



(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 I673258 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：104131843

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl. : C07C381/12 (2006.01)

C07C309/06 (2006.01)

C09K3/00 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

(30)優先權：2014/09/26 日本

2014-197335

(71)申請人：日商東京應化工業股份有限公司 (日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：塩田大 SHIOTA, DAI (JP)；野田国宏 NODA, KUNIHIRO (JP)；千坂博樹
CHISAKA, HIROKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1243122A

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：4 共 93 頁

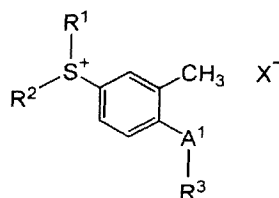
(54)名稱

硫鎔鹽、光酸產生劑、及感光性組成物

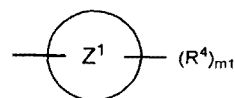
(57)摘要

本發明提供對於活性能量線的感度高之新穎硫鎔鹽、由該硫鎔鹽所成的光酸產生劑、及含有該光酸產生劑之感光性組成物。

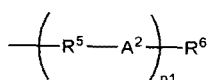
本發明的硫鎔鹽為式(a1)所示。式中， R^1 及 R^2 為獨立表示可由鹵素原子所取代的烷基或式(a2)所示基， R^1 及 R^2 彼此鍵結可與式中之硫原子共同形成環， R^3 表示式(a3)所示基或式(a4)所示基， A^1 表示 S 等， X^- 表示 1 價負離子，但 R^1 及 R^2 同時不會為可由鹵素原子所取代的烷基。式(a2)~(a4)中，環 Z^1 表示芳香族烴環， R^4 、 R^6 、 R^9 、及 R^{10} 表示特定的 1 價基， R^5 、 R^7 、及 R^8 表示特定的 2 價基， A^2 及 A^3 表示 S 等， m_1 表示 0 以上的整數， n_1 及 n_2 表示 0 或 1。



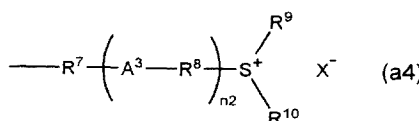
(a1)



(a2)



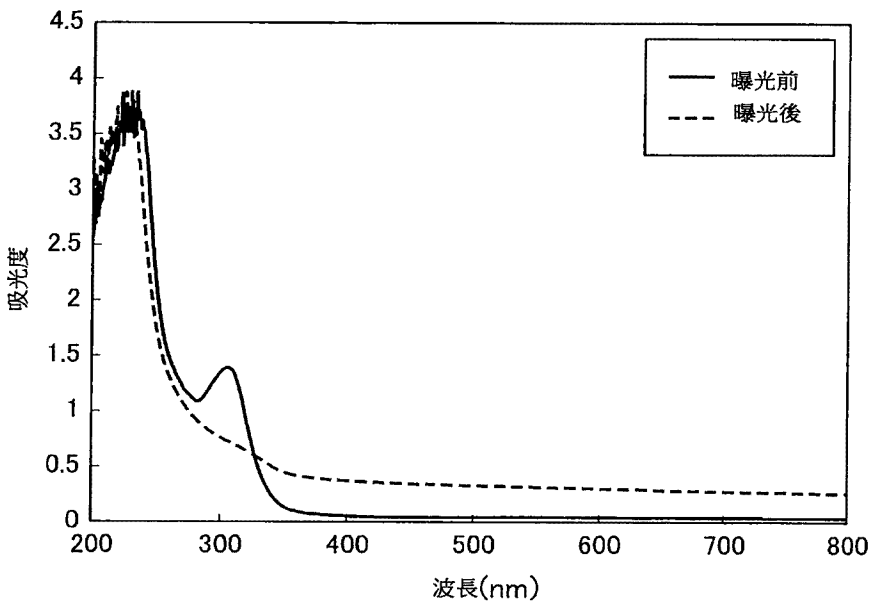
(a3)



(a4)

指定代表圖：

圖 1



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

硫鎔鹽、光酸產生劑、及感光性組成物

【技術領域】

[0001] 本發明係關於硫鎔鹽、光酸產生劑、及感光性組成物。更詳細為本發明係關於由使光、電子線、或 X 線等活性能量線起作用而硬化陽離子聚合性化合物時的較佳硫鎔鹽、該硫鎔鹽所成的光酸產生劑、及含有該光酸產生劑之感光性組成物。

【先前技術】

[0002] 過去作為使用於硬化使光、電子線、或 X 線等活性能量線起作用的環氧化合物等陽離子聚合性化合物時的光酸產生劑，已知有三芳基硫鎔鹽(專利文獻 1)、蔡骨架之苯甲醯基硫鎔鹽(專利文獻 2)、二烷基苯甲基硫鎔鹽(專利文獻 3)、導入噻噸酮骨架之硫鎔鹽(專利文獻 4)、及具有聚芳基硫化物骨架之硫鎔鹽(專利文獻 5)。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[0003]

[專利文獻 1] 日本特開昭 50-151997 號公報

[專利文獻 2] 日本特開平 9-118663 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 2-178303 號公報

[專利文獻 4] 日本特開平 8-165290 號公報

[專利文獻 5] 日本特開昭 61-100557 號公報

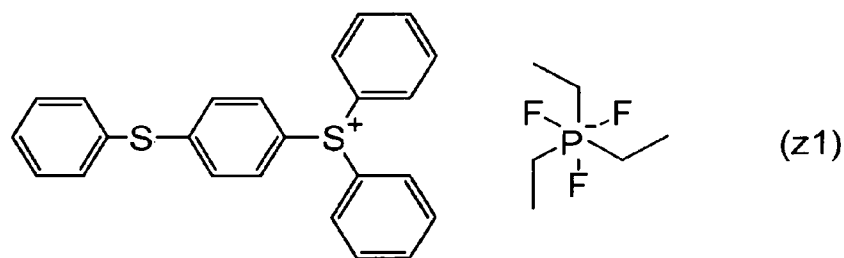
【發明內容】

[發明所解決的問題]

[0004] 過去的硫鎔鹽具有對活性能量線之感度並未充分的問題。作為過去的硫鎔鹽，例如可舉出下述式(z1)所示硫鎔鹽(以下亦稱為「硫鎔鹽(z1)」)。硫鎔鹽(z1)為藉由紫外線照射會產生酸。經本發明者們的檢討後，發現硫鎔鹽(z1)以紫外線照射時，產生酸之同時於紫外光區域有吸收而產生副產物。在硫鎔鹽(z1)與上述副產物共存下，該副產物被紫外線吸收，到達硫鎔鹽(z1)之紫外線會減少，其結果推測在硫鎔鹽(z1)對紫外線之感度難以提高。

[0005]

【化 1】



[0006] 本發明係有鑑於上述狀況所得者，以提供對於活性能量線之感度高的新穎硫鎔鹽、由該硫鎔鹽所成的

光酸產生劑、及含有該光酸產生劑之感光性組成物為目的。

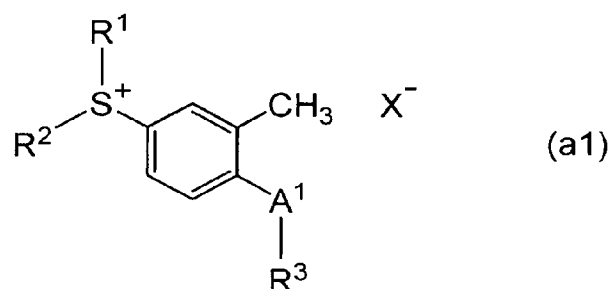
[解決課題之手段]

[0007] 本發明者們欲解決上述課題進行重複詳細研究。其結果發現於特定部位具有甲基之硫鎗鹽對於活性能量線之感度回提高，而完成本發明。具體而言本發明提供以下者。

[0008] 本發明之第一態樣為下述一般式(a1)所示硫鎗鹽。

[0009]

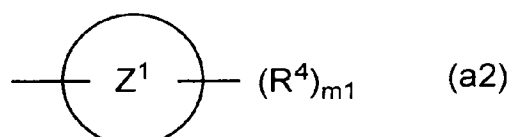
【化 2】



(式中， R^1 及 R^2 為獨立表示可由鹵素原子所取代的烷基或下述一般式(a2)所示基， R^1 及 R^2 為彼此鍵結可與式中之硫原子共同形成環， R^3 表示下述一般式(a3)所示基或下述一般式(a4)所示基， A^1 表示 S、O、或 Se， X^- 表示 1 價負離子，但 R^1 及 R^2 不會同時為可由鹵素原子所取代的烷基)

[0010]

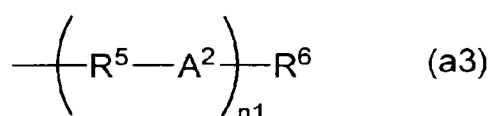
【化 3】



(式中，環 Z^1 表示芳香族烴環， R^4 表示可由鹵素原子所取代之烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、醯氧基、烷基硫基、噻吩基、噻吩基羰基、呋喃基、呋喃基羰基、硒苯基、硒苯基羰基、雜環式脂肪族烴基、烷基亞磺醯基、烷基磺醯基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子， $m1$ 表示 0 以上的整數)

[0011]

【化 4】

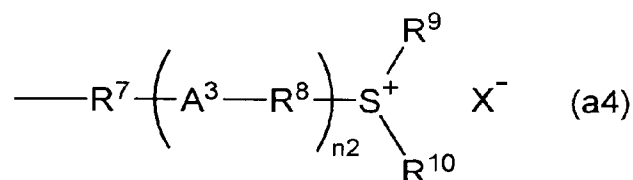


(式中， R^5 表示可由羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳基氧羰基、芳基硫基羰基、醯氧基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜環式烴基、芳基氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或

者鹵素原子所取代之伸烷基或下述一般式(a5)所示基， R^6 表示可由羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳基氧羰基、芳基硫基羰基、醯氧基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜環式羥基、芳基氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或者鹵素原子所取代的烷基或下述一般式(a6)所示基， A^2 表示單鍵、S、O、亞磺醯基、或羰基， $n1$ 表示0或1)

[0012]

【化 5】

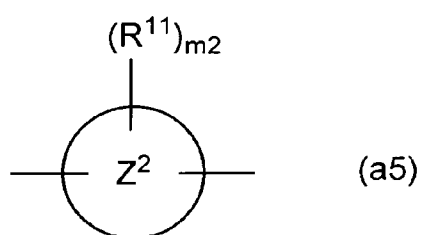


(式中， R^7 及 R^8 為獨立表示可由羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳基氧羰基、芳基硫基羰基、醯氧基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜環式羥基、芳基氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或者鹵素原子所取代的伸烷基或下述一般式(a5)所示基， R^9 及 R^{10} 為獨立表示可由鹵素原子所取代的烷基或上述一般式(a2)所示基， R^9 及 R^{10} 為彼此鍵結可與式中之硫原子共同形成環， A^3 表示單鍵、S、O、亞磺醯

基、或羰基，X⁻如上述所示，n₂ 表示 0 或 1，但 R⁹ 及 R¹⁰ 不會同時為可由鹵素原子所取代的烷基)

[0013]

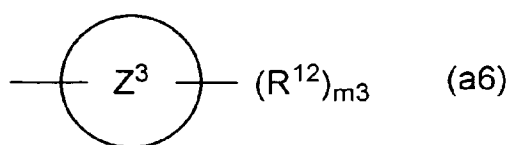
【化 6】



(式中，環 Z² 表示芳香族烴環，R¹¹ 表示可由鹵素原子所取代之烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳基氧羰基、芳基硫基羰基、醯氧基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜環式烴基、芳基氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子，m₂ 表示 0 以上的整數)

[0014]

【化 7】



(式中，環 Z³ 表示芳香族烴環，R¹² 表示可由鹵素原子所

取代之烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳基氧羰基、芳基硫基羰基、醯氧基、芳基硫基、烷基硫基、噻吩基羰基、呋喃基羰基、硒苯基羰基、芳基、雜環式烴基、芳基氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子， $m3$ 表示 0 以上的整數)

[0015] 本發明之第二態樣為由本發明第一態樣的硫鎔鹽所成的光酸產生劑。

本發明之第三態樣為含有由本發明第一態樣的硫鎔鹽所成的光酸產生劑之感光性組成物。

[發明之效果]

[0016] 依據本發明，可提供對於活性能量線的感度高的新穎硫鎔鹽、由該硫鎔鹽所成的光酸產生劑、及含有該光酸產生劑的感光性組成物。

[0017] 有關本發明之硫鎔鹽作為光酸產生劑使用於陽離子聚合性化合物之硬化時，藉由活性能量線，特別藉由紫外線之作用的硬化性為優，即使不使用增感劑，亦可使陽離子聚合性化合物硬化。有關本發明之硫鎔鹽亦具有優良的厚膜硬化性。

有關本發明之感光性組成物因含有本發明之硫鎔鹽，故含有陽離子聚合性化合物時，可藉由紫外線使其硬化。又，有關本發明之感光性組成物因其貯藏安定性高，故不

需使用增感劑，故在成本及作業性的層面上為優。

有關本發明之感光性組成物為含有陽離子聚合性化合物時，該硬化物可不使用增感劑下得到，故不會有如增感劑之殘存所引起的著色或劣化等問題。

[0018] 因此，有關本發明之硫鎔鹽可作為使用於塗料、塗布劑、墨液、噴墨墨液、正型光阻(回路基板、CSP、MEMS 元件等電子零件製造之接線端子或配線圖型形成等)、光阻薄膜、液狀光阻、負型光阻(半導體元件等表面保護膜、層間絕緣膜、平坦化膜等永久膜材料等)、MEMS 用光阻、感光性材料、各種接著劑、成形材料、注塑材料、油灰、玻璃纖維含浸劑、密封材料、封閉材料、封止材、光半導體(LED)封止材、納米壓印材料、光波導路材料、光造形用、及微光造形用材料等光酸產生劑為佳。又，有關本發明之感光性組成物若含有陽離子聚合性化合物時，與該感光性組成物之硬化物同時適用於上述用途上。

【圖式簡單說明】

[0019]

[圖 1]表示有關對於由本發明之硫鎔鹽的化合物 1B 所成的塗膜中，在曝光前後測定紫外線吸收所得之圖表。

[圖 2]表示對於由過去的硫鎔鹽之比較化合物 1 所成的塗膜，在曝光前後測定紫外線吸收所得之圖表。

[圖 3]表示對於由化合物 1B 所成的塗膜，在曝光前後

進行 $^1\text{H-NMR}$ 測定所得之圖表。

[圖 4]表示對於由比較化合物 1 所成的塗膜，在曝光前後進行 $^1\text{H-NMR}$ 測定所得之圖表。

【實施方式】

[0020]

<硫鎢鹽>

有關本發明之硫鎢鹽為如上述一般式(a1)所示者，對於上述一般式(a1)中之苯環，以於對於 A^1 所鍵結的碳原子為鄰位之碳原子上鍵結甲基者為特徵。有關本發明之硫鎢鹽因於上述位置具有甲基，故與過去的硫鎢鹽相比較，其對活性能量線之感度為高。

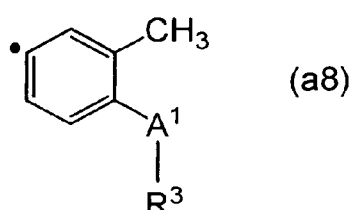
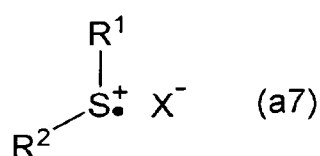
[0021] 過去硫鎢鹽之硫鎢鹽(z1)藉由紫外線照射會分解，產生反應性高之自由基種。例如若產生反應性高的苯基自由基時，會副產生於紫外光區域具有吸收之聯苯基體。推測該聯苯基體吸收紫外線，會有使到達硫鎢鹽(z1)之紫外線減少的結果，在硫鎢鹽(z1)，對於紫外線之感度不容易提高。

[0022] 相對於此，本發明之硫鎢鹽藉由紫外線之照射會分解，產生下述式(a7)所示化學物種與下述式(a8)所示化學物種。推測對於下述式(a8)所示化學物種，於苯環因有甲基鍵結，故難以產生反應活性高之苯基自由基，於紫外光區域具有吸收之聯苯基體的副產生可以受到抑制。因此，推測到達本發明之硫鎢鹽的紫外線難以減少，故在

本發明之硫鎗鹽中，與過去的硫鎗鹽相比較，對紫外線的感度較容易提高。

[0023]

【化 8】



[0024] 對於上述一般式(a1)， R^1 及 R^2 中任一者為上述一般式(a2)所示基時為佳。 R^1 及 R^2 可彼此相同或相異。

對於上述一般式(a1)， R^1 及 R^2 為彼此鍵結與式中的硫原子共同形成環時，所形成的環為含有硫原子之 3~10 員環者為佳，以 5~7 員環為較佳。所形成的環可為多環，亦可為 5~7 員環經縮合者為佳。

對於上述一般式(a1)， R^3 以上述一般式(a3)所示基者為佳。

對於上述一般式(a1)， A^1 以 S 或 O 為佳，以 S 為較佳。

[0025] 對於上述一般式(a2)， R^4 以可由鹵素原子所取代的烷基、羥基、烷基羰基、噻吩基羰基、呋喃基羰基、硒苯基羰基、可被取代之胺基、或硝基者為佳，可由鹵素原子所取代的烷基、烷基羰基、或噻吩基羰基為較

化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子等。

[0031] M 表示磷原子、硼原子、或銻原子。

Y 表示鹵素原子(以氟原子為佳)。

[0032] Rf 表示氫原子的 80 莫耳%以上由氟原子所取代之烷基(碳原子數 1~8 的烷基為佳)。作為藉由氟取代成為 Rf 之烷基，可舉出直鏈烷基(甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及辛基等)、分支鏈烷基(異丙基、異丁基、sec-丁基及 tert-丁基等)及環烷基(環丙基、環丁基、環戊基及環己基等)等。對於 Rf，這些烷基的氫原子由氟原子所取代的比例依據原先烷基所具有的氫原子之莫耳數，以 80 莫耳%以上為佳，更佳為 90%以上，特佳為 100%。藉由氟原子之取代比例在此等範圍時，可使硫鎘鹽的光感應性更良好。作為特佳的 Rf，可舉出 CF_3 -、 CF_3CF_2 -、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ -、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ -、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ -、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2$ -、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}$ -及 $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ 。b 個 Rf 彼此獨立可彼此為相同或相異。

[0033] P 表示磷原子，F 表示氟原子。

[0034] $\text{R}^{\text{x}1}$ 表示氫原子的一部分至少由 1 個元素或吸電子基團所取代的苯基。作為如此 1 個元素的例子，含有鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子及溴原子等。作為吸電子基團，可舉出三氟甲基、硝基及氰基等。彼等中以 1 個氫原子由氟原子或三氟甲基所取代的苯基為佳。c 個 $\text{R}^{\text{x}1}$ 彼此獨立，可彼此為相同或相異。

[0035] B 表示硼原子，Ga 表示鎳原子。

[0036] R^{x2} 表示碳原子數 1~20 的烷基、碳原子數 1~20 的氟烷基或碳原子數 6~20 的芳基，烷基及氟烷基可為直鏈狀、分支鏈狀或環狀中任一種，烷基、氟烷基、或芳基可為無取代，或亦可為具有取代基者。作為上述取代基，例如可舉出羥基、可被取代之胺基(例如可舉出有關上述一般式(a2)~(a6)之後述說明中所例示者)、硝基等。

又， R^{x2} 所示烷基、氟烷基或芳基中之碳鏈可具有氧原子、氮原子、硫原子等雜原子。特別為 R^{x2} 所示烷基或氟烷基中之碳鏈具有 2 價官能基(例如醚鍵結、羰基鍵結、酯鍵結、胺基鍵結、醯胺鍵、醯亞胺鍵結、磺醯基鍵結、磺醯基醯胺鍵、磺醯基醯亞胺鍵結、胺基甲酸酯鍵等)。

R^{x2} 所示烷基、氟烷基或芳基為具有上述取代基、雜原子、或官能基時，上述取代基、雜原子、或官能基之個數可為 1 個，亦可為 2 個以上。

[0037] 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 的整數。

b 以 1~5 的整數為佳，更佳為 2~4 的整數，特佳為 2 或 3。

c 以 1~4 的整數為佳，更佳為 4。

[0038] 作為 MY_a^- 所示負離子，可舉出 SbF_6^- 、 PF_6^- 或 BF_4^- 所示負離子等。

[0039] 作為 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 所示負離子，可舉出 $(CF_3CF_2)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_2PF_4^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4^-$ 、 $((CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2CF_2)_2PF_4^-$ 或 $(CF_3CF_2CF_2CF_2)_3PF_3^-$ 所示負離子等。這些中以 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_3PF_3^-$ 、 $((CF_3)_2CF)_2PF_4^-$ 、 $((CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3^-$ 或 $((CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4^-$ 所示負離子為佳。

[0040] 作為 $R^{x1}_cBY_{4-c}^-$ 所示負離子，可舉出 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(CF_3C_6H_4)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_2BF_2^-$ 、 $C_6F_5BF_3^-$ 或 $(C_6H_3F_2)_4B^-$ 所示負離子等。這些之中以 $(C_6F_5)_4B^-$ 或 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 所示負離子為佳。

[0041] 作為 $R^{x1}_cGaY_{4-c}^-$ 所示負離子，可舉出 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 、 $(CF_3C_6H_4)_4Ga^-$ 、 $(C_6F_5)_2GaF_2^-$ 、 $C_6F_5GaF_3^-$ 或 $(C_6H_3F_2)_4Ga^-$ 所示負離子等。彼等之中以 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 或 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 所示負離子為佳。

[0042] 作為 $R^{x2}SO_3^-$ 所示負離子，可舉出三氟甲磺酸負離子、五氟乙磺酸負離子、五氟丙烷磺酸負離子、九氟丁烷磺酸負離子、五氟苯基磺酸負離子、p-甲苯磺酸負離子、苯磺酸負離子、樟腦磺酸負離子、甲磺酸負離子、乙磺酸負離子、丙烷磺酸負離子及丁烷磺酸負離子等。這些之中以三氟甲磺酸負離子、九氟丁烷磺酸負離子、甲磺酸負離子、丁烷磺酸負離子、樟腦磺酸負離子、苯磺酸負離子或 p-甲苯磺酸負離子為佳。

[0043] 作為 $(R^{x^2}SO_2)_3C^-$ 所示負離子，可舉出 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_3C^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_3C^-$ 或 $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ 所示負離子等。

[0044] 作為 $(R^{x^2}SO_2)_2N^-$ 所示負離子，可舉出 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_3F_7SO_2)_2N^-$ 或 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 所示負離子等。

[0045] 作為一價多原子負離子，可使用 MY_a^- 、 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 、 $R^{x^1}_cBY_{4-c}^-$ 、 $R^{x^1}_cGaY_{4-c}^-$ 、 $R^{x^2}SO_3^-$ 、 $(R^{x^2}SO_2)_3C^-$ 或 $(R^{x^2}SO_2)_2N^-$ 所示負離子以外，可使用過鹵素酸離子 (ClO_4^- 、 BrO_4^- 等)、鹵化磺酸離子 (FSO_3^- 、 $ClSO_3^-$ 等)、硫酸離子 ($CH_3SO_4^-$ 、 $CF_3SO_4^-$ 、 HSO_4^- 等)、碳酸離子 (HCO_3^- 、 $CH_3CO_3^-$ 等)、鋁酸離子 ($AlCl_4^-$ 、 AlF_4^- 等)、六氟鉍酸離子 (BiF_6^-)、羧酸離子 (CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $CH_3C_6H_4COO^-$ 、 $C_6F_5COO^-$ 、 $CF_3C_6H_4COO^-$ 等)、芳基硼酸離子 ($B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3CH_2CH_2CH_2B(C_6H_5)_3^-$ 等)、硫氰酸離子 (SCN^-) 及硝酸離子 (NO_3^-) 等。

[0046] 這些 X^- 之中，由陽離子聚合性能的觀點來看，以 MY_a^- 、 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 、 $R^{x^1}_cBY_{4-c}^-$ 、 $R^{x^1}_cGaY_{4-c}^-$ 及 $(R^{x^2}SO_2)_3C^-$ 所示負離子為佳，以 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 及 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 為特佳。

[0047] 對於上述一般式 (a2)、(a5)、及 (a6)，作為芳香族烴環，可舉出苯環、縮合多環式芳香族烴環〔例如縮合二環式烴環 (例如萘環等 C_{8-20} 縮合二環式烴環，較佳為

C₁₀₋₁₆ 縮合二環式烴環)、縮合三環式芳香族烴環(例如蔥環、菲環等)等縮合 2 至 4 環式芳香族烴環]等。芳香族烴環以苯環或萘環為佳，以苯環為較佳。

[0048] 對於上述一般式(a1)~(a6)，作為鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子等。

[0049] 對於上述一般式(a1)~(a6)，作為烷基，可舉出碳原子數 1~18 的直鏈烷基(甲基、乙基、n-丙基、n-丁基、n-戊基、n-辛基、n-癸基、n-十二烷基、n-十四烷基、n-十六烷基、及 n-十八烷基等)、碳原子數 3~18 的分支鏈烷基(異丙基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、異戊基、新戊基、tert-戊基、異己基、及異十八烷基等)、以及碳原子數 3~18 的環烷基(環丙基、環丁基、環戊基、環己基、及 4-癸基環己基等)等。特別對於上述一般式(a1)、(a2)、及(a4)~(a6)，所謂可由鹵素原子所取代之烷基，表示烷基及可由鹵素原子所取代的烷基。作為由鹵素原子所取代的烷基，可舉出將上述直鏈烷基、分支鏈烷基、或環烷基中之至少 1 個氫原子由鹵素原子所取代之基(單氟甲基、二氟甲基、三氟甲基等)等。可由鹵素原子所取代的烷基之中，對於 R¹、R²、R⁹、或 R¹⁰，以三氟甲基為特佳，對於 R⁴、R⁶、R¹¹、或 R¹²，以甲基為特佳。

[0050] 對於上述一般式(a2)~(a6)，作為烷氧基，可舉出碳原子數 1~18 的直鏈或分支鏈烷氧基(甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、sec-丁氧基、tert-丁氧基、己氧基、癸氧基、十二烷氧基、及十八

烷氧基等)等。

[0051] 對於上述一般式(a2)~(a6)，作為烷基羰基中之烷基，可舉出上述碳原子數 1~18 的直鏈烷基、碳原子數 3~18 的分支鏈烷基或碳原子數 3~18 的環烷基，作為烷基羰基，可舉出碳原子數 2~18 的直鏈狀、分支鏈狀或環狀的烷基羰基(乙醯、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、癸醯基、十二醯基、十八醯基、環戊醯基、及環己醯基等)等。

[0052] 對於上述一般式(a3)~(a6)，作為芳基羰基，可舉出碳原子數 7~11 的芳基羰基(苯甲醯基及萘甲醯基等)等。

[0053] 對於上述一般式(a2)~(a6)，作為烷氧基羰基，可舉出碳原子數 2~19 的直鏈或分支鏈烷氧基羰基(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、sec-丁氧基羰基、tert-丁氧基羰基、辛氧基羰基、十四烷基氧羰基、及十八烷氧基羰基等)等。

[0054] 對於上述一般式(a3)~(a6)，作為芳基氧羰基，可舉出碳原子數 7~11 的芳基氧羰基(苯氧基羰基及萘氧基羰基等)等。

[0055] 對於上述一般式(a3)~(a6)，作為芳基硫基羰基，可舉出碳原子數 7~11 的芳基硫基羰基(苯基硫基羰基及萘氧基硫羰基等)等。

[0056] 對於上述一般式(a2)~(a6)，作為醯氧基，可舉出碳原子數 2~19 的直鏈或分支鏈醯氧基(乙醯氧基、乙基羰氧基、丙基羰氧基、異丙基羰氧基、丁基羰氧基、異丁基羰氧基、sec-丁基羰氧基、tert-丁基羰氧基、辛基羰氧基、十四烷基羰氧基、及十八烷基羰基氧基等)等。

[0057] 對於上述一般式(a3)~(a6)，作為芳基硫基，可舉出碳原子數 6~20 的芳基硫基(苯基硫基、2-甲基苯基硫基、3-甲基苯基硫基、4-甲基苯基硫基、2-氯苯基硫基、3-氯苯基硫基、4-氯苯基硫基、2-溴苯基硫基、3-溴苯基硫基、4-溴苯基硫基、2-氟苯基硫基、3-氟苯基硫基、4-氟苯基硫基、2-羥基苯基硫基、4-羥基苯基硫基、2-甲氧基苯基硫基、4-甲氧基苯基硫基、1-萘硫、2-萘硫、4-[4-(苯基硫基)苯甲醯基]苯基硫基、4-[4-(苯基硫基)苯氧基]苯基硫基、4-[4-(苯基硫基)苯基]苯基硫基、4-(苯基硫基)苯基硫基、4-苯甲醯基苯基硫基、4-苯甲醯基-2-氯苯基硫基、4-苯甲醯基-3-氯苯基硫基、4-苯甲醯基-3-甲基硫基苯基硫基、4-苯甲醯基-2-甲基硫基苯基硫基、4-(4-甲基硫基苯甲醯基)苯基硫基、4-(2-甲基硫基苯甲醯基)苯基硫基、4-(p-甲基苯甲醯基)苯基硫基、4-(p-乙基苯甲醯基)苯基硫基、4-(p-異丙基苯甲醯基)苯基硫基、及 4-(p-tert-丁基苯甲醯基)苯基硫基等)等。

[0058] 對於上述一般式(a2)~(a6)，作為烷基硫基，可舉出碳原子數 1~18 的直鏈或分支鏈烷基硫基(甲基硫基、乙基硫基、丙基硫基、異丙基硫基、丁基硫基、異丁

基硫基、sec-丁基硫基、tert-丁基硫基、戊基硫、異戊基硫、新戊基硫、tert-戊基硫、辛基硫基、癸基硫、十二烷基硫、及異十八烷基硫基等)等。

[0059] 對於上述一般式(a3)~(a6)，作為芳基，可舉出碳原子數 6~10 的芳基(苯基、甲苯基、二甲基苯基、及萘等)等。

[0060] 對於上述一般式(a2)，作為雜環式脂肪族烴基，可舉出碳原子數 2~20(以 4~20 為佳)的雜環式烴基(吡咯烷基、四氫呋喃基、四氫噻吩基、哌啶基、四氫吡喃基、四氫噻喃基、嗎啉基、等)等。

[0061] 對於上述一般式(a3)~(a6)，作為雜環式烴基，可舉出碳原子數 4~20 的雜環式烴基(噻吩基、呋喃基、硒苯基、吡喃基、吡咯基、噁唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、吡啶基、苯並呋喃基、苯並噻吩基、喹啉基、異喹啉基、喹喔啉基、喹啉基、吡啶基、吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、葉黃素、噻蒾基、氰菌胺、吩噻嗪基、色滿基、異色滿基、二苯並噻吩基、葉黃素、噻噸酮基、及二苯並呋喃基等)等。

[0062] 對於上述一般式(a3)~(a6)，作為芳基氧基，可舉出碳原子數 6~10 的芳基氧基(苯氧基及萘氧基等)等。

[0063] 對於上述一般式(a2)~(a6)，作為烷基亞磺醯基，可舉出碳原子數 1~18 的直鏈或分支鏈亞磺醯基(甲基亞磺醯基、乙基亞磺醯基、丙基亞磺醯基、異丙基亞磺

醯基、丁基亞磺醯基、異丁基亞磺醯基、*sec*-丁基亞磺醯基、*tert*-丁基亞磺醯基、戊基亞磺醯基、異戊基亞磺醯基、新戊基亞磺醯基、*tert*-戊基亞磺醯基、辛基亞磺醯基、及異十八烷基亞磺醯基等)等。

[0064] 對於上述一般式(a3)~(a6)，作為芳基亞磺醯基，可舉出碳原子數 6~10 的芳基亞磺醯基(苯基亞磺醯基、甲苯基亞磺醯基、及萘亞磺醯基等)等。

[0065] 對於上述一般式(a2)~(a6)，作為烷基磺醯基，可舉出碳原子數 1~18 的直鏈或分支鏈烷基磺醯基(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、異丁基磺醯基、*sec*-丁基磺醯基、*tert*-丁基磺醯基、戊基磺醯基、異戊基磺醯基、新戊基磺醯基、*tert*-戊基磺醯基、辛基磺醯基、及十八烷基磺醯基等)等。

[0066] 對於上述一般式(a3)~(a6)，作為芳基磺醯基，可舉出碳原子數 6~10 的芳基磺醯基(苯基磺醯基、甲苯基磺醯基(甲苯磺醯基)、及萘磺醯基等)等。

[0067] 對於上述一般式(a2)~(a6)，作為羥基(聚)伸烷基氧基，可舉出 $\text{HO}(\text{AO})_q$ -(式中，AO 為獨立表示伸乙基氧基及/或伸丙基氧基， q 表示 1~5 的整數)所示羥基(聚)伸烷基氧基等。

[0068] 對於上述一般式(a2)~(a6)，作為可被取代之胺基，可舉出胺基($-\text{NH}_2$)及碳原子數 1~15 的取代胺基(甲基胺基、二甲基胺基、乙基胺基、甲基乙基胺基、二乙基

胺基、*n*-丙基胺基、甲基-*n*-丙基胺基、乙基-*n*-丙基胺基、*n*-丙基胺基、異丙基胺基、異丙基甲基胺基、異丙基乙基胺基、二異丙基胺基、苯基胺基、二苯基胺基、甲基苯基胺基、乙基苯基胺基、*n*-丙基苯基胺基、及異丙基苯基胺基等)等。

[0069] 對於上述一般式(a3)及(a4)，作為伸烷基，可舉出碳原子數 1~18 的直鏈或分支鏈伸烷基(伸甲基、1,2-伸乙基、1,1-伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,1-二基、丁烷-2,2-二基、丁烷-2,3-二基、戊烷-1,5-二基、戊烷-1,4-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、2-乙基己烷-1,6-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、及十六烷-1,16-二基等)等。

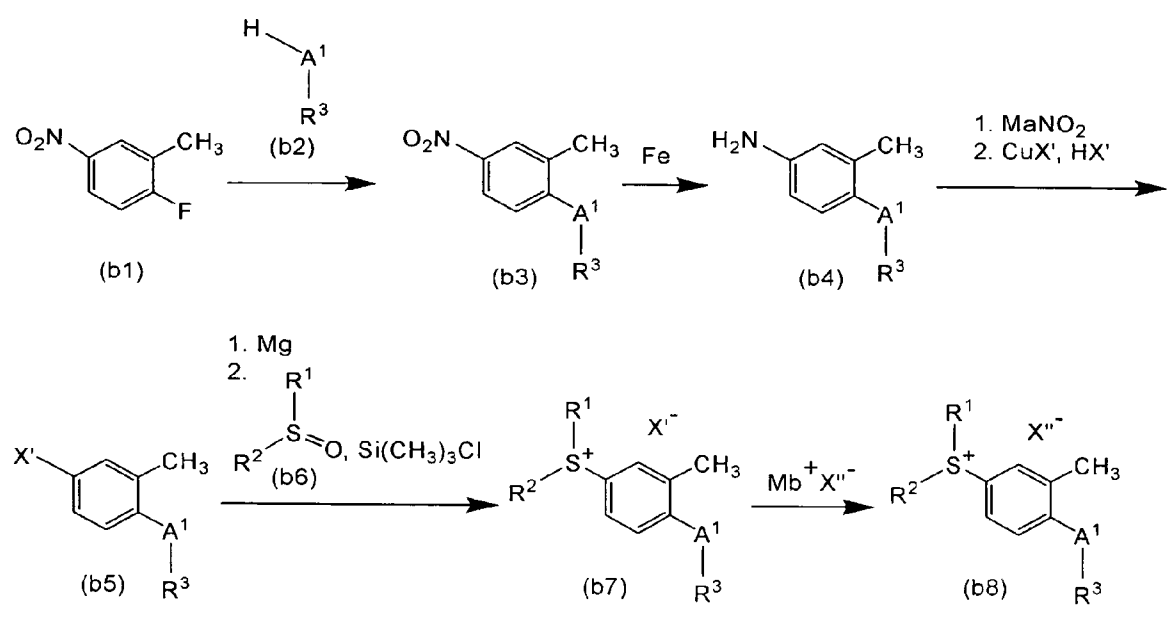
[0070] 本發明的硫鎘鹽為，例如可依據下述流程合成。具體為，於下述式(b1)所示 1-氟-2-甲基-4-硝基苯中，在氫氧化鉀等鹼的存在下，反應下述一般式(b2)所示化合物，得到下述一般式(b3)所示硝基化合物，其次在還原鐵的存在下進行還原，得到下述一般式(b4)所示胺化合物。該胺化合物與 MaNO_2 (式中，Ma 表示金屬原子，例如鈉原子等鹼金屬原子)所示亞硝酸鹽(例如亞硝酸鈉)進行反應後得到二偶氮化合物，其次混合該二偶氮化合物與 CuX' (式中，X' 表示溴原子等鹵素原子，以下相同)所示鹵

化亞銅與 HX' 所示鹵化氫，進行反應，得到下述一般式 (b5) 所示鹵化物。由該鹵化物及鎂調製出格氏試藥，其次在氯三甲基矽烷之存在下，反應該格氏試藥與下述一般式 (b6) 所示亞磺化合物，可得到下述一般式 (b7) 所示硫鎘鹽。且將該硫鎘鹽與 $Mb^+X''^-$ (式中， Mb^+ 表示金屬陽離子，例如表示鉀離子等鹼金屬陽離子， X''^- 表示 X^- 所示 1 價負離子 (但除鹵素負離子以外)) 所示鹽反應進行鹽交換後，得到下述一般式 (b8) 所示硫鎘鹽。且，對於下述一般式 (b2) ~ (b8)， $R^1 \sim R^3$ 及 A^1 與上述一般式 (1) 相同。

[0071]

<流程>

【化 9】

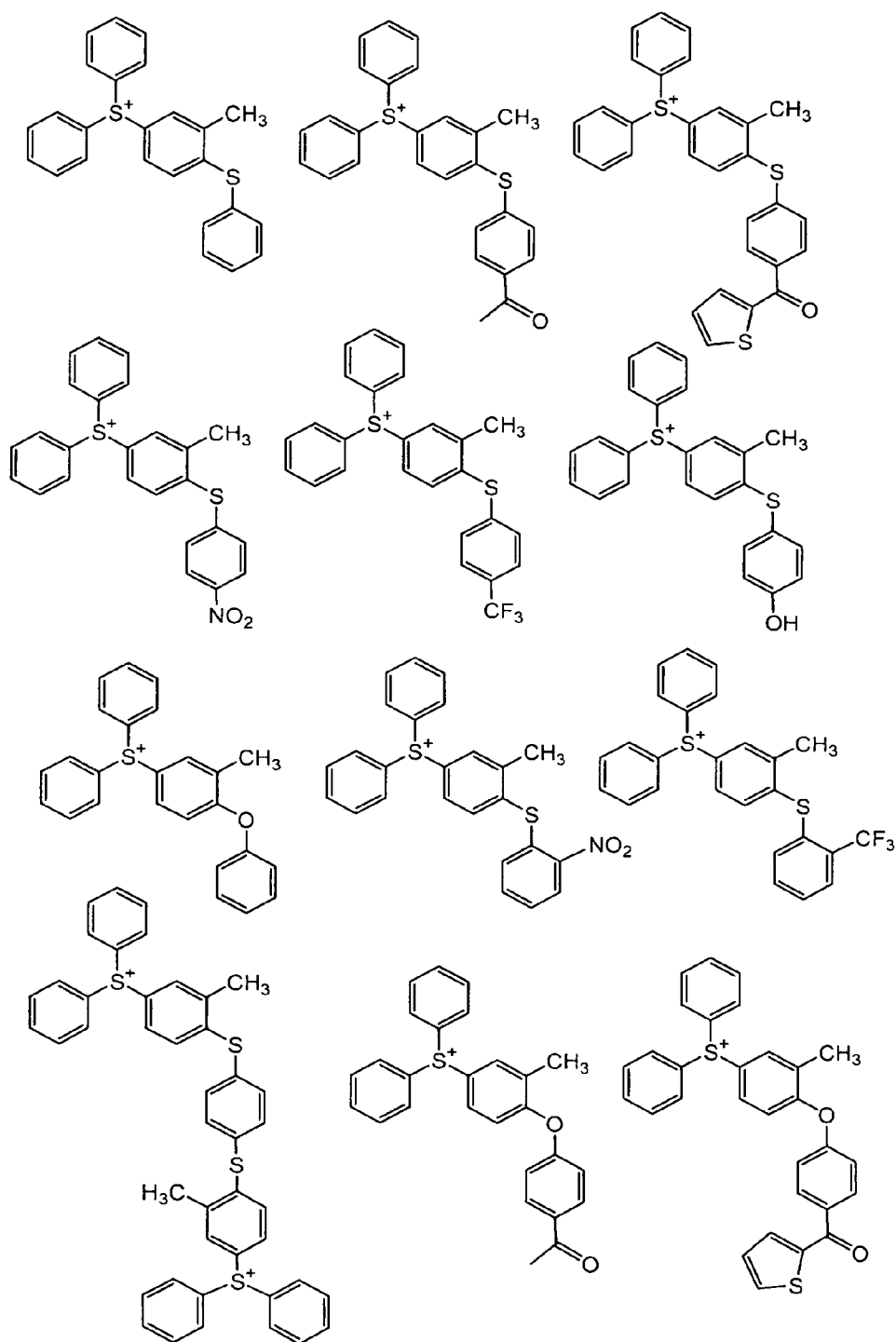


[0072] 作為上述一般式 (a1) 所示硫鎘鹽的陽離子部之

具體例子，可舉出以下者。作為上述一般式(a1)所示硫鎘鹽的負離子部之具體例子，可舉出上述 X^- 的說明所舉出者等及過去已知者。上述一般式(a1)所示硫鎘鹽可依據上述流程進行合成，視必要藉由進一步鹽交換，可將陽離子部與所望負離子部組合。

[0073]

【化 10】



[0074]

<光酸產生劑>

有關本發明之硫鎘鹽可適合作為光酸產生劑使用。

所謂光酸產生劑為藉由光照射可分解該化學結構，產生酸之化合物。所產生之酸可作為環氧化物的硬化反應等觸媒適用。本發明之光酸產生劑可單獨使用亦可與其他光酸產生劑共同使用。

[0075] 使用其他光酸產生劑時，該量(莫耳%)對於本發明之硫鎢鹽的總莫耳數而言以 1~100 為佳，更佳為 5~50。

[0076] 作為其他光酸產生劑，含有鎢離子(硫鎢、碘鎢、硒、鉍、及磷等)或過渡金屬錯體離子與負離子之鹽等過去已知者。

[0077] 欲使本發明之光酸產生劑對於陽離子聚合性化合物的溶解更為容易，可預先溶解於不阻礙陽離子聚合的溶劑中。

[0078] 作為溶劑，可舉出碳酸酯(伸丙基碳酸酯、伸乙基碳酸酯、1,2-伸丁基碳酸酯、二甲基碳酸酯及二乙基碳酸酯等)；酯(乙酸乙酯、乳酸乙酯、 β -丙內酯、 β -丁內酯、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯及 ϵ -己內酯等)；醚(乙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚、二丙二醇二甲基醚、三乙二醇二乙基醚、三丙二醇二丁基醚等)；及醚酯(乙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯及二乙二醇單丁基醚乙酸酯等)等。

[0079] 使用溶劑時，溶劑的使用比例對於本發明之光酸產生劑 100 質量份而言以 15~1000 質量份為佳，更佳為 30~500 質量份。

[0080]

<感光性組成物>

有關本發明的感光性組成物為含有由本發明之硫鎢鹽所成的光酸產生劑者，例如可舉出含有由有關本發明的硫鎢鹽所成的光酸產生劑與陽離子聚合性化合物者。對於有關本發明之感光性組成物，上述光酸產生劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上，又上述陽離子聚合性化合物可單獨使用 1 種亦可併用 2 種以上。

[0081] 作為陽離子聚合性化合物，可舉出環狀醚(環氧化物及氧雜環丁烷等)、乙烯性不飽和化合物(乙烯基醚及苯乙烯等)、聯環原酸酯、螺原酸碳酸酯、及螺原酸酯等(日本特開平 11-060996 號、日本特開平 09-302269 號、日本特開 2003-026993 號、日本特開 2002-206017 號、日本特開平 11-349895 號、日本特開平 10-212343 號、日本特開 2000-119306 號、日本特開平 10-67812 號、日本特開 2000-186071 號、日本特開平 08-85775 號、日本特開平 08-134405 號、日本特開 2008-20838、日本特開 2008-20839、日本特開 2008-20841、日本特開 2008-26660、日本特開 2008-26644、日本特開 2007-277327、光聚合物懇話會編「光聚合物手冊」(1989 年、工業調查會)、總合技術中心編「UV·EB 硬化技術」(1982 年、總合技術中心)、拉多迪克研究會編「UV·EB 硬化材料」(1992 年、CMC)、技術情報協會編「UV 硬化中之硬化不良·阻礙原因與其對策」(2003 年、技術情報協會)、色材、68、

(5)、286-293(1995)、精緻化學、29、(19)、5-14(2000)等)。

[0082] 作為環氧化物，可使用公知者等，含有芳香族環氧化物、脂環式環氧化物、及脂肪族環氧化物。

[0083] 作為芳香族環氧化物，可舉出具有至少 1 個芳香環的 1 價或多價酚(酚、雙酚、雙酚 A、雙酚 F、酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆及這些溴化物或這些環氧化物加成物的化合物)之縮水甘油基醚、及具有至少 1 個芳香環的 1 價或多元羧酸(鄰苯二甲酸及 3-甲基鄰苯二甲酸等)的縮水甘油基酯(二縮水甘油基鄰苯二甲酸酯及二縮水甘油基-3-甲基鄰苯二甲酸酯等)。

[0084] 作為脂環式環氧化物，可舉出藉由將具有至少 1 個環己烯或環戊烯環的化合物以氧化劑進行環氧化後所得之化合物(3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、3,4-環氧基-1-甲基環己基-3,4-環氧基-1-甲基己烷羧酸酯、6-甲基-3,4-環氧環己基甲基-6-甲基-3,4-環氧環己烷羧酸酯、3,4-環氧基-3-甲基環己基甲基-3,4-環氧基-3-甲基環己烷羧酸酯、3,4-環氧基-5-甲基環己基甲基-3,4-環氧基-5-甲基環己烷羧酸酯、2-(3,4-環氧環己基-5,5-螺-3,4-環氧基)環己烷間二噁烷、雙(3,4-環氧環己基甲基)己二酸、3,4-環氧基-6-甲基環己基羧酸酯、伸甲基雙(3,4-環氧環己烷)、二環戊二烯二環氧化物及伸乙基雙(3,4-環氧環己烷羧酸酯)等)。

[0085] 作為脂肪族環氧化物，可舉出脂肪族多元醇

或該環氧化物加成物的聚縮水甘油基醚(1,4-丁二醇二縮水甘油基醚、1,6-己二醇二縮水甘油基醚、氫化雙酚 A 二縮水甘油基醚、甘油的三縮水甘油基醚、三羥甲基丙烷的三縮水甘油基醚、山梨醇的四縮水甘油基醚及二季戊四醇的六縮水甘油基醚等)、脂肪族多元酸的聚縮水甘油基酯(二縮水甘油基四氫鄰苯二甲酸酯、二縮水甘油基六氫鄰苯二甲酸酯及二縮水甘油基六氫-3-甲基鄰苯二甲酸酯等)、長鎖不飽和化合物的環氧化物(環氧化大豆油及環氧化聚丁二烯等)、含有縮水甘油基之聚合物(縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯的均聚物或此與其他不飽和單體的共聚物等)、及具有二甲基矽氧烷骨架之多官能環氧化物(Journal of Polym. Sci.、Part A、Polym. Chem.、Vol. 28、497 (1990))等。

[0086] 作為氧雜環丁烷，可使用公知者，可舉出 3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷、(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基苯、〔1-(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)乙基〕苯基醚、異丁氧基甲基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、異冰片基氧基乙基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、異冰片基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、2-乙基己基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、乙基二乙二醇(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、二環戊烯基氧基乙基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、二環戊烯基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、四氫糠基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、四溴苯基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、2-四溴苯氧基乙基(3-乙

基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、三溴苯基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、2-三溴苯氧基乙基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、2-羥基乙基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、2-羥基丙基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、丁氧基乙基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、五氯苯基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、五溴苯基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、冰片基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、3,7-雙(3-氧雜環丁烷基)-5-噁-壬烷、3,3'-(1,3-(2-伸甲基)丙烷二基雙(氧基伸甲基))雙-(3-乙基氧雜環丁烷)、1,4-雙〔(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基〕苯、1,2-雙〔(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基〕乙烷、1,3-雙〔(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基〕丙烷、乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、二環戊烯基雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、三乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、四乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、三環癸烷二基二伸甲基(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、三羥甲基丙烷參(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、1,4-雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)丁烷、1,6-雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)己烷、季戊四醇參(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、季戊四醇肆(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、聚乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、二季戊四醇陸(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、二季戊四醇伍(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、二季戊四醇肆(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲基)醚、3-乙基-3-苯氧基甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-(4-

甲基苯氧基)甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-(4-氟苯氧基)甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-(1-萘氧基)甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-(2-萘氧基)甲基氧雜環丁烷、3-乙基-3-{〔3-(乙氧基矽基)丙氧基〕甲基}氧雜環丁烷、氧雜環丁烷基シ半矽氧烷十六烷及酚酚醛清漆氧雜環丁烷等。

[0087] 作為乙烯性不飽和化合物，可使用公知陽離子聚合性單體等，含有脂肪族單乙烯基醚、芳香族單乙烯基醚、多官能乙烯基醚、苯乙烯及陽離子聚合性含氮單體。

[0088] 作為脂肪族單乙烯基醚，可舉出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、環己基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、2-羥基乙基乙烯基醚、4-羥基丁基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚、2-乙醯氧基乙基乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、烯丙基乙烯基醚、2-甲基丙烯醯氧基乙基乙烯基醚及 2-丙烯醯氧基乙基乙烯基醚等。

[0089] 作為芳香族單乙烯基醚，可舉出 2-苯氧基乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚及 p-甲氧基苯基乙烯基醚等。

[0090] 作為多官能乙烯基醚，可舉出丁二醇-1,4-二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,4-苯二乙烯基醚、氫醌二乙烯基醚、環己烷二甲醇二乙烯基醚(1,4-雙〔(乙氧基氧基)甲基〕環己烷)、二乙二醇二乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚及己二醇二乙烯基醚等。

[0091] 作為苯乙烯，可舉出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲氧基苯乙烯及 p-tert-丁氧基苯乙烯等。

[0092] 作為陽離子聚合性含氮單體，可舉出 N-乙烯基吡啶及 N-乙烯基吡咯啉酮等。

[0093] 作為聯環原酸酯，可舉出 1-苯基-4-乙基-2,6,7-三噁聯環〔2.2.2〕辛烷及 1-乙基-4-羥基甲基-2,6,7-三噁聯環-〔2.2.2〕辛烷等。

[0094] 作為螺原酸碳酸酯，可舉出 1,5,7,11-四噁螺〔5.5〕十一烷及 3,9-二苯甲基-1,5,7,11-四噁螺〔5.5〕十一烷等。

[0095] 作為螺原酸酯，可舉出 1,4,6-三噁螺〔4.4〕壬烷、2-甲基-1,4,6-三噁螺〔4.4〕壬烷及 1,4,6-三噁螺〔4.5〕癸烷等。

[0096] 這些陽離子聚合性化合物之中，以環氧化物、氧雜環丁烷及乙烯基醚為佳，更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。又，這些陽離子聚合性化合物可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

[0097] 感光性組成物中的本發明之光酸產生劑的含有量對於陽離子聚合性化合物 100 質量份而言，以 0.05～20 質量份為佳，更佳為 0.1～10 質量份。該範圍下，陽離子聚合性化合物的聚合可更為充分，硬化物的物性會更良好。且，該含有量可考慮陽離子聚合性化合物之性質或能量線的種類與照射量、溫度、硬化時間、濕度、塗膜之厚度等各種要因而決定，並未限定於上述範圍。

[0098] 有關本發明的感光性組成物，視必要可含有公知添加劑(增感劑、顏料、填充劑、防靜電劑、難燃劑、消泡劑、流動調整劑、光安定劑、抗氧化劑、密著性賦予劑、離子補充劑、著色防止劑、溶劑、非反應性的樹脂及自由基聚合性化合物等)。

[0099] 有關本發明的感光性組成物中，基本上無須增感劑，作為完成硬化性者，視必要可含有增感劑。作為如此增感劑，可使用公知(日本特開平 11-279212 號及日本特開平 09-183960 號等)的增感劑等，可舉出蒽 { 蒽、9,10-二丁氧基蒽、9,10-二甲氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、2-tert-丁基-9,10-二甲氧基蒽、2,3-二甲基-9,10-二甲氧基蒽、9-甲氧基-10-甲基蒽、9,10-二乙氧基蒽、2-乙基-9,10-二乙氧基蒽、2-tert-丁基-9,10-二乙氧基蒽、2,3-二甲基-9,10-二乙氧基蒽、9-乙氧基-10-甲基蒽、9,10-二丙氧基蒽、9,10-二異丙氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、2-乙基-9,10-二丙氧基蒽、2-tert-丁基-9,10-二丙氧基蒽、2,3-二甲基-9,10-二丙氧基蒽、9-異丙氧基-10-甲基蒽、9,10-二苯甲基氧基蒽、2-乙基-9,10-二苯甲基氧基蒽、2-tert-9,10-二苯甲基氧基蒽、2,3-二甲基-9,10-二苯甲基氧基蒽、9-苯甲基氧基-10-甲基蒽、9,10-二- α -甲基苯甲基氧基蒽、2-乙基-9,10-二- α -甲基苯甲基氧基蒽、2-tert-9,10-二- α -甲基苯甲基氧基蒽、2,3-二甲基-9,10-二- α -甲基苯甲基氧基蒽、9-(α -甲基苯甲基氧基)-10-甲基蒽、9,10-二苯基蒽、9-甲氧基蒽、9-乙氧基蒽、9-甲基蒽、9-溴蒽、9-甲

基硫基蒽及 9-乙基硫基蒽等 } ; 茈 ; 1,2-苯並蒽 ; 茈 ; 並四苯 ; 蒽 ; 噻噸酮 { 噻噸酮、2-甲基硫基咕噸酮、2-乙基硫基咕噸酮、2-氯噻噸酮、2-異丙基硫基咕噸酮及 2,4-二乙基硫基咕噸酮等 } ; 吩噻嗪及其衍生物 { 吩噻嗪、N-甲基吩噻嗪、N-乙基吩噻嗪、N-苯基吩噻嗪等 } ; 咕噸酮 ; 萘 { 1-萘酚、2-萘酚、1-甲氧基萘、2-甲氧基萘、1,4-二羥基萘、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、2,7-二甲氧基萘、1,1'-硫雙(2-萘酚)、1,1'-雙-(2-萘酚)及 4-甲氧基-1-萘酚等 } ; 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、2-羥基甲基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、p-二甲基胺基苯乙酮、p-tert-丁基二氯苯乙酮、p-tert-丁基三氯苯乙酮、p-疊氮化物亞苧基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、安息香-n-丁基醚、安息香異丁基醚、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、二苯甲酮、o-苯甲醯基安息香酸甲基、米蚩酮、4,4'-雙二乙基胺基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮及 4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫化物等 } ; 咪唑 { N-苯基咪唑、N-乙基咪唑、聚-N-乙烯基咪唑及 N-縮水甘油基咪唑等 } ; 茚 { 1、4-二甲氧基茚、1,4-二乙氧基茚、1,4-二丙氧基茚、1,4-二苯甲基氧基茚及 1,4-二- α -甲基苯甲基氧基茚等 } ; 菲 { 9-羥基菲、9-甲氧基菲、9-乙氧基菲、9-苯甲基氧基菲、9,10-二甲氧基菲、9,10-二乙氧基菲、

9,10-二丙氧基菲、9,10-二苯甲基氧基菲、9,10-二- α -甲基苯甲基氧基菲、9-羥基-10-甲氧基菲及9-羥基-10-乙氧基菲等}等。

[0100] 含有增感劑時，增感劑的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 1~300 質量份為佳，更佳為 5~200 質量份。

[0101] 作為顏料，可使用公知顏料等，可舉出無機顏料(氧化鈦、氧化鐵及碳黑等)及有機顏料(偶氮顏料、花菁顏料、酞菁顏料及喹吡啶酮顏料等)等。

[0102] 含有顏料時，顏料的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 0.5~400000 質量份為佳，更佳為 10~150000 質量份。

[0103] 作為填充劑，可使用公知填充劑等，可舉出熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、碳酸鈣、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鋯、碳酸鎂、雲母、滑石、矽酸鈣及矽酸鋰鋁等。

[0104] 含有填充劑時，填充劑的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言，以 50~600000 質量份為佳，更佳為 300~200000 質量份。

[0105] 作為防靜電劑，可使用公知防靜電劑等，可舉出非離子型防靜電劑{甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、N、N-雙(2-羥基乙基)烷基胺、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基胺脂肪酸酯及烷基二乙醇醯胺等}；負離子型防靜電劑{烷基磺酸鹽、烷基苯

磺酸鹽及烷基磷酸鹽等}；陽離子型防靜電劑{四烷基銨鹽及三烷基苯甲基銨鹽等}；兩性型防靜電劑{烷基甜菜鹼及烷基咪唑鎧甜菜鹼等}；高分子型防靜電劑{第四級銨含有苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、第四級銨含有苯乙烯-丙烯腈-馬來醯亞胺共聚物、聚氧基乙二醇、聚醚酯醯胺、聚醚醯胺醯亞胺、環氧乙烷-環氧氯丙烷共聚物及甲氧基聚氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯共聚物等}等。

[0106] 含有防靜電劑時，防靜電劑的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言，以 0.1~20000 質量份為佳，更佳為 0.6~5000 質量份。

[0107] 作為難燃劑，可使用公知難燃劑等，可舉出無機難燃劑{三氧化銻、五氧化銻、氧化錫、氫氧化錫、氧化鋁、硼酸鋅、偏硼酸鋁、紅磷、氫氧化鋁、氫氧化鎂及鋁酸鈣等}；溴難燃劑{四溴無水鄰苯二甲酸、六溴苯及十溴聯苯基醚等}；及磷酸酯難燃劑{參(三溴苯基)磷酸鹽等}等。

[0108] 含有難燃劑時，難燃劑的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 0.5~40000 質量份為佳，更佳為 5~10000 質量份。

[0109] 作為消泡劑，可使用公知消泡劑等，可舉出醇消泡劑{異丙醇、n-丁醇、八乙基醇及十六烷基醇等}；金屬皂消泡劑{硬脂酸鈣及硬脂酸鋁等}；磷酸酯消泡劑{三丁基磷酸鹽等}；脂肪酸酯消泡劑{甘油單月桂酸酯等}；聚醚消泡劑{聚烷二醇等}；聚矽氧消泡劑

{ 二甲基聚矽氧油及二氧化矽·聚矽氧複合物等 } ；及礦物油消泡劑 { 分散二氧化矽粉末的礦物油等 } 等。

[0110] 含有消泡劑時，消泡劑的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 0.1~20000 質量份為佳，更佳為 0.5~5000 質量份。

[0111] 作為流動調整劑，可使用公知流動性調整劑等，可舉出氫化蓖麻油、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。

[0112] 含有流動性調整劑時，流動性調整劑的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 0.1~20000 質量份為佳，更佳為 0.5~5000 質量份。

[0113] 作為光安定劑，可使用公知光安定劑等，可舉出紫外線吸收型安定劑 { 苯並三唑、二苯甲酮、水楊酸鹽、氰基丙烯酸酯及這些衍生物等 } ；自由基補充型安定劑 { 受阻胺等 } ；及消光型安定劑 { 鎳錯體等 } 等。

[0114] 含有光安定劑時，光安定劑的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言，以 0.05~40000 質量份為佳，更佳為 0.5~10000 質量份。

[0115] 作為抗氧化劑，可使公知抗氧化劑等，可舉出酚系抗氧化劑(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。

[0116] 含有抗氧化劑時，抗氧化劑的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 0.1~20000 質量份為佳，更佳為 0.6~5000 質量份。

[0117] 作為密著性賦予劑可使用公知密著性賦予劑等，可舉出偶合劑、矽烷偶合劑及鈦偶合劑等。

[0118] 含有密著性賦予劑時，密著性賦予劑的含有量對於密著性賦予劑 100 質量份而言以 0.1～20000 質量份為佳，更佳為 0.6～5000 質量份。

[0119] 作為離子補充劑可使用公知的離子補充劑等，可舉出有機鋁(烷氧基鋁及苯氧基鋁等)等。

[0120] 含有離子補充劑時，離子補充劑的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 0.1～20000 質量份為佳，更佳為 0.6～5000 質量份。

[0121] 作為著色防止劑，可使用公知著色防止劑，一般以抗氧化劑為有效，可舉出酚系抗氧化劑(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。

[0122] 含有著色防止劑時，該含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 0.1～20000 質量份為佳，更佳為 0.6～5000 質量份。

[0123] 作為溶劑，僅可使用於陽離子聚合性化合物的溶解或感光性組成物之黏度調整即可並無特別限定，可舉出醚{苯甲醚、二乙基醚、四氫呋喃、1、4-二噁烷及乙基-*tert*-丁基醚等}；芳香族烴{甲苯、二甲苯、異丙苯、乙基苯及三甲苯等}；酮{丙酮、甲基乙基酮、異丁基酮及環己酮等}；醇{甲醇、乙醇、異丙醇及 *tert*-丁醇等}；丁腈{乙腈等}等。

[0124] 含有溶劑時，溶劑的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 50～2000000 質量份為佳，更佳為 200～500000 質量份。

[0125] 作為非反應性的樹脂，可舉出聚酯、聚乙酸乙烯基、聚氯乙烯、聚丁二烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯醚、聚乙烯縮丁醛、聚丁烯、苯乙烯丁二烯嵌段共聚物氫化物、(甲基)丙烯酸酯的共聚物及聚胺基甲酸酯等。這些樹脂之數平均分子量以 1000～500000 為佳，更佳為 5000～100000(數平均分子量為藉由 GPC 等一般方法所測定的值)。

[0126] 含有非反應性樹脂時，非反應性樹脂的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 5～400000 質量份為佳，更佳為 50～150000 質量份。

[0127] 含有非反應性樹脂時，欲使將非反應性樹脂容易與陽離子聚合性化合物等溶解，故預先溶解在溶劑者為佳。

[0128] 作為自由基聚合性化合物，可使用公知 { 光聚合物懇話會編「光聚合物手冊」(1989 年、工業調查會)、總合技術中心編「UV·EB 硬化技術」(1982 年、總合技術中心)、拉多迪克研究會編「UV·EB 硬化材料」(1992 年、CMC)、技術情報協會編「UV 硬化中之硬化不良・阻礙原因與其對策」(2003 年、技術情報協會) } 的自由基聚合性化合物等，含有單官能單體、2 官能單體、多官能單體、環氧基(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯

及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0129] 作為單官能單體，可舉出甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇單(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、乙烯基環己烯、異丁烯及丁二烯等。

[0130] 作為 2 官能單體，可舉出 2 價醇或這些環氧化物加成物之二(甲基)丙烯酸酯 { 2 價醇(乙二醇、丙二醇、雙酚 A、雙酚 A 的氫化物及這些環氧化物加成物等)的二(甲基)丙烯酸酯 }、及二乙烯基苯等。

[0131] 作為多官能單體，可使用 2 官能單體以外的單體，可舉出多元醇(三羥甲基丙烷、甘油及季戊四醇及該環氧化物加成物等)之(甲基)丙烯酸酯等。

[0132] 作為環氧基(甲基)丙烯酸酯，可舉出環氧化物 { 芳香族環氧化物、脂環式環氧化物及脂肪族環氧化物等 } 與(甲基)丙烯酸的反應所得之環氧基(甲基)丙烯酸酯等。

[0133] 作為聚酯(甲基)丙烯酸酯，可舉出將芳香族多元酸(鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三酸及苯四酸等)或脂肪族多元酸(琥珀酸、己二酸及癸二酸等)與多元醇(乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、聚四甲二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、雙酚及這些環氧化物加成物等)所得之羥基末端的聚

酯以(甲基)丙烯酸進行酯化後所得之聚酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0134] 作為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，可舉出由將多官能異氰酸酯{脂環式異氰酸酯(異佛爾酮二異氰酸酯及二環己基甲烷二異氰酸酯等)、脂肪族異氰酸酯(四伸甲基二異氰酸酯及六伸甲基二異氰酸酯等)、芳香族異氰酸酯(甲苯二異氰酸酯、伸苯基二異氰酸酯及二苯基甲烷二異氰酸酯等)等}與多元醇{乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、聚四甲二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇、雙酚、氫化雙酚、聚己內酯二醇、聚酯二醇及聚碳酸酯二醇等}所得之異氰酸酯末端的預聚物與含有羥基的(甲基)丙烯酸酯{2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯及季戊四醇之三(甲基)丙烯酸酯等}的胺基甲酸酯化反應所得之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0135] 含有自由基聚合性化合物時，自由基聚合性化合物的含有量對於光酸產生劑 100 質量份而言以 5~400000 質量份為佳，更佳為 50~150000 質量份。

[0136] 含有自由基聚合性化合物時，欲使此等藉由自由基聚合使其高分子量化，可使用藉由熱或光開始聚合的自由基聚合起始劑為佳。

[0137] 作為自由基聚合起始劑，可使用公知自由基聚合起始劑等，含有熱自由基聚合起始劑及光自由基聚合

起始劑。

[0138] 作為熱自由基聚合起始劑，可舉出有機過氧化物 { 酮過氧化物 (甲基乙基酮過氧化物及環己酮過氧化物等) 、 過氧縮酮 (2,2-雙 (tert-丁基過氧) 丁烷及 1,1-雙 (tert-丁基過氧) 環己烷等) 、 氫過氧化物 (tert-丁基氫過氧化物及異丙苯氫過氧化物等) 、 二烷基過氧化物 (二-tert-丁基過氧化物等) 、 二醯基過氧化物 (異丁醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物及苯甲醯基過氧化物等) 、 過氧二碳酸酯 (二異丙基過氧二碳酸酯等) 、 過氧酯 (tert-丁基過氧異丁酸酯及 2,5-二甲基-2,5-二 (苯甲醯基過氧) 己烷等) 等 } 、 及偶氮化合物 { 1,1'-偶氮雙 (環己烷-1-甲腈) 、 2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙 (2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈) 、 2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙酸脒) 二氫氯化物、2,2'-偶氮雙 [2-甲基-N-(2-丙烯基) 丙酸脒] 二氫氯化物、2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙醯胺) 、 2,2'-偶氮雙 [2-甲基-N-(2-羥基乙基) 丙醯胺] 、 2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙烷) 、 2,2'-偶氮雙 (2,4,4-三甲基戊烷) 及二甲基 2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙酸酯) 等 } 等。

[0139] 作為光自由基聚合起始劑，可舉出苯乙酮起始劑 { 苯乙酮、p-tert-丁基三氯苯乙酮及 2,2-二乙氧基苯乙酮等 } 、 二苯甲酮起始劑 { 二苯甲酮、o-苯甲醯基安息香酸甲基及 4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫化物等 } 、 米蚩酮起始劑 { 4,4'-雙 (二甲基胺基) 二苯甲酮及 4,4'-雙 (二乙基胺基) 二苯甲酮等 } 、 安息香起始劑 { 安息香、安息香甲基醚等 } 、 噻噸酮起始劑 { 噻噸酮、2-甲基硫基咕噸

酮、2-乙基硫基咕噸酮、2-氯噻噸酮、2-異丙基硫基咕噸酮及 2,4-二乙基硫基咕噸酮等} 及醯基次膦起始劑{單醯基次膦氧化物及雙醯基次膦氧化物等}等。

[0140] 含有自由基聚合起始劑時，自由基聚合起始劑的含有量對於自由基聚合性化合物 100 質量份而言以 0.01~20 質量份為佳，更佳為 0.1~10 質量份。

[0141] 有關本發明的感光性組成物為含有由本發明之硫鎘鹽所成的光酸產生劑與陽離子聚合性化合物者時，將該光酸產生劑、該陽離子聚合性化合物、及視必要的添加劑在室溫(20~30℃程度)或視必要的加熱(40~90℃程度)下均勻地混合並溶解或進一步以 3 根輥等進行混練後調製。

[0142] 有關本發明的感光性組成物為含有陽離子聚合性化合物者時，可藉由照射能量線而使其硬化並成為硬化物。作為能量線僅具有可誘發本發明之硫鎘鹽的分解的能量即可，可為任意種，以由低壓、中壓、高壓或者超高壓的水銀燈、金屬鹵素燈、LED 燈、氙氣燈、碳弧光燈、螢光燈、半導體固體雷射燈、氬雷射燈、He-Cd 雷射燈、KrF 準分子激光、ArF 準分子激光或 F2 雷射燈等所得之紫外~可見光區域(波長：約 100~約 800nm)的能量線為佳。且，能量線可使用具有電子線或 X 線等高能之放射線。

[0143] 能量線的照射時間雖會受到對能量線強度或感光性組成物的能量線透過性影響，但在常溫(20~30℃

程度)下進行 0.1 秒～10 秒程度即充分。且能量線的透過性較低時或感光性組成物的膜厚較厚時，有時經此以上時間者為佳。於能量線照射後 0.1 秒～數分後，幾乎所有感光性組成物藉由陽離子聚合而硬化，但視必要經能量線的照射後，在室溫(20～30℃程度)～150℃下經數秒～數小時加熱後可使其硬化。

[0144] 作為本發明的感光性組成物之具體用途，可舉出塗料、塗布劑、墨液、噴墨墨液、正型光阻、光阻薄膜、液狀光阻、負型光阻、MEMS 用光阻、感光性材料、各種接著劑、成形材料、注型材料、油灰、玻璃纖維含浸劑、密封材料、封閉材料、封止材、光半導體(LED)封止材、納米壓印材料、光造用、微光造形用材料等。

[0145] 本發明之硫鎘鹽因經由光照射而產生強酸，故可作為公知(日本特開 2003-267968 號、日本特開 2003-261529 號、日本特開 2002-193925 號等)之化學增幅型光阻材料用光酸產生劑等使用。

[0146] 作為化學增幅型光阻材料，含有(1)將藉由酸的作用於鹼顯像液成為可溶的樹脂及光酸產生劑作為必須成分之 2 成分系化學增幅型正型光阻、(2)於鹼顯像液為可溶的樹脂、藉由酸作用可溶解於鹼顯像液的溶解阻礙劑及光酸產生劑作為必須成分的 3 成分系化學增幅型正型光阻、以及(3)將於鹼顯像液為可溶的樹脂、在酸存在下進行加熱處理後使樹脂交聯後於鹼顯像液中變的不溶之交聯劑及光酸產生劑作為必須成分的化學增幅型負型光阻。作

為(1)及(2)的光酸產生劑所使用的本發明之硫鎔鹽的負離子，以前述「 MY_a^- 」或「 $R^{x2}SO_3^-$ 」所示負離子為佳。

[0147] 以下對於(1)的藉由酸的作用於鹼顯像液成為可溶的樹脂做說明。且(2)及(3)之於鹼顯像液為可溶的樹脂為藉由上述酸的作用於鹼顯像液成為可溶的樹脂未以保護基進行保護之狀態的樹脂，可適宜地選自含有(甲基)丙烯酸等不飽和羧酸之不飽和雙鍵的單體之聚合物(丙烯酸樹脂)、具有含有羥基苯乙烯類之不飽和雙鍵的單體之聚合物(聚羥基苯乙烯樹脂)、及將酚類經縮合的酚醛清漆樹脂等。

[0148]

<(1)的藉由酸的作用於鹼顯像液成為可溶之樹脂>

(1)的藉由酸的作用於鹼顯像液成為可溶之樹脂(以下稱為「樹脂(1)」)僅為具有藉由保護基進行保護的酸基之樹脂即可，並無特別限定。酸性基為由布朗斯台德定義可顯示酸性者即可，並無特別限定。作為較佳酸性基，可舉出羧基、酚性羥基。

[0149] 作為未藉由保護基進行保護的狀態之樹脂(1)的較佳例子，可舉出具有含有(甲基)丙烯酸等不飽和羧酸的不飽和雙鍵之單體的聚合物(丙烯酸樹脂)、具有含有羥基苯乙烯類的不飽和雙鍵之單體的聚合物(聚羥基苯乙烯樹脂)、及使酚類進行縮合的酚醛清漆樹脂等。

且，樹脂(1)的基本骨架並未限定於這些樹脂之基本骨架。

對於作為樹脂(1)可適用的酚醛清漆樹脂、羥基苯乙
烯樹脂、及丙烯酸樹脂於後述各說明。

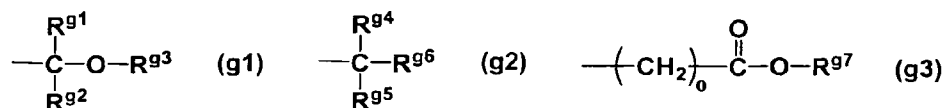
[0150] 樹脂(1)為可使用藉由保護基進行保護的單體
而調製，或亦可將具有酸性基的樹脂中之酸性基的至少一
部分依據常法由保護基進行保護而調製。樹脂(1)為丙
烯酸樹脂或聚氫苯乙烯樹脂時，樹脂(1)為將含有藉由保護
基進行保護的不飽和羧酸之單體經聚合而製造者為佳。

作為不飽和羧酸，可舉出(甲基)丙烯酸、巴豆酸等單
羧酸；馬來酸、富馬酸、檸康酸、中康酸、衣康酸等二羧
酸，這些不飽和羧酸之中亦以(甲基)丙烯酸為佳。

[0151] 保護基對於自過去添加於感光性組成物之樹
脂，僅為可使用作為酸性基的保護基者即可，並無特別限
定。以下述式(g1)、(g2)、及(g3)所示基、乙烯基氧基乙
基、或三烷基矽基為佳。

[0152]

【化 1 1】



[0153] 上述式(g1)中， $\text{R}^{\text{g}1}$ 為可由氫原子、或-O-或者
-S-中斷之碳原子數 1~20 的烴基， $\text{R}^{\text{g}2}$ 及 $\text{R}^{\text{g}3}$ 各獨立為可
以由-O-或-S-中斷的碳原子數 1~20 的烴基， $\text{R}^{\text{g}1}$ 與 $\text{R}^{\text{g}2}$ 為
彼此鍵結可形成環， $\text{R}^{\text{g}2}$ 與 $\text{R}^{\text{g}3}$ 為彼此鍵結可形成環。

[0154] 上述式(g2)中， $\text{R}^{\text{g}4}$ 、 $\text{R}^{\text{g}5}$ 、及 $\text{R}^{\text{g}6}$ 各獨立為碳

原子數 1~6 的直鏈狀或者分支鏈狀的烷基、或碳原子數 1~10 的直鏈狀或者分支鏈狀的氟化烷基。 R^{g4} 、 R^{g5} 、及 R^{g6} 之中任意二個基為彼此鍵結可形成環。

[0155] 上述式(g3)中， R^{g7} 為碳原子數 1~6 的直鏈狀、支鏈狀、或環狀的烷基， α 為 0 或 1。

[0156] 式(g1)中， R^{g1} 、 R^{g2} 、及 R^{g3} 為碳原子數 1~20 的烴基。該烴基的碳原子數以 1~10 為佳，以 1~8 為較佳，以 1~6 為特佳。該烴基可為脂肪族烴基，亦可為芳香族烴基，亦可為組合脂肪族烴基與芳香族烴基者。

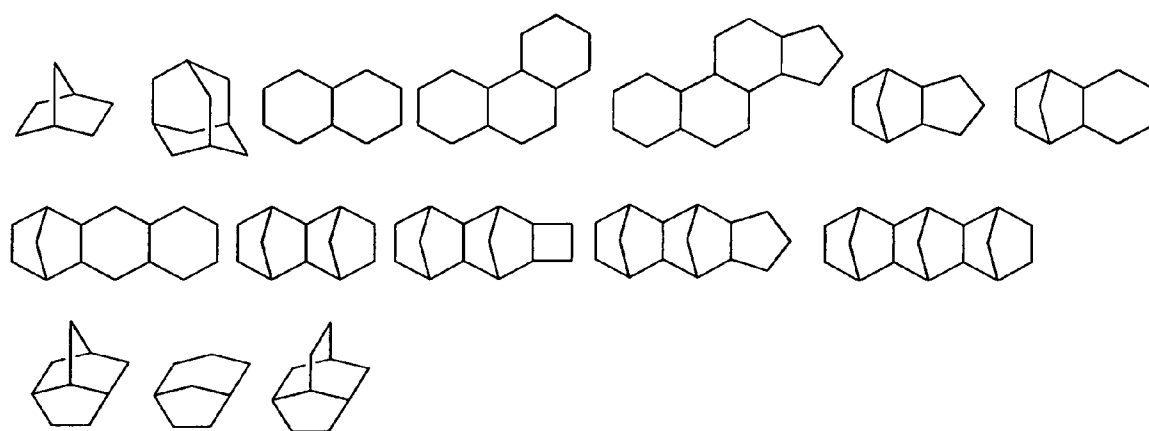
[0157] R^{g1} 、 R^{g2} 、及 R^{g3} 為脂肪族烴基時，該脂肪族烴基可為鏈狀，亦可為環狀，亦可含有鏈狀結構與環狀結構。脂肪族烴基可具有不飽和鍵。作為脂肪族烴基以飽和脂肪族烴基為佳。

[0158] R^{g1} 、 R^{g2} 、及 R^{g3} 為鏈狀脂肪族烴基時，作為該具體例子，可舉出甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*n*-戊基、異戊基、*tert*-戊基、*n*-己基、*n*-庚基、*n*-辛基、2-乙基-*n*-己基、*n*-壬基、*n*-癸基、*n*-十一烷基、*n*-十二烷基、*n*-十三烷基、*n*-十四烷基、*n*-十五烷基、*n*-十六烷基、*n*-十七烷基、*n*-十八烷基、*n*-十九烷基、及 *n*-二十烷基。

[0159] R^{g1} 、 R^{g2} 、及 R^{g3} 為環狀脂肪族烴基，作為該環狀脂肪族烴基為環烷基時的聚體具體例子，可舉出環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環壬基、環癸基、環十一烷基、及環十二烷基。

[0160] R^{g1} 、 R^{g2} 、及 R^{g3} 為環狀脂肪族烴基，作為該環狀脂肪族烴基為多環式基時的具體例子，可舉出由下述多環脂肪族烴除去 1 個氫原子之基。

【化 12】



[0161] R^{g1} 、 R^{g2} 、及 R^{g3} 為芳香族烴基時，作為該具體例子，可舉出苯基、萘基、蒽基、聯苯基、菲基、芴基。

[0162] R^{g1} 、 R^{g2} 、及 R^{g3} 為組合脂肪族烴基與芳香族烴基之基時，作為該基可舉出芳烷基。作為芳烷基的具體例子，可舉出苯甲基、苯乙基、3-苯基-n-丙基、4-苯基-n-丁基、 α -萘甲基、 β -萘甲基、2-(α -萘)乙基、及 2-(β -萘)乙基。

[0163] R^{g1} 、 R^{g2} 、及 R^{g3} 為含有芳香環的烴基時，該芳香環可由選自由鹵素原子、烴基、碳原子數 1~10 的烷基、碳原子數 1~10 的烷氧基、碳原子數 2~10 的烷醯基、及碳原子數 2~10 的烷醯基氧基所成群的 1 個以上取

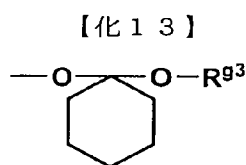
代基所取代。於芳香環上存在複數的取代基時，複數的取代基可為相同或相異。

[0164] 式(g1)中，作為 R^{g1} 以氫原子為佳。作為 R^{g2} 以甲基為佳。作為 R^{g3} ，以乙基、異丁基、環己基、2-乙基-n-己基、或十八烷基為佳。

[0165] R^{g2} 與 R^{g3} 彼此鍵結形成環時，該環為含有於 R^{g3} 鍵結的氧原子之雜環。對於含有氧原子之雜環，該碳原子數以 3~7 為佳，以 4~6 為較佳。該雜環可進一步含有與 R^{g3} 鍵結的氧原子以外之雜原子。作為此時的雜原子，可舉出氧原子、硫原子、氮原子等。

[0166] R^{g1} 與 R^{g2} 為彼此鍵結形成環時，該環以 3~12 員的飽和脂肪族烴環為佳。 R^{g1} 與 R^{g2} 為鍵結所形成的環為 6 員的飽和脂肪族烴環時，式(g1)所示基為下式所示基。且下式中， R^{g3} 與式(g1)相同意義。

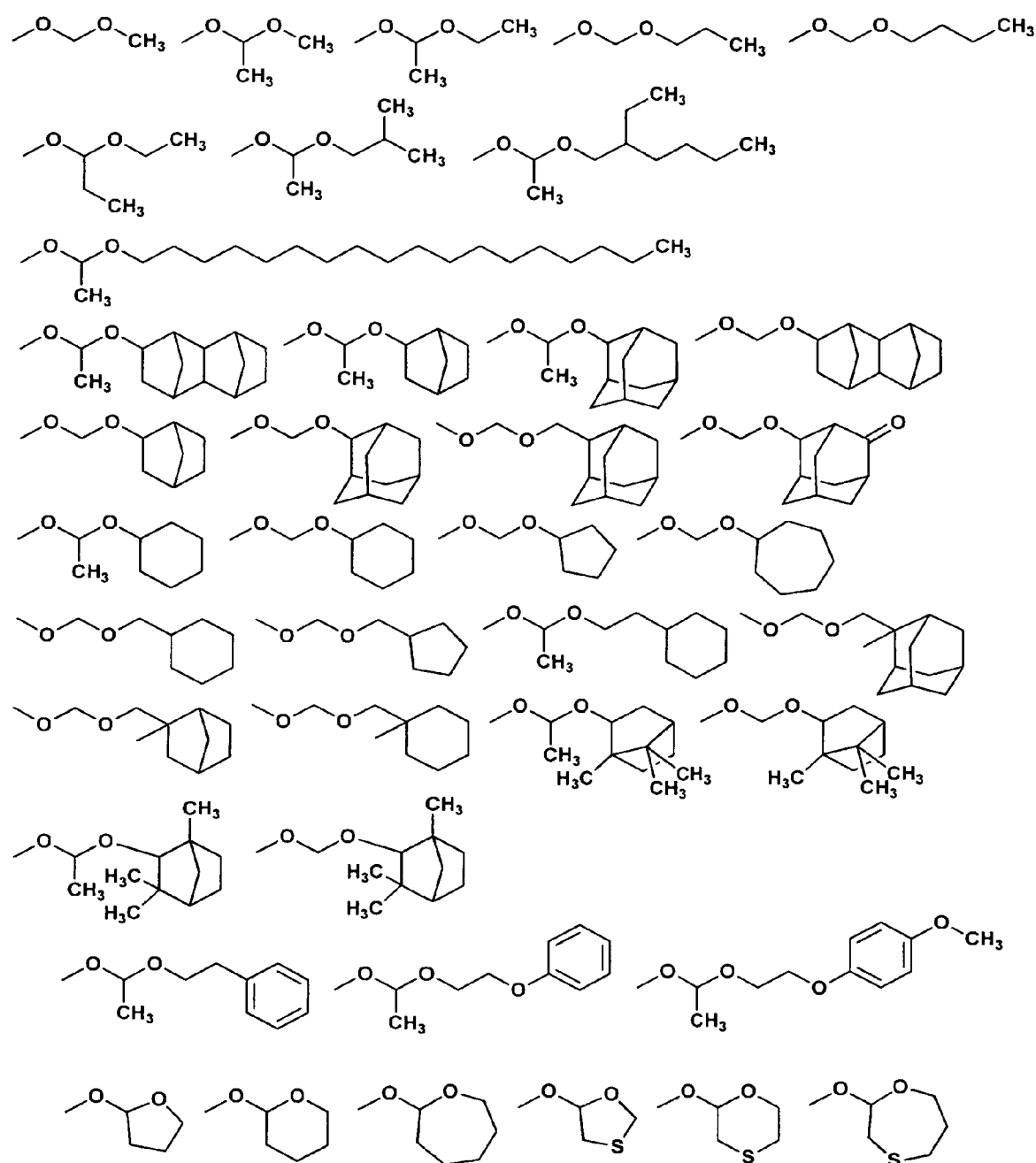
[0167]



[0168]

以下例示出式(g1)所示基的較佳例子。

【化 14】



[0169] 對於式(g2)， R^{g4} 、 R^{g5} 、及 R^{g6} 為烷基時，作為該具體例子，可舉出甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*n*-戊基、異戊基、*tert*-戊基、*n*-己基、*n*-庚基、*n*-辛基、2-乙基-*n*-己基、*n*-

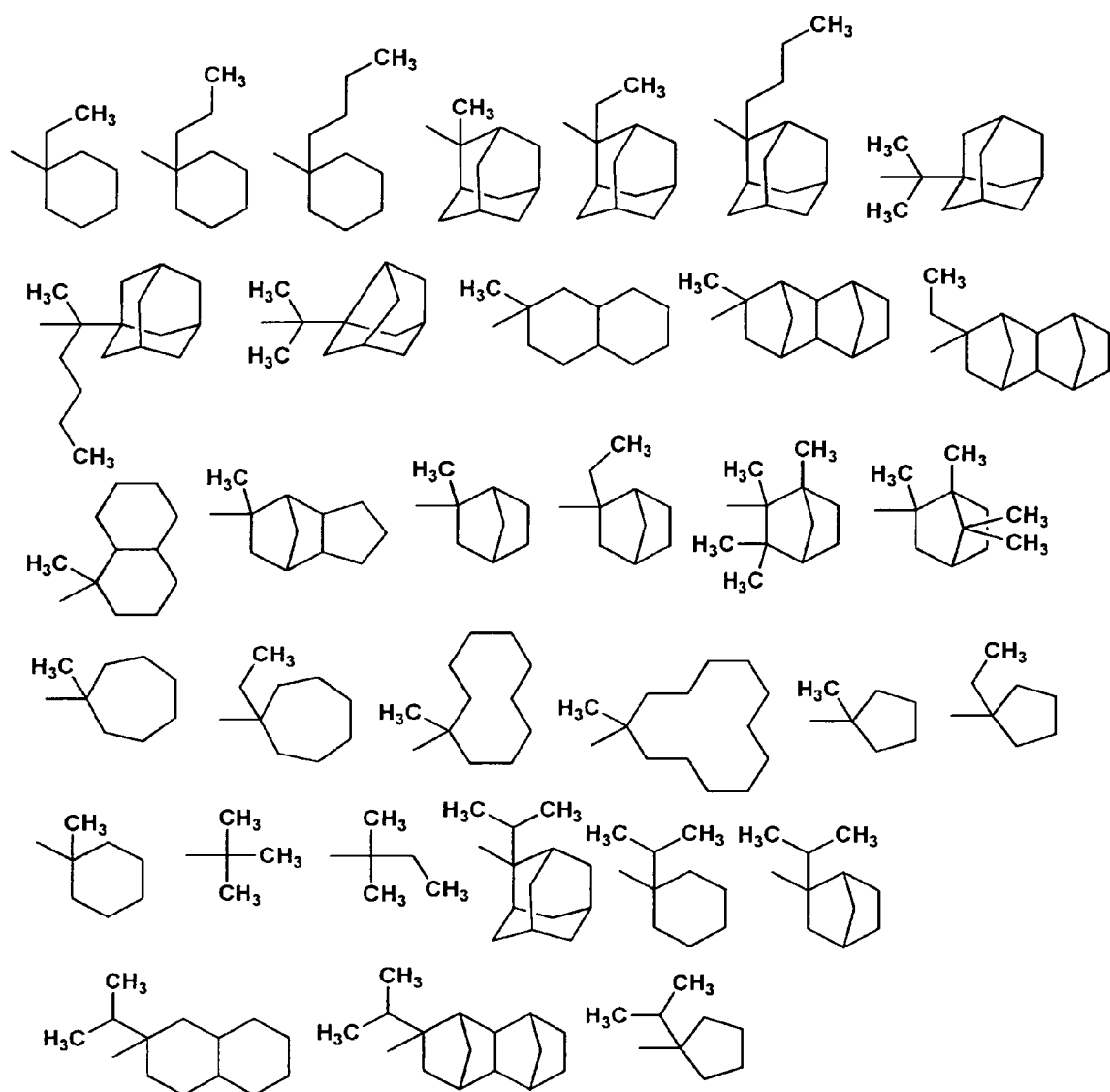
壬基、及 n-癸基。

[0170] 對於式(g2)， R^{g4} 、 R^{g5} 、及 R^{g6} 中任意二個基彼此鍵結形成環時，作為該環以碳原子數 5~20 的脂肪族烴環為佳。脂肪族烴環可為單烴烴亦可為聯環烴烴、三環烴烴、及四環烴烴等聚環烴烴。作為脂肪族烴環的具體例子，可舉出環戊烴、環己烴、環庚烴、及環辛烴等單環烴烴、金剛烴、降冰片烴、異冰片、三環癸烴、四環癸烴等聚環烴烴。

[0171] R^{g4} 、 R^{g5} 、及 R^{g6} 中任意二個基彼此鍵結所形成的環可具有取代基。作為該取代基的例子，可舉出烴基、氰基、氧原子(=O)等極性基，或碳原子數 1~4 的直鏈狀或分支鏈狀烴基。作為極性基以氧原子(=O)為特佳。

[0172] 作為式(g2)所示基的較佳例子，可舉出以下基。

【化 15】



[0173] 作為上述式(g3)所示保護基，具體可舉出 *tert*-丁氧基羰基、*tert*-丁氧基羰基甲基等。又，作為上述三烷基矽基，可舉出三甲基矽基、三-*tert*-丁基二甲基矽基等各烷基的碳原子數為 1~6 者。

[0174] 樹脂(1)中，具有藉由保護基進行保護的酸性基之構成單位的含有量對於樹脂(1)的質量而言以 1~85 質量%為佳，以 2~80 質量%為較佳，以 3~75 質量%為

特佳。若在具有藉由保護基進行保護的酸性基之構成單位的含有量之相關範圍下，容易得到顯像性良好的化學增幅型光阻材料。

[0175] 樹脂(1)可具有交聯基。所謂交聯基為於將所形成之經圖型化的膜進行後烘烤時，可進行熱交聯之官能基。作為該交聯基的較佳基，可舉出環氧基、氧雜環丁烷基、及含有不飽和雙鍵的基(乙烯基、(甲基)丙烯醯基等)。於後烘烤時藉由產生交聯基間之熱交聯，可形成具有優良機械特性或耐藥品性之膜。

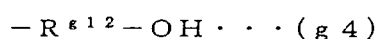
[0176] 例如樹脂(1)為具有含有羧基、羥基、胺基等活性氫原子的官能基時，藉由將環氧氯丙烷、氯化(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯酸酐、烯丙基鹵化物等與含有活性氫原子之官能基依據常法進行反應後，於樹脂(1)可導入交聯基。

[0177] 樹脂(1)以進一步具有醇性羥基及/或環狀醚基者為佳。且環狀醚基為於氧原子無鍵結的基。其中，所謂環狀醚基為碳原子數 5 以上的(聚)環烷基中之 1 個或 2 個-CH₂-由-O-所取代的基。環狀醚基在隣接狀態下不含氧原子。又，環狀醚基之中，形成與酸基鍵結的保護基者可定義為保護基，於進一步具有環狀醚基的樹脂中未含此。

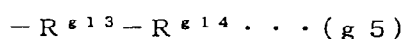
樹脂(1)因進一步具有醇性羥基及/或環狀醚基，可提高化學增幅型光阻材料之解像性。

[0178] 醇性羥基以作為下式(g4)所示基於樹脂(1)中存在者為佳。式(g4)中，R^{g12} 可為直鏈狀，亦可為分支鏈

狀之碳原子數 1~20 的伸烷基。



環狀醚基以作為下式(g5)所示基存在於樹脂(1)中者為佳。式(g5)中， R^{g13} 可為單鍵、或直鏈狀，亦可為分支鏈狀之碳原子數 1~6 的伸烷基， R^{g14} 為 5 員環以上，較佳為 5~8 員環的環狀醚基。



[0179] 作為一例子，依據以下方法可於樹脂(1)導入醇性羥基、或環狀醚基。於樹脂(1)導入醇性羥基、或環狀醚基的方法並未限定於以下方法。

[0180] 樹脂(1)、或酸性基未經保護的狀態之樹脂(1)為具有酚性羥基時，該酚性羥基與 $Hal-R^{g12}-OH$ (Hal 為鹵素原子， R^{g12} 與式(g4)相同)所示鹵化鏈烷醇為依據常法進行反應而使酚性羥基進行醚化後，可於樹脂(1)導入醇性羥基。作為鹵化鏈烷醇，可舉出 2-氯乙醇、3-氯-n-丙醇、4-氯-n-丁醇、2-溴乙醇、3-溴-n-丙醇、及 4-溴-n-丁醇等。

又該酚性羥基與 $Hal-R^{g13}-R^{g14}$ (Hal 為鹵素原子， R^{g13} 及 R^{g14} 與式(g5)相同)所示於末端具有鹵素原子的環狀醚化合物依據常法進行反應後使其酚性羥基進行醚化後可於

樹脂(1)導入環狀醚基。作為於末端具有鹵素原子的環狀醚化合物，可舉出四氫糠基氯化物等。

[0181] 樹脂(1)、或酸性基未經保護的狀態之樹脂(1)若具有羧基時，該羧基與 $\text{HO-R}^{\text{g}12}\text{-OH}$ ($\text{R}^{\text{g}12}$ 與式(g4)相同)所示脂肪族甘醇類依據常法進行反應並進行酯化後，可於樹脂(1)導入醇性羥基。作為脂肪族甘醇類，可舉出乙二醇、丙二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊烷二醇、1,6-己二醇等。

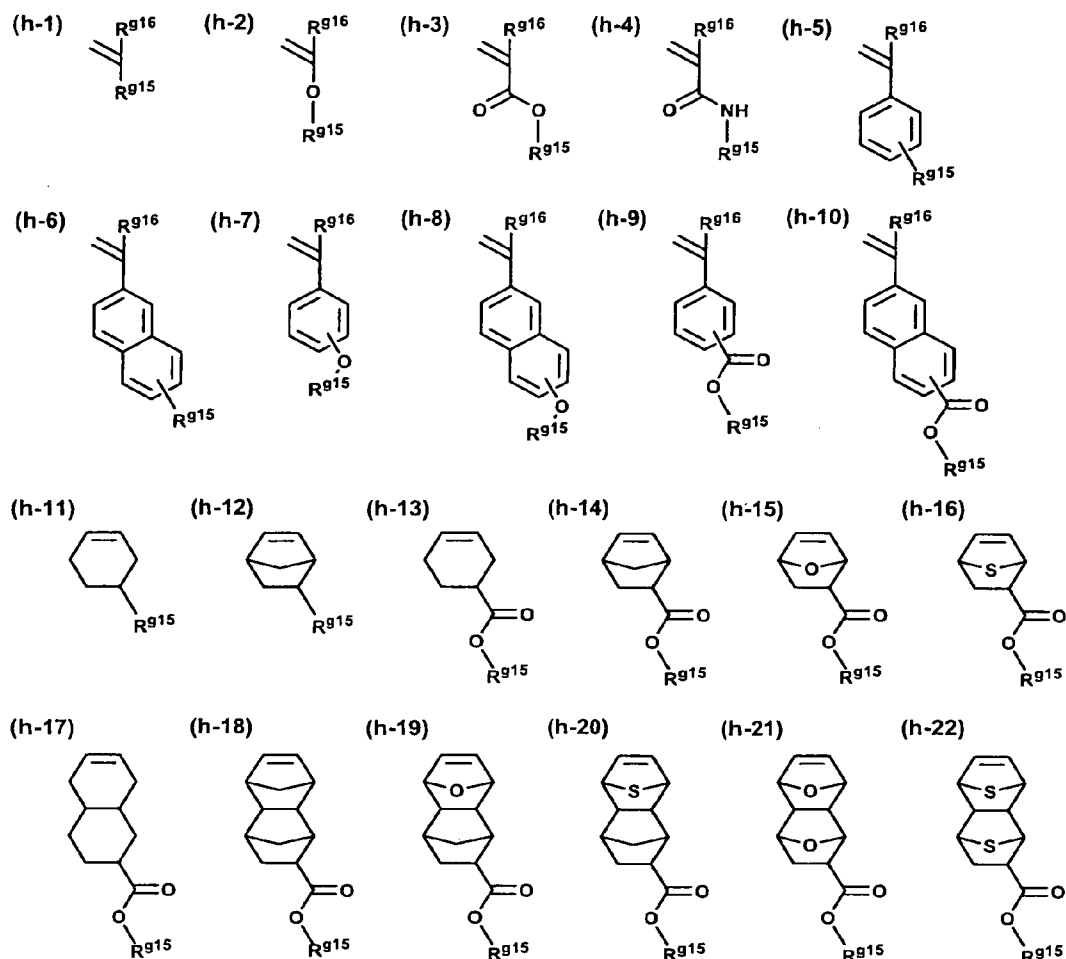
又，該羧基與 $\text{HO-R}^{\text{g}13}\text{-R}^{\text{g}14}$ ($\text{R}^{\text{g}13}$ 及 $\text{R}^{\text{g}14}$ 與式(g5)相同)所示於末端具有羥基的環狀醚化合物依據常法進行反應並進行酯化後，於樹脂(1)可導入環狀醚基。作為於末端具有羥基的環狀醚化合物，可舉出四氫糠基醇、四氫-4H-吡喃-4-甲醇、及四氫-2H-吡喃-3-甲醇等。

[0182] 樹脂(1)為丙烯酸樹脂或聚羥基苯乙烯樹脂時，藉由將具有不飽和雙鍵與醇性羥基或環狀醚基的單體進行共聚合，可於樹脂(1)導入醇性羥基或環狀醚基。

作為具有不飽和雙鍵與醇性羥基或環狀醚基的單體可使用的化合物之較佳例子，可舉出下式(h-1)～(h-22)所示化合物。對於式(h-1)～(h-22)， $\text{R}^{\text{g}15}$ 為前述式(g4)所示基、或式(g5)所示基， $\text{R}^{\text{g}16}$ 為氫原子或甲基。

[0183]

【化 1 6】



[0184] 樹脂(1)中之具有醇性羥基及/或環狀醚基之單位的含有量對於樹脂(1)的質量而言，以 1~30 質量%為佳，以 2~20 質量%為較佳。樹脂(1)為含有具有在該範圍內的量之醇性羥基及/或環狀醚基的單位時，其化學增幅型光阻材料之解像性為良好。

[0185] 樹脂(1)亦可具有含有含內酯之環式基、含-SO₂-之環式基或含碳酸酯之環式基的單位。

[0186] 所謂「內酯含有環式基」表示於該環骨架中具有含-O-C(=O)-的環(內酯環)之環式基。將內酯環作為一

目的環開始數時，僅為內酯環時為單環式基，或進一步具有其他環結構時，皆與該結構無關下稱為多環式基。含內酯的環式基可為單環式基亦可為多環式基。

[0187] 所謂「-SO₂-含有環式基」表示含有於該環骨架中含-SO₂-的環之環式基，具體的為於-SO₂-中之硫原子(S)為形成環式基的環骨架之一部分的環式基。於該環骨架中含有-SO₂-的環作為一目的環開始數，僅該環時為單環式基，或進一步具有其他環結構時，與該結構無關下稱為多環式基。含-SO₂-的環式基可為單環式亦可為多環式。

又，含-SO₂-的環式基以於該環骨架中含有-O-SO₂-的環式基，即含有-O-SO₂-中之-O-S-形成環骨架之一部分的磺內酯(sultone)環之環式基者為特佳。

[0188] 所謂「碳酸酯含有環式基」表示於該環骨架中具有含-O-C(=O)-O-的環(碳酸酯環)之環式基。將碳酸酯環作為一目的環開始數，僅為碳酸酯環時為單環式基，進一步具有其他環結構時，與該結構無關下稱為多環式基。含有碳酸酯之環式基可為單環式基，亦可為多環式基。

[0189] 樹脂(1)中，具有內酯含有環式基、含有-SO₂-的環式基或含有碳酸酯的環式基的單位含有量對於樹脂(1)之質量，以 1~80 質量%為佳，以 2~60 質量%為較佳。樹脂(1)為該範圍內含有具有含有內酯的環式基、含有-SO₂-的環式基或含有碳酸酯的環式基之單位時，化學增幅型光阻材料對基板的密著性為良好。

[0190] 樹脂(1)為具有以下具有烴基的單位為佳，該烴基為含有含極性基的脂環骨架。

[0191] 作為含有脂環骨架的烴基，可舉出碳原子數 7 ~ 15 的單環或多環的烴基，以環戊烷、環己烷、金剛烷、降冰片烷、異冰片、三環癸烷、四環十二烷為佳。

[0192] 作為極性基，可舉出羥基、氰基、羧基、烷基的氫原子之一部分由氟原子所取代的羥基烷基等，以羥基為特佳。

極性基以於含有脂環骨架的烴基之 2 級或 3 級碳上鍵結者為佳。又，於含有脂環骨架的烴基以 1 ~ 3 個之範圍進行鍵結者為佳。

[0193] 樹脂(1)中，含有含脂環骨架(含極性基)的烴基之含有量對於樹脂(1)的質量而言以 1 ~ 80 質量%為佳，以 2 ~ 60 質量%為較佳。樹脂(1)為該範圍內的含有含脂環骨架(含極性基)的烴基之單位時，可使化學增幅型光阻材料的解像性等變良好。

[0194] 以下作為樹脂(1)之較佳例子，對酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯樹脂、及丙烯酸樹脂做說明。

[0195]
(酚醛清漆樹脂)

酚醛清漆樹脂係由例如將具有酚性羥基的芳香族化合物(以下僅稱為「酚類」)與醛類在酸觸媒進行加成縮合而得。

[0196] 作為上述酚類，例如可舉出酚、o-甲酚、m-

甲酚、p-甲酚、o-乙基酚、m-乙基酚、p-乙基酚、o-丁基酚、m-丁基酚、p-丁基酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚、2,3,5-三甲基酚、3,4,5-三甲基酚、p-苯基酚、間苯二酚、氫醌、氫醌單甲基醚、鄰苯三酚、間苯三酚、羥基二苯基、雙酚A、沒食子酸、沒食子酸酯、 α -萘酚、 β -萘酚等。

作為上述醛類，例如可舉出甲醛、糠醛、苯甲醛、硝基苯甲醛、乙醛等。

加成縮合反應時之觸媒雖無特別限定，例如在酸觸媒使用鹽酸、硝酸、硫酸、甲酸、草酸、乙酸等。

[0197] 且，使用 o-甲酚時，藉由將樹脂中的羥基之氫原子取代為其他取代基、或者使用容積高的醛類時，可進一步提高酚醛清漆樹脂之柔軟性。

[0198] 酚醛清漆樹脂的質量平均分子量若不阻礙本發明之目的的範圍下並無特別限定，但以 1000~50000 為佳。

[0199] 酚醛清漆樹脂所具有的羥基之至少一部分藉由保護基進行保護的樹脂可作為樹脂(1)使用。如前述，於樹脂(1)的酚醛清漆樹脂中視必要導入交聯基、鍵結於芳香族基的羧基、醇性羥基、及環狀醚基。

[0200]

(聚羥基苯乙烯樹脂)

聚羥基苯乙烯樹脂為含有苯乙烯系化合物的單體之聚合物。作為構成聚羥基苯乙烯樹脂的羥基苯乙烯系化合

物，可舉出 p -羥基苯乙烯、 α -甲基羥基苯乙烯、 α -乙基羥基苯乙烯等。

且聚羥基苯乙烯樹脂以羥基苯乙烯系化合物與苯乙烯系化合物的共聚物者為佳。作為構成如此苯乙烯樹脂的苯乙烯系化合物，可舉出苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等。

[0201] 聚羥基苯乙烯樹脂的質量平均分子量若在不阻礙本發明之目的的範圍下並無特別限定，但以 1000～50000 為佳。

[0202] 聚羥基苯乙烯樹脂所具有的羥基之至少一部分藉由保護基進行保護的樹脂可作為樹脂(1)使用。如前述，於樹脂(1)之聚羥基苯乙烯樹脂中，視必要導入交聯基、鍵結於芳香族基的羧基、醇性羥基、及環狀醚基。

[0203]

(丙烯酸樹脂)

作為丙烯酸樹脂，以將(甲基)丙烯酸與具有其他不飽和鍵的單體經共聚合所得之樹脂為佳。作為可與(甲基)丙烯酸進行共聚合的單體之例子，可舉出除(甲基)丙烯酸以外之不飽和羧酸、(甲基)丙烯酸酯類、(甲基)丙烯酸醯胺類、烯丙基化合物、乙烯基醚類、乙烯基酯類、及苯乙烯類等。

[0204] 作為(甲基)丙烯酸以外的不飽和羧酸之較佳例子，可舉出巴豆酸等單羧酸；馬來酸、富馬酸、檸康酸、中康酸、衣康酸等二羧酸。

[0205] 作為(甲基)丙烯酸酯類的例子，可舉出甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、丙基(甲基)丙烯酸酯、戊基(甲基)丙烯酸酯、t-辛基(甲基)丙烯酸酯等的直鏈狀或分支鏈狀的烷基(甲基)丙烯酸酯；氯乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2-二甲基羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷單(甲基)丙烯酸酯、苯甲基(甲基)丙烯酸酯、糠基(甲基)丙烯酸酯、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、苯基(甲基)丙烯酸酯。

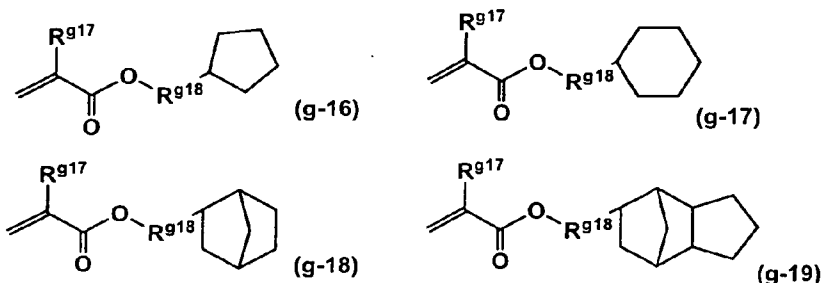
在不具有環氧基的(甲基)丙烯酸酯之中，以具有含脂環式骨架的基之(甲基)丙烯酸酯為佳。

[0206] 對於具有含脂環式骨架的基之(甲基)丙烯酸酯，構成脂環式骨架的脂環式基可為單環，亦可為多環。作為單環之脂環式基，可舉出環戊基、環己基等。又，作為多環的脂環式基，可舉出降冰片基、異冰片基、三環壬基、三環癸基、四環十二烷基等。

[0207] 作為具有含脂環式骨架的基之(甲基)丙烯酸酯，例如可舉出下述式(g-16)～(g-23)所示化合物。彼等之中以下述式(g-18)～(g-23)所示化合物為佳，以下述式(g-18)或(g-19)所示化合物為較佳。

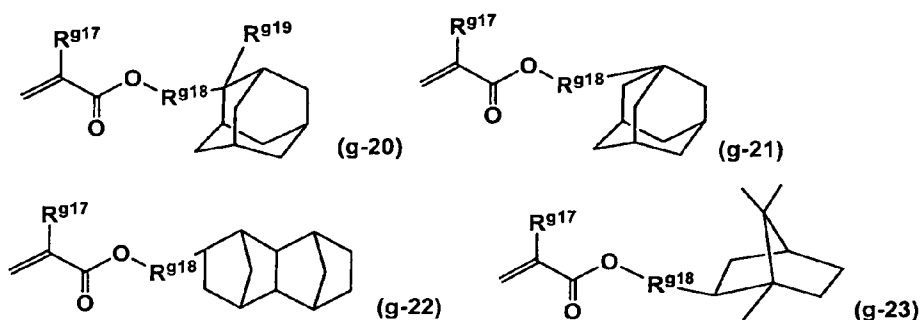
[0208]

【化 17】



[0209]

【化 18】



[0210] 上述式中， R^{g17} 表示氫原子或甲基， R^{g18} 表示單鍵或碳原子數 1~6 的 2 價脂肪族飽和烴基， R^{g19} 表示氫原子或碳原子數 1~5 的烷基。作為 R^{g18} 為單鍵、直鏈狀或分枝鏈狀伸烷基，例如以甲基、伸乙基、伸丙基、四伸甲基、乙基伸乙基、五伸甲基、六伸甲基為佳。作為 R^{g19} 以甲基、乙基為佳。

[0211] 作為(甲基)丙烯醯胺類，可舉出(甲基)丙烯醯胺、N-烷基(甲基)丙烯醯胺、N-芳基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯醯胺、N,N-芳基(甲基)丙烯醯胺、N-甲基-N-苯基(甲基)丙烯醯胺、N-羥基乙基-N-甲基(甲基)丙烯醯胺等。

[0212] 作為烯丙基化合物，可舉出乙酸烯丙酯、己酸烯丙酯、辛酸烯丙酯、月桂酸烯丙酯、棕櫚酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、安息香酸烯丙酯、乙醯乙酸烯丙酯、乳酸烯丙酯等烯丙基酯類；烯丙基氧基乙醇等。

[0213] 作為乙烯基醚類，可舉出己基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、癸基乙烯基醚、乙基己基乙烯基醚、甲氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙基乙烯基醚、氯乙基乙烯基醚、1-甲基-2,2-二甲基丙基乙烯基醚、2-乙基丁基乙烯基醚、羥基乙基乙烯基醚、二乙二醇乙烯基醚、二甲基胺基乙基乙烯基醚、二乙基胺基乙基乙烯基醚、丁基胺基乙基乙烯基醚、苯甲基乙烯基醚、四氫糠基乙烯基醚等的烷基乙烯基醚；乙烯基苯基醚、乙烯基甲苯基醚、乙烯基氯苯基醚、乙烯基-2,4-二氯苯基醚、乙烯基萘基醚、乙烯基蒽基醚等乙烯基芳基醚等。

[0214] 作為乙烯基酯類，可舉出乙烯基丁酸酯、乙烯基異丁酸酯、乙烯基三甲基乙酸酯、乙烯基二乙基乙酸酯、乙烯基硼酸酯、乙烯基己酸酯、乙烯基氯乙酸酯、乙烯基二氯乙酸酯、乙烯基甲氧基乙酸酯、乙烯基丁氧基乙酸酯、乙烯基苯基乙酸酯、乙烯基乙醯乙酸酯、乙烯基乳酸酯、乙烯基- β -苯基丁酸酯、安息香酸乙烯酯、水楊酸乙烯酯、氯安息香酸乙烯酯、四氯安息香酸乙烯酯、萘甲酸乙烯酯等。

[0215] 作為苯乙烯類，可舉出苯乙烯；甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基

苯乙烯、異丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、環己基苯乙烯、癸基苯乙烯、苯甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、三氟甲基苯乙烯、乙氧基甲基苯乙烯、乙醯氧基甲基苯乙烯等的烷基苯乙烯；甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯、二甲氧基苯乙烯等的烷氧基苯乙烯；氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三氯苯乙烯、四氯苯乙烯、五氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、碘苯乙烯、氟苯乙烯、三氟苯乙烯、2-溴-4-三氟甲基苯乙烯、4-氟-3-三氟甲基苯乙烯等鹵苯乙烯等。

[0216] 丙烯酸樹脂所具有的羧基之至少一部分藉由保護基進行保護的樹脂作為樹脂(1)使用。如前述，於樹脂(1)之丙烯酸樹脂中，視必要導入交聯基、鍵結於芳香族基之羧基、醇性羥基、及環狀醚基。

[0217] 對於作為樹脂(1)所使用的丙烯酸樹脂，具有藉由保護基進行保護的羧基之單位量與具有羧基之單位量的合計對於樹脂(1)之質量而言以 1~85 質量%為佳，以 1~30 質量%為較佳。

[0218] 上述(1)之化學增幅型光阻材料中的樹脂(1)之含有量對於化學增幅型光阻材料之固體成分質量而言以 50~90 質量%為佳，以 60~80 質量%為較佳。

[0219] 上述(1)~(3)的化學增幅型光阻材料可含有除本發明之硫鎢鹽以外的光酸產生劑。

本發明之硫鎢鹽以外的光酸產生劑(以下稱為「其他光酸產生劑成分」)並無特別限定，可使用至今作為化學

增幅型光阻使用的酸產生劑中被提案者。

作為其他光酸產生劑成分，例如可舉出碘鎔鹽或硫鎔鹽等鎔鹽系酸產生劑、𢝓磺酸鹽系酸產生劑、雙烷基或雙芳基磺醯基二偶氮甲烷類、聚(雙磺醯基)二偶氮甲烷類等二偶氮甲烷系酸產生劑、硝基苯甲基磺酸鹽系酸產生劑、亞胺磺酸鹽系酸產生劑、二𣍎系酸產生劑等。

其他光酸產生劑成分可單獨使用 1 種或併用 2 種以上。

[0220] 於上述(1)～(3)的化學增幅型光阻材料所含之光酸產生劑的含有量對於化學增幅型光阻材料之固體成分而言，例如為 0.1～60 質量%，以 0.3～50 質量%為較佳，以 3～40 質量%為更佳。藉由在上述範圍下可使化學增幅型光阻材料的光刻特性優良。

於上述(1)～(3)的化學增幅型光阻材料所含之光酸產生劑為含有本發明之硫鎔鹽與其他光酸產生劑成分時，對於本發明之硫鎔鹽的光酸產生劑全體之比例例如為 0.1～99 質量%，以 1～90 質量%為佳，以 10～70 質量%為較佳。

[0221] 上述(1)～(3)的化學增幅型光阻材料以含有有機溶劑者為佳。

作為有機溶劑，可舉出含有酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醚系溶劑、醯胺系溶劑等極性溶劑；烴系溶劑等者。

[0222] 作為上述酮系溶劑，例如可舉出 1-辛酮、2-

辛酮、1-壬酮、2-壬酮、丙酮、2-庚酮(甲基戊基酮)、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮、二乙醯醇、乙醯甲醇、苯乙酮、甲基萘酮、異佛爾酮、仲丙基碳酸酯等。

[0223] 作為酯系溶劑，例如可舉出乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸戊酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等。

[0224] 作為醇系溶劑，例如可舉出甲基醇、乙基醇、n-丙基醇、異丙醇、n-丁基醇、sec-丁基醇、tert-丁基醇、異丁基醇、n-己基醇、n-庚基醇、n-辛基醇、n-癸醇等醇；乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等甘醇系溶劑；乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單乙基醚、甲氧基甲基丁醇等甘醇醚系溶劑等。

[0225] 作為醚系溶劑，例如可舉出上述甘醇醚系溶劑以外，亦可舉出二噁烷、四氫呋喃等。

作為醯胺系溶劑，例如可舉出 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷醯三胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N,N',N'-四甲基脲、

N,N,2-三甲基丙醯胺等。

[0226] 作為烴系溶劑，例如可舉出甲苯、二甲苯等的芳香族烴系溶劑；戊烷、己烷、辛烷、癸烷等脂肪族烴系溶劑。

[0227] 有機溶劑可單獨使用 1 種亦可併用 2 種以上。於上述(1)～(3)的化學增幅型光阻材料中之溶劑的含有量為僅配合膜厚等做適宜調整即可，以固體成分濃度例如為 0.5～80 質量%，以 1～60 質量%為佳，以 2～50 質量%為較佳。

[0228] 上述(1)～(3)的化學增幅型光阻材料視必要可適宜地進一步添加含氮化合物等酸擴散控制劑成分、有機酸成分、氟系添加劑、矽系添加劑、溶解抑制劑、界面活性劑等適宜添加。

[實施例]

[0229] 以下表示本發明之實施例，對於本發明做進一步詳細說明，但本發明並未限定於下述實施例。且，以下若無特別記載，「份」表示質量份，「%」表示質量%。

[0230]

<合成例>

[合成例 1：化合物 1A 之合成]

於預備攪拌子之 100mL 的圓底燒瓶中放入乙醇(30mL)及氫氧化鉀(2.1g,37mmol)，一邊攪拌一邊使其 0℃

後，添加苯硫醇 (3.3g, 30mmol) 及 1-氟-2-甲基-4-硝基苯 (5.6g, 36mmol)，在室溫下進行一晚攪拌。反應終了後添加飽和氯化銨水，分離有機層，將水層以己烷進行 3 次萃取。合併所得之有機層及己烷萃取液，以硫酸鈉上進行乾燥，藉由使其過濾及減壓濃縮後，得到粗製物之油狀殘渣。將該粗製物藉由矽膠管柱層析法 (溶離液：己烷) 進行純化，得到 (2-甲基-4-硝基苯基) 苯基硫化物，其產率為 82%。

[0231] 將還原鐵 (30g, 540mmol)、氯化銨 (3.2g, 30mmol)、異丙醇 200mL、及水 20mL 在外溫 80℃ 下加熱 0.5 小時。其次將 (2-甲基-4-硝基苯基) 苯基硫化物 (7.3g, 30mmol) 經 2 小時下分批添加，進一步在 80℃ 下加熱 2 小時。將反應溶液使用矽藻土進行過濾，濃縮所得之有機溶液後，使其固化。於該固化物加入異丙醇 200mL，在迴流下使固體溶解，慢慢使其冷卻。將析出之固體在過濾操作下進行分離，使其乾燥後得到 (2-甲基-4-胺基苯基) 苯基硫化物，其產率為 98%。

[0232] 將 (2-甲基-4-胺基苯基) 苯基硫化物 (6.4g, 30mmol) 溶解於濃硫酸 100mL 與乙酸 70mL 之混合溶液中。將所得之溶液在冰冷下滴入混合濃硫酸 30mL 與亞硝酸鈉 4.2g (60mmol) 所得之溶液中。滴入終了後在室溫進行 1 小時攪拌。藉由該操作，(2-甲基-4-胺基苯基) 苯基硫化物完全消失而合成 (2-甲基-4-二偶氮苯基) 苯基硫化物。

[0233] 其次於混合溴化亞銅 60mmol 與 48% 溴化氫水

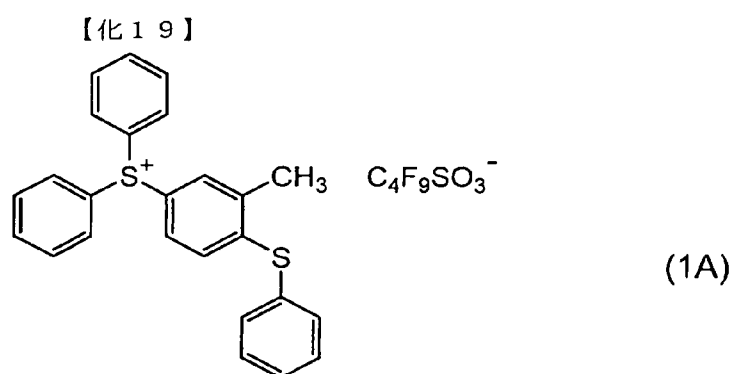
溶液 150mL 而得之溶液中，冰冷下將上述所調製的含有二偶氮體化合物之硫酸溶液經 2 小時滴入。其後在外溫 60℃ 加熱 1 小時並冷卻。將所得之溶液加入於水 1.5L 中，採出所得之結晶並乾燥後得到(2-甲基-4-溴苯基)苯基硫化物，其產率為 90%。

[0234] 將上述所調製的溴體與鎂作為原料，將四氫呋喃(THF)作為溶劑，於依據常法所調製之 4-(苯基硫基)-3-甲基苯基格氏試藥 25mL(30mmol, 23mmol/L, 2.5 當量)中，將溶解二苯基亞砷 2.4g(12mmol, 1 當量)與氯三甲基矽烷(TMSCl)6.5g(60mmol, 5 當量)於 THF 50ml 所得的溶液在 -5℃ ~ 室溫下添加後，進行 30 分鐘攪拌並使其反應。反應終了後將所得之反應液注入於 12% 溴化氫酸 20mL，以二氯甲烷 50mL 進行 2 次萃取。洗淨所得之反應生成物後，經濃縮乾固並藉由以丙酮 50mL 使其結晶化後得到 4-(苯基硫基)-3-甲基苯基二苯基硫鎘溴化物之產率 76%者。

[0235] 於含有上述溴化物 14g(30mmol)的二氯甲烷溶液 50mL 中投入全氟丁烷磺酸鉀鹽 9g(30mmol)，在室溫進行 1 小時攪拌後，將反應液投入於冷水 150mL 中，並仔細混合。靜置後將水層以分液漏斗除去，將有機層以水 150mL 洗淨 5 次後，以旋轉式蒸發器在減壓下除去溶劑後得到黃色液狀物。繼續以甲苯/己烷混合溶液洗淨後除去雜質，在 50℃ 進行減壓下乾燥後得到作為黃色黏調物之 4-(苯基硫基)-3-甲基苯基二苯基硫鎘全氟丁烷磺酸鹽(化合物 1A)的產率 90%者。

$^1\text{H-NMR}$: d6-二甲基亞砜 ; $\delta(\text{ppm})$ 7.7~7.9(12H、m)、7.5~7.6(4H、m)、7.5(1H、dd)、6.9~7.0(1H、d)、2.4(3H、s)

[0236]



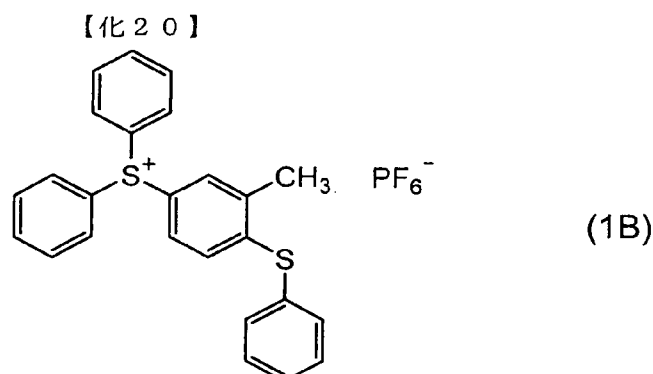
[0237]

[合成例 2 : 化合物 1B 之合成]

取代全氟丁烷磺酸鉀鹽使用六氟磷酸鉀(30mmol)以外，與合成例 1 同樣下得到透明的 4-(苯基硫基)-3-甲基苯基二苯基硫鎢六氟磷酸鹽(化合物 1B)之產率 90%者。

$^1\text{H-NMR}$: d6-二甲基亞砜 ; $\delta(\text{ppm})$ 7.7~7.9(12H、m)、7.5~7.6(4H、m)、7.5(1H、dd)、6.9~7.0(1H、d)、2.4(3H、s)

[0238]



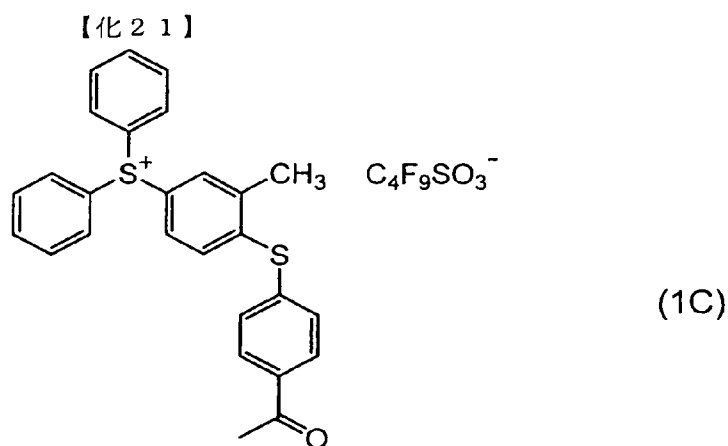
[0239]

[合成例 3：化合物 1C 之合成]

將含有 4-(4-苯基硫基)-3-甲基苯基二苯基硫鎢溴化物 14g(30mmol)之二氯甲烷溶液 50mL 於混合氯化鋁 2.8g、乙醯氯化物 1.5g、及二氯甲烷 70mL 所得之懸浮液中攪拌及冷卻下，不使系內溫度超過 10℃ 下滴入。滴入終了後，在室溫進行 2 小時反應後，攪拌下使反應液投入於冷水 150mL 中，並仔細混合。繼續投入全氟丁烷磺酸鉀鹽 9g，在室溫下進行 1 小時攪拌後並靜置。將水層以分液漏斗除去並將有機層以水 150mL 洗淨 5 次後，以旋轉式蒸發器在減壓下除去溶劑後，得到黃色液狀物。接著以甲苯/己烷混合溶液洗淨後除去雜質，在 50℃ 減壓下乾燥後得到作為黃色黏調物之 4-(4-乙醯苯基硫基)-3-甲基苯基二苯基硫鎢全氟丁烷磺酸鹽(化合物 1C)的產率 90%者。

¹H-NMR：d6-二甲基亞砷；δ(ppm)8.0(2H、d)、7.7～7.9(10H、m)、7.5～7.6(4H、m)、7.5(1H、dd)、6.9～7.0(1H、d)、2.6(3H、s)、2.4(3H、s)

[0240]



[0241]

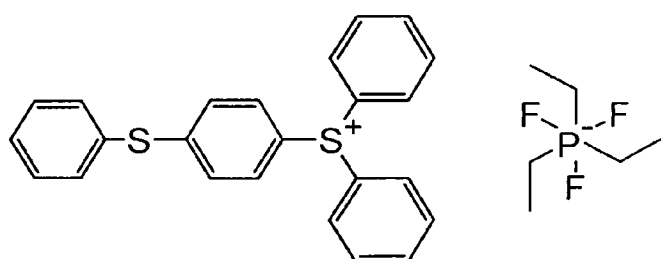
<材料>

在實施例及比較例中使用下述材料。

[酸產生劑]

- ・化合物 1A(本發明之硫鎔鹽)
- ・化合物 1B(本發明之硫鎔鹽)
- ・比較化合物 1(下述式所示過去硫鎔鹽)

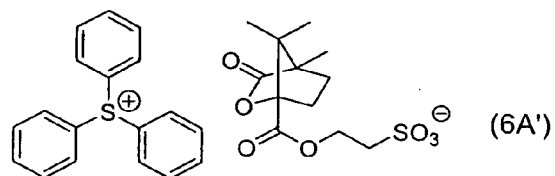
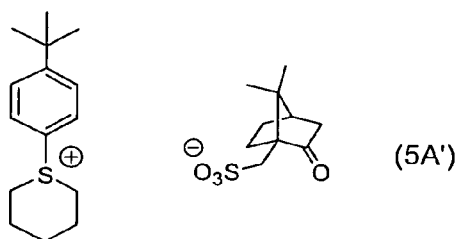
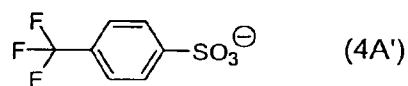
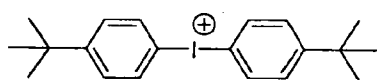
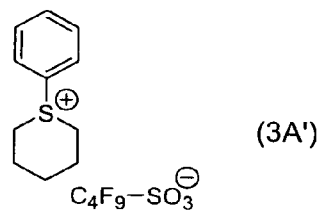
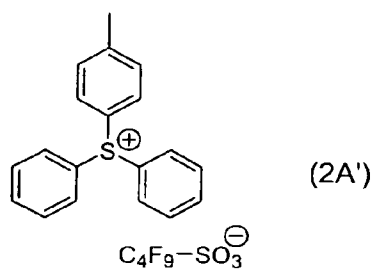
【化 22】



[0242]

- ・化合物 2A'~6A'(下述式 2A'~6A'所示各鎔鹽)

【化 2 3】

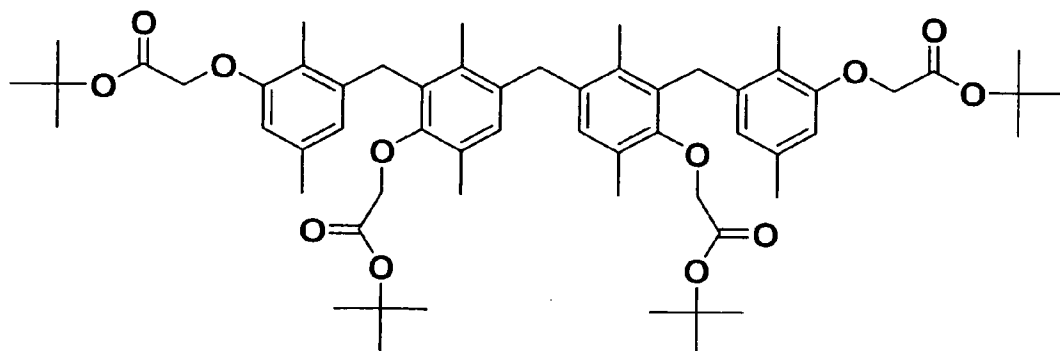


[0243]

〔添加劑〕

- ・含氮化合物 D1：2,6-二異丙基苯胺
- ・酸性添加劑 E1：苯基膦酸
- ・溶解抑止劑 F1：(下述式所示化合物)

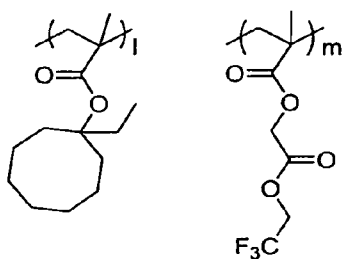
【化 2 4】



[0244]

・氟系添加劑 G1：(下述式所示樹脂)

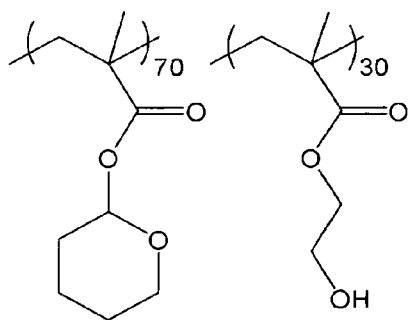
【化 25】



(莫耳比：1/m=80/20、 $M_w=45000$ 、 $M_w/M_n=1.8$)

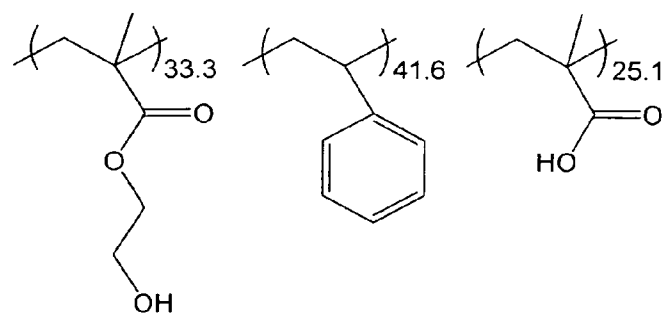
[0245] ・樹脂 1：下述式所示樹脂(質量平均分子量：5200、分散度(質量平均分子量/數平均分子量)：1.7)

【化 26】

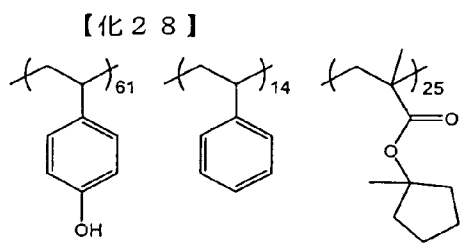


[0246] ・樹脂 2：下述式所示樹脂(質量平均分子量：9490、分散度：2)

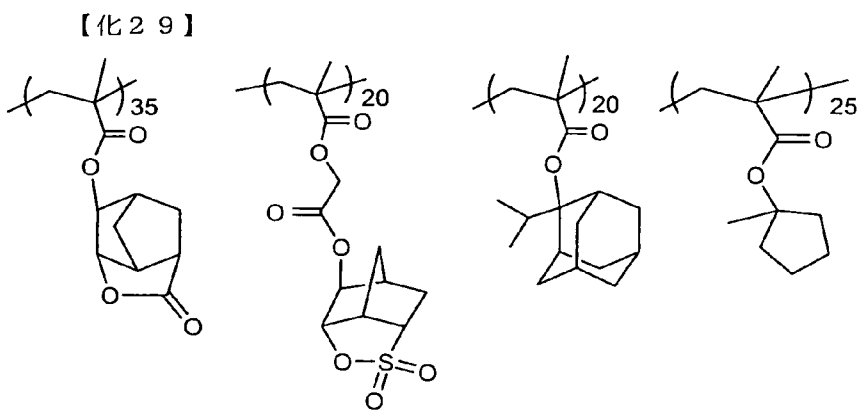
【化 27】



[0247] ·樹脂 3：下述式所示樹脂(質量平均分子量：10000、分散度 1.8)



[0248] ·樹脂 4：下述式所示樹脂(質量平均分子量：6300、分散度 1.5)



[0249] 且，對於表示樹脂 1～樹脂 4 之上述式中，各

重複單位所記載的數值為對於該樹脂所含的全重複單位之莫耳數的各重複單位莫耳數之比率(莫耳%)。

·溶劑 1：丙二醇單甲基醚乙酸酯

[0250]

<在曝光前後的紫外線吸收之評估>

[實施例 1]

使用旋轉塗佈機在玻璃基板上塗布化合物 1B 之溶液(溶劑：丙二醇單甲基醚乙酸酯、濃度：10%)，藉由加熱板進行在 80℃ 之 120 秒預烘烤，形成膜厚約 500nm 之塗膜。其次，藉由高壓水銀燈之 500mJ/cm² 的條件下對塗膜照射紫外線。使用分光光度計，測定曝光前後之塗膜的紫外線吸收。結果如圖 1 所示。

[0251]

[比較例 1]

取代化合物 1B 使用比較化合物 1 以外，與實施例 1 同樣地，測定曝光前後之塗膜的紫外線吸收。結果如圖 2 所示。

[0252]

[考察]

如圖 2 所示，比較化合物 1 時，紫外線的曝光後見到紫外光區域及較長波長的區域中吸收有增加之傾向。另一方面，如圖 1 所示，化合物 1B 之情況，紫外線的曝光後為除 310nm 附近的具有特徵之吸收消失以外，在紫外光區域全體其吸收減少，或即使吸收增加，其增加幅度非

常小，又，在較長波長的區域中，雖吸收增加，但增加幅度非常小。

由以上可考慮到於比較化合物 1 照射紫外線時，產生於紫外光區域具有吸收之副產物，該副產物吸收紫外線，到達比較化合物 1 之紫外線減少。由此結果可推測在比較化合物 1 對於紫外線之感度難以提高。

另一方面，考慮到於化合物 1B 照射紫外線時，於紫外光區域具有吸收的副產物難以產生，到達化合物 1B 之紫外線難以減少。由此結果可推測在化合物 1B 對於紫外線之感度容易提高。

[0253]

<藉由 $^1\text{H-NMR}$ 之評估>

[實施例 2]

對於實施例 1 所得之塗膜，在曝光前後進行 $^1\text{H-NMR}$ 測定。結果如圖 3 所示。

[0254]

[比較例 2]

對於在比較例 1 所得之塗膜，在曝光前後進行 $^1\text{H-NMR}$ 測定。結果如圖 4 所示。

[0255]

[考察]

如圖 3 所示，化合物 1B 的情況為，於相當於苯環的氫之約 7.2~約 7.4ppm 的區域中，對於曝光前未觀察到吸收峰，於曝光後觀察到多數吸收峰。由此得知在化合物

1B 中，藉由曝光產生多數鍵結開裂，故對於紫外線之感度為高。

另一方面，如圖 4 所示，比較化合物 1 之情況為在曝光前或曝光後，亦於約 7.2~約 7.4ppm 之區域，幾乎無觀察到吸收峰。由此得知在比較化合物 1 中，藉由曝光產生的鍵結開裂並未如化合物 1B 般的多，故對於紫外線之感度為低。

[0256]

<感度之評估>

[實施例 3]

混合樹脂 1 70 份、樹脂 2 30 份、化合物 1B 0.4 份、及溶劑 1，調製出固體成分濃度 25%之正型感光性組成物。使用旋轉塗佈機在矽基板上塗布該感光性組成物，藉由加熱板在 80℃ 進行 120 秒預烘烤，得到膜厚約 11.8 μ m 之樹脂膜。其次藉由高壓水銀燈以 500mJ/cm² 的條件下，對脂膜全面照射紫外線後，藉由 2.38%四甲基銨氫氧化物水溶液進行 60 秒顯像。其結果樹脂膜完全被溶解。

[0257]

[比較例 3]

取代化合物 1B 0.4 份使用比較化合物 1 0.4 份以外，與實施例 3 同樣地，進行正型感光性組成物之調製、樹脂膜之製作、紫外線照射、及顯像。其結果有樹脂膜殘存。即使將曝光量變更為 1000mJ/cm² 亦有樹脂膜殘存。

[0258]

[考察]

如以上所示，化合物 1B 比比較化合物 1 對於紫外線之感度為高。如此本發明的硫鎘鹽與過去硫鎘鹽相比較，確認對於活性能量線之感度有提高。

[0259]

<藉由 KrF 曝光之圖型特性的評估>

[實施例 4、比較例 4～5]

將表 1 的各成分溶解於作為溶劑之丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲基醚(PGME)、乳酸乙酯(質量比 50：25；25)之混合溶劑，調整成固體成分濃度 6 質量%，得到各例子的光阻組成物。表 1 中，酸產生劑及添加劑之〔 〕內的數值為對於樹脂 3：100 質量份之質量比，1A、2A'及 3A'各為等莫耳。

[0260]

【表 1】

	樹脂	酸產生劑			添加劑		
實施例 4	樹脂 3 [100]	1 A [2.9]	4 A' [2.6]	5 A' [0.6]	D 1 [0.3]	E 1 [0.5]	F 1 [5.0]
比較例 4	樹脂 3 [100]	2 A' [2.4]	4 A' [2.6]	5 A' [0.6]	D 1 [0.3]	E 1 [0.5]	F 1 [5.0]
比較例 5	樹脂 3 [100]	3 A' [3.0]	4 A' [2.6]	5 A' [0.6]	D 1 [0.3]	E 1 [0.5]	F 1 [5.0]

[0261] 使用所得之光阻組成物，以以下程序形成光阻圖型，進行以下評估。

於矽晶圓上塗布有機系反射防止膜組成物，在加熱板上使其乾燥後，形成膜厚約 130nm 之有機系反射防止

膜。而於該反射防止膜上將上述光阻組成物各進行轉動塗佈，在加熱板上以 110°C ，90 秒之條件下進行預燒烤(PAB)處理，經乾燥後形成膜厚約 280nm 之光阻膜。

[0262] 其次，藉由 KrF 曝光裝置 NSR-S205C(尼康公司製；NA(開口數)=0.75)，介著光罩對上述光阻膜進行 KrF 準分子激光(248nm)之選擇性照射。

而進行 110°C 90 秒之曝光後加熱(PEB)處理後，進一步在 23°C 以 2.38 質量%的氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液 NMD-3(商品名，東京應化工業股份有限公司製)於 60 秒的條件下進行鹼顯像，形成間距相異的 3 種 LS 圖型((1)線寬 120nm、間距 240nm；(2)溝槽寬 140nm、間距 560nm；(3)線寬 150nm 之隔離線圖型)。

[0263] 對於各圖型進行焦點深度寬(DOF)評估後，實施例 4 的光阻組成物皆具有 200nm 以上的 DOF，顯示比比較例 4、5(所有圖型(2)皆為未達 200nm 之 DOF)更良好之特性。

[0264]

<藉由 ArF 曝光之圖型特性的評估>

[實施例 5、比較例 6]

將表 2 的各成分溶解於作為溶劑的丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲基醚(PGME)、環己酮(質量比 45：30：25)之混合溶劑中，調整成固體成分濃度 3 質量%，得到各例光阻組成物。表 2 中，酸產生劑及添加劑之〔 〕內的數值為對樹脂 4：100 質量份之質量比，1A、及

2A'表示各等莫耳。

[0265]

【表 2】

	樹脂	酸產生劑		添加劑
實施例 5	樹脂 4 [100]	1 A [7.4]	6 A' [3.7]	G 1 [3.0]
比較例 6	樹脂 4 [100]	2 A' [5.7]	6 A' [3.7]	G 1 [3.0]

[0266] 使用所得之光阻組成物，以以下程序形成光阻圖型，進行以下評估。

於矽晶圓上塗布有機系反射防止膜組成物，在加熱板上經乾燥後形成膜厚 130nm 之有機系反射防止膜。

其次在該膜上將上述光阻組成物使用旋轉器進行塗佈，在加熱板上以溫度 120℃ 於 60 秒之條件下進行預燒烤(PAB)處理，經乾燥後形成膜厚 100nm 之光阻膜。

[0267] 其次，於該光阻膜藉由 ArF 曝光裝置 NSRX609B(尼康公司製；NA=1.07)進行 ArF 準分子激光(193nm)之選擇性照射。

而進行 85℃ 60 秒之曝光後加熱(PEB)處理，進一步在 23℃ 藉由 2.38 質量%之氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液 NMD-3(商品名，東京應化工業股份有限公司製)於 10 秒之條件下進行鹼顯像，形成相異的 2 種隔離圖型((1)線寬 90nm、間距 2000nm；(2)點寬 80nm、間距 2000nm)。

[0268] 對於各圖型進行焦點深度寬(DOF)評估後，實施例 5 的光阻組成物皆具有 140nm 以上之 DOF，顯示比

比較例 6(所有圖型(2)皆為 120nm 以下之 DOF)之更良好特性。

發明摘要

※申請案號：104131843

※申請日：104 年 09 月 25 日

※IPC 分類：

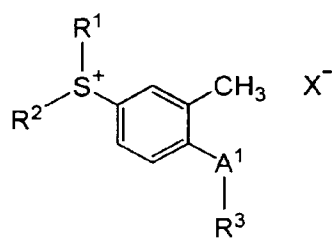
【發明名稱】(中文/英文)

硫鎔鹽、光酸產生劑、及感光性組成物

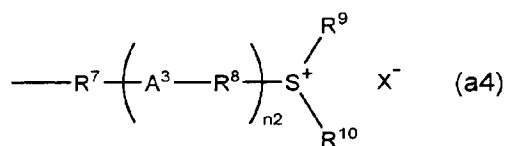
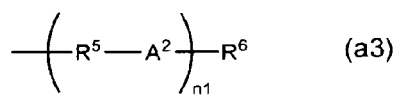
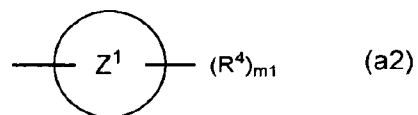
【中文】

本發明提供對於活性能量線的感度高之新穎硫鎔鹽、由該硫鎔鹽所成的光酸產生劑、及含有該光酸產生劑之感光性組成物。

本發明的硫鎔鹽為式(a1)所示。式中， R^1 及 R^2 為獨立表示可由鹵素原子所取代的烷基或式(a2)所示基， R^1 及 R^2 彼此鍵結可與式中之硫原子共同形成環， R^3 表示式(a3)所示基或式(a4)所示基， A^1 表示 S 等， X^- 表示 1 價負離子，但 R^1 及 R^2 同時不會為可由鹵素原子所取代的烷基。式(a2)~(a4)中，環 Z^1 表示芳香族烴環， R^4 、 R^6 、 R^9 、及 R^{10} 表示特定的 1 價基， R^5 、 R^7 、及 R^8 表示特定的 2 價基， A^2 及 A^3 表示 S 等， $m1$ 表示 0 以上的整數， $n1$ 及 $n2$ 表示 0 或 1。



(a1)



【 英文 】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

圖 式

圖 1

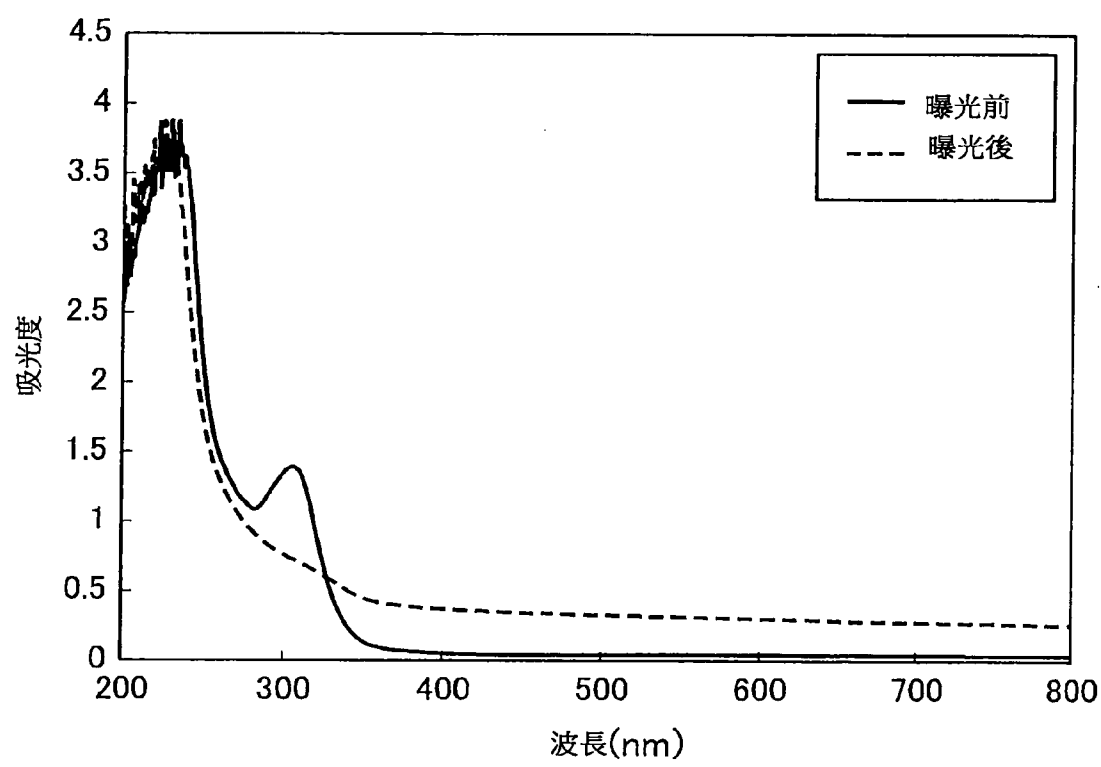


圖 2

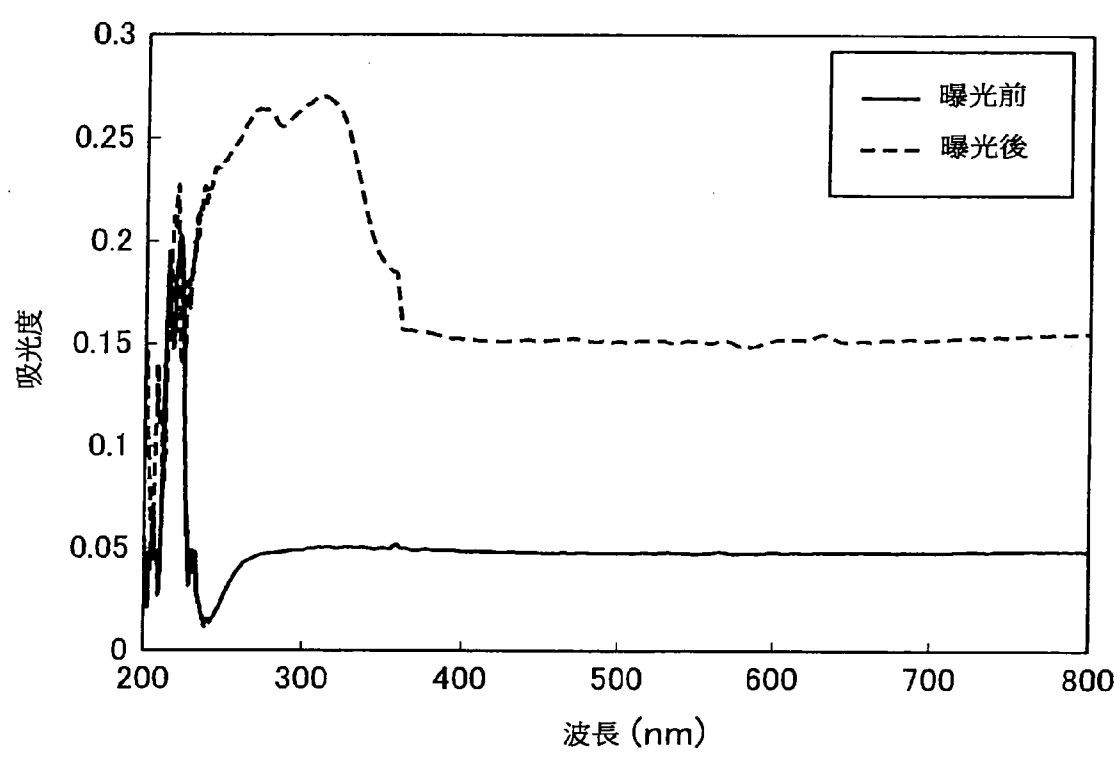


圖 3

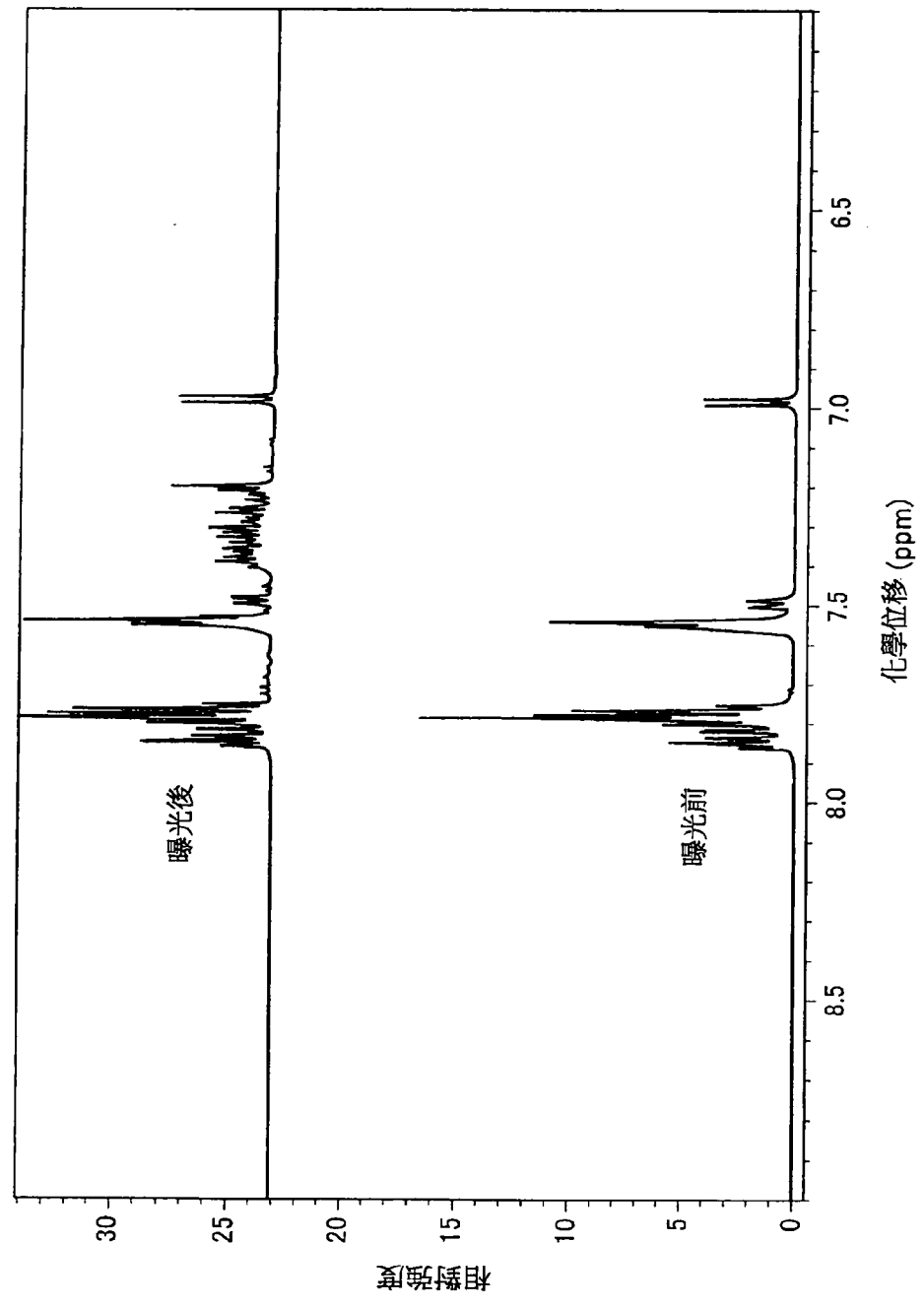
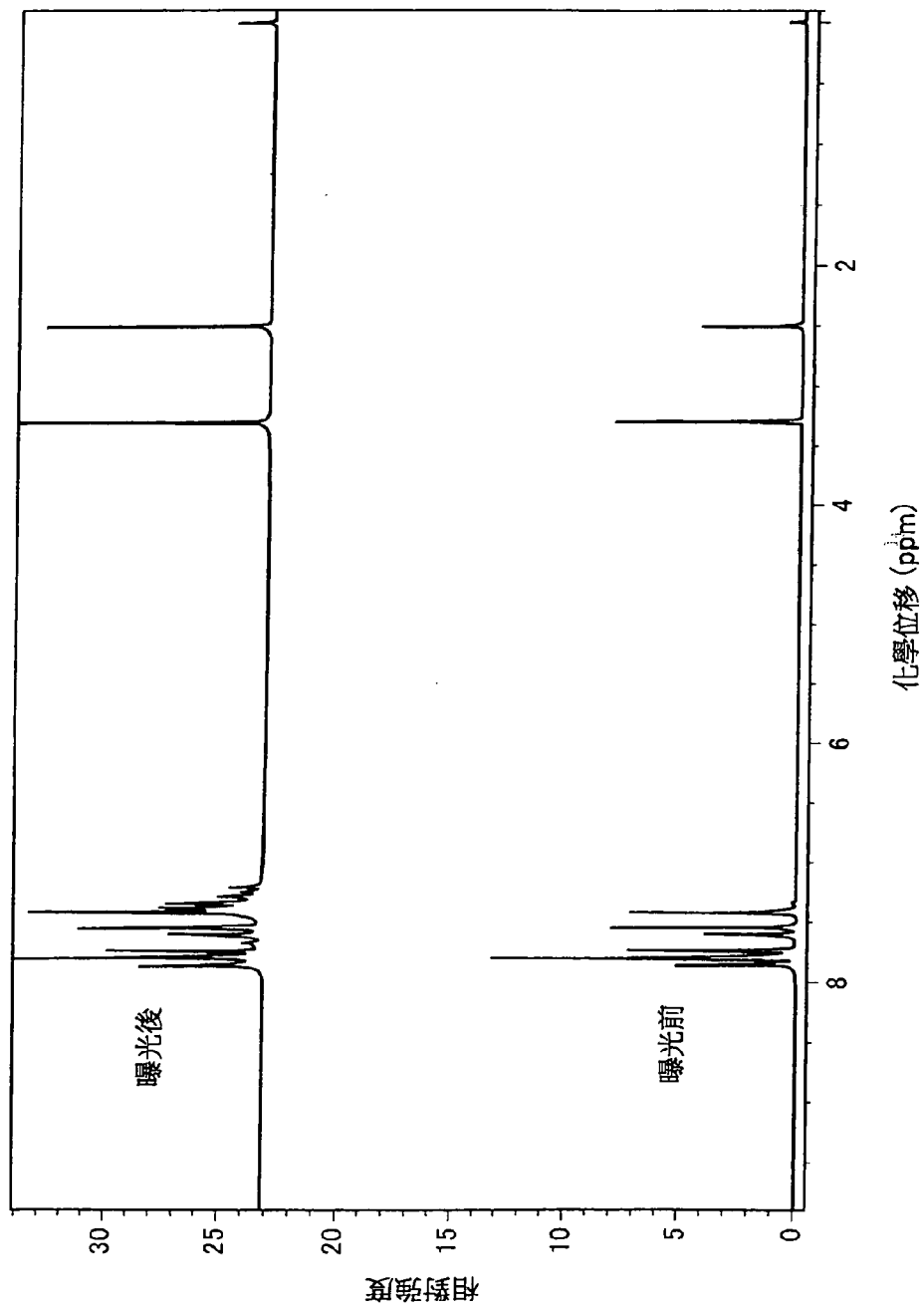


圖 4



佳。

對於上述一般式(a2)， m_1 可配合環 Z^1 之種類做選擇，例如為 0~4 的整數，以 0~3 的整數為佳，較佳為 0~2 的整數。

[0026] 對於上述一般式(a3)， R^5 以伸烷基；由羥基、可被取代之胺基、或者硝基所取代的伸烷基；或上述一般式(a5)所示基者為佳，以上述一般式(a5)所示基者為較佳。

對於上述一般式(a3)， R^6 為烷基；由羥基、可被取代之胺基、或者硝基所取代的烷基；或上述一般式(a6)所示基者為佳，以上述一般式(a6)所示基者為較佳。

對於上述一般式(a3)， A^2 以 S 或 O 為佳，以 S 為較佳。

對於上述一般式(a3)， n_1 以 0 為佳。

[0027] 對於上述一般式(a4)， R^7 及 R^8 為獨立表示伸烷基；可由羥基、可被取代之胺基、或者硝基所取代的伸烷基；或上述一般式(a5)所示基者為佳，以上述一般式(a5)所示基者為佳。 R^7 及 R^8 可彼此為相同或相異。

對於上述一般式(a4)， R^9 及 R^{10} 中任一為上述一般式(a2)所示基者為佳。 R^9 及 R^{10} 可彼此為相同或相異。

對於上述一般式(a4)， R^9 及 R^{10} 為彼此鍵結與式中的硫原子共同形成環時，所形成的環以含有硫原子的 3~10 員環者為佳，以 5~7 員環為較佳。所形成的環可為多環，以 5~7 員環經縮合者為佳。

對於上述一般式(a4)， A^3 以 S 或 O 者為佳，以 S 者為較佳。

對於上述一般式(a4)， n_2 以 0 為佳。

[0028] 對於上述一般式(a5)， R^{11} 以可由鹵素原子所取代的烷基、羥基、可被取代之胺基、或硝基者為佳，以可由鹵素原子所取代的烷基者為較佳。

對於上述一般式(a5)， m_2 可配合環 Z^2 的種類做選擇，例如為 0~4 的整數，以 0~3 的整數為佳，較佳為 0~2 的整數。

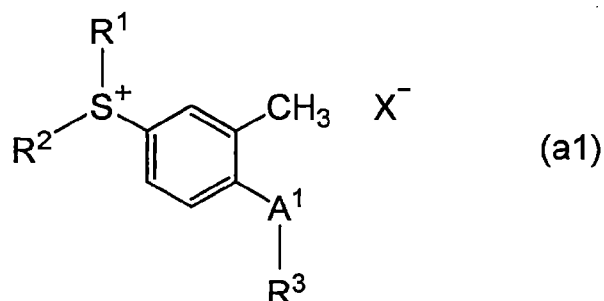
[0029] 對於上述一般式(a6)， R^{12} 以可由鹵素原子所取代的烷基、羥基、烷基羰基、噻吩基羰基、呋喃基羰基、硒苯基羰基、可被取代之胺基、或硝基者為佳，以可由鹵素原子所取代的烷基、烷基羰基、或噻吩基羰基為較佳。

對於上述一般式(a6)， m_3 可配合環 Z^3 的種類而選擇，例如為 0~4 的整數，以 0~3 的整數為佳，較佳為 0~2 的整數。

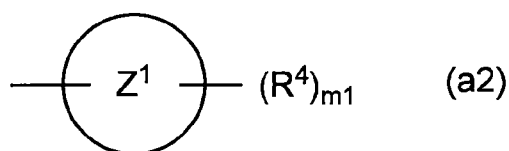
[0030] 對於上述一般式(a1)， X^- 為對應藉由於本發明的硫鎢鹽照射活性能量線(可見光、紫外線、電子線、及 X 線等)時所產生的酸(HX)之 1 價負離子。將使用本發明的硫鎢鹽作為酸產生劑使用時，作為 X^- ，可舉出 1 價多原子負離子為佳， MY_a^- 、 $(Rf)_bPF_{6-b}^-$ 、 $R^{x1}_cBY_{4-c}^-$ 、 $R^{x1}_cGaY_{4-c}^-$ 、 $R^{x2}SO_3^-$ 、 $(R^{x2}SO_2)_3C^-$ 、或 $(R^{x2}SO_2)_2N^-$ 所示負離子為較佳。又， X^- 亦以鹵素負離子為佳，例如可舉出氟

申請專利範圍

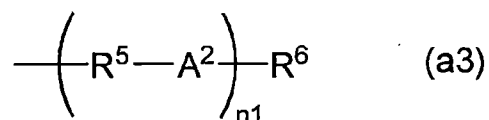
1. 一種下述一般式(a1)所示硫鎗鹽，其為



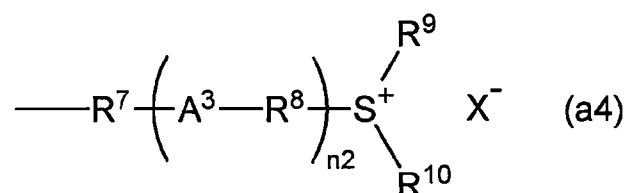
(式中， R^1 及 R^2 為獨立表示可由鹵素原子所取代的烷基或下述一般式(a2)所示基， R^1 及 R^2 為彼此鍵結可與式中之硫原子共同形成環， R^3 表示下述一般式(a3)所示基或下述一般式(a4)所示基， A^1 表示 S、O、或 Se， X^- 表示 1 價負離子，但 R^1 及 R^2 不會同時為可由鹵素原子所取代的烷基)



(式中，環 Z^1 表示芳香族烴環， R^4 表示可由鹵素原子所取代之烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、醯氧基、烷基硫基、噻吩基、噻吩基羰基、呋喃基、呋喃基羰基、硒苯基、硒苯基羰基、雜環式脂肪族烴基、烷基亞磺醯基、烷基磺醯基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子， $m1$ 表示 0 以上的整數)

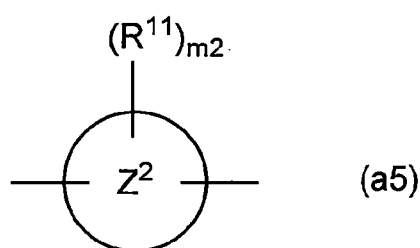


(式中， R^5 表示可由羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳基氧羰基、芳基硫基羰基、鹽氧基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜環式烴基、芳基氧基、烷基亞磺鹽基、芳基亞磺鹽基、烷基磺鹽基、芳基磺鹽基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或者鹵素原子所取代之伸烷基或下述一般式(a5)所示基， R^6 表示已被羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、芳基氧羰基、芳基硫基羰基、鹽氧基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜環式烴基、芳基氧基、烷基亞磺鹽基、芳基亞磺鹽基、烷基磺鹽基、芳基磺鹽基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、或者硝基所取代之烷基或下述一般式(a6)所示基， A^2 表示單鍵、S、O、亞磺鹽基、或羰基， $n1$ 表示 0 或 1)

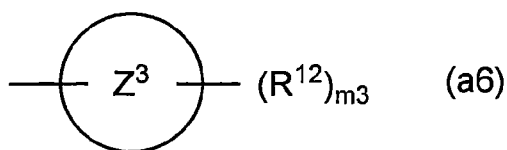


(式中， R^7 及 R^8 為獨立表示可由羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳基氧羰基、芳基硫基羰基、鹽氧基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜環式烴基、芳基氧基、烷基亞磺鹽基、芳基亞磺鹽基、烷基磺鹽基、

芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或者鹵素原子所取代之伸烷基或下述一般式(a5)所示基， R^9 及 R^{10} 為獨立表示可由鹵素原子所取代的烷基或上述一般式(a2)所示基， R^9 及 R^{10} 為彼此鍵結可與式中之硫原子共同形成環， A^3 表示單鍵、S、O、亞磺醯基、或羰基， X 為如前述所示， $n2$ 表示 0 或 1，但 R^9 及 R^{10} 不會同時為可由鹵素原子所取代的烷基)



(式中，環 Z^2 表示芳香族烴環， R^{11} 表示可由鹵素原子所取代之烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳基氧羰基、芳基硫基羰基、醯氧基、芳基硫基、烷基硫基、芳基、雜環式烴基、芳基氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子， $m2$ 表示 0 以上的整數)



(式中，環 Z^3 表示芳香族烴環， R^{12} 表示可由鹵素原子所取代之烷基、羥基、烷氧基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳基氧羰基、芳基硫基羰基、醯氧基、芳基硫基、烷基硫基、噻吩基羰基、呋喃基羰基、硒苯基羰基、芳基、雜環式烴基、芳基氧基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、羥基(聚)伸烷基氧基、可被取代之胺基、氰基、硝基、或鹵素原子， $m3$ 表示 0 以上的整數)。

2. 一種光酸產生劑，其特徵為由如請求項 1 之硫鎔鹽所成者。

3. 一種感光性組成物，其特徵為含有由如請求項 1 之硫鎔鹽所成的光酸產生劑者。