b-1	a-6			64	36			6280	1.63
A-46	b-6	a-1		d-16	55	33		12	9880	1.65
A-47	b-1	a-35			78	22			7560	1.68
A-48	b-4	a-36			79	21			7780	1.61

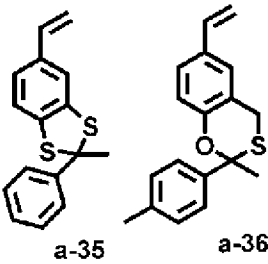
【0483】 表 1 中所示的各重複單元的結構式如下所示。關於重複單元 2 中所示的相當於重複單元 (a) 之重複單元，作為對應的原料單體的結構式

而示出。

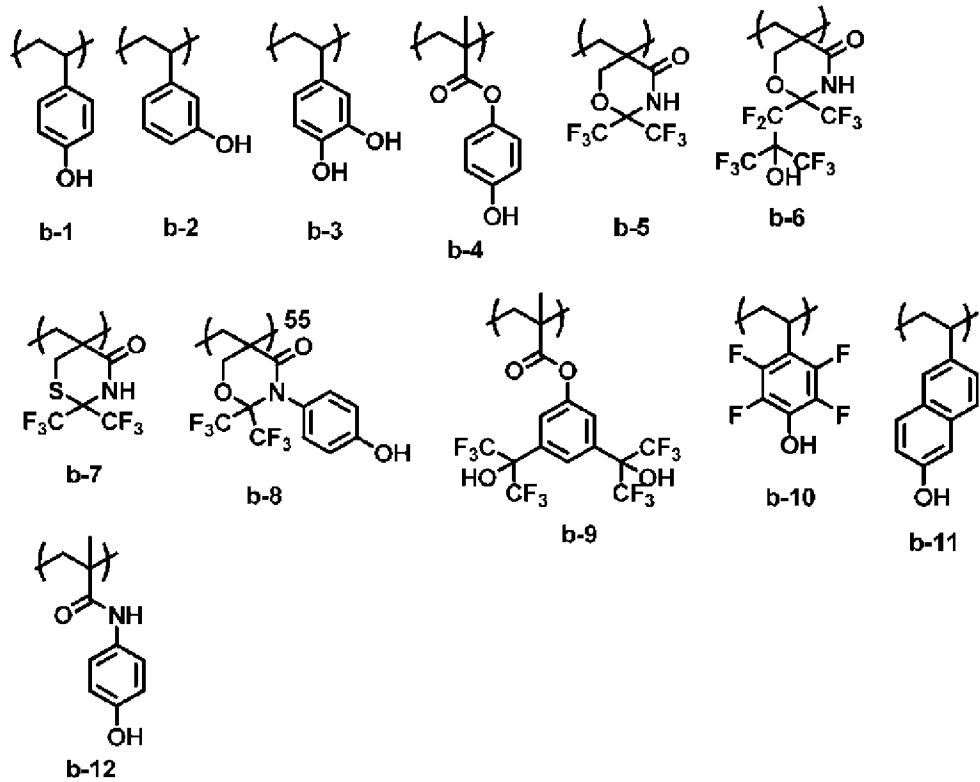
【0484】 [化學式 92]



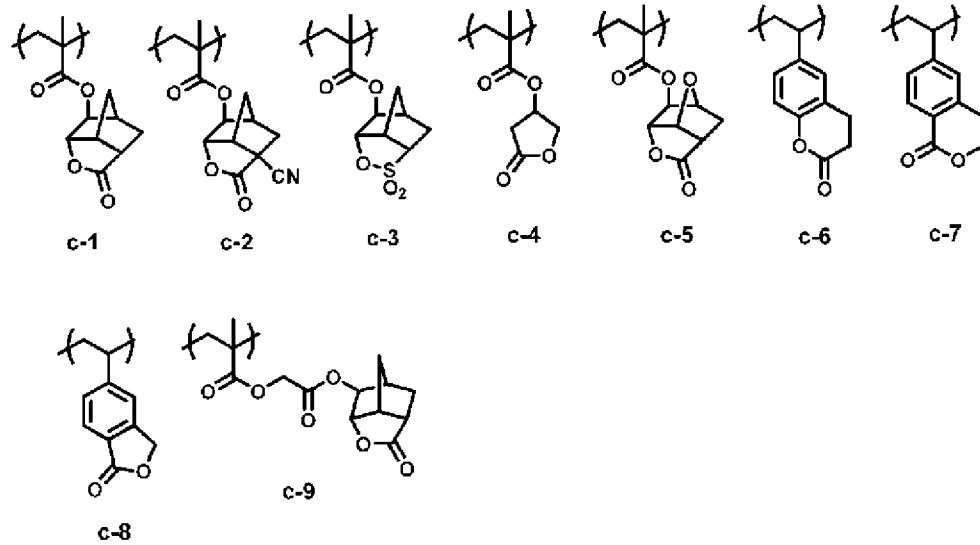
【0485】 [化學式 93]



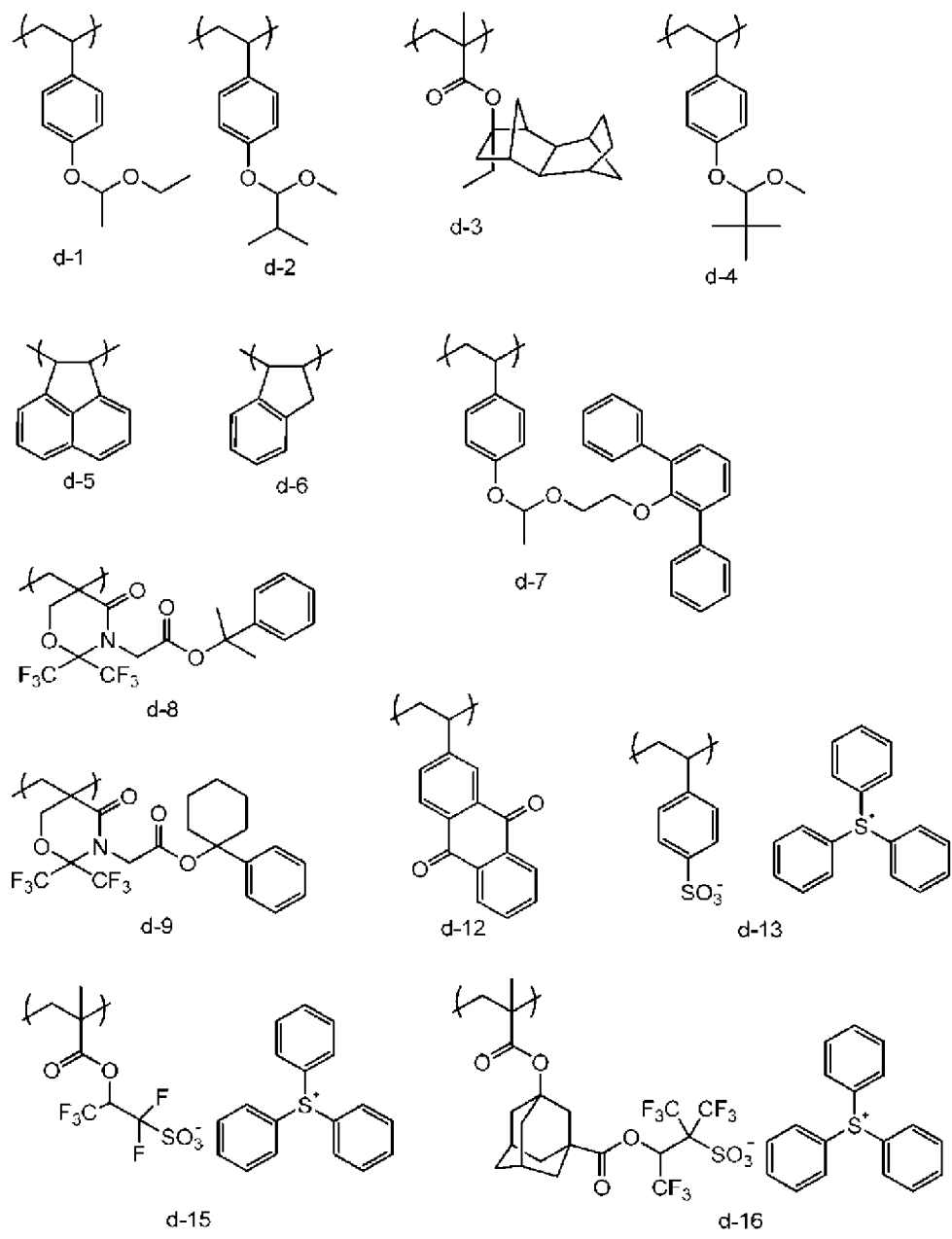
【0486】 [化學式 94]



【0487】 [化學式 95]



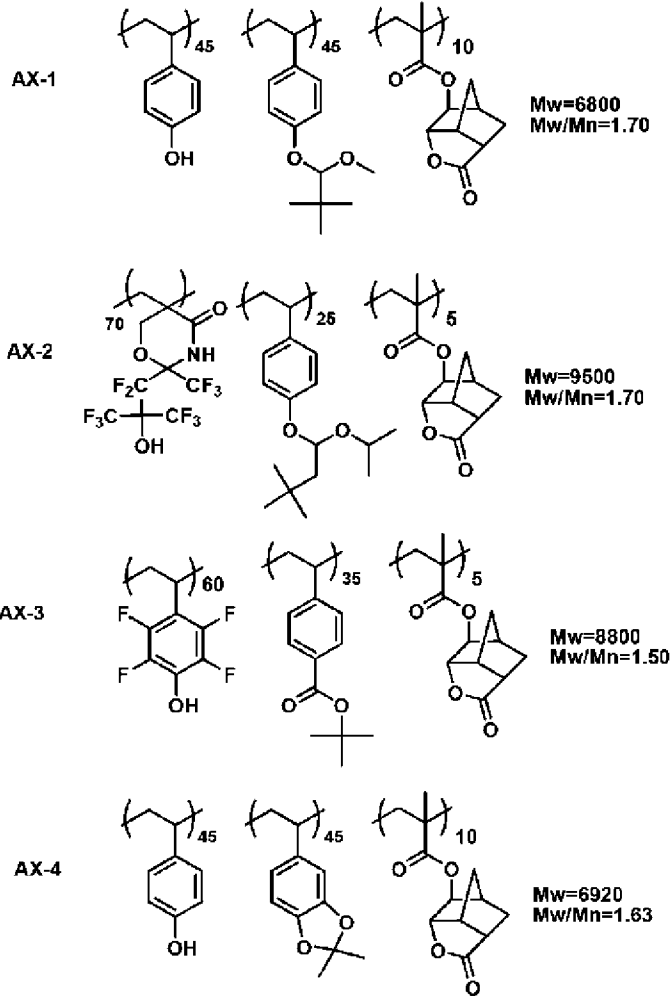
【0488】 [化學式 96]



【0489】 比較例中，使用了下述樹脂（AX-1）～（AX-4）。

示出各重複單元的含量（含有比率（莫耳％）、重量平均分子量（ M_w ）及分散度（ M_w/M_n ）。重量平均分子量（ M_w ）及分散度（ M_w/M_n ）藉由GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定（係聚苯乙烯換算量）。又，各重複單元之比率藉由 ^{13}C -NMR（nuclear magnetic resonance）測定。

【0490】 [化學式 97]



【0491】 [光酸產生劑 (B)]

所使用的光酸產生劑 (B) 的結構如下所示。

化合物 (B-1) ~ (B-80) 係將表 2 中記載之陽離子與表 2 中記載之陰離子組合而成者。

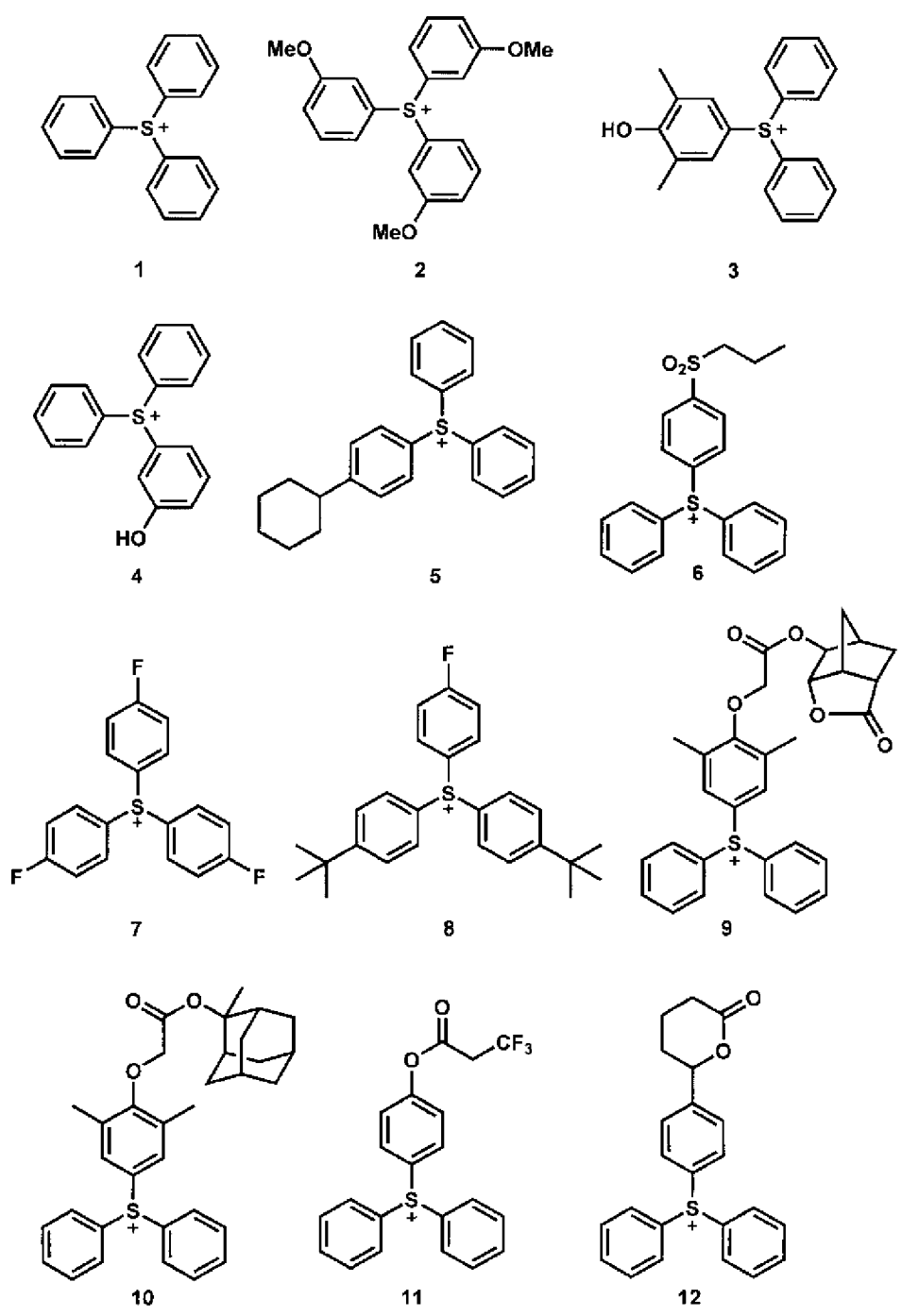
在組成物的製備中，使用上述化合物中的化合物 (B-1)、(B-2)、(B-4)、(B-5)、(B-7)、(B-11)~(B-13)、(B-15)、(B-20)、(B-22)、(B-23)、(B-29)、(B-31)、(B-33)、(B-35) ~ (B-37)、(B-39)、(B-40)、(B-43)、(B-45) ~ (B-48)、(B-50)、(B-51)、(B-54) ~ (B-56)、(B-59) ~ (B-62)、(B-64)、(B-65)、(B-68) ~ (B-70)、(B-74)、(B-76)、(B-77) 及 (B-80)。

【0492】 [表 2]

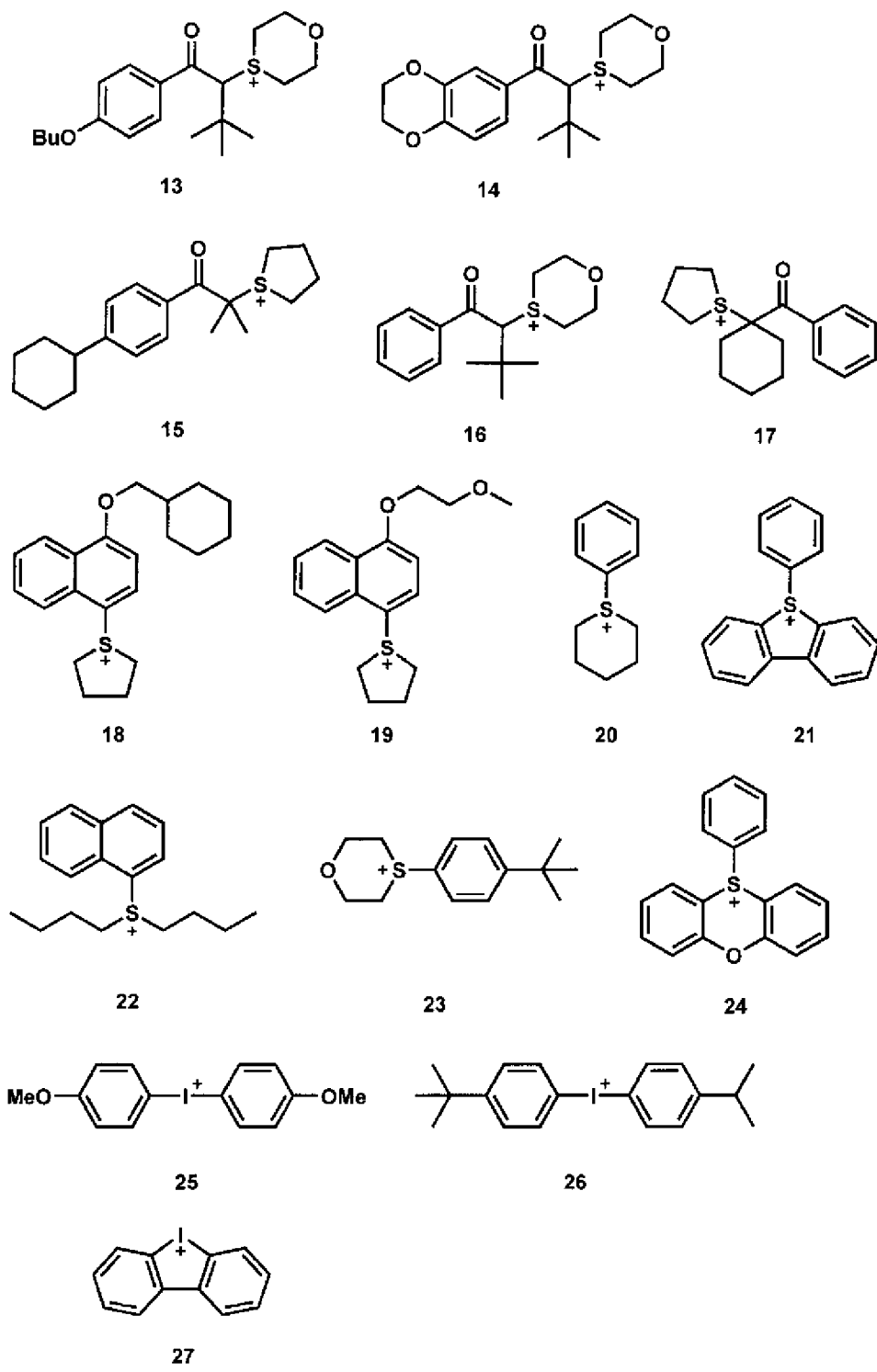
1001		1002																									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
1	B-1	B-78	B-68			B-66								B-77	B-5								B-12				
2	B-71														B-74	B-7											
3	B-1	B-1																		B-39						B-30	
4	B-1		B-57				B-37										B-21										
5	B-2	B-13	B-6						B-59															B-9			
6		B-45											B-25														
7		B-42										B-25															
8	B-28																					B-22					
9																					B-21						
10	B-53	B-41				B-26		B-56										B-60									
11	B-55																										
12		B-17					B-61																				
13	B-17																										
14	B-79																										
15																											
16		B-23							B-28																		
17	B-29									B-11																	
18		B-46																									
19	B-33					B-38																					
20	B-75	B-7					B-36																				
21	B-76	B-15																									
22																											
23	B-52	B-41								B-19																	
24		B-35																		B-10							
25											B-29																
26	B-62	B-67																									
27	B-8																								B-11		
28	B-12							B-15																			
29	B-16										B-19																
30			B-69				B-31			B-7																	
31	B-13	B-68																									
32	B-13																										

【0493】 以下，示出表 2 中記載之陽離子的結構。Me 表示甲基，Bu 表示正丁基。

【0494】 [化學式 98]

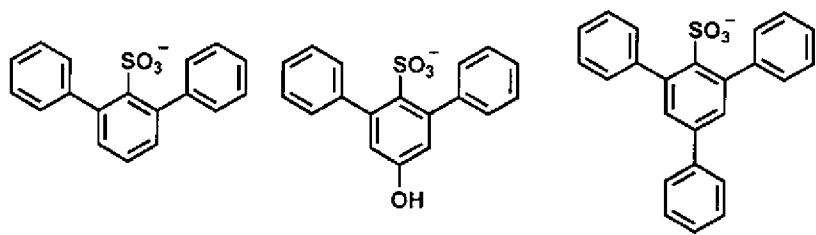


【0495】 [化學式 99]



【0496】 以下，示出表 2 中記載之陰離子的結構。Me 表示甲基，Bu 表示正丁基。

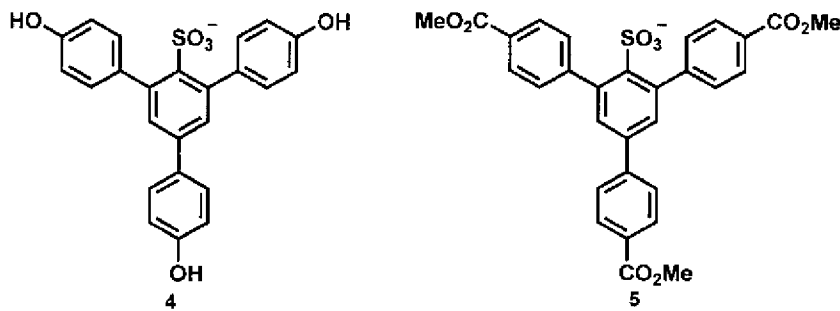
【0497】 [化學式 100]



1

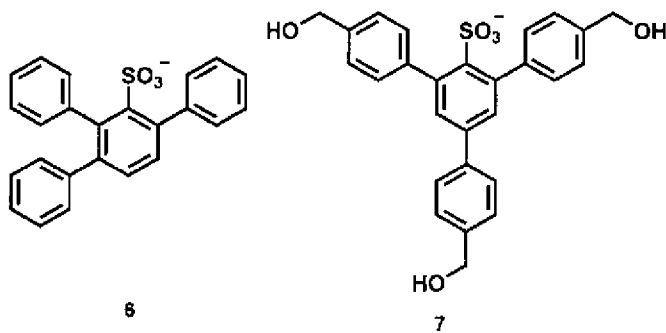
2

3



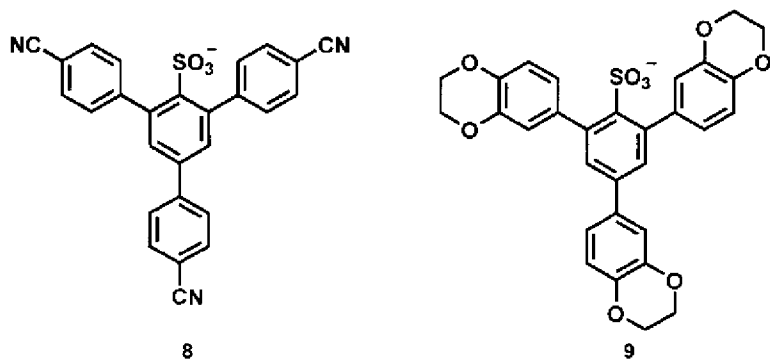
4

5



6

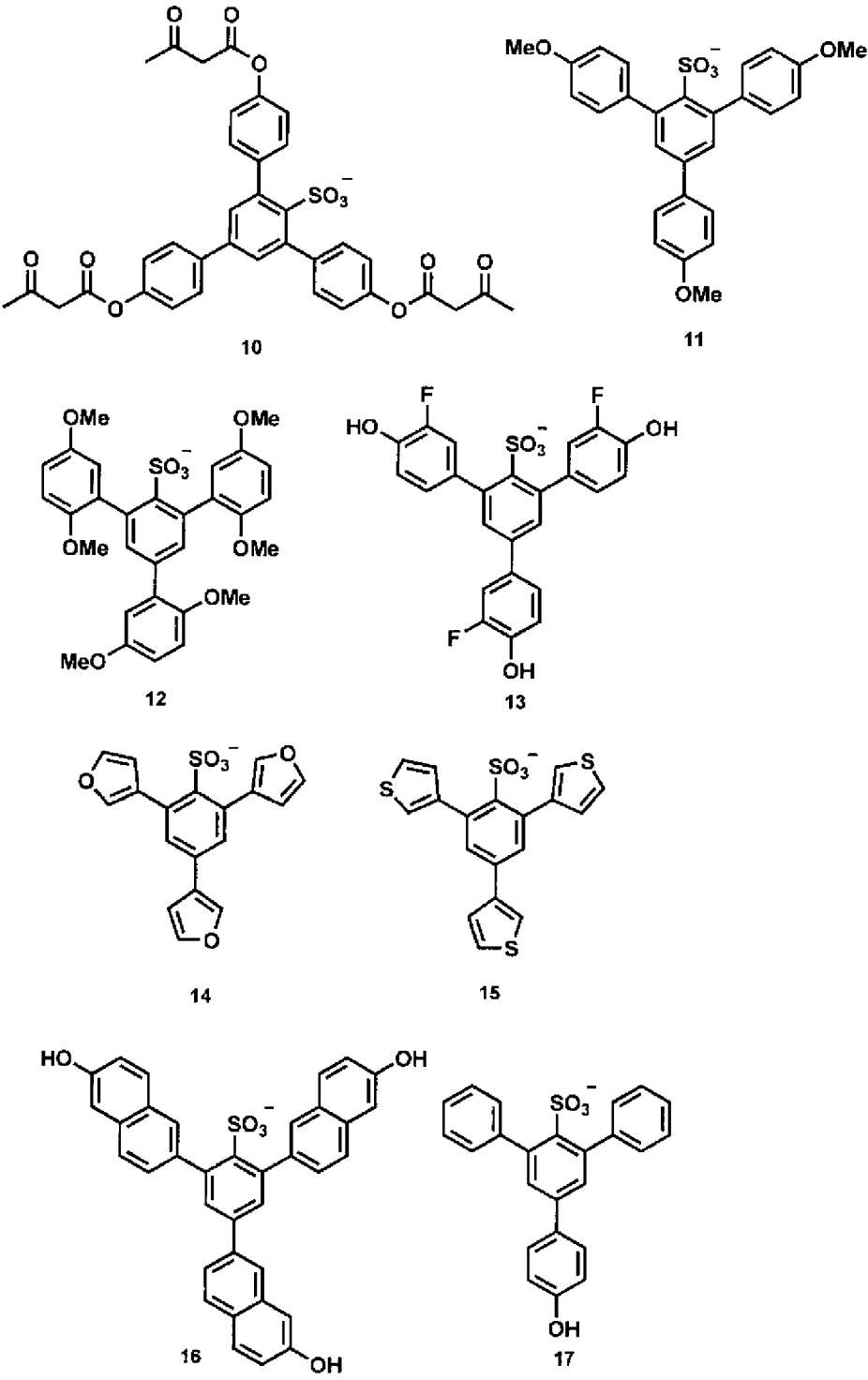
7



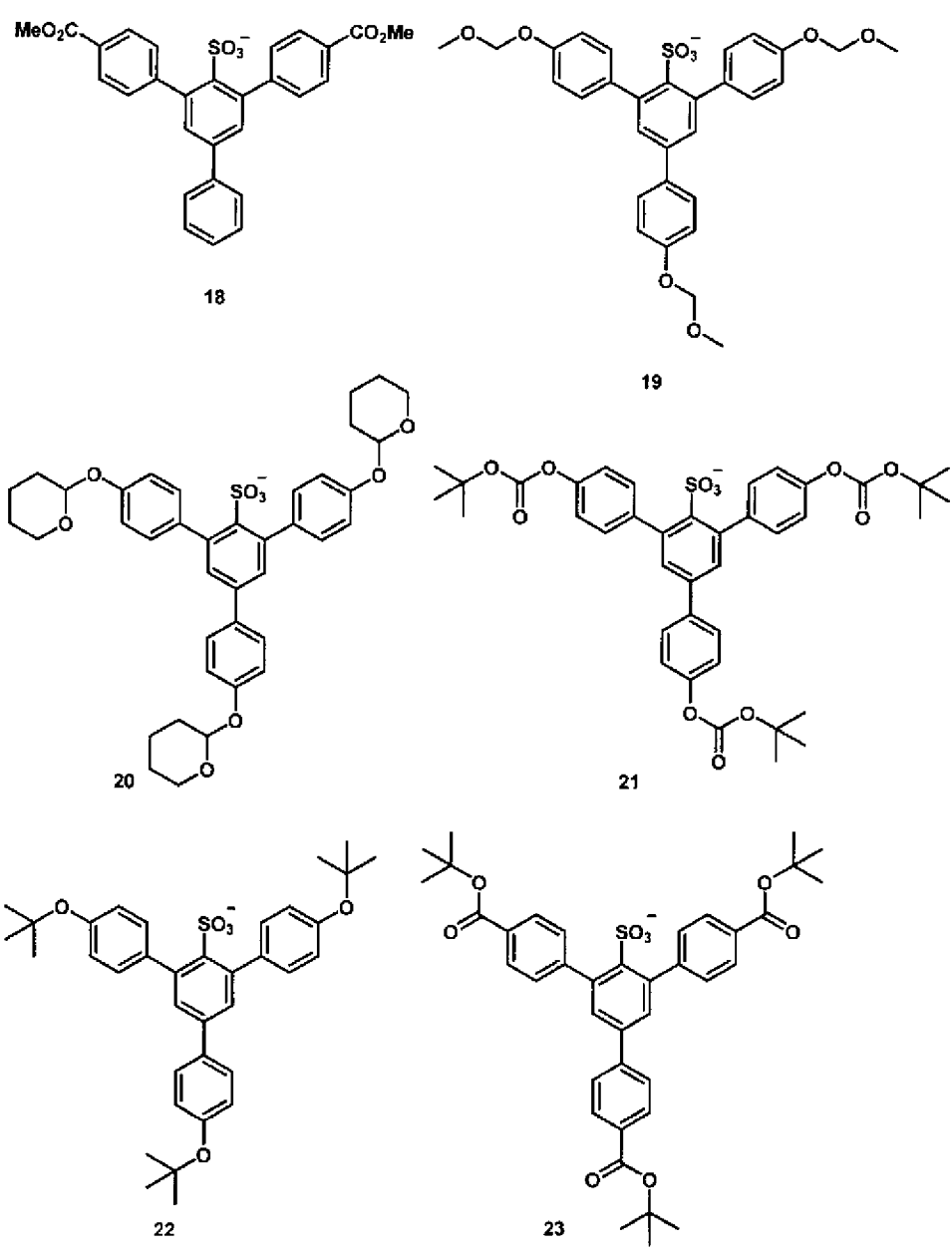
8

9

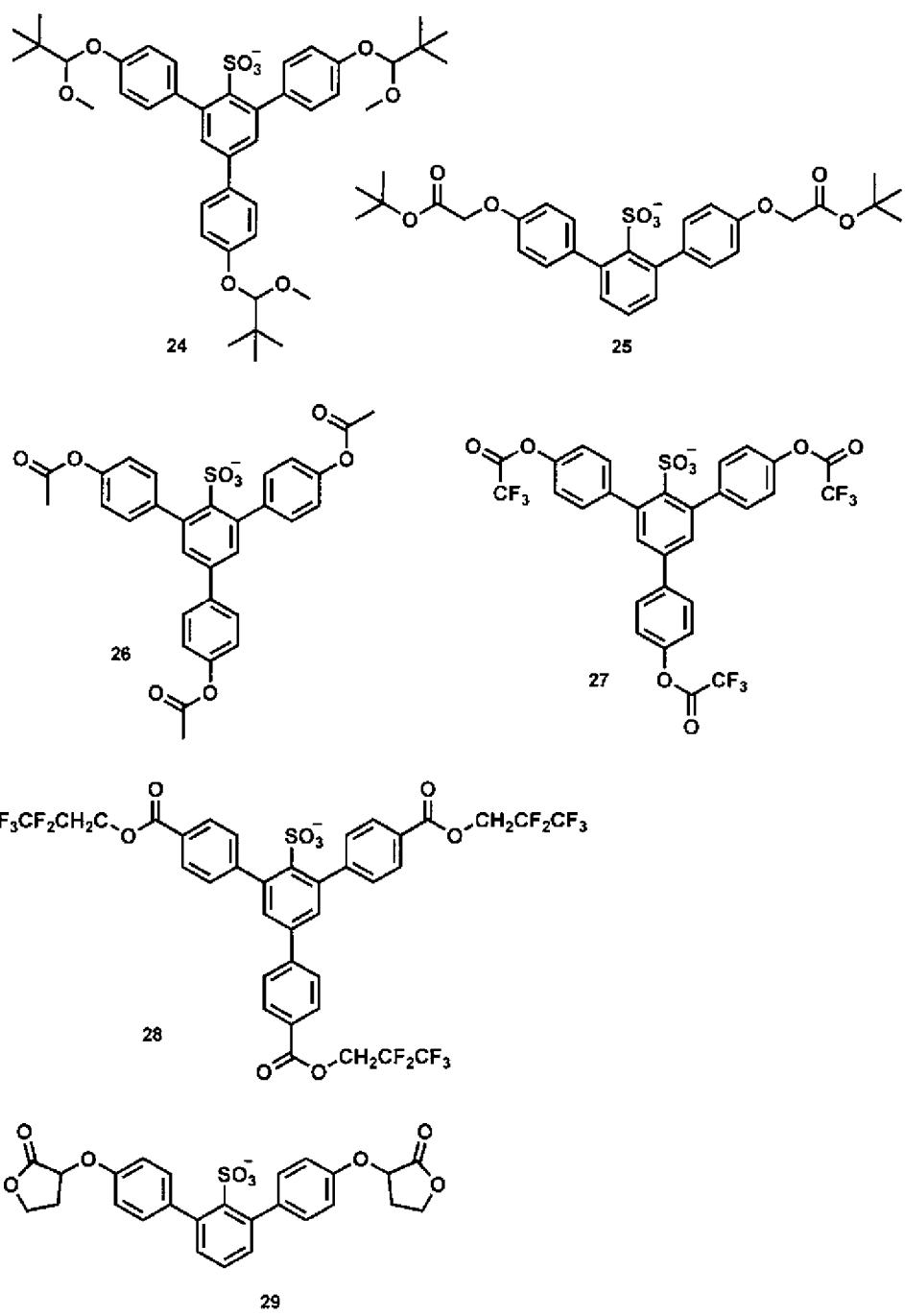
【0498】 [化學式 101]



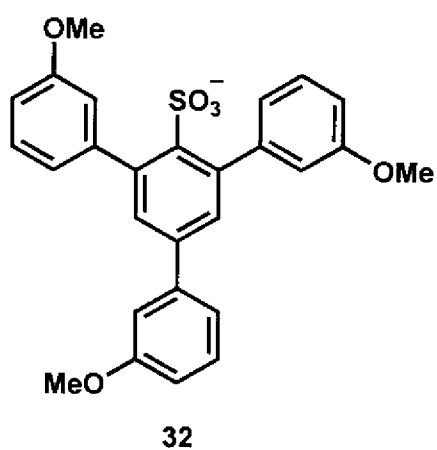
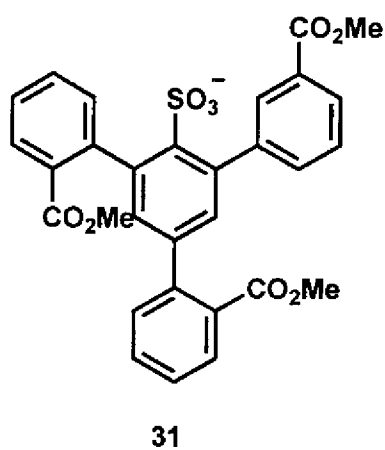
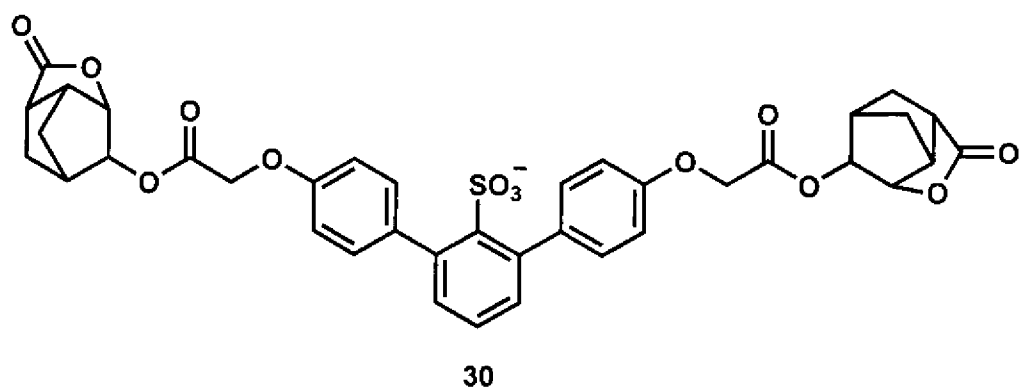
【0499】 [化學式 102]



【0500】 [化學式 103]



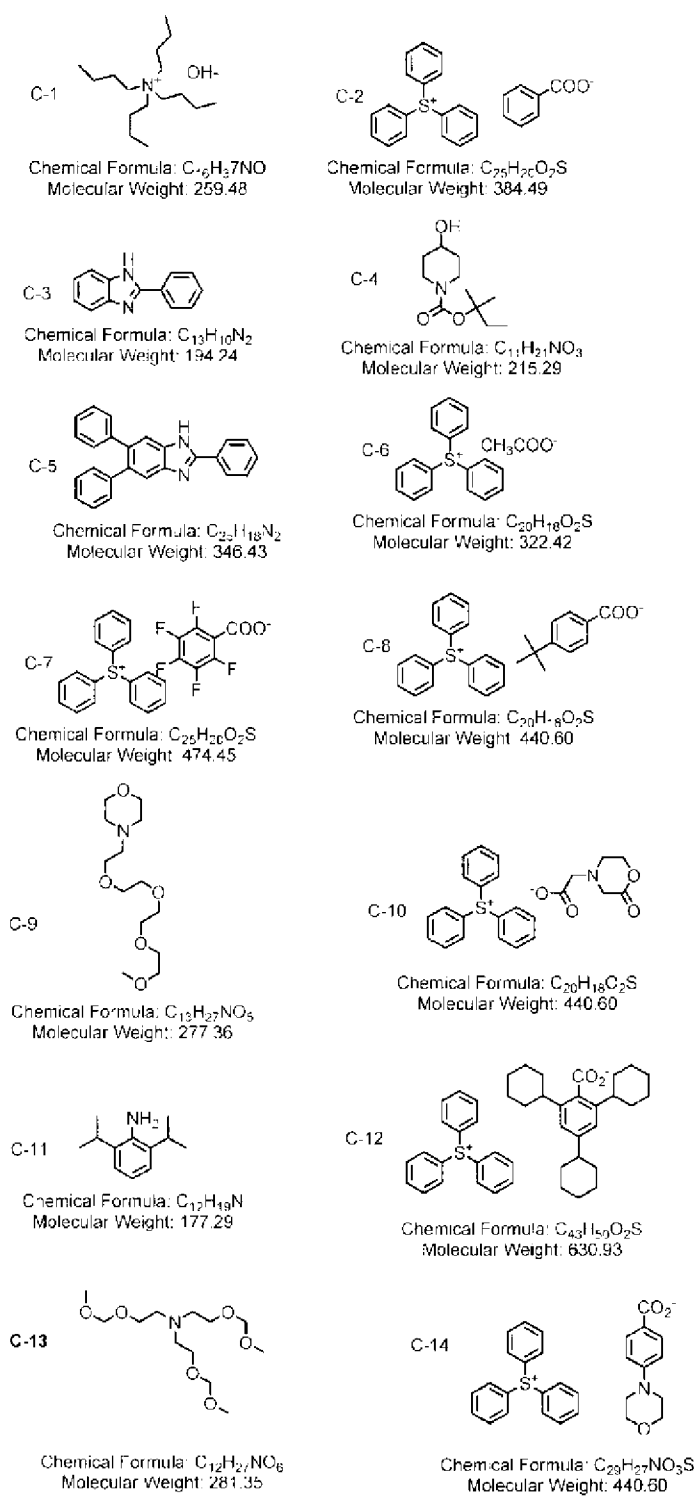
【0501】 [化學式 104]



【0502】〔酸擴散控制劑〕

以下示出所使用的酸擴散控制劑的結構。

【0503】〔化學式 105〕



【0504】〔界面活性劑〕

作為界面活性劑，使用了下述 W-1～W-4。

W-1：MEGAFAC R08（大日本油墨化學工業（股）製；氟及矽系）

W-2：聚矽氧烷聚合物 KP-341（信越化學工業（股）製；矽系）

W-3：Troysol S-366（特洛伊化學品（股）製；氟系）

W-4：PF6320（OMNOVA 公司製；氟系）

【0505】 〔溶劑〕

以下示出所使用的溶劑。

S-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

S-2：雙丙酮醇（DAA）

S-3：丙二醇單甲醚（PGME）

S-4：乳酸乙酯（EL）

S-5：3-乙氧基丙酸乙酯（EEP）

S-6：2-庚酮（MAK）

S-7：3-甲氧基丙酸甲酯（MMP）

S-8：乙酸 3-甲氧基丁酯

S-9： γ -丁內酯

【0506】 〔光阻組成物的塗液製備及塗設〕

（1）支撐體的準備

準備蒸鍍有氧化氮化 Cr 之 8 英吋晶圓（已實施通常的空白光遮罩中所使用的遮蔽膜處理者）。

（2）光阻組成物的製備

將表 3 中示出之成分溶解於同一表中示出之溶劑中，並以同一表中示出之固體成分濃度製備溶液，用具有 0.03 μ m 的細孔尺寸之聚乙烯過濾器將其進行過濾而製備了光阻組成物。

此外，在下述表 3 中，除溶劑以外之各成分的含量（質量%）意指相對於總固體成分之含有比率。又，下述表 3 中記載了所使用的溶劑相對於總溶劑之含有比率（質量%）。

（3）光阻膜的製作

使用東京電子公司製的旋轉塗布機 Mark8，將光阻組成物塗佈於上述 8 英吋晶圓上，於 120℃下在熱板上乾燥 600 秒鐘，得到了膜厚為 100nm 的光阻膜。亦即，得到了塗有光阻的晶圓。

【0507】 [表 3]

表 3

試驗 條件	環境條件		工機運作條件		試驗機控制條件		試驗片位置				試驗 結果 (質量%)		
	溫度 (℃)	濕度 (%)	溫度 (℃)	濕度 (%)	溫度 (℃)	濕度 (%)	位置1		位置2				
							伸張 (質量%)	伸張 (質量%)	伸張 (質量%)	伸張 (質量%)			
R-1	(A-1)	83.30	(B-2)	00.45	(C-8)	00.16		40	8.2	30	8.6	30	48
R-2	(A-2)	82.60	(B-23)	00.23	(C-8)	00.12	W-4	90	8.1	10	-	-	48
R-3	(A-3)	88.30	(B-90)	00.90	(C-10)	00.10		80	8.2	10	8.4	10	48
R-4	(A-4)	86.08	(B-80)	00.80	(C-6)	00.14		20	8.2	70	8.3	10	45
R-5	(A-5)	94.03	(B-76)	00.76	(C-14)	00.18	W-1	50	8.3	30	8.6	20	48
R-6	(A-9)	80.06	(B-48)	00.48	(C-7)	00.13		60	8.2	10	8.4	10	38
R-7	(A-7)	99.85	-	-	(C-13)	00.15		80	8.3	15	8.5	5	27
R-8	(A-8)	89.33	(B-77)	00.77	(C-8)	00.19		30	8.3	30	8.4	20	28
R-9	(A-9)	77.32	(B-9)	00.9	(C-4)	00.16		10	8.2	60	8.3	10	38
R-10	(A-10)	93.99	(B-12)	00.12	(C-8)	00.13	W-4	40	8.2	25	8.7	38	48
R-11	(A-11)	92.22	(B-4)	00.4	(C-6)	00.19		60	8.2	40	-	-	38
R-12	(A-12)	84.53	(B-31)	00.31	(C-4)	00.18		20	8.2	70	8.7	10	38
R-13	(A-13)	80.20	(B-64)	00.64	(C-13)	00.15		60	8.1	25	8.8	20	28
R-14	(A-14)	99.83	-	-	(C-14)	00.16	W-3	50	8.5	20	8.9	30	38
R-15	(A-15)	80.13	(B-80)	00.80	(C-16)	00.13		70	8.6	20	8.7	10	40
R-16	(A-16)	80.22	(B-74)	00.74	(C-8)	00.20		60	8.6	20	8.8	20	48
R-17	(A-17)	83.34	(B-7)	00.7	(C-13)	00.13	W-1	55	8.4	45	8.3	30	28
R-18	(A-18)	91.63	(B-15)	00.15	(C-2)	00.12		20	8.3	30	8.7	30	38
R-19	(A-19)	92.69	(B-11)	00.11	(C-8)	00.23		30	8.2	60	8.4	10	44
R-20	(A-20)	93.87	(B-60)	00.60	(C-1)	00.12	W-4	70	8.3	25	8.8	10	32
R-21	(A-21)	82.64	(B-39)	00.39	(C-1)	00.14		50	8.4	40	8.6	10	47
R-22	(A-22)	75.60	(B-39)	00.39	(C-11)	00.16		30	8.3	30	8.7	20	45
R-23	(A-23)	91.79	(B-46)	00.46	(C-16)	00.17	W-3	60	8.5	10	8.6	30	47
R-24	(A-24)	80.79	(B-49)	00.49	(C-3)	00.18	W-2	30	8.3	30	8.8	40	34
R-25	(A-25)	94.55	(B-31)	00.31	(C-7)	00.24		30	8.5	70	-	-	43
R-26	(A-26)	84.99	(B-47)	00.47	(C-9)	00.19		60	8.2	30	8.8	10	34
R-27	(A-27)	87.89	(B-47)	00.47	(C-3)	00.14		50	8.2	30	-	-	27
R-28	(A-28)	89.12	(B-31)	00.31	(C-13)	00.16		60	8.2	30	8.7	10	40
R-29	(A-29)	81.52	(B-13)	00.13	(C-9)	00.16		80	8.2	10	-	-	38
R-30	(A-30)	94.88	(B-68)	00.68	(C-3)	00.19	W-2	80	8.2	10	8.3	10	48

【0508】 [表 4]

表單編號

項目 材料	別名(A)		二級規格(前(B))		總體規格(前(C))		三級規格(前(D))			三級規格(後(E))			主要成分 含量 (質量%)	
	品名	含量 (質量%)	品名	含量 (質量%)	品名	含量 (質量%)	品名	品名	規格 2		規格 3			
									品名	品名		品名		品名
R-31	1A-31	99.77	-	-	1C-31	0.23	-	8-2	60	8-3	20	8-6	20	3.1
R-32	1A-32	99.74	1B-32	13.12	1C-32	0.14	-	8-1	80	8-2	20	-	-	2.8
R-33	1A-33	99.59	1B-33	13.29	1C-33	0.11	W-2	8-2	50	8-3	30	8-5	20	4.9
R-34	1A-34	99.53	1B-34	10.27	1C-34	0.29	-	8-1	50	8-3	30	8-5	20	2.9
R-35	1A-35	93.24	1B-35	6.59	1C-35	0.17	-	8-2	60	8-3	50	-	-	4.6
R-36	1A-36	85.14	1B-36	14.68	1C-36	0.17	W-1	8-3	70	8-4	10	8-9	20	4.6
R-37	1A-37	80.55	1B-37	19.30	1C-37	0.15	-	8-2	60	8-3	20	8-7	20	4.8
R-38	1A-38	92.44	1B-38	7.41	1C-38	0.15	-	8-1	40	8-3	40	8-8	20	3.5
R-39	1A-39	91.66	1B-39	8.16	1C-39	0.18	-	8-1	20	8-2	70	8-8	10	3.5
R-40	1A-40	87.43	1B-40	12.37	1C-40	0.29	-	8-1	60	8-4	40	-	-	4.3
R-41	1A-41	89.47	1B-41	10.30	1C-41	0.22	W-2	8-1	50	8-2	30	-	-	4.1
R-42	1A-42	86.61	1B-42	13.19	1C-42	0.29	-	8-1	50	8-2	30	8-3	20	4.3
R-43	1A-43	91.60	1B-43	8.30	1C-43	0.19	-	8-1	60	8-3	40	-	-	3.2
R-44	1A-44	87.11	1B-44	12.70	1C-44	0.19	-	8-1	65	8-3	30	8-6	5	3.4
R-45	1A-45	85.07	1B-45	14.82	1C-45	0.19	W-2	8-1	50	8-4	20	8-5	30	3.6
R-46	1A-46	90.80	-	-	1C-46	0.29	-	8-1	50	8-4	50	-	-	4.1
R-47	1A-47	85.70	1B-47	14.05	1C-47	0.25	-	8-1	65	8-4	35	-	-	2.9
R-48	1A-48	93.24	1B-48	6.57	1C-48	0.19	-	8-1	50	8-5	50	-	-	4.2
R-49	1A-49	93.24	1B-49	6.63	1C-49	0.13	-	8-1	20	8-4	30	8-8	50	4.3
R-50	1A-50	82.71	1B-50	17.15	1C-50	0.14	-	8-1	30	8-2	30	-	-	4.5
R-51	1A-51	85.07	1B-51	14.81	1C-51	0.12	-	8-1	60	8-4	35	8-5	5	3.1
R-52	1A-52	88.30	1B-52	11.55	1C-52	0.15	-	8-1	65	8-5	30	8-9	5	3.3
R-53	1A-53	85.36	1B-53	14.44	1C-53	0.29	-	8-1	60	8-4	20	8-5	30	4.2
RX-1	1A-1	91.13	1B-1	8.73	1C-1	0.14	-	8-1	60	8-2	40	-	-	2.7
RX-2	1A-2	80.43	1B-2	13.45	1C-2	0.12	-	8-2	50	8-4	35	8-5	15	4.5
RX-3	1A-3	80.21	1B-3	13.57	1C-3	0.21	W-1	8-1	60	8-3	40	-	-	3.8
RX-4	1A-4	91.08	1B-4	8.74	1C-4	0.18	-	8-1	50	8-3	40	8-7	10	4.0

【0509】 [EB 曝光及顯影]

(4) 光阻圖案的製作

使用電子束描繪裝置((股)愛德萬測試製;F7000S,加速電壓 50KeV),對上述(3)中獲得的光阻膜進行圖案照射。照射之後,於 100℃下在熱板上加熱 600 秒鐘,使用 2.38 質量%四甲基氫氧化銨(TMAH)水溶液浸漬 60 秒鐘之後,用水沖洗 30 秒鐘並乾燥。

【0510】 [評價]

(5) 光阻圖案的評價

利用下述方法對所獲得圖案的解析度、粗糙度性能、圖案形狀進行了評價。將結果示於後述表 4 中。

【0511】 將對線寬 50nm 的 1:1 線與空間圖案進行解析時之照射能量作為感度(E_{op})。

【0512】 <L/S 解析度>

將顯示上述感度(E_{op})的曝光量下的極限解析力(線與空間(線:空間=1:1)進行分離解析的最小線寬)作為解析力(nm)。

【0513】 <粗糙度性能>

如下所示,利用線寬粗糙度(LWR)評價粗糙度性能。

線寬粗糙度係於上述 E_{op} 下,對線寬 50nm 之線與空間圖案(線:空間=1:1)的長邊方向 0.5 μ m 的任意 50 個點測量線寬,並求出其等的標準偏差,從而計算出 3σ (nm)。該值越小表示性能越良好。

【0514】 <圖案形狀>

使用掃描電子顯微鏡((股)日立製作所製 S-4800)觀察在顯示上述感度的照射量下線寬 50nm 的 1:1 線與空間圖案的截面形狀,在觀察到的線圖案的截面形狀中,將[線圖案的頂部(表面部分)的線寬/線圖案的中部(線圖案之一半高度的位置)的線寬]所示之比率為 1.1 以上者設為「倒錐形」、將該比率為 1.03 以上且低於 1.1 者設為「略微倒錐形」、將該比率為低於 1.03

者設為「矩形」而進行了評價。

【0515】 [表 5]

表 4	光阻組成物	L/S 解析度 [nm]	LWR [nm]	圖案形狀
實施例 1a	R-1	17.9	4.4	矩形
實施例 2a	R-2	17.5	4.3	矩形
實施例 3a	R-3	18.1	4.5	矩形
實施例 4a	R-4	18.6	4.6	矩形
實施例 5a	R-5	17.3	4.2	矩形
實施例 6a	R-6	19.2	4.6	矩形
實施例 7a	R-7	18.6	4.5	矩形
實施例 8a	R-8	18.6	4.5	矩形
實施例 9a	R-9	19.3	4.5	矩形
實施例 10a	R-10	19.1	4.6	矩形
實施例 11a	R-11	18.0	4.3	矩形
實施例 12a	R-12	18.3	4.5	矩形
實施例 13a	R-13	18.4	4.6	矩形
實施例 14a	R-14	18.6	4.4	矩形
實施例 15a	R-15	19.3	4.5	矩形
實施例 16a	R-16	19.5	4.6	矩形
實施例 17a	R-17	18.2	4.4	矩形
實施例 18a	R-18	18.6	4.4	矩形
實施例 19a	R-19	18.3	4.5	矩形
實施例 20a	R-20	18.4	4.5	矩形
實施例 21a	R-21	18.6	4.4	矩形
實施例 22a	R-22	19.1	4.5	矩形
實施例 23a	R-23	17.9	4.5	矩形
實施例 24a	R-24	18.5	4.4	矩形
實施例 25a	R-25	18.7	4.6	矩形
實施例 26a	R-26	18.0	4.5	矩形
實施例 27a	R-27	19.6	4.6	矩形
實施例 28a	R-28	19.2	4.6	矩形
實施例 29a	R-29	18.3	4.4	矩形
實施例 30a	R-30	18.5	4.6	矩形
實施例 31a	R-31	18.9	4.6	矩形
實施例 32a	R-32	18.3	4.6	矩形
實施例 33a	R-33	19.1	4.5	矩形
實施例 34a	R-34	18.6	4.5	矩形
實施例 35a	R-35	17.6	4.3	矩形
實施例 36a	R-36	19.7	4.5	矩形
實施例 37a	R-37	18.5	4.6	矩形
實施例 38a	R-38	18.6	4.3	矩形
實施例 39a	R-39	19.0	4.6	矩形
實施例 40a	R-40	19.1	4.5	矩形
實施例 41a	R-41	18.8	4.5	矩形
實施例 42a	R-42	18.3	4.6	矩形
實施例 43a	R-43	18.5	4.5	矩形
實施例 44a	R-44	18.8	4.5	矩形
實施例 45a	R-45	17.5	4.3	矩形
實施例 46a	R-46	17.8	4.5	矩形
實施例 47a	R-47	18.6	4.6	矩形
實施例 48a	R-48	18.7	4.5	矩形
實施例 49a	R-49	18.0	4.5	矩形
實施例 50a	R-50	19.5	4.6	矩形
實施例 51a	R-51	19.5	4.5	矩形
實施例 52a	R-52	19.8	4.6	矩形
實施例 53a	R-53	19.9	4.6	矩形
比較例 1a	RX-1	22.6	5.0	略微倒錐形
比較例 2a	RX-2	23.0	4.9	倒錐形
比較例 3a	RX-3	23.5	4.8	略微倒錐形
比較例 4a	RX-4	26.5	4.7	略微倒錐形

【0516】 由表 4 的結果可知，藉由本發明之組成物，能夠獲得具有優異的解析度、優異的粗糙度性能之優異的圖案形狀。

【0517】 [極紫外線 (EUV) 曝光及顯影]

(4) 光阻圖案的製作

使用 EUV 曝光裝置 (Exitech 公司製, Micro Exposure Tool, NA (數值孔径) 0.3, Quadrupole, 外西格瑪 0.68, 內西格瑪 0.36), 用曝光遮罩 (線/空間=1/1), 對上述 (3) 中獲得的塗佈有光阻膜之晶圓進行了圖案曝光。曝光後, 在熱板上, 於 100°C 下加熱 90 秒鐘之後, 使用 2.38 質量%的四甲基氫氧化銨 (TMAH) 水溶液浸漬 60 秒鐘, 之後, 用水沖洗 30 秒鐘。然後, 以 4000rpm 的轉速使晶圓旋轉 30 秒鐘, 之後, 於 95°C 下烘烤 60 秒鐘進行乾燥。

【0518】 [評價]

(5) 光阻圖案的評價

利用下述方法對所獲得的圖案的解析性、粗糙度性能及圖案形狀進行了評價。將結果示於後述表 5 中。

【0519】 將對線寬 50nm 的 1:1 線與空間圖案進行解析時之照射能量作為感度 (Eop)。

【0520】 <L/S 解析度>

將顯示上述感度 (Eop) 的曝光量下的極限解析力 (線與空間 (線:空間=1:1) 進行分離解析的最小線寬) 作為解析力 (nm)。

【0521】 <粗糙度性能>

如下所示, 利用線寬粗糙度 (LWR) 評價粗糙度性能。

線寬粗糙度係於上述 Eop 下, 對線寬 50nm 之線與空間圖案 (線:空間=1:1) 的長邊方向 0.5μm 的任意 50 個點測量線寬, 並求出其等的標準偏差,

從而計算出 3σ (nm)。該值越小表示性能越良好。

【0522】 <圖案形狀>

使用掃描電子顯微鏡（（股）日立製作所製 S-4800）觀察在顯示上述感度的照射量下線寬 50nm 的 1:1 線與空間圖案的截面形狀，在觀察到的線圖案的截面形狀中，將[線圖案的頂部（表面部分）的線寬/線圖案的中部（線圖案之一半高度的位置）的線寬]所示之比率為 1.1 以上者設為「倒錐形」、將該比率為 1.03 以上且低於 1.1 者設為「略微倒錐形」、將該比率為低於 1.03 者設為「矩形」而進行了評價。

【0523】 [表 6]

表 5	光阻組成物	L/S 解析度[nm]	LWR [nm]	圖案形狀
實施例 1b	R-1	17.8	4.3	矩形
實施例 2b	R-2	17.4	4.3	矩形
實施例 3b	R-3	18.0	4.2	矩形
實施例 4b	R-4	18.5	4.4	矩形
實施例 5b	R-5	17.6	4.2	矩形
實施例 6b	R-6	19.3	4.5	矩形
實施例 7b	R-7	18.6	4.6	矩形
實施例 8b	R-8	18.4	4.5	矩形
實施例 9b	R-9	19.2	4.6	矩形
實施例 10b	R-10	18.9	4.5	矩形
實施例 11b	R-11	17.9	4.3	矩形
實施例 12b	R-12	18.5	4.6	矩形
實施例 13b	R-13	18.3	4.5	矩形
實施例 14b	R-14	18.5	4.3	矩形
實施例 15b	R-15	19.0	4.5	矩形
實施例 16b	R-16	19.3	4.6	矩形
實施例 17b	R-17	18.1	4.3	矩形
實施例 18b	R-18	18.7	4.4	矩形
實施例 19b	R-19	18.5	4.6	矩形
實施例 20b	R-20	18.3	4.5	矩形
實施例 21b	R-21	18.6	4.3	矩形
實施例 22b	R-22	19.0	4.6	矩形
實施例 23b	R-23	17.8	4.5	矩形
實施例 24b	R-24	18.9	4.6	矩形
實施例 25b	R-25	18.8	4.6	矩形
實施例 26b	R-26	17.9	4.6	矩形
實施例 27b	R-27	19.6	4.6	矩形
實施例 28b	R-28	19.3	4.5	矩形
實施例 29b	R-29	18.4	4.5	矩形
實施例 30b	R-30	18.7	4.4	矩形
實施例 31b	R-31	18.8	4.5	矩形
實施例 32b	R-32	18.2	4.5	矩形
實施例 33b	R-33	18.9	4.5	矩形
實施例 34b	R-34	18.5	4.6	矩形
實施例 35b	R-35	17.5	4.3	矩形
實施例 36b	R-36	19.6	4.5	矩形
實施例 37b	R-37	18.8	4.5	矩形
實施例 38b	R-38	18.3	4.4	矩形
實施例 39b	R-39	19.0	4.6	矩形
實施例 40b	R-40	18.9	4.6	矩形
實施例 41b	R-41	19.0	4.4	矩形
實施例 42b	R-42	18.8	4.6	矩形
實施例 43b	R-43	18.2	4.5	矩形
實施例 44b	R-44	18.9	4.5	矩形
實施例 45b	R-45	17.6	4.2	矩形
實施例 46b	R-46	17.9	4.4	矩形
實施例 47b	R-47	18.4	4.6	矩形
實施例 48b	R-48	18.9	4.6	矩形
實施例 49b	R-49	18.0	4.5	矩形
實施例 50b	R-50	19.5	4.6	矩形
實施例 51b	R-51	19.4	4.6	矩形
實施例 52b	R-52	19.5	4.5	矩形
實施例 53b	R-53	19.6	4.6	矩形
比較例 1b	RX-1	22.4	4.8	略微倒錐形
比較例 2b	RX-2	21.8	4.7	倒錐形
比較例 3b	RX-3	23.2	4.8	略微倒錐形
比較例 4b	RX-4	28.0	4.8	略微倒錐形

【0524】 由表 5 的結果可知，根據本發明之組成物，能夠獲得具有優異的解析度、優異的粗糙度性能之優異的圖案形狀。

[產業上之可利用性]

【0525】 根據本發明，能夠提供一種在極細微（特別是，線寬或空間寬度為 20nm 以下）之圖案形成中，能夠得到解析度優異、並且粗糙度性能亦優異之優異的圖案形狀的正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、藉由上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的感光化射線性或感放射線性膜、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的圖案形成方法及電子器件之製造方法、以及可適用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物的化合物。

【0526】 儘管參照特定實施態樣對本發明進行了詳細說明，但對於本領域之技術人員而言，顯而易見地能夠在不脫離本發明之精神和範圍的情況下進行各種改變和修改。本申請係基於 2022 年 2 月 24 日提交申請之日本專利申請（特願 2022-027346），其內容作為參照併入本說明書中。

【符號說明】

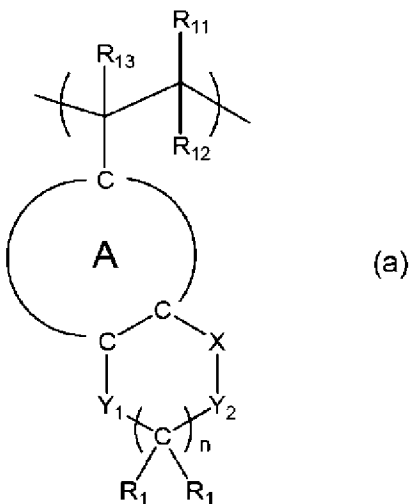
無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種正型感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，含有下述 (A) 及 (B)：

(A) 含有由下述通式 (a) 表示的重複單元 (a) 的樹脂

(B) 藉由光化射線或放射線之照射而產生酸之化合物



通式 (a) 中，

R_1 分別獨立地表示氫原子或取代基， R_1 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基， R_1 可以相互鍵結而形成環，

A 表示芳香環基或芳香族雜環基，

X 表示單鍵、伸烷基、伸烯基、伸炔基、羰基、磺醯基或將此等組合而成的基團，X 可以與 A 環鍵結而形成苯環，

Y_1 及 Y_2 分別獨立地表示氧原子或硫原子，

$R_{11} \sim R_{13}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子，其中， R_{12} 可以與 A 環鍵結而形成環，該情況下之 R_{12} 表示單鍵或伸烷基，

n 表示 1~6 的整數，X 為單鍵時，2n 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 4 以上。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中，通式 (a) 中， $n=1$ 。

【請求項 3】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (a) 中， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 2~8。

【請求項 4】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (a) 中， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 4~6。

【請求項 5】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (a) 中， R_1 相互鍵結而形成環，且相互鍵結的 R_1 中所含的碳原子之總數為 4~8。

【請求項 6】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (a) 中， R_1 的至少一個表示芳基或雜芳基。

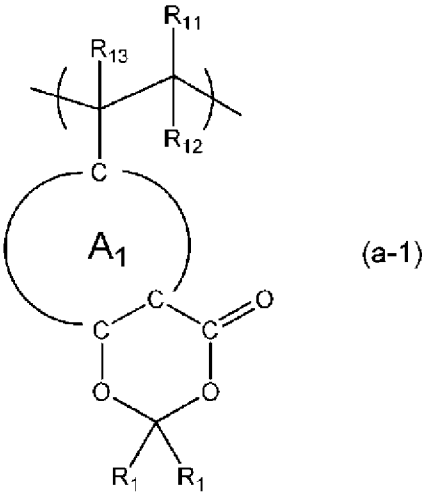
【請求項 7】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (a) 中， Y_1 及 Y_2 均表示氧原子。

【請求項 8】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (a) 中， X 表示亞甲基、仲乙基或羰基。

【請求項 9】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (a) 中， X 表示羰基。

【請求項 10】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (a) 中， A 表示芳香環基。

【請求項 11】 如請求項 1 至 10 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，該由通式 (a) 表示的重複單元為由下述通式 (a-1) 表示的重複單元，



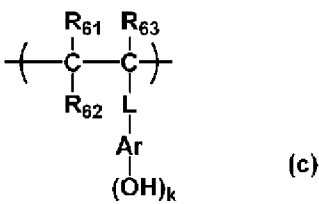
通式 (a-1) 中，

R₁ 分別獨立地表示氫原子或取代基，R₁ 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基，R₁ 可以相互鍵結而形成環，

A₁ 表示苯環基，

R₁₁~R₁₃ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子，其中，R₁₂ 可以與通式 (a-1) 中的苯環鍵結而形成環，此時的 R₁₂ 表示單鍵或伸烷基。

【請求項 12】 如請求項 1 至 10 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，該樹脂 (A) 還含有由下述通式 (c) 表示的重複單元 (c)，



通式 (c) 中，R₆₁~R₆₃ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子，其中，R₆₂ 可以與 Ar 鍵結而形成環，該情況下之 R₆₂ 表示單鍵或伸烷基，L 表示單鍵或二價的連結基，Ar 表示 (k+1) 價的芳香環基，當與 R₆₂ 鍵結而形成環時，表示 (k+2) 價的芳香環基，k 表示 1~5 的整數。

【請求項 13】 如請求項 12 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，

其中，通式 (c) 中的 L 為單鍵。

【請求項 14】 如請求項 12 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式 (c) 中的 Ar 為伸苯基。

【請求項 15】 如請求項 1 至 10 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，含有藉由酸進行交聯的交聯劑，該交聯劑的含量相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之總固體成分為 25 質量%以下。

【請求項 16】 一種感光化射線性或感放射線性膜，其使用如請求項 1 至 15 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【請求項 17】 一種正型圖案形成方法，包括：

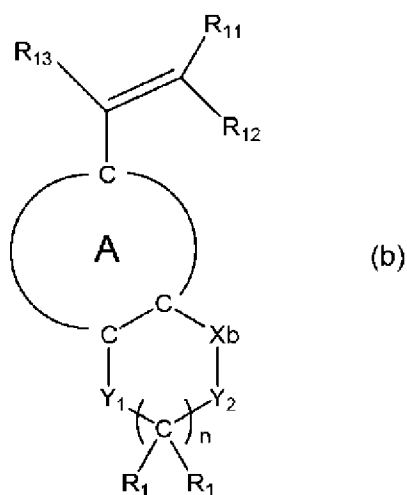
藉由請求項 1 至 15 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物在基板上形成感光化射線性或感放射線性膜之製程；

將該感光化射線性或感放射線性膜曝光之曝光製程；以及

使用鹼顯影液對曝光後的該感光化射線性或感放射線性膜進行顯影之顯影製程。

【請求項 18】 一種電子器件之製造方法，其包括如請求項 17 所述之圖案形成方法。

【請求項 19】 一種由下述通式 (b) 表示的化合物，



通式 (b) 中，

R_1 分別獨立地表示氫原子或取代基， R_1 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基， R_1 可以相互鍵結而形成環，

A 表示芳香環基或芳香族雜環基，

Xb 表示伸烷基、伸烯基、伸炔基、羰基、磺醯基或將此等組合而成的基團， Xb 可以與 A 環鍵結而形成苯環，

Y_1 及 Y_2 分別獨立地表示氧原子或硫原子，

$R_{11} \sim R_{13}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子，其中， R_{12} 可以與 A 環鍵結而形成環，該情況下之 R_{12} 表示單鍵或伸烷基， n 表示 1~6 的整數。

- 【請求項 20】 如請求項 19 所述之化合物，其中，通式 (b) 中， $n=1$ 。
- 【請求項 21】 如請求項 19 所述之化合物，其中，通式 (b) 中， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 2~8。
- 【請求項 22】 如請求項 19 所述之化合物，其中，通式 (b) 中， $2n$ 個 R_1 中所含的碳原子之總數為 4~6。
- 【請求項 23】 如請求項 19 所述之化合物，其中，通式 (b) 中， R_1 相互鍵結而形成環，且相互鍵結的 R_1 中所含的碳原子之總數為 4~8。

【請求項 24】 如請求項 19 所述之化合物，其中，通式 (b) 中， R_1 的至少一個表示芳基或雜芳基。

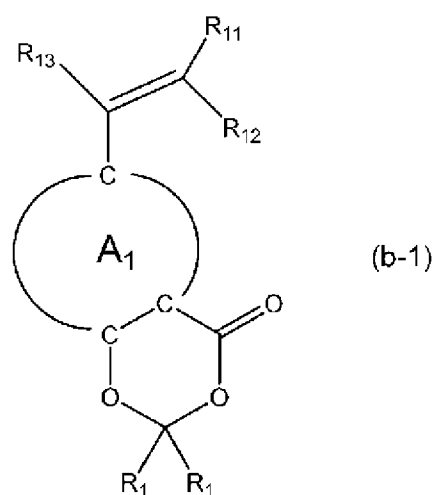
【請求項 25】 如請求項 19 所述之化合物，其中，通式 (b) 中， Y_1 及 Y_2 均表示氧原子。

【請求項 26】 如請求項 19 所述之化合物，其中，通式 (b) 中， Xb 係亞甲基、仲乙基或羰基。

【請求項 27】 如請求項 19 所述之化合物，其中，通式 (b) 中， Xb 係羰基。

【請求項 28】 如請求項 19 至 27 中任一項所述之化合物，其中，通式 (b) 中， A 表示芳香環基。

【請求項 29】 如請求項 19 至 27 中任一項所述之化合物，其中，該由通式 (b) 表示的化合物為由下述通式 (b-1) 表示的化合物，



通式 (b-1) 中，

R_1 分別獨立地表示氫原子或取代基， R_1 中的至少一個表示烷基、環烷基、芳基、雜芳基、烯基或炔基， R_1 可以相互鍵結而形成環，

A_1 表示苯環基，

$R_{11} \sim R_{13}$ 分別獨立地表示氫原子、有機基或鹵素原子，其中， R_{12} 可以

與通式 (b-1) 中的苯環鍵結而形成環，此時的 R_{12} 表示單鍵或伸烷基。