



(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 I885183 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：110125382

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 09 日

(51)Int. Cl.：

C07C321/30 (2006.01)

C07C323/09 (2006.01)

C07C323/20 (2006.01)

C07C323/22 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

C07D335/16 (2006.01)

C07D339/08 (2006.01)

C09K3/00 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

(30)優先權：2020/08/05 日本

2020-132821

(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：木村秀基 KIMURA, HIDEKI (JP)；白石篤志 SHIRAISHI, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

TW 201038519A

JP 2010-254654A

WO 2005/000801A1

審查人員：曾俊豪

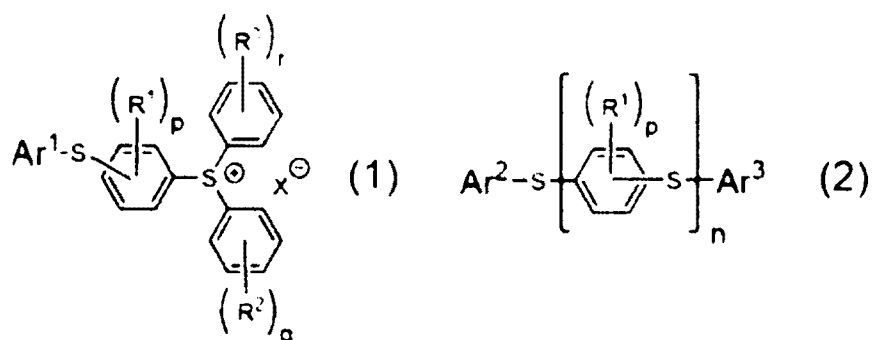
申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 82 頁

(54)名稱

光酸產生劑、光硬化性組成物、硬化體及化學增幅型負型光阻組成物

(57)摘要

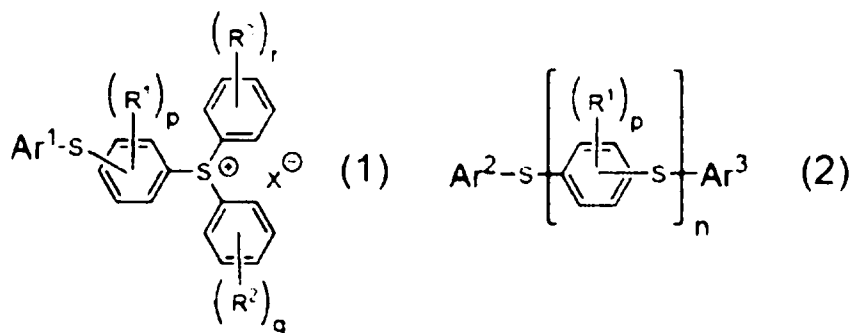
本發明提供一種對供於光硬化性組成物或化學增幅型負型光阻組成物而言有用之光酸產生劑，所述光酸產生劑對該些組成物之耐黃變性而言有用。本申請案是一種光酸產生劑，其特徵在於：含有下述通式(1)所表示之鎢鹽(CA)及通式(2)所表示之化合物(S)，鎢鹽(CA)與化合物(S)之合計含量於藉由高效液相層析法(HPLC)測定時之鎢鹽(CA)與化合物(S)之合計面積設為 100 時之化合物(S)之面積比為 0.02 以上且 3.0 以下。



【發明摘要】

【中文】

本發明提供一種對供於光硬化性組成物或化學增幅型負型光阻組成物而言有用之光酸產生劑，所述光酸產生劑對該些組成物之耐黃變性而言有用。本申請案是一種光酸產生劑，其特徵在於：含有下述通式（1）所表示之鎢鹽（CA）及通式（2）所表示之化合物（S），鎢鹽（CA）與化合物（S）之合計含量於藉由高效液相層析法（HPLC）測定時之鎢鹽（CA）與化合物（S）之合計面積設為 100 時之化合物（S）之面積比為 0.02 以上且 3.0 以下。



【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】光酸產生劑、光硬化性組成物、硬化體及化學增幅型負型光阻組成物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種作為光硬化性組成物及化學增幅型負型光阻組成物而言有用之光酸產生劑，所述光酸產生劑對於該些組成物之耐黃變性而言有用。

【先前技術】

【0002】 銦鹽等鎵鹽作為藉由光、電子束等活性能量線（以後稱為光）照射而使環氧化合物等陽離子聚合性化合物硬化之光陽離子聚合起始劑（專利文獻 1～專利文獻 3）而己知，或者由於藉由光照射產生酸而作為光酸產生劑來己知，廣泛用於光阻或感光性材料等（專利文獻 4～專利文獻 6）。

【0003】 然而，作為製造該些說明書中所記載之光酸產生劑、特別是銦鹽之方法，己知有公知之方法（專利文獻 1 及專利文獻 3）。但是利用此種方法所製造之銦鹽除了生成於一分子中具有一個銦基之單銦鹽以外，生成於一分子中具有兩個銦基之雙銦鹽。一般而言，與單銦鹽相比，雙銦鹽雖然光聚合起始能力高，但對於陽離子聚合性單體或視需要使用之稀釋溶媒之溶解性低，因此有時產生如下問題：向該些中添加所需濃度之銦鹽並溶解後，雙銦鹽自該銦鹽溶液中經日析出、沈降。另外，包含雙銦鹽之陽離子聚合性化合物存在容易經日增稠、無法長期保存之問題。因此，本

申請人揭示高效地獲得高純度之單銻鹽以解決所述問題之製造方法（專利文獻 7）。然而，關於光硬化性組成物或抗蝕劑組成物中硬化物經時色調的變化（是指硬化物經時著色為黃色～褐色等的現象。以後稱為黃變），於與硬化性的平衡有進一步改善之要求。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 55-125105 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開昭 61-190524 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開昭 61-212554 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2002-193925 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2001-354669 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2001-294570 號公報

[專利文獻 7]日本專利第 4602252 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 於所述背景中，本發明之目的在於提供一種對供於光硬化性組成物或化學增幅型負型光阻組成物而言有用之光酸產生劑，所述光酸產生劑對該些組成物之耐黃變性而言有用。

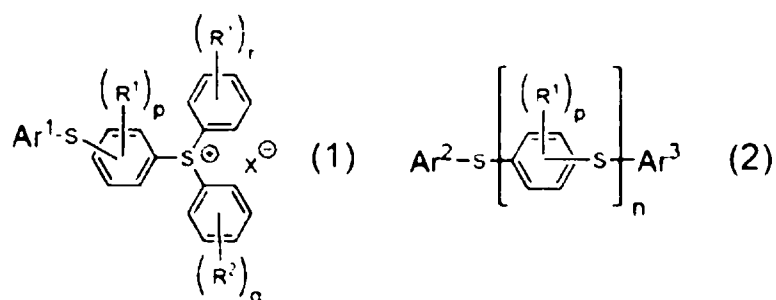
[解決課題之手段]

【0006】 本發明者發現適於所述目的之光酸產生劑。

即，本發明是一種光酸產生劑，其特徵在於：含有下述通式（1）所表示之銻鹽（CA）及通式（2）所表示之化合物（S），銻

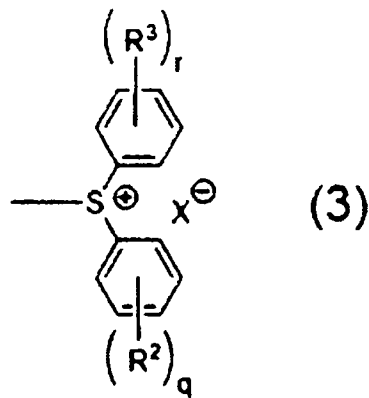
鹽 (CA) 與化合物 (S) 之合計含量於藉由高效液相層析法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 測定時之銻鹽 (CA) 與化合物 (S) 之合計面積設為 100 時之化合物 (S) 之面積比為 0.02 以上且 3.0 以下。

【0007】 [化 1]



【0008】 [式 (1) ~ 式 (2) 中, $R^1 \sim R^3$ 是鍵結於苯環之有機基, p 、 q 、 r 分別表示 $R^1 \sim R^3$ 之個數, p 為 0~4 之整數, q 、 r 為 0~5 之整數, 於 0 之情形時鍵結有氫原子, 於 p 、 q 、 r 為 2 以上之情形時, 可分別相互相同亦可不同, 另外 $R^1 \sim R^3$ 可相互直接或經由 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、伸烷基或者伸苯基而形成環結構, X 是可成為一價陰離子之原子 (團), $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 分別為相互可相同亦可不同之碳數 6~18 之芳基或碳數 4~18 之雜芳基, Ar^1 中的芳基或雜芳基進而可經式 (3) 所表示之基取代, 式 (3) 中 R^2 、 R^3 、 r 、 q 及 X 與式 (1) 相同, 式 (2) 中 n 為 1 或 2 之整數。]

【0009】 [化 2]



【0010】 另外，本發明是一種光硬化性組成物，其特徵在於含有所述光酸產生劑與陽離子聚合性化合物；硬化體，其特徵在於使所述光硬化性組成物硬化而獲得；化學增幅型負型光阻組成物，其特徵在於含有：所述光酸產生劑；成分（F），其為具有酚性羥基之鹼可溶性樹脂；以及交聯劑成分（G）；硬化體，其特徵在於使所述化學增幅型負型光阻組成物硬化而獲得。

[發明的效果]

【0011】 本發明之光酸產生劑對於光具有高活性，且可獲得具有陽離子聚合性能或交聯反應性能、進而藉由使用本發明之光酸產生劑而對耐黃變性而言有用之組成物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0012】 以下，對本發明之實施形態加以詳細之說明。

【0013】 式（1）～式（3）中之 $R^1 \sim R^3$ 表示鍵結於苯環之有機基，可相同亦可不同。作為 $R^1 \sim R^3$ 之有機基，可列舉：碳數 6～30 之芳基、碳數 4～30 之雜芳基、碳數 1～30 之烷基、碳數 2～

30 之烯基或碳數 2~30 之炔基、羥基、碳數 1~18 之烷氧基、碳數 6~10 之芳氧基、碳數 2~19 之烷基羰基、碳數 7~11 之芳基羰基、碳數 2~19 之烷氧基羰基、碳數 7~11 之芳氧基羰基、碳數 7~11 之芳硫基羰基、碳數 2~19 之醯氧基、碳數 6~20 之芳硫基、碳數 1~18 之烷硫基、碳數 1~18 之烷基亞磺醯基、碳數 6~10 之芳基亞磺醯基、碳數 1~18 之烷基磺醯基、碳數 6~10 之芳基磺醯基、仲烷基氧基、胺基、氰基、硝基及鹵素基。

【0014】 於所述中，作為碳數 6~30 之芳基，可列舉：苯基、聯苯基等單環式芳基及萘基、蒽基、菲基、芘基、蒾基、稠四苯基、苯並蒽基、蒽喹啉基、芴基、萘醌、蒽醌等縮合多環式芳基。

【0015】 作為碳數 4~30 之雜芳基，可列舉包含一個~三個氧、氮、硫等雜原子之環狀雜芳基，該些可相同亦可不同，作為具體例，可列舉：噻吩基、呋喃基、吡喃基、吡咯基、噁唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基等單環式雜芳基以及吡啶基、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、吡嗪基、吡啶基、啡噻嗪基、啡噻基、二苯並呋喃基、噻吩基、啡噻基、啡噻基、苯並二氫呋喃基 (chromanyl)、異苯並二氫呋喃基 (isochromanyl)、二苯並噻吩基、氧雜蒽酮基、噻吩酮基、二苯並呋喃基等縮合多環式雜芳基。

【0016】 作為碳數 1~30 之烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、十六烷基、十八烷基等直鏈烷基、異丙基、異丁基、第二

丁基、第三丁基、異戊基、新戊基、第三戊基、異己基等分支烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基等環烷基。

【0017】 作為碳數 2～30 之烯基，可列舉：乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基等。

【0018】 作為碳數 2～30 之炔基，可列舉：乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-1-丙炔基、1-甲基-2-丙炔基等。

【0019】 作為碳數 1～18 之烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、十二烷氧基等。

【0020】 作為碳數 6～10 之芳氧基，可列舉苯氧基、萘氧基等。

【0021】 作為碳數 2～19 之烷基羰基，可列舉：乙醯基、三氟乙醯基、丙醯基、丁醯基、2-甲基丙醯基、庚醯基、2-甲基丁醯基、3-甲基丁醯基、辛醯基等。

【0022】 作為碳數 7～11 之芳基羰基，可列舉：苯甲醯基、4-第三丁基苯甲醯基、萘甲醯基等。

【0023】 作為碳數 2～19 之烷氧基羰基，可列舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、異丙氧基羰基、丁氧基羰基、異丁氧基羰基、第二丁氧基羰基、第三丁氧基羰基等。

【0024】 作為碳數 7～11 之芳氧基羰基，可列舉苯氧基羰基、萘氧基羰基等。

【0025】 作為碳數 7～11 之芳硫基羰基，可列舉苯硫基羰基、萘氧硫基羰基等。

【0026】 作為碳數 2～19 之醯氧基，可列舉：乙醯氧基、乙基羰氧基、丙基羰氧基、異丁基羰氧基、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、十八烷基羰氧基等。

【0027】 作為碳數 6～20 之芳硫基，可列舉：苯硫基、聯苯硫基、甲基苯硫基、氯苯硫基、溴苯硫基、氟苯硫基、羥基苯硫基、甲氧基苯硫基、萘硫基、4-[4-(苯硫基)苯甲醯基]苯硫基、4-[4-(苯硫基)苯氧基]苯硫基、4-[4-(苯硫基)苯基]苯硫基、4-(苯硫基)苯硫基、4-苯甲醯基苯硫基、4-苯甲醯基-氯苯硫基、4-苯甲醯基-甲硫基苯硫基、4-(甲硫基苯甲醯基)苯硫基、4-(對第三丁基苯甲醯基)苯硫基等。

【0028】 作為碳數 1～18 之烷硫基，可列舉：甲硫基、乙硫基、丙硫基、第三丁硫基、新戊硫基、十二烷硫基等。

【0029】 作為碳數 1～18 之烷基亞磺醯基，可列舉：甲基亞磺醯基、乙基亞磺醯基、丙基亞磺醯基、第三戊基亞磺醯基、辛基亞磺醯基等。

【0030】 作為碳數 6～10 之芳基亞磺醯基，可列舉：苯基亞磺醯基、甲苯基亞磺醯基、萘基亞磺醯基等。

【0031】 作為碳數 1～18 之烷基磺醯基，可列舉：甲基磺醯基、乙基磺醯基、丙基磺醯基、異丙基磺醯基、丁基磺醯基、辛基磺醯基等。

【0032】 作為碳數 6~10 之芳基磺醯基，可列舉：苯基磺醯基、甲苯基磺醯基、萘基磺醯基等。

【0033】 作為鹵素基，可列舉：氟基、氯基、溴基、碘基。

【0034】 該些有機基中，較佳為碳數 1~6 之烷基、碳數 6~14 之芳基、羥基、碳數 1~6 之烷氧基、碳數 2~6 之烷基羰基、碳數 7~11 之芳基羰基、碳數 1~6 之烷硫基、碳數 6~14 之芳硫基、碳數 6~10 之芳氧基、氯基、氟基，進而佳為碳數 1~6 之烷基、碳數 6~14 之芳基、碳數 4~14 之雜芳基、碳數 1~6 之烷氧基、碳數 2~6 之烷基羰基、苯甲醯基、碳數 6~10 之芳氧基、氟基。

【0035】 式(1)~式(3)中， p 、 q 、 r 分別表示 $R^1 \sim R^3$ 之個數， p 為 0~4 之整數， q 、 r 為 0~5 之整數，於 0 之情形時鍵結有氫原子，於 p 、 q 、 r 為 2 以上之情形時，可分別相互相同亦可不同，另外 $R^1 \sim R^3$ 可相互直接或經由 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、伸烷基或者伸苯基而形成環結構。例如，於 p 為 2 以上之情形時，是指其中兩個 R^1 相互直接或經由 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、伸烷基或者伸苯基而形成環結構。

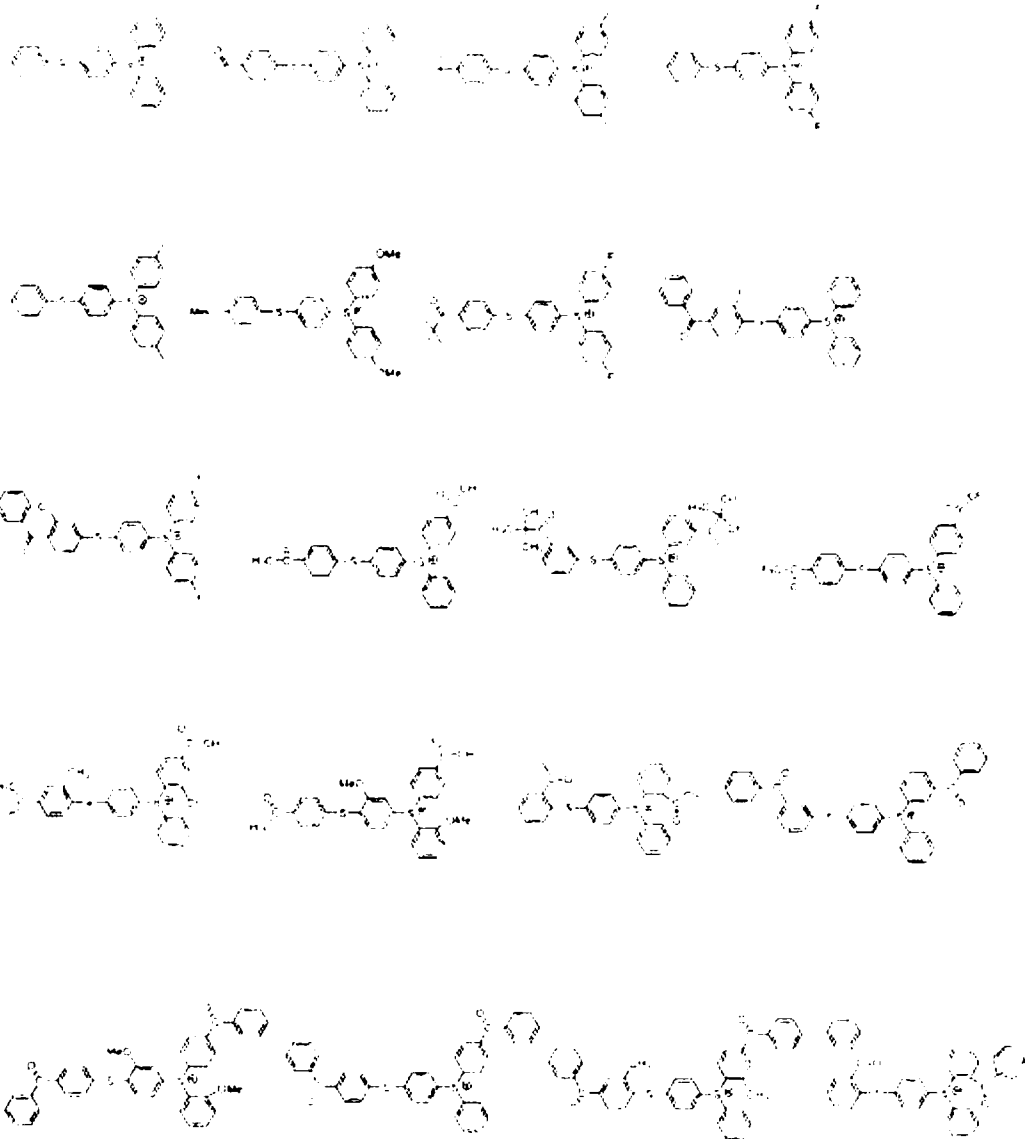
【0036】 式(1)或式(2)中， $Ar^1 \sim Ar^3$ 分別為相互可相同亦可不同之碳數 6~18 之芳基或碳數 4~18 之雜芳基， Ar^1 中之芳基或雜芳基進而可經式(3)所表示之基取代。作為碳數 6~18 之芳基，可列舉所述式(1)中之 $R^1 \sim R^3$ 中之碳數 6~30 之芳基中碳數 6~18 之芳基，較佳為碳數 6~14 之芳基。作為碳數 4~18 之雜芳

基，可列舉所述式（1）中之 $R^1 \sim R^3$ 中碳數 4~30 之雜芳基中碳數 4~18 之雜芳基，較佳為碳數 4~14 之雜芳基。該些芳基、雜芳基可具有取代基，作為取代基，可列舉：碳數 1~6 之烷基、碳數 6~14 之芳基、碳數 1~6 之烷氧基、碳數 2~6 之烷基羰基、碳數 7~11 之芳基羰基、碳數 6~14 之芳硫基、碳數 6~10 之芳氧基、氯基、氟基。

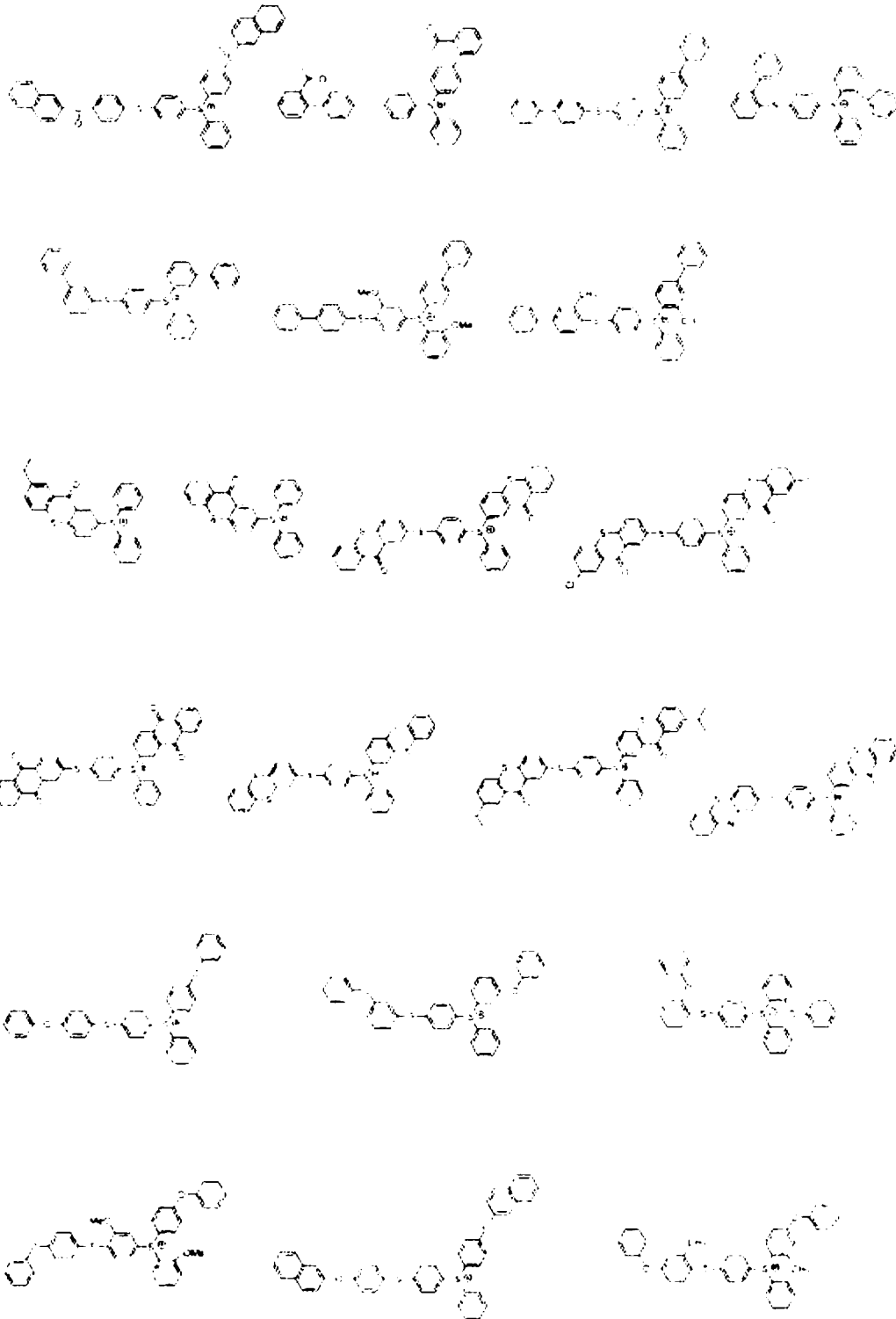
【0037】 式（2）中， n 表示 1 或 2 之整數。藉由 n 處於該範圍，於不影響銻鹽之光響應性之情況下顯示出抑制著色（黃變）之效果。於 $n=0$ 之情形時，對耐黃變性沒有效果，獲得 n 為 3 以上之化合物時繁雜，於工業上而言不利。

【0038】 以式（1）所表示之銻鹽中，較佳之陽離子部（C）之具體例如下所示。

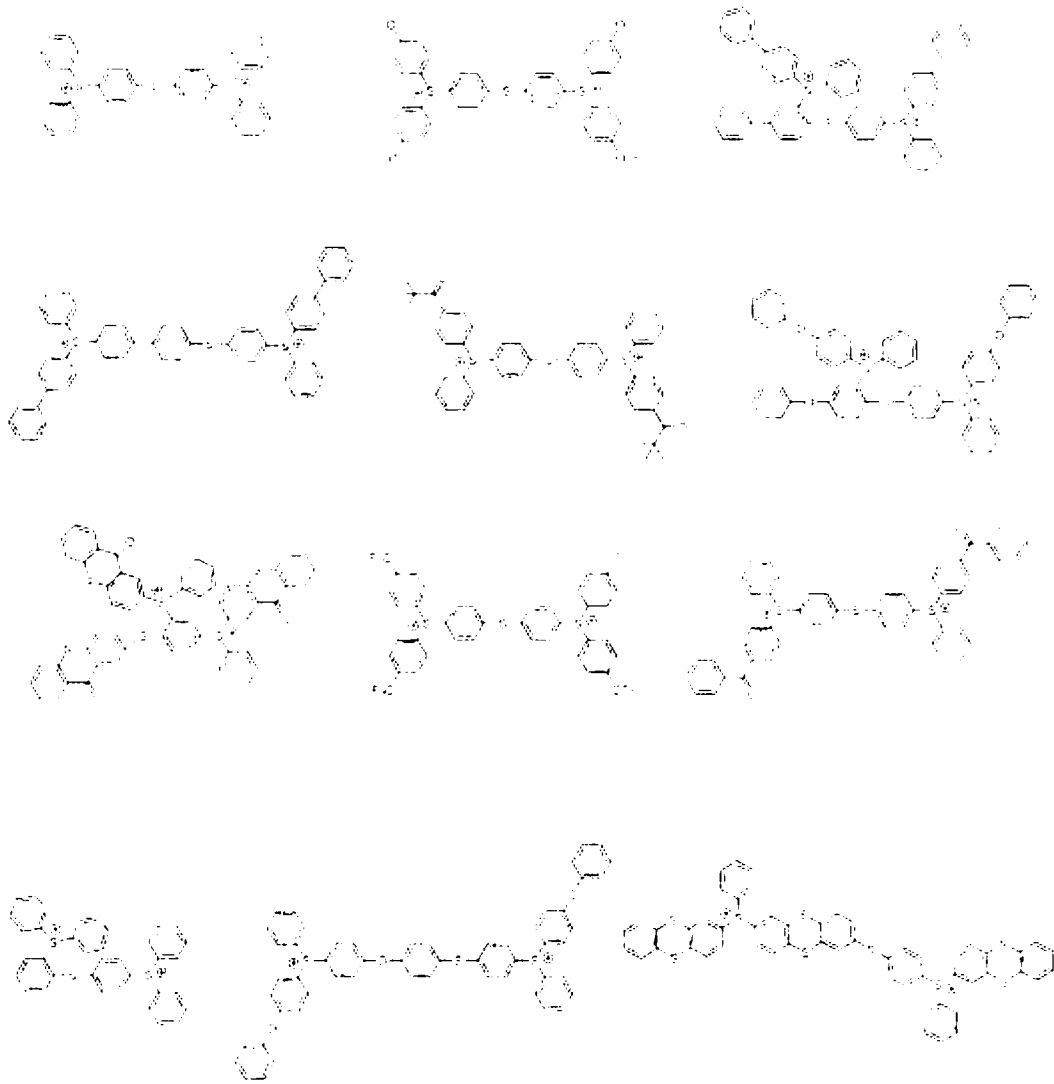
【0039】 [化 3]



【0040】 [化 4]

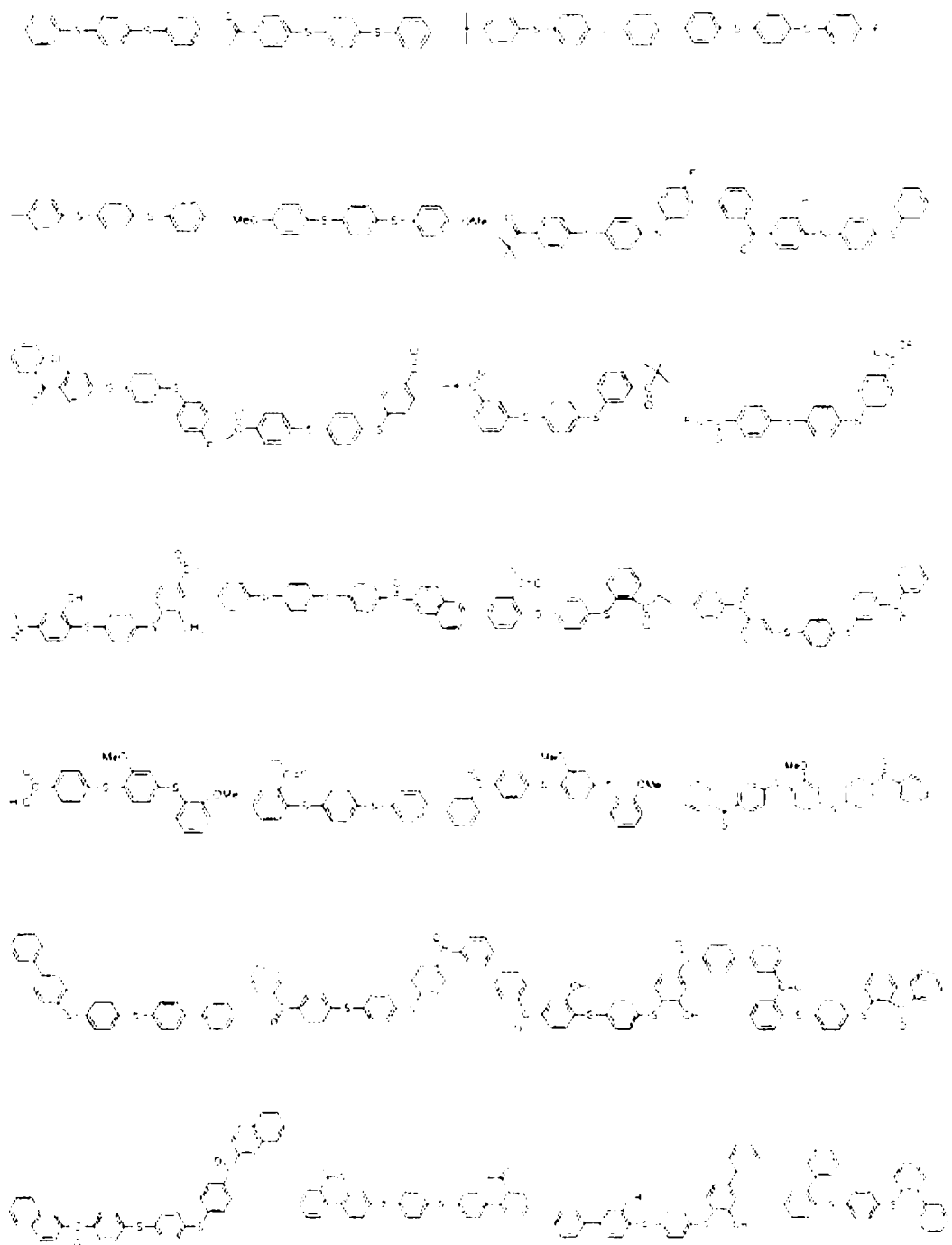


【0041】 [化 5]

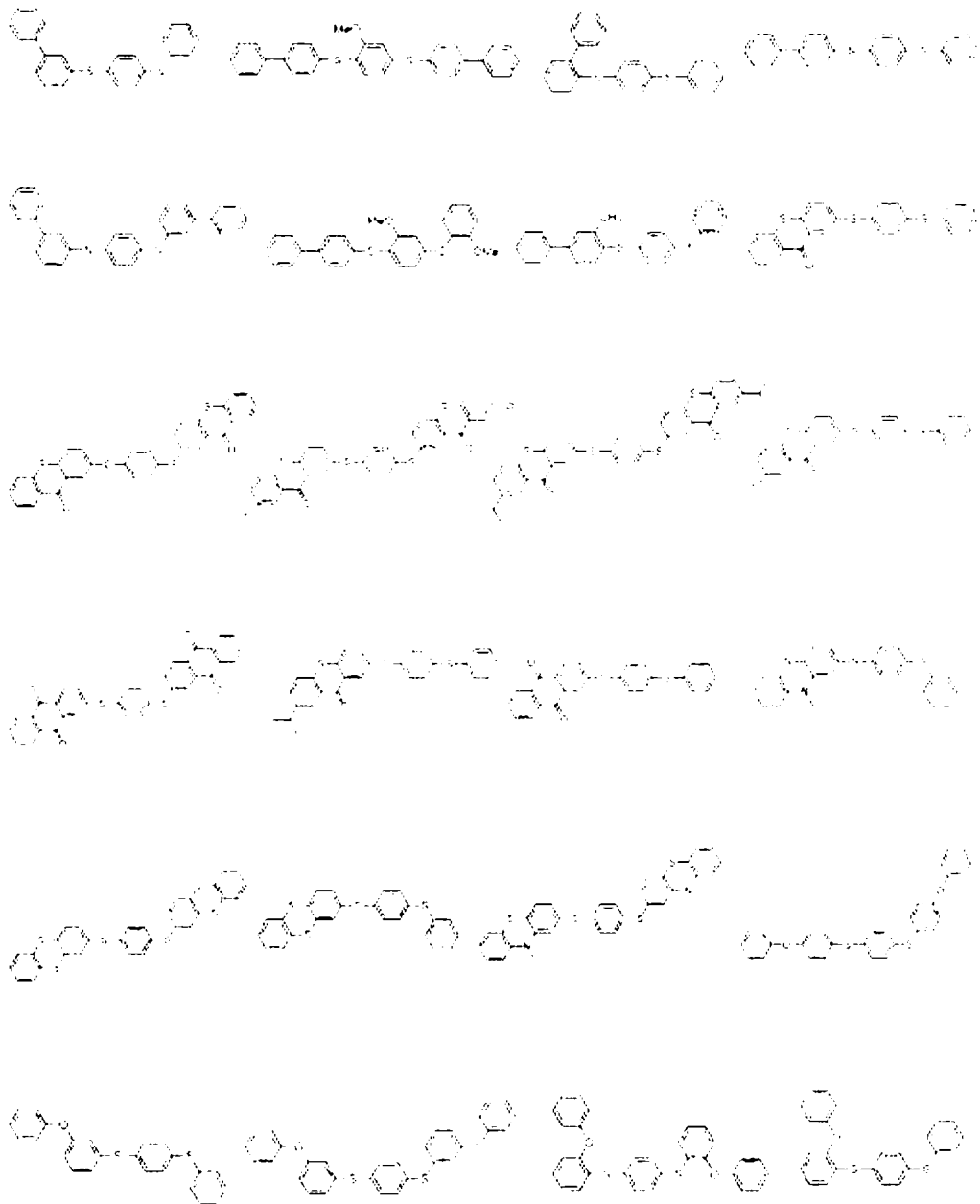


【0042】 以式（2）所表示之化合物（S）中，較佳之具體例如下所示。

【0043】 [化 6]



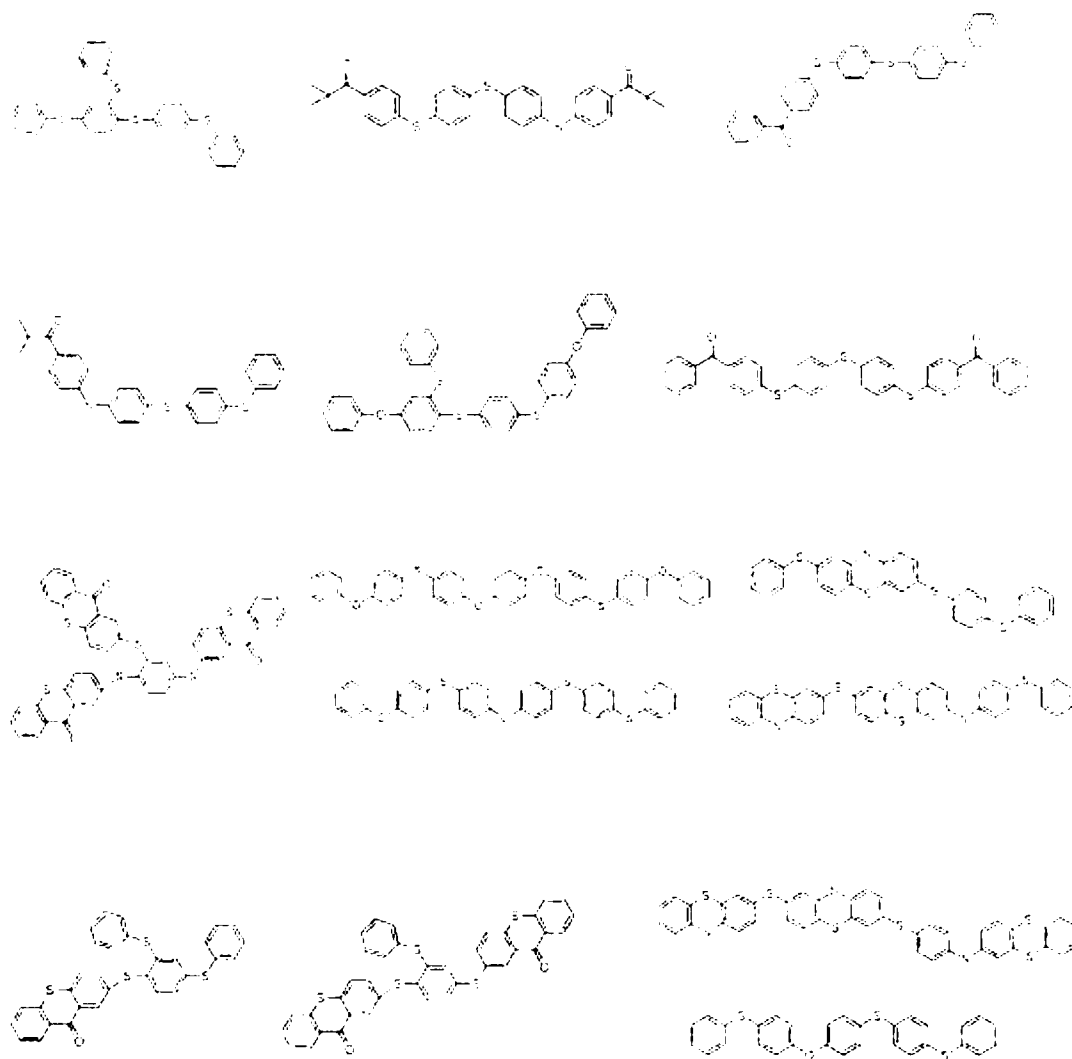
【0044】 [化 7]



【0045】 [化 8]

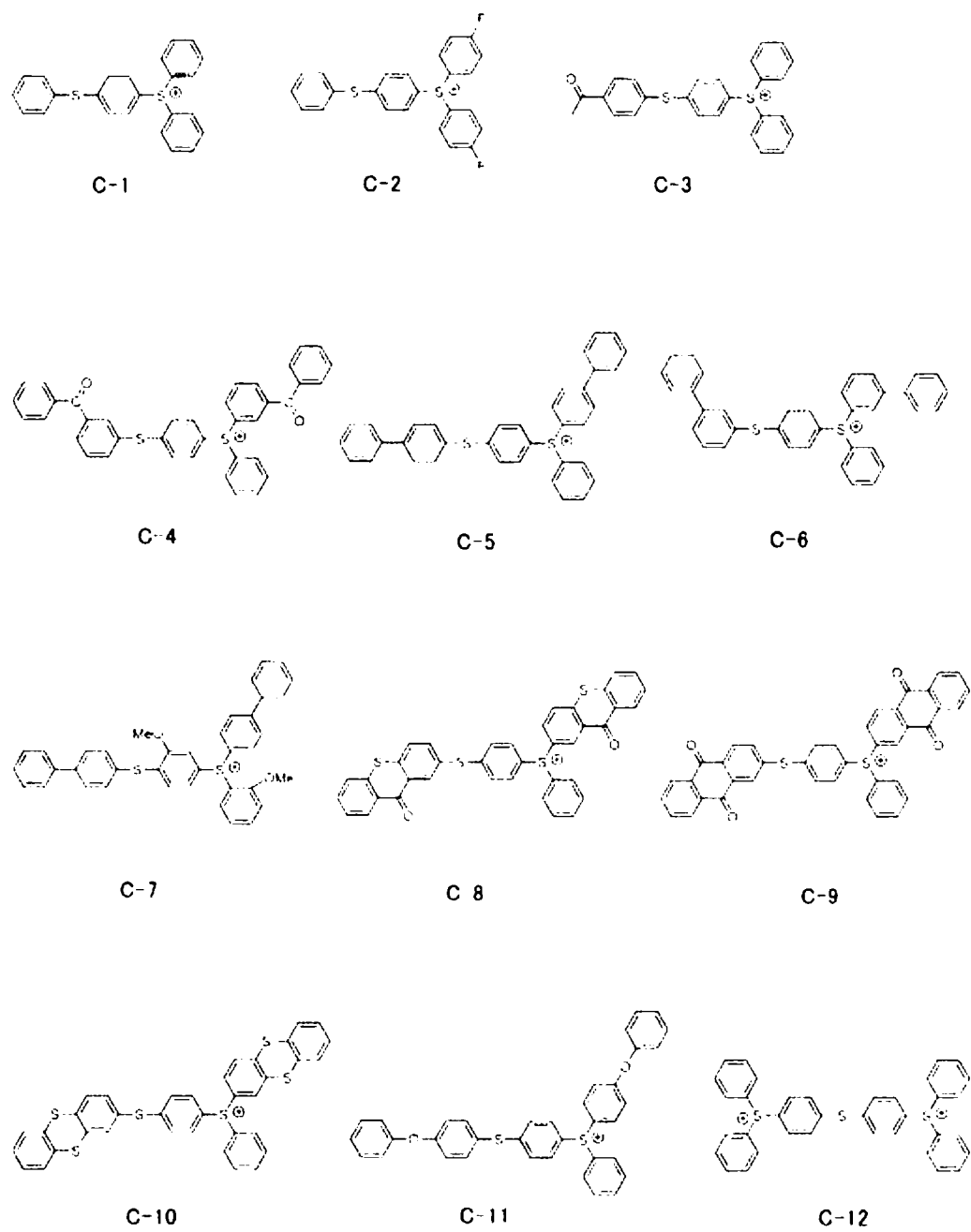


【0046】 [化 9]

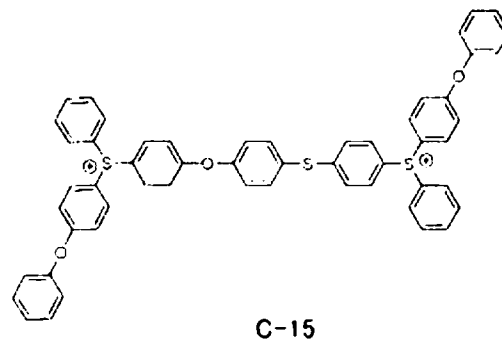
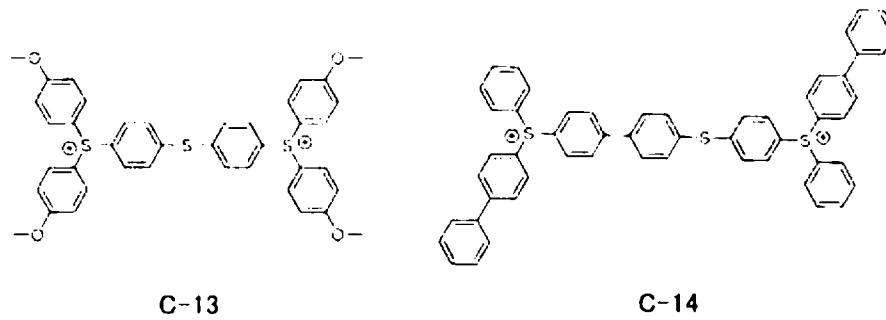


【0047】 以式（1）所表示之銻鹽（CA）中，就感度、溶解性之觀點而言，進而佳之陽離子部（C）之具體例如下所示。

【0048】 [化 10]

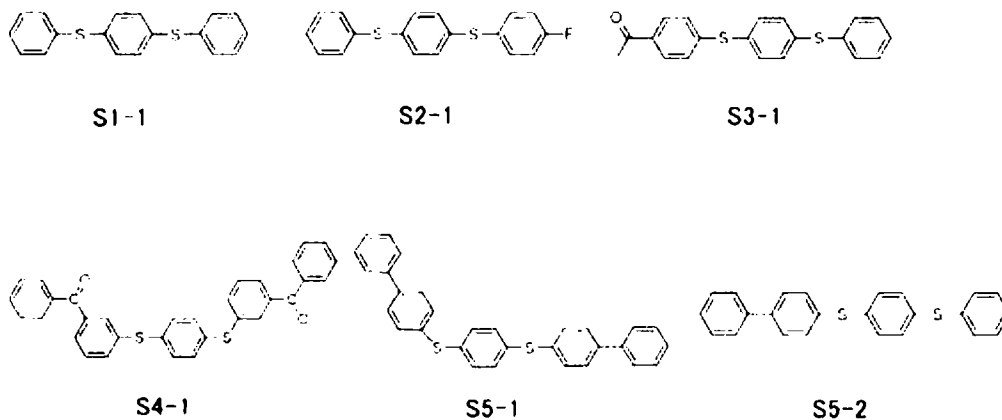


【0049】 [化 11]

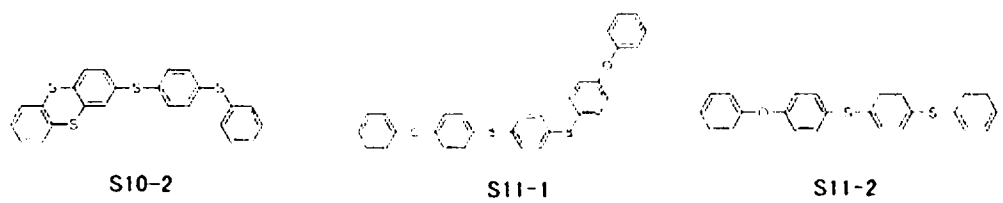
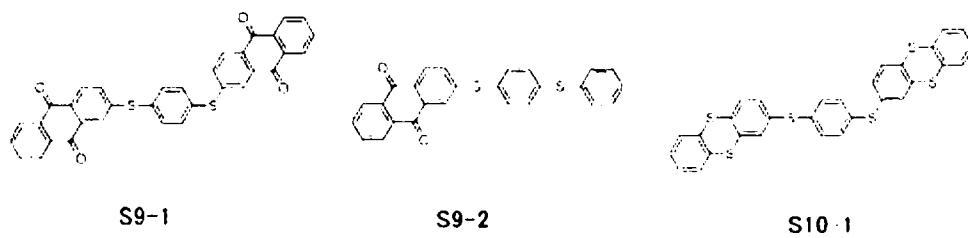
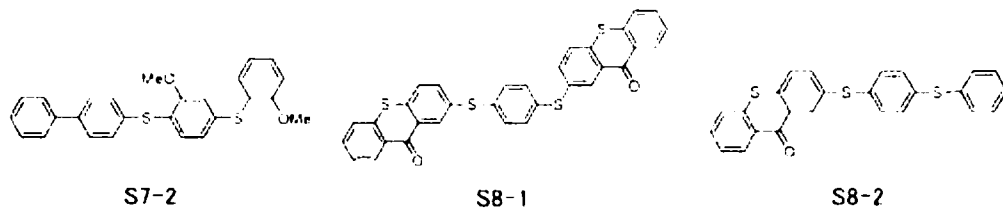
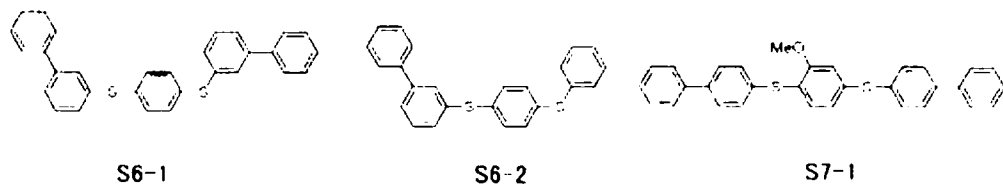


【0050】 以式（2）所表示之化合物（S）中，就溶解性之觀點而言，進而佳之具體例如下所示。

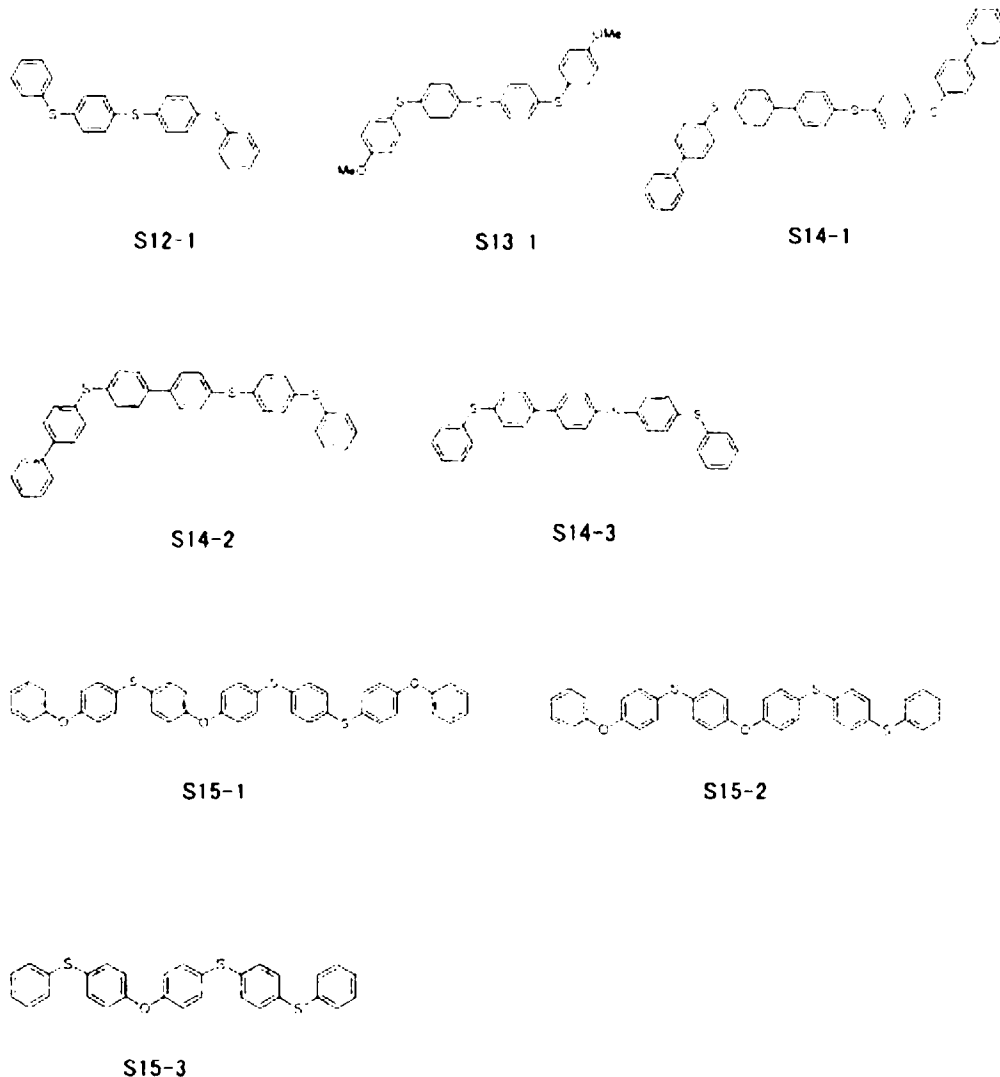
【0051】 [化 12]



【0052】 [化 13]



【0053】 [化 14]



【0054】 於式（1）及式（3）中，X 是可成為一價陰離子之原子（團），即 X⁻是藉由對銻鹽照射光（可見光、紫外線、電子束及 X 射線等）而產生之酸（HX）所對應的陰離子。X⁻為一價之多原子陰離子，除此以外並無限制，較佳為 MY_a⁻、(Rf)_bPF_{6-b}⁻、R⁸_cBY_{4-c}⁻、R⁸_cGaY_{4-c}⁻、R⁹SO₃⁻、(R⁹SO₂)₃C⁻或(R⁹SO₂)₂N⁻所表示之陰離子。

【0055】 M 表示磷原子、硼原子或銻原子。

Y 表示鹵素原子（較佳為氟原子）。

【0056】 Rf 表示氫原子之 80 莫耳%以上被氟原子取代之烷基（較佳為碳數 1~8 之烷基）。作為藉由被氟取代而成為 Rf 之烷基，可

列舉：直鏈烷基（甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及辛基等）、支鏈烷基（異丙基、異丁基、第二丁基及第三丁基等）及環烷基（環丙基、環丁基、環戊基及環己基等）等。於 R_f 中，基於原來之烷基所具有之氫原子的莫耳數，該些烷基之氫原子被取代為氟原子之比例較佳為 80 莫耳%以上，進而佳為 90 莫耳%以上，特佳為 100 莫耳%。若氟原子之取代比例處於該些較佳之範圍內，則銹鹽之光感應性變得更良好。作為特佳之 R_f ，可列舉： CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CFCHF_2-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)CF-$ 及 $(CF_3)_3C-$ 。b 個 R_f 相互獨立，因此可相互相同亦可不同。

【0057】 P 表示磷原子，F 表示氟原子。

【0058】 R^8 表示氫原子之一部分被至少一個元素或拉電子基所取代之苯基。作為此種一個元素之例子，包括鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子及溴原子等。作為拉電子基，可列舉：三氟甲基、硝基及氰基等。該些基中較佳為一個氫原子被氟原子或三氟甲基所取代之苯基。c 個 R^8 相互獨立，因此可相互相同亦可不同。

【0059】 B 表示硼原子，Ga 表示鎵原子。

【0060】 R^9 表示碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之全氟烷基、碳數 6~20 之芳基或氟原子，烷基及全氟烷基可為直鏈、支鏈狀或環狀之任一種，芳基可未被取代，亦可具有取代基。

【0061】 S 表示硫原子，O 表示氧原子，C 表示碳原子，N 表示氮原子。

a 表示 4~6 之整數。

b 較佳為 1~5 之整數，進而佳為 2~4，特佳為 2 或 3。

c 較佳為 1~4 之整數，進而佳為 4。

【0062】 作為 MY_a^- 所表示之陰離子，可列舉 SbF_6^- 、 PF_6^- 及 BF_4^- 所表示之陰離子等。

【0063】 作為 $(\text{Rf})_b\text{PF}_{6-b}^-$ 所表示之陰離子，可列舉：
 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3^-$ 、
 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4^-$ 、
 $((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{PF}_4^-$ 及 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$
 所表示之陰離子等。該些陰離子中較佳為 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、
 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4^-$ 、
 $((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 及 $((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4^-$ 所表示之陰離子。

【0064】 作為 $\text{R}_c^8\text{BY}_{4-c}^-$ 所表示之陰離子，可列舉： $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、
 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3^-$ 及 $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4\text{B}^-$
 所表示之陰離子等。該些陰離子中較佳為 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 及
 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 所表示之陰離子。

【0065】 作為 $\text{R}_c^8\text{GaY}_{4-c}^-$ 所表示之陰離子，可列舉： $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、
 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{Ga}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GaF}_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{GaF}_3^-$ 及
 $(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4\text{Ga}^-$ 所表示之陰離子等。該些陰離子中較佳為 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$
 及 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 所表示之陰離子。

【0066】 作為 R^9SO_3^- 所表示之陰離子，可列舉：三氟甲磺酸根陰離子、五氟乙磺酸根陰離子、七氟丙磺酸根陰離子、九氟丁磺酸

根陰離子、五氟苯基磺酸根陰離子、氟磺酸根陰離子、對甲苯磺酸根陰離子、苯磺酸根陰離子、樟腦磺酸根陰離子、甲磺酸根陰離子、乙磺酸根陰離子、丙磺酸根陰離子、丁磺酸根陰離子及辛磺酸根陰離子等。該些陰離子中較佳為三氟甲磺酸根陰離子、九氟丁磺酸根陰離子、甲磺酸根陰離子、丁磺酸根陰離子、樟腦磺酸根陰離子、苯磺酸根陰離子及對甲苯磺酸根陰離子。

【0067】 作為 $(R^9SO_2)_3C^-$ 所表示之陰離子，可列舉： $(FSO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3C^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_3C^-$ 及 $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ 所表示之陰離子等。

【0068】 作為 $(R^9SO_2)_2N^-$ 所表示之陰離子，可列舉： $(FSO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_2N^-$ 及 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 所表示之陰離子等。

【0069】 作為一價之多原子陰離子，除了 MY_a^- 、 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 、 $R^8_cBY_{4-c}^-$ 、 $R^8_cGaY_{4-c}^-$ 、 $R^9SO_3^-$ 、 $(R^9SO_2)_3C^-$ 或 $(R^9SO_2)_2N^-$ 所表示之陰離子以外，可使用：過鹵酸根離子（ ClO_4^- 、 BrO_4^- 等）、鹵化磺酸根離子（ FSO_3^- 、 $ClSO_3^-$ 等）、硫酸根離子（ $CH_3SO_4^-$ 、 $CF_3SO_4^-$ 、 HSO_4^- 等）、碳酸根離子（ HCO_3^- 、 $CH_3CO_3^-$ 等）、鋁酸根離子（ $AlCl_4^-$ 、 AlF_4^- 、 $Al(OC_4F_9)_4^-$ 等）、六氟鉍酸根離子（ BiF_6^- ）、羧酸根離子（ CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $CH_3C_6H_4COO^-$ 、 $C_6F_5COO^-$ 、 $CF_3C_6H_4COO^-$ 等）、芳基硼酸根離子（ $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2B(C_6H_5)_3^-$ 等）、硫氰酸根離子（ SCN^- ）及硝酸根離子（ NO_3^- ）等。

【0070】 該些 X^- 中，較佳為 MY_a^- 、 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 、 $R^8_cBY_{4-c}^-$ 、 $R^8_cGaY_{4-c}^-$ 、 $R^9SO_3^-$ 、 $(R^9SO_2)_3C^-$ 或 $(R^9SO_2)_2N^-$ 所表示之陰離子，就抗蝕劑之解析度、圖案形狀變佳之方面而言，進而佳為 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 、三氟甲磺酸根陰離子、九氟丁磺酸根陰離子、甲磺酸根陰離子、丁磺酸根陰離子、樟腦磺酸根陰離子、苯磺酸根陰離子、對甲苯磺酸根陰離子、 $(FSO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 及 $(CF_3SO_2)_2N^-$ ，進而就於抗蝕劑組成物中之相容性良好之方面而言，特佳為 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3^-$ 、九氟丁磺酸根陰離子、 $(C_6F_5)_4B^-$ 及 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 。

【0071】 以式(1)所表示之銻鹽可藉由公知之製造方法來製造。例如，存在使二芳基硫化物與氯反應之方法、使二芳基硫化物與氯及苯等芳香族烴反應之方法、使二芳基硫化物於銅觸媒下與二芳基銻鹽反應之方法、使二芳基硫化物與二芳基亞砷於脫水劑存在下反應之方法。

【0072】 作為脫水劑，並無特別之限定，只要為於有機化學反應中作為脫水劑使用之脫水劑即可，例如可列舉濃硫酸、磷酸酐、甲磺酸、三氟甲磺酸或其酸酐等，亦可將該些中之兩種以上混合使用。另外，亦可適宜使用溶劑。

【0073】 於使二芳基亞砷與二芳基硫化物於脫水劑存在下反應之情形時，作為莫耳比，亞砷：硫化物=10：1～1：1，更佳為 7：

1~2:1, 最佳為 5:1~2.5:1。反應溫度為-10℃~70℃, 較佳為 0℃~50℃, 最佳為 10℃~30℃。

【0074】 於反應後, 式(1)及式(3)中, 可藉由利用具有以 X 所表示之陰離子之酸(HX)及鹽(AX_n)更換陰離子來高效地製造銻鹽。此處, A 是陰離子 X⁻之抗衡陽離子, n 表示相對於陽離子 A 之價數之陰離子 X⁻的數量。作為 A, 表示 Na、K、Li 等鹼金屬、Mg、Ca 等鹼土金屬、或者銨陽離子。就原料之獲取容易度、製造之銻鹽之精製容易度而言, 更佳為鹼金屬。

【0075】 作為本發明之含有通式(1)所表示之銻鹽(CA)及通式(2)所表示之化合物(S)之光酸產生劑之含量分析之方法, 使用高效液相層析法(HPLC)。於求出含量時, 只要求出將利用 HPLC 法所獲得之銻鹽(CA)與化合物(S)之峰面積合計並將其設為 100 時之化合物(S)之峰面積之比率即可。

作為 HPLC 之測定條件列舉如下。

設備: 類型名(L-2130)、製造商(日立)、管柱:(Ph-3)製造商(GL Sciences Inc)、移動層: 甲醇: 水: 過氯酸鈉一水合物=600: 68: 20 之溶液、檢測器: UV(210 nm)、注入量 10 μl、管柱溫度 40℃。

【0076】 通式(1)所表示之銻鹽(CA)及通式(2)所表示之化合物(S)之含量依據所述含量測定法, 將銻鹽(CA)及化合物(S)之合計面積設為 100 時之化合物(S)之面積比為 0.02 以上且 3.0 以下。認為, 捕捉藉由相對於通式(1)所表示之銻鹽(CA)

含有一定量之通式(2)所表示之化合物(S)而產生之共軛酸，或者捕捉體系中之氧，藉此抑制質子化或氧化等引起之著色。

【0077】 本發明之光酸產生劑中，除了所述列舉之銻鹽以外，視需要亦可含有先前公知之其他光酸產生劑來使用。再者，下述中本發明之光酸產生劑是指含有通式(1)所表示之銻鹽(CA)及通式(2)所表示之化合物(S)，不包含其他光酸產生劑。

【0078】 於含有其他光酸產生劑之情形時，相對於本發明之通式(1)所表示之銻鹽(CA)之莫耳數，其他光酸產生劑之含量(莫耳%)較佳為0.1~100，進而佳為0.5~50。

【0079】 作為其他光酸產生劑，包括鎢鹽(銻、鉍、硒、鉍及鏷等)以及過渡金屬錯合物離子與陰離子之鹽等先前公知者。

【0080】 為了容易溶解至陽離子聚合性化合物或化學增幅型抗蝕劑組成物中，本發明之光酸產生劑亦可將其預先溶解於不會阻礙聚合或交聯、脫保護反應等之溶劑中。

【0081】 作為溶劑，可列舉：碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸-1,2-仲丁酯、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之單甲醚、單乙醚、單丙醚、單丁醚或單苯醚等多元醇類及其衍生物；如二噁烷之環式醚類；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。

【0082】 於使用溶劑之情形時，相對於本發明之光酸產生劑 100 重量份，溶劑之使用比例較佳為 15 重量份～1000 重量份，進而佳為 30 重量份～500 重量份。使用之溶媒可單獨使用，或者亦可併用兩種以上。

【0083】 本發明之光硬化性組成物是包含所述光酸產生劑與陽離子聚合性化合物而成。

【0084】 作為光硬化性組成物之構成成分之陽離子聚合性化合物可列舉環狀醚（環氧化物及氧雜環丁烷等）、乙烯性不飽和化合物（乙烯醚及苯乙烯等）、雙環原酸酯（bicyclic ortho ester）、螺原碳酸酯（spiro ortho carbonate）及螺原酸酯（spiro ortho ester）等{日本專利特開平 11-060996 號，日本專利特開平 09-302269 號，日本專利特開 2003-026993 號，日本專利特開 2002-206017 號，日本專利特開平 11-349895 號，日本專利特開平 10-212343 號，日本專利特開 2000-119306 號，日本專利特開平 10-67812 號，日本專利特開 2000-186071 號，日本專利特開平 08-85775 號，日本專利特開平 08-134405 號，日本專利特開 2008-20838，日本專利特開 2008-20839，日本專利特開 2008-20841，日本專利特開 2008-26660，日本專利特開 2008-26644，日本專利特開

2007-277327，感光聚合物座談會編之「感光聚合物手冊」(1989年，工業調查會)，綜合技術中心編之「UV-EB 硬化技術」(1982年，綜合技術中心)，RadTech Japan 編之「UV-EB 硬化材料」(1992年，CMC)，日本技術情報協會編之「UV 硬化中之硬化不良-阻礙原因及其對策」(2003年，日本技術情報協會)，有色材料 (color material)、68、(5)、286-293 (1995)，精密化學 (fine chemical)、29、(19)、5-14 (2000) 等}。

【0085】 作為環氧化物，可使用公知之環氧化物等，包括芳香族環氧化物、脂環式環氧化物及脂肪族環氧化物。

【0086】 作為芳香族環氧化物，可列舉具有至少一個芳香環之一元或多元酚（苯酚、雙酚 A、苯酚酚醛清漆及該些之加成了環氧烷 (alkylene oxide) 之化合物）之縮水甘油醚等。

【0087】 作為脂環式環氧化物，可列舉藉由利用氧化劑將具有至少一個環己烯環或環戊烯環之化合物環氧化而獲得之化合物（3,4-環氧環己烷甲酸-3,4-環氧環己基甲酯等）。

【0088】 作為脂肪族環氧化物，可列舉：脂肪族多元醇或其環氧烷加成物之聚縮水甘油醚（1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚等）、脂肪族多元酸之聚縮水甘油酯（四氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯等）、長鏈不飽和化合物之環氧化物（環氧化大豆油及環氧化聚丁二烯等）。

【0089】 作為氧雜環丁烷，可使用公知之氧雜環丁烷等，例如可列舉：3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷、2-乙基己基(3-乙基-3-氧雜

環丁基甲基)醚、2-羥基乙基(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、2-羥基丙基(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)甲基]苯、氧雜環丁基倍半氧雜環丁烷及苯酚酚醛清漆氧雜環丁烷等。

【0090】 作為乙烯性不飽和化合物，可使用公知之陽離子聚合性單量體等，包括脂肪族單乙烯醚、芳香族單乙烯醚、多官能乙烯醚、苯乙烯及陽離子聚合性含氮單體。

【0091】 作為脂肪族單乙烯醚，可列舉：甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚及環己基乙烯醚等。

【0092】 作為芳香族單乙烯醚，可列舉：2-苯氧基乙基乙烯醚、苯基乙烯醚及對甲氧基苯基乙烯醚等。

【0093】 作為多官能乙烯醚，可列舉丁二醇-1,4-二乙烯醚及三乙二醇二乙烯醚等。

【0094】 作為苯乙烯，可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯及對第三丁氧基苯乙烯等。

【0095】 作為陽離子聚合性含氮單體，可列舉 N-乙基基吡啶及 N-乙基基吡咯啉酮等。

【0096】 作為雙環原酸酯，可列舉：1-苯基-4-乙基-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷及 1-乙基-4-羥基甲基-2,6,7-三氧雜雙環-[2.2.2]辛烷等。

【0097】 作為螺原碳酸酯，可列舉 1,5,7,11-四氧雜螺[5.5]十一烷及 3,9-二苄基-1,5,7,11-四氧雜螺[5.5]十一烷等。

【0098】 作為螺原酸酯，可列舉：1,4,6-三氧雜螺[4.4]壬烷、2-甲基-1,4,6-三氧雜螺[4.4]壬烷及 1,4,6-三氧雜螺[4.5]癸烷等。

【0099】 進而，可使用於一分子中具有至少一個陽離子聚合性基之聚有機矽氧烷（記載於日本專利特開 2001-348482 號公報、日本專利特開 2000-281965 號公報、日本專利特開平 7-242828 號公報、日本專利特開 2008-195931 號公報、「聚合物科學雜誌 (Journal of Polym. Sci.)」、A 輯、「聚合物化學 (Polym. Chem.)」、Vol. 28, 497 (1990) 等)。

該些聚有機矽氧烷可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種，亦可為該些之混合物。

【0100】 該些陽離子聚合性化合物中，較佳為環氧化物、氧雜環丁烷及乙烯醚，進而佳為環氧化物及氧雜環丁烷，特佳為脂環式環氧化物及氧雜環丁烷。另外，該些陽離子聚合性化合物可單獨使用，或者亦可併用兩種以上。

【0101】 相對於陽離子聚合性化合物 100 重量份，光硬化性組成物中的本發明之光酸產生劑之含量較佳為 0.05 重量份～20 重量份，進而佳為 0.1 重量份～10 重量份。若為該範圍，則陽離子聚合性化合物之聚合變得更充分，且硬化體之物性變得更良好。再者，該含量可藉由考慮陽離子聚合性化合物之性質或者光之種類（光源、波長等）與照射量、溫度、硬化時間、濕度、塗膜之厚度等各種因素而決定，並不限定於所述範圍。

【0102】 本發明之光硬化性組成物中可視需要而含有公知之添

加劑（增感劑、顏料、填充劑、靜電防止劑、阻燃劑、消泡劑、流動調整劑、光穩定劑、抗氧化劑、密接性賦予劑、離子補充劑、防著色劑、溶劑、非反應性樹脂及自由基聚合性化合物等）。

【0103】 作為增感劑，可使用公知（日本專利特開平 11-279212 號及日本專利特開平 09-183960 號等）之增感劑等，可列舉：蒽 { 蒽、9,10-二丁氧基蒽、9,10-二甲氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、9,10-二丙氧基蒽等 }；芘；1,2-苯並蒽；芘；稠四苯；蔻（coronene）；噻噸酮（thioxanthone）{ 噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2-乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2-異丙基噻噸酮及 2,4-二乙基噻噸酮等 }；啡噻嗪（phenothiazine）{ 啡噻嗪、N-甲基啡噻嗪、N-乙基啡噻嗪、N-苯基啡噻嗪等 }；氧雜蒽酮；蔡 { 1-蔡酚、2-蔡酚、1-甲氧基蔡、2-甲氧基蔡、1,4-二羥基蔡、及 4-甲氧基-1-蔡酚等 }；酮 { 二甲氧基苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、4'-異丙基-2-羥基-2-甲基苯丙酮及 4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫化物等 }；吡啶 { N-苯基吡啶、N-乙基吡啶、聚-N-乙烯基吡啶及 N-縮水甘油基吡啶等 }；稠二蔡（chrysene）{ 1,4-二甲氧基稠二蔡及 1,4-二- α -甲基苄氧基稠二蔡等 }；菲（phenanthrene）{ 9-羥基菲、9-甲氧基菲、9-羥基-10-甲氧基菲及 9-羥基-10-乙氧基菲等 } 等。

【0104】 於含有增感劑之情形時，相對於光酸產生劑 100 重量份，增感劑之含量較佳為 1 重量份～300 重量份，進而佳為 5 重量份～200 重量份。

【0105】 作為顏料，可使用公知之顏料等，可列舉無機顏料（氧化鈦、氧化鐵及碳黑等）以及有機顏料（偶氮顏料、花青顏料、酞菁顏料及喹吖啶酮顏料等）等。

【0106】 於含有顏料之情形時，相對於光酸產生劑 100 重量份，顏料之含量較佳為 0.5 重量份～400000 重量份，進而佳為 10 重量份～150000 重量份。

【0107】 作為填充劑，可使用公知之填充劑等，可列舉：熔融二氧化矽、結晶型二氧化矽、碳酸鈣、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鋇、碳酸鎂、雲母、滑石、矽酸鈣及矽酸鋁鋰等。

【0108】 於含有填充劑之情形時，相對於光酸產生劑 100 重量份，填充劑之含量較佳為 50 重量份～600000 重量份，進而佳為 300 重量份～200000 重量份。

【0109】 作為靜電防止劑，可使用公知之靜電防止劑等，可列舉：非離子型靜電防止劑、陰離子型靜電防止劑、陽離子型靜電防止劑、兩性型靜電防止劑及高分子型靜電防止劑。

【0110】 於含有靜電防止劑之情形時，相對於光酸產生劑 100 重量份，靜電防止劑之含量較佳為 0.1 重量份～20000 重量份，進而佳為 0.6 重量份～5000 重量份。

【0111】 作為阻燃劑，可使用公知之阻燃劑等，可列舉：無機阻燃劑 { 三氧化二銻、五氧化二銻、氧化錫、氫氧化錫、氧化鋁、硼酸鋅、偏硼酸鋁、赤磷、氫氧化鋁、氫氧化鎂及鋁酸鈣等 }；溴阻燃劑 { 四溴鄰苯二甲酸酐、六溴苯及十溴聯苯醚等 }；及磷酸酯

阻燃劑 { 磷酸三(三溴苯基)酯等 } 等。

【0112】 於含有阻燃劑之情形時，相對於光酸產生劑 100 重量份，阻燃劑之含量較佳為 0.5 重量份～40000 重量份，進而佳為 5 重量份～10000 重量份。

【0113】 作為消泡劑，可使用公知之消泡劑等，可列舉：醇消泡劑、金屬皂消泡劑、磷酸酯消泡劑、脂肪酸酯消泡劑、聚醚消泡劑、矽酮消泡劑及礦物油消泡劑等。

【0114】 作為流動調整劑，可使用公知之流動調整劑等，可列舉：氫化蓖麻油、氧化聚乙烯、有機膨潤土、膠體狀二氧化矽、醯胺蠟、金屬皂及丙烯酸酯聚合物等。

作為光穩定劑，可使用公知之光穩定劑等，可列舉：紫外線吸收型穩定劑 { 苯並三唑、二苯甲酮、水楊酸酯、氰基丙烯酸酯及該些化合物之衍生物等 }；自由基補充型穩定劑 { 受阻胺等 }；及光淬滅型穩定劑 { 鎳錯合物等 } 等。

作為抗氧化劑，可使用公知之抗氧化劑等，可列舉：酚系抗氧化劑（單酚系、雙酚系及高分子酚系等）、硫系抗氧化劑及磷系抗氧化劑等。

作為密接性賦予劑，可使用公知之密接性賦予劑等，可列舉：偶合劑、矽烷偶合劑及鈦偶合劑等。

作為離子補充劑，可使用公知之離子補充劑等，可列舉有機鋁（烷氧基鋁及苯氧基鋁等）等。

作為防著色劑，可使用公知之防著色劑，一般有效的是抗氧

化劑，可列舉：酚系抗氧化劑（單酚系、雙酚系及高分子酚系等）、硫系抗氧化劑及磷系抗氧化劑等，但對於高溫時的耐熱試驗時之防著色而言幾乎無效。

【0115】 於含有消泡劑、流動調整劑、光穩定劑、抗氧化劑、密接性賦予劑、離子補充劑或防著色劑之情形時，相對於光酸產生劑 100 重量份，各自之含量較佳為 0.1 重量份～20000 重量份，進而佳為 0.5 重量份～5000 重量份。

【0116】 作為溶劑，若可用以溶解陽離子聚合性化合物或者調整光硬化性組成物之黏度，則並無限制，可使用被列舉為所述光酸產生劑之溶劑的溶劑。

【0117】 於含有溶劑之情形時，相對於光酸產生劑 100 重量份，溶劑之含量較佳為 50 重量份～2000000 重量份，進而佳為 200 重量份～500000 重量份。

【0118】 作為非反應性樹脂，可列舉：聚酯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚丁二烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚乙醚、聚乙炔丁醛、聚丁烯、苯乙烯丁二烯嵌段共聚物氫化物、(甲基)丙烯酸酯之共聚物及聚胺基甲酸酯等。該些樹脂之數量平均分子量較佳為 1000～500000，進而佳為 5000～100000（數量平均分子量是藉由 GPC 等一般之方法而測定之值）。

【0119】 於含有非反應性樹脂之情形時，相對於光酸產生劑 100 重量份，非反應性樹脂之含量較佳為 5 重量份～400000 重量份，進而佳為 50 重量份～150000 重量份。

【0120】 於含有非反應性樹脂之情形時，為了使非反應性樹脂容易與陽離子聚合性化合物等溶解，理想的是預先將非反應性樹脂溶解於溶劑中。

【0121】 作為自由基聚合性化合物，可使用公知〔感光聚合物座談會編之「感光聚合物手冊」(1989年，工業調查會)，綜合技術中心編之「UV-EB 硬化技術」(1982年，綜合技術中心)，RadTech Japan 編之「UV-EB 硬化材料」(1992年，CMC)，日本技術情報協會編之「UV 硬化中之硬化不良-阻礙原因及其對策」(2003年，日本技術情報協會)〕之自由基聚合性化合物等，包括單官能單體、二官能單體、多官能單體、環氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯。

【0122】 於含有自由基聚合性化合物之情形時，相對於光酸產生劑 100 重量份，自由基聚合性化合物之含量較佳為 5 重量份～400000 重量份，進而佳為 50 重量份～150000 重量份。

【0123】 於含有自由基聚合性化合物之情形時，為了藉由自由基聚合將該些高分子量化，較佳為使用由於熱或光而開始聚合之自由基聚合起始劑。

【0124】 作為自由基聚合起始劑，可使用公知之自由基聚合起始劑等，包括熱自由基聚合起始劑(有機過氧化物、偶氮化合物等)及光自由基聚合起始劑(苯乙酮系起始劑、二苯甲酮系起始劑、米其勒酮系起始劑、安息香系起始劑、噻噸酮系起始劑、醯基膦系起始劑等)。

【0125】 於含有自由基聚合起始劑之情形時，相對於自由基聚合性化合物 100 重量份，自由基聚合起始劑之含量較佳為 0.01 重量份～20 重量份，進而佳為 0.1 重量份～10 重量份。

【0126】 本發明之光硬化性組成物可將陽離子聚合性化合物、光酸產生劑及視需要之添加劑，於室溫（20℃～30℃左右）或視需要進行加熱（40℃～90℃左右）下均勻地混合溶解，或者進一步利用三輥研磨機等加以混練而製備。

【0127】 本發明之光硬化性組成物可藉由照射光使其硬化而獲得硬化體。作為此處使用之光，只要具有誘發本發明之光酸產生劑分解之能量，則可為任意種，較佳為由低壓、中壓、高壓或超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、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 F₂ 雷射等而獲得之紫外～可見光區域（波長：約 100 nm～約 800 nm）之光。再者，作為光，亦可使用電子束或 X 射線等具有高能量之放射線。

【0128】 光之照射時間於光源之強度或者光相對於光硬化性組成物之透過性方面受到影響，但於常溫（20℃～30℃左右）照射 0.1 秒～10 秒左右即可。然而，於光之透過性低之情形或者光硬化性組成物之膜厚厚之情形等情形時，有時較佳為照射大於等於所述時間範圍的時間。於照射光後 0.1 秒～數分鐘後，大部分光硬化性組成物由於陽離子聚合而硬化，但若有必要，則亦可於照射光後，於室溫（20℃～30℃左右）～200℃下加熱數秒～數小時而進

行後硬化 (after cure)。

【0129】 作為本發明之光硬化性組成物之具體用途，可列舉：塗料、塗佈劑 (coating agent)、各種被覆材料 (硬塗材、耐污染被覆材、防霧被覆材、耐接觸被覆材、光纖等)、黏接膠帶之背面處理劑、黏接標籤用剝離片 (剝離紙、剝離塑膠膜、剝離金屬箔等) 之剝離塗佈材、印刷板、牙科用材料 (牙科用調配物、牙科用複合物)、墨水、噴墨墨水、抗蝕劑膜、液狀抗蝕劑、負型抗蝕劑 (半導體元件等之表面保護膜、層間絕緣膜、平坦化膜等之永久膜材料等)、微機電系統 (microelectromechanical system, MEMS) 用抗蝕劑、負型感光性材料、各種接著劑 (各種電子零件用暫時固定劑、HDD 用接著劑、拾取透鏡用接著劑、FPD 用功能性膜 (偏向板、抗反射膜等) 用接著劑等)、全息用樹脂、FPD 材料 (彩色濾光片、黑色矩陣、隔板材料、光間隔物、肋、液晶用配向膜、FPD 用密封劑等)、光學構件、成形材料 (建築材料用、光學零件、透鏡)、澆鑄材料、補土 (putty)、玻璃纖維含浸劑、填充材料 (filler material)、密封材料、密封材、光半導體 (LED) 密封材、光波導管 (optical waveguide) 材料、奈米壓印 (nano-imprint) 材料、光造形用、及微光造形用材料等，特別是所獲得之硬化物之著色少，透明性優異，因此最適於光學用途。

【0130】 本發明之光酸產生劑由於光照射而產生強酸，因此亦可用作公知 (日本專利特開 2003-267968 號公報、日本專利特開 2003-261529 號公報、日本專利特開 2002-193925 號公報等) 之化

學增幅型抗蝕劑材料用之光酸產生劑等。

【0131】 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，其以由於酸之作用而變得可溶於鹼性顯影液之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，其以可溶於鹼性顯影液之樹脂、由於酸之作用而變得可溶於鹼性顯影液之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，其以可溶於鹼性顯影液之樹脂、藉由於酸之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之交聯劑以及光酸產生劑為必需成分。就耐黃變性之觀點而言，本發明之光酸產生劑可較佳地用於在圖案形成後亦用作保護膜等之化學增幅型負型抗蝕劑。

【0132】 本發明之化學增幅型負型光阻組成物之特徵在於含有：成分（E），包含由於照射光或放射線而產生酸之化合物即本發明之光酸產生劑；鹼可溶性樹脂（F），具有酚性羥基；以及交聯劑（G）。

【0133】 於本發明之化學增幅型負型光阻組成物中，成分（E）可與先前公知之其他光酸產生劑併用。作為其他光酸產生劑，例如除了鎢鹽化合物、碲化合物、磺酸酯化合物、磺醯亞胺化合物、二磺醯基重氮甲烷化合物、二磺醯基甲烷化合物、胍磺酸鹽化合物、胍磺酸鹽化合物、三嗪化合物、硝基苄基化合物之外，可列舉有機鹵化物類、二碲等。

【0134】 作為先前公知之其他光酸產生劑，較佳為以選自鎢化合

物、磺醯亞胺化合物、重氮甲烷化合物及肟磺酸鹽化合物之群組之一種以上為宜。

【0135】 於併用此種先前公知之其他光酸產生劑之情形時，其使用比例可任意，通常相對於本發明之光酸產生劑之合計重量 100 重量份，其他光酸產生劑為 10 重量份～900 重量份，較佳為 25 重量份～400 重量份。

【0136】 較佳為於化學增幅型負型光阻組成物之固體成分中，所述成分（E）之含量設為 0.01 重量%～10 重量%。

【0137】 具有酚性羥基之鹼可溶性樹脂（F）

作為本發明之「具有酚性羥基之鹼可溶性樹脂」（以下，稱為「酚樹脂（F）」），例如可使用：酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯、聚羥基苯乙烯之共聚物、羥基苯乙烯與苯乙烯之共聚物、羥基苯乙烯、苯乙烯及(甲基)丙烯酸衍生物之共聚物、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、聚羥基苯乙烯之共聚物、羥基苯乙烯與苯乙烯之共聚物、羥基苯乙烯、苯乙烯及(甲基)丙烯酸衍生物之共聚物、苯酚-苯二甲醇縮合樹脂。再者，該些酚樹脂（F）可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合使用。

【0138】 另外，所述酚樹脂（F）中亦可含有酚性低分子化合物作為成分之一部分。

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。

【0139】 交聯劑 (G)

本發明之「交聯劑」(以下，亦稱為「交聯劑 (G)」)若為作為與所述酚樹脂 (F) 反應之交聯成分 (硬化成分) 而發揮作用之交聯劑，則無特別限定。作為所述交聯劑 (G)，例如可列舉：於分子中具有至少兩個以上之經烷基醚化之胺基的化合物、於分子中以至少兩個以上之經烷基醚化之苯為骨架的化合物、含有環氧乙烷 (oxirane) 環之化合物、含有環硫乙烷 (thiirane) 環之化合物、含有氧雜環丁基之化合物、含有異氰酸酯基之化合物 (包含被嵌段化之化合物) 等。

【0140】 該些交聯劑 (G) 中較佳為於分子中具有至少兩個以上之經烷基醚化之胺基的化合物、含有環氧乙烷環之化合物。進而更佳為併用於分子中具有至少兩個以上之經烷基醚化之胺基的化合物以及含有環氧乙烷環之化合物。

【0141】 相對於所述酚樹脂 (F) 100 重量份，本發明之交聯劑 (G) 之調配量較佳為 1 重量份～100 重量份，更佳為 5 重量份～50 重量份。於該交聯劑 (G) 之調配量為 1 重量份～100 重量份之情形時，硬化反應充分進行，所獲得之硬化物以高解析度具有良好之圖案形狀，且耐熱性、電性絕緣性優異，故較佳。

另外，於併用具有經烷基醚化之胺基的化合物以及含有環氧乙烷環之化合物時，於將具有經烷基醚化之胺基的化合物以及含有環氧乙烷環之化合物之合計設為 100 重量%之情形時，含有環氧乙烷環之化合物之含有比例較佳為 50 重量%以下，更佳為 5 重量

%～40 重量%，特佳為 5 重量%～30 重量%。

於此情形時，所獲得之硬化膜並不損及高解析性地耐化學品性亦優異，因此較佳。

【0142】 交聯微粒子（H）

於本發明之化學增幅型負型光阻組成物中，為了提高所獲得之硬化物之耐久性及熱衝擊性，可進而含有交聯微粒子（以下，亦稱為「交聯微粒子（H）」）。

【0143】 交聯微粒子（H）之平均粒徑通常為 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（H）之粒徑之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之情形時，可藉由使用之乳化劑之量而控制乳化聚合中之微胞（micelle）數，控制粒徑。

再者，所謂交聯微粒子（H）之平均粒徑，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之分散液而測定之值。

【0144】 相對於所述酚樹脂（F）100 重量份，交聯微粒子（H）之調配量較佳為 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（H）之調配量為 0.5 重量份～50 重量份之情形時，與其他成分之相容性或分散性優異，且可提高所獲得之硬化膜之熱衝擊性及耐熱性。

【0145】 密接助劑

另外，於本發明之化學增幅型負型光阻組成物中，為了提高

與基材之密接性，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之官能性矽烷偶合劑等。

【0146】 相對於所述酚樹脂（F）100 重量份，密接助劑之調配量較佳為 0.2 重量份～10 重量份，更佳為 0.5 重量份～8 重量份。於該密接助劑之調配量為 0.2 重量份～10 重量份之情形時，儲存穩定性優異，且可獲得良好之密接性，因此較佳。

【0147】 溶劑

另外，於本發明之化學增幅型負型光阻組成物中，為了提高樹脂組成物之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，具體例可列舉所述記載之溶劑。

【0148】 其他添加劑

另外，於本發明之化學增幅型負型光阻組成物中，可視需要於不損及本發明之特性之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、增感劑、淬滅劑、調平劑、界面活性劑等。

【0149】 本發明之化學增幅型負型光阻組成物之製備方法並無特別限定，可藉由公知之方法進行製備。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。

【0150】 本發明之硬化物之特徵在於使所述化學增幅型負型光阻組成物硬化而成。

所述本發明之化學增幅型負型光阻組成物之殘膜率高、解析性優異，而且其硬化物之電性絕緣性、熱衝擊性等優異，因此其硬化物可適宜地使用為半導體元件、半導體封裝等電子零件之表面保護膜、平坦化膜、層間絕緣膜材料等。

【0151】 於形成本發明之硬化物時，首先將所述本發明之化學增幅型負型光阻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之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，介隔所期望之遮罩圖案進行曝光，進行加熱處理（以下，將該加熱處理稱為「PEB」），促進酚樹脂（F）與交聯劑（G）之反應。繼而，藉由鹼性顯影液進行顯影，將未曝光部溶解、去除，由此可獲得所期望之圖案。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。

【0152】 作為將樹脂組成物塗敷於支撐體之方法，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，塗佈膜之厚度可藉由調節塗佈手段、組成物溶液之固體成分濃度或黏度而進行適宜控制。

此處，「光」與活性能量線為相同含義，若為使光酸產生劑活化以產生酸之光即可，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。作為光或放射線之線源，例如可列舉：低壓水銀燈、高壓水銀燈、金屬鹵素燈、g-光線步進機、h-光線步進機、i-光線步進機、gh-光線步進機、ghi-

光線步進機等之紫外線或電子束、雷射光線等。另外，作為曝光量，可根據所使用之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之紫外線之情形時，若樹脂膜厚為 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ，則曝光量為 $100\ \text{J}/\text{m}^2 \sim 50000\ \text{J}/\text{m}^2$ 左右。

【0153】 於曝光後，為了促進由所生成之酸而產生之酚樹脂（F）與交聯劑（G）之硬化反應，而進行所述 PEB 處理。PEB 條件根據樹脂組成物之調配量或使用膜厚等而有所不同，通常於 $70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、較佳為 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 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，由此形成所期望之圖案。作為該情形時之顯影方法，可列舉：噴淋顯影法、噴霧顯影法、浸漬顯影法、攪拌顯影法等。作為顯影條件，通常為於 $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 下進行 1 分鐘～10 分鐘左右。

【0154】 進而，為了於顯影後充分表現出作為絕緣膜之特性，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，可根據硬化物之用途，於 $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 之溫度下加熱 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，或者防止所獲得之圖案形狀之變形，亦可分兩個階段進行加熱，例如亦可在第一階段於 $50^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 之溫度下加熱 5 分鐘～2 小時左右，進而於 $80^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 之溫度下加熱 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，可使用一般之烘箱或者紅外線爐等。

[實施例]

【0155】 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。

【0156】 〔製造例 1〕光酸產生劑（PAG-1）之合成

裝入六氟磷酸鉀 43 g、乙腈 100 mL、二苯基硫化物 36 g、乙酸酐 60 g、及濃硫酸 23 g 並均勻地混合。向其中於 40℃ 以下滴加使二苯基亞砷 40 g 溶解於乙腈 50 mL 中而成者。於 40℃ 下攪拌 3 小時後冷卻至室溫為止，加入水 200 mL 並攪拌 10 分鐘，結果油狀物分離。向其中加入乙酸乙酯 200 mL 並使油狀物溶解，對有機層進行分液。利用 20% 苛性鈉 100 mL 以及水 100 mL 將該有機層清洗三次後，於減壓下將乙腈與乙酸乙酯餾去而獲得淡黃色之固體物。利用二氯甲烷/己烷進行晶析來獲得白色固體 85 g（產率 88%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、及 HPLC 之分析確認到，該白色固體為具有（C-1）之陽離子結構之六氟磷酸鹽（CA-1）與化合物（S1-1）之混合物，其比為 99.25：0.75。

【0157】 〔製造例 2〕光酸產生劑（PAG-2）之合成

於製造例 1 中將六氟磷酸鉀 43 g 變更為六氟銻酸鉀 55 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得白色固體 98 g（產率 87%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該白色固體為具有（C-1）之陽離子結構之六氟銻酸鹽（CA-2）與化合物（S1-1）之混合物，其比為 99.81：0.19。

【0158】 〔製造例 3〕光酸產生劑（PAG-3）之合成

於製造例 1 中將六氟磷酸鉀 43 g 變更為四-五氟苯基硼酸鋰

160 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得白色固體 115 g（產率 59%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該白色固體為具有（C-1）之陽離子結構之四-五氟苯基硼酸鹽（CA-3）與化合物（S1-1）之混合物，其比為 99.45：0.55。

【0159】〔製造例 4〕光酸產生劑（PAG-4）之合成

於製造例 1 中將六氟磷酸鉀 43 g 變更為三-五氟乙基三氟磷酸鉀 101 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得白色固體 106 g（產率 70%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該白色固體為具有（C-1）之陽離子結構之三-五氟乙基三氟磷酸鹽（CA-4）與化合物（S1-1）之混合物，其比為 99.64：0.36。

【0160】〔製造例 5〕光酸產生劑（PAG-5）之合成

於製造例 1 中將六氟磷酸鉀 43 g 變更為四-五氟苯基鎂酸鈉 177 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得白色固體 130 g（產率 63%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該白色固體為具有（C-1）之陽離子結構之四-五氟苯基鎂酸鹽（CA-5）與化合物（S1-1）之混合物，其比為 99.01：0.99。

【0161】〔製造例 6〕光酸產生劑（PAG-6）之合成

於製造例 1 中將二苯基亞碲 40 g 變更為 4,4'-二氟二苯基亞碲 47 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 86 g（產率 84%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-2）之陽離子結構之六氟磷酸鹽（CA-6）

與化合物 (S2-1) 之混合物，其比為 99.14 : 0.86。

【0162】 [製造例 7] 光酸產生劑 (PAG-7) 之合成

於製造例 1 中將二苯基亞砷 40 g 變更為 4,4'-二氟二苯基亞砷 47 g、將六氟磷酸鉀 43 g 變更為三-五氟乙基三氟磷酸鉀 101 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 109 g (產率 69%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-2) 之陽離子結構之三-五氟乙基三氟磷酸鹽 (CA-7) 與化合物 (S2-1) 之混合物，其比為 99.04 : 0.96。

【0163】 [製造例 8] 光酸產生劑 (PAG-8) 之合成

於製造例 1 中將二苯基亞砷 40 g 變更為 4,4'-二氟二苯基亞砷 47 g、將六氟磷酸鉀 43 g 變更為四-五氟苯基鎵酸鈉 177 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 151 g (產率 71%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-2) 之陽離子結構之四-五氟苯基鎵酸鹽 (CA-8) 與化合物 (S2-1) 之混合物，其比為 99.11 : 0.89。

【0164】 [製造例 9] 光酸產生劑 (PAG-9) 之合成

於製造例 1 中將二苯基亞砷 40 g 變更為 2-苯基亞磺醯基噻噸酮 67 g、將二苯基硫化物 36 g 變更為 2-苯硫基噻噸酮 62 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得黃色固體 117 g (產率 80%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該黃色固體為具有 (C-8) 之陽離子結構之六氟磷酸鹽 (CA-9) 與化合物 (S8-1) 及化合物 (S8-2) 之混合物，其比為 99.22 : 0.75 : 0.03。

【0165】〔製造例 10〕光酸產生劑 (PAG-10) 之合成

於製造例 1 中將二苯基亞砷 40 g 變更為 2-苯基亞磺基噻噸酮 67 g、將二苯基硫化物 36 g 變更為 2-苯硫基噻噸酮 62 g、將六氟磷酸鉀 43 g 變更為四-五氟苯基硼酸鋰 160 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得黃色固體 182 g (產率 74%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該黃色固體為具有 (C-8) 之陽離子結構之四-五氟苯基硼酸鹽 (CA-10) 與化合物 (S8-1) 及化合物 (S8-2) 之混合物，其比為 99.22 : 0.75 : 0.03。

【0166】〔製造例 11〕光酸產生劑 (PAG-11) 之合成

於製造例 1 中將二苯基亞砷 40 g 變更為 2-苯基亞磺基噻噸酮 67 g、將二苯基硫化物 36 g 變更為 2-苯硫基噻噸酮 62 g、將六氟磷酸鉀 43 g 變更為三-五氟乙基三氟磷酸鉀 101 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得黃色固體 149 g (產率 74%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該黃色固體為具有 (C-8) 之陽離子結構之三-五氟乙基三氟磷酸鹽 (CA-11) 與化合物 (S8-1) 及化合物 (S8-2) 之混合物，其比為 99.32 : 0.65 : 0.03。

【0167】〔製造例 12〕光酸產生劑 (PAG-12) 之合成

於製造例 1 中將二苯基亞砷 40 g 變更為 2-苯基亞磺基噻噸酮 66 g、將二苯基硫化物 36 g 變更為 2-苯硫基噻噸酮 61 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得黃色固體 101 g (產率 70%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該黃色固體為

具有(C-9)之陽離子結構之六氟磷酸鹽(CA-12)與化合物(S9-1)及化合物(S9-2)之混合物，其比為 99.71 : 0.27 : 0.02。

【0168】〔製造例 13〕光酸產生劑(PAG-13)之合成

於製造例 1 中將二苯基亞砷 40 g 變更為 2-苯硫基蒽醌 61 g、將二苯基硫化物 36 g 變更為 2-苯基亞磺醯基蒽醌 66 g、將六氟磷酸鉀 43 g 變更為四-五氟苯基硼酸鋰 160 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得黃色固體 168 g (產率 66%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該黃色固體為具有(C-9)之陽離子結構之四-五氟苯基硼酸鹽(CA-13)與化合物(S9-1)及化合物(S9-2)之混合物，其比為 99.44 : 0.54 : 0.02。

【0169】〔製造例 14〕光酸產生劑(PAG-14)之合成

於製造例 1 中將二苯基亞砷 40 g 變更為 2-苯硫基蒽醌 61 g、將二苯基硫化物 36 g 變更為 2-苯基亞磺醯基蒽醌 66 g、將六氟磷酸鉀 43 g 變更為四-五氟苯基鎵酸鈉 177 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得黃色固體 191 g (產率 75%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該黃色固體為具有(C-9)之陽離子結構之四-五氟苯基鎵酸鹽(CA-14)與化合物(S9-1)及化合物(S9-2)之混合物，其比為 99.32 : 0.65 : 0.03。

【0170】〔製造例 15〕光酸產生劑(PAG-15)之合成

於製造例 1 中將二苯基亞砷 40 g 變更為 2-苯基亞磺醯基噻噁 67 g、將二苯基硫化物 36 g 變更為 2-苯硫基噻噁 62 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得黃色固體 47 g (產率 32%)。

藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該黃色固體為具有(C-10)之陽離子結構之六氟磷酸鹽(CA-15)與化合物(S10-1)及化合物(S10-2)之混合物，其比為 99.23：0.75：0.02。

【0171】〔製造例 16〕光酸產生劑(PAG-16)之合成

於製造例 1 中將二苯基亞碲 40 g 變更為 2-苯基亞碲醯基噻吩 67 g、將二苯基硫化物 36 g 變更為 2-苯硫基噻吩 62 g、將六氟磷酸鉀 43 g 變更為四-五氟苯基硼酸鋰 160 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得黃色固體 99 g (產率 40%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該黃色固體為具有(C-10)之陽離子結構之四-五氟苯基硼酸鹽(CA-16)與化合物(S10-1)及化合物(S10-2)之混合物，其比為 99.12：0.85：0.03。

【0172】〔製造例 17〕光酸產生劑(PAG-17)之合成

於製造例 1 中將二苯基亞碲 40 g 變更為 2-苯基亞碲醯基噻吩 67 g、將二苯基硫化物 36 g 變更為 2-苯硫基噻吩 62 g、將六氟磷酸鉀 43 g 變更為四-五氟苯基鎂酸鈉 177 g，除此以外以與製造例 1 相同之方式進行來獲得黃色固體 93 g (產率 36%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該黃色固體為具有(C-10)之陽離子結構之四-五氟苯基鎂酸鹽(CA-17)與化合物(S10-1)及化合物(S10-2)之混合物，其比為 99.27：0.71：0.02。

【0173】〔製造例 18〕光酸產生劑(PAG-18)之合成

溶解於二苯基亞碲 7.9 g、甲磺酸 16 g、乙酸酐 22 g 中。以不超過 40℃ 之方式向其中滴加使 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 溶解於乙

臍 30 mL 中而成者，進而於 65°C 下反應 3 小時。將反應溶液冷卻至室溫為止，並投入至離子交換水 100 mL 中，利用二氯甲烷 100 g 進行萃取，以水進行清洗直至水層之 pH 成為中性為止。藉由將二氯甲烷層移至旋轉蒸發器中並餾去溶媒而獲得褐色固體。利用乙酸乙酯、己烷對其進行清洗，並將有機溶媒濃縮，藉此獲得具有 (C-3) 之陽離子結構之甲磺酸鹽 (中間體-1)。結構利用 H-NMR 進行確認。

將 (中間體-1) 5.1 g 溶解於二氯甲烷 60 mL 中，於室溫下混合等莫耳之六氟磷酸鈉水溶液 50 g，於該狀態下攪拌 3 小時，利用分液操作以水將二氯甲烷層清洗五次後，移至旋轉蒸發器中並餾去溶媒，藉此獲得黃色固體。進而利用二氯甲烷/己烷進行晶析，獲得淡黃色固體 4.3 g (產率 75%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-3) 之陽離子結構之六氟磷酸鹽 (CA-18) 與化合物 (S3-1) 之混合物，其比為 99.17 : 0.83。

【0174】〔製造例 19〕光酸產生劑 (PAG-19) 之合成

於製造例 18 中將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為四-五氟苯基硼酸鋰水溶液 100 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 8.2 g (產率 74%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-3) 之陽離子結構之四-五氟苯基硼酸鹽 (CA-19) 與化合物 (S3-1) 之混合物，其比為 99.07 : 0.93。

【0175】〔製造例 20〕光酸產生劑 (PAG-20) 之合成

於製造例 18 中將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為三氟甲磺酸鉀水溶液 50 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 4.7 g (產率 81%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-3) 之陽離子結構之三氟甲磺酸鹽 (CA-20) 與化合物 (S3-1) 之混合物，其比為 99.23 : 0.77。

【0176】〔製造例 21〕光酸產生劑 (PAG-21) 之合成

於製造例 18 中將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為三-五氟乙基三氟磷酸鉀水溶液 50 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 7.4 g (產率 84%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-3) 之陽離子結構之三-五氟乙基三氟磷酸鹽 (CA-21) 與化合物 (S3-1) 之混合物，其比為 99.23 : 0.77。

【0177】〔製造例 22〕光酸產生劑 (PAG-22) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為(3-苯甲醯基苯基)苯基亞砷 12 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為(3-苯甲醯基苯基)苯基硫化物 11 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 6.2 g (產率 85%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-4) 之陽離子結構之六氟磷酸鹽 (CA-22) 與化合物 (S4-1) 之混合物，其比為 98.85 : 1.15。

【0178】〔製造例 23〕光酸產生劑 (PAG-23) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為(3-苯甲醯基苯基)苯基亞砷 12 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為(3-苯甲醯基苯基)苯基硫化物 11 g、將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為三-五氟乙基三氟磷酸鉀水溶液 50 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 7.4 g（產率 72%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-4）之陽離子結構之三-五氟乙基三氟磷酸鹽（CA-23）與化合物（S4-1）之混合物，其比為 98.86：1.14。

【0179】〔製造例 24〕光酸產生劑（PAG-24）之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為(3-苯甲醯基苯基)苯基亞砷 12 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為(3-苯甲醯基苯基)苯基硫化物 11 g、將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為三氟甲磺酸鉀水溶液 50 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 5.1 g（產率 70%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-4）之陽離子結構之三氟甲磺酸鹽（CA-24）與化合物（S4-1）之混合物，其比為 98.92：1.08。

【0180】〔製造例 25〕光酸產生劑（PAG-25）之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為 4-[(苯基)亞磺醯基]聯苯 11 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為 4-(苯硫基)聯苯 10 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 5.3 g（產率 79%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-5）之陽離子結構之六氟磷酸鹽（CA-25）

與化合物 (S5-1) 及化合物 (S5-2) 之混合物，其比為 99.44 : 0.55 : 0.01。

【0181】 〔製造例 26〕光酸產生劑 (PAG-26) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為 4-[(苯基)亞磺醯基]聯苯 11 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為 4-(苯硫基)聯苯 10 g、將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為三-五氟乙基三氟磷酸鉀水溶液 50 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 7.5 g (產率 77%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-5) 之陽離子結構之三-五氟乙基三氟磷酸鹽 (CA-26) 與化合物 (S5-1) 及化合物 (S5-2) 之混合物，其比為 99.51 : 0.47 : 0.02。

【0182】 〔製造例 27〕光酸產生劑 (PAG-27) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為 4-[(苯基)亞磺醯基]聯苯 11 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為 4-(苯硫基)聯苯 10 g、將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為三氟甲磺酸鉀水溶液 50 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 5.5 g (產率 82%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-5) 之陽離子結構之三氟甲磺酸鹽 (CA-27) 與化合物 (S5-1) 及化合物 (S5-2) 之混合物，其比為 99.24 : 0.75 : 0.01。

【0183】 〔製造例 28〕光酸產生劑 (PAG-28) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為 3-[(苯基)亞磺醯基]

聯苯 11 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為 3-(苯硫基)聯苯 10 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 5.4 g（產率 80%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-6）之陽離子結構之六氟磷酸鹽（CA-28）與化合物（S6-1）及化合物（S6-2）之混合物，其比為 98.89：1.07：0.04。

【0184】〔製造例 29〕光酸產生劑（PAG-29）之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為 3-[(苯基)亞磺醯基]聯苯 11 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為 3-(苯硫基)聯苯 12 g、將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為三-五氟乙基三氟磷酸鉀水溶液 50 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 7.1 g（產率 73%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-6）之陽離子結構之三-五氟乙基三氟磷酸鹽（CA-29）與化合物（S6-1）及化合物（S6-2）之混合物，其比為 98.88：1.07：0.05。

【0185】〔製造例 30〕光酸產生劑（PAG-30）之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為 3-[(苯基)亞磺醯基]聯苯 11 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為 3-(苯硫基)聯苯 12 g、將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為三氟甲磺酸鉀水溶液 50 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 5.3 g（產率 79%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-6）之陽離子結構之三氟甲磺酸鹽（CA-30）與

化合物 (S6-1) 及化合物 (S6-2) 之混合物，其比為 98.97 : 0.99 : 0.04。

【0186】 [製造例 31] 光酸產生劑 (PAG-31) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞碲 7.9 g 變更為 4-[(2-甲氧基苯基)亞碲醯基]聯苯 12 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為 4-(2-甲氧基苯硫基)聯苯 11 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 6.0 g (產率 82%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-7) 之陽離子結構之六氟磷酸鹽 (CA-31) 與化合物 (S7-1) 及化合物 (S7-2) 之混合物，其比為 99.25 : 0.52 : 0.23。

【0187】 [製造例 32] 光酸產生劑 (PAG-32) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞碲 7.9 g 變更為 4-[(2-甲氧基苯基)亞碲醯基]聯苯 12 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為 4-(2-甲氧基苯硫基)聯苯 11 g、將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為三氟甲磺酸鉀水溶液 50 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 6.0 g (產率 82%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-7) 之陽離子結構之三氟甲磺酸鹽 (CA-32) 與化合物 (S7-1) 及化合物 (S7-2) 之混合物，其比為 99.21 : 0.56 : 0.23。

【0188】 [製造例 33] 光酸產生劑 (PAG-33) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞碲 7.9 g 變更為 4-[(2-甲氧基苯基)亞碲醯基]聯苯 12 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為 4-(2-甲氧

基苯硫基)聯苯 11 g、將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為四-五氟苯基硼酸鋰水溶液 100 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 8.3 g (產率 66%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-7) 之陽離子結構之四-五氟苯基硼酸鹽 (CA-33) 與化合物 (S7-1) 及化合物 (S7-2) 之混合物，其比為 99.33 : 0.34 : 0.33。

【0189】 [製造例 34] 光酸產生劑 (PAG-34) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基亞砷 12 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基硫化物 11 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 5.9 g (產率 84%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-11) 之陽離子結構之六氟磷酸鹽 (CA-34) 與化合物 (S11-1) 及化合物 (S11-2) 之混合物，其比為 99.62 : 0.34 : 0.04。

【0190】 [製造例 35] 光酸產生劑 (PAG-35) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞砷 7.9 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基亞砷 12 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基硫化物 11 g、將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為三氟甲磺酸鉀水溶液 50 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 6.0 g (產率 85%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-11) 之陽離子結構之三氟甲磺酸鹽 (CA-35) 與化合物 (S11-1) 及化合物 (S11-2) 之混合物，

其比為 99.67 : 0.27 : 0.06。

【0191】〔製造例 36〕光酸產生劑 (PAG-36) 之合成

於製造例 18 中將二苯基亞碲 7.9 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基亞碲 12 g、將 4-(苯硫基)苯乙酮 8.9 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基硫化物 11 g、將六氟磷酸鈉水溶液 50 g 變更為四-五氟苯基硼酸鋰水溶液 100 g，除此以外以與製造例 18 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 8.2 g (產率 66%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-11) 之陽離子結構之四-五氟苯基硼酸鹽 (CA-36) 與化合物 (S11-1) 及化合物 (S11-2) 之混合物，其比為 99.68 : 0.25 : 0.07。

【0192】〔製造例 37〕光酸產生劑 (PAG-37) 之合成

使二苯基亞碲 60.6 g 溶解於硫酸 200 g 中，並於冰浴下冷卻至 0℃。向其中於 10℃ 以下滴加使二苯基硫化物 18.6 g 溶解於乙腈 30 mL 中而成者。將反應溶液投入至冰水 300 g 中，並向其中投入六氟磷酸鉀 41 g。攪拌 3 小時後利用二氯甲烷 600 份進行萃取，以水進行清洗直至水層之 pH 成為中性為止。將二氯甲烷層移至旋轉蒸發器中並餾去溶媒而獲得淡黃色固體狀之生成物。利用甲醇 100 份對其重覆兩次進行晶析，獲得白色固體 57.6 g (產率 68%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該白色固體為具有 (C-12) 之陽離子結構之六氟磷酸鹽 (CA-37) 與化合物 (S12-1) 之混合物，其比為 99.54 : 0.46。

【0193】〔製造例 38〕光酸產生劑 (PAG-38) 之合成

於製造例 37 中將六氟磷酸鉀 41 g 變更為四-五氟苯基硼酸鋰 151 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得白色固體 105 g（產率 55%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該白色固體為具有（C-12）之陽離子結構之四-五氟苯基硼酸鹽（CA-38）與化合物（S12-1）之混合物，其比為 99.65：0.35。

【0194】〔製造例 39〕光酸產生劑（PAG-39）之合成

於製造例 37 中將六氟磷酸鉀 41 g 變更為四-五氟苯基鎂酸鈉 167 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得白色固體 83 g（產率 57%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該白色固體為具有（C-12）之陽離子結構之四-五氟苯基鎂酸鹽（CA-39）與化合物（S12-1）之混合物，其比為 99.22：0.78。

【0195】〔製造例 40〕光酸產生劑（PAG-40）之合成

於製造例 37 中將二苯基亞碲 60.6 g 變更為二(4-甲氧基苯基)亞碲 78.7 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 56 g（產率 55%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-13）之陽離子結構之六氟磷酸鹽（CA-40）與化合物（S13-1）及化合物（S13-2）之混合物，其比為 98.99：0.95：0.06。

【0196】〔製造例 41〕光酸產生劑（PAG-41）之合成

於製造例 37 中將二苯基亞碲 60.6 g 變更為二(4-甲氧基苯基)亞碲 78.7 g、將六氟磷酸鉀 41 g 變更為四-五氟苯基硼酸鋰 151 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 122 g

(產率 60%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-13) 之陽離子結構之四-五氟苯基硼酸鹽 (CA-41) 與化合物 (S13-1) 及化合物 (S13-2) 之混合物，其比為 98.98 : 0.95 : 0.07。

【0197】 [製造例 42] 光酸產生劑 (PAG-42) 之合成

於製造例 37 中將二苯基亞砷 60.6 g 變更為二(4-甲氧基苯基)亞砷 78.7 g、將六氟磷酸鉀 41 g 變更為三-五氟乙基三氟磷酸鉀 107 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 92 g (產率 59%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-13) 之陽離子結構之三-五氟乙基三氟磷酸鹽 (CA-42) 與化合物 (S13-1) 及化合物 (S13-2) 之混合物，其比為 98.95 : 0.99 : 0.06。

【0198】 [製造例 43] 光酸產生劑 (PAG-43) 之合成

於製造例 37 中將二苯基亞砷 60.6 g 變更為 4-[(苯基)亞磺醯基]聯苯 83.5 g、將二苯基硫化物 18.6 g 變更為 4-(苯硫基)聯苯 26.2 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 67 g (產率 62%)。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有 (C-14) 之陽離子結構之六氟磷酸鹽 (CA-43) 與化合物 (S14-1) ~ 化合物 (S14-3) 之混合物，其比為 99.01 : 0.95 : 0.03 : 0.01。

【0199】 [製造例 44] 光酸產生劑 (PAG-44) 之合成

於製造例 37 中將二苯基亞砷 60.6 g 變更為 4-[(苯基)亞磺醯基]

基]聯苯 83.5 g、將二苯基硫化物 18.6 g 變更為 4-(苯硫基)聯苯 26.2 g、將六氟磷酸鉀 41 g 變更為三氟甲磺酸鈉 38 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 64 g（產率 59%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-14）之陽離子結構之三氟甲磺酸鹽（CA-44）與化合物（S14-1）～化合物（S14-3）之混合物，其比為 99.03：0.95：0.01：0.01。

【0200】 〔製造例 45〕光酸產生劑（PAG-45）之合成

於製造例 37 中將二苯基亞砷 60.6 g 變更為 4-[(苯基)亞磺基]聯苯 83.5 g、將二苯基硫化物 18.6 g 變更為 4-(苯硫基)聯苯 26.2 g、將六氟磷酸鉀 41 g 變更為三-五氟乙基三氟磷酸鉀 107 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 102 g（產率 61%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-14）之陽離子結構之三-五氟乙基三氟磷酸鹽（CA-45）與化合物（S14-1）～化合物（S14-3）之混合物，其比為 99.11：0.86：0.02：0.01。

【0201】 〔製造例 46〕光酸產生劑（PAG-46）之合成

於製造例 37 中將二苯基亞砷 60.6 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基亞砷 88.3 g、將二苯基硫化物 18.6 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基硫化物 27.8 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 61 g（產率 54%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-15）之陽離子結構之六

氟磷酸鹽（CA-46）與化合物（S15-1）～化合物（S15-3）之混合物，其比為 99.29：0.67：0.02：0.02。

【0202】〔製造例 47〕光酸產生劑（PAG-47）之合成

於製造例 37 中將二苯基亞砷 60.6 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基亞砷 88.3 g、將二苯基硫化物 18.6 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基硫化物 27.8 g、將六氟磷酸鉀 41 g 變更為四-五氟苯基硼酸鋰 151 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 130 g（產率 59%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-15）之陽離子結構之四-五氟苯基硼酸鹽（CA-47）與化合物（S15-1）～化合物（S15-3）之混合物，其比為 99.18：0.76：0.04：0.02。

【0203】〔製造例 48〕光酸產生劑（PAG-48）之合成

於製造例 37 中將二苯基亞砷 60.6 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基亞砷 88.3 g、將二苯基硫化物 18.6 g 變更為(4-苯氧基苯基)苯基硫化物 27.8 g、將六氟磷酸鉀 41 g 變更為三-五氟乙基三氟磷酸鉀 107 g，除此以外以與製造例 37 相同之方式進行來獲得淡黃色固體 119 g（產率 69%）。藉由利用 H-NMR、C-NMR、HPLC 之分析確認到，該淡黃色固體為具有（C-15）之陽離子結構之三-五氟乙基三氟磷酸鹽（CA-48）與化合物（S15-1）～化合物（S15-3）之混合物，其比為 99.16：0.80：0.03：0.01。

【0204】〔參考製造例 1〕（PAG H-1～PAG H-15）

利用二氯甲烷/甲醇對製造例 1 中所獲得之白色固體反覆進行

再結晶，獲得實質上僅包含陽離子 C-1 之六氟磷酸鹽（PAG H-1）（化合物（S-1）為利用 HPLC 之檢測極限以下（0.005%以下））。同樣地，關於 PAG H-2～PAG H-15，分別藉由再結晶對製造例 6、製造例 9、製造例 12、製造例 15、製造例 18、製造例 22、製造例 25、製造例 28、製造例 31、製造例 34、製造例 40、製造例 43、製造例 46 中所獲得之固體進行精製。關於組成，PAG H-1～PAG H-8 如表 1 記載般，PAG H-9～PAG H-15 如表 3 記載般。

【0205】〔參考製造例 2〕（PAG-49、PAG H-16）

於製造例 1 中，收集利用二氯甲烷/己烷而得的晶析濾液，利用蒸發器將其濃縮，利用甲醇、己烷對所獲得之油狀物進行清洗而獲得淡黃色固體。可知利用 H-NMR、HPLC 該固體為式（2）所表示之化合物（S1-1）。使用該固體並適量添加至參考製造例 1 中所獲得之 PAG H-1 中，藉此獲得 PAG-49 及 PAG H-16。分別利用 HPLC 進行組成分析。關於組成如表 1 記載般。

【0206】〔參考製造例 3〕（PAG-50～PAG-56、PAG H-17～PAG H-23）

以與參考製造例 2 相同之方式，關於 PAG-50～PAG-56、PAG H-17～PAG H-23，藉由對分別於製造例 6、製造例 9、製造例 12、製造例 15、製造例 37、製造例 40、製造例 46 中自晶析濾液回收之固體或油狀物進行精製而獲得式（2）所表示之化合物（S2、S8、S9、S10、S12、S13、S15），將所獲得之式（2）所表示之化合物（S2、S8、S9、S10、S12、S13、S15）適量添加至所對應之參考

製造例 1 中所獲得之 PAG H-2～PAG H-8 中，藉此獲得 PAG-42～PAG-47 及 PAG H-14～PAG H-18。分別利用 HPLC 進行組成分析。關於組成如表 1 記載般。

【0207】〔參考製造例 4〕(PAG-57～PAG-63、PAG H-24～PAG H-30)

以與參考製造例 2 相同之方式，關於 PAG-57～PAG-63、PAG H-24～PAG H-30，藉由對分別於製造例 18、製造例 22、製造例 25、製造例 28、製造例 31、製造例 34、製造例 43 中自晶析濾液回收之固體或油狀物進行精製而獲得式(2)所表示之化合物(S3、S4、S5、S6、S7、S11、S14)，將所獲得之式(2)所表示之化合物(S3、S4、S5、S6、S7、S11、S14)適量添加至所對應之參考製造例 1 中所獲得之 PAG H-9～PAG H-15，藉此獲得 PAG-57～PAG-63 及 PAG H-24～PAG H-30。分別利用 HPLC 進行組成分析。關於組成如表 3 記載般。

【0208】〔參考製造例 5〕(PAG H-31～PAG H-36)

為了比較，代替式(2)所表示之化合物(S)而將二苯基硫化物設為化合物(S'-1)並適量添加至參考製造例 1 中所獲得之 PAG H-1，獲得 PAG H-31～PAG H-33。分別利用 HPLC 進行組成分析，關於組成記載於表 1。以相同之方式將作為化合物(S'-2)之 3-苯硫基聯苯適量添加至參考製造例 1 中所獲得之 PAG H-6，獲得 PAG H-34～PAG H-36。分別利用 HPLC 進行組成分析，關於組成記載於表 3。

【0209】 <光硬化性組成物之製備及其評價>

使所述光酸產生劑以成為 50 重量 % 之方式預先溶解於碳酸伸丙酯（溶媒-1）中，按照表 1 所示之調配量均勻混合於作為陽離子聚合性化合物之環氧樹脂（記載於下述）來製備光硬化性組成物（實施例 1～實施例 50 及比較例 1～比較例 19）。依據以下之評價方法對所獲得之硬化性組成物進行評價。將其結果示於表 2。

<環氧樹脂>

EP-1：2,2-雙(4-縮水甘油氧基苯基)丙烷

EP-2：3',4'-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯

EP-3：3-乙基-3-{[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]甲基}氧雜環丁烷

【0210】 [表 1]

			酸產生劑組成						環氧樹脂		
			陽離子	式（2）所表示之化合物（S）			陰離子	添加量	EP-1	EP-2	EP-1/EP-3
實施例	1	PAG-1	C-1（99.25）	S1-1（0.75）			PF6	3.0	100		
	2	PAG-2	C-1（99.81）	S1-1（0.19）			SbF6	1.0	100		
	3	PAG-3	C-1（99.45）	S1-1（0.55）			B(C6F5)4	1.0	100		
	4	PAG-4	C-1（99.64）	S1-1（0.36）			(C2F5)3PF3	1.0	100		
	5	PAG-5	C-1（99.01）	S1-1（0.99）			Ga(C6F5)4	1.0	100		
	6	PAG-6	C-2（99.14）	S2-1（0.86）			PF6	3.0	100		
	7	PAG-7	C-2（99.04）	S2-1（0.96）			(C2F5)3PF3	1.0	100		
	8	PAG-8	C-2（99.11）	S2-1（0.89）			Ga(C6F5)4	1.0	100		
	9	PAG-9	C-8（99.22）	S8-1（0.75）	S8-2（0.03）		PF6	3.0	100		
	10	PAG-10	C-8（99.12）	S8-1（0.84）	S8-2（0.04）		B(C6F5)4	1.0	100		
	11	PAG-11	C-8（99.25）	S8-1（0.72）	S8-2（0.03）		(C2F5)3PF3	1.0	100		
	12	PAG-12	C-9（99.71）	S9-1（0.27）	S9-2（0.02）		PF6	3.0	100		
	13	PAG-13	C-9（99.44）	S9-1（0.54）	S9-2（0.02）		B(C6F5)4	1.0	100		
	14	PAG-14	C-9（99.32）	S9-1（0.65）	S9-2（0.03）		Ga(C6F5)4	1.0	100		
	15	PAG-15	C-10（99.23）	S10-1（0.75）	S10-2（0.02）		PF6	3.0	100		
	16	PAG-16	C-10（99.12）	S10-1（0.85）	S10-2（0.03）		B(C6F5)4	1.0	100		
	17	PAG-17	C-10（99.27）	S10-1（0.71）	S10-2（0.02）		Ga(C6F5)4	1.0	100		
	18	PAG-37	C-12（99.54）	S12-1（0.46）			PF6	1.5	100		
	19	PAG-38	C-12（99.65）	S12-1（0.35）			B(C6F5)4	0.5	100		
	20	PAG-39	C-12（99.22）	S12-1（0.78）			Ga(C6F5)4	0.5	100		
	21	PAG-40	C-13（98.99）	S13-1（0.95）	S13-2（0.06）		PF6	1.5	100		
	22	PAG-41	C-13（98.98）	S13-1（0.95）	S13-2（0.07）		B(C6F5)4	0.5	100		
	23	PAG-42	C-13（98.95）	S13-1（0.99）	S13-2（0.06）		(C2F5)3PF3	0.5	100		
	24	PAG-46	C-15（99.29）	S15-1（0.67）	S15-2（0.02）	S15-3（0.02）	PF6	1.5	100		
	25	PAG-47	C-15（99.18）	S15-1（0.76）	S15-2（0.04）	S15-3（0.02）	B(C6F5)4	0.5	100		
	26	PAG-48	C-15（99.16）	S15-1（0.80）	S15-2（0.03）	S15-3（0.01）	(C2F5)3PF3	0.5	100		
	27	PAG-49	C-1（98.0）	S1-1（2.0）			PF6	3.0	100		
	28	PAG-50	C-2（98.2）	S2-1（1.8）			PF6	3.0	100		
	29	PAG-51	C-8（98.1）	S8-1（1.5）	S8-2（0.4）		PF6	3.0	100		
	30	PAG-52	C-9（97.9）	S9-1（1.5）	S9-2（0.6）		PF6	3.0	100		
	31	PAG-53	C-10（98.0）	S10-1（1.6）	S10-2（0.4）		PF6	3.0	100		
	32	PAG-54	C-12（98.1）	S12-1（1.9）			PF6	1.5	100		
	33	PAG-55	C-13（97.9）	S13-1（1.4）	S13-2（0.7）		PF6	1.5	100		
	34	PAG-56	C-15（98.2）	S15-1（1.3）	S15-2（0.3）	S15-3（0.2）	PF6	1.5	100		

	35	PAG-1	C-1 (99.25)	S1-1 (0.75)			PF6	3.0		100	
	36	PAG-6	C-2 (99.14)	S2-1 (0.86)			PF6	3.0		100	
	37	PAG-9	C-8 (99.22)	S8-1 (0.75)	S8-2 (0.03)		PF6	3.0		100	
	38	PAG-12	C-9 (99.71)	S9-1 (0.27)	S9-2 (0.02)		PF6	3.0		100	
	39	PAG-15	C-10 (99.23)	S10-1 (0.75)	S10-2 (0.02)		PF6	3.0		100	
	40	PAG-37	C-12 (99.54)	S12-1 (0.46)			PF6	1.5		100	
	41	PAG-40	C-13 (98.99)	S13-1 (0.95)	S13-2 (0.06)		PF6	1.5		100	
	42	PAG-46	C-15 (99.29)	S15-1 (0.67)	S15-2 (0.02)	S15-3 (0.02)	PF6	1.5		100	
	43	PAG-1	C-1 (99.25)	S1-1 (0.75)			PF6	3.0			70/30
	44	PAG-6	C-2 (99.14)	S2-1 (0.86)			PF6	3.0			70/30
	45	PAG-9	C-8 (99.22)	S8-1 (0.75)	S8-2 (0.03)		PF6	3.0			70/30
	46	PAG-12	C-9 (99.71)	S9-1 (0.27)	S9-2 (0.02)		PF6	3.0			70/30
	47	PAG-15	C-10 (99.23)	S10-1 (0.75)	S10-2 (0.02)		PF6	3.0			70/30
	48	PAG-37	C-12 (99.54)	S12-1 (0.46)			PF6	1.5			70/30
	49	PAG-40	C-13 (98.99)	S13-1 (0.95)	S13-2 (0.06)		PF6	1.5			70/30
	50	PAG-46	C-15 (99.29)	S15-1 (0.67)	S15-2 (0.02)	S15-3 (0.02)	PF6	1.5			70/30
比較例	1	PAG H-1	C-1 (> 99.99)				PF6	3.0	100		
	2	PAG H-2	C-2 (> 99.99)				PF6	3.0	100		
	3	PAG H-3	C-8 (> 99.99)				PF6	3.0	100		
	4	PAG H-4	C-9 (> 99.99)				PF6	3.0	100		
	5	PAG H-5	C-10 (> 99.99)				PF6	3.0	100		
	6	PAG H-6	C-12 (> 99.99)				PF6	1.5	100		
	7	PAG H-7	C-13 (> 99.99)				PF6	1.5	100		
	8	PAG H-8	C-15 (> 99.99)				PF6	1.5	100		
	9	PAG H-16	C-1 (95.0)	S1-1 (5.0)			PF6	3.0	100		
	10	PAG H-17	C-2 (95.2)	S2-1 (4.8)			PF6	3.0	100		
	11	PAG H-18	C-8 (95.1)	S8-1 (3.9)	S8-2 (1.0)		PF6	3.0	100		
	12	PAG H-19	C-9 (94.9)	S9-1 (3.6)	S9-2 (1.5)		PF6	3.0	100		
	13	PAG H-20	C-10 (94.0)	S10-1 (4.8)	S10-2 (1.2)		PF6	3.0	100		
	14	PAG H-21	C-12 (95.1)	S12-1 (4.9)			PF6	1.5	100		
	15	PAG H-22	C-13 (95.3)	S13-1 (3.1)	S13-2 (1.6)		PF6	1.5	100		
	16	PAG H-23	C-15 (94.5)	S15-1 (3.9)	S15-2 (1.0)	S15-3 (0.6)	PF6	1.5	100		
	17	PAG H-31	C-1 (99.2)	S'-1 (0.8)			PF6	3.0	100		
	18	PAG H-32	C-1 (97.9)	S'-1 (2.1)			PF6	3.0	100		
	19	PAG H-33	C-1 (94.8)	S'-1 (5.2)			PF6	3.0	100		

【0211】 <光硬化性（陽離子聚合性能）評價>

將所述組成物利用敷料器以膜厚 25 μm 塗佈於聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET）膜上。使用紫外線照射裝置，對所述塗佈後之 PET 膜照射藉由濾光片（filter）限定了波長之光。再者，濾光片使用了 IRCF02 Filter（艾古非（Eye Graphics）股份有限公司製造，截止未滿 340 nm 之光的濾光片）。於照射後，以鉛筆硬度（JIS K5600-5-4：1999）測定 40 分鐘後之塗膜硬度，將按照以下之基準進行評價而得之結果示於表 2。鉛筆硬度越高，則越表示光硬化性組成物之感光度（陽離子聚合硬化性）良好。

【0212】 （評價基準）

◎：鉛筆硬度為 2H 以上

○：鉛筆硬度為 H～B

△：鉛筆硬度為 2B～4B

×：液狀～有皺褶，無法測定鉛筆硬度

【0213】 （光之照射條件）

・紫外線照射裝置：輸送帶式 UV 照射裝置（艾古非（Eye Graphics）公司製造）

・燈：1.5 kW 高壓水銀燈

・濾光片：IRCF02 Filter（艾古非（Eye Graphics）製造）

・照度（以 365 nm 頂部照度計進行測定）：150 mW/cm^2

・累計光量（以 365 nm 頂部照度計進行測定）：300 mJ/cm^2

【0214】 <耐黃變性評價-1>

製作縱 20 mm×橫 20 mm×厚 0.1 mm 之鐵氟龍（註冊商標）製間隔物，利用載玻片（商品名「S2111」，松浪硝子（股）製造）進行夾持。向間隙中澆鑄硬化性組成物，以與所述相同之方式進行光照射，於光照射後在室溫下放置 60 分鐘而獲得硬化物。使用分光光度計（「U-3900」，日立高新技術公司製造）對所獲得之硬化物之黃色度（YI）進行測定。將其設為 YI_0 。進而將所獲得之硬化物加熱 $180^{\circ}\text{C} \times 30$ 分鐘，測定加熱後硬化物之 YI_1 。基於下式，求出變色程度 ΔYI 值並加以比較。將結果示於表 2。再者，黃色度（YI）是讀取 D65 光源的 2 度視場之值，值越大表示黃色之程度越大。

$$\Delta YI = (YI_1) - (YI_0)$$

【0215】 <耐黃變性評價-2>

於以下記載之條件下，對耐黃變性評價-1 中獲得之加熱前之熱硬化物進行光照射，實施耐光性試驗。藉由利用與所述相同之方法測定黃色度 YI_2 來評價耐光黃變性。基於下式，求出變色程度 ΔYI 值並加以比較。將結果示於表 2。

$$\Delta YI = (YI_2) - (YI_0)$$

（光照射條件）

照射裝置：「LC-8」（濱松光子（Hamamatsu Photonics）製造）

照度（以 365 nm 頂部照度計進行測定）：100 mW/cm²

累計照射量（以 365 nm 頂部照度計進行測定）：10 J/cm²

【0216】 [表 2]

			UV 硬化性	耐黃變性-1	耐黃變性-2
實施例	1	PAG-1	◎	0.3	0.1
	2	PAG-2	◎	0.3	0.0
	3	PAG-3	◎	0.4	0.3
	4	PAG-4	◎	0.4	0.2
	5	PAG-5	◎	0.2	0.0
	6	PAG-6	◎	0.2	0.1
	7	PAG-7	◎	0.4	0.2
	8	PAG-8	◎	0.1	0.2
	9	PAG-9	◎	0.2	0.1
	10	PAG-10	◎	0.4	0.3
	11	PAG-11	◎	0.3	0.1
	12	PAG-12	◎	0.3	0.2
	13	PAG-13	◎	0.4	0.3
	14	PAG-14	◎	0.1	0.1
	15	PAG-15	◎	0.3	0.2
	16	PAG-16	◎	0.4	0.3
	17	PAG-17	◎	0.1	0.1
	18	PAG-37	◎	0.3	0.2
	19	PAG-38	◎	0.4	0.3
	20	PAG-39	◎	0.1	0.0
	21	PAG-40	◎	0.3	0.3
	22	PAG-41	◎	0.4	0.4
	23	PAG-42	◎	0.4	0.4
	24	PAG-46	◎	0.3	0.2
	25	PAG-47	◎	0.4	0.3
	26	PAG-48	◎	0.4	0.3
	27	PAG-49	○	0.6	0.5
	28	PAG-50	○	0.4	0.5
	29	PAG-51	○	0.5	0.4
	30	PAG-52	○	0.4	0.5
	31	PAG-53	○	0.4	0.5
	32	PAG-54	○	0.5	0.5
	33	PAG-55	○	0.4	0.5
	34	PAG-56	○	0.5	0.4
	35	PAG-1	◎	0.2	0.2
	36	PAG-6	◎	0.2	0.2
	37	PAG-9	◎	0.2	0.1
	38	PAG-12	◎	0.2	0.1
	39	PAG-15	◎	0.1	0.2
	40	PAG-37	◎	0.2	0.2
	41	PAG-40	◎	0.1	0.1
	42	PAG-46	◎	0.1	0.1
	43	PAG-1	◎	0.3	0.3
	44	PAG-6	◎	0.3	0.3
	45	PAG-9	◎	0.3	0.2
	46	PAG-12	◎	0.2	0.3
	47	PAG-15	◎	0.3	0.2
	48	PAG-37	◎	0.2	0.2
	49	PAG-40	◎	0.3	0.2
	50	PAG-46	◎	0.3	0.2
比較例	1	PAG H-1	◎	1.1	0.9
	2	PAG H-2	◎	1.1	0.8
	3	PAG H-3	◎	1.0	0.9
	4	PAG H-4	◎	1.0	0.9
	5	PAG H-5	◎	1.1	0.9
	6	PAG H-6	◎	1.1	0.9
	7	PAG H-7	◎	1.0	0.8

8	PAG H-8	◎	1.0	0.9
9	PAG H-16	×	-	-
10	PAG H-17	△	1.2	1.1
11	PAG H-18	△	1.4	1.2
12	PAG H-19	△	1.1	1.1
13	PAG H-20	△	1.3	1.1
14	PAG H-21	×	-	-
15	PAG H-22	×	-	-
16	PAG H-23	△	1.2	1.1
17	PAG H-31	○	1.1	1.0
18	PAG H-32	△	1.1	1.0
19	PAG H-33	×	-	-

【0217】 如表 2 所示般，由實施例 1～實施例 50 及比較例 1～比較例 19 可知，包含本發明之光酸產生劑之光硬化性組成物之 UV 硬化性與耐黃變性優異。另外，由比較例 1～比較例 8 可知，僅式（1）之結構之 UV 硬化性優異，但耐黃變性降低。另外，由實施例 27～實施例 34 及比較例 9～比較例 16 可知般，若含有一定比率以上之式（2）所表示之化合物（S），則導致 UV 硬化性降低，因此可知化合物（S）之含量需要為 3.0%以下。另一方面，可知於包含與化合物（S）類似之化合物且不以式（2）所表示之化合物（S'-1）之情形時，如比較例 17～比較例 19 所示般，無助於耐黃變性，對 UV 硬化性產生影響。另外，如實施例 1～實施例 26 及實施例 35～實施例 50 所示般，可知與陰離子結構或環氧樹脂之種類無關，包含本發明之光酸產生劑之光硬化性組成物之 UV 硬化性與耐黃變性優異。

【0218】 <負型光阻組成物之製備及其評價>

（評價用試樣之製備）

如表 3 所示般，將光酸產生劑 1 份、作為酚樹脂之成分（F）即包含對羥基苯乙烯/苯乙烯＝80/20（莫耳比）之共聚物（Mw＝

10,000) 100 份、作為交聯劑之成分 (G) 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 份、作為交聯微粒子之成分 (H) 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%) 之共聚物 (平均粒徑 = 65 nm, $T_g = -38^{\circ}\text{C}$) 10 份、作為密接助劑之成分 (J) 即 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 份, 均勻溶解於乳酸乙酯 (溶媒-2) 145 份中, 製備本發明之負型光阻組成物 (實施例 51~實施例 79、比較例 20~比較例 36)。另外, 利用以下之方法進行負型光阻組成物之評價。將其結果示於表 3。

【0219】 [表 3]

			光酸產生劑 (E)					樹脂成分 (F)	樹脂成分 (G)	樹脂成分 (H)	樹脂成分 (J)	溶媒-2	
			陽離子結構	式 (2) 所表示之化合物 (S)			陰離子						添加量
實施例	51	PAG-18	C-3 (99.17)	S3-1 (0.83)			PF6	1.0	100	20	10	5	150
	52	PAG-19	C-3 (99.07)	S3-1 (0.93)			B(C6F5)4	1.0	100	20	10	5	150
	53	PAG-20	C-3 (99.23)	S3-1 (0.77)			TfO	1.0	100	20	10	5	150
	54	PAG-21	C-3 (99.19)	S3-1 (0.81)			(C2F5)3PF3	1.0	100	20	10	5	150
	55	PAG-22	C-4 (98.85)	S4-1 (1.15)			PF6	1.0	100	20	10	5	150
	56	PAG-23	C-4 (98.86)	S4-1 (1.14)			(C2F5)3PF3	1.0	100	20	10	5	150
	57	PAG-24	C-4 (98.92)	S4-1 (1.08)			TfO	1.0	100	20	10	5	150
	58	PAG-25	C-5 (99.44)	S5-1 (0.55)	S5-2 (0.01)		PF6	1.0	100	20	10	5	150
	59	PAG-26	C-5 (99.51)	S5-1 (0.47)	S5-2 (0.02)		(C2F5)3PF3	1.0	100	20	10	5	150
	60	PAG-27	C-5 (99.24)	S5-1 (0.75)	S5-2 (0.01)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
	61	PAG-28	C-6 (98.89)	S6-1 (1.07)	S6-2 (0.04)		PF6	1.0	100	20	10	5	150
	62	PAG-29	C-6 (98.88)	S6-1 (1.07)	S6-2 (0.05)		(C2F5)3PF3	1.0	100	20	10	5	150
	63	PAG-30	C-6 (98.97)	S6-1 (0.99)	S6-2 (0.04)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
	64	PAG-31	C-7 (99.25)	S7-1 (0.52)	S7-2 (0.23)		PF6	1.0	100	20	10	5	150
	65	PAG-32	C-7 (99.21)	S7-1 (0.56)	S7-2 (0.23)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
	66	PAG-33	C-7 (99.33)	S7-1 (0.34)	S7-2 (0.33)		B(C6F5)4	1.0	100	20	10	5	150
	67	PAG-34	C-11 (99.62)	S11-1 (0.34)	S11-2 (0.04)		PF6	1.0	100	20	10	5	150
	68	PAG-35	C-11 (99.67)	S11-1 (0.27)	S11-2 (0.06)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
	69	PAG-36	C-11 (99.68)	S11-1 (0.25)	S11-2 (0.07)		B(C6F5)4	1.0	100	20	10	5	150
	70	PAG-43	C-14 (99.01)	S14-1 (0.95)	S14-2 (0.03)	S14-3 (0.01)	PF6	0.5	100	20	10	5	150
	71	PAG-44	C-14 (99.03)	S14-1 (0.95)	S14-2 (0.01)	S14-3 (0.01)	TfO	0.5	100	20	10	5	150
	72	PAG-45	C-14 (99.11)	S14-1 (0.86)	S14-2 (0.02)	S14-3 (0.01)	(C2F5)3PF3	0.5	100	20	10	5	150
	73	PAG-57	C-3 (98.0)	S3-1 (2.0)			TfO	1.0	100	20	10	5	150
	74	PAG-58	C-4 (97.84)	S4-1 (2.16)			TfO	1.0	100	20	10	5	150
	75	PAG-59	C-5 (98.05)	S5-1 (1.65)	S5-2 (0.3)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
	76	PAG-60	C-6 (97.97)	S6-1 (1.33)	S6-2 (0.7)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
	77	PAG-61	C-7 (98.1)	S7-1 (1.6)	S7-2 (0.3)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
	78	PAG-62	C-11 (97.8)	S11-1 (1.8)	S11-2 (0.4)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
	79	PAG-63	C-14 (97.9)	S14-1 (1.46)	S14-2 (0.34)	S14-3 (0.3)	TfO	0.5	100	20	10	5	150
比較例	20	PAG H-9	C3-1 (>99.99)				TfO	1.0	100	20	10	5	150
	21	PAG H-10	C4-1 (>99.99)				TfO	1.0	100	20	10	5	150
	22	PAG H-11	C-5 (>99.99)				TfO	1.0	100	20	10	5	150
	23	PAG H-12	C-6 (>99.99)				TfO	1.0	100	20	10	5	150
	24	PAG H-13	C-7 (>99.99)				TfO	1.0	100	20	10	5	150

25	PAG H-14	C-11 (> 99.99)				TfO	1.0	100	20	10	5	150
26	PAG H-15	C-14 (> 99.99)				TfO	0.5	100	20	10	5	150
27	PAG H-24	C-3 (95.0)	S3-1 (5.0)			TfO	1.0	100	20	10	5	150
28	PAG H-25	C-4 (94.8)	S4-1 (5.2)			TfO	1.0	100	20	10	5	150
29	PAG H-26	C-5 (94.5)	S5-1 (4.7)	S5-2 (0.8)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
30	PAG H-27	C-6 (95.2)	S6-1 (3.2)	S6-2 (1.6)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
31	PAG H-28	C-7 (95.1)	S7-1 (4.1)	S7-2 (0.8)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
32	PAG H-29	C-11 (94.8)	S11-1 (4.2)	S11-2 (1.0)		TfO	1.0	100	20	10	5	150
33	PAG H-30	C-14 (94.9)	S14-1 (4.0)	S14-2 (0.6)	S14-3 (0.5)	TfO	0.5	100	20	10	5	150
34	PAG H-34	C-6 (98.9)	S'-2 (1.1)			TfO	1.0	100	20	10	5	150
35	PAG H-35	C-6 (98.0)	S'-2 (2.0)			TfO	1.0	100	20	10	5	150
36	PAG H-36	C-6 (95.1)	S'-2 (4.9)			TfO	1.0	100	20	10	5	150

【0220】 <感光度評價>

將各組成物旋塗於矽晶圓基板上後，使用加熱板以 110℃ 加熱乾燥 3 分鐘而獲得具有約 20 μm 之膜厚之樹脂塗膜。之後，使用 TME-150RSC (拓普康 (TOPCON) 公司製造) 進行圖案曝光 (i-光線)，藉由加熱板以 110℃ 進行 3 分鐘之曝光後加熱 (PEB)。之後，藉由使用了 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液之浸漬法進行 2 分鐘之顯影處理，進行流水清洗，以氮氣進行吹附而獲得 10 μm 之線與間隙圖案。進而，測定形成表示顯影前後之殘膜比率的殘膜率為 95%以上之圖案所需之最低必需曝光量 (與感光度對應)。

【0221】 <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之 20 μm 之 L & S 圖案之形狀剖面之下邊之尺寸 La 與上邊之尺寸 Lb 進行測定，以如下之基準判斷圖案形狀。

◎： $0.90 \leq \text{La/Lb} \leq 1$

○： $0.85 \leq \text{La/Lb} < 0.90$

×： $\text{La/Lb} < 0.85$

【0222】 <耐黃變性評價-3>

將各組成物旋塗於玻璃基板上後，使用加熱板以 110℃ 加熱乾燥 3 分鐘而獲得具有約 20 μm 之膜厚之樹脂塗膜。之後，使用 TME-150RSC (拓普康 (TOPCON) 公司製造) 進行全面曝光 (i-光線)，藉由加熱板以 110℃ 進行 3 分鐘之曝光後加熱 (PEB)。之後，藉由使用了 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液之浸漬法進行 2

分鐘之顯影處理，進行流水清洗，以氮氣進行吹附而獲得硬化膜。

使用分光光度計（「U-3900」，日立高新技術公司製造）對所獲得之硬化物之黃色度（YI）進行測定。將其設為 YI₀。進而將所獲得之硬化物加熱 180℃×30 分鐘，測定加熱後硬化物之 YI₃。根據該些之差求出變色程度 ΔYI 值並加以比較。

【0223】 [表 4]

			所需最低曝光量（mJ/cm ² ）	圖案形狀	耐黃變性-3
實施例	51	PAG-18	240	○	0.6
	52	PAG-19	235	○	0.7
	53	PAG-20	255	○	0.5
	54	PAG-21	230	○	0.6
	55	PAG-22	240	○	0.6
	56	PAG-23	230	○	0.6
	57	PAG-24	260	○	0.5
	58	PAG-25	240	○	0.8
	59	PAG-26	230	○	0.9
	60	PAG-27	260	○	0.6
	61	PAG-28	240	○	0.8
	62	PAG-29	230	○	0.8
	63	PAG-30	260	○	0.6
	64	PAG-31	240	○	0.7
	65	PAG-32	265	○	0.6
	66	PAG-33	235	○	1.1
	67	PAG-34	240	○	0.8
	68	PAG-35	265	○	0.6
	69	PAG-36	235	○	1.0
	70	PAG-43	245	○	0.7
	71	PAG-44	260	○	0.6
	72	PAG-45	230	○	0.6
	73	PAG-57	260	○	0.9
	74	PAG-58	265	○	0.7
	75	PAG-59	260	○	0.9
	76	PAG-60	260	○	1.1
	77	PAG-61	265	○	0.8
	78	PAG-62	265	○	0.9
	79	PAG-63	265	○	1.0
比較例	20	PAG H-9	255	○	2.2
	21	PAG H-10	260	○	2.9
	22	PAG H-11	260	○	2.6
	23	PAG H-12	265	○	2.4
	24	PAG H-13	265	○	2.8
	25	PAG H-14	265	○	2.5
	26	PAG H-15	260	○	2.5
	27	PAG H-24	450	×	3.0
	28	PAG H-25	450	×	3.2
	29	PAG H-26	400	×	3.2
	30	PAG H-27	430	×	3.1

31	PAG H-28	400	×	3.4
32	PAG H-29	390	×	3.3
33	PAG H-30	360	×	3.0
34	PAG H-34	270	○	3.5
35	PAG H-35	450	×	3.4
36	PAG H-36	500	×	5.0

【0224】 如表 4 所示般，由實施例 51～實施例 79 及比較例 20～比較例 36 可知，包含本發明之光酸產生劑之化學增幅型負型光阻組成物之耐黃變性優異。由比較例 20～比較例 26 可知，僅式（1）之結構之抗蝕劑性能優異，但耐黃變性降低。另外，由實施例 73～實施例 79 及比較例 27～比較例 33 可知般，若含有一定比率以上之式（2）所表示之化合物（S），則導致抗蝕劑性能降低，因此可知化合物（S）之含量需要為 3.0%以下。另一方面，可知於包含與化合物（S）類似之化合物且不以式（2）所表示之化合物（S'-2）之情形時，如比較例 34～比較例 36 所示般，無助於耐黃變性，對抗蝕劑性能產生影響。另外，如實施例 51～實施例 72 所示般，可知與陰離子結構無關，包含本發明之光酸產生劑之組成物之耐黃變性優異。

[產業上之可利用性]

【0225】 使用本發明之光酸產生劑之感活性能量線硬化性組成物可適宜地用於塗料、塗佈劑、各種被覆材料（硬塗材、耐污染被覆材、防霧被覆材、耐接觸被覆材、光纖等）、黏接膠帶之背面處理劑、黏接標籤用剝離片（剝離紙、剝離塑膠膜、剝離金屬箔等）之剝離塗佈材、印刷板、牙科用材料（牙科用調配物、牙科用複合物）、墨水、噴墨墨水、抗蝕劑膜、液狀抗蝕劑、負型抗蝕

劑（半導體元件等之表面保護膜、層間絕緣膜、平坦化膜等之永久膜材料等）、MEMS 用抗蝕劑、負型感光性材料、各種接著劑（各種電子零件用暫時固定劑、HDD 用接著劑、拾取透鏡用接著劑、FPD 用功能性膜（偏向板、抗反射膜等）用接著劑等）、全息用樹脂、FPD 材料（彩色濾光片、黑色矩陣、隔板材料、光間隔物、肋、液晶用配向膜、FPD 用密封劑等）、光學構件、成形材料（建築材料用、光學零件、透鏡）、澆鑄材料、補土、玻璃纖維含浸劑、填充材料、密封材料、密封材、光半導體（LED）密封材、光波導管材料、奈米壓印材料、光造形用、及微光造形用材料等中。

【符號說明】

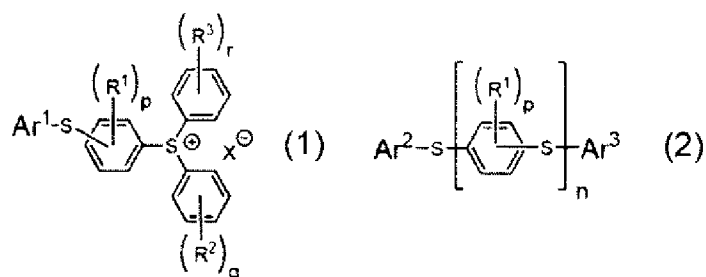
【0226】

無

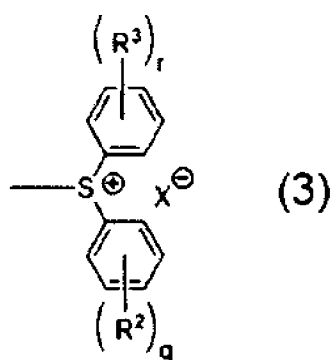
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種光酸產生劑，其特徵在於：含有下述通式（1）所表示之鎢鹽（CA）及通式（2）所表示之化合物（S），鎢鹽（CA）與化合物（S）之合計含量於藉由高效液相層析法（HPLC）測定時之鎢鹽（CA）與化合物（S）之合計面積設為 100 時之化合物（S）之面積比為 0.02 以上且 3.0 以下，

所述高效液相層析法（HPLC）測定的移動層為甲醇：水：過氯酸鈉一水合物=600：68：20 之溶液，



[式（1）～式（2）中， $R^1 \sim R^3$ 是鍵結於苯環之有機基， p 、 q 、 r 分別表示 $R^1 \sim R^3$ 之個數， p 為 0～4 之整數， q 、 r 為 0～5 之整數，於 0 之情形時鍵結有氫原子，於 p 、 q 、 r 為 2 以上之情形時，可分別相互相同亦可不同，另外 $R^1 \sim R^3$ 可相互直接或經由 -O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、伸烷基或者伸苯基而形成環結構，X 是可成為一價陰離子之原子（團）， $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 分別為相互可相同亦可不同之碳數 6～18 之芳基或碳數 4～18 之雜芳基， Ar^1 中的芳基或雜芳基進而可經式（3）所表示之基取代，式（3）中 R^2 、 R^3 、 r 、 q 及 X 與式（1）相同，式（2）中 n 為 1 或 2 之整數]



【請求項2】 如請求項 1 所述之光酸產生劑，其中 X^- 選自由 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 、三氟甲磺酸根陰離子、九氟丁磺酸根陰離子、甲磺酸根陰離子、丁磺酸根陰離子、樟腦磺酸根陰離子、苯磺酸根陰離子、對甲苯磺酸根陰離子、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、及 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 所表示之陰離子所組成之群組中。

【請求項3】 一種光硬化性組成物，包含如請求項 1 或請求項 2 所述之光酸產生劑與陽離子聚合性化合物而成。

【請求項4】 一種硬化體，其特徵在於使如請求項 3 所述之光硬化性組成物硬化而獲得。

【請求項5】 一種化學增幅型負型光阻組成物，包含：成分（E），所述成分（E）含有如請求項 1 或請求項 2 所述之光酸產生劑而成；成分（F），所述成分（F）為具有酚性羥基之鹼可溶性樹脂；以及交聯劑成分（G）。

【請求項6】 如請求項 5 所述之化學增幅型負型光阻組成物，進而包含交聯微粒子成分（H）而成。

【請求項7】 一種硬化體，其特徵在於使如請求項 5 或請求項 6
所述之化學增幅型負型光阻組成物硬化而獲得。