



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118435119 A

(43) 申请公布日 2024.08.02

(21) 申请号 202280083885.9	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2022.12.09	G03F 7/004 (2006.01)
(30) 优先权数据	G07C 25/18 (2006.01)
2021-210013 2021.12.23 JP	G07C 309/06 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	G07C 309/12 (2006.01)
2024.06.18	G07C 309/42 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据	G07C 309/65 (2006.01)
PCT/JP2022/045518 2022.12.09	G07C 311/53 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据	G07C 381/00 (2006.01)
W02023/120250 JA 2023.06.29	G07C 381/12 (2006.01)
(71) 申请人 富士胶片株式会社	G07D 307/00 (2006.01)
地址 日本	G07D 317/72 (2006.01)
(72) 发明人 小岛雅史 后藤研由	G07D 321/10 (2006.01)
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任	G07D 327/06 (2006.01)
公司 11021	G07D 333/76 (2006.01)
专利代理师 薛海蛟	G03F 7/038 (2006.01)
	G03F 7/039 (2006.01)
	G03F 7/20 (2006.01)

权利要求书2页 说明书106页

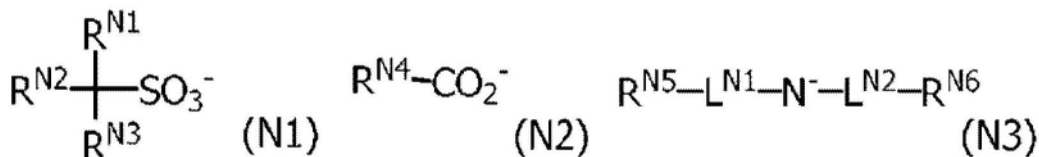
(54) 发明名称

感光化射线性或感放射线性树脂组合物、感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法、电子器件的制造方法及化合物

(57) 摘要

本发明提供一种在极微细(例如,25nm以下的线与空间图案或孔径25nm以下的孔图案等)的图案形成中图案形状非常优异的感光化射线性或感放射线性树脂组合物等。该感光化射线性或感放射线性树脂组合物含有:树脂;以及在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。

1. 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其含有:  
树脂;以及  
在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物,  
其中,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。
2. 根据权利要求1所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,  
所述离子性化合物为在所述阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。
3. 根据权利要求1或2所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,  
所述离子性化合物的所述阳离子部为铯阳离子或碘鎓阳离子。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,  
所述离子性化合物为在所述阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,  
所述由-SF<sub>4</sub>R表示的基团为-SF<sub>5</sub>。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,  
所述树脂含有具有酚性羟基的重复单元。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,  
所述树脂含有具有选自内酯基、磺内酯基及碳酸酯基中的至少一种的重复单元。
8. 一种感光化射线性或感放射线性膜,其是由权利要求1~7中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的。
9. 一种图案形成方法,其具有:  
由权利要求1~7中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物在基板上形成感光化射线性或感放射线性膜的工序;  
对所述感光化射线性或感放射线性膜进行曝光的工序;以及  
使用显影液对所述曝光后的感光化射线性或感放射线性膜进行显影、形成图案的工序。
10. 一种电子器件的制造方法,其包括权利要求9所述的图案形成方法。
11. 一种铯盐化合物,其在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,  
其中,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。
12. 根据权利要求11所述的化合物,其中,  
所述铯盐化合物为在所述阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的铯盐化合物。
13. 根据权利要求11或12所述的化合物,其中,  
所述铯盐化合物为在所述阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的铯盐化合物。
14. 一种碘鎓盐化合物,其在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,阴离子部由下述通式(N1)~(N3)中的任意者表示,  
其中,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基,



通式(N1)中,

$R^{N1}$ 表示氢原子、氯原子、溴原子、碘原子、羟基、由 $-SF_4R$ 表示的基团或有机基团, $R$ 表示氢原子、卤素原子或一价的取代基,

$R^{N2} \sim R^{N3}$ 分别独立地表示氢原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羟基、由 $-SF_4R$ 表示的基团或有机基团, $R$ 表示氢原子、卤素原子或一价的取代基,

$R^{N1} \sim R^{N3}$ 任选地相互键结而形成环,

通式(N2)中,

$R^{N4}$ 表示有机基团,

通式(N3)中,

$L^{N1}$ 、 $L^{N2}$ 分别独立地表示 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 或亚烷基,

$R^{N5}$ 、 $R^{N6}$ 分别独立地表示有机基团, $R^{N5}$ 、 $R^{N6}$ 任选地相互键结而形成环。

15. 根据权利要求14所述的化合物,其中,

所述碘鎓盐化合物为在所述阳离子部具有由 $-SF_4R$ 表示的基团的碘鎓盐化合物。

16. 根据权利要求14或15所述的化合物,其中,

所述碘鎓盐化合物为在所述阴离子部具有由 $-SF_4R$ 表示的基团的碘鎓盐化合物。

17. 根据权利要求11~16中任一项所述的化合物,其中,

所述由 $-SF_4R$ 表示的基团为 $-SF_5$ 。

## 感光化射线性或感放射线性树脂组合物、感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法、电子器件的制造方法及化合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及感光化射线性或感放射线性树脂组合物、感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法、电子器件的制造方法、及化合物。

### 背景技术

[0002] 在IC(Integrated Circuit,集成电路)及LSI(Large Scale Integrated circuit,大规模集成电路)等半导体器件的制造工序中,通过使用感光性组合物的光刻术进行微细加工。

[0003] 作为光刻术的方法,可举出如下方法:由感光性组合物形成抗蚀剂膜后,将所得到的膜进行曝光,之后进行显影。特别是,近年来,对在曝光时除了使用ArF准分子激光之外,还使用EB(Electron Beam,电子束)、EUV(Extreme ultraviolet,极紫外线)光进行了研究,并且正在开发适用于EUV曝光的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0004] 在为了形成微细图案而使用EUV(波长13.5nm)或电子束的抗蚀剂图案的形成中,与以往使用ArF(波长193nm)光等的情况相比对各种性能的要求变得更加严格。

[0005] 例如,专利文献1公开了一种抗蚀剂组合物,其含有酸产生剂和树脂,所述酸产生剂含有由特定式表示的盐,所述树脂具有酸不稳定基团。

[0006] 以往技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2020-180121号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 近年来,利用EUV光或电子束形成的图案的微细化不断发展,并且对图案的形状等要求进一步的提高。

[0011] 因此,本发明的课题在于提供一种在极微细(例如,25nm以下的线与空间图案或孔径25nm以下的孔图案等)的图案形成中图案形状非常优异的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0012] 另外,本发明的课题在于提供一种使用上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物的感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法、电子器件的制造方法、及化合物。

[0013] 用于解决技术课题的手段

[0014] 本发明人等发现通过以下的结构能够解决上述课题。

[0015] [1]

[0016] 一种感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其含有:

[0017] 树脂;以及

[0018] 在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。

- [0019] 其中,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。
- [0020] [2]
- [0021] 根据[1]所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述离子性化合物为在上述阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。
- [0022] [3]
- [0023] 根据[1]或[2]所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述离子性化合物的上述阳离子部为铊阳离子或碘鎗阳离子。
- [0024] [4]
- [0025] 根据[1]~[3]中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述离子性化合物为在上述阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。
- [0026] [5]
- [0027] 根据[1]~[4]中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述由-SF<sub>4</sub>R表示的基团为-SF<sub>5</sub>。
- [0028] [6]
- [0029] 根据[1]~[5]中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述树脂含有具有酚性羟基的重复单元。
- [0030] [7]
- [0031] 根据[1]~[6]中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物,其中,上述树脂含有具有选自内酯基、磺内酯基及碳酸酯基中的至少一种的重复单元。
- [0032] [8]
- [0033] 一种感光化射线性或感放射线性膜,其是由[1]~[7]中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物形成的。
- [0034] [9]
- [0035] 一种图案形成方法,其具有:
- [0036] 由[1]~[7]中任一项所述的感光化射线性或感放射线性树脂组合物在基板上形成感光化射线性或感放射线性膜的工序;
- [0037] 对上述感光化射线性或感放射线性膜进行曝光的工序;以及
- [0038] 使用显影液对上述曝光后的感光化射线性或感放射线性膜进行显影、形成图案的工序。
- [0039] [10]
- [0040] 一种电子器件的制造方法,其包括[9]所述的图案形成方法。
- [0041] [11]
- [0042] 一种铊盐化合物,其在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。
- [0043] 其中,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。
- [0044] [12]
- [0045] 根据[11]所述的化合物,其中,上述铊盐化合物为在上述阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的铊盐化合物。
- [0046] [13]

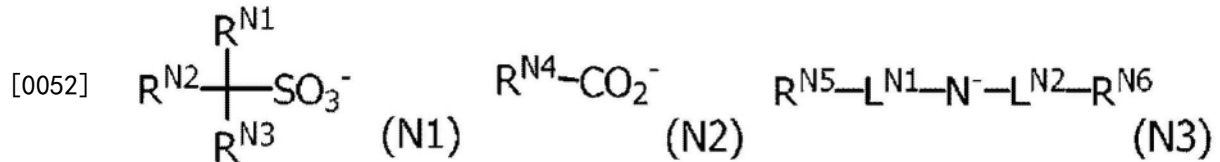
[0047] 根据[11]或[12]所述的化合物,其中,上述硫酸盐化合物为在上述阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的硫酸盐化合物。

[0048] [14]

[0049] 一种碘鎓盐化合物,其在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,阴离子部由下述通式(N1)~(N3)中的任一个表示。

[0050] 其中,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0051] [化学式1]



[0053] 通式(N1)中,

[0054] R<sup>N1</sup>表示氢原子、氯原子、溴原子、碘原子、羟基、由-SF<sub>4</sub>R表示的基团或有机基团。R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0055] R<sup>N2</sup>~R<sup>N3</sup>分别独立地表示氢原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羟基、由-SF<sub>4</sub>R表示的基团或有机基团。R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0056] R<sup>N1</sup>~R<sup>N3</sup>可以相互键结而形成环。

[0057] 通式(N2)中,

[0058] R<sup>N4</sup>表示有机基团。

[0059] 通式(N3)中,

[0060] L<sup>N1</sup>、L<sup>N2</sup>分别独立地表示-SO<sub>2</sub><sup>-</sup>、-CO-或亚烷基。

[0061] R<sup>N5</sup>、R<sup>N6</sup>分别独立地表示有机基团。R<sup>N5</sup>、R<sup>N6</sup>可以相互键结而形成环。

[0062] [15]

[0063] 根据[14]所述的化合物,其中,上述碘鎓盐化合物为在上述阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的碘鎓盐化合物。

[0064] [16]

[0065] 根据[14]或[15]所述的化合物,其中,上述碘鎓盐化合物为在上述阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的碘鎓盐化合物。

[0066] [17]

[0067] 根据[11]~[16]中任一项所述的化合物,其中,上述由-SF<sub>4</sub>R表示的基团为-SF<sub>5</sub>。

[0068] 发明效果

[0069] 根据本发明,可提供一种在极微细(例如,25nm以下的线与空间图案或孔径25nm以下的孔图案等)的图案形成中图案形状非常优异的感光化射线性或感放射线性树脂组合物。

[0070] 另外,根据本发明,可提供一种使用上述感光化射线性或感放射线性树脂组合物的感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法、电子器件的制造方法、及化合物。

## 具体实施方式

[0071] 以下,将对本发明进行详细说明。

[0072] 以下所记载的对构成要素的说明,有时基于本发明的代表性实施方式而进行,但本发明并不限定于这样的实施方式。

[0073] 关于本说明书中的基团(原子团)的表述,只要不违背本发明的主旨,未记载取代及无取代的表述既包括不具有取代基的基团,亦包括含有取代基的基团。例如,所谓“烷基”,不仅包括不具有取代基的烷基(无取代烷基),亦包括具有取代基的烷基(取代烷基)。另外,本说明书中,所谓“有机基团”,是指含有至少一个碳原子的基团。

[0074] 作为取代基,若无特别指明,则优选为一价的取代基。

[0075] 本说明书中,说起“可以具有取代基”时的取代基的种类、取代基的位置及取代基的数量并无特别限定。取代基的数量例如可以为一个、两个、三个、或更多个。作为取代基的例子,可举出除氢原子之外的一价的非金属原子团,例如,可从以下取代基T中选择。

[0076] (取代基T)

[0077] 作为取代基T,可举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等卤素原子;甲氧基、乙氧基及第三丁氧基等烷氧基;苯氧基及对-甲苯氧基等芳氧基;甲氧基羰基、丁氧羰基及苯氧羰基等烷氧羰基;乙酰氧基、丙酰氧基及苯甲酰氧基等酰氧基;乙酰基、苯甲酰基、异丁酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基及甲基草酰基等酰基;甲硫基及叔丁基硫烷基等烷基硫烷基;苯硫基丙基及对-甲苯基硫烷基等芳基硫基;四氟硫烷基等由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基);烷基;环烷基;芳基;杂芳基;羟基;羧基;甲酰基;磺基;氰基;烷基氨基羰基;芳基氨基羰基;磺酰胺基;硅烷基;氨基;单烷基氨基;二烷基氨基;芳基氨基;硝基;以及这些的组合。

[0078] 本说明书中,所谓“光化射线”或“放射线”,例如,意指以水银灯的明线光谱、准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光:Extreme Ultraviolet)、X射线及电子束(EB:Electron Beam)。

[0079] 本说明书中,所谓“光”,意指光化射线或放射线。

[0080] 本说明书中,所谓“曝光”,若无特别指明,不仅包括利用以水银灯的明线光谱、准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV:Extreme ultraviolet)及X射线等进行的曝光,亦包括利用电子束及离子束等粒子束进行的描绘。

[0081] 本说明书中,所谓“~”是以将其前后记载的数值作为下限值及上限值而包含之意来使用。

[0082] 本说明书中,所记载的二价的连接基团的键结方向,若无特别指明,则无特别限制。例如,由“X-Y-Z”所成之式所表示的化合物中,当Y为-COO-时,Y既可以为-CO-O-,也可以为-O-CO-。上述化合物既可以为“X-CO-O-Z”,也可以为“X-O-CO-Z”。

[0083] 本说明书中,(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。

[0084] 本说明书中,重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)及分散度(以下也称为“分子量分布”。)(Mw/Mn)以利用GPC(Gel Permeation Chromatography,凝胶渗透色谱)装置(东曹(Tosoh)公司制HLC-8120GPC)通过GPC测定(溶媒:四氢呋喃,流量(样品注入量):10 $\mu$ L,管柱:东曹公司制TSK gel Multipore HXL-M,管柱温度:40 $^{\circ}$ C,流速:1.0mL/分钟,检测器:示差折射率检测器(Refractive Index Detector))而得到的聚苯乙烯换算值来定义。

[0085] 本说明书中,所谓酸解离常数(pKa),表示水溶液中的pKa,具体而言,是使用下述

软件包1,将基于哈密特取代基常数及公知文献值的数据库的值,通过计算求得值。

[0086] 软件包1:Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris(1994-2007 ACD/Labs)。

[0087] pKa也可以利用分子轨道算法求得。作为具体方法,可举出通过基于热力学循环计算水溶液中的H<sup>+</sup>解离自由能来算出的方法。关于H<sup>+</sup>解离自由能的计算方法,例如,可通过DFT(密度泛函理论)来计算,但并不限于此,亦有其他各种方法报告于文献等中。此外,可实施DFT的软件有多种,例如,可举出Gaussian16。

[0088] 本说明书中,所谓pKa,如上所述,是指使用软件包1将基于哈密特取代基常数及公知文献值的数据库的值,通过计算求得值,然而在利用该方法无法算出pKa时,采用基于DFT(密度泛函理论)通过Gaussian16得到的值。

[0089] 本说明书中,pKa如上所述,是指“在水溶液中的pKa”,但在无法算出在水溶液中的pKa时,采用“在二甲基亚砷(DMSO)溶液中的pKa”。

[0090] 所谓“固体成分”,意指形成感光化射线性膜的成分,不含溶剂。另外,只要是形成感光化射线性膜的成分,则即使其性状为液体状,亦视为固体成分。

[0091] [感光化射线性或感放射线性树脂组合物]

[0092] 本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物含有:

[0093] 树脂;以及

[0094] 在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)的离子性化合物。

[0095] 通过这种结构解决本发明的课题的机制虽然尚不清楚,但推测如下:离子性化合物中所包含的由-SF<sub>4</sub>R表示的基团为氟原子以高密度存在的结构,这种结构与在曝光部中产生的酸(例如,从光酸产生剂产生的酸)的相互作用比与单纯的卤素原子等的相互作用更强。其结果,认为可以非常高的水平抑制上述酸向未曝光部的扩散,因此在极微细(例如,25nm以下的线与空间图案或孔径25nm以下的孔图案等)的图案形成中,图案形状非常优异。

[0096] (感光化射线性或感放射线性树脂组合物的成分)

[0097] 以下,对感光化射线性或感放射线性树脂组合物可包含的成分进行详细描述。

[0098] 本发明的感光化射线性或感放射线性树脂组合物(以下,也称为“本发明的组合物”)典型而言为抗蚀剂组合物,可以为正型抗蚀剂组合物,也可以为负型抗蚀剂组合物。另外,可以为碱显影用抗蚀剂组合物,也可以为有机溶剂显影用抗蚀剂组合物。本发明的组合物典型而言为化学增幅型抗蚀剂组合物。

[0099] <树脂>

[0100] 本发明的组合物含有树脂(以下,也称为“树脂(A)”)。

[0101] 树脂(A)通常含有通过酸的作用发生分解而极性增大的基团(以下也称为“酸分解性基”),优选为含有具有酸分解性基的重复单元。

[0102] 树脂(A)具有酸分解性基时,在本说明书中的图案形成方法中,典型而言,当采用碱性显影液作为显影液时,可优选地形成正型图案,当采用有机系显影液作为显影液时,可优选地形成负型图案。

[0103] 作为具有酸分解性基的重复单元,除了后述的具有酸分解性基的重复单元以外,优选为具有包含不饱和键的酸分解性基的重复单元。

[0104] (具有酸分解性基的重复单元)

[0105] 当树脂(A)含有具有酸分解性基的重复单元时,树脂(A)为酸分解性树脂。

[0106] 所谓酸分解性基,优选为通过酸的作用分解而产生极性基的基团。

[0107] 酸分解性基优选为具有以通过酸的作用而脱离的基团(脱离基)来保护极性基的结构。亦即,树脂(A)具有重复单元,该重复单元具有通过酸的作用发生分解而产生极性基的基团。具有该重复单元的树脂通过酸的作用而极性增大,从而相对于碱性显影液的溶解度增大,相对于有机溶剂的溶解度减小。

[0108] 作为极性基,优选为碱可溶性基,例如,可举出羧基、酚性羟基、氟化醇基、磺酸基、磷酸基、磺酰胺基、磺酰亚氨基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)亚甲基、(烷基磺酰基)(烷基羰基)酰亚氨基、双(烷基羰基)亚甲基、双(烷基羰基)亚氨基、双(烷基磺酰基)亚甲基、双(烷基磺酰基)酰亚氨基、三(烷基羰基)亚甲基及三(烷基磺酰基)亚甲基等酸性基、以及醇性羟基。

[0109] 其中,作为极性基,优选为羧基、酚性羟基、氟化醇基(优选为六氟异丙醇基)、或磺酸基。

[0110] 作为通过酸的作用而脱离的基团,例如,可举出由式(Y1)~(Y4)表示的基团。

[0111] 式(Y1):  $-C(R_{x_1})(R_{x_2})(R_{x_3})$

[0112] 式(Y2):  $-C(=O)OC(R_{x_1})(R_{x_2})(R_{x_3})$

[0113] 式(Y3):  $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

[0114] 式(Y4):  $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0115] 式(Y1)及式(Y2)中, $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 分别独立地表示烃基、优选为烷基(直链状或支链状)、环烷基(单环或多环)、烯基(直链状或支链状)、或芳基(单环或多环)。此外,当所有 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 均为烷基(直链状或支链状)时, $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的至少两个优选为甲基。

[0116] 其中, $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 分别独立地优选为表示直链状或支链状的烷基, $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 分别独立地更优选为表示直链状的烷基。

[0117]  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的两个可以键结而形成环(可以为单环,也可以为多环)。

[0118] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基等碳数1~5的烷基。

[0119] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基、以及降冰片基、四环癸基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。上述环烷基,例如,其中构成环的亚甲基中的一个可以被氧原子、硫原子等杂原子、羰基等含有杂原子的基团、或亚乙烯基取代。另外,这些环烷基中,构成环烷烃环的亚乙基中的一个以上可以被亚乙烯基取代。

[0120] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的芳基,优选为碳数6~10的芳基,例如,可举出苯基、萘基及蒽基。

[0121] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 的烯基,优选为乙烯基。

[0122] 作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的两个键结而形成的环,优选为环烷基。作为 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的两个键结而形成的环烷基,优选为环戊基或者环己基等单环的环烷基、或降冰片基、四环癸基、四环十二烷基或者金刚烷基等多环的环烷基,更优选为碳数5~6的单环的环烷基。

[0123]  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的两个键结而形成的环烷基,其中构成环的亚甲基中的一个可以被氧原子等杂原子、羰基等含有杂原子的基团或亚乙烯基取代。这些环烷基中,构成环烷烃环的亚乙基中的一个以上可以被亚乙烯基取代。

[0124] 由式(Y1)或式(Y2)表示的基团优选为例如 $R_{x_1}$ 为甲基或乙基、且 $R_{x_2}$ 与 $R_{x_3}$ 键结而形成上述的环烷基的方式。

[0125] 在本发明的组合物例如是EUV曝光用抗蚀剂组合物的情况下,由 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 表示的烷基、环烷基、烯基、芳基、及 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 中的两个键结而形成的环亦优选为进一步具有氟原子或碘原子作为取代基。

[0126] 式(Y3)中, $R_{36} \sim R_{38}$ 分别独立地表示氢原子或一价的有机基团。 $R_{37}$ 和 $R_{38}$ 可以相互键结而形成环。作为一价的有机基团,可举出烷基、环烷基、芳基、芳烷基及烯基。 $R_{36}$ 优选为氢原子。

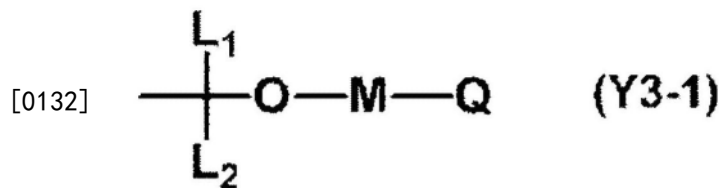
[0127] 此外,上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中,可以含有氧原子等杂原子及/或羰基等包含杂原子的基团。例如,在上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中,一个以上的亚甲基可以被氧原子等杂原子及/或羰基等包含杂原子的基团取代。

[0128] 另外, $R_{38}$ 可以与重复单元的主链所具有的另一取代基相互键结而形成环。 $R_{38}$ 与重复单元的主链所具有的另一取代基相互键结而形成的基团优选为亚甲基等亚烷基。

[0129] 在本发明的组合物例如是EUV曝光用抗蚀剂组合物的情况下,由 $R_{36} \sim R_{38}$ 表示的一价的有机基团及 $R_{37}$ 与 $R_{38}$ 相互键结而形成的环亦优选为进一步具有氟原子或碘原子作为取代基。

[0130] 作为式(Y3),优选为由下述式(Y3-1)表示的基团。

[0131] [化学式2]



[0133] 在此, $L_1$ 及 $L_2$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、或将这些组合而成的基团(例如,将烷基和芳基组合而成的基团)。

[0134] M表示单键或二价的连接基团。

[0135] Q表示可以含有杂原子的烷基、可以含有杂原子的环烷基、可以含有杂原子的芳基、氨基、铵基、巯基、氰基、醛基、或将这些组合而成的基团(例如,将烷基和环烷基组合而成的基团)。

[0136] 烷基及环烷基例如其中一个亚甲基可以被氧原子等杂原子、或羰基等含有杂原子的基团取代。

[0137] 此外,优选为 $L_1$ 及 $L_2$ 中的一者为氢原子、另一者为烷基、环烷基、芳基、或亚烷基与芳基组合而成的基团。

[0138] Q、M及 $L_1$ 中的至少两个可以键结而形成环(优选为5员或者6员环)。

[0139] 从图案微细化的观点而言, $L_2$ 优选为二级或三级烷基,更优选为三级烷基。作为二级烷基,可举出异丙基、环己基及降冰片基,作为三级烷基,可举出叔丁基及金刚烷基。在这些方式中, $T_g$ (玻璃化转变温度)及活化能变高,因此除了确保膜强度之外,亦可抑制雾化。

[0140] 在本发明的组合物例如是EUV曝光用抗蚀剂组合物的情况下,由 $L_1$ 及 $L_2$ 表示的烷基、环烷基、芳基、及将这些组合而成的基团亦优选为进一步具有氟原子或碘原子作为取代基。优选为上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基中除了氟原子及碘原子之外还含有氧原子等杂

原子。具体而言,上述烷基、环烷基、芳基及芳烷基例如其中一个亚甲基可以被氧原子等杂原子、或羰基等包含杂原子的基团取代。

[0141] 在本发明的组合物例如是EUV曝光用抗蚀剂组合物的情况下,在可以含有由Q表示的杂原子的烷基、可以含有杂原子的环烷基、可以含有杂原子的芳基、氨基、铵基、巯基、氰基、醛基、及将这些组合而成的基团中,作为杂原子,亦优选为选自氟原子、碘原子及氧原子中的杂原子。

[0142] 式(Y4)中,Ar表示芳香环基。Rn表示烷基、环烷基或芳基。Rn和Ar可以相互键结而形成非芳香族环。作为Ar,优选为芳基。

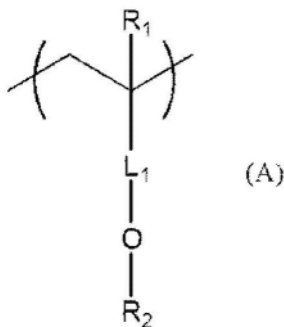
[0143] 在本发明的组合物例如是EUV曝光用抗蚀剂组合物的情况下,由Ar表示的芳香环基以及由Rn表示的烷基、环烷基及芳基亦优选为具有氟原子或碘原子作为取代基。

[0144] 从重复单元的酸分解性优异的观点而言,在保护极性基的脱离基中,当非芳香族环直接与极性基(或其残基)键结时,上述非芳香环中的、跟与上述极性基(或其残基)直接键结的成环原子相邻的成环原子亦优选为不具有氟原子等卤素原子作为取代基。

[0145] 除此之外,通过酸的作用脱离的基团也可以为具有诸如3-甲基-2-环戊烯基的取代基(烷基等)的2-环戊烯基、及具有诸如1,1,4,4-四甲基环己基的取代基(烷基等)的环己基。

[0146] 作为具有酸分解性基的重复单元,亦优选为由式(A)表示的重复单元。

[0147] [化学式3]



[0149]  $L_1$ 表示可以具有氟原子或碘原子的二价的连接基团, $R_1$ 表示氢原子、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, $R_2$ 表示通过酸的作用而脱离并可以具有氟原子或碘原子的脱离基。其中, $L_1$ 、 $R_1$ 及 $R_2$ 中的至少一个具有氟原子或碘原子。

[0150] 作为由 $L_1$ 表示的、可以具有氟原子或碘原子的二价的连接基团,可举出-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、可以具有氟原子或碘原子的烃基(例如,亚烷基、环亚烷基、亚烯基及亚芳基等)、及这些多个连接而成的连接基团。其中,作为 $L_1$ 优选为-CO-、亚芳基、或-亚芳基-具有氟原子或者碘原子的亚烷基-,更优选为-CO-、或-亚芳基-具有氟原子或者碘原子的亚烷基-。

[0151] 作为亚芳基,优选为亚苯基。

[0152] 亚烷基可以为直链状,也可以为支链状。亚烷基的碳数并无特别限制,优选为1~10,更优选为1~3。

[0153] 具有氟原子或碘原子的亚烷基中所包含的氟原子及碘原子的总数并无特别限制,但优选为2以上,更优选为2~10,进一步优选为3~6。

[0154] 由 $R_1$ 表示的烷基可以为直链状,也可以为支链状。烷基的碳数并无特别限制,优选为1~10,更优选为1~3。

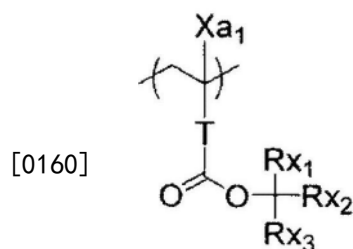
[0155] 由 $R_1$ 表示的、具有氟原子或碘原子的烷基中所包含的氟原子及碘原子的总数并无特别限制,但优选为1以上,更优选为1~5,进一步优选为1~3。

[0156] 由 $R_1$ 表示的烷基可以包含卤素原子之外的氧原子等杂原子。

[0157] 作为由 $R_2$ 表示的、可以具有氟原子或碘原子的脱离基,可举出由上述式(Y1)~(Y4)表示、且具有氟原子或碘原子的脱离基。

[0158] 作为具有酸分解性基的重复单元,优选为由式(AI)表示的重复单元。

[0159] [化学式4]



(AI)

[0161] 在式(AI)中,

[0162]  $Xa_1$ 表示氢原子或有机基团。

[0163] T表示单键、或二价的连接基团。

[0164]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 分别独立地表示烃基。

[0165]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的两个可以键结而形成环。

[0166] 由 $Xa_1$ 表示的有机基团优选为烷基。上述烷基可以为直链状,也可以为支链状。另外,上述烷基可以具有取代基。作为烷基,例如,可举出甲基或由 $-CH_2-R_{11}$ 表示的基团。 $R_{11}$ 表示卤素原子(氟原子等)、羟基、或一价的有机基团。作为由 $R_{11}$ 表示的一价的有机基团,例如,可举出可以被卤素原子取代的碳数5以下的烷基、可以被卤素原子取代的碳数5以下的酰基、以及可以被卤素原子取代的碳数5以下的烷氧基,优选为碳数3以下的烷基,更优选为甲基。作为 $Xa_1$ ,优选为氢原子、甲基、三氟甲基或羟基甲基。

[0167] 作为T的二价的连接基团,可举出亚烷基、芳香环基、 $-COO-Rt-$ 基、及 $-O-Rt-$ 基。式中, $Rt$ 表示亚烷基或环亚烷基。

[0168] T优选为单键或 $-COO-Rt-$ 基,更优选为单键。当T表示 $-COO-Rt-$ 基时,作为 $Rt$ ,优选为碳数1~5的亚烷基,更优选为 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_2-$ 基或 $-(CH_2)_3-$ 基。

[0169]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烃基的碳数优选为1~10。上述烃基可以具有取代基。

[0170]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烃基优选为烷基、环烷基、烯基、或芳基、或芳香族杂环基。

[0171]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烷基可以为直链状,也可以为支链状。另外,上述烷基可以具有取代基。作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、及叔丁基等碳数1~4的烷基。

[0172]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 的环烷基可以为单环环烷基,也可以为多环环烷基。另外,上述环烷基可以具有取代基。作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基、或降冰片基、四环癸基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。上述环烷基例如其中构成环的亚

甲基中的一个可以被氧原子、硫原子等杂原子、羰基等包含杂原子的基团、或亚乙烯基取代。另外,这些环烷基中,构成环烷烃环的亚乙基中的一个以上可以被亚乙烯基取代。

[0173]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 的芳基可以为单环芳基,也可以为多环芳基。另外,上述芳基可以具有取代基。作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的芳基,优选为碳数6~10的芳基,例如,可举出苯基、萘基及蒽基。

[0174]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烯基可以为直链状,也可以为支链状。另外,上述烯基可以具有取代基。作为 $Rx_1 \sim Rx_3$ 的烯基,优选为乙烯基。

[0175]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 的芳香族杂环基可以为单环芳香族杂环基,也可以为多环芳香族杂环基。作为构成芳香族杂环基的芳香族杂环,优选为碳数3~10的芳香族杂环,例如,可举出噻吩等。

[0176] 当 $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的两个键结而形成环时,所形成的环可以为单环,也可以为多环。所形成的环优选为环烷基。

[0177] 作为上述环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基。另外,亦优选为降冰片基、四环癸基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。其中,优选为碳数5~6的单环的环烷基。

[0178]  $Rx_1 \sim Rx_3$ 中的两个键结而形成的环烷基,例如,其中构成环的亚甲基中的一个可以被氧原子等杂原子、羰基等含有杂原子的基团、或亚乙烯基取代。另外,这些环烷基中,构成环烷烃环的亚乙基中的一个以上可以被亚乙烯基取代。

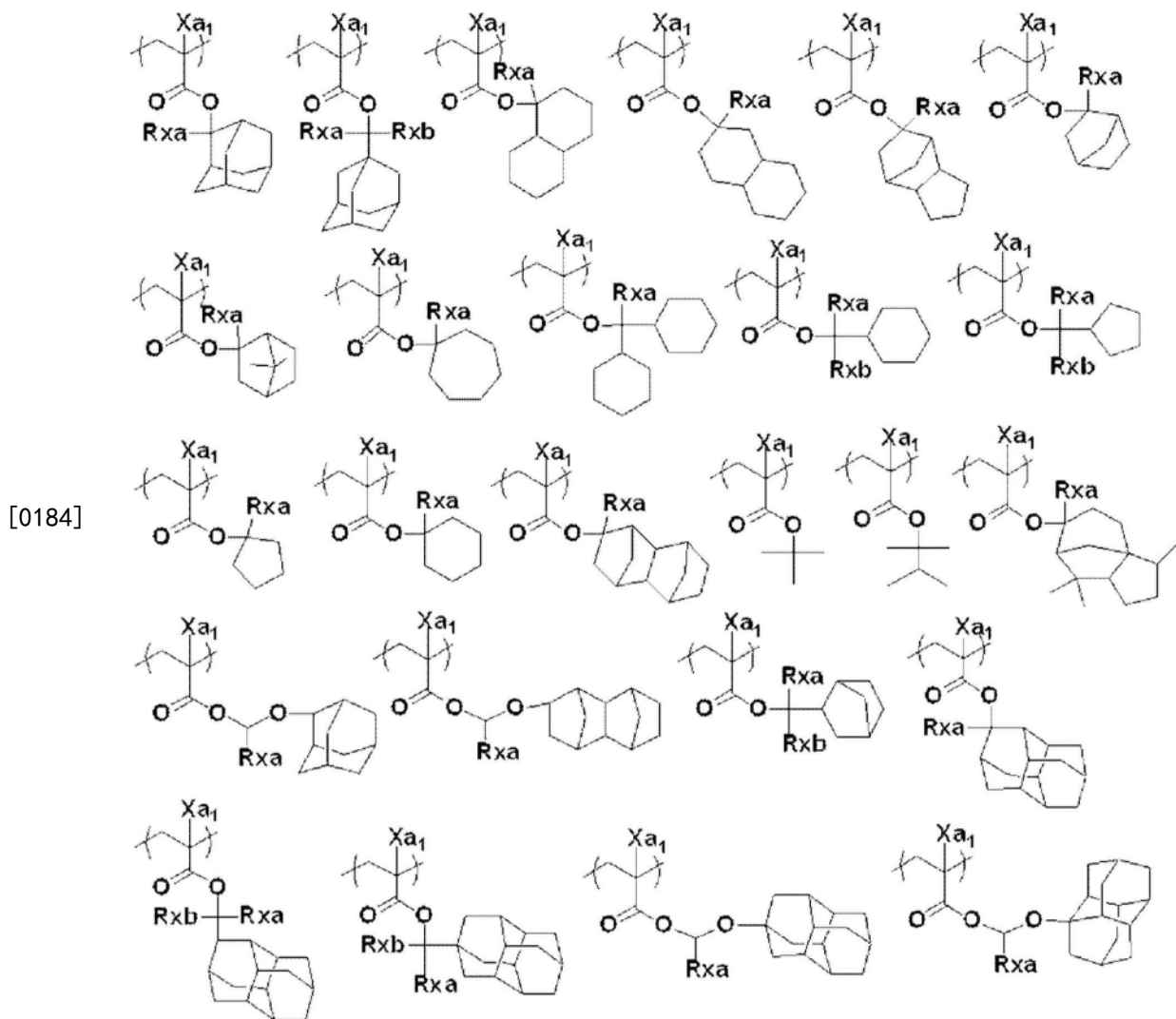
[0179] 由式(AI)表示的重复单元例如优选为 $Rx_1$ 为甲基或乙基、并且 $Rx_2$ 与 $Rx_3$ 键结而形成上述的环烷基的方式。

[0180] 当上述各基团具有取代基时,作为取代基,例如,可举出烷基(碳数1~4)、卤素原子、羟基、烷氧基(碳数1~4)、羧基、及烷氧羰基(碳数2~6)。取代基中的碳数优选为8以下。

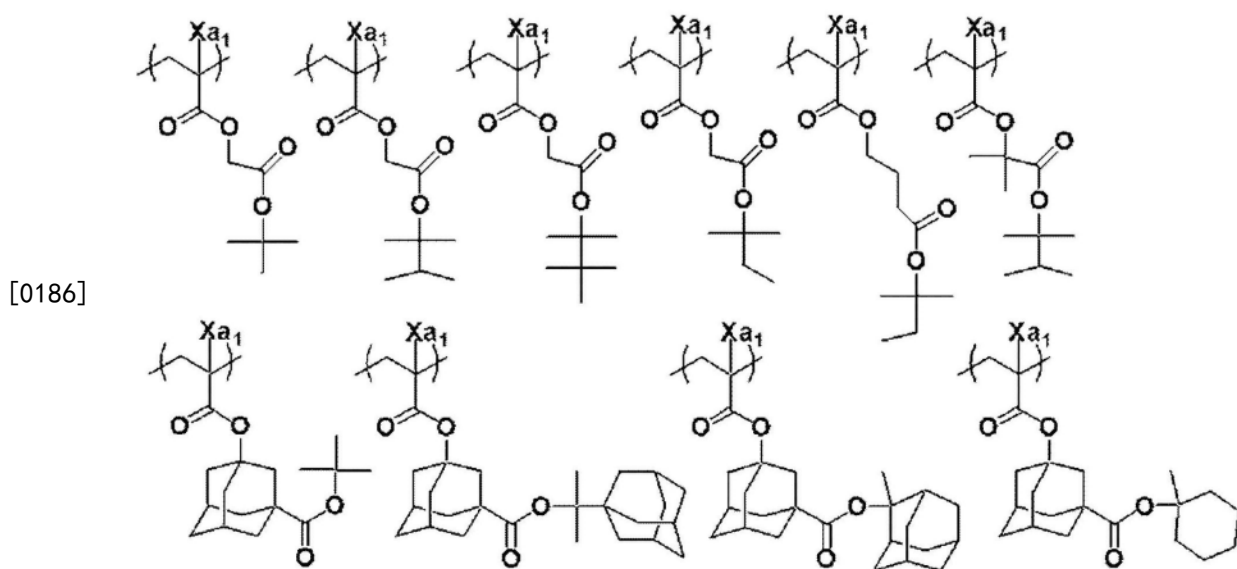
[0181] 作为由式(AI)表示的重复单元,优选为酸分解性(甲基)丙烯酸三级烷基酯系重复单元( $Xa_1$ 表示氢原子或甲基、且T表示单键的重复单元)。

[0182] 具有酸分解性基的重复单元的具体例如下所示,但并不限于此。此外,式中, $Xa_1$ 表示H、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 或 $CH_2OH$ , $Rxa$ 及 $Rxb$ 分别独立地表示碳数1~5的直链状或支链状的烷基。

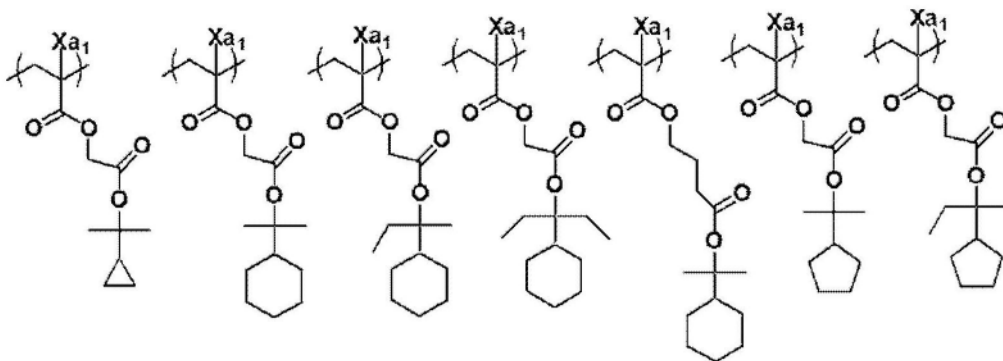
[0183] [化学式5]



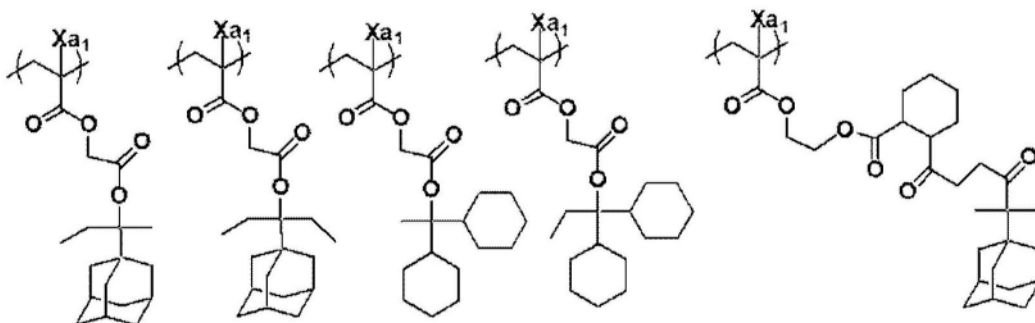
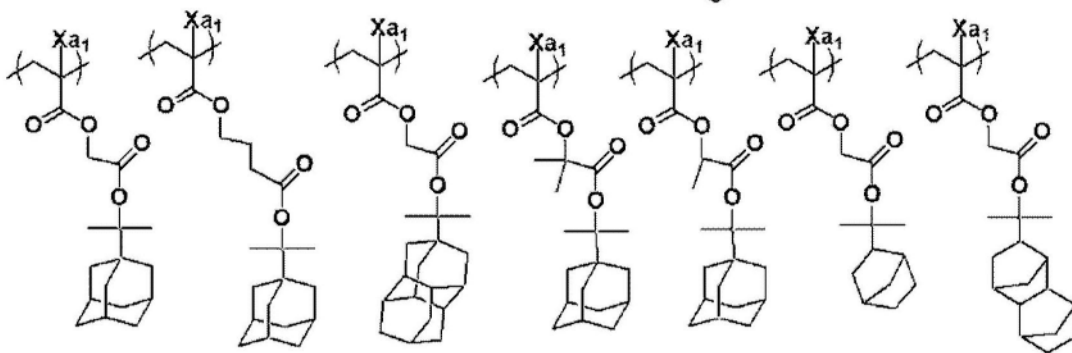
[0185] [化学式6]



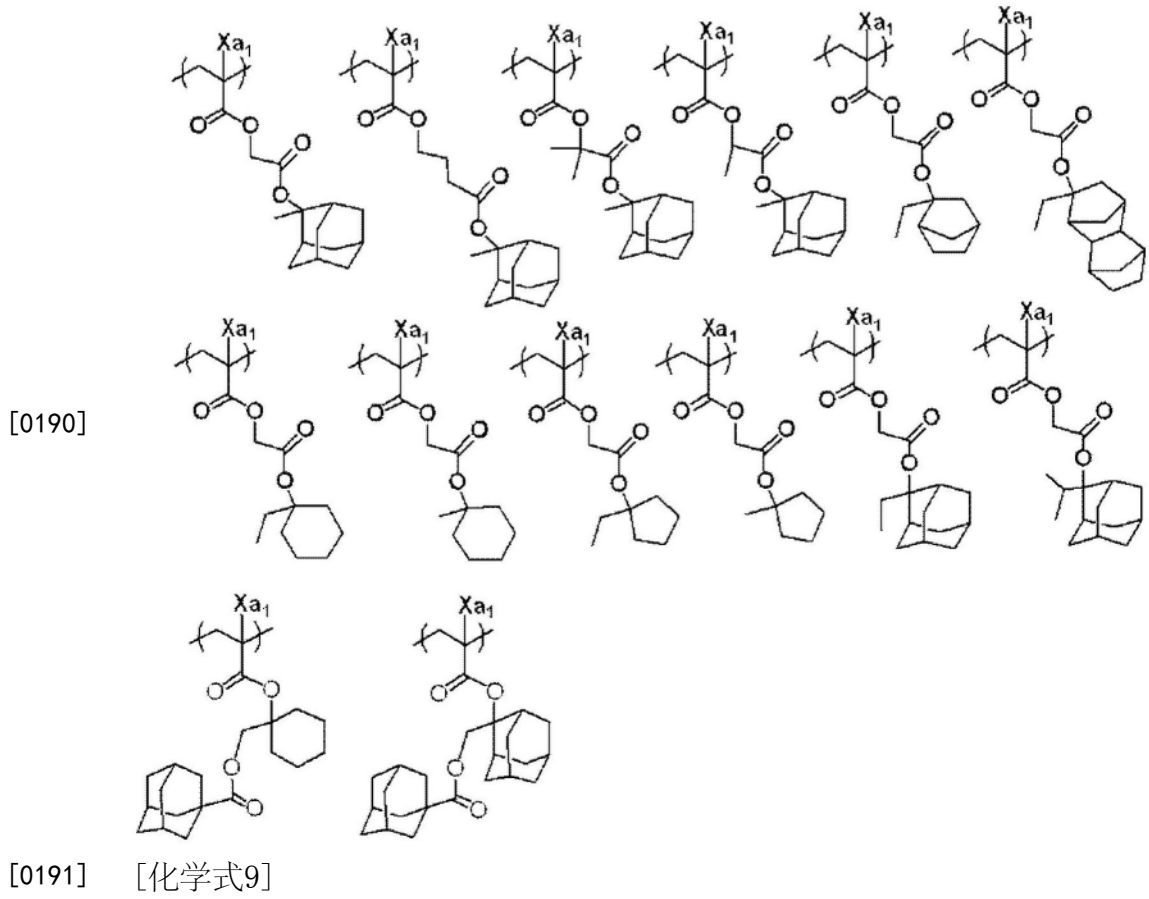
[0187] [化学式7]

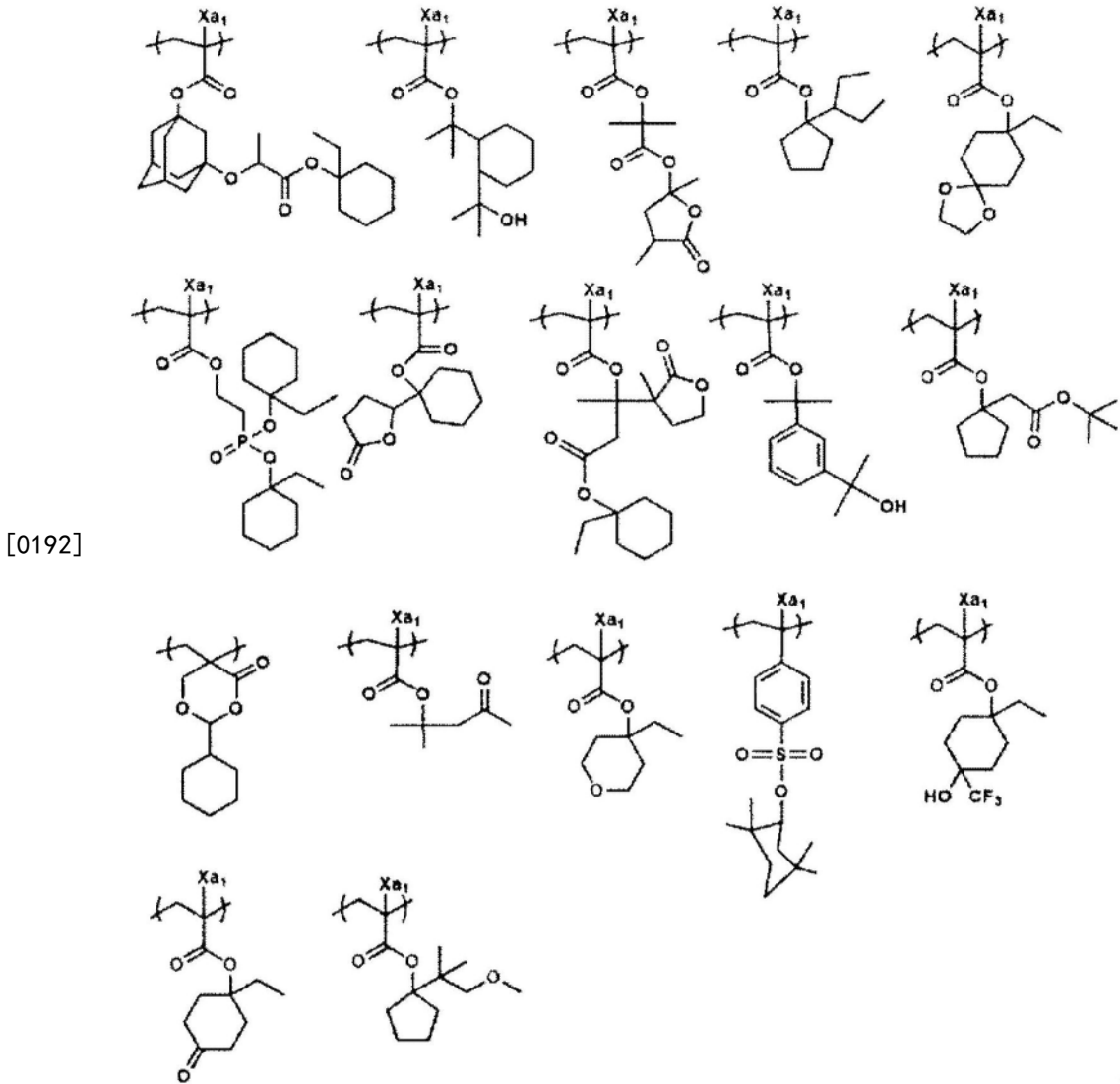


[0188]



[0189] [化学式8]

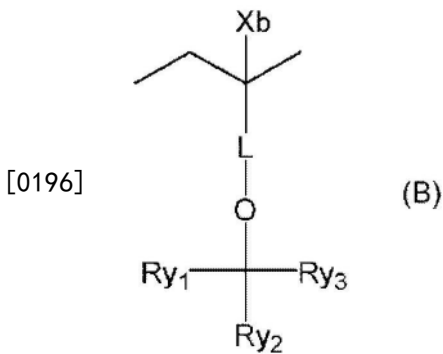




[0193] 作为具有酸分解性基的重复单元,树脂(A)可以具有包含不饱和键的酸分解性基的重复单元。

[0194] 作为具有包含不饱和键的酸分解性基的重复单元,优选为由式(B)表示的重复单元。

[0195] [化学式10]



[0197] 在式(B)中,Xb表示氢原子、卤素原子或可以具有取代基的烷基。L表示单键、或可以具有取代基的二价的连接基团。Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub>分别独立地表示直链状或者支链状的烷基、单环或者多环的环烷基、烯基、炔基、或单环或者多环的芳基。其中,Ry<sub>1</sub>~Ry<sub>3</sub>中的至少一个表示

烯基、炔基、单环或者多环的环烯基、或单环或者多环的芳基。

[0198]  $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ 中的两个可以键结而形成单环或多环(单环或多环的环烷基、环烯基等)。

[0199] 作为由Xb表示的、可以具有取代基的烷基,例如,可举出由甲基或 $-\text{CH}_2-\text{R}_{11}$ 表示的基团。 $\text{R}_{11}$ 表示卤素原子(氟原子等)、羟基、或一价的有机基团,例如,可举出可以被卤素原子取代的碳数5以下的烷基、可以被卤素原子取代的碳数5以下的酰基、及可以被卤素原子取代的碳数5以下的烷氧基,优选为碳数3以下的烷基,更优选为甲基。作为Xb,优选为氢原子、氟原子、甲基、三氟甲基或羟基甲基。

[0200] 作为L的二价的连接基团,可举出 $-\text{Rt}-$ 基、 $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基、 $-\text{COO}-\text{Rt}-\text{CO}-$ 基、 $-\text{Rt}-\text{CO}-$ 基、及 $-\text{O}-\text{Rt}-$ 基。式中,Rt表示亚烷基、环亚烷基或芳香环基,优选为芳香环基。

[0201] 作为L,优选为 $-\text{Rt}-$ 基、 $-\text{CO}-$ 基、 $-\text{COO}-\text{Rt}-\text{CO}-$ 基或 $-\text{Rt}-\text{CO}-$ 基。Rt可以具有卤素原子、羟基、烷氧基等取代基。

[0202] 作为 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ 的烷基,优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、及叔丁基等碳数1~4的烷基。

[0203] 作为 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ 的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基、或降冰片基、四环癸基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。

[0204] 作为 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ 的芳基,优选为碳数6~10的芳基,例如,可举出苯基、萘基及蒽基。

[0205] 作为 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ 的烯基,优选为乙烯基。

[0206] 作为 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ 的炔基,优选为乙炔基。

[0207] 作为 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ 的环烯基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基的一部分中含有双键的结构。

[0208] 作为 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ 中的两个键结而形成的环烷基,优选为环戊基及环己基等单环的环烷基、或降冰片基、四环癸基、四环十二烷基及金刚烷基等多环的环烷基。其中,更优选为碳数5~6的单环的环烷基。

[0209]  $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ 中的两个键结而形成的环烷基或环烯基,例如,其中构成环的亚甲基中的一个可以被氧原子等杂原子、羰基、 $-\text{SO}_2-$ 基及 $-\text{SO}_3-$ 基等含有杂原子的基团、亚乙烯基、或这些的组合取代。另外,这些环烷基或环烯基中,构成环烷烃环或环烯烃环的亚乙基中的一个以上可以被亚乙烯基取代。

[0210] 由式(B)表示的重复单元例如优选为 $R_{y_1}$ 为甲基、乙基、乙烯基、烯丙基、或芳基、且 $R_{y_2}$ 与 $R_{y_3}$ 键结而形成上述的环烷基或环烯基的方式。

[0211] 当上述各基团具有取代基时,作为取代基,例如,可举出烷基(碳数1~4)、卤素原子、羟基、烷氧基(碳数1~4)、羧基、及烷氧羰基(碳数2~6)。取代基中的碳数优选为8以下。

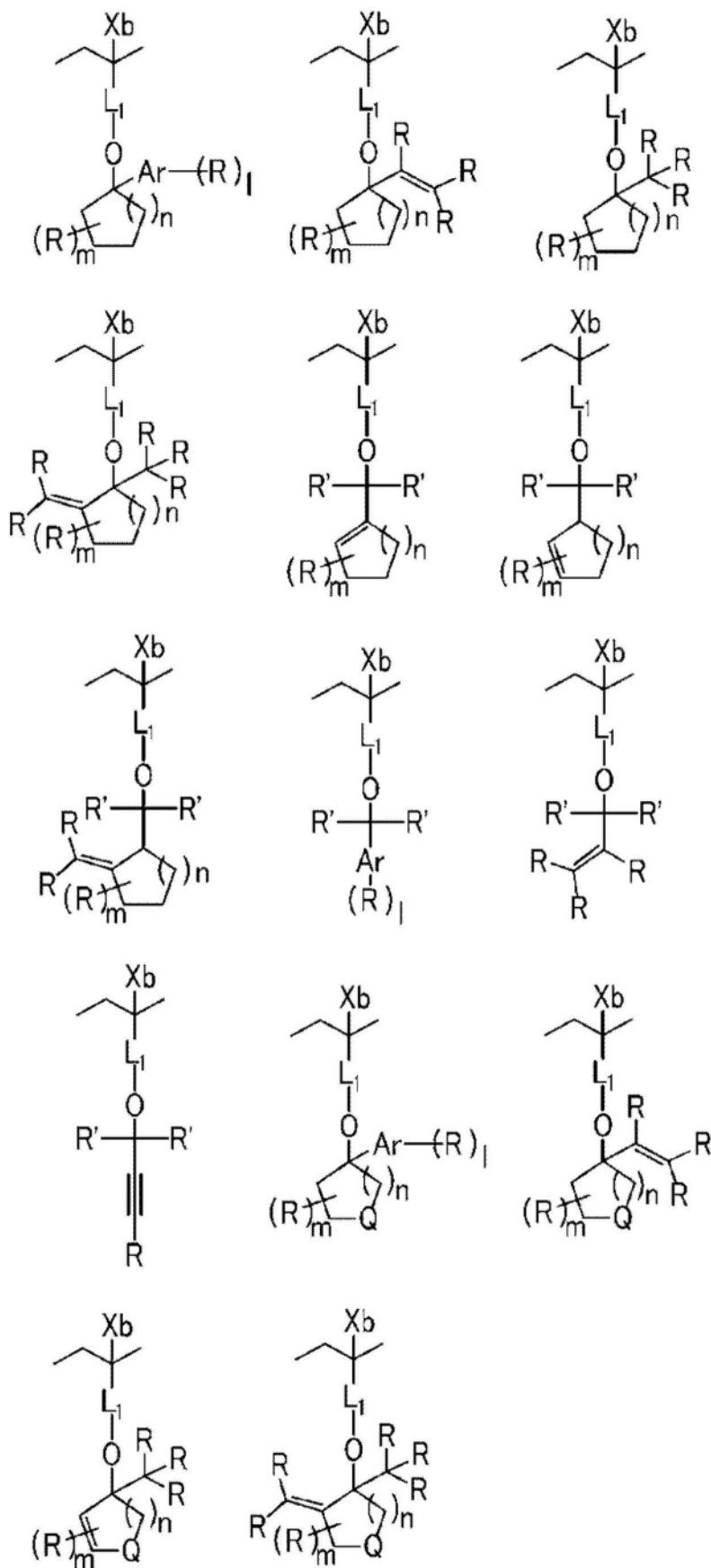
[0212] 作为由式(B)表示的重复单元,优选为酸分解性(甲基)丙烯酸三级烷基酯系重复单元(Xb表示氢原子或甲基、且L表示 $-\text{CO}-$ 基的重复单元)、酸分解性羟基苯乙烯三级烷基醚系重复单元(Xb表示氢原子或甲基、且L表示苯基的重复单元)、酸分解性苯乙烯羧酸三级酯系重复单元(Xb表示氢原子或甲基、且L表示 $-\text{Rt}-\text{CO}-$ 基(Rt为芳香族基)的重复单元)。

[0213] 具有包含不饱和键的酸分解性基的重复单元的含量相对于树脂(A)中的所有重复单元优选为15摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。另外,作为其上限值,相对于树脂(A)中的所有重复单元,优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,进一步优选为60摩尔%以下。

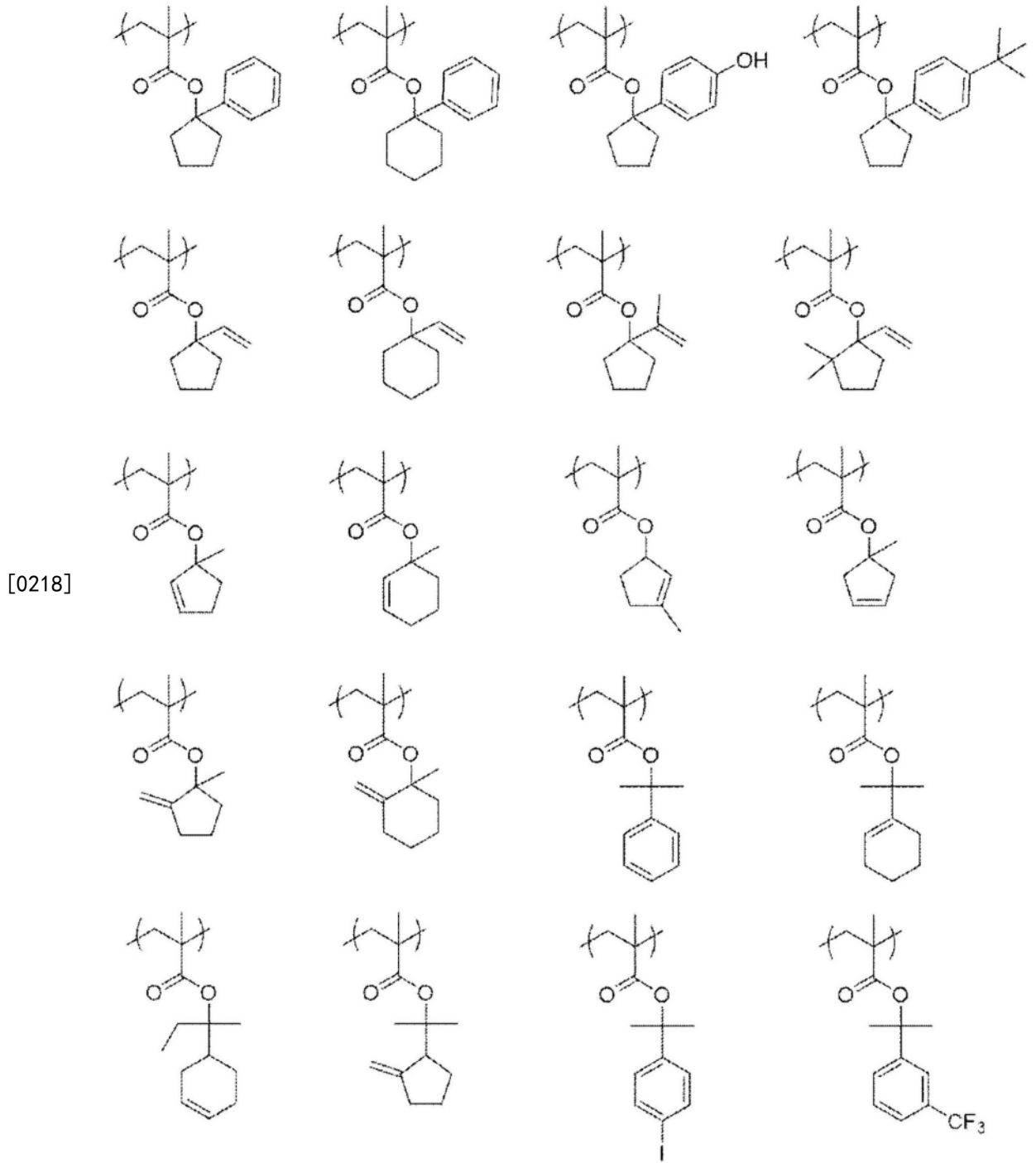
[0214] 具有包含不饱和键的酸分解性基的重复单元的具体例如下所示,但并不限于此。此外,式中, $X_b$ 及 $L_1$ 表示如上所述的取代基和连接基团中的任意者, $Ar$ 表示芳香族基, $R$ 表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、羟基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR''或-COOR'')、 $R''$ 为碳数1~20的烷基或氟化烷基)、或羧基等取代基, $R'$ 表示直链状或者支链状的烷基、单环状或者多环状的环烷基、烯基、炔基、或单环或者多环的芳基, $Q$ 表示氧原子等杂原子、羰基、-SO<sub>2</sub>-基及-SO<sub>3</sub>-基等含有杂原子的基团、亚乙烯基、或这些的组合, $n$ 、 $m$ 及 $l$ 表示0以上的整数。

[0215] [化学式11]

[0216]

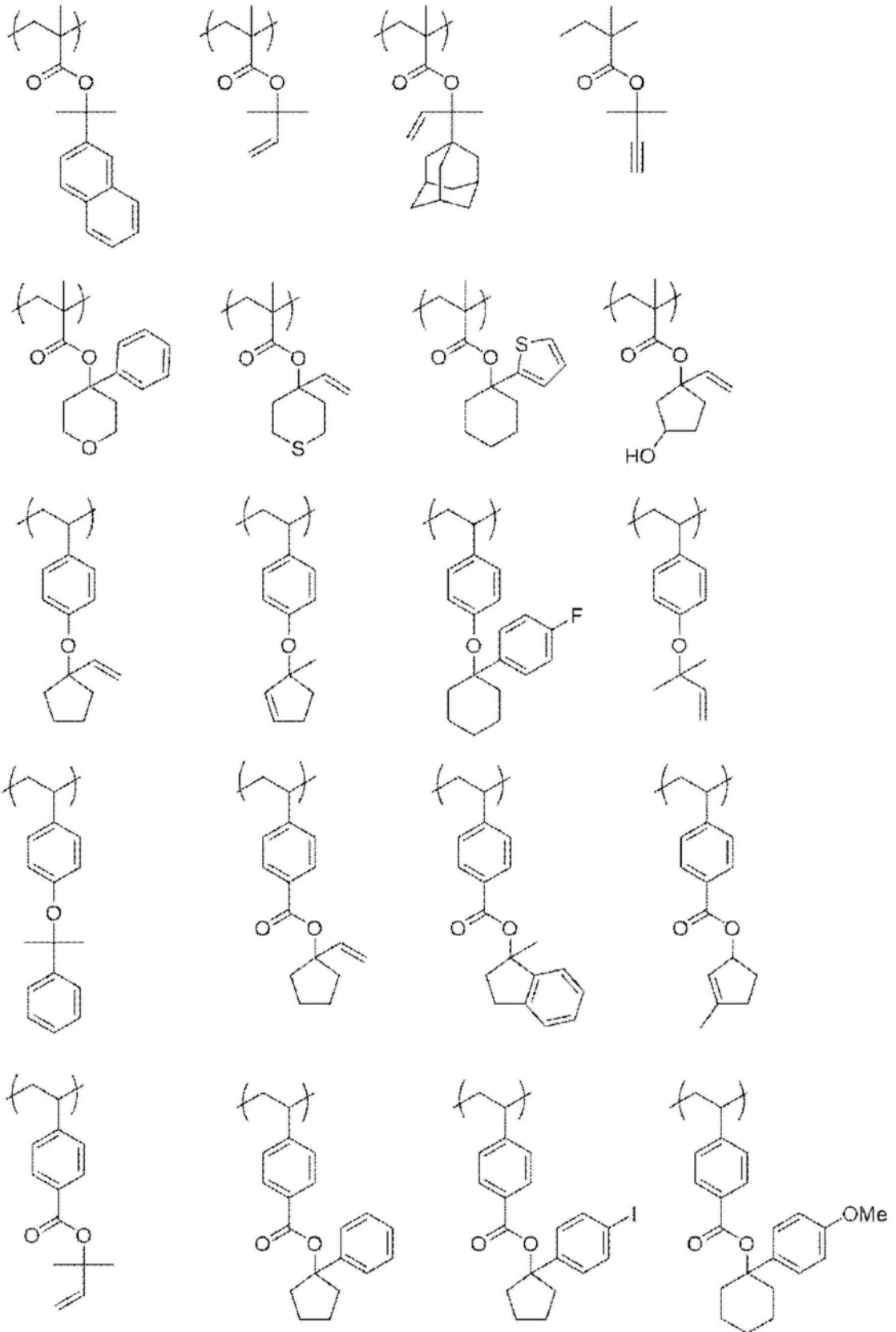


[0217] [化学式12]

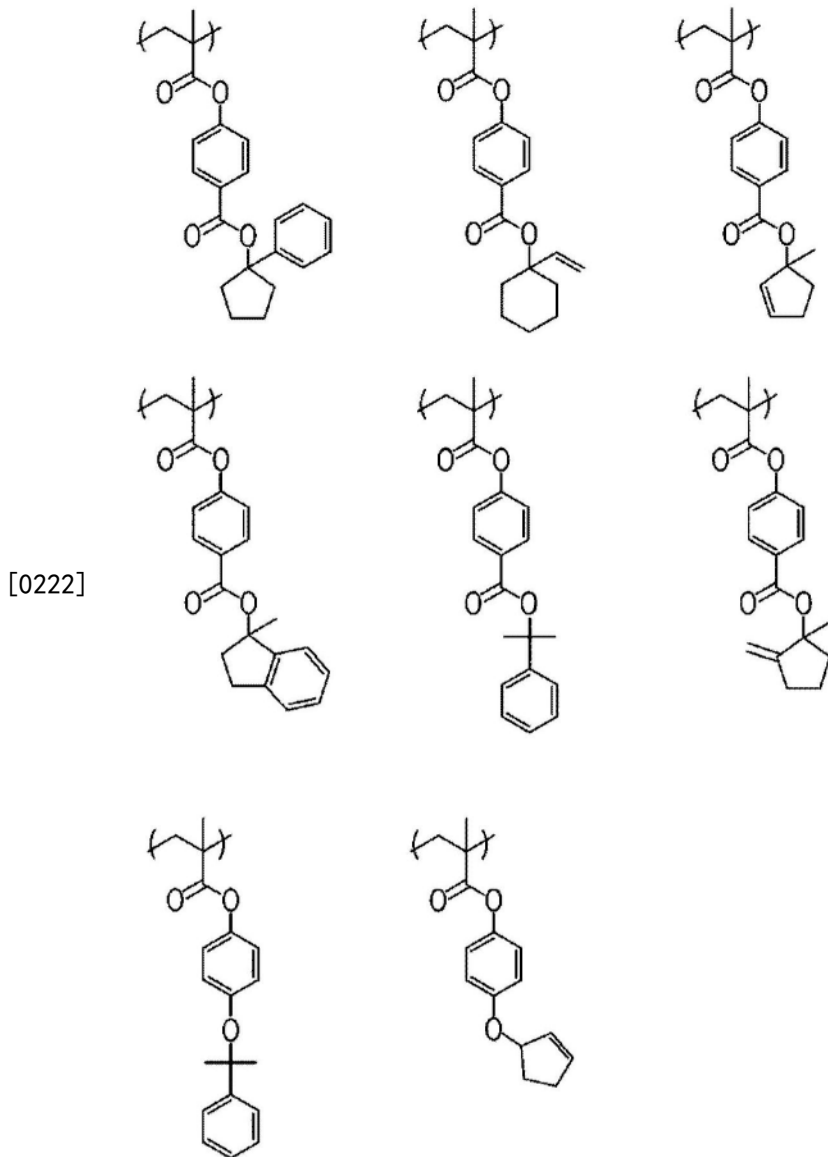


[0219] [化学式13]

[0220]



[0221] [化学式14]



[0223] 当树脂(A)含有具有酸分解性基的重复单元时,具有酸分解性基的重复单元的含量相对于树脂(A)中的所有重复单元优选为15摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。另外,作为其上限值,相对于树脂(A)中的所有重复单元,优选为90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,特别优选为60摩尔%以下。

[0224] 树脂(A)可以仅具有一种具有酸分解性基的重复单元,也可以具有两种以上。

[0225] <具有极性基的重复单元>

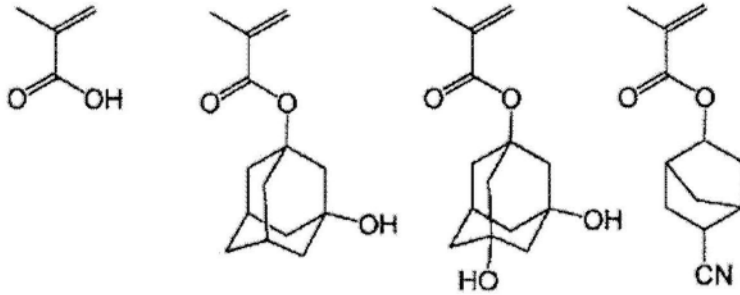
[0226] 树脂(A)可以含有具有极性基的重复单元。

[0227] 作为极性基,可举出羟基、氰基、羧基等。

[0228] 具有极性基的重复单元优选为具有被极性基取代的脂环烃结构的重复单元。另外,具有极性基的重复单元优选为不具有酸分解性基。作为在被极性基取代的脂环烃结构中的脂环烃结构,优选为金刚烷基或降冰片基。

[0229] 以下,举出相当于具有极性基的重复单元的单体的具体例,但本发明并不限于这些具体例。另外,下述具体例记载为甲基丙烯酸酯化合物,但也可以为丙烯酸酯化合物。

[0230] [化学式15]



[0231]

[0232] 除此之外,作为具有极性基的重复单元的具体例,还可举出美国专利申请公开第2016/0070167号说明书的段落0415~0433中所公开的结构单元。

[0233] 树脂(A)可以仅具有一种具有极性基的重复单元,也可以具有两种以上。

[0234] 当树脂(A)含有具有极性基的重复单元时,其含量相对于树脂(A)中的所有重复单元优选为0.1摩尔%~40摩尔%,更优选为1~30摩尔%。

[0235] 树脂(A)可以含有选自以下A组中的至少一种重复单元及/或选自以下B组中的至少一种重复单元。

[0236] A组:由以下(20)~(25)的重复单元所组成的组。

[0237] (20)后述的、具有酸基的重复单元

[0238] (21)后述的、不具有酸分解性基及酸基中的任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元

[0239] (22)后述的、具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元

[0240] (23)后述的、具有光酸产生基的重复单元

[0241] (24)后述的、由式(V-1)或式(V-2)表示的重复单元

[0242] (25)用于降低主链的运动性的重复单元

[0243] 此外,后述的由式(A)~式(E)表示的重复单元相当于(25)用于降低主链的运动性的重复单元。

[0244] B组:由以下(30)~(32)的重复单元所组成的组。

[0245] (30)后述的、具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基、及碱可溶性基中的至少一种基团的重复单元

[0246] (31)后述的、具有脂环式烃结构且不显示酸分解性的重复单元

[0247] (32)后述的、不具有羟基及氰基中的任一者且由式(III)表示的重复单元

[0248] 树脂(A)优选为具有酸基,如后所述,优选为含有具有酸基的重复单元。此外,关于酸基的定义,将在后文中与具有酸基的重复单元的优选方式一起进行说明。树脂(A)具有酸基时,树脂(A)与由光酸产生剂产生的酸之间的相互作用性更优异。作为其结果,可进一步抑制酸的扩散,使得所形成的图案的截面形状更接近矩形。

[0249] 树脂(A)可以具有选自上述A组中的至少一种重复单元。当本发明的组合物用作EUV曝光用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)优选为具有选自上述A组中的至少一种重复单元。

[0250] 树脂(A)可以含有氟原子及碘原子中的至少一者。当本发明的组合物用作EUV曝光用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)优选为包含氟原子及碘原子中的至

少一者。当树脂(A)包含氟原子及碘原子的两者时,树脂(A)可以具有包含氟原子及碘原子的两者的一个重复单元,树脂(A)也可以具有包含氟原子的重复单元和包含碘原子的重复单元的两种。

[0251] 树脂(A)可以含有具有芳香族基的重复单元。当本发明的组合物用作EUV曝光用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)亦优选为含有具有芳香族基的重复单元。

[0252] 树脂(A)可以具有选自上述B组中的至少一种重复单元。当本发明的组合物用作ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)优选为具有选自上述B组中的至少一种重复单元。

[0253] 此外,当本发明的组合物用作ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)优选为不含有氟原子及硅原子中的任一者。

[0254] 当本发明的组合物用作ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,树脂(A)优选为不具有芳香族基。

[0255] (具有酸基的重复单元)

[0256] 树脂(A)可以含有具有酸基的重复单元。

[0257] 作为酸基,优选为pKa为13以下的酸基。上述酸基的酸解离常数优选为13以下,更优选为3~13,进一步优选为5~10。

[0258] 在树脂(A)具有pKa为13以下的酸基的情况下,树脂(A)中的酸基的含量并无特别限制,多数情况为0.2~6.0mmol/g。其中,优选为0.8~6.0mmol/g,更优选为1.2~5.0mmol/g,进一步优选为1.6~4.0mmol/g。若酸基的含量在上述范围内,则显影会良好地进行,所形成的图案形状优异,分辨率亦优异。

[0259] 作为酸基,例如,优选为羧基、酚性羟基、氟代醇基(优选为六氟异丙醇基)、磺酸基、磺酰胺基或异丙醇基。

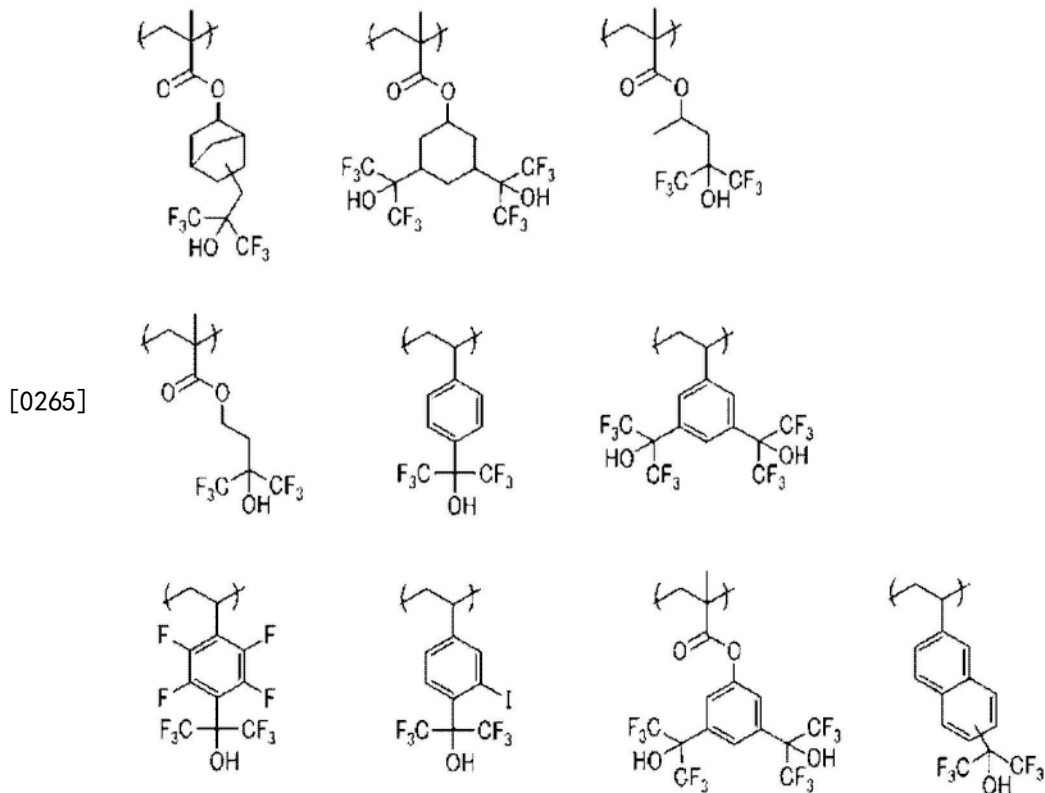
[0260] 在上述六氟异丙醇基中,一个以上(优选为1~2个)的氟原子可以被氟原子以外的基团(烷氧羰基等)取代。作为酸基,亦优选为如此形成的-C(CF<sub>3</sub>)(OH)-CF<sub>2</sub>-。另外,一个以上的氟原子可以被氟原子以外的基团取代而形成包含-C(CF<sub>3</sub>)(OH)-CF<sub>2</sub>-的环。

[0261] 具有酸基的重复单元优选为与具有以通过上述的酸的作用而脱离的基团来保护极性基的结构的重单元及具有后述的内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元不同的重复单元。

[0262] 具有酸基的重复单元可以具有氟原子或碘原子。

[0263] 作为具有酸基的重复单元,可举出以下重复单元。

[0264] [化学式16]

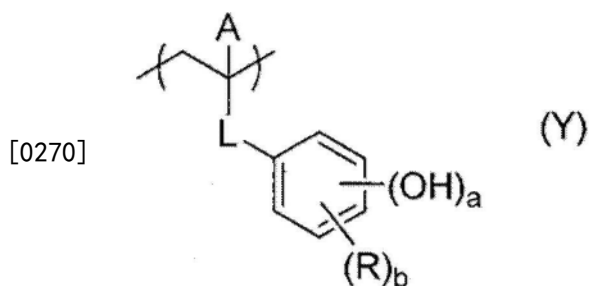


[0266] 树脂(A) 优选为含有具有酚性羟基的重复单元。

[0267] 作为具有酚性羟基的重复单元,优选为由下述通式(Y)表示的重复单元。

[0268] 作为具有酸基的重复单元,优选为由下述通式(Y)表示的重复单元。

[0269] [化学式17]



[0271] 通式(Y)中,

[0272] A表示氢原子、烷基、环烷基、卤素原子或氰基。

[0273] L表示单键或具有氧原子的二价的连接基团。

[0274] R表示卤素原子、烷基、环烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基、烷基磺酰氧基、烷氧羰基或芳氧羰基,有多个时可以相同也可以不同。当具有多个R时,可以相互共同形成环。作为R,优选为氢原子。

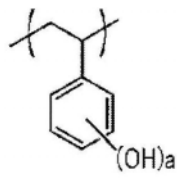
[0275] a表示1~3的整数。

[0276] b表示0~(5-a)的整数。

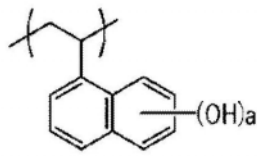
[0277] 通式(Y)中的R优选为氢原子。L优选为单键。

[0278] 以下,例示具有酸基的重复单元。式中,a表示1~3的整数。R表示氢原子或甲基。

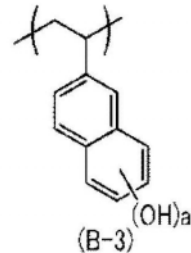
[0279] [化学式18]



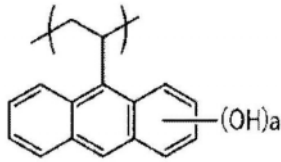
(B-1)



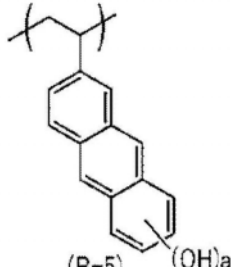
(B-2)



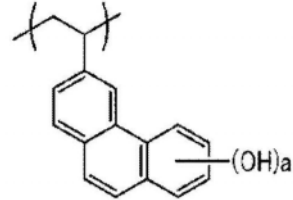
(B-3)



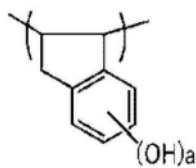
(B-4)



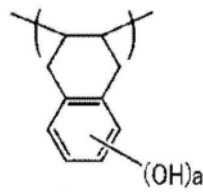
(B-5)



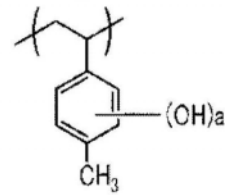
(B-6)



(B-7)

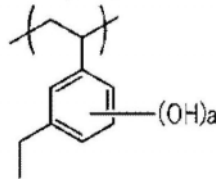


(B-8)

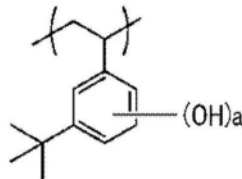


(B-9)

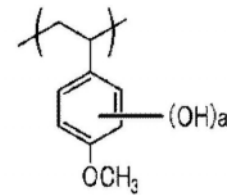
[0280]



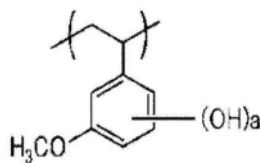
(B-10)



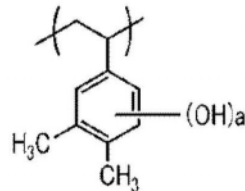
(B-11)



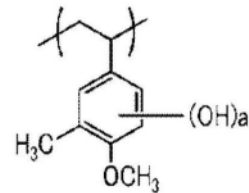
(B-12)



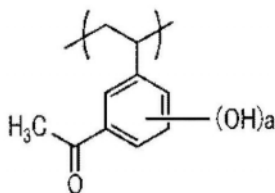
(B-13)



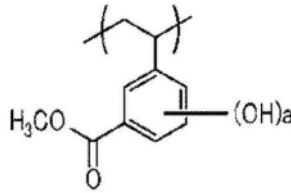
(B-14)



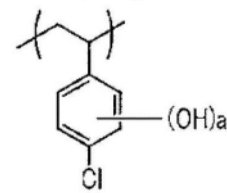
(B-15)



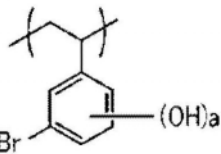
(B-16)



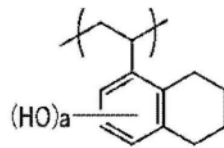
(B-17)



(B-18)

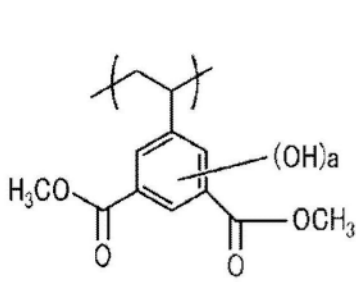


(B-19)

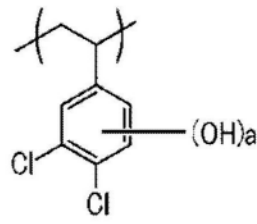


(B-20)

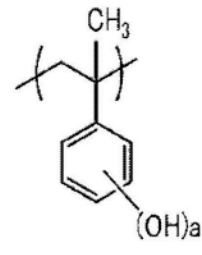
[0281] [化学式19]



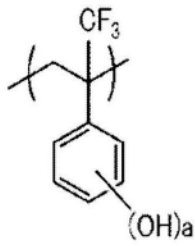
(B-21)



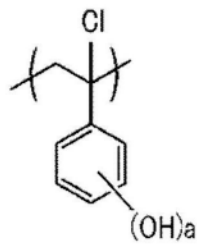
(B-22)



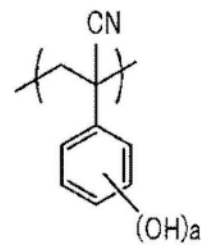
(B-23)



(B-24)

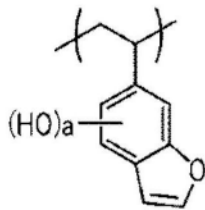


(B-25)

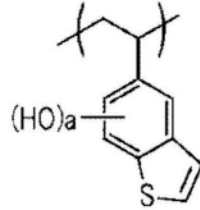


(B-26)

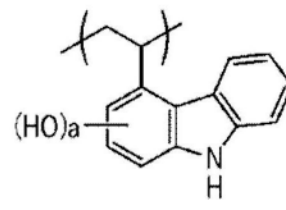
[0282]



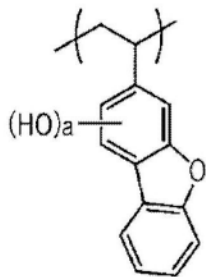
(B-27)



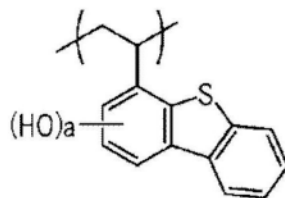
(B-28)



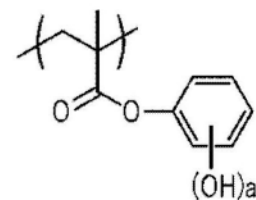
(B-29)



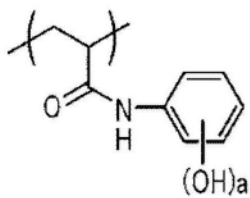
(B-30)



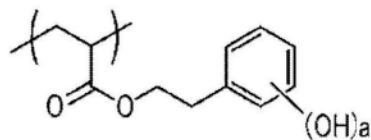
(B-31)



(B-32)

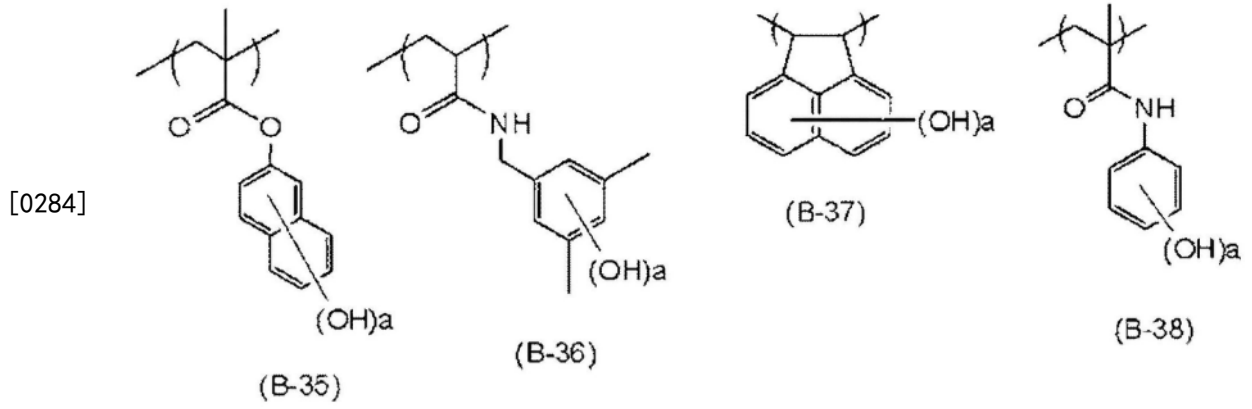


(B-33)

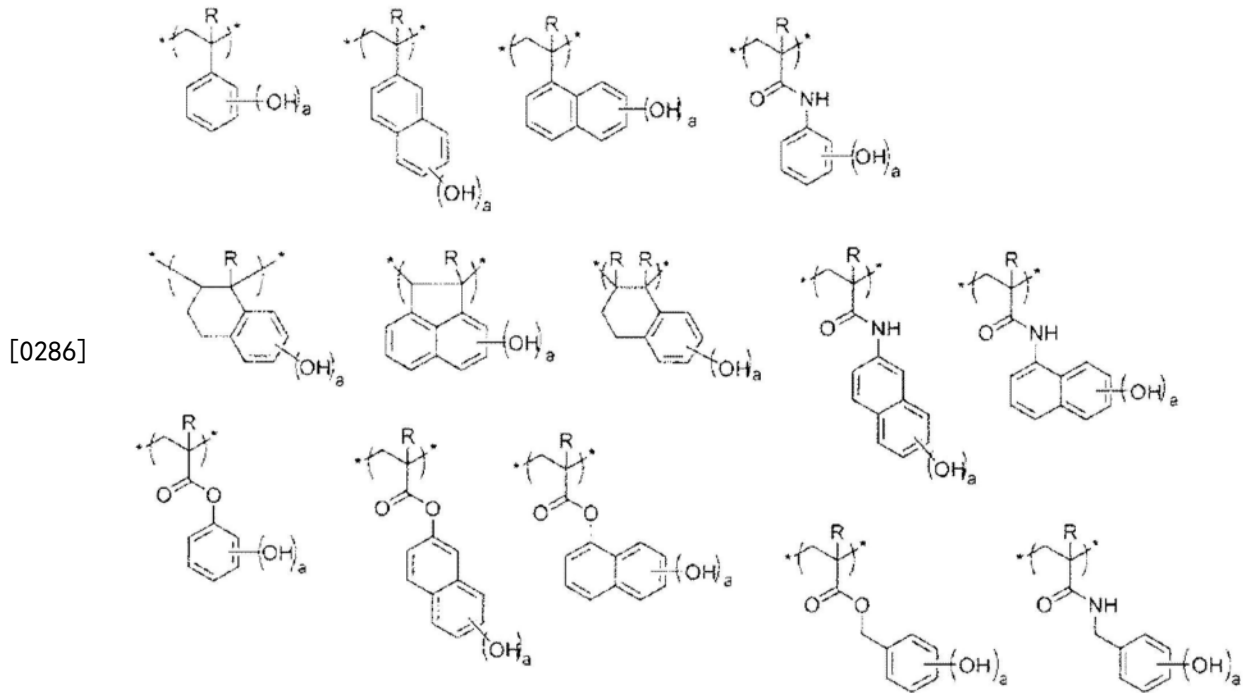


(B-34)

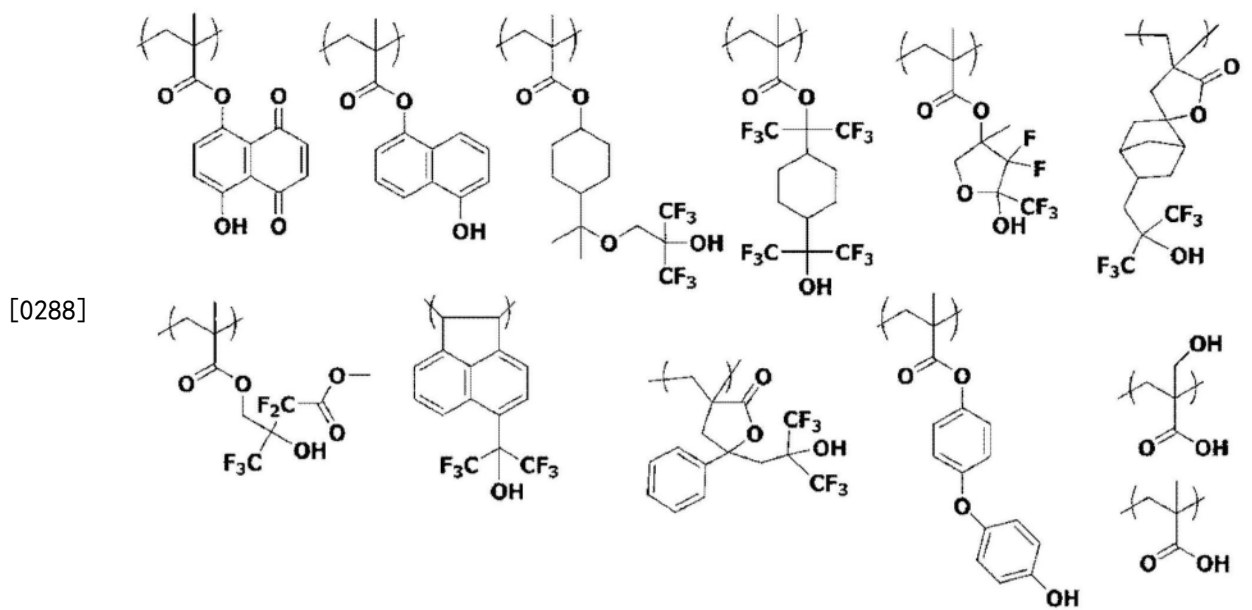
[0283] [化学式20]



[0285] [化学式21]



[0287] [化学式22]



[0289] 具有酸基的重复单元的含量相对于树脂(A)中的所有重复单元优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上。另外,作为其上限值,相对于树脂(A)中的所有重复单元,优选为70摩尔%以下,更优选为65摩尔%以下,进一步优选为60摩尔%以下。

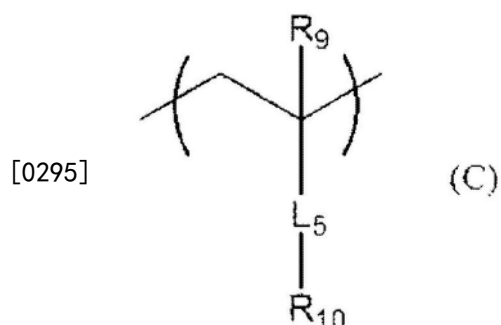
[0290] 树脂(A)可以仅具有一种具有酸基的重复单元,也可以具有两种以上。

[0291] (不具有酸分解性基及酸基中的任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元)

[0292] 树脂(A)除了上述的<具有酸分解性基的重复单元>及<具有酸基的重复单元>之外,也可以具有不具有酸分解性基及酸基中的任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元(以下,也称为单元X)。在此所说的<不具有酸分解性基及酸基中的任一者而具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元>,优选为与后述的<具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元>及<具有光酸产生基的重复单元>等属于A组的其他种类的重复单元不同。

[0293] 作为单元X,优选为由式(C)表示的重复单元。

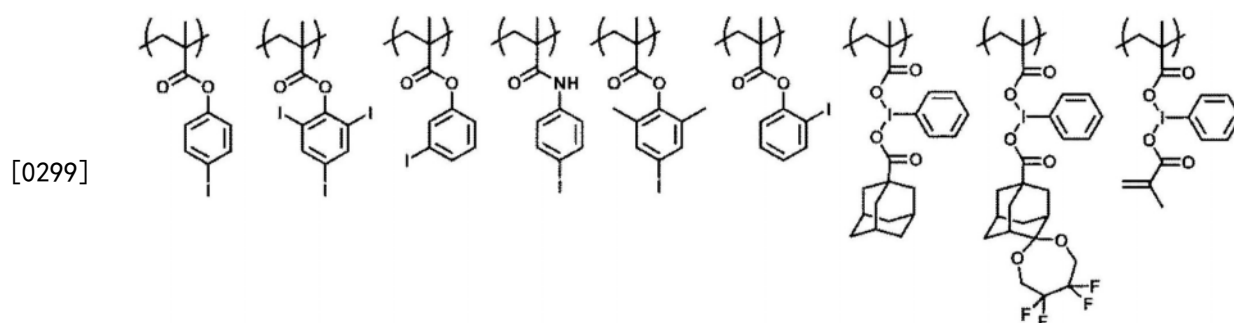
[0294] [化学式23]



[0296]  $L_5$ 表示单键或酯基。 $R_9$ 表示氢原子、或可以具有氟原子或者碘原子的烷基。 $R_{10}$ 表示氢原子、可以具有氟原子或者碘原子的烷基、可以具有氟原子或者碘原子的环烷基、可以具有氟原子或者碘原子的芳基、或将这些组合而成的基团。

[0297] 以下,例示具有氟原子或碘原子的重复单元。

[0298] [化学式24]



[0300] 单元X的含量相对于树脂(A)中的所有重复单元优选为0摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优选为10摩尔%以上。另外,作为其上限值,相对于树脂(A)中的所有重复单元,优选为50摩尔%以下,更优选为45摩尔%以下,进一步优选为40摩尔%以下。

[0301] 树脂(A)可以仅具有一种具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元,也可以具有两种以上。

[0302] 在树脂(A)的重复单元中,含有氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重复单元的总含量相对于树脂(A)的所有重复单元优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进

一步优选为30摩尔%以上,特别优选为40摩尔%以上。上限值并无特别限制,例如,相对于树脂(A)的所有重复单元为100摩尔%以下。

[0303] 此外,作为包含氟原子、溴原子及碘原子中的至少一者的重复单元,例如,可举出:具有氟原子、溴原子或碘原子并且具有酸分解性基的重复单元;具有氟原子、溴原子或碘原子并且具有酸基的重复单元;及具有氟原子、溴原子或碘原子的重复单元。

[0304] (具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱可溶性基中的至少一种基团的重复单元)

[0305] 树脂(A)可以含有具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱可溶性基中的至少一种基团的重复单元。

[0306] 树脂(A)优选为含有具有选自内酯基、磺内酯基及碳酸酯基中的至少一种的重复单元。

[0307] 首先,对具有选自内酯基、磺内酯基及碳酸酯基中的至少一种的重复单元(以下,也统称为“具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元”)进行说明。

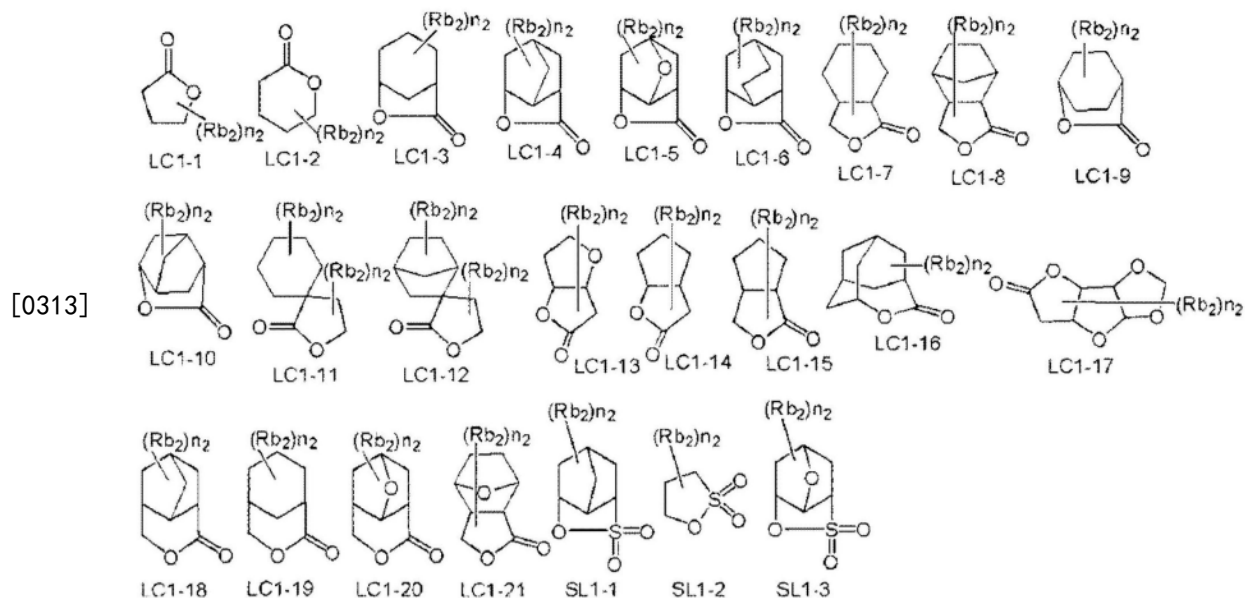
[0308] 具有内酯基、磺内酯基或碳酸酯基的重复单元亦优选为不具有羟基、及六氟丙醇基等酸基。

[0309] 作为内酯基或磺内酯基,只要具有内酯结构或磺内酯结构即可。内酯结构或磺内酯结构优选为5~7员环内酯结构或5~7员环磺内酯结构。其中,更优选为以形成双环结构或者螺环结构的形式在5~7员环内酯结构上缩环有其他环结构的结构、或以形成双环结构或者螺环结构的形式在5~7员环磺内酯结构上缩环有其他环结构的结构。

[0310] 树脂(A)优选为含有具有内酯基或磺内酯基的重复单元,该内酯基或磺内酯基系从由下述式(LC1-1)~(LC1-21)中的任意者表示的内酯结构、或由下述式(SL1-1)~(SL1-3)中的任一者表示的磺内酯结构的成环原子中去掉一个以上氢原子而成。

[0311] 另外,内酯基或磺内酯基可以直接键结在主链上。例如,内酯基或磺内酯基的成环原子也可以构成树脂(A)的主链。

[0312] [化学式25]

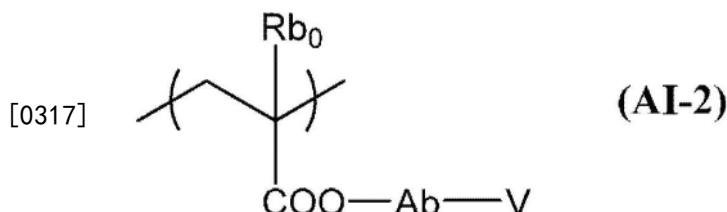


[0314] 上述内酯结构或磺内酯结构也可以具有取代基( $Rb_2$ )。作为优选的取代基( $Rb_2$ ),可

举出碳数1~8的烷基、碳数4~7的环烷基、碳数1~8的烷氧基、碳数1~8的烷氧羰基、羧基、卤素原子、氰基、及酸分解性基。 $n_2$ 表示0~4的整数。 $n_2$ 为2以上时,存在多个的 $Rb_2$ 可以不同,存在多个的 $Rb_2$ 也可以彼此键结而形成环。

[0315] 作为含有具有由式(LC1-1)~(LC1-21)中的任意者表示的内酯结构、或由式(SL1-1)~(SL1-3)中的任意者表示的磺内酯结构的基团的重复单元,例如,可举出由下述式(AI-2)表示的重复单元。

[0316] [化学式26]



[0318] 式(AI-2)中, $Rb_0$ 表示氢原子、卤素原子、或碳数1~4的烷基。作为 $Rb_0$ 的烷基可以具有的优选取代基,可举出羟基及卤素原子。

[0319] 作为 $Rb_0$ 的卤素原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。 $Rb_0$ 优选为氢原子或甲基。

[0320] Ab表示单键、亚烷基、具有单环或多环的脂环式烃结构的二价的连接基团、醚基、酯基、羰基、羧基、或将这些组合而成的二价的连接基团。其中,作为Ab,优选为单键、或由 $-Ab_1-CO_2-$ 表示的连接基团。 $Ab_1$ 为直链状或者支链状的亚烷基、或单环或者多环的环亚烷基,优选为亚甲基、亚乙基、环己基、亚金刚烷基或亚降冰片基。

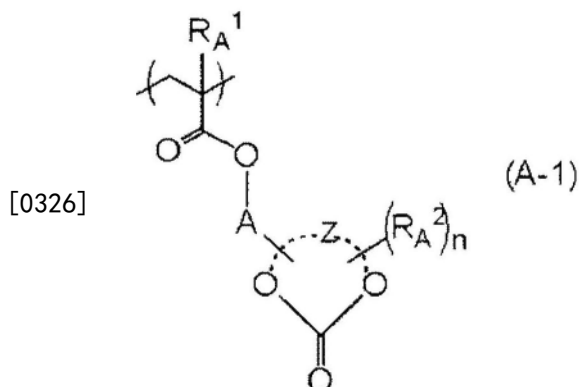
[0321] V表示从由式(LC1-1)~(LC1-21)中的任意者表示的内酯结构的成环原子中去掉一个氢原子而成的基团、或从由式(SL1-1)~(SL1-3)中的任意者表示的磺内酯结构的成环原子中去掉一个氢原子而成的基团。

[0322] 具有内酯基或磺内酯基的重复单元中存在光学异构体时,可以使用任意一种光学异构体。另外,可以单独使用一种光学异构体,也可以混合使用多种光学异构体。主要使用一种光学异构体的情况下,其光学纯度(ee)优选为90以上,更优选为95以上。

[0323] 作为碳酸酯基,优选为环状碳酸酯基。

[0324] 作为具有环状碳酸酯基的重复单元,优选为由下述式(A-1)表示的重复单元。

[0325] [化学式27]



[0327] 式(A-1)中, $RA^1$ 表示氢原子、卤素原子或一价的有机基团(优选为甲基)。

[0328] n表示0以上的整数。

[0329]  $R_A^2$ 表示取代基。n为2以上时,存在多个的 $R_A^2$ 分别可以相同也可以不同。

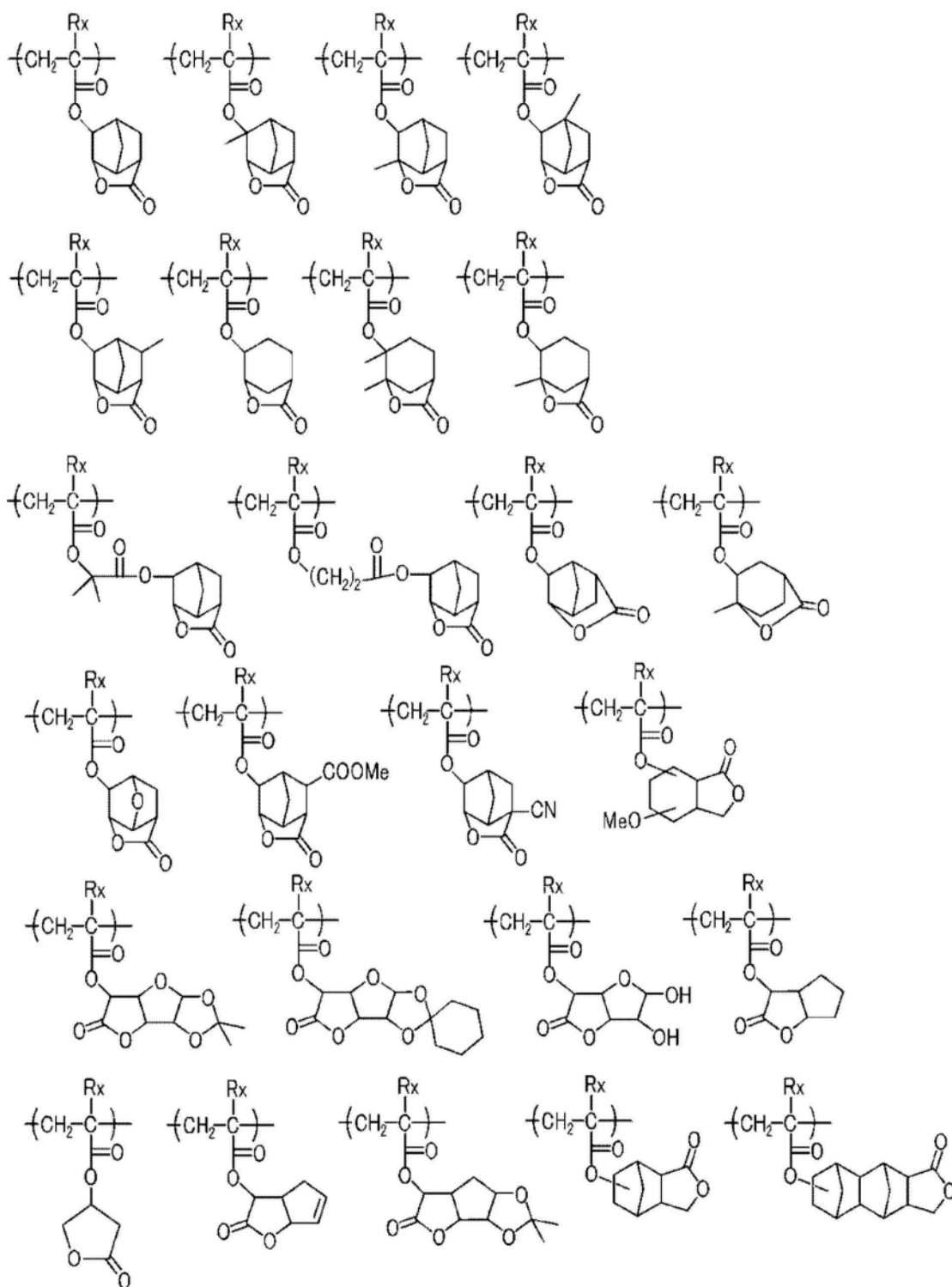
[0330] A表示单键或二价的连接基团。作为上述二价的连接基团,优选为亚烷基、具有单环或多环的脂环式烃结构的二价的连接基团、醚基、酯基、羰基、羧基、或将这些组合而成的二价的连接基团。

[0331] Z表示与由式中的-O-CO-O-表示的基团一起形成单环或多环的原子团。

[0332] 以下,例示具有内酯基、磺内酯基、或碳酸酯基的重复单元。式中, $R_x$ 表示氢原子、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>OH或-CF<sub>3</sub>。

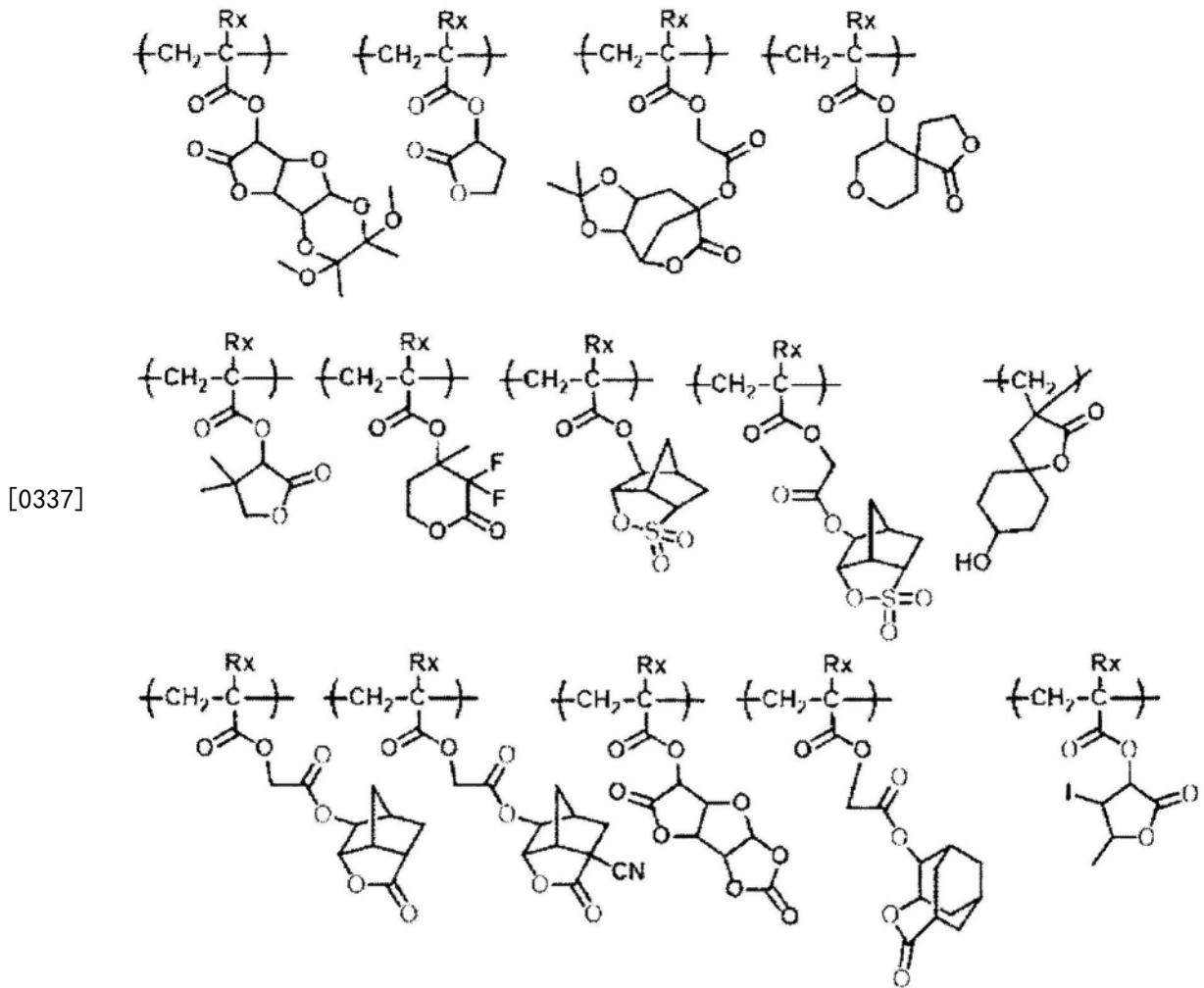
[0333] [化学式28]

[0334]



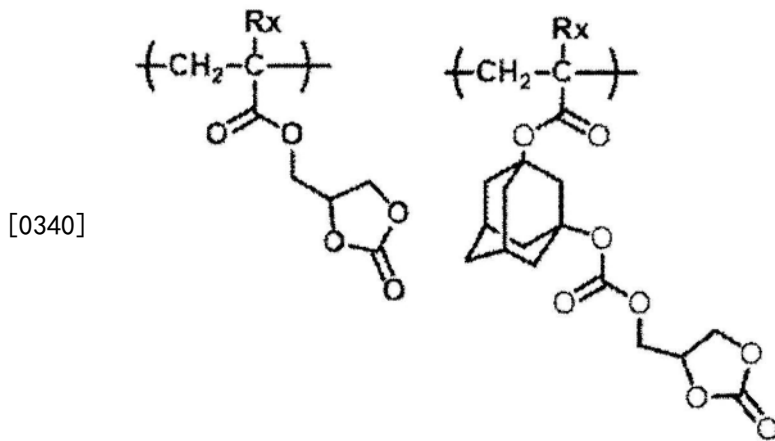
[0335] [化学式29]

[0336] (式中,  $\text{R}_x$ 表示 $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{OH}$ 、或 $\text{CF}_3$ )



[0338] [化学式30]

[0339] (式中, Rx表示H、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、或CF<sub>3</sub>)



[0341] 接着,对具有羟基或氰基的重复单元进行说明。

[0342] 树脂(A)可以含有具有羟基或氰基的重复单元。由此,基板密合性、显影液亲和性提高。

[0343] 具有羟基或氰基的重复单元优选为具有被羟基或氰基取代的脂环式烃结构的重复单元。

[0344] 具有羟基或氰基的重复单元优选为不具有酸分解性基。作为具有羟基或氰基的重

复单元,可举出日本特开2014-098921号公报的段落[0081]~[0084]中所记载的重复单元。

[0345] 接着,对具有碱可溶性基的重复单元进行说明。

[0346] 树脂(A)可以含有具有碱可溶性基的重复单元。

[0347] 作为碱可溶性基团,可举出羧基、磺酰胺基、磺酰亚氨基、双磺酰亚氨基、及 $\alpha$ 位被拉电子基取代的脂肪族醇基(例如,六氟异丙醇基),优选为羧基。通过树脂(A)含有具有碱可溶性基的重复单元,在接触孔用途中的分辨率增加。作为具有碱可溶性基的重复单元,可举出日本特开2014-098921号公报的段落[0085]及[0086]中所记载的重复单元。

[0348] 具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基及碱可溶性基中的至少一种基团的重复单元的含量相对于树脂(A)中的所有重复单元优选为1摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。另外,作为其上限值,相对于树脂(A)中的所有重复单元,优选为85摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,特别优选为60摩尔%以下。

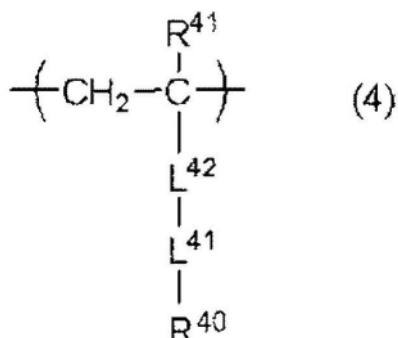
[0349] 树脂(A)可以仅具有一种具有选自内酯基、磺内酯基、碳酸酯基、羟基、氰基和碱可溶性基中的至少一种基团的重复单元,也可以具有两种以上。

[0350] (具有光酸产生基的重复单元)

[0351] 作为上述之外的重复单元,树脂(A)可以含有具有通过光化射线或放射线的照射而产生酸的基团(以下,也称为“光酸产生基”)的重复单元。

[0352] 作为含有光酸产生基的重复单元,可举出由式(4)表示的重复单元。

[0353] [化学式31]



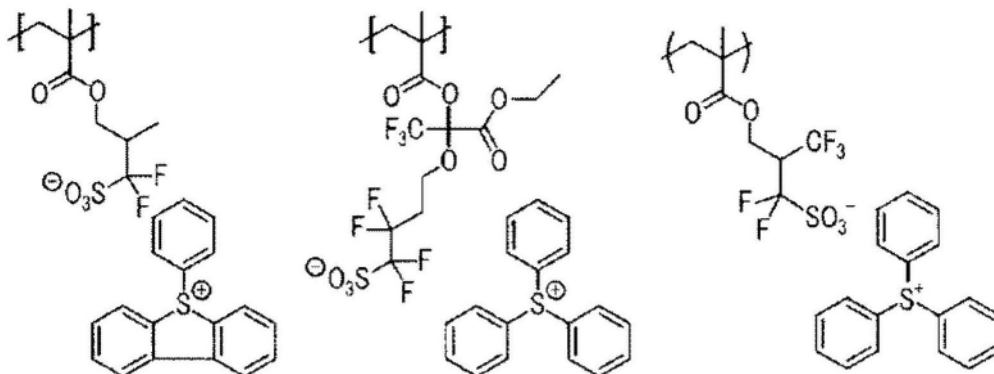
[0354]

[0355]  $\text{R}^{41}$ 表示氢原子或甲基。 $\text{L}^{41}$ 表示单键或二价的连接基团。 $\text{L}^{42}$ 表示二价的连接基团。 $\text{R}^{40}$ 表示通过光化射线或放射线的照射发生分解而在侧链产生酸的结构部位。

[0356] 以下,例示具有光酸产生基的重复单元。

[0357] [化学式32]

[0358]



[0359] 此外,作为由式(4)表示的重复单元,例如,可举出日本特开2014-041327号公报的

段落[0094]~[0105]中所记载的重复单元、及国际公开第2018/193954号公报的段落[0094]中所记载的重复单元。

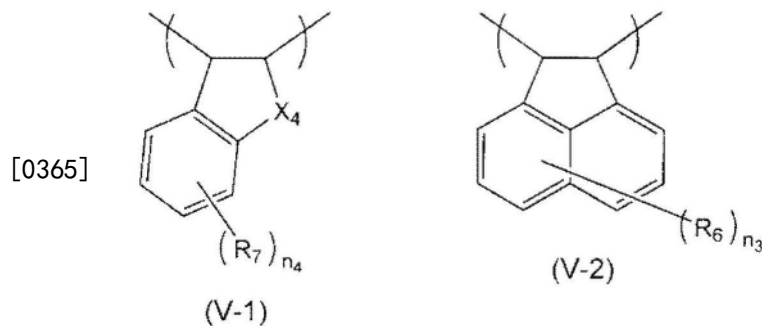
[0360] 具有光酸产生基的重复单元的含量相对于树脂(A)中的所有重复单元优选为1摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。另外,作为其上限值,相对于树脂(A)中的所有重复单元,优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以下。

[0361] (由式(V-1)或式(V-2)表示的重复单元)

[0362] 树脂(A)可以具有由下述式(V-1)、或下述式(V-2)表示的重复单元。

[0363] 由下述式(V-1)及下述式(V-2)表示的重复单元优选为与上述的重复单元不同的重复单元。

[0364] [化学式33]



[0366] 式中,

[0367]  $R_6$ 及 $R_7$ 分别独立地表示氢原子、羟基、烷基、烷氧基、酰氧基、氰基、硝基、氨基、卤素原子、酯基(-OCOR或-COOR;R为碳数1~6的烷基或氟化烷基)、或羧基。作为烷基,优选为碳数1~10的直链状、支链状或环状的烷基。

[0368]  $n_3$ 表示0~6的整数。

[0369]  $n_4$ 表示0~4的整数。

[0370]  $X_4$ 为亚甲基、氧原子或硫原子。

[0371] 以下,例示由式(V-1)或(V-2)表示的重复单元。

[0372] 作为由式(V-1)或(V-2)表示的重复单元,例如,可举出国际公开第2018/193954号的段落[0100]中所记载的重复单元。

[0373] (用于降低主链的运动性的重复单元)

[0374] 作为用于降低主链的运动性的重复单元,可举出国际公开第2020/004306号的段落[0120]~[0151]中所记载的重复单元。

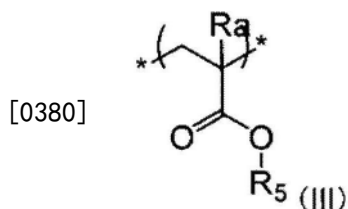
[0375] (具有脂环式烃结构且不显示酸分解性的重复单元)

[0376] 树脂(A)可以含有具有脂环式烃结构且不显示酸分解性的重复单元。由此,在浸渍曝光时,能够减少低分子成分从抗蚀剂膜向浸渍液中溶出。作为具有脂环式烃结构且不显示酸分解性的重复单元,例如,可举出源自(甲基)丙烯酸1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸二金刚烷酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、或(甲基)丙烯酸环己酯的重复单元。

[0377] (不具有羟基及氰基中的任一者且由式(III)表示的的重复单元)

[0378] 树脂(A)可以具有不具有羟基及氰基中的任一者且由式(III)表示的重复单元。

[0379] [化学式34]



[0381] 式(III)中,  $R_5$ 表示具有至少一个环状结构且不具有羟基及氰基中的任一者的烃基。

[0382]  $R_a$ 表示氢原子、烷基或  $-CH_2-O-R_{a2}$ 基。式中,  $R_{a2}$ 表示氢原子、烷基或酰基。

[0383] 作为不具有羟基及氰基中的任一者且由式(III)表示的重复单元,可举出日本特开2014-098921号公报的段落[0087]~[0094]中所记载的重复单元。

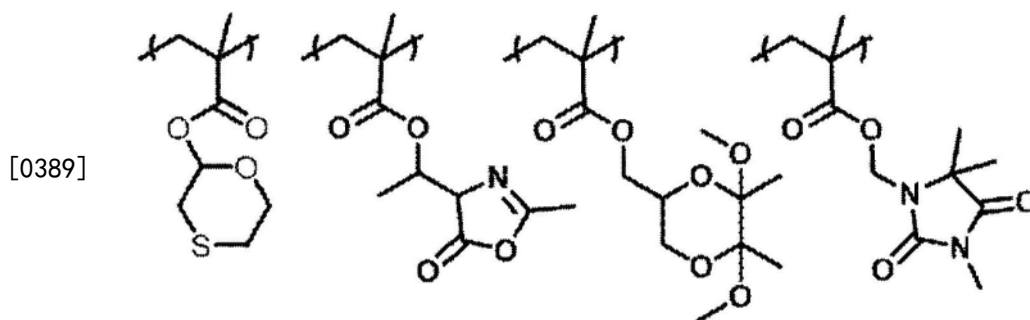
[0384] (其他重复单元)

[0385] 此外,树脂(A)可以具有上述的重复单元之外的其他重复单元。

[0386] 例如,树脂(A)可以具有选自具有氧硫杂环己烷(oxathiane)环基的重复单元、具有恶唑啉酮(oxazolone)环基的重复单元、具有二恶烷(dioxane)环基的重复单元、及具有乙内酰脲(hydantoin)环基的重复单元中的重复单元。

[0387] 以下,例示上述重复单元之外的其他重复单元的具体例。

[0388] [化学式35]



[0390] 树脂(A)除了上述重复单元之外,也可以为了调节耐干式蚀刻性、标准显影液适应性、基板密合性、抗蚀剂形状、分辨率、耐热性、及灵敏度等而具有各种重复单元。

[0391] 此外,树脂(A)可以具有由  $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由  $-SF_4R$ 表示的基团。在此,  $R$ 表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。作为  $R$ 的卤素原子及一价的取代基的具体例等,与后文中详述的离子性化合物的具体例相同。

[0392] 当树脂(A)具有由  $-SF_4R$ 表示的基团时,树脂(A)优选为含有具有  $-SF_4R$ 的重复单元的树脂,具有  $-SF_4R$ 的重复单元可以相当于树脂(A)可以具有的上述的各种重复单元。作为这种重复单元的具体例,可举出在树脂(A)可以具有的各种重复单元中包含由  $-SF_4R$ 表示的基团的重复单元。

[0393] 树脂(A)可以仅具有一种具有由  $-SF_4R$ 表示的基团的重复单元,也可以具有两种以上。

[0394] 作为树脂(A),特别是,当组合物用作ArF用感光化射线性或感放射线性树脂组合物时,优选为所有重复单元由源自具有乙烯性不饱和键的化合物的重复单元构成。特别是,亦优选为所有重复单元由(甲基)丙烯酸酯系重复单元构成。当所有重复单元由(甲基)丙烯酸酯系重复单元构成时,可使用所有重复单元皆为甲基丙烯酸酯系重复单元者、所有重复

单元皆为丙烯酸酯系重复单元者、所有重复单元皆为由甲基丙烯酸酯系重复单元及丙烯酸酯系重复单元构成者中的任意者,优选为丙烯酸酯系重复单元为所有重复单元的50摩尔%以下。

[0395] 树脂(A)可依据常规方法(例如自由基聚合)来合成。

[0396] 作为基于GPC法的聚苯乙烯换算值,树脂(A)的重均分子量(Mw)优选为30,000以下,更优选为1,000~30,000,进一步优选为3,000~30,000,特别优选为5,000~15,000。

[0397] 树脂(A)的分散度(分子量分布)优选为1~5,更优选为1~3,进一步优选为1.2~3.0,特别优选为1.2~2.0。分散度越小者,其分辨率及抗蚀剂形状越优异,进而,抗蚀剂图案的侧壁越平滑,粗糙度亦越优异。

[0398] 在本发明的组合物中,树脂(A)的含量相对于组合物的总固体成分优选为30.0~99.9质量%,更优选为40.0~90.0质量%,进一步优选为50.0~90.0质量%。

[0399] 树脂(A)可以使用一种,也可以并用多种。

[0400] <(Y)在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物>

[0401] 本发明的组合物含有在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物(Y)(以下,也称为“离子性化合物(Y)”、“化合物(Y)”)。在此,R表示氢原子、卤素原子或有机基团,以下相同。

[0402] 离子性化合物(Y)是具有阴离子部和阳离子部的化合物,是在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的化合物。

[0403] 离子性化合物(Y)可以是在上述阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物,也可以是在上述阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。

[0404] 另外,离子性化合物(Y)可以是在阳离子部及阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。

[0405] 当离子性化合物(Y)具有多个由-SF<sub>4</sub>R表示的基团时,多个由-SF<sub>4</sub>R表示的基团可以相同,也可以不同。

[0406] 在由-SF<sub>4</sub>R表示的基团中,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0407] 作为卤素原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子或碘原子,优选为氟原子。

[0408] 作为一价的取代基,并无特别限定,可举出有机基团。作为有机基团,并无特别限定,例如,可举出碳数1~30的有机基团。

[0409] 上述由-SF<sub>4</sub>R表示的基团优选为-SF<sub>5</sub>。

[0410] 作为一优选方式,离子性化合物(Y)优选为在上述阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。

[0411] 上述离子性化合物的阳离子部优选为铯阳离子或碘铯阳离子。

[0412] 另外,作为一优选方式,离子性化合物(Y)优选为在阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。

[0413] 离子性化合物中的阳离子部优选为有机阴离子。作为有机阴离子,并无特别限定,可举出后述的M<sup>+</sup>。

[0414] 离子性化合物(Y)典型而言为铯盐,例如,可举出铯盐、碘铯盐等。

[0415] 另外,从LWR(Line Width Roughness,线宽粗糙度)变得良好这样的观点考虑,作

为一优选方式,还可举出离子性化合物(Y)不具有全氟烷基。

[0416] 从LWR变得良好这样的观点考虑,作为一优选方式,还可举出上述离子性化合物(Y)为(Y<sup>+</sup>)阳离子部具有酸分解性基的离子性化合物。

[0417] 酸分解性基是通过酸的作用发生分解而产生极性基的基团。酸分解性基与上述树脂(A)中说明的酸分解性基相同。

[0418] 作为一优选方式,离子性化合物(Y)为在后述的光酸产生剂(B)中具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的化合物。

[0419] 在后述的光酸产生剂(B)中,可以在阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,也可以在阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。另外,也可以在阳离子部及阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。

[0420] 另外,作为一优选方式,离子性化合物(Y)为在后述的酸扩散控制剂中具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的化合物。

[0421] 在后述的酸扩散控制剂中,可以在阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,也可以在阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。另外,也可以在阳离子部及阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。

[0422] 上述离子性化合物(Y)的含量相对于上述组合物的总固体含量为5.0质量%以上,但优选为10.0质量%以上,更优选为15.0质量%以上。

[0423] 上述离子性化合物(Y)的含量的上限值并无特别限定,相对于上述组合物的总固体含量,通常为80.0质量%以下,优选为70.0质量%以下,更优选为60.0质量%以下。

[0424] 离子性化合物(Y)可以使用一种,也可以使用两种以上。

[0425] <(B)通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物>

[0426] 本发明的组合物优选为包含通过光化射线或放射线的照射而产生酸的化合物(也称为光酸产生剂或光酸产生剂(B))。光酸产生剂为通过曝光(优选为使用EUV光、KrF、ArF或EB的曝光,更优选为EUV光的曝光)而产生酸的化合物。

[0427] 光酸产生剂(B)可以为低分子化合物的形态,也可以为组入至聚合物(例如,后述的树脂(A))的一部分的形态。另外,也可以并用低分子化合物的形态与组入至聚合物(例如,上述树脂(A))的一部分的形态。

[0428] 光酸产生剂(B)为低分子化合物的形态时,光酸产生剂的分子量优选为3000以下,更优选为2000以下,进一步优选为1000以下。下限并无特别限制,优选为100以上。

[0429] 光酸产生剂(B)为组入至聚合物的一部分的形态时,可以组入至树脂(A)的一部分中,也可以组入至与树脂(A)不同的树脂中。

[0430] 在本说明书中,光酸产生剂(B)优选为低分子化合物的形态。

[0431] 作为光酸产生剂并无特别限定,可以为不具有阴离子部及阳离子部的非阴离子结构的光酸产生剂,也可以为具有阴离子部及阳离子部的光酸产生剂,即所谓的鏷盐。

[0432] 作为一优选方式,光酸产生剂优选为鏷盐。

[0433] 光酸产生剂可以具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,也可以不具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。在此,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。作为R的卤素原子及一价的取代基的具体例等,与上述离子性化合物的具体例相同。

[0434] 在光酸产生剂(B)中,阳离子部可以具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,也可以不具有由-

SF<sub>4</sub>R表示的基团。另外,阴离子部可以具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,也可以不具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。另外,也可以在阳离子部及阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。

[0435] 在光酸产生剂(B)中,在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的化合物包含于上述离子性化合物(Y)中。

[0436] 作为光酸产生剂(B),例如,可举出由“M<sup>+</sup>X<sup>-</sup>”表示的化合物(鎇盐),优选为通过曝光产生有机酸的化合物。

[0437] 作为上述有机酸,例如,可举出磺酸(脂肪族磺酸、芳香族磺酸、及樟脑磺酸等)、羧酸(脂肪族羧酸、芳香族羧酸、及芳烷基羧酸等)、羰基磺酰亚胺酸、双(烷基磺酰基)酰亚胺酸、及三(烷基磺酰基)甲基化酸。

[0438] 在由“M<sup>+</sup>X<sup>-</sup>”表示的化合物中,M<sup>+</sup>表示有机阳离子。

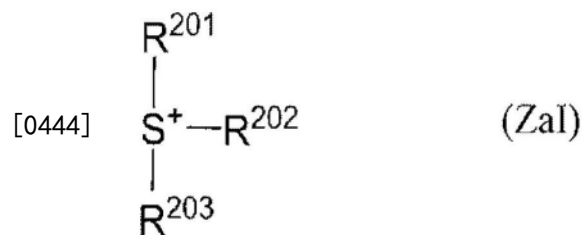
[0439] 作为有机阳离子并无特别限制。有机阳离子的价数可以为一价或二价以上。

[0440] 有机阳离子,可以具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,也可以不具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。

[0441] 作为上述有机阳离子,优选为铯阳离子或碘鎇阳离子。

[0442] 其中,作为上述有机阳离子,优选为由式(ZaI)表示的阳离子(以下也称为“阳离子(ZaI)”)、或由式(ZaII)表示的阳离子(以下也称为“阳离子(ZaII)” )。

[0443] [化学式36]



[0445] R<sup>204</sup>-I<sup>+</sup>-R<sup>205</sup> (ZaII)

[0446] 在上述式(ZaI)中,R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>及R<sup>203</sup>分别独立地表示有机基团。

[0447] 作为R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>及R<sup>203</sup>的有机基团的碳数优选为1~30,更优选为1~20。R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>中的两个可以键结而形成环结构,在环中可以含有氧原子、硫原子、酯基、酰胺基或羰基。作为R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>中的两个键结而形成的基团,例如,可举出亚烷基(例如,亚丁基及亚戊基)、及-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-。

[0448] 有机基团可以具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,也可以不具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。

[0449] 上式(ZaI)可以与另一式(ZaI)相互键结。该键结可以通过连接基团,也可以不通过连接基。

[0450] 作为式(ZaI)中的有机阳离子的优选方式,可举出后述的阳离子(ZaI-1)、阳离子(ZaI-2)、阳离子(ZaI-3b)、阳离子(ZaI-4b)。

[0451] 首先,将对阳离子(ZaI-1)进行说明。

[0452] 阳离子(ZaI-1)为芳基铯阳离子,其中,上述式(ZaI)的R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>的至少一个为芳基。

[0453] 芳基铯阳离子可以是R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>均为芳基,也可以R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>的一部分为芳基,余者为烷基、环烷基或烯基。R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>中的两个可以键结而形成环结构。

[0454] 可以是R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>中的一个为芳基、R<sup>201</sup>~R<sup>203</sup>中剩余的两个键结而形成环结构,也可以是在环内包含氧原子、硫原子、酯基、酰胺基或羰基。

[0455] 另外,芳基与其他基团可以键结而形成环结构。如上所述, $R^{201} \sim R^{203}$ 中的两个可以键结而形成环结构。

[0456] 作为 $R^{201} \sim R^{203}$ 中的两个键结而形成的基团,例如,可举出亚烷基(例如,亚丁基、亚戊基、及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ),其中,一个以上的亚甲基可以被氧原子、硫原子、酯基、酰胺基及/或羰基取代。

[0457] 作为芳基铯阳离子,例如,可举出三芳基铯阳离子、二芳基烷基铯阳离子、芳基二烷基铯阳离子、二芳基环烷基铯阳离子及芳基二环烷基铯阳离子。

[0458] 作为芳基铯阳离子中所含有的芳基并无特别限定,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。芳基可以为含有具有氧原子、氮原子、或硫原子等的杂环结构的芳基。作为杂环结构,可举出吡咯残基、呋喃残基、噻吩残基、咪唑残基、苯并呋喃残基及苯并噻吩残基。当芳基铯阳离子具有两个以上的芳基时,两个以上的芳基可以相同也可以不同。

[0459] 芳基铯阳离子视需要而具有的烷基或环烷基优选为碳数1~15的直链状烷基、碳数3~15的支链状烷基、或碳数3~15的环烷基,更优选为甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环丁基或环己基。

[0460] 芳基铯阳离子视需要而具有的烯基优选为碳数2~15的直链状烯基,碳数3~15的支链状烯基。

[0461]  $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基、环烷基及烯基可以具有取代基。

[0462] 作为 $R^{201} \sim R^{203}$ 的芳基、烷基、环烷基及烯基可以具有的取代基并无特别限定,优选为烷基(例如,碳数1~15)、环烷基(例如,碳数3~15)、芳基(例如,碳数6~14)、烷氧基(例如,碳数1~15)、环烷基烷氧基(例如,碳数1~15)、烷氧羰基(例如,碳数1~15)、卤素原子(例如,氟及碘)、羟基、羧基、酯基、亚磺酰基、磺酰基、由 $-\text{SP}_4\text{R}$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)、烷硫基、或苯硫基。

[0463] 上述取代基若有可能则可以进一步具有取代基,作为一优选方式,亦优选为上述烷基具有卤素原子作为取代基、且成为三氟甲基等的卤代化烷基。

[0464] 上述取代基亦优选为通过任意的组合而形成酸分解性基。

[0465] 此外,所谓酸分解性基,意指通过酸的作用分解而产生极性基的基团,优选为以通过酸的作用而脱离的基团来保护极性基的结构。作为上述极性基及脱离基,如上所述。

[0466]  $R^{201} \sim R^{203}$ 中的各基团可以具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基团,也可以不具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基团。

[0467] 接下来,将对阳离子(ZaI-2)进行说明。

[0468] 阳离子(ZaI-2)是式(ZaI)中的 $R^{201} \sim R^{203}$ 分别独立地表示不具有芳香环的有机基团的阳离子。所谓芳香环,亦包含含有杂原子的芳香族环。

[0469] 作为 $R^{201} \sim R^{203}$ 的不具有芳香环的有机基团的碳数优选为1~30,更优选为1~20。

[0470] 不具有芳香环的有机基团可以具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基团,也可以不具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基团。

[0471] 作为 $R^{201} \sim R^{203}$ ,分别独立地优选为烷基、环烷基、烯丙基或乙烯基,更优选为直链状或支链状的2-氧代烷基、2-氧代环烷基或烷氧羰基甲基,进一步优选为直链状或支链状的2-氧代烷基。

[0472] 作为 $R^{201} \sim R^{203}$ 的烷基及环烷基,例如,可举出碳数1~10的直链状烷基或碳数3~

10的支链状烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基及戊基)、以及碳数3~10的环烷基(例如,环戊基、环己基及降冰片基)。

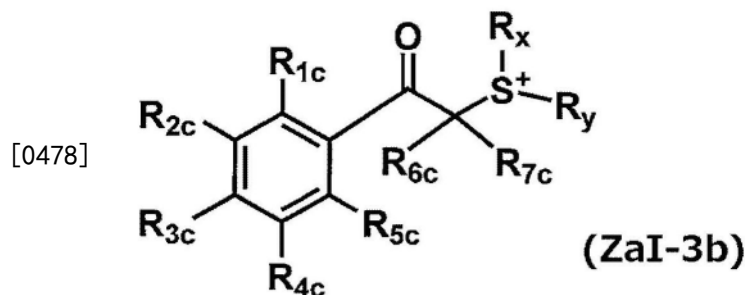
[0473]  $R^{201} \sim R^{203}$ 可以进一步被卤素原子、烷氧基(例如,碳数1~5)、羟基、氰基、由 $-SF_4R$ 表示的基团(R为氢原子、卤素原子或一价的取代基)、或硝基等取代。

[0474]  $R^{201} \sim R^{203}$ 的取代基分别独立地亦优选为通过取代基的任意组合形成酸分解性基。

[0475] 接下来,将对阳离子(ZaI-3b)进行说明。

[0476] 阳离子(ZaI-3b)为由下述式(ZaI-3b)表示的阳离子。

[0477] [化学式37]



[0479] 式(ZaI-3b)中, $R_{1c} \sim R_{5c}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基羰氧基、环烷基羰氧基、卤素原子、羟基、硝基、由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)、烷硫基或芳硫基。

[0480]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 的烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基羰氧基、环烷基羰氧基、由 $-SF_4R$ 表示的基团、烷硫基或芳硫基可以具有取代基。

[0481]  $R_{6c}$ 及 $R_{7c}$ 分别独立地表示氢原子、烷基(例如,叔丁基等)、环烷基、卤素原子、氰基、由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)及芳基。

[0482]  $R_{6c}$ 及 $R_{7c}$ 的烷基、环烷基、由 $-SF_4R$ 表示的基团及芳基可以具有取代基。

[0483]  $R_x$ 及 $R_y$ 分别独立地表示烷基、环烷基、2-氧代烷基、2-氧代环烷基、烷氧羰基烷基、烯丙基或乙烯基。

[0484]  $R_x$ 及 $R_y$ 的烷基、环烷基、2-氧代烷基、2-氧代环烷基、烷氧羰基烷基、烯丙基及烯基可以具有取代基。

[0485]  $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、以及 $R_x$ 及 $R_y$ 的取代基分别独立地亦优选为通过取代基的任意组合形成酸分解性基。

[0486]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意两个以上、 $R_{5c}$ 与 $R_{6c}$ 、 $R_{6c}$ 与 $R_{7c}$ 、 $R_{5c}$ 与 $R_x$ 、及 $R_x$ 与 $R_y$ 可以分别相互键结而形成环,该环可以分别独立地包含氧原子、硫原子、酮基、酯键或酰胺键。

[0487] 作为上述环,可举出芳香族或非芳香族烃环、芳香族或非芳香族杂环、及两个以上的这些环组合而成的多环稠环。作为环,可举出3~10员环,优选为4~8员环,更优选为5或6员环。

[0488] 作为 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意两个以上、 $R_{6c}$ 与 $R_{7c}$ 、及 $R_x$ 与 $R_y$ 键结而形成的基团,可举出亚丁基及亚戊基等亚烷基。该亚烷基中的亚甲基可以被氧原子等杂原子取代。

[0489] 作为 $R_{5c}$ 与 $R_{6c}$ 、及 $R_{5c}$ 与 $R_x$ 键结而形成的基团,优选为单键或亚烷基。作为亚烷基,可举出亚甲基及亚乙基。

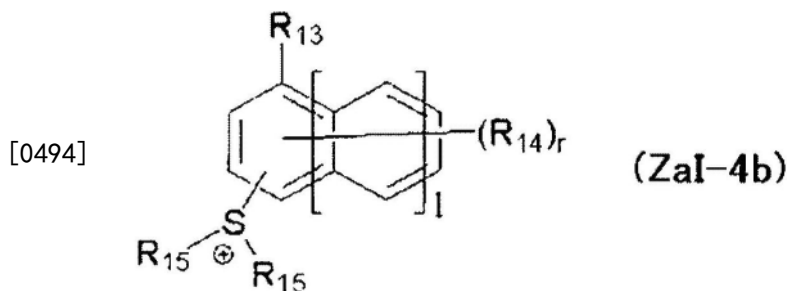
[0490]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 $R_{6c}$ 、 $R_{7c}$ 、 $R_x$ 、 $R_y$ 、以及 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中的任意两个以上、 $R_{5c}$ 与 $R_{6c}$ 、 $R_{6c}$ 与 $R_{7c}$ 、 $R_{5c}$ 与

$R_x$ 、及 $R_x$ 与 $R_y$ 分别相互键结而形成的环可以具有取代基。

[0491] 接下来,将对阳离子(ZaI-4b)进行说明。

[0492] 阳离子(ZaI-4b)为由下述式(ZaI-4b)表示的阳离子。

[0493] [化学式38]



[0495] 式(ZaI-4b)中,1表示0~2的整数,r表示0~8的整数。

[0496]  $R_{13}$ 表示氢原子、卤素原子(例如,氟原子及碘原子等)、羟基、烷基、卤代烷基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、或含有环烷基的基团(可以为环烷基其本身,也可以为部分包含环烷基的基团)、或由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)。这些基团可以具有取代基。

[0497]  $R_{14}$ 表示羟基、卤素原子(例如,氟原子及碘原子等)、烷基、卤代烷基、烷氧基、烷氧羰基、烷基羰基、烷基磺酰基、环烷基磺酰基、或包含环烷基的基团(可以为环烷基本身,也可以为部分包含环烷基的基团)、或由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)。这些基团可以具有取代基。 $R_{14}$ 存在多个时,分别独立地表示羟基等上述基团。

[0498]  $R_{15}$ 分别独立地表示烷基、环烷基或萘基。两个 $R_{15}$ 可以相互键结而形成环。两个 $R_{15}$ 相互键结而形成环时,环骨架内可以含有氧原子或氮原子等杂原子。

[0499] 在一方式中,优选为两个 $R_{15}$ 为亚烷基,且相互键结而形成环结构。此外,上述烷基、上述环烷基及上述萘基、以及两个 $R_{15}$ 相互键结而形成的环可以具有取代基。

[0500] 在式(ZaI-4b)中, $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 及 $R_{15}$ 的烷基可以为直链状或支链状。烷基的碳数优选为1~10。烷基优选为甲基、乙基、正丁基或叔丁基等。

[0501]  $R_{13}$ ~ $R_{15}$ 、以及 $R_x$ 及 $R_y$ 的各取代基分别独立地亦优选为通过取代基的任意组合形成酸分解性基。

[0502] 接下来,将对式(ZaII)进行说明。

[0503] 式(ZaII)中, $R^{204}$ 及 $R^{205}$ 分别独立地表示芳基、烷基或环烷基。

[0504] 作为 $R^{204}$ 及 $R^{205}$ 的芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。 $R^{204}$ 及 $R^{205}$ 的芳基可以为具有杂环的芳基,该杂环具有氧原子、氮原子或硫原子等。作为具有杂环的芳基的骨架,例如,可举出吡咯、呋喃、噻吩、吲哚、苯并呋喃及苯并噻吩。

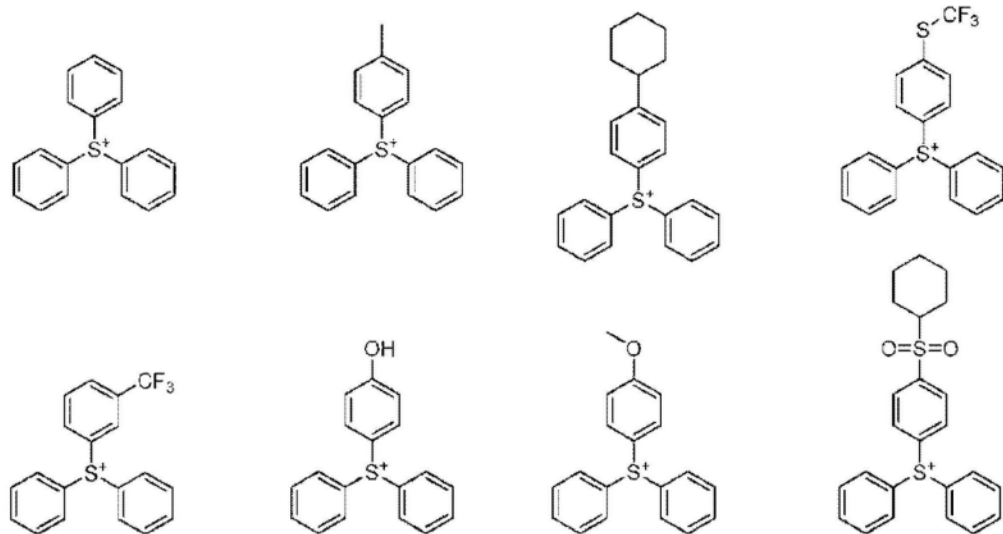
[0505] 作为 $R^{204}$ 及 $R^{205}$ 的烷基及环烷基,优选为碳数1~10的直链状烷基或碳数3~10的支链状烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基或戊基)、或碳数3~10的环烷基(例如,环戊基、环己基或降冰片基)。

[0506]  $R^{204}$ 及 $R^{205}$ 的芳基、烷基及环烷基可以分别独立地具有取代基。作为 $R^{204}$ 及 $R^{205}$ 的芳基、烷基及环烷基可以具有的取代基,例如,可举出烷基(例如,碳数1~15)、环烷基(例如,碳数3~15)、芳基(例如,碳数6~15)、烷氧基(例如,碳数1~15)、卤素原子、羟基、由 $-SF_4R$

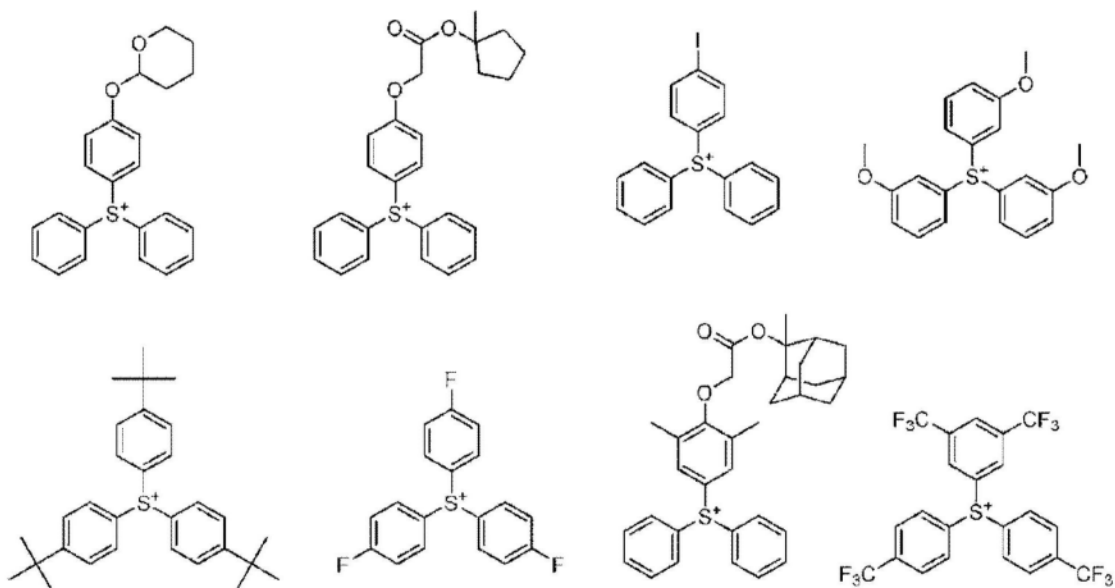
表示的基团 (R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。) 及苯硫基。另外,  $R^{204}$  及  $R^{205}$  的取代基分别独立地亦优选为通过取代基的任意组合形成酸分解性基。

[0507] 以下示出有机阳离子的具体例, 但本发明并不限于此。

[0508] [化学式39]



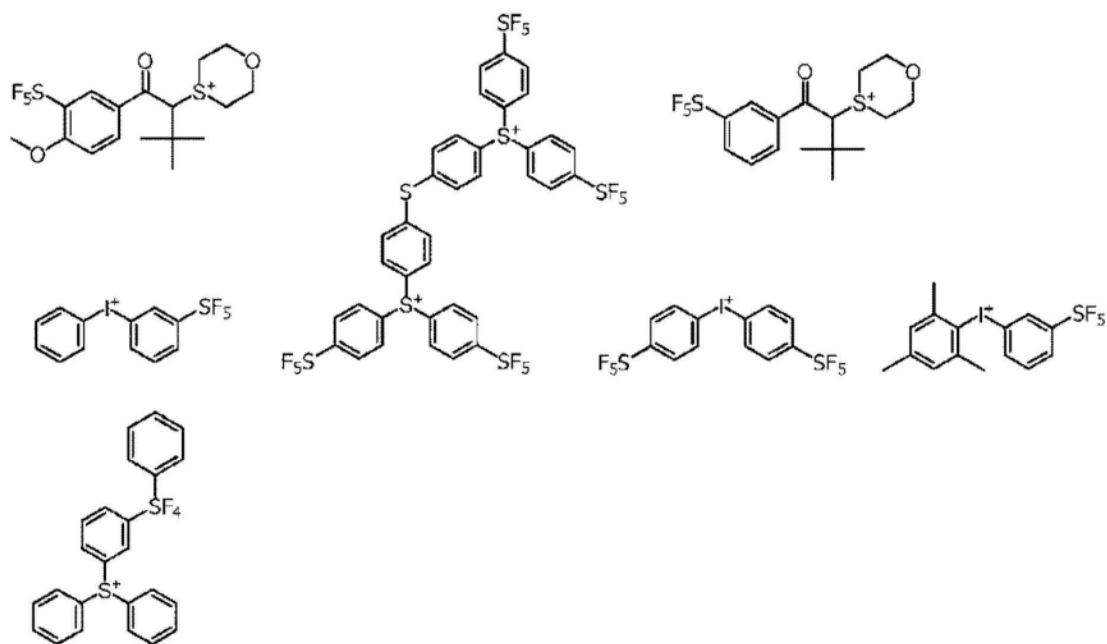
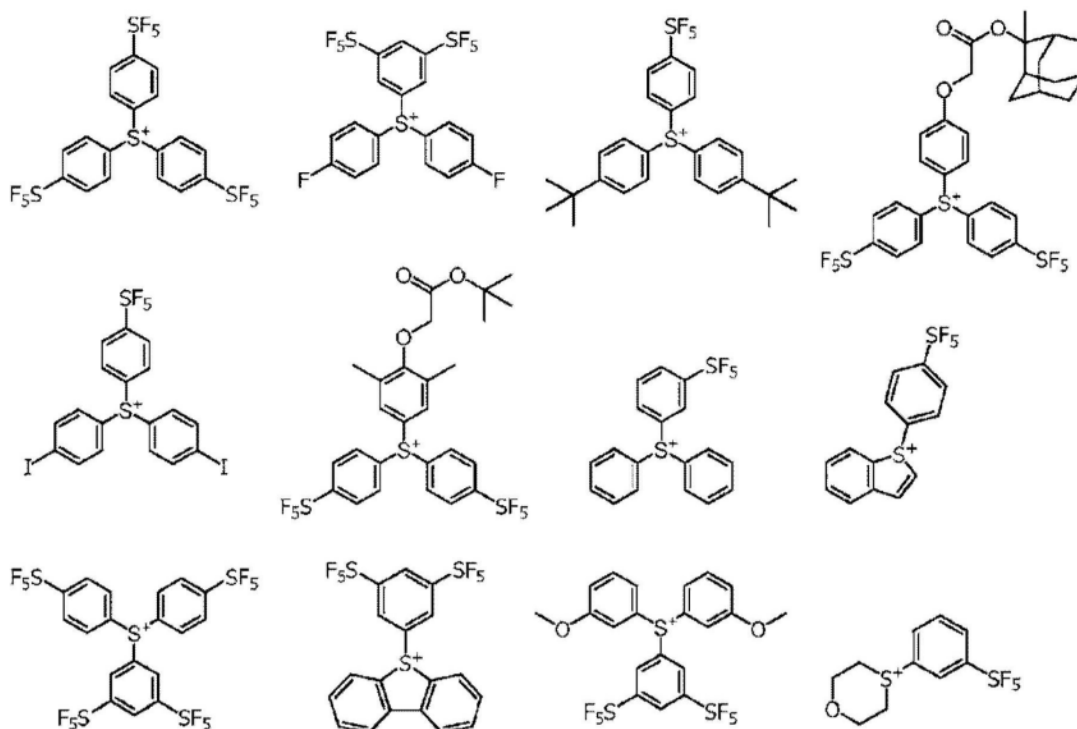
[0509]



[0510] [化学式40]



[0514] [化学式42]

[0516] 在由“M<sup>+</sup>X<sup>-</sup>”表示的化合物中,X表示有机阴离子。

[0517] 作为有机阴离子并无特别限制,可举出一价或二价以上的有机阴离子。

[0518] 作为有机阴离子,优选为引起亲核反应的能力极低的阴离子,更优选为非亲核性阴离子。

[0519] 有机阴离子可以具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,也可以不具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。

[0520] 作为非亲核性阴离子,例如,可举出磺酸阴离子(脂肪族磺酸阴离子、芳香族磺酸阴离子、及樟脑磺酸阴离子等)、羧酸阴离子(脂肪族羧酸阴离子、芳香族羧酸阴离子、及芳烷基羧酸阴离子等)、磺酰亚胺阴离子、双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子、及三(烷基磺酰基)

甲基化物阴离子。

[0521] 脂肪族磺酸阴离子及脂肪族羧酸阴离子中的脂肪族部位可以为直链状或支链状的烷基,也可以为环烷基,优选为碳数1~30的直链状或支链状的烷基、或碳数3~30的环烷基。

[0522] 上述烷基例如可以为氟烷基(可以具有氟原子之外的取代基。也可以为全氟烷基)。

[0523] 作为芳香族磺酸阴离子及芳香族羧酸阴离子中的芳基,优选为碳数6~14的芳基,例如,可举出苯基、甲苯基、及萘基。

[0524] 上述举出的烷基、环烷基、及芳基可以具有取代基。作为取代基并无特别限制,例如,可举出硝基、氟原子及氯原子等卤素原子、羧基、羟基、氨基、氰基、烷氧基(优选为碳数1~15)、烷基(优选为碳数1~10)、环烷基(优选为碳数3~15)、芳基(优选为碳数6~14)、烷氧羰基(优选为碳数2~7)、酰基(优选为碳数2~12)、烷氧基羰氧基(优选为碳数2~7)、烷硫基(优选为碳数1~15)、烷基磺酰基(优选为碳数1~15)、烷基亚氨基磺酰基(优选为碳数1~15)、及芳氧基磺酰基(优选为碳数6~20)。

[0525] 作为芳烷基羧酸阴离子中的芳烷基,优选为碳数7~14的芳烷基。

[0526] 作为碳数7~14的芳烷基,例如,可举出苄基、苯乙基、萘甲基、萘乙基、及萘丁基。

[0527] 作为磺酰亚胺阴离子,例如,可举出糖精阴离子。

[0528] 作为双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子及三(烷基磺酰基)甲基化物阴离子中的烷基,优选为碳数1~5的烷基。作为这些烷基的取代基,可举出卤素原子、被卤素原子取代的烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、及环烷基芳氧基磺酰基,优选为氟原子或被氟原子取代的烷基。

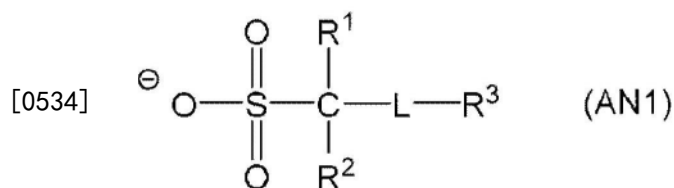
[0529] 另外,双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子中的烷基也可以相互键结而形成环结构。由此,酸强度增加。

[0530] 作为其他非亲核性阴离子,例如,可举出氟化磷(例如, $\text{PF}_6^-$ )、氟化硼(例如, $\text{BF}_4^-$ )、及氟化锑(例如, $\text{SbF}_6^-$ )。

[0531] 作为非亲核性阴离子,优选为磺酸的至少 $\alpha$ 位被氟原子取代的脂肪族磺酸阴离子、被氟原子或具有氟原子的基团取代的芳香族磺酸阴离子、烷基被氟原子取代的双(烷基磺酰基)酰亚胺阴离子、或烷基被氟原子取代的三(烷基磺酰基)甲基化物阴离子。其中,更优选为全氟脂肪族磺酸阴离子(优选为碳数4~8)、或具有氟原子的苯磺酸阴离子,进一步优选为九氟丁烷磺酸阴离子、全氟辛烷磺酸阴离子、五氟苯磺酸阴离子、或3,5-双(三氟甲基)苯磺酸阴离子。

[0532] 作为非亲核性阴离子,亦优选为由下述式(AN1)表示的阴离子。

[0533] [化学式43]



[0535] 式(AN1)中, $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0536] 取代基并无特别限制,优选为非拉电子基的基团。作为非拉电子基的基团,例如,

可举出烃基、羟基、氧羟基、氧羰基烃基、氨基、烃取代的氨基、及烃取代的酰胺基。

[0537] 作为非拉电子基的基团分别独立地优选为-R'、-OH、-OR'、-OCOR'、-NH<sub>2</sub>、-NR'<sub>2</sub>、-NHR'、或-NHCOR'。R'为一价的烃基。

[0538] 作为由上述R'表示的一价的烃基,例如,可举出甲基、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价的直链状或支链状的烃基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基、降冰片基、及金刚烷基等环烷基;环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、及降冰片烯基等环烯基等一价的脂环烃基;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价的芳香族烃基。

[0539] 其中,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地优选为烃基(优选为环烷基)或氢原子。

[0540] L表示二价的连接基团。

[0541] 当存在多个L时,L分别可以相同也可以不同。

[0542] 作为二价的连接基团,例如,可举出-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、亚烷基(优选为碳数1~6)、环亚烷基(可以为单环,也可以为多环。优选为碳数3~15)、亚烯基(优选为碳数2~6)、内酯环基、磺内酯环基、及将这些多个组合而成的二价的连接基团。其中,作为二价的连接基团,优选为-O-CO-O-、-COO-、-CONH-、-CO-、-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-O-亚烷基-、-COO-亚烷基-、或-CONH-亚烷基-,更优选为-O-CO-O-、-O-CO-O-亚烷基-、-COO-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、或-COO-亚烷基-。

[0543] 作为上述内酯环基及磺内酯环基,例如,在由上述式(LC1-1)~(LC1-21)表示的结构及由式(SL1-1)~(SL1-3)表示的结构中的任一结构中,优选为从构成内酯结构或磺内酯结构的成环原子中去除两个氢原子而成的基团。

[0544] 上述亚烷基、环亚烷基、亚烯基可以具有取代基。

[0545] 作为L,例如,优选为由下述式(AN1-1)表示的基团。

[0546]  $*^a - (CR^{2a})_X - Q - (CR^{2b})_Y - *^b$  (AN1-1)

[0547] 式(AN1-1)中,\*<sup>a</sup>表示与式(AN1)中的R<sup>3</sup>的键结位置。

[0548] \*<sup>b</sup>表示与式(AN1)中的-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-的键结位置。

[0549] X及Y分别独立地表示0~10的整数,优选为0~3的整数。

[0550] R<sup>2a</sup>及R<sup>2b</sup>分别独立地表示氢原子或取代基。

[0551] 分别存在多个R<sup>2a</sup>及R<sup>2b</sup>时,存在多个的R<sup>2a</sup>及R<sup>2b</sup>分别可以相同也可以不同。

[0552] 其中,当Y为1以上时,与式(AN1)中的-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-直接键结的CR<sup>2b</sup><sub>2</sub>中的R<sup>2b</sup>系氟原子以外者。

[0553] Q表示\*<sup>A</sup>-O-CO-O-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-CO-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-CO-O-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-O-CO-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-O-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-S-\*<sup>B</sup>、或\*<sup>A</sup>-SO<sub>2</sub>-\*<sup>B</sup>。

[0554] 其中,当式(AN1-1)中的X+Y为1以上、并且式(AN1-1)中的R<sup>2a</sup>及R<sup>2b</sup>均为氢原子时,Q表示\*<sup>A</sup>-O-CO-O-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-CO-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-O-CO-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-O-\*<sup>B</sup>、\*<sup>A</sup>-S-\*<sup>B</sup>、或\*<sup>A</sup>-SO<sub>2</sub>-\*<sup>B</sup>。

[0555] \*<sup>A</sup>表示式(AN1)中的R<sup>3</sup>侧的键结位置,\*<sup>B</sup>表示式(AN1)中的-SO<sub>3</sub>侧的键结位置。

[0556] 式(AN1)中,R<sup>3</sup>表示有机基团。

[0557] 上述有机基团只要具有一个以上的碳原子,则并无特别限制,可以为直链状的基团(例如,直链状的烷基),也可以为支链状的基团(例如,叔丁基等支链状的烷基),也可以

为环状的基团。上述有机基团可以具有取代基,也可以不具有取代基。上述有机基团可以具有杂原子(氧原子、硫原子及/或氮原子等),也可以不具有杂原子。

[0558] 上述有机基团可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。

[0559] 作为上述有机基团,例如,可举出碳数1~30的有机基团。

[0560] 其中, $R^3$ 优选为具有环状结构的有机基团。上述环状结构可以为单环也可以为多环,也可以具有取代基。包含环状结构的有机基团中的环优选为与式(AN1)中的L直接键结。

[0561] 具有上述环状结构的有机基团例如可以具有杂原子(氧原子、硫原子及/或氮原子等),也可以不具有杂原子。杂原子可以取代形成环状结构的一个以上的碳原子。

[0562] 具有上述环状结构的有机基团例如优选为环状结构的烃基、内酯环基、及磺内酯环基。其中,具有上述环状结构的有机基团优选为环状结构的烃基。

[0563] 上述环状结构的烃基优选为单环或多环的环烷基。这些基团可以具有取代基。

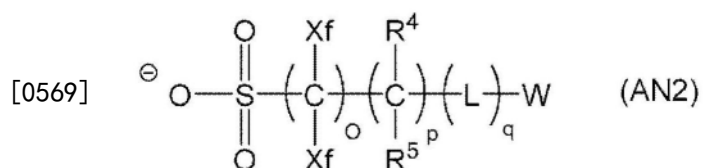
[0564] 上述环烷基可以为单环(环己基等),也可以为多环(金刚烷基等),碳数优选为5~12。

[0565] 作为上述内酯基及磺内酯基,例如,在由上述式(LC1-1)~(LC1-21)表示的结构及由式(SL1-1)~(SL1-3)表示的结构中的任一结构中,优选为从构成内酯结构或磺内酯结构的成环原子中去除一个氢原子而成的基团。

[0566] 作为非亲核性阴离子,可以为苯磺酸阴离子,优选为被支链状的烷基或环烷基取代的苯磺酸阴离子。

[0567] 作为非亲核性阴离子,亦优选为由下述式(AN2)表示的阴离子。

[0568] [化学式44]



[0570] 式(AN2)中,o表示1~3的整数。p表示0~10的整数。q表示0~10的整数。

[0571] Xf表示氢原子、氟原子、被至少一个氟原子取代的烷基、不具有氟原子的有机基团、或由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)。该烷基的碳数优选为1~10,更优选为1~4。作为被至少一个氟原子取代的烷基,优选为全氟烷基。

[0572] Xf优选为氟原子或碳数1~4的全氟烷基,更优选为氟原子或 $CF_3$ ,进一步优选为两者的Xf均为氟原子。

[0573]  $R^4$ 及 $R^5$ 分别独立地表示氢原子、氟原子、烷基、或被至少一个氟原子取代的烷基。存在多个 $R^4$ 及 $R^5$ 时, $R^4$ 及 $R^5$ 分别可以相同也可以不同。

[0574] 由 $R^4$ 及 $R^5$ 表示的烷基优选为碳数1~4。上述烷基可以具有取代基。作为 $R^4$ 及 $R^5$ ,优选为氢原子。

[0575] L表示二价的连接基团。L的定义与式(AN1)中的L同义。

[0576] W表示有机基团。

[0577] 上述有机基团只要具有一个以上的碳原子,则并无特别限制,可以为直链状的基团(例如,直链状的烷基)、支链状的基团(例如,叔丁基等支链状的烷基),也可以为环状的基团。上述有机基团可以具有取代基,也可以不具有取代基。上述有机基团可以具有杂原子

(氧原子、硫原子及/或氮原子等),也可以不具有杂原子。

[0578] 上述有机基团可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。

[0579] 作为上述有机基团,例如,可举出碳数1~30的有机基团。

[0580] W优选为具有环状结构的有机基团。其中,优选为环状的有机基团。

[0581] 作为环状的有机基团,例如,可举出脂环基、芳基及杂环基。

[0582] 脂环基可以为单环,也可以为多环。作为单环的脂环基,例如,可举出环戊基、环己基、及环辛基等单环的环烷基。作为多环的脂环基,例如,可举出降冰片基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基、及金刚烷基等多环的环烷基。其中,优选为降冰片基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基及金刚烷基等碳数7以上的具有大体积结构的脂环基。

[0583] 芳基可以为单环或多环。作为上述芳基,例如,可举出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

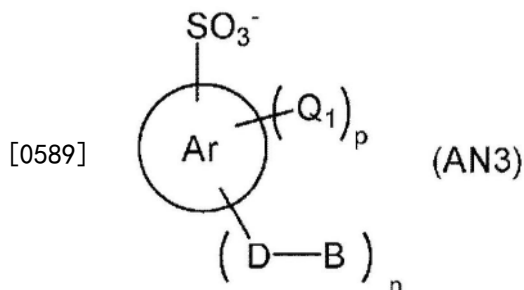
[0584] 杂环基可以为单环或多环。其中,为多环的杂环基时,能够进一步抑制酸的扩散。杂环基可以具有芳香族性,也可以不具有芳香族性。作为具有芳香族性的杂环,例如,可举出咪喃环、噁吩环、苯并咪喃环、苯并噁吩环、二苯并咪喃环、二苯并噁吩环及吡啶环。作为不具有芳香族性的杂环,例如,可举出四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环、及十氢异喹啉环。作为杂环基中的杂环,优选为咪喃环、噁吩环、吡啶环、或十氢异喹啉环。

[0585] 上述环状的有机基团可以具有取代基。作为上述取代基,例如,可举出烷基(可以为直链状及支链状中的任一者,优选为碳数1~12)、环烷基(可以为单环、多环、及螺环中的任一者,优选为碳数3~20)、芳基(优选为碳数6~14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)、硫醚基、磺酰胺基、及磺酸酯基。此外,构成环状的有机基团的碳(有助于环形成的碳)也可以为羰基碳。

[0586] 作为由式(AN2)表示的阴离子,优选为 $SO_3^- - CF_2 - CH_2 - OCO - (L)_q - W$ 、 $SO_3^- - CF_2 - CHF - CH_2 - OCO - (L)_q - W$ 、 $SO_3^- - CF_2 - COO - (L)_q - W$ 、 $SO_3^- - CF_2 - CF_2 - CH_2 - CH_2 - (L)_q - W$ 、或 $SO_3^- - CF_2 - CH(CF_3) - OCO - (L)_q - W$ 。在此,L、q及W与式(AN2)相同。q'表示0~10的整数。

[0587] 作为非亲核性阴离子,亦优选为由下述式(AN3)表示的芳香族磺酸阴离子。

[0588] [化学式45]



[0590] 式(AN3)中,Ar表示芳基(苯基等)。

[0591] D表示单键或二价的连接基团。

[0592] B表示烃基。

[0593]  $Q_1$ 表示由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)、氟原子或羟基。

[0594] n表示0以上的整数。当n表示2以上的整数时,多个D可以相同也可以不同。当n表示2以上的整数时,多个B可以相同也可以不同。

[0595] p表示0以上的整数。当p表示2以上的整数时,多个 $Q_1$ 可以相同也可以不同。

[0596] D表示单键或二价的连接基团。作为二价的连接基团,可举出醚基、硫醚基、羰基、亚砷基、砷基、磺酸酯基、酯基、及由这些中的两种以上的组合构成的基团。

[0597] B表示烃基。

[0598] 作为B,优选为脂肪族烃基,更优选为异丙基、环己基、或可以进一步具有取代基的芳基(三环己基苯基等)。

[0599] n表示0以上的整数。作为n,优选为1以上。

[0600] R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。作为R的卤素原子及一价的取代基的具体例等,与上述离子性化合物的具体例相同。

[0601] p表示0以上的整数。作为p,优选为1以上。

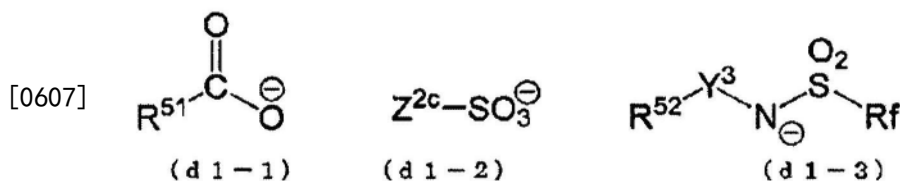
[0602] 作为非亲核性阴离子,亦优选为二磺酰胺阴离子。

[0603] 例如,二磺酰胺阴离子为由 $N^-(SO_2-R^q)_2$ 表示的阴离子。

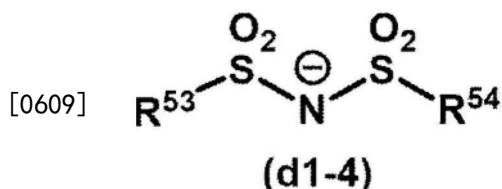
[0604] 在此, $R^q$ 表示可以具有取代基的烷基,优选为氟烷基,更优选为全氟烷基。两个 $R^q$ 可以相互键结而形成环。两个 $R^q$ 相互键结而形成的基团,优选为可以具有取代基的亚烷基,更优选为氟亚烷基,进一步优选为全氟亚烷基。上述亚烷基的碳数优选为2~4。

[0605] 另外,作为非亲核性阴离子,亦可举出由下述式(d1-1)~(d1-4)表示的阴离子。

[0606] [化学式46]



[0608] [化学式47]



[0610] 式(d1-1)中, $R^{51}$ 表示可以具有取代基(例如,羟基)的烃基(例如,苯基等芳基)。

[0611] 式(d1-2)中, $Z^{2c}$ 表示可以具有取代基的碳数1~30的烃基(其中,与S相邻的碳原子未被氟原子取代)。

[0612]  $Z^{2c}$ 中的上述烃基可以为直链状也可以为支链状,也可以具有环状结构。另外,上述烃基中的碳原子(优选为上述烃基具有环状结构时的、作为成环原子的碳原子)可以为羰基碳(-CO-)。作为上述烃基,例如,可举出具有可以具有取代基的降冰片基的基团。形成上述降冰片基的碳原子可以为羰基碳。

[0613] 式(d1-2)中的“ $Z^{2c}-SO_3^-$ ”优选为与由上述的式(AN1)~(AN3)表示的阴离子不同。例如, $Z^{2c}$ 优选为芳基之外者。例如, $Z^{2c}$ 中相对于 $-SO_3^-$ , $\alpha$ 位及 $\beta$ 位的原子优选为具有氟原子作为取代基的碳原子之外的原子。例如, $Z^{2c}$ 中相对于 $-SO_3^-$ , $\alpha$ 位的原子及/或 $\beta$ 位的原子优选为环状基中的成环原子。

[0614] 式(d1-3)中, $R^{52}$ 表示有机基团(优选为具有氟原子的烃基), $Y^3$ 为直链状、支链状或

环状的亚烷基、亚芳基、或羰基, Rf表示烃基。

[0615] 式(d1-4)中,  $R^{53}$ 及 $R^{54}$ 分别独立地表示有机基团(优选为具有氟原子的烃基)。 $R^{53}$ 及 $R^{54}$ 可以相互键结而形成环。

[0616] 有机阴离子可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0617] 光酸产生剂亦优选为选自化合物(I)~(II)中的至少一种。

[0618] (化合物(I))

[0619] 化合物(I)是具有一个以上下述结构部位X及一个以上下述结构部位Y的化合物,并且是通过光化射线或放射线的照射,产生包含源自下述结构部位X的下述第一酸性部位和源自下述结构部位Y的下述第二酸性部位的酸的化合物。

[0620] 结构部位X:由阴离子部位 $A_1^-$ 和阳离子部位 $M_1^+$ 组成,并且通过光化射线或放射线的照射形成由 $HA_1$ 表示的第一酸性部位的结构部位

[0621] 结构部位Y:由阴离子部位 $A_2^-$ 和阳离子部位 $M_2^+$ 组成,并且通过光化射线或放射线的照射形成由 $HA_2$ 表示的第二酸性部位的结构部位

[0622] 上述化合物(I)满足下述条件I。

[0623] 条件I:在上述化合物(I)中,将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 及上述结构部位Y中的上述阳离子部位 $M_2^+$ 取代为 $H^+$ 而成的化合物PI,具有源自将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 取代为 $H^+$ 而成的由 $HA_1$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_1$ 和源自将上述结构部位Y中的上述阳离子部位 $M_2^+$ 取代为 $H^+$ 而成的由 $HA_2$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_2$ ,并且上述酸解离常数 $a_2$ 大于上述酸解离常数 $a_1$ 。

[0624] 以下,将对条件I进行更具体的说明。

[0625] 当化合物(I)例如为产生具有一个源自上述结构部位X的上述第一酸性部位和一个源自上述结构部位Y的上述第二酸性部位的酸的化合物时,化合物PI相当于“具有 $HA_1$ 和 $HA_2$ 的化合物”。

[0626] 所谓化合物PI的酸解离常数 $a_1$ 及酸解离常数 $a_2$ ,更具体而言,是在求出了化合物PI的酸解离常数的情况下,化合物PI成为“具有 $A_1^-$ 和 $HA_2$ 的化合物”时的pKa为酸解离常数 $a_1$ ,上述“具有 $A_1^-$ 和 $HA_2$ 的化合物”成为“具有 $A_1^-$ 和 $A_2^-$ 的化合物”时的pKa为酸解离常数 $a_2$ 。

[0627] 当化合物(I)例如为产生具有两个源自上述结构部位X的上述第一酸性部位和一个源自上述结构部位Y的上述第二酸性部位的酸的化合物时,化合物PI相当于“具有两个 $HA_1$ 和一个 $HA_2$ 的化合物”。

[0628] 在求出了化合物PI的酸解离常数的情况下,化合物PI成为“具有一个 $A_1^-$ 、一个 $HA_1$ 和一个 $HA_2$ 的化合物”时的酸解离常数及“具有一个 $A_1^-$ 、一个 $HA_1$ 和一个 $HA_2$ 的化合物”成为“具有两个 $A_1^-$ 和一个 $HA_2$ 的化合物”时的酸解离常数相当于上述的酸解离常数 $a_1$ 。当“具有两个 $A_1^-$ 和一个 $HA_2$ 的化合物”成为“具有两个 $A_1^-$ 和 $A_2^-$ 的化合物”时的酸解离常数相当于酸解离常数 $a_2$ 。亦即,在化合物PI的情况下,将源自上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 取代为 $H^+$ 而成的由 $HA_1$ 表示的酸性部位的酸解离常数存在多个时,酸解离常数 $a_2$ 的值大于多个酸解离常数 $a_1$ 中的最大值。此外,当将化合物PI成为“具有一个 $A_1^-$ 、一个 $HA_1$ 及一个 $HA_2$ 的化合物”时的酸解离常数设为 $aa$ 、并将“具有一个 $A_1^-$ 、一个 $HA_1$ 及一个 $HA_2$ 的化合物”成为“具有两个 $A_1^-$ 及一个 $HA_2$ 的化合物”时的酸解离常数设为 $ab$ 时, $aa$ 与 $ab$ 的关系满足 $aa < ab$ 。

[0629] 酸解离常数 $a_1$ 及酸解离常数 $a_2$ 可通过上述的酸解离常数的测定方法而求出。

[0630] 上述化合物PI相当于对化合物(I)照射光化射线或放射线时产生的酸。

[0631] 化合物(I)具有两个以上的结构部位X时,结构部位X分别可以相同也可以不同。另外,两个以上的上述 $A_1^-$ 及两个以上的上述 $M_1^+$ 分别可别相同也可以不同。

[0632] 化合物(I)中,上述 $A_1^-$ 及上述 $A_2^-$ 、以及上述 $M_1^+$ 及上述 $M_2^+$ 分别可以相同也可以不同,但上述 $A_1^-$ 及上述 $A_2^-$ 优选为分别不同。

[0633] 在上述化合物PI中,酸解离常数 $a_1$ (存在多个酸解离常数 $a_1$ 时为其最大值)与酸解离常数 $a_2$ 之差(绝对值),优选为0.1以上,更优选为0.5以上,进一步优选为1.0以上。此外,酸解离常数 $a_1$ (存在多个酸解离常数 $a_1$ 时为其最大值)与酸解离常数 $a_2$ 之差(绝对值)的上限值并无特别限制,例如,为16以下。

[0634] 在上述化合物PI中,酸解离常数 $a_2$ 优选为20以下,更优选为15以下。此外,作为酸解离常数 $a_2$ 的下限值,优选为-4.0以上。

[0635] 在上述化合物PI中,酸解离常数 $a_1$ 优选为2.0以下,更优选为0以下。此外,作为酸解离常数 $a_1$ 的下限值,优选为-20.0以上。

[0636] 阴离子部位 $A_1^-$ 及阴离子部位 $A_2^-$ 是含有带负电荷的原子或原子团的结构部位,例如,可举出选自以下所示的式(AA-1)~(AA-3)及式(BB-1)~(BB-6)中的结构部位。

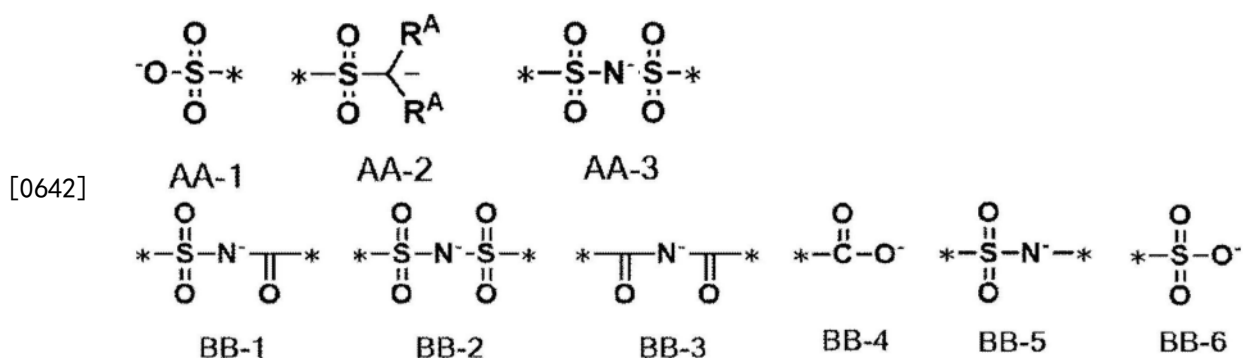
[0637] 作为阴离子部位 $A_1^-$ ,优选为可形成酸解离常数小的酸性部位的阴离子部位,其中,更优选为式(AA-1)~(AA-3)中的任意者,进一步优选为式(AA-1)及(AA-3)中的任意者。

[0638] 另外,作为阴离子部位 $A_2^-$ ,优选为可形成酸解离常数比阴离子部位 $A_1^-$ 大的酸性部位的阴离子部位,更优选为式(BB-1)~(BB-6)中的任意者,进一步优选为式(BB-1)及(BB-4)中的任意者。

[0639] 此外,在以下的式(AA-1)~(AA-3)及式(BB-1)~(BB-6)中,\*表示键结位置。

[0640] 式(AA-2)中, $R^A$ 表示一价的有机基团。由 $R^A$ 表示的一价的有机基团并无特别限制,例如,可举出氰基、三氟甲基及甲磺酰基。

[0641] [化学式48]



[0643] 阳离子部位 $M_1^+$ 及阳离子部位 $M_2^+$ 是包含带正电荷的原子或原子团的结构部位,例如,可举出电荷为一价的有机阳离子。此外,作为有机阳离子,例如,可举出由上述的 $M^+$ 表示的有机阳离子。

[0644] 阳离子部位 $M_1^+$ 及阳离子部位 $M_2^+$ 可以分别独立地具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。

[0645] 另外,阴离子部位 $A_1^-$ 及阴离子部位 $A_2^-$ 可以分别独立地具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。

[0646] 作为化合物(I)的具体结构并无特别限制,例如,可举出由后述的式(Ia-1)~式(Ia-5)表示的化合物。

[0647] -由式(Ia-1)表示的化合物-

[0648] 以下,首先对由式(Ia-1)表示的化合物进行描述。

[0649]  $M_{11}^+A_{11}^-L_1-A_{12}^-M_{12}^+$  (Ia-1)

[0650] 由式(Ia-1)表示的化合物通过光化射线或放射线的照射,产生由 $HA_{11}-L_1-A_{12}H$ 表示的酸。

[0651] 式(Ia-1)中, $M_{11}^+$ 及 $M_{12}^+$ 分别独立地表示有机阳离子。

[0652]  $A_{11}^-$ 及 $A_{12}^-$ 分别独立地表示一价的阴离子性官能团。

[0653]  $L_1$ 表示二价的连接基团。

[0654]  $M_{11}^+$ 及 $M_{12}^+$ 分别可以相同也可以不同。

[0655]  $A_{11}^-$ 及 $A_{12}^-$ 分别可以相同也可以不同,但优选为相互不同。

[0656] 其中,在上述式(Ia-1)中,在将由 $M_{11}^+$ 及 $M_{12}^+$ 表示的阳离子取代为 $H^+$ 而成的化合物PIa( $HA_{11}-L_1-A_{12}H$ )中,源自由 $A_{12}H$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_2$ 大于源自由 $HA_{11}$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_1$ 。此外,酸解离常数 $a_1$ 和酸解离常数 $a_2$ 的优选值如上所述。化合物PIa与通过光化射线或放射线的照射而从由式(Ia-1)表示的化合物所产生的酸相同。

[0657] 另外, $M_{11}^+$ 、 $M_{12}^+$ 、 $A_{11}^-$ 、 $A_{12}^-$ 及 $L_1$ 中的至少一个可以具有酸分解性基作为取代基。

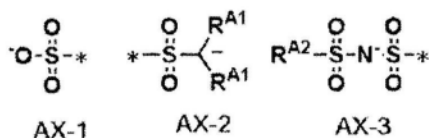
[0658] 式(Ia-1)中,作为由 $M_{11}^+$ 及 $M_{12}^+$ 表示的有机阳离子,分别可举出由上述的 $M^+$ 表示的有机阳离子。

[0659] 由 $M_{11}^+$ 及 $M_{12}^+$ 表示的有机阳离子可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。

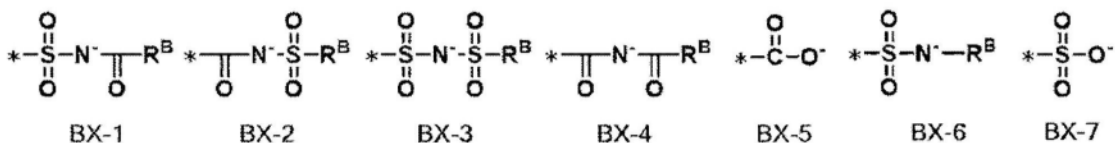
[0660] 所谓由 $A_{11}^-$ 表示的一价的阴离子性官能团,意指含有上述的阴离子部位 $A_1^-$ 的一价的基团。另外,所谓由 $A_{12}^-$ 表示的一价的阴离子性官能团,意指包含上述的阴离子部位 $A_2^-$ 的一价的基团。

[0661] 作为由 $A_{11}^-$ 及 $A_{12}^-$ 表示的一价的阴离子性官能团,优选为包含上述式(AA-1)~(AA-3)及式(BB-1)~(BB-6)中的任意者的阴离子部位的一价的阴离子性官能团,更优选为选自式(AX-1)~(AX-3)及式(BX-1)~(BX-7)中的一价的阴离子性官能团。作为由 $A_{11}^-$ 表示的一价的阴离子性官能团,其中,优选为由式(AX-1)~(AX-3)中的任意者表示的一价的阴离子性官能团。作为由 $A_{12}^-$ 表示的一价的阴离子性官能团,其中,优选为由式(BX-1)~(BX-7)中的任意者表示的一价的阴离子性官能团,更优选为由(BX-1)~(BX-6)中的任意者表示的一价的阴离子性官能团。

[0662] [化学式49]



[0663]



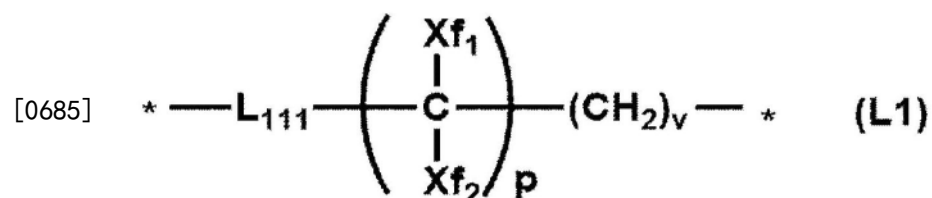
- [0664] 式(AX-1)~(AX-3)中, $R^{A1}$ 及 $R^{A2}$ 分别独立地表示一价的有机基团。\*表示键结位置。
- [0665] 由 $R^{A1}$ 表示的一价的有机基团并无特别限制,例如,可举出氰基、三氟甲基及甲磺酰基。
- [0666] 作为由 $R^{A2}$ 表示的一价的有机基团,优选为直链状、支链状或环状的烷基、或芳基。
- [0667] 上述烷基的碳数优选为1~15,更优选为1~10,进一步优选为1~6。
- [0668] 上述烷基可以具有取代基。作为取代基,优选为氟原子或氰基,更优选为氟原子。上述烷基具有氟原子作为取代基时,也可以为全氟烷基。
- [0669] 作为上述芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。
- [0670] 上述芳基可以具有取代基。作为取代基,优选为氟原子、碘原子、全氟烷基(例如,优选为碳数1~10,更优选为碳数1~6)、或氰基,更优选为氟原子、碘原子或全氟烷基。
- [0671] 由 $R^{A2}$ 表示的一价的有机基团可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。
- [0672] 式(BX-1)~(BX-4)及式(BX-6)中, $R^B$ 表示一价的有机基团。\*表示键结位置。
- [0673] 作为由 $R^B$ 表示的一价的有机基团,优选为直链状、支链状、或环状的烷基,或芳基。
- [0674] 上述烷基的碳数优选为1~15,更优选为1~10,进一步优选为1~6。
- [0675] 上述烷基可以具有取代基。作为取代基并无特别限制,作为取代基优选为由 $-SF_4R$ 表示的基团、氟原子或氰基,更优选为氟原子。上述烷基具有氟原子作为取代基时,也可以为全氟烷基。
- [0676] 此外,当在烷基中成为键结位置的碳原子具有取代基时,亦优选为氟原子或氰基之外的取代基。在此,所谓在烷基中成为键结位置的碳原子,例如,在式(BX-1)及(BX-4)的情况下,相当于与烷基中的式中所明示的 $-CO-$ 直接键结的碳原子,在式(BX-2)及(BX-3)的情况下,相当于与烷基中的式中所明示的 $-SO_2-$ 直接键结的碳原子,在式(BX-6)的情况下,相当于与烷基中的式中所明示的N直接键结的碳原子。
- [0677] 上述烷基的碳原子可以被羰基碳取代。
- [0678] 作为上述芳基,优选为苯基或萘基,更优选为苯基。
- [0679] 上述芳基可以具有取代基。作为取代基,优选为氟原子、碘原子、全氟烷基(例如,优选为碳数1~10,更优选为碳数1~6)、氰基、由 $-SF_4R$ 表示的基团、烷基(例如,优选为碳数1~10,更优选为碳数1~6)、烷氧基(例如,优选为碳数1~10,更优选为碳数1~6)、或烷氧羰基(例如,优选为碳数2~10,更优选为碳数2~6),更优选为氟原子、碘原子、全氟烷基、烷基、烷氧基或烷氧羰基。
- [0680] 由 $R^{A2}$ 表示的一价的有机基团可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。
- [0681] 式(Ia-1)中,作为由 $L_1$ 表示的二价的连接基团并无特别限制,可举出 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、亚烷基(优选为碳数1~6,可以为直链状也可以为支链状)、环亚烷基(优选为碳数3~15)、亚烯基(优选为碳数2~6)、二价的脂肪族杂环基(优选为在环结构内具有至少一个N原子、O原子、S原子或Se原子的5~10员环,更优选为5~7员环,进一步优选为5~6员环。)、二价的芳香族杂环基(优选为在环结构内具有至少一个N原子、O原子、S原子或Se原子的5~10员环,更优选为5~7员环,进一步优选为5~6员环。)、二价的芳香族杂环基(优选为6~10员环,更优选为6员环。)及将这些中的多个组合而成的二价的连接基团。上

述R可举出氢原子或一价的有机基团。作为一价的有机基团并无特别限制,例如,优选为烷基(优选为碳数1~6)。

[0682] 上述亚烷基、上述环亚烷基、上述亚烯基、上述二价的脂肪族杂环基、二价的芳香族杂环基、及二价的芳香族烃环基可以具有取代基。作为取代基,例如,可举出卤素原子(优选为氟原子)。

[0683] 其中,作为由 $L_1$ 表示的二价的连接基团,优选为由式(L1)表示的二价的连接基团。

[0684] [化学式50]



[0686] 式(L1)中, $L_{111}$ 表示单键或二价的连接基团。

[0687] 作为由 $L_{111}$ 表示的二价的连接基团并无特别限制,例如,可举出-CO-、-NH-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、或可以具有取代基的亚烷基(优选为碳数1~6。可以为直链状及支链状中的任一种)、可以具有取代基的环亚烷基(优选为碳数3~15)、可以具有取代基的芳基(优选为碳数6~10)、及将这些中的多个组合而成的二价的连接基团。作为取代基并无特别限制,例如,可举出卤素原子。

[0688] p表示0~3的整数,优选为表示1~3的整数。

[0689] v表示0或1的整数。

[0690]  $Xf_1$ 分别独立地表示氟原子或被至少一个氟原子取代的烷基。该烷基的碳数,优选为1~10,更优选为1~4。作为被至少一个氟原子取代的烷基,优选为全氟烷基。

[0691]  $Xf_2$ 分别独立地表示氢原子、可以具有氟原子作为取代基的烷基、或氟原子。该烷基的碳数,优选为1~10,更优选为1~4。作为 $Xf_2$ ,其中,优选为表示氟原子或被至少一个氟原子取代的烷基,更优选为氟原子或全氟烷基。

[0692] 其中,作为 $Xf_1$ 及 $Xf_2$ ,分别独立地优选为氟原子或碳数1~4的全氟烷基,更优选为氟原子或CF<sub>3</sub>。特别是,进一步优选为 $Xf_1$ 及 $Xf_2$ 均为氟原子。

[0693] \*表示键结位置。

[0694] 式(Ia-1)中的 $L_1$ 表示由式(L1)表示的二价的连接基团时,式(L1)中的 $L_{111}$ 侧的键结键(\*)优选为与式(Ia-1)中的 $A_{12}$ 键结。

[0695] -由式(Ia-2)~(Ia-4)表示的化合物-

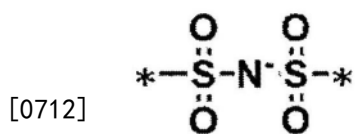
[0696] 接着,将对由式(Ia-2)~(Ia-4)表示的化合物进行说明。

[0697] [化学式51]



能团,例如,可举出由以下所示的式(Ax-4)表示的二价的阴离子性官能团。

[0711] [化学式53]



AX-4

[0713]  $M_{31a}^+$ 、 $M_{31b}^+$ 及 $M_{32}^+$ 分别独立地表示一价的有机阳离子。作为由 $M_{31a}^+$ 、 $M_{31b}^+$ 及 $M_{32}^+$ 表示的有机阳离子,与上述的 $M_{11}^+$ 同义,优选方式亦相同。

[0714]  $L_{31}$ 及 $L_{32}$ 分别独立地表示二价的有机基团。

[0715] 在上述式(Ia-3)中,在将由 $M_{31a}^+$ 、 $M_{31b}^+$ 及 $M_{32}^+$ 表示的有机阳离子取代为 $H^+$ 而成的化合物PIa-3中,源自由 $A_{32}H$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_2$ 大于源自由 $A_{31a}H$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_{1-3}$ 及源自由 $A_{31b}H$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_{1-4}$ 。此外,酸解离常数 $a_{1-3}$ 及酸解离常数 $a_{1-4}$ ,相当于上述的酸解离常数 $a_1$ 。

[0716] 此外, $A_{31a}^-$ 及 $A_{32}^-$ 可以相互相同也可以不同。另外, $M_{31a}^+$ 、 $M_{31b}^+$ 及 $M_{32}^+$ 可以相互相同也可以不同。

[0717]  $M_{31a}^+$ 、 $M_{31b}^+$ 、 $M_{32}^+$ 、 $A_{31a}^-$ 、 $A_{32}^-$ 、 $L_{31}$ 及 $L_{32}$ 中的至少一个可以具有酸分解性基作为取代基。

[0718] 式(Ia-4)中, $A_{41a}^-$ 、 $A_{41b}^-$ 及 $A_{42}^-$ 分别独立地表示一价的阴离子性官能团。此外,由 $A_{41a}^-$ 及 $A_{41b}^-$ 表示的一价的阴离子性官能团的定义与上述式(Ia-2)中的 $A_{21a}^-$ 及 $A_{21b}^-$ 同义。由 $A_{42}^-$ 表示的一价的阴离子性官能团的定义与上述式(Ia-3)中的 $A_{32}^-$ 同义,优选方式亦相同。

[0719]  $M_{41a}^+$ 、 $M_{41b}^+$ 及 $M_{42}^+$ 分别独立地表示有机阳离子。作为由 $M_{41a}^+$ 、 $M_{41b}^+$ 及 $M_{42}^+$ 表示的有机阳离子,与上述的 $M_{11}^+$ 同义,优选方式亦相同。

[0720] 由 $M_{41a}^+$ 、 $M_{41b}^+$ 及 $M_{42}^+$ 表示的有机阳离子可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。

[0721]  $L_{41}$ 表示三价的有机基团。

[0722] 在上述式(Ia-4)中,在将由 $M_{41a}^+$ 、 $M_{41b}^+$ 及 $M_{42}^+$ 表示的有机阳离子取代为 $H^+$ 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离常数 $a_2$ 大于源自由 $A_{41a}H$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_{1-5}$ 及源自由 $A_{41b}H$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_{1-6}$ 。此外,酸解离常数 $a_{1-5}$ 及酸解离常数 $a_{1-6}$ ,相当于上述的酸解离常数 $a_1$ 。

[0723] 此外, $A_{41a}^-$ 、 $A_{41b}^-$ 及 $A_{42}^-$ 可以相互相同也可以不同。另外, $M_{41a}^+$ 、 $M_{41b}^+$ 及 $M_{42}^+$ 可以相互相同也可以不同。

[0724]  $M_{41a}^+$ 、 $M_{41b}^+$ 、 $M_{42}^+$ 、 $A_{41a}^-$ 、 $A_{41b}^-$ 、 $A_{42}^-$ 及 $L_{41}$ 中的至少一个可以具有酸分解性基作为取代基。

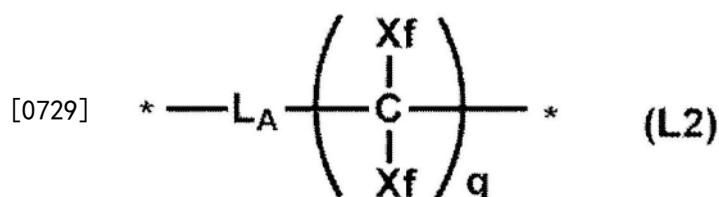
[0725] 作为由式(Ia-2)中的 $L_{21}$ 及 $L_{22}$ 、以及式(Ia-3)中的 $L_{31}$ 及 $L_{32}$ 表示的二价的有机基团并无特别限制,例如,可举出 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、亚烷基(优选为碳数1~6,可以为直链状也可以为支链状)、环亚烷基(优选为碳数3~15)、亚烯基(优选为碳数2~6)、二价的脂肪族杂环基(优选为在环结构内具有至少一个N原子、O原子、S原子或Se原子的5~10员环,更优选为5~7员环,进一步优选为5~6员环。)、二价的芳香族杂环基(优选为在环结

构中具有至少一个N原子、O原子、S原子或Se原子的5~10员环,更优选为5~7员环,进一步优选为5~6员环。)、二价的芳香族烃环基(优选为6~10员环,更优选为6员环。)、及将这些中的多个组合而成的二价的有机基团。上述-NR-中的R可举出氢原子或一价的有机基团。作为一价的有机基团并无特别限制,例如,优选为烷基(优选为碳数1~6)。

[0726] 上述亚烷基、上述环亚烷基、上述亚烯基、上述二价的脂肪族杂环基、二价的芳香族杂环基、及二价的芳香族烃环基可以具有取代基。作为取代基,例如,可举出卤素原子(优选为氟原子)。

[0727] 作为由式(Ia-2)中的 $L_{21}$ 及 $L_{22}$ 、以及式(Ia-3)中的 $L_{31}$ 及 $L_{32}$ 表示的二价的有机基团,例如,亦优选为由下述式(L2)表示的二价的有机基团。

[0728] [化学式54]



[0730] 式(L2)中,q表示1~3的整数。\*表示键结位置。

[0731] Xf分别独立地表示氟原子或被至少一个氟原子取代的烷基。该烷基的碳数优选为1~10,更优选为1~4。作为被至少一个氟原子取代的烷基,优选为全氟烷基。

[0732] Xf优选为氟原子或碳数1~4的全氟烷基,更优选为氟原子或 $\text{CF}_3$ 。特别是,进一步优选为两者的Xf均为氟原子。

[0733]  $L_A$ 表示单键或二价的连接基团。

[0734] 作为由 $L_A$ 表示的二价的连接基团并无特别限制,例如,可举出 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、亚烷基(优选为碳数1~6。可以为直链状也可以为支链状)、环亚烷基(优选为碳数3~15)、二价的芳香族烃环基(优选为6~10员环,进一步优选为6员环)、及将这些中的多个组合而成的二价的连接基团。

[0735] 上述亚烷基、上述环亚烷基、及二价的芳香族烃环基可以具有取代基。作为取代基,例如,可举出卤素原子(优选为氟原子)。

[0736] 作为由式(L2)表示的二价的有机基团,例如,可举出 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{Ph}$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{Ph}$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{Ph}$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{OCO}-$ 。此外,所谓Ph系可以具有取代基的亚苯基,优选为1,4-亚苯基。作为取代基并无特别限制,但优选为烷基(例如,优选为碳数1~10,更优选为碳数1~6。)、烷氧基(例如,优选为碳数1~10,更优选为碳数1~6。)、或烷氧羰基(例如,优选为碳数2~10,更优选为碳数2~6。)

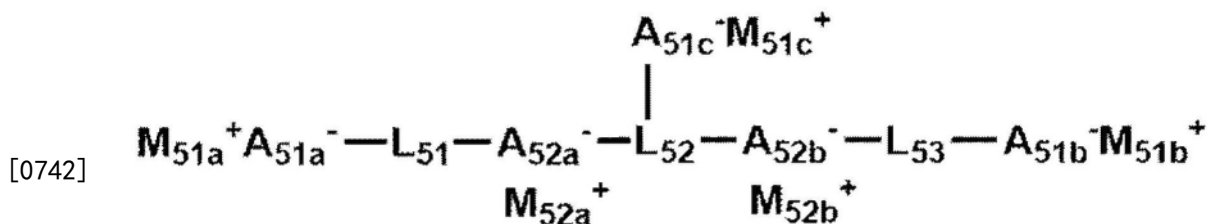
[0737] 当式(Ia-2)中的 $L_{21}$ 及 $L_{22}$ 表示由式(L2)表示的二价的有机基团时,式(L2)中的 $L_A$ 侧的键结键(\*)优选为与式(Ia-2)中的 $A_{21a}$ 及 $A_{21b}$ 键结。

[0738] 当式(Ia-3)中的 $L_{31}$ 及 $L_{32}$ 表示由式(L2)表示的二价的有机基团时,式(L2)中的 $L_A$ 侧的键结键(\*)优选为与式(Ia-3)中的 $A_{31a}$ 及 $A_{32}$ 键结。

[0739] -由式(Ia-5)表示的化合物-

[0740] 接着,将对式(Ia-5)进行说明。

[0741] [化学式55]



[0742]

(Ia-5)

[0743] 式(Ia-5)中,  $\text{A}_{51a}^-$ 、 $\text{A}_{51b}^-$ 及 $\text{A}_{51c}^-$ 分别独立地表示一价的阴离子性官能团。在此,由 $\text{A}_{51a}^-$ 、 $\text{A}_{51b}^-$ 及 $\text{A}_{51c}^-$ 表示的一价的阴离子性官能团,意指包含上述的阴离子部位 $\text{A}_1^-$ 的一价的基团。作为由 $\text{A}_{51a}^-$ 、 $\text{A}_{51b}^-$ 及 $\text{A}_{51c}^-$ 表示的一价的阴离子性官能团并无特别限制,例如,可举出选自上述的式(Ax-1)~(Ax-3)中的一价的阴离子性官能团。

[0744]  $\text{A}_{52a}^-$ 及 $\text{A}_{52b}^-$ 表示二价的阴离子性官能团。在此,由 $\text{A}_{52a}^-$ 及 $\text{A}_{52b}^-$ 表示的二价的阴离子性官能团,意指包含上述的阴离子部位 $\text{A}_2^-$ 的二价的连接基团。作为由 $\text{A}_{22}^-$ 表示的二价的阴离子性官能团,例如,可举出选自上述的式(Bx-8)~(Bx-11)中的二价的阴离子性官能团。

[0745]  $\text{M}_{51a}^+$ 、 $\text{M}_{51b}^+$ 、 $\text{M}_{51c}^+$ 、 $\text{M}_{52a}^+$ 及 $\text{M}_{52b}^+$ 分别独立地表示有机阳离子。作为由 $\text{M}_{51a}^+$ 、 $\text{M}_{51b}^+$ 、 $\text{M}_{51c}^+$ 、 $\text{M}_{52a}^+$ 及 $\text{M}_{52b}^+$ 表示的有机阳离子,与上述的 $\text{M}_{11}^+$ 同义,优选方式亦相同。

[0746]  $\text{L}_{51}$ 及 $\text{L}_{53}$ 分别独立地表示二价的有机基团。作为由 $\text{L}_{51}$ 及 $\text{L}_{53}$ 表示的二价的有机基团,与上述式(Ia-2)中的 $\text{L}_{21}$ 及 $\text{L}_{22}$ 同义,优选方式亦相同。

[0747]  $\text{L}_{52}$ 表示三价的有机基团。作为由 $\text{L}_{52}$ 表示的三价的有机基团,与上述式(Ia-4)中的 $\text{L}_{41}$ 同义,优选方式亦相同。

[0748] 在上述式(Ia-5)中,在将由 $\text{M}_{51a}^+$ 、 $\text{M}_{51b}^+$ 、 $\text{M}_{51c}^+$ 、 $\text{M}_{52a}^+$ 及 $\text{M}_{52b}^+$ 表示的有机阳离子取代为 $\text{H}^+$ 而成的化合物PIa-5中,源自由 $\text{A}_{52a}^-$ 表示的酸性部位的酸解离常数a2-1及源自由 $\text{A}_{52b}^-$ 表示的酸性部位的酸解离常数a2-2大于源自由 $\text{A}_{51a}^-$ 表示的酸性部位的酸解离常数a1-1、源自由 $\text{A}_{51b}^-$ 表示的酸性部位的酸解离常数a1-2及源自由 $\text{A}_{51c}^-$ 表示的酸性部位的酸解离常数a1-3。此外,酸解离常数a1-1~a1-3相当于上述酸解离常数a1,酸解离常数a2-1及a2-2相当于上述的酸解离常数a2。

[0749] 此外, $\text{A}_{51a}^-$ 、 $\text{A}_{51b}^-$ 及 $\text{A}_{51c}^-$ 可以相互相同也可以不同。另外, $\text{A}_{52a}^-$ 及 $\text{A}_{52b}^-$ 可以相互相同也可以不同。 $\text{M}_{51a}^+$ 、 $\text{M}_{51b}^+$ 、 $\text{M}_{51c}^+$ 、 $\text{M}_{52a}^+$ 及 $\text{M}_{52b}^+$ 可以相互相同也可以不同。

[0750]  $\text{M}_{51b}^+$ 、 $\text{M}_{51c}^+$ 、 $\text{M}_{52a}^+$ 、 $\text{M}_{52b}^+$ 、 $\text{A}_{51a}^-$ 、 $\text{A}_{51b}^-$ 、 $\text{A}_{51c}^-$ 、 $\text{L}_{51}$ 、 $\text{L}_{52}$ 及 $\text{L}_{53}$ 中的至少一个可以具有酸分解性基作为取代基。

[0751] (化合物(II))

[0752] 化合物(II)是具有两个以上的上述结构部位X及一个以上的下述结构部位Z的化合物,并且是通过光化射线或放射线的照射而产生包含两个以上的源自上述结构部位X的第一酸性部位和上述结构部位Z的酸的化合物。

[0753] 结构部位Z:能够中和酸的非离子性的部位。

[0754] 化合物(II)中,结构部位X的定义以及 $\text{A}_1^-$ 及 $\text{M}_1^+$ 的定义与上述的化合物(I)中的结构部位X的定义、以及 $\text{A}_1^-$ 及 $\text{M}_1^+$ 的定义同义,优选方式亦相同。

[0755] 阳离子部位 $\text{M}_1^+$ 可以具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基团,也可以不具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基团。

[0756] 另外,阴离子部位 $A_1^-$ 可以分别独立地具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。

[0757] 在上述化合物(II)中,在将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 取代为 $H^+$ 而成的化合物PII中,源自将上述结构部位X中的上述阳离子部位 $M_1^+$ 取代为 $H^+$ 而成的由 $HA_1$ 表示的酸性部位的酸解离常数 $a_1$ 的优选范围与上述化合物PI中的酸解离常数 $a_1$ 相同。

[0758] 此外,例如,当化合物(II)为产生具有两个源自上述结构部位X的上述第一酸性部位及上述结构部位Z的酸的化合物时,化合物PII相当于“具有两个 $HA_1$ 的化合物”。在求出了该化合物PII的酸解离常数的情况下,化合物PII成为“具有一个 $A_1^-$ 和一个 $HA_1$ 的化合物”时的酸解离常数及“具有一个 $A_1^-$ 和一个 $HA_1$ 的化合物”成为“具有两个 $A_1^-$ 的化合物”时的酸解离常数,相当于酸解离常数 $a_1$ 。

[0759] 酸解离常数 $a_1$ 可通过上述的酸解离常数的测定方法而求出。

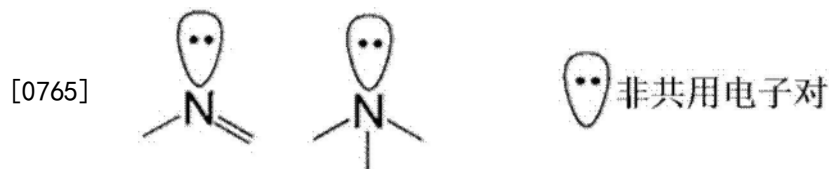
[0760] 上述化合物PII相当于对化合物(II)照射光化射线或放射线时所产生的酸。

[0761] 此外,上述两个以上的结构部位X分别可以相同也可以不同。两个以上的上述 $A_1^-$ 及两个以上的上述 $M_1^+$ 分别可以相同也可以不同。

[0762] 作为能够中和结构部位Z中的酸的非离子性的部位并无特别限制,例如,优选为含有能够与质子静电相互作用的基团或具有电子的官能团的部位。

[0763] 作为能够与质子静电相互作用的基团或具有电子的官能团,例如,可举出环状聚醚等具有大环结构的官能团或含有具有无助于 $\pi$ 共轭的非共用电子对的氮原子的官能团。具有无助于 $\pi$ 共轭的非共用电子对的氮原子是指例如具有下述式所示的部分结构的氮原子。

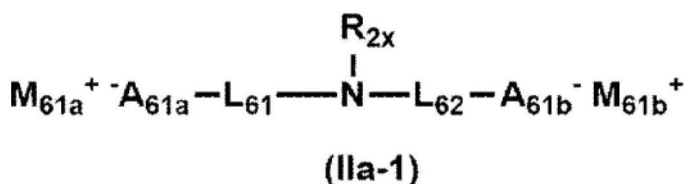
[0764] [化学式56]



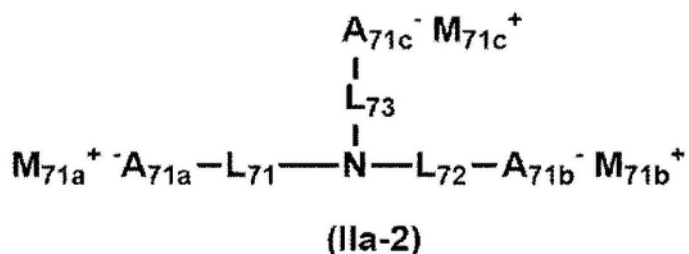
[0766] 作为能够与质子静电相互作用的基团或具有电子的官能团的部分结构,例如,可举出冠醚结构、氮杂冠醚结构、1~3级胺结构、吡啶结构、咪唑结构及吡嗪结构,其中,优选为1~3级胺结构。

[0767] 作为化合物(II)并无特别限制,例如,可举出由下述式(IIa-1)及下述式(IIa-2)表示的化合物。

[0768] [化学式57]



[0769]



[0770] 上述式(IIa-1)中,  $\text{A}_{61a}^-$  及  $\text{A}_{61b}^-$  分别与上述式(Ia-1)中的  $\text{A}_{11}^-$  同义, 优选方式亦相同。另外,  $\text{M}_{61a}^+$  及  $\text{M}_{61b}^+$  分别与上述式(Ia-1)中的  $\text{M}_{11}^+$  同义, 优选方式亦相同。

[0771] 上述式(IIa-1)中,  $\text{L}_{61}$  及  $\text{L}_{62}$  分别与上述式(Ia-1)中的  $\text{L}_1$  同义, 优选方式亦相同。

[0772] 式(IIa-1)中,  $\text{R}_{2x}$  表示一价的有机基团。作为由  $\text{R}_{2x}$  表示的一价的有机基团并无特别限制, 可举出烷基(优选为碳数1~10, 可以为直链状也可以为支链状)、环烷基(优选为碳数3~15)、或烯基(优选为碳数2~6)。由  $\text{R}_{2x}$  表示的一价的有机基团中的烷基、环烷基及烯基中所包含的  $-\text{CH}_2-$  可以被选自  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、及  $-\text{SO}_2-$  中的一种或两种以上的组合所取代。

[0773] 上述亚烷基、上述环亚烷基、及上述亚烯基可以具有取代基。作为取代基并无特别限制, 例如, 可举出卤素原子(优选氟原子)。

[0774] 在上述式(IIa-1)中, 在将由  $\text{M}_{61a}^+$  及  $\text{M}_{61b}^+$  表示的有机阳离子取代为  $\text{H}^+$  而成的化合物PIIa-1中, 源自由  $\text{A}_{61a}\text{H}$  表示的酸性部位的酸解离常数a1-7及源自由  $\text{A}_{61b}\text{H}$  表示的酸性部位的酸解离常数a1-8相当于上述的酸解离常数a1。

[0775] 此外, 在上述式(IIa-1)中将上述结构部位X中的上述阳离子部位  $\text{M}_{61a}^+$  及  $\text{M}_{61b}^+$  取代为  $\text{H}^+$  而成的化合物PIIa-1相当于  $\text{HA}_{61a}\text{L}_{61}\text{N}(\text{R}_{2x})\text{L}_{62}\text{A}_{61b}\text{H}$ 。另外, 化合物PIIa-1与通过光化射线或放射线的照射而从由式(IIa-1)表示的化合物产生的酸相同。

[0776]  $\text{M}_{61a}^+$ 、 $\text{M}_{61b}^+$ 、 $\text{A}_{61a}^-$ 、 $\text{A}_{61b}^-$ 、 $\text{L}_{61}$ 、 $\text{L}_{62}$  及  $\text{R}_{2x}$  中的至少一个可以具有酸分解性基作为取代基。

[0777] 上述式(IIa-2)中,  $\text{A}_{71a}^-$ 、 $\text{A}_{71b}^-$  及  $\text{A}_{71c}^-$  分别与上述式(Ia-1)中的  $\text{A}_{11}^-$  同义, 优选方式亦相同。 $\text{M}_{71a}^+$ 、 $\text{M}_{71b}^+$  及  $\text{M}_{71c}^+$  分别与上述式(Ia-1)中的  $\text{M}_{11}^+$  同义, 优选方式亦相同。

[0778] 上述式(IIa-2)中,  $\text{L}_{71}$ 、 $\text{L}_{72}$  及  $\text{L}_{73}$  分别与上述式(Ia-1)中的  $\text{L}_1$  同义, 优选方式亦相同。

[0779] 在上述式(IIa-2)中, 在将由  $\text{M}_{71a}^+$ 、 $\text{M}_{71b}^+$  及  $\text{M}_{71c}^+$  表示的有机阳离子取代为  $\text{H}^+$  而成的化合物PIIa-2中, 源自由  $\text{A}_{71a}\text{H}$  表示的酸性部位的酸解离常数a1-9、源自由  $\text{A}_{71b}\text{H}$  表示的酸性部位的酸解离常数a1-10及源自由  $\text{A}_{71c}\text{H}$  表示的酸性部位的酸解离常数a1-11相当于上述的酸解离常数a1。

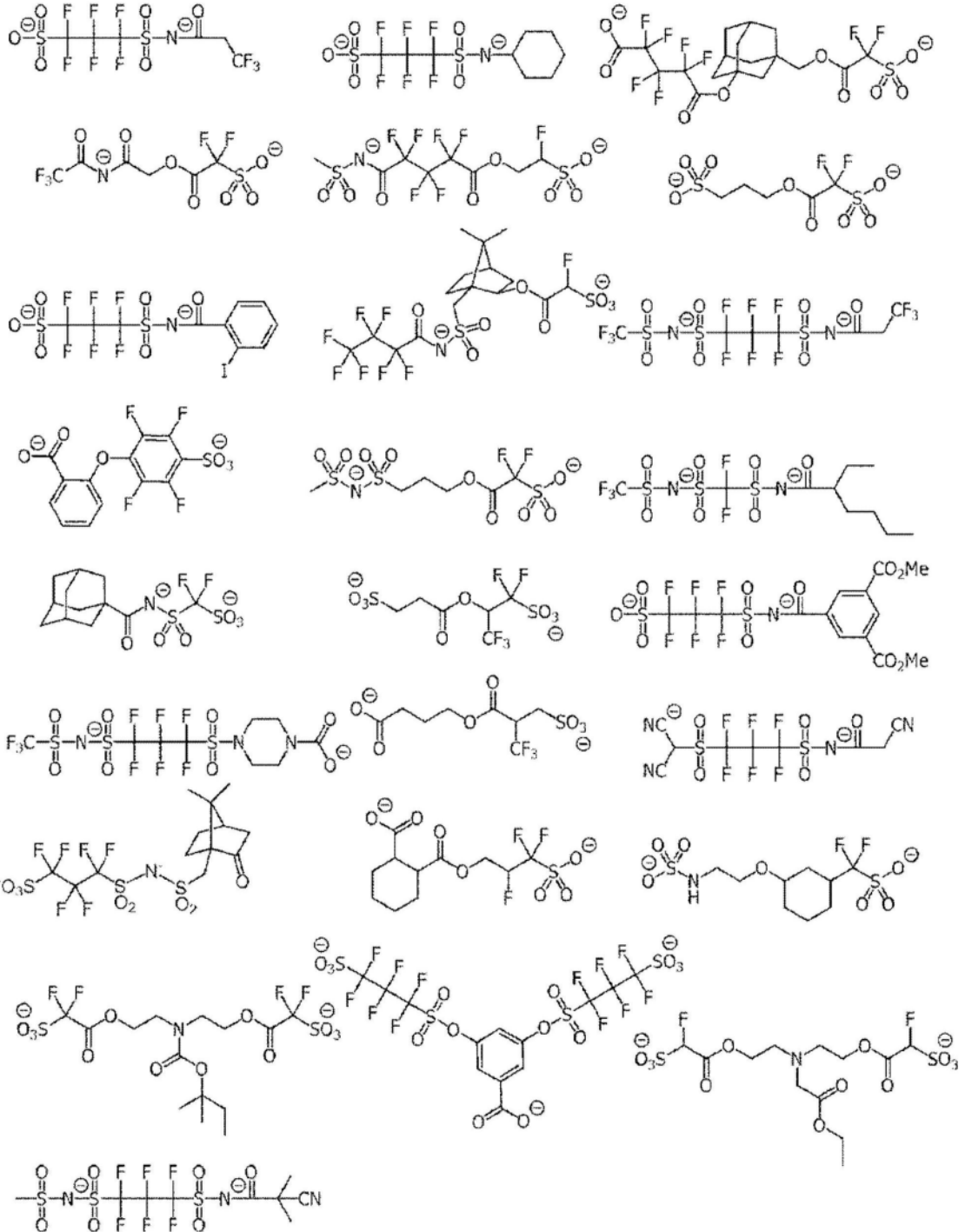
[0780] 此外, 在上述式(IIa-1)中将上述结构部位X中的上述阳离子部位  $\text{M}_{71a}^+$ 、 $\text{M}_{71b}^+$  及  $\text{M}_{71c}^+$  取代为  $\text{H}^+$  而成的化合物PIIa-2相当于  $\text{HA}_{71a}\text{L}_{71}\text{N}(\text{L}_{73}\text{A}_{71c}\text{H})\text{L}_{72}\text{A}_{71b}\text{H}$ 。另外, 化合物PIIa-2

与通过光化射线或放射线的照射而从由式 (IIa-2) 表示的化合物产生的酸相同。

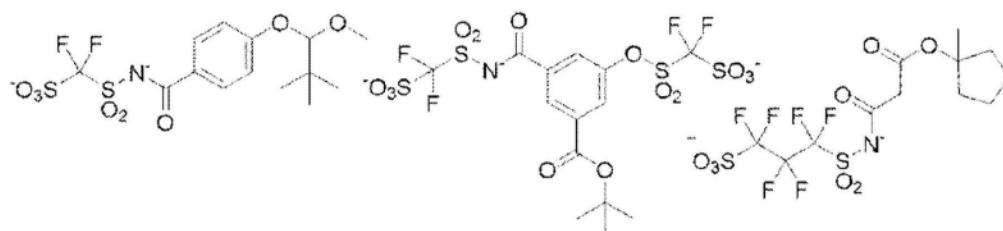
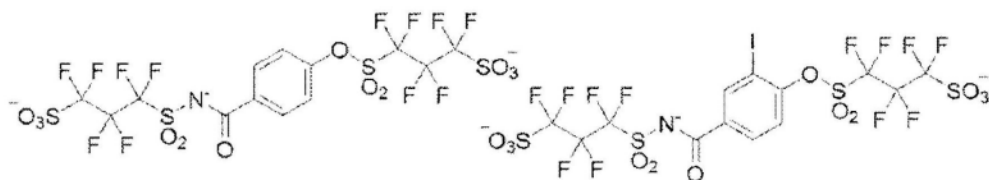
[0781]  $M_{71a}^+$ 、 $M_{71b}^+$ 、 $M_{71c}^+$ 、 $A_{71a}^-$ 、 $A_{71b}^-$ 、 $A_{71c}^-$ 、 $L_{71}$ 、 $L_{72}$  及  $L_{73}$  中的至少一个可以具有酸分解性基作为取代基。

[0782] 例示化合物 (I) 及化合物 (II) 可能具有的除阳离子之外的部位。

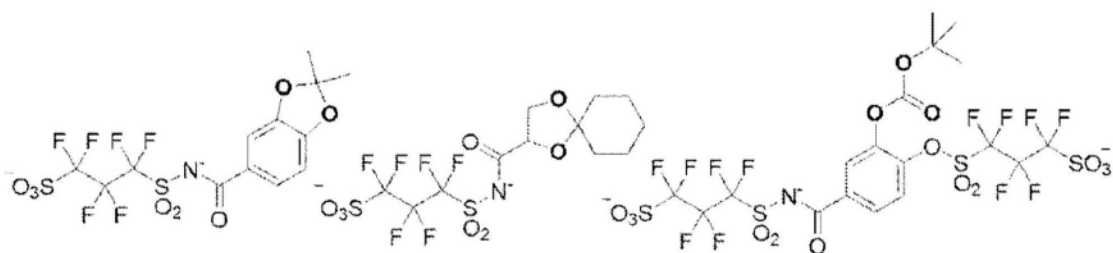
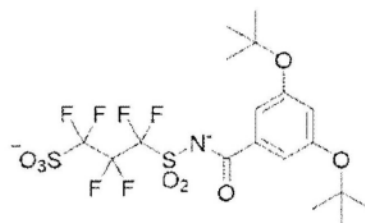
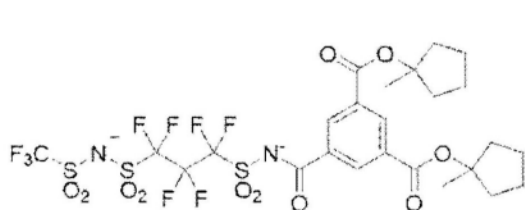
[0783] [化学式58]



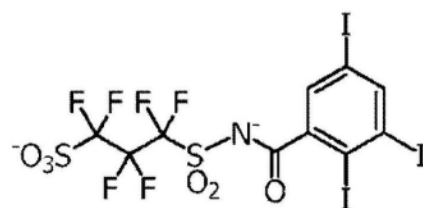
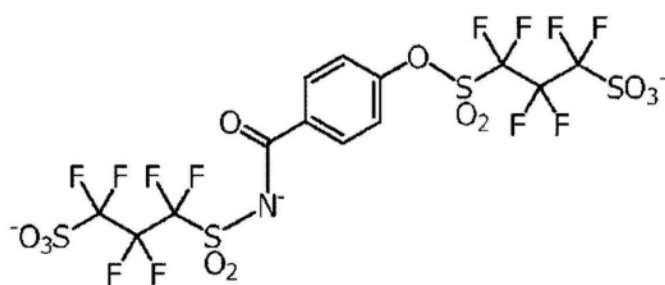
[0785] [化学式59]



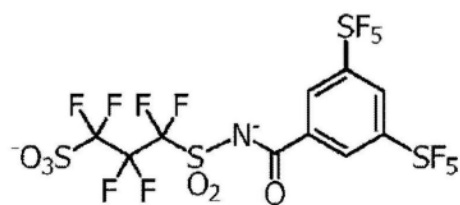
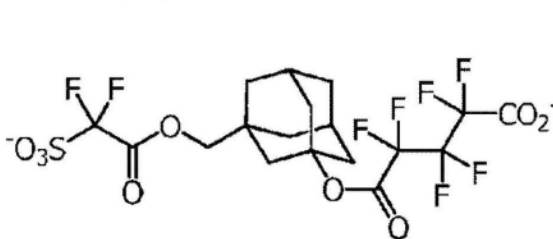
[0786]



[0787] [化学式60]

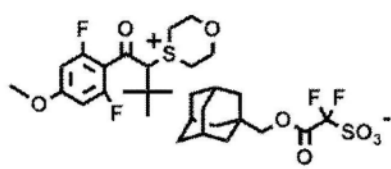


[0788]

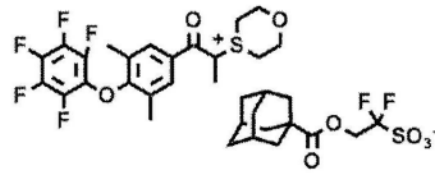


[0789] 以下示出光酸产生剂的具体例,但并不限于此。

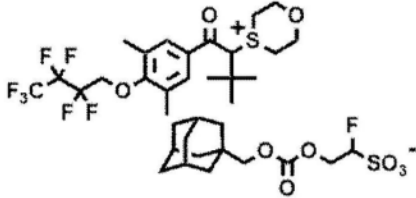
[0790] [化学式61]



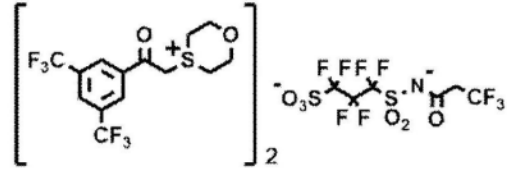
X-1



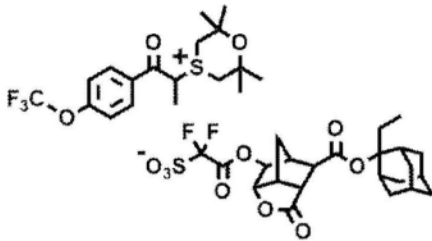
X-2



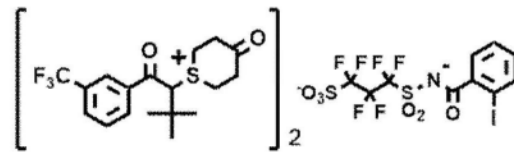
X-3



X-4

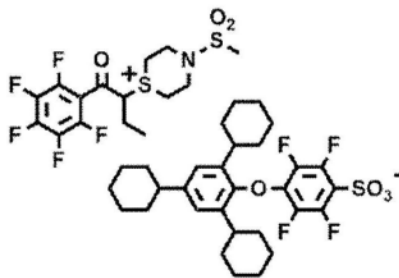


X-5

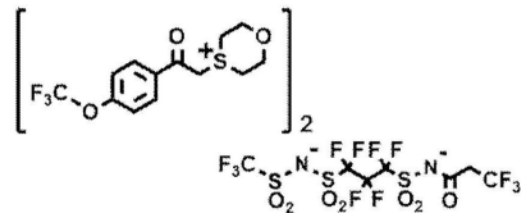


X-6

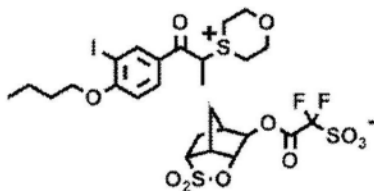
[0791]



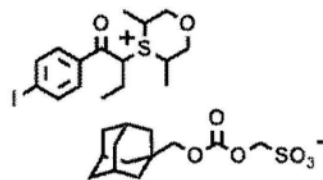
X-7



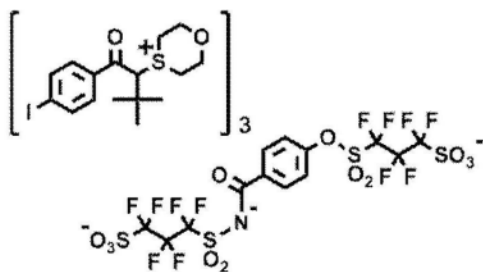
X-8



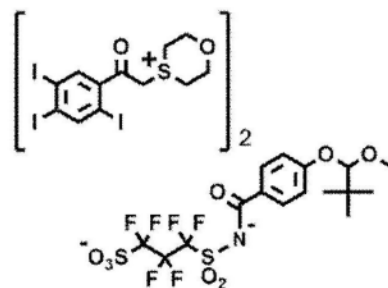
X-9



X-10

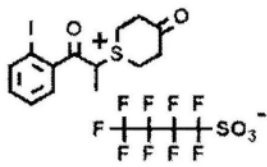


X-11

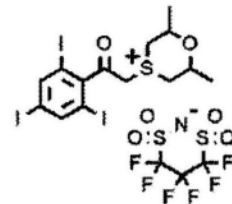


X-12

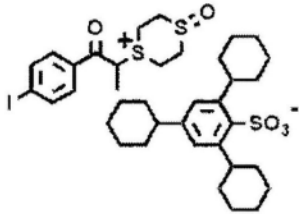
[0792] [化学式62]



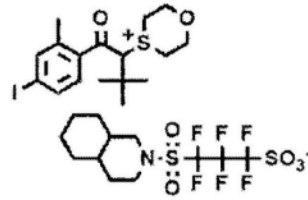
X-13



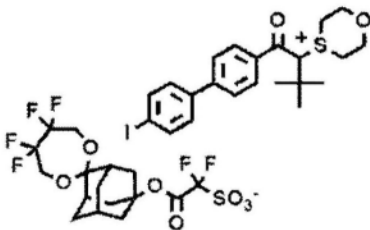
X-14



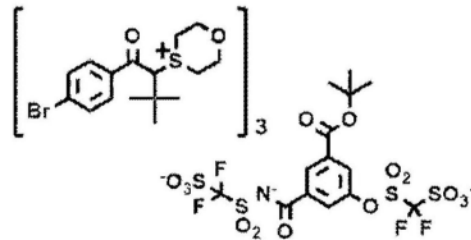
X-15



X-16

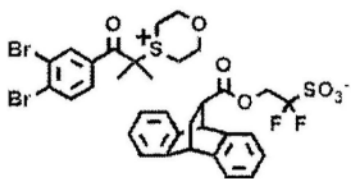


X-17

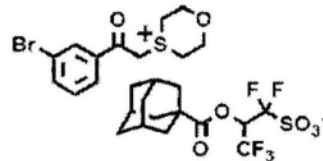


X-18

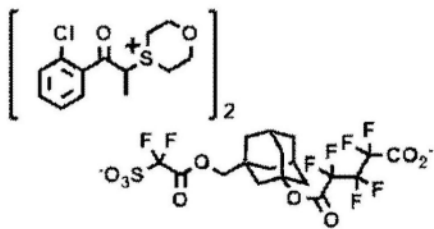
[0793]



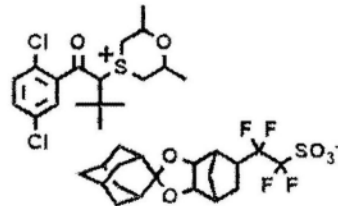
X-19



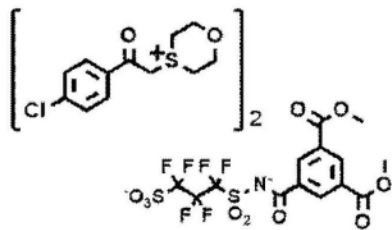
X-20



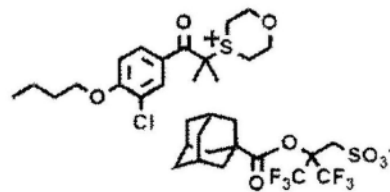
X-21



X-22

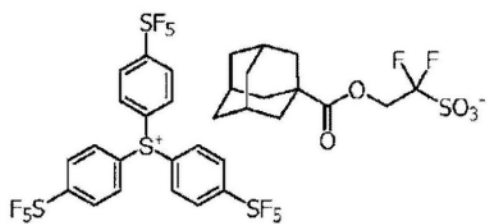


X-23

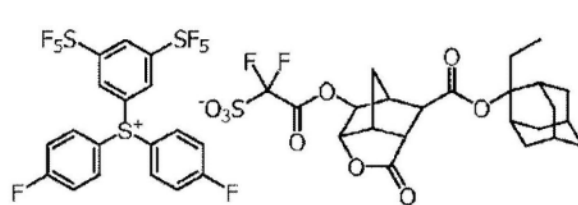


X-24

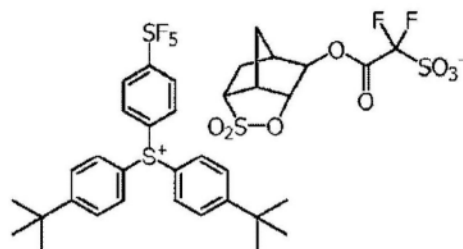
[0794] [化学式63]



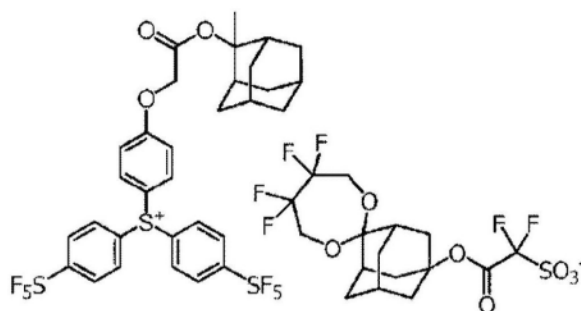
(I)-1



(I)-2

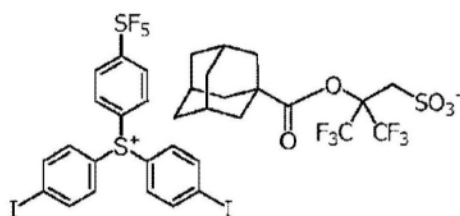


(I)-3

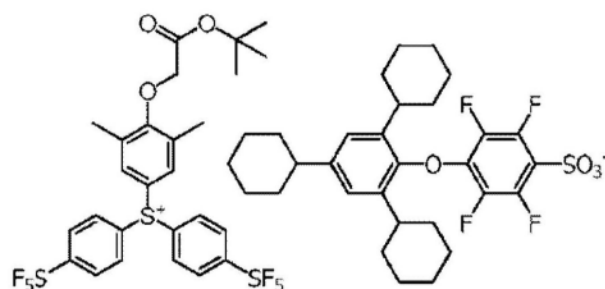


(I)-4

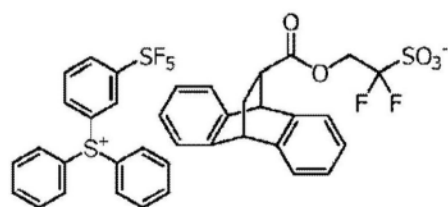
[0795]



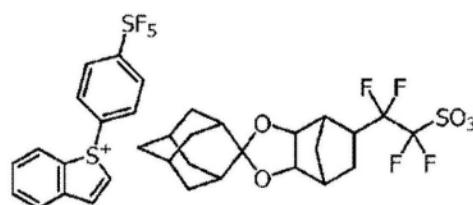
(I)-5



(I)-6

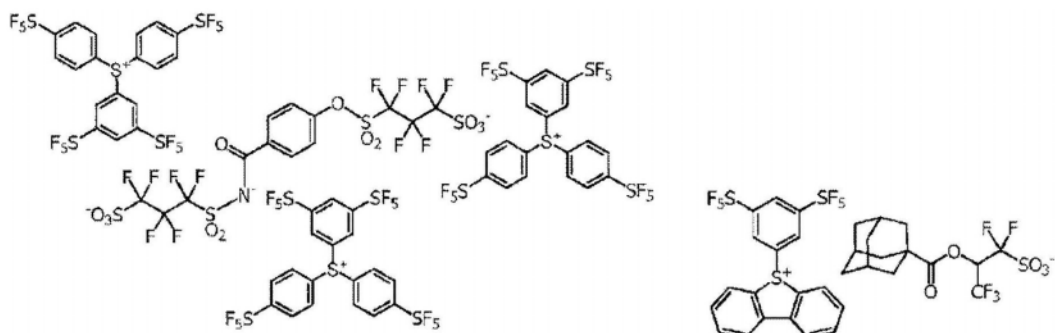


(I)-7



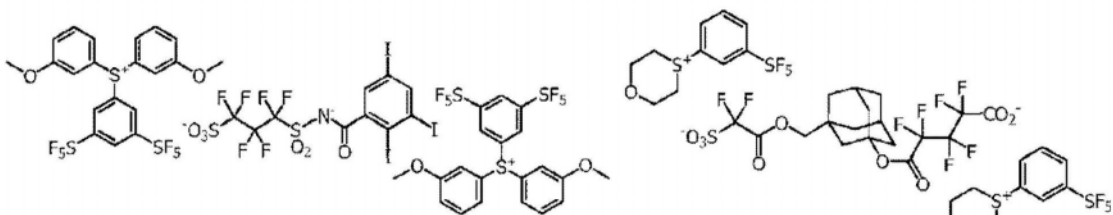
(I)-8

[0796] [化学式64]



(I)-9

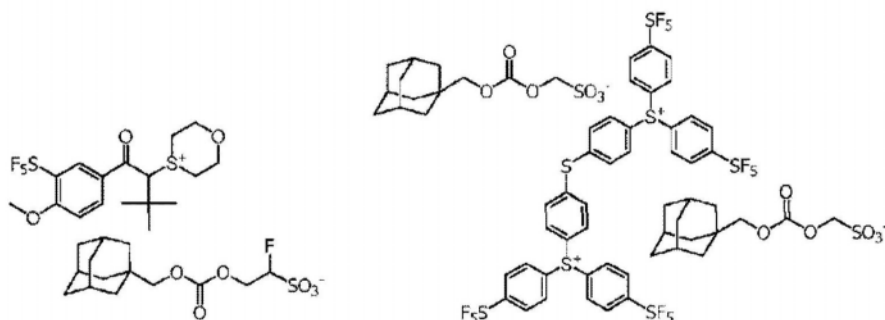
(I)-10



(I)-11

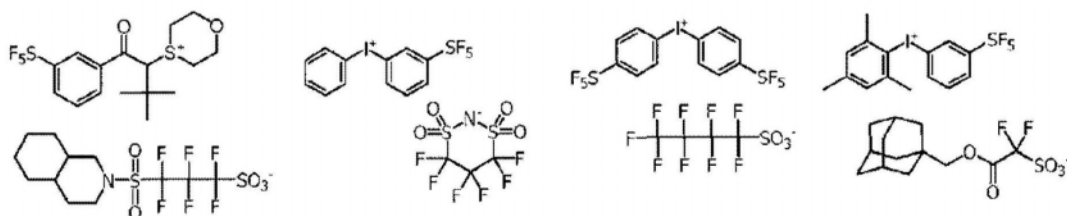
(I)-12

[0797]



(I)-13

(I)-14



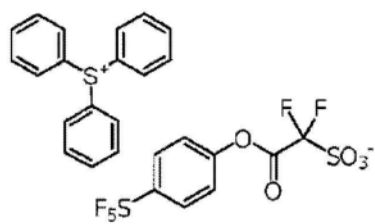
(I)-15

(I)-16

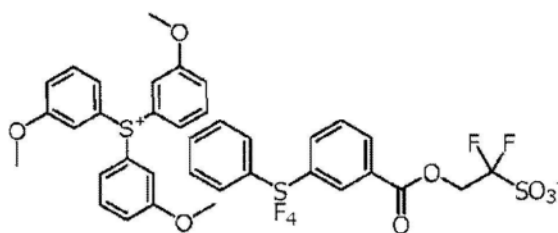
(I)-17

(I)-18

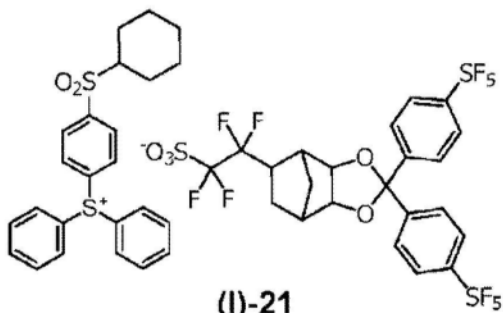
[0798] [化学式65]



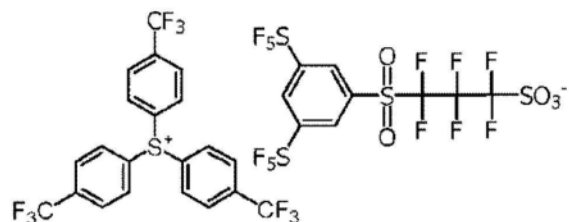
(I)-19



(I)-20

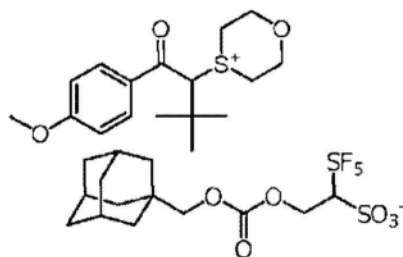


(I)-21

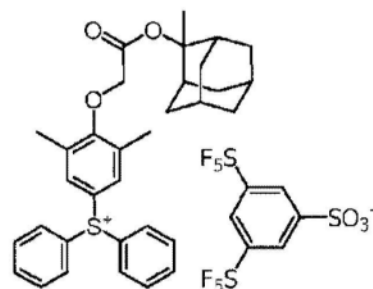


(I)-22

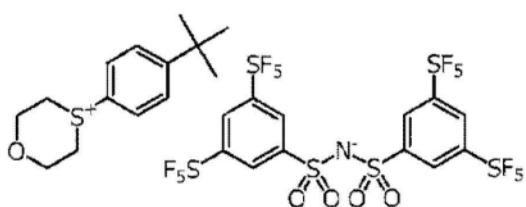
[0799]



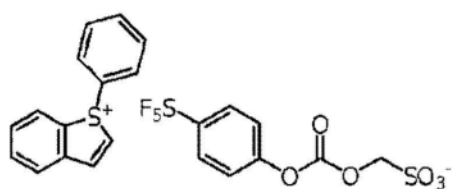
(I)-23



(I)-24

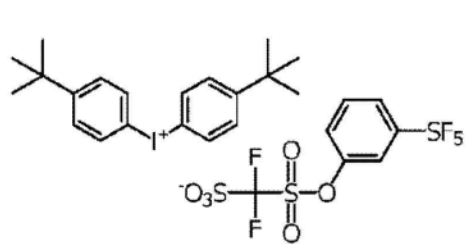


(I)-25

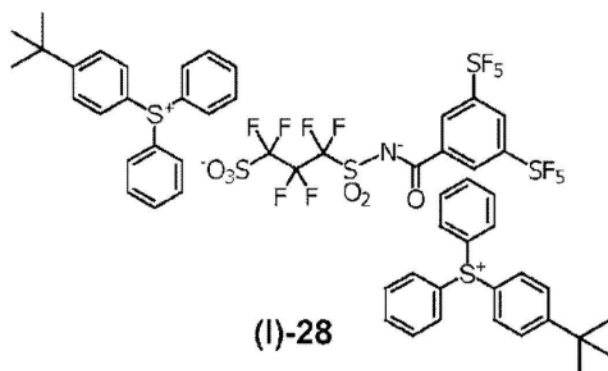


(I)-26

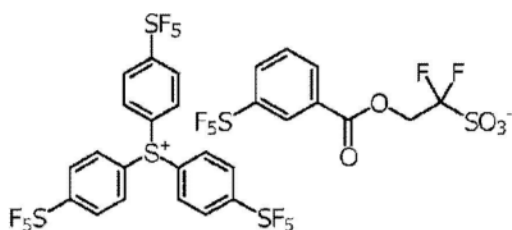
[0800] [化学式66]



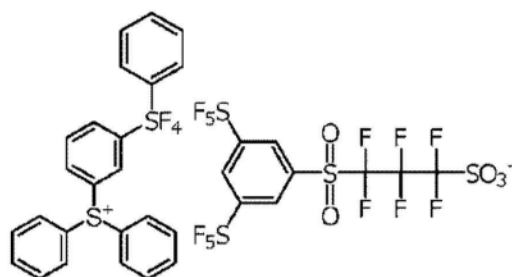
(I)-27



(I)-28

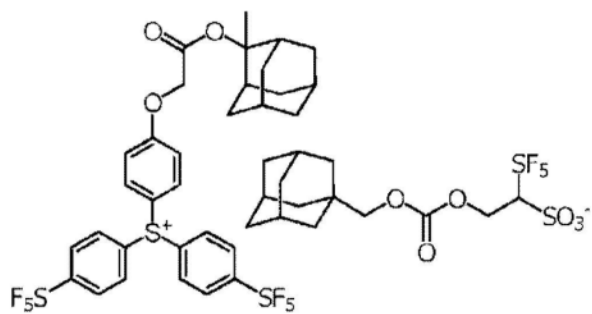


(I)-29

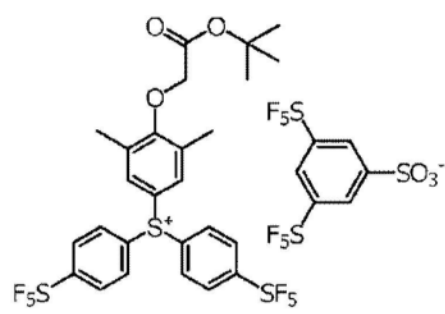


(I)-30

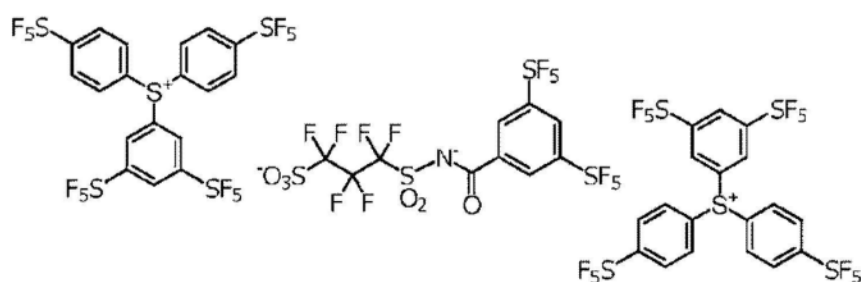
[0801]



(I)-31

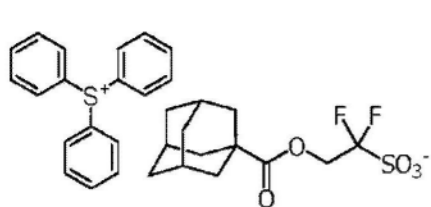


(I)-32

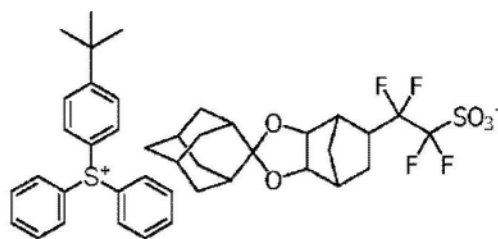


(I)-33

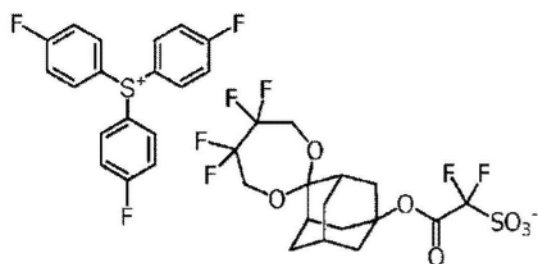
[0802] [化学式67]



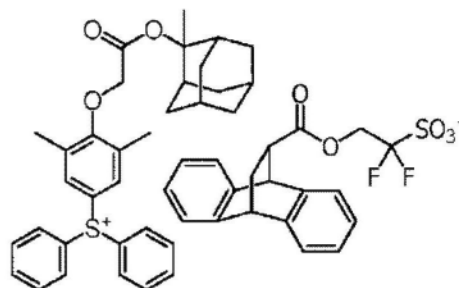
(III)-1



(III)-2

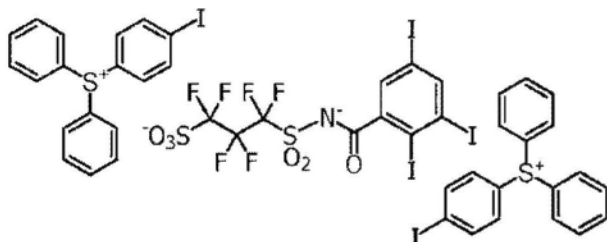


(III)-3

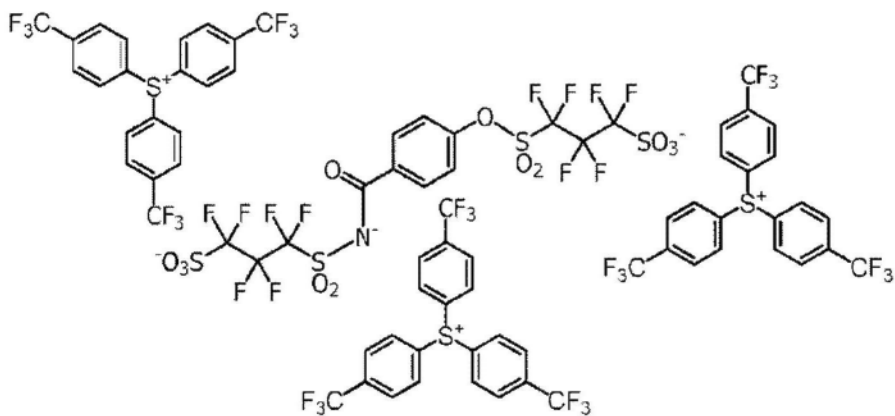


(III)-4

[0803]



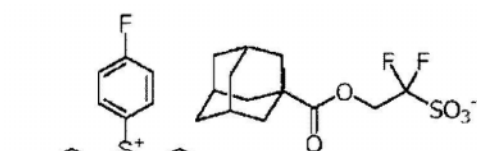
(III)-5



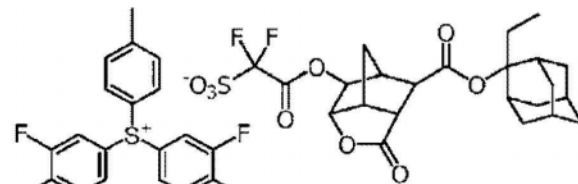
(III)-6

[0804] [化学式68]

[0805]



(Z)-1



(Z)-2

[0806] 当本发明的组合物含有光酸产生剂(B)时,其含量并无特别限制,但相对于组合物的总固体成分,优选为0.5质量%以上,更优选为1.0质量%以上。上述含量相对于组合物的总固体成分优选为80.0质量%以下,更优选为70.0质量%以下,进一步优选为60.0质量%以下。

[0807] 光酸产生剂(B)可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0808] <酸扩散控制剂(C)>

[0809] 本发明的组合物可以含有酸扩散控制剂。

[0810] 酸扩散控制剂作为猝灭剂发挥作用,该猝灭剂捕获曝光时从光酸产生剂等产生的酸,并抑制因多余的产生酸引起的未曝光部中的酸分解性树脂的反应。

[0811] 酸扩散控制剂的种类并无特别限制,例如,可举出碱性化合物(CA)、具有氮原子并且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(CB)、及通过光化射线或放射线的照射而酸扩散控制能力降低或消失的化合物(CC)。

[0812] 作为化合物(CC),可举出相对于光酸产生剂成为相对弱酸的镆盐化合物(CD)及通过光化射线或放射线的照射而碱性降低或消失的碱性化合物(CE)。

[0813] 作为碱性化合物(CA)的具体例,例如,可举出国际公开第2020/066824号的段落[0132]~[0136]中所记载的例子,作为通过光化射线或放射线的照射而碱性降低或消失的碱性化合物(CE)的具体例,可举出国际公开第2020/066824号的段落[0137]~[0155]中所记载的例子,作为具有氮原子并且具有通过酸的作用而脱离的基团的低分子化合物(CB)的具体例,可举出国际公开第2020/066824号的段落[0156]~[0163]中所记载的例子,作为通过光化射线或放射线的照射而碱性降低或消失的碱性化合物(CE)的具体例,可举出国际公开第2020/066824号的段落[0164]中所记载的例子。

[0814] 作为相对于光酸产生剂成为相对弱酸的镆盐化合物(CD)的具体例,例如,可举出国际公开第2020/158337号的段落[0305]~[0314]中所记载的例子。

[0815] 除了上述之外,例如,可适当地使用美国专利申请公开2016/0070167A1号的段落[0627]~[0664]、美国专利申请公开2015/0004544A1号的段落[0095]~[0187]、美国专利申请公开2016/0237190A1号的段落[0403]~[0423]、及美国专利申请公开2016/0274458A1号的段落[0259]~[0328]中所公开的公知的化合物作为酸扩散控制剂。

[0816] 作为一优选方式,酸扩散控制剂优选为镆盐化合物(具体为上述镆盐化合物(CD))。

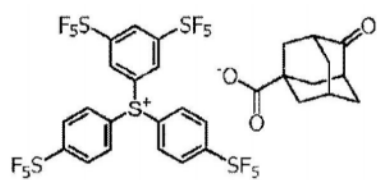
[0817] 酸扩散控制剂可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。在此,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。作为R的卤素原子及一价的取代基的具体例等,与上述离子性化合物的具体例相同。

[0818] 在酸扩散控制剂中,阳离子部可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。另外,阴离子部可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。另外,也可以在阳离子部及阴离子部具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。

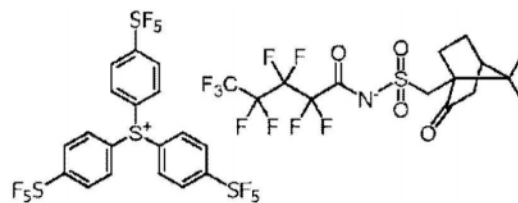
[0819] 在酸扩散控制剂中,在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由 $-SF_4R$ 表示的基团的化合物包含于上述离子性化合物(Y)中。

[0820] 以下示出酸扩散控制剂的具体例,但并不限于此。

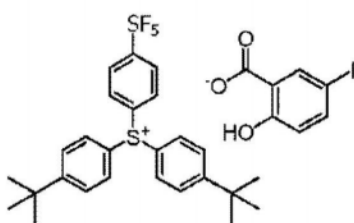
[0821] [化学式69]



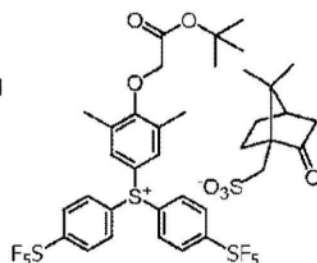
(II)-1



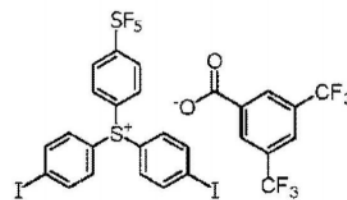
(II)-2



(II)-3

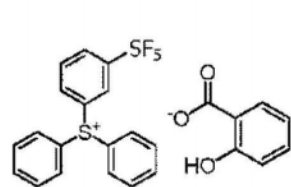


(II)-4

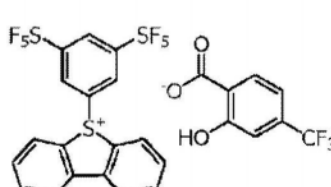


(II)-5

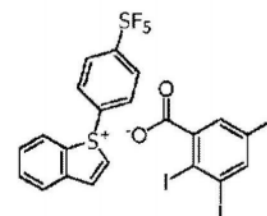
[0822]



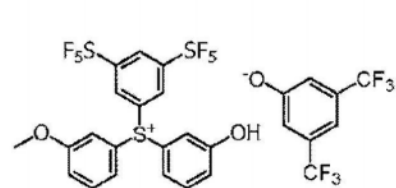
(II)-6



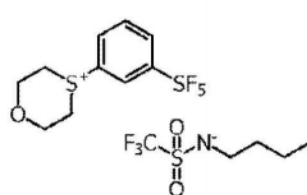
(II)-7



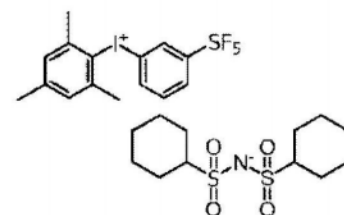
(II)-8



(II)-9

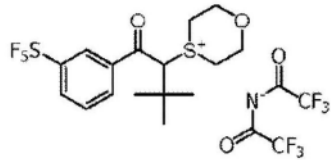


(II)-10

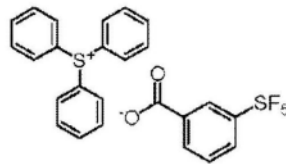


(II)-11

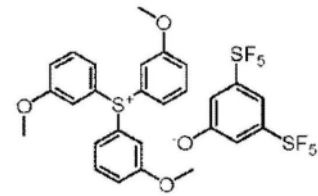
[0823] [化学式70]



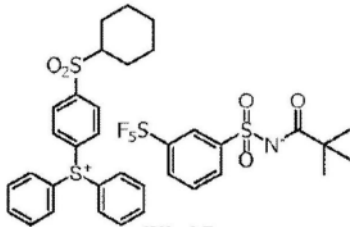
(II)-12



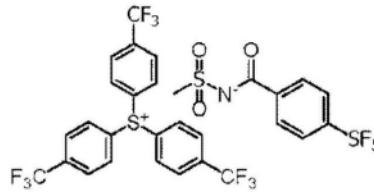
(II)-13



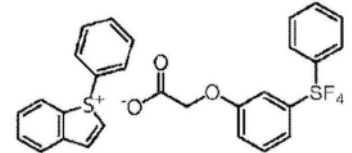
(II)-14



(II)-15

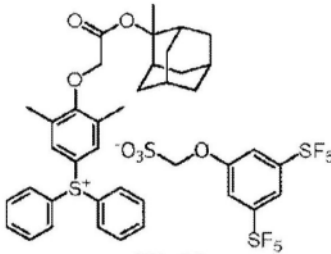


(II)-16

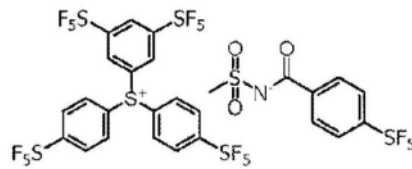


(II)-17

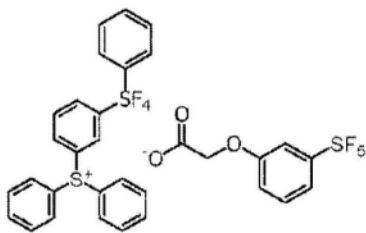
[0824]



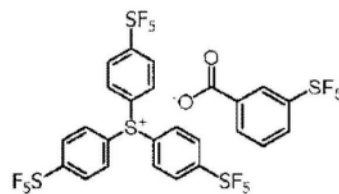
(II)-18



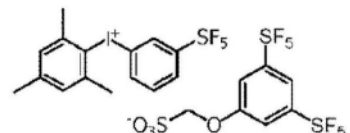
(II)-19



(II)-20



(II)-21



(II)-22

[0825] 当本发明的组合物含有酸扩散控制剂时,酸扩散控制剂的含量(若存在多种,则为其总和)相对于组合物的总固体成分优选为0.1~30.0质量%,更优选为1.0~25.0质量%。

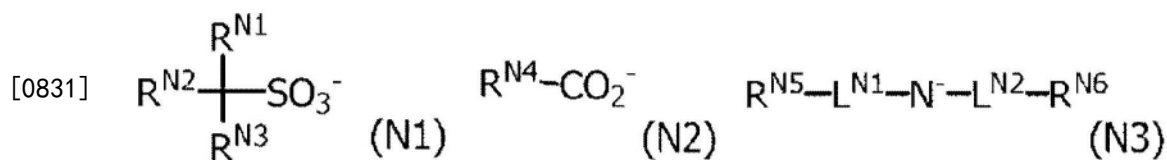
[0826] 在本发明的组合物中,酸扩散控制剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0827] 另外,作为一优选方式,上述离子性化合物(Y)的阴离子部优选为由下述通式(N1)~(N3)中的任意者表示。

[0828] 如上所述,上述离子性化合物可以为在上述阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物,也可以为在上述阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物。

[0829] 作为一优选方式,当在上述阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的离子性化合物时,阴离子部优选为由下述通式(N1)~(N3)中的任意者表示。在这种情况下,由下述通式(N1)~(N3)中的任意者表示的阴离子部优选为具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。

[0830] [化学式71]



[0832] 通式(N1)中,

[0833]  $\text{R}^{\text{N1}}$ 表示氢原子、氯原子、溴原子、碘原子、羟基、由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基团或有机基团。 $\text{R}$ 表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0834]  $\text{R}^{\text{N2}} \sim \text{R}^{\text{N3}}$ 分别独立地表示氢原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羟基、由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基团或有机基团。 $\text{R}$ 表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0835]  $\text{R}^{\text{N1}} \sim \text{R}^{\text{N3}}$ 可以相互键结而形成环。

[0836] 通式(N2)中,

[0837]  $\text{R}^{\text{N4}}$ 表示有机基团。

[0838] 通式(N3)中,

[0839]  $\text{L}^{\text{N1}}、\text{L}^{\text{N2}}$ 分别独立地表示 $-\text{SO}_2^-、-\text{CO}-$ 或亚烷基。

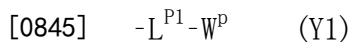
[0840]  $\text{R}^{\text{N5}}、\text{R}^{\text{N6}}$ 分别独立地表示有机基团。 $\text{R}^{\text{N5}}、\text{R}^{\text{N6}}$ 可以相互键结而形成环。

[0841]  $\text{R}$ 表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。作为 $\text{R}$ 的卤素原子及一价的取代基的具体例等,与上述离子性化合物的具体例相同。

[0842] 作为 $\text{R}^{\text{N1}}$ 的有机基团,只要上述有机基团具有一个以上的碳原子,则并无特别限制。上述有机基团可以具有杂原子(氧原子、硫原子及/或氮原子等),也可以不具有杂原子。另外,上述有机基团可以具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基团,也可以不具有由 $-\text{SF}_4\text{R}$ 表示的基团。

[0843] 作为上述有机基团,例如,可举出碳数1~30的有机基团。

[0844] 另外,作为有机基团,亦优选为由下述通式(Y1)表示的基团。



[0846] 通式(Y1)中,

[0847]  $\text{L}^{\text{P1}}$ 表示单键或二价的连接基团。

[0848]  $\text{W}^{\text{P}}$ 表示有机基团。

[0849] 作为 $\text{L}^{\text{P1}}$ 的二价的连接基团,例如,可举出 $-0-\text{CO}-0-、-\text{COO}-、-\text{CONH}-、-\text{CO}-、-0-、-S-、-\text{SO}-、-\text{SO}_2-、$ 亚烷基(优选为碳数1~6)、环亚烷基(可以为单环,也可以为多环。优选为碳数3~15)、亚烯基(优选为碳数2~6)、内酯环基、磺内酯环基、及将这些中的多个组合而成的二价的连接基团。其中,作为二价的连接基团,优选为 $-0-\text{CO}-0-、-\text{COO}-、-\text{CONH}-、-\text{CO}-、-0-、-\text{SO}_2-、-0-\text{CO}-0-$ 亚烷基 $-、-\text{COO}-$ 亚烷基 $-、$ 或 $-\text{CONH}-$ 亚烷基 $-$ ,更优选为 $-0-\text{CO}-0-、-0-\text{CO}-0-$ 亚烷基 $-、-\text{COO}-、-\text{CONH}-、-\text{SO}_2-、$ 或 $-\text{COO}-$ 亚烷基 $-$ 。

[0850] 作为上述内酯环基及磺内酯环基,例如,在由上述式(LC1-1)~(LC1-21)表示的结构及式(SL1-1)~(SL1-3)表示的结构中的任一结构中,优选为从构成内酯结构或磺内酯结构的成环原子中去除两个氢原子而成的基团。

[0851] 上述亚烷基、环亚烷基、亚烯基可以具有取代基。

[0852]  $\text{W}^{\text{P}}$ 表示有机基团。

[0853] 上述有机基团只要具有一个以上的碳原子,则并无特别限制,可以为直链状的基团(例如,直链状的烷基),也可以为支链状的基团(例如,叔丁基等支链状的烷基),亦可以

为环状的基团。上述有机基团可以具有取代基,也可以不具有取代基。上述有机基团可以具有杂原子(氧原子、硫原子及/或氮原子等),也可以不具有杂原子。

[0854] 上述有机基团可以具有由 $-SF_4R$ 表示的基团,也可以不具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。

[0855] 作为上述有机基团,例如,可举出碳数1~30的有机基团。

[0856] 作为环状的有机基团,例如,可举出脂环基、芳基及杂环基。

[0857] 脂环基可以为单环,也可以为多环。作为单环的脂环基,例如,可举出环戊基、环己基、及环辛基等单环的环烷基。作为多环的脂环基,例如,可举出降冰片基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基、及金刚烷基等多环的环烷基。其中,优选为降冰片基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基及金刚烷基等碳数7以上的具有大体积结构的脂环基。

[0858] 芳基可以为单环或多环。作为上述芳基,例如,可举出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

[0859] 杂环基可以为单环或多环。其中,为多环的杂环基时,能够进一步抑制酸的扩散。杂环基可以具有芳香族性,也可以不具有芳香族性。作为具有芳香族性的杂环,例如,可举出咪喃环、噁吩环、苯并咪喃环、苯并噁吩环、二苯并咪喃环、二苯并噁吩环及吡啶环。作为不具有芳香族性的杂环,例如,可举出四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环、及十氢异喹啉环。作为杂环基中的杂环,优选为咪喃环、噁吩环、吡啶环、或十氢异喹啉环。

[0860] 上述环状的有机基团可以具有取代基。作为上述取代基,例如,可举出烷基(可以为直链状及支链状中的任一者,优选为碳数1~12)、环烷基(可以为单环、多环、及螺环中的任一者,优选为碳数3~20)、芳基(优选为碳数6~14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)、硫醚基、磺酰胺基、及磺酸酯基。此外,构成环状的有机基团的碳(有助于环形成的碳)也可以为羰基碳。

[0861]  $R^{N2} \sim R^{N3}$ 的有机基团只要是上述有机基团具有一个以上的碳原子,则并无特别限制。上述有机基团可以具有取代基,也可以不具有取代基。上述有机基团可以具有杂原子(氧原子、硫原子及/或氮原子等),也可以不具有杂原子。

[0862] 作为上述有机基团,并无特别限定,优选为碳数1~30的有机基团。其中,优选为碳数1~10的烷基。上述有机基团可以具有取代基。

[0863] 当离子性化合物(Y)在阴离子部具有由 $-SF_4R$ 表示的基团时,在通式(N1)中, $R^{N1}$ 、 $R^{N2}$ 及 $R^{N3}$ 中的至少一者表示由 $-SF_4R$ 表示的基团,或表示具有由 $-SF_4R$ 表示的基团的有机基团。

[0864] 通式(N2)中, $R^{N4}$ 表示有机基团。

[0865] 作为 $R^{N4}$ 的有机基团,只要上述有机基团具有一个以上的碳原子,则并无特别限制。可以为直链状的基团(例如,直链状的烷基),也可以为支链状的基团(例如,叔丁基等支链状的烷基),亦可以为环状的基团。上述有机基团可以具有取代基,也可以不具有取代基。上述有机基团可以具有杂原子(氧原子、硫原子及/或氮原子等),也可以不具有杂原子。

[0866] 作为上述有机基团,例如,可举出碳数1~30的有机基团。

[0867] 作为有机基团,例如,可举出烷基。作为烷基,并无特别限定,可以为直链状,也可以为支链状,例如,可举出碳数1~10的烷基。烷基可以具有取代基。

[0868] 作为一优选方式,作为取代基,可举出芳氧基、由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)等。这些取代基可以进一步具有取代基。

[0869] 作为环状的有机基团,例如,可举出脂环基、芳基及杂环基。

[0870] 脂环基可以为单环,也可以为多环。作为单环的脂环基,例如,可举出环戊基、环己

基、及环辛基等单环的环烷基。作为多环的脂环基,例如,可举出降冰片基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基、及金刚烷基等多环的环烷基。其中,优选为降冰片基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基及金刚烷基等碳数7以上的具有大体积结构的脂环基。

[0871] 芳基可以为单环或多环。作为上述芳基,例如,可举出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

[0872] 杂环基可以为单环或多环。其中,为多环的杂环基时,能够进一步抑制酸的扩散。杂环基可以具有芳香族性,也可以不具有芳香族性。作为具有芳香族性的杂环,例如,可举出咪喃环、噻吩环、苯并咪喃环、苯并噻吩环、二苯并咪喃环、二苯并噻吩环及吡啶环。作为不具有芳香族性的杂环,例如,可举出四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环、及十氢异喹啉环。作为杂环基中的杂环,优选为咪喃环、噻吩环、吡啶环、或十氢异喹啉环。

[0873] 上述环状的有机基团可以具有取代基。作为上述取代基,例如,可举出烷基(可以为直链状及支链状中的任一者,优选为碳数1~12)、环烷基(可以为单环、多环、及螺环中的任一者,优选为碳数3~20)、芳基(优选为碳数6~14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、卤素原子、由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)、硫醚基、磺酰胺基、及磺酸酯基。此外,构成环状的有机基团的碳(有助于环形成的碳)也可以为羰基碳。

[0874] 当离子性化合物(Y)在阴离子部具有由 $-SF_4R$ 表示的基团时,在通式(N2)中, $R^{N4}$ 表示具有由 $-SF_4R$ 表示的基团的有机基团。

[0875] 通式(N3)中, $L^{N1}$ 、 $L^{N2}$ 分别独立地表示 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 或亚烷基。

[0876]  $R^{N5}$ 、 $R^{N6}$ 分别独立地表示有机基团。 $R^{N5}$ 、 $R^{N6}$ 可以相互键结而形成环。

[0877]  $L^{N1}$ 、 $L^{N2}$ 中的亚烷基并无特别限定,优选为碳数1~6的亚烷基。

[0878]  $L^{N1}$ 优选为表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ , $L^{N2}$ 优选为表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。

[0879] 作为 $R^{N5}$ 、 $R^{N6}$ 的有机基团,只要上述有机基团具有一个以上的碳原子,则并无特别限制。可以为直链状的基团(例如,直链状的烷基),也可以为支链状的基团(例如,叔丁基等支链状的烷基),亦可以为环状的基团。上述有机基团可以具有取代基,也可以不具有取代基。上述有机基团可以具有杂原子(氧原子、硫原子及/或氮原子等),也可以不具有杂原子。

[0880] 作为上述有机基团,例如,可举出碳数1~30的有机基团。

[0881] 作为有机基团,例如,可举出烷基。作为烷基,并无特别限定,可以为直链状,也可以为支链状,例如,可举出碳数1~10的烷基。烷基可以具有取代基。

[0882] 作为一优选方式,作为取代基,可举出卤素原子、由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)等。这些取代基可以进一步具有取代基。

[0883] 作为环状的有机基团,例如,可举出脂环基、芳基及杂环基。

[0884] 脂环基可以为单环,也可以为多环。作为单环的脂环基,例如,可举出环戊基、环己基、及环辛基等单环的环烷基。作为多环的脂环基,例如,可举出降冰片基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基、及金刚烷基等多环的环烷基。其中,优选为降冰片基、三环癸基、四环癸基、四环十二烷基及金刚烷基等碳数7以上的具有大体积结构的脂环基。

[0885] 芳基可以为单环或多环。作为上述芳基,例如,可举出苯基、萘基、菲基、及蒽基。

[0886] 杂环基可以为单环或多环。其中,为多环的杂环基时,能够进一步抑制酸的扩散。杂环基可以具有芳香族性,也可以不具有芳香族性。作为具有芳香族性的杂环,例如,可举出咪喃环、噻吩环、苯并咪喃环、苯并噻吩环、二苯并咪喃环、二苯并噻吩环及吡啶环。作为

不具有芳香族性的杂环,例如,可举出四氢吡喃环、内酯环、磺内酯环、及十氢异喹啉环。作为杂环基中的杂环,优选为呋喃环、噻吩环、吡啶环、或十氢异喹啉环。

[0887] 上述环状的有机基团可以具有取代基。作为上述取代基,例如,可举出烷基(可以为直链状及支链状中的任一者,优选为碳数1~12)、环烷基(可以为单环、多环、及螺环中的任一者,优选为碳数3~20)、芳基(优选为碳数6~14)、羟基、烷氧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、脲基、卤素原子、由 $-SF_4R$ 表示的基团(R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基)、硫醚基、磺酰胺基、及磷酸酯基。此外,构成环状的有机基团的碳(有助于环形成的碳)也可以为羰基碳。

[0888] 当离子性化合物(Y)在阴离子部具有由 $-SF_4R$ 表示的基团时,在通式(N3)中, $R^{N5}$ 及 $R^{N6}$ 中的至少一个表示具有由 $-SF_4R$ 表示的基团的有机基团。

[0889] <疏水性树脂(D)>

[0890] 本发明的组合物可以进一步含有与树脂(A)不同的疏水性树脂。

[0891] 疏水性树脂优选为设计成偏向存在于抗蚀剂膜的表面,但与表面活性剂不同,其分子内并非一定要具有亲水基,也可以无助于极性物质及非极性物质的均匀混合。

[0892] 作为经添加疏水性树脂而带来的效果,可举出控制抗蚀剂膜表面相对于水的静态及动态的接触角、以及抑制逸气。

[0893] 从对膜表层偏在化的观点而言,疏水性树脂优选为具有氟原子、硅原子、及包含于树脂的侧链部分的 $CH_3$ 部分结构中的任一种以上,更优选为具有两种以上。上述疏水性树脂优选为具有碳数5以上的烃基。这些基团可以存在于树脂的主链中,也可以于侧链进行取代。

[0894] 作为疏水性树脂,可举出国际公开第2020/004306号的段落[0275]~[0279]中所记载的化合物。

[0895] 当本发明的组合物含有疏水性树脂时,疏水性树脂的含量相对于抗蚀剂组合物的总固体成分优选为0.01~20.0质量%,更优选为0.1~15.0质量%。

[0896] <表面活性剂(E)>

[0897] 本发明的组合物可以含有表面活性剂。含有表面活性剂时,能够形成密合性更优异、显影缺陷更少的图案。

[0898] 表面活性剂优选为氟系及/或硅系表面活性剂。

[0899] 作为氟系及/或硅系表面活性剂,可举出国际公开第2018/193954号的段落[0218]及[0219]中所公开的表面活性剂。

[0900] 这些表面活性剂可以单独使用一种,也可以使用两种以上。

[0901] 当本发明的组合物包含表面活性剂时,表面活性剂的含量相对于抗蚀剂组合物的总固体成分优选为0.0001~2.0质量%,更优选为0.0005~1.0质量%,进一步优选为0.1~1.0质量%。

[0902] <溶剂(F)>

[0903] 本发明的组合物优选为含有溶剂。

[0904] 溶剂优选为包含成分(M1)及(M2)中的至少一者,该成分(M1)为丙二醇单烷基醚羧酸酯,该成分(M2)为选自丙二醇单烷基醚、乳酸酯、乙酸酯、烷氧基丙酸酯、链状酮、环状酮、内酯及碳酸亚烷基酯中的至少一者。此外,上述溶剂可以进一步包含成分(M1)及(M2)之外

的成分。

[0905] 从提高抗蚀剂组合物的涂布性和减少图案的显影缺陷数量的观点而言,优选为将上述溶剂及上述树脂组合起来。由于上述树脂的溶解性、沸点及粘度的平衡良好,上述溶剂能够抑制抗蚀剂膜的膜厚不均及旋涂过程中的析出物产生等。

[0906] 成分(M1)及成分(M2)的详情记载于国际公开第2020/004306号的段落[0218]~[0226]中,这些内容并入本说明书中。

[0907] 溶剂进一步含有成分(M1)及(M2)之外的成分时,成分(M1)及(M2)之外的成分的含量相对于溶剂的总量优选为5~30质量%。

[0908] 本发明的组合物中的溶剂的含量优选为设定成使固体成分浓度成为0.5~30质量%,更优选为成为1~20质量%。如此,可进一步提高组合物的涂布性。

[0909] 此外,所谓固体成分,是指除溶剂之外的所有成分,如上所述,是指形成感光化射线性或感放射线性膜的成分。

[0910] 所谓固体成分浓度,是指除溶剂之外的其他成分的质量相对于本发明的组合物的总质量的质量百分比。

[0911] 所谓“总固体成分”,是指从本发明的组合物的全部组成中除去溶剂后的成分的总质量。另外,所谓“固体成分”,如上所述,是除去溶剂的成分,例如在25°C下可以为固体,也可以是液体。

[0912] <其他添加剂>

[0913] 本发明的组合物可以进一步含有溶解抑制化合物、染料、塑化剂、光增感剂、光吸收剂、及/或促进相对于显影液的溶解性的化合物(例如,分子量1000以下的酚化合物、或含有羧基的脂环族或者脂肪族化合物)。

[0914] 上述“溶解抑制化合物”,是指通过酸的作用分解而在有机系显影液中的溶解度降低的、分子量3000以下的化合物。

[0915] 本说明书的组合物适合用作EUV曝光用感光性组合物。

[0916] EUV光的波长为13.5nm,与ArF(波长193nm)光等相比,其波长更短,故以相同灵敏度曝光时的入射光子数少。因此,在概率上光子数有偏差的“光子散粒噪声”的影响较大,导致LER恶化及桥接缺陷。为了减少光子散粒噪声,有增加曝光量以增加入射光子数量的方法,但与高灵敏度化的要求做权衡。

[0917] 另外,作为一优选方式,也可举出本发明的组合物不含全氟烷基。

[0918] 本发明还涉及以下化合物。

[0919] 一种铈盐化合物,其在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团。

[0920] 在此,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0921] 作为R的卤素原子及一价的取代基的具体例等,与上述的离子性化合物的具体例相同。

[0922] 上述铈盐化合物是上述离子性化合物(Y)的优选方式之一。

[0923] 作为阳离子部,可举出有机阳离子,具体而言为铈阳离子。作为铈阳离子,与由上述式(ZaI)表示的阳离子相同。具体例及优选方式亦相同。

[0924] 上述铈盐化合物优选为在上述阳离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的化合物。

[0925] 阴离子部并无特别限定,可举出与上述的本发明的组合物中的光酸产生剂中记载的阴离子X相同的阴离子。具体例及优选方式亦相同。

[0926] 另外,作为阴离子部还可举出由下述式(N1)~(N3)中的任意者表示的阴离子。

[0927] 上述铊盐化合物优选为在上述阴离子部具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团的化合物。

[0928] 上述由-SF<sub>4</sub>R表示的基团优选为-SF<sub>5</sub>。

[0929] 另外,作为上述铊盐,还可举出在上述的本发明的组合物中的光酸产生剂中所述的化合物(I)和化合物(II)中相当于上述铊盐的化合物。

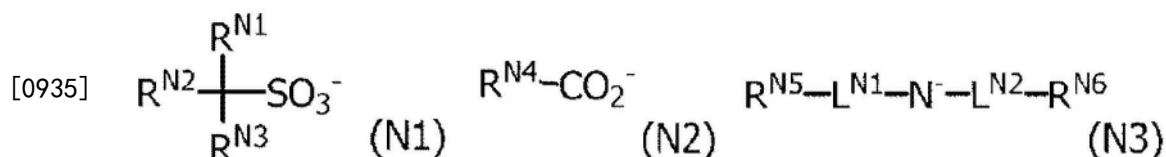
[0930] 作为上述铊盐的具体例,并无特别限定,可举出在上述的本发明的组合物中的光酸产生剂和酸扩散控制剂中举出的化合物中相当于上述铊盐的物质。

[0931] 另外,本发明还涉及以下化合物。

[0932] 一种碘鎓盐化合物,其在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由-SF<sub>4</sub>R表示的基团,其中,阴离子部为由下述通式(N1)~(N3)中的任意者表示的化合物。

[0933] 在此,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0934] [化学式72]



[0936] 通式(N1)中,

[0937] R<sup>N1</sup>表示氢原子、氯原子、溴原子、碘原子、羟基、由-SF<sub>4</sub>R表示的基团或有机基团。R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0938] R<sup>N2</sup>~R<sup>N3</sup>分别独立地表示氢原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羟基、由-SF<sub>4</sub>R表示的基团或有机基团。R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0939] R<sup>N1</sup>~R<sup>N3</sup>可以相互键结而形成环。

[0940] 通式(N2)中,

[0941] R<sup>N4</sup>表示有机基团。

[0942] 通式(N3)中,

[0943] L<sup>N1</sup>、L<sup>N2</sup>分别独立地表示-SO<sub>2</sub>-、-CO-或亚烷基。

[0944] R<sup>N5</sup>、R<sup>N6</sup>分别独立地表示有机基团。R<sup>N5</sup>、R<sup>N6</sup>可以相互键结而形成环。

[0945] 作为R的卤素原子及一价的取代基的具体例等,与上述的离子性化合物的具体例相同。

[0946] 上述碘鎓盐化合物是上述离子性化合物(Y)的优选方式之一。

[0947] 通式(N1)中作为R<sup>N1</sup>的有机基团,可举出与上述的本发明的组合物中的通式(N1)中作为R<sup>N1</sup>的有机基团相同的有机基团,具体例及优选范围亦相同。

[0948] 通式(N2)中作为R<sup>N2</sup>、R<sup>N3</sup>的有机基团,分别可举出与上述的本发明的组合物中的通式(N2)中作为R<sup>N2</sup>、R<sup>N3</sup>的有机基团相同的有机基团,具体例及优选范围亦相同。

[0949] 通式(N3)中作为L<sup>N1</sup>、L<sup>N2</sup>的亚烷基,分别可举出与上述的本发明的组合物中的通式(N3)中作为L<sup>N1</sup>、L<sup>N2</sup>的亚烷基相同的亚烷基,具体例及优选范围亦相同。

[0950] 通式(N3)中作为R<sup>N5</sup>、R<sup>N6</sup>的有机基团,分别可举出与上述的本发明的组合物中的通

式(N3)中作为 $R^{N5}$ 、 $R^{N6}$ 的有机基团相同的有机基团,具体例及优选范围亦相同。

[0951] 作为阳离子部,可举出有机阳离子,具体而言为铯阳离子。作为铯阳离子,与由上述式(ZaI)表示的阳离子相同。具体例及优选方式亦相同。

[0952] 上述碘鎓盐化合物优选为在上述阳离子部具有由 $-SF_4R$ 表示的基团的化合物。

[0953] 另外,上述碘鎓盐化合物优选为在上述阴离子部具有由 $-SF_4R$ 表示的基团的化合物。

[0954] 上述由 $-SF_4R$ 表示的基团优选为 $-SF_5$ 。

[0955] 作为上述碘鎓盐的具体例,并无特别限定,可举出在上述的本发明的组合物中的光酸产生剂和酸扩散控制剂中举出的化合物中相当于上述碘鎓盐的物质。

[0956] 另外,本发明还涉及以下化合物。

[0957] 一种碘鎓盐化合物,其在阳离子部及阴离子部中的至少一方具有由 $-SF_4R$ 表示的基团。

[0958] 在此,R表示氢原子、卤素原子或一价的取代基。

[0959] 作为R的卤素原子及一价的取代基的具体例等,与上述的离子性化合物中的具体例相同。

[0960] 上述碘鎓盐化合物是上述离子性化合物(Y)的优选方式之一。

[0961] 作为阳离子部,可举出有机阳离子,具体而言为铯阳离子。作为铯阳离子,与由上述式(ZaI)表示的阳离子相同。具体例及优选方式亦相同。

[0962] 上述碘鎓盐化合物优选为在上述阳离子部具有由 $-SF_4R$ 表示的基团的化合物。

[0963] 阴离子部并无特别限定,可举出与上述的本发明的组合物中的光酸产生剂中记载的阴离子X相同的阴离子。具体例及优选方式亦相同。

[0964] 另外,上述碘鎓盐化合物优选为在上述阴离子部具有由 $-SF_4R$ 表示的基团的化合物。

[0965] 另外,作为上述碘鎓盐,还可举出在上述本发明的组合物中的光酸产生剂中所述的化合物(I)和化合物(II)中相当于上述碘鎓盐的化合物。

[0966] 作为上述碘鎓盐的具体例,并无特别限定,可举出在上述的本发明的组合物中的光酸产生剂和酸扩散控制剂中举出的化合物中相当于上述碘鎓盐的物质。

[0967] <感光化射线性或感放射线性膜、图案形成方法>

[0968] 使用上述组合物的图案形成方法的步骤并无特别限制,优选为具有以下工序。

[0969] 工序1:由感光化射线性或感放射线性树脂组合物在基板上形成感光化射线性或感放射线性膜的工序

[0970] 工序2:对上述感光化射线性或感放射线性膜进行曝光的工序

[0971] 工序3:使用显影液对曝光后的感光化射线性或感放射线性膜进行显影的工序

[0972] 以下,将对上述各个工序的步骤进行详细描述。

[0973] (工序1:感光化射线性或感放射线性膜形成工序)

[0974] 工序1是由感光化射线性或感放射线性树脂组合物在基板上形成感光化射线性或感放射线性膜的工序。

[0975] 作为由感光化射线性或感放射线性树脂组合物在基板上形成感光化射线性或感放射线性膜(优选为抗蚀剂膜)的方法,例如,可举出将本发明的组合物涂布到基板上的方

法。

[0976] 此外,优选为在涂布前视需要用过滤器过滤本发明的组合物。过滤器的孔径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.03\mu\text{m}$ 以下。还优选为组合使用具有这些孔径的过滤器进行过滤。过滤器优选为聚四氟乙烯制、聚乙烯制、或尼龙制。

[0977] 本发明的组合物可通过旋转器或涂布机等适当的涂布方法涂布到诸如用于制造集成电路组件的基板(例如,硅、二氧化硅涂层)上。涂布方法优选为使用旋转器的旋转涂布。使用旋转器进行旋转涂布时的旋转速度优选为 $1000\sim 3000\text{rpm}$ 。

[0978] 涂布本发明的组合物之后,可以将基板干燥,并形成感光化射线性或感放射线性膜。此外,视需要,可以在感光化射线性或感放射线性膜的下层形成各种基底膜(无机膜、有机膜、抗反射膜)。

[0979] 作为干燥方法,例如,可举出通过加热进行干燥的方法。加热可通过通常的曝光机及/或显影机所具备的装置实施,也可以使用热板等实施。加热温度优选为 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $80\sim 140^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。加热时间优选为 $30\sim 1000$ 秒,更优选为 $60\sim 800$ 秒,进一步优选为 $60\sim 600$ 秒。

[0980] 感光化射线性或感放射线性膜的膜厚并无特别限制,但从可形成更高精度的微细图案的观点而言,优选为 $10\sim 120\text{nm}$ 。其中,在设为EUV曝光的情况下,作为感光化射线性或感放射线性膜的膜厚,更优选为 $10\sim 65\text{nm}$ ,进一步优选为 $15\sim 50\text{nm}$ 。在设为ArF浸渍曝光的情况下,作为感光化射线性或感放射线性膜的膜厚,更优选为 $10\sim 120\text{nm}$ ,进一步优选为 $15\sim 90\text{nm}$ 。

[0981] 此外,可以使用顶涂层组合物在感光化射线性或感放射线性膜的上层形成顶涂层。

[0982] 顶涂层组合物优选为不与感光化射线性或感放射线性膜混合,而且能够均匀地涂布于感光化射线性或感放射线性膜上层。顶涂层并无特别限定,可通过以往公知的方法来形成以往公知的顶涂层,例如,可根据日本特开2014-059543号公报的段落[0072]~[0082]中的记载来形成顶涂层。

[0983] 例如,优选为在感光化射线性或感放射线性膜上形成诸如日本特开2013-61648号公报中所记载的包含碱性化合物的顶涂层。顶涂层所能包含的碱性化合物的具体例,可举出抗蚀剂组合物可以包含的碱性化合物。

[0984] 顶涂层亦优选为包含含有至少一个选自醚键、硫醚键、羟基、硫醇基、羰基键及酯键中的基团或键的化合物。

[0985] (工序2:曝光工序)

[0986] 工序2是对感光化射线性或感放射线性膜进行曝光的工序。

[0987] 作为曝光的方法,可举出经由规定的掩膜对所形成的感光化射线性或感放射线性膜照射光化射线或放射线的方法。

[0988] 作为光化射线或放射线,可举出红外光、可见光、紫外光、远紫外光、极紫外光、X射线、及电子束,优选为 $250\text{nm}$ 以下、更优选为 $220\text{nm}$ 以下、特别优选为 $1\sim 200\text{nm}$ 的波长的远紫外光,具体而言,可举出KrF准分子激光( $248\text{nm}$ )、ArF准分子激光( $193\text{nm}$ )、 $\text{F}_2$ 准分子激光( $157\text{nm}$ )、EUV( $13.5\text{nm}$ )、X射线、及电子束。

[0989] 优选为在曝光后且进行显影之前进行烘烤(加热)。通过烘烤可促进曝光部的反

应,从而使灵敏度及图案形状更加良好。

[0990] 加热温度优选为80~150℃,更优选为80~140℃,进一步优选为80~130℃。

[0991] 加热时间优选为10~1000秒,更优选为10~180秒,进一步优选为30~120秒。

[0992] 加热可通过通常的曝光机及/或显影机所具备的装置实施,也可以使用热板等进行。

[0993] 该工序也称为曝光后烘烤。

[0994] (工序3:显影工序)

[0995] 工序3是使用显影液对曝光后的感光化射线性或感放射线性膜进行显影以形成图案的工序。

[0996] 显影液可以是碱性显影液,也可以是含有有机溶剂的显影液(以下,也称为有机系显影液)。

[0997] 作为显影方法,例如,可举出将基板浸渍于填满显影液的槽中一定时间的方法(浸渍法)、通过表面张力使显影液堆积在基板表面并静置一定时间从而进行显影的方法(覆液法(puddle method)、向基板表面喷雾显影液的方法(喷雾法)、及在以一定速度旋转的基板上使显影液喷出喷嘴一边以一定速度扫描一边持续喷出显影液的方法(动态分配法)。

[0998] 另外,在进行显影的工序之后,也可以实施一边置换为其他溶剂一边停止显影的工序。

[0999] 显影时间只要是使未曝光部的树脂充分溶解的时间即可,并无特别限制,优选为10~300秒,更优选为20~120秒。

[1000] 显影液的温度优选为0~50℃,更优选为15~35℃。

[1001] 碱性显影液优选为使用含有碱的碱性水溶液。碱性水溶液的种类并无特别限制,例如,可举出包含以四甲基氢氧化铵为代表的四级铵盐、无机碱、一级胺、二级胺、三级胺、醇胺、或环状胺等的碱性水溶液。其中,碱性显影液优选为以四甲基氢氧化铵(TMAH)为代表的四级铵盐的水溶液。可以向碱性显影液中添加适量的醇类、表面活性剂等。碱性显影液的碱浓度通常优选为0.1~20质量%。碱性显影液的pH通常优选为10.0~15.0。

[1002] 有机系显影液优选为含有选自酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂、及烃系溶剂中的至少一种有机溶剂的显影液。

[1003] 上述溶剂可以混合多种,也可以与上述之外的溶剂或水混合。作为显影液整体的含水率,优选为小于50质量%,更优选为小于20质量%,进一步优选为小于10质量%,特别优选为实质上不含水。

[1004] 有机溶剂相对于有机系显影液的含量,相对于显影液的总量,优选为50质量%以上且100质量%以下,更优选为80质量%以上且100质量%以下,进一步优选为90质量%以上且100质量%以下,特别优选为95质量%以上且100质量%以下。

[1005] (其他工序)

[1006] 上述图案形成方法优选为在工序3之后包括用冲洗液清洗的工序。

[1007] 作为在用碱性显影液显影的工序之后的冲洗工序中所使用的冲洗液,例如,可举出纯水。此外,可以在纯水中添加适量的表面活性剂。

[1008] 也可以在冲洗液中添加适量的表面活性剂。

[1009] 在使用有机系显影液的显影工序后的冲洗工序中所使用的冲洗液,只要是不溶解

图案者即可,并无特别限制,可使用包含一般有机溶剂的溶液。冲洗液优选为使用含有选自烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂及醚系溶剂中的至少一种有机溶剂的冲洗液。

[1010] 冲洗工序的方法并无特别限定,例如,可举出向以一定速度旋转的基板上持续喷出冲洗液的方法(旋转涂布法)、将基板浸渍于充满冲洗液的槽中一定时间的方法(浸渍法)、及向基板表面喷雾冲洗液的方法(喷雾法)。

[1011] 另外,图案形成方法可以在冲洗工序之后包括加热工序(Post Bake)。通过本工序,残留于图案间及图案内部的显影液及冲洗液通过烘烤而被去除。另外,通过本工序,亦具有使抗蚀剂图案退火、图案的表面粗糙度得到改善的效果。冲洗工序之后的加热工序通常在40~250°C(优选为90~200°C)下、通常进行10秒钟~3分钟(优选为30秒钟~120秒钟)。

[1012] 另外,可以将所形成的图案作为掩膜,实施基板的蚀刻处理。亦即,可以将工序3中所形成的图案作为掩膜,对基板(或下层膜及基板)进行加工,并在基板上形成图案。

[1013] 基板(或下层膜及基板)的加工方法并无特别限定,但优选为将工序3中所形成的图案作为掩膜,通过对基板(或下层膜及基板)进行干式蚀刻,以在基板上形成图案的方法。干式蚀刻优选为氧等离子体蚀刻。

[1014] 本发明的组合物及本说明书的图案形成方法中所使用的各种材料(例如,溶剂、显影液、冲洗液、抗反射膜形成用组合物、顶涂层形成用组合物等)优选为不含有金属等杂质。这些材料中所包含的杂质含量优选为1质量ppm以下,更优选为10质量ppb以下,进一步优选为100质量ppt以下,特别优选为10质量ppt以下,最优选为1质量ppt以下。下限并无特别限制,优选为0质量ppt以上。在此,作为金属杂质,例如,可举出Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W及Zn。

[1015] 作为从各种材料中去除金属等杂质的方法,例如,可举出使用过滤器进行过滤的方法。在国际公开第2020/004306号的段落[0321]中记载了使用过滤器进行过滤的细节。

[1016] 作为减少各种材料中所包含的金属等杂质的方法,例如,可举出选择金属含量少的原料作为构成各种材料的原料的方法、对构成各种材料的原料进行过滤器过滤的方法、及利用TEFLON(注册商标)在装置内形成衬里等而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏的方法。

[1017] 除过滤器过滤之外,还可以利用吸附材料去除杂质,也可以将过滤器过滤和吸附材料组合使用。作为吸附材料,可使用公知的吸附材料,例如,可使用硅胶及沸石等无机系吸附材料、以及活性碳等有机系吸附材料。为了减少上述各种材料中所包含的金属等杂质,需要在制造工序中防止金属杂质的混入。关于金属杂质是否已从制造装置中充分去除,可通过测定用于清洗制造装置的清洗液中所包含的金属成分的含量来确认。使用后的清洗液中所包含的金属成分的含量优选为100质量ppt(parts per trillion, 万亿分之一)以下,更优选为10质量ppt以下,进一步优选为1质量ppt以下。下限并无特别限制,优选为0质量ppt以上。

[1018] 冲洗液等有机系处理液中,可以添加导电性化合物,以防止伴随静电带电及随后产生的静电放电的药液配管及各种部件(过滤器、O型环、及管等)的故障。导电性化合物并无特别限制,例如,可举出甲醇。添加量并无特别限制,但从维持优选显影特性或冲洗特性

的观点而言,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。下限并无特别限制,优选为0.01质量%以上。

[1019] 作为药液配管,例如,可使用SUS(不锈钢)、或涂覆有已施加防带电处理的聚乙烯、聚丙烯或者氟树脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基树脂等)的各种配管。同样,对于过滤器及O型环,亦可使用已施加防带电处理的聚乙烯、聚丙烯或氟树脂(聚四氟乙烯或全氟烷氧基树脂等)。

[1020] <电子器件的制造方法>

[1021] 本说明书还涉及包含上述图案形成方法的电子器件的制造方法、及通过该制造方法制造的电子器件。

[1022] 作为本说明书的电子器件的优选方式,可举出搭载于电气电子机器(家电、OA(Office Automation,办公自动化)、媒体相关机器、光学用机器及通信机器等)的方式。

[1023] [实施例]

[1024] 以下基于实施例对本发明进行更详细的说明。以下的实施例中所示的材料、用量、比例、处理内容及处理步骤等,只要不脱离本发明的主旨,可适当变更。因此,本发明的范围不应被如下所示的实施例限定性地解释。

[1025] [感光化射线性或感放射线性树脂组合物的各种成分]

[1026] (树脂(A))

[1027] 作为树脂(A),使用了树脂A-1~A-35。

[1028] 表1示出每个树脂中所包含的各重复单元的含量(摩尔%)、重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)。重复单元的含量为各树脂所包含的各重复单元相对于所有重复单元的比例(摩尔比)。各重复单元通过对应的单体的结构示出。

[1029] 树脂的重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)通过GPC(载体:四氢呋喃(THF))测定(系聚苯乙烯换算量)。另外,重复单元的含量通过<sup>13</sup>C-NMR(nuclear magnetic resonance,核磁共振)测定。

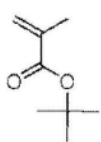
[1030] [表1]

表 1	重复单元 1		重复单元 2		重复单元 3		重复单元 4		Mw	Mw/Mn
	种类	含量 (摩尔%)	种类	含量 (摩尔%)	种类	含量 (摩尔%)	种类	含量 (摩尔%)		
树脂 A-1	MB-10	50	MA-16	50	-	-	-	-	8500	1.60
树脂 A-2	MB-15	40	MA-7	60	-	-	-	-	9000	1.70
树脂 A-3	MB-7	30	MB-14	10	MA-6	60	-	-	7000	1.55
树脂 A-4	MB-5	50	MB-12	10	MA-15	40	-	-	7500	1.55
树脂 A-5	MB-3	20	MB-20	40	MA-4	40	-	-	7000	1.60
树脂 A-6	MB-4	20	MB-14	30	MA-2	50	-	-	6500	1.63
树脂 A-7	MB-6	30	MB-19	10	MA-3	60	-	-	9500	1.45
树脂 A-8	MB-9	30	MB-20	10	MA-13	60	-	-	12000	1.65
树脂 A-9	MB-4	20	MB-19	20	MA-2	60	-	-	6000	1.55
树脂 A-10	MB-16	30	MA-17	70	-	-	-	-	8000	1.40
树脂 A-11	MB-4	30	MB-31	30	MA-4	40	-	-	6500	1.65
树脂 A-12	MB-30	20	MA-8	80	-	-	-	-	5500	1.65
树脂 A-13	MB-13	50	MA-10	50	-	-	-	-	15000	1.75
树脂 A-14	MB-8	30	MA-20	70	-	-	-	-	9000	1.60
树脂 A-15	MB-18	30	MB-29	30	MA-14	40	-	-	8000	1.55
树脂 A-16	MB-3	30	MB-20	20	MA-2	50	-	-	7500	1.70
树脂 A-17	MB-1	30	MB-26	30	MA-11	40	-	-	18000	1.80
树脂 A-18	MB-27	60	MA-5	40	-	-	-	-	7500	1.65
树脂 A-19	MB-17	30	MB-24	10	MA-19	60	-	-	8000	1.70
树脂 A-20	MB-11	30	MB-28	40	MA-9	30	-	-	9500	1.80
树脂 A-21	MB-3	20	MB-20	10	MB-32	10	MA-2	60	10000	1.70
树脂 A-22	MB-2	60	MA-1	40	-	-	-	-	11000	1.65
树脂 A-23	MB-21	50	MA-12	50	-	-	-	-	6500	1.60
树脂 A-24	MB-23	40	MA-10	60	-	-	-	-	8000	1.55
树脂 A-25	MB-1	20	MB-19	20	MA-2	60	-	-	8000	1.55
树脂 A-26	MB-25	30	MA-2	70	-	-	-	-	7500	1.60
树脂 A-27	MB-3	40	MA-3	60	-	-	-	-	9500	1.60
树脂 A-28	MB-22	40	MA-4	60	-	-	-	-	10000	1.70
树脂 A-29	MB-3	30	MB-33	20	MA-2	50	-	-	6600	1.63
树脂 A-30	MB-7	30	MB-14	10	MA-18	60	-	-	8100	1.65
树脂 A-31	MB-1	20	MB-19	20	MA-21	60	-	-	6600	1.65
树脂 A-32	MB-17	60	MA-24	40	-	-	-	-	8200	1.71
树脂 A-33	MB-4	20	MB-19	20	MA-23	60	-	-	6500	1.60
树脂 A-34	MB-14	30	MA-22	70	-	-	-	-	7200	1.58
树脂 A-35	MB-19	25	MB-34	25	MA-2	50	-	-	8400	1.59

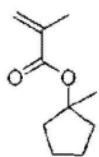
[1031]

[1032] 以下示出表1所记载的单体(与各重复单元对应的单体)的结构式。

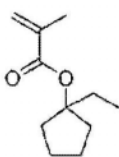
[1033] [化学式73]



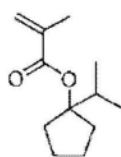
MA-1



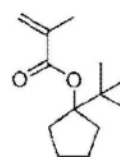
MA-2



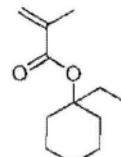
MA-3



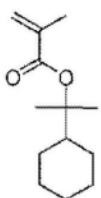
MA-4



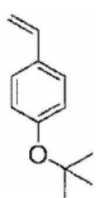
MA-5



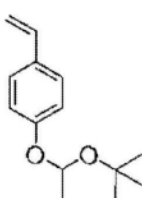
MA-6



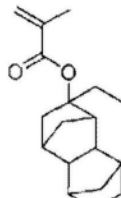
MA-7



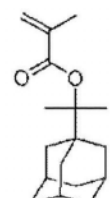
MA-8



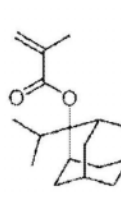
MA-9



MA-10

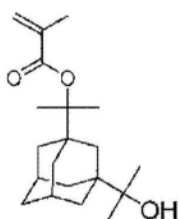


MA-11

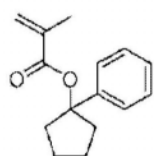


MA-12

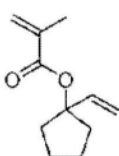
[1034]



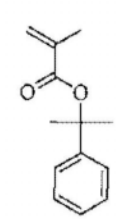
MA-13



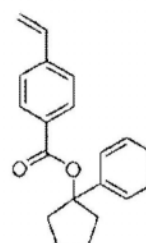
MA-14



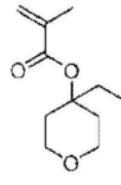
MA-15



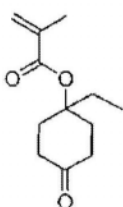
MA-16



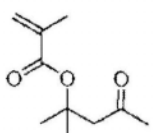
MA-17



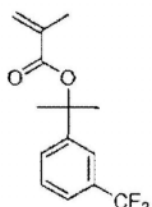
MA-18



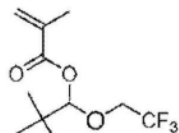
MA-19



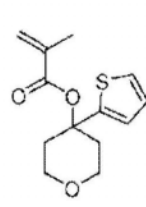
MA-20



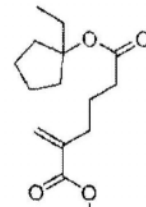
MA-21



MA-22

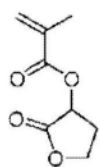


MA-23

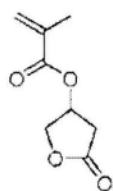


MA-24

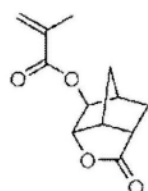
[1035] [化学式74]



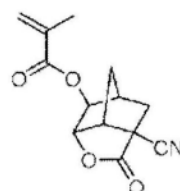
MB-1



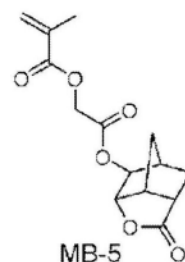
MB-2



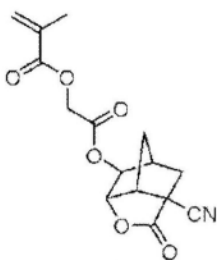
MB-3



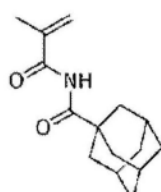
MB-4



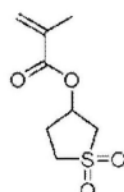
MB-5



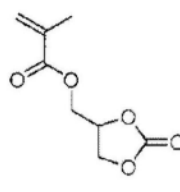
MB-6



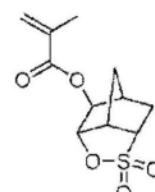
MB-7



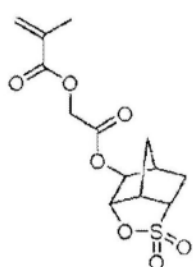
MB-8



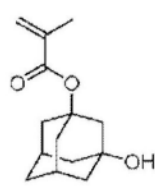
MB-9



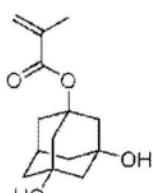
MB-10



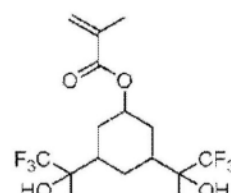
MB-11



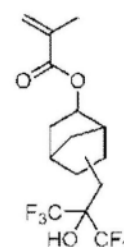
MB-12



MB-13

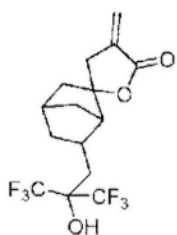


MB-14

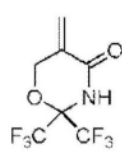


MB-15

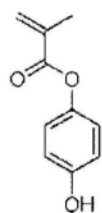
[1036]



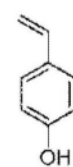
MB-16



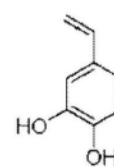
MB-17



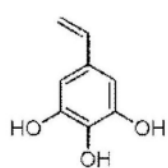
MB-18



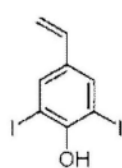
MB-19



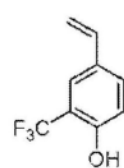
MB-20



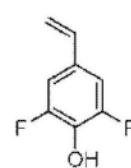
MB-21



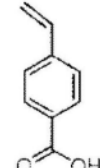
MB-22



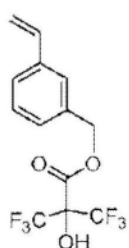
MB-23



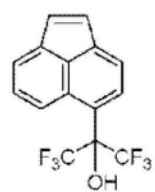
MB-24



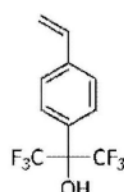
MB-25



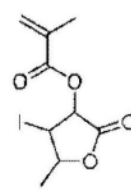
MB-26



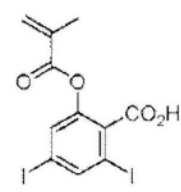
MB-27



MB-28



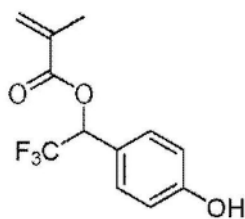
MB-29



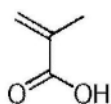
MB-30

[1037] [化学式75]

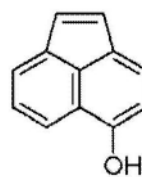
[1038]



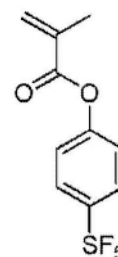
MB-31



MB-32



MB-33



MB-34

[1039] [树脂A-1的合成]

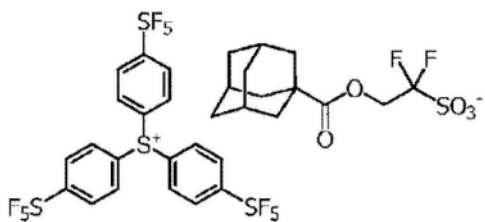
[1040] 在氮气流下将丙二醇单甲醚乙酸酯 (28g) 加热至 80°C。一边搅拌该液体, 一边经 6 小时滴加由 MA-16 表示的单体 (30g)、由 MB-10 表示的单体 (38g)、丙二醇单甲醚乙酸酯 (112g)、及 2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯 (V-601, 富士胶卷和光纯药 (股) 制) (5.7g) 的混合溶液, 得到了反应液。滴加结束后, 将反应液在 80°C 下进一步搅拌 2 小时。将所得到的反应液冷却后, 用大量的庚烷和乙酸乙酯的混合溶剂 (庚烷: 乙酸乙酯 = 9:1, 质量比) 进行再沉淀, 然后过滤, 真空干燥所得到的固体, 由此得到了 58g 树脂 A-1。通过所得到的树脂 A-1 的 GPC (载体: 四氢呋喃 (THF)) 求得的重均分子量 ( $M_w$ : 聚苯乙烯换算) 为 8500, 分散度 ( $M_w/M_n$ ) 为 1.60。通过  $^{13}\text{C}$ -NMR (nuclear magnetic resonance, 核磁共振) 测定的重复单元的含量摩尔比为 50/50。

[1041] 实施例中使用其他树脂 (A) 也与上述同样地合成。

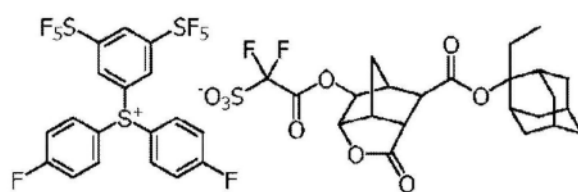
[1042] (光酸产生剂)

[1043] 以下示出所使用的光酸产生剂的结构。

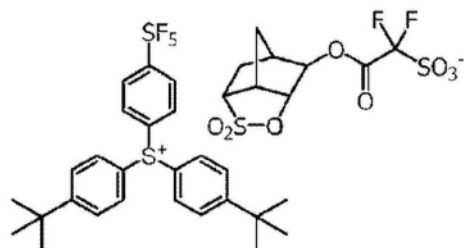
[1044] [化学式 76]



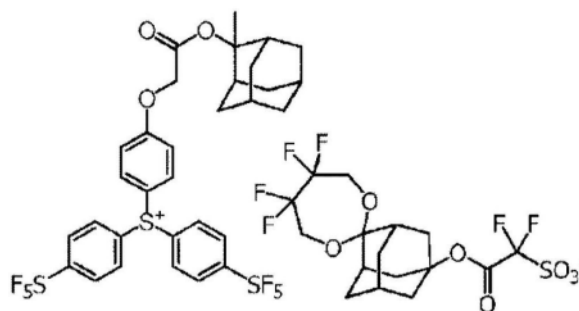
(I)-1



(I)-2

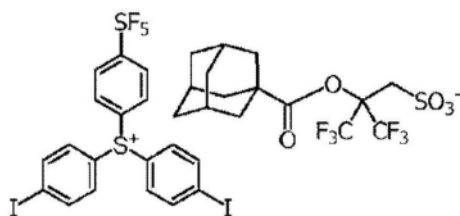


(I)-3

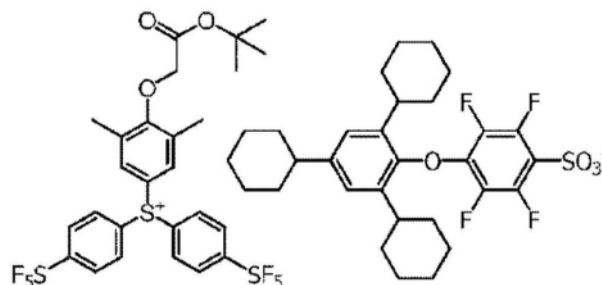


(I)-4

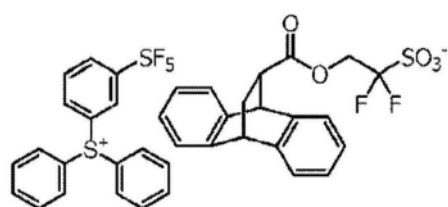
[1045]



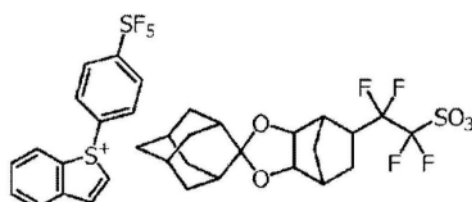
(I)-5



(I)-6

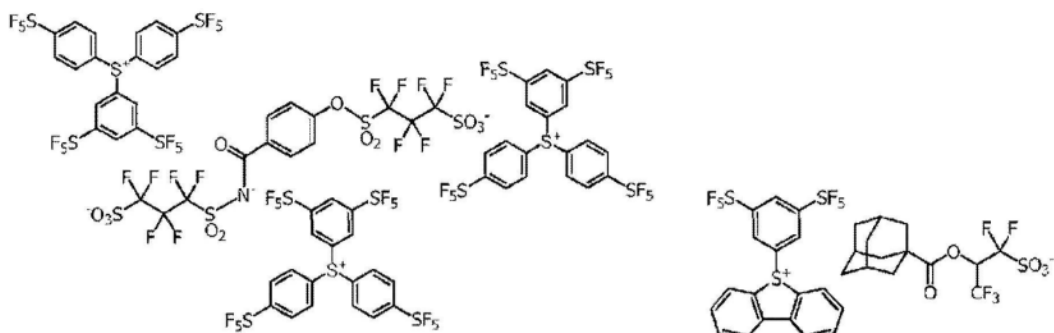


(I)-7



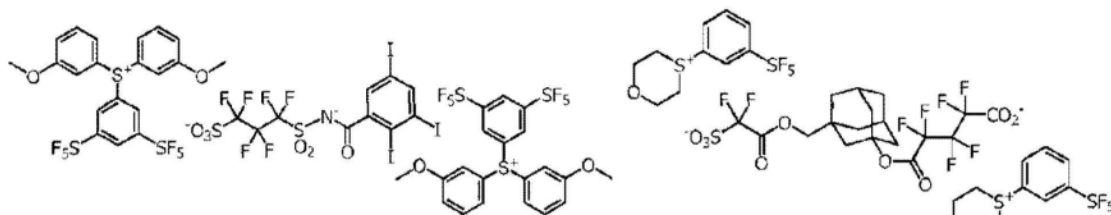
(I)-8

[1046] [化学式77]



(I)-9

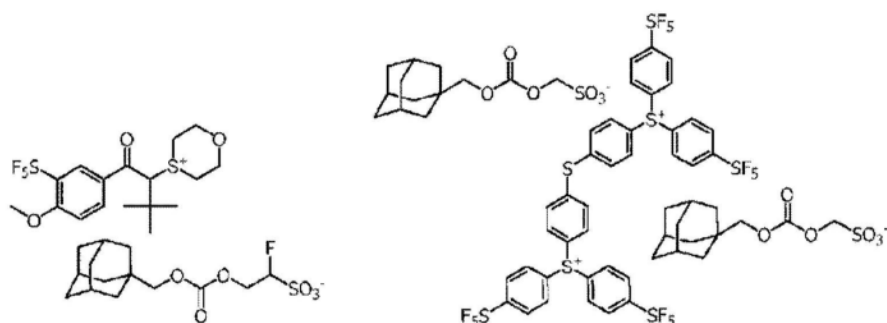
(I)-10



(I)-11

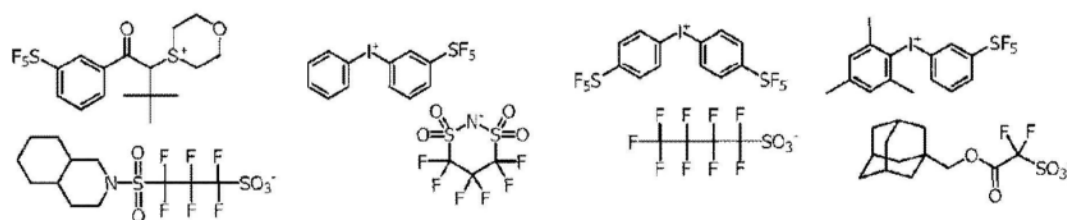
(I)-12

[1047]



(I)-13

(I)-14



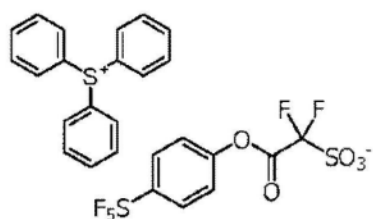
(I)-15

(I)-16

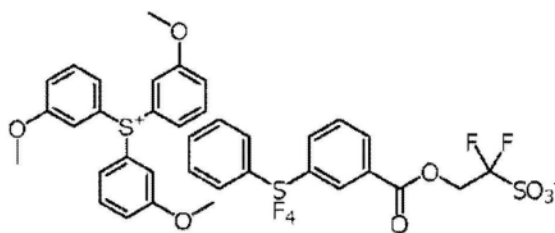
(I)-17

(I)-18

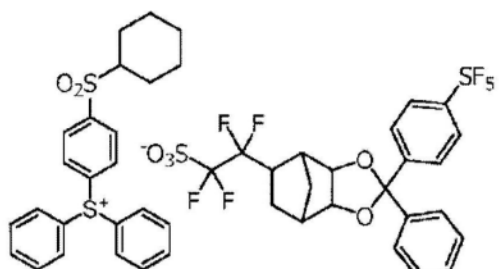
[1048] [化学式78]



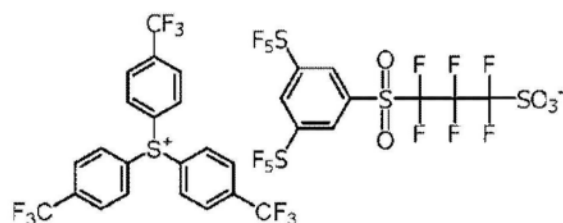
(I)-19



(I)-20

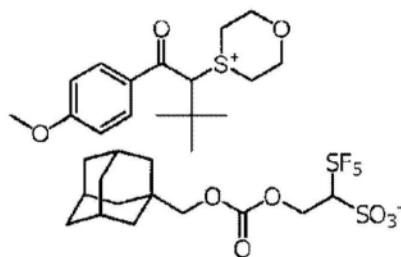


(I)-21

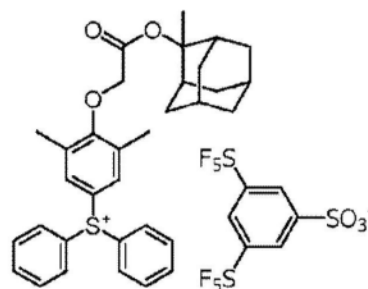


(I)-22

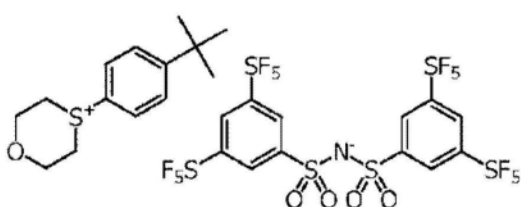
[1049]



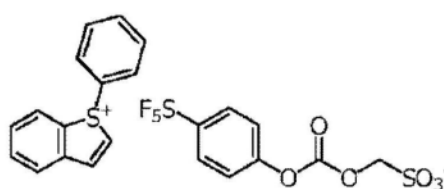
(I)-23



(I)-24

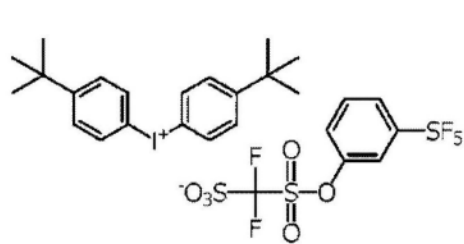


(I)-25

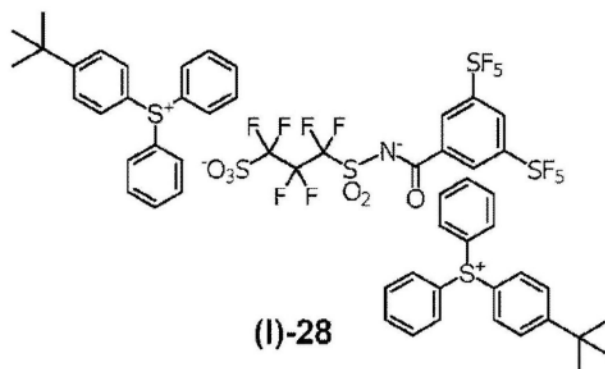


(I)-26

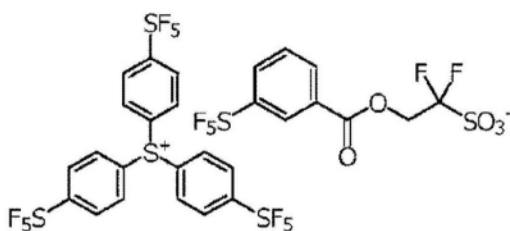
[1050] [化学式79]



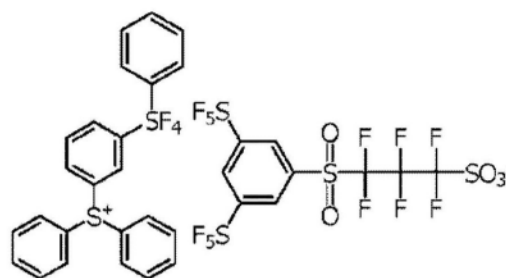
(I)-27



(I)-28

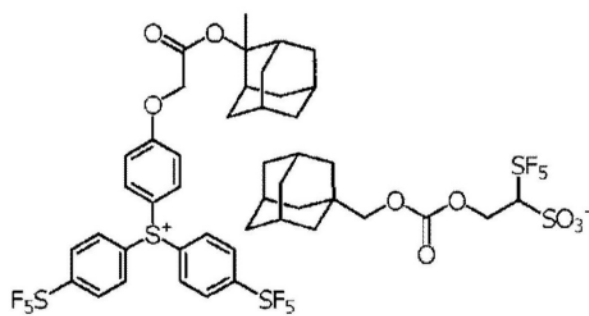


(I)-29

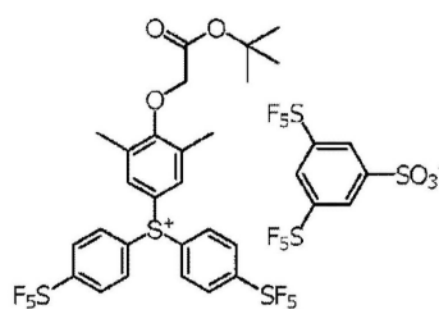


(I)-30

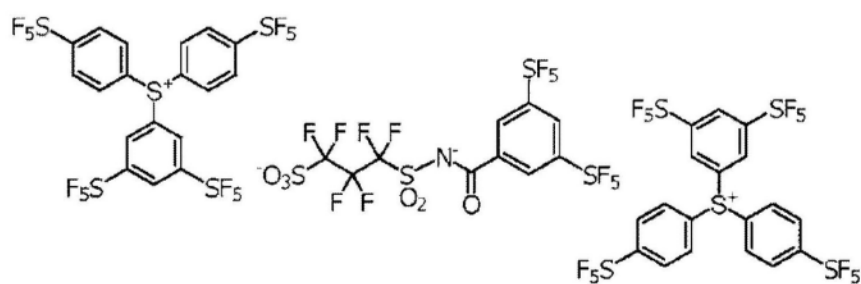
[1051]



(I)-31

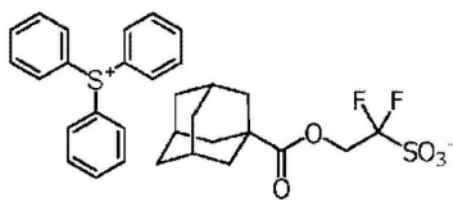


(I)-32

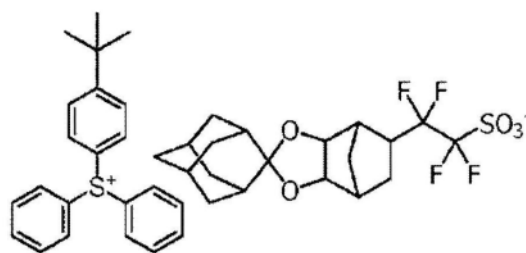


(I)-33

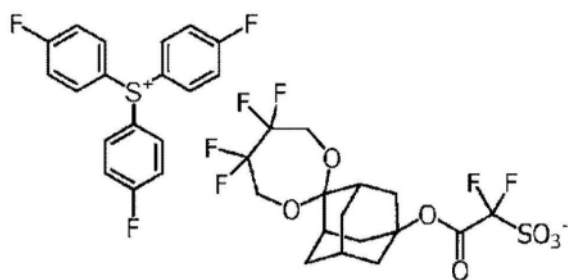
[1052] [化学式80]



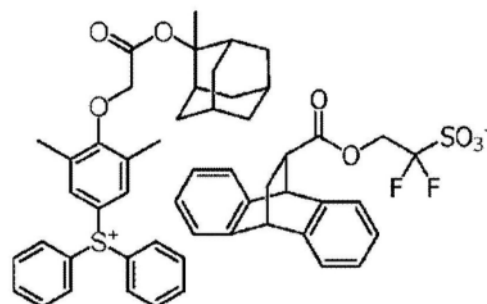
(III)-1



(III)-2

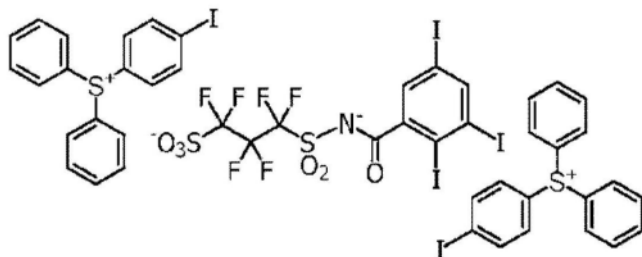


(III)-3

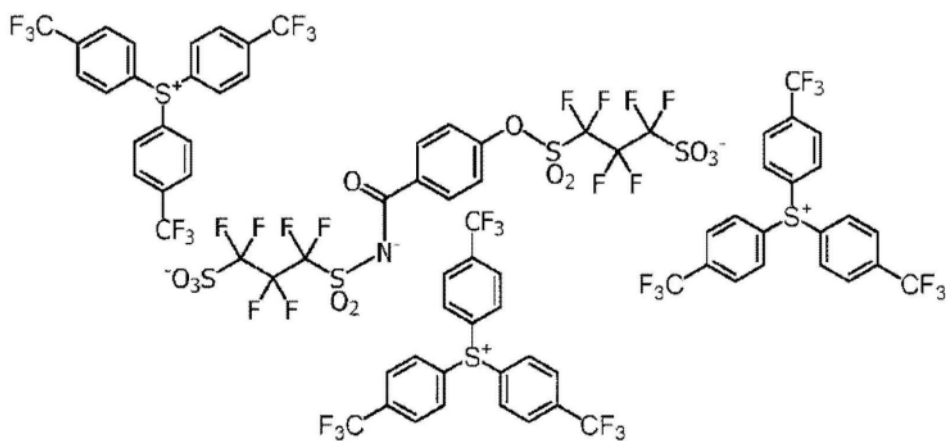


(III)-4

[1053]

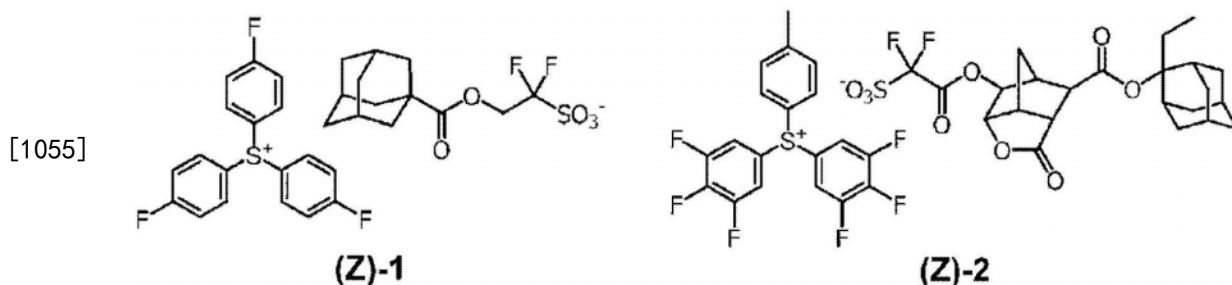


(III)-5



(III)-6

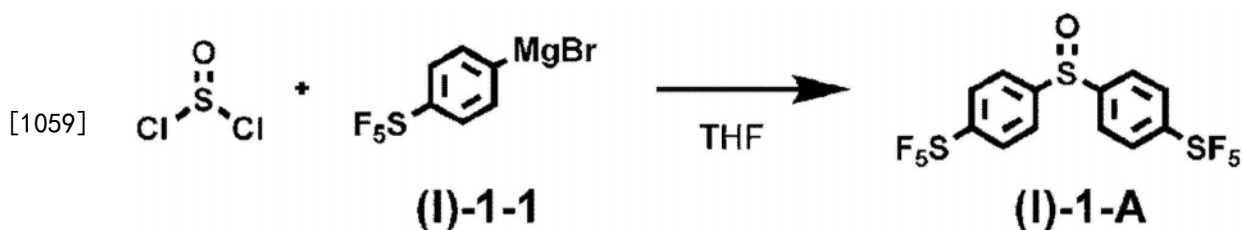
[1054] [化学式81]



[1056] (化合物(I)-1的合成)

[1057] (1) 化合物(I)-1-A的合成

[1058] [化学式82]



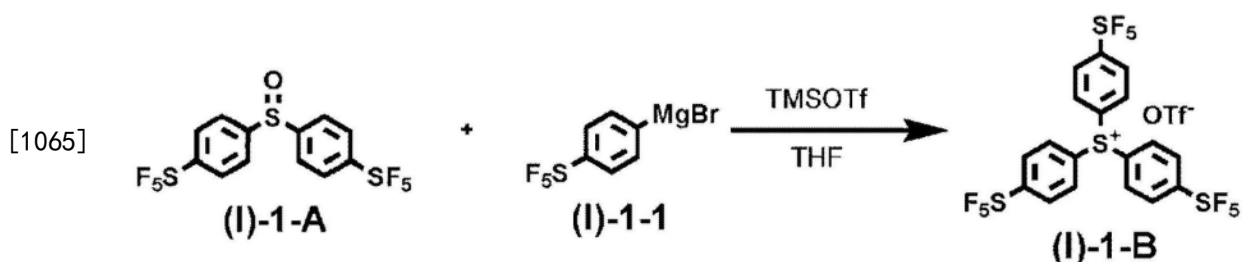
[1060] 将镁(18.0g)加入到四氢呋喃(500mL)中,得到了混合物。将4-溴苯基五氟化硫(190.6g)滴加到所得到的混合物中。之后,将上述混合物搅拌1小时,制备了(I)-1-1。

[1061] 将亚硫酸氯(37.7g)添加到四氢呋喃(THF)(500mL)中,得到了混合液。将所得到的混合液冷却至0℃,将先前制备的(I)-1-1滴加到上述混合液中。将上述混合液搅拌1小时后,将1N盐酸(600mL)添加到上述混合液中,同时将上述混合液的温度保持在0℃。

[1062] 用乙酸乙酯(600mL)提取了在上述混合液中生成的反应产物。将所得到的有机相用饱和碳酸氢钠水溶液(500mL)及水(500mL)清洗,之后,将溶媒从上述有机相蒸中蒸馏去除。通过将所得到的浓缩物用己烷(300mL)清洗、过滤,作为过滤物得到了(I)-1-A(71.9g)(产率50%)。

[1063] (2) 化合物(I)-1-B的合成

[1064] [化学式83]



[1066] 将镁(5.0g)添加到四氢呋喃(170mL)中,得到了混合物。将4-溴苯基五氟化硫(50.2g)滴加到所得到的混合物中。之后,将上述混合物搅拌1小时,制备了(I)-1-1。

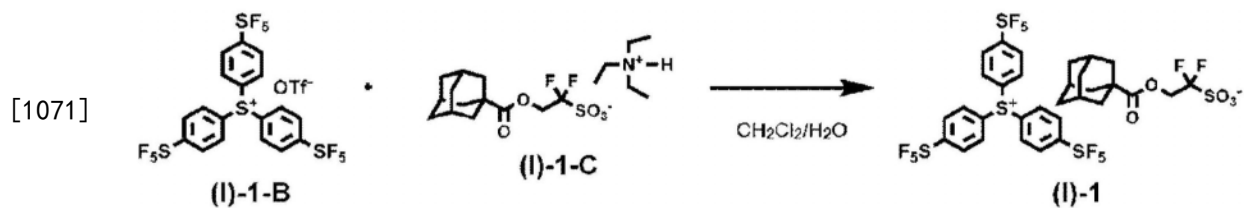
[1067] 将上述(I)-1-A(26.9g)添加到四氢呋喃(170mL)中,得到了混合液。将所得到的混合液冷却至0℃,并将三甲基甲硅烷基三氟甲磺酸酯(TMSOTf)(91.9g)滴加到上述混合液中。接着,将先前制备的(I)-1-1滴加到上述混合液中之后,再将上述混合液搅拌1小时。

[1068] 向上述混合液中添加水(500mL),同时将上述混合液的温度保持在0℃,然后用二氯甲烷(500mL)提取了在上述混合液中生成的反应产物。用水(500mL)清洗所得到的有机相,之后,将溶媒从上述有机相中蒸馏去除。通过将所得到的浓缩物用二异丙醚(300mL)清

洗、过滤,作为过滤物得到了(I)-1-B(19.4g)(产率47%)。

[1069] (3)化合物(I)-1的合成

[1070] [化学式84]



[1072] 将二氯甲烷(150mL)和水(150mL)进行混合,得到了混合液。将(I)-1-B(10.0g)及(I)-1-C(6.63g)添加到上述混合液中。将上述混合液搅拌1小时后,从上述混合液中去除水相。用0.01N盐酸(100mL)和水(100mL)清洗剩余的有机相。将溶媒从上述有机相中蒸馏去除,得到了(I)-1(14.7g)(产率98%)。

[1073] 对所得到的(I)-1进行<sup>1</sup>H NMR测定。

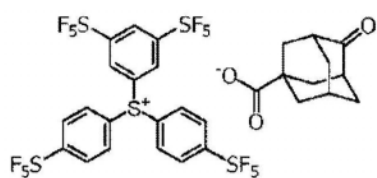
[1074] <sup>1</sup>H NMR(400MHz,丙酮-d<sub>6</sub>) δ 1.71-1.79(m,6H),1.93-1.94(m,6H),2.01(s,3H),4.65(d,J=15.2Hz,2H),8.19(d,J=8.5Hz,6H),8.39(d,J=8.5Hz,6H)。

[1075] 实施例中使用其他光酸产生剂也与上述同样地合成。

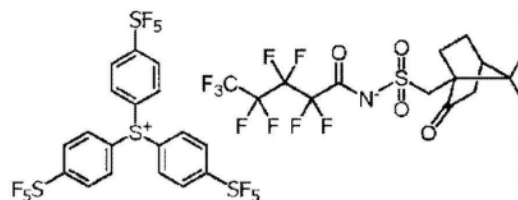
[1076] (酸扩散控制剂)

[1077] 以下示出所使用的酸扩散控制剂的结构。

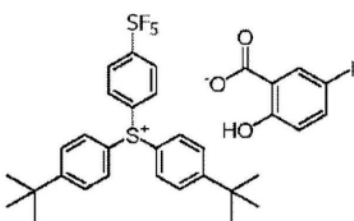
[1078] [化学式85]



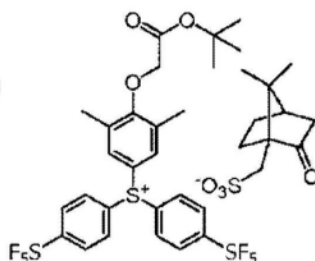
(II)-1



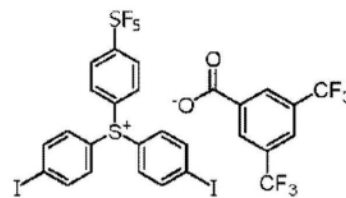
(II)-2



(II)-3

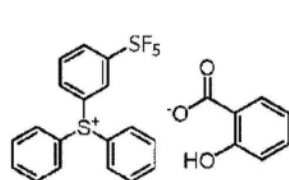


(II)-4

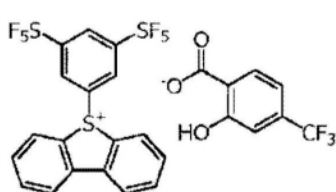


(II)-5

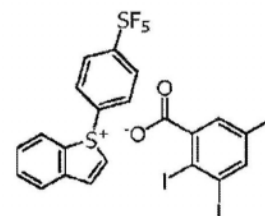
[1079]



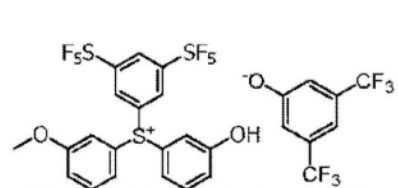
(II)-6



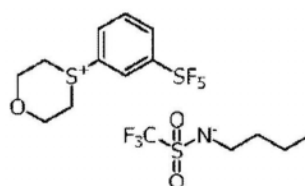
(II)-7



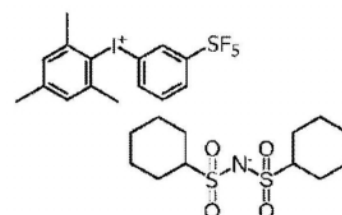
(II)-8



(II)-9

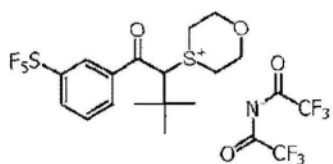


(II)-10

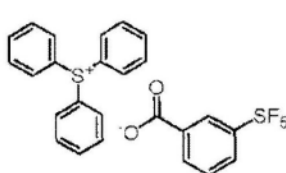


(II)-11

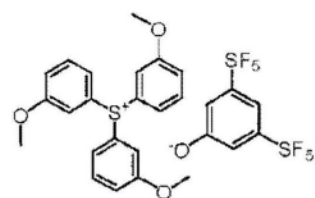
[1080] [化学式86]



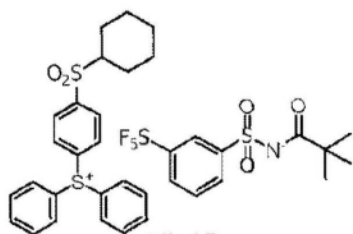
(II)-12



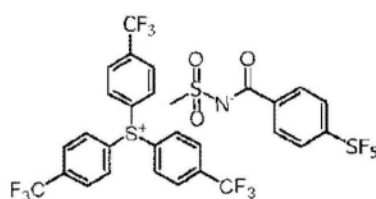
(II)-13



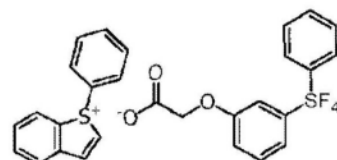
(II)-14



(II)-15

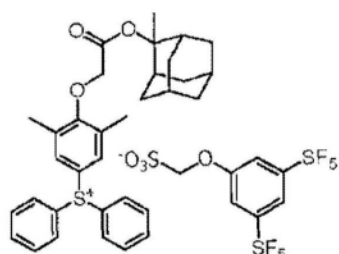


(II)-16

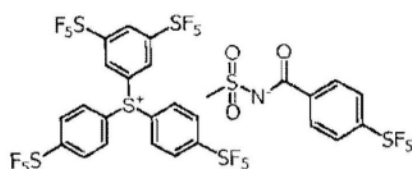


(II)-17

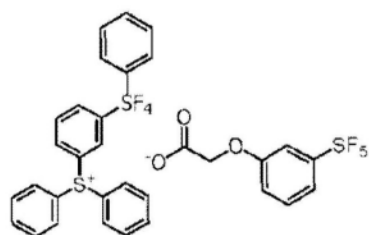
[1081]



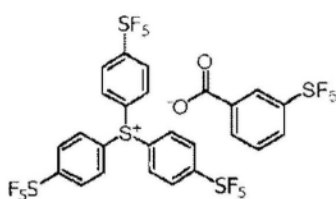
(II)-18



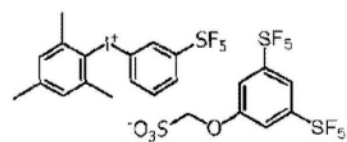
(II)-19



(II)-20

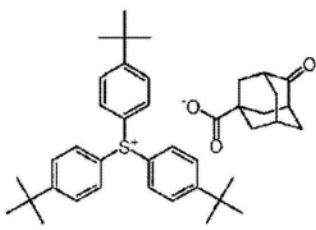


(II)-21



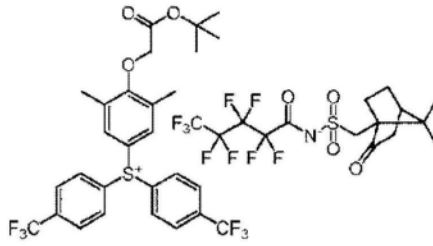
(II)-22

[1082] [化学式87]

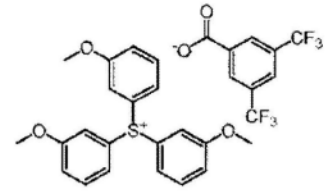


(IV)-1

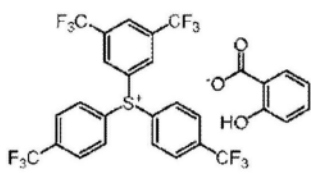
[1083]



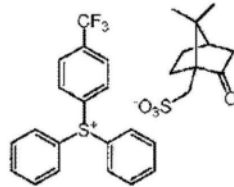
(IV)-2



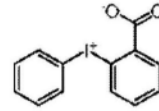
(IV)-3



(IV)-4

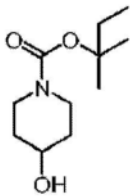


(IV)-5

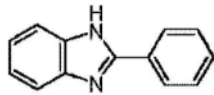


(IV)-6

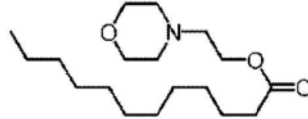
[1084] [化学式88]



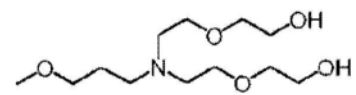
B-1



B-2



B-3



B-4

[1086] (Y) 离子性化合物)

[1087] 上述化合物 (I) -1 ~ (I) -33 及 (II) -1 ~ (II) -22 为离子性化合物 (Y)。

[1088] 此外,上述化合物 (III) -1 ~ (III) -6、(IV) -1 ~ (IV) -6 及 (Z) -1 ~ (Z) -2 并非为离子性化合物 (Y)。

[1089] (疏水性树脂)

[1090] 以下示出用作疏水性树脂的树脂 C-1 ~ C-8 的结构式。

[1091] 表2示出每个树脂中包含的各重复单元的含量(摩尔%)、重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)。重复单元的含量是各树脂包含的各重复单元相对于全部重复单元的比例(摩尔比)。表2所示的重复单元的含量值分别自以下所示的结构式的左侧起依次对应。各重复单元通过对应的单体的结构示出。

[1092] 树脂的重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)通过GPC(载体:四氢呋喃(THF))测定(系聚苯乙烯换算量)。另外,重复单元的含量通过<sup>13</sup>C-NMR(nuclear magnetic resonance,核磁共振)测定。

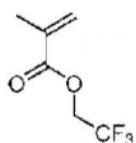
[1093] [表2]

[1094]

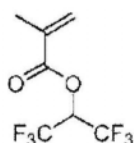
表 2	重复单元 1 的摩尔比		重复单元 2 的摩尔比		重复单元 3 的摩尔比		重复单元 4 的摩尔比		Mw	Mw/Mn
	种类	含量 (摩尔%)	种类	含量 (摩尔%)	种类	含量 (摩尔%)	种类	含量 (摩尔%)		
树脂 C-1	MC-9	50	MC-1	50	-	-	-	-	12000	1.5
树脂 C-2	MC-2	40	MC-8	50	MC-5	5	MC-11	5	6000	1.3
树脂 C-3	MC-6	50	MC-2	50	-	-	-	-	15000	1.5
树脂 C-4	MC-3	100	-	-	-	-	-	-	23000	1.7
树脂 C-5	MC-8	10	MC-10	85	MC-5	5	-	-	11000	1.4
树脂 C-6	MC-4	80	MC-7	20	-	-	-	-	13000	1.4
树脂 C-7	MC-3	50	MC-12	50	-	-	-	-	12000	1.5
树脂 C-8	MC-2	50	MC-13	50	-	-	-	-	10000	1.6

[1095] 以下示出表2所记载的单体(与各重复单元对应的单体)的结构式。

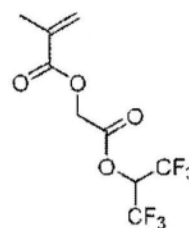
[1096] [化学式89]



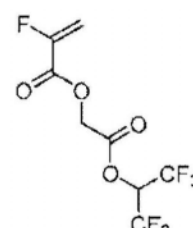
MC-1



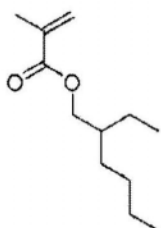
MC-2



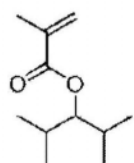
MC-3



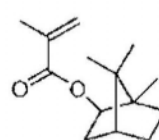
MC-4



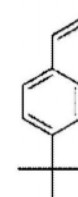
MC-5



MC-6

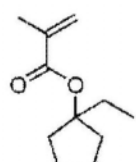


MC-7

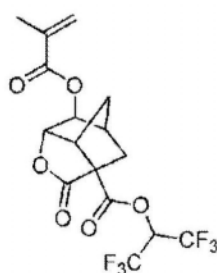


MC-8

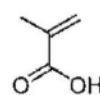
[1097]



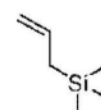
MC-9



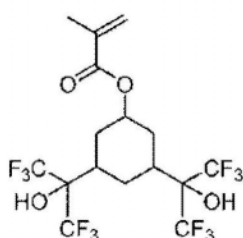
MC-10



MC-11



MC-12



MC-13

[1098] (表面活性剂)

[1099] 以下示出所使用的表面活性剂。

[1100] E-1: MEGAFAC F176 (DIC(股)制、氟系表面活性剂)。

- [1101] E-2:MEGAFAC R08 (DIC (股) 制、氟及硅系表面活性剂)。
- [1102] E-3:PF656 (OMNOVA公司制,氟系表面活性剂)
- [1103] (溶剂)
- [1104] 以下示出所使用的溶剂。
- [1105] F-1:丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)
- [1106] F-2:丙二醇单甲醚 (PGME)
- [1107] F-3:丙二醇单乙醚 (PGEE)
- [1108] F-4:环己酮
- [1109] F-5:环戊酮
- [1110] F-6:2-庚酉同
- [1111] F-7:乳酸乙酯
- [1112] F-8:  $\gamma$ -丁内酯
- [1113] F-9:碳酸丙烯酯
- [1114] [抗蚀剂组合物的制备]
- [1115] 将表3~5所示的成分混合成使固体成分浓度成为2.0质量%。接着,使得到的混合液按照首先通过孔径50nm的聚乙烯制过滤器、其次通过孔径10nm的尼龙制过滤器、最后通过孔径5nm的聚乙烯制过滤器的顺序进行过滤,由此制备了抗蚀剂组合物 (Re-1~Re-73、Re-C1~Re-C2)。
- [1116] 此外,所谓固体成分,是指除溶剂之外的所有成分。将得到的抗蚀剂组合物用于实施例及比较例中。
- [1117] 在表3~5中,“质量%”栏示出各成分相对于抗蚀剂组合物中的总固体成分的含量(质量%)。
- [1118] [表3]

[1119]

表3

抗蚀剂 组合物	树脂(A)		光酸产生剂(B)		酸扩散控制剂		疏水性树脂		表面活性剂		溶剂	
	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	混合比 (质量比)
Re-1	A-34	63.0	(I)-1	26.0	(IV)-1	11.0	-	-	-	-	F-1	100
Re-2	A-3	60.4	(I)-2	29.5	(IV)-1	9.0	C-8	1.1	-	-	F-1	100
Re-3	A-6	59.1	(I)-3	30.0	(IV)-1	9.0	C-5	1.9	-	-	F-1/F-3	80/20
Re-4	A-20	67.1	(I)-4	22.5	(IV)-2	8.0	C-4	2.4	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-5	A-12	74.5	(I)-5	18.0	(IV)-2	7.5	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-6	A-9	51.8	(I)-6	35.0	(IV)-2	13.0	-	-	E-1/E-2	0.1/0.1	F-1/F-8	85/15
Re-7	A-15	57.5	(I)-7	32.0	(IV)-3	10.5	-	-	-	-	F-4	100
Re-8	A-30	69.5	(I)-8	22.0	(IV)-3	7.0	C-3	1.5	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-9	A-33	58.0	(I)-9	40.0	(IV)-3	2.0	-	-	-	-	F-1	100
Re-10	A-12	73.0	(I)-10	20.0	(IV)-4	7.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-11	A-1	62.0	(I)-11	38.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-12	A-2	67.0	(I)-12	29.0	(IV)-4	2.0	C-1	2.0	-	-	F-1/F-5	50/50
Re-13	A-27	58.0	(I)-13	32.0	(IV)-5	10.0	-	-	-	-	F-1	100
Re-14	A-31	62.0	(I)-14	32.0	(IV)-5	6.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-15	A-5	57.9	(I)-15	33.0	(IV)-5	9.0	-	-	E-1	0.1	F-7	100
Re-16	A-23	65.5	(I)-16	29.5	(IV)-6	5.0	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-17	A-29	52.0	(I)-17	41.0	(IV)-6	7.0	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-18	A-17	68.9	(I)-18	26.0	(IV)-6	5.0	-	-	E-2	0.1	F-1/F-5	50/50
Re-19	A-10	52.6	(I)-19	31.0	(IV)-1	13.0	C-6	3.4	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-20	A-18	66.0	(I)-20	30.0	B-1	4.0	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-21	A-8	57.0	(I)-21	39.0	B-2	4.0	-	-	-	-	F-4	100
Re-22	A-14	81.5	(I)-22	16.0	B-3	2.5	-	-	-	-	F-4	100
Re-23	A-22/A-24	32.0/32.0	(I)-23	31.0	B-4	5.0	-	-	-	-	F-1	100
Re-24	A-11	65.5	(I)-24	26.0	(IV)-1	8.5	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-25	A-16	41.0	(I)-25	41.0	(IV)-2	18.0	-	-	-	-	F-7	100

[1120]

[表4]

[1121]

表 3(续)

抗蚀剂 组合物	树脂(A)		光酸产生剂(B)		酸扩散控制剂		疏水性树脂		表面活性剂		溶剂	
	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	混合比 (质量比)
Re-26	A-26	60.5	(I)-26	26.5	(IV)-3	13.0	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-27	A-13	50.0	(I)-27	37.0	(IV)-4	13.0	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-28	A-21	49.9	(I)-28	50.0	-	-	-	-	E-3	0.1	F-1/F-3	90/10
Re-29	A-28	63.0	(I)-29	29.0	(IV)-4	8.0	-	-	-	-	F-4	100
Re-30	A-1	57.5	(I)-30	32.0	(IV)-4	10.5	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-31	A-21	64.0	(I)-31	31.0	(IV)-5	5.0	-	-	-	-	F-1/F-3	90/10
Re-32	A-28	66.0	(I)-32	29.0	(IV)-5	5.0	-	-	-	-	F-4	100
Re-33	A-1	47.0	(I)-33	53.0	-	-	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-34	A-32	63.1	(III)-1	20.0	(II)-1	14.0	2.9	-	-	-	F-1	100
Re-35	A-19	59.9	(III)-1	25.0	(II)-2	14.0	1.1	-	-	-	F-4	100
Re-36	A-26	53.0	(III)-1	30.0	(II)-3	17.0	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-37	A-7	54.5	(III)-2	30.0	(II)-4	15.5	-	-	-	-	F-4	100
Re-38	A-4	61.0	(III)-2	26.0	(II)-5	13.0	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-39	A-32	72.1	(III)-2	19.0	(II)-6	6.0	2.9	-	-	-	F-1	100
Re-40	A-19	55.4	(III)-3	31.0	(II)-7	12.5	1.1	-	-	-	F-4	100
Re-41	A-36	61.0	(III)-3	27.0	(II)-8	12.0	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-42	A-31	53.0	(III)-3	33.0	(II)-9	14.0	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-43	A-22/A-24	36.0/36.5	(III)-4	22.0	(II)-10	5.5	-	-	-	-	F-7	100
Re-44	A-26	48.5	(III)-4	38.0	(II)-11	13.5	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-45	A-26	67.0	(III)-4	25.0	(II)-12	8.0	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-46	A-13	67.0	(III)-5	28.0	(II)-13	5.0	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-47	A-21	58.0	(III)-5	35.0	(II)-14	7.0	-	-	-	-	F-1/F-3	90/10
Re-48	A-28	71.0	(III)-5	21.0	(II)-15	8.0	-	-	-	-	F-4	100
Re-49	A-1	61.0	(III)-6	31.0	(II)-16	8.0	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-50	A-21	64.0	(III)-6	35.0	(II)-17	1.0	-	-	-	-	F-1/F-3	90/10

[1122]

[表5]

[1123]

表3(续)

抗蚀剂 组合物	树脂(A)		光酸产生剂(B)		酸扩散控制剂		疏水性树脂		表面活性剂		溶剂	
	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	质量%	种类	混合比 (质量比)
Re-51	A-28	71.0	(III)-6	27.0	(II)-18	2.0	-	-	-	-	F-4	100
Re-52	A-33	38.0	(III)-1	36.0	(II)-19	26.0	-	-	-	-	F-1	100
Re-53	A-12	45.5	(III)-2	39.0	(II)-20	15.5	-	-	-	-	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-54	A-1	54.0	(III)-3	30.0	(II)-21	16.0	-	-	-	-	F-1/F-6	40/60
Re-55	A-5	61.9	(III)-4	27.0	(II)-22	11.0	-	-	E-1	0.1	F-7	100
Re-56	A-23	51.0	(I)-1	33.0	(II)-19	16.0	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-57	A-29	48.0	(I)-2	38.0	(II)-21	14.0	-	-	-	-	F-1/F-2	70/30
Re-58	A-17	64.9	(I)-3	27.0	(II)-13	8.0	-	-	E-2	0.1	F-1/F-5	50/50
Re-59	A-1	68.0	(I)-6	25.0	(II)-15	7.0	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-60	A-21	53.0	(I)-7	32.0	(II)-16	15.0	-	-	-	-	F-1/F-3	90/10
Re-61	A-28	62.0	(I)-9	36.0	(II)-1	2.0	-	-	-	-	F-4	100
Re-62	A-11	57.0	(I)-19	27.0	(II)-2	16.0	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-63	A-16	76.5	(I)-22	17.0	(II)-4	6.5	-	-	-	-	F-7	100
Re-64	A-7	54.0	(I)-27	31.0	(II)-5	15.0	-	-	-	-	F-4	100
Re-65	A-34	50.0	(I)-28	41.0	(II)-6	9.0	-	-	-	-	F-1	100
Re-66	A-3	67.9	(I)-32	24.0	(II)-9	7.0	C-8	1.1	-	-	F-1	100
Re-67	A-6	61.1	(I)-33	35.0	(II)-11	2.0	C-5	1.9	-	-	F-1/F-3	80/20
Re-68	A-20	59.6	(I)-9/(I)-11	30.0/8.0	-	-	C-4	2.4	-	-	F-1/F-9	90/10
Re-69	A-12	63.0	(I)-1/(III)-1	20.0/5.0	(II)-1	12.0	-	-	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-70	A-9	69.8	(I)-11/(III)-3	11.0/19.0	-	-	-	-	E-1/E-2	0.1/0.1	F-1/F-8	85/15
Re-71	A-7	72.0	(I)-2/(III)-3	10.0/10.0	(IV)-1	8.0	-	-	-	-	F-4	100
Re-72	A-23	66.0	(III)-4	30.0	(II)-4/(IV)-2	2.0/2.0	-	-	-	-	F-1/F-8	85/15
Re-73	A-7	60.0	(I)-22/(III)-1	20.0/10.0	(II)-2/(IV)-1	5.0/5.0	-	-	-	-	F-4	100
Re-C1	A-34	72.0	(Z)-1	17.0	(IV)-1	11.0	-	-	-	-	F-1	100
Re-C2	A-34	65.0	(Z)-2	24.0	(IV)-1	11.0	-	-	-	-	F-1	100

[1124] <实施例1-1~1-73、比较例1-1~1-2>

[1125] (EUV曝光、碱性水溶液显影)

[1126] 将下层膜形成用组合物AL412(Brewer Science公司制)涂布于直径12英寸的硅晶圆上,并在205°C下烘烤60秒钟,形成了膜厚20nm的基底膜。在基底膜上涂布表3~5所示的抗蚀剂组合物,并在100°C下烘烤60秒钟,形成了膜厚30nm的抗蚀剂膜。

[1127] 使用EUV曝光装置(Exitech公司制造, Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupole, 外西格玛( $\sigma$ )0.68, 内西格玛( $\sigma$ )0.36),对具有所得到的抗蚀剂膜的硅晶圆进行图案照射,使所得到的图案的平均线宽为20nm。此外,作为标线片(reticle),使用了线尺寸为20nm且线:空间=1:1的掩膜。

[1128] 将曝光后的抗蚀剂膜在90°C下烘烤60秒钟后,用四甲基氢氧化铵水溶液(2.38质量%)显影30秒钟,然后用纯水冲洗30秒钟。之后,将其旋转干燥而得到了正型图案。

[1129] (评价)

[1130] <图案形状>

[1131] 利用测长扫描型电子显微镜(SEM,日立制作所公司制S-9380II)观察得到的图案的截面形状,并测定了抗蚀剂图案的底部的图案线宽Lb和抗蚀剂图案的上部的图案线宽La。以Lb/La的值作为指标,按照下述标准评价了图案形状的截面矩形性。AA最好,E最差。从实用方面而言,期望为C以上的评价。

[1132] AA:  $1.00 \leq (Lb/La) \leq 1.01$

[1133] A:  $1.01 < (Lb/La) \leq 1.02$

[1134] B:  $1.02 < (Lb/La) \leq 1.03$

[1135] C:  $1.03 < (Lb/La) \leq 1.04$

[1136] D:  $1.04 < (Lb/La) \leq 1.05$

[1137] E:  $1.05 < (Lb/La)$

[1138] 将结果示于表6。

[1139] [表6]

[1140]

表 4	抗蚀剂组合物	图案形状
实施例 1-1	Re-1	AA
实施例 1-2	Re-2	AA
实施例 1-3	Re-3	AA
实施例 1-4	Re-4	AA
实施例 1-5	Re-5	AA
实施例 1-6	Re-6	AA
实施例 1-7	Re-7	AA
实施例 1-8	Re-8	AA
实施例 1-9	Re-9	AA
实施例 1-10	Re-10	AA
实施例 1-11	Re-11	AA
实施例 1-12	Re-12	AA
实施例 1-13	Re-13	AA
实施例 1-14	Re-14	AA
实施例 1-15	Re-15	AA
实施例 1-16	Re-16	AA
实施例 1-17	Re-17	AA
实施例 1-18	Re-18	AA
实施例 1-19	Re-19	AA
实施例 1-20	Re-20	AA
实施例 1-21	Re-21	AA
实施例 1-22	Re-22	AA
实施例 1-23	Re-23	AA
实施例 1-24	Re-24	AA
实施例 1-25	Re-25	AA
实施例 1-26	Re-26	AA
实施例 1-27	Re-27	AA
实施例 1-28	Re-28	AA
实施例 1-29	Re-29	AA
实施例 1-30	Re-30	AA
实施例 1-31	Re-31	AA
实施例 1-32	Re-32	AA
实施例 1-33	Re-33	AA
实施例 1-34	Re-34	AA
实施例 1-35	Re-35	AA
实施例 1-36	Re-36	AA
实施例 1-37	Re-37	AA
实施例 1-38	Re-38	AA
实施例 1-39	Re-39	AA
实施例 1-40	Re-40	AA

表 4(续)	抗蚀剂组合物	图案形状
实施例 1-41	Re-41	AA
实施例 1-42	Re-42	AA
实施例 1-43	Re-43	AA
实施例 1-44	Re-44	AA
实施例 1-45	Re-45	AA
实施例 1-46	Re-46	AA
实施例 1-47	Re-47	AA
实施例 1-48	Re-48	AA
实施例 1-49	Re-49	AA
实施例 1-50	Re-50	AA
实施例 1-51	Re-51	AA
实施例 1-52	Re-52	AA
实施例 1-53	Re-53	AA
实施例 1-54	Re-54	AA
实施例 1-55	Re-55	AA
实施例 1-56	Re-56	AA
实施例 1-57	Re-57	AA
实施例 1-58	Re-58	AA
实施例 1-59	Re-59	AA
实施例 1-60	Re-60	AA
实施例 1-61	Re-61	AA
实施例 1-62	Re-62	AA
实施例 1-63	Re-63	AA
实施例 1-64	Re-64	AA
实施例 1-65	Re-65	AA
实施例 1-66	Re-66	AA
实施例 1-67	Re-67	AA
实施例 1-68	Re-68	AA
实施例 1-69	Re-69	AA
实施例 1-70	Re-70	AA
实施例 1-71	Re-71	AA
实施例 1-72	Re-72	AA
实施例 1-73	Re-73	AA
比较例 1-1	Re-C1	D
比较例 1-2	Re-C2	E
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-

[1141] 如上述表6所示,可确认当通过碱显影形成极微细的图案时,本发明的抗蚀剂组合物的图案形状非常优异。另一方面,在比较例的抗蚀剂组合物中,该性能不够充分。

[1142] <实施例2-1~2-73、比较例2-1~2-2>

[1143] (EUV曝光、有机溶剂显影)

[1144] 将下层膜形成用组合物AL412(Brewer Science公司制)涂布于直径12英寸的硅晶圆上,并在205°C下烘烤60秒钟,形成了膜厚20nm的基底膜。在基底膜上涂布表3~5所示的

抗蚀剂组合物,并在100°C下烘烤60秒钟,形成了膜厚30nm的抗蚀剂膜。

[1145] 使用EUV曝光装置(Exitech公司制, Micro Exposure Tool, NA0.3, Quadrupole, 外西格玛( $\sigma$ ) 0.68, 内西格玛( $\sigma$ ) 0.36), 对具有所得到的抗蚀剂膜的硅晶圆进行图案照射, 使所得到的图案的平均线宽为20nm。此外, 作为标线片(reticle), 使用了线尺寸为20nm且线:空间=1:1的掩膜。

[1146] 将曝光后的抗蚀剂膜在90°C下烘烤60秒钟后, 用乙酸正丁酯显影30秒钟, 并将其旋转干燥而得到了负型图案。

[1147] (评价)

[1148] <图案形状>

[1149] 利用测长扫描型电子显微镜(SEM, 日立制作所公司制S-9380II) 观察所得到的图案的截面形状, 并测定了抗蚀剂图案的底部的图案线宽Lb和抗蚀剂图案的上部的图案线宽La。以La/Lb的值作为指标, 按照下述标准评价了图案形状的截面矩形性。AA最好, E最差。从实用方面而言, 期望为C以上的评价。

[1150] AA:  $1.00 \leq (La/Lb) \leq 1.01$

[1151] A:  $1.01 < (La/Lb) \leq 1.02$

[1152] B:  $1.02 < (La/Lb) \leq 1.03$

[1153] C:  $1.03 < (La/Lb) \leq 1.04$

[1154] D:  $1.04 < (La/Lb) \leq 1.05$

[1155] E:  $1.05 < (La/Lb)$

[1156] 将结果示于表7。

[1157] [表7]

[1158]

表 5	抗蚀剂组合物	图案形状
实施例 2-1	Re-1	AA
实施例 2-2	Re-2	AA
实施例 2-3	Re-3	AA
实施例 2-4	Re-4	AA
实施例 2-5	Re-5	AA
实施例 2-6	Re-6	AA
实施例 2-7	Re-7	AA
实施例 2-8	Re-8	AA
实施例 2-9	Re-9	AA
实施例 2-10	Re-10	AA
实施例 2-11	Re-11	AA
实施例 2-12	Re-12	AA
实施例 2-13	Re-13	AA
实施例 2-14	Re-14	AA
实施例 2-15	Re-15	AA
实施例 2-16	Re-16	AA
实施例 2-17	Re-17	AA
实施例 2-18	Re-18	AA
实施例 2-19	Re-19	AA
实施例 2-20	Re-20	AA
实施例 2-21	Re-21	AA
实施例 2-22	Re-22	AA
实施例 2-23	Re-23	AA
实施例 2-24	Re-24	AA
实施例 2-25	Re-25	AA
实施例 2-26	Re-26	AA
实施例 2-27	Re-27	AA
实施例 2-28	Re-28	AA
实施例 2-29	Re-29	AA
实施例 2-30	Re-30	AA
实施例 2-31	Re-31	AA
实施例 2-32	Re-32	AA
实施例 2-33	Re-33	AA
实施例 2-34	Re-34	AA
实施例 2-35	Re-35	AA
实施例 2-36	Re-36	AA
实施例 2-37	Re-37	AA
实施例 2-38	Re-38	AA
实施例 2-39	Re-39	AA
实施例 2-40	Re-40	AA

表 5(续)	抗蚀剂组合物	图案形状
实施例 2-41	Re-41	AA
实施例 2-42	Re-42	AA
实施例 2-43	Re-43	AA
实施例 2-44	Re-44	AA
实施例 2-45	Re-45	AA
实施例 2-46	Re-46	AA
实施例 2-47	Re-47	AA
实施例 2-48	Re-48	AA
实施例 2-49	Re-49	AA
实施例 2-50	Re-50	AA
实施例 2-51	Re-51	AA
实施例 2-52	Re-52	AA
实施例 2-53	Re-53	AA
实施例 2-54	Re-54	AA
实施例 2-55	Re-55	AA
实施例 2-56	Re-56	AA
实施例 2-57	Re-57	AA
实施例 2-58	Re-58	AA
实施例 2-59	Re-59	AA
实施例 2-60	Re-60	AA
实施例 2-61	Re-61	AA
实施例 2-62	Re-62	AA
实施例 2-63	Re-63	AA
实施例 2-64	Re-64	AA
实施例 2-65	Re-65	AA
实施例 2-66	Re-66	AA
实施例 2-67	Re-67	AA
实施例 2-68	Re-68	AA
实施例 2-69	Re-69	AA
实施例 2-70	Re-70	AA
实施例 2-71	Re-71	AA
实施例 2-72	Re-72	AA
实施例 2-73	Re-73	AA
比较例 2-1	Re-C1	D
比较例 2-2	Re-C2	E
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-

[1159] 如上表7所示,可确认当通过有机溶剂显影形成极微细的图案时,本发明的抗蚀剂组合物的图案形状非常优异。另一方面,在比较例的抗蚀剂组合物中,该性能不够充分。

[1160] 另外,当用KrF、ArF、EB曝光时,亦可确认图案形状同样非常优异。