I877366

(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 I877366 B**

(45)公告日： 中華民國 114 (2025) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：110117978 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl.： *C07F9/28 (2006.01)* *C07C381/12 (2006.01)*
C07C25/18 (2006.01) *G03F7/039 (2006.01)*
G03F7/038 (2006.01)

(30)優先權：2020/06/12 日本 2020-102020

(71)申請人：日商三亞普羅股份有限公司 (日本) SAN-APRO LTD. (JP)
日本

(72)發明人：赤澤慶彦 AKAZAWA, YOSHIHIKO (JP) ；木津智仁 KIZU, TOMOHITO (JP) ；高橋竜輔 TAKAHASHI, RYOSUKE (JP) ；中村友治 NAKAMURA, YUJI (JP) ；木村秀基 KIMURA, HIDEKI (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

TW	202003460A	CN	110088679A
JP	2019-73470A	US	2004/0171879A1

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 56 頁

(54)名稱

新穎鎓鹽、光酸產生劑以及化學增幅型光阻劑組成物

(57)摘要

本發明的鎓鹽作為光酸產生劑發揮作用，進而將該光酸產生劑與作為由於藉由光或電子束等活性能量線照射產生的酸的作用而使對於鹼的溶解性增大的樹脂的成分等組合，藉此提供一種化學增幅型光阻劑組成物。本發明是一種鎓鹽，其是由通式(1)所表示，於陰離子結構的面式體與經式體此兩種異構體中面式體的比例為 15.0 重量%以下。

$[(R^2)_{n+1}\text{-}E]^+[(R^1)_3(F)_3P]^-$ (1)

I877366

【發明摘要】

【中文發明名稱】新穎鎓鹽、光酸產生劑以及化學增幅型光阻劑組成物

【中文】

本發明的鎓鹽作為光酸產生劑發揮作用，進而將該光酸產生劑與作為由於藉由光或電子束等活性能量線照射產生的酸的作用而使對於鹼的溶解性增大的樹脂的成分等組合，藉此提供一種化學增幅型光阻劑組成物。本發明是一種鎓鹽，其是由通式（1）所表示，於陰離子結構的面式體與經式體此兩種異構體中面式體的比例為 15.0 重量%以下。

$$[(R^2)_{n+1}\text{-}E]^+[(R^1)_3(F)_3P]^- \qquad (1)$$

【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】新穎鎓鹽、光酸產生劑以及化學增幅型光阻劑組成物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種新穎鎓鹽及新穎鎓鹽型的光酸產生劑。更詳細而言，是有關於一種適合作為用於半導體的圖案形成的化學增幅型抗蝕劑用樹脂組成物的光酸產生劑。

【先前技術】

【0002】 先前，已知有藉由光或電子束等活性能量線照射而產生酸的光酸產生劑。進而，該些光酸產生劑作為抗蝕劑用光酸產生劑廣為人知（專利文獻 1、專利文獻 2）。

【0003】 另外，作為該些說明書中記載的陰離子，含有磺酸鹽、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、SbF_6^-。就 As、Sb 的毒性的觀點而言，於抗蝕劑材料、特別是半導體抗蝕劑領域中，可避開 AsF_6^-、SbF_6^-，BF_4^-、PF_6^-的酸強度弱，使用方便性極差。進而，雖然亦記載了特殊磷系的物質，但亦不能說其發揮特性充分的感度（專利文獻 3）。雖然亦記載了該特殊磷系的製造方法，但即便如此亦無法找出有用的光酸產生劑（專利文獻 4）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開平 2002-193925 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 2001-354669 號公報

[專利文獻 3]WO2005/116038 號公報

[專利文獻 4]日本專利特表 2004-533473 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

因此，本發明中發現，鎓鹽具有特定的陰離子結構，進而將該陰離子結構的立體異構體控制在某範圍內，藉此於作為抗蝕劑材料使用時發揮特異的高感度，從而完成了本發明。

[解決課題之手段]

【0006】 本發明者合成如下鎓鹽，發現其適合於所述目的，所述鎓鹽是由通式(1)所表示，於陰離子結構的面式體(facial isomer)與經式體(meridional isomer)此兩種異構體中面式體的比例為 15.0 重量%以下。

$$[(R^2)_{n+1}\text{-}E]^+[(R^1)_3(F)_3P]^- \qquad (1)$$

【0007】 式(1)中，R^1 是鹵素原子取代的碳數 1～18 的烷基或碳數 6～18(不包括以下的取代基的碳數)的芳基。芳基中的氫原子的一部分可經碳數 1～18 的烷基、鹵素原子、鹵素原子取代的碳數 1～8 的烷基、碳數 2～18 的烯基、碳數 2～18 的炔基取代；

E 表示 15 族～17 族(國際理論與應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry，IUPAC)表述)的原子價為 n 的元素，n 為 1～3 的整數，R^2 為鍵結於 E 的有

機基，R^2的個數為 n+1，（n+1）個 R^2可分別彼此相同亦可不同，兩個以上的 R^2亦可彼此直接或經由-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、伸烷基或伸苯基而形成含有元素 E 的環結構。

[發明的效果]

【0008】 本發明的鎓鹽作為光酸產生劑發揮作用，進而將該光酸產生劑與作為由於藉由光或電子束等活性能量線照射產生的酸的作用而使對於鹼的溶解性增大的樹脂的成分等組合，藉此可提供一種化學增幅型光阻劑組成物。本發明的鎓鹽於用於本用途時特異性地發揮效果。

【0009】 即，使用含有本發明的鎓鹽的酸產生劑的化學增幅型正型光阻劑組成物及化學增幅型負型光阻劑組成物可獲得高感度的抗蝕劑（與先前的抗蝕劑相比，可以低曝光量形成圖案）。進而，本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物及化學增幅型負型光阻劑組成物的抗蝕劑圖案形狀良好。

【實施方式】

【0010】 以下，詳細說明本發明的實施方式。

【0011】 本發明的鎓鹽是由下述通式（1）所表示。

【0012】 一種鎓鹽，其是由通式（1）所表示，於陰離子結構的面式體與經式體此兩種異構體中面式體的比例為 15.0 重量%以下。

【0013】 $[(R^2)_{n+1}\text{-}E]^+[(R^1)_3(F)_3P]^-$ （1）

【0014】 式（1）中，R^1是鹵素原子取代的碳數 1～18 的烷基或碳

數 6～18（不包括以下的取代基的碳數）的芳基。芳基中的氫原子的一部分可經碳數 1～18 的烷基、鹵素原子、鹵素原子取代的碳數 1～8 的烷基、碳數 2～18 的烯基、碳數 2～18 的炔基取代；

E 表示 15 族～17 族（IUPAC 表述）的原子價為 n 的元素，n 為 1～3 的整數，R^2 為鍵結於 E 的有機基，R^2 的個數為 n+1，（n+1）個 R^2 可分別彼此相同亦可不同，兩個以上的 R^2 亦可彼此直接或經由-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、伸烷基或伸苯基而形成含有元素 E 的環結構。

【0015】 本發明的鎓鹽（A）的陰離子（B）中，P 表示磷原子，F 表示氟原子。另外，R^1 為鹵素原子取代的碳數 1～18 的烷基或碳數 6～18（不包括以下的取代基的碳數）的芳基。芳基中的氫原子的一部分可經碳數 1～18 的烷基、鹵素原子、鹵素原子取代的碳數 1～8 的烷基、碳數 2～18 的烯基、碳數 2～18 的炔基取代。

【0016】 該陰離子（B）採用如下結構、即 P 為中心元素，F 及 R^1 各 3 個、共計 6 個配位並鍵結而成的結構。於該情形時，存在相同種類的配位體相互為順式（cis）型的面式體及相同的配位體位於同一平面上的經式體此兩種異構體。

【0017】 於鎓鹽（A）作為酸產生劑發揮作用的情形時，質子加成於該陰離子（B）而成者作為酸發揮作用，因此控制兩種異構體的量比成為極其重要的因素。藉由將面式體與經式體此兩種異構體中面式體的比例設為 15.0 重量%以下，可製作飛躍性的高感度的抗蝕劑（與先前的抗蝕劑相比，可以低曝光量形成圖案）。於面式

體與經式體此兩種異構體中，面式體的比例的進而佳的範圍是 0.1 重量%～15.0 重量%，最佳為 0.5 重量%～10.0 重量%。

【0018】 R^1是鹵素原子取代的碳數 1～18 的烷基或碳數 6～18(不包括以下的取代基的碳數)的芳基。芳基中的氫原子的一部分可經碳數 1～18 的烷基、鹵素原子、鹵素原子取代的碳數 1～8 的烷基、碳數 2～18 的烯基、碳數 2～18 的炔基取代。該些取代基的例示與後述的 R^2 的例示相同。另外，該些中，較佳為全氟烷基、經氟原子取代的苯基，具體而言，更佳為五氟乙基、七氟-正丙基、九氟-正丁基、七氟-異丙基、三氟甲基等。

【0019】 為了控制作為兩種異構體的面式體與經式體的量比，例如可藉由使作為前驅物的正膦（phosphorane）（$(R^1)_3(F)_2P$）與氟化劑反應時的溶媒的極性或溶媒與基質的量即濃度、以及反應溫度最佳化，進行控制而合成符合目標的異構體。再者，氟化劑可例示氟化氫、氟化金屬（氟化鈉、氟化鉀）等。

【0020】 鎓鹽（A）的陽離子（C）是通式（1）的陽離子部位，E 表示 15 族～17 族（IUPAC 表述）的原子價為 n 的元素，n 為 1～3 的整數，R^2 為鍵結於 E 的有機基，R^2 的個數為 n+1，(n+1) 個 R^2 可分別彼此相同亦可不同，兩個以上的 R^2 亦可彼此直接或經由 -O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、伸烷基或伸苯基而形成含有元素 E 的環結構。

【0021】 作為 E 的具體例，可以元素記號列舉 N、O、F、P、S、Cl、As、Se、Br、Sb、Te、I 等。該些中，較佳的元素為 S、I、N

及 P。對應的陽離子（C）為銕、鏻、銨、鏻。進而佳的元素是 S 及 I。對應的陽離子（C）為銕及鏻。

【0022】 R^2 表示鍵結於 E 的有機基，可相同亦可不同。作為 R^2，可列舉碳數 1～18 的烷基、碳數 2～18 的烯基及碳數 6～18 的芳基，芳基可進一步經碳數 1～18 的烷基、碳數 2～18 的烯基、碳數 6～18 的芳基、硝基、羥基、氰基、$-OR^5$ 所表示的烷氧基或芳氧基、$-SR^6$ 所表示的烷硫基或芳硫基、R^7CO-所表示的醯基、R^8COO-所表示的醯氧基、$-NR^9R^{10}$ 所表示的胺基或鹵素原子取代。

【0023】 作為所述 R^2 中的碳數 1～18 的烷基，可列舉：直鏈烷基（甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基及正十八烷基等）、分支烷基（異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、異戊基、新戊基、第三戊基、異己基、2-乙基己基及 1,1,3,3-四甲基丁基等）、環烷基（環丙基、環丁基、環戊基及環己基等）、交聯環式烷基（降冰片基、金剛烷基及蒎基（pinanyl）等）及芳基烷基（苄基、萘基甲基、苯乙基、二苯甲基（benzhydryl）及苯甲醯甲基等）。

【0024】 作為所述 R^2 中的碳數 2～18 的烯基，可列舉：直鏈或分支的烯基（乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基及 2-甲基-2-丙烯基等）、環烯基（2-環己烯基及 3-環己烯基等）及芳基烯基（苯乙烯基及肉桂基等）。

【0025】 作為所述 R^2 中的碳數 6～18（不包括以下的取代基的碳

數）的芳基，可列舉：單環式芳基（苯基等）、縮合多環式芳基（萘基、蒽基、菲基、蒽醌基（anthraquinoyl）、芴基及萘醌基（naphthoquinolyl）等）及芳香族雜環烴基（噻吩基、呋喃基、吡喃基、吡咯基、噁唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基等單環式雜環；及吲哚、苯並呋喃基、異苯並呋喃基、苯並噻吩基、異苯並噻吩基、喹啉基、異喹啉基、喹噁啉基、喹唑啉基、咔唑基、吖啶基、啡噻嗪基、啡嗪基、呫噸基、噻噁基（thianthrenyl）、啡噁嗪基、啡噁噻基、苯並二氫哌喃基（chromanyl）、異苯並二氫哌喃基、香豆素基（coumarinyl）、二苯並噻吩基、呫噸酮基（xanthonyl）、噻噸酮基（thioxanthonyl）、二苯並呋喃基等縮合多環式雜環）。

【0026】 作為芳基，除了以上的芳基以外，芳基中的氫原子的一部分可經碳數 1～18 的烷基、碳數 2～18 的烯基、碳數 6～18 的芳基、硝基、羥基、氰基、$-OR^5$ 所表示的烷氧基或芳氧基、$-SR^6$ 所表示的烷硫基或芳硫基、R^7CO- 所表示的醯基、R^8COO- 所表示的醯氧基、$-NR^9R^{10}$ 所表示的胺基或鹵素原子取代。

【0027】 所述取代基中，$-OR^5$ 所表示的烷氧基、$-SR^6$ 所表示的烷硫基、R^7CO- 所表示的醯基、R^8COO- 所表示的醯氧基、$-NR^9R^{10}$ 所表示的胺基的 R^5～R^{10} 可列舉碳數 1～8 的烷基，具體而言，可列舉所述烷基中碳數 1～8 的烷基。

【0028】 所述取代基中，$-OR^5$ 所表示的芳氧基、$-SR^6$ 所表示的芳硫基、R^7CO- 所表示的醯基、R^8COO- 所表示的醯氧基、$-NR^9R^{10}$ 所表示的胺基的 R^5～R^{10} 可列舉碳數 6～18 的芳基，具體而言，可列

舉所述碳數 6～18 的芳基。

【0029】 作為-OR^5 所表示的烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、異戊氧基、新戊氧基及 2-甲基丁氧基等。

作為-OR^5 所表示的芳氧基，可列舉：苯氧基、萘氧基等。

作為-SR^6 所表示的烷硫基，可列舉：甲硫基、乙硫基、丁硫基、己硫基及環己硫基等。

作為-SR^6 所表示的芳硫基，可列舉：苯硫基、萘硫基、聯苯硫基、2-噻噸酮基硫基等。

作為 R^7CO-所表示的醯基，可列舉：乙醯基、丙醯基、丁醯基、三甲基乙醯基及苯甲醯基等。

作為 R^8COO-所表示的醯氧基，可列舉：乙醯氧基、丁醯氧基及苯甲醯氧基等。

作為-NR^9R^{10} 所表示的胺基，可列舉：甲基胺基、乙基胺基、丙基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基、甲基乙基胺基、二丙基胺基及哌啶基等。

作為鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等。

【0030】 所述 R^2 中，較佳的是碳數 1～18 的烷基、碳數 6～18 的芳基及硝基、羥基、碳數 1～18 的烷基、-OR^5 所表示的烷氧基、-SR^6 所表示的芳硫基、R^7CO-所表示的醯基、R^8COO-所表示的醯氧基或經氯原子取代的碳數 6～18 的芳基。

進而佳的是碳數 1～18 的烷基、苯基及羥基、碳數 1～18 的烷基、-OR^5 所表示的烷氧基、-SR^6 所表示的芳硫基、乙醯基、苯甲醯基、經乙醯氧基取代的苯基。

【0031】 另外，兩個以上的 R^2 亦可彼此直接或經由-O-、-S-、-SO-、-SO_2-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、伸烷基或伸苯基而形成含有元素 E 的環結構。

【0032】 以下例示作為陽離子（C）的具體例。

【0033】 作為銨離子的具體例，可列舉：四甲基銨、乙基三甲基銨、二乙基二甲基銨、三乙基甲基銨、四乙基銨等四烷基銨；N,N-二甲基吡咯啶鎓、N-乙基-N-甲基吡咯啶鎓、N,N-二乙基吡咯啶鎓等吡咯啶鎓；N,N'-二甲基咪唑啉鎓、N,N'-二乙基咪唑啉鎓、N-乙基-N'-甲基咪唑啉鎓、1,3,4-三甲基咪唑啉鎓、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓等咪唑啉鎓；N,N'-二甲基四氫嘧啶鎓等四氫嘧啶鎓；N,N'-二甲基嗎啉鎓等嗎啉鎓；N,N'-二乙基哌啶鎓等哌啶鎓；N-甲基吡啶鎓、N-苄基吡啶鎓、N-苯甲醯甲基吡啶鎓等吡啶鎓；N,N'-二甲基咪唑鎓等咪唑鎓；N-甲基喹啉鎓、N-苄基喹啉鎓、N-苯甲醯甲基喹啉鎓等喹啉鎓；N-甲基異喹啉鎓等異喹啉鎓；苄基苯並噻唑鎓、苯甲醯甲基苯並噻唑鎓等噻唑鎓；苄基吖啶鎓、苯甲醯甲基吖啶鎓等吖啶鎓。

【0034】 作為鏻離子的具體例，可列舉：四苯基鏻、四-對甲苯基鏻、四(2-甲氧基苯基)鏻、四(3-甲氧基苯基)鏻、四(4-甲氧基苯基)鏻等四芳基鏻；三苯基苄基鏻、三苯基苯甲醯甲基鏻、三苯基甲基

鏻、三苯基丁基鏻等三芳基鏻；三乙基苄基鏻、三丁基苄基鏻、四乙基鏻、四丁基鏻、四己基鏻、三乙基苯甲醯甲基鏻、三丁基苯甲醯甲基鏻等四烷基鏻等。

【0035】 作為銨離子的具體例，可列舉：三苯基銨、三-對甲苯基銨、三-鄰甲苯基銨、三(4-甲氧基苯基)銨、1-萘基二苯基銨、2-萘基二苯基銨、三(4-氟苯基)銨、三-1-萘基銨、三-2-萘基銨、三(4-羥基苯基)銨、4-(苯硫基)苯基二苯基銨、4-(對甲苯基硫)苯基二-對甲苯基銨、4-(4-甲氧基苯基硫)苯基雙(4-甲氧基苯基)銨、4-(苯硫基)苯基雙(4-氟苯基)銨、4-(苯硫基)苯基雙(4-甲氧基苯基)銨、4-(苯硫基)苯基二-對甲苯基銨、[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基銨、[4-(2-噻噸酮基硫基)苯基]二苯基銨、雙[4-(二苯基銨基)苯基]硫醚、雙[4-{雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]銨基}苯基]硫醚、雙{4-[雙(4-氟苯基)銨基]苯基}硫醚、雙{4-[雙(4-甲基苯基)銨基]苯基}硫醚、雙{4-[雙(4-甲氧基苯基)銨基]苯基}硫醚、4-(4-苯甲醯基-2-氯苯硫基)苯基雙(4-氟苯基)銨、4-(4-苯甲醯基-2-氯苯硫基)苯基二苯基銨、4-(4-苯甲醯基苯硫基)苯基雙(4-氟苯基)銨、4-(4-苯甲醯基苯硫基)苯基二苯基銨、7-異丙基-9-氧代-10-硫雜-9,10-二氫蒽-2-基二-對甲苯基銨、7-異丙基-9-氧代-10-硫雜-9,10-二氫蒽-2-基二苯基銨、2-[(二-對甲苯基)銨基]噻噸酮、2-[(二苯基)銨基]噻噸酮、4-(9-氧代-9H-噻噸-2-基)硫代苯基-9-氧代-9H-噻噸-2-基苯基銨、4-[4-(4-第三丁基苯甲醯基)苯硫基]苯基二-對甲苯基銨、4-[4-(4-第三丁基苯甲醯基)苯硫基]苯基二苯基銨、4-[4-(苯甲醯基苯硫基)]苯基二-對甲苯

基銃、4-[4-(苯甲醯基苯硫基)]苯基二苯基銃、5-(4-甲氧基苯基)噻噁鎓、5-苯基噻噁鎓、5-甲苯基噻噁鎓、5-(4-乙氧基二苯基)噻噁鎓、5-(2,4,6-三甲基苯基)噻噁鎓等三芳基銃；二苯基苯甲醯甲基銃、二苯基 4-硝基苯甲醯甲基銃、二苯基苄基銃、二苯基甲基銃等二芳基銃；苯基甲基苄基銃、4-羥基苯基甲基苄基銃、4-甲氧基苯基甲基苄基銃、4-乙醯氧基苯基甲基苄基銃、4-乙醯氧基苯基二甲基銃、4-羥基苯基(1-萘基甲基)甲基銃、2-萘基甲基苄基銃、4-羥基苯基(4-硝基苄基)甲基銃、2-萘基甲基(1-乙氧基羰基)乙基銃、苯基甲基苯甲醯甲基銃、4-羥基苯基甲基苯甲醯甲基銃、4-甲氧基苯基甲基苯甲醯甲基銃、4-乙醯氧基苯基甲基苯甲醯甲基銃、2-萘基甲基苯甲醯甲基銃、2-萘基十八烷基苯甲醯甲基銃、9-蒽基甲基苯甲醯甲基銃等單芳基銃；二甲基苯甲醯甲基銃、苯甲醯甲基四氫噻吩嗡、二甲基苄基銃、苄基四氫噻吩嗡、十八烷基甲基苯甲醯甲基銃等三烷基銃等。

【0036】 作為鎓離子的具體例，可列舉：二苯基鎓、二-對甲苯基鎓、二(4-第三丁基苯基)鎓、二(4-十二烷基苯基)鎓、二(4-甲氧基苯基)鎓、(4-辛氧基苯基)苯基鎓、二(4-癸氧基苯基)鎓、4-(2-羥基十四烷氧基)苯基苯基鎓、4-異丙基苯基(對甲苯基)鎓、苯基(2,4,6-三甲氧基苯基)鎓及 4-異丁基苯基(對甲苯基)鎓等鎓離子。

【0037】 本發明的式（1）所表示的鎓鹽可藉由複分解法製造。複分解法例如記載於「新實驗化學講座 14-I 卷」（1978 年，丸善）p-448；「高分子科學進展（Advance in Polymer Science）」，62，1-48

（1984）;「新實驗化學講座 14-III 卷」（1978 年，丸善）pp1838-1846;「有機硫化學」（合成反應篇，1982 年，化學同人），第 8 章，pp237-280 ;「日本化學雜誌」，87，（5），74（1966）；日本專利特開昭 64-45357 號、日本專利特開昭 61-212554 號、日本專利特開昭 61-100557 號、日本專利特開平 5-4996 號、日本專利特開平 7-82244 號、日本專利特開平 7-82245 號、日本專利特開昭 58-210904 號、日本專利特開平 6-184170 號等中，首先，製造作為鎓陽離子的 F^-、Cl^-、Br^-、I^-等鹵素離子鹽；OH^-鹽；ClO_4^-鹽；與 FSO_3^-、$ClSO_3^-$、$CH_3SO_3^-$、$C_6H_5SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$等磺酸根離子類的鹽；與 HSO_4^-、SO_4^{2-}等硫酸根離子類的鹽；與 HCO_3^-、CO_3^{2-}等碳酸根離子類的鹽；與 $H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}、PO_4^{3-}等磷酸根離子類的鹽等，將其與作為構成式（1）所表示的鎓鹽的陰離子的鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽或四級銨鹽加入至溶媒及水溶液中並使其複分解。作為溶媒，可使用水或有機溶劑。作為有機溶劑，包括烴（己烷、庚烷、甲苯、二甲苯等）、環狀醚（四氫呋喃及二噁烷等）、氯系溶劑（氯仿及二氯甲烷等）、醇（甲醇、乙醇及異丙醇等）、酮（丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮等）、腈（乙腈等）及極性有機溶劑（二甲基亞碸、二甲基甲醯胺及 N-甲基吡咯啶酮等）。該些溶劑可單獨使用，另外，亦可併用兩種以上。

【0038】 藉此生成的目標鎓鹽以結晶或油狀的形式分離。於油狀物的情形時，可藉由將析出的油狀物自有機溶劑溶液中分離，並進一步蒸餾去除油狀物中所含的有機溶劑而獲得。於結晶的情形時，

可藉由將析出的固體自有機溶劑溶液中分離並進一步蒸餾去除固體中所含的有機溶劑而獲得。可視需要藉由再結晶或利用水或溶媒進行的清洗等的方法對如此獲得的目標鎓鹽進行精製。

【0039】 利用再結晶進行的精製可藉由如下方式進行：利用少量的有機溶劑溶解目標鎓鹽，自該有機溶劑的分離中，相對於含有目標鎓鹽的有機溶劑溶液直接（或於濃縮後）加入不良溶劑使目標鎓鹽析出。此處使用的不良溶劑包括鏈狀醚（二乙醚及二丙醚等）、酯（乙酸乙酯及乙酸丁酯等）、脂肪族烴（己烷及環己烷等）及芳香族烴（甲苯及二甲苯等）。另外，亦可利用溫度引起的溶解度差進行精製。精製可藉由再結晶（利用冷卻引起的溶解度差的方法、加入不良溶劑使其析出的方法及該些方法的併用）進行精製。另外，於目標物為油狀物的情形時（於不結晶的情形時），可藉由利用水或不良溶劑清洗油狀物的方法進行精製。

【0040】 於使用式（1）的鎓鹽的情形時，為了容易溶解至化學增幅型抗蝕劑組成物中，亦可預先溶解於不會阻礙聚合或交聯、脫保護反應等的溶劑中。

【0041】 作為溶劑，可列舉：碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸-1,2-伸丁酯、碳酸二甲酯及碳酸二乙酯等碳酸酯類；丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異戊基酮、2-庚酮等酮類；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、二丙二醇及二丙二醇單乙酸酯的單甲醚、單乙醚、單丙醚、單丁醚或單苯醚等多元醇類及其衍生物；如二噁烷般的環式醚類；甲酸乙酯、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、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酮酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、乙酸-3-甲基-3-甲氧基丁酯等酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類等。

【0042】 於使用溶劑的情形時，相對於本發明的式（1）所表示的鎓鹽 100 重量份，溶劑的使用比例較佳為 15 重量份～1000 重量份，進而佳為 30 重量份～500 重量份。使用的溶媒可單獨使用，或者亦可併用兩種以上。

【0043】 藉由將本發明的鎓鹽用作光酸產生劑並進而進行各種調配，作為能量線硬化性組成物的所述組成物可藉由照射能量線使其硬化而獲得硬化體。

作為能量線，只要具有誘發本發明的光酸產生劑的分解的能量，則可為任意者，較佳為由低壓、中壓、高壓或超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、發光二極體（Light Emitting Diode，LED）燈、氙氣燈、碳弧燈、螢光燈、半導體固體雷射、氬雷射、He-Cd 雷射、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射或 F_2 雷射等而獲得的紫外光區域～可見光區域（波長：約 100 nm～約 800 nm）的能量線。再者，能量線亦可使用電子束或 X 射線等具有高能量的放射線。

【0044】 能量線的照射時間於能量線的強度或者能量線相對於能量線硬化性組成物的透過性方面受到影響，但於常溫（20℃～30℃

左右）照射 0.1 秒～10 秒左右便足夠。但是，於能量線的透過性低的情形或者能量線硬化性組成物的膜厚厚的情形等時，有時較佳為照射所述以上的時間。於照射能量線後 0.1 秒～數分鐘後，大部分能量線硬化性組成物由於陽離子聚合而硬化，但若有必要，則亦可於照射能量線後，於室溫（20℃～30℃左右）～200℃下加熱數秒～數小時而進行後硬化（after cure）。

【0045】 作為所述能量線硬化性組成物的具體用途，可列舉：正型抗蝕劑（電路基板、晶片級封裝（Chip Scale Package，CSP）、微機電系統（microelectromechanical system，MEMS）元件等電子零件製造的連接端子或者配線圖案形成等）、負型抗蝕劑（半導體元件等的表面保護膜、層間絕緣膜、平坦化膜等的永久膜材料等）等。

【0046】 作為化學增幅型抗蝕劑材料，包括：（1）兩成分系化學增幅型正型抗蝕劑，以由於酸的作用而變得可溶於鹼性顯影液的樹脂以及光酸產生劑為必需成分，（2）三成分系化學增幅型正型抗蝕劑，以可溶於鹼性顯影液的樹脂、由於酸的作用而變得可溶於鹼性顯影液的溶解阻礙劑以及光酸產生劑為必需成分，以及（3）化學增幅型負型抗蝕劑，以可溶於鹼性顯影液的樹脂、藉由於酸的存在下進行加熱處理而使樹脂交聯從而變得不溶於鹼性顯影液的交聯劑以及光酸產生劑為必需成分。

【0047】 所述（1）、（2）的化學增幅型正型光阻劑組成物中，藉由照射光或放射線而產生酸的化合物即本發明的鎓鹽（A）作為酸

產生劑發揮作用，含有由於所述酸的作用而使對於鹼的溶解性增大的樹脂成分（F）。

【0048】 鎓鹽（A）的含量較佳為設為於化學增幅型正型光阻劑組成物的固體成分中為 0.05 重量%～5 重量%。

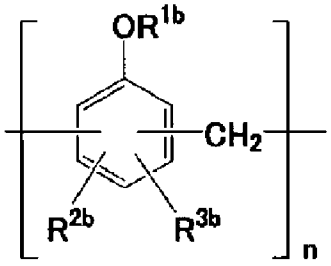
【0049】 ＜由於酸的作用而使對於鹼的溶解性增大的樹脂成分（F）＞

於本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物中所使用的所述「由於酸的作用而使對於鹼的溶解性增大的樹脂（F）」（於本說明書中稱為「成分（F）」）是選自由酚醛清漆樹脂（F1）、聚羥基苯乙烯樹脂（F2）及丙烯酸樹脂（F3）所組成的群組中的至少一種樹脂，或者是該些的混合樹脂或共聚物。

【0050】 [酚醛清漆樹脂（F1）]

作為酚醛清漆樹脂（F1），可使用下述通式（b1）所表示的樹脂。

【0051】 [化 1]



(b1)

【0052】 所述通式（b1）中，R^{1b} 表示酸解離性溶解抑制基，R^{2b}、R^{3b} 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～6 的烷基，n 表示括號內的結構的重複單元數。

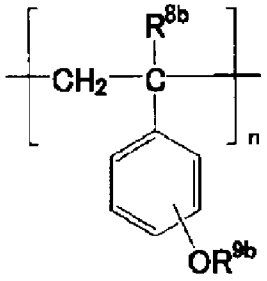
【0053】 進而，作為所述 R^{1b} 所表示的酸解離性溶解抑制基，較佳為碳數 1～6 的直鏈狀烷基、碳數 3～6 的支鏈狀烷基、碳數 3～6 的環狀烷基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、或三烷基矽烷基。

【0054】 此處，作為所述 R^{1b} 所表示的酸解離性溶解抑制基的具體例，可列舉：甲氧基乙基、乙氧基乙基、正丙氧基乙基、異丙氧基乙基、正丁氧基乙基、異丁氧基乙基、第三丁氧基乙基、環己氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基、1-甲氧基-1-甲基乙基、1-乙氧基-1-甲基乙基、第三丁氧基羰基、第三丁氧基羰基甲基、三甲基矽烷基及三-第三丁基二甲基矽烷基等。

【0055】 [聚羥基苯乙烯樹脂（F2）]

作為聚羥基苯乙烯樹脂（F2），可使用下述通式（b4）所表示的樹脂。

【0056】 [化 2]



(b4)

【0057】 所述通式（b4）中，R^{8b} 表示氫原子或碳數 1～6 的烷基，R^{9b} 表示酸解離性溶解抑制基，n 表示括號內的結構的重複單元數。

【0058】 所述碳數 1～6 的烷基是碳數 1～6 的直鏈狀烷基或碳數 3～6 的支鏈狀烷基、碳數 3～6 的環狀烷基，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，作為環狀烷基，可列舉環戊基、環己基等。

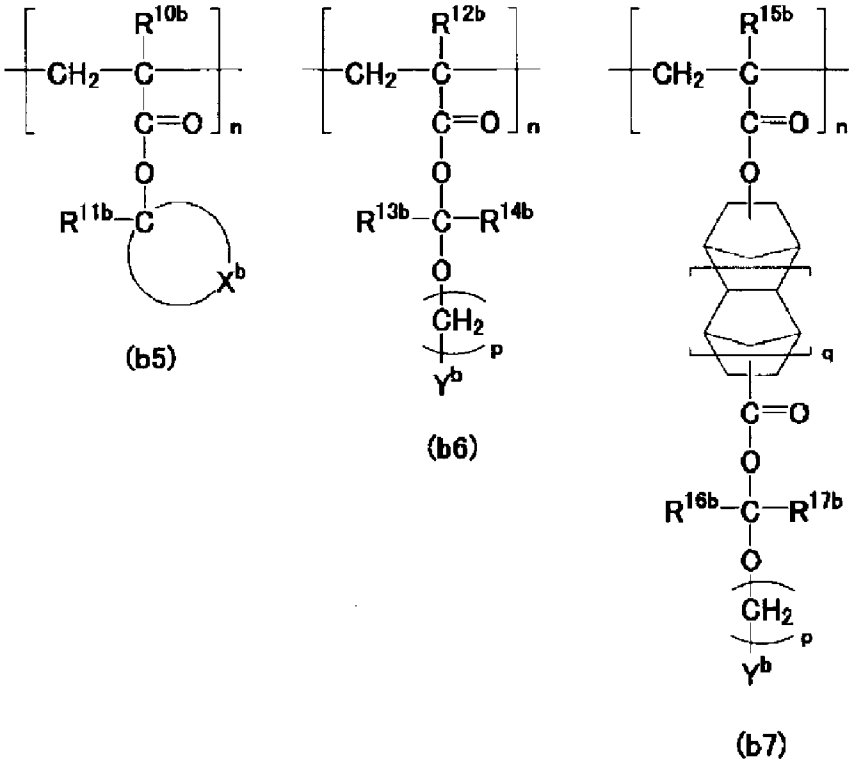
【0059】 作為所述 R^{9b} 所表示的酸解離性溶解抑制基，可使用與所述 R^{1b} 中例示的基相同的酸解離性溶解抑制基。

【0060】 進而，於聚羥基苯乙烯樹脂（F2）中，出於適度地控制物理特性、化學特性的目的，可包含其他聚合性化合物作為構成單元。作為此種聚合性化合物，可列舉公知的自由基聚合性化合物或者陰離子聚合性化合物。例如可列舉：丙烯酸等單羧酸類；馬來酸、富馬酸、衣康酸等二羧酸類；2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸等具有羧基及酯鍵的甲基丙烯酸衍生物類；(甲基)丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸烷基酯類；(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯等(甲基)丙烯酸羥基烷基酯類；馬來酸二乙酯等二羧酸二酯類；苯乙烯、乙烯基甲苯等含有乙烯基的芳香族化合物類；乙酸乙烯酯等含有乙烯基的脂肪族化合物類；丁二烯、異戊二烯等共軛二烯烴類；丙烯腈等含有腈基的聚合性化合物類；氯乙烯等含有氯的聚合性化合物；丙烯醯胺等含有醯胺鍵的聚合性化合物類等。

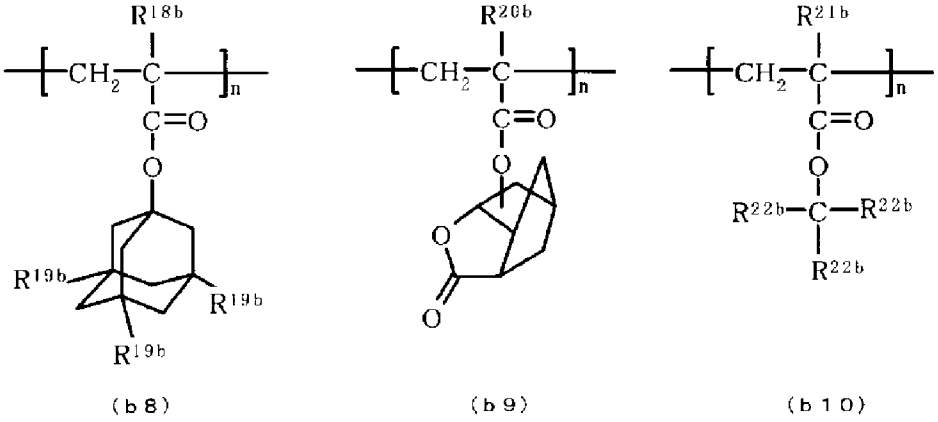
【0061】 [丙烯酸樹脂（F3）]

作為丙烯酸樹脂（F3），可使用下述通式（b5）～通式（b10）所表示的樹脂。

【0062】 [化 3]



【0063】 [化 4]



【0064】 所述通式（b5）～通式（b7）中，R^{10b}～R^{17b} 分別獨立地表示氫原子、碳數 1～6 的直鏈狀烷基、碳數 3～6 的支鏈狀烷基、氟原子、或者碳數 1～6 的直鏈狀氟化烷基或碳數 3～6 的支鏈狀氟化烷基，X^b 與其所鍵結的碳原子一起形成碳數 5～20 的烴環，Y^b 表示亦可具有取代基的脂肪族環式基或烷基，n 表示括號內的結構的重複單元數，p 為 0～4 的整數，q 為 0 或 1。

【0065】 通式（b8）、通式（b9）及通式（b10）中，R^{18b}、R^{20b}及R^{21b}相互獨立地表示氫原子或甲基，通式（b8）中，各R^{19b}相互獨立地表示氫原子、羥基、氰基或$COOR^{23b}$基（其中，R^{23b}表示氫原子、碳數 1～4 的直鏈狀烷基或碳數 3～4 的支鏈狀烷基或者碳數 3～20 的環烷基），通式（b10）中，各R^{22b}相互獨立地表示碳數 4～20 的一價脂環式烴基或其衍生物或者碳數 1～4 的直鏈狀烷基或碳數 3～4 的支鏈狀烷基，且R^{22b}的至少一個為該脂環式烴基或其衍生物，或者任意兩個R^{22b}相互鍵結，與各自鍵結的共用碳原子一起形成碳數 4～20 的二價脂環式烴基或其衍生物，其餘的R^{22b}表示碳數 1～4 的直鏈狀烷基或碳數 3～4 的支鏈狀烷基或者碳數 4～20 的一價脂環式烴基或其衍生物。

【0066】 於所述成分（F）中，較佳為使用丙烯酸樹脂（F3）。

【0067】 另外，成分（F）的聚苯乙烯換算重量平均分子量較佳為 10,000～600,000，更佳為 50,000～600,000，進而佳為 230,000～550,000。藉由設為此種重量平均分子量，可使抗蝕劑的樹脂物性變優異。

【0068】 進而，較佳為成分（F）為分散度為 1.05 以上的樹脂。此處，所謂「分散度」是重量平均分子量除以數量平均分子量而得的值。藉由設為此種分散度，可使抗蝕劑的耐鍍敷性及樹脂物性變優異。

【0069】 所述成分（F）的含量較佳為設為於化學增幅型正型光阻劑組成物的固體成分中為 5 重量%～60 重量%。

【0070】＜鹼可溶性樹脂（G）＞

於本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物中，為了提高抗蝕劑的樹脂物性，較佳為進而含有鹼可溶性樹脂（於本說明書中稱為「成分（G）」）。作為成分（G），較佳為選自由酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂及聚乙烯基系樹脂所組成的群組中的至少一種。

【0071】相對於所述成分（F）100 重量份，所述成分（G）的含量較佳為設為 5 重量份～95 重量份，更佳為設為 10 重量份～90 重量份。藉由設為 5 重量份以上，存在可提高抗蝕劑的樹脂物性的傾向，藉由設為 95 重量份以下，存在可防止顯影時膜減少的傾向。

【0072】＜酸擴散控制劑（H）＞

於本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物中，為了提高抗蝕劑圖案形狀、擱置穩定性等，較佳為進而含有酸擴散控制劑（H）（於本說明書中稱為「成分（H）」）。作為成分（H），較佳為含氮化合物，進而可視需要含有有機羧酸或者磷的含氧酸或其衍生物。

【0073】另外，於本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物中，為了提高與基板的接著性，亦可進而含有接著助劑。作為所使用的接著助劑，較佳為官能性矽烷偶合劑。

【0074】另外，於本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物中，為了提高塗佈性、消泡性、調平性等，亦可進而含有界面活性劑。

【0075】另外，於本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物中，為

了進行對於鹼性顯影液的溶解性的微調整，亦可進而含有酸、酸酐、或高沸點溶媒。

【0076】 另外，於本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物中，基本上無需增感劑，但可視需要含有增感劑作為補充感度的化合物。作為此種增感劑，可使用先前公知的增感劑，具體而言，可列舉所述增感劑。

【0077】 相對於所述式(1)所表示的鎓鹽的合計重量100重量份，該些增感劑的使用量為5重量份～500重量份，較佳為10重量份～300重量份。

【0078】 另外，於本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物中，為了調整黏度，可適宜調配有機溶劑。作為有機溶劑的具體例可列舉所述有機溶劑。

【0079】 關於該些有機溶劑的使用量，為了使（例如以旋塗法）使用化學增幅型正型光阻劑組成物而獲得的光阻劑層的膜厚成為5 μm以上，較佳為使固體成分濃度成為30重量%以上的範圍。

【0080】 厚膜用化學增幅型正型光阻劑組成物的製備例如不僅可利用通常的方法對所述各成分進行混合、攪拌，而且可視需要使用溶解器（dissolver）、均質器、三輥磨機（three roll mill）等分散機進行分散、混合。另外，亦可於混合後，進而使用篩網（mesh）、薄膜過濾器等進行過濾。

【0081】 本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物適於在支撐體上形成通常為5 μm～150 μm、更佳為10 μm～120 μm、進而佳為10

μm～100 μm 的膜厚的光阻劑層。該光阻劑積層體於支撐體上積層包含本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物的光阻劑層。

【0082】 作為支撐體，並無特別限定，可使用先前公知的支撐體，例如可例示電子零件用基板，或者於電子零件用基板上形成了規定的配線圖案的基板等。作為該基板，例如可列舉矽、氮化矽、鈦、鉭、鈀、鈦鎢、銅、鉻、鐵、鋁等金屬製的基板或者玻璃基板等。特別是本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物即使在銅基板上亦可良好地形成抗蝕劑圖案。作為配線圖案的材料，例如可使用銅、焊料、鉻、鋁、鎳、金等。

【0083】 所述光阻劑積層體例如可以如下方式進行製造。即，將以所述方式製備的化學增幅型正型光阻劑組成物的溶液塗佈於支撐體上，藉由加熱去除溶媒而形成所期望的塗膜。作為塗佈於支撐體上的方法，可採用旋塗法、狹縫塗佈法、輥塗法、網版印刷法、敷料器法等方法。本發明的組成物的塗膜的預烘烤條件根據組成物中各成分的種類、調配比例、塗佈膜厚等而有所不同，通常設為於 70℃～150℃、較佳為 80℃～140℃下進行 2 分鐘～60 分鐘左右即可。

【0084】 光阻劑層的膜厚通常只要設為 5 μm～150 μm、較佳為 10 μm～120 μm、更佳為 10 μm～100 μm 的範圍即可。

【0085】 為了使用以所述方式獲得的光阻劑積層體而形成抗蝕劑圖案，只要介隔規定圖案的遮罩，對所獲得的光阻劑層選擇部位地照射（曝光）光或放射線、例如波長為 300 nm～500 nm 的紫外線

或可見光線即可。

【0086】 此處，「光」只要為使光酸產生劑活化以產生酸的光即可，包含紫外線、可見光線、遠紫外線，而且「放射線」是指 X 射線、電子束、離子束等。作為光或放射線的線源，可使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、氬氣雷射、LED 燈等。另外，放射線照射量根據組成物中各成分的種類、調配量、塗膜的膜厚等而有所不同，例如於使用超高壓水銀燈的情形時，為 50 mJ/cm^2～10,000 mJ/cm^2。

【0087】 而且，於曝光後，藉由使用公知的方法進行加熱而促進酸擴散，使該曝光部分的光阻劑層的鹼溶解性發生變化。繼而，例如使用規定的鹼性水溶液作為顯影液，溶解、去除不需要的部分，獲得規定的抗蝕劑圖案。

【0088】 顯影時間根據組成物各成分的種類、調配比例、組成物的乾燥膜厚而有所不同，通常為 1 分鐘～30 分鐘，而且顯影方法可為覆液法、浸漬法、攪拌法、噴霧顯影法等的任一種。於顯影後，進行 30 秒～90 秒的流水清洗，使用氣槍或烘箱等進行乾燥。

【0089】 於以所述方式獲得的抗蝕劑圖案的非抗蝕劑部（以鹼性顯影液去除的部分），藉由例如鍍敷等而嵌入金屬等導體，藉此可形成金屬柱或凸塊等連接端子。再者，鍍敷處理方法並無特別限制，可採用自先前以來公知的各種方法。作為鍍敷液，特別是可適宜使用焊料鍍敷、鍍銅、鍍金、鍍鎳液。其餘的抗蝕劑圖案於最後依照常規方法而使用剝離液等去除。

【0090】 本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物亦可製成乾式膜而使用。該乾式膜是於包含本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物的層的兩面形成保護膜而成者。包含化學增幅型正型光阻劑組成物的層的膜厚通常只要設為 10 μm～150 μm、較佳為 20 μm～120 μm、更佳為 20 μm～80 μm 的範圍即可。另外，保護膜並無特別限定，可使用於先前的乾式膜中使用的樹脂膜。作為一例，可以使其中一者為聚對苯二甲酸乙二酯膜，使另一者為選自由聚對苯二甲酸乙二酯膜、聚丙烯膜及聚乙烯膜所組成的群組中的一種。

【0091】 如所述化學增幅型正型乾式膜例如可以如下方式進行製造。即，將以所述方式製備的化學增幅型正型光阻劑組成物的溶液塗佈於其中一個保護膜上，藉由加熱去除溶媒而形成所期望的塗膜。乾燥條件根據組成物中各成分的種類、調配比例、塗佈膜厚等而有所不同，通常於 60℃～100℃下進行 5 分鐘～20 分鐘左右即可。

【0092】 為了使用以所述方式獲得的化學增幅型乾式膜形成抗蝕劑圖案，只要將化學增幅型正型乾式膜的其中一個保護膜剝離，將露出面於面向所述支撐體側的狀態下層壓於支撐體上而獲得光阻劑層，之後進行預烘烤而使抗蝕劑乾燥後，將另一個保護膜剝離即可。

【0093】 於以所述方式於支撐體上所獲得的光阻劑層，可利用關於藉由在支撐體上直接進行塗佈而形成的光阻劑層而敘述的方法相同的方法，而形成抗蝕劑圖案。

【0094】 其次，(3)的化學增幅型負型光阻劑組成物中，藉由照射光或放射線而產生酸的化合物即本發明的鎓鹽(A)作為酸產生劑發揮作用，含有由於所述酸的作用而具有酚性羥基的鹼可溶性樹脂(I)、以及交聯劑(J)。

【0095】 具有酚性羥基的鹼可溶性樹脂(I)

作為本發明的「具有酚性羥基的鹼可溶性樹脂」(以下，稱為「酚樹脂(I)」)，例如可使用：酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯、聚羥基苯乙烯的共聚物、羥基苯乙烯與苯乙烯的共聚物、羥基苯乙烯、苯乙烯及(甲基)丙烯酸衍生物的共聚物、苯酚-苯二甲醇縮合樹脂、甲酚-苯二甲醇縮合樹脂、苯酚-二環戊二烯縮合樹脂等。該些樹脂中較佳為酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯、聚羥基苯乙烯的共聚物、羥基苯乙烯與苯乙烯的共聚物、羥基苯乙烯、苯乙烯及(甲基)丙烯酸衍生物的共聚物、苯酚-苯二甲醇縮合樹脂。再者，該些酚樹脂(I)可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合使用。

【0096】 另外，所述酚樹脂(I)中亦可含有酚性低分子化合物作為成分的一部分。

作為所述酚性低分子化合物，例如可列舉 4,4'-二羥基二苯基甲烷、4,4'-二羥基二苯基醚等。

【0097】 交聯劑(J)

本發明的「交聯劑」(以下，亦稱為「交聯劑(J)」)若為作為與所述酚樹脂(I)反應的交聯成分(硬化成分)而發揮作用的化合物，則無特別限定。作為所述交聯劑(J)，例如可列舉：於分子

中具有至少兩個以上的經烷基醚化的胺基的化合物、於分子中以至少兩個以上的經烷基醚化的苯為骨架的化合物、含有環氧乙烷（oxirane）環的化合物、含有環硫乙烷（thiirane）環的化合物、含有氧雜環丁基的化合物、含有異氰酸酯基的化合物（包含被嵌段化的化合物）等。

【0098】 該些交聯劑（J）中較佳為於分子中具有至少兩個以上的經烷基醚化的胺基的化合物、含有環氧乙烷環的化合物。進而更佳為併用於分子中具有至少兩個以上的經烷基醚化的胺基的化合物以及含有環氧乙烷環的化合物。

【0099】 相對於所述酚樹脂（I）100 重量份，本發明的交聯劑（J）的調配量較佳為 1 重量份～100 重量份，更佳為 5 重量份～50 重量份。於該交聯劑（J）的調配量為 1 重量份～100 重量份的情形時，硬化反應充分進行，所獲得的硬化物的解析度高且具有良好的圖案形狀，且耐熱性、電性絕緣性優異，因此較佳。

另外，於併用具有經烷基醚化的胺基的化合物以及含有環氧乙烷環的化合物時，於將具有經烷基醚化的胺基的化合物及含有環氧乙烷環的化合物的合計設為 100 重量%的情形時，含有環氧乙烷環的化合物的含有比例較佳為 50 重量%以下，更佳為 5 重量%～40 重量%，特佳為 5 重量%～30 重量%。

於該情形時，所獲得的硬化膜不損及高解析性而耐化學品性亦優異，因此較佳。

【0100】 交聯微粒子（K）

於本發明的化學增幅型負型光阻劑組成物中，為了提高所獲得的硬化物的耐久性及熱衝擊性，可進而含有交聯微粒子（以下，亦稱為「交聯微粒子（K）」）。

【0101】 交聯微粒子（K）的平均粒徑通常為 30 nm～500 nm，較佳為 40 nm～200 nm，進而佳為 50 nm～120 nm。

該交聯微粒子（K）的粒徑的控制方法並無特別限定，例如於藉由乳化聚合合成交聯微粒子的情形時，可藉由使用的乳化劑的量而控制乳化聚合中的微胞（micelle）數，控制粒徑。

再者，所謂交聯微粒子（K）的平均粒徑，是使用光散射流動分佈測定裝置等，依照常法稀釋交聯微粒子的分散液而測定的值。

【0102】 相對於所述酚樹脂（I）100 重量份，交聯微粒子（K）的調配量較佳為 0.5 重量份～50 重量份，更佳為 1 重量份～30 重量份。於該交聯微粒子（K）的調配量為 0.5 重量份～50 重量份的情形時，與其他成分的相容性或分散性優異，且可提高所獲得的硬化膜的熱衝擊性及耐熱性。

【0103】 密接助劑

另外，於本發明的化學增幅型負型光阻劑組成物中，為了提高與基材的密接性，可含有密接助劑。

作為所述密接助劑，例如可列舉具有羧基、甲基丙烯醯基、異氰酸酯基、環氧基等反應性取代基的官能性矽烷偶合劑等。

【0104】 相對於所述酚樹脂（I）100 重量份，密接助劑的調配量較佳為 0.2 重量份～10 重量份，更佳為 0.5 重量份～8 重量份。於

該密接助劑的調配量為 0.2 重量份～10 重量份的情形時，儲存穩定性優異，且可獲得良好的密接性，因此較佳。

【0105】 溶劑

另外，於本發明的化學增幅型負型光阻劑組成物中，為了提高樹脂組成物的操作性或者調節黏度或保存穩定性，可含有溶劑。

所述溶劑並無特別限制，具體例可列舉所述溶劑。

【0106】 另外，於本發明的化學增幅型負型光阻劑組成物中，可視需要含有增感劑。作為此種增感劑，可使用先前公知的增感劑，具體而言，可列舉所述增感劑。

【0107】 相對於所述式(1)所表示的硫鹽的合計重量 100 重量份，該些增感劑的使用量為 5 重量份～500 重量份，較佳為 10 重量份～300 重量份。

【0108】 其他添加劑

另外，於本發明的化學增幅型負型光阻劑組成物中，亦可視需要於不損及本發明的特性的程度內含有其他添加劑。作為此種其他添加劑，可列舉：無機填料、淬滅劑、調平劑、界面活性劑等。

【0109】 本發明的化學增幅型負型光阻劑組成物的製備方法並無特別限定，可藉由公知的方法進行製備。另外亦可藉由如下方式而製備：將各成分置於樣本瓶中並完全塞住，於波轉子(wave rotor)上進行攪拌。

【0110】 本發明的硬化物的特徵在於使所述化學增幅型負型光阻劑組成物硬化而成。

所述本發明的化學增幅型負型光阻劑組成物的殘膜率高、解析性優異，而且其硬化物的電氣絕緣性、熱衝擊性等優異，因此其硬化物可適宜地用作半導體元件、半導體封裝等電子零件的表面保護膜、平坦化膜、層間絕緣膜材料等。

【0111】 為了形成本發明的硬化物，首先將所述本發明的化學增幅型負型光阻劑組成物塗敷於支撐體（樹脂包覆銅箔（resin coated copper foil）、覆銅積層板（copper-clad laminate）或者附有金屬濺鍍膜的矽晶圓或氧化鋁基板等）上，進行乾燥使溶劑等揮發而形成塗膜。之後，介隔所期望的遮罩圖案進行曝光，進行加熱處理（以下，將該加熱處理稱為「曝光後烘烤（postexposure bake，PEB）」），促進酚樹脂（I）與交聯劑（G）的反應。繼而，藉由鹼性顯影液進行顯影，將未曝光部溶解、去除，藉此可獲得所期望的圖案。進而，進行加熱處理以表現出絕緣膜特性，藉此可獲得硬化膜。

【0112】 作為將樹脂組成物塗敷於支撐體的方法，例如可使用浸漬法、噴霧法、棒塗法、輥塗法、或旋塗法等塗佈方法。另外，塗佈膜的厚度可藉由調節塗佈手段、組成物溶液的固體成分濃度或黏度而進行適宜控制。

作為曝光中所使用的放射線，例如可列舉：低壓水銀燈、高壓水銀燈、金屬鹵素燈、g 射線步進機、h 射線步進機、i 射線步進機、gh 射線步進機、ghi 射線步進機等的紫外線或電子束、雷射光線等。另外，曝光量可根據所使用的光源或樹脂膜厚等而適宜選定，例如於照射來自高壓水銀燈的紫外線的情形時，若樹脂膜厚為

1 μm～50 μm，則曝光量為 100 J/m^2～50000 J/m^2 左右。

【0113】 於曝光後，為了促進由所生成的酸而產生的酚樹脂（I）與交聯劑（G）的硬化反應，而進行所述 PEB 處理。PEB 條件根據樹脂組成物的調配量或使用膜厚等而有所不同，通常於 70℃～150℃、較佳為 80℃～120℃下進行 1 分鐘～60 分鐘左右。之後，藉由鹼性顯影液進行顯影，將未曝光部溶解、去除，藉此形成所期望的圖案。作為該情形時的顯影方法，可列舉：噴淋顯影法、噴霧顯影法、浸漬顯影法、攪拌顯影法等。顯影條件通常為於 20℃～40℃下進行 1 分鐘～10 分鐘左右。

【0114】 進而，為了於顯影後充分表現出作為絕緣膜的特性，可藉由進行加熱處理而使其充分硬化。此種硬化條件並無特別限制，可根據硬化物的用途，於 50℃～250℃的溫度下加熱 30 分鐘～10 小時左右，使組成物硬化。另外，為了使硬化充分地進行，或者防止所獲得的圖案形狀的變形，亦可分兩個階段進行加熱，例如亦可在第一階段於 50℃～120℃的溫度下加熱 5 分鐘～2 小時左右，進而於 80℃～250℃的溫度下加熱 10 分鐘～10 小時左右而使其硬化。若為此種硬化條件，則作為加熱設備，可使用一般的烘箱或者紅外線爐等。

[實施例]

【0115】 以下，列舉實施例及比較例對本發明進行具體說明，但本發明並未受其限定。再者，各例中的份表示重量份。

【0116】 陰離子（B1）～陰離子（B6）、陰離子（B'1）的製造例

【0117】 陰離子（B1）的製造例

一邊進行冷卻，一邊向二甲氧基乙烷 50.0 g 中緩慢加入氟化鉀（KF）4.44 g 後，一邊攪拌一邊投入三(五氟乙基)二氟正膦 32.5 g。一邊以溫度成為 30℃以下的方式進行冷卻一邊緩慢投入並使其反應，獲得三(七氟乙基)三氟磷酸鹽的鉀鹽（$K^+[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$）的溶液。F-NMR 的結果為，兩種異構體中，面式體的比例為 0.0 重量%。

【0118】 陰離子（B2）的製造例

一邊進行冷卻，一邊向二甲氧基乙烷 50.0 g 中緩慢加入氟化鉀（KF）4.44 g 後，一邊攪拌一邊投入三(七氟丙基)二氟正膦 43.9 g。一邊以溫度成為 30℃以下的方式進行冷卻一邊緩慢投入並使其反應，獲得三(七氟丙基)三氟磷酸鹽的鉀鹽（$K^+[(C_3F_7)_3(F)_3P]^-$）的溶液。F-NMR 的結果為，兩種異構體中，面式體的比例為 0.0 重量%。

【0119】 陰離子（B3）的製造例

利用 19.0 g 的離子交換水稀釋 40%的氫氟酸水溶液 7.04 g，預先冷卻至 5℃以下後，一邊攪拌一邊緩慢投入三(五氟乙基)二氟正膦 60.0 g。一邊以溫度成為 10℃以下的方式進行冷卻一邊緩慢投入並使其反應。之後，於使氫氧化鉀 7.90 g 預先溶解於離子交換水 30 g 中後投入而獲得三(七氟丙基)三氟磷酸鹽的鉀鹽（$K^+[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$）的溶液。F-NMR 的結果為，兩種異構體中，面式體的比例為 0.1 重量%。

【0120】 陰離子（B4）的製造例

利用 6.73 g 的離子交換水稀釋 40%的氫氟酸水溶液 5.65 g，預先冷卻至 5℃以下後，一邊攪拌一邊緩慢投入三(五氟乙基)二氟正膦 47.8 g。一邊以溫度成為 10℃以下的方式進行冷卻一邊緩慢投入並使其反應。之後，於使氫氧化鉀 6.29 g 預先溶解於離子交換水 30 g 中後投入而獲得三(七氟丙基)三氟磷酸鹽的鉀鹽（$K^+[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$）的溶液。F-NMR 的結果為，兩種異構體中，面式體的比例為 5.0 重量%。

【0121】 陰離子（B5）的製造例

一邊進行冷卻，一邊向二乙醚 11.0 g 中緩慢加入氟化氫（HF）1.66 g 後，一邊攪拌一邊緩慢投入三(五氟乙基)二氟正膦 33.6 g。一邊以溫度成為 5℃以下的方式進行冷卻一邊緩慢投入並使其反應。之後，投入 4.42 g 的氫氧化鉀，獲得三(七氟丙基)三氟磷酸鹽的鉀鹽（$K^+[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$）的溶液。F-NMR 的結果為，兩種異構體中，面式體的比例為 14.6 重量%。

【0122】 陰離子（B6）的製造例

利用 10.0 g 的離子交換水稀釋 40%的氫氟酸水溶液 7.51 g，預先冷卻至 5℃以下後，一邊攪拌一邊緩慢投入三(五氟苯基)二氟正膦 63.6 g。一邊以溫度成為 10℃以下的方式進行冷卻一邊緩慢投入並使其反應。之後，於使氫氧化鉀 8.36 g 預先溶解於離子交換水 30 g 中後投入而獲得三(五氟苯基)三氟磷酸鹽的鉀鹽（$K^+[(C_6F_5)_3(F)_3P]^-$）的溶液。F-NMR 的結果為，兩種異構體中，

面式體的比例為 5.0 重量%。

【0123】 陰離子（B'1）的製造例

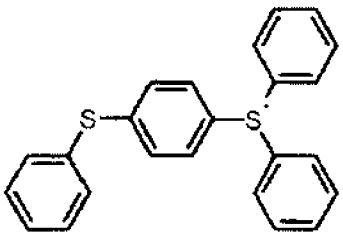
一邊進行冷卻，一邊向甲醇 6.00 g 中緩慢加入氟化氫（HF）1.64 g 後，一邊攪拌一邊緩慢投入三(五氟乙基)二氟正膦 32.5 g。一邊以溫度成為 5℃以下的方式進行冷卻一邊緩慢投入並使其反應。之後，投入氫氧化鉀 4.28 g，獲得三(七氟丙基)三氟磷酸鹽的鉀鹽（$K^+[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$）的溶液。F-NMR 的結果為，兩種異構體中，面式體的比例為 18.4 重量%。

【0124】 鎓鹽（A1-1）的實施例

4-(苯硫基)苯基二苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）的製造

於將二苯基亞碸 12.12 g、二苯硫醚 9.3 g、甲磺酸 43.0 g 均勻地混合後，滴加乙酸酐 7.9 g。於 50℃下反應 5 小時後，冷卻至室溫。向該反應溶液中滴加對陰離子（B1）調整為 20%水溶液或者進行了溶媒置換者 124.5 g，攪拌 2 小時。將析出的油狀成分萃取至乙酸乙酯 120 g 中，將水槽分離後，進而將有機層清洗 3 次。自該有機層中去除溶劑，加入甲苯 50 g 並使其溶解後，加入己烷 270 g 並使其混合後，為了分離成兩層而放置 1 小時。去除上層，向剩餘的下層加入己烷 150 g，充分攪拌後，結晶析出。對該結晶進行過濾，並進行減壓乾燥，藉此獲得 4-(苯硫基)苯基二苯基銃三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）（A1-1）。化學式如下述（a1）所示。

【0125】 [化 5]



$[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$ (a1)

【0126】 鎓鹽（A1-2）～鎓鹽（A1-6）的實施例及比較例（A'1-1）

【0127】 分別使用陰離子（B2）～陰離子（B6）及陰離子（B'1）來代替（A1-1）的製造例的陰離子（B1），獲得鎓鹽（A1-2）～鎓鹽（A1-6）及鎓鹽（A'1-1）。再者，僅陰離子（B2）20%水溶液的份數設為 167 g。合成的化合物名稱分別如下所示。

（A1-2）：4-(苯硫基)苯基二苯基銕-三(七氟丙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）

（A1-3）：4-(苯硫基)苯基二苯基銕-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.1 重量%）

（A1-4）：4-(苯硫基)苯基二苯基銕-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）

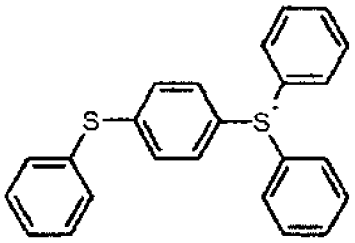
（A1-5）：4-(苯硫基)苯基二苯基銕-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：14.6 重量%）

（A1-6）：4-(苯硫基)苯基二苯基銕-三(五氟苯基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）

（A'1-1）：4-(苯硫基)苯基二苯基銕-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：18.4 重量%）

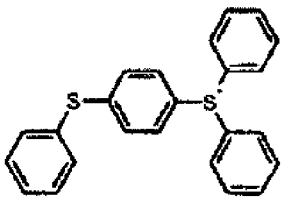
【0128】（A1-2）的化學式為（a2），（A1-3）～（A1-5）及（A'1-1）的化學式為（a1），（A1-6）的化學式為（a3）。

【0129】[化 6]



$[(C_3F_7)_3(F)_3P]^-$ （a2）

【0130】[化 7]



$[(C_6F_5)_3(F)_3P]^-$ （a3）

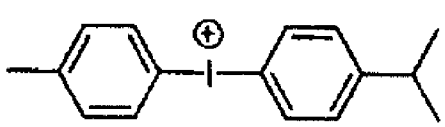
【0131】鎓鹽（A2-1）的實施例

(4-異丙基苯基)甲苯基鋶-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）的製造

加入 4-甲基碘苯 20 g，進而加入乙酸 50 g、硫酸 10 g 並使其溶解，一邊利用冰水浴進行冷卻一邊於 15℃以下一點點地加入過硫酸鉀 10 g。於 20℃下反應 4 小時，並以不超過 20℃的方式向其中滴加枯烯 24.4 g。之後於室溫下反應 20 小時。將反應液投入至含有等莫耳的陰離子（B1）的水溶液 50 份中，進而攪拌 3 小時。向其中加入二氯甲烷 500 份。靜置後藉由分液來去除水層，利用水 100 份對有機層進行 5 次清洗。將二氯甲烷濃縮，利用環己烷進行再結晶，獲得(4-異丙基苯基)甲苯基鋶-三(五氟乙基)三氟磷酸

鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）。化學式如以下式（a4）所示。

【0132】 [化 8]



$[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$

（a 4）

【0133】 鎓鹽（A2-2）～鎓鹽（A2-6）的實施例及比較例（A'2-1）

【0134】 分別使用陰離子（B2）～陰離子（B6）及陰離子（B'1）來代替（A2-1）的製造例的陰離子（B1），獲得鎓鹽（A2-2）～鎓鹽（A2-6）及鎓鹽（A'2-1）。再者，僅陰離子（B2）20%水溶液的份數設為 167 g。合成的化合物名稱分別如下所示。

（A2-2）：(4-異丙基苯基)甲苯基鋶-三(七氟丙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）

（A2-3）：(4-異丙基苯基)甲苯基鋶-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.1 重量%）

（A2-4）：(4-異丙基苯基)甲苯基鋶-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）

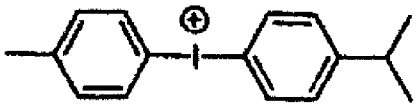
（A2-5）：(4-異丙基苯基)甲苯基鋶-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：14.6 重量%）

（A2-6）：(4-異丙基苯基)甲苯基鋶-三(五氟苯基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）

（A'2-1）：(4-異丙基苯基)甲苯基鋶-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：18.4 重量%）

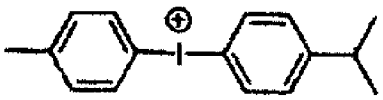
【0135】（A2-2）的化學式為（a5），（A2-3）～（A2-5）及（A'2-1）的化學式為（a4），（A2-6）的化學式為（a6）。

【0136】[化 9]



$[(C_3F_7)_3(F)_3P]^-$ (a5)

【0137】[化 10]



$[(C_6F_5)_3(F)_3P]^-$ (a6)

【0138】鎓鹽（A3-1）的實施例

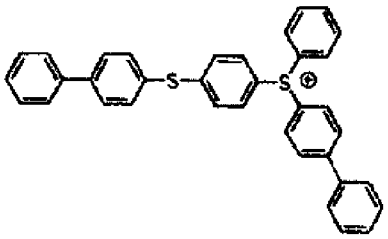
[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）的製造

將 4-[(苯基)亞磺醯基]聯苯基 11 g、4-(苯硫基)聯苯基 12 g、乙酸酐 22 g 及甲磺酸 16 份均勻地混合，於 65℃下反應 3 小時。將反應溶液冷卻至室溫，投入至離子交換水 100 mL 中，利用二氯甲烷 100 g 進行萃取，利用水清洗至水層的 pH 變為中性為止。藉由將二氯甲烷層轉移至旋轉蒸發器中蒸餾去除溶媒，獲得褐色固體。將其利用乙酸乙酯/己烷進行清洗，並將有機溶媒濃縮而獲得中間體。

將該中間體 6.2 g 溶解於二氯甲烷 60 mL 中，將含有陰離子（B1）的水溶液 70 g 於室溫下混合，並於該狀態下攪拌 3 小時，將二氯甲烷層於分液操作中利用水清洗 5 次後，轉移至旋轉蒸發器中蒸餾去除溶媒，藉此獲得[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基

銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）。化學式如以下式（a7）所示。

【0139】 [化 11]



$[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$ (a7)

【0140】 鎓鹽（A3-2）～鎓鹽（A3-6）的實施例及比較例（A'3-1）

【0141】 分別使用陰離子（B2）～陰離子（B6）及陰離子（B'1）來代替（A3-1）的製造例的陰離子（B1），獲得鎓鹽（A3-2）～鎓鹽（A3-6）及鎓鹽（A'3-1）。再者，僅陰離子（B2）20%水溶液的份數設為 167 g。合成的化合物名稱分別如下所示。

（A3-2）:[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基銃-三(七氟丙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）

（A3-3）:[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.1 重量%）

（A3-4）:[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）

（A3-5）:[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：14.6 重量%）

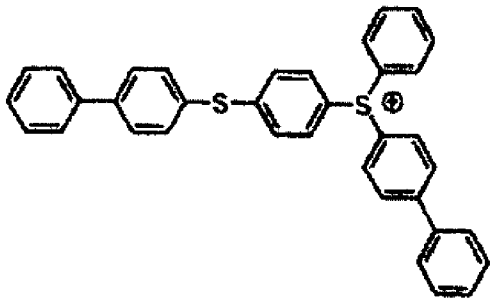
（A3-6）:[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基銃-三(五氟苯基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）

（A'3-1）：[4-(4-聯苯硫基)苯基]-4-聯苯基苯基銃-三(五氟乙

基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：18.4 重量%）

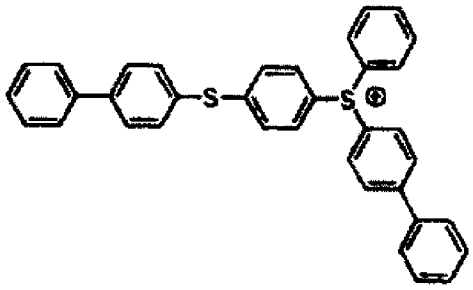
【0142】（A3-2）的化學式為（a8），（A3-3）～（A3-5）及（A'3-1）的化學式為（a7），（A3-6）的化學式為（a9）。

【0143】[化 12]



$[(C_3F_7)_3(F)_3P]^-$ (a8)

【0144】[化 13]



$[(C_6F_5)_3(F)_3P]^-$ (a9)

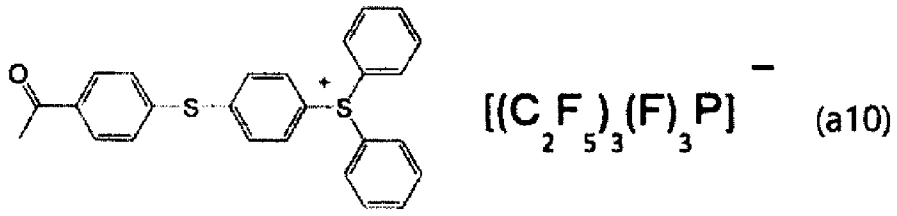
【0145】鎓鹽（A4-1）的實施例

[4-(4-乙醯基苯硫基)]苯基二苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）的製造

於混合有氯化鋁 36 份、乙醯氯 12 份、二氯甲烷 200 份的懸濁液中，於攪拌、冷卻下，於系統內為 10℃以下的條件下滴加含有(4-苯硫基)苯基二苯基銃三氟甲磺酸酯 32 份的二氯甲烷溶液 89 份。於滴加後，於室溫下攪拌 2 小時後，投入 300 份冷水。去除上層，並利用離子交換水將二氯甲烷層清洗至 pH 成為中性為止。繼而，將含有陰離子（B1）的水溶液 70 g 於室溫下混合，並於該

狀態下攪拌 3 小時，將二氯甲烷層於分液操作中利用水清洗 5 次後，轉移至旋轉蒸發器中蒸餾去除溶媒，藉此獲得[4-(4-乙醯基苯硫基)]苯基二苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）。化學式如以下式（a10）所示。

【0146】 [化 14]



【0147】 鎓鹽（A4-2）～鎓鹽（A4-6）的實施例及比較例（A'4-1）

【0148】 分別使用陰離子（B2）～陰離子（B6）及陰離子（B'1）來代替（A4-1）的製造例的陰離子（B1），獲得鎓鹽（A4-2）～鎓鹽（A4-6）及鎓鹽（A'4-1）。再者，僅陰離子（B2）20%水溶液的份數設為 167 g。合成的化合物名稱分別如下所示。

（A4-2）：[4-(4-乙醯基苯硫基)]苯基二苯基銃-三(七氟丙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）

（A4-3）：[4-(4-乙醯基苯硫基)]苯基二苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.1 重量%）

（A4-4）：[4-(4-乙醯基苯硫基)]苯基二苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）

（A4-5）：[4-(4-乙醯基苯硫基)]苯基二苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：14.6 重量%）

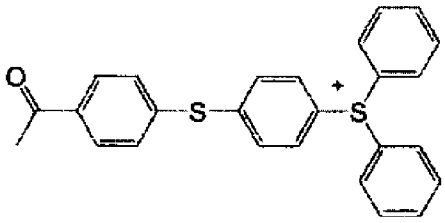
（A4-6）：[4-(4-乙醯基苯硫基)]苯基二苯基銃-三(五氟苯基)

三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）

（A'4-1）：[4-(4-乙醯基苯硫基)]苯基二苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：18.4 重量%）

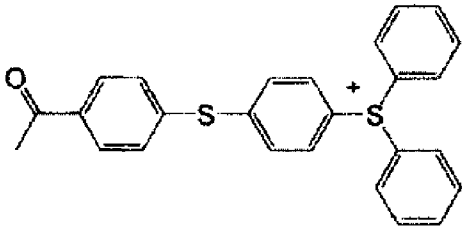
【0149】（A4-2）的化學式為（a11），（A4-3）～（A4-5）及（A'4-1）的化學式為（a10），（A4-6）的化學式為（a12）。

【0150】[化 15]



$[(C_3F_7)_3(F)_3P]^-$ (a11)

【0151】[化 16]



$[(C_6F_5)_3(F)_3P]^-$ (a12)

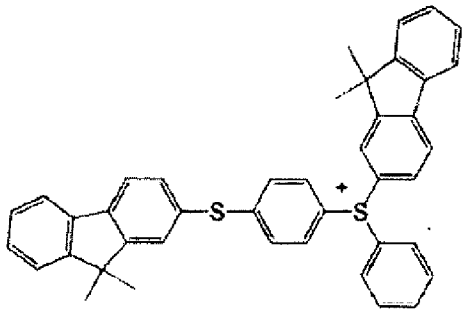
【0152】鎓鹽（A5-1）的實施例

芴骨架銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）的製造

投入 2-[(苯基)亞磺醯基]-9,9-二甲基芴 1.0 份及 2-(苯硫基)-9,9-二甲基芴 1.1 份、乙酸酐 2.0 份及甲磺酸 1.6 份，於 65℃下攪拌 3 小時。將反應溶液冷卻至室溫，投入至離子交換水 5.0 份中，利用二氯甲烷 5.0 份進行萃取，利用離子交換水清洗至水層的 pH 變為中性為止。繼而，於攪拌下，於二氯甲烷層中將含有陰離子

（B1）的水溶液 70 g 於室溫下混合，並於該狀態下攪拌 3 小時，將二氯甲烷層於分液操作中利用水清洗 5 次後，轉移至旋轉蒸發器中蒸餾去除溶媒，藉此獲得[4-(4-乙醯基苯硫基)]苯基二苯基銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）。化學式如以下式（a13）所示。

【0153】 [化 17]



$[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$ (a13)

【0154】 鎓鹽（A5-2）～鎓鹽（A5-6）的實施例及比較例（A'5-1）

【0155】 分別使用陰離子（B2）～陰離子（B6）及陰離子（B'1）來代替（A5-1）的製造例的陰離子（B1），獲得鎓鹽（A5-2）～鎓鹽（A5-6）及鎓鹽（A'5-1）。再者，僅陰離子（B2）20%水溶液的份數設為 167 g。合成的化合物分別如下所示。

（A5-2）：芴骨架銃-三(七氟丙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.0 重量%）

（A5-3）：芴骨架銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：0.1 重量%）

（A5-4）：芴骨架銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）

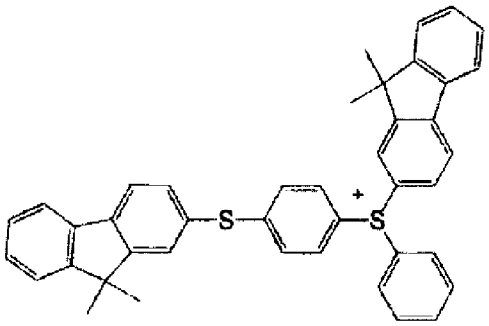
（A5-5）：芴骨架銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：14.6 重量%）

（A5-6）：芴骨架銃-三(五氟苯基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：5.0 重量%）

（A'5-1）：芴骨架銃-三(五氟乙基)三氟磷酸鹽（陰離子的面式體：18.4 重量%）

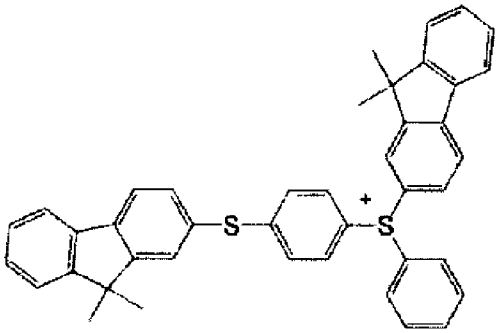
【0156】（A5-2）的化學式為（a14），（A5-3）～（A5-5）及（A'5-1）的化學式為（a13），（A5-6）的化學式為（a15）。

【0157】[化 18]



$[(C_3F_7)_3(F)_3P]^-$ (a14)

【0158】[化 19]



$[(C_6F_5)_3(F)_3P]^-$ (a15)

【0159】〔化學增幅型正型光阻劑組成物的評價〕

＜評價用試樣的製備＞

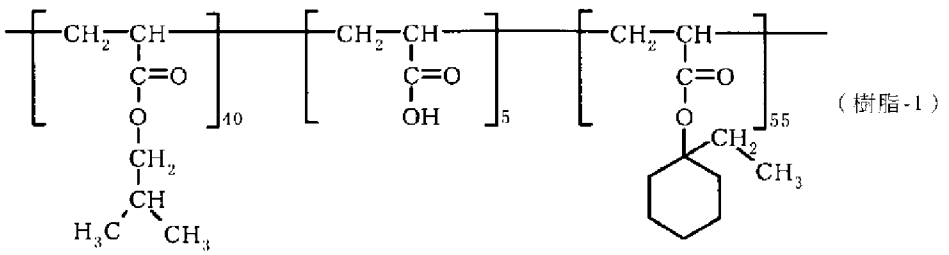
如表 1 所示，使作為光酸產生劑的本發明的鎓鹽（A1-1）～鎓鹽（A1-6）、鎓鹽（A2-1）～鎓鹽（A2-6）、鎓鹽（A3-1）～鎓鹽

（A3-6）、鎓鹽（A4-1）～鎓鹽（A4-6）及鎓鹽（A5-1）～鎓鹽（A5-6）1 重量份、作為樹脂成分（F）的下述化學式（樹脂-1）所表示的樹脂 40 重量份、以及作為樹脂成分（G）的於甲醛及酸觸媒的存在下使間甲酚與對甲酚進行加成縮合而獲得的酚醛清漆樹脂 60 重量份均勻地溶解於溶媒（丙二醇單甲醚乙酸酯）中，通過孔徑為 1 μm 的薄膜過濾器而進行過濾，製備固體成分濃度為 40 重量%的化學增幅型正型光阻劑組成物（實施例 P1～實施例 P30）。另外，比較例亦按照表 1 中所示的調配量同樣地進行，製備化學增幅型正型光阻劑組成物（比較例 P'1～比較例 P'5）。

【0160】 [表 1]

	鎓鹽（A）	鎓鹽（A）的調配量	樹脂（F）	樹脂（G）	溶媒
實施例					
P1	A1-1	1	40	60	150
P2	A1-2	1	40	60	150
P3	A1-3	1	40	60	150
P4	A1-4	1	40	60	150
P5	A1-5	1	40	60	150
P6	A1-6	1	40	60	150
P7	A2-1	1	40	60	150
P8	A2-2	1	40	60	150
P9	A2-3	1	40	60	150
P10	A2-4	1	40	60	150
P11	A2-5	1	40	60	150
P12	A2-6	1	40	60	150
P13	A3-1	1	40	60	150
P14	A3-2	1	40	60	150
P15	A3-3	1	40	60	150
P16	A3-4	1	40	60	150
P17	A3-5	1	40	60	150
P18	A3-6	1	40	60	150
P19	A4-1	1	40	60	150
P20	A4-2	1	40	60	150
P21	A4-3	1	40	60	150
P22	A4-4	1	40	60	150
P23	A4-5	1	40	60	150
P24	A4-6	1	40	60	150
P25	A5-1	1	40	60	150
P26	A5-2	1	40	60	150
P27	A5-3	1	40	60	150
P28	A5-4	1	40	60	150
P29	A5-5	1	40	60	150
P30	A5-6	1	40	60	150
比較例					
P'1	A'1-1	1	40	60	150
P'2	A'2-1	1	40	60	150
P'3	A'3-1	1	40	60	150
P'4	A'4-1	1	40	60	150
P'5	A'5-1	1	40	60	150

【0161】 [化 20]



【0162】＜感度評價＞

將所述實施例 P1～實施例 P30 及比較例 P'1～比較例 P'5 中製備的正型抗蝕劑組成物旋塗於矽晶圓基板上後，進行乾燥而獲得具有約 20 μm 的膜厚的光阻劑層。藉由加熱板於 130℃下將該抗蝕劑層預烘烤 6 分鐘。於預烘烤後，使用 TME-150RSC（拓普康（TOPCON）公司製造）進行圖案曝光（i 射線），藉由加熱板於 75℃下進行 5 分鐘的曝光後加熱（PEB）。之後，藉由使用了 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液的浸漬法進行 5 分鐘的顯影處理，進行流水清洗，利用氮進行吹附而獲得 10 μm 的線與空間（line and space，L＆S）圖案。進而，測定於所述以下變得不能發現該圖案的殘渣的最低限度的曝光量，即形成抗蝕劑圖案所需的最低必需曝光量（與感度對應）。

【0163】＜圖案形狀評價＞

使用掃描式電子顯微鏡，對藉由所述操作而形成於矽晶圓基板上的 10 μm 的 L＆S 圖案的形狀剖面的下邊的尺寸 La 與上邊的尺寸 Lb 進行測定，以如下的基準判斷圖案形狀。將結果示於表 2 中。

◎：$0.90 \leqq Lb/La \leqq 1$

○：$0.85 \leqq Lb/La < 0.90$

×：$Lb/La < 0.85$

【0164】 [表 2]

	鎓鹽（A）	所需最低曝光量（mJ/cm^2）	圖案形狀
實施例			
P1	A1-1	200	◎
P2	A1-2	200	◎
P3	A1-3	170	◎
P4	A1-4	150	◎
P5	A1-5	190	◎
P6	A1-6	160	◎
P7	A2-1	200	◎
P8	A2-2	200	◎
P9	A2-3	165	◎
P10	A2-4	150	◎
P11	A2-5	180	◎
P12	A2-6	155	◎
P13	A3-1	200	◎
P14	A3-2	200	◎
P15	A3-3	165	◎
P16	A3-4	150	◎
P17	A3-5	180	◎
P18	A3-6	155	◎
P19	A4-1	200	◎
P20	A4-2	200	◎
P21	A4-3	165	◎
P22	A4-4	150	◎
P23	A4-5	180	◎
P24	A4-6	155	◎
P25	A5-1	200	◎
P26	A5-2	200	◎
P27	A5-3	165	◎
P28	A5-4	160	◎
P29	A5-5	180	◎
P30	A5-6	160	◎
比較例			
P'1	A'1-1	270	○
P'2	A'2-1	270	○
P'3	A'3-1	290	○
P'4	A'4-1	255	○
P'5	A'5-1	255	○

【0165】 如表 2 所示，可知實施例 P1～實施例 P30 的化學增幅型正型光阻劑組成物與比較例 P'1～比較例 P'5 相比，所需最低曝光量低，即本發明的光酸產生劑與比較用光酸產生劑相比，感度高，圖案形狀優異。

【0166】[化學增幅型負型光阻劑組成物的評價]

＜評價用試樣的製備＞

如表 3 所示，將作為光酸產生劑的本發明的鎓鹽（A1-1）～鎓鹽（A1-6）、鎓鹽（A2-1）～鎓鹽（A2-6）、鎓鹽（A3-1）～鎓鹽（A3-6）、鎓鹽（A4-1）～鎓鹽（A4-6）及鎓鹽（A5-1）～鎓鹽（A5-6）1 重量份、作為酚樹脂的成分（I）即包含對羥基苯乙烯/苯乙烯＝80/20（莫耳比）的共聚物（Mw＝10,000）100 重量份、作為交聯劑的成分（J）即六甲氧基甲基三聚氰胺（三和化學公司製造，商品名「尼克拉庫（Nikalac）MW-390」）20 重量份、作為交聯微粒子的成分（K）即包含丁二烯/丙烯腈/甲基丙烯酸羥基丁酯/甲基丙烯酸/二乙烯基苯＝64/20/8/6/2（重量%）的共聚物（平均粒徑=65 nm，Tg=-38℃）10 重量份、作為密接助劑的 γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷（智索（Chisso）公司製造，商品名「S510」）5 重量份，均勻地溶解於溶媒（乳酸乙酯）150 重量份中，製備本發明的化學增幅型負型光阻劑組成物（實施例 N1～實施例 N30）。另外，比較例亦按照表 3 中所示的調配量同樣地進行，製備化學增幅型負型光阻劑組成物（比較例 N'1～比較例 N'5）。

【0167】 [表 3]

	鎓鹽（A）	鎓鹽（A）的調配量	樹脂（I）	交聯劑（J）	交聯微粒子（K）	密接助劑	溶媒
實施例							
N1	A1-1	1	100	20	10	5	150
N2	A1-2	1	100	20	10	5	150
N3	A1-3	1	100	20	10	5	150
N4	A1-4	1	100	20	10	5	150
N5	A1-5	1	100	20	10	5	150
N6	A1-6	1	100	20	10	5	150
N7	A2-1	1	100	20	10	5	150
N8	A2-2	1	100	20	10	5	150
N9	A2-3	1	100	20	10	5	150
N10	A2-4	1	100	20	10	5	150
N11	A2-5	1	100	20	10	5	150
N12	A2-6	1	100	20	10	5	150
N13	A3-1	1	100	20	10	5	150
N14	A3-2	1	100	20	10	5	150
N15	A3-3	1	100	20	10	5	150
N16	A3-4	1	100	20	10	5	150
N17	A3-5	1	100	20	10	5	150
N18	A3-6	1	100	20	10	5	150
N19	A4-1	1	100	20	10	5	150
N20	A4-2	1	100	20	10	5	150
N21	A4-3	1	100	20	10	5	150
N22	A4-4	1	100	20	10	5	150
N23	A4-5	1	100	20	10	5	150
N24	A4-6	1	100	20	10	5	150
N25	A5-1	1	100	20	10	5	150
N26	A5-2	1	100	20	10	5	150
N27	A5-3	1	100	20	10	5	150
N28	A5-4	1	100	20	10	5	150
N29	A5-5	1	100	20	10	5	150
N30	A5-6	1	100	20	10	5	150
比較例							
N'1	A'1-1	1	100	20	10	5	150
N'2	A'2-1	1	100	20	10	5	150
N'3	A'3-1	1	100	20	10	5	150
N'4	A'4-1	1	100	20	10	5	150
N'5	A'5-1	1	100	20	10	5	150

【0168】 ＜感度評價＞

將各組成物旋塗於矽晶圓基板上後，使用加熱板於 110℃下加熱乾燥 3 分鐘而獲得具有約 20 μm 的膜厚的樹脂塗膜。之後，使用 TME-150RSC（拓普康（TOPCON）公司製造）進行圖案曝光（i射線），藉由加熱板於110℃下進行3分鐘的曝光後加熱(PEB)。之後，藉由使用了 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液的浸漬法進

行 2 分鐘的顯影處理，進行流水清洗，利用氮進行吹附而獲得 10 μm 的線與空間圖案。進而，測定形成表示顯影前後的殘膜比率的殘膜率為 95%以上的圖案所需的最低必需曝光量（與感度對應）。

【0169】 ＜圖案形狀評價＞

使用掃描式電子顯微鏡，對藉由所述操作而形成於矽晶圓基板上的 20 μm 的 L＆S 圖案的形狀剖面的下邊的尺寸 La 與上邊的尺寸 Lb 進行測定，以如下的基準判斷圖案形狀。將結果示於表 6 中。

◎：$0.90 \leqq La/Lb \leqq 1$

○：$0.85 \leqq La/Lb < 0.90$

×：$La/Lb < 0.85$

【0170】 [表 4]

	鎓鹽（A）	所需最低曝光量（mJ/cm²）	圖案形狀
實施例			
N1	A1-1	180	◎
N2	A1-2	180	◎
N3	A1-3	140	◎
N4	A1-4	120	◎
N5	A1-5	170	◎
N6	A1-6	160	◎
N7	A2-1	180	◎
N8	A2-2	180	◎
N9	A2-3	140	◎
N10	A2-4	110	◎
N11	A2-5	170	◎
N12	A2-6	160	◎
N13	A3-1	185	◎
N14	A3-2	180	◎
N15	A3-3	140	◎
N16	A3-4	120	◎
N17	A3-5	170	◎
N18	A3-6	160	◎
N19	A4-1	170	◎
N20	A4-2	170	◎
N21	A4-3	130	◎
N22	A4-4	115	◎
N23	A4-5	160	◎
N24	A4-6	150	◎
N25	A5-1	165	◎
N26	A5-2	165	◎
N27	A5-3	130	◎
N28	A5-4	120	◎
N29	A5-5	165	◎
N30	A5-6	155	◎
比較例			
N'1	A'1-1	250	○
N'2	A'2-1	255	○
N'3	A'3-1	255	○
N'4	A'4-1	240	○
N'5	A'5-1	240	○

【0171】 如表 4 所示，實施例 N1～實施例 N30 的化學增幅型正型光阻劑組成物與比較例 N'1～比較例 N'5 相比，所需最低曝光量低，即本發明的光酸產生劑與比較用光酸產生劑相比，感度高，另外，圖案形狀優異。

[產業上的可利用性]

【0172】使用了含有本發明的鎓鹽的酸產生劑的化學增幅型正型光阻劑組成物及化學增幅型負型光阻劑組成物可獲得高感度的抗蝕劑（與先前的抗蝕劑相比，可以低曝光量形成圖案）。進而，本發明的化學增幅型正型光阻劑組成物及化學增幅型負型光阻劑組成物可良好地使用抗蝕劑圖案形狀。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種鎓鹽，其是由通式（1）所表示，於陰離子結構的面式體與經式體此兩種異構體中面式體的比例為 15.0 重量%以下；

$$[(R^2)_{n+1}\text{-}E]^+[(R^1)_3(F)_3P]^- \quad （1）$$

式（1）中，R^1 是鹵素原子取代的碳數 1～18 的烷基或碳數 6～18（不包括以下的取代基的碳數）的芳基；芳基中的氫原子的一部分可經碳數 1～18 的烷基、鹵素原子、鹵素原子取代的碳數 1～8 的烷基、碳數 2～18 的烯基、碳數 2～18 的炔基取代；

E 表示 S 或 I，n 為 1～3 的整數，R^2 為氫原子的一部分可經碳數 1～18 的烷基、碳數 2～18 的烯基、碳數 6～18 的芳基、硝基、羥基、氰基、$-OR^5$ 所表示的烷氧基或芳氧基、$-SR^6$ 所表示的烷硫基或芳硫基、R^7CO-所表示的醯基、R^8COO-所表示的醯氧基、$-NR^9R^{10}$ 所表示的胺基或鹵素原子取代的碳數 6～18 的芳基，R^5～R^{10} 各自獨立表示碳數 1～8 的烷基或碳數 6～18 的芳基，R^2 的個數為 n+1，（n+1）個 R^2 可分別彼此相同亦可不同，兩個以上的 R^2 亦可彼此直接或經由-O-、-S-、-SO-、$-SO_2-$、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、伸烷基或伸苯基而形成含有元素 E 的環結構。

【請求項2】 如請求項 1 所述的鎓鹽，其中面式體的比例為 0.1 重量%～15.0 重量%。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的鎓鹽，其中所述通式（1）中的 R^1 為全氟烷基或經氟原子取代的苯基。

【請求項4】 一種光酸產生劑，含有如請求項 1 至 3 中任一項所述的鎓鹽。

【請求項5】 一種化學增幅型光阻劑組成物，使用如請求項 1 至 3 中任一項所述的鎓鹽。