I849314

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I849314 B

(45)公告日： 中華民國 113 (2024) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：110118133 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/039 (2006.01)* *G03F7/004 (2006.01)*
C07C381/12 (2006.01)

(30)優先權：2020/06/01 日本 2020-095362

(71)申請人：日商住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：增山達郎 MASUYAMA, TATSURO (JP) ；中川卓哉 NAKAGAWA, TAKUYA (JP) ；市川幸司 ICHIKAWA, KOJI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201823333A TW 201837048A

US 2022/0348698A

審查人員：游瀚霆

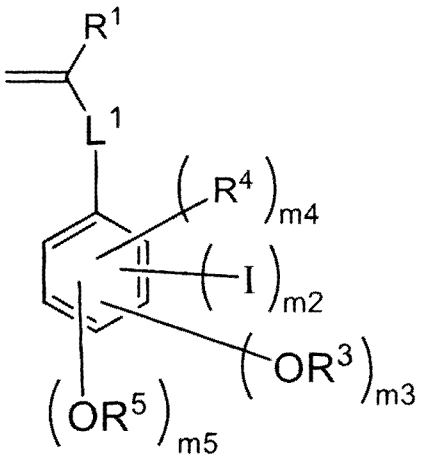
申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 167 頁

(54)名稱

化合物、樹脂、抗蝕劑組成物及抗蝕劑圖案的製造方法

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種可製造具有良好的 CD 均勻性（CDU）的抗蝕劑圖案的化合物、樹脂及包含其的抗蝕劑組成物。一種式（I）所表示的化合物、樹脂及抗蝕劑組成物。



(I)

[式中，R^1 表示可具有鹵素原子的烷基、氫原子或鹵素原子。L^1 表示單鍵或-CO-O-*。R^3 表示烷基，該基中包含的-CH_2-可被-O-或-CO-取代。R^4 表示氟原子、氟化烷基或烷基，該氟化烷基及該烷基中包含的-CH_2-可被-O-或-CO-取代。R^5 表示氫原子、烷基羰基或酸不穩定基。m2 及 m3 表示 1 ～ 3 的整數，m4 表示 0 ～ 2 的整數，m5 表示 1 或 2。其中，$3 \leqq m2+m3+m4+m5 \leqq 5$。]

公告本

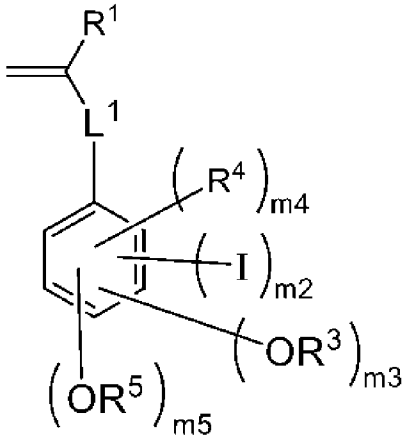
I849314

【發明摘要】

【中文發明名稱】化合物、樹脂、抗蝕劑組成物及抗蝕劑圖案的製造方法

【中文】

本發明的目的在於提供一種可製造具有良好的 CD 均勻性（CDU）的抗蝕劑圖案的化合物、樹脂及包含其的抗蝕劑組成物。一種式（I）所表示的化合物、樹脂及抗蝕劑組成物。



(I)

[式中，R^1 表示可具有鹵素原子的烷基、氫原子或鹵素原子。L^1 表示單鍵或-CO-O-*。R^3 表示烷基，該基中包含的-CH_2-可被-O-或-CO-取代。R^4 表示氟原子、氟化烷基或烷基，該氟化烷基及該烷基中包含的-CH_2-可被-O-或-CO-取代。R^5 表示氫原子、烷基羰基或酸不穩定基。m2 及 m3 表示 1～3 的整數，m4 表示 0～2 的整數，m5 表示 1 或 2。其中，$3 \leqq m2+m3+m4+m5 \leqq 5$。]

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

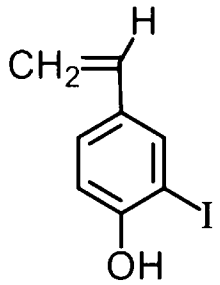
【中文發明名稱】化合物、樹脂、抗蝕劑組成物及抗蝕劑圖案的製造方法

【技術領域】

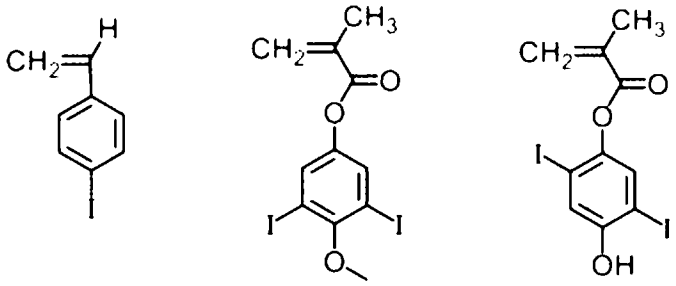
【0001】 本發明是有關於一種化合物、包含源自該化合物的結構單元的樹脂、含有該樹脂的抗蝕劑組成物及使用該抗蝕劑組成物的抗蝕劑圖案的製造方法等。

【先前技術】

【0002】 於專利文獻 1 中記載有一種含有包含源自下述化合物的結構單元的樹脂的抗蝕劑組成物。

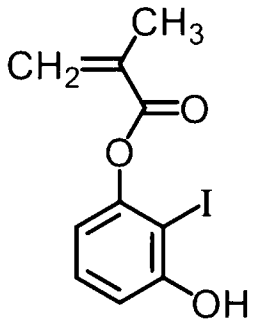


於專利文獻 2 中分別記載有一種含有包含源自下述化合物的結構單元的樹脂的抗蝕劑組成物。

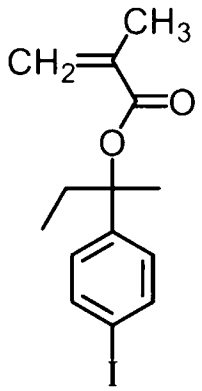


於專利文獻 3 中記載有一種含有包含源自下述化合物的結構

單元的樹脂的抗蝕劑組成物。



於專利文獻 4 中記載有一種含有包含源自下述化合物的結構單元的樹脂的抗蝕劑組成物。



[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2000-122291 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2015-161823 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2018-095851 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2018-172640 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

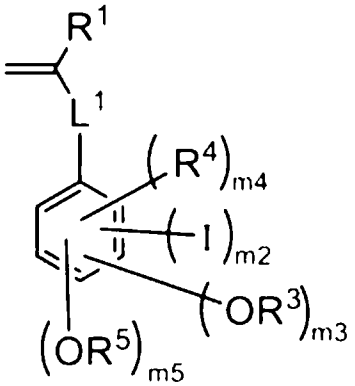
【0004】 本發明提供一種相較於由含有包含源自所述化合物的結構單元的樹脂的抗蝕劑組成物所形成的抗蝕劑圖案，形成 CD

均勻性（critical dimension uniformity，CDU）更良好的抗蝕劑圖案的化合物。

[解決課題之手段]

【0005】 本發明包含以下發明。

〔1〕一種化合物，由式（I）所表示。



(I)

[式（I）中，

R^1 表示可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基、氫原子或鹵素原子。

L^1 表示單鍵或-CO-O-*（*表示與苯環的結合鍵）。

R^3 表示碳數 1～6 的烷基，該烷基中包含的-CH_2-可被-O-或-CO-取代。

R^4 表示氟原子、碳數 1～6 的氟化烷基或碳數 1～12 的烷基，該氟化烷基及該烷基中包含的-CH_2-可被-O-或-CO-取代。

R^5 表示氫原子、碳數 2～6 的烷基羰基或第一酸不穩定基。

m2 表示 1～3 的任一整數。

m3 表示 1～3 的任一整數，於 m3 為 2 以上時，多個 R^3 相互可相同亦可不同。

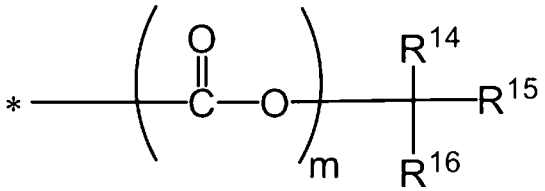
m4 表示 0～2 的任一整數，於 m4 為 2 時，兩個 R^4 相互可相同亦可不同。

m5 表示 1 或 2，於 m5 為 2 時，兩個 R^5 相互可相同亦可不同。

其中，$3 \leqq m2+m3+m4+m5 \leqq 5$。]

〔2〕如〔1〕所述的化合物，其中 m2 為 1 或 2，m3 為 1，m5 為 1 或 2。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所述的化合物，其中至少一個 R^5 表示第一酸不穩定基，該第一酸不穩定基為式（R5-1）所表示的基或式（R5-2）所表示的基。

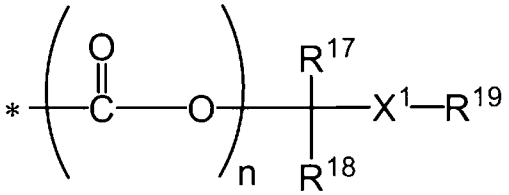


(R5-1)

[式（R5-1）中，R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 分別獨立地表示碳數 1～8 的烷基、碳數 2～8 的烯基、碳數 3～20 的脂環式烴基、碳數 6～18 的芳香族烴基或將該些組合而成的基，或者 R^{14} 及 R^{15} 相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子一同形成碳數 3～20 的脂環式烴基。

m 表示 0 或 1。

*表示鍵結部位。]



(R5-2)

[式（R5-2）中，R^{17} 及 R^{18} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～12 的烴基，R^{19} 表示碳數 1～20 的烴基，或者 R^{18} 及 R^{19} 相互鍵

結並與該些所鍵結的碳原子及 X^1 一同形成碳數 3～20 的雜環基，該烴基及該雜環基中包含的-CH_2-可被-O-或-S-取代。

X^1 表示氧原子或硫原子。

n 表示 0 或 1。

*表示鍵結部位。]

〔4〕如〔1〕至〔3〕中任一項所述的化合物，其中至少一個 R^5 為氫原子或烷基羰基。

〔5〕如〔1〕至〔4〕中任一項所述的化合物，其中至少一個碘原子相對於苯環上的 L^1 的鍵結位置而鍵結於間位。

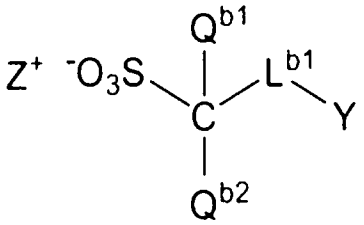
〔6〕如〔1〕至〔5〕中任一項所述的化合物，其中至少一個 OR^5 相對於苯環上的 L^1 的鍵結位置而鍵結於鄰位或對位。

〔7〕一種樹脂，包含源自如〔1〕至〔6〕中任一項所述的化合物的第一結構單元。

〔8〕如〔7〕所述的樹脂，進而包含源自式（I）所表示的化合物的第一結構單元以外的具有第二酸不穩定基的第二結構單元。

〔9〕一種抗蝕劑組成物，含有如〔7〕或〔8〕所述的樹脂、與酸產生劑。

〔10〕如〔9〕所述的抗蝕劑組成物，其中酸產生劑包含式（B1）所表示的鹽。



(B1)

[式（B1）中，

Q^{b1} 及 Q^{b2} 分別獨立地表示氟原子或碳數 1～6 的全氟烷基。

L^{b1} 表示碳數 1～24 的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-，該二價飽和烴基中包含的氫原子可被氟原子或羥基取代。

Y 表示可具有取代基的甲基或可具有取代基的碳數 3～24 的脂環式烴基，該脂環式烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-、$-SO_2-$或-CO-。

Z^+表示有機陽離子。]

〔11〕如〔9〕或〔10〕所述的抗蝕劑組成物，進而含有產生較自酸產生劑所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽。

〔12〕一種抗蝕劑圖案的製造方法，包括：

（1）將如〔9〕至〔11〕中任一項所述的抗蝕劑組成物塗佈於基板上的步驟；

（2）使塗佈後的組成物乾燥而形成組成物層的步驟；

（3）對組成物層進行曝光的步驟；

（4）將曝光後的組成物層加熱的步驟；以及

（5）將加熱後的組成物層顯影的步驟。

[發明的效果]

【0006】 藉由使用含有包含源自本發明的化合物的結構單元的樹脂的抗蝕劑組成物，可製作 CD 均勻性（CDU）良好的抗蝕劑圖案。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

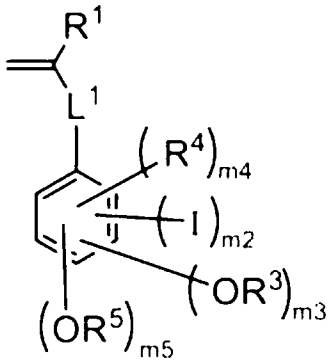
【0007】 本說明書中，只要未大書特書，則所謂「(甲基)丙烯酸酯」是指「選自由丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所組成的群組中的至少一種」。「(甲基)丙烯酸」或「(甲基)丙烯醯基」等的表述亦具有相同的含義。於例示具有「$CH_2=C(CH_3)-CO-$」或「$CH_2=CH-CO-$」的結構單元的情況下，設為同樣地例示具有兩者的基的結構單元。於烴基等中包含的$-CH_2-$被-O-、-S-、-CO-或$-SO_2-$取代的情況下，設為於各基中適用相同的例子。另外，就本說明書中記載的基而言，關於可成為直鏈結構與分支結構的兩者的基，可為其任一者。所謂「組合而成的基」，是指使例示的基鍵結兩種以上而成的基，該些基的價數可根據鍵結形態而適宜變更。「源自」或「衍生」是指其分子中包含的聚合性 C=C 鍵藉由聚合而成為-C-C-基。於存在立體異構物的情況下，包含全部的立體異構物。

本說明書中，所謂「抗蝕劑組成物的固體成分」是指自抗蝕劑組成物的總量中去除後述的溶劑（E）後的成分的合計。

【0008】 〔式（I）所表示的化合物〕

本發明的化合物是有關於一種式（I）所表示的化合物（以下

有時稱為「化合物（I）」）。



(I)

[式（I）中，所有符號分別表示與所述相同的含義。]

【0009】 式（I）中，作為 R^1 及 R^3 中的烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基及正己基等。烷基的碳數較佳為 1～4，更佳為 1～3，進而佳為 1 或 2。

作為 R^1 中的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

作為 R^1 中的具有鹵素原子的烷基，可列舉：三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基、全氟己基、全氯甲基、全溴甲基及全碘甲基等。

於 R^3 中的烷基中包含的-CH_2-被取代為-O-或-CO-的情況下，將取代之前的碳數設為該烷基的總碳數。

作為 R^3 中的烷基中包含的-CH_2-被取代為-O-或-CO-的基，可列舉：羥基烷基（甲基烷基中包含的甲基的-CH_2-被取代為-O-的基）、羧基烷基（乙基烷基中包含的乙基的-CH_2-CH_2-被取代為

-O-CO-的基）、烷氧基（烷基中包含的任意位置的-CH_2-被取代為-O-的基）、烷氧基羰基（烷基中包含的任意位置的-CH_2-CH_2-被取代為-O-CO-的基）、烷基羰基（烷基中包含的任意位置的-CH_2-被取代為-CO-的基）、烷基羰氧基（烷基中包含的任意位置的-CH_2-CH_2-被取代為-CO-O-的基）、將該些基中的兩種以上組合而成的基等。

R^1 較佳為氫原子或甲基。

R^3 較佳為碳數 1～4 的烷基，更佳為碳數 1～3 的烷基，進而佳為甲基及乙基，進一步更佳為甲基。

m2 較佳為 1 或 2。

m3 較佳為 1 或 2，更佳為 1。

【0010】 作為 R^4 中的碳數 1～6 的氟化烷基，可列舉：三氟甲基、二氟甲基、全氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、全氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、全氟丁基、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基、全氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊基、全氟己基等氟化烷基。氟化烷基的碳數較佳為 1～4，更佳為 1～3。

作為 R^4 中的碳數 1～12 的烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基、壬基等烷基。烷基的碳數較佳為 1～9，更佳為 1～6，進而佳為 1～4。

於 R^4 中的烷基中包含的-CH_2-被取代為-O-或-CO-的情況下，將取代之前的碳數設為該烷基的總碳數。

【0011】 作為 R^4 中的烷基中包含的-CH_2-被取代為-O-或-CO-的

基，可列舉：羥基（甲基中包含的-CH_2-被取代為-O-的基）、羧基（乙基中包含的-CH_2-CH_2-被取代為-O-CO-的基）、烷氧基（烷基中包含的任意位置的-CH_2-被取代為-O-的基）、烷氧基羰基（烷基中包含的任意位置的-CH_2-CH_2-被取代為-O-CO-的基）、烷基羰基（烷基中包含的任意位置的-CH_2-被取代為-CO-的基）、烷基羰氧基（烷基中包含的任意位置的-CH_2-CH_2-被取代為-CO-O-的基）、將該些基中的兩種以上組合而成的基等。

作為 R^4 中的氟化烷基中包含的-CH_2-被取代為-O-或-CO-的基，可列舉：氟化烷氧基（氟化烷基中包含的任意位置的-CH_2-被取代為-O-的基）、氟化烷氧基羰基（氟化烷基中包含的任意位置的-CH_2-CH_2-被取代為-O-CO-的基）、氟化烷基羰基（氟化烷基中包含的任意位置的-CH_2-被取代為-CO-的基）、氟化烷基羰氧基（氟化烷基中包含的任意位置的-CH_2-CH_2-被取代為-CO-O-的基）、將該些基中的兩種以上組合而成的基等。

作為烷氧基，可列舉碳數 1～11 的烷氧基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基及十一烷氧基等。

作為烷氧基羰基，可列舉碳數 2～11 的烷氧基羰基，例如可列舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基及丁氧基羰基等。

作為烷基羰基，可列舉碳數 2～12 的烷基羰基，例如可列舉：乙醯基、丙醯基及丁醯基等。

作為烷基羰氧基，可列舉碳數 2～11 的烷基羰氧基，例如可

列舉：甲基羰氧基、乙基羰氧基、丙基羰氧基及丁基羰氧基等。

作為氟化烷氧基、氟化烷氧基羰基、氟化烷基羰基及氟化烷基羰氧基，可列舉：碳數 1～5 的氟化烷氧基、碳數 2～5 的氟化烷氧基羰基、碳數 2～6 的氟化烷基羰基及碳數 2～5 的氟化烷基羰氧基，例如只要將所述例示的基的一個以上的氫原子取代為氟原子即可。

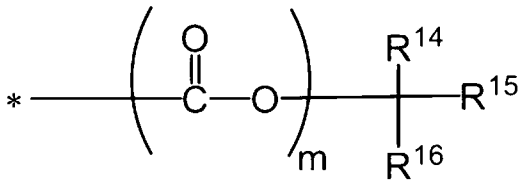
【0012】 R^4 較佳為氟原子、碳數 1～4 的氟化烷基或碳數 1～8 的烷基（該氟化烷基及該烷基中包含的-CH_2-可被-O-或-CO-取代），更佳為碳數 1～6 的烷氧基，進而佳為碳數 1～3 的烷氧基。

m4 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

【0013】 作為 R^5 中的烷基羰基，例如可列舉：乙醯基、丙醯基及丁醯基等。烷基羰基的碳數較佳為 2～4，更佳為 2 或 3。

所謂 R^5 中的第一酸不穩定基是指與酸接觸時酸不穩定基脫離而形成羥基的基。

作為第一酸不穩定基，例如可列舉式（R5-1）所表示的基（以下，視情況而稱為「酸不穩定基（R5-1）」）、及式（R5-2）所表示的基（以下，視情況而稱為「酸不穩定基（R5-2）」）。



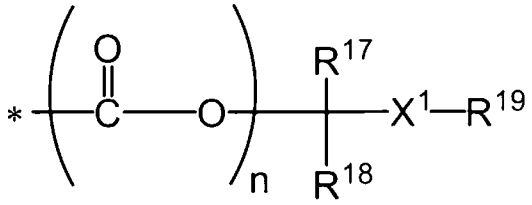
(R5-1)

[式（R5-1）中，R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 分別獨立地表示碳數 1～8 的烷基、碳數 2～8 的烯基、碳數 3～20 的脂環式烴基、碳數 6～18

的芳香族烴基或將該些組合而成的基，或者 R^{14} 及 R^{15} 相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子一同形成碳數 3～20 的脂環式烴基。

m 表示 0 或 1。

*表示鍵結部位。]



(R5-2)

[式（R5-2）中，R^{17} 及 R^{18} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～12 的烴基，R^{19} 表示碳數 1～20 的烴基，或者 R^{18} 及 R^{19} 相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子及 X^1 一同形成碳數 3～20 的雜環基，該烴基及該雜環基中包含的-CH_2-可被-O-或-S-取代。

X^1 表示氧原子或硫原子。

n 表示 0 或 1。

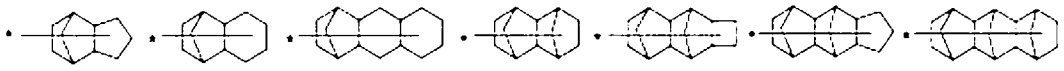
*表示鍵結部位。]

【0014】 作為 R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 所表示的烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等。R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 中的烷基的碳數較佳為 1～6，更佳為 1～3。

作為 R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 中的烯基，可列舉：乙烯基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、第三丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、異辛烯基、壬烯基。

R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 所表示的脂環式烴基可為單環式及多環式的任一種。作為單環式的脂環式烴基，可列舉：環戊基、環己基、

環庚基、環辛基等環烷基。作為多環式的脂環式烴基，例如可列舉：十氫萘基、金剛烷基、降冰片基及下述基（*表示結合鍵）等。R^{14}、R^{15}及R^{16}中的脂環式烴基的碳數較佳為3～16。



作為R^{14}、R^{15}及R^{16}中的芳香族烴基，可列舉：苯基、萘基、蒽基、聯苯基、菲基等芳基。R^{14}、R^{15}及R^{16}中的芳香族烴基的碳數較佳為6～14，更佳為6～10。

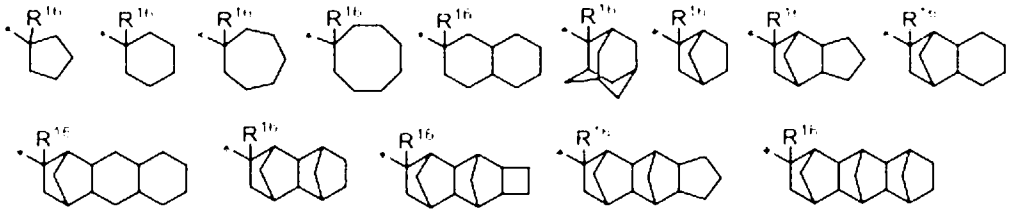
【0015】 作為將烷基與脂環式烴基組合而成的基，例如可列舉：甲基環己基、二甲基環己基、甲基降冰片基、環己基甲基、金剛烷基甲基、降冰片基乙基等。

作為將烷基與芳香族烴基組合而成的基，例如可列舉：對甲基苯基、對第三丁基苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、均三甲苯基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基等。

作為將脂環式烴基與芳香族烴基組合而成的基，例如可列舉對環己基苯基、對金剛烷基苯基等。

m較佳為1。

【0016】 作為R^{14}及R^{15}相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子一同形成脂環式烴基時的$-C(R^{14})(R^{15})(R^{16})$，可列舉下述基。脂環式烴基較佳為碳數3～16，更佳為碳數3～12。*表示與-O-的結合鍵。



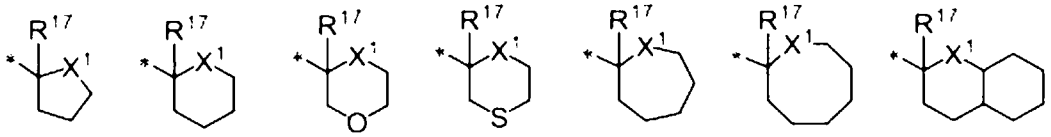
【0017】 作為 R^{17}、R^{18} 及 R^{19} 中的烴基，可列舉：烷基、脂環式烴基、芳香族烴基及藉由將該些組合而形成的基等。

烷基及脂環式烴基可列舉與所述相同者。

作為芳香族烴基，可列舉：苯基、萘基、蒽基、聯苯基、菲基等芳基等。

作為組合而成的基，可列舉：將所述烷基與脂環式烴基組合而成的基（烷基環烷基或環烷基烷基等）、芳烷基（苄基等）、具有烷基的芳香族烴基（對甲基苯基、對第三丁基苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、均三甲苯基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基等）、具有脂環式烴基的芳香族烴基（對環己基苯基、對金剛烷基苯基等）、芳基-環烷基（苯基環己基等）等。

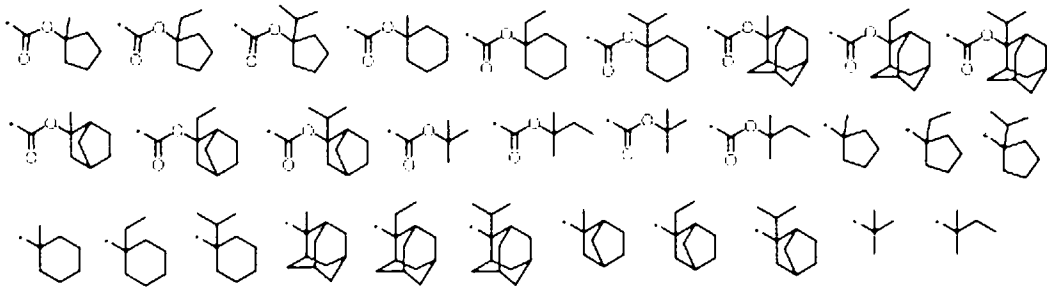
於 R^{18} 及 R^{19} 相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子及 X^1 一同形成雜環基的情況下，作為 $-C(R^{17})(R^{18})-X^1-R^{19}$，可列舉下述基。*表示結合鍵。



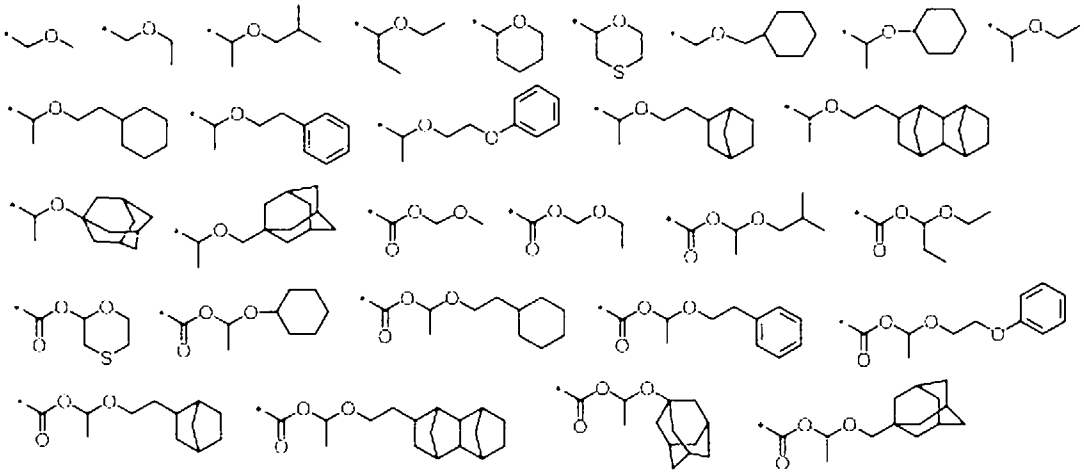
R^{17} 及 R^{18} 中，較佳為至少一個為氫原子。

n 較佳為 0。

【0018】 作為酸不穩定基（R5-1）的具體例，可列舉以下的基。*表示結合鍵。



【0019】 作為酸不穩定基（R5-2）的具體例，可列舉以下的基。*表示結合鍵。



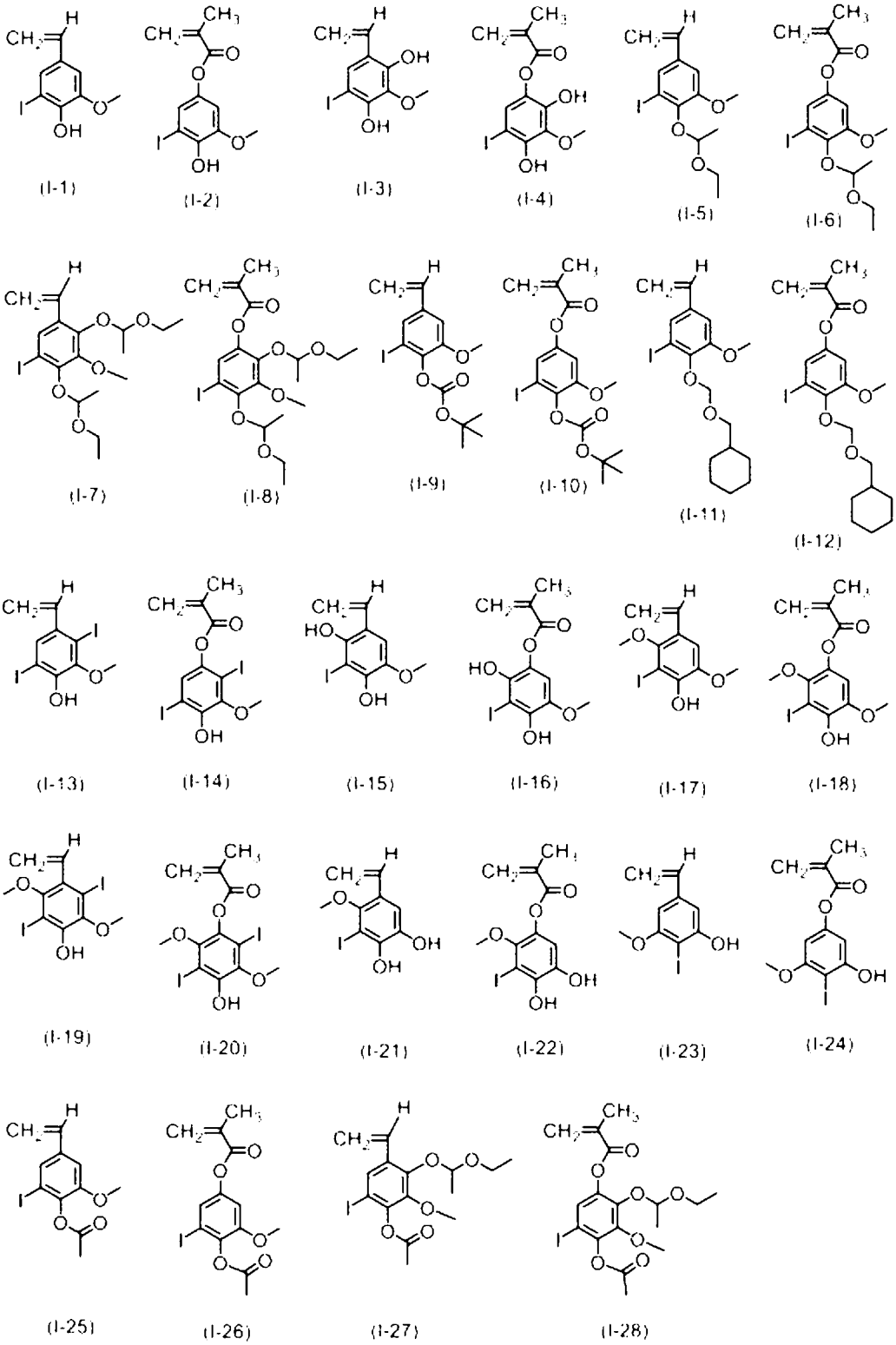
【0020】 m5 較佳為 1 或 2。

【0021】 $-OR^5$ 的鍵結位置相對於苯環上的 L^1 的鍵結位置而可為鄰位、間位、對位的任一者，較佳為鄰位或對位，進而佳為對位。於 m5 為 2 的情況下，兩個 OR^5 的各個的鍵結位置較佳為相對於苯環上的 L^1 的鍵結位置而為鄰位及對位。

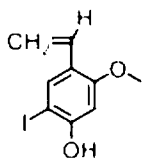
碘原子的鍵結位置相對於苯環上的 L^1 的鍵結位置而可為鄰位、間位、對位的任一者，較佳為鄰位、間位。於 m2 為 2 的情況下，兩個碘原子的鍵結位置較佳為均為間位。

$-OR^3$ 的鍵結位置相對於苯環上的 L^1 的鍵結位置而可為鄰位、間位、對位的任一者，較佳為鄰位或間位。

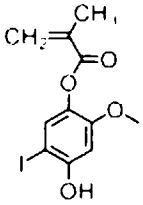
【0022】 作為化合物（I），例如可列舉以下的化合物。


(I-1)
(I-2)
(I-3)
(I-4)
(I-5)
(I-6)
(I-7)
(I-8)
(I-9)
(I-10)
(I-11)
(I-12)
(I-13)
(I-14)
(I-15)
(I-16)
(I-17)
(I-18)
(I-19)
(I-20)
(I-21)
(I-22)
(I-23)
(I-24)
(I-25)
(I-26)
(I-27)
(I-28)

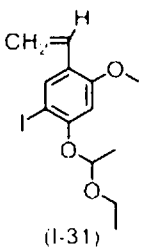
【0023】



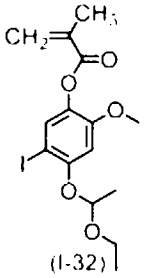
(I-29)



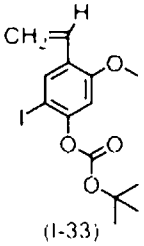
(I-30)



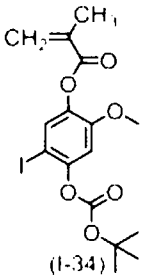
(I-31)



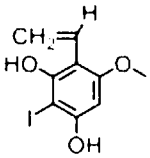
(I-32)



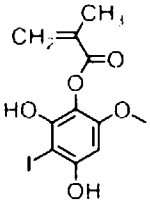
(I-33)



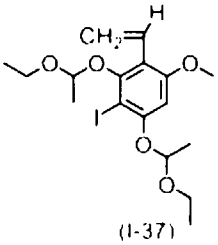
(I-34)



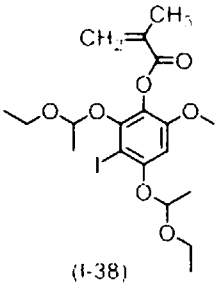
(I-35)



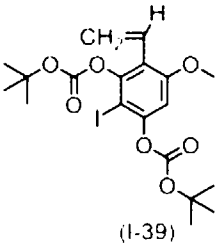
(I-36)



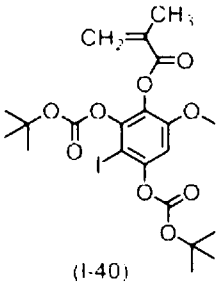
(I-37)



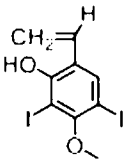
(I-38)



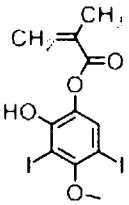
(I-39)



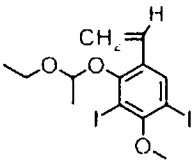
(I-40)



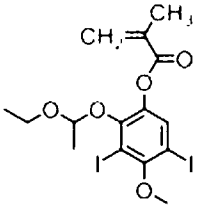
(I-41)



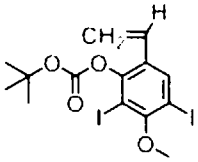
(I-42)



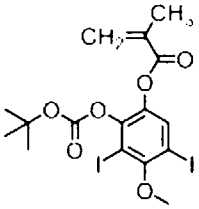
(I-43)



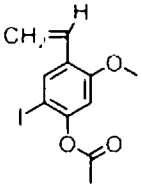
(I-44)



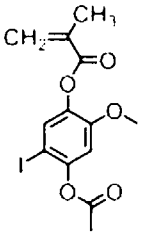
(I-45)



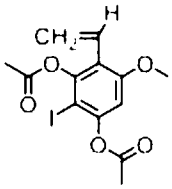
(I-46)



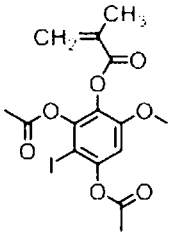
(I-47)



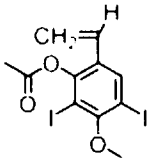
(I-48)



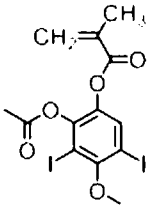
(I-49)



(I-50)



(I-51)



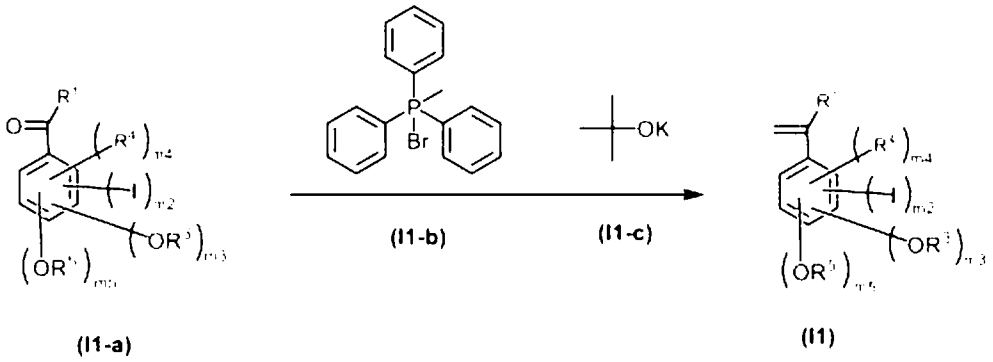
(I-52)

於式（I-1）、式（I-3）、式（I-5）、式（I-7）、式（I-9）、式（I-11）、式（I-13）、式（I-15）、式（I-17）、式（I-19）、式（I-21）、式（I-23）、式（I-25）、式（I-27）、式（I-29）、式（I-31）、式（I-33）、式（I-35）、式（I-37）、式（I-39）、式（I-41）、式（I-43）、式（I-45）、式（I-47）、

式（I-49）、式（I-51）所表示的化合物中，將相當於式（I）的 R^1 的氫原子取代為甲基而成的化合物、式（I-2）、式（I-4）、式（I-6）、式（I-8）、式（I-10）、式（I-12）、式（I-14）、式（I-16）、式（I-18）、式（I-20）、式（I-22）、式（I-24）、式（I-26）、式（I-28）、式（I-30）、式（I-32）、式（I-34）、式（I-36）、式（I-38）、式（I-40）、式（I-42）、式（I-44）、式（I-46）、式（I-48）、式（I-50）、式（I-52）所表示的化合物中，將相當於式（I）的 R^1 的甲基取代為氫原子而成的化合物亦可列舉為化合物（I）的具體例。其中，較佳為式（I-1）、式（I-2）、式（I-5）、式（I-6）、式（I-25）、式（I-26）、式（I-29）～式（I-32）、式（I-35）～式（I-38）、式（I-41）～式（I-52）所表示的化合物。

【0024】 ＜化合物（I）的製造方法＞

化合物（I）中 L^1 為單鍵的式（I1）所表示的化合物可藉由使式（I1-a）所表示的化合物於式（I1-b）所表示的化合物與式（I1-c）所表示的化合物存在下且於溶劑中反應來獲得。

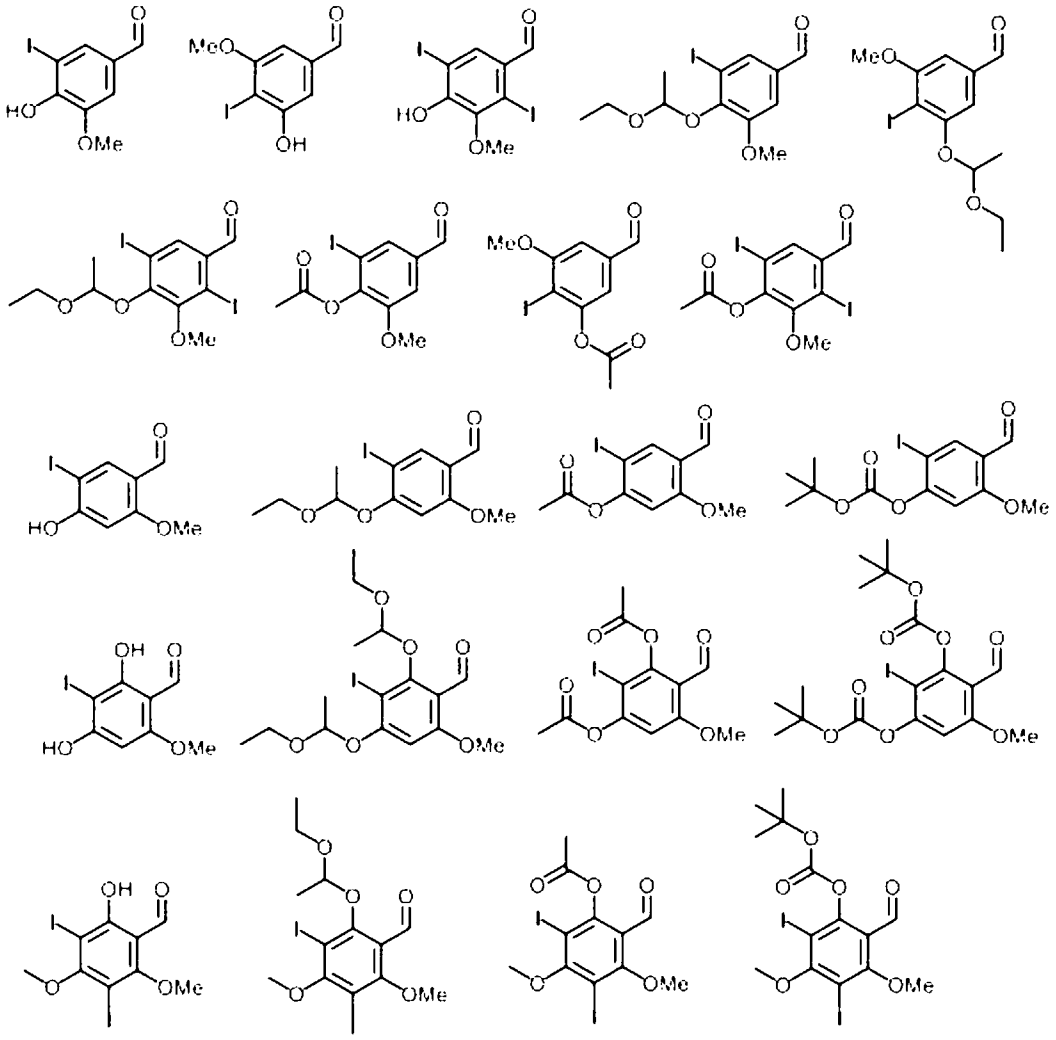


（式中，所有符號分別表示與所述相同的含義。）

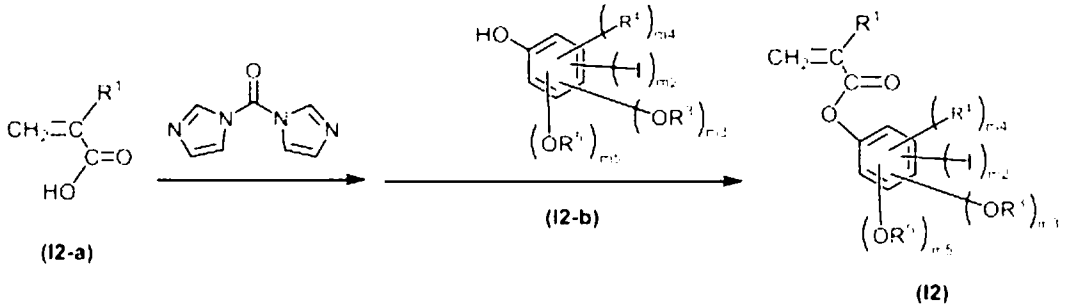
【0025】 作為溶媒，可列舉：四氫呋喃、氯仿及乙腈等。

反應溫度通常為 0℃～80℃，反應時間通常為 0.5 小時～24 小時。

作為式（I1-a）所表示的化合物，可列舉下述式所表示的化合物，可自市場容易地獲取，另外可藉由公知的製法來容易地製造。



【0026】 化合物（I）中 L^1 為-CO-O-*（*表示與苯環的結合鍵）的式（I2）所表示的化合物可藉由使式（I2-a）所表示的化合物與羰基二咪唑於溶媒中發生反應後，進而與式（I2-b）所表示的化合物發生反應來獲得。

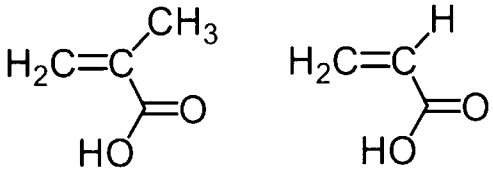


（式中，所有符號分別表示與所述相同的含義。）

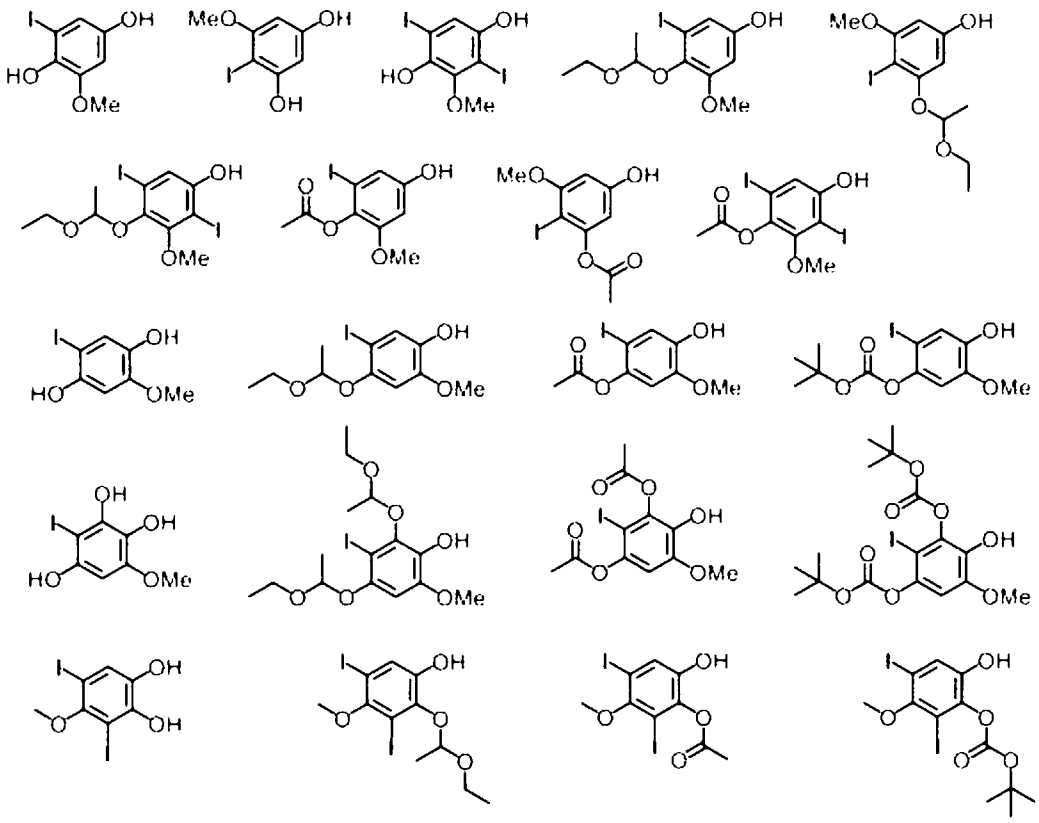
【0027】 作為溶媒，可列舉：四氫呋喃、氯仿及乙腈等。

反應溫度通常為 0℃～80℃，反應時間通常為 0.5 小時～24 小時。

作為式（I2-a）所表示的化合物，可列舉下述式所表示的化合物，可自市場容易地獲取。



作為式（I2-b）所表示的化合物，可列舉下述式所表示的化合物，可自市場容易地獲取，另外可藉由公知的製法來容易地製造。



【0028】〔樹脂〕

本發明的樹脂為包含源自化合物（I）的結構單元（以下有時稱為「結構單元（I）」、「第一結構單元」）的樹脂（以下有時稱為「樹脂（A）」）。樹脂（A）可為結構單元（I）的均聚物，亦可為僅包含結構單元（I）的共聚物，抑或可為包含一種以上的結構單元（I）以外的結構單元的聚合物。作為結構單元（I）以外的結構單元，可列舉：結構單元（I）以外的具有酸不穩定基（以下有時稱為「第二酸不穩定基」）的結構單元（以下有時稱為「結構單元（a1）」、第二結構單元）、具有酸不穩定基的結構單元以外的結構單元且具有鹵素原子的結構單元（以下有時稱為「結構單元（a4）」）、不具有酸不穩定基的結構單元（以下有時稱為「結構單元（s）」）、具有非脫離烴基的結構單元（以下有時稱為「結構單

元（a5）」）等。此處，所謂酸不穩定基，是指具有脫離基、且脫離基藉由與酸的接觸而脫離並形成親水性基（例如，羥基或羧基）的基。

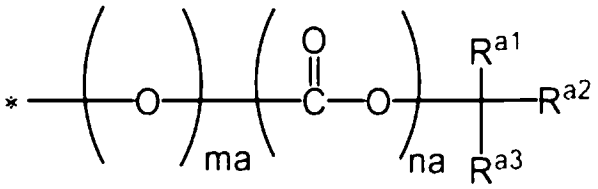
相對於樹脂（A）中的所有單體，結構單元（I）的含有率通常為 1 莫耳%～100 莫耳%，較佳為 1 莫耳%～90 莫耳%，更佳為 1 莫耳%～80 莫耳%，進而佳為 3 莫耳%～50 莫耳%。

於樹脂（A）包含後述的式（a4）及/或式（a5）所表示的結構單元的情況下（以下有時稱為「樹脂（AX）」），相對於本發明的樹脂（AX）的所有結構單元的合計，本發明的樹脂（AX）中的結構單元（I）的含有率較佳為 1 莫耳%～75 莫耳%，更佳為 1 莫耳%～70 莫耳%，進而佳為 3 莫耳%～65 莫耳%，特佳為 3 莫耳%～60 莫耳%。

【0029】〈結構單元（a1）〉

結構單元（a1）是自具有酸不穩定基的單體（以下有時稱為「單體（a1）」）導出。

樹脂（A）中包含的酸不穩定基較佳為式（1）所表示的基（以下，亦記為基（1））及/或式（2）所表示的基（以下，亦記為基（2））。



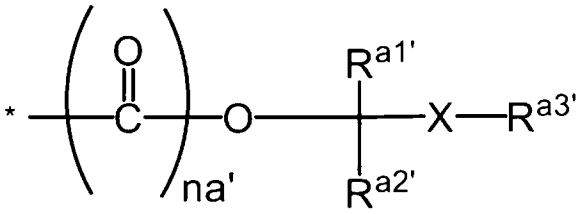
(1)

[式（1）中，R^{a1}、R^{a2} 及 R^{a3} 分別獨立地表示碳數 1～8 的烷基、碳數 2～8 的烯基、碳數 3～20 的脂環式烴基、碳數 6～18 的

芳香族烴基或將該些組合而成的基，或者 R^{a1} 及 R^{a2} 相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子一同形成碳數 3～20 的脂環式烴基。

ma 及 na 分別獨立地表示 0 或 1，ma 及 na 的至少一者表示 1。

*表示結合鍵。]



(2)

[式（2）中，$R^{a1'}$及 $R^{a2'}$分別獨立地表示氫原子或碳數 1～12 的烴基，$R^{a3'}$表示碳數 1～20 的烴基，或者 $R^{a2'}$及 $R^{a3'}$相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子及 X 一同形成碳數 3～20 的雜環基，該烴基及該雜環基中包含的-CH_2-可被-O-或-S-取代。

X 表示氧原子或硫原子。

na'表示 0 或 1。

*表示結合鍵。]

【0030】 作為 R^{a1}、R^{a2} 及 R^{a3} 中的烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等。

作為 R^{a1}、R^{a2} 及 R^{a3} 中的烯基，可列舉：乙烯基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、第三丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、異辛烯基、壬烯基。

R^{a1}、R^{a2} 及 R^{a3} 中的脂環式烴基可為單環式及多環式的任一種。作為單環式的脂環式烴基，可列舉：環戊基、環己基、環庚基、環辛基等環烷基。作為多環式的脂環式烴基，可列舉：十氫

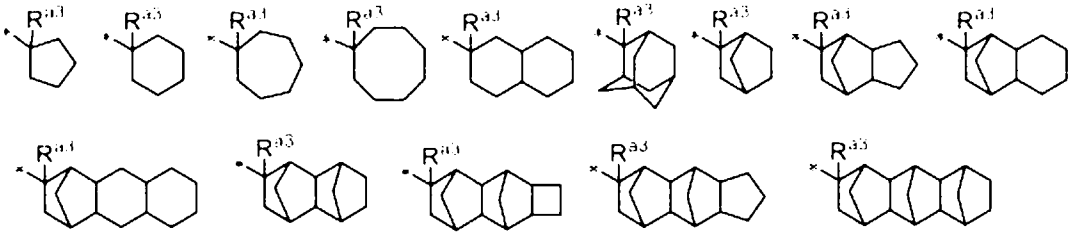
萘基、金剛烷基、降冰片基及下述基（*表示結合鍵）等。R^{a1}、R^{a2}及R^{a3}中的脂環式烴基的碳數較佳為3～16。

作為R^{a1}、R^{a2}及R^{a3}中的芳香族烴基，可列舉：苯基、萘基、蒽基、聯苯基、菲基等芳基。

作為組合而成的基，可列舉：將所述烷基與脂環式烴基組合而成的基（例如，甲基環己基、二甲基環己基、甲基降冰片基、環己基甲基、金剛烷基甲基、金剛烷基二甲基、降冰片基乙基等烷基環烷基或環烷基烷基）、苄基等芳烷基、具有烷基的芳香族烴基（對甲基苯基、對第三丁基苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、均三甲苯基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基等）、具有脂環式烴基的芳香族烴基（對環己基苯基、對金剛烷基苯基等）、苯基環己基等芳基-環烷基等。

較佳為ma為0，na為1。

作為R^{a1}及R^{a2}相互鍵結而形成脂環式烴基時的$-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$，可列舉下述基。脂環式烴基較佳為碳數3～12。*表示與-O-的結合鍵。



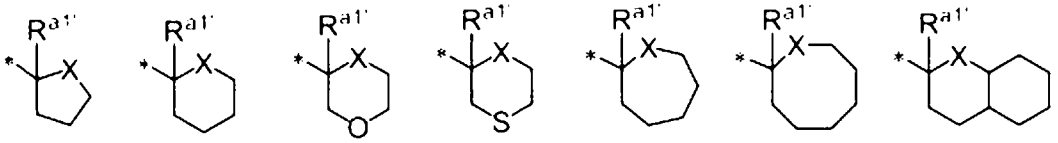
【0031】 作為$R^{a1'}$、$R^{a2'}$及$R^{a3'}$中的烴基，可列舉：烷基、脂環式烴基、芳香族烴基及藉由將該些組合而形成的基等。

烷基及脂環式烴基可列舉與 R^{a1}、R^{a2} 及 R^{a3} 中列舉的基相同者。

作為芳香族烴基，可列舉：苯基、萘基、蒽基、聯苯基、菲基等芳基等。

作為組合而成的基，可列舉：將所述烷基與脂環式烴基組合而成的基（例如，甲基環己基、二甲基環己基、甲基降冰片基、環己基甲基、金剛烷基甲基、金剛烷基二甲基、降冰片基乙基等烷基環烷基或環烷基烷基）、苄基等芳烷基、具有烷基的芳香族烴基（對甲基苯基、對第三丁基苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、均三甲苯基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基等）、具有脂環式烴基的芳香族烴基（對環己基苯基、對金剛烷基苯基等）、苯基環己基等芳基-環烷基等。

於 $R^{a2'}$及 $R^{a3'}$相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子及 X 一同形成雜環基的情況下，作為$-C(R^{a1'})(R^{a2'})-X-R^{a3'}$，可列舉下述基。*表示結合鍵。



$R^{a1'}$及 $R^{a2'}$中，較佳為至少一個為氫原子。

na'較佳為 0。

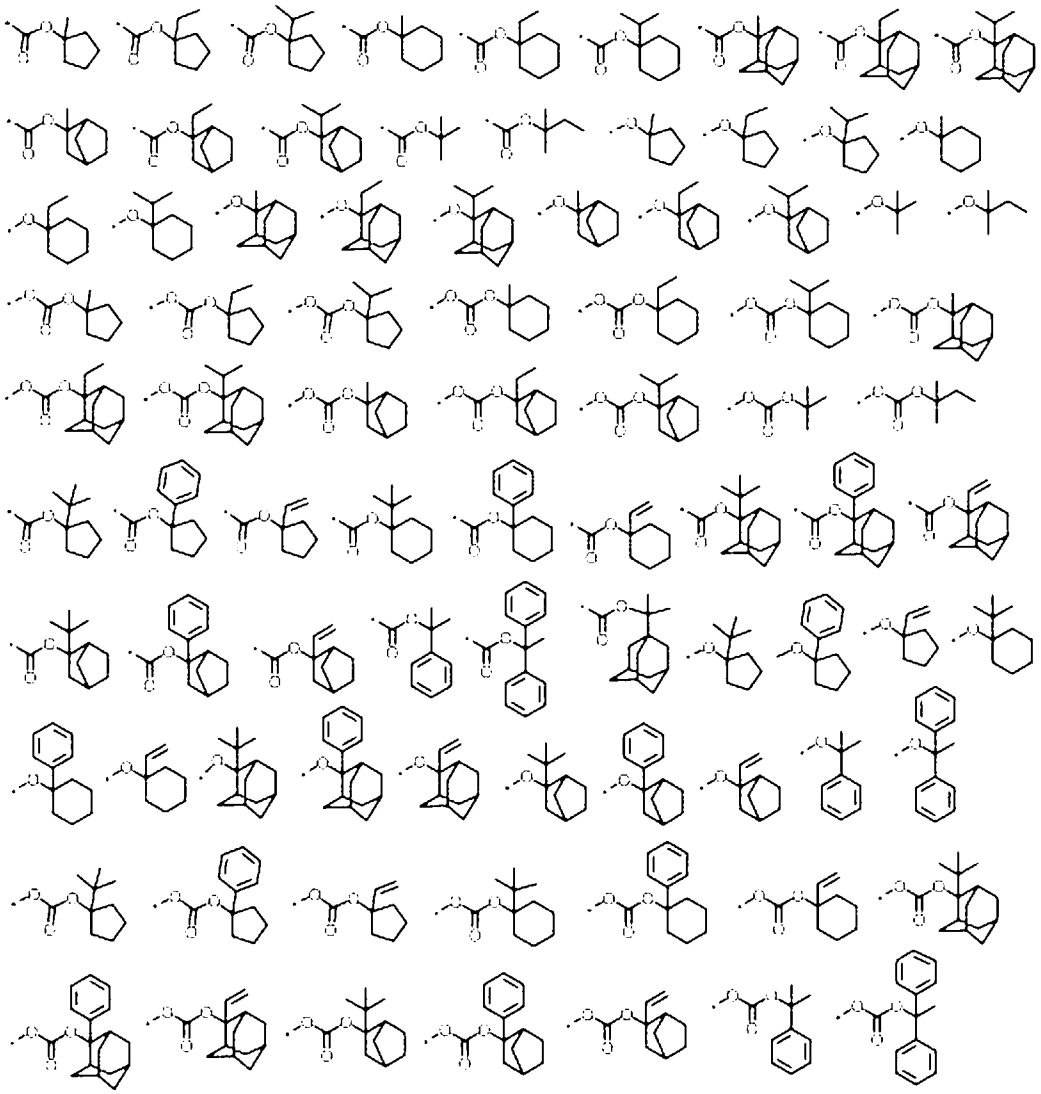
【0032】 作為基（1），可列舉以下的基。

式（1）中 R^{a1}、R^{a2} 及 R^{a3} 為烷基、ma=0、na=1 的基。作為該基，較佳為第三丁氧基羰基。

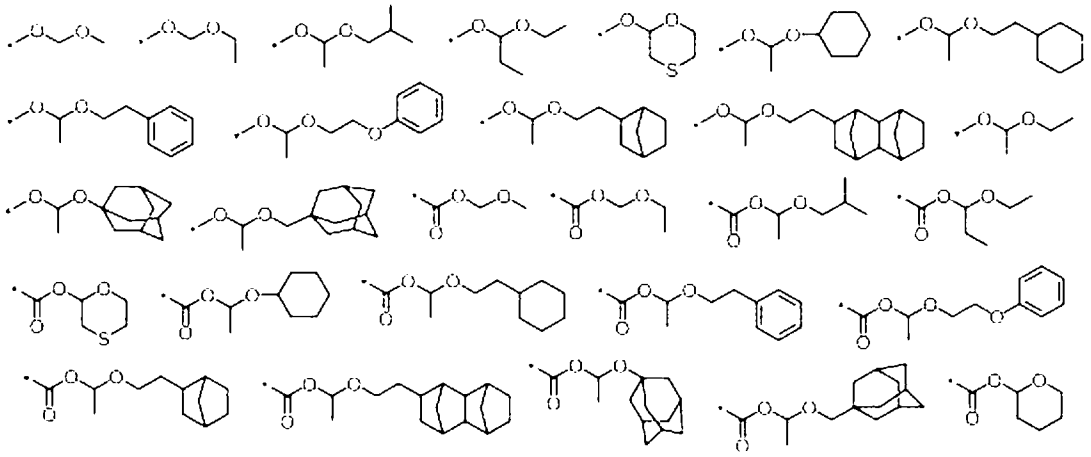
式（1）中，R^{a1}、R^{a2} 與該些所鍵結的碳原子一起形成金剛烷基、R^{a3} 為烷基、ma=0、na=1 的基。

式（1）中，R^{a1} 及 R^{a2} 分別獨立地為烷基、R^{a3} 為金剛烷基、ma=0、na=1 的基。

作為基（1），具體而言可列舉以下的基。*表示結合鍵。



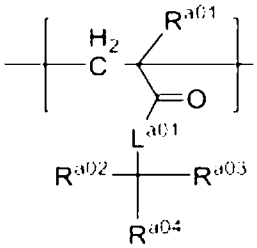
【0033】 作為基（2）的具體例，可列舉以下的基。*表示結合鍵。



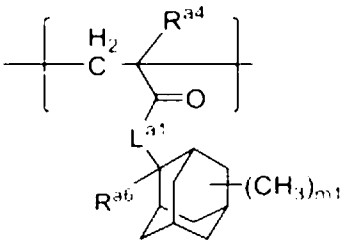
【0034】 單體（a1）較佳為具有酸不穩定基與乙烯性不飽和鍵的單體，更佳為具有酸不穩定基的(甲基)丙烯酸系單體。

【0035】 具有酸不穩定基的(甲基)丙烯酸系單體中，較佳為可列舉具有碳數 5～20 的脂環式烴基者。若將具有如下結構單元的樹脂（A）用於抗蝕劑組成物，則可提高抗蝕劑圖案的解析度，所述結構單元源自具有如脂環式烴基般的大體積結構的單體（a1）。

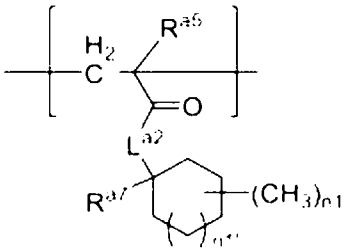
【0036】 作為源自具有基（1）的(甲基)丙烯酸系單體的結構單元，可列舉式（a1-0）所表示的結構單元（以下，有時稱為「結構單元（a1-0）」）、式（a1-1）所表示的結構單元（以下，有時稱為「結構單元（a1-1）」）或式（a1-2）所表示的結構單元（以下，有時稱為「結構單元（a1-2）」）。較佳為選自由結構單元（a1-1）及結構單元（a1-2）所組成的群組中的至少一種結構單元。該些可單獨使用，亦可併用兩種以上。



(a1-0)



(a1-1)



(a1-2)

[式（a1-0）、式（a1-1）及式（a1-2）中，

L^{a01}、L^{a1} 及 L^{a2} 分別獨立地表示-O-或*-O-$(CH_2)_{k1}$-CO-O-，k1 表示 1～7 的任一整數，*表示與-CO-的結合鍵。

R^{a01}、R^{a4} 及 R^{a5} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基。

R^{a02}、R^{a03} 及 R^{a04} 分別獨立地表示碳數 1～8 的烷基、碳數 3～18 的脂環式烴基、碳數 6～18 的芳香族烴基或將該些組合而成的基。

R^{a6} 及 R^{a7} 分別獨立地表示碳數 1～8 的烷基、碳數 2～8 的烯基、碳數 3～18 的脂環式烴基、碳數 6～18 的芳香族烴基或藉由將該些組合而形成的基。

m1 表示 0～14 的任一整數。

n1 表示 0～10 的任一整數。

n1'表示 0～3 的任一整數。]

【0037】 R^{a01}、R^{a4} 及 R^{a5} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。

L^{a01}、L^{a1} 及 L^{a2} 較佳為氧原子或*-O-$(CH_2)_{k1}$-CO-O-（其中，k1 較佳為 1～4 的任一整數，更佳為 1），更佳為氧原子。

作為 R^{a02}、R^{a03} 及 R^{a04} 中的烷基、脂環式烴基、芳香族烴基

及將該些組合而成的基，可列舉與式（1）的 R^{a1}、R^{a2} 及 R^{a3} 中列舉的基相同的基。

作為 R^{a6} 及 R^{a7} 中的烷基、烯基、脂環式烴基、芳香族烴基及將該些組合而成的基，可列舉與式（1）的 R^{a1}、R^{a2} 及 R^{a3} 中列舉的基相同的基。

R^{a02}、R^{a03}、及 R^{a04} 中的烷基較佳為碳數 1～6 的烷基，更佳為甲基或乙基，進而佳為甲基。

R^{a6} 及 R^{a7} 中的烷基較佳為碳數 1～6 的烷基，更佳為甲基、乙基、異丙基或第三丁基，進而佳為乙基、異丙基或第三丁基。

R^{a6} 及 R^{a7} 中的烯基較佳為碳數 2～6 的烯基，更佳為乙烯基、丙烯基、異丙烯基或丁烯基。

R^{a02}、R^{a03} 及 R^{a04} 的脂環式烴基的碳數較佳為 5～12，更佳為 5～10。

R^{a02}、R^{a03}、R^{a04}、R^{a6} 及 R^{a7} 的芳香族烴基的碳數較佳為 6～12，更佳為 6～10。

關於將烷基與脂環式烴基組合而成的基，組合該些烷基與脂環式烴基的合計碳數較佳為 18 以下。

關於將烷基與芳香族烴基組合而成的基，組合該些烷基與芳香族烴基的合計碳數較佳為 18 以下。

R^{a02} 及 R^{a03} 較佳為碳數 1～6 的烷基，更佳為甲基或乙基。

R^{a04} 較佳為碳數 1～6 的烷基或碳數 5～12 的脂環式烴基，更佳為甲基、乙基、環己基或金剛烷基。

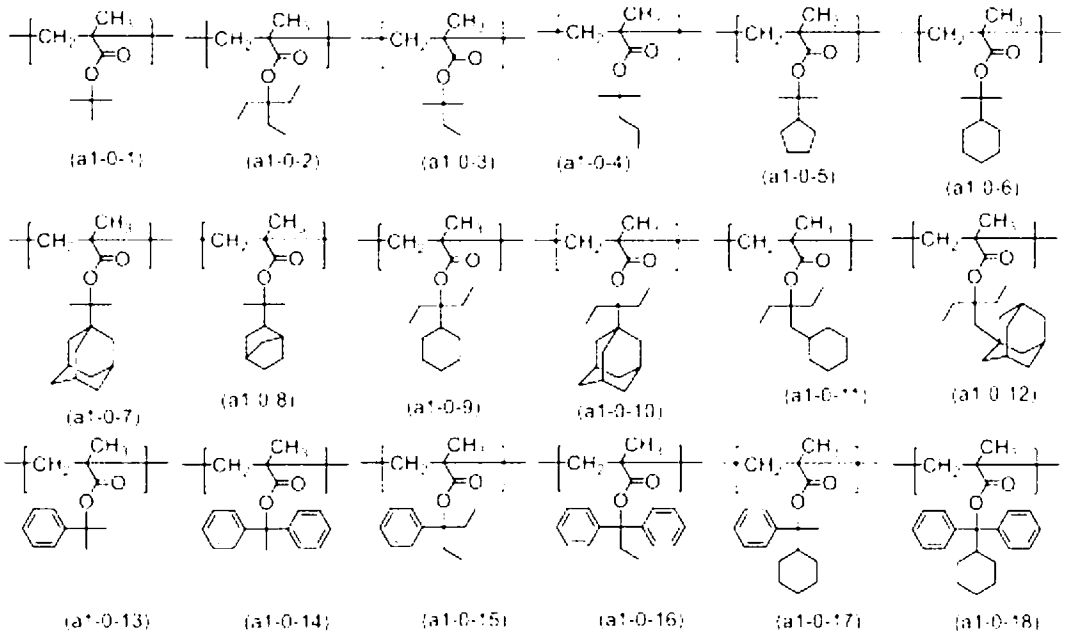
R^{a6} 及 R^{a7} 較佳為碳數 1～6 的烷基、碳數 2～6 的烯基或碳數 6～12 的芳香族烴基，更佳為甲基、乙基、異丙基、第三丁基、乙烯基、苯基或萘基，進而佳為乙基、異丙基、第三丁基、乙烯基或苯基。

m1 較佳為 0～3 的任一整數，更佳為 0 或 1。

n1 較佳為 0～3 的任一整數，更佳為 0 或 1。

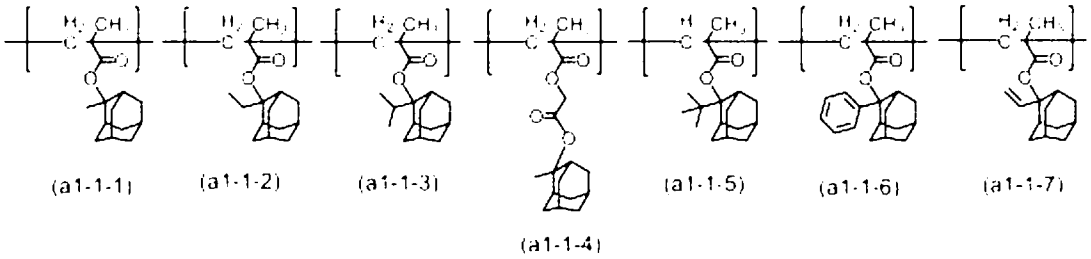
n1'較佳為 0 或 1。

【0038】 作為結構單元（a1-0），例如可列舉式（a1-0-1）～式（a1-0-18）的任一者所表示的結構單元及將相當於結構單元（a1-0）中的 R^{a01} 的甲基取代為氫原子、鹵素原子、鹵代烷基（具有鹵素原子的烷基）或其他烷基的結構單元，較佳為式（a1-0-1）～式（a1-0-10）、式（a1-0-13）、式（a1-0-14）的任一者所表示的結構單元。

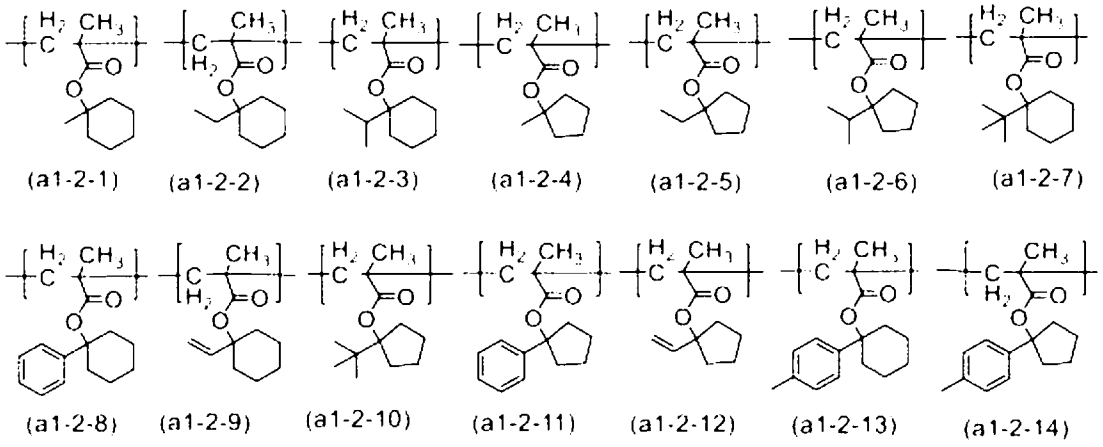


【0039】 作為結構單元（a1-1），例如可列舉源自日本專利特開

2010-204646 號公報中所記載的單體的結構單元。其中，較佳為式（a1-1-1）～式（a1-1-7）的任一者所表示的結構單元及將相當於結構單元（a1-1）中的 R^{a4} 的甲基取代為氫原子的結構單元，更佳為式（a1-1-1）～式（a1-1-4）的任一者所表示的結構單元。



【0040】 作為結構單元（a1-2），可列舉式（a1-2-1）～式（a1-2-14）的任一者所表示的結構單元及將相當於結構單元（a1-2）中的 R^{a5} 的甲基取代為氫原子、鹵素原子、鹵代烷基或其他烷基的結構單元，較佳為式（a1-2-2）、式（a1-2-5）、式（a1-2-6）及式（a1-2-10）～式（a1-2-14）的任一者所表示的結構單元。

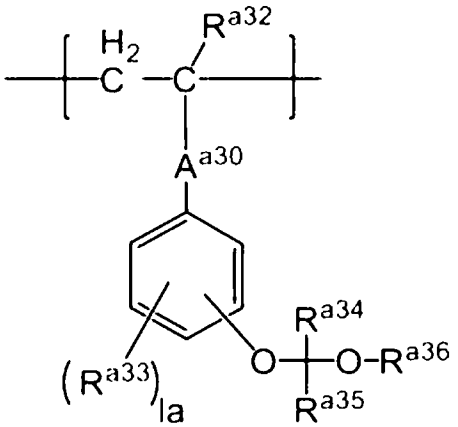


【0041】 於樹脂（A）包含結構單元（a1-0）的情況下，相對於樹脂（A）的所有結構單元，其含有率通常為 5 莫耳%～60 莫耳%，較佳為 5 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 10 莫耳%～40 莫耳%。

於樹脂（A）包含結構單元（a1-1）及/或結構單元（a1-2）的

情況下，相對於樹脂（A）的所有結構單元，該些的合計含有率通常為 10 莫耳%～95 莫耳%，較佳為 15 莫耳%～90 莫耳%，更佳為 15 莫耳%～85 莫耳%，進而佳為 20 莫耳%～80 莫耳%，進而更佳為 25 莫耳%～75 莫耳%。

【0042】 作為結構單元（a1）中具有基（2）的結構單元，可列舉式（a1-4）所表示的結構單元（以下，有時稱為「結構單元（a1-4）」）。



(a1-4)

[式（a1-4）中，

R^{a32} 表示氫原子、鹵素原子、或可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基。

R^{a33} 表示鹵素原子、羥基、碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 2～12 的烷氧基烷基、碳數 2～12 的烷氧基烷氧基、碳數 2～4 的烷基羰基、碳數 2～4 的烷基羰氧基、丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基。

A^{a30} 表示單鍵或*-X^{a31}-(A^{a32}-X^{a32})$_{nc}$-，*表示與-R^{a32} 所鍵結的碳原子的鍵結部位。

A^{a32} 表示碳數 1～6 的烷二基。

X^{a31} 及 X^{a32} 分別獨立地表示-O-、-CO-O-或-O-CO-。

nc 表示 0 或 1。

la 表示 0～4 的任一整數。於 la 為 2 以上的任一整數的情況下，多個 R^{a33} 相互可相同亦可不同。

R^{a34} 及 R^{a35} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～12 的烴基，R^{a36} 表示碳數 1～20 的烴基，或者 R^{a35} 及 R^{a36} 相互鍵結並與該些所鍵結的-C-O-一同形成碳數 2～20 的二價烴基，該烴基及該二價烴基中包含的-CH_2-可被-O-或-S-取代。]

【0043】 作為 R^{a32} 及 R^{a33} 中的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子及溴原子等。

作為 R^{a32} 中的可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基，可列舉：三氟甲基、二氟甲基、甲基、全氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、乙基、全氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、丙基、全氟丁基、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基、丁基、全氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊基、戊基、己基及全氟己基。

R^{a32} 較佳為氫原子或碳數 1～4 的烷基，更佳為氫原子、甲基或乙基，進而佳為氫原子或甲基。

作為 R^{a33} 中的烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基。

作為 R^{a33} 中的烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基。烷氧基較佳為碳數 1～4 的烷氧基，更佳為甲氧基或乙氧基，進而

佳為甲氧基。

作為 R^{a33} 中的烷氧基烷基，可列舉：甲氧基甲基、乙氧基乙基、丙氧基甲基、異丙氧基甲基、丁氧基甲基、第二丁氧基甲基、第三丁氧基甲基。烷氧基烷基較佳為碳數 2～8 的烷氧基烷基，更佳為甲氧基甲基或乙氧基乙基，進而佳為甲氧基甲基。

作為 R^{a33} 中的烷氧基烷氧基，可列舉：甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基、丙氧基甲氧基、異丙氧基甲氧基、丁氧基甲氧基、第二丁氧基甲氧基、第三丁氧基甲氧基。烷氧基烷氧基較佳為碳數 2～8 的烷氧基烷氧基，更佳為甲氧基乙氧基或乙氧基乙氧基。

作為 R^{a33} 中的烷基羰基，可列舉：乙醯基、丙醯基及丁醯基等。烷基羰基較佳為碳數 2～3 的烷基羰基，更佳為乙醯基。

作為 R^{a33} 中的烷基羰氧基，可列舉：乙醯基氧基、丙醯基氧基及丁醯基氧基。烷基羰氧基較佳為碳數 2～3 的烷基羰氧基，更佳為乙醯基氧基。

R^{a33} 較佳為鹵素原子、羥基、碳數 1～4 的烷基、碳數 1～4 的烷氧基或碳數 2～8 的烷氧基烷氧基，更佳為氟原子、碘原子、羥基、甲基、甲氧基、乙氧基、乙氧基乙氧基或乙氧基甲氧基，進而佳為氟原子、碘原子、羥基、甲基、甲氧基或乙氧基乙氧基。

【0044】 作為 $*\text{-}X^{a31}\text{-}(A^{a32}\text{-}X^{a32})_{nc}\text{-}$，可列舉：*-O-、*-CO-O-、*-O-CO-、$*\text{-CO-O-}A^{a32}\text{-CO-O-}$、$*\text{-O-CO-}A^{a32}\text{-O-}$、$*\text{-O-}A^{a32}\text{-CO-O-}$、$*\text{-CO-O-}A^{a32}\text{-O-CO-}$、$*\text{-O-CO-}A^{a32}\text{-O-CO-}$。其中，較佳為*-CO-O-、

-CO-O-A^{a32}-CO-O-或-O-A^{a32}-CO-O-。

【0045】 作為 A^{a32} 中的烷二基，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、戊烷-1,4-二基及 2-甲基丁烷-1,4-二基等。

A^{a32} 較佳為亞甲基或伸乙基。

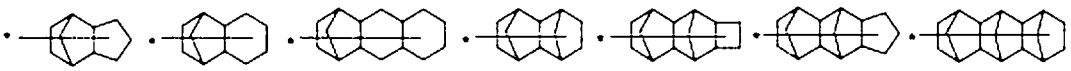
【0046】 A^{a30} 較佳為單鍵、*-CO-O-或*-CO-O-A^{a32}-CO-O-，更佳為單鍵、*-CO-O-或*-CO-O-CH_2-CO-O-，進而佳為單鍵或*-CO-O-。

【0047】 la 較佳為 0、1 或 2，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

作為 R^{a34}、R^{a35} 及 R^{a36} 中的烴基，可列舉：烷基、脂環式烴基、芳香族烴基及將該些組合而成的基。

作為烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等。

脂環式烴基可為單環式及多環式的任一種。作為單環式的脂環式烴基，可列舉：環戊基、環己基、環庚基、環辛基等環烷基。作為多環式的脂環式烴基，可列舉：十氫萘基、金剛烷基、降冰片基及下述基（*表示鍵結部位）等。



作為芳香族烴基，可列舉：苯基、萘基、蒽基、聯苯基、菲基等芳基等。

作為組合而成的基，可列舉：將所述烷基與脂環式烴基組合而成的基（例如，甲基環己基、二甲基環己基、甲基降冰片基、

環己基甲基、金剛烷基甲基、金剛烷基二甲基、降冰片基乙基等烷基環烷基或環烷基烷基）、苄基等芳烷基、具有烷基的芳香族烴基（對甲基苯基、對第三丁基苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、均三甲苯基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基等）、具有脂環式烴基的芳香族烴基（對環己基苯基、對金剛烷基苯基等）、苯基環己基等芳基-環烷基等。特別是作為 R^{a36}，可列舉：碳數 1～18 的烷基、碳數 3～18 的脂環式烴基、碳數 6～18 的芳香族烴基或藉由將該些組合而形成的基。

【0048】 R^{a34} 較佳為氫原子。

R^{a35} 較佳為氫原子、碳數 1～12 的烷基或碳數 3～12 的脂環式烴基，更佳為甲基或乙基。

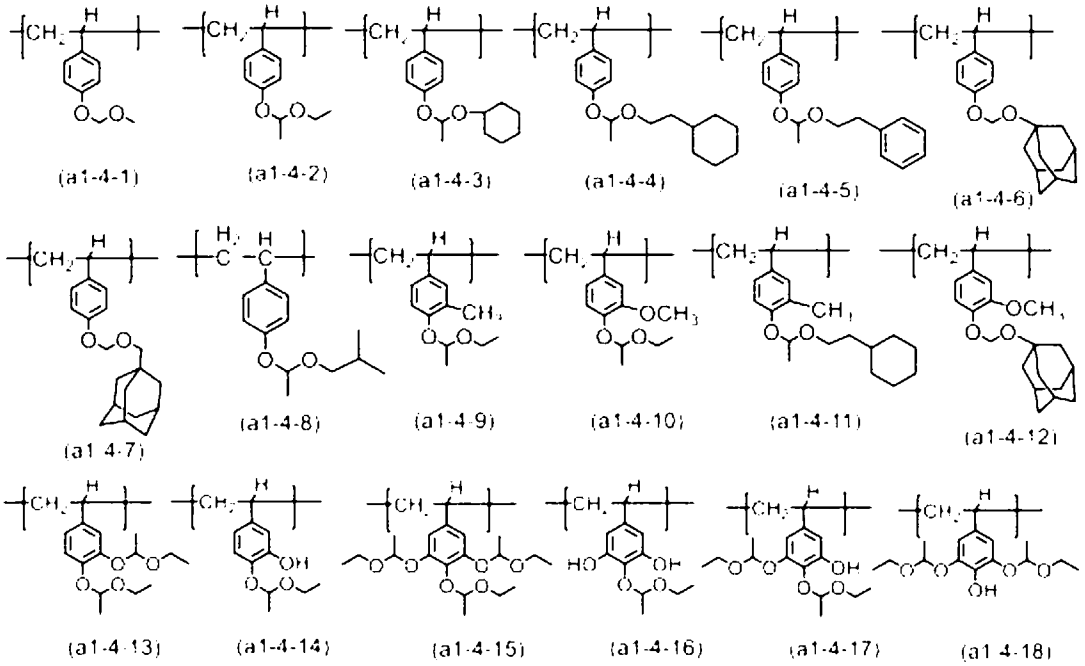
R^{a36} 中的烴基較佳為碳數 1～18 的烷基、碳數 3～18 的脂環式烴基、碳數 6～18 的芳香族烴基或藉由將該些組合而形成的基，更佳為碳數 1～18 的烷基、碳數 3～18 的脂環式烴基或碳數 7～18 的芳烷基。R^{a36} 中的烷基及脂環式烴基較佳為未被取代。R^{a36} 中的芳香族烴基較佳為具有碳數 6～10 的芳氧基的芳香環。

【0049】 結構單元（a1-4）中的 $-OC(R^{a34})(R^{a35})-O-R^{a36}$ 與酸（例如對甲苯磺酸）接觸而脫離，形成羥基。

$-OC(R^{a34})(R^{a35})-O-R^{a36}$ 較佳為鍵結於苯環的鄰位或對位，更佳為鍵結於對位。

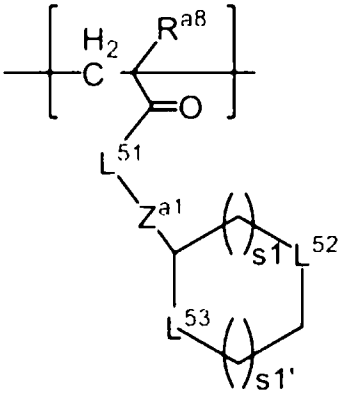
【0050】 作為結構單元（a1-4），例如可列舉源自日本專利特開 2010-204646 號公報中所記載的單體的結構單元。較佳為可列舉式

（a1-4-1）～式（a1-4-18）分別所表示的結構單元及將相當於結構單元（a1-4）中的 R^{a32} 的氫原子取代為鹵素原子、鹵代烷基或烷基的結構單元，更佳為可列舉式（a1-4-1）～式（a1-4-5）、式（a1-4-10）、式（a1-4-13）、式（a1-4-14）分別所表示的結構單元。



於樹脂（A）具有結構單元（a1-4）的情況下，相對於樹脂（A）的所有結構單元的合計，其含有率較佳為 5 莫耳%～60 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～50 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～40 莫耳%。

【0051】 作為源自具有基（2）的(甲基)丙烯酸系單體的結構單元，亦可列舉式（a1-5）所表示的結構單元（以下有時稱為「結構單元（a1-5）」）。



(a1-5)

式（a1-5）中，

R^{a8}表示可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基、氫原子或鹵素原子。

Z^{a1}表示單鍵或*-$(CH_2)_{h3}$-CO-L^{54}-，h3 表示 1～4 的任一整數，*表示與 L^{51}的結合鍵。

L^{51}、L^{52}、L^{53}及 L^{54}分別獨立地表示-O-或-S-。

s1 表示 1～3 的任一整數。

s1'表示 0～3 的任一整數。

【0052】 作為鹵素原子，可列舉氟原子及氯原子，較佳為氟原子。作為可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、氟甲基及三氟甲基。

式（a1-5）中，R^{a8}較佳為氫原子、甲基或三氟甲基。

L^{51}較佳為氧原子。

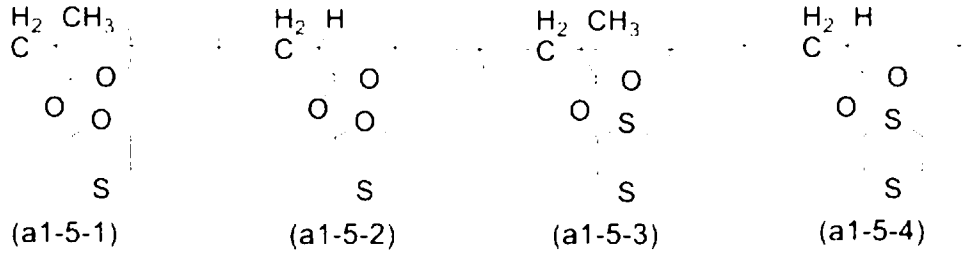
L^{52}及 L^{53}中，較佳為一者為-O-，另一者為-S-。

s1 較佳為 1。

s1'較佳為 0～2 的任一整數。

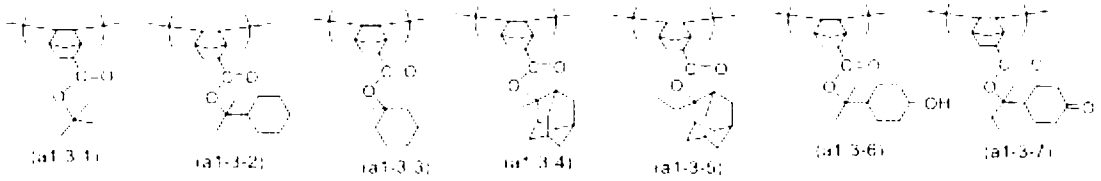
Z^{a1}較佳為單鍵或*-CH_2-CO-O-。

【0053】 作為結構單元（a1-5），例如可列舉源自日本專利特開2010-61117 號公報中所記載的單體的結構單元。其中，較佳為式（a1-5-1）～式(a1-5-4)分別所表示的結構單元，更佳為式(a1-5-1）或式（a1-5-2）所表示的結構單元。



於樹脂(A)具有結構單元(a1-5)的情況下，相對於樹脂(A)的所有結構單元，其含有率較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 3 莫耳%～45 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%～40 莫耳%，進而更佳為 5 莫耳%～30 莫耳%。

【0054】 另外，作為結構單元（a1），亦可列舉以下的結構單元。



於樹脂（A）包含所述結構單元的情況下，相對於樹脂（A）的所有結構單元，其含有率較佳為 5 莫耳%～60 莫耳%，更佳為 5 莫耳%～50 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%～40 莫耳%。

【0055】 〈結構單元（s）〉

結構單元（s）是自不具有酸不穩定基的單體（以下有時稱為「單體（s）」）導出。導出結構單元（s）的單體可使用抗蝕劑領域中公知的不具有酸不穩定基的單體。

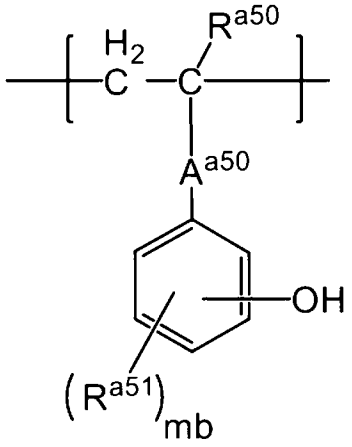
作為結構單元（s），較佳為具有羥基或內酯環。若將包含具有羥基且不具有酸不穩定基的結構單元（以下有時稱為「結構單元（a2）」）及/或具有內酯環且不具有酸不穩定基的結構單元（以下有時稱為「結構單元（a3）」）的樹脂用於本發明的抗蝕劑組成物，則可提高抗蝕劑圖案的解析度及與基板的密接性。

【0056】〈結構單元（a2）〉

結構單元（a2）具有的羥基可為醇性羥基，亦可為酚性羥基。

於由本發明的抗蝕劑組成物製造抗蝕劑圖案時，於使用 KrF 準分子雷射（248 nm）、電子束或 EUV（超紫外光）等高能量射線作為曝光光源的情況下，作為結構單元（a2），較佳為具有酚性羥基的結構單元（a2），更佳為使用後述的結構單元（a2-A）。另外，於使用 ArF 準分子雷射（193 nm）等的情況下，作為結構單元（a2），較佳為具有醇性羥基的結構單元（a2），更佳為使用後述的結構單元（a2-1）。作為結構單元（a2），可單獨包含一種，亦可包含兩種以上。

【0057】作為結構單元（a2）中具有酚性羥基的結構單元，可列舉式（a2-A）所表示的結構單元（以下有時稱為「結構單元（a2-A）」）。



(a2-A)

[式（a2-A）中，

R^{a50} 表示氫原子、鹵素原子或可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基。

R^{a51} 表示鹵素原子、羥基、碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 2～12 的烷氧基烷基、碳數 2～12 的烷氧基烷氧基、碳數 2～4 的烷基羰基、碳數 2～4 的烷基羰氧基、丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基。

A^{a50} 表示單鍵或*-X^{a51}-(A^{a52}-X^{a52})$_{nb}$-，*表示與-R^{a50} 所鍵結的碳原子的結合鍵。

A^{a52} 表示碳數 1～6 的烷二基。

X^{a51} 及 X^{a52} 分別獨立地表示-O-、-CO-O-或-O-CO-。

nb 表示 0 或 1。

mb 表示 0～4 的任一整數。於 mb 為 2 以上的任一整數的情況下，多個 R^{a51} 相互可相同亦可不同。]

【0058】 作為 R^{a50} 及 R^{a51} 中的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子及溴原子等。

作為 R^{a50} 中的可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基，可列舉：三氟甲基、二氟甲基、甲基、全氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、乙基、全氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、丙基、全氟丁基、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基、丁基、全氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊基、戊基、己基及全氟己基。

R^{a50} 較佳為氫原子或碳數 1～4 的烷基，更佳為氫原子、甲基或乙基，進而佳為氫原子或甲基。

作為 R^{a51} 中的烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基。烷基較佳為碳數 1～4 的烷基，更佳為甲基或乙基，進而佳為甲基。

作為 R^{a51} 中的烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基。烷氧基較佳為碳數 1～4 的烷氧基，更佳為甲氧基或乙氧基，進而佳為甲氧基。

作為 R^{a51} 中的烷氧基烷基，可列舉：甲氧基甲基、乙氧基乙基、丙氧基甲基、異丙氧基甲基、丁氧基甲基、第二丁氧基甲基、第三丁氧基甲基。烷氧基烷基較佳為碳數 2～8 的烷氧基烷基，更佳為甲氧基甲基或乙氧基乙基，進而佳為甲氧基甲基。

作為 R^{a51} 中的烷氧基烷氧基，可列舉：甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基、丙氧基甲氧基、異丙氧基甲氧基、丁氧基甲氧基、第二丁氧基甲氧基、第三丁氧基甲氧基。烷氧基烷氧基較佳為碳數 2～8 的烷氧基烷氧基，更佳為甲氧基乙氧基或乙氧基乙氧基。

作為 R^{a51} 中的烷基羰基，可列舉：乙醯基、丙醯基及丁醯基等。烷基羰基較佳為碳數 2～3 的烷基羰基，更佳為乙醯基。

作為 R^{a51} 中的烷基羰氧基，可列舉：乙醯基氧基、丙醯基氧基及丁醯基氧基。烷基羰氧基較佳為碳數 2～3 的烷基羰氧基，更佳為乙醯基氧基。

R^{a51} 較佳為鹵素原子、羥基、碳數 1～4 的烷基、碳數 1～4 的烷氧基或碳數 2～8 的烷氧基烷氧基，更佳為氟原子、碘原子、羥基、甲基、甲氧基、乙氧基、乙氧基乙氧基或乙氧基甲氧基，進而佳為氟原子、碘原子、羥基、甲基、甲氧基或乙氧基乙氧基。

【0059】 作為 $*\text{-}X^{a51}\text{-}(A^{a52}\text{-}X^{a52})_{nb}\text{-}$，可列舉：*-O-、*-CO-O-、*-O-CO-、$*\text{-CO-O-}A^{a52}\text{-CO-O-}$、$*\text{-O-CO-}A^{a52}\text{-O-}$、$*\text{-O-}A^{a52}\text{-CO-O-}$、$*\text{-CO-O-}A^{a52}\text{-O-CO-}$、$*\text{-O-CO-}A^{a52}\text{-O-CO-}$。其中，較佳為*-CO-O-、$*\text{-CO-O-}A^{a52}\text{-CO-O-}$或$*\text{-O-}A^{a52}\text{-CO-O-}$。

作為 A^{a52} 中的烷二基，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、戊烷-1,4-二基及 2-甲基丁烷-1,4-二基等。

A^{a52} 較佳為亞甲基或伸乙基。

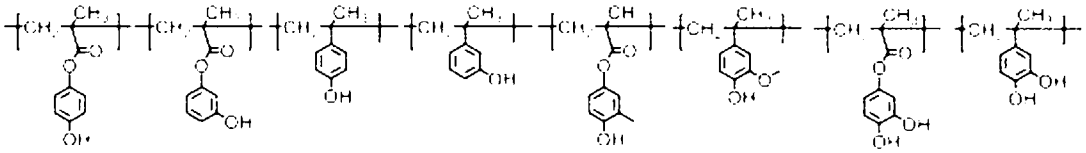
A^{a50} 較佳為單鍵、*-CO-O-或$*\text{-CO-O-}A^{a52}\text{-CO-O-}$，更佳為單鍵、*-CO-O-或$*\text{-CO-O-}CH_2\text{-CO-O-}$，進而佳為單鍵或*-CO-O-。

mb 較佳為 0、1 或 2，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

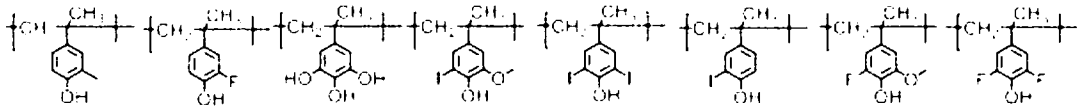
羥基較佳為鍵結於苯環的鄰位或對位，更佳為鍵結於對位。

【0060】 作為結構單元（a2-A），可列舉源自日本專利特開2010-204634號公報、日本專利特開2012-12577號公報中所記載的單體的結構單元。

作為結構單元（a2-A），可列舉式（a2-2-1）～式（a2-2-16）所表示的結構單元及式（a2-2-1）～式（a2-2-16）所表示的結構單元中將相當於結構單元（a2-A）中的 R^{a50} 的甲基取代為氫原子、鹵素原子、鹵代烷基或其他烷基的結構單元。結構單元（a2-A）較佳為式（a2-2-1）所表示的結構單元、式（a2-2-3）所表示的結構單元、式（a2-2-6）所表示的結構單元、式（a2-2-8）所表示的結構單元及式（a2-2-12）～式（a2-2-14）所表示的結構單元以及該些結構單元及式（a2-2-1）所表示的結構單元、式（a2-2-3）所表示的結構單元、式（a2-2-6）所表示的結構單元、式（a2-2-8）所表示的結構單元、式（a2-2-12）～式（a2-2-14）所表示的結構單元中將相當於結構單元（a2-A）中的 R^{a50} 的甲基取代為氫原子的結構單元，更佳為式（a2-2-3）所表示的結構單元、式（a2-2-8）所表示的結構單元、式（a2-2-12）～式（a2-2-14）所表示的結構單元及式（a2-2-3）所表示的結構單元或式（a2-2-8）所表示的結構單元、式（a2-2-12）～式（a2-2-14）所表示的結構單元中將相當於結構單元（a2-A）中的 R^{a50} 的甲基取代為氫原子的結構單元，進而佳為式（a2-2-8）所表示的結構單元及式（a2-2-8）所表示的結構單元中將相當於結構單元（a2-A）中的 R^{a50} 的甲基取代為氫原子的結構單元。



(a2-2-1) (a2-2-2) (a2-2-3) (a2-2-4) (a2-2-5) (a2-2-6) (a2-2-7) (a2-2-8)

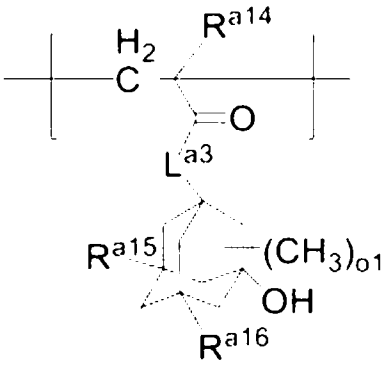


(a2-2-9) (a2-2-10) (a2-2-11) (a2-2-12) (a2-2-13) (a2-2-14) (a2-2-15) (a2-2-16)

相對於所有結構單元，樹脂（A）中包含結構單元（a2-A）時的結構單元（a2-A）的含有率較佳為 5 莫耳%～80 莫耳%，更佳為 10 莫耳%～70 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%～65 莫耳%，進而更佳為 15 莫耳%～50 莫耳%。

結構單元（a2-A）例如可藉由於使用結構單元（a1-4）進行聚合後，利用對甲苯磺酸等酸進行處理而包含於樹脂（A）中。另外，可藉由於使用乙醯氧基苯乙烯等進行聚合後，利用四甲基氫氧化銨等鹼進行處理，而使結構單元（a2-A）包含於樹脂（A）中。

【0061】 作為結構單元（a2）中具有醇性羥基的結構單元，可列舉式（a2-1）所表示的結構單元（以下有時稱為「結構單元（a2-1）」）。



(a2-1)

式（a2-1）中，

L^{a3} 表示-O-或*-O-$(CH_2)_{k2}$-CO-O-，

k2 表示 1～7 的任一整數。*表示與-CO-的結合鍵。

R^{a14} 表示氫原子或甲基。

R^{a15} 及 R^{a16} 分別獨立地表示氫原子、甲基或羥基。

o1 表示 0～10 的任一整數。

【0062】 式（a2-1）中，L^{a3} 較佳為-O-、-O-$(CH_2)_{f1}$-CO-O-（所述 f1 表示 1～4 的任一整數），更佳為-O-。

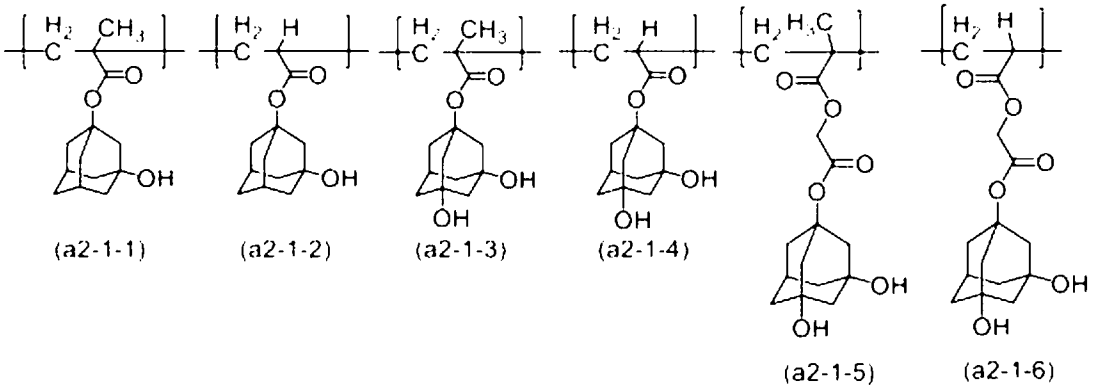
R^{a14} 較佳為甲基。

R^{a15} 較佳為氫原子。

R^{a16} 較佳為氫原子或羥基。

o1 較佳為 0～3 的任一整數，更佳為 0 或 1。

【0063】 作為結構單元（a2-1），例如可列舉源自日本專利特開 2010-204646 號公報中所記載的單體的結構單元。較佳為式（a2-1-1）～式（a2-1-6）的任一者所表示的結構單元，更佳為式（a2-1-1）～式（a2-1-4）的任一者所表示的結構單元，進而佳為式（a2-1-1）或式（a2-1-3）所表示的結構單元。



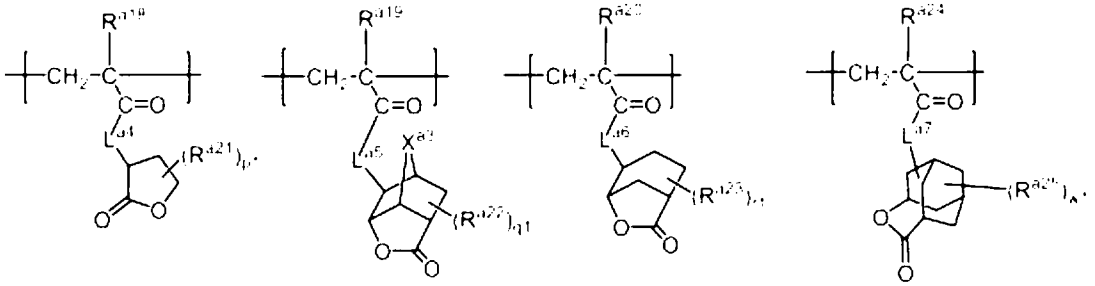
於樹脂（A）包含結構單元（a2-1）的情況下，相對於樹脂（A）的所有結構單元，其含有率通常為 1 莫耳%～45 莫耳%，較佳為 1

莫耳%～40 莫耳%，更佳為 1 莫耳%～35 莫耳%，進而佳為 2 莫耳%～20 莫耳%，進而更佳為 2 莫耳%～10 莫耳%。

【0064】〈結構單元（a3）〉

結構單元（a3）具有的內酯環可為 β-丙內酯環、γ-丁內酯環、δ-戊內酯環般的單環，亦可為單環式的內酯環與其他環的稠環。較佳為可列舉 γ-丁內酯環、金剛烷內酯環、或包含 γ-丁內酯環結構的橋接環（例如下式（a3-2）所表示的結構單元）。

【0065】結構單元（a3）較佳為式（a3-1）、式（a3-2）、式（a3-3）或式（a3-4）所表示的結構單元。可單獨含有該些的一種，亦可含有兩種以上。



(a3-1) (a3-2) (a3-3) (a3-4)

[式（a3-1）、式（a3-2）、式（a3-3）及式（a3-4）中，

L^{a4}、L^{a5} 及 L^{a6} 分別獨立地表示-O-或*-O-$(CH_2)_{k3}$-CO-O-（k3 表示 1～7 的任一整數）所表示的基。

L^{a7} 表示 -O-、*-O-L^{a8}-O-、*-O-L^{a8}-CO-O-、*-O-L^{a8}-CO-O-L^{a9}-CO-O-或*-O-L^{a8}-O-CO-L^{a9}-O-。

L^{a8} 及 L^{a9} 分別獨立地表示碳數 1～6 的烷二基。

*表示與羰基的鍵結部位。

R^{a18}、R^{a19} 及 R^{a20} 分別獨立地表示氫原子或甲基。

R^{a24}表示可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基、氫原子或鹵素原子。

X^{a3}表示$-CH_2-$或氧原子。

R^{a21}表示碳數 1～4 的脂肪族烴基。

R^{a22}、R^{a23}及 R^{a25}分別獨立地表示羧基、氰基或碳數 1～4 的脂肪族烴基。

p1 表示 0～5 的任一整數。

q1 表示 0～3 的任一整數。

r1 表示 0～3 的任一整數。

w1 表示 0～8 的任一整數。

於 p1、q1、r1 及/或 w1 為 2 以上時，多個 R^{a21}、R^{a22}、R^{a23}及/或 R^{a25}相互可相同，亦可不同。]

【0066】 作為 R^{a21}、R^{a22}、R^{a23}及 R^{a25}中的脂肪族烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基及第三丁基等烷基。

作為 R^{a24}中的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

作為 R^{a24}中的烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基及己基等，較佳為可列舉碳數 1～4 的烷基，更佳為可列舉甲基或乙基。

作為 R^{a24}中的具有鹵素原子的烷基，可列舉：三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基、全氟己基、三氯甲基、三溴甲基、三碘

甲基等。

作為 L^{a8} 及 L^{a9} 中的烷二基，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、戊烷-1,4-二基及 2-甲基丁烷-1,4-二基等。

【0067】 式（a3-1）～式（a3-3）中，L^{a4}～L^{a6} 分別獨立地較佳為-O-或*-O-$(CH_2)_{k3}$-CO-O-中 k3 為 1～4 的任一整數的基，更佳為-O-及*-O-CH_2-CO-O-，進而佳為氧原子。

R^{a18}～R^{a21} 較佳為甲基。

R^{a22} 及 R^{a23} 分別獨立地較佳為羧基、氰基或甲基。

p1、q1 及 r1 分別獨立地較佳為 0～2 的任一整數，更佳為 0 或 1。

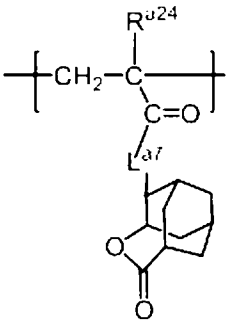
【0068】 式（a3-4）中，R^{a24} 較佳為氫原子或碳數 1～4 的烷基，更佳為氫原子、甲基或乙基，進而佳為氫原子或甲基。

R^{a25} 較佳為羧基、氰基或甲基。

L^{a7} 較佳為-O-或*-O-L^{a8}-CO-O-，更佳為-O-、-O-CH_2-CO-O-或-O-C_2H_4-CO-O-。

w1 較佳為 0～2 的任一整數，更佳為 0 或 1。

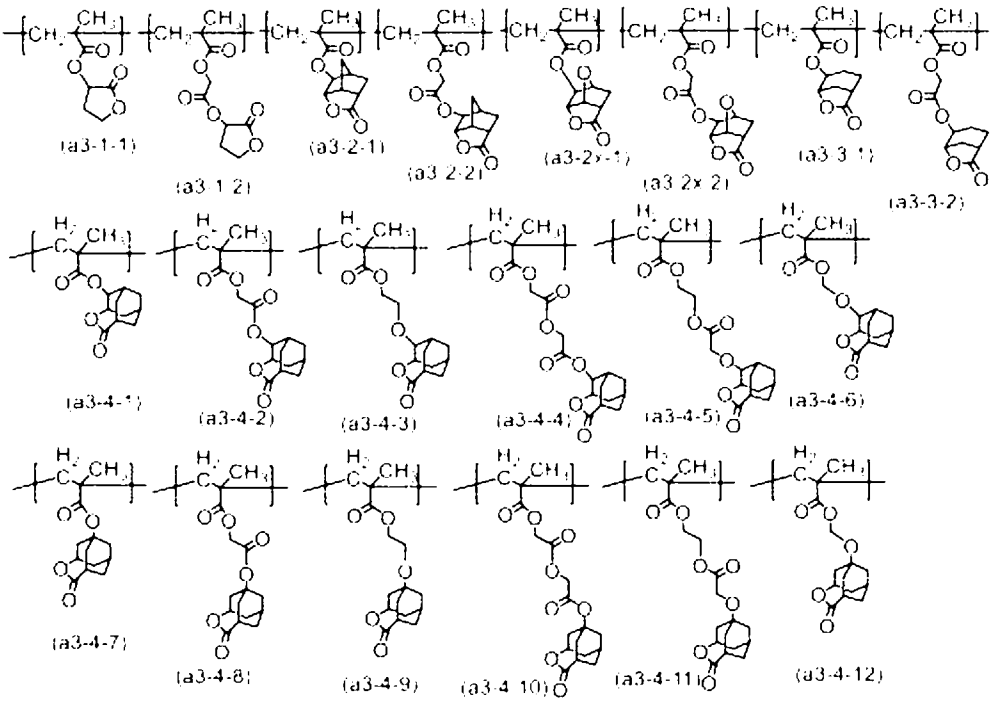
特別是式（a3-4）較佳為式（a3-4）'。



(a3-4)'

（式中，R^{a24}、L^{a7} 表示與所述相同的含義。）

【0069】 作為結構單元（a3），可列舉源自日本專利特開 2010-204646 號公報中所記載的單體、日本專利特開 2000-122294 號公報中所記載的單體、日本專利特開 2012-41274 號公報中所記載的單體的結構單元。作為結構單元（a3），較佳為式（a3-1-1）、式（a3-1-2）、式（a3-2-1）、式（a3-2-2）、式（a3-3-1）、式（a3-3-2）及式（a3-4-1）～式（a3-4-12）的任一者所表示的結構單元及所述結構單元中將相當於式（a3-1）～式（a3-4）中的 R^{a18}、R^{a19}、R^{a20} 及 R^{a24} 的甲基取代為氫原子的結構單元。



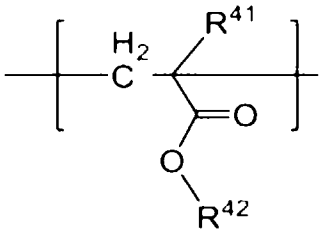
於樹脂（A）包含結構單元（a3）的情況下，相對於樹脂（A）

的所有結構單元，其合計含有率通常為 1 莫耳%～70 莫耳%，較佳為 1 莫耳%～65 莫耳%，更佳為 1 莫耳%～60 莫耳%。

另外，相對於樹脂（A）的所有結構單元，結構單元（a3-1）、結構單元（a3-2）、結構單元（a3-3）或結構單元（a3-4）的含有率分別較佳為 1 莫耳%～60 莫耳%，更佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，進而佳為 1 莫耳%～50 莫耳%。

【0070】〈結構單元（a4）〉

作為結構單元（a4），可列舉以下結構單元。



(a4)

[式（a4）中，

R^{41} 表示氫原子或甲基。

R^{42} 表示碳數 1～24 的具有氟原子的飽和烴基，該飽和烴基中包含的-CH_2-可被取代為-O-或-CO-。]

R^{42} 所表示的飽和烴基可列舉鏈式烴基及單環或多環的脂環式烴基、以及藉由將該些組合而形成的基等。

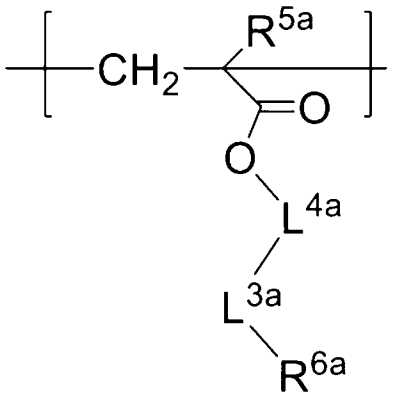
【0071】 作為鏈式烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基及十八烷基。

作為單環或多環的脂環式烴基，可列舉：環戊基、環己基、環庚基、環辛基等環烷基；十氫萘基、金剛烷基、降冰片基及下

述基（*表示結合鍵）等多環式的脂環式烴基。

作為藉由組合而形成的基，可列舉藉由將一個以上的烷基或一個以上的烷二基、與一個以上的脂環式烴基組合而形成的基，可列舉：-烷二基-脂環式烴基、-脂環式烴基-烷基、-烷二基-脂環式烴基-烷基等。

【0072】 作為結構單元（a4），可列舉選自由式（a4-0）、式（a4-1）、式（a4-2）、式（a4-3）及式（a4-4）所組成的群組中的至少一種所表示的結構單元。



(a4-0)

[式（a4-0）中，

R^{5a} 表示氫原子或甲基。

L^{4a} 表示單鍵或碳數 1～4 的烷二基。

L^{3a} 表示碳數 1～8 的全氟烷二基或碳數 3～12 的全氟環烷二基。

R^{6a} 表示氫原子或氟原子。]

【0073】 作為 L^{4a} 中的烷二基，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基等直鏈狀烷二基；乙烷-1,1-二基、丙烷

-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基及 2-甲基丙烷-1,2-二基等分支狀烷二基。

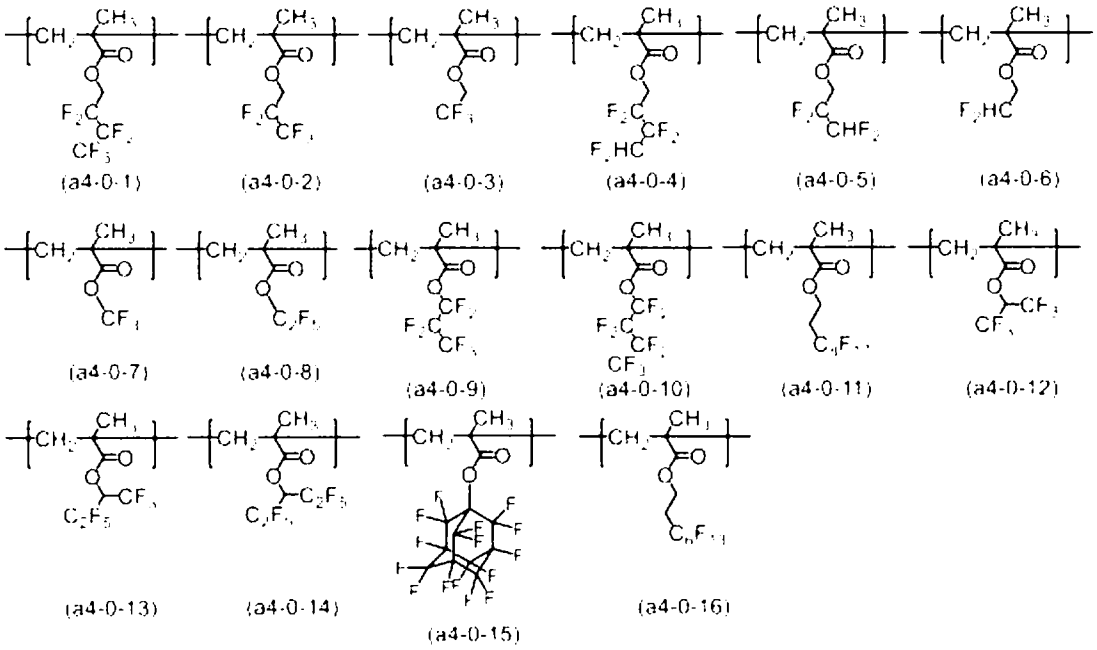
【0074】 作為 L^{3a} 中的全氟烷二基，可列舉：二氟亞甲基、全氟伸乙基、全氟丙烷-1,1-二基、全氟丙烷-1,3-二基、全氟丙烷-1,2-二基、全氟丙烷-2,2-二基、全氟丁烷-1,4-二基、全氟丁烷-2,2-二基、全氟丁烷-1,2-二基、全氟戊烷-1,5-二基、全氟戊烷-2,2-二基、全氟戊烷-3,3-二基、全氟己烷-1,6-二基、全氟己烷-2,2-二基、全氟己烷-3,3-二基、全氟庚烷-1,7-二基、全氟庚烷-2,2-二基、全氟庚烷-3,4-二基、全氟庚烷-4,4-二基、全氟辛烷-1,8-二基、全氟辛烷-2,2-二基、全氟辛烷-3,3-二基、全氟辛烷-4,4-二基等。

作為 L^{3a} 中的全氟環烷二基，可列舉：全氟環己二基、全氟環戊二基、全氟環庚二基、全氟金剛烷二基等。

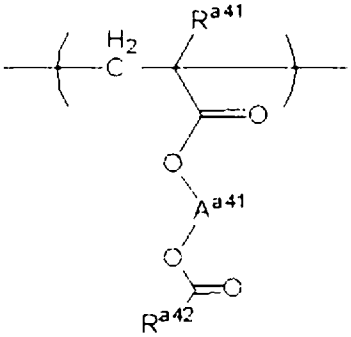
【0075】 L^{4a} 較佳為單鍵、亞甲基或伸乙基，更佳為單鍵、亞甲基。

L^{3a} 較佳為碳數 1～6 的全氟烷二基，更佳為碳數 1～3 的全氟烷二基。

【0076】 作為結構單元（a4-0），可列舉以下所示的結構單元及下述結構單元中的將相當於結構單元（a4-0）中的 R^{5a} 的甲基取代為氫原子的結構單元。



【0077】



(a4-1)

[式（a4-1）中，

R^{a41} 表示氫原子或甲基。

R^{a42} 表示可具有取代基的碳數 1～20 的飽和烴基，該飽和烴基中包含的-CH_2-可被取代為-O-或-CO-。

A^{a41} 表示可具有取代基的碳數 1～6 的烷二基或式（a-g1）所表示的基。其中，A^{a41} 及 R^{a42} 中至少一者具有鹵素原子（較佳為氟原子）作為取代基。

$$* - A^{a42} - \left(X^{a41} - A^{a43} \right)_s - X^{a42} - A^{a44} - * \qquad \textbf{(a-g1)}$$

〔式（a-g1）中，

s 表示 0 或 1。

A^{a42} 及 A^{a44} 分別獨立地表示可具有取代基的碳數 1～5 的二價飽和烴基。

A^{a43} 表示單鍵或可具有取代基的碳數 1～5 的二價脂肪族烴基。

X^{a41} 及 X^{a42} 分別獨立地表示-O-、-CO-、-CO-O-或-O-CO-。

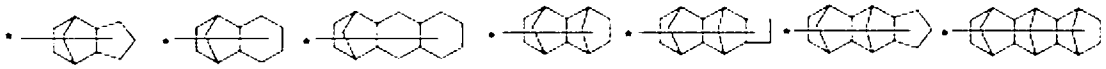
其中，A^{a42}、A^{a43}、A^{a44}、X^{a41} 及 X^{a42} 的碳數的合計為 7 以下。〕

*為結合鍵，右側的*為與-O-CO-R^{a42} 的結合鍵。]

【0078】 作為 R^{a42} 中的飽和烴基，可列舉鏈式飽和烴基及單環或多環的脂環式飽和烴基、以及藉由將該些組合而形成的基等。

【0079】 作為鏈式飽和烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基及十八烷基。

作為單環或多環的脂環式飽和烴基，可列舉：環戊基、環己基、環庚基、環辛基等環烷基；十氫萘基、金剛烷基、降冰片基及下述基（*表示結合鍵）等多環式的脂環式飽和烴基。



作為藉由組合而形成的基，可列舉藉由將一個以上的烷基或一個以上的烷二基、與一個以上的脂環式飽和烴基組合而形成的基，可列舉：-烷二基-脂環式飽和烴基、-脂環式飽和烴基-烷基、-烷二基-脂環式飽和烴基-烷基等。

【0080】 作為 R^{a42} 可具有的取代基，可列舉選自鹵素原子及式

（a-g3）所表示的基中的至少一種。作為鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子，較佳為氟原子。

$$* - X^{a43} - A^{a45} \quad (a\text{-}g3)$$

[式（a-g3）中，

X^{a43} 表示氧原子、羰基、*-O-CO-或*-CO-O-。

A^{a45} 表示可具有鹵素原子的碳數 1～17 的脂肪族烴基。

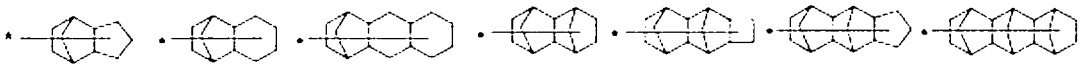
*表示與 R^{a42} 的結合鍵。]

其中，於 R^{a42}-X^{a43}-A^{a45} 中 R^{a42} 不具有鹵素原子的情況下，A^{a45} 表示具有至少一個鹵素原子的碳數 1～17 的脂肪族烴基。

【0081】 作為 A^{a45} 中的脂肪族烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基及十八烷基等烷基；

環戊基、環己基、環庚基、環辛基等單環式的脂環式烴基；以及

十氫萘基、金剛烷基、降冰片基及下述基（*表示結合鍵）等多環式的脂環式烴基。



作為藉由組合而形成的基，可列舉藉由將一個以上的烷基或一個以上的烷二基、與一個以上的脂環式烴基組合而形成的基，可列舉：-烷二基-脂環式烴基、-脂環式烴基-烷基、-烷二基-脂環式烴基-烷基等。

【0082】 R^{a42} 較佳為可具有鹵素原子的飽和烴基，更佳為具有鹵素原子的烷基及/或具有式（a-g3）所表示的基的飽和烴基。

於 R^{a42} 為具有鹵素原子的飽和烴基的情況下，較佳為具有氟原子的飽和烴基，更佳為全氟烷基或全氟環烷基，進而佳為碳數為 1～6 的全氟烷基，特佳為碳數 1～3 的全氟烷基。作為全氟烷基，可列舉：全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟庚基及全氟辛基等。作為全氟環烷基，可列舉全氟環己基等。

於 R^{a42} 為具有式（a-g3）所表示的基的飽和烴基的情況下，包括式（a-g3）所表示的基中包含的碳數在內，R^{a42} 的總碳數較佳為 15 以下，更佳為 12 以下。於具有式（a-g3）所表示的基作為取代基的情況下，其個數較佳為一個。

【0083】 於 R^{a42} 為具有式（a-g3）所表示的基的飽和烴基的情況下，R^{a42} 進而佳為式（a-g2）所表示的基。

$$* — A^{a46} — X^{a44} — A^{a47} \qquad \text{(a-g2)}$$

[式（a-g2）中，

A^{a46} 表示可具有鹵素原子的碳數 1～17 的二價飽和烴基。

X^{a44} 表示**-O-CO-或**-CO-O-（**表示與 A^{a46} 的結合鍵）。

A^{a47} 表示可具有鹵素原子的碳數 1～17 的脂肪族烴基。

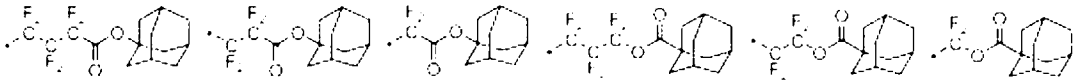
其中，A^{a46}、A^{a47} 及 X^{a44} 的碳數的合計為 18 以下，A^{a46} 及 A^{a47} 中，至少一者具有至少一個鹵素原子。

*表示與羰基的結合鍵。]

【0084】 A^{a46} 中的飽和烴基的碳數較佳為 1～6，更佳為 1～3。

A^{a47} 中的脂肪族烴基的碳數較佳為 4～15，更佳為 5～12，A^{a47} 進而佳為環己基或金剛烷基。

【0085】 式（a-g2）所表示的基的較佳結構為以下結構（*為與羰基的結合鍵）。



【0086】 作為 A^{a41} 中的烷二基，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基等直鏈狀烷二基；丙烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、1-甲基丁烷-1,4-二基、2-甲基丁烷-1,4-二基等分支狀烷二基。

作為 A^{a41} 表示的烷二基中的取代基，可列舉羥基及碳數 1～6 的烷氧基等。

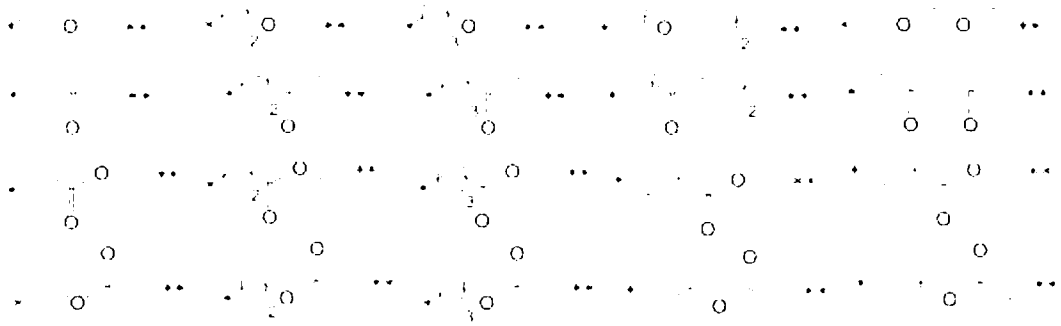
A^{a41} 較佳為碳數 1～4 的烷二基，更佳為碳數 2～4 的烷二基，進而佳為伸乙基。

【0087】 作為式（a-g1）所表示的基中的 A^{a42}、A^{a43} 及 A^{a44} 表示的二價飽和烴基，可列舉直鏈或分支的烷二基及單環或多環的二價脂環式烴基、以及藉由將烷二基及二價脂環式烴基組合而形成的基等。具體而言，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、1-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基等。

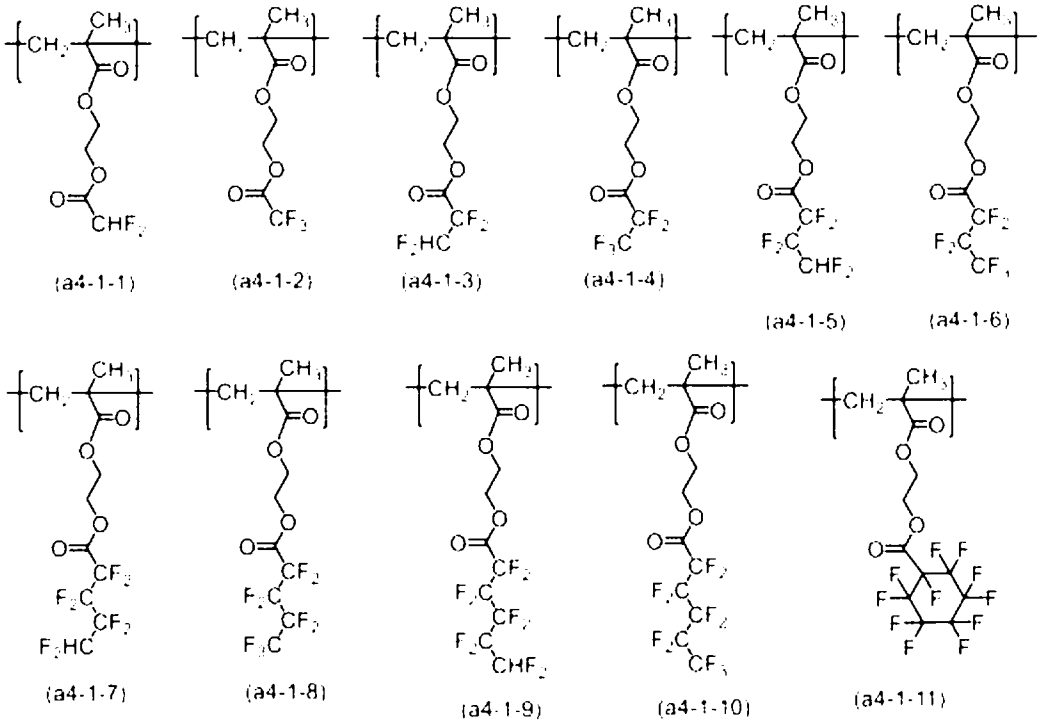
作為 A^{a42}、A^{a43} 及 A^{a44} 表示的二價飽和烴基的取代基，可列舉羥基及碳數 1～6 的烷氧基等。

s 較佳為 0。

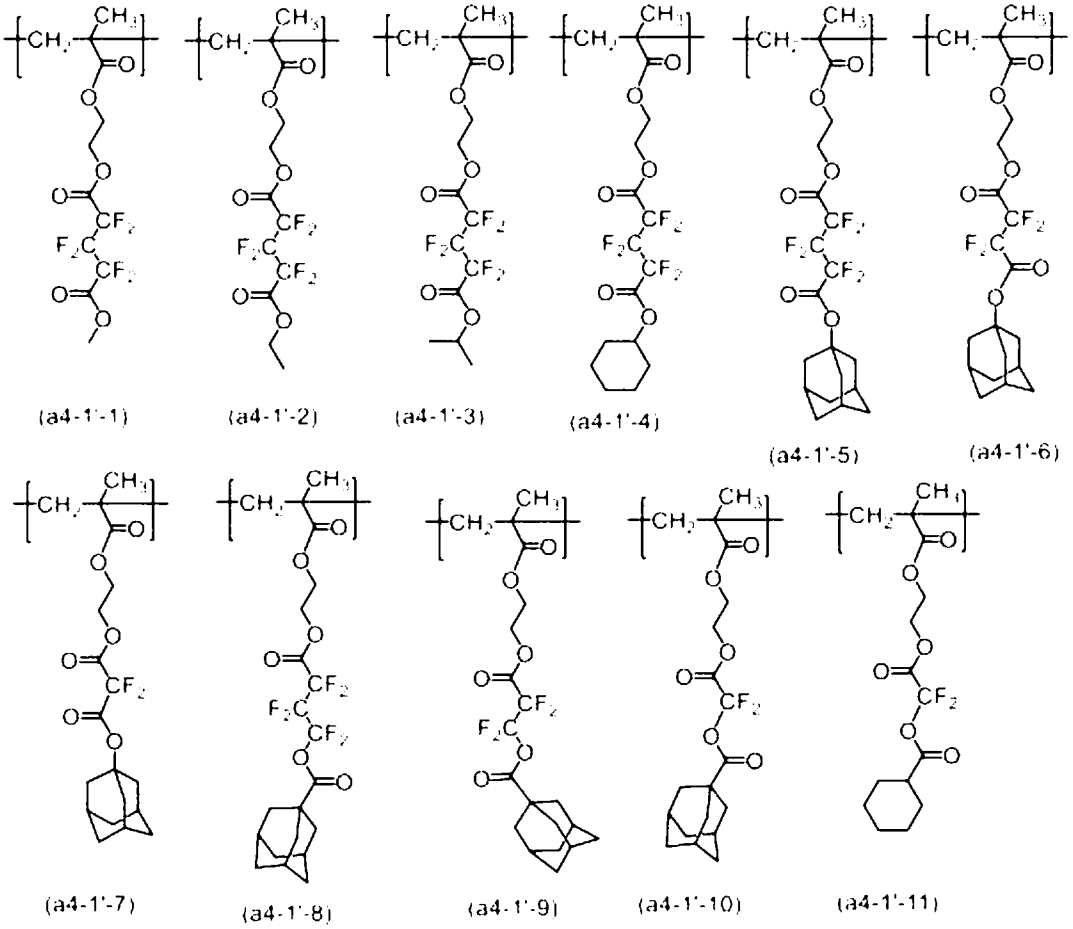
【0088】 式(a-g1)所表示的基中，作為 X^{a42} 為-O-、-CO-、-CO-O-或-O-CO-的基，可列舉以下的基等。以下的例示中，*及**分別表示結合鍵，**為與-O-CO-R^{a42} 的結合鍵。



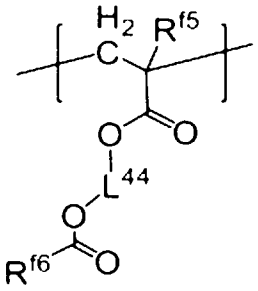
【0089】 作為式（a4-1）所表示的結構單元，可列舉以下所示的結構單元及下述結構單元中的將相當於式(a4-1)所表示的結構單元中的 R^{a41} 的甲基取代為氫原子的結構單元。



【0090】



【0091】 作為式（a4-1）所表示的結構單元，較佳為式（a4-2）所表示的結構單元。



(a4-2)

[式（a4-2）中，

R^{f5} 表示氫原子或甲基。

L^{44} 表示碳數 1～6 的烷二基，該烷二基中包含的-CH_2-可被取代為-O-或-CO-。

R^{f6} 表示碳數 1～20 的具有氟原子的飽和烴基。

其中，L^{44} 及 R^{f6} 的合計碳數的上限為 21。]

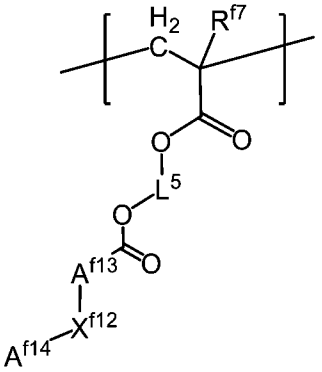
【0092】 L^{44} 中的烷二基可列舉與 A^{a41} 中例示者相同的基。

R^{f6} 中的飽和烴基可列舉與 R^{a42} 中例示者相同的基。

作為 L^{44} 中的烷二基，較佳為碳數 2～4 的烷二基，更佳為伸乙基。

【0093】 作為式（a4-2）所表示的結構單元，例如可列舉式（a4-1-1）～式（a4-1-11）分別所表示的結構單元。將相當於結構單元（a4-2）中的 R^{f5} 的甲基取代為氫原子的結構單元亦可列舉為式（a4-2）所表示的結構單元。

【0094】



(a4-3)

[式（a4-3）中，

R^{f7} 表示氫原子或甲基。

L^{5} 表示碳數 1～6 的烷二基。

A^{f13} 表示可具有氟原子的碳數 1～18 的二價飽和烴基。

X^{f12} 表示*-O-CO-或*-CO-O-（*表示與 A^{f13} 的結合鍵）。

A^{f14} 表示可具有氟原子的碳數 1～17 的飽和烴基。

其中，A^{f13} 及 A^{f14} 的至少一者具有氟原子，L^5、A^{f13} 及 A^{f14} 的合計碳數的上限為 20。]

【0095】 作為 L^5 中的烷二基，可列舉與 A^{a41} 的烷二基中例示者相同的基。

【0096】 作為 A^{f13} 中的可具有氟原子的二價飽和烴基，較佳為可具有氟原子的二價鏈式飽和烴基及可具有氟原子的二價脂環式飽和烴基，更佳為全氟烷二基。

作為可具有氟原子的二價鏈式飽和烴基，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙二基、丁二基及戊二基等烷二基；二氟亞甲基、全氟伸乙基、全氟丙二基、全氟丁二基及全氟戊二基等全氟烷二基等。

可具有氟原子的二價脂環式烴基可為單環式及多環式的任一種。作為單環式的基，可列舉環己二基及全氟環己二基等。作為多環式的基，可列舉：金剛烷二基、降冰片烷二基、全氟金剛烷二基等。

【0097】 A^{f14} 中的飽和烴基及可具有氟原子的飽和烴基可列舉與 R^{a42} 中例示者相同的基。其中，較佳為：三氟甲基、二氟甲基、甲基、全氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、乙基、全氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、丙基、全氟丁基、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基、丁基、全氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊基、戊基、己基、全氟己基、庚基、全氟庚基、辛基及全氟辛基等氟化烷基、環丙基甲基、環丙基、環丁基甲基、環戊基、環己基、全氟環己基、金剛烷基、金剛烷基甲基、金剛烷基二甲基、降冰片基、降冰片

基甲基、全氟金剛烷基、全氟金剛烷基甲基等。

【0098】 式（a4-3）中，L^5 較佳為伸乙基。

A^{f13} 中的二價飽和烴基較佳為包含碳數 1～6 的二價鏈式烴基及碳數 3～12 的二價脂環式烴基的基，進而佳為碳數 2～3 的二價鏈式烴基。

A^{f14} 中的飽和烴基較佳為包含碳數 3～12 的鏈式烴基及碳數 3～12 的脂環式烴基的基，進而佳為包含碳數 3～10 的鏈式烴基及碳數 3～10 的脂環式烴基的基。其中，A^{f14} 較佳為包含碳數 3～12 的脂環式烴基的基，更佳為環丙基甲基、環戊基、環己基、降冰片基及金剛烷基。

【0099】 作為式（a4-3）所表示的結構單元，例如可列舉式（a4-1'-1）～式（a4-1'-11）分別所表示的結構單元。將相當於結構單元（a4-3）中的 R^{f7} 的甲基取代為氫原子的結構單元亦可列舉為式（a4-3）所表示的結構單元。

【0100】 作為結構單元（a4），亦可列舉式（a4-4）所表示的結構單元。

(a4-4)

[式（a4-4）中，

R^{f21} 表示氫原子或甲基。

A^{f21} 表示 $-(CH_2)_{j1}-$、$-(CH_2)_{j2}-O-(CH_2)_{j3}-$ 或 $-(CH_2)_{j4}-CO-O-(CH_2)_{j5}-$。

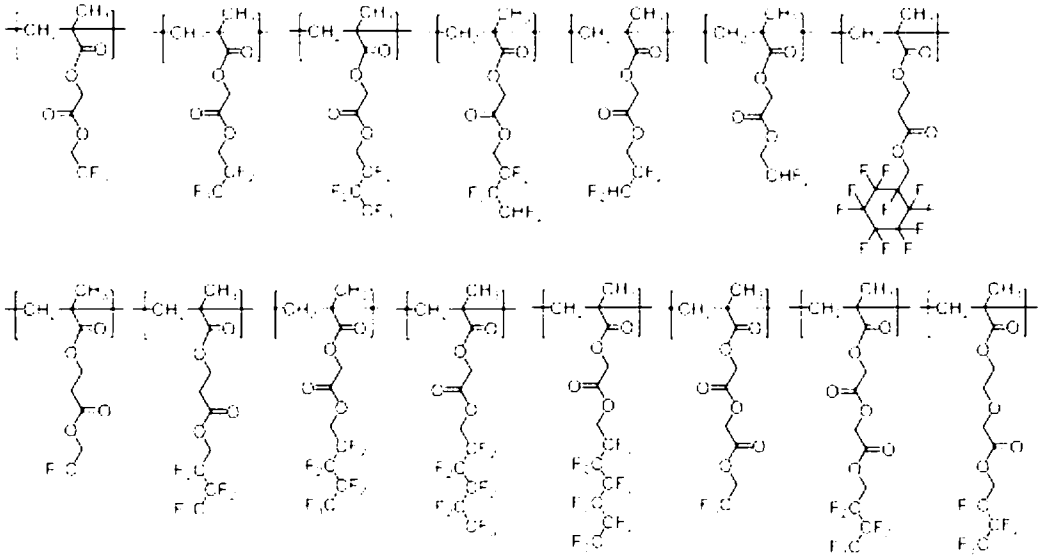
j1～j5 分別獨立地表示 1～6 的任一整數。

R^{f22} 表示具有氟原子的碳數 1～10 的飽和烴基。]

R^{f22} 中的飽和烴基可列舉與 R^{a42} 所表示的飽和烴基相同者。R^{f22} 較佳為具有氟原子的碳數 1～10 的烷基或具有氟原子的碳數 1～10 的脂環式烴基，更佳為具有氟原子的碳數 1～10 的烷基，進而佳為具有氟原子的碳數 1～6 的烷基。

式（a4-4）中，作為 A^{f21}，較佳為 $-(CH_2)_{j1}-$，更佳為伸乙基或亞甲基，進而佳為亞甲基。

【0101】 作為式（a4-4）所表示的結構單元，例如可列舉以下結構單元及由以下式子所表示的結構單元中，將相當於結構單元（a4-4）中的 R^{f21} 的甲基取代為氫原子的結構單元。



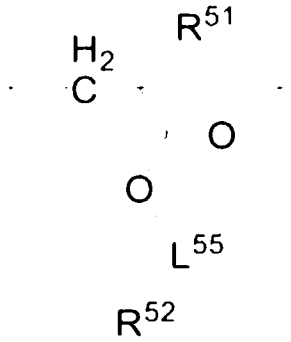
於樹脂（A）具有結構單元（a4）的情況下，相對於樹脂（A）的所有結構單元，其含有率較佳為 1 莫耳%～20 莫耳%，更佳為 2

莫耳%～15 莫耳%，進而佳為 3 莫耳%～10 莫耳%。

【0102】〈結構單元（a5）〉

作為結構單元（a5）具有的非脫離烴基，可列舉具有直鏈、分支或環狀的烴基的基。其中，結構單元（a5）較佳為具有脂環式烴基的基。

作為結構單元（a5），例如可列舉式（a5-1）所表示的結構單元。



(a5-1)

[式（a5-1）中，

R^{51} 表示氫原子或甲基。

R^{52} 表示碳數 3～18 的脂環式烴基，該脂環式烴基中包含的氫原子可被碳數 1～8 的脂肪族烴基取代。

L^{55} 表示單鍵或碳數 1～18 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的-CH_2-可被取代為-O-或-CO-。]

【0103】作為 R^{52} 中的脂環式烴基，可為單環式及多環式的任一種。作為單環式的脂環式烴基，例如可列舉：環丙基、環丁基、環戊基及環己基。作為多環式的脂環式烴基，例如可列舉金剛烷基及降冰片基等。

碳數 1～8 的脂肪族烴基例如可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基及 2-乙基己基等烷基。

作為具有取代基的脂環式烴基，可列舉 3-甲基金剛烷基等。

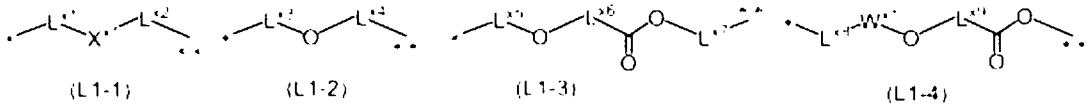
R^{52} 較佳為未被取代的碳數 3～18 的脂環式烴基，更佳為金剛烷基、降冰片基或環己基。

【0104】 作為 L^{55} 中的二價飽和烴基，可列舉二價鏈式飽和烴基及二價脂環式飽和烴基，較佳為二價鏈式飽和烴基。

作為二價鏈式飽和烴基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、丙二基、丁二基及戊二基等烷二基。

二價脂環式飽和烴基可為單環式及多環式的任一種。作為單環式的脂環式飽和烴基，可列舉環戊二基及環己二基等環烷二基。作為多環式的二價脂環式飽和烴基，可列舉金剛烷二基及降冰片烷二基等。

【0105】 作為 L^{55} 表示的二價飽和烴基中包含的-CH_2-被-O-或-CO-取代的基，例如可列舉式（L1-1）～式（L1-4）所表示的基。下述式中，*及**表示鍵結部位，*表示與氧原子的結合鍵。



式（L1-1）中，

X^{x1} 表示*-O-CO-或*-CO-O-（*表示與 L^{x1} 的結合鍵）。

L^{x1} 表示碳數 1～16 的二價脂肪族飽和烴基。

L^{x2}表示單鍵或碳數 1～15 的二價脂肪族飽和烴基。

其中，L^{x1}及 L^{x2}的合計碳數為 16 以下。

式（L1-2）中，

L^{x3}表示碳數 1～17 的二價脂肪族飽和烴基。

L^{x4}表示單鍵或碳數 1～16 的二價脂肪族飽和烴基。

其中，L^{x3}及 L^{x4}的合計碳數為 17 以下。

式（L1-3）中，

L^{x5}表示碳數 1～15 的二價脂肪族飽和烴基。

L^{x6}及 L^{x7}分別獨立地表示單鍵或碳數 1～14 的二價脂肪族飽和烴基。

其中，L^{x5}、L^{x6}及 L^{x7}的合計碳數為 15 以下。

式（L1-4）中，

L^{x8}及 L^{x9}表示單鍵或碳數 1～12 的二價脂肪族飽和烴基。

W^{x1}表示碳數 3～15 的二價脂環式飽和烴基。

其中，L^{x8}、L^{x9}及 W^{x1}的合計碳數為 15 以下。

【0106】 L^{x1}較佳為碳數 1～8 的二價脂肪族飽和烴基，更佳為亞甲基或伸乙基。

L^{x2}較佳為單鍵或碳數 1～8 的二價脂肪族飽和烴基，更佳為單鍵。

L^{x3}較佳為碳數 1～8 的二價脂肪族飽和烴基。

L^{x4}較佳為單鍵或碳數 1～8 的二價脂肪族飽和烴基。

L^{x5}較佳為碳數 1～8 的二價脂肪族飽和烴基，更佳為亞甲基

或伸乙基。

L^{x6} 較佳為單鍵或碳數 1～8 的二價脂肪族飽和烴基，更佳為亞甲基或伸乙基。

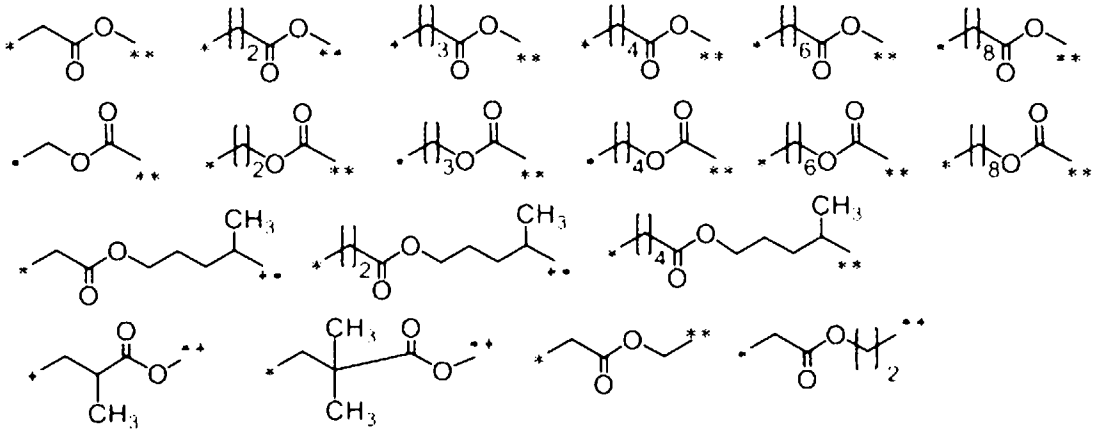
L^{x7} 較佳為單鍵或碳數 1～8 的二價脂肪族飽和烴基。

L^{x8} 較佳為單鍵或碳數 1～8 的二價脂肪族飽和烴基，更佳為單鍵或亞甲基。

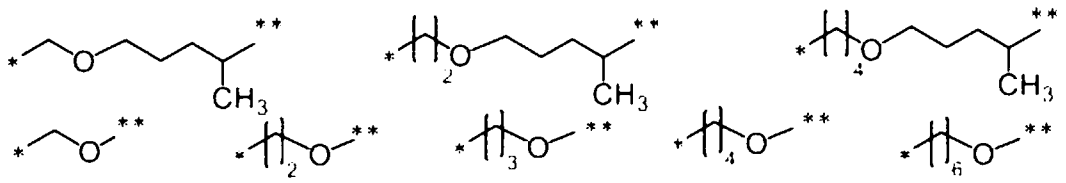
L^{x9} 較佳為單鍵或碳數 1～8 的二價脂肪族飽和烴基，更佳為單鍵或亞甲基。

W^{x1} 較佳為碳數 3～10 的二價脂環式飽和烴基，更佳為環己二基或金剛烷二基。

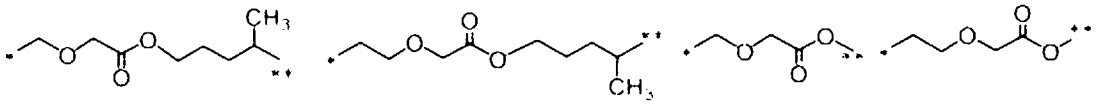
【0107】 作為式（L1-1）所表示的基，例如可列舉以下所示的二價基。



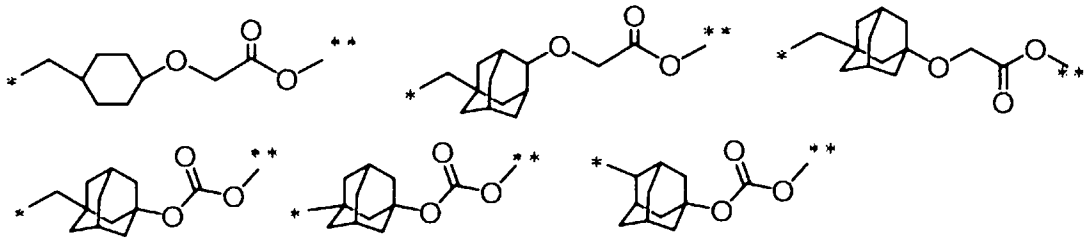
【0108】 作為式（L1-2）所表示的基，例如可列舉以下所示的二價基。



【0109】 作為式（L1-3）所表示的基，例如可列舉以下所示的二價基。

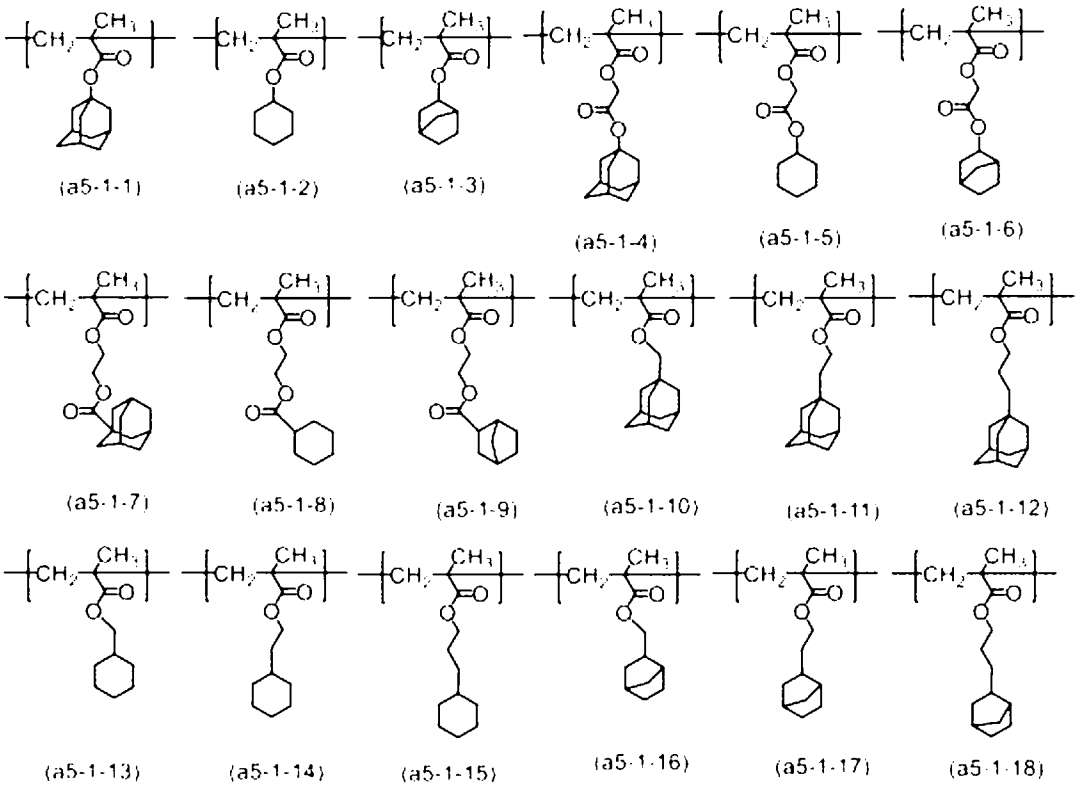


【0110】 作為式（L1-4）所表示的基，例如可列舉以下所示的二價基。



L^{55} 較佳為單鍵或式（L1-1）所表示的基。

【0111】 作為結構單元（a5-1），可列舉以下所示的結構單元及下述結構單元中的將相當於結構單元（a5-1）中的 R^{51} 的甲基取代為氫原子的結構單元。



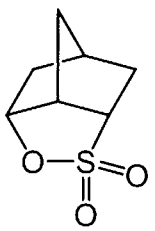
於樹脂（A）具有結構單元（a5）的情況下，相對於樹脂（A）的所有結構單元，其含有率較佳為 1 莫耳%～30 莫耳%，更佳為 2 莫耳%～20 莫耳%，進而佳為 3 莫耳%～15 莫耳%。

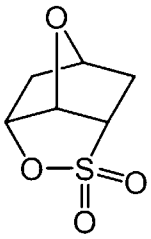
【0112】〈結構單元（a6）〉

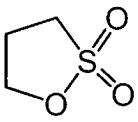
結構單元（a6）為具有-SO_2-基的結構單元，較佳為於側鏈具有-SO_2-基。

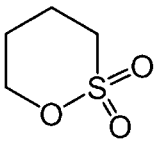
具有-SO_2-基的結構單元可含有具有-SO_2-基的直鏈狀結構，亦可含有具有-SO_2-基的分支狀結構，抑或可含有具有-SO_2-基的環狀結構（單環及多環結構）。較佳為含有具有-SO_2-基的環狀結構的結構單元，更佳為具有包含-SO_2-O-的環狀結構（磺內酯環）的結構單元。

【0113】作為磺內酯環，可列舉：下述式（T^1-1）、式（T^1-2）、式（T^1-3）及式（T^1-4）所表示的環。鍵結部位可設為任意的位置。磺內酯環可為單環式，但較佳為多環式。多環式的磺內酯環是指包含-SO_2-O-作為構成環的原子團的橋聯環，可列舉式（T^1-1）及式（T^1-2）所表示的環。磺內酯環如式（T^1-2）所表示的環般，作為構成環的原子團，除包含-SO_2-O-以外亦可進而包含雜原子。作為雜原子，可列舉：氧原子、硫原子或氮原子，較佳為氧原子。


(T^1-1)


(T^1-2)


(T^1-3)


(T^1-4)

【0114】 磺內酯環可具有取代基，作為取代基，可列舉：可具有鹵素原子或羥基的碳數 1～12 的烷基、鹵素原子、羥基、氰基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 6～12 的芳基、碳數 7～12 的芳烷基、縮水甘油氧基、碳數 2～12 的烷氧基羰基及碳數 2～4 的烷基羰基等。

【0115】 作為鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

作為烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基及癸基，較佳為碳數 1～6 的烷基，更佳為甲基。

作為具有鹵素原子的烷基，可列舉：三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基、全氟己基、三氯甲基、三溴甲基及三碘甲基，較佳為可列舉三氟甲基。

作為具有羥基的烷基，可列舉羥基甲基及 2-羥基乙基等的羥基烷基。

作為烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基及十二烷氧基。

作為芳基，可列舉：苯基、萘基、蒽基、對甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、枯烯基、均三甲苯基、聯苯基、菲基、2,6-二乙基苯基及 2-甲基-6-乙基苯基。

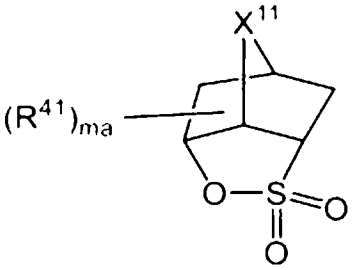
作為芳烷基，可列舉：苄基、苯乙基、苯基丙基、萘基甲基及萘基乙基。

作為烷氧基羰基，可列舉甲氧基羰基、乙氧基羰基等將烷氧基與羰基鍵結而成的基，較佳為可列舉碳數 6 以下的烷氧基羰基，更佳為可列舉甲氧基羰基。

作為烷基羰基，可列舉：乙醯基、丙醯基及丁醯基。

【0116】 就容易製造導出結構單元（a6）的單體的觀點而言，較佳為不具有取代基的磺內酯環。

作為磺內酯環，較佳為以下的式（T1'）所表示的環。



(T1')

[式（T1'）中，

X^{11} 表示氧原子、硫原子或亞甲基。

R^{41} 表示可具有鹵素原子或羥基的碳數 1～12 的烷基、鹵素原子、羥基、氰基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 6～12 的芳基、碳數 7～12 的芳烷基、縮水甘油氧基、碳數 2～12 的烷氧基羰基或碳數 2～4 的烷基羰基。

ma 表示 0～9 的任一整數。於 ma 為 2 以上時，多個 R^{41} 可相同亦可不同。

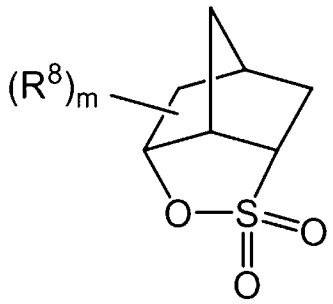
鍵結部位為任意的位置。]

X^{11} 較佳為氧原子或亞甲基，更佳為亞甲基。

作為 R^{41}，可列舉與磺內酯環的取代基相同者，較佳為可具有

鹵素原子或羥基的碳數 1～12 的烷基。

【0117】 作為磺內酯環，更佳為式（T1）所表示的環。



(T1)

[式（T1）中，

R^8 表示可具有鹵素原子或羥基的碳數 1～12 的烷基、鹵素原子、羥基、氰基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 6～12 的芳基、碳數 7～12 的芳烷基、縮水甘油氧基、碳數 2～12 的烷氧基羰基或碳數 2～4 的烷基羰基。

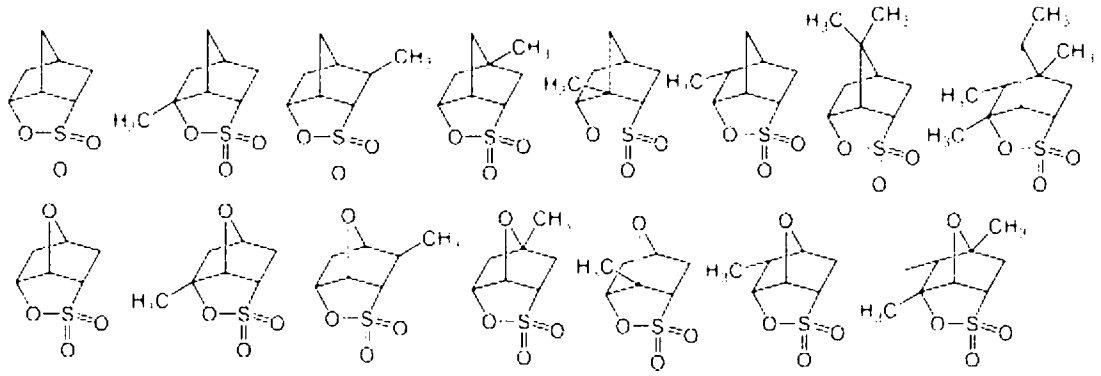
m 表示 0～9 的任一整數。於 m 為 2 以上時，多個 R^8 可相同亦可不同。

鍵結部位為任意的位置。]

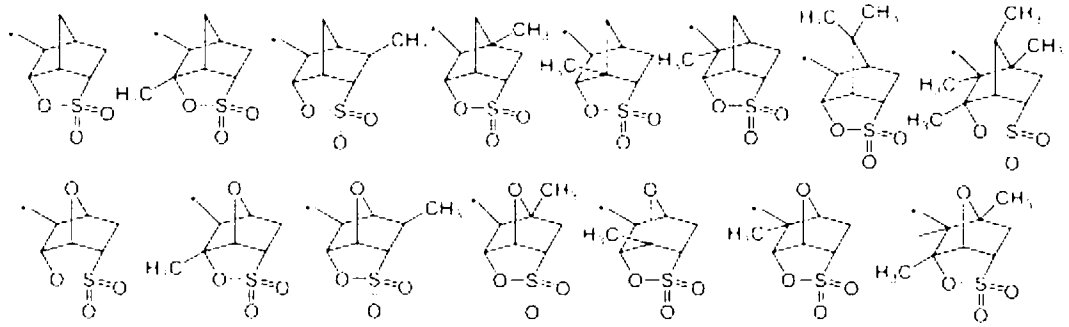
【0118】 R^8 可列舉與 R^{41} 相同者。

式（T1'）中的 ma 及式（T1）中的 m 較佳為 0 或 1，更佳為 0。

【0119】 作為式（T1'）所表示的環及式（T1）所表示的環，可列舉以下的環。鍵結部位為任意的位置。



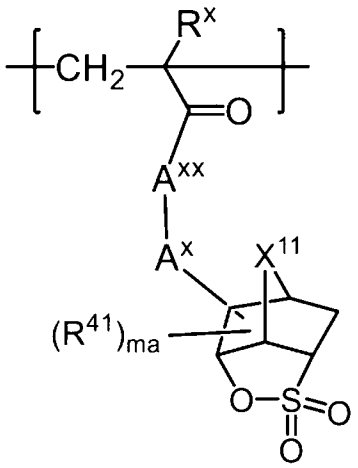
【0120】 具有磺內酯環的結構單元較佳為具有下述基。下述基中的*表示鍵結部位。



【0121】 具有-SO_2-基的結構單元較佳為進而具有源自聚合性基的基。作為聚合性基，可列舉：乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、丙烯醯基胺基、甲基丙烯醯基胺基、丙烯醯基硫基、甲基丙烯醯基硫基等。

其中，導出結構單元（a6）的單體較佳為具有乙烯性不飽和鍵的單體，更佳為(甲基)丙烯酸系單體。

【0122】 結構單元（a6）較佳為式（Ix）所表示的結構單元。



(Ix)

[式（Ix）中，R^x 表示可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基、氫原子或鹵素原子。

A^{xx} 表示氧原子、-N(R^c)-或硫原子。

A^x 表示碳數 1～18 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的 $-CH_2-$可被取代為-O-、-CO-或-N(R^d)-。

X^{11} 表示氧原子、硫原子或亞甲基。

R^{41} 表示可具有鹵素原子或羥基的碳數 1～12 的烷基、鹵素原子、羥基、氰基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 6～12 的芳基、碳數 7～12 的芳烷基、縮水甘油氧基、碳數 2～12 的烷氧基羰基或碳數 2～4 的烷基羰基。

ma 表示 0～9 的任一整數。於 ma 為 2 以上時，多個 R^{41} 可相同亦可不同。

R^c 及 R^d 相互獨立地表示氫原子或碳數 1～6 的烷基。]

【0123】 作為 R^x 中的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

作為 R^x 中的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙

基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基及正己基等，較佳為碳數 1～4 的烷基，更佳為甲基或乙基。

作為 R^x 中的具有鹵素原子的烷基，例如可列舉：三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基、全氟己基、三氯甲基、三溴甲基及三碘甲基等。

R^x 較佳為氫原子或碳數 1～4 的烷基，更佳為氫原子、甲基或乙基，進而佳為氫原子或甲基。

【0124】 作為 A^x 中的二價飽和烴基，可列舉：直鏈狀烷二基、分支狀烷二基、單環式或多環式的二價脂環式飽和烴基，亦可為將該些基中的兩種以上組合而成者。

具體而言，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,1-二基及丙烷-2,2-二基等直鏈狀烷二基；

丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、戊烷-1,4-二基、2-甲基丁烷-1,4-二基等分支狀烷二基；

環丁烷-1,3-二基、環戊烷-1,3-二基、環己烷-1,4-二基、環辛烷-1,5-二基等環烷二基即單環式的二價脂環式飽和烴基；

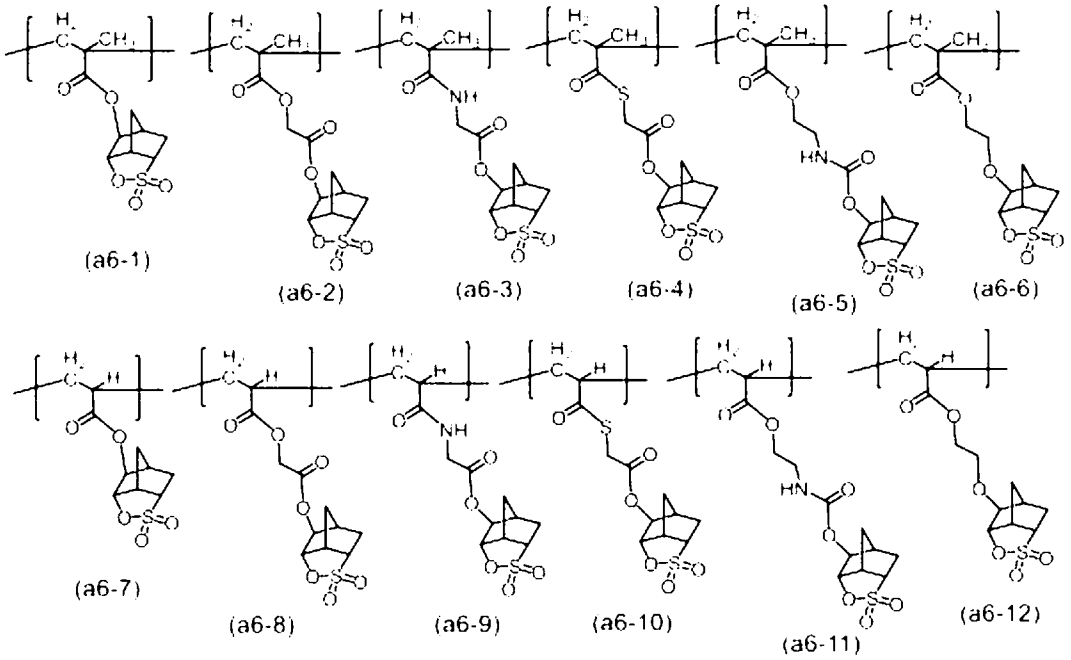
降冰片烷-1,4-二基、降冰片烷-2,5-二基、金剛烷-1,5-二基、

金剛烷-2,6-二基等多環式的二價脂環式飽和烴基等。

【0125】 R^{41}、X^{11} 及 ma 可列舉與式（T1'）相同者。

作為磺內酯環，可列舉所述的磺內酯環，其中較佳為鍵結位置被確定的所述磺內酯環。

【0126】 作為結構單元（a6），可列舉以下的結構單元。



【0127】 其中，較佳為式（a6-1）、式（a6-2）、式（a6-6）、式（a6-7）、式（a6-8）及式（a6-12）所表示的結構單元，更佳為式（a6-1）、式（a6-2）、式（a6-7）及式（a6-8）所表示的結構單元。

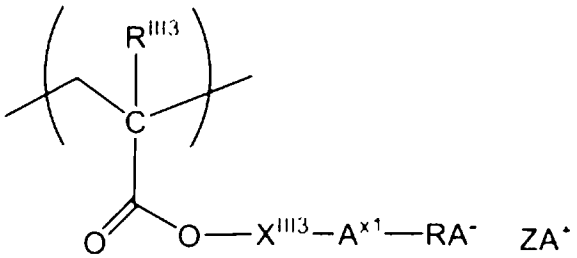
於樹脂（A）具有結構單元（a6）的情況下，相對於樹脂（A）的所有結構單元，其含有率較佳為 1 莫耳%～50 莫耳%，更佳為 2 莫耳%～40 莫耳%，進而佳為 3 莫耳%～30 莫耳%。

【0128】 ＜結構單元（II）＞

樹脂（A）可進而含有藉由曝光而分解並產生酸的結構單元（以下，有時稱為「結構單元（II）」）。作為結構單元（II），具體

而言可列舉日本專利特開 2016-79235 號公報中記載的結構單元，較佳為側鏈具有磺酸酯基或羧酸酯基與有機陽離子的結構單元或者側鏈具有銨基與有機陰離子的結構單元。

【0129】 側鏈具有磺酸酯基或羧酸酯基的結構單元較佳為式（II-2-A'）所表示的結構單元。



(II-2-A')

[式（II-2-A'）中，

X^{III3} 表示碳數 1～18 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的 $-CH_2-$ 可被取代為-O-、-S-或-CO-，該飽和烴基中包含的氫原子可被鹵素原子、可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基或羥基取代。

A^{x1} 表示碳數 1～8 的烷二基，該烷二基中包含的氫原子可被氟原子或碳數 1～6 的全氟烷基取代。

RA^- 表示磺酸酯基或羧酸酯基。

R^{III3} 表示氫原子、鹵素原子或可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基。

ZA^+ 表示有機陽離子。]

【0130】 作為 R^{III3} 所表示的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等。

作為 R^{III3} 所表示的可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基，可

列舉與 R^{a8} 所表示的可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基相同者。

作為 A^{x1} 所表示的碳數 1～8 的烷二基，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-2,2-二基、戊烷-2,4-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、戊烷-1,4-二基、2-甲基丁烷-1,4-二基等。

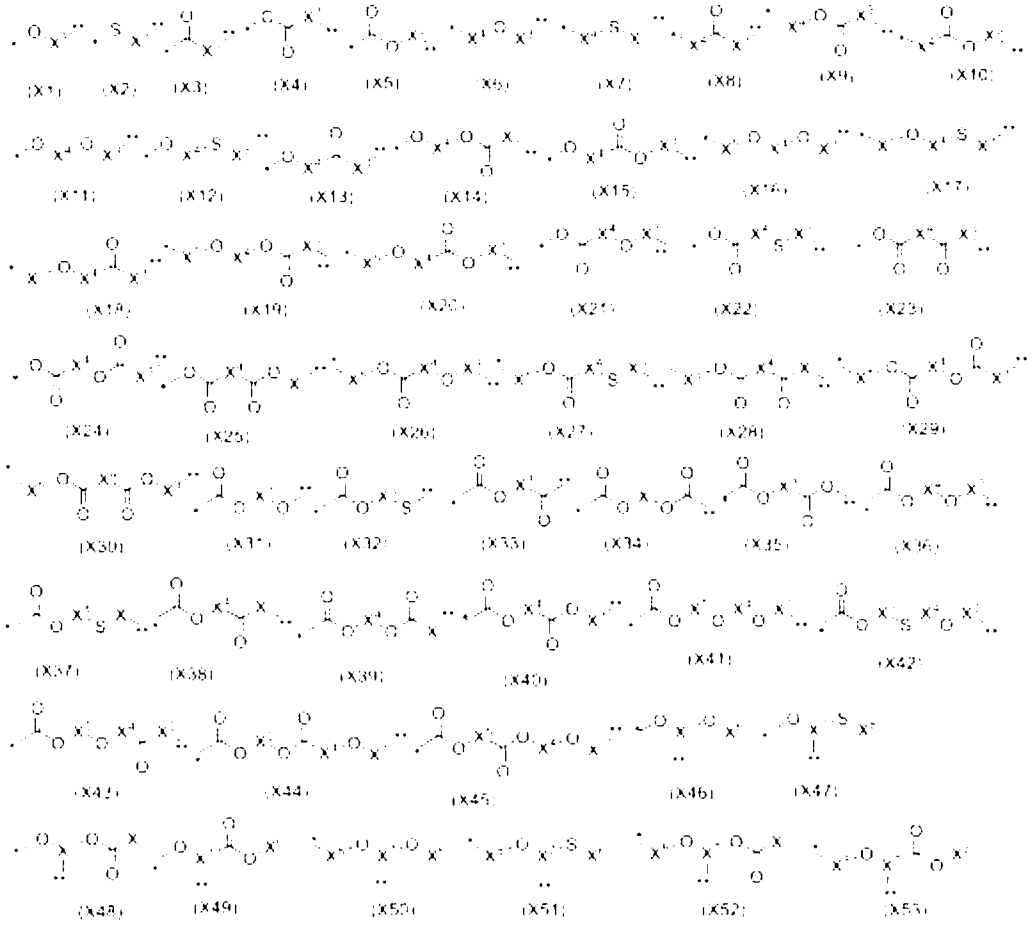
作為可被取代於 A^{x1} 中的碳數 1～6 的全氟烷基，可列舉：三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基、全氟己基等。

作為 X^{III3} 所表示的碳數 1～18 的二價飽和烴基，可列舉直鏈或分支狀烷二基、單環式或多環式的二價脂環式飽和烴基，亦可為該些的組合。

具體而言，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基等直鏈狀烷二基；丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、戊烷-1,4-二基、2-甲基丁烷-1,4-二基等分支狀烷二基；環丁烷-1,3-二基、環戊烷-1,3-二基、環己烷-1,4-二基、環辛烷-1,5-二基等環烷二基；降冰片烷-1,4-二基、降冰片烷-2,5-二基、金剛烷-1,5-二基、金剛烷-2,6-二基等二價的多環式脂環式飽和烴基等。

作為飽和烴基中包含的-CH_2-被-O-、-S-或-CO-取代者，例如

可列舉式（X1）～式（X53）所表示的二價基。其中，飽和烴基中包含的-CH_2-被-O-、-S-或-CO-取代之前的碳數分別為 17 以下。下述式中，*及**表示鍵結部位，*表示與 A^{x1} 的結合鍵。



【0131】 X^3 表示二價的碳數 1～16 的飽和烴基。

X^4 表示二價的碳數 1～15 的飽和烴基。

X^5 表示二價的碳數 1～13 的飽和烴基。

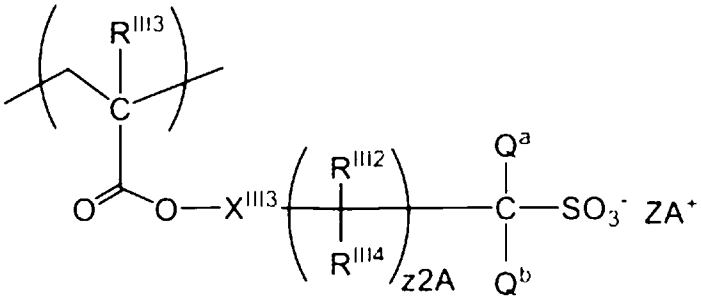
X^6 表示二價的碳數 1～14 的飽和烴基。

X^7 表示三價的碳數 1～14 的飽和烴基。

X^8 表示二價的碳數 1～13 的飽和烴基。

【0132】 式（II-2-A'）中的 ZA^+可列舉與後述的式（B1）所表示的鹽中的陽離子 Z^+相同者。

【0133】 式（II-2-A'）所表示的結構單元較佳為式（II-2-A）所表示的結構單元。



(II-2-A)

[式（II-2-A）中，

R^{III3}、X^{III3} 及 ZA^+表示與所述相同的含義。

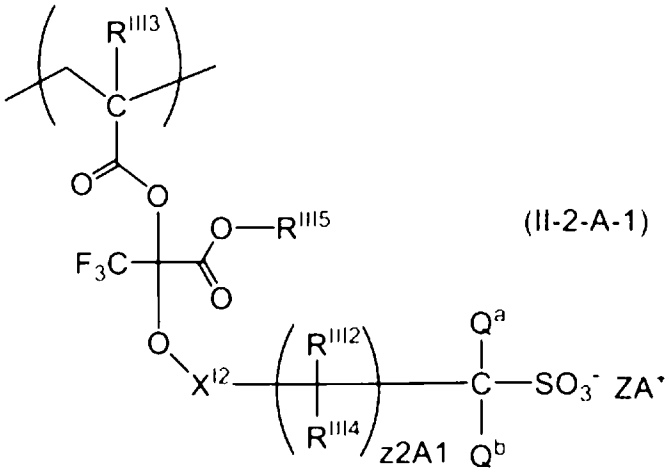
z2A 表示 0～6 的任一整數。

R^{III2} 及 R^{III4} 分別獨立地表示氫原子、氟原子或碳數 1～6 的全氟烷基，於 z2A 為 2 以上時，多個 R^{III2} 及 R^{III4} 相互可相同，亦可不同。

Q^a 及 Q^b 分別獨立地表示氟原子或碳數 1～6 的全氟烷基。]

作為 R^{III2}、R^{III4}、Q^a 及 Q^b 所表示的碳數 1～6 的全氟烷基，可列舉與後述的 Q^{b1} 所表示的碳數 1～6 的全氟烷基相同者。

【0134】 式（II-2-A）所表示的結構單元較佳為式（II-2-A-1）所表示的結構單元。



(II-2-A-1)

[式（II-2-A-1）中，

R^{III2}、R^{III3}、R^{III4}、Q^a、Q^b 及 ZA^+表示與所述相同的含義。

R^{III5} 表示碳數 1～12 的飽和烴基。

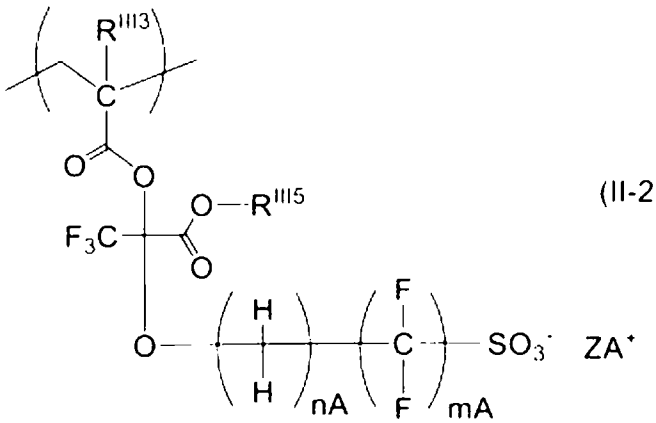
z2A1 表示 0～6 的任一整數。

X^{I2} 表示碳數 1～11 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的 $-CH_2-$可被取代為-O-、-S-或-CO-，該飽和烴基中包含的氫原子可被鹵素原子或羥基取代。]

作為 R^{III5} 所表示的碳數 1～12 的飽和烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基及十二烷基等直鏈或分支的烷基。

作為 X^{I2} 所表示的二價飽和烴基，可列舉與 X^{III3} 所表示的二價飽和烴基相同者。

【0135】 作為式（II-2-A-1）所表示的結構單元，進而佳為式（II-2-A-2）所表示的結構單元。



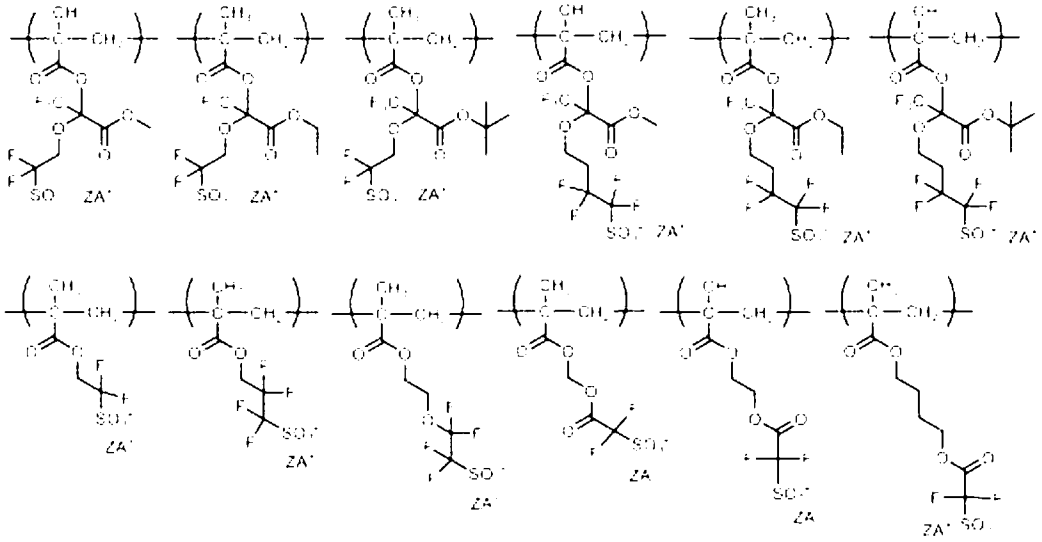
(II-2-A-2)

[式（II-2-A-2）中，

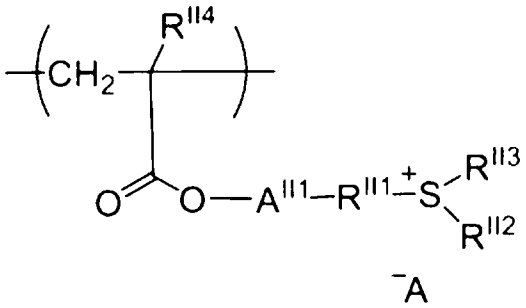
R^{III3}、R^{III5} 及 ZA^+表示與所述相同的含義。

mA 及 nA 分別獨立地表示 1 或 2。]

【0136】 作為式（II-2-A'）所表示的結構單元，例如可列舉以下結構單元、將相當於 R^{III3} 的甲基的基取代為氫原子、鹵素原子（例如，氟原子）或可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基（例如，三氟甲基等）的結構單元及國際公開第 2012/050015 號記載的結構單元。ZA^+表示有機陽離子。



【0137】 側鏈具有銻基與有機陰離子的結構單元較佳為式（II-1-1）所表示的結構單元。



(II-1-1)

[式（II-1-1）中，

A^{II1} 表示單鍵或二價連結基。

R^{II1} 表示碳數 6～18 的二價芳香族烴基。

R^{II2}及R^{II3}分別獨立地表示碳數1～18的烴基，R^{II2}及R^{II3}可相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一同形成環。

R^{II4}表示氫原子、鹵素原子或可具有鹵素原子的碳數1～6的烷基。

A^-表示有機陰離子。]

作為R^{II1}所表示的碳數6～18的二價芳香族烴基，可列舉伸苯基及伸萘基等。

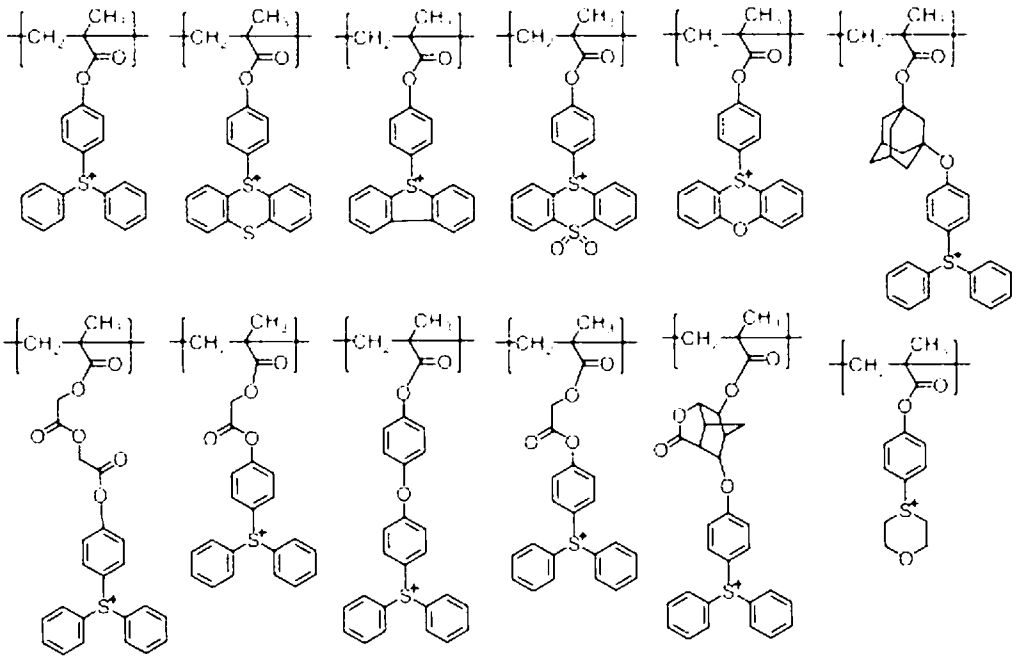
作為R^{II2}及R^{II3}所表示的烴基，可列舉：烷基、脂環式烴基、芳香族烴基及藉由將該些組合而形成的基等。

作為R^{II4}所表示的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等。

作為R^{II4}所表示的可具有鹵素原子的碳數1～6的烷基，可列舉與R^{a8}所表示的可具有鹵素原子的碳數1～6的烷基相同者。

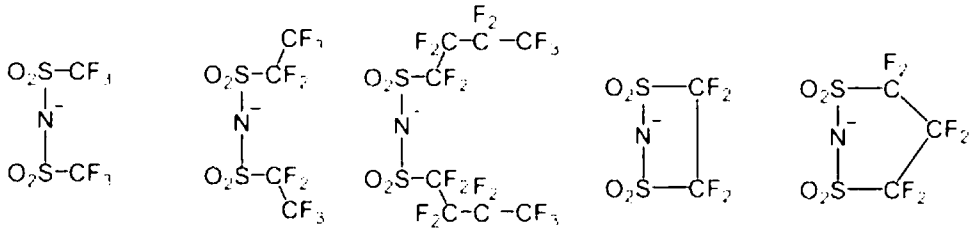
作為A^{II1}所表示的二價連結基，例如可列舉碳數1～18的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的$-CH_2-$可被-O-、-S-或-CO-取代。具體而言，可列舉與X^{III3}所表示的碳數1～18的二價飽和烴基相同者。

【0138】 作為式（II-1-1）中的包含陽離子的結構單元，可列舉以下所表示的結構單元及將相當於R^{II4}的甲基的基取代為氫原子、氟原子、三氟甲基等的結構單元等。

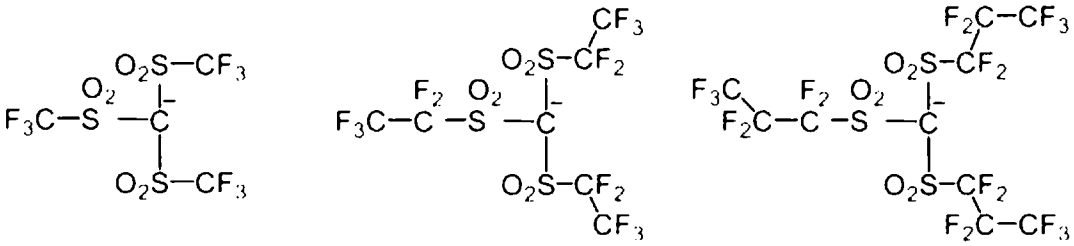


【0139】 作為 A^-所表示的有機陰離子，可列舉：磺酸根陰離子、磺醯基醯亞胺陰離子、磺醯基甲基化物陰離子及羧酸根陰離子等。A^-所表示的有機陰離子較佳為磺酸根陰離子，作為磺酸根陰離子，更佳為後述的式（B1）所表示的鹽中包含的陰離子。

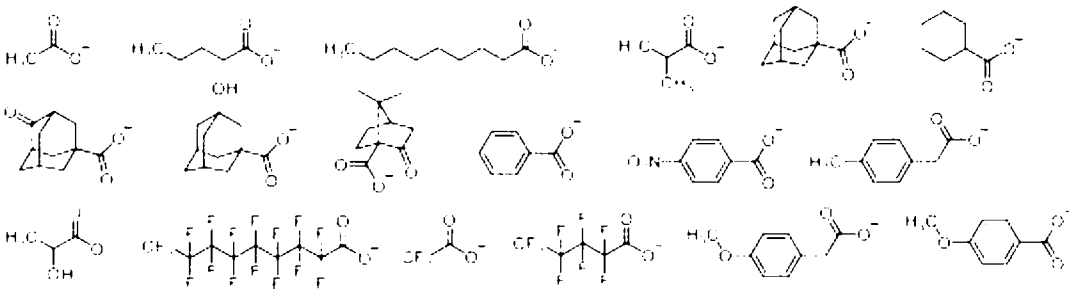
【0140】 作為 A^-所表示的磺醯基醯亞胺陰離子，可列舉以下者。



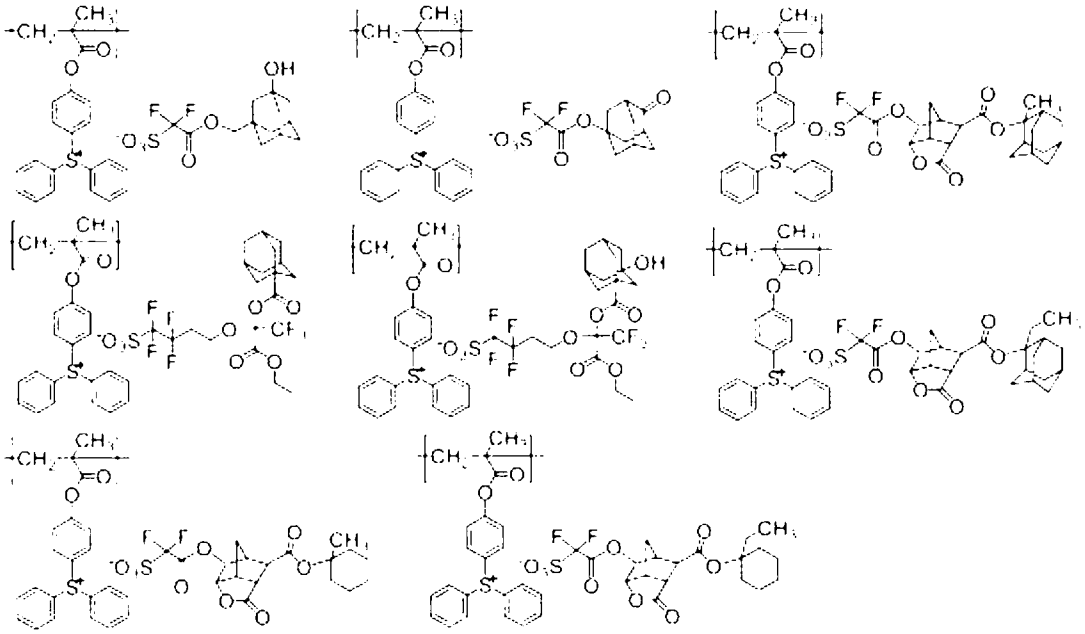
【0141】 作為磺醯基甲基化物陰離子，可列舉以下者。



【0142】 作為羧酸根陰離子，可列舉以下者。



【0143】 作為式（II-1-1）所表示的結構單元，可列舉以下所表示的結構單元等。



樹脂（A）中，相對於樹脂（A）的所有結構單元，含有結構單元（II）時的結構單元（II）的含有率較佳為 1 莫耳%～20 莫耳%，更佳為 2 莫耳%～15 莫耳%，進而佳為 3 莫耳%～10 莫耳%。

【0144】 樹脂（A）可具有所述結構單元以外的結構單元，作為此種結構單元，可列舉該技術領域中周知的結構單元。

【0145】 樹脂（A）較佳為包含結構單元（I）的樹脂、包含結構單元（I）與結構單元（a1）的樹脂、包含結構單元（I）與結構單元（s）的樹脂、包含結構單元（I）與結構單元（a1）及結構單元

（s）的樹脂、包含結構單元（I）與結構單元（a1）與結構單元（s）與結構單元（a4）及/或結構單元（a5）的樹脂、僅包含結構單元（I）的樹脂、或者僅包含結構單元（I）與結構單元（a4）的樹脂，更佳為包含結構單元（I）的樹脂、包含結構單元（I）與結構單元（a1）的樹脂、包含結構單元（I）與結構單元（a1）及結構單元（s）的樹脂、包含結構單元（I）與結構單元（s）的樹脂、或者僅包含結構單元（I）與結構單元（a4）及結構單元（a5）的樹脂、僅包含結構單元（I）與結構單元（a4）的樹脂、僅包含結構單元（I）與結構單元（a4）及結構單元（a1）的樹脂。

【0146】 結構單元（a1）較佳為選自由結構單元（a1-0）、結構單元（a1-0X）、結構單元（a1-1）及結構單元（a1-2）（較佳為具有環己基、及環戊基的該結構單元）所組成的群組中的至少一種，更佳為選自由結構單元（a1-0）、結構單元（a1-0X）、結構單元（a1-1）及結構單元（a1-2）（較佳為具有環己基、或環戊基的該結構單元）所組成的群組中的至少兩種。

結構單元（s）較佳為選自由結構單元（a2）及結構單元（a3）所組成的群組中的至少一種。結構單元（a2）較佳為結構單元（a2-A）或結構單元（a2-1）。結構單元（a3）較佳為選自由式（a3-1）所表示的結構單元、式（a3-2）所表示的結構單元及式（a3-4）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種。

【0147】 構成樹脂（A）的各結構單元可僅使用一種或組合使用兩種以上，可使用導出該些結構單元的單體，藉由公知的聚合法

（例如自由基聚合法）進行製造。樹脂（A）具有的各結構單元的含有率可藉由聚合中使用的單體的使用量來調整。

樹脂（A）的重量平均分子量較佳為 2,000 以上（更佳為 2,500 以上，進而佳為 3,000 以上）且 50,000 以下（更佳為 30,000 以下，進而佳為 15,000 以下）。

本說明書中，重量平均分子量為利用凝膠滲透層析法求出的值。凝膠滲透層析法可利用實施例中記載的分析條件進行測定。

【0148】〔抗蝕劑組成物〕

本發明的抗蝕劑組成物較佳為含有樹脂（A）、以及抗蝕劑領域中公知的酸產生劑（以下有時稱為「酸產生劑（B）」）。

本發明的抗蝕劑組成物亦可進而含有樹脂（A）以外的樹脂。

本發明的抗蝕劑組成物較佳為含有產生較自酸產生劑所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽等淬滅劑（以下有時稱為「淬滅劑（C）」），且較佳為含有溶劑（以下有時稱為「溶劑（E）」）。

【0149】＜樹脂（A）以外的樹脂＞

本發明的抗蝕劑組成物可併用樹脂（A）以外的樹脂。樹脂（A）以外的樹脂為不包含結構單元（I）的樹脂，作為此種樹脂，例如可列舉：含有具有酸不穩定基的結構單元且不包含結構單元（I）的樹脂（以下有時稱為「樹脂（A2）」）、僅包含結構單元（a4）的樹脂及包含結構單元（a4）與結構單元（a5）的樹脂（以下，有時將僅包含結構單元（a4）的樹脂、及包含結構單元（a4）與結構單元（a5）的樹脂一併稱為「樹脂（X）」）等。

樹脂（X）中，相對於樹脂（X）的所有結構單元的合計，結構單元（a4）的含有率較佳為 30 莫耳%以上，更佳為 40 莫耳%以上，進而佳為 45 莫耳%以上。

構成樹脂（X）的各結構單元可僅使用一種或組合使用兩種以上，可使用衍生出該些結構單元的單體，藉由公知的聚合法（例如自由基聚合法）進行製造。樹脂（X）具有的各結構單元的含有率可藉由聚合中使用的單體的使用量來調整。

樹脂（A2）及樹脂（X）的重量平均分子量分別獨立地較佳為 6,000 以上（更佳為 7,000 以上）且 80,000 以下（更佳為 60,000 以下）。樹脂（A2）及樹脂（X）的重量平均分子量的測定手段與樹脂（A）的情況相同。

於本發明的抗蝕劑組成物包含樹脂（A2）的情況下，相對於樹脂（A）100 質量份，其含量通常為 1 質量份～2500 質量份（更佳為 10 質量份～1000 質量份）。

另外，於抗蝕劑組成物包含樹脂（X）的情況下，相對於樹脂（A）100 質量份，其含量較佳為 1 質量份～60 質量份，更佳為 1 質量份～50 質量份，進而佳為 1 質量份～40 質量份，進一步更佳為 1 質量份～30 質量份，進一步進而佳為 1 質量份～8 質量份。

【0150】 相對於抗蝕劑組成物的固體成分，抗蝕劑組成物中的樹脂（A）的含有率較佳為 80 質量%以上且 99 質量%以下，更佳為 90 質量%以上且 99 質量%以下。另外，於包含樹脂（A）以外的樹脂的情況下，相對於抗蝕劑組成物的固體成分，樹脂（A）與樹

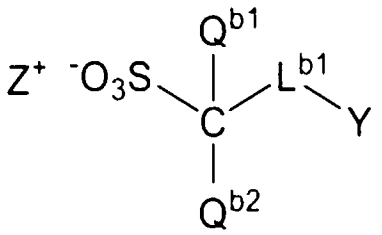
脂（A）以外的樹脂的合計含有率較佳為 80 質量%以上且 99 質量%以下，更佳為 90 質量%以上且 99 質量%以下。抗蝕劑組成物的固體成分及樹脂相對於其的含有率可藉由液相層析法或氣相層析法等公知的分析手段進行測定。

【0151】 ＜酸產生劑（B）＞

酸產生劑（B）可使用非離子系或離子系的任一者。作為非離子系酸產生劑，可列舉：磺酸酯類（例如 2-硝基苄基酯、芳香族磺酸酯、肟磺酸酯、N-磺醯氧基醯亞胺、磺醯氧基酮、重氮萘醌 4-磺酸酯）、砜類（例如二砜、酮砜、磺醯基重氮甲烷）等。作為離子系酸產生劑，代表性者為包含鎓陽離子的鎓鹽（例如重氮鎓鹽、鏻鹽、銻鹽、鏻鹽）。作為鎓鹽的陰離子，可列舉：磺酸根陰離子、磺醯基醯亞胺陰離子、磺醯基甲基化物陰離子等。

作為酸產生劑（B），可使用日本專利特開昭 63-26653 號、日本專利特開昭 55-164824 號、日本專利特開昭 62-69263 號、日本專利特開昭 63-146038 號、日本專利特開昭 63-163452 號、日本專利特開昭 62-153853 號、日本專利特開昭 63-146029 號、美國專利第 3,779,778 號、美國專利第 3,849,137 號、德國專利第 3914407 號、歐洲專利第 126,712 號等中記載的藉由放射線而產生酸的化合物。另外，亦可使用藉由公知的方法而製造的化合物。酸產生劑（B）可組合使用兩種以上。

【0152】 酸產生劑（B）較佳為含氟酸產生劑，更佳為式（B1）所表示的鹽（以下有時稱為「酸產生劑（B1）」）。



(B1)

[式（B1）中，

Q^{b1} 及 Q^{b2} 分別獨立地表示氟原子或碳數 1～6 的全氟烷基。

L^{b1} 表示碳數 1～24 的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-，該二價飽和烴基中包含的氫原子可被氟原子或羥基取代。

Y 表示可具有取代基的甲基或可具有取代基的碳數 3～24 的脂環式烴基，該脂環式烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-、$-SO_2-$或-CO-。

Z^+表示有機陽離子。]

【0153】 作為 Q^{b1} 及 Q^{b2} 表示的全氟烷基，可列舉：三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基及全氟己基等。

Q^{b1} 及 Q^{b2} 較佳為分別獨立地為氟原子或三氟甲基，更佳為均為氟原子。

【0154】 作為 L^{b1} 中的二價飽和烴基，可列舉：直鏈狀烷二基、分支狀烷二基、單環式或多環式的二價脂環式飽和烴基，亦可為藉由將該些基中的兩種以上組合而形成的基。

具體而言，可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-

二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基及十七烷-1,17-二基等直鏈狀烷二基；

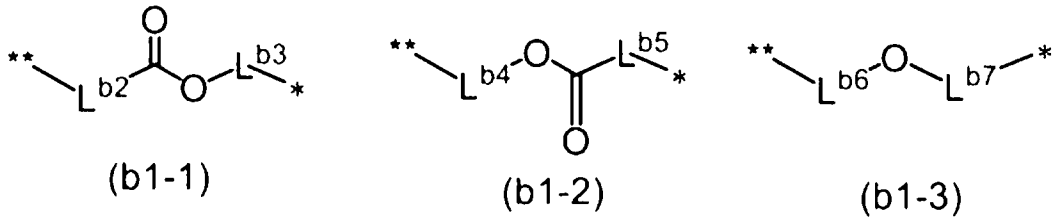
乙烷-1,1-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-2,2-二基、戊烷-2,4-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,2-二基、戊烷-1,4-二基、2-甲基丁烷-1,4-二基等分支狀烷二基；

環丁烷-1,3-二基、環戊烷-1,3-二基、環己烷-1,4-二基、環辛烷-1,5-二基等環烷二基即單環式的二價脂環式飽和烴基；

降冰片烷-1,4-二基、降冰片烷-2,5-二基、金剛烷-1,5-二基、金剛烷-2,6-二基等多環式的二價脂環式飽和烴基等。

【0155】 作為 L^{b1} 所表示的二價飽和烴基中包含的-CH_2-被-O-或-CO-取代的基，例如可列舉式（b1-1）～式（b1-3）的任一者所表示的基。再者，式（b1-1）～式（b1-3）所表示的基及作為該些的具體例的式（b1-4）～式（b1-11）所表示的基中，*及**表示鍵結部位，*表示與-Y 的結合鍵。

【0156】



[式（b1-1）中，

L^{b2} 表示單鍵或碳數 1～22 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子。

L^{b3}表示單鍵或碳數 1～22 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子或羥基，該飽和烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-。

其中，L^{b2}與L^{b3}的碳數合計為 22 以下。

式（b1-2）中，

L^{b4}表示單鍵或碳數 1～22 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子。

L^{b5}表示單鍵或碳數 1～22 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子或羥基，該飽和烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-。

其中，L^{b4}與L^{b5}的碳數合計為 22 以下。

式（b1-3）中，

L^{b6}表示單鍵或碳數 1～23 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子或羥基。

L^{b7}表示單鍵或碳數 1～23 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子或羥基，該飽和烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-。

其中，L^{b6}與L^{b7}的碳數合計為 23 以下。]

【0157】 關於式（b1-1）～式（b1-3）所表示的基，於飽和烴基中包含的$-CH_2-$被取代為-O-或-CO-的情況下，將取代之前的碳數設為該飽和烴基的碳數。

作為二價飽和烴基，可列舉與L^{b1}的二價飽和烴基相同者。

【0158】 L^{b2} 較佳為單鍵。

L^{b3} 較佳為碳數 1～4 的二價飽和烴基。

L^{b4} 較佳為碳數 1～8 的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子。

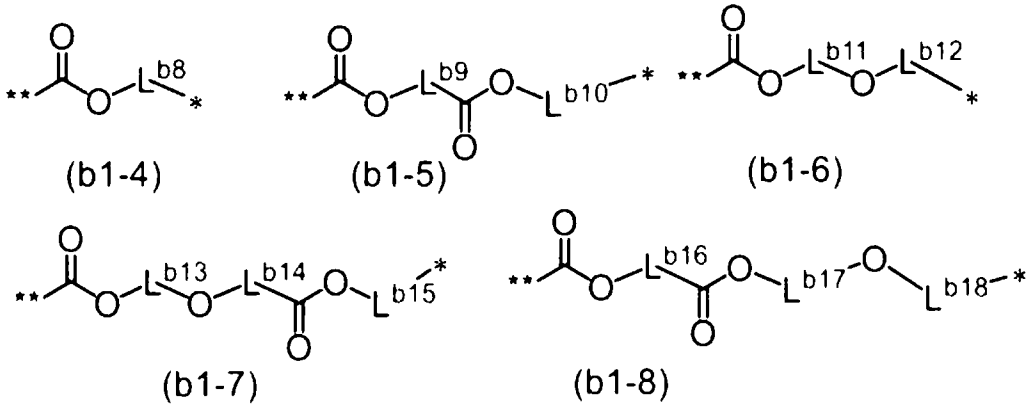
L^{b5} 較佳為單鍵或碳數 1～8 的二價飽和烴基。

L^{b6} 較佳為單鍵或碳數 1～4 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子。

L^{b7} 較佳為單鍵或碳數 1～18 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子或羥基，該二價飽和烴基中包含的-CH_2-可被取代為-O-或-CO-。

【0159】 作為 L^{b1} 所表示的二價飽和烴基中包含的-CH_2-被-O-或-CO-取代的基，較佳為式（b1-1）或式（b1-3）所表示的基。

【0160】 作為式(b1-1)所表示的基，可列舉式(b1-4)～式(b1-8)分別所表示的基。



[式（b1-4）中，

L^{b8} 表示單鍵或碳數 1～22 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子或羥基。

式（b1-5）中，

L^{b9}表示碳數 1～20 的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-。

L^{b10}表示單鍵或碳數 1～19 的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子或羥基。

其中，L^{b9}及 L^{b10}的合計碳數為 20 以下。

式（b1-6）中，

L^{b11}表示碳數 1～21 的二價飽和烴基。

L^{b12}表示單鍵或碳數 1～20 的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子或羥基。

其中，L^{b11}及 L^{b12}的合計碳數為 21 以下。

式（b1-7）中，

L^{b13}表示碳數 1～19 的二價飽和烴基。

L^{b14}表示單鍵或碳數 1～18 的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-。

L^{b15}表示單鍵或碳數 1～18 的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子或羥基。

其中，L^{b13}～L^{b15}的合計碳數為 19 以下。

式（b1-8）中，

L^{b16}表示碳數 1～18 的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-。

L^{b17}表示碳數 1～18 的二價飽和烴基。

L^{b18} 表示單鍵或碳數 1～17 的二價飽和烴基，該二價飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子或羥基。

其中，L^{b16}～L^{b18} 的合計碳數為 19 以下。]

【0161】 L^{b8} 較佳為碳數 1～4 的二價飽和烴基。

L^{b9} 較佳為碳數 1～8 的二價飽和烴基。

L^{b10} 較佳為單鍵或碳數 1～19 的二價飽和烴基，更佳為單鍵或碳數 1～8 的二價飽和烴基。

L^{b11} 較佳為碳數 1～8 的二價飽和烴基。

L^{b12} 較佳為單鍵或碳數 1～8 的二價飽和烴基。

L^{b13} 較佳為碳數 1～12 的二價飽和烴基。

L^{b14} 較佳為單鍵或碳數 1～6 的二價飽和烴基。

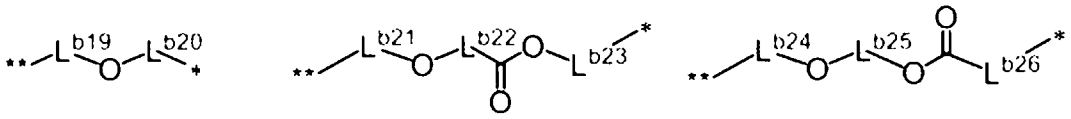
L^{b15} 較佳為單鍵或碳數 1～18 的二價飽和烴基，更佳為單鍵或碳數 1～8 的二價飽和烴基。

L^{b16} 較佳為碳數 1～12 的二價飽和烴基。

L^{b17} 較佳為碳數 1～6 的二價飽和烴基。

L^{b18} 較佳為單鍵或碳數 1～17 的二價飽和烴基，更佳為單鍵或碳數 1～4 的二價飽和烴基。

【0162】 作為式(b1-3)所表示的基，可列舉式(b1-9)～式(b1-11)分別所表示的基。



(b1-9) (b1-10) (b1-11)

[式（b1-9）中，

L^{b19}表示單鍵或碳數 1～23 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子。

L^{b20}表示單鍵或碳數 1～23 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子、羥基或烷基羰氧基。該烷基羰氧基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-，該烷基羰氧基中包含的氫原子可被取代為羥基。

其中，L^{b19}及L^{b20}的合計碳數為 23 以下。

式（b1-10）中，

L^{b21}表示單鍵或碳數 1～21 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子。

L^{b22}表示單鍵或碳數 1～21 的二價飽和烴基。

L^{b23}表示單鍵或碳數 1～21 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子、羥基或烷基羰氧基。該烷基羰氧基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-，該烷基羰氧基中包含的氫原子可被取代為羥基。

其中，L^{b21}、L^{b22}及L^{b23}的合計碳數為 21 以下。

式（b1-11）中，

L^{b24}表示單鍵或碳數 1～20 的二價飽和烴基，該飽和烴基中包含的氫原子可被取代為氟原子。

L^{b25}表示碳數 1～21 的二價飽和烴基。

L^{b26}表示單鍵或碳數 1～20 的二價飽和烴基，該飽和烴基中

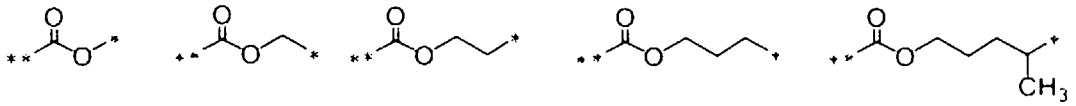
包含的氫原子可被取代為氟原子、羥基或烷基羰氧基。該烷基羰氧基中包含的-CH_2-可被取代為-O-或-CO-，該烷基羰氧基中包含的氫原子可被取代為羥基。

其中，L^{b24}、L^{b25} 及 L^{b26} 的合計碳數為 21 以下。]

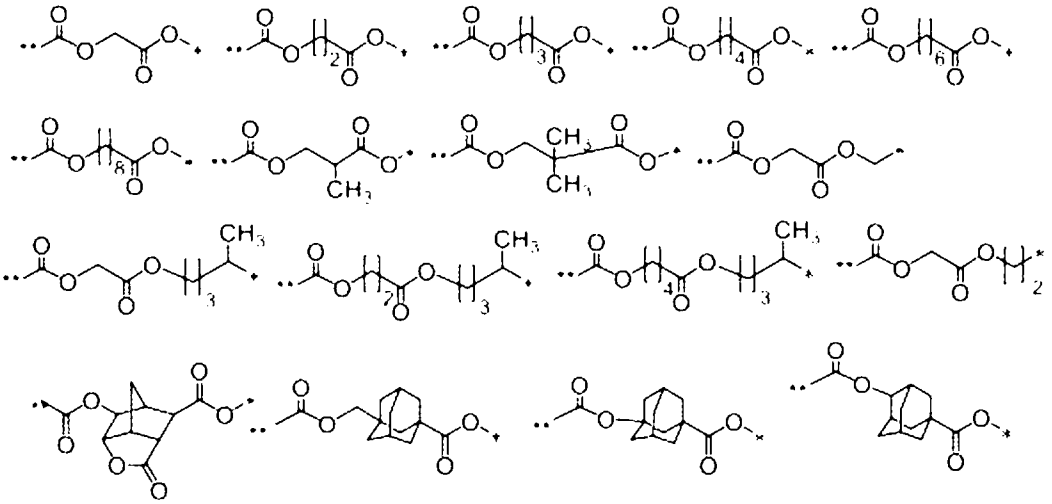
【0163】 再者，關於式（b1-9）所表示的基至式（b1-11）所表示的基，於飽和烴基中包含的氫原子被取代為烷基羰氧基的情況下，將取代之前的碳數設為該飽和烴基的碳數。

【0164】 作為烷基羰氧基，可列舉：乙醯基氧基、丙醯基氧基、丁醯基氧基、環己基羰氧基、金剛烷基羰氧基等。

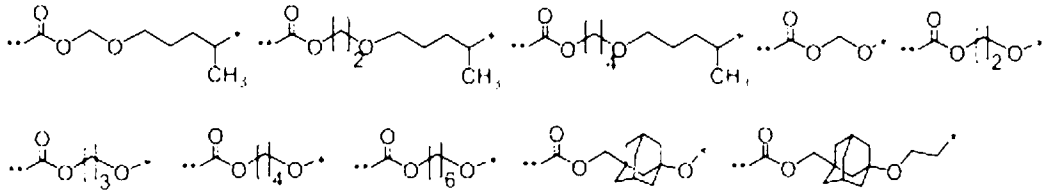
【0165】 作為式（b1-4）所表示的基，可列舉以下者。



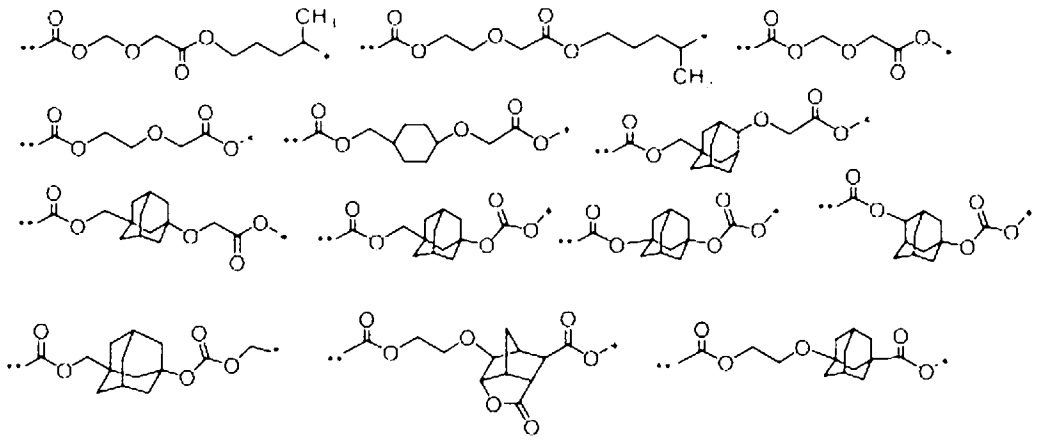
【0166】 作為式（b1-5）所表示的基，可列舉以下者。



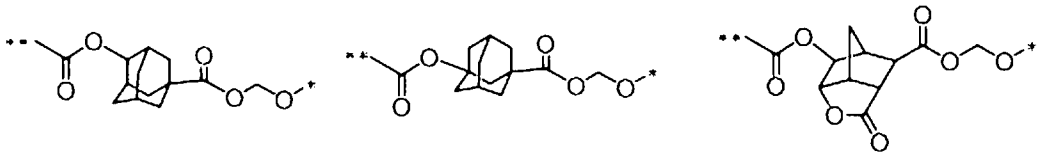
【0167】 作為式（b1-6）所表示的基，可列舉以下者。



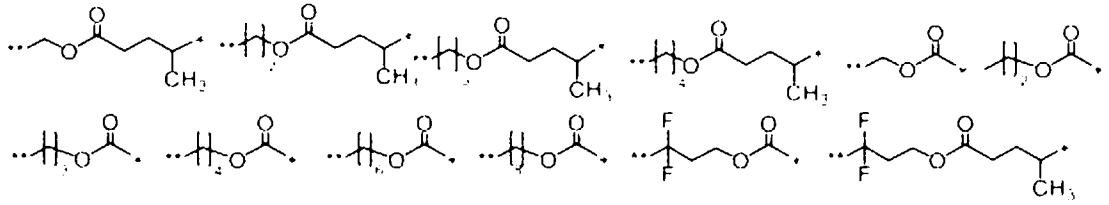
【0168】 作為式（b1-7）所表示的基，可列舉以下者。



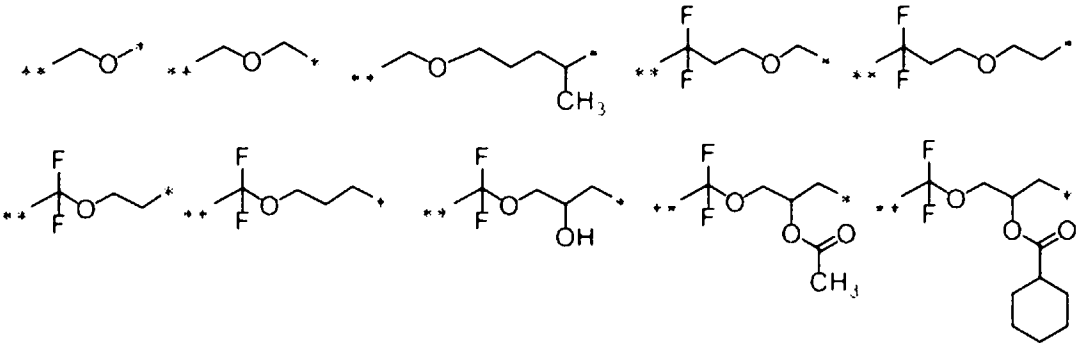
【0169】 作為式（b1-8）所表示的基，可列舉以下者。



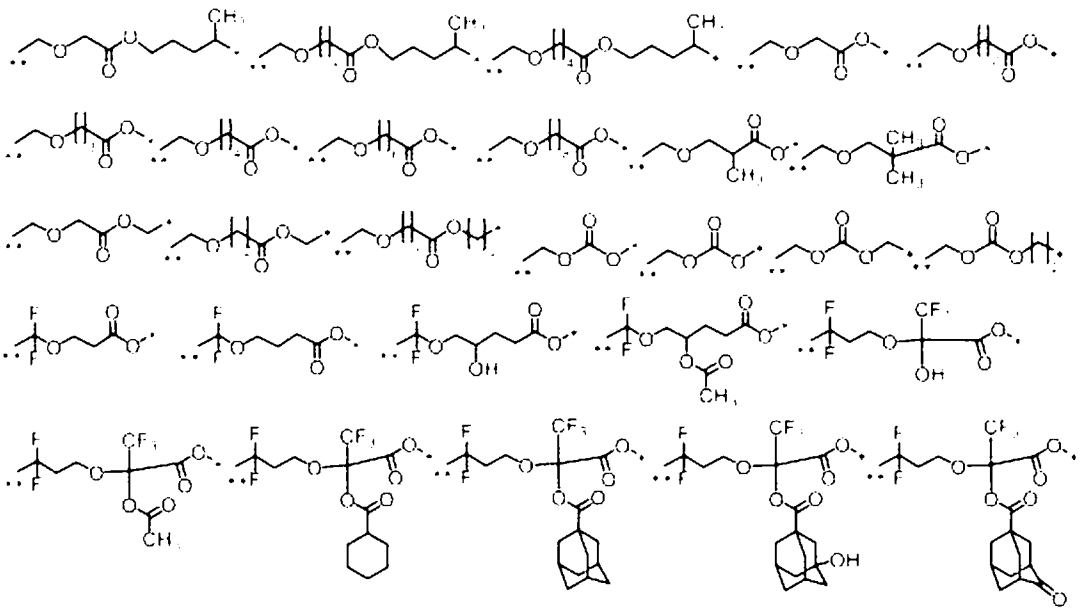
【0170】 作為式（b1-2）所表示的基，可列舉以下者。



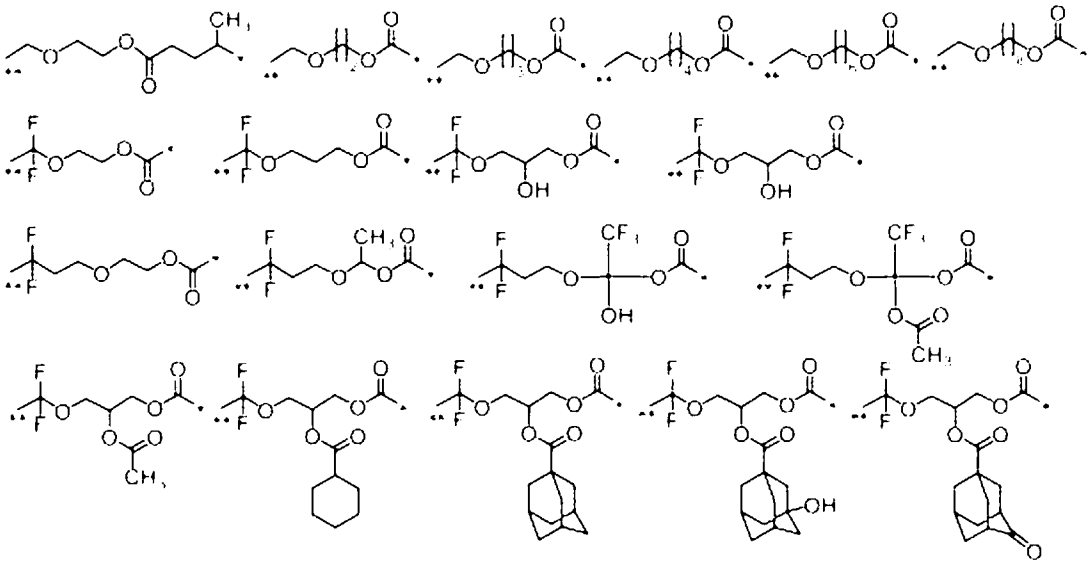
【0171】 作為式（b1-9）所表示的基，可列舉以下者。



【0172】 作為式（b1-10）所表示的基，可列舉以下者。



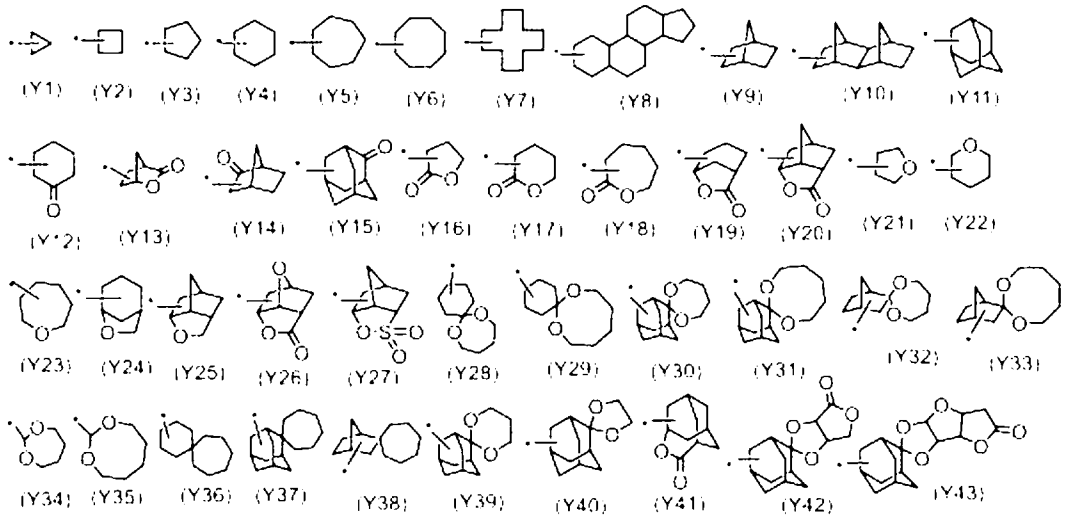
【0173】 作為式（b1-11）所表示的基，可列舉以下者。



【0174】 作為 Y 所表示的脂環式烴基，可列舉式（Y1）～式（Y11）、式（Y36）～式（Y38）所表示的基。

於 Y 所表示的脂環式烴基中包含的-CH_2-被-O-、-SO_2-或-CO-取代的情況下，其個數可為一個，亦可為兩個以上。作為此種基，可列舉式（Y12）～式（Y35）、式（Y39）～式（Y43）所表示的基。*表示與 L^{b1} 的結合鍵。

【0175】



作為 Y 所表示的脂環式烴基，較佳為式（Y1）～式（Y20）、式（Y26）、式（Y27）、式（Y30）、式（Y31）、式（Y39）～式（Y43）的任一者所表示的基，更佳為式（Y11）、式（Y15）、式（Y16）、式（Y20）、式（Y26）、式（Y27）、式（Y30）、式（Y31）、式（Y39）、式（Y40）、式（Y42）或式（Y43）所表示的基，進而佳為式（Y11）、式（Y15）、式（Y20）、式（Y26）、式（Y27）、式（Y30）、式（Y31）、式（Y39）、式（Y40）、式（Y42）或式（Y43）所表示的基。

於 Y 所表示的脂環式烴基為式（Y28）～式（Y35）、式（Y39）或式（Y40）、式（Y42）或式（Y43）等具有氧原子的螺環的情況下，兩個氧原子間的烷二基較佳為具有一個以上的氟原子。另外，縮酮結構中包含的烷二基中與氧原子鄰接的亞甲基中，較佳為未取代有氟原子。

【0176】 作為 Y 所表示的甲基的取代基，可列舉：鹵素原子、羥基、碳數 3～16 的脂環式烴基、碳數 6～18 的芳香族烴基、縮水甘油氧基、$-(CH_2)_{ja}-CO-O-R^{b1}$ 基或$-(CH_2)_{ja}-O-CO-R^{b1}$ 基（式中，

R^{b1}表示碳數 1～16 的烷基、碳數 3～16 的脂環式烴基、碳數 6～18 的芳香族烴基或將該些組合而成的基，該烷基及該脂環式烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-、$-SO_2-$或-CO-，該烷基、該脂環式烴基及該芳香族烴基中包含的氫原子可被取代為羥基或氟原子。ja 表示 0～4 的任一整數。）等。

作為 Y 所表示的脂環式烴基的取代基，可列舉：鹵素原子、羥基、可被羥基取代的碳數 1～16 的烷基（該烷基中包含的$-CH_2-$可被-O-或-CO-取代）、碳數 3～16 的脂環式烴基、碳數 6～18 的芳香族烴基、碳數 7～21 的芳烷基、縮水甘油氧基、$-(CH_2)_{ja}-CO-O-R^{b1}$基或$-(CH_2)_{ja}-O-CO-R^{b1}$基（式中，R^{b1}表示碳數 1～16 的烷基、碳數 3～16 的脂環式烴基、碳數 6～18 的芳香族烴基或將該些組合而成的基，該烷基及該脂環式烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-、$-SO_2-$或-CO-，該烷基、該脂環式烴基及該芳香族烴基中包含的氫原子可被取代為羥基或氟原子。ja 表示 0～4 的任一整數。）等。

【0177】 作為鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等。

作為脂環式烴基，例如可列舉：環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基、環辛基、降冰片基、金剛烷基等。脂環式烴基可具有鏈式烴基，可列舉甲基環己基、二甲基環己基等。脂環式烴基的碳數較佳為 3～12，更佳為 3～10。

作為芳香族烴基，例如可列舉：苯基、萘基、蒽基、聯苯基、

菲基等芳基等。芳香族烴基可具有鏈式烴基或脂環式烴基，作為具有鏈式烴基的芳香族烴基，可列舉：甲苯基、二甲苯基、枯烯基、均三甲苯基、對乙基苯基、對第三丁基苯基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基等，作為具有脂環式烴基的芳香族烴基，可列舉對環己基苯基、對金剛烷基苯基等。芳香族烴基的碳數較佳為 6～14，更佳為 6～10。

作為烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等。烷基的碳數較佳為 1～12，更佳為 1～6，進而佳為 1～4。

作為被羥基取代的烷基，可列舉羥基甲基、羥基乙基等羥基烷基。

作為芳烷基，可列舉：苄基、苯乙基、苯基丙基、萘基甲基及萘基乙基等。

作為烷基中包含的-CH_2-被-O-、-SO_2-或-CO-等取代的基，可列舉：烷氧基、烷基磺醯基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷基羰氧基或將該些組合而成的基等。

作為烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基及十二烷氧基等。烷氧基的碳數較佳為 1～12，更佳為 1～6，進而佳為 1～4。

作為烷基磺醯基，可列舉：甲基磺醯基、乙基磺醯基、丙基磺醯基等。烷基磺醯基的碳數較佳為 1～11，更佳為 1～6，進而

佳為 1～4。

作為烷氧基羰基，例如可列舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、丁氧基羰基等。烷氧基羰基的碳數較佳為 2～12，更佳為 2～6，進而佳為 2～4。

作為烷基羰基，例如可列舉：乙醯基、丙醯基及丁醯基等。烷基羰基的碳數較佳為 2～12，更佳為 2～6，進而佳為 2～4。

作為烷基羰氧基，例如可列舉：乙醯基氧基、丙醯基氧基、丁醯基氧基等。烷基羰氧基的碳數較佳為 2～12，更佳為 2～6，進而佳為 2～4。

作為組合而成的基，例如可列舉：將烷氧基與烷基組合而成的基、將烷氧基與烷氧基組合而成的基、將烷氧基與烷基羰基組合而成的基、將烷氧基與烷基羰氧基組合而成的基等。

作為將烷氧基與烷基組合而成的基，例如可列舉：甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、乙氧基甲基等烷氧基烷基等。烷氧基烷基的碳數較佳為 2～12，更佳為 2～6，進而佳為 2～4。

作為將烷氧基與烷氧基組合而成的基，可列舉：甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基等烷氧基烷氧基等。烷氧基烷氧基的碳數較佳為 2～12，更佳為 2～6，進而佳為 2～4。

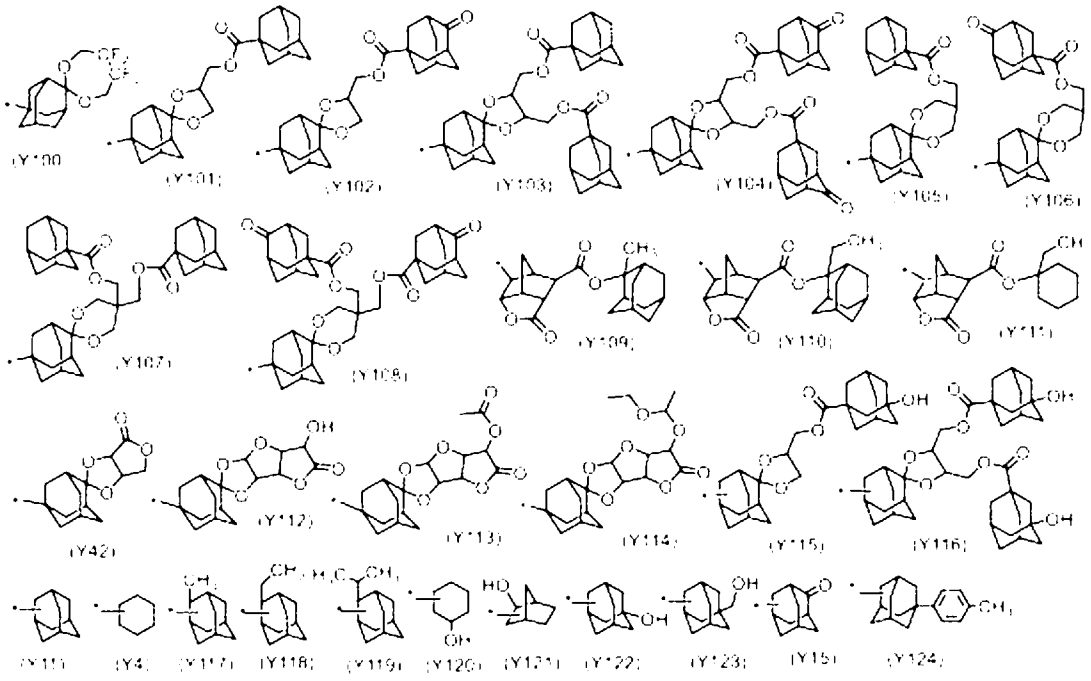
作為將烷氧基與烷基羰基組合而成的基，可列舉：甲氧基乙醯基、甲氧基丙醯基、乙氧基乙醯基、乙氧基丙醯基等烷氧基烷基羰基等。烷氧基烷基羰基的碳數較佳為 3～13，更佳為 3～7，

進而佳為 3～5。

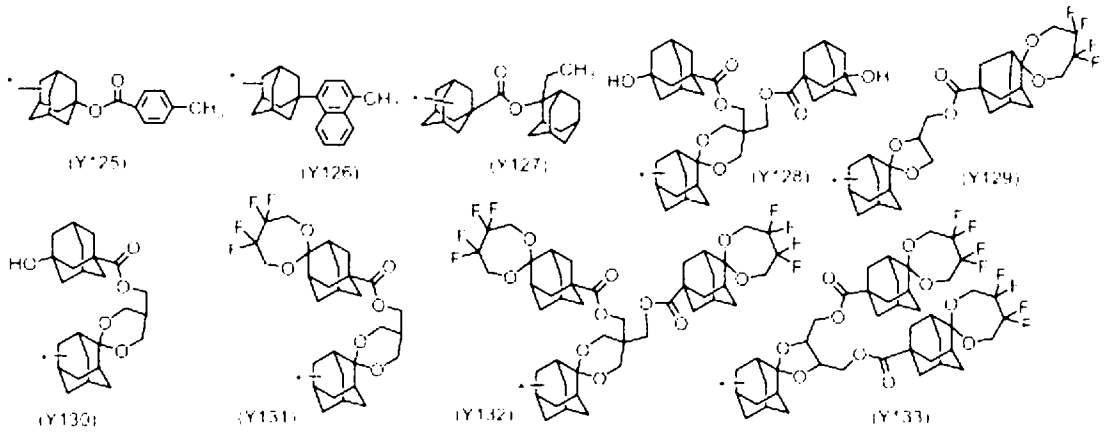
作為將烷氧基與烷基羰氧基組合而成的基，可列舉：甲氧基乙醯基氧基、甲氧基丙醯基氧基、乙氧基乙醯基氧基、乙氧基丙醯基氧基等烷氧基烷基羰氧基等。烷氧基烷基羰氧基的碳數較佳為 3～13，更佳為 3～7，進而佳為 3～5。

作為脂環式烴基中包含的-CH_2-被-O-、-$S(O)_2$-或-CO-等取代的基，可列舉式（Y12）～式（Y35）、式（Y39）～式（Y43）所表示的基等。

【0178】 作為 Y，可列舉以下者。



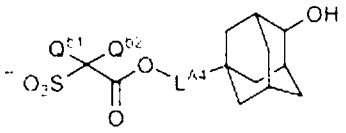
【0179】



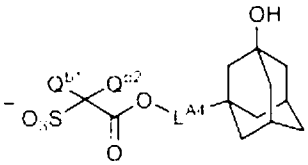
【0180】 Y 較佳為可具有取代基的碳數 3～24 的脂環式烴基，更佳為可具有取代基的碳數 3～20 的脂環式烴基，進而佳為可具有取代基的碳數 3～18 的脂環式烴基，進而更佳為可具有取代基的金剛烷基，構成該脂環式烴基或金剛烷基的$-CH_2-$可被取代為-CO-、$-S(O)_2-$或-CO-。Y 具體而言較佳為金剛烷基、羥基金剛烷基、氧代金剛烷基或式（Y42）、式（Y100）～式（Y114）所表示的基。

【0181】 作為式(B1)所表示的鹽中的陰離子，較佳為式(B1-A-1)～式（B1-A-59）所表示的陰離子〔以下，有時對應於式編號而稱為「陰離子（B1-A-1）」等〕，更佳為式（B1-A-1）～式（B1-A-4）、式（B1-A-9）、式（B1-A-10）、式（B1-A-24）～式（B1-A-33）、式（B1-A-36）～式（B1-A-40）、式（B1-A-47）～式（B1-A-59）的任一者所表示的陰離子。

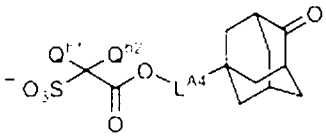
【0182】



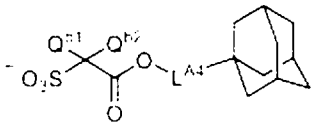
(B1-A-1)



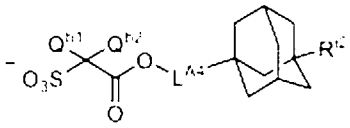
(B1-A-2)



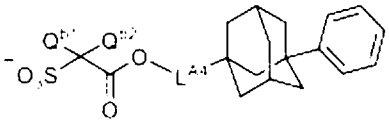
(B1-A-3)



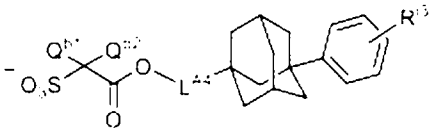
(B1-A-4)



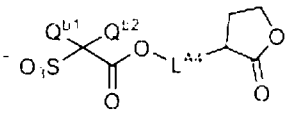
(B1-A-5)



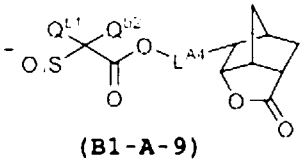
(B1-A-6)



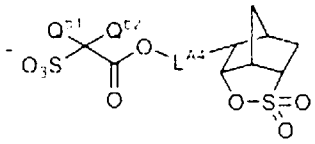
(B1-A-7)



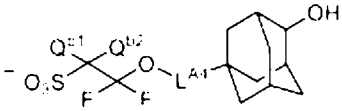
(B1-A-8)



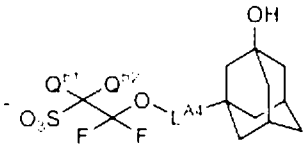
(B1-A-9)



(B1-A-10)

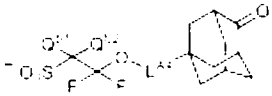


(B1-A-11)

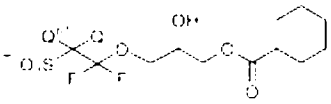


(B1-A-12)

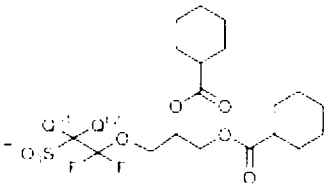
【0183】



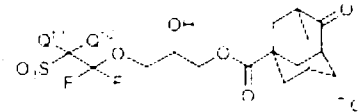
(B1-A-13)



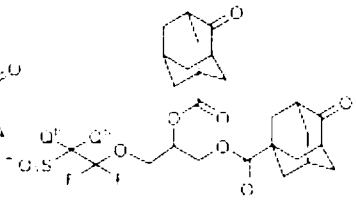
(B1-A-14)



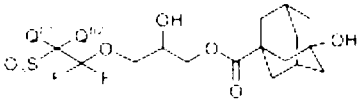
(B1-A-15)



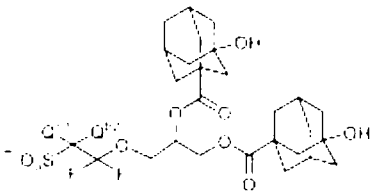
(B1-A-16)



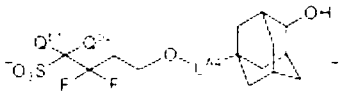
(B1-A-17)



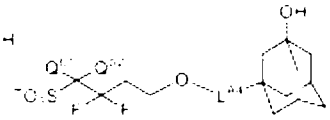
(B1-A-18)



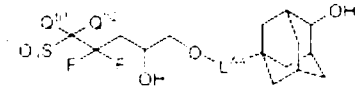
(B1-A-19)



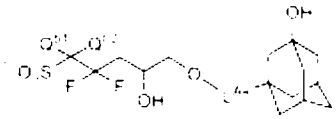
(B1-A-20)



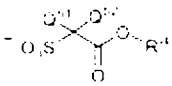
(B1-A-21)



(B1-A-22)

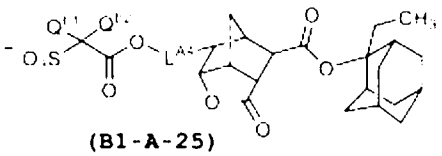


(B1-A-23)

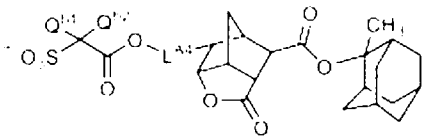


(B1-A-24)

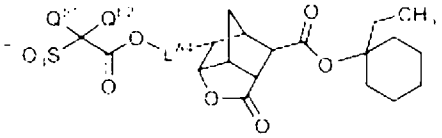
【0184】



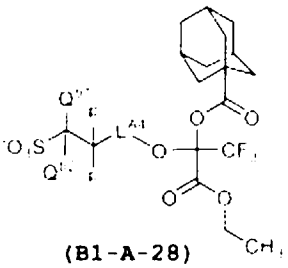
(B1-A-25)



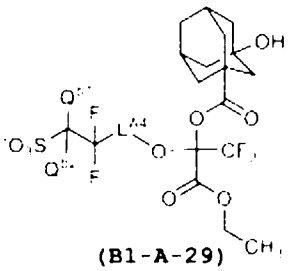
(B1-A-26)



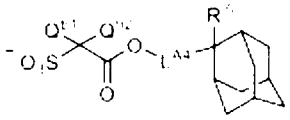
(B1-A-27)



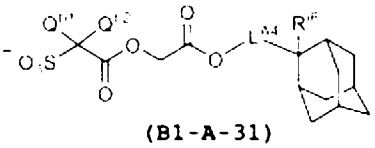
(B1-A-28)



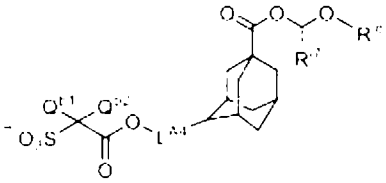
(B1-A-29)



(B1-A-30)

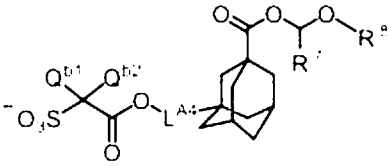


(B1-A-31)

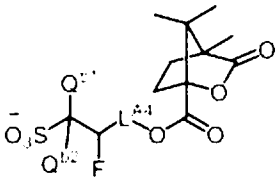


(B1-A-32)

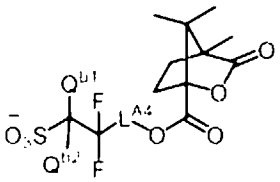
【0185】



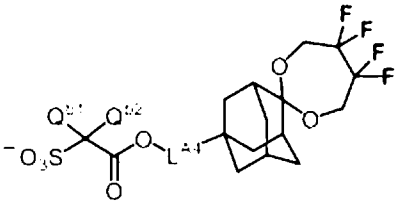
(B1-A-33)



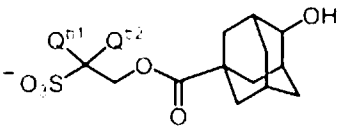
(B1-A-34)



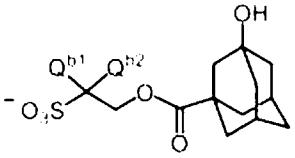
(B1-A-35)



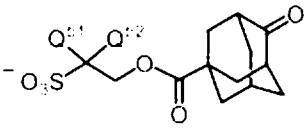
(B1-A-36)



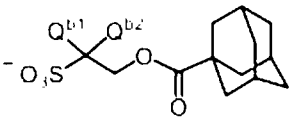
(B1-A-37)



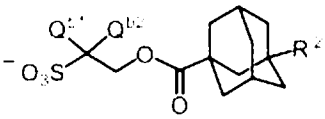
(B1-A-38)



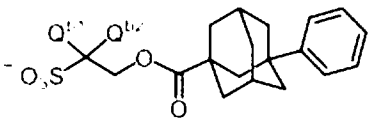
(B1-A-39)



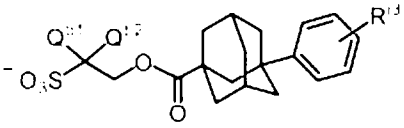
(B1-A-40)



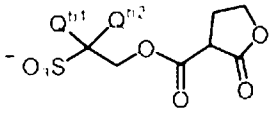
(B1-A-41)



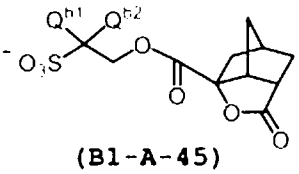
(B1-A-42)



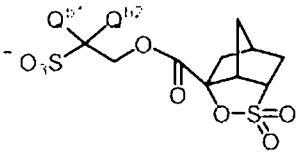
(B1-A-43)



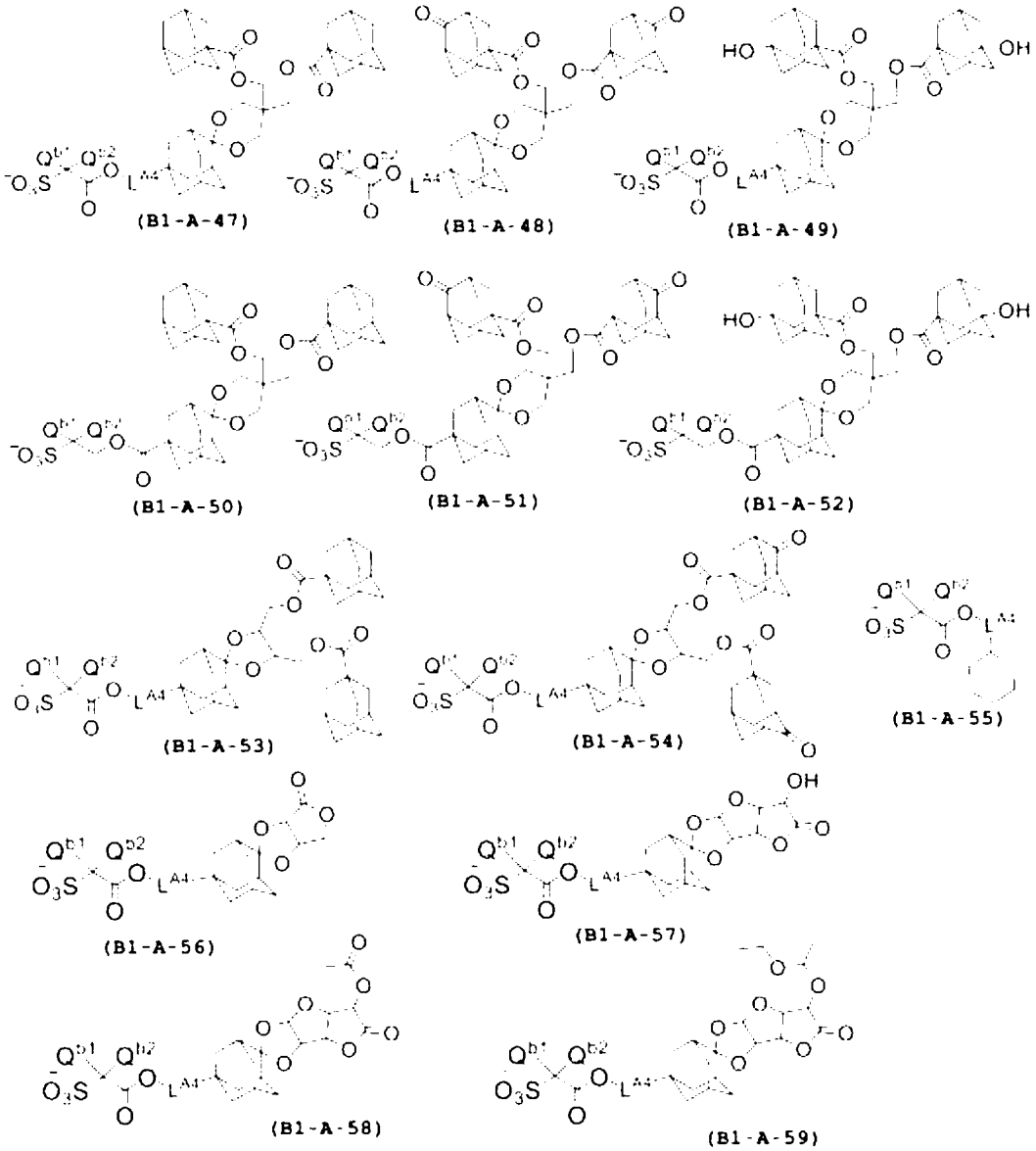
(B1-A-44)



(B1-A-45)



(B1-A-46)

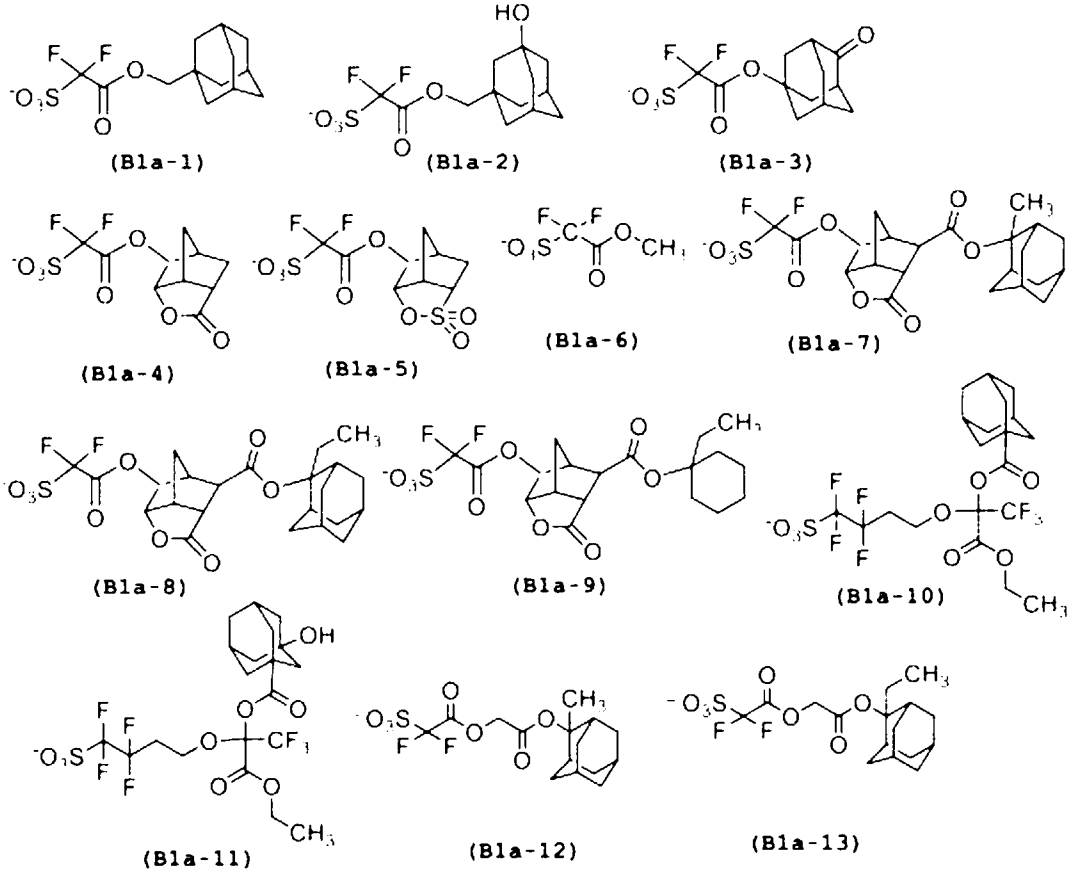


此處 R^{i2}～R^{i7} 相互獨立地例如為碳數 1～4 的烷基，較佳為甲基或乙基。R^{i8} 例如為碳數 1～12 的脂肪族烴基，較佳為碳數 1～4 的烷基、碳數 5～12 的脂環式烴基或藉由將該些組合而形成的基，更佳為甲基、乙基、環己基或金剛烷基。L^{A4} 為單鍵或碳數 1～4 的烷二基。

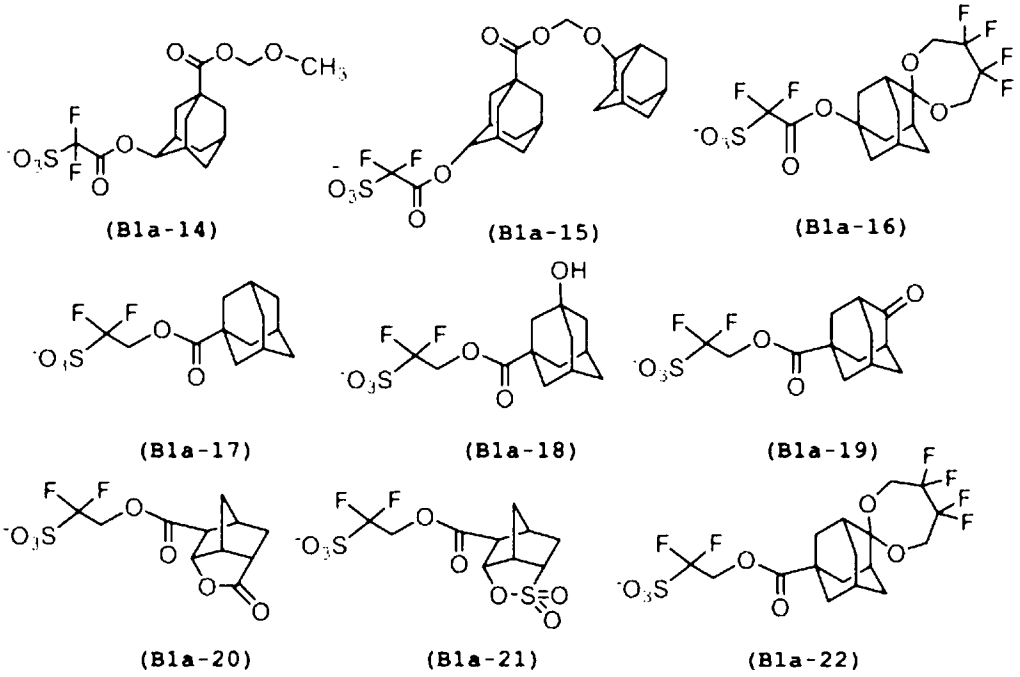
Q^{b1} 及 Q^{b2} 表示與所述相同的含義。

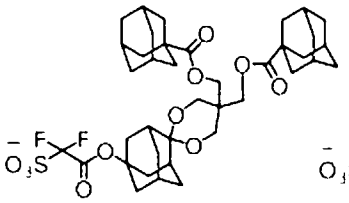
作為式（B1）所表示的鹽中的陰離子，具體而言可列舉日本專利特開 2010-204646 號公報中所記載的陰離子。

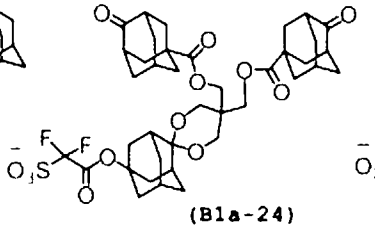
【0186】 作為較佳的式（B1）所表示的鹽中的陰離子，可列舉式（B1a-1）～式（B1a-38）分別所表示的陰離子。

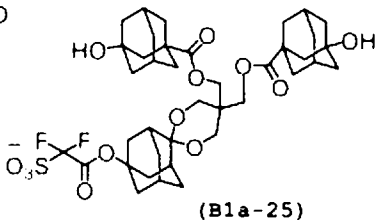


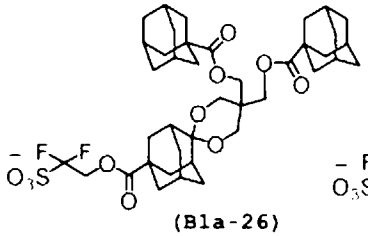
【0187】

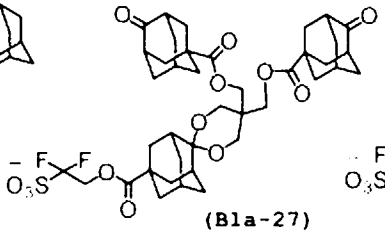


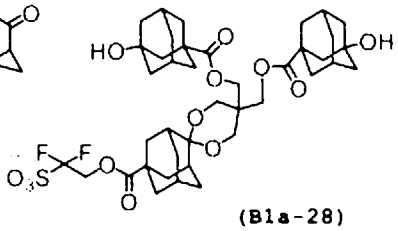

(B1a-23)

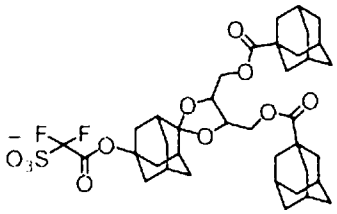

(B1a-24)

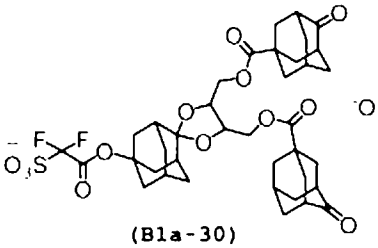

(B1a-25)

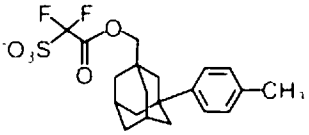

(B1a-26)

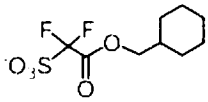

(B1a-27)

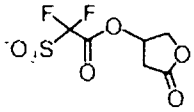

(B1a-28)

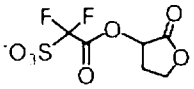

(B1a-29)

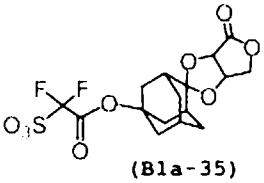

(B1a-30)

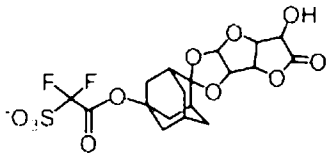

(B1a-31)

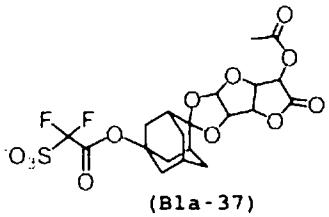

(B1a-32)

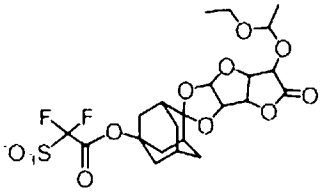

(B1a-33)


(B1a-34)


(B1a-35)


(B1a-36)


(B1a-37)

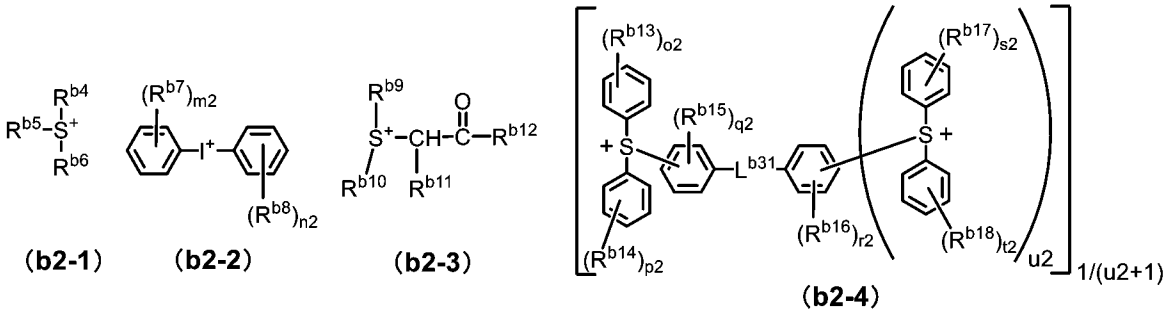

(B1a-38)

【0188】 其中，較佳為式（B1a-1）～式（B1a-3）、式（B1a-7）～式（B1a-16）、式（B1a-18）、式（B1a-19）、式（B1a-22）～式（B1a-38）的任一者所表示的陰離子。

【0189】 作為 Z^+的有機陽離子，可列舉：有機鎓陽離子、有機銻陽離子、有機銨陽離子、苯並噻唑鎓陽離子及有機鏻陽離子等。該些中，較佳為有機銻陽離子及有機鏻陽離子，更佳為芳基銻陽離子。具體而言，可列舉式（b2-1）～式（b2-4）的任一者所表示的陽離子（以下，有時對應於式編號而稱為「陽

離子（b2-1）」等）。

【0190】



式（b2-1）～式（b2-4）中，

R^{b4}～R^{b6}分別獨立地表示碳數 1～30 的鏈式烴基、碳數 3～36 的脂環式烴基或碳數 6～36 的芳香族烴基，該鏈式烴基中包含的氫原子可被羥基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 3～12 的脂環式烴基或碳數 6～18 的芳香族烴基取代，該脂環式烴基中包含的氫原子可被鹵素原子、碳數 1～18 的脂肪族烴基、碳數 2～4 的烷基羰基或縮水甘油氧基取代，該芳香族烴基中包含的氫原子可被鹵素原子、羥基、碳數 1～18 的脂肪族烴基、碳數 1～12 的氟化烷基或碳數 1～12 的烷氧基取代。

R^{b4}與 R^{b5}可相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一起形成環，該環中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-、-S-或-CO-。

R^{b7}及 R^{b8}分別獨立地表示鹵素原子、羥基、碳數 1～12 的脂肪族烴基或碳數 1～12 的烷氧基。

m2 及 n2 分別獨立地表示 0～5 的任一整數。

於 m2 為 2 以上時，多個 R^{b7}可相同亦可不同，於 n2 為 2 以上時，多個 R^{b8}可相同亦可不同。

R^{b9} 及 R^{b10} 分別獨立地表示碳數 1～36 的鏈式烴基或碳數 3～36 的脂環式烴基。

R^{b9} 與 R^{b10} 可相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一起形成環，該環中包含的-CH_2-可被取代為-O-、-S-或-CO-。

R^{b11} 表示氫原子、碳數 1～36 的鏈式烴基、碳數 3～36 的脂環式烴基或碳數 6～18 的芳香族烴基。

R^{b12} 表示碳數 1～12 的鏈式烴基、碳數 3～18 的脂環式烴基或碳數 6～18 的芳香族烴基，該鏈式烴基中包含的氫原子可被碳數 6～18 的芳香族烴基取代，該芳香族烴基中包含的氫原子可被碳數 1～12 的烷氧基或碳數 1～12 的烷基羰氧基取代。

R^{b11} 與 R^{b12} 可相互鍵結並包含該些所鍵結的-CH-CO-而形成環，該環中包含的-CH_2-可被取代為-O-、-S-或-CO-。

R^{b13}～R^{b18} 分別獨立地表示鹵素原子、羥基、碳數 1～12 的氟化烷基、碳數 1～12 的脂肪族烴基或碳數 1～12 的烷氧基。

L^{b31} 表示硫原子或氧原子。

o2、p2、s2、及 t2 分別獨立地表示 0～5 的任一整數。

q2 及 r2 分別獨立地表示 0～4 的任一整數。

u2 表示 0 或 1。

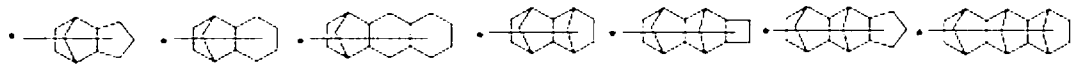
於 o2 為 2 以上時，多個 R^{b13} 相同或不同，於 p2 為 2 以上時，多個 R^{b14} 相同或不同，於 q2 為 2 以上時，多個 R^{b15} 相同或不同，於 r2 為 2 以上時，多個 R^{b16} 相同或不同，於 s2 為 2 以上時，多個 R^{b17} 相同或不同，於 t2 為 2 以上時，多個 R^{b18} 相同或不同。

所謂脂肪族烴基，表示鏈式烴基及脂環式烴基。

作為鏈式烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基及 2-乙基己基等的烷基。

特別是 R^{b9}～R^{b12} 的鏈式烴基較佳為碳數 1～12。

作為脂環式烴基，可為單環式或多環式的任一種，作為單環式的脂環式烴基，可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基等環烷基。作為多環式的脂環式烴基，可列舉：十氫萘基、金剛烷基、降冰片基及下述基等。



特別是 R^{b9}～R^{b12} 的脂環式烴基較佳為碳數 3～18，更佳為碳數 4～12。

作為氫原子被脂肪族烴基取代的脂環式烴基，可列舉：甲基環己基、二甲基環己基、2-甲基金剛烷-2-基、2-乙基金剛烷-2-基、2-異丙基金剛烷-2-基、甲基降冰片基、異冰片基等。關於氫原子被脂肪族烴基取代的脂環式烴基，脂環式烴基與脂肪族烴基的合計碳數較佳為 20 以下。

所謂氟化烷基，表示具有氟原子的碳數 1～12 的烷基，可列舉：氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、全氟丁基等。氟化烷基的碳數較佳為 1～9，更佳為 1～6，進而佳為 1～4。

【0191】 作為芳香族烴基，可列舉：苯基、聯苯基、萘基、菲基等芳基。芳香族烴基中可具有鏈式烴基或脂環式烴基，可列舉：具有碳數 1～18 的鏈式烴基的芳香族烴基（甲苯基、二甲苯基、

枯烯基、均三甲苯基、對乙基苯基、對第三丁基苯基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基等）及具有碳數 3～18 的脂環式烴基的芳香族烴基（對環己基苯基、對金剛烷基苯基等）等。再者，於芳香族烴基具有鏈式烴基或脂環式烴基的情況下，較佳為碳數 1～18 的鏈式烴基及碳數 3～18 的脂環式烴基。

作為氫原子被烷氧基取代的芳香族烴基，可列舉對甲氧基苯基等。

作為氫原子被芳香族烴基取代的鏈式烴基，可列舉：苄基、苯乙基、苯基丙基、三苯甲基（trityl）、萘基甲基、萘基乙基等芳烷基。

作為烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基及十二烷氧基等。

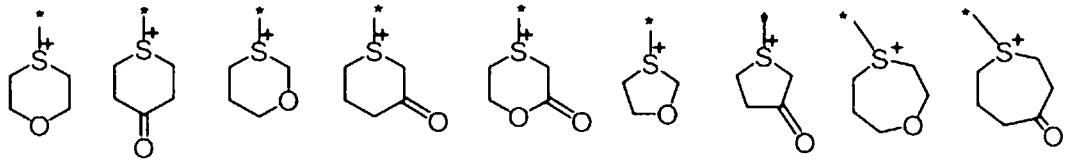
作為烷基羰基，可列舉：乙醯基、丙醯基及丁醯基等。

作為鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等。

作為烷基羰氧基，可列舉：甲基羰氧基、乙基羰氧基、丙基羰氧基、異丙基羰氧基、丁基羰氧基、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、戊基羰氧基、己基羰氧基、辛基羰氧基及 2-乙基己基羰氧基等。

R^{b4} 與 R^{b5} 相互鍵結並與該些所鍵結的硫原子一起形成的環可為單環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及不飽和的任一種環。該環可列舉碳數 3～18 的環，較佳為碳數 4～18 的環。

另外，包含硫原子的環可列舉 3 員環～12 員環，較佳為 3 員環～7 員環，例如可列舉下述環。*表示鍵結部位。

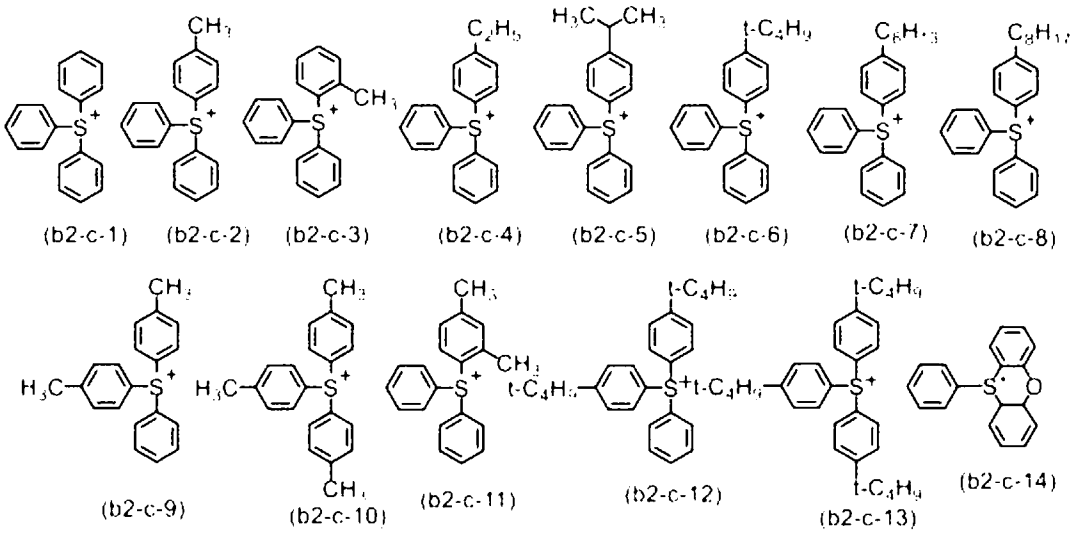


R^{b9} 與 R^{b10} 一起形成的環可為單環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及不飽和的任一種環。該環可列舉 3 員環～12 員環，較佳為 3 員環～7 員環。例如可列舉：硫雜環戊烷-1-環（四氫噻吩環）、硫雜環己烷-1-環、1,4-氧代硫雜環己烷-4-環等。

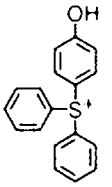
R^{b11} 與 R^{b12} 一起形成的環可為單環式、多環式、芳香族性、非芳香族性、飽和及不飽和的任一種環。該環可列舉 3 員環～12 員環，較佳為 3 員環～7 員環。可列舉：氧代環庚烷環、氧代環己烷環、氧代降冰片烷環、氧代金剛烷環等。

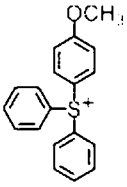
【0192】 陽離子(b2-1)～陽離子(b2-4)中，較佳為陽離子(b2-1)。

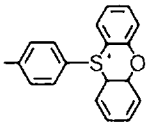
作為陽離子（b2-1），可列舉以下的陽離子。

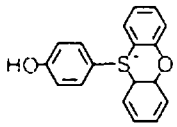


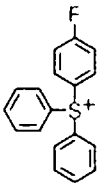
【0193】

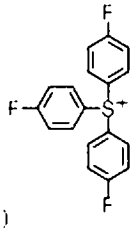

(b2-c-15)

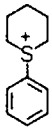

(b2-c-16)

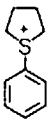

(b2-c-17)


(b2-c-18)

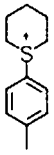

(b2-c-19)

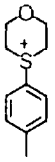

(b2-c-20)

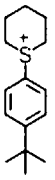

(b2-c-21)

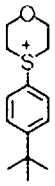

(b2-c-22)

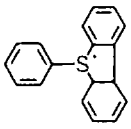
(b2-c-23)

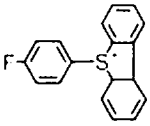

(b2-c-24)

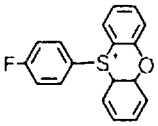

(b2-c-25)

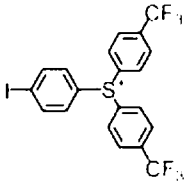

(b2-c-26)

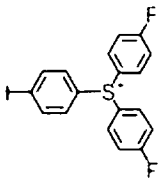

(b2-c-27)

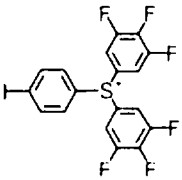

(b2-c-47)


(b2-c-48)

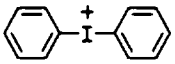

(b2-c-49)

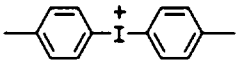

(b2-c-51)

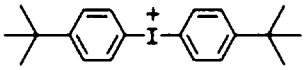

(b2-c-52)

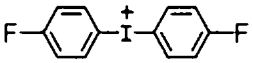

(b2-c-53)

【0194】 作為陽離子（b2-2），可列舉以下的陽離子。

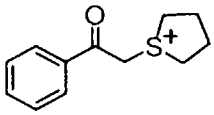

(b2-c-28)

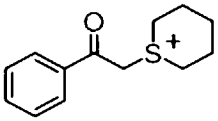

(b2-c-29)

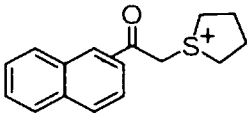

(b2-c-30)

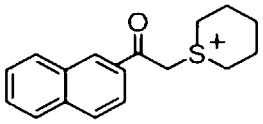

(b2-c-50)

【0195】 作為陽離子（b2-3），可列舉以下的陽離子。

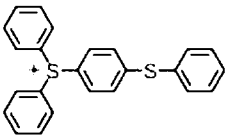

(b2-c-31)

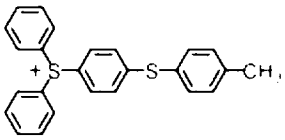

(b2-c-32)

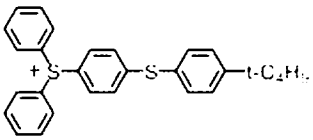

(b2-c-33)

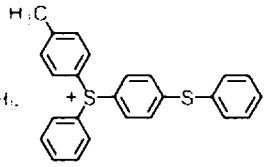

(b2-c-34)

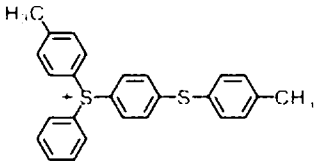
【0196】 作為陽離子（b2-4），可列舉以下的陽離子。

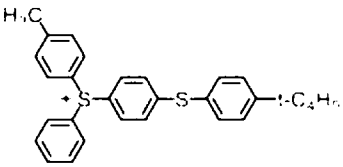

(b2-c-35)

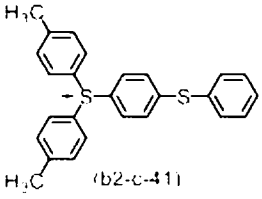

(b2-c-36)

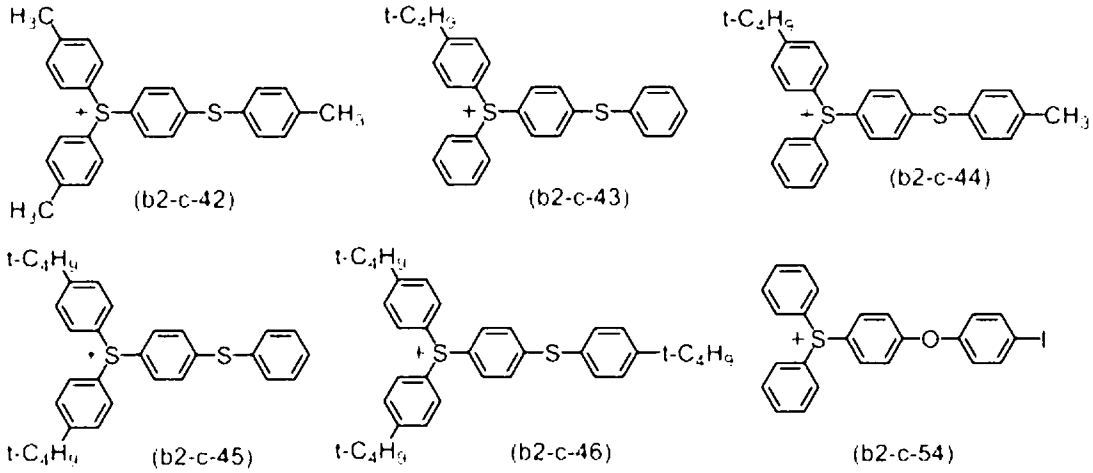

(b2-c-37)


(b2-c-38)


(b2-c-39)


(b2-c-40)

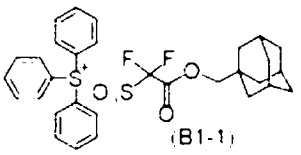

(b2-c-41)

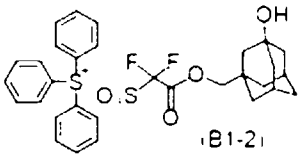


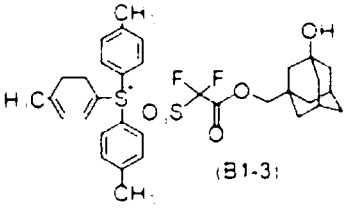
【0197】 酸產生劑（B）為所述陰離子及所述有機陽離子的組合，該些可任意地組合。作為酸產生劑（B），較佳為可列舉式（B1a-1）～式（B1a-3）及式（B1a-7）～式（B1a-16）、式（B1a-18）、式（B1a-19）、式（B1a-22）～式（B1a-38）的任一者所表示的陰離子與陽離子（b2-1）、陽離子（b2-3）或陽離子（b2-4）的組合。

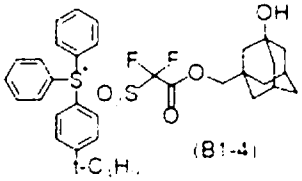
【0198】 作為酸產生劑（B），較佳為可列舉式（B1-1）～式（B1-56）分別所表示者。其中，較佳為包含芳基鋶陽離子者，尤佳為式（B1-1）～式（B1-3）、式（B1-5）～式（B1-7）、式（B1-11）～式（B1-14）、式（B1-20）～式（B1-26）、式（B1-29）、式（B1-31）～式（B1-56）所表示者。

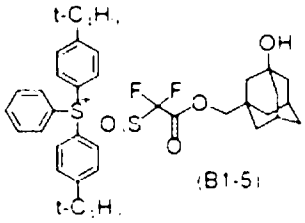
【0199】

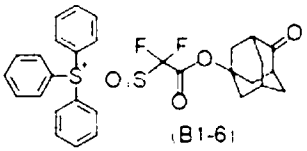

(B1-1)

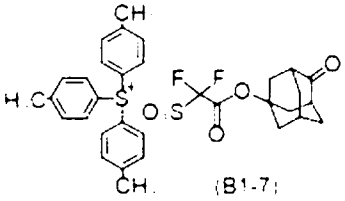

(B1-2)

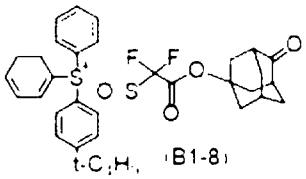

(B1-3)

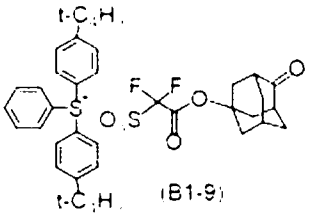

(B1-4)

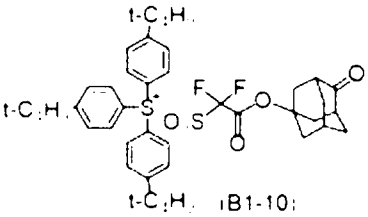

(B1-5)

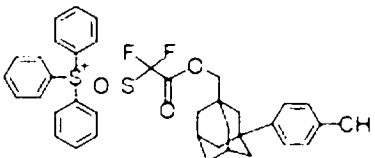

(B1-6)

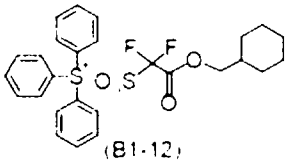

(B1-7)


(B1-8)

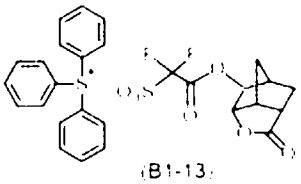

(B1-9)

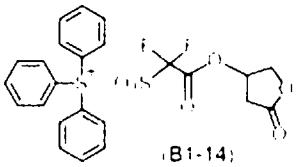

(B1-10)

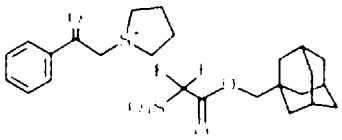

(B1-11)

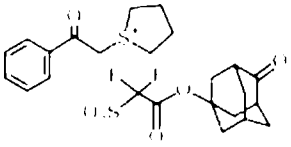

(B1-12)

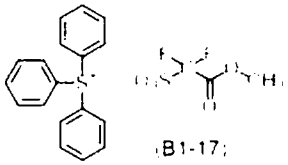
【0200】

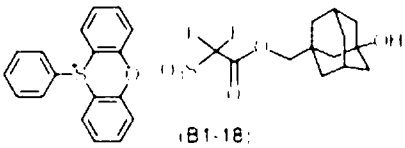

(B1-13)

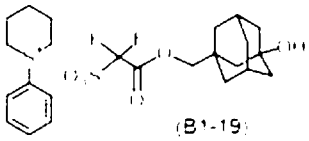

(B1-14)

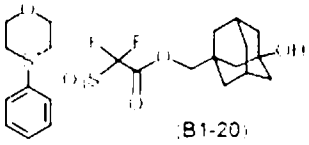

(B1-15)

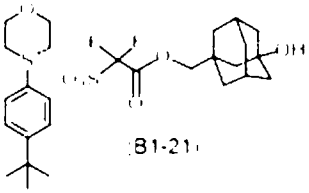

(B1-16)

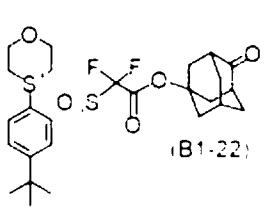

(B1-17)


(B1-18)

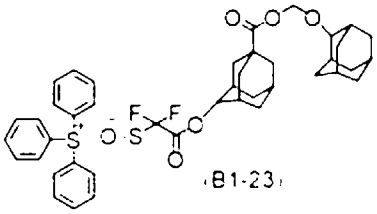

(B1-19)


(B1-20)

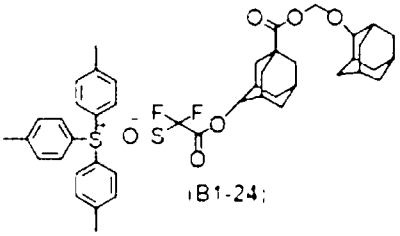

(B1-21)



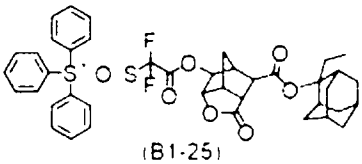
(B1-22)



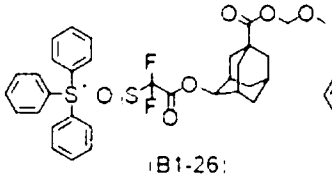
(B1-23)



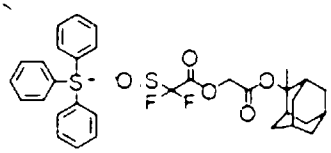
(B1-24)



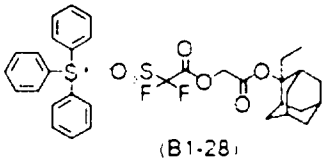
(B1-25)



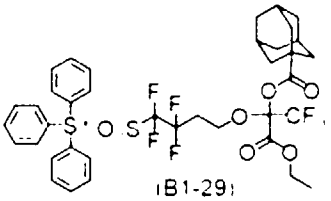
(B1-26)



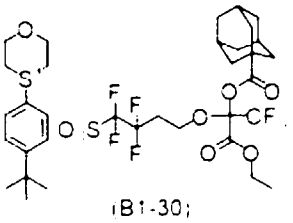
(B1-27)



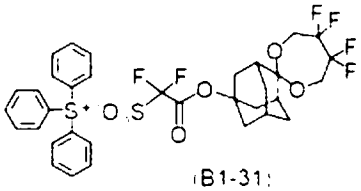
(B1-28)



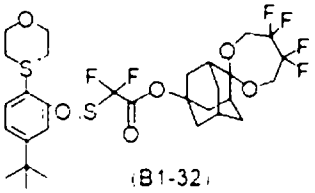
(B1-29)



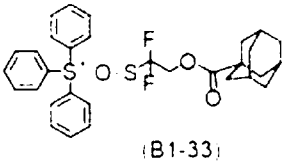
(B1-30)



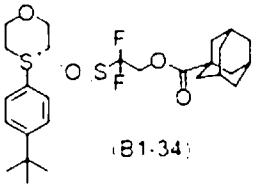
(B1-31)



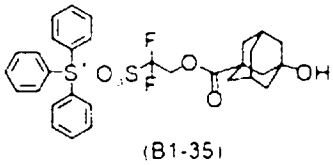
(B1-32)



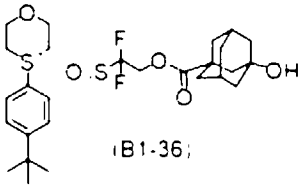
(B1-33)



(B1-34)

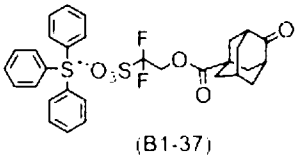


(B1-35)

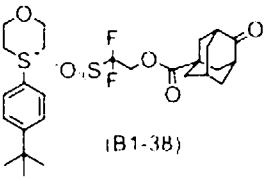


(B1-36)

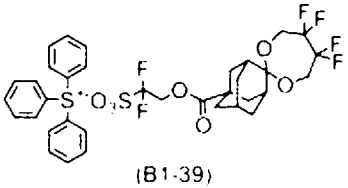
【0201】



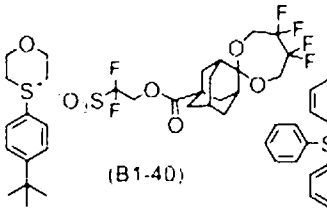
(B1-37)



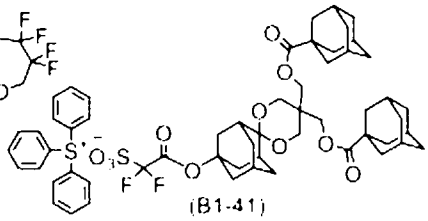
(B1-38)



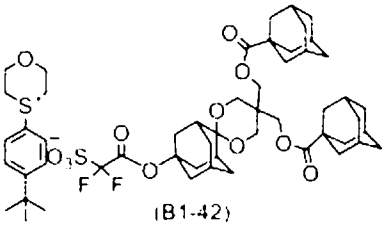
(B1-39)



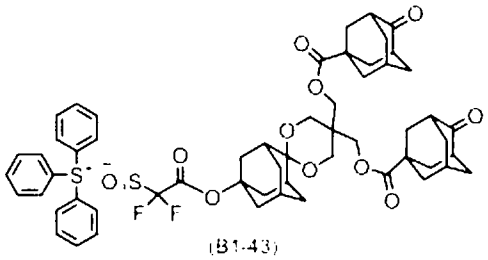
(B1-40)

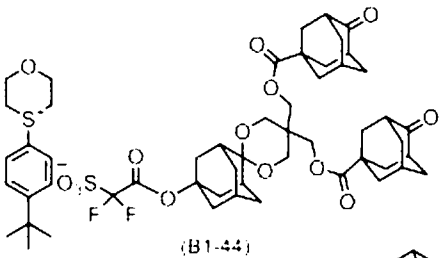


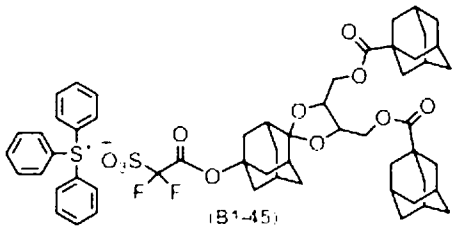
(B1-41)

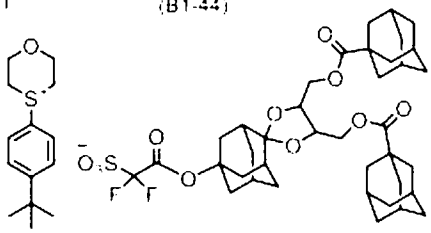


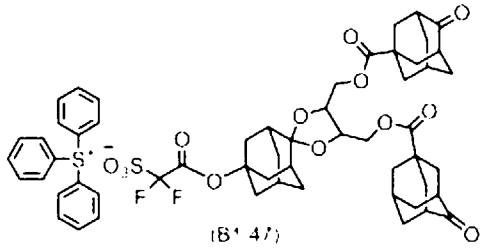
(B1-42)

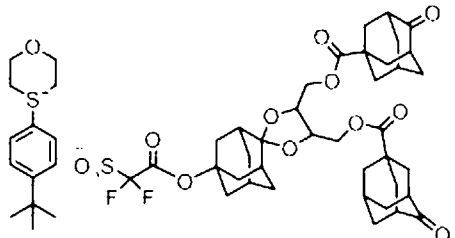

(B1-43)


(B1-44)

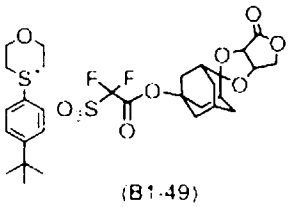

(B1-45)

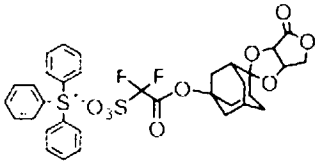

(B1-46)

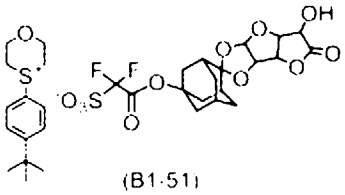

(B1-47)

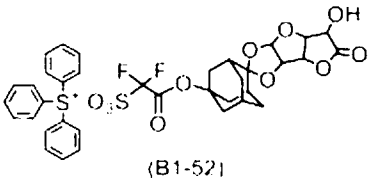

(B1-48)

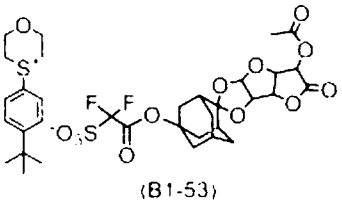
【0202】

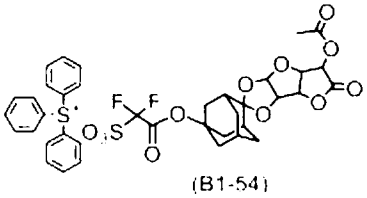

(B1-49)

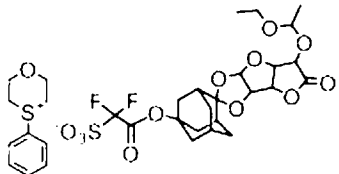

(B1-50)

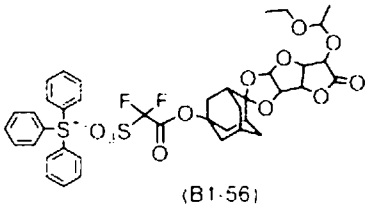

(B1-51)


(B1-52)


(B1-53)


(B1-54)


(B1-55)


(B1-56)

【0203】 於本發明的抗蝕劑組成物中，相對於樹脂（A）100 質量份，酸產生劑的含有率較佳為 1 質量份以上且 45 質量份以下，更佳為 1 質量份以上且 40 質量份以下，進而佳為 3 質量份以上且 35 質量份以下。本發明的抗蝕劑組成物可單獨含有酸產生劑（B）

的一種，亦可含有多種。

【0204】 ＜溶劑（E）＞

於抗蝕劑組成物中，溶劑（E）的含有率通常為 90 質量%以上且 99.9 質量%以下，較佳為 92 質量%以上且 99 質量%以下，更佳為 94 質量%以上且 99 質量%以下。溶劑（E）的含有率例如可藉由液相層析法或氣相層析法等公知的分析手段進行測定。

作為溶劑（E），可列舉：乙基賽璐蘇乙酸酯、甲基賽璐蘇乙酸酯及丙二醇單甲醚乙酸酯等二醇醚酯類；丙二醇單甲醚等二醇醚類；乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯及丙酮酸乙酯等酯類；丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮及環己酮等酮類；γ-丁內酯等環狀酯類等。可單獨使用溶劑（E）的一種，亦可使用兩種以上。

【0205】 ＜淬滅劑（C）＞

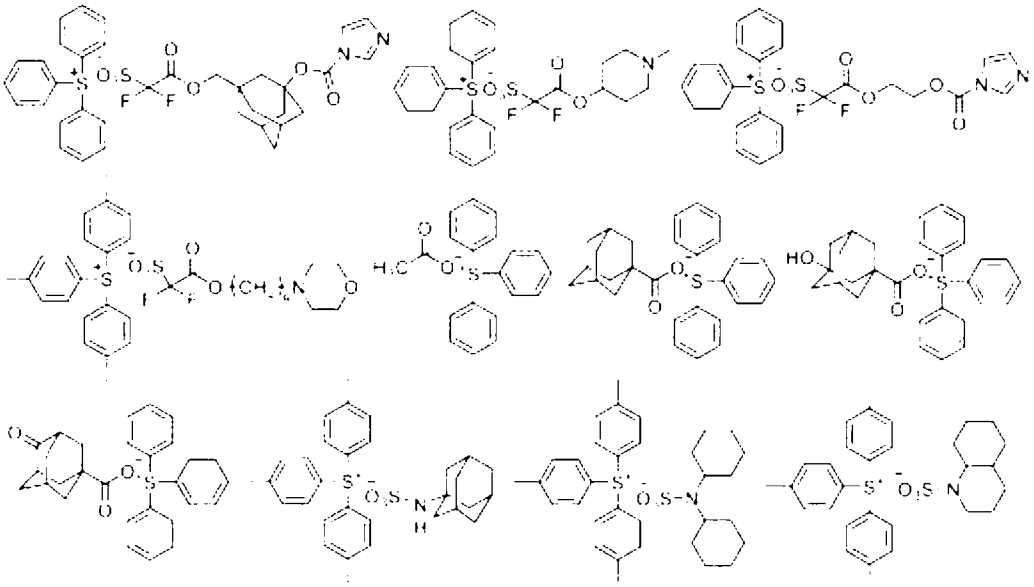
作為淬滅劑（C），可列舉產生較自酸產生劑（B）所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽、及鹼性的含氮有機化合物。於抗蝕劑組成物含有淬滅劑（C）的情況下，以抗蝕劑組成物的固體成分量為基準，淬滅劑（C）的含量較佳為 0.01 質量%～15 質量%左右，更佳為 0.01 質量%～10 質量%左右，進而佳為 0.1 質量%～5 質量%左右。

【0206】 ＜產生較自酸產生劑所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽＞

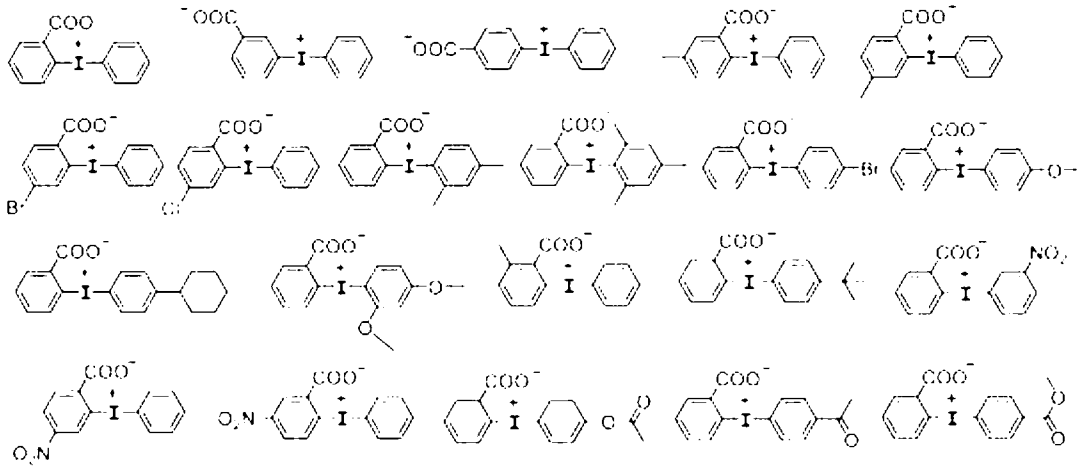
產生較自酸產生劑（B）所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽中的酸性度以酸解離常數（pKa）來表示。產生較自酸產生劑（B）

所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽為自該鹽所產生的酸的酸解離常數通常為-3＜pKa 的鹽，較佳為-1＜pKa＜7 的鹽，更佳為 0＜pKa＜5 的鹽。

作為產生較自酸產生劑（B）所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽，可列舉：下述式所表示的鹽、日本專利特開 2015-147926 號公報記載的由式（D）所表示的鹽（以下，有時稱為「弱酸分子內鹽（D）」）、以及日本專利特開 2012-229206 號公報、日本專利特開 2012-6908 號公報、日本專利特開 2012-72109 號公報、日本專利特開 2011-39502 號公報及日本專利特開 2011-191745 號公報記載的鹽。作為產生較自酸產生劑（B）所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽，較佳為產生較自酸產生劑（B）所產生的酸而言酸性度更弱的羧酸的鹽（具有羧酸根陰離子的鹽），更佳為弱酸分子內鹽（D）。



【0207】 作為弱酸分子內鹽（D），可列舉以下鹽。



【0208】 作為鹼性的含氮有機化合物，可列舉胺及銨鹽。作為胺，可列舉脂肪族胺及芳香族胺。作為脂肪族胺，可列舉一級胺、二級胺及三級胺。

作為胺，可列舉：1-萘基胺、2-萘基胺、苯胺、二異丙基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺或 4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲基二丁胺、甲基二戊胺、甲基二己胺、甲基二環己胺、甲基二庚胺、甲基二辛胺、甲基二壬胺、甲基二癸胺、乙基二丁胺、乙基二戊胺、乙基二己胺、乙基二庚胺、乙基二辛胺、乙基二壬胺、乙基二癸胺、二環己基甲胺、三〔2-(2-甲氧基乙氧基)乙基〕胺、三異丙醇胺、乙二胺、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷、2,2'-亞甲基雙苯胺、咪唑、4-甲基咪唑、吡啶、4-甲基吡啶、1,2-二(2-

吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,2-二(2-吡啶基)乙烯、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-二(4-吡啶基氧基)乙烷、二(2-吡啶基)酮、4,4'-二吡啶基硫醚、4,4'-二吡啶基二硫醚、2,2'-二吡啶基胺、2,2'-二甲基吡啶胺、聯吡啶等，較佳為可列舉二異丙基苯胺等芳香族胺，更佳為可列舉 2,6-二異丙基苯胺。

作為銨鹽，可列舉：四甲基氫氧化銨、四異丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、四己基氫氧化銨、四辛基氫氧化銨、苯基三甲基氫氧化銨、3-(三氟甲基)苯基三甲基氫氧化銨、四-正丁基水楊酸銨及膽鹼等。

【0209】〈其他成分〉

本發明的抗蝕劑組成物視需要亦可含有所述成分以外的成分（以下有時稱為「其他成分（F）」)。其他成分（F）並無特別限定，可利用抗蝕劑領域中公知的添加劑，例如增感劑、溶解抑制劑、界面活性劑、穩定劑、染料等。

【0210】〈抗蝕劑組成物的製備〉

本發明的抗蝕劑組成物可藉由混合本發明的樹脂（A）、酸產生劑（B）及產生較自酸產生劑所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽、以及視需要混合樹脂（A2）、樹脂（X）、淬滅劑（C）、溶劑（E）及其他成分（F）而製備。混合順序為任意，並無特別限定。混合時的溫度可自 10℃～40℃，根據樹脂等的種類或樹脂等對溶劑（E）的溶解度等而選擇適當的溫度。混合時間可根據混合溫度，自 0.5 小時～24 小時中選擇適當的時間。再者，混合手段亦無特

別限制，可使用攪拌混合等。

於將各成分混合後，較佳為使用孔徑 0.003 μm～0.2 μm 左右的過濾器進行過濾。

【0211】〈抗蝕劑圖案的製造方法〉

本發明的抗蝕劑圖案的製造方法包括：

（1）將本發明的抗蝕劑組成物塗佈於基板上的步驟；

（2）使塗佈後的組成物乾燥而形成組成物層的步驟；

（3）對組成物層進行曝光的步驟；

（4）將曝光後的組成物層加熱的步驟；以及

（5）將加熱後的組成物層顯影的步驟。

【0212】將抗蝕劑組成物塗佈於基板上時，可藉由旋塗機等通常所使用的裝置來進行。作為基板，可列舉矽晶圓等無機基板。於塗佈抗蝕劑組成物之前，可清洗基板，亦可於基板上形成抗反射膜等。

藉由將塗佈後的組成物乾燥而去除溶劑，形成組成物層。乾燥例如藉由使用加熱板等加熱裝置來使溶劑蒸發（所謂的預烘烤）而進行，或者使用減壓裝置來進行。加熱溫度較佳為 50℃～200℃，加熱時間較佳為 10 秒鐘～180 秒鐘。另外，進行減壓乾燥時的壓力較佳為 1 Pa～1.0×10^5 Pa 左右。

對於所獲得的組成物層，通常使用曝光機進行曝光。曝光機可為液浸曝光機。作為曝光光源，可使用 KrF 準分子雷射（波長 248 nm）、ArF 準分子雷射（波長 193 nm）、F_2 準分子雷射（波長

157 nm）般的放射紫外區域的雷射光者；對來自固體雷射光源（YAG 或半導體雷射等）的雷射光進行波長變換而放射遠紫外區域或真空紫外區域的高次諧波雷射光者；照射電子束、或超紫外光（EUV）者等各種曝光光源。再者，本說明書中，有時將照射該些放射線的情況總稱為「曝光」。曝光時，通常介隔相當於所要求的圖案的遮罩來進行曝光。於曝光光源為電子束的情況下，亦可不使用遮罩而藉由直接描繪來進行曝光。

為了促進酸不穩定基的脫保護反應，對曝光後的組成物層進行加熱處理（所謂的曝光後烘烤（post exposure bake））。加熱溫度通常為 50℃～200℃左右，較佳為 70℃～150℃左右。

通常使用顯影裝置，並利用顯影液來對加熱後的組成物層進行顯影。作為顯影方法，可列舉：浸漬法、覆液法、噴霧法、動態分配（dynamic dispense）法等。顯影溫度例如較佳為 5℃～60℃，顯影時間例如較佳為 5 秒鐘～300 秒鐘。藉由如以下般選擇顯影液的種類，可製造正型抗蝕劑圖案或負型抗蝕劑圖案。

於由本發明的抗蝕劑組成物製造正型抗蝕劑圖案的情況下，作為顯影液，使用鹼性顯影液。鹼性顯影液只要為該領域中所使用的各種鹼性水溶液即可。例如，可列舉四甲基氫氧化銨或(2-羥乙基)三甲基氫氧化銨（通稱膽鹼）的水溶液等。鹼性顯影液中亦可包含界面活性劑。

較佳為利用超純水對顯影後的抗蝕劑圖案進行清洗，繼而，將基板及圖案上所殘存的水去除。

於由本發明的抗蝕劑組成物製造負型抗蝕劑圖案的情況下，作為顯影液，使用包含有機溶劑的顯影液（以下有時稱為「有機系顯影液」）。

作為有機系顯影液中包含的有機溶劑，可列舉：2-己酮、2-庚酮等酮溶劑；丙二醇單甲醚乙酸酯等二醇醚酯溶劑；乙酸丁酯等酯溶劑；丙二醇單甲醚等二醇醚溶劑；N,N-二甲基乙醯胺等醯胺溶劑；苯甲醚等芳香族烴溶劑等。

有機系顯影液中，有機溶劑的含有率較佳為 90 質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 95 質量%以上且 100 質量%以下，進而佳為實質上僅為有機溶劑。

其中，作為有機系顯影液，較佳為包含乙酸丁酯及/或 2-庚酮的顯影液。有機系顯影液中，乙酸丁酯及 2-庚酮的合計含有率較佳為 50 質量%以上且 100 質量%以下，更佳為 90 質量%以上且 100 質量%以下，進而佳為實質上僅為乙酸丁酯及/或 2-庚酮。

有機系顯影液中亦可包含界面活性劑。另外，有機系顯影液中亦可包含微量的水分。

於顯影時，亦可藉由置換為種類與有機系顯影液不同的溶劑而停止顯影。

較佳為利用淋洗液來對顯影後的抗蝕劑圖案進行清洗。作為淋洗液，只要為不溶解抗蝕劑圖案者則並無特別限制，可使用包含一般的有機溶劑的溶液，較佳為醇溶劑或酯溶劑。

於清洗後，較佳為將基板及圖案上所殘存的淋洗液去除。

【0213】〈用途〉

本發明的抗蝕劑組成物適合作為 KrF 準分子雷射曝光用的抗蝕劑組成物、ArF 準分子雷射曝光用的抗蝕劑組成物、電子束（electron beam，EB）曝光用的抗蝕劑組成物或 EUV 曝光用的抗蝕劑組成物，更適合作為電子束（EB）曝光用的抗蝕劑組成物或 EUV 曝光用的抗蝕劑組成物，於半導體的微細加工中有用。

[實施例]

【0214】列舉實施例來對本發明進行更具體的說明。例中，表示含量或使用量的「%」及「份」只要無特別記載，則為質量基準。

重量平均分子量為藉由凝膠滲透層析法且根據下述條件求出的值。

裝置：HLC-8120GPC 型（東曹公司製造）

管柱：TSK 凝膠多孔（TSKgel Multipore）H_{XL}-M × 3+保護管柱（guardcolumn）（東曹公司製造）

溶離液：四氫呋喃

流量：1.0 mL/min

檢測器：RI 檢測器

管柱溫度：40℃

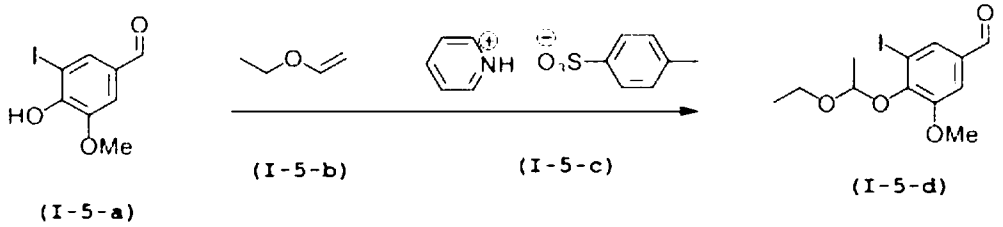
注入量：100 μl

分子量標準：標準聚苯乙烯（東曹公司製造）

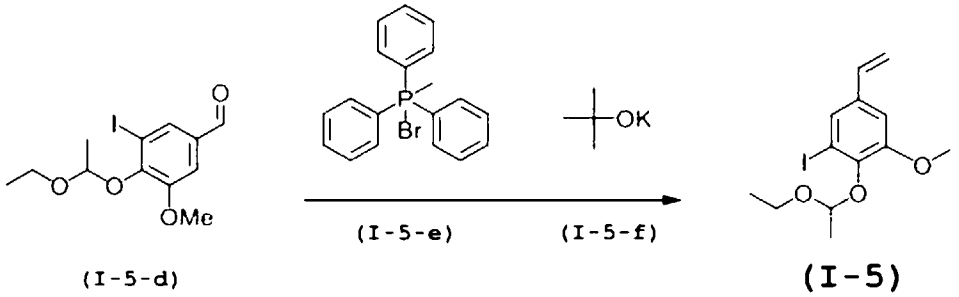
另外，化合物的結構是藉由使用質量分析（LC 為安捷倫（Agilent）製造的 1100 型、MASS 為安捷倫（Agilent）製造的

LC/MSD 型），測定分子離子峰值而確認。以下的實施例中，以「MASS」來表示該分子離子峰值的值。

【0215】 實施例 1：式（I-5）所表示的化合物的合成



將式（I-5-a）所表示的化合物 10 份、式（I-5-c）所表示的化合物 0.90 份及乙酸乙酯 100 份混合，於 23℃下攪拌 30 分鐘後冷卻至 5℃為止。於所獲得的混合物中添加式（I-5-b）所表示的化合物 3.89 份，於 5℃下攪拌 30 分鐘後進而於 23℃下攪拌 8 小時。於所獲得的混合物中加入 4%氫氧化鈉水溶液 30 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加離子交換水 50 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-5-d）所表示的化合物 9.78 份。

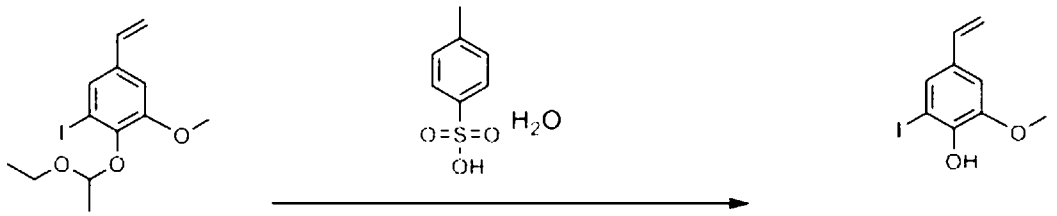


於 0℃下將式（I-5-e）所表示的化合物 6.12 份、式（I-5-f）

所表示的化合物 1.92 份及四氫呋喃 40 份混合，攪拌 1 小時後，升溫至 5℃為止。於所獲得的混合物中花費 1 小時添加式（I-5-d）所表示的化合物 5.00 份，升溫至 23℃後於 23℃下攪拌 12 小時。將所獲得的混合物過濾後，於回收的濾液中加入甲基異丁基酮 100 份及離子交換水 30 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加離子交換水 20 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行五次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-5）所表示的化合物 3.92 份。

MASS：349.0$[M+H]^+$

【0216】 實施例 2：式（I-1）所表示的化合物的合成



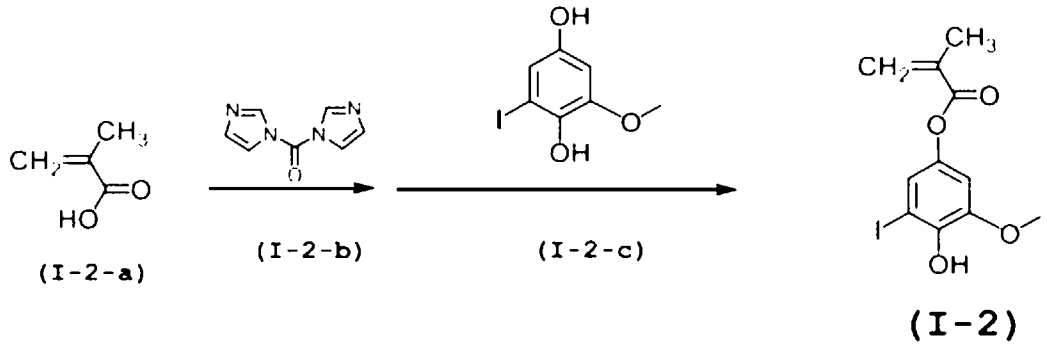
(I-5) (I-1)

將式(I-5)所表示的化合物 1.16 份及甲基異丁基酮 3 份混合，於 23℃下攪拌 30 分鐘。於所獲得的混合溶液中滴加 2.5%對甲苯磺酸水溶液 2.40 份，於 23℃下攪拌 18 小時。於所獲得的反應混合物中加入甲基異丁基酮 10 份及離子交換水 5 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中加入離子

交換水 5 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行五次。將所獲得的有機層加以濃縮，對濃縮混合物進行管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）分取，藉此獲得式（I-1）所表示的化合物 0.67 份。

MASS（質量分析）：277.0$[M+H]^+$

【0217】 實施例 3：式（I-2）所表示的化合物的合成

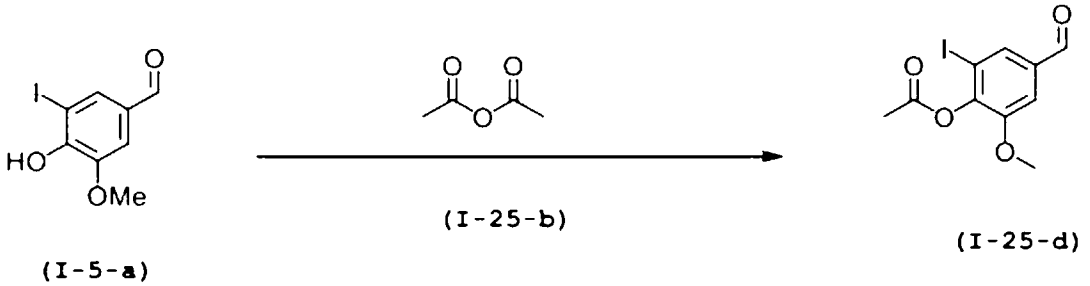


將式（I-2-a）所表示的化合物 0.65 份及乙腈 20 份混合，於 23℃下攪拌 30 分鐘後，添加式（I-2-b）所表示的化合物 2.25 份，升溫至 50℃後於 50℃下攪拌 2 小時。於所獲得的混合物中添加式（I-2-c）所表示的化合物 2.00 份，於 50℃下攪拌 2 小時。將所獲得的混合物冷卻至 23℃為止後，加入氯仿 50 份及離子交換水 20 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加離子交換水 20 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行五次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮

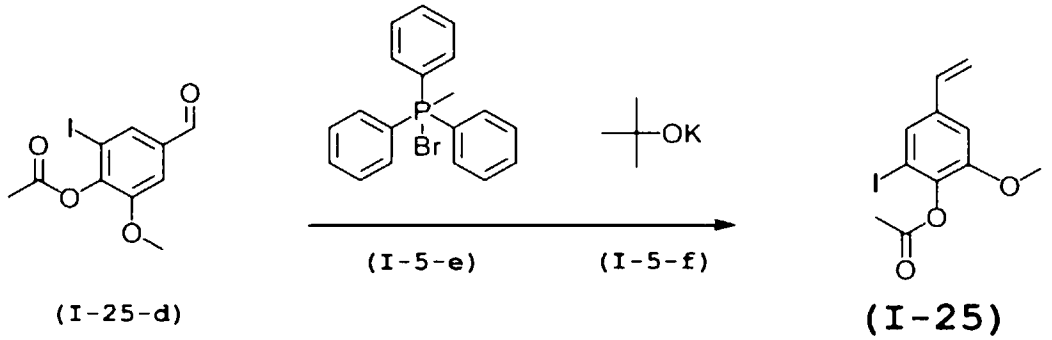
混合物進行分取，藉此獲得式（I-2）所表示的化合物 1.48 份。

MASS：335.0$[M+H]^+$

【0218】 實施例 4：式（I-25）所表示的化合物的合成



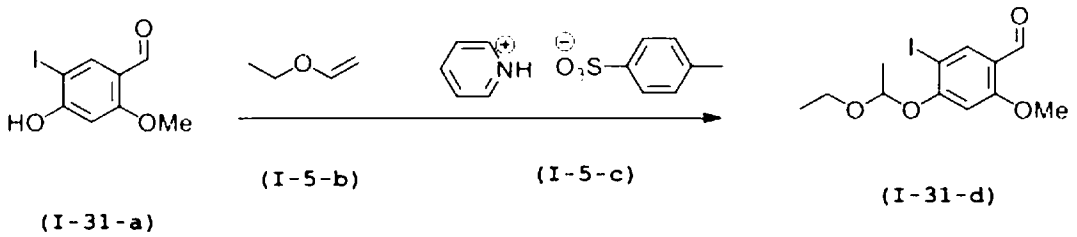
將式（I-5-a）所表示的化合物 5 份、吡啶 3.13 份、二甲基胺基吡啶 0.44 份及四氫呋喃 40 份混合，於 23℃下攪拌 30 分鐘後冷卻至 5℃為止。於所獲得的混合物中添加式（I-25-b）所表示的化合物 2.20 份，於 5℃下攪拌 30 分鐘後進而於 23℃下攪拌 2 小時。於所獲得的混合物中加入氯仿 60 份及 10%碳酸鉀水溶液 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加 5%草酸水溶液 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該清洗操作重覆進行三次。於所獲得的有機層中添加離子交換水 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-25-d）所表示的化合物 5.42 份。



於 0℃下將式（I-5-e）所表示的化合物 7.21 份、式（I-5-f）所表示的化合物 2.26 份及四氫呋喃 50 份混合，攪拌 1 小時後，升溫至 5℃為止。於所獲得的混合物中花費 1 小時添加式（I-25-d）所表示的化合物 5.38 份，升溫至 23℃後於 23℃下攪拌 12 小時。將所獲得的混合物過濾後，於回收的濾液中加入己烷 50 份及離子交換水 10 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加離子交換水 10 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-25）所表示的化合物 4.28 份。

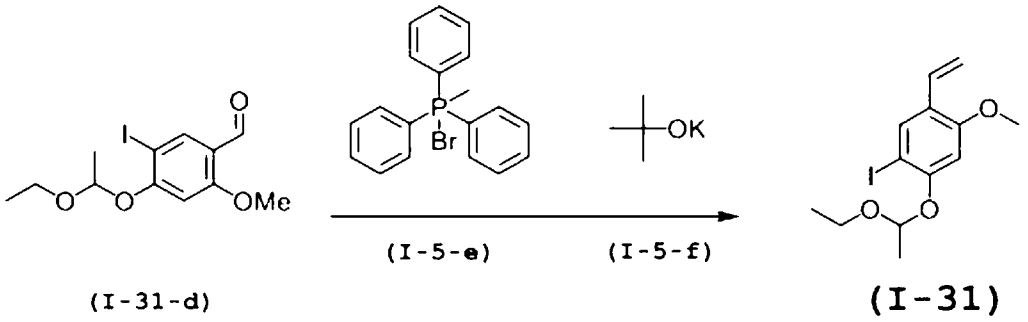
MASS：319.0$[M+H]^+$

【0219】 實施例 5：式（I-31）所表示的化合物的合成



將式（I-31-a）所表示的化合物 10 份、式（I-5-c）所表示的

化合物 0.90 份及乙酸乙酯 100 份混合，於 23℃下攪拌 30 分鐘後冷卻至 5℃為止。於所獲得的混合物中添加式（I-5-b）所表示的化合物 3.89 份，於 5℃下攪拌 30 分鐘後進而於 23℃下攪拌 8 小時。於所獲得的混合物中加入 4%氫氧化鈉水溶液 30 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加離子交換水 50 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-31-d）所表示的化合物 9.89 份。

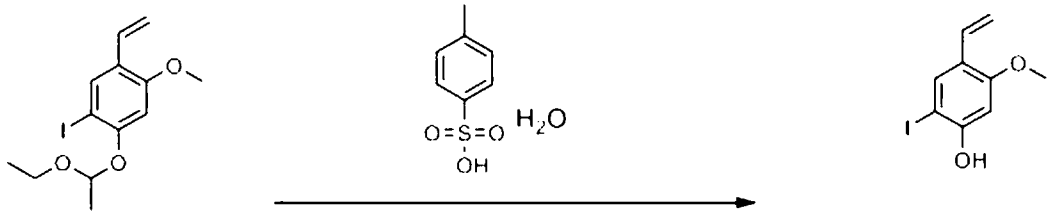


於 0℃下將式（I-31-e）所表示的化合物 6.12 份、式（I-5-f）所表示的化合物 1.92 份及四氫呋喃 40 份混合，攪拌 1 小時後，升溫至 5℃為止。於所獲得的混合物中花費 1 小時添加式（I-5-d）所表示的化合物 5.00 份，升溫至 23℃後於 23℃下攪拌 12 小時。將所獲得的混合物過濾後，於回收的濾液中加入甲基異丁基酮 100 份及離子交換水 30 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加離子交換水 20 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行五

次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-31）所表示的化合物 4.11 份。

MASS：349.0[M+H]$^+$

【0220】 實施例 6：式（I-29）所表示的化合物的合成

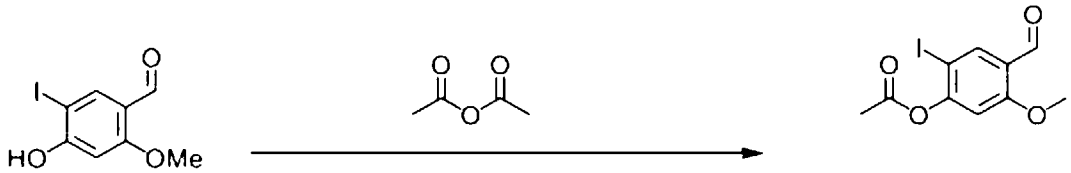


(I-31) (I-29)

將式（I-31）所表示的化合物 1.16 份及甲基異丁基酮 3 份混合，於 23℃下攪拌 30 分鐘。於所獲得的混合溶液中滴加 2.5%對甲苯磺酸水溶液 2.40 份，於 23℃下攪拌 18 小時。於所獲得的反應混合物中加入甲基異丁基酮 10 份及離子交換水 5 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中加入離子交換水 5 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行五次。將所獲得的有機層加以濃縮，對濃縮混合物進行管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）分取，藉此獲得式（I-29）所表示的化合物 0.74 份。

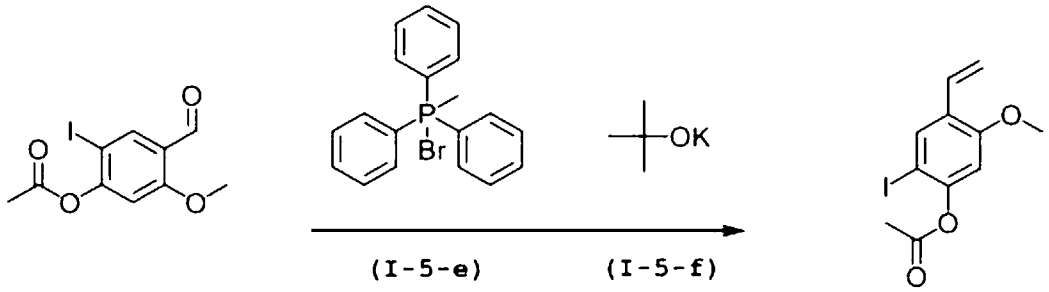
MASS（質量分析）：277.0[M+H]$^+$

【0221】 實施例 7：式（I-47）所表示的化合物的合成



(I-31-a)　　(I-47-d)

將式（I-31-a）所表示的化合物 5 份、吡啶 3.13 份、二甲基胺基吡啶 0.44 份及四氫呋喃 40 份混合，於 23℃下攪拌 30 分鐘後冷卻至 5℃為止。於所獲得的混合物中添加式（I-25-b）所表示的化合物 2.20 份，於 5℃下攪拌 30 分鐘後進而於 23℃下攪拌 2 小時。於所獲得的混合物中加入氯仿 60 份及 10%碳酸鉀水溶液 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加 5%草酸水溶液 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該清洗操作重覆進行三次。於所獲得的有機層中添加離子交換水 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-47-d）所表示的化合物 5.48 份。



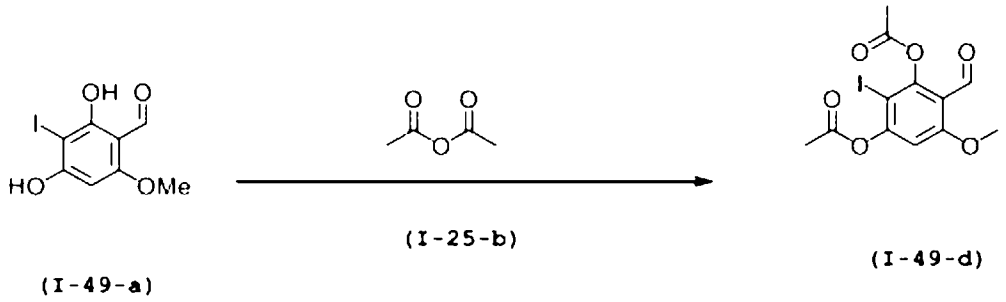
(I-47-d)　　(I-47)

於 0℃下將式（I-5-e）所表示的化合物 7.21 份、式（I-5-f）

所表示的化合物 2.26 份及四氫呋喃 50 份混合，攪拌 1 小時後，升溫至 5℃為止。於所獲得的混合物中花費 1 小時添加式（I-47-d）所表示的化合物 5.38 份，升溫至 23℃後於 23℃下攪拌 12 小時。將所獲得的混合物過濾後，於回收的濾液中加入己烷 50 份及離子交換水 10 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加離子交換水 10 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-47）所表示的化合物 4.41 份。

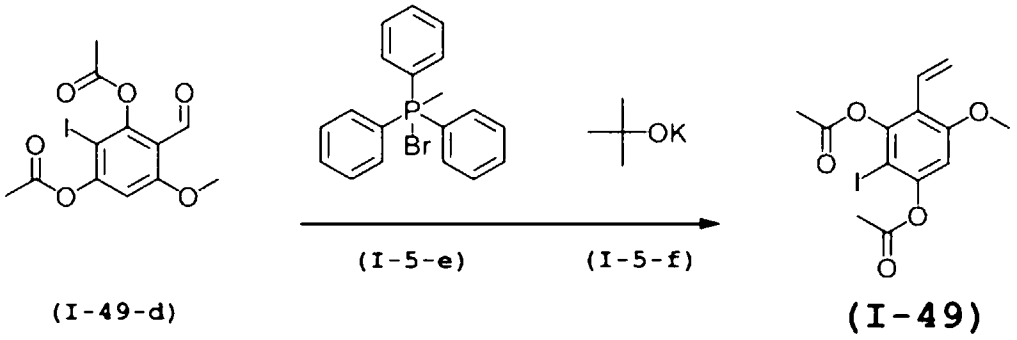
MASS：319.0$[M+H]^+$

【0222】 實施例 8：式（I-49）所表示的化合物的合成



將式（I-49-a）所表示的化合物 5.29 份、吡啶 6.26 份、二甲基胺基吡啶 0.88 份及四氫呋喃 50 份混合，於 23℃下攪拌 30 分鐘後冷卻至 5℃為止。於所獲得的混合物中添加式（I-25-b）所表示的化合物 4.40 份，於 5℃下攪拌 30 分鐘後進而於 23℃下攪拌 2 小時。於所獲得的混合物中加入氯仿 60 份及 10%碳酸鉀水溶液 15

份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加 5%草酸水溶液 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該清洗操作重覆進行三次。於所獲得的有機層中添加離子交換水 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-49-d）所表示的化合物 6.42 份。

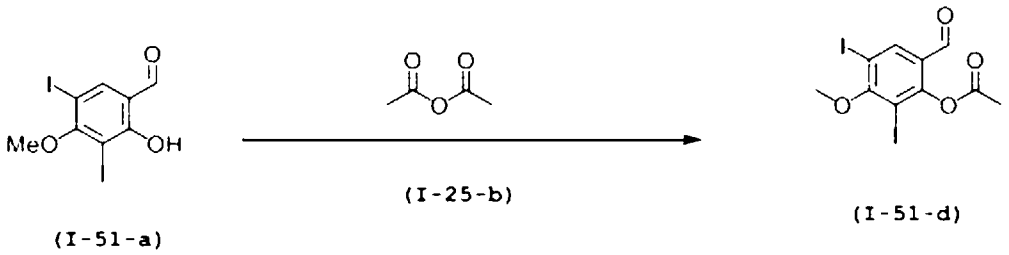


於 0℃下將式（I-5-e）所表示的化合物 7.21 份、式（I-5-f）所表示的化合物 2.26 份及四氫呋喃 50 份混合，攪拌 1 小時後，升溫至 5℃為止。於所獲得的混合物中花費 1 小時添加式（I-49-d）所表示的化合物 6.36 份，升溫至 23℃後於 23℃下攪拌 12 小時。將所獲得的混合物過濾後，於回收的濾液中加入己烷 50 份及離子交換水 10 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加離子交換水 10 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯

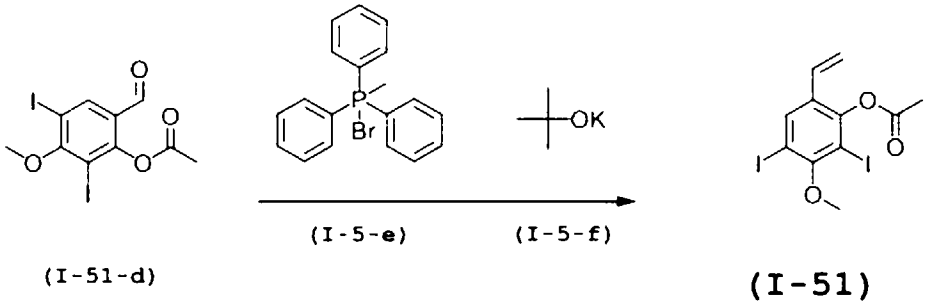
=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-49）所表示的化合物 4.98 份。

MASS：377.0[M+H]$^+$

【0223】 實施例 9：式（I-51）所表示的化合物的合成



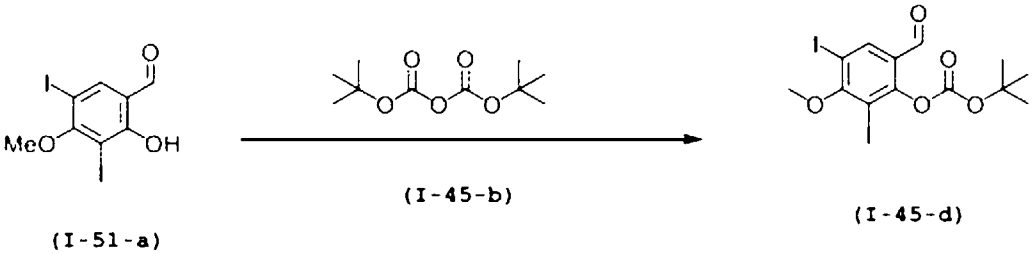
將式（I-51-a）所表示的化合物 7.26 份、吡啶 3.13 份、二甲基胺基吡啶 0.44 份及四氫呋喃 40 份混合，於 23℃下攪拌 30 分鐘後冷卻至 5℃為止。於所獲得的混合物中添加式（I-25-b）所表示的化合物 2.20 份，於 5℃下攪拌 30 分鐘後進而於 23℃下攪拌 2 小時。於所獲得的混合物中加入氯仿 60 份及 10%碳酸鉀水溶液 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加 5%草酸水溶液 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該清洗操作重覆進行三次。於所獲得的有機層中添加離子交換水 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-51-d）所表示的化合物 8.12 份。



於 0℃下將式（I-5-e）所表示的化合物 7.21 份、式（I-5-f）所表示的化合物 2.26 份及四氫呋喃 50 份混合，攪拌 1 小時後，升溫至 5℃為止。於所獲得的混合物中花費 1 小時添加式（I-51-d）所表示的化合物 7.50 份，升溫至 23℃後於 23℃下攪拌 12 小時。將所獲得的混合物過濾後，於回收的濾液中加入己烷 50 份及離子交換水 10 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加離子交換水 10 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-51）所表示的化合物 4.89 份。

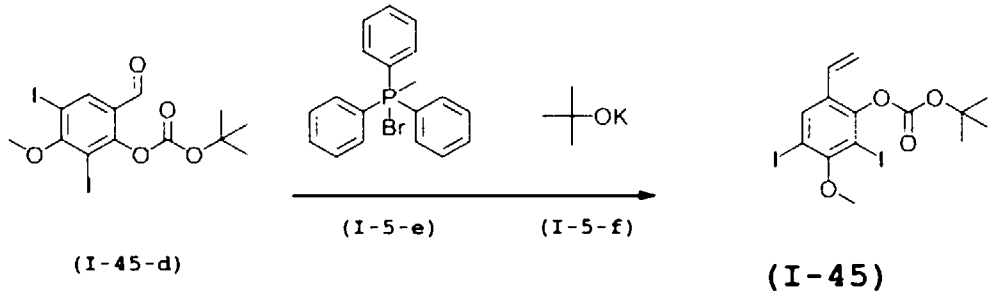
MASS：444.9$[M+H]^+$

【0224】 實施例 10：式（I-45）所表示的化合物的合成



將式（I-51-a）所表示的化合物 7.26 份、吡啶 3.13 份、二甲

基胺基吡啶 0.44 份及四氫呋喃 40 份混合，於 23℃下攪拌 30 分鐘後冷卻至 5℃為止。於所獲得的混合物中添加式（I-45-b）所表示的化合物 4.70 份，於 5℃下攪拌 30 分鐘後進而於 23℃下攪拌 2 小時。於所獲得的混合物中加入氯仿 60 份及 10%碳酸鉀水溶液 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。於所獲得的有機層中添加 5%草酸水溶液 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該清洗操作重覆進行三次。於所獲得的有機層中添加離子交換水 15 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-45-d）所表示的化合物 8.66 份。



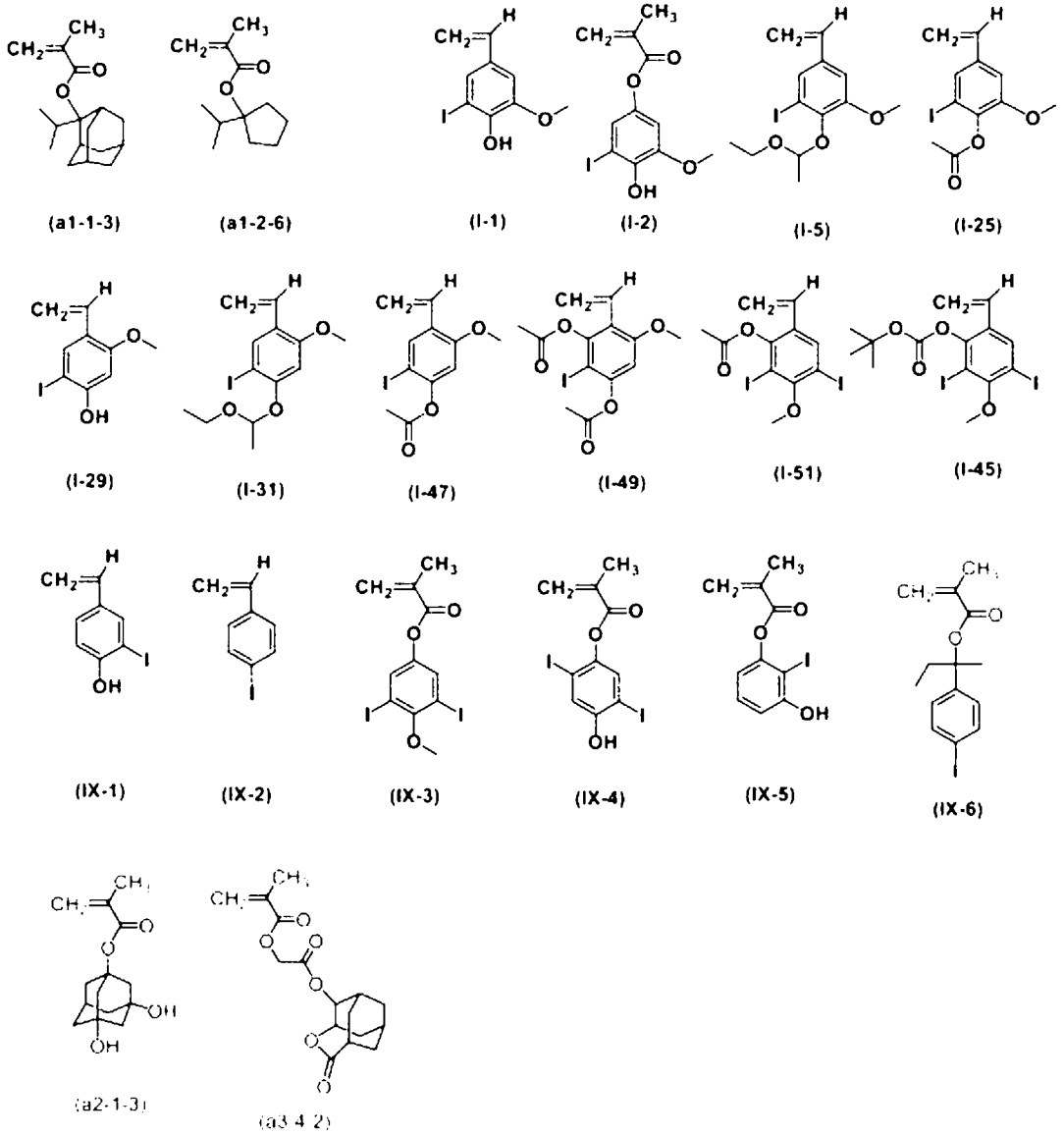
於 0℃下將式（I-5-e）所表示的化合物 7.21 份、式（I-5-f）所表示的化合物 2.26 份及四氫呋喃 50 份混合，攪拌 1 小時後，升溫至 5℃為止。於所獲得的混合物中花費 1 小時添加式（I-45-d）所表示的化合物 8.48 份，升溫至 23℃後於 23℃下攪拌 12 小時。將所獲得的混合物過濾後，於回收的濾液中加入己烷 50 份及離子交換水 10 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。

於所獲得的有機層中添加離子交換水 10 份，於 23℃下攪拌 30 分鐘後進行分液並取出有機層。將該水洗操作重覆進行三次。將所獲得的有機層加以濃縮，使用管柱（矽膠 60N（球狀、中性）100 μm-210 μm；關東化學（股）製造，展開溶媒：正庚烷/乙酸乙酯=1/1）對濃縮混合物進行分取，藉此獲得式（I-45）所表示的化合物 5.23 份。

MASS：502.9$[M+H]^+$

【0225】 樹脂的合成

將樹脂的合成中使用的化合物（單體）示於下述。

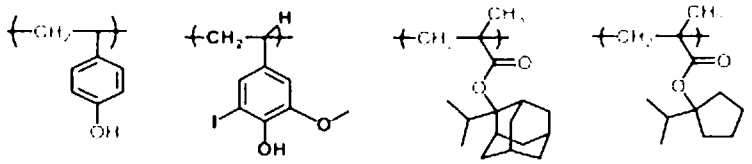


以下，將該些化合物對應於式編號而稱為「單體（a1-1-3）」等。

【0226】 實施例 11〔樹脂 A1 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體（I-1）、單體（a1-1-3）、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-1）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有

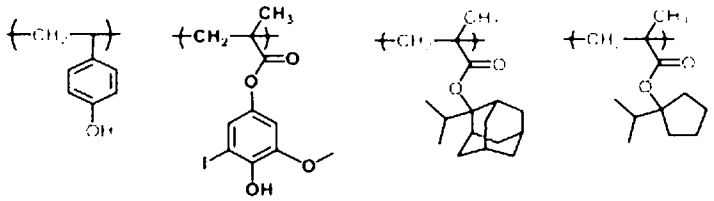
單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 68%獲得重量平均分子量為約 5.2×10^3 的樹脂 A1。該樹脂 A1 為具有以下結構單元者。



A1

【0227】 實施例 12〔樹脂 A2 的合成〕

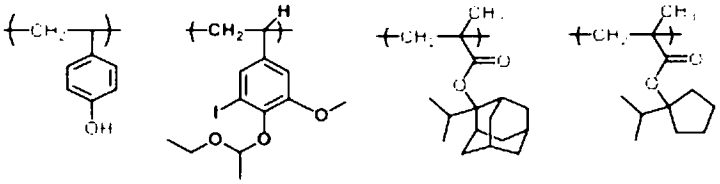
作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體（I-2）、單體（a1-1-3）、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-2）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 65%獲得重量平均分子量為約 5.5×10^3 的樹脂 A2。該樹脂 A2 為具有以下結構單元者。



A2

【0228】 實施例 13〔樹脂 A3 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體（I-5）、單體（a1-1-3）、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-5）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 66%獲得重量平均分子量為約 5.3×10^3 的樹脂 A3。該樹脂 A3 為具有以下結構單元者。

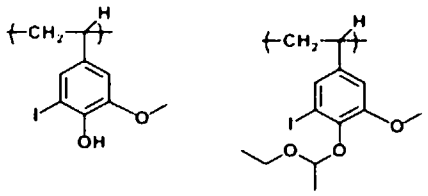


A3

【0229】 實施例 14〔樹脂 A4 的合成〕

作為單體，使用單體（I-1）、單體（I-5），以其莫耳比〔單體（I-1）：單體（I-5）〕成為 38：62 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添

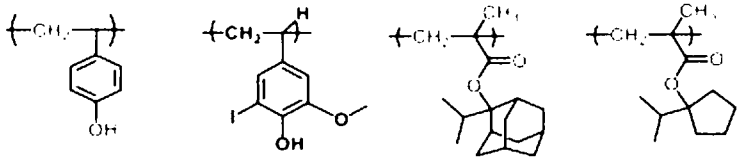
加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，將聚合反應液注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 88%獲得重量平均分子量為約 5.9×10^3 的樹脂 A4。該樹脂 A4 為具有以下結構單元者。



A4

【0230】 實施例 15〔樹脂 A5 的合成〕

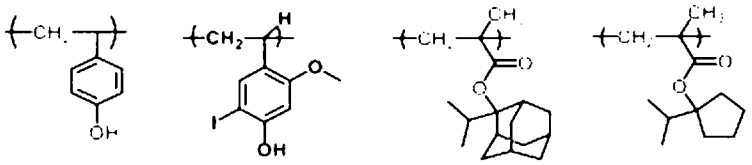
作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(I-25)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6)，以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-25)：單體（a1-1-3)：單體（a1-2-6)〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 79%獲得重量平均分子量為約 5.1×10^3 的樹脂 A5。該樹脂 A5 為具有以下結構單元者。



A5

【0231】 實施例 16〔樹脂 A6 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(I-29)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-29）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 67%獲得重量平均分子量為約 5.4×10^3 的樹脂 A6。該樹脂 A6 為具有以下結構單元者。

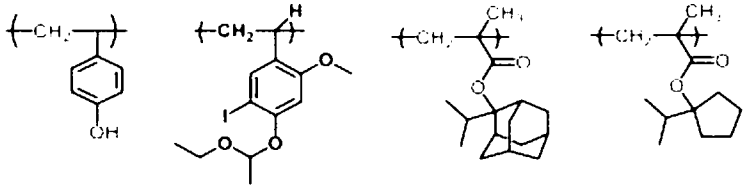


A6

【0232】 實施例 17〔樹脂 A7 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(I-31)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-31）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。

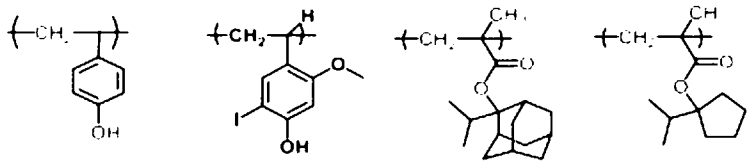
之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 64%獲得重量平均分子量為約 5.5×10^3 的樹脂 A7。該樹脂 A7 為具有以下結構單元者。



A7

【0233】 實施例 18〔樹脂 A8 的合成〕

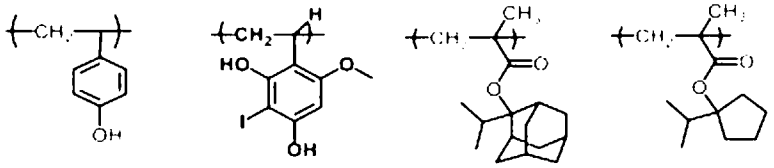
作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(I-47)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-47）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 80%獲得重量平均分子量為約 5.2×10^3 的樹脂 A8。該樹脂 A8 為具有以下結構單元者。



A8

【0234】 實施例 19〔樹脂 A9 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(I-49)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-49）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 69%獲得重量平均分子量為約 5.5×10^3 的樹脂 A9。該樹脂 A9 為具有以下結構單元者。

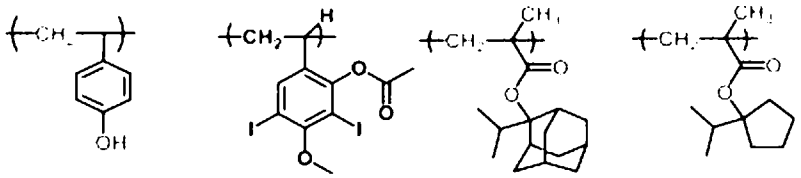


A9

【0235】 實施例 20〔樹脂 A10 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(I-51)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-51）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12

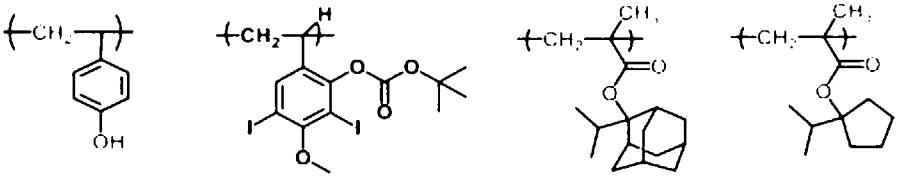
小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 65%獲得重量平均分子量為約 5.1×10^3 的樹脂 A10。該樹脂 A10 為具有以下結構單元者。



A10

【0236】 實施例 21〔樹脂 A11 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(I-45)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-45）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 63%獲得重量平均分子量為約 5.3×10^3 的樹脂 A11。該樹脂 A11 為具有以下結構單元者。

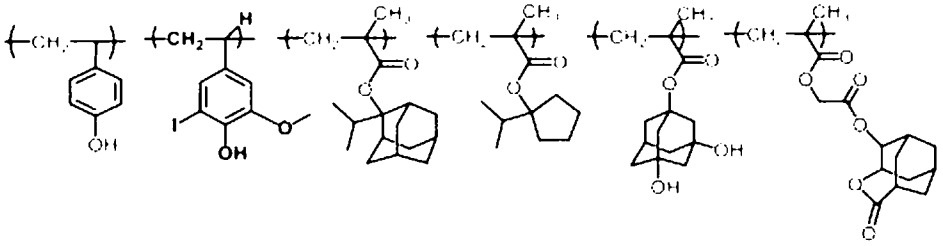


A11

【0237】 實施例 22〔樹脂 A12 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(I-1)、單體(a1-1-3)、

單體（a1-2-6）、單體（a2-1-3）、單體（a3-4-2），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（I-1）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）：單體（a2-1-3）：單體（a3-4-2）〕成為 17：10：20：35：3：15 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 65%獲得重量平均分子量為約 5.3×10^3 的樹脂 A12。該樹脂 A12 為具有以下結構單元者。

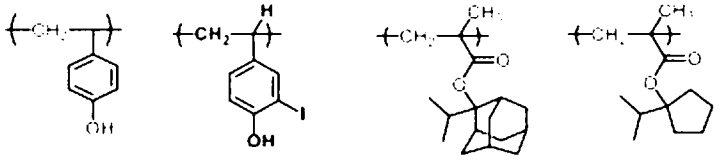


A12

【0238】 合成例 1〔樹脂 AX1 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體（IX-1）、單體（a1-1-3）、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（IX-1）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異

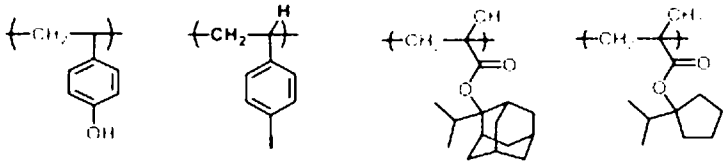
丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 60%獲得重量平均分子量為約 5.2×10^3 的樹脂 AX1。該樹脂 AX1 為具有以下結構單元者。



AX1

【0239】 合成例 2〔樹脂 AX2 的合成〕

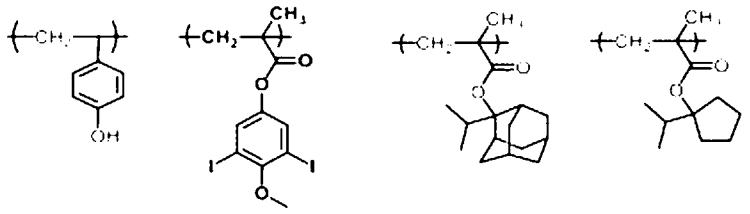
作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(IX-2)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（IX-2）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 64%獲得重量平均分子量為約 5.5×10^3 的樹脂 AX2。該樹脂 AX2 為具有以下結構單元者。



AX2

【0240】 合成例 3〔樹脂 AX3 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(IX-3)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（IX-3）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 68%獲得重量平均分子量為約 5.8×10^3 的樹脂 AX3。該樹脂 AX3 為具有以下結構單元者。

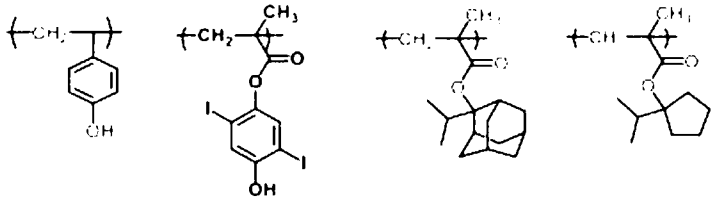


AX3

【0241】 合成例 4〔樹脂 AX4 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(IX-4)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（IX-4）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。

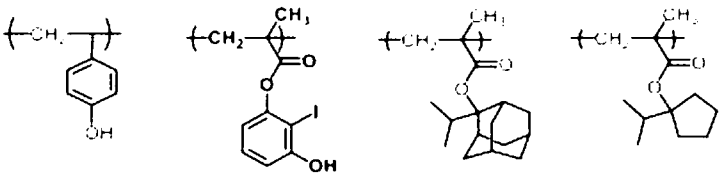
之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 65%獲得重量平均分子量為約 5.6×10^3 的樹脂 AX4。該樹脂 AX4 為具有以下結構單元者。



AX4

【0242】 合成例 5〔樹脂 AX5 的合成〕

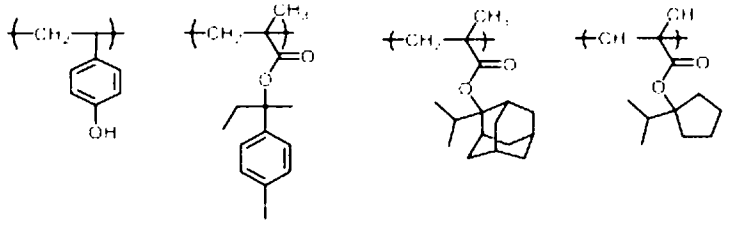
作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體(IX-5)、單體(a1-1-3)、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（IX-5）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 70%獲得重量平均分子量為約 5.4×10^3 的樹脂 AX5。該樹脂 AX5 為具有以下結構單元者。



AX5

【0243】 合成例 6〔樹脂 AX6 的合成〕

作為單體，使用乙醯氧基苯乙烯、單體（IX-6）、單體（a1-1-3）、單體（a1-2-6），以其莫耳比〔乙醯氧基苯乙烯：單體（IX-6）：單體（a1-1-3）：單體（a1-2-6）〕成為 28：10：32：30 的比例的方式混合，進而於該單體混合物中，相對於所有單體的合計質量而混合 1.5 質量倍的甲基異丁基酮。於所獲得的混合物中，相對於所有單體量而各自添加 1.2 mol%及 3.6 mol%的作為起始劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將該些於 73℃下加熱約 5 小時。之後，於聚合反應液中加入 25%四甲基氫氧化銨水溶液，攪拌 12 小時後進行分液。將所回收的有機層注入至大量的正庚烷中使樹脂析出，進行過濾、回收，藉此以產率 59%獲得重量平均分子量為約 5.8×10^3 的樹脂 AX6。該樹脂 AX6 為具有以下結構單元者。



AX6

【0244】 ＜抗蝕劑組成物的製備＞

利用孔徑 0.2 μm 的氟樹脂製過濾器對藉由將表 1 所示的各成分混合並溶解而獲得的混合物進行過濾，從而製備抗蝕劑組成物。

[表 1]

抗蝕劑組成物	樹脂	酸產生劑（B）	淬滅劑（C）	PB/PEB
組成物 1	A1=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
組成物 2	A2=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
組成物 3	A3=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
組成物 4	A4=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
組成物 5	A5=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
組成物 6	A6=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
組成物 7	A7=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃

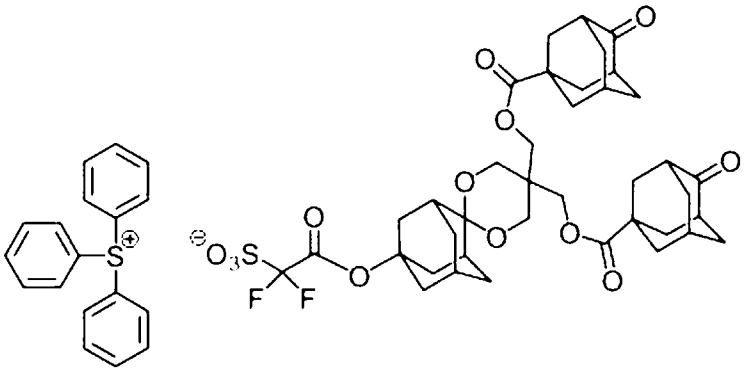
組成物 8	A8=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
組成物 9	A9=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
組成物 10	A10=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
組成物 11	A11=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
組成物 12	A12=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
比較組成物 1	AX1=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
比較組成物 2	AX2=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
比較組成物 3	AX3=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
比較組成物 4	AX4=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
比較組成物 5	AX5=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃
比較組成物 6	AX6=10 份	B1-43=3.4 份	D1=0.7 份	110℃/120℃

【0245】 ＜樹脂＞

A1～A12、AX1～AX6：樹脂 A1～樹脂 A12、樹脂 AX1～樹脂 AX6

＜酸產生劑（B）＞

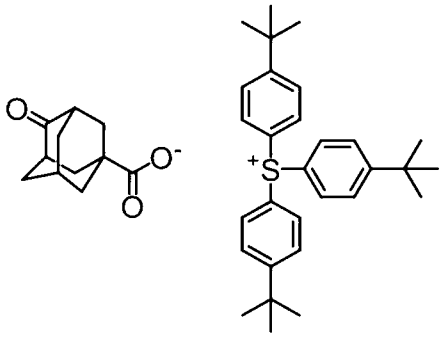
B1-43：式(B1-43)所表示的鹽(依據日本專利特開 2016-47815 號公報的實施例而合成)



＜淬滅劑（C）＞

（產生較自酸產生劑所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽）

D1：利用日本專利特開 2011-39502 號公報記載的方法而合成



＜溶劑＞

丙二醇單甲醚乙酸酯	400 份
丙二醇單甲醚	150 份
γ-丁內酯	5 份

【0246】（抗蝕劑組成物的電子束曝光評價：鹼溶液顯影）

對 6 吋的矽晶圓，於直接加熱板上，使用六甲基二矽氮烷於 90℃下進行 60 秒處理。於該矽晶圓，以組成物層的膜厚成為 0.04 μm 的方式旋塗抗蝕劑組成物。其後，於直接加熱板上，於表 1 的「PB」一欄所示的溫度下預烘烤 60 秒鐘而形成組成物層。對晶圓上所形成的組成物層，使用電子束描繪機〔艾力奧尼庫斯（Elionix）（股）製造的「ELS-F125 125 keV」〕，使曝光量階段地發生變化而直接描繪接觸孔圖案（孔間距 40 nm/孔徑 17 nm）。

於曝光後，於加熱板上於表 1 的「PEB」一欄所示的溫度下進行 60 秒鐘曝光後烘烤，進而利用 2.38 質量%四甲基氫氧化銨水溶液進行 60 秒鐘的覆液顯影，藉此獲得抗蝕劑圖案。

於顯影後所獲得的抗蝕劑圖案中，將形成的孔徑成為 17 nm 的曝光量視為實效感度。

【0247】＜CD 均勻性（CDU）評價＞

於實效感度中，對一個孔測定 24 次以 17 nm 的孔徑形成的圖案的孔徑，將其平均值作為一個孔的平均孔徑。對於同一晶圓內的以 17 nm 的孔徑形成的圖案的平均孔徑，測定 400 處並將如此獲得者作為總體，求出標準偏差。

將其結果示於表 2。表內的數值表示標準偏差（nm）。

[表 2]

	抗蝕劑組成物	CDU
實施例 23	組成物 1	2.92
實施例 24	組成物 2	2.99
實施例 25	組成物 3	3.03
實施例 26	組成物 4	3.07
實施例 27	組成物 5	2.92
實施例 28	組成物 6	2.93
實施例 29	組成物 7	3.01
實施例 30	組成物 8	2.92
實施例 31	組成物 9	2.88
實施例 32	組成物 10	2.95
實施例 33	組成物 11	3.04
實施例 34	組成物 12	2.98
比較例 1	比較組成物 1	3.16
比較例 2	比較組成物 2	3.86
比較例 3	比較組成物 3	3.69
比較例 4	比較組成物 4	3.28
比較例 5	比較組成物 5	3.31
比較例 6	比較組成物 6	3.33

與比較組成物 1～比較組成物 6 相比，組成物 1～組成物 12 中的標準偏差小，CD 均勻性（CDU）評價良好。

【0248】（抗蝕劑組成物的電子束曝光評價：有機溶劑顯影）

對 6 吋的矽晶圓，於直接加熱板上，使用六甲基二矽氮烷於 90℃下進行 60 秒處理。於該矽晶圓，以組成物層的膜厚成為 0.04 μm 的方式旋塗抗蝕劑組成物。其後，於直接加熱板上，於表 1 的「PB」一欄所示的溫度下預烘烤 60 秒鐘而形成組成物層。對晶圓

上所形成的組成物層，使用電子束描繪機〔艾力奧尼庫斯（Elionix）（股）製造的「ELS-F125 125 keV」〕，使曝光量階段地發生變化而直接描繪接觸孔圖案（孔間距 40 nm/孔徑 17 nm）。

於曝光後，於加熱板上於表 1 的「PEB」一欄所示的溫度下進行 60 秒鐘曝光後烘烤。繼而使用作為顯影液的乙酸丁酯（東京化成工業（股）製造）並藉由動態分配法於 23℃下對該矽晶圓上的組成物層進行 20 秒鐘的顯影，藉此獲得抗蝕劑圖案。

【0249】 於顯影後所獲得的抗蝕劑圖案中，將形成的孔徑成為 17 nm 的曝光量視為實效感度。

【0250】 ＜CD 均勻性（CDU）評價＞

於實效感度中，對一個孔測定 24 次以 17 nm 的孔徑形成的圖案的孔徑，將其平均值作為一個孔的平均孔徑。對於同一晶圓內的以 17 nm 的孔徑形成的圖案的平均孔徑，測定 400 處並將如此獲得者作為總體，求出標準偏差。

將其結果示於表 3。表內的數值表示標準偏差（nm）。

[表 3]

	抗蝕劑組成物	CDU
實施例 35	組成物 1	2.97
實施例 36	組成物 12	2.80
比較例 7	比較組成物 1	3.24
比較例 8	比較組成物 2	3.88
比較例 9	比較組成物 3	3.73
比較例 10	比較組成物 4	3.30
比較例 11	比較組成物 5	3.37
比較例 12	比較組成物 6	3.40

與比較組成物 1～比較組成物 6 相比，組成物 1、組成物 12

中的標準偏差小，CD 均勻性（CDU）評價良好。

[產業上之可利用性]

【0251】 含有具有源自本發明的化合物的結構單元的樹脂的抗蝕劑組成物可獲得具有良好的 CD 均勻性（CDU）的抗蝕劑圖案，因此適合於半導體的微細加工，於產業上而言極其有用。

【符號說明】

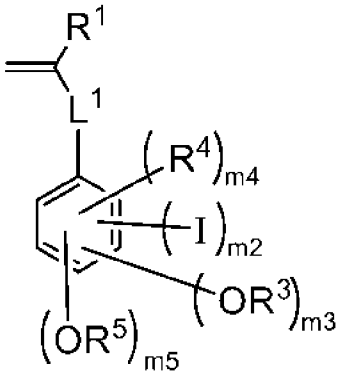
【0252】

無

113年04月15日 所提修正

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種化合物，由式（I）所表示，



(I)

[式（I）中，

R^1 表示可具有鹵素原子的碳數 1～6 的烷基、氫原子或鹵素原子；

L^1 表示單鍵或-CO-O-*（*表示與苯環的結合鍵）；

R^3 表示碳數 1～6 的烷基，所述烷基中包含的-CH_2-可被-O-或-CO-取代；

R^4 表示氟原子、碳數 1～6 的氟化烷基或碳數 1～12 的烷基，所述氟化烷基及所述烷基中包含的-CH_2-可被-O-或-CO-取代；

R^5 表示氫原子、碳數 2～6 的烷基羰基或第一酸不穩定基；

m2 表示 1～3 的任一整數；

m3 表示 1～3 的任一整數，於 m3 為 2 以上時，多個 R^3 相互可相同亦可不同；

m4 表示 0～2 的任一整數，於 m4 為 2 時，兩個 R^4 相互可相同亦可不同；

m5 表示 1 或 2，於 m5 為 2 時，兩個 R^5 相互可相同亦可不同；

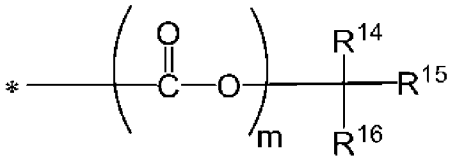
111329pif2_無劃線

110118133 表單編號 A0202 1133096330-0

其中，3≦m2+m3+m4+m5≦5]。

【請求項2】 如請求項 1 所述的化合物，其中 m2 為 1 或 2，m3 為 1，m5 為 1 或 2。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的化合物，其中至少一個 R^5 表示第一酸不穩定基，所述第一酸不穩定基為式（R5-1）所表示的基或式（R5-2）所表示的基；

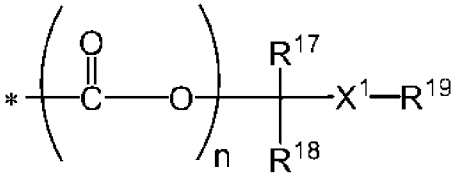


(R5-1)

[式（R5-1）中，R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 分別獨立地表示碳數 1～8 的烷基、碳數 2～8 的烯基、碳數 3～20 的脂環式烴基、碳數 6～18 的芳香族烴基或將該些組合而成的基，或者 R^{14} 及 R^{15} 相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子一同形成碳數 3～20 的脂環式烴基；

m 表示 0 或 1；

*表示鍵結部位；]



(R5-2)

[式（R5-2）中，R^{17} 及 R^{18} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～12 的烴基，R^{19} 表示碳數 1～20 的烴基，或者 R^{18} 及 R^{19} 相互鍵結並與該些所鍵結的碳原子及 X^1 一同形成碳數 3～20 的雜環基，所述烴基及所述雜環基中包含的-CH_2-可被-O-或-S-取代；

X^1 表示氧原子或硫原子；

n 表示 0 或 1；

*表示鍵結部位]。

【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的化合物，其中至少一個 R^5 為氫原子或烷基羰基。

【請求項5】 如請求項 1 或請求項 2 所述的化合物，其中至少一個碘原子相對於苯環上的 L^1 的鍵結位置而鍵結於間位。

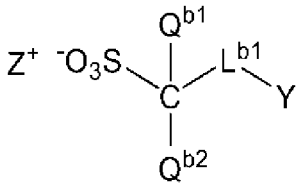
【請求項6】 如請求項 1 或請求項 2 所述的化合物，其中至少一個 OR^5 相對於苯環上的 L^1 的鍵結位置而鍵結於鄰位或對位。

【請求項7】 一種樹脂，包含源自如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的化合物的第一結構單元。

【請求項8】 如請求項 7 所述的樹脂，除包含源自式（I）所表示的化合物的第一結構單元以外進而包含具有第二酸不穩定基的第二結構單元。

【請求項9】 一種抗蝕劑組成物，含有如請求項 7 或請求項 8 所述的樹脂、與酸產生劑。

【請求項10】 如請求項 9 所述的抗蝕劑組成物，其中酸產生劑包含式（B1）所表示的鹽，



（B1）

[式（B1）中，

Q^{b1} 及 Q^{b2} 分別獨立地表示氟原子或碳數 1～6 的全氟烷基；

L^{b1}表示碳數 1～24 的二價飽和烴基，所述二價飽和烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-或-CO-，所述二價飽和烴基中包含的氫原子可被氟原子或羥基取代；

Y 表示可具有取代基的甲基或可具有取代基的碳數 3～24 的脂環式烴基，所述脂環式烴基中包含的$-CH_2-$可被取代為-O-、$-SO_2-$或-CO-；

Z^+表示有機陽離子]。

【請求項11】　如請求項 9 或請求項 10 所述的抗蝕劑組成物，進而含有產生較自酸產生劑所產生的酸而言酸性度更弱的酸的鹽。

【請求項12】　一種抗蝕劑圖案的製造方法，包括：

（1）將如請求項 9 至請求項 11 中任一項所述的抗蝕劑組成物塗佈於基板上的步驟；

（2）使塗佈後的組成物乾燥而形成組成物層的步驟；

（3）對組成物層進行曝光的步驟；

（4）將曝光後的組成物層加熱的步驟；以及

（5）將加熱後的組成物層顯影的步驟。