



(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 202306947 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：111114315

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C07C309/06 (2006.01)

C07C309/12 (2006.01)

C07C309/17 (2006.01)

C07C309/40 (2006.01)

C07C309/42 (2006.01)

C07C311/53 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

C07D307/00 (2006.01)

C07D307/12 (2006.01)

C07D309/12 (2006.01)

C07D493/18 (2006.01)

C09K3/00 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

(30)優先權：2021/04/16

日本

2021-070036

(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：戶次洋佑 BEKKI, YOSUKE (JP)；小島雅史 KOJIMA, MASAFUMI (JP)；後藤研由 GOTO, AKIYOSHI (JP)；藤卷錦 FUJIMAKI, NISHIKI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

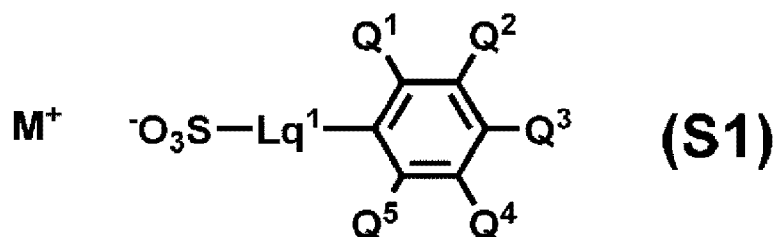
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 140 頁

(54)名稱

感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、電子元件之製造方法及化合物

(57)摘要

本發明提供一種在用於形成圖案時可獲得具有良好形狀之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的光阻膜、圖案形成方法、及電子元件之製造方法、以及可用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之化合物，其係藉由含有由通式 (S1) 表示的化合物及酸分解性樹脂之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的光阻膜、圖案形成方法、及電子元件之製造方法、以及由通式 (S1) 表示的化合物而實現，



式中， $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^5$ 分別獨立地表示氫原子或取代基，其中， $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^5$ 中的至少一個表示含有由通式 (QR1) 表示的芳氧基的取代基； Lq^1 表示單鍵或二價的連結基； M^+ 表示陽離子，



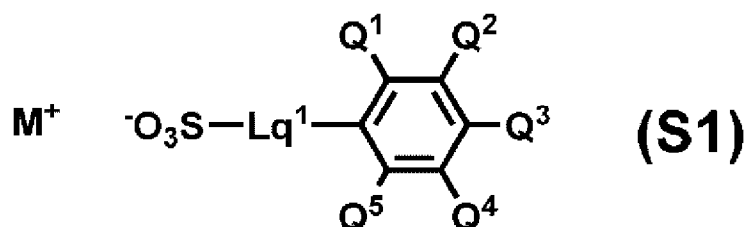
特徵化學式：



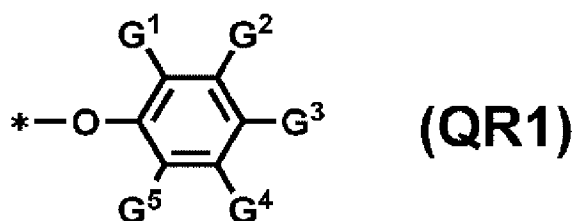
【發明摘要】

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

【中文】本發明提供一種在用於形成圖案時可獲得具有良好形狀之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的光阻膜、圖案形成方法、及電子元件之製造方法、以及可用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之化合物，其係藉由含有由通式（S1）表示的化合物及酸分解性樹脂之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的光阻膜、圖案形成方法、及電子元件之製造方法、以及由通式（S1）表示的化合物而實現，



式中， $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^5$ 分別獨立地表示氫原子或取代基，其中， $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^5$ 中的至少一個表示含有由通式（QR1）表示的芳氧基的取代基； Lq^1 表示單鍵或二價的連結基； M^+ 表示陽離子，



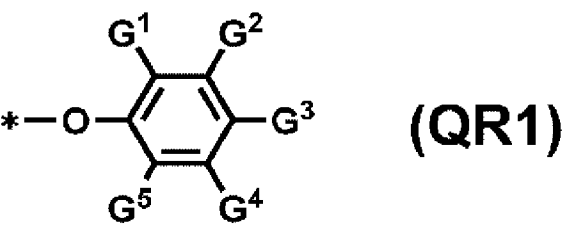
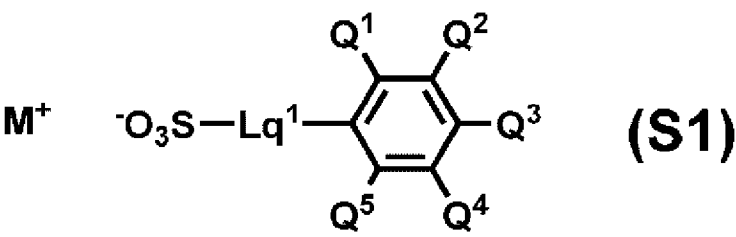
式中， $\text{G}^1 \sim \text{G}^5$ 分別獨立地表示氫原子或取代基，其中， $\text{G}^1 \sim \text{G}^5$ 中的至少

一個表示含有酯基的取代基；*表示鍵結位置。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

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

【技術領域】

【0001】 本發明涉及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、電子元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) 及 LSI (Large Scale Integration, 大規模積體電路) 等半導體器件之製造製程中，藉由使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 (典型地為光阻組成物) 的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「液浸液」) 的所謂液浸法。

【0003】 又，現在除了準分子雷射光之外，還在開發使用電子束 (EB)、X 射線及極紫外線 (EUV) 等的微影術。伴隨於此，已開發出有效地感應各種光化射線或放射線的光阻組成物。

【0004】 作為可用於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之光酸產生劑已知有各種化合物，例如專利文獻 1 及 2 中記載有藉由光化射線或放射線之照射發生分解而產生具有特定結構的酸的化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本特開 2013-160955 號公報

專利文獻 2：日本特開 2004-109976 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 然而，依據本發明人等之研究，發現專利文獻 1 及專利文獻 2 中所記載的含有光酸產生劑的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，尤其在用於形成極細微（例如，線寬為 20nm 以下）之圖案時所獲得的圖案形狀有進一步改善之餘地。

【0007】 本發明之課題在於提供一種在用於形成圖案時可獲得具有良好形狀之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的光阻膜、圖案形成方法、及電子元件之製造方法、以及可用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之化合物。

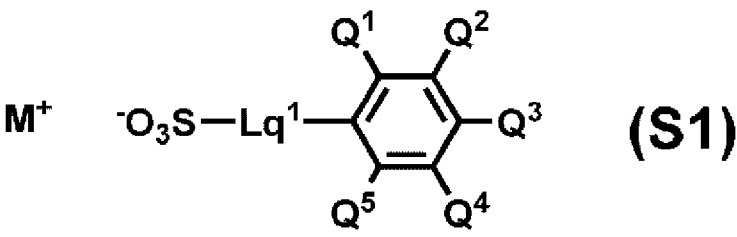
[解決課題之手段]

【0008】 本發明人等進行了深入研究，發現藉由以下之構成能夠解決上述課題。

【0009】 [1]

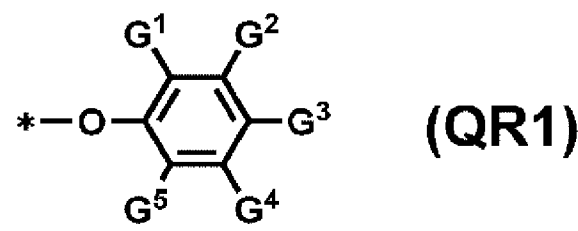
一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有由下述通式(S1)表示的化合物及酸分解性樹脂。

【0010】 [化學式 1]



【0011】 通式（S1）中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 中的至少一個表示含有由下述通式（QR1）表示的芳氧基的取代基。Lq¹ 表示單鍵或二價的連結基。M⁺表示有機陽離子。

【0012】 [化學式 2]



【0013】 通式（QR1）中，G¹、G²、G³、G⁴及 G⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中，G¹、G²、G³、G⁴及 G⁵ 中的至少一個表示含有酯基的取代基。*表示鍵結位置。

[2]

如[1]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式（S1）中的 Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 中至少一個表示拉電子基。

[3]

如[1]或[2]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式（S1）中的 Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 中至少一個表示氟原子或一價的氟化烴基。

[4]

如[1]至[3]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式（S1）中的 Lq^1 表示單鍵。

[5]

如[1]至[4]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式（S1）中的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中至少一個表示由上述通式（QR1）表示的芳氧基。

[6]

如[5]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式（S1）中的 Q^3 表示由上述通式（QR1）表示的芳氧基。

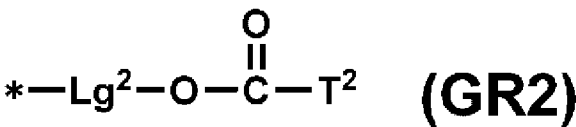
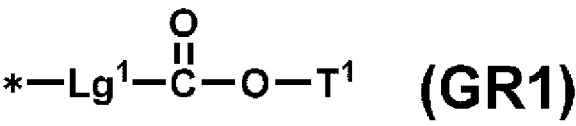
[7]

如[1]至[6]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式（QR1）中的 G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 中至少兩個表示含有酯基的取代基。

[8]

如[1]至[7]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，含有上述酯基的取代基為由下述通式（GR1）或（GR2）表示的基團。

【0014】 [化學式 3]



【0015】 通式（GR1）及（GR2）中， Lg^1 及 Lg^2 分別獨立地表示單鍵

或二價的連結基。 T^1 及 T^2 分別獨立地表示有機基。 $*$ 表示與通式 (QR1) 中之苯環的鍵結位置。

[9]

如[8]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式 (GR1) 中的 Lg^1 及上述通式 (GR2) 中的 Lg^2 表示單鍵。

[10]

如[8]或[9]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式 (GR1) 中的 T^1 及上述通式 (GR2) 中的 T^2 分別獨立地表示碳數 1～20 之有機基。

[11]

如[8]至[10]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式 (GR1) 中的 T^1 及上述通式 (GR2) 中的 T^2 分別獨立地表示可以含有雜原子的鏈狀脂肪族基、或可以含有雜原子的環狀脂肪族基。

[12]

一種光阻膜，其使用如[1]至[11]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

[13]

一種圖案形成方法，其使用如[12]所述之光阻膜。

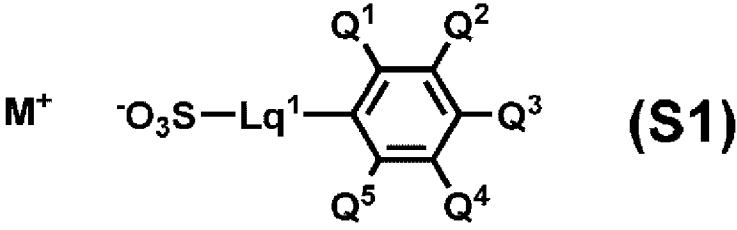
[14]

一種電子元件之製造方法，其包括如[13]所述之圖案形成方法。

[15]

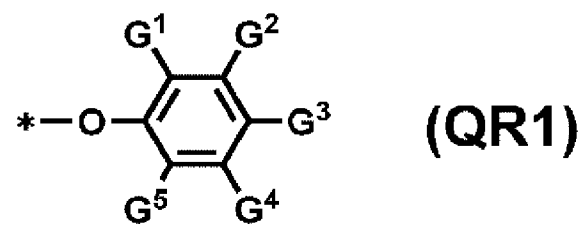
一種化合物，其由下述通式 (S1) 表示。

【0016】 [化學式 4]



【0017】 通式 (S1) 中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴ 及 Q⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴ 及 Q⁵ 中的至少一個表示含有由下述通式 (QR1) 表示的芳氧基的取代基。Lq¹ 表示單鍵或二價的連結基。M⁺ 表示有機陽離子。

【0018】 [化學式 5]



【0019】 通式 (QR1) 中，G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中，G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 中的至少一個表示含有酯基的取代基。* 表示鍵結位置。

[發明效果]

【0020】 藉由本發明，能夠提供一種在用於形成圖案時可獲得具有良好形狀之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的光阻膜、圖案形成方法、及電子元件之製造方法、以及可用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之化合物。

【實施方式】

【0021】 以下，將對本發明進行詳細說明。

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

關於本說明書中之基團（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。

【0022】 本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」，係意指例如以水銀燈之明線光譜、準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）。

本說明書中，所謂「光」，係意指光化射線或放射線。

本說明書中，所謂「曝光」，若無特別指明，則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、X 射線及 EUV 光等的曝光，亦包括利用電子束及離子束等之粒子束的描繪。

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

【0023】 本說明書中，若無特別指明，則所表述之二價基的鍵結方向不受限制。例如，於由「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中，當 Y 為-COO-時，Y 可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。又，上述化合物既可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

【0024】 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」）（ M_w/M_n ），係以利用 GPC（Gel Permeation Chromatography）裝置（東曹（Tosoh）公司製 HLC-8120GPC）藉由 GPC 測定（溶劑：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°C，流速：1.0 mL/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。

【0025】 本說明書中，所謂酸解離常數（ pK_a ），係表示水溶液中之 pK_a ，具體而言，係使用下述軟件包 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。

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

【0026】 又， pK_a 亦可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^+ 解離自由能來算出的方法。關於 H^+ 解離自由能的計算法，例如可利用 DFT（密度泛函理論）來計算，但在文獻等中亦報告有其他各種方法，計算法不限於此。此外，可實施 DFT 的軟件有複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0027】 本說明書中，所謂 pK_a ，如上所述，係指使用軟件包 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，但在利用該方法無法算出 pK_a 時，採用基於 DFT（密度泛函理論）藉由 Gaussian16 得到的值。

又，本說明書中， pK_a ，如上所述，係指「水溶液中的 pK_a 」，但在無法算出水溶液中的 pK_a 時，採用「二甲基亞砷（DMSO）溶液中的 pK_a 」。

所謂「固體成分」，係意指形成使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的膜（典型地為光阻膜）的成分，不含溶劑。又，若為形成上

述膜的成分，則即使其性狀為液體狀，亦被視為固體成分。

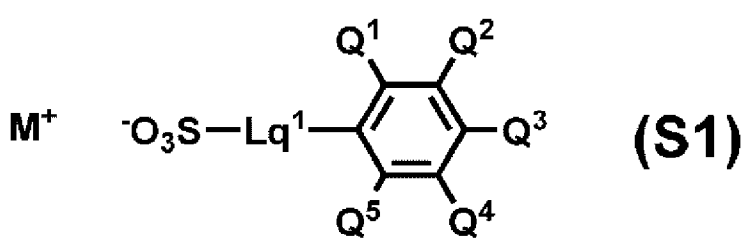
【0028】 以下，將對本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「本發明之組成物」）進行詳細說明。

本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，典型地為光阻組成物，可以為正型光阻組成物，亦可以為負型光阻組成物。又，可以為用於鹼性顯影的光阻組成物，亦可以為用於有機溶劑顯影的光阻組成物。

光阻組成物，典型地為化學增幅型光阻組成物。
以下，首先對感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之各種成分進行詳細說明。

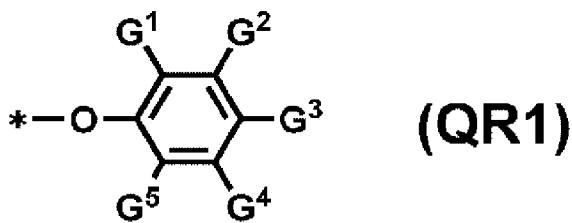
【0029】 <由通式（S1）表示的化合物>
本發明之組成物包含由通式（S1）表示的化合物。
由通式（S1）表示的化合物，較佳為作為光酸產生劑發揮功能的化合物。

【0030】 [化學式 6]



【0031】 通式（S1）中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵分別獨立地表示氫原子或取代基。其中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵中的至少一個表示含有由下述通式（QR1）表示的芳氧基的取代基。Lq¹表示單鍵或二價的連結基。M⁺表示有機陽離子。

【0032】 [化學式 7]



【0033】 通式 (QR1) 中，G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中，G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 中的至少一個表示含有酯基的取代基。*表示鍵結位置。

【0034】 通式 (S1) 中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴ 及 Q⁵ 表示取代基時的取代基並無特別限定。作為取代基，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；三氟甲基等一價的鹵化烴基（例如，碳數 1~20 之一價的鹵化烴基）；甲氧基、乙氧基、叔丁氧基等烷氧基（例如，碳數 1~10 之烷氧基）；苯氧基等芳氧基（例如，碳數 6~20 之芳氧基）；甲氧羰基、丁氧羰基等烷氧羰基（例如，碳數 2~10 之烷氧羰基）；苯氧羰基等芳氧羰基（例如，碳數 7~20 之芳氧羰基）；乙醯氧基、丙醯氧基、苯甲醯氧基等醯氧基（例如，碳數 2~20 之醯氧基）；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、甲基草醯基等醯基（例如，碳數 2~20 之醯基）；甲基、乙基、叔丁基等烷基（例如，碳數 1~10 之烷基）；環戊基、環己基、降冰片基、四環癸基、四環十二烷基、金剛烷基等環烷基（例如，碳數 3~15 之環烷基。可以在環員的至少一個碳原子上鍵結有氧代基（=O））；四氫吡喃基等脂肪族雜環基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之脂肪族雜環基。可以在環員的至少一個原子上鍵結有氧代基（=O）。環員的兩個原子可以藉由選自由-O-、-CO-、-COO-、-SO₂-及-NHCO-所組成之群組中的至少一個連結基連結）；芳基（例如，碳數 6~20 之芳基）；雜芳基（例如，含有選自由

硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之雜芳基)；羥基；羧基；氰基；硝基；胺基；上述環烷基及上述脂肪族雜環基中的至少一個和上述芳基及上述雜芳基中的至少一個縮環而成的環狀基；以及此等之組合。

【0035】 較佳為通式 (S1) 中的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中至少一個表示拉電子基。作為拉電子基並無特別限定，但例如，較佳為鹵原子、一價的鹵化烴基、氰基、硝基、羧基、烷氧基羰基、醯基等，更佳為氟原子、氯原子、一價的氟化烴基、硝基或氰基，進一步較佳為氟原子或一價的氟代烴基。作為一價的氟化烴基，較佳為氟烷基，更佳為全氟烷基。一價的氟化烴基的碳較佳為 1~20，更佳為 1~10。

【0036】 更佳為通式 (S1) 中的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中至少兩個表示拉電子基，進一步較佳為至少三個表示拉電子基，特佳為四個表示拉電子基，最佳為 Q^1 、 Q^2 、 Q^4 及 Q^5 表示拉電子基。

【0037】 當通式 (S1) 中的 Lq^1 表示二價的連結基時，二價的連結基並無特別限定。作為二價的連結基，例如，可舉出 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基及伸芳基等），及此等複數個連結而成的連結基等。

較佳為通式 (S1) 中的 Lq^1 表示單鍵。

【0038】 通式 (S1) 中的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中至少一個表示含有由上述通式 (QR1) 表示的芳氧基的取代基，較佳為 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中的至少一個表示由通式 (QR1) 表示的芳氧基，更佳為 Q^3 表示由上述通式 (QR1) 表示的芳氧基。

【0039】 通式 (QR1) 中， G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 表示取代基時的取代基並無特別限定。作為取代基，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、

碘原子等鹵素原子；三氟甲基等一價的鹵化烴基（例如，碳數 1~20 之一價的鹵化烴基）；甲氧基、乙氧基、叔丁氧基等烷氧基（例如，碳數 1~10 之烷氧基）；苯氧基等芳氧基（例如，碳數 6~20 之芳氧基）；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、甲基草醯基等醯基（例如，碳數 2~20 之醯基）；甲基、乙基、叔丁基等烷基（例如、碳數 1~10 之烷基）；環戊基、環己基、降冰片基、四環癸基、四環十二烷基、金剛烷基等環烷基（例如，碳數 3~15 之環烷基。可以在環員的至少一個碳原子上鍵結有氧代基（=O））；四氫吡喃基等脂肪族雜環基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之脂肪族雜環基。可以在環員的至少一個原子上鍵結有氧代基（=O）。環員的兩個原子可以藉由選自由-O-、-CO-、-COO-、-SO₂-及-NHCO-所組成之群組中的至少一個連結基連結）；芳基（例如，碳數 6~20 之芳基）；雜芳基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之雜芳基）；羥基；羧基；氰基；硝基；胺基；上述環烷基及上述脂肪族雜環基中的至少一個和上述芳基及上述雜芳基中的至少一個縮環而成的環狀基；及此等之組合。

【0040】 通式（QR1）中的 G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 中至少一個表示含有酯基的取代基，較佳為 G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 中的至少兩個表示含有酯基的取代基。

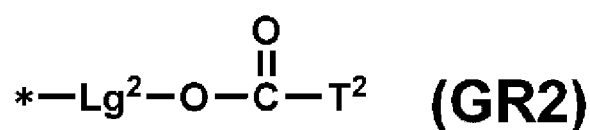
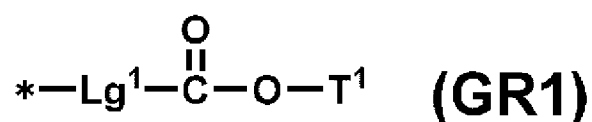
較佳為通式（QR1）中的 G²、G³ 及 G⁴ 中至少一個表示含有酯基的取代基，更佳為 G²、G³ 及 G⁴ 中的至少兩個表示含有酯基的取代基。

因為由通式（S1）表示的化合物具有含有酯基的取代基，所以該化合物之極性變高，化合物體積變大，因此，藉由光化射線或放射線照射由通式（S1）表示的化合物而產生的酸的擴散得到抑制，使得所形成的圖案之

截面形狀更容易接近矩形，因此較佳。

含有酯基的取代基，較佳為由下述通式 (GR1) 或 (GR2) 表示的基團，更佳為由下述通式 (GR1) 表示的基團。

【0041】 [化學式 8]



【0042】 通式 (GR1) 及 (GR2) 中， Lg^1 及 Lg^2 分別獨立地表示單鍵或二價的連結基。 T^1 及 T^2 分別獨立地表示有機基。*表示與通式 (QR1) 中之苯環的鍵結位置。

【0043】 當通式 (GR1) 中的 Lg^1 及通式 (GR2) 中的 Lg^2 表示二價的連結基時，二價的連結基並無特別限定。作為二價的連結基，例如，可舉出 ---CO--- 、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基及伸芳基等），及此等複數個連結而成的連結基等。

較佳為通式 (GR1) 中的 Lg^1 及通式 (GR2) 中的 Lg^2 表示單鍵。

【0044】 通式 (GR1) 中的 T^1 及通式 (GR2) 中的 T^2 所表示的有機基並無特別限定，但較佳為表示碳數 1~20 之有機基、更佳為表示碳數 1~15 之有機基。

【0045】 通式 (GR1) 中的 T^1 及通式 (GR2) 中的 T^2 ，較佳為分別獨立地表示可以含有雜原子的鏈狀脂肪族基、或可以含有雜原子的環狀脂肪族基。

【0046】 當通式（GR1）中的 T¹ 及通式（GR2）中的 T² 表示鏈狀脂肪族基時，作為鏈狀脂肪族基，較佳為直鏈狀或支鏈狀的烷基、直鏈狀或支鏈狀的烯基、或者直鏈狀或支鏈狀的炔基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的烷基，進一步較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、叔丁基等碳數 1~5 之烷基。

鏈狀脂肪族基可以含有雜原子，作為雜原子，較佳為選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子，更佳為氧原子。

【0047】 當通式（GR1）中的 T¹ 及通式（GR2）中的 T² 表示鏈狀脂肪族基時，鏈狀脂肪族基可以具有取代基。作為取代基，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；三氟甲基等一價的鹵化烴基（例如，碳數 1~20 之一價的鹵化烴基）；苯氧基等芳氧基（例如，碳數 6~20 之芳氧基）；甲氧羰基、丁氧羰基等烷氧羰基（例如，碳數 2~10 之烷氧羰基）；苯氧羰基等芳氧羰基（例如，碳數 7~20 之芳氧羰基）；乙醯氧基、丙醯氧基、苯甲醯氧基等醯氧基（例如，碳數 2~20 之醯氧基）；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、甲基草醯基等醯基（例如，碳數 2~20 之醯基）；環戊基、環己基、降冰片基、四環癸基、四環十二烷基、金剛烷基等環烷基（例如，碳數 3~15 之環烷基。可以在環員的至少一個碳原子上鍵結有羰基（=O））；四氫吡喃基等脂肪族雜環基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之脂肪族雜環基。可以在環員的至少一個原子上鍵結有羰基（=O））。環員的兩個原子可以藉由選自由-O-、-CO-、-COO-、-SO₂-及-NHCO-所組成之群組中的至少一個連結基連結）；芳基（例如，碳數 6~20 之芳基）；雜芳基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之雜芳基）；羥基；羧基；氰基；硝基；胺基；

上述環烷基及上述脂肪族雜環基中的至少一個和上述芳基及上述雜芳基中的至少一個縮環而成的環狀基；以及此等之組合。

【0048】 當通式（GR1）中的 T^1 及通式（GR2）中的 T^2 表示環狀脂肪族基時，作為環狀脂肪族基，較佳為環烷基或脂肪族雜環基。

環烷基，較佳為碳數 3～20 之環烷基，更佳為碳數 3～15 之環烷基。環烷基可以在環員的至少一個碳原子上鍵結有氧代基（=O）。環烷基可以為環戊基、環己基等單環的環烷基，亦可以為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基，金剛烷基等多環的環烷基。

脂肪族雜環基，較佳為碳數 3～20 之脂肪族雜環基，更佳為碳數 3～15 之脂肪族雜環基。脂肪族雜環基，較佳為含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的脂肪族雜環基。脂肪族雜環基，可以在環員的至少一個原子（較佳為碳原子）上鍵結有氧代基（=O）。脂肪族雜環基，其環員的兩個原子（較佳為碳原子）可以藉由選自由-O-、-CO-、-COO-、-SO₂-及-NHCO-所組成之群組中的至少一個連結基而連結。脂肪族雜環基，可以為單環脂肪族雜環基，亦可以為多環脂肪族雜環基。

【0049】 當通式（GR1）中的 T^1 及通式（GR2）中的 T^2 表示環狀脂肪族基時，環狀脂肪族基可以具有取代基。作為取代基，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；三氟甲基等一價的鹵化烴基（例如，碳數 1～20 之一價的鹵化烴基）；甲氧基、乙氧基、叔丁氧基等烷氧基（例如，碳數 1～10 之烷氧基）；苯氧基等芳氧基（例如，碳數 6～20 之芳氧基）；甲氧羰基、丁氧羰基等烷氧羰基（例如，碳數 2～10 之烷氧羰基）；苯氧羰基等芳氧羰基（例如，碳數 7～20 之芳氧羰基）；乙醯氧基、丙醯氧基、苯甲醯氧基等醯氧基（例如，碳數 2～20 之醯氧基）；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、甲基草醯基等醯基（例如，碳數 2～20

之醯基)；甲基、乙基、叔丁基等烷基（例如，碳數 1～10 之烷基）；芳基（例如，碳數 6～20 之芳基）；雜芳基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2～20 之雜芳基)；經基；羧基；氰基；硝基；胺基；以及此等之組合。

【0050】 通式 (QR1) 中的 G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 中至少一個所表示的含有酯基的取代基可以為酸分解性基，亦可以為非酸分解性基的基團（難以酸分解的基團），但較佳為非酸分解性基的基團。

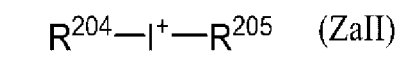
所謂酸分解性基，係藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基團，較佳為具有以藉由酸的作用而脫離的脫離基來保護極性基之結構。酸分解性基、極性基及脫離基的具體例和較佳範圍，與後述的酸分解性樹脂之說明中所記載的內容相同。

【0051】 通式 (S1) 中， M^+ 表示有機陽離子。

作為 M^+ 所表示的有機陽離子並無特別限制。又，有機陽離子的價數可以為一價或二價以上。

其中，作為有機陽離子，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)」)。

【0052】 [化學式 9]



【0053】 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} 的有機基之碳數，較佳為 1~30，更佳為 1~20。
又， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環狀結構，於環內可以含有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0054】 作為式 (ZaI) 中的有機陽離子之較佳態樣，可舉出後述的陽離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、由式 (ZaI-3b) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-3b))、及由式 (ZaI-4b) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-4b))。

【0055】 首先，將對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

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

芳基鎂陽離子，可以係 $R_{201} \sim R_{203}$ 之全部為芳基，亦可以係 $R_{201} \sim R_{203}$ 之一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

又，可以係 $R_{201} \sim R_{203}$ 中的一個為芳基、 $R^{201} \sim R^{203}$ 中剩餘的兩個鍵結而形成環狀結構，亦可以係於環內含有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ），其中，一個以上的亞甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基及/或羰基所取代。

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、二烯丙基環烷基鎂陽離子及芳基二環烷基鎂陽離子。

【0056】 作為芳基鎂陽離子中所含有的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為具有含氧原子、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、

苯並呋喃殘基及苯並噻吩殘基。當芳基鎂陽離子具有兩個以上的芳基時，兩個以上的芳基可以相同亦可以相異。

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

【0057】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，較佳為烷基（例如，碳數 1~15）、環烷基（例如，碳數 3~15）、芳基（例如，碳數 6~14）、烷氧基（例如，碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如，碳數 1~15）、鹵素原子（例如，氟及碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基、或苯硫基。

上述取代基若有可能亦可以具有取代基，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基、且成為三氟甲基等的鹵代化烷基。

又，上述取代基亦較佳為藉由任意組合而形成酸分解性基。

此外，所謂酸分解性基，係藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基團，較佳為具有以藉由酸的作用而脫離的脫離基來保護極性基之結構。酸分解性基、極性基及脫離基之具體例和較佳範圍，與後述的酸分解性樹脂之說明中所記載的內容相同。

【0058】 接下來，將對陽離子（ZaI-2）進行說明。

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

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

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

甲基，進一步較佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

【0059】 $R^{201} \sim R^{203}$ 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3~10 之環烷基（例如，環戊基、環己基及降冰片基）。

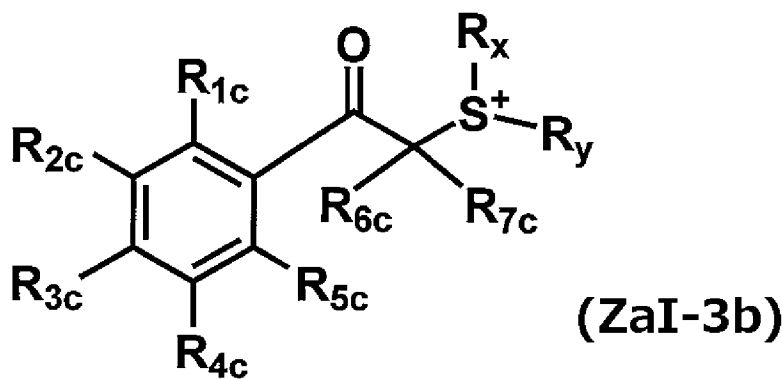
$R^{201} \sim R^{203}$ 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如，碳數 1~5）、羥基、氰基或硝基所取代。

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

【0060】 接下來，將對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）係由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0061】 [化學式 10]



【0062】 式（ZaI-3b）中，

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

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

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

又， $R_{1c} \sim R_{7c}$ 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的任意組合而形成酸分解性基。

【0063】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、及此等環兩個以上組合而成的多環稠環。作為環，可舉出 3~10 員環，較佳為 4~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

【0064】 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所取代。

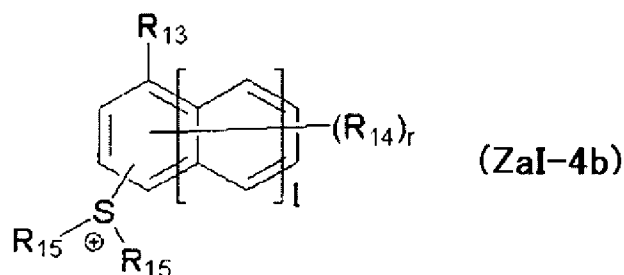
作為 R_{5c} 與 R_{6c} 、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出亞甲基及伸乙基等。

【0065】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 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。

【0066】 接下來，將對陽離子 (ZaI-4b) 進行說明。

陽離子 (ZaI-4b) 係由下述式 (ZaI-4b) 表示的陽離子。

【0067】 [化學式 11]



【0068】 式 (ZaI-4b) 中，

l 表示 0~2 的整數。

r 表示 0~8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子（例如，氟原子及碘原子等）、羥基、烷基、鹵代烷基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、或含有環烷基的基團（可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團）。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、烷氧羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或含有環烷基的基團（可以為環烷基本身，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} 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。當兩個 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。

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。

【0069】 式（ZaI-4b）中， R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基可以為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10。烷基較佳為甲基、乙基、正丁基或叔丁基等。

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

【0070】 接下來，將對式（ZaII）進行說明。

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

作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子或硫原子等。

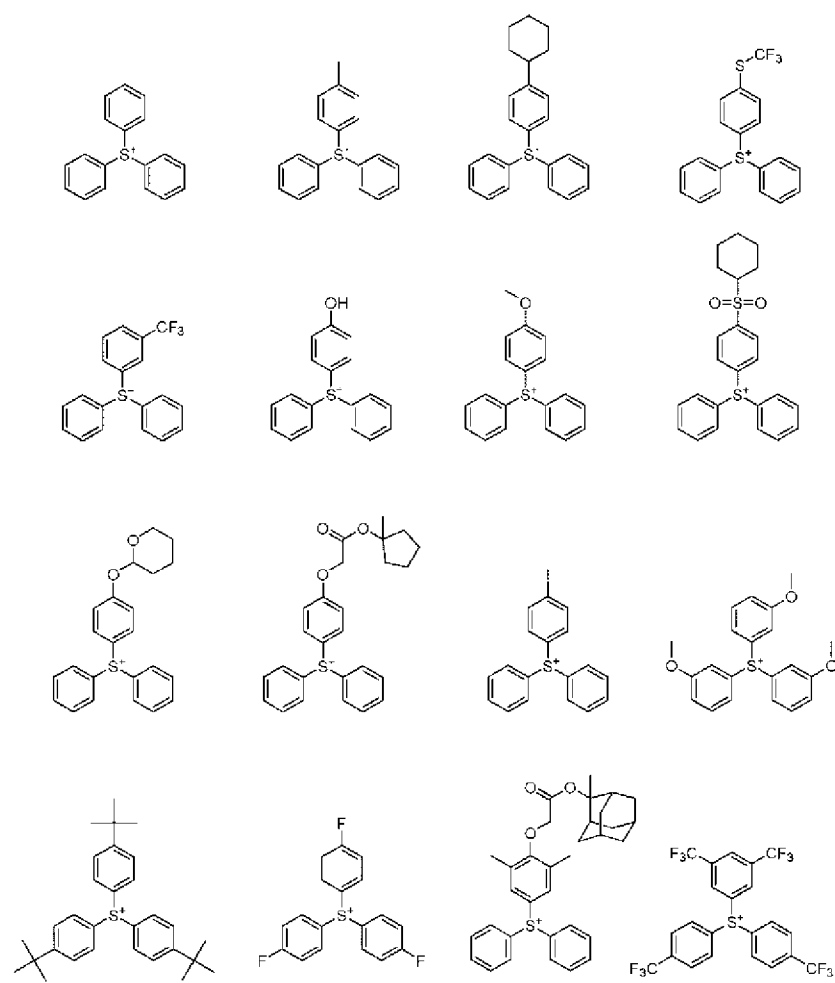
作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯並呋喃及苯並噻吩。

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

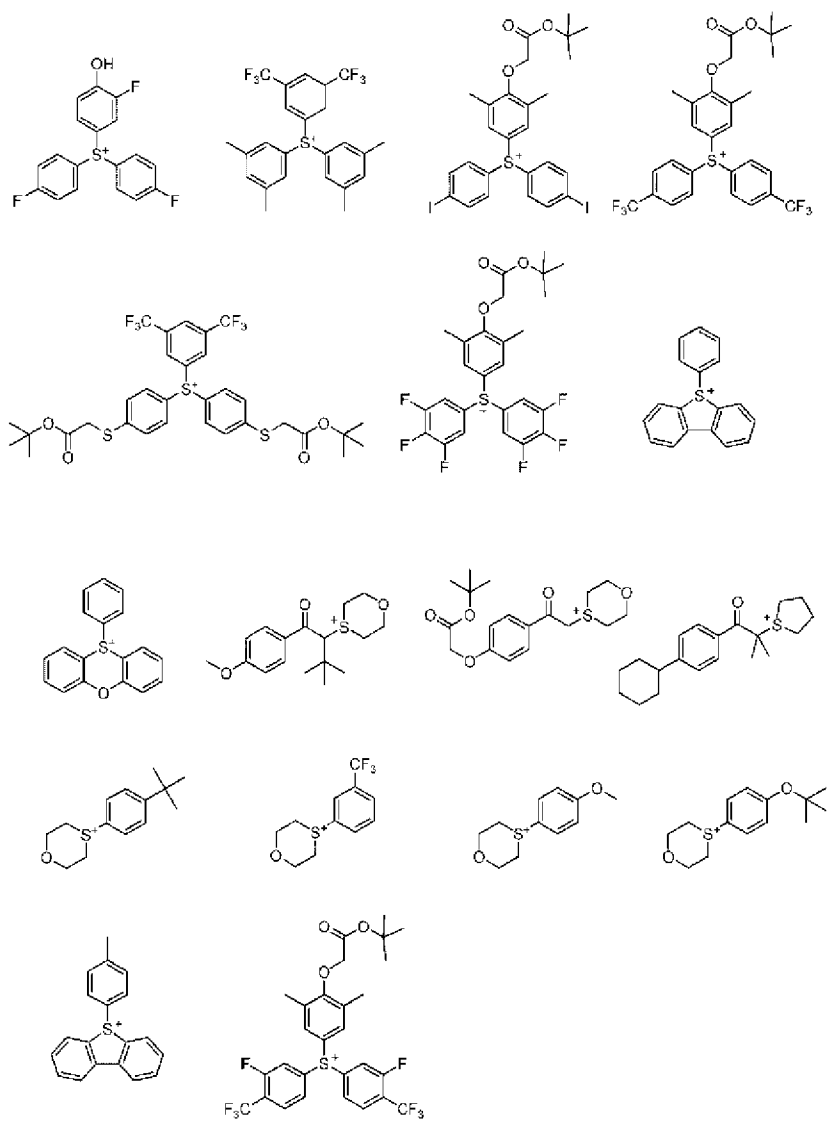
【0071】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如，碳數 1~15）、環烷基（例如，碳數 3~15）、芳基（例如，碳數 6~15）、烷氧基（例如，碳數 1~15）、鹵素原子、羥基及苯硫基。又， R^{204} 及 R^{205} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基的任意組合而形成酸分解性基。

【0072】 以下示出有機陽離子之具體例，但本發明不限定於此。

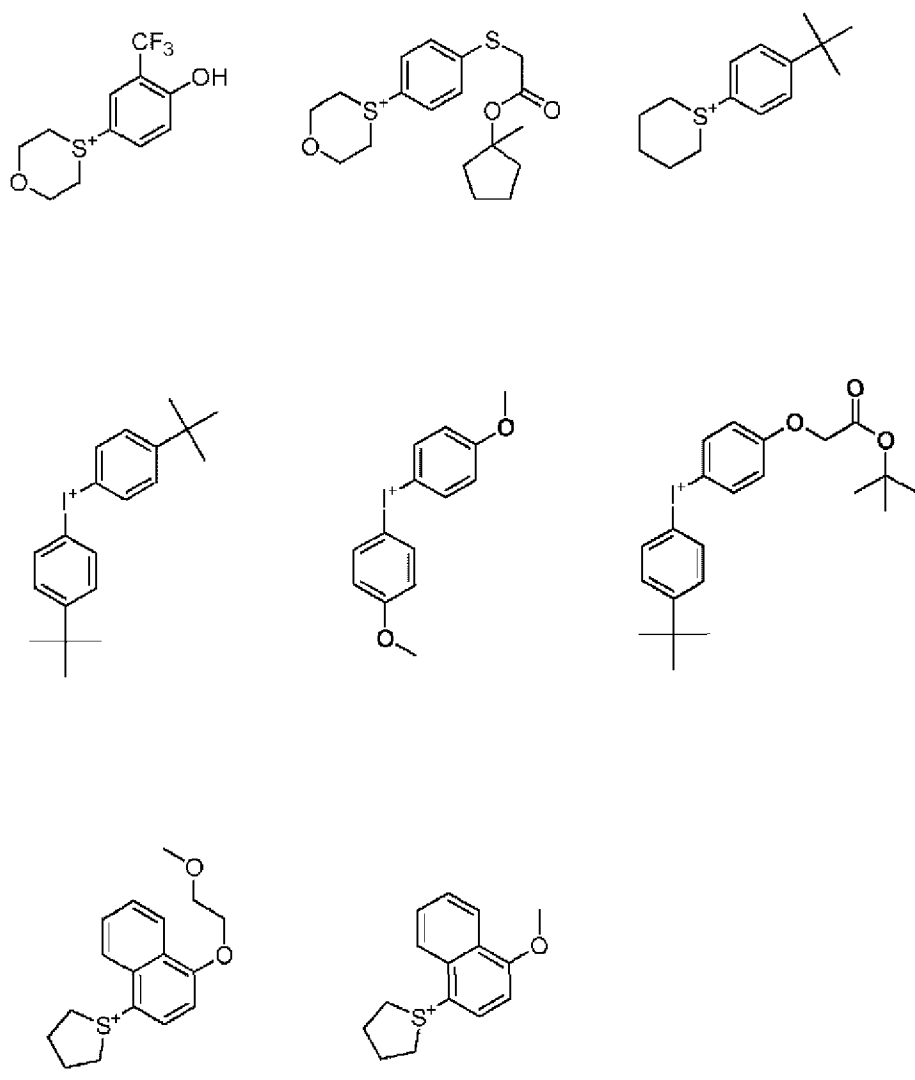
【0073】 [化學式 12]



【0074】 [化學式 13]



【0075】 [化學式 14]



【0076】 由通式（S1）表示的化合物之分子量較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進一步較佳為 1500 以下。下限並無特別限制，較佳為 300 以上。

【0077】 本發明之組成物中所含有的由通式（S1）表示的化合物可以僅為一種，亦可以為兩種以上。

【0078】 本發明之組成物中的由通式（S1）表示的化合物之含量並無特別限制，但相對於本發明之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，進一步較佳為 2.0 質量％以上。又，相對於本發明之組成物的總固體成分，由通式（S1）表示的化合物之含量較佳為 65.0 質

量%以下，更佳為 55.0 質量%以下，進一步較佳為 45.0 質量%以下。

【0079】 <酸分解性樹脂>

本發明之組成物含有酸分解性樹脂（以下，亦稱為「樹脂（A）」）。

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

因此，在本發明之圖案形成方法中，典型而言，當採用鹼性顯影液作為顯影液時，可較佳地形成正型圖案，當採用有機系顯影液作為顯影液時，可較佳地形成負型圖案。

作為具有酸分解性基的重複單元，除了後述的（具有酸分解性基的重複單元）之外，較佳為（具有含有不飽和鍵的酸分解性基的重複單元）。

【0080】 （具有酸分解性基的重複單元）

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

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

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

【0081】 作為藉由酸的作用而脫離的脫離基，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）： $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{38})$

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

【0082】 式（Y1）及式（Y2）中， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。此外，當 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 之全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時，較佳為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的至少兩個為甲基。

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

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

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

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

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

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

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

由式 (Y1) 或式 (Y2) 表示的基團，例如，較佳為 R_{x1} 為甲基或乙基、並且 R_{x2} 與 R_{x3} 鍵結而形成上述環烷基之態樣。

本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物時，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，較佳為還具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0083】 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，可以舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。 R_{36} 較佳為氫原子。

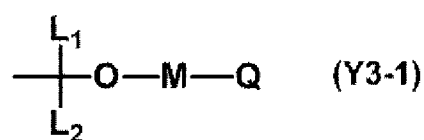
此外，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，可含有氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的基團。例如，在上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，一個以上的亞甲基可以被氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的基團所取代。

又， R_{38} 可以與重複單元之主鏈所具有的其他取代基相互鍵結而形成環。 R_{38} 與重複單元之主鏈所具有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，係 EUV 曝光用光阻組成物時，由 $R_{36} \sim R_{38}$ 表示的一價的有機基及 R_{37} 與 R_{38} 相互鍵結而形成的環，較佳為還具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0084】 作為式 (Y3)，較佳為由下述式 (Y3-1) 表示的基團。

【0085】 [化學式 15]



【0086】 在此， L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或將此等組合而成的基團（例如，將烷基和芳基組合而成的基團）。

M 表示單鍵或二價的連結基。

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

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

此外，較佳為 L_1 及 L_2 中的一個為氫原子，另一個為烷基、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 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，可舉出叔丁基及金剛烷基。在此等態樣中， T_g （玻璃轉化溫度）和活化能變高，因此除確保膜強度之外，亦可抑制霧化。

【0087】 本發明之組成物，例如，係 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，較佳為還具有氟原子或碘原子作為取代基。又，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，除氟原子及碘原子之外，亦較佳為含有氧原子等雜原子（亦即，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基，例如，其中一個亞甲基被氧原子等雜原子或羰基等包含雜原子之基團所取代）。

又，本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物時，在可以含

有由 Q 表示的雜原子的烷基、可以含有雜原子的環烷基、可以含有雜原子的芳基、胺基、銨基、巯基、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。

【0088】 式 (Y4) 中，Ar 表示芳香環基。Rn 表示烷基、環烷基或芳基。Rn 和 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。作為 Ar，較佳為芳基。

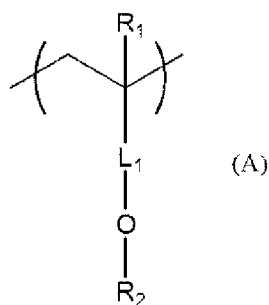
本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物時，由 Ar 表示的芳香環基以及由 Rn 表示的烷基、環烷基及芳基，亦較佳為具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0089】 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鄰接的環員原子，亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

【0090】 此外，藉由酸的作用而脫離的脫離基亦可以為具有諸如 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。

【0091】 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。

【0092】 [化學式 16]



【0093】 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， R_2 表示藉由酸的作用而脫離並可以具有氟原子或碘原子的脫離基。其中， L_1 、 R_1 及 R_2 中的至少一個具有氟原子或碘原子。

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

作為伸芳基，較佳為伸苯基。

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

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

【0094】 R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、可以具有氟原子或者碘原子的烷基、或可以具有氟原子或者碘原子的芳基。

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

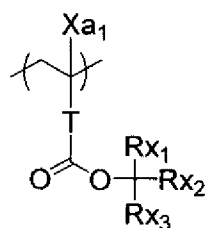
具有氟原子或碘原子的烷基中所含的氟原子及碘原子的合計數並無特別限制，較佳為 1 以上，更佳為 1~5，進一步較佳為 1~3。

上述烷基可以包含鹵素原子之外的氧原子等雜原子。

【0095】 R_2 表示藉由酸的作用而脫離、並且可以具有氟原子或碘原子的脫離基。作為可以具有氟原子或碘原子的脫離基，可舉出由上述式 (Y1) ~ (Y4) 表示、並且具有氟原子或碘原子的脫離基。

【0096】 作為具有酸分解性基的重複單元，較佳為由式（AI）表示的重複單元。

【0097】 [化學式 17]



(A I)

【0098】 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。 $Rx_1 \sim Rx_3$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。其中，當 $Rx_1 \sim Rx_3$ 之全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時，較佳為 $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的至少兩個為甲基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 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）。

【0099】 作為由 Xa_1 表示的、可以具有取代基的烷基，例如，可舉出甲基或由 $-CH_2-R_{11}$ 表示的基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羟基、或一價的有機基，例如，可舉出可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之烷基、可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之醯基、及可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之烷氧基，較佳為碳數 3 以下之烷基，更佳為甲基。作為 Xa_1 ，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基、或羟基甲基。

【0100】 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。

【0101】 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、及叔丁基等碳數 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、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 之芳基，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，較佳為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5~6 之單環的環烷基。

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

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

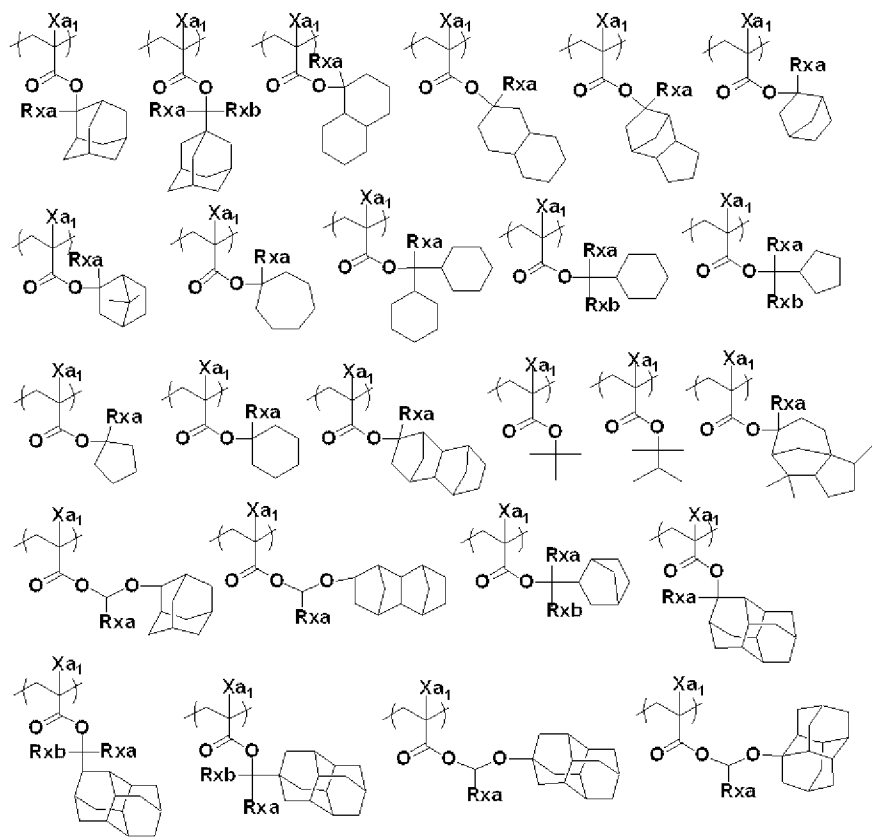
【0102】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0103】 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）。

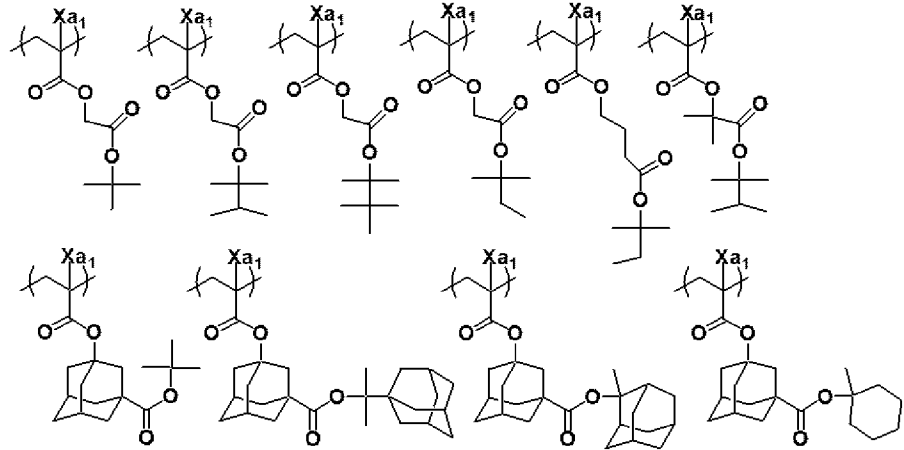
【0104】 具有酸分解性基的重複單元之具體例如下所示，但本發明不限定於此。此外，式中， X_{a1} 表示 H、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH ， R_{xa} 及 R_{xb} 分

別獨立地表示碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀的烷基。

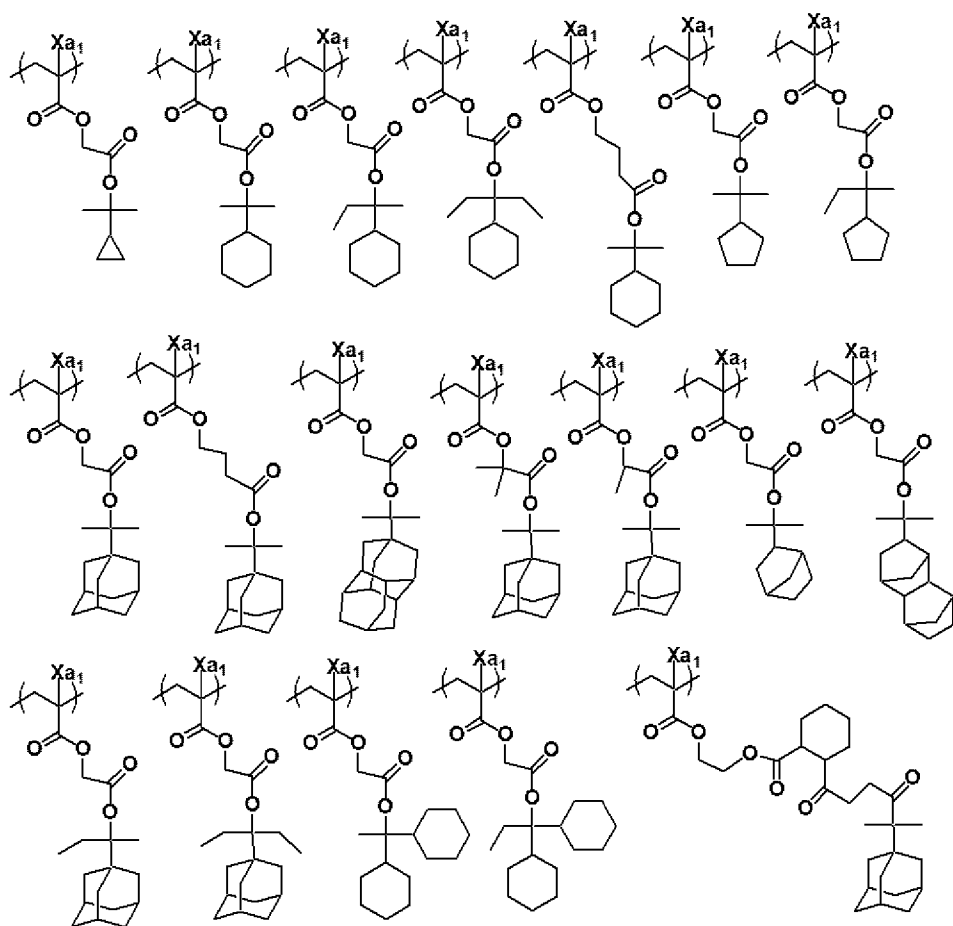
【0105】 [化學式 18]



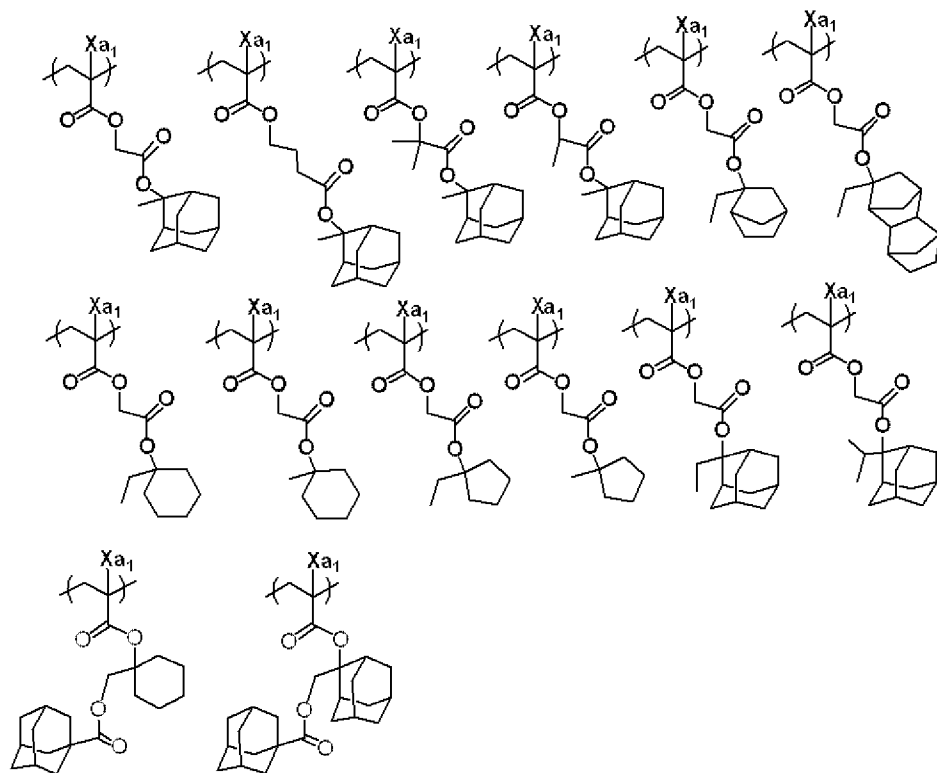
【0106】 [化學式 19]



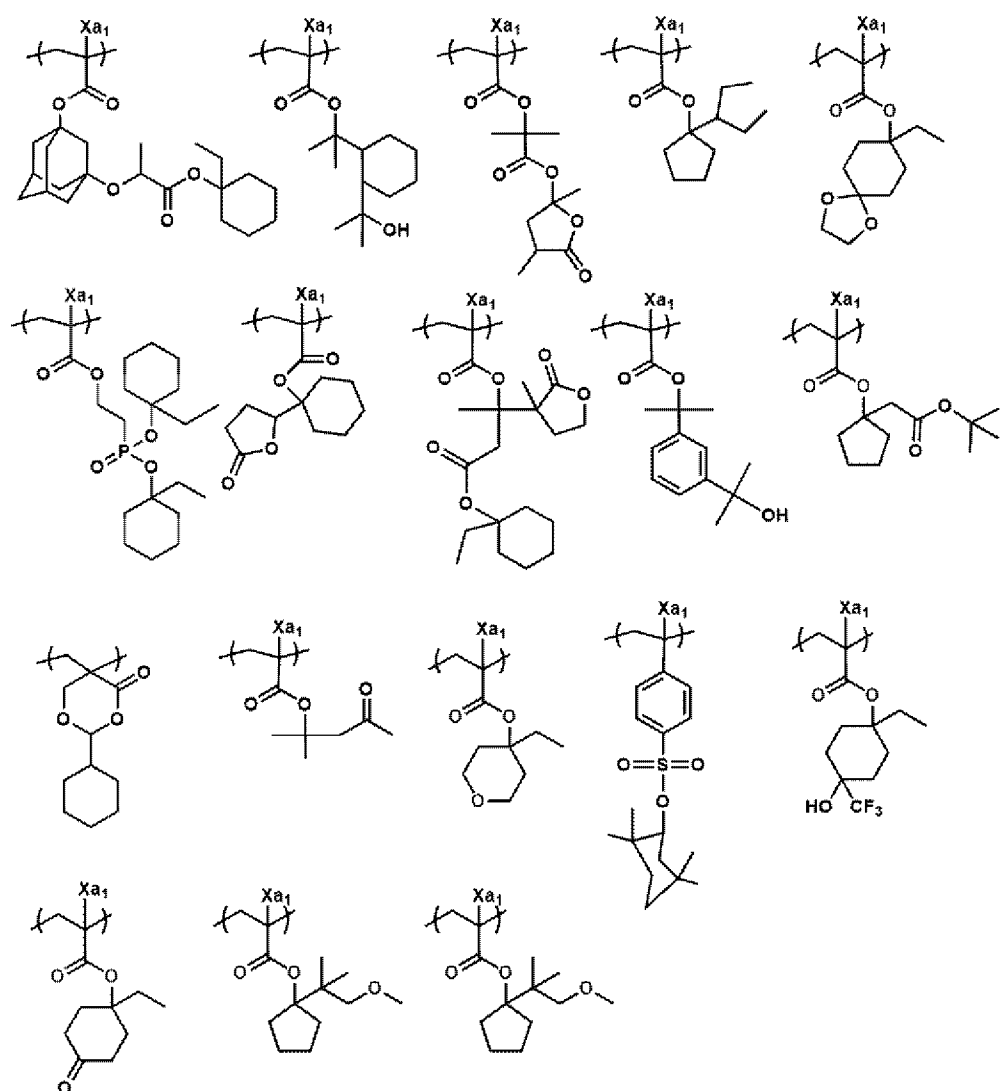
【0107】 [化學式 20]



【0108】 [化學式 21]



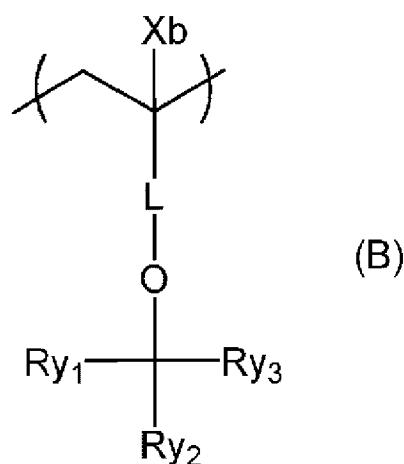
【0109】 [化學式 22]



【0110】 樹脂（A），作為具有酸分解性基的重複單元，可以具有含有不飽和鍵之酸分解性基的重複單元。

作為具有含有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。

【0111】 [化學式 23]



【0112】 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支鏈狀的烷基、單環或多環的環烷基、烯基、炔基、或單環或多環的芳基。其中，Ry₁~Ry₃ 中的至少一個表示烯基、炔基、單環或多環的環烯基、或單環或多環的芳基。

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)。

【0113】 作為由 Xb 表示的、可以具有取代基的烷基，例如，可舉出甲基或由-CH₂-R₁₁ 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，可舉出可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之烷基、可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之醯基、及可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之烷氧基，較佳為碳數 3 以下之烷基，更佳為甲基。作為 Xb，較佳為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、或羥基甲基。

【0114】 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。

【0115】 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、及叔丁基等碳數 1~4 之烷基。

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

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

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的炔基，較佳為乙炔基。

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

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

$Ry_1 \sim Ry_3$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基或環烯基，例如，其中構成環的亞甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基、 $-SO_2$ -基及 SO_3 -基等含有雜原子的基團、亞乙烯基、或此等之組合所取代。又，此等環烷基或環烯基，其中構成環烷環或環烯烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基所取代。

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 Rx_3 鍵結而形成上述環烷基或環烯基之態樣。

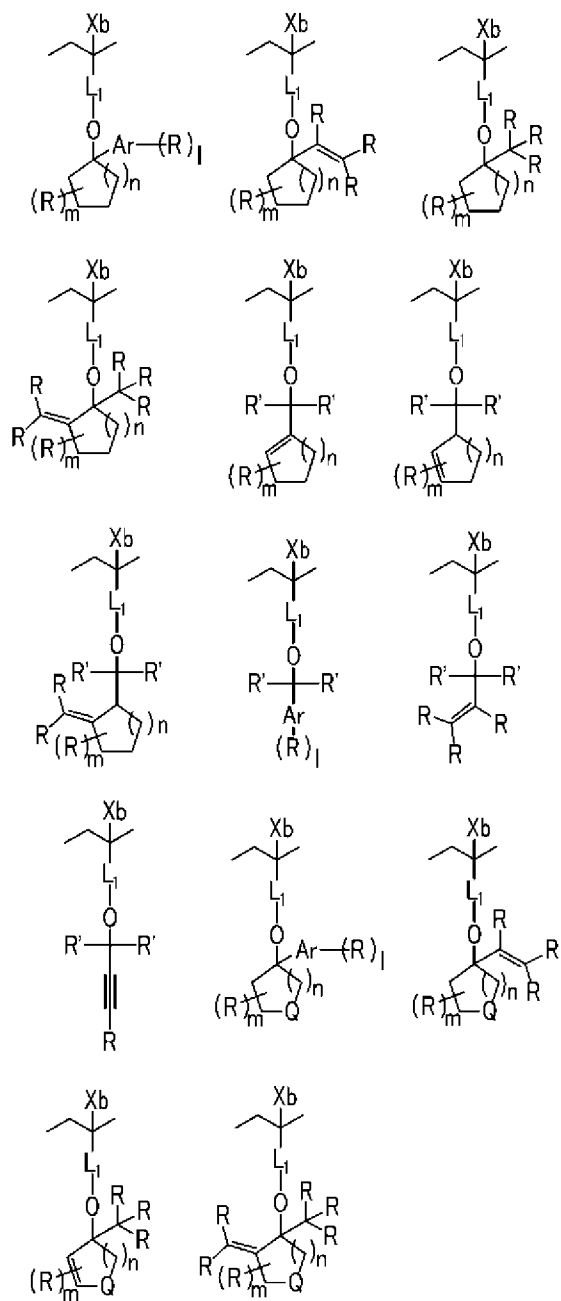
【0116】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0117】 作為由式 (B) 表示的重複單元，較佳為酸分解性 (甲基) 丙烯酸三級烷基酯系重複單元 (Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示-CO-基的重複單元)、酸分解性羥基苯乙烯三級烷基醚系重複單元 (Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示苯基的重複單元)、酸分解性苯乙烯羧酸三級酯系重複單元 (Xb 表示氫原子或甲基、且 L 表示-Rt-CO-基 (Rt 為芳香族基) 的重複單元)。

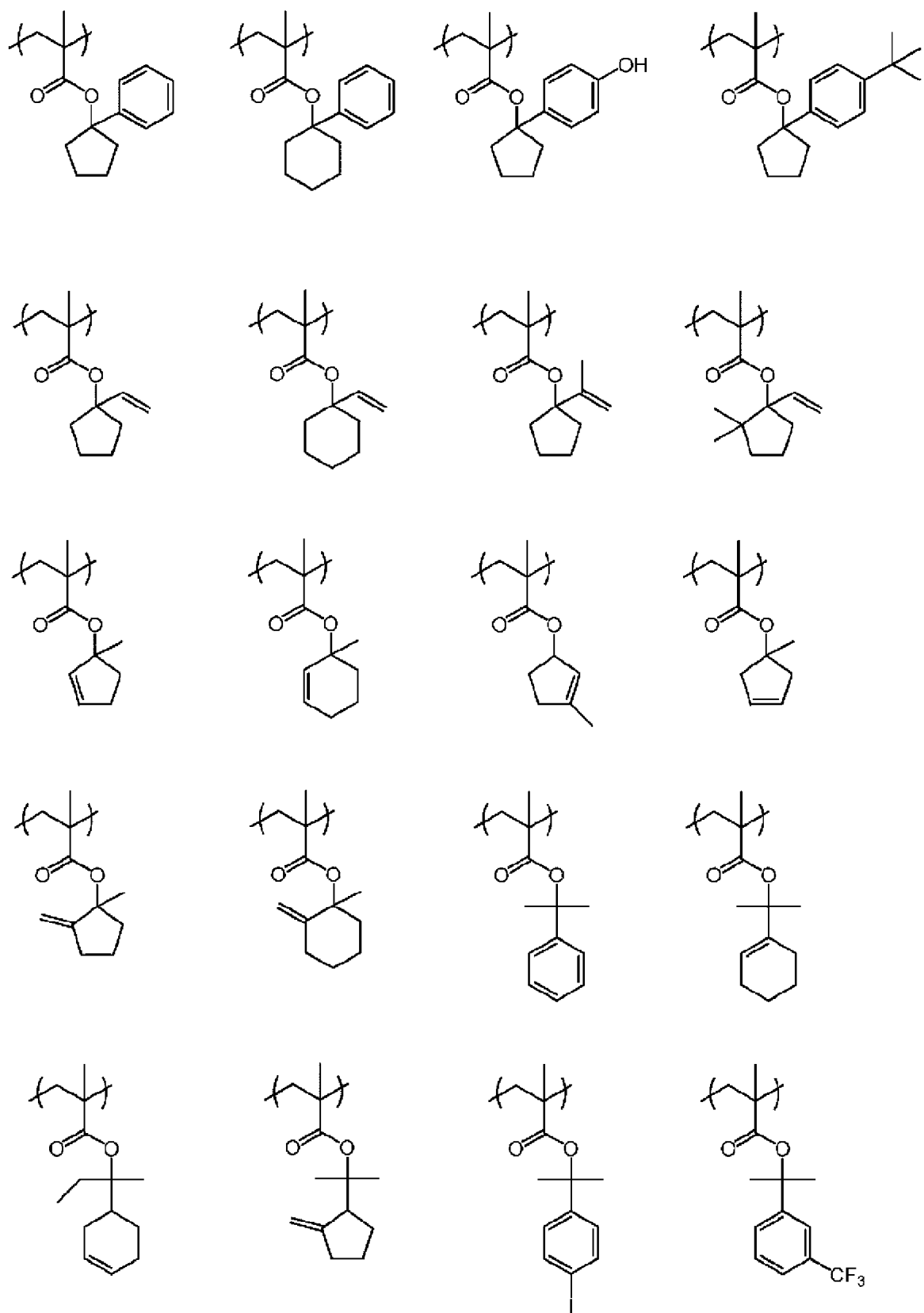
【0118】 具有含有不飽和鍵之酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，較佳為 80 莫耳%以下，更佳為 70 莫耳%以下，特佳為 60 莫耳%以下。

【0119】 具有含有不飽和鍵之酸分解性基的重複單元之具體例如下所示，但本發明不限定於此。此外，式中，Xb 及 L1 表示如上所述的取代基和連結基中之任一者，Ar 表示芳香族基，R 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基 (-OCOR''' 或 -COOR''' : R''' 為碳數 1~20 之烷基或氟代烷基)、或羧基等取代基，R' 表示直鏈狀或支鏈狀的烷基、單環狀或多環狀的環烷基、烯基、炔基、或單環或多環的芳基，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、或此等之組合，l、n 及 m 表示 0 以上的整數。

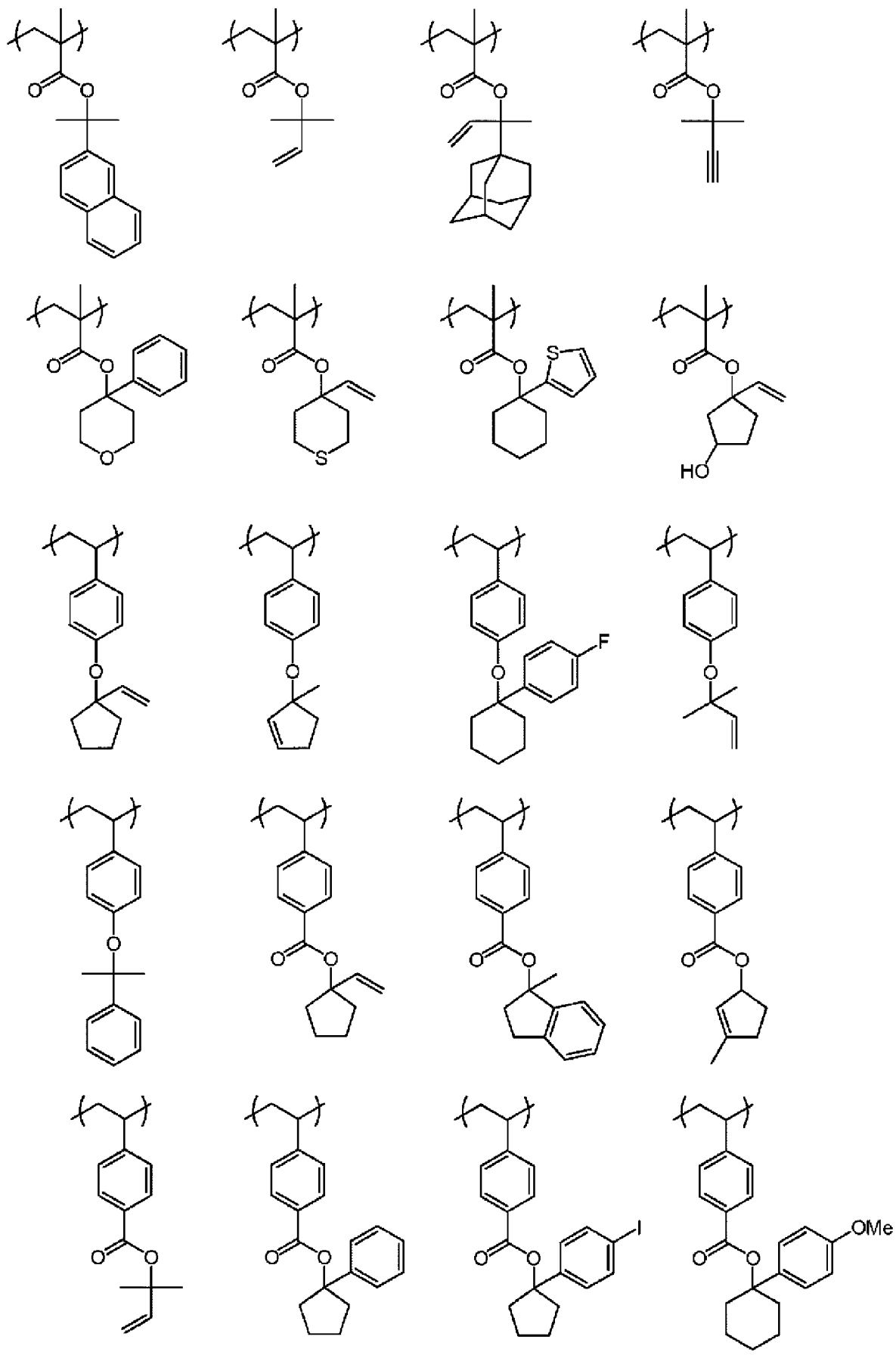
【0120】 [化學式 24]



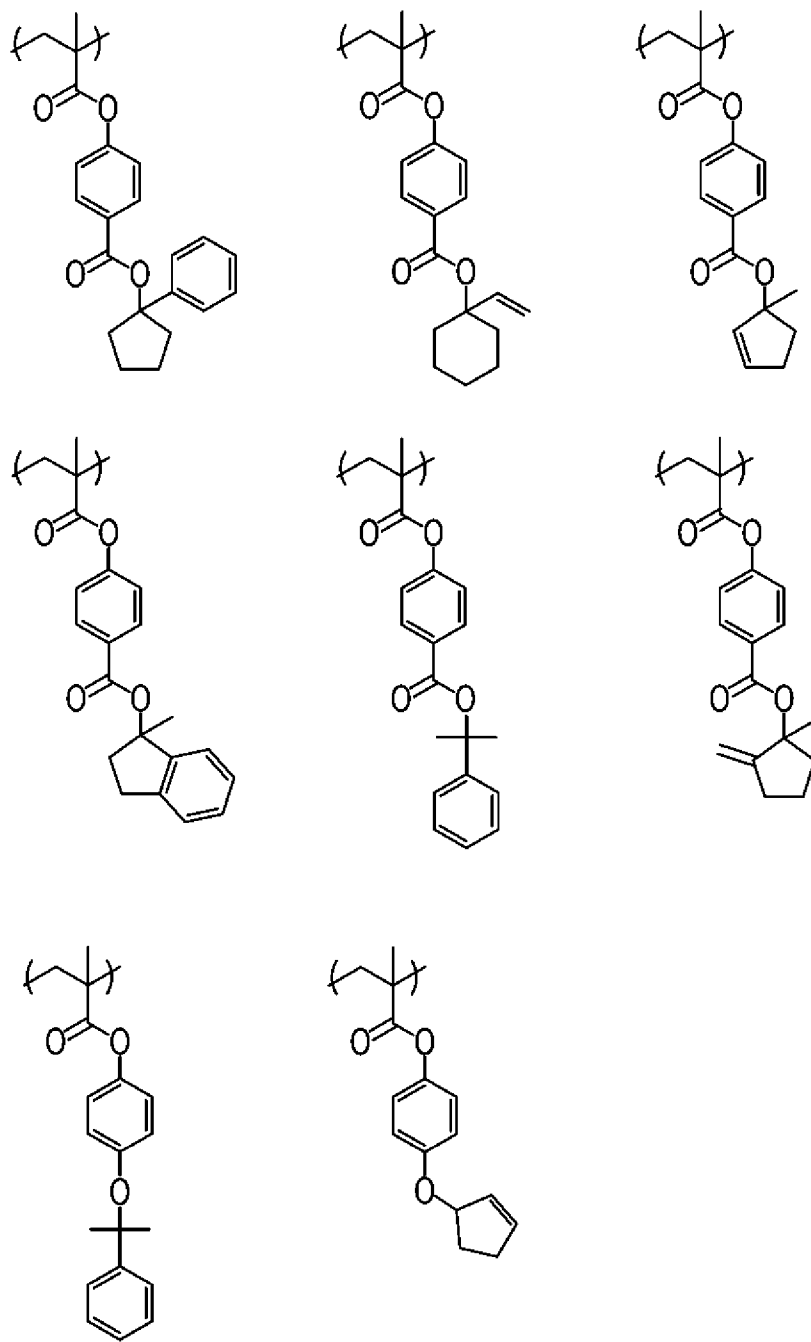
【0121】 [化學式 25]



【0122】 [化學式 26]



【0123】[化學式 27]



【0124】 具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 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。

【0125】 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 群組係由以下 (20) ~ (29) 的重複單元所組成之群組：

(20) 後述的、具有酸基的重複單元；

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

(22) 後述的、具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元；

(23) 後述的、具有光酸產生基的重複單元；

(24) 後述的、由式 (V-1) 或下述式 (V-2) 表示的重複單元；

(25) 後述的、由式 (A) 表示的重複單元；

(26) 後述的、由式 (B) 表示的重複單元；

(27) 後述的、由式 (C) 表示的重複單元；

(28) 後述的、由式 (D) 表示的重複單元；

(29) 後述的、由式 (E) 表示的重複單元。

B 群組係由以下 (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。

【0126】 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，在後文中將與具有酸基的重複單元之較佳態樣一起進行說明。當樹脂 (A) 具有酸基時，樹脂 (A) 與由光酸產生劑所產生的酸之間之相互作用性更優異。其結果，可以進一步抑制酸

的擴散，使得所形成的圖案之截面形狀更接近矩形。

【0127】 本發明之組成物用作 EUV 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。

又，本發明之組成物用作 EUV 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）較佳為含有氟原子及碘原子中的至少一者。樹脂（A）含有氟原子及碘原子之兩者時，樹脂（A）可以具有一個含有氟原子及碘原子之兩者的重複單元，樹脂（A）亦可以含有具有氟原子的重複單元和具有碘原子的重複單元這兩種重複單元。

又，本發明之組成物用作 EUV 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）亦較佳為具有具有芳香族基的重複單元的樹脂。

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，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）較佳為不含氟原子或矽原子中之任一者。

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

【0128】 （具有酸基的重複單元）

樹脂（A）可以具有具有酸基的重複單元。

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

在樹脂（A）具有 pKa 為 13 以下之酸基的情況下，樹脂（A）中的酸基之含量並無特別限制，多數情況下為 0.2~6.0mmol/g。其中，較佳為 0.8

~6.0mmol/g，更佳為 1.2~5.0mmol/g，進一步較佳為 1.6~4.0mmol/g。若酸基的含量在上述範圍內，則顯影會良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析性亦優異。

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

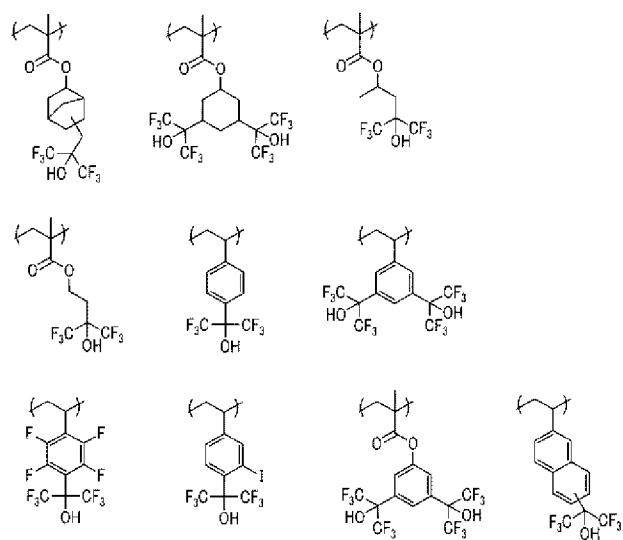
又，上述六氟異丙醇基中，一個以上（較佳為 1~2 個）的氟原子可以被氟原子之外的基團（烷氧羰基等）所取代。作為酸基，亦較佳為如此形成的-C（CF₃）（OH）-CF₂-。又，一個以上的氟原子可以被氟原子之外的基團所取代而形成含有-C（CF₃）（OH）-CF₂-的環。

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

具有酸基的重複單元可以具有氟原子或碘原子。

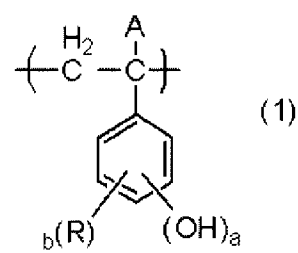
【0129】 作為具有酸基的重複單元，可舉出以下重複單元。

【0130】 [化學式 28]



【0131】 作為具有酸基的重複單元，較佳為由下述式（1）表示的重複單元。

【0132】 [化學式 29]

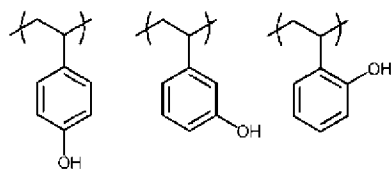


【0133】 式(1)中，A 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或氰基。

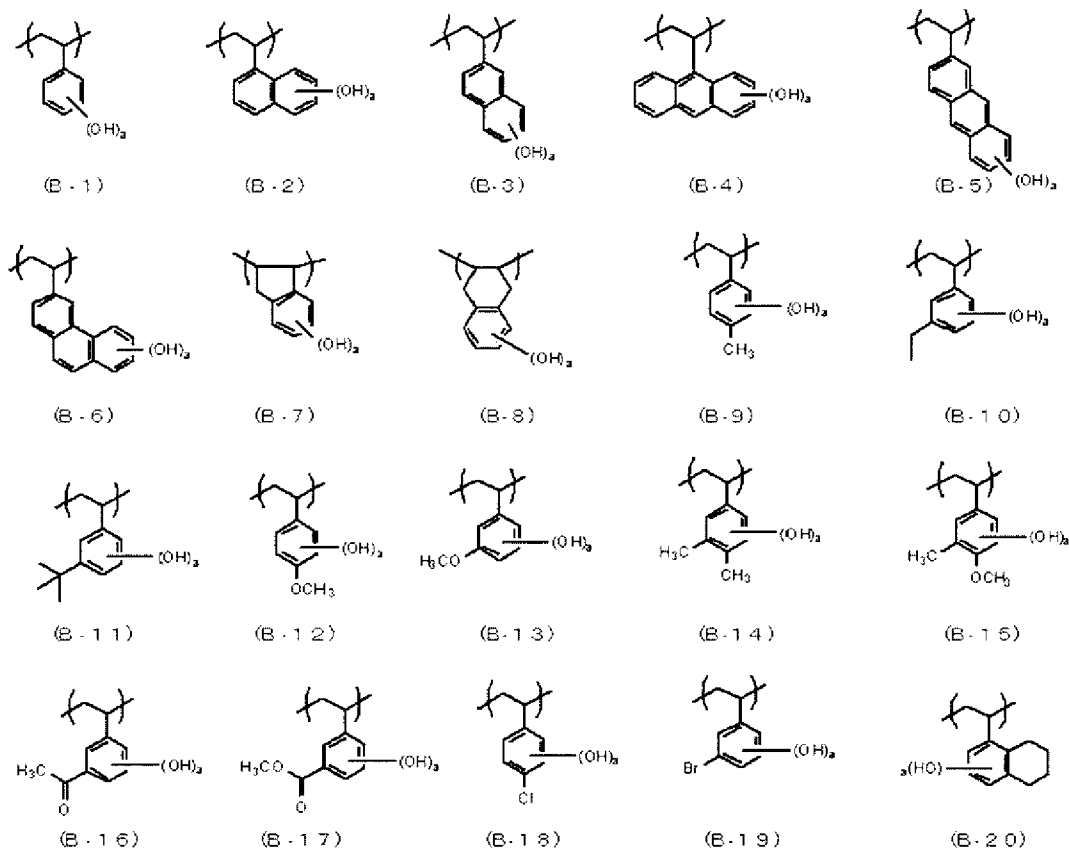
R 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰基氧基、烷基磺醯基、烷氧羰基、或芳氧羰基，有複數個時可以相同亦可以相異。當具有複數個 R 時，可以彼此共同形成環。作為 R，較佳為氫原子。a 表示 1~3 的整數。b 表示 0~(5-a) 的整數。

【0134】 以下，例示具有酸基的重複單元。式中，a 表示 1 或 2。

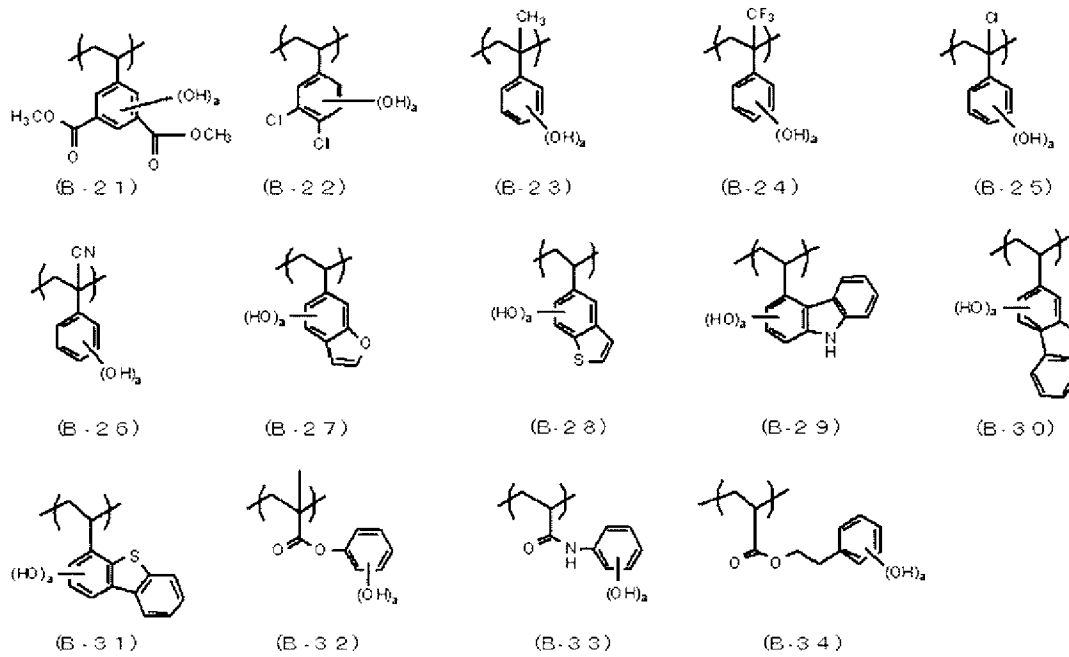
【0135】 [化學式 30]



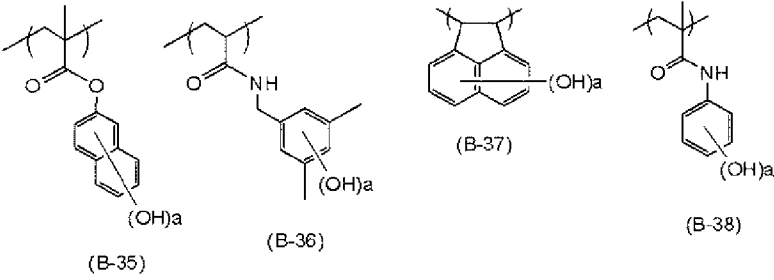
【0136】 [化學式 31]



【0137】 [化學式 32]



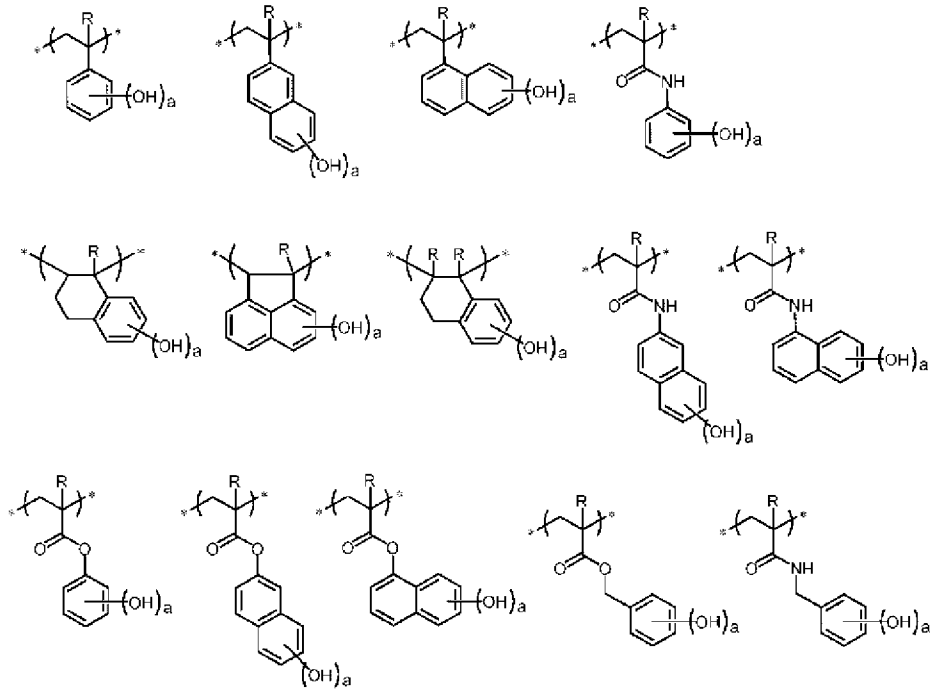
【0138】 [化學式 33]



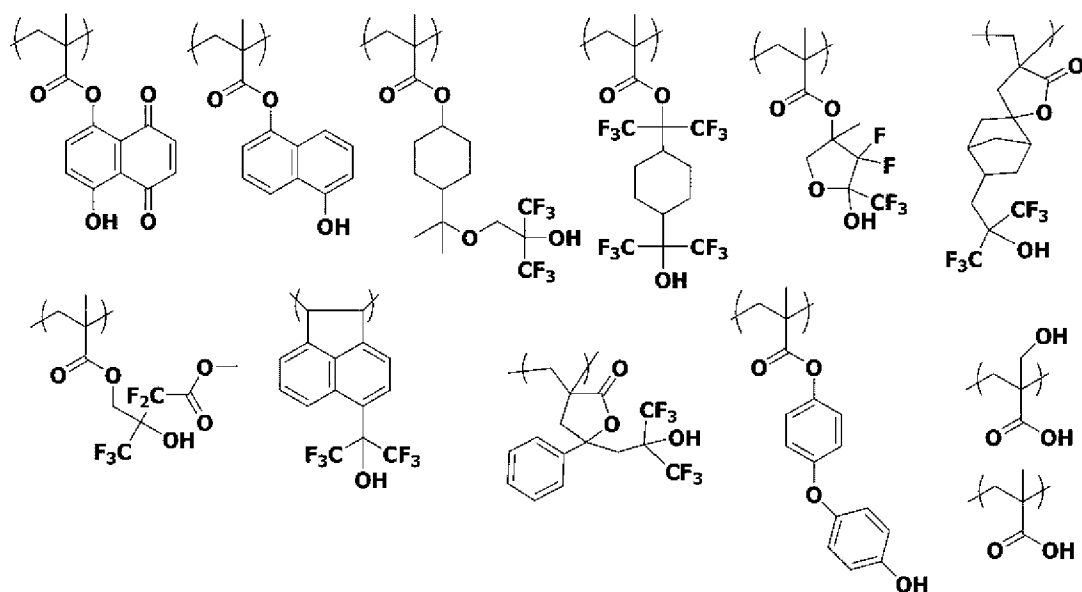
【0139】 此外，在上述重複單元中，較佳為以下具體所述之重複單元。

式中，R 表示氫原子或甲基，a 表示 2 或 3。

【0140】 [化學式 34]



【0141】 [化學式 35]



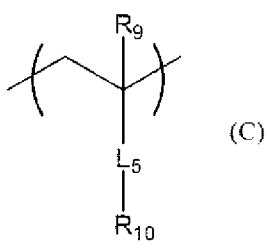
【0142】 具有酸基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 15 莫耳%以上。又，對於樹脂（A）中的所有重複單元，其上限值較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 65 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

【0143】 （不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元）

樹脂（A）除了上述之<具有酸分解性基的重複單元>及<具有酸基的重複單元>之外，亦可以具有不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元（以下，亦稱為單元 X）。又，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>，較佳為係不同於後述之<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>等的屬於 A 群組的其他類型之重複單元。

【0144】 作為單元 X，較佳為由式（C）表示的重複單元。

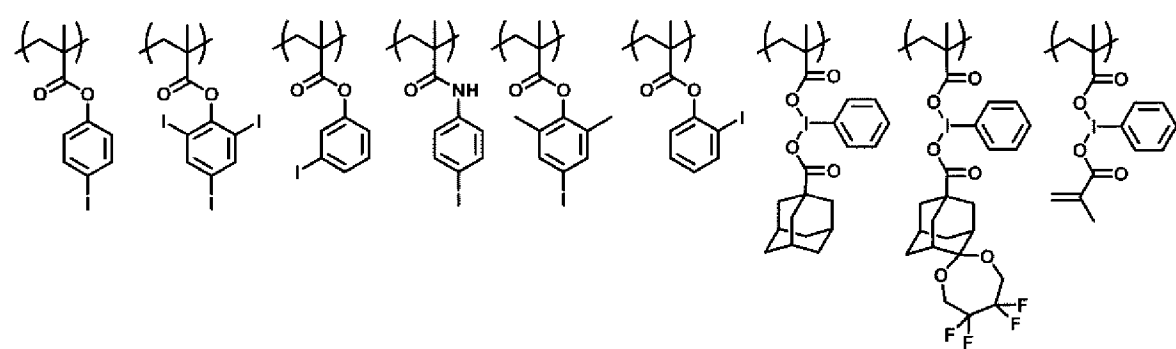
【0145】 [化學式 36]



【0146】 L₅ 表示單鍵或酯基。R₉ 表示可以具有氫原子或氟原子或碘原子的烷基。R₁₀ 表示可以具有氫原子、氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的環烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基、或將此等組合而成的基團。

【0147】 以下，例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0148】 [化學式 37]



【0149】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，單元 X 的含量較佳為 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，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，其上限值較佳為 50 莫耳％以下，更佳為 45 莫耳％以下，進一步較佳 40 莫耳％以下。

【0150】 在樹脂（A）的重複單元中，含有氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重複單元的總含量，相對於樹脂（A）的所有重複單元，較佳為 10 莫耳％以上，更佳為 20 莫耳％以上，進一步較佳為 30 莫耳％以上，特佳為 40 莫耳％以上。上限值並無特別限制，例如，相對於樹脂（A）的所有重複單元為 100 莫耳％以下。

此外，作為含有氟原子、溴原子及碘原中的至少一者的重複單元，例如可舉出具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸分解性基的重複單元、具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸基的重複單元，及具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元。

【0151】 （具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元）

樹脂（A）可以具有含有選自由內酯基、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」）。

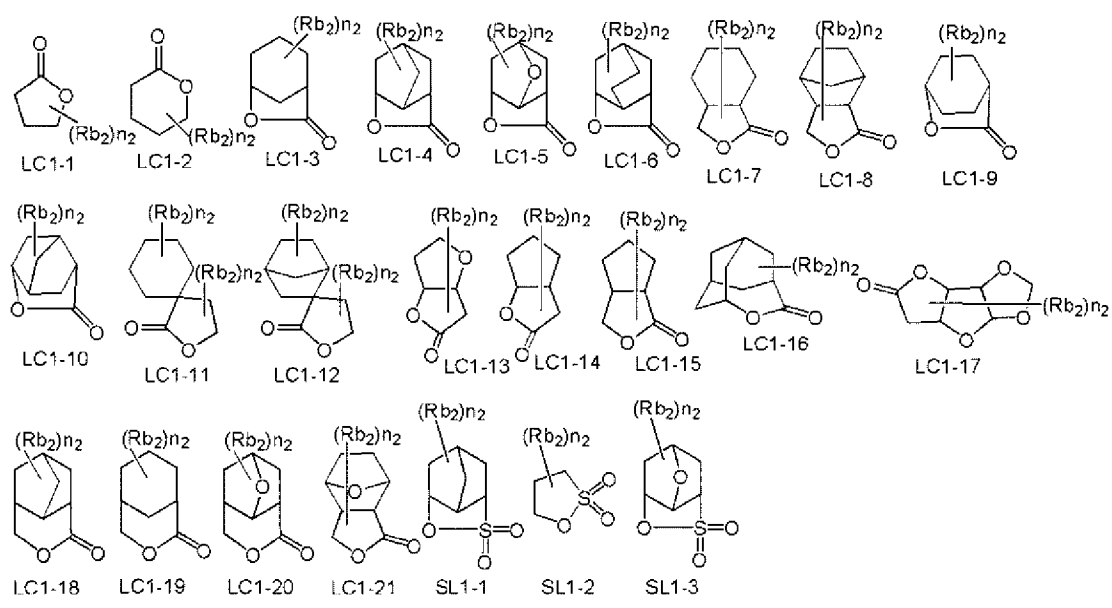
單元 Y 亦較佳為不具有羥基及六氟丙醇基等酸基。

【0152】 作為內酯基或磺內酯基，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）較佳為具有含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式（LC1-1）～（LC1-21）中之任一者表示的內酯結構、或由下式（SL1-1）～（SL1-3）中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中抽出一個以上氫原子而成。

又，內酯基或磺內酯基亦可以直接鍵結於主鏈上。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。

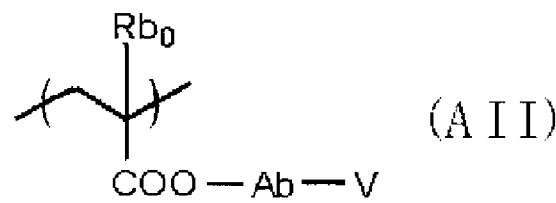
【0153】 [化學式 38]



【0154】 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，存在複數個的 Rb₂ 可以相異，又，存在複數個的 Rb₂ 可以彼此鍵結而形成環。

【0155】 作為具有含有由式（LC1-1）~（LC1-21）中之任一者表示的內酯結構、或由式（SL1-1）~（SL1-3）中之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（AII）表示的重複單元。

【0156】 [化學式 39]



【0157】 式（AII）中，Rb₀ 表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1~4 之烷基。作為 Rb₀ 的烷基可以具有的較佳取代基，可舉出羥基和鹵素原子。

作為 Rb₀ 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原。Rb₀ 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基團。其中，作為 Ab，較佳為單鍵、或由 $-Ab_1-CO_2-$ 表示的連結基。Ab₁ 為直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，或單環或多環的伸環烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片烯基。

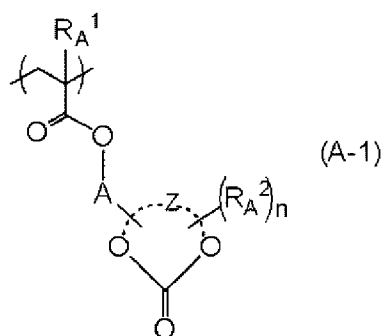
V 表示從由式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中之任一者所表示的內酯結構的環員原子中抽出一個氫原子而成的基團、或從由式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中之任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中抽出一個氫原子而成的基團。

【0158】 具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構物時，可以使用任何光學異構物。又，可以單獨使用一種光學異構物，亦可以將複數種光學異構物混合使用。主要使用一種光學異構物時，其光學純度 (ee) 較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0159】 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，較佳為由下式 (A-1) 表示的重複單元。

【0160】 [化學式 40]

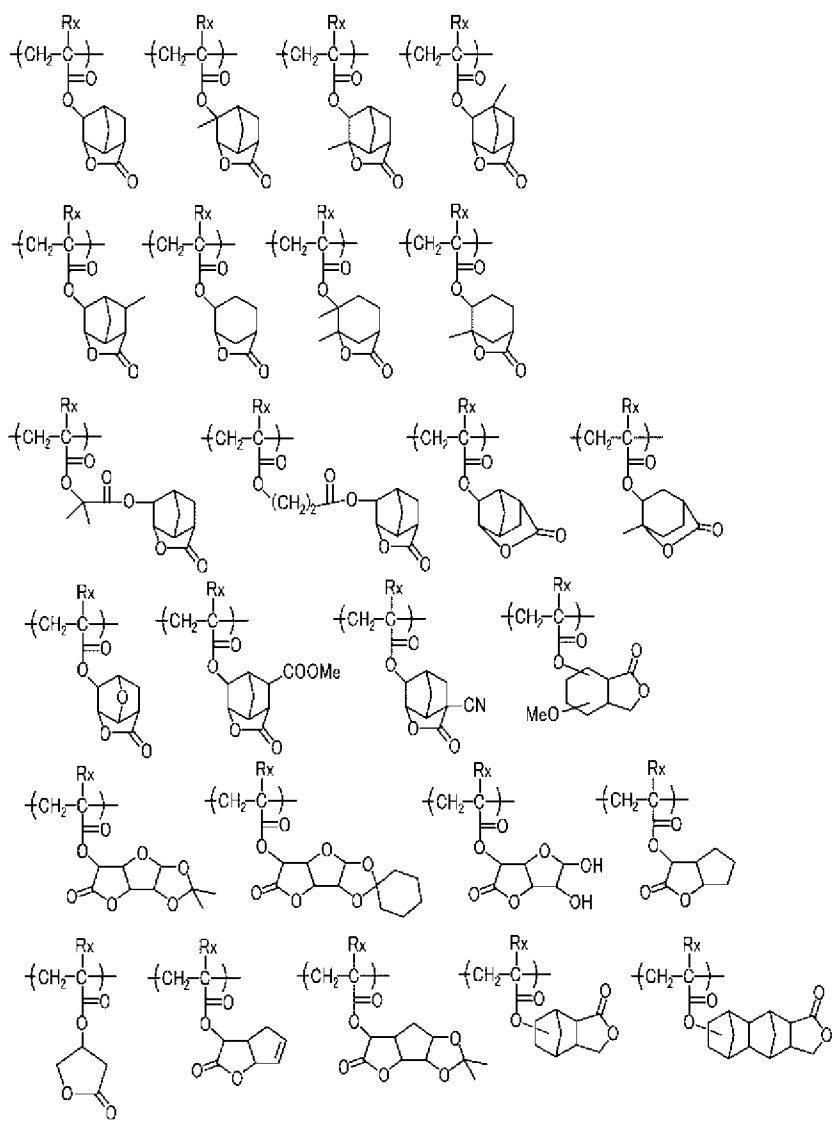


【0161】 式 (A-1) 中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基（較

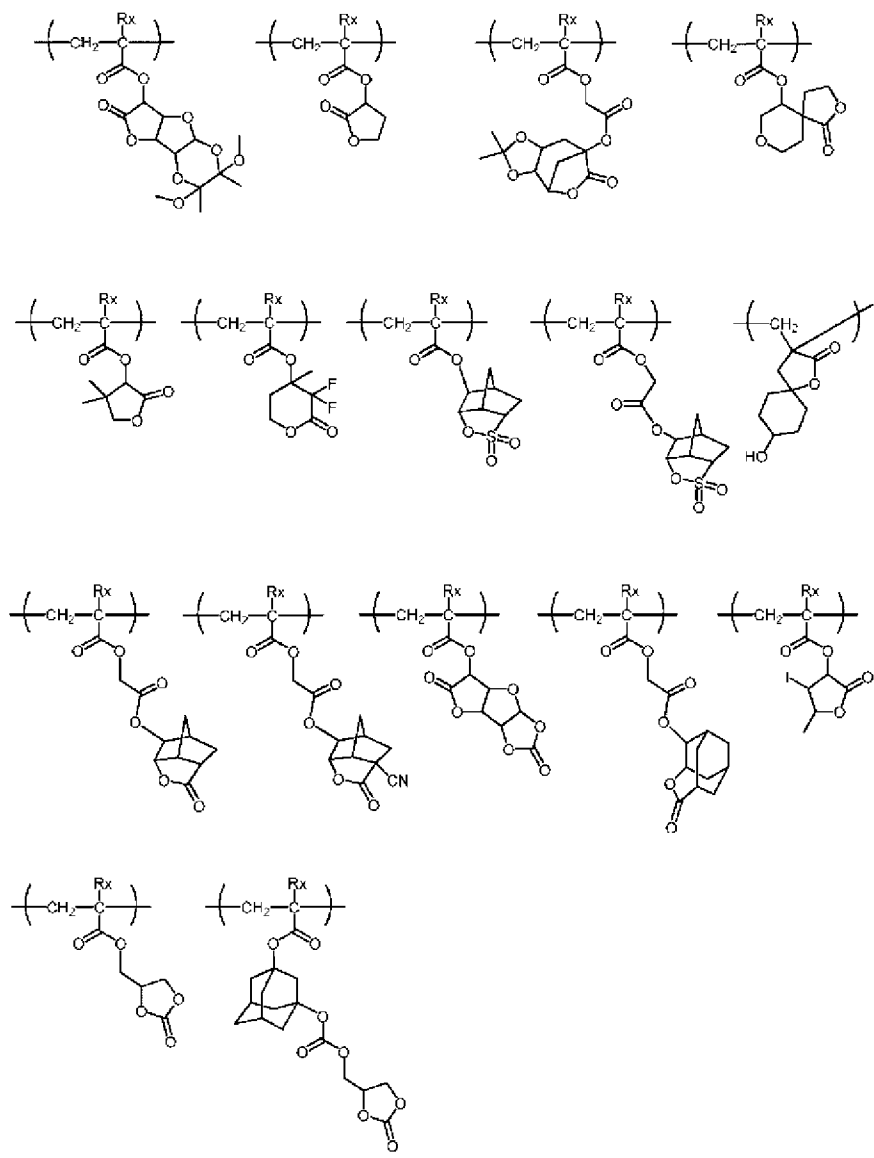
佳為甲基)。n 表示 0 以上的整數。R_A² 表示取代基。n 為 2 以上時，存在複數個的 R_A² 可以分別相同亦可以分別相異。A 表示單鍵或二價的連結基。作為上述二價的連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的基團。Z 表示與式中的由-O-CO-O-表示的基團一起形成單環或多環的原子團。

【0162】 以下，例示單元 Y。式中，Rx 表示氫原子、-CH₃、-CH₂OH、或-CF₃。

【0163】 [化學式 41]



【0164】 [化學式 42]



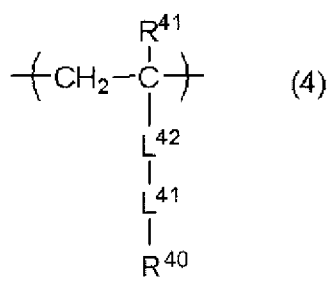
【0165】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，單元 Y 的含量較佳為 1 莫耳％以上，更佳為 10 莫耳％以上。又，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，其上限值較佳為 85 莫耳％以下，更佳為 80 莫耳％以下，進一步較佳為 70 莫耳％以下，特佳為 60 莫耳％以下。

【0166】 （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）可以具有含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。

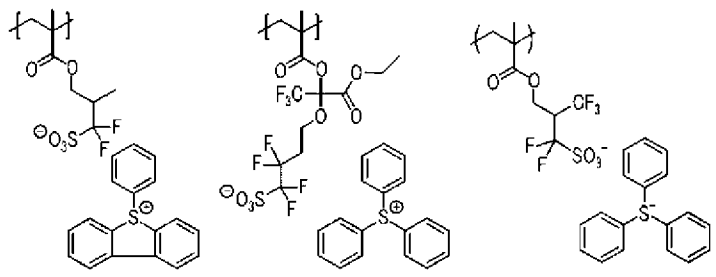
【0167】 [化學式 43]



【0168】 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。

【0169】 [化學式 44]



【0170】 此外，作為由式（4）表示的重複單元，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。

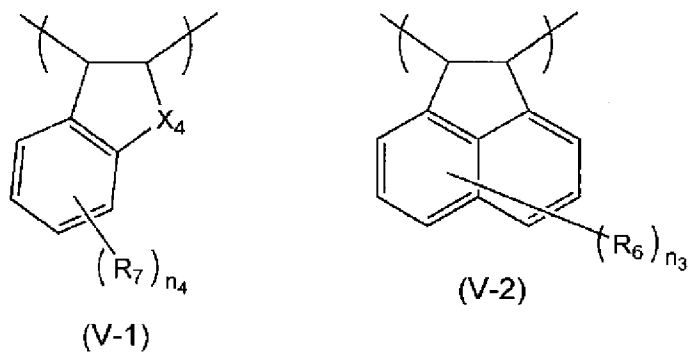
【0171】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，具有光酸產生基的重複單元之含量較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。又，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，其上限值較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。

【0172】 （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，較佳為與上述重

複單元相異的重複單元。

【0173】 [化學式 45]



【0174】 式中，

R_6 及 R_7 分別獨立地表示氫原子、羥基、烷基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基（ $-OCOR$ 或 $-COOR$ ：R 為碳數 1~6 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。

【0175】 （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解之觀點而言，樹脂（A）較佳為具有較高的玻璃轉化溫度（ T_g ）。 T_g 較佳為大於 $90^{\circ}C$ ，更佳為大於 $100^{\circ}C$ ，進一步較佳為大於 $110^{\circ}C$ 為，特佳為大於 $125^{\circ}C$ 。此外，從在顯影液中具有良好的溶解速度之觀點而言， T_g 較佳為 $400^{\circ}C$ 以下，更佳為 $350^{\circ}C$ 以下。

此外，本說明書中，樹脂（A）等聚合物的玻璃轉化溫度（T_g）（以下亦稱為「重複單元之 T_g」）藉由以下方法算出。首先，使用 Bicerano 法分別計算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，計算各重複單元相對於聚合物中的所有重複單元的質量比率（%）。接著，使用 Fox 公式（記載於 Materials Letters 62（2008）3152 等）計算各質量比率下的 T_g，並將該等之總和作為聚合物之 T_g（℃）。

Bicerano 法記載於 Prediction of polymer properties、Marcel Dekker Inc、New York（1993）。又，利用 Bicerano 法計算 T_g 時，可以使用聚合物之物理性概算軟件 MDL Polymer（MDL Information Systems, Inc.）來進行計算。

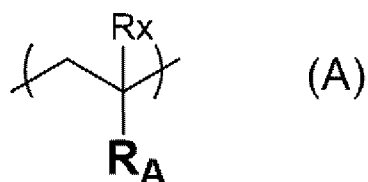
【0176】 欲提高樹脂（A）的 T_g（較佳為，使 T_g 超過 90℃），較佳為使樹脂（A）的主鏈的運動性降低。降低樹脂（A）的主鏈的運動性的方法，可舉出以下（a）～（e）的方法：（a）向主鏈導入大體積的取代基；（b）向主鏈導入複數個取代基；（c）向主鏈近旁導入誘發樹脂（A）之間之相互作用的取代基；（d）在環狀結構中形成主鏈；（e）向主鏈連結環狀結構。

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

此外，均聚物之 T_g 顯示 130℃ 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℃ 以上的重複單元即可。此外，依據後述的由式（A）～式（E）表示的重複單元中之官能基的種類，可相當於均聚物之 T_g 顯示 130℃ 以上的重複單元。

【0177】 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。

【0178】 [化學式 46]

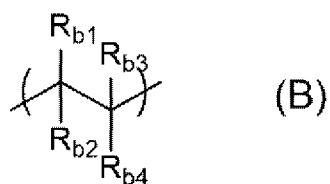


【0179】 式（A）中， R_A 表示含有多環結構之基團。 R_x 表示氫原子、甲基或乙基。所謂含有多環結構之基團，係含有複數個環結構之基團，複數個環結構可以稠合，亦可以不稠合。

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]中所記載之重複單元。

【0180】 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。

【0181】 [化學式 47]



【0182】 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。

又，當有機基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。

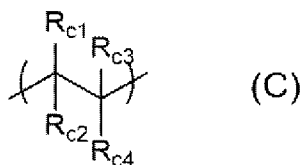
又，當有機基中沒有一個為環結構與重複單元中的主鏈直接連結的基團時，有機基的至少兩個以上為除氫原子之外的構成原子數為三個以上的取代基。

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]中所記載之重複單元。

【0183】 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。

【0184】 [化學式 48]

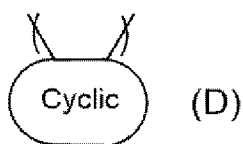


【0185】 式 (C) 中，R_{c1}~R_{c4} 分別獨立地表示氫原子或有機基，R_{c1}~R_{c4} 中的至少一個為自主鏈碳起在原子數 3 以內含有氫鍵性的氫原子的基團。其中，就誘發樹脂 (A) 的主鏈間之相互作用而言，較佳為在原子數 2 以內 (更靠近主鏈) 具有氫鍵性的氫原子。

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] 中所記載之重複單元。

【0186】 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。

【0187】 [化學式 49]

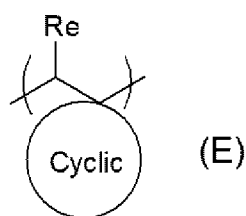


【0188】 式 (D) 中，「cyclic」表示以環狀結構形成主鏈的基團。環的構成原子數並無特別限制。

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] 中所記載之重複單元。

【0189】 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。

【0190】 [化學式 50]



【0191】 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」為含有主鏈的碳原子的環狀基。環狀基所含有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]中所記載之重複單元。

【0192】 (具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼溶性基中的至少一種基團的重複單元)

樹脂(A)可以具有含有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼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<含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯的重複單元>中所說明的重複單元。較佳的含量亦係如上述的<含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元>中所說明的含量。

【0193】 樹脂(A)可以具有含有羥基或氰基的重複單元。藉此，可提高了基板密著性和顯影液親和性。

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

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

【0194】 樹脂(A)可以具有含有鹼溶性基的重複單元。

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

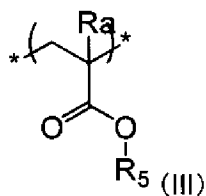
【0195】 （具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元）

樹脂(A)可以含有具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。藉此，在液浸曝光時，能夠減少低分子成分從光阻膜向液浸液中溶出。作為這種重複單元，例如，可舉出由源自(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。

【0196】 （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。

【0197】 [化學式 51]



【0198】 式(III)中， R_5 表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基中之任一者的烴基。

Ra 表示氫原子、烷基或 $\text{---CH}_2\text{---O---Ra}_2$ 基。式中， Ra_2 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]中所記載之重複單元。

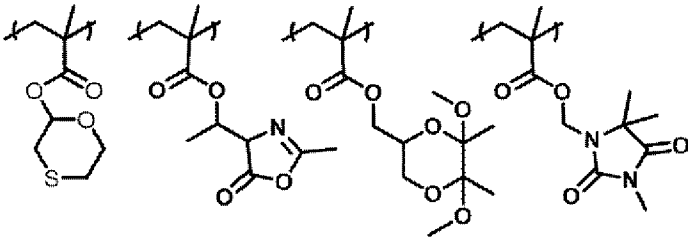
【0199】 （其他重複單位）

還有，樹脂（A）可以具有上述的重複單元之外的重複單元。

例如，樹脂（A）可以具有選自由具有氧雜環基的重複單元、具有噁唑酮環基的重複單元、具有二噁烷環基的重複單元、及具有乙內醯脲環基的重複單元所組成之群組中的重複單元。

以下，例示此種重複單元。

【0200】 [化學式 52]



【0201】 樹脂（A）除了上述重複結構單元之外，亦可以為了調節耐乾蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密著性、光阻形狀、解析性、耐熱性、及感度等而具有各種重複結構單元。

【0202】 作為樹脂（A），較佳為所有重複單元（特別是當組成物用作ArF用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時）由源自具有乙烯性不飽和鍵的化合物的重複單元構成。特別地，亦較佳為所有重複單元由（甲基）丙烯酸酯系重複單元構成。在此情形下，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、所有重複單元皆為源於甲基丙烯酸酯系重複單元與丙烯酸酯系重複單元者中之任一者，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。

【0203】 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，其解析性及光阻形狀愈優異，還有，光阻圖案之側壁愈平滑，粗糙度亦愈優異。

【0204】 在本發明之組成物中，相對於本發明之組成物的總固體成分，樹脂（A）的含量較佳為 10.0~99.5 質量%，更佳為 35.0~99.0 質量%，進一步較佳為 40.0~98.0 質量%，特佳為 60.0~90.0 質量%。

樹脂（A）可以使用一種，亦可併用複數種。

【0205】 <光酸產生劑（B）>

本發明之組成物除了由上述通式（S1）表示的化合物之外，還可以進一步含有光酸產生劑（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，樹脂（A））之一部分的形態。又，亦可以並用低分子化合物之形態與組入至聚合物（例如，樹脂（A））之一部分的形態。

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

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

在本發明中，光酸產生劑（B）較佳為低分子化合物的形態。

【0206】 作為光酸產生劑（B），例如，可舉出由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物（鎔鹽），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）甲基化物。

【0207】 由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物中， M^+ 表示有機陽離子。上述有機陽離子之具體例及較佳範圍，與上述通式（S1）中的 M^+ 所表示的有機陽離子相同。

【0208】 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。

【0209】 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。

【0210】 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，可以具有氟烷基（亦可以具有氟原子之外的取代基。亦可以為全氟烷基）。

【0211】 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。

【0212】 上述舉出的烷基、環烷基、及芳基可以具有取代基。作為取代基，並無特別限制，例如，可舉出硝基、氟原子及氯原子等鹵素原子、

羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、烷基（較佳為碳數 1~10）、環烷基（較佳為碳數 3~15）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧羰基（較佳為碳數 2~7）、醯基（較佳為碳數 2~12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2~7）、烷硫基（較佳為碳數 1~15）、烷基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、及芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6~20）。

【0213】 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。

【0214】 作為磺醯亞胺陰離子，例如，可舉出糖精陰離子。

【0215】 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，增加酸強度。

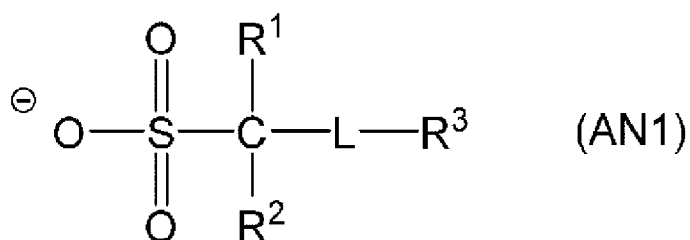
【0216】 作為其他非親核性陰離子，例如，可舉出氟化磷（例如， PF_6^- ）、氟化硼（例如， BF_4^- ）、及氟化銻（例如， SbF_6^- ）。

【0217】 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。

【0218】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN1）表示的陰離子。

【0219】 [化學式 53]



【0220】 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，較佳為非拉電子基的基團。作為非拉電子基的基團，例如，可舉出烴基、羥基、氧烴基、氧羰基烴基、胺基、烴取代胺基、及烴取代醯胺基。

又，作為非拉電子基的基團，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。

【0221】 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。

【0222】 L 表示二價的連結基。

當存在複數個 L 時，L 可以分別相同亦可以分別相異。

作為二價的連結基，可舉出-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、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。

【0223】 作為 L，例如，較佳為由下述式（AN1-1）表示的基團。



【0224】 式（AN1-1）中，^a表示與式（AN1）中之 R³ 的鍵結位置。

^b表示與式（AN1）中之-C（R¹）（R²）-的鍵結位置。

X 及 Y 分別獨立地表示 0~10 的整數，較佳為 0~3 的整數。

R^{2a} 及 R^{2b} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

當分別存在複數個 R^{2a} 及 R^{2b} 時，存在複數個的 R^{2a} 及 R^{2b} 可以分別相同亦可以分別相異。

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} 之全部均為氫原子時，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 R^3 側的鍵結位置，^B 表示式 (AN1) 中之 $-SO_3^-$ 側的鍵結位置。

【0225】 式 (AN1) 中， R^3 表示有機基。

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

【0226】 其中， R^3 較佳為具有環狀結構的有機基。上述環狀結構可以係單環或多環，亦可以具有取代基。含有環狀結構的有機基中的環，較佳為與式 (AN1) 中的 L 直接鍵結。

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

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。

具有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。

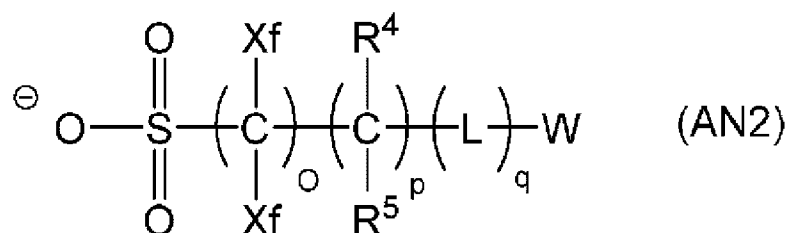
上述環烷基可以為單環（環己基等）或多環（金剛烷基等），碳數較佳為 5~12。

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。

【0227】 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。

【0228】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN2）表示的陰離子。

【0229】 [化學式 54]



【0230】 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。

【0231】 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。又，作為被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf 較佳為氟原子或碳數 1~4 的全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3 ，進一步較佳為兩者的 Xf 皆為氟原子。

【0232】 R^4 及 R^5 分別獨立地表示氫原子、氟原子、烷基、或被至少一個氟原子取代的烷基。當存在複數個 R^4 及 R^5 時， R^4 及 R^5 可以分別相同亦可以分別相異。

R^4 及 R^5 所表示的烷基，較佳為碳數 1~4。上述烷基可以具有取代基。作為 R_4 及 R_5 ，較佳為氫原子。

【0233】 L 表示二價的連結基。 L 的定義與式（AN1）中的 L 同義。

【0234】 W 表示含有環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀有機基。

作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基、及雜環基。

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

【0235】 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。

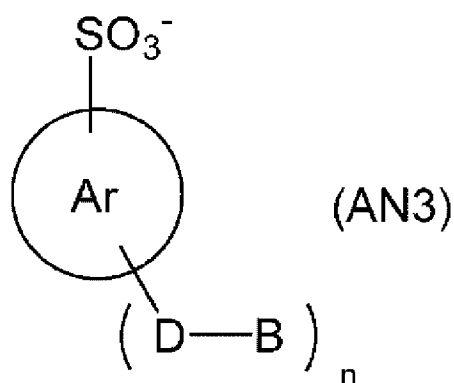
雜環基可以為單環或多環。其中，為多環的雜環基時，能夠進一步抑制酸的擴散。又，雜環基可以具有芳香族性，亦可不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如，可舉出呋喃環、噻吩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環、及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如，可舉出四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環、及十氫異喹啉環。作為雜環基中的雜環，較佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環、或十氫異喹啉環。

【0236】 上述環狀有機基可以具有取代基。作為上述環狀有機基，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）可以為羰基碳。

【0237】 作為由式（AN2）表示的陰離子，較佳為 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CH}_2 \text{-OCO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CHF-CH}_2 \text{-OCO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-COO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CF}_2 \text{-CH}_2 \text{-CH}_2 \text{-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、或 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CH} (\text{CF}_3) \text{-OCO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 。在此，L、q 及 W 與式（AN2）相同。q' 表示 0~10 的整數。

【0238】 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。

【0239】 [化學式 55]



【0240】 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，可舉出氟原子和羥基。

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。

【0241】 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。

【0242】 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）。

【0243】 作為非親核性陰離子，亦較佳為二磺醯胺陰離子。

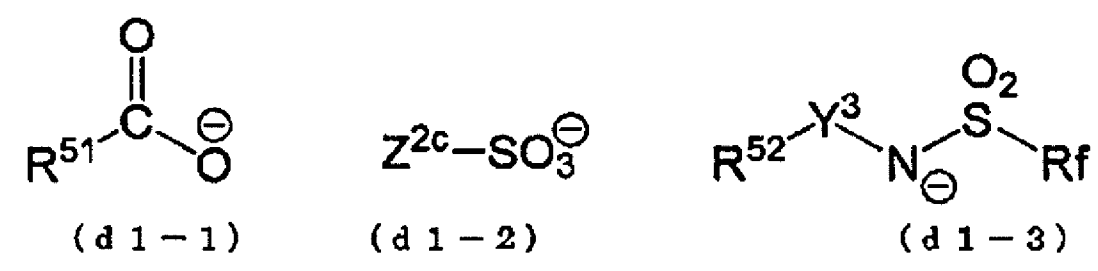
例如，二磺醯胺陰離子為由 $\text{N}^-(\text{SO}_2-\text{R}^q)_2$ 表示的陰離子。

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

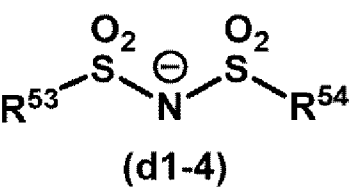
為可以具有取代基的伸烷基，較佳為氟伸烷基，進一步較佳為全氟伸烷基。
上述伸烷基的碳數較佳為 2~4。

【0244】 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。

【0245】 [化學式 56]



【0246】 [化學式 57]



【0247】 式(d1-1)中，R⁵¹表示可以具有取代基（例如，羥基）的烴基（例如，苯基等芳基）。

【0248】 式(d1-2)中，Z^{2c}表示可以具有取代基的碳數 1~30 之烴基（其中，與 S 相鄰的碳原子未被氟原子所取代）。

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

又，式(d1-2)中的「Z^{2c}-SO₃⁻」，較佳為與由上述式(AN1)~(AN3)表示的陰離子相異。例如，Z^{2c}較佳為係芳基之外者。又，例如，Z^{2c}中相對

於 $-\text{SO}_3^-$ ， α 位及 β 位的原子，較佳為具有氟原子作為取代基的碳原子之外的原子。例如， Z^{2c} 中相對於 $-\text{SO}_3^-$ ， α 位的原子及/或 β 位的原子，較佳為環狀基中的環員原子。

【0249】 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、或環狀伸烷基、伸芳基、或羰基， Rf 表示烴基。

【0250】 式 (d1-4) 中， R^{53} 及 R^{54} 分別獨立地表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基）。 R^{53} 及 R^{54} 可以相互鍵結而形成環。

【0251】 有機陰離子可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0252】 光酸產生劑 (B)，亦較佳為選自由化合物 (I) ~ (II) 所組成之群組中的至少一種。

【0253】 (化合物 (I))

化合物 (I) 係具有一個以上的下述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Y 的化合物，並且藉由光化射線或放射線之照射來產生含有源自下述結構部位 X 的下述第一酸性部位和源自下述結構部位 Y 的下述第二酸性部位的酸的化合物。

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

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

又，上述化合物 (I) 滿足下述條件 I。

【0254】 條件 I：在上述化合物 (I) 中，將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI，具有源自將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a1 和源自將上述結構部位 Y

中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_2 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 ，並且上述酸解離常數 a_2 大於上述酸解離常數 a_1 。

【0255】 以下，將對條件 I 進行更具體的說明。

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

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

【0256】 又，當化合物 (I)，例如，為產生具有兩個源自上述結構部位 X 的兩個上述第一酸性部位和一個源自上述結構部位 Y 的上述第二酸性部位的酸的化合物時，化合物 PI 相當於「具有兩個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」。

在求出了此種化合物 PI 之酸解離常數的情況下，化合物 PI 成為「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數，相當於上述酸解離常數 a_1 。又，當「具有兩個 A_1^- 和一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 和 A_2^- 的化合物」時的酸解離常數，相當於酸解離常數 a_2 。亦即，在此種化合物 PI 的情況下，源自將上述結構部位 X 中的陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數存在複數個時，酸解離常數 a_2 的值大於複數個酸解離常數 a_1 中之最大值。此外，當將化合物 PI 成為「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 aa ，「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個

HA₂的化合物」成為「具有兩個 A₁⁻和一個 HA₂的化合物」時的酸解離常數設為 ab 時，aa 及 ab 的關係滿足 aa<ab。

【0257】 酸解離常數 a1 及酸解離常數 a2 藉由上述的酸解離常數的測定方法而求出。

上述化合物 PI 相當於光化射線或放射線照射到化合物 (I) 時產生的酸。

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

又，在化合物 (I) 中，上述 A₁⁻及上述 A₂⁻、以及上述 M₁⁺和上述 M₂⁺可以分別相同亦可以分別相異，但上述 A₁⁻及上述 A₂⁻較佳為分別相異。

【0258】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a1 (存在複數個酸解離常數 a1 時為最大值) 與酸解離常數 a2 之差 (絕對值)，較佳為 0.1 以上，更佳為 0.5 以上，進一步較佳為 1.0 以上。此外，酸解離常數 a1 (存在複數個酸解離常數 a1 時為最大值) 與酸解離常數 a2 之差 (絕對值) 的上限值並無特別限制，例如，為 16 以下。

【0259】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a2 較佳為 20 以下，更佳為 15 以下。此外，作為酸解離常數 a2 的下限值，較佳為-4.0 以上。

【0260】 又，在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a1 較佳為 2.0 以下，更佳為 0 以下。此外，作為酸解離常數 a1 的下限值，較佳為-20.0 以上。

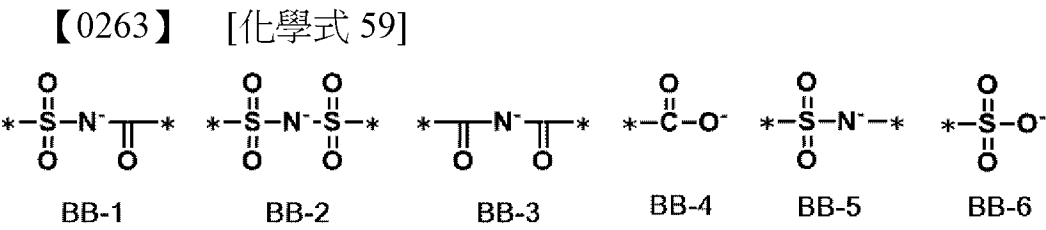
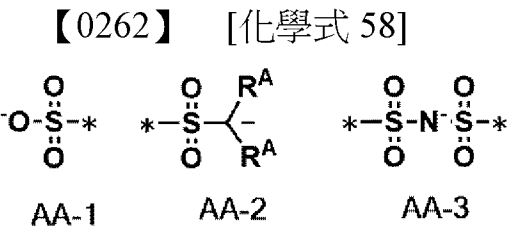
【0261】 陰離子部位 A₁⁻及陰離子部位 A₂⁻係含有帶負電的原子或原子團的結構部位，例如，可舉出選自由如下所示之式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 所組成之群組中的結構部位。

作為陰離子部位 A_1^- ，較佳為能夠形成酸解離常數較小的酸性部位的陰離子部位，其中，更佳為式（AA-1）～（AA-3）中之任一者，進一步較佳為式（AA-1）及（AA-3）中之任一者。

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

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

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

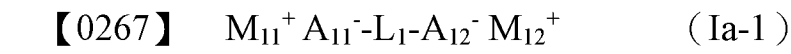


【0264】 又，陽離子部位 M_1^+ 及陽離子部位 M_2^+ 係含有帶正電的原子或原子團的結構部位，例如，可舉出電荷為一價的有機陽離子。此外，作為有機陽離子，例如，可舉出由上述的 M^+ 表示的有機陽離子。

【0265】 作為化合物（I）的具體結構並無特別限制，例如，可舉出由後述的式（Ia-1）～式（Ia-5）表示的化合物。

【0266】 -由式（Ia-1）表示的化合物-

以下，首先對由式（Ia-1）表示的化合物進行描述。



【0268】 由式 (Ia-1) 表示的化合物，藉由光化射線或放射線之照射，產生由 $\text{HA}_{11}\text{-L}_1\text{-A}_{12}\text{H}$ 表示的酸。

【0269】 式 (Ia-1) 中， M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。

A_{11}^- 及 A_{12}^- 分別獨立地表示一價的陰離子官能基。

L_1 表示二價的連結基。

M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 可以分別相同亦可以分別相異。

A_{11}^- 及 A_{12}^- 可以分別相同亦可以分別相異，但較佳為彼此相異。

然而，在上述式 (Ia-1) 中，在將由 M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 表示的陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa ($\text{HA}_{11}\text{-L}_1\text{-A}_{12}\text{H}$) 中，源自由 A_{12}H 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自由 HA_{11} 表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 。此外，酸解離常數 a_1 和酸解離常數 a_2 的較佳值如上所述。又，化合物 PIa 與藉由光化射線或放射線之照射由式 (Ia-1) 表示的化合物所產生的酸係相同酸。

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

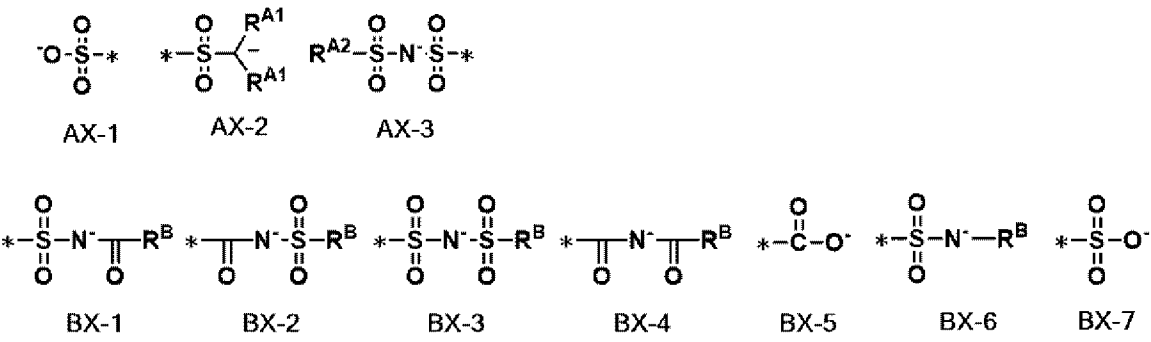
【0270】 式 (Ia-1) 中，由 M_1^+ 及 M_2^+ 表示的有機陽離子如上所述。

【0271】 所謂由 A_{11}^- 表示的一價的陰離子官能基，係意指含有上述陰離子部位 A_1^- 的一價的基團。又，所謂由 A_{12}^- 表示的一價的陰離子官能基，係意指含有上述陰離子部位 A_2^- 的一價的基團。

作為由 A_{11}^- 及 A_{12}^- 表示的一價的陰離子官能基，較佳為包含上述式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 中之任一者的陰離子部位的一價的陰離子官能基，更佳為選自由式 (AX-1) ~ (AX-3) 及式 (BX-1) ~ (BX-7) 所組成之群組中的一價的陰離子官能基。作為由 A_{11}^- 表示的一價的陰離子官能基，較佳為由式 (AX-1) ~ (AX-3) 中之任一者表示的一價的陰離子官能基。又，作為由 A_{12}^- 表示的一價的陰離子官能基，其中，較

佳為由式 (BX-1) ~ (BX-7) 中之任一者表示的一價的陰離子官能基，更佳為由 (BX-1) ~ (BX-6) 中之任一者表示的一價的陰離子官能基。

【0272】 [化學式 60]



【0273】 式 (AX-1) ~ (AX-3) 中， R^{A1} 及 R^{A2} 分別獨立地表示一價的有機基。*表示鍵結位置。

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

【0274】 作為由 R^{A2} 表示的一價的有機基，較佳為直鏈狀、支鏈狀、或環狀的烷基，或芳基。

上述烷基的碳數，較佳為 1~15，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。

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

【0275】 作為上述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

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

【0276】 式 (BX-1) ~ (BX-4) 及式 (BX-6) 中， R^{B} 表示一價的有機基。*表示鍵結位置。

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

上述烷基的碳數，較佳為 1~15，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。作為取代基並無特別限制，作為取代基較佳為氟原子或氰基，更佳為氟原子。當上述烷基具有氟原子作為取代基時，亦可以為全氟烷基。

此外，當烷基中成為鍵結位置的碳原子（例如，在式(BX-1)及(BX-4)的情況下，相當於與烷基中的式中明示的-CO-直接鍵結的碳原子，在式(BX-2)及(BX-3)的情況下，相當於與烷基中的式中明示的-SO₂-直接鍵結的碳原子，在式(BX-6)的情況下，相當於與烷基中的式中明示的 N 直接鍵結的碳原子）具有取代基時，亦較佳為氟原子或氰基之外的取代基。

又，上述烷基的碳原子可以被羰基碳取代。

【0277】 作為上述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

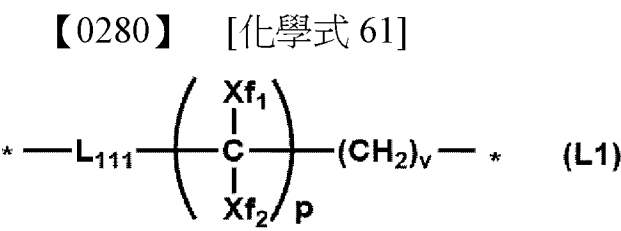
上述芳基可以具有取代基。作為取代基，較佳為氟原子、碘原子、全氟烷基（例如，較佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~6）、氰基、烷基（例如，較佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~6），烷氧基（例如，較佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~6），或烷氧基羰基（例如，較佳為碳數 2~10，更佳為碳數 2~6），更佳為氟原子、碘原子、全氟烷基、烷基、烷氧基或烷氧基羰基。

【0278】 式(Ia-1)中，作為由 L_1 表示的二價的連結基並無特別限制，可舉出-CO-、-NR-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-，伸烷基（較佳為碳數 1~6。可以為直鏈狀或支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價的脂肪族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環）、二價的芳香族雜環基（較佳為在環結構內具有

至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環）、二價的芳香族烴環基（較佳為 6~10 員環，更佳為 6 員環）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。上述 R 可舉出氫原子或一價的有機基。作為一價的有機基並無特別限制，例如，較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

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

【0279】 其中，由 L₁ 表示的二價的連結基較佳為由式（L1）表示的二價的連結基。



【0281】 式（L1）中，L₁₁₁ 表示單鍵或二價的連結基。

作為由 L₁₁₁ 表示的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出-CO-、-NH-、-O-、-SO-、-SO₂-、或可以具有取代基的伸烷基（較佳為碳 1~6。可以為直鏈狀或支鏈狀）、可以具有取代基的伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、可以具有取代基的芳基（較佳為碳數 6~10）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。作為取代基並無特別限制，例如，可舉出鹵素原子。

p 表示 0~3 的整數，較佳為表示 1~3 的整數。

v 表示 0 或 1 的整數。

Xf₁ 分別獨立地表示氟原子或被至少一個氟原子取代的烷基。該烷基的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~4。又，作為被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

Xf₂ 分別獨立地表示氫原子、可以具有氟原子作為取代基的烷基、或氟原子。該烷基的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~4。作為 Xf₂，其中，較佳為表示氟原子或被至少一個氟原子取代的烷基，更佳為氟原子或全氟烷基。

其中，作為 Xf₁ 及 Xf₂，較佳為分別獨立地為氟原子或碳數 1~4 之全氟烷基，更佳為氟原子或 CF₃。特別地，更佳為 Xf₁ 及 Xf₂ 均為氟原子。

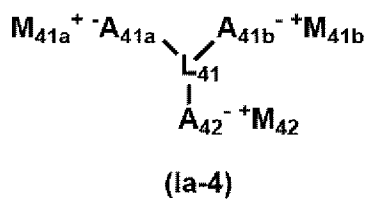
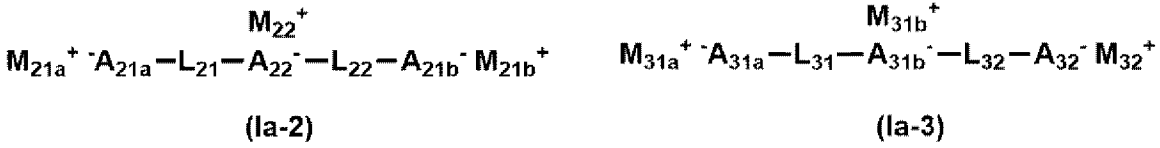
*表示鍵結位置。

當式 (Ia-1) 中的 L₁₁ 表示由式 (L1) 表示的二價的連結基時，式 (L1) 中的 L₁₁₁ 側的鍵結鍵 (*)，較佳為與式 (Ia-1) 中的 A₁₂⁻ 鍵結。

【0282】 -由式 (Ia-2) ~ (Ia-4) 表示的化合物-

接著，將對由式 (Ia-2) ~ (Ia-4) 表示的化合物進行說明。

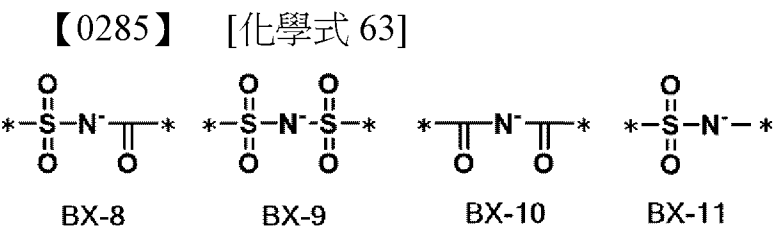
【0283】 [化學式 62]



【0284】 式 (Ia-2) 中，A_{21a}⁻ 及 A_{21b}⁻ 分別獨立地表示一價的陰離子官能基。在此，由 A_{21a}⁻ 及 A_{21b}⁻ 表示的一價的陰離子官能基係意指包含上述的陰離子部位 A₁⁻ 的一價的基團。作為由 A_{21a}⁻ 及 A_{21b}⁻ 表示的一價的陰離子官能基並無特別限制，例如，可舉出選自由上述的式 (AX-1) ~ (AX-3) 所組成的群組中的一價的陰離子基。

A₂₂⁻ 表示二價的陰離子官能基。在此，由 A₂₂⁻ 表示的二價的陰離子官能基係意指包含上述的陰離子部位 A₂⁻ 的二價的基團。作為由 A₂₂⁻ 表示的二價

的陰離子官能基，例如，可舉出如下所示之由式（BX-8）～（BX-11）表示的二價的陰離子官能基。



【0286】 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。作為由 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 表示的有機陽離子，與上述的 M_1^+ 同義，較佳態樣亦相同。

L_{21} 及 L_{22} 分別獨立地表示二價的有機基。

【0287】 又，上述式（Ia-2）中，在將由 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-2 中，源自由 $A_{22}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自由 $A_{21a}H$ 的酸解離常數 a_{1-1} 及源自由 $A_{21b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-2} 。此外，酸解離常數 a_{1-1} 及酸解離常數 a_{1-2} ，相當於上述的酸解離常數 a_1 。

此外， A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 可以彼此相同或相異。又， M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 可以彼此相同或相異

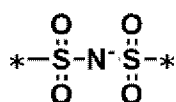
又， M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 、 M_{22}^+ 、 A_{21a}^- 、 A_{21b}^- 、 L_{21} 及 L_{22} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0288】 式（Ia-3）中， A_{31a}^- 及 A_{32}^- 分別獨立地表示一價的陰離子官能基。此外，由 A_{31a}^- 表示的一價的陰離子官能基的定義與上述的式（Ia-2）中的 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 同義，較佳態樣亦相同。

由 A_{32}^- 表示的一價的陰離子官能基係意指含有上述的陰離子部位 A_2^- 的一價的基團。作為由 A_{32}^- 表示的一價的陰離子官能基並無特別限制，例如，可舉出選自由上述的式（BX-1）～（BX-7）所組成之群組中的一價的陰離子官能基。

A_{31b}^- 表示二價的陰離子官能基。在此，由 A_{31b}^- 表示的二價的陰離子官能基係意指包含上述的陰離子部位 A_1^- 的二價的基團。作為由 A_{31b}^- 表示的二價的陰離子官能基，例如，可舉出如下所示之由式（AX-4）表示的二價的陰離子官能基。

【0289】 [化學式 64]



AX-4

【0290】 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 分別獨立地表示一價的有機陽離子。作為由 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 表示的有機陽離子與上述的 M_1^+ 同義，較佳態樣亦相同。

L_{31} 及 L_{32} 分別獨立地表示二價的有機基。

【0291】 又，上述式（Ia-3）中，在將由 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的 $PIa-3$ 中，源自由 $A_{32}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自由 $A_{31a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-3} 及源自由 $A_{31b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-4} 。此外，酸解離常數 a_{1-3} 及酸解離常數 a_{1-4} ，相當於酸解離常數 a_1 。

此外， A_{31a}^- 及 A_{32}^- 可以彼此相同或相異。又， M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 可以彼此相同或相異。

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

【0292】 式（Ia-4）中， A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 及 A_{42}^- 分別獨立地表示一價的陰離子官能基。此外，由 A_{41a}^- 及 A_{41b}^- 表示的一價的陰離子官能基的定義與上述式的（Ia-2）中的 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 同義。又，由 A_{42}^- 表示的一價的陰離子官能基的定義與上述式的（Ia-3）中的 A_{32}^- 同義，較佳態樣亦相同。

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

L_{41} 表示三價的有機基。

【0293】 又，上述式 (Ia-4) 中，在將由 M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-4 中，源自由 $A_{42}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自由 $A_{41a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-5} 及源自由 $A_{41b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-6} 。此外，酸解離常數 a_{1-5} 及酸解離常數 a_{1-6} ，相當於上述的酸解離常數 a_1 。

此外， A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 及 A_{42}^- 可以彼此相同或相異。又， M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 可以彼此相同或相異。

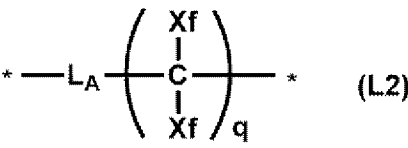
又， M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 、 M_{42}^+ 、 A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 、 A_{42}^- 及 L_{41} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0294】 作為式 (Ia-2) 中的 L_{21} 及 L_{22} 、以及式 (Ia-3) 中的 L_{31} 及 L_{32} 所表示的二價的有機基並無特別限制，例如，可舉出 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6。亦可以為直鏈狀或支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價的脂肪族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環。））、二價的芳香族雜環基團（較佳為在環結構中具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環。））、二價的芳香族烴環基（較佳為 6~10 員環，更佳為 6 員環。））、及將此等複數個組合而成的二價的有機基。上述 R 可舉出氫原子或一價的有機基。作為一價的有機基並無特別限制，例如，較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

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

【0295】 作為由式（Ia-2）中的 L_{21} 及 L_{22} 、以及式（Ia-3）中的 L_{31} 及 L_{32} 表示的二價的有機基，例如，可舉出由下述式（L2）表示的二價的有機基。

【0296】 [化學式 65]



【0297】 式（L2）中， q 表示 1~3 的整數。*表示鍵結位置。

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

X_f 較佳為氟原子或碳數 1~4 之全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3 。特別地，更佳為雙方的 X_f 均為氟原子。

【0298】 L_A 表示單鍵或二價的連結基。

作為由 L_A 表示的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出 -CO-、-O-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可以為直鏈狀或支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、二價的芳香族烴環基（較佳為 6~10 員環，更佳為 6 員環）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。

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

【0299】 作為由式（L2）表示的二價的有機基，例如，可舉出 *-CF₂-*、*-CF₂-CF₂-*、*-CF₂-CF₂-CF₂-*、*-Ph-O-SO₂-CF₂-*、*-Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-*、

-Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂-、及*-Ph-OCO-CF₂-*。此外，所謂 Ph 係指可以具有取代基的伸苯基，較佳為 1,4-伸苯基。作為取代基並無特別限制，但較佳為烷基（例如，較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～6）、烷氧基（例如，較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～6）、或烷氧基羰基（例如，較佳為碳數 2～10，更佳為碳數 2～6）。

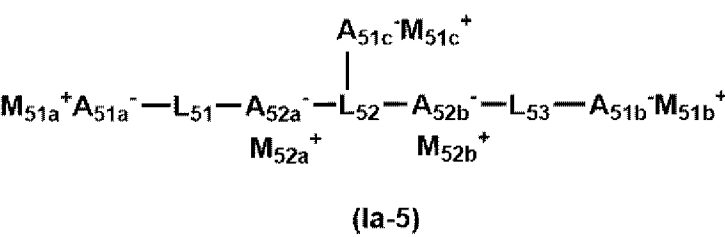
當式（Ia-2）中的 L₂₁ 及 L₂₂ 表示由式（L2）表示的二價的有機基時，式（L2）中的 L_A 側的鍵結鍵（*）較佳為與式（Ia-2）中的 A_{21a}⁻及 A_{21b}⁻鍵結。

又，當式（Ia-3）中的 L₃₁ 及 L₃₂ 表示由式（L2）表示的二價的有機基時，式（L2）中的 L_A 側的鍵結鍵（*）較佳為與式（Ia-3）中的 A_{31a}⁻及 A₃₂⁻鍵結。

【0300】 -由式（Ia-5）表示的化合物-

接著，將對式（Ia-5）進行說明。

【0301】 [化學式 66]



【0302】 式（Ia-5）中，A_{51a}⁻、A_{51b}⁻及 A_{51c}⁻分別獨立地表示一價的陰離子官能基。在此，由 A_{51a}⁻、A_{51b}⁻及 A_{51c}⁻表示的一價的陰離子官能基係意指包含上述的陰離子部位 A₁⁻的一價的基團。作為由 A_{51a}⁻、A_{51b}⁻及 A_{51c}⁻表示的一價的陰離子官能基並無特別限制，但例如，可舉出選自由上述式（AX-1）～（AX-3）所組成之群組中的一價的陰離子官能基。

A_{52a}⁻及 A_{52b}⁻表示二價的陰離子官能基。在此，由 A_{52a}⁻及 A_{52b}⁻表示的二價的陰離子官能基係意指含有上述的陰離子部位 A₂⁻的二價的基團。作為由

A_{22}^- 表示的二價的陰離子官能基，例如，可舉出選自由上述的式（BX-8）～（BX-11）所組成之群組中的二價的陰離子官能基。

【0303】 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。作為由 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 表示的有機陽離子與上述的 M_1^+ 同義，較佳態樣亦相同。

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

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

【0304】 又，上述式（Ia-5）中，在將由 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-5 中，源自由 $A_{52a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{2-1} 及源自由 $A_{52b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{2-2} 大於源自由 $A_{51a}H$ 的酸解離常數 a_{1-1} 、源自由 $A_{51b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-2} 及源自由 $A_{51c}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-3} 。此外，酸解離常數 $a_{1-1} \sim a_{1-3}$ 相當於上述的酸解離常數 a_1 ，酸解離常數 a_{2-1} 及 a_{2-2} 相當於上述的酸解離常數 a_2 。

此外， A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 及 A_{51c}^- 可以彼此相同或相異。又， A_{52a}^- 及 A_{52b}^- 可以彼此相同或相異。又， M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 可以彼此相同或相異。

又， M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 、 M_{52b}^+ 、 A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 、 A_{51c}^- 、 L_{51} 、 L_{52} 及 L_{53} 中的至少一者可以具有酸分解性基作為取代基。

【0305】 （化合物（II））

化合物(II)係具有兩個以上的上述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Z 的化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射而產生包含兩個以上的源自上述結構部位 X 的第 1 酸性部位和上述結構部位 Z 的酸的化合物。

結構部位 Z：能夠中和酸的非離子部位。

【0306】 化合物(II)中，結構部位 X 的定義和 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與上述的化合物(I)中的結構部位 X 的定義和 A_1^- 及 M_1^+ 的定義相同，並且較佳態樣亦相同。

【0307】 上述化合物(II)中，在將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PII 中，源自將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 的較佳範圍與上述化合物 PI 中的酸解離常數 a_1 相同。

此外，例如，當化合物(II)為產生具有兩個源自上述結構部位 X 的上述兩個第一酸性部位和上述結構部位 Z 的酸的化合物時，化合物 PII 相當於「具有兩個 HA_1 的化合物」。在求出了該化合物 PII 的酸解離常數的情況下，化合物 PII 成為「具有一個 A_1^- 和一個 HA_1 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A_1^- 和一個 HA_1 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 的化合物」時的酸解離常數，相當於酸解離常數 a_1 。

【0308】 酸解離常數 a_1 藉由上述的酸解離常數的測定方法而求出。

上述化合物 PII 相當於對化合物(II)照射光化射線或放射線時產生的酸。

此外，上述兩個以上的結構部位 X 可以分別相同亦可以分別相異。又，兩個以上的上述 A_1^- 及兩個以上的上述 M_1^+ 可以分別相同亦可以分別相異。

【0309】 作為能夠中和結構部位 Z 中的酸的非離子部位並無特別限制，例如，較佳為含有能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基的部位。

作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基，例如，可舉出環狀聚醚等具有大環結構的官能基或具有具有未對 π 共軛作出貢獻的非共用電子對的氮原子的官能基。所謂具有未對 π 共軛作出貢獻的非共用電子對的氮原子，例如，係具有下述式所示的部分結構之氮原子。

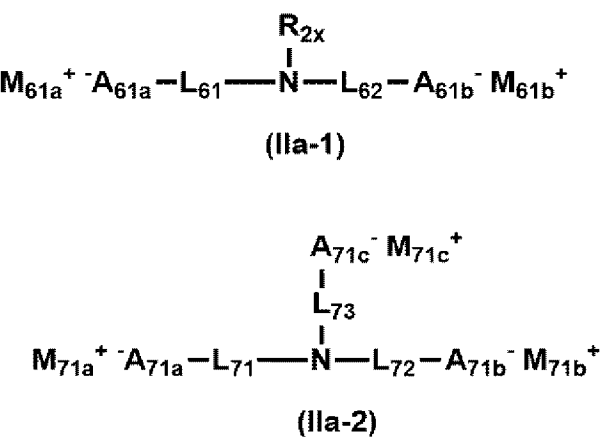
【0310】 [化學式 67]



【0311】 作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1～3 級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構，其中，較佳為 1～3 級胺結構。

【0312】 作為化合物(II)並無特別限制，例如，可舉出由下述式(IIa-1)及下述式(IIa-2)表示的化合物。

【0313】 [化學式 68]



【0314】 上述式 (IIa-1) 中， A_{61a}^- 及 A_{61b}^- 分別與上述的式 (Ia-1) 中的 A_{11}^- 同義，較佳態樣亦相同。又， M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 分別與上述的式 (Ia-1) 中的 M_{11}^+ 同義，較佳態樣亦相同。

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

【0315】 式 (IIa-1) 中， R_{2X} 表示一價的有機基。作為由 R_{2X} 表示的一價的有機基並無特別限制，例如，可舉出 $-CH_2-$ 可以被選自由 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 及 $-SO_2-$ 所組成之群組中的一種或兩種以上的組合取代的烷基（較佳為碳數 1～10。可以為直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（較佳為碳數 3～15）、或烯基（較佳為碳數 2～6）。

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

【0316】 又，上述式 (IIa-1) 中，在將由 M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-1 中，源自由 $A_{61a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-7 及源自由 $A_{61b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-8，相當於上述的酸解離常數 a1。

此外，上述化合物 (IIa-1) 中，將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-1，相當於 $HA_{61a}-L_{61}-N(R_{2X})-L_{62}-A_{61b}H$ 。又，化合物 PIIa-1 與藉由光化射線或放射線照射的由式 (IIa-1) 表示的化合物所產生的酸係相同酸。

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

【0317】 上述式 (IIa-2) 中， A_{71a}^- 、 A_{71b}^- 、 A_{71c}^- 分別與上述的式 (Ia-1) 中的 A_{11}^- 同義，較佳態樣亦相同。又， M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 及 M_{71c}^+ 分別與上述的式 (Ia-1) 中的 M_{11}^+ 同義，較佳態樣亦相同。

上述式 (IIa-2) 中， L_{71} 、 L_{72} 及 L_{73} 分別與上述的式 (Ia-1) 中的 L_1 同義，較佳態樣亦相同。

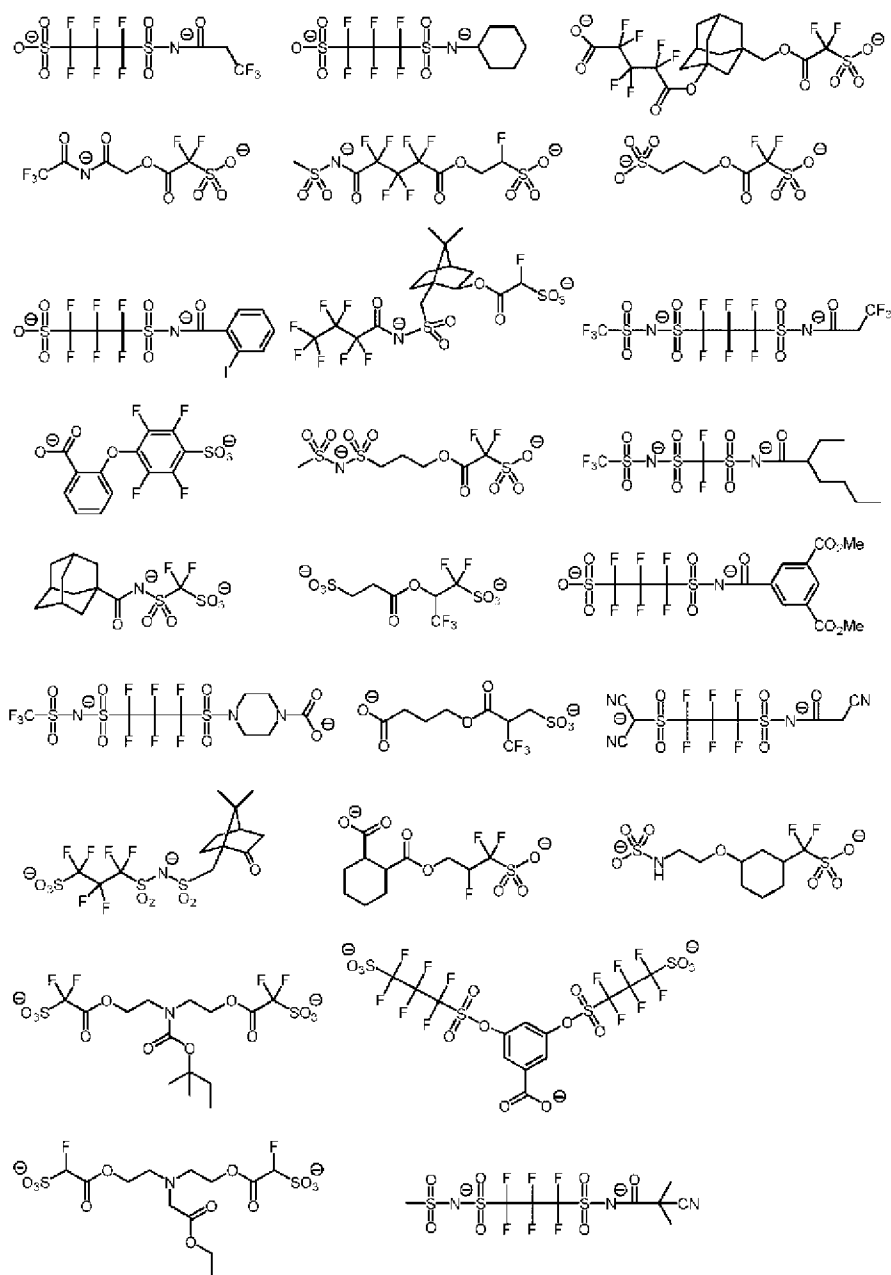
【0318】 又，上述式 (IIa-2) 中，在將由 M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 及 M_{71c}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-2 中，源自由 $A_{71a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-9、源自由 $A_{71b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-10 及源自由 $A_{71c}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-11，相當於上述的酸解離常數 a1。

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

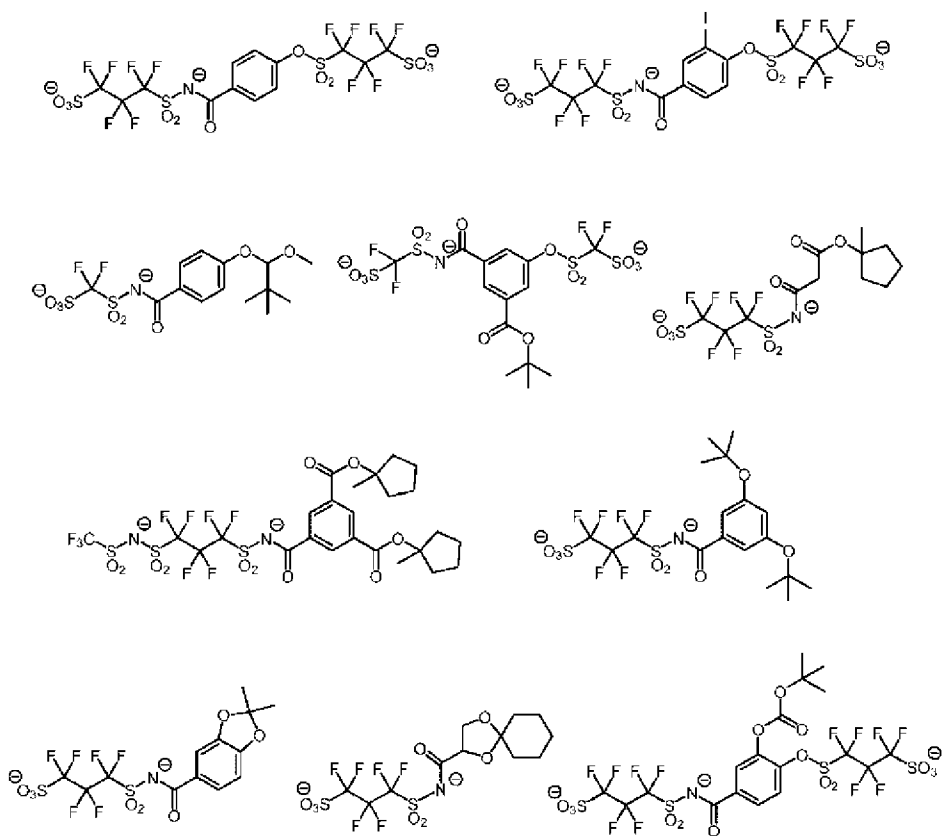
又， M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 、 M_{71c}^+ 、 A_{71a}^- 、 A_{71b}^- 、 A_{71c}^- 、 L_{71} 、 L_{72} 及 L_{73} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0319】 例示化合物 (I) ~ (II) 可具有的陽離子之外的部位。

【0320】 [化學式 69]

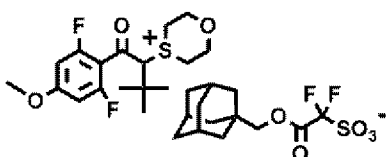


【0321】 [化學式 70]

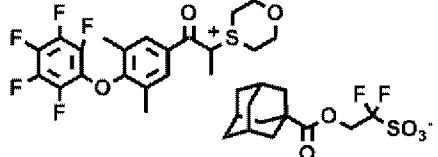


【0322】 以下示出光酸產生劑（B）之具體例，但不限定於此。

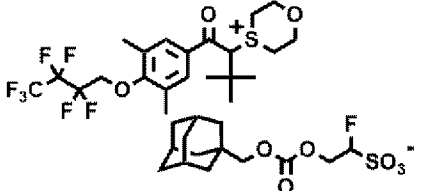
【0323】 [化學式 71]



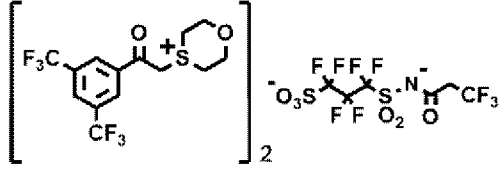
X-1



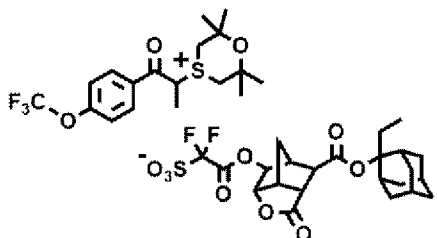
X-2



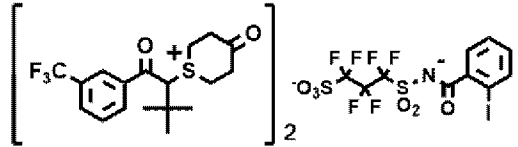
X-3



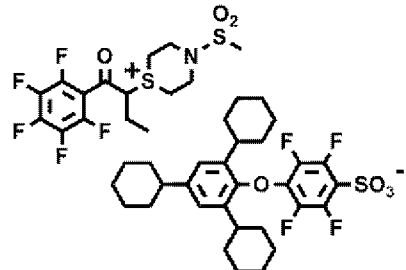
X-4



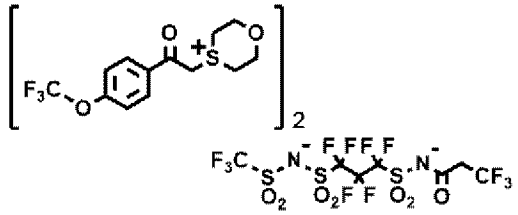
X-5



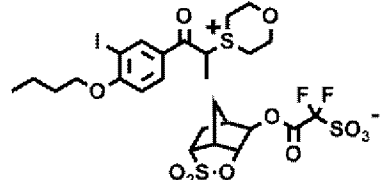
X-6



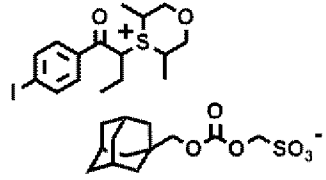
X-7



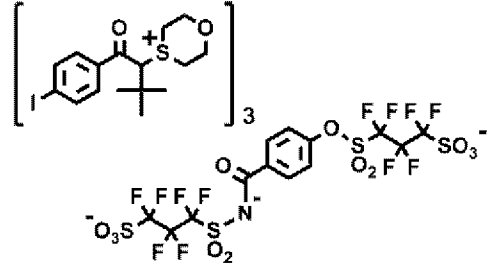
X-8



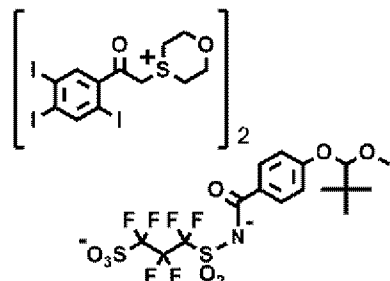
X-9



X-10

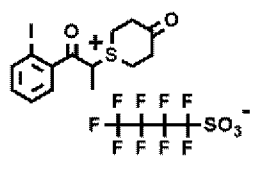


X-11

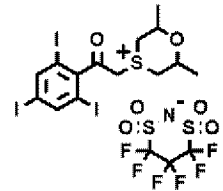


X-12

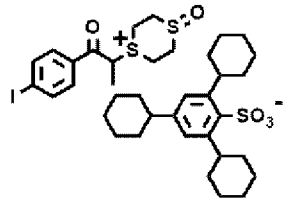
【0324】 [化學式 72]



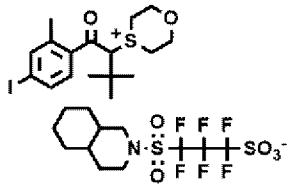
X-13



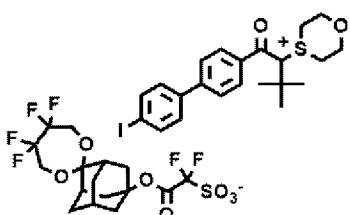
X-14



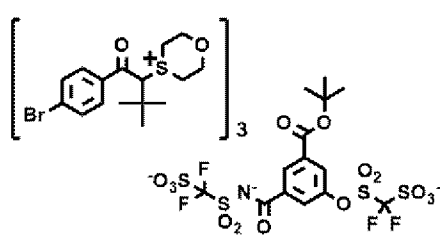
X-15



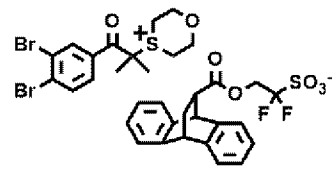
X-16



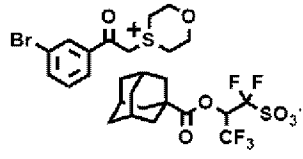
X-17



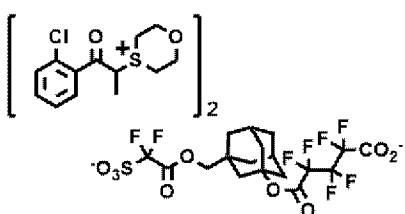
X-18



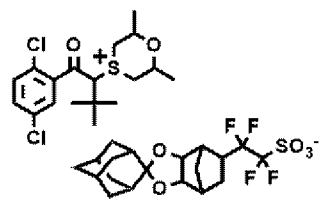
X-19



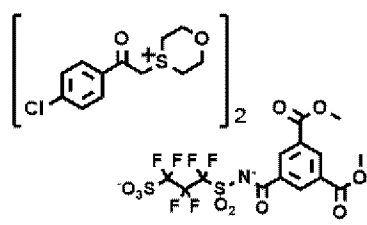
X-20



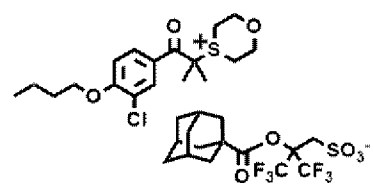
X-21



X-22



X-23



X-24

【0325】 本發明之組成物可以含有或不含有光酸產生劑（B），當本發明之組成物含有光酸產生劑（B）時，相對於本發明之組成物的總固體成分，光酸產生劑（B）的含量較佳為 0.5 質量％以上，更佳為 1.0 質量％以上。

又，當本發明之組成物含有光酸產生劑（B）時，相對於本發明之組成物的總固體成分，光酸產生劑（B）的含量較佳為 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。

【0326】 <酸擴散控制劑>

本發明之組成物可以含有酸擴散控制劑。

酸擴散控制劑係作為猝滅劑發揮作用者，該猝滅劑捕獲在曝光時由光酸產生劑等產生的酸，並抑制因多餘的產生酸而導致的未曝光部中之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）、具有氮原子且具有藉由酸的作用而脫離的基團的低分子化合物（CB）、及藉由光化射線或放射線之照射而酸擴散控制能力降低或消失的化合物（CC）。

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

又，例如，作為鹼性化合物（CA）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0132]～[0136]中所記載者，作為藉由光化射線或放射線之照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物（CE）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0137]～[0155]中所記載者，作為具有氮原子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，作為在陽離子部具有氮原子的鎔鹽化合物（CE）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號公報之段落[0164]中所記載者。

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

【0327】 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。

【0328】 本發明之組成物含有酸擴散控制劑時，酸擴散控制劑的含量（如果存在多種，則多種之總和）相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 0.1～30.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%，進一步較佳為 1.0～15.0 質量%。

在本發明之組成物中，酸擴散控制劑可以單獨使用一種，亦可以併用兩種以上。

【0329】 <疏水性樹脂>

本發明之組成物，還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使用本發明之組成物形成的光阻膜的表面上，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，以及抑制脫氣。

【0330】 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。又，上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

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

【0331】 當本發明之組成物含有疏水性樹脂時，相對於本發明之組成物的總固體成分，疏水性樹脂的含量較佳為 0.01～20.0 質量％，更佳為 0.1～15.0 質量％。

【0332】 <界面活性劑>

本發明之組成物可以含有界面活性劑。若含有界面活性劑，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 2018/19395 號之段落[0218]及[0219]中之界面活性劑。

【0333】 此等界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0334】 本發明之組成物含有界面活性劑時，相對於本發明之組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.0001～2.0 質量％，更佳為 0.0005～1.0 質量％，進一步較佳為 0.01～1.0 質量％，特佳為 0.1～1.0 質量％。

【0335】 <溶劑>

本發明之組成物較佳為含有溶劑。

溶劑較佳為含有 (M1) 及 (M2) 中的至少一方，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、鏈酮、環酮、內酯及碳酸仲烷基酯所組成之群組中的至少一者。此外，上述溶劑亦可以進一步含有成分 (M1) 及 (M2) 之外之成分。

【0336】 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。

【0337】 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%。

【0338】 本發明之組成物中的溶劑之含量，較佳為設定成使本發明之組成物的固體成分濃度成為 0.5～30 質量%，更佳為成為 1～20 質量%。由此，可進一步提高本發明之組成物的塗佈性。

【0339】 <其他添加劑>

本發明之組成物可以進一步含有溶解阻止化合物、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）。

【0340】 本發明之組成物可以進一步含有溶解阻止化合物。在此，所謂「溶解阻止化合物」，係指藉由酸的作用發生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。

【0341】 本發明之組成物適合用作 EUV 光用感光性組成物。

EUV 光的波長為 13.5nm，與 ArF（波長 193nm）光等相比，其波長更短，因此以相同靈敏度曝光時的人射光子數較少。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，但需要與高靈敏度化之要求做權衡。

【0342】 由下式（1）求出的 A 值高時，由本發明之組成物形成的光阻膜的 EUV 光及電子束的吸收效率變高，可有效降低光子散粒雜訊。A 值表示光阻膜的質量比率的 EUV 光及電子束的吸收效率。

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

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

【0343】 此外，式（1）中，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[C]表示源自總固體成分的碳原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[N]表示源自總固體成分的氮原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[O]表示源自總固體成分的氧原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[F]表示源自總固體成分的氟原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[S]表示源自總固體成分的硫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[I]表示源自總固體成分的碘原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率。

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

例如，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於總固體成分之全部原子的莫耳比率，若基於上述例進行說明，則[H]表示源自上述酸分解性樹脂的

氫原子、源自上述光酸產生劑的氫原子、及源自上述酸擴散控制劑的氫原子相對於源自上述酸分解性樹脂的全部原子、源自上述光酸產生劑的全部原子、及源自上述酸擴散控制劑的全部原子之總和的莫耳比率。

【0344】 A 值的計算，在本發明之組成物中的總固體成分的構成成分之結構及含量已知的情況下，可以藉由計算所含有的原子數比而算出。又，即使在構成成分未知的情況下，對於使組成物的溶劑成分蒸發而得到的膜，亦能夠藉由元素分析等分析方法計算出構成原子數比。

【0345】 <光阻膜、圖案形成方法>

本發明還涉及使用本發明之組成物形成的光阻膜。

又，本發明還涉及利用使用本發明之組成物形成的光阻膜的圖案形成方法。

本發明之圖案形成方法的製程並無特別限制，較佳為具有以下製程。

製程 1：使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜的製程。

製程 2：對光阻膜進行曝光的製程。

製程 3：使用顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影的製程。

以下，對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0346】 （製程 1：光阻膜形成製程）

製程 1 係使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜的製程。

本發明之組成物如上所述。

【0347】 作為使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜之方法，例如，可舉出將本發明之組成物塗佈到基板上之方法。

此外，較佳為在塗佈之前視需要用過濾器過濾本發明之組成物。過濾器之孔徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。又，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0348】 本發明之組成物可以藉由旋塗機或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈到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塗機的旋轉塗佈。使用旋塗機進行旋轉塗佈時的旋轉速度較佳為 1000～3000rpm。

塗佈本發明之組成物之後，可以將基板乾燥，並形成光阻膜。此外，視需要，可以在光阻膜的下層形成各種底塗層膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0349】 作為乾燥方法，例如，可舉出藉由加熱進行乾燥之方法。加熱可以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 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。加熱時間較佳為 30～1000 秒，更佳為 60～800 秒，進一步較佳為 60～600 秒。

【0350】 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 EUV 曝光的情況下，光阻膜之膜厚更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。又，在 ArF 液浸曝光的情況下，光阻膜之膜厚更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0351】 此外，可以使用上塗層組成物在光阻膜的上層形成上塗層。

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

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上塗層。上塗層所能包含的鹼性化合物的具體例，可舉出可以包含於光阻組成物中的鹼性化合物。

又，上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。

【0352】 （製程 2：曝光製程）

製程 2 係對光阻膜進行曝光的製程。

作為曝光之方法，可舉出經由規定的遮罩對所形成的光阻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（13nm）、X-射線、及電子束。

【0353】 較佳為在曝光後，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，從而使感光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。

【0354】 （製程 3：顯影製程）

製程 3 係使用顯影液，將曝光後的光阻膜顯影、形成圖案的製程。

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

【0355】 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於基板表面並靜止一定時間來進行顯影之方法（浸置法）、對基板表面噴霧顯影液之方法（噴霧法）、及在以一定速度旋轉的基板上一邊以一定速度掃描顯影液噴出噴嘴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，可以在用另一溶劑置換的同時實施停止顯影的製程。

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℃。

【0356】 鹼性顯影液，較佳為使用含有鹼之鹼性水溶液。鹼性水溶液的種類並無特別限制，例如，可舉出包含以氫氧化四甲基銨為代表的四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺、或環狀胺等的鹼性水溶液。其中，鹼性顯影液較佳為以氫氧化四甲基銨（TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。可以向鹼性顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液之鹼濃度通常為 0.1～20 質量%。又，鹼性顯影液之 pH 值通常為 10.0～15.0。

【0357】 有機系顯影液較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、及烴系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0358】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述之外的溶劑或水混合。作為顯影液整體之含水率較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水。

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

【0359】 （其他製程）

上述圖案形成方法較佳為在製程 3 之後包括用沖洗液洗淨的製程。

【0360】 作為在用鹼性顯影液顯影的製程之後的沖洗製程中使用的沖洗液，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。

【0361】 在使用了有機系顯影液之顯影製程後的沖洗製程中使用的沖洗液，只要係不溶解圖案者即可，並無特別限制，可使用包含一般有機溶劑之溶液。沖洗液較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醃胺系溶劑及醚系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的沖洗液。

【0362】 沖洗製程之方法並無特別限定，例如，可舉出在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）、及將沖洗液噴霧到基板表面之方法（噴霧法）。

又，本發明之圖案形成方法可以在沖洗製程之後包括加熱製程（Post Bake，後烘烤）。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，亦具有使光阻圖案平滑、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）。

【0363】 又，可以將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。亦即，可以將製程 3 中所形成的圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）的加工方法並無特別限定，但較佳為將製程 3 中所形成的圖案作為遮罩，藉由對基板（或下層膜及基板）進行乾法蝕刻，在基板上形成圖案之方法。乾法蝕刻較佳為氧等離子體蝕刻。

【0364】 本發明之組成物及本發明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、防反射膜形成用組成物、上塗層形成用組成物等）較佳為不含金屬等雜質。此等材料中所含的雜質的含量較佳為 1 質量 ppm 以下，更佳為 10 質量 ppb 以下，進一步較佳為 100 質量 ppt 以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最較佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。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。

【0365】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器的過濾。在國際公開第 2020/004306 號之段落[0321]中記載有使用過濾器過濾的細節。

【0366】 又，作為減少各種材料中所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、及利用鐵氟龍（註冊商標）於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。

【0367】 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，可藉由測定用於洗淨製造裝置的洗淨液中所含的金屬成分之含量來確認。使用後的洗淨液中所含的金屬成分之含量，較佳為 100 質量 ppt (parts per trillion，萬億分之一) 以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。

【0368】 沖洗液等有機系處理液中，可以添加導電性化合物，以防止伴隨靜電充電及隨後產生的靜電放電，藥液配管及各種部件（過濾器、O 形環、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）、或塗覆有已施加抗靜電處理的聚乙烯、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 形環，亦可使用已施加抗靜電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）。

【0369】 <電子元件之製造方法>

又，本發明還涉及包含上述圖案形成方法的電子元件之製造方法、及依據此製造方法製造的電子元件。

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

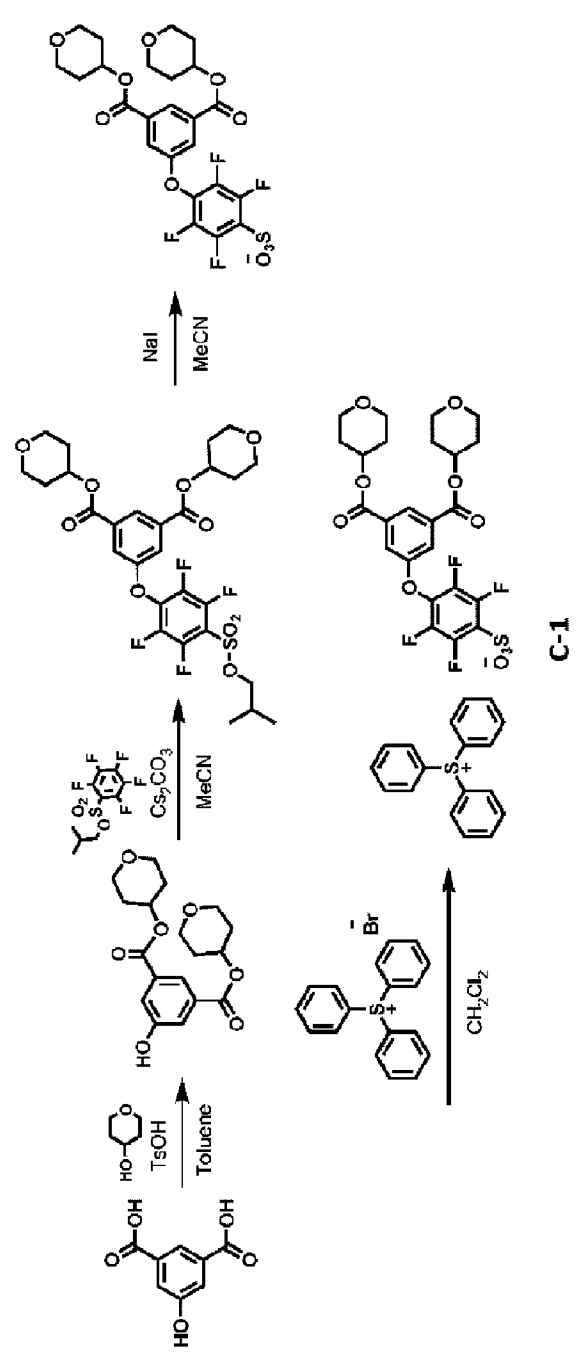
【0370】 又，本發明還涉及由上述通式（S1）表示的化合物。由通式（S1）表示的化合物如上所述。通式（S1）表示的化合物之合成方法在下述實施例中例示。

[實施例]

【0371】 以下，將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，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解釋。

【0372】 <合成例 1：化合物 C-1 的合成>

【0373】 [化學式 73]



【0374】 將 5-羥基間苯二甲酸 66g、4-羥基四氫吡喃 148g、對甲苯磺酸（TsOH）34.5g 及甲苯 150g 進行混合，使用迪恩-斯達克（Dean-Stark）裝置加熱回流 4 小時后，冷卻至室溫。將得到的反應溶液轉移至分液漏斗中，加入 400g 乙酸乙酯及 400g 飽和碳酸氫鈉水溶液，分取有機層。將得到的有機層用 400g 離子交換水洗淨 2 次後，餾去溶劑，得到白色固體 115g。

將得到的固體 90g、五氟苯磺酸異丁酯 78g、碳酸鉀 126g 及乙腈(MeCN) 987g 進行混合，在 60°C 攪拌 1 小時後，冷卻至室溫。於反應溶液中加入 500g 乙酸乙酯後，將其轉移至分液漏斗中，然後將有機層用 500g 離子交換水洗淨 3 次，餾去溶劑，得到褐色油狀物。將其溶解於 480g 乙腈中，並加入 42.3g 碘化鈉，然後在 60°C 下攪拌 2 小時（逐漸析出白色固體）。將反應溶液冷卻至室溫後，過濾析出的固體，並用乙腈洗淨過濾物，得到白色固體 104g。

將得到的固體 2.95g、二氯甲烷 35.4g 及離子交換水 35.4g 進行混合後，加入 1.79g 三苯基溴化鎢，並在室溫下攪拌 30 分鐘。將反應溶液轉移至分液漏斗中，並用 70g 的 0.01mol/L 鹽酸及 70g 離子交換水洗淨 2 次有機層，餾去溶劑，以白色固體的形式得到目標化合物（C-1）3.5g。化合物的鑑定藉由 NMR（Nuclear Magnetic Resonance）進行。

¹HNMR（300MHz, MeOD） δ = 8.46（t, 1H）, 7.86 - 7.93（m, 5H）, 7.78 - 7.83（m, 12H）, 5.24（m, 2H）, 3.98（m, 4H）, 3.65（m, 4H）, 2.08（m, 4H）, 1.84（m, 4H）。

¹⁹FNMR（300MHz, MeOD） δ = -139.81（m, 2F）, -156.46（m, 2F）。

【0375】 後述之化合物 C-2~C-24 亦與上述同樣地合成。

【0376】 實施例及比較例之光阻組成物中使用的各種成分如下所示。

【0377】 〔酸分解性樹脂（樹脂（A））〕

酸分解性樹脂 A-1~A-27 係各自具有下述表 1 所示之重複單元者，重複單元之含有率（莫耳%）如表 1 所示。各重複單元藉由相應單體之結構表示。

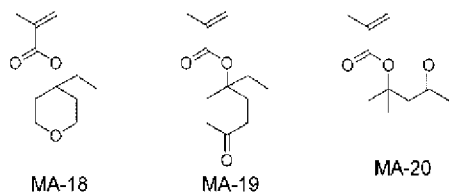
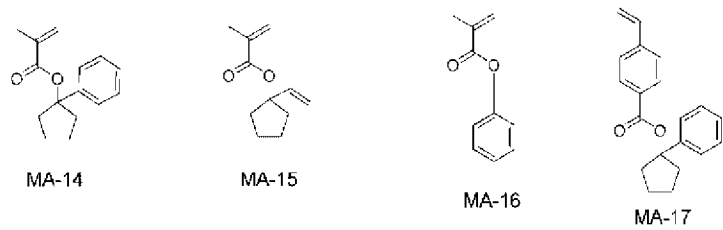
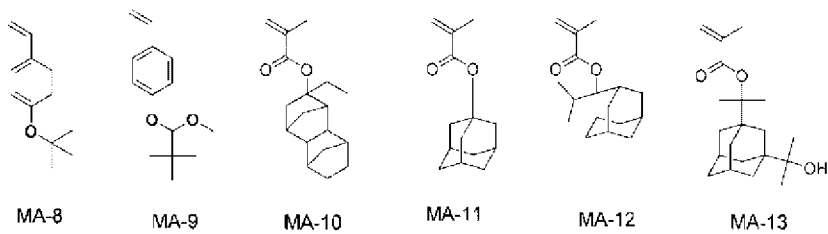
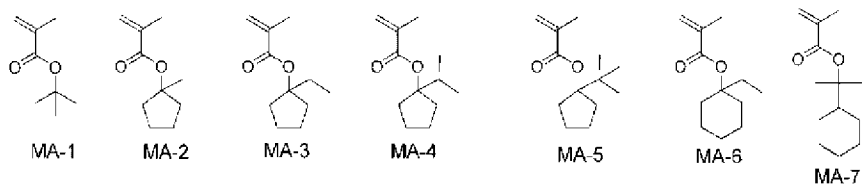
樹脂的重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）、及分散度（Mw/Mn）係藉由 GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定。又，樹脂的組

成比（重複單元之含有率）係藉由 ¹³C NMR 測定。

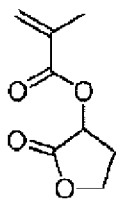
[0378] [表 1]

項目 (A)	M2/M1 1		M2/M1 2		M2/M1 3		M2/M1 4		Mn	Mw/Mn
	種類	含有率 (wt%)	種類	含有率 (wt%)	種類	含有率 (wt%)	種類	含有率 (wt%)		
A-1	MB-10	50	MA-16	50	—	—	—	—	8500	1.60
A-2	MB-15	40	MA-9	60	—	—	—	—	9000	1.70
A-3	MB-7	30	MB-14	10	MA-6	60	—	—	7000	1.55
A-4	MB-5	50	MB-12	10	MA-15	40	—	—	7500	1.55
A-5	MB-20	40	MB-3	20	MA-4	40	—	—	9000	1.60
A-6	MB-6	30	MB-19	10	MA-3	60	—	—	9500	1.45
A-7	MB-9	30	MB-20	10	MA-13	60	—	—	12000	1.65
A-8	MB-19	20	MB-4	20	MA-2	60	—	—	6000	1.55
A-9	MB-16	30	MA-17	70	—	—	—	—	8000	1.40
A-10	MB-31	30	MB-4	30	MA-4	40	—	—	6500	1.65
A-11	MB-30	20	MA-8	80	—	—	—	—	5500	1.65
A-12	MB-18	50	MA-10	50	—	—	—	—	15000	1.75
A-13	MB-5	30	MA-20	70	—	—	—	—	9000	1.60
A-14	MB-18	30	MB-29	30	MA-17	40	—	—	8000	1.55
A-15	MB-20	20	MB-3	30	MA-2	60	—	—	7500	1.70
A-16	MB-1	30	MB-26	30	MA-11	40	—	—	15000	1.80
A-17	MB-27	60	MA-5	40	—	—	—	—	7500	1.65
A-18	MB-19	30	MB-24	10	MA-19	60	—	—	8000	1.70
A-19	MB-11	30	MB-28	40	MA-3	30	—	—	9500	1.80
A-20	MB-20	10	MB-3	20	MB-32	10	MA-2	60	10000	1.70
A-21	MB-2	60	MA-4	40	—	—	—	—	11000	1.65
A-22	MB-21	50	MA-12	50	—	—	—	—	6500	1.60
A-23	MB-23	40	MA-10	60	—	—	—	—	8000	1.55
A-24	MB-19	20	MB-1	20	MA-2	60	—	—	8000	1.55
A-25	MB-25	30	MA-2	70	—	—	—	—	7500	1.60
A-26	MB-3	40	MA-3	60	—	—	—	—	9500	1.60
A-27	MB-22	40	MA-8	60	—	—	—	—	10000	1.70

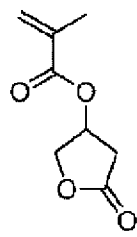
[0379] [化學式 74]



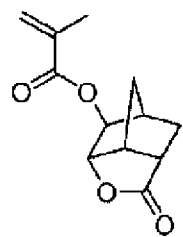
【0380】 [化學式 75]



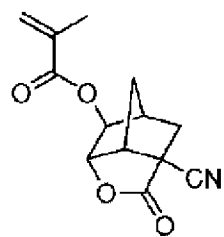
MB-1



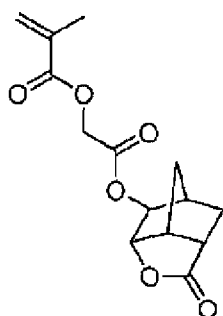
MB-2



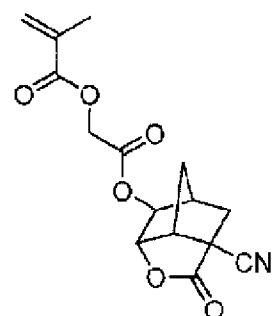
MB-3



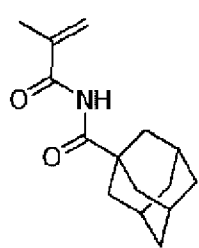
MB-4



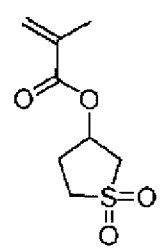
MB-5



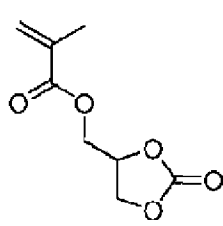
MB-6



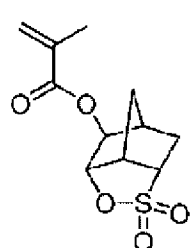
MB-7



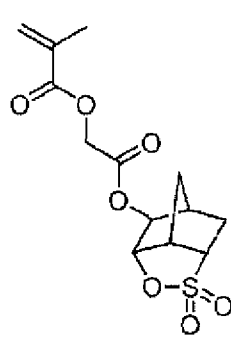
MB-8



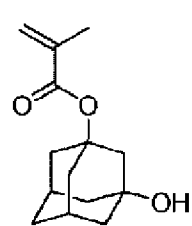
MB-9



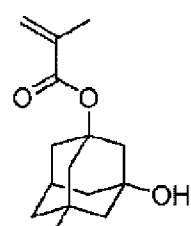
MB-10



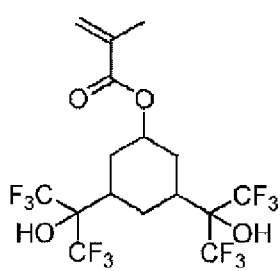
MB-11



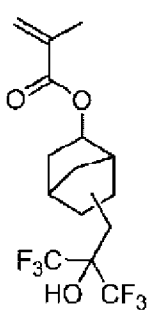
MB-12



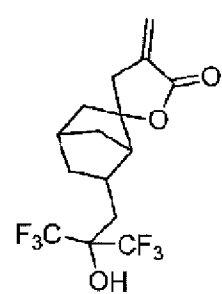
MB-13



MB-14

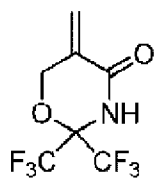


MB-15

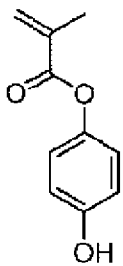


MB-16

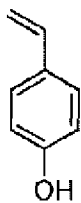
【0381】 [化學式 76]



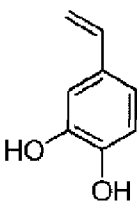
MB-17



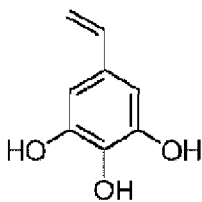
MB-18



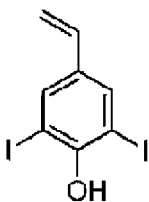
MB-19



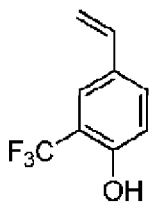
MB-20



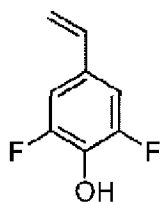
MB-21



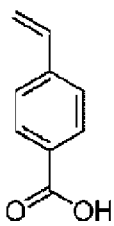
MB-22



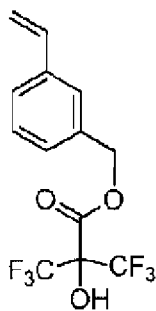
MB-23



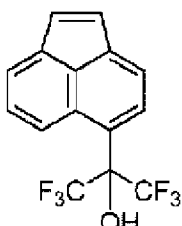
MB-24



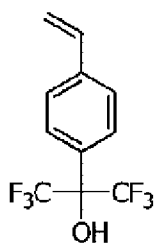
MB-25



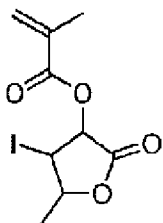
MB-26



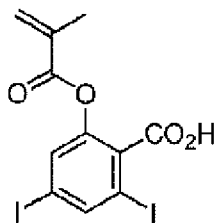
MB-27



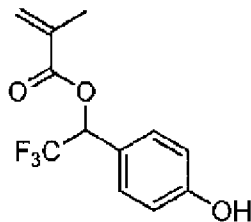
MB-28



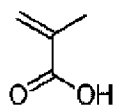
MB-29



MB-30



MB-31

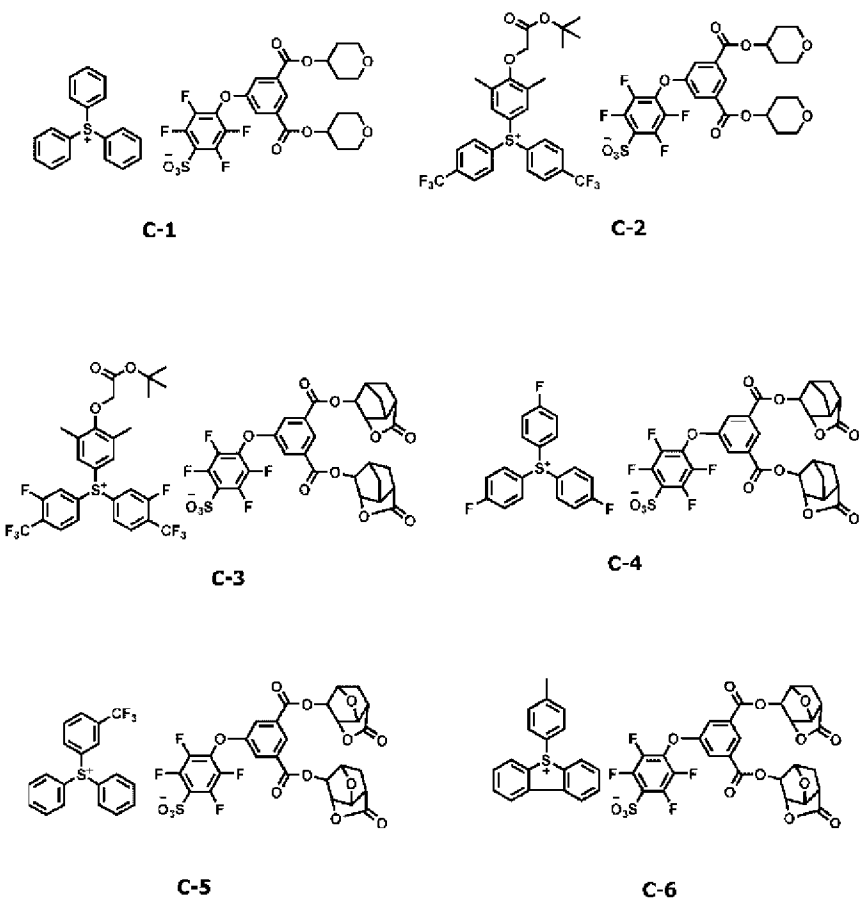


MB-32

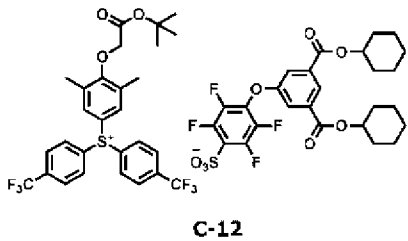
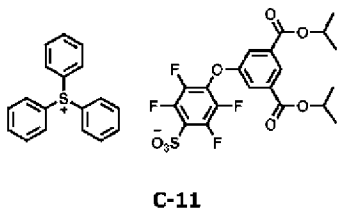
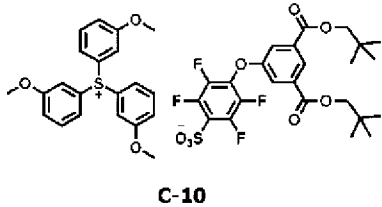
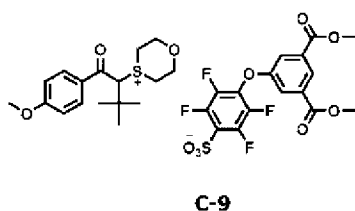
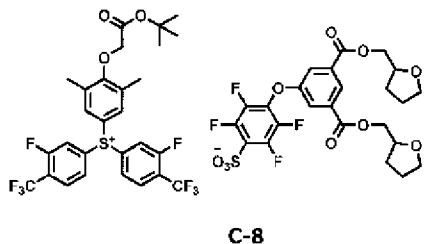
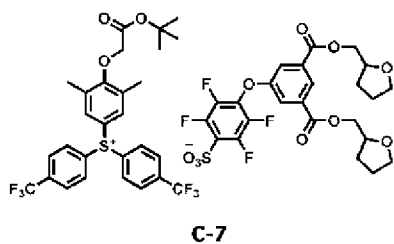
【0382】〔光酸產生劑〕

用作光酸產生劑之化合物的結構如下所示。

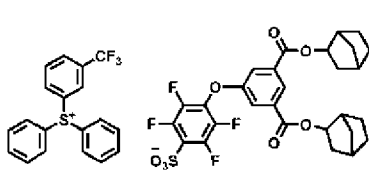
【0383】 [化學式 77]



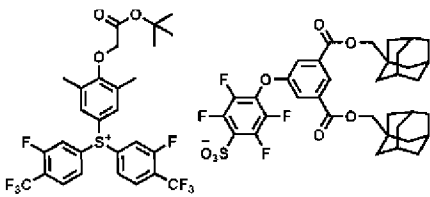
【0384】 [化學式 78]



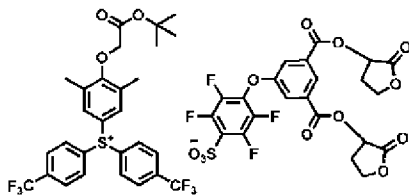
【0385】 [化學式 79]



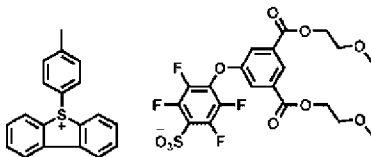
C-13



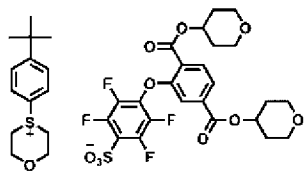
C-14



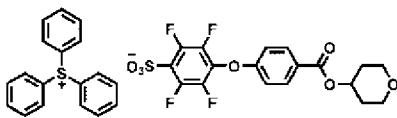
C-15



C-16

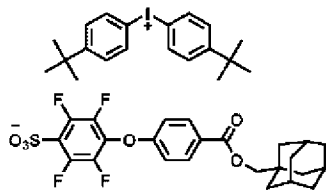


C-17

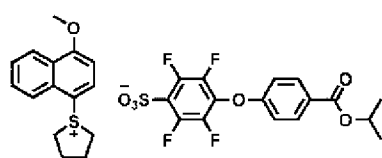


C-18

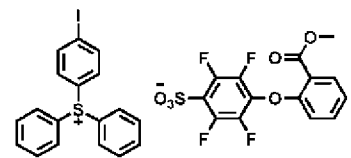
【0386】 [化學式 80]



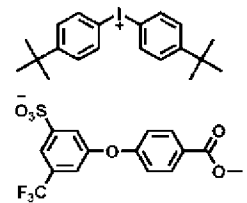
C-19



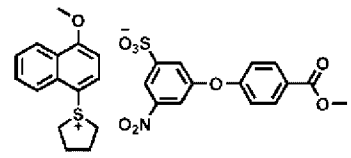
C-20



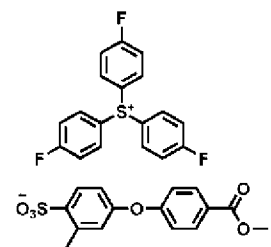
C-21



C-22

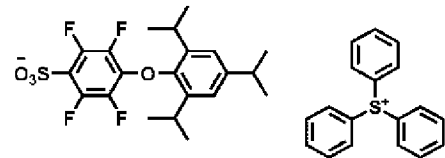


C-23

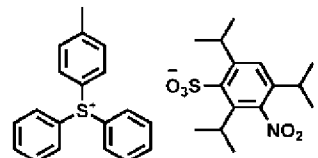


C-24

【0387】 [化學式 81]

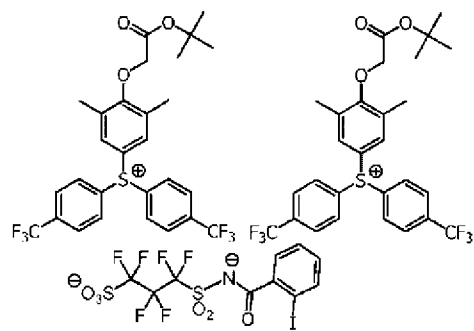


Z-1

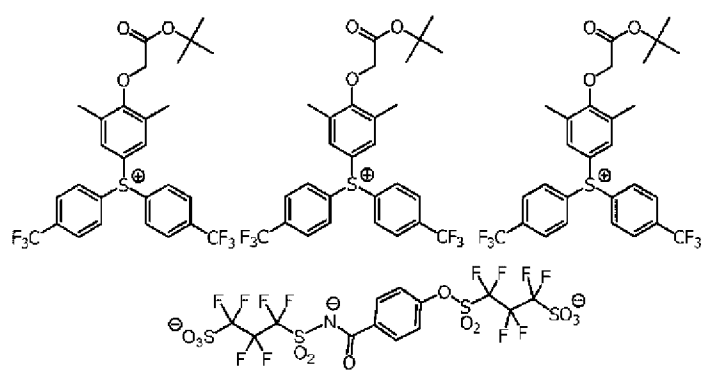


Z-2

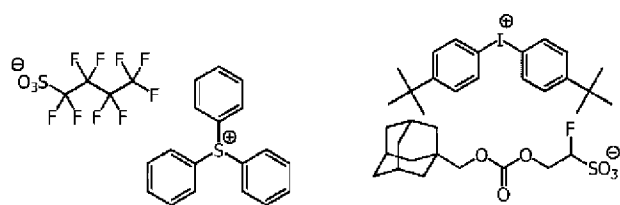
【0388】 [化學式 82]



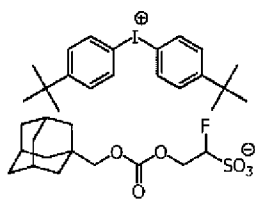
B-1



B-2

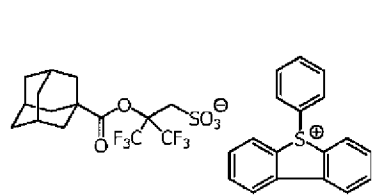


B-3

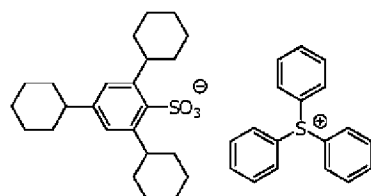


B-4

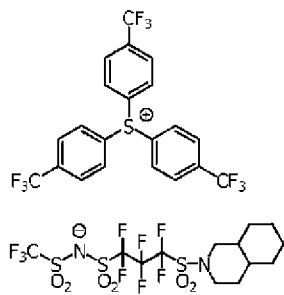
【0389】 [化學式 83]



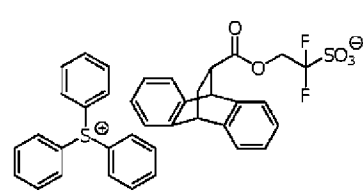
B-5



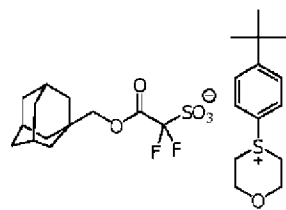
B-6



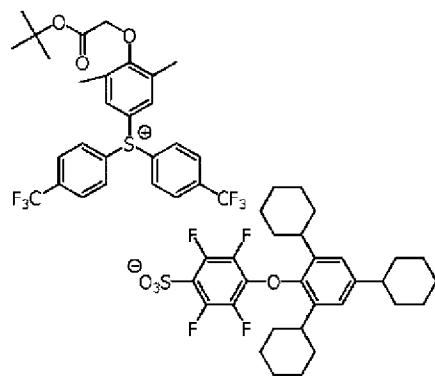
B-7



B-8

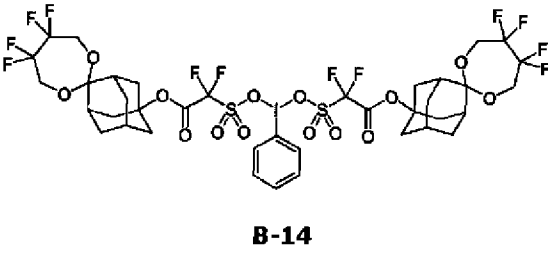
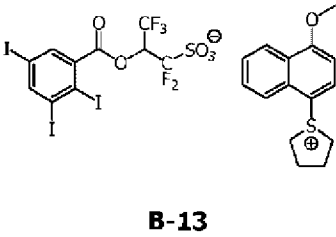
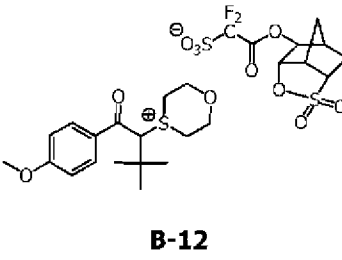
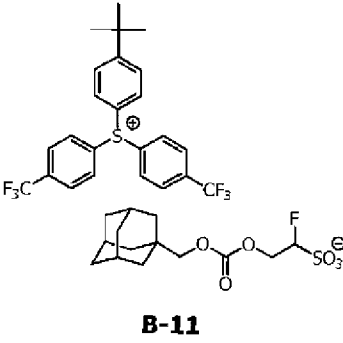


B-9



B-10

【0390】 [化學式 84]



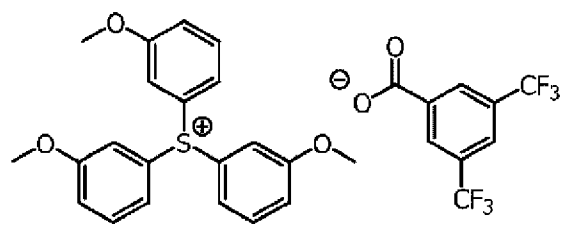
【0391】〔酸擴散控制劑〕

用作酸擴散控制劑之化合物的結構如下所示。

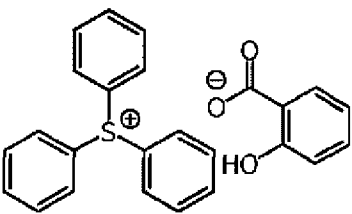
【0392】[化學式 85]



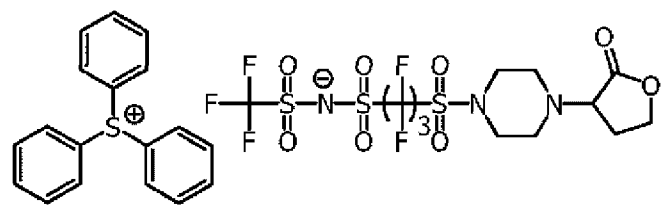
【0393】 [化學式 86]



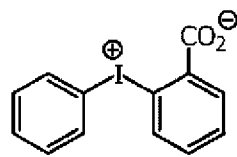
D-7



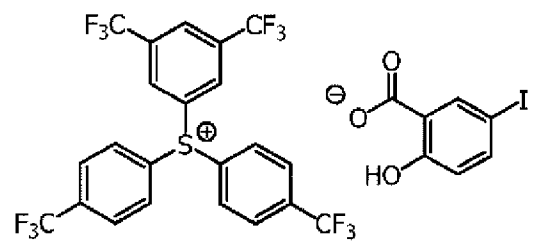
D-8



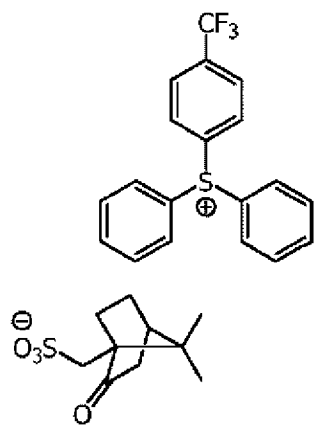
D-9



D-10



D-11



D-12

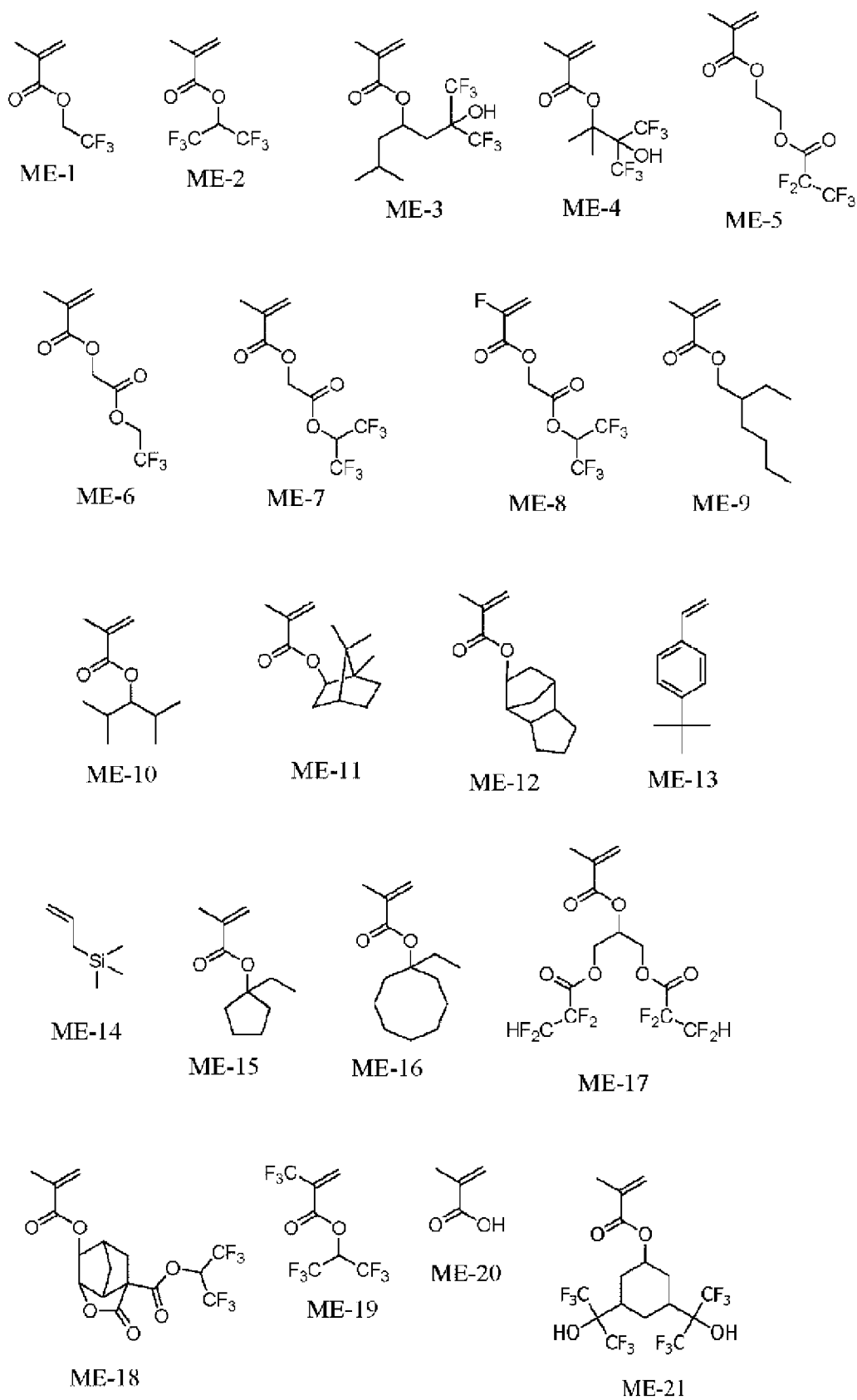
[(0394)] [(疏水性樹脂)]

疏水性樹脂 B-1~B-12 係各自具有下述表 2 所示之重複單元者，各重複單元之含有率（莫耳％）如表 2 所示。各重複單元藉由相應單體之結構表示。

[(0395)] [表 2]

B-1 B-2 B-3 B-4 B-5 B-6 B-7 B-8 B-9 B-10 B-11 B-12	重複單元 1 (mol%)		重複單元 2 (mol%)		重複單元 3 (mol%)		重複單元 4 (mol%)		Mn	Mw/Mn
	Monomer		Monomer		Monomer		Monomer			
B-1	MI-3	60	MI-8	40	MI-9	5	MI-20	5	10000	1.30
B-2	MI-15	80	MI-3	50	MI-9	5	MI-20	5	12000	1.30
B-3	MI-2	40	MI-15	60	MI-9	5	MI-20	5	6000	1.30
B-4	MI-19	80	MI-14	60	MI-9	5	MI-20	5	9000	1.30
B-5	MI-10	60	MI-9	60	MI-9	5	MI-20	5	15000	1.60
B-6	MI-12	80	MI-15	60	MI-9	5	MI-20	5	10000	1.30
B-7	MI-9	100	MI-9	60	MI-9	5	MI-20	5	23000	1.70
B-8	MI-5	100	MI-9	60	MI-9	5	MI-20	5	13000	1.50
B-9	MI-6	80	MI-16	60	MI-9	5	MI-20	5	10000	1.70
B-10	MI-13	10	MI-18	85	MI-9	5	MI-20	5	11000	1.40
B-11	MI-8	80	MI-11	20	MI-9	5	MI-20	5	13000	1.40
B-12	MI-15	80	MI-21	60	MI-9	5	MI-20	5	6500	1.35

[(0396)] [化學式 8']



【0397】〔界面活性劑〕

作為界面活性劑，使用下述 H-1～H-3。

H-1：MEGAFAC F176（DIC（股）製、氟系界面活性劑）。

H-2：MEGAFAC R08（DIC（股）製、氟矽系界面活性劑）。

H-3：PF656（OMNOVA 公司製，氟系界面活性劑）

【0398】 〔溶劑〕

作為溶劑，使用下述 F-1～F-9。

F-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

F-2：丙二醇單甲醚（PGME）

F-3：丙二醇單乙醚（PGEE）

F-4：環己酮

F-5：環戊酮

F-6：2-庚酮

F-7：乳酸乙酯

F-8： γ -丁內酯

F-9：碳酸丙烯酯

【0399】 〔光阻組成物的製備〕

將下述表 3 及表 4 所示的成分分別以表 3 及表 4 所示的含量溶解於表 3 及表 4 所示的溶劑中製備溶液，並用孔徑為 0.02 μm 之聚乙烯過濾器過濾該溶液以製備光阻組成物 Re-1～Re-50。光阻組成物之固體成分濃度為 2 質量%。除溶劑之外的各成分之含量為相對於光阻組成物之總固體成分的比率（質量%）。當使用兩種以上的化合物作為溶劑時，每種化合物之混合比（質量比）示於表 3 及表 4。

【0400】 〔表 3〕

Date			Time			Location			Weather			Wind			Temperature			Humidity			Pressure			Visibility			Clouds			Moon			Stars		
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936
1937	1938	1939	1940	1941	1942	1943	1944	1945	1946	1947	1948	1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972
1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039	2040	2041	2042	2043	2044
2045	2046	2047	2048	2049	2050	2051	2052	2053	2054	2055	2056	2057	2058	2059	2060	2061	2062	2063	2064	2065	2066	2067	2068	2069	2070	2071	2072	2073	2074	2075	2076	2077	2078	2079	2080
2081	2082	2083	2084	2085	2086	2087	2088	2089	2090	2091	2092	2093	2094	2095	2096	2097	2098	2099	2100	2101	2102	2103	2104	2105	2106	2107	2108	2109	2110	2111	2112	2113	2114	2115	2116
2117	2118	2119	2120	2121	2122	2123	2124	2125	2126	2127	2128	2129	2130	2131	2132	2133	2134	2135	2136	2137	2138	2139	2140	2141	2142	2143	2144	2145	2146	2147	2148	2149	2150	2151	2152
2153	2154	2155	2156	2157	2158	2159	2160	2161	2162	2163	2164	2165	2166	2167	2168	2169	2170	2171	2172	2173	2174	2175	2176	2177	2178	2179	2180	2181	2182	2183	2184	2185	2186	2187	2188
2189	2190	2191	2192	2193	2194	2195	2196	2197	2198	2199	2200	2201	2202	2203	2204	2205	2206	2207	2208	2209	2210	2211	2212	2213	2214	2215	2216	2217	2218	2219	2220	2221	2222	2223	2224
2225	2226	2227	2228	2229	2230	2231	2232	2233	2234	2235	2236	2237	2238	2239	2240	2241	2242	2243	2244	2245	2246	2247	2248	2249	2250	2251	2252	2253	2254	2255	2256	2257	2258	2259	2260
2261	2262	2263	2264	2265	2266	2267	2268	2269	2270	2271	2272	2273	2274	2275	2276	2277	2278	2279	2280	2281	2282	2283	2284	2285	2286	2287	2288	2289	2290	2291	2292	2293	2294	2295	2296
2297	2298	2299	2300	2301	2302	2303	2304	2305	2306	2307	2308	2309	2310	2311	2312	2313	2314	2315</																	

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

將曝光後的光阻膜在 90°C 下烘烤 60 秒後，用四甲基氫氧化銨水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒，接著用純水沖洗 30 秒。然後，將其旋轉乾燥得到正型圖案。

【0403】 <圖案形狀之評價：EUV 曝光、鹼性水溶液顯影>

觀察線寬平均為 20nm 的線圖案之截面形狀，利用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（股）日立製作所 S-9380II）測定光阻圖案之底部的圖案線寬 Lb 和抗蝕劑圖案之上部的圖案線寬 La。當 $1.00 < (La/Lb) \leq 1.03$ 時，評價為「A」；當 $1.03 < (La/Lb) \leq 1.06$ 時，評價為「B」；當 $1.06 < (La/Lb) \leq 1.10$ 時，評價為「C」；當 $1.10 < (La/Lb) \leq 1.13$ 時，評價為「D」；當 $1.13 < (La/Lb)$ 時，評價為「E」。

【0404】 評價結果記載於表 5。

【0405】 [表 5]

Re-1	Re-2	Re-3	Re-4	Re-5	Re-6	Re-7	Re-8	Re-9	Re-10	Re-11	Re-12	Re-13	Re-14	Re-15	Re-16	Re-17	Re-18	Re-19	Re-20	Re-21	Re-22	Re-23	Re-24	Re-25	Re-26	Re-27	Re-28	Re-29	Re-30	Re-31	Re-32	Re-33	Re-34	Re-35	Re-36	Re-37	Re-38	Re-39	Re-40	Re-41	Re-42	Re-43	Re-44	Re-45	Re-46	Re-47	Re-48	Re-49	Re-50
Re-1	Re-2	Re-3	Re-4	Re-5	Re-6	Re-7	Re-8	Re-9	Re-10	Re-11	Re-12	Re-13	Re-14	Re-15	Re-16	Re-17	Re-18	Re-19	Re-20	Re-21	Re-22	Re-23	Re-24	Re-25	Re-26	Re-27	Re-28	Re-29	Re-30	Re-31	Re-32	Re-33	Re-34	Re-35	Re-36	Re-37	Re-38	Re-39	Re-40	Re-41	Re-42	Re-43	Re-44	Re-45	Re-46	Re-47	Re-48	Re-49	Re-50

【0406】 [圖案形成(2): EUV 曝光、有機溶劑顯影]

將下層膜形成用組成物 AL412 (Brewer Science 公司製) 塗佈於矽晶圓上，並在 205°C 下烘烤 60 秒，以形成膜厚 20nm 的下層膜。將下述表 6 所示的光阻組成物塗佈於下層膜上，並在 100°C 下烘烤 60 秒，以形成膜厚 30nm 的光阻膜。

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

將曝光後的光阻膜在 90°C 下烘烤 60 秒後，用乙酸正丁酯顯影 30 秒，並將其旋轉乾燥得到負型圖案。

【0407】 <圖案形狀之評價：EUV 曝光、有機溶劑顯影>

觀察線寬平均為 20nm 的線條圖案之截面形狀，用測長掃描型電子顯微鏡 (SEM (股) 日立製作所 S-9380II) 測定抗蝕劑圖案之底部的圖案線寬 Lb 和抗蝕劑圖案之上部的圖案線寬 La。當 $1.00 < (Lb/La) \leq 1.03$ 時，評價為「A」；當 $1.03 < (Lb/La) \leq 1.06$ 時，評價為「B」；當 $1.06 < (Lb/La) \leq 1.10$ 時，評價為「C」；當 $1.10 < (Lb/La) \leq 1.13$ 時，評價為「D」；當 $1.13 < (Lb/La)$ 時，評價為「E」。

【0408】 評價結果記載於表 6。**【0409】** [表 6]

010000012.1	Re-11	
010000012.2	Re-2	
010000012.3	Re-3	
010000012.4	Re-4	
010000012.5	Re-5	
010000012.6	Re-6	
010000012.7	Re-7	
010000012.8	Re-8	
010000012.9	Re-9	
010000012.10	Re-10	
010000012.11	Re-11	
010000012.12	Re-12	
010000012.13	Re-13	
010000012.14	Re-14	
010000012.15	Re-15	
010000012.16	Re-16	
010000012.17	Re-17	
010000012.18	Re-18	
010000012.19	Re-19	
010000012.20	Re-20	
010000012.21	Re-21	
010000012.22	Re-22	
010000012.23	Re-23	
010000012.24	Re-24	
010000012.25	Re-25	
010000012.26	Re-26	
010000012.27	Re-27	
010000012.28	Re-28	
010000012.29	Re-29	
010000012.30	Re-30	
010000012.31	Re-31	
010000012.32	Re-32	
010000012.33	Re-33	
010000012.34	Re-34	
010000012.35	Re-35	
010000012.36	Re-36	
010000012.37	Re-37	
010000012.38	Re-38	
010000012.39	Re-39	
010000012.40	Re-40	
010000012.41	Re-41	
010000012.42	Re-42	
010000012.43	Re-43	
010000012.44	Re-44	
010000012.45	Re-45	
010000012.46	Re-46	
010000012.47	Re-47	
010000012.48	Re-48	
010000012.49	Re-49	
010000012.50	Re-50	

第133頁，共134頁（發明說明書）

【0410】 由表 5 及表 6 的評價結果可知，實施例的含有由通式 (S1) 表示的化合物和酸分解性樹脂的光阻組成物 Re-1～Re-48，相對於比較例的含有由通式 (S1) 表示的化合物之外的光酸產生劑和酸分解性樹脂的光阻組成物 Re-49～Re-50，無論是在鹼性水溶液顯影還是在有機溶劑顯影中，用於形成線寬為 20nm 以下的極微細圖案時，能夠形成光阻圖案之上部的線寬和下部的線寬的差異很小（即，圖案之截面形狀更接近矩形）的形狀良好的圖案。

[產業上之可利用性]

【0411】 根據本發明能夠提供在用於形成圖案時可獲得具有良好形狀之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的光阻膜、圖案形成方法、及電子元件之製造方法、以及可用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之化合物。

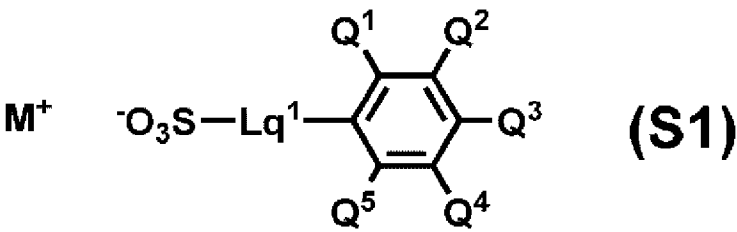
【0412】 儘管詳細且參照特定實施態樣對本發明進行了說明，但對於本技術領域者而言，顯而易見地能夠在不脫離本發明之精神和範圍的情況下進行各種改變和修改。

本申請係基於 2021 年 4 月 16 日提交的日本專利申請（特願 2021-070036），其內容作為參照併入本說明書中。

【發明申請專利範圍】

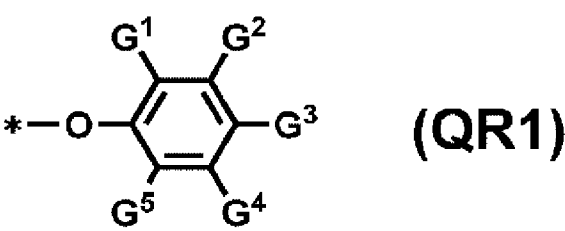
【請求項 1】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有由下述通式（S1）表示的化合物及酸分解性樹脂，

[化學式 1]



通式（S1）中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基，其中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 中的至少一個表示含有由下述通式（QR1）表示的芳氧基的取代基；Lq¹ 表示單鍵或二價的連結基；M⁺表示有機陽離子，

[化學式 2]



通式（QR1）中，G¹、G²、G³、G⁴及 G⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基，其中，G¹、G²、G³、G⁴及 G⁵ 中的至少一個表示含有酯基的取代基；*表示鍵結位置。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（S1）中的 Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 中至少一個表示拉電子基。

【請求項 3】 如請求項 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，所述通式（S1）中的 Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 中至少一個表示氟

原子或一價的氟化烴基。

【請求項 4】 如請求項 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，所述通式（S1）中的 Lq^1 表示單鍵。

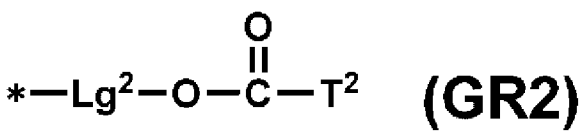
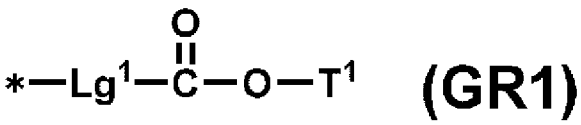
【請求項 5】 如請求項 1 至 4 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（S1）中的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中至少一個表示由所述通式（QR1）表示的芳氧基。

【請求項 6】 如請求項 5 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（S1）中的 Q^3 表示由所述通式（QR1）表示的芳氧基。

【請求項 7】 如請求項 1 至 6 中任一項所所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式（QR1）中的 G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 中至少兩個表示含有酯基的取代基。

【請求項 8】 如請求項 1 至 7 中任一項所所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，含有所述酯基的取代基係由下述通式（GR1）或（GR2）表示的基團，

[化學式 3]



通式（GR1）及（GR2）中， Lg^1 及 Lg^2 分別獨立地表示單鍵或二價的連結基； T^1 及 T^2 分別獨立地表示有機基；*表示與通式（QR1）中之苯環的鍵結位置。

【請求項 9】 如請求項 8 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（GR1）中的 Lg^1 及所述通式（GR2）中的 Lg^2 表示單鍵。

【請求項 10】 如請求項 8 或 9 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（GR1）中的 T¹ 及所述通式（GR2）中的 T² 分別獨立地表示碳數 1~20 之有機基。

【請求項 11】 如請求項 8 至 10 中任一項所所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（GR1）中的 T¹ 及所述通式（GR2）中的 T² 分別獨立地表示可以含有雜原子的鏈狀脂肪族基、或可以含有雜原子的環狀脂肪族基。

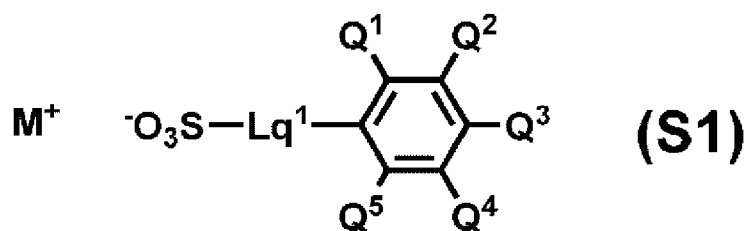
【請求項 12】 一種光阻膜，其使用如請求項 1 至 11 中任一項所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

【請求項 13】 一種圖案形成方法，其使用如請求項 12 所述之光阻膜。

【請求項 14】 一種電子元件之製造方法，其包括如請求項 13 所述之圖案形成方法。

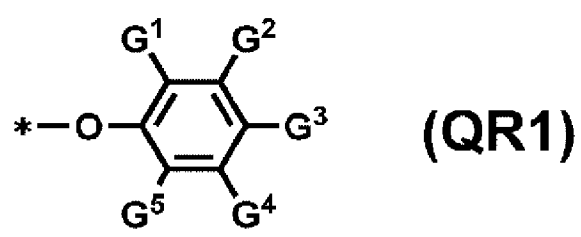
【請求項 15】 一種化合物，其由下述通式 (S1) 表示，

[化學式 4]



通式(S1)中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴及Q⁵分別獨立地表示氫原子或取代基，其中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴及Q⁵中的至少一個表示含有由下述通式(QR1)表示的芳氧基的取代基；Lq¹表示單鍵或二價的連結基；M⁺表示有機陽離子，

[化學式 5]



通式（QR1）中，G¹、G²、G³、G⁴及 G⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基，其中，G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 中的至少一個表示含有酯基的取代基；* 表示鍵結位置。

【發明說明書】

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

【技術領域】

【0001】 本發明涉及感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、光阻膜、圖案形成方法、電子元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) 及 LSI (Large Scale Integration, 大規模積體電路) 等半導體器件之製造製程中，藉由使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物 (典型地為光阻組成物) 的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「液浸液」) 的所謂液浸法。

【0003】 又，現在除了準分子雷射光之外，還在開發使用電子束 (EB)、X 射線及極紫外線 (EUV) 等的微影術。伴隨於此，已開發出有效地感應各種光化射線或放射線的光阻組成物。

【0004】 作為可用於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之光酸產生劑已知有各種化合物，例如專利文獻 1 及 2 中記載有藉由光化射線或放射線之照射發生分解而產生具有特定結構的酸的化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本特開 2013-160955 號公報

專利文獻 2：日本特開 2004-109976 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 然而，依據本發明人等之研究，發現專利文獻 1 及專利文獻 2 中所記載的含有光酸產生劑的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，尤其在用於形成極細微（例如，線寬為 20nm 以下）之圖案時所獲得的圖案形狀有進一步改善之餘地。

【0007】 本發明之課題在於提供一種在用於形成圖案時可獲得具有良好形狀之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的光阻膜、圖案形成方法、及電子元件之製造方法、以及可用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之化合物。

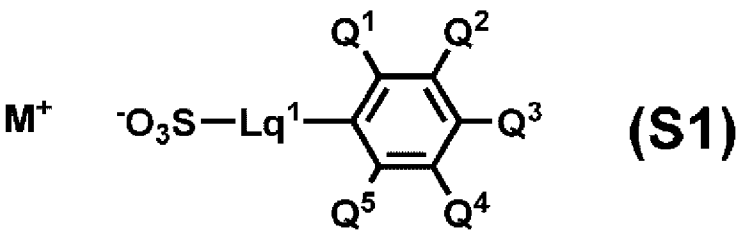
[解決課題之手段]

【0008】 本發明人等進行了深入研究，發現藉由以下之構成能夠解決上述課題。

【0009】 [1]

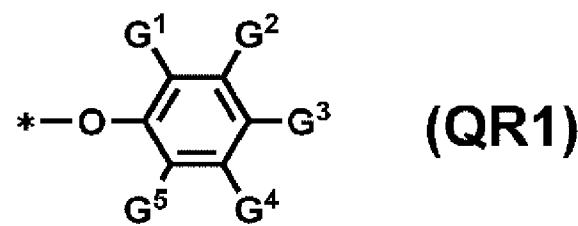
一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有由下述通式(S1)表示的化合物及酸分解性樹脂。

【0010】 [化學式 1]



【0011】 通式 (S1) 中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴ 及 Q⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴ 及 Q⁵ 中的至少一個表示含有由下述通式 (QR1) 表示的芳氧基的取代基。Lq¹ 表示單鍵或二價的連結基。M⁺ 表示有機陽離子。

【0012】 [化學式 2]



【0013】 通式 (QR1) 中，G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中，G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 中的至少一個表示含有酯基的取代基。*表示鍵結位置。

[2]

如[1]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式 (S1) 中的 Q¹、Q²、Q³、Q⁴ 及 Q⁵ 中至少一個表示拉電子基。

[3]

如[1]或[2]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式 (S1) 中的 Q¹、Q²、Q³、Q⁴ 及 Q⁵ 中至少一個表示氟原子或一價的氟化烴基。

[4]

如[1]至[3]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式（S1）中的 Lq^1 表示單鍵。

[5]

如[1]至[4]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式（S1）中的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中至少一個表示由上述通式（QR1）表示的芳氧基。

[6]

如[5]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式（S1）中的 Q^3 表示由上述通式（QR1）表示的芳氧基。

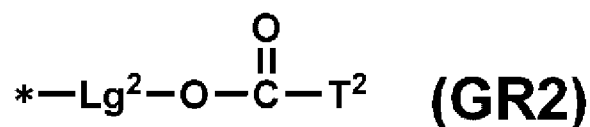
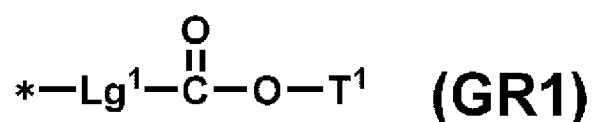
[7]

如[1]至[6]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，通式（QR1）中的 G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 中至少兩個表示含有酯基的取代基。

[8]

如[1]至[7]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，含有上述酯基的取代基為由下述通式（GR1）或（GR2）表示的基團。

【0014】 [化學式 3]



【0015】 通式（GR1）及（GR2）中， Lg^1 及 Lg^2 分別獨立地表示單鍵

或二價的連結基。 T^1 及 T^2 分別獨立地表示有機基。 $*$ 表示與通式 (QR1) 中之苯環的鍵結位置。

[9]

如[8]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式 (GR1) 中的 Lg^1 及上述通式 (GR2) 中的 Lg^2 表示單鍵。

[10]

如[8]或[9]所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式 (GR1) 中的 T^1 及上述通式 (GR2) 中的 T^2 分別獨立地表示碳數 1～20 之有機基。

[11]

如[8]至[10]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，上述通式 (GR1) 中的 T^1 及上述通式 (GR2) 中的 T^2 分別獨立地表示可以含有雜原子的鏈狀脂肪族基、或可以含有雜原子的環狀脂肪族基。

[12]

一種光阻膜，其使用如[1]至[11]中任一者所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成。

[13]

一種圖案形成方法，其使用如[12]所述之光阻膜。

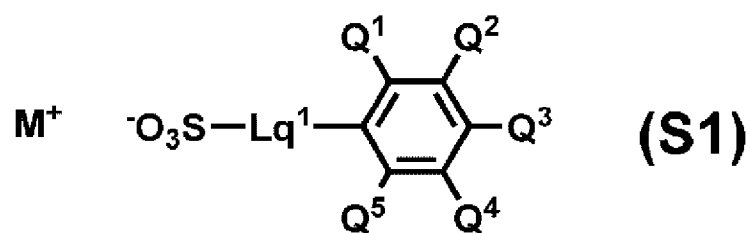
[14]

一種電子元件之製造方法，其包括如[13]所述之圖案形成方法。

[15]

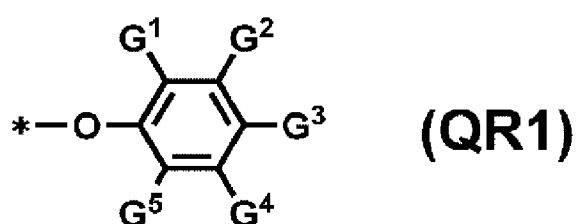
一種化合物，其由下述通式 (S1) 表示。

【0016】 [化學式 4]



【0017】 通式 (S1) 中， Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中， Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中的至少一個表示含有由下述通式 (QR1) 表示的芳氧基的取代基。 Lq^1 表示單鍵或二價的連結基。 M^+ 表示有機陽離子。

【0018】 [化學式 5]



【0019】 通式 (QR1) 中， G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中， G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 中的至少一個表示含有酯基的取代基。 $*$ 表示鍵結位置。

[發明效果]

【0020】 藉由本發明，能夠提供一種在用於形成圖案時可獲得具有良好形狀之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的光阻膜、圖案形成方法、及電子元件之製造方法、以及可用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之化合物。

【實施方式】

【0021】 以下，將對本發明進行詳細說明。

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

關於本說明書中之基團（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。

【0022】 本說明書中，所謂「光化射線」或「放射線」，係意指例如以水銀燈之明線光譜、準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（EUV 光：Extreme Ultraviolet）、X 射線及電子束（EB：Electron Beam）。

本說明書中，所謂「光」，係意指光化射線或放射線。

本說明書中，所謂「曝光」，若無特別指明，則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、X 射線及 EUV 光等的曝光，亦包括利用電子束及離子束等之粒子束的描繪。

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

【0023】 本說明書中，若無特別指明，則所表述之二價基的鍵結方向不受限制。例如，於由「X-Y-Z」所成之式所表示的化合物中，當 Y 為-COO-時，Y 可以為-CO-O-，亦可以為-O-CO-。又，上述化合物既可以為「X-CO-O-Z」，亦可以為「X-O-CO-Z」。

【0024】 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」）（ M_w/M_n ），係以利用 GPC（Gel Permeation Chromatography）裝置（東曹（Tosoh）公司製 HLC-8120GPC）藉由 GPC 測定（溶劑：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°C，流速：1.0 mL/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。

【0025】 本說明書中，所謂酸解離常數（ pK_a ），係表示水溶液中之 pK_a ，具體而言，係使用下述軟件包 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。

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

【0026】 又， pK_a 亦可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^+ 解離自由能來算出的方法。關於 H^+ 解離自由能的計算法，例如可利用 DFT（密度泛函理論）來計算，但在文獻等中亦報告有其他各種方法，計算法不限於此。此外，可實施 DFT 的軟件有複數種，例如，可舉出 Gaussian16。

【0027】 本說明書中，所謂 pK_a ，如上所述，係指使用軟件包 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，但在利用該方法無法算出 pK_a 時，採用基於 DFT（密度泛函理論）藉由 Gaussian16 得到的值。

又，本說明書中， pK_a ，如上所述，係指「水溶液中的 pK_a 」，但在無法算出水溶液中的 pK_a 時，採用「二甲基亞砷（DMSO）溶液中的 pK_a 」。

所謂「固體成分」，係意指形成使用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物而形成的膜（典型地為光阻膜）的成分，不含溶劑。又，若為形成上

述膜的成分，則即使其性狀為液體狀，亦被視為固體成分。

【0028】 以下，將對本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物（以下，亦稱為「本發明之組成物」）進行詳細說明。

本發明之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，典型地為光阻組成物，可以為正型光阻組成物，亦可以為負型光阻組成物。又，可以為用於鹼性顯影的光阻組成物，亦可以為用於有機溶劑顯影的光阻組成物。

光阻組成物，典型地為化學增幅型光阻組成物。

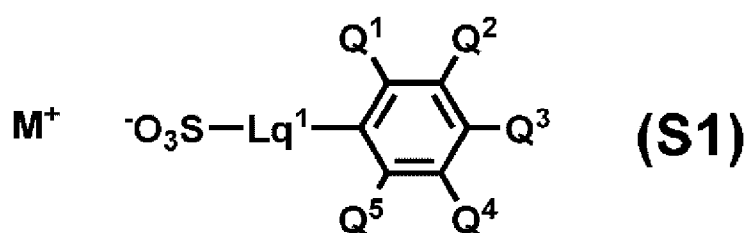
以下，首先對感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之各種成分進行詳細說明。

【0029】 <由通式（S1）表示的化合物>

本發明之組成物包含由通式（S1）表示的化合物。

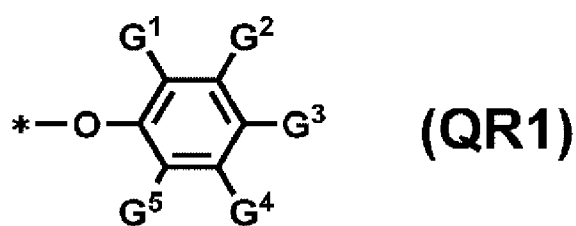
由通式（S1）表示的化合物，較佳為作為光酸產生劑發揮功能的化合物。

【0030】 [化學式 6]



【0031】 通式（S1）中， Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中， Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中的至少一個表示含有由下述通式（QR1）表示的芳氧基的取代基。 Lq^1 表示單鍵或二價的連結基。 M^+ 表示有機陽離子。

【0032】 [化學式 7]



【0033】 通式 (QR1) 中， G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 分別獨立地表示氫原子或取代基。其中， G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 中的至少一個表示含有酯基的取代基。 $*$ 表示鍵結位置。

【0034】 通式 (S1) 中， Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 表示取代基時的取代基並無特別限定。作為取代基，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；三氟甲基等一價的鹵化烴基（例如，碳數 1~20 之一價的鹵化烴基）；甲氧基、乙氧基、叔丁氧基等烷氧基（例如，碳數 1~10 之烷氧基）；苯氧基等芳氧基（例如，碳數 6~20 之芳氧基）；甲氧羰基、丁氧羰基等烷氧羰基（例如，碳數 2~10 之烷氧羰基）；苯氧羰基等芳氧羰基（例如，碳數 7~20 之芳氧羰基）；乙醯氧基、丙醯氧基、苯甲醯氧基等醯氧基（例如，碳數 2~20 之醯氧基）；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、甲基草醯基等醯基（例如，碳數 2~20 之醯基）；甲基、乙基、叔丁基等烷基（例如，碳數 1~10 之烷基）；環戊基、環己基、降冰片基、四環癸基、四環十二烷基、金剛烷基等環烷基（例如，碳數 3~15 之環烷基。可以在環員的至少一個碳原子上鍵結有氧代基（=O））；四氫吡喃基等脂肪族雜環基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之脂肪族雜環基。可以在環員的至少一個原子上鍵結有氧代基（=O）。環員的兩個原子可以藉由選自由-O-、-CO-、-COO-、-SO₂-及-NHCO-所組成之群組中的至少一個連結基連結）；芳基（例如，碳數 6~20 之芳基）；雜芳基（例如，含有選自由

硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之雜芳基)；羥基；羧基；氰基；硝基；胺基；上述環烷基及上述脂肪族雜環基中的至少一個和上述芳基及上述雜芳基中的至少一個縮環而成的環狀基；以及此等之組合。

【0035】 較佳為通式 (S1) 中的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中至少一個表示拉電子基。作為拉電子基並無特別限定，但例如，較佳為鹵原子、一價的鹵化烴基、氰基、硝基、羧基、烷氧基羰基、醯基等，更佳為氟原子、氯原子、一價的氟化烴基、硝基或氰基，進一步較佳為氟原子或一價的氟代烴基。作為一價的氟化烴基，較佳為氟烷基，更佳為全氟烷基。一價的氟化烴基的碳較佳為 1~20，更佳為 1~10。

【0036】 更佳為通式 (S1) 中的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中至少兩個表示拉電子基，進一步較佳為至少三個表示拉電子基，特佳為四個表示拉電子基，最佳為 Q^1 、 Q^2 、 Q^4 及 Q^5 表示拉電子基。

【0037】 當通式 (S1) 中的 Lq^1 表示二價的連結基時，二價的連結基並無特別限定。作為二價的連結基，例如，可舉出 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基及伸芳基等），及此等複數個連結而成的連結基等。

較佳為通式 (S1) 中的 Lq^1 表示單鍵。

【0038】 通式 (S1) 中的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中至少一個表示含有由上述通式 (QR1) 表示的芳氧基的取代基，較佳為 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中的至少一個表示由通式 (QR1) 表示的芳氧基，更佳為 Q^3 表示由上述通式 (QR1) 表示的芳氧基。

【0039】 通式 (QR1) 中， G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 表示取代基時的取代基並無特別限定。作為取代基，例如，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、

碘原子等鹵素原子；三氟甲基等一價的鹵化烴基（例如，碳數 1~20 之一價的鹵化烴基）；甲氧基、乙氧基、叔丁氧基等烷氧基（例如，碳數 1~10 之烷氧基）；苯氧基等芳氧基（例如，碳數 6~20 之芳氧基）；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、甲基草醯基等醯基（例如，碳數 2~20 之醯基）；甲基、乙基、叔丁基等烷基（例如，碳數 1~10 之烷基）；環戊基、環己基、降冰片基、四環癸基、四環十二烷基、金剛烷基等環烷基（例如，碳數 3~15 之環烷基。可以在環員的至少一個碳原子上鍵結有氧代基（=O））；四氫吡喃基等脂肪族雜環基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之脂肪族雜環基。可以在環員的至少一個原子上鍵結有氧代基（=O）。環員的兩個原子可以藉由選自由-O-、-CO-、-COO-、-SO₂-及-NHCO-所組成之群組中的至少一個連結基連結）；芳基（例如，碳數 6~20 之芳基）；雜芳基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之雜芳基）；羥基；羧基；氰基；硝基；胺基；上述環烷基及上述脂肪族雜環基中的至少一個和上述芳基及上述雜芳基中的至少一個縮環而成的環狀基；及此等之組合。

【0040】 通式（QR1）中的 G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 中至少一個表示含有酯基的取代基，較佳為 G¹、G²、G³、G⁴ 及 G⁵ 中的至少兩個表示含有酯基的取代基。

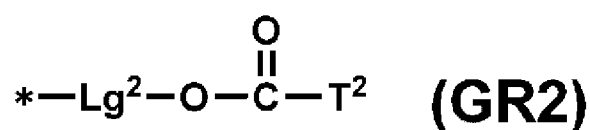
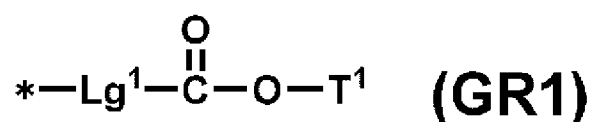
較佳為通式（QR1）中的 G²、G³ 及 G⁴ 中至少一個表示含有酯基的取代基，更佳為 G²、G³ 及 G⁴ 中的至少兩個表示含有酯基的取代基。

因為由通式（S1）表示的化合物具有含有酯基的取代基，所以該化合物之極性變高，化合物體積變大，因此，藉由光化射線或放射線照射由通式（S1）表示的化合物而產生的酸的擴散得到抑制，使得所形成的圖案之

截面形狀更容易接近矩形，因此較佳。

含有酯基的取代基，較佳為由下述通式 (GR1) 或 (GR2) 表示的基團，更佳為由下述通式 (GR1) 表示的基團。

【0041】 [化學式 8]



【0042】 通式 (GR1) 及 (GR2) 中， Lg^1 及 Lg^2 分別獨立地表示單鍵或二價的連結基。 T^1 及 T^2 分別獨立地表示有機基。*表示與通式 (QR1) 中之苯環的鍵結位置。

【0043】 當通式 (GR1) 中的 Lg^1 及通式 (GR2) 中的 Lg^2 表示二價的連結基時，二價的連結基並無特別限定。作為二價的連結基，例如，可舉出 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、烴基（例如，伸烷基、伸環烷基、伸烯基及伸芳基等），及此等複數個連結而成的連結基等。

較佳為通式 (GR1) 中的 Lg^1 及通式 (GR2) 中的 Lg^2 表示單鍵。

【0044】 通式 (GR1) 中的 T^1 及通式 (GR2) 中的 T^2 所表示的有機基並無特別限定，但較佳為表示碳數 1~20 之有機基、更佳為表示碳數 1~15 之有機基。

【0045】 通式 (GR1) 中的 T^1 及通式 (GR2) 中的 T^2 ，較佳為分別獨立地表示可以含有雜原子的鏈狀脂肪族基、或可以含有雜原子的環狀脂肪族基。

【0046】 當通式（GR1）中的 T^1 及通式（GR2）中的 T^2 表示鏈狀脂肪族基時，作為鏈狀脂肪族基，較佳為直鏈狀或支鏈狀的烷基、直鏈狀或支鏈狀的烯基、或者直鏈狀或支鏈狀的炔基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的烷基，進一步較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、叔丁基等碳數 1~5 之烷基。

鏈狀脂肪族基可以含有雜原子，作為雜原子，較佳為選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子，更佳為氧原子。

【0047】 當通式（GR1）中的 T^1 及通式（GR2）中的 T^2 表示鏈狀脂肪族基時，鏈狀脂肪族基可以具有取代基。作為取代基，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；三氟甲基等一價的鹵化烴基（例如，碳數 1~20 之一價的鹵化烴基）；苯氧基等芳氧基（例如，碳數 6~20 之芳氧基）；甲氧羰基、丁氧羰基等烷氧羰基（例如，碳數 2~10 之烷氧羰基）；苯氧羰基等芳氧羰基（例如，碳數 7~20 之芳氧羰基）；乙醯氧基、丙醯氧基、苯甲醯氧基等醯氧基（例如，碳數 2~20 之醯氧基）；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、甲基草醯基等醯基（例如，碳數 2~20 之醯基）；環戊基、環己基、降冰片基、四環癸基、四環十二烷基、金剛烷基等環烷基（例如，碳數 3~15 之環烷基。可以在環員的至少一個碳原子上鍵結有羰基（=O））；四氫吡喃基等脂肪族雜環基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之脂肪族雜環基。可以在環員的至少一個原子上鍵結有羰基（=O））。環員的兩個原子可以藉由選自由-O-、-CO-、-COO-、-SO₂-及-NHCO-所組成之群組中的至少一個連結基連結）；芳基（例如，碳數 6~20 之芳基）；雜芳基（例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之雜芳基）；烴基；羧基；氰基；硝基；胺基；

上述環烷基及上述脂肪族雜環基中的至少一個和上述芳基及上述雜芳基中的至少一個縮環而成的環狀基；以及此等之組合。

【0048】 當通式（GR1）中的 T^1 及通式（GR2）中的 T^2 表示環狀脂肪族基時，作為環狀脂肪族基，較佳為環烷基或脂肪族雜環基。

環烷基，較佳為碳數 3～20 之環烷基，更佳為碳數 3～15 之環烷基。環烷基可以在環員的至少一個碳原子上鍵結有氧代基（=O）。環烷基可以為環戊基、環己基等單環的環烷基，亦可以為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基，金剛烷基等多環的環烷基。

脂肪族雜環基，較佳為碳數 3～20 之脂肪族雜環基，更佳為碳數 3～15 之脂肪族雜環基。脂肪族雜環基，較佳為含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的脂肪族雜環基。脂肪族雜環基，可以在環員的至少一個原子（較佳為碳原子）上鍵結有氧代基（=O）。脂肪族雜環基，其環員的兩個原子（較佳為碳原子）可以藉由選自由-O-、-CO-、-COO-、-SO₂-及-NHCO-所組成之群組中的至少一個連結基而連結。脂肪族雜環基，可以為單環脂肪族雜環基，亦可以為多環脂肪族雜環基。

【0049】 當通式（GR1）中的 T^1 及通式（GR2）中的 T^2 表示環狀脂肪族基時，環狀脂肪族基可以具有取代基。作為取代基，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；三氟甲基等一價的鹵化烴基（例如，碳數 1～20 之一價的鹵化烴基）；甲氧基、乙氧基、叔丁氧基等烷氧基（例如，碳數 1～10 之烷氧基）；苯氧基等芳氧基（例如，碳數 6～20 之芳氧基）；甲氧羰基、丁氧羰基等烷氧羰基（例如，碳數 2～10 之烷氧羰基）；苯氧羰基等芳氧羰基（例如，碳數 7～20 之芳氧羰基）；乙醯氧基、丙醯氧基、苯甲醯氧基等醯氧基（例如，碳數 2～20 之醯氧基）；乙醯基、苯甲醯基、異丁醯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、甲基草醯基等醯基（例如，碳數 2～20

之鹼基)；甲基、乙基、叔丁基等烷基(例如，碳數 1~10 之烷基)；芳基(例如，碳數 6~20 之芳基)；雜芳基(例如，含有選自由硫原子、氧原子及氮原子所組成之群組中的至少一個雜原子的碳數 2~20 之雜芳基)；羥基；羧基；氰基；硝基；胺基；以及此等之組合。

【0050】 通式(QR1)中的 G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 中至少一個所表示的含有酯基的取代基可以為酸分解性基，亦可以為非酸分解性基的基團(難以酸分解的基團)，但較佳為非酸分解性基的基團。

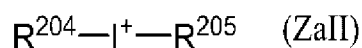
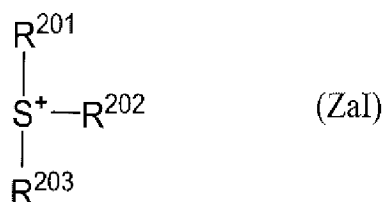
所謂酸分解性基，係藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基團，較佳為具有以藉由酸的作用而脫離的脫離基來保護極性基之結構。酸分解性基、極性基及脫離基的具體例和較佳範圍，與後述的酸分解性樹脂之說明中所記載的內容相同。

【0051】 通式(S1)中， M^+ 表示有機陽離子。

作為 M^+ 所表示的有機陽離子並無特別限制。又，有機陽離子的價數可以為一價或二價以上。

其中，作為有機陽離子，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)」)。

【0052】 [化學式 9]



【0053】 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} 的有機基之碳數，較佳為 1~30，更佳為 1~20。
又， $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個可以鍵結而形成環狀結構，於環內可以含有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基及伸戊基）、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

【0054】 作為式 (ZaI) 中的有機陽離子之較佳態樣，可舉出後述的陽離子 (ZaI-1)、陽離子 (ZaI-2)、由式 (ZaI-3b) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-3b))、及由式 (ZaI-4b) 表示的有機陽離子 (陽離子 (ZaI-4b))。

【0055】 首先，將對陽離子 (ZaI-1) 進行說明。

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

芳基鎰陽離子，可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 之全部為芳基，亦可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 之一部分為芳基，餘者為烷基或環烷基。

又，可以係 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的一個為芳基、 $R^{201} \sim R^{203}$ 中剩餘的兩個鍵結而形成環狀結構，亦可以係於環內含有氧原子、硫原子、酯基、醯胺基或羰基。作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的兩個鍵結而形成的基團，例如，可舉出伸烷基（例如，伸丁基、伸戊基、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ），其中，一個以上的亞甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、醯胺基及/或羰基所取代。

作為芳基鎰陽離子，可舉出三芳基鎰陽離子、二芳基烷基鎰陽離子、芳基二烷基鎰陽離子、二烯丙基環烷基鎰陽離子及芳基二環烷基鎰陽離子。

【0056】 作為芳基鎰陽離子中所含有的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。芳基可以為具有含氧原子、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、

苯並呋喃殘基及苯並噻吩殘基。當芳基鎂陽離子具有兩個以上的芳基時，兩個以上的芳基可以相同亦可以相異。

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

【0057】 作為 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，較佳為烷基（例如，碳數 1~15）、環烷基（例如，碳數 3~15）、芳基（例如，碳數 6~14）、烷氧基（例如，碳數 1~15）、環烷基烷氧基（例如，碳數 1~15）、鹵素原子（例如，氟及碘）、羥基、羧基、酯基、亞磺醯基、磺醯基、烷硫基、或苯硫基。

上述取代基若有可能亦可以具有取代基，亦較佳為上述烷基具有鹵素原子作為取代基、且成為三氟甲基等的鹵代化烷基。

又，上述取代基亦較佳為藉由任意組合而形成酸分解性基。

此外，所謂酸分解性基，係藉由酸的作用發生分解而產生極性基的基團，較佳為具有以藉由酸的作用而脫離的脫離基來保護極性基之結構。酸分解性基、極性基及脫離基之具體例和較佳範圍，與後述的酸分解性樹脂之說明中所記載的內容相同。

【0058】 接下來，將對陽離子（ZaI-2）進行說明。

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

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

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

甲基，進一步較佳為直鏈狀或支鏈狀的 2-氧代烷基。

【0059】 $R^{201} \sim R^{203}$ 的烷基及環烷基，例如，可舉出碳數 1~10 之直鏈狀烷基或碳數 3~10 之支鏈狀烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基及戊基）、以及碳數 3~10 之環烷基（例如，環戊基、環己基及降冰片基）。

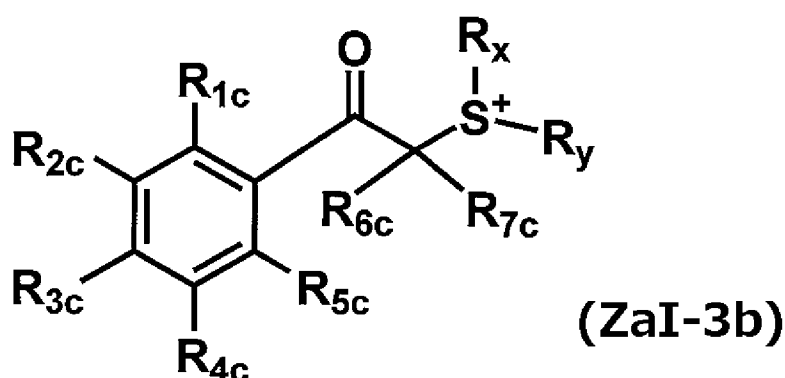
$R^{201} \sim R^{203}$ 可以進一步被鹵素原子、烷氧基（例如，碳數 1~5）、羥基、氰基或硝基所取代。

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

【0060】 接下來，將對陽離子（ZaI-3b）進行說明。

陽離子（ZaI-3b）係由下述式（ZaI-3b）表示的陽離子。

【0061】 [化學式 10]



【0062】 式（ZaI-3b）中，

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

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

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

又， $R_{1c} \sim R_{7c}$ 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的任意組合而形成酸分解性基。

【0063】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、及此等環兩個以上組合而成的多環稠環。作為環，可舉出 3~10 員環，較佳為 4~8 員環，更佳為 5 或 6 員環。

【0064】 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所取代。

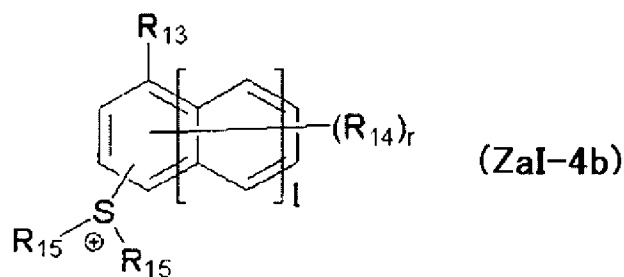
作為 R_{5c} 與 R_{6c} 、及 R_{5c} 與 R_x 鍵結而形成的基團，較佳為單鍵或伸烷基。作為伸烷基，可舉出亞甲基及伸乙基等。

【0065】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 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。

【0066】 接下來，將對陽離子（ZaI-4b）進行說明。

陽離子（ZaI-4b）係由下述式（ZaI-4b）表示的陽離子。

【0067】 [化學式 11]



【0068】 式（ZaI-4b）中，

l 表示 0~2 的整數。

r 表示 0~8 的整數。

R_{13} 表示氫原子、鹵素原子（例如，氟原子及碘原子等）、羥基、烷基、鹵代烷基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、或含有環烷基的基團（可以為環烷基其本身，亦可以為部分含有環烷基的基團）。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、烷氧羰基、烷基羰基、烷基磺醯基、環烷基磺醯基、或含有環烷基的基團（可以為環烷基本身，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} 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。當兩個 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。

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。

【0069】 式（ZaI-4b）中， R_{13} 、 R_{14} 及 R_{15} 的烷基可以為直鏈狀或支鏈狀。烷基的碳數較佳為 1~10。烷基較佳為甲基、乙基、正丁基或叔丁基等。

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

【0070】 接下來，將對式（ZaII）進行說明。

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

作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。 R^{204} 及 R^{205} 的芳基可以為具有雜環的芳基，該雜環具有氧原子、氮原子或硫原子等。

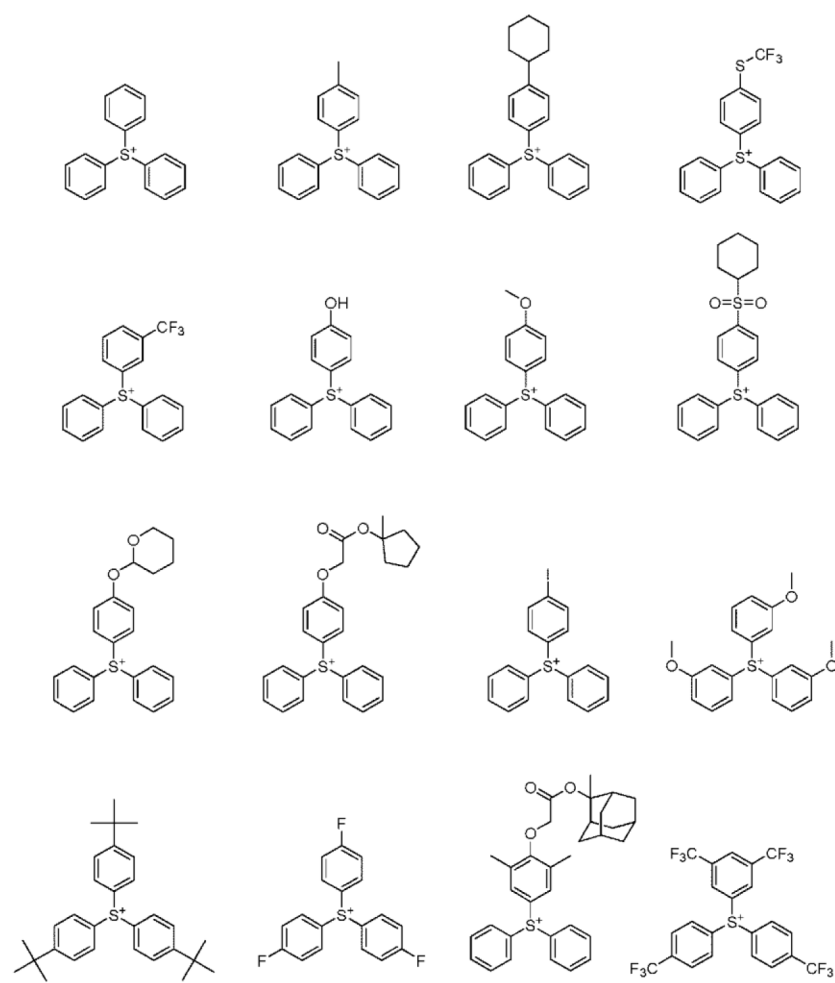
作為具有雜環的芳基的骨架，例如，可舉出吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯並呋喃及苯並噻吩。

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

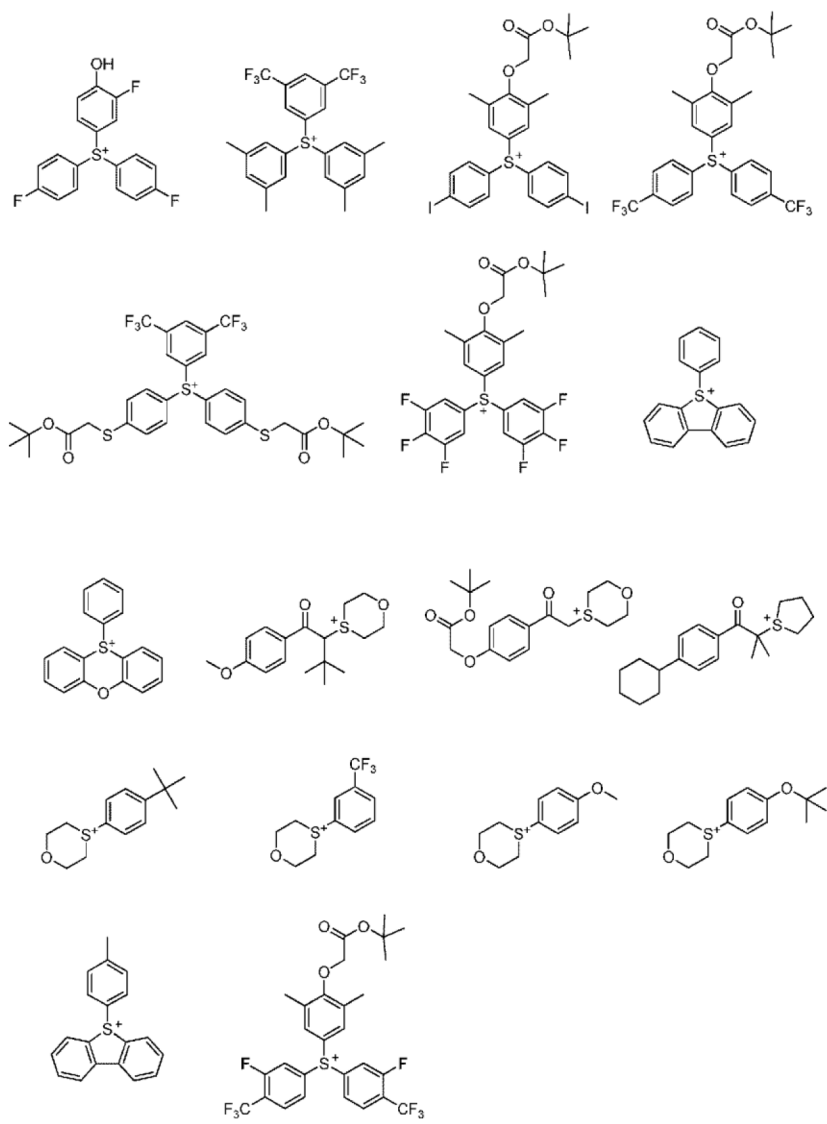
【0071】 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以分別獨立地具有取代基。作為 R^{204} 及 R^{205} 的芳基、烷基及環烷基可以具有的取代基，例如，可舉出烷基（例如，碳數 1~15）、環烷基（例如，碳數 3~15）、芳基（例如，碳數 6~15）、烷氧基（例如，碳數 1~15）、鹵素原子、羥基及苯硫基。又， R^{204} 及 R^{205} 的取代基，分別獨立地，亦較佳為藉由取代基的任意組合而形成酸分解性基。

【0072】 以下示出有機陽離子之具體例，但本發明不限定於此。

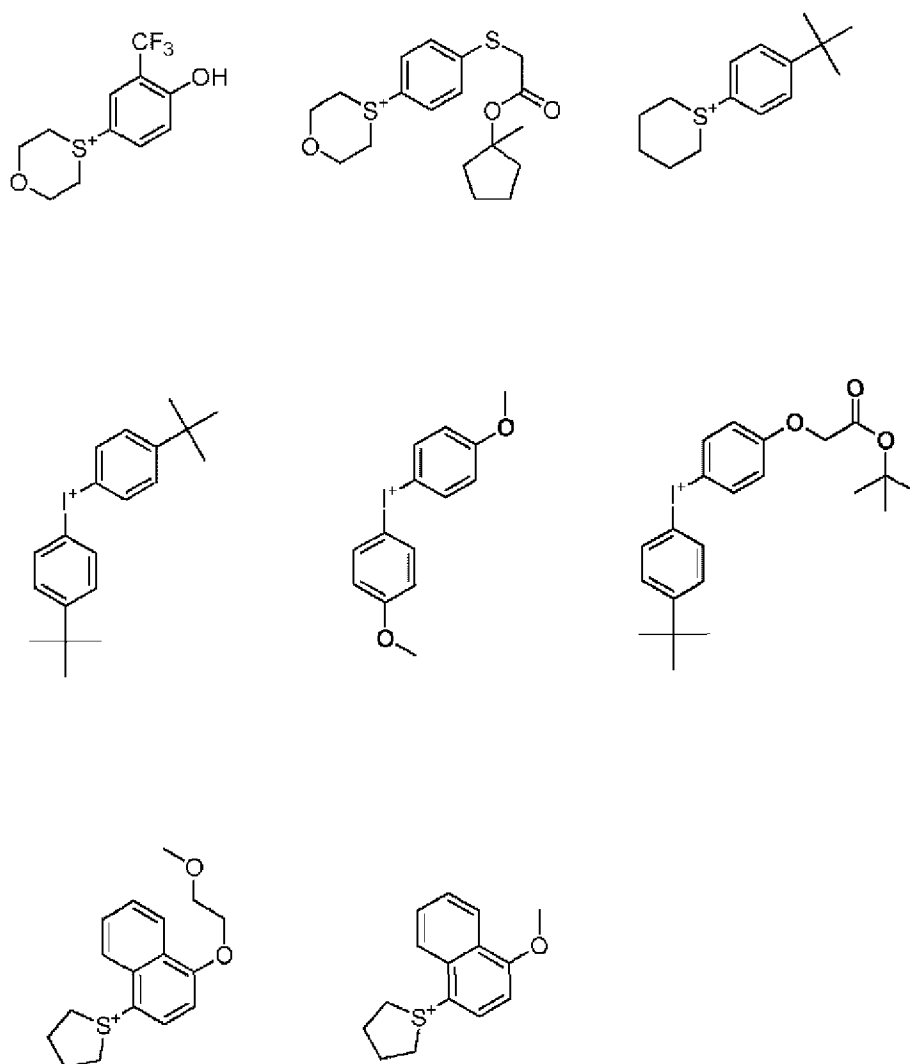
【0073】 [化學式 12]



【0074】 [化學式 13]



【0075】 [化學式 14]



【0076】 由通式（S1）表示的化合物之分子量較佳為 3000 以下，更佳為 2000 以下，進一步較佳為 1500 以下。下限並無特別限制，較佳為 300 以上。

【0077】 本發明之組成物中所含有的由通式（S1）表示的化合物可以僅為一種，亦可以為兩種以上。

【0078】 本發明之組成物中的由通式（S1）表示的化合物之含量並無特別限制，但相對於本發明之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，進一步較佳為 2.0 質量％以上。又，相對於本發明之組成物的總固體成分，由通式（S1）表示的化合物之含量較佳為 65.0 質

量%以下，更佳為 55.0 質量%以下，進一步較佳為 45.0 質量%以下。

【0079】 <酸分解性樹脂>

本發明之組成物含有酸分解性樹脂（以下，亦稱為「樹脂（A）」）。

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

因此，在本發明之圖案形成方法中，典型而言，當採用鹼性顯影液作為顯影液時，可較佳地形成正型圖案，當採用有機系顯影液作為顯影液時，可較佳地形成負型圖案。

作為具有酸分解性基的重複單元，除了後述的（具有酸分解性基的重複單元）之外，較佳為（具有含有不飽和鍵的酸分解性基的重複單元）。

【0080】 （具有酸分解性基的重複單元）

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

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

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

【0081】 作為藉由酸的作用而脫離的脫離基，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）： $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{38})$

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

【0082】 式（Y1）及式（Y2）中， $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。此外，當 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 之全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時，較佳為 $\text{R}_{\text{x}1} \sim \text{R}_{\text{x}3}$ 中的至少兩個為甲基。

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

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

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

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

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

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

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

由式 (Y1) 或式 (Y2) 表示的基團，例如，較佳為 R_{x1} 為甲基或乙基、並且 R_{x2} 與 R_{x3} 鍵結而形成上述環烷基之態樣。

本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物時，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，較佳為還具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0083】 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，可以舉出烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。 R_{36} 較佳為氫原子。

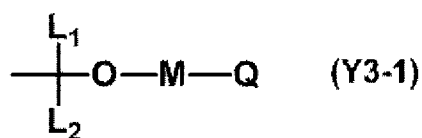
此外，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，可含有氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的基團。例如，在上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，一個以上的亞甲基可以被氧原子等雜原子及/或羰基等包含雜原子的基團所取代。

又， R_{38} 可以與重複單元之主鏈所具有的其他取代基相互鍵結而形成環。 R_{38} 與重複單元之主鏈所具有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，係 EUV 曝光用光阻組成物時，由 $R_{36} \sim R_{38}$ 表示的一價的有機基及 R_{37} 與 R_{38} 相互鍵結而形成的環，較佳為還具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0084】 作為式 (Y3)，較佳為由下述式 (Y3-1) 表示的基團。

【0085】 [化學式 15]



【0086】 在此， L_1 及 L_2 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、或將此等組合而成的基團（例如，將烷基和芳基組合而成的基團）。

M 表示單鍵或二價的連結基。

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

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

此外，較佳為 L_1 及 L_2 中的一個為氫原子，另一個為烷基、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 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，可舉出叔丁基及金剛烷基。在此等態樣中， T_g （玻璃轉化溫度）和活化能變高，因此除確保膜強度之外，亦可抑制霧化。

【0087】 本發明之組成物，例如，係 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，較佳為還具有氟原子或碘原子作為取代基。又，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基中，除氟原子及碘原子之外，亦較佳為含有氧原子等雜原子（亦即，上述烷基、環烷基、芳基及芳烷基，例如，其中一個亞甲基被氧原子等雜原子或羰基等包含雜原子之基團所取代）。

又，本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物時，在可以含

有由 Q 表示的雜原子的烷基、可以含有雜原子的環烷基、可以含有雜原子的芳基、胺基、銨基、巯基、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。

【0088】 式 (Y4) 中，Ar 表示芳香環基。Rn 表示烷基、環烷基或芳基。Rn 和 Ar 可以相互鍵結而形成非芳香族環。作為 Ar，較佳為芳基。

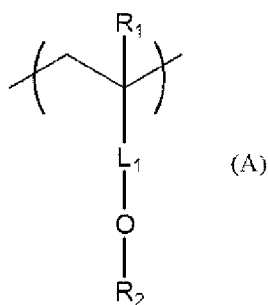
本發明之組成物，例如，係 EUV 曝光用光阻組成物時，由 Ar 表示的芳香環基以及由 Rn 表示的烷基、環烷基及芳基，亦較佳為具有氟原子或碘原子作為取代基。

【0089】 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鄰接的環員原子，亦較佳為不具有氟原子等鹵素原子作為取代基。

【0090】 此外，藉由酸的作用而脫離的脫離基亦可以為具有諸如 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。

【0091】 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。

【0092】 [化學式 16]



【0093】 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， R_2 表示藉由酸的作用而脫離並可以具有氟原子或碘原子的脫離基。其中， L_1 、 R_1 及 R_2 中的至少一個具有氟原子或碘原子。

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

作為伸芳基，較佳為伸苯基。

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

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

【0094】 R_1 表示氫原子、氟原子、碘原子、可以具有氟原子或者碘原子的烷基、或可以具有氟原子或者碘原子的芳基。

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

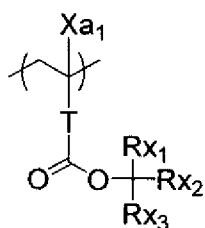
具有氟原子或碘原子的烷基中所含的氟原子及碘原子的合計數並無特別限制，較佳為 1 以上，更佳為 1~5，進一步較佳為 1~3。

上述烷基可以包含鹵素原子之外的氧原子等雜原子。

【0095】 R_2 表示藉由酸的作用而脫離、並且可以具有氟原子或碘原子的脫離基。作為可以具有氟原子或碘原子的脫離基，可舉出由上述式（Y1）~（Y4）表示、並且具有氟原子或碘原子的脫離基。

【0096】 作為具有酸分解性基的重複單元，較佳為由式（AI）表示的重複單元。

【0097】 [化學式 17]



(A I)

【0098】 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。 $Rx_1 \sim Rx_3$ 分別獨立地表示烷基（直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（單環或多環）、烯基（直鏈狀或支鏈狀）、或芳基（單環或多環）。其中，當 $Rx_1 \sim Rx_3$ 之全部為烷基（直鏈狀或支鏈狀）時，較佳為 $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的至少兩個為甲基。

$Rx_1 \sim Rx_3$ 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）。

【0099】 作為由 Xa_1 表示的、可以具有取代基的烷基，例如，可舉出甲基或由 $-CH_2-R_{11}$ 表示的基團。 R_{11} 表示鹵素原子（氟原子等）、羟基、或一價的有機基，例如，可舉出可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之烷基、可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之醯基、及可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之烷氧基，較佳為碳數 3 以下之烷基，更佳為甲基。作為 Xa_1 ，較佳為氫原子、甲基、三氟甲基、或羟基甲基。

【0100】 作為 T 的二價的連結基，可舉出伸烷基、芳香環基、 $-COO-Rt$ -基、及 $-O-Rt$ -基。式中，Rt 表示伸烷基或伸環烷基。

T 較佳為單鍵或 $-COO-Rt$ -基。當 T 表示 $-COO-Rt$ -基時，作為 Rt，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。

【0101】 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、及叔丁基等碳數 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、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 之芳基，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，較佳為降冰片基、四環癸基、四環十二烷基及金剛烷基等多環的環烷基。其中，較佳為碳數 5~6 之單環的環烷基。

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

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

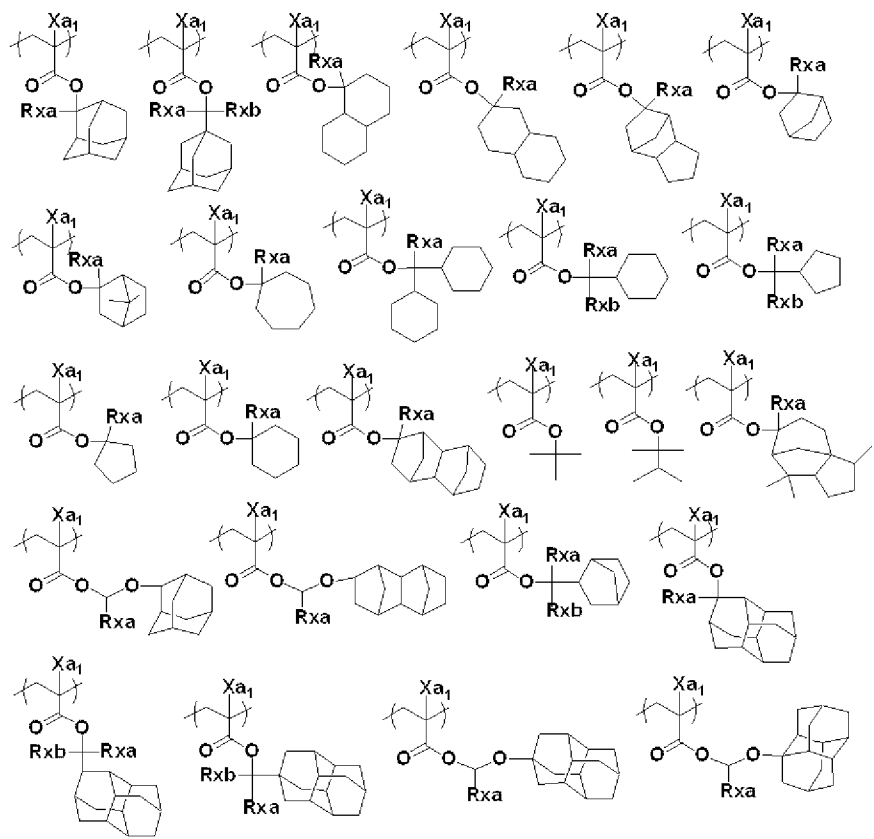
【0102】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0103】 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）。

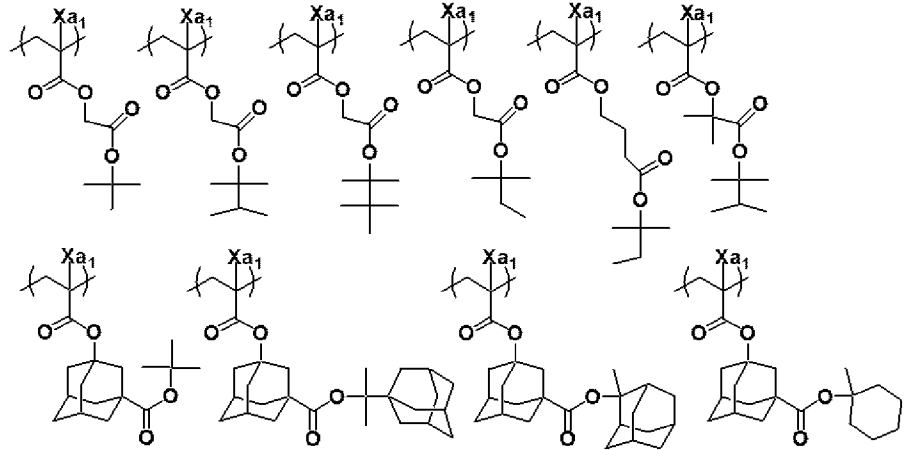
【0104】 具有酸分解性基的重複單元之具體例如下所示，但本發明不限定於此。此外，式中， X_{a1} 表示 H、 CH_3 、 CF_3 或 CH_2OH ， R_{xa} 及 R_{xb} 分

別獨立地表示碳數 1~5 之直鏈狀或支鏈狀的烷基。

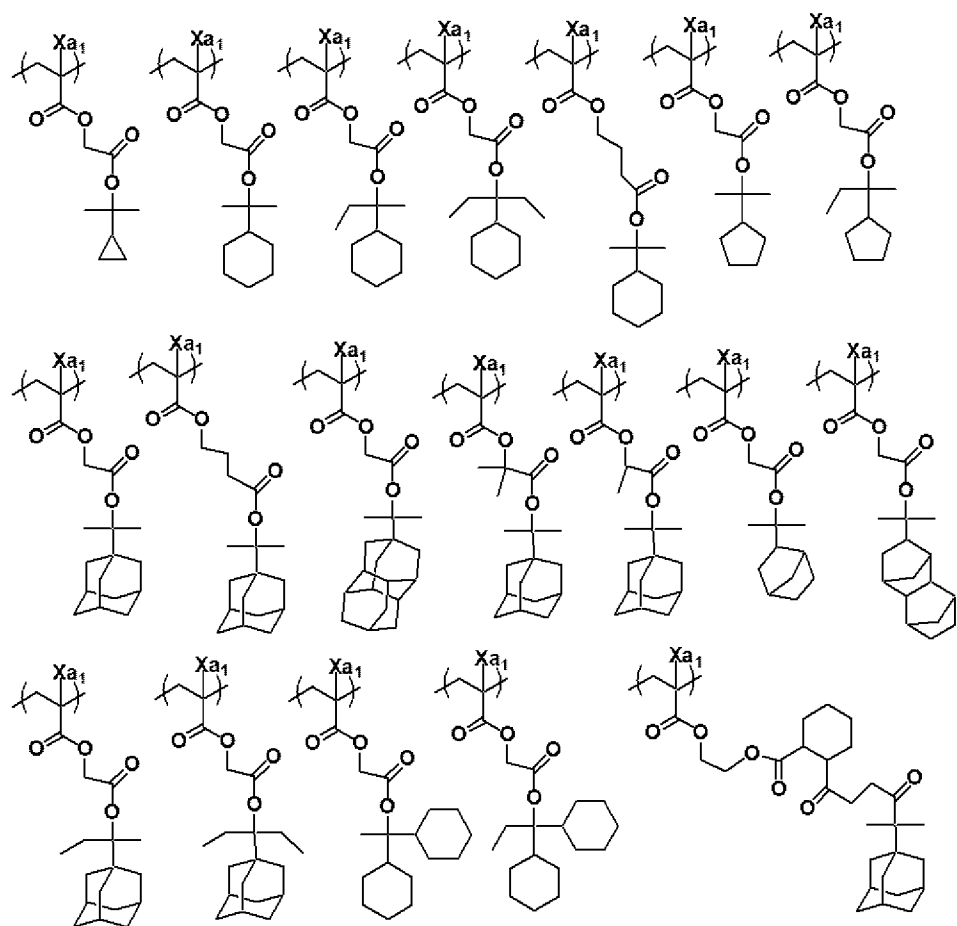
【0105】 [化學式 18]



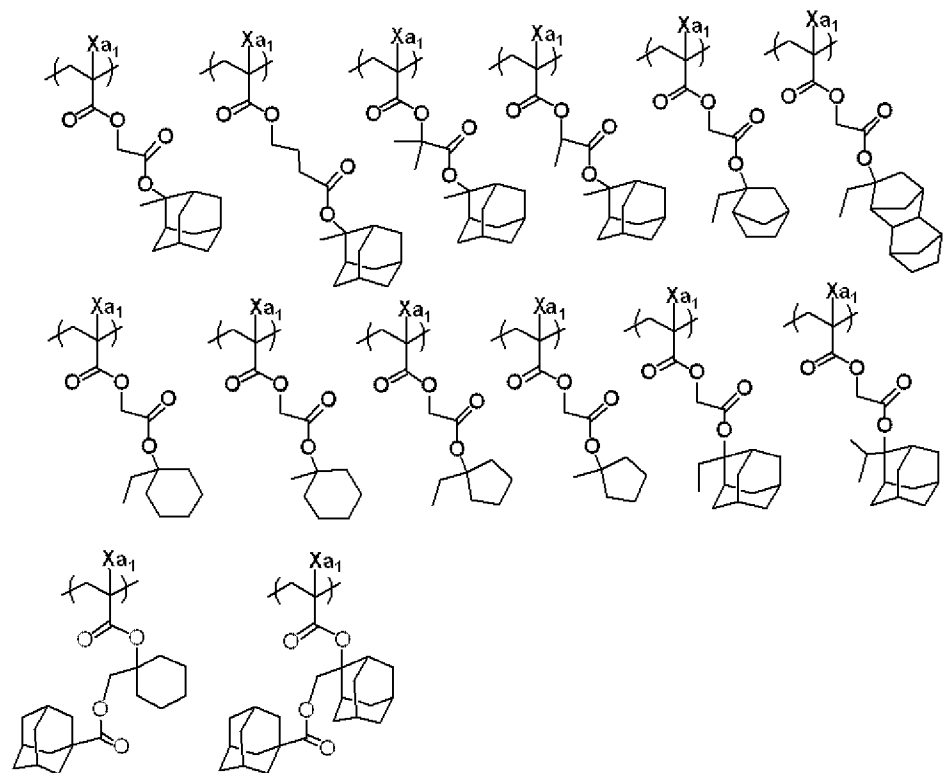
【0106】 [化學式 19]



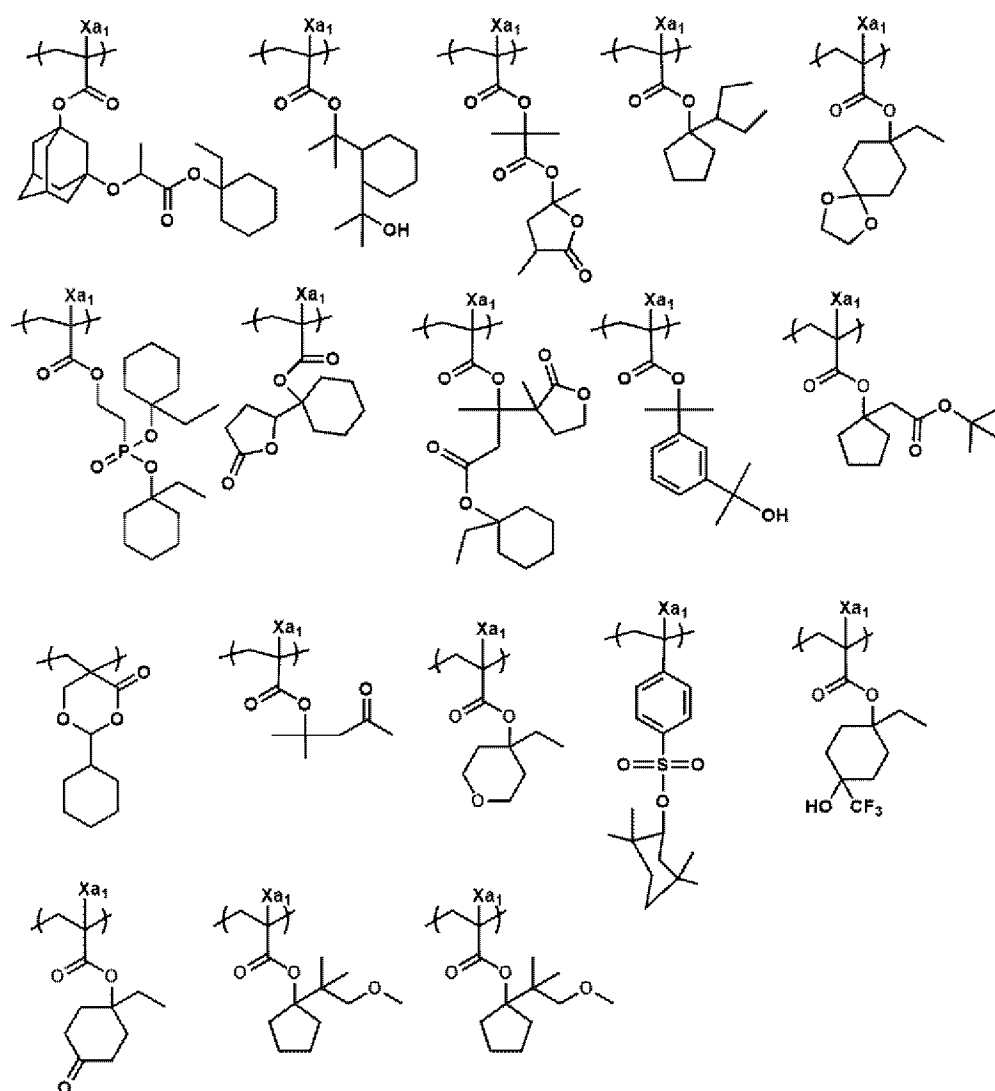
【0107】 [化學式 20]



【0108】 [化學式 21]



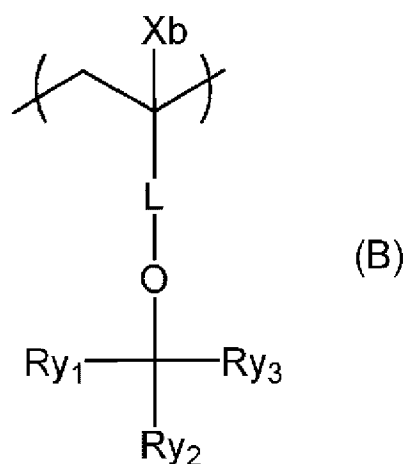
【0109】 [化學式 22]



【0110】 樹脂（A），作為具有酸分解性基的重複單元，可以具有含有不飽和鍵之酸分解性基的重複單元。

作為具有含有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。

【0111】 [化學式 23]



【0112】 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支鏈狀的烷基、單環或多環的環烷基、烯基、炔基、或單環或多環的芳基。其中，Ry₁~Ry₃ 中的至少一個表示烯基、炔基、單環或多環的環烯基、或單環或多環的芳基。

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)。

【0113】 作為由 Xb 表示的、可以具有取代基的烷基，例如，可舉出甲基或由-CH₂-R₁₁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，可舉出可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之烷基、可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之醯基、及可以由鹵素原子取代的碳數 5 以下之烷氧基，較佳為碳數 3 以下之烷基，更佳為甲基。作為 Xb，較佳為氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基、或羥基甲基。

【0114】 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。

【0115】 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、及叔丁基等碳數 1~4 之烷基。

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

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

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的烯基，較佳為乙烯基。

作為 $Ry_1 \sim Ry_3$ 的炔基，較佳為乙炔基。

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

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

$Ry_1 \sim Ry_3$ 中的兩個鍵結而形成的環烷基或環烯基，例如，其中構成環的亞甲基中的一個可以被氧原子等雜原子、羰基、 $-SO_2$ -基及 SO_3 -基等含有雜原子的基團、亞乙烯基、或此等之組合所取代。又，此等環烷基或環烯基，其中構成環烷環或環烯烴環的伸乙基中的一個以上可以被伸乙烯基所取代。

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 鍵結而形成上述環烷基或環烯基之態樣。

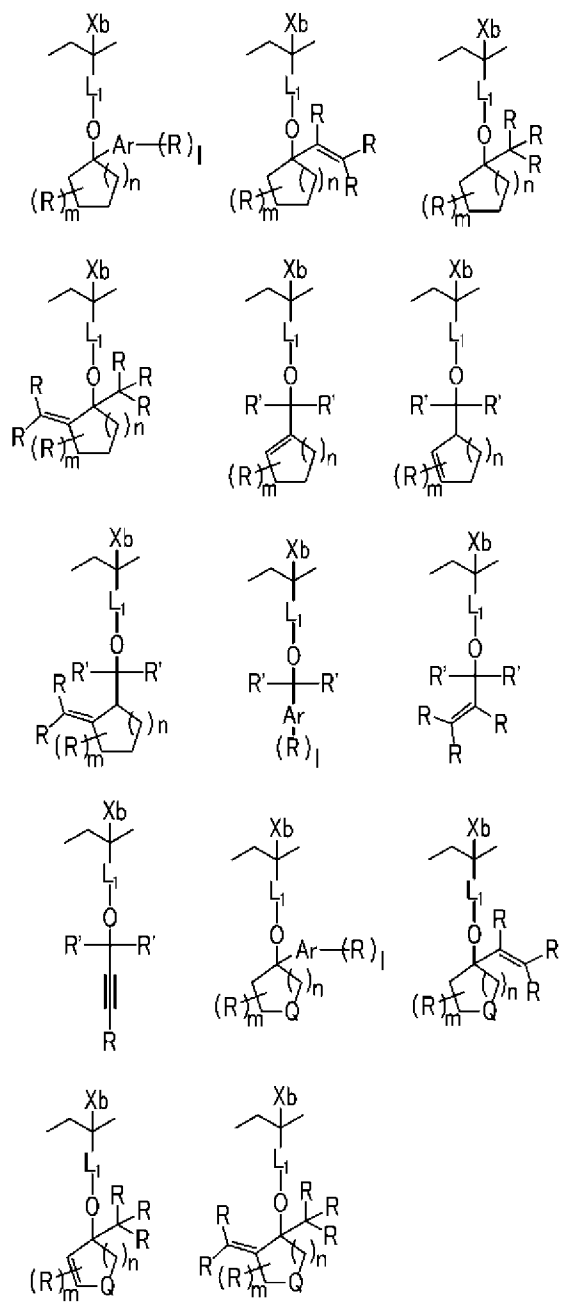
【0116】 當上述各基團具有取代基時，作為取代基，例如，可舉出烷基（碳數 1~4）、鹵素原子、羥基、烷氧基（碳數 1~4）、羧基、及烷氧羰基（碳數 2~6）。取代基中的碳數較佳為 8 以下。

【0117】 作為由式(B)表示的重複單元，較佳為酸分解性(甲基)丙烯酸三級烷基酯系重複單元(Xb表示氫原子或甲基、且L表示-CO-基的重複單元)、酸分解性羥基苯乙烯三級烷基醚系重複單元(Xb表示氫原子或甲基、且L表示苯基的重複單元)、酸分解性苯乙烯羧酸三級酯系重複單元(Xb表示氫原子或甲基、且L表示-Rt-CO-基(Rt為芳香族基)的重複單元)。

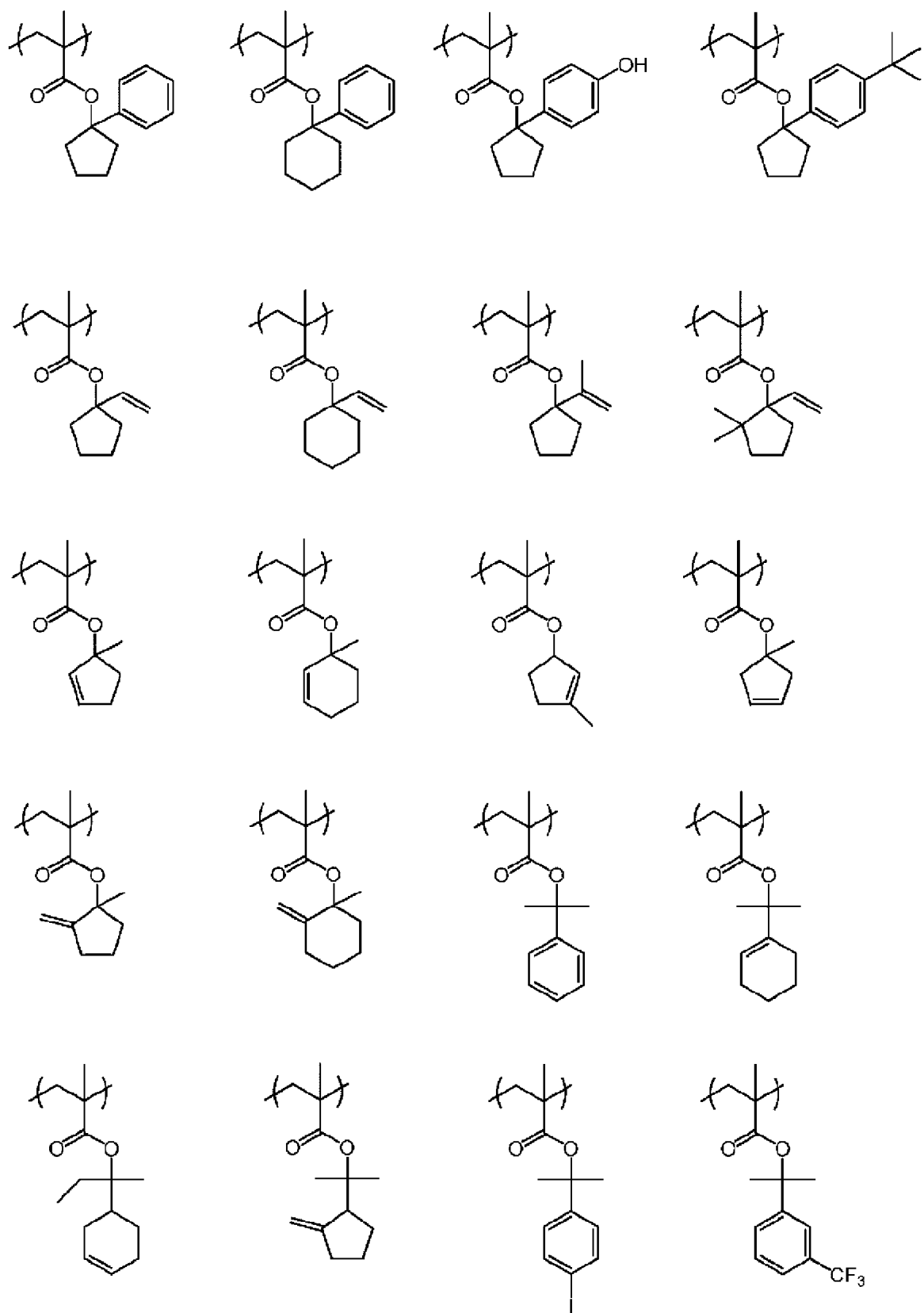
【0118】 具有含有不飽和鍵之酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為15莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，進一步較佳為30莫耳%以上。又，作為其上限值，相對於樹脂(A)中的所有重複單元，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，特佳為60莫耳%以下。

【0119】 具有含有不飽和鍵之酸分解性基的重複單元之具體例如下所示，但本發明不限定於此。此外，式中，Xb及L₁表示如上所述的取代基和連結基中之任一者，Ar表示芳香族基，R表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烯基、羥基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基(-OCOR'''或-COOR'''：R'''為碳數1~20之烷基或氟代烷基)、或羧基等取代基，R'表示直鏈狀或支鏈狀的烷基、單環狀或多環狀的環烷基、烯基、炔基、或單環或多環的芳基，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、或此等之組合，l、n及m表示0以上的整數。

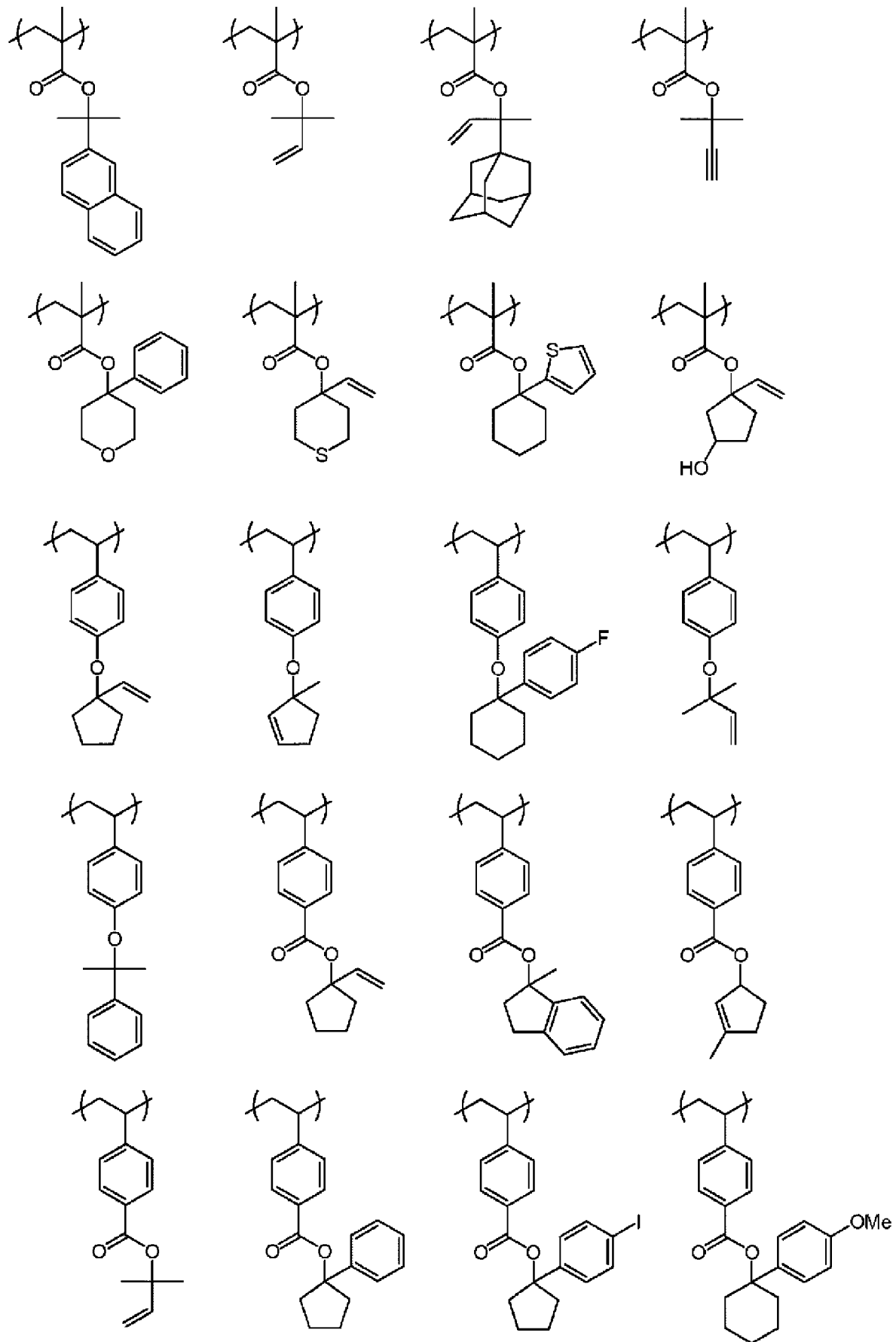
【0120】 [化學式 24]



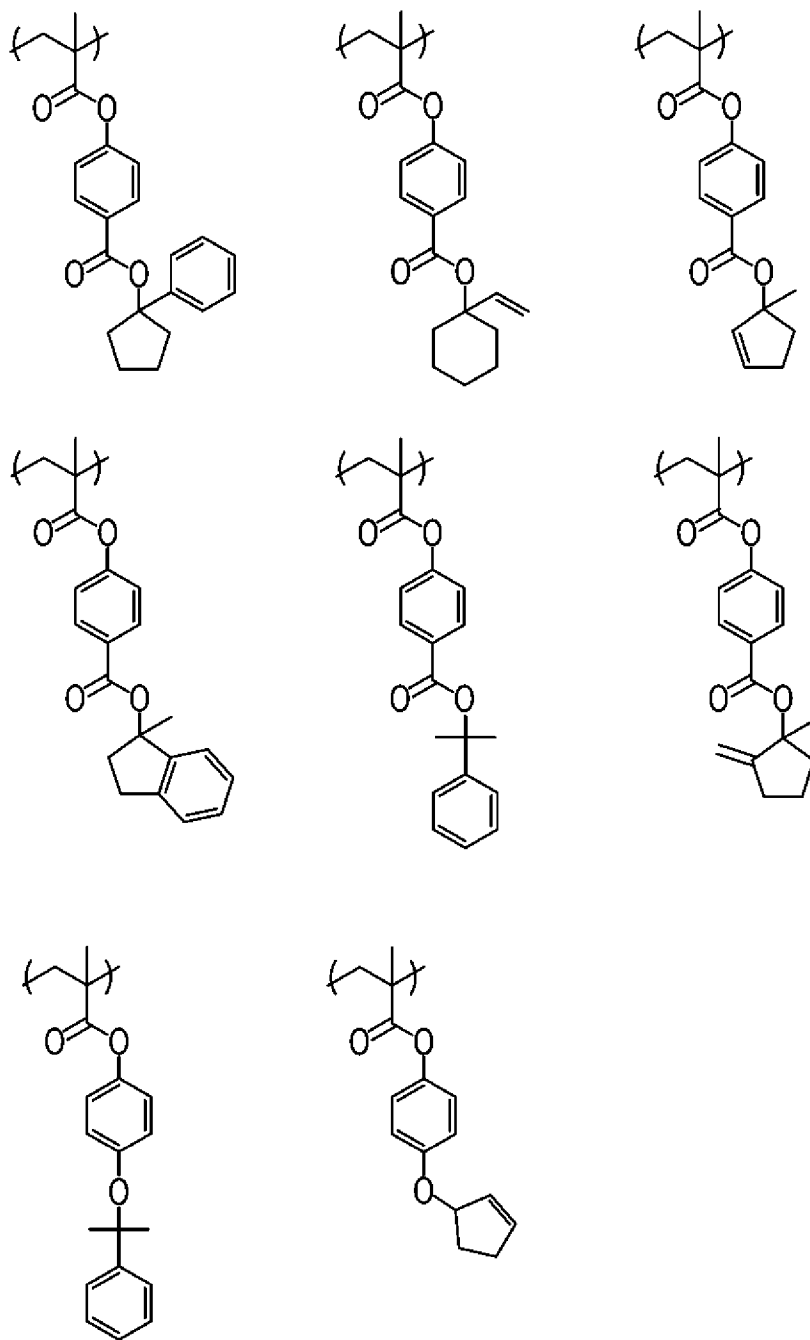
【0121】 [化學式 25]



【0122】 [化學式 26]



【0123】[化學式 27]



【0124】 具有酸分解性基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 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。

【0125】 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 群組係由以下 (20) ~ (29) 的重複單元所組成之群組：

(20) 後述的、具有酸基的重複單元；

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

(22) 後述的、具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元；

(23) 後述的、具有光酸產生基的重複單元；

(24) 後述的、由式 (V-1) 或下述式 (V-2) 表示的重複單元；

(25) 後述的、由式 (A) 表示的重複單元；

(26) 後述的、由式 (B) 表示的重複單元；

(27) 後述的、由式 (C) 表示的重複單元；

(28) 後述的、由式 (D) 表示的重複單元；

(29) 後述的、由式 (E) 表示的重複單元。

B 群組係由以下 (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。

【0126】 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，在後文中將與具有酸基的重複單元之較佳態樣一起進行說明。當樹脂 (A) 具有酸基時，樹脂 (A) 與由光酸產生劑所產生的酸之間之相互作用性更優異。其結果，可以進一步抑制酸

的擴散，使得所形成的圖案之截面形狀更接近矩形。

【0127】 本發明之組成物用作 EUV 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。

又，本發明之組成物用作 EUV 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）較佳為含有氟原子及碘原子中的至少一者。樹脂（A）含有氟原子及碘原子之兩者時，樹脂（A）可以具有一個含有氟原子及碘原子之兩者的重複單元，樹脂（A）亦可以含有具有氟原子的重複單元和具有碘原子的重複單元這兩種重複單元。

又，本發明之組成物用作 EUV 用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時，樹脂（A）亦較佳為具有具有芳香族基的重複單元的樹脂。

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，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）較佳為不含氟原子或矽原子中之任一者。

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

【0128】 （具有酸基的重複單元）

樹脂（A）可以具有具有酸基的重複單元。

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

在樹脂（A）具有 pKa 為 13 以下之酸基的情況下，樹脂（A）中的酸基之含量並無特別限制，多數情況下為 0.2~6.0mmol/g。其中，較佳為 0.8

~6.0mmol/g，更佳為 1.2~5.0mmol/g，進一步較佳為 1.6~4.0mmol/g。若酸基的含量在上述範圍內，則顯影會良好地進行，所形成的圖案形狀優異，解析性亦優異。

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

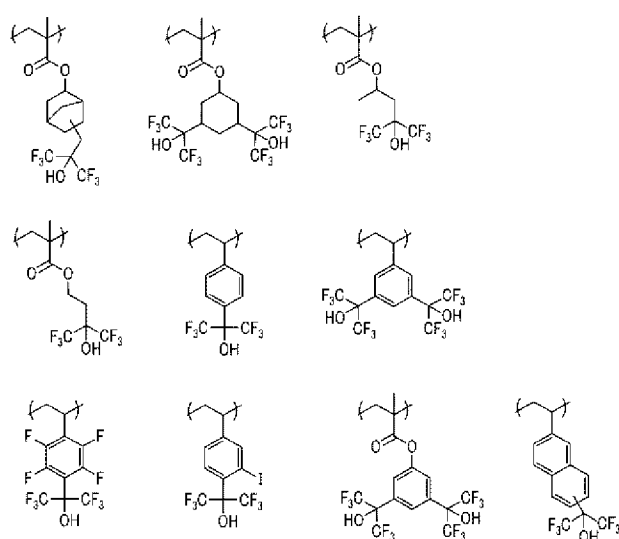
又，上述六氟異丙醇基中，一個以上（較佳為 1~2 個）的氟原子可以被氟原子之外的基團（烷氧羰基等）所取代。作為酸基，亦較佳為如此形成的-C(CF₃)(OH)-CF₂-。又，一個以上的氟原子可以被氟原子之外的基團所取代而形成含有-C(CF₃)(OH)-CF₂-的環。

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

具有酸基的重複單元可以具有氟原子或碘原子。

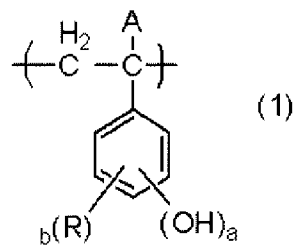
【0129】 作為具有酸基的重複單元，可舉出以下重複單元。

【0130】 [化學式 28]



【0131】 作為具有酸基的重複單元，較佳為由下述式（1）表示的重複單元。

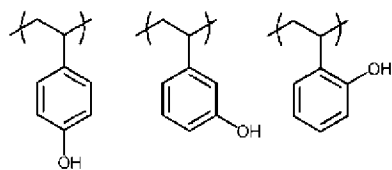
【0132】 [化學式 29]



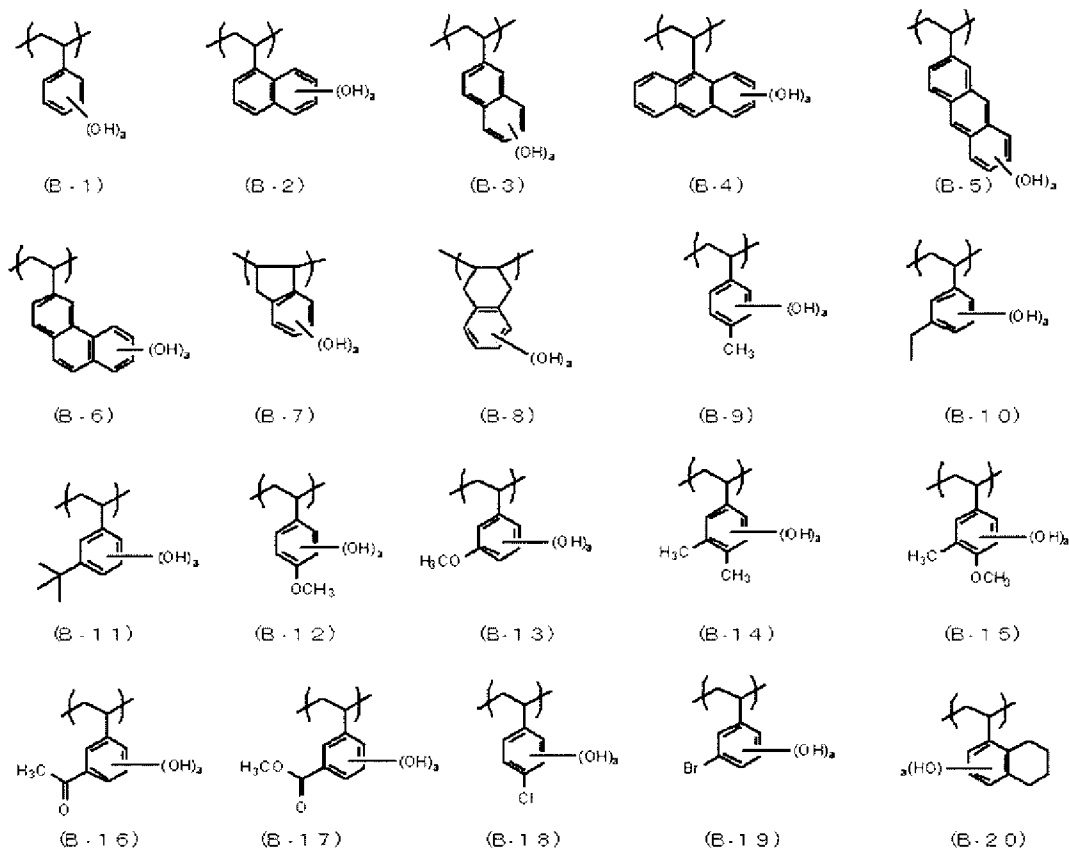
【0133】 式(1)中，A 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或氰基。
R 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰基氧基、烷基磺醯基、烷氧羰基、或芳氧羰基，有複數個時可以相同亦可以相異。當具有複數個 R 時，可以彼此共同形成環。作為 R，較佳為氫原子。
a 表示 1~3 的整數。b 表示 0~(5-a) 的整數。

【0134】 以下，例示具有酸基的重複單元。式中，a 表示 1 或 2。

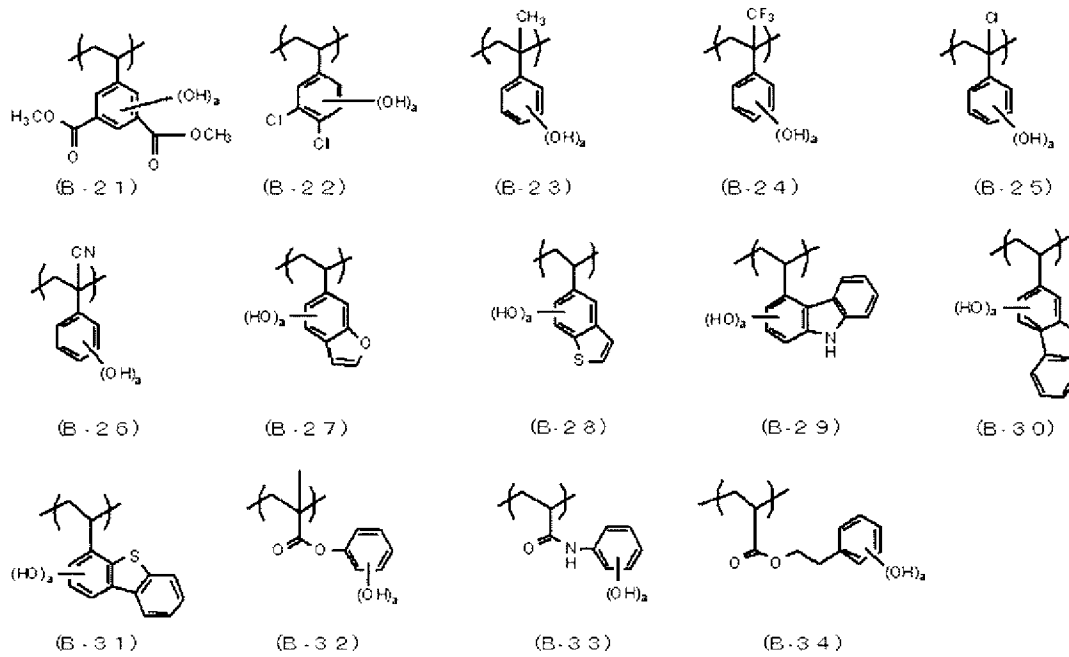
【0135】 [化學式 30]



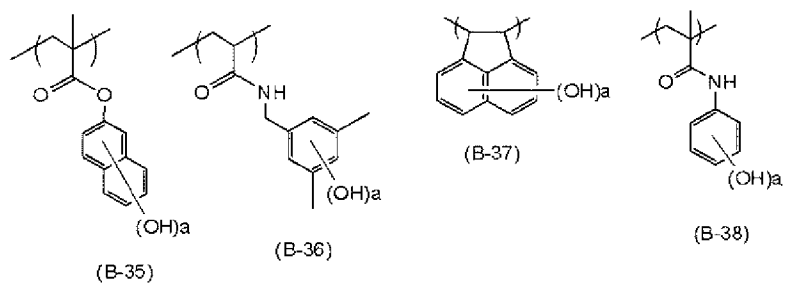
【0136】 [化學式 31]



【0137】 [化學式 32]

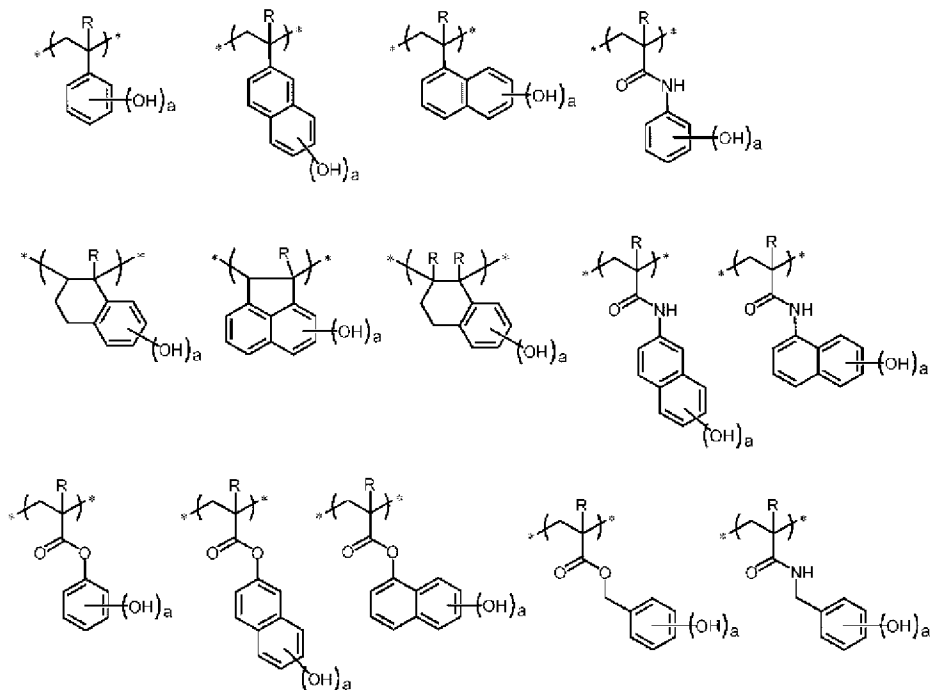


【0138】 [化學式 33]

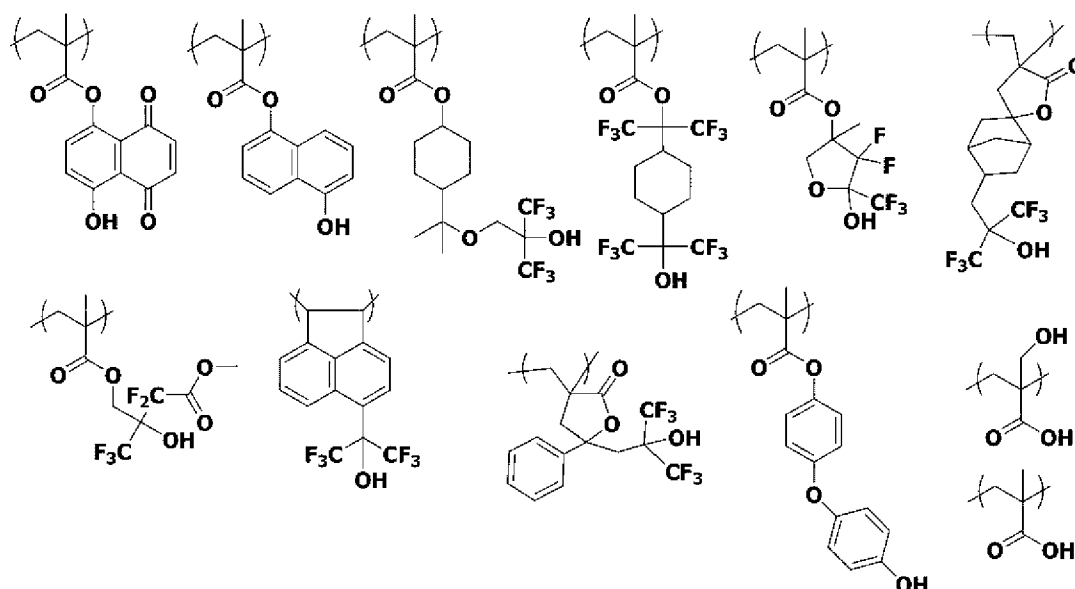


【0139】 此外，在上述重複單元中，較佳為以下具體所述之重複單元。
式中，R 表示氫原子或甲基，a 表示 2 或 3。

【0140】 [化學式 34]



【0141】 [化學式 35]



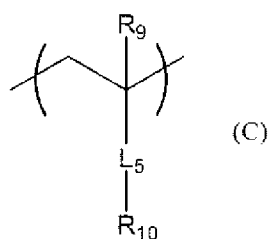
【0142】 具有酸基的重複單元之含量，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 15 莫耳%以上。又，對於樹脂（A）中的所有重複單元，其上限值較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 65 莫耳%以下，進一步較佳為 60 莫耳%以下。

【0143】 （不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元）

樹脂（A）除了上述之<具有酸分解性基的重複單元>及<具有酸基的重複單元>之外，亦可以具有不具有酸分解性基及酸基中之任一者，而具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元（以下，亦稱為單元 X）。又，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>，較佳為係不同於後述之<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>等的屬於 A 群組的其他類型之重複單元。

【0144】 作為單元 X，較佳為由式（C）表示的重複單元。

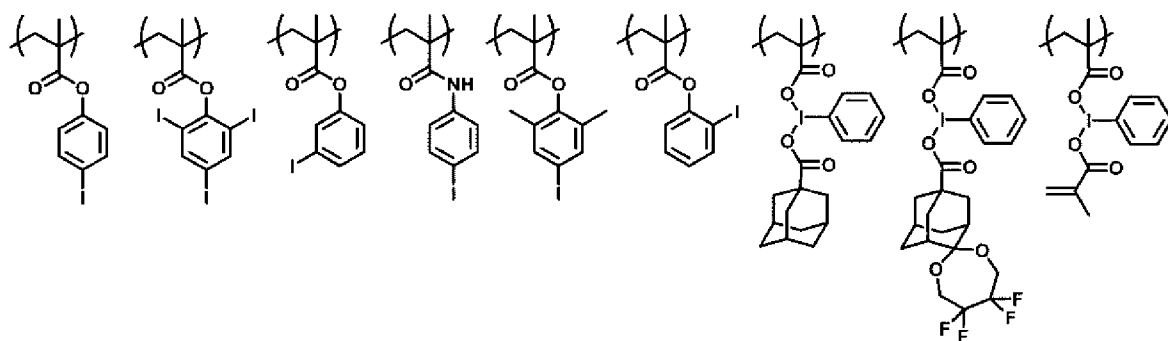
【0145】 [化學式 36]



【0146】 L_5 表示單鍵或酯基。 R_9 表示可以具有氫原子或氟原子或碘原子的烷基。 R_{10} 表示可以具有氫原子、氟原子或碘原子的烷基、可以具有氟原子或碘原子的環烷基、可以具有氟原子或碘原子的芳基、或將此等組合而成的基團。

【0147】 以下，例示具有氟原子或碘原子的重複單元。

【0148】 [化學式 37]



【0149】 相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，單元 X 的含量較佳為 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，相對於樹脂 (A) 中的所有重複單元，其上限值較佳為 50 莫耳%以下，更佳為 45 莫耳%以下，進一步較佳 40 莫耳%以下。

【0150】 在樹脂 (A) 的重複單元中，含有氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重複單元的總含量，相對於樹脂 (A) 的所有重複單元，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進一步較佳為 30 莫耳%以上，特佳為 40 莫耳%以上。上限值並無特別限制，例如，相對於樹脂 (A) 的所有重複單元為 100 莫耳%以下。

此外，作為含有氟原子、溴原子及碘原中的至少一者的重複單元，例如可舉出具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸分解性基的重複單元、具有氟原子、溴原子或碘原子並且具有酸基的重複單元，及具有氟原子、溴原子或碘原子的重複單元。

【0151】 （具有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元）

樹脂（A）可以具有含有選自由內酯基、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」）。

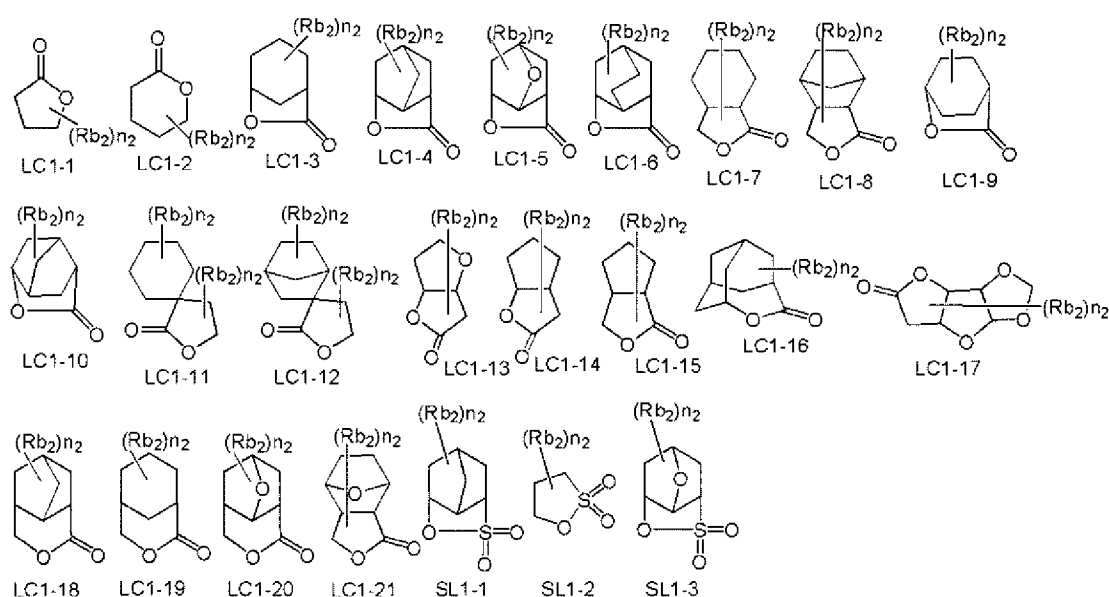
單元 Y 亦較佳為不具有羥基及六氟丙醇基等酸基。

【0152】 作為內酯基或磺內酯基，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）較佳為具有含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式（LC1-1）～（LC1-21）中之任一者表示的內酯結構、或由下式（SL1-1）～（SL1-3）中之任一者表示的磺內酯結構的環員原子中抽出一個以上氫原子而成。

又，內酯基或磺內酯基亦可以直接鍵結於主鏈上。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。

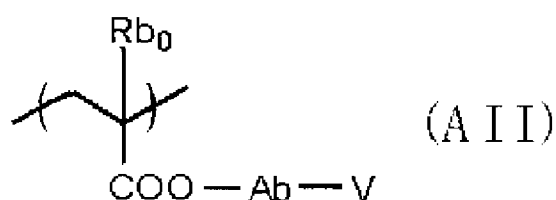
【0153】 [化學式 38]



【0154】 上述內酯結構或磺內酯結構亦可以具有取代基 (Rb_2)。作為較佳的取代基 (Rb_2)，可舉出碳數 1~8 之烷基、碳數 4~7 之環烷基、碳數 1~8 之烷氧基、碳數 1~8 之烷氧羰基、羧基、鹵素原子、氰基及酸分解性基。 n_2 表示 0~4 的整數。 n_2 為 2 以上時，存在複數個的 Rb_2 可以相異，又，存在複數個的 Rb_2 可以彼此鍵結而形成環。

【0155】 作為具有含有由式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中之任一者表示的內酯結構、或由式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中之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 (AII) 表示的重複單元。

【0156】 [化學式 39]



【0157】 式 (AII) 中， Rb_0 表示氫原子、鹵素原子、或碳數 1~4 之烷基。作為 Rb_0 的烷基可以具有的較佳取代基，可舉出羥基和鹵素原子。

作為 Rb_0 的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子及碘原。 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基團。其中，作為 Ab，較佳為單鍵、或由 $-Ab_1-CO_2-$ 表示的連結基。Ab₁ 為直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，或單環或多環的伸環烷基，較佳為亞甲基、伸乙基、伸環己基、伸金剛烷基或伸降冰片烯基。

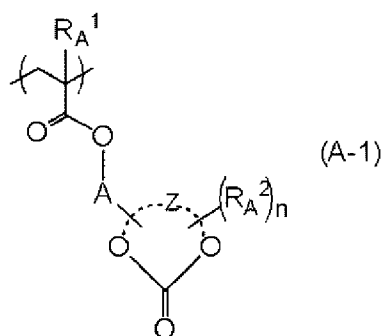
V 表示從由式 (LC1-1) ~ (LC1-21) 中之任一者所表示的內酯結構的環員原子中抽出一個氫原子而成的基團、或從由式 (SL1-1) ~ (SL1-3) 中之任一者所表示的磺內酯結構的環員原子中抽出一個氫原子而成的基團。

【0158】 具有內酯基或磺內酯基的重複單元中存在光學異構物時，可以使用任何光學異構物。又，可以單獨使用一種光學異構物，亦可以將複數種光學異構物混合使用。主要使用一種光學異構物時，其光學純度 (ee) 較佳為 90 以上，更佳為 95 以上。

【0159】 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，較佳為由下式 (A-1) 表示的重複單元。

【0160】 [化學式 40]

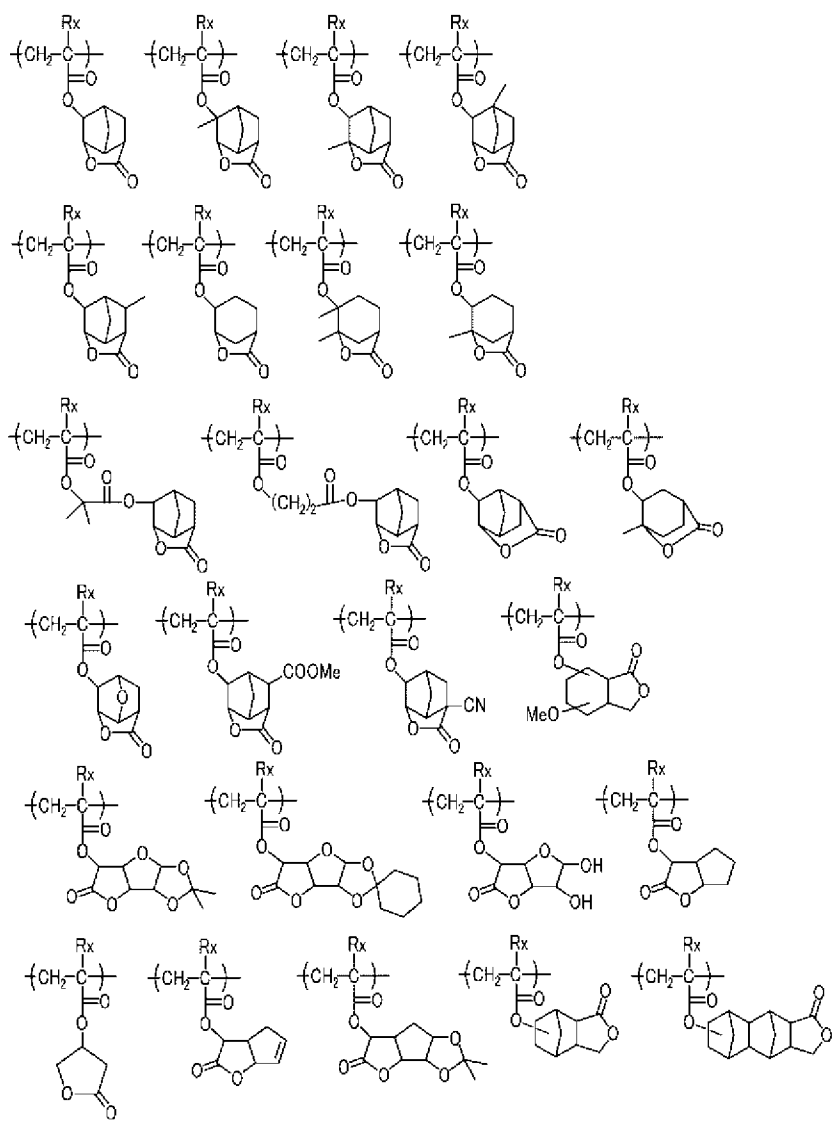


【0161】 式 (A-1) 中， R_A^1 表示氫原子、鹵素原子或一價的有機基（較

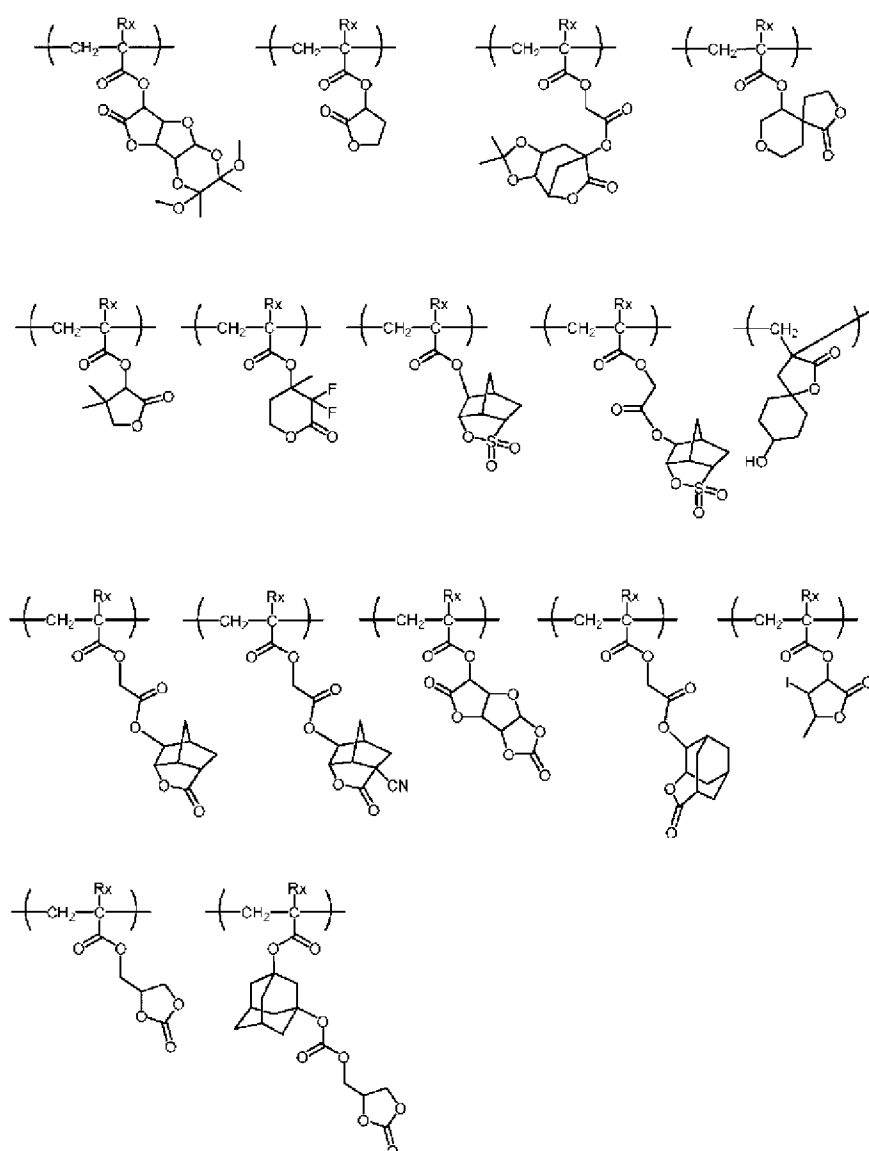
佳為甲基)。n 表示 0 以上的整數。R_A² 表示取代基。n 為 2 以上時，存在複數個的 R_A² 可以分別相同亦可以分別相異。A 表示單鍵或二價的連結基。作為上述二價的連結基，較佳為伸烷基、具有單環或多環的脂環式烴結構的二價的連結基、醚基、酯基、羰基、羧基、或將此等組合而成的二價的基團。Z 表示與式中的由-O-CO-O-表示的基團一起形成單環或多環的原子團。

【0162】 以下，例示單元 Y。式中，Rx 表示氫原子、-CH₃、-CH₂OH、或-CF₃。

【0163】 [化學式 41]



【0164】 [化學式 42]



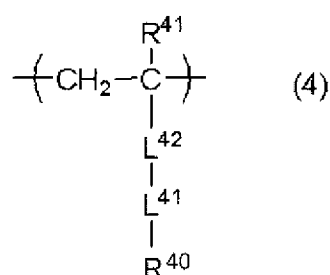
【0165】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，單元 Y 的含量較佳為 1 莫耳％以上，更佳為 10 莫耳％以上。又，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，其上限值較佳為 85 莫耳％以下，更佳為 80 莫耳％以下，進一步較佳為 70 莫耳％以下，特佳為 60 莫耳％以下。

【0166】 （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）可以具有含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。

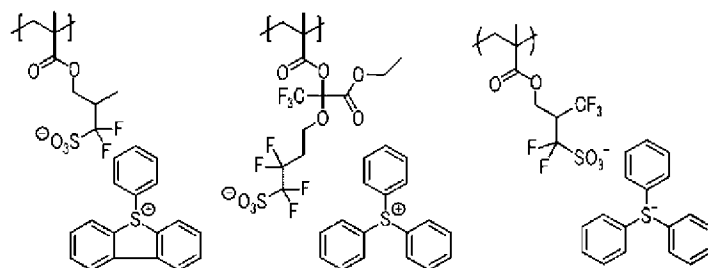
【0167】 [化學式 43]



【0168】 R^{41} 表示氫原子或甲基。 L^{41} 表示單鍵或二價的連結基。 L^{42} 表示二價的連結基。 R^{40} 表示藉由光化射線或放射線之照射發生分解而在側鏈產生酸的結構部位。

以下，例示具有光酸產生基的重複單元。

【0169】 [化學式 44]



【0170】 此外，作為由式（4）表示的重複單元，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。

【0171】 相對於樹脂（A）中的所有重複單元，具有光酸產生基的重複單元之含量較佳為 1 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%以上。又，相對於樹脂（A）中的所有重複單元，其上限值較佳為 40 莫耳%以下，更佳為 35 莫耳%以下，進一步較佳為 30 莫耳%以下。

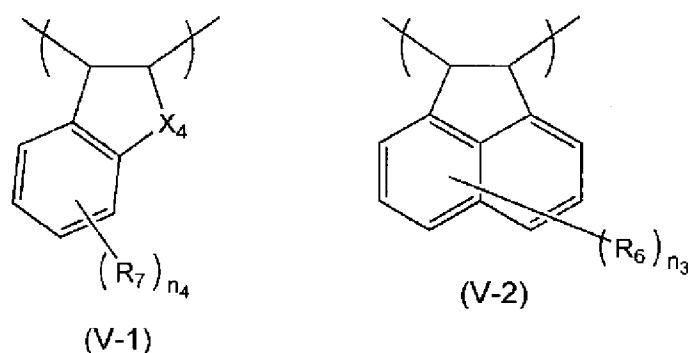
【0172】 （由式（V-1）或下述式（V-2）表示的重複單元）

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，較佳為與上述重

複單元相異的重複單元。

【0173】 [化學式 45]



【0174】 式中，

R_6 及 R_7 分別獨立地表示氫原子、羥基、烷基、烷氧基、醯氧基、氰基、硝基、胺基、鹵素原子、酯基（-OCOR 或 -COOR：R 為碳數 1~6 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。

【0175】 （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解之觀點而言，樹脂（A）較佳為具有較高的玻璃轉化溫度（ 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 為，特佳為大於 125°C 。此外，從在顯影液中具有良好的溶解速度之觀點而言， T_g 較佳為 400°C 以下，更佳為 350°C 以下。

此外，本說明書中，樹脂（A）等聚合物的玻璃轉化溫度（ T_g ）（以下亦稱為「重複單元之 T_g 」）藉由以下方法算出。首先，使用 Bicerano 法分別計算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，計算各重複單元相對於聚合物中的所有重複單元的質量比率（%）。接著，使用 Fox 公式（記載於 Materials Letters 62（2008）3152 等）計算各質量比率下的 T_g ，並將該等之總和作為聚合物之 T_g （ $^{\circ}\text{C}$ ）。

Bicerano 法記載於 Prediction of polymer properties、Marcel Dekker Inc、New York（1993）。又，利用 Bicerano 法計算 T_g 時，可以使用聚合物之物性概算軟件 MDL Polymer（MDL Information Systems, Inc.）來進行計算。

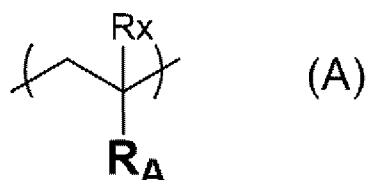
【0176】 欲提高樹脂（A）的 T_g （較佳為，使 T_g 超過 90°C ），較佳為使樹脂（A）的主鏈的運動性降低。降低樹脂（A）的主鏈的運動性的方法，可舉出以下（a）～（e）的方法：（a）向主鏈導入大體積的取代基；（b）向主鏈導入複數個取代基；（c）向主鏈近旁導入誘發樹脂（A）之間之相互作用的取代基；（d）在環狀結構中形成主鏈；（e）向主鏈連結環狀結構。

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，依據後述的由式（A）～式（E）表示的重複單元中之官能基的種類，可相當於均聚物之 T_g 顯示 130°C 以上的重複單元。

【0177】 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。

【0178】 [化學式 46]

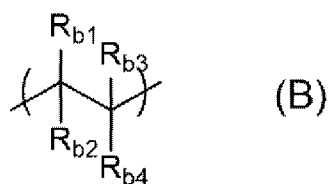


【0179】 式(A)中， R_A 表示含有多環結構之基團。 R_x 表示氫原子、甲基或乙基。所謂含有多環結構之基團，係含有複數個環結構之基團，複數個環結構可以稠合，亦可以不稠合。

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]中所記載之重複單元。

【0180】 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。

【0181】 [化學式 47]



【0182】 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。

又，當有機基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。

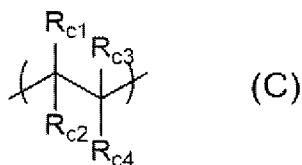
又，當有機基中沒有一個為環結構與重複單元中的主鏈直接連結的基團時，有機基的至少兩個以上為除氫原子之外的構成原子數為三個以上的取代基。

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]中所記載之重複單元。

【0183】 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。

【0184】 [化學式 48]

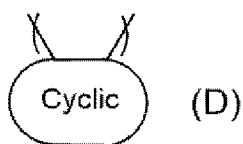


【0185】 式 (C) 中， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 分別獨立地表示氫原子或有機基， $R_{c1} \sim R_{c4}$ 中的至少一個為自主鏈碳起在原子數 3 以內含有氫鍵性的氫原子的基團。其中，就誘發樹脂 (A) 的主鏈間之相互作用而言，較佳為在原子數 2 以內（更靠近主鏈）具有氫鍵性的氫原子。

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] 中所記載之重複單元。

【0186】 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。

【0187】 [化學式 49]

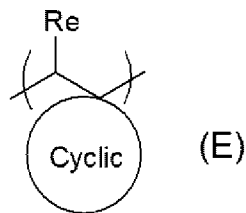


【0188】 式 (D) 中，「cyclic」表示以環狀結構形成主鏈的基團。環的構成原子數並無特別限制。

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] 中所記載之重複單元。

【0189】 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。

【0190】 [化學式 50]



【0191】 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」為含有主鏈的碳原子的環狀基。環狀基所含有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]中所記載之重複單元。

【0192】 (具有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼溶性基中的至少一種基團的重複單元)

樹脂(A)可以具有含有選自內酯基、磺內酯基、碳酸酯基、羥基、氰基及鹼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<含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯的重複單元>中所說明的重複單元。較佳的含量亦係如上述的<含有內酯基、磺內酯基或碳酸酯基的重複單元>中所說明的含量。

【0193】 樹脂(A)可以具有含有羥基或氰基的重複單元。藉此，可提高了基板密著性和顯影液親和性。

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

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

【0194】 樹脂（A）可以具有含有鹼溶性基的重複單元。

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

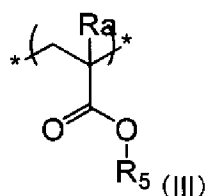
【0195】 （具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元）

樹脂（A）可以含有具有脂環式烴結構且不顯示酸分解性的重複單元。藉此，在液浸曝光時，能夠減少低分子成分從光阻膜向液浸液中溶出。作為這種重複單元，例如，可舉出由源自（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。

【0196】 （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。

【0197】 [化學式 51]



【0198】 式（III）中， R_5 表示具有至少一個環狀結構且不具有羥基及氰基中之任一者的烴基。

Ra 表示氫原子、烷基或 $\text{---CH}_2\text{---O---Ra}_2$ 基。式中， Ra_2 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]中所記載之重複單元。

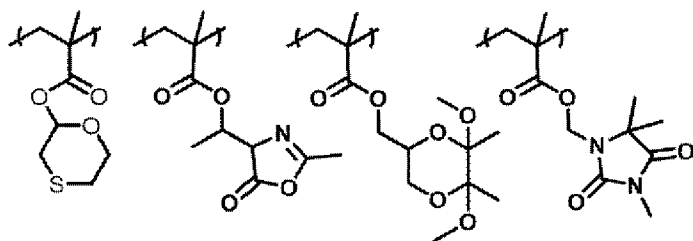
【0199】 （其他重複單位）

還有，樹脂（A）可以具有上述的重複單元之外的重複單元。

例如，樹脂（A）可以具有選自由具有氧雜環基的重複單元、具有噁唑酮環基的重複單元、具有二噁烷環基的重複單元、及具有乙內醯脲環基的重複單元所組成之群組中的重複單元。

以下，例示此種重複單元。

【0200】 [化學式 52]



【0201】 樹脂（A）除了上述重複結構單元之外，亦可以為了調節耐乾蝕刻性、標準顯影液適應性、基板密著性、光阻形狀、解析性、耐熱性、及感度等而具有各種重複結構單元。

【0202】 作為樹脂（A），較佳為所有重複單元（特別是當組成物用作ArF用感光化射線性或感放射線性樹脂組成物時）由源自具有乙烯性不飽和鍵的化合物的重複單元構成。特別地，亦較佳為所有重複單元由（甲基）丙烯酸酯系重複單元構成。在此情形下，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、所有重複單元皆為源於甲基丙烯酸酯系重複單元與丙烯酸酯系重複單元者中之任一者，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。

【0203】 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，其解析性及光阻形狀愈優異，還有，光阻圖案之側壁愈平滑，粗糙度亦愈優異。

【0204】 在本發明之組成物中，相對於本發明之組成物的總固體成分，樹脂（A）的含量較佳為 10.0~99.5 質量%，更佳為 35.0~99.0 質量%，進一步較佳為 40.0~98.0 質量%，特佳為 60.0~90.0 質量%。

樹脂（A）可以使用一種，亦可併用複數種。

【0205】 <光酸產生劑（B）>

本發明之組成物除了由上述通式（S1）表示的化合物之外，還可以進一步含有光酸產生劑（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，樹脂（A））之一部分的形態。又，亦可以並用低分子化合物之形態與組入至聚合物（例如，樹脂（A））之一部分的形態。

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

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

在本發明中，光酸產生劑（B）較佳為低分子化合物的形態。

【0206】 作為光酸產生劑（B），例如，可舉出由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物（鎔鹽），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）甲基化物。

【0207】 由「 $M^+ X^-$ 」表示的化合物中， M^+ 表示有機陽離子。上述有機陽離子之具體例及較佳範圍，與上述通式（S1）中的 M^+ 所表示的有機陽離子相同。

【0208】 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。

【0209】 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。

【0210】 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，可以具有氟烷基（亦可以具有氟原子之外的取代基。亦可以為全氟烷基）。

【0211】 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。

【0212】 上述舉出的烷基、環烷基、及芳基可以具有取代基。作為取代基，並無特別限制，例如，可舉出硝基、氟原子及氯原子等鹵素原子、

羧基、羥基、胺基、氰基、烷氧基（較佳為碳數 1~15）、烷基（較佳為碳數 1~10）、環烷基（較佳為碳數 3~15）、芳基（較佳為碳數 6~14）、烷氧羰基（較佳為碳數 2~7）、醯基（較佳為碳數 2~12）、烷氧基羰氧基（較佳為碳數 2~7）、烷硫基（較佳為碳數 1~15）、烷基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、烷基亞胺基磺醯基（較佳為碳數 1~15）、及芳氧基磺醯基（較佳為碳數 6~20）。

【0213】 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。

【0214】 作為磺醯亞胺陰離子，例如，可舉出糖精陰離子。

【0215】 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，增加酸強度。

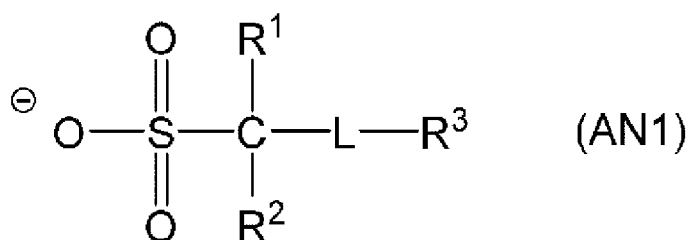
【0216】 作為其他非親核性陰離子，例如，可舉出氟化磷（例如， PF_6^- ）、氟化硼（例如， BF_4^- ）、及氟化銻（例如， SbF_6^- ）。

【0217】 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。

【0218】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN1）表示的陰離子。

【0219】 [化學式 53]



【0220】 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，較佳為非拉電子基的基團。作為非拉電子基的基團，例如，可舉出烴基、羥基、氧烴基、氧羰基烴基、胺基、烴取代胺基、及烴取代醯胺基。

又，作為非拉電子基的基團，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。

【0221】 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。

【0222】 L 表示二價的連結基。

當存在複數個 L 時，L 可以分別相同亦可以分別相異。

作為二價的連結基，可舉出-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、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。

【0223】 作為 L，例如，較佳為由下述式（AN1-1）表示的基團。



【0224】 式（AN1-1）中，^a表示與式（AN1）中之 R³ 的鍵結位置。

^b表示與式（AN1）中之-C（R¹）（R²）-的鍵結位置。

X 及 Y 分別獨立地表示 0~10 的整數，較佳為 0~3 的整數。

R^{2a} 及 R^{2b} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

當分別存在複數個 R^{2a} 及 R^{2b} 時，存在複數個的 R^{2a} 及 R^{2b} 可以分別相同亦可以分別相異。

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} 之全部均為氫原子時，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 R^3 側的鍵結位置，^B 表示式 (AN1) 中之 $-SO_3^-$ 側的鍵結位置。

【0225】 式 (AN1) 中， R^3 表示有機基。

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

【0226】 其中， R^3 較佳為具有環狀結構的有機基。上述環狀結構可以係單環或多環，亦可以具有取代基。含有環狀結構的有機基中的環，較佳為與式 (AN1) 中的 L 直接鍵結。

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

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。

具有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。

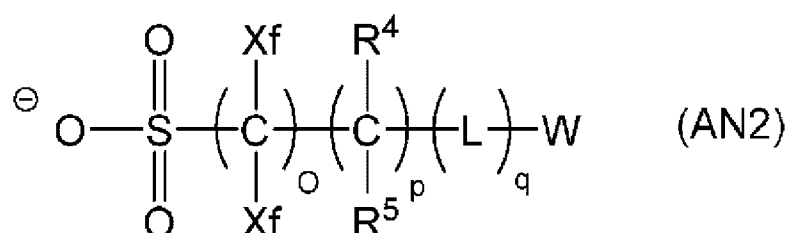
上述環烷基可以為單環（環己基等）或多環（金剛烷基等），碳數較佳為 5~12。

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。

【0227】 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。

【0228】 作為非親核性陰離子，亦較佳為由下述式（AN2）表示的陰離子。

【0229】 [化學式 54]



【0230】 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。

【0231】 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。又，作為被至少一個氟原子取代的烷基，較佳為全氟烷基。

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

【0232】 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。當存在複數個 R⁴ 及 R⁵ 時，R⁴ 及 R⁵ 可以分別相同亦可以分別相異。

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

【0233】 L 表示二價的連結基。L 的定義與式（AN1）中的 L 同義。

【0234】 W 表示含有環狀結構的有機基。其中，較佳為環狀有機基。

作為環狀有機基，例如，可舉出脂環基、芳基、及雜環基。

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

【0235】 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。

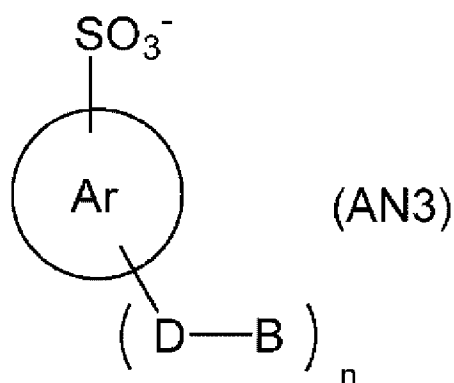
雜環基可以為單環或多環。其中，為多環的雜環基時，能夠進一步抑制酸的擴散。又，雜環基可以具有芳香族性，亦可不具有芳香族性。作為具有芳香族性的雜環，例如，可舉出呋喃環、噻吩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環、及吡啶環。作為不具有芳香族性的雜環，例如，可舉出四氫吡喃環、內酯環、磺內酯環、及十氫異喹啉環。作為雜環基中的雜環，較佳為呋喃環、噻吩環、吡啶環、或十氫異喹啉環。

【0236】 上述環狀有機基可以具有取代基。作為上述環狀有機基，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）可以為羰基碳。

【0237】 作為由式（AN2）表示的陰離子，較佳為 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CH}_2 \text{-OCO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CHF-CH}_2 \text{-OCO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-COO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CF}_2 \text{-CH}_2 \text{-CH}_2 \text{-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 、或 $\text{SO}_3^- \text{-CF}_2 \text{-CH} (\text{CF}_3) \text{-OCO-} (\text{L})_{q'} \text{-W}$ 。在此，L、q 及 W 與式（AN2）相同。q' 表示 0~10 的整數。

【0238】 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。

【0239】 [化學式 55]



【0240】 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，可舉出氟原子和羥基。

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。

【0241】 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。

【0242】 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）。

【0243】 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 $\text{N}^-(\text{SO}_2-\text{R}^q)_2$ 表示的陰離子。

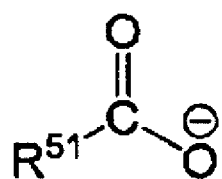
在此， R^q 表示可以具有取代基的烷基，較佳為氟烷基，更佳為全氟烷基。兩個 R^q 可以相互鍵結而形成環。兩個 R^q 相互鍵結而形成的基團，較佳

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。

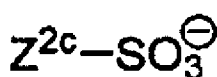
上述伸烷基的碳數較佳為 2~4。

【0244】 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。

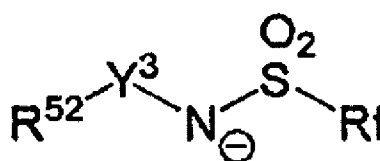
【0245】 [化學式 56]



(d1-1)

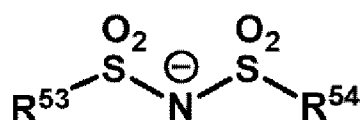


(d1-2)



(d1-3)

【0246】 [化學式 57]



(d1-4)

【0247】 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）。

【0248】 式(d1-2)中， Z^{2c} 表示可以具有取代基的碳數 1~30 之烴基（其中，與 S 相鄰的碳原子未被氟原子所取代）。

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

又，式(d1-2)中的「 $\text{Z}^{2c}-\text{SO}_3^-$ 」，較佳為與由上述式(AN1)~(AN3)表示的陰離子相異。例如， Z^{2c} 較佳為係芳基之外者。又，例如， Z^{2c} 中相對

於 $-\text{SO}_3^-$ ， α 位及 β 位的原子，較佳為具有氟原子作為取代基的碳原子之外的原子。例如， Z^{2c} 中相對於 $-\text{SO}_3^-$ ， α 位的原子及/或 β 位的原子，較佳為環狀基中的環員原子。

【0249】 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、或環狀伸烷基、伸芳基、或羰基， Rf 表示烴基。

【0250】 式 (d1-4) 中， R^{53} 及 R^{54} 分別獨立地表示有機基（較佳為具有氟原子的烴基）。 R^{53} 及 R^{54} 可以相互鍵結而形成環。

【0251】 有機陰離子可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0252】 光酸產生劑 (B)，亦較佳為選自由化合物 (I) ~ (II) 所組成之群組中的至少一種。

【0253】 (化合物 (I))

化合物 (I) 係具有一個以上的下述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Y 的化合物，並且藉由光化射線或放射線之照射來產生含有源自下述結構部位 X 的下述第一酸性部位和源自下述結構部位 Y 的下述第二酸性部位的酸的化合物。

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

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

又，上述化合物 (I) 滿足下述條件 I。

【0254】 條件 I：在上述化合物 (I) 中，將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 及上述結構部位 Y 中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PI，具有源自將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 和源自將上述結構部位 Y

中的上述陽離子部位 M_2^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_2 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 ，並且上述酸解離常數 a_2 大於上述酸解離常數 a_1 。

【0255】 以下，將對條件 I 進行更具體的說明。

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

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

【0256】 又，當化合物 (I)，例如，為產生具有兩個源自上述結構部位 X 的兩個上述第一酸性部位和一個源自上述結構部位 Y 的上述第二酸性部位的酸的化合物時，化合物 PI 相當於「具有兩個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」。

在求出了此種化合物 PI 之酸解離常數的情況下，化合物 PI 成為「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數，相當於上述酸解離常數 a_1 。又，當「具有兩個 A_1^- 和一個 HA_2 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 和 A_2^- 的化合物」時的酸解離常數，相當於酸解離常數 a_2 。亦即，在此種化合物 PI 的情況下，源自將上述結構部位 X 中的陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數存在複數個時，酸解離常數 a_2 的值大於複數個酸解離常數 a_1 中之最大值。此外，當將化合物 PI 成為「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個 HA_2 的化合物」時的酸解離常數設為 aa ，「具有一個 A_1^- 、一個 HA_1 和一個

HA₂的化合物」成為「具有兩個 A₁⁻和一個 HA₂的化合物」時的酸解離常數設為 ab 時，aa 及 ab 的關係滿足 aa<ab。

【0257】 酸解離常數 a1 及酸解離常數 a2 藉由上述的酸解離常數的測定方法而求出。

上述化合物 PI 相當於光化射線或放射線照射到化合物 (I) 時產生的酸。

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

又，在化合物 (I) 中，上述 A₁⁻及上述 A₂⁻、以及上述 M₁⁺和上述 M₂⁺可以分別相同亦可以分別相異，但上述 A₁⁻及上述 A₂⁻較佳為分別相異。

【0258】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a1 (存在複數個酸解離常數 a1 時為最大值) 與酸解離常數 a2 之差 (絕對值)，較佳為 0.1 以上，更佳為 0.5 以上，進一步較佳為 1.0 以上。此外，酸解離常數 a1 (存在複數個酸解離常數 a1 時為最大值) 與酸解離常數 a2 之差 (絕對值) 的上限值並無特別限制，例如，為 16 以下。

【0259】 在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a2 較佳為 20 以下，更佳為 15 以下。此外，作為酸解離常數 a2 的下限值，較佳為-4.0 以上。

【0260】 又，在上述化合物 PI 中，酸解離常數 a1 較佳為 2.0 以下，更佳為 0 以下。此外，作為酸解離常數 a1 的下限值，較佳為-20.0 以上。

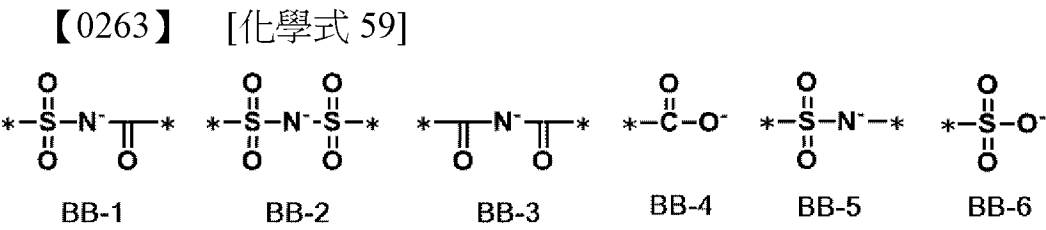
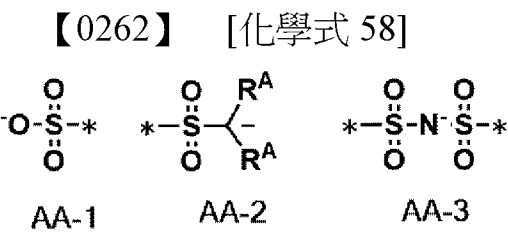
【0261】 陰離子部位 A₁⁻及陰離子部位 A₂⁻係含有帶負電的原子或原子團的結構部位，例如，可舉出選自由如下所示之式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 所組成之群組中的結構部位。

作為陰離子部位 A_1^- ，較佳為能夠形成酸解離常數較小的酸性部位的陰離子部位，其中，更佳為式（AA-1）～（AA-3）中之任一者，進一步較佳為式（AA-1）及（AA-3）中之任一者。

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

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

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

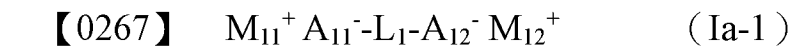


【0264】 又，陽離子部位 M_1^+ 及陽離子部位 M_2^+ 係含有帶正電的原子或原子團的結構部位，例如，可舉出電荷為一價的有機陽離子。此外，作為有機陽離子，例如，可舉出由上述的 M^+ 表示的有機陽離子。

【0265】 作為化合物（I）的具體結構並無特別限制，例如，可舉出由後述的式（Ia-1）～式（Ia-5）表示的化合物。

【0266】 -由式（Ia-1）表示的化合物-

以下，首先對由式（Ia-1）表示的化合物進行描述。



【0268】 由式 (Ia-1) 表示的化合物，藉由光化射線或放射線之照射，產生由 $\text{HA}_{11}\text{-L}_1\text{-A}_{12}\text{H}$ 表示的酸。

【0269】 式 (Ia-1) 中， M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。

A_{11}^- 及 A_{12}^- 分別獨立地表示一價的陰離子官能基。

L_1 表示二價的連結基。

M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 可以分別相同亦可以分別相異。

A_{11}^- 及 A_{12}^- 可以分別相同亦可以分別相異，但較佳為彼此相異。

然而，在上述式 (Ia-1) 中，在將由 M_{11}^+ 及 M_{12}^+ 表示的陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa ($\text{HA}_{11}\text{-L}_1\text{-A}_{12}\text{H}$) 中，源自由 A_{12}H 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自由 HA_{11} 表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 。此外，酸解離常數 a_1 和酸解離常數 a_2 的較佳值如上所述。又，化合物 PIa 與藉由光化射線或放射線之照射由式 (Ia-1) 表示的化合物所產生的酸係相同酸。

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

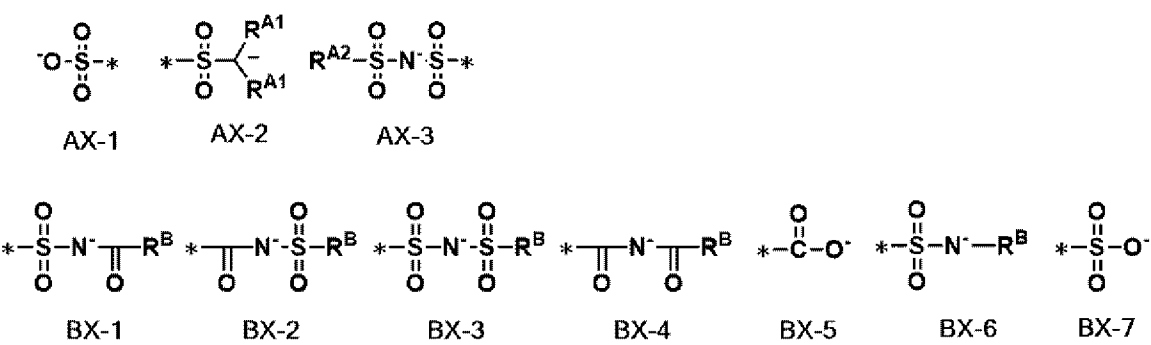
【0270】 式 (Ia-1) 中，由 M_1^+ 及 M_2^+ 表示的有機陽離子如上所述。

【0271】 所謂由 A_{11}^- 表示的一價的陰離子官能基，係意指含有上述陰離子部位 A_1^- 的一價的基團。又，所謂由 A_{12}^- 表示的一價的陰離子官能基，係意指含有上述陰離子部位 A_2^- 的一價的基團。

作為由 A_{11}^- 及 A_{12}^- 表示的一價的陰離子官能基，較佳為包含上述式 (AA-1) ~ (AA-3) 及式 (BB-1) ~ (BB-6) 中之任一者的陰離子部位的一價的陰離子官能基，更佳為選自由式 (AX-1) ~ (AX-3) 及式 (BX-1) ~ (BX-7) 所組成之群組中的一價的陰離子官能基。作為由 A_{11}^- 表示的一價的陰離子官能基，較佳為由式 (AX-1) ~ (AX-3) 中之任一者表示的一價的陰離子官能基。又，作為由 A_{12}^- 表示的一價的陰離子官能基，其中，較

佳為由式（BX-1）～（BX-7）中之任一者表示的一價的陰離子官能基，更佳為由（BX-1）～（BX-6）中之任一者表示的一價的陰離子官能基。

【0272】 [化學式 60]



【0273】 式（AX-1）～（AX-3）中，R^{A1} 及 R^{A2} 分別獨立地表示一價的有機基。*表示鍵結位置。

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

【0274】 作為由 R^{A2} 表示的一價的有機基，較佳為直鏈狀、支鏈狀、或環狀的烷基，或芳基。

上述烷基的碳數，較佳為 1～15，更佳為 1～10，進一步較佳為 1～6。

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

【0275】 作為上述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

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

【0276】 式（BX-1）～（BX-4）及式（BX-6）中，R^B 表示一價的有機基。*表示鍵結位置。

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

上述烷基的碳數，較佳為 1~15，更佳為 1~10，進一步較佳為 1~6。作為取代基並無特別限制，作為取代基較佳為氟原子或氰基，更佳為氟原子。當上述烷基具有氟原子作為取代基時，亦可以為全氟烷基。

此外，當烷基中成為鍵結位置的碳原子（例如，在式(BX-1)及(BX-4)的情況下，相當於與烷基中的式中明示的-CO-直接鍵結的碳原子，在式(BX-2)及(BX-3)的情況下，相當於與烷基中的式中明示的-SO₂-直接鍵結的碳原子，在式(BX-6)的情況下，相當於與烷基中的式中明示的 N 直接鍵結的碳原子）具有取代基時，亦較佳為氟原子或氰基之外的取代基。

又，上述烷基的碳原子可以被羰基碳取代。

【0277】 作為上述芳基，較佳為苯基或萘基，更佳為苯基。

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

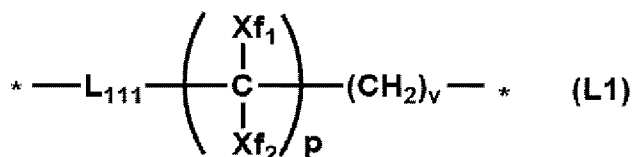
【0278】 式(Ia-1)中，作為由 L_1 表示的二價的連結基並無特別限制，可舉出-CO-、-NR-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-，伸烷基（較佳為碳數 1~6。可以為直鏈狀或支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價的脂肪族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環）、二價的芳香族雜環基（較佳為在環結構內具有

至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環）、二價的芳香族烴環基（較佳為 6~10 員環，更佳為 6 員環）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。上述 R 可舉出氫原子或一價的有機基。作為一價的有機基並無特別限制，例如，較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

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

【0279】 其中，由 L_1 表示的二價的連結基較佳為由式 (L1) 表示的二價的連結基。

【0280】 [化學式 61]



【0281】 式 (L1) 中， L_{111} 表示單鍵或二價的連結基。

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

p 表示 0~3 的整數，較佳為表示 1~3 的整數。

v 表示 0 或 1 的整數。

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

Xf₂ 分別獨立地表示氫原子、可以具有氟原子作為取代基的烷基、或氟原子。該烷基的碳數，較佳為 1~10，更佳為 1~4。作為 Xf₂，其中，較佳為表示氟原子或被至少一個氟原子取代的烷基，更佳為氟原子或全氟烷基。

其中，作為 Xf₁ 及 Xf₂，較佳為分別獨立地為氟原子或碳數 1~4 之全氟烷基，更佳為氟原子或 CF₃。特別地，更佳為 Xf₁ 及 Xf₂ 均為氟原子。

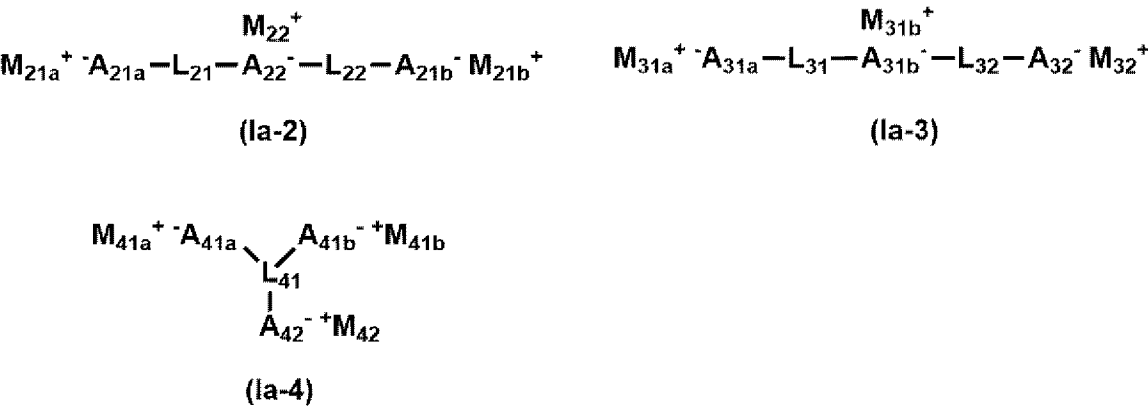
*表示鍵結位置。

當式 (Ia-1) 中的 L₁ 表示由式 (L1) 表示的二價的連結基時，式 (L1) 中的 L₁₁₁ 側的鍵結鍵 (*)，較佳為與式 (Ia-1) 中的 A₁₂⁻ 鍵結。

【0282】 -由式 (Ia-2) ~ (Ia-4) 表示的化合物-

接著，將對由式 (Ia-2) ~ (Ia-4) 表示的化合物進行說明。

【0283】 [化學式 62]

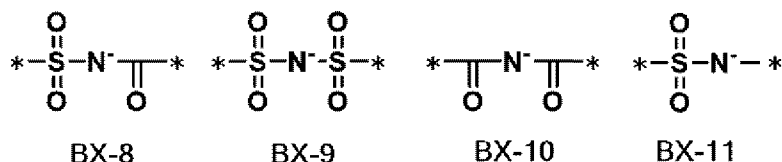


【0284】 式 (Ia-2) 中，A_{21a}⁻ 及 A_{21b}⁻ 分別獨立地表示一價的陰離子官能基。在此，由 A_{21a}⁻ 及 A_{21b}⁻ 表示的一價的陰離子官能基係意指包含上述的陰離子部位 A₁⁻ 的一價的基團。作為由 A_{21a}⁻ 及 A_{21b}⁻ 表示的一價的陰離子官能基並無特別限制，例如，可舉出選自由上述的式 (AX-1) ~ (AX-3) 所組成的群組中的一價的陰離子基。

A₂₂⁻ 表示二價的陰離子官能基。在此，由 A₂₂⁻ 表示的二價的陰離子官能基係意指包含上述的陰離子部位 A₂⁻ 的二價的基團。作為由 A₂₂⁻ 表示的二價

的陰離子官能基，例如，可舉出如下所示之由式（BX-8）～（BX-11）表示的二價的陰離子官能基。

【0285】 [化學式 63]



【0286】 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。作為由 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 表示的有機陽離子，與上述的 M_1^+ 同義，較佳態樣亦相同。

L_{21} 及 L_{22} 分別獨立地表示二價的有機基。

【0287】 又，上述式（Ia-2）中，在將由 M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-2 中，源自由 $A_{22}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自由 $A_{21a}H$ 的酸解離常數 a_{1-1} 及源自由 $A_{21b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-2} 。此外，酸解離常數 a_{1-1} 及酸解離常數 a_{1-2} ，相當於上述的酸解離常數 a_1 。

此外， A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 可以彼此相同或相異。又， M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 及 M_{22}^+ 可以彼此相同或相異

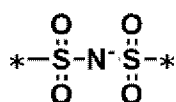
又， M_{21a}^+ 、 M_{21b}^+ 、 M_{22}^+ 、 A_{21a}^- 、 A_{21b}^- 、 L_{21} 及 L_{22} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0288】 式（Ia-3）中， A_{31a}^- 及 A_{32}^- 分別獨立地表示一價的陰離子官能基。此外，由 A_{31a}^- 表示的一價的陰離子官能基的定義與上述的式（Ia-2）中的 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 同義，較佳態樣亦相同。

由 A_{32}^- 表示的一價的陰離子官能基係意指含有上述的陰離子部位 A_2^- 的一價的基團。作為由 A_{32}^- 表示的一價的陰離子官能基並無特別限制，例如，可舉出選自由上述的式（BX-1）～（BX-7）所組成之群組中的一價的陰離子官能基。

A_{31b}^- 表示二價的陰離子官能基。在此，由 A_{31b}^- 表示的二價的陰離子官能基係意指包含上述的陰離子部位 A_1^- 的二價的基團。作為由 A_{31b}^- 表示的二價的陰離子官能基，例如，可舉出如下所示之由式（AX-4）表示的二價的陰離子官能基。

【0289】 [化學式 64]



AX-4

【0290】 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 分別獨立地表示一價的有機陽離子。作為由 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 表示的有機陽離子與上述的 M_1^+ 同義，較佳態樣亦相同。

L_{31} 及 L_{32} 分別獨立地表示二價的有機基。

【0291】 又，上述式（Ia-3）中，在將由 M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的 PIa-3 中，源自由 $A_{32}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自由 $A_{31a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-3} 及源自由 $A_{31b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-4} 。此外，酸解離常數 a_{1-3} 及酸解離常數 a_{1-4} ，相當於酸解離常數 a_1 。

此外， A_{31a}^- 及 A_{32}^- 可以彼此相同或相異。又， M_{31a}^+ 、 M_{31b}^+ 及 M_{32}^+ 可以彼此相同或相異。

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

【0292】 式（Ia-4）中， A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 及 A_{42}^- 分別獨立地表示一價的陰離子官能基。此外，由 A_{41a}^- 及 A_{41b}^- 表示的一價的陰離子官能基的定義與上述式的（Ia-2）中的 A_{21a}^- 及 A_{21b}^- 同義。又，由 A_{42}^- 表示的一價的陰離子官能基的定義與上述式的（Ia-3）中的 A_{32}^- 同義，較佳態樣亦相同。

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

L_{41} 表示三價的有機基。

【0293】 又，上述式 (Ia-4) 中，在將由 M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-4 中，源自由 $A_{42}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_2 大於源自由 $A_{41a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-5} 及源自由 $A_{41b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a_{1-6} 。此外，酸解離常數 a_{1-5} 及酸解離常數 a_{1-6} ，相當於上述的酸解離常數 a_1 。

此外， A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 及 A_{42}^- 可以彼此相同或相異。又， M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 及 M_{42}^+ 可以彼此相同或相異。

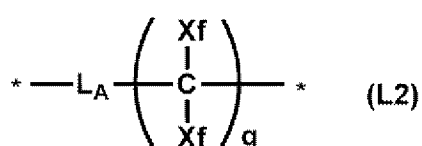
又， M_{41a}^+ 、 M_{41b}^+ 、 M_{42}^+ 、 A_{41a}^- 、 A_{41b}^- 、 A_{42}^- 及 L_{41} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0294】 作為式 (Ia-2) 中的 L_{21} 及 L_{22} 、以及式 (Ia-3) 中的 L_{31} 及 L_{32} 所表示的二價的有機基並無特別限制，例如，可舉出 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、伸烷基（較佳為碳數 1~6。亦可以為直鏈狀或支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、伸烯基（較佳為碳數 2~6）、二價的脂肪族雜環基（較佳為在環結構內具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環。））、二價的芳香族雜環基團（較佳為在環結構中具有至少一個 N 原子、O 原子、S 原子或 Se 原子的 5~10 員環，更佳為 5~7 員環，進一步較佳為 5~6 員環。））、二價的芳香族烴環基（較佳為 6~10 員環，更佳為 6 員環。））、及將此等複數個組合而成的二價的有機基。上述 R 可舉出氫原子或一價的有機基。作為一價的有機基並無特別限制，例如，較佳為烷基（較佳為碳數 1~6）。

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

【0295】 作為由式（Ia-2）中的 L_{21} 及 L_{22} 、以及式（Ia-3）中的 L_{31} 及 L_{32} 表示的二價的有機基，例如，可舉出由下述式（L2）表示的二價的有機基。

【0296】 [化學式 65]



【0297】 式（L2）中， q 表示 1~3 的整數。*表示鍵結位置。

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

X_f 較佳為氟原子或碳數 1~4 之全氟烷基，更佳為氟原子或 CF_3 。特別地，更佳為雙方的 X_f 均為氟原子。

【0298】 L_A 表示單鍵或二價的連結基。

作為由 L_A 表示的二價的連結基並無特別限制，例如，可舉出 -CO-、-O-、-SO-、-SO₂-、伸烷基（較佳為碳數 1~6。可以為直鏈狀或支鏈狀）、伸環烷基（較佳為碳數 3~15）、二價的芳香族烴環基（較佳為 6~10 員環，更佳為 6 員環）、及將此等複數個組合而成的二價的連結基。

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

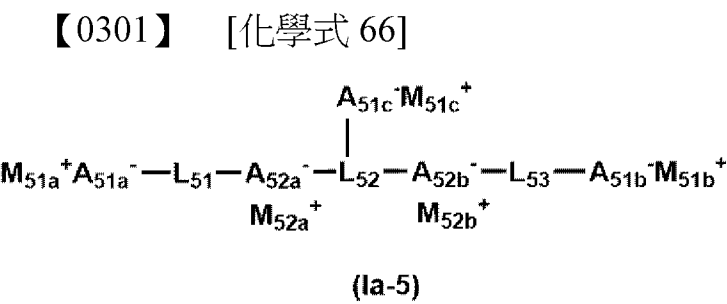
【0299】 作為由式（L2）表示的二價的有機基，例如，可舉出 *-CF₂-*、*-CF₂-CF₂-*、*-CF₂-CF₂-CF₂-*、*-Ph-O-SO₂-CF₂-*、*-Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-*、

-Ph-O-SO₂-CF₂-CF₂-CF₂-、及*-Ph-OCO-CF₂-*。此外，所謂 Ph 係指可以具有取代基的伸苯基，較佳為 1,4-伸苯基。作為取代基並無特別限制，但較佳為烷基（例如，較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～6）、烷氧基（例如，較佳為碳數 1～10，更佳為碳數 1～6）、或烷氧基羰基（例如，較佳為碳數 2～10，更佳為碳數 2～6）。

當式（Ia-2）中的 L₂₁ 及 L₂₂ 表示由式（L2）表示的二價的有機基時，式（L2）中的 L_A 側的鍵結鍵（*）較佳為與式（Ia-2）中的 A_{21a}⁻及 A_{21b}⁻鍵結。

又，當式（Ia-3）中的 L₃₁ 及 L₃₂ 表示由式（L2）表示的二價的有機基時，式（L2）中的 L_A 側的鍵結鍵（*）較佳為與式（Ia-3）中的 A_{31a}⁻及 A₃₂⁻鍵結。

【0300】 -由式（Ia-5）表示的化合物-
接著，將對式（Ia-5）進行說明。



【0302】 式（Ia-5）中，A_{51a}⁻、A_{51b}⁻及 A_{51c}⁻分別獨立地表示一價的陰離子官能基。在此，由 A_{51a}⁻、A_{51b}⁻及 A_{51c}⁻表示的一價的陰離子官能基係意指包含上述的陰離子部位 A₁⁻的一價的基團。作為由 A_{51a}⁻、A_{51b}⁻及 A_{51c}⁻表示的一價的陰離子官能基並無特別限制，但例如，可舉出選自由上述式（AX-1）～（AX-3）所組成之群組中的一價的陰離子官能基。

A_{52a}⁻及 A_{52b}⁻表示二價的陰離子官能基。在此，由 A_{52a}⁻及 A_{52b}⁻表示的二價的陰離子官能基係意指含有上述的陰離子部位 A₂⁻的二價的基團。作為由

A_{22}^- 表示的二價的陰離子官能基，例如，可舉出選自由上述的式（BX-8）～（BX-11）所組成之群組中的二價的陰離子官能基。

【0303】 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 分別獨立地表示有機陽離子。作為由 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 表示的有機陽離子與上述的 M_1^+ 同義，較佳態樣亦相同。

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

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

【0304】 又，上述式（Ia-5）中，在將由 M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIa-5 中，源自由 $A_{52a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a2-1 及源自由 $A_{52b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a2-2 大於源自由 $A_{51a}H$ 的酸解離常數 a1-1、源自由 $A_{51b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-2 及源自由 $A_{51c}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-3。此外，酸解離常數 a1-1～a1-3 相當於上述的酸解離常數 a1，酸解離常數 a2-1 及 a2-2 相當於上述的酸解離常數 a2。

此外， A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 及 A_{51c}^- 可以彼此相同或相異。又， A_{52a}^- 及 A_{52b}^- 可以彼此相同或相異。又， M_{51a}^+ 、 M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 及 M_{52b}^+ 可以彼此相同或相異。

又， M_{51b}^+ 、 M_{51c}^+ 、 M_{52a}^+ 、 M_{52b}^+ 、 A_{51a}^- 、 A_{51b}^- 、 A_{51c}^- 、 L_{51} 、 L_{52} 及 L_{53} 中的至少一者可以具有酸分解性基作為取代基。

【0305】 （化合物（II））

化合物(II)係具有兩個以上的上述結構部位 X 及一個以上的下述結構部位 Z 的化合物，且係藉由光化射線或放射線之照射而產生包含兩個以上的源自上述結構部位 X 的第 1 酸性部位和上述結構部位 Z 的酸的化合物。

結構部位 Z：能夠中和酸的非離子部位。

【0306】 化合物(II)中，結構部位 X 的定義和 A_1^- 及 M_1^+ 的定義與上述的化合物(I)中的結構部位 X 的定義和 A_1^- 及 M_1^+ 的定義相同，並且較佳態樣亦相同。

【0307】 上述化合物(II)中，在將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的化合物 PII 中，源自將上述結構部位 X 中的上述陽離子部位 M_1^+ 取代為 H^+ 而成的 HA_1 所表示的酸性部位的酸解離常數 a_1 的較佳範圍與上述化合物 PI 中的酸解離常數 a_1 相同。

此外，例如，當化合物(II)為產生具有兩個源自上述結構部位 X 的上述兩個第一酸性部位和上述結構部位 Z 的酸的化合物時，化合物 PII 相當於「具有兩個 HA_1 的化合物」。在求出了該化合物 PII 的酸解離常數的情況下，化合物 PII 成為「具有一個 A_1^- 和一個 HA_1 的化合物」時的酸解離常數及「具有一個 A_1^- 和一個 HA_1 的化合物」成為「具有兩個 A_1^- 的化合物」時的酸解離常數，相當於酸解離常數 a_1 。

【0308】 酸解離常數 a_1 藉由上述的酸解離常數的測定方法而求出。

上述化合物 PII 相當於對化合物(II)照射光化射線或放射線時產生的酸。

此外，上述兩個以上的結構部位 X 可以分別相同亦可以分別相異。又，兩個以上的上述 A_1^- 及兩個以上的上述 M_1^+ 可以分別相同亦可以分別相異。

【0309】 作為能夠中和結構部位 Z 中的酸的非離子部位並無特別限制，例如，較佳為含有能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基的部位。

作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基，例如，可舉出環狀聚醚等具有大環結構的官能基或具有具有未對 π 共軛作出貢獻的非共用電子對的氮原子的官能基。所謂具有未對 π 共軛作出貢獻的非共用電子對的氮原子，例如，係具有下述式所示的部分結構之氮原子。

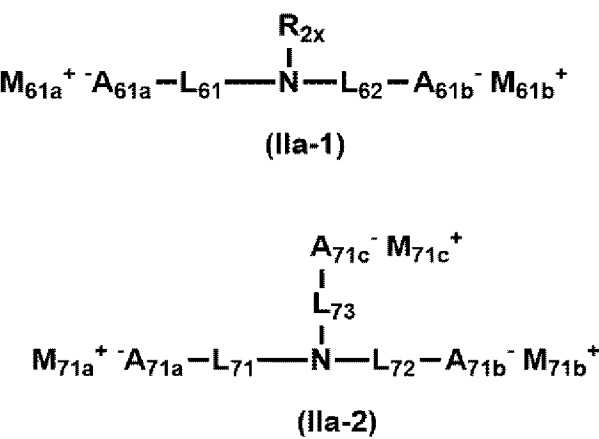
【0310】 [化學式 67]



【0311】 作為能夠與質子靜電相互作用的基團或具有電子的官能基的部分結構，例如，可舉出冠醚結構、氮雜冠醚結構、1～3 級胺結構、吡啶結構、咪唑結構及吡嗪結構，其中，較佳為 1～3 級胺結構。

【0312】 作為化合物(II)並無特別限制，例如，可舉出由下述式(IIa-1)及下述式(IIa-2)表示的化合物。

【0313】 [化學式 68]



【0314】 上述式(IIa-1)中， A_{61a}^- 及 A_{61b}^- 分別與上述的式(Ia-1)中的 A_{11}^- 同義，較佳態樣亦相同。又， M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 分別與上述的式(Ia-1)中的 M_{11}^+ 同義，較佳態樣亦相同。

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

【0315】 式(IIa-1)中， R_{2X} 表示一價的有機基。作為由 R_{2X} 表示的一價的有機基並無特別限制，例如，可舉出 $-CH_2-$ 可以被選自由 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 及 $-SO_2-$ 所組成之群組中的一種或兩種以上的組合取代的烷基（較佳為碳數1~10。可以為直鏈狀或支鏈狀）、環烷基（較佳為碳數3~15）、或烯基（較佳為碳數2~6）。

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

【0316】 又，上述式(IIa-1)中，在將由 M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物PIIa-1中，源自由 $A_{61a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數a1-7及源自由 $A_{61b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數a1-8，相當於上述的酸解離常數a1。

此外，上述化合物(IIa-1)中，將上述結構部位X中的上述陽離子部位 M_{61a}^+ 及 M_{61b}^+ 取代為 H^+ 而成的化合物PIIa-1，相當於 $HA_{61a}-L_{61}-N(R_{2X})-L_{62}-A_{61b}H$ 。又，化合物PIIa-1與藉由光化射線或放射線照射的由式(IIa-1)表示的化合物所產生的酸係相同酸。

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

【0317】 上述式 (IIa-2) 中， A_{71a}^- 、 A_{71b}^- 、 A_{71c}^- 分別與上述的式 (Ia-1) 中的 A_{11}^- 同義，較佳態樣亦相同。又， M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 及 M_{71c}^+ 分別與上述的式 (Ia-1) 中的 M_{11}^+ 同義，較佳態樣亦相同。

上述式 (IIa-2) 中， L_{71} 、 L_{72} 及 L_{73} 分別與上述的式 (Ia-1) 中的 L_1 同義，較佳態樣亦相同。

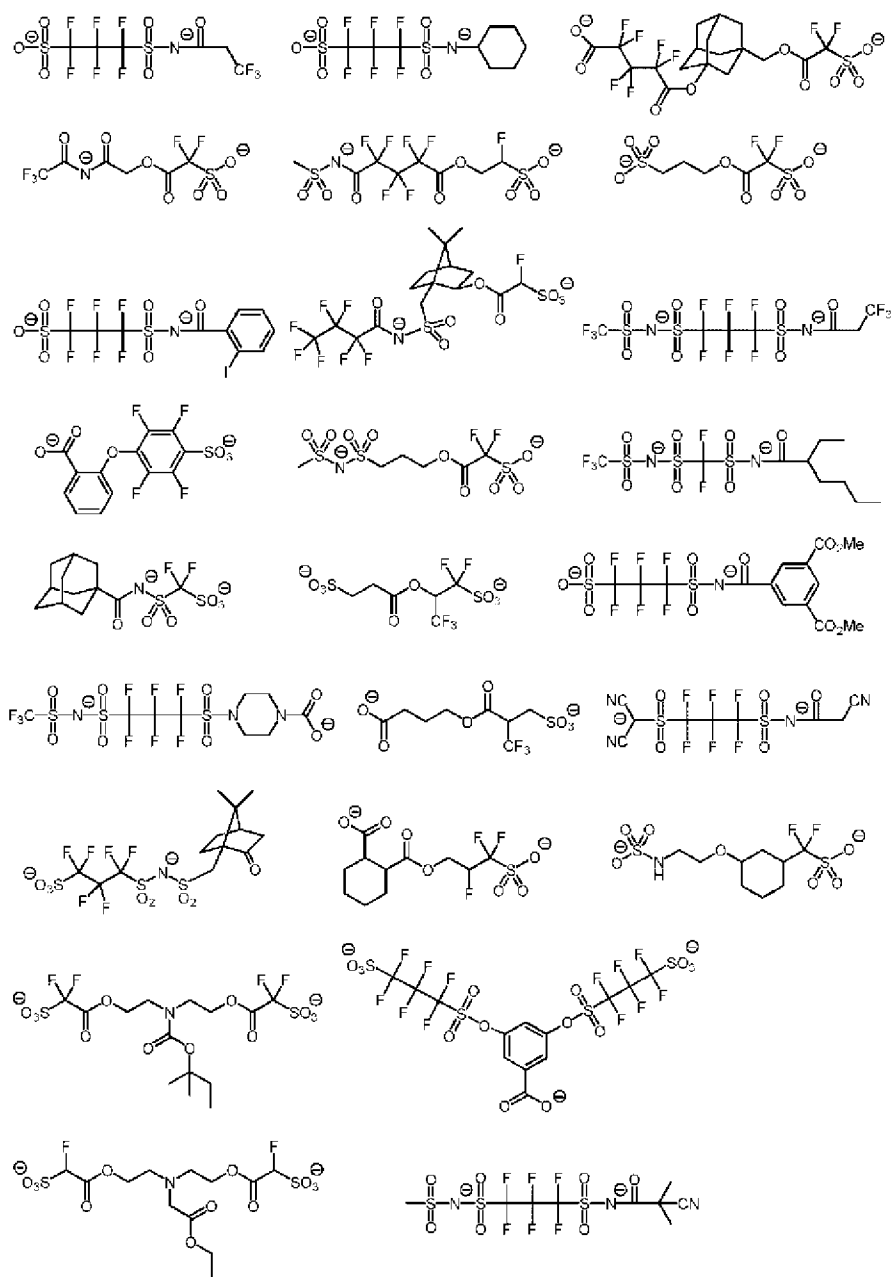
【0318】 又，上述式 (IIa-2) 中，在將由 M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 及 M_{71c}^+ 表示的有機陽離子取代為 H^+ 而成的化合物 PIIa-2 中，源自由 $A_{71a}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-9、源自由 $A_{71b}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-10 及源自由 $A_{71c}H$ 表示的酸性部位的酸解離常數 a1-11，相當於上述的酸解離常數 a1。

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

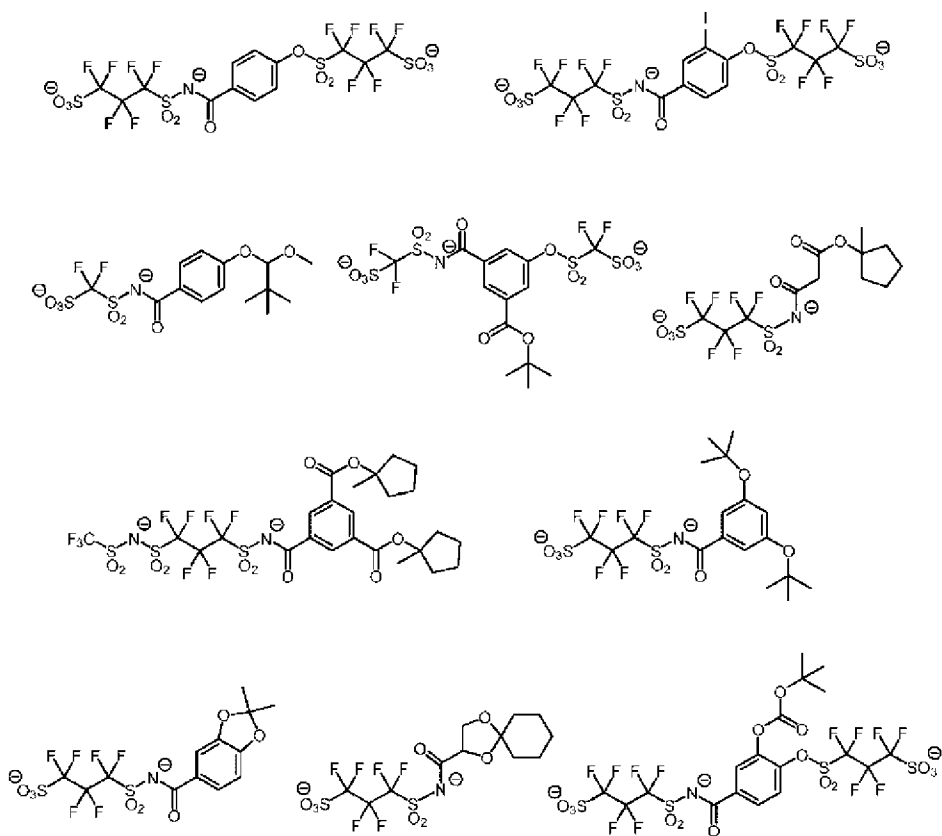
又， M_{71a}^+ 、 M_{71b}^+ 、 M_{71c}^+ 、 A_{71a}^- 、 A_{71b}^- 、 A_{71c}^- 、 L_{71} 、 L_{72} 及 L_{73} 中的至少一個可以具有酸分解性基作為取代基。

【0319】 例示化合物 (I) ~ (II) 可具有的陽離子之外的部位。

【0320】 [化學式 69]

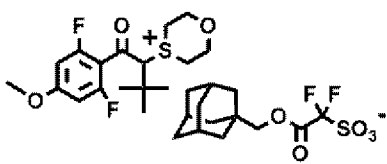


【0321】 [化學式 70]

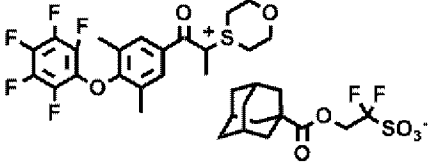


【0322】 以下示出光酸產生劑（B）之具體例，但不限定於此。

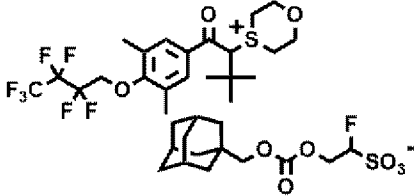
【0323】 [化學式 71]



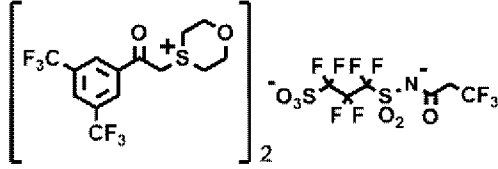
X-1



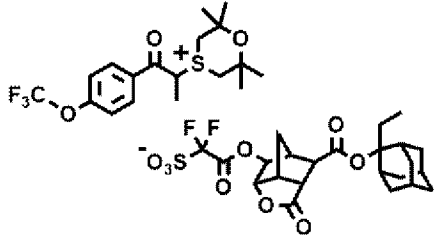
X-2



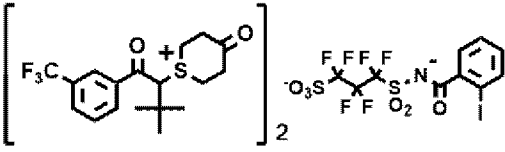
X-3



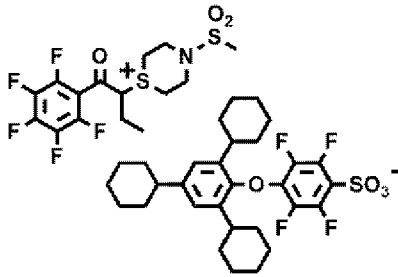
X-4



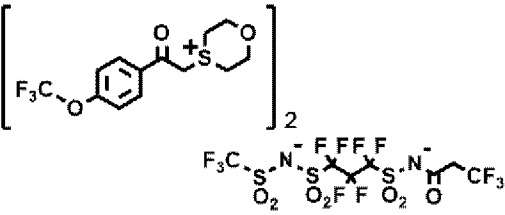
X-5



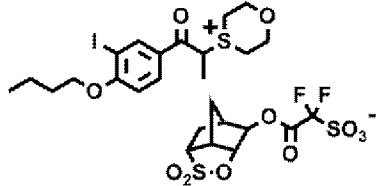
X-6



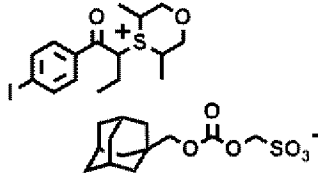
X-7



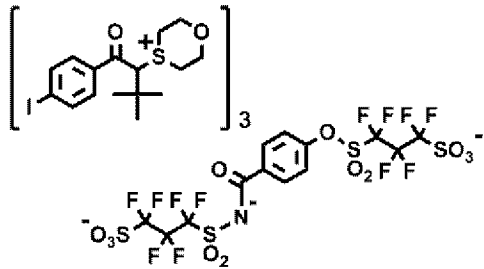
X-8



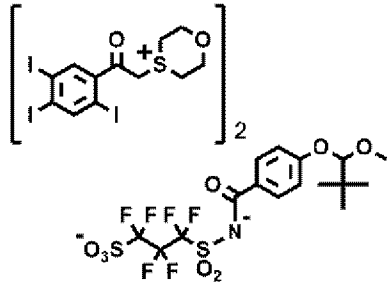
X-9



X-10

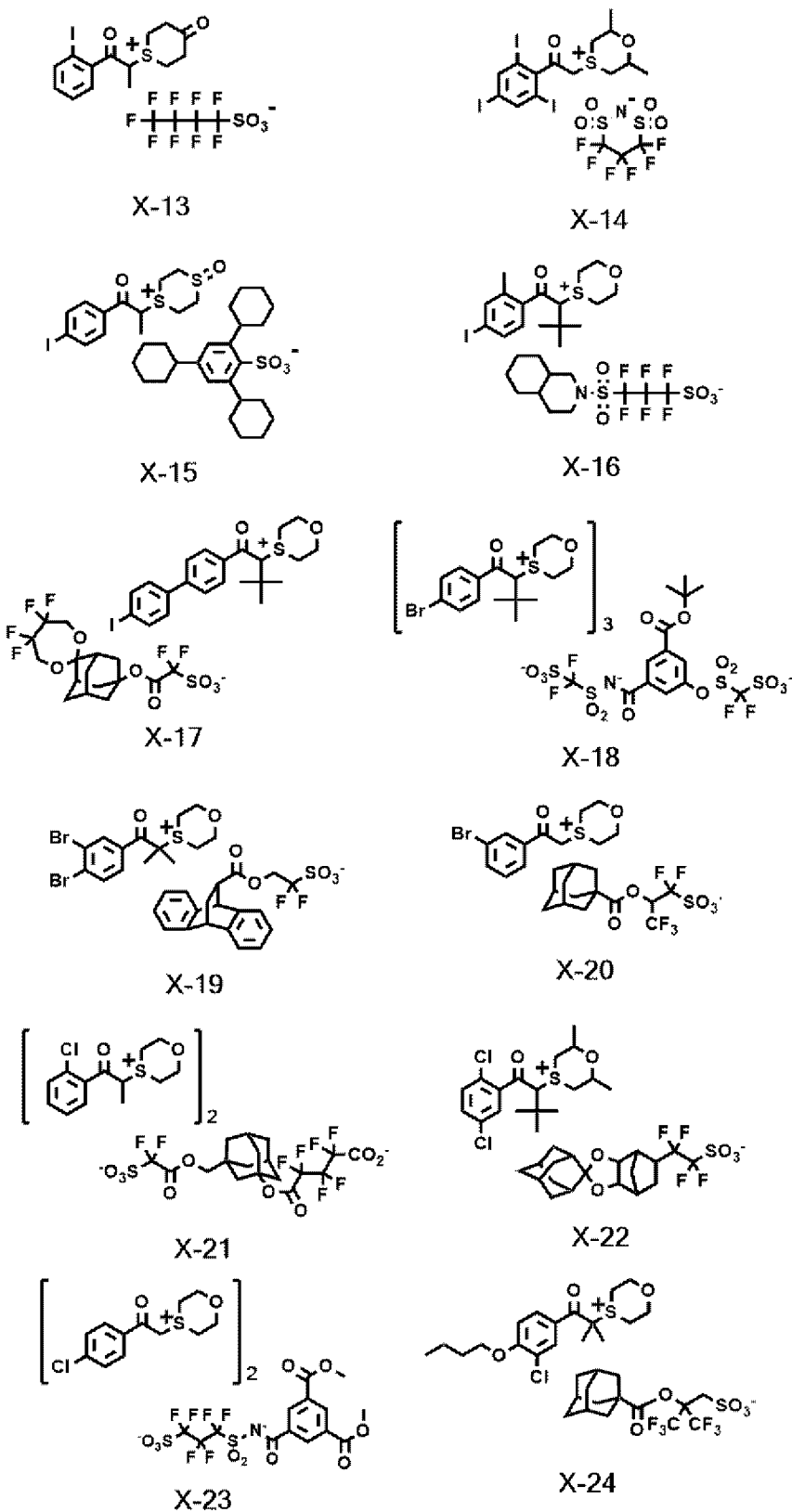


X-11



X-12

【0324】 [化學式 72]



【0325】 本發明之組成物可以含有或不含有光酸產生劑（B），當本發明之組成物含有光酸產生劑（B）時，相對於本發明之組成物的總固體成分，光酸產生劑（B）的含量較佳為 0.5 質量％以上，更佳為 1.0 質量％以上。

又，當本發明之組成物含有光酸產生劑（B）時，相對於本發明之組成物的總固體成分，光酸產生劑（B）的含量較佳為 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。

【0326】 <酸擴散控制劑>

本發明之組成物可以含有酸擴散控制劑。

酸擴散控制劑係作為猝滅劑發揮作用者，該猝滅劑捕獲在曝光時由光酸產生劑等產生的酸，並抑制因多餘的產生酸而導致的未曝光部中之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）、具有氮原子且具有藉由酸的作用而脫離的基團的低分子化合物（CB）、及藉由光化射線或放射線之照射而酸擴散控制能力降低或消失的化合物（CC）。

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

又，例如，作為鹼性化合物（CA）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0132]～[0136]中所記載者，作為藉由光化射線或放射線之照射而鹼性降低或消失的鹼性化合物（CE）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號之段落[0137]～[0155]中所記載者，作為具有氮原子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，作為在陽離子部具有氮原子的鎔鹽化合物（CE）之具體例，可舉出國際公開第 2020/066824 號公報之段落[0164]中所記載者。

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

【0327】 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。

【0328】 本發明之組成物含有酸擴散控制劑時，酸擴散控制劑的含量（如果存在多種，則多種之總和）相對於本發明之組成物的總固體成分，較佳為 0.1～30.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%，進一步較佳為 1.0～15.0 質量%。

在本發明之組成物中，酸擴散控制劑可以單獨使用一種，亦可以併用兩種以上。

【0329】 <疏水性樹脂>

本發明之組成物，還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使用本發明之組成物形成的光阻膜的表面上，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，以及抑制脫氣。

【0330】 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。又，上述疏水性樹脂較佳為具有碳數 5 以上之烴基。此等基團可以存在於樹脂之主鏈中，亦可以於側鏈進行取代。

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

【0331】 當本發明之組成物含有疏水性樹脂時，相對於本發明之組成物的總固體成分，疏水性樹脂的含量較佳為 0.01～20.0 質量%，更佳為 0.1～15.0 質量%。

【0332】 <界面活性劑>

本發明之組成物可以含有界面活性劑。若含有界面活性劑，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 2018/19395 號之段落[0218]及[0219]中之界面活性劑。

【0333】 此等界面活性劑可以單獨使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0334】 本發明之組成物含有界面活性劑時，相對於本發明之組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.0001～2.0 質量%，更佳為 0.0005～1.0 質量%，進一步較佳為 0.01～1.0 質量%，特佳為 0.1～1.0 質量%。

【0335】 <溶劑>

本發明之組成物較佳為含有溶劑。

溶劑較佳為含有 (M1) 及 (M2) 中的至少一方，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、鏈酮、環酮、內酯及碳酸仲烷基酯所組成之群組中的至少一者。此外，上述溶劑亦可以進一步含有成分 (M1) 及 (M2) 之外之成分。

【0336】 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。

【0337】 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%。

【0338】 本發明之組成物中的溶劑之含量，較佳為設定成使本發明之組成物的固體成分濃度成為 0.5～30 質量%，更佳為成為 1～20 質量%。由此，可進一步提高本發明之組成物的塗佈性。

【0339】 <其他添加劑>

本發明之組成物可以進一步含有溶解阻止化合物、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）。

【0340】 本發明之組成物可以進一步含有溶解阻止化合物。在此，所謂「溶解阻止化合物」，係指藉由酸的作用發生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。

【0341】 本發明之組成物適合用作 EUV 光用感光性組成物。

EUV 光的波長為 13.5nm，與 ArF（波長 193nm）光等相比，其波長更短，因此以相同靈敏度曝光時的人射光子數較少。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，但需要與高靈敏度化之要求做權衡。

【0342】 由下式（1）求出的 A 值高時，由本發明之組成物形成的光阻膜的 EUV 光及電子束的吸收效率變高，可有效降低光子散粒雜訊。A 值表示光阻膜的質量比率的 EUV 光及電子束的吸收效率。

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

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

【0343】 此外，式（1）中，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[C]表示源自總固體成分的碳原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[N]表示源自總固體成分的氮原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[O]表示源自總固體成分的氧原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[F]表示源自總固體成分的氟原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[S]表示源自總固體成分的硫原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率，[I]表示源自總固體成分的碘原子相對於感光化射線性或感放射線性樹脂組成物中的總固體成分之全部原子的莫耳比率。

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

例如，[H]表示源自總固體成分的氫原子相對於總固體成分之全部原子的莫耳比率，若基於上述例進行說明，則[H]表示源自上述酸分解性樹脂的

氫原子、源自上述光酸產生劑的氫原子、及源自上述酸擴散控制劑的氫原子相對於源自上述酸分解性樹脂的全部原子、源自上述光酸產生劑的全部原子、及源自上述酸擴散控制劑的全部原子之總和的莫耳比率。

【0344】 A 值的計算，在本發明之組成物中的總固體成分的構成成分之結構及含量已知的情況下，可以藉由計算所含有的原子數比而算出。又，即使在構成成分未知的情況下，對於使組成物的溶劑成分蒸發而得到的膜，亦能夠藉由元素分析等分析方法計算出構成原子數比。

【0345】 <光阻膜、圖案形成方法>

本發明還涉及使用本發明之組成物形成的光阻膜。

又，本發明還涉及利用使用本發明之組成物形成的光阻膜的圖案形成方法。

本發明之圖案形成方法的製程並無特別限制，較佳為具有以下製程。

製程 1：使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜的製程。

製程 2：對光阻膜進行曝光的製程。

製程 3：使用顯影液對曝光後的光阻膜進行顯影的製程。

以下，對上述各個製程之步驟進行詳細描述。

【0346】 （製程 1：光阻膜形成製程）

製程 1 係使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜的製程。

本發明之組成物如上所述。

【0347】 作為使用本發明之組成物在基板上形成光阻膜之方法，例如，可舉出將本發明之組成物塗佈到基板上之方法。

此外，較佳為在塗佈之前視需要用過濾器過濾本發明之組成物。過濾器之孔徑較佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.03\mu\text{m}$ 以下。又，過濾器較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、或尼龍製。

【0348】 本發明之組成物可以藉由旋塗機或塗佈機等適當的塗佈方法塗佈到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塗機的旋轉塗佈。使用旋塗機進行旋轉塗佈時的旋轉速度較佳為 1000～3000rpm。

塗佈本發明之組成物之後，可以將基板乾燥，並形成光阻膜。此外，視需要，可以在光阻膜的下層形成各種底塗層膜（無機膜、有機膜、抗反射膜）。

【0349】 作為乾燥方法，例如，可舉出藉由加熱進行乾燥之方法。加熱可以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 80～150℃，更佳為 80～140℃，進一步較佳為 80～130℃。加熱時間較佳為 30～1000 秒，更佳為 60～800 秒，進一步較佳為 60～600 秒。

【0350】 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 EUV 曝光的情況下，光阻膜之膜厚更佳為 10～65nm，進一步較佳為 15～50nm。又，在 ArF 液浸曝光的情況下，光阻膜之膜厚更佳為 10～120nm，進一步較佳為 15～90nm。

【0351】 此外，可以使用上塗層組成物在光阻膜的上層形成上塗層。

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

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上塗層。上塗層所能包含的鹼性化合物的具體例，可舉出可以包含於光阻組成物中的鹼性化合物。

又，上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。

【0352】 （製程 2：曝光製程）

製程 2 係對光阻膜進行曝光的製程。

作為曝光之方法，可舉出經由規定的遮罩對所形成的光阻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（13nm）、X-射線、及電子束。

【0353】 較佳為在曝光後，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，從而使感光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。

【0354】 （製程 3：顯影製程）

製程 3 係使用顯影液，將曝光後的光阻膜顯影、形成圖案的製程。

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

【0355】 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於基板表面並靜止一定時間來進行顯影之方法（浸置法）、對基板表面噴霧顯影液之方法（噴霧法）、及在以一定速度旋轉的基板上一邊以一定速度掃描顯影液噴出噴嘴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，可以在用另一溶劑置換的同時實施停止顯影的製程。

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℃。

【0356】 鹼性顯影液，較佳為使用含有鹼之鹼性水溶液。鹼性水溶液的種類並無特別限制，例如，可舉出包含以氫氧化四甲基銨為代表的四級銨鹽、無機鹼、一級胺、二級胺、三級胺、醇胺、或環狀胺等的鹼性水溶液。其中，鹼性顯影液較佳為以氫氧化四甲基銨（TMAH）為代表的四級銨鹽的水溶液。可以向鹼性顯影液中添加適量的醇類、界面活性劑等。鹼性顯影液之鹼濃度通常為 0.1～20 質量%。又，鹼性顯影液之 pH 值通常為 10.0～15.0。

【0357】 有機系顯影液較佳為含有選自由酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、及烴系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的顯影液。

【0358】 上述溶劑可以混合複數種，亦可以與上述之外的溶劑或水混合。作為顯影液整體之含水率較佳為小於 50 質量%，更佳為小於 20 質量%，進一步較佳為小於 10 質量%，特佳為實質上不含水。

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

【0359】 （其他製程）

上述圖案形成方法較佳為在製程 3 之後包括用沖洗液洗淨的製程。

【0360】 作為在用鹼性顯影液顯影的製程之後的沖洗製程中使用的沖洗液，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。

【0361】 在使用了有機系顯影液之顯影製程後的沖洗製程中使用的沖洗液，只要係不溶解圖案者即可，並無特別限制，可使用包含一般有機溶劑之溶液。沖洗液較佳為使用含有選自由烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醃胺系溶劑及醚系溶劑所組成之群組中的至少一種有機溶劑的沖洗液。

【0362】 沖洗製程之方法並無特別限定，例如，可舉出在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）、及將沖洗液噴霧到基板表面之方法（噴霧法）。

又，本發明之圖案形成方法可以在沖洗製程之後包括加熱製程（Post Bake，後烘烤）。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，亦具有使光阻圖案平滑、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）。

【0363】 又，可以將所形成的圖案作為遮罩，實施基板的蝕刻處理。亦即，可以將製程 3 中所形成的圖案作為遮罩，對基板（或下層膜及基板）進行加工，在基板上形成圖案。

基板（或下層膜及基板）的加工方法並無特別限定，但較佳為將製程 3 中所形成的圖案作為遮罩，藉由對基板（或下層膜及基板）進行乾法蝕刻，在基板上形成圖案之方法。乾法蝕刻較佳為氧等離子體蝕刻。

【0364】 本發明之組成物及本發明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、防反射膜形成用組成物、上塗層形成用組成物等）較佳為不含金屬等雜質。此等材料中所含的雜質的含量較佳為 1 質量 ppm 以下，更佳為 10 質量 ppb 以下，進一步較佳為 100 質量 ppt 以下，特佳為 10 質量 ppt 以下，最較佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。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。

【0365】 作為從各種材料中去除金屬等雜質之方法，例如，可舉出使用過濾器的過濾。在國際公開第 2020/004306 號之段落[0321]中記載有使用過濾器過濾的細節。

【0366】 又，作為減少各種材料中所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、及利用鐵氟龍（註冊商標）於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。

【0367】 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，可藉由測定用於洗淨製造裝置的洗淨液中所含的金屬成分之含量來確認。使用後的洗淨液中所含的金屬成分之含量，較佳為 100 質量 ppt (parts per trillion，萬億分之一) 以下，更佳為 10 質量 ppt 以下，進一步較佳為 1 質量 ppt 以下。下限並無特別限制，較佳為 0 質量 ppt 以上。

【0368】 沖洗液等有機系處理液中，可以添加導電性化合物，以防止伴隨靜電充電及隨後產生的靜電放電，藥液配管及各種部件（過濾器、O 形環、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）、或塗覆有已施加抗靜電處理的聚乙烯、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 形環，亦可使用已施加抗靜電處理的聚乙烯、聚丙烯或氟樹脂（聚四氟乙烯或全氟烷氧基樹脂等）。

【0369】 <電子元件之製造方法>

又，本發明還涉及包含上述圖案形成方法的電子元件之製造方法、及依據此製造方法製造的電子元件。

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

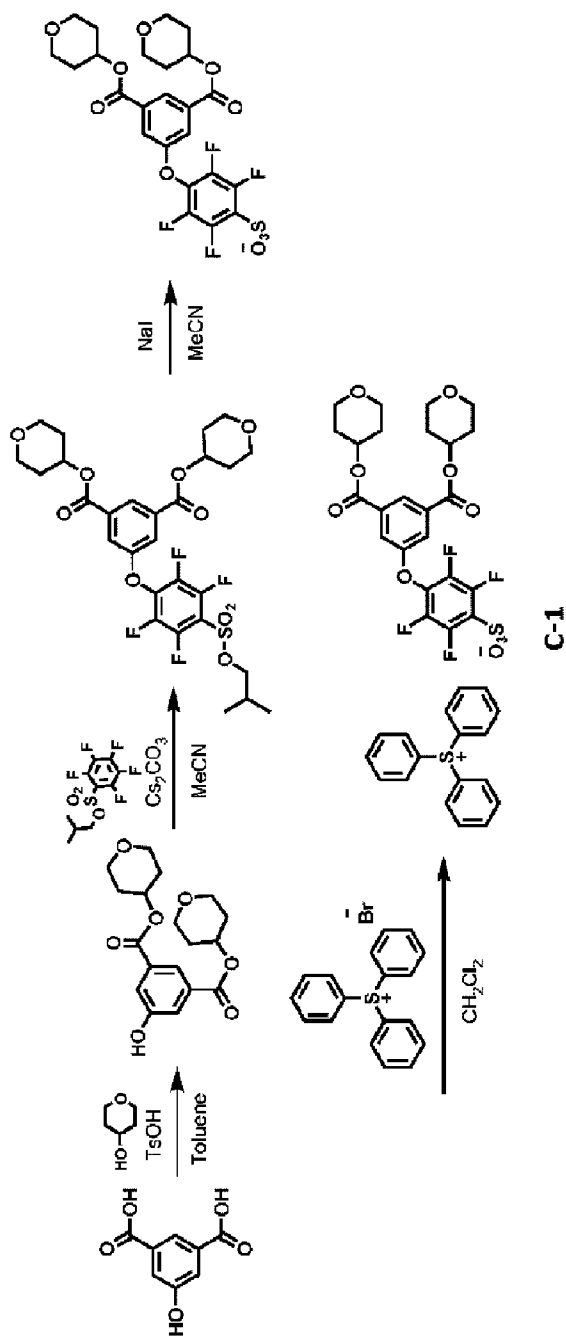
【0370】 又，本發明還涉及由上述通式（S1）表示的化合物。由通式（S1）表示的化合物如上所述。通式（S1）表示的化合物之合成方法在下述實施例中例示。

[實施例]

【0371】 以下，將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，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解釋。

【0372】 <合成例 1：化合物 C-1 的合成>

【0373】 [化學式 73]



【0374】 將 5-羥基間苯二甲酸 66g、4-羥基四氫吡喃 148g、對甲苯磺酸（TsOH）34.5g 及甲苯 150g 進行混合，使用迪恩-斯達克（Dean-Stark）裝置加熱回流 4 小時后，冷卻至室溫。將得到的反應溶液轉移至分液漏斗中，加入 400g 乙酸乙酯及 400g 飽和碳酸氫鈉水溶液，分取有機層。將得到的有機層用 400g 離子交換水洗淨 2 次後，餾去溶劑，得到白色固體 115g。

將得到的固體 90g、五氟苯磺酸異丁酯 78g、碳酸鉀 126g 及乙腈(MeCN) 987g 進行混合，在 60°C 攪拌 1 小時後，冷卻至室溫。於反應溶液中加入 500g 乙酸乙酯後，將其轉移至分液漏斗中，然後將有機層用 500g 離子交換水洗淨 3 次，餾去溶劑，得到褐色油狀物。將其溶解於 480g 乙腈中，並加入 42.3g 碘化鈉，然後在 60°C 下攪拌 2 小時（逐漸析出白色固體）。將反應溶液冷卻至室溫後，過濾析出的固體，並用乙腈洗淨過濾物，得到白色固體 104g。

將得到的固體 2.95g、二氯甲烷 35.4g 及離子交換水 35.4g 進行混合後，加入 1.79g 三苯基溴化鎢，並在室溫下攪拌 30 分鐘。將反應溶液轉移至分液漏斗中，並用 70g 的 0.01mol/L 鹽酸及 70g 離子交換水洗淨 2 次有機層，餾去溶劑，以白色固體的形式得到目標化合物（C-1）3.5g。化合物的鑑定藉由 NMR（Nuclear Magnetic Resonance）進行。

^1H NMR（300MHz, MeOD） δ = 8.46（t, 1H）, 7.86 - 7.93（m, 5H）, 7.78 - 7.83（m, 12H）, 5.24（m, 2H）, 3.98（m, 4H）, 3.65（m, 4H）, 2.08（m, 4H）, 1.84（m, 4H）。

^{19}F NMR（300MHz, MeOD） δ = -139.81（m, 2F）, -156.46（m, 2F）。

【0375】 後述之化合物 C-2~C-24 亦與上述同樣地合成。

【0376】 實施例及比較例之光阻組成物中使用的各種成分如下所示。

【0377】 〔酸分解性樹脂（樹脂（A））〕

酸分解性樹脂 A-1~A-27 係各自具有下述表 1 所示之重複單元者，重複單元之含有率（莫耳%）如表 1 所示。各重複單元藉由相應單體之結構表示。

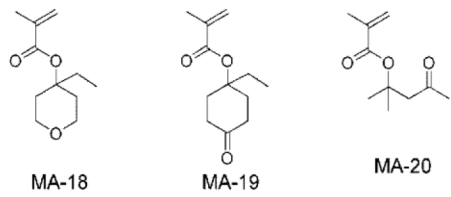
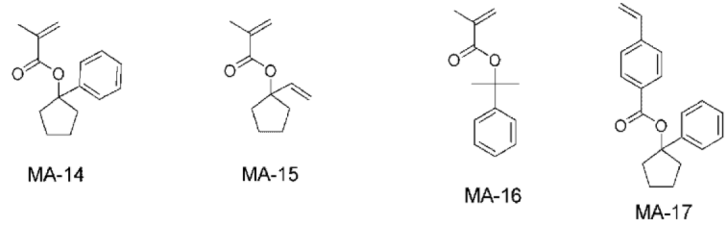
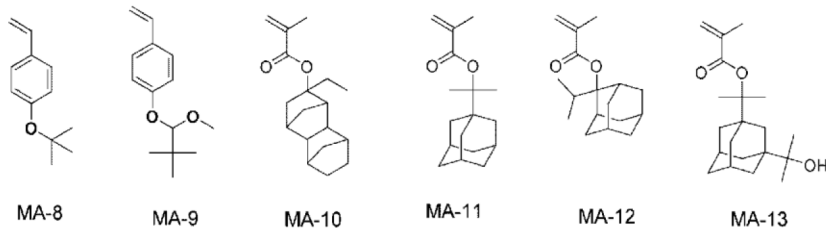
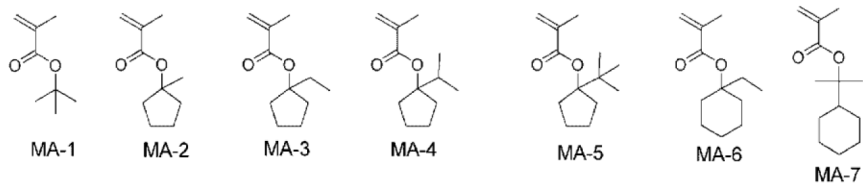
樹脂的重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）、及分散度（Mw/Mn）係藉由 GPC（載體：四氫呋喃（THF））測定。又，樹脂的組

成比（重複單元之含有率）係藉由¹³C NMR 測定。

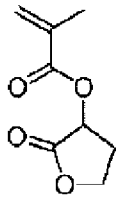
[0378] [表 1]

項目 (A)	MA1/MA2 1		MA1/MA2 2		MA1/MA2 3		MA1/MA2 4		MAW	MAW/MAH
	種類	含有率 (wt%)	種類	含有率 (wt%)	種類	含有率 (wt%)	種類	含有率 (wt%)		
A-1	MB-10	50	MA-16	50	無	無	無	無	8500	1.60
A-2	MB-15	40	MA-9	60	無	無	無	無	9000	1.70
A-3	MB-7	30	MB-14	10	MA-6	60	無	無	9000	1.55
A-4	MB-5	50	MB-12	10	MA-15	40	無	無	9500	1.55
A-5	MB-20	40	MB-3	20	MA-4	40	無	無	9000	1.60
A-6	MB-6	30	MB-19	10	MA-3	60	無	無	9500	1.45
A-7	MB-9	30	MB-20	10	MA-13	60	無	無	12000	1.65
A-8	MB-19	20	MB-4	20	MA-2	60	無	無	6000	1.55
A-9	MB-16	30	MA-17	70	無	無	無	無	8000	1.40
A-10	MB-31	30	MB-4	30	MA-4	40	無	無	6500	1.65
A-11	MB-30	20	MA-8	80	無	無	無	無	8500	1.65
A-12	MB-18	50	MA-10	50	無	無	無	無	15000	1.75
A-13	MB-8	30	MA-20	70	無	無	無	無	9000	1.60
A-14	MB-18	30	MB-29	30	MA-17	40	無	無	8000	1.55
A-15	MB-20	20	MB-3	30	MA-2	60	無	無	7500	1.70
A-16	MB-1	30	MB-26	30	MA-11	40	無	無	15000	1.80
A-17	MB-27	60	MA-5	40	無	無	無	無	9500	1.65
A-18	MB-19	30	MB-24	10	MA-19	60	無	無	8000	1.70
A-19	MB-11	30	MB-28	40	MA-9	30	無	無	9500	1.80
A-20	MB-20	10	MB-3	20	MB-32	10	MA-2	60	10000	1.70
A-21	MB-2	60	MA-4	40	無	無	無	無	11000	1.65
A-22	MB-21	50	MA-12	50	無	無	無	無	6500	1.60
A-23	MB-23	40	MA-10	60	無	無	無	無	8000	1.55
A-24	MB-19	20	MB-1	20	MA-2	60	無	無	8000	1.55
A-25	MB-25	30	MA-2	70	無	無	無	無	7500	1.60
A-26	MB-3	40	MA-3	60	無	無	無	無	9500	1.60
A-27	MB-22	40	MA-8	60	無	無	無	無	10000	1.70

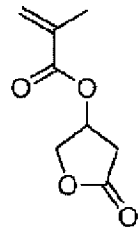
[0379] [化學式 74]



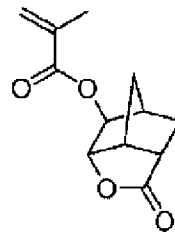
【0380】 [化學式 75]



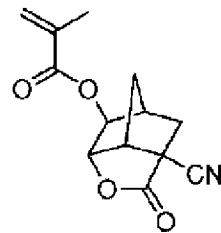
MB-1



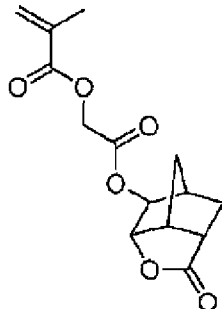
MB-2



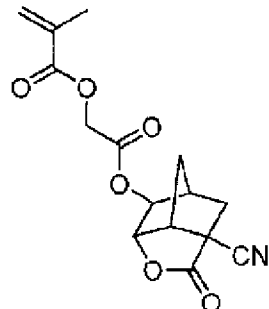
MB-3



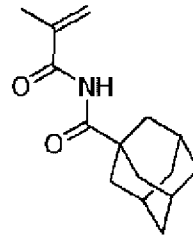
MB-4



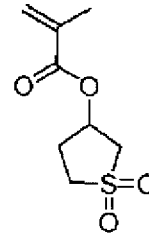
MB-5



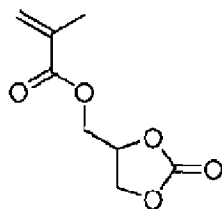
MB-6



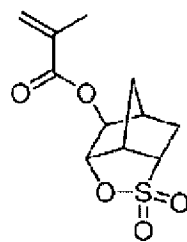
MB-7



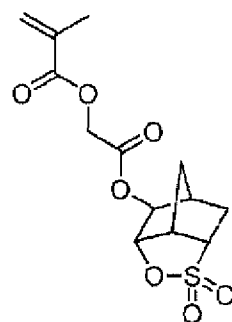
MB-8



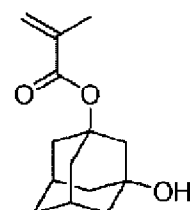
MB-9



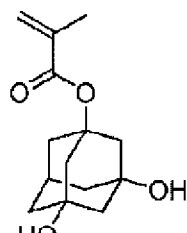
MB-10



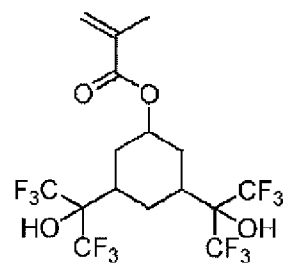
MB-11



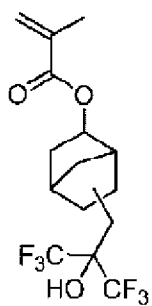
MB-12



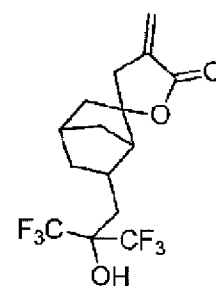
MB-13



MB-14

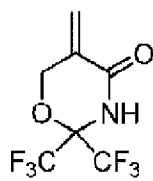


MB-15

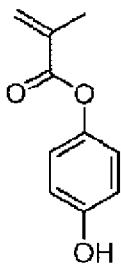


MB-16

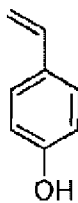
【0381】 [化學式 76]



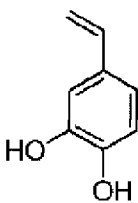
MB-17



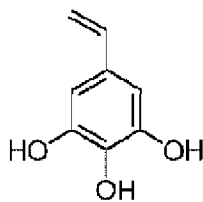
MB-18



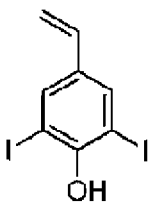
MB-19



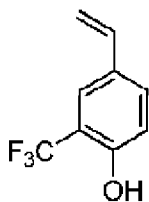
MB-20



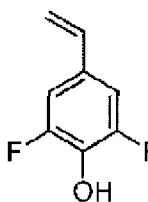
MB-21



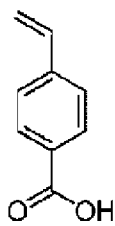
MB-22



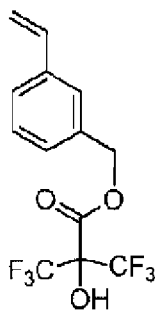
MB-23



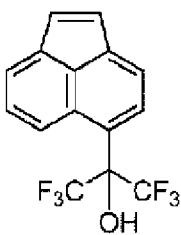
MB-24



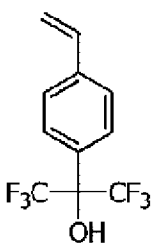
MB-25



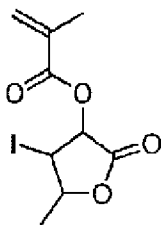
MB-26



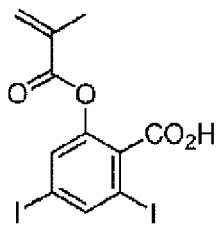
MB-27



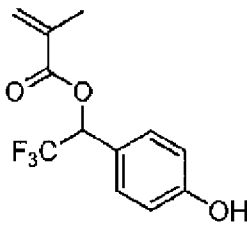
MB-28



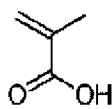
MB-29



MB-30



MB-31

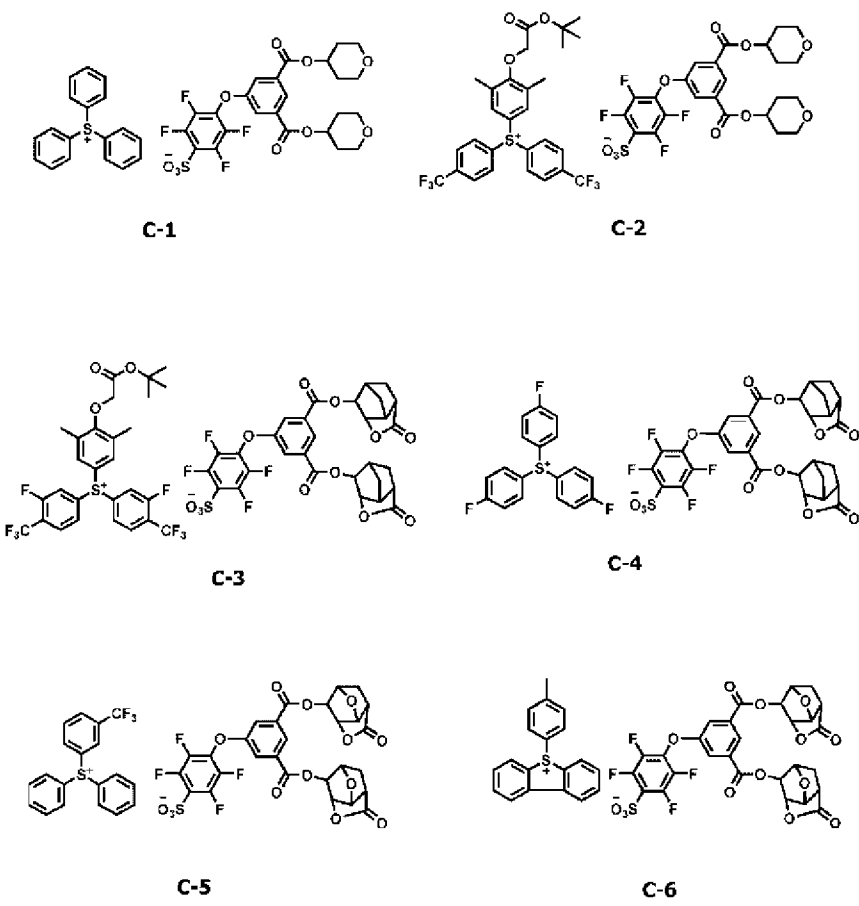


MB-32

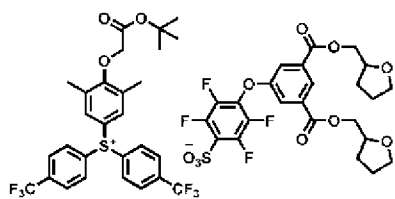
【0382】〔光酸產生劑〕

用作光酸產生劑之化合物的結構如下所示。

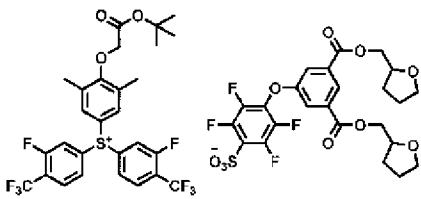
【0383】 [化學式 77]



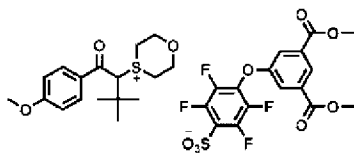
【0384】 [化學式 78]



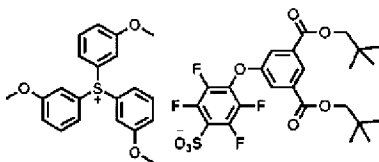
C-7



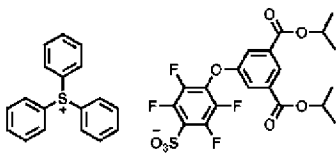
C-8



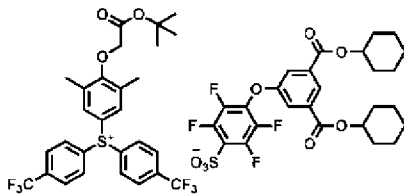
C-9



C-10

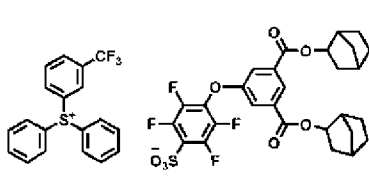


C-11

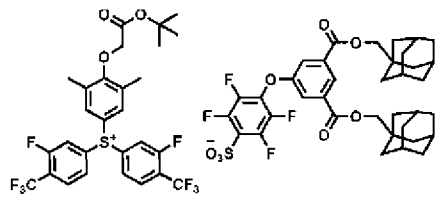


C-12

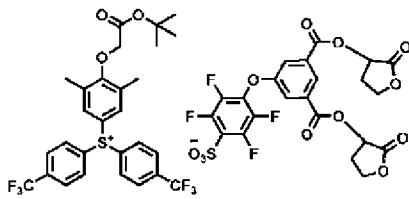
【0385】 [化學式 79]



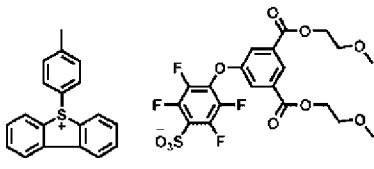
C-13



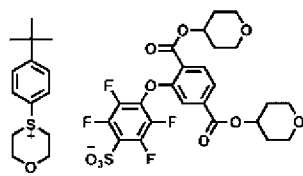
C-14



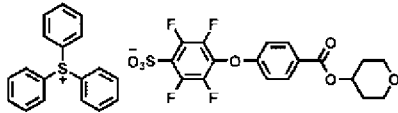
C-15



C-16

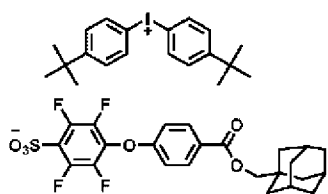


C-17

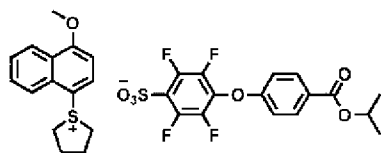


C-18

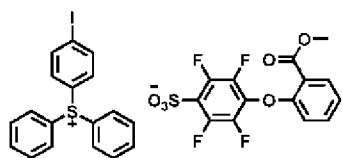
【0386】 [化學式 80]



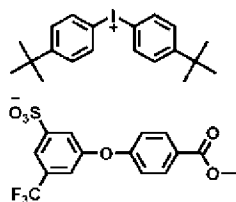
C-19



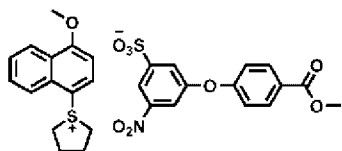
C-20



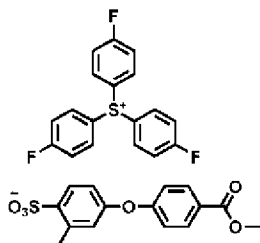
C-21



C-22

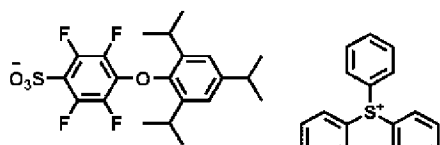


C-23

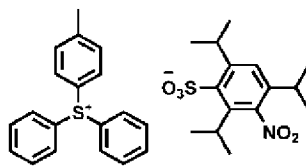


C-24

【0387】 [化學式 81]

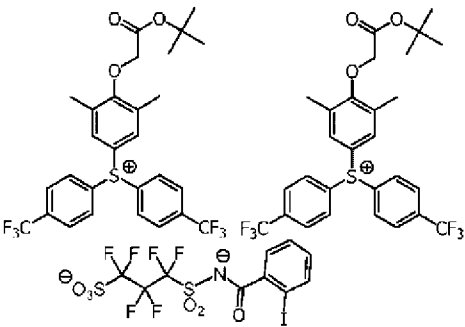


Z-1

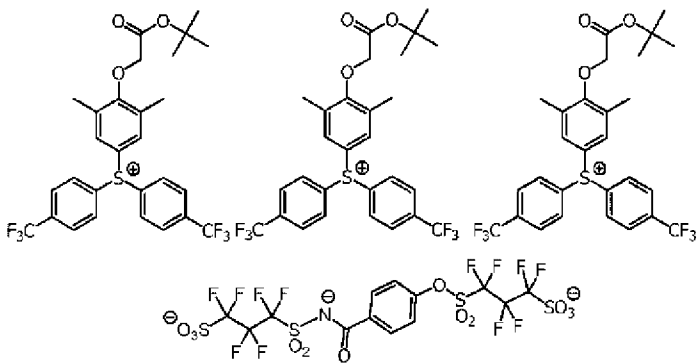


Z-2

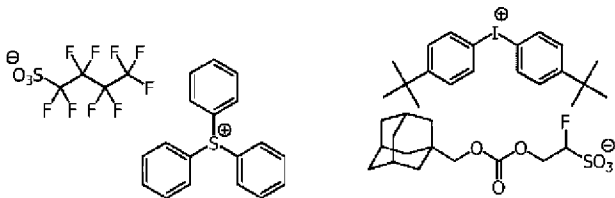
【0388】 [化學式 82]



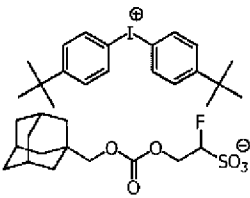
B-1



B-2

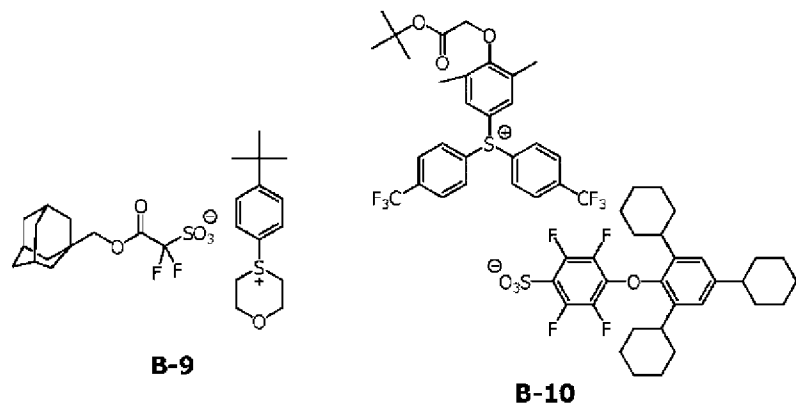
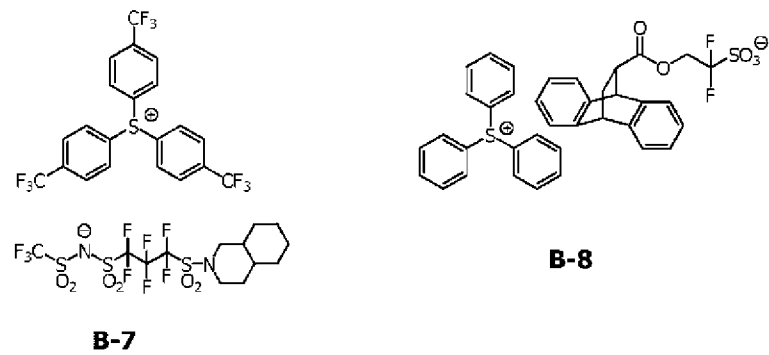
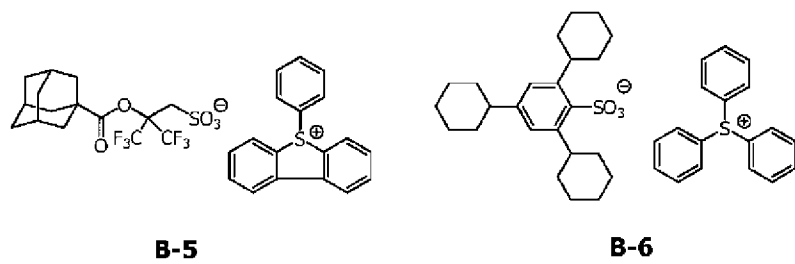


B-3

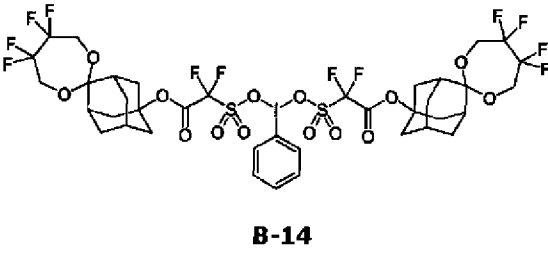
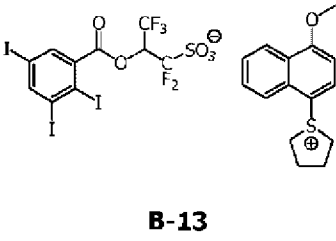
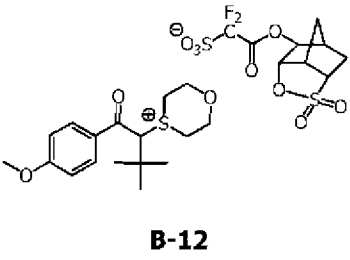
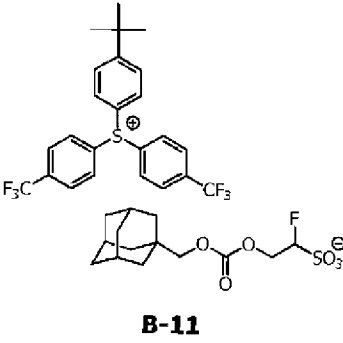


B-4

【0389】 [化學式 83]



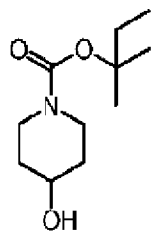
【0390】 [化學式 84]



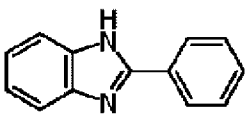
【0391】〔酸擴散控制劑〕

用作酸擴散控制劑之化合物的結構如下所示。

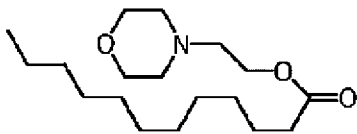
【0392】 [化學式 85]



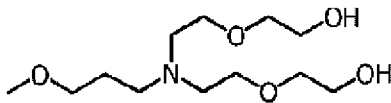
D-1



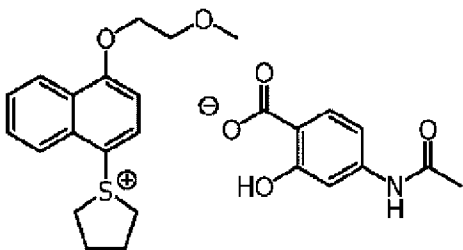
D-2



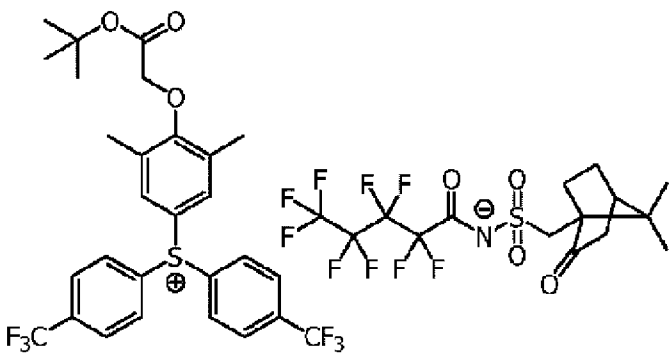
D-3



D-4

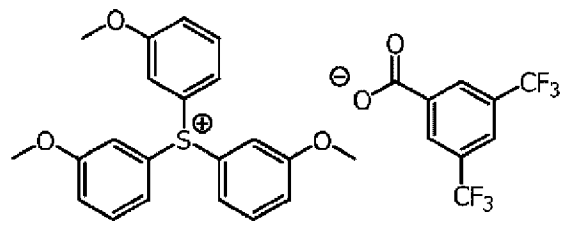


D-5

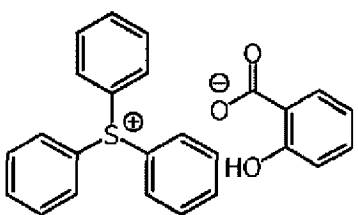


D-6

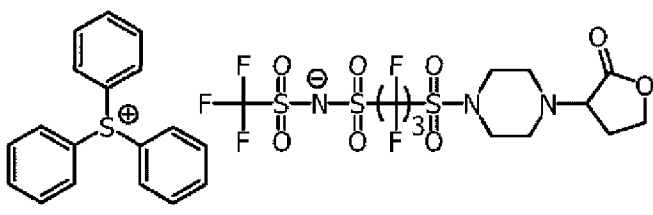
【0393】 [化學式 86]



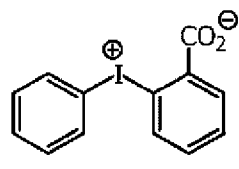
D-7



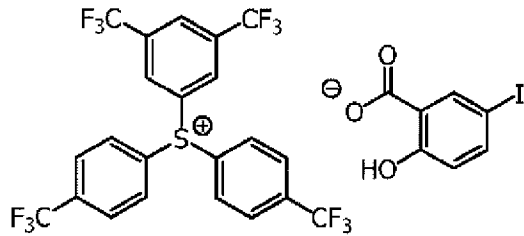
D-8



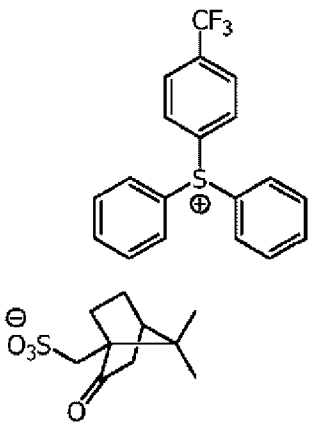
D-9



D-10



D-11



D-12

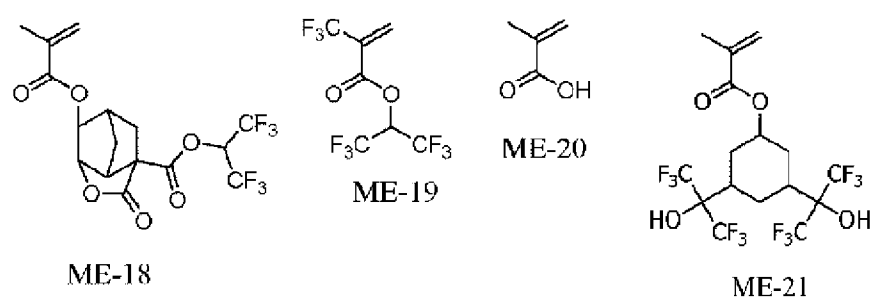
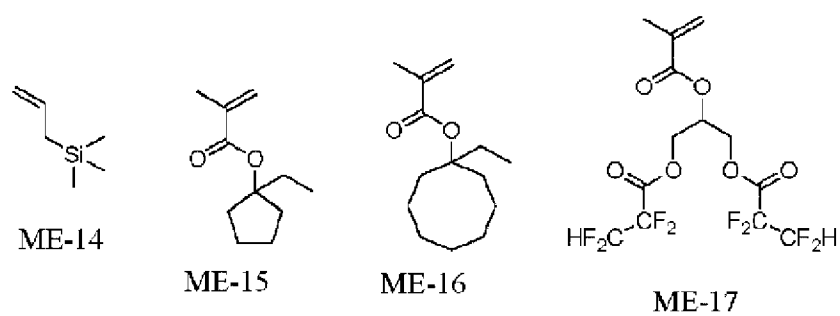
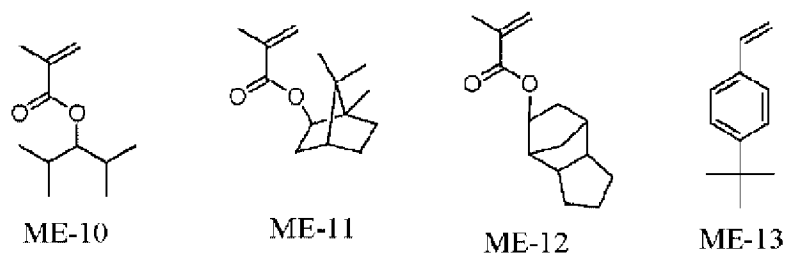
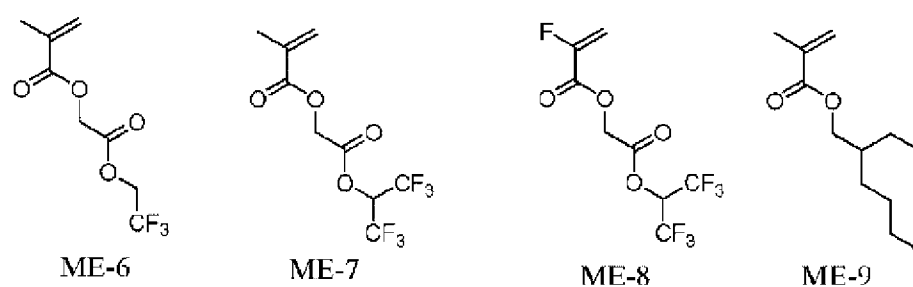
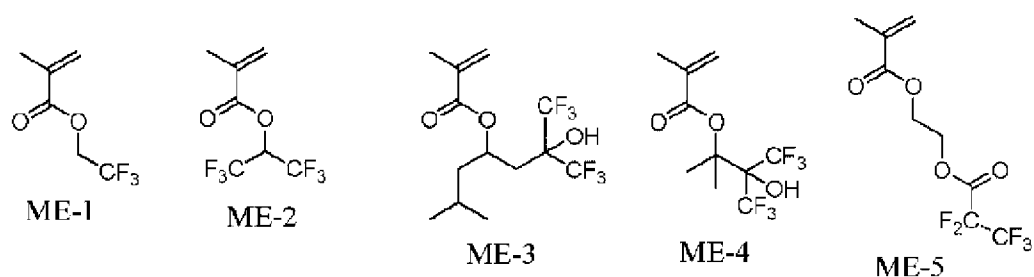
[(0394)] [(疏水性樹脂)]

疏水性樹脂 B-1~B-12 係各自具有下述表 2 所示之重複單元者，各重複單元之含有率（莫耳％）如表 2 所示。各重複單元藉由相應單體之結構表示。

[(0395)] [表 2]

B-1	重複單元 1		重複單元 2		重複單元 3		重複單元 4		分子量	玻璃化溫度
	名稱	含有率 (莫耳％)	名稱	含有率 (莫耳％)	名稱	含有率 (莫耳％)	名稱	含有率 (莫耳％)		
B-1	MI-3	60	MI-8	40	—	—	MI-4	—	10000	1.80
B-2	MI-15	80	MI-3	50	—	—	MI-5	—	12000	1.80
B-3	MI-2	40	MI-15	60	MI-9	.5	MI-20	.5	6000	1.80
B-4	MI-19	80	MI-14	60	—	—	MI-7	—	9000	1.80
B-5	MI-10	60	MI-9	60	—	—	MI-7	—	15000	1.60
B-6	MI-12	80	MI-15	60	—	—	MI-7	—	10000	1.80
B-7	MI-9	100	—	—	—	—	MI-7	—	23000	1.70
B-8	MI-5	100	—	—	—	—	MI-7	—	13000	1.60
B-9	MI-6	80	MI-16	60	—	—	MI-7	—	10000	1.70
B-10	MI-13	10	MI-18	85	MI-9	.5	MI-4	—	11000	1.80
B-11	MI-8	80	MI-11	20	—	—	MI-4	—	13000	1.80
B-12	MI-15	80	MI-21	60	—	—	MI-7	—	6500	1.65

[(0396)] [化學式 8']



【0397】〔界面活性劑〕

作為界面活性劑，使用下述 H-1～H-3。

H-1：MEGAFAC F176（DIC（股）製、氟系界面活性劑）。

H-2：MEGAFAC R08（DIC（股）製、氟矽系界面活性劑）。

H-3：PF656（OMNOVA 公司製，氟系界面活性劑）

【0398】 〔 溶劑 〕

作為溶劑，使用下述 F-1～F-9。

F-1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

F-2：丙二醇單甲醚（PGME）

F-3：丙二醇單乙醚（PGEE）

F-4：環己酮

F-5：環戊酮

F-6：2-庚酮

F-7：乳酸乙酯

F-8： γ -丁內酯

F-9：碳酸丙烯酯

【0399】 〔 光阻組成物的製備 〕

將下述表 3 及表 4 所示的成分分別以表 3 及表 4 所示的含量溶解於表 3 及表 4 所示的溶劑中製備溶液，並用孔徑為 0.02 μm 之聚乙烯過濾器過濾該溶液以製備光阻組成物 Re-1～Re-50。光阻組成物之固體成分濃度為 2 質量%。除溶劑之外的各成分之含量為相對於光阻組成物之總固體成分的比率（質量%）。當使用兩種以上的化合物作為溶劑時，每種化合物之混合比（質量比）示於表 3 及表 4。

【0400】 〔 表 3 〕

Date		Time		Location		Weather		Wind		Temperature		Humidity		Pressure		Visibility		Clouds		Moon		Stars	
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924
1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924

|(0401)| |表 4|

[illegible]

〔0402〕〔圖案形成(1): EUV 曝光、鹼性水溶液顯影〕

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

將曝光後的光阻膜在 90°C 下烘烤 60 秒後，用四甲基氫氧化銨水溶液（2.38 質量%）顯影 30 秒，接著用純水沖洗 30 秒。然後，將其旋轉乾燥得到正型圖案。

【0403】 <圖案形狀之評價：EUV 曝光、鹼性水溶液顯影>

觀察線寬平均為 20nm 的線圖案之截面形狀，利用測長掃描型電子顯微鏡（SEM（股）日立製作所 S-9380II）測定光阻圖案之底部的圖案線寬 Lb 和抗蝕劑圖案之上部的圖案線寬 La。當 $1.00 < (La/Lb) \leq 1.03$ 時，評價為「A」；當 $1.03 < (La/Lb) \leq 1.06$ 時，評價為「B」；當 $1.06 < (La/Lb) \leq 1.10$ 時，評價為「C」；當 $1.10 < (La/Lb) \leq 1.13$ 時，評價為「D」；當 $1.13 < (La/Lb)$ 時，評價為「E」。

【0404】 評價結果記載於表 5。

【0405】 [表 5]

111/8/23 新 001002	Re-1	Re-2
01000001-1	Re-1	A
01000001-2	Re-2	A
01000001-3	Re-3	A
01000001-4	Re-4	A
01000001-5	Re-5	A
01000001-6	Re-6	A
01000001-7	Re-7	A
01000001-8	Re-8	A
01000001-9	Re-9	A
01000001-10	Re-10	A
01000001-11	Re-11	A
01000001-12	Re-12	A
01000001-13	Re-13	A
01000001-14	Re-14	A
01000001-15	Re-15	A
01000001-16	Re-16	A
01000001-17	Re-17	A
01000001-18	Re-18	A
01000001-19	Re-19	A
01000001-20	Re-20	A
01000001-21	Re-21	A
01000001-22	Re-22	A
01000001-23	Re-23	A
01000001-24	Re-24	A
01000001-25	Re-25	A
01000001-26	Re-26	A
01000001-27	Re-27	A
01000001-28	Re-28	A
01000001-29	Re-29	A
01000001-30	Re-30	A
01000001-31	Re-31	A
01000001-32	Re-32	A
01000001-33	Re-33	A
01000001-34	Re-34	A
01000001-35	Re-35	A
01000001-36	Re-36	A
01000001-37	Re-37	A
01000001-38	Re-38	A
01000001-39	Re-39	A
01000001-40	Re-40	A
01000001-41	Re-41	A
01000001-42	Re-42	A
01000001-43	Re-43	A
01000001-44	Re-44	A
01000001-45	Re-45	A
01000001-46	Re-46	A
01000001-47	Re-47	A
01000001-48	Re-48	A
01000001-49	Re-49	A
01000001-50	Re-50	A

【0406】 [圖案形成(2): EUV 曝光、有機溶劑顯影]

將下層膜形成用組成物 AL412 (Brewer Science 公司製) 塗佈於矽晶圓上，並在 205°C 下烘烤 60 秒，以形成膜厚 20nm 的下層膜。將下述表 6 所示的光阻組成物塗佈於下層膜上，並在 100°C 下烘烤 60 秒，以形成膜厚 30nm 的光阻膜。

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

將曝光後的光阻膜在 90°C 下烘烤 60 秒後，用乙酸正丁酯顯影 30 秒，並將其旋轉乾燥得到負型圖案。

【0407】 <圖案形狀之評價：EUV 曝光、有機溶劑顯影>

觀察線寬平均為 20nm 的線條圖案之截面形狀，用測長掃描型電子顯微鏡 (SEM (股) 日立製作所 S-9380II) 測定抗蝕劑圖案之底部的圖案線寬 Lb 和抗蝕劑圖案之上部的圖案線寬 La。當 $1.00 < (Lb/La) \leq 1.03$ 時，評價為「A」；當 $1.03 < (Lb/La) \leq 1.06$ 時，評價為「B」；當 $1.06 < (Lb/La) \leq 1.10$ 時，評價為「C」；當 $1.10 < (Lb/La) \leq 1.13$ 時，評價為「D」；當 $1.13 < (Lb/La)$ 時，評價為「E」。

【0408】 評價結果記載於表 6。**【0409】** [表 6]

Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	Q13	Q14	Q15	Q16	Q17	Q18	Q19	Q20	Q21	Q22	Q23	Q24	Q25	Q26	Q27	Q28	Q29	Q30	Q31	Q32	Q33	Q34	Q35	Q36	Q37	Q38	Q39	Q40	Q41	Q42	Q43	Q44	Q45	Q46	Q47	Q48	Q49	Q50
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	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

【0410】 由表 5 及表 6 的評價結果可知，實施例的含有由通式 (S1) 表示的化合物和酸分解性樹脂的光阻組成物 Re-1～Re-48，相對於比較例的含有由通式 (S1) 表示的化合物之外的光酸產生劑和酸分解性樹脂的光阻組成物 Re-49～Re-50，無論是在鹼性水溶液顯影還是在有機溶劑顯影中，用於形成線寬為 20nm 以下的極微細圖案時，能夠形成光阻圖案之上部的線寬和下部的線寬的差異很小（即，圖案之截面形狀更接近矩形）的形狀良好的圖案。

[產業上之可利用性]

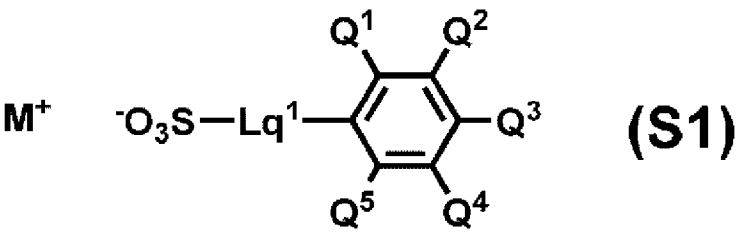
【0411】 根據本發明能夠提供在用於形成圖案時可獲得具有良好形狀之圖案的感光化射線性或感放射線性樹脂組成物、使用上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物形成的光阻膜、圖案形成方法、及電子元件之製造方法、以及可用於上述感光化射線性或感放射線性樹脂組成物之化合物。

【0412】 儘管詳細且參照特定實施態樣對本發明進行了說明，但對於本技術領域者而言，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。

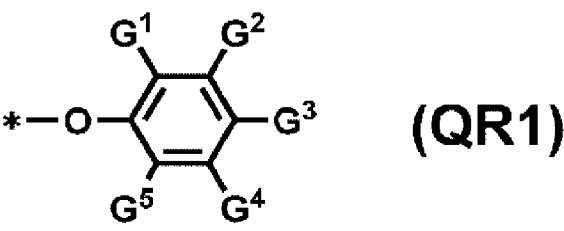
本申請係基於 2021 年 4 月 16 日提交的日本專利申請（特願 2021-070036），其內容作為參照併入本說明書中。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其含有由下述通式（S1）表示的化合物及酸分解性樹脂，



通式（S1）中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基，其中，Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 中的至少一個表示含有由下述通式（QR1）表示的芳氧基的取代基；Lq¹ 表示單鍵或二價的連結基；M⁺表示有機陽離子，



通式（QR1）中，G¹、G²、G³、G⁴及 G⁵ 分別獨立地表示氫原子或取代基，其中，G¹、G²、G³、G⁴及 G⁵ 中的至少一個表示含有酯基的取代基；* 表示鍵結位置。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（S1）中的 Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 中至少一個表示拉電子基。

【請求項 3】 如請求項 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，所述通式（S1）中的 Q¹、Q²、Q³、Q⁴及 Q⁵ 中至少一個表示氟原子或一價的氟化烴基。

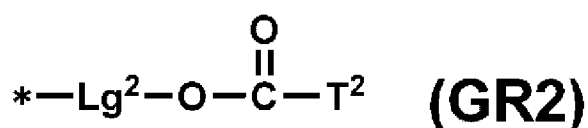
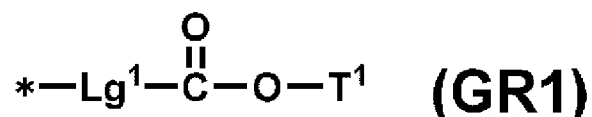
【請求項 4】 如請求項 1 或 2 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（S1）中的 Lq^1 表示單鍵。

【請求項 5】 如請求項 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，所述通式（S1）中的 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中至少一個表示由所述通式（QR1）表示的芳氧基。

【請求項 6】 如請求項 5 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（S1）中的 Q^3 表示由所述通式（QR1）表示的芳氧基。

【請求項 7】 如請求項 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（QR1）中的 G^1 、 G^2 、 G^3 、 G^4 及 G^5 中至少兩個表示含有酯基的取代基。

【請求項 8】 如請求項 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，含有所述酯基的取代基係由下述通式（GR1）或（GR2）表示的基團，



通式（GR1）及（GR2）中， Lg^1 及 Lg^2 分別獨立地表示單鍵或二價的連結基； T^1 及 T^2 分別獨立地表示有機基；*表示與通式（QR1）中之苯環的鍵結位置。

【請求項 9】 如請求項 8 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式（GR1）中的 Lg^1 及所述通式（GR2）中的 Lg^2 表示單鍵。

【請求項 10】 如請求項 8 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式 (GR1) 中的 T^1 及所述通式 (GR2) 中的 T^2 分別獨立地表示碳數 1~20 之有機基。

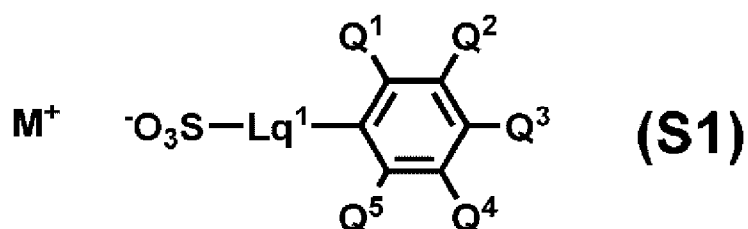
【請求項 11】 如請求項 8 所述之感光化射線性或感放射線性樹脂組成物，其中，所述通式 (GR1) 中的 T^1 及所述通式 (GR2) 中的 T^2 分別獨立地表示可以含有雜原子的鏈狀脂肪族基、或可以含有雜原子的環狀脂肪族基。

【請求項 12】 一種光阻膜，其使用如請求項 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而形成。

【請求項 13】 一種圖案形成方法，其使用如請求項 12 所述之光阻膜。

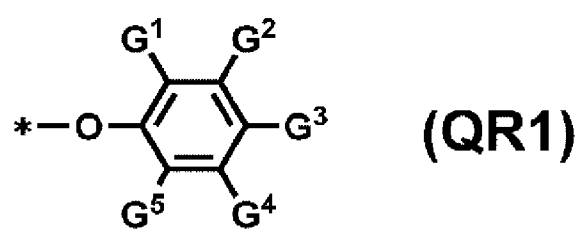
【請求項 14】 一種電子元件之製造方法，其包括如請求項 13 所述之圖案形成方法。

【請求項 15】 一種化合物，其由下述通式 (S1) 表示，



通式 (S1) 中， Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 分別獨立地表示氫原子或取代基，其中， Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及 Q^5 中的至少一個表示含有由下述通式 (QR1) 表示的芳氧基的取代基； Lq^1 表示單鍵或二價的連結基； M^+ 表示有機陽離子，

[化學式 5]



通式（QR1）中，G¹、G²、G³、G⁴及G⁵分別獨立地表示氫原子或取代基，其中，G¹、G²、G³、G⁴及G⁵中的至少一個表示含有酯基的取代基；*表示鍵結位置。