



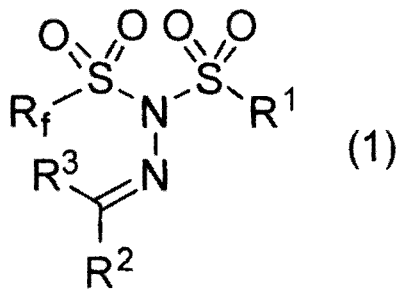
(21) 申請案號：110124320 (22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 02 日
 (51) Int. Cl. : C07C311/49 (2006.01) C09K3/00 (2006.01)
 G03F7/004 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)
 (30) 優先權：2020/08/06 日本 2020-133632
 (71) 申請人：日商三亞普羅股份有限公司 (日本) SAN-APRO LTD. (JP)
 日本
 (72) 發明人：高橋竜輔 TAKAHASHI, RYOSUKE (JP)；木津智仁 KIZU, TOMOHITO (JP)
 (74) 代理人：鮑亞嵐；卓孟儀
 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 69 頁

(54) 名稱

非離子系光酸產生劑、及光微影用樹脂組成物

(57) 摘要

本發明的目的在於提供一種對於近紫外線的分解率高且產生作為超強酸的雙磺醯胺、高度溶解於抗蝕劑溶媒的含有磺醯胺化合物的光酸產生劑，及含有該光酸產生劑且對於近紫外線的感度高的光微影用樹脂組成物。本發明為一種非離子系光酸產生劑 (A)、及含有該非離子系光酸產生劑 (A) 的光微影用樹脂組成物 (Q)，所述非離子系光酸產生劑 (A) 的特徵在於：含有下述通式 (1) 所表示的磺醯胺化合物。



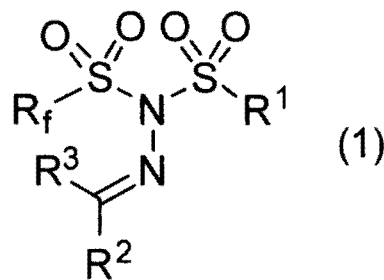
202206410

【發明摘要】

【中文發明名稱】非離子系光酸產生劑、及光微影用樹脂組成物

【中文】

本發明的目的在於提供一種對於近紫外線的分解率高且產生作為超強酸的雙磺醯胺、高度溶解於抗蝕劑溶媒的含有磺醯胺化合物的光酸產生劑，及含有該光酸產生劑且對於近紫外線的感度高的光微影用樹脂組成物。本發明為一種非離子系光酸產生劑（A）、及含有該非離子系光酸產生劑（A）的光微影用樹脂組成物（Q），所述非離子系光酸產生劑（A）的特徵在於：含有下述通式（1）所表示的磺醯胺化合物。



【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】非離子系光酸產生劑、及光微影用樹脂組成物

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種非離子系光酸產生劑、及光微影用樹脂組成物。更詳細而言，是有關於含有適於使紫外線（i 射線、KrF 射線）起作用而可產生超強酸的磺醯胺化合物的非離子系光酸產生劑、及含有該非離子系光酸產生劑的光微影用樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】自先前以來，於半導體的製造所代表的微細加工的領域中，廣泛利用使用各種波長的光而可將理想的圖案轉印至抗蝕劑的光微影步驟。

作為抗蝕劑材料，例如可使用含有具有羧酸的第三丁基酯基、或苯酚的碳酸第三丁酯基的聚合體與光酸產生劑的樹脂組成物。藉由將該抗蝕劑材料溶解於溶媒中而成者塗佈於基板上並照射光，光酸產生劑進行分解並產生三氟甲磺酸等超強酸（顯示出較 100% 硫酸更高的酸性度的酸）。進而藉由進行曝光後加熱（PEB），由於所產生的酸而聚合體中的第三丁基酯基、或碳酸第三丁酯基等酸反應性基進行解離而形成羧酸基或酚性羥基，光照射部變得易溶於鹼性顯影液中。由於利用該現象進行圖案形成，故為了實現節能化或縮短步驟時間，期望開發出以少的曝光量獲得理想的圖案的高感度的抗蝕劑材料。

因而，作為實現高感度的抗蝕劑材料的光酸產生劑，理想的是光分解率高及產生酸具有更高的酸強度。

【0003】 根據以上的理由，作為對光微影步驟而言較佳的光酸產生劑，揭示有三芳基銻鹽（專利文獻 1）、具有萘骨架的苯甲醯甲基銻鹽（專利文獻 2）等離子系光酸產生劑、以及具有胍磺酸鹽結構（專利文獻 3）、或萘二甲醯亞胺結構（專利文獻 4、專利文獻 5）等的非離子系光酸產生劑。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 50-151997 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 9-118663 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開平 6-67433 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2004-217748 號公報

[專利文獻 5]日本專利第 5990447 號公報

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

作為分解光微影用樹脂組成物中的光酸產生劑的光微影步驟用的光源，就獲取性、穩定性而言，廣泛使用 i 射線（365 nm）或 KrF 射線（248 nm）等近紫外線，隨著半導體市場的成長，對這些近紫外線的感度高的光酸產生劑開發的需求不斷提高。另外，於光微影步驟多樣化的現在，為了在高濃度的光微影用樹脂組成物中亦不發生固體的析出或相分離，要求對於光微影用樹脂組成

物中含有的抗蝕劑溶媒而言為高溶解性。

【0006】 但是，三芳基銻鹽或苯甲醯甲基銻鹽等離子系光酸產生劑對於 i 射線的光分解率低而為低感度，進而由於為鹽，故存在以下問題：若以高濃度含有於光微影用樹脂組成物中，則會發生相分離或析出。

【0007】 具有胍磺酸鹽結構及蔡二甲醯亞胺結構的非離子系光酸產生劑對於 i 射線的光分解率高，但於實用方面產生酸限於磺酸，存在無法獲得充分的酸性度且為低感度的問題。

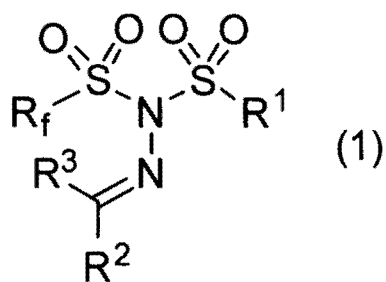
【0008】 即，本發明的目的在於提供一種對於 i 射線、KrF 射線等近紫外線的分解率高且產生作為超強酸的雙磺醯胺、高度溶解於抗蝕劑溶媒的含有磺醯胺化合物的光酸產生劑，及含有該光酸產生劑且對於近紫外線的感度高的光微影用樹脂組成物。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明者等人為了達成所述目的而進行了努力研究，結果完成了本發明。

即，本發明為一種非離子系光酸產生劑 (A)；及包含該非離子系光酸產生劑 (A) 的光微影用樹脂組成物 (Q)，所述非離子系光酸產生劑 (A) 的特徵在於：含有下述通式 (1) 所表示的磺醯胺化合物。

【0010】 [化 1]



【0011】 [式中， R_f 為氟原子、氟烷基、或氟芳基， R^1 為氟原子、烷基、氟烷基、芳基、或氟芳基， R_f 與 R^1 可相互鍵結而形成環， R^2 為氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基、含雜原子的芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基， R^3 為環狀烷基、芳基、或含雜原子的芳基， R^2 與 R^3 可相互鍵結而形成環（可包含雜原子）。]

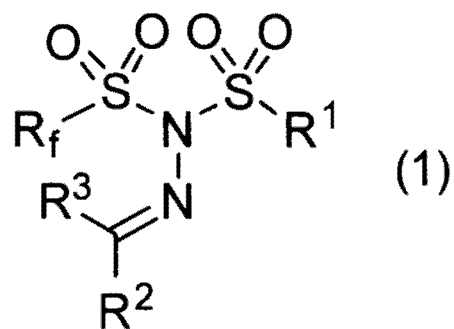
[發明的效果]

【0012】 本發明的非離子系光酸產生劑（A）對於近紫外線的分解率高且產生超強酸，對抗蝕劑溶媒的溶解性優異。另外，含有該非離子系光酸產生劑（A）的光微影用樹脂組成物（Q）對於近紫外線為高感度。

【實施方式】

【0013】 本發明的非離子系光酸產生劑（A）中含有的磺醯胺化合物是由下述通式（1）所表示。

【0014】 [化 2]



【0015】 [式中， R_f 為氟原子、氟烷基、或氟芳基， R^1 為氟原子、烷基、氟烷基、芳基、或氟芳基， R_f 與 R^1 可相互鍵結而形成環， R^2 為氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基、含雜原子的芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基， R^3 為環狀烷基、芳基、或含雜原子的芳基， R^2 與 R^3 可相互鍵結而形成環（可包含雜原子）。]

【0016】 通式（1）中， R_f 為氟原子、氟烷基、或氟芳基，可具有取代基。 R_f 與 R^1 可鍵結而形成環。

【0017】 氟烷基為至少一個氫經氟取代的烷基，可列舉碳數 1~10（不包含取代基。若無特別記載則以下相同）的氟烷基等，可列舉：直鏈氟烷基（RF1）、分支氟烷基（RF2）、或環狀氟烷基（RF3）等。

【0018】 作為直鏈氟烷基（RF1），可列舉：三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基、全氟己基、全氟辛基、全氟癸烷基、二氟甲基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己基、二氟(甲氧基羰基)甲基及 2-金剛烷基羰氧基-1,1-二氟乙基等。

【0019】 作為分支氟烷基（RF2），可列舉：六氟異丙基、九氟-

第三丁基及全氟-2-乙基己基等。

【0020】 作為環狀氟烷基 (RF3)，可列舉：七氟環丁基、九氟環戊基、全氟環己基及全氟(1-環己基)甲基等。

【0021】 氟芳基為至少一個氫經氟取代的芳基，可列舉碳數 6~10 的氟芳基 (RF4) 等。

【0022】 作為碳數 6~10 的氟芳基 (RF4)，可列舉：3,4,5-三氟苯基、五氟苯基、全氟萘基、3-三氟甲基四氟苯基及 3,5-雙三氟甲基苯基等。

【0023】 R_f 中，就光阻劑的脫保護能力、及原料的獲取的容易度的觀點而言，較佳為直鏈氟烷基 (RF1)、分支氟烷基 (RF2)、及氟芳基 (RF4)，進而佳為直鏈氟烷基 (RF1)、及氟芳基 (RF4)，特佳為三氟甲基 (CF_3)、五氟乙基 (C_2F_5)、七氟丙基 (C_3F_7)、九氟丁基 (C_4F_9) 及五氟苯基 (C_6F_5)。

【0024】 通式 (1) 中， R^1 為氟原子、烷基、氟烷基、芳基、或氟芳基，亦可具有取代基。

【0025】 作為烷基，可列舉：碳數 1~18 的直鏈烷基 (RA1)、碳數 1~18 的分支烷基 (RA2) 及碳數 3~18 的環狀的烷基 (RA3) 等。

【0026】 作為直鏈烷基 (RA1)，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、辛基、癸基、十二基、十四基、十六基、十八基、苄基、苄氧基甲基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、2-甲氧基乙基、1-甲氧基乙基、三甲基矽氧基甲基、三乙基矽氧基甲基及第三丁基

二甲基矽氧基甲基等。

【0027】 作為分支烷基 (RA2)，可列舉：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、1-甲基丁基、2-乙基己基、2-己基癸基、異癸基及異十八基等。

【0028】 作為環狀烷基 (RA3)，可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、薄荷基、10-樟腦基、八氫萘基、三環癸烷基、四環十二烷基及 4-十二基環己基等。

【0029】 作為氟烷基，可列舉與所述直鏈氟烷基 (RF1)、分支氟烷基 (RF2) 或環狀氟烷基 (RF3) 相同者。

【0030】 作為芳基，可列舉碳數 6~10 的芳基 (RA4) 等，可列舉：苯基、1-萘基、2-萘基、1-萘基、2-甲苯基、3-甲苯基、4-甲苯基、2-氯苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、2-硝基苯基、4-硝基苯基、2,4-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,5-二甲苯基、2,4-二硝基苯基及 2,4,6-均三甲苯基等。

【0031】 作為氟芳基，可列舉與所述氟芳基 (RF4) 相同者。

【0032】 該些中就原料的獲取性的觀點而言，較佳為碳數 1~12 的直鏈烷基、碳數 3~12 的環狀烷基、碳數 1~10 的直鏈氟烷基 (RF1)、碳數 6~8 的芳基及碳數 6~8 的氟芳基，更佳為甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、10-樟腦基、三氟甲基 (CF₃)、五氟乙基 (C₂F₅)、七氟丙基 (C₃F₇)、九氟丁基 (C₄F₉)、苯基、4-甲苯基、2-硝基苯基、4-硝基苯基、2,4-二硝基苯基及五氟苯基 (C₆F₅)，

特佳為三氟甲基 (CF_3)、五氟乙基 (C_2F_5)、七氟丙基 (C_3F_7)、九氟丁基 (C_4F_9) 及五氟苯基 (C_6F_5)。

【0033】 通式 (1) 中， R^2 為氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基、含雜原子的芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基，可具有取代基。 R^2 與 R^3 可鍵結而形成環 (可包含雜原子)。

【0034】 作為烷基，可列舉與所述直鏈烷基 (RA1)、分支烷基 (RA2) 及環狀的烷基 (RA3) 相同者。

【0035】 作為烯基，可列舉碳數 2~10 的烯基 (RE1) 等，可列舉直鏈、分支、或環狀的烯基 (乙烯基、氰基乙烯基、二氰基乙烯基、苯基乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯-1-基、2-丁烯-1-基、2-甲基-2-丙烯基、1-環戊烯-1-基、1-環己烯-1-基、1-癸烯-1-基及降冰片烯基等) 等。

【0036】 作為炔基，可列舉碳數 2~10 的炔基 (RY1) 等，可列舉直鏈、分支、或環狀的炔基 (乙炔基、1-丙炔-1-基、2-丙炔-1-基、1-丁炔-1-基、2-丁炔-1-基、3-丁炔-1-基、1-戊炔-1-基、2-戊炔-1-基、3-戊炔-1-基、4-戊炔-1-基、1-己炔-1-基、3-甲基-1-丁炔-1-基、1-甲基-2-丁炔-1-基、1-甲基-3-丁炔-1-基、1,1-二甲基-2-丙炔-1-基、1-環辛炔-1-基及 2-苯基乙炔-1-基等) 等。

【0037】 作為芳基，可列舉碳數 6~14 的芳基 (RA5) 等，可列舉：苯基、4-氰基苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、3-菲基、9-菲基、1-藜基、2-芴基、9',9'-二甲基-2-芴基及 9',9'-

雙三氟甲基-2-苄基等。

【0038】 作為含雜原子的芳基，可列舉碳數 3~14 的含雜原子的芳基 (RA6) 等，可列舉：含有選自由氧、氮及硫所組成的群組中的一個以上雜原子的呋喃基、噻吩基、吡咯基、噁唑基、噻唑基、苯硫基 (thiophenyl)、苯並呋喃基、異苯並呋喃基、苯並吡喃基、苯並噻唑基、苯並咪唑基、吲哚基、假吲哚基 (indoleninyl group)、萘並噻唑基、萘並噁唑基、氧雜蒽基、硫雜蒽基、啡噁噻基、二苯並-對碘苯脞基、噻蒽基、氧雜蒽酮基、硫雜蒽酮基、蒽醌基、二苯並呋喃基、苄基、呋唑基及香豆素基等。

【0039】 作為烷基羰基，可列舉碳數 1~10 (不包含羰基碳) 的烷基羰基 (RC1) 等，可列舉直鏈或分支烷基羰基 (乙醯基、丙醯基、丁醯基、2-甲基丙醯基、戊醯基、2-甲基丁醯基、3-甲基丁醯基、2,2-二甲基丙醯基、辛醯基、2-乙基己醯基及癸醯基等) 等。

【0040】 作為芳基羰基，可列舉碳數 6~10 (不包含羰基碳) 的芳基羰基 (RC2) 等，可列舉：苯甲醯基、萘甲醯基、4-甲苯甲醯基等。

【0041】 作為烷氧基羰基，可列舉碳數 1~10 (不包含羰基碳) 的烷氧基羰基 (RC3) 等，可列舉直鏈或分支烷氧基羰基 (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、第二丁氧基羰基、第三丁氧基羰基、第三戊氧基羰基、辛氧基羰基、2-乙基己氧基羰基及苄氧基羰基 (Cbz) 等) 等。

【0042】 作為芳氧基羰基，可列舉碳數 6~10（不包含羰基上的碳）的芳氧基羰基（RC4）等，可列舉：苯氧基羰基、2-甲苯氧基羰基、4-甲苯氧基羰基、4-甲氧基苯氧基羰基、4-氯苯氧基羰基、1-萘氧基羰基、2-萘氧基羰基等。

【0043】 作為烷基磺醯基，可列舉碳數 1~10 的烷基磺醯基（RC5）等，可列舉直鏈或分支烷基磺醯基（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、第二丁基磺醯基、第三丁基磺醯基、戊基磺醯基、異戊基磺醯基、新戊基磺醯基、第三戊基磺醯基、辛基磺醯基、癸基磺醯基、三氟甲烷磺醯基、五氟乙烷磺醯基、九氟丁烷磺醯基及全氟辛烷磺醯基等）等。

【0044】 作為芳基磺醯基，可列舉碳數 6~10 的芳基磺醯基（RC6）（苯磺醯基、2-甲苯磺醯基、4-甲苯磺醯基、2-硝基苯磺醯基、4-硝基苯磺醯基、2,4-二硝基苯磺醯基、2-均三甲苯磺醯基、4-丁基苯磺醯基、4-第三丁基苯磺醯基、萘基磺醯基、五氟苯磺醯基及 3,5-雙(三氟甲基)苯磺醯基等）等。

【0045】 通式（1）中， R^3 為環狀烷基、芳基或含雜原子的芳基，可具有取代基。

【0046】 作為環狀烷基，可列舉碳數 3~12 的環狀的烷基（RA7）等，可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、降冰片基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、薄荷基、10-樟腦基、八氫萘基、三環癸烷基、四環十二烷基及 4-己基環己基等。

【0047】 作為芳基，可列舉與所述芳基（RA5）相同者。

【0048】 作為含雜原子的芳基，可列舉與所述含雜原子的芳基（RA6）相同者。

【0049】 作為所述芳基（RA5）及含雜原子的芳基（RA6）的取代基，可列舉與後述（R⁶）中列舉者相同者。

【0050】 通式（1）中，R³可於所述環狀烷基（RA7）、芳基（RA5）及含雜原子的芳基（RA6）的碳上的適當位置與 R² 鍵結而形成環狀結構，可包含雜原子。

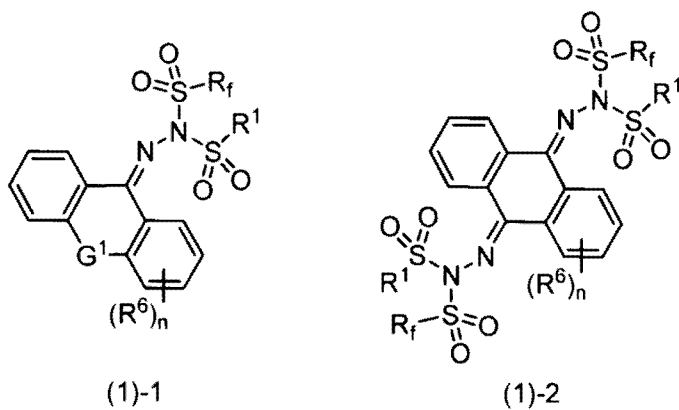
【0051】 通式（1）中，所述 R² 及 R³ 中，就原料的獲取性、合成容易性及穩定性的觀點而言，較佳為可列舉以下的（a）及（b）。

【0052】 （a）：通式（1）中，R² 為碳數 1~18 的烷基、碳數 6~14 的芳基、或碳數 3~14 的含雜原子的芳基，R³ 為碳數 3~12 的環狀烷基、碳數 6~14 的芳基、或碳數 3~14 的含雜原子的芳基，R² 與 R³ 相互鍵結而形成 5 員環~7 員環（可包含雜原子）。

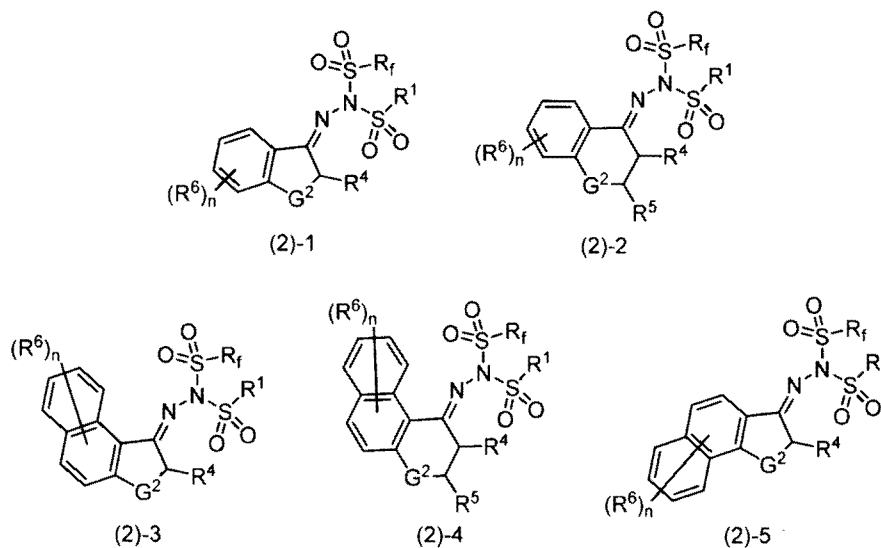
較佳為可列舉下述通式（1）-1、通式（1）-2、及通式（2）-1~通式（2）-5。進而佳為通式（1）-1 及通式（2）-1~通式（2）-5。

通式（1）-2 中，多個 R¹ 相互獨立。

【0053】 [化 3]



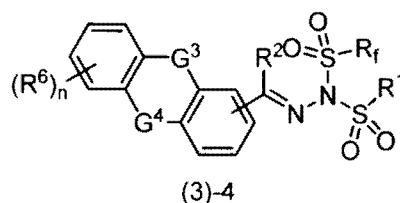
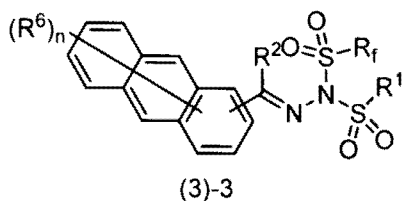
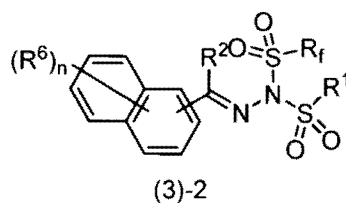
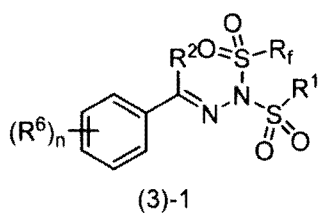
【0054】 [化 4]



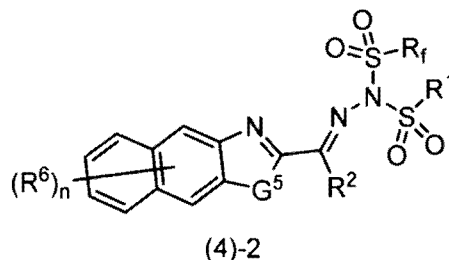
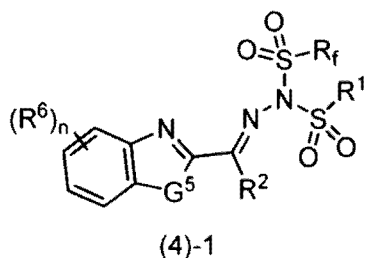
【0055】 (b): 通式 (1) 中, R^2 為碳數 1~18 的烷基、碳數 2~10 的烯基、碳數 6~14 的芳基、碳數 3~14 的含雜原子的芳基、碳數 6~10 (不包含羰基碳) 的芳基羰基、碳數 1~10 (不包含羰基碳) 的烷氧基羰基、或碳數 1~10 的烷基磺醯基, R^3 為碳數 3~12 的環狀烷基、碳數 6~14 的芳基、或碳數 3~14 的含雜原子的芳基。

較佳為可列舉下述通式 (3) -1~通式 (3) -4、通式 (4) -1 及通式 (4) -2。進而佳為通式 (3) -1、通式 (3) -2、通式 (3) -4、通式 (4) -1 及通式 (4) -2。再者, R^2 為選自所述基中的基。

【0056】 [化 5]



【0057】 [化 6]



【0058】 通式 (1) -1 中， G^1 是 R^2 與 R^3 鍵結而形成環的基，可列舉： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、或 $-\text{NR}^7-$ 等， R^7 為碳數 1~4 的烷基、苯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、苯甲醯基、甲磺醯基、苯磺醯基、甲苯磺醯基、或硝基苯磺醯基 (nosyl)，就原料的獲取性、合成的容易性的觀點而言，較佳為碳數 1~4 的烷基、苯基、乙醯基、苯甲醯基，進而佳為甲基、苯基。

【0059】 通式 (2) -1~通式 (2) -5 中， G^2 是 R^2 與 R^3 鍵結而形成環的基，可列舉： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、或 $-\text{NR}^8-$ 等 (R^8 與所述 R^7 相同)，就原料的獲取性、合成的容易性的觀點而言， R^8 較佳為碳數 1~4 的烷基、苯基、乙醯基、苯甲醯基。

【0060】 通式(2)-1~通式(2)-5中， R^4 及 R^5 是 R^2 與 R^3 鍵結而形成的環的氫原子或取代基，分別獨立地可列舉：氫原子、碳數1~12的烷基、碳數6~14的芳基(RA5)、鹵素原子等，就合成的容易性的觀點而言，較佳為氫原子、碳數1~6的直鏈烷基、苯基、鹵素原子。

【0061】 作為所述鹵素原子，可列舉與後述的(R^6)中列舉者相同者。

【0062】 通式(3)-4中， G^3 與 G^4 為構成縮合環的基，將其組合表示為(G^3, G^4)時，可列舉：(-O-, -O-)、(-S-, -S-)、(-C(O)-, -O-)、(-C(O)-, -S-)、(-C(O)-, -C(O)-)、(-CH=CH-, 單鍵)、(-O-, 單鍵)、(-S-, 單鍵)、(-CH₂-, 單鍵)或(-C(O)-, 單鍵)等。

【0063】 通式(4)-1及通式(4)-2中， G^5 為-CMe₂-、-O-、-S-、或-NR⁹- (Me表示甲基， R^9 與所述 R^7 相同)，就原料的獲取性、合成的容易性的觀點而言， R^9 較佳為碳數1~4的烷基、苯基、乙醯基、苯甲醯基，進而佳為甲基。

【0064】 所述通式中，(R^6)_n為所述芳基(RA5)或含雜原子的芳基(RA6)上的任意位置的相互獨立的n個(n為0~8的整數)取代基，可相互鍵結而形成環，可列舉：烷基、氟烷基、烯基、炔基、芳基、含雜原子的芳基、烷氧基、烷硫基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、碳酸烷基酯基、碳酸芳基酯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、胺基及鹵素原子等。

【0065】 通式 (1) -1、通式 (1) -2 及通式 (2) -1~通式 (2) -5 中，(R⁶) 的取代位置是於通式 (1) 中將 R² 及 R³ 鍵結而形成的結構設為母骨架來決定，於通式 (3) -1~通式 (3) -4、通式 (4) -1 及通式 (4) -2 中，(R⁶) 的取代位置是於通式 (1) 中將 R³ 設為母骨架來決定。

【0066】 作為 (R⁶) 中的烷基，可列舉與所述直鏈烷基 (RA1)、分支烷基 (RA2)、環狀烷基 (RA3) 相同者，就原料的獲取性、合成的容易性的觀點而言，較佳為碳數 1~8 的直鏈、分支、或環狀的烷基，進而佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、2-乙基己基、環戊基及環己基。

【0067】 作為 (R⁶) 中的氟烷基，可列舉與所述直鏈氟烷基 (RF1)、分支氟烷基 (RF2)、環狀氟烷基 (RF3) 相同者，就原料的獲取性、合成的容易性的觀點而言，較佳為碳數 1~8 的直鏈、分支、或環狀的氟烷基，進而佳為三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基及六氟異丙基。

【0068】 作為 (R⁶) 中的烯基，可列舉與所述烯基 (RE1) 相同者。

【0069】 作為 (R⁶) 中的炔基，可列舉與所述炔基 (RY1) 相同者，就合成的容易性的觀點而言，較佳為 1-丙炔-1-基、1-丁炔-1-基、1-戊炔-1-基、2-苯基乙炔-1-基。

【0070】 作為 (R⁶) 中的芳基，可列舉與所述芳基 (RA5) 相同者。

【0071】 作為 (R^6) 中的含雜原子的芳基，可列舉與所述含雜原子的芳基 ($RA6$) 相同者。

【0072】 作為 (R^6) 中的烷氧基，可列舉碳數 1~10 的烷氧基 ($RC7$) 等，為直鏈、分支或環狀烷氧基 (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、己氧基、環己氧基、苯氧基、甲苯氧基、苄氧基、癸氧基、萘氧基、甲氧基甲氧基、乙氧基甲氧基、2-甲氧基乙氧基、1-甲氧基乙氧基、苄氧基甲氧基、三甲基矽氧基、三乙基矽氧基、三異丙基矽氧基及第三丁基二甲基矽氧基等) 等，就合成的容易性的觀點而言，較佳為甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基、苄氧基及第三丁基二甲基矽氧基。

【0073】 作為 (R^6) 中的烷硫基，可列舉碳數 1~10 的烷硫基 ($RC8$) 等，為直鏈、分支或環狀烷硫基 (甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、丁硫基、異丁硫基、第二丁硫基、第三丁硫基、戊硫基、異戊硫基、新戊硫基、第三戊硫基、苯硫基 (phenylthio)、甲苯硫基、苄硫基、辛硫基、癸硫基及萘硫基等) 等，就合成的容易性的觀點而言，較佳為甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、丁硫基、苄硫基、辛硫基、苯硫基。

【0074】 作為 (R^6) 中的烷基羰基，可列舉與所述烷基羰基 ($RC1$) 相同者，就合成的容易性的觀點而言，較佳為乙醯基、丙醯基、丁醯基、2-甲基丁醯基及 2,2-二甲基丙醯基。

【0075】 作為(R^6)中的芳基羰基，可列舉與所述芳基羰基(RC2)相同者。

【0076】 作為(R^6)中的烷氧基羰基，可列舉與所述烷氧基羰基(RC3)相同者，就合成的容易性的觀點而言，較佳為甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、異丙氧基羰基、丁氧基羰基、第二丁氧基羰基、第三丁氧基羰基、第三戊氧基羰基、及 2-乙基己氧基羰基。

【0077】 作為(R^6)中的芳氧基羰基，可列舉與所述芳氧基羰基(RC4)相同者。

【0078】 作為(R^6)中的烷基羰氧基，可列舉碳數 1~10 (不包含羰基碳)的烷基羰氧基(RC9)等，為直鏈或分支烷基羰氧基(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、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、戊基羰氧基、己基羰氧基、辛基羰氧基、2-乙基己基羰氧基、癸基羰氧基及苄基羰氧基等)等，就原料的獲取性的觀點而言，較佳為乙醯氧基、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、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、戊基羰氧基、己基羰氧基及 2-乙基己基羰氧基。

【0079】 作為(R^6)中的芳基羰氧基，可列舉碳數 6~10 (不包含羰基碳)的芳基羰氧基(RC10)等，可列舉：苯基羰氧基、1-萘基羰氧基、2-萘基羰氧基、1-萵基羰氧基、2-甲苯基羰氧基、3-甲苯基羰氧基、4-甲苯基羰氧基、2-氯苯基羰氧基、3-氯苯基羰氧

基、4-氯苯基羰氧基、2,4-二甲苯基羰氧基、2,6-二甲苯基羰氧基、3,5-二甲苯基羰氧基、2,4,6-均三甲苯基羰氧基、3,5-雙三氟甲基苯基羰氧基及五氟苯基羰氧基等。

【0080】 作為 (R^6) 中的碳酸烷基酯基，可列舉碳數 1~10 (不包含羰基碳) 的碳酸烷基酯基 (RC11) 等，為碳酸甲酯基、碳酸乙酯基、碳酸丙酯基、碳酸 2-丙酯基、碳酸丁酯基、碳酸 2-丁酯基、碳酸異丁酯基、碳酸第三丁酯基、碳酸第三戊酯基、碳酸苄酯基、碳酸 2-乙基己酯基及碳酸薄荷酯基等，就原料的獲取性的觀點而言，較佳為碳酸甲酯基、碳酸乙酯基、碳酸丙酯基、碳酸異丙酯基、碳酸丁酯基、碳酸異丁酯基、碳酸第三丁酯基、碳酸第三戊酯基、碳酸 2-乙基己酯基。

【0081】 作為 (R^6) 中的碳酸芳基酯基，可列舉碳數 6~10 (不包含羰基碳) 的碳酸芳基酯基 (RC12) 等，可列舉：碳酸苯酯基、碳酸 1-萘酯基、碳酸 2-萘酯基、碳酸 1-萵酯基、碳酸 2-甲苯酯基、碳酸 3-甲苯酯基、碳酸 4-甲苯酯基、碳酸 2-氯苯酯基、碳酸 3-氯苯酯基、碳酸 4-氯苯酯基、碳酸 2,4-二甲苯酯基、碳酸 2,6-二甲苯酯基、碳酸 3,5-二甲苯酯基、碳酸 2,4,6-均三甲苯酯基、碳酸 3,5-雙三氟甲基苯酯基及碳酸五氟苯酯基等。

【0082】 作為 (R^6) 中的烷基磺醯基，可列舉與所述烷基磺醯基 (RC5) 相同者，就原料的獲取性的觀點而言，較佳為甲基磺醯基、乙基磺醯基、丁基磺醯基、三氟甲烷磺醯基、九氟丁烷磺醯基及全氟辛烷磺醯基。

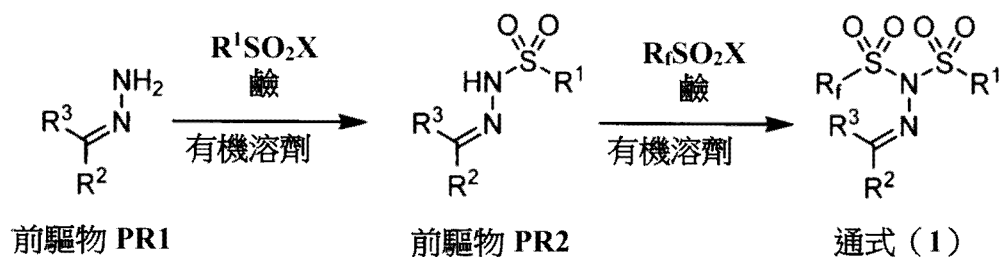
【0083】 作為 (R^6) 中的芳基磺醯基，可列舉與所述芳基磺醯基 (RC_6) 相同者，就原料的獲取性的觀點而言，較佳為苯磺醯基、4-甲苯磺醯基、2-硝基苯磺醯基及五氟苯磺醯基。

【0084】 作為 (R^6) 中的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等，就原料的獲取性及合成的容易性的觀點而言，較佳為氟原子、氯原子及溴原子。

【0085】 所述化合物中，立體結構 (E, Z) 可為任一者，亦可為混合物。

【0086】 本發明的非離子系光酸產生劑 (A) 中含有的磺醯胺化合物的合成方法只要可合成目標物，則並無特別限定，例如通式 (1) 的化合物可利用以下敘述的方法來製造。

【0087】 [化 7]



【0088】 所述反應式中， $R^1 \sim R^3$ 及 R_f 與通式 (1) 中的定義相同。

第一階段的反應是於有機溶劑 (甲苯、乙酸丁脂、乙腈、二甲基甲醯胺 (dimethyl formamide, DMF)、二甲基乙醯胺 (dimethyl acetamide, DMAc)、二氯甲烷、氯仿、苯並三氟化物等) 或水中、 $-78^\circ\text{C} \sim$ 回流條件下，使前驅物 (PR1)、 $R^1\text{SO}_2\text{X}$ 所表示的磺酸鹵化物等價體、鹼 (碳酸氫鈉、碳酸鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、吡

啖、氯吡啖、二氯吡啖、二甲吡啖、2,6-二第三丁基吡啖、三乙基胺、乙基二異丙基胺、二氮雜雙環十一烯 (DBU)、四甲基哌啖 (tetramethyl piperidine, TMP)、四甲基胍 (tetramethyl guanidine, TMG)、六甲基二矽氮烷 (hexamethyl disilazane, HMDS)、第三丁醇鉀、二異丙基醯胺鋰、六甲基二矽氮烷鈉等) 反應 5 分鐘~3 小時。於反應完成後，過濾析出的固體或利用適當的溶劑進行萃取，藉此獲得前驅物 (PR2)。(PR2) 視需要可進行再結晶或利用溶劑進行清洗而加以純化。亦可根據情況於未純化的狀態下繼續進行反應。

【0089】 第二階段的反應是於有機溶劑(甲苯、乙酸丁脂、乙腈、DMF、DMAc、二氯甲烷、氯仿、苯並三氟化物等)中、 -78°C ~ 30°C 下，使前驅物 (PR2)、 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{X}$ 所表示的磺酸鹵化物等價體、鹼(碳酸氫鈉、碳酸鉀、吡啖、氯吡啖、二氯吡啖、2,6-二第三丁基吡啖、三乙基胺、乙基二異丙基胺、TMP、TMG、HMDS、第三丁醇鉀、二異丙基醯胺鋰、雙六甲基二矽氮烷鈉等) 反應 5 分鐘~3 小時。於反應完成後，過濾析出的固體或利用適當的溶劑進行萃取，並蒸餾去除揮發成分，藉此獲得作為固體的通式 (1) 的磺醯胺化合物。所獲得的固體視需要可藉由管柱層析法、利用有機溶劑進行清洗、再結晶等進行純化。

【0090】 本發明的非離子系光酸產生劑 (A) 藉由光照射而產生超強酸，故適合光微影用樹脂組成物 (抗蝕劑) 用途。

【0091】 為了容易溶解於抗蝕劑材料中，本發明的非離子系光酸

產生劑 (A) 亦可預先溶解於不阻礙反應的溶劑中。

【0092】 作為容易溶解於抗蝕劑材料中的溶劑，可列舉：碳酸酯（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）、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（乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、二丙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚、三丙二醇二丁醚等）、及醚酯（乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯及二乙二醇單丁醚乙酸酯等）等。

【0093】 於使用溶劑的情況下，相對於本發明的非離子系光酸產生劑 (A) 100 重量份，溶劑的使用比例較佳為 15 重量份～1000 重量份，進而佳為 30 重量份～500 重量份。

【0094】 本發明的光微影用樹脂組成物 (Q) 包含非離子系光酸產生劑 (A) 作為必需成分，因此藉由進行紫外線照射及曝光後加熱 (PEB)，曝光部與未曝光部對顯影液的溶解性產生差異。非離子系光酸產生劑 (A) 亦可單獨使用一種，或者將兩種以上組合而使用，亦可與銻鹽等離子系光酸產生劑併用。

作為光微影用樹脂組成物 (Q)，可列舉負型化學增幅樹脂 (QN) 與非離子系光酸產生劑 (A) 的混合物；以及正型化學增幅樹脂 (QP) 與非離子系光酸產生劑 (A) 的混合物。

【0095】 作為負型化學增幅樹脂 (QN)，包括含酚性羥基的樹脂 (QN1) 與交聯劑 (QN2)。

【0096】 作為含酚性羥基的樹脂 (QN1)，若為含有酚性羥基的

樹脂，則並無特別限制，例如可使用：酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯、羥基苯乙烯的共聚物、羥基苯乙烯與苯乙烯的共聚物、羥基苯乙烯、苯乙烯及(甲基)丙烯酸衍生物的共聚物、苯酚/苯二甲醇縮合樹脂、甲酚/苯二甲醇縮合樹脂、含有酚性羥基的聚醯亞胺、含有酚性羥基的聚醯胺酸、苯酚-二環戊二烯縮合樹脂。該些中，較佳為酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯、羥基苯乙烯的共聚物、羥基苯乙烯與苯乙烯的共聚物、羥基苯乙烯、苯乙烯及(甲基)丙烯酸衍生物的共聚物、苯酚/苯二甲醇縮合樹脂。再者，該些含酚性羥基的樹脂(QN1)可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合而使用。

【0097】 所述酚醛清漆樹脂例如可藉由在觸媒的存在下使酚類與醛類進行縮合而獲得。

作為所述酚類，例如可列舉：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚、鄰丁基苯酚、間丁基苯酚、對丁基苯酚、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、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚、鄰苯二酚、間苯二酚、五倍子酚、1-萘酚、2-萘酚。

另外，作為所述醛類，可列舉：甲醛、對甲醛、乙醛、苯甲醛等。

【0098】 作為所述酚醛清漆樹脂，例如可列舉：苯酚/甲醛縮合酚醛清漆樹脂、甲酚/甲醛縮合酚醛清漆樹脂、苯酚/萘酚/甲醛縮合酚醛清漆樹脂。

【0099】 另外，於所述含酚性羥基的樹脂(QN1)中亦可含有酚

性低分子化合物作為成分的一部分。

作為所述酚性低分子化合物，例如可列舉：4,4'-二羥基二苯基甲烷、4,4'-二羥基二苯基醚、三(4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯基乙烷、三(4-羥基苯基)乙烷、1,3-雙[1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基]苯、1,4-雙[1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基]苯、4,6-雙[1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基]-1,3-二羥基苯、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-[4-[1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基]苯基]乙烷、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷、4,4'-{1-[4-[1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亞乙基}雙酚。該些酚性低分子化合物可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合而使用。

【0100】 於將含酚性羥基的樹脂(QN1)設為100重量%的情況下，該酚性低分子化合物於含酚性羥基的樹脂(QN1)中的含有比例較佳為40重量%以下，進而佳為1重量%~30重量%。

【0101】 就所獲得的絕緣膜的解析性、熱衝擊性、熱穩定性、殘膜率等觀點而言，含酚性羥基的樹脂(QN1)的重量平均分子量較佳為2000以上，進而佳為2000~20000。

另外，於將除溶劑以外的組成物的整體設為100重量%的情況下，負型化學增幅樹脂(QN)中的含酚性羥基的樹脂(QN1)的含有比例較佳為30重量%~90重量%，進而佳為40重量%~80重量%。於該含酚性羥基的樹脂(QN1)的含有比例為30重量%~90重量%的情況下，使用感光性絕緣樹脂組成物所形成的膜具有由鹼性水溶液帶來的充分的顯影性，故較佳。

【0102】 作為交聯劑 (QN2)，若為可利用自非離子系光酸產生劑 (A) 產生的強酸使含酚性羥基的樹脂 (QN1) 交聯的化合物，則並無特別限定。

【0103】 作為交聯劑 (QN2)，例如可列舉：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、含羥甲基的三聚氰胺化合物、含羥甲基的苯並胍胺化合物、含羥甲基的脲化合物、含羥甲基的酚化合物、含烷氧基烷基的三聚氰胺化合物、含烷氧基烷基的苯並胍胺化合物、含烷氧基烷基的脲化合物、含烷氧基烷基的酚化合物、含羧基甲基的三聚氰胺樹脂、含羧基甲基的苯並胍胺樹脂、含羧基甲基的脲樹脂、含羧基甲基的酚樹脂、含羧基甲基的三聚氰胺化合物、含羧基甲基的苯並胍胺化合物、含羧基甲基的脲化合物及含羧基甲基的酚化合物。

【0104】 於該些交聯劑 (QN2) 中，較佳為含羥甲基的酚化合物、含甲氧基甲基的三聚氰胺化合物、含甲氧基甲基的酚化合物、含甲氧基甲基的甘脲化合物、含甲氧基甲基的脲化合物及含乙醯氧基甲基的酚化合物，進而佳為含甲氧基甲基的三聚氰胺化合物(例如六甲氧基甲基三聚氰胺)、含甲氧基甲基的甘脲化合物及含甲氧基甲基的脲化合物等。含甲氧基甲基的三聚氰胺化合物以賽麥盧 (CYMEL) 300、賽麥盧 (CYMEL) 301、賽麥盧 (CYMEL) 303、賽麥盧 (CYMEL) 305 (三井氰胺 (Mitsui Cyanamid) (股) 製造)

等商品名市售，含甲氧基甲基的甘脲化合物以賽麥盧（CYMEL）1174（三井氰胺（Mitsui Cyanamid）（股）製造）等商品名市售，且含甲氧基甲基的脲化合物以 MX290（三和化學（股）製造）等商品名市售。

【0105】就殘膜率的下降、圖案的彎曲或膨潤及顯影性的觀點而言，相對於含酚性羥基的樹脂（QN1）中的所有酸性官能基，交聯劑（QN2）的含量通常為 5 莫耳%~60 莫耳%，較佳為 10 莫耳%~50 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%~40 莫耳%。

【0106】作為正型化學增幅樹脂（QP），可列舉含有酚性羥基、羧基、或磺醯基等中的一種以上的酸性官能基的鹼可溶性樹脂（QP1）、及（QP1）中酸性官能基的氫原子的一部分或全部被酸解離性基取代而成的保護基導入樹脂（QP2）。

保護基導入樹脂（QP2）其自身為鹼不溶性或鹼難溶性。

再者，酸解離性基為可於自非離子系光酸產生劑（A）產生的超強酸的存在下進行解離的基。

【0107】作為鹼可溶性樹脂（QP1），例如可列舉：含酚性羥基的樹脂（QP11）、含羧基的樹脂（QP12）、及含磺酸基的樹脂（QP13）等。

作為含酚性羥基的樹脂（QP11），可使用與所述含羥基的樹脂（QN1）相同者。

【0108】作為含羧基的樹脂（QP12），若為具有羧基的聚合物，則並無特別限制，例如可藉由使含羧基的乙烯基單體（Va）與視

需要的含疏水基的乙烯基單體（Vb）進行乙烯基聚合來獲得。

【0109】 作為含羧基的乙烯基單體（Va），例如可列舉：不飽和單羧酸[(甲基)丙烯酸、丁烯酸及肉桂酸等]、不飽和多元（二價～四價）羧酸[(無水)馬來酸、衣康酸、富馬酸及檸康酸等]、不飽和多元羧酸烷基（碳數 1～10 的烷基）酯[馬來酸單烷基酯、富馬酸單烷基酯及檸康酸單烷基酯等]、以及該些的鹽[鹼金屬鹽（鈉鹽及鉀鹽等）、鹼土金屬鹽（鈣鹽及鎂鹽等）、胺鹽及銨鹽等]。

該些中，就聚合性、及獲取的容易度的觀點而言，較佳為不飽和單羧酸，進而佳為(甲基)丙烯酸。

【0110】 作為含疏水基的乙烯基單體（Vb），可列舉(甲基)丙烯酸酯（Vb1）、及芳香族烴單體（Vb2）等。

【0111】 作為(甲基)丙烯酸酯（Vb1），可列舉：烷基的碳數 1～20 的(甲基)丙烯酸烷基酯[(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯及(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等]及含脂環基的(甲基)丙烯酸酯[(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯及(甲基)丙烯酸異冰片酯等]等。

【0112】 作為芳香族烴單體（Vb2），例如可列舉：具有苯乙烯骨架的烴單體[苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、異丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、苯基苯乙烯、環己基苯乙烯及苄基苯乙烯等]及乙烯基萘。

【0113】 含羧基的樹脂（QP12）中的（Va）/（Vb）的投入單體

莫耳比通常為 10~100/0~90，就顯影性的觀點而言，較佳為 10~80/20~90，進而佳為 25~85/15~75。

【0114】 作為含磺酸基的樹脂 (QP13)，若為具有磺酸基的聚合物，則並無特別限制，例如可藉由使含磺酸基的乙烯基單體 (Vc) 與視需要的含疏水基的乙烯基單體 (Vb) 進行乙烯基聚合來獲得。

作為含疏水基的乙烯基單體 (Vb)，可使用與所述相同者。

【0115】 作為含磺酸基的乙烯基單體 (Vc)，例如可列舉：乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、 α -甲基苯乙烯磺酸、2-(甲基)丙烯醯基醯胺-2-甲基丙磺酸及該些的鹽。作為鹽，可列舉：鹼金屬 (鈉及鉀等) 鹽、鹼土金屬 (鈣及鎂等) 鹽、一級胺鹽~三級胺鹽、銨鹽及四級銨鹽等。

【0116】 含磺酸基的樹脂 (QP13) 中的 (Vc) / (Vb) 的投入單體莫耳比通常為 10~100/0~90，就顯影性的觀點而言，較佳為 10~80/20~90，進而佳為 25~85/15~75。

【0117】 鹼可溶性樹脂 (QP1) 的 HLB 值根據鹼可溶性樹脂 (QP1) 的樹脂骨架而較佳的範圍不同，但較佳為 4~19，進而佳為 5~18，特佳為 6~17。

若 HLB 值為 4 以上，則於進行顯影時顯影性更良好，若為 19 以下，則硬化物的耐水性更良好。

【0118】 再者，本發明中的 HLB 值是利用小田法而得的 HLB 值，且為親水性-疏水性平衡值，可根據有機化合物的有機性的值與無機性的值的比率來計算。

< HLB 的評價方法 >

$$\text{HLB} = 10 \times \frac{\text{無機性}}{\text{有機性}}$$

另外，無機性的值及有機性的值於文獻「界面活性劑的合成及其應用」(槓書店發行、小田、寺村著)的 501 頁，或者「新-界面活性劑入門」(藤本武彥著、三洋化成工業股份有限公司發行)的 198 頁中有詳細記載。

【0119】 作為保護基導入樹脂(QP2)中的酸解離性基，可列舉：取代甲基、1-取代乙基、1-分支烷基、矽烷基、甲鍺烷基(germyl)、烷氧基羰基、醯基及環式酸解離性基等。該些可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合而使用。

【0120】 作為取代甲基，例如可列舉：甲氧基甲基、甲硫基甲基、乙氧基甲基、乙硫基甲基、甲氧基乙氧基甲基、苄基氧基甲基、苄硫基甲基、苯甲醯甲基、溴代苯甲醯甲基、甲氧基苯甲醯甲基、甲硫基苯甲醯甲基、 α -甲基苯甲醯甲基、環丙基甲基、苄基、二苯基甲基、三苯基甲基、溴代苄基、硝基苄基、甲氧基苄基、甲硫基苄基、乙氧基苄基、乙硫基苄基、胡椒基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、丙氧基羰基甲基、異丙氧基羰基甲基、丁氧基羰基甲基、第三丁氧基羰基甲基。

【0121】 作為 1-取代乙基，例如可列舉：1-甲氧基乙基、1-甲硫基乙基、1,1-二甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-乙硫基乙基、1,1-二乙氧基乙基、1-乙氧基丙基、1-丙氧基乙基、1-環己氧基乙基、1-苯氧基乙基、1-苯硫基乙基、1,1-二苯氧基乙基、1-苄基氧基乙

基、1-苄硫基乙基、1-環丙基乙基、1-苯基乙基、1,1-二苯基乙基、1-甲氧基羰基乙基、1-乙氧基羰基乙基、1-丙氧基羰基乙基、1-異丙氧基羰基乙基、1-丁氧基羰基乙基、1-第三丁氧基羰基乙基。

【0122】 作為 1-分支烷基，例如可列舉：異丙基、第二丁基、第三丁基、1,1-二甲基丙基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基。

【0123】 作為矽烷基，例如可列舉：三甲基矽烷基、乙基二甲基矽烷基、二乙基甲基矽烷基、三乙基矽烷基、異丙基二甲基矽烷基、二異丙基甲基矽烷基、三異丙基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、二-第三丁基甲基矽烷基、三-第三丁基矽烷基、二甲基苯基矽烷基、甲基二苯基矽烷基、三苯基矽烷基等三碳基（carbyl）矽烷基。

【0124】 作為甲鍺烷基，例如可列舉：三甲基甲鍺烷基、乙基二甲基甲鍺烷基、甲基二乙基甲鍺烷基、三乙基甲鍺烷基、異丙基二甲基甲鍺烷基、甲基二異丙基甲鍺烷基、三異丙基甲鍺烷基、第三丁基二甲基甲鍺烷基、二-第三丁基甲基甲鍺烷基、三-第三丁基甲鍺烷基、二甲基苯基甲鍺烷基、甲基二苯基甲鍺烷基、三苯基甲鍺烷基等三碳基甲鍺烷基。

【0125】 作為烷氧基羰基，例如可列舉：甲氧基羰基、乙氧基羰基、異丙氧基羰基、第三丁氧基羰基。

【0126】 作為醯基，例如可列舉：乙醯基、丙醯基、丁醯基、庚醯基、己醯基、戊醯基、三甲基乙醯基、異戊醯基、月桂醯基、肉豆蔻醯基、棕櫚醯基、硬脂醯基、乙二醯基、丙二醯基、琥珀

醯基、戊二醯基、己二醯基、庚二醯基、辛二醯基、壬二醯基、癸二醯基、丙烯醯基、丙炔醯基、甲基丙烯醯基、丁烯醯基、油醯基、馬來醯基、富馬醯基、中康醯基、樟腦二醯基、苯甲醯基、鄰苯二甲醯基、間苯二甲醯基、對苯二甲醯基、萘甲醯基、甲苯甲醯基、氫阿托醯基、阿托醯基、肉桂醯基、呋喃甲醯基、噻吩甲醯基、菸醯基、異菸醯基、對甲苯磺醯基、甲磺醯基。

【0127】 作為環式酸解離性基，例如可列舉：環丙基、環戊基、環己基、環己烯基、4-甲氧基環己基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、四氫噻喃基（thiopyranyl）、四氫硫代呋喃基（thiofuranyl）、3-溴代四氫吡喃基、4-甲氧基四氫吡喃基、4-甲氧基四氫噻喃基、3-四氫噻吩-1,1-二氧化物基。

【0128】 於該些酸解離性基中，較佳為第三丁基、苄基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、三甲基矽烷基、第三丁氧基羰基、第三丁氧基羰基甲基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、四氫噻喃基及四氫硫代呋喃基。

【0129】 保護基導入樹脂（QP2）中的酸解離性基的導入率{相對於保護基導入樹脂（QP2）中的未經保護的酸性官能基與酸解離性基的合計數而言的酸解離性基的個數的比例}無法根據酸解離性基或導入有該基的鹼可溶性樹脂的種類統一規定，但較佳為 10%~100%，進而佳為 15%~100%。

【0130】 保護基導入樹脂（QP2）的利用凝膠滲透層析法（GPC）而測定的聚苯乙烯換算重量平均分子量（以下，稱為「M_w」）較

佳為 1,000~150,000，進而佳為 3,000~100,000。

【0131】 另外，保護基導入樹脂（QP2）的 M_w 與利用凝膠滲透層析法（GPC）而測定的聚苯乙烯換算數量平均分子量（以下，稱為「 M_n 」）之比（ M_w/M_n ）通常為 1~10，較佳為 1~5。

【0132】 基於光微影用樹脂組成物（Q）的固體成分的重量非離子系光酸產生劑（A）的含量較佳為 0.001 重量%~20 重量%，進而佳為 0.01 重量%~15 重量%，特佳為 0.05 重量%~7 重量%。

若為 0.001 重量%以上，則可更良好地發揮相對於紫外線的感度，若為 20 重量%以下，則可更良好地發揮不溶於鹼性顯影液的部分的物性。

【0133】 出於改善曝光後的圖案的形狀或經時變化等目的，使用本發明的光微影用樹脂組成物（Q）的抗蝕劑可含有淬滅劑（酸擴散控制劑）。作為淬滅劑，只要是具有顯示出較非離子系光酸產生劑（A）產生的酸而言更大的 pK_a 的鹼性位點的化合物，則並無特別限定。例如可列舉：公知的胺類（三戊基胺、三異丙醇胺、二環己基胺、N,N-二環己基甲基胺等）、公知的吡啶類（吡啶、2,6-二甲吡啶、2,6-二-第三丁基吡啶、2,6-二苯基吡啶等）、公知的苯胺類（2,6-二異丙基苯胺等）、公知的咪唑類（2,4,5-三苯基咪唑、4,5-二苯基咪唑、2-苯基咪唑等）、及曝光時分解而產生弱酸的公知的鎘與弱酸根陰離子的鹽類（苯甲酸三苯基鎘、水楊酸三苯基鎘、3,5-雙三氟甲基苯甲酸三苯基鎘、五氟苯甲酸二苯基鎘、4-氟苯甲酸-4'-異丁基-4'-甲苯基鎘等）。淬滅劑的含量依賴於非離子系

光酸產生劑 (A) 的含量，但相對於光微影用樹脂組成物 (Q) 的總固體成分而為 5 重量%以下，較佳為 3 重量%以下。若超過 5 重量%，則曝光時產生的酸的有效濃度減少，存在於顯影後無法獲得圖案的問題。

【0134】 使用本發明的光微影用樹脂組成物 (Q) 的抗蝕劑例如可藉由如下方式來形成：使用旋塗、簾幕式塗佈、輥塗、噴霧塗佈、網版印刷等公知的方法，將溶解（於包含無機微粒子的情況下為溶解與分散）於規定的有機溶劑中的樹脂溶液塗佈於基板上後，利用加熱或熱風吹附來使溶劑乾燥。

【0135】 作為使光微影用樹脂組成物 (Q) 溶解的有機溶劑（抗蝕劑溶媒），若為可溶解樹脂組成物，並可將樹脂溶液調整為可適用於旋塗等的物性（黏度等）的有機溶劑，則並無特別限定。例如可使用 N-甲基吡咯啉酮、DMF、二甲基亞砷、甲苯、乙醇、環己酮、甲醇、甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙酮及二甲苯等公知的溶媒。

該些溶劑中，就乾燥溫度等觀點而言，較佳為沸點為 200℃ 以下者（甲苯、乙醇、環己酮、甲醇、甲基乙基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙酮及二甲苯），亦可單獨或將兩種以上組合而使用。

於使用有機溶劑的情況下，溶劑的調配量並無特別限定，但基於光微影用樹脂組成物 (Q) 的固體成分的重量，通常較佳為 30 重量%~1,000 重量%，進而佳為 40 重量%~900 重量%，特佳

為 50 重量%~800 重量%。

【0136】塗佈後的樹脂溶液的乾燥條件根據所使用的溶劑而不同，但較佳為於 50°C ~ 200°C 且 1 分鐘~30 分鐘的範圍內實施，藉由乾燥後的光微影用樹脂組成物 (Q) 的殘留溶劑量 (重量%) 等適宜決定。

【0137】於基板上形成抗蝕劑後，進行配線圖案形狀的光照射。之後，進行曝光後加熱 (PEB) 後進行鹼顯影，從而形成配線圖案。

【0138】作為進行光照射的方法，可列舉介隔具有配線圖案的光罩，利用光化射線進行抗蝕劑的曝光的方法。作為用於光照射的光化射線，若可使本發明的光微影用樹脂組成物 (Q) 中的非離子系光酸產生劑 (A) 分解，則並無特別限制。

作為光化射線，存在低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氙氣燈、金屬鹵素燈、電子束照射裝置、X 射線照射裝置、雷射 (氬雷射、氬-氟 (ArF) 準分子雷射、氬-氟 (KrF) 準分子雷射、色素雷射、氮雷射、LED、氮鎘雷射等) 等。該些中，較佳為高壓水銀燈、超高壓水銀燈、LED 及氬-氟 (KrF) 準分子雷射。

【0139】作為曝光後加熱 (PEB) 的溫度，通常為 40°C ~ 200°C，較佳為 50°C ~ 190°C，進而佳為 60°C ~ 180°C。未滿 40°C 時，無法充分地進行脫保護反應、或交聯反應，因此紫外線照射部與紫外線未照射部的溶解性的差不足而無法形成圖案，若高於 200°C，則存在生產性降低的問題。

作為加熱時間，通常為 0.5 分鐘～120 分鐘，未滿 0.5 分鐘時，難以控制時間與溫度，若大於 120 分鐘，則存在生產性降低的問題。

【0140】 作為進行鹼顯影的方法，可列舉使用鹼性顯影液以配線圖案形狀進行溶解去除的方法。作為鹼性顯影液，若為光微影用樹脂組成物（Q）的紫外線照射部與紫外線未照射部的溶解性形成差的條件，則並無特別限制。

作為鹼性顯影液，存在氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液、碳酸氫鈉及四甲基銨鹽水溶液等。

該些鹼性顯影液亦可加入水溶性的有機溶劑。作為水溶性的有機溶劑，存在甲醇、乙醇、異丙醇、THF、N-甲基吡咯啉酮等。

【0141】 作為顯影方法，存在使用鹼性顯影液的浸漬方式、噴淋方式、及噴霧方式，但較佳為噴霧方式。

關於顯影液的溫度，較佳為於 25℃～40℃ 下使用。顯影時間是根據抗蝕劑的厚度來適宜決定。

[實施例]

【0142】 以下，藉由實施例及比較例來對本發明進一步進行說明，但本發明並不限定於該些。以下，只要未特別規定，則%表示重量%，份表示重量份。

【0143】 <製造例 1>

<9-芴酮腙[前驅物（P1）]的合成>

將 9-芴酮作為原料，依照文獻（「應用化學國際版（Angew.

Chem., Int. Ed.)」, 2019, 58, 8762.)中記載的方法獲得前驅物(P1)。

【0144】 < 製造例 2 >

< 2-丁基-9-芴酮脞[前驅物 (P2)]的合成 >

以 2-溴-9-芴酮為原料，與日本專利再表 2014/084269 中記載的方法同樣地獲得烷基化體。

繼而，使用所獲得的烷基化體並依照製造例 1 中記載的方法獲得前驅物 (P2)。

【0145】 < 製造例 3 >

< 9(10H)-蒽酮脞[前驅物 (P3)]的合成 >

以蒽酮為原料，與文獻(「化學科學 (Chem. Sci.)」, 2011, 2, 2029.)中記載的方法同樣地獲得前驅物 (P3)。

【0146】 < 製造例 4 >

< 硫雜蒽酮脞[前驅物 (P4)]的合成 >

將硫雜蒽酮作為原料，依照文獻(「應用化學國際版 (Angew. Chem., Int. Ed.)」, 2010, 49, 6580.)中記載的合成法合成前驅物 (P4)。

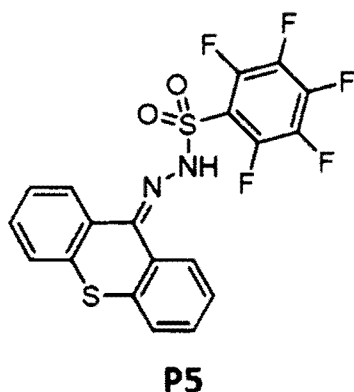
【0147】 < 製造例 5 >

< 前驅物 (P5) 的合成 >

於將製造例 4 中合成的前驅物 (P4) 分散於二氯甲烷中並冷卻至 -78°C 的漿料中滴加三乙基胺，並攪拌 5 分鐘。繼而滴加五氟苯磺醯氯攪拌 1 小時後，升溫至 0°C 為止。放入去離子水停止反應後，對析出的固體進行過濾並減壓乾燥，藉此獲得下述式的前驅

物 (P5)。

【0148】 [化 8]



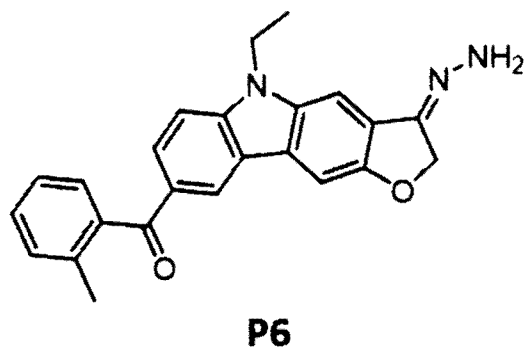
【0149】 < 製造例 6 >

< 前驅物 (P6) 的合成 >

將 4-羥基吡啶作為原料，依照文獻（「光聚合物科學與技術 (J. Photopolym. Sci. Technol.)」, 2018, 31, 37.）中記載的方法合成酮體。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物 (P6)。

【0150】 [化 9]



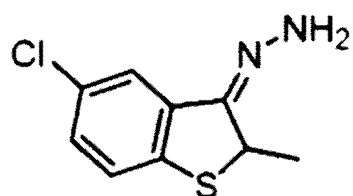
【0151】 < 製造例 7 >

< 前驅物 (P7) 的合成 >

依照日本專利特開 2010-024290 中記載的方法合成相對應的酮體。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物 (P7)。

【0152】 [化 10]



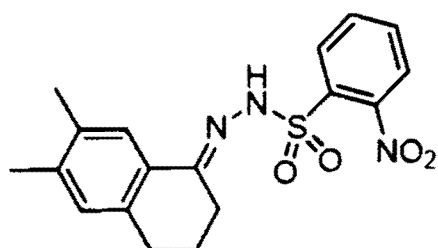
P7

【0153】 < 製造例 8 >

< 前驅物 (P8) 的合成 >

將 6,7-二甲基-1-四氫萘酮作為原料，將五氟苯磺醯氯設為 2-硝基苯磺醯氯，除此以外與製造例 1 及製造例 5 同樣地進行，藉此獲得下述式的前驅物 (P8)。

【0154】 [化 11]



P8

【0155】 < 製造例 9 >

< 前驅物 (P9) 的合成 >

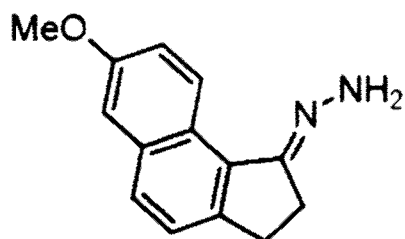
將 6-甲氧基-2-萘丙酸作為原料，依照文獻 (「合成

第 37 頁，共 66 頁(發明說明書)

(Synthesis)」, 2005, 1789.) 中記載的方法，合成作為酮體的 2,3-二氫-7-甲氧基-1H-苯並[e]茛-1-酮。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物 (P9)。

【0156】 [化 12]



P9

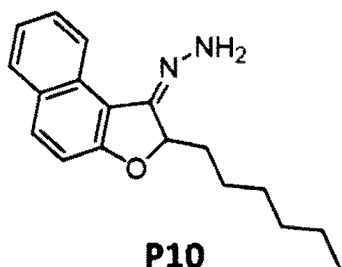
【0157】 < 製造例 10 >

< 前驅物 (P10) 的合成 >

將 2-萘酚及 2-溴辛酸乙酯作為原料，依照日本專利特開 2011-209719 中記載的方法，合成作為酮體的 2-己基萘並[2,1-b]呋喃-1(2H)-酮。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物 (P10)。

【0158】 [化 13]



P10

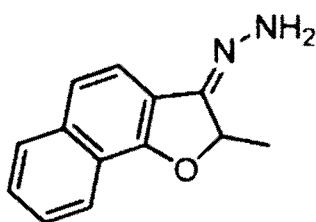
【0159】 < 製造例 11 >

< 前驅物 (P11) 的合成 >

將 1-羥基-2-萘甲酸甲酯及 2-溴丙酸甲酯作為原料，依照文獻 (「合成通訊 (Synthetic Communications.)」, 2012, 42, 989.) 中記載的方法，合成作為酮體的 2-甲基萘並[1,2-b]呋喃-3(2H)-酮。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物 (P11)。

【0160】 [化 14]



P11

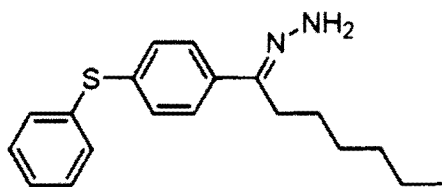
【0161】 < 製造例 12 >

< 前驅物 (P12) 的合成 >

以二苯基硫醚及庚醯氯為原料，將溶媒設為二氯甲烷，除此以外依照日本專利特開 2009-242469 中記載的方法合成作為酮體的 1-[4-(苯硫基)苯基]-1-庚酮。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物 (P12)。

【0162】 [化 15]



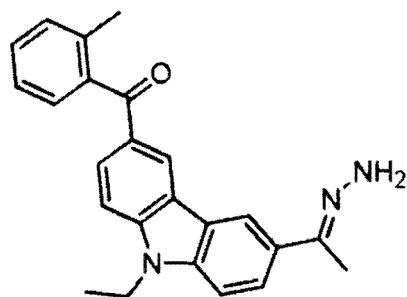
P12

【0163】 <製造例 13>

<前驅物 (P13) 的合成>

將 9-乙基咔唑作為原料，依照日本專利特開 2009-242469 中記載的方法合成相對應的酮體。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物 (P13)。

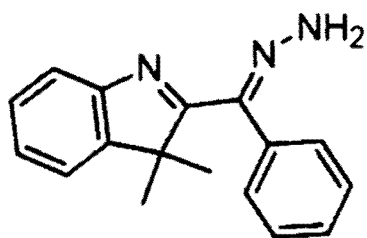
【0164】 [化 16]**P13****【0165】** <製造例 14>

<前驅物 (P14) 的合成>

依照日本專利特開 2016-113504 中記載的方法，合成 2-苄基-3,3-二甲基-3H-吲哚，進而依照文獻（「化學科學 (Chem. Sci.)」, 2016, 7. 346.）中記載的方法，合成相對應的酮體。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物 (P14)。

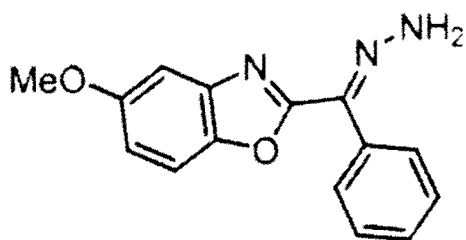
【0166】 [化 17]

**P14****【0167】** <製造例 15>

<前驅物 (P15) 的合成>

以 2-胺基-4-甲氧基苯酚及 2,2-二溴苯乙酮 (依照文獻「亞洲化學雜誌 (Chem. Asian J.)」, 2012, 7, 2240.合成) 為原料, 依照文獻 (「有機化學期刊 (J. Org. Chem.)」, 2016, 81. 51.) 中記載的方法, 合成作為酮體的 2-苯甲醯基-5-甲氧基-1,3-苯並噁唑。

繼而, 使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物 (P15)。

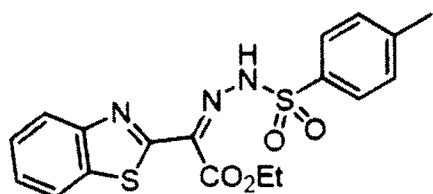
【0168】 [化 18]**P15****【0169】** <製造例 16>

<前驅物 (P16) 的合成>

以苯並噁唑及氯乙醛酸乙酯為原料, 依照文獻 (「合成 (Synthesis)」, 2011, 1633.) 中記載的方法, 合成相對應的酮體, 進而依照製造例 1 中記載的方法合成相對應的胺體。

繼而，將五氟苯磺醯氯設為對甲苯磺醯氯，除此以外與製造例 5 同樣地進行，藉此獲得下述式的前驅物 (P16)。

【0170】 [化 19]



P16

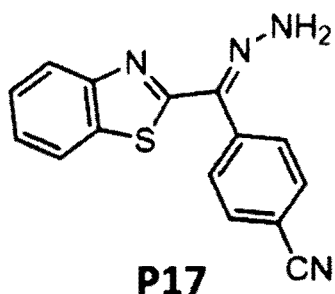
【0171】 <製造例 17>

<前驅物 (P17) 的合成>

將苯並噻唑及 4-氰基苯甲醯氯作為原料，依照文獻（「合成快訊 (Synlett)」, 2013, 24, 2233.）中記載的方法，合成作為酮體的 4-(2-苯並噻唑基羰基)苯並脒。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物 (P17)。

【0172】 [化 20]



P17

【0173】 <製造例 18>

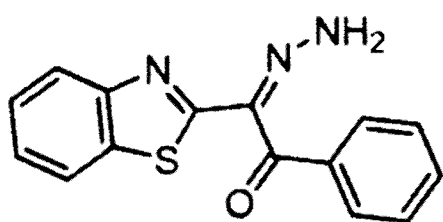
<前驅物 (P18) 的合成>

將 2-氨基苯硫醇及 3-(二甲基氨基)-1-苯基-2-丙烷-1-酮作為

原料，依照文獻（「綠色化學（Green Chem.）」, 2016, 18, 402.）中記載的方法，合成作為酮體的 1-(2-苯並噻唑基)-2-苯基-1,2-乙二酮。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物（P18）。

【0174】 [化 21]



P18

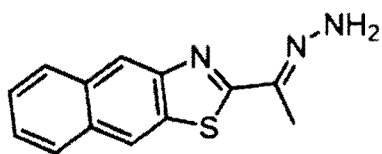
【0175】 < 製造例 19 >

< 前驅物（P19）的合成 >

將 3-氨基-2-萘硫醇作為原料，依照 WO2015/087094 中記載的方法，合成作為酮體的 2-乙醯基萘並[2,3-d]噻唑。

繼而，使用所獲得的酮體並依照製造例 1 中記載的方法獲得下述式的前驅物（P19）。

【0176】 [化 22]



P19

【0177】 < 實施例 1 >

< 化合物（A1）的合成 >

於將製造例 1 中合成的前驅物(P1)10 份分散於二氯甲烷 350 份中並冷卻至 0°C 的漿料中滴加 2,6-二-第三丁基吡啶 30 份，並攪拌 5 分鐘。繼而滴加三氟甲磺酸酐 35 份並攪拌 1 小時。於反應液中加入去離子水停止反應，利用去離子水對有機層清洗三次。藉由將有機層濃縮來獲得黃色固體的化合物 (A1) 18 份。

【0178】 < 實施例 2 >

< 化合物 (A2) 的合成 >

以製造例 1 中合成的前驅物 (P1) 為原料，將三氟甲磺酸酐設為九氟丁磺酸酐 72 份，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A2) 23 份。

【0179】 < 實施例 3 >

< 化合物 (A3) 的合成 >

以製造例 1 中合成的前驅物 (P1) 為原料，將三氟甲磺酸酐設為五氟苯磺醯氯 30 份，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A3) 20 份。

【0180】 < 實施例 4 >

< 化合物 (A4) 的合成 >

以製造例 1 中合成的前驅物 (P1) 為原料，將三氟甲磺酸酐設為全氟丙烷-1,3-二磺醯基二氟化物 36 份，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A4) 15 份。

【0181】 < 實施例 5 >

< 化合物 (A5) 的合成 >

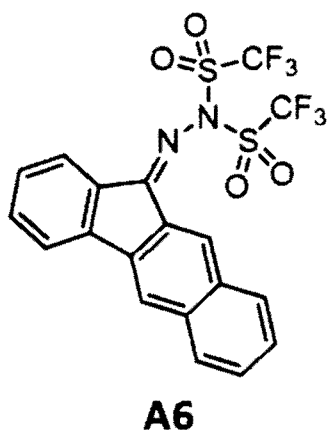
以製造例 2 中合成的前驅物 (P2) 為原料，與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A5) 14 份。

【0182】 < 實施例 6 >

< 化合物 (A6) 的合成 >

使用以 11H-苯並[b]芴-11-酮為原料並依照製造例 1 中記載的方法合成的前驅物，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得下述式的化合物 (A6) 14 份。

【0183】 [化 23]



【0184】 < 實施例 7 >

< 化合物 (A7) 的合成 >

於將製造例 3 中合成的前驅物(P3)10 份分散於二氯甲烷 320 份中並冷卻至 0°C 的漿料中滴加 N-乙基二異丙基胺 19 份，並攪拌 5 分鐘。繼而滴加三氟甲磺酸酐 33 份並攪拌 1 小時。於反應液中加入去離子水停止反應，利用去離子水對有機層清洗三次。藉由將有機層濃縮來獲得黃褐色固體的化合物 (A7) 16 份。

【0185】 < 實施例 8~ 實施例 10 >

< 化合物 (A8) ~ 化合物 (A10) 的合成 >

使用由對應的原料依照製造例 1 或製造例 3 中記載的方法合成的前驅物，除此以外與實施例 7 中記載的合成法同樣地進行，藉此合成化合物 (A8) ~ 化合物 (A10)。

【0186】 < 實施例 11 >

< 化合物 (A11) 的合成 >

以製造例 4 中合成的前驅物 (P4) 為原料，與實施例 7 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A11) 14 份。

【0187】 < 實施例 12 >

< 化合物 (A12) 的合成 >

將製造例 5 中合成的前驅物 (P5) 設為 10 份、二氯甲烷設為 150 份、N-乙基二異丙基胺設為 4.2 份、三氟甲磺酸酐設為 7.4 份，除此以外與實施例 7 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A12) 10 份。

【0188】 < 實施例 13 及實施例 14 >

< 化合物 (A13) 及化合物 (A14) 的合成 >

使用由對應的原料依照製造例 4 中記載的方法合成的前驅物，除此以外與實施例 7 中記載的合成法同樣地進行，藉此合成化合物 (A13) 及化合物 (A14)。

【0189】 < 實施例 15 >

< 化合物 (A15) 的合成 >

使用由對應的原料 (依照製造例 4 中記載的方法合成) 將五氟苯磺醯氯設為甲烷磺醯氯並與製造例 5 中記載的方法同樣地合

成的前驅物，除此以外與實施例 7 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A15) 10 份。

【0190】 < 實施例 16 ~ 實施例 22 >

< 化合物 (A16) ~ 化合物 (A22) 的合成 >

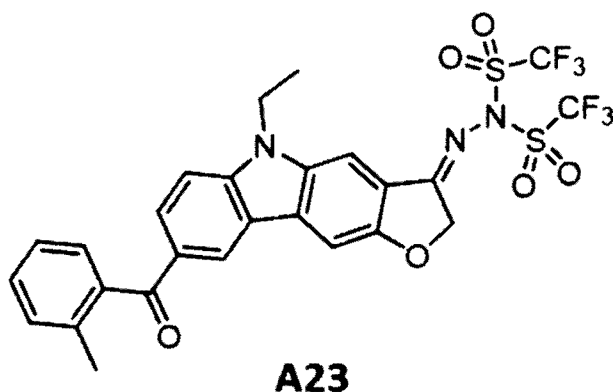
使用由對應的原料依照製造例 1 或製造例 4 中記載的方法合成的前驅物，除此以外與實施例 1 或實施例 7 中記載的合成法同樣地進行，藉此合成化合物 (A16) ~ 化合物 (A22)。

【0191】 < 實施例 23 >

< 化合物 (A23) 的合成 >

以製造例 6 中合成的前驅物 (P6) 為原料，與實施例 1 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得下述式的化合物 (A23) 10 份。

【0192】 [化 24]



【0193】 < 實施例 24 >

< 化合物 (A24) 的合成 >

以製造例 7 中合成的前驅物 (P7) 為原料，與實施例 1 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得化合物 (A24) 16 份。

【0194】 < 實施例 25 >

< 化合物 (A25) 的合成 >

將前驅物 (P1) 設為製造例 8 中合成的前驅物 (P8) 10 份、二氯甲烷設為 180 份、2,6-二-第三丁基吡啶設為 7.7 份、三氟甲磺酸酐設為 9.1 份，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A25) 11 份。

【0195】 < 實施例 26 及實施例 27 >

< 化合物 (A26) 及化合物 (A27) 的合成 >

使用由對應的原料依照製造例 1 中記載的方法合成的前驅物，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此合成化合物 (A26) 及化合物 (A27)。

【0196】 < 實施例 28 及實施例 29 >

< 化合物 (A28) 及化合物 (A29) 的合成 >

使用由對應的原料依照製造例 7 中記載的方法合成的前驅物，除此以外與實施例 24 同樣地進行，藉此合成化合物 (A28) 及化合物 (A29)。

【0197】 < 實施例 30 >

< 化合物 (A30) 的合成 >

以製造例 9 中合成的前驅物 (P9) 為原料，與實施例 1 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得化合物 (A30) 15 份。

【0198】 < 實施例 31 >

< 化合物 (A31) 的合成 >

將由對應的原料依照製造例 7 中記載的方法合成的前驅物作

為原料，將三氟甲磺酸酐設為十七氟辛磺酸氟化物 61 份，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A31) 35 份。

【0199】 < 實施例 32 >

< 化合物 (A32) 的合成 >

以製造例 10 中合成的前驅物 (P10) 為原料，與實施例 1 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得化合物 (A32) 14 份。

【0200】 < 實施例 33 >

< 化合物 (A33) 的合成 >

將使用 2-萘酚及 2-氯丙醯氯依照製造例 10 中記載的方法合成的前驅物用於原料，除此以外與實施例 32 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A33) 16 份。

【0201】 < 實施例 34 ~ 實施例 36 >

< 化合物 (A34) ~ 化合物 (A36) 的合成 >

使用由對應的原料依照製造例 7 中記載的方法合成的前驅物，除此以外與實施例 24 同樣地進行，藉此合成化合物 (A34 ~ A36)。

【0202】 < 實施例 37 >

< 化合物 (A37) 的合成 >

以製造例 11 中合成的前驅物 (P11) 為原料，與實施例 2 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得化合物 (A37) 22 份。

【0203】 < 實施例 38 >

< 化合物 (A38) 的合成 >

使用將 2-溴丙酸甲酯設為 2-溴辛酸甲酯並與製造例 11 中記載的方法同樣地合成的前驅物，除此以外與實施例 37 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A38) 12 份。

【0204】 < 實施例 39 >

< 化合物 (A39) 的合成 >

將前驅物 (P1) 設為二苯甲酮脞，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A39) 18 份。

【0205】 < 實施例 40 >

< 化合物 (A40) 的合成 >

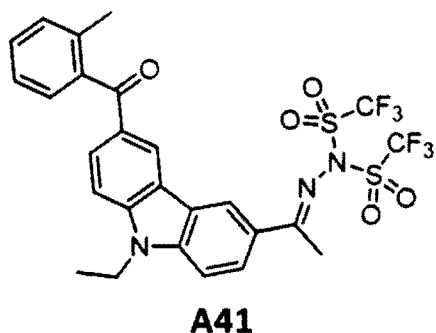
以製造例 12 中合成的前驅物 (P12) 為原料，與實施例 1 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得化合物 (A40) 12 份。

【0206】 < 實施例 41 >

< 化合物 (A41) 的合成 >

以製造例 13 中合成的前驅物 (P13) 為原料，與實施例 1 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得下述式的化合物 (A41) 10 份。

【0207】 [化 25]



【0208】 < 實施例 42～實施例 44 >

< 化合物 (A42)～化合物 (A44) 的合成 >

使用由對應的原料依照製造例 1 中記載的方法合成的前驅物，與實施例 1 或實施例 2 中記載的合成法同樣地進行，藉此合成化合物 (A42～A44)。

【0209】 < 實施例 45 及實施例 46 >

< 化合物 (A45) 及化合物 (A46) 的合成 >

使用由對應的原料依照製造例 12 中記載的方法合成的前驅物，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此合成化合物 (A45) 及化合物 (A46)。

【0210】 < 實施例 47 >

< 化合物 (A47) 的合成 >

以製造例 14 中合成的前驅物 (P14) 為原料，與實施例 1 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得化合物 (A47) 12 份。

【0211】 < 實施例 48 >

< 化合物 (A48) 的合成 >

以製造例 15 中合成的前驅物 (P15) 為原料，與實施例 1 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得化合物 (A48) 13 份。

【0212】 < 實施例 49 >

< 化合物 (A49) 的合成 >

將前驅物 (P1) 設為製造例 16 中合成的前驅物 (P16) 10 份、二氯甲烷設為 170 份、2,6-二-第三丁基吡啶設為 7.1 份、三氟甲磺

酸酐設為 8.4 份，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A49) 11 份。

【0213】 < 實施例 50 >

< 化合物 (A50) 的合成 >

以製造例 17 中合成的前驅物 (P17) 為原料，與實施例 1 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得化合物 (A50) 14 份。

【0214】 < 實施例 51 >

< 化合物 (A51) 的合成 >

以製造例 18 中合成的前驅物 (P18) 為原料，與實施例 2 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得化合物 (A51) 18 份。

【0215】 < 實施例 52 >

< 化合物 (A52) 的合成 >

使用將苯並噻唑設為 1-甲基苯並咪唑並與製造例 16 中記載的方法同樣地合成的脛體 (前驅物)，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A52) 15 份。

【0216】 < 實施例 53 >

< 化合物 (A53) 的合成 >

使用將 2-胺基-4-甲氧基苯酚設為 3-胺基-2-萘酚並與製造例 15 中記載的方法同樣地合成的前驅物，除此以外與實施例 1 同樣地進行，藉此獲得化合物 (A53) 12 份。

【0217】 < 實施例 54 >

< 化合物 (A54) 的合成 >

以製造例 19 中合成的前驅物 (P19) 為原料，與實施例 1 中記載的合成法同樣地進行，藉此獲得化合物 (A54) 13 份。

【0218】 將化合物 (A1) ~ 化合物 (A54) 的結構及性狀記載於表 1~表 4 中。

【0219】 [表 1]

| 實施例 | 通式 | R _f | R ¹ | (R ⁶) _n | G ¹ | 化合物 | 性狀 |
|--------|--------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----|-------|
| 實施例 1 | (1) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | 單鍵 | A1 | 黃色固體 |
| 實施例 2 | (1) -1 | C ₄ F ₉ | C ₄ F ₉ | (無) | 單鍵 | A2 | 黃色固體 |
| 實施例 3 | (1) -1 | C ₆ F ₅ | C ₆ F ₅ | (無) | 單鍵 | A3 | 黃色固體 |
| 實施例 4 | (1) -1 | -(CF ₂) ₃ - | | (無) | 單鍵 | A4 | 黃色固體 |
| 實施例 5 | (1) -1 | CF ₃ | CF ₃ | 2- ⁿ Bu | 單鍵 | A5 | 黃色固體 |
| 實施例 6 | (1) -1 | CF ₃ | CF ₃ | 參照化合物 A6 | 單鍵 | A6 | 橙色固體 |
| 實施例 7 | (1) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | -CH ₂ - | A7 | 黃褐色固體 |
| 實施例 8 | (1) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | -CH ₂ -CH ₂ - | A8 | 黃褐色固體 |
| 實施例 9 | (1) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | -O- | A9 | 黃色固體 |
| 實施例 10 | (1) -1 | CF ₃ | CF ₃ | 3-MeO | -O- | A10 | 黃褐色固體 |
| 實施例 11 | (1) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | -S- | A11 | 黃色固體 |
| 實施例 12 | (1) -1 | CF ₃ | C ₆ F ₅ | (無) | -S- | A12 | 黃色固體 |
| 實施例 13 | (1) -1 | CF ₃ | CF ₃ | 2- ⁱ Pr | -S- | A13 | 黃褐色固體 |
| 實施例 14 | (1) -1 | F | F | 2,4-Et ₂ | -S- | A14 | 黃褐色固體 |
| 實施例 15 | (1) -1 | CF ₃ | Me | 2-CF ₃ | -S- | A15 | 黃色固體 |
| 實施例 16 | (1) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | -NMe- | A16 | 黃色固體 |
| 實施例 17 | (1) -1 | C ₄ F ₉ | C ₄ F ₉ | (無) | -NPh- | A17 | 黃紅色固體 |
| 實施例 18 | (1) -2 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | (無) | A18 | 黃褐色固體 |
| 實施例 19 | (1) -2 | CF ₃ | CF ₃ | 2- ^t Bu | (無) | A19 | 黃褐色固體 |

【0220】 [表 2]

| 實施例 | 通式 | R _f | R ¹ | (R ⁶) _n | R ⁴ | R ⁵ | G ² | 化合物 | 性狀 |
|--------|--------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|----------------|--------------------|-----|-------|
| 實施例 20 | (2) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | H | H | -CH ₂ - | A20 | 白色固體 |
| 實施例 21 | (2) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | ⁿ Bu | H | -CH ₂ - | A21 | 白色固體 |
| 實施例 22 | (2) -1 | C ₄ F ₉ | C ₄ F ₉ | (無) | H | H | -O- | A22 | 淡黃色固體 |
| 實施例 23 | (2) -1 | CF ₃ | CF ₃ | 參照化合物 A23 | H | H | -O- | A23 | 橙色固體 |
| 實施例 24 | (2) -1 | CF ₃ | CF ₃ | 5-Cl | Me | H | -S- | A24 | 淡黃色固體 |
| 實施例 25 | (2) -2 | CF ₃ | 2-NO ₂ -Ph | 6,7-Me ₂ | H | H | -CH ₂ - | A25 | 乳白色固體 |
| 實施例 26 | (2) -2 | CF ₃ | CF ₃ | 7-MeS | H | H | -CH ₂ - | A26 | 淡褐色固體 |
| 實施例 27 | (2) -2 | CF ₃ | CF ₃ | 6-MeO | H | Ph | -O- | A27 | 黃色固體 |
| 實施例 28 | (2) -2 | CF ₃ | CF ₃ | 7-MeO | H | H | -S- | A28 | 淡黃色固體 |
| 實施例 29 | (2) -2 | CF ₃ | CF ₃ | 7-Cl | Me | H | -NMe- | A29 | 淡褐色固體 |
| 實施例 30 | (2) -3 | CF ₃ | CF ₃ | 7-MeO | H | H | -CH ₂ - | A30 | 淡褐色固體 |
| 實施例 31 | (2) -3 | C ₈ F ₁₇ | C ₈ F ₁₇ | (無) | H | H | -O- | A31 | 黃色固體 |
| 實施例 32 | (2) -3 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | ⁿ Hex | H | -O- | A32 | 黃色固體 |
| 實施例 33 | (2) -3 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | Me | H | -O- | A33 | 黃褐色固體 |
| 實施例 34 | (2) -3 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | H | H | -S- | A34 | 黃色固體 |
| 實施例 35 | (2) -4 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | Me | Me | -S- | A35 | 褐色固體 |
| 實施例 36 | (2) -5 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | H | H | -O- | A36 | 黃色固體 |
| 實施例 37 | (2) -5 | C ₄ F ₉ | C ₄ F ₉ | (無) | Me | H | -O- | A37 | 黃色固體 |

| | | | | | | | | | |
|--------|--------|-----------------|-----------------|-----|------------------|---|-----|-----|------|
| 實施例 38 | (2) -5 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | ⁿ Hex | H | -O- | A38 | 黃色固體 |
|--------|--------|-----------------|-----------------|-----|------------------|---|-----|-----|------|

【0221】 [表 3]

| 實施例 | 通式 | R _f | R ¹ | (R ⁶) _n | R ² | G ³ ,G ⁴ | R ³ 鍵結位置 | 化合物 | 性狀 |
|--------|--------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--|--------------------------------|---------------------|-----|-------|
| 實施例 39 | (3) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | Ph | (無) | 1 位 | A39 | 白色固體 |
| 實施例 40 | (3) -1 | CF ₃ | CF ₃ | 4-C ₆ H ₄ S | ⁿ Hex | (無) | 1 位 | A40 | 乳白色固體 |
| 實施例 41 | (3) -1 | CF ₃ | CF ₃ | 參照化合物 A41 | Me | (無) | 3 位 | A41 | 黃橙色固體 |
| 實施例 42 | (3) -2 | CF ₃ | CF ₃ | 6-MeO | Me | (無) | 2 位 | A42 | 淡褐色固體 |
| 實施例 43 | (3) -2 | C ₄ F ₉ | C ₄ F ₉ | (無) | Ph | (無) | 2 位 | A43 | 乳白色固體 |
| 實施例 44 | (3) -3 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | ⁿ C ₁₂ H ₂₅ | (無) | 1 位 | A44 | 黃褐色固體 |
| 實施例 45 | (3) -4 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | Ph | -O-,單鍵 | 2 位 | A45 | 黃色固體 |
| 實施例 46 | (3) -4 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | 4-CNC ₆ H ₄ | -CH ₂ -,單鍵 | 2 位 | A46 | 黃色固體 |

【0222】 [表 3 中，R³ 鍵結位置表示於通式 (1) 中與 R³-CR²=N 所表示的 R³ 鍵結的碳的鍵結位置。]

【0223】 [表 4]

| 實施例 | 通式 | R _f | R ¹ | (R ⁶) _n | R ² | G ⁵ | 化合物 | 性狀 |
|--------|--------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----|-------|
| 實施例 47 | (4) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | Ph | -CMe ₂ - | A47 | 淡黃色固體 |
| 實施例 48 | (4) -1 | CF ₃ | CF ₃ | 5-MeO | Ph | -O- | A48 | 淡黃色固體 |
| 實施例 49 | (4) -1 | CF ₃ | 4-Me-Ph | (無) | CO ₂ Et | -S- | A49 | 淡褐色固體 |
| 實施例 50 | (4) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | 4-CNC ₆ H ₄ | -S- | A50 | 淡黃色固體 |
| 實施例 51 | (4) -1 | C ₄ F ₉ | C ₄ F ₉ | (無) | Bz | -S- | A51 | 黃褐色固體 |
| 實施例 52 | (4) -1 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | CO ₂ Et | -NMe- | A52 | 淡黃色固體 |
| 實施例 53 | (4) -2 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | Ph | -O- | A53 | 黃褐色固體 |
| 實施例 54 | (4) -2 | CF ₃ | CF ₃ | (無) | Me | -S- | A54 | 淡褐色固體 |

【0224】 表 1~表 4 中，H 表示氫原子，Me 表示甲基，Et 表示乙基，Pr 表示丙基，Bu 表示丁基，Hex 表示己基，Ph 表示苯基，Bz 表示苯甲醯基。

【0225】 <比較例 1>

<離子系光酸產生劑[化合物 (A'1)]的合成>

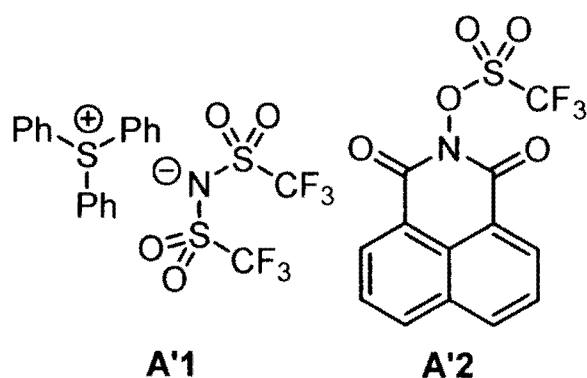
將三苯基溴化鎢 10 份分散於氯仿 109 份中，加入雙三氟甲烷磺醯胺鈉 9.3 份與去離子水 109 份。遽烈攪拌 1 小時後靜置並去除分離的水層，進而將有機層水洗兩次。將有機層濃縮並利用減壓乾燥器加以乾燥，藉此獲得比較例的離子系光酸產生劑[化合物 (A'1)]13 份。

【0226】 <比較例 2>

<非離子系光酸產生劑[化合物 (A'2)]的合成>

直接使用 1,8-萘二甲酸醯亞胺三氟甲磺酸酯 (A'2) (奧德里奇 (Aldrich) 公司製造)。

【0227】 [化 26]



【0228】 <實施例 1~實施例 54、比較例 1 及比較例 2>

對於實施例 1~實施例 54 中獲得的非離子系光酸產生劑(A1)~非離子系光酸產生劑 (A54)、用以比較的離子系光酸產生劑 (A'1) 及非離子系光酸產生劑 (A'2) 的 i 射線感度及抗蝕劑溶媒溶解性，利用以下的方法進行評價，並將其結果記載於表 5 及表 6 中。

【0229】 <i 射線分解率>

於重乙腈 100 份中溶解所合成的實施例及比較例的化合物 0.3 份、與作為標準物質的全氟苯 0.1 份，向 NMR 管中注入 0.6 mL，進行 ^{19}F -NMR 分析。繼而，對於該 NMR 管而言，使用紫外線照射裝置 (奧克製作所 (ORC Manufacturing) 股份有限公司公司製造、HMW-661F-01)，曝光 $500 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^2$ 的利用 L-34 (肯高光

學 (Kenko kougaku) 股份有限公司製造、截止未滿 340 nm 的光的濾波器) 濾波器限定了波長的紫外光。再者，對於累計曝光量而言，測定 365 nm 的波長。再次利用 ^{19}F -NMR 分析曝光後的 NMR 管，由曝光前後的化合物的 ^{19}F -NMR 訊號的積分值 (以標準物質為基準) 算出 i 射線分解率。於相同曝光量下分解率高則作為光酸產生劑而言優異，因此如以下般評價 i 射線分解率，將結果記載於表 5 及表 6 中。

i 射線分解率 = (曝光前的化合物訊號的積分值 - 曝光後的化合物訊號的積分值) / (曝光前的化合物訊號的積分值)

【0230】 < 溶解性 >

將實施例及比較例的化合物以成為 50% 濃度的方式加入至作為通用抗蝕劑溶媒的丙二醇單甲醚乙酸酯中，利用渦輪混合機攪拌一分鐘後，浸泡於 25°C 的恆溫槽中靜置一小時，藉由目視確認是否均勻溶解。於不均勻的情況下，以濃度逐步減少 5% 的方式追加丙二醇單甲醚乙酸酯，重覆進行操作。於濃度 5% 以下時以 1% 為單位重覆進行。將初次變得均勻的濃度作為該化合物於抗蝕劑溶媒中的溶解性。溶解性高時，製成光微影用樹脂組成物時更不易發生析出或相分離，因此優異。將結果記載於表 5 及表 6 中。

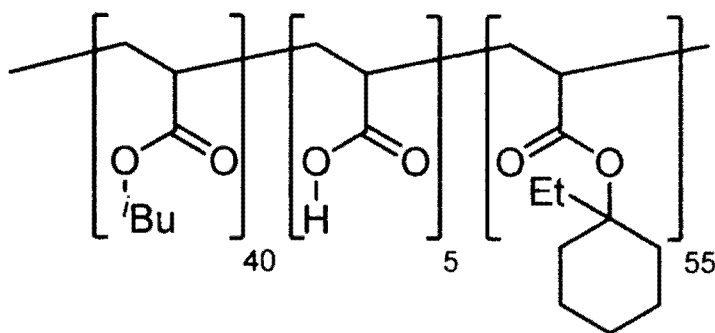
【0231】 < 正型光微影用樹脂組成物的評價 >

< 正型光微影用樹脂組成物 (QP-1) 的製備 >

將下述式所示的樹脂 40 份、間甲酚與對甲酚於甲醛及酸觸媒的存在下加成縮合而獲得的酚醛清漆樹脂 60 份、實施例及比較例

的化合物 1 份溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯 152 份中，通過膜濾器（孔徑 0.45 μm 、PTFE 膜）進行過濾，藉此製備正型光微影用樹脂組成物（QP-1）。

【0232】 [化 27]



【0233】 < 最低曝光量 >

於矽晶圓基板上旋塗所述製備的正型光微影用樹脂組成物（QP-1）後，進行乾燥而獲得具有約 20 μm 膜厚的光阻劑層。藉由加熱板於 130 $^{\circ}\text{C}$ 下對該抗蝕劑層預烘烤 6 分鐘。繼而，使用 TME-150RSC-12（拓普康（Topcon）公司製造）進行圖案曝光（i 射線），利用加熱板於 75 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 5 分鐘曝光後加熱（PEB）。之後，利用使用 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液的浸漬法，進行 5 分鐘顯影處理，並進行流水清洗，利用氮氣加以吹掃，從而獲得 10 μm 的線與空間（L&S）圖案。進而，測定於其以下無法確認到該圖案的殘渣的最低限度的曝光量、即形成抗蝕劑圖案所需的最低曝光量 [mJ/cm^2]。最低曝光量與 i 射線感度相對應且少時優異。將其結果記載於表 5 及表 6 中。

【0234】 < 負型光微影用樹脂組成物的評價 >

< 負型光微影用樹脂組成物的製備 >

溶解於酚樹脂(迪愛生(DIC)公司製造、「酚諾特(Phenolite) TD431」) 75 份、三聚氰胺硬化劑(三井氰胺(Mitsui Cyanamid) 股份有限公司製造、「賽麥盧(Cymel) 300」) 25 份、所合成的實施例及比較例的化合物 1 份、及丙二醇單甲醚乙酸酯 100 份, 通過膜濾器(孔徑 0.45 μm 、PTFE 膜) 進行過濾, 藉此製備各自的負型光微影用樹脂組成物。

【0235】 < 曝光部硬化性 >

使用旋塗機於 200 rpm 且 10 秒的條件下, 將所述製備的各個負型光微影用樹脂組成物塗佈於 10 cm 見方的玻璃基板上。繼而, 於 25°C 下真空乾燥 5 分鐘後, 於 100°C 的加熱板上乾燥 5 分鐘, 藉此形成膜厚約 40 μm 的抗蝕劑。對於該抗蝕劑而言, 使用紫外線照射裝置(奧克製作所(ORC Manufacturing) 股份有限公司製造、HMW-661F-01), 對整個面曝光規定量的藉由 L-34(肯高光學(Kenko kougaku) 股份有限公司製造、340 nm 低通濾波器) 限定了波長的紫外光。再者, 對於累計曝光量而言, 測定 365 nm 的波長。繼而, 於 150°C 的順風乾燥機中進行 10 分鐘曝光後加熱(PEB) 後, 使用 0.5% 氫氧化鉀溶液並浸漬 60 秒鐘, 藉此進行顯影, 立即進行水洗、乾燥。使用形狀測定顯微鏡(超深度形狀測定顯微鏡 UK-8550、基恩士(Keyence) 股份有限公司製造) 對該抗蝕劑的膜厚進行測定。此處, 將顯影前後的抗蝕劑的膜厚變化處於 10% 以內的最低曝光量 [mJ/cm^2] 設為曝光部硬化性。曝光部硬

化性與 i 射線感度相對應，最低曝光量越少，i 射線感度越優異。

將其結果記載於表 5 及表 6 中。

【0236】 [表 5]

| | 化合物 | i 射線分解率 | 溶解性 | 最低曝光量 | 曝光部硬化性 |
|--------|-----|---------|-----|-------|--------|
| 實施例 1 | A1 | 40% | 10% | 250 | 250 |
| 實施例 2 | A2 | 40% | 15% | 200 | 200 |
| 實施例 3 | A3 | 30% | 10% | 250 | 300 |
| 實施例 4 | A4 | 25% | 5% | 250 | 400 |
| 實施例 5 | A5 | 45% | 25% | 200 | 200 |
| 實施例 6 | A6 | 30% | 5% | 200 | 250 |
| 實施例 7 | A7 | 35% | 10% | 300 | 350 |
| 實施例 8 | A8 | 30% | 15% | 350 | 350 |
| 實施例 9 | A9 | 40% | 10% | 300 | 300 |
| 實施例 10 | A10 | 45% | 10% | 250 | 250 |
| 實施例 11 | A11 | 45% | 10% | 250 | 300 |
| 實施例 12 | A12 | 25% | 15% | 350 | 400 |
| 實施例 13 | A13 | 50% | 20% | 200 | 250 |
| 實施例 14 | A14 | 50% | 20% | 250 | 300 |
| 實施例 15 | A15 | 35% | 5% | 500 | 500 |
| 實施例 16 | A16 | 35% | 10% | 350 | 450 |
| 實施例 17 | A17 | 35% | 10% | 350 | 450 |
| 實施例 18 | A18 | 30% | 15% | 400 | 450 |
| 實施例 19 | A19 | 35% | 15% | 350 | 450 |
| 實施例 20 | A20 | 15% | 25% | 450 | 500 |
| 實施例 21 | A21 | 20% | 30% | 400 | 400 |
| 實施例 22 | A22 | 25% | 20% | 350 | 350 |
| 實施例 23 | A23 | 50% | 10% | 150 | 200 |

【0237】 [表 6]

| | | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 實施例 24 | A24 | 20% | 15% | 400 | 450 |
| 實施例 25 | A25 | 20% | 20% | 450 | 500 |
| 實施例 26 | A26 | 25% | 20% | 400 | 400 |
| 實施例 27 | A27 | 30% | 15% | 250 | 250 |
| 實施例 28 | A28 | 25% | 20% | 350 | 350 |
| 實施例 29 | A29 | 20% | 20% | 450 | 500 |
| 實施例 30 | A30 | 30% | 15% | 250 | 300 |
| 實施例 31 | A31 | 25% | 15% | 300 | 350 |
| 實施例 32 | A32 | 30% | 25% | 250 | 250 |
| 實施例 33 | A33 | 40% | 15% | 200 | 200 |
| 實施例 34 | A34 | 30% | 15% | 300 | 350 |
| 實施例 35 | A35 | 30% | 10% | 250 | 250 |
| 實施例 36 | A36 | 30% | 10% | 250 | 300 |
| 實施例 37 | A37 | 35% | 15% | 300 | 350 |
| 實施例 38 | A38 | 40% | 25% | 250 | 250 |
| 實施例 39 | A39 | 15% | 20% | 450 | 450 |
| 實施例 40 | A40 | 30% | 30% | 250 | 300 |
| 實施例 41 | A41 | 45% | 10% | 200 | 250 |
| 實施例 42 | A42 | 30% | 10% | 350 | 400 |
| 實施例 43 | A43 | 25% | 15% | 350 | 350 |

| | | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-------|------|
| 實施例 44 | A44 | 20% | 20% | 350 | 400 |
| 實施例 45 | A45 | 25% | 10% | 300 | 350 |
| 實施例 46 | A46 | 30% | 10% | 250 | 250 |
| 實施例 47 | A47 | 20% | 15% | 400 | 450 |
| 實施例 48 | A48 | 30% | 15% | 300 | 300 |
| 實施例 49 | A49 | 20% | 20% | 350 | 350 |
| 實施例 50 | A50 | 35% | 15% | 250 | 250 |
| 實施例 51 | A51 | 30% | 15% | 300 | 350 |
| 實施例 52 | A52 | 20% | 20% | 450 | 450 |
| 實施例 53 | A53 | 35% | 5% | 250 | 250 |
| 實施例 54 | A54 | 35% | 10% | 300 | 350 |
| 比較例 1 | A'1 | 3% | 1% | 1000 | 1500 |
| 比較例 2 | A'2 | 10% | 3% | >2000 | 600 |

【0238】 < 實施例 55～實施例 72、比較例 3～比較例 8 >

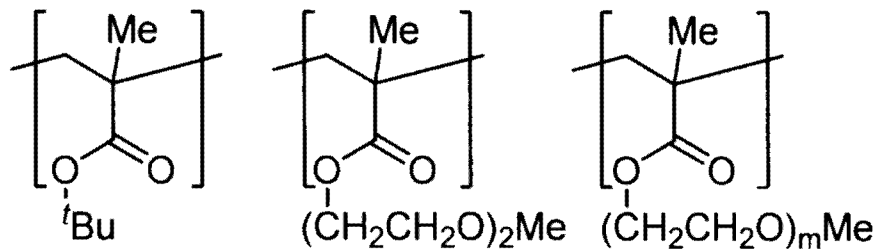
對於非離子系光酸產生劑（A5、A13、A23、A33、A40 及 A50）、用以比較的離子系光酸產生劑（A'1）及非離子系光酸產生劑（A'2）的正型光微影用樹脂組成物（QP-2）～正型光微影用樹脂組成物（QP-4）的 i 射線感度及 KrF 射線感度，利用以下的方法進行評價，將其結果記載於表 7 及表 8 中。

【0239】 < 正型光微影用樹脂組成物的評價 >

< 正型光微影用樹脂組成物（QP-2）的製備 >

甲基丙烯酸第三丁酯 43 份、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 30 份、甲基丙烯酸甲氧基二乙二醇 45 份、偶氮雙異丁腈 0.4 份於二噁烷下反應而獲得的具有下述結構單元（ $m=9$ ）的樹脂 10 份、酚醛清漆樹脂 20 份（利用甲醛使間甲酚與對甲酚縮合而成的共縮合體（間甲酚/對甲酚=40/60（質量比）， $M_w=7,000$ ））、實施例及比較例的化合物 1 份、N,N-二環己基甲基胺 0.03 份與丙二醇單甲醚乙酸酯 87 份混合並溶解後，通過膜濾器（孔徑 $0.45 \mu\text{m}$ 、PTFE 膜）進行過濾，藉此製備正型光微影用樹脂組成物（QP-2）。

【0240】 [化 28]



【0241】 <最低曝光量>

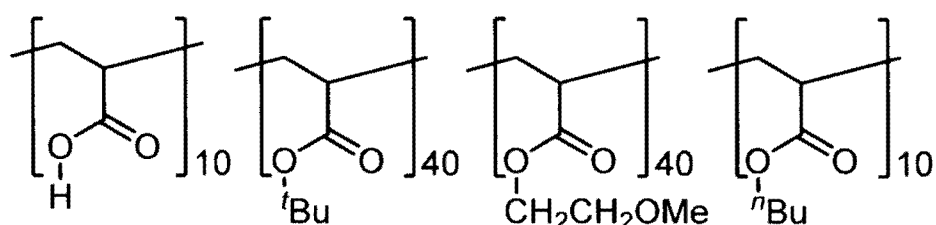
於矽晶圓上蒸鍍有銅的基板上旋塗所述製備的正型光微影用樹脂組成物 (QP-2) 後，進行乾燥而獲得光阻劑層。藉由加熱板於 110°C 下對該抗蝕劑層預烘烤 3 分鐘而獲得膜厚約 5 μm 的塗膜。繼而，使用 TME-150RSC-12 (拓普康 (Topcon) 公司製造) 進行圖案曝光 (i 射線)，利用加熱板於 90°C 下進行 60 秒鐘曝光後加熱 (PEB)。之後，利用使用 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液的浸漬法，進行 5 分鐘顯影處理，並進行流水清洗，利用氮氣加以吹掃，從而獲得 10 μm 的線與空間 (L&S) 圖案。進而，測定於其以下無法確認到該圖案的殘渣的最低限度的曝光量、即形成抗蝕劑圖案所需的最低曝光量 [mJ/cm²]。最低曝光量與 i 射線感度相對應且少時優異。將其結果記載於表 7 中。

【0242】 <正型光微影用樹脂組成物 (QP-3) 的製備>

將具有下述結構單元 (結構式中括弧的右下的數字表示樹脂中的結構單元的含有重量%) 的樹脂 35 份、聚羥基苯乙烯樹脂 10 份 (對羥基苯乙烯: 苯乙烯: 丙烯酸第三丁酯=12: 3: 5 的共聚物, Mw=1.0×10⁴)、酚醛清漆樹脂 27.5 份 (利用甲醛使間甲酚與對甲

酚縮合而成的共縮合體（間甲酚/對甲酚=40/60（質量比）， $M_w=5,000$ ）與酚醛清漆樹脂 27.5 份（利用甲醛使間甲酚與對甲酚縮合而成的共縮合體（間甲酚/對甲酚=40/60（質量比）， $M_w=7,000$ ）、界面活性劑（BYK310、畢克化學（BYK-Chemie）公司製造）0.05 份、實施例及比較例的化合物 1 份以固體成分濃度為 40 重量%的方式混合於混合溶劑（乙酸甲氧基丁酯/丙二醇單甲醚乙酸酯=60/40（質量比））中並溶解後，通過膜濾器（孔徑 $0.45\ \mu\text{m}$ 、PTFE 膜）進行過濾，藉此製備正型光微影用樹脂組成物（QP-3）。

【0243】 [化 29]



【0244】 <最低曝光量>

於銅基板上旋塗所述製備的正型光微影用樹脂組成物（QP-3）後，進行乾燥而獲得膜厚約 $11\ \mu\text{m}$ 的光阻劑層。藉由加熱板於 130°C 下對該抗蝕劑層預烘烤 5 分鐘。繼而，使用 TME-150RSC-12（拓普康（Topcon）公司製造）進行圖案曝光（i 射線），利用加熱板於 90°C 下進行 90 秒鐘曝光後加熱（PEB）。之後，將 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液滴加至基板上，於 23°C 下靜置 30 秒鐘，將所述操作進行兩次後，並進行流水清洗，利用

氮氣加以吹掃，從而獲得 10 μm 的線與空間 (L&S) 圖案。進而，測定於其以下無法確認到該圖案的殘渣的最低限度的曝光量、即形成抗蝕劑圖案所需的最低曝光量 [mJ/cm^2]。最低曝光量與 i 射線感度相對應且少時優異。將其結果記載於表 7 中。

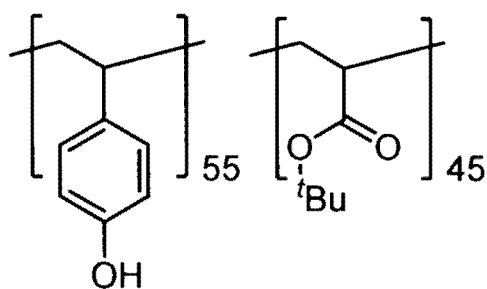
【0245】 [表 7]

| | 化合物 | 樹脂組成物 | 最低曝光量 |
|--------|-----|-------|-------|
| 實施例 55 | A5 | QP-2 | 1000 |
| 實施例 56 | A13 | QP-2 | 1500 |
| 實施例 57 | A23 | QP-2 | 1000 |
| 實施例 58 | A33 | QP-2 | 1000 |
| 實施例 59 | A40 | QP-2 | 1500 |
| 實施例 60 | A50 | QP-2 | 1500 |
| 實施例 61 | A5 | QP-3 | 1000 |
| 實施例 62 | A13 | QP-3 | 1500 |
| 實施例 63 | A23 | QP-3 | 1000 |
| 實施例 64 | A33 | QP-3 | 1000 |
| 實施例 65 | A40 | QP-3 | 1000 |
| 實施例 66 | A50 | QP-3 | 1000 |
| 比較例 3 | A'1 | QP-2 | 未解析 |
| 比較例 4 | A'2 | QP-2 | 4000 |
| 比較例 5 | A'1 | QP-3 | >5000 |
| 比較例 6 | A'2 | QP-3 | 3000 |

【0246】 < 正型光微影用樹脂組成物 (QP-4) 的製備 >

將具有下述結構單元 (結構式中括弧的右下的數字表示樹脂中的結構單元的含有重量%) 的樹脂 100 份、實施例及比較例的化合物 1 份、2-苯基苯並咪唑 0.2 份、界面活性劑 (福傑特 (Ftergent) FTX-218, 奈奧斯 (NEOS) 股份有限公司製造) 0.1 份混合於丙二醇單甲醚乙酸酯 230 份並溶解後, 通過膜濾器 (孔徑 0.45 μm 、PTFE 膜) 進行過濾, 藉此製備正型光微影用樹脂組成物 (QP-4)。

【0247】 [化 30]



【0248】 <最低曝光量>

於矽晶圓上蒸鍍有銅的基板上旋塗所述製備的正型光微影用樹脂組成物（QP-4）後，進行乾燥而獲得光阻劑層。藉由加熱板於 110°C 下對該抗蝕劑層預烘烤 1 分鐘而獲得膜厚 6 μm 的塗膜。繼而，使用 TME-150RSC-12（拓普康（Topcon）公司製造）進行圖案曝光（i 射線），利用加熱板於 90°C 下進行 1 分鐘曝光後加熱（PEB）。之後，利用使用 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液的浸漬法，進行 80 秒鐘顯影處理，並進行流水清洗，利用氮氣加以吹掃，從而獲得 10 μm 的線與空間（L&S）圖案。進而，測定於其以下無法確認到該圖案的殘渣的最低限度的曝光量、即形成抗蝕劑圖案所需的最低曝光量（i 射線）[mJ/cm²]。最低曝光量與 i 射線感度相對應且少時優異。將其結果記載於表 8 中。

【0249】 <最低曝光量（KrF 射線）>

於矽晶圓上蒸鍍有銅的基板上旋塗所述製備的正型光微影用樹脂組成物（QP-4）後，進行乾燥而獲得光阻劑層。藉由加熱板於 110°C 下對該抗蝕劑層預烘烤 1 分鐘而獲得膜厚 6 μm 的塗膜。繼而，使用 FPA-5000ES3（佳能（Canon）公司製造）進行圖案曝光（KrF 射線），利用加熱板於 90°C 下進行 1 分鐘曝光後加熱

(PEB)。之後，利用使用 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液的浸漬法，進行 80 秒鐘顯影處理，並進行流水清洗，利用氮氣加以吹掃，從而獲得 10 μm 的線與空間 (L&S) 圖案。進而，測定於其以下無法確認到該圖案的殘渣的最低限度的曝光量、即形成抗蝕劑圖案所需的最低曝光量 (KrF 射線) [mJ/cm^2]。最低曝光量與 KrF 射線感度相對應且少時優異。將其結果記載於表 8 中。

【0250】 [表 8]

| | 化合物 | 樹脂組成物 | 最低曝光量 | 最低曝光量 (KrF 射線) |
|--------|-----|-------|-------|----------------|
| 實施例 67 | A5 | QP-4 | 200 | 100 |
| 實施例 68 | A13 | QP-4 | 200 | 100 |
| 實施例 69 | A23 | QP-4 | 100 | 100 |
| 實施例 70 | A33 | QP-4 | 200 | 100 |
| 實施例 71 | A40 | QP-4 | 300 | 100 |
| 實施例 72 | A50 | QP-4 | 200 | 100 |
| 比較例 7 | A'1 | QP-4 | 未解析 | 500 |
| 比較例 8 | A'2 | QP-4 | 600 | 800 |

【0251】 由表 5~表 8 明確，可知本發明的實施例 1~實施例 72 的非離子系光酸產生劑 (A) 藉由 i 射線照射而效率良好地分解，且對於光微影用樹脂組成物中通用的丙二醇單甲醚乙酸酯而言發揮高溶解性，因此本發明的非離子系光酸產生劑 (A) 為 i 射線感度及於抗蝕劑溶劑中的溶解性優異的光酸產生劑。另外，由於本發明的化合物藉由 i 射線照射而效率良好地產生作為超強酸的雙磺醯胺，因此含有其的正型光微影用樹脂組成物的最低曝光量少，負型光微影用樹脂組成物的曝光部硬化性良好，i 射線感度優異。

另外，由表 8 明確，本發明的非離子系光酸產生劑 (A) 藉由 KrF 射線照射而效率良好地分解，產生作為超強酸的雙磺醯

胺，因此含有其的正型光微影用樹脂組成物的最低曝光量少，KrF 射線感度優異，因此可以說近紫外線感度優異。

另一方面，作為離子系光酸產生劑的比較例（1、3、5、7）中，產生酸為雙磺醯胺，但由於 i 射線分解率、溶解性差，故含有其的光微影用樹脂組成物的 i 射線感度及 KrF 射線感度差。另外可知，作為非離子系光酸產生劑的比較例（2、4、6、8）中 i 射線分解率相同，但由於產生酸為三氟甲磺酸，故含有其的光微影用樹脂組成物的 i 射線感度及 KrF 射線感度低，近紫外線感度差。

[產業上之可利用性]

【0252】 本發明的非離子系光酸產生劑（A）由於對於近紫外線（i 射線、KrF 射線）高感度地分解而產生超強酸，故可有效用作半導體的製造所代表的微細加工用的光微影材料。

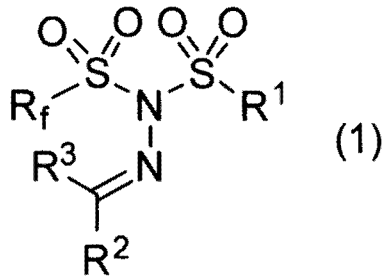
【符號說明】

【0253】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種非離子系光酸產生劑（A），其特徵在於：含有下述通式（1）所表示的磺醯胺化合物，



[式中， R_f 為氟原子、氟烷基、或氟芳基， R^1 為氟原子、烷基、氟烷基、芳基、或氟芳基， R_f 與 R^1 可相互鍵結而形成環， R^2 為氫原子、烷基、烯基、炔基、芳基、含雜原子的芳基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基磺醯基、或芳基磺醯基， R^3 為環狀烷基、芳基、或含雜原子的芳基， R^2 與 R^3 可相互鍵結而形成環（可包含雜原子）]。

【請求項2】 如請求項 1 所述的非離子系光酸產生劑（A），其中通式（1）中， R^2 為碳數 1~18 的烷基、碳數 6~14 的芳基、或碳數 3~14 的含雜原子的芳基， R^3 為碳數 3~12 的環狀烷基、碳數 6~14 的芳基、或碳數 3~14 的含雜原子的芳基， R^2 與 R^3 相互鍵結而形成 5 員環~7 員環（可包含雜原子）。

【請求項3】 如請求項 1 所述的非離子系光酸產生劑（A），其中通式（1）中， R^2 為碳數 1~18 的烷基、碳數 2~10 的烯基、碳數 6~14 的芳基、碳數 3~14 的含雜原子的芳基、碳數 6~10（不包含羰基碳）的芳基羰基、碳數 1~10（不包含羰基碳）的烷氧基羰

基、或碳數 1~10 的烷基磺醯基， R^3 為碳數 3~12 的環狀烷基、碳數 6~14 的芳基、或碳數 3~14 的含雜原子的芳基。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的非離子系光酸產生劑 (A)，其中通式 (1) 中， R_f 及 R^1 相互獨立地為 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、或 C_6F_5 。

【請求項5】 一種光微影用樹脂組成物 (Q)，含有如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的非離子系光酸產生劑 (A)。