



(21) 申請案號：112147401

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 06 日

(51) Int. Cl. :

C07C381/12 (2006.01)

C07D327/08 (2006.01)

C07D333/46 (2006.01)

C07D333/54 (2006.01)

C07D333/76 (2006.01)

C07D335/02 (2006.01)

C07D335/06 (2006.01)

C07D335/12 (2006.01)

C07D339/08 (2006.01)

C07F7/08 (2006.01)

C08F212/14 (2006.01)

C09K3/00 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2022/12/15 日本

2022-199975

(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：木津智仁 KIZU, TOMOHITO (JP)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 47 頁

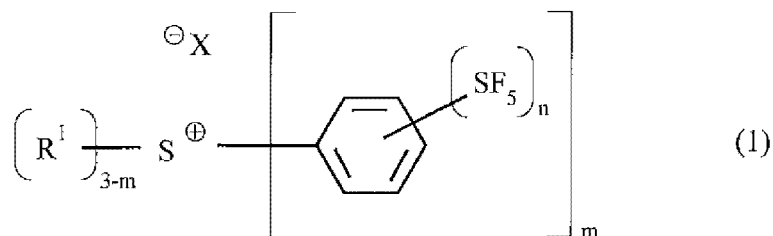
(54) 名稱

銻鹽、酸產生劑、及光阻劑

(57) 摘要

本發明提供一種新穎之銻鹽，其當照射超短波長之光線時，迅速地分解而產生酸。

本發明之銻鹽由下述式 (1) 表示。下述式 (1) 中， $R^1$  表示有機基。 $m$  表示 1 ~ 3 之整數， $n$  表示 1 ~ 5 之整數。 $X^-$  表示一價相對陰離子。於式中所示之苯環上，可鍵結有除  $SF_5$  基以外之取代基。於  $m = 1$  之情形時，2 個  $R^1$  可相同，亦可不同。進而，2 個  $R^1$  可相互連結，與相鄰之  $S^+$  一起形成環。



無

## 【發明摘要】

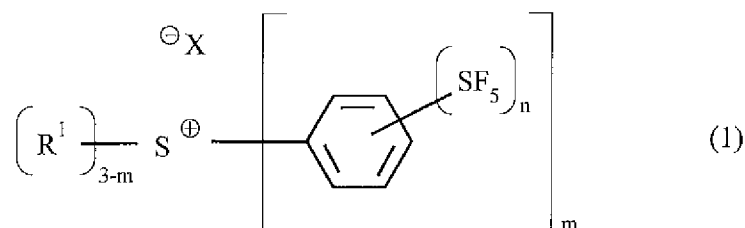
【中文發明名稱】 銦鹽、酸產生劑、及光阻劑

【英文發明名稱】 無

### 【中文】

本發明提供一種新穎之銦鹽，其當照射超短波長之光線時，迅速地分解而產生酸。

本發明之銦鹽由下述式(1)表示。下述式(1)中， $R^1$ 表示有機基。 $m$ 表示1~3之整數， $n$ 表示1~5之整數。 $X^-$ 表示一價相對陰離子。於式中所示之苯環上，可鍵結有除 $SF_5$ 基以外之取代基。於 $m=1$ 之情形時，2個 $R^1$ 可相同，亦可不同。進而，2個 $R^1$ 可相互連結，與相鄰之 $S^+$ 一起形成環。



### 【英文】

無

【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】 銦鹽、酸產生劑、及光阻劑

【英文發明名稱】 無

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種新穎之銦鹽、包含上述銦鹽之酸產生劑、包含上述銦鹽之光阻劑。

### 【先前技術】

【0002】 作為化學增幅型光阻劑，於專利文獻1中，揭示有一種包含三苯基銦三氟甲磺酸鹽及感光性樹脂之正型光阻劑。而且，記載有當照射KrF準分子雷射光時，上述光阻劑可精度較佳地形成微細圖案。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 專利文獻1：日本特開2003-177541號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 近年來，為了應對電子裝置之進一步小型化、高容量化、高性能化，而要求圖案進一步微細化，其可藉由使光微影法中使用之光線短波長化來實現。

【0005】 而且，業界正在研究將極紫外線（EUV，波長13.5 nm）等超短波長之光線用作上述光線。然而，三苯基銦三氟甲磺酸鹽存在對超短波長之光線之感度較低之問題。

【0006】 因此，本發明之目的在於提供一種當照射超短波長之光線時，迅速地分解而產生酸之新穎之銻鹽。

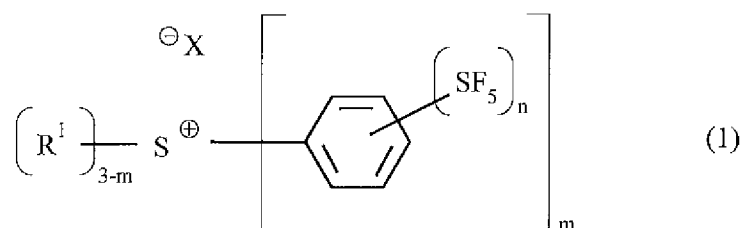
本發明之另一目的在於提供一種對超短波長之光線之感度良好之酸產生劑。

本發明之另一目的在於提供一種可使用超短波長之光線，精度較佳地轉印微細圖案之光阻劑。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明人等為了解決上述課題而進行深入研究，結果發現，由下述式(1)表示之銻鹽由於具有於芳基銻骨架上鍵結有SF<sub>5</sub>基(五氟硫基)之結構，故對超短波長之光線具有極高感度，當照射超短波長之光線時迅速地分解而產生酸，及上述銻鹽之溶劑溶解性優異。本發明係基於該見解而完成者。

【0008】 即，本發明提供由下述式(1)表示之銻鹽。



(式中，R<sup>1</sup>表示有機基。m表示1~3之整數，n表示1~5之整數。X<sup>-</sup>表示一價相對陰離子。於式中所示之苯環上，可鍵結有除SF<sub>5</sub>基以外之取代基。於m=1之情形時，2個R<sup>1</sup>可相同，亦可不同。進而，2個R<sup>1</sup>可相互連結，與相鄰之S<sup>+</sup>一起形成環)

【0009】 又，本發明提供上述銻鹽，其中，上述一價相對陰離子為磺酸根陰離子、磺醯基亞胺陰離子(sulfonylimide anion)、或鹵素離子。

【0010】 又，本發明提供一種酸產生劑，其包含上述銻鹽。

【0011】 又，本發明提供上述酸產生劑，其為極紫外線用酸產生劑或電子

束用酸產生劑。

【0012】 又，本發明提供一種光阻劑，其包含上述銻鹽及酸反應性化合物。

[發明之效果]

【0013】 由上述式(1)表示之銻鹽(以下有時稱為「銻鹽(1)」)對波長20 nm以下之光線具有優異之感應性，藉由照射上述波長之光，可容易地分解而產生酸(H<sup>+</sup>X<sup>-</sup>：X<sup>-</sup>源自式(1)中之X<sup>-</sup>)。因此，若使用包含銻鹽(1)之光阻劑，進行使用波長20 nm以下之光線之光微影法，則可精度較佳地形成微細圖案，可實現電子裝置之進一步大容量化、進一步小型化。

### 【圖式簡單說明】

【0014】

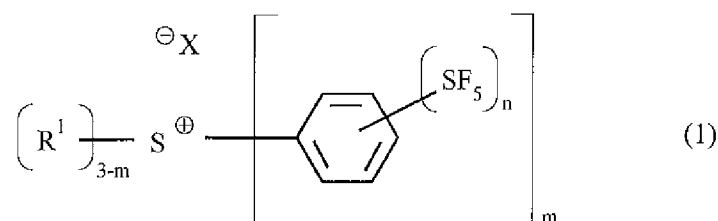
[圖1]係表示實施例4中獲得之銻鹽之<sup>1</sup>H-NMR測定結果之圖。

[圖2]係表示實施例4中獲得之銻鹽之<sup>19</sup>F-NMR測定結果之圖。

### 【實施方式】

【0015】 [銻鹽]

本發明之銻鹽(1)為由下述式(1)表示之化合物。



【0016】 式(1)中，R<sup>1</sup>表示有機基。m表示1~3之整數，n表示1~5之整數。X<sup>-</sup>表示一價相對陰離子。

【0017】 於式(1)中所示之苯環上，可鍵結有除SF<sub>5</sub>基以外之取代基。

【0018】 於 $m=1$ 之情形時，由上述式(1)表示之化合物具有2個 $R^1$ 。上述2個 $R^1$ 可相同，亦可不同。進而，2個 $R^1$ 可相互連結，與相鄰之 $S^+$ 一起形成環。

【0019】 於 $m=2$ 之情形時，由上述式(1)表示之化合物具有2個方括號內所示之基。上述2個方括號內所示之基可相同，亦可不同。

【0020】 上述 $m$ 表示1~3之整數，就獲得提升對超短波長之光線之感度之效果的方面而言，較佳為1或2，特佳為1。

【0021】 上述 $n$ 表示1~5之整數，就獲得提升對超短波長之光線之感度之效果的方面而言，較佳為1或2。

【0022】 作為上述 $R^1$ 之有機基，例如可例舉一價烴基、一價雜環式基、及2個以上之上述基經由單鍵或連結基鍵結而成之一價基等。

【0023】 上述烴基包含脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基、及2個以上該等經由單鍵進行鍵結而成之基。

【0024】 作為上述脂肪族烴基，例如可例舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、癸基、十二烷基等碳數1~20（較佳為1~10，特佳為1~6）之烷基；乙烯基、烯丙基、1-丁烯基等碳數2~20（較佳為2~10，特佳為2~3）之烯基；乙炔基、丙炔基等碳數2~20（較佳為2~10，特佳為2~3）之炔基等。

【0025】 作為上述脂環式烴基，例如可例舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等3~20員（較佳為3~15員，特佳為5~8員）之環烷基；環戊烯基、環己烯基等3~20員（較佳為3~15員，特佳為5~8員）之環烯基；全氫萘-1-基、降蒾基、金剛烷基、三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-8-基、四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二烷-3-基等橋聯環式烴基等。

【0026】 作為上述芳香族烴基，例如可例舉：苯基、萘基等碳數6~20（較佳為6~14，特佳為6~10）之芳基。

**【0027】** 上述一價雜環式基為自雜環之結構式中去除1個氫原子所得之基。上述雜環包含芳香族性雜環及非芳香族性雜環。作為此種雜環，可例舉：於構成環之原子上具有碳原子及至少1種雜原子（例如氧原子、硫原子、氮原子等）之3~20員環（較佳為3~10員環，特佳為4~6員環）、及該等之縮合環。具體而言，可例舉：包含氧原子作為雜原子之雜環（例如環氧乙烷環等3員環；氧雜環丁烷環等4員環；呋喃環、四氫呋喃環、呔啞環、異呔啞環、 $\gamma$ -丁內酯環等5員環；4-側氧基-4H-哌喃環、四氫哌喃環、咪啞環等6員環；苯并呋喃環、異苯并呋喃環、4-側氧基-4H-吡啞環、吡啞環、異吡啞環等縮合環；3-氧雜三環[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]十一烷-2-酮環、3-氧雜三環[4.2.1.0<sup>4,8</sup>]壬烷-2-酮環等橋聯環）、包含硫原子作為雜原子之雜環（例如噻吩環、噻啞環、異噻啞環、噻二啞環等5員環；4-側氧基-4H-噻喃環等6員環；苯并噻吩環等縮合環等）、包含氮原子作為雜原子之雜環（例如吡咯環、吡咯啞環、吡啞環、咪啞環、三啞環等5員環；異三聚氰酸環、吡啞環、嗒吡啞環、嘧啞環、吡吡啞環、哌啞環、哌吡啞環等6員環；吡啞環、吡啞啞環、喹啞環、吡啞啞環等縮合環等）等。

**【0028】** 作為上述連結基，例如可例舉：C<sub>1-5</sub>伸烷基、羰基（-CO-）、醚鍵（-O-）、硫醚鍵（-S-）、酯鍵（-COO-）、醯胺鍵（-CONH-）、碳酸酯鍵（-OCOO-）等。

**【0029】** 上述一價烴基、一價雜環式基、及2個以上之上述基經由單鍵或連結基鍵結而成之一價基可具有取代基。作為上述取代基，例如可例舉：鹵素原子、鹵化烷基（例如三氟甲基等鹵化C<sub>1-5</sub>烷基）、側氧基、羥基、硫醇基、羧基、矽基、氰基、硝基、經取代或未經取代之胺基（例如甲基胺基、二甲基胺基、乙基胺基、二乙基胺基等單或二C<sub>1-4</sub>烷基胺基；乙醯胺基、丙醯胺基、苯甲醯胺基等C<sub>1-10</sub>醯胺基；苯磺醯胺基、對甲苯磺醯胺基等磺醯胺基）、磺基等。

**【0030】** 作為上述矽基，可例舉三甲基矽基等三(C<sub>1-5</sub>烷基)矽基。

【0031】 又，上述一價烴基、一價雜環式基、及2個以上之上述基經由單鍵或連結基鍵結而成之一價基亦可與下述酸反應性化合物（或構成下述酸反應性化合物之單體）鍵結。即，構成上述銻鹽（1）之陽離子部可於其結構內包含下述酸反應性化合物（或構成酸反應性化合物之單體）。

【0032】 於 $m=1$ 之情形時，就提升對超短波長之光線之感度的方面而言，2個 $R^1$ 較佳為至少一個為芳基，較佳為芳基與烷基之組合、或芳基與芳基之組合，特佳為芳基與芳基之組合。

【0033】 又，於 $m=1$ 之情形時，2個 $R^1$ 可相互鍵結，與相鄰之 $S^+$ 一起形成雜環。上述雜環包含式（1）中記載之 $S^+$ 作為雜原子，除上述 $S^+$ 以外還可包含雜原子（例如氧原子、氮原子、硫原子等）。上述雜環例如為5~6員雜環。

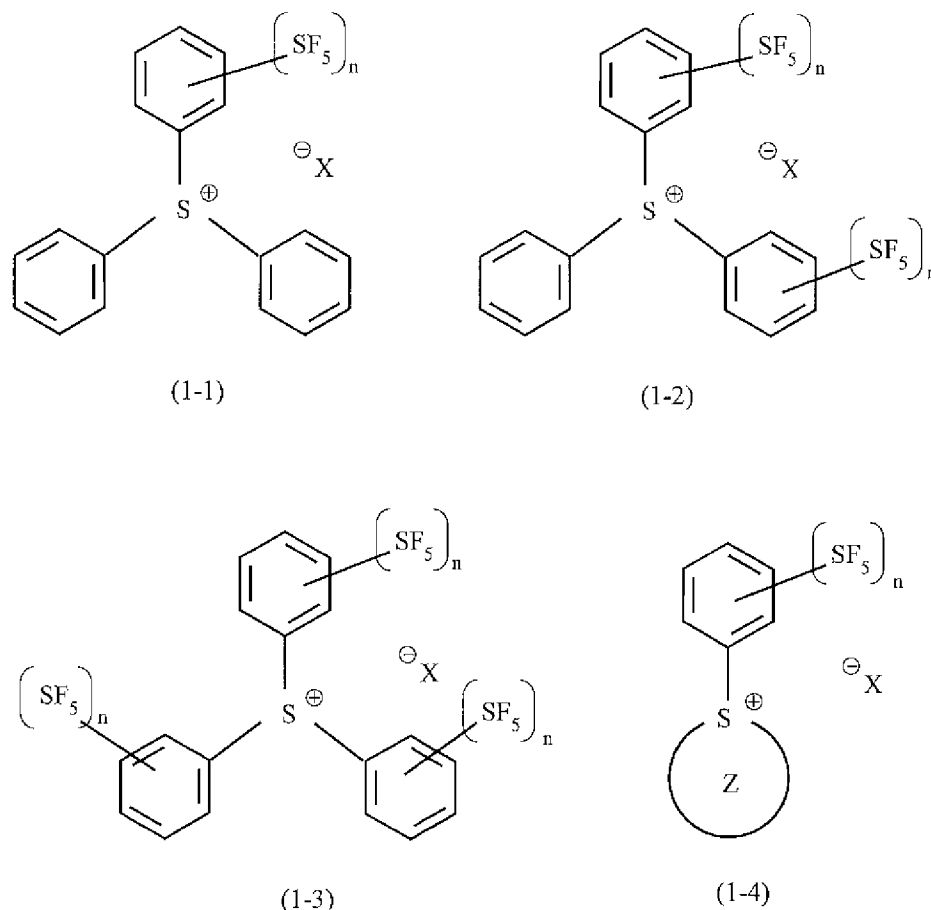
【0034】 作為上述雜環，就提升對超短波長之光線之感度的方面而言，較佳為於雜環上縮合有芳香族烴環之縮合環，特佳為於雜環上縮合有2個以上之芳香族烴環之縮合環。

【0035】 於 $m=2$ 之情形時，就提升對超短波長之光線之感度的方面而言，1個 $R^1$ 較佳為烷基或芳基，就提升對超短波長之光線之感度，且溶劑溶解性優異之方面而言，較佳為芳基。

【0036】 上述芳基較佳為苯基。上述芳基可具有鹵素原子、鹵化烷基（例如鹵化 $C_{1-5}$ 烷基）、烷基（例如 $C_{1-5}$ 烷基）、矽基等作為取代基。

【0037】 上述烷基較佳為碳數1~10之烷基。上述烷基可具有鹵素原子、矽基作為取代基。

【0038】 因此，上述銻鹽（1）較佳為由下述式（1-1）表示之銻鹽、由下述式（1-2）表示之銻鹽、由下述式（1-3）表示之銻鹽、及由下述式（1-4）表示之銻鹽。



【0039】 上述式中， $n$ 、 $X$ 與上述相同。

上述式(1-4)中，環 $Z$ 表示包含硫原子(其為於式(1-4)中表示為 $S^+$ 者)之雜環。上述雜環上可縮合有1個以上之芳香族烴環。

【0040】 上述雜環為芳香族性雜環或非芳香族性雜環，例如為5~6員雜環。上述雜環除式中所示之硫原子以外，還可包含雜原子(例如氧原子、氮原子、硫原子等)。

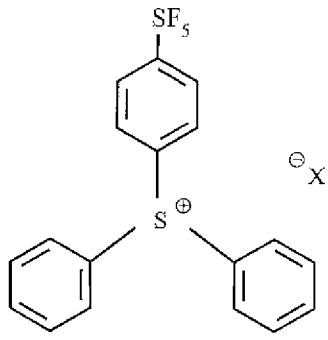
【0041】 上述式中，上述式(1-2)、(1-3)中之多個 $n$ 可相同，亦可不同。於上述式中所示之苯環上，除 $SF_5$ 基以外，還可鍵結有取代基。作為上述取代基，例如可例舉：鹵素原子、鹵化烷基(例如鹵化 $C_{1-5}$ 烷基)、烷基(例如 $C_{1-5}$ 烷基)、矽基等。

【0042】 上述式中之苯環中之 $SF_5$ 基鍵結之位置並無特別限制，就提升對超短波長之光線之感度的方面而言，相對於式中所示之 $S^+$ 鍵結之位置，較佳為間

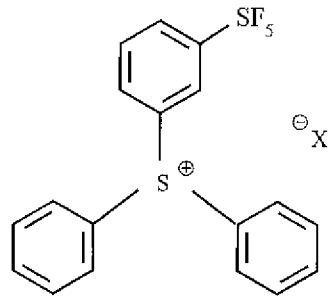
位或對位。

【0043】 又，於在上述式中之苯環上鍵結有除SF<sub>5</sub>基以外之取代基之情形時，上述取代基鍵結之位置並無特別限制，就提升對超短波長之光線之感度的方面而言，相對於式中所示之S<sup>+</sup>鍵結之位置，較佳為間位或對位。

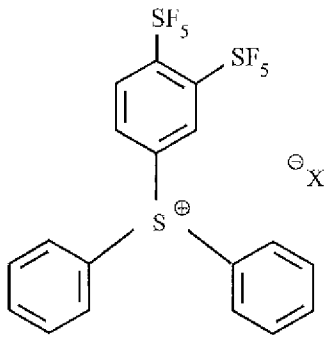
【0044】 作為上述銻鹽（1）之具體例，可例舉由下述式表示之化合物。下述式中之X與上述相同。於下述式中所示之苯環上，可鍵結有除SF<sub>5</sub>基以外之取代基。作為上述取代基，例如可例舉：鹵素原子、鹵化烷基（例如鹵化C<sub>1-5</sub>烷基）、烷基（例如C<sub>1-5</sub>烷基）、矽基等。



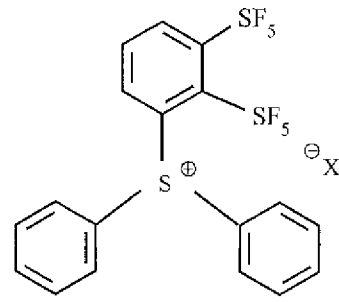
(1-1-1)



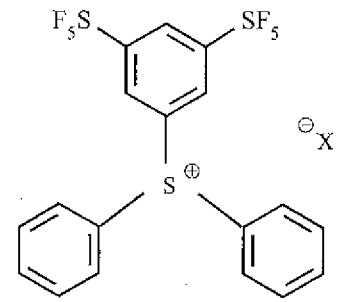
(1-1-2)



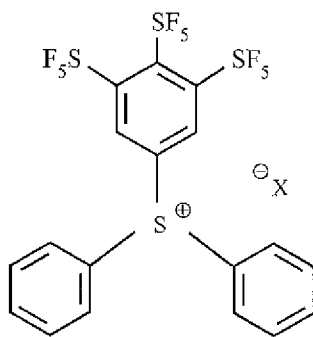
(1-1-3)



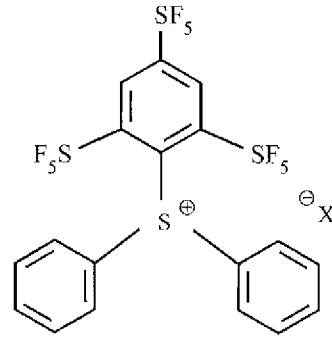
(1-1-4)



(1-1-5)

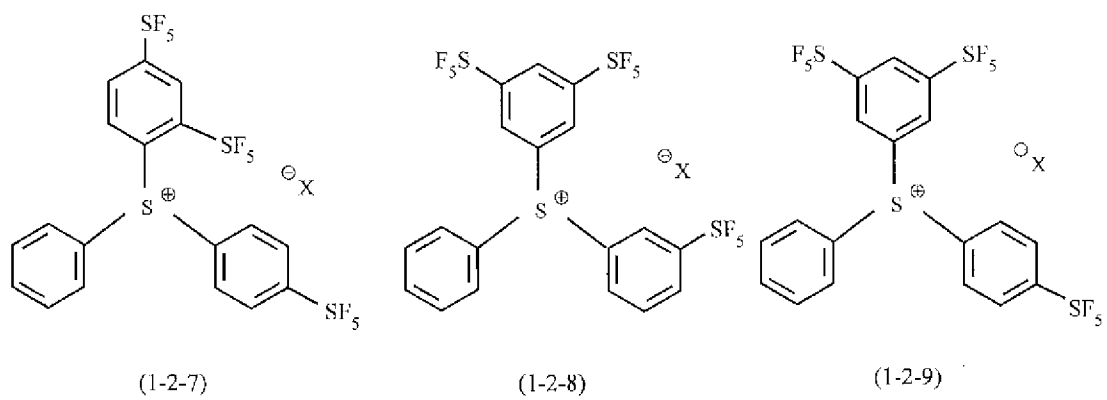
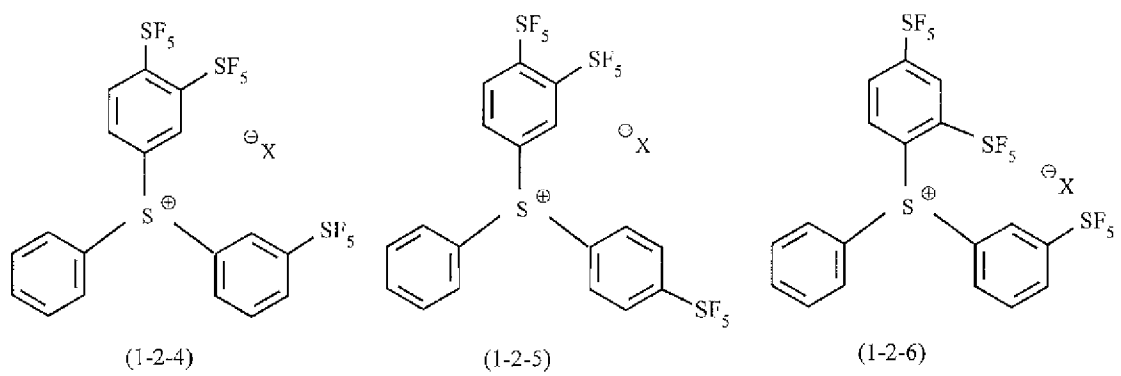
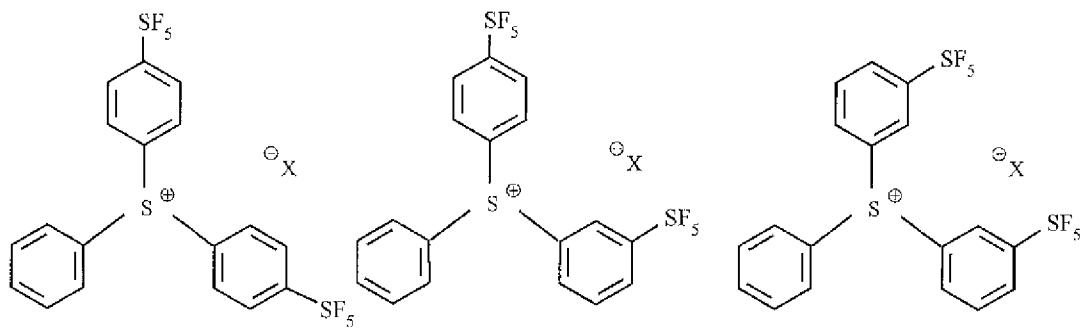


(1-1-6)

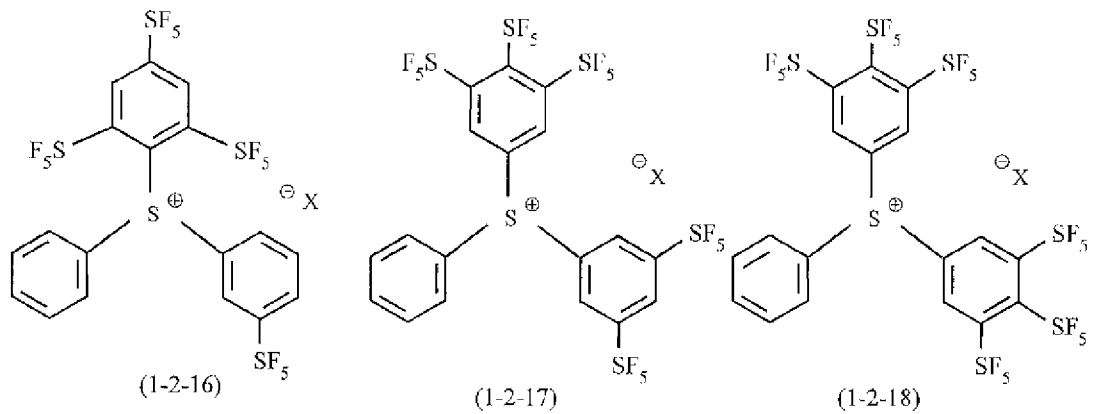
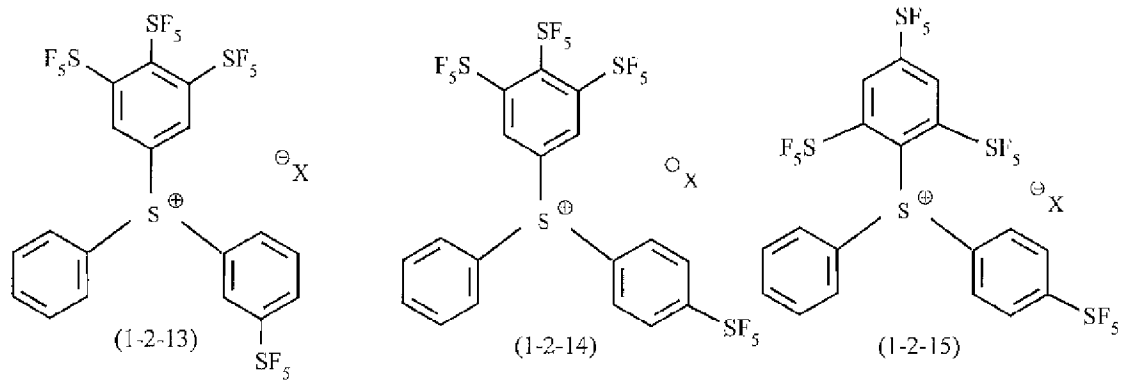
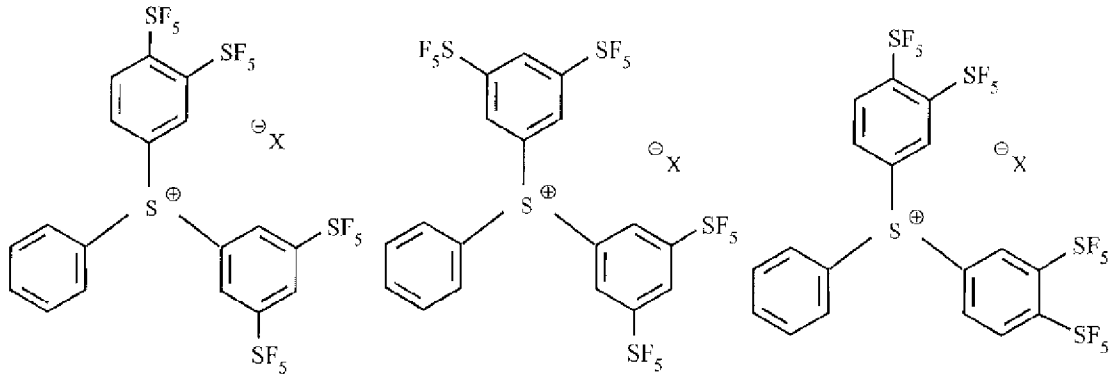


(1-1-7)

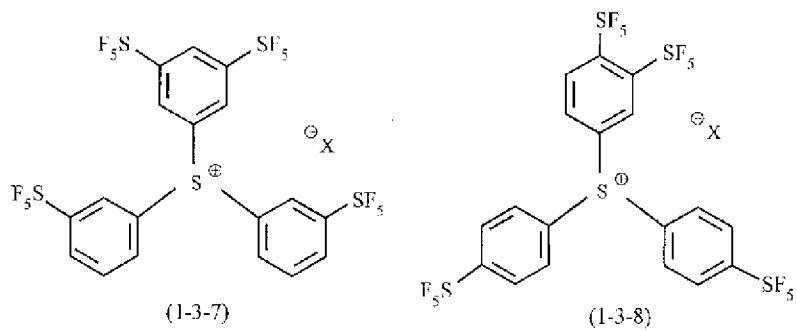
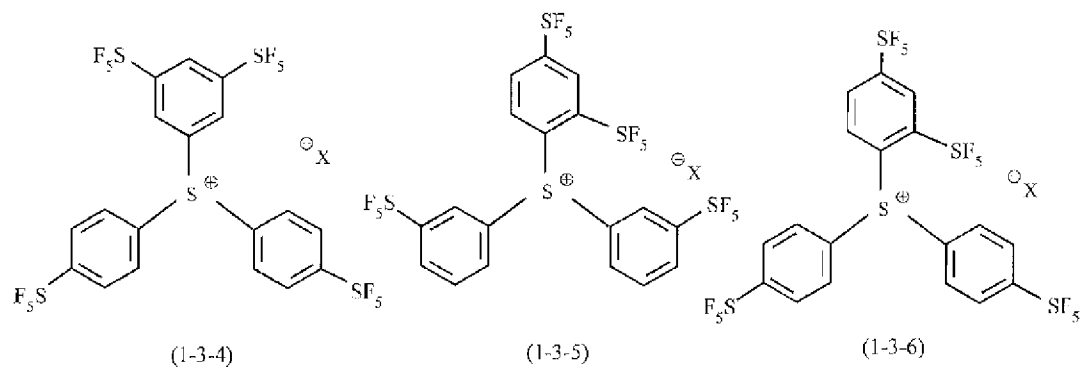
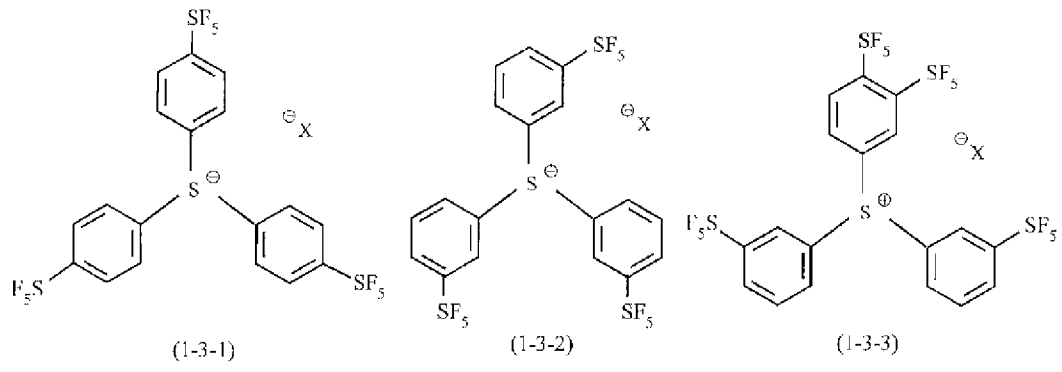
【0045】



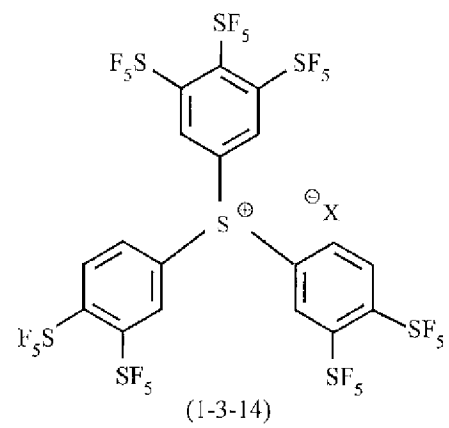
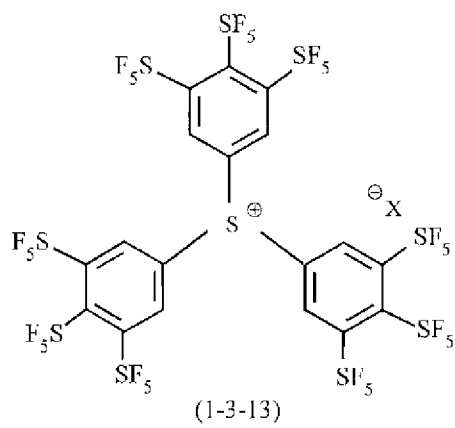
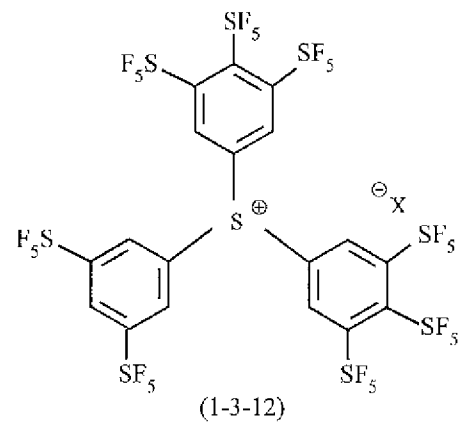
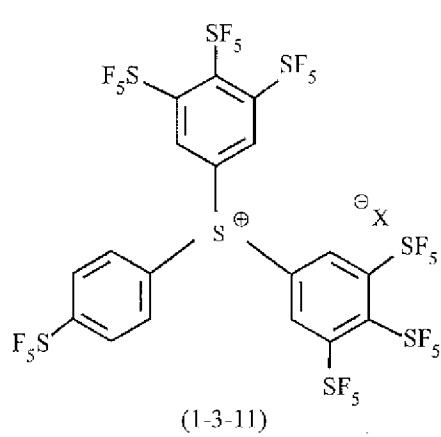
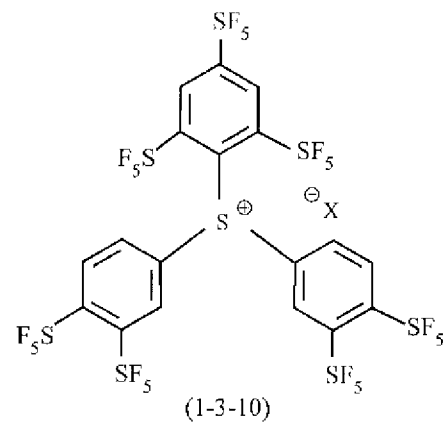
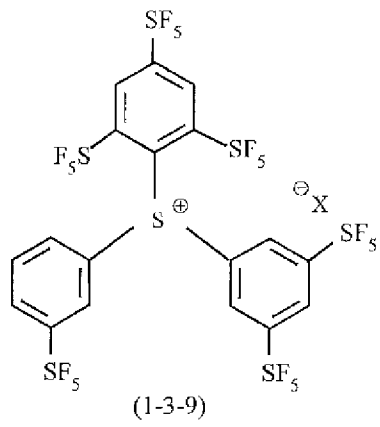
【0046】



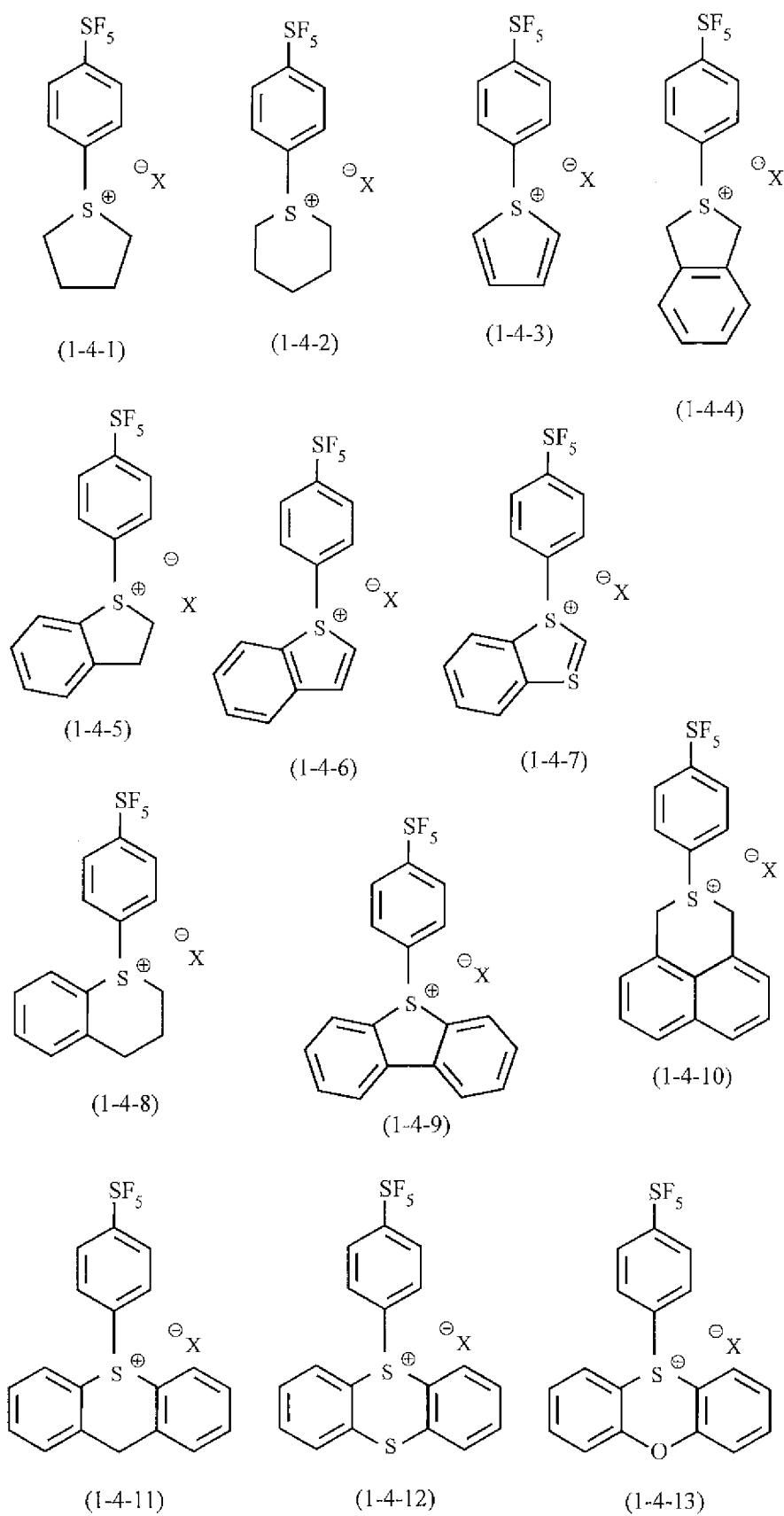
【0047】



【0048】



【0049】



【0050】 作為由上述式 (1-1) ~ (1-3) 表示之鎢鹽，就提升對超短波長之光線之感度的方面而言，較佳為由上述式 (1-1) 或 (1-2) 表示之鎢鹽 (式中

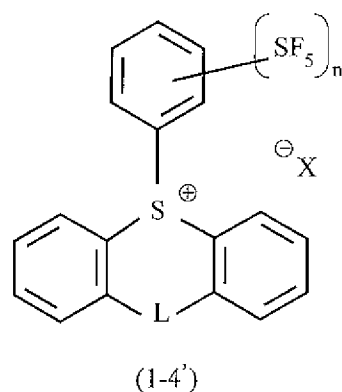
之n為1或2)，特佳為由上述式(1-1-1)～(1-1-5)、(1-2-1)～(1-2-12)表示之銻鹽等。

【0051】 作為由上述式(1-1)～(1-3)表示之銻鹽，就提升對超短波長之光線之感度，且溶劑溶解性優異之方面而言，較佳為由上述式(1-1)表示之銻鹽(式中之n為1或2)，特佳為由上述式(1-1-1)～(1-1-5)表示之銻鹽等，最佳為由上述式(1-1-1)、(1-1-2)、(1-1-5)表示之銻鹽等。

【0052】 又，作為由上述式(1-4)表示之銻鹽，就提升對超短波長之光線之感度的方面而言，較佳為上述環Z為芳香族性雜環之化合物或上述環Z為於雜環上縮合有芳香族烴環之縮合環之化合物，就提升對超短波長之光線之感度，且溶劑溶解性優異之方面而言，特佳為上述環Z為於雜環上縮合有2個以上之芳香族烴環之縮合環的化合物。

【0053】 因此，作為由上述式(1-4)表示之銻鹽，就提升對超短波長之光線之感度的方面而言，較佳為由上述式(1-4-3)～(1-4-13)表示之銻鹽等，就提升對超短波長之光線之感度，且溶劑溶解性優異之方面而言，特佳為由上述式(1-4-9)、(1-4-11)～(1-4-13)表示之銻鹽等。

【0054】 作為由上述式(1-4)表示之銻鹽，就提升對超短波長之光線之感度，且溶劑溶解性優異之方面而言，特佳為由下述通式(1-4')表示之銻鹽。



【0055】 上述式中，X<sup>-</sup>、n與上述相同。就提升對超短波長之光線之感度

的方面而言， $n$ 較佳為1或2。L表示單鍵或連結基，例如可例舉： $C_{1-5}$ 伸烷基、羰基(-CO-)、醚鍵(-O-)、硫醚鍵(-S-)等。於上述式中所示之苯環結構上可鍵結有取代基，作為上述取代基，例如可例舉：鹵素原子、鹵化烷基（例如鹵化 $C_{1-5}$ 烷基）、烷基（例如 $C_{1-5}$ 烷基）、矽基等。

【0056】 上述式中、 $X^-$ 表示一價相對陰離子，例如可例舉：鹵素離子、鹵素含氧酸根陰離子、硼陰離子、磷酸根陰離子、硫酸根陰離子、磺酸根陰離子、磺醯基亞胺陰離子、羧酸根陰離子、甲基化物陰離子（methide anion）、銻陰離子、 $OH^-$ 、 $SCN^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 等。

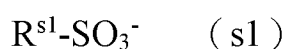
【0057】 作為上述鹵素離子，例如可例舉： $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 等。

【0058】 作為上述鹵素含氧酸根陰離子，例如可例舉： $ClO_4^-$ 、 $IO_3^-$ 、 $BrO_3^-$ 等。

【0059】 作為上述硼陰離子，例如可例舉： $BF_4^-$ 等無機硼陰離子、或 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、四苯基硼酸根、肆(單氟苯基)硼酸根、肆(二氟苯基)硼酸根、肆(三氟苯基)硼酸根等有機硼陰離子。

【0060】 作為上述磷酸根陰離子，例如可例舉： $PF_6^-$ 、 $PF(C_2F_5)_5^-$ 、 $PF_2(C_2F_5)_4^-$ 、 $PF_3(C_2F_5)_3^-$ 、 $PF_4(C_2F_5)_2^-$ 、 $PF_5(C_2F_5)^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 等無機磷酸根陰離子等。

【0061】 上述磺酸根陰離子例如由下述式（s1）表示。



（式中， $R^{s1}$ 表示有機基）

【0062】 作為 $R^{s1}$ 之有機基，例如可例舉：可具有取代基之 $C_{1-30}$ 烷基、可具有取代基之雜環式基、及2個以上之上述基經單鍵或選自-O-、-CO<sub>2</sub>-、-S-、-SO<sub>3</sub>-、及-SO<sub>2</sub>N( $R^{s2}$ )-中之連結基連結而成之基。又，上述基亦可與下述酸反應性化合物（或構成下述酸反應性化合物之單體）鍵結。即，構成上述銻鹽（1）之陰離子部可於其結構內包含下述酸反應性化合物（或構成酸反應性化合物之單體）。

【0063】 上述 $R^{s2}$ 表示氫原子或烷基（例如 $C_{1-30}$ 烷基）。

【0064】 作為上述取代基，例如可例舉氟原子等鹵素原子。

【0065】 上述 $C_{1-30}$ 烴基包含 $C_{1-30}$ 脂肪族烴基、 $C_{3-30}$ 脂環式烴基、 $C_{6-30}$ 芳香族烴基、及該等中之2個鍵結而成之基。

【0066】 上述 $C_{1-30}$ 烴基較佳為 $C_{1-30}$ 烷基、 $C_{6-15}$ 芳基、 $C_{6-15}$ 伸環烷基、 $C_{6-15}$ 橋聯環式烴基、及該等中之2個鍵結而成之基。

【0067】 上述雜環式基為自雜環之結構式中去除1個氫原子所得之基。上述雜環包含芳香族性雜環及非芳香族性雜環。作為此種雜環，可例舉：於構成環之原子上具有碳原子及至少1種雜原子（例如氧原子、硫原子、氮原子等）之3~10員環（較佳為4~6員環）、及該等之縮合環。

【0068】 作為上述磺酸根陰離子之具體例，可例舉： $CH_3SO_3^-$ （於本說明書中，有時記載為「 $MsO^-$ 」）、 $C_4H_9SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ （於本說明書中，有時記載為「 $TfO^-$ 」）、 $C_2F_5C_4H_4SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、苯磺酸根陰離子、對甲苯磺酸根陰離子、樟腦磺酸根陰離子。

【0069】 上述磺醯基亞胺陰離子例如由下述式（n1）表示。

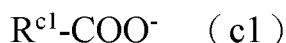


（式中，2個 $R^{n1}$ 相同或不同，表示有機基）

【0070】 作為 $R^{n1}$ 之有機基，可例舉與 $R^{s1}$ 之有機基相同之例。

【0071】 作為上述磺醯基亞胺陰離子之具體例，可例舉： $(FSO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 等。

【0072】 上述羧酸根陰離子例如由下述式（c1）表示。

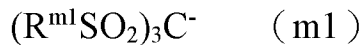


（式中， $R^{c1}$ 表示有機基）

【0073】 作為 $R^{c1}$ 之有機基，可例舉與 $R^{s1}$ 之有機基相同之例。

【0074】 作為上述羧酸根陰離子之具體例，例如可例舉： $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$ 、 $\text{PhCO}_2^-$ 等。

【0075】 作為上述甲基化物陰離子，例如可例舉由下述式(m1)表示之磺醯基甲基化物陰離子。



(式中，3個 $\text{R}^{\text{m1}}$ 相同或不同，表示有機基)

【0076】 作為 $\text{R}^{\text{m1}}$ 之有機基，可例舉與 $\text{R}^{\text{s1}}$ 之有機基相同之例。

【0077】 作為上述甲基化物陰離子之具體例，例如可例舉 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 等。

【0078】 作為上述銻陰離子，例如可例舉 $\text{SbF}_6^-$ 等。

【0079】 除上述以外，上述一價相對陰離子例如還包含日本特開2013-47211、日本特開2021-81708、日本特開2013-80245、日本特開2013-80240、及日本特開2013-33161中記載之陰離子。

【0080】 作為上述相對陰離子，就提升對超短波長之光線之感度，且溶劑溶解性優異之方面而言，較佳為磺酸根陰離子、磺醯基亞胺陰離子、或鹵素離子。

【0081】 (感光性)

上述銻鹽(1)對EUV(極紫外線)、EB(電子束)、X射線等波長20 nm以下之光線具有高感光性。而且，即使不使用光增感劑，只要照射上述波長之光線，光能便直接傳播至銻鹽(1)，迅速地進行光分解，產生酸( $\text{H}^+\text{X}^-$ )。

【0082】 上述銻鹽(1)由於具有上述特性，故可適宜用作酸產生劑(例如光酸產生劑)。

【0083】 (溶劑溶解性)

上述銻鹽(1)於有機溶劑中之溶解性優異，於常溫(例如25°C)、常壓下於有機溶劑(例如丙二醇單甲醚乙酸酯)中之溶解度例如為2重量%以上(例如2~50重量%)，較佳為3重量%以上，進而較佳為4重量%以上，特佳為5重量%以上，

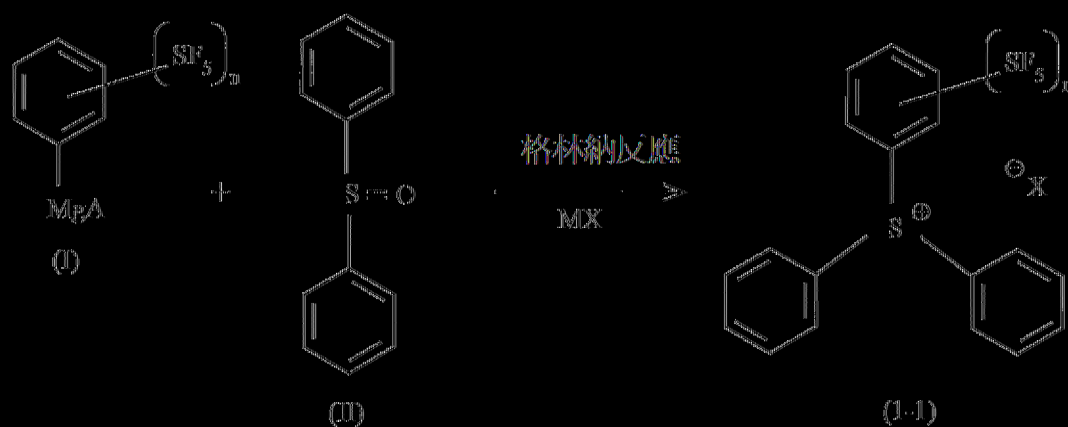
最佳為10重量%以上。

(0084) 作為上述有機溶劑，例如可例舉：苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烴；碳酸丙烯酯、碳酸仲乙酯、1,2-碳酸丁烯酯(1,2-butylene carbonate)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、β-丙內酯、β-丁內酯、γ-丁內酯、δ-戊內酯、ε-己內酯等鏈狀或環狀酯；乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、三乙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚等二醇單醚；乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯等二醇單醚單酯；丙酮、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮、甲基異戊酮、2-庚酮等酮。該等可單獨使用1種，或組合2種以上而使用。

(0085) 如上所述，上述銻鹽(1)由於溶劑溶解性優異，因此若添加至光阻劑中，則可均勻地分散，對光阻劑賦予良好之微細圖案形成性。

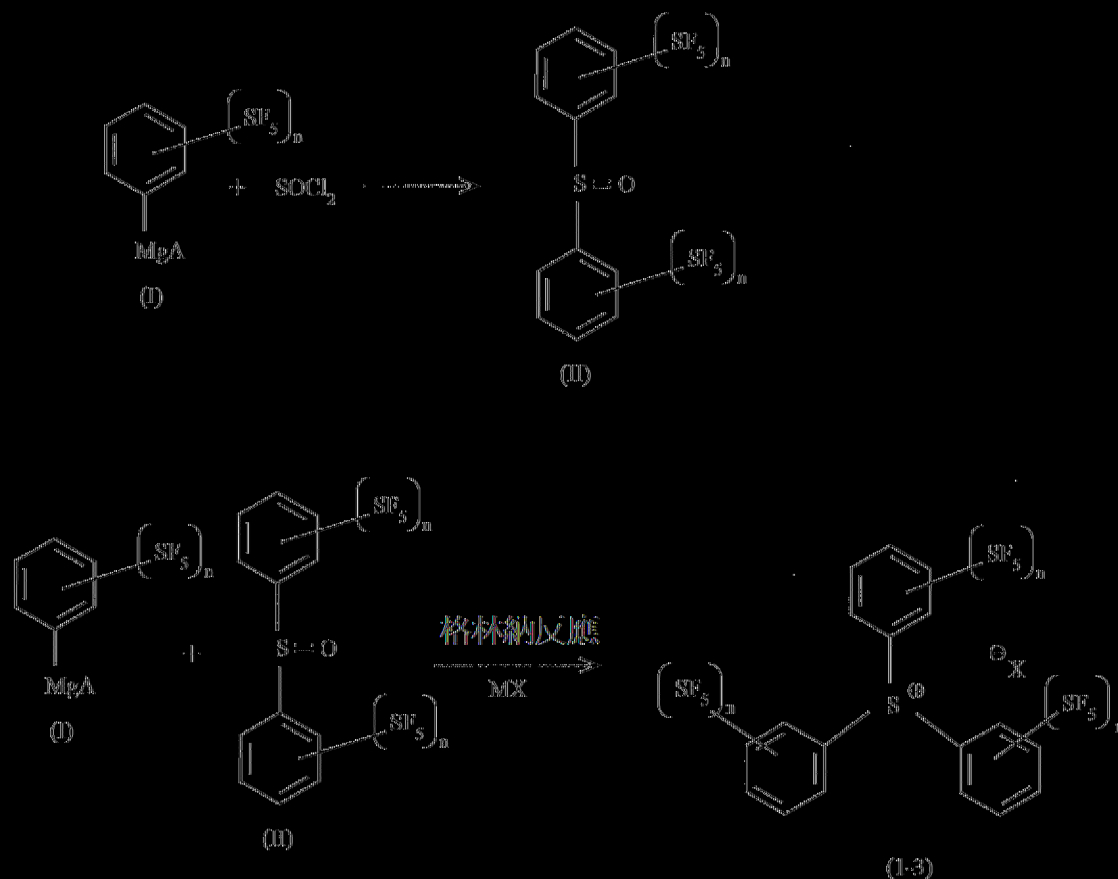
(0086) (銻鹽(1)之製造方法)

由上述式(1.1)表示之銻鹽例如可藉由下述反應製造。



(0087) 由上述式(1.2)表示之銻鹽例如可藉由下述反應製造。





[(0089)] 上述反應式中， $m$ 與上述相同。 $X$ 與上述同樣地表示一價相對陰離子， $M$ 表示 $X^-$ （相對陰離子）之保護基（例如矽基等）。 $A$ 表示鹵素原子，例如為溴（Br）。

[(0090)] 上述格林納反應（Grignard reaction）可於溶劑之存在下或不存在下進行。於在溶劑之存在下進行格林納反應之情形時，可使用格林納反應中使用之通常溶劑（例如選自二乙醚、四氫呋喃、二氯甲烷等中之1種或2種以上之溶劑）。反應溫度亦根據所使用之溶劑之沸點而不同，為 $20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右。反應時間為1~數十小時左右。

[(0091)] 上述反應之環境並無特別限定，只要不阻礙反應即可，例如可為空氣環境、氮氣環境、氬氣環境等之任一種。又，反應亦可藉由分批式、半分批式、連續式等之任一種方法進行。

[(0092)] 上述反應結束後，所獲得之反應產物例如可藉由過濾、濃縮、蒸餾、提取、晶析、吸附、再結晶、管柱析法等分離手段、或組合該等之分離手

段進行分離純化。

**【0093】** 本發明之銻鹽之化學結構例如可藉由<sup>1</sup>H-、<sup>11</sup>B-、<sup>13</sup>C-、<sup>19</sup>F-、或<sup>31</sup>P-核磁共振譜、質譜分析法、或者元素分析等進行鑑定。

**【0094】 [酸產生劑]**

本發明之酸產生劑至少含有上述銻鹽(1)。上述酸產生劑可單獨含有1種上述銻鹽(1)，亦可組合2種以上而含有。又，上述酸產生劑亦可含有除上述銻鹽(1)以外之成分，相對於上述酸產生劑中含有之藉由光照射進行分解而產生酸之全部化合物(100重量%)，上述銻鹽(1)所占之比率例如較佳為50重量%以上，更佳為60重量%以上，進而較佳為70重量%以上，特佳為80重量%以上，最佳為90重量%以上，尤佳為95重量%以上。即，亦可包含除上述銻鹽(1)以外之酸產生劑，相對於藉由光照射進行分解而產生酸之全部化合物(100重量%)，其他酸產生劑之含量例如較佳為50重量%以下，更佳為40重量%以下，進而較佳為30重量%以下，特佳為20重量%以下，最佳為10重量%以下，尤佳為5重量%以下。

**【0095】** 上述酸產生劑於有機溶劑中之溶解性優異，於25°C下溶解於有機溶劑100重量份中之上述酸產生劑(或上述銻鹽(1))之量例如為5重量份以上，較佳為10重量份以上，特佳為15重量份以上，最佳為20重量份以上。再者，作為上述有機溶劑，可例舉與銻鹽(1)顯現出溶解性之有機溶劑相同之例。

**【0096】** 上述酸產生劑不僅對更長波長側之光線之感應性優異，而且對超短波長(例如波長20 nm以下)之光線之感應性亦優異，當照射上述光線時，容易地分解而產生酸(H<sup>+</sup>X<sup>-</sup>)。

**【0097】** 上述酸產生劑由於具有上述特性，故可適宜用作光酸產生劑(尤其是極紫外線用酸產生劑、電子束用酸產生劑)。又，可適宜用作光阻劑用酸產生劑[尤其是利用超短波長(例如波長20 nm以下)之光線之光微影法中使用之光阻劑用酸產生劑]。

**【0098】 [光阻劑]**

本發明之光阻劑包含上述酸產生劑（或上述銻鹽（1））及酸反應性化合物。

**【0099】** 上述銻鹽（1）及酸反應性化合物可分別以不同化合物之形式包含於上述光阻劑中，亦可將酸反應性化合物引入至上述銻鹽（1）之陰離子部或陽離子部，於一體化之狀態下包含於上述光阻劑中。

**【0100】** 於上述光阻劑分別以不同化合物之形式包含上述銻鹽（1）及酸反應性化合物之情形時，上述酸產生劑（或上述銻鹽（1））之含量為酸反應性化合物總量之例如0.001~20重量%，較佳為0.01~15重量%，特佳為0.05~7重量%。

**【0101】** 若上述酸產生劑（或上述銻鹽（1））之含量為酸反應性化合物總量之0.001重量%以上，則不僅對更長波長側之光線可發揮優異之感應性，而且對波長20 nm以下之光線亦可發揮優異之感應性。又，若上述含量為酸反應性化合物總量之20重量%以下，則可獲得提升光阻劑之解析度之效果。

**【0102】** 於上述光阻劑包含銻鹽（1）與酸反應性化合物之一體化物之情形時，關於上述光阻劑中之銻鹽（1）及酸反應性化合物之含有比率，亦較佳為與分別以不同化合物之形式包含銻鹽（1）及酸反應性化合物之情形相同之範圍。

**【0103】** 上述酸反應性化合物為具有於鹼性顯影液中之溶解性因酸之作用而發生變化之性質的化合物，為聚合物。本發明之光阻劑可單獨含有1種上述酸反應性化合物，亦可組合2種以上而含有。

**【0104】** 上述酸反應性化合物包含：於鹼性顯影液中顯現出易溶解性，於酸之存在下與交聯劑反應而生成難溶或不溶於鹼性顯影液中之化合物者；及難溶或不溶於鹼性顯影液中，於鹼性顯影液中之溶解性因酸之作用而增大者。

**【0105】** 因此，上述光阻劑包含下述組成物（1）及組成物（2）。

組成物（1）：包含上述酸產生劑、及於鹼性顯影液中顯現出易溶解性且於酸之存在下生成難溶或不溶於鹼性顯影液中之化合物之負型感光性樹脂（QN）的

## 組成物

組成物(2): 包含上述酸產生劑、及難溶或不溶於鹼性顯影液中且於鹼性顯影液中之溶解性因酸之作用而增大之正型感光性樹脂(QP)的組成物

【0106】 作為上述負型感光性樹脂(或負型化學增幅樹脂;QN),例如可例舉含有含酚性羥基之樹脂(QN1)及交聯劑(QN2)之組成物。

【0107】 含酚性羥基之樹脂(QN1)為於鹼性顯影液中顯現出易溶解性之含有酚性羥基之樹脂,且為與交聯劑反應且難溶或不溶於鹼性顯影液中之樹脂,例如可例舉:酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯、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、含有酚性羥基之聚醯亞胺、含有酚性羥基之聚醯胺酸、苯酚-二環戊二烯縮合樹脂等。該等可單獨使用1種,或組合2種以上而使用。

【0108】 含酚性羥基樹脂(QN1)可一部分成分含有酚性低分子化合物。

【0109】 含酚性羥基樹脂(QN1)藉由GPC測得之聚苯乙烯換算重量平均分子量(Mw)例如為2000~20000。

【0110】 交聯劑(QN2)例如為可藉由自酸產生劑產生之酸,使含酚性羥基之樹脂(QN1)交聯之化合物,例如可例舉:雙酚A系環氧化合物、雙酚F系環氧化合物、雙酚S系環氧化合物、酚醛清漆樹脂系環氧化合物、可溶酚醛樹脂系環氧化合物、聚(羥基苯乙烯)系環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、含羥甲基之三聚氰胺化合物、含羥甲基之苯并胍胺化合物、含羥甲基之脲化合物、含羥甲基之酚化合物、含烷氧基烷基之三聚氰胺化合物、含烷氧基烷基之苯并胍胺化合物、含烷氧基烷基之脲化合物、含烷氧基烷基之酚化合物、含羧甲基之三聚氰胺樹脂、含羧甲基之苯并胍胺樹脂、含羧甲基之脲樹脂、含羧甲基之酚樹脂、含羧甲基之三聚氰胺化合物、含羧甲基之苯并胍胺化合物、含羧甲基之脲化合物及含羧

甲基之酚化合物等。該等可單獨使用1種，或組合2種以上而使用。

【0111】 就高效率地進行含酚性羥基之樹脂(QN1)於鹼性顯影液中之難溶化或不溶化之觀點而言，交聯劑(QN2)之含量相對於含酚性羥基之樹脂(QN1)中之所有酸性官能基例如為10~40莫耳%。

【0112】 作為上述正型感光性樹脂(或正型化學增幅樹脂;QP)，例如可例舉導入有酸解離性基作為保護基之鹼溶性樹脂(導入有保護基之樹脂;QP1)。

【0113】 導入有保護基之樹脂(QP1)為鹼溶性樹脂中之酸性官能基(例如酚性羥基、羧基、磺醯基等)之一部分或全部氫原子經酸解離性基取代之樹脂。

【0114】 導入有保護基之樹脂(QP1)本身為不溶或難溶於鹼性顯影液中之樹脂，當因自酸產生劑產生之酸( $H^+X^-$ )而酸解離性基解離時，變成於鹼性顯影液中顯現出易溶解性之鹼溶性樹脂。

【0115】 鹼溶性樹脂例如為HLB值為4~19(較佳為5~18，特佳為6~17)之樹脂。

【0116】 鹼溶性樹脂含有含酚性羥基之樹脂、含羧基之樹脂、及含磺酸基之樹脂。

【0117】 作為含酚性羥基之樹脂，可例示與上述含酚性羥基之樹脂(QN1)相同之樹脂。

【0118】 含羧基之樹脂並無特別限制，只要為具有羧基之聚合物即可，例如可例舉：含羧基之乙烯基單體(Ba)之均聚物、或含羧基之乙烯基單體(Ba)與含疏水基之乙烯基單體(Bb)之均聚物。

【0119】 含羧基之乙烯基單體(Ba)例如為(甲基)丙烯酸。

【0120】 作為含疏水基之乙烯基單體(Bb)，可例舉：(甲基)丙烯酸 $C_{1-20}$ 烷基酯、含脂環基之(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯(Bb1)、及具有苯乙烯骨架之烴單體或乙烯基萘等芳香族烴單體(Bb2)等。

【0121】 含磺酸基之樹脂並無特別限制，只要為具有磺酸基之聚合物即可，例如可藉由使乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸等含磺酸基之乙烯基單體（Bc）與視需要包含之含疏水基之乙烯基單體（Bb）進行乙烯聚合而獲得。

【0122】 作為導入有保護基之樹脂（QP1）具有之酸解離性基，例如可例舉：甲氧基甲基、苄基、第三丁氧基羰基甲基等1-取代甲基；1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基等1-取代乙基；第三丁基等1-支鏈烷基；三甲基矽基等矽基；三甲基鍺基等鍺基；第三丁氧基羰基等烷氧基羰基；醯基；四氫吡喃基、四氫呋喃基、四氫噻喃基、四氫噻吩基等環式酸解離性基等。該等可單獨含有1種，或組合2種以上而含有。

【0123】 導入有保護基之樹脂（QP1）中之酸解離性基之導入率{酸解離性基之數量相對於導入有保護基之樹脂（QP1）中未被保護之酸性官能基與酸解離性基之合計數量的比率}無法一概地藉由酸解離性基或導入有該基之鹼溶性樹脂之種類來規定，較佳為10~100%，進而較佳為15~100%。

【0124】 導入有保護基之樹脂（QP1）藉由GPC測得之聚苯乙烯換算重量平均分子量（Mw）例如為1000~150000，較佳為3000~100000。

【0125】 本發明之光阻劑例如可藉由將上述酸產生劑（或上述銻鹽（1））溶解於有機溶劑中，將其與感光性樹脂混合而製備。

【0126】 本發明之光阻劑除上述酸產生劑（或上述銻鹽（1））及感光性樹脂以外，還可視需要含有1種或2種以上之其他成分。作為其他成分，例如可例舉：有機溶劑、顏料、染料、光增感劑、分散劑、界面活性劑、填充劑、調平劑、消泡劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑、pH調整劑、表面改質劑、塑化劑、乾燥促進劑等。

【0127】 於上述光阻劑中含有之不揮發分總量中，上述酸產生劑（或上述銻鹽（1））與酸反應性化合物之合計含量所占的比率例如為50重量%以上，較佳

為60重量%以上，進而較佳為70重量%以上，進而較佳為80重量%以上，特佳為90重量%以上，最佳為95重量%以上。再者，上述不揮發分意指去除有機溶劑等揮發成分後之殘留物，例如為大氣壓下之沸點超過200°C之成分。

**【0128】** 上述有機溶劑只要為可溶解上述感光性樹脂，可對光阻劑賦予良好之塗佈性之溶劑即可，其中，就塗佈光阻劑後，可容易地乾燥之方面而言，較佳為使用沸點為200°C以下者。此種有機溶劑較佳為甲苯等芳香族烴；乙醇、甲醇等醇；環己酮、甲基乙基酮、丙酮等酮；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯等酯；丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）等二醇單醚單酯等。該等可單獨使用1種，或組合2種以上而使用。

**【0129】** 作為上述有機溶劑，其中，較佳為含有選自酮、酯（尤其是鏈狀酯）、及二醇單醚單酯中之至少1種。

**【0130】** 本發明之光阻劑含有對X射線、電子束、EUV等超短波長之光線具有較高之感光性之銻鹽。因此，若使用本發明之光阻劑，則藉由使用超短波長之光線之光微影法，可製造具有高解析度之微細圖案之光阻膜。

**【0131】** 作為藉由使用上述光阻劑之光微影法形成圖案之方法，例如可例舉包括下述步驟1~3之方法。

**【0132】** 步驟1：於基板上形成上述光阻劑之塗膜之步驟

步驟2：對上述塗膜進行光照射而將圖案轉印之步驟

步驟3：進行鹼性顯影之步驟

**【0133】** （步驟1）

本步驟為於作為蝕刻對象之基板上，形成上述光阻劑之塗膜之步驟。上述光阻劑之塗膜可使用旋轉塗佈、淋幕式塗佈、輥塗、噴塗、網版印刷等公知方法將上述光阻劑塗佈於基板，使其乾燥而形成。

**【0134】** 作為上述光阻劑之乾燥方法，可進行自然乾燥，但由於上述銻鹽

具備熱穩定性，故亦可進行加熱（例如於50°C以上且未達200°C（較佳為50°C以上150°C以下）之溫度下加熱1~5分鐘）而乾燥，作業性優異。

【0135】 上述塗膜之厚度例如為1~1000 nm。

【0136】 （步驟2）

本步驟為如下步驟：利用介隔具有圖案之光罩對經過步驟1獲得之塗膜進行光照射等方法，進行光照射而將圖案轉印。

【0137】 用於光照射之光線並無特別限制，只要可使塗膜中含有之上述銻鹽分解而產生酸（ $H^+X^-$ ； $X^-$ 表示相對陰離子）即可，就使圖案進一步微細化之觀點而言，較佳為使用超短波長之光線，光線之波長例如較佳為100 nm以下（例如1~100 nm），進而較佳為80 nm以下，特佳為50 nm以下，最佳為30 nm以下，尤佳為20 nm以下。上述光線例如包含X射線、電子束、EUV等。

【0138】 就可增大曝光部與未曝光部於鹼性顯影液中之溶解性之差的方面而言，較佳為光照射後於60~200°C之溫度下加熱0.1~120分鐘左右。

【0139】 （步驟3）

本步驟為對經過步驟2之光阻劑之塗膜施加鹼性顯影處理之步驟。

【0140】 作為鹼性顯影處理中使用之鹼性顯影液，例如可例舉：氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液、碳酸氫鈉、四甲基銨鹽水溶液等。

【0141】 於上述鹼性顯影液中，亦可添加甲醇、乙醇、異丙醇、四氫呋喃、N-甲基吡咯啉酮等。

【0142】 鹼性顯影處理係藉由利用浸漬方式、噴淋方式、噴霧方式等方法將上述鹼性顯影液塗佈於上述塗膜來進行。

【0143】 鹼性顯影液之溫度例如為25~40°C。又，鹼性顯影時間根據光阻劑之厚度適當確定，例如為1~5分鐘左右。

【0144】 於鹼性顯影處理時，就形成精度良好之微細圖案之觀點而言，較

佳為光阻劑之塗膜於曝光部及未曝光部中之溶解性之差較大。其原因在於，若存在較多顯影殘渣，則容易產生配線形狀異常等問題。而且，如上所述，由於本發明之光阻劑含有具有羧基之銻鹽，故於鹼性顯影時光阻劑之顯影性提升，可降低顯影殘渣。因此，可良率較佳地製造無缺陷之製品。

**【0145】** 經過步驟3，可於基板上形成具有精度良好之微細圖案之光阻膜。若利用如此獲得之光阻膜對基板進行蝕刻，則可製造高精度之電子裝置。

**【0146】** 上述電子裝置例如包含有機EL顯示器、液晶顯示器等顯示裝置；觸控面板等輸入裝置；發光裝置；感測器裝置；光掃描儀、光開關、加速度感測器、壓力感測器、陀螺儀、微流路、噴墨頭等MEMS（Micro Electro Mechanical Systems，微機電系統）裝置等。

**【0147】** 以上，本發明之各構成及該等之組合等為一例，可於不脫離本發明之主旨之範圍內，適當進行構成之附加、省略、置換、及變更。又，本發明不受實施方式限定，僅受申請專利範圍之記載限定。

#### [實施例]

**【0148】** 以下，藉由實施例對本發明更具體地進行說明，但本發明並不限定於該等實施例。

#### **【0149】** 製備例1（4-五氟硫基苯基溴化鎂之製備）

向藉由乾燥機進行乾燥並進行氮氣置換之具備回流濃縮器及滴液漏斗之反應容器中，投入鎂（FUJIFILM Wako Pure Chemical（股）製造）0.13 g、二乙醚（FUJIFILM Wako Pure Chemical（股）製造）4 g，一面攪拌一面緩慢地滴加碘甲烷（東京化成工業（股）製造）0.071 g。

確認到自反應系統放熱後，將五氟化4-溴苯基硫（FUJIFILM Wako Pure Chemical（股）製造）1.4 g以於系統內不爆沸之速度自滴液漏斗中滴加。滴加結束後，將反應容器放入熱水浴中加熱回流30分鐘，藉此獲得4-五氟硫基苯基溴化

鎂之二乙醚溶液。

**【0150】 製備例2 (3-五氟硫基苯基溴化鎂之製備)**

除將五氟化4-溴苯基硫變更為五氟化3-溴苯基硫(東京化成工業(股)製造)以外,以與製備例1相同之方式獲得3-五氟硫基苯基溴化鎂之二乙醚溶液。

**【0151】 製備例3 (3,5-雙(五氟硫基)苯基氯化鎂之製備)**

與文獻(Organometallics, 2019, 38, 2710-2713.)記載之方法同樣地向藉由乾燥機進行乾燥並進行氮氣置換之燒瓶中,投入脫水二乙醚9.8 mL,繼而投入1,3-雙(五氟硫基)-5-溴苯1.0 g(FUJIFILM Wako Pure Chemical(股)製造),浸漬於-78°C之恆溫槽中,進行攪拌、冷卻。

其後,向其緩慢地滴加異丙基氯化鎂之二乙醚溶液(異丙基氯化鎂濃度:1 M) 2.4 mL(東京化成工業(股)製造)。

滴加結束後攪拌5分鐘,將恆溫層之設定溫度設定為0°C,緩慢地升溫。於達到0°C之時間點將燒瓶自恆溫層取出,直接攪拌並升溫至室溫,直接攪拌一小時。藉此,獲得3,5-雙(五氟硫基)苯基氯化鎂之二乙醚溶液。

**【0152】 製備例4 (雙(3-五氟硫基苯基)亞砷之製備)**

向製備例2中獲得之3-五氟硫基苯基溴化鎂之二乙醚溶液中於系統內溫度不超過-5°C之範圍內滴加將亞硫醯氯0.29 g稀釋為二乙醚0.50 g之溶液。滴加結束後,於室溫下繼續反應1小時,結束反應。

將所獲得之反應液以不超過15°C之方式加入至離子交換水5 g中,攪拌1小時。其後,投入乙酸乙酯3 g,攪拌1小時。去除水層後,利用離子交換水3 g洗淨3次。使有機層通過呈墊狀填充之矽膠進行脫色處理。繼而,對脫色處理後之有機層進行脫溶劑,進而利用環己烷再結晶,獲得雙(3-五氟硫基苯基)亞砷0.54 g。

**【0153】 製備例5 (雙{3,5-雙(五氟硫基)苯基}亞砷之製備)**

除使用製備例3中獲得之3,5-雙(五氟硫基)苯基溴化鎂之二乙醚溶液代替製

備例1中獲得之4-五氟硫基苯基溴化鎂之二乙醚溶液以外，以與製備例4相同之方式獲得雙{3,5-雙(五氟硫基)苯基}亞砷。

**【0154】** 實施例1（4-五氟硫基苯基二苯基鎂三氟甲磺酸鹽（4-pentafluorosulfanylphenyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate）之製造）

向藉由乾燥機進行乾燥並進行氮氣置換之反應容器中，投入二苯基亞砷（FUJIFILM Wako Pure Chemical（股）製造）0.40 g、四氫呋喃5.8 g，進行攪拌、冰浴。

向其緩慢地滴加三甲基矽基三氟甲磺酸鹽3.1 g。繼而，緩慢地滴加製備例1中獲得之4-五氟硫基苯基溴化鎂之二乙醚溶液。

滴加結束後，於冰浴之狀態下攪拌1小時，結束反應。投入去離子水使反應停止後，利用甲苯將水層洗淨3次，繼而利用二氯甲烷提取3次。藉由蒸發器將收集之二氯甲烷層濃縮，利用40°C之減壓乾燥機乾燥。藉此，獲得4-五氟硫基苯基二苯基鎂三氟甲磺酸鹽0.43 g。

**【0155】** 實施例2（3-五氟硫基苯基二苯基鎂三氟甲磺酸鹽（3-pentafluorosulfanylphenyldiphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate）之製造）

向藉由乾燥機進行乾燥並進行氮氣置換之反應容器中，投入二苯基亞砷0.20 g、四氫呋喃2.9 g，進行攪拌、冰浴。

向其緩慢地滴加三甲基矽基三氟甲磺酸鹽1.6 g。繼而，緩慢地滴加製備例2中獲得之3-五氟硫基苯基溴化鎂之二乙醚溶液。

滴加結束後，於冰浴之狀態下攪拌1小時，結束反應。投入去離子水使反應停止後，利用甲苯將水層洗淨3次，繼而利用二氯甲烷提取3次。藉由蒸發器將收集之二氯甲烷層濃縮，利用40°C之減壓乾燥機乾燥。藉此，獲得3-五氟硫基苯基二苯基鎂三氟甲磺酸鹽0.17 g。

**【0156】** 實施例3～12、25、26

藉由依據實施例1之方法，獲得下述表所記載之銻鹽。

**【0157】** 實施例中獲得之銻鹽之化學結構係藉由<sup>1</sup>H-NMR測定及<sup>19</sup>F-NMR測定進行確認。

將實施例4中獲得之銻鹽之<sup>1</sup>H-NMR測定 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) 之結果示於圖1，將<sup>19</sup>F-NMR測定 (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz) 之結果示於圖2。

**【0158】** 實施例13 (雙(3-五氟硫基苯基)三甲基矽基甲基溴化銻之製造)

除使用製備例4中獲得之雙(3-五氟硫基苯基)亞砷代替二苯基亞砷，使用三甲基矽基甲基氯化鎂四氫呋喃溶液代替3-五氟硫基苯基溴化鎂之二乙醚溶液以外，以與實施例2相同之方式獲得雙(3-五氟硫基苯基)三甲基矽基甲基銻三氟甲磺酸鹽0.2 g。

將所獲得之化合物溶解於二氯甲烷2.5 mL中，加入苄基二甲基十二烷基溴化銻0.13 g、去離子水7.5 mL，於室溫下攪拌30分鐘。去除有機層後，利用二氯甲烷將水層洗淨2次。

洗淨後，藉由蒸發器將殘留之水層濃縮，利用40°C之減壓乾燥機乾燥。藉此，獲得雙(3-五氟硫基苯基)三甲基矽基甲基溴化銻0.14 g。

**【0159】** 實施例14 (S-3,5-雙(五氟硫基)苯基苯并噻吩鎊三氟甲磺酸鹽 (S-3,5-bis(pentafluorosulfanyl)phenylbenzothienium trifluoromethanesulfonate) 之合成)

向苯并噻吩之氯仿溶液中，加入3,5-雙(五氟硫基)苯基(2,4,6-三甲苯基)三氟甲磺酸銻 (3,5-bis(pentafluorosulfanyl)phenylmesityliodonium trifluoromethanesulfonate)、及乙酸銅(II)。將該混合液回流8小時，其後，進行過濾，利用1%稀鹽酸、去離子水分別洗淨3次。

洗淨後，將有機層濃縮，藉由減壓乾燥機將所獲得之固體乾燥。藉此，獲得S-3,5-雙(五氟硫基)苯基苯并噻吩鎊三氟甲磺酸鹽。

**【0160】 實施例15~24**

藉由依據實施例14之方法，獲得下述表所記載之銻鹽。

**【0161】 (評價)**

對於實施例中獲得之銻鹽、及下述表之比較例所記載之銻鹽，藉由以下方法對溶劑溶解性及感光性進行評價。將結果示於下述表。

**【0162】 <溶劑溶解性>**

向試管中添加銻鹽0.2 g，於25°C調溫下每次添加PGMEA 0.2 g直至上述銻鹽完全溶解，求出完全溶解時之上述銻鹽之濃度，藉由下述基準對溶劑溶解性進行評價。

評價基準

優異 (◎)：銻鹽濃度為10重量%以上

良好 (○)：銻鹽濃度為5重量%以上且未達10重量%

合格 (△)：銻鹽濃度為3重量%以上且未達5重量%

不合格 (×)：銻鹽濃度未達3重量%

**【0163】 <感光性評價>**

將實施例及比較例之銻鹽與以重量比計為20倍之正型感光性樹脂（聚羥基苯乙炔與丙烯酸第三丁氧基酯之共聚物）混合，以銻鹽之莫耳濃度成為2.0 mM之方式溶解於PGMEA中，製備光阻劑。

繼而，使用旋轉塗佈機將所獲得之光阻劑於進行了六甲基二矽氮烷(HMDS)處理之基板上展開，於130°C下加熱60秒，去除溶劑，形成約50 nm之膜厚之塗膜。

將所獲得之塗膜投入至兵庫縣立大學NewSUBARU輻射設施之BL-3中，照射13.5 nm之輻射光。

繼而，於110°C下將光線照射後之樣品加熱90秒，使用氫氧化四甲基銻2.38%

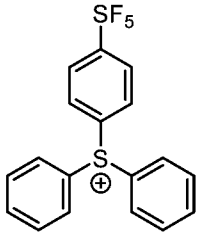
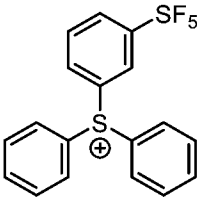
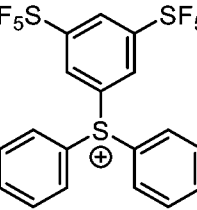
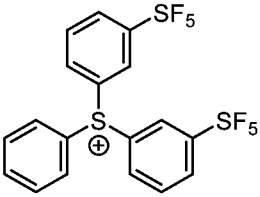
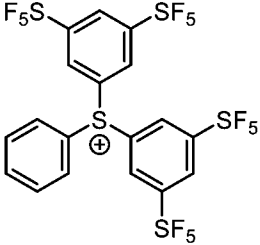
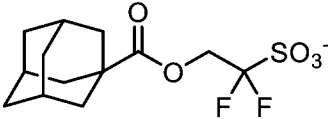
水溶液顯影60秒，用流水進行30秒沖洗。

藉由顯微鏡對顯影、沖洗後之樣品進行觀察，求出完全去除光阻膜之最小曝光量 (Eth)。

根據以下式算出最小曝光量 (Eth) 相對於使用比較例1之包含銻鹽之光阻劑之情形時之最小曝光量 (Eth') 的比，將其設為感光性之指標。再者，最小曝光量比較小時，感光性良好。

$$\text{最小曝光量比} = \text{Eth}/\text{Eth}'$$

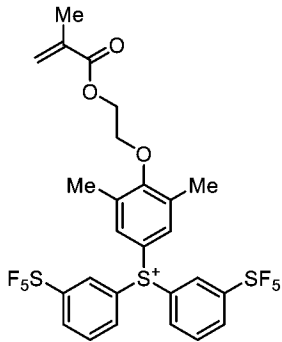
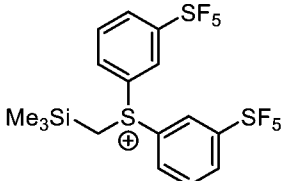
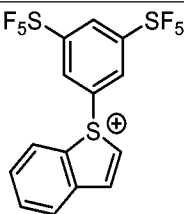
【0164】 [表1]

	銻鹽		最小曝光量比	溶劑溶解性
	陽離子部	陰離子部 X <sup>-</sup>		
實施例 1		TfO <sup>-</sup>	40	優異
實施例 2		TfO <sup>-</sup>	40	優異
實施例 3		MsO <sup>-</sup>	40	優異
實施例 4		Br <sup>-</sup>	50	良好
實施例 5			50	良好

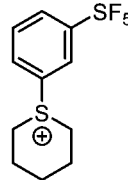
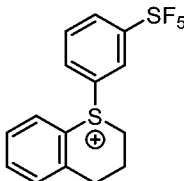

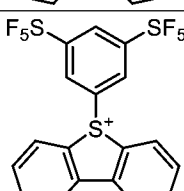
實施例 6		$\text{Cl}^-$	50	良好
實施例 7		$\text{Br}^-$	70	良好

【0165】 [表2]

	銻鹽		最小 曝光 量比	溶劑 溶解 性
	陽離子部	陰離子部 $\text{X}^-$		
實施例 8		$\text{TfO}^-$	60	合格
實施例 9			40	良好
實施例 10			40	良好
實施例 11			40	良好

實施例 12		70	良好
實施例 13		60	合格
實施例 14		60	合格

【0166】 [表3]

	銻鹽		最小曝光量比	溶劑溶解性
	陽離子部	陰離子部 X <sup>-</sup>		
實施例 15		MsO <sup>-</sup>	60	合格
實施例 16		TfO <sup>-</sup>	60	合格
實施例 17		TfO <sup>-</sup>	40	合格
實施例 18		TfO <sup>-</sup>	40	合格

實施例 19		TfO <sup>-</sup>	40	合格
實施例 20		TfO <sup>-</sup>	40	良好
實施例 21		TfO <sup>-</sup>	40	合格
實施例 22		TfO <sup>-</sup>	40	合格

【0167】 [表4]

	銦鹽		最小 曝光 量比	溶劑 溶解 性
	陽離子部	陰離子部 X <sup>-</sup>		
實施例 23		TfO <sup>-</sup>	60	合格
實施例 24		TfO <sup>-</sup>	40	良好

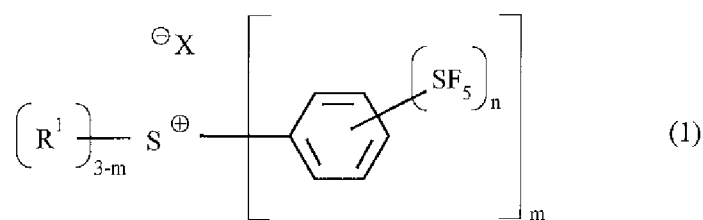
實施例 25		TfO <sup>-</sup>	70	合格
實施例 26			70	合格
比較例 1		TfO <sup>-</sup>	100	不合格
比較例 2		TfO <sup>-</sup>	80	不合格

※表4中之 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 分別為括號內所示之重複單位之數量，表示1以上之數。

【0168】 根據上述表，可知本發明之鎢鹽與不含SF<sub>5</sub>基之鎢鹽相比，對13.5 nm之輻射光之感度較高。又，亦可知於溶劑中之溶解性良好。由於本發明之鎢鹽兼具上述特性，故適於光阻劑用途（尤其是使用超短波長之光線之光阻劑用途）。

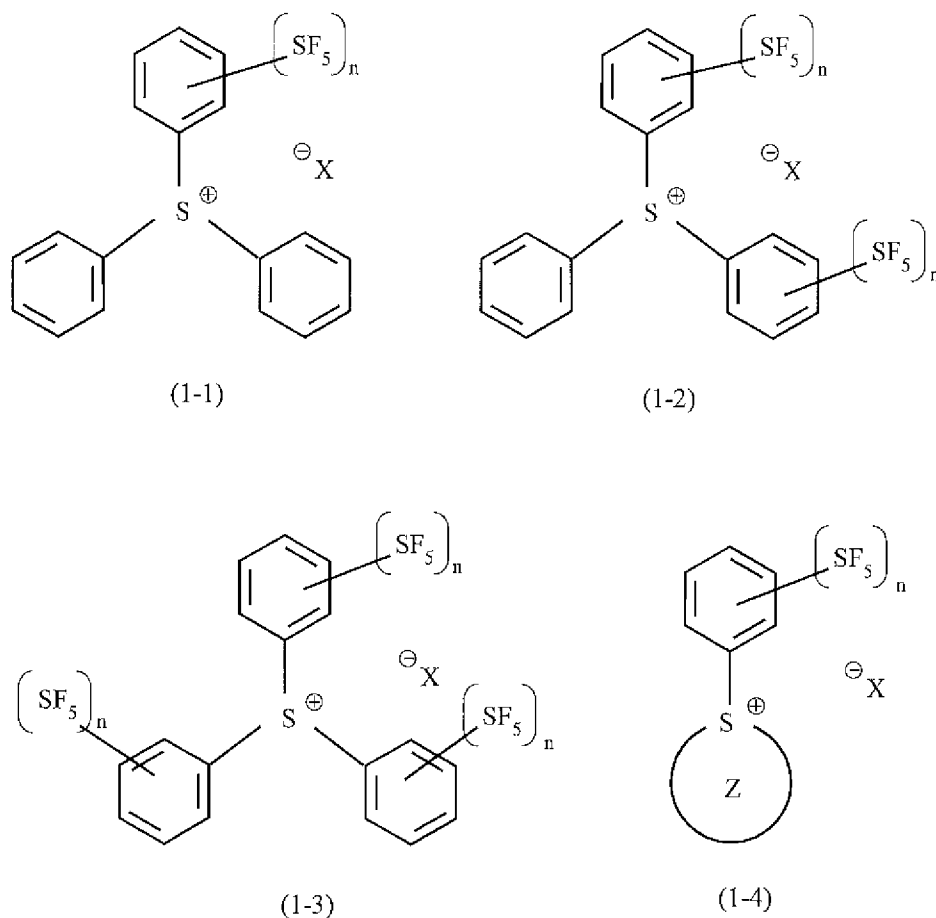
【0169】 作為以上之彙總，將本發明之構成及其變化附記於以下。

[1]一種鎢鹽，其由下述式（1）表示。



(式中， $R^1$ 表示有機基。 $m$ 表示1~3之整數， $n$ 表示1~5之整數。 $X^-$ 表示一價相對陰離子。於式中所示之苯環上，可鍵結有除 $SF_5$ 基以外之取代基。於 $m=1$ 之情形時，2個 $R^1$ 可相同，亦可不同。進而，2個 $R^1$ 可相互連結，與相鄰之 $S^+$ 一起形成環)

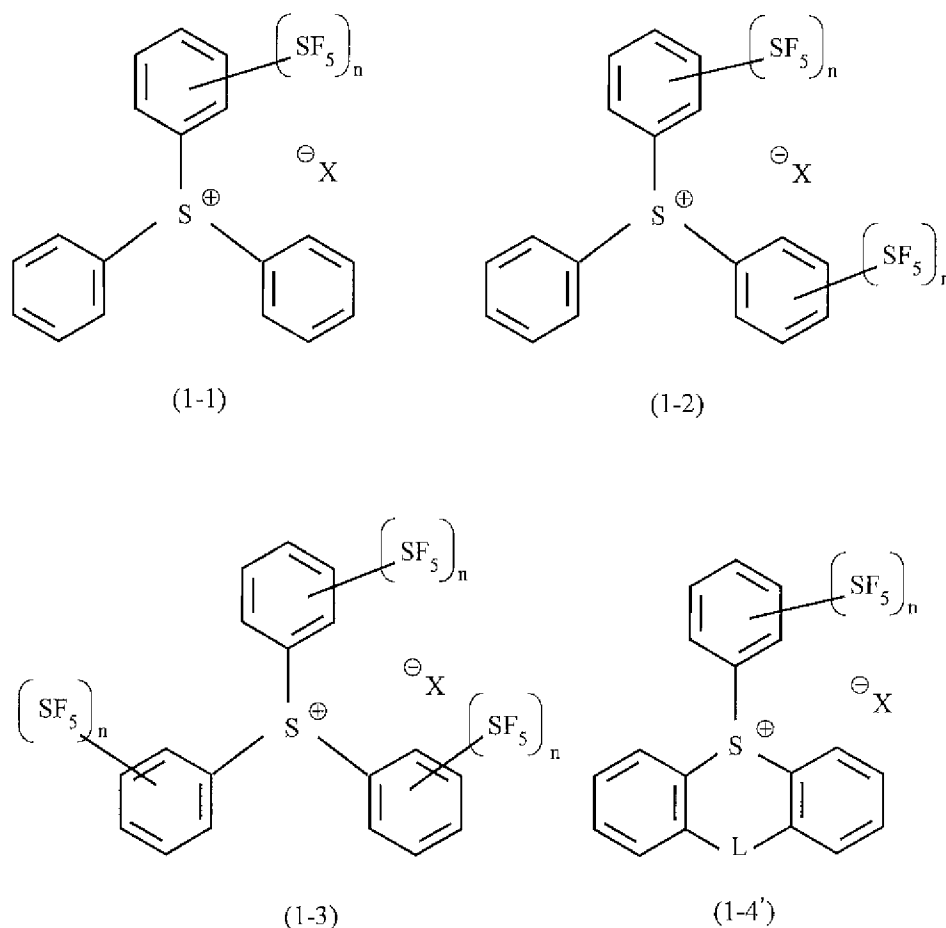
[2]一種銻鹽，其為選自由下述式(1-1)~(1-4)所表示之化合物所組成之群中之至少1種。



(式中， $n$ 表示1~5之整數。 $X^-$ 表示一價相對陰離子。環 $Z$ 表示包含硫原子之

雜環。上述雜環上可縮合有1個以上之芳香族烴環。於式中所示之苯環上，可鍵結有除 $SF_5$ 基以外之取代基)

[3]一種銻鹽，其為選自由下述式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4')所表示之化合物所組成之群中之至少1種。



(式中， $n$ 表示1~5之整數， $L$ 表示單鍵或連結基。 $X^-$ 表示一價相對陰離子。於式中所示之苯環上，可鍵結有除 $SF_5$ 基以外之取代基)

[4]如[1]至[3]中任一項所記載之銻鹽，其中，上述一價相對陰離子為磷酸根陰離子、磺基亞胺陰離子、或鹵素離子。

[5]如[1]至[4]中任一項所記載之銻鹽，其於 $25^\circ C$ 下在丙二醇單甲醚乙酸酯中之溶解度為2重量%以上。

[6]一種酸產生劑，其包含如[1]至[5]中任一項所記載之銻鹽。

[7]如[6]所記載之酸產生劑，其為極紫外線用酸產生劑或電子束用酸產生劑。

[8]一種光阻劑，其包含如[1]至[5]中任一項所記載之銻鹽及酸反應性化合物。

[9]一種光阻劑，其包含如[1]至[5]中任一項所記載之銻鹽及酸反應性化合物，上述銻鹽之含量為上述酸反應性化合物之含量之0.05~7重量%。

[10]一種光阻劑，其包含如[6]或[7]所記載之酸產生劑及酸反應性化合物。

[11]一種光阻劑，其包含如[6]或[7]所記載之酸產生劑及酸反應性化合物，上述酸產生劑之含量為上述酸反應性化合物之含量之0.05~7重量%。

[12]一種組成物之用途，其用作光阻劑，上述組成物包含如[1]至[5]中任一項所記載之銻鹽及酸反應性化合物。

[13]一種組成物之用途，其用作使用極紫外線或電子束之光微影法所使用之光阻劑，上述組成物包含如[1]至[5]中任一項所記載之銻鹽及酸反應性化合物。

[14]一種光阻劑之用途，其用作使用具有20 nm以下之波長之光線之光微影法所使用之光阻劑，上述光阻劑包含如[1]至[5]中任一項所記載之銻鹽及酸反應性化合物。

[15]一種製造方法，其將如[1]至[5]中任一項所記載之銻鹽與酸反應性化合物加以混合，製造光阻劑。

[16]一種製造方法，其將如[1]至[5]中任一項所記載之銻鹽與酸反應性化合物加以混合，製造使用極紫外線或電子束之光微影法所使用之光阻劑。

[17]一種製造方法，其將如[1]至[5]中任一項所記載之銻鹽與酸反應性化合物加以混合，製造使用具有20 nm以下之波長之光線之光微影法所使用之光阻劑。

[產業上之可利用性]

**【0170】** 本案之由式(1)表示之銻鹽對波長20 nm以下之光線具有優異之

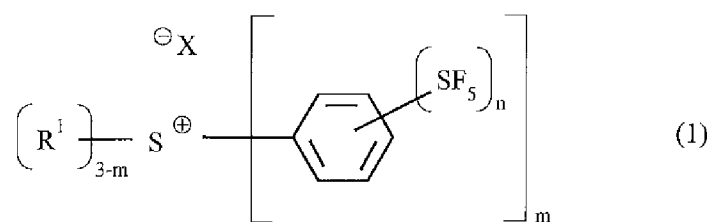
感應性，藉由照射上述波長之光，可容易地分解而產生酸。因此，若使用包含上述銻鹽之光阻劑，進行使用波長20 nm以下之光線之光微影法，則可精度較佳地形成微細圖案，可實現電子裝置之大容量化、小型化。

【符號說明】

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種銻鹽，其由下述式（1）表示：



（式中， $\text{R}^1$ 表示有機基； $m$ 表示1~3之整數， $n$ 表示1~5之整數； $\text{X}^-$ 表示一價相對陰離子；於式中所示之苯環上，可鍵結有除 $\text{SF}_5$ 基以外之取代基；於 $m=1$ 之情形時，2個 $\text{R}^1$ 可相同，亦可不同；進而，2個 $\text{R}^1$ 可相互連結，與相鄰之 $\text{S}^+$ 一起形成環）。

【請求項2】如請求項1之銻鹽，其中，上述一價相對陰離子為磺酸根陰離子、磺醯基亞胺陰離子（sulfonilimide anion）、或鹵素離子。

【請求項3】一種酸產生劑，其包含請求項1或2之銻鹽。

【請求項4】如請求項3之酸產生劑，其為極紫外線用酸產生劑或電子束用酸產生劑。

【請求項5】一種光阻劑，其包含請求項1或2之銻鹽及酸反應性化合物。



