I449688

(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 I449688 B**

(45)公告日： 中華民國 103 (2014) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：100138958 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C07C381/12 (2006.01)* *C07C309/06 (2006.01)*

G03F7/004 (2006.01) *H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2010/10/27 日本 2010-240951

(71)申請人：中央硝子股份有限公司 (日本) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：瀧花亮三 TAKIHANA, RYOZO (JP) ；成塚智 NARIZUKA, SATORU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201009499A1 CN 101687781A

JP 2010-132560A

審查人員：陳成寶

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 0 頁

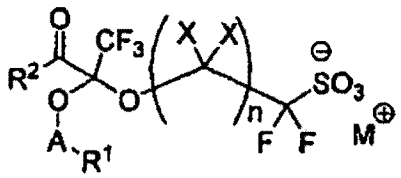
(54)名稱

含氟磺酸鹽類、光酸產生劑、抗蝕劑組合物及使用其之圖案形成方法

(57)摘要

本發明之抗蝕劑組合物至少含有基礎樹脂、光酸產生劑及溶劑，且光酸產生劑為下述通式(4)所表示之含氟磺酸鹽。

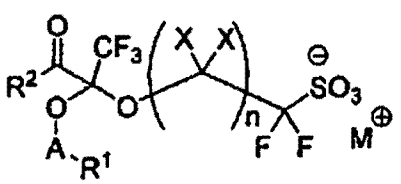
[化 102]



(4)

(式中，X 表示氫原子或氟原子，n 表示 1~6 之整數，R^1 表示氫原子、烷基、烯基、側氧烷基、芳基、芳烷基，又，R^1 中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^2 表示 $R^A O$、$R^B R^C N$ 中之任一者，A 表示二價之基)。

該含氟磺酸鹽顯示對抗蝕劑溶劑高的溶解性而發揮作為光酸產生劑之功能，因此適用於調製在光微影步驟中可形成解像度優異、DOF 廣、LER 小、進而感光度高之優異圖案形狀之抗蝕劑組合物。



(4)

I449688

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：100138958　　C07C381/12 (2006.01)

※ 申請日：100.10.26　　※IPC 分類：　30P/06 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

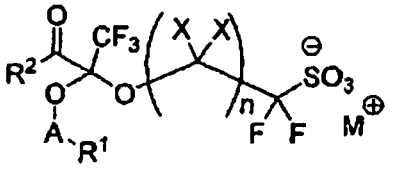
一、發明名稱：（中文/英文）

含氟磺酸鹽類、光酸產生劑、抗蝕劑組合物及使用其之圖案形成方法

二、中文發明摘要：

本發明之抗蝕劑組合物至少含有基礎樹脂、光酸產生劑及溶劑，且光酸產生劑為下述通式(4)所表示之含氟磺酸鹽。

[化102]



(4)

(式中，X表示氫原子或氟原子，n表示1~6之整數，R^1表示氫原子、烷基、烯基、側氧烷基、芳基、芳烷基，又，R^1中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^2表示R^AO、R^BR^CN中之任一者，A表示二價之基)。

該含氟磺酸鹽顯示對抗蝕劑溶劑高的溶解性而發揮作為光酸產生劑之功能，因此適用於調製在光微影步驟中可形成解像度優異、DOF廣、LER小、進而感光度高之優異圖案形狀之抗蝕劑組合物。

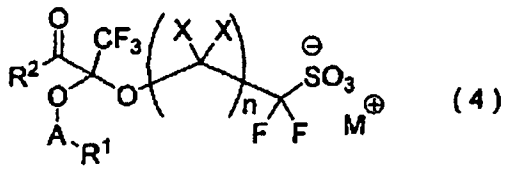
三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(4)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種新穎之含氟磺酸鹽類、光酸產生劑、抗蝕劑組合物及使用其之圖案形成方法。尤其是關於一種作為於使用高能量線之微細加工中有用之化學增幅型抗蝕劑而較佳之抗蝕劑組合物、該組合物所使用之新穎之光酸產生劑、該光酸產生劑所使用之新穎之含氟磺酸鹽類。

【先前技術】

於半導體之製造步驟中需要如下抗蝕劑組合物，該抗蝕劑組合物隨著微影之圖案微細化而使曝光短波長化，並且焦點深度裕度(以下，稱為「DOF(Depth of Focus)」)較廣，圖案之線邊緣粗糙度(以下，稱為「LER(Line Edge Roughness)」)較小，解像度優異，進而感光度、基板密接性、蝕刻耐性優異。

對曝光之短波長化之對策係藉由「化學增幅型抗蝕劑組合物」而進行。化學增幅型抗蝕劑組合物係如下圖案形成材料：該圖案形成材料含有藉由曝光而產生酸之酸產生劑(以下，稱為「光酸產生劑」)，以由酸產生劑產生之酸為觸媒使抗蝕劑樹脂之結構變化，藉此於抗蝕劑膜之曝光部與非曝光部之間產生對於顯影液之溶解度之差而形成圖案。

作為波長248 nm(KrF雷射)化學增幅型抗蝕劑組合物之光酸產生劑，通常使用產生酸強度較高之長鏈之全氟烷磺酸者，但全氟辛烷磺酸或其衍生物(PFOS，Perfluoro-octane

sulfonic acid)的源自C-F鍵之穩定性(非分解性)、或源自疏水性、親油性之生物累積性、蓄積性成為問題。進而，對於碳數5以上之全氟烷磺酸或其衍生物，亦開始提出上述問題。例如，美國環境保護廳提出限制使用之提案。

因此，具有充分之酸性度並且具有對環境之負荷較小之特徵的產生部分或完全氟化之碳數較少之烷磺酸的光酸產生劑之開發取得進展，作為酸產生劑，已開發有三苯基銕-甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽(專利文獻1)、(4-甲基苯基)二苯基磺醯-第三丁氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽(專利文獻2)、或三苯基銕-(金剛烷-1-基甲基)氧羰基二氟甲烷磺酸鹽(專利文獻3)等烷氧羰基氟烷磺酸鎓鹽。

然而，所揭示之磺酸鎓鹽結構之光酸產生劑存在如下問題：對於通常所使用之抗蝕劑溶劑(例如丙二醇單甲醚乙酸酯)之溶解度明顯較低，難以大量導入至抗蝕劑組合物中，無法發揮充分之性能(DOF、LER、解像度等)。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2004-117959號公報

專利文獻2：日本專利特開2002-214774號公報

專利文獻3：本專利特開2004-4561號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

作為可於半導體裝置製造之微影步驟中形成解像度優異、DOF較廣、LER較小、進而感光度較高的優異之圖案

形狀之抗蝕劑組合物，揭示有產生部分或完全氟化之碳數較少之烷磺酸之光酸產生劑。然而，此種光酸產生劑存在如下問題：對於通常所使用之抗蝕劑溶劑(例如丙二醇單甲醚乙酸酯)之溶解度較低，無法製備調配有可產生充分量之酸之量的光酸產生劑之抗蝕劑組合物。

解決問題之技術手段

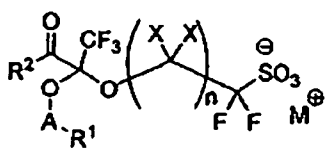
為解決上述問題，本發明等人反覆進行潛心研究，結果發現具有特定結構之含氟磺酸鹽對於丙二醇單甲醚乙酸酯表現極高之溶解性，且發現將該含氟磺酸鹽作為光酸產生劑調配於抗蝕劑組合物中後，所獲得之正型或負型之抗蝕劑組合物可形成解像度優異、DOF較廣、LER較小之圖案，從而完成本發明。

即，本發明如下所述。

[發明1]

一種抗蝕劑組合物，其係至少含有基礎樹脂、光酸產生劑及溶劑而成者，且光酸產生劑為下述通式(4)所表示之含氟磺酸鹽，

[化1]

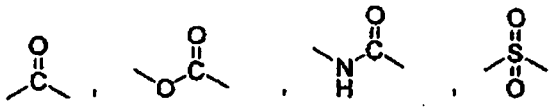


(4)

(式中，X分別獨立表示氫原子或氟原子，n表示1~6之整數，R^1表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基或碳數6~18之芳基或芳烷基，又，R^1中所含之碳

上之氫原子可經取代基取代，R^2表示R^AO、R^BR^CN中之任一者，此處，R^A、R^B及R^C相互獨立表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基、碳數6~18之芳基或芳烷基或碳數3~30之內酯基，R^B及R^C可形成環員數3~18之雜環，又，R^A、R^B及R^C中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，A表示下式所表示之任一基，

[化2]

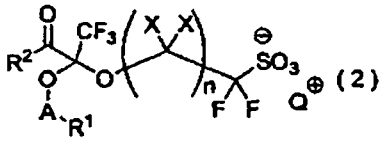


M^+表示一價陽離子)。

[發明2]

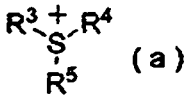
如發明1之抗蝕劑組合物，其中光酸產生劑為下述通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽，

[化3]



(式中，X、n、A、R^1及R^2分別與上述通式(4)中之X、n、A、R^1及R^2同義，Q^+表示下述通式(a)所表示之銃陽離子、或下述通式(b)所表示之鎓陽離子)

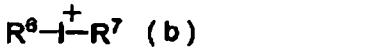
[化4]



(式中，R^3、R^4及R^5相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之

碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^3、R^4及R^5中之任意兩者以上可相互鍵結而與式中之硫原子一同形成環)

[化5]



(b)

(式中，R^6及R^7相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^6及R^7可相互鍵結而與式中之碘原子一同形成環)。

[發明3]

如發明2之抗蝕劑組合物，其中通式(2)中，$-(CX_2)-$包含由$-(CH_2)_p-(CF_2)_q-$表示、p為0~10之整數且q為0~8之整數之重複單元。

[發明4]

如發明2或3之抗蝕劑組合物，其中通式(2)中，$-(CX_2)-$包含由$-(CH_2)_p-(CF_2)_q-$表示、p為0~4之整數且q為0或1之重複單元。

[發明5]

如發明2至4之抗蝕劑組合物，其中基礎樹脂為使選自由丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、含氟甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、含氟苯乙烯系化合物、乙烯醚類、含氟乙烯醚類、烯丙醚類、含氟烯丙醚類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、乙烯酯類、烯丙酯類、烯烴類、含

氟烯烴類、降萓烯化合物及含氟降萓烯化合物所組成之群中之一種單體聚合而成之高分子聚合物，或使上述單體中之兩種以上共聚合而成之高分子共聚物。

[發明6]

如發明2至5之抗蝕劑組合物，其中基礎樹脂為於高能量線曝光前不溶或難溶於顯影液，於曝光後藉由光酸產生劑之作用而變得可溶於顯影液之樹脂。

[發明7]

如發明2至5之抗蝕劑組合物，其中基礎樹脂為於高能量線曝光前可溶於顯影液，於曝光後藉由光酸產生劑之作用而變得難溶或不溶於顯影液之樹脂。

[發明8]

一種圖案形成方法，其特徵在於包括如下步驟：將如發明1至7之抗蝕劑組合物塗佈於基板上之步驟；加熱處理後經由光罩以波長300 nm以下之高能量線進行曝光之步驟；及視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟。

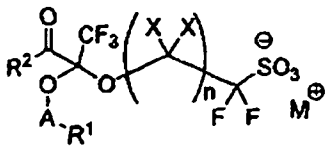
[發明9]

如發明8之圖案形成方法，其中曝光步驟為使用波長193 nm之ArF準分子雷射，於塗佈有抗蝕劑組合物之基板與投影透鏡之間插入水、或具有較空氣之折射率高之折射率的除水以外之液體之浸潤式微影法(Immersion Lithography)。

[發明10]

一種含氟磺酸鹽，其係下述通式(4)所示者，

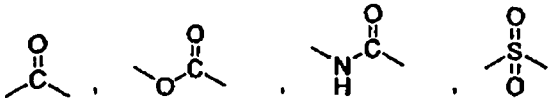
[化 6]



(4)

(式中，X分別獨立表示氫原子或氟原子，n表示1~6之整數，R^1表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基或碳數6~18之芳基或芳烷基，又，R^1中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^2表示R^AO、R^BR^CN中之任一者，此處，R^A、R^B及R^C相互獨立表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基、碳數6~18之芳基或芳烷基或碳數3~30之內酯基，R^B及R^C可形成環員數3~18之雜環，又，R^A、R^B及R^C中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，A表示下式所表示之任一基，

[化 7]

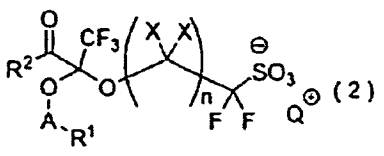


M^+表示一價陽離子)。

[發明 11]

如發明10之含氟磺酸鹽，其中含氟磺酸鹽為下述通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽，

[化 8]

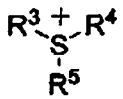


(2)

(式中，X、n、A、R^1及R^2分別與上述通式(1)中之X、n、

A、R^1及R^2同義，Q^+表示下述通式(a)所表示之銃陽離子、或下述通式(b)所表示之鎓陽離子)

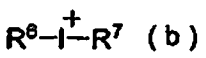
[化9]



(a)

(式中，R^3、R^4及R^5相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^3、R^4及R^5中之任意兩者以上可相互鍵結而與式中之硫原子一同形成環)

[化10]



(b)

(式中，R^6及R^7相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，或R^6及R^7相互鍵結而與式中之碘原子一同形成環)。

[發明12]

如發明10之含氟磺酸鹽，其中於通式(4)或通式(5)中，$-(CX_2)-$包含由$-(CH_2)_p-(CF_2)_q-$表示、p為0~10之整數且q為0~8之整數之重複單元。

[發明13]

如發明10之含氟磺酸鹽，其中於通式(4)或通式(5)中，$-(CX_2)-$包含由$-(CH_2)_p-(CF_2)_q-$表示、p為0~4之整數且q

為0或1之重複單元。

[發明14]

一種光酸產生劑，其包含如發明11之含氟磺酸鹽。

本發明之含有含氟磺酸鹽之光酸產生劑具有如下效果：對丙二醇單甲醚乙酸酯之溶解度較高，使用其製備之正型或負型之抗蝕劑組合物可形成解像度優異、DOF較廣、LER較小、進而感光度較高的優異之圖案形狀。

【實施方式】

以下，對本發明之實施形態進行說明，但應理解，本發明並不限定於以下實施形態，於不脫離本發明之主旨之範圍內基於業者之通常之知識對以下實施形態進行適當變更、改良等而成者亦包含於本發明之範圍內。

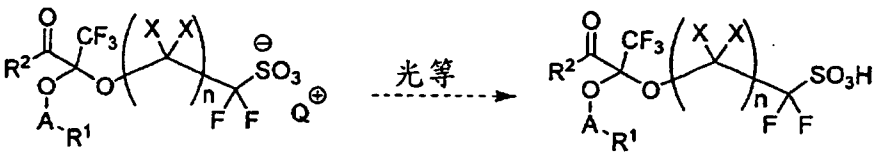
於本說明書中，將對顯影液之溶解度因曝光而變化之樹脂稱為基礎樹脂。將曝光部對於顯影液之溶解度提高之抗蝕劑稱為正型抗蝕劑，將曝光部對於顯影液之溶解度降低之抗蝕劑稱為負型抗蝕劑。於本說明書中，所謂高能量線，係指作用於抗蝕劑組合物而使其產生酸之電磁波或粒子束，通常係分類為近紫外線(波長380~200 nm)、真空紫外線(遠紫外線、VUV(Vacuum Ultraviolet)，波長200~10 nm)、極端紫外線(EUV(Extreme Ultraviolet)，波長10 nm以下)、軟X射線、X射線或γ射線等電磁波，或電子束等粒子束。該等電磁波之名稱為簡稱，例如有時將波長10~14 nm稱為EUV光或軟X射線等。

又，於本說明書中，當稱為「鹽」時，只要無特別說

明，則包含陽離子為「H^+」之情形。

首先，將本發明之物質之關係示於流程(1)。

[化11]



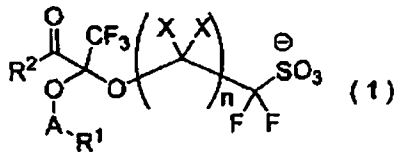
(2)　(3)　流程1

通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽藉由高能量線、熱等之作用而轉化為通式(3)所表示之含氟磺酸，並作為酸觸媒發揮功能。

[含氟磺酸及含氟磺酸鹽]

對含有本發明之通式(1)所表示之陰離子之含氟磺酸或含氟磺酸鹽進行說明。

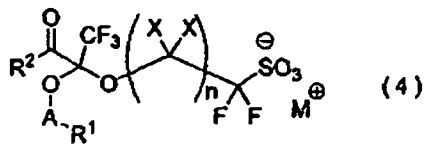
[化12]



(1)

具有通式(1)所表示之結構之含氟磺酸或含氟磺酸鹽為通式(4)所表示之含氟磺酸或含氟磺酸鹽。M表示一價陽離子。

[化13]



(4)

於通式(4)中，一價陽離子表示質子(H^+)，或鋰離子、鈉離子、鉀離子等金屬陽離子，或銨離子類、銃離子類、鏻

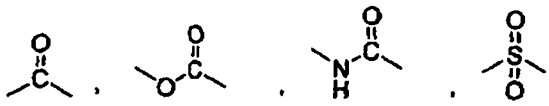
離子類、鏻離子類等鎓離子類。

於通式(1)及通式(4)中，X分別獨立表示氫原子或氟原子。n表示1~10之整數，較佳為1~6之整數。

於通式(1)及通式(4)中，作為$-(CX_2)_n-$所表示之結構，為碳數1~10之直鏈伸烷基且任意之氫原子經氟原子取代者，其中，較佳為$-(CH_2)_p-(CF_2)_q-$所表示之結構。此處，p為0~10之整數，q為0~8之整數，p較佳為1~6之整數，q較佳為0~5之整數，p更佳為1~4之整數，q更佳為0或1。

A表示下式所表示之任一種基。

[化14]



R^1表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基、或碳數6~18之芳基或芳烷基。又，R^1中所含之碳上之氫原子可經取代基取代。

此處，若對R^1進行更具體地表示，則作為碳數1~20之直鏈狀烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等，及作為具有取代基者之環戊基甲基、環戊基乙基、環己基甲基、環己基乙基、金剛烷基甲基、金剛烷基乙基、降萡基甲基、降萡基乙基、樟腦二醯基甲基、樟腦二醯基乙基等具有環式烷基之直鏈狀烷基。

作為碳數3~20之分支狀烷基，例如可列舉：異丙基、第二丁基、異丁基、第三丁基等。

作為碳數3~20之環狀烷基，例如可列舉：環戊基、環己基、金剛烷基、甲基環戊基、甲基環己基、甲基金剛烷基、乙基環戊基、乙基環己基、乙基金剛烷基、降萡基、樟腦二醯基等。

作為碳數2~20之烯基，例如可列舉：乙烯基、1-甲基乙烯基、烯丙基、3-丁烯基、1-甲基烯丙基、2-甲基烯丙基、4-戊烯基、5-己烯基等。

作為碳數2~20之側氧烷基，例如可列舉：2-側氧基-丙基、2-側氧基-丁基、2-側氧基-3-甲基-丁基、2-側氧基-戊基、2-側氧基-3-甲基-戊基、2-側氧基-4-甲基-戊基、2-側氧基-3-乙基-戊基、2-側氧基-己基、2-側氧基-3-甲基-己基、2-側氧基-4-甲基-己基、2-側氧基-5-甲基-己基、2-側氧基-3-乙基-己基、2-側氧基-4-乙基-己基、2-側氧基-庚基、2-側氧基-3-甲基-庚基、2-側氧基-4-甲基-庚基、2-側氧基-5-甲基-庚基、2-側氧基-6-甲基-庚基、2-側氧基-3-乙基-庚基、2-側氧基-4-乙基-庚基、2-側氧基-5-乙基-庚基、2-側氧基-3-丙基-庚基、2-側氧基-4-丙基-庚基、2-側氧基-辛基、2-側氧基-3-甲基-辛基、2-側氧基-4-甲基-辛基、2-側氧基-5-甲基-辛基、2-側氧基-6-甲基-辛基、2-側氧基-7-甲基-辛基、2-側氧基-3-乙基-辛基、2-側氧基-4-乙基-辛基、2-側氧基-5-乙基-辛基、2-側氧基-環戊基、2-側氧基-環己基、2-側氧基-環庚基、2-側氧基-環丙基甲基、2-側氧基-甲基環己基、2-側氧基-環己基甲基、2-側氧基-降萡基、2-側氧基-三環[5.2.1.$0^{2,6}$]癸基、2-環-側氧基四環

[4.4.0.$1^{2,5}1^{7,10}$]十二烷基、2-側氧基-葙基等。

作為碳數6~18之芳基，例如可列舉：苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、對羥基苯基、對三氟甲基苯基、1-萘基、1-蒽基等。

作為碳數6~18之芳烷基，例如可列舉：苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基丙基、2-苯基丙基、3-苯基丙基、1-萘基甲基、2-萘基甲基等。

上述R^1中所含之碳上之氫原子可經取代基取代。作為取代基，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子，羥基、硫醇基、芳基等或含有鹵素原子、氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、矽原子等雜原子之有機基等。進而，可例示上述R^1之同一碳上之2個氫原子經1個氧原子取代之酮基。該等取代基於結構上可能之範圍內可存在數個。

作為R^1，更佳為體積較大之官能基，例如可列舉：環戊基、環己基、金剛烷基、甲基環戊基、甲基環己基、甲基金剛烷基、乙基環戊基、乙基環己基、乙基金剛烷基、降葙基、樟腦二醯基、環戊基甲基、環戊基乙基、環己基甲基、環己基乙基、金剛烷基甲基、金剛烷基乙基、降葙基甲基、降葙基乙基、樟腦二醯基甲基、樟腦二醯基乙基等。進而，更佳為環己基、金剛烷基。

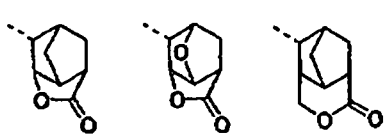
R^2表示R^AO、R^BR^CN中之任一者。此處R^A、R^B及R^C相互獨立表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基、碳數6~18之芳基或芳烷基、碳數3~30之內酯基。

碳數1~20之烷基為碳數1~20之直鏈狀烷基、碳數3~20之分支狀烷基或碳數3~20之環狀烷基。碳數3~30之內酯基為碳數3~30之單環式或多環式內酯基。R^B及R^C可相互鍵結而與R^BR^CN之氮原子(N)一同形成環員數3~18之雜環。又，R^A、R^B及R^C中所含之碳上之氫原子可經取代基取代。

此處，若具體地表示R^A、R^B及R^C，則關於碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基、碳數6~18之芳基或芳烷基，可再次例示上述R^1中所例示之官能基(取代基)。

碳數3~30之內酯基為自所對應之內酯中使1個氫原子脫離而成之一價之基，作為此種內酯，為單環式或多環式內酯，例如可列舉：γ-丁內酯、γ-戊內酯、當歸內酯、γ-己內酯、γ-庚內酯、γ-辛內酯、γ-壬內酯、4-羥基-3-甲基-辛內酯(威士忌內酯)、γ-癸內酯、γ-十一酸內酯、γ-十二內酯、γ-茉莉內酯(7-Decenolactone)、δ-己內酯、4,6,6 4,4,6)-三甲基四氫吡喃-2-酮、δ-辛內酯、δ-壬內酯、δ-癸內酯、馬索亞內酯(δ-2-Decenolactone)、δ-十一酸內酯、δ-十二內酯、δ-十三內酯、δ-十四內酯、拉托斯蘭麝香(Lactoscatone)、ε-癸內酯、ε-十二內酯、己內酸酯、茉莉內酯、順式茉莉酮內酯、甲基γ-癸內酯，又，作為內酯基，可列舉下述者。虛線表示鍵結位置。

[化15]

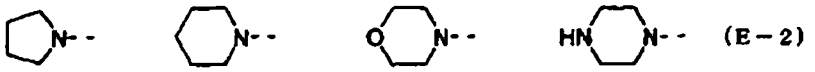


(E-1)

作為由R^B及R^C形成之環員數3~18之雜環，例如可列舉下

述者。虛線表示鍵結位置。

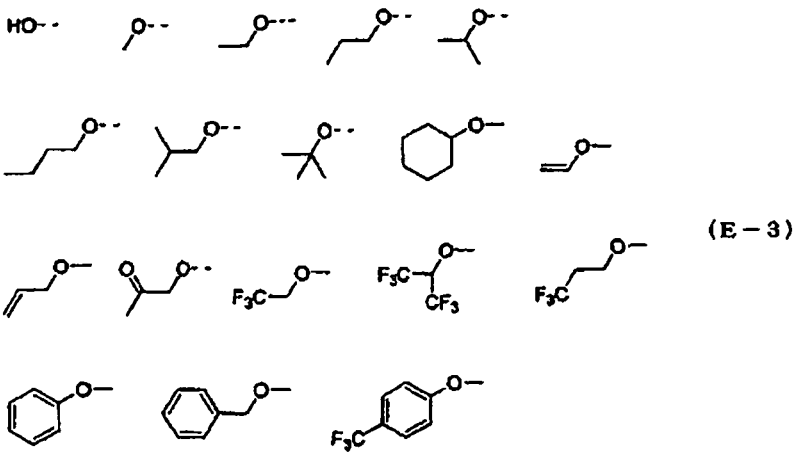
[化16]



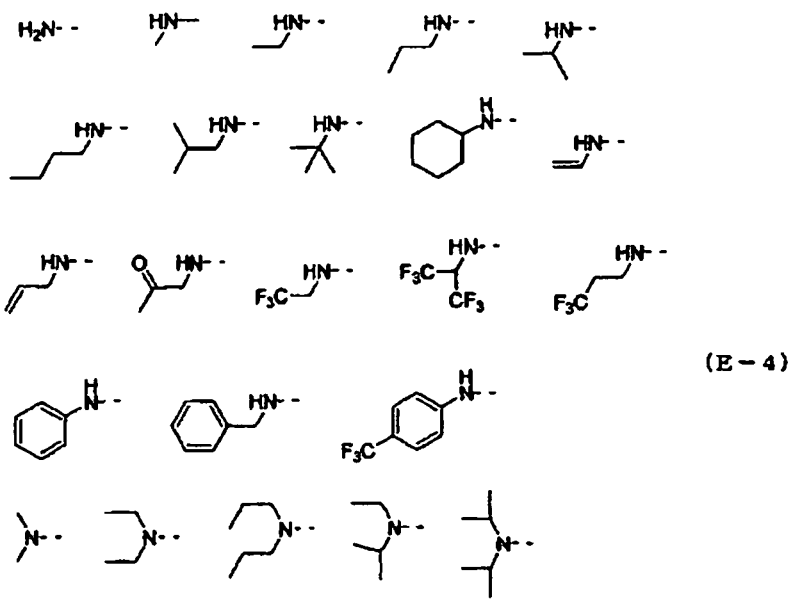
上述R^A、R^B及R^C中所含之碳上之氫原子可經取代基取代。作為取代基，可再次例示上述R^1中所例示之取代基。

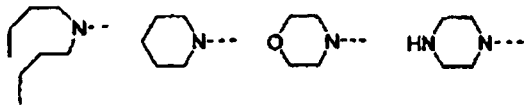
作為R^2，可列舉下述所表示之基作為較佳之基。虛線表示鍵結位置。

[化17]



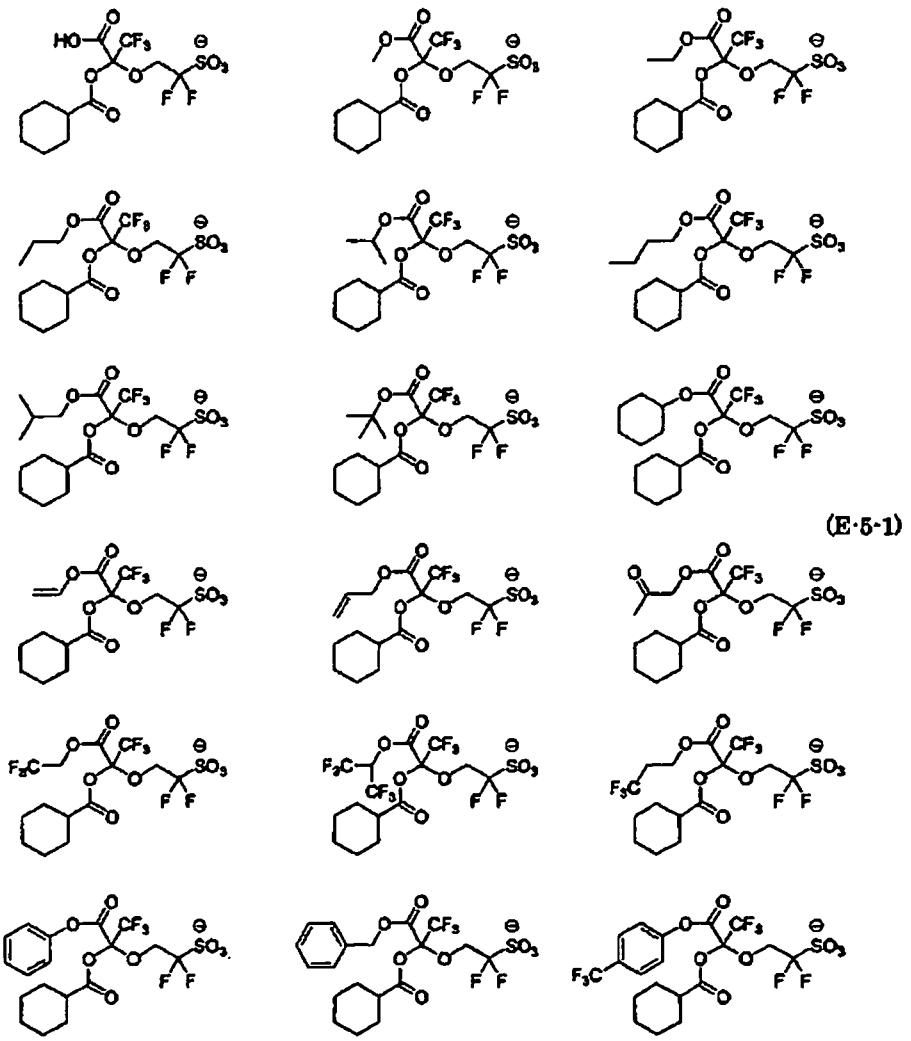
[化18]





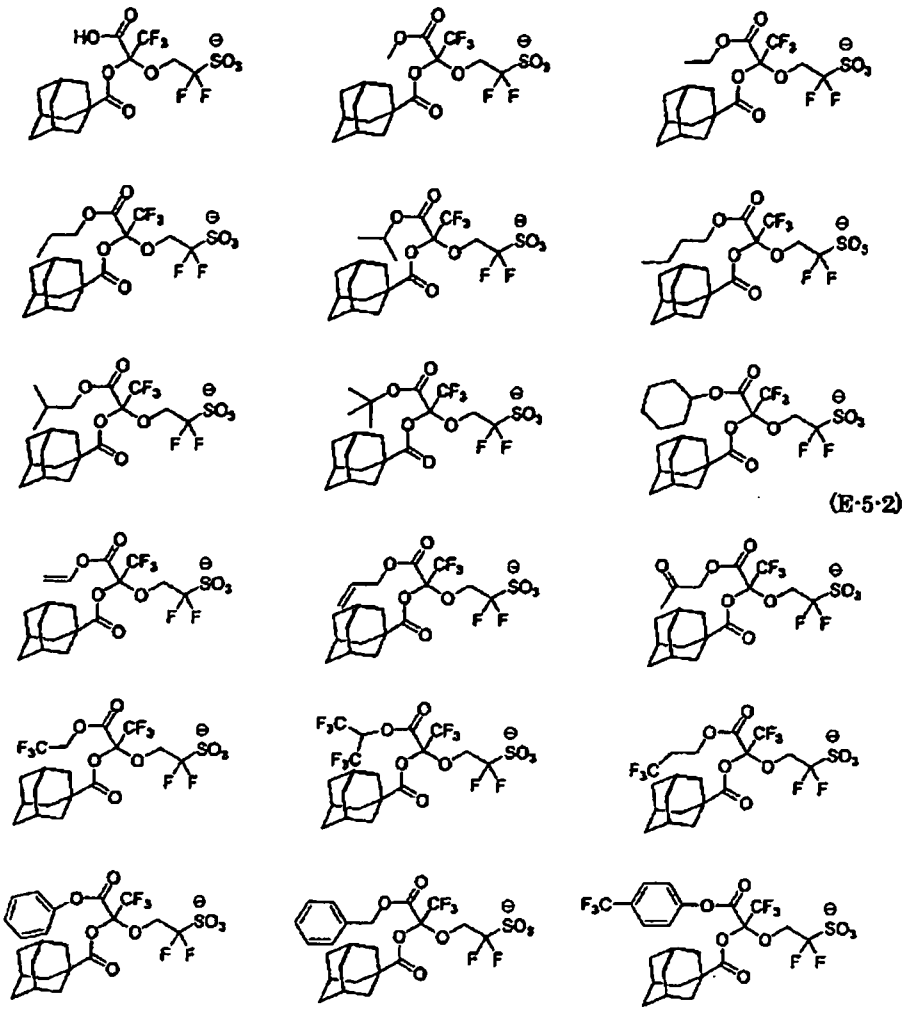
更具體而言，通式(1)所表示之陰離子可以如下方式例示。通式(4)所表示之含氟磺酸鹽為使陽離子M^+鍵結於下述各陰離子而成者，通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽為使陽離子Q^+鍵結於下述各陰離子而成之鹽。表示有通式(1)、通式(4)、通式(2)等中所含之連結基A為羰基(-C(=O)-)者，但較佳為上述所例示之羰氧基(-C(=O)O-)、醯胺基(-NHC(=O)-)、磺醯基(-S(=O)2-)，尤佳為羰基。

[化19]



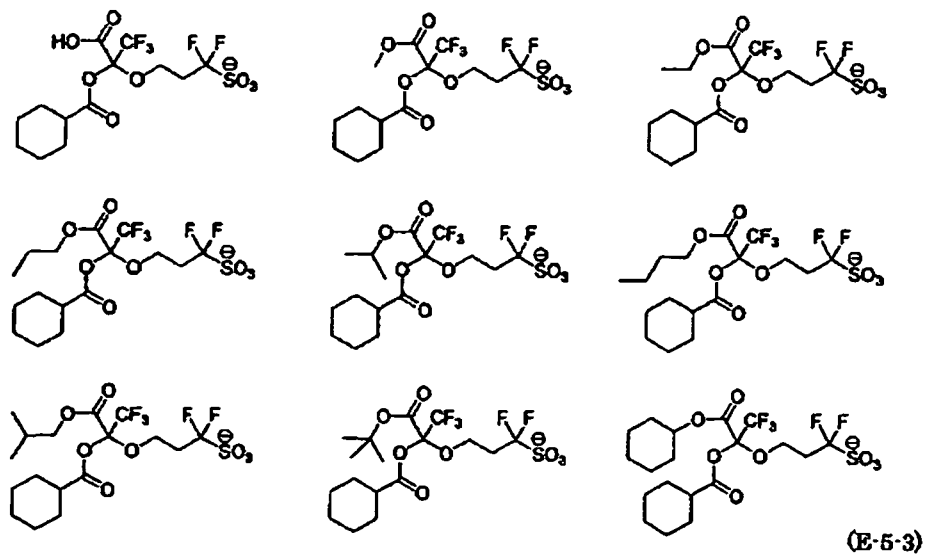
(E-5-1)

[化 20]

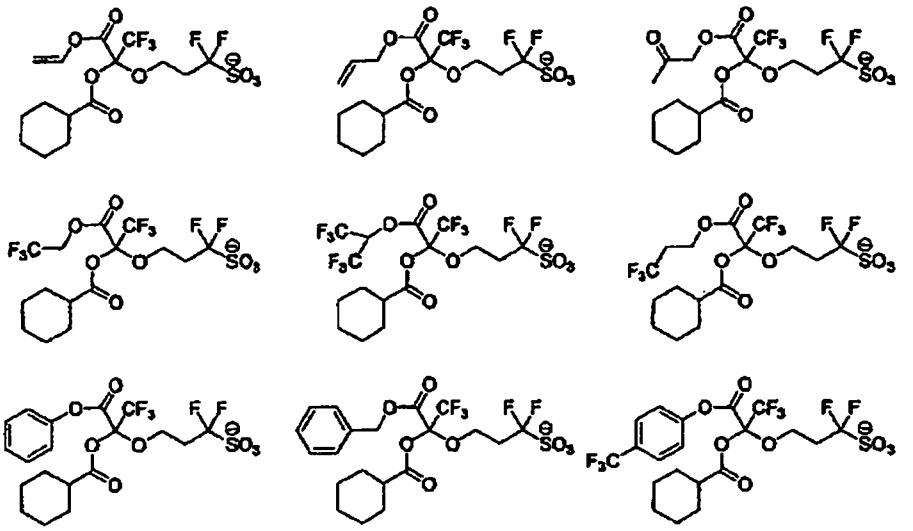


(E-5-2)

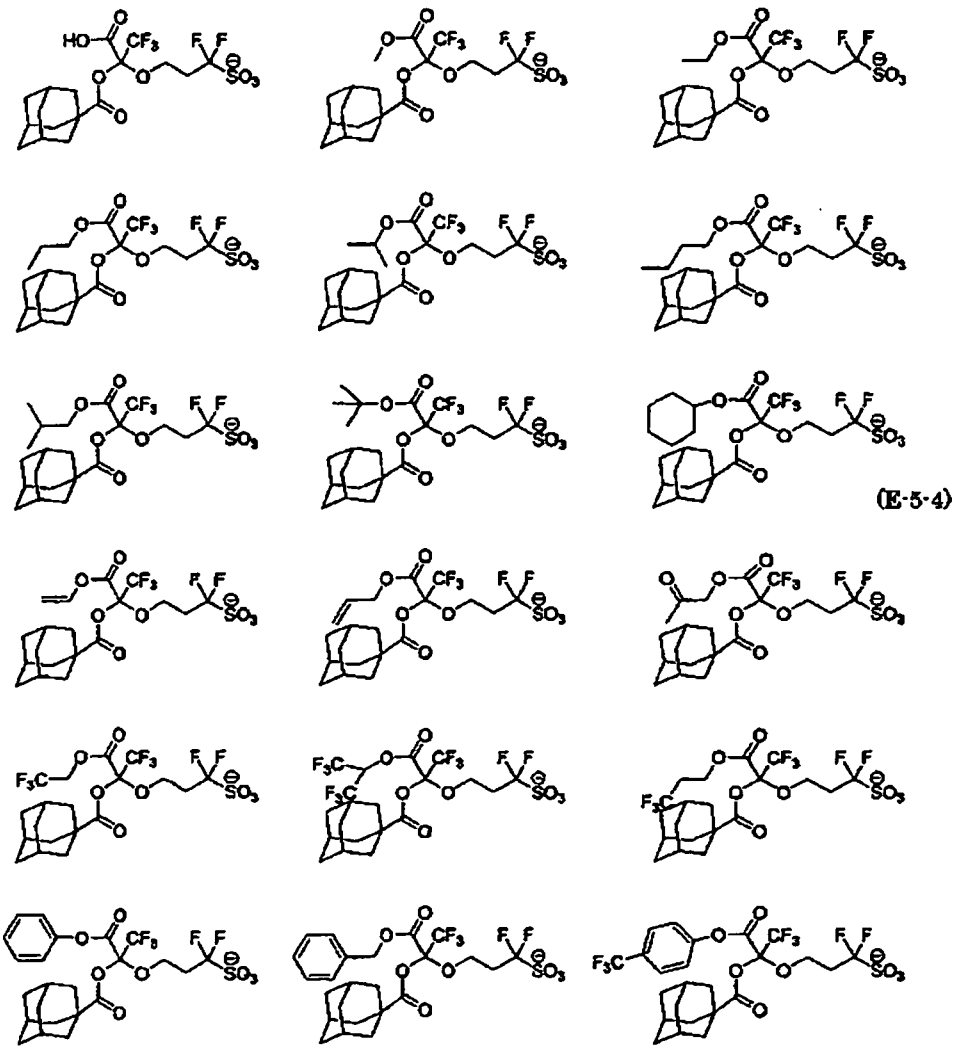
[化 21]



(E-5-3)

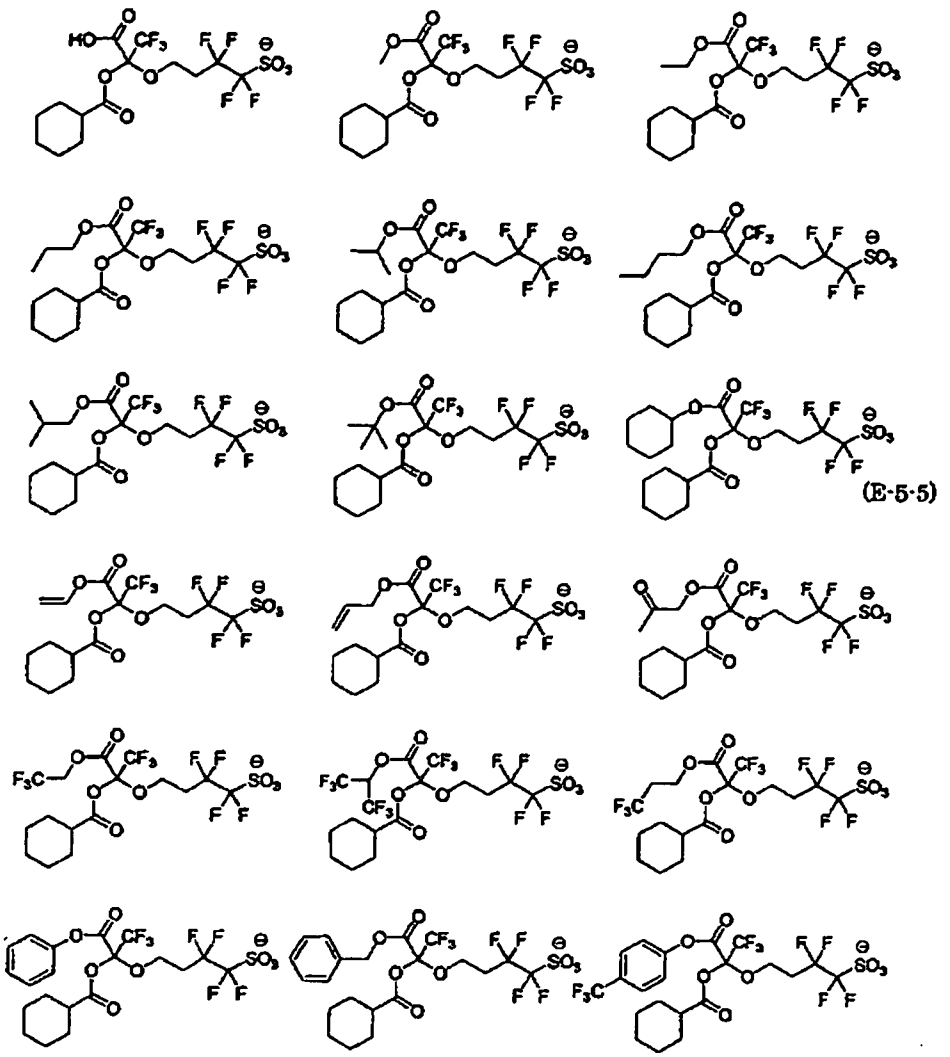


[化 22]



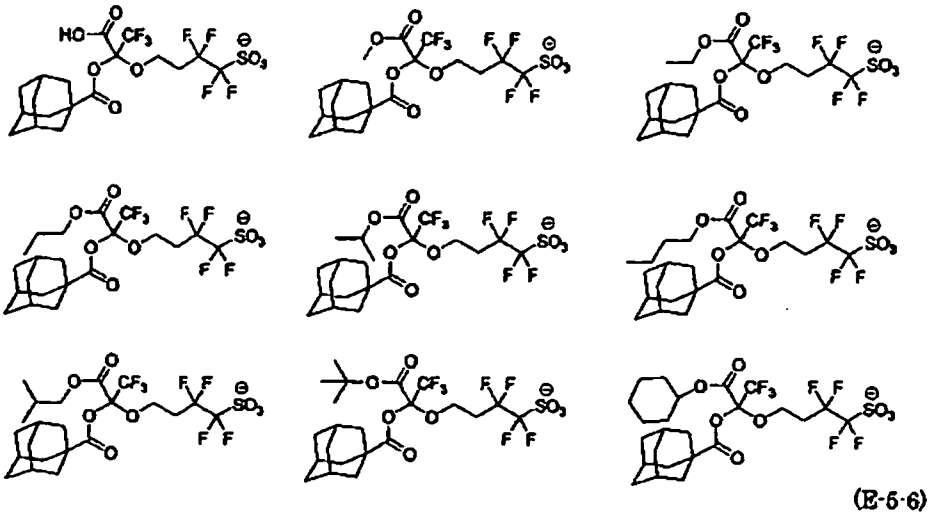
(E-5-4)

[化 23]

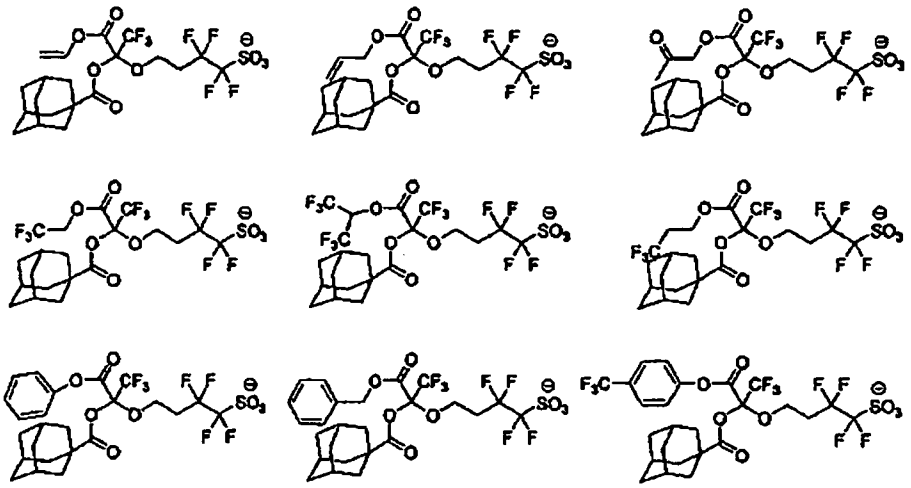


(E-5-5)

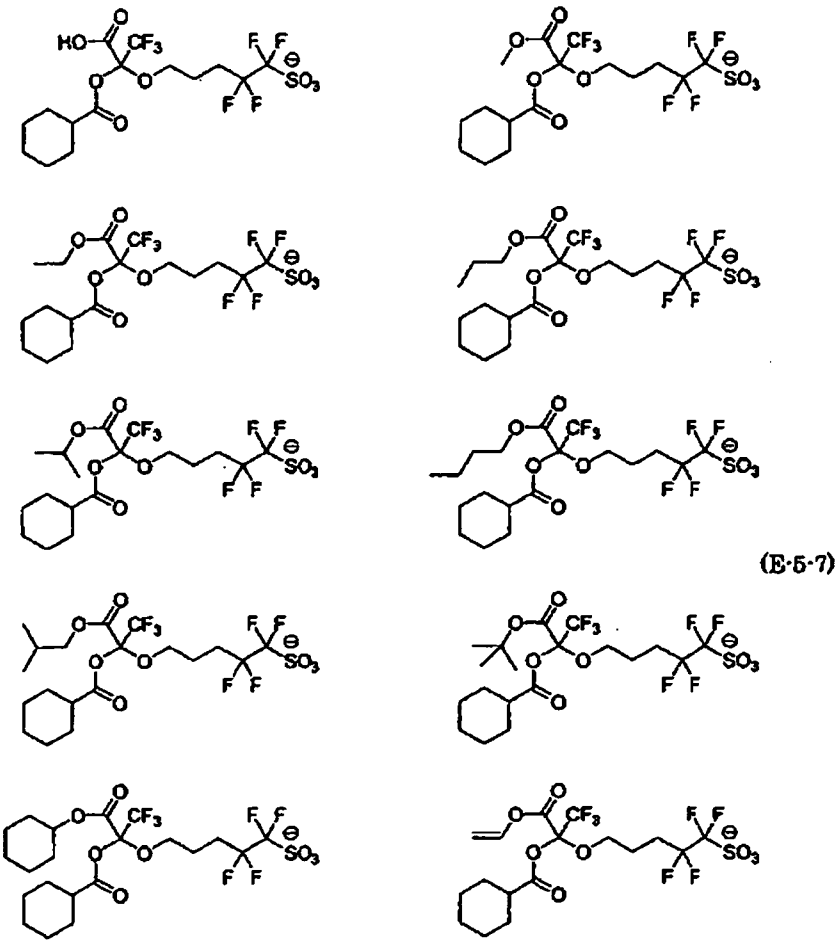
[化 24]



(E-5-6)

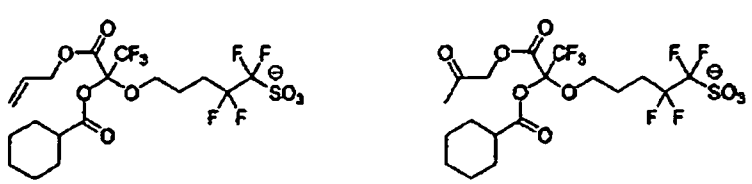


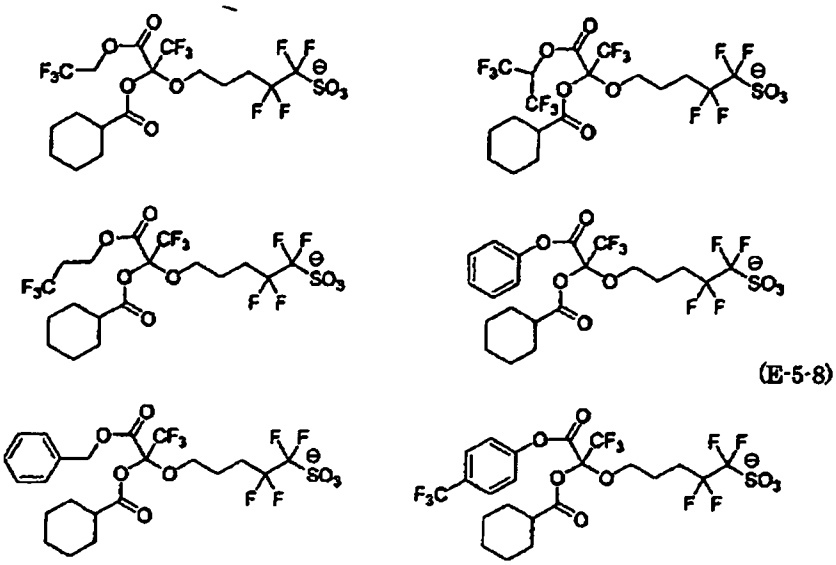
[化25]



(E-5-7)

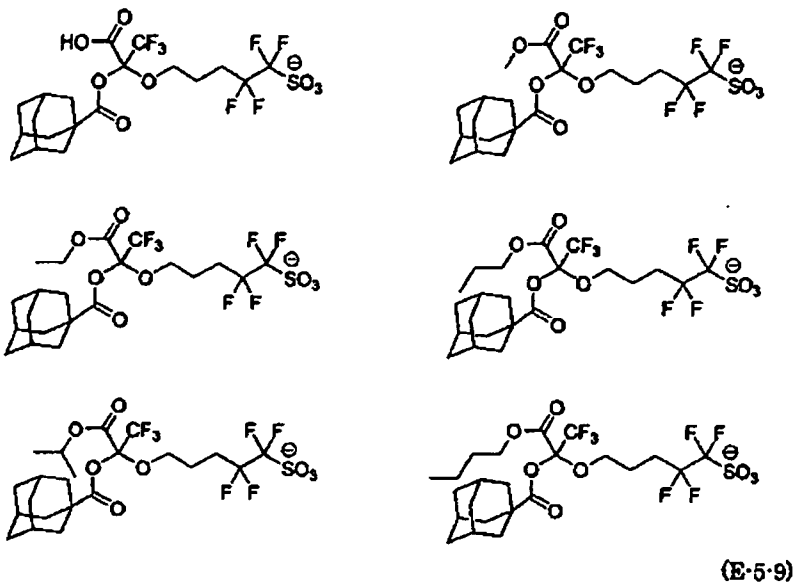
[化26]





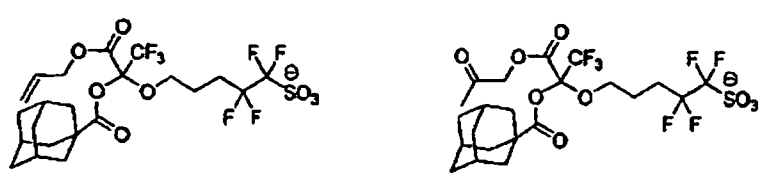
(E-5-8)

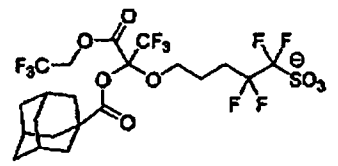
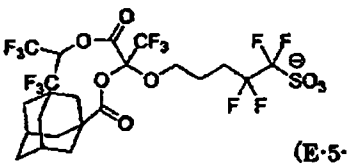
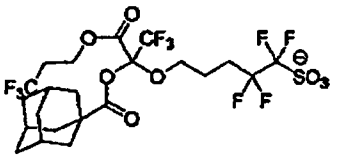
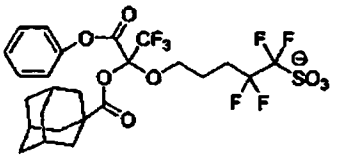
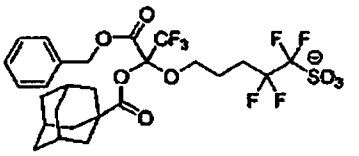
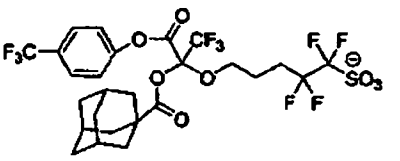
[化 27]



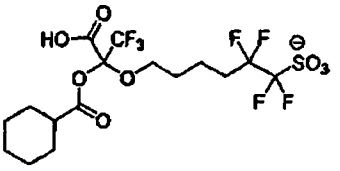
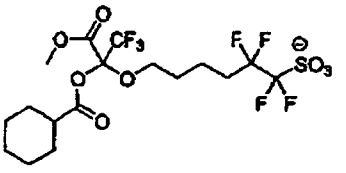
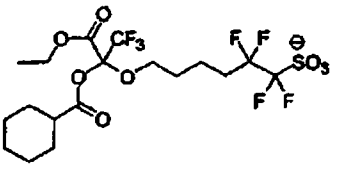
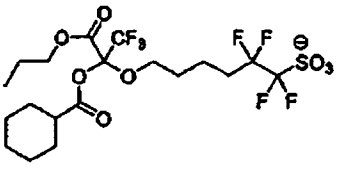
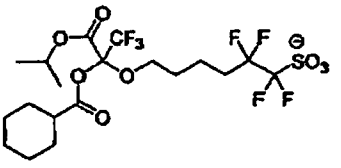
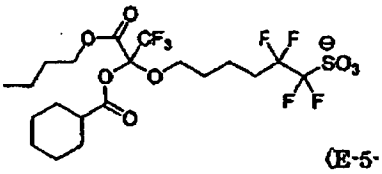
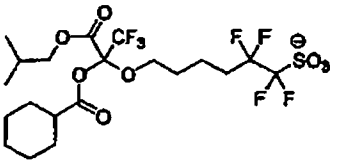
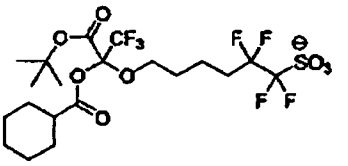
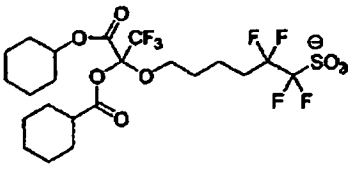
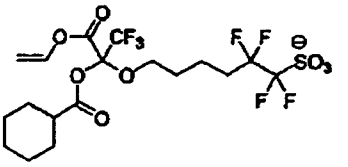
(E-5-9)

[化 28]

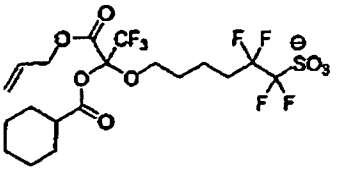
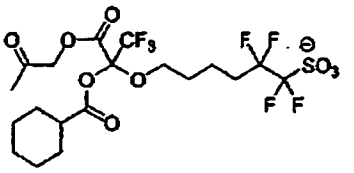


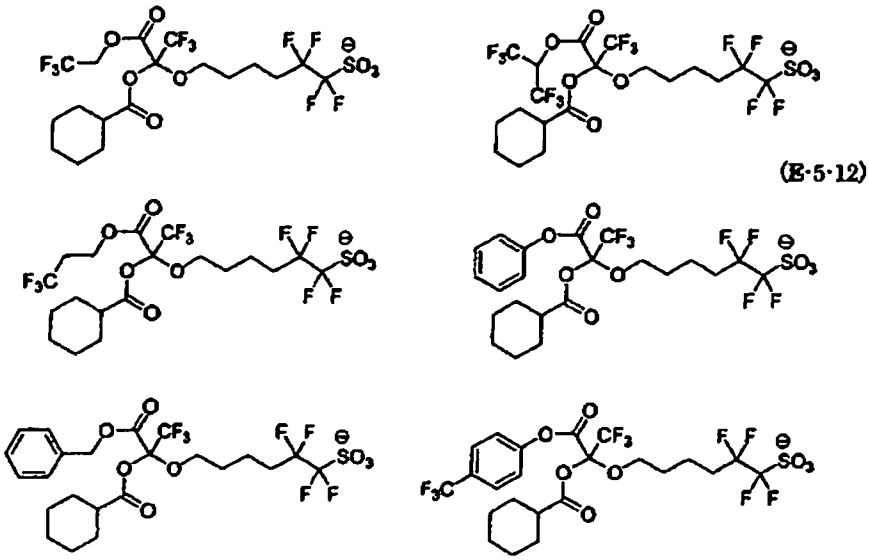


(E-5-10)





[化29]







(E-5-11)





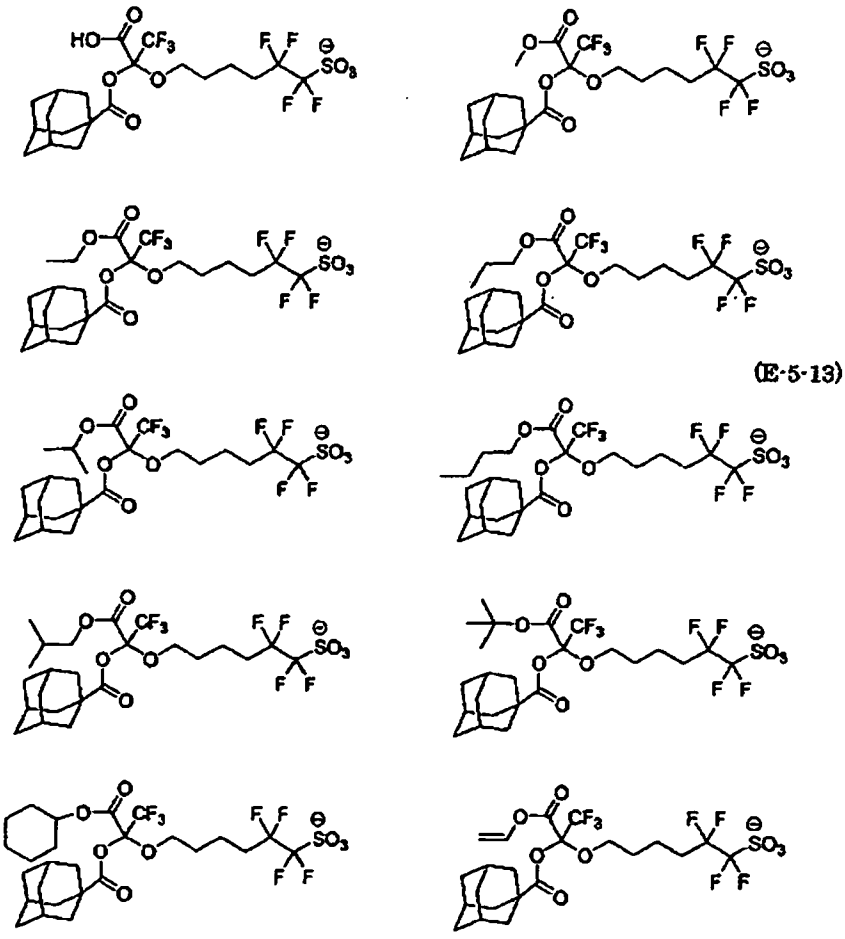
[化30]



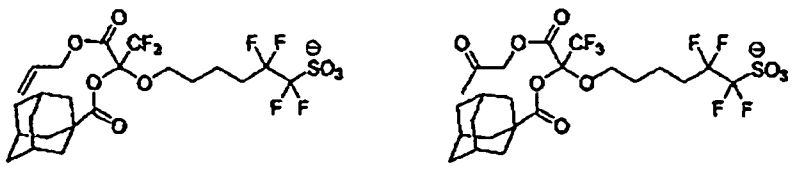
(E-5-12)

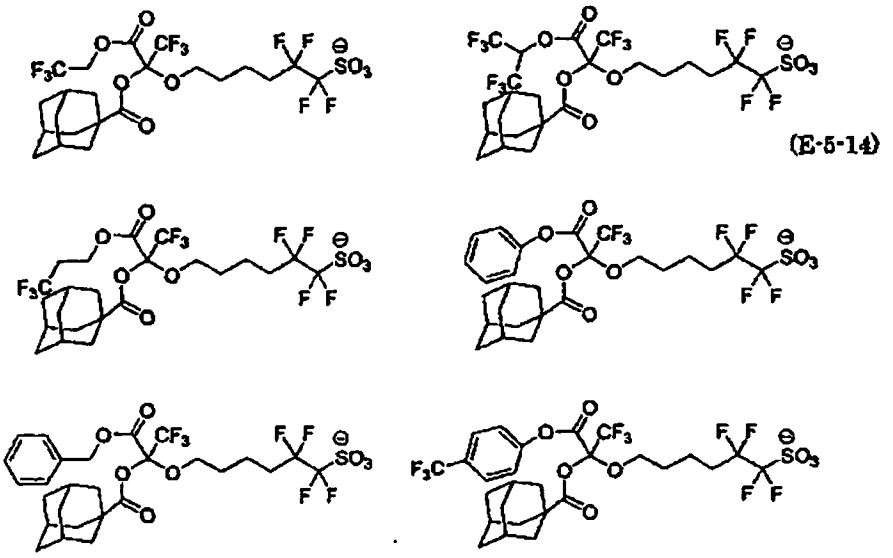
[化31]



(E-5-13)

[化32]

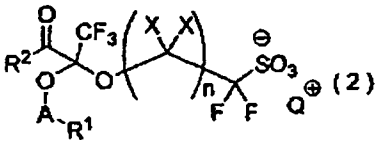




[含氟磺酸鎓鹽]

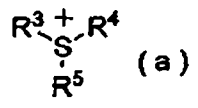
作為具有本發明之通式(1)所表示之結構之含氟磺酸鹽，可列舉下述通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽作為較佳之例。由於該含氟磺酸鎓鹽具有感應於高能量線而產生酸強度非常大之含氟磺酸之能力，故而含氟磺酸鎓鹽作為光酸產生劑較為有用。

[化33]



(式中，X、n、A、R^1及R^2分別與上述通式(1)中之X、n、A、R^1及R^2同義。Q^+表示下述通式(a)所表示之銃陽離子、或下述通式(b)所表示之鎓陽離子)

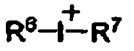
[化34]



(式中，R^3、R^4及R^5相互獨立表示經取代或未經取代之碳

數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^3、R^4及R^5中之任意兩者以上可相互鍵結而與式中之硫原子一同形成環)

[化35]



(式中，R^6及R^7相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^6及R^7可相互鍵結而與式中之碘原子一同形成環)

此處，例示Q^+之具體結構。以下，對通式(a)所表示之銃陽離子及通式(b)所表示之鎓陽離子進行詳細敘述。

<通式(a)所表示之銃陽離子>

作為通式(a)中之R^3、R^4及R^5，可具體地列舉如下者。

作為經取代或未經取代之碳數1~20之烷基，可為直鏈狀、分支狀或環狀之烷基，亦可具有取代基。例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、環戊基、正己基、正庚基、2-乙基己基、環己基、環庚基、4-甲基環己基、環己基甲基、正辛基、正癸基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、二環[2.2.1]庚烯-2-基、1-金剛烷甲基、2-金剛烷甲基等。

作為經取代或未經取代之碳數1~20之烯基，可為直鏈

狀、分支狀或環狀之烯基，亦可具有取代基。例如可列舉：乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等。

作為經取代或未經取代之碳數1~20之側氧烷基，可為直鏈狀、分支狀或環狀之側氧烷基，亦可具有取代基。例如可列舉：2-側氧環戊基、2-側氧環己基、2-側氧丙基、2-側氧乙基、2-環戊基-2-側氧乙基、2-環己基-2-側氧乙基、2-(4-甲基環己基)-2-側氧乙基等。

作為經取代或未經取代之碳數6~18之芳基，可列舉：苯基、萘基、噻吩基等或對甲氧基苯基、間甲氧基苯基、鄰甲氧基苯基、對乙氧基苯基、對第三丁氧基苯基、間第三丁氧基苯基等烷氧基苯基，2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基等烷基苯基，甲基萘基、乙基萘基等烷基萘基，二乙基萘基等二烷基萘基，二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基等。

作為經取代或未經取代之碳數6~18之芳烷基，可列舉：苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等。作為經取代或未經取代之碳數6~18之芳基側氧烷基，可列舉：2-苯基-2-側氧乙基、2-(1-萘基)-2-側氧乙基、2-(2-萘基)-2-側氧乙基等2-芳基-2-側氧乙基等。

又，於R^3、R^4及R^5中之任意兩者以上相互鍵結並經由硫原子而形成環狀結構之情形時，作為二價之基，可列舉：1,4-伸丁基、3-氧雜-1,5-伸戊基等。

進而可列舉具有丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基等可聚合

之取代基作為取代基之芳基，具體而言，可列舉：4-(丙烯醯氧基)苯基、4-(甲基丙烯醯氧基)苯基、4-乙烯氧基苯基、4-乙烯基苯基等。

若更具體地表示通式(a)所表示之鋶陽離子，則可列舉：三苯基鋶鎓、(4-第三丁基苯基)二苯基鋶、雙(4-第三丁基苯基)苯基鋶、三(4-第三丁基苯基)鋶、(3-第三丁基苯基)二苯基鋶、雙(3-第三丁基苯基)苯基鋶、三(3-第三丁基苯基)鋶、(3,4-二第三丁基苯基)二苯基鋶、雙(3,4-二第三丁基苯基)苯基鋶、三(3,4-二第三丁基苯基)鋶、(4-第三丁氧基苯基)二苯基鋶、雙(4-第三丁氧基苯基)苯基鋶、三(4-第三丁氧基苯基)鋶、(3-第三丁氧基苯基)二苯基鋶、雙(3-第三丁氧基苯基)苯基鋶、三(3-第三丁氧基苯基)鋶、(3,4-二第三丁氧基苯基)二苯基鋶、雙(3,4-二第三丁氧基苯基)苯基鋶、三(3,4-二第三丁氧基苯基)鋶、二苯基(4-硫代苯氧基苯基)鋶、(4-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基鋶、三(4-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基鋶、(4-第三丁氧基苯基)雙(4-二甲基胺基苯基)鋶、三(4-二甲基胺基苯基)鋶、2-萘基二苯基鋶、二甲基(2-萘基)鋶、(4-羥基苯基)二甲基鋶、(4-甲氧基苯基)二甲基鋶、三甲基鋶、(2-側氧環己基)環己基甲基鋶、三萘基鋶、三苄基鋶、二苯基甲基鋶、二甲基苯基鋶、2-側氧基-2-苯基乙基噻環戊鎓、二苯基-2-噻吩基鋶、4-正丁氧基萘基-1-噻環戊鎓、2-正丁氧基萘基-1-噻環戊鎓、4-甲氧基萘基-1-噻環戊鎓、2-甲氧基萘基-1-噻環戊鎓等。可更佳地列舉：三苯基鋶鎓、(4-

第三丁基苯基)二苯基銃、(4-第三丁氧基苯基)二苯基銃、三(4-第三丁基苯基)銃、(4-第三丁氧基羰基甲基氧基苯基)二苯基銃等。

進而，可列舉：4-(甲基丙烯醯氧基)苯基二苯基銃、4-(丙烯醯氧基)苯基二苯基銃、4-(甲基丙烯醯氧基)苯基二甲基銃、4-(丙烯醯氧基)苯基二甲基銃等。作為該等可聚合之銃陽離子，亦可使用日本專利特開平4-230645號公報、日本專利特開2005-84365號公報等中所記載者。

<通式(b)所表示之鎓陽離子>

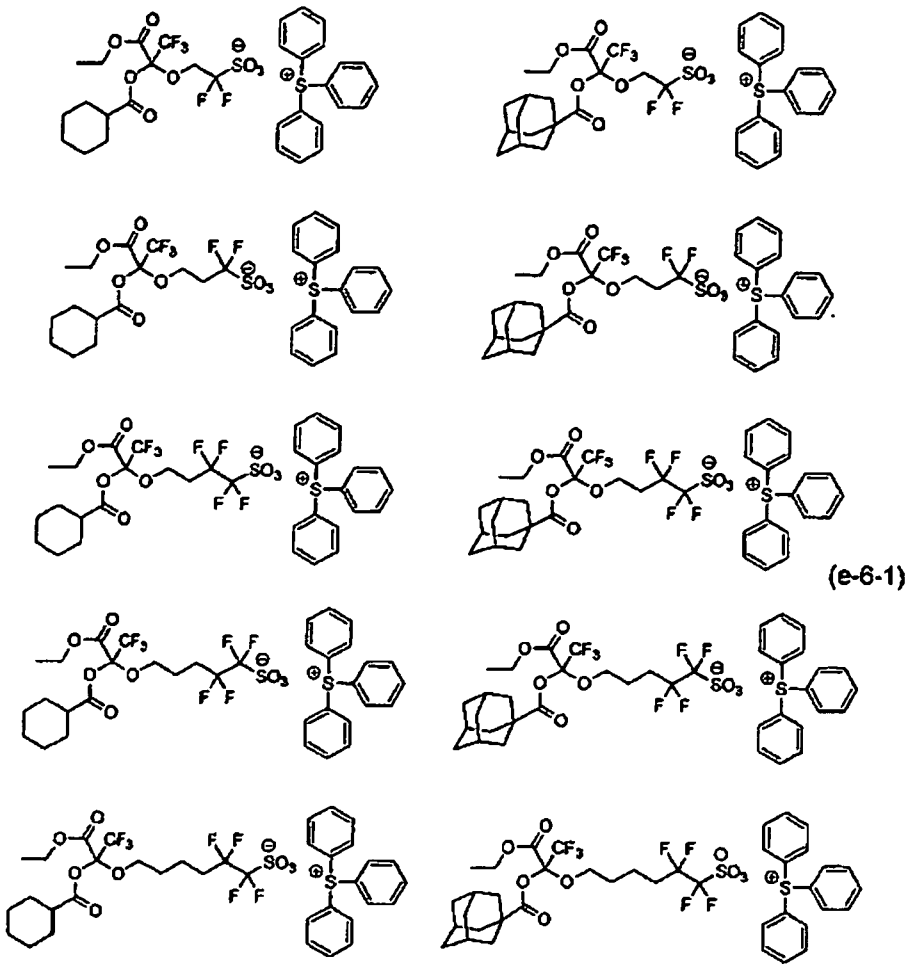
R^6及R^7之具體例可再次列舉與上述通式(a)中之R^3、R^4或R^5相同者。

作為具體的鎓陽離子，可列舉：雙(4-甲基苯基)鎓、雙(4-乙基苯基)鎓、雙(4-第三丁基苯基)鎓、雙(4-(1,1-二甲基丙基)苯基)鎓、(4-甲氧基苯基)苯基鎓、(4-第三丁氧基苯基)苯基鎓、4-(丙烯醯氧基)苯基苯基鎓、4-(甲基丙烯醯氧基)苯基苯基鎓等，其中，可較佳地使用雙(4-第三丁基苯基)鎓。

此處，作為通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽之具體例，可例示將上述具體地例示之含有通式(1)所表示之陰離子之含氟磺酸鹽、與上述所例示之通式(a)所表示之銃陽離子或通式(b)所表示之鎓陽離子組合而成者。

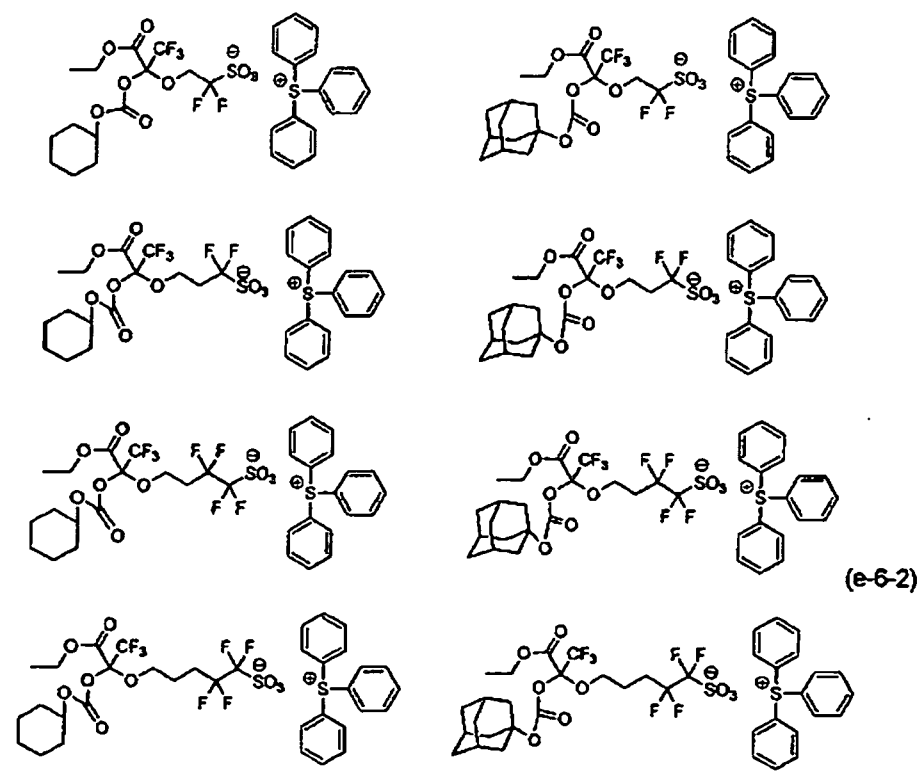
其中，作為尤佳者，可例示以下含氟磺酸鹽。

[化36]

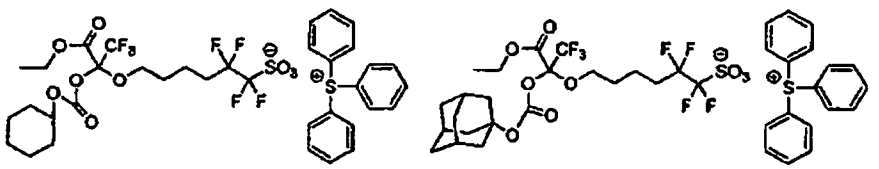


(e-6-1)

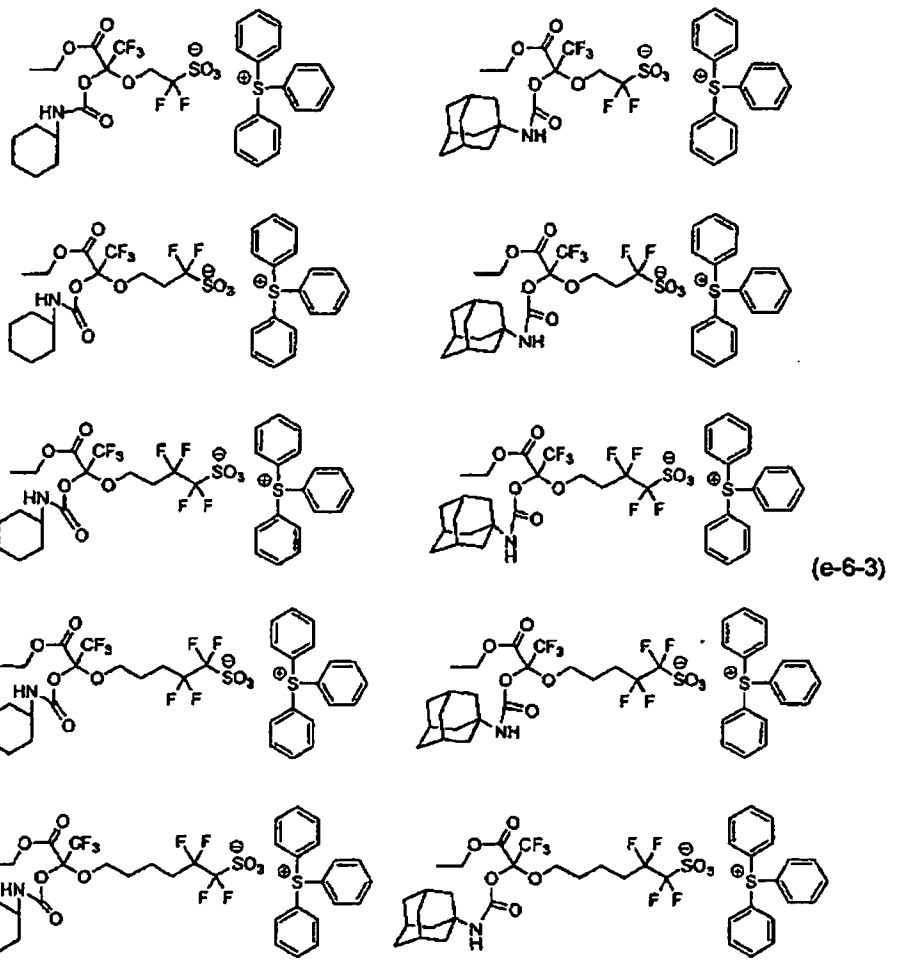
[化37]



(e-6-2)

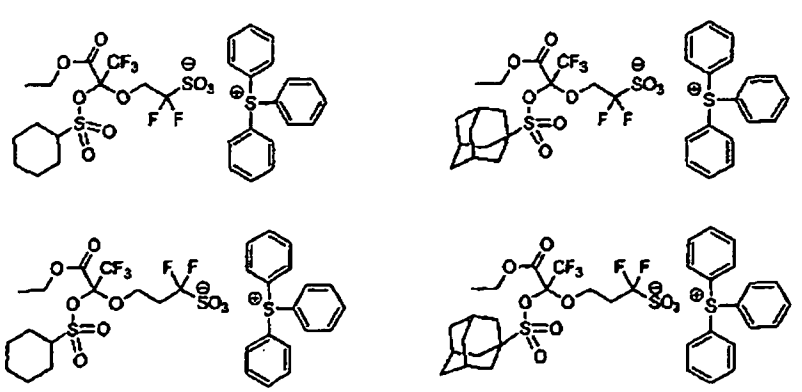


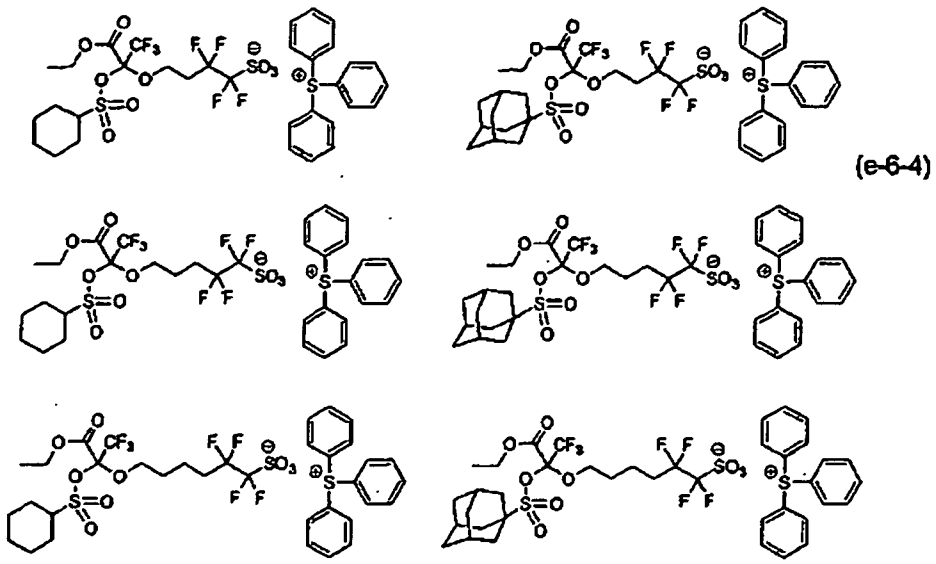
[化38]



(e-6-3)

[化39]





(e-6-4)

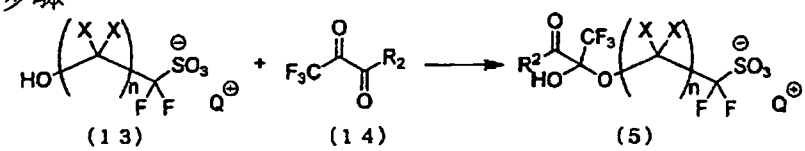
[含氟磺酸鹽類之製造方法]

其次，對上述含有通式(1)所表示之陰離子之含氟磺酸鹽之製造方法進行說明。含有通式(1)所表示之陰離子之含氟磺酸鹽可以與通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽相同之方式製造。於以下製造方法之說明中，可稱Q^+為M^+。

首先，通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽可如下述流程(2)所示般由通式(13)所表示之化合物利用包括第一步驟及第二步驟之步驟製造。

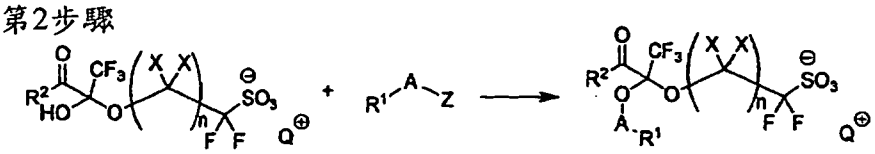
[化40]

第1步驟



(13) (14) (5)

第2步驟



(5) (15) (2) 流程(2)

流程(2)中，X、n、A、R^1、R^2及Q^+分別與上述通式(4)或通式(2)中之X、n、A、R^1、R^2及Q^+同義。Z表示羥基、鹵

素原子或-O-A-R^1基、或與A一同以-A-Z之形式表示-NCO基。

通式(13)表示羥基氟烷磺酸鎓鹽。具體而言，可例示：2-羥基-1,1-二氟乙烷磺酸三苯基銃鎓、4-羥基-1,1,2,2-四氟丁烷磺酸三苯基銃鎓、5-羥基-1,1,2,2-四氟戊烷磺酸三苯基銃鎓、6-羥基-1,1,2,2-四氟己烷磺酸三苯基銃鎓等。該等化合物之製造方法分別記載於日本專利特開2009-91351號公報、國際公開2008/56795號說明書、國際公開2006/121096號說明書、日本專利特開2010-18573號公報中。

通式(14)表示三氟丙酮酸衍生物。R^2表示R^AO、R^BR^CN中之任一者。此處R^A、R^B及R^C相互獨立表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基、碳數6~18之芳基或芳烷基、碳數3~30之內酯。R^B及R^C可形成環員數3~18之雜環。又，R^A、R^B及R^C中所含之碳上之氫原子可經取代基取代。作為具體的R^2，可再次例示於通式(4)之說明中所例示之陽離子。

該通式(14)所表示之三氟丙酮酸衍生物可直接使用市售者，亦可藉由公知之方法製備。

通式(15)表示因A之結構而如下述般不同之化合物。

(1)於A由下式表示之情形時，

[化41]



通式(15)表示下述通式(16)所表示之羧酸、下述通式(17)所表示之羧酸鹵化物或下述通式(18)所表示之羧酸酐中之任一者。

R^1COOH (16)

(式中，R^1與上述通式(1)中之R^1同義)

R^1COX' (17)

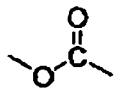
(式中，R^1與上述通式(1)中之R^1同義。X'表示氟、氯、溴或碘)

$(R^1CO)_2O$ (18)

(式中，R^1與上述通式(1)中之R^1同義)

(2)於A由下式表示之情形時，

[化42]



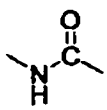
通式(15)表示下述通式(19)所表示之鹵化碳酸烷基酯等。

R^1OCOX' (19)

(式中，R^1與上述通式(1)中之R^1同義。X'表示氟、氯、溴或碘)

(3)於A由下式表示之情形時，

[化43]



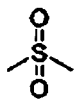
通式(15)表示下述通式(20)所表示之異氰酸酯。

$R^1N=C=O$ (20)

(式中，R^1與上述通式(1)中之R^1同義)

(4)於A由下式表示之情形時，

[化44]



通式(15)表示下述通式(21)所表示之磺酸、下述通式(22)所表示之磺酸鹵化物或下述通式(23)所表示之磺酸酐中之任一者。

R^1SO_3H　　(21)

(式中，R^1與上述通式(1)中之R^1同義)

R^1SO_2X'　　(22)

(式中，R^1與上述通式(1)中之R^1同義。X'表示氟、氯、溴或碘)

$(R^1SO_2)_2O$　　(23)

(式中，R^1與上述通式(1)中之R^1同義)

該通式(15)所表示之化合物可直接使用市售者，亦可藉由公知之方法製備。

(第1步驟)

對第1步驟加以說明。第1步驟為使通式(14)所表示之三氟甲基丙酮酸衍生物與通式(13)所表示之羥基氟烷磺酸鎓鹽加成之步驟。該加成反應可使通式(14)所表示之三氟甲基丙酮酸衍生物於酸觸媒存在下或無觸媒條件下與通式(13)所表示之羥基氟烷磺酸鎓鹽反應而進行。

於使用通式(14)所表示之三氟甲基丙酮酸衍生物之情形

時，作用於通式(13)所表示之羥基氟烷磺酸鎓鹽之三氟甲基丙酮酸衍生物之使用量並無特別限制，通常相對於羥基氟烷磺酸鎓鹽1莫耳為0.1~5莫耳，較佳為0.2~3莫耳，更佳為0.5~2莫耳。作為三氟甲基丙酮酸衍生物之使用量，尤佳為0.8~1.5莫耳。

該加成反應可於溶劑存在下或非存在下進行，但通常較佳為使用非質子性溶劑。作為非質子性溶劑，可使用二異丙醚、二氯乙烷、氯仿、甲苯、乙苯、單氯苯、乙腈、N,N-二甲基甲醯胺等。該等溶劑可單獨使用，或亦可併用2種以上。

反應溫度無特別限制，通常為0~100℃之範圍，較佳為10~80℃。反應較佳為一面攪拌一面進行。

反應時間亦依存於反應溫度，通常為數分鐘~100小時，較佳為30分鐘~50小時，更佳為1~20小時，而較佳為使用核磁共振裝置(NMR，nuclear magnetic resonance apparatus)等分析機器，將消耗掉作為原料之羥基氟烷磺酸鎓鹽之時間點設為反應終點。

於本反應中，通常係於無觸媒條件下進行，但使用酸觸媒亦可使反應同樣地進行。作為酸觸媒，可使用對甲苯磺酸等有機酸及/或硫酸等無機酸。

反應結束後，於減壓條件下將溶劑等除去，藉此可獲得作為目標之通式(5)所表示之含氟磺酸鎓鹽。

反應結束後，藉由萃取、再結晶等通常之方法，亦可使通式(5)所表示之含氟磺酸鎓鹽純化。

另一方面，反應結束後可不餾去溶劑，而直接用作用以合成通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽之原料。

(第2步驟)

其次，對第2步驟加以說明。第2步驟為使通式(5)所表示之含氟磺酸鎓鹽與通式(15)所表示之化合物反應而合成通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽之步驟。

如上所述，通式(15)所表示之化合物因A之結構而不同，但反應本身均可以大致相同之程序進行。此處，對A由下式表示之情形、即酯化反應進行詳細敘述。

[化45]



A以外之化合物之情形之程序藉由此記載對業者而言可較容易進行。

作為具體方法，可採用先前公知之酯化法中之任一者。酯化方法可藉由使通式(16)所表示之羧酸與含氟磺酸鎓鹽於酸觸媒之存在下脫水縮合之方法(費雪爾酯化合成反應(Fischer Esterification))，或使通式(17)所表示之羧醯鹵類或通式(18)所表示之羧酸酐與通式(5)所表示之含氟磺酸鎓鹽反應之方法等進行。

於使用通式(16)所表示之羧酸之情形時，作用於含氟磺酸鎓鹽之羧酸之使用量並無特別限制，通常相對於含氟磺酸鎓鹽1莫耳為0.1~5莫耳，較佳為0.2~3莫耳，更佳為0.5~2莫耳。作為羧酸之使用量，尤佳為0.8~1.5莫耳。

該酯化反應可於溶劑存在下或非存在下進行，通常較佳為使用非質子性溶劑。作為非質子性溶劑，可使用二氯乙烷、甲苯、乙苯、單氯苯、乙腈、N,N-二甲基甲醯胺等。該等溶劑可單獨使用，或亦可併用2種以上。

含氟磺酸鎓鹽幾乎不溶解於甲苯、乙苯、單氯苯等之芳香族烴，而成為漿料狀，但即便於此種狀態下反應亦會進行。

反應溫度無特別限制，通常為0~200℃之範圍，較佳為20~180℃，更佳為50~150℃。反應較佳為一面攪拌一面進行。

反應時間亦依存於反應溫度，通常為數分鐘~100小時，較佳為30分鐘~50小時，更佳為1~20小時，而較佳為使用氣相層析儀(GC，Gas Chromatography)或核磁共振裝置(NMR)等分析機器，將消耗掉作為原料之通式(15)所表示之含氟磺酸鎓鹽之時間點設為反應終點。

於本反應中，通常係使用觸媒，較佳為酸觸媒。作為酸觸媒，只要自酯化反應中公知之觸媒中選擇即可，可使用對甲苯磺酸等有機酸及/或硫酸等無機酸。又，亦可於反應體系內添加脫水劑，作為脫水劑，可使用1,1'-羰基二咪唑、N,N'-二環己基碳二醯亞胺等。作為該酸觸媒之使用量，並無特別限制，相對於含氟磺酸鎓鹽1莫耳為0.0001~10莫耳，較佳為0.001~5莫耳，更佳為0.01~1.5莫耳。

使用酸觸媒之酯化反應若係例如使用迪安-斯達克裝置

(Dean-Stark apparatus)等一面脫水一面實施，則存在縮短反應時間之傾向，故而較佳。反應結束後，藉由萃取、蒸餾、再結晶等通常之方法，可獲得通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽。又，亦可視需要藉由再結晶等進行純化。

另一方面，於使用通式(17)所表示之羧醯鹵類或通式(18)所表示之羧酸酐之情形時，作用於含氟磺酸鎓鹽之通式(17)所表示之羧醯鹵類或通式(18)所表示之羧酸酐之使用量並無特別限制，但通常相對於含氟磺酸鎓鹽1莫耳為0.1~5莫耳，較佳為0.2~3莫耳，更佳為0.5~2莫耳。作為羧醯鹵類或羧酸酐之使用量，尤佳為0.8~1.5莫耳。

反應可無溶劑進行，或亦可於對於反應為惰性之溶劑中進行。作為該溶劑，只要為反應惰性溶劑則無特別限定，例如可於水、有機溶劑或該等之混合體系中進行。作為該有機溶劑，可例示：丙酮、甲基乙基酮或甲基異丁基酮等酮系溶劑，乙酸乙酯或乙酸丁酯等酯系溶劑，二乙醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃或二噁烷等醚系溶劑，二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、四氯乙烯、氯苯、鄰氯苯等鹵系溶劑，乙腈、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基咪唑啉酮、二甲基亞碸、環丁碸等極性溶劑等。該等溶劑可單獨使用，或亦可併用2種以上。

反應溫度無特別限制，通常為-78~150℃之範圍，較佳為-20~120℃，更佳為0~100℃。

反應時間亦依存於反應溫度，通常為數分鐘~100小時，較佳為30分鐘~50小時，更佳為1~20小時，而較佳為使用

氣相層析儀(GC)或核磁共振裝置(NMR)等分析機器，將消耗掉作為原料之含氟磺酸鎓鹽之時間點設為反應終點。

於使用通式(16)所表示之羧醯鹵類(Z為鹵素原子)之情形時，可於無觸媒下一面將副生之鹵化氫(例如，氯化氫等)除去至反應體系外一面進行，或亦可使用脫鹵化氫劑(受酸劑)而進行。

作為該受酸劑，例如可例示：三乙胺、吡啶、甲基吡啶、二甲基苯胺、二乙基苯胺、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(DABCO，1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)、1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU，1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)等有機鹼，或碳酸氫鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氧化鎂等無機鹼等。作為該受酸劑之使用量，並無特別限制，相對於含氟磺酸鎓鹽1莫耳為0.05~10莫耳，較佳為0.1~5莫耳，更佳為0.5~3莫耳。

反應結束後，藉由萃取、再沈澱、再結晶等通常之方法，可獲得通式(2)所表示之含氟磺酸鹽。又，亦可視需要藉由清洗、再結晶等進行純化。

[抗蝕劑組合物]

本發明之抗蝕劑組合物含有基礎樹脂、酸產生劑、溶劑，亦可含有鹼性化合物、塑化劑、調平劑、界面活性劑、加成樹脂、穩定劑、著色劑、增黏劑、消泡劑、相容劑、密接劑、抗氧化劑等各種添加劑。

[基礎樹脂]

對調配於本發明之抗蝕劑組合物中之基礎樹脂加以說明。基礎樹脂係藉由利用光照射由酸產生劑產生之酸而使酸不穩定性基脫離，從而使光照射前於鹼性水溶液中不溶解之樹脂轉化為可溶性之樹脂，或藉由利用光照射由酸產生劑產生之酸而使中性羥基與交聯劑反應，從而使光照射前於鹼性水溶液具溶解性之樹脂轉化為不溶性或難溶性之樹脂，分別用於正型或負型抗蝕劑。

基礎樹脂為使選自由丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、含氟甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、含氟苯乙烯系化合物、乙烯醚類、含氟乙烯醚類、烯丙醚類、含氟烯丙醚類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、乙烯酯類、烯丙酯類、烯烴類、含氟烯烴類、降萡烯化合物、含氟降萡烯化合物所組成之群中之一種或兩種以上單體(共)聚合而獲得之高分子聚合物或高分子共聚物(有時表示為「高分子(共)聚合物」)。

作為基礎樹脂，獲得具有酸不穩定性或中性羥基之聚合物之方法中使上述單體中具有酸不穩定性或中性羥基之單體(共)聚合之方法較為簡便而較佳。又，亦可向預先由不具有酸不穩定性等之單體製備之聚合物中其後藉由高分子反應導入酸不穩定基等。

基礎樹脂可僅包含側鏈上具有酸不穩定性基或中性羥基等而作為抗蝕劑發揮功能之重複單元(A)或重複單元(B)，但亦可作為共聚物包含其他重複單元。共聚物中之其他重複單元可補充抗蝕劑功能，可適當組合以調節抗蝕劑之乾

式蝕刻耐性或鹼性顯影液(標準顯影液)適應性、基板密接性、抗蝕劑分佈、作為抗蝕劑之通常所必需之性能之解像力、耐熱性、防水性、感光度等。

基礎樹脂之分子量以藉由凝膠滲透層析法(GPC，Gel Permeation Chromatography)測定之質量平均分子量計為1,000~1,000,000，較佳為2,000~500,000。若質量平均分子量未達1,000，則使用其製備之抗蝕劑之塗佈膜(抗蝕劑膜)之強度不充分，若超過1,000,000，則對於溶劑之溶解性降低，難以獲得平滑之塗膜，故而均欠佳。分散度(Mw/Mn)較佳為1.01~5.00，更佳為1.01~4.00，尤佳為1.01~3.00，更佳為1.10~2.50。

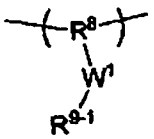
基礎樹脂中可含有具有利用酸不穩定基或中性羥基之抗蝕劑功能之重複單元1~100莫耳%，較佳為1~99莫耳%，更佳為5~80莫耳%，進而較佳為10~60莫耳%。於具有酸不穩定性基或中性羥基之重複單元小於1莫耳%之情形時，利用曝光之對於鹼性顯影液之溶解性之變化過小而欠佳。基礎樹脂可進而含有不具有抗蝕劑功能之重複單元5~99莫耳%，較佳為20~95莫耳%，更佳為40~90%。若未達5莫耳%，則尤其是無法實現基板密接性之改善，若超過99莫耳%，則具有抗蝕劑功能之重複單元之含量降低，又，無法充分確保感光度及溶解性變化，因此欠佳。

<重複單元>

基礎樹脂至少含有下述通式(24-1)、(24-2)或(24-3)所表示之重複單元(A)或重複單元(B)，可進而含有重複單元

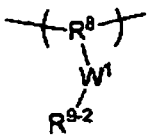
(C)。

[化46]



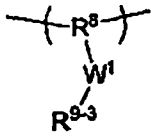
(24-1)

[化47]



(24-2)

[化48]

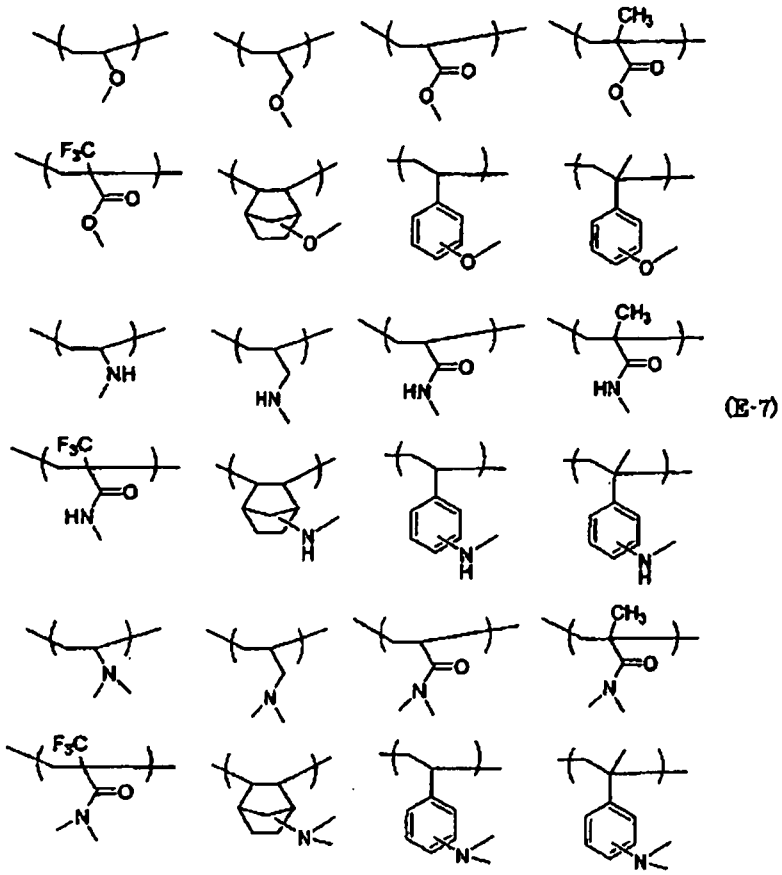


(24-3)

式中，R^8為單體之含有聚合性雙鍵之基斷裂而形成之基，R^{9-1}表示酸不穩定性基，R^{9-2}表示含有中性羥基之基，R^{9-3}表示含有酸不穩定性基或中性羥基之基以外之基。W^1表示連結基，表示包含選自由單鍵、非取代或取代之亞甲基、二價之環狀之脂環式烴基、二價之芳香族烴基、經取代或未經取代之縮合多環式芳香族基、二價之雜環基、醚基、羰基、酯鍵、氧羰基鍵、硫醚基、醯胺鍵、磺醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵、脲鍵所組成之群中之單獨1種或2種以上原子團之組合的二價之連結基，連結基可含有複數個同一原子團，鍵結於碳原子之任意數之氫原子可經氟原子取代，於連結基內各原子可相互鍵結而形成環。

R^8較佳為下述式所表示之任一種基。

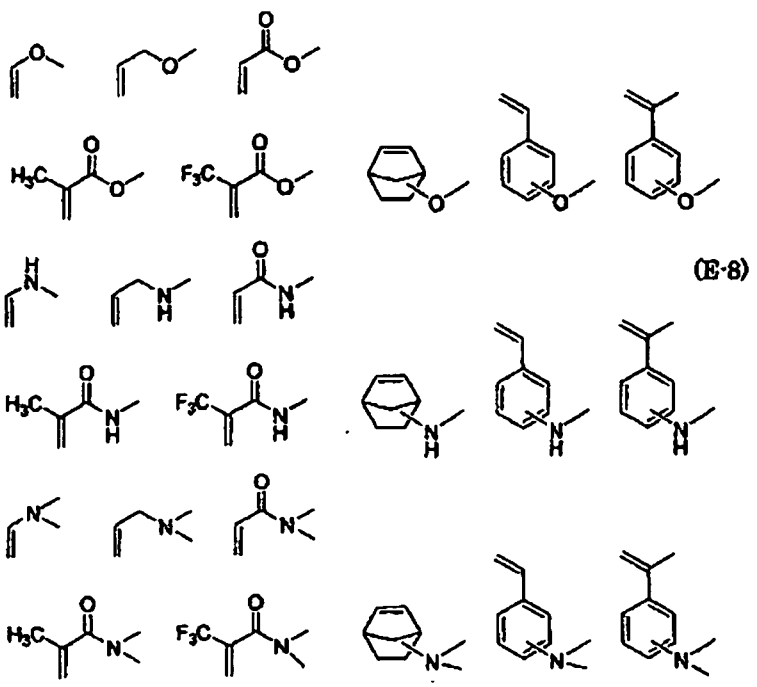
[化49]



(E-7)

R^8為下述式所表示之含有聚合性雙鍵之基的雙鍵斷裂而形成之基。

[化50]



(E-8)

於重複單元(A)之情形時，連結基W^1係使用連結基W'以(R^8：主鏈)-W'-C(=O)-O-(R^{9-1}：酸不穩定性基)或(R^8：主鏈)-W'-O-(R^{9-1}：酸不穩定性基)表示，W^1-R^{9-1}之末端為例如酯結構(-(C=O)OR^{9-1}，烷氧羰基)或醚結構(-O-R^{9-1}，烷氧基)。另一方面，於重複單元(B)之情形時，連結基W^1係使用連結基W'以(R^8：主鏈)-W'-C(=O)-OR^{9-2}或(R^8：主鏈)-W'-OR^{9-2}表示，W^1-OR^{9-1}之末端為例如羧基(-(C=O)OH)或羥基(-O-H)。又，於重複單元(C)之情形時，連結基W^1係使用連結基W'由(R^8：主鏈)-W'-R^{9-3}表示。

作為上述經組合而形成之連結基W'，可列舉：

-($CR^{10}R^{11}$)$_m$-

-($CR^{10}R^{11}$)$_m$-C(=O)-O-($CR^{10}R^{11}$)$_n$-

-($CR^{10}R^{11}$)$_m$-C(=O)-O-($CR^{10}R^{11}$)$_n$-B-($CR^{10}R^{11}$)$_l$-

-($CR^{10}R^{11}$)$_m$-O-($CR^{10}R^{11}$)$_n$-

-($CR^{10}R^{11}$)$_m$-O-($CR^{10}R^{11}$)$_n$-B-($CR^{10}R^{11}$)$_l$-

-($CR^{10}R^{11}$)$_n$-B-($CR^{10}R^{11}$)$_l$-C(=O)-O-($CR^{10}R^{11}$)$_m$-

-($CR^{10}R^{11}$)$_n$-B-($CR^{10}R^{11}$)$_l$-O-($CR^{10}R^{11}$)$_m$-等。

此處，R^{10}、R^{11}為一價有機基，l、m、n表示0~10之整數，m較佳為1~4，l、n較佳為0或1。B為二價之環式基、脂環式烴基或芳香族烴基。

此處，取代亞甲基(-$CR^{10}R^{11}$-)中R^{10}、R^{11}所表示之一價有機基無特別限定，為氫原子、鹵素原子或羥基或選自經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之脂環式烴基、經取代或未經取代之烷氧基、經取代或未經取代之芳

基及經取代或未經取代之縮合多環式芳香族基中之碳數1~30之一價之基，該等一價有機基可含有氟原子、氧原子、硫原子、氮原子、碳-碳雙鍵。R^{10}、R^{11}可相互相同亦可不同，於含有複數個R^{21}或R^{22}之情形時，可分別相同亦可不同。R^{10}、R^{11}可與分子內之原子一同組合而形成環，該環較佳為脂環式烴結構。作為R^{10}、R^{11}所表示之一價有機基，可列舉如下者。

R^{10}、R^{11}較佳為分別獨立為氫原子、氟原子、烷基、取代烷基、脂環式烴基。該等可為一個以上氫原子經氟原子取代而成者。該等之中，可列舉-$CR^{10}R^{11}$-中R^{10}及R^{11}分別獨立為氫原子、氟原子或低級烷基者，-(單鍵)作為進而較佳者。

其次，對R^{10}、R^{11}之詳情加以說明。作為R^{10}、R^{11}中之非環式烷基，為碳數1~30者，較佳為碳數1~12者。例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、第三丁基、正戊基、異戊基、1,1-二甲基丙基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、正己基、正庚基、異己基、正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基等，較佳為低級烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基等作為尤佳者。

作為非環式之取代烷基，可列舉：烷基中所含之氫原子中之1個或2個以上經碳數1~4個之烷氧基、鹵素原子、醯基、醯氧基、氰基、羥基、羧基、烷氧羰基、硝基等取代而成者，較佳為經氟原子取代而成之氟烷基，具體而言，

可列舉：三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、正七氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、3,3,3-三氟丙基、六氟異丙基等低級氟烷基。

作為脂環式烴基或包含該等所鍵結之碳原子而形成之脂環式烴基，可為單環式，亦可為多環式。具體而言，可列舉：具有碳數3以上之單環、二環、三環、四環結構等之基。其碳數較佳為3~30個，尤佳為碳數為3~25個。該等脂環式烴基可具有取代基。

作為單環式基，較佳為環碳數為3~12者，進而較佳為環碳數為3~7者。例如，作為較佳者，可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基、4-第三丁基環己基。又，作為多環式基，可列舉：環碳數7~15之金剛烷基、降金剛烷基、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二烷基、降莰基、雪松醇基等。脂環式烴基可為螺環，較佳為碳數3~6之螺環。較佳為金剛烷基、十氫萘殘基、降莰基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基、三環癸基等。可列舉：該等有機基之環碳或連結基之氫原子中之1個或2個以上分別獨立為上述碳數1~30之烷基或取代烷基、羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基或該等中所含之1個或2個以上氫原子經氟原子或三氟甲基取代而成之單環式基。

此處，作為碳數1~30之烷基，較佳為低級烷基，進而較佳為選自由甲基、乙基、丙基及異丙基所組成之群中之烷基。又，作為取代烷基之取代基，可列舉：羥基、鹵素原

子、烷氧基。作為烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數為1~4個者。作為烷氧羰基，可列舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、異丙氧基羰基。

作為烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳數為1~4個者。

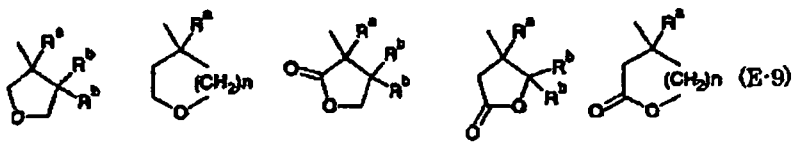
作為經取代或未經取代之芳基，為碳數1~30者。作為單環式基，較佳為環碳數3~12者，進而較佳為環碳數3~6者。例如可列舉：苯基、聯苯基、聯三苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、對羥基苯基、對甲氧基苯基、萘基、鄰異丙苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、鄰氟苯基、間氟苯基、對氟苯基、鄰三氟甲基苯基、間三氟甲基苯基、對三氟甲基苯基、2,3-雙三氟甲基苯基、2,4-雙三氟甲基苯基、2,5-雙三氟甲基苯基、2,6-雙三氟甲基苯基、3,4-雙三氟甲基苯基、3,5-雙三氟甲基苯基、對氯苯基、對溴苯基、對碘苯基等。

作為經取代或未經取代之碳數1~30之縮合多環式芳香族基，可列舉：自并環戊二烯、茚、萘、蒽、并環庚三烯、伸聯苯基、二環戊二烯并苯、苊、芴、苉、菲、蒽、丙二烯合芴、乙烯合菲、乙烯合蒽、聯伸三苯、芘、屈、稠四苯、苝、苭、戊芬、稠五苯、四伸苯、己芬、稠六苯、茹、蔻、聯三伸萘、庚芬、稠七苯、苝蒽、莪等中除去一個氫原子而得之一價有機基，可列舉該等之1個或2個以上之氫原子經氟原子、碳數1~4之烷基或含氟烷基取代而成

者作為較佳者。

作為環原子數3~25之單環式或多環式之雜環基，例如可列舉：吡啶基、呋喃基、噻吩基、吡喃基、吡咯基、噻嗯基、吡唑基、異噻唑基、異噁唑基、吡哢基、嘧啶基、噠哢基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、四氫硫代吡喃基、四氫硫代呋喃基、3-四氫噻吩-1,1-二氧基等及構成該等環之原子中之1個或2個以上之氫原子經烷基、脂環式烴基、芳基、雜環基取代而成之雜環基。又，以下較佳地例示具有單環式或多環式醚環、內酯環者。

[化51]



上述式中，R^a、R^b分別獨立表示氫原子、碳數1~4個之烷基。n表示2~4之整數。

其次，於連結基W'中環式基B所表示之二價之脂環式烴基可為單環式，亦可為多環式。具體而言，可列舉：具有碳數3以上之單環、二環、三環、四環結構等之基。其碳數較佳為3~30個，尤佳為碳數為3~25個。該等脂環式烴基可具有取代基。

作為單環式基，較佳為環碳數3~12者，進而較佳為環碳數3~7者。例如，作為較佳者，可列舉：伸環丙基、伸環丁基、伸環戊基、伸環己基、伸環庚基、伸環辛基、伸環癸基、伸環十二烷基、4-第三丁基伸環己基。又，作為多

環式基，可列舉：環碳數7~15之伸金剛烷基、伸降金剛烷基、十氫萘之二價殘基，伸三環癸基、伸四環十二烷基、伸降葙基、雪松醇等之二價殘基。脂環式烴基可為螺環，此時，較佳為碳數3~6之螺環。又，作為該等有機基，可列舉：其環碳或連結基之氫原子中之1個或2個以上分別獨立為針對R^{10}或R^{11}進行了說明之碳數1~30之烷基或取代烷基、羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基或該等基中所含之1個或2個以上氫原子經氟原子或三氟甲基取代而成者。

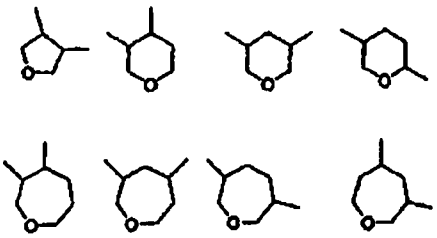
作為二價芳香族烴基，為碳數1~30者。作為單環式基，較佳為環碳數3~12者，進而較佳為環碳數3~6者。例如可列舉：自苯、聯苯、聯三苯、甲苯、苯酚、苯甲醚、均三甲苯、異丙苯、2,3-二甲苯、2,4-二甲苯、2,5-二甲苯、2,6-二甲苯、3,4-二甲苯、3,5-二甲苯、氟苯、三氟甲基苯、鄰雙三氟甲基苯、間雙三氟甲基苯、對雙三氟甲基苯、氯苯、溴苯、碘苯等中除去二個氫原子而得之二價之基。

作為連結基W'所表示之經取代或未經取代之縮合多環式芳香族基，較佳為碳數1~30，可列舉：自并環戊二烯、茚、萘、薁、并環庚三烯、伸聯苯基、二環戊二烯并苯、苊、茀、萉、菲、蒽、丙二烯合茀、乙烯合菲、乙烯合蒽、聯伸三苯、芘、䓛、稠四苯、苤、芘、戊芬、稠五苯、四伸苯、己芬、稠六苯、茹、蔻、聯三伸萘、庚芬、稠七苯、芘蒽、莪等中除去二個氫原子而得之二價之有機基，可為該等之1個或2個以上之氫原子經氟原子、碳數

1~4之烷基或含氟烷基取代而成者。

作為連結基W'所表示之環原子數3~25之單環式或多環式之雜環基，例如可列舉：自吡啶、呋喃、噻吩、吡喃(pyranine)、吡咯啉、噻嗯、吡酮、異噻酮、異噁酮、吡咔、嘧啶、嗒咔、四氫吡喃、四氫呋喃、四氫硫代吡喃、四氫硫代呋喃等中除去二個氫原子而得之二價有機基及構成該等環之原子中之1個或2個以上之氫原子經烷基(較佳為低級烷基)、脂環式烴基、芳基、雜環基取代而成之雜環基。該等之中，較佳為單環式或多環式之醚環，以下對該等進行例示。

[化52]



(E-10)

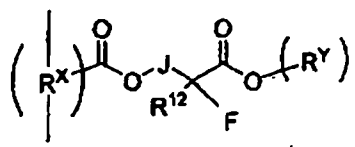
作為連結基W'，如上所述，可為組合上述通式中所說明或具體例示之二價之基而成之二價之基。

具體而言，連結基W'較佳為-(單鍵)、$-CH_2-$、$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_3-$、$-(CH(CH_3)CH_2)-$、$-(CH_2)_3-$、$-B-CH_2-$、$-C_6H_4-$、$-O-C_6H_4-$、$-CH_2-O-CH_2-$、$-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$、-B-、$-B-C(=O)-O-CH_2-$、$-CH_2-C(=O)-O-B-$等及$-CR^{10}R^{11}-$、$-(CR^{10}R^{11})_2-$、$-O-(CR^{10}R^{11}-C_6H_4)_2-$或$-O-CR^{10}R^{11}-C_6H_4-$(B表示上述環式基)。

又，作為連結基W^1，較佳為下述式所表示之連結基。括

號內之R^X及R^Y係為表示鍵結方向作為參考而附注者，W^1中並不含有。

[化53]

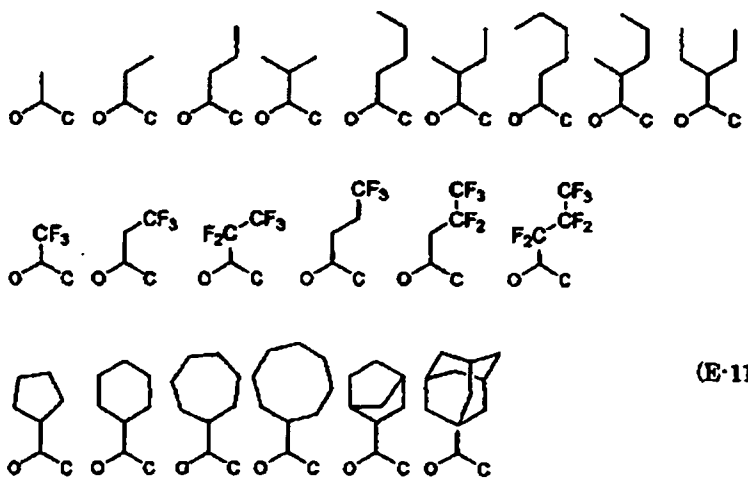


(25)

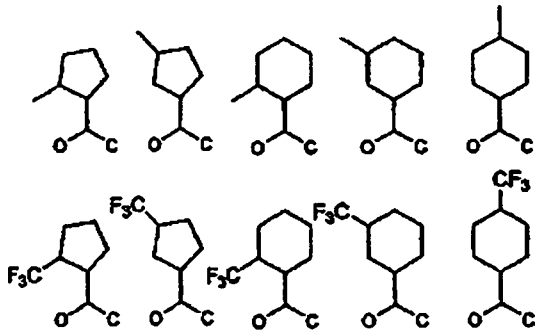
式中，R^{12}為氫原子、氟原子或含氟烷基。作為此種含氟烷基，並無特別限定，為碳數1~12者，較佳為碳數1~3者，可列舉：三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、正七氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、3,3,3-三氟丙基、六氟異丙基等。R^{12}進而較佳為氟原子或三氟甲基。J為二價有機基，較佳為作為上述$-(CR^{10}R^{11})_m-$(m為1~10之整數)所說明之取代亞甲基，具體而言，可列舉如下例。

式中，分別以O、C表示鄰接於取代亞甲基之氧原子及碳原子。

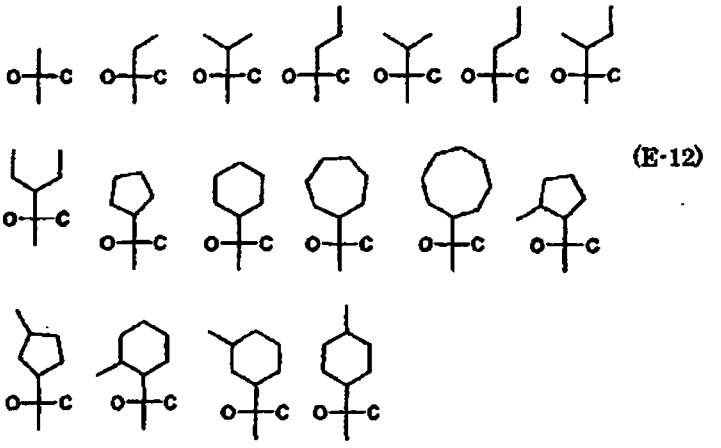
[化54]



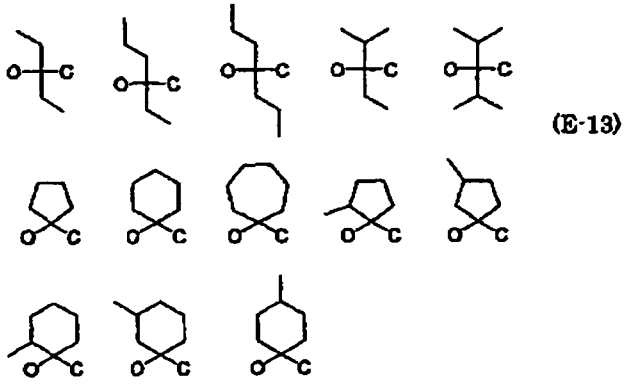
(E-11)



[化55]



[化56]



<重複單元(A)>

於通式(24-1)所表示之重複單元(A)中，作為R^{9-1}所表示之酸不穩定性基，較佳為下述通式(d)~(h)中之任一者所表示之有機基。

R^{13}-O-C(=O)-　　(d)

R^{13}-O-CHR^{14}- (e)

C$R^{15}R^{16}R^{17}$- (f)

Si$R^{15}R^{16}R^{17}$- (g)

R^{13}-C(=O)- (h)

上述通式(d)~(h)中之R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}及R^{17}表示以下說明之一價有機基。通式(d)~(h)中，(d)、(e)、(f)作為具有藉由使光酸產生劑受光所產生之酸(H^+)而使酸不穩定性基脫離並且再生出酸之機構之化學增幅型而發揮功能，因此可尤佳地用作適於以300 nm以下之高能量線曝光之圖案形成方法之抗蝕劑組合物。

R^{13}表示烷基、脂環式烴基或芳基。R^{14}表示氫原子、烷基、脂環式烴基、烯基、芳烷基、烷氧基或芳基。R^{15}、R^{16}及R^{17}可分別相同亦可不同，表示烷基、脂環式烴基、烯基、芳烷基或芳基。以上作為R^{13}~R^{15}敘述之基可具有取代基。又，R^{13}~R^{15}中之2個基可鍵結而形成環。

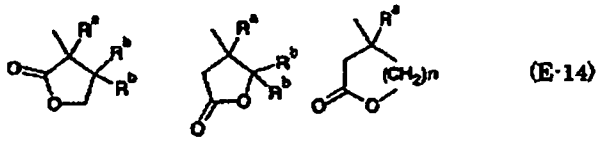
此處，作為烷基，較佳為如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基之碳數1~4個者，作為脂環式烴基，可列舉碳數為3~30個者，具體而言，較佳為如環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、降萡基、萡基、三環癸基、二環戊烯基、降萡烯環氧基、薄荷基、異薄荷基、新薄荷基、四環十二烷基、類固醇殘基之碳數3~30個者，作為烯基，較佳為如乙烯基、丙烯基、烯丙基、丁烯基之碳數2~4個者，作為芳基，較佳為如苯基、二甲苯基、甲苯甲醯基、異丙苯基、萘基、蒽基之碳數6~14個

者，該等可具有取代基。作為芳烷基，可列舉碳數為7~20個者，可具有取代基。可列舉：苄基、苯乙基、異丙苯基等。

又，作為上述有機基進而含有之取代基，可列舉：羥基、鹵素原子(較佳為氟)、硝基、氰基、上述烷基或脂環式烴基、甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基等烷氧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧羰基、苄基、苯乙基、異丙苯基等芳烷基、芳烷氧基、甲醯基、乙醯基、丁醯基、苯甲醯基、桂醯基、戊醯基等醯基、丁醯氧基等醯氧基、上述烯基、乙烯氧基、丙烯氧基、烯丙氧基、丁烯氧基等烯氧基、上述芳基、苯氧基等芳氧基、苯甲醯氧基等芳氧基羰基。

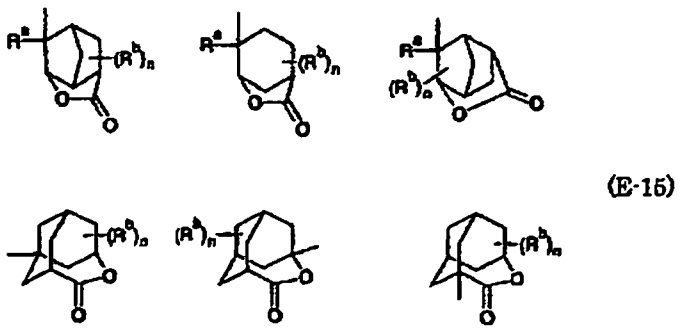
又，可列舉下述式(E-14)、式(E-15)所表示之內酯基。

[化57]



(E-14)

[化58]



(E-15)

上述式中，R^a表示碳數1~4之烷基或全氟烷基。R^b分別

獨立表示氫原子、碳數1~4之烷基或全氟烷基、羥基、羧酸基、烷氧基羰基、烷氧基等。n表示1~4之整數。

該等之中，(d)、(e)、(f)作為化學增幅型發揮功能，因此可尤佳地用作適用於以雷射光或電子束之高能量線曝光之圖案形成方法之抗蝕劑組合物。

其次，具體地表示上述酸不穩定性基。

作為上述通式(d)R^{13}-O-C(=O)-所表示之烷氧羰基，可例示：第三丁氧基羰基、第三戊氧基羰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、異丙氧基羰基、環己基氧基羰基、異萓氧基羰基、金剛烷氧基羰基等。

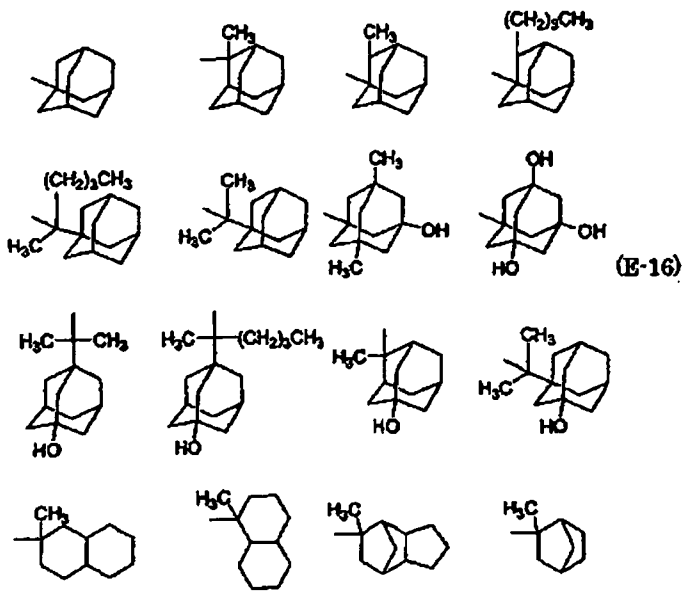
作為上述通式(e)R^{13}-O-CHR^{14}-所表示之縮醛基，可列舉：甲氧基甲基、乙氧基甲基、1-乙氧基乙基、1-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、1-環己基氧基乙基、1-苄氧基乙基、1-苯乙氧基乙基、1-乙氧基丙基、1-苄氧基丙基、1-苯乙氧基丙基、1-乙氧基丁基、1-環己氧基乙基、1-乙氧基異丁基、1-甲氧基乙氧基甲基、四氫吡喃基、四氫呋喃基等。又，可列舉使乙烯醚類與羥基加成而得之縮醛基。

作為上述通式(f)C$R^{15}R^{15}R^{17}$-所表示之三級烴基，可例示：第三丁基、第三戊基、1,1-二甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二甲基丁基、1-乙基-1-甲基丁基、1,1-二乙基丙基、1,1-二甲基-1-苯基甲基、1-甲基-1-乙基-1-苯基甲基、1,1-二乙基-1-苯基甲基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-異萓基、1-甲基金剛烷基、1-乙基金剛烷基、1-異丙基金剛烷基、1-異丙基

降葙基、1-異丙基-(4-甲基環己基)基等。

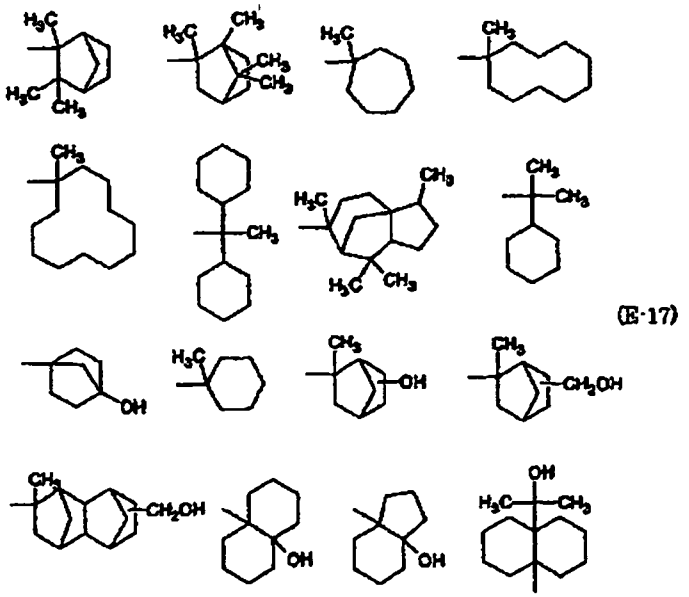
其次，將含有脂環式烴基或脂環式烴基之酸不穩定性基之具體例示於式(E-16)、式(E-17)。

[化59]



(E-16)

[化60]



(E-17)

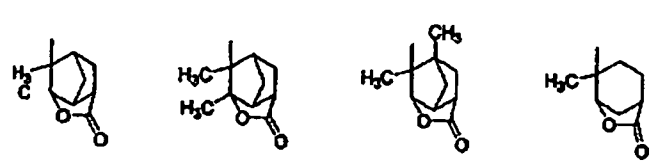
式(E-16)、式(E-17)之式中，甲基(CH_3)可分別獨立為乙基。又，如上所述，環碳之1個或2個以上可具有取代基。

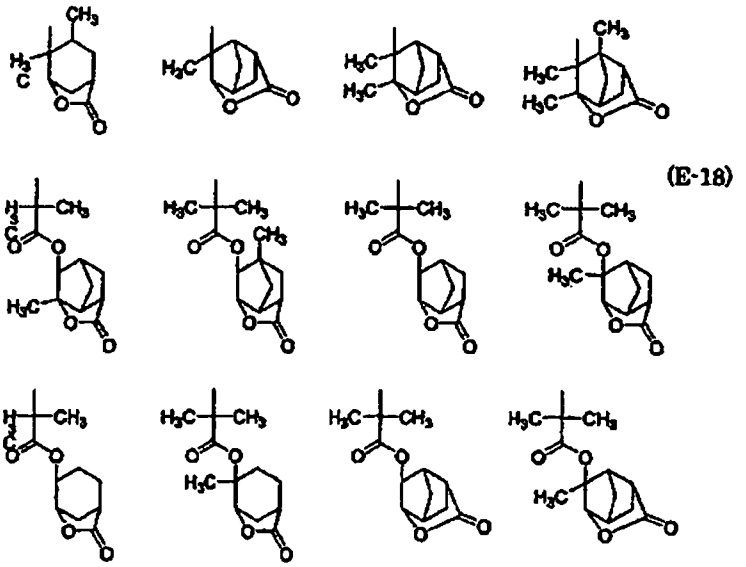
作為上述通式(g)$SiR^{15}R^{16}R^{17}$-所表示之矽烷基，例如可列舉：三甲基矽烷基、乙基二甲基矽烷基、甲基二乙基矽烷基、三乙基矽烷基、異丙基二甲基矽烷基、甲基二-異丙基矽烷基、三-異丙基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、甲基二-第三丁基矽烷基、三-第三丁基矽烷基、苯基二甲基矽烷基、甲基二苯基矽烷基、三苯基矽烷基等。

作為上述通式(h)R^{13}-C(=O)-所表示之醯基，可列舉：乙醯基、丙醯基、丁醯基、庚醯基、己醯基、戊醯基、特戊醯基、異戊醯基、月桂醯基、肉豆蔻醯基、軟脂醯基、硬脂醯基、草醯基、丙二醯基、琥珀醯基、戊二醯基、己二醯基、二烯醯基(Piperoyl)、辛二醯基、壬二醯基、癸二醯基、丙烯醯基、丙炔醯基、甲基丙烯醯基、巴豆醯基、油醯基、順丁烯二醯基、反丁烯二醯基、中康醯基、樟腦二醯基、苯甲醯基、酞醯基、異酞醯基、對酞醯基、萘甲醯基、甲苯醯基、2-苯丙醯基、2-苯丙烯醯基、肉桂醯基、呋喃甲醯基、噻吩甲醯基、菸鹼醯基、異菸鹼醯基等。進而，亦可使用該等酸不穩定性基之氫原子之一部分或全部經氟原子取代而成者。

又，將含有內酯基作為取代基之酸不穩定性基例示於式(E-18)、式(E-19)、式(E-20)。

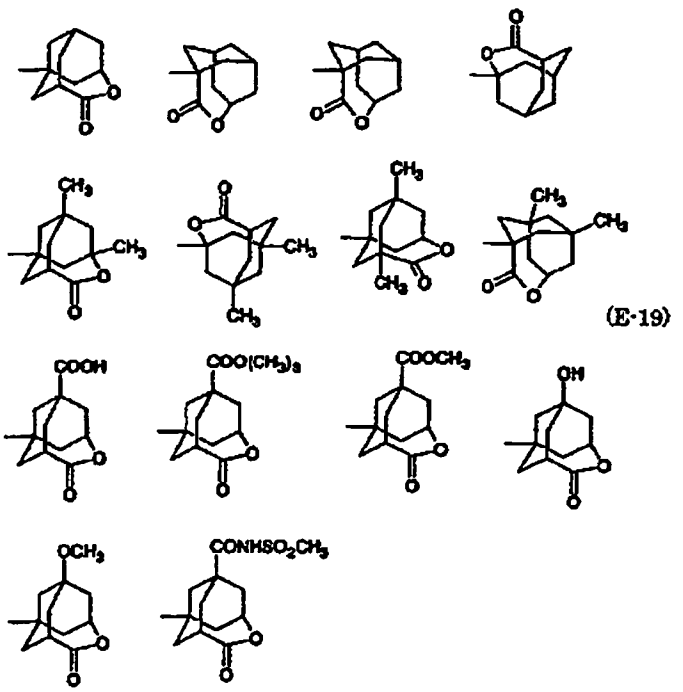
[化61]





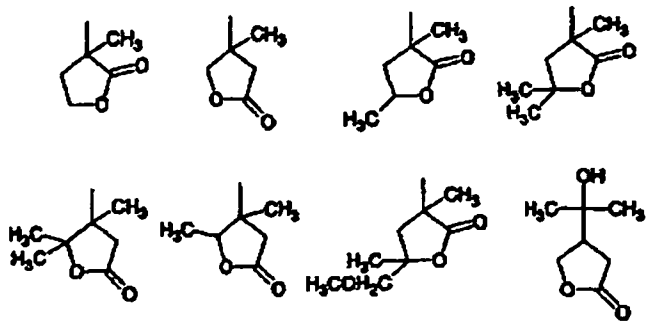
(E-18)

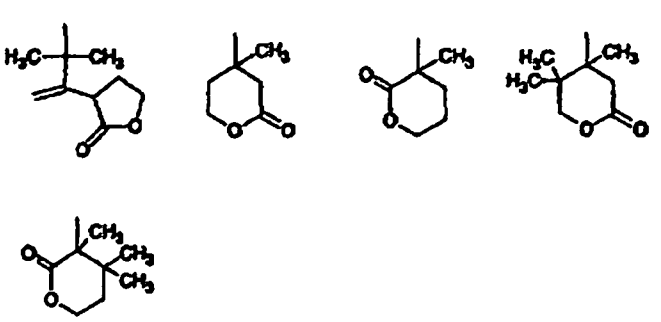
[化 62]



(E-19)

[化 63]



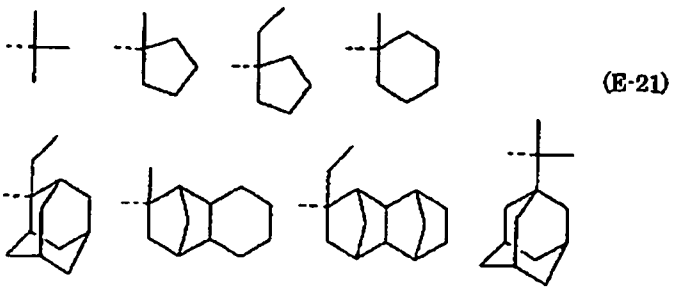


式(E-18)、式(E-19)、式(E-20)之式中，甲基(CH_3)可分別獨立為乙基。

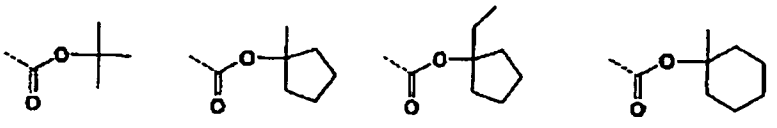
於使用ArF準分子雷射等300 nm以下之高能量線作為曝光用之光源之情形時，作為酸不穩定性基，可列舉：第三丁基、第三戊基等三級烷基，1-乙氧基乙基、1-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、1-環己氧基乙基等烷氧基乙基，甲氧基甲基、乙氧基甲基等烷氧基甲基等，及含有上述金剛烷基結構、異莰烷結構等脂環式烴基之酸不穩定性基、含有內酯結構之酸不穩定性基等作為較佳者。

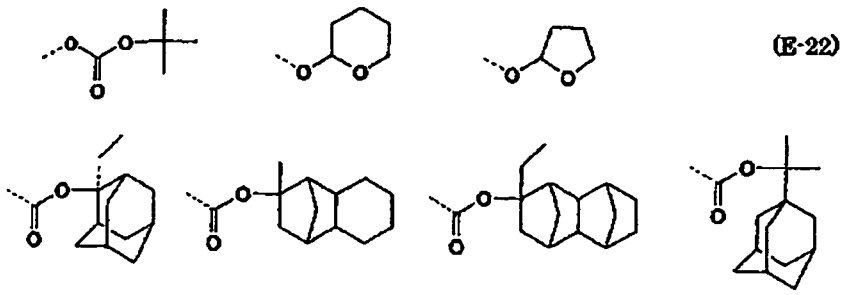
作為酸不穩定性基之較佳之具體例，並無特別限定，可例示下述所示者。虛線表示鍵結位置。

[化64]



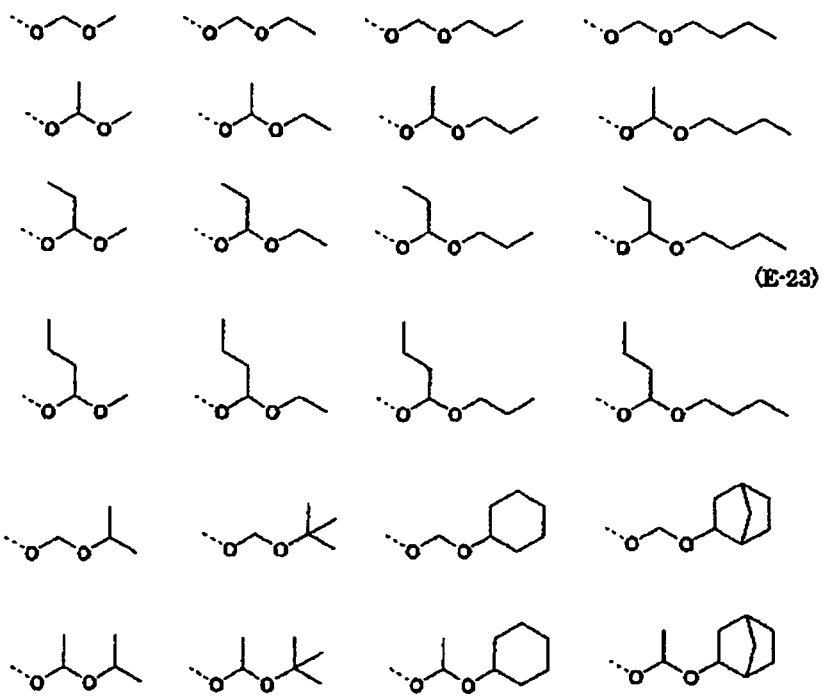
[化65]





(E-22)

[化 66]



(E-23)

<重複單元(B)>

中性羥基(亦稱為「醇性羥基」)為大致中性之羥基，於導入至基礎樹脂中之情形時，通常係指不參與提高樹脂於鹼性溶液中之溶解性之功能，但具有如下功能之羥基：藉由與交聯劑之間酯鍵、醚鍵、脲鍵等之羥基參與的反應而交聯，從而使可溶於鹼性水溶液之樹脂成分變為不溶或難溶性。

向基礎樹脂中導入含有中性羥基之基之目的在於使其表現利用該中性羥基之交聯之負型感光性，即波長300 nm以

下之高能量線曝光後之抗蝕劑對於鹼性水溶液之難溶化。藉由改變中性羥基之種類或相對於穩定性基(指末端非中性羥基者)之比率可改變、調整高分子末端之極性，藉此可使對溶劑之溶解性、對基板之塗佈性、表面張力、酸產生劑之分散性、酸擴散速度等優化。

於通式(24-2)所表示之重複單元(B)中R^{9-2}所表示之含有中性羥基之基係由通式(26)所表示。

$$-W^2-(OH)_h \qquad (26)$$

式中，W^2表示脂環式烴基或脂肪族烴基或將該等組合而成之h+1價之有機基，h表示1~3之整數。

作為W^2之脂環式烴基，可為單環亦可為多環，但較佳為多環式基，較佳為飽和。此處，脂環式烴基之碳數較佳為5~15。

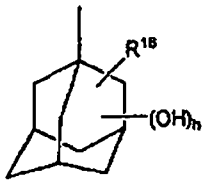
脂肪族烴基為自具有分支或不具有分支之飽和烴中除去h+1個氫原子而成之基，h較佳為1。具體而言，該脂肪族烴基為碳數1~10之有機基，較佳為碳數1~8之有機基，進而較佳為伸乙基或亞甲基。

作為鹵化伸烷基，為脂肪族烴基之氫原子之一部分或全部經鹵素原子取代而成之碳數1~4之基(較佳為伸乙基、亞甲基)，較佳為經氟原子取代而成之基。

具體而言，作為R^{9-2}，可根據以聚合所得之含氟高分子化合物為抗蝕劑組合物之情形之特性的調節之目的，於上述範圍內選擇，例如，於利用曝光不足之線圖形成之時，為獲得較廣之曝光範圍，作為通式(26)所表示之含有中性

羥基之基，尤佳為下述通式(27)所表示之基。

[化67]



(27)

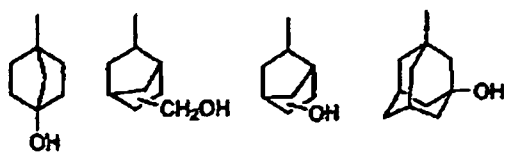
式中，R^{18}表示氫原子、烷基或碳數1~5之烷氧基，h為1~3之整數。

R^{18}之烷基較佳為碳數1~5之烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、新戊基等，較佳為低級烷基，進而較佳為甲基。

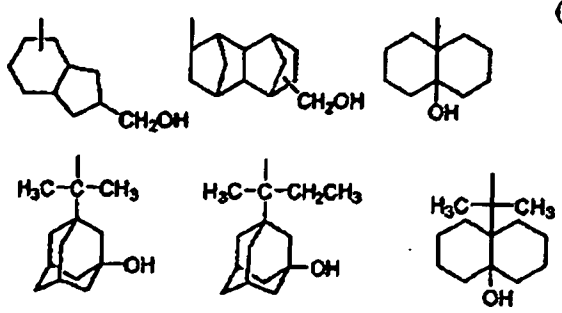
R^{18}之烷氧基係由使氧原子鍵結於上述烷基而成之殘基表示，為直鏈狀或分支狀，其碳數較佳為1~5，進而較佳為1~3。h為1~3之整數，較佳為1。羥基之鍵結位置並無特別限定，較佳為鍵結於金剛烷基之3位之位置。

又，以下列舉通式(8)所表示之一價有機基以外的含有包含脂環式基之較佳之中性羥基之基，但並不限定於該等。

[化68]



(E-24)



進而，作為其他含有中性羥基之基，可列舉：羥基甲基、2-羥基乙基、3-羥基丙基、4-羥基丁基、5-羥基戊基、2,2-二甲基-3-羥基丙基等。

<重複單元(C)>

作為重複單元(C)，可列舉以下詳細說明之單體之聚合性雙鍵斷裂而形成的重複結構單元，但並不限定於該等。藉由重複單元(C)，可調節樹脂所要求之性能，尤其是可調節(1)對於塗佈溶劑之溶解性、(2)製膜性(玻璃轉移點)、(3)鹼性顯影性、(4)膜磨損(親疏水性、鹼可溶性基選擇)、(5)未曝光部與基板之密接性、(6)乾式蝕刻耐性等。

重複單元(C)為於通式(24-3)所表示之重複單元(C)中R^{9-3}為含有酸不穩定性基及中性羥基之基以外之基之重複單元。

以下，對重複單元(C)，以聚合性雙鍵斷裂而形成重複單元(C)之前之形態即單體之形態進行說明。

作為對應於重複單元(C)之單體，至少可列舉：順丁烯二酸酐類、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯、含氟甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、含氟苯乙烯系化合物、乙烯醚類、含氟乙烯醚類、烯丙醚類、含氟烯丙醚

類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、乙烯酯類、烯丙酯類、烯烴類、含氟烯烴類、降萓烯化合物、含氟降萓烯化合物、二氧化硫、乙烯基矽烷類。選自該等單體中之單體可與對應於重複單元(A)或重複單元(B)之單體一同共聚合。該等共聚合成分中，較佳為丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯、含氟甲基丙烯酸酯、降萓烯化合物、含氟降萓烯化合物、苯乙烯系化合物、乙烯醚、及含氟乙烯醚。

作為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，對於酯部位可無特別限制地使用，若例示公知之化合物，則可列舉：丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯或甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯或甲基丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯或甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯或甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯或甲基丙烯酸戊酯、丙烯酸正己酯或甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯或甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯或甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸酯丙烯酸苄酯或甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸酯丙烯酸氯苄酯或甲基丙烯酸氯苄酯、丙烯酸辛酯或甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸2-羥基乙酯或甲基丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸4-羥基丁酯或甲基丙烯酸4-羥基丁酯、丙烯酸5-羥基戊酯或甲基丙烯酸5-羥基戊酯、丙烯酸2,2-二甲基-3-羥基丙酯或甲基丙烯酸2,2-二甲基-3-羥基丙酯、三羥甲基丙烷單丙烯酸酯或三羥甲基丙烷單甲基丙烯酸酯、季戊四醇單丙

烯酸酯或季戊四醇單甲基丙烯酸酯、丙烯酸糠酯或甲基丙烯酸糠酯、丙烯酸四氫糠酯或甲基丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸月桂酯或甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-羥基乙酯或甲基丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯或甲基丙烯酸2-羥基丙酯等丙烯酸或甲基丙烯酸之烷基酯，含有乙二醇、丙二醇、丁二醇基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，丙烯酸3-側氧環己酯或甲基丙烯酸3-側氧環己酯、丙烯酸金剛烷基酯或甲基丙烯酸金剛烷基酯、丙烯酸烷基(甲基或乙基或羥基)金剛烷基酯或甲基丙烯酸烷基(甲基或乙基或羥基)金剛烷基酯、丙烯酸環己酯或甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸三環癸酯或甲基丙烯酸三環癸酯、具有降萡烷環等環結構之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等。又，可列舉：具有與該等相同之酯部位的於α-部位具有三氟甲基或氰基之丙烯酸酯類等。

作為含氟丙烯酸酯、含氟甲基丙烯酸酯，丙烯醯基之α位含有氟原子或具有氟原子之基之單體、或酯部位具有含有氟原子之取代基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。例如，作為α位導入有含氟烷基之單體，可列舉：上述非氟系之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之α位上取代有三氟甲基、三氟乙基、九氟-正丁基等之單體。

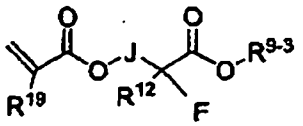
另一方面，作為酯部位具有氟原子之單體，為酯部位為全氟烷基或氟烷基之氟烷基或酯部位上環狀結構與氟原子共存之基中該環狀結構經例如氟原子、三氟甲基、六氟異丙基、羥基等取代而成之含氟苯環、含氟環戊烷環、含氟

環己烷環、含氟環庚烷環等含氟環狀基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。該等酯部位具有含氟之基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯亦可形成α位具有氟原子或含氟烷基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。尤其是若以單體之形態例示代表性者，則可列舉：丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯、丙烯酸七氟異丙酯、丙烯酸1,1-二氫七氟-正丁酯、丙烯酸1,1,5-三氫八氟-正戊酯、丙烯酸1,1,2,2-四氫十三氟-正辛酯、丙烯酸1,1,2,2-四氫十七氟-正癸酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、甲基丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯、甲基丙烯酸七氟異丙酯、甲基丙烯酸1,1-二氫七氟-正丁酯、甲基丙烯酸1,1,5-三氫八氟-正戊酯、甲基丙烯酸1,1,2,2-四氫十三氟-正辛酯、甲基丙烯酸1,1,2,2-四氫十七氟-正癸酯、甲基丙烯酸全氟環己酯、甲基丙烯酸全氟環己基甲酯、丙烯酸6-[3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基]二環[2.2.1]庚基-2-酯、2-(三氟甲基)丙烯酸6-[3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基]二環[2.2.1]庚基-2-酯、甲基丙烯酸6-[3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基]二環[2.2.1]庚基-2-酯、丙烯酸1,4-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基異丙基)環己酯、甲基丙烯酸1,4-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基異丙基)環己酯、2-三氟甲基丙烯酸1,4-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基異丙基)環己酯等。

又，亦可使用具有下述式所表示之α-氟羧酸酯結構之丙烯酸、甲基丙烯酸、α,α,α-三氟丙烯酸(α-三氟甲基丙烯酸

酯)之酯。

[化69]



(28)

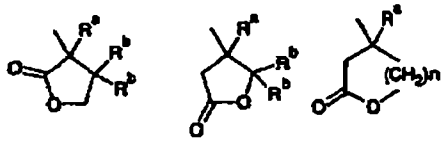
式中，R^{19}表示氫原子、鹵素原子或碳數1~3之烷基或含氟烷基。作為R^{19}，可例示：作為鹵素原子之氟、氯、溴等，作為碳數1~3之烷基之甲基、乙基、丙基、異丙基等，進而作為碳數1~3之含氟烷基之上述烷基之氫原子之一部分或全部經氟原子取代而成者。尤其是，作為含氟烷基，可例示：$-CF_3$之三氟甲基、$-CH_2CF_3$之三氟乙基、1,1,1,3,3,3-六氟異丙基、七氟異丙基等。該等之中，可列舉：氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基作為尤佳者。連結基J、R^{12}與通式(27)中之J、R^{12}同義。R^{17}為含有氫原子、經取代或未經取代之碳數1~25之脂肪族烴基或經取代或未經取代之碳數1~25之芳香族烴基之基，且其一部分可含有氟原子、氧原子(醚鍵)、羰基。

作為經取代或未經取代之碳數1~25之脂肪族烴基或經取代或未經取代之碳數1~25之芳香族烴基，可例示：甲基、乙基、丙基、異丙基、環丙基、正丙基、第二丁基、第三丁基、正戊基、環戊基、第二戊基，新戊基、己基、環己基、乙基己基、降萡烯基、金剛烷基、乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、乙炔基、苯基、苄基、4-甲氧基苄基等，亦可為該等基之氫原子之一部分或全部經氟原子取代而成者。

又，於重複單元(C)中，較佳為R^{9-3}為具有內酯基之基。其中，更佳為重複單元(C)為丙烯酸、甲基丙烯酸、α,α,α-三氟丙烯酸(α-三氟甲基丙烯酸)之酯。作為內酯，只要含有內酯結構，則可使用任一種基，但較佳為含有5~7員環內酯結構之基，較佳為以5~7員環內酯結構中形成二環結構、螺結構之形態使其他環結構縮環者。藉由使用內酯基，可使線邊緣粗糙度、顯影缺陷變得良好。於此情形時，共聚物之總重複單元之中，較佳為含有基於含有內酯基之單體之重複單元(C)10~60莫耳%者，進而較佳為含有20~50莫耳%者。

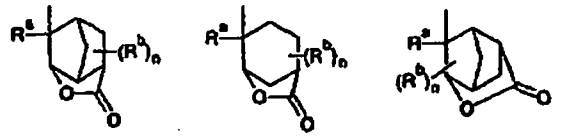
作為上述內酯基，可列舉下述式所表示之結構者。

[化70]

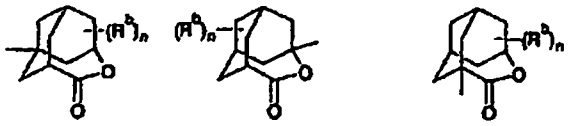


(E-25)

[化71]



(E-26)

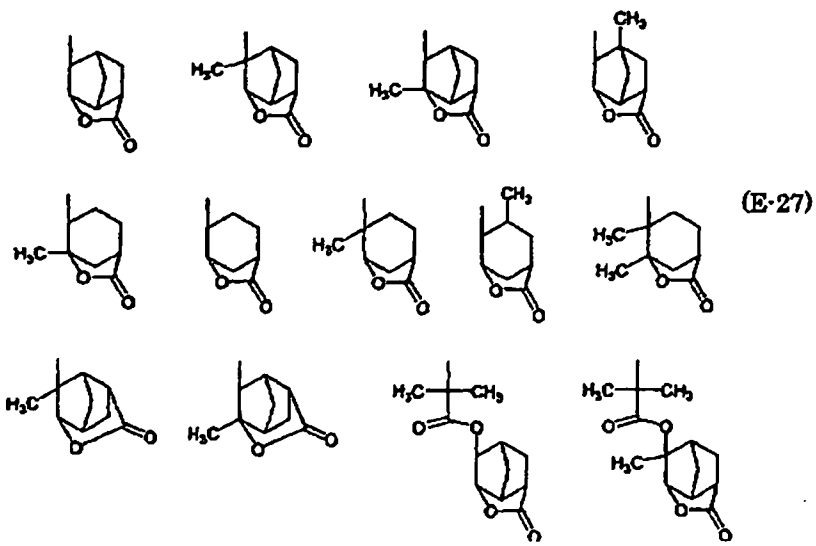


式中，R^a表示碳數1~4個之烷基或全氟烷基。R^b分別獨立表示氫原子、碳數1~4個之烷基或全氟烷基、羥基、羧酸基、烷氧基羰基、烷氧基等。R^b分別獨立表示氫原子、碳數1~4個之烷基或全氟烷基、羥基、羧酸基、烷氧基羰

基、烷氧基等。n表示1~4之整數。

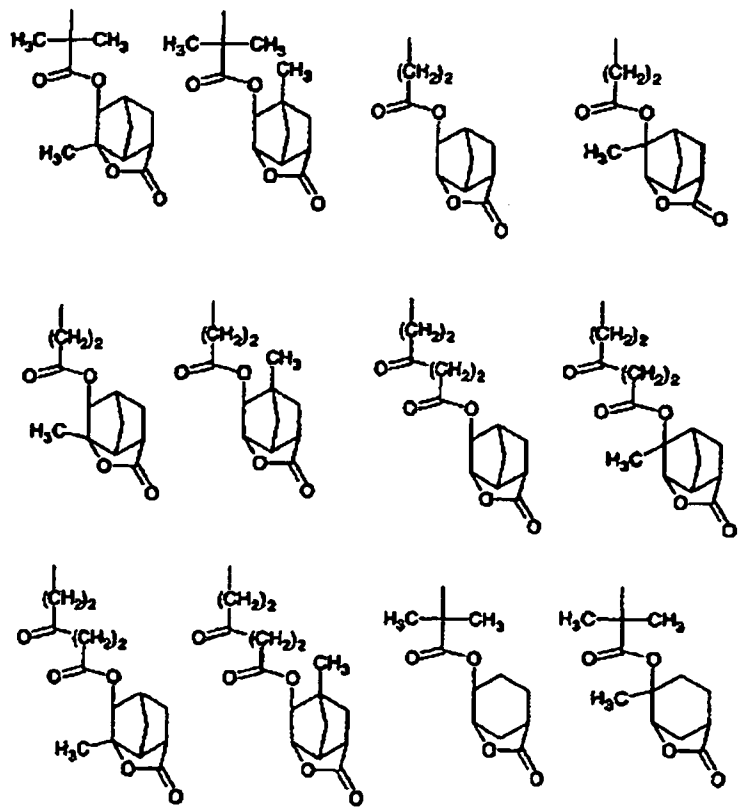
以下具體地例示內酯基。

[化72]



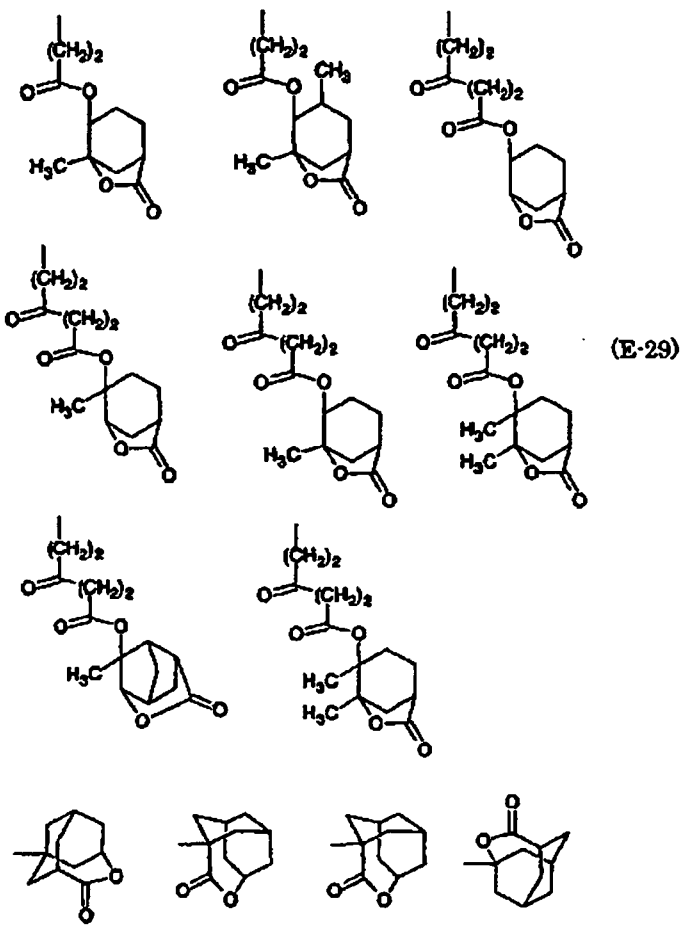
(E-27)

[化73]



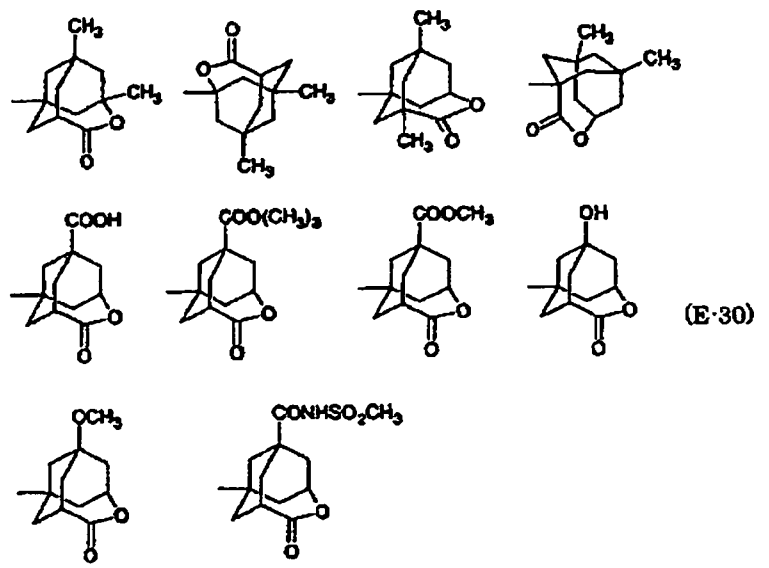
(E-28)

[化74]



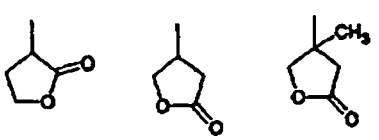
(E-29)

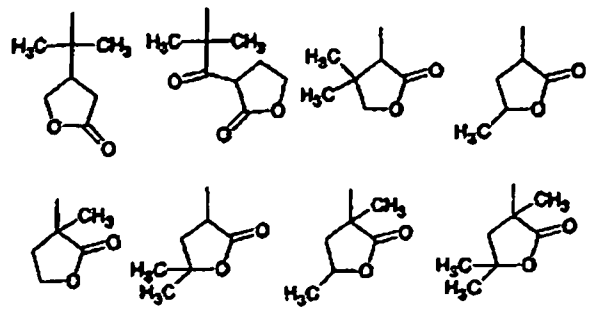
[化 75]



(E-30)

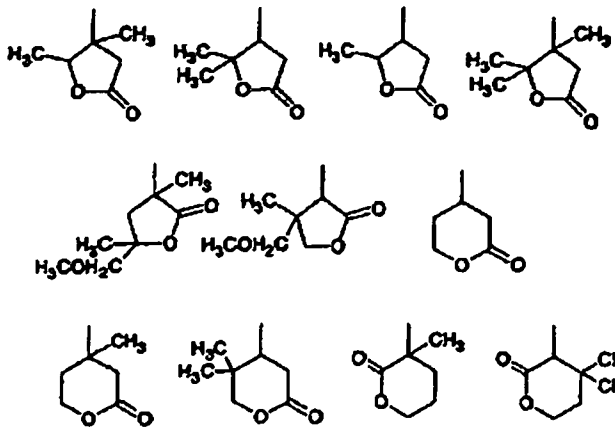
[化 76]





(E-31)

[化77]



(E-32)

上述式中，甲基(CH_3)可分別獨立為乙基。

作為乙烯醚類或烯丙醚類，可列舉：含有碳數1~30之烷基、氟烷基或脂環式烴基作為取代基者，該等亦可進而含有鹵素原子(氟、氯、溴)、羥基、胺基、芳基、烷基、脂環式烴基作為取代基。

若具體地例示，則作為烷基乙烯醚，可列舉：甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚、第二丁基乙烯醚、第三丁基乙烯醚、戊基乙烯醚、己基乙烯醚、辛基乙烯醚、癸基乙烯醚、十二烷基乙烯醚等。可列舉：環戊基乙烯醚、環己基乙烯醚及降萡烯基、金剛烷基乙烯醚、丁基內酯乙烯醚等。又，作為全氟烷基乙烯醚，可列舉：全氟甲基乙烯醚、全氟乙

基乙烯醚、全氟丙基乙烯醚、全氟異丙基乙烯醚、全氟丁基乙烯醚、全氟異丁基乙烯醚、全氟-第二丁基乙烯醚、全氟-第三丁基乙烯醚、全氟戊基乙烯醚、全氟己基乙烯醚、全氟辛基乙烯醚、全氟十二烷基乙烯醚等。又，作為含有羥基之乙烯醚類，可列舉：羥基甲基乙烯醚、2-羥基乙基乙烯醚、3-羥基丙基乙烯醚、4-羥基丁基乙烯醚、5-羥基戊基乙烯醚、6-羥基己基乙烯醚、二乙二醇單乙烯醚、聚乙二醇單乙烯醚、1,4-環己烷二甲醇乙烯醚等。進而，可列舉：乙基己基乙烯醚、甲氧基乙基乙烯醚、乙氧基乙基乙烯醚、氯乙基乙烯醚、1-甲基-2,2-二甲基丙基乙烯醚、2-乙基丁基乙烯醚、二乙二醇乙烯醚、二甲基胺基乙基乙烯醚、二乙基胺基乙基乙烯醚、丁基胺基乙基乙烯醚、苄基乙烯醚、四氫糠基乙烯醚等。

作為烯丙醚類，可列舉：甲基烯丙醚、乙基烯丙醚、丙基烯丙醚、丁基烯丙醚、苄基烯丙醚、環己基烯丙醚等。作為具有羥基之烯丙醚類，例如可列舉：乙二醇單烯丙醚、丙二醇單烯丙醚、二乙二醇單烯丙醚、聚乙二醇單烯丙醚、羥基丁基烯丙醚等烷二醇單烯丙醚類、或甘油單烯丙醚等多價醇之烯丙醚類。

又，可列舉具有環氧基之乙烯醚、烯丙醚。又，作為含有β-酮酯基之乙烯醚或烯丙醚，可列舉乙醯乙酸烯丙酯等。進而，亦可列舉：三甲氧基矽烷基乙烯醚等含有水解性基之含矽之乙烯醚。

作為烯丙酯，例如可列舉：乙酸烯丙酯、己酸烯丙酯、

辛酸烯丙酯、月桂酸烯丙酯、棕櫚酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、乙醯乙酸烯丙酯、乳酸烯丙酯等。

乙烯酯類，可列舉：丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、二乙基乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、二氯乙酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、丁氧基乙酸乙烯酯、乙醯乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、β-苯基丁酸乙烯酯、環己基羧酸乙烯酯等。

又，可列舉：衣康酸二烷基酯類；衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯等、反丁烯二酸之二烷基酯類或單烷基酯類；反丁烯二酸二丁酯、乙烯基乙酸之烷基酯；乙烯基乙酸乙酯等。

作為烯烴或含氟烯烴，可例示：乙烯、丙烯環己烯等，作為氟烯烴，可例示：氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、六氟異丁烯、八氟環戊烯等。

進而，作為可使用之苯乙烯系化合物，為乙烯基鍵結於芳香族環而成之化合物，具體而言，例如可列舉：苯乙烯、間或對甲氧基苯乙烯、間或對乙氧基苯乙烯、間或對丙氧基苯乙烯、間或對異丙氧基苯乙烯、間或對丁氧基苯乙烯、間或對第三丁氧基苯乙烯、間或對(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯、間或對(1-乙氧基丙氧基)苯乙烯、間或對(1-異丁氧基乙氧基)苯乙烯、間或對(2-四氫吡喃氧基)苯乙烯、間或對第三丁氧基羰氧基苯乙烯、間或對乙醯氧基苯乙烯、間或對丙醯氧基苯乙烯、間或對特戊醯氧基苯乙烯、

間或對苯甲醯氧基苯乙烯、間或對甲磺醯氧基苯乙烯、間或對苯基磺醯氧基苯乙烯、間或對甲苯磺醯氧基苯乙烯等，及該等苯乙烯系化合物之α位上鍵結有鹵素、烷基、含氟烷基者。

於將苯乙烯系化合物之結構導入至本發明之含氟高分子化合物中之情形時，例如可藉由使對丁氧基羰氧基苯乙烯共聚合後，使丁氧基羰基部位轉化為羥基而進行。

作為降萡烯化合物或含氟降萡烯化合物，為具有單環或多環結構之降萡烯單體。此時，可較佳地採用使含氟烯烴、烯丙醇、含氟烯丙醇、丙烯酸、α,α,α-三氟丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯酯、含氟乙烯酯、本說明書中所記載之丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯、含氟甲基丙烯酸酯等不飽和化合物，與環戊二烯或環己二烯進行Diels Alder(狄爾斯-阿爾德)加成反應而得之降萡烯化合物。

又，作為丙烯醯胺類或甲基丙烯醯胺類，可列舉：丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺(作為烷基，有碳數1~10者，例如甲基、乙基、丙基、丁基、第三丁基、庚基、辛基、環己基、羥基乙基等)、N,N-二烷基丙烯醯胺或丙烯醯胺(作為烷基，有碳數1~10者，例如甲基、乙基、丁基、異丁基、乙基己基、環己基等)、N-羥基乙基-N-甲基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥甲基甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺等不飽和醯胺等。

進而，作為其他共聚合單體，亦可列舉：丙烯酸、甲基

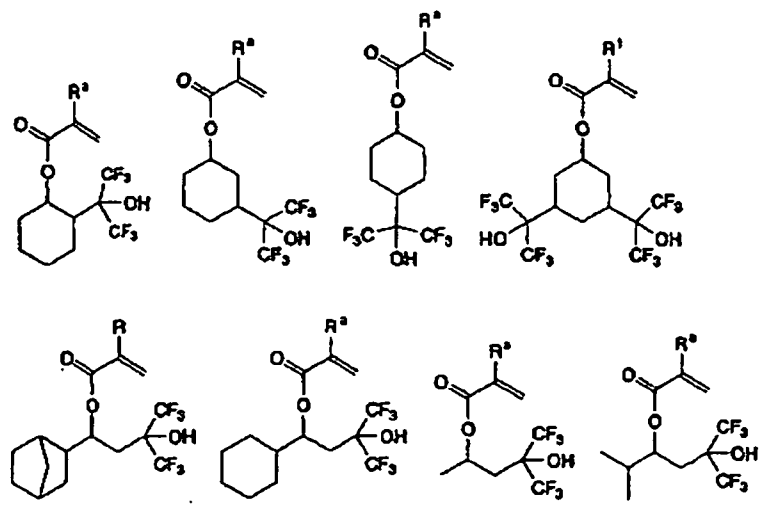
丙烯酸、乙烯基磺酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丁烯酸、衣康酸、順丁烯二醯亞胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、順丁烯二腈、含烷氧矽烷基之乙烯基矽烷、烯丙氧基乙醇等。

作為重複單元(C)，該等之中，較佳為至少一種類係丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、含氟甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、含氟苯乙烯系化合物之聚合性雙鍵斷裂而形成之重複單元。

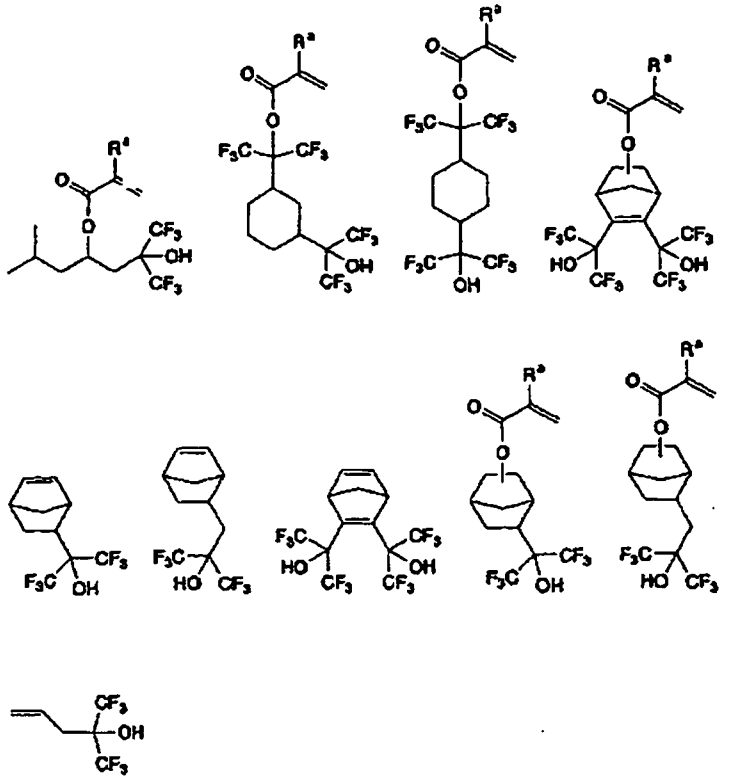
只要為上述可共聚合之單體，則無特別限定，但為於300 nm以下之高能量線或電子束下使用，較佳為不含多重鍵或芳香族環之單體。

又，因導入有重複單元(C)而可用於共聚合之含有六氟異丙基羥基($CF_3C(CF_3)(OH)$-基)之聚合性化合物可提高基礎樹脂對於溶劑之溶解性，因此較佳，若具體地例示，則可列舉下述所示之化合物。

[化78]



(E-33)



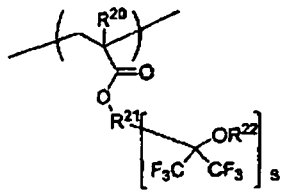
於此情形時，R^a表示氫原子、甲基、氟原子、或三氟甲基。又，六氟異丙基羥基中其一部分或全部可經保護基保護。該保護基為有機合成之領域中通常所說之保護基，係指與通式(d)~(h)中所說明的藉由由光酸產生劑生成之酸而容易解離之酸不穩定性基(不穩定性保護基)不同的相對較穩定之保護基。

降萡烯化合物、含氟降萡烯化合物為具有一核或複數個核結構之降萡烯單體。該等單體為含氟烯烴、烯丙醇、含氟烯丙醇、高烯丙醇、含氟高烯丙醇，與丙烯酸、α-氟丙烯酸、α-三氟甲基丙烯酸、甲基丙烯酸、本說明書所記載之全部丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯或含氟甲基丙烯酸酯、2-(苯甲醯氧基)五氟丙烷、2-(甲氧基乙氧基甲氧基)五氟丙烯、2-(四羥基吡喃氧基)五氟丙烯、2-(苯甲

醯氧基)三氟乙烯、2-(甲氧基甲基氧基)三氟乙烯等不飽和化合物，及環戊二烯或環己二烯之Diels-Alder加成反應中所生成之降莰烯化合物，具體而言，可例示：3-(5-二環[2.2.1]庚烯-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇等。

上述基礎樹脂中，尤其可較佳地使用含有下述通式(6)所表示之重複單元之基礎樹脂。

[化79]



(6)

式中，R^{20}表示氫原子、鹵素原子或碳數1~3之烷基或含氟烷基。R^{21}為經取代或未經取代之脂肪族烴基、經取代或未經取代之二價之芳香族基、或連結有複數個該等之二價之有機基，任意數之氫原子可經氟原子取代。R^{22}為氫原子、經取代或未經取代之碳數1~25之脂肪族烴基或經取代或未經取代之碳數1~25之芳香族烴基，任意數之氫原子可經氟原子取代，亦可含有醚鍵、羰基。又，s表示1~2之整數。

作為通式(6)之R^{20}，可例示：作為鹵素原子之氟、氯、溴等，作為碳數1~3之烷基之甲基、乙基、丙基、異丙基等，進而作為碳數1~3之含氟烷基之上述烷基之氫原子之一部分或全部經氟原子取代而成者。尤其是作為含氟烷基，可例示：$-CF_3$之三氟甲基、$-CH_2CF_3$之三氟乙基、1,1,1,3,3,3-六氟異丙基、七氟異丙基等。該等之中，可列

舉氫原子、氟原子、甲基、三氟甲基作為尤佳者。

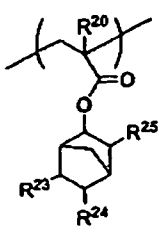
又，作為通式(6)之R^{21}，為經取代或未經取代之脂肪族烴基、經取代或未經取代之二價之芳香族基、或連結有複數個該等之有機基，任意數之氫原子可經氟原子取代。非取代之脂肪族烴基可為直鏈狀、分支狀或環狀中之任一者。作為二價脂肪族烴基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、異伸丙基、第三伸丁基等直鏈狀或分支狀伸烷基，伸環丁基、伸環己基、二價之降萡烷基、二價之金剛烷基等環狀之伸烷基，作為非取代之芳香族基，例如可列舉：伸苯基、伸萘基等二價之芳香族基等，作為三價之基，可列舉：自上述二價之基中進而使1個氫原子脫離而成之基。該等非取代之基可形成其中所含之任意之氫原子經任意之取代基取代而成的經取代之脂肪族烴基或芳香族基。

作為R^{22}之經取代或未經取代之碳數1~25之脂肪族烴基或經取代或未經取代之碳數1~25之芳香族烴基，可例示：甲基、乙基、丙基、異丙基、環丙基、正丙基、第二丁基、第三丁基、正戊基、環戊基、第二戊基，新戊基、己基、環己基、乙基己基、降萡烯基、金剛烷基、乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、乙炔基、苯基、苄基、4-甲氧基苄基等，該等基之氫原子之一部分或全部可經氟原子取代。又，作為含有氧原子者，可列舉：烷氧羰基、縮醛基、醯基等，作為烷氧羰基，可例示：第三丁氧基羰基、第三戊氧基羰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、異丙氧基羰基等。作為縮醛基，可列舉：甲氧基甲基、甲氧基乙氧基

甲基、乙氧基乙基、丁氧基乙基、環己氧基乙基、苄氧基乙基、苯乙氧基乙基、乙氧基丙基、苄氧基丙基、苯乙氧基丙基、乙氧基丁基、乙氧基異丁基之鏈狀醚或四氫呋喃基、四氫吡喃基等環狀醚。作為醯基，可列舉：乙醯基、丙醯基、丁醯基、庚醯基、己醯基、戊醯基、特戊醯基、異戊醯基、月桂醯基、肉豆蔻醯基、軟脂醯基、硬脂醯基、草醯基、丙二醯基、琥珀醯基、戊二醯基、己二醯基、向日葵基、辛二醯基、壬二醯基、癸二醯基、丙烯醯基、丙炔醯基、甲基丙烯醯基、巴豆醯基、油醯基、順丁烯二醯基、反丁烯二醯基、中康醯基、樟腦二醯基、苯甲醯基、酞醯基、異酞醯基、對酞醯基、萘甲醯基、甲苯醯基、2-苯丙醯基、2-苯丙烯醯基、肉桂醯基、呋喃甲醯基、噻吩甲醯基、菸鹼醯基、異菸鹼醯基等。進而，可列舉：上述基之氫原子之一部分或全部經氟原子取代而成者。

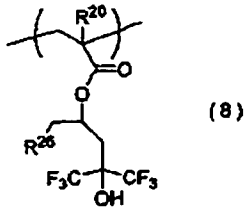
通式(6)所表示之結構中，作為尤佳之結構，可例示下述通式(7)~(9)所表示之重複單元。

[化80]



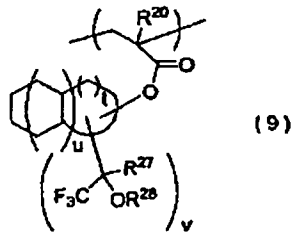
(7)

[化81]



(8)

[化82]



(9)

於通式(7)中，R^{20}與通式(6)中之R^{20}同義。R^{23}、R^{24}、R^{25}中之任一者為$CF_3C(CF_3)(OH)CH_2$-基，其餘2個為氫原子。

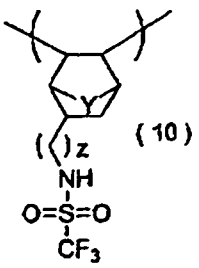
於通式(8)中，R^{20}與通式(6)中之R^{20}同義。R^{26}為氫原子或碳數1~4之烷基或含氟烷基。作為碳數1~4之烷基或含氟烷基，具體而言，可例示：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基或全氟乙基等。

於通式(9)中，R^{20}與通式(6)中之R^{20}同義。R^{27}表示甲基或三氟甲基，R^{28}為含有氫原子、經取代或未經取代之碳數1~25之脂肪族烴基或經取代或未經取代之碳數1~25之芳香族烴基之基，且其一部分可含有氟原子、氧原子(醚鍵)、羰基。u表示0~2之任意之整數，t、v表示1~8之任意之整數，滿足$v \leqq t+2$。於R^{27}或R^{28}分別為複數之情形時，R^{27}或R^{28}可分別相同亦可不同。通式(9)中之R^{28}與通式(6)中之R^{22}同義。

另一方面，除含有上述通式(6)所表示之重複單元之基

磋樹脂以外，亦可較佳地使用含有下述通式(10)所表示之重複單元之基磋樹脂。

[化83]

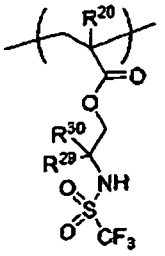


(10)

式中，Y表示-CH_2-、-O-、-S-中之任一者。z表示2~6之整數。

又，除上述通式(6)至通式(10)所表示之重複單元以外，亦可較佳地使用含有下述通式(11)所表示之重複單元之基磋樹脂。

[化84]



(11)

式中，R^{20}與通式(6)中之R^{20}同義。R^{29}及R^{30}分別獨立為氫原子、經取代或未經取代之碳數1~25之直鏈狀、分支狀或環狀之脂肪族烴基或經取代或未經取代之碳數1~25之芳香族烴基，且任意數之氫原子可經氟原子取代，亦可含有醚鍵、羰基。R^{29}、R^{30}與通式(6)中之R^{22}同義，尤佳為甲基、乙基。

<聚合方法>

作為基礎樹脂之聚合方法，只要為通常所使用之方法，則無特別限制，較佳為自由基聚合、離子聚合等，視情況，亦可使用配位陰離子聚合、活性陰離子聚合、陽離子聚合、開環複分解聚合、乙炔聚合、乙烯加成等。

自由基聚合只要於自由基聚合起始劑或自由基起始源之存在下，藉由塊狀聚合、溶液聚合、懸浮聚合或乳化聚合等公知之聚合方法，以批次式、半連續式或連續式中任一種操作進行即可。

作為自由基聚合起始劑，並無特別限定，可列舉：偶氮化合物、過氧化物系化合物、氧化還原系化合物為例，尤佳為偶氮二異丁腈、過氧化特戊酸第三丁酯、二-第三丁基過氧化物、異丁醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、琥珀酸過氧化物、桂醯基過氧化物、過氧化二碳酸二-正丙酯、單碳酸第三丁基過氧化烯丙酯、過氧化苯甲醯、過氧化氫、過硫酸銨等。

聚合反應中所使用之反應容器並無特別限定。又，於聚合反應中，亦可使用聚合溶劑。作為聚合溶劑，較佳為不會抑制自由基聚合者，作為代表性者，有乙酸乙酯、乙酸正丁酯等酯系，丙酮、甲基異丁基酮等酮系，甲苯、環己烷等烴系，甲醇、異丙醇、乙二醇單甲醚等醇系溶劑等。又，亦可使用水、醚系、環狀醚系、氟氯碳化物系、芳香族系等溶劑。該等溶劑可單獨使用，或亦可混合2種以上而使用。又，亦可併用如硫醇之分子量調整劑。共聚合反應之反應溫度可藉由自由基聚合起始劑或自由基聚合起始

源而適當變更，通常較佳為20~200℃，尤佳為30~140℃。

作為自所獲得之聚合物之溶液或分散液中除去有機溶劑或水之方法，可為再沈澱、過濾、減壓下之加熱餾出等方法。

[光酸產生劑]

本發明之抗蝕劑組合物中可與本發明之光酸產生劑一併使用公知之光酸產生劑。作為光酸產生劑，可自用作化學增幅型抗蝕劑之酸產生劑者中選擇任意者而使用。作為此種酸產生劑之例，可列舉：雙磺醯基重氮甲烷類、硝基苯偶醯衍生物類、鎓鹽類、含有鹵素之三哄化合物類、含有氰基之肟磺酸鹽化合物類、其他肟磺酸鹽化合物等。該等光酸產生劑之含量可與本發明之光酸產生劑相加相對於抗蝕劑組合物100質量份於通常0.5~20質量份之範圍內選擇。若該量未達0.5質量份，則像形成性不充分，若超過20質量份，則不易形成均勻之溶液，可見保存穩定性降低之傾向，而欠佳。又，光酸產生劑合計質量100質量份中，本發明之光酸產生劑為1~100質量份，較佳為設為10~100質量份，更佳為設為30~100質量份。

[溶劑]

本發明之抗蝕劑組合物中含有有機溶劑作為溶劑。作為所使用之有機溶劑，只要含氟高分子化合物為可溶，則並無特別限制，可使用丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異戊基酮、2-庚酮等酮類或乙二醇、乙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、丙

二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA，Propylene glycol monomethyl ether acetate)、二丙二醇、或二丙二醇單乙酸酯之單甲醚、單乙醚、單丙醚、單丁醚或單苯醚等多價醇類及其衍生物、或如二噁烷之環式醚類或乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等酯類，二甲苯、甲苯等芳香族系溶劑，氟氯碳化物、氫氟氯碳化物、全氟化合物、六氟異丙醇等氟系溶劑，用以提高塗佈性之高沸點弱溶劑之松節油系之石油精溶劑或鏈烷系溶劑等。該等可單獨使用，亦可混合2種以上而使用。溶劑中基礎樹脂等固形物成分濃度為0.1~10質量%。具體而言，根據塗佈條件以使抗蝕劑膜成為10~500 μm之方式調節濃度而使用，通常為1~5重量%左右。

[鹼性化合物]

本發明之抗蝕劑組合物中較佳為作為淬冷劑，或為提高抗蝕劑圖案形狀、儲存經時穩定性等，進而作為任意成分而調配鹼性化合物。

該鹼性化合物成分可使用公知者，例如，一級、二級、三級脂肪族胺類、芳香族胺類、雜環胺類、含有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物等，其中，較佳為二級脂肪族胺或三級脂肪族胺、芳香族胺類、雜環胺類。

作為脂肪族胺，可列舉：氨NH_3之氫原子中至少1個經碳數12以下之烷基或羥基烷基取代而成之烷基胺或烷基醇

胺。作為其具體例，可列舉：正己基胺、正庚基胺、正辛基胺、正壬基胺、正癸基胺等單烷基胺；二乙基胺、二-正丙基胺、二-正庚基胺、二-正辛基胺、二環己基胺等二烷基胺；三甲基胺、三乙基胺、三-正丙基胺、三-正丁基胺、三-正己基胺、三-正戊基胺、三-正庚基胺、三-正辛基胺、三-正壬基胺、三-正癸基胺、三-正十二烷基胺等三烷基胺；二乙醇胺、三乙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺、二-正辛醇胺、三-正辛醇胺等烷基醇胺等。該等之中，較佳為烷基醇胺及三烷基胺，最佳為烷基醇胺。烷基醇胺之中，最佳為三乙醇胺或三異丙醇胺。

又，作為其他鹼性化合物，例如可列舉如下化合物。作為芳香族胺類及雜環胺類，例如可列舉：苯胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、乙基苯胺、丙基苯胺、三甲基苯胺、2-硝基苯胺、3-硝基苯胺、4-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,6-二硝基苯胺、3,5-二硝基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺等苯胺衍生物，1,5-二氮雜二環[4.3.0]壬-5-烯、1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯、1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷、4-二甲基胺基吡啶、環六亞甲基四胺、4,4-二甲基咪唑啉等雜環胺類，癸二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯等受阻胺類，2-羥基吡啶、胺基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吲哚甲醇水合物、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三異丙醇胺、2,2'-亞胺基二乙醇、2-胺基乙醇、3-胺基-1-丙醇、4-胺基-

1-丁醇、4-(2-羥基乙基)嗎啉、2-(2-羥基乙基)吡啶、1-(2-羥基乙基)哌啡、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌啡等醇性含氮化合物等。

該等可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

鹼性化合物成分相對於基礎樹脂100質量份，通常可於0.01~5質量份之範圍內使用。

為利用上述鹼性化合物成分之調配而防止感光度劣化，又，為提高抗蝕劑圖案形狀、儲存經時穩定性等，本發明之抗蝕劑組合物中可進而含有有機羧酸或磷之側氧酸或其衍生物作為任意成分。再者，該等可與鹼性化合物成分併用，亦可使用任1種。

作為有機羧酸，例如，較佳為丙二酸、檸檬酸、蘋果酸、琥珀酸、苯甲酸、水楊酸等。

作為磷之側氧酸或其衍生物，可列舉：磷酸、磷酸二-正丁酯、磷酸二苯酯等磷酸或如該等之酯之衍生物，膦酸、膦酸二甲酯、膦酸-二-正丁酯、膦酸苯酯、膦酸二苯酯、膦酸二苄酯等膦酸及如該等之酯之衍生物，次膦酸、次膦酸苯酯等次膦酸及如該等之酯之衍生物，該等之中，尤佳為膦酸。

[交聯劑]

於負型抗蝕劑組合物之情形時，可自作為化學增幅型之負型抗蝕劑組合物中所使用之交聯劑而公知者中任意選擇而使用。

具體而言，可列舉：三聚氰胺、乙胍啡、苯胍啡、脲、

伸乙脲、丙烯脲、甘脲等使甲醛或甲醛與低級醇與含有胺基之化合物反應，該胺基之氫原子經羥基甲基或低級烷氧基甲基取代而成之化合物。

該等之中，將使用三聚氰胺者稱為三聚氰胺系交聯劑，將使用脲者稱為脲系交聯劑，將使用伸乙脲、丙烯脲等伸烷基脲者稱為伸烷基脲系交聯劑，將使用甘脲者稱為甘脲系交聯劑。作為(C)成分，較佳為選自由三聚氰胺系交聯劑、脲系交聯劑、伸烷基脲系交聯劑及甘脲系交聯劑所組成之群中之至少1種，尤佳為甘脲系交聯劑。

作為三聚氰胺系交聯劑，可列舉：六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基丁基三聚氰胺等，其中，較佳為六甲氧基甲基三聚氰胺。

作為脲系交聯劑，可列舉：雙甲氧基甲基脲、雙乙氧基甲基脲、雙丙氧基甲基脲、雙丁氧基甲基脲等，其中，較佳為雙甲氧基甲基脲。

作為伸烷基脲系交聯劑，例如可列舉：單及/或二羥基甲基化伸乙脲、單及/或二甲氧基甲基化伸乙脲、單及/或二乙氧基甲基化伸乙脲、單及/或二丙氧基甲基化伸乙脲、單及/或二丁氧基甲基化伸乙脲等伸乙脲系交聯劑；單及/或二羥基甲基化丙烯脲、單及/或二甲氧基甲基化丙烯脲、單及/或二乙氧基甲基化丙烯脲、單及/或二丙氧基甲基化丙烯脲、單及/或二丁氧基甲基化丙烯脲等丙烯脲系交聯劑；1,3-二(甲氧基甲基)-4,5-二羥基-2-咪唑啉酮、

1,3-二(甲氧基甲基)-4,5-二甲氧基-2-咪唑啉酮等。

作為甘脲系交聯劑，例如可列舉：單、二、三及/或四羥基甲基化甘脲，單、二、三及/或四甲氧基甲基化甘脲，單、二、三及/或四乙氧基甲基化甘脲，單、二、三及/或四丙氧基甲基化甘脲，單、二、三及/或四丁氧基甲基化甘脲等。

交聯劑成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。本發明之負型抗蝕劑組合物中之交聯劑成分整體之含量相對於基礎樹脂100質量份較佳為3~30質量份，更佳為3~25質量份，最佳為5~20質量份。若交聯劑成分之含量為下限值以上，則可使交聯形成充分地進行，而獲得良好的抗蝕劑圖案。又，若為該上限值以下，則抗蝕劑塗佈液之保存穩定性良好，可抑制感光度之經時性劣化。

[界面活性劑等]

本發明之抗蝕劑組合物較佳為含有界面活性劑，較佳為氟系及/或矽系界面活性劑(氟系界面活性劑及矽系界面活性劑、含有氟原子與矽原子兩者之界面活性劑)中之任一者，或2種以上。

藉由使本發明之抗蝕劑組合物含有上述界面活性劑，於使用250 nm以下、尤其是220 nm以下之曝光光源時，以及於圖案之線寬更細時，尤其有效，可以良好的感光度及解像度提供密接性及顯影缺陷較少之抗蝕劑圖案。

加成樹脂只要為溶解於使用溶劑且與其他構成抗蝕劑組合物之成分相溶之樹脂即可，並無特別限定，作為塑化

劑、穩定劑、增黏劑、調平劑、消泡劑、相容劑、密接劑等而發揮作用。

[圖案形成方法]

本發明之抗蝕劑組合物之使用方法可使用先前之光阻抗蝕劑技術之抗蝕劑圖案形成方法。即，首先，使用旋轉器等於如矽晶圓之基板上塗佈抗蝕劑組合物之溶液，進行乾燥，藉此形成感光層，繼而，藉由曝光裝置等經由所需之光罩圖案照射高能量線，進行加熱。繼而，使用顯影液，例如如0.1~10質量%四甲基氫氧化銨水溶液之鹼性水溶液等對其進行顯影處理。利用該形成方法可獲得與光罩圖案相吻合之圖案。進而，可根據所需，使抗蝕劑組合物含有具有混和性之添加物、例如加成樹脂、淬冷劑、塑化劑、穩定劑、著色劑、界面活性劑、增黏劑、調平劑、消泡劑、相容劑、密接劑、抗氧化劑等各種添加劑。

本發明中所使用之高能量線並無特別限定，但尤其是於進行微細加工之情形時，有效的是F_2準分子雷射、ArF準分子雷射、KrF準分子雷射等近紫外線(波長380~200 nm)或真空紫外線(遠紫外線、VUV，波長200~10 nm)、同步加速器軌道輻射等極端紫外線(EUV，波長10 nm以下)、軟X射線、X射線或γ射線等300 nm以下者或電子束。該等電磁波之名稱為簡稱，物理上、化學上的作用當然依存於波長，因此光源之選擇係藉由波長而進行。於本發明之圖案形成方法中，有效的是使用具備此種300 nm以下之短波長之高能量線或電子束之產生源的曝光裝置。又，較佳為使

用波長10~14 nm之真空紫外線(於微影領域中，有時稱為EUV或軟X射線)。又，使用光路之一部分中使用水或氟系溶劑等對所使用之高能量線之吸收較少之介質，於數值孔徑或有效波長下可更有效地進行微細加工之浸潤式曝光裝置較為有效，本抗蝕劑組合物於用於此種裝置之情形時亦較佳。

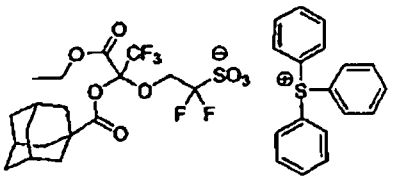
作為使用浸潤式曝光裝置之浸潤式微影法，具體而言，可列舉：曝光步驟係使用波長193 nm之ArF準分子雷射，於塗佈有抗蝕劑組合物之基板與投影透鏡之間插入具有高於水或空氣之折射率之折射率的液體之方法。

實施例

以下，例示合成例、實施例及比較例，具體地說明本發明，但本發明並不限制於下述實施例。

[合成例1] 2-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1-二氟乙烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-1)

[化85]



(PAG-1)

於2-羥基-1,1-二氟乙烷磺酸三苯基銃鎓之白色固體5.0 g(純度62.2質量%，相當於7.3 mmol)中添加氯仿35 g，攪拌而使其溶解。於其中添加三氟甲基丙酮酸乙酯1.46 g(相當於8.55 mmol)，於室溫下使其反應3小時。繼而，將反應液減壓濃縮後，添加乙腈26.5 g，攪拌而使反應中間物溶

解。於其中添加1-金剛烷羧酸氯化物1.56 g(相當於9.56 mmol)、三乙胺1.06 g(相當於10.47 mmol)，於室溫下攪拌3小時。其後，添加氯仿30 g、離子交換水50 g進行分液後，利用$NaHCO_3$水溶液50 g對有機層進行1次水洗、利用離子交換水50 g對有機層進行4次水洗。將所獲得之有機層濃縮後，利用乙酸乙酯50 g進行再結晶而以白色固體之形式以1.3 g、產率21%獲得目標化合物。

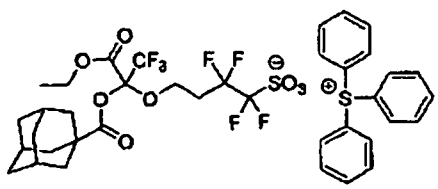
[2-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1-二氟乙烷磺酸三苯基磺鎓酯之物性]

^1H NMR(測定溶劑：氘氯仿，基準物質：四甲基矽烷); δ=7.76-7.67 (m, 15H; Ph_3S^+), 4.61 (t, 2H, J=16.0 Hz), 4.26 (q, 2H, J=8.0 Hz), 2.00 (m, 3H, 1-Ad), 1.93 (m, 6H, 1-d), 1.69 (m, 6H, 1-Ad)。

^{19}F NMR(測定溶劑：氘氯仿，基準物質：三氯氟甲烷); δ=-79.0 (s, 3F), -115.7 (m, 2F)。

[合成例2] 4-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟丁烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-2)

[化86]



(PAG-2)

將4-羥基-1,1,2,2,-四氟丁烷磺酸三苯基銃鎓之乙腈33質量%溶液317.5 g(溶質104.7 g，相當於0.21 mol)添入1 L之支管燒瓶中。於其中添加三氟甲基丙酮酸乙酯49.7 g(相當

於0.29 mol)，於室溫下使其反應3小時。收取反應液，藉由^{19}F NMR，確認原料之4-羥基-1,1,2,2-四氟丁烷磺酸三苯基銃鎓之消耗後，添加1-金剛烷甲醯氯46.1 g(相當於0.28 mol)及二甲基胺基吡啶0.47 g(相當於0.0039 mol)，進行攪拌。繼而，將三乙胺29.6 g(相當於0.29 mol)溶解於乙腈100 g中，花費1小時自滴液漏斗將其緩慢地滴加於反應溶液中，滴加後於室溫下攪拌3小時後，添加氯仿200 g、1%碳酸氫鈉水溶液200 g，進行分液清洗，繼而，利用離子交換水200 g對有機層進行4次分液水洗。將該有機層濃縮，利用二異丙醚100 g對所獲得之黏性液體進行3次清洗。繼而，將清洗後之黏性液體再次溶解於丙酮200 g中，添加二異丙醚50 g於室溫下進行結晶化。其後，過濾、減壓乾燥，而獲得目標物(白色固體)162.2 g(相當於0.198 mol，產率92%)。

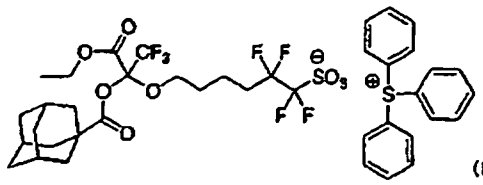
[4-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟丁烷磺酸三苯基磺醯酯之物性]

^{1}H NMR(測定溶劑：氘氯仿，基準物質：四甲基矽烷); δ=7.69-7.62 (m, 15H; Ph_3S^+), 4.16 (q, 2H, J=8.0 Hz), 4.00 (m, 2H), 2.57 (m, 2H), 1.93 (m, 3H, 1-Ad), 1.82 (m, 6H, 1-Ad), 1.61 (m, 6H, 1-Ad), 1.27 (t, 3H, J=8.0 Hz)。

^{19}F NMR(測定溶劑：氘氯仿，基準物質：三氯氟甲烷); δ=-79.2 (s, 3F), -112.8 (m, 2F), -118.7 (m, 2F)。

[合成例3] 6-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟己烷磺酸三苯基磺醯酯

[化87]



(PAG-3)

將6-羥基-1,1,2,2,-四氟己烷磺酸三苯基銃鎓之乙腈33質量%溶液146.4 g(溶質48.3 g，相當於56.9 mmol)添入500 mL之支管燒瓶中。於其中添加三氟甲基丙酮酸乙酯11.6 g(相當於68.3 mmol)，於室溫下反應3小時。收取反應液，藉由^{19}F NMR確認原料之6-羥基-1,1,2,2,-四氟己烷磺酸三苯基銃鎓之消耗後添加1-金剛烷甲醯氯14.1 g(相當於71.1 mmol)及二甲基胺基吡啶0.14 g(相當於1.14 mmol)，進行攪拌。繼而，將三乙胺7.43 g(相當於73.4 mmol)溶解於乙腈30 g中，花費1小時將其自滴液漏斗緩慢地滴加於反應溶液中，滴加後於室溫下攪拌3小時後，添加氯仿130 g、1%碳酸氫鈉水溶液130 g進行分液清洗，繼而，利用離子交換水130 g對有機層進行4次分液水洗。將該有機層濃縮，利用二異丙醚100 g對所獲得之黏性液體進行3次清洗。繼而，將清洗後之黏性液體溶解於甲基乙基酮40 g中，添加二異丙醚250 g，於室溫下進行結晶化。其後，過濾、減壓乾燥而獲得目標物(白色固體)40.5 g(純度99%，產率83%)。

[6-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟己烷磺酸三苯基磺鎓酯之物性]

^{1}H NMR(測定溶劑：氘氯仿，基準物質：四甲基矽烷);

δ=7.69-7.62 (m, 15H; $Ph3S^+$), 4.32 (q, 2H, J=8.0 Hz), 4.03 (m, 2H), 2.24 (m, 2H), 1.95 (m, 3H, 1-Ad), 1.78 (m, 6H, 1-Ad), 1.61 (m, 6H, 1-Ad), 1.57 (m, 2H), 1.43 (m, 2H), 1.25 (t, 3H, J=8.0 Hz).

^{19}F NMR(測定溶劑：氘氯仿，基準物質：三氯氟甲烷); δ=-79.6 (s, 3F), -112.4 (m, 2F), -118.0 (m, 2F)。

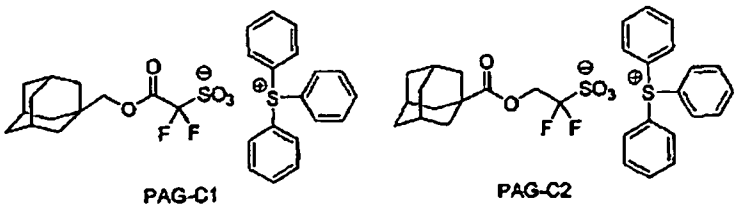
[實施例1]

<溶解度測定>

測定本發明之2-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1-二氟乙烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-1)與4-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟丁烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-2)、以及既存之(1-金剛烷基)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-C1)與2-(1-金剛烷)羰氧基-1,1-二氟乙烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-C2)對各種抗蝕劑溶劑之溶解度。

將本實施例中所使用之既存之光酸產生劑之結構與略號示於以下。

[化88]



PAG-C1　　PAG-C2

將溶解度之測定結果示於表1。

[表 1]

溶劑	PAG-1	PAG-2	PAG-3	PAG-C1	PAG-C2
PGMEA	1	33	50	0.3	0.3
環己酮	33	50	65	3	3
2-丁酮	33	50	75	3	3

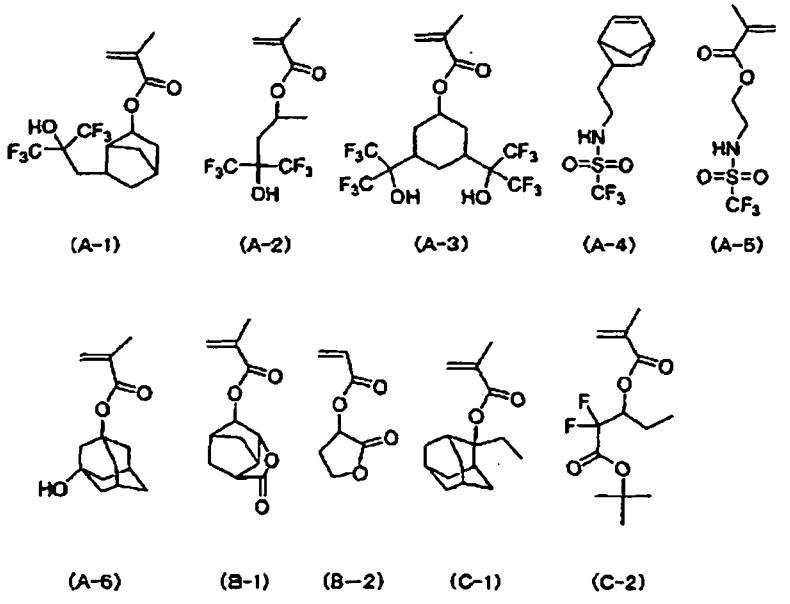
數值為溶解於100 g溶劑中而得之磺酸鎓鹽中所含之磺酸鹽之重量(g)

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯本發明之含氟磺酸鎓鹽表現極度高於先前之鎓鹽之溶解性。

[樹脂之製造]

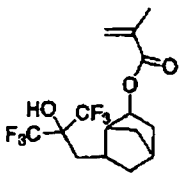
首先，將聚合例、實施例及比較例中使用之聚合性單體之結構與略號示於以下。(PAG-1、PAG-2、PAG-C1、PAG-C2如上所述)

[化 89]

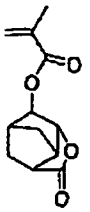


[聚合例P-1]

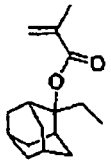
[化 90]



(A-1)



(B-1)



(C-1)

準備將化合物(A-1)16.3 g(15莫耳%)、化合物(B-1)30.2 g(45莫耳%)、化合物(C-1)30.0 g(40莫耳%)溶解於2-丁酮300 g中，進而投入2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)3.40 g而製備之單體溶液。又，對投入有2-丁酮100 g之1000 ml之三口燒瓶進行30分鐘氮氣沖洗之後，一面攪拌一面加熱至80℃，自滴加漏斗花費3小時滴加預先準備之上述單體溶液。將滴加起始設為聚合起始時，實施6小時聚合反應。聚合結束後，藉由水浴冷卻將聚合溶液冷卻至約25℃，投入甲醇2 kg中，將析出之白色粉末過濾分離。

將經過濾分別之白色粉末再次投入400 g之甲醇中以漿料狀清洗後，過濾分離，於50℃下乾燥17小時，而獲得白色粉末之聚合物(59.2 g)。該聚合物之質量平均分子量(MW)為8,200，^{13}C-NMR分析之結果為源自化合物(A-1)之重複單元：源自化合物(B-1)之重複單元：源自化合物(C-1)之重複單元之含有比率為14.6：45.3：40.1(莫耳%)之共聚物。將該共聚物設為樹脂(P-1)。

[聚合例P-2~P-8]

以與聚合例P-1相同之方式製造樹脂(P-2~P-8)。將共聚合中所使用之單體與其比率及共聚合後由各單體獲得之重複單元之莫耳比與質量平均分子量(MW)示於表2。

[表 2]

合成例	原料組成						樹脂中之重複單元莫耳比			分子量
	單體1		單體2		單體3		單體1	單體2	單體3	
樹脂名	種類	莫耳%	種類	莫耳%	種類	莫耳%				MW
P-1	A-1	15	B-1	45	C-1	40	14	45	41	7,600
P-2	A-2	20	B-1	45	C-1	35	19	46	35	8,800
P-3	A-3	15	B-1	45	C-1	40	15	45	40	8,300
P-4	A-4	5	B-1	45	C-1	50	5	46	49	8,000
P-5	A-5	20	B-1	45	C-1	35	20	46	34	8,100
P-6	A-1	15	B-1	45	C-2	40	15	46	39	7,500
P-7	A-6	25	B-1	35	C-1	40	26	36	28	7,600
P-8	A-2	60	B-2	15	A-6	25	61	16	23	9,100

[實施例2~33及比較例1~24]

<抗蝕劑組合物之製備與評價>

對所製造之各樹脂、溶劑及其他添加劑、以及本發明之光酸產生劑(PAG)之2-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1-二氟乙烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-1)或4-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟丁烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-2)、6-[1-乙氧基羰基-1-(1-金剛烷)羰氧基-2,2,2-三氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟己烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-3)或既存之光酸產生劑(PAG)之(1-金剛烷基)甲氧基羰基二氟甲烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-C1)或2-(1-金剛烷)羰氧基-1,1-二氟乙烷磺酸三苯基磺鎓酯(PAG-C2)進行調配而調製成抗蝕劑組合物。於該時間點確認光酸產生劑(PAG)之溶解性，將結果示於表3。

將所調製之抗蝕劑組合物中之各成分之比率示於表3、表4。進而利用0.2 μm之薄膜過濾器對各抗蝕劑組合物進行過濾，藉此製備各抗蝕劑溶液。使用既存之PAG-C1、

PAG-C2之抗蝕劑溶液係除比較例2、8以外，不溶解成分均堵塞於過濾器，因此無法進行抗蝕劑膜之製作及圖案化。

所使用之溶劑、鹼性化合物、交聯劑如下所述。

溶劑：

S-1：丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)

S-2：環己酮

鹼性化合物：

O-1：N,N-二丁基苯胺

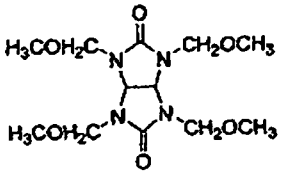
O-2：2,6-二異丙基苯胺

O-3：二氮雜二環[4.3.0]壬烯

交聯劑：

NIKALAC MX-270(甘脲系交聯劑，SANWA CHEMICAL製品)

[化91]



<圖案形成>

繼而，將各抗蝕劑溶液旋塗於矽晶圓上而獲得膜厚250 nm之抗蝕劑膜。於110℃下進行預烘烤後，經由光罩進行利用248 nm紫外線之曝光後，於120℃下進行曝光後烘烤。其後，使用2.38質量%四甲基氫氧化銨水溶液，於23℃下顯影1分鐘。除比較例2以外，由經圖案化之任一抗

蝕劑組合物均可獲得高解像之圖案形狀，而未見對基板之密接不良缺陷、成膜不良缺陷、顯影缺陷、由蝕刻耐性不良所致之缺陷。如比較例8所示，於PAG-C1之情形時，只有使用特定之樹脂時，完全溶解且可獲得「清晰之矩形」之圖案。將各抗蝕劑之組成及評價結果示於表3、表4。

[表3]

實施例	樹脂1		PAG		添加劑	溶劑		PAG溶解性	圖案形狀
	種類	質量份	種類	質量份		種類	質量份		
2	p-1	40	PAG-1	5	O-2	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
3	P-2	40	PAG-1	5	O-3	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
4	P-3	40	PAG-1	5	O-3	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
5	P-4	40	PAG-1	5	O-3	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
6	P-5	40	PAG-1	5	O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
7	P-6	40	PAG-1	5	O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
8	P-7	40	PAG-1	5	O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
9	P-8	40	PAG-1	5	交聯劑O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
10	P-1	40	PAG-1	20	O-2	S-2	400	完全溶解	清晰之矩形
11	P-2	40	PAG-1	20	O-3	S-2	400	完全溶解	清晰之矩形
12	P-3	40	PAG-1	20	O-3	S-2	400	完全溶解	清晰之矩形
13	P-4	40	PAG-1	20	O-3	S-2	400	完全溶解	清晰之矩形
14	P-5	40	PAG-1	20	O-1	S-2	400	完全溶解	清晰之矩形
15	P-6	40	PAG-1	20	O-1	S-2	400	完全溶解	清晰之矩形
16	P-7	40	PAG-1	20	O-1	S-2	400	完全溶解	清晰之矩形
17	P-8	40	PAG-1	20	交聯劑O-1	S-2	400	完全溶解	清晰之矩形
18	P-1	40	PAG-2	20	O-2	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
19	P-2	40	PAG-2	20	O-3	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
20	P-3	40	PAG-2	20	O-3	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
21	P-4	40	PAG-2	20	O-3	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
22	P-5	40	PAG-2	20	O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
23	P-6	40	PAG-2	20	O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
24	P-7	40	PAG-2	20	O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
25	P-8	40	PAG-2	20	交聯劑O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
26	P-1	40	PAG-3	20	O-2	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
27	P-2	40	PAG-3	20	O-3	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
28	P-3	40	PAG-3	20	O-3	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
29	P-4	40	PAG-3	20	O-3	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
30	P-5	40	PAG-3	20	O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
31	P-6	40	PAG-3	20	O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
32	P-7	40	PAG-3	20	O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
33	P-8	40	PAG-3	20	交聯劑O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形

鹼性化合物係使用0.4質量份。

交聯劑係使用4質量份。
溶劑：
S-1：丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)
S-2：環己酮
鹼性化合物：
O-1：N,N-二丁基苯胺
O-2：2,6-二異丙基苯胺
O-3：二氮雜二環[4.3.0]壬烯
交聯劑：NIKALAC MX-270(甘脲系交聯劑，SANWA CHEMICAL製品)

[表 4]

比較例	樹脂1		PAG		添加劑	溶劑		PAG溶解性	圖案形狀
	種類	質量份	種類	質量份		種類	質量份		
1	p-1	40	PAG-C1	5	O-2	S-1	400	大量不溶分	-
2	P-2	40	PAG-C1	5	O-3	S-1	400	存在不溶分	稍歪曲之矩形
3	P-3	40	PAG-C1	5	O-3	S-1	400	大量不溶分	-
4	p-4	40	PAG-C1	5	O-3	S-1	400	大量不溶分	-
5	P-5	40	PAG-C1	5	O-1	S-1	400	存在不溶分	-
6	P-6	40	PAG-C1	5	O-1	S-1	400	大量不溶分	-
7	P-7	40	PAG-C1	5	O-1	S-1	400	大量不溶分	-
8	P-8	40	PAG-C1	5	交聯劑O-1	S-1	400	完全溶解	清晰之矩形
9	P-1	40	PAG-C1	20	O-2	S-2	400	大量不溶分	-
10	P-2	40	PAG-C1	20	O-3	S-2	400	大量不溶分	-
11	P-3	40	PAG-C1	20	O-3	S-2	400	大量不溶分	-
12	P-4	40	PAG-C1	20	O-3	S-2	400	大量不溶分	-
13	P-5	40	PAG-C1	20	O-1	S-2	400	大量不溶分	-
14	P-6	40	PAG-C1	20	O-1	S-2	400	大量不溶分	-
15	P-7	40	PAG-C1	20	O-1	S-2	400	大量不溶分	-
16	P-8	40	PAG-C1	20	交聯劑O-1	S-2	400	大量不溶分	-
17	P-1	40	PAG-C2	20	O-2	S-1	400	大量不溶分	-
18	P-2	40	PAG-C2	20	O-3	S-1	400	大量不溶分	-
19	P-3	40	PAG-C2	20	O-3	S-1	400	大量不溶分	-
20	P-4	40	PAG-C2	20	O-3	S-1	400	大量不溶分	-
21	P-5	40	PAG-C2	20	O-1	S-1	400	大量不溶分	-
22	P-6	40	PAG-C2	20	O-1	S-1	400	大量不溶分	-
23	P-7	40	PAG-C2	20	O-1	S-1	400	大量不溶分	-
24	P-8	40	PAG-C2	20	交聯劑O-1	S-1	400	大量不溶分	-

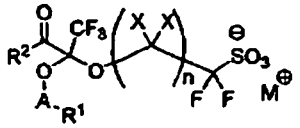
一：由於不溶分較多，故而薄膜過濾器堵塞，而無法獲得抗蝕劑溶液。
鹼性化合物係使用0.4質量份。
交聯劑係使用4質量份。
溶劑：
S-1：丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)
S-2：環己酮
鹼性化合物：
O-1：N,N-二丁基苯胺
O-2：2,6-二異丙基苯胺
O-3：二氮雜二環[4.3.0]壬烯
交聯劑：NIKALAC MX-270(甘脲系交聯劑，SANWA CHEMICAL製品)

產業上之可利用性

本發明之抗蝕劑組合物可用於半導體裝置之微影技術。

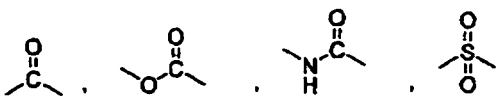
七、申請專利範圍：

1. 一種抗蝕劑組合物，其係至少含有基礎樹脂、光酸產生劑及溶劑而成者，且光酸產生劑為下述通式(4)所表示之含氟磺酸鹽，



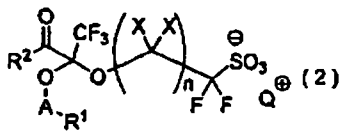
(4)

(式中，X分別獨立表示氫原子或氟原子，n表示1~10之整數，R^1表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基或碳數6~18之芳基或芳烷基，又，R^1中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^2表示R^AO、R^BR^CN中之任一者，此處，R^A、R^B及R^C相互獨立表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之側氧烷基、碳數6~18之芳基、碳數6~18之芳烷基、或碳數3~30之內酯基，R^B及R^C可相互鍵結而與R^BR^CN之氮原子(N)一同形成環員數3~18之雜環，又，R^A、R^B及R^C中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^1、R^A、R^B、R^C之取代基分別為選自氟原子、氯原子、溴原子、碘原子之鹵素原子、羥基、硫醇基、芳基、「含有選自氟原子、氯原子、溴原子、碘原子之鹵素原子或選自氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、及矽原子等雜原子之有機基」、或酮基，A表示下式所表示之任一基，

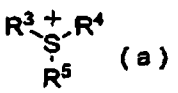


M^+表示一價陽離子)。

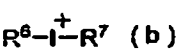
2. 如請求項1之抗蝕劑組合物，其中光酸產生劑為下述通式(2)所表示之含氟磺酸鎓鹽，



(式中，X、n、A、R^1及R^2分別與上述通式(4)中之X、n、A、R^1及R^2同義，Q^+表示下述通式(a)所表示之銃陽離子、或下述通式(b)所表示之鎓陽離子)

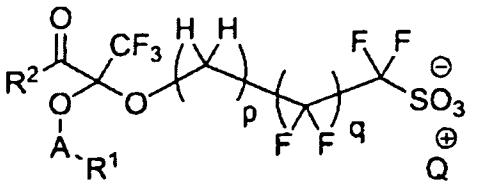


(式中，R^3、R^4及R^5相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^3、R^4及R^5中之任意兩者以上可相互鍵結而與式中之硫原子一同形成環)



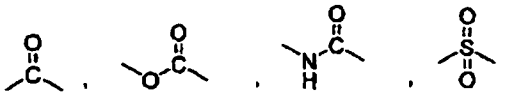
(式中，R^6及R^7相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^6及R^7可相互鍵結而與式中之碘原子一同形成環)。

3. 一種抗蝕劑組合物，其係至少含有基礎樹脂、光酸產生劑及溶劑而成者，且光酸產生劑為下述通式(2a)所表示之含氟磺酸鹽，

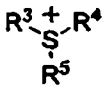


(2a)

(式中，p為0~10之整數且q為0~8之整數，R^1表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基或碳數6~18之芳基或芳烷基，又，R^1中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^2表示R^AO、R^BR^CN中之任一者，此處，R^A、R^B及R^C相互獨立表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之側氧烷基、碳數6~18之芳基、碳數6~18之芳烷基、或碳數3~30之內酯基，R^B及R^C可相互鍵結而與R^BR^CN之氮原子(N)一同形成環員數3~18之雜環，又，R^A、R^B及R^C中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^1、R^A、R^B、R^C之取代基分別為選自氟原子、氯原子、溴原子、碘原子之鹵素原子、羥基、硫醇基、芳基、「含有選自氟原子、氯原子、溴原子、碘原子之鹵素原子或選自氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、及矽原子等雜原子之有機基」、或酮基，A表示下式所表示之任一基，



Q^+表示下述通式(a)所表示之銃陽離子、或下述通式(b)所表示之鎓陽離子，



(a)

(式中，R^3、R^4及R^5相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代

之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^3、R^4及R^5中之任意兩者以上可相互鍵結而與式中之硫原子一同形成環)

(b)

(式中，R^6及R^7相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^6及R^7可相互鍵結而與式中之碘原子一同形成環)。

4. 如請求項3之抗蝕劑組合物，其中於通式(2a)中，p為0~4之整數且q為0或1。

5. 如請求項1至5中任一項之抗蝕劑組合物，其中基礎樹脂為使選自由丙烯酸酯、含氟丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、含氟甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、含氟苯乙烯系化合物、乙烯醚類、含氟乙烯醚類、烯丙醚類、含氟烯丙醚類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、乙烯酯類、烯丙酯類、烯烴類、含氟烯烴類、降萡烯化合物及含氟降萡烯化合物所組成之群中之一種單體聚合而成之高分子聚合物，或使上述單體中之兩種以上共聚合而成之高分子共聚物。

6. 如請求項1至5中任一項之抗蝕劑組合物，其中基礎樹脂為於高能量線曝光前不溶或難溶於顯影液，於曝光後藉由光酸產生劑之作用而變得可溶於顯影液之樹脂。

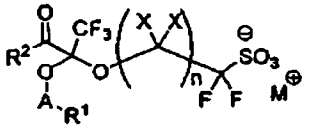
7. 如請求項1至5中任一項之抗蝕劑組合物，其中基礎樹脂

為於高能量線曝光前可溶於顯影液，於曝光後藉由光酸產生劑之作用而變得難溶或不溶於顯影液之樹脂。

8. 一種圖案形成方法，其特徵在於包括如下步驟：將如請求項1至7中任一項之抗蝕劑組合物塗佈於基板上之步驟；加熱處理後經由光罩以波長300 nm以下之高能量線進行曝光之步驟；及視需要進行加熱處理後，使用顯影液進行顯影之步驟。

9. 如請求項8之圖案形成方法，其中曝光步驟為使用波長193 nm之ArF準分子雷射，於塗佈有抗蝕劑組合物之基板與投影透鏡之間插入水、或具有較空氣之折射率高之折射率的除水以外之液體之浸潤式微影法。

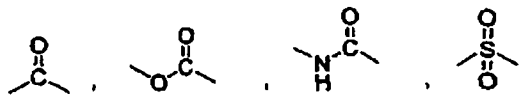
10. 一種含氟磺酸鹽，其係下述通式(4)所示者，



(4)

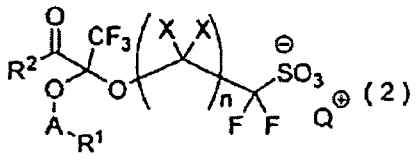
(式中，X分別獨立表示氫原子或氟原子，n表示1~10之整數，R^1表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基或碳數6~18之芳基或芳烷基，又，R^1中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^2表示R^AO、R^BR^CN中之任一者，此處，R^A、R^B及R^C相互獨立表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之側氧烷基、碳數6~18之芳基、碳數6~18之芳烷基、或碳數3~30之內酯基，R^B及R^C可相互鍵結而與R^BR^CN之氮原子(N)一同形成環員數3~18之雜環，又，R^A、R^B及R^C中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^1、R^A、R^B、R^C

之取代基分別為選自氟原子、氯原子、溴原子、碘原子之鹵素原子、羥基、硫醇基、芳基、「含有選自氟原子、氯原子、溴原子、碘原子之鹵素原子或選自氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、及矽原子等雜原子之有機基」、或酮基，A表示下式所表示之任一基，

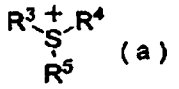


M^+表示一價陽離子)。

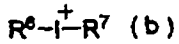
11. 如請求項10之含氟磺酸鹽，其中含氟磺酸鹽為下述通式(2)所表示之含氟磺酸鋶鹽，



(式中，X、n、A、R^1及R^2分別與上述通式(1)中之X、n、A、R^1及R^2同義，Q^+表示下述通式(a)所表示之銃陽離子、或下述通式(b)所表示之鎓陽離子)

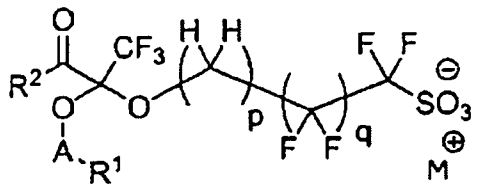


(式中，R^3、R^4及R^5相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^3、R^4及R^5中之任意兩者以上可相互鍵結而與式中之硫原子一同形成環)



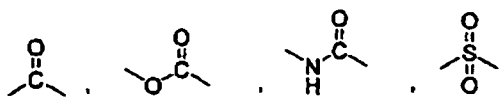
(式中，R^6及R^7相互獨立表示經取代或未經取代之碳數1~20之烷基、烯基或側氧烷基、或經取代或未經取代之碳數6~18之芳基、芳烷基或芳基側氧烷基，R^6及R^7可相互鍵結而與式中之碘原子一同形成環)。

12. 一種以下述通式(4a)所表示之含氟磺酸鹽，



(4a)

(式中，p為0~10之整數且q為0~8之整數，R^1表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或側氧烷基或者碳數6~18之芳基或芳烷基，又，R^1中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^2表示R^AO、R^BR^CN中之任一者，此處，R^A、R^B及R^C相互獨立表示氫原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之側氧烷基、碳數6~18之芳基、碳數6~18之芳烷基、或碳數3~30之內酯基，R^B及R^C可相互鍵結而與R^BR^CN之氮原子(N)一同形成環員數3~18之雜環，又，R^A、R^B及R^C中所含之碳上之氫原子可經取代基取代，R^1、R^A、R^B、R^C之取代基分別為選自氟原子、氯原子、溴原子、碘原子之鹵素原子、羥基、硫醇基、芳基、「含有選自氟原子、氯原子、溴原子、碘原子之鹵素原子或選自氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、及矽原子等雜原子之有機基」、或酮基，A表示下式所表示之任一基，



M^+表示一價陽離子)。

13. 如請求項12之含氟磺酸鹽，其中於通式(4a)中，p為0~4之整數且q為0或1。

14. 一種光酸產生劑，其包含如請求項11之含氟磺酸鹽。